

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»

На правах рукописи

Кравчук Константин Сергеевич

ИЗМЕРЕНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ И
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СУБМИКРОННОМ И
НАНОМЕТРОВОМ МАСШТАБАХ

Специальность: 01.04.07 — Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
профессор Бланк Владимир Давыдович

Москва – 2015

Оглавление

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| Актуальность темы работы..... | 4 |
| Цели и задачи работы..... | 5 |
| Научная новизна работы..... | 6 |
| Защищаемые положения..... | 7 |
| Практическая значимость работы..... | 8 |
| Внедрение результатов работы..... | 9 |
| Апробация работы..... | 10 |
| Публикации..... | 11 |
| Личный вклад автора..... | 11 |
| Вклад соавторов в работу..... | 11 |
| Структура и объем диссертации..... | 12 |
| Глава 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЗОНДОВЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ..... | 13 |
| 1.1 Сканирующая зондовая микроскопия..... | 13 |
| 1.2 Инструментальное индентирование..... | 14 |
| 1.3 Склерометрия..... | 19 |
| 1.4 Трибометрия..... | 20 |
| 1.5 Выводы главы..... | 21 |
| Глава 2 СКАНИРУЮЩИЕ ЗОНДОВЫЕ МИКРОСКОПЫ И НАНОТВЕРДОМЕРЫ..... | 22 |
| 2.1 Сканирующая зондовая нанолаборатория NTEGRA..... | 22 |
| 2.2 Сканирующий нанотвердомер «НаноСкан-3D»..... | 24 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 2.3 | Датчик боковой силы и новые реализованные методики..... | 34 |
| 2.4 | Модуль электрических измерений..... | 50 |
| 2.5 | Методы калибровки формы индентора..... | 59 |
| 2.6 | Выводы главы..... | 69 |
| Глава 3 | ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ..... | 71 |
| 3.1 | Обработка изображения царапины по изображению..... | 71 |
| 3.1 | Автоматическое определение размеров зёрен по СЗМ-изображению..... | 82 |
| 3.2 | Выводы главы..... | 87 |
| Глава 4 | ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ..... | 88 |
| 4.1 | Комплексный подход в изучении трибологических свойств на примере композитного материала..... | 88 |
| 4.2 | Выводы главы..... | 97 |
| Глава 5 | ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЁНОК И ПОКРЫТИЙ..... | 98 |
| 5.1 | Трибологические испытания и моделирование процесса трения.. | 98 |
| 5.2 | Методы повышения абразивостойкости поликарбоната и полиметилметакрилата..... | 104 |
| 5.3 | Тонкие углеродные плёнки на полимерной подложке..... | 111 |
| 5.4 | Трещиностойкость твёрдых углеродных покрытий..... | 118 |
| 5.5 | Выводы главы..... | 121 |
| | ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 123 |
| | СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ..... | 125 |
| | СПИСОК ЛИТЕРАТУРА..... | 129 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы работы

Износостойкость является важнейшим эксплуатационным параметром для многих изделий, так как напрямую влияет на долговечность и надёжность их работы. Традиционными способами улучшения трибологических свойств изделий является нанесение на их поверхность прочных защитных покрытий или модификация поверхности и приповерхностного слоя. Важной задачей, стоящей перед промышленностью, является уменьшение глубины упрочненных слоёв и создание всё более тонких покрытий без ухудшения потребительских качеств изделия. Обязательным условием для решения данной задачи является создание новых средств и методов исследования объектов на субмикрометровом и нанометровом масштабах линейных размеров.

Для проведения механических испытаний традиционно используются контактные методы. К ним относятся: метод вдавливания индентора в материал (индентирование), метод нанесения царапин (склерометрия), метод многоциклового истирания поверхности наконечником. Каждый из вышеуказанных методов имеет определенные ограничения по их применимости в зависимости от механических и геометрических свойств исследуемой поверхности объекта. Увязка разнородных данных полученных при макро, микро и нано испытаниях в единую картину описывающую поведение материалов и покрытий при их эксплуатации было одной из задач данной диссертационной работы.

В связи с этим весьма актуальной представляется разработка новых экспериментальных способов изучения новых материалов со специфическими физическими свойствами, технологического контроля процессов изготовления и напыления, с последующим применением комплексного подхода при проведении трибологических испытаний. Кроме того, актуальным является вопрос развития существующих методов исследования: расширение области применения на

субмикронный и нанометровый масштаб линейных размеров; повышение точности и скорости проведения испытаний; создание новых алгоритмов анализа и интерпретации экспериментальных данных. Диссертационная работа посвящена комплексному изучению указанных вопросов и экспериментальному исследованию физических свойств ряда перспективных композиционных материалов и функциональных покрытий, а также установлению взаимосвязи трибологических свойств материалов с данными получаемыми методами наноиндентирования и склерометрии.

Цели и задачи работы

Целью диссертационной работы является разработка комплекса экспериментально-теоретических подходов к исследованию механических и трибологических свойств материалов, реализуемых на субмикронном и нанометровом масштабах линейных размеров, сравнение получаемых с их помощью результатов с традиционными трибологическими испытаниями, а также исследование возможности применения этих подходов при анализе трибомеханических свойств материалов при технологическом контроле материалов с определенными свойствами.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:

1) Создать методическую базу для проведения трибологических и механических испытаний и измерения свойств тонких покрытий и композиционных материалов на субмикронном и нанометровом масштабах линейных размеров с использованием пьезокерамических зондов с наконечниками из высокочистого или полупроводникового алмаза.

- провести анализ известных методов измерения, в основе которых лежит использование зондовых датчиков с твёрдыми наконечниками;

- разработать комплекс методик, позволяющий проводить измерения методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), индентирования,

склерометрии и испытания трением с помощью единого датчика с алмазным индентором;

- провести экспериментальную проверку возможности применения разработанных методик исследования механических и трибологических свойств при исследовании различных материалов: сверхтвёрдых, сверхупругих, композиционных материалов, а также тонких (нанометровых) плёнок и покрытий;

- определить область применения и ограничения, присущие разработанным методам.

2) Исследовать новые материалы с использованием разработанных методов:

- углерод-углеродный композиционный материал;
- тонкие покрытия из оксидов, полученные карбоксилатным методом;
- силоксановые покрытия на полимерных подложках;
- покрытия на основе линейно-цепочечного углерода, нанесенные на полиуретан;
- алмазоподобное покрытие на кремнии.

Научная новизна работы

- Впервые предложен комплексный подход, основанный на измерении твердости, модуля упругости, параметров трещиностойкости и износостойкости методами индентирования, склерометрии и циклического истирания (износа), позволивший установить взаимосвязь между физико-механическими и трибологическими свойствами покрытий и композиционных материалов на субмикрометровом и нанометровом масштабах.

- Впервые реализованы трибологические испытания покрытий и композиционных материалов с субмикронным и нанометровым пространственным разрешением с помощью пьезокерамического датчика с пирамидальным и сферическим алмазными наконечниками с использованием методов склерометрии и циклического истирания.

- Впервые предложен метод определения формы алмазного пирамидального индентора путем сканирования острого алмазного выступа в режиме зондовой микроскопии.
- Установлена связь структуры и механических свойств углеродных волокон и матрицы нового углерод-углеродного функционального композиционного материала, разработанного ОАО «Авиационной корпорацией «Рубин», с фрикционными свойствами композита.
- Установлены параметры, влияющие на абразивостойкость защитного силиконового покрытия, разработанного в ОАО «Институт пластмасс» и используемого для защиты полимерных материалов.
- Установлены механические и адгезионные свойства тонкого углеродного покрытия на подложке полиуретана для медицинского применения на основе линейно-цепочечного углерода.

Защищаемые положения

- 1) Комплексный подход, основанный на измерении твердости, модуля упругости, параметров трещиностойкости и износостойкости методами индентирования, склерометрии и циклического износа позволяет установить связь физико-механических свойств материала с его износостойкостью и абразивостойкостью.
- 2) Методика проведения испытаний на износ алмазным пирамидальным индентором по квадратной траектории обеспечивающая различный характер разрушения за один измерительный цикл и наглядно демонстрирующая свойства испытываемого материала.
- 3) Методика анализа геометрии царапины по СЗМ-изображению рельефа поверхности позволяет проводить прямые измерения твердости с учётом особенностей морфологии области контакта наконечника с материалом и вычислять пороговую нагрузку перехода к хрупкому разрушению.

Результаты, полученные при исследовании новых материалов.

4) Наибольшую износостойкость углерод-углеродный композитный материал показывает в тех случаях, когда механические свойства углеродных волокон и матрицы близки друг к другу и фрикционная плёнка в процессе трения образуется из компонентов волокон.

5) Превышение пороговых растягивающих напряжений при трении тонких покрытий из оксидов, полученных карбоксилатным методом, приводит, наряду с изнашиванием, к возникновению сквозных трещин в покрытии на ранних стадиях испытания.

6) Применение защитных силоксановых покрытий повышает стойкость к абразивному износу полимерных материалов за счёт уменьшения шероховатости, увеличения отношения твёрдости к модулю упругости и высокого значения коэффициента упругого восстановления материала с покрытием.

7) Покрытия на основе линейно-цепочечного углерода, нанесенные на полиуретан, уменьшают пористость поверхности, увеличивают ее прочность и износостойкость, повышают коэффициент упругого восстановления при деформации.

Практическая значимость работы

Применение разработанных измерительных методик и физико-математических моделей позволяет проводить измерения методами СЗМ, индентирования, склерометрии и испытания трением с помощью единого пьезокерамического датчика, оборудованного высокочистым или полупроводниковым алмазным наконечником.

Разработанные методики проведения трибологических испытаний пирамидальным индентором внедрен в серийно производимые приборы — сканирующие зондовые микроскопы-нанотвердомеры «НаноСкан-3D».

Разработанные методики и подходы позволяют с нанометровым пространственным разрешением проводить исследования трибологических и

механических свойств тонких нанометровых покрытий и составных частей композиционного материала микронного размера.

Разработанный алгоритм анализа геометрии царапины по СЗМ-изображению рельефа поверхности позволяет проводить прямые измерения твёрдости с учётом особенностей морфологии области контакта наконечника с материалом и вычислять пороговую нагрузку перехода к хрупкому разрушению. Метод измерения геометрических размеров зерен по СЗМ-изображению позволяет определять средний размер зерна и распределение зёрен по поверхности.

Разработанные алгоритмы и методики были использованы для исследования физико-механических свойств новых материалов и покрытий:

- нанокompозита алюминия и меди с фуллереном (C_{60});
- углерод-углеродных композиционных материалов, разработанных ОАО «Авиационная корпорация «Рубин» и составляющих основу авиационных тормозных дисков;
- абразивостойких защитных силоксановых покрытий на подложке поликарбоната;
- углеродных алмазоподобных покрытий на полимерных изделиях медицинского назначения;
- тонких покрытий на основе оксидов, полученных карбоксилатным методом;
- алмазоподобных покрытий на кремниевой подложке, полученных методом фильтрованного пульсирующего дугового разряда.

Внедрение результатов работы

Научные результаты, полученные с применением разработанных методик, были использованы при выполнении работ в рамках Федеральной целевой программы (ФЦП) «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 - 2013 годы» (ГК

16.523.12.3003 от 16.05.2011 г., № 16.552.11.7014 от 29.04.2011 г.), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 - 2013 годы» (ГК 14.740.11.0948 от 29.04.2011 г.), ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2011 гг.» (ГК № 120–179 от 01 июня 2011 г.), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» (Соглашение о предоставлении субсидии от 22 июля 2014 года №14.577.21.0088).

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях и семинарах:

1. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2011 (г. Москва, 2011 г.).
2. Конференция молодых учёных Уральского региона с международным участием «Участие молодых учёных в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов (г. Пермь, 2011 г.).
3. VII Всероссийская научно-техническая конференция "Механика микронеоднородных материалов и разрушение" (г. Екатеринбург, 2012 г.).
4. Восьмая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (г. Троицк, г. Москва, 2012 г.).
5. World Tribology Congress 2013 (Турин, Италия, 2013 г.).
6. V международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (г. Москва, 2013 г.).
7. Школа-семинар молодых учёных Центрального региона «Участие молодых учёных в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов» (п. Андреевка, Московская обл., 2013 г.).
8. 2013 International Conference on Material Science, Machinery and Energy Engineering (MSMEE 2013), Гонконг, Китай, 2013 г.

9. 57-ая научная конференция МФТИ с международным участием «Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в области физики» (Долгопрудный, 2014 г.).

Публикации

Основные результаты работы, представленные в диссертации, изложены в 24 печатных источниках: 9 в реферируемых научных журналах, включенных в список ВАК, 5 в научных журналах не входящие в список ВАК, 10 в сборниках тезисов докладов конференций.

Список публикаций приведен в конце диссертации.

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты ряда исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Личный вклад автора состоял в получении, обработке и обсуждении экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов работы, в установлении взаимосвязи трибологических свойств материалов и покрытий с их свойствами измеренными методами наноиндентирования и склерометрии, в разработке алгоритмов и методик, расширении области применения используемых методов измерения. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения, выносимые на защиту, и выводы диссертационной работы сформулированы автором самостоятельно.

Вклад соавторов в работу

Алгоритмы анализа СЗМ-изображений рельефа поверхности разработаны Львовой Н.А. и Широковым И.А. Исследования на просвечивающем электронном микроскопе проведены Медведевым В.В.

Радзинский С.А., Золкина И.Ю., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д. разработали и получили защитные силоксановые покрытия для полимеров. Беляев Л.В., Ваганов В.Е., Кочаков В.Д. получили тонкое покрытие на основе линейно-цепочечного углерода для медицинского назначения.

Соловьевой Л.Ф. проведена пробоподготовка образцов.

Сошников А.И., Овчинников Д.В., Ганзий Д.А., Прокудин С.В. разработали модули измерения электрического тока и боковой силы для сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D». Маслеников И.И. разработал математическую модель контакта индентора с плоской поверхностью. Торская Е.В. и Фролов Н.Н. разработали численно-аналитическую модель скольжения сферического тела по границе плоского тела с покрытием.

Решетов В.Н. и Усеинов А.С. участвовали в постановке задач и обсуждении полученных результатов.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 138 страницах машинописного текста, включает 73 рисунков и 8 таблиц. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Список литературы содержит 111 наименований.

Глава 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЗОНДОВЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ

1.1 Сканирующая зондовая микроскопия

Герд Бинниг и Генрих Рорер [1,2] в 1986 году были награждены Нобелевской премией по физике за изобретение сканирующего зондового микроскопа.

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) — очень перспективное направление в изучении поверхностных свойств материалов. Для СЗМ не требуется вакуум, обычно необходимый для электронных микроскопов, возможно применение в комнатных условиях, а также в жидкостях и в атмосфере различных газов.

Общим принципом работы Сканирующей Зондовой Микроскопии (СЗМ) является контроль взаимодействия очень острой иглы с исследуемой поверхностью. Работа первых приборов была основана на изменении туннельного тока, проходящего через зонд. Данная особенность позволяла проводить исследование только объектов проводящих ток.

Проблема была решена в 1986 году. Бинниг, Квейт и Гербер изобрели новую модификацию СЗМ — атомно-силовой микроскоп [3]. Основным элементом датчика стала тонкая упругая балка — кантилевер, один конец которого был жёстко закреплен, а на другом сформировано острие из твёрдого материала. Сила взаимодействия острия с поверхностью контролируется по изгибу кантилевера (рисунок 0.2).

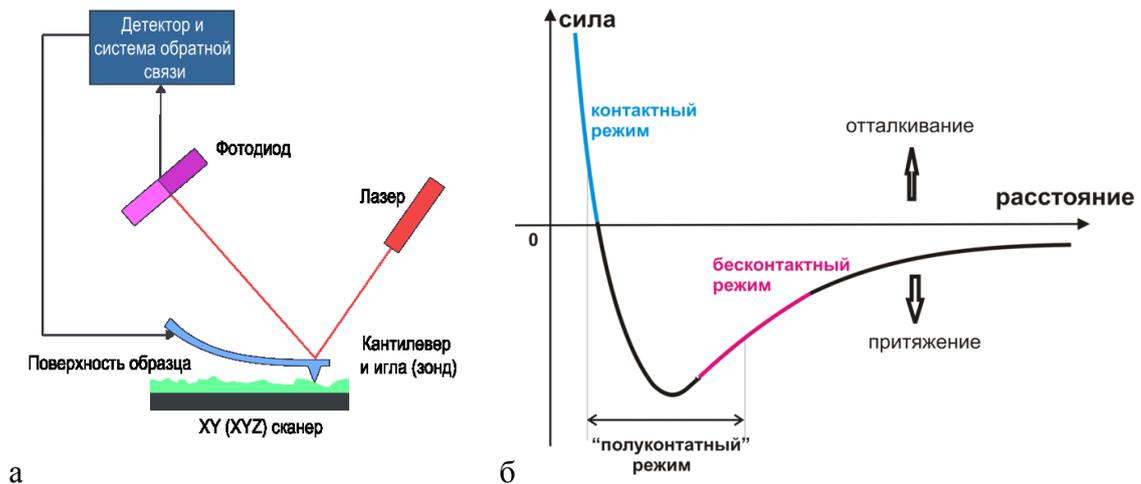


Рисунок 1.1 — а) Схема работы атомно-силового микроскопа, б) график зависимости силы Ван-дер-Ваальса от расстояния между кантилевером и поверхностью образца

СЗМ являются приборами сканирующего типа с построчной разверткой (т.е. зонд перемещается над поверхностью построчно, измеряя точку за точкой). Для перемещения зонда над поверхностью с точностью до долей нанометра применяются пьезокерамические сканеры.

Основное применение СЗМ — получение изображения рельефа поверхности на микроуровне. Контроль микрорельефа поверхности — важная технологическая операция для производства многих изделий, так как именно поверхность играет ключевую роль при контактном взаимодействии тел. Микрорельеф поверхности влияет на износостойкость при истирании, прочность, плотность (герметичность соединений), внешний вид изделия.

1.2 Инструментальное индентирование

Твёрдость обычно определяют, как свойство материала сопротивляться проникновению в него другого, более твёрдого тела [4]. Микро- и наноиндентирование — метод вдавливания индентора (твёрдого наконечника) в материал — на сегодняшний день является наиболее распространённым способом для измерения твердости на субмикронном и нанометровом масштабах линейных

размеров. Метод основан на внедрении наконечника известной формы в поверхность материала. Применяются различные формы наконечников: шар, конус, пирамиды, цилиндры, лезвия и т.п. Методы вычисления твердости также различаются. Твердость может рассчитываться как отношение усилия к площади поверхности отпечатка (метод Бринелля, Виккерса) или к площади проекции отпечатка (метод Мейера), твердость может определяться по глубине вдавливания индентора в материал (метод Роквелла).

Для инструментального определения твердости методом вдавливания используются твердомеры — специальные приборы, обеспечивающие автоматизированное внедрение индентора в поверхность материала с заданной нагрузкой. Испытания на микротвердость являются универсальным методом механических испытаний, охватывающим широкий круг твердых тел — от самых мягких до сверхтвердых.

В Советском Союзе первым микротвердомером стал разработанный в 1943 г. профессорами М.М. Хрущевым, Е.С. Берковичем и механиком А.И. Бруновым оригинальный прибор ПМТ-2 [5], отличавшийся простой и рациональной конструкцией, надежностью и высокой точностью, обеспечиваемой прямым приложением нагрузки. Прибор этот послужил основой для отечественного микротвердомера ПМТ-3 [5], выпускаемого Ленинградским оптико-механическим объединением с 1945 г. и весьма широко используемого в научно-исследовательских институтах и на предприятиях страны.

В настоящее время большое число фирм выпускают микротвердомеры с испытательной нагрузкой от 1 гс. Такие твердомеры сочетают в себе механическую, оптическую и электронную технику для измерения микротвердости образцов. Твердомеры комплектуются сменными наконечниками. В основном используются алмазные инденторы Виккерса, Берковича, Кнупа, возможно использование специальных инденторов.

Измерения микротвердости вдавливанием алмазных наконечников регламентируются стандартом ГОСТ 9450-76. Микротвердость выражается числами микротвердости, которые определяют делением приложенной к

алмазному наконечнику нормальной нагрузки на условную площадь боковой поверхности полученного отпечатка:

— для четырехгранной пирамиды с квадратным основанием:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{2F \cdot \sin d/2}{d^2} = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (1.1)$$

— для трехгранной пирамиды с основанием в виде равностороннего треугольника:

$$H_V = \frac{F}{S} = \frac{3F \cdot \sin \alpha}{\sqrt{3}l_V^2} = 1,570 \frac{F}{l_V^2} \quad (1.2)$$

где F — нормальная нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, кгс; l — размер отпечатка, мм; d — среднее арифметическое длин обеих диагоналей квадратного отпечатка, мм.

Чтобы минимизировать роль человеческого фактора в этих измерениях, превзойти «оптический» предел разрешения и вовсе избавиться от трудоемкого оптического способа измерения размеров отпечатка, в 50-е годы XX в. были созданы устройства автоматического нагружения и датчики (индукционные и емкостные) измерения глубины невосстановленного отпечатка [6]. Во время таких испытаний регистрируется перемещение алмазного индентора как при росте нагрузки, так и при ее снижении. В результате получается диаграмма внедрения индентора, которую можно использовать для нахождения твердости по глубине отпечатка. При таком подходе отпадает необходимость в трудоемком и часто ненадежном измерении размеров отпечатка, полученного при малых нагрузках на индентор [7,8]. В 1992 году У. Оливер и Дж. Фарр разработали методику нахождения твердости и модуля упругости по глубине отпечатка при максимальной нагрузке [9]. В настоящее время испытания на твердость по глубине отпечатка при глубинах меньше 1 мкм прочно вошли в практику микромеханических испытаний.

Метод наноиндентирования (другое название данного метода инструментальное индентирование) заключается в следующем: твердая игла известной формы вдавливается в поверхность образца с постоянной скоростью.

При достижении заданной нагрузки или глубины вдавливания движение останавливается на определенное время, после чего игла отводится в обратном направлении. В процессе нагружения производится запись значений нагрузки и соответствующего ей смещения индентора. Результирующая зависимость называется кривой нагружения/разгрузки (рисунок 0.3 а).

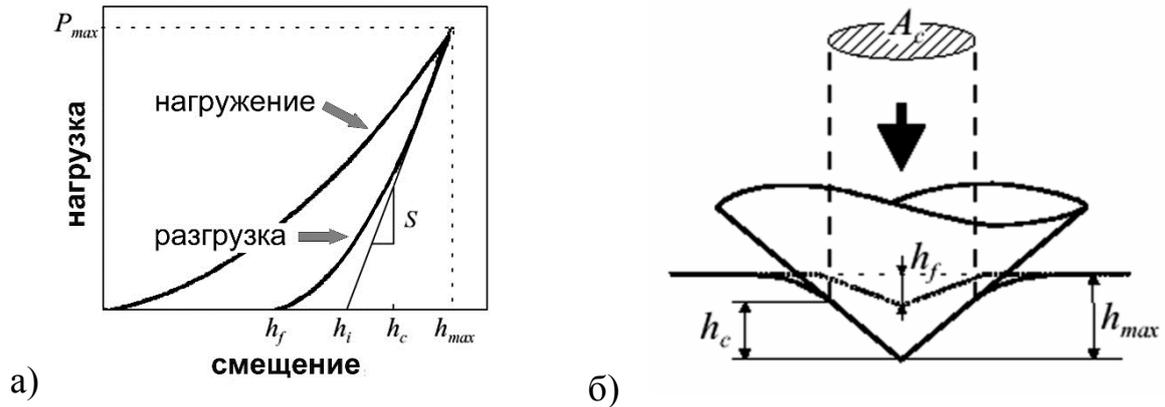


Рисунок 1.2 — Алгоритм измерения твердости методом наноиндентирования; а) кривая нагружения-внедрение $P(h)$; б) схема измерения

По данной экспериментальной кривой можно определить твердость и модуль упругости материала.

В рамках метода предложенного Оливером и Фаром [9], твердость H образца определяется уравнением:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (1.3)$$

где A_c — площадь проекции отпечатка при максимальном значении приложенной нагрузки — P_{max} (рисунок 0.3 б).

Значение эффективного модуля упругости:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (1.4)$$

Константа β зависит от формы индентора. Для индентора Берковича с углом при вершине 142° $\beta = 1.034$ [10]. Жесткость контакта S определяется по наклону начальной части кривой разгрузки P_{max} :

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{P=P_{max}} \quad (1.5)$$

Наибольшая глубина внедрения индентора в поверхность h_c вычисляется по формуле:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \cdot \frac{P_{max}}{S} = h_{max} - \varepsilon \cdot (h_{max} - h_i) \quad (1.6)$$

Константа ε зависит от геометрии индентора ($\varepsilon \sim 0.75$ для пирамиды Берковича), h_i — расстояние, соответствующее пересечению касательной к кривой разгрузки в начальной части с осью внедрения (Рисунок 1.2, а).

Площадь проекции A_c определяется из заранее заданной функции формы индентора $A(h)$ при подстановке рассчитанного значения контактной глубины h_c :

$$A_c = A(h_c) \quad (1.7)$$

Функция формы наконечника представляет собой зависимость площади сечения наконечника A от расстояния вдоль оси индентора h . В рамках данного метода функция $A(h)$ предполагается известной заранее.

Благодаря своей простоте и оперативности получения конечного численного результата описанный метод наноиндентирования на сегодняшний день является наиболее распространенным способом численного измерения твердости и модуля упругости. Современные нанотвердомеры обеспечивают возможность задания нагрузки на индентор в диапазоне от 10^{-6} Н до 10 Н с предельным разрешением до 10^{-7} Н. При этом смещение индентора измеряется с разрешением до 0,01 нм [11].

Измерения механических свойств методом наноиндентирования регламентируются международным стандартом ISO 14577 [4] и американским стандартом ASTM E 2546-07 [12]. В России измерение твёрдости методом наноиндентирования регламентируются стандартом ГОСТ 8.748-2011 [13].

1.3 Склерометрия

Оценка сравнительной твердости твердых тел путем царапания их другими твердыми телами, принятыми за эталоны, является наиболее старым методом испытания на твердость. В 1822 г. Моос предложил шкалу, состоящую из 10 эталонных минералов с возрастающей твердостью, которая позволяет оценивать относительную твердость испытуемого материала в зависимости от возможности нанести на нём царапину с помощью эталонного материала [14]. Шкала Мооса оказалась настолько удачно подобранной, что сохраняет свое значение в минералогии до настоящего времени.

Другое направление в оценке твердости состоит в царапании острием строго определенной формы, из более твердого материала, чем испытуемый, и измерении ширины царапины, получаемой при постоянной нагрузке.

Метод измерения твердости с помощью нанесения царапин на образец в России устанавливает стандарт ГОСТ 21318-75 [15], действующий и в настоящее время. Данная методика применяется для измерения микротвердости материалов с помощью четырехгранной или трехгранной алмазной пирамиды под действием нормальной нагрузки от 0,049 до 1,962 Н.

Метод заключается в нанесении на испытуемую поверхность образца канавки и измерении ее ширины с помощью оптического микроскопа.

Микротвердость царапанием выражается числами микротвердости. В ГОСТ 21318-75 число микротвердости определяется делением приложенной к алмазному наконечнику нагрузки на условную площадь контакта пирамиды с испытуемой поверхностью по следующим формулам:

— для четырехгранной пирамиды с квадратным основанием:

$$H = 0,3782 \frac{F}{b^2} \quad (1.8)$$

— для трехгранной пирамиды с основанием в виде равностороннего треугольника:

$$H = 0,3201 \frac{F}{b^2} \quad (1.9)$$

где b — ширина канавки царапины, мкм.

В настоящее время склерометрия как метод измерения твёрдости почти полностью вытеснен методами вдавливания, но продолжает активно использоваться для измерения других характеристик материала: сопротивление абразивному износу [16], трещиностойкость [17], адгезия плёнок [18].

1.4 Трибометрия

Исследование поведения материалов при поверхностном трении и скольжении проводится на испытательных машинах трения — трибометрах.

В трибологии используется более 150 методов испытаний материалов и узлов трения, которые регламентированы различными стандартами в системах: ГОСТ, ASTM, SAE, ISO и DIN. Множество различных конструкций испытательных машин и методов испытания необходимы для воспроизведения реальных условий работы той или иной детали. В зависимости от назначения, применяемые в трибологии средства испытаний можно разделить на три группы: приборы для определения физико-механических и теплофизических свойств поверхностей контактирующих элементов пары трения, лабораторные машины и установки для испытания материалов на трение и износ, стенды для испытания узлов трения [19].

Для проведения исследовательских работ, изучения трибологических свойств новых материалов применяют универсальные машины трения.

В области субмикрометровых и нанометровых линейных размеров одна из часто применяемых схем испытательных машин, является штифт-диск (pin on disc). Схема такова: штифт с твёрдым наконечником прижимается с определенной нагрузкой к плоскому образцу на вращающемся диске. Установка моделирует разрушение образца царапаньем единичного абразивного зерна. Установка

позволяет исследовать процессы микрорезанья при различных нагрузках, скоростях с измерением глубины полученной царапины.

Появление атомно-силового микроскопа позволило моделировать трение единичного микроконтакта и изучать процессы трения на атомарном уровне, что привело к появлению новой области науки — нанотрибологии, объединившей изучение трения, адгезии, износа и смазки на наноструктурном уровне [20].

1.5 Выводы главы.

Методы основанные на взаимодействии твёрдого наконечника с исследуемым материалом являются наиболее распространёнными методами исследования механических свойств в микро и нанометровом масштабе.

Индентирование, склерометрия, сканирующая зондовая микроскопия, циклическое истирание — каждый метод исследования имеет определенные ограничения по их применимости в зависимости от исследуемых механических параметров, размера и геометрии исследуемого объекта. Для получения наиболее полной информации об объекте следует использовать серию разноплановых испытаний.

Глава 2 СКАНИРУЮЩИЕ ЗОНДОВЫЕ МИКРОСКОПЫ И НАНОТВЕРДОМЕРЫ

2.1 Сканирующая зондовая нанолаборатория NTEGRA

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) — один из самых распространённых методов исследования поверхности и поверхностных свойств образцов в микро- и нанометровом масштабе. СЗМ позволяет проводить исследования, в вакууме, на воздухе и в жидкости как на проводящих, так и на непроводящих поверхностях. Основными элементами конструкции СЗМ являются зонд, система перемещения зонда и регистрирующая система. Регистрирующая система фиксирует величину сигнала, зависящую от расстояния между зондом и образцом. Система отрицательной обратной связи обрабатывает регистрируемое значение и поддерживает постоянную величину сигнала, управляя положением образца или зонда.

К основным типам СЗМ относятся: атомно-силовые микроскопы, туннельные микроскопы, ближнепольные оптические микроскопы.

Работа атомно-силового зондового микроскопа основана на взаимодействии поверхности образца с наконечником, расположенным на конце упругой консоли, называемой кантилевером (рисунок 2.1а). Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения и силы электростатического отталкивания, одноимённо заряженных электронных оболочек атомов зонда и образца, вызывают изгиб кантилевера. Изгиб контролируется системой из лазера и секторного фотодетектора (рисунок 2.1б).

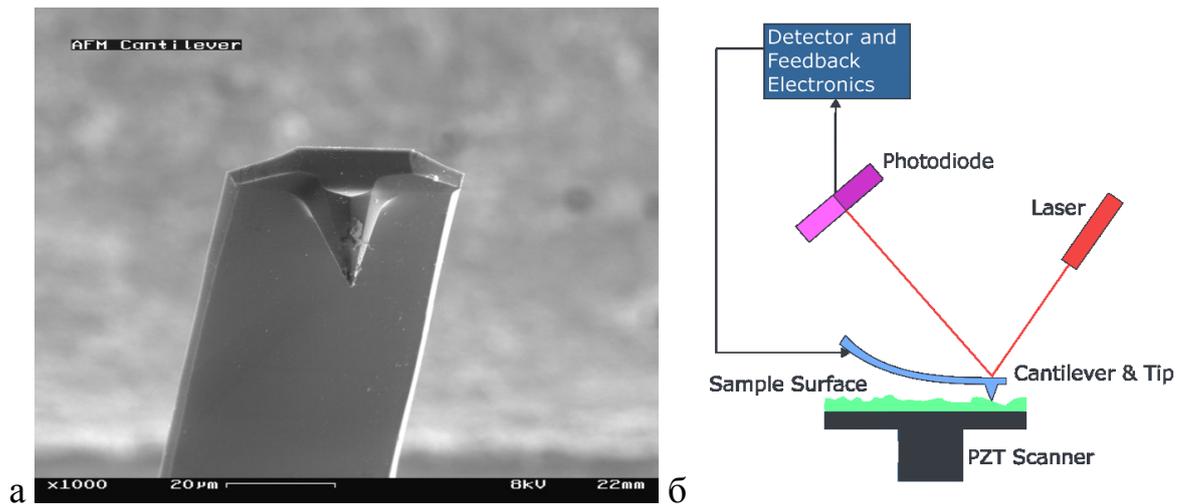


Рисунок 2.1 — а) РЭМ-изображение кантилевера, б) схема регистрации отгиба кантилевера

Модульные СЗМ позволяют сконфигурировать измерительный прибор под конкретную узкоспециализированную задачу. На платформе NTEGRA (рисунок 2.2) реализовано около 40 измерительных методик.



Рисунок 2.2 — СЗМ Интегра Прима

СЗМ обладают рядом недостатков. Один из недостатков является небольшое поле сканирования (несколько сотен микрометров) и малый максимально допустимый перепад высот на образце (несколько десятков

микрометров). Другая проблема связана с формой наконечника, его геометрией и радиусом закругления острия. Наличие острых выступов или впадин приводит к неправильному отображению рельефа поверхности при сканировании, происходит «самосканирование» наконечника (конволюция формы наконечника и рельефа поверхности). Процесс получения СЗМ-изображения, как правило, длительный. Оперативно проводить измерения (в реальном времени) затруднительно, возможно не на всех материалах и не во всех условиях. Значительное время накопления данных приводит к искажению СЗМ-изображений в связи с температурным дрейфом образца и деталей микроскопа, что добавляет ошибку в измерении рельефа [21].

2.2 Сканирующий нанотвердомер «НаноСкан-3D»

Сканирующий зондовый микроскоп-нанотвердомер «НаноСкан-3D» — многофункциональное аналитическое оборудование, предназначенное для исследования рельефа поверхности, механических и электрических свойств.

В приборе реализованы методы изучения рельефа и структуры поверхностей на субмикронном и нанометровом масштабе линейных размеров, а также измерения механических свойств: измерение твердости методами наноиндентирования [9], склерометрии [22,23] и микроиндентирования [24], измерение модуля упругости методами наноиндентирования [9] и силовой спектроскопии [25,26], измерение трещиностойкости методами индентирования и склерометрии [27], измерение износостойкости и коэффициента трения методами царапания и циклического истирания [28,29], измерение изгибной жесткости микроконструкций [30]. Также реализованы методы измерения поверхностного электрического сопротивления объемных материалов и тонких пленок контактными одно-зондовыми методами с высокой локальностью проведения измерений [31].

Работа прибора «НаноСкан-3D» основана принципах на сканирующей зондовой микроскопии, основным чувствительным элементом прибора является

пьезорезонансный зонд с высокой изгибной жёсткостью консоли. Работа в режиме резонансных колебаний позволяет осуществлять контроль контакта острия с поверхностью по двум параметрам: по амплитуде A и частоте F колебаний зонда. Это позволяет различать вязкую и упругую компоненту взаимодействия зонда с поверхностью, позволяет отличить упругую поверхность от вязкого загрязнения на ней (возникающего на открытом воздухе), а также измерять механические свойства поверхностей.

Высокая изгибная жёсткость зонда позволяет проводить механические испытания путём механической модификации поверхности исследуемого образца. Регистрируемый механический отклик материала позволяет измерять его физические свойства: прочностные и упругие.

Конструкция зонда позволяет использовать разнообразные наконечники, в том числе алмазные инденторы различной формы (пирамидальные, сферические и т.д.).

2.2.1 Сканирование поверхности

Сканирующий нанотвердомер «НаноСкан-3D» позволяет получать изображения трехмерного рельефа поверхности методом сканирующей зондовой микроскопии. Сканирование производится построчно в полуконтактном режиме алмазным наконечником, закрепленным на пьезокерамическом зонде. Зонд совершает резонансные колебания на частоте $F \sim 10$ кГц с амплитудой $A < 50$ нм. В процессе сканирования система обратной связи поддерживает постоянную частоту F или амплитуду A колебаний зонда.

Использование разных опорных значений обратной связи приводит к получению разных по смыслу изображений одного и того же участка (рисунок 0.5). В режиме сканирования по частоте обеспечивается постоянная жесткость области контакта индентора с поверхностью. В этом режиме удобно исследовать материалы с относительно высокими значениями твердости и модулем упругости (металлы и сплавы, кристаллические материалы, керамики). При этом

исключается или существенно уменьшается влияние присутствия загрязнения на поверхности образца (рисунок 0.6а). В режиме сканирования по амплитуде A профиль поверхности, в некотором приближении соответствует постоянной величине вязких и других потерь, что позволяет изучать мягкие материалы (полимеры, пластики), минимизировав механическое воздействие наконечника на образец (рисунок 0.6б).

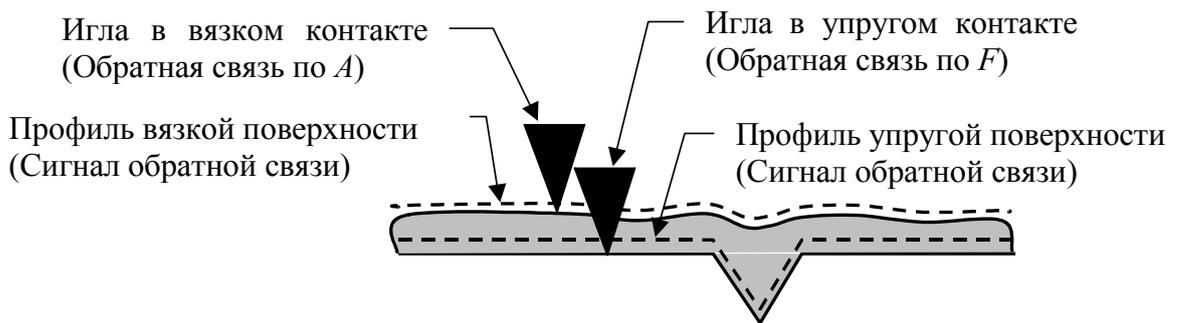


Рисунок 2.3 — Схема контакта иглы с поверхностью при разных режимах работы обратной связи

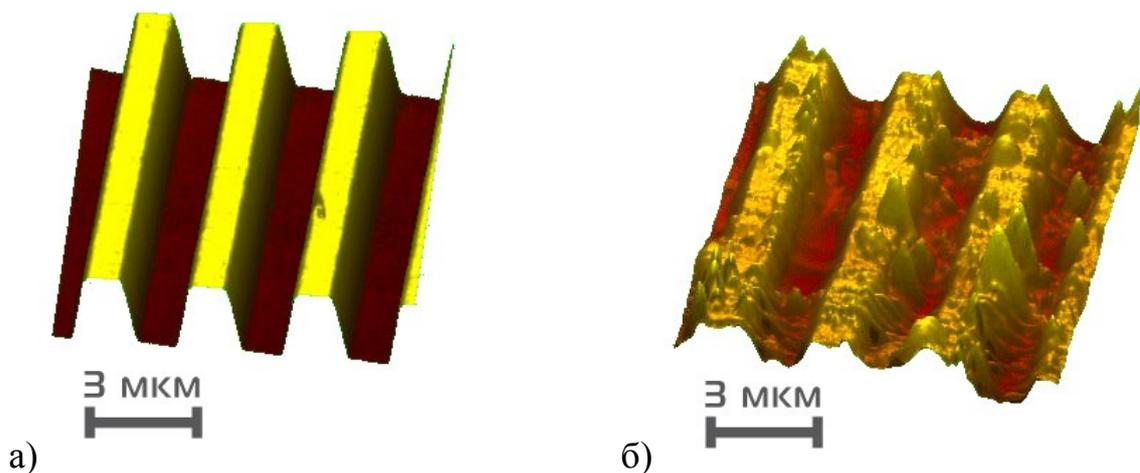


Рисунок 2.4 — СЗМ-изображения тестовой меры периода и высоты TGZ02; а) сканирование с обратной связью по частоте: изображение упругой («чистой») поверхности; б) сканирование с обратной связью по амплитуде: изображение вязкой (загрязненной) поверхности

2.2.2 Измерение карт механических свойств

Колебательный режим работы зонда позволяет получать кроме изображения рельефа дополнительную информацию о структуре и механических свойствах исследуемых образцов. В процессе сканирования одновременно с высотой рельефа записывается изменение свободного параметра колебаний зонда (при сканировании с постоянной частотой F свободный параметр — амплитуда A , и наоборот). Получаемое изображение представляет собой карту распределения вязкоупругих свойств по поверхности. Данный режим позволяет изучать структуру многофазных материалов, а также распределение механических неоднородностей по поверхности. Карта распределения механических свойств, получаемая в процессе сканирования, является относительной и дает только качественную информацию об абсолютных значениях механических параметров.

На рисунке 0.7 представлены изображение рельефа поверхности и карта модуля упругости поликристаллического высокочистого ниобия. Поверхность образца травлению не подвергалась. Карта упругого модуля более информативна, чем топография рельефа и позволяет однозначно определить границы зёрен и их размер.

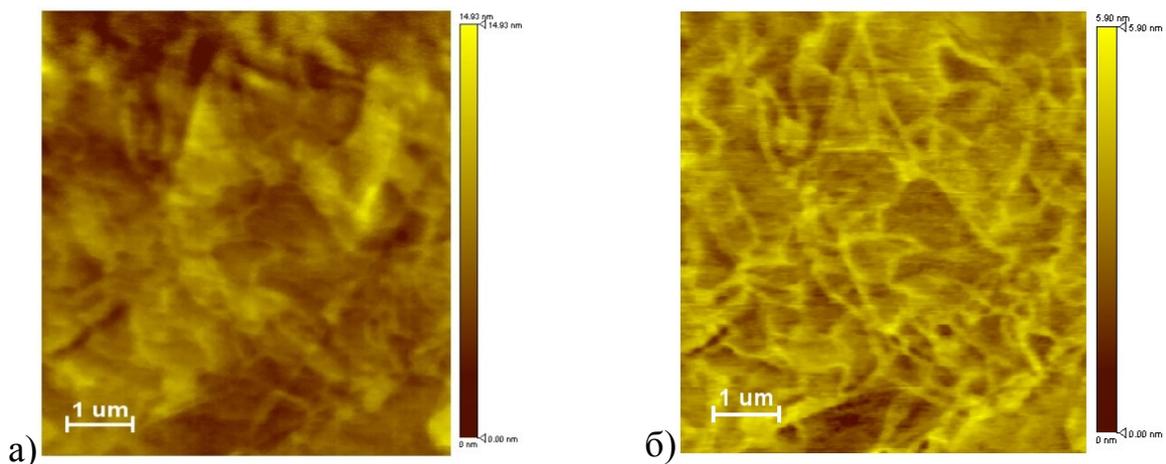


Рисунок 2.5 — Поликристаллический высокочистый ниобий, полированная поверхность; а) рельеф поверхности; б) карта упругого модуля

2.2.3 Наноиндентирование

В сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D» реализован метод наноиндентирования описанный в разделе 1.2.

Испытание на вдавливание алмазного наконечника производится тем же датчиком, что и сканирование рельефа. Это даёт возможность выбрать место и провести испытание с точной привязкой к полученному изображению рельефа поверхности (рисунок 0.8).

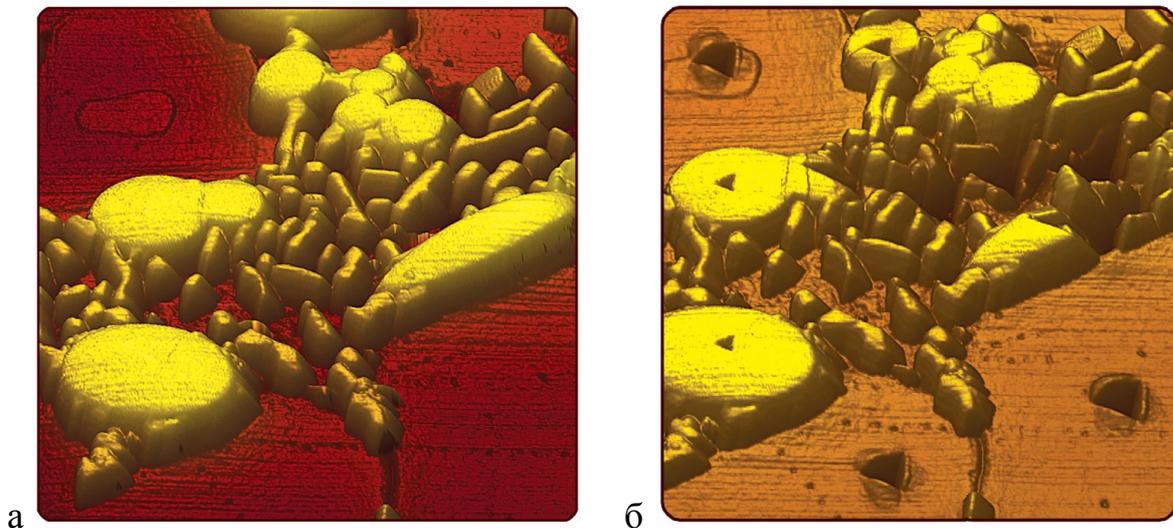


Рисунок 2.6 — Локальное измерение механических свойств методом наноиндентирования; а — СЗМ-изображение рельефа поверхности до испытания, б — СЗМ-изображение рельефа поверхности после испытания.

Метод позволяет измерять величину твёрдости и модуля упругости материала. Также наноиндентирование используют для оценки ползучести, упругого восстановления, трещиностойкости материалов; толщины и однородности покрытий и приповерхностных слоёв.

2.2.4 Измерение твёрдости по изображению восстановленного отпечатка

Метод аналогичен классическому методу микроиндентирования, в котором твердость определяется из анализа оптического изображения восстановленного отпечатка [32]. Измерение площади отпечатка на субмикро- и нанометровом масштабах ограничивается разрешающей способностью оптических микроскопов. В этом случае весьма эффективным способом является применение методов СЗМ, позволяющих получать трехмерные изображения восстановленных отпечатков с нанометровым пространственным разрешением. Анализ трехмерного СЗМ-изображения позволяет выявить и затем учесть особенности деформации материала при индентировании (образование навалов, трещин, упругое восстановление) (рисунок . 9) [33].

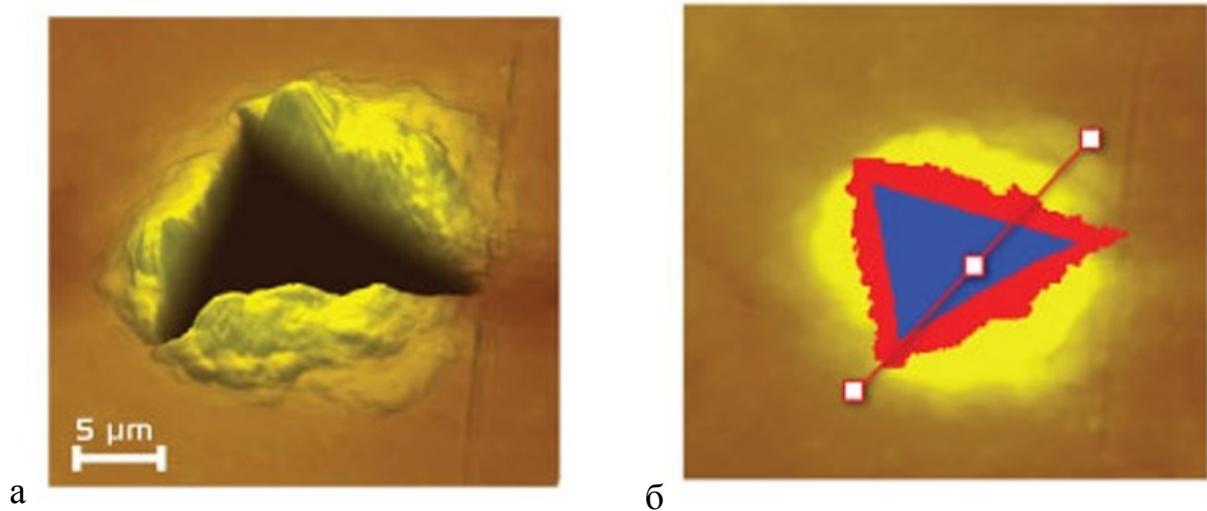


Рисунок 2.7 — Изображение отпечатка на поверхности стали У10, нагрузка — 50мН; а — СЗМ-изображение рельефа; б — выделение площади проекции отпечатка (синим) и площади навалов по его периметру (красным)

Значение твердости в методе рассчитывается по формуле Мейера [34] с учетом поправки на площадь образовавшихся навалов:

$$H = \frac{P_{max}}{A_{\text{проекция отпечатка}} + A_{\text{площадь навалов}}} \quad (2.1)$$

и представляет собой отношение максимальной приложенной к индентору нагрузки к площади проекции отпечатка, измеренной по его СЗМ-изображению.

2.2.5 Склерометрия

Измерение твердости методом склерометрии заключается в нанесении царапин на поверхности образца с последующим ее сканированием и анализом полученного изображения (рисунок 1.0) [22].

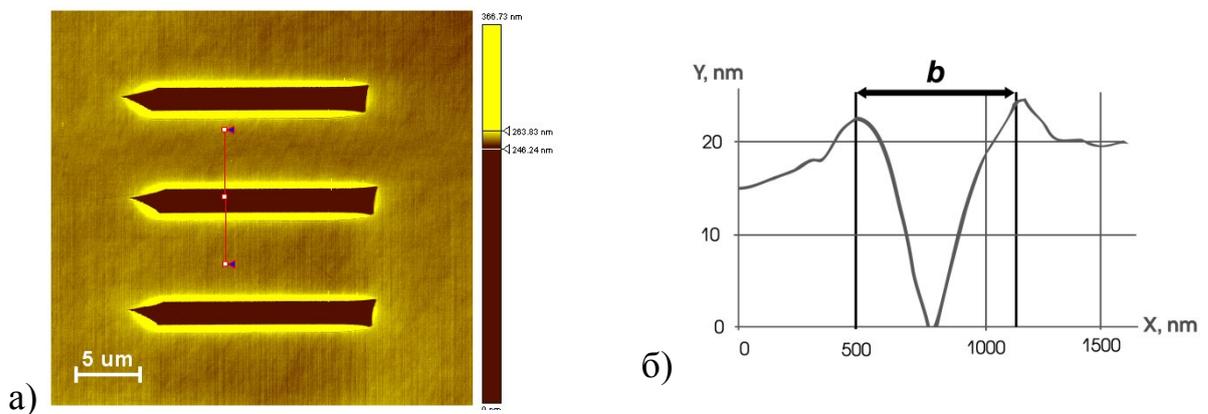


Рисунок 2.8 — Измерение твердости методом склерометрии; а) СЗМ-изображение царапины; б) схема определения ширины царапины

Значение твёрдости исследуемого материала определяют по формуле:

$$H = k \cdot \frac{P}{b^2} \quad (2.2)$$

где P — нормальное усилие, с которым была нанесена царапина, выраженное в Ньютонах; b — среднеарифметическое значение ширины царапины, выраженное в метрах; k — коэффициент формы индентора для данной ширины царапины. Коэффициент формы индентора k определяют, нанося царапины на меру (материал с известной твёрдостью), и рассчитывают по формуле:

$$k = \frac{H_э \cdot b^2}{P} \quad (2.3)$$

где $H_э$ — значение твёрдости меры, калиброванной независимым способом.

Метод склерометрии также применим для определения некоторых параметров тонких плёнок. Нанесение царапин с переменной нагрузкой (рисунок 1.1) и дальнейшая визуализация его следа дает возможность определить сразу несколько параметров пленки в рамках одной измерительной процедуры: область упругого взаимодействия, пороговую нагрузку, при которой начинается пластическая деформация (появляется видимый след на поверхности), нагрузку отслоения или начала хрупкого разрушения тонкой пленки и её толщину.

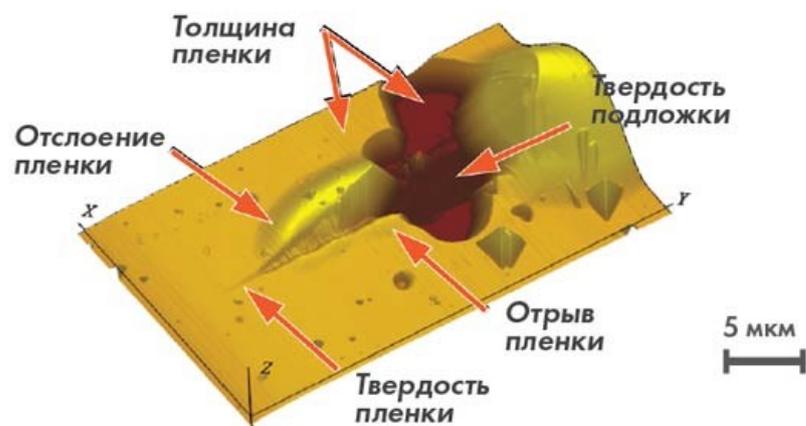


Рисунок 2.9 — Царапина, с переменной нагрузкой, нанесённая на тонкую алмазоподобную плёнку на кремниевой подложке

2.2.6 Силовая спектроскопия

Измерение модуля упругости методом силовой спектроскопии заключается в измерении частоты колебаний зонда с закреплённой на конце иглой, при вдавливании иглы в поверхность образца. Когда игла касается поверхности, резонансная частота изменяется вследствие действия сил упругого отталкивания (рисунок 0.12).

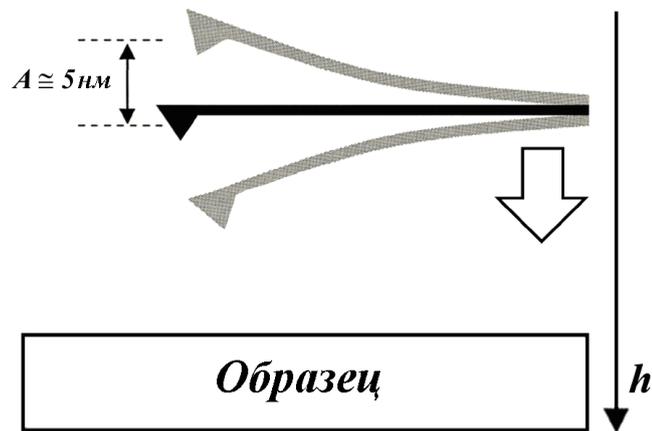


Рисунок 2.10 — Схема проведения измерений методом силовой спектроскопии

Изменение частоты записывается для каждого положения зонда, полученная зависимость представляет собой кривую подвода (рисунок 0.13).

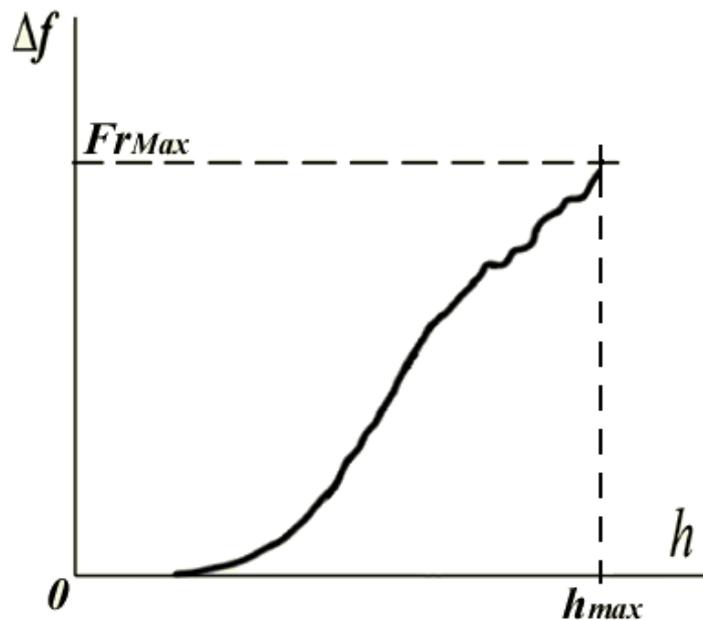


Рисунок 2.11 — Общий вид кривой подвода

Кривые подвода для разных материалов имеют различный наклон. Наклон кривой пропорционален значению модуля упругости материала в области контакта (рисунок 0.14).

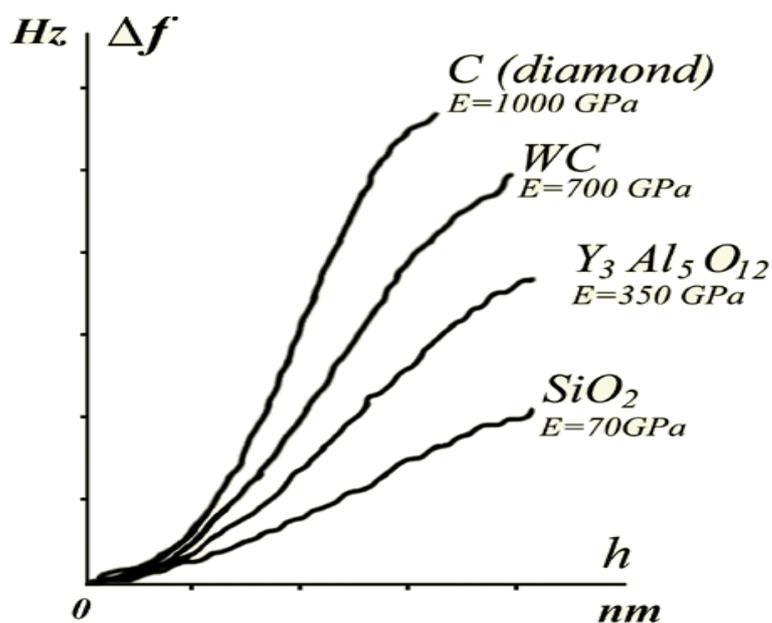


Рисунок 2.12 — Кривые подвода для различных материалов

Перед измерением прибор калибруется на материалах сравнения с известным (измеренным независимым способом) значением модуля упругости. Затем кривая подвода измеряется для исследуемого материала. Искомое значение модуля упругости определяется по известному значению модуля упругости эталонного материала и соотношению углов наклона рабочих участков кривых подвода для исследуемого и эталонного материала.

2.2.7 Измерение жёсткости микромеханических систем

Для контроля жесткости балок (рисунок 0.15) и мембран (рисунок 0.16) используется режим измерения зависимостей нагружения-перемещения, аналогичный методу инструментального наноиндентирования. Реализован также режим многократного нагружения объекта индентором. В результате такого испытания, можно определить жесткость (податливость) мембраны или балки, максимальный прогиб мембраны, число циклов нагружения до разрушения.

Для точного позиционирования места нагружения в «НаноСкан-3D» применяется цифровой оптический микроскоп высокого разрешения, а также

режим предварительного сканирования поверхности объекта в режиме сканирующей зондовой микроскопии.

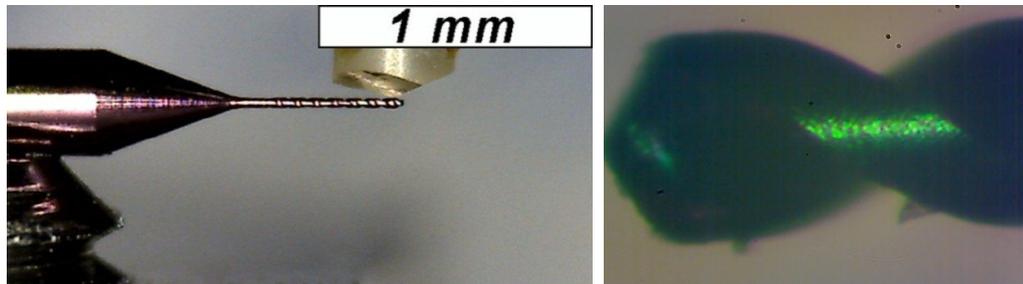


Рисунок 2.13 — Измерение жёсткости микросверла покрытого алмазоподобной плёнкой (диаметр 100 мкм)

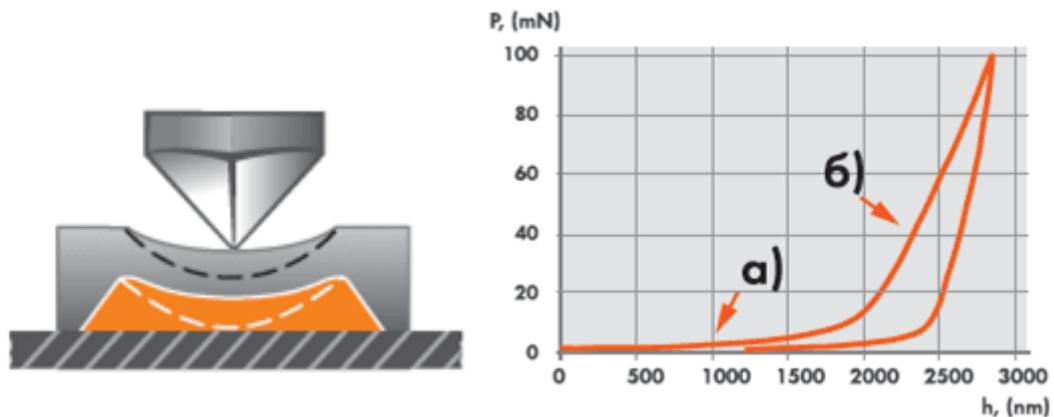


Рисунок 2.14 — Схема измерения свойств мембраны и экспериментальная кривая нагружения/разгрузки: жесткость и прогиб мембраны (а), мембраны упирается в подложку (б)

2.3 Датчик боковой силы и новые реализованные методики

2.3.1 Разработанный датчик

Для расширения измерительных возможностей сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» был разработан датчик с возможностью измерения и боковой и нормальной силы (рисунок 0.17).

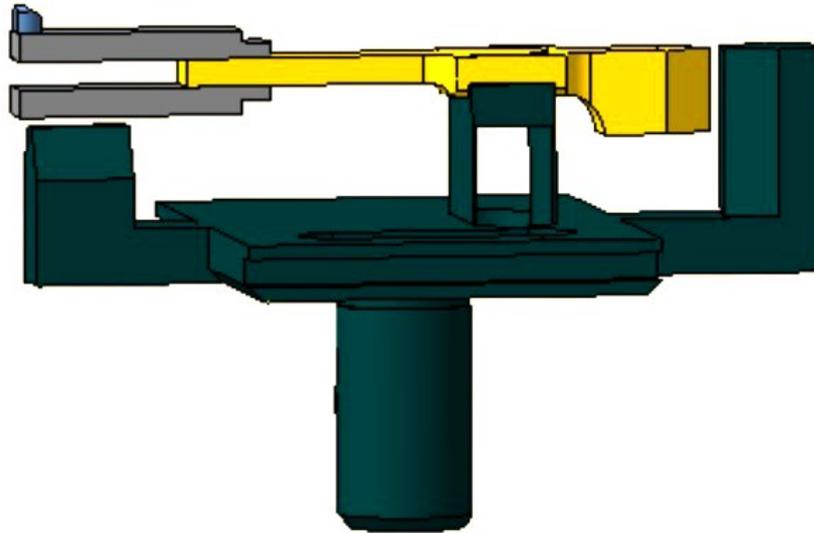


Рисунок 2.15 — Конструкция зондового датчика для измерения боковой нагрузки

Были определены шумовые характеристики оптических датчиков силы на новом зонде. Также было изучено взаимное влияние двух датчиков (влияние боковой нагрузки на сигнал нормальной силы, и влияние нормальной нагрузки на сигнал боковой силы).

Среднеквадратическое значение амплитуды шумовой компоненты в обоих датчиках без приложения к ним нагрузки составляло 30 мкН (рисунок 0.18), что на четыре порядка меньше максимальной величины измерения для данных датчиков. Взаимное влияние двух датчиков составляет около 2% (рисунок 0.19), что является достаточно малой величиной, что бы не учитывать её вклад в суммарную погрешность проводимых измерений.

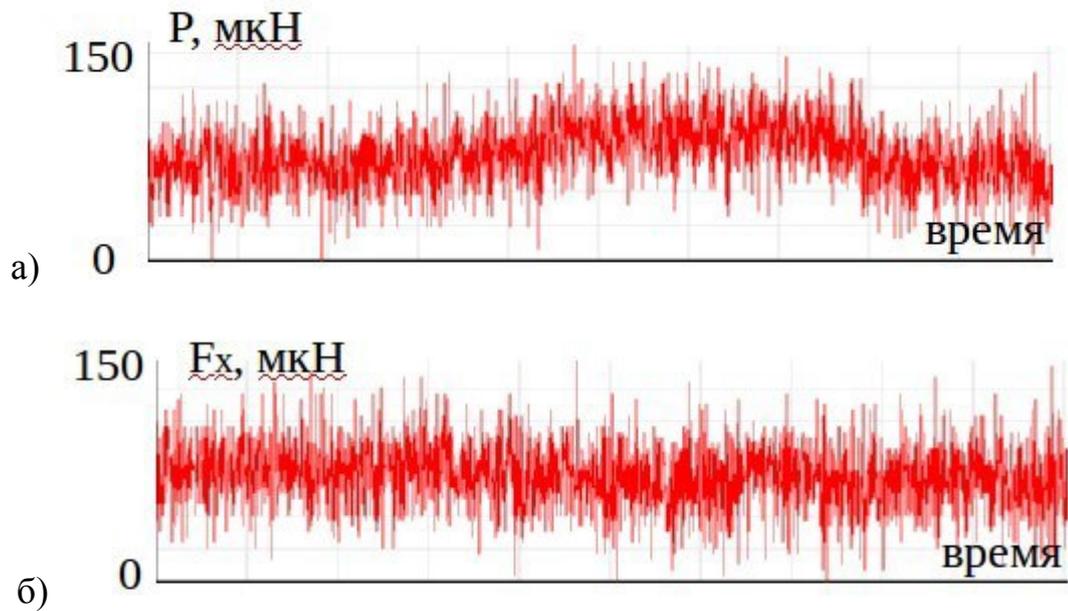


Рисунок 2.16 — Показания датчиков при сканировании в воздухе: а) Показания датчика нормальной силы, б) показания датчика боковой силы

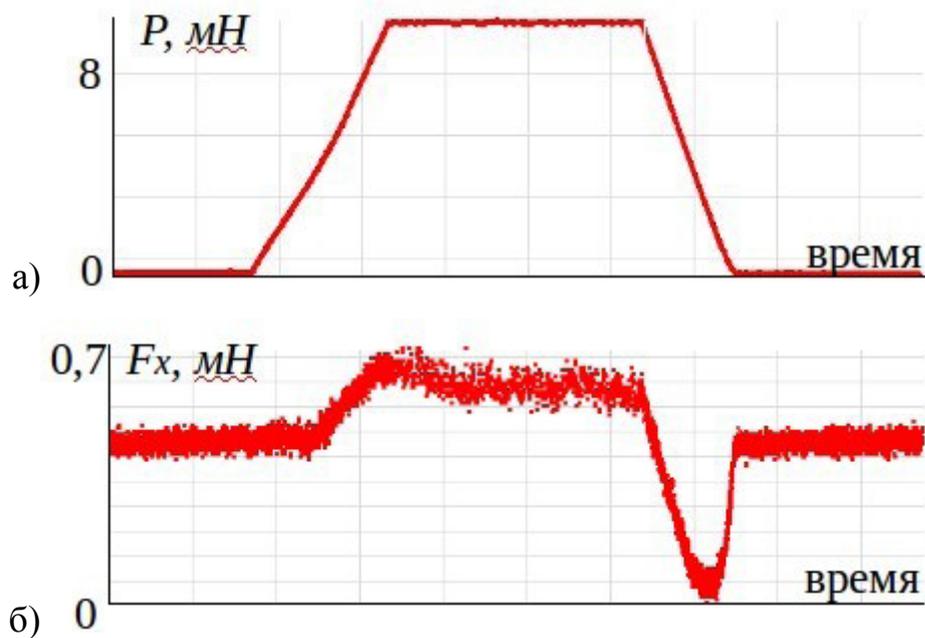


Рисунок 2.17 — Показания датчиков в процессе индентирования: а) показания нормального датчика, б) показания бокового датчика

2.3.2 Износостойкость покрытий и объёмных тел

Износостойкость, наряду с толщиной, шероховатостью, твердостью и адгезией — одна из важнейших механических характеристик современных

покрытий. Уменьшение толщины последних до единиц и десятков нанометров серьезно усложняет задачу корректного определения их физико-механических свойств, предоставить полную информацию, о которых может только комплексный подход к исследованию тонких пленок. Актуальность испытательных машин работающих в области нанометрового диапазона подтверждает опубликованный в 2012 году международный стандарт на методы проведения микро- и нанотрибологических испытаний [35]. Основное внимание в нем уделено общим требованиям к испытательной машине и базовым методам проведения тестов. Дальнейшее развитие стандарта может коснуться особенностей выбора измерительных методов и типов наконечников в зависимости от поставленных перед исследователем задач. Это сделает область применения более широкой.

Изучение износа и связанных с ним процессов представляет интерес для широкого спектра применений: производство и покрытие магнитных устройств хранения информации, изготовление микросенсорных датчиков и др. [20]. С целью оптимизации и прогнозирования трибологических характеристик трущихся поверхностей такие важные инженерные применения требуют глубокого понимания свойств материалов на макро- и наноструктурном уровнях.

Отсутствие унифицированных методов испытаний объясняется сложностью процессов и наличием большого числа факторов, влияющих при трении и износе материалов, разноречивостью взглядов и теоретических позиций, с которых они рассматриваются. Процессы, происходящие при трении и износе, могут сильно отличаться от материалов, условий окружающей среды, наличия и свойств смазки. На фрикционные свойства материалов влияют физико-химическое состояние поверхности, температура, удельная нагрузка, скорость скольжения, модуль упругости, твердость, хрупкость, шероховатость, коэффициент усталости [36]. В зависимости от относительной глубины внедрения, микронеровностей поверхностей трения и соотношения между силами когезии и адгезии на пятнах фактического контакта могут реализовываться: упругое деформирование, пластическое оттеснение материала, микрорезание, схватывание пленок или

поверхностей (адгезионный или когезионный отрыв). Всё это вызывает появление множества испытательных методов, многие из которых в дальнейшем становятся стандартизованными [37].

Многочисленные факторы, влияющие на трение и износ, обуславливают необходимость изучения их совокупного действия и взаимного влияния для получения максимально полной информации о материале и требуют, как правило, использования нескольких измерительных методов.

2.3.3 Метод проведения эксперимента

Предложен метод определения износостойкости материала на базе сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» [38]. Метод основан на перемещении наконечника вдоль поверхности материала с непрерывным контролем нормальной силы прижима к поверхности и измерением зависимости углубления наконечника в поверхность материала от времени. Пьезокерамический манипулятор обеспечивает перемещение наконечника в диапазоне 100 мкм в латеральной плоскости и 10 мкм в вертикальной плоскости с нанометровой точностью. Точность перемещения обеспечивается встроенными в систему емкостными датчиками. Поддержание заданной нормальной силы нагружения задаётся системой обратной связи, которая контролируется оптическим датчиком, расположенным в держателе зондового датчика (рисунок 0.20).



Рисунок 2.18 — Схема измерительного блока сканирующего твердомера «НаноСкан-3D»

Система управления позволяет проводить испытания с постоянной и переменной силой прижима наконечника к поверхности образца, а также задавать ему скорость и любую траекторию движения.

2.3.4 Траектории движения наконечника

При испытании на износ применяются различные траектории движения наконечника. От траектории движения зависит величина и характер разрушения материала.

На выбор траектории движения влияют следующие условия:

- приближение условий испытания к условиям реальной эксплуатации изучаемого объекта
- площадь объекта, доступная для проведения испытаний
- форма, симметрия наконечника используемого в испытательной машине.

Возвратно поступательное движение наконечника

При испытаниях часто используется возвратно-поступательное движение наконечника вдоль прямой линии. Данный метод прост в реализации и позволяет

получить линейную канавку, удобную для вычислений параметров износа (рисунок 0.21) [29].

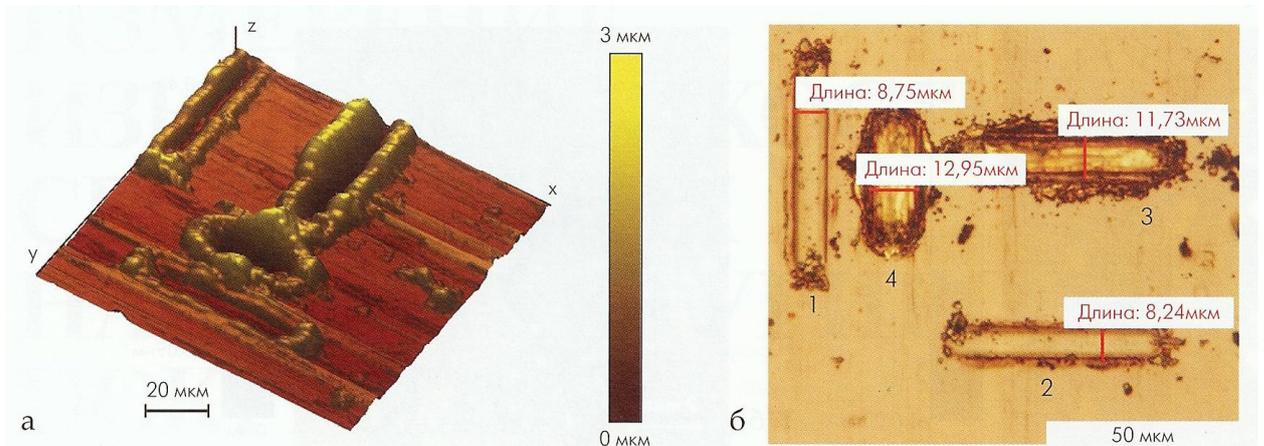


Рисунок 2.19 — Изображение рельефа поверхности покрытия: а) СЗМ-изображение, б) оптическая фотография

Движение по окружности

Движение по кругу (рисунок 0.22) позволяет исключить двойной проход трека. За один цикл каждый участок трека наконечник проходит один раз одной и той же стороной [39]. Криволинейная форма канавки износа менее удобная для автоматических вычислений, но позволяет изучать анизотропию трибологических свойств.

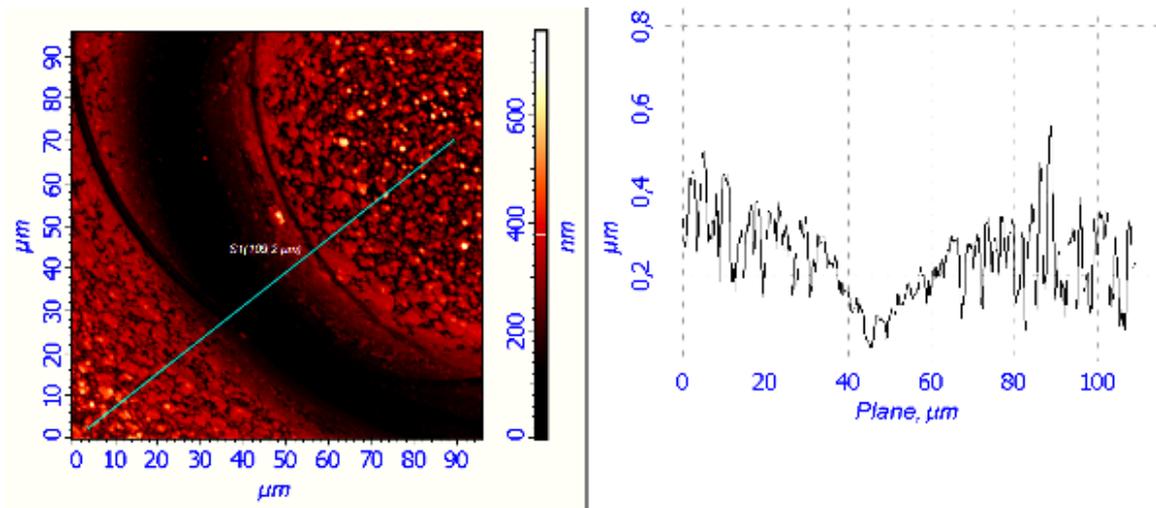


Рисунок 2.20 — Изображение рельефа поверхности покрытия после испытания на износ: а) СЗМ-изображение, б) профиль сечения

Движение по квадрату

Использование инденторов без центральной симметрии (например пирамидальных) позволяет проводить несколько разнородных испытаний за один измерительный цикл. При движении трёхгранного пирамидального индентора по квадратной траектории, происходит износ материала сторонами наконечника с разными углами атаки. Разный угол атаки соответствует различным режимам износа: при движении гранью вперёд — ближе к микрорезанию, при движении ребром вперёд — ближе к пластическому выдавливанию (рисунок 0.23) [29].

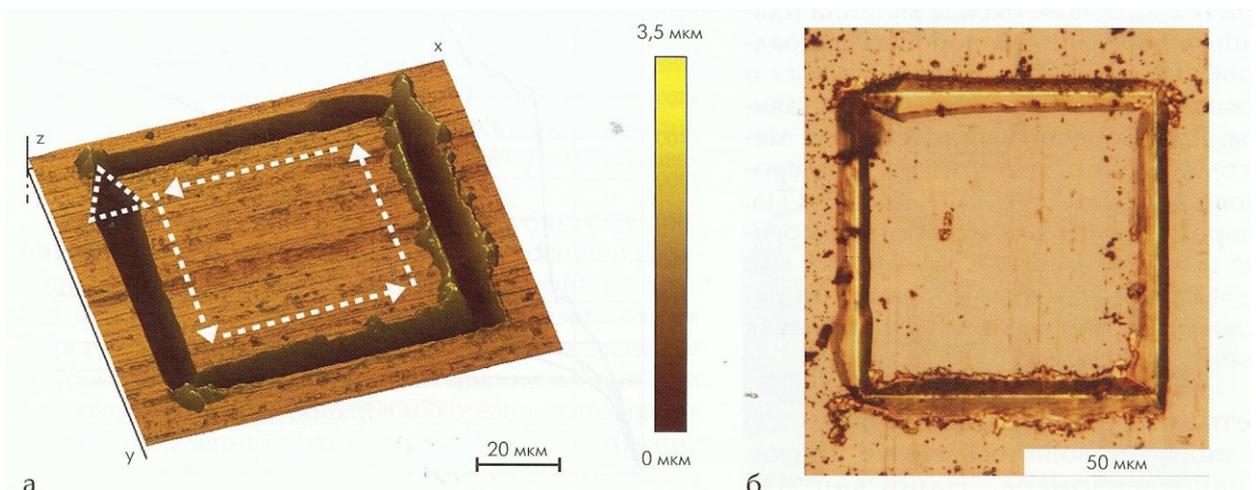


Рисунок 2.21 — Поверхность защитного покрытия: а) СЗМ-изображение, б) оптическая микроскопия

2.3.5 Применяемые инденторы

При проведении механических контактных измерений, таких как испытания на износ и индентирование, важным параметром испытательной машины является твёрдость материала, из которого изготовлен наконечник зонда. Механическая прочность наконечника должна быть выше, чем у исследуемого материала. В этом случае наконечник сохраняет свою форму, и сохраняются постоянные условия проведения испытания на протяжении всего эксперимента. Постоянные условия эксперимента упрощают расчёт и описание результатов эксперимента. Наиболее популярным материалом использующимся в подобном оборудовании является алмаз, так как он является самым твёрдым из известных природных материалов. Но из-за трудности обработки и придания необходимой формы алмаз часто заменяют на более мягкие материалы (например, оксид алюминия, кварц). Также недостатком алмаза является его низкая электропроводность, что делает популярным использование твёрдых проводящих материалов, таких как карбид кремния. Высокая электропроводность подобных наконечников позволяет проводить локальные измерения электрических свойств [31].

Традиционно в испытаниях на износ применяют сферические наконечники (рисунок 0.24).

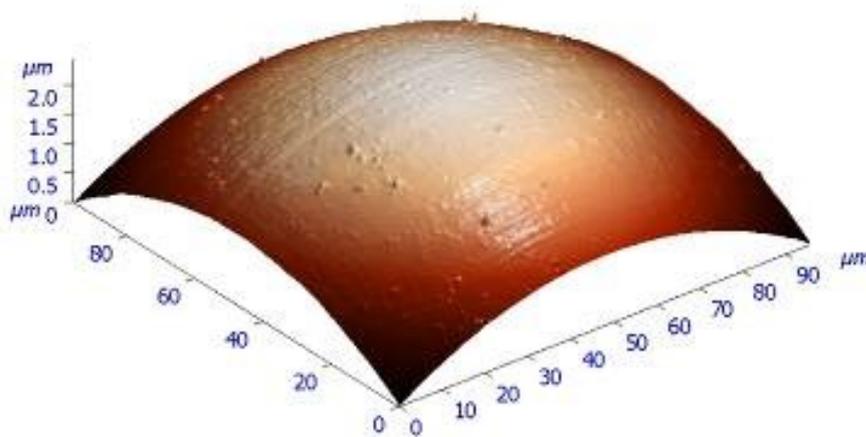


Рисунок 2.22 — СЗМ-изображение наконечника из стекла (радиус закругления 0.95 мм, шероховатость поверхности $R_a = 3,5$ нм)

При проведении испытаний требуется контролировать изменение формы индентора. Исходное изображение наконечника (рисунок 0.25), определяет его выбор и задает начальные параметры для проведения расчёта.

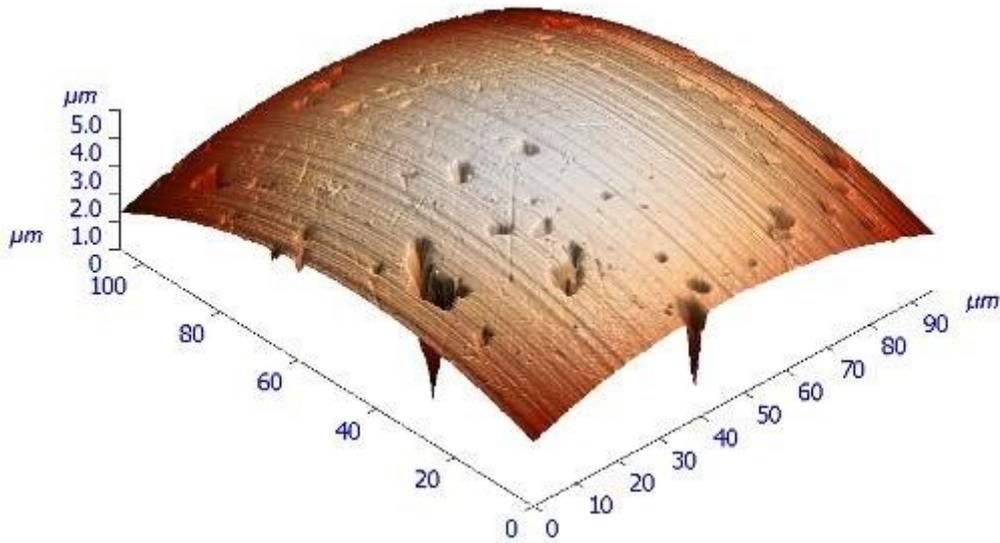


Рисунок 2.23 — СЗМ-изображение сапфировой сферы до проведения экспериментов

Во время проведения испытания на износ, продукты износа могут остаться на наконечнике (рисунок 0.26). Продукты износа имеют твёрдость, сопоставимую с испытываемым материалом, и влияют на результат эксперимента. Для учёта влияния продуктов износа на эксперимент необходимо в первую очередь обеспечить возможность изучения продукта износа на наконечнике после испытания.

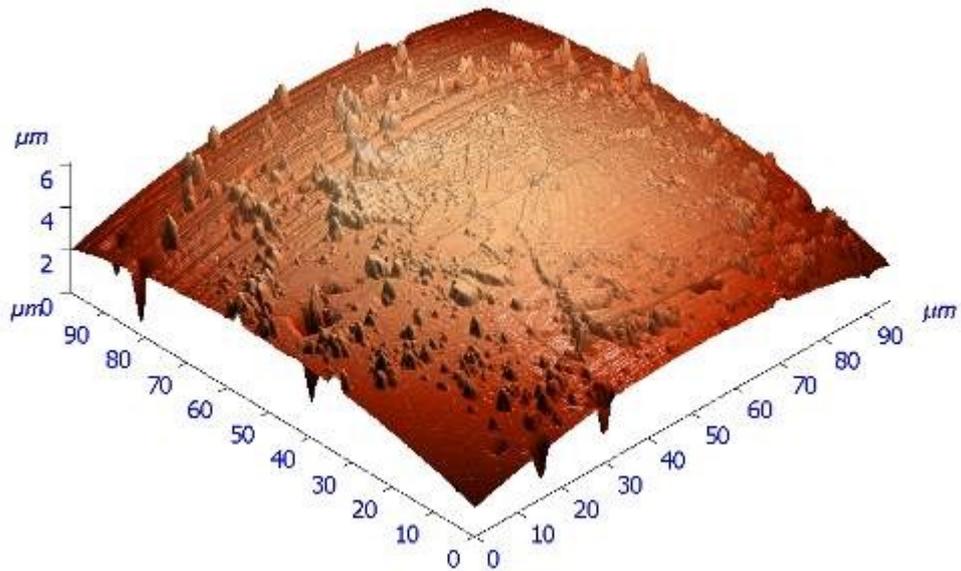


Рисунок 2.24 — Сапфировая сфера после проведения испытаний на износ оксидных радиационно-люминесцентных нанопокровтий

Если образец содержит компоненты твёрже материала наконечника, происходит взаимное истирание (рисунок 0.27) образца и наконечника. Контроль формы наконечника после эксперимента позволяет учесть изменение формы наконечника при расчётах [40].

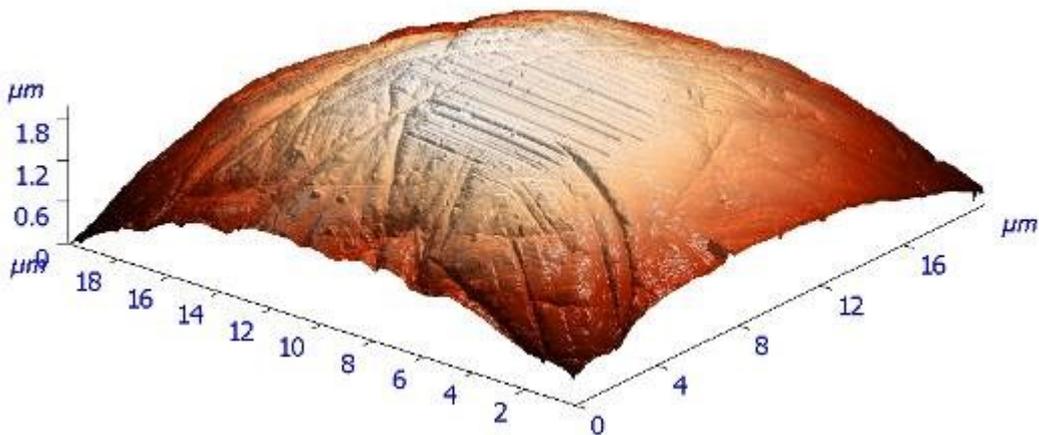


Рисунок 2.25 — Сапфировая сфера после проведения испытаний на износ алмазоподобных углеродных покрытий

2.3.6 Параметры, вычисляемые из результатов испытания на износ

Одной из самых простых и удобных характеристик определяющих износостойкость является линейная интенсивность изнашивания J :

$$J = Ltv/h \quad (2.4)$$

Здесь L — длина канавки износа, v — частота хода, t — время износа, h — глубина остаточной царапины. Глубину остаточной царапины можно определить по СЗМ-изображению (рисунок 0.21) или кривой на диаграмме изнашивания (рисунок 0.28).

Полезную информацию о характере износа может дать трёхмерное изображение подверженной износу области (рисунок 0.29). По рельефу поверхности можно определить характер разрушения, например хрупкое разрушение покрытия с отслаиванием от подложки или пластическое образование навалов из продуктов износа. Также можно определить пороговую нагрузку разрушения покрытия для определенного количества циклов износа.

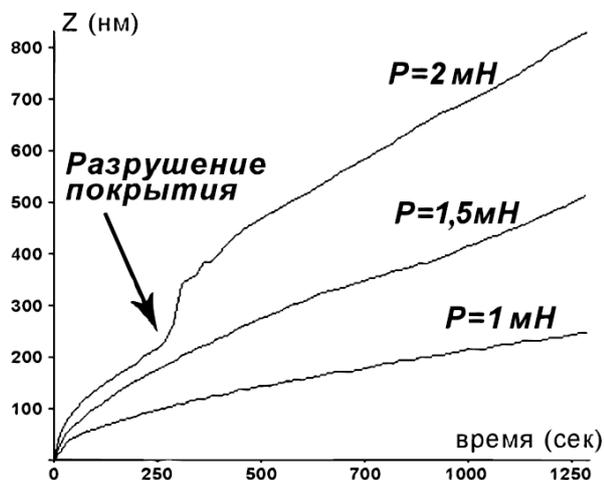


Рисунок 2.26 — Диаграмма изнашивания покрытия при испытании истиранием алмазным индентором в форме трехгранной пирамиды с различной силой прижима

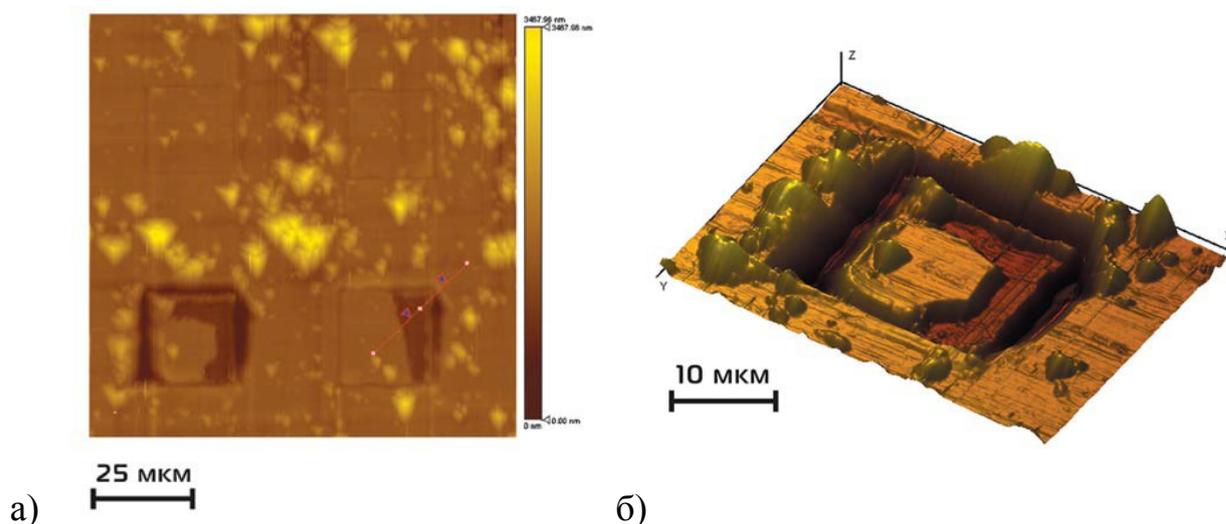


Рисунок 2.27 — СЗМ-изображение поверхности образца в области испытания на износ: а) четыре области испытания с разной силой нагружения, б) трехмерное представление участка с отслоением покрытия

Так же полезным может быть изучение рельефа поверхности после проведения испытаний с разными условиями — различным количеством циклов износа, нагрузки и т.д. По рельефу поверхности можно определить объём продуктов износа.

2.3.7 Измерение коэффициента трения

В приборе реализован метод определения силы трения во время царапания с постоянной нагрузкой [41] (рисунок 0.30).

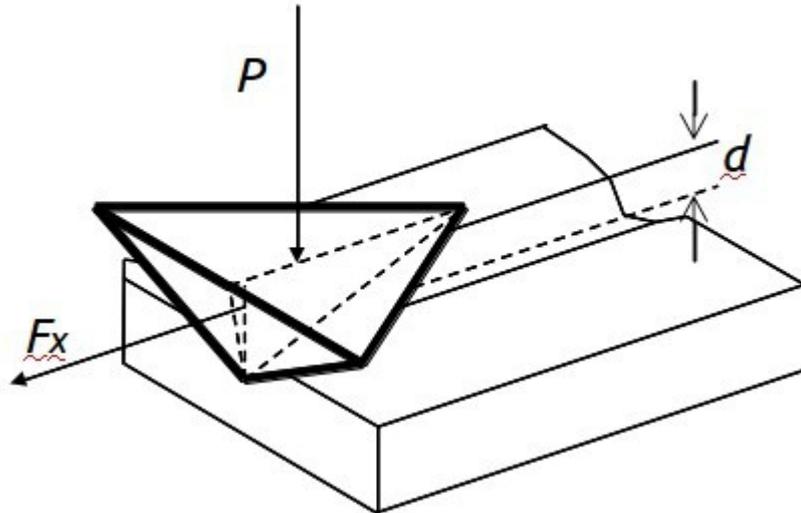


Рисунок 2.28 — Измерения сил взаимодействия в процессе царапания

Боковая сила F_x , действующая на индентор, связана с трением пары материалов и с пластической деформацией материала, образующей канавку.

$$F_x = T + F_{\text{тр}} \quad (2.5)$$

здесь T — сила «струговой вспашки» (ploughing force), $F_{\text{тр}}$ — сила трения

Нормальную силу (силу прижима к поверхности) P можно представить в виде произведения напряжения пластической деформации на проекцию площади контакта индентора с материалом на плоскость перпендикулярную нормальной силе, а силу «струговой вспашки» T можно представить в виде произведения напряжения пластической деформации на проекцию площади контакта индентора и материала на плоскость нормальную данной силе:

$$P = p \cdot A_n, T = p \cdot A_t \quad (2.6)$$

здесь p — напряжение пластического течения, A_n — площадь проекции области контакта индентора с материалом на плоскость перпендикулярную нормальной силе, A_t — площадь проекции области контакта индентора с материалом на плоскость перпендикулярную силе «струговой вспашки».

Сила трения определяется следующей формулой:

$$F_x = \mu \cdot P \quad (2.7)$$

здесь μ — коэффициент трения.

Из формул выше следует, что коэффициент трения μ можно вычислить по следующей формуле:

$$\mu = \frac{F_x}{P} - \frac{A_t}{A_n} \quad (2.8)$$

или

$$\mu = k - \alpha \quad (2.9)$$

Здесь k — это соотношение боковой и нормальной силы, а α — коэффициент, зависящий от формы индентора. Коэффициент α является постоянным на любой глубине проведения царапины для пирамидальных и конусообразных инденторов.

2.3.8 Измерение твёрдости царапанием

Метод измерения механических свойств, основанный на царапании, представляет интерес тем, что он дает возможность определять анизотропию свойств исследуемого материала.

Существенным аспектом при применении метода царапания является исследование влияния навала, образующегося перед фронтом наконечника при его движении, на измеряемые значения механических свойств. Одним из способов решения данной проблемы является расчет значения твердости по отношению боковой силы, действующей на наконечник при царапании, к площади боковой поверхности царапающего острья [17] (рисунок 0.31).

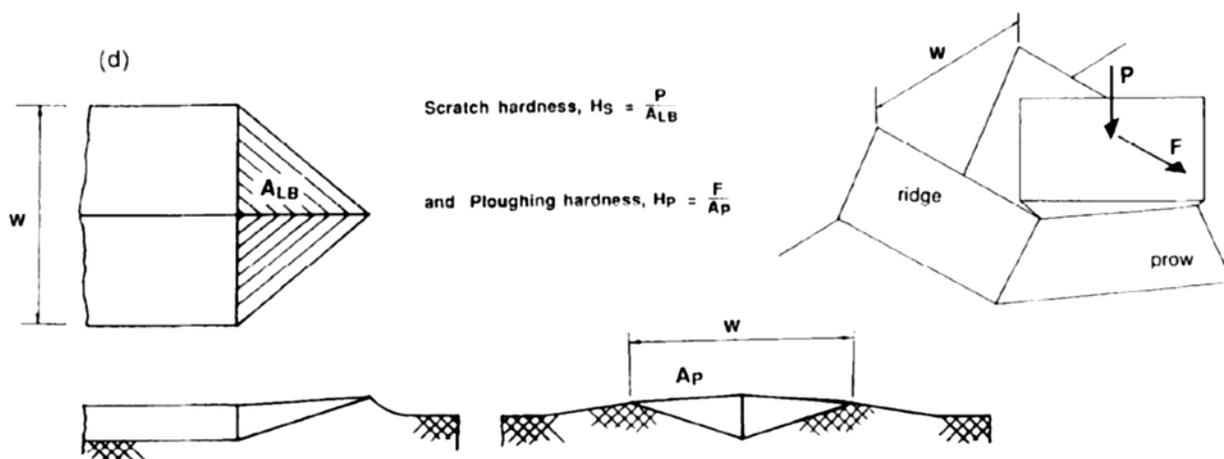


Рисунок 2.29 — Схема определения «ploughing hardness», предложенная в работе [17]

Известно, что различные материалы по-разному реагируют на процесс царапания: от полного отсутствия навалов на одних материалах, до появления достаточно больших навалов, как по периметру, так и перед индентором непосредственно [42]. Образование навалов изменяет контактную площадь с индентором. Необходимо учитывать эту особенность.

3D-изображение рельефа поверхности в области проведения царапины с высоким пространственным разрешением можно получить методом СЗМ. Изображение царапины может быть обработано математическими методами, с целью выделения участка поверхности, непосредственно находившегося в контакте с индентором до момента снятия нагрузки (рисунок 0.32). Расчет величины «ploughing hardness» производится по следующей формуле:

$$H = \frac{S_t}{F_x} \quad (2.10)$$

Здесь S_t , — проекция площади контакта, перпендикулярная силе бокового взаимодействия, F_x — боковая сила, измеренная в последней части царапины.

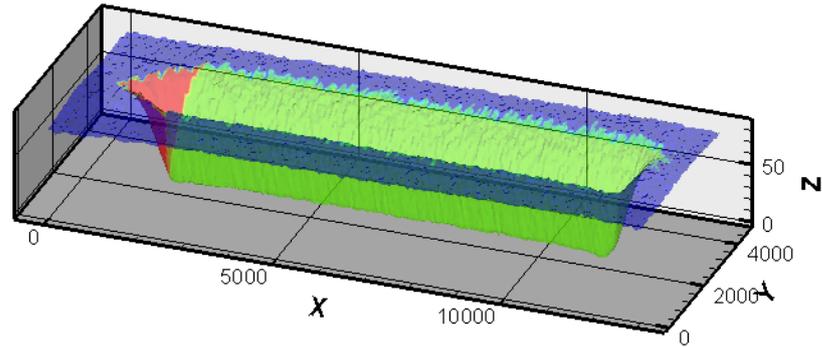


Рисунок 2.30 — СЗМ-изображение царапины, красная область — площадь контакта индентора с образцом

2.4 Модуль электрических измерений

Создан модуль для измерения тока при подаче напряжения между образцом и полупроводниковым алмазным наконечником. Модуль конструктивно представляет собой отдельную печатную плату и взаимодействует с соответственным модулем программного обеспечения (ПО), позволяющим управлять взаимодействием алмазной иглы и образца (рисунок 0.33).

Благодаря конструкции зонда игла заземлена, напряжение подается на образец.

Минимальное разрешение датчика тока 15 пА.

Диапазоны измеряемых сигналов по току:

- По каналу высокой чувствительности ± 50 нА,
- По каналу средней чувствительности ± 500 нА,
- По каналу пониженной чувствительности ± 5 мкА,
- Диапазон напряжения подаваемого на образец ± 10 В.

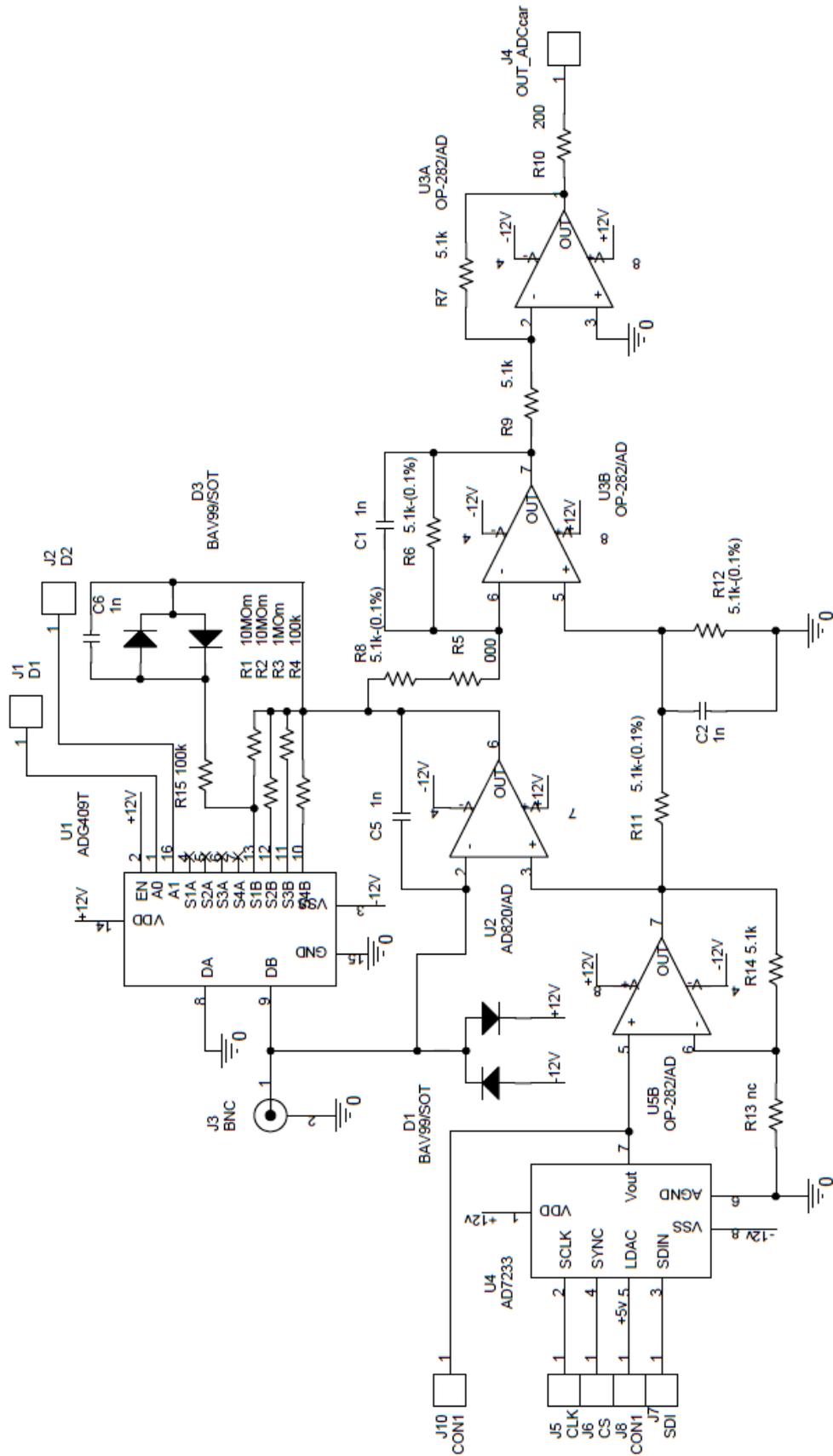


Рисунок 2.31 — Электрическая схема измерительного модуля

Модуль электрических измерений позволил реализовать на приборах серии «НаноСкан» ряд новых измерительных методов описанных ниже.

2.4.1 Сканирующая микроскопия тока растекания

Применение токопроводящих инденторов (синтетических алмазов легированных бором) позволяет реализовать измерение сопротивления растеканию в режиме сканирования. Между образцом и индентором прикладывается напряжение смещения и проводятся измерения результирующего тока, протекающего через зонд в зависимости от положения зонда одновременно с получением данных о рельефе согласно Методу Постоянной Силы [43]. В предположении постоянного контактного сопротивления зонд-поверхность при заданном напряжении смещения величина измеряемого тока пропорциональна локальному сопротивлению исследуемого образца. Построенная в результате измерения карта позволяет выявить различие в проводимости, а также геометрическую форму структур или включений на поверхности образца. На рисунке 0.34а приведена карта проводимости сплава AlCuCo, содержащего квазикристаллическую фазу [44]. Участки различной яркости на карте проводимости соответствуют различным кристаллическим структурам данного сплава. На рисунке 0.34б, представлено изображение того же участка поверхности, полученное в электронном микроскопе.

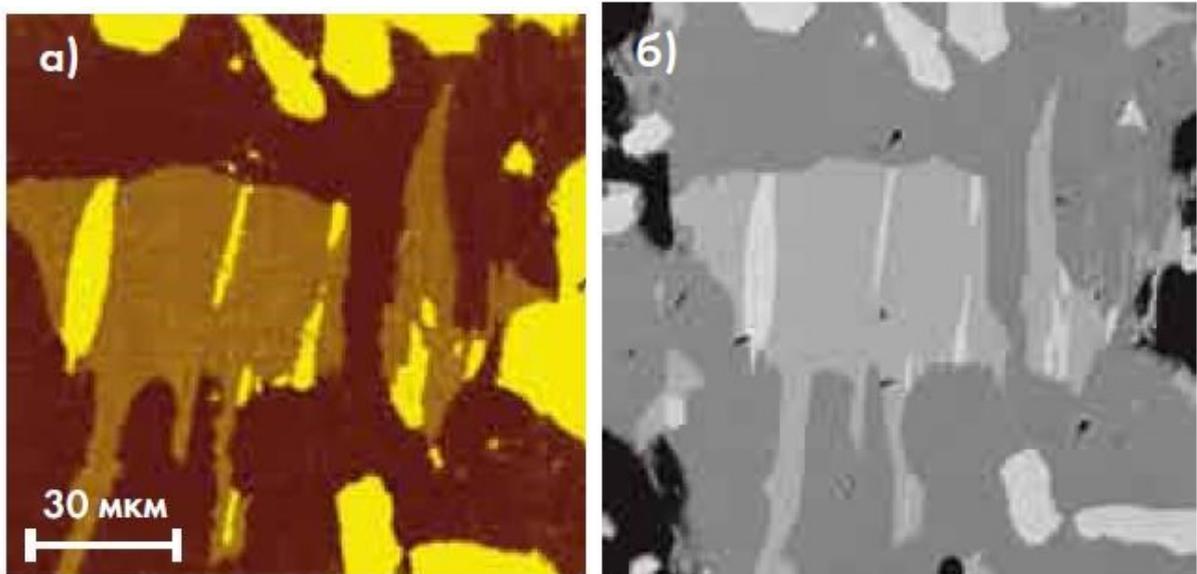


Рисунок 2.32 — Микроструктура поверхности металлического сплава AlCuCo; а — СЗМ-изображение карты проводимости; б — электронно микроскопическое изображение

2.4.2 Электрическая зондовая литография

С помощью метода Электрической Зондовой Литографии (ЭЗЛ) могут быть изменены не только геометрические характеристики поверхности, но и ее электрофизические свойства. Приложение разности потенциалов между образцом и проводящим зондом приводит к протеканию электрохимических процессов под острием зонда, в результате чего материал подложки локально окисляется и меняет проводимость, а так же, вызывает изменение формы поверхности, т.к. образующиеся оксиды либо имеют больший объем, либо наоборот — газообразны и испаряются.

ЭЗЛ заключается в подаче периодических импульсов высокого напряжения между зондом и образцом в режиме сканирования и снятия электрических сигналов. Благодаря подаче тока между зондом и пленкой происходит локализованный нагрев поверхности под острием зонда и происходит электрохимическая реакция анодирования материала. Благодаря наличию слоя жидкости на поверхности пленки, реакция смещается в сторону окисления за счет инжекции электронов с зонда и оттока положительных ионов водорода на зонд.

ЭЗЛ проведены на пленках железа и никеля, полученных методом магнетронного напыления на поверхность стеклянной пластины (рисунки 0.35, 0.37).

Эксперимент проводился с помощью генератора импульсов высокого напряжения (напряжение импульсов — 60 В, длительность — 1 мс). Подача импульсов происходила в случайных местах поверхности. Затем проведено повторное сканирование образца и выявление модифицированных областей.

На профиле поперечного сечения поверхности (рисунок 0.36), явно выражен рельеф окисла, образованного в следствие ЭЗЛ, высота окисной пленки составила от 25 до 70 нм.

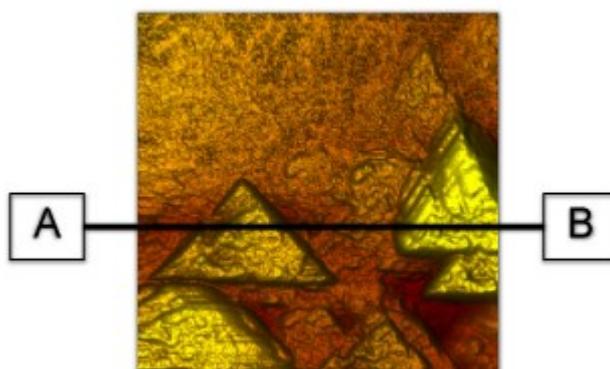


Рисунок 2.33 — Рельеф поверхности наноструктуры Fe₂O₃, выращенные путем подачи импульсов высокого напряжения на поверхности пленки железа на стекле; размер изображения: 6.5 мкм x 6.5 мкм x 120 нм

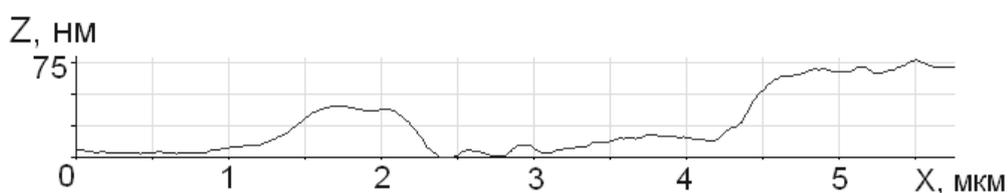


Рисунок 2.34 — Профиль поперечного сечения рельефа поверхности по линии АВ

Аналогичным образом проведено модифицирование поверхности пленки никеля. В данном случае был использован более острый зонд из легированного бором алмаза, напряжение импульсов — 20 В, длительность — 1 мс. Рисунок

0.376 иллюстрирует наноструктуры оксида никеля, выращенные на поверхности пленки никеля.

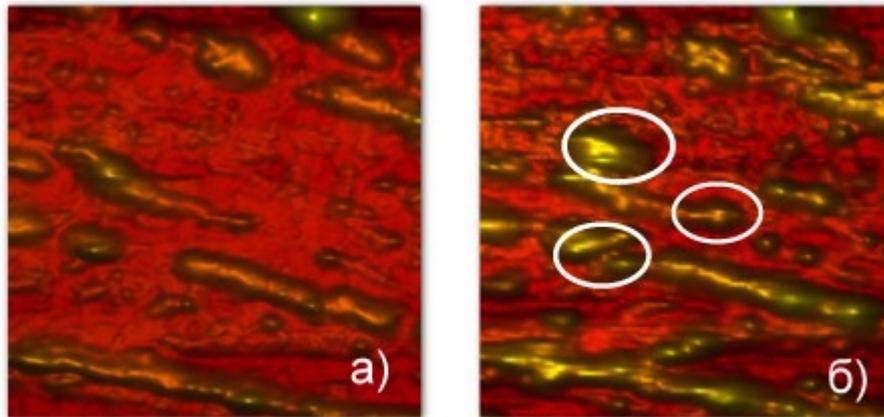


Рисунок 2.35 — а) Исходный рельеф поверхности; б) Рельеф поверхности после модифицирования, маркерами отмечены образованные импульсами островки оксида никеля. Размер изображений: 6.5 мкм x 6.5 мкм x 120 нм

2.4.3 Методы локального измерения тока

Разработаны методы определения электрических свойств материала при нагружении образца проводящим наконечником в колебательном и статическом режиме. Предложены аналитические формулы расчёта локального сопротивления материала для условия пластической и упругой деформации материала .

Выражение (2.11) показывает зависимость тока от силы при погружении проводящей иглы в поверхность пластичного токопроводящего материала при постоянном напряжении (рисунок 0.38):

$$F \frac{U^2}{I^2} = \pi H \left(\frac{\rho_1 + \rho_2}{2} \right)^2 \quad (2.11)$$

здесь F — сила прижима, U — приложенное напряжение, I — ток в области контакта, H — твёрдость, ρ_1 — удельное сопротивление исследуемого материала, ρ_2 — удельное сопротивление материала индентора.

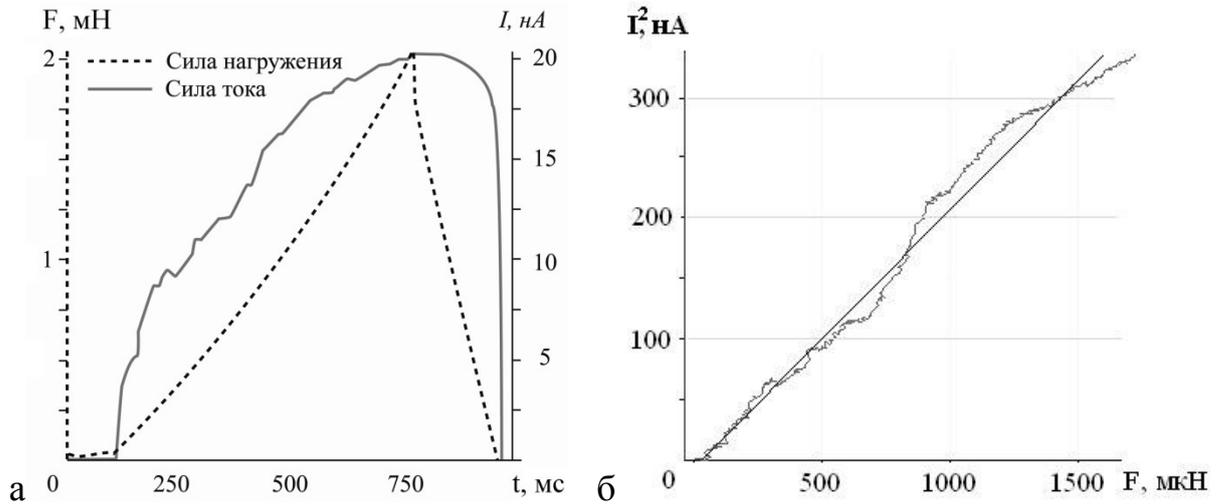


Рисунок 2.36 — а — типичная зависимость изменения силы и тока от времени при индентировании, для золота, б — линейная зависимость квадрата значения тока от силы нагружения

Квадрат силы тока пропорционален силе нагружения и это соотношение верно для конусоидального индентора с любым углом при вершине. Для индентора в форме пирамиды Берковича, при условии что в материале не образуются существенных навалов, удельная проводимость материала определяется следующей формулой:

$$\rho_1 = \frac{2hU}{I} \sqrt{\frac{24.5}{\pi}} - \rho_2 \quad (2.12)$$

здесь ρ_1 — удельное сопротивление исследуемого материала, ρ_2 — удельное сопротивление материала индентора, h — глубина индентирования, U — приложенное напряжение, I — ток в области контакта.

В этом случае для определения удельного сопротивления по токовой кривой нагружения не требуются данные о твердости исследуемого материала. Естественно, что для корректного измерения удельного сопротивления материала необходимо, чтобы удельное сопротивление индентора было намного меньше удельного сопротивления материала.

Рассмотренный выше режим измерения удельного сопротивления путем индентирования применим для пластичных материалов. Однако есть круг задач, в

которых невозможно или нежелательно достижение пластической деформации исследуемого материала.

В случае, когда взаимодействие острия индентора и исследуемой поверхности носит упругий характер, хорошим приближением для анализа контактных явлений может быть модель Герца [45], описывающая контакт двух упругих шаров с известными модулями Юнга E_1 и E_2 , коэффициентами Пуассона ν_1 и ν_2 , радиусами кривизны r_1 и r_2 . Удельная проводимость материала определяется формулой:

$$\rho_1 = \frac{2FU}{hIK} - \rho_2 \quad (2.13)$$

здесь ρ_1 — удельное сопротивление исследуемого материала, ρ_2 — удельное сопротивление материала индентора, F — сила нагружения, U — приложенное напряжение, h — глубина индентирования, I — ток в области контакта, K — эффективный модуль Юнга, вычисляемый по формуле:

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_2^2}{E_2} + \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} \right) \quad (2.14)$$

здесь ν_1 — коэффициент Пуассона исследуемого материала, ν_2 — коэффициент Пуассона материала индентора, E_1 — модуль упругости исследуемого материала, E_2 — модуль упругости материала индентора.

В рассматриваемой модели упругого контакта двух шаров имеет место линейная зависимость сила прижима F от $h^{\frac{3}{2}}$. Отсюда и из выражения (2.13) следует линейная зависимость между квадратом тока и глубиной индентирования. Рисунок 0.39 иллюстрирует данную зависимость, на рисунке показано протекание тока при упругом взаимодействии индентора с поверхностью. Для большинства материалов участок упругой деформации в процессе индентирования довольно короткий, но для полупроводникового алмаза характерен протяженный участок упругого взаимодействия.

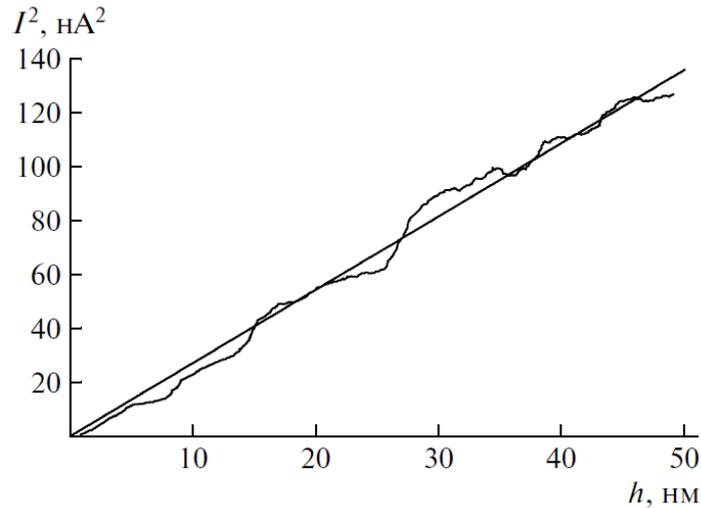


Рисунок 2.37 — Зависимость силы тока от смещения индентора для образца легированного бором алмаза (напряжение 5В, максимальная сила нагружения 0,5 мН)

При проведении измерения в колебательном режиме методом силовой спектроскопии [25], верным является следующее выражение:

$$\rho_1 = \frac{2U\Delta f k_0}{If_0K} - \rho_2 \quad (2.15)$$

здесь ρ_1 — удельное сопротивление исследуемого материала; ρ_2 — удельное сопротивление материала индентора; U — приложенное напряжение; Δf — изменение частоты колебаний зонда на начальном участке кривой подвода, когда кончик острия можно считать сферическим, а деформацию — упругой; k_0 — изгибная жесткость зонда; I — ток в области контакта, f_0 — собственная частота колебаний зонда, K — эффективный модуль Юнга.

Зависимость тока от изменения частоты колебания зонда имеет линейную зависимость (рисунок 0.40). Данная зависимость исключает из рассмотрения не только радиус кривизны острия наконечника, но и глубину внедрения индентора в поверхность.

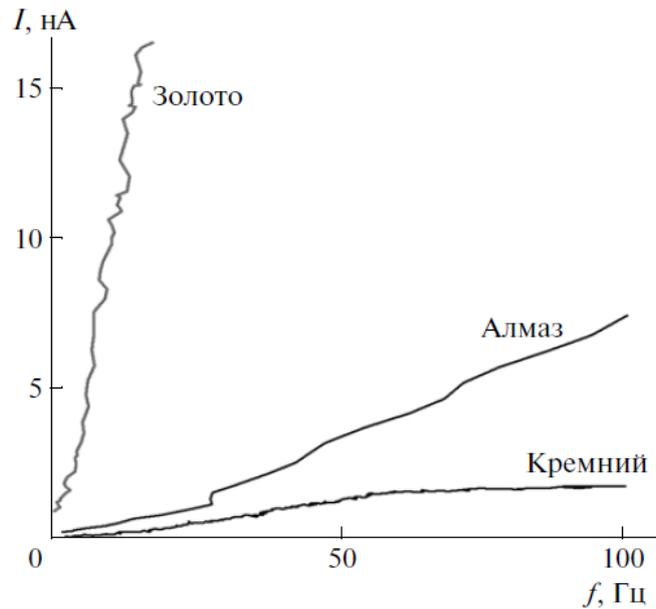


Рисунок 2.38 — Зависимости силы тока от сдвига частоты для золота, кремния КДБ 20 и полупроводникового алмаза. Напряжение смещения для золота 0.1В, для кремния и алмаза 5В.

2.5 Методы калибровки формы индентора

Измерительные методы, основанные на вдавливании твёрдого наконечника, часто требуют точного знания формы наконечника. При анализе зависимости нагрузка-внедрение и расчете механических свойств (твёрдости, модуля упругости) форма наконечника задаётся функцией $A(h)$, представляющей собой зависимость площади сечения наконечника A от расстояния вдоль оси индентора h . Неправильное определение данной функции — один из основных источников ошибок в наноиндентировании [10]. Существует много способов определения функции формы индентора $A(h)$. Было проведено сравнение ряда таких способов.

2.5.1 Анализ остаточного отпечатка на пластичном материале.

На ранних этапах развития метода наноиндентирования стандартной процедурой определения функции формы индентора было нанесение серии уколов с разной глубиной внедрения в материал, для которого деформация носила преимущественно пластический характер [46]. Площадь измерялась по

изображению отпечатка. Для этого подхода очень критична разрешающая способность прибора, с помощью которого производится наблюдение отпечатка. Для таких целей применялись различные виды микроскопии: оптическая, сканирующая электронная, просвечивающая электронная, атомно-силовая.

При субмикронных размерах отпечатков оптическая микроскопия не может применяться из-за недостаточного разрешения, однако для них может использоваться сканирующая электронная микроскопия [47]. Этот метод подходит не для всех материалов и плохо работает для малых отпечатков, поскольку их контуры на изображении сильно размыты.

Один из способов определения формы наконечника — изготовление углеродных реплик отпечатков в очень мягком материале и наблюдение их в просвечивающем электронном микроскопе [8]. С точки зрения требований к измерению механических свойств такая процедура чрезвычайно неэффективна, поэтому для анализа остаточных отпечатков оптимальна атомно-силовая микроскопия.

Получены перевернутые трехмерные СЗМ-изображения отпечатков в высокочистом алюминии (рисунок 0.41). Шероховатость поверхности образца после полировки и электрохимического травления составила $R_a=3$ нм. Функция формы наконечника получена сечением изображения плоскостями, перпендикулярными высоте пирамиды.

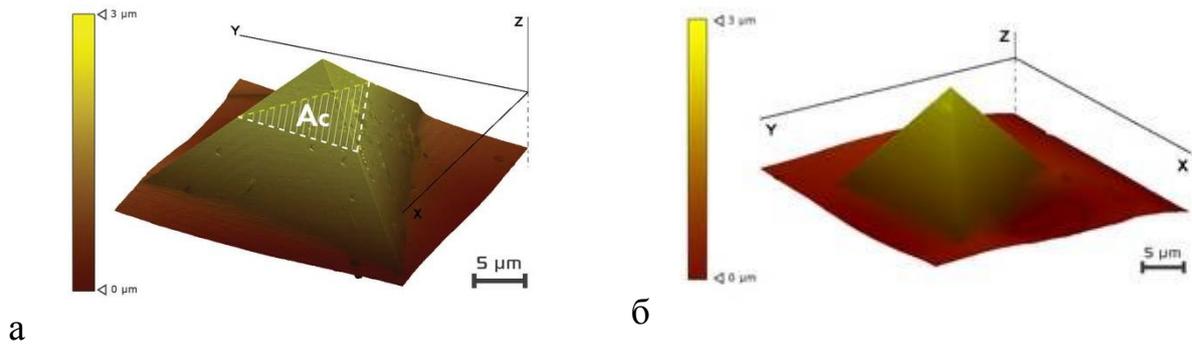


Рисунок 2.39 — Перевернутое трехмерное изображение профиля отпечатка в алюминии, а — сканирующая зондовая нанолaborатория «Интегра-Прима», б — сканирующий наноинтердомер «НаноСкан-3D».

2.5.2 Проведение серии кривых нагружения/разгрузки на стандартном материале.

Наиболее распространенный метод определения функции формы индентора — нанесение серии уколов в стандартный материал (рисунок 0.42). Для реализации этого подхода важно точно знать модули упругости и коэффициенты Пуассона стандартного материала и индентора. Кроме того, механические свойства стандартного материала должны быть изотропны. Площадь отпечатка A_c определяется уравнением:

$$A_c = \frac{\pi S^2}{4\beta^2 E_r^2} \quad (2.16)$$

здесь S — контактная жёсткость при индентировании; β — константа, зависящая от формы индентора; E_r — приведённый модуль упругости.

При проведении серии измерений с разными нагрузками, получится набор точек $[h_i, A_i]$ для некоторого интервала глубины внедрения индентора, который аппроксимируется гладкой функцией.

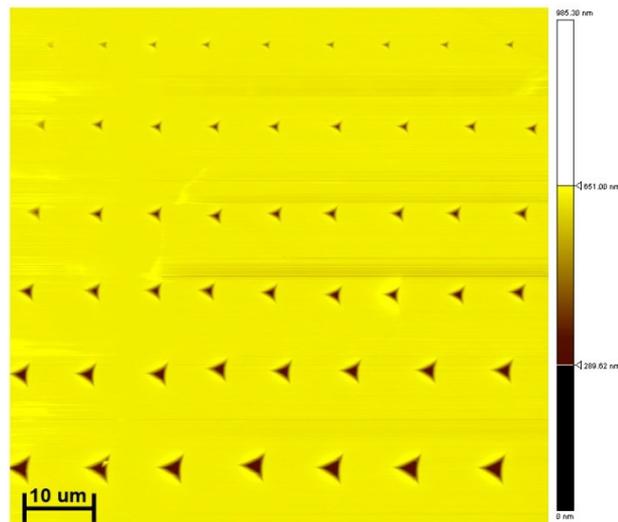


Рисунок 2.40 — СЗМ-изображение серии уколов в плавный кварц

2.5.3 Сканирование острия наконечника в атомно-силовом микроскопе.

Успешно применяются для определения формы используемых наконечников сканирующие зондовые микроскопы [48]. За последние три десятилетия прошедшие с момента изобретения СЗМ были решены многие проблемы, затрудняющие использование таких микроскопов: позиционирование иглы над объектом, скорость и качество сканирования, смена игл, настройки режимов работы — всё это улучшило стабильность работы и значительно расширило круг решаемых задач [49].

Методом атомно-силовой микроскопии получено изображение наконечника (рисунок 0.43).

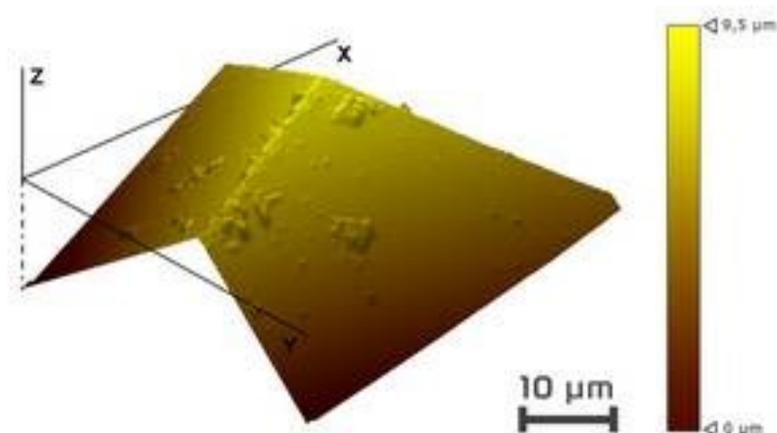


Рисунок 2.41 — Изображение индентора полученное с помощью зондовой нанолаборатории «Интегра Прима»

СЗМ-сканирование отличается чрезвычайно малой силой воздействия на поверхность, поэтому кантилевер чувствителен даже к незначительным загрязнениям. Например, небольшие выступы на гранях индентора (рисунок 0.43) являются, по-видимому, пылинками либо остатками материала после испытания вдавливанием.

2.5.4 Сканирование наконечником тестовой периодической меры.

Определение формы наконечника возможно сканированием алмазным наконечником линейной меры — периодической тестовой решетки, которая представляет собой упорядоченный массив кремниевых выступов конусообразной формы.

В качестве меры была использована калибровочная решётка TGT01 [50] производства NT-MDT. Шаг меры 3 мкм, высота выступов 0,3-0,5 мкм, угол раствора выступов порядка 50° , эффективный радиус закругления вершины порядка 10 нм. Подход реализован с помощью «НаноСкан-3D». Сканирование проводилось в режиме полуконтактной СЗМ. Угол раствора отдельного выступа существенно меньше, чем у алмазного наконечника (для пирамиды Берковича порядка 140°). Полученный рельеф представляет многократно повторенные изображения индентора (рисунок 0.44). Разрешение изображения сравнимо с достигаемым при сканировании наконечника в СЗМ.

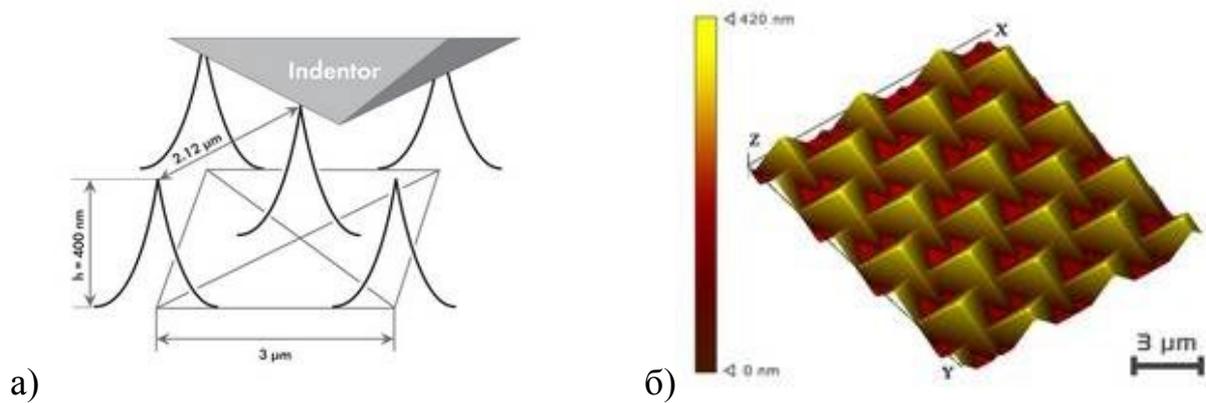


Рисунок 2.42 — а) Схема контакта алмазной трехгранной пирамиды с рельефом линейной меры; б) изображение рельефа, полученное в результате сканирования

Режим резонансных колебаний зондового датчика при измерении рельефа позволяет контролировать силу прижима индентора к поверхности в несколько микроНьютонов. При такой силе кремниевая линейная мера не подвергается пластической деформации. Это подтверждено последовательным измерением рельефа поверхности в одной и той же области с незначительным смещением поля сканирования. Изображение рельефа не содержит видимых изменений поверхности из-за предыдущих измерений.

Проведенное моделирование упругой деформации отдельного кремниевого выступа при прижиге к нему индентора с нормальной нагрузкой 1 мкН, с учетом его геометрии, показывает, что выступ упруго отклоняется на 10-12 нм в латеральной плоскости (рисунок 0.45). Такая деформация приводит к ошибке определения площади сечения в 5% при глубине 50 нм и 20% при глубине 10 нм.

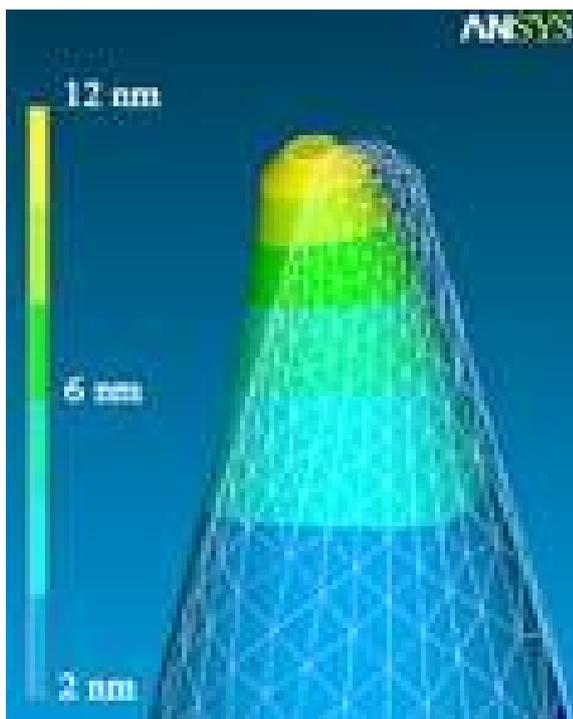


Рисунок 2.43 — Результаты моделирования в пакете Ansys: сетчатый профиль — положение элемента меры в свободном состоянии, сплошной профиль — деформация элемента при сканировании

2.5.5 Сканирование острого сверхтвёрдого выступа.

Для уменьшения влияния деформации выступа линейной меры и увеличения диапазона глубин, на которых контролируется форма наконечника, предложено изготовить острый выступ из синтетического алмаза. Технологии механической обработки и химического травления позволяют изготавливать алмазные наконечники с углом при вершине менее 50° и эффективным размером порядка 10 нм. Сканирование острия и определение функции формы наконечника производилось аналогично процедуре из предыдущего раздела.

Поскольку алмаз по механическим свойствам существенно превосходит кремний, то даже при увеличении силы прижима деформация алмазного выступа значительно ниже, чем при использовании кремниевого выступа. При этом обеспечивается максимально возможный диапазон по глубине. Такой подход может применяться для определения формы наконечника и оперативной очистки его от загрязнения, неизбежных при контакте с различными поверхностями.

2.5.6 Результаты эксперимента

В ходе выполнения экспериментов функция формы наконечника была получена всеми описанными выше методами (рисунок 0.46). Измерения проводились на сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D» и СЗМ «Интегра Прима». Во всех экспериментах использовался один и тот же алмазный индентор в виде трехгранной пирамиды Берковича.

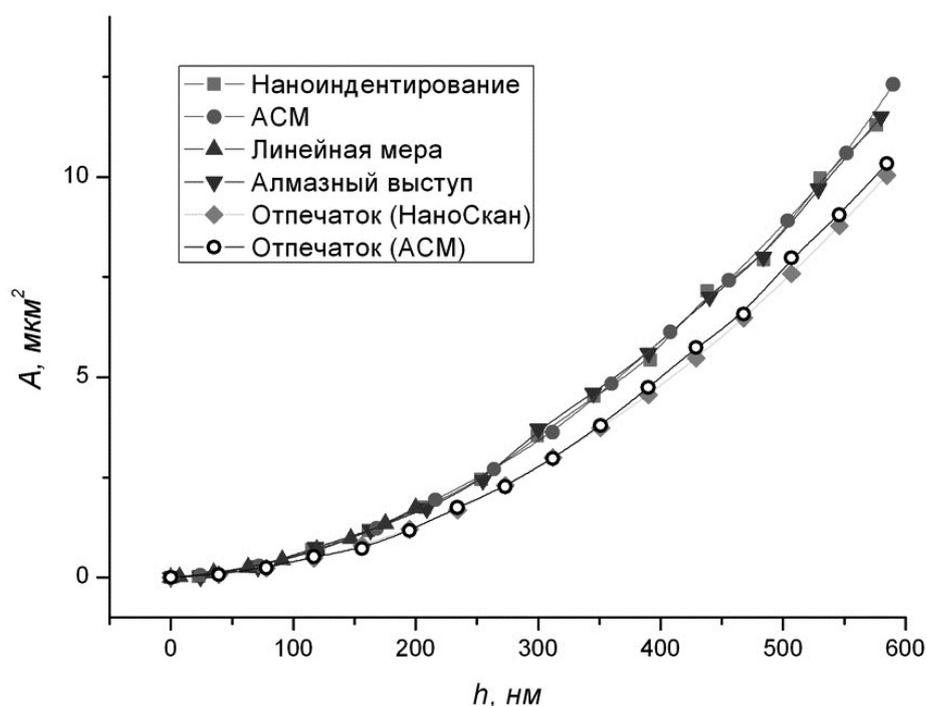


Рисунок 2.44 — Функции формы индентора, полученные разными методами

При кажущейся простоте метода, основанного на анализе остаточного отпечатка, данный подход не может применяться для определения функции формы индентора, по крайней мере, на масштабах глубин меньше микрометра. Это связано с особенностями процесса упругого восстановления материала. В частности, для алюминия стенки отпечатка восстанавливаются неравномерно по глубине. Это приводит к занижению рассчитанной площади сечения (рисунок 0.46).

На масштабах глубины от 50 нм и более значения площади сечения индентора, полученные методами наноиндентирования, сканирующей зондовой

микроскопии и методами сканирования острого выступа совпадают в пределах погрешности. Следовательно, в некотором приближении, все эти методы можно считать эквивалентными. В то же время каждый из них имеет свои достоинства и недостатки.

Значение площади, полученное путем сканирования линейной меры, оказалось завышенным на 10-20% в диапазоне глубин меньше 60 нм. По-видимому, это происходит из-за упругой деформации выступов линейной меры при сканировании. Данный результат совпадает с результатами моделирования методом конечных элементов. Существенным ограничением метода является малая глубина, на которой может быть определена функция формы, что связано с параметрами стандартных линейных мер. Для использованных в данной работе линейных мер TGT [21] глубина не превышает 200 нм. В то же время, этот метод является наиболее быстрым и технически простым и может применяться для оперативного контроля качества вершины индентора, особенно принимая во внимание возможность статистической оценки результатов, поскольку одна картина рельефа содержит сразу несколько изображений индентора.

Метод наноиндентирования наиболее распространен на сегодняшний день в силу простоты и возможности автоматизации всех операций — от проведения измерений до обработки полученных данных. Однако такой подход имеет и ряд серьезных недостатков:

- метод является косвенным;
- результат может зависеть от выбранной модели обработки данных и применяемых коррекций и поправок;
- значительные временные затраты на получение функции формы;
- дискретизация полученных экспериментальных точек;
- зависимость от свойств эталонного материала

Кроме того, метод наноиндентирования не дает устойчивых результатов при глубине внедрения индентора менее 50 нм вследствие ряда факторов, обусловленных загрязнением и шероховатостью поверхности, необходимостью

введения поправки для учета скругления острия наконечника и поверхностного натяжения материала [26].

Перечисленные недостатки данного подхода привели к необходимости поиска новых способов определения формы наконечника.

Методы, в основе которых лежит сканирование вершины индентора методами СЗМ, имеют ряд существенных достоинств:

- прямой, интуитивно понятный метод измерений;
- оперативность получения функции формы;
- более детализированная по сравнению с наноиндентированием кривая $A(h)$;

В то же время, к недостаткам методик СЗМ можно отнести зависимость измеренной функции формы от загрязнения поверхности, ошибок сканирования, термодрейфа и качества иглы (при сканировании алмаза кремниевые иглы интенсивно изнашиваются).

При сканировании алмазного выступа непосредственно в нанотвердомере форма наконечника определяется «на месте», то есть для этой операции не требуется снимать и устанавливать индентор, как это происходит в случае со сканированием на СЗМ, где ориентация индентора при измерении формы может отличаться от его положения в нанотвердомере. Кроме того при использовании этого метода автоматически происходит очистка острия индентора от возможного загрязнения.

2.5.7 Заключение

Проведен обзор существующих способов определения формы наконечника, применяемого для выполнения измерений физико-механических свойств методами вдавливания. Дан анализ этих методов с точки зрения факторов, влияющих на расчет функции формы наконечника, рассмотрены преимущества и недостатки разных подходов.

Предложен новый подход к определению формы наконечника путем сканирования алмазным индентором острого выступа в режиме полуконтактной сканирующей зондовой микроскопии. Функция формы определяется с помощью анализа трехмерного изображения рельефа наконечника. Особенностью данного способа является то, что форма наконечника определяется непосредственно в сканирующем нанотвердомере, то есть в том положении, в котором он впоследствии будет применяться для измерения физико-механических свойств. Обнаружено, что при увеличении силы прижима индентора к острому выступу при сканировании наблюдается эффект очистки наконечника от загрязнения.

Показано, что на масштабах глубины от 50 нм и более значения площади сечения индентора, полученные методами наноиндентирования, сканирующей зондовой микроскопии и новым методом сканирования острого выступа практически совпадают.

Таким образом, все представленные методы определения функции формы индентора могут быть использованы при первичной аттестации и на разных стадиях его использования. Сканирование с помощью СЗМ — для выходного контроля на производстве, серия уколов — для рабочей калибровки нанотвердомера, сканирование линейной меры и алмазного выступа — для оперативного контроля качества и верификации формы индентора в процессе работы.

2.6 Выводы главы.

Функциональные возможности сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» позволяют реализовать на его базе различные механические испытания, такие как метод наноиндентирования, метод склерометрии (нанесение царапин), метод циклического истирания поверхности.

Модульная система позволяет заменять или встраивать новые элементы в конструкцию прибора, что позволяет расширить область его применения или подготовить прибор для проведения оригинальных экспериментов.

Разработанный датчик измерения тока при подаче напряжения между образцом и полупроводниковым алмазным наконечником, позволяет получить карту распределения электрической проводимости по поверхности исследуемого образца. Разработанные методы позволяют определять электрические свойства при нагружении образца проводящей иглой в колебательном и статичном режиме.

Разработаны методы проведения испытаний на износ для инденторов разной геометрии с использованием оригинального зондового датчика.

Рассмотрены различные методы калибровки формы наконечника зондового датчика. Показаны преимущества и недостатки методов, область применения.

Глава 3 ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ

Сканирующая зондовая микроскопия является методом исследования поверхности дающим возможность получать изображение рельефа поверхности с пространственным разрешением до 1 нм и позволяет изучать объекты различного происхождения: например являющиеся частью наноструктуры материала или следствием локального механического модифицирования поверхности. При этом часто возникают задачи распознавания таких объектов, определения их морфологии и размеров, сортировки по какому-либо параметру, статистической обработки получаемых данных и т.п. Хранение полученной информации о поверхности в электронном виде дает возможность реализовать различные автоматические режимы измерений ее геометрических характеристик. Использование таких режимов значительно сокращает время исследований, а также позволяет избежать погрешностей, связанных с работой конкретного оператора. Таким образом, решение задач, связанных с распознаванием различных объектов на поверхности, определение их размеров и морфологии с возможностью дальнейшей математической обработки получаемых данных, несомненно, имеет большое практическое значение.

3.1 Обработка изображения царапины по изображению

Измерение твердости методом царапания (склерометрии), разработанным в минералогии, является одним из старейших способов определения прочности материалов [14].

Склерометрия с использованием алмазного наконечника (индентора) обычно применяется в качестве трибологического метода для определения динамических механических свойств поверхности: твердости по царапанию абразивного изнашивания, коэффициента трения, адгезионных свойств покрытий [17,41,51]. Многие вопросы измерений механических характеристик методом

склерометрии, являются недостаточно изученными. В частности отсутствует единое мнение о методах анализа экспериментальных данных [52].

Ниже представлен автоматический режим определения параметров царапины при исследовании механических свойств материалов методом склерометрии: вычисление площади контакта индентора с поверхностью образца для определения значения твердости и вычисление объема остаточной борозды и объема вытесненного на поверхность материала.

Используется подход, развитый ранее в [53,54]. В качестве входных данных используется массив чисел $z(x, y)$, где z — высота поверхности образца в данной точке, x и y — декартовы координаты на горизонтальной плоскости. Путем анализа функции $z(x, y)$ устанавливается расположение дна царапины, внешних и внутренних границ навалов, а также расположение максимумов $z(x, y)$ в навалах. Максимумы определяются как точки, в которых касательная к поверхности $z(x, y)$ горизонтальна. Далее вычисляются следующие параметры отпечатка: средняя ширина царапины, средняя глубина царапины, внутренний объем остаточной борозды V_{groove} , суммарный объем навалов V_{p-u} , средняя высота навалов h_{p-u} с каждой стороны царапины. Конечный участок отпечатка царапины, полученный непосредственно перед извлечением индентора, по форме соответствует двум передним граням пирамиды Берковича. Границы этого участка определяются следующим образом. Сначала строятся сечения области сканирования вертикальными плоскостями, перпендикулярными направлению царапания. Анализируются особенности $z(x, y)$, определяется первое из сечений царапины, для которого величина b равна среднему значению (сечение $B-B$ на рисунке 0.04). Для этого сечения находится точка минимума $z(x, y)$ (точка M на рисунке 0.4). Затем строится веер отрезков и соответствующих сечений, соединяющих точку M с каждой из точек границы области сканирования и пересекающих конечный участок отпечатка. Сечение определяется как подмножество точек исходного массива $z(x, y)$, полученное по алгоритму Брезенхама [55]. Считая, что точки указанного множества пронумерованы, определяется касательная в точке с номером N как прямую, проходящую через точки с номерами $N, N + 2$. Далее для

каждого из отрезков определяются границы конечного участка по значению угла наклона касательной к поверхности (угол наклона становится равным нулю на границе определяемого участка). Затем находится точка на изображении, соответствующая положению вершины пирамиды (рисунок 0.4 точка O), и вычисляется площадь проекции участка контакта на горизонтальную плоскость.

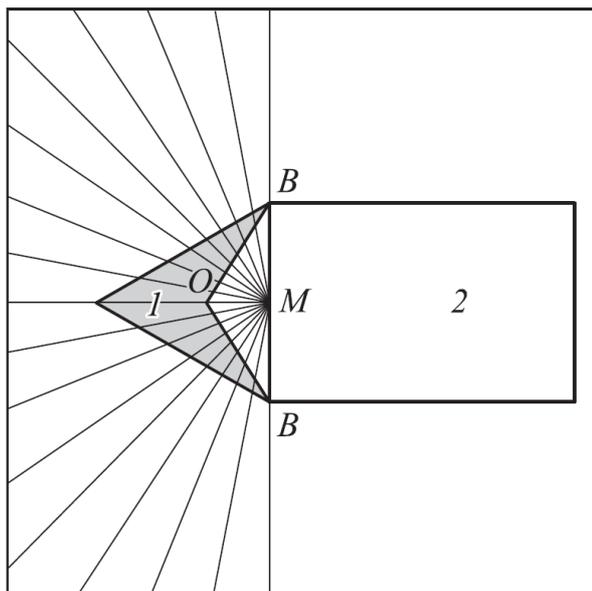


Рисунок 3.1 — Схема анализа отпечатка царапины: серым выделена проекция площади контакта индентора с поверхностью на горизонтальную плоскость (1), белое поле — область остаточной царапины (2)

Известно, что перед гранями движущегося индентора образуется навал, площадь которого должна входить в общую площадь контакта индентора с образцом [56]. Вследствие сложной геометрии навалов, фактическая площадь проекции контакта A^{act} может отличаться от расчетной A^{calc} . Этот эффект, называемый в монографии [34] явлением наращивания, может оказывать влияние на получаемые значения микро- и нанотвердости. Иллюстрация явления наращивания приведена на рисунке 3.2.

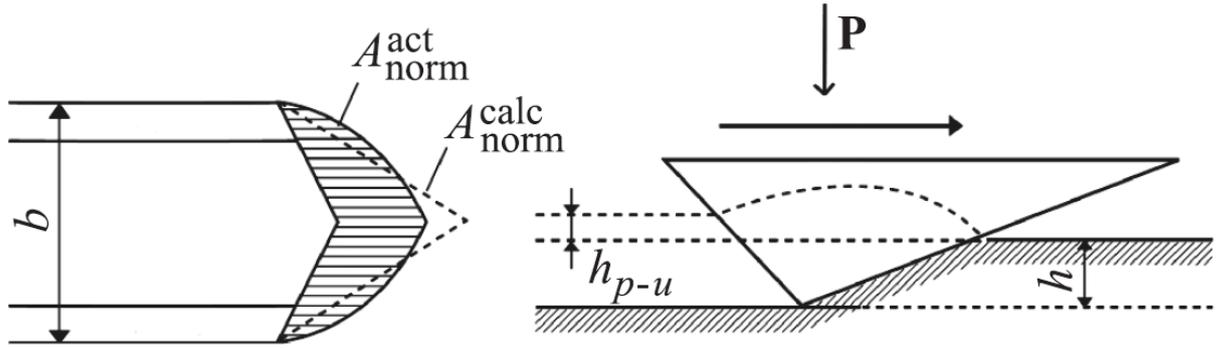


Рисунок 3.2 — Явление наращивания согласно [34]

Высота навалов по сторонам царапины определяется геометрией индентора и отношением модуля Юнга E к пределу текучести материала σ . Согласно расчетам методом конечных элементов [57], при царапании индентором Берковича по схеме «ребром вперед» выполняется следующее соотношение:

$$\frac{(h + h_{p-u})}{h} = 0,25339 \cdot \ln X + 0,5017 \quad (3.1)$$

где h_{p-u} и h — высота навалов и глубина царапины, отсчитываемые от исходной поверхности, X — реологический фактор, определяемый по формуле

$$X = \frac{E}{\sigma \cdot \text{ctg} \vartheta} \quad (3.2)$$

где ϑ — половинный угол при вершине индентора, равный 72.8° при царапании пирамидой Берковича «ребром вперед» [52]. Предел текучести пропорционален твердости H согласно формуле

$$H = C \cdot \sigma \quad (3.3)$$

где коэффициент стеснения C равен 3 для металлов и 1.3–1.7 для хрупких материалов (плавленый кварц, стекло) [58].

Величина f_{ab} является мерой вклада хрупкого разрушения в общий процесс деформации. Она характеризует степень абразивного износа и определяется формулой [59]:

$$f_{ab} = (A_{groove} - A_{p-u})/A_{groove} \quad (3.4)$$

здесь A_{groove} — площадь сечения остаточной борозды, A_{p-u} — площадь сечения области навалов, перпендикулярной направлению царапания.

При индентировании и царапании образцов хрупких материалов может происходить изменение характера деформации при увеличении нагрузки — переход от пластического течения к хрупкому разрушению. Согласно [17], такой переход наблюдается при критическом значении величины отпечатка или царапины

$$a = \left(\frac{K_{1c}}{H}\right)^2 \pi^3 \tan \vartheta \quad (3.5)$$

здесь K_{1c} — коэффициент трещиностойкости.

Ранее в работе [59] для вычисления площадей сечений царапины и навалов по СЗМ-изображению использовался программный пакет MATLAB. Авторы работы [16] вычисляли объем остаточной борозды без учета области навалов для определения износостойкости; при этом использовались геометрические параметры царапины, усредненные по нескольким построенным профилям сечения.

Были проведены исследования на образцах с различной структурой, а также упругими и пластическими свойствами: плавленый кварц КУ-1, оптическое стекло К8, монокристалл сапфира, армко-железо, титан технический ВТ 1-0, наноструктурированный титан, полученный методом интенсивной пластической деформации.

Образцы для исследований были подготовлены методом тонкой механической полировки. Для нанесения царапин и отпечатков использовался сканирующий нанотвердомер «НаноСкан-3D». Для визуализации полученных отпечатков и царапин применялся СЗМ Ntegra Prima (NT-MDT) в режиме полуконтактной атомно-силовой микроскопии (рисунок 0.6). Измерение

микротвердости проводилось с использованием микротвердомера DuraScan 20 (EMCO-TEST).

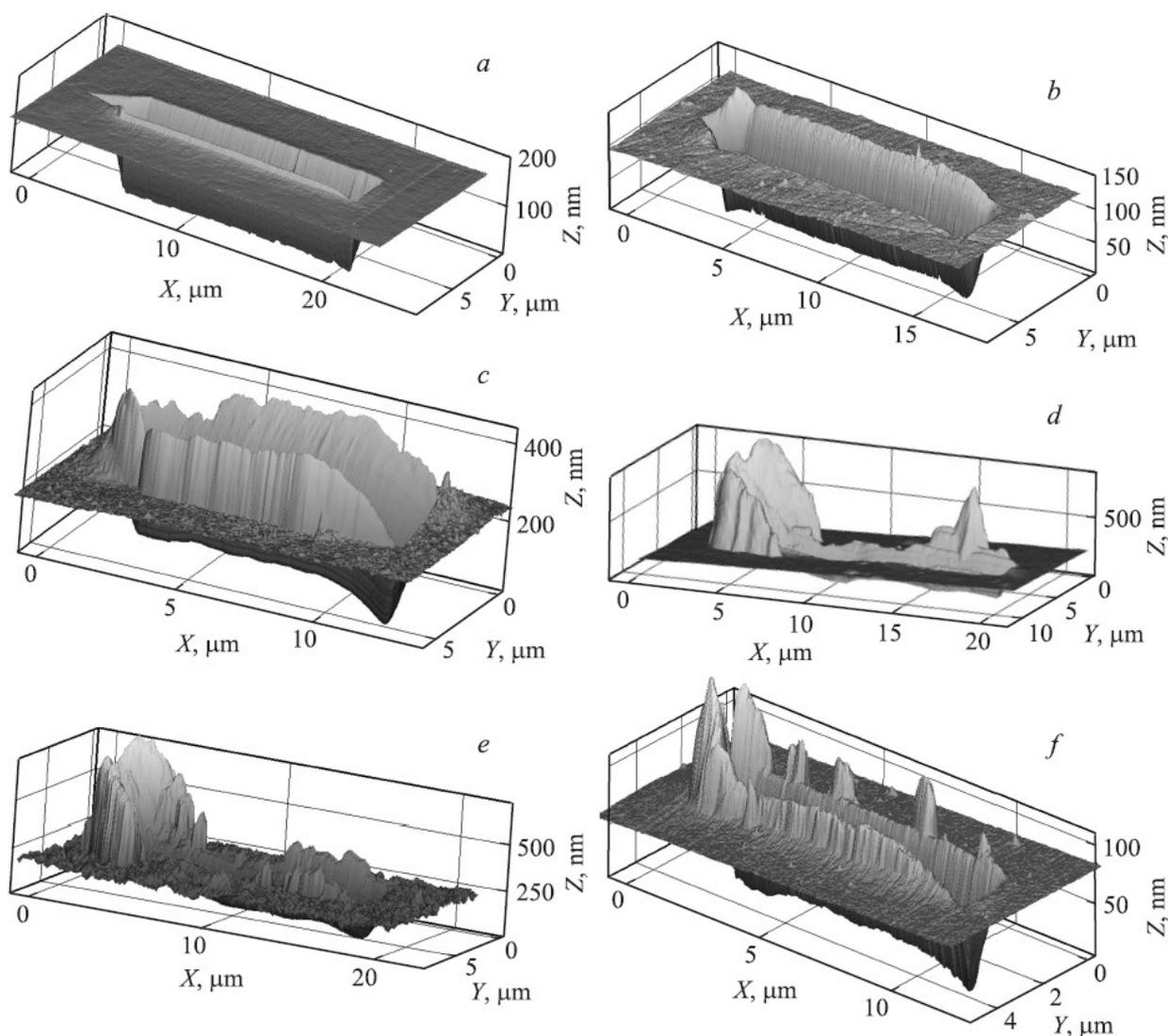


Рисунок 3.3 — СЗМ-изображения царапин на поверхности исследованных образцов: а — плавленый кварц КУ ($P = 50$ мН); б — стекло К8 ($P = 25$ мН); в — армо-железо ($P = 5$ мН); д — титан ВТ 1-0 ($P = 7$ мН); е — наноструктурированный титан ($P = 10$ мН); ф — сапфир ($P = 30$ мН)

Глубина царапин не превышает 200 нм. На рисунке 3.4 приведены значения $(h + h_{p-u})$ в зависимости от параметра $\ln X$. Значение предела текучести наноструктурированного титана принималось равным 1.2 ГПа [60], для остальных образцов вычислялось по формуле (3.3) с использованием величины H_{micro} .

Данные, полученные для плавленого кварца, стекла, железа и сапфира, могут быть аппроксимированы линейной зависимостью, близкой к формуле (3.1):

$$\frac{(h + h_{p-u})}{h} = 0,2071 \cdot \ln X + 0,8403 \quad (3.6)$$

Данная линейная зависимость выполняется для хрупких материалов (кварц, стекло, сапфир), что указывает на малый вклад хрупкого разрушения в процесс деформирования при указанных нагрузках. В то же время значения $(h + h_{p-u})/h$ для образцов титана лежат ниже линейной зависимости (3.6).

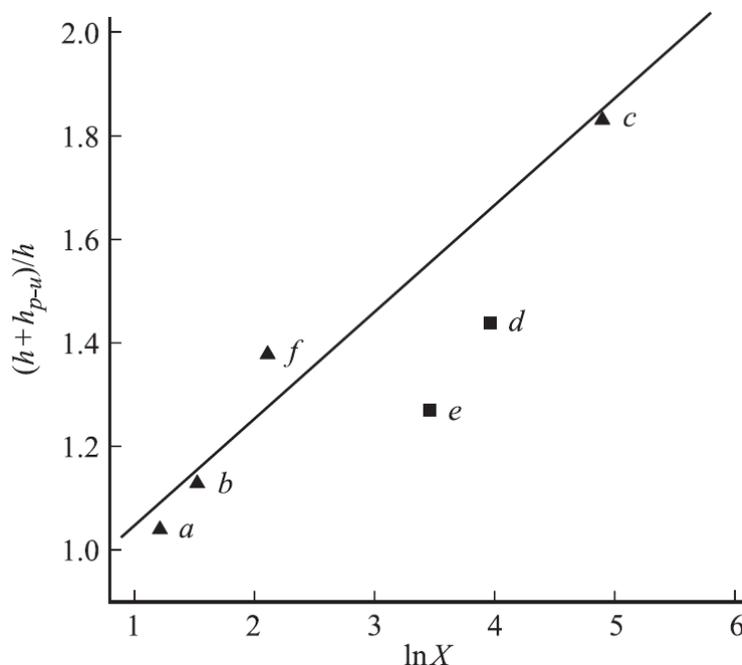


Рисунок 3.4 — Зависимость $(h + h_{p-u})/h$ от параметра $\ln X$ для исследованных образцов, буквы у точек соответствуют обозначениям образцов на рисунке 3.3

Особенностью царапин на поверхности образцов технического и наноструктурированного титана является формирование значительного навала перед движущимся индентором. Такое явление не наблюдается для остальных образцов при данных глубинах. Навал перед индентором может представлять собой стружку, образованную разрушением боковых навалов. В этом случае областью, несущей нагрузку, следует считать лишь часть полной проекции

навала. В работе [61] при исследовании аналогичного эффекта при царапании латуни, алюминия и меди четырехгранной пирамидой Виккерса («ребром вперед», нагрузки 7 и 50N) на основании наблюдений принималось, что в контакте с передними гранями индентора находится участок навала, по площади равный области контакта ниже уровня исходной поверхности образца.

Согласно [62], в случае смешанной деформации при царапании навал перед движущимся индентором имеет сложное составное строение. В полную площадь контакта при вычислении твердости должны входить как область, соответствующая пластическому течению материала и находящаяся ниже уровня исходной поверхности, так и участок сильно деформированного материала выше исходного уровня, из которого в дальнейшем формируется стружка. В работе [63] исследовались тонкие пленки титана методом наносклерометрии. Царапание проводилось с помощью пирамиды Берковича с увеличением нагрузки до максимального значения 5 мН. Было обнаружено, что значение горизонтальной тянущей силы при царапании по схеме «гранью вперед» более чем в 2 раза превышает значение при царапании «ребром вперед» при одинаковой величине нормальной нагрузки. Такое различие может указывать на разницу в объеме материала накапливающаяся перед движущимся индентором.

Приведены зависимости твердости от нагрузки для различных методов (рисунок 0.8). H_{norm} — отношение P/A^{act} , H_{micro} — микротвёрдость, H_{ref} , метод описанный в [64,65] — метод основан на измерении ширины царапин и использующий меру твёрдости (плавленый кварц) как калибровочный материал. Для каждой нагрузки производилось усреднение данных по трем царапинам.

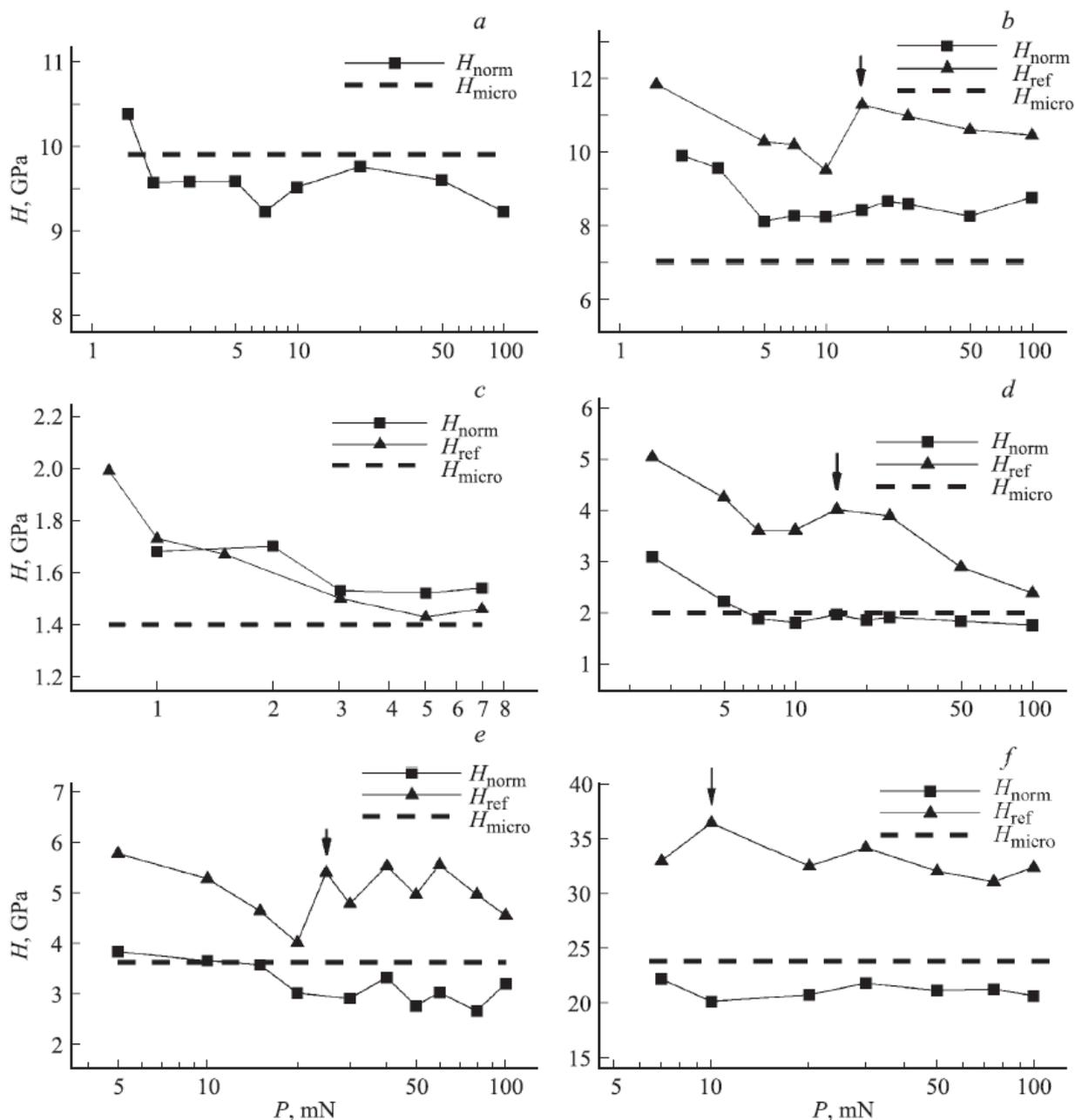


Рисунок 3.5 — Зависимость твердости от нормальной нагрузки для исследованных материалов; а — плавленый кварц КУ, б — стекло К8, с — армо-железо, д — титан ВТ 1-0, е — наноструктурированный титан, ф — сапфир

Для образца железа значения твердости, полученные методом склерометрии с помощью двух различных методик, практически одинаковы во всем диапазоне приложенных нагрузок и стремятся к значению микротвёрдости при увеличении нагрузки. Для стекла, титана и сапфира учет навала перед индентором даёт меньшее значение твердости. Стрелками отмечено возрастание H_{ref} ,

соответствующее нагрузке с началом хрупкого разрушения материала при увеличении и образованием перед индентором стружки. С образованием стружки может быть связано заниженное значение твёрдости сапфира и наноструктурированного титана. Частичное разрушение боковых навалов приводит к эффективному уменьшению ширины царапины и увеличению H_{ref} . Однако при вычислении A_{act} учитываются участки как ниже, так и выше исходной поверхности, и соответствующего увеличения H_{norm} не отмечается. Следует также отметить, что разброс значений H_{ref} и H_{norm} для наноструктурированного титана больше, чем для остальных образцов.

Проведено исследование зависимости f_{ab} от нагрузки на индентор в области, соответствующей изменению механизма деформации хрупких твердых материалов в субмикронном и нанодиапазоне. Применен метод автоматического вычисления объемов остаточной борозды и области навалов.

На рисунке 0.9 приведены зависимости отношения объема материала, вытесненного на поверхность (навала), к объему царапины, расположенному ниже уровня исходной поверхности. Согласно формуле (3.4), это отношение можно отождествить с величиной $1 - f_{ab}$. На том же рисунке приведены зависимости от нагрузки отношения усредненной высоты навала h_{p-u} к глубине царапины h . Уменьшение $1 - f_{ab}$ и h_{p-u}/h при увеличении нагрузки указывает на увеличение вклада хрупкого разрушения в общую деформацию материала, максимумы на кривых соответствуют нагрузкам перед началом разрушения.

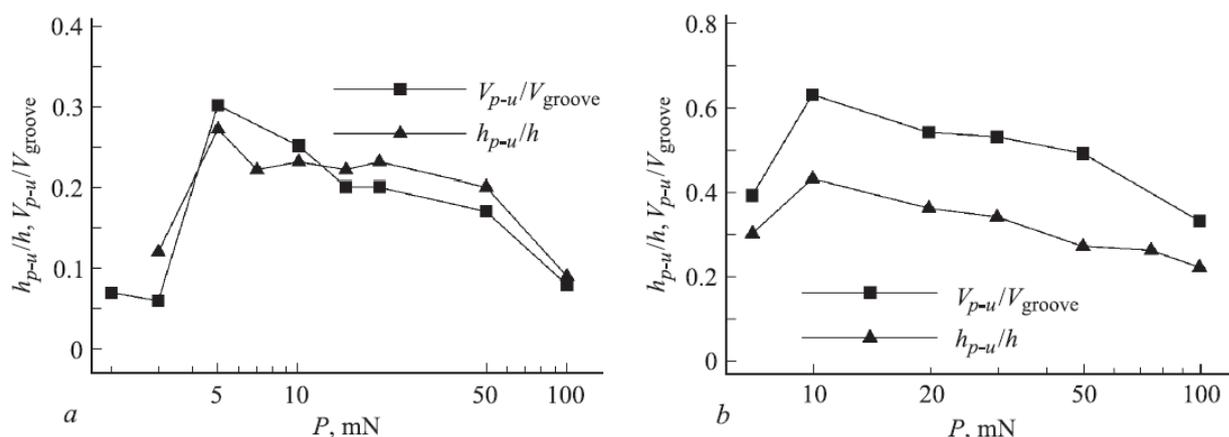


Рисунок 3.6 — Зависимости от нагрузки отношений суммарного объема навала V_{p-u} к объему царапины V_{groove} и усредненной высоты навала к глубине царапины h_{p-u}/h для стекла (a) и сапфира (b)

При этом зависимости $1 - f_{ab}$ и h_{p-u}/h от P для стекла располагаются близко, поскольку ширина царапины в плоскости исходной поверхности образца приблизительно совпадает с суммарной шириной навала. Для сапфира ширина навалов больше, чем ширина царапины, и $1 - f_{ab} > h_{p-u}/h$ во всем диапазоне нагрузок. Данный результат согласуется с разным отношением E/H_{micro} для этих образцов: материал стекла перераспределяется на более удаленное расстояние от царапины. С этим же эффектом связано отличие f_{ab} от нуля в области нагрузок до начала хрупкой деформации. Зависимости $f_{ab}(P)$ могут быть полезны при определении оптимальных режимов обработки поверхности хрупких материалов.

Разработанный алгоритм вычисления площади проекции контакта индентора с образцом, возможно, применять для измерения твердости методом царапания. Описанный метод позволяет исключить калибровку индентора на материале сравнения и проводить прямые измерения твердости с учетом особенностей морфологии области контакта. Следует отметить, что расчет твердости как отношения вертикальной нагрузки к горизонтальной проекции площади контакта придает твердости физический смысл среднего контактного давления [34]. Автоматическое вычисление степени абразивного изнашивания позволяет сделать выводы о начале хрупкого разрушения материалов.

3.1 Автоматическое определение размеров зёрен по СЗМ-изображению

Объектами исследования были образцы нанокompозитов Al+1%С₆₀ и Cu+3%С₆₀, разработанные в ФГБНУ ТИСНУМ. Методы синтеза и свойства образцов подробно описаны в работах [66,67]. Поверхность образцов была подготовлена с помощью тонкой механической полировки с использованием оборудования TegraPol производства фирмы Struers. В качестве абразивов использовались алмазные суспензии с зернистостью 9, 3, 1 мкм. На этапе заключительной полировки происходило слабое химическое травление поверхности образца с помощью коллоидной кремниевой суспензии с зернистостью 0,04 мкм. Поверхность образцов затем подвергалась электрохимическому полированию в электролите с помощью автоматического устройства Lectropol-5 (Struers). Исследование поверхности в нанометровом диапазоне проводилось с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra Prima производства фирмы NT-MDT.

Для определения параметров распределения методами зондовой микроскопии используется трехмерное изображение рельефа поверхности, полученное в результате ее сканирования наконечником зонда.

В качестве входных данных представляемая программа использует изображение поверхности, полученное в результате сканирования образца, в виде массива чисел $z(x, y)$, где z — высота поверхности образца в данной точке, отсчитываемая от какого-либо фиксированного уровня; x, y — декартовы координаты на горизонтальной плоскости. Координаты x, y заданы в точках прямоугольной сетки: $\Omega_{xy} = \omega_x \times \omega_y$, $\omega_x = \{x_i, i = \overline{0, N_x - 1}, x_i = x_0 + h_x i\}$, $\omega_y = \{y_j, j = \overline{0, N_y - 1}, y_j = y_0 + h_y j\}$, причем шаги сетки h_x и h_y постоянны, но могут отличаться друг от друга. Значения сеточной функции z в точке (x_i, y_j) обозначим $z(i, j)$. Представляемый алгоритм работает следующим образом. Вначале в плоскости XY определяется максимум $z(i, j)$. Затем из точки

максимума в плоскости XU на основе алгоритма Брезенхама [55] проводятся лучи по всем направлениям до достижения локального минимума вдоль луча. Получается система отрезков, исходящих из точки максимума. Определяется массив длин этих отрезков и их число. Локальный минимум вдоль луча определяется из условия горизонтального положения касательной к сечению поверхности вертикальной плоскостью, содержащей луч. Далее вычисляется среднее арифметическое из длин отрезков, и отбрасываются те отрезки, длина которых меньше среднего. Из оставшихся отрезков снова вычисляется среднее арифметическое их длин R_{av} , это среднее берется в качестве радиуса зерна. Рисуется круг с центром в точке максимума и с радиусом зерна. Точки, попадающие внутрь круга, отмечаются маркерами и в дальнейшем алгоритмом не учитываются. Таким образом, мы аппроксимировали одно зерно кругом. Далее перечисленные шаги повторяются, с учетом того, что участки плоскости XU , занятые нарисованными кругами (отмеченные), не рассматриваются. Условием завершения циклического алгоритма служит общее число аппроксимированных зерен: до 1000 на мкм^2 . Схема построения лучей приведена на рисунке 3.7.

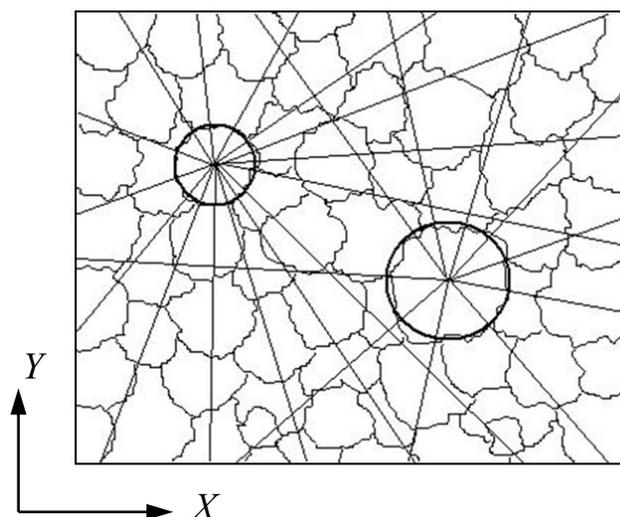


Рисунок 3.7 — Схема построения отрезков, соединяющих точки локальных максимумов функции $z(i, j)$ для определяемых зерен, с граничными точками области сканирования

В данном алгоритме диапазон диаметров определяемых зерен был ограничен значениями от 20 до 400 нм. Минимальное значение следует из разрешающей способности прибора (10 нм — радиус закругления острия кантилевера). Ограничение диаметра сверху необходимо для исключения из расчётов крупных агломератов, которые могут распознаваться вместо зерен. Близкое расположение детектируемых зерен может приводить к эффекту «перекрытия» их изображений. В этом случае возможно появление агломератов и цепочек из отдельных зерен, вытянутых в определенном направлении или имеющих сильно изрезанную границу. Для того чтобы исключить появление на гистограмме распределения подобных ошибочных значений, в программу в виде опции была введена возможность варьирования параметров, зависящих от формы детектируемых зерен. Для массива радиусов R_i каждого зерна определялось отклонение от среднего радиуса ΔR_i как среднеарифметическое из абсолютных значений $R_i - R_{av}$. В качестве параметров вводились максимально допустимые значения ΔR_i^{max} и $(\Delta R_i/R_i)^{max}$, и для учитываемых зерен использовались следующие ограничения: $\Delta R_i \leq \Delta R_i^{max}$; $\Delta R_i/R_i \leq (\Delta R_i/R_i)^{max}$.

Указанные ограничения уменьшают число учтенных зёрен по сравнению с количеством идентифицированных зёрен. На рисунке 3.8 показан промежуточный результат работы алгоритма, полученный при условии до 100 зерен на мкм^2 (только в иллюстративных целях).

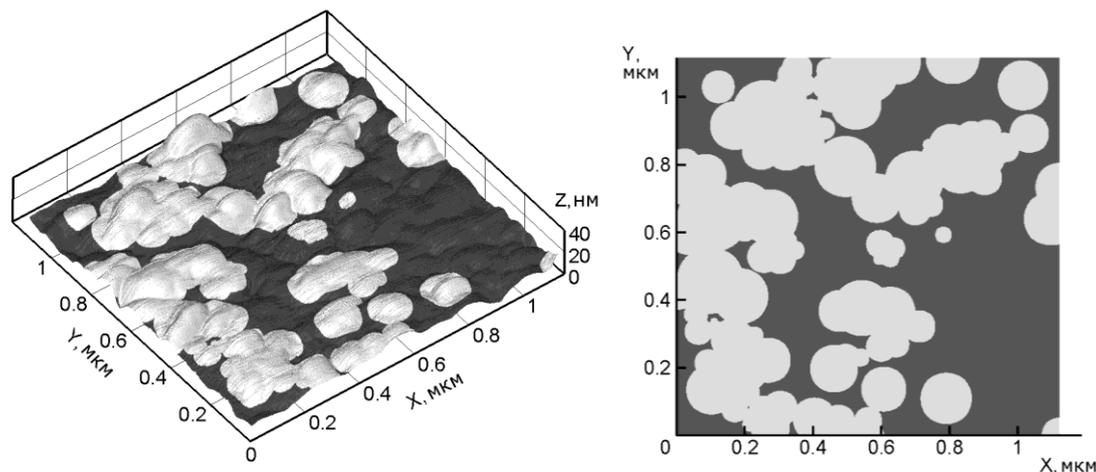


Рисунок 3.8 — изображение поверхности образца Al+1%С₆₀, белым цветом отмечены зерна, определенные в результате работы программы, размер области сканирования 1,2x1,2x0,04 мкм

После завершения циклического алгоритма на основе массива учтенных радиусов вычисляется средний размер (диаметр) зерна как среднее арифметическое для всех учтенных зерен. Распределение зерен по диаметрам можно изобразить в виде графика плотности вероятности. Плотность вероятности $W_p(D)$ вычислялась по формуле:

$$W_p(D) = \frac{W(D)}{W_s \Delta D} \quad (3.7)$$

где $W(D)$ — распределение зерен по диаметрам, W_s — общее число зерен, ΔD — шаг распределения. Величина $W_p dD$ равняется вероятности того, что диаметр взятого зерна лежит в диапазоне от D до $D + dD$. Легко проверить, что

$$\int_0^{+\infty} W_p(D) dD = 1 \quad (3.8)$$

Известно, что распределение зерен по диаметрам хорошо описывается лог-нормальным распределением [68]:

$$W(D) = \frac{1}{D\beta\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\ln^2(D/D_0)}{2\beta^2}} \quad (3.9)$$

где D_0 и β являются параметрами распределения.

Среднее значение диаметра зерна D_{av} , вычисленное по формуле:

$$D_{av} = D_0 e^{\frac{\sigma^2}{2}} \quad (3.10)$$

Сравнение данных о среднем диаметре зерна по данным зондовой микроскопии с данными рассчитанными по электронно-микроскопическим фотографиям, дало различие не более 12 %.

Результат работы алгоритма иллюстрирует рисунок 3.9. Пунктирная кривая на рисунке 3.9 а показывает данные, рассчитанные по электронно-микроскопической фотографии.

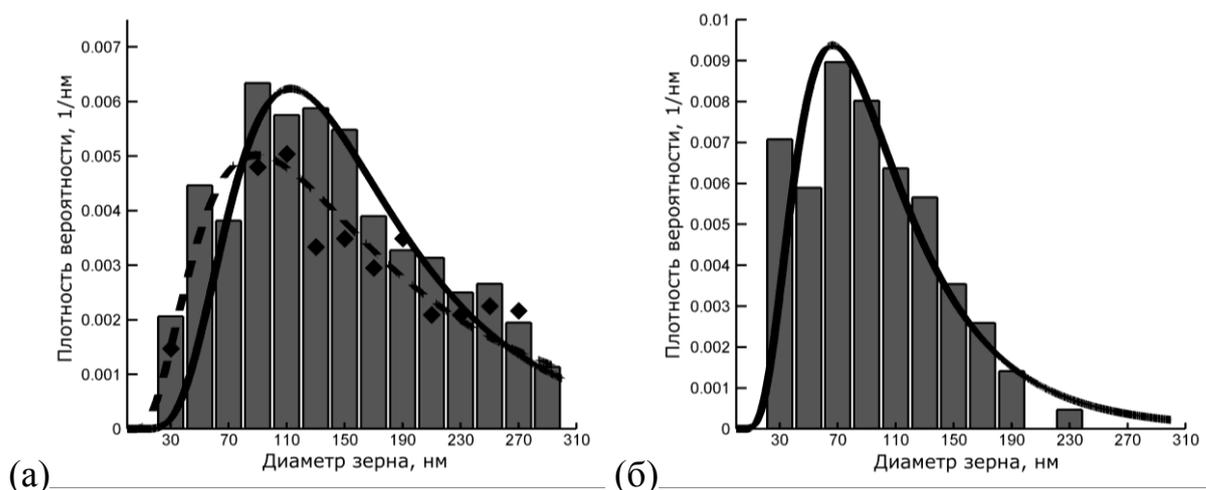


Рисунок 3.9 — Зависимость плотности вероятности от диаметра зерна для образцов композитов Al+1%C60 (а) и Cu+3%C60 (б)

Точность измерения радиусов зерна, по которым вычисляется средний диаметр, определяется размером пятна контакта зонда с поверхностью образца и в данных экспериментах составляет 10 нм. Отклонение радиусов зерна, вычисленных для различных направлений, от среднего значения зависит от формы частиц и способа подготовки поверхности и не является погрешностью метода. В разработанном алгоритме присутствуют управляющие параметры, выбор которых несколько ограничивает полную автоматизацию процедуры

построения распределения. Тем не менее, проведенные исследования показывают эффективность его работы при оптимизированных значениях параметров, определенных в процессе экспериментов.

Разработанный алгоритм автоматического распознавания зерен на поверхности наноструктурированного материала можно применять для построения распределения зерен по их размерам.

3.2 Выводы главы.

Проведена апробация методов анализа царапин по СЗМ-изображению рельефа поверхности. Метод позволяет проводить прямые измерения твердости с учетом особенностей морфологии области контакта (пластические валы у граней индентора). Анализ геометрии канавки и валов у царапин с различной нагрузкой позволяет сделать выводы о пороговой нагрузке перехода от пластического к хрупкому разрушению материала.

Проведена апробация методов анализа размеров зёрен по СЗМ-изображению рельефа поверхности. Алгоритм показал возможность автоматического распознавания зерен на поверхности наноструктурированного материала. Алгоритм можно использовать для построения распределения зерен по размеру.

Глава 4 ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1 Комплексный подход в изучении трибологических свойств на примере композитного материала

Необходимость изучения многочисленных факторов, влияющих на физико-механические и трибологические свойства, а также их взаимодействие, приводят к необходимости привлечения как можно большего количества измерительных методик для получения максимально полной информации о материале. Для этого применяются лабораторные испытательные установки с возможностью проведения комплексных исследований [69].

Примером такой работы является исследование фрикционных композиционных углерод-углеродных материалов (ФКУМ). Углеродные композиты получили широкое распространение в авиационных тормозных системах благодаря высокой термостойкости, высокой механической прочности при статических и динамических нагрузках в широком диапазоне температур, высокому и стабильному в самых различных режимах эксплуатации коэффициенту трения; высокой износостойкости, малому удельному весу [70,71].

За десятилетия, прошедшие с начала разработок и применения ФКУМ, опубликовано достаточно большое количество работ, посвященных исследованиям закономерностей трения и изнашивания ФКУМ, влияния на износостойкость различных факторов: условий обработки армирующих углеродных волокон и матрицы, ориентации волокон относительно направления трения, термических и механических свойств материалов, параметров фрикционного нагружения и т.д. [72–76]. Тем не менее, отчетливых представлений о механизме трения и изнашивания ФКУМ не выработано.

Поскольку элементарные процессы трения и изнашивания локализуются, прежде всего, в зонах контакта между волокнами из двух трущихся тел или волокнами и матрицей, полезную информацию для анализа механизма, по-видимому, могли бы предоставить результаты изучения микромеханических

свойств компонентов ФКУМ непосредственно в материале и микрорельефе поверхностей трения. Такие данные весьма ограничены [72–76] либо отсутствуют вообще.

Настоящая работа проведена с целью исследования микромеханических характеристик компонентов и микрорельефа ФКУМ на основе различных волокон и матриц и их сопоставления с фрикционными характеристиками. Объектами исследования послужили образцы материалов с матрицей из пекового кокса, содержащие высокомодульные графитированные или высокопрочные карбонизованные волокна, обозначенные, соответственно, ФКУМ-1 и ФКУМ-2, и материала на основе пироуглеродной матрицы и карбонизованных волокон (ФКУМ-3). Температура термообработки графитированных волокон составляла 2800°C, карбонизованных — 1400°C. На рисунке 4.1 представлены микрофотографии карбонизованных и графитированных волокон, полученные в сканирующем электронном микроскопе. Оба типа волокон существенно отличаются друг от друга, как по внешней форме, так и по внутренней структуре. Поперечное сечение карбонизованных волокон представляет собой хорошо выраженный круг (или эллипс при не совсем перпендикулярном к оси волокна сечении), в то время как поперечное сечение графитированных волокон имеют неправильную «звездчатую» форму с нечетко очерченными контурами. Кроме того, структура последних в результате высокой степени графитации состоит из выраженных графеновых слоев, по-видимому, слабо связанных друг с другом, тогда как структура карбонизованных волокон более однородна и монолитна.

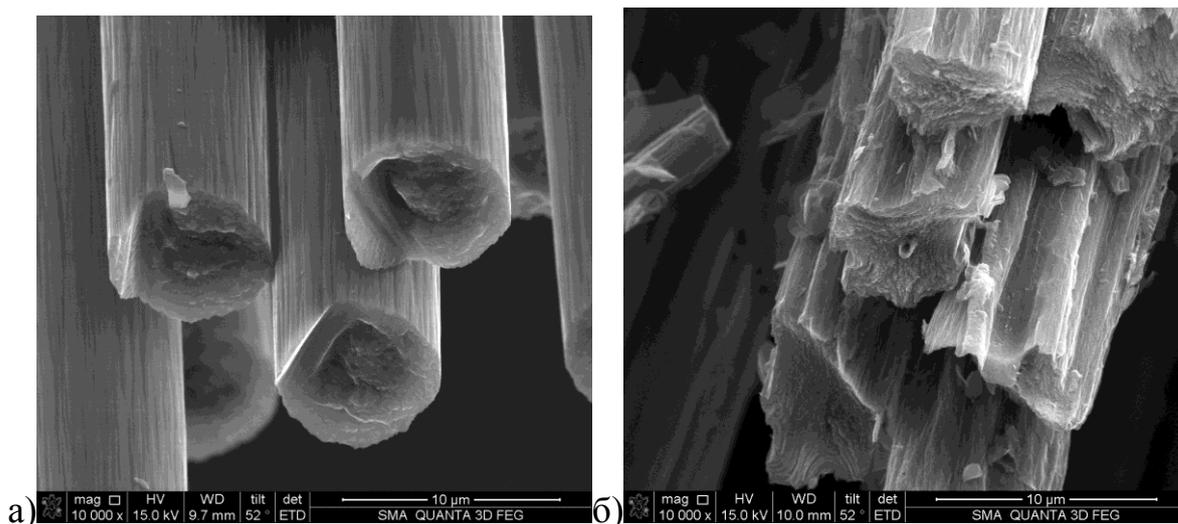


Рисунок 4.1 — Электронно-микроскопические изображения углеродных волокон:

а) карбонизованных, б) графитированных

Материалы на основе пекового кокса получали путем смешения отрезков углеродных жгутов с порошком пека в воздушном потоке, прессования и карбонизации заготовок и трёх циклов их уплотнения с помощью жидкофазной пропитки пеком и карбонизации при высоком гидростатическом давлении. Температура финишной термообработки материалов была равной 2800°C. Материал ФКУМ-3 изготавливали с применением газофазного уплотнения (CVI) заготовок, полученных прошивкой слоев из карбонизованного углеродного войлока.

В таблице 4.1 приведены фрикционные характеристики исследованных материалов, которые были определены на машине трения ИМ-58, с использованием кольцевидных образцов с наружным и внутренним диаметрами, 75 и 53 мм соответственно, и толщиной 14 мм при моменте инерции маховых масс 0,524 кгм², скорости вращения подвижного образца 5900 об./мин, и прижимном усилии 16 кН.

Таблица 4.1 — Фрикционные характеристики исследованных материалов

| Показатель | Материал | | |
|--|----------|--------|--------|
| | ФКУМ-1 | ФКУМ-2 | ФКУМ-3 |
| Коэффициент трения | 0,305 | 0,356 | 0,296 |
| Линейный износ пары, мкм/торможение | 1,3 | 7,0 | 1,8 |

Из приведенных в таблице результатов фрикционных испытаний следует, что наиболее износостойким из исследованных материалов является материал на основе пекового кокса, армированный графитированными волокнами. Замена в этой матрице графитированных волокон карбонизованными приводит к резкому (до 5 раз) росту износа. В то же время при использовании карбонизованных волокон для армирования пироуглеродной матрицы он не очень сильно отличается от износа материала, содержащего пековую матрицу и графитированные волокна.

Разница в износостойкости связана с определенными различиями в структуре поверхностных слоев образцов, подвергнутых испытаниям на трение (Рисунок 4.2). Для структуры материала ФКУМ-1 характерна неоднородная сильно и незакономерно изменяющаяся по длине выходящих на рабочую поверхность отрезков волокон ширина сечения; видны участки волокон с разрушенными и частично вырванными фрагментами. Сечения карбонизованных волокон в материале ФКУМ-2 часто имеют треугольную форму, что связано с их изгибом относительно поверхности трения, возникающим в процессе изготовления материала. При этом волокна равномерно истерты по всему сечению и, в большинстве своем имеют ровный контур границ. Заметны следы вырывания участков волокон из матрицы по всей ширине их сечения. В материале ФКУМ-3 вид сечений волокон (также карбонизованных) подобен наблюдаемому для ФКУМ-2. Характер матрицы в последнем образце типичен для пироуглерода с грубо-ламинарной структурой.

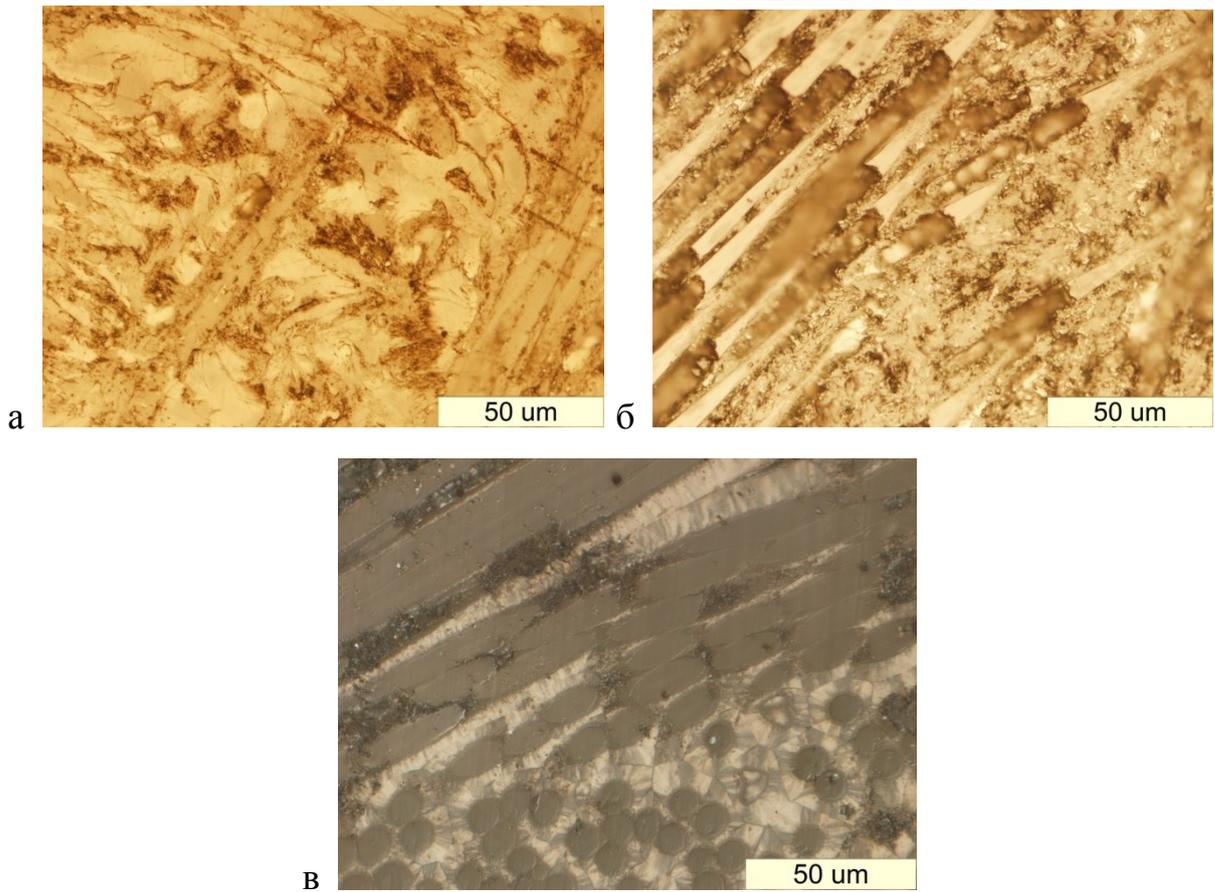


Рисунок 4.2 — Оптические микрофотографии поверхностей трения образцов материалов ФКУМ-1 (а), ФКУМ-2 (б) и ФКУМ-3 (в)

На рабочих поверхностях образцов с пековой матрицей ФКУМ-1 и ФКУМ-2 можно наблюдать фрикционные пленки, образующиеся в результате компактирования частиц износа под воздействием высоких локальных давлений и температур, возникающих при трении. Пленки на разных материалах различаются своей морфологией. Для материала ФКУМ-1 характерны более плотные и однородные пленки, тогда как на образце ФКУМ-2 они менее плотны и, по-видимому, состоят из сравнительно слабо связанных между собой частиц. На образце ФКУМ-3 пленка образуется в значительно меньших количествах по сравнению с двумя другими образцами. Возможно, что эти различия связаны с разным происхождением частиц износа, преобладающих в составе пленок.

Рельеф поверхности микрошлифов исследовали с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» в режиме полуконтактной сканирующей

зондовой микроскопии (СЗМ). Получены СЗМ-изображения рельефа и карты механических неоднородностей поверхности образцов ФКУМ-1 (рисунок 0.7) и ФКУМ-2 (рисунок 0.8). На картах обоих материалов светлые участки, соответствующие более высокому значению модуля упругости, относятся к волокнам. Анализируя данные изображения, можно сделать вывод о сравнительно высокой степени однородности и монолитности карбонизованных волокон и о весьма неоднородной структуре графитированных волокон, которые как бы состоят из разрозненных фрагментов. Высокая степень неоднородности характеризует и матрицу в обоих материалах.

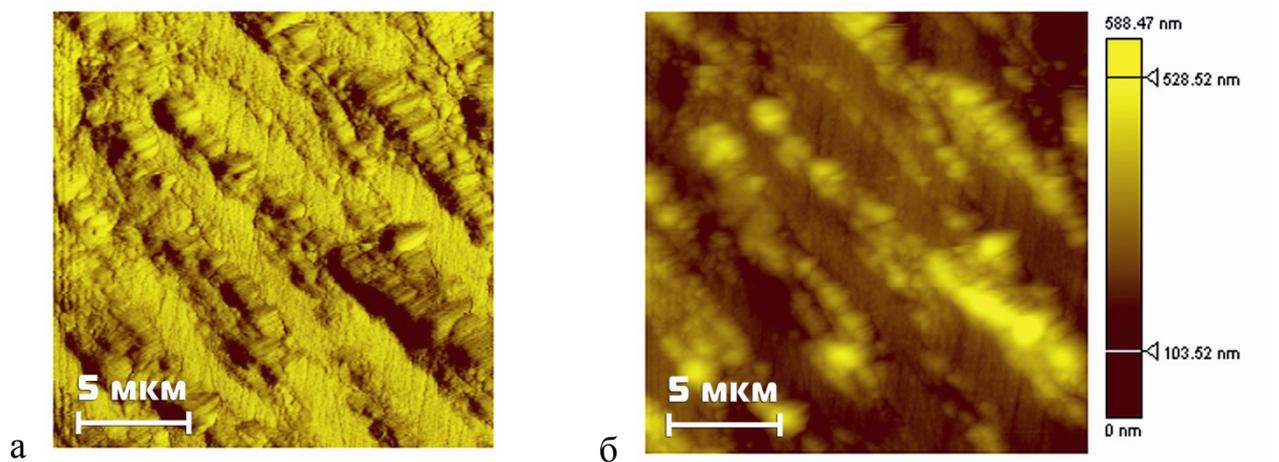


Рисунок 4.3 — Карта модуля упругости (а) и рельеф поверхности (б и в) микрошлифа образца ФКУМ-1

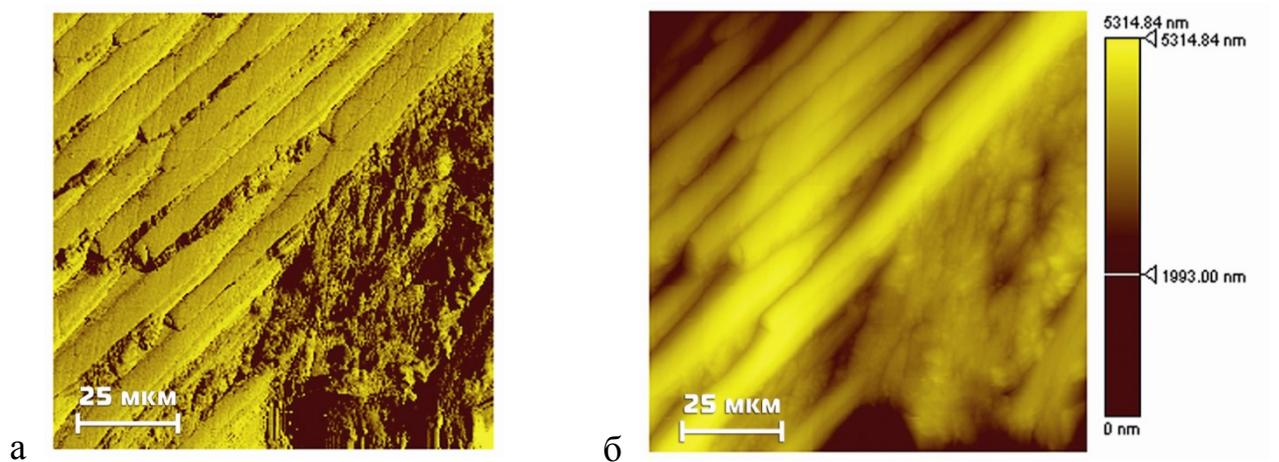


Рисунок 4.4 — Карта модуля упругости (а) и рельеф поверхности (б) микрошлифа образца ФКУМ-2

Характер рельефа для образцов ФКУМ-1 и ФКУМ-2 при этом имеет принципиальные различия. В первом из них карбонизованные волокна возвышаются над матрицей и максимальный перепад высот, составляет около 5 мкм, во втором — графитированные волокна располагаются ниже уровня матрицы (максимальная глубина — около 0,5 мкм). Специфика характера рельефа обусловлена различной изнашиваемостью карбонизованных и графитированных волокон по отношению к матрице. Очевидно, что при трении карбонизованные волокна претерпевают значительно меньший износ по сравнению матрицей, тогда как графитированные волокна изнашиваются в большей степени, чем матрица. Это видно на трёхмерных изображениях рельефа поверхности (рисунок 0.9). При этом изношенные поверхности карбонизованных волокон и пироуглеродной матрицы в образце материала ФКУМ-3 находятся приблизительно на одном уровне.

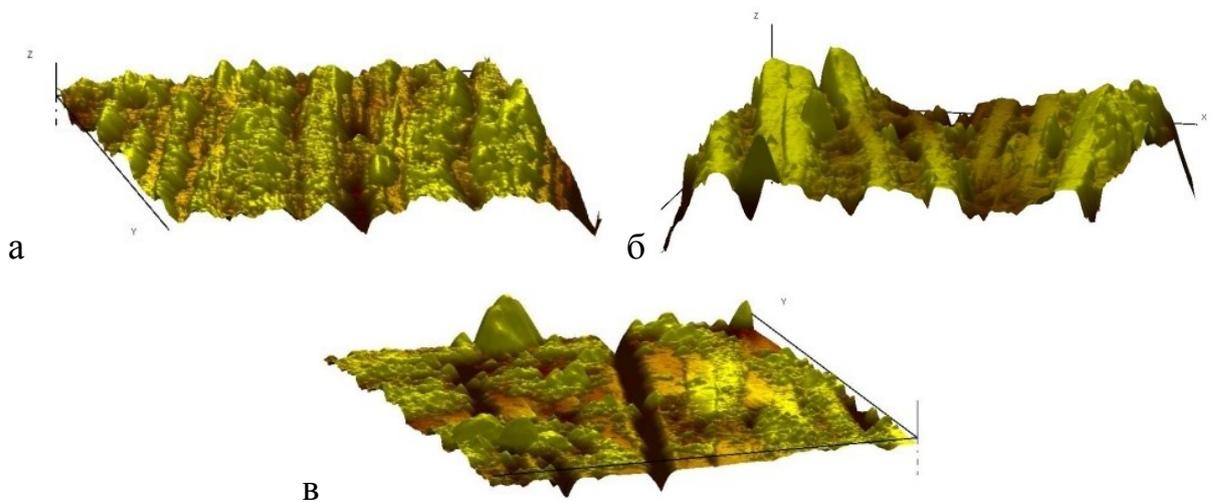


Рисунок 4.5 — 3D-изображения рельефа поверхности образцов после испытания трением: а — ФКУМ-1, б — ФКУМ-2, в — ФКУМ-3

Результаты измерения механических свойств компонентов исследуемых материалов после испытаний на трение приведены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 — Результаты измерения механических свойств компонентов образцов после испытания на трение

| Характеристика | ФКУМ-1 | ФКУМ-2 | ФКУМ-3 |
|---|----------|----------|---------|
| Твёрдость, ГПа | | | |
| - волокно | 1,6±0,1 | 2,3±0,7 | 2,3±0,3 |
| - матрица | 0,6±0,1 | 0,3±0,1 | 0,6±0,2 |
| - пленка | 1,4±0,5 | 0,6±0,3 | |
| Модуль упругости, ГПа | | | |
| - волокно | 16,4±2,2 | 14,7±4,1 | 15±1,4 |
| - матрица | 11,0±2,0 | 10,8±3,2 | 8,4±1,6 |
| - пленка | 9,1±1,4 | 15,4±3,9 | |
| Упругая деформация разрушения Н/Е | | | |
| - волокно | 0,097 | 0,156 | 0,153 |
| - матрица | 0,056 | 0,026 | 0,071 |
| - пленка | 0,151 | 0,038 | |
| Упругая деформация разрушения H^3/E^2 , ГПа | | | |
| - волокно | 0,0152 | 0,0563 | 0,0541 |
| - матрица | 0,0018 | 0,0002 | 0,0031 |
| - пленка | 0,0331 | 0,0009 | |

Согласно классической теории износа, низкий абразивный износ обычно связан с высокой твёрдостью, а высокая усталостная прочность соответствует большим значениям модуля упругости Юнга. Измеряемая обычно на практике твёрдость материала, связана с упругими и пластическими свойствами материала [77]. Для большинства объемных материалов с высокой твёрдостью характерно большое значение модуля упругости E и такие материалы являются хрупкими. Для оценки стойкости материала к упругой деформации разрушения используют величину отношения твёрдости к модулю упругости H/E , называемую также индексом пластичности материала, а для оценки сопротивления материала пластичной деформации применяется параметр H^3/E^2 [78].

Из данных, приведенных в таблице, следует, что величины модуля упругости волокон, измеренного при вдавливании индентора перпендикулярно оси волокон, в большинстве случаев на порядок ниже этих величин, измеренных при растяжении вдоль оси, (200 – 400 ГПа) и значительно меньше различаются между собой для высокомодульных (при растяжении) графитированных и карбонизованных волокон. Кроме того, они не слишком сильно превышают

величину модуля упругости пековой матрицы. Твердость волокон во всех случаях больше твердости матрицы. Вместе с тем сопоставление с данными таблицы 4.1 позволяет сделать вывод, что износостойкость композита связана с соотношением твердостей волокон и матрицы: она тем выше, чем меньше это соотношение. Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что твердость фрикционной пленки для материала ФКУМ-1 близка к твердости волокон, тогда как для двух других она ближе к твердости матрицы. Оно косвенно указывает на то, какие компоненты преобладают в составе пленки.

На основе приведенных выше результатов можно утверждать, что высокая износостойкость материала, армированного графитированными волокнами, обусловлена описанными выше особенностями их структуры и свойств. В процессе трения в точках контакта эти волокна, состоящие из сравнительно слабо связанных графеновых слоев, легко разрушаются, как под воздействием сжимающих нормальных к рабочей поверхности нагрузок, так и тангенциальных напряжений, возникающих при взаимном скольжении образцов. Их разрушение происходит путем отделения отдельных мелких фрагментов. Такие волокна не оказывают абразивного действия на матрицу, и величина износа определяется контактами матрица-матрица с близкой по величине твердостью контактирующих участков. При отсутствии абразивного эффекта не происходит значительных разрушений, поверхностный слой сохраняет свою монолитность и износ минимален. В случае же применения для армирования пековой матрицы карбонизованных волокон, последние, обладающие существенно более высокой твердостью по отношению к матрице, разрушают и изнашивают ее, уменьшая ее способность удерживать волокна. В результате волокна вырываются из матрицы, что в конечном итоге приводит к повышенному износу.

Полученные результаты указывают на существенное влияние на износостойкость фрикционных углерод-углеродных материалов соотношения твердости армирующих волокон и матрицы.

4.2 Выводы главы

Механические свойства композиционных материалов зависят не только от механических свойств отдельных его компонентов, но и от сочетания их свойств.

Исследование углеродного композиционного материала показало, что применение более мягких углеродных волокон может увеличить износостойкость материала за счёт изменения характера износа.

Сканирование рельефа поверхности индентором твердомера в режиме СЗМ позволяет проводить последующее локальное измерение твёрдости и модуля упругости отдельных волокон (диаметром меньше 10 мкм) методом наноиндентирования.

Глава 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЁНОК И ПОКРЫТИЙ

5.1 Трибологические испытания и моделирование процесса трения.

Проведено экспериментально-теоретическое исследование трения тонких покрытий на основе оксидов металлов, полученных карбоксилатным методом. Карбоксилатный метод заключается в термическом разложении растворов карбоксилатов металлов с образованием аморфных покрытий соответствующих оксидов с последующей их структуризацией при повышении температуры термообработки [79]. Измерены толщина и модули упругости покрытий (таблица 0.6). Измеренные модули упругости имеют величину близкую к материалу подложки, что может быть связано влиянием подложки на измерения из-за малой толщины покрытия.

Таблица 5.1 — Свойства исследуемых образцов

| | Химический состав | Толщина покрытия, нм | Приведенный модуль упругости, ГПа |
|-----------|----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Образец 1 | оксид алюминия | 80 | 72.4±1.9 |
| Образец 2 | оксид алюминия и оксид гадолиния | 175 | 74.3±1.8 |

Испытания на износ проводились сферическим сапфировым наконечником (модуль упругости 400 ГПа, радиус закругления 650 мкм). Диаметр трека износа — 100 мкм (движение по кругу). Среднеарифметическая шероховатость поверхности индентора Ra — 5 нм. На каждом образце проводилось две серии испытаний: первая серия с различным количеством циклов износа (от 10 до 500 циклов) и фиксированной силой прижима (10 мН), вторая серия с различным силой прижима (от 1 до 60 мН) и фиксированным количеством циклов износа (50 циклов). Рельеф области испытания и вершины индентора исследовался с помощью сканирующей зондовой нанолaborатории «Интегра Прима»

(производство ЗАО «НТ-МДТ», Россия). Изображение рельефа поверхности получены методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме.

Исследования, проведенные при разных нагрузках по схеме шар-плоский образец с покрытием, показали, что наряду с изнашиванием, то есть возникновением и углублением канавки трения, есть случаи скалывания покрытий на ранних стадиях испытания (рисунок 0.6).

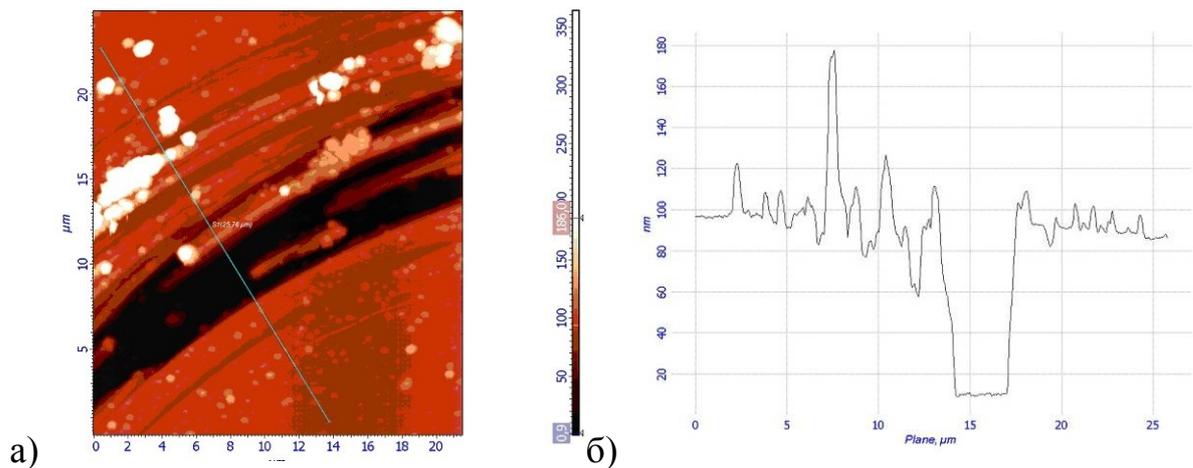


Рисунок 5.1 — Покрытие из оксида алюминия и оксида гадолиния, 500 циклов истирания, сила нагружения — 10 мН, а) АСМ-изображение области проведения испытания на износ, б) профиль сечения рельефа поверхности поперек трека износа

По изменению рельефа поверхности оценивался износ покрытий. Покрытия в области износа имеют углубления (канавку), а в ряде случаев и глубокие трещины. На дне трещин имеются плоские участки, что свидетельствует о разрушении покрытия до подложки. Это подтверждается сравнением глубины трещин и толщины покрытия, определенной ранее. Установлено, что при появлении трещины дальнейшее разрушение покрытия идет более интенсивно, чем в случае углубления канавки трека в процессе истирания без образования трещины.

Для понимания характера износа, объяснения причин раннего скалывания покрытий, было применено моделирование проведенного эксперимента.

Моделирование позволяет вычислить распределение напряжений в покрытиях и подложке при фрикционном нагружении и связать напряжённые состояния с результатами экспериментов.

На рисунке 5.2 представлена схема задачи о скольжении сферического тела по границе плоского тела с покрытием.

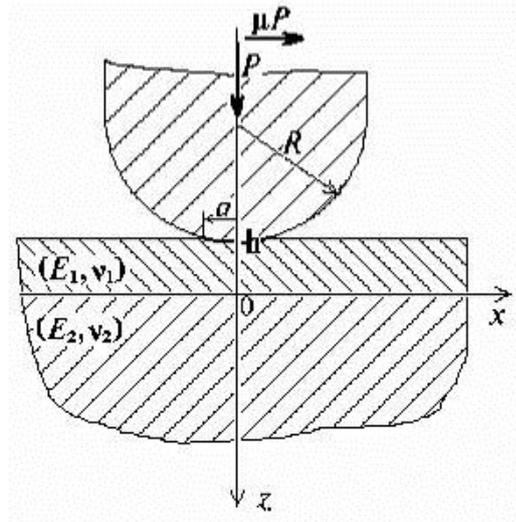


Рисунок 5.2 — Схема скольжения сферического тела по границе плоского тела с покрытием

Для определения напряженного состояния, возникающего в покрытии и подложке при трении скольжения, использован численно-аналитический метод, основанный на интегральных преобразованиях Ханкеля и Фурье и методе граничных элементов (рисунок 0.8). Этот метод был представлен в работе [80] для единичного контакта шарика и двухслойного упругого полупространства, а затем развит для случая множественного контакта [81].

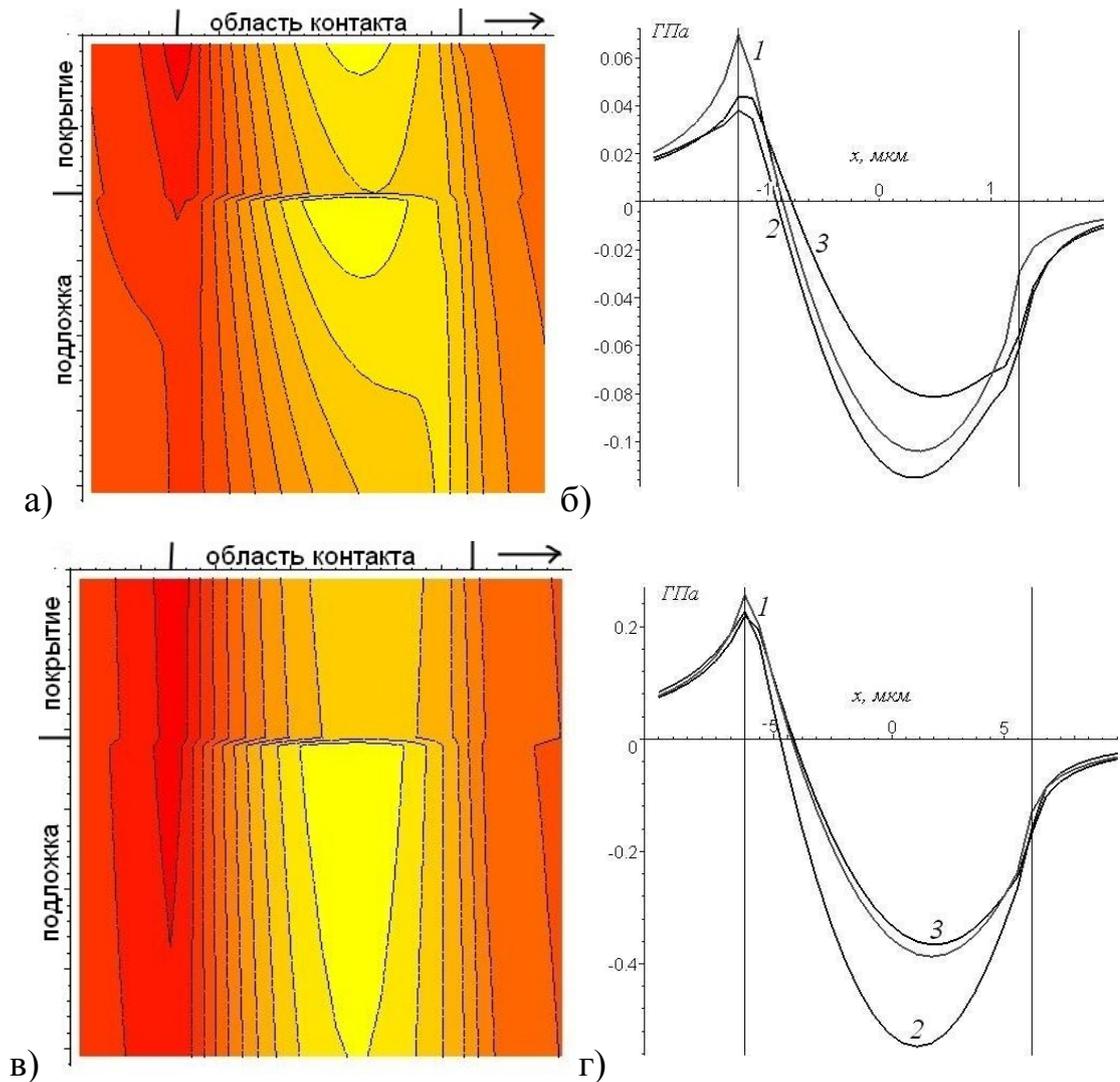


Рисунок 5.3 — Результаты расчётов напряжённых состояний: а, б — образец 1; в, г — образец 2; а, в — распределение напряжений в образце, жёлтая область — наибольшие сжимающие напряжения, красная — наибольшие растягивающие; б, г — кривые соответствующие величине напряжений на поверхности образца (кривая 1) и на границе покрытия подложке в области покрытия (кривая 2) и подложки (кривая 3)

Максимальное растяжение достигается на границе области контакта. Разница между максимальными значениями растягивающих напряжений тем меньше, чем больше нагрузка и, соответственно, толщина покрытия, отнесенная к размеру пятна контакта. Чем меньше эта разница, тем больше вероятность образования сквозной трещины по всей толщине покрытия.

Наиболее интересными с точки зрения области инициации разрушения покрытия, являются напряжения на поверхности (где находится максимум растягивающих напряжений), а также на границе раздела покрытия с подложкой, как со стороны покрытия, так и со стороны подложки. В связи с этим были построены соответствующие кривые (рисунок 0.8 б, г), позволяющие сделать количественную оценку напряжений, представленных на (рисунок 0.8 а, в).

Результаты расчетов (рисунок 0.9) показывают, что зависимости являются монотонными. В соответствии с результатами эксперимента для образца 1 (таблица 0.7) можно считать, что разрушение наступает быстро (50 циклов в нашем случае) при максимальных растягивающих напряжениях на поверхности больше, чем 0,151 ГПа для нагрузки 20 мН и не меньше, чем 0.172 ГПа для нагрузки 30 мН.

Таблица 5.2 — Условия разрушения покрытия образца 1

| Серия 1 | Наличие скола | Серия 2 | Наличие скола |
|------------------|---------------|-----------------|---------------|
| 10 мН, 10 цикл. | – | 5 мН, 50 цикл. | – |
| 10 мН, 100 цикл. | + | 10 мН, 50 цикл. | – |
| 10 мН, 500 цикл. | + | 20 мН, 50 цикл. | – |
| | | 30 мН, 50 цикл. | + |
| | | 40 мН, 50 цикл. | + |

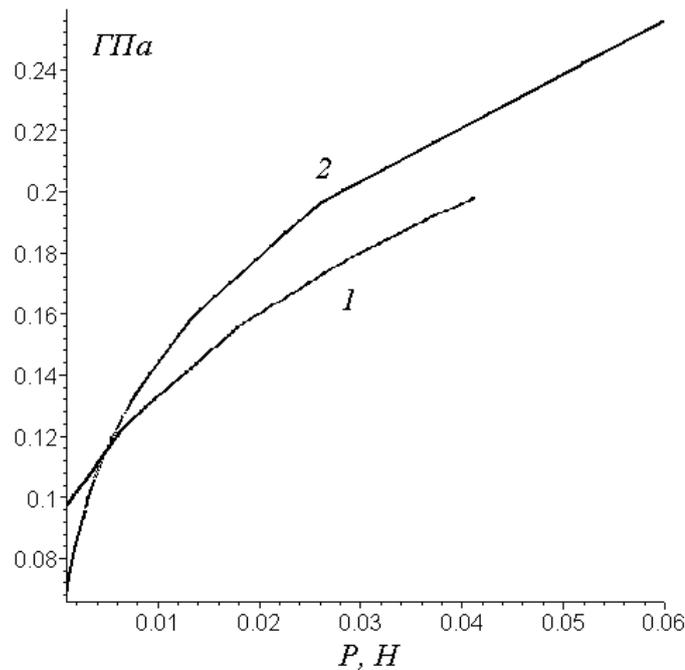


Рисунок 5.4 — Зависимости максимальных значений растягивающих напряжений от нагрузки для образцов 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2)

В случае нагружения данного покрытия другим контр-телом (при этом будет другая геометрия контакта и другое значение коэффициента трения), можно провести предварительный расчет напряженного состояния и оценить вероятность разрушения данного покрытия.

Для образца 2 эксперименты показали, что при испытаниях продолжительностью 50 циклов, пороговые значения напряжений не были достигнуты (единичный скол, полученный при 20мН, вероятно, обусловлен отдельным дефектом покрытия) (таблица 0.8). Тем не менее, факт этого скола, а также выкрашивание покрытия при увеличении числа циклов, может свидетельствовать о том, что помимо сплошной вертикальной трещины, которая образуется достаточно быстро при равномерном распределении растягивающих напряжений по толщине покрытия, могут образовываться трещины, идущие с границы раздела. Скол образуется, когда эта трещина выходит на поверхность.

Таблица 5.3 — Условия разрушения покрытия образца 2

| Серия 1 | Наличие скола | Серия 2 | Наличие скола |
|------------------|---------------|-----------------|---------------|
| 10 мН, 100 цикл. | – | 1 мН, 50 цикл. | – |
| 10 мН, 200 цикл. | – | 5 мН, 50 цикл. | – |
| 10 мН, 300 цикл. | + | 15 мН, 50 цикл. | – |
| 10 мН, 500 цикл. | + | 20 мН, 50 цикл. | + |
| | | 30 мН, 50 цикл. | – |
| | | 60 мН, 50 цикл. | – |

С точки зрения структурных особенностей материала наблюдаемое различие образцов 1 и 2 вероятно определяется различными механизмами процессов образования адгезионных слоев. В случае образования покрытия на основе аморфного оксида алюминия (образец 1) преобладает процесс молекулярного наслаивания. Для образца 2 при химико-структурной модификации поверхности кварцевого стекла возможен разрыв силоксановых связей (Si–O–Si) с встраиванием ионов алюминия в кремнекислородный каркас и соответствующей компенсацией заряда ионами Gd^{3+} . Образование на межфазовой границе адгезионного слоя значительно увеличивает ее устойчивость к отслаиванию и выкрашиванию.

5.2 Методы повышения абразивостойкости поликарбоната и полиметилметакрилата.

В настоящее время быстрыми темпами увеличивается производство и применение полимерных материалов. При всем многообразии достоинств широко используемых полимерных материалов, общим недостатком, снижающим области их применения, является низкая абразивостойкость (стойкость к царапанию) поверхности полимеров. Для повышения износостойкости и комплекса физико-механических свойств полимерных материалов используют различные методы, такие как модификация структуры и поверхности полимера [82], создание

полимерных композиционных материалов (ПКМ) и др., [83,84]. Абразивостойкость полимеров можно также регулировать путем изменения свойств тонкого приповерхностного слоя, например методом ионной имплантации [85]. Большое внимание уделяется повышению поверхностной прочности и стойкости к абразивному износу изделий из полимерных материалов путем нанесения покрытий, в частности полимерных.

Проведены исследования физико-механических свойств поверхности образцов из поликарбоната (ПК) и полиметилметакрилата (ПММА), а также абразивостойкого полимерного покрытия на основе термоотверждаемой силоксановой композиции (ТСК), нанесенной из раствора на поверхность образцов ПММА и ПК, полученных методом экструзии. Исследования проведены методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), наноиндентирования, склерометрии и рядом традиционных для полимеров методов исследования, такие как измерение твёрдости по карандашу и испытание стальной шерстью №00.

Термоотверждаемую силоксановую композицию (ТСК) в спиртовом растворе наносили в качестве покрытия на образцы ПММА и ПК методом полива, затем удаляли растворитель и отверждали композицию при 90°C в течение 2-х часов (до отсутствия эффекта затирания стальной шерстью №00). Толщина термоотверждаемого силоксанового покрытия (ТСП) на ПК и ПММА составляла — 7 мкм, а промежуточного полимерного слоя (праймера) на поверхности ПК — 2 мкм.

Исследовались следующие полимерные системы: образец 1 — ПК; образец 2 — ПММА; образец 3 — «ПК + праймер + ТСП»; образец 4 — «ПК + ТСП»; образец 5 — «ПММА+ ТСП».

Твердость образцов по карандашу определяли при нагрузке 7,5 Н, с использованием карандашей с нарастающей твердостью (в соответствии с ISO 15184) на автоматизированном твердомере Elcometer 3086 (Elcometer Limited, Великобритания). Испытание на абразивостойкость поверхности полимерных материалов проводили стальной шерстью №00 при нагрузке 7 Ньютонов в течение 10 циклов. Адгезионную прочность покрытия ТПС к ПК, ПММА и

праймеру определяли методом поперечных насечек с использованием тестора адгезии Elcometer 1542 (в соответствии с ISO 2409). Результаты данных испытаний приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 — Адгезионная прочность и абразивостойкость полимерных материалов

| № п/п | Образец | Адгезионная прочность ТСП к подложке, балл (ISO 2409) | Твёрдость по карандашу (ISO 15184) | Испытание стальной шерстью №00 |
|-------|----------------|---|------------------------------------|--------------------------------|
| 1 | ПК | - | 3В | затирается |
| 2 | ПММА | - | 4Н | затирается |
| 3 | ПК+праймер | 0 | Н | затирается |
| 4 | ПК+ТСП | 3 | Н | не затирается |
| 5 | ПММА+ТСП | 0 | 7Н | не затирается |
| 6 | ПК+праймер+ТСП | 0 | 4Н | не затирается |

На сканирующем твердомере «НаноСкан-3D» методом наноиндентирования определялись твёрдость Н, модуль упругости Е и коэффициент упругого восстановления k полимеров и покрытий (в соответствии со стандартом ISO 14577). Результаты приведены в таблице 5.5. Типичные кривые нагружения разгружения при индентировании приведены на рисунке 5.5. Методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) были получены трёхмерные изображения рельефа поверхности восстановленных отпечатков и соответствующие им профили поперечного сечения (рисунок 5.6).

Таблица 5.5 — Физико-механические характеристики поверхностного слоя полимерных образцов

| № п/п | Образец | Шероховатость Ra, нм | E, ГПа | H, ГПа | H/E | k, % |
|-------|----------------|----------------------|--------|--------|------|------|
| 1 | ПК | 11.8 | 2.2 | 0.27 | 0.12 | 72 |
| 2 | ПММА | 4.4 | 4.5 | 0.33 | 0.07 | 60 |
| 3 | ПК+ТСП | 0.5 | 1.4 | 0.68 | 0.49 | 99 |
| 4 | ПММА+ТСП | 0.4 | 1.9 | 0.70 | 0.37 | 99 |
| 5 | ПК+праймер+ТСП | 0.4 | 2.1 | 0.71 | 0.34 | 99 |

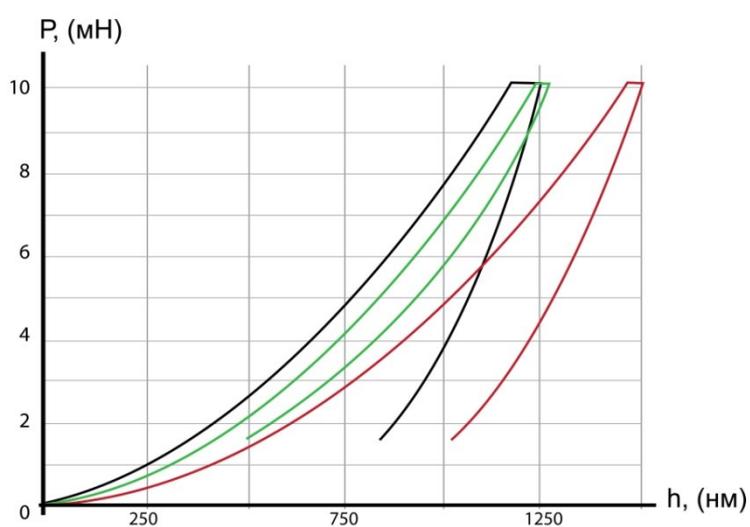


Рисунок 5.5 — Кривые нагружения-разгружения для образцов ПК (красная кривая), ПММА (чёрная кривая) и «ПК+праймер+ТСП» (зеленая кривая)

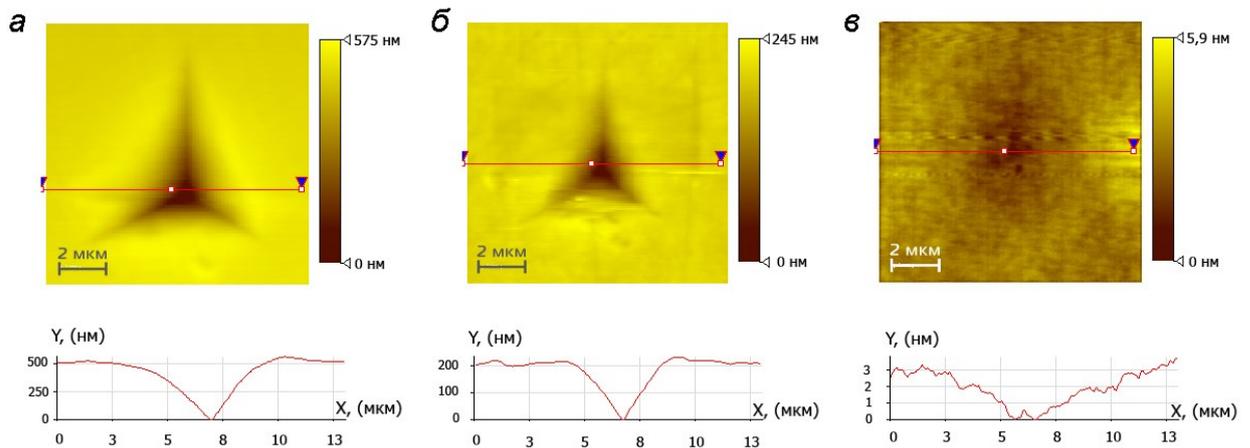


Рисунок 5.6 — СЗМ-изображение рельефа поверхности отпечатков на образцах ПК (а), ПММА (б) и «ПК+прайм + ТПС» (в) после индентирования. Нагрузка — 10 мН.

Проведены испытания образцов царапанием. Царапание проводилось пирамидальным индентором с увеличивающейся нагрузкой. В качестве индентора применялась трёхгранная алмазная пирамида Берковича с углом при вершине между гранью и высотой 65° . Эффективный размер острия составлял около 100 нм. Длина проводимой царапины — 60 мкм. Нагрузка линейно увеличивалась с 0,2 до 30 мН. Остаточный след царапин был исследован методом СЗМ (рисунок 5.7).

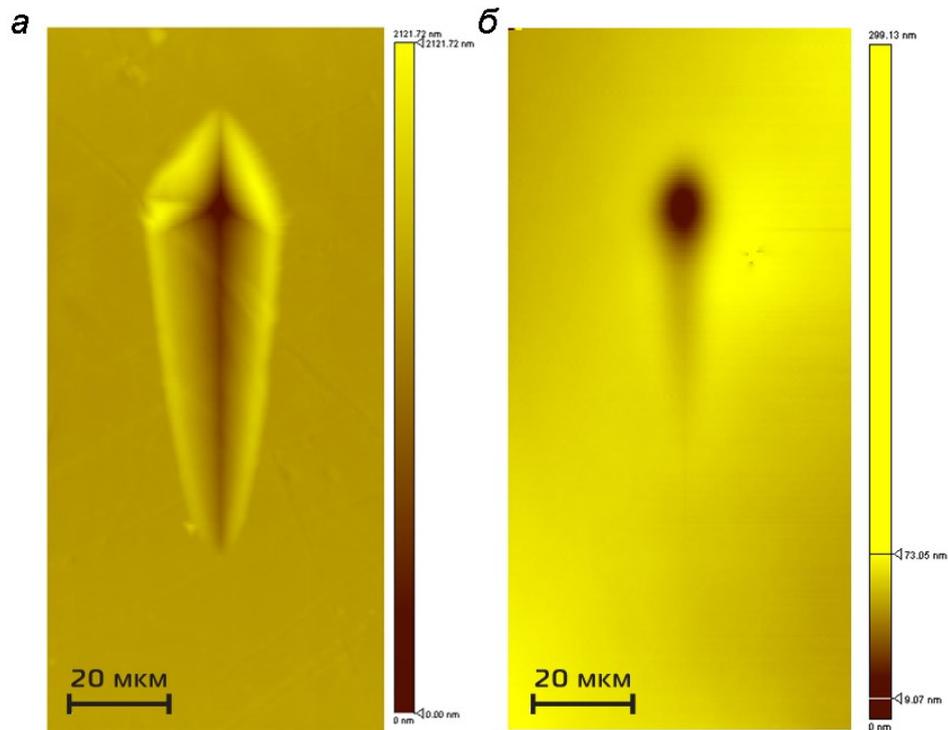


Рисунок 5.7 — СЗМ-изображение рельефа поверхности царапин на образцах ПК (а) и «ПК+прайм + ТПС» (б)

После снятия нагрузки наибольшая глубина внедрения индентора наблюдается для ПК (до 500 нм); для ПММА она снижается практически в 2 раза. Для силикоанового покрытия в системе ПК + праймер + ТСП отпечаток индентора не имеет треугольную форму, и его глубина составляет не более 3 нм. Такой же вид и у остальных образцов с покрытием. Из диаграмм наноиндентирования исследованных полимерных материалов, видно, что кривые для ПК и ПММА существенно различаются. Кривая ПММА сдвигается в область меньших деформации. Образцы с покрытием по своему поведению приближается к ПММА, однако релаксационные процессы в этом случае идут с большей скоростью и остаточная деформация стремится к нулю. Эти данные хорошо согласуются с результатами на рисунке 5.6.

Образец (ПК + ТСП) имеет низкую адгезионную прочность силикоанового покрытия к ПК, что приводит к его частичному отслаиванию во время проведения испытаний по определению твердости по карандашу. Вследствие этого значение твердости для этого образца имеет минимальное значение равное Н для

исследуемых образцов с покрытием. С увеличением адгезионной прочности значение твердости по карандашу возрастает до 4Н–7Н (для образцов 5 и 6). Отметим, что при нанесении силоксанового покрытия на полимерные материалы их поверхность не затирается стальной шерстью (не мутнеет).

Образы 4, 5 и 6 имеют одинаковый верхний защитный слой — ТСП, при этом твердость образцов по карандашу существенно различается. Очевидно, что твердость по карандашу определяется не только твердостью защитного силоксанового покрытия, но и твердостью полимерной подложки.

Эффект «затирания» или «помутнения» материалов обычно связывают либо с рассеянием света на поверхностных или объемных механических дефектах, либо с поглощением частиц светового потока загрязняющим слоем, образующимся на поверхности. В первом случае увеличение стойкости к износу реализуется путем повышения физико-механических характеристик поверхности полимерного материала, во втором — улучшение рельефа поверхности, в первую очередь снижением ее шероховатости.

Из таблицы 5.5 видно, что при нанесении силоксанового покрытия на поверхность полимерных материалов (ПК и ПММА) существенно снижается их шероховатость, что способствует повышению абразивостойкости.

При нанесении силоксанового покрытия коэффициент упругого восстановления достигает 99%. Для таких материалов концепция твердости как меры сопротивления материала исключительно пластической деформации становится неприменимой, поскольку пластическая деформация стремится к нулю, а твердость в этом случае — к бесконечности. Для описания их поведения в режиме нагружения-разгружения была предложена концепция «деформационной» или «универсальной» твердости, определяемой методом наноиндентирования [86]. В рамках данной концепции твердость является мерой одновременно и упругой, и пластической деформации. Очевидно, что не совсем корректно сравнивать традиционную и универсальную твердость, хотя для материалов с преобладающей долей пластической деформации над упругой эти два значения достаточно хорошо совпадают.

Аналогичная ситуация с измерением твердости характерна и для других классов материалов, таких как углеволокнистые композиты [87], сверхтвердые пленки на основе нитридов и карбидов титана [88], углеродных материалов на основе фуллеренов [89].

При создании защитных наноструктурных покрытий на металлах современное материаловедение использует концепцию оптимизации двух основных величин, которая сводится к требованию увеличения твердости H при одновременном уменьшении модуля упругости E [90]. Данная концепция хорошо согласуется с результатами данной работы. Твердость полимерных образцов с силоксановым покрытием существенно возрастает при незначительном снижении модуля упругости, при этом увеличивается значение отношения H/E , что приводит к повышению трибологических характеристик исследуемых материалов.

5.3 Тонкие углеродные плёнки на полимерной подложке

При разработке биомедицинских материалов наиболее важной является проблема биологической совместимости, которая обусловлена влиянием биологической среды на материал и материала на окружающие ткани.

Подходящими для этих целей материалами являются полимеры, устойчивые к воздействию биологических сред: воды, солей, ферментов, а также не претерпевающие метаболической деструкции в организме.

В настоящее время абсолютно биосовместимого и биостабильного полимерного материала не существует. Полиамиды, полиэфиры, полиолефины, эластомеры в организме при длительных сроках взаимодействия не сохраняют свою структуру и физические свойства.

Данный факт обуславливает необходимость поиска такого способа защиты биомедицинских материалов, который сохранял бы их требуемые свойства в течение длительного времени, и в то же время обеспечивал бы их стерильность и биологическую инертность. Биологическая совместимость углерода с sp^1 -

гибридизацией атомов априорно предсказана R. Rouf и D. Williams еще в 1973 году. Они предположили, что углерод с отсутствующими свободными ковалентными связями не будет оказывать химического и физического влияния на ткани реципиента, и не будет вызывать клеточных реакций на инородное тело [91].

Уникальная электронная структура карбина, обусловленная sp^1 -типом связи атомов углерода в цепочке (одиночная σ - и двойная π -связи), предполагает множество интересных физических и химических свойств, в том числе и медицинских. Плотноупакованная структура sp^1 -углерода состоит из параллельных цепочек и является удобной основной поверхностью для ориентированного осаждения на ней молекул белков и липидов, поскольку расстояние между цепочками, равное 5 \AA , совпадает с межмолекулярными расстояниями у большинства органических молекул. Другим важнейшим свойством покрытий на основе линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) является уникальность их механических свойств: адгезии; прочности и упругости [92–94].

К числу полимеров активно применяемых в медицине относится полиуретан, его используют при изготовлении искусственных желудочков сердца (ИЖС) для аппаратов вспомогательного кровообращения (ВК) и искусственного сердца (ИС). Однако в чистом виде технический полиуретан — биологически активный материал, и не может использоваться для изделий медицинского назначения. Одним из путей решения данной проблемы является модифицирование поверхностного слоя основного материала, например нанесение различных по химическому составу и природе покрытий. Таким образом, одним из перспективных направлений по созданию биомедицинских материалов с высокими механическими свойствами и биосовместимыми показателями, является модифицирование поверхностей полимеров за счет формирования однослойных, многослойных, простых или сложных по химическому составу покрытий.

Исследовались физико-механические и адгезионные свойства углеродных покрытий, нанесенных на поверхность полиуретана для его дальнейшего применения в качестве материала для изготовления ИЖС.

На поверхность полиуретана марки ВИТУР ПФ ТМ-0533- 90 было нанесено углеродное покрытие толщиной $\sim 500 \text{ \AA}$. Напыление проводилось на установке ионно-плазменного напыления пленок ЛЦУ УРМ-3.279.070 “Алмаз” в межвузовской лаборатории высоких технологий Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова. Структура пленки представлена на рисунке 5.8.

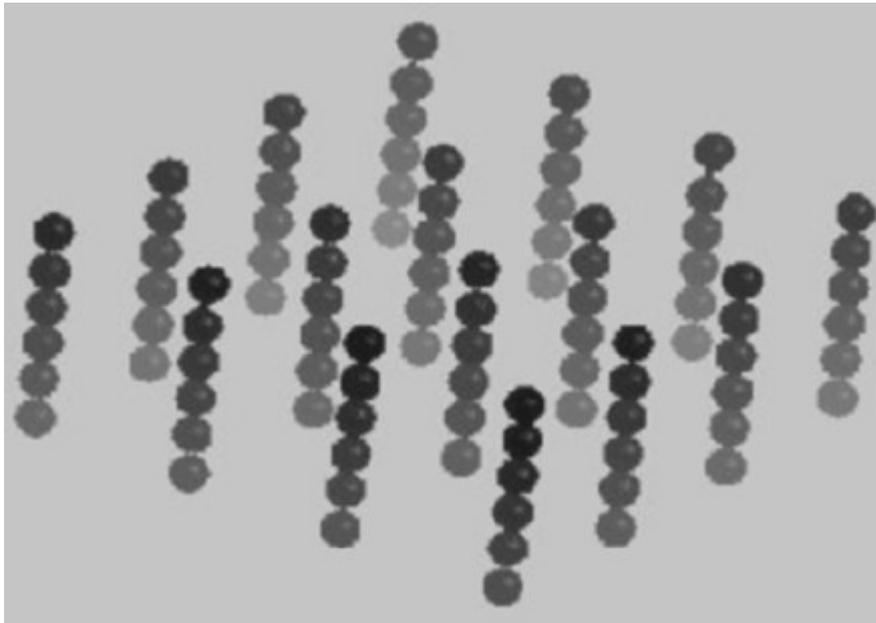


Рисунок 5.8 — Модельное изображение структуры пленки ЛЦУ

В отличие от углерода в sp^2 -гибридизации (графит) ЛЦУ ближе по своей природе к живым тканям как по своему строению (цепочечный углерод), так и по своей вторичной структуре (способность образовывать плотноупакованную структуру, напоминающую структуру клеточных оболочек и мембран).

Исследования проводились методами атомно-силовой микроскопии, инструментального индентирования, и методом склерометрии (нанесения и анализ царапин) [95].

АСМ-изображения поверхности образцов с покрытием и без покрытия представлены на рисунке 5.9. Видны различия (рисунок 5.9а и б), свидетельствующие о наличии покрытия на поверхности полиуретана. Плоское и объемное изображение одного участка образца с углеродной пленкой представлено на рисунке 5.9 в, г.

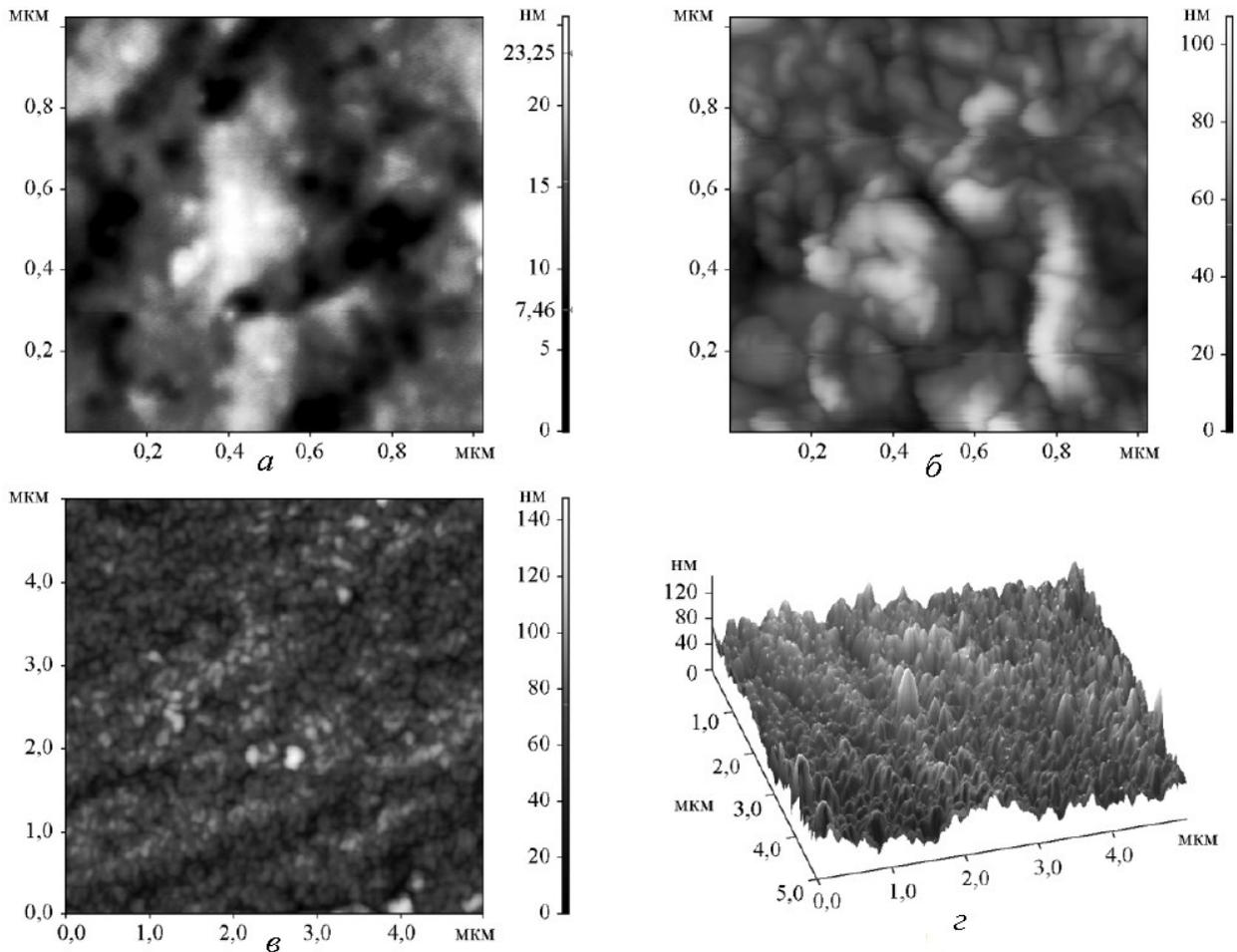


Рисунок 5.9 — АСМ-изображение поверхности образца: а — без пленки, б - г — с пленкой

Сравнительные исследования физико-механических характеристик исходной поверхности полиуретана и образца с нанесенным покрытием проводили методом инструментального индентирования, а также методом склерометрии. Для механических испытаний применяли индентор типа

Берковича, который представляет собой трехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине около 142° .

Методом инструментального индентирования были получены данные о значениях твердости, модуля упругости и коэффициента упругого восстановления. Диапазон максимальных нагрузок при индентировании составлял от 100 мкН до 5 мН. Особенностью исследуемых материалов является высокий коэффициент упругого восстановления при индентировании, достигающий $\sim 95\%$. Этот эффект проявляется в том, что кривая нагрузки на графике “нагружение - внедрение” (рисунок 5.10) почти совпадает с кривой разгрузки, что приводит к сложности интерпретации данных и корректного вычисления значения твердости.

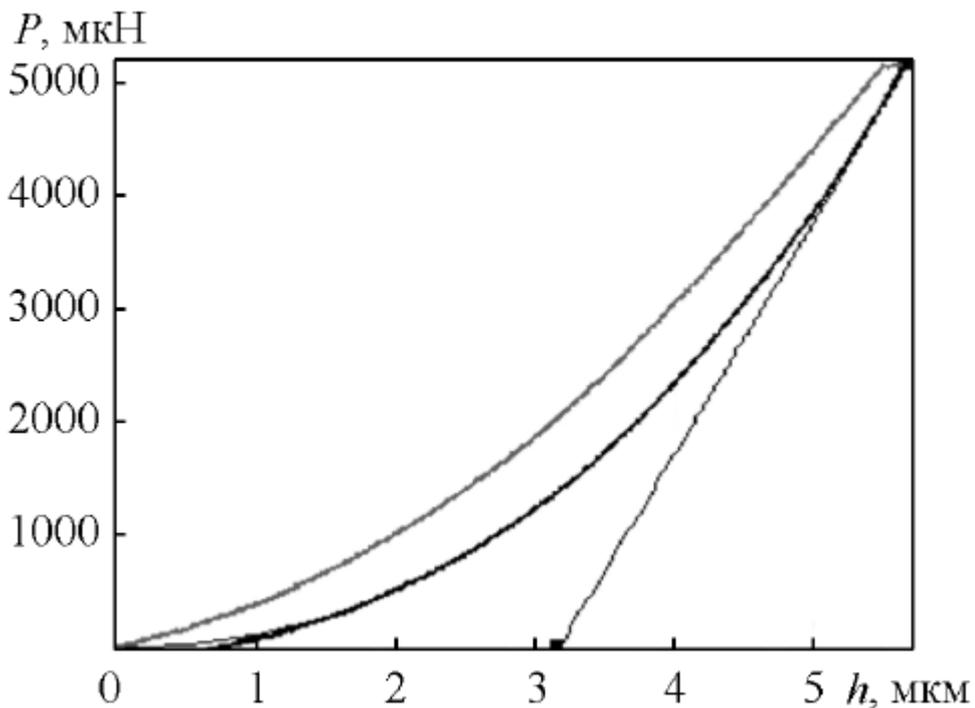


Рисунок 5.10 — Зависимость нагрузки P от глубины внедрения h при индентировании на образце с пленкой

Приведен график зависимости твердости от глубины внедрения индентора (рисунок 5.11а). Значения твердости образцов с покрытием и без него практически совпадают в пределах случайного разброса данных. В то же время, вычисленные по тем же экспериментальным данным значения модуля упругости

(рисунок 5.11б), демонстрируют значительное (1,5 – 2 раза) превышение значения модуля для поверхности с покрытием.

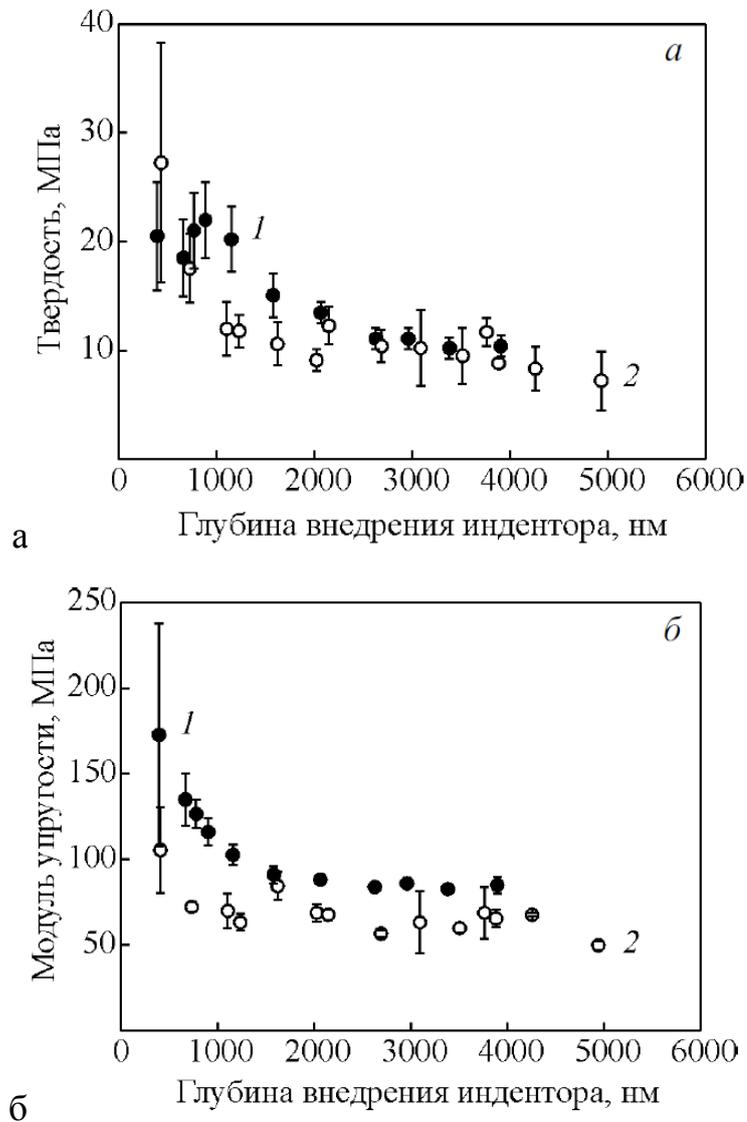


Рисунок 5.11 — Механические свойства образцов с пленкой (1) и без пленки (2): а — твердость; б — модуль упругости (диапазон нагрузок от 100 мкН до 5 мН)

Представленные на рисунке 5.11 данные показывают, что существенное различие механических свойств наблюдается при глубине индентирования менее 1 мкм. Эта величина связана с соотношением глубины индентирования и толщины пленки: при глубине внедрения индентора, сопоставимой с толщиной пленки измеряемое значение в основном определяется свойствами подложки. В то же время, измеренный модуль упругости поверхности с пленкой остается более

высоким, чем у исходного материала на глубинах внедрения индентора, в разы превышающих толщину пленки. Это свидетельствует о том, что покрытие сохраняет упругие свойства и не разрушается при больших относительных деформациях.

Для исследования прочности и адгезионных свойств покрытия применяли метод склерометрии с переменной нагрузкой. На поверхности образцов наносили царапины длиной около 75 мкм, нагрузка при царапании изменяли в пределах от 0 до 5 мН. Царапание полиуретана без покрытия приводит к образованию царапин с нечетко очерченными краями глубиной до 500 нм. Аналогичный эксперимент на образце с покрытием (рисунок 5.12) не приводит к существенной деформации поверхности, за исключением наплывов в конце царапины, которая была сделана с максимальной нагрузкой до 5 мН, связанных, по-видимому, с частичным переносом материала на поверхности. При этом не наблюдается отслаивания пленки от подложки, что говорит о хороших адгезионных свойствах покрытия.

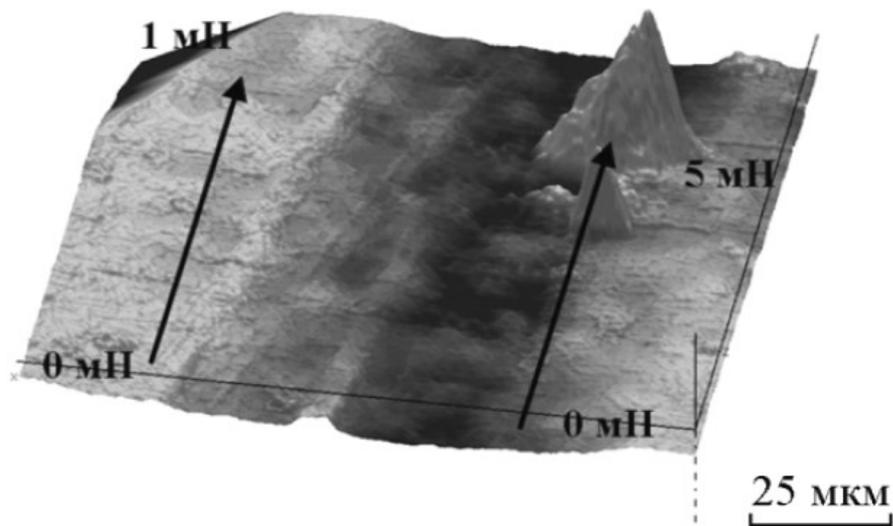


Рисунок 5.12 — АСМ-изображение поверхности образца с пленкой после нанесения царапин с переменной нагрузкой от 0 до 1 мН слева и от 0 до 5 мН справа

Покрyтия на основе ЛЦУ, нанесенные на полиуретан, уменьшают пористость поверхности, увеличивают ее прочность и износостойкость, повышают упругость и коэффициент упругого восстановления при деформации. Покрyтия имеют высокую степень адгезии к подложке и не отслаиваются при механическом воздействии.

5.4 Трещиностойкость твёрдых углеродных покрытий

Одним из важнейших эксплуатационных свойств материала определяющих стойкость к износу, хрупкому разрушению является трещиностойкость. Разработано множество способов характеристики стойкости к образованию трещин и разрушению покрытия. В качестве меры сопротивления хрупкому разрушению часто используют критический коэффициент интенсивности напряжения K_{IC} («вязкость разрушения» (ВР) — fracture toughness) [96].

ВР является одним из важнейших параметров покрытия, определяющих его износостойкость [97,98]. Довольно распространённым способом изучения хрупкости является разрушение материала при вдавливании твёрдого наконечника (сферического или пирамидального), которое может вызвать появление трещин нескольких разновидностей. Существует свыше 30 формул, связывающих K_{IC} с величиной нагрузки и длиной образовавшихся трещин [99,100]. Наиболее активно в последнее время развиваются методы определения K_{IC} для тонких покрытий [101–103].

В работе проводилось исследование DLC покрытия толщиной 180 нм, полученного методом фильтрованного пульсирующего дугового разряда (filtered pulsed arc discharge FPAD) [104,105].

При вдавливании индентора на небольшую глубину образуются радиальные или полудисковые (полупенсовые) трещины вдоль ребер индентора (Таблица 5.6, формулы №1-4) [106–109]. При увеличении нагрузки покрытие отслаивается от подложки, и образуются канальные трещины, приводящие к разрушению подложки с её отрывом [103] (Рисунок 0.18 в; Таблица 5.6 формулы №5,6). При

отслоении покрытия, в расчёте трещиностойкости используется энергия отрыва, необходимая для образования кольцевой трещины, рассчитанная из кривой нагрузка- разгрузка (Рисунок 0.18 а, б) [102]. Трещиностойкость материала можно определить при царапании. Пороговая ширина царапины, при достижении которой характер разрушения материала меняется с пластического на хрупкое, зависит от K_C [17,110] (Таблица 5.6 формула №7).

Измерения вязкости разрушения проводились с применением пирамидальных алмазных инденторов типа угол куба. Вдавливание проводилось с нагрузками до 300 мН (различные нагрузки прикладывались для достижения различного типа разрушения покрытия).

Расчет K_C приведен в таблице 5.6. Измерения показывают большой разброс значений, обусловленный случайным характером разрушения. Поэтому методы определения K_C требуют набора статистических данных. Определение K_C по радиальным и полупенсовым трещинам возможно при условии, что их длина меньше, чем толщина покрытия. Короткие трещины могут быть получены при использовании острых инденторов, которые позволяют создать трещину при его внедрении в материал на небольшую глубину. Использование острых инденторов при проведении испытаний сверхтвёрдых ($H > 20$ ГПа) материалов требует постоянного контроля формы острия, из-за высокой вероятности его разрушения. Определение трещиностойкости по канальным трещинам нуждается в точном определении толщины покрытия. При откалывании покрытия по кольцевой трещине необходимо измерение толщины покрытия и вычисления энергии образования скола, которая получается из кривой нагрузка-разгрузка.

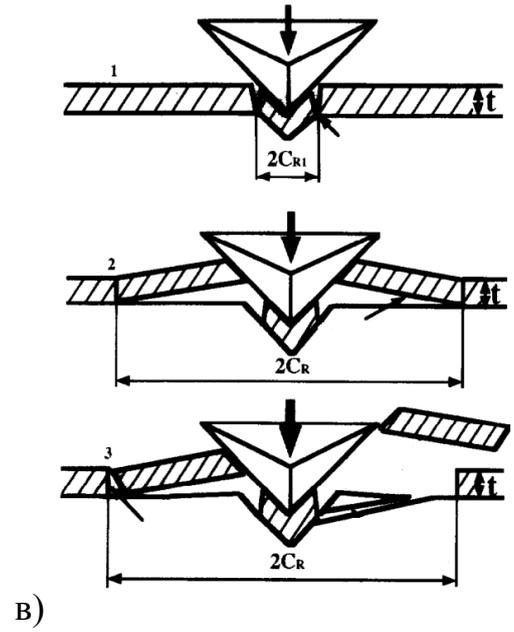
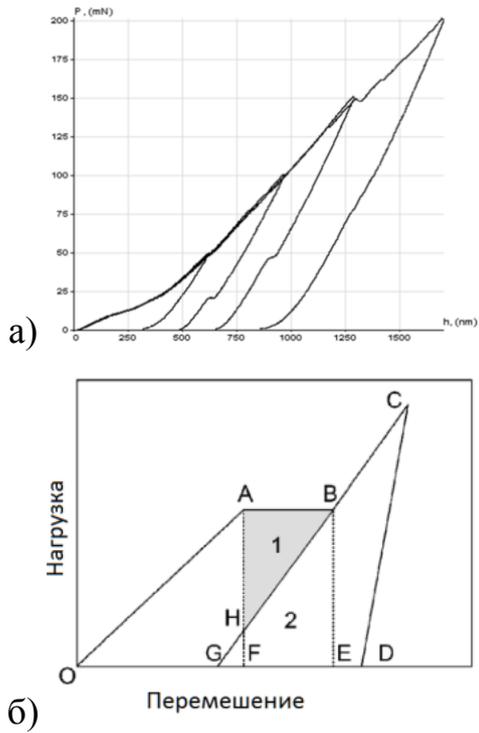


Рисунок 5.13 — а) Кривые нагрузка-разгрузка для DLC-покрытия, максимальная нагрузка 50, 100, 150, 200 мН, б) расчет энергии, высвобождающейся при отслоении плёнки, в) схема разрушения покрытия

Таблица 5.6 — Модели хрупкого разрушения и измерение трещиностойкости покрытия

| № | Формула | Тип трещин | Значение, МПа·м ^{1/2} | Стандартное отклонение, МПа·м ^{1/2} | Литература |
|---|---|--------------------------|--------------------------------|--|------------|
| 1 | $K_C = A \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}$ | радиальные, полупенсовые | 4,8 | 2,2 | [106,107] |
| 2 | $K_C = A \left(\frac{E}{H}\right)^{2/5} \frac{P}{c^{3/2}}$ | полупенсовые | 4,3 | 2,0 | [108] |
| 3 | $K_C = A \left(\frac{E}{H}\right)^{2/5} \frac{P}{a\sqrt{l}}$ | радиальные | 3,0 | 1,4 | [108] |
| 4 | $K_C = A \left(\frac{a}{l}\right)^{1/2} \left(\frac{E}{H}\right)^{2/3} \frac{P}{c^{3/2}}$ | полупенсовые | 4,8 | 2,6 | [109] |
| 5 | $K_C = \frac{A}{t'} \left(\frac{E}{H}\right)^{1/3} \frac{P}{c^{1/2}}$ | канальные | 5,2 | 2,3 | [111] |
| 6 | $K_C = \sqrt{\frac{U_f}{2\pi C_R t'} \cdot \frac{E}{1-\nu^2}}$ | любые | 4,6 | 0,8 | [102] |
| 7 | $K_C = \frac{H}{\tan \beta} \sqrt{\frac{s}{\pi^3}}$ | любые | 6,9 | - | [17,110] |

A — коэффициент, зависящий от формы индентора, E — модуль упругости, H — твёрдость, P — нагрузка, c — длина трещины от центра отпечатка, l — длина трещины от края отпечатка, a — размер отпечатка от центра до угла; U_f — энергия, высвобожденная при отслоении плёнки, C_R — радиус отслоившейся области, t' — толщина покрытия, ν — коэффициент Пуассона, s — ширина царапины, β — половинный угол при вершине индентора.

5.5 Выводы главы.

Проведено экспериментально-теоретическое исследование трения сферическим сапфировым наконечником тонких покрытий. Расчет напряженного состояния, возникающего в покрытиях и подложках разного состава при различных значениях нагрузки, в сочетании с результатами экспериментов

позволил определить пороговые напряжения для материала покрытий, превышение которых приводит к возникновению сколов.

Исследование силоксанового покрытия на полимерах показало увеличение сопротивления абразивному износу в результате снижения значения средней шероховатости поверхности, увеличения отношения твердости к модулю упругости материала, а также высокой степени упругого восстановления.

Покрытия на основе ЛЦУ, нанесенные на полиуретан, уменьшают пористость поверхности, увеличивают ее прочность и износостойкость, повышают упругость и коэффициент упругого восстановления при деформации. Покрытие имеет высокую степень адгезии к подложке и не отслаивается при механическом воздействии.

Измерена трещиностойкость твердых алмазоподобных покрытий на кремниевой подложке. Проведено сравнение различных режимов измерения трещиностойкости. Даны рекомендации по выбору режимов измерений трещиностойкости на тонких алмазоподобных покрытиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1) Предложен комплексный подход позволяющий установить взаимосвязь проводить трибологических свойств покрытий и материалов с результатами , измерения исследуемого материала методами, индентирования, склерометрии и СЗМ с помощью единого пьезокерамического датчика с высокочистым или полупроводниковым алмазным наконечником в субмикронном и нанометровом масштабе.

2) Разработан метод проведения испытаний на износ алмазным пирамидальным индентором с использованием комбинированного датчика боковой и нормальной силы, используемого в сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D».

3) Проведена апробация методики анализа геометрии царапин и размеров зёрен по СЗМ-изображению. Анализ геометрии царапины позволяет проводить прямые измерения твердости с учетом особенностей морфологии области контакта. Показано, что автоматическое вычисление отношения высоты навалов и глубины царапины дает критерий перехода от пластического к хрупкому разрушению и позволяет сделать выводы о пороговой нагрузке, приводящей к началу хрупкого разрушения материалов.

4) Установлено, что существенное влияние на износостойкость фрикционных углерод-углеродных материалов оказывает соотношение твердости армирующих волокон и матрицы. Наибольшую износостойкость показывают материалы с близкими механическими свойствами волокон и матрицы. Также, более высокой износостойкостью характеризуются материалы, на которых в процессе износа образуется твёрдая фрикционная плёнка. Твёрдость фрикционной плёнки связана с компонентами материала, идущими на её образование.

5) Проведено комплексное экспериментально-теоретическое исследование трения тонких покрытий из оксидов, полученных карбоксилатным

методом. Проведены испытания и расчёт напряжений при фрикционном взаимодействии, определены пороговые напряжения возникновения сколов.

6) Показано, что высокая износостойкость полимерных материалов с нанесённым силиконовым покрытием достигается в результате снижения значения средней шероховатости поверхности, увеличения отношения твердости к модулю упругости материала, а также высокой степени упругого восстановления покрытия.

7) Показано, что покрытия из линейно-цепочечного углерода, нанесенные на полиуретан, уменьшают пористость поверхности, увеличивают ее прочность и износостойкость, повышают упругость и коэффициент упругого восстановления при деформации. Покрытие имеет высокую степень адгезии к подложке и не отслаивается при механическом воздействии.

8) Показано, что определение вязкости разрушения тонкого покрытия по радиальным и полупенсовым трещинам возможно при условии, что их длина меньше, чем толщина покрытия. Короткие трещины могут быть получены при использовании острых инденторов. Использование острых алмазных инденторов при проведении испытаний сверхтвердых материалов требует частого контроля формы острия. При определении трещиностойкости по канальным трещинам необходимо измерение толщины покрытия и вычисление энергии образования скола из кривой нагрузка-перемещение.

9) Предложен новый метод определения формы алмазного наконечника — сканирование острого твёрдого выступа.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**Публикации в научных изданиях входящих в список ВАК РФ:**

- 1 А. И. Сошников, К. С. Кравчук, И. И. Маслеников, Д. В. Овчинников, В. Н. Решетов «Измерение локального удельного сопротивления методами наноиндентирования и силовой спектроскопии» // Приборы и техника эксперимента – 2013 – №2 – с. 120-126.
- 2 Львова Н.А., Кравчук К.С., Широков И.А. «Алгоритмы обработки изображений царапин в методе склерометрии» // Физика твёрдого тела – 2013 – №8 – с. 1570-1577.
- 3 Кравчук К.С., Львова Н.А., Медведев В.В., Соловьёва Л.Ф., Широков И.А. «Автоматическое определение размеров зёрен наноструктурированных материалов» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов – 2012 – №5 – Т.78 – с. 37-40.
- 4 Усеинов А.С., Радзинский С.А., Кравчук К.С., Золкина И.Ю., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д. «Физико-механические свойства силиконового покрытия на полимерных подложках» // Пластические массы – 2012 – №4 – с. 14-18.
- 5 Л. В. Беляев, В. Е. Ваганов, В. Д. Кочаков, К. В. Гоголинский, К. С. Кравчук «Исследование структуры и свойств покрытий на основе линейно-цепочечного углерода для полимеров медицинского назначения» // Перспективные материалы – 2013 – №3 – с. 41-46.
- 6 Ганзий Д.А., Кравчук К.С., Маслеников И.И., Прокудин С.В. «Исследование локальных электрических свойств и фазовых переходов методом наноиндентирования» // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология – 2012 – Т.55 – №6 – с. 59-62.
- 7 Кравчук К.С., Усеинов А.С. «Методы определения трещиностойкости тонких алмазоподобных покрытий алмазным индентором» // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология – 2014 – Т. 57. – № 5. – С. 28-31.

8 N. Lvova, K. Kravchuk, I. Shirokov «Algorithms for Dynamic Hardness Measurements by Scratch Testing in the Submicron and Nanometer Scale» // *Advanced Materials Research* – 2014 – V. 853 – P. 619-624.

9 K. S. Kravchuk, E. V. Torskaya, A. S. Useinov, N. N. Frolov «Experimental and theoretical study of what causes spallation for multicomponent oxide-based coatings under friction loading» // *Mechanics of Solids* – 2015 – V. 50 – P. 52-61.

Публикации в научных изданиях не входящих в список ВАК РФ:

Статьи:

1 А. Усеинов, К. Кравчук, Н. Львова «Измерение износостойкости сверхтонких наноструктурированных покрытий» // *Наноиндустрия* – 2011 – №4 – с. 46-50.

2 Усеинов А.С., Кравчук К.С., Русаков А.А. «Комплексное исследование физикомеханических и трибологических свойств сверхтонких гальванических покрытий» // *Мир гальваники* – 2011 – № 3 (19) – с.48-53.

3 Усеинов А., Кравчук К., Кенигфест А. «Механические свойства углеродных композиционных материалов» // *Наноиндустрия* – 2011 – №6 – с. 24-26.

4 Усеинов А., Кравчук К., Гоголинский К. «Измерение твердости. Контроль формы наконечника» // *Наноиндустрия* – 2013 – №2 – с. 38-47.

5 Усеинов А., Кравчук К., Маслеников И. «Индентирование. Измерение твердости и трещиностойкости покрытий» // *Наноиндустрия* – 2013 – №7 – с. 48-57.

Сборники тезисов докладов:

6 Овчинников Д. В., Кравчук К. С. «Исследование электрического модуля СЗМ Наноскан» // Научная сессия НИЯУ МИФИ-2011 Аннотации докладов Том 1 Инновационные ядерные технологии, 1-5 февраля 2011 г.

7 К.С. Кравчук, А.Л. Анисимов. «Исследование функциональных наноуглеродных покрытий с помощью склерометрического модуля СЗМ «Наноскан-3D»» // Тезисы докладов конференции молодых учёных Уральского региона с международным участием «Участие молодых учёных в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых углеродных и наноуглеродных материалов», 6-7 октября 2011 г.

8 Усеинов А.С., Гоголинский К.В., Кравчук К.С. «Комплексное исследование физико-механических и трибологических свойств сверхтонких покрытий» // Тезисы докладов VII Российской конференции Механика микронеоднородных материалов и разрушение, 23-27 апреля 2012 г.

9 Гоголинский К.В., Беляев Л.В., Ваганов В.Е., Кочаков В.Д., Кравчук К.С., Новиков Н.Д. «Исследование механических свойств покрытий на основе линейно цепочечного углерода для медицинских применений» // Восьмая международная конференция Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, 25-28 сентября 2012 г.

10 Усеинов А.С., Кравчук К.С., Кенигфест А.М., Кулаков В.В., Малахо А.П. «Исследование фрикционных углерод-углеродных материалов методами наноиндентирования и сканирующей зондовой микроскопии» // Восьмая международная конференция Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, 25-28 сентября 2012 г.

11 Alexey Useinov, Konstantin Kravchuk, Elena Torskaya, Alexey Mezrin «Friction of thin multi-component oxide films: experiments and modeling» // World Tribology Congress 2013 Torino, Italy, September, 8–13, 2013.

12 Кравчук К. С., Усеинов А. С. «Сравнение методов измерения трещиностойкости на примере исследования алмазоподобных тонких плёнок» // V международная конференция «деформация и разрушение материалов и наноматериалов», 26-29 ноября 2013 г. Москва, ИМЕТ.

13 Кравчук К.С. «Измерение трещиностойкости алмазоподобных плёнок методами индентирования и склерометрии» // Участие молодых учёных в фундаментальных, поисковых и прикладных исследованиях по созданию новых

углеродных и наноуглеродных материалов. Школа-семинар молодых учёных Центрального региона 2-3 октября 2013 г. Московская обл., пос. Андреевка.

14 Natalia Lvova, Konstantin Kravchuk and Ivan Shirokov «Algorithms for dynamic hardness measurements by scratch testing in the submicron and nanometer scale» // 2013 International Conference on Material Science, Machinery and Energy Engineering (MSMEE 2013), December 24-25, 2013, Hong Kong.

15 К.С. Кравчук «Измерение трибологических свойств покрытий и композиционных материалов на субмикронном и нанометровом масштабах» // Труды 57-й научной конференции МФТИ с международным участием «Актуальные проблемы фундаментальных и прикладных наук в области физики» 25 ноября 2014 г., Долгопрудный, МФТИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Binnig G. et al. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy // Phys. Rev. Lett. APS, 1982. Vol. 49, № 1. P. 57–61.
2. Binnig G., Rohrer H. Scanning tunneling microscope // US Pat. 4,343,993. 1982.
3. Binnig G., Quate C., Gerber C. Atomic Force Microscope // Phys. Rev. Lett. 1986. Vol. 56, № 9. P. 930–933.
4. ISO/FDIS 14577-1:2002; Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters.
5. Хрущов М., Беркович Е. Приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытания на микротвердость. М.,: Изд-во АН СССР, 1950.
6. Головин Ю.И. и др. Определение комплекса механических свойств материалов в нанобъемах методами наноиндентирования // Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3, № 2. С. 122–135.
7. Дуб С.Н., Новиков Н.В. Испытания твердых тел на нанотвердость // Сверхтвердые материалы. 2004. № 6. С. 16–38.
8. Pethica J.B., Hutchings R., Oliver W.C. Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm // Philos. Mag. A. 1983. Vol. 48, № 4. P. 593–606.
9. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. 1992. Vol. 7, № 6. P. 1564.
10. Kese K.O., Li Z.C., Bergman B. Method to account for true contact area in soda-lime glass during nanoindentation with the Berkovich tip // Mater. Sci. Eng. A. 2005. Vol. 404, № 1-2. P. 1–8.
11. Гоголинский К.В., Львова Н.А., Усеинов А.С. Применение сканирующих зондовых микроскопов и нанотвердомеров для изучения механических свойств твердых материалов на наноуровне // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 6. С. 28–36.
12. ASTM E 2546-07 Standard practice for instrumented indentation testing.

13. ГОСТ Р 8.748-2011 (ИСО 14577-1:2002) ГСИ. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытаний.
14. Mohs F. Grundriß der Mineralogie. Dresden.
15. ГОСТ 21318-75 Измерение микротвердости царапанием алмазными наконечниками.
16. Bakshi S.R. et al. Nanoscratch behavior of carbon nanotube reinforced aluminum coatings // *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 518, № 6. P. 1703–1711.
17. Williams J.A. Analytical models of scratch hardness // *Tribol. Int.* 1996. Vol. 29, № 8. P. 675–694.
18. Усеинов А., Гоголинский К. Механические свойства сверхтонких углеродных алмазоподобных покрытий. // *Наноиндустрия*. 2010. № 5. С. 54–56.
19. Под ред. Чичинадзе А.В. Основы трибологии (трение, износ, смазка). М.: Центр “Наука и техника,” 1995.
20. Дедков. Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели // *Успехи физических наук*. 2000. Т. 170, № 6. С. 586.
21. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. 2004.
22. Useinov A.S., Useinov S.S. Scratch hardness evaluation with in-situ pile-up effect estimation // *Philos. Mag.* 2012. Vol. 92, № 25. P. 3188–3198.
23. Усеинов А., Усеинов С. Измерение механических свойств методом царапания Контроль и измерения // *Наноиндустрия*. 2010. № 6. С. 28–32.
24. Гоголинский К.В., Львова Н.А., Усеинов А.С. Применение сканирующих зондовых микроскопов и нанотвердомеров для изучения механических свойств твердых материалов на наноуровне (обобщающая статья) // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 73, № 6. С. 28–36.
25. Усеинов А.С. Измерение модуля Юнга сверхтвердых материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа «НаноСкан» // *Приборы и техника эксперимента*. 2004. № 1. С. 134.

26. Усеинов С.С. и др. Особенности применения метода наноиндентирования для измерения твердости на наномасштабе // Нанотехника. 2008. № 13. С. 111–115.
27. Усеинов А., Кравчук К., Маслеников И. Индентирование. Измерение твердости и трещиностойкости покрытий // Наноиндустрия. 2013. № 45(7). С. 48–57.
28. Усеинов А.С., Кравчук К.С., Русаков А.А. Комплексное исследование физико-механических и трибологических свойств сверхтонких гальванических покрытий // Мир гальваники. 2011. № 3(19). С. 51.
29. Усеинов А., Кравчук К., Львова Н. Измерение износостойкости сверхтонких наноструктурированных покрытий // Наноиндустрия. 2011. № 4. С. 24.
30. Королева В.А. и др. Оценка изгибной жесткости и деформации микроразмерных исполнительных элементов устройств микросистемной техники // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 1. С. 39–42.
31. Сошников А.И. и др. Измерение локального удельного сопротивления методами наноиндентирования и силовой спектроскопии // Приборы и техника эксперимента. 2013. № 2. С. 120–126.
32. ГОСТ 9450-76 (СТ СЭВ 1195-78) Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.
33. Усеинов С.С. Измерение твердости конструкционных материалов методами индентирования и склерометрии на субмикронном и нанометровом масштабах: диссертация ... кандидата технических наук: 01.04.07. — Москва, 2010. — 127 с.
34. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. М.: Наука, 1976. 230 с.
35. ISO/TR 11811:2012 Nanotechnologies -- Guidance on methods for nano- and microtribology measurements.

36. Гриб В.В., Лазарев Г.Е. Лабораторные испытания материалов на трение и износ // Лабораторные испытания материалов на трение и износ. Издательство «Наука», 1968. 141 с.
37. Куксенова Л.И. и др. Методы испытания на трение и износ. М.: Интермет Инжинеринг, 2001.
38. Useinov A., Gogolinskiy K., Reshetov V. Mutual consistency of hardness testing at micro- and nanometer scales // *Int. J. Mater. Res.* 2009. Vol. 100, № 7. P. 968–972.
39. Useinov A. et al. Friction of thin multi-component oxide films: experiments and modeling // *World Tribol. Congr.* Sept. 8 – 13. Torino, 2013.
40. ASTM G133 - 05(2010) Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear.
41. Pan C.T. et al. Study of scratching Mg-based BMG using nanoindenter with Berkovich probe // *Mater. Sci. Eng. A.* 2010. Vol. 527, № 9. P. 2342–2349.
42. Smith R. et al. Stick slip and wear on metal surfaces // *Wear.* 2005. Vol. 259, № 1-6. P. 459–466.
43. De Wolf P. et al. Characterization of a point-contact on silicon using force microscopy-supported resistance measurements // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 66, № 12. P. 1530.
44. Казённов Н.В. Квазикристаллические фазы в системах Al-Mn-Si, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co (условия существования, структура, свойства): диссертация ... кандидата химических наук: 02.00.01. — Москва, 2012. — 149 с.
45. Hertz H. Über die Berührung fester elastischer Körper // *J. für die reine und Angew. Math.* 1881. Vol. 92. P. 156–171.
46. Bhushan B. *Handbook of Micro/Nano Tribology, Second Edition* // *Handb. Micro/Nano Tribol.* Second Ed. CRC Press, 1998.
47. Thurn J., Cook R.F. Simplified Area Function for Sharp Indenter Tips in Depth-sensing Indentation // *J. Mater. Res.* 2002. Vol. 17, № 05. P. 1143–1146.

48. VanLandingham M.R., Juliano T.F., Hagon M.J. Measuring tip shape for instrumented indentation using atomic force microscopy // *Meas. Sci. Technol.* 2005. Vol. 16, № 11. P. 2173–2185.
49. Birdi K.S. *Scanning Probe Microscopes: Applications in Science and Technology*. CRC Press, 2003. 328 p.
50. Test Grating TGT1 [Electronic resource]. URL: <http://www.ntmdt-tips.com/products/view/tgt1>.
51. Huang J.Y. et al. The effect of nanoscratching direction on the plastic deformation and surface morphology of InP crystals // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 114, № 20. P. 203503.
52. Chen Y., Bakshi S.R., Agarwal A. Correlation between nanoindentation and nanoscratch properties of carbon nanotube reinforced aluminum composite coatings // *Surf. Coatings Technol.* 2010. Vol. 204, № 16-17. P. 2709–2715.
53. Широков И.А., Соловьев В.В., Львова Н.А. Автоматизация методов расчета геометрических характеристик поверхности, модифицированной с помощью сканирующего нанотвердомера // *Журнал технической физики*. 2010. Т. 80, № 12. С. 62–67.
54. Кравчук К.С. и др. Автоматическое определение размеров зерен наноструктурированных материалов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78, № 5.
55. Bresenham J.E. Algorithm for computer control of a digital plotter // *IBM Syst. J.* 1965. Vol. 4. P. 25–30.
56. De Vathaire M., Delamare F., Felder E. An upper bound model of ploughing by a pyramidal indenter // *Wear*. 1981. Vol. 66, № 1. P. 55–64.
57. Bucaille J., Felder E., Hochstetter G. Mechanical analysis of the scratch test on elastic and perfectly plastic materials with the three-dimensional finite element modeling // *Wear*. 2001. Vol. 249, № 5-6. P. 422–432.
58. Морозов Е.М., Зернин М.В. *Контактные задачи механики разрушения*. М.: Либроком, 2010. 77 с.

59. Krupička A., Johansson M., Hult A. Use and interpretation of scratch tests on ductile polymer coatings // *Prog. Org. Coatings*. 2003. Vol. 46, № 1. P. 32–48.
60. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Кјујс, 2000. 198 с.
61. Torrance A.A. A three-dimensional cutting criterion for abrasion // *Wear*. 1988. Vol. 123, № 1. P. 87–96.
62. Wang H. Mechanics of mixed-mode ductile material removal with a conical tool and the size dependence of the specific energy // *J. Mech. Phys. Solids*. 2002. Vol. 50, № 6. P. 1269–1296.
63. Labdi S., Jellad A., Maciejak O. Loading rate effect on lateral force measurements on nanostructured Ti and TiN thin films // *Surf. Coatings Technol.* 2006. Vol. 201, № 1-2. P. 113–119.
64. Blank V. et al. Nano-sclerometry measurements of superhard materials and diamond hardness using scanning force microscope with the ultrahard fullerite C60 tip // *J. Mat. Res.* 1997. Vol. 12, № 11.
65. Blank V. et al. Ultrahard and superhard phases of fullerite C60: Comparison with diamond on hardness and wear // *Diam. Relat. Mater.* 1998. Vol. 7, № 2-5. P. 427–431.
66. Popov M. et al. Fulleride of aluminum nanoclusters // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 108, № 9. P. 094317.
67. Medvedev V. V et al. Cu–C60 nanocomposite with suppressed recrystallization // *Appl. Phys. A*. Springer-Verlag, 2011. Vol. 105, № 1. P. 45–48.
68. Рожанский И.В. и др. Анализ структуры композитных металл-диэлектрических материалов методом малоуглового рентгеновского рассеяния // *Физика твердого тела*. 2014. Т. 43, № 5. С. 892–896.
69. Хрущёв М.М. Методы испытания на изнашивание. Москва: Издательство Академии наук СССР, 1960.
70. Awasthi S., Wood J.L. Chapter 4. Carbon/Carbon Composite Materials for Aircraft Brakes // *Proc. 12th Annu. Conf. Compos. Adv. Ceram. Mater. Part 1 2 Ceram.*

Eng. Sci. Proceedings, Vol. 9, Issue 7/8 / ed. Wachtman J.B. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1988. Vol. 9. P. 553–559.

71. Крамаренко Е.И. и др. Углеродные тормоза с фрикционными углеродными дисками. // Трение и износ. 2006. Т. 27, № 3. С. 290–298.

72. Byrne C., Wang Z. Influence of thermal properties on friction performance of carbon composites // Carbon N. Y. 2001. Vol. 39, № 12. P. 1789–1801.

73. Gomes J. et al. The effect of sliding speed and temperature on the tribological behaviour of carbon–carbon composites // Wear. 2001. Vol. 249, № 3-4. P. 240–245.

74. Hutton T.J., Johnson D., McEnaney B. Effects of fibre orientation on the tribology of a model carbon–carbon composite // Wear. 2001. Vol. 249, № 8. P. 647–655.

75. Marx D.T., Riester L. Mechanical properties of carbon—carbon composite components determined using nanoindentation // Carbon N. Y. 1999. Vol. 37, № 11. P. 1679–1684.

76. Ozcan S., Filip P. Microstructure and wear mechanisms in C/C composites // Wear. 2005. Vol. 259, № 1-6. P. 642–650.

77. Штанский Д.В. и др. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок // Физика твёрдого тела. 2003. Т. 45, № 6. С. 1122–1129.

78. Leyland a, Matthews a. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour // Wear. 2000. Vol. 246, № 1-2. P. 1–11.

79. Сахаров В.В. и др. Термодеструкционный химический синтез функциональных наноразмерных и микропористых оксидных слоев // Труды XVIII Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России (материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники)» 6-8 сентября. Москва, 2012. С. 296–304.

80. Торская Е.В. Исследование влияния трения на напряженное состояние тел с покрытиями // Трение и износ. 2002. Т. 23, № 2. С. 130–138.

81. Горячева И.Г., Торская Е.В. Моделирование контактно-усталостного разрушения двухслойного упругого основания // Изв. РАН МТТ. 2008. № 3. С. 132–144.
82. Kim S.J., Jang H. Friction and wear of friction materials containing two different phenolic resins reinforced with aramid pulp // Tribol. Int. 2000. Vol. 33, № 7. P. 477–484.
83. Burris D.L. et al. Polymeric nanocomposites for tribological applications // Macromol. Mater. Eng. 2007. Vol. 292, № 4. P. 387–402.
84. Sawyer W.G. et al. A study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nanoparticles // Wear. 2003. Vol. 254, № 5-6. P. 573–580.
85. San J. et al. Mechanical properties of ion-implanted polycarbonate // Surf. Coatings Technol. 2001. Vol. 138, № 2-3. P. 242–249.
86. Cheng F.T. On the indeterminacy in hardness of shape Memory alloys // J. Mater. Sci. Technol. 2004. Vol. 20, № 6. P. 700–702.
87. Усеинов А., Кравчук К., Кенигфест А. Механические свойства углеродных композиционных материалов // Наноиндустрия. 2011. Т. 30, № 6. С. 24–26.
88. Veprek S., Argon A.S. Mechanical properties of superhard nanocomposites // Surf. Coatings Technol. 2001. Vol. 146-147. P. 175–182.
89. Tchernogorova O. et al. Superhard carbon particles forming from fullerites in a mixture with iron powder // Mater. Sci. Eng. A. 2001. Vol. 299, № 1-2. P. 136–140.
90. Cavaleiro A., Hosson J.T.M. De. Nanostructured Coatings / ed. Cavaleiro A., Hosson J.T.M. New York, NY: Springer New York, 2006.
91. Williams D., Roaf R. Implants in surgery. W.B. Saunders Company Ltd, 1973.
92. Маллин Д.А., Александров Ю.Г., Новиков Н.Д. Использование линейно-цепочечного углеродного покрытия с целью защиты полимерных протезов барабанной перепонки от разрушения и иммунологических реакций // Нанотехника. 2007. Т. 10, № 2. С. 64–69.

93. Добрава Н.В. Исследование сосудистых протезов из углеродосодержащего волокна Витлан. Актуальные вопросы организации, профилактики и хирургического лечения болезней магистральных сосудов: Тез. Докл. Всесоюзной конф. М., 1991.
94. Маллин Д.А., Александров Ю.Г., Аль-Назер А.М. Способ консервации имплантатов, применяемых в мирингопластике. IV Международный симпозиум: Современные проблемы физиологии и патологии слуха: Тез. докл. 2011. 103-104 с.
95. Усеинов А.С., Гоголинский К.В., Решетов В.Н. Измерение механических свойств сверхтвердых алмазоподобных углеродных покрытий // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54, № 7. с. 51–54.
96. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009.
97. Kodali P., Walter K.C., Nastasi M. Investigation of mechanical and tribological properties of amorphous diamond-like carbon coatings // Tribol. Int. 1997. Vol. 30, № 8. P. 591–598.
98. Gardos M.N., Hardisty R.G. Fracture Toughness- and Hardness-Dependent Polishing Wear of Silicon Nitride Ceramics // Tribol. Trans. Taylor & Francis, 1993. Vol. 36, № 4. P. 652–660.
99. Petit F. et al. Fracture toughness and residual stress measurements in tempered glass by Hertzian indentation // Acta Mater. 2007. Vol. 55, № 8. P. 2765–2774.
100. Sakai M., Bradt R.C. Fracture toughness testing of brittle materials // Int. Mater. Rev. 1993. Vol. 38, № 2. P. 53–78.
101. Michel M.D. et al. Fracture toughness, hardness and elastic modulus of hydrogenated amorphous carbon films deposited by chemical vapor deposition // Thin Solid Films. 2006. Vol. 496, № 2. P. 481–488.
102. JUNGK J. et al. Indentation fracture toughness and acoustic energy release in tetrahedral amorphous carbon diamond-like thin films // Acta Mater. 2006. Vol. 54, № 15. P. 4043–4052.

103. Li X., Diao D., Bhushan B. Fracture mechanisms of thin amorphous carbon films in nanoindentation // *Acta Mater.* 1997. Vol. 45, № 11. P. 4453–4461.
104. Anttila A. et al. Superiority of diamondlike carbon coating on articulating surfaces of artificial hip joints // *New Diam. Front. Carbon Technol.* 1999. Vol. 9, № 4. P. 283–288.
105. Anttila A. et al. Preparation of Diamond-Like Carbon Polymer Hybrid Films Using Filtered Pulsed Arc Discharge Method // *Surf. Eng.* 2003. Vol. 19, № 6. P. 425–428.
106. Lawn B.R., Evans A.G., Marshall D.B. Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics : The Median/Radial Crack System // *J. Am. Ceram. Soc.* 1980. Vol. 63, № 9-10. P. 574–581.
107. Jang J. i., Pharr G.M. Influence of indenter angle on cracking in Si and Ge during nanoindentation // *Acta Mater.* 2008. Vol. 56, № 16. P. 4458–4469.
108. Niihara K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics // *J. Mater. Sci. Lett.* 1983. Vol. 2, № 5. P. 221–223.
109. Laugier M.T. New formula for indentation toughness in ceramics // *J. Mater. Sci. Lett.* 1987. Vol. 6, № 3. P. 355–356.
110. Сошников А.И. и др. Определение трещиностойкости хрупких сверхтвердых материалов на наноуровне // *Нанотехника.* 2006. № 1. С. 64–67.
111. Thurn J., Cook R.F. Mechanical and thermal properties of physical vapour deposited alumina films // *Chem. Eng.* 2004. Vol. 9. P. 4799–4807.