

На правах рукописи



Усеинов Сергей Серверович

ИЗМЕРЕНИЕ ТВЕРДОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДАМИ ИНДЕНТИРОВАНИЯ И СКЛЕРОМЕТРИИ
НА СУБМИКРОННОМ И НАНОМЕТРОВОМ МАСШТАБАХ

Специальность: 01.04.07 – «Физика конденсированного
состояния»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в Федеральном государственном учреждении «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов» (ФГУ ТИСНУМ)

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

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Головин Юрий Иванович

доктор технических наук, профессор
Колмаков Алексей Георгиевич

Ведущая организация: ОАО Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ»

Защита состоится «19» января 2011 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 217.035.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина» по адресу: 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д.9/23.

Телефон для справок: (495) 777-93-50.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, направлять по адресу: 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 9/23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П.Бардина», с авторефератом на сайте www.chermet.net

Автореферат разослан «16» декабря 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета Д 217.035.01
д.т.н., с.н.с.



Н.М.Александрова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Разработка объемных наноструктурированных конструкционных и функциональных материалов для машиностроения, медицины и энергетики, а также создание наноразмерных объектов в электронике, микро- и наномеханике требует изучения их физико-механических свойств на субмикронном и нанометровом масштабах линейных размеров. Исследования в данной области требуют создания новой приборной базы, которая включает в себя средства измерения и их метрологическое обеспечение. Также необходима разработка новых методик выполнения измерений и соответствующих аналитических моделей для обработки экспериментальных данных.

Твёрдость является одним из наиболее широко применяемых и интуитивно понятных механических параметров твёрдого тела. Испытания на твердость широко распространены в промышленности. Измерение твёрдости используют в ходе технологических процессов, при определении эксплуатационных характеристик изделий, выборе режимов механической обработки и типа режущего инструмента. Контроль этого параметра распространён и в научных исследованиях, в том числе, в материаловедении, при разработке новых конструкционных материалов. При этом твёрдостью характеризуют как полимеры и металлы, так и сверхтвёрдые кристаллические, керамические и композитные материалы.

К методам измерения твердости на субмикронном и нанометровом масштабах на сегодняшний день относятся: методы вдавливания индентора в материал (микро- и наноиндентирование) и метод нанесения царапин (склерометрия).

Указанные методы измерения твердости имеют определенные ограничения по их применимости в зависимости от механических свойств исследуемых материалов и глубины внедрения индентора. В связи с этим актуальным представляется комплексный подход к измерению твердости на субмикронном и нанометровом масштабах, предусматривающий сравнение экспериментальных данных, полученных различными методами, и определение условий применения реализованных методов для различных конструкционных материалов.

Цели и задачи работы

Целью диссертационной работы являлась разработка экспериментальных методов изучения физико-механических свойств материалов на субмикронном и нанометровом масштабах линейных

размеров, сравнение различных методов, а также исследование области применимости различных методов при измерении механических свойств конструкционных материалов. В ходе работы было необходимо решить следующие задачи:

1) Создать приборно-методическую базу для измерения твердости на субмикронном и нанометровом масштабах линейных размеров с использованием сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D», в том числе:

– разработать методики калибровки сканирующего нанотвердомера для измерения силы и линейных размеров;

– реализовать методики измерения твердости материалов на основе индентирования и склерометрии (нанесение царапин), включая методы измерения твердости по восстановленному отпечатку/царапине и метод измерительного динамического индентирования.

2) Провести сравнительный анализ результатов измерений, полученных различными методами на субмикронном и нанометровом масштабах для определения области применимости разработанных методов.

3) Определить источники ошибок различных методов и установить особенности и ограничения их применения для различных конструкционных материалов на разных масштабах глубин индентирования.

4) Используя различные методы измерений, исследовать зависимость механических свойств нового наноструктурированного конструкционного материала на основе промышленного алюминиевого сплава, легированного фуллереном в диапазоне концентраций C_{60} от 1 до 5 весовых процентов.

5) Исследовать зависимость механических свойств алмазоподобных углеродных (DLC) тонких пленок от их толщины и состава.

Научная новизна работы

1) Предложен метод измерения твердости на субмикронном и нанометровом масштабах, заключающийся в расчете твердости по трехмерному изображению рельефа восстановленного отпечатка, полученному методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), с учетом площади пластических навалов по периметру отпечатка.

2) Предложен метод измерения, заключающийся в расчете твердости по трехмерному изображению рельефа восстановленного

следа царапины, полученному методом СЗМ, с учетом пластических навалов по краям следа царапины.

3) Определены условия и ограничения применения методов измерения твердости для разных классов материалов на субмикронном и нанометровом масштабах.

4) Установлено, что наноструктурирование и легирование промышленного алюминиевого сплава 1430 фуллереном C_{60} увеличивает твердость материала от 2 до 3,5 раз по сравнению с исходным немодифицированным сплавом.

5) Показано, что твердость алмазоподобных углеродных тонких пленок не зависит от толщины в диапазоне от 100 до 900 нм.

Практическая значимость работы

1) Разработаны методики калибровки сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» для измерений силы в диапазоне от 10 мкН до 500 мН и линейных размеров в диапазоне от 1 нм до 100 мкм.

2) Разработаны алгоритмы и реализованы режимы работы сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» для измерения твердости методами измерительного динамического индентирования, восстановленного отпечатка и склерометрии (царапания).

3) Разработан программный модуль для проведения измерений твердости перечисленными выше методами. Разработанный модуль интегрирован в программное обеспечение сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» производства ФГУ ТИСНУМ и зондовой нанолaborатории «Интегра» производства ЗАО «НТ-МДТ».

4) Сформулированы рекомендации по учету особенностей упруго-пластической деформации при испытаниях методами индентирования и склерометрии.

5) Разработаны и метрологически аттестованы методики выполнения измерений твердости на сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D» методом измерительного динамического индентирования (регистрационный код методики по Федеральному реестру ФР.1.28.2010.07835) и методом восстановленного отпечатка в нанометровом диапазоне (регистрационный код методики ФР.1.28.2010.07837).

6) Определен оптимальный процент легирования промышленного алюминиевого сплава фуллереном C_{60} для достижения максимальных значений механических свойств получаемого материала.

Основные положения, выносимые на защиту

1) Метод измерения твердости по трехмерному изображению рельефа восстановленного отпечатка на субмикронном и нанометровом масштабах.

2) Метод измерения твердости по трехмерному изображению рельефа восстановленного следа царапины на субмикронном и нанометровом масштабах.

3) Обоснование необходимости учета особенностей упруго-пластической деформации путем визуализации области отпечатка методами СЗМ для корректного измерения твердости на субмикронном и нанометровом масштабах

4) Наноструктурирование и легирование промышленного алюминиевого сплава фуллереном C_{60} увеличивает твердость материала.

Внедрение результатов работы

Методика калибровки сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» и методики измерения твердости, разработанные в процессе выполнения работы, внедрены в базовое программное и методическое обеспечение для серийно выпускаемых приборов «НаноСкан-3D» производства ФГУ ТИСНУМ, а также измерительных модулей для наноиндентирования СЗМ «Интегра» и «Солвер-Некст» производства ЗАО «НТ-МДТ». Научные результаты, полученные с применением разработанных методик, были использованы при выполнении ФГУ ТИСНУМ государственных контрактов (ГК 02.531.11.9005 от 29.10.2007, ГК №041/2008 от 24.10.2008, ГК 049/2008 от 05.11.2008) и работ по федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., контракт № П719.

Апробация работы

Материалы, изложенные в диссертационной работе, докладывались на следующих конференциях, совещаниях и семинарах:

1) IV Научно-практическая конференция «Нанотехнологии - производству 2007», 28 – 30 ноября 2007г., г.Фрязино.

2) I международная научная конференция «Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь-Россия-Украина», Секция 7 «Методы аттестации и сертификации наноматериалов» Минск, 22 – 25 апреля 2008 г.

- 3) IV Российская научно-техническая конференция «Ресурс и диагностика материалов и конструкций», 25 – 18 мая 2009 г., г.Екатеринбург.
- 4) VI международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 28 – 30 октября 2009 г., Московская область, г.Троицк.
- 5) Научная сессия НИЯУ МИФИ-2010. 25 – 31 января 2010 г., г.Москва
- 6) VI Российская научно-техническая конференция «Механика микронеоднородных материалов и разрушение». 25 – 27 мая 2010 г., г.Екатеринбург.
- 7) 10-я международная конференция по неразрушающему контролю. 7 – 11 июня 2010 г., г.Москва.

Публикации

Основные результаты диссертации отражены в 5 статьях, в том числе 2 из них в журналах из списка ВАК РФ, и в 7 тезисах докладов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитированной литературы. Объем диссертации составляет 127 страниц, включая 6 таблиц и 56 рисунков. Список литературы содержит 87 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы, формулируются цели и задачи исследования, демонстрируется научная новизна полученных в ходе выполнения работы результатов, излагаются основные научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава включает в себя краткий обзор современного состояния методов измерения твердости на различных масштабах линейных размеров.

Анализ литературы показал, что на сегодняшний день метод вдавливания наконечника (индентирование) остается наиболее простым, быстрым, точным и универсальным методом измерения твердости материалов. Наиболее распространенным методом измерения твердости на субмикронном и нанометровом масштабе является метод измерительного динамического индентирования

(ИДИ, метод наноиндентирования). Однако в большом количестве экспериментальных работ приводятся примеры некорректного измерения твердости при малых нагрузках и, соответственно, малых глубинах внедрения индентора. Одной из наиболее вероятных причин такого поведения является тот факт, что в данном методе не учитывается образование пластических навалов по периметру отпечатка.

Для повышения достоверности получаемых результатов многие исследователи прибегают к визуализации отпечатков с помощью сканирующих зондовых микроскопов. Такой подход является попыткой расширения метода восстановленного отпечатка в область нанометрового масштаба линейных размеров.

Известны работы посвященные измерению твердости на наномасштабе методом нанесения царапин (методом склерометрии). Данный метод на сегодняшний день недостаточно хорошо изучен, и поэтому применяется гораздо реже, чем методы индентирования. Однако, метод склерометрии является весьма информативным и перспективным способом исследования механических свойств материалов и имеет ряд преимуществ по сравнению с методами индентирования на субмикронном и нанометровом масштабах.

В настоящее время все перечисленные методы измерения твердости реализованы в разных типах приборов, что затрудняет обеспечение одинаковых условий эксперимента и препятствует прямому сравнению данных, полученных разными методами.

При переходе в измерениях твердости к субмикронным и нанометровым масштабам глубины внедрения индентора необходимо учитывать различные факторы, которые могли быть несущественны или легко контролируемы при макроскопических измерениях. Анализ экспериментальных работ по измерению твердости на наномасштабе позволил определить круг общих источников ошибок для всех методов. К ним относятся: шероховатость поверхности исследуемого образца, наличие модифицированного поверхностного слоя, особенности упруго-пластической деформации материала (в частности, образование пластических навалов по периметру отпечатка, упругий прогиб контура поверхности вокруг области контакта), упругое восстановление поверхности отпечатка после снятия нагрузки, отсутствие воспроизводимости данных о форме наконечника и сложность получения достоверной информации о ней на субмикронном и нанометровом масштабах.

На сегодняшний день представленных в литературе результатов сравнения экспериментальных данных, полученных разными методами, не достаточно для того, чтобы однозначно ответить на вопрос, является ли измеренное значение твердости характеристикой материала, или оно обусловлено особенностями применяемого метода измерения.

Таким образом, актуальной является задача реализации различных методов измерения твердости в одном приборе и сравнение экспериментальных данных, полученных на разных материалах, а также установление ограничений применимости различных методов. Для решения этой задачи перспективным направлением представляется разработка комплексного подхода к измерению твердости с применением сканирующих нанотвердомеров – нового класса приборов для неразрушающего контроля и измерения механических свойств.

Во второй главе содержится описание сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D», разрабатываемого в ФГУ ТИСНУМ. Рассмотрена конструкция прибора, принципы его работы, основные функциональные возможности и технические характеристики. Значительная часть главы посвящена описанию разработанных методик калибровки нанотвердомера, необходимых для проведения измерений твердости на субмикронном и нанометровом масштабах:

- методика калибровки перемещений;
- методика калибровки датчика силы с учетом особенностей конструкции системы нагружения;
- методика определения функции формы индентора;
- методика определения податливости системы нагружения.

Главной отличительной особенностью «НаноСкан-3D» является применение биморфного пьезокерамического зондового датчика-кантилевера камертонной конструкции с высокой изгибной жесткостью порядка 10-50 кН/м. На свободном конце кантилевера установлен алмазный наконечник типа Берковича. Данный датчик может работать в двух режимах: в динамическом резонансном режиме и в режиме статического прогиба. Работа в первом режиме позволяет получать изображение рельефа и карты распределения упругих свойств на поверхности аналогично обычным сканирующим зондовым микроскопам. Работа во втором режиме позволяет прикладывать к индентору нагрузку в режиме твердомера.

Третья глава посвящена реализации методов индентирования на сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D».

В **разделе 1** описана реализация метода измерительного динамического индентирования (ИДИ). В основе данного метода лежит измерение и анализ зависимостей прикладываемой нагрузки от глубины внедрения индентора $P(h)$. Твердость в методе наноиндентирования рассчитывается по формуле (1) и имеет размерность давления (ГПа).

$$H = \frac{P_{max}}{A_c}, \quad (1)$$

где P_{max} – максимальная приложенная к индентору нагрузка по графику $P(h)$, Н; A_c – площадь проекции отпечатка при максимальной нагрузке P_{max} , м².

Визуализация отпечатков в данном методе не предусмотрена. Площадь проекции отпечатка определяется по известной геометрии наконечника и контактной глубине индентирования, вычисленной по кривой нагружения-разгрузки. Основная особенность метода наноиндентирования заключается в том, что твердость определяется в момент максимального внедрения наконечника, то есть до начала упругого восстановления материала.

Метод измерительного динамического индентирования лежит в основе международных стандартов ISO 14577 и ASTM E 2546-07. В Российской Федерации в настоящее время ведется разработка отечественного стандарта на данный метод измерения.

Основными факторами, влияющими на результаты измерений этим методом, являются:

- 1) точность измерения силы и перемещения в процессе индентирования;
- 2) функция формы индентора;
- 3) определение податливости системы нагружения;
- 4) определение точки касания индентора поверхности в начале процесса индентирования;
- 5) шероховатость поверхности;
- 6) упруго-пластическое поведение материала, приводящее к изменению площади контакта индентора с поверхностью.

Способы учета факторов по пп. 1-3 применительно к конструкции прибора «НаноСкан-3D» рассмотрены в главе 2.

Особенностью реализации данного метода в сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D» является методика определения начальной точки касания. В процессе выполнения работы был

разработан алгоритм «мягкого» поиска поверхности. Процедура заключается в плавном подводе к поверхности образца зондового датчика, работающего в динамическом режиме, при котором зонд совершает колебания с амплитудой 10 нм на резонансной частоте ~ 11 кГц в направлении нормали к поверхности образца. При касании индентором поверхности происходит увеличение частоты колебаний зонда на $1\div 2$ Гц, что является сигналом для остановки подвода. После этого зондовый датчик переключается в статический режим для последующего нагружения с одновременной записью сигнала силы.

Эксперименты, проведенные с использованием высокоточного весового модуля, показали, что для широкого ряда материалов от мягких металлов (алюминий, медь) до твердых кристаллов (сапфир) сила воздействия индентора на поверхность материала в момент касания составляет не более 2 мкН, что не вызывает пластическую деформацию исследуемых материалов.

Процедура нагружения-разгружения поверхности происходит с учетом особенностей конструкции системы, описанных в главе 2 диссертации. Измеренные сигналы емкостного датчика перемещения Z-позиционера и оптического датчика изгиба зонда (силы) преобразуются в диаграмму нагружение-внедрение. Расчет твердости осуществляется в соответствии с алгоритмом, описанным в международном стандарте ISO 14577.

Для учета влияния шероховатости, поверхностных дефектов, а также для локальной привязки мест нанесения измерений, рельеф поверхности сканируется перед проведением измерений в режиме сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). Для измерений выбираются плоские участки поверхности с шероховатостью R_a , не превышающей 10-20 нм.

Значительный вклад в погрешность определения площади контакта вносят навалы, образующиеся по периметру отпечатка. Попытки теоретического учета навалов не получили распространения на практике, т.к. такие модели верны только для определенного материала с известными вязко-упругими свойствами. Сканирование восстановленного отпечатка является на сегодня наиболее эффективным способом определения контактной площади с учетом особенностей пластической деформации исследуемого материала.

В **разделе 2** описывается реализация метода измерения твердости по изображению восстановленного отпечатка на поверхности образца. Метод аналогичен классическому методу

микроиндентирования, в котором твердость определяется из анализа оптического изображения восстановленного отпечатка. Измерения площади отпечатка на субмикронном и нанометровом масштабах ограничивается разрешающей способностью оптических микроскопов. В этом случае весьма эффективным способом является применение методов СЗМ, позволяющих получать изображения восстановленных отпечатков с нанометровым пространственным разрешением.

Значение твердости в методе рассчитывается по формуле Мейера (Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов, М.: Наука, 1976) с учетом навалов по периметру восстановленного отпечатка

$$H_{np} = \frac{P_{\max}}{A_{\text{проекция отпечатка}} + A_{\text{области навалов}}}, \quad (2)$$

и представляет собой отношение максимальной приложенной к индентору нагрузки к площади проекции отпечатка и площади образовавшихся навалов, измеренных по СЗМ-изображению отпечатка.

Процесс индентирования в данном методе происходит по алгоритму, аналогичному методу измерительного динамического индентирования (глава 3, раздел 1). Максимальная нагрузка, приложенная к индентору, измеряется по сигналу оптического датчика сканирующего нанотвердомера.

После индентирования производится сканирование восстановленного отпечатка в режиме СЗМ. Нанесение отпечатка и его последующее сканирование производится одним и тем же зондовым датчиком с одним и тем же алмазным индентором, что позволяет избежать трудностей при поиске областей измерений. В результате сканирования строится растровое трехмерное изображение, по которому измеряются геометрические параметры отпечатка и вычисляются необходимые для расчета твердости параметры. Также по изображению определяется область образовавшихся навалов для коррекции значения твердости.

Разработан алгоритм расчета площади проекции отпечатка в плоскости исходной поверхности и площади навалов, образовавшихся по периметру отпечатка. Входными данными алгоритма является полученное при сканировании изображение поверхности, 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.

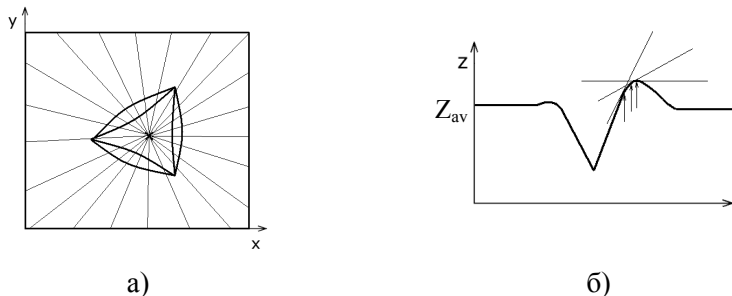


Рисунок 1 – Алгоритм расчета площади проекции отпечатка и площади навалов. а) схема построения веера отрезков; б) определение области навалов.

Для определения области отпечатка строится веер отрезков, соединяющих точку минимума со всеми граничными точками области отпечатка, определяемыми как среднее значение уровня поверхности образца (рисунок 1, а). Все точки отрезка от его начала (т. е. от точки минимума) до границы считаются принадлежащими области отпечатка. Для определения площади навалов также строится веер отрезков из точки минимума. В каждой точке отрезка определяется угол между касательной к поверхности и горизонтальной плоскостью, определяемой значением Z_{av} (рисунок 1, б). Когда угол наклона касательной достигает заданного (предельного) значения, данная точка на отрезке считается вершиной навала. Схемы построения веера отрезков, а также определения угла между касательной к поверхности и горизонтальной плоскостью на приведены на рисунке 1.

Результат работы алгоритма приведен на рисунке 2, на котором представлено трехмерное изображение отпечатка на поверхности стали У10 (рисунок 2, а) и результат работы алгоритма определения площади отпечатка (рисунок 2, б) в плоскости исходной поверхности (темная область) и площади навалов (заштрихованная область).

Область темного треугольника соответствует площади, вычисленной по методу ИДИ. Площадь отпечатка с учетом навалов почти в 1,5 раза больше, что приводит к такой же разнице в определении твердости. Этот пример демонстрирует важность учета площади навалов при измерении твердости на субмикронном и нанометровом масштабах.

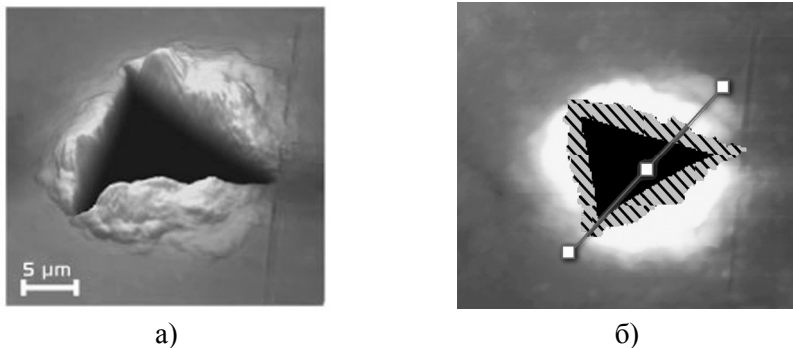


Рисунок 2 – Результат работы алгоритма. Материал: сталь У10.
 а) СЗМ-изображение отпечатка; б) расчет площади проекции отпечатка и площади навалов по его периметру.

Одним из достоинств рассматриваемого метода сканирования отпечатка является его сходство с измерением микротвердости методом вдавливания (ГОСТ 9450-76), что позволяет осуществить прямое сравнение значений чисел твердости на разных масштабах.

В четвертой главе описывается реализованный в сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D» метод измерения твердости царапанием (метод склерометрии).

Измерение твёрдости методом склерометрии заключается в анализе профиля царапин, нанесённых на поверхность материала (рисунок 3). Значение твёрдости исследуемого материала определяют по формуле:

$$H = k \times \frac{P}{b^2}, \quad (3)$$

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 (изотропный материал с известной твёрдостью), и рассчитывают по формуле:

$$k = \frac{H_c \cdot b^2}{P}, \quad (4)$$

где H_c – значение твёрдости меры, калиброванной независимым способом (например, по методу Виккерса).

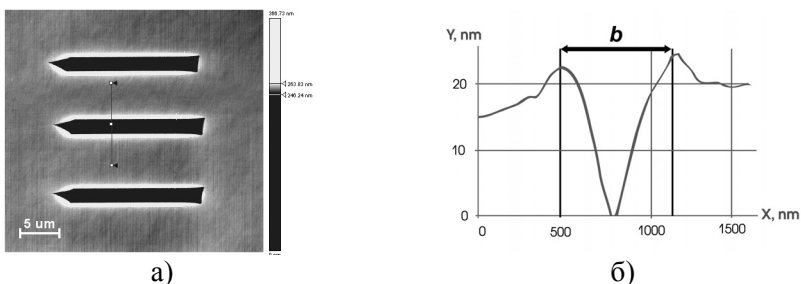


Рисунок 3 – Измерение твердости методом склерометрии. а) СЗМ-изображение царапины; б) схема определения ширины царапины.

При измерении твёрдости на наномасштабе метод склерометрии имеет следующие преимущества перед методами индентирования:

- уменьшение влияния шероховатости и поверхностных дефектов благодаря возможности усреднения данных при обработке одной царапины;

- уменьшение влияния эффекта упругого восстановления ширины царапины по сравнению с периметром отпечатка при индентировании;

- возможность выбора направления при царапании (царапание ребром или гранью);

- простой анализ навалов по краям царапины;

- возможность изучения анизотропии механических свойств.

Для метода склерометрии было проведено исследование влияния направления нанесения царапин. Было показано, что при нанесении царапин гранью индентора наблюдается вариация ширины (и глубины) царапины, что связано, по-видимому, с локальным упрочнением материала перед индентором. Данный результат был подтвержден с помощью математического моделирования процесса царапания гранью вперед методом конечных элементов в системе автоматизированного моделирования ANSYS. Исходя из этого, для всех экспериментов методом склерометрии было выбрано направление нанесения царапин ребром индентора.

Раздел 2 четвертой главы посвящен доработке метода склерометрии для регистрации упруго-пластического поведения материала в процессе измерения. Предложенный способ основан на анализе зависимости глубины внедрения индентора от его

продольного перемещения в процессе нанесения царапины, т.е. траектории движения индентора при нанесении царапины (рисунок 4).

По траектории движения индентора оценивается степень образования навалов по краям царапины. Экспериментально было установлено, что величина всплывания индентора на траектории его движения пропорциональна высоте образовавшихся навалов.

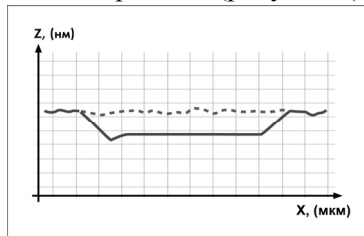


Рисунок 4 – Схема измерения невосстановленной глубины царапины

Также траектория движения индентора используется для определения степени упругого восстановления царапины по глубине. На траектории царапины определяется участок с установившимся режимом царапания, т.е. установившейся глубиной царапания. Среднее значение глубины данного участка записывается как невосстановленная глубина царапины $h_{SCR(max)}$.

Используя изображение восстановленного следа царапины, согласно графику траектории движения индентора также выделяется участок с установившейся глубиной. Среднее значение этой глубины записывается как восстановленная глубина внедрения индентора $h_{SCR(r)}$. Упругое восстановление глубины царапины рассчитывается по следующей формуле:

$$R_{(scr)Z} = \frac{h_{SCR(max)} - h_{SCR(r)}}{h_{SCR(max)}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

Значения упругого восстановления по глубине полученные описанным способом совпадают с данными упругого восстановления, полученными методом наноиндентирования.

Пятая глава посвящена экспериментальному исследованию образцов и сравнению результатов, полученных разными методами измерения твердости. Образцы для исследования подбирались таким образом, чтобы они представляли собой разные классы материалов и перекрывали широкий диапазон по твердости. Список материалов представлен в таблице 1.

Для сравнения значений твердости, полученных разными методами, в качестве опорного принималось значение твердости материалов, измеренное по стандартной методике микротвердомером

ПМТ-3 индентором Виккерса при нагрузке 20 г. Измеренные числа твердости пересчитывались в физических единицах по формуле:

$$H = 0,0106 \times HV, \quad (6)$$

где HV – значения микротвердости материалов по методу Виккерса.

Образцы были исследованы описанными в диссертационной работе методами. Поверхность материалов подготавливалась до шероховатости Ra не более 5 нм и контролировалась путем сканирования поверхности нанотвердомером «НаноСкан-3D» в режиме СЗМ перед проведением измерений. Все эксперименты проводились на одном приборе с одним и тем же зондовым датчиком и одним алмазным индентором Берковича.

На основании проведенных экспериментов было установлено, что метод наноиндентирования дает завышенные значения твердости на материалах, образующих большие навалы при внедрении индентора (металлы, сапфир). Этот эффект усиливается при малых глубинах внедрения индентора, что связано с увеличением вклада навалов в общую площадь отпечатка.

При учете навалов по периметру отпечатка с помощью разработанного алгоритма, описанного в главе 3 (раздел 2), значения твердости для большинства материалов, рассчитанные по методу восстановленного отпечатка, приближаются к значениям микротвердости. Однако, при малых глубинах внедрения индентора данный метод дает завышенные значения твердости вследствие значительного упругого восстановления отпечатка.

В методе склерометрии, также как и в методе восстановленного отпечатка, происходит учет вклада навалов. Тем не менее, значения твердости оказываются завышенными, поскольку не учитывается упругое восстановление ширины царапины. Однако, этот эффект проявляется в меньшей степени, чем у метода восстановленного отпечатка.

Сравнение экспериментальных данных, полученных разными методами, позволило сделать следующие выводы: наблюдается хорошее соответствие результатов измерений твердости, полученных всеми рассмотренными методами в широком диапазоне измеряемых значений, а также для большого диапазона глубин внедрения индентора (рисунок 5). В то же время, различие абсолютных измеренных значений для некоторых материалов может быть значительным (таблица 1). Это связано с особенностями упруго-пластического поведения материалов при внедрении индентора.

Таблица 1 – Значения твердости, измеренные разными методами

Образец	Шероховатость Ra нм	Структура	Микротвердость по ГОСТ 9450-76 ПМТ-3 HV 0,02	Значения твердости, пересчитанные по формуле (6), ГПа	Сканирующий нанотвердомер «НаноСкан-3D» Твердость, ГПа Глубина внедрения индентора 200 нм		
					Наноиндентирование	Восстановленный отпечаток	Склерометрия
Плавленый кварц	0,8	Аморфный	896 ± 38	$9,5 \pm 0,4$	$9,5 \pm 0,3$	$9,5 \pm 0,5$	$9,5 \pm 0,3$
Молибден	4,5	Металл	245 ± 19	$2,6 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,2$
Титан	2,5	Металл	274 ± 19	$2,9 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,2$
Вольфрам	4,7	Металл	566 ± 28	$6,0 \pm 0,3$	$8,7 \pm 0,6$	$6,5 \pm 0,4$	$6,5 \pm 0,4$
Стекло оптическое К-8	0,9	Аморфный	640 ± 28	$6,8 \pm 0,3$	$8,0 \pm 0,4$	$6,7 \pm 0,4$	$7,9 \pm 0,3$
Германий	1,2	Полупроводник	660 ± 100	$7,0 \pm 1,0$	$11,1 \pm 0,8$	$8,5 \pm 0,5$	$8,6 \pm 0,5$
Алюминий (99,5%)	3,7	Металл	28 ± 9	$0,3 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$
Сапфир, грань [0001]	0,7	Ионно-ковалентный кристалл	2075 ± 104	$22,0 \pm 1,1$	$27,0 \pm 2,0$	$23,0 \pm 2,0$	$28,0 \pm 2,0$

У плавленного кварца практически отсутствует эффект образования навалов, нет тенденции к образованию поверхностного упрочненного слоя и, как следствие, не наблюдается зависимости измеряемой твердости от глубины. Поэтому данный материал часто используется в качестве меры твердости при калибровке измерений, а также как мера сравнения для методов склерометрии.

Для металлов эффект упругого восстановления минимален, но сильное влияние при измерениях оказывают пластические навалы. Поэтому при измерении твердости металлических материалов на наномасштабе наиболее эффективно применение методов, в которых предусмотрена визуализация отпечатков, в частности, метод восстановленного отпечатка и метод склерометрии.

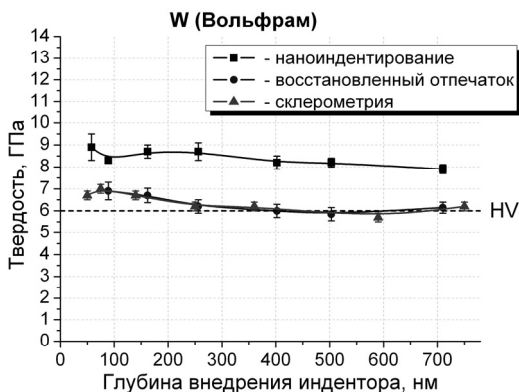


Рисунок 5 – Зависимости значений твердости от глубины внедрения индентора, полученные разными методами, на примере вольфрама.

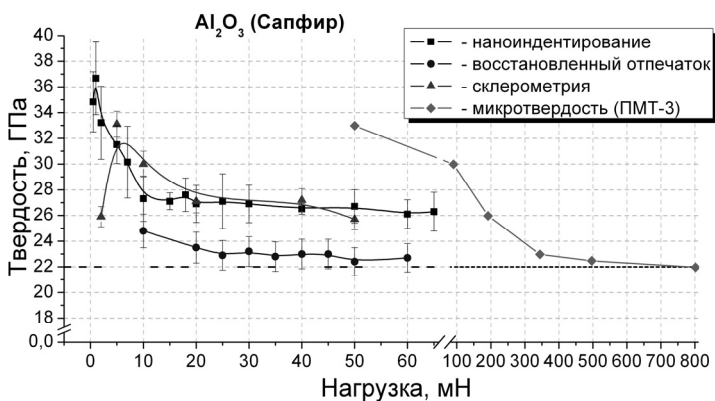


Рисунок 6 – Значения твердости, измеренные на nano- и микромасштабе. Материал: сапфир (грань [0001]).

В процессе выполнения эксперимента было проведено исследование прослеживаемости значений твердости от микро- до наномасштаба. Результаты экспериментов демонстрируют, что значения твердости в наномасштабе при учете особенностей упруго-пластической деформации материала достаточно хорошо согласуются со значениями микротвердости, полученными методом микроиндентирования на приборе ПМТ-3 (рисунок 6).

В разделе 1 шестой главы описаны результаты исследований нового конструкционного материала, разработанного в ФГУ ТИСНУМ. Материал представляет собой наноструктурированный композиционный сплав на основе промышленного алюминиевого сплава, легированного фуллереном C_{60} . В работе исследовались наноструктурированные образцы с концентрацией фуллерена от 0 до 5 %, а также исходный промышленный алюминиевый сплав без наноструктурирования.

Материалы были получены с помощью механоактивационной обработки исходного крупнозернистого порошка алюминиевого сплава и определенного количества (от 1 до 5 весовых процентов) порошка фуллерена в планетарной мельнице АГО-2У с последующим спеканием полученной композиции при давлении 500 МПа температуре 310°C в течении 5 минут.

Наличие фуллерена C_{60} и связи алюминий-фуллерен в исходных порошках, полученных после механоактивационной обработки, а также в получаемых материалах после спекания порошков подтверждалось исследованиями с помощью рамановской спектроскопии на спектрометре TRIAX 552 (Horiba Jobin Yvon).

Размеры нанокристаллов Al в исходных порошках Al- C_{60} и в спеченных образцах материалов исследовались с помощью рентгеновской спектроскопии на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (ThermoFisher Scientific), а также с помощью просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе высокого разрешения JEM 2010 (JEOL).

Измерение механических свойств производилось на сканирующем нанотвердомере «НаноСкан-3D» описанными в диссертационной работе методами. Для сравнения получаемых значений измерения твердости проводились на микротвердомере ПМТ-3 индентором Виккерса по стандартной методике (ГОСТ 9450-76), а измерения модуля упругости производились на акустическом микроскопе.

Перед измерениями поверхность каждого образца сканировалась в режиме СЗМ для определения шероховатости, а также наличия структурных особенностей и поверхностных дефектов. На поверхности образцов с 3 % и 5 % фуллерена наблюдаются особенности в виде сферических частиц диаметром от 1 до 3,5 мкм и высотой от 30 до 100 нм. На поверхности остальных образцов каких-либо особенностей выявлено не было.

Средние значения механических свойств материалов, измеренных разными методами, представлены в таблице 2.

Результаты измерения твердости показывают общую тенденцию к увеличению значения твердости с увеличением концентрации C_{60} . Метод наноиндентирования дает завышенные значения по сравнению с другими методами вследствие образования больших навалов по периметрам отпечатков, выявленных после получения их изображений. Значения, полученные остальными методами, достаточно хорошо согласуются между собой. Увеличенный разброс измеренных значений твердости для образцов с 3% и 5% фуллерена объясняется наличием на поверхности включений диаметром 1–3,5 мкм, которые вносят погрешность в определение площади контакта индентора с материалом (рисунок 7). В данном случае метод склерометрии позволяет уменьшить этот эффект путем усреднения результатов в рамках одного измерения.

Таблица 2 – Значения механических свойств образцов

Материал	Твердость ГПа Микротвердомер ПМТ-3 (50 г)	Сканирующий нанотвердомер «НаноСкан-3D»				Модуль упругости ГПа Акустический микроскоп
		Твердость, ГПа			Модуль упругости ГПа	
		Наноиндентирование	Восстановленный отпечаток	Склерометрия		
Al (99,5%)	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	70 ± 3	70 ± 3
Сплав 1430	1,1 ± 0,2	2,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,3 ± 0,1	83 ± 3	79 ± 3
Сплав 1430 + 0% C_{60}	2,4 ± 0,2	3,6 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,9 ± 0,1	79 ± 2	76 ± 3
Сплав 1430 + 1% C_{60}	3,1 ± 0,2	4,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1	3,1 ± 0,1	80 ± 2	80 ± 3
Сплав 1430 + 3% C_{60}	3,2 ± 0,2	4,7 ± 0,3	3,3 ± 0,3	3,1 ± 0,1	81 ± 3	81 ± 3
Сплав 1430 + 5% C_{60}	4,1 ± 0,2	4,9 ± 0,3	3,9 ± 0,3	3,7 ± 0,1	85 ± 3	83 ± 3

Наноструктурирование исходного порошка алюминиевого сплава 1430 вызывает увеличение твердости получаемого материала в 2 раза по сравнению с твердостью исходного немодифицированного сплава и почти в 10 раз по сравнению с твердостью высокочистого алюминия.

Легирование наноструктурированного алюминиевого сплава 1430 фуллереном в концентрации от 1 до 5 весовых процентов приводит к увеличению твердости материала в 2,5–3,5 раза и незначительному увеличению модуля упругости по сравнению с исходным немодифицированным сплавом.

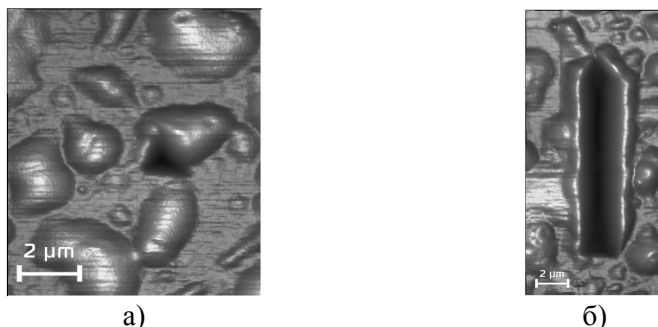


Рисунок 7 – Влияние включений на поверхности образца Al 3 % C₆₀ на площадь контакта индентора с материалом.

а) отпечаток, нагрузка 5 мН; б) царапина, нагрузка 5мН.

Обзор существующих на сегодняшний день работ показал, что увеличение твердости алюминиевого сплава при легировании его фуллереном может происходить по нескольким причинам. Основной из них может являться уменьшение размеров кристаллов алюминия с увеличением концентрации фуллерена в сплаве. Однако прямое сравнение материалов легированных и нелегированных фуллереном с одинаковым размером кристаллов алюминия невозможно из-за увеличения размеров кристаллов алюминия при рекристаллизации нелегированных образцов. Процессы упрочнения материала Al-C₆₀ при легировании фуллереном требуют дальнейшего изучения.

Таким образом, изменяя концентрацию фуллерена C₆₀ в исходном порошке, можно варьировать механические свойства получаемого наноструктурированного композиционного материала на основе промышленного алюминиевого сплава.

В **разделе 2 шестой главы** описаны результаты исследований функциональных покрытий на основе алмазоподобных углеродных (diamond-like carbon, DLC) тонких пленок.

Алмазоподобные покрытия являются перспективным способом защиты поверхностей для увеличения их твердости и износостойкости. Благодаря своим механическим свойствам, в настоящее время алмазоподобные покрытия широко используются в машиностроении, электронной технике, медицине и многих других областях.

Были исследованы образцы покрытий, полученных методом отфильтрованного пульсирующего дугового разряда: алмазоподобные покрытия различной толщины (DLC-1, -2, -3) и гибридное алмазоподобное покрытие (DLC-PDMS с полидиметилсилоксаном) на подложках из монокристаллического кремния. Последнее покрытие отличается лучшей по сравнению с остальными пленками адгезией.

Шероховатость поверхности и толщина покрытия исследовались с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D». Твердость, модуль упругости и коэффициент упругого восстановления измерялись методом ИДИ. Испытание царапанием применялось для измерения твердости. Толщина пленок определялась по СЗМ изображению области отслоения пленки. Измеренные значения механических свойств приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Механические свойства образцов.

Образец	Ra, нм	Склерометрия			Наноиндентирование (ИДИ)			
		t, нм	H _{SCR} , ГПа	h _{SCR} , нм	H _{NI} , ГПа	E, ГПа	R, %	h _c , нм
DLC-1	11	180 ±10	23 ± 2	11	42 ± 5	270 ±25	95 ± 5	16
DLC-2	54	430 ±20	23 ± 2	35	29 ± 3	250 ±25	90 ± 5	38
DLC-3	43	890 ±30	20 ± 2	60	33 ± 3	250 ±25	85 ± 5	70
DLC-PDMS	6	180 ±20	8 ± 1	13	11 ± 1	120 ±12	60 ± 5	17

Примечания

- 1 t – толщина пленки
- 2 H_{SCR} – твердость, измеренная методом склерометрии
- 3 h_{SCR} – средняя глубина внедрения индентора при царапании
- 4 H_{NI} – твердость, измеренная методом ИДИ

- 5 E – модуль упругости, измеренный методом ИДИ
- 6 R – упругое восстановление по методу ИДИ
- 7 h_c – контактная глубина внедрения при индентировании

При измерении твердости тонких пленок для исключения влияния подложки требуется обеспечить пластическую деформацию материала при внедрении индентора на глубину не более 10 % от толщины пленки. Для исследованных образцов глубина индентирования не должна была превышать нескольких десятков нанометров. В то же время все исследованные в работе образцы пленок характеризуются высокими значениями предела текучести, что приводит к преобладанию упругой деформации пленки под индентором на глубинах до нескольких десятков нанометров. При глубинах внедрения индентора до 100 нм коэффициент упругого восстановления лежит в диапазоне от 60 до 95 %. Вследствие этого пластическая деформация может составлять единицы нанометров, что сопоставимо со значениями шероховатости и толщиной загрязненного поверхностного слоя. При таких масштабах пластической деформации корректное измерение твердости методом ИДИ невозможно. Условия измерения осложняются тем, что пленка является более твердой, чем подложка. Для такой системы из стандартных данных наноиндентирования невозможно выделить реакцию пленки без влияния подложки.

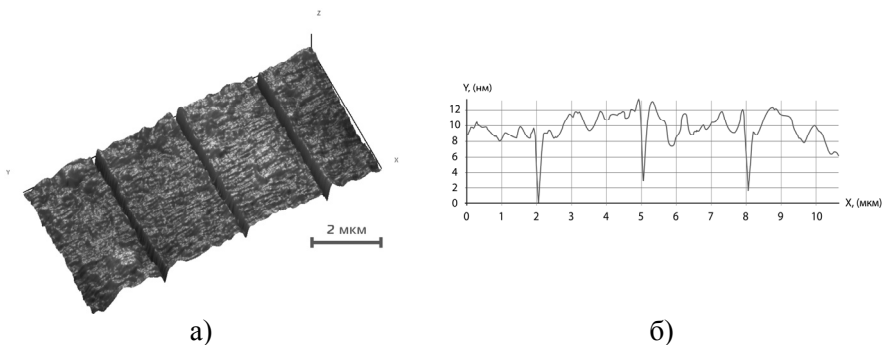


Рисунок 8 – Наноразмерные царапины на алмазоподобном покрытии DLC-1. а) трехмерное СЗМ-изображение; б) профиль сечения царапин.

Метод склерометрии имеет ряд преимуществ перед методами вдавливания при измерении твердости тонких алмазоподобных пленок на наномасштабе. Основным из них является возможность определить нагрузку, при которой начинается пластическая

деформация, т.е. появляется видимый на поверхности покрытия след царапины, который может быть устойчиво измерен (рисунок 8). Применение метода склерометрии позволило корректно измерить твердость алмазоподобных пленок и получить данные, не зависящие от толщины покрытия в диапазоне от 100 до 900 нм, что важно при разработке технологии нанесения таких покрытий.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В результате исследований, проведенных с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D», была обоснована необходимость комплексного подхода к измерению твердости на субмикронном и нанометровом масштабах глубин внедрения индентора. В том числе:

1) Разработаны методики калибровки сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» для измерения силы и линейных размеров. Алгоритмы разработанных методик могут применяться для калибровки оборудования аналогичного типа.

2) На базе сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D» реализованы следующие методы измерения твердости на микро и нано масштабах: метод измерительного динамического индентирования, метод восстановленного отпечатка, метод склерометрии. Метрологически аттестованы соответствующие методики выполнения измерений.

3) Определены условия и ограничения применения методов измерения твердости:

– Показано, что измерение твердости материалов, для которых характерно образование пластических навалов, требует учета их площади методами СЗМ.

– Установлено, что твердость материалов, характеризующихся большим коэффициентом упругого восстановления, предпочтительно измерять методом склерометрии.

– Измеренные значения твердости металлических конструкционных материалов по методу восстановленного отпечатка на субмикронном и нанометровом масштабах соответствует значениям микротвердости по методу Виккерса.

4) Установлено, что наноструктурирование и легирование фуллереном промышленного алюминиевого сплава 1430 увеличивает твердость материала от 2 до 3,5 раз по сравнению с исходным немодифицированным сплавом. При этом значение твердости материала зависит от концентрации фуллерена C_{60} и достигает

максимального значения $3,9 \pm 0,3$ ГПа при содержании фуллерена 5 весовых процентов.

5) Показано, что среднее значение твердости исследованных алмазоподобных углеродных тонких пленок, измеренное методом склерометрии, составляет 23 ± 3 ГПа. Применение метода склерометрии позволило установить, что твердость алмазоподобных покрытий не зависит от их толщины в диапазоне от 100 до 900 нм.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в научных изданиях, входящих в список ВАК РФ:

1) Усеинов С.С., Соловьев В.В., Гоголинский К.В., Львова Н.А., Усеинов А.С., Кулибаба В.Ф. Особенности применения метода наноиндентирования для измерения твердости на наномасштабе // Нанотехника. Инженерный журнал, №1, 2008. - с.111-115.

2) Гоголинский К.В., Пятов А.Л., Соловьев В.В., Усеинов С.С. Разработка метрологического комплекса для обеспечения единства измерений свойств поверхности в нанометровом диапазоне на базе сканирующего зондового микроскопа «НаноСкан-3D» // Законодательная и прикладная метрология. №1 (107). 2010. – с.33-34.

Публикации в научных изданиях, не входящих в список ВАК РФ:

3) Козельская А.И., Усеинов С.С., Салтымаков М.С., Швецов Е.Е., Васильева Е.Ю. Применение сканирующего нанотвердомера «Наноскан» для исследования тонких биосовместимых кальций-фосфатных покрытий, полученных ионно-плазменными методами // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды V международной конференции студентов и молодых учёных - Томск, 20-23 мая 2008. - Томск: ТПУ, 2008. - с. 43-44.

4) Усеинов С.С., Соловьев В.В., Гоголинский К.В., Усеинов А.С., Львова Н.А. Методы измерения механических свойств материалов с нанометровым разрешением и их метрологическое обеспечение. // Труды научной сессии НИЯУ МИФИ-2010. В 6 томах. Том II. М.: НИЯУ МИФИ, 2010. – с.233-236.

5) Усеинов С.С., Соловьев В.В., Гоголинский К.В., Усеинов А.С., Львова Н.А. Измерение механических свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением. // Наноиндустрия. Научно-технический журнал. № 2/2010 (20). 2010 г. – с. 30-35.

Подписано в печать 14.12.2010 г.
Печать трафаретная
Заказ № 735
Тираж: 100 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(499) 788-78-56
www.autoreferat.ru