



«Новые методы определения твёрдости материалов»

Лекция 41

Lec_41_metod_opr_tverd_3MC_LNA_31_03_2016

**Информативные возможности
наноиндентирования, СЗМ. Совместное
использование различных методов
исследований свойств в нанобъёмах**

**Профессор Мощенок В.И.
Доцент Лалазарова Н.А.**

Содержание



41.1. Информативные возможности наноиндентирования



41.2. Информативные возможности СЗМ



41.3. Совместное использование различных методов исследований свойств материалов в нанобъёмах



Список литературы



Контрольные вопросы

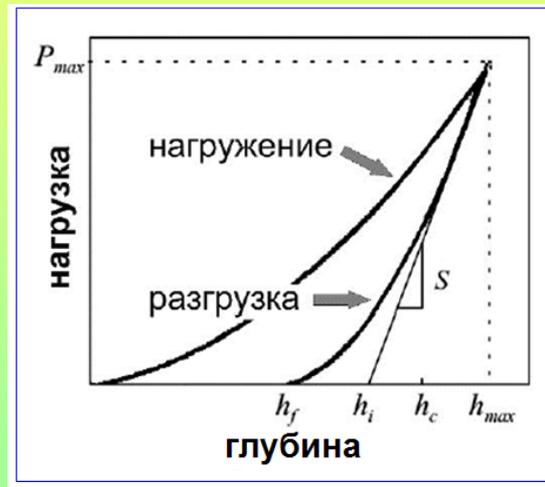


Задания для самостоятельной работы

41.1. Информативные возможности наноиндентирования

Метод индентирования является наиболее прецизионным и локальным методом исследования. Первичным источником информации о материале при наноиндентировании является непрерывно регистрируемая зависимость величины смещения индентора h и величины приложенной нормальной нагрузки F в функции от времени t .

После специальной обработки P - h -диаграммы может быть восстановлена и кривая деформирования σ - ε ,



определены предел текучести, коэффициент деформационного упрочнения, внутренние напряжения,

вязкость разрушения, адгезия и другие макромеханические характеристики. Из данных наноиндентирования (NI) может быть извлечено около трех десятков параметров, характеризующих материал на наноуровне.

Информативные возможности наноиндентирования

Параметры, характеризующие материал на наноуровне:

- модуль Юнга E ;
- твердость H ;
- вязкость разрушения K_{1c} ;
- локальные наноконтактные характеристики, в частности контактную жесткость S ;
- критические значения силы и контактных напряжений упругопластического перехода;
- макроскопический предел текучести;
- показатель степени n в случае аппроксимации деформационного упрочнения степенным законом $\sigma = \sigma_y + B\varepsilon_p^n$, где ε_p - пластическая деформация;
- диаграмму нагружения $\sigma=f(\varepsilon)$, восстанавливаемую по диаграмме $F=f(h)$;

Информативные возможности наноиндентирования

- энергию W_{pl} , поглощенную в цикле "нагружение-разгрузка", и энергию упругого восстановления отпечатка W_e после разгрузки;

- долю упругой и пластической деформации под индентором по отношению к полной;

- показатель степени \sim в законе Мейера $F = Mh^\beta \sim$ для роста силы вдавливания по мере увеличения глубины погружения конического или пирамидального индентора в материал;

- параметры ползучести ;

- внутренние напряжения в приповерхностных слоях;

- моменты образования трещин на всех стадиях испытания;

- предел контактной выносливости по отношению к знакопеременному локальному нагружению;

- пористость;

- температуру хладноломкости.

Информативные возможности наноиндентирования

Для перечисленных характеристик и свойств существуют ясные общепринятые определения, стандарты, алгоритмы и программы их выполнения.

Другая группа свойств и явлений не имеет общепринятых способов описания и методов экспериментальной характеристики. Они могут оцениваться различными способами и характеристиками, которые зачастую носят относительный или полуколичественный характер. К ним можно отнести:

- параметры различных масштабных эффектов, условия их проявления,
- характеристики полиморфных превращений, индуцируемых высокими контактными давлениями под индентором;
- положение границ и отдельное определение свойств материала пленки и подложки;

Информативные возможности наноиндентирования

- адгезию, характеристики отслаивания и разрушения пленочных покрытий;

- анизотропию механических свойств;

- характеристики дислокационной структуры, подвижности и взаимодействия атомарных дефектов;

- закономерности трещинообразования в зоне локальной деформации;

- показатели износостойкости;

- атомные механизмы сильно стесненной пластической деформации, разрушения, износа и деградации поверхности;

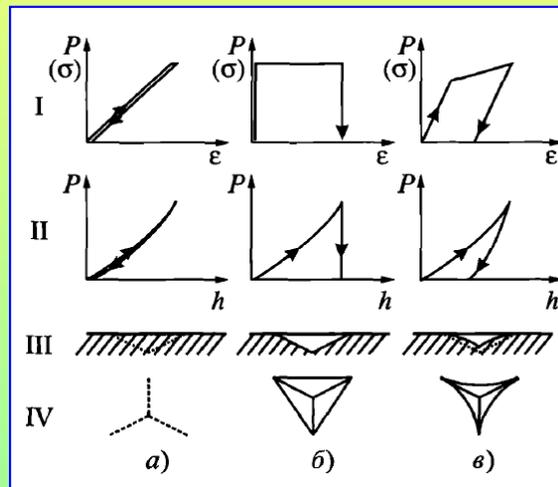
- закономерности электрофизических, акустоэмиссионных и других вторичных контактных явлений.

Информативные возможности наноиндентирования

Механическое поведение твёрдых тел в процессе деформации можно свести к следующим трём случаям. На начальных стадиях погружения индентора вся деформация является чисто упругой (а) и может быть рассчитана по теориям контактной упругости (например, по Г. Герцу).

В идеально пластичном материале вся деформация необратима (б).

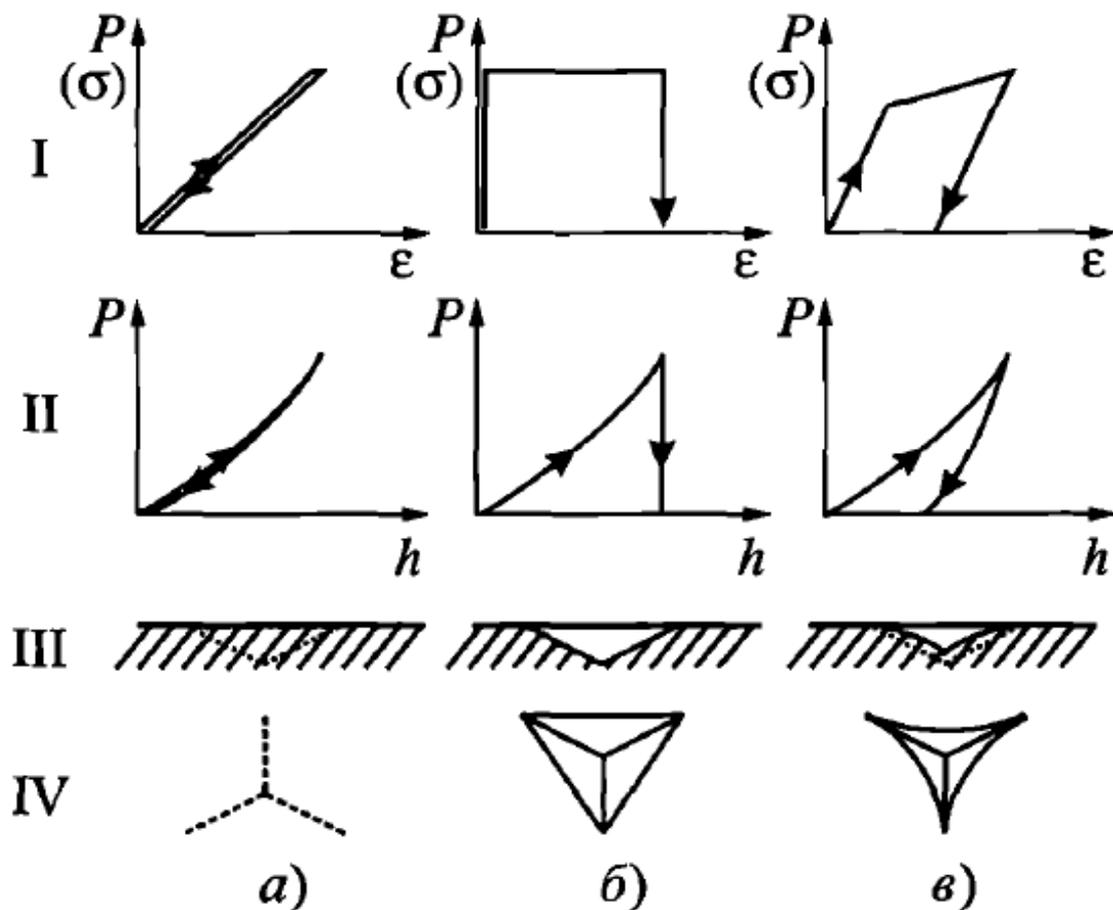
Рис. 1.22. Механическое поведение идеально упругого (а), идеально пластичного (б) и упругопластичного (в) материалов в условиях одноосного сжатия (I) и непрерывного индентирования пирамидой Берковича (II); III – профиль остаточного отпечатка; IV – проекция отпечатка на плоскость образца



В реальных упруго-пластических твердых телах после достижения предела текучести деформация носит смешанный упруго-пластический характер (в).

При этом при разгрузке образец частично восстанавливает форму (на величину достигнутой упругой деформации).

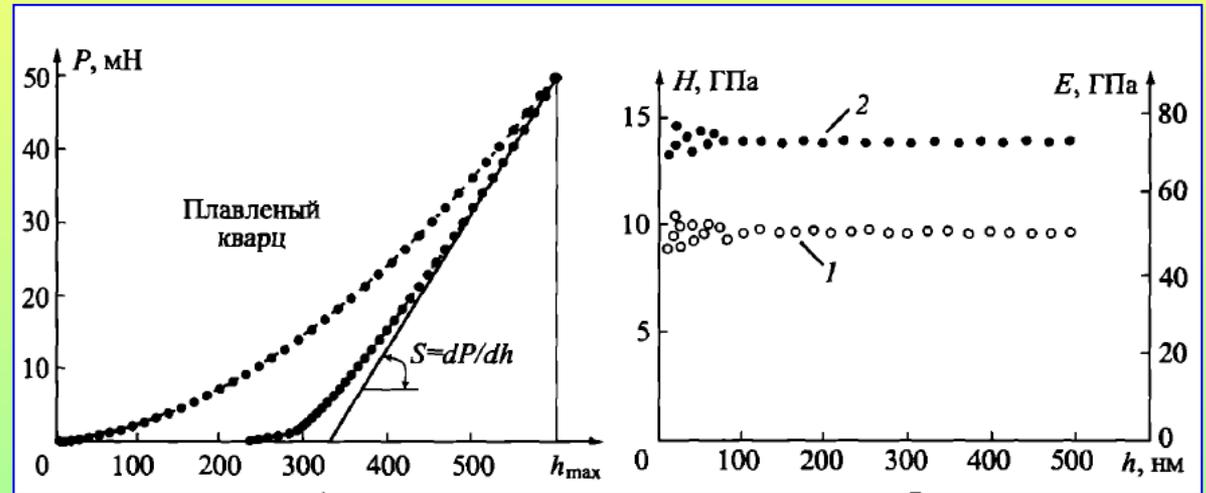
Рис. 1.22. Механическое поведение идеально упругого (а), идеально пластичного (б) и упругопластичного (в) материалов в условиях одноосного сжатия (I) и непрерывного индентирования пирамидой Берковича (II); III – профиль остаточного отпечатка; IV – проекция отпечатка на плоскость образца



Информативные возможности наноиндентирования

Простой и надежный способ контроля правильности учета приборных и методических погрешностей - периодическое проведение тестов на хорошо изученных материалах и сравнение полученных данных с табличными.

Эталоном может служить плавленый кварц, у которого отсутствуют размерный эффект и деформационное упрочнение поверхности при ее механической обработке.



P - h -диаграмма (а) и зависимость H (кривая 1) и E (кривая 2) от глубины h в плавленом кварце (б)

Корректно введенные поправки в первичные данные должны обеспечивать постоянство определяемых величин $E=72,5$ ГПа и $H=9,5$ ГПа (для коэффициента Пуассона $\nu=0,17$) при изменении глубины отпечатка от десятков нанометров до единиц микрометров.

41.2. Информативные возможности СЗМ

В настоящее время одним из наиболее мощных современных методов исследования особенностей структуры, топографии, а также локальных физико-механических свойств поверхности материалов является метод сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

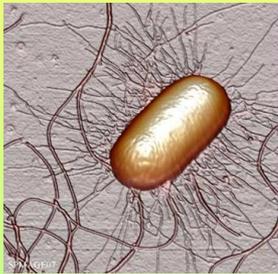
Для получения увеличенных изображений поверхности в сканирующем зондовом микроскопе используется механический зонд.

Исследования морфологии поверхности методами СЗМ можно проводить как на воздухе, так и в жидкости или в вакууме, и получать трехмерные изображения структуры с высоким пространственным разрешением вплоть до атомарного.

К методам СЗМ относятся сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) и более десятка разновидностей атомно-силовой микроскопии (АСМ), основанных на различных видах взаимодействия между иглой (зондом) и поверхностью образца — механическом, электрическом, магнитном и др.

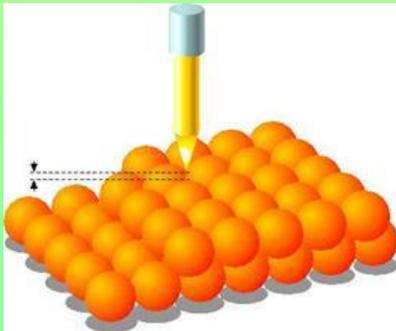
Информативные возможности СЗМ

Можно строить объёмный рельеф поверхности образца в режиме реального времени. Разрешающая способность АСМ метода составляет примерно 0,1-1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали. Изображение бактерии кишечной палочки, полученное с помощью сканирующего зондового микроскопа, показано на рисунке.



Бактерия кишечной палочки (*Escherichia coli*). Изображение получено с помощью сканирующего зондового микроскопа. Длина бактерии – 1,9 мкм, ширина – 1 мкм. Толщина жгутиков и ресничек – 30 нм и 20 нм, соответственно. Автор: Ang Li, National University of Singapore.

В отличие от атомно-силового микроскопа, сканирующий туннельный микроскоп может изучать только поверхности металлов или полупроводников.



Игла сканирующего туннельного микроскопа, находящаяся на постоянном расстоянии (см. стрелки) над слоями атомов исследуемой поверхности.

Информативные возможности СЗМ

Сканирующий туннельный микроскоп можно использовать и для перемещения какого-либо атома в точку, выбранную оператором. Например, если напряжение между иглой микроскопа и поверхностью образца сделать в несколько больше, чем надо для изучения этой поверхности, то ближайший к ней атом образца превращается в ион и "перескакивает" на иглу. После этого слегка переместив иглу и изменив напряжение, можно заставить сбежавший атом "спрыгнуть" обратно на поверхность образца.

Таким образом, можно манипулировать атомами и создавать наноструктуры, т.е. структуры на поверхности, имеющие размеры порядка нанометра. Ещё в 1990 году сотрудники IBM показали, что это возможно, сложив из 35 атомов ксенона название своей компании на пластинке из никеля.

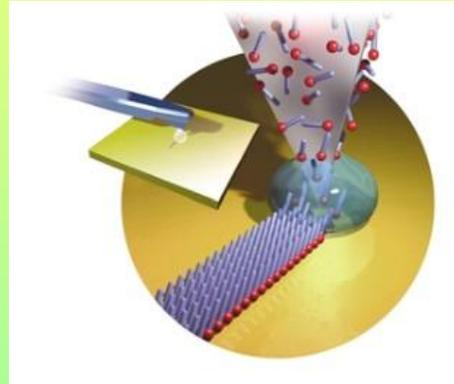


Сложенное из 35 атомов ксенона на пластинке из никеля название компании IBM, сделанное сотрудниками этой компании с помощью сканирующей зондовой микроскопии в 1990 году.

Информативные возможности СЗМ

С помощью зондового микроскопа можно не только двигать атомы, но и создавать предпосылки для их самоорганизации. Например, если на металлической пластине находится капля воды, содержащая ионы тиолов, то зонд микроскопа будет способствовать такой ориентации этих молекул, при которой их два углеводородных хвоста будут обращены от пластины.

В результате, можно выстроить монослой молекул, прилипших к металлической пластине. Этот способ создания монослоя молекул на поверхности металла называют «перьевой нанолитографией».



Слева вверху – кантилевер (серо-стальной) сканирующего зондового микроскопа над металлической пластинкой.

Справа – увеличенное изображение области (обведена белым на рисунке слева) под зондом кантилевера, на которой схематически показаны молекулы тиола с фиолетовыми углеводородными хвостами, выстраивающимися в монослой у кончика зонда (Взято из Scientific American, 2001, Sept, p. 44.)

Таблица 1 — Сравнительная характеристика различных методов микроскопического исследования поверхности твердых тел

Метод	Увеличение	Рабочая среда	Размерность изображения	Воздействие на образец
Оптический микроскоп	10^3	воздух, жидкость	2D	неразрушающий
Лазерный микроскоп	10^4	воздух	2D	неразрушающий
Сканирующий электронный микроскоп	10^6	вакуум	2D	неразрушающий
Ионный микроскоп	10^9	вакуум	2D	разрушающий
Сканирующий зондовый микроскоп	10^9	воздух, жидкость, вакуум	3D	неразрушающий

41.3. Совместное использование различных методов исследований свойств материалво в нанобъёмах

Более перспективным и информативным является использование сразу нескольких методов исследований в одном приборе. Например, использование СЗМ и наноиндентирования. Это даёт возможность одновременно производить визуализацию отпечатков методом СЗМ и измерять свойства методом индентирования.

На СЗМ получают в процессе сканирования карту распределения механических свойств, которая является относительной и даёт только качественную информацию об абсолютных значениях механических параметров.

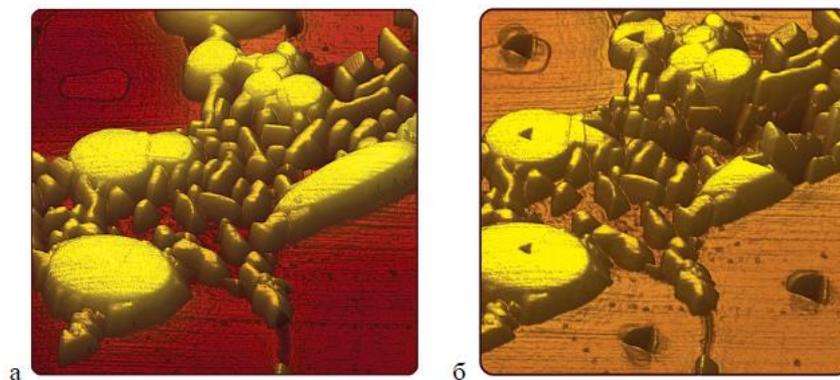


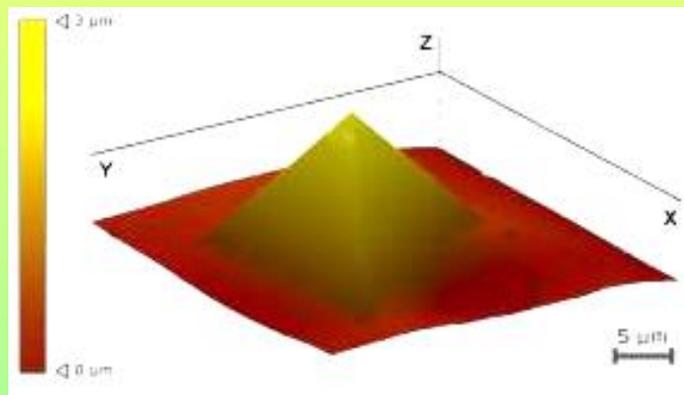
Рисунок 2.6 — Локальное измерение механических свойств методом наноиндентирования; а — СЗМ-изображение рельефа поверхности до испытания, б — СЗМ-изображение рельефа поверхности после испытания.

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.

Совместное использование различных методов исследований

Совместное использование СЗМ и наноиндентирования является рациональным и в случае, когда для определения твёрдости методом индентирования необходимо получить функцию формы индентора методом СЗМ.

Для эксперимента по определению формы индентора по восстановленному отпечатку был выбран высокочистый алюминий, поскольку данный материал отличается очень малым упругим восстановлением.



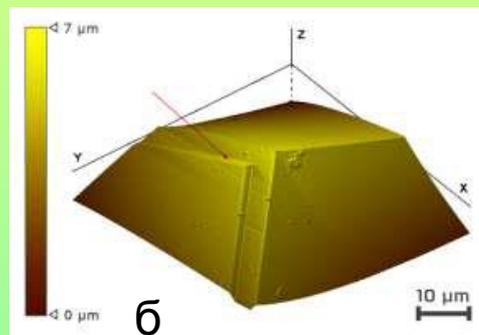
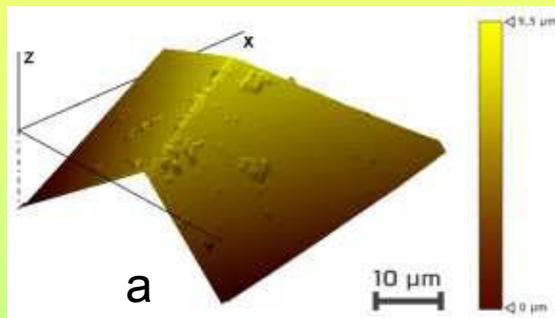
Подготовка поверхности включала в себя полировку и электрохимическое травление. Было проведено сканирование отпечатка в алюминии.

Перевернутое трехмерное изображение профиля отпечатка в алюминии, полученное с помощью сканирующего нанотвердомера «НаноСкан-3D»

Совместное использование различных методов исследований

СЗМ применяется для получения изображения рельефа вершины алмазного индентора. Сканирование проводилось в полуконтактном режиме, примеры полученных изображений приведены на рисунке.

Поскольку размеры наконечника значительно превышают диапазон сканирования СЗМ, то на результаты сканирования оказывают влияние любые факторы, например прилипшая грязь.



В этом случае на полученном изображении можно видеть характерные ступеньки (б), которые в данном случае являются не частью рельефа, а ошибкой сканирования.

Трехмерное изображение индентора, полученное с помощью АСМ: а - хорошее изображение, б - ошибка при сканировании – ступенька (обозначена красной стрелкой).

Пример использования различных методов исследований

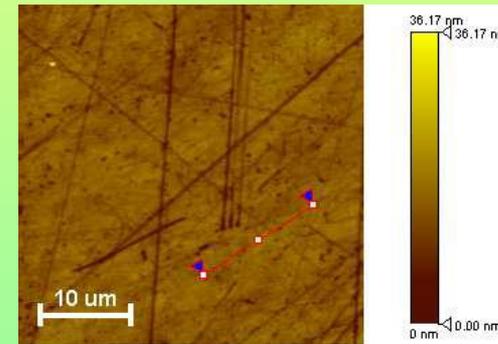
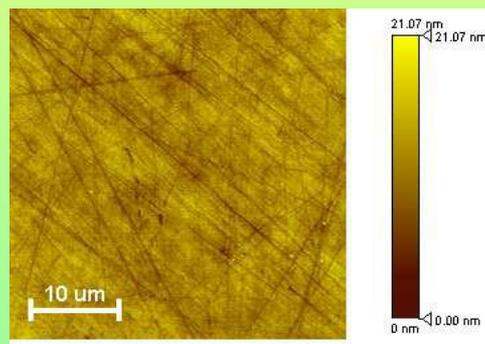
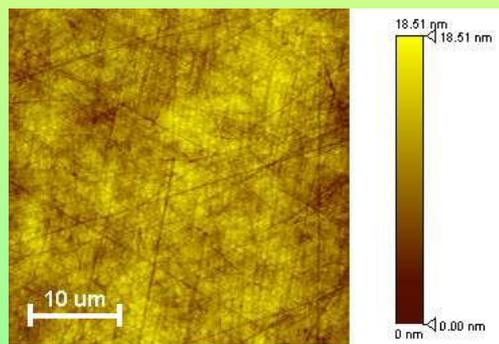
В работе [1] проведено измерение свойств защитных покрытий на стеклах для экранов мобильных устройств. Исследовались 3 образца стекол для мобильных телефонов:

Образец 1 Стекло без покрытия

Образец 2 Стекло с покрытием ZrO_2 (тонким, зеленый оттенок)

Образец 3 Стекло с покрытием ZrO_2 (толстым, фиолетовый оттенок).

Рельеф поверхности и шероховатость исследовались методами сканирующей зондовой микроскопии.



а) Без покрытия

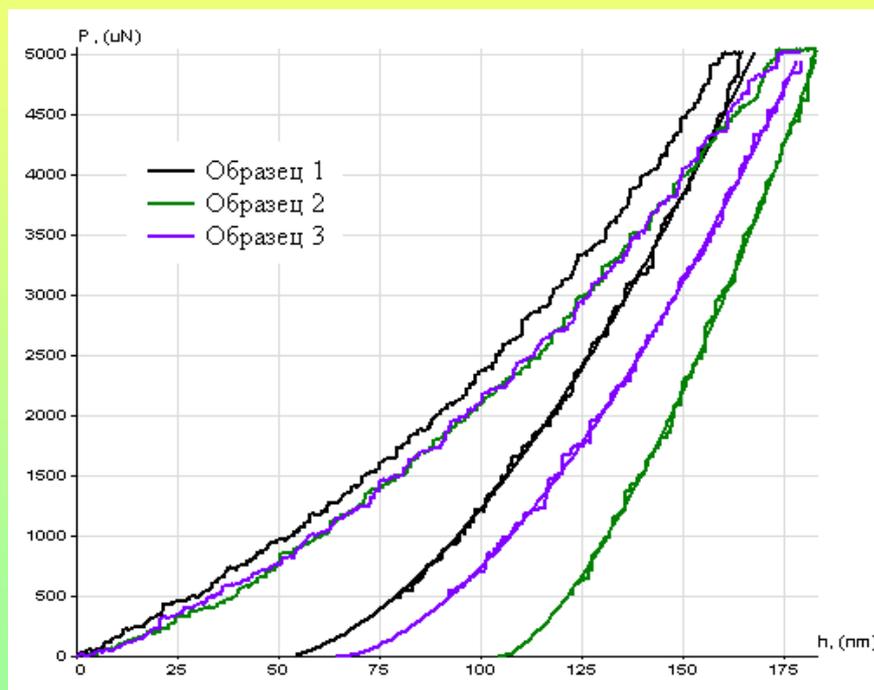
б) Толстое покрытие

в) Тонкое покрытие

СЗМ-изображения рельефа поверхности 35x40 мкм.

Пример использования различных методов исследований

Методом наноиндентирования были исследованы механические свойства: H – твёрдость, E – модуль упругости, R – коэффициент упругого восстановления.

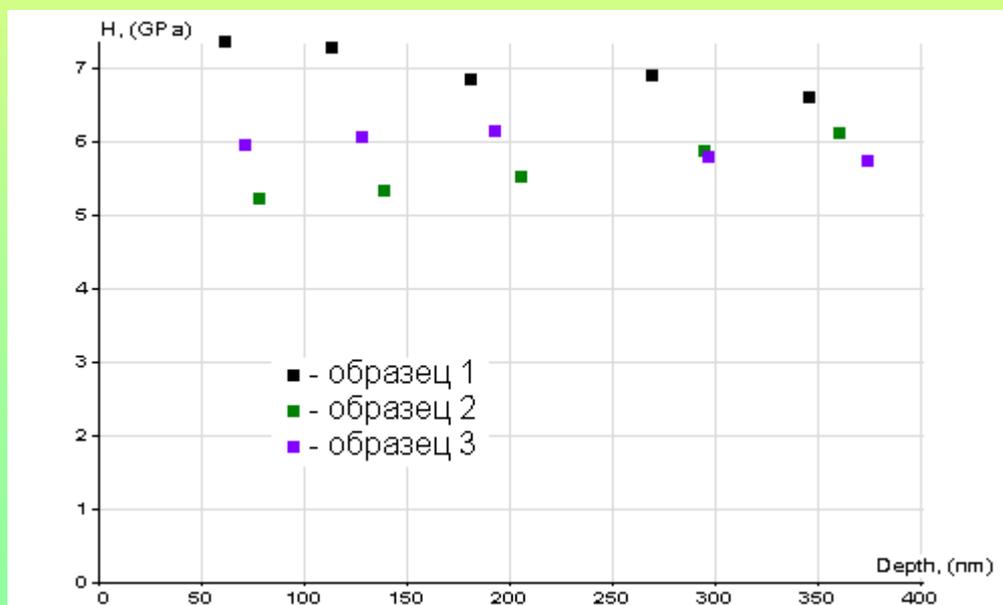


Кривые нагрузка–внедрение для 3-х образцов при максимальной нагрузке 5 мН. P – сила, прикладываемая к индентору, h – глубина внедрения индентора в образец.

Пример использования различных методов исследований

Таблица 21 - Механические свойства образцов.

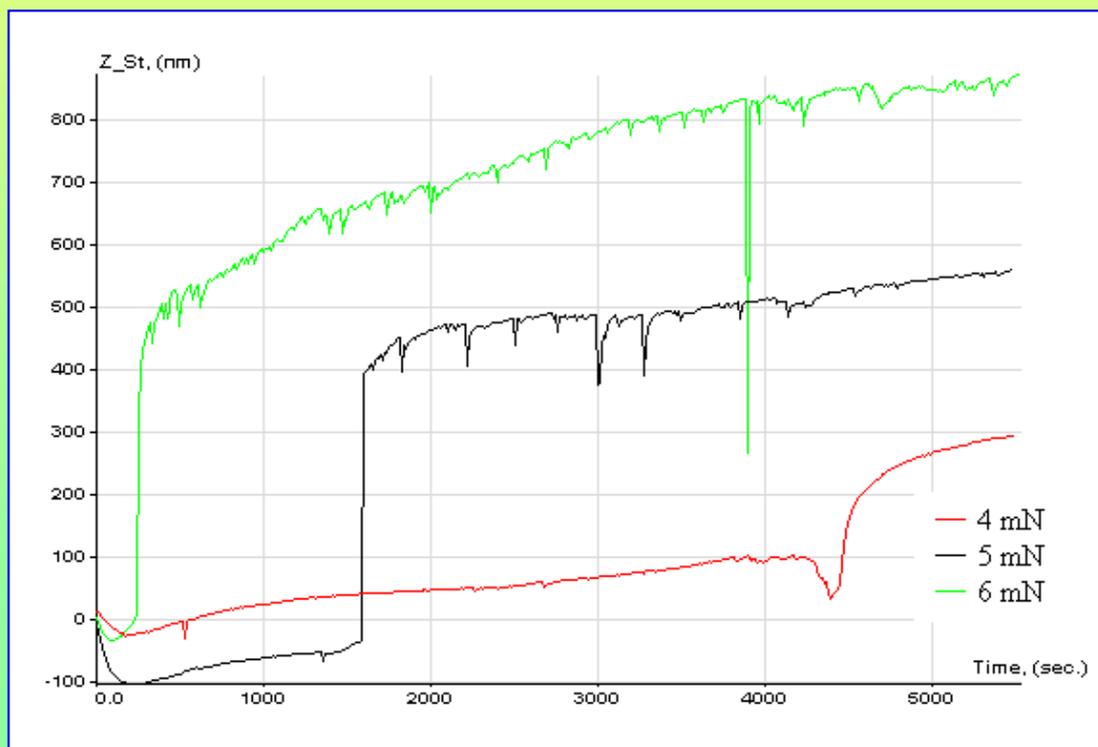
	H, ГПа	E, ГПа	R, %
Образец 1	7 ± 0.4 (5 %)	78 ± 5 (6 %)	66 ± 12 (18 %)
Образец 2	5.5 ± 0.4 (7 %)	92 ± 5 (6 %)	49 ± 6.5 (13 %)
Образец 3	5.9 ± 0.3 (5 %)	66 ± 11 (17 %)	61 ± 6.5 (11 %)



Зависимость твердости от глубины индентирования.

Совместное использование различных методов исследований

Исследование износостойкости покрытий. Метод основан на движении индентора по заданной траектории в контакте с поверхностью при поддержании постоянной нормальной силы прижима и записи смещения индентора на каждом цикле. Вследствие износа материала индентор постепенно углубляется в поверхность. Через некоторое время материал покрытия разрушается и индентор начинает взаимодействовать с подложкой, что наблюдается в виде резкого изменения наклона диаграммы истирания.

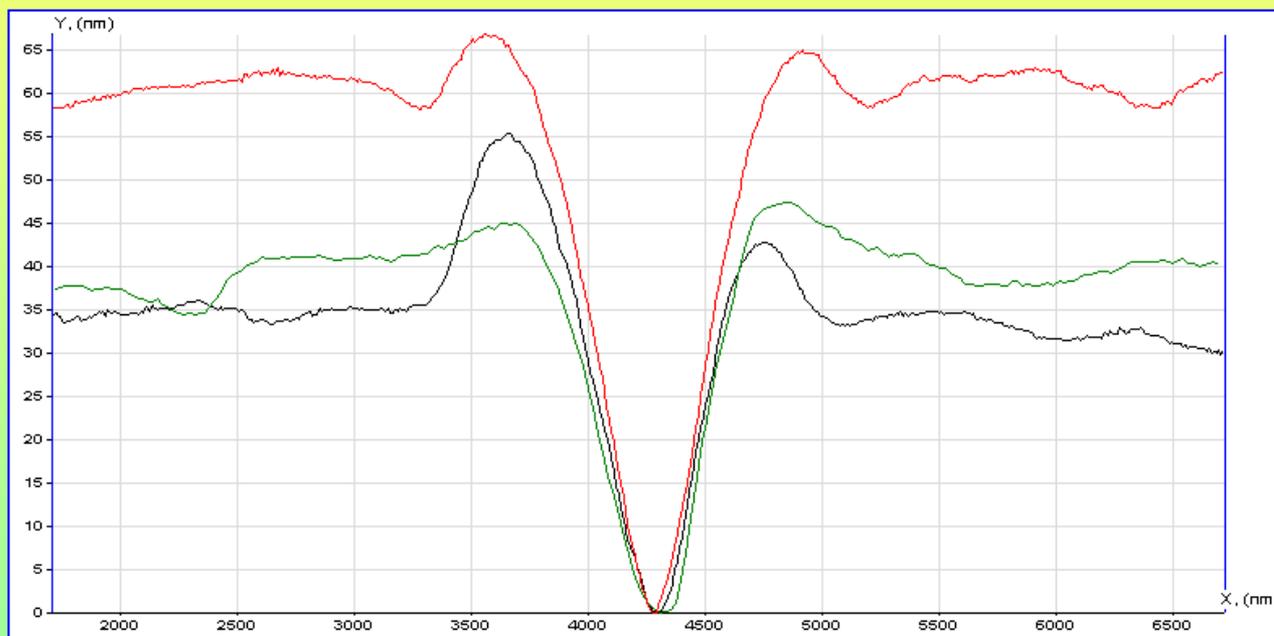


Для измерения могут использоваться стандартные трехгранные наконечники, применяемые для индентирования.

Углубление материала при истирании ребром индентора. Образец 2 тонкое покрытие. Индентор Берковича.

Совместное использование различных методов исследований

Предполагается что резкое углубление индентора в процессе истирания связано с разрушением покрытия. Сравнение образцов проводится путём сравнения нагрузок, при котором возникает их разрушение, и количество циклов износа, необходимых для разрушения.

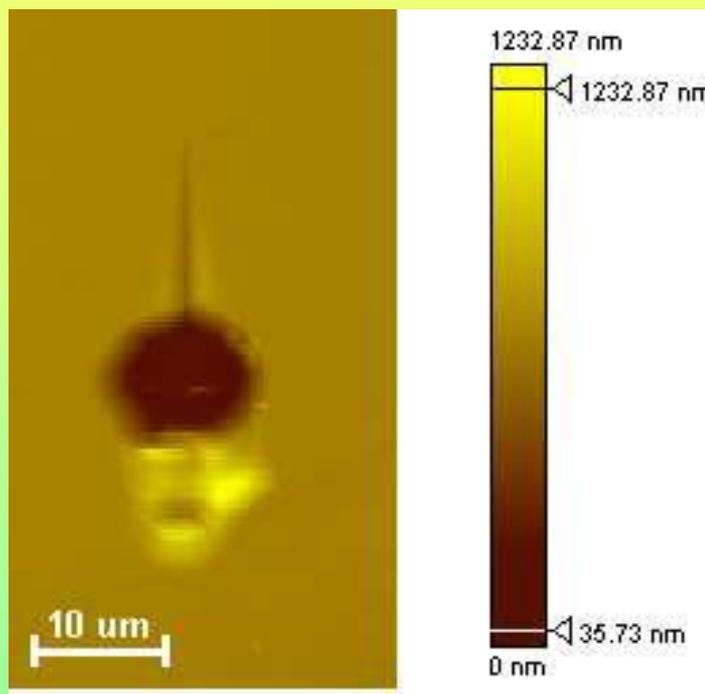


Профили трека износа гранью вперед.
Образец 1 – черный,
образец 2 –
зелёный, образец 3
красный.

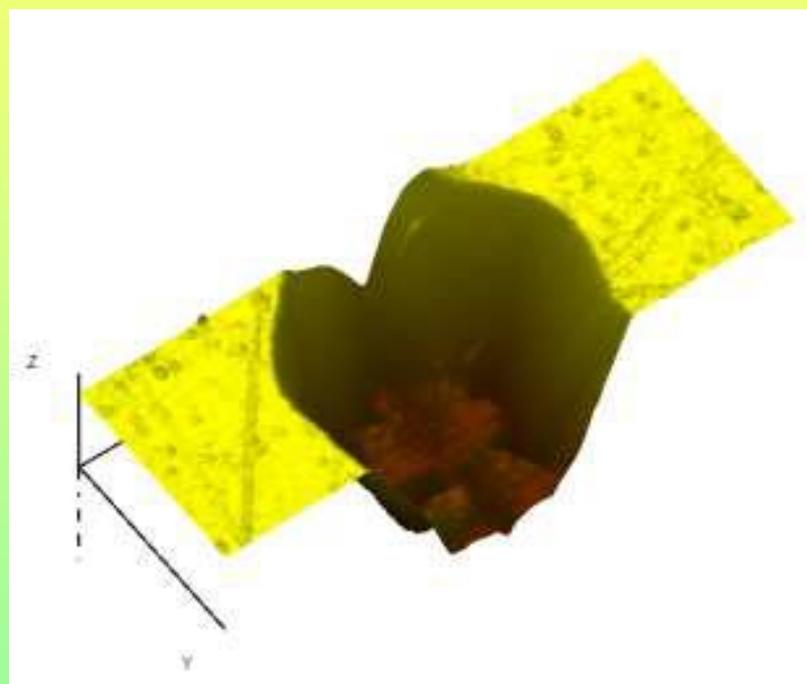
При истирании ребром разрушение пленки на образце 2 при нагрузке истирания 5 мН наступило примерно на 100 цикле. За такое же количество циклов произошло разрушение плёнки на образце 3 при нагрузке 60 мН.

Совместное использование различных методов исследований

Исследование параметров адгезии и толщины покрытий. Определение толщины покрытия проводилось по СМЗ-изображению царапины, нанесенной на образец.



а



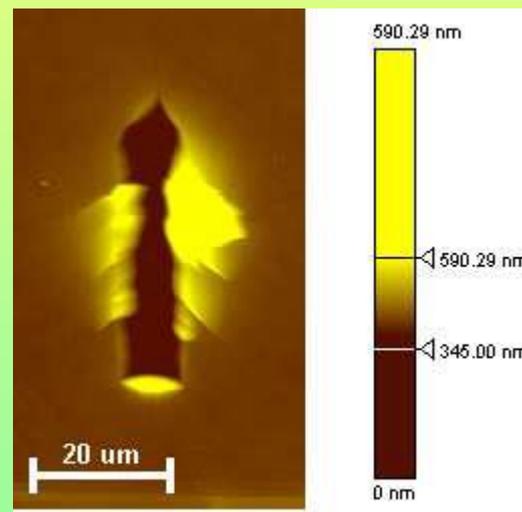
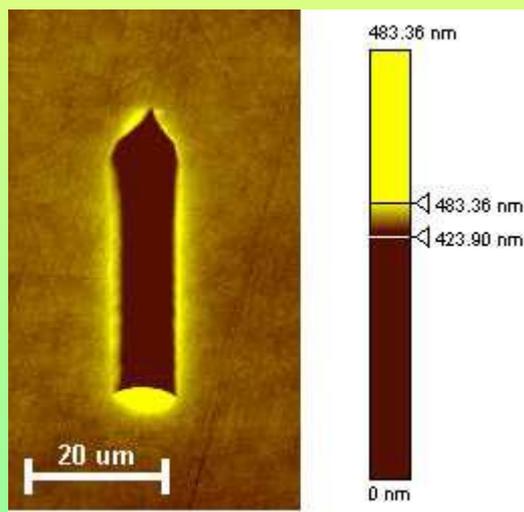
б

СЗМ-изображение царапины с переменной нагрузкой (0,2-30мН). Образец 2 а - 2D-изображение, б - 3D-изображение.

Совместное использование различных методов исследований

Исследование параметров адгезии и толщины покрытий. Определение толщины покрытия проводилось по СЗМ-изображению царапины, нанесенной на образец. При царапании образца 2 с нагрузкой более 15-20 мН, происходит разрушение и отслаивание покрытия. Предполагается, что плоский участок в области отслоения является подложкой. По профилю сечения данной области определяется толщина покрытия. Толщина покрытия на образце 2 – 510 ± 10 нм

Образец 1
Без
покрытия

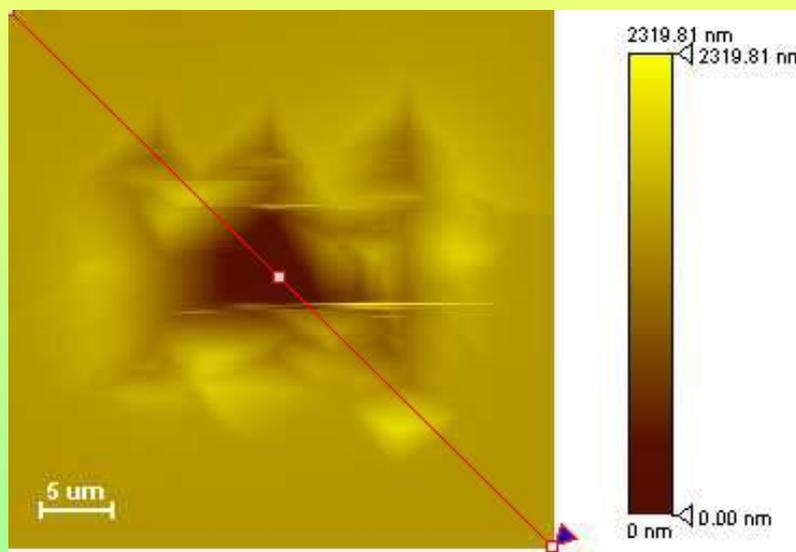


Образец 3
Толстое
покрытие

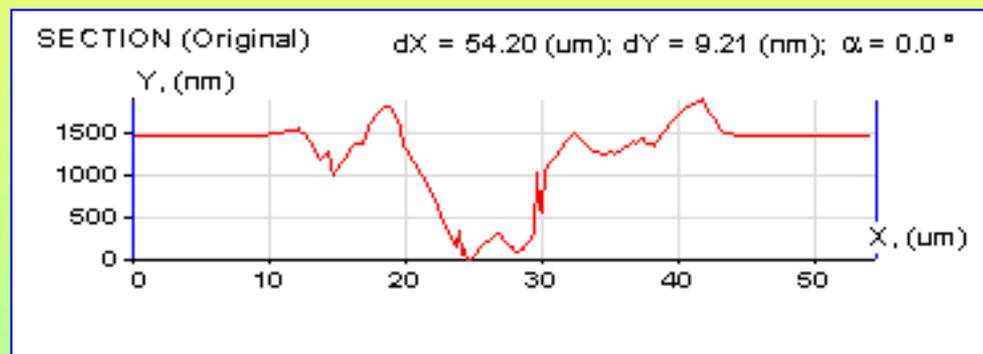
СЗМ-изображение царапины (нагрузка 120 мН, длина 40 мкм). Образцы 1,3

Совместное использование различных методов исследований

Нанесение царапин на образец 3 с нагрузкой выше 100 мН вызывает образование трещин по периметру царапин, в отличие от образца без покрытия.



а

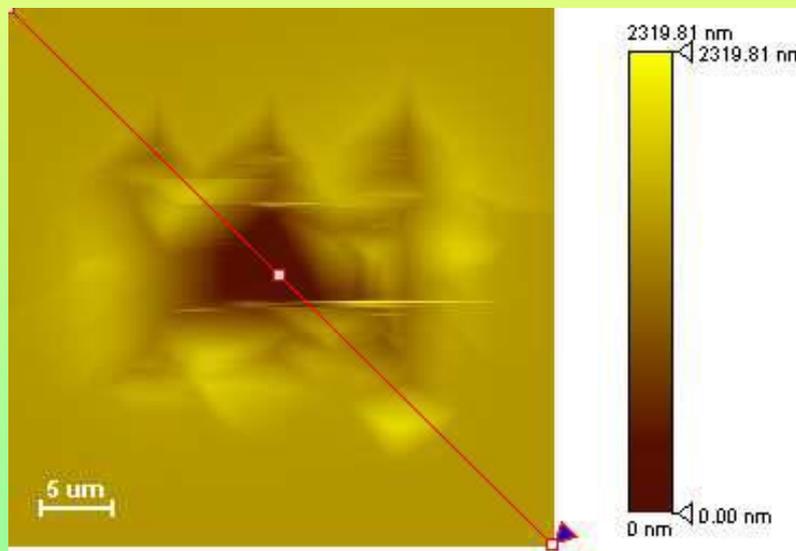


б

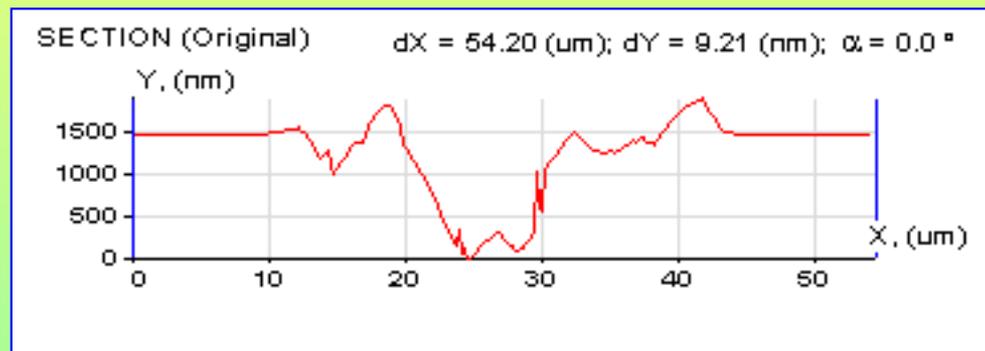
Образец 3. а) СЗМ-изображение серии близко расположенных царапин с переменной нагрузкой (120-60мН). б) Профиль сечения в месте скола.

Пример использования различных методов исследований

Нанесение царапин на образец 3 с нагрузкой выше 100 мН вызывает образование трещин по периметру царапин, в отличие от образца без покрытия. Нанесение на поверхность образца 3 серии царапин вызывает образование сколов на образце глубиной ~1500 нм, соответствующей предполагаемой толщине покрытия.



а



б

Образец 3. а) СЗМ-изображение серии близко расположенных царапин с переменной нагрузкой (120-60мН). б) Профиль сечения в месте скола.

Список литературы к лекции 41

1) Гоголинский К.В. Средства и методы контроля геометрических параметров и механических свойств твердых тел с микро- и нанометровым пространственным разрешением / дисс... докт. техн. наук 05.11.13. – М., 2015. – 264 с.

3) Усеинов С.С., Соловьев В.В., Гоголинский К.В. и др., Особенности применения метода наноиндентирования для измерения твердости на наномасштабе, Нанотехника, №1(13).-2008. -С.111-115.

4) Дуб С. Н. Испытания твердых тел на нанотвердость / С. Н. Дуб, Н. В. Новиков // Сверхтвердые материалы. - 2004. - № 6. - С. 16-33.

5) Азаренков Н.А., Верёвкин А.А., Ковтун Г.П. Основы нанотехнологий и наноматериалов: учебное пособие.-Х.: Изд-во ХНГУ им. В.Н. Каразина, 2009.- 66 с.

6) Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. наноматериалы. Учебное пособие.-М., 2007.-124 с.



Контрольные вопросы

1) Назовите возможности наноиндентирования.

2) Назовите возможности СЗМ.

3) Как можно измерить толщину покрытия?

4) К каким трём случаям можно свести механическое поведение твёрдых тел в процессе деформации?

Задания для самостоятельной работы

1. Изучить возможности сканирующих зондовых микроскопов.
2. Изучить совместные методики исследования свойств в нанобъёмах.



Кафедра технології металлов и матеріалознавства

г. Харьков, ул. Петровского, 25, ХНАДУ, КАФЕДРА ТМ и М
Tel.(8-057)707-37-92

