

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов».

Научный руководитель: **Бланк Владимир Давыдович** профессор, доктор физико-математических наук, директор ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»

Официальные оппоненты: **Солдатенков Иван Алексеевич** доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории трибологии Института проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН,

Глезер Александр Маркович профессор, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физического материаловедения НИТУ «МИСиС»

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие "Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов "Прометей"

Защита диссертации состоится «__» _____ 2015 года в __ часов на заседании Диссертационного совета Д 212.132.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, ауд. А - 305

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.132.08
профессор, д.ф.-м.н.



С.И. Мухин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность 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 упрочнённых 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 трибо-механических 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

1) 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.

2) 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.

3) Впервые предложен метод определения формы алмазного пирамидального индентора путем сканирования острого алмазного выступа в режиме зондовой микроскопии.

4) Установлена связь структуры и механических свойств углеродных волокон и матрицы нового углерод-углеродного функционального композиционного материала, разработанного ОАО «Авиационная корпорация «Рубин», с фрикционными свойствами композита.

5) Установлены параметры, влияющие на абразивостойкость защитного силоксанового покрытия, разработанного в ОАО «Институт пластмасс» и используемого для защиты полимерных материалов.

6) 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 твёрдости 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 силиконовых 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 внедрены 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:

1) нанокompозита алюминия и меди с фуллереном (C_{60});

2) углерод-углеродные композиционные материалы, разработанные ОАО «Авиационная корпорация «Рубин» и составляющих основу авиационных тормозных дисков;

3) абразивостойких защитных силиконовых покрытий на подложке поликарбоната;

4) углеродные алмазоподобные покрытия на полимерных изделиях медицинского назначения;

5) тонкие покрытия на основе оксидов, полученных карбоксилатным методом;

6) алмазоподобные покрытия на кремниевой подложке, полученные 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, из них 9 в реферируемых научных журналах, включенных в список ВАК; 5 в научных журналах не входящие в список ВАК; 10 в сборниках тезисов докладов конференций.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая ценность выполненной работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1** представлен обзор методов и приборной базы для исследования трибологических и механических свойств поверхности твердых тел. Рассмотрены такие свойства твердых тел, как: твёрдость, модуль упругости, износостойкость, трещиностойкость, шероховатость.

Наиболее распространёнными методами исследования механических свойств на микро и нано масштабах являются контактные методы, основанные на взаимодействии твёрдого наконечника с исследуемым материалом.

Наноиндентирование — метод измерения твёрдости, в основе которого лежит измерение и анализ кривой нагрузка перемещение, которая строится в процессе испытания вдавливанием. Метод лежит в основе международного стандарта ISO14577 и российского стандарта ГОСТ Р 8.748-2011. Склерометрия — нанесение царапин на исследуемый материал. Метод используется для измерения твёрдости, сопротивления абразивному износу, трещиностойкости, адгезии плёнок. Основным методом определения трибологических свойств — является многоцикловое испытание трением наконечника по поверхности исследуемого образца. Профилометрию и сканирующую зондовую микроскопию (СЗМ) используют для измерения параметров шероховатости поверхности.

Для проведения точных измерений свойств тонких плёнок и покрытий, отдельных элементов композиционного материала следует учитывать влияние на экспериментальные данные свойства подложки или соседних элементов композита, свойства переходных слоёв и границ. Особенно актуальны эти проблемы при исследовании объектов имеющих размеры и толщины в субмикрометровом и нанометровом диапазоне.

Получению адекватного результата способствует использование комплекса методов, поэтому является полезным создание прибора, на котором будут реализованы все приведённых выше экспериментальные метод с применением единого датчика. Разработанный комплекс измерительных методик и подходов следует использовать при исследовании различных новых материалах: композиционные материалы, твёрдые, упругие и хрупкие покрытия на твёрдых кристаллических и мягких полимерных подложках.

В **Главе 2** рассматриваются, принципы работы используемых измерительных приборов и дано описание основных измерительных методов реализованные в приборах, используемых в данной работе. Часть главы посвящена модификациям прибора «НаноСкан-3D»: модулю электрических измерений и датчику измерения боковой силы. Благодаря разработанным модулям на приборе реализованы новые измерительные методы. Рассмотрены различные методики определения формы наконечника и предложен новый.

Рассмотрены ИНТЕГРА Прима — модульный СЗМ для исследования поверхности и поверхностных свойств образцов на микро- и нанометровом масштабах и сканирующий нанотвердомер «НаноСкан-3D» разработанный в ФГБНУ ТИСНУМ. Основным элементом измерительный модулей используемых при наноиндентировании и склерометрии является биморфный пьезокерамический зондовый датчик с алмазным наконечником. Оригинальная конструкция датчика позволяет реализовать более десятка измерительных методик на одном приборе.

Работа этих приборов в режиме полуконтактной СЗМ позволяет получить изображение рельефа поверхности и карту распределения упругих свойств. Режим индентирования позволяет измерить твёрдость и модуль упругости, оценить упругое восстановление материала после индентирования. Реализован метод измерения твёрдости по изображению восстановленного отпечатка (метод аналогичный классическому микроиндентированию). Реализован метод нанесения царапины с последующим получением изображения рельефа поверхности восстановленного отпечатка. Метод позволяет определить сопротивление абразивному износу и твёрдость материала, адгезию и толщину тонких покрытий.

В составе используемых приборов имеется датчик измерения тока при подаче напряжения между образцом и полупроводниковым алмазным наконечником. Датчик позволяет получить карту распределения электрической проводимости по поверхности исследуемого образца. Для выполнения исследований по теме диссертации был разработан датчик с возможностью измерения боковой и нормальной силы.

Были разработаны методики проведения испытаний на износ для инденторов разной геометрии (рисунок 1). Выбор формы и материала

наконечника, а также траектории движения подбирается из соображений приближения условий испытания к условиям реальной эксплуатации исследуемого объекта. Использование пирамидальных наконечников, 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, что соответствует разным режимам износа.

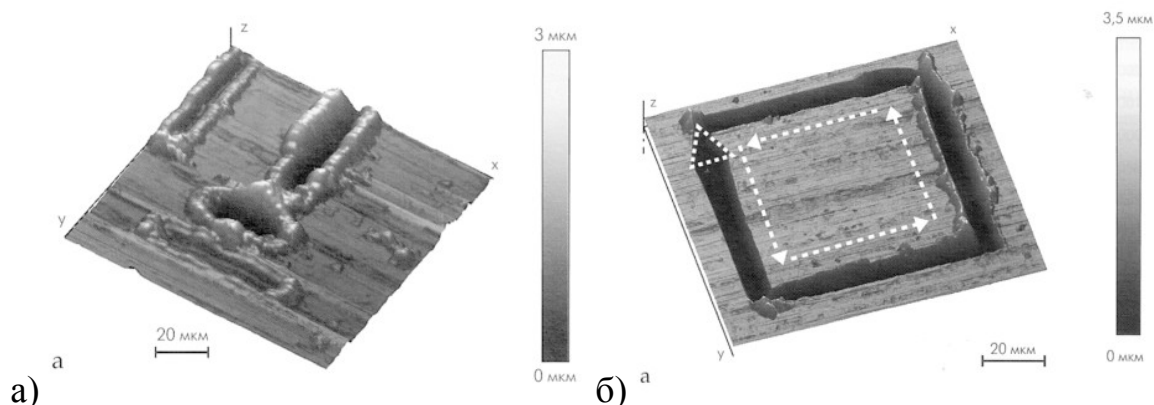


Рисунок 1 — СЗМ-изображение рельефа поверхности покрытия после испытания на износ: а) Трение сферическим наконечником, возвратно-поступательное движение; б) пирамидальный наконечник, движение по квадрату

Использование зонда с возможностью измерения боковой силы позволяет вычислять силу трения наконечника о материал и проводить измерения твёрдости по следу царапины.

Измерение методом инструментального индентирования требуют точного знания формы наконечника, которая задаётся функцией $A(h)$, представляющей собой зависимость площади сечения наконечника A от расстояния вдоль оси индентора h . Существует много способов определения функции формы индентора $A(h)$.

В работе рассмотрены некоторые из них (рисунок 2): сканирование острия индентора методами СЗМ, сканирование отпечатка индентора в пластичном материале, нанесение серии уколов в поверхность стандартного образца, сканирование алмазным наконечником поверхность периодической тестовой решетки, которая представляет собой упорядоченный массив острых иголок.

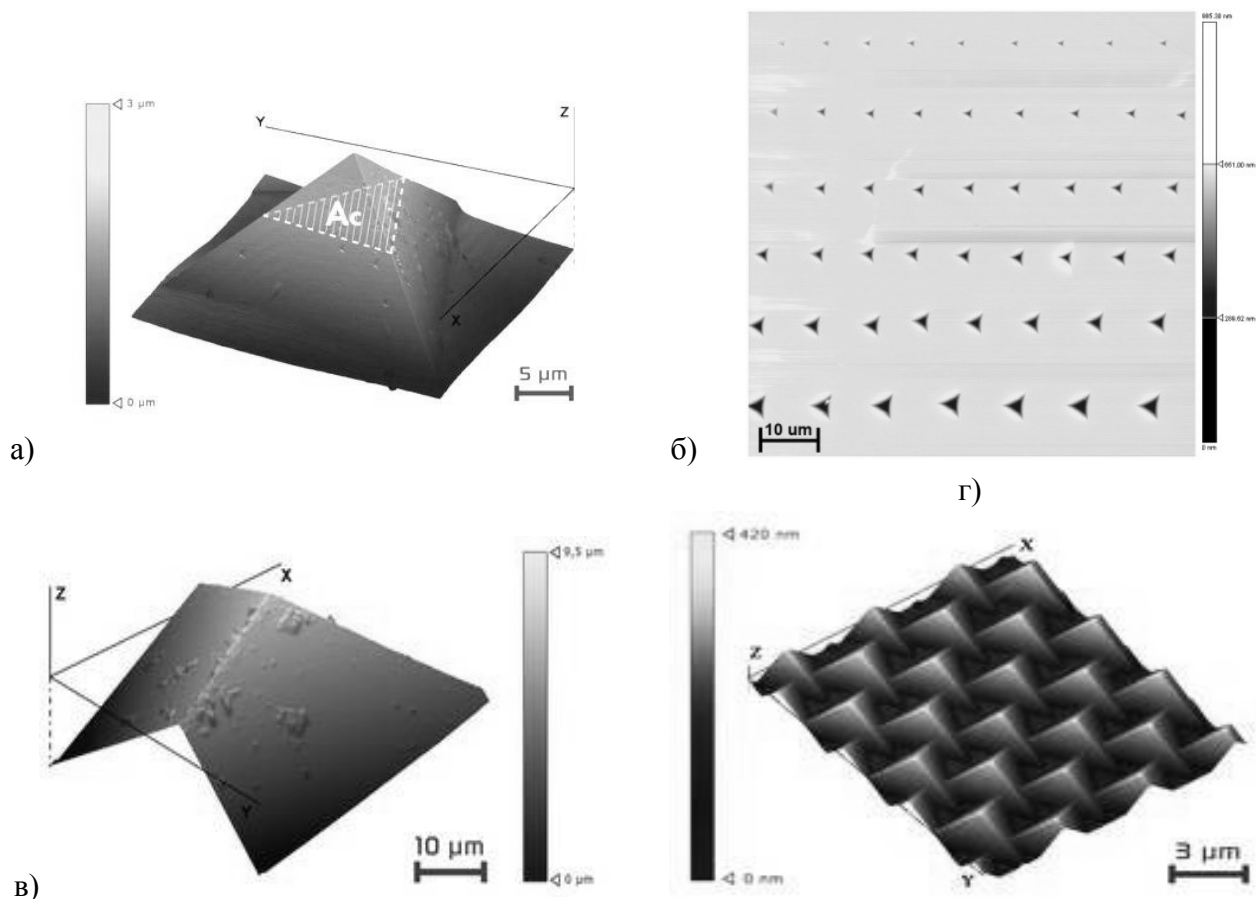


Рисунок 2 — а) Перевернутое трехмерное изображение профиля отпечатка в алюминии, б) Серия уколов на плавленом кварце, в) СЗМ-изображение индентора, г) СЗМ-изображение калибровочной решётки TGT01 (NT-MDT)

Проведено сравнение этих способов и показана их применимость в различном диапазоне глубин (рисунок 3). Предложен новый способ определения формы индентора — сканирование острого алмазного выступа.

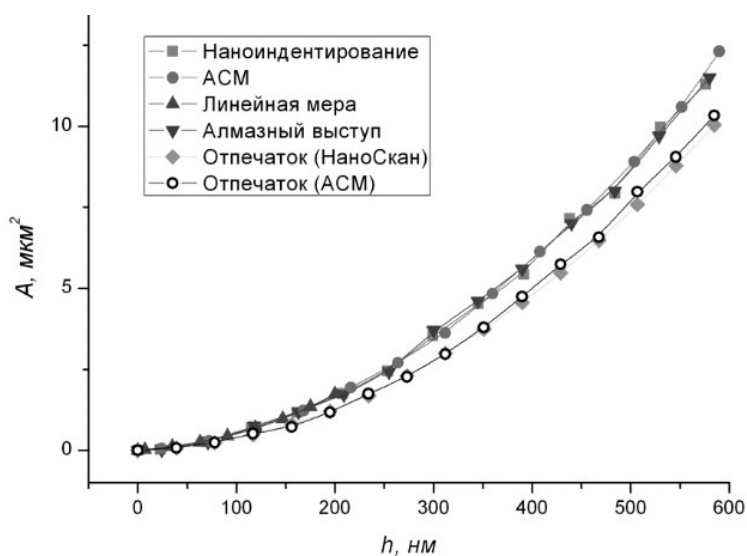


Рисунок 3 — Функция формы наконечника, вычисленная разными методами

В Главе 3 рассмотрены способы анализа рельефа поверхности по СЗМ-изображению.

В Разделе 1 Главы 3 представлен разработанный в ФГБНУ ТИСНУМ алгоритм определения параметров царапины нанесённой пирамидальным индентором и результат его экспериментальной проверки.

Вычисляются следующие параметры царапины: средняя ширина и глубина царапины, внутренний объем остаточной борозды V_{groove} , суммарный объем навалов V_{p-u} , средняя высота навалов h_{p-u} с каждой стороны царапины, площадь контакта индентора с поверхностью образца (по форме соответствует двум передним граням пирамиды Берковича).

При царапании перед гранями движущегося индентора образуется навал, площадь которого входит в общую площадь контакта индентора с образцом и оказывает влияние на измеряемые значения микро- и нанотвердости (рисунок 4).

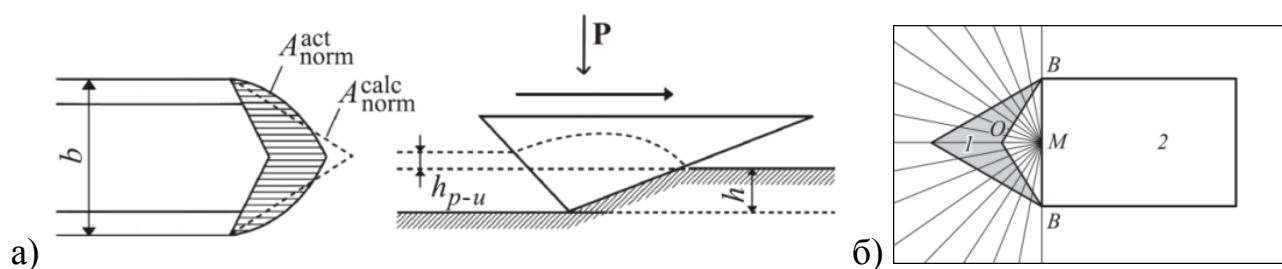


Рисунок 4 — а) Схема образования вала перед индентором; б) схема анализа отпечатка царапины

Разработанный алгоритм вычисления площади проекции контакта индентора с образцом, можно применять для измерения твердости методом царапания:

$$H_{norm} = \frac{P}{A_{norm}} \quad (1)$$

здесь H_{norm} — твёрдость, P — нормальная нагрузка, A_{norm} — площадь проекции контакта.

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.

Высота навалов по сторонам царапины определяется геометрией индентора и отношением модуля Юнга E к пределу текучести материала σ . Данные, полученные для плавленого кварца, стекла, армко-железа и сапфира, могут быть аппроксимированы логарифмической зависимостью:

$$\frac{h + h_{p-u}}{h} = 0.207 \ln \left(\frac{E}{\sigma} \cdot \operatorname{ctg} \vartheta \right) + 0.84 \quad (2)$$

где h_{p-u} — высота навалов, h — глубина царапины, отсчитываемые от исходной поверхности; ϑ — половинный угол при вершине индентора; σ — предел текучести.

Зависимость (2) 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 $h + h_{p-u}$ для образцов титана лежат ниже зависимости (2), что может быть связано с формированием значительного навала перед движущимся индентором, представляющим собой стружку образованную разрушением боковых навалов.

При индентировании и царапании образцов хрупких материалов может происходить изменение характера деформации при увеличении нагрузки — переход от пластического течения к хрупкому разрушению. Такой переход наблюдается при критическом значении ширины царапины:

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

здесь K_{1c} — коэффициент трещиностойкости, H — твёрдость.

Разработанный алгоритм позволяет вычислить величину f_{ab} , являющуюся мерой вклада хрупкого разрушения в общий процесс деформации и характеризующую степень абразивного износа:

$$f_{ab} = \frac{A_{groove} - A_{p-u}}{A_{groove}} \quad (4)$$

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

Увеличение f_{ab} при увеличении нагрузки указывает на увеличение вклада хрупкого разрушения в общую деформацию материала.

Раздел 2 Главы 3 посвящён исследованию нанокompозита алюминия и меди с фуллереном (C_{60}). Важнейшим свойством данного материала, является размер кристаллитов, так как твёрдость зависит от их размеров.

Проведено исследование размеров зёрен данных образцов с помощью разработанного в ФГБНУ ТИСНУМ автоматического алгоритма анализа СЗМ-изображения рельефа поверхности (рисунок 5). Точность измерения среднего диаметра, определяется размером пятна контакта наконечника с поверхностью. В разработанном алгоритме присутствуют управляющие параметры, определяемые вручную, что несколько ограничивает полную автоматизацию. Тем не менее, проведенные исследования показывают эффективность его работы.

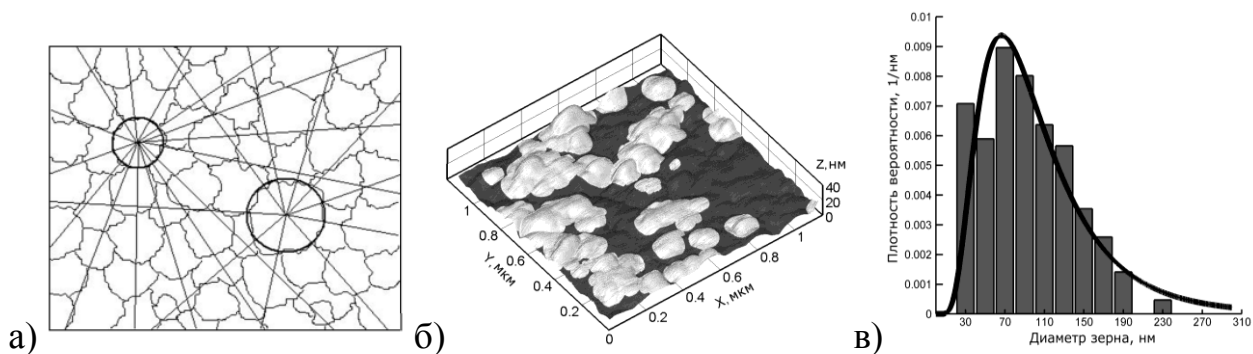


Рисунок 5 — а) схема поиска зерна и измерения его размера, б) пример применения алгоритма, в) зависимость плотности вероятности от диаметра зерна для образца композита $\text{Cu}+3\%\text{C}_{60}$

Алгоритм показал возможность автоматического распознавания зерен на поверхности наноструктурированного материала и его применения для построения распределения зёрен по размеру.

Глава 4 посвящена исследованию влияния механических свойств компонентов углерод-углеродного композиционного материала на трибологические свойства образца в целом.

Углерод-углеродные композиционные материалы, разработанные ОАО «Авиационная корпорация «Рубин», составляют основу авиационных тормозных дисков. Объект исследования содержит функциональные элементы микронного размера, для измерения их механических свойств применялись методы, разработанные для нанотвердомера НаноСкан.

Исследованный композиционный материал представляет собой углеродные волокна в углеродной матрице. Характер износа композита определяется структурой и комбинацией механических свойств компонентов.

Графитированные волокна, состоящие из сравнительно слабо связанных графеновых слоев, в процессе трения легко разрушаются путем отделения отдельных мелких фрагментов. Такие волокна не оказывают абразивного воздействия на матрицу, и величина износа определяется контактами матрица-матрица, то есть — контактирующих участков с близкой по величине твердостью. При отсутствии абразивного эффекта не происходит значительных разрушений, поверхностный слой сохраняет свою монолитность и износ материала минимален. В случае использования твёрдых карбонизованных волокон, обладающих существенно более высокой твердостью по отношению к матрице, волокна разрушают и изнашивают ее, уменьшая ее способность удерживать волокна. Волокна выкрашиваются из матрицы, что в конечном итоге приводит к повышенному износу.

Влияние на процесс износа оказывает фрикционная плёнка, формирующаяся из продуктов, образовавшихся в процессе истирания. Механические свойства такой плёнки определяются компонентами, которые

идут на её формирование. Плёнка, образованная на материале, армированном графитированными волокнами, имеет твёрдость близкую к волокнам, а плёнка, образованная на материале, армированном карбонизованными волокнами, имеет твёрдость близкую к матрице.

В **Главе 5** рассмотрены результаты исследования механических свойств покрытий, в том числе сверхтонких (менее 100 нм).

Раздел 1 Главы 5 посвящен исследованию износа тонких покрытий. Проведено исследование пороговых напряжений образования сколов в покрытии на основе экспериментов и результатов численного моделирования.

Проведено экспериментально-теоретическое исследование свойств покрытия толщиной от 70 до 200 нм на основе оксидов полученных карбоксилатным методами. Для проведения трибологических испытаний были применены методики, разработанные при участии автора для нанотвердомера «НаноСкан».

На каждом образце проводились серии испытаний с различным количеством циклов износа и с различными силами прижима наконечника. По изменению рельефа поверхности оценивался износ покрытий (пример на рисунке 6).

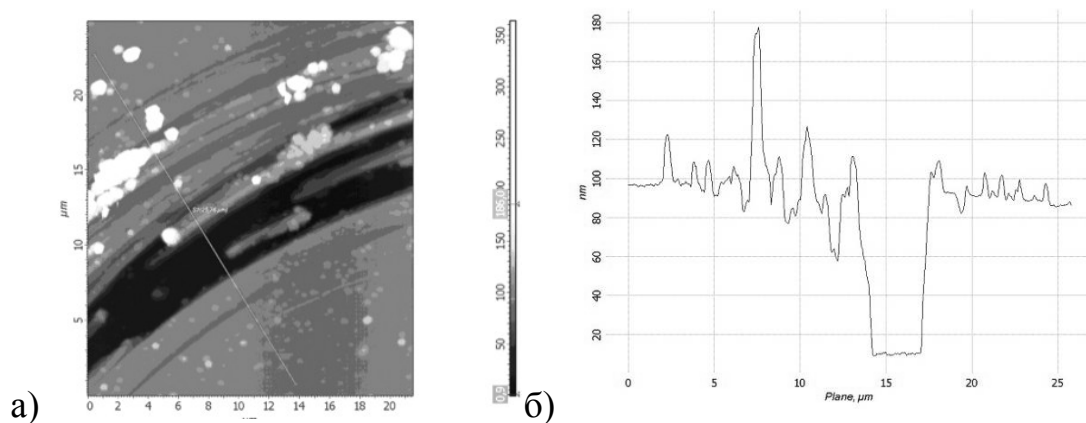


Рисунок 6 — а) СЗМ-изображение области проведения испытания на износ, б) профиль сечения рельефа поверхности поперек трека износа

Измеренные методами наноиндентирования и склерометрии значения толщины и модуля упругости образцов позволили провести численное моделирование распределения напряжений в покрытии и подложке при фрикционном нагружении и связать напряжённые состояния с результатами экспериментов.

В работе представлен сравнительный анализ двух разных покрытий и приведено объяснение разной устойчивости образцов к образованию сколов

(как путем анализа напряжений, так и в результате интерпретации структурных особенностей материала). Для одного из образцов получен диапазон максимальных значений растягивающих напряжений, который можно рассматривать как пороговый, выше которого происходит скалывание покрытий. При меньших значениях происходит изнашивание с постепенным углублением канавки.

Раздел 2 Главы 5 посвящён исследованию полимерных материалов и защитных абразивостойких покрытий для полимеров.

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.

Методом наноиндентирования были определены твёрдость (Н), модуль упругости (Е) и коэффициент упругого восстановления (к) чистых полимеров и образцов с покрытием (таблица 1). Методом СЗМ была измерена шероховатость образцов и получены изображения рельефа поверхности восстановленных отпечатков после индентирования и нанесения царапин.

Таблица 1 Физико-механические характеристики поверхностного слоя полимерных образцов

№ п/п	Образец	Шероховатость, нм	Е, ГПа	Н, ГПа	Н/Е	к, %
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

Для материалов данного типа важными являются оптические свойства. Так называемы 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 «затиранию» реализуется путем повышения физико-механических характеристик поверхности материала, во втором — снижением шероховатости.

Высокая стойкость силоксанового покрытия к абразивному износу достигается снижением шероховатости поверхности, увеличения отношения

твёрдости к модулю упругости материала, а также высокой степени упругого восстановления.

Раздел 3 Главы 5 посвящён исследованию тонких углеродных покрытий на полимерной подложке. Исследовалось влияние покрытия на механическую прочность изделия и рельеф поверхности.

Исследовались покрытия из линейно-цепочечного углерода (ЛЦУ) толщиной менее 100 нм нанесённые на поверхность полиуретана.

Методом наноиндентирования были получены значения твёрдости и модуля упругости покрытия. Прочность и адгезионные свойства покрытия исследовались нанесением царапин с переменной нагрузкой.

Покрытия на основе ЛЦУ, нанесённые на полиуретан, увеличивают ее прочность и износостойкость. Покрытие сохраняет упругие свойства и не разрушается при больших относительных деформациях. Покрытие имеет высокую адгезию к подложке и не отслаивается при механическом воздействии, что должно повышать эксплуатационные характеристики полимерных изделий.

В **Разделе 4 Главы 5** исследовалась трещиностойкость твёрдого алмазоподобного покрытия толщиной 180 нм на кремниевой подложке, полученного методом фильтрованного пульсирующего дугового разряда.

Параметр трещиностойкости K_{IC} (вязкость разрушения) является одним из важнейших параметров покрытия, определяющих стойкость к износу, хрупкому разрушению. Измерения вязкости разрушения проводились методом наноиндентирования и склерометрии с применением пирамидальных алмазных инденторов геометрии «угол куба».

Использование острых инденторов при проведении испытаний сверхтвёрдых ($H > 20$ ГПа) материалов требует постоянного контроля формы острия вследствие высокой вероятности его разрушения. Определение трещиностойкости по канальным трещинам требует определения толщины покрытия. Вычисления энергии образования скола можно сделать из кривой нагрузка - глубина внедрения, измеряемой в процессе индентирования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1) Предложен комплексный подход позволяющий установить взаимосвязь трибологических свойств покрытий и материалов с результатами измерений методами индентирования, склерометрии и СЗМ. В рамках данного подхода все измерения проводятся с помощью единого пьезокерамического датчика с высокочистым или полупроводниковым алмазным наконечником на 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, из которых она была образована.

5) Проведено комплексное экспериментально-теоретическое исследование процесса 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 силоксановым покрытием достигается в результате снижения значения средней шероховатости поверхности, увеличения отношения твердости к модулю упругости материала, а также увеличения 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. Покрытия имеют высокую степень адгезии к подложке и не отслаиваются 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:

1. 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.

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

3. 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.

4. 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.

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

6. 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.

7. 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.

8. Усеинов А.С., Кравчук К.С., Кенигфест А.М., Кулаков В.В., Малахов 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.

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

10. 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.

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

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.