

УДК 531.7
PACS 07.05.Kf

Определение механических свойств материала при индентировании в колебательном режиме

Р. И. Изюмов¹, А. Ю. Беляев¹, А. Л. Свистков²

¹ Институт механики сплошных сред УрО РАН
614013, Пермь, ул. Академика Королева, 1

² Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15
email: izumov@icmm.ru

В работе предложен новый способ расшифровки данных, получаемых с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) в колебательном режиме наноиндентирования. Разработана модель взаимодействия зонда АСМ на упругой балке (кантилевере) с образцом. Помимо статической нагрузки на основании кантилевера задана силовая модуляция по гармоническому закону. Такой подход позволяет использовать для расчёта механических характеристик не только силу взаимодействия зонда с материалом, но и сдвиг фазы колебаний кантилевера по отношению к заданному гармоническому сигналу на его основании, а также соотношение амплитуд этих колебаний. Данная информация дает возможность оценить наличие вязкости материала. Было показано преимущество колебательного режима перед квазистатическим индентированием, заключающееся в возможности исключить влияние необратимых процессов (пластика, хрупкое разрушение в материале) на результат эксперимента и выявить наличие временных зависимостей. Показано, что модель содержит небольшое количество констант, предложены методы их определения. Проведенные с помощью разработанной модели расчёты позволили сделать ряд рекомендаций по выбору жесткости кантилевера для получения наиболее информативных результатов эксперимента. Данный подход представляется перспективным при исследовании материалов с высокой степенью неоднородности по жёсткости, в том числе при определении локальных свойств наполненных нанокompозитов вблизи частиц наполнителя.

Ключевые слова: наноиндентирование; атомно-силовая микроскопия; динамическая модель взаимодействия; модуляция силы

Поступила в редакцию 11.03.2020; принята к опубликованию 22.05.2020

A method for determining the local mechanical properties using nanoindentation in oscillating mode

R. I. Izyumov¹, A. Yu. Belyaev¹, A. L. Svistkov²

¹ Institute of continuous media mechanics UB RAS
614013, Acad. Korolev str., 1, Perm, Russia

² Perm State University
614990, Bukirev str., 15, Perm, Russia
email: izumov@icmm.ru

A new method of processing of data obtained using atomic force microscopy (AFM) in the oscillating nanoindentation mode is proposed. The model of the AFM probe on elastic beam (cantilever) interaction with a sample is developed. In addition to the static load, applied on a base of the cantilever, a force modulation, according to a harmonic law, is set. This approach makes possible to take into account not only the force of the probe-material interaction but also the phase shift of the cantilever oscillations with respect to a given harmonic signal on the cantilever base as well as the amplitudes ratio of these oscillations. This information allows the presence of the viscosity in the material evaluating. The advantage of the oscillatory regime over quasistatic indentation was shown. It consists in the possibility to exclude the influence of irreversible processes (plastic, brittle fracture in the material) on the result of the experiment and to reveal the presence of the time dependent behavior. It is shown that the model contains a small amount of constants; methods for their determination are proposed. The calculations, performed using the developed model, made it possible to make a number of recommendations on choosing the cantilever stiffness to obtain the most informative experimental results. This approach seems perspective in studying materials with a high degree of stiffness inhomogeneity, including the determination of the local properties of filled nanocomposites near filler particles.

Keywords: nanoindentation; atomic force microscopy; dynamic model of interaction; force modulation

Received 11.03.2020; accepted 22.05.2020

doi: 10.17072/1994-3598-2020-3-39-47

1. Введение

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является одним из самых эффективных инструментов исследования микро- и наноструктуры, а также локальных характеристик материалов. В частности, АСМ является перспективным методом исследования эластомерных композитов с нанонаполнителем. Большой интерес представляют механические свойства матрицы вблизи частиц наполнителя. Использование одиночного индентирования не очень эффективно в данном виде исследований в связи с рядом особенностей метода (скорость, разрешение, характер взаимодействия с поверхностью исследуемого материала). Развитие АСМ с 1980-х гг. привело к появлению множества режимов и приложений [1]. Среди них нужно отметить динамические режимы исследования материалов [2–4]. Одним из наиболее перспективных динамических методов исследования является метод Force modulation method (FMM) или метод модуляции силы [5]. Его развитие с 90-х гг. позволило разработать технику построения карты механических свойств материала на наномасштабах с высоким разрешением [6, 7].

Существует множество научных работ по данному методу. В первых работах в данной области предпринята попытка выйти на механические свойства материала с использованием модели Герца [8]. В связи с тем, что модель Герца не учитывает такие механизмы, как капиллярные явления, адгезию, силы межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальс) и неупругое поведение исследуемого материала, появились новые исследования, в которых авторы предлагают разные подходы с учетом этих эффектов. Так, в работах [9–11] предлагается рассматривать систему (кантилевер-

поверхность) как балку, конец которой связан с основанием упругим и вязким элементами (соединенными параллельно). Это позволяет учесть вязкоупругость исследуемого материала. Данный подход схож с подходом, используемым на динамо-механических анализаторах [12, 13]. В работах [13, 14] предлагается учитывать влияние адгезии и капиллярных эффектов. Иными словами, их основной задачей является выход на упругие (модуль Юнга) и вязкоупругие (модуль накопления и модуль потерь) свойства исследуемого материала. В связи с этим предлагаемые подходы сильно усложнены, что требует нахождения множества констант. Кроме того, в предложенных работах не дано четкого объяснения эффекту возрастания амплитуды кантилевера при увеличении жесткости материала.

При исследовании нанокompозитов на основе полимерной матрицы с частицами наполнителя зачастую не так важно нахождение локальных механических свойств материала. Наиболее интересной является информация о межфазных слоях (матрица-наполнитель) и качественных отличиях локальной жесткости матрицы в пространстве между включениями [15–17]. В данной работе предлагается модель, позволяющая качественно определить различия в жесткости локально неоднородного материала. Преимуществом данной модели является небольшое количество констант и возможность построения карт локальной жесткости материала. Кроме того, предложенная модель позволяет изучать особенности взаимодействия «зонд-поверхность», учитывая такие факторы, как адгезия, межмолекулярное взаимодействие, капиллярные эффекты. Учет может быть реализован с помощью уже известных моделей, таких как ДжКР [18], ДМТ [19], МД [20], так и любых других.

2. Модель взаимодействия зонда с материалом

Рассмотрим схематичное представление системы кантилевер-образец (рис. 1).

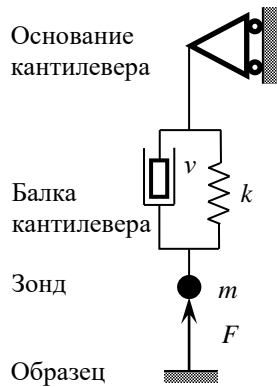


Рис. 1. Схематичное представление системы кантилевер-образец

Дополнительные подробности описания рассматриваемой модели АСМ можно найти в работе авторов [21].

На рис. 1 представлена система взаимодействующих с силой F зонда и образца. Зонд представлен в виде груза с эффективной массой m . Балка кантилевера моделируется вязкоупругим элементом с жесткостью k и параметром диссипации v . Основание кантилевера может перемещаться в вертикальном направлении согласно заданным параметрам движения (рабочая частота f и амплитуда B). В дальнейшем будем рассматривать такой режим индентирования, при котором зонд постоянно находится в контакте с поверхностью образца.

Чтобы понять, как соотносятся перемещения основных компонентов системы (основание кантилевера и зонд), рассмотрим пример двух положений кантилевера – неизогнутое в момент касания образца и изогнутое после внедрения в образец (рис. 2).

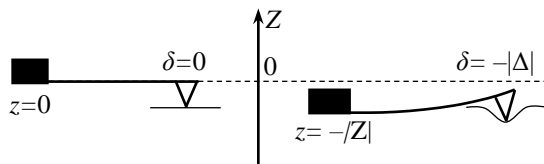


Рис. 2. Перемещения основания кантилевера (z) и зонда (δ) при индентировании

Перемещение основания вниз на величину $z = -|Z|$ вызывает перемещение зонда $\delta = -|\Delta|$. Величина Δ меньше по абсолютному значению, чем Z , что связано с реакцией образца на внедрение зонда. Таким образом, вызванный сопротивлением образца изгиб балки определяется как $d = |Z| - |\Delta| = \delta - z$.

Движение зонда можно описать следующим уравнением (1):

$$m\delta'' - v d' = -kd + F(-\delta), \quad (1)$$

где δ – перемещение зонда, определяемое как $\delta = z + d$, v – параметр диссипации, возникающей в процессе изгиба балки кантилевера, d – изгиб кантилевера, вызывающий силу kd , направленную в сторону образца, $F(-\delta)$ – реакция материала при внедрении зонда на величину $-\delta = |\Delta|$, направленная от образца.

Допустим, что параметры процесса индентирования (перемещение основания кантилевера z , изгиб d , реакция материала F) можно представить в виде суммы статического (z_0, d_0, F_0) и гармонического ($\Delta z, \Delta d, \Delta F$) слагаемых:

$$z = z_0 + \Delta z, \quad d = d_0 + \Delta d, \quad F = F_0 + \Delta F, \\ d'_0 = z'_0 = 0.$$

Слагаемые F_0 и ΔF в общем случае определяются конкретной моделью взаимодействия индентора и материала. Предполагая, что амплитуда колебаний гармонической компоненты ΔF мала, можно сделать упрощение и ограничиться в разложении силы в ряд только линейными членами. Тогда, независимо от выбранной модели, будет выполняться приближительное равенство $\Delta F(-\delta) \approx k_s(-\delta)$, где параметр k_s как раз и будет зависеть от выбранной модели взаимодействия.

Таким образом, сила, действующая со стороны материала, может быть представлена в виде

$$F(-\delta) = F_0 - k_s(\Delta z + \Delta d).$$

С учетом этого выражения уравнение (1) принимает вид

$$m(z_0 + \Delta z + d_0 + \Delta d)'' - v(d_0 + \Delta d)' = \\ = -k(d_0 + \Delta d) + F_0 - k_s(\Delta z + \Delta d). \quad (2)$$

Рассмотрим отдельно статическую и гармоническую части уравнения (2):

$$m(\Delta z + \Delta d)'' - v\Delta d' = -k\Delta d - k_s\Delta z - k_s\Delta d, \\ -kd_0 + F_0 = 0. \quad (3)$$

Второе уравнение в системе (3) представляет собой закон Гука. Из него следует, что упругая сила, действующая со стороны материала, равна $F_0 = kd_0$, где k – жесткость кантилевера.

Величины Δz и Δd меняются по гармоническому закону с частотой f и сдвигом фаз φ . Изгиб кантилевера d является следствием движения основания кантилевера z , но для упрощения выкладок сдвиг по фазе со знаком минус введем в выражение для Δz . Также для удобства примем, что колебания Δz начинаются с движения вниз:

$$\Delta d = A \sin \omega t, \\ \Delta z = -B \sin(\omega t - \varphi) = \\ = -B \sin \omega t \cos \varphi + B \cos \omega t \sin \varphi, \\ \omega = 2\pi f.$$

Первое уравнение из системы (3) примет вид

$$\begin{aligned}
& mB\omega^2 \sin \omega t \cos \varphi - mB\omega^2 \cos \omega t \sin \varphi - \\
& - mA\omega^2 \sin \omega t - \nu A\omega \cos \omega t = \\
& = -(k + k_s)A \sin \omega t + k_s B \sin \omega t \cos \varphi - \\
& - k_s B \cos \omega t \sin \varphi.
\end{aligned} \quad (4)$$

Перейдем от уравнения (4) к системе

$$\begin{aligned}
& mB\omega^2 \cos \varphi - mA\omega^2 = -(k + k_s)A + k_s B \cos \varphi, \\
& -mB\omega^2 \sin \varphi - \nu A\omega = -k_s B \sin \varphi.
\end{aligned} \quad (5)$$

Введем отношение амплитуд d и z как $a=A/B$. Соберем в левых частях уравнений слагаемые при $\sin \varphi$ и $\cos \varphi$. Система (5) примет вид

$$\begin{aligned}
& (m\omega^2 - k_s) \cos \varphi = (m\omega^2 - k - k_s)a, \\
& (k_s - m\omega^2) \sin \varphi = \nu a\omega.
\end{aligned} \quad (6)$$

Возведем в квадрат и сложим уравнения системы (6):

$$(m\omega^2 - k_s)^2 = a^2 [\omega^2 \nu^2 + (m\omega^2 - k - k_s)^2]. \quad (7)$$

Из уравнения (7) получим выражение для амплитуды изгиба кантилевера:

$$a^2 = \frac{(m\omega^2 - k_s)^2}{\omega^2 \nu^2 + (m\omega^2 - k - k_s)^2}. \quad (8)$$

Синус сдвига фазы можно вычислить из второго уравнения системы (6) с учётом (8):

$$\sin \varphi = \frac{\nu a \omega}{k_s - m\omega^2}. \quad (9)$$

3. Анализ модели

Для анализа в качестве примера возьмём характеристики кантилевера модели NSG30 [22]: $k = 40$ Н/м, $f_0 = 340$ кГц.

Рассмотрим выражение (8) для отношения амплитуд изгиба балки кантилевера d и задающего сигнала z . Выразим значение a от отношения жесткости материала k_s к жесткости кантилевера k , $\bar{k} = k_s/k$:

$$a^2 = \frac{(m\omega^2 / k - \bar{k})^2}{\omega^2 \nu^2 / k^2 + (m\omega^2 / k - \bar{k} - 1)^2}. \quad (10)$$

На рис. 3 изображена функция $a(\bar{k})$ при разных значениях параметра диссипации ν . В качестве рабочей частоты принята $f = 5$ кГц.

В качестве проверки модели рассмотрим случай $\bar{k} = \bar{k}_1 = 1$:

$$a^2 = \frac{(m\omega^2 / k - 1)^2}{\omega^2 \nu^2 / k^2 + (m\omega^2 / k - 2)^2}. \quad (11)$$

Как можно заметить, при малой (по сравнению с резонансной) частоте $a \rightarrow 0.5$, что означает отличие амплитуды колебаний основания и изгиба кантилевера в два раза. Действительно, при $\bar{k} = 1$ с обеих сторон от зонда будут расположены упругие эле-

менты с одинаковой жёсткостью, и перемещение основания вызовет в два раза меньшее перемещение зонда. Как видно по графику на рис. 3, рабочая частота, отличающаяся от резонансной примерно на два порядка, позволяет использовать данное приближение в достаточно большом диапазоне малых значений ν .

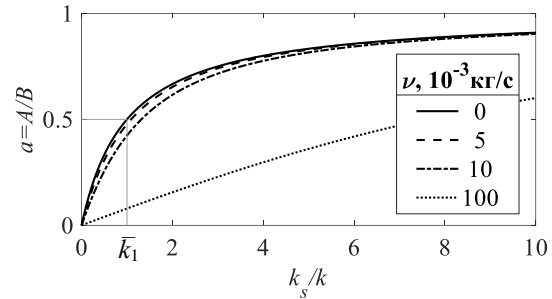


Рис. 3. Характер функции $a(\bar{k})$ при различных значениях параметра диссипации ν

Далее рассмотрим случай больших значений \bar{k} . Из уравнения (10) можно сделать вывод, что при большом преобладании жесткости материала над жесткостью кантилевера, значение функции a асимптотически стремится к единице независимо от других параметров системы. Это можно видеть на рис. 3. С практической точки зрения это означает, что мягкие кантилеверы будут давать низкую контрастность на картине жесткости поверхности. Результат эксперимента с такими кантилеверами будет мало информативен из-за сопутствующих шумов. Следовательно, мягкие кантилеверы не подходят для работы в предложенном режиме.

Если рассмотреть производную функции $a(\bar{k})$, то можно сделать вывод, что наибольший градиент наблюдается при $\bar{k} \rightarrow 0$. Малое значение \bar{k} означает, что для получения максимально контрастной картины жесткости поверхности необходимо подбирать кантилевер с относительно большой жесткостью по сравнению с жесткостью материала.

Функция $a(\bar{k})$ принимает нулевое значение при условии $m\omega^2 = k_s$ (8). Физически это означает совпадение заданных колебаний основания с собственными колебаниями зонда на поверхности образца, который выступает в роли линейно-упругого элемента с жесткостью k_s . Учитывая связь $m = k/\omega^2$, получим условие $a(\bar{k}_0 = \omega^2/\omega_0^2) = 0$. На рис. 4 представлены графики функции $a(\bar{k})$, принимающей нулевое значение в точке \bar{k}_0 , при разных соотношениях ω/ω_0 .

Полезную информацию даёт рассмотрение случая, когда соотношение \bar{k} стремится к нулю, что равнозначно отсутствию образца ($k_s \rightarrow 0$). Если в качестве рабочей частоты выбрать резонансную, то будет выполняться равенство $m\omega^2 = m\omega_0^2 = k$. Тогда значение функции a равно

$$a_{\bar{k}=0} = a_0 = m\omega/\nu = k/\omega\nu. \quad (12)$$

Поскольку жёсткость кантилевера известна (указана производителем или получена стандартным методом Садера, методом термофлуктуаций [23, 24]), то полученное в этом режиме значение a_0 можно использовать для вычисления неизвестного параметра диссипации кантилевера ν .

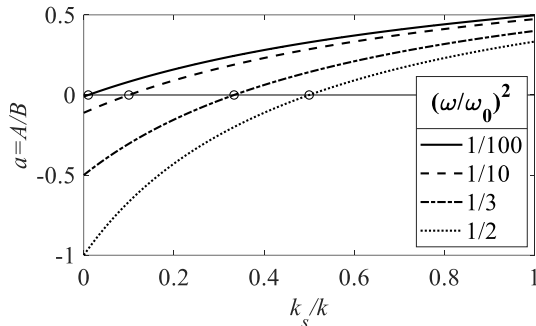


Рис. 4. Значения \bar{k}_0 (круглые метки), в которых $a(\bar{k}_0) = 0$, зависят от квадрата соотношения рабочей и резонансной частот. Данные для случая $\nu=0$

Другая формула (9) также позволяет вычислять относительную жёсткость материала. При этом используется карта сдвига фаз ϕ .

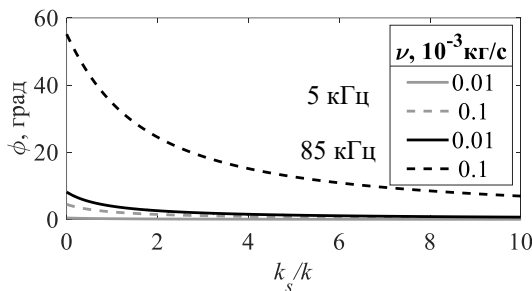


Рис. 5. Характер $\phi(\bar{k})$ при различных параметрах диссипации ν . Чёрные линии: рабочая частота $f = f_0/4 = 85$ кГц, серые линии: $f = 5$ кГц

На рис. 5 изображена зависимость характера функции $\phi(\bar{k})$ от параметра диссипации ν . Диапазон значений ν выбран с большим запасом в большую сторону. Как видно по графикам, при малых ν зависимость $\phi(\bar{k})$ становится настолько невыраженной, что формула (9) оказывается неприменимой на практике. Кроме того, обычно в качестве рабочей выбирают частоту значительно ниже резонансной, что ещё сильнее приближает функцию $\phi(\bar{k})$ к некоторой константе, близкой к нулю. Из этого можно сделать вывод, что экспериментально получать карту сдвига фаз для нашей модели имеет смысл только при большом параметре диссипации либо при высоких частотах. К примеру, при $f = 85$ кГц, $\nu = 10^{-4}$ кг/с качественное отличие жёсткости участка образца на порядок (\bar{k} от 0.5 до 5) приводит к существенному изменению сдвига фаз с 43 до 12.7 град (чёрный пунктир на рис. 5), что,

соответственно, даёт контрастную картину жёсткости поверхности.

4. Определение параметров B и ν

Амплитуда колебаний B задаются генератором АСМ с помощью модулированного сигнала, который выражается в вольтах. Для вычисления отношения амплитуд $a=A/B$ необходимо определить этот параметр в единицах длины.

Рассмотрим случай, когда кантилевер колеблется без касания материала. Это значит $k_s=0$.

Рабочую частоту ω мы можем зафиксировать, а основные параметры известны (приведённая масса m и жёсткость кантилевера k).

Получаем формулу зависимости амплитуды колебаний зонда A от амплитуды колебаний основания B и параметра диссипации ν при заданном параметре ω :

$$A = B \frac{m\omega^2}{\sqrt{\omega^2\nu^2 + (m\omega^2 - k)^2}}. \quad (13)$$

Характеры зависимости от параметров B и ν отличаются качественно. В первом случае эта зависимость линейная, во втором – существенно нелинейная. Это позволяет сделать вывод, что некоторой данной кривой функции $A(\omega)$ соответствует единственная пара параметров B и ν , которые определяют её с достаточно высокой степенью однозначности.

Для исследования возможностей предложенного способа был рассмотрен случай, когда амплитуда колебаний основания $B=1$ нм, а параметр диссипации $\nu=0.01 \cdot 10^{-3}$ кг/с. Кривая функции $A(\omega)$ для данных параметров приведена на рис. 6.

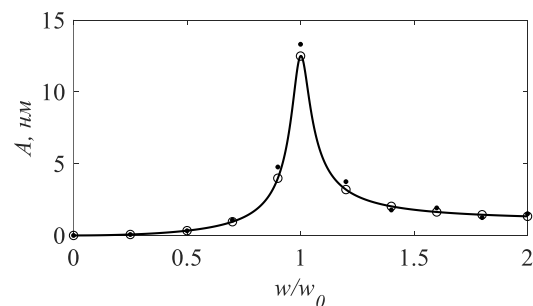


Рис. 6. Линия – функция $A(\omega)$ при $B=1$ нм, $\nu=0.01 \cdot 10^{-3}$ кг/с. Круглые метки – значения $A(\omega)$, выбранные в качестве экспериментальных данных. Точки – данные, подверженные случайным отклонениям (погрешностям)

Для учёта погрешности измерений реальных значений данные были подвержены случайным отклонениям (равномерное распределение случайной величины) в диапазоне ± 10 и $\pm 20\%$ для каждой величины. Каждая аппроксимация даёт ре-

зультат B_0 и v_0 с некоторым отклонением от точных значений B и v . Чтобы оценить, как погрешность измерений повлияет на погрешность расчётов, был проведён ряд вычислений, соответствующий 1000 экспериментов.

Для анализа результата построены графики плотности распределения и аппроксимация функцией Гаусса. Определены модальные значения и среднеквадратичные отклонения.

Было установлено, что погрешность модального значения (математического ожидания) достаточно мала и составляет менее половины процента в самом плохом случае. В основном, это около половины от десятой доли процента. Количество экспериментов практически не влияет на погрешность модального значения.

При этом разброс результата существенно большой, и есть высокая вероятность (с точностью до 3 сигма) получить отклонение для v в 24% при погрешности измерений $\pm 10\%$ и 48% при $\pm 20\%$. Можно заметить очень небольшое влияние количества экспериментов на разброс параметра B (2–5%).

Однако разброс значительно уменьшается при использовании гораздо большего количества экспериментальных данных, которые можно получить автоматизированным путём. При количестве экспериментальных точек, равном 2000, разброс падает для B : до 1.4–2.7% (при шуме $\pm 10\text{--}20\%$), для v до 4.0–7.5% (при шуме $\pm 10\text{--}20\%$).

Влияние количества экспериментальных данных на разброс результата наглядно представлено на рис. 7.

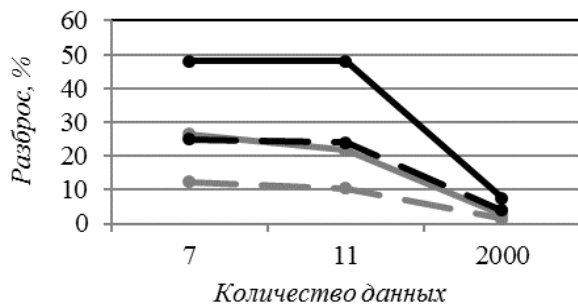


Рис. 7. Влияние количества данных на разброс результата: чёрные линии — для v ; серые — для B ; пунктир — при погрешности данных $\pm 10\%$; сплошная при $\pm 20\%$

5. Выбор рабочей частоты ω

Эксперимент проведён на ACM Ntegra Prima (производитель NT MDT). Использован автоматический режим построения амплитудно-частотной характеристики кантилевера (АЧХ) (рис. 8).

Для аппроксимации был построен участок АЧХ от 298 до 315 кГц, массив из 10000 точек. Определена резонансная частота $f_0 = 303.26$ кГц и жёсткость кантилевера $k = 35.27$ Н/м. В результате ап-

проксимации вычислены параметры: $B = 2.088$ нм, $v = 2.426 \cdot 10^{-7}$ кг/с.

Для данных параметров следующие зависимости $|a(\bar{k})|$ в зависимости от рабочей частоты, показанные на рис. 9.

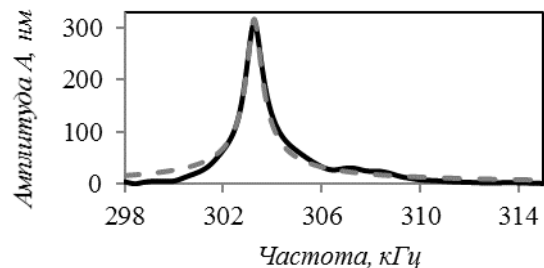


Рис. 8. АЧХ кантилевера модели NSG30 (сплошная линия) и аппроксимация функцией (13) (пунктир)

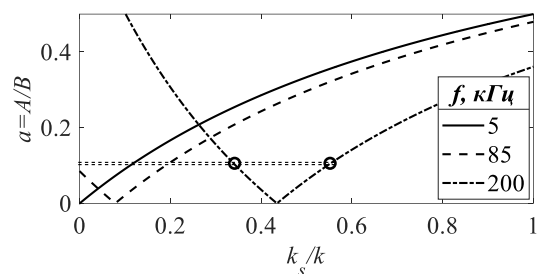


Рис. 9. Зависимость $|a(\bar{k})|$ для вычисленных B и v при разных рабочих частотах

Записывая амплитуду колебаний зонда из эксперимента, мы получаем лишь абсолютное значение A . Поэтому график, представленный на рис. 4, на практике необходимо представлять в виде $|a(\bar{k})|$. Это вызывает в некоторых случаях трудности определения жёсткости \bar{k} по экспериментальным данным a , так как одному значению a могут соответствовать два значения \bar{k} (рис. 9 при $f = 200$ кГц).

Однако можно заметить, что чем ниже рабочая частота, тем с большим диапазоном a можно работать. Например, при $f = 5$ кГц неоднозначность пропадает уже при $\bar{k} > 3 \cdot 10^{-4}$.

Но, выбирая рабочую частоту f , следует также учитывать, что от неё напрямую зависит уровень сигнала (амплитуды зонда A). То есть чем выше частота, тем выше уровень и лучше соотношение сигнал-шум. Таким образом, можно рекомендовать выбирать максимально возможную частоту, которая позволит работать в необходимом диапазоне жесткостей.

В данном случае в качестве рабочей частоты предлагается выбрать $f = 85$ кГц. Эта частота позволяет проводить исследования при $a > 0.1$, а значит, работать с материалом, у которого жёсткость самых мягких участков не меньше $1/5$ от жесткости кантилевера ($k_s/k > 0.2$).

Другой приём, с помощью которого можно преодолеть ограничение для рабочей частоты, заключается в том, чтобы выбрать кантилевер с та-

кой жёсткостью, которая бы заведомо превышала максимально возможную для данного материала жёсткость, т.е. например $k_s/k < 1$. А рабочую частоту выбрать такую, чтобы в полуплоскости графика $k_s/k < 1$ была только одна монотонная часть кривой $a(\bar{k})$. Этот вариант показан на рис. 10.

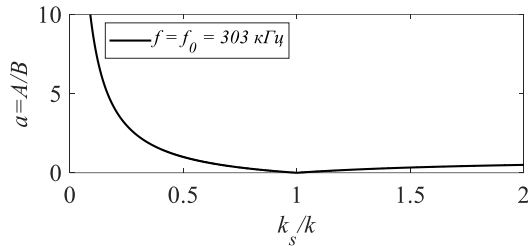


Рис. 10. Зависимость $a(\bar{k})$ при рабочей частоте $f = f_0 = 303$ кГц. Если кантилевер удовлетворяет условию $k_s/k < 1$, соотношение a и \bar{k} будет однозначным

6. Экспериментальное исследование материалов разной жёсткости

Были исследованы полиуретаны PU5 и PU3 с заведомо известными начальными модулями упругости, полученными в экспериментах на растяжение ($E(\text{PU5}) = 5.18$ МПа и $E(\text{PU3}) = 28$ МПа). $E(\text{PU5}) / E(\text{PU3}) = 5.4$.

В колебательном режиме зонд был подведён к поверхности. Рабочая частота меняется с резонансной (303 кГц) на 85 кГц. Производится индентирование и снимается значение амплитуды колебаний зонда. Измеренные значения:

- PU5: $A = 0.74$ нм, $B = 2.088$ нм, $a = A/B = 0.353$.
- PU3: $A = 0.25$ нм, $B = 2.088$ нм, $a = A/B = 0.12$.

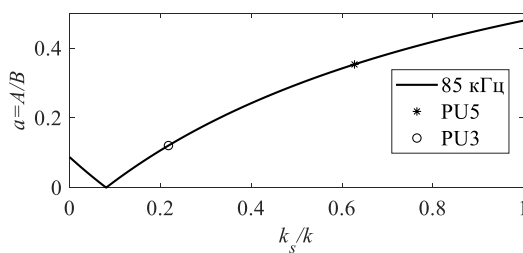


Рис. 11. Зависимость $a(\bar{k})$ для вычисленных $B = 2.088$ нм и $\nu = 2.426 \cdot 10^{-7}$ кг/с и рабочей частоте $f = 85$ кГц

По полученным значениям a определяем значения k_s/k , используя зависимость $a(k_s/k)$ для заданных параметров f, B, ν (рис. 11):

- PU5: относительная жёсткость $k_s/k = 0.628$.
- PU3: относительная жёсткость $k_s/k = 0.218$.
- $k_s(\text{PU5}) / k_s(\text{PU3}) = 2.88$.

Несмотря на различный характер поведения материала на микро и макромасштабах, вычисленные значения локальных (нанометрового масшта-

ба) жесткостей коррелируют с известными макросвойствами исследованных материалов.

7. Заключение

По итогам проведённой работы была разработана модель, позволяющая предложить перспективный способ получения механических характеристик поверхности образца. Её преимуществом является простота и малое количество требующих вычисления параметров. Одновременно с этим модель не теряет свойство универсальности и по необходимости может учитывать все проверенные временем, а также новейшие модели взаимодействия наноиндентора с материалом. В представленной работе рассмотрены случаи, позволяющие оценить адекватность и физичность модели, показан способ вычисления неизвестных параметров. Анализ на основе предложенной модели дает возможность сделать рекомендации по выбору кантилеверов с параметрами, позволяющими получить наиболее качественный результат.

Отдельно можно выделить следующие преимущества разработанной модели. Благодаря двум полученным соотношениям появляется возможность уточнять результат вычислений жесткости материала, а также по расхождению или совпадению результатов сделать вывод о присутствии временных зависимостей. Это, в свою очередь, указывает на пригодность применения чисто упругой модели или необходимость вводить более сложные модели наноиндентирования материала.

С другой стороны, предлагаемый способ дает возможность исключить влияние необратимых процессов (пластика, хрупкое разрушение в материале) на результат эксперимента. Необратимые явления при одиночном, квазистатическом индентировании проявляются неотделимо друг от друга как гистерезис кривой прямого и обратного хода зонда. Однако в динамическом колебательном режиме указанные паразитные явления могут наблюдаться только на начальных периодах колебаний и быстро, вследствие большой частоты, теряют эффект и не отражаются на результате.

Была разработана методика проведения эксперимента для определения неизвестных внутренних параметров кантилевера и системы генерации колебаний. Были даны рекомендации для достижения наиболее качественных и информативных результатов.

Созданная методика была опробована на примере материалов с известными механическими макросвойствами. Результат показал простоту применимости на практике. Анализ данной методики показывает её высокую точность и надёжность.

Можно сделать заключение, что предложенный способ получения механических характеристик материала является перспективным при исследовании мягких образцов с высокой степенью неод-

нородности по жёсткости, в том числе при исследовании наполненных нанокompозитов вблизи частиц наполнителя.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-31-00418 мол_а.

Список литературы

1. Garcia R., Perez R. Dynamic atomic force microscopy methods // *Surface Science Reports*. 2002. Vol. 47. P. 197–301.
2. Anselmetti D., et al. Imaging of biological materials with dynamic force microscopy // *Nanotechnology*, 1994. Vol. 5. P. 87–94.
3. Sader J. E., Pacifico J., Green C. P., Mulvaney P. General scaling law for stiffness measurement of small bodies with applications to the atomic force microscope // *Journal of Applied Physics*. 2005. Vol. 97. 124903.
4. Haviland D. B. Quantitative force microscopy from a dynamic point of view // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2017. Vol. 27. P. 74–81.
5. Maivald P., et al. Using force modulation to image surface elasticities with the atomic force microscope // *Nanotechnology*. 1991. Vol. 2. P. 103–106.
6. Killgore J. P., et al. Viscoelastic Property Mapping with Contact Resonance Force Microscopy // *Langmuir*. 2011. Vol. 27. P. 13983–13987.
7. Stana G., Price W. Quantitative measurements of indentation moduli by atomic force acoustic microscopy using a dual reference method // *Review of Scientific Instruments*. 2006. Vol. 77. 103707.
8. Hertz H. On the contact of rigid elastic solids and on hardness, in *Miscellaneous Papers*. London: MacMillan, 1882/1896.
9. Caron A., Arnold W. Observation of local internal friction and plasticity onset in nanocrystalline nickel by atomic force acoustic microscopy // *Acta Materialia*. 2009. Vol. 57. P. 4353–4363.
10. Yuya P. A., Hurley D. C., Turner J. A. Contact-resonance atomic force microscopy for viscoelasticity // *Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 104. 074916.
11. Stan G., Cook R. F. Mapping the elastic properties of granular Au films by contact resonance atomic force microscopy // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19. 235701.
12. Radmacher M., Tillmann R. W., Gaub H. E. Imaging viscoelasticity by force modulation with the atomic force microscope // *Biophysical Journal*. 1993. Vol. 64. P. 735–742.
13. Muraoka M., Arnold W. A method of evaluating local elasticity and adhesion energy from the non-linear response of AFM cantilever vibrations // *JSME International Journal Series A*. 2001. Vol. 44(3). P. 396–405.
14. Hurley D. C., et al. Mapping substrate/film adhesion with contact-resonance-frequency atomic force microscopy // *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 89. 021911.
15. Morozov I. A., Svistkov A. L., Heinrich G., Lauke B. Structure of the carbon-black-particles framework in filled elastomer materials // *Polymer Science Series A*. 2007. Vol. 49(3). P. 292–299.
16. Lauke B. Effect of particle size on fracture toughness of polymer composites // *Composites Science and Technology*. 2008. Vol. 68(15–16). P. 3365–3372.
17. Yao H., et al. Effect of silane coupling agent on the fatigue crack propagation of silica-filled natural rubber // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. Vol. 132(20). 41980.
18. Johnson K. L., Kendall K., Roberts A. D. Surface energy and the contact of elastic solids // *Proc. R. Soc. A*. 1971. Vol. 324(1558). P. 301–313.
19. Derjaguin B. V., Muller V. M., Toporov Y. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1975. Vol. 53 (2). P. 314–326.
20. Maugis D. Adhesion of spheres. The JKR-DMT transition using a Dugdale model // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1992. Vol. 150 (1). P. 243–269.
21. Изюмов Р. И., Беляев А. Ю., Гаришин О. К. Исследование взаимодействия наноиндентора с эластомером с помощью динамической модели движения зонда // *Вестник Пермского университета. Физика*. 2019. № 2. С. 46–54.
22. Tipsnano. AFM Probes and Accessories: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ntmdt-tips.com/products/view/nsg30> (дата обращения: 10.03.2020).
23. Sader J. E., Larson I., Mulvaney P., White L. R. Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers // *Review of Scientific Instruments*. 1995. Vol. 66(7). P. 3789–3798.
24. Cook S. M., Schäffer T. E., Chynoweth K. M., et al. Practical implementation of dynamic methods for measuring atomic force microscope cantilever spring constants // *Nanotechnology*. 2006. Vol. 17. P. 2135–2145.

References

1. Garcia R., Perez R. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports*, 2002, vol. 47, pp. 197–301.
2. Anselmetti D. et al. Imaging of biological materials with dynamic force microscopy. *Nanotechnology*, 1994, vol. 5, pp. 87–94.
3. Sader J.E., Pacifico J., Green C.P., Mulvaney P. General scaling law for stiffness measurement of small bodies with applications to the atomic force microscope. *Journal of Applied Physics*, 2005, vol. 97. 124903.

4. Haviland D. B. Quantitative force microscopy from a dynamic point of view. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2017, vol. 27, pp. 74–81.
5. Maivald P., et al. Using force modulation to image surface elasticities with the atomic force microscope. *Nanotechnology*, 1991, vol. 2, pp. 103–106.
6. Killgore J.P., et al. Viscoelastic Property Mapping with Contact Resonance Force Microscopy. *Langmuir*, 2011, vol. 27, pp. 13983–13987.
7. Stana G. and Price W. Quantitative measurements of indentation moduli by atomic force acoustic microscopy using a dual reference method. *Review of Scientific Instruments*, 2006, vol. 77. 103707.
8. Hertz H. On the contact of rigid elastic solids and on hardness, in *Miscellaneous Papers*. London: MacMillan, 1882/1896.
9. Caron A., Arnold W. Observation of local internal friction and plasticity onset in nanocrystalline nickel by atomic force acoustic microscopy. *Acta Materialia*, 2009, vol. 57, pp. 4353–4363.
10. Yuya P. A., Hurley D. C., Turner J. A. Contact-resonance atomic force microscopy for viscoelasticity. *Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 104. 074916.
11. Stan G., Cook R. F. Mapping the elastic properties of granular Au films by contact resonance atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19. 235701.
12. Radmacher M., Tillmann R. W., Gaub H. E. Imaging viscoelasticity by force modulation with the atomic force microscope. *Biophysical Journal*, 1993, vol. 64, pp. 735–742.
13. Muraoka M., Arnold W. A method of evaluating local elasticity and adhesion energy from the non-linear response of AFM cantilever vibrations. *JSME International Journal Series A*, 2001, vol. 44 (3), pp. 396–405.
14. Hurley D. C., et al. Mapping substrate/film adhesion with contact-resonance-frequency atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 89, 021911.
15. Morozov I. A., Svistkov A. L., Heinrich G., Lauke B. Structure of the carbon-black-particles framework in filled elastomer materials. *Polymer Science Series A*, 2007, vol. 49 (3), pp. 292–299.
16. Lauke B. Effect of particle size on fracture toughness of polymer composites. *Composites Science and Technology*, 2008, vol. 68 (15–16), pp. 3365–3372.
17. Yao H., et al. Effect of silane coupling agent on the fatigue crack propagation of silica-filled natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132 (20). 41980.
18. Johnson K. L., Kendall K., Roberts A. D. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc. R. Soc. A*, 1971, vol. 324 (1558), pp. 301–313.
19. Derjaguin B. V., Muller V. M., Toporov Y. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1975, vol. 53 (2), pp. 314–326.
20. Maugis D. Adhesion of spheres. The JKR-DMT transition using a Dugdale model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992, vol. 150 (1), pp. 243–269.
21. Izyumov R. I., Belyaev A. Yu., Garishin O. K. Investigation of the interaction of nanoindenter with elastomer using a dynamic model of probe movement. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2019, vol. 2. pp. 46–54.
22. Tipsnano. AFM Probes and Accessories: [Electronic resource]. URL: <https://www.ntmdt-tips.com/products/view/nsg30> (access date: 10.03.2020).
23. Sader J.E., Larson I., Mulvaney P., White L.R. Method for the calibration of atomic force microscope cantilevers. *Review of Scientific Instruments*, 1995, vol. 66 (7), pp. 3789–3798.
24. Cook S. M., Schäffer T. E., Chynoweth K. M., et al. Practical implementation of dynamic methods for measuring atomic force microscope cantilever spring constants. *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, pp. 2135.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Изыумов Р. И., Беляев А. Ю., Свистков А. Л. Определение механических свойств материала при индентировании в колебательном режиме // Вестник Пермского университета. Физика. 2020. № 3. С. 39–47. doi: 10.17072/1994-3598-2020-3-39-47

Please cite this article in English as:

Izyumov R. I., Belyaev A. Yu., Svistkov A. L. A method for determining the local mechanical properties using nanoindentation in oscillating mode. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2020, no. 3, pp. 39–47. doi: 10.17072/1994-3598-2020-3-39-47