

УДК 53.088.3

А.А. МОХАММЕД САЛЕМ

аспирант

E-mail: salimalkobati11@mail.ru

Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь

Г.Б. МЕЛЬНИКОВАмладший научный сотрудник¹**А.А. МАХАНЕК**, канд. физ.-мат. наукстарший научный сотрудник¹

E-mail: amakh@tut.by

¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь**С.А. ЧИЖИК**, академик НАН Беларуси, д-р техн. наук, профессор

Первый заместитель Председателя Президиума НАН Беларуси

Президиум НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

Статья поступила 01.04.2015.

**МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ
ВЫСОКОЭЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТОК
МЕТОДОМ СИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Рассматриваются некоторые методические вопросы зондовой силовой спектроскопии при наноиндентировании высокоэластичных материалов, связанные с выбором точки контакта и проскальзыванием зонда по поверхности исследуемого материала. Предложен альтернативный способ задания точки контакта, в которой глубина внедрения зонда в образец принимает нулевое значение при использовании модели Джонсона-Кендала-Робертсона. Установлено, что эта точка находится вблизи точки с максимальной силой адгезии. На примере обработки данных наноиндентирования эритроцита кремниевым зондом с радиусом закругления наконечника 60 нм и жесткостью консоли 3 Н/м показано, что предложенный вариант выбора точки контакта обеспечивает меньшую дисперсию зависимости модуля упругости клетки от величины внедрения и выход на постоянное значение модуля упругости при глубинах внедрения 5–15 нм.

Ключевые слова: наноиндентирование, модуль упругости, точка контакта, модель Герца, модель Джонсона-Кендала-Робертса, силовая спектроскопия

Введение. Наноиндентирование — высокоинформативный способ определения механических и трибологических свойств различных материалов при наномасштабах внедрения зонда в исследуемый образец. Малые размеры зонда (порядка 100 нм и менее) и наличие на поверхности или в глубине образца структурно-механических неоднородностей, сопоставимых с размерами зонда, обуславливают возникновение специфических проблем и артефактов, не характерных для макроиндентирования, когда размеры зонда много больше имеющихся шероховатостей или других неоднородностей механических свойств образца.

Практическим и теоретическим вопросам, касающимся улучшения качества, информативности и точности измерения механических свойств материалов методом статической силовой спектроскопии (ССС), влияния различных факторов на точность измерений сопротивления материала при внедрении в него малоразмерных зондов с разной формой поверхности и вычисления модуля упругости, роли масштабных эффектов и структурных неоднородностей исследуемого объекта посвящено

большое число исследований. Так, адгезионные эффекты, их влияние на результаты наноиндентирования и учет при вычислении механических свойств материала рассмотрены в публикациях [1, 2]. Различные математические модели и способы обработки данных наноиндентирования отражены в [2–4]. Анализ механического поведения и свойств тонких пленок, покрытий и композитных материалов посвящены работы [5–8]. Масштабные эффекты при наноиндентировании рассматривались в исследованиях [2, 9, 10]. Анализ причин ошибок определения модуля упругости методом наноиндентирования приведен в обзоре [11]. Проанализированы источники ошибок и неопределенностей при наноиндентировании, связанные с используемыми моделями для обработки экспериментальных данных, свойствами измерительного устройства (наноиндентора или атомно-силового микроскопа), свойствами исследуемого материала, масштабными эффектами, поверхностными силами и адгезией между зондом и образцом, глубиной внедрения и другими факторами.

Целью нашего исследования является рассмотрение некоторых методических аспектов проведения наноиндентирования и анализа его результатов при измерениях методом ССС, не затронутые в перечисленных выше работах, либо рассмотренные частично.

Математические модели наноиндентирования.

При незначительной адгезии между исследуемым материалом и зондом для вычисления модуля упругости исследуемого материала используется модель Герца. Согласно этой модели величина нагрузки F_Γ , радиус пятна контакта a_Γ и глубина внедрения δ связаны соотношениями

$$F_\Gamma = \frac{4E^* a_\Gamma^3}{3R}, \quad a_\Gamma^2 = \delta R, \quad (1)$$

где R — радиус наконечника зонда, имеющего форму полусферы; $E^* = E / (1 - \nu^2)$ — приведенный модуль упругости; E — модуль упругости материала, ν — коэффициент Пуассона. В выражении для E^* предполагается, что модуль упругости самого зонда значительно больше, чем у исследуемого материала.

Адгезия материала образца к зонду приводит к увеличению радиуса пятна контакта вследствие действия сил притяжения между этим материалом и зондом. Среди моделей, учитывающих влияние адгезионных сил, наиболее часто используемой является модель Джонсона-Кендала-Робертса (ДКР) [12]. В соответствии с этой моделью при внедрении измеряемая нагрузка на зонд $F_{\text{ДКР}}$ меньше, чем согласно модели Герца, и описывается выражением

$$F(a)_{\text{ДКР}} = \frac{4E^* a^3}{3R} - (8\pi a E^* \gamma)^{1/2}. \quad (2)$$

Связь между радиусом контакта и глубиной внедрения зонда в образец имеет вид

$$\delta_{\text{ДКР}}(a) = \frac{a^2}{R} - \left(\frac{2\pi a \gamma}{E^*} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Удельную плотность адгезионной энергии γ можно найти из выражения для минимальной силы взаимодействия зонда и поверхности материала (силы адгезии):

$$F_a = -\frac{3}{2} \pi R \gamma.$$

Проблемные вопросы наноиндентирования. Первой из затрагиваемых нами проблем является проблема выбора точки контакта (ТК). На первый взгляд, такая проблема кажется несущественной. Если под ТК понимать точку пересечения линии нулевого уровня отклонения кантилевера и кривой индентирования, как это обычно и делается при обработке результатов наноиндентирования по модели Герца (рисунок 1, точка 1), то определение положения этой точки очень простая задача. Величина внедрения $\delta = Z_{\text{pos}} - Z_{\text{defl}}$, где $Z_{\text{pos}} = |Z_{\text{pos}}^* - Z_{\text{pos},1}^*|$ — перемещение поверхности пьезотрубки относительно ТК 1; $Z_{\text{defl}} = Z_{\text{defl}}^* / K$ — отклонение кантилевера, непосредственно измеряемые величины обозначены

символом * (параметр K — калибровочный коэффициент). В ТК 1 $\delta = 0$ при величине силы взаимодействия зонда и поверхности объекта $F = 0$, что соответствует модели Герца. Однако при существенном влиянии сил адгезии и использовании модели ДКР возникает следующее противоречие: в точке равновесия (баланса) сил притяжения и отталкивания, т. е. в ТК 1 на рисунке 1, согласно модели ДКР, величина внедрения $\delta (F = 0) = \delta_0 \neq 0$. Преодоление этого противоречия мы предложили в

работе [13] введением поправки $\delta_0 = (F_a^2 / (3RE^*))^{1/3}$ в измеренное внедрение (при применении модели ДКР): $\delta_{\text{ДКР}} = \delta + \delta_0$. Как показывает наш опыт, такой подход приводит в случае больших значений удельной плотности адгезионной энергии γ к существенному уменьшению дисперсии вычисляемого модуля упругости при разных δ и уменьшению глубины внедрения, на которой он имеет значение, близкое к асимптотическому. Поправка δ_0 , как правило, составляет менее 10 нм, а уменьшение уровня асимптоты в зависимости $E(\delta)$ обычно незначительно.

Альтернативным и лишенным отмеченного противоречия нам представляется иной подход к выбору ТК при использовании модели ДКР (2), (3): определение на кривой внедрения точки, в которой глубина внедрения зонда в образец $\delta = \delta_{\text{ДКР}} = 0$. На рисунке 1 эта точка контакта обозначена цифрой 2. При таком выборе необходимости введения поправки в величину внедрения, но необходимо учитывать, что в ТК 2 сила не равна нулю. Из уравнения (3) следует, что здесь контактный радиус a_0 равен $a_0 = (2\pi R^2 \gamma / E^*)^{1/3}$, а сила F_0 , действующая на зонд, равна $F_0 = 8F_a / 9$. Соответственно, координата точки по оси перемещения пьезотрубки (Z_{pos}) с нулевой величиной внедрения находится вблизи координаты минимальной силы F_a , действующей на зонд (максимальной результирующей силы притяжения зонда к поверхности объекта),

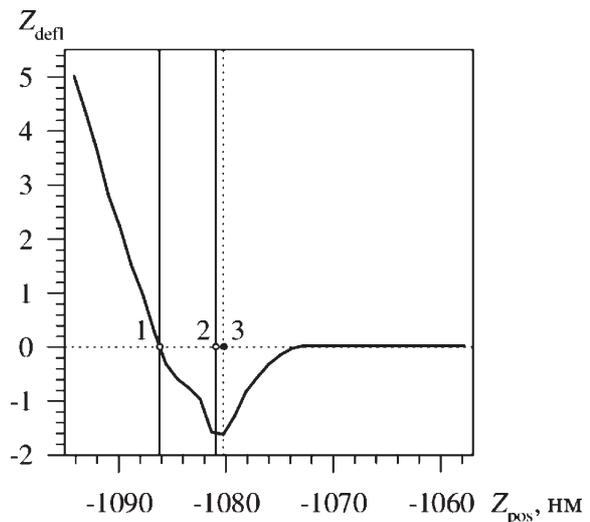


Рисунок 1 — Кривая подвода и внедрения вблизи особых точек: 1 — классическая точка контакта, соответствующая модели Герца; 2 — точка контакта, соответствующая модели ДКР; 3 — точка минимума нагрузки на зонд

и приблизительно равна 1/9 части интервала между ТК 1 и координатой точки с этой минимальной силой (см. точку 3 на рисунке 1).

Для обработки экспериментальных данных по наноиндентированию часто применяется модель Герца. Основной причиной ее популярности является, прежде всего, простота обработки этих данных. Искомый модуль упругости определяется непосредственно из формулы (1), обычно записываемой уже с учетом выражения для a_r . Однако из-за влияния сил адгезии вычисляемый модуль упругости зависит от δ . Эта зависимость особенно велика вблизи точки контакта и постепенно ослабевает по мере увеличения глубины внедрения. Подобное обстоятельство является нежелательным, так как для получения значения модуля упругости E , близкого к асимптотическому (измеряемому) модулю упругости, может понадобиться глубина внедрения в несколько десятков нанометров. Но у биологической клетки, например, толщина мембраны составляет всего 10–20 нм, т. е. при больших величинах внедрения могут возникать очень сильные ее деформации и разрывы, приводящие к получению неверного результата (артефакта). Кроме того, модель Герца справедлива при выполнении условия $\delta \ll 2R$ и большие величины внедрения ставят под сомнение корректность применимости самой модели для интерпретации полученных результатов.

Таким образом, среди проблемных вопросов наноиндентирования высокоэластичных материалов, имеющих большую плотность адгезионной энергии, отметим, прежде всего, необходимость в некоторых случаях относительно больших деформаций исследуемого объекта для получения асимптотического значения модуля упругости с использованием модели Герца. Большие деформации являются следствием больших механических напряжений, возникающих в месте контакта зонда с исследуемым объектом при использовании зондов с радиусом закругления наконечника ≤ 100 нм и жестких консолей (с коэффициентом жесткости k более 1 Н/м). Конечно, можно применять зонды с субмикронными размерами, но при этом будет потеряна или сильно усреднена информация о структурно-механических свойствах объекта на наномасштабных размерах. Приемлемым решением такого рода проблемы является согласованный выбор для наноиндентирования сочетания максимальной величины нагрузки и параметров зонда и консоли (R и k) и использование модели ДКР с выбором ТК 2. Рисунок 2 иллюстрирует эффект от применения модели ДКР в сравнении с обработкой тех же данных наноиндентирования, согласно модели Герца для двух способов выбора точки контакта 1 и 2 на рисунке 1.

При использовании модели Герца и выборе точки контакта 2 мы вводили поправку в величину силы, чтобы в ТК 2 нагрузка была равна 0.

Одной из причин определения измеряемого модуля упругости с очень большой ошибкой является

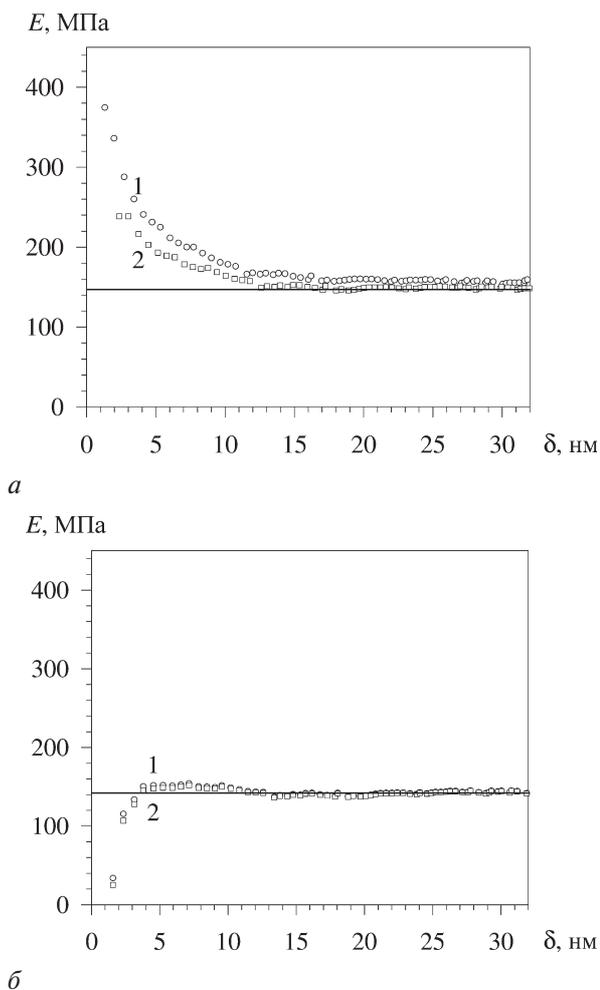


Рисунок 2 — Влияние способа выбора точки контакта 1 (а) или 2 (б) и математической модели на зависимость вычисляемых модулей упругости от глубины внедрения зонда с радиусом закругления 60 нм в пленку из полисульфона: 1 — модель Герца; 2 — модель ДКР

проскальзывание зонда по неровной или сильно наклоненной поверхности исследуемого материала. Поверхности объектов, исследуемых методом наноиндентирования, а также используемых для калибровки атомно-силового микроскопа (или наноиндентора) материалов обладают некоторой неоднородностью рельефа. В случае, когда зонд внедряется в поверхность не под прямым углом, т. е. имеет место ее наклон и/или она не плоская, возникает составляющая силы, направленная вдоль этой поверхности и вызывающая частичное или полное проскальзывание зонда. Если через φ обозначить угол между направлением приложения нагрузки F и касательной к поверхности, то величина этой боковой (латеральной) силы равна $F_{\text{лат}} = F \cos \varphi$. От смещения в боковом направлении зонд удерживает сила адгезии, если она превышает величину $F_{\text{лат}}$. Усилению эффекта проскальзывания способствует вибрация.

Рисунок 3 демонстрирует неоднородность поверхности матрицы из поликарбоната.

Проскальзывание создает иллюзию внедрения в более мягкий материал, чем он есть на самом деле. Невозможно полностью исключить и вибрационные

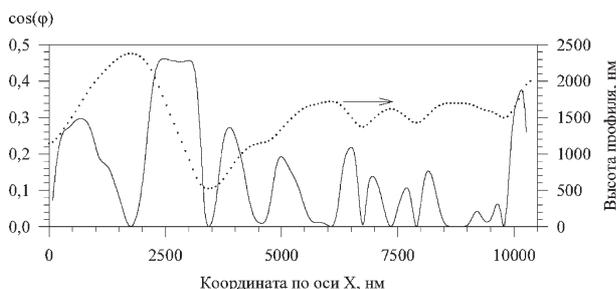


Рисунок 3 — Относительная доля проекции величины нагрузки на касательную к поверхности матрицы из поликарбоната

помехи, а также загрязнение поверхности зонда. Данные факторы потенциально способствуют получению результатов со значительными ошибками, невозпроизводимостью измеряемого модуля упругости и возникновению различного рода артефактов.

Заключение. Среди рассмотренных некоторых проблемных вопросов наноиндентирования особое место занимает проблема выбора точки контакта. Данный выбор не является однозначным. Обработка разнообразных данных по наноиндентированию полимерных материалов с модулем упругости от нескольких единиц МПа, до нескольких ГПа, а также биологических клеток, фиксированных глутаровым альдегидом, обнаруживает, что чаще всего наименьшая дисперсия вычисляемого модуля упругости по глубине индентирования обеспечивается при выборе точки контакта вблизи координаты максимального притяжения зонда к поверхности объекта. В этом случае постоянное значение получаемого модуля упругости обеспечивается на глубинах внедрения 5–15 нм. Для обоих вариантов выбора точки контакта и при значительной величине удельной плотности адгезионной энергии модель ДКР оказывается предпочтительнее модели Герца. Разброс получаемых модулей упругости по величине очень сильно зависит от уровня вибрационных помех и неоднородности профиля поверхности исследуемого материала. Сильная

неоднородность профиля обуславливает необходимость увеличения количества индентирований для получения результатов без проскальзывания зонда по поверхности материала.

Список литературы

1. Adhesive forces significantly affect elastic modulus determination of soft polymeric materials in nanoindentation / S. Gupta [et al.] // *Materials Letters*. — 2002. — Vol. 61, Issue 2. — Pp. 448–451.
2. A model of size effects in nanoindentation / Y. Huang [et al.] // *J. Mech. Phys. Solids*. — 2006. — Vol. 54. — Pp. 1668–1686.
3. Doerner, M.F. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments / M.F. Doerner, W.D. Nix // *J. Mater. Res.* — 1986. — Vol. 1, No. 4. — Pp. 601–609.
4. Field, J. A simple predictive model for spherical indentation / J. Field, M.V. Swain // *J. Mater. Res.* — 1993. — Vol. 8, No. 2. — Pp. 297–306.
5. Gao, H. Elastic contact versus indentation modelling of multilayered materials / H. Gao, C.H. Chiu, J. Lee // *Int. J. Solids Structures*. — 1992. — Vol. 29. — Pp. 2471–2492.
6. Головин, Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикророботах, тонких приповерхностных слоях и пленках (Обзор) / Ю.И. Головин // *Физика твердого тела*. — 2008. — Т. 50, вып. 12. — С. 2113–2142.
7. Макушкин, А.П. Напряженно-деформированное состояние упругого слоя при внедрении в него сферического индентора. 1. Определение контактного давления / А.П. Макушкин // *Трение и износ*. — 1990. — Т. 11, № 3. — С. 423–434.
8. Определение толщины упругого слоя на твердой подложке методом статической силовой спектроскопии / Е.В. Торская [и др.] // сб. тр. VII Междунар. семинара «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии», 1–3 нояб. 2006 г., Минск. — С. 241–245.
9. Interpretations of indentation size effects / W.W. Gerberich [et al.] // *J. Appl. Mech.* — 2002. — Vol. 69. — Pp. 433–442.
10. Rashid, K. Prediction of micro and nanoindentation size effect from conical or pyramidal indentation / K. Rashid, A. Al-Rub // *Mechanics of Materials*. — 2007. — Vol. 39. — Pp. 787–802.
11. Menčík, J. Uncertainties and Errors in Nanoindentation, *Nanoindentation in Materials Science*. Dr. J. Nemecek (Ed.), ISBN: 978-953-51-0802-3, InTech, DOI: 10.5772/50002. 2012. / J. Menčík // Available from: <http://www.intechopen.com/books/nanoindentation-in-materials-science/uncertainties-and-errors-in-nanoindentation>.
12. Johnson, K.L. Surface energy and the contact of elastic solids / K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts // *Proc. Roy. Soc. London A*. — 1971. — Vol. 324. — Pp. 301–313.
13. Новые способы обработки результатов наноиндентирования методом атомно-силовой микроскопии / Салем А.А. Мохамед [и др.] // *Наука и техника*. — 2015. — № 1. — С. 53–60.

MOHAMMED SALEM Abdo A.

Postgraduate Student

E-mail: salimalkobati11@mail.ru

Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus

MELNIKOVA Galina D.

Junior Researcher¹

MAKHANIOK Aleksandr A., Cand. Phys.-Math. Sc.

Senior Researcher¹

E-mail: amakh@tut.by

¹A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

CHIZHIK Sergey A., Academician of the NAS of Belarus, Dr. Techn. Sc., Professor

First Deputy Chairman of the Presidium of the NAS of Belarus

Presidium of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Received 01 April 2015.

METHODOLOGICAL ASPECTS OF THE MODULUS OF ELASTOMERIC MATERIALS AND BIOLOGICAL CELLS BY FORCE SPECTROSCOPY MEASUREMENT

In this article some methodological questions probe force spectroscopy at nanoindentation elastomeric materials discuss. They associated with the choice of the contact point and sliding the probe over the surface of the test material. An alternative method for choice of the contact point, in which the depth of probe's penetration into the sample becomes zero when using the model of Johnson-Kendall-Roberts proposes. It has been established that this point is located to the point of maximum adhesion force. According to nanoindentation data of erythrocyte by silicon probe with a radius of curvature of 60 nm and stiffness console 3 N/m is shown that the proposed version of the choice of the contact point provides a smaller variance the modulus of elasticity and access to a constant value of modulus of elasticity in the depth of penetration of 5–15 nm.

Keywords: nanoindentation, young's modulus, contact point, Hertzian model, Johnson-Kendall-Roberts model, force spectroscopy

References

- Gupta S., Carrillo F., Li Ch., Pruitt L., Puttlitz Ch. Adhesive forces significantly affect elastic modulus determination of soft polymeric materials in nanoindentation. *Materials Letters*, 2002, vol. 61, no. 2, pp. 448–451.
- Huang Y., Zhang F., Hwang K.C., Nix W.D., Pharr G.M., Feng G. A model of size effects in nanoindentation. *J. Mech. Phys. Solids*, 2006, vol. 54, pp. 1668–1686.
- Doerner M.F., Nix W.D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *J. Mater. Res.*, 1986, vol. 1, no. 4, pp. 601–609.
- Field J., Swain M.V. A simple predictive model for spherical indentation. *J. Mater. Res.*, 1993, vol. 8, no. 2, pp. 297–306.
- Gao H., Chiu C.H., Lee J. Elastic contact versus indentation modelling of multilayered materials. *Int. J Solids Structures*, 1992, vol. 29, pp. 2471–2492.
- Golovin Yu.I. Nanoindentirovanie i mehanicheskie svojstva tverdyh tel v submikroob'emah, tonkih pripoverhnostnyh slojah i plenkah (Obzor) [Nanoindentation and mechanical properties of hard bodies in submicrovolumes, thin subsurface layers and films (Scope)]. *Fizika tverdogo tela* [Physics of hard bodies], 2008, vol. 50, no. 12, pp. 2113–2142.
- Makushkin A.P. Napryazhenno-deformirovannoe sostojanie uprugogo sloja pri vnedrenii v nego sfericheskogo indentora. 1. Opredelenie kontaktnogo davlenija [Stress-strain state of the elastic layer at the implementation by a spherical indenter. 1. Determination of the contact pressure]. *Trenie i iznos* [Friction and wear], 1990, vol. 11, no. 3, pp. 423–434.
- Torskaya E.V., Goryacheva I.G., Chizhik S.A., Syroezhkin S.V. Opredelenie tolshhiny uprugogo sloja na tverdoj podlozhke metodom staticheskoy silovoj spektroskopii. [Determination of the thickness of the elastic layer on a solid substrate by static force spectroscopy]. *Trudy VII Mezhdunarodnogo seminar "Metodologicheskie aspekty skanirujushhej zondovoj mikroskopii" 1–3 nojabrja 2006 Minsk* [Proc. of the VII International Seminar "Methodological aspects of scanning probe microscopy"]. Minsk, 2006, pp. 241–245.
- Gerberich W.W., Tymiak N.I., Grunian J.C., Horstemeyer M.F., Baskes M.I. Interpretations of indentation size effects. *J. Appl. Mech.*, 2002, vol. 69, pp. 433–442.
- Rashid K., Al-Rub A. Prediction of micro and nanoindentation size effect from conical or pyramidal indentation. *Mechanics of Materials*, 2007, vol. 39, pp. 787–802.
- Menčík J. Uncertainties and Errors in Nanoindentation, *Nanoindentation in Materials Science*, ISBN: 978-953-51-0802-3, InTech, DOI: 10.5772/50002. 2012. Available at: <http://www.intechopen.com/books/nanoindentation-in-materials-science/uncertainties-and-errors-in-nanoindentation>.
- Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc. Roy. Soc. London A.*, 1971, vol. 324, pp. 301–313.
- Mohammed Salem A.A., Melnikova G.B., Makhaniok A.A., Chizhik S.A. Novye sposoby obrabotki rezul'tatov nanoindentirovanija metodom atomno-silovoj mikroskopii. [New ways of processing the results nanoindentation by atomic force microscopy]. *Nauka i tehnika* [Science and Technology], 2015, no. 1, pp. 53–60.