

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ СПЛОШНЫХ СРЕД

На правах рукописи
УДК 678.8

УЖЕГОВА НАДЕЖДА ИВАНОВНА

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ
АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ЭЛАСТОМЕРНЫХ НАНОКОМОПЗИТОВ**

Специальность 01.02.04 —
«Механика деформируемого твердого тела»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Свистков Александр Львович

Пермь — 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Современное состояние исследований. Постановка	
проблемы	10
1.1 Проблемы изучения структуры и свойства нанокомпозитов	10
1.2 Особенности работы атомно-силового микроскопа	11
1.3 Изучение структуры материалов методами атомно-силовой	
микроскопии	14
Выводы	18
Глава 2. Многоуровневый анализ рельефа поверхности	
образца, полученного средствами атомно-силовой	
микроскопии	20
Введение	20
2.1 Теоретическая часть	21
2.1.1 Достоверность метода	24
2.2 Использование метода многоуровневой визуализации для	
обработки экспериментальных данных	31
Выводы	43
Глава 3. Влияние капиллярных явлений на взаимодействие	
зонда АСМ с образцом в контактном режиме	44
3.1 Постановка проблемы	44
3.2 Изучение механических свойств материалов методами	
атомно-силовой микроскопии	50
3.3 Современное состояние исследований	53
3.4 Уравнение границы жидкости	55
3.4.1 Пример использования полученных формул	66
3.5 Особенности взаимодействия зонда АСМ с жидкостью на	
поверхности исследуемого материала	68

3.6	Контакт конического зонда со скругленной вершиной и тонкого слоя жидкости на поверхности деформируемого образца	74
3.7	Замечание	76
	Выводы	77
Глава 4.	Применение моделей контактного взаимодействия для описания экспериментальных данных, полученных методами атомно-силовой микроскопии	79
4.1	Постановка проблемы	79
4.2	Современное состояние исследований	80
4.3	Описание экспериментальных данных с помощью моделей контактного взаимодействия	86
4.3.1	Экспериментальные данные	86
4.3.2	Модель Герца	88
4.3.3	Модель Дерягина-Мюллера-Топорова	91
4.3.4	Модель Джонсона-Кендалла-Робертса	93
4.3.5	Выводы и постановка задачи	95
4.4	Контакт сферы и параболоида вращения с упругим полупространством	97
4.5	Сравнение решений, полученных для малых и больших деформаций	98
4.6	Обоснование скачка на прямом ходе движения кантилевера согласно моделям ДжКР и ДМТ	102
4.7	Новая модель контактного взаимодействия	103
4.8	Применение новой модели контактного взаимодействия к обработке экспериментальных данных	108
	Выводы	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	117
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.	Доказательство равенства	135

ВВЕДЕНИЕ

Объект исследования и актуальность. Полимеры и различные композиты на их основе давно и успешно используются в различных отраслях современной промышленности. Это огромный класс разнообразных по физико-механическим и химическим свойствам материалов. В настоящее время одно из наиболее перспективных направлений дальнейшего улучшения их механических и эксплуатационных характеристик связано с созданием наноструктурированных материалов при использовании нового класса наполнителей (нанотрубок, графена,nanoалмазов, монтморилонита и т.д.). Но это требует надежной, достоверной информации, как о морфологии внутреннего строения вещества, так и о локальных механических свойствах материала наnanoуровне. Эти знания необходимы для того, чтобы целенаправленно создавать материалы с принципиально новыми потребительскими качествами, недостижимыми в рамках использования традиционных технологий. Атомно-силовая микроскопия является одним из наиболее перспективных инструментов решения этой проблемы. Но для успешной и адекватной расшифровки полученных на АСМ экспериментальных результатов необходимо иметь соответствующие математические модели. Построение таких моделей является важной фундаментальной задачей. Решению этой задачи и посвящена данная работа.

Целью диссертационной работы является создание усовершенствованных методов обработки экспериментальных данных, получаемых с помощью атомно-силовой микроскопии, и разработка математических моделей контактного взаимодействия, которые позволяют расшифровывать результаты наноиндентирования.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка метода анализа рельефа поверхности, позволяющего выделять объекты заданного нанометрового размера;
2. Изучение факторов, которые играют важную роль при взаимодействии зонда с мягким материалом;
3. Исследование с помощью вычислительного моделирования особенностей взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа с адсорбированными на поверхности полимерами.

- ванным слоем жидкости на поверхности изучаемого материала с учетом действия сил Лапласа;
4. Создание более точной модели контактного взаимодействия зонда АСМ с мягким материалом.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что в ней впервые:

1. Разработан метод выделения объектов заданного размера на существенно криволинейной поверхности;
2. В рамках компьютерного моделирования изучено взаимодействие зонда АСМ с жидкой пленкой на поверхности образца с учетом действия сил Лапласа;
3. Предложена новая модель контактного взаимодействия зонда АСМ с поверхностью мягкого материала.

Достоверность полученных результатов обеспечивается их согласованием с работами других авторов и соответствием теоретических расчетов экспериментальным данным.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

1. Предложен метод многоуровневого анализа рельефа поверхности материала, позволяющий выделять объекты заданного характерного размера на существенно криволинейной поверхности и исследовать особенности их расположения в материале;
2. Рассмотрена новая модель наноиндентирования материала с помощью АСМ.

Теоретическая значимость диссертационной работы включает в себя:

1. Обоснование обязательного учета действия сил Лапласа и гравитационных сил в жидкой среде при анализе взаимодействия зонда АСМ с адсорбированным слоем жидкости на поверхности исследуемого материала;
2. Доказательство возможности использования моделей Дерягина-Мюллера-Топорова и Джонсона-Кендалла-Робертса далеко за границами областей применимости, которые указали авторы этих моделей;

3. Разработку новой модели наноиндентирования мягкого материала.

Структура и объем работы, краткое содержание. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы (156 наименований). Работа содержит 72 рисунка, 3 таблицы и одно приложение. Общий объем диссертации 136 страниц.

Во **введении** представлены актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также цели и задачи диссертационного исследования. Приведено краткое описание глав и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор литературы по выбранной тематике исследования. Обоснован выбор атомно-силового микроскопа в качестве инструмента для изучения структуры полимерных нанакомпозитов и определения их механических свойств наnanoуровне. Рассмотрены существующие методы анализа получаемых изображений рельефа поверхности исследуемого образца. Выявлены проблемы и ограничения существующих подходов.

Вторая глава посвящена проблеме выделения объектов на рельефе поверхности образца, полученном с помощью зондовой микроскопии. Предложен более простой и надежный метод выделения частиц наполнителя, выступающих из связующего, на существенно неровной поверхности.

Применение многоуровневого анализа к модельной поверхности, геометрия которой заранее известна, показало, что данный алгоритм позволяет эффективно выделять выступающие на поверхности образцов объекты заданного размера.

Использование предложенного метода к экспериментальным данным, полученным методами атомно-силовой микроскопии, позволило провести сравнительный анализ структуры поверхности образцов, изготовленных по одной рецептуре, но с различными временами смешивания.

В **третьей главе** рассматривается влияние капиллярных явлений на взаимодействие зонда атомно-силового микроскопа с пленкой жидкости на поверхности исследуемого образца. Предложен новый метод получения уравнения для нахождения геометрии межфазной поверхности с учетом действия сил Лапласа.

Показано, что на наноуровне нельзя пренебрегать силой тяжести. Установлено, что при контакте с жидкостью зонд должен сразу нырять в жидкость на глубину, которая существенно превышает размеры наномасштабного уровня.

Рассмотрена ситуация, когда на поверхности находится тонкий слой жидкости, ограниченного объема. В этом случае жидкость собирается около зонда, а на удалении от него формируется область сухой поверхности.

Выявлено, что искривление границы жидкости около зонда распространяется на величину, существенно превышающую радиус зонда атомно-силового микроскопа.

В четвертой главе рассмотрены основные модели контактного взаимодействия, используемые в настоящее время для описания контакта зонда АСМ с исследуемым материалом. Показано, что уравнения моделей Дерягина-Мюллера-Топорова и Джонсона-Кендалла-Робертса дают возможность описать более общий случай взаимодействия двух тел.

Разработана новая модель контактного взаимодействия зонда АСМ с полимерной поверхностью, которая позволяет более точно описывать экспериментальные силовые кривые на прямом и обратном ходе. В отличие от других известных на сегодняшний день моделей, данный подход точнее описывает процесс отрыва зонда от поверхности материала на обратном ходе, что весьма важно при исследовании адгезионных и диссипативных свойств поверхности.

В заключении диссертации сформулированы основные результаты проведенного исследования.

Методология и методы докторской диссертации. Для решения поставленных задач использовались хорошо апробированные методы механики сплошных сред и теории поверхностных явлений в жидких и деформируемых средах. Для задания граничных явлений при решении задачи контакта зонда с жидкостью на поверхности исследуемого материала применялся Level Set метод. Анализ упругого контактного взаимодействия зонда с поверхностью материала выполнялся на основе знаний уравнений теории упругости и механики деформируемого твердого тела. Экспериментальные исследования проводились на АСМ Bruker Dimension Icon, срезы поверхности образцов готовились на ультрамикротоме Leica EMUC7.

На защиту выносятся следующие основные положения работы:

- разработка метода многоуровневого анализа рельефа поверхности исследуемого материала;
- результаты численного моделирования влияния капиллярных сил на взаимодействие зонда атомно-силового микроскопа с пленкой жидкости на поверхности образца с учетом действия сил Лапласа;
- анализ возможности использования существующих моделей взаимодействия зонда АСМ с материалом для расшифровки экспериментальных данных наноиндентирования и определение границ их применимости;
- разработка новой модели контактного взаимодействия зонда АСМ с материалом.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации заключается в:

- постановке задач (совместно с научным руководителем);
- разработке и реализации программ для ЭВМ;
- проведение вычислений;
- анализе результатов (совместно с научным руководителем).

Апробация работы. Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях: XX и XXI Всероссийская конференция молодых ученых и студентов "Математическое моделирование в естественных науках"(Пермь, 2011 и 2012 гг.); Всероссийские конференции молодых ученых "Неравновесные переходы в сплошных средах"(Пермь, 2011 и 2012 гг.); XXXX и XXXXI Summer School "Advanced Problems in Mechanics"(Репино, Санкт-Петербург, 2012 и 2013 гг.); Всероссийский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2013 г.); XVIII и XIX Зимние школы по механике сплошных сред (Пермь, 2013 и 2015 гг.); XV International conference "Surface forces"(Вербилки, Московская область, 2014); Шестая Всероссийская Каргинская конференция "Полимеры – 2014"(Москва, 2014); XXV и XXVI Симпозиум "Проблемы шин и резинокордных композитов"(Москва, 2014 и 2015 г.); The 9th European Conference on Constitutive Models for Rubbers (Прага, 2015 г.), The 9th European Conference on Constitutive Models for Rubbers (Прага, 2015 г.), IX Всероссийская конференция (Воронеж, 2016 г.).

Полностью диссертация обсуждалась на научном семинаре Института механики сплошных сред УрО РАН (рук. акад. РАН В.П. Матвеенко).

Значительная часть исследований выполнена в рамках программ ОЭММ-ПУ РАН № 12-Т-1-1004; проектов РФФИ № 11-08-96001, 14-01-96002; научная школа НШ - 5389.2012.1; при поддержке Министерства образования Пермского края по соглашению С-26/627.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 25 работ [1–25], в том числе 8 статей в журналах из списка ВАК, Web of Science и Scopus, 2 статьи в продолжающихся периодических изданиях; 4 статьи в сборниках научных трудов и материалов конференций, 11 тезисов конференций. В данных работах исследования и обработка результатов проведены доктором наукой, обсуждение и анализ результатов выполнены совместно с научным руководителем и соавторами.

Получены свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2014617891 от 10.06.2014 г., № 2014617899 от 10.06.2014 г. и № 2016618972 от 10.08.2016 г.

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю А.Л. Свисткову за руководство работой, а также И.А. Морозову и В.Н. Солодьеву за помощь в проведении экспериментов.

ГЛАВА 1. Современное состояние исследований.

Постановка проблемы

1.1 Проблемы изучения структуры и свойства нанокомпозитов

Композиционные материалы, или композиты, – это материалы, состоящие из двух или более компонентов и обладающие свойствами, отличными от свойств исходных компонентов. Целью создания композитов является улучшение механических свойств получаемых материалов. Например, небольшое добавление некоторых компонентов увеличивает прочность и вязкость хрупких материалов. Первыми примерами искусственных композиционных материалов считаются железобетон и стеклопластик. Композиты достаточно хорошо изучены и широко применяются в промышленности, особенно в авиационной и космической областях, где важную роль играют не только механические свойства применяемых материалов, но и вес производимой конструкции.

В последнее десятилетие большое внимание уделяется новому типу композиционных материалов – нанокомпозитам. Под ними понимается класс композитов, в которых хотя бы один компонент представляет собой объект нанометрового размера. В зависимости от типа используемой матрицы выделяют три вида нанокомпозитов: на основе керамической матрицы, металлической матрицы и с полимерной матрицей.

Для промышленности интерес представляют полимерные нанокомпозиты. Как правило, в качестве матрицы используются бутадиен-стирольный каучук, натуральный каучук, полипропилен и полистирол. Наполнители могут быть самые различные: частицы сажи, монтмориллонита, графен, нанотрубки и т.д.

Для получения полимерных нанокомпозитов с улучшенными свойствами, необходимо знать не только свойства наполнителя и матрицы, но и как формируются наnanoуровне макроскопические свойства материалов и какие процессы происходят около частиц наполнителя. Как и для любых других композитов, структура материала играет важную роль. Для изучения обычных композиционных материалов разработан комплекс методик для определения механиче-

ских свойств. Однако изучение нанокомпозитов является не тривиальной задачей, потому что необходимо проводить не только макроскопические испытания, но и анализировать структуру материала на наномасштабном уровне.

Наиболее перспективным методом изучения материала наnanoуровне, который позволяет не только исследовать особенности структуры образца, но и получать информацию о его механических характеристиках, является атомно-силовая микроскопия. Рассмотрим подробнее этот вид исследования материалов.

1.2 Особенности работы атомно-силового микроскопа

Сканирующая зондовая микроскопия является современным и наиболее перспективным методом исследования поверхности материалов. Она подразделяется на два метода: атомно-силовую и туннельную микроскопию. Общим для них является использование специального зонда для сканирования поверхности. Первый сканирующий туннельный микроскоп был представлен Г. Биллингом и Г. Ререром в 1981 году, с его помощью впервые удалось получить изображение поверхности с атомарным разрешением. Принцип действия такого микроскопа заключается в измерении туннельного тока между зондом и поверхностью образца, что накладывает ограничение на исследуемые материалы. Для того чтобы обеспечить протекание тока, зонд и образец должны быть проводниками или полупроводниками. Сканирующий туннельный микроскоп применяется для построения рельефа исследуемого материала с точностью до нанометров.

В 1986 году Г. Биннинг, К. Куэйт, К. Гербер разработали первый атомно-силовой микроскоп. В отличие от сканирующего туннельного микроскопа он позволил измерять не туннельный ток, а непосредственно силу взаимодействия зонда и поверхности образца. Данный вид микроскопа не имеет ограничений, связанных с проводимостью исследуемых материалов, и позволяет определять локальные механические свойства образцов. Основным инструментом измерений является кантилевер, один конец которого жестко закреплен, а на втором

конце расположен зонд. При помощи лазерных датчиков фиксируется изгиб консоли при взаимодействии зонда с образцом под действием сил Ван дер Вальса, капиллярных, электростатических и магнитных сил.

В зависимости от типа взаимодействия зонда с поверхностью выделяют следующие режимы работы АСМ: контактный, бесконтактный и полуконтактный [26]. Как видно уже из названия, контактный режим предполагает реальный контакт зонда и поверхности исследуемого материала, поэтому данная методика не применима к мягким материалам (например, к биологическим объектам), так как они могут быть разрушены в процессе сканирования. Еще одним недостатком является частая поломка зондов в процессе сканирования. Среди контактных методов обычно выделяют метод постоянной высоты, метод постоянной силы и основанные на них контактный метод рассогласования и метод латеральных сил. При использовании метода постоянной высоты жестко закрепленный конец кантилевера находится на одной и той же высоте над поверхностью образца. Это означает, что исследуемая поверхность должна быть достаточно гладкой. Преимуществом применения такого режима является высокая скорость сканирования. По аналогии с описанным методом метод постоянной силы предполагает постоянную величину отклонения кантилевера в процессе сканирования, что возможно благодаря системе обратной связи. При этом фиксируется вертикальное отклонение закрепленного конца кантилевера, соответствующее рельефу образца. В этом случае можно еще получить информацию о трении, но время сканирования ограничено временем отклика системы обратной связи. Контактный метод рассогласования основан на методе постоянной силы с использованием информации о сигнале рассогласования системы обратной связи, что позволяет воспроизвести рельеф сканируемой поверхности с большей точностью. Во время сканирования методом постоянной силы помимо изгиба кантилевера в нормальном направлении, происходит кручение в торсионном направлении. Если учитывать этот факт при исследовании гладкой поверхности, участки которой имеют различные коэффициенты трения, то угол скручивания, изменяющийся также на каждом участке, позволит анализировать локальную силу трения. Такой метод называется методом латеральных сил.

Бесконтактный режим исключает касание зонда исследуемой поверхности. В этом случае кантileвер совершает вынужденные колебания с малой амплитудой порядка 1 нм. При возникновении взаимодействия зонда с поверхностью материала на зонд начинают действовать силы притяжения, что приводит к изменениям колебаний собственных частот кантileвера. В зависимости от того, какие изменения в колебаниях кантileвра отслеживаются, выделяют два метода работы в рассматриваемом режиме: бесконтактный метод и метод модуляции частоты. В первом случае анализируется изменение амплитуды колебаний кантileвера. Во втором случае – изменение частоты его колебаний.

Полуконтактный режим, или режим прерывистого контакта, имеет существенное преимущество по сравнению с контактной модой, так как в этом случае давление на поверхность образца гораздо меньше и не происходит сильное разрушение поверхности во время сканирования. Данный режим может быть применен и к мягким материалам, таким как полимеры и биологические объекты. Полуконтактный режим предполагает колебания кантileвера вблизи резонанса с амплитудой порядка 10–100 нм и касание поверхности образца в нижнем полупериоде колебаний. Во время сканирования регистрируется изменение амплитуды и фазы колебаний кантileвера. В полуконтактном режиме применяются кантileверы с малыми коэффициентами жесткости для обеспечения чувствительности их отклонения и во избежание сильного воздействия зонда на поверхность исследуемого образца. К режиму прерывистого контакта относится метод отображения фазы и полуконтактный метод рассогласования, аналогичный контактному методу рассогласования. Метод отображения фазы говорит сам за себя: в процессе сканирования из-за взаимодействия зонда с поверхностью образца происходит сдвиг не только начальной частоты колебаний кантileвера, но и фазы.

Сканирование в полуконтактной моде позволяет получать рельеф поверхности исследуемого образца наnanoуровне. Рельеф представляет собой значение высоты в каждой точке сканируемой поверхности. Эта информация используется для анализа структуры материала.

Еще одной особенностью полуконтактного режима является возможность фиксировать глубину проникновения зонда в зависимости от приложенной силы. Анализ такой зависимости позволяет получать механические свойства изу-

чаемого материала на наноуровне. Подробнее об этом будет написано в разделе 3.2.

Таким образом, наиболее информативным является полуконтактный режим работы АСМ, который позволяет не только строить рельефы исследуемых материалов, но и получать их механические характеристики.

Объектом исследования в данной работе являются нанокомпозиты, механические свойства которых напрямую зависят от структуры материала на наноуровне, поэтому рассмотрим сначала возможности изучения рельефа материала методами атомно-силовой микроскопии. Затем перейдем к получению механических свойств исследуемых материалов методами атомно-силовой микроскопии.

1.3 Изучение структуры материалов методами атомно-силовой микроскопии

Исследованием рельефа поверхности занимается наука картография. Изначально картирование применялось для построения и анализа рельефов географических объектов. В настоящее время в этом направлении развито большое количество методов и подходов, позволяющих исследовать особенности ландшафта. Наиболее часто применяется визуальный анализ, который в наглядной форме воспроизводит рельеф поверхности, но, к сожалению, такой метод позволяет увидеть лишь общие закономерности. Основным минусом этого подхода является погрешность, вносимая кривизнами, проекциями и освещенностью. Также популярны картометрические исследования, которые используются для определения количественных характеристик, таких как расстояния, высоты, площади и объемы. Наравне с визуальным и картометрическим анализом применяется графический анализ, который необходим для построения профилей рассматриваемого объекта. Этот метод напрямую связан с математическим анализом, что позволяет вводить количественные оценки, например: среднее значение, моду, медиану, плотность [27]. Широко применяется также декомпозиция топографической поверхности. В этом случае поверхность представляют

в виде суммы рельефов и каждый иерархический уровень рассматривается и анализируется отдельно [28].

Изображение поверхности материала на наноуровне аналогично географическим картам, поэтому эти же методы могут быть применены и к рельефам, получаемым с помощью АСМ. Однако нельзя сразу приступать к анализу этих рельефов, так как такое изображение имеет наклон поверхности и различные шумы.

Наклон поверхности образца неизбежен при проведении экспериментов, так как практически невозможно установить образец таким образом, чтобы он был расположен параллельно движению кантилевера. Для решения этой проблемы используется выравнивание рельефа, полученного методами атомно-силовой микроскопии. Эта процедура выполняется чаще всего с помощью линейной, квадратичной, кубической аппроксимации или рядов Фурье. Аппроксимация плоскостью и квадратичная аппроксимация не подходят для описания существенно неровных поверхностей исследуемых материалов. Кубическая аппроксимация нередко приводит к ошибкам. Например, на рисунке 1.1 показано исходное изображение рельефа поверхности и обработанное с применением выравнивания с помощью кубической аппроксимации. Видно, что на обрабо-

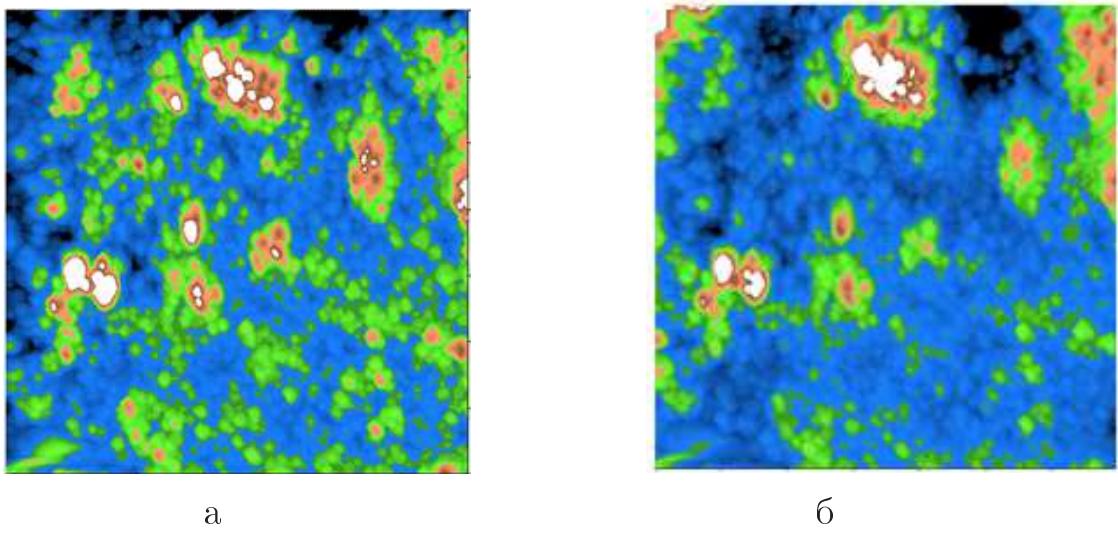


Рисунок 1.1 — Рельеф поверхности образца: а – исходный; б – после осуществления выравнивания с помощью кубической аппроксимации

танном изображении (рис. 1.1б) пропали некоторые важные части рельефа и объекты, расположенные вдоль левой границы значительно поднялись над общим уровнем и искажают данные. Применение поверхностей более высокого

порядка будет сильно увеличивать время счета, поэтому не является целесообразным.

Для исключения шумов и выбросов существует множество различных фильтров и алгоритмов, многие из которых уже включены в программное обеспечение атомно-силового микроскопа или в специальные программы обработки изображений [29–31]. Так как рельеф поверхности представляет собой двумерную матрицу, то чаще всего используют пространственные фильтры. Процесс фильтрации подразумевает применения специальных операторов к каждой точке изображения. В качестве операторов выступают прямоугольные или квадратные матрицы, которые, обычно, называют маской фильтра, окном, матрицей или ядром [32–34]. В каждой точке вычисляется новое значение по определенному закону в зависимости от фильтра.

Наиболее популярными являются сглаживающие линейные фильтры, характерным для которых является нахождение среднего значения в области, определенной маской фильтра, поэтому их еще называют срединными фильтрами. В результате выполнения такой процедуры строится изображение с уменьшенными ”остротами”. Недостатком сглаживающих линейных фильтров является потеря важной информации в результате размытие четких границ, которая необходима для дальнейшего выделения объектов на исследуемой поверхности.

Наряду со сглаживающими линейными фильтрами широко применяются также нелинейные пространственные фильтры, принцип работы которых аналогичен линейным фильтрам и зависит от коэффициентов матрицы. Самым известным методом является медианный фильтр. Суть этого фильтра заключается в нахождении медианы значений элементов изображения, которые попали в область, определенную размером маской фильтра, для рассматриваемой точки. Этот фильтр является более эффективным, чем обычное усреднение.

Иногда используется предварительная механическая обработка образцов перед сканированием рельефа для уменьшения шероховатости поверхности. Следствием такого процесса являются достаточно глубокие царапины. Для выделения и исключения таких линейных структурных особенностей применяют преобразование Радона [35].

После проведения подготовительных действий – выравнивание поверхности и исключение выбросов и шумов, – можно переходить уже непосредственно к анализу объектов, расположенных на рельефе. Где возникает задача выделения границ объектов для их дальнейшего исследования. Эта процедура называется сегментацией [32–34; 36; 37] и, обычно, требует применения пространственных фильтров повышения резкости и достаточно большого количества времени.

Таким образом, для выделения объектов на рельефе на практике применяют комплекс перечисленных фильтров и подходов, создавая новые методики. Наиболее простой комплексный метод выделения объектов на криволинейной поверхности можно описать следующим образом. Первый шаг – исключение неровностей исходной поверхности, с помощью выделения низкочастотных и высокочастотных шумов. Затем гармоники низкой частоты, соответствующие макрорельефу, обнуляются, а высокой – остаются без изменений. Второй шаг – разделение полученного изображения на две фазы. Первая фаза, соответствующая более глубоким участкам поверхности, строится одним цветом, вторая фаза, соответствующая высоким участкам, – другим цветом. Третий шаг – выбор по аналогии с методом ”водораздела” некоторого уровня, относительно которого все области ниже считаются первой фазой, а все области выше соответствуют второй фазе, которая содержит исследуемые объекты [38]. Далее с помощью методов статистического анализа определяют средний размер частиц, их расположение и форму [39; 40]. Однако, такой пороговый метод приводит к тому, что некоторые частицы, которые лежат в ”низинах” не учитываются, а частицы расположенные на ”холмах” вносят дополнительные погрешности.

Наиболее популярным и эффективным является комплексный фильтр Лапласа-Гаусса [32; 41], суть которого заключается в последовательном применении двух фильтров. На первом шаге проводят сглаживание поверхности фильтром Гаусса. На втором шаге применяют фильтр, ядром которого является Лапласиан. Результатом работы последнего является выделение областей резких перепадов высот или быстрого изменения интенсивности, благодаря чему можно легко выделить границы объектов. Так как фильтр с ядром Лапласиана чувствителен к наличию шумов, то процедуру необходимо проводить именно в этой последовательности.

Интерес представляет также следующий алгоритм [42]. Исходное изображение разбивают на некоторое количество непересекающихся квадратов. Размер квадратов выбирают в зависимости от масштаба неровностей. В каждой такой области находится абсолютное значение минимума. В результате получается новая матрица, состоящая из минимальных значений. Эта матрица интерполируется до размера исходного изображения и вычитается из последнего. Таким образом удается исключить крупномасштабные неровности. Данный алгоритм работает только в случае, когда типичный размер выделяемых частиц значительно меньше характерных неровностей поверхности. Как и в случае применения пространственных фильтров повышения резкости, наличие шумов в исходном изображении приводит к их увеличению после данной процедуры [43].

Таким образом, можно выделить три основных направления в области исследования особенностей рельефов, полученных методами атомно-силовой микроскопии, – выравнивание исходного изображения, выделение низкочастотных и высокочастотных особенностей рельефа с определением шероховатости и анализ расположения некоторых частиц или включений на поверхности [44–48].

Все перечисленные методики являются общими для любых типов материалов. Для анализа поверхности нанокомпозитов особенно актуальной является задача выделения объектов заданного размера на криволинейной поверхности.

Выводы

Целью нашего исследования является анализ возможностей зондовой микроскопии для изучения особенностей строения и механического поведения эластомерных нанокомпозитов. Это материалы, созданные на основе эластомерной матрицы и наполненные наночастицами, механические свойства которых напрямую зависят от структуры на наноуровне.

Имеются две ключевые проблемы, которые важны для понимания особенностей поведения эластомерных нанокомпозитов. Это структура материала и свойства эластомера около частиц наполнителя. Зондовая микроскопия

позволяет осуществить соответствующие исследования. Но требуются методы расшифровки получаемых экспериментальных данных.

В первую очередь рассмотрим проблему выделения малых объектов на рельефе поверхности эластомерного нанокомпозита. В следующей главе будет предложен перспективный метод выделения частиц наполнителя на поверхности среза нанокомпозита.

ГЛАВА 2. Многоуровневый анализ рельефа поверхности образца, полученного средствами атомно-силовой микроскопии

Введение

Методы атомно-силовой микроскопии позволяют получать рельеф поверхности образца, что дает возможность исследовать структуру материала наnanoуровне. Как уже было отмечено в предыдущей главе, при изучении структуры, в частности для анализа расположения различных структурных элементов на поверхности, обычно, применяется ряд последовательных процедур. К таким процедурам относят: выравнивание исходного изображения, выделение низкочастотных и высокочастотных шумов с определением шероховатости и анализ расположения объектов на поверхности, сглаживание границ (линейные сглаживающие фильтры) и "обострение" границ объектов (фильтр Лапласа-Гаусса).

Современное программное обеспечение включает в себя минимальный набор таких процедур [29–31]. Однако, во-первых, не все предлагаемые алгоритмы дают удовлетворительные результаты при выравнивание наклона поверхности образца с помощью линейной, квадратичной или кубической аппроксимаций (см. стр. 15). Во-вторых, чаще всего необходимо использовать сразу комплекс методов обработки данных для получения результата. В-третьих, многие процедуры предполагают длительное время их выполнения.

Данная работа построена на изучении нанокомпозитов, свойства которых напрямую зависят от распределения наполнителя по объему, поэтому особенно актуальной является задача выделения частиц наполнителя на рельефе поверхности. Для этого нами предлагается более простой, надежный и быстрый метод, который позволяет выделять объекты заданных размеров на существенно криволинейной поверхности без проведения предварительной обработки экспериментальных данных. Его суть заключается в разделении исходного изображения рельефа поверхности на сумму нескольких рельефов, каждый из которых содержит объекты заданного характерного размера и может быть проанализи-

рован отдельно от других. Этот метод основан на применении сглаживающего линейного фильтра.

2.1 Теоретическая часть

Любой рельеф поверхности можно представить в виде суммы нескольких рельефов. Представим исследуемый рельеф поверхности $Z(x,y)$ в виде суммы трех рельефов: $A(x,y)$ – рельеф, содержащий объекты высокой кривизны поверхности, $B(x,y)$ – рельеф, содержащий объекты промежуточной кривизны поверхности, и $C(x,y)$ – рельеф малой кривизны. Перечисленные рельефы будем также называть поверхностями с малыми объектами, со средними объектами и с большими объектами соответственно. Схематично такое разделение показано на рисунке 2.1.

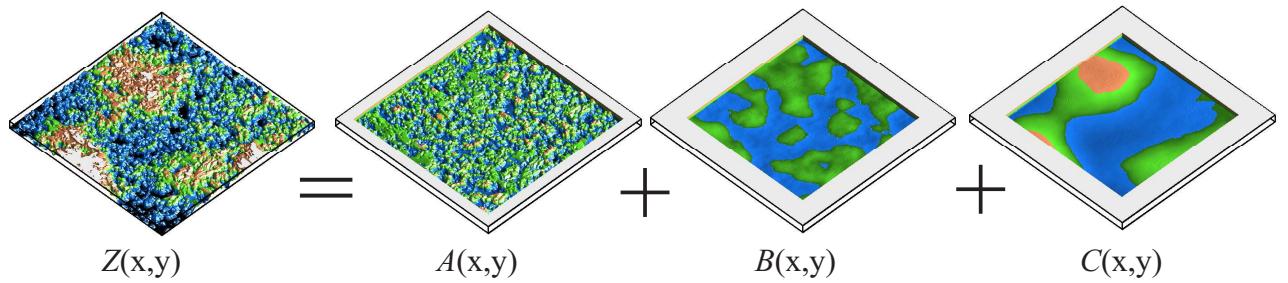


Рисунок 2.1 — Представление исходного рельефа поверхности в виде суммы трех рельефов

В математическом виде это можно записать в виде выражения:

$$Z(x,y) = A(x,y) + B(x,y) + C(x,y). \quad (2.1)$$

Рельеф, содержащий объекты высокой кривизны поверхности, является результатом вычитания из исходной поверхности $Z(x,y)$ поверхности $Z_1(x,y)$, которая в свою очередь является результатом работы сглаживающего фильтра по малой области S_1 . В виде математической формулы это можно записать

следующим образом:

$$A(x,y) = Z(x,y) - Z_1(x,y) = Z(x,y) - \frac{1}{S_1} \int_{S_1} \Phi_1(x-x_0, y-y_0) Z(x_0, y_0) dx_0 dy_0, \quad (2.2)$$

где $\Phi_1(x-x_0, y-y_0)$ – ядро интегрального оператора (рис. 2.2 а), удовлетворяющее условию нормирования:

$$\frac{1}{S_1} \int_{S_1} \Phi_1(x-x_0, y-y_0) dx_0 dy_0 = 1.$$

В данной работе предлагается в качестве ядра рассматривать прямоугольное окно (рис. 2.2 б). Определенный таким образом рельеф будет содержать объекты, размер которых сопоставим с размером $\sqrt{S_1}$.

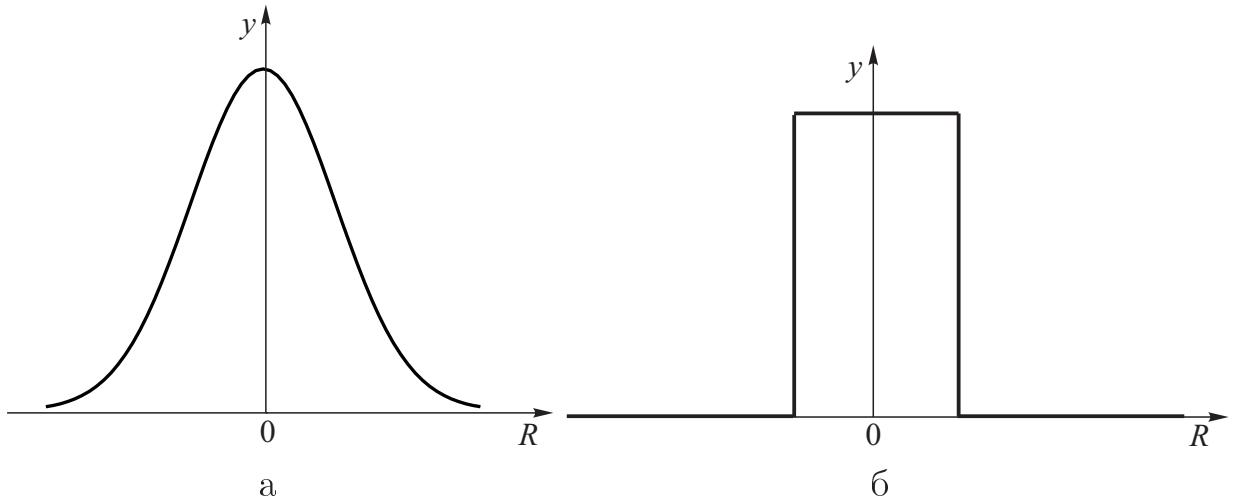


Рисунок 2.2 – Возможный вид ядра интегрального оператора: а – непрерывно дифференцируемая функция; б – прямоугольное окно,
где $R = \sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2}$

Рельеф малой кривизны – это рельеф, полученный с помощью сглаживающего линейного фильтра по большой области S_2 . Формула для его нахождения:

$$C(x,y) = Z_2(x,y) = \frac{1}{S_2} \int_{S_2} \Phi_2(x-x_0, y-y_0) Z(x_0, y_0) dx_0 dy_0, \quad (2.3)$$

где $\Phi_2(x-x_0, y-y_0)$ – ядро интегрального оператора, удовлетворяющее условию нормирования:

$$\frac{1}{S_2} \int_{S_2} \Phi_2(x-x_0, y-y_0) dx_0 dy_0 = 1.$$

Данный вид рельефа будет содержать объекты, размер которых сопоставим с размером $\sqrt{S_2}$.

Рельефом с объектами промежуточной кривизны будем называть рельеф, который является разностью двух линейных сглаживающих фильтров по области S_2 и по области S_1 :

$$\begin{aligned} B(x,y) &= Z_1(x,y) - Z_2(x,y) = \frac{1}{S_1} \int_{S_1} \Phi_1(x - x_0, y - y_0) Z(x_0, y_0) dx_0 dy_0 - \\ &- \frac{1}{S_2} \int_{S_2} \Phi_2(x - x_0, y - y_0) Z(x_0, y_0) dx_0 dy_0. \end{aligned} \quad (2.4)$$

То есть рельеф $B(x,y)$ будет содержать объекты средних размеров, которые не вошли в рельефы $A(x,y)$ и $C(x,y)$.

Нетрудно убедиться, что формула 2.4, представленная для получения рельефа с объектами промежуточной кривизны поверхности, является вейвлетом Хаара.

Из выражений 2.2 и 2.4 видно, что, применяя такой метод разложения исходного рельефа, выравнивание рельефов, содержащих объекты высокой и промежуточной кривизны, происходит автоматически за счет осреднения. Выравнивание исходной поверхности необходимо только для рельефа с большими объектами.

Следует обратить особое внимание на выбор количества рельефов, на которые раскладывается исходное изображение. В нашем случае мы не случайно взяли три рельефа. Каждый рельеф, выделенный в результате выполнения процедуры многоуровневого анализа, имеет конкретный физический смысл. Рельф, содержащий объекты высокой кривизны поверхности, показывает распределение частиц наполнителя. Выделение рельефа с объектами промежуточной кривизны поверхности необходимо, когда целью исследования являются особенности ветвления трещины перед кончиком ножа ультромикротома, появляющихся при изготовлении образцов. Важным промежуточным уровнем является и при анализе структуры материала с объектами двух характерных размеров, существенно отличающихся друг от друга и т.д. Подробнее об этом будет написано далее при рассмотрении экспериментальных данных.

Таким образом, если интерес представляют только частицы наполнителя на поверхности рельефа, то можно представлять исходное изображение в виде суммы двух рельефов - рельефа малой кривизны и рельефа с объектами высокой кривизны поверхности.

2.1.1 Достоверность метода

Для апробации предложенного метода рассмотрим некоторую модельную поверхность. Построим ее с помощью компьютера таким образом, чтобы она была близка к реальным поверхностям материала, исследуемым с помощью АСМ. Создадим поверхность размером 12800 на 12800 нм. На рельефе с малыми объектами расположим случайным образом агрегаты шарообразной формы, радиус которых равен 100 нм. Все агрегаты имеют разную высоту над поверхностью, но ее значение не превышает 25 нм (рис. 2.3 а). Такое значение высоты выбрано на основе экспериментальных данных, полученных методами атомно-силовой микроскопии для нанокомпозитов.

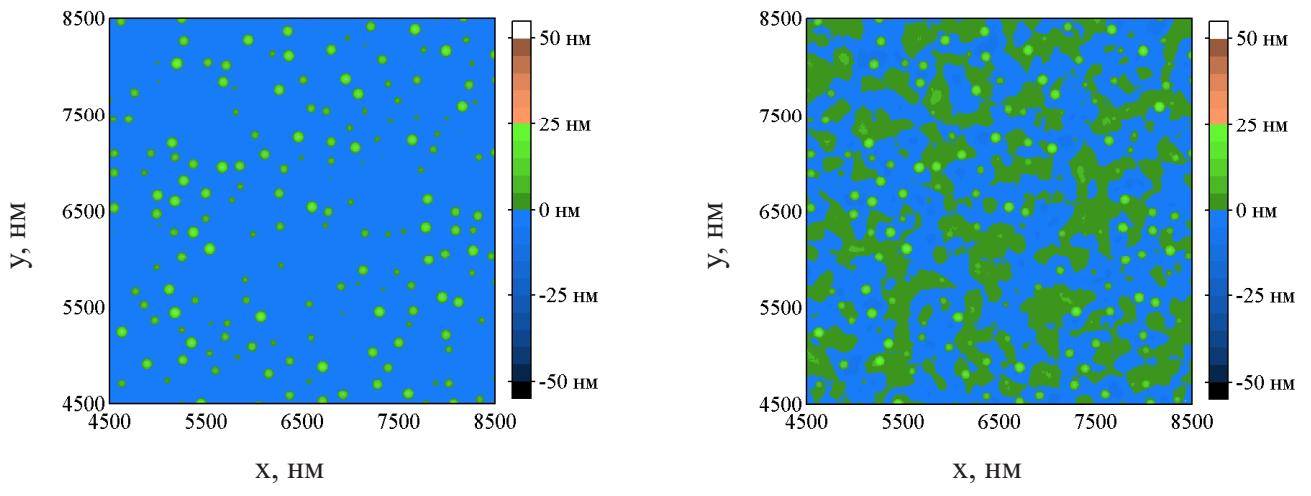


Рисунок 2.3 — Рельеф с малыми объектами: а – исходный; б – полученный с помощью многоуровневого анализа

Рельеф со средними объектами зададим таким образом, чтобы он включал в себя объекты с кривизной поверхности разных порядков (рис. 2.4 а).

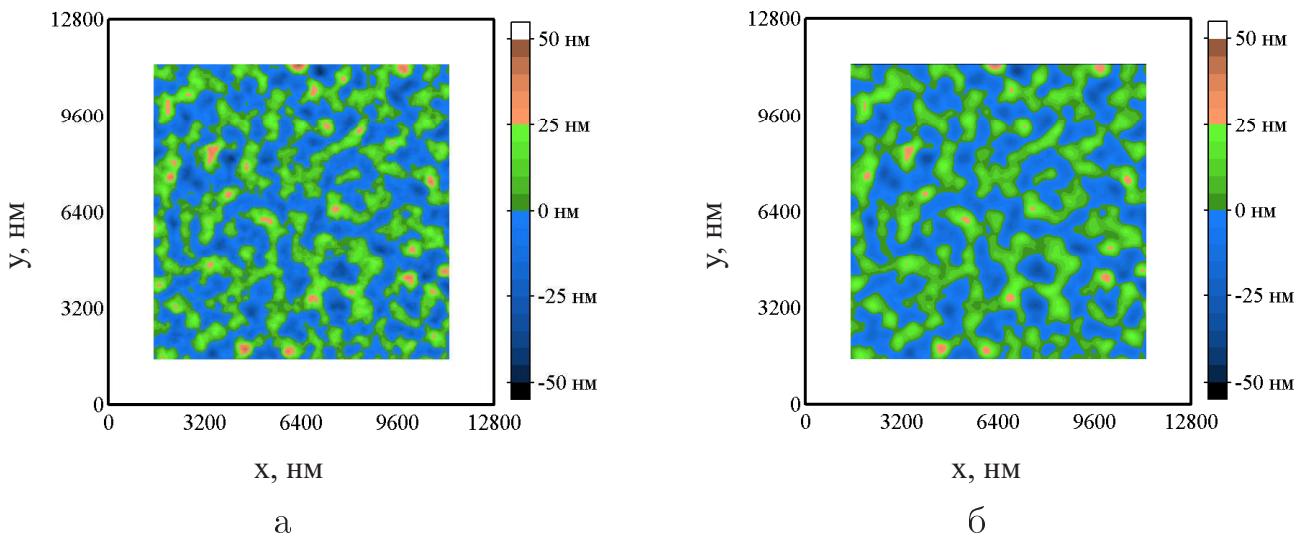
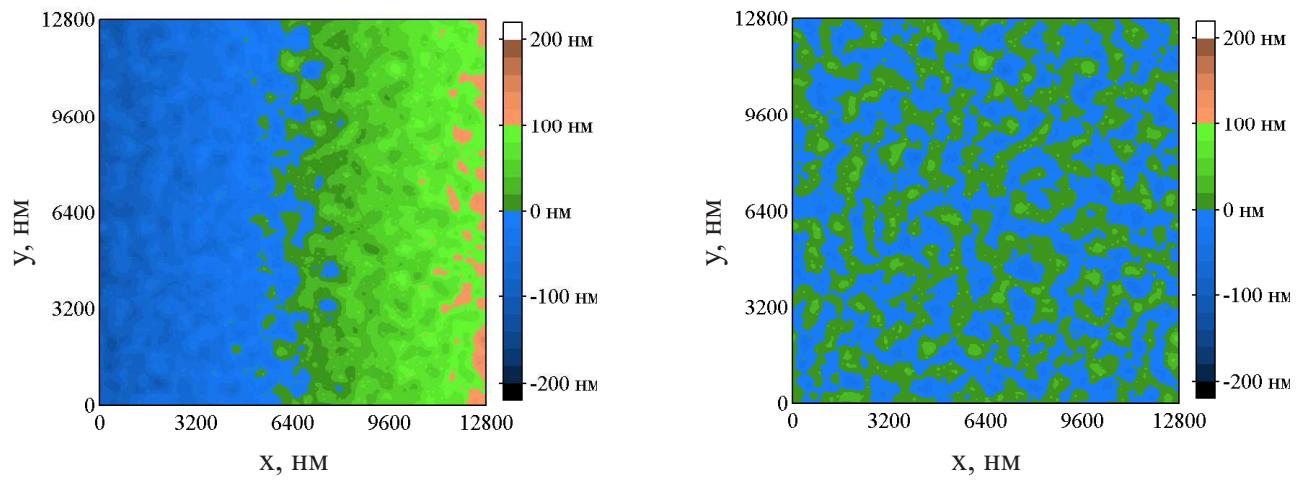


Рисунок 2.4 – Рельеф со средними объектами: а – исходный; б – полученный с помощью многоуровневого анализа

Добавим также линейный наклон поверхности образца, который неизбежен при проведении экспериментов, так как практически невозможно установить образец таким образом, чтобы он был расположен параллельно движению кантилевера. Построенная с помощью компьютерной программы поверхность, которая является суммой перечисленных рельефов и линейного наклона, представлена на рисунке 2.5 а.



а б
Рисунок 2.5 — Моделируемая поверхность: а – исходная; б – полученная после осуществления выравнивания с помощью вычитания наклонной плоскости

Из-за линейного наклона невозможен зрительный анализ, поэтому на рисунке 2.5б показан этот же рельеф, но уже после осуществления выравнивания с помощью вычитания наклонной плоскости из исследуемой поверхности. Отра-

жается прием вычитания наклонной плоскости только на рельефе поверхности малой кривизны $C(x,y)$. Стоит обратить внимание на выбор цветовой палитры. Все высоты, находящиеся ниже нулевого уровня (высота которых меньше 0 нм), представлены оттенками синего цвета; высоты, значения которых больше 0 нм, изображены зеленым и коричневым цветами, как это принято обозначать на географических картах. Белым цветом обозначены выбросы со знаком плюс, черным цветом – со знаком минус.

При компьютерном картографировании широко используется аналитическая отмывка при боковом освещении [49]. Изображение моделируемой поверхности с применением данного метода показано на рисунке 2.6. В результате его применения получается изображение поверхности с освещенными участками рельефа и тенями от выступающих объектов, как это обычно видно человеческим глазом.

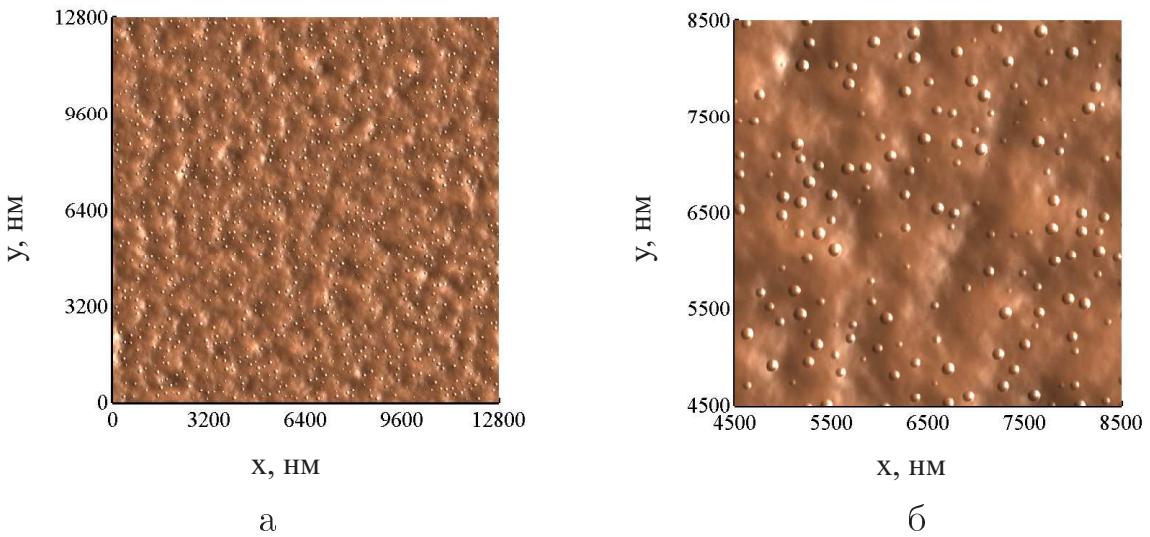


Рисунок 2.6 — Моделируемая поверхность: а – исходная; б – увеличенная в четыре раза центральная часть

Проверим эффективность предлагаемого метода. В данном примере нам точно известно, какие именно малые объекты мы должны получить после осуществления процедуры их выделения из общего рельефа.

Для того чтобы применить метод многоуровневого анализа к заданной поверхности, необходимо сначала определить области осреднения. Пусть область S_1 – круг радиуса r , S_2 – круг радиуса R . Возьмем r больше, чем размер объектов, которые необходимо получить на рельефе с малыми объектами. Так как радиус созданных шарообразных объектов составляет 100 нм, то пусть $r = 150$

нм и допустим, что нас еще интересуют объекты или неровности поверхности, размер которых в 10 раз больше, то есть $R = 1500$ нм. Выполняя процедуру многоуровневого анализа, находим три рельефа: с объектами высокой кривизны поверхности (рис. 2.3б), с объектами промежуточной кривизны поверхности (рис. 2.4б) и малой кривизны (рис. 2.7).

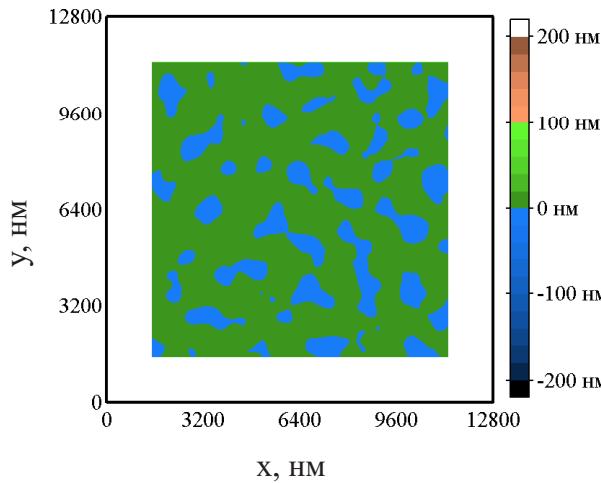


Рисунок 2.7 — Рельеф с большими объектами, полученный с помощью многоуровневого анализа

Обратим внимание на размеры полученных рельефов. Начальное изображение имеет размер 12800 на 12800 нм (см. рис. 2.5), рельеф с малыми объектами – 12500 на 12500 нм (см. рис. 2.3б), а рельефы со средними и большими объектами – 9800 на 9800 нм (см. рис. 2.4б и 2.7). Это объясняется тем, что при построении рельефа, содержащего объекты высокой кривизны поверхности, было использовано осреднение по кругу радиуса 150 нм, а для рельефов с объектами малой и промежуточной кривизны поверхности – по кругу радиуса 1500 нм. Таким образом, на границе исходного изображения теряется информация, что приводит к уменьшению области исследования.

Рельеф малой кривизны, обычно, не представляет интереса для исследования (см. рис. 2.7).

Полученный рельеф с объектами средних размеров хорошо согласуется с исходным рельефом (см. рис. 2.4). Особенностью является некоторая размытость выделенных объектов, но эта разница не превышает 5 нм.

Нас интересует рельеф с малыми объектами, так как метод разрабатывался для анализа расположения частиц наполнителя в нанокомпозитах. Рассмотрим этот рельеф подробнее. Благодаря предложенному методу действительно

удалось выделить объекты заданного характерного размера радиусом 100 нм (см. рис. 2.3 б). Однако найденный рельеф содержит не только искомые объекты, но и некоторые области, высота которых не более 5 нм. Может показаться, что это погрешность выделения объектов с высокой кривизной поверхности. Но проведенное дополнительное исследование показало, что эти области зависят от рельефа, содержащего объекты промежуточной кривизны. Нетрудно проверить, что если в качестве исходной поверхности выбрать рельеф с малыми объектами, показанный на рисунке 2.3 а, то в результате работы многоуровневого анализа получается изображение, показанное на рисунке 2.8 б.

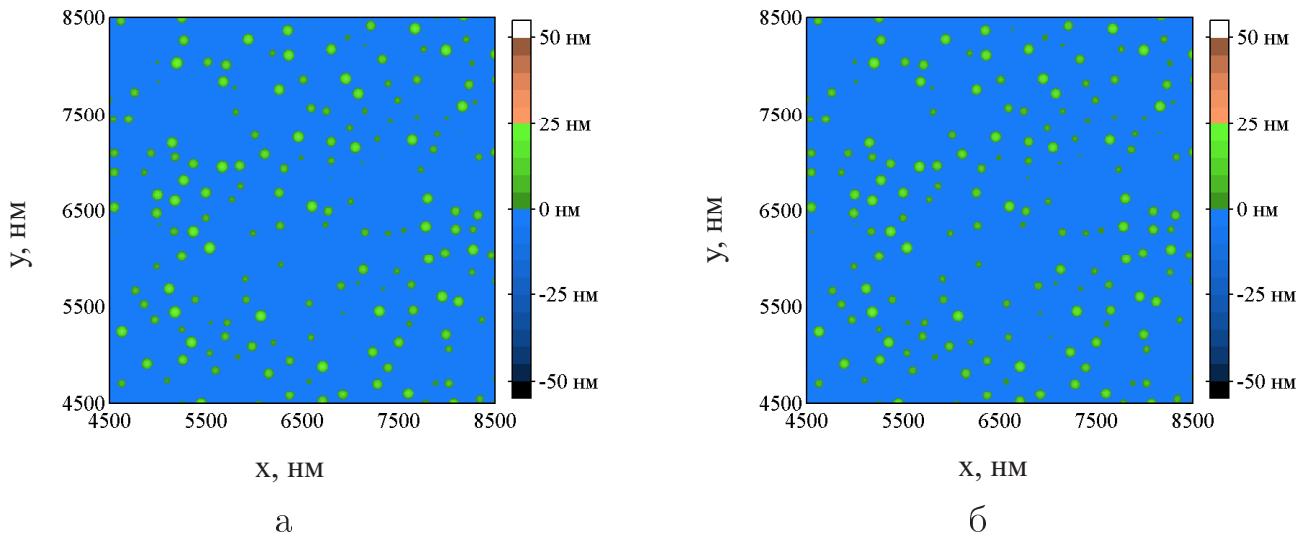


Рисунок 2.8 — Рельеф с малыми объектами: а – исходный; б – полученный на его основе с помощью многоуровневого анализа

Таким образом, предложенный метод действительно позволяет выделять объекты, заданного характерного размера на криволинейной поверхности. Однако для анализа их расположения или определения их размеров, необходимо исключить из рассмотрения области, которые отражают особенности рельефа промежуточного уровня. С этой целью предлагается применить к исходному и полученному с помощью многоуровневой визуализации рельефам с малыми объектами (см. рис. 2.3) идеальный фильтр низких частот [32]. Заключается он в следующем. Введем новую функцию γ , равную единице, если значение высоты рельефа в рассматриваемой точке больше заданного значения h , и равную

нулю, если значение высоты меньше или равно h :

$$\gamma(x,y) = \begin{cases} 1, & A(x,y) > h, \\ 0, & A(x,y) \leq h. \end{cases}$$

В результате работы такого фильтра при значении высоты $h = 0$ нм поверхности рельефов $\gamma(x,y) \cdot A(x,y)$ показаны на рисунке 2.9 для исходного изображения и полученного с помощью многоуровневого анализа. На этом рисунке черный цвет соответствует значениям высот больше заданного значения h , белый цвет – меньше.

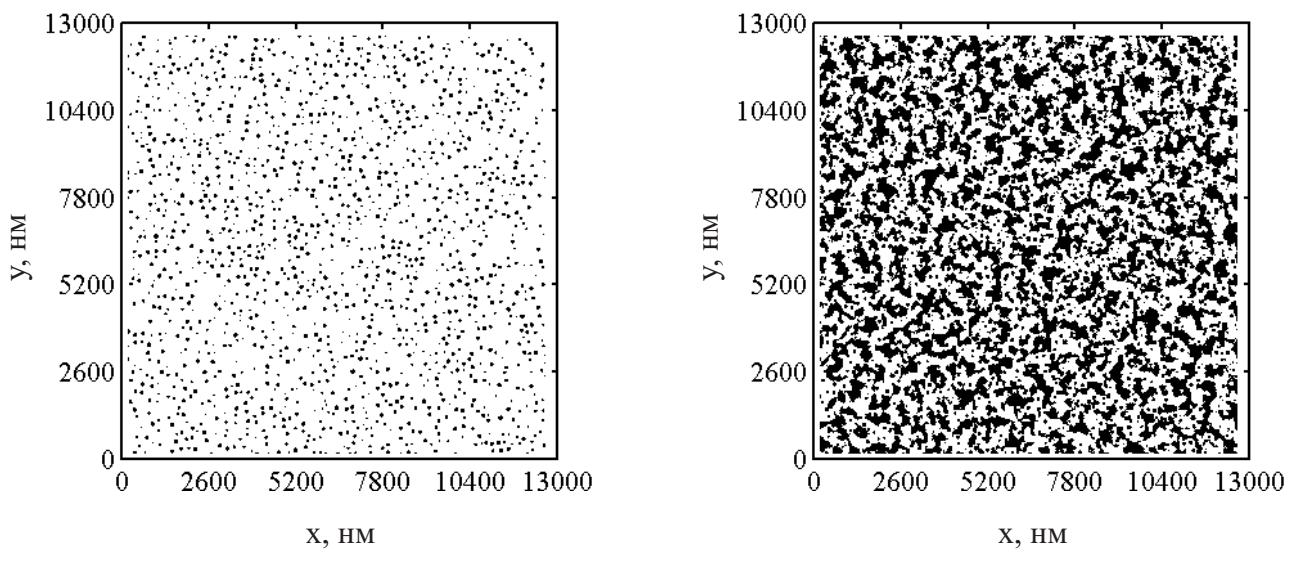


Рисунок 2.9 — Выделенные объекты с высокой кривизной поверхности: а – на исходном изображении; б – на изображении, полученном с помощью многоуровневой визуализации

Теперь определим такое значение параметра h , при котором полученный рельеф, содержащий объекты высокой кривизны поверхности (см. рис. 2.9 б), будет максимально соответствовать исходному рельефу (см. рис. 2.9 а). В качестве критерия выберем следующее условие. Найдем долю черных точек на исходном модельном изображении. Обозначим эту величину через φ . Введенный таким образом параметр φ соответствует значению 0.07. Построим зависимость доли черных точек от высоты h для рельефа с малыми объектами, полученного в результате многоуровневого анализа (рис. 2.10 а). Анализ этой зависимости показал, что при значении параметра h , равном четырем нанометрам, получен-

ный рельеф должен наилучшим образом совпадать с исходным рельефом. Если брать большее значение высоты, то теряется информация о некоторых объектах, если брать меньшее значение параметра h , то сказывается погрешность промежуточного уровня. Для найденного таким образом значения высоты выделенные объекты показаны на рисунке 2.10 б. Далее уже можно применять статистические методы обработки данных для анализа выделенных структур.

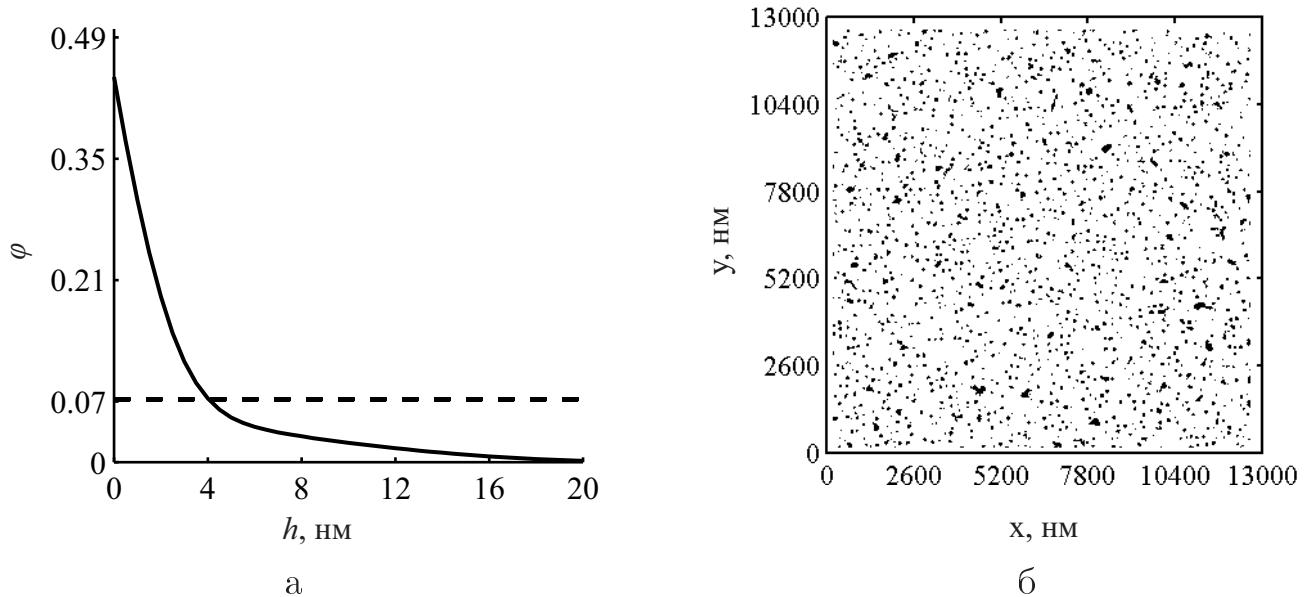


Рисунок 2.10 — Доля черных точек на рельефе, содержащем объекты с высокой кривизной поверхности, в зависимости от рассматриваемой высоты – а; рельеф с малыми объектами для найденного оптимального параметра высоты – б

Естественно, что оптимальное значение высоты h зависит от размеров области осреднения S_1 . Необходимо установить эту связь. Напомним, что в рассмотренном примере радиус осреднения был задан 150 нм для нахождения рельефа с малыми объектами. Применим к созданной модельной поверхности (см. рис. 2.5 а) процедуру многоуровневой визуализации с различными радиусами осреднения r : 50, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 250 нм. Аналогично описанному ранее алгоритму анализа рельефа, содержащего объекты с высокой кривизной поверхности, для каждого значения параметра r была найдена оптимальной высота h , на которой лучше всего анализировать выделенные объекты для максимального совпадения с исходным рельефом (см. рис. 2.3 а). В результате была получена зависимость, показанная на рисунке 2.11. Эту зависимость можно аппроксимировать следующим выражением $h = 0.034r - 1.017$.

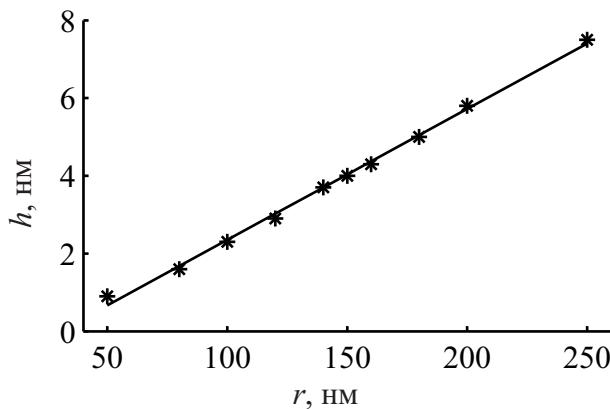


Рисунок 2.11 — Зависимость значения высоты от размера окна осреднения при анализе рельефов с малыми объектами

Таким образом, задавая окно осреднения и используя полученное выражение, можно выделять интересующие нас частицы и анализировать особенности их расположения.

Полученные рельефы с объектами малого, среднего и большого размеров на модельной поверхности показывают, что предложенный метод позволяет эффективно выделять выступающие на поверхности образцов агрегаты частиц наполнителя.

2.2 Использование метода многоуровневой визуализации для обработки экспериментальных данных

Рассмотрим предлагаемый метод применительно к экспериментальным данным, полученным при исследовании реального материала с помощью зондовой микроскопии. Имеются образцы, изготовленные по одной рецептуре, но с различными временами смешивания: 160 и 330 секунд. Материал был создан в лабораторных условиях с помощью смесительной приставки Brabender. В качестве наполнителя использовался технический углерод марки П234 в пропорции 65 м.ч. на 100 м.ч. каучука марки СКС-30.

Эксперименты проводились на атомно-силовом микроскопе Bruker Dimention Icon в режиме Tapping mode[©] зондом типа ScanAsyst-Air с радиусом скругления 2 нм. Срезы поверхности готовились на ультрамикротоме Leica

EM Ultra Cut 7 при температуре -140°C . Для каждого образца с помощью АСМ было случайным образом получено 6 карт рельефов поверхности размечом 13000 на 13000 нм в различных областях. На рисунках 2.12 и 2.13 представлены примеры таких рельефов после осуществления выравнивания с помощью вычитания наклонной плоскости из исследуемой поверхности.

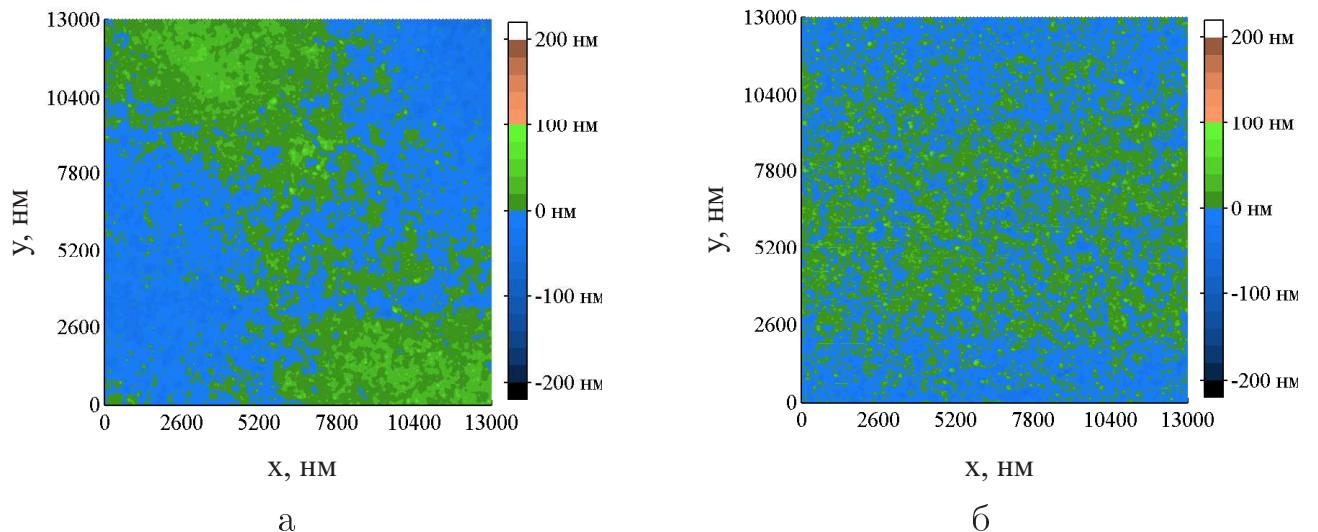


Рисунок 2.12 — Картографические изображения рельефов поверхности образцов, полученных с помощью АСМ для разных времен смещивания:
а – 160 секунд; б – 330 секунд

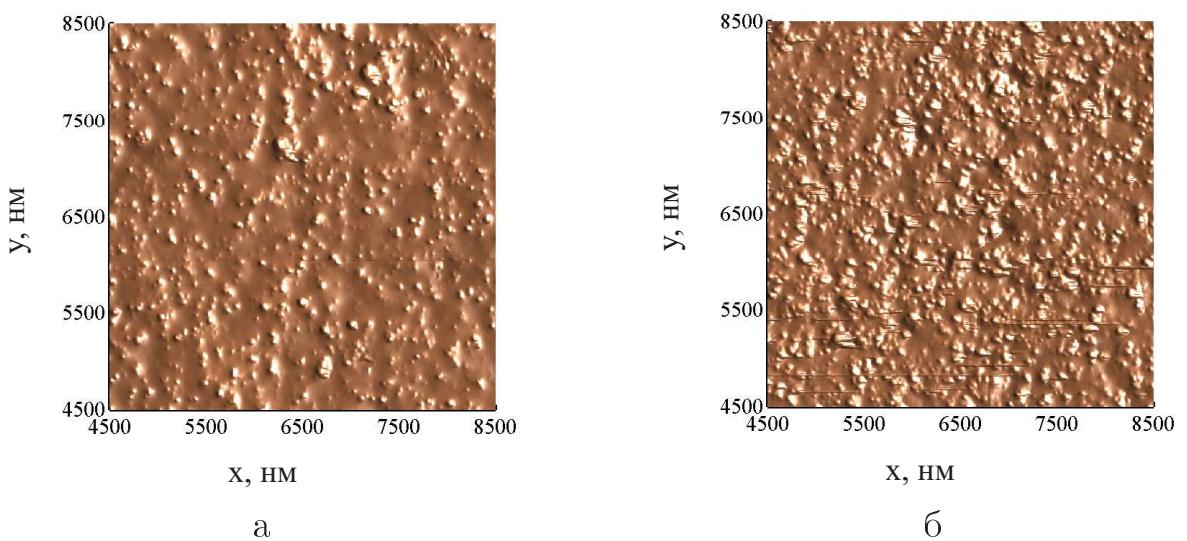


Рисунок 2.13 — Визуальное изображение увеличенной в четыре раза центральной области поверхности образца с освещенными и затемненными частями, с добавлением источника света, расположенного близко к горизонту, для материалов, изготовленных с разным временем смещивания: а – 160 секунд; б – 330 секунд

Чтобы применить метод многоуровневой визуализации необходимо задать параметры S_1 и S_2 для выделения объектов определенного размера. Для этого обратимся к рецепту, по которому были созданы представленные материалы. При изготовлении образцов в качестве наполнителя использовался технический углерод марки П234 – это активный углерод, полученный печным способом, то есть при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья с высоким показателем дисперсности (среднеарифметический диаметр частиц) и средним показателем структурности [50]. Цифровые индексы в обозначении соответствуют дисперсности, удельной поверхности, измеренной по адсорбции азота, и структурированности, оцениваемой по адсорбции дибутилфталата [51; 52]. Таким образом, для данного вида технического углерода, частицы должны иметь средний диаметр порядка 20 нм, но в свободном виде частицы находятся доли секунды после образования. В процессе их изготовления они сталкиваются друг с другом, образуя прочные соединения разветвленной структуры – агрегаты [53]. Количество элементарных первичных частиц в таких агрегатах колеблется от 2–3 для низкоструктурных марок до 200–600 для высокоструктурных. По своей геометрической форме агрегаты подразделяются на сферические, эллипсоидальные, линейные и ветвистые [54]. Возникающие между частицами химические связи углерод-углерод обуславливают высокую прочность первичных агрегатов, которые при соприкосновении образуют вторичные структуры. Вторичные структуры легко разрушаются при введении технического углерода в каучук, но могут образовываться вновь при смешении, хранении, вулканизации. Дисперсность и структурность (величина и разветвленность первичных агрегатов) определяют области применения технического углерода. Дисперсность характеризует удельную поверхность и имеет большое значение при смешивании технического углерода с другими компонентами: чем выше дисперсность, тем равномернее происходит распределение вещества и выше реакционная способность. Удельная адсорбционная поверхность для технического углерода марки П234 равна $109 \text{ м}^2/\text{г}$ [50], что наиболее близко соответствует марке N299, удельная адсорбционная поверхность которого $107 \text{ м}^2/\text{г}$. В свою очередь для технического углерода марки N299 известно, что средний диаметр агрегатов равен 93 нм [54]. Эту информацию возьмем за основу при задании областей осреднения.

Для того, чтобы на рельефе с объектами высокой кривизны поверхности получить агрегаты частиц наполнителя, зададим области осреднения S_1 и S_2 кругами, радиуса r и R соответственно, предполагая, что геометрическая форма агрегатов близка к сферической. Пусть область S_1 будет в несколько раз больше, чем средний диаметр агрегатов наполнителя. Тогда с учетом выше изложенного, возьмем $r = 150$ нм, $R = 1500$ нм. Также были проведены расчеты и с другими значениями параметров $r = 100$ нм, $R = 1000$ нм и $r = 200$ нм, $R = 2000$ нм, но существенного отличия в рельефах с малыми объектами не было получено. Применяя рассматриваемый подход к экспериментальным данным, показанным на рисунке 2.12, получаем рельефы, содержащие объекты высокой (рис. 2.14), промежуточной (рис. 2.15) и малой кривизны поверхности (рис. 2.16).

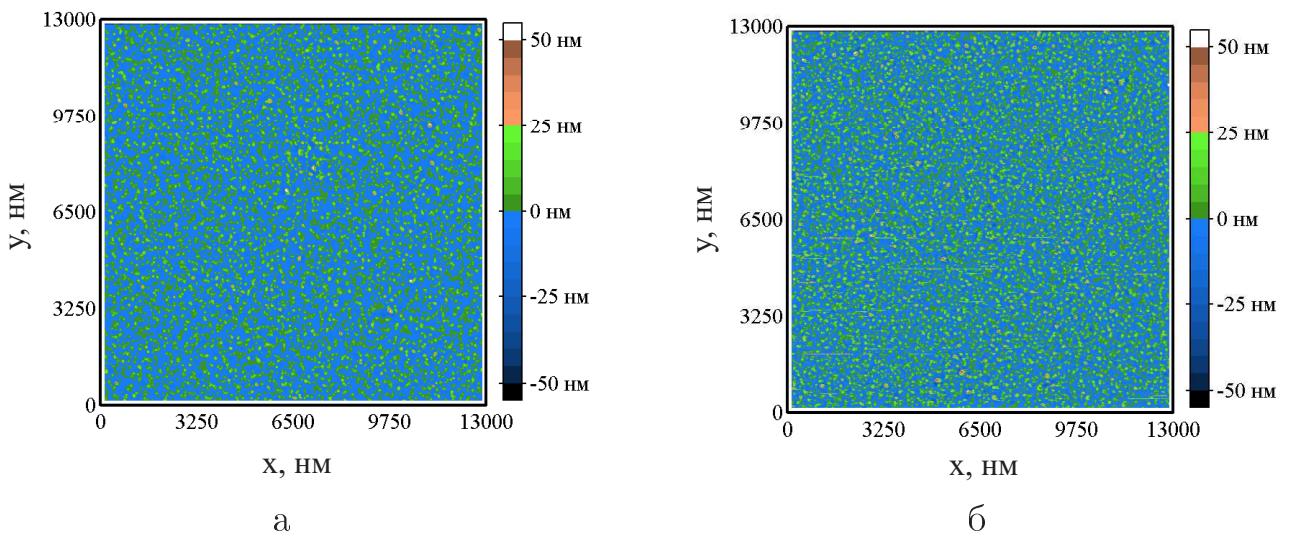


Рисунок 2.14 — Рельеф, содержащий объекты с высокой кривизной поверхности, для материалов, изготовленных с разным временем смешивания: а – 160 секунд; б – 330 секунд

В первую очередь обратим внимание на рельефы, содержащие объекты малой кривизны поверхности (см. рис. 2.16). Хорошо видно, что ни квадратичная, ни кубическая аппроксимации не позволяют аккуратно устраниć неровности малой кривизны. Это является также подтверждением правильности выбора разделения исходного рельефа на три рельефа поверхности, каждый из которых может рассматриваться отдельно и имеет свой геометрический смысл.

Рассмотрим рельефы, содержащие объекты промежуточной кривизны (см. рис. 2.15). По нашему мнению, эти изображения показывают особенности

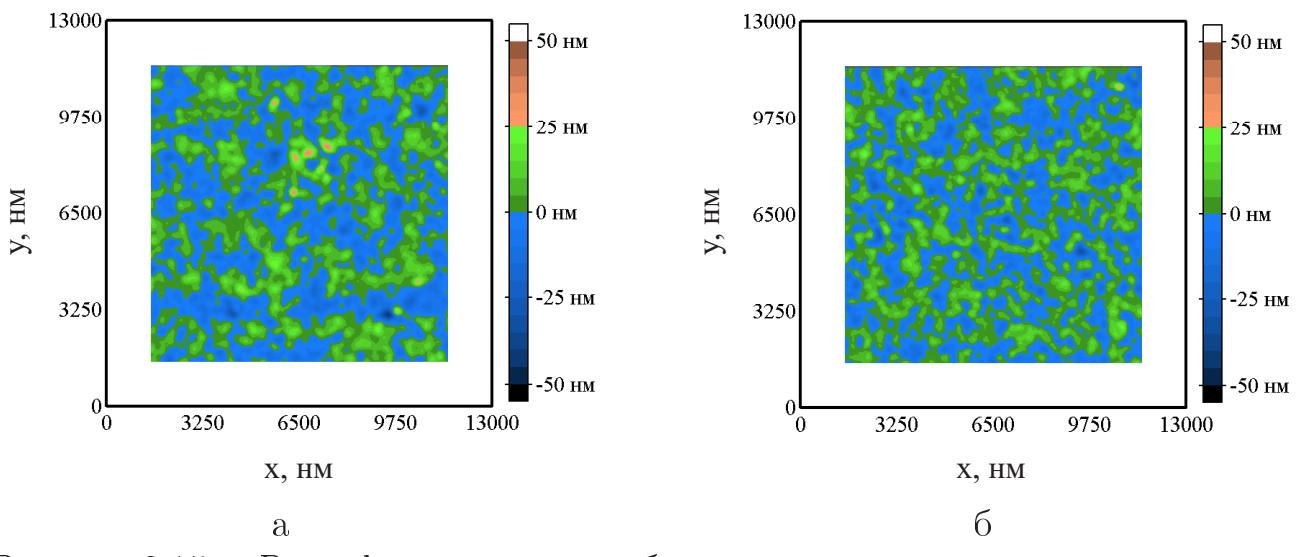


Рисунок 2.15 — Рельеф, содержащий объекты с промежуточной кривизной поверхности, для материалов, изготовленных с разным временем смешивания:
а – 160 секунд; б – 330 секунд

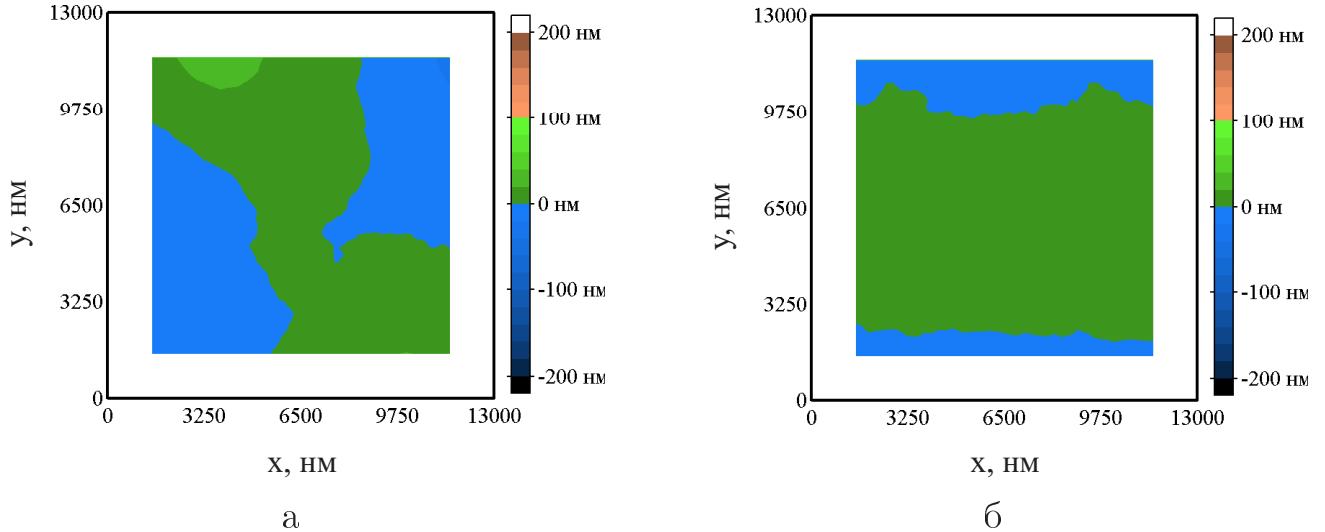


Рисунок 2.16 — Рельефы с большими объектами для разных времен смешивания: а – 160 секунд; б – 330 секунд

ветвления трещины, которая бежит перед кончиком ноже ультрамикротома при получении среза материала в замороженном состоянии. Для материала, время смешивания которого составило 330 секунд, ветвление больше.

Судя по полученным изображениям рельефов, содержащих объекты с высокой кривизной поверхности (см. рис. 2.14), на первый взгляд нет разницы между образцами, приготовленными с разным временем смешивания – 160 и 330 секунд. Однако если посмотреть увеличенную в четыре раза центральную часть этих рельефов, то можно заметить, что при более продолжительном вре-

мени смещивания (330 секунд) в структуре материала больше объектов, размер которых составляет сотни нанометров (рис. 2.17). Эти объекты в основном

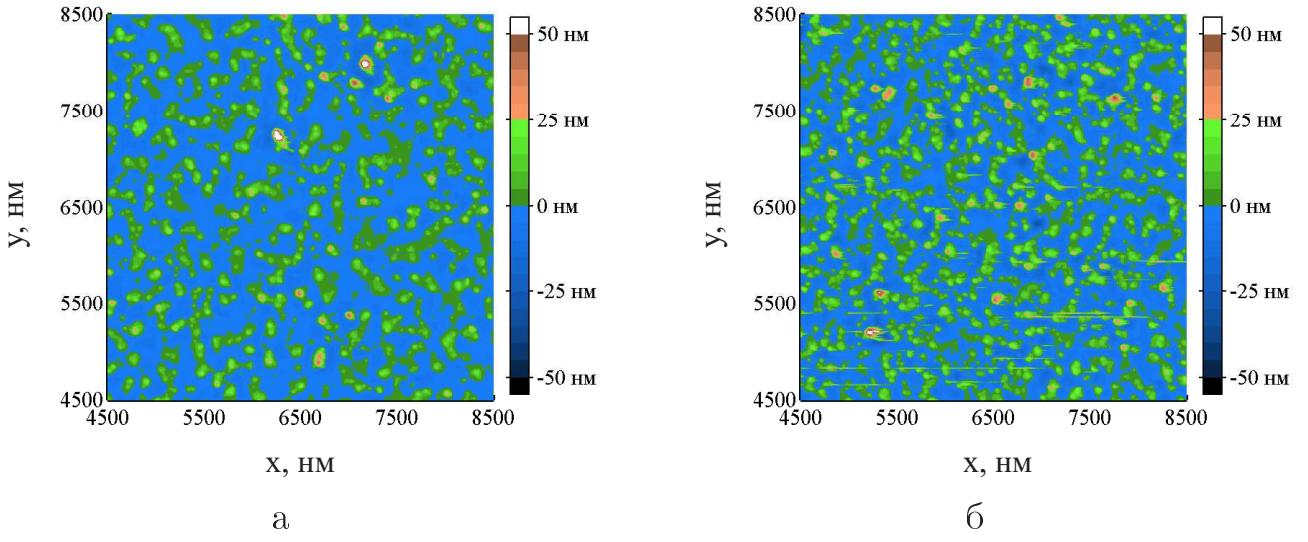


Рисунок 2.17 — Увеличенные в четыре раза центральные части рельефов с малыми объектами для разных времен смещивания: а – 160 секунд; б – 330 секунд

представлены в виде длинных цепочек. Создается впечатление, что мы видим не только агрегаты частиц наполнителя, но и связывающий их каучук. Для получения отдельно стоящих агрегатов частиц наполнителя предлагается следующий алгоритм. Сначала применим к рассматриваемым рельефам идеальный фильтр низких частот [32]. Для этого введем новую функцию γ , равную единице, если значение высоты рельефа в рассматриваемой точке больше заданного значения h , и равную нулю, если значение высоты меньше или равно h :

$$\gamma(x,y) = \begin{cases} 1, & A(x,y) > h, \\ 0, & A(x,y) \leq h. \end{cases}$$

Поверхности рельефов $\gamma(x,y) \cdot A(x,y)$ для разных времен смещивания при значении высоты $h = 0$ нм показаны на рисунке 2.18. Если сравнить полученное изображение с рисунком 2.14, то можно заметить, что все высоты, обозначенные оттенками зеленого и коричневого цветов, теперь представлены черным цветом ($\gamma = 1$), а высоты, соответствующие синей цветовой гамме, – белым цветом ($\gamma = 0$). Из рисунка 2.18 видно, что при таком значении высоты большую часть поверхности занимают агрегаты частиц наполнителя, что не соответствует действительности, так как, согласно рецептуре, объемная доля наполнителя

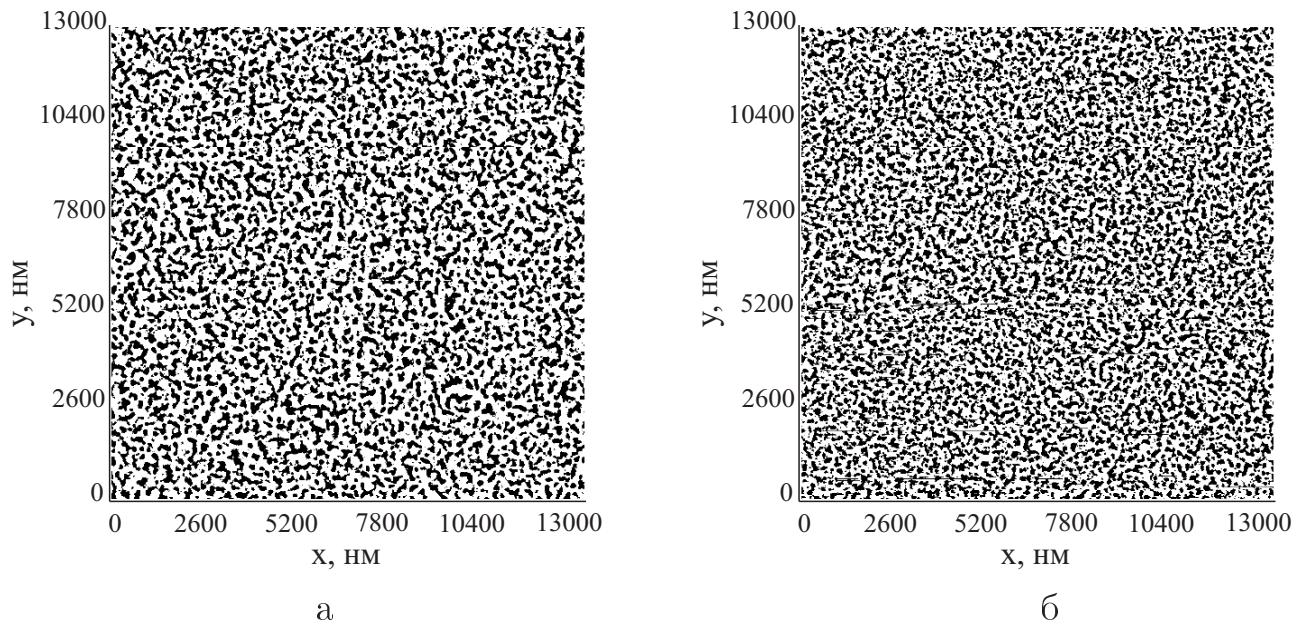


Рисунок 2.18 — Агрегаты частиц наполнителя для материалов, изготовленных с разным временем смешивания: а – 160 секунд; б – 330 секунд. Черным цветом показаны объекты, высота которых больше нуля

в материале составляет 25%. Значит, стандартный метод выделения объектов на поверхности приводит к неправильным результатам и требуется создание нового алгоритма.

Нами был разработан следующий алгоритм, позволяющий более аккуратно выделять нужные объекты. Нас интересует такое значение параметра h , при котором лучше всего будет видно агрегаты частиц наполнителя без каучука. С этой целью предлагается определить количество отдельно стоящих, непересекающихся и не вложенных друг в друга объектов в зависимости от различных значений высоты h . Эта зависимость изображена на рисунке 2.19. Нас интересует, при каком значении параметра h получается максимальное количество выделенных объектов. Проведенные расчеты показали, что такими значениями являются $h = 4.2$ нм и $h = 5.3$ нм для времени смешивания 160 и 330 секунд соответственно (см. рис. 2.19). Это означает, что именно при таких значениях h можно говорить о том, что агрегаты частиц наполнителя без матрицы видны наилучшим образом. Если взять значения высот меньше найденных, то в этом случае видны не только агрегаты наполнителя, но и каучук. Если рассматривать высоты, значение которых существенно больше найденного значения параметра h , то теряется информация о некоторых агрегатах. Для полученных

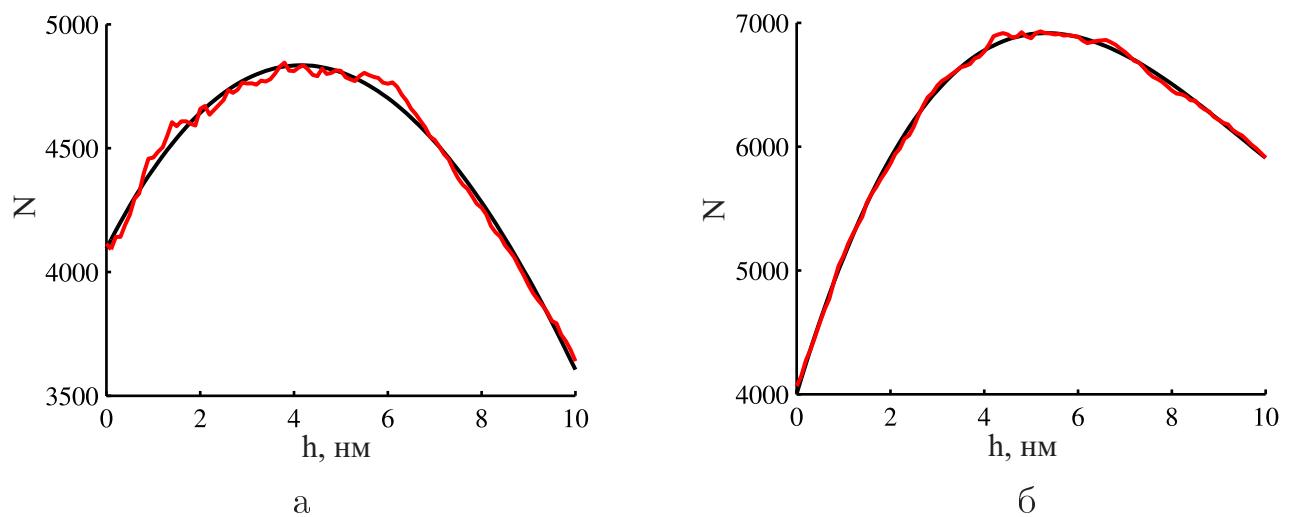


Рисунок 2.19 — Количество объектов, выделенных на рельефе с малыми объектами, в зависимости от рассматриваемой высоты для материалов, изготовленных с разным временем смещивания: а – 160 секунд; б – 330 секунд. Найденная зависимость показана красным цветом, ее аппроксимация – черным цветом

значений высот агрегаты частиц наполнителя, выделенные на рельефе с малыми объектами, показаны на рисунке 2.20. При этом, если увеличить центральную часть представленных изображений в четыре раза (рис. 2.21), то видно, что теперь объекты, которые, по нашему предположению, являются агрегатами частиц наполнителя, расположены отдельно друг от друга в отличие от начального варианта, хотя некоторые связи между ними все равно наблюдаются.

Аналогичным образом для остальных образцов были построены рельефы, содержащие объекты с высокой кривизной поверхности, и определены значения высоты h , на которой лучше всего видны агрегаты частиц наполнителя. Чтобы обобщить эти результаты для шести образцов, можно воспользоваться следующей формулой:

$$\xi = \frac{N}{S},$$

где N – общее количество выделенных, отдельно стоящих, непересекающихся и не вложенных друг в друга объектов в сумме для шести образцов с одним временем смещивания, S – площадь поверхностей, на которых расположены эти объекты. Согласно этой формуле зависимость параметра ξ от значения высоты h на основе рельефов с малыми объектами показана на рисунке 2.22. Из этого рисунка видно, что для обоих видов материала оптимальная высота, на кото-

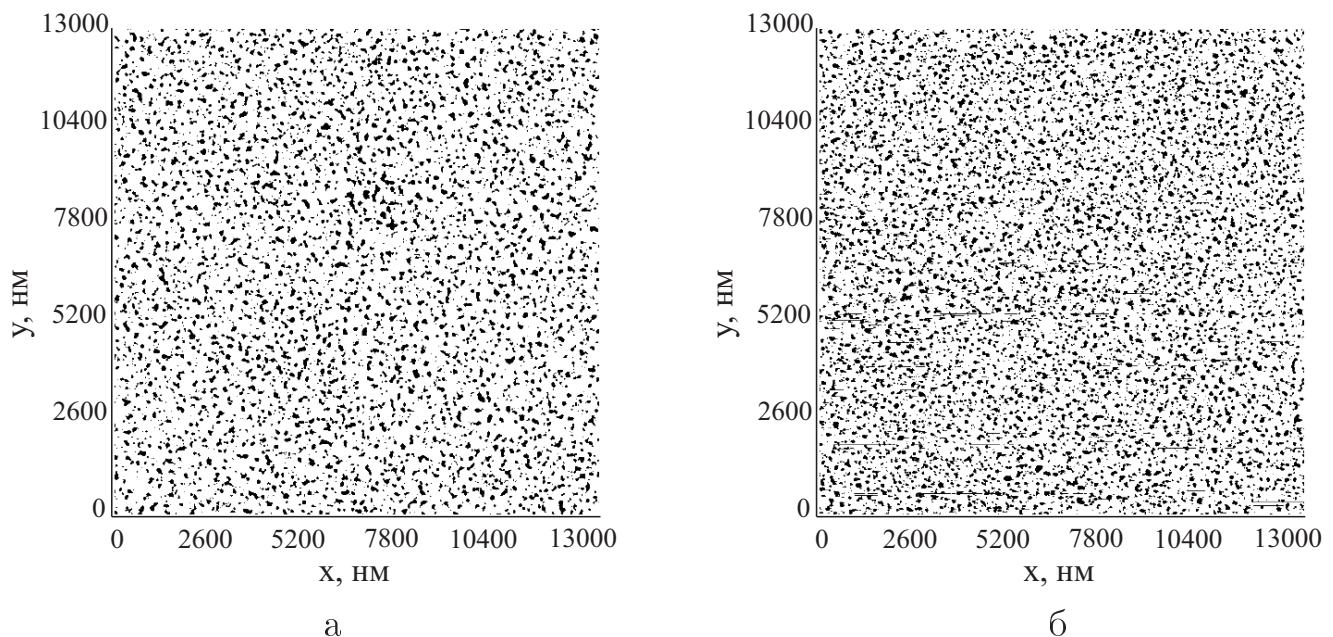


Рисунок 2.20 — Агрегаты частиц наполнителя, выделенные на найденной оптимальной высоте, для материалов, изготовленных с разным временем смещивания: а – 160 секунд; б – 330 секунд

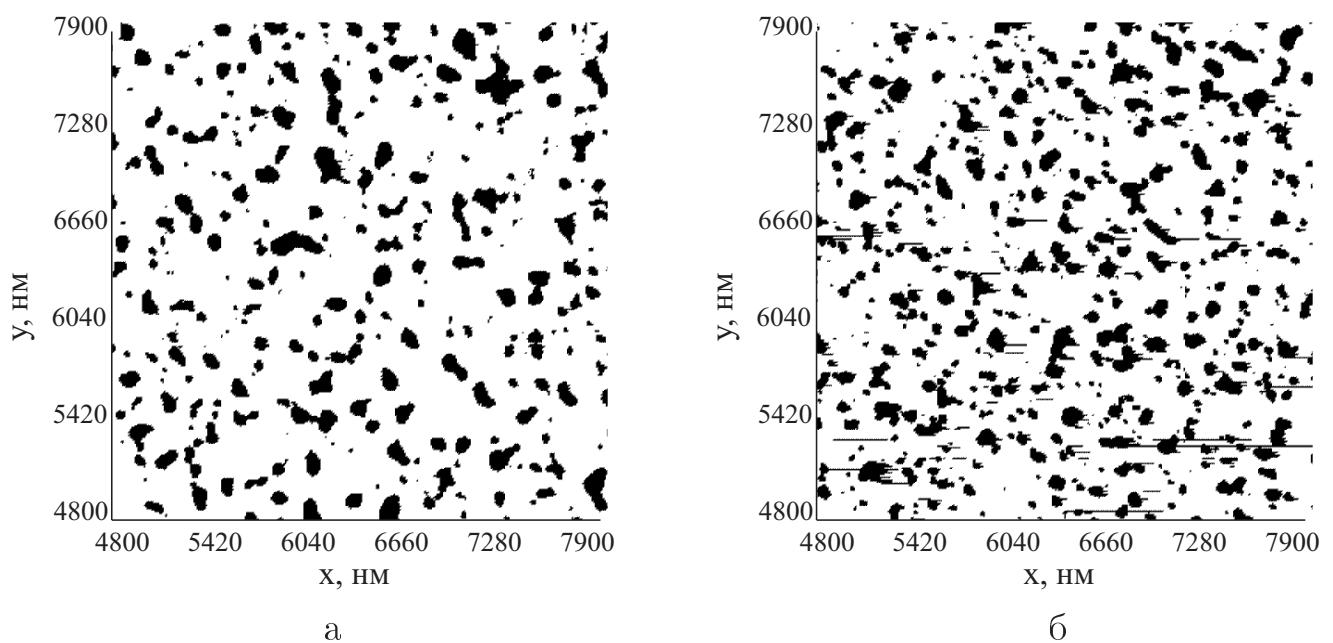


Рисунок 2.21 — Агрегаты частиц наполнителя, выделенные на найденной оптимальной высоте, для материалов, изготовленных с разным временем смещивания: а – 160 секунд; б – 330 секунд. Увеличенная в четыре раза центральная часть рисунка 2.20

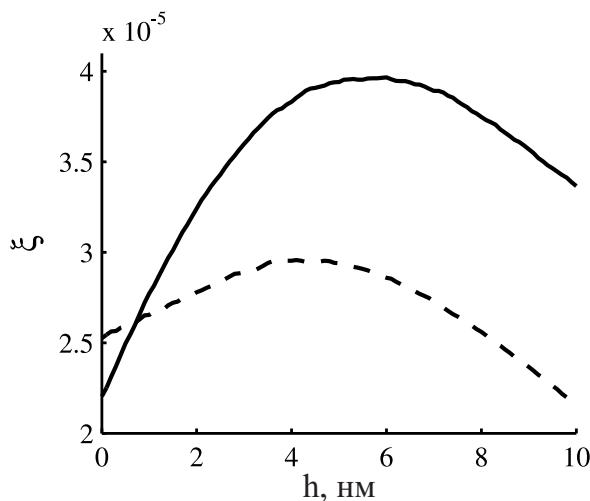


Рисунок 2.22 — Обобщенная для шести образцов доля выделенных объектов в зависимости от рассматриваемой высоты для материалов, изготовленных с разным временем смещивания: 160 секунд (пунктирная линия) и 330 секунд (сплошная линия)

рой можно анализировать агрегаты частиц наполнителя соответствует 5 ± 0.5 нм. Интересным представляется тот факт, что количество агрегатов частиц наполнителя значительно выше при времени смещивания 330 секунд. Проанализируем эту ситуацию подробнее и определим количество объектов определенного размера для различных времен смещивания.

Размер объектов обозначим L , тогда

$$L = \sqrt{n \cdot p},$$

где n – количество пикселей в выделенном объекте, p – площадь одного пикселя. Распределение количества объектов N в зависимости от размера L представлено на рисунке 2.23 для двух видов материала, полученных при 160 и 330 секундах смещивания. Данные получены осреднением по шести образцам. Таким образом, подтверждается численно, что в материале со временем смещивания 330 секунд содержится большее количество малых объектов (размер, которых от 100 нм до 150 нм), чем в материале со временем смещивания 160 секунд. Значит, при более длительном времени смещивания агрегаты частиц наполнителя должны лучше распределиться по объему. Распределение объектов, размер которых превышает 150 нм, одинаково для обоих материалов.

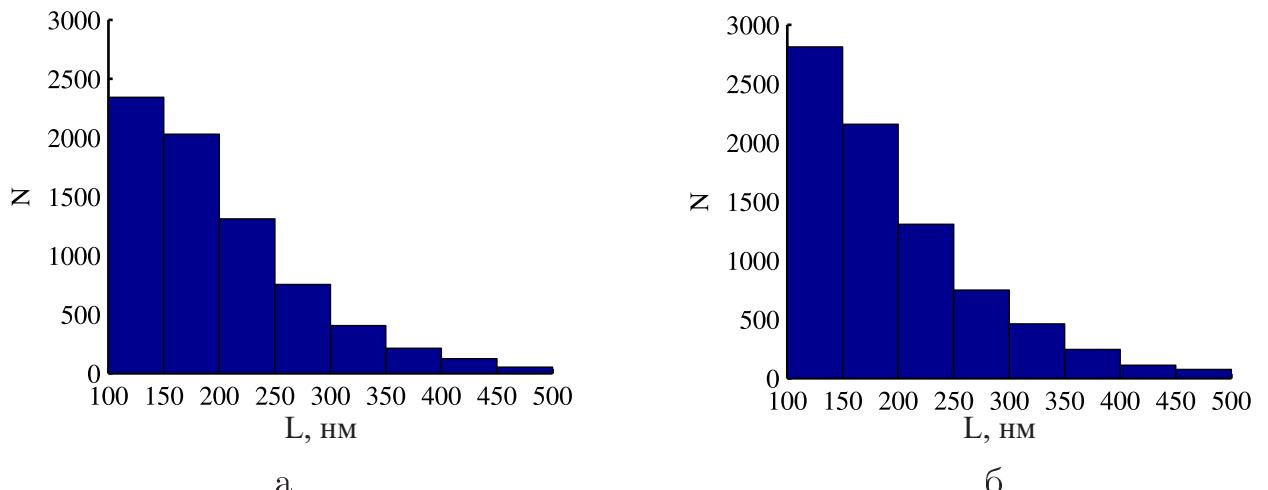


Рисунок 2.23 — Распределение количества выделенных частиц наполнителя в зависимости от их размера для материалов, изготовленных с разным временем смешивания: а – 160 секунд; б – 330 секунд

Таким образом, с помощью предложенного алгоритма на основе рельефов с малыми объектами можно сравнить количество объектов определенного размера, их форму и расположение для материалов с разным временем смешивания. Аналогично можно рассмотреть объекты, выделенные на рельефе со средними объектами, однако это не является целью данного исследования.

Замечание

Вернемся еще раз к вопросу о выборе количества рельефов, на которые лучше разделить исходное изображение. Ранее уже говорилось о том, что выделение рельефа с объектами промежуточной кривизны поверхности необходимо, когда целью исследования являются особенности ветвления трещины перед кончиком ножа ультромикротома, появляющейся при изготовлении образцов, при анализе структуры материала с объектами двух характерных размеров, существенно отличающихся друг от друга и т.д. Рассмотрим рельеф поверхности материала, полученный с помощью АСМ на примере нанокомпозита, наполнителем которого являются наноалмазы. На рисунке 2.24 показано исходное изображение рельефа поверхности, верхнюю часть которого занимает агломерат частиц наноалмазов.

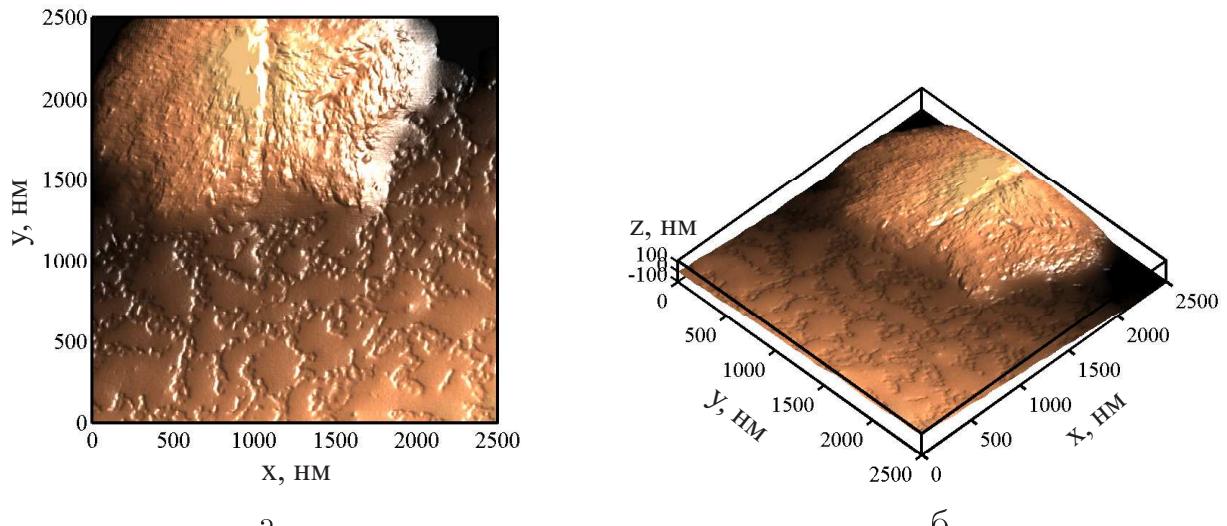


Рисунок 2.24 — Исходное изображение: а – на плоскости; б – в трехмерном пространстве

Применив метод многоуровневого анализа, получили рельеф малой кривизны 2.25 а. Этот рельеф отображает неоднородности материала, появившиеся при движении трещины перед кончиком ножа ультрамикротома во время изготовления образца. На рельефе, содержащем объекты с высокой кривизной поверхности, хорошо видны агрегаты наноалмазов.

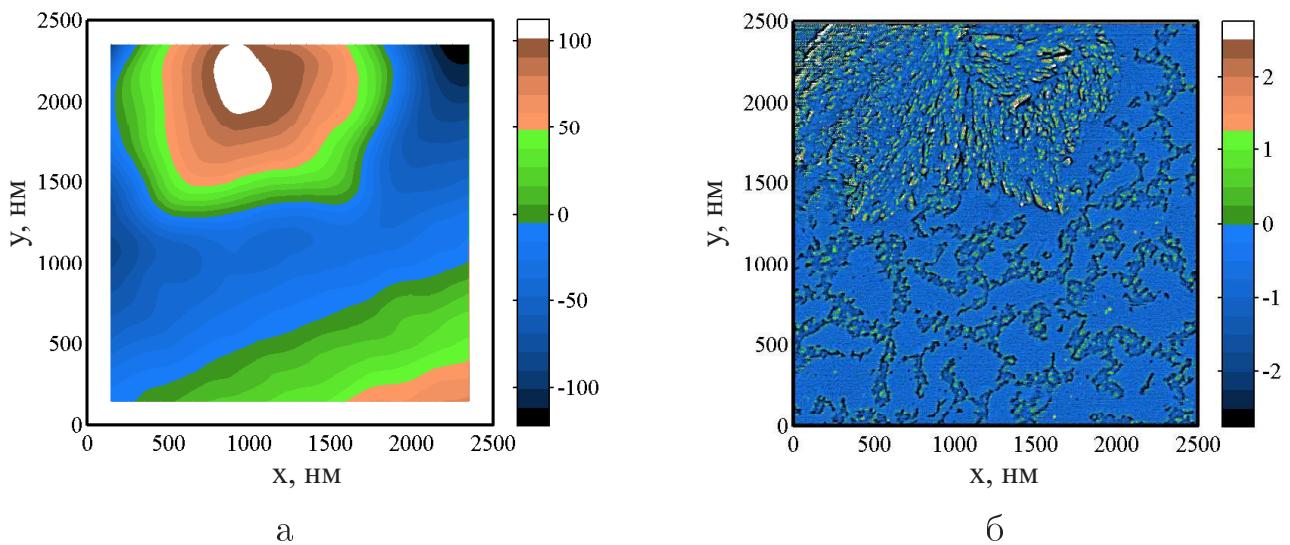


Рисунок 2.25 — а – Рельеф малой кривизны; б – рельеф, содержащий объекты с высокой кривизной поверхности

На рельефе, содержащем объекты промежуточной кривизны поверхности, удалось выделить застывшие островки выступающей на поверхности стеариновой кислоты.

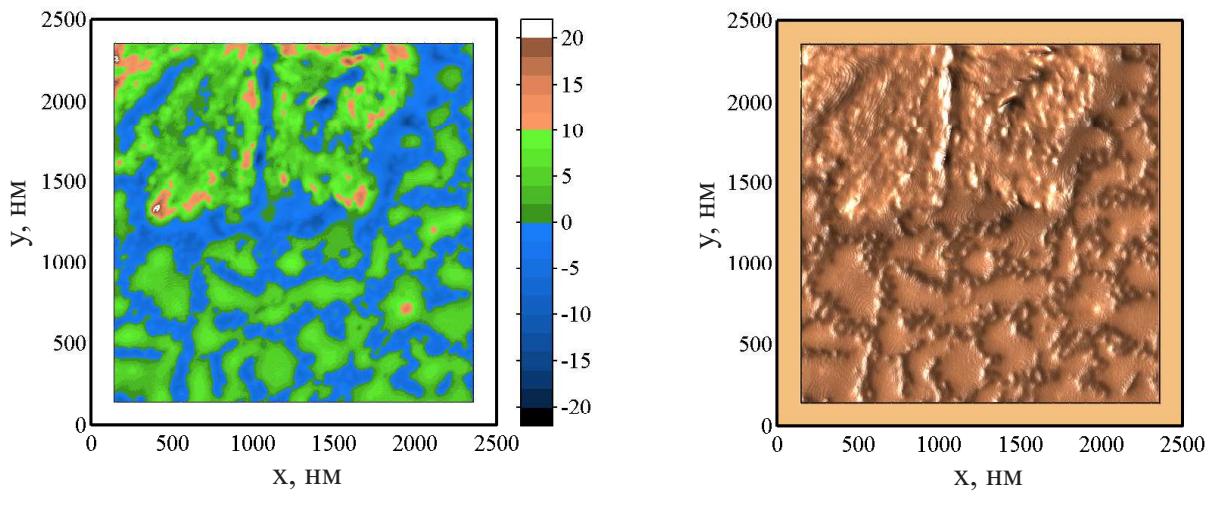


Рисунок 2.26 — Рельеф, содержащий объекты промежуточной кривизны поверхности: а – вид сверху; б – с добавлением источника света, расположенного близко к горизонту

Таким образом, рельеф с объектами промежуточной кривизны важен при анализе структуры материала с объектами двух характерных размеров, существенно отличающихся друг от друга.

Выводы

Предложен метод многоуровневой визуализации, суть которого заключается в разделении исходного изображения рельефа поверхности на сумму нескольких рельефов, каждый из которых содержит объекты заданного характерного размера и может анализироваться отдельно. В основе метода лежит алгоритм сглаживающей фильтрации. Благодаря параметрам осреднения, используемым в данном подходе, можно выделять для анализа объекты определенного размера и исследовать их количество и взаимное расположение на каждом иерархическом уровне.

Апробация представленного метода на модельной поверхности с известной геометрией показала эффективность использования многоуровневого анализа и достоверность получаемых результатов. Достоинством данного подхода является простота применения и время счета.

ГЛАВА 3. Влияние капиллярных явлений на взаимодействие зонда АСМ с образцом в контактном режиме

3.1 Постановка проблемы

В предыдущей главе был предложен метод многоуровневой визуализации для выделения объектов на существенно криволинейной поверхности. Данный подход был применен к нанокомпозитам. Полученные в результате данной процедуры объекты высокой кривизны были обозначены как агрегаты частиц наполнителя. На первый взгляд этого достаточно, чтобы перейти к анализу механических свойств выделенных частиц наполнителя и матрицы.

Разработчики программного обеспечения АСМ Bruker Dimention Icon предлагают использовать специальный режим Peak Force для автоматического построения карт распределения механических характеристик исследуемого материала [55]. Особенностью этого режима являются небольшие значения приложенной нагрузки и маленькая глубина погружения зонда [56; 57]. Рассматриваемый режим позволяет получать карты распределения следующих параметров образца: деформация, приведенный модуль упругости, диссипация и адгезия. Однако, в данном случае под этими параметрами подразумеваются не общепринятые обозначения и определения.

Параметр деформация соответствует перемещению зонда на прямом ходе движения кантилевера в области, где действуют в основном силы упругости. При этом выбирается не весь участок силовой кривой, а только обозначенный зеленым цветом на рисунке 3.1 [55].

Параметр приведенный модуль упругости связывает модули упругости и коэффициенты Пуассона взаимодействующих материалов, подробнее о нем написано на странице 89. В рассматриваемой режиме этот параметр определяется согласно теории контактного взаимодействия Дерягина-Мюллера-Топорова [59] на участке обратного хода силовой кривой, обозначенном зеленым цветом на рисунке 3.2 [55].

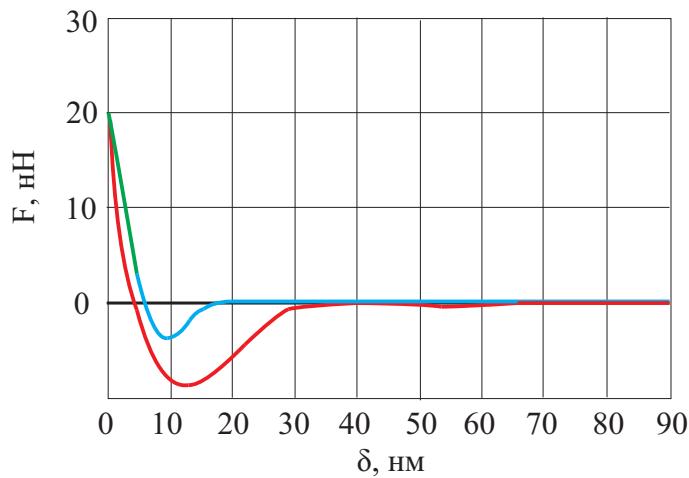


Рисунок 3.1 — Участок силовой кривой, который используется для определения параметра деформации в режиме Peak Force (зеленая сплошная линия). Синяя сплошная линия – прямой ход движения кантилевера. Красная сплошная линия – обратный ход движения кантилевера

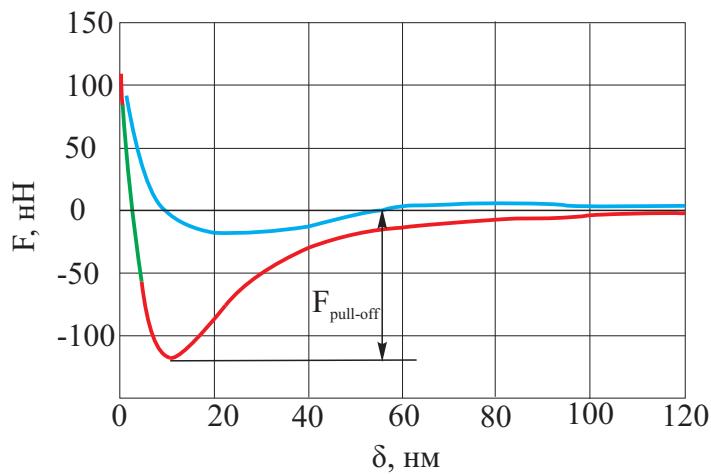


Рисунок 3.2 — Участок силовой кривой, который используется для определения приведенного модуля упругости в режиме Peak Force (зеленая сплошная линия). Синяя сплошная линия – прямой ход движения кантилевера. Красная сплошная линия – обратный ход движения кантилевера

Под параметром адгезия понимается сила, при которой происходит отрыв зонда АСМ от материала при его отводе от поверхности образца. Значение этого параметра соответствует минимальному значению силы на обратном ходе движения кантилевера (рисунок 3.2) [55].

Параметр диссипация характеризует необратимое рассеивание энергии. Значение этого параметра определяется, как площадь гистерезиса между прямым и обратным ходом движения кантилевера (рисунок 3.3) [55].

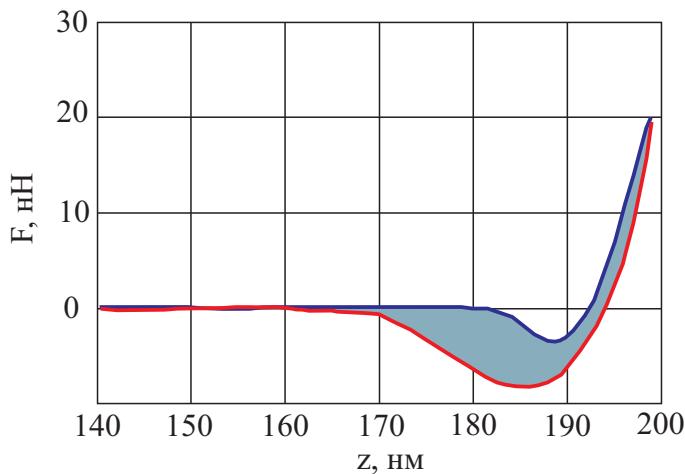


Рисунок 3.3 — Участок силовой кривой, который используется для определения параметра диссипации в режиме Peak Force. Синяя сплошная линия — прямой ход движения кантилевера. Красная сплошная линия — обратный ход движения кантилевера

Применим данный режим к нанокомпозитам и рассмотрим карты распределения перечисленных параметров.

Автор благодарит Солодько В.Н. за предоставленные экспериментальные данные, полученные с помощью атомно-силового микроскопа Bruker Dimention Icon.

На рисунке 3.4 показан рельеф поверхности образца после выравнивания его с помощью вычитания наклонной плоскости. Цветовая палитра выбрана по аналогии с предложенной ранее для многоуровневого анализа.

Для представления экспериментальных данных, полученных для параметров деформация, приведенный модуль упругости, диссипация и адгезия, по аналогии с картой распределения высот предлагается выполнить следующие действия. Во-первых, значения параметров деформации, диссипации и адгезии взять с противоположным знаком, чтобы их максимумы соответствовали максимумам рельефа поверхности. Во-вторых, значения всех параметров от-

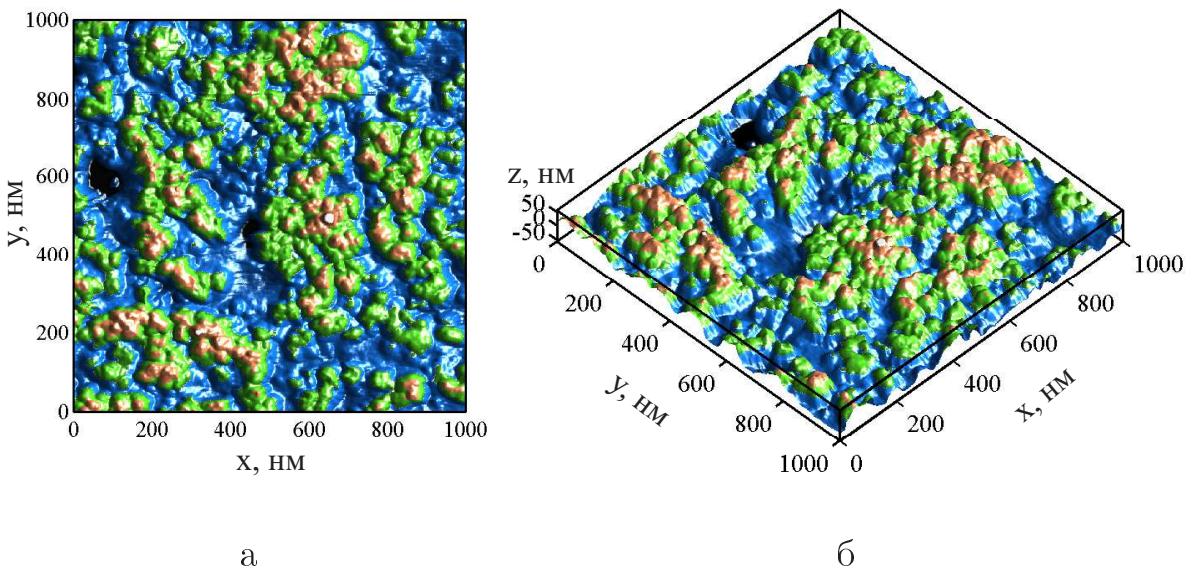


Рисунок 3.4 — Рельеф поверхности образца с источником света, расположенным близко к горизонту: а – вид сверху; б – вид сбоку

нормировать в соответствии со следующей формулой:

$$p = \frac{P - \min P}{\max P - \min P}, \quad (3.1)$$

где P – исходные данные, полученные с помощью АСМ, для каждого параметра, p – значения, используемые для построения карт распределения, в процентах. Благодаря такому преобразованию можно проводить сравнительный визуальный анализ карт.

Карта распределения параметра деформация показана на рисунке 3.5 а. Оказалось, что параметр деформации является малоинформационным. При этом имеются точки, в которых этот параметр имеет отрицательные значения, что физически нереально. Если сравнить карту распределения параметра деформации и карту распределения высот, то не наблюдается корреляция данных 3.5 б. По аналогии рассмотрим карты распределения еще трех параметров: приведенного модуля упругости (рисунок 3.6), диссипации (рисунок 3.7) и адгезии (рисунок 3.8) и определим их корреляцию с высотой рельефа. Как и в случае деформации некоторые значения приведенного модуля упругости оказались отрицательными, что является ошибкой. Так же не удалось установить однозначную зависимость параметров приведенного модуля упругости, диссипации и адгезии со значениями высоты рельефа.

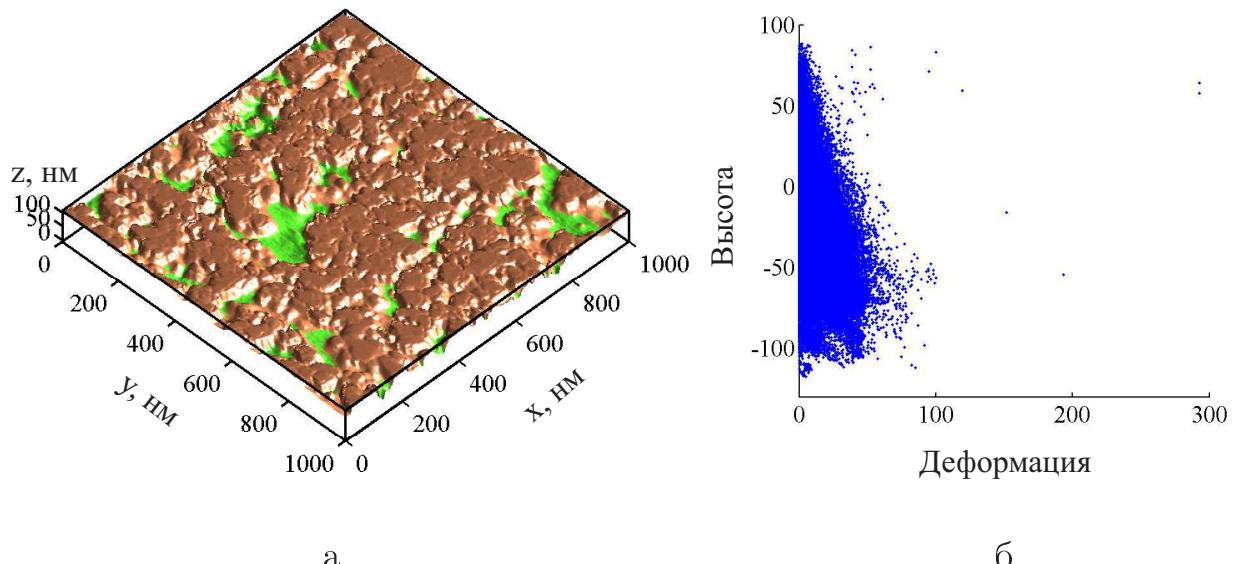


Рисунок 3.5 — Карта распределения деформации – а. Зависимость значений высоты рельефа от значений деформации – б

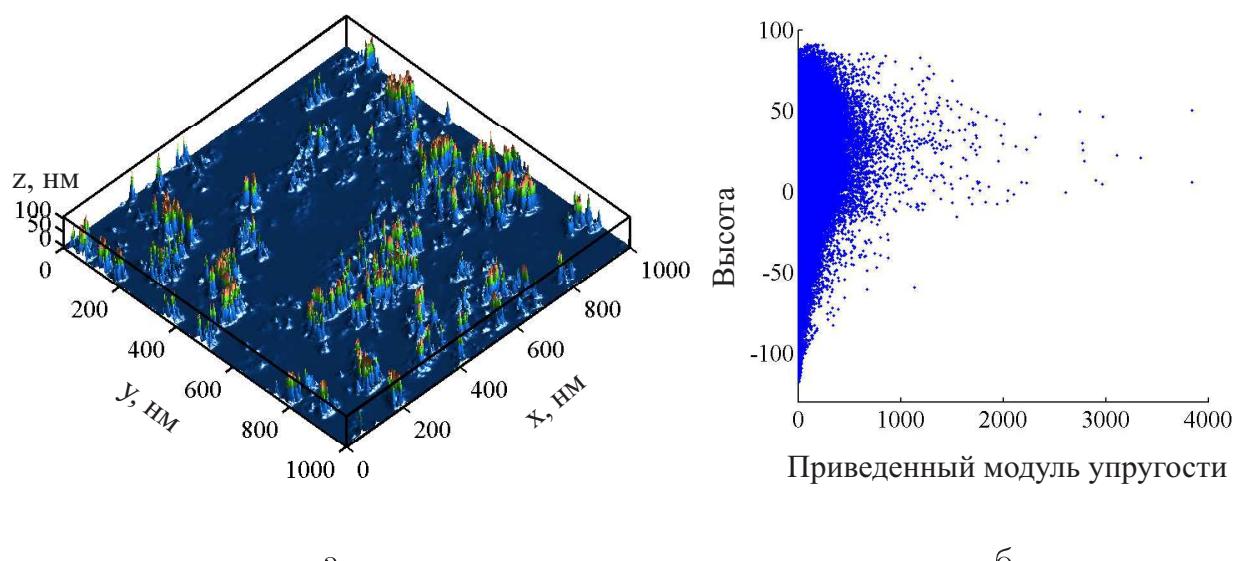


Рисунок 3.6 — Карта распределения приведенного значения модуля упругости – а. Зависимость значений высоты рельефа от значений приведенного модуля упругости – б

Однако параметр адгезии показал неплохие результаты выделения частиц наполнителя. Рассмотрим увеличенную область центральной части изображений карт рельефа поверхности и распределения параметра адгезии (рисунок 3.9). Как видно из представленного рисунка детали на карте распределения адгезии видны более четко, чем на карте рельефа поверхности. Поэтому возникает вопрос, какой картой лучше пользоваться для выделения частиц наполнителя на поверхности.

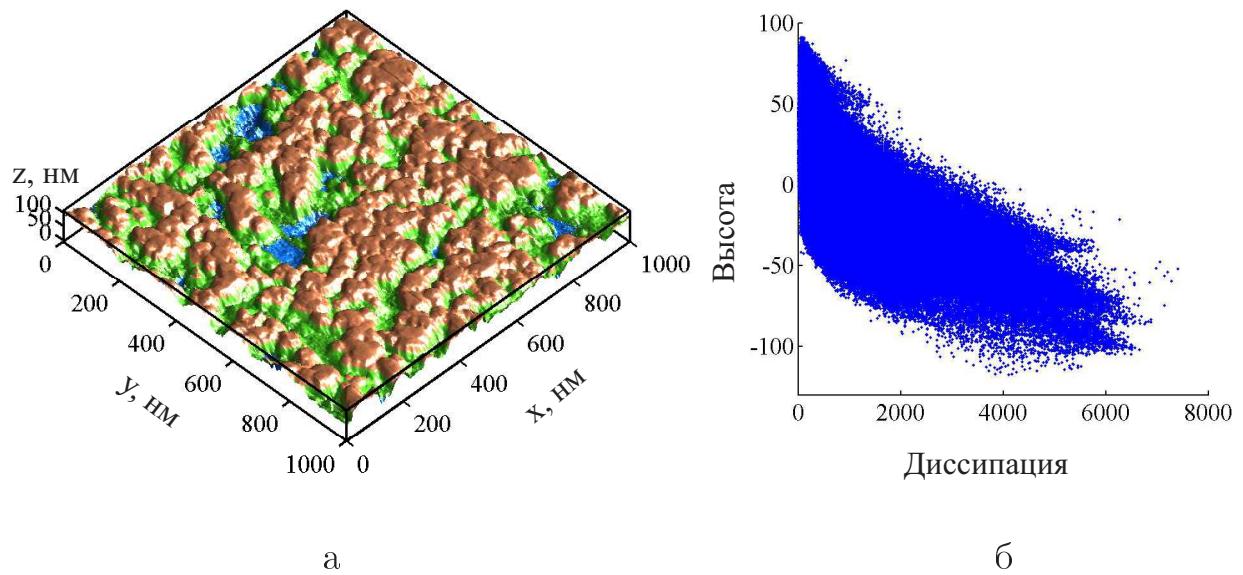


Рисунок 3.7 — Карта распределения диссипации – а. Зависимость значений высоты рельефа от значений диссипации – б

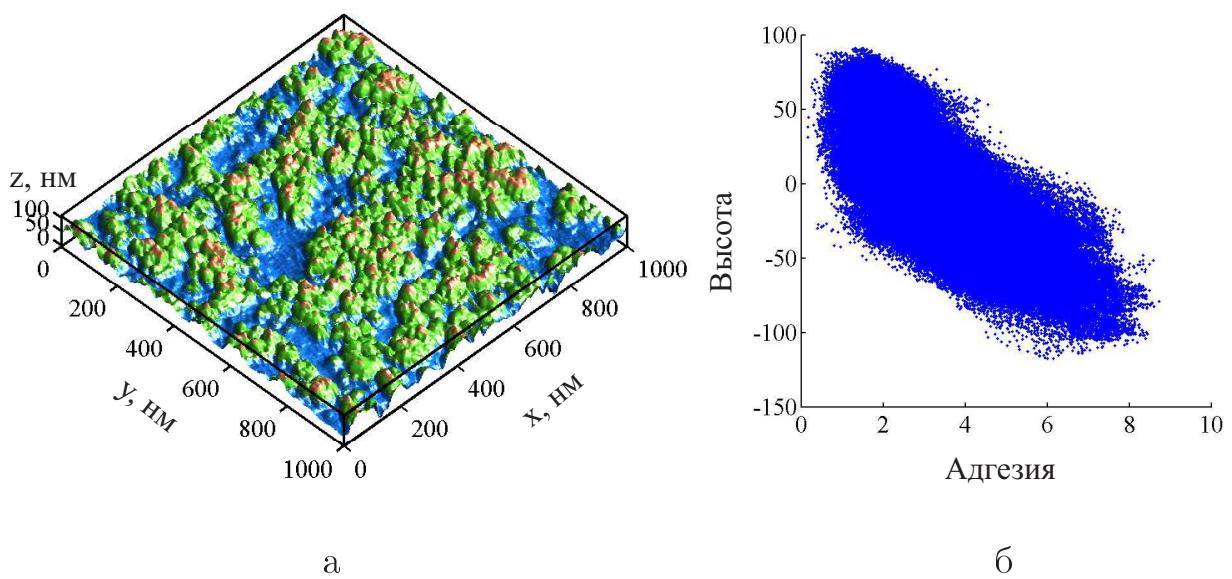


Рисунок 3.8 — Карта распределения адгезии – а. Зависимость значений высоты рельефа от значений адгезии – б

Чтобы понять причину несоответствия параметров диссипации, деформации, приведенного модуля упругости и адгезии друг другу, необходимо проанализировать контакт зонда ACM с поверхностью материала. Недоумение вызывает также наличие отрицательных чисел среди значений параметров приведенного модуля упругости и деформации. Это наводит на мысль, что применяемые модели контактного взаимодействия, используемые для расшифровки экспериментальных данных, учитывают в недостаточной мере воздействие внешних факторов на контакт зонда ACM с образцом.

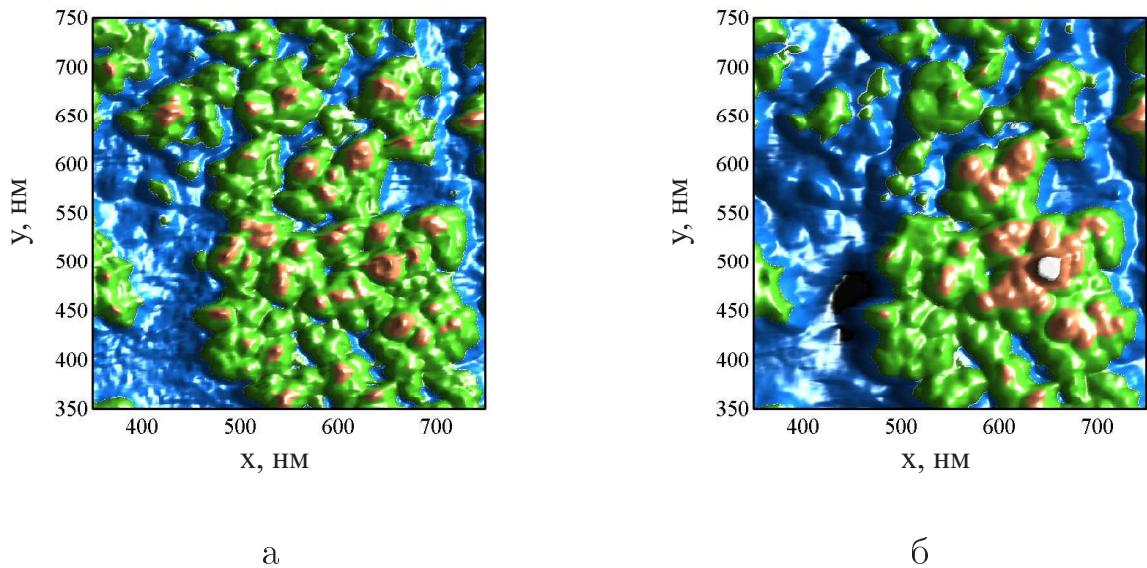


Рисунок 3.9 — а – Карта распределения адгезии. б – Рельеф поверхности образца

Для этого предлагается рассмотреть подробнее полуконтактный режим работы АСМ, который позволяет не только строить рельефы исследуемых материалов, но и получать их механические характеристики.

3.2 Изучение механических свойств материалов методами атомно-силовой микроскопии

В полуконтактном режиме взаимодействие зонда АСМ с образцом характеризуется двумя основными параметрами: изменение вертикального отклонения d свободного конца кантилевера и перемещение закрепленного основания кантилевера z к поверхности материала и обратно (рисунок 3.10). В ходе эксперимента строится зависимость отклонения кантилевера d от перемещения его основания z . Эту зависимость принято называть силовой кривой. Типичная силовая кривая, получаемая методами АСМ, показана на рисунке 3.11. Рассмотрим подробнее выделенные характерные участки этой кривой.

При движении кантилевера к поверхности образца выделяют следующие отрезки силовой кривой – OA , AB , BC , CD . Это движение называют также прямым ходом движения кантилевера. Отрезок OA отвечает за движение зонда вдали от поверхности материала, при этом колебания отклонения свободного конца зонда считаются равными нулю: $d \approx 0$. Отрезок AB является особен-

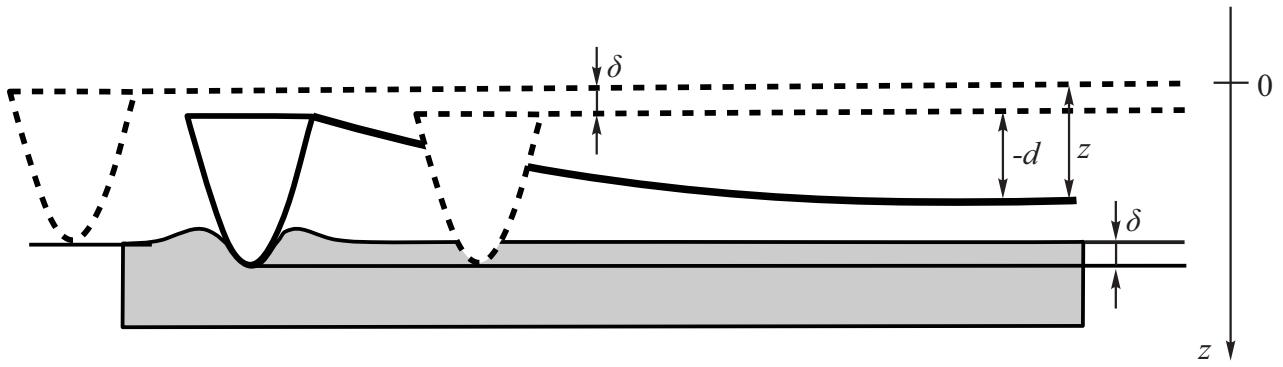


Рисунок 3.10 — Схематичное представление перемещения основания кантилевера при его подводе к образцу

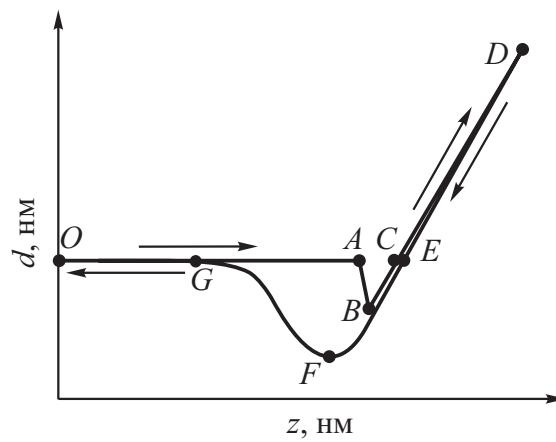


Рисунок 3.11 — Отклонение свободного конца кантилевера в зависимости от перемещения его основания

ным участком силовой кривой и вызывает много споров. Наиболее популярным объяснением данной особенности является действие сил Ван дер Ваальса, капиллярных или электромагнитных сил [60–64]. Для того чтобы оценить эти силы притяжения необходимо знать точную форму зонда и точку начала контакта [65]. Точка D соответствует максимальному значению отклонения свободного конца кантилевера. Обратный ход движения кантилевера описывается соответствующими отрезками DE , EF , FG , GO на силовой кривой. Следует обратить внимание на точку F , которая соответствует минимальному значению силы на обратном ходе движения кантилевера. В этой точке сила, действующая на кантилевер, превышает силу адгезии и, как следствие, зонд отрывается от поверхности образца. Под адгезией принято понимать поверхностное явление, которое заключается в возникновении механической прочности при контакте

поверхностей разных фаз [66]. Причиной адгезии является молекулярное притяжение контактирующих фаз или их химическое взаимодействие. Если участок CD прямого хода совпадает с участком DE обратного хода, то взаимодействие зонда и образца является упругим. В противном случае необходимо при анализе экспериментальных данных учитывать также пластичность, вязкость, разрушение.

На основе экспериментальной силовой кривой выполняется переход к зависимости глубины погружения зонда δ от приложенной силы F . Сила в этом случае вычисляется по формуле $F = Kd$, где K – коэффициент жесткости кантилевера. Для определения глубины проникновения зонда δ необходимо учитывать тот факт, что изменение перемещения основания кантилевера Δz влечет за собой изменение отклонения кантилевера Δd и изменение глубины проникновения зонда $\Delta\delta$:

$$\Delta z = \Delta d + \Delta\delta.$$

Полученная зависимость позволяет определять такие механические характеристики исследуемого материала, как: локальный модуль упругости, деформация, сила адгезии (в данном случае понимается сила, при которой зонд отрывается от материала на обратном ходе кантилевера) и др. Для этого применяются специально разработанные модели контактного взаимодействия. Основная сложность применения которых заключается в задании радиуса скругления зонда и в выборе точки начала контакта. В настоящее время методика определения радиуса кончика зонда считается вполне отработанной [30]. Однако остается открытым вопрос выбора точки начала отсчета, от которой зависит значение глубины погружения зонда и, как следствие, определяемые механические характеристики исследуемого материала [67]. Экспериментально на участке силовой кривой, где происходит скачок, фиксируются две точки, которые могут выступать в качестве точки начала контакта: точка A и точка B на рисунке 3.11. Для того, чтобы обосновать выбор точки A или точки B необходимо объяснить причину наличия скачка на типичной силовой кривой АСМ, величина которого зависит от жесткости кантилевера. Наиболее популярной версией данного явления является действие сил Ван дер Ваальса. Однако проведенные численные расчеты показывают, что скачок к поверхности образца только за счет сил притяжения Ван дер Ваальса может быть не более 2 – 3 нм [68]. Экспе-

риментально обнаружено, что для мягких кантилеверов значение скачка может достигать 10 – 15 нм. Значит силы Ван дер Ваальса не могут быть единственным объяснением особенности силовой кривой. Вторая наиболее распространенная версия – действие капиллярных сил [69]. Эти силы возникают между зондом и адсорбированным слоем жидкости, который всегда образуется на поверхности исследуемого материала при проведении экспериментов в обычных атмосферных условиях. Для более детального анализа действия капиллярных сил рассмотрим математическую модель контакта зонда АСМ с жидкостью на поверхности образца с учетом действия сил Лапласа.

3.3 Современное состояние исследований

Известно, что в обычных атмосферных условиях на поверхности исследуемого образца и зонда образуется адсорбированный слой жидкости, что приводит к усложнению взаимодействия зонд – образец [70–72], так как на столь малом масштабе большое значение приобретают силы поверхностного натяжения. Процессу образования адсорбированных пленок, изучению их свойств и степени влияния на силу взаимодействия с зондом посвящено большое количество экспериментальных работ и предложены модели для описания получаемых результатов. Экспериментально подтверждена зависимость силы взаимодействия от относительной влажности окружающей среды [73]. Например, в работе Молчанова [74] исследована адсорбированная вода на поверхности монокристаллов свежесколотой слюды в зависимости от относительной влажности. Из этой работы следует, что при относительной влажности менее 20% при контакте гидрофильного зонда с поверхностью слюды на поверхность зонда "переносится" часть молекул воды, в результате в месте контакта остается область чистой нейтральной слюды. При относительной влажности 20–45% формируется мениск, а при отводе зонда жидкость из этой области быстро испаряется. При относительной влажности более 45% образуются "толстые" пленки воды и капли в структурных дефектах поверхности.

Считается, что природа силы взаимодействия зонда и поверхности также зависит от относительной влажности [75]. При низкой относительной влажности основой взаимодействия является сила Ван дер Ваальса, при средней относительной влажности, как только становится достаточно толщины водной пленки для формирования мениска, появляется капиллярная сила, и при высокой влажности к уже обозначенным силам добавляется сила химического взаимодействия [76; 77].

Таким образом, при средней относительной влажности при контакте зонда АСМ с пленкой жидкости на поверхности образца происходит образование мениска на границе жидкости и на зонд начинают действовать капиллярные силы. В настоящее время предложено аналитическое и численное описание формы мениска и приведена оценка возникающей силы в зависимости от формы контактирующих поверхностей и расстояния между ними [78; 79]. Известны работы, посвященные уравнению движения кантилевера с учетом капиллярных сил, сил Ван дер Ваальса, относительной влажности и расстояния между зондом и образцом [80; 81]. При этом время зарождения мениска зависит от температуры и относительной влажности [82]. Теоретическое описание, полученных экспериментальных данных, в основном, сводится к использованию модели взаимодействия Дерягина-Мюллера-Топорова и уравнению Израилашвили [59; 83].

Искривление границы раздела фаз происходит в результате действия сил поверхностного натяжения, которые создают дополнительное капиллярное давление, величина которого вычисляется по формуле Лапласа [84; 85]

$$p = \alpha \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (3.2)$$

где r_1 и r_2 – главные кривизны поверхности, α – коэффициент поверхностного натяжения на границе раздела жидкость и воздух, p – разность давлений в соседних фазах, разделенных искривленной поверхностью. Несмотря на достигнутые успехи в моделировании явлений взаимодействия зонда АСМ с жидкостью, это взаимодействие описано в существующих моделях не достаточно точно. По нашему мнению, следует определить геометрию поверхности жидкости около зонда АСМ без использования упрощающих предположений относительно геометрии поверхности, ее кривизны и не пренебрегая силой тяжести. В

результате получится более точная информация о том, на какую высоту поднимается жидкость на границе зонда и какие при этом возникают капиллярные силы.

3.4 Уравнение границы жидкости

Будем считать, что для моделирования взаимодействия зонда АСМ с жидкостью можно использовать математический аппарат механики сплошной среды. Рассматривается поведение системы на наноуровне. Радиусы большинства используемых на практике зондов имеют размеры от 5 до 10 нанометров. В одном кубическом нанометре находится большое количество молекул воды. Поэтому допущение о возможности использования моделей механики сплошной среды нам кажется разумным при толщине водяного слоя более одного нанометра.

Рассмотрим осесимметричную задачу внедрения конического зонда с углом раскрытия конуса 2β и радиусом скругления R в жидкость с известной плотностью ρ и коэффициентом поверхностного натяжения α при заданной температуре окружающей среды, где z - ось симметрии (рис. 3.12). Будем считать, что жидкость занимает полубесконечное плоское пространство.

Перед тем как задать значение краевого угла смачивания, следует отметить следующее. По закону Юнга краевой угол смачивания ϑ зависит только от термодинамических параметров $\alpha_1, \alpha_2, \alpha$:

$$\cos(\vartheta) = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha}, \quad (3.3)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha$ – коэффициенты поверхностного натяжения на границах раздела твердое тело - воздух, твердое тело - жидкость и жидкость - воздух соответственно. Поэтому для каждой системы краевой угол при заданных условиях (температура, давление) имеет единственное значение. Однако экспериментальные исследования показывают, что измеряемые краевые углы зависят от нескольких дополнительных факторов и принимают различные значения.

ния [86–90]. В нашем случае будем считать, что значение краевого угла смачивания поверхности зонда жидкостью ϑ является равновесным и не меняется с течением времени (см. рис. 3.12). Величина H_1 , которая показывает расстояние от кончика зонда до уровня жидкости на большом удалении от зонда, может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Положительное значение соответствует случаю, когда зонд находится над поверхностью жидкости, отрицательное значение соответственно, когда зонд погружен в жидкость.

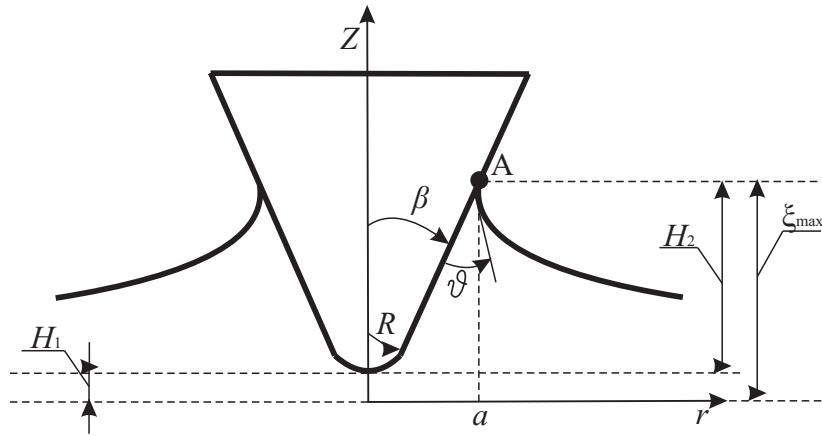


Рисунок 3.12 — Схема образования капиллярного миниска: H_1 – расстояние от кончика зонда до уровня жидкости на большом удалении от зонда, другими словами, между кончиком зонда и уровнем невозмущенной поверхности жидкости; H_2 – высота поверхности зонда, смоченной жидкостью; ξ_{\max} – расстояние, на которое поднимается жидкость при погружении в нее зонда; R – радиус скругления зонда; ϑ – краевой угол смачивания

Межфазную поверхность представим как слой постоянной толщины. В таком случае не надо будет вычислять главные кривизны поверхности раздела фаз, вызванный ими скачок напряжений автоматически учитывается в модели путем специального способа описания состояния сред в малой окрестности границы. При этом можно использовать в математической модели обычные трехмерные операторы "градиент" и "дивергенция". Вся задача решается в рамках классической постановки, характерной для механики сплошной среды. Рассматриваемый способ учета влияния межфазной поверхности может оказаться полезным, когда возникает необходимость исследовать действие сил на межфазной границе, у которых поверхностная плотность свободной энергии различна в разных точках. Это различие может быть вызвано разными значениями

ями температуры, разными концентрациями диффундирующих компонентов, релаксационными капиллярными явлениями, деформацией поверхности (если речь пойдет не о жидкости, а о деформируемой среде, например об эластомерном материале). Для случая, когда плотность свободной энергии поверхности является константой, получаются результаты, совпадающие с результатами Level set метода [91–93].

Представим границу раздела трех фаз (жидкость, воздух и зонд) в виде пленки очень малой толщины h_0 в начальной конфигурации и толщины h в текущей конфигурации соответственно. Свойства зададим таким образом, чтобы в модели появлялись капиллярные силы на границе фаз при стремлении толщины пленки к нулю. На рисунке 3.13 показан небольшой участок поверхности жидкости около линии контакта ее с зондом (кривая АВ), перемещение f , касательные векторы τ_1 , τ_2 и единичный вектор внешней нормали рассматриваемого слоя по отношению к жидкости n , используемые в формулах. Полагается, что движение каждой фазы подчиняется одним и тем же уравнениям, но параметры фазы (плотность, давление и др.) претерпевают разрыв на границе раздела этих фаз.

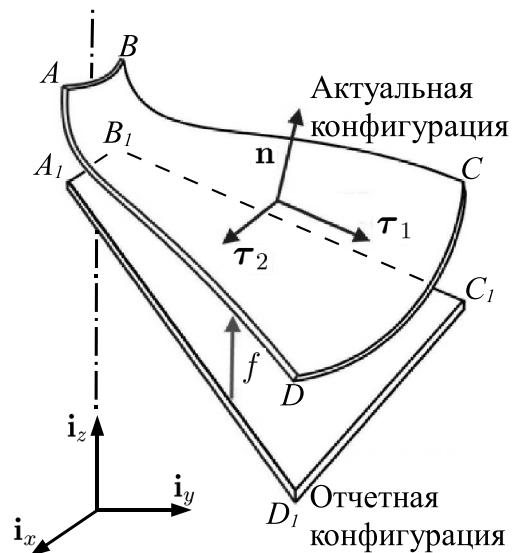


Рисунок 3.13 — Моделирование тонкой пленки на границе раздела фаз, где $A_1 B_1 C_1 D_1$ — элемент поверхности в отсчетной конфигурации, $ABCD$ — элемент поверхности в актуальной конфигурации

Актуальной конфигурацией будем считать положение границы раздела трех фаз в рассматриваемом состоянии. В отчетной конфигурации зонд наход-

дится далеко от жидкости таким образом, что между ними нет взаимодействия. В качестве материальных координат рассмотрим цилиндрические координаты. Обозначим r, θ, z – лагранжевые координаты, определяющие положение точек слоя в отсчетный момент времени, и $\mathbf{i}_r, \mathbf{i}_\theta, \mathbf{i}_z$ – единичные векторы цилиндрической системы координат соответственно. В отчетной конфигурации граница раздела трех фаз расположена таким образом, что ось \mathbf{i}_r проходит через срединную плоскость моделируемой пленки малой толщины.

Будем считать, что ξ – перемещение точек по оси z во введенном нами слое очень малой толщины.

$$\xi = f(r) + \gamma(r)z, \quad (3.4)$$

где $\gamma(r)$ – параметр, позволяющий в модели учесть физические свойства границы раздела фаз, $f(r)$ – перемещение границы раздела фаз. Будем использовать символы ξ' и ξ'' для обозначения производных данной функции по координате r

$$\begin{aligned} \xi' &= \frac{\partial \xi}{\partial r}, \\ \xi'' &= \frac{\partial^2 \xi}{\partial r^2}. \end{aligned}$$

Пусть \mathbf{x} – радиус-вектор точек слоя очень малой толщины

$$\mathbf{x} = r\mathbf{i}_r + \xi\mathbf{i}_z.$$

Градиент деформации вычисляется по формуле

$$\text{Grad } \mathbf{x} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{x}_0},$$

где \mathbf{x} и \mathbf{x}_0 – радиус-векторы точек слоя в актуальной и отсчетной конфигурациях соответственно. Оператор градиента в цилиндрических координатах:

$$\text{Grad } (\cdot) = \frac{\partial}{\partial r}(\cdot) \otimes \mathbf{i}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}(\cdot) \otimes \mathbf{i}_\theta + \frac{\partial}{\partial z}(\cdot) \otimes \mathbf{i}_z.$$

Учитывая свойства единичных векторов

$$\frac{\partial \mathbf{i}_r}{\partial \theta} = \mathbf{i}_\theta,$$

$$\frac{\partial \mathbf{i}_\theta}{\partial \theta} = -\mathbf{i}_r,$$

нетрудно определить его в нашей постановке:

$$\begin{aligned} \text{Grad } \mathbf{x} &= \frac{\partial(r\mathbf{i}_r + \xi\mathbf{i}_z)}{\partial r} \otimes \mathbf{i}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial(r\mathbf{i}_r + \xi\mathbf{i}_z)}{\partial \theta} \otimes \mathbf{i}_\theta + \frac{\partial(r\mathbf{i}_r + \xi\mathbf{i}_z)}{\partial z} \otimes \mathbf{i}_z = \\ &= (\mathbf{i}_r + \xi'\mathbf{i}_z) \otimes \mathbf{i}_r + \frac{1}{r} (r\mathbf{i}_\theta) \otimes \mathbf{i}_\theta + (\gamma\mathbf{i}_z) \otimes \mathbf{i}_z = \\ &= \mathbf{i}_r \otimes \mathbf{i}_r + \mathbf{i}_\theta \otimes \mathbf{i}_\theta + \gamma\mathbf{i}_z \otimes \mathbf{i}_z + \xi'\mathbf{i}_z \otimes \mathbf{i}_r. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Вектор, соединяющий две близкорасположенные точки на границе жидкости с точностью до величин второго порядка малости, совпадает с касательным вектором к этой поверхности. В отсчетной конфигурации касательными векторами к поверхности раздела фаз являются базисные векторы \mathbf{i}_θ и \mathbf{i}_r . Пусть они соединяют близкорасположенные точки на границе жидкости в отсчетный момент времени. Используя их и градиент деформации, легко определить касательные векторы к границе раздела фаз в текущий момент времени. Новые векторы с точностью до величин второго порядка малости будут соединять те же самые близкорасположенные точки границы раздела фаз, но не в отсчетный, а в текущий момент времени. В результате получаются векторы, которые необходимо нормировать, чтобы они были единичной величины.

$$\boldsymbol{\tau}_1 = \frac{(\text{Grad } \mathbf{x}) \mathbf{i}_r}{|(\text{Grad } \mathbf{x}) \mathbf{i}_r|}, \quad (3.6)$$

$$\boldsymbol{\tau}_2 = \frac{(\text{Grad } \mathbf{x}) \mathbf{i}_\theta}{|(\text{Grad } \mathbf{x}) \mathbf{i}_\theta|}. \quad (3.7)$$

Учитывая, что

$$(\text{Grad } \mathbf{x}) \mathbf{i}_r = \mathbf{i}_r + \xi'\mathbf{i}_z,$$

$$|(\text{Grad } \mathbf{x}) \mathbf{i}_r| = \sqrt{1 + \xi'^2},$$

$$(\text{Grad } \mathbf{x}) \mathbf{i}_\theta = \mathbf{i}_\theta,$$

$$|(\text{Grad } \mathbf{x}) \mathbf{i}_\theta| = 1,$$

выражения для касательных векторов 3.6 и 3.7 приобретают вид:

$$\boldsymbol{\tau}_1 = \frac{1}{\sqrt{1 + (\xi')^2}} \mathbf{i}_r + \frac{\xi'}{\sqrt{1 + (\xi')^2}} \mathbf{i}_z, \quad (3.8)$$

$$\boldsymbol{\tau}_2 = \mathbf{i}_\theta. \quad (3.9)$$

Во введенном нами слое действуют напряжения. Собственные векторы этих напряжений на границе раздела фаз совпадают с вектором нормали к поверхности и с касательными векторами. Полагаем, что в рассматриваемом нами слое очень малой толщины тензор напряжений можно вычислить по формуле

$$\mathbf{T} = \frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S,$$

где тензор \mathbf{I}_S имеет вид

$$\mathbf{I}_S = \boldsymbol{\tau}_1 \otimes \boldsymbol{\tau}_1 + \boldsymbol{\tau}_2 \otimes \boldsymbol{\tau}_2, \quad (3.10)$$

далее этот тензор будем называть поверхностный единичный тензор [94]. Такого задания тензора напряжений в очень тонком вспомогательном слое будет достаточно для моделирования капиллярных сил на границе сред. Это будет видно из приведенных ниже выкладок.

Подставим значения касательных векторов в актуальной конфигурации, выраженные уравнениями 3.8 и 3.9, в выражение 3.10

$$\mathbf{I}_S = \frac{1}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_r \otimes \mathbf{i}_r + \mathbf{i}_\theta \otimes \mathbf{i}_\theta + \frac{(\xi')^2}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_z \otimes \mathbf{i}_z + \frac{\xi'}{1 + (\xi')^2} (\mathbf{i}_r \otimes \mathbf{i}_z + \mathbf{i}_z \otimes \mathbf{i}_r). \quad (3.11)$$

В последующих выкладках нам потребуется дивергенция этого тензора. Определим ее. Перейдем от начальной конфигурации к текущей. Это можно сделать, использовав хорошо известную формулу механики сплошной среды (см. приложение 1)

$$J \text{div} \mathbf{I}_S = \text{Div} (J \mathbf{I}_S (\text{Grad } \mathbf{x})^{-T}), \quad (3.12)$$

где J – третий инвариант градиента деформации, div – дивергенция в актуальной конфигурации, Div – дивергенция в отсчетной конфигурации, оператор

которой действует на вектор следующим образом:

$$\operatorname{Div}(\cdot) = \frac{\partial}{\partial r}(\cdot) \cdot \mathbf{i}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}(\cdot) \cdot \mathbf{i}_\theta + \frac{\partial}{\partial z}(\cdot) \cdot \mathbf{i}_z. \quad (3.13)$$

Чтобы применить формулу 3.12 необходимо также определить J . Матрица A коэффициентов этого тензора с учетом уравнения 3.5 в ортонормированном базисе имеет вид

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \xi' & 0 & \gamma \end{pmatrix}.$$

По определению J есть определитель этой матрицы. Его нетрудно вычислить

$$J = \det(A) = \gamma. \quad (3.14)$$

Рассмотрим пошагово преобразования правой части уравнения 3.12 с учетом уравнений: 3.5, 3.11, 3.14. Во-первых, зная матрицу A коэффициентов тензора $\operatorname{Grad} \mathbf{x}$, легко определить транспонированную матрицу A^T

$$A^T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \xi' \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix},$$

которая соответствует тензору

$$(\operatorname{Grad} \mathbf{x})^T = \mathbf{i}_r \otimes \mathbf{i}_r + \mathbf{i}_\theta \otimes \mathbf{i}_\theta + \gamma \mathbf{i}_z \otimes \mathbf{i}_z + \xi' \mathbf{i}_r \otimes \mathbf{i}_z.$$

Аналогично находим обратную транспонированную матрицу A^{-T}

$$A^{-T} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \frac{-\xi'}{\gamma} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\gamma} \end{pmatrix},$$

которая соответствует тензору

$$(\operatorname{Grad} \mathbf{x})^{-T} = \mathbf{i}_r \otimes \mathbf{i}_r + \mathbf{i}_\theta \otimes \mathbf{i}_\theta + \frac{1}{\gamma} \mathbf{i}_z \otimes \mathbf{i}_z - \frac{\xi'}{\gamma} \mathbf{i}_r \otimes \mathbf{i}_z.$$

Далее, используя уравнения 3.10 и 3.12, получаем

$$\begin{aligned}
 \mathbf{I}_s(\text{Grad } \mathbf{x})^{-T} &= \frac{1}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_r \otimes \mathbf{i}_r + \mathbf{i}_\theta \otimes \mathbf{i}_\theta + \frac{1}{\gamma} \frac{(\xi')^2}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_z \otimes \mathbf{i}_z - \\
 &- \frac{1}{\gamma} \frac{(\xi')^2}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_z \otimes \mathbf{i}_z + \frac{\xi'}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_z \otimes \mathbf{i}_r + \frac{1}{\gamma} \frac{\xi'}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_r \otimes \mathbf{i}_z - \\
 &- \frac{1}{\gamma} \frac{\xi'}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_r \otimes \mathbf{i}_z = \frac{1}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_r \otimes \mathbf{i}_r + \mathbf{i}_\theta \otimes \mathbf{i}_\theta + \frac{\xi'}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_z \otimes \mathbf{i}_r, \\
 J\mathbf{I}_s(\text{Grad } \mathbf{x})^{-T} &= \frac{\gamma}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_r \otimes \mathbf{i}_r + \gamma \mathbf{i}_\theta \otimes \mathbf{i}_\theta + \frac{\gamma \xi'}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_z \otimes \mathbf{i}_r. \tag{3.15}
 \end{aligned}$$

Теперь подставляем уравнения 3.13, 3.15 в правую часть уравнения 3.12 и получаем

$$\begin{aligned}
 \text{Div} \left(J\mathbf{I}_s(\text{Grad } \mathbf{x})^{-T} \right) &= \gamma' \frac{1}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_r \otimes \mathbf{i}_r \cdot \mathbf{i}_r + \gamma \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{1 + (\xi')^2} \right) \mathbf{i}_r \otimes \mathbf{i}_r \cdot \mathbf{i}_r + \\
 &+ \gamma' \frac{\xi'}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_z \otimes \mathbf{i}_r \cdot \mathbf{i}_r + \gamma \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\xi'}{1 + (\xi')^2} \right) \mathbf{i}_z \otimes \mathbf{i}_r \cdot \mathbf{i}_r + \\
 &+ \frac{1}{r} \gamma \frac{1}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_r \otimes \frac{\partial}{\partial \theta} (\mathbf{i}_r) \cdot \mathbf{i}_\theta + \frac{1}{r} \gamma \frac{\partial}{\partial \theta} (\mathbf{i}_\theta) \otimes \mathbf{i}_\theta \cdot \mathbf{i}_\theta + \\
 &+ \frac{1}{r} \gamma \frac{\xi'}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_z \otimes \frac{\partial}{\partial \theta} (\mathbf{i}_r) \cdot \mathbf{i}_\theta = \gamma' \frac{1}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_r + \\
 &+ \gamma \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{1 + (\xi')^2} \right) \mathbf{i}_r + \gamma' \frac{\xi'}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_z + \frac{1}{r} \gamma \frac{\xi'}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_z + \\
 &+ \gamma \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\xi'}{1 + (\xi')^2} \right) \mathbf{i}_z + \frac{1}{r} \gamma \frac{1}{1 + (\xi')^2} \mathbf{i}_r - \frac{1}{r} \gamma \mathbf{i}_r \tag{3.16}
 \end{aligned}$$

Таким образом, дивергенция поверхностного единичного тензора в текущей конфигурации вычисляется по формуле:

$$\begin{aligned}
 \text{div} \mathbf{I}_S &= \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{1 + (\xi')^2} \right) \mathbf{i}_r + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\xi'}{1 + (\xi')^2} \right) \mathbf{i}_z - \frac{(\xi')^2}{r(1 + (\xi')^2)} \mathbf{i}_r + \\
 &+ \frac{\xi'}{r(1 + (\xi')^2)} \mathbf{i}_z + \frac{\gamma'}{\gamma(1 + (\xi')^2)} \mathbf{i}_r + \frac{\xi' \gamma'}{\gamma(1 + (\xi')^2)} \mathbf{i}_z. \tag{3.17}
 \end{aligned}$$

Покажем, что введенный нами слой очень малой толщины действительно моделирует действие капиллярных сил на границе жидкости. Рассмотрим

малый участок слоя (рис. 3.14). Пусть h – постоянная толщина слоя, \mathbf{n} – единичный вектор внешней нормали рассматриваемого слоя по отношению к жидкости. На слой действует давление со стороны воздуха p_{air} , распределенное по поверхности S_{air} , давление со стороны жидкости p_{liq} , распределенное по поверхности S_{liq} , и внутри слоя действуют напряжения $\mathbf{T} = \alpha \mathbf{I}_S / h$ по поверхности S_{layer} . Уравнение равновесия для малого участка рассматриваемого слоя имеет следующий вид:

$$-\int_{S_{air}} p_{air} \mathbf{n} dS + \int_{S_{liq}} p_{liq} \mathbf{n} dS + \int_{S_{layer}} \frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S dS = 0. \quad (3.18)$$

В уравнении 3.18 нас интересует третий интеграл. Чтобы его найти, используем формулу Острограцкого-Гаусса

$$\int_{V_{layer}} \operatorname{div} \left(\frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S \right) dV = \int_{S_{air}} \frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S \mathbf{n} dS + \int_{S_{liq}} \frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S \mathbf{n} dS + \int_{S_{layer}} \frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S \mathbf{n} dS, \quad (3.19)$$

где V_{layer} – объем рассматриваемого участка слоя. Далее выполним предельный переход при $h \rightarrow 0$. Получается на границе слоя с воздухом и на границе с жидкостью равенство

$$\mathbf{I}_S \mathbf{n} = (\boldsymbol{\tau}_1 \otimes \boldsymbol{\tau}_1 + \boldsymbol{\tau}_2 \otimes \boldsymbol{\tau}_2) \mathbf{n} = 0.$$

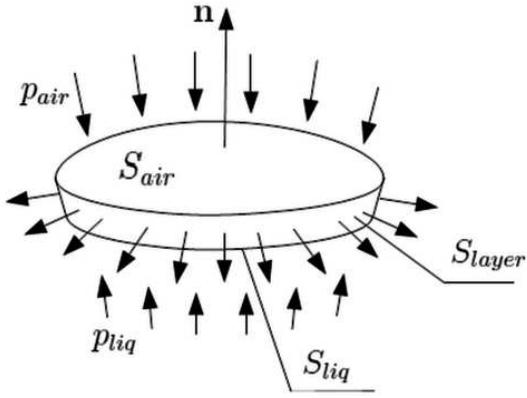


Рисунок 3.14 – Малый участок поверхности рассматриваемого слоя

ничный вектор внешней нормали рассматриваемого слоя по отношению к жидкости. На слой действует давление со стороны воздуха p_{air} , распределенное по поверхности S_{air} , давление со стороны жидкости p_{liq} , распределенное по поверхности S_{liq} , и внутри слоя действуют напряжения $\mathbf{T} = \alpha \mathbf{I}_S / h$ по поверхности S_{layer} . Уравнение равновесия для малого участка рассматриваемого слоя имеет следующий вид:

$$-\int_{S_{air}} p_{air} \mathbf{n} dS + \int_{S_{liq}} p_{liq} \mathbf{n} dS + \int_{S_{layer}} \frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S dS = 0. \quad (3.18)$$

В уравнении 3.18 нас интересует третий интеграл. Чтобы его найти, используем формулу Острограцкого-Гаусса

$$\int_{V_{layer}} \operatorname{div} \left(\frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S \right) dV = \int_{S_{air}} \frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S \mathbf{n} dS + \int_{S_{liq}} \frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S \mathbf{n} dS + \int_{S_{layer}} \frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S \mathbf{n} dS, \quad (3.19)$$

где V_{layer} – объем рассматриваемого участка слоя. Далее выполним предельный переход при $h \rightarrow 0$. Получается на границе слоя с воздухом и на границе с жидкостью равенство

$$\mathbf{I}_S \mathbf{n} = (\boldsymbol{\tau}_1 \otimes \boldsymbol{\tau}_1 + \boldsymbol{\tau}_2 \otimes \boldsymbol{\tau}_2) \mathbf{n} = 0.$$

Это позволяет существенно упростить формулу 3.19

$$\int_{V_{layer}} \operatorname{div} \left(\frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S \right) dV \approx \int_{S_{layer}} \frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S \mathbf{n} dS.$$

При стремлении толщины слоя к нулю $h \rightarrow 0$ получаем предельные переходы $S_{air} \rightarrow S$, $S_{liq} \rightarrow S$ и $V_{layer} \rightarrow Sh$, где S – поверхность границы жидкости с воздухом, проходящая через середину введенного нами слоя. При очень малой толщине и малой поверхности межфазной границы справедливы равенства

$$\int_{S_{air}} p_{air} \mathbf{n} dS = S p_{air} \mathbf{n},$$

$$\int_{S_{liq}} p_{liq} \mathbf{n} dS = S p_{liq} \mathbf{n},$$

$$\int_{S_{layer}} \frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S \mathbf{n} dS = S h \operatorname{div} \left(\frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S \right).$$

Подставим их в уравнение равновесия 3.18 и получим:

$$- S p_{air} \mathbf{n} + S p_{liq} \mathbf{n} + S h \operatorname{div} \left(\frac{\alpha}{h} \mathbf{I}_S \right) = 0.$$

Следовательно,

$$- p_{air} \mathbf{n} + p_{liq} \mathbf{n} + \operatorname{div} (\alpha \mathbf{I}_S) = 0.$$

В нашей постановке мы считаем, что давление воздуха равно нулю $p_{air} = 0$. Если взять другое давление, то результаты решения задачи никак не изменятся. Таким образом, уравнение равновесия имеет вид

$$p_{liq} \mathbf{n} = -\operatorname{div} (\alpha \mathbf{I}_S). \quad (3.20)$$

Домножим правую и левую части равенства 3.20 скалярно на вектор \mathbf{n}

$$p_{liq} \mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = -\operatorname{div} (\alpha \mathbf{I}_S) \cdot \mathbf{n}. \quad (3.21)$$

Левую часть выражения 3.21 можно переписать

$$p_{liq} \mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = p_{liq}. \quad (3.22)$$

Единичный внешний вектор нормали вычисляется по формуле:

$$\mathbf{n} = -\frac{\xi'}{\sqrt{1 + (\xi')^2}} \mathbf{i}_r + \frac{1}{\sqrt{1 + (\xi')^2}} \mathbf{i}_z. \quad (3.23)$$

Используя запись этого вектора, найдем правую часть уравнения 3.21

$$\operatorname{div} \mathbf{I}_S \cdot \mathbf{n} = -\frac{\xi'}{\sqrt{1 + (\xi')^2}} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{1 + (\xi')^2} \right) + \frac{1}{\sqrt{1 + (\xi')^2}} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\xi'}{1 + (\xi')^2} \right) + \frac{\xi'}{r(1 + (\xi')^2)} \quad (3.24)$$

Упростим уравнение 3.24. Конечная форма записи будет

$$\operatorname{div}(\alpha \mathbf{I}_S) \cdot \mathbf{n} = \frac{\alpha}{\sqrt{1 + (\xi')^2}} \left(\frac{\xi''}{1 + (\xi')^2} + \frac{\xi'}{r} \right). \quad (3.25)$$

Используя уравнения 3.22 и 3.25, найдем зависимость между давлением и функцией, определяющей геометрию рассматриваемой границы жидкости

$$p = -\frac{\alpha}{\sqrt{1 + (\xi')^2}} \left(\frac{\xi''}{1 + (\xi')^2} + \frac{\xi'}{r} \right). \quad (3.26)$$

Данное уравнение совпадает с уравнением, предложенным в статье [95]. Авторами сделано предположение, что давлением можно пренебречь, и приведены результаты, полученные на основе этого предположения – в этом случае уравнение 3.26 имеет аналитическое решение. Однако далее будет показано, что сила тяжести вносит существенный вклад на наномасштабном уровне (рис. 3.22).

3.4.1 Пример использования полученных формул

Проверим векторное уравнение 3.20, полученное при моделировании межфазной поверхности тонким слоем постоянной толщины. Определим давление в капле жидкости радиуса R . Допустим, что в окружающей среде давление равно нулю. В таких условиях капля жидкости имеет сферическую форму. Граница верхней половинки капли жидкости задается формулой

$$\xi = \sqrt{R^2 - r^2}.$$

При этом значение координаты z выбирается равным нулю. Найдем производные по аргументу r от этой функции

$$\xi' = -\frac{r}{\sqrt{R^2 - r^2}}, \quad (3.27)$$

$$\xi'' = -\frac{R^2}{(R^2 - r^2)^{1.5}}. \quad (3.28)$$

Подставив выражения 3.27, 3.28 в формулу 3.26 получаем известную формулу Лапласа 3.2 для расчета давления в капле жидкости, то есть когда оба главных радиуса кривизны одинаковы и постоянны вдоль всей поверхности

$$p = \frac{2\alpha}{R}. \quad (3.29)$$

Таким образом, выведенные нами формулы дают правильное значение давления внутри капли жидкости. Однако следует обратить внимание на то, что формула 3.20 представляет собой векторное равенство. Если расписать его покомпонентно, то получается три скалярных равенства. Для проекции по направлению внешней нормали мы получили верное выражение. Это формула 3.26. Проверим выполняется ли равенство для компонент векторного выражения 3.20 в проекциях на касательные векторы к поверхности жидкости τ_1 и τ_2 .

Найдем скалярное произведение $\operatorname{div} \mathbf{I}_S$ с $\boldsymbol{\tau}_1$, используя уравнения 3.8 и 3.17

$$\operatorname{div} \mathbf{I}_S \cdot \boldsymbol{\tau}_1 = -\frac{\xi' \xi''}{\sqrt{1 + (\xi')^2}(1 + (\xi')^2)} + \frac{\gamma'}{\gamma \sqrt{1 + (\xi')^2}}. \quad (3.30)$$

В отчетной конфигурации толщина слоя равна h_0 . Нормаль к поверхности в отчетной конфигурации совпадает с вектором \mathbf{i}_z . Возьмем две точки на границах слоя, имеющие одинаковые координаты r и θ . Их соединяет вектор $h_0 \mathbf{i}_z$. В актуальной конфигурации рассматриваемые две точки будет соединять вектор $(\operatorname{Grad} \mathbf{x}) h_0 \mathbf{i}_z$. Его проекция на нормаль к поверхности в актуальной конфигурации даст нам толщину слоя h в исследуемом состоянии:

$$h = \mathbf{n} \cdot (\operatorname{Grad} \mathbf{x}) h_0 \mathbf{i}_z.$$

С учетом уравнений 3.5, 3.23 получается

$$h = \frac{h_0 \gamma}{\sqrt{1 + (\xi')^2}}.$$

Требование неизменности толщины слоя $h = h_0$ приводит к равенству

$$\gamma = \sqrt{1 + (\xi')^2}. \quad (3.31)$$

то есть

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = \frac{\xi' \xi''}{1 + (\xi')^2}. \quad (3.32)$$

Используя выражения 3.31 и 3.32, перепишем уравнение 3.30

$$\operatorname{div} \mathbf{I}_S \cdot \boldsymbol{\tau}_1 = 0.$$

Аналогично найдем скалярное произведение $\operatorname{div} \mathbf{I}_S$ с $\boldsymbol{\tau}_2$

$$\operatorname{div} \mathbf{I}_S \cdot \boldsymbol{\tau}_2 = 0.$$

Таким образом, используя предложенный метод получения значения скачка сил, действующих на межфазной границе со стороны разных фаз, приходим к выводу, что на границе жидкости в рассматриваемой задаче не появляются

сдвиговые силы. Отличаются только давления, действующие со стороны фаз. Это сразу было учтено при формулировке первых двух слагаемых в уравнении 3.18. Сдвиговые компоненты могут возникнуть в случае, когда плотность энергии межфазной границы не является константой. Например, когда граница разделяет воздух и деформируемый материал, то плотность энергии может оказаться функцией деформации границы. Этот случай нами не рассматривается.

3.5 Особенности взаимодействия зонда АСМ с жидкостью на поверхности исследуемого материала

Рассмотрим внедрение кремниевого конического зонда с углом раскрытия конуса 40° и радиусом скругления $R = 10$ нм в жидкость, используя полученное уравнение 3.26. Будем считать, что жидкость имеет не ограниченный объем. В качестве жидкости возьмем воду при температуре 20°C . Плотность воды $\rho = 998 \text{ кг}/\text{м}^3$, коэффициент поверхностного натяжения $\alpha = 72.8 \cdot 10^{-3} \text{ Н}/\text{м}$. Ускорение свободного падения $g = 9.8 \text{ м}/\text{с}^2$. Для того, чтобы применить полученное уравнение необходимо также знать краевой угол смачивания поверхности ϑ , на которой расположена рассматриваемая жидкость. В настоящее время существует много установок с хорошим разрешением для определения краевого угла смачивания. При этом следует учитывать, что краевой угол является динамическим и зависит от времени нахождения капли на поверхности. В частности за 20 минут краевой угол смачивания поверхности кремния дистиллированной водой изменяется с 80° до 50° [96]. Для определенности примем угол равным 68.1° , именно такое значение было найдено Барайшуком и др. [97] по методике, предложенной в работе [98].

Давление, действующее на зонд со стороны жидкости

$$p = -\rho g \xi. \quad (3.33)$$

Используя выражения 3.26 и 3.33, получаем уравнение

$$\xi'' = -(1 + (\xi')^2) \left(\frac{-\rho g \xi}{\alpha} \sqrt{1 + (\xi')^2} + \frac{\xi'}{r} \right), \quad (3.34)$$

которое необходимо решить для нахождения границы жидкости в осесимметричной задаче, то есть функции ξ .

Анализируя полученные решения в первую очередь обратим внимание на особенности искривления границы жидкости на разных масштабных уровнях. На рисунках 3.15, 3.16, 3.17 представлена граница жидкости под действием капиллярных сил при контакте зонда с жидкостью наnano-, микро- и макроуровнях. В данном случае под nano-, микро- и макроуровнями будем понимать только масштабный фактор, то есть nanoуровень соответствует размерам порядка 10^{-9} м, микроуровень – 10^{-6} м и макроуровень – 10^{-3} м. При этом используется всегда только одно уравнение 3.34, полученное методами механики сплошных сред, не зависимо от того, какой уровень выбирается. При решении задачи на макроуровне предполагается, что высота зонда, погруженного в жидкость, исчисляется в миллиметрах, хотя в действительности высота зонда микронного порядка. Но в данном случае было интересно посмотреть на предельное расстояние, на котором происходит подъем жидкости при контакте с зондом. Видно, что искривление границы жидкости около зонда на всех масштабных уровнях распространяется на величину, существенно превышающую радиус зонда атомно-силового микроскопа (до 10 мм).

При решении уравнения задавали значение величины H_2 и методом Рунге-Кутта IV порядка определяли геометрию межфазной границы и значения параметров H_1 и ξ_{max} . Напомним, что обозначения данных величин были указаны на рисунке 3.12 (см. стр. 56). В таблице (3.1) записаны характерные значения для полученных решений на nano-, микро-, макромасштабах соответственно.

ТАБЛИЦА 3.1 – Значения параметров H_1 , H_2 , ξ_{max} , определенных при решении задачи на разных масштабных уровнях

	H_1 (м)	H_2 (м)	ξ_{max} (м)
nanoуровень	$55.9 \cdot 10^{-9}$	$0.8 \cdot 10^{-9}$	$56.7 \cdot 10^{-9}$
микроуровень	$2.72 \cdot 10^{-6}$	$2.73 \cdot 10^{-6}$	$5.45 \cdot 10^{-6}$
макроуровень	$-1.75 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-3}$	$0.95 \cdot 10^{-3}$

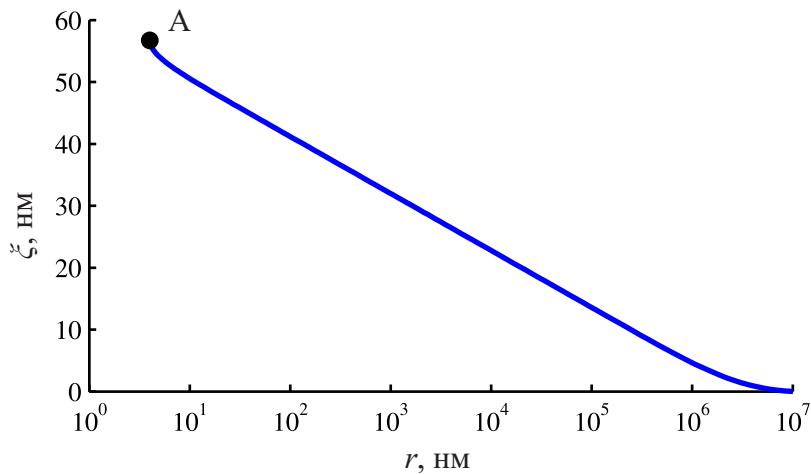


Рисунок 3.15 — Искривление границы жидкости под действием капиллярных сил при погружении зонда в жидкость на наноуровне, где точка А – точка касания жидкости и зонда

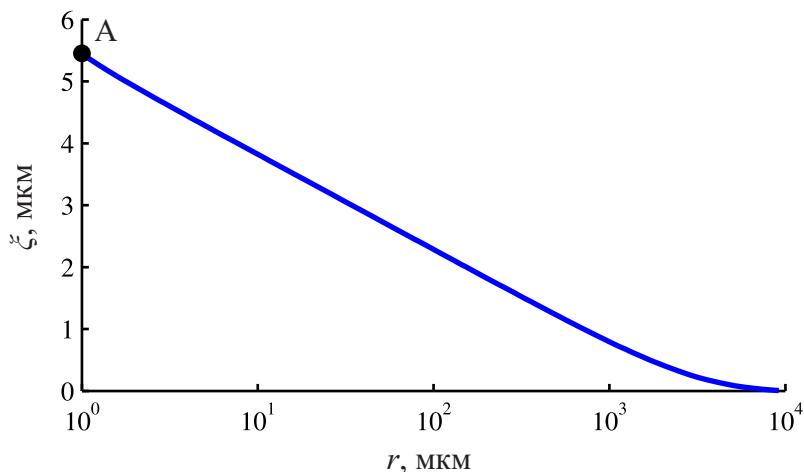


Рисунок 3.16 — Искривление границы жидкости под действием капиллярных сил при погружении зонда в жидкость на микроуровне, где точка А – точка касания жидкости и зонда

Обратим внимание на геометрию межфазной границы вблизи зонда АСМ на наноуровне и микроуровне (рис. 3.18). В обоих случаях вершина зонда находится выше первоначального уровня поверхности жидкости в отличие от ситуации на макроуровне, где вершина зонда находится ниже начального неискривленного уровня жидкости (рис. 3.19).

Пошагово было проверено и обнаружено, что при заданных начальных и граничных условиях на наномасштабном уровне отсутствуют решения, при ко-

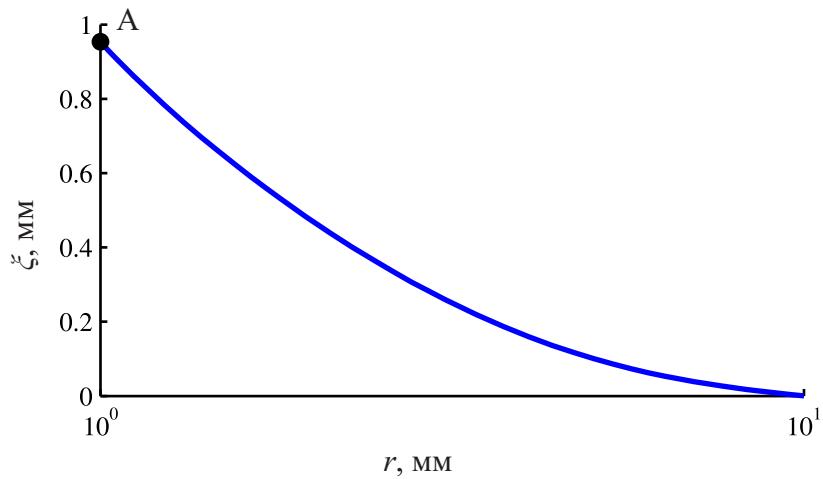


Рисунок 3.17 — Искривление границы жидкости под действием капиллярных сил при погружении зонда в жидкость на макроуровне, где точка А – точка касания жидкости и зонда

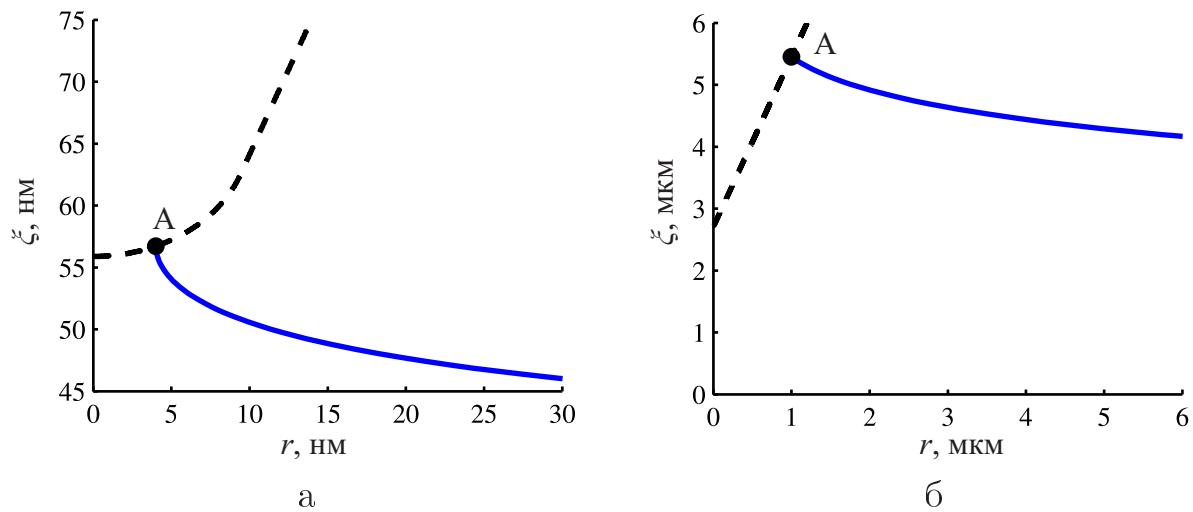


Рисунок 3.18 — Искривление границы жидкости под действием капиллярных сил: а – наnanoуровне; б – на микроуровне

торых вершина зонда находилась бы ниже начального уровня жидкости, то есть когда значение H_1 меньше нуля. Отрицательные значения H_1 появляются при условии, когда H_2 порядка 160 мкм, а это соответствует глубине погружения зонда ниже начального уровня жидкости порядка 10 нм. Решение, полученное с минимальным значением H_2 , при котором $H_1 < 0$, можно посмотреть на рисунке 3.20, где $H_1 = -9.9 \cdot 10^{-9}$ м, $H_2 = 1.58 \cdot 10^{-4}$ м, $\xi_{max} = 1.58 \cdot 10^{-4}$ м. Видно, что в этом случае размеры зонда должны быть порядка сотен микрометров. Таким образом, установлено, что при контакте с жидкостью зонд должен сразу

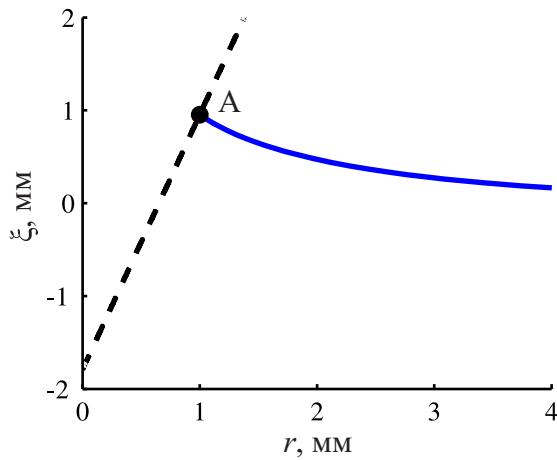


Рисунок 3.19 — Искривление границы жидкости под действием капиллярных сил при погружении зонда в жидкость на макроуровне, где точка А – точка касания жидкости и зонда

”нырять” в жидкость на большую глубину, превышающую размеры наномасштабного уровня.

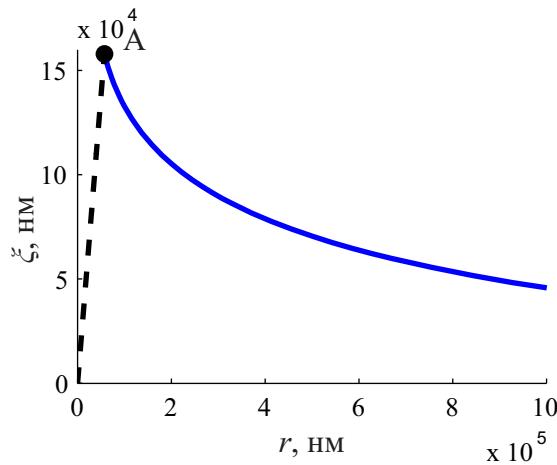


Рисунок 3.20 — Первое решение, полученное на микроуровне, при условии, что $H_1 < 0$, где точка А – точка касания жидкости и зонда

Набор решений наnanoуровне для различных значений H_2 показан на рисунке 3.21. Он интересен следующей закономерностью. При поднятии зонда жидкость тянется за ним не только около самого зонда, но и на очень большом удалении (на расстоянии до 10 мм). Чем выше поднимается зонд, тем на большую высоту поднимается жидкость по поверхности зонда. Растет величина H_2 . Это особенность наномасштабного уровня. На макроскопическом уровне тако-

го эффекта не наблюдается. В таблице 3.2 записаны характерные значения для решений, изображенных на рисунке 3.21.

ТАБЛИЦА 3.2 – Значения параметров H_1 , H_2 , ξ_{max} , соответствующих рисунку 3.21

	H_1 (нм)	H_2 (нм)	ξ_{max} (нм)
Рисунок 3.21 а	58	27	85
Рисунок 3.21 б	73	36	109
Рисунок 3.21 в	83	41	124

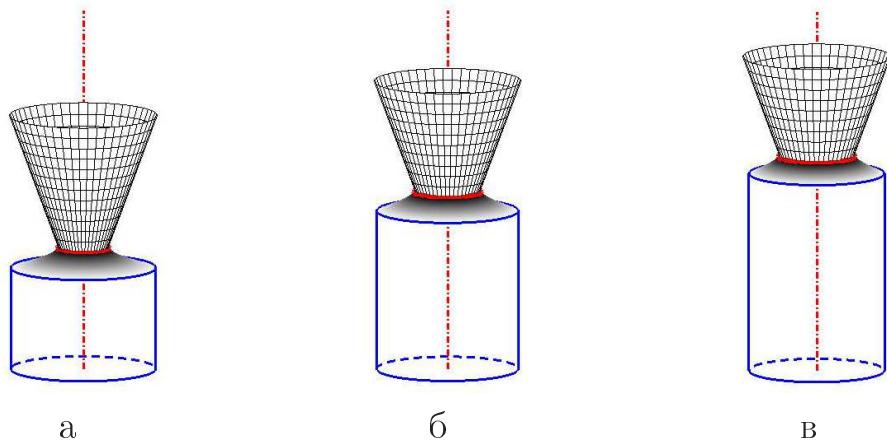


Рисунок 3.21 – Решения, полученные при: а – $H_2 = 27$ нм; б – $H_2 = 36$ нм; в – $H_2 = 41$ нм. Одновременно с увеличением значения H_1 увеличивается уровень подъема жидкости по границе зонда ξ_{max}

Важным оказался следующий результат. Нас интересуют капилярные явления наnanoуровне. Может показаться, что в уравнении 3.26 давлением жидкости можно пренебречь. Высота подъема жидкости не превышает несколько десятков нанометров. Создается впечатление, что возникающее давление в результате этого подъема жидкости будет пренебрежимо мало [95]. Но это не подтверждается расчетами. На рисунке 3.22 решение в пренебрежении силами тяжести показано пунктирной линией. Решение, полученное с учетом действия сил тяжести, показано сплошной линией. Из рисунка видно, что действие сил тяжести приводит к более низкому профилю жидкости и переход к нулевому значению в этом решении происходит плавно на расстоянии от 1 мм до 1 см.

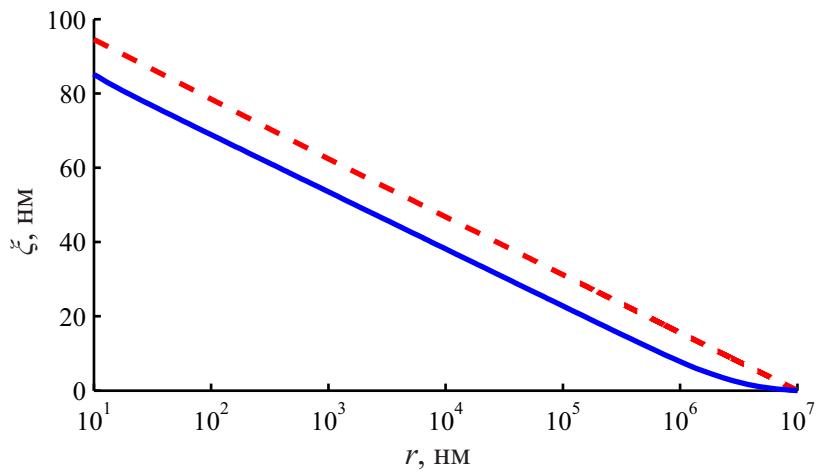


Рисунок 3.22 — Профиль жидкости около зонда, рассчитанный с учетом давления жидкости (сплошная линия) и в предположении, что гравитационной силой можно пренебречь (пунктирная линия)

3.6 Контакт конического зонда со скругленной вершиной и тонкого слоя жидкости на поверхности деформируемого образца

Что произойдет, если жидкость находится на поверхности деформируемого материала? Возможна ли ситуация, показанная на рисунке 3.23? Приведем пример, когда зонд погружен в деформируемую среду. Около него имеется капля с вогнутым мениском. Нетрудно убедиться, что такая ситуация возможна тогда, когда выполняется условие

$$\frac{\pi}{2} + \beta - \vartheta > \phi, \quad (3.35)$$

где ϕ – краевой угол смачивания жидкости на границе с подложкой.

Рассмотрим ситуацию, когда на поверхности материала находится тонкий слой жидкости. Считается, что краевой угол на границе жидкости, воздуха и этой поверхности ϕ равен краевому углу на границе жидкости, воздуха и зонда ϑ . Для заданных значений $\vartheta = 68.1^\circ$ и $\beta = 20^\circ$ из условия 3.35 получается, что мениск не может быть выпуклым. Решая уравнение 3.26, получаем, что жидкость вся собирается вокруг зонда, а на удалении формируется область сухой поверхности. В этом случае жидкость находится в капле под очень высоким

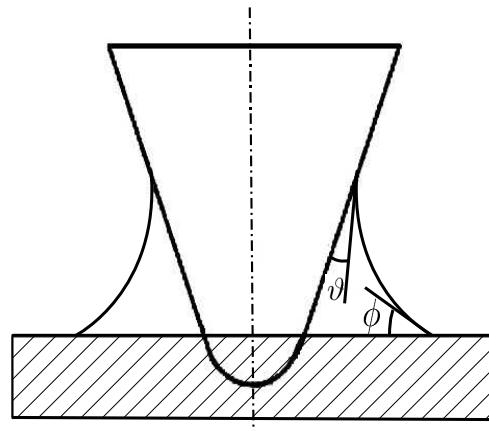


Рисунок 3.23 — Профиль мениска жидкости около зонда, погруженного в деформируемый материал

давлением. Речь идет о явлениях наnanoуровне. На рисунке 3.24 показаны решения для различных значений давления внутри жидкости, при условии, что жидкость покрывает одинаковую поверхность зонда, то есть H_2 принимает однаковое значение. Однако ситуация, показанная на рисунке 3.24, в действитель-

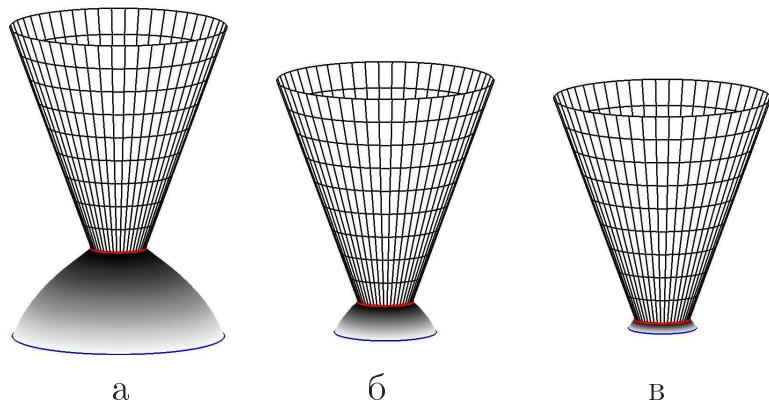


Рисунок 3.24 — Решения, полученные при $H_2 = 33$ нм для различных значений давления: а – $p = 2.5$ МПа; б – $p = 5$ МПа; в – $p = 10$ МПа

ности маловероятна, потому что высокое давление в капле должно привести к быстрому ее испарению, что подтверждается экспериментальными исследованиями в области образования нанокапель [99]. То есть более вероятной будет неравновесная ситуация, когда жидкость двигается по поверхности зонда. При этом формируется выпуклая капля и происходит интенсивное испарение.

3.7 Замечание

Часто в литературе можно встретить иллюстрации, в которых около поверхности зонда рисуется достаточно тонкий слой адсорбированной жидкости. Уравнение 3.26 позволяет вычислить геометрию поверхности жидкости, но среди его решений нет таких, которые позволили бы получить тонкий слой жидкости одинаковой толщины около зонда. Этому факту есть простое объяснение. Поверхность зонда имеет кривизну. Кривизна поверхности разная в разных частях зонда. Самое большое значение кривизны будет на кончике зонда. Если считать, что слой жидкости имеет одинаковую толщину вдоль поверхности зонда, то в жидкости должно возникнуть неоднородное поле давления в результате действия капиллярных сил (рис. 3.25 а). Кривизна зонда измеряется наномет-

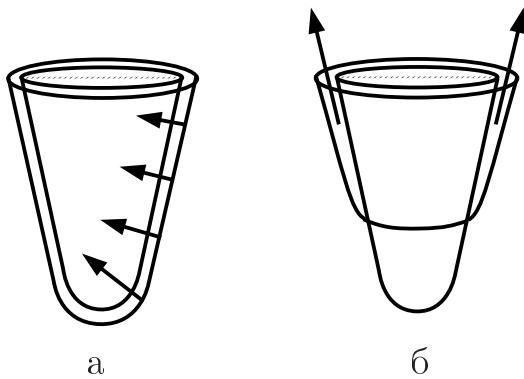


Рисунок 3.25 – а – Действие капиллярных сил в предположении существования тонкого адсорбционного слоя жидкости около зонда; б – направление движения этой жидкости, которое должно возникнуть в результате неоднородного поля давления

рами. Следовательно, давление будет иметь значения в десятки мегапаскалей. При этом самое высокое давление будет на кончике зонда. В результате должно начаться движение жидкости от кончика зонда вверх по его поверхности (рис. 3.25 б). Закончится этот процесс высыханием зонда. Таким образом, равновесного решения со слоем жидкости одинаковой толщины больше одного нанометра не существует. Речь идет о масштабе, на котором можно использовать законы механики сплошной среды. Но на масштабах, измеряемых долями нанометра, континуальные представления использовать нельзя. В таком случае следует использовать молекулярные математические модели. Это означает, что

возможно появление адсорбционных слоев жидкости на поверхности зонда толщиной в одну, две или три молекулы жидкости.

Выводы

Предложен метод получения уравнения межфазной поверхности с учетом действия капиллярных сил. В изложенном методе не требуется определять главные кривизны границы жидкости. Межфазная поверхность моделируется слоем постоянной толщины. Расчеты ведутся с использованием переходов от отсчетной к актуальной конфигурации, математический аппарат для которых хорошо разработан и широко применяется в механике сплошной среды. Методы решения таких задач хорошо разработаны. Рассматриваемый способ учета влияния межфазной поверхности может оказаться полезным, когда возникает необходимость исследовать действие сил на межфазной границе, у которых поверхностная плотность свободной энергии различна в разных точках. Это различие может быть вызвано разными значениями температуры, разными концентрациями диффундирующих компонентов, релаксационными капиллярными явлениями, деформацией поверхности. Для случая, когда плотность свободной энергии поверхности является константой, получаются результаты, совпадающие с результатами Level set метода.

Построена модель, которая учитывает эффект, вызванный искривлением поверхности под действием капиллярных сил. Получено уравнение границы жидкости около зонда в осесимметричной задаче внедрения с учетом действия сил Лапласа. Для различных значений глубины погружения зонда в жидкость найден профиль границы жидкости.

Установлено, что при исследовании капиллярных явлений на наномасштабном уровне нельзя пренебрегать действием силы тяжести. Искажение поверхности распространяется на очень большие расстояния. Вертикальный подъем жидкости на несколько нанометров по поверхности зонда вызывает искривление поверхности, заметное на расстоянии до одного миллиметра.

Проведены исследования погружения зонда в жидкость. Установлено, что на наномасштабном уровне отсутствуют решения, в которых вершина зонда находится ниже уровня жидкости. Это означает, что при контакте с жидкостью зонд должен сразу "нырять" в жидкость на большую глубину, превышающую размеры наномасштабного уровня.

Получены решения, когда зонд погружается в материал, покрытый тонким слоем жидкости. Обнаружены не только вогнутые варианты менисков около зонда, но и выпуклые. Решение с выпуклыми менисками соответствует случаю появления около зонда капелек жидкости с высоким давлением. Под действием этого давления зонд начнет выталкиваться из капельки жидкости.

Показано, что ситуация, изображенная на рисунке 3.26 а [100; 101], когда тонкий слой жидкости равномерно покрывает поверхность материала, маловероятна. Более вероятна ситуация, когда жидкость собирается в капли и образуется подобие "лужиц", как показано на рисунке 3.26 б. Это означает, что

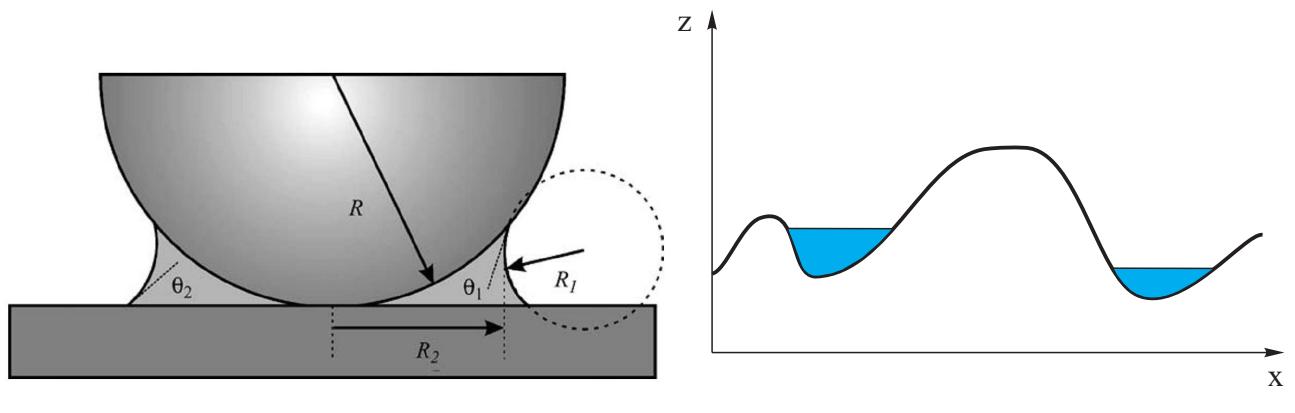


Рисунок 3.26 — Пример взаимодействия зонда с жидкостью на поверхности образца, где R – радиус сферы, R_1 и R_2 – радиусы кривизны мениска жидкости, θ_1 и θ_2 – контактный угол между жидкостью и зондом и поверхностью образца соответственно – а; возможный вид расположения жидкости на поверхности образца – б

несмотря на то, что при контакте с жидкостью зонд должен незамедлительно "нырять" на большую глубину, капиллярные явления не могут служить объяснением скачка на силовой кривой, потому что эта особенность проявляется при сканировании всей поверхности образца, а не на отдельных ее участках.

ГЛАВА 4. Применение моделей контактного взаимодействия для описания экспериментальных данных, полученных методами атомно-силовой микроскопии

4.1 Постановка проблемы

Анализ влияния капиллярных явлений на взаимодействие зонда АСМ с поверхностью образца показал, что капиллярные силы не могут служить объяснением скачка на типичной силовой кривой. Возможно, объяснение этого явления можно найти в моделях контактного взаимодействия, которые применяются для расшифровки силовых кривых и получения механических характеристик исследуемого материала. Последнее является актуальной задачей, поэтому каждый год появляются новые методы анализа и модели взаимодействия [102–110]. Точность получаемых результатов зависит от того, насколько хорошо та или иная модель описывает механизм контактного взаимодействия.

В одной из первых работ, связанных с определением упруго-механических свойств материала методами АСМ микроскопии, авторы на основе модели Герца определили модуль упругости из экспериментальных данных для графита и золота [111]. Результат имел неплохое согласование с литературными значениями [112]. Дальнейшие исследования выявили несоответствие теоретических и экспериментальных данных для других материалов [113]. Это объясняется тем, что, во-первых, невозможно точно определить механические и геометрические параметры кантилевера, во-вторых, рассматриваемые модели не учитывают влияние вязкоупругих и пластических свойств материала [114]. Чаще всего на практике применяются модели, полученные на основе теории упругости сплошных сред, хотя существуют и теории, описывающие контакт на атомарном уровне [115].

Далее рассмотрим подробнее наиболее часто используемые модели и проведем анализ экспериментальных данных с их помощью.

4.2 Современное состояние исследований

В настоящее время в механике контактного взаимодействия представлено большое количество аналитических и численных моделей, описывающих деформацию образца во время контакта. Основное отличие этих моделей заключается в определении начала контакта, контактного радиуса взаимодействия и силы, которую необходимо приложить для прерывания контакта. Как правило, выделяют три основные модели контактного взаимодействия: теория Герца, теория Джонсона, Кендалла и Робертса (ДжКР), теория Дерягина, Мюллера и Топорова (ДМТ) [100; 116]. Причиной популярности перечисленных моделей является простота их применения на практике. Остальные теории являются уточняющими для перечисленных моделей или комбинируют их решения.

Впервые достаточно точное распределение напряжений при контакте двух упругих тел, а также глубину проникновения и радиус контакта, как функцию приложенной нагрузки, определил Герц в 1882 [118–122]. Он занимался изучением ньютоновских оптических интерференционных колец в зазоре между двумя стеклянными линзами, исследуя влияние упругой деформации линз, обусловленной наличием контактного давления. Герцом была выдвинута гипотеза, что в общем случае область контакта имеет эллиптическую форму и при нахождении локальных деформаций каждое тело может рассматриваться как упругое полупространство, нагруженное по малой эллиптической области его поверхности. Следовательно, контактные напряжения вблизи зоны контакта можно исследовать независимо от общих распределений напряжений в контактирующих телах, которые определяются их формой и способами закрепления. При этом применимы методы решения краевых задач для упругого полупространства. Для того чтобы сделанное допущение было оправданным необходимо, чтобы выполнялись два условия.

Первое условие – характерные размеры области контакта должны быть малы по сравнению с размерами каждого из контактирующих тел. Это показывает, что общее поле напряжений в теле, вычисленное на основе представления о его неограниченной протяженности, несущественно зависит от наличия на его границе высоконагруженной области.

Второе условие – характерные размеры области контакта должны быть малы по сравнению с радиусами кривизн взаимодействующих тел. Это условие необходимо для того, чтобы поверхности вне области контакта, но вблизи нее, можно было считать близкими к плоской поверхности полупространства, и чтобы деформации в области контакта были достаточно малыми для применения линейной теории упругости. То есть эта теория не применима к большим деформациям.

Согласно теории Герца поверхности контактирующих тел предполагаются гладкими. Следовательно, в контактной области могут действовать только нормальные давления. Хотя, при рассмотрении физического смысла можно заметить, что контактные давления действуют перпендикулярно поверхности контакта, которая не обязательно должна оставаться плоской. Но линейная теория упругости не учитывает изменения направлений действия поверхностных усилий, вызванных деформацией этой поверхности.

Перед тем как перейти к теориям ДжКР и ДМТ обратим внимание на историю развития контактного взаимодействия. Во время развития контактных теорий физика поверхностных явлений и механика были независимыми областями. В 1920 году Гриффитс в своей теории хрупких разрушений впервые связал два понятия - поверхностная энергия и упругость [123]. Это легло в основу дальнейшего развития контактного взаимодействия. В 1932 году Брадли нашел силу притяжения между двумя твердыми сферами радиуса R_1 и R_2 из одного материала [124]:

$$F = 4\pi\gamma R^*, \quad (4.1)$$

где γ – плотность энергии адгезии, R^* – относительная кривизна, которая вычисляется по формуле:

$$R^* = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}. \quad (4.2)$$

Свою работу он построил на том, что две молекулы твердого тела, центры которых находятся на некотором расстоянии x , притягиваются друг к другу в соответствии с законом:

$$E = \frac{\lambda}{x^n}, \quad (4.3)$$

где λ – постоянная отталкивания, x – расстояние между центрами молекул, n – целое число. При этом Лондон, Айсеншитц [125] и Слатер [126] показа-

ли, используя волновую механику, что наибольший вклад в притяжение между молекулами вносит член выражения 4.3, в знаменателе которого стоит x^7 . Таким образом, модель Брадли рассматривает контакт твердых сфер только с учетом сил Ван дер Ваальса, в случае когда обе поверхности разделены и не учитываются ни упругие, ни пластические деформации, вызванные силами притяжения. Этот момент стал важной частью развития теории контактного взаимодействия.

Через два года Дерягин впервые отметил, что поверхности, приведенные в контакт за счет сил притяжения, должны деформироваться по области контакта [127]. Форма деформируемых поверхностей определяется силами притяжения и является отдельной ветвью исследования [59; 128; 129]. Дерягин сделал предположение, что под влиянием поверхностных сил, сфера будет деформироваться в контактной области согласно теории Герца. После чего, используя только геометрический подход, он нашел силу притяжения между сферой и плоскостью в зависимости от расстояния между ними d :

$$F = 2\pi R\varepsilon(d),$$

где $\varepsilon(d)$ – плотность энергии взаимодействия. Это уравнение также известно как аппроксимация Дерягина. При рассмотрении непосредственного контакта, можно заменить плотность энергии взаимодействия $\varepsilon(d)$ на энергию адгезии Дюпре:

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}.$$

где γ_1 и γ_2 – поверхностные энергии взаимодействующих тел и γ_{12} – межфазная энергия взаимодействия этих тел. Уравнение Дюпре отражает закон сохранения энергии, из которого следует, что работа адгезии тем больше, чем больше поверхностное натяжение контактирующих тел и чем меньше межфазная энергия взаимодействия. Таким образом, полученное уравнение Дерягина соответствует уравнению Брадли:

$$F = 2\pi R\gamma. \quad (4.4)$$

В 1958 году Джонсон сделал предположение, что сила адгезии продолжает действовать после снятия нагрузки [130]. Полученные им результаты соответ-

ствовали экспериментальным работам Бодена и Табора [131]. В 1968 году Робертс [132], используя гладкие резиновые сферы, Кендалл в 1969 году на примере стеклянных сфер [133] и Друтовски [134] в 1969 году с помощью стеклянного шарика с эластомером показали независимо друг от друга, что при маленьких нагрузках площадь контакта больше, чем предсказывает теория Герца, и стремится к постоянному конечному значению при стремлении нагрузки к нулю. Кроме этого еще наблюдается сильная адгезия, если контактирующие поверхности чистые и сухие. Хотя при больших нагрузках результаты экспериментов близки к результатам теории Герца.

Джонсон, Кендалл и Робертс в 1971 году представили свою модель контактного взаимодействия [128]. За основу упругой составляющей контактного взаимодействия была взята модель Герца. Однако, авторы учли также поверхностную силу, которая действует внутри контактной области. За пределами контактной площадки дальнодействующие силы взаимодействия не учитываются.

В 1934 году Дерягин Б.В. определил влияние контактной деформации на адгезию маленьких упругих частиц и предложил термодинамический метод (метод виртуальных перемещений) для решения задач контактного взаимодействия тел на основе модели Герца с добавлением адгезионной энергии [127]. Это позволило ему определить роль контактной деформации и обнаружить, что последняя не увеличивает адгезионную силу, которую необходимо преодолеть для прерывания контакта.

В 1975 году Дерягин, Мюллер и Топоров улучшили предложенное решение Дерягина с учетом энергии бесконтактной адгезионной силы [59]. За основу, как и в модели ДжКР, было взято упругое решение модели Герца. Особенностью является учет энергии межмолекулярного взаимодействия за пределами контактной области. В 1972 году Даунеке [129] уже делал попытку учесть влияние контактной деформации на адгезионную силу, однако, по мнению авторов модели ДМТ, это было сделано не корректно. Модель ДМТ, обычно, применяют для анализа контакта жестких материалов с низкой адгезией [64]. Если поверхности разделены, то модель упрощается до модели Брадли.

В 1977 году Табор [135] предложил некоторый параметр Γ , оценивая который можно принять решение о том, какую теорию лучше применять ДжКР или

ДМТ. Он занимался экспериментами и в сферу его интересов входила проблема нахождения энергии взаимодействия при атомарном контакте. Табор сравнил две теории и пришел к выводу, что основным недочетом модели ДМТ является то, что модель не учитывает деформацию материала, вызванную адгезионными силами, за пределами контактной зоны, а модель ДжКР в этой же области пренебрегает адгезионными силами. Он показал, что теории ДжКР и ДМТ представляют собой два экстремума адгезии, для перехода между которыми можно использовать предложенный им параметр Γ (таблица 4.1). При этом было замечено, что податливые материалы с большой поверхностной энергией и большим радиусом кривизны соответствуют условию $\Gamma \gg 1$ и режиму ДжКР. Жесткие материалы с низкой поверхностной энергией и маленьким радиусом соответствуют $\Gamma \ll 1$ и режиму ДМТ [136]. Таким образом, Табор может считаться основателем исследований, посвященных объяснению почему расходятся модели ДжКР и ДМТ и что их связывает [137–140].

Чтобы сравнить модели ДжКР и ДМТ, не используя гипотез, применяемых в этих теориях Мюллер и др. представили численный анализ контакта сферы и полуплоскости с распределенными межмолекулярными силами в упругом полупространстве [141]. За основу был взят потенциал Леннарда-Джонса. Позже было показано, что эти два экстремума адгезии не зависят от выбора формы потенциала межмолекулярного взаимодействия [142]. Единственная зависимость, которая рассматривалась, – это зависимость силы взаимодействия от расстояния между рассматриваемыми телами. Авторы ввели свой параметр перехода μ от теории ДжКР к теории ДМТ (таблица 4.1). Согласно теории Мюллера и др., модель ДМТ лучше применять в том случае, если $\mu \ll 1$, для твердых тел с маленькими радиусами кривизны и маленькой энергией адгезии; модель ДжКР – если $\mu \gg 1$, для мягких материалов с большими радиусами кривизны и большой адгезионной энергией.

В 1992 году Маугис показал, что модели ДжКР и ДМТ являются предельными случаями одной теории [144]. Применив подход, аналогичный методу удара или трещины Дагдейла [145], он предложил рассматривать теорию упругой деформации двух тел, как функцию одного параметра λ (таблица 4.1). В соответствии с данной теорией предполагается, что контакт происходит по круговой области и для того, чтобы определить деформацию и контактный радиус,

ТАБЛИЦА 4.1 — Параметры для связи двух теорий ДжКР и ДМТ в разных моделях, где z_0 – равновесное расстояние между атомами взаимодействующих поверхностей, значение которого, обычно, лежит в диапазоне $0.3 - 0.5 \text{ \AA}$ [143]; D_0 – атомарный размер; γ – поверхностная энергия; E^* – приведенный модуль упругости, подробнее о котором написано на странице 89

Параметр Табора	$\Gamma = \frac{1}{z_0} \sqrt[3]{\frac{R\gamma^2}{(E^*)^2}}$
Параметр Мюллера	$\mu = \frac{1}{z_0} \frac{32}{3\pi} \sqrt[3]{\frac{2}{\pi}} \sqrt[3]{\frac{R\gamma^2}{(E^*)^2}}$
Параметр Маугиса	$\lambda = \frac{1}{D_0} 2.06 \sqrt[3]{\frac{9}{16\pi}} \sqrt[3]{\frac{R\gamma^2}{(E^*)^2}}$

необходимо решить ряд параметрических уравнений [100; 146]:

$$\begin{aligned} & \frac{\lambda \bar{A}^2}{2} \left(\sqrt{m^2 - 1} + (m^2 - 2) \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right) + \\ & + \frac{4\lambda^2 \bar{A}}{3} \left(1 - m + \sqrt{m^2 - 1} \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right) = 1, \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\bar{F} = \bar{A}^3 - \lambda \bar{A}^2 \left(\sqrt{m^2 - 1} + m^2 \arctan \sqrt{m^2 - 1} \right), \quad (4.6)$$

$$\bar{\delta} = \bar{A}^2 - \frac{4}{3} \lambda \bar{A} \sqrt{m^2 - 1}, \quad (4.7)$$

где $m = \frac{c}{a}$ – отношение между контактным радиусом и кольцевой областью, где действуют адгезионные силы, $\bar{A}, \bar{F}, \bar{\delta}$ – безразмерные параметры, определяемые уравнениями:

$$\bar{A}^3 = \frac{4a^3 E^*}{3\pi\gamma R^2}, \quad (4.8)$$

$$\bar{F} = \frac{F}{\pi\gamma R}, \quad (4.9)$$

$$\bar{\delta}^3 = \frac{16\delta^3 (E^*)^2}{9\pi^2\gamma^2 R}, \quad (4.10)$$

где γ – поверхностная энергия, E^* – приведенный модуль упругости, подробнее о котором написано на странице 89.

Если в наборе этих уравнений принять, что $\lambda \rightarrow \infty$, то получается теория ДжКР, если $\lambda \rightarrow 0$ – теория ДМТ. Теория Маугиса была экспериментально верифицирована и было показано, что если $\lambda < 0.1$, то применима теория ДМТ, если $\lambda > 5$ – теория ДжКР, значения, соответствующие отрезку $[0.1; 5]$, относят к промежуточному режиму [146; 147].

4.3 Описание экспериментальных данных с помощью моделей контактного взаимодействия

Попробуем описать силовые кривые, полученные с помощью АСМ, с помощью классических моделей контактного взаимодействия. Возможно, эти модели могут описать скачок на типичной силовой кривой.

4.3.1 Экспериментальные данные

В качестве материала для исследования был выбран полидиметилсилоксан. Образцы этого материала используются для калибровки АСМ. Эксперименты проводились на АСМ Bruker Dimention Icon в силовом режиме зондом типа ScanAsyst-Air. Скорость на прямом и на обратном ходе поддерживалась постоянной 514 нм/сек. Силовая кривая в одной из точек образца показана на рисунке 4.1 а. Возьмем ее за основу для применения моделей контактного взаимодействия.

Для применения теорий Герца, Дерягина-Мюллера-Топорова и Джонсона-Кендалла-Робертса необходимо знать геометрию зонда, в частности радиус скругления его кончика. Это также является не простой задачей и существуют различные методики определения. В нашем случае было проведено дополнительное исследование зонда с помощью сканирования специальной калибровочной решетки с известной геометрией. Затем эти данные были обработаны в

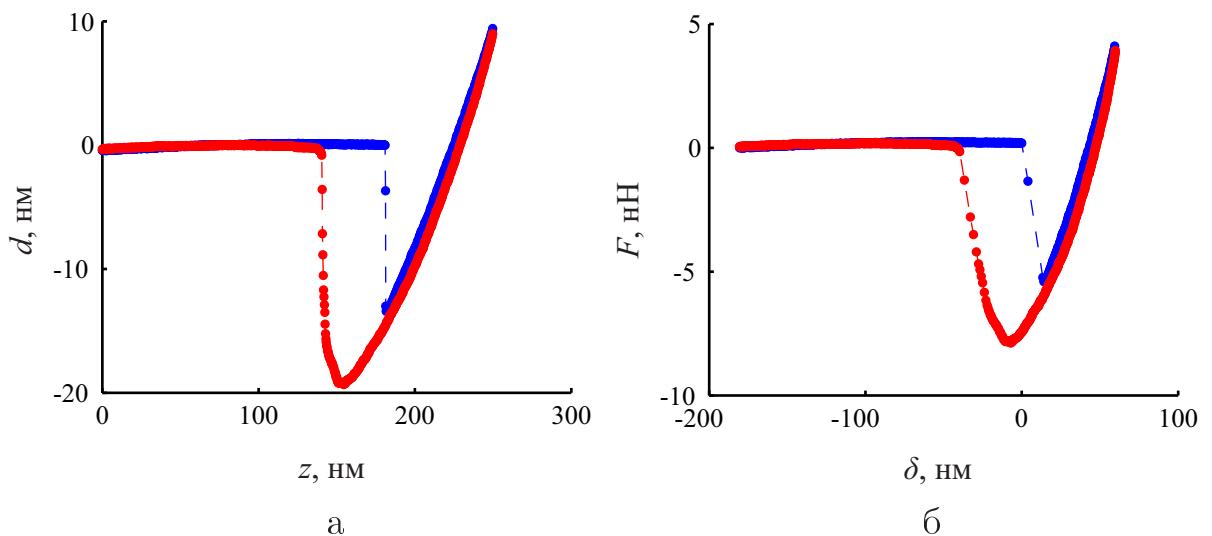


Рисунок 4.1 — Экспериментальные данные прямого (синий цвет) и обратного хода (красный цвет) движения кантилевера: а – отклонение кантилевера в зависимости от перемещения его основания; б – сила, действующая на кантилевер, в зависимости от глубины проникновения зонда

программном обеспечении Gwyddion [30] по алгоритму "слепой оценки". Найденный таким образом радиус скругления зонда составил 10 нм.

Для перехода к зависимости глубина погружения зонда – приложенная нагрузка необходимо знать коэффициент жесткости кантилевера. Нахождение значения этого коэффициента является отдельной ветвью исследования, которая выходит за рамки поставленной задачи [149]. Программное обеспечение АСМ позволяет определить коэффициент жесткости кантилевера по данным собственных частот колебаний. Определенное таким образом значение коэффициента составило $K = 0.42 \text{ нН}/\text{нм}$.

Последнее значение, которое необходимо знать – это координаты точки контакта. В рассматриваемых моделях контактного взаимодействия предполагается, что точка контакта – это перегиб на прямом ходе движения кантилевера, то есть точка A на рисунке 3.11 (см. стр. 51).

С учетом вышесказанного исследуемая силовая кривая в новых осях представлена на рисунке 4.1б. Приступим к описанию полученной экспериментальной зависимости с помощью теорий Герца, Дерягина-Мюллера-Топорова и Джонсона-Кендалла-Робертса и проверим можно ли описать с их помощью силовую кривую.

4.3.2 Модель Герца

В оригинальной статье Герца рассматривается контакт двух упругих сфер [117; 118]. Данная теория была получена в рамках линейной теории упругости в предположении малости деформаций. Считается, что характерные размеры области контакта должны быть малы по сравнению с размерами контактирующих тел и радиусами их кривизн. При этом контакт происходит по области, которая является частью горизонтальной плоскости, как показано на рисунке 4.2 а [122]. Это означает, что нет проникновения одного тела в другое. То есть эта теория

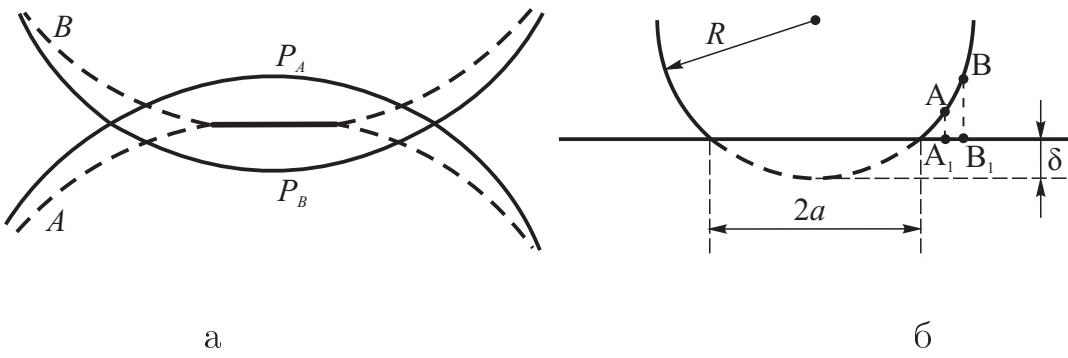


Рисунок 4.2 – Схема контактного взаимодействия по модели Герца: а – упругий контакт двух сфер; б – упругий контакт сферы и плоскости

не применима в случае контакта зонда АСМ с эластомером. Во-первых, тогда недеформируемый зонд должен деформироваться. Во-вторых, не должно быть проникновения зонда в мягкую матрицу образца, хотя упругий модуль зонда гораздо выше, чем у эластомера. Отличием теории Герца по сравнению с моделями ДМТ и ДжКР является то, что в ней нет учета поверхностной энергии.

Для двух сфер радиуса R_1 и R_2 , находящихся в контакте под воздействием нагрузки F , Герцем было получено выражение для нахождения радиуса окружности контактной зоны a :

$$a = \left(\frac{3}{4} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \frac{F}{E^*} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (4.11)$$

где F – приложенная нагрузка, E^* – приведенный модуль упругости, который вычисляется по формуле:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - (\nu_1)^2}{E_1} + \frac{1 - (\nu_2)^2}{E_2}, \quad (4.12)$$

где ν_1, ν_2 – коэффициент Пуассона и E_1, E_2 – модуль Юнга каждого материала. Часто при рассмотрении взаимодействия зонда АСМ и исследуемой поверхности предполагается, что зонд обладает гораздо большей жесткостью, чем исследуемый материал, особенно при изучении мягких материалов [58]. В этом случае считается, что модуль Юнга зонда стремится к бесконечности и формула 4.12 упрощается до вида:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - (\nu_s)^2}{E_s}, \quad (4.13)$$

где ν_s и E_s – коэффициент Пуассона и модуль Юнга образца соответственно.

От случая контакта двух сфер можно легко сделать переход к контактному взаимодействию сферы и упругого полупространства. Для этого достаточно принять, что $R_1 \rightarrow \infty$. Схематично такое взаимодействие представлено на рисунке 4.2б. Важно заметить еще одну особенность модели Герца. Точки A и B , расположенные на поверхности сферы, во время контакта должны перейти в соответствующие точки A_1 и B_1 , расположенные на плоскости (см. рис. 4.2б).

С учетом вышесказанного из уравнения 4.11 радиус окружности контактной области a_{Herz} в случае контакта сферы радиуса R и плоскости определяется соотношением:

$$a_{\text{Herz}} = \left(\frac{3RF}{4E^*} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.14)$$

Глубина индентации δ_{Herz} вычисляется по формуле:

$$\delta_{\text{Herz}} = \frac{a_{\text{Herz}}^2}{R}. \quad (4.15)$$

Обычно, при использовании модели Герца рассматривается участок BD прямого хода силовой кривой (см. рис. 3.11 на стр. 51), чтобы исключить влияние адгезионных сил на обратном ходе, если прямой и обратный ход не совпадают [150].

Попробуем описать силовую кривую с помощью выражения 4.16, которое является комбинацией уравнений Герца 4.14 и 4.15:

$$F = \frac{4}{3}E^* \sqrt{R\delta^3}, \quad (4.16)$$

где F и δ – экспериментальные данные.

Мы выбрали калибровочный образец с известным модулем упругости равным 3.5 ± 0.5 МПа [148]. Если считать, что модуль упругости зонда гораздо выше модуля упругости образца и исследуемый материал является несжимаемым, то с учетом формулы 4.13 значение реального модуля упругости полидиметилсилоxана должно соответствовать 2.6 ± 0.4 МПа. Для применения рассматриваемых моделей будем считать, что значение модуля упругости исследуемого материала известно и совпадает с заявленным значением 2.6 МПа.

Результат аппроксимации показан на рисунке 4.3. Так как модель Герца

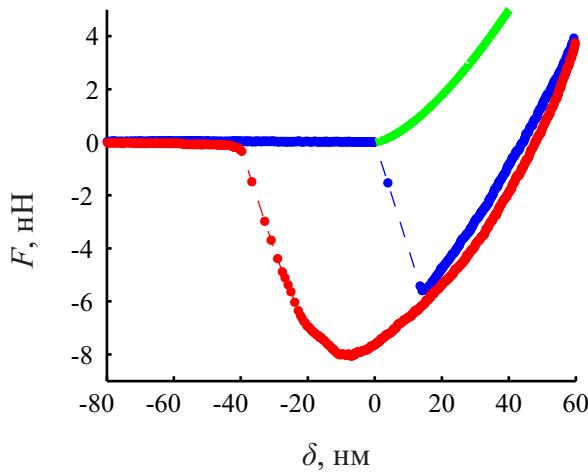


Рисунок 4.3 – Данные, рассчитанные по модели Герца (зеленый цвет), и экспериментальные данные прямого (синий цвет) и обратного хода (красный цвет) движения кантилевера

учитывает только упругие силы и не учитывает поверхностную энергию, то прямой и обратный ход теоретической кривой совпадают. При этом уравнение 4.16, с помощью которого строится аппроксимация, содержит только один варьируемый параметр – модуль упругости, который отвечает за наклон силовой кривой. Как видно из рисунка 4.3 наклон теоретической и экспериментальной кривой не совпадают. Наклон будет совпадать, если в расчетах заменить значение модуля упругости 2.6 МПа на 5.3 МПа. Значит, модель Герца не только

не описывает скачок на силовой кривой, но и завышает значение модуля упругости.

4.3.3 Модель Дерягина-Мюллера-Топорова

Упругой составляющей модели Дерягина-Мюллера-Топорова является решение Герца. Отличительной особенностью этой теории является учет поверхностной энергии за пределами контактной области. Однако во внимание принимается только энергия межмолекулярного притяжения без отталкивания.

Теория ДМТ рассматривает случай контактного взаимодействия упругой сферы и абсолютно твердой плоскости. Хотя модуль Юнга сферы достаточно велик, чтобы сила межмолекулярного притяжения не изменяет форму сферы за пределами кольцевой контактной области. Схематично взаимодействие сферы и плоскости представлено на рисунке 4.4 [59].

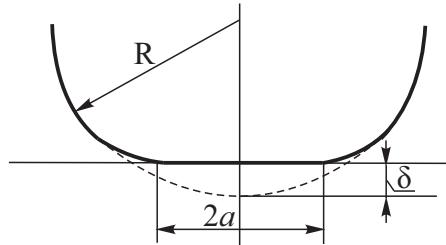


Рисунок 4.4 — Упругий контакт сферы и плоскости в модели ДМТ

Радиус контактной области a_{DMT} и глубина проникновения δ_{DMT} согласно рассматриваемой модели вычисляются по следующим формулам:

$$a_{DMT} = \left(\frac{3R(F + 2\pi R\gamma)}{4E^*} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (4.17)$$

$$\delta_{DMT} = \frac{a^2}{R}. \quad (4.18)$$

При анализе силовых кривых АСМ часто используют обозначение $F_{pull-off}$, под которым понимают силу, которую необходимо приложить для разделения зонда и образца [151]. Значение этой силы соответствует минимальному

значению силы на обратном ходе движения кантилевера на силовой кривой. По теории ДМТ сила отрыва $F_{pull-off(DMT)}$ находится по следующей формуле:

$$F_{pull-off(DMT)} = 2\pi R\gamma. \quad (4.19)$$

Из соотношений 4.17 и 4.18 можно в явном виде получить выражение для нахождения силы :

$$F = \frac{4}{3}E^*R^{\frac{1}{2}}\delta^{\frac{3}{2}} - 2\pi R\gamma.$$

Это уравнение содержит два параметра γ и E^* , которые можно варьировать для лучшего совпадения экспериментальных и теоретических данных. Значение модуля упругости мы считаем заданным и равным 2.6 МПа, поэтому, подбирая только значение плотности энергии, попробуем описать экспериментальные данные. В результате получается кривая AB , изображенная на рисунке 4.5 а. Найденное значения параметра γ равно 0.11 нН/нм. Оно подбиралось таким

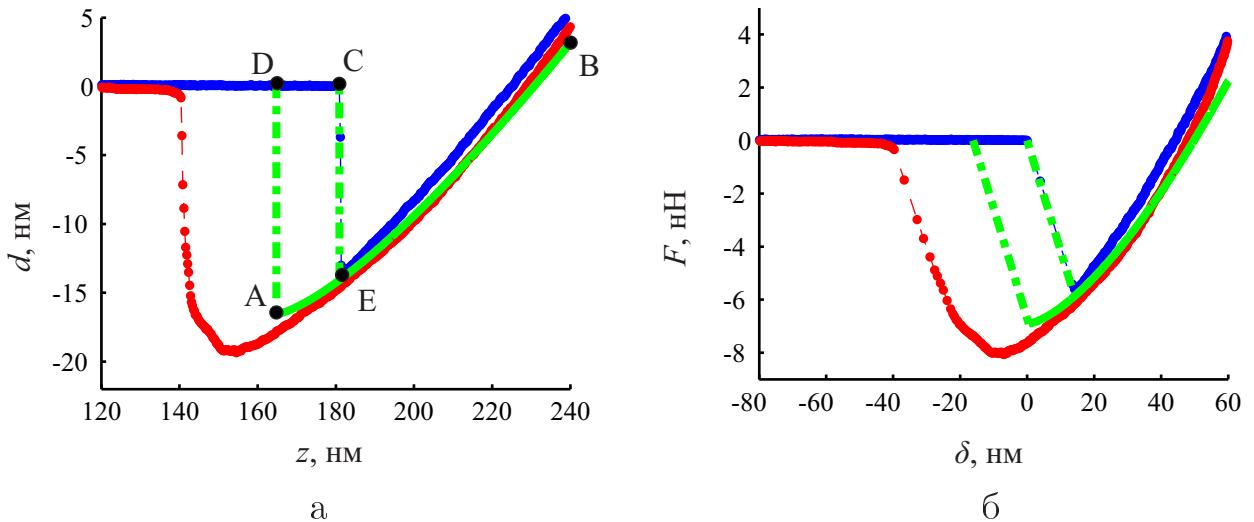


Рисунок 4.5 – Данные, рассчитанные по модели ДМТ (зеленый цвет), и экспериментальные данные прямого (синий цвет) и обратного хода (красный цвет) движения кантилевера, построенные в разных осях: а – зависимость отклонения кантилевера от перемещения его основания; б – зависимость приложенной нагрузки от глубины внедрения зонда

образом, чтобы на момент скачка теоретическая кривая по модели ДМТ проходила посередине между экспериментальными данными прямого и обратного хода движения кантилевера. Рассматриваемая теория учитывает силу поверхностного взаимодействия, благодаря этому можно описать прямой и обратный

ход силовой кривой. На прямом ходе, когда зонд находится вдали от поверхности материала, значение силы соответствует нулю. Как только появляется площадка контакта, так сразу за счет действия поверхностных сил происходит скачок на силовой кривой, обозначенный участком CE на рисунке 4.5 а. Затем прямой и обратный ход движения кантилевера совпадают (участок EB), потому что рассматриваемая модель учитывает только упругие силы взаимодействия. Согласно уравнению 4.19 отрыв зонда происходит при достижении точки A , то есть в этот момент происходит переход из точки A в точку D . При переходе к зависимости приложенной силы от глубины внедрения важно отметить, что участки CE и AD приобретают наклон (рис. 4.5 б).

Для нахождения модуля упругости исследуемого материала по модели ДМТ, обычно, используется участок DF обратного хода силовой кривой (см. рис. 3.11 на стр. 51) [56; 148]. Оказалось, что уравнения данной теории позволяют описывать всю силовую кривую. Хотя, как показывает данный пример, в отличие от прямого хода движения кантилевера обратный ход не соответствует экспериментальным данным, потому что по теории ДМТ отрыв зонда происходит раньше.

Согласно уравнению 4.18 значение глубины проникновения зонда не может быть меньше нуля, как и в модели Герца, то есть теория ДМТ не может описать процесс отведения зонда от поверхности в случае, когда материал тянется за ним. Это объясняет экспериментальный факт, согласно которому модель ДМТ лучше описывает контакт жестких материалов с низкой адгезией [64; 136; 141].

Важным оказался то, что двух параметров – модуля упругости и плотности энергии взаимодействия, – достаточно, чтобы описать скачок на прямом ходе движения кантилевера и наклон силовой кривой.

4.3.4 Модель Джонсона-Кендалла-Робертса

Модель контактного взаимодействия Джонсона, Кендалла и Робертса учитывает поверхностные силы, которые действуют только внутри контактной

области радиуса a , то есть за ее пределами дальнодействующие силы взаимодействия не учитываются. Появляются эти силы из-за учета изменения поверхностной энергии системы: зонд – материал, в результате возникновения области контакта зонда с материалом. Упругая составляющая контактного взаимодействия рассматривается аналогично модели Герца, то есть допущения этой теории остаются в силе. Контактный радиус a_{JKR} , глубина проникновения сферы δ_{JKR} и сила отрыва $F_{pull-off(JKR)}$ вычисляются по формулам:

$$a_{JKR} = \left(\frac{3R \left(F + 3\pi R\gamma + \sqrt{6\pi R\gamma F + (3\pi R\gamma)^2} \right)}{4E^*} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (4.20)$$

$$\delta_{JKR} = \frac{a_{JKR}^2}{R} - 2\sqrt{\frac{\pi\gamma a_{JKR}}{2E^*}}, \quad (4.21)$$

$$F_{pull-off(JKR)} = \frac{3\pi R\gamma}{2}. \quad (4.22)$$

При отсутствии адгезионных сил, когда $\gamma = 0$, модель Герца является частным случаем представленной модели. Модель ДжКР лучше подходит для описания экспериментальных данных, полученных для мягких материалов с большой адгезией и достаточно низким модулем упругости [64].

Сложность в применении данной теории состоит в том, что нет однозначной зависимости силы от перемещения, поэтому решается система из уравнений 4.20 и 4.21. Как и в случае с теорией ДМТ, модель ДжКР содержит два параметра γ и E^* , которые можно варьировать для описания экспериментальной зависимости. Модуль упругости образца примем вновь равным 2.6 МПа. По аналогии с алгоритмом, используемым для нахождения плотности энергии в теории ДМТ, значение γ в данном случае равно минус 0.18 нН/нм. В результате получили участок кривой AB , представленный на рисунке 4.6 а. Далее выполняем те же самые действия, что были сделаны для модели ДМТ. Таким образом, согласно модели ДжКР прямой ход движения кантилевера представлен кривой CEB , обратный ход – $BEAD$ (см. рис. 4.6 а). Участок EB является общим, потому что рассматриваемая модель не учитывает пластичность и вязкоупругость.

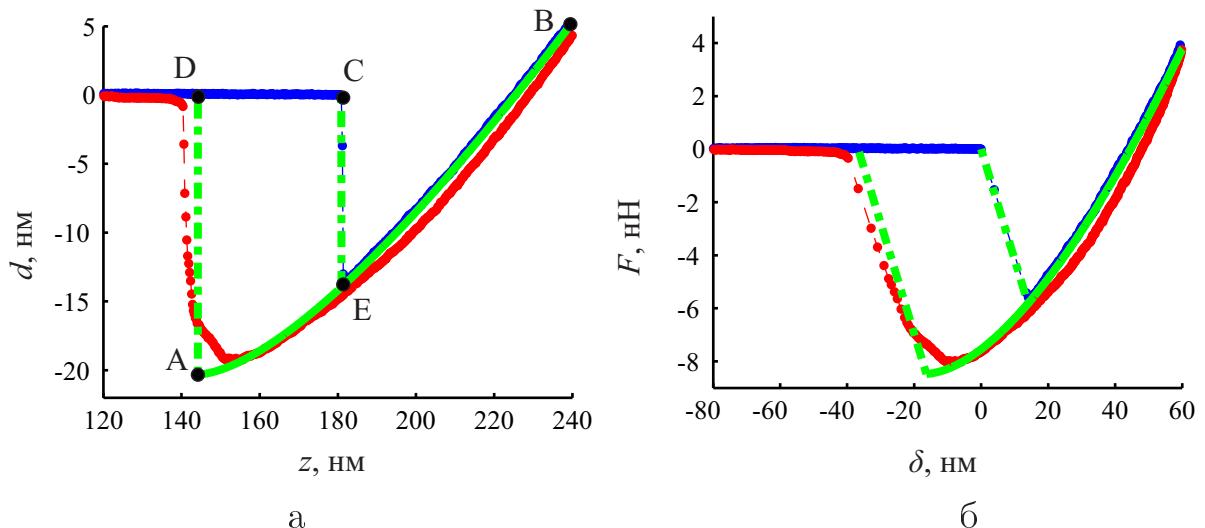


Рисунок 4.6 — Данные, рассчитанные по модели ДжКр (зеленый цвет), и экспериментальные данные прямого (синий цвет) и обратного хода (красный цвет) движения кантилевера, построенные в разных осях: а – зависимость отклонения кантилевера от перемещения его основания; б – зависимость приложенной нагрузки от глубины внедрения зонда

Из рисунка 4.6 б видно, что модель ДжКР хорошо описывает прямой и обратный ход силовой кривой. Оказалось, что данная модель учитывает не только скачок на прямом ходе, но и тот факт, что материал тянется за зондом на обратном ходе, о чем свидетельствует участок обратного хода с отрицательными значениями параметра δ и уравнение 4.21. Установлено, что модуль упругости в большей степени отвечает за наклон участка AB , в свою очередь плотность энергии определяет величину скачка.

4.3.5 Выводы и постановка задачи

Модель Герца содержит только один варьируемый параметр – модуль упругости. Этот параметр влияет только на наклон силовой кривой, поэтому данная теория не может быть использована для описания скачка на прямом ходе движения кантилевера.

Уравнения теории Дерягина-Мюллера-Топорова содержат два параметра – модуль упругости и плотность энергии поверхностного взаимодействия, подби-

рая которые, можно описать экспериментальные данные. Оказалось, что вариация всего двух параметров позволяет описать не только наклон силовой кривой, но и скачок на прямом ходе движения кантилевера. Однако отрыв зонда от поверхности материала на рассматриваемых экспериментальных данных происходит позже, чем это предсказывает теория ДМТ.

Модель Джонсона-Кендалла-Робертса позволила хорошо аппроксимировать и прямой, и обратный ход движения кантилевера. Уравнения данной теории также содержат два варьируемых параметра – модуль упругости и плотность энергии поверхностного взаимодействия. Теория ДжКР качественно и количественно описывает наклон силовой кривой и скачок на прямом ходе. При этом найденное значение силы отрыва практически совпадает с экспериментальными данными, учитывая налипание материала на зонд на обратном ходе движения кантилевера. Из рассмотренных моделей данная модель лучше всего подходит для описания экспериментальных данных.

Таким образом, установлено, что модели ДМТ и ДжКР могут быть применены для описания экспериментальных данных, полученных для эластомеров. С учетом предположений и допущений теории Герца, которая используется для описания упругой составляющей обеих теорий, такой вывод является неожиданным.

Во-первых, эти модели были получены в рамках линейной теории упругости для малых деформаций. Материал, выбранный в качестве образца для исследований, является эластомером, для которого характерны большие деформации. Глубина проникновения зонда в экспериментальных данных составляет 60 нм при радиусе скругления зонда 10 нм (см. рис. 4.1). Во-вторых, разобранные модели рассматривают случай контакта сферы и плоскости. Величина скачка на прямом ходе составляет порядка 13 нм (см. рис. 4.1), что превышает радиус скругления зонда. То есть контакт сферы и упругого полупространства не должен подходить для описания представленных экспериментальных данных. В-третьих, предполагается, что площадка контакта остается плоской, что также не соответствует реальной действительности.

Теоретически модели ДМТ и ДжКР не подходят для описания такого типа экспериментальных данных, однако, как было показано, они работают, при

этом теория ДжКР качественно описывает и прямой, и обратный ход движения какнтилевера. Попробуем выяснить почему.

4.4 Контакт сферы и параболоида вращения с упругим полупространством

Теория Герца, как уже говорилось, была получена для контакта двух упругих сфер, но от этого случая можно легко перейти к анализу контактного взаимодействия параболоида вращения и плоскости. В действительности уравнения этой модели позволяют описать более общий случай. Например, рассмотрим уравнение поверхности параболоида вращения:

$$y = \frac{x^2}{2R}, \quad (4.23)$$

где R – кривизна поверхности в точке $x = 0$. Первая и вторая производные по координате x соответственно равны:

$$y'(x) = \frac{x}{R}, \quad (4.24)$$

$$y''(x) = \frac{1}{R}. \quad (4.25)$$

В свою очередь уравнение сферы радиуса R записывается в виде:

$$y_s = R - \sqrt{R^2 - x^2}. \quad (4.26)$$

Находим аналогично первую и вторую производные по координате x :

$$y'_s(x) = \frac{x}{\sqrt{R^2 - x^2}}, \quad (4.27)$$

$$y''_s(x) = \frac{R^2}{(R^2 - x^2)\sqrt{R^2 - x^2}}. \quad (4.28)$$

Для сферы и для параболоида при $x = 0$ выполняются равенства $y(0) = y_s(0)$, $y'(0) = y'_s(0)$, $y''(0) = y''_s(0)$. То есть геометрия контакта сферы и плоскости идентична геометрии контакта параболоида вращения и плоскости в окрестности точки контакта.

Оказалось, что Герц в своих выкладках использовал квадратичную зависимость для описания взаимного сближения точек двух тел. Благодаря этому полученные им уравнения в задачах с малыми деформациями одинаково хорошо работают как в случае контакта сферы и полуплоскости, так и для контакта параболоида вращения с плоским полупространством.

4.5 Сравнение решений, полученных для малых и больших деформаций

Попробуем ответить на вопрос, почему модель ДжКР, уравнения которой были получены для малых деформаций в рамках линейной теории упругости, позволяет описать экспериментальные данные для больших деформаций.

Ранее было показано, что в упругой постановке задачи Герца вместо контакта сферы и плоскости можно рассматривать контакт параболоида вращения и упругого полупространства. Согласно уравнению параболоида вращения (выражение 4.23) и уравнению модели Герца для нахождения глубины внедрения δ при контакте (выражение 4.15) ситуация, показанная на рисунке 4.7 а, не возможна. Установлено, что уравнения модели Герца позволяют определять не

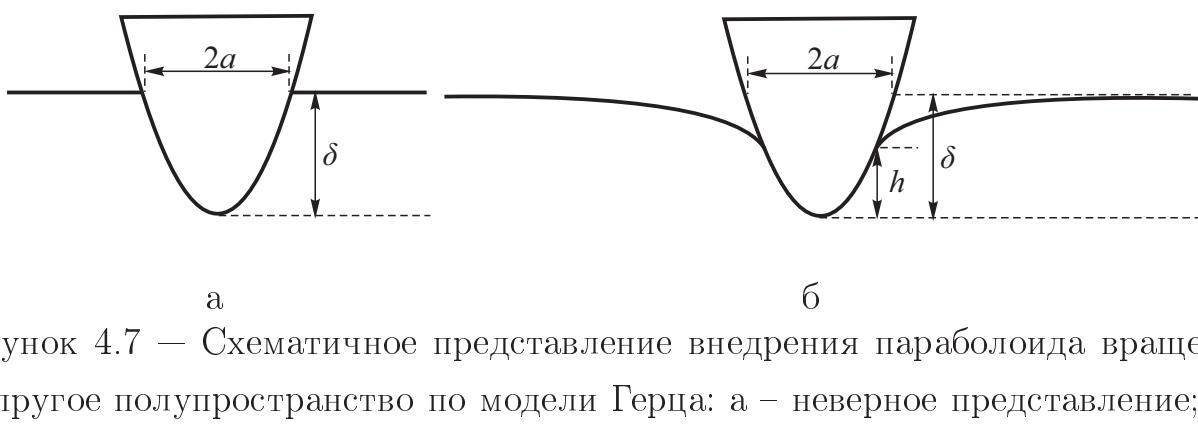


Рисунок 4.7 — Схематичное представление внедрения параболоида вращения в упругое полупространство по модели Герца: а – неверное представление; б – верное представление

только глубину внедрения зонда, но и учитывают сжатие материала при контакте.

Далее под параметром δ будем понимать глубину погружения зонда, измеряемую как расстояние от кончика зонда до исходной поверхности образца. Введем дополнительный параметр h , который будет равен высоте части зонда, покрытой материалом, как показано на рисунке 4.7б. При контакте параболоида вращения и упругого полупространства соотношение между этими параметрами согласно модели Герца будет следующее $\delta = 2h$. Это значение было получено в задаче контакта двух сфер. Но, как уже было нами отмечено, данное соотношение справедливо и для взаимодействия параболоида вращения с полупространством в условиях малых деформаций. Найдем аналогичную зависимость параметра δ от h с учетом больших деформаций.

Для этого решим численно задачу внедрения зонда, геометрия поверхности которого описывается параболоидом вращения по формуле 4.23, в полимер методом конечных элементов. Данная задача была решена Гаришиным О.К. и Лебедевым С.Н. Автор благодарит их за любезно предоставленные данные.

Решение задачи получено Гаришиным О.К. и Лебедевым С.Н. в безразмерных единицах. Поэтому геометрию можно объяснить, используя радиус кончика зонда. Высота зонда в 50 раз больше радиуса кончика зонда. Геометрия полимера соответствует цилиндру, высота которого в 400 раз и радиус основания в 200 раз соответственно больше радиуса кончика зонда. Материал зонда считается линейно-упругим с модулем упругости на 3-4 порядка выше, чем у образца. Механические свойства полимера можно описать потенциалом Трелоара (нео-Гук), который в главных удлинениях λ_i имеет вид:

$$w_s = C_s((\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) - 3),$$

где C_s – неогуковая упругая постоянная. Начальный модуль Юнга (при малых деформациях в несжимаемой среде) для этого материала равен $E_s = 6C_s$. Схема контакта показана на рисунке 4.8 а. Задача была решена на разных сетках для получения сходящегося решения. В частности были выбраны трехузловые линейные элементы, полученное решение для которых показано на рисунке 4.8 б синей сплошной линией. Рассмотрены также два варианта с шестиузловыми

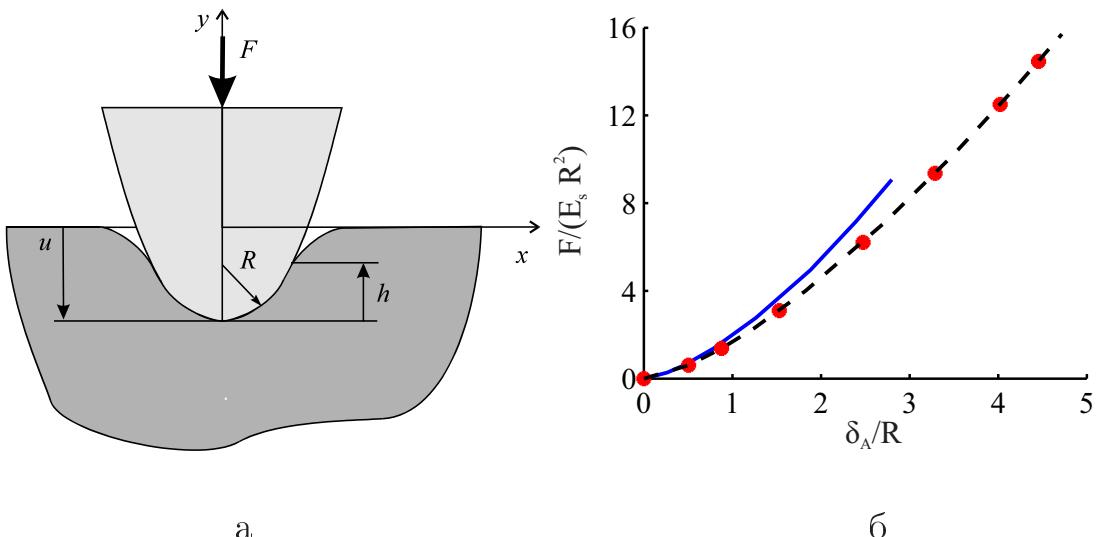


Рисунок 4.8 — Расчетная схема внедрения параболоида вращения в полуплоскость – а; зависимость глубины проникновения зонда от приложенной нагрузки для различных видов сеток – б

квадратичными элементами. В одном случае взяли такое же количество элементов, как и для сетки с линейными элементами, во втором случае количество элементов было выбрано в два раза меньше. Зависимости глубины проникновения зонда от приложенной силы, полученные для обоих вариантов, показаны на рисунке 4.8 б соответственно красными точками и черной штрихпунктирной линией. Анализ решений, найденных для разных сеток, показал, что решения, полученные с разбиением квадратичными элементами, совпадают для разного количества элементов. Это говорит о том, что данное решение не зависит от количества элементов при построении сетки и является сходящимся. Поэтому далее будем анализировать и рассматривать только решение, полученное на сетке с квадратичными шестиузловыми элементами, обозначенное штрихпунктирной линией на рисунке 4.8 б.

Теперь сравним численное решение, полученное с учетом больших деформаций, с решением, основанным на уравнениях Герца для малых деформаций. Обозначим параметры, найденные с учетом больших деформаций, индексом А. На рисунке 4.9 показана зависимость глубины погружения зонда от приложенной нагрузки для обоих случаев. Видно, что эти решения практически совпадают до глубины внедрения, равной двум радиусам относительной кривизны параболоида. Дальше наблюдается незначительное расхождение.

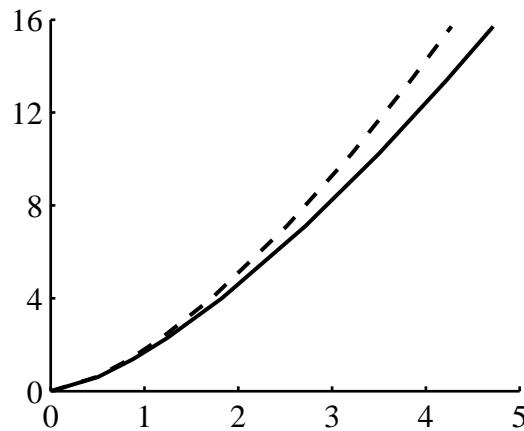


Рисунок 4.9 — Зависимость глубины внедрения зонда от приложенной нагрузки. Решение Герца — штрихпунктирная линия. Численное решение в рамках больших деформаций — сплошная линия

Для большей наглядности на рисунке 4.10 а построена зависимость отношения глубины проникновения зонда δ , найденной в рамках теории малых деформаций, к глубине δ_A , вычисленной с учетом больших деформаций, от глубины δ_A в безразмерных координатах. Данное изображение свидетельствует о том, что глубина проникновения зонда незначительно зависит от того, учитываются или нет большие деформации.

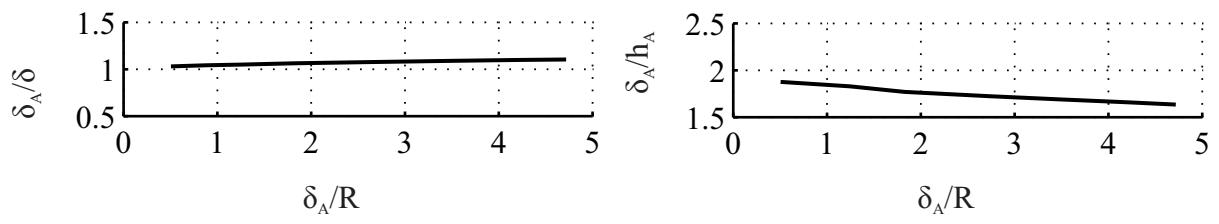


Рисунок 4.10 — Сравнение решений, полученных в линейной и в нелинейной постановке. а — соотношение глубин погружения зонда; б — соотношение параметров глубины погружения зонда и высоты зонда, покрытой материалом

Обратим внимание на соотношение параметров δ_A и h_A . Как было уже сказано ранее, если рассматривать внедрение параболоида вращения в плоскость в рамках линейной теории упругости, то отношение этих параметров равно двум. В соответствии с численными расчетами, полученными для аналогичной задачи, но в рамках теории больших деформаций, это отношение меняется в зависимости от глубины погружения зонда так, как это показано на рисунке 4.10 б. Из

этого рисунка видно, что согласно теории больших деформаций это отношение стремится к 1.5 при большой глубине внедрения зонда в материал. Но в ряде задач с небольшим внедрением зонда в материал приближенно можно задавать равным двум.

Таким образом, решения, полученные для малых и для больших деформаций, достаточно близки. Именно поэтому модель ДжКР, несмотря на то, что она была получена в рамках малых деформаций, хорошо описывает экспериментальные данные для полидиметилсилоксана.

4.6 Обоснование скачка на прямом ходе движения кантилевера согласно моделям ДжКР и ДМТ

Перейдем к вопросу о возникновении скачка на прямом ходе движения кантилевера. Выше было показано, что модели ДжКР и ДМТ позволяют описать эту особенность силовой кривой (см. рис. 4.5, 4.6). Авторы модели ДжКР, как уже отмечалось ранее, полагали, что поверхность контакта плоская и задавали отрицательную энергию, идущую на ее образование. Однако, при взаимодействии зонда с полимерным материалом не может быть плоской поверхности контакта. Возможно новое объяснение причины хорошего совпадения теории с экспериментом. В уравнениях учтена энергия межфазной границы полимер–воздух. Но при проникновении зонда в материал часть поверхности межфазной границы, обозначенная символом S на рисунке 4.11 а, исчезает. Поэтому уменьшается энергия, заключенная на межфазной границе полимер–воздух, и зонд начинает втягиваться в полимер. В модели ДМТ полагается существование отрицательной энергии около линии, определяющей границу зонд–воздух–полимер. Это тоже приводит ко втягиванию зонда в материал.

Мы предлагаем учитывать в математической модели уменьшение энергии за счет изменения поверхности контакта полимера с воздухом (поверхность S_1 на рисунке 4.11 б) и увеличения энергии за счет появления новой поверхности, по которой осуществляется контакт зонда с полимером (поверхность S_2 на

рисунке 4.11 б). В следующем разделе с учетом этого замечания предложена новая модель контактного взаимодействия.

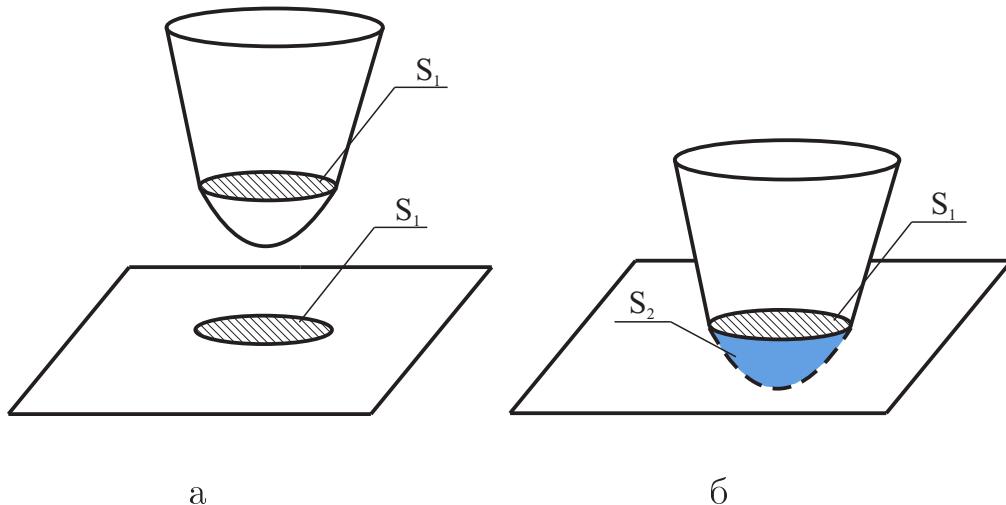


Рисунок 4.11 — Схема взаимодействия параболоида вращения с плоскостью: а – до контакта; б – во время контакта

4.7 Новая модель контактного взаимодействия

Рассмотрим осесимметричный контакт упругого полупространства и параболоида вращения, поверхность которого описывается уравнением 4.23, показанный на рисунке 4.7б. Будем считать, что тела являются гладкими на микро- и наноуровне. Это означает, что неровности, которые могли бы привести к неполному контакту на этих уровнях не учитываются. То есть профили поверхностей считаются непрерывными в зоне контакта вместе со своими вторыми производными. Нас интересует сила, с которой взаимодействуют два рассматриваемых тела.

Представим искомое решение в виде суммы двух слагаемых: одно слагаемое будет отвечать за действие упругих сил, второе слагаемое – за действие адгезионных сил, то есть сил, возникающих за счет учета поверхностной энергии взаимодействия двух тел.

Будем считать, что упругая составляющая силы F_{el} соответствует решению Снеддона для задачи внедрения штампа в виде параболоида вращения в

плоскость [152]

$$F_{\text{el}}(\delta) = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R} (\delta)^{3/2},$$

где E^* – приведенный модуль упругости; R – радиус кривизны параболоида вращения в точке $x = 0$; δ – глубина проникновения зонда. Приведенный модуль упругости в общем случае находится по формуле 4.12. Мы рассматриваем зонда как абсолютно твердое тело. Поэтому далее будем считать, что модуль упругости вычисляется по формуле 4.13. Глубина внедрения зонда δ и радиус контактного взаимодействия a связаны зависимостью 4.14.

Введем адгезионные силы аналогично тому, как это реализовано в теории ДжКР. Контакт параболоида вращения и плоскости по кругу радиуса a с учетом только упругой составляющей силы можно описать несколькими параметрами: глубина проникновения δ – расстояние от кончика зонда до исходной поверхности образца, и параметр h , который равен высоте части зонда, покрытой материалом. Положение зонда в этом случае показано на рисунке 4.12 красным цветом.

После того как адгезионные силы включаются в рассмотрение линия контакта зонда с материалом поднимается. Новое состояние системы представлено на рисунке 4.12. Считаем, что радиус контакта остался прежний a . Расстоя-

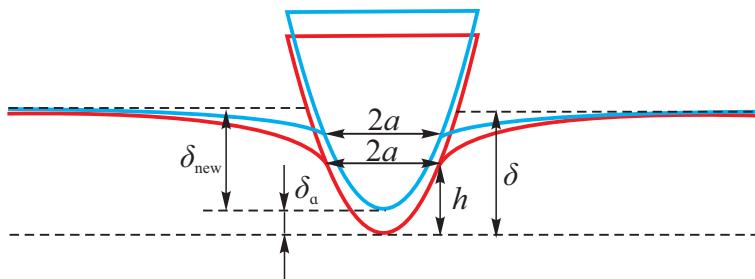


Рисунок 4.12 – Новое положение контакта параболоида вращения и плоскости

ние, на которое поднялся зонд за счет действия адгезионных сил, соответствует δ_a . Глубина проникновения зонда в новом состоянии равна δ_{new} (см. рис. 4.12). Для определенности будем считать оба параметра δ_a и δ_{new} положительными. Так как радиус контакта остался таким же, то новая глубина внедрения зонда вычисляется по формуле:

$$\delta_{\text{new}} = \delta - \delta_a = \frac{a^2}{R}.$$

Согласно решению Снеддона упругая составляющая силы $F_{\text{el}}(\delta_{\text{new}})$ в этом случае равна

$$F_{\text{el}}(\delta_{\text{new}}) = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R} (\delta_{\text{new}})^{3/2} = \frac{4}{3} E^* \sqrt{R} (\delta - \delta_a)^{3/2}.$$

В новое рассматриваемое состояние системы можно прийти, если в исходном состоянии системы приложить распределенную нагрузку по площади контакта таким образом, чтобы за пределами этой области не возникало дополнительных растягивающих напряжений, а внутри области граница поднялась вертикально на заданную величину. Таким образом, дополнительную силу, которая возникает в результате подъема материала по границе зонда, можно учесть с помощью решения задачи контакта цилиндра с упругим полупространством. Задача эта была решена Снеддоном [152]. Схематично данная процедура представлена на рисунке 4.13, где исходное положение представлено красным цветом, новое положение – бирюзовым цветом и решение для контакта цилиндра и плоскости – синим цветом. Обозначим упругую силу контактного взаимодействия цилиндрического штампа с упругой плоскостью через F_{cyl} . Согласно уравнению Снеддона сила эта определяется следующим образом

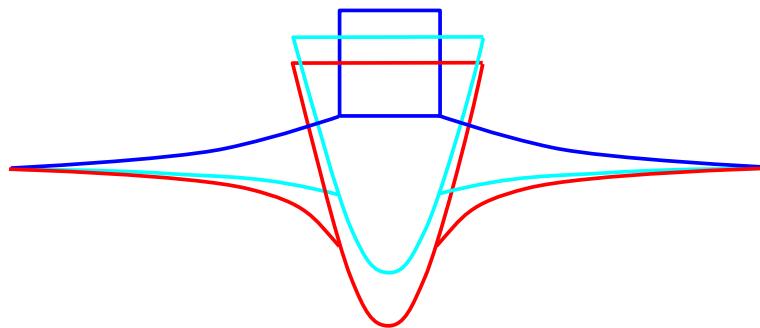


Рисунок 4.13 – Представление исходного положения (красный цвет) системы как нового положения (бирюзовый цвет) и адгезионной поправки (синий цвет)

действия цилиндрического штампа с упругой плоскостью через F_{cyl} . Согласно уравнению Снеддона сила эта определяется следующим образом

$$F_{\text{cyl}}(\delta, \delta_a) = 2 a \delta_a E^* = 2 \sqrt{R} \sqrt{\delta} \delta_a E^*. \quad (4.29)$$

Для сохранения равновесия введенная таким образом адгезионная сила должна быть компенсирована действием поверхностных сил и силой упругости кантилевера.

В нашей модели появилась новая переменная δ_a . Необходимо ее определить. Поступить можно следующим образом. Обозначим силу действующую

на кантилевер через F_K . Введение в рассмотрение адгезионных сил не предполагает смещение основания кантилевера. Изменяется только отклонение его свободного конца на величину δ_a . Это означает, что в результате подъема зонда на расстояние δ_a изменение действующей упругой изгибной силы кантилевера равно $F_K = K \cdot \delta_a$.

При движении зонда в материале изменяется площадь контакта зонда с образцом. В результате становится другой энергией в рассматриваемой системе, которая зависит от значений плотности поверхностной энергии контактирующих тел. Необходимо в модели учитывать возникающие при этом силы. Действие поверхностных сил представим в виде суммы двух слагаемых: силы, действующей на границе области S_1 , и силы, действующей на границе поверхности контакта S_2 (рис. 4.14). Обозначим их соответственно F_{S_1} и F_{S_2} .

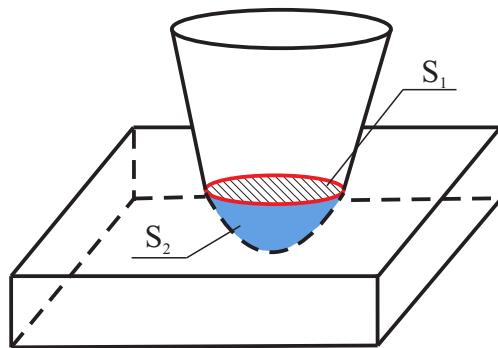


Рисунок 4.14 – Контакт параболоида вращения и плоскости

Рассмотрим сначала энергию поверхностного взаимодействия W_{S_1} , действующую по поверхности S_1 . Это часть плоскости, которая была границей образца до момента проникновения в него зонда АСМ. Пусть γ_{S_1} – плотность поверхностной энергии на границе исследуемого материала с воздухом. При внедрении зонда в материал это та часть энергии, которую необходимо вычесть из общей энергии системы, так как именно на этой поверхности перестает материал взаимодействовать с воздухом. В нашем случае контактная область является кругом, поэтому энергия вычисляется по формуле:

$$W_{S_1} = -\gamma_{S_1} \cdot S_1 = -\gamma_{S_1} \cdot \pi a^2 = -\gamma_{S_1} \cdot \pi \delta R. \quad (4.30)$$

Зная энергию, можно найти силу взаимодействия:

$$F_{S_1} = \frac{\partial W_{S_1}}{\partial \delta} = -\gamma_{S_1} \pi R. \quad (4.31)$$

Перейдем к энергии, действующей по поверхности контакта, W_{S_2} . Эта энергия необходима для формирования новых площадей контакта. Пусть γ_{S_2} – плотность поверхностной энергии, представляющая собой разность между плотностями поверхностных энергий, действующих на границе зонда с воздухом, и действующей на границе зонда с исследуемым материалом. Мы рассматриваем абсолютно жесткий зонд. Он не может деформироваться. При внедрении зонда в материал изменяется на участке контакта S_2 только взаимодействие зонд–воздух на взаимодействие зонд–материал. Все это приводит к результату, что энергия по поверхности S_2 вычисляется следующим образом:

$$W_{S_2} = -\gamma_{S_2} \cdot S_2.$$

Для параболоида вращения известно, что площадь поверхности находится по формуле

$$S_2 = \frac{2\pi}{3R} \left((2hR + R^2)^{3/2} - R^3 \right),$$

где $h = \delta_{\text{new}} - \delta_a$ (см. рис. 4.12). Тогда энергия взаимодействия, действующая по поверхности контакта:

$$W_{S_2}(\delta_{\text{new}}) = -\gamma_{S_2} \frac{2\pi}{3R} \left((2R\delta_{\text{new}} - 2R\delta_a + R^2)^{3/2} - R^3 \right). \quad (4.32)$$

Аналогично находим силу взаимодействия:

$$\begin{aligned} F_{S_2}(\delta_{\text{new}}) &= \frac{\partial W_{S_2}}{\partial \delta_{\text{new}}} = -2\pi\gamma_{S_2} \sqrt{2R\delta_{\text{new}} - 2R\delta_a + R^2} = \\ &= -2\pi\gamma_{S_2} \sqrt{2Rh + R^2}. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Чтобы определить расстояние, на которое поднялся зонд за счет действия адгезионных сил, то есть параметр δ_a , необходимо составить уравнение равновесия. Будем считать, что ось z направлена вниз по аналогии с экспериментальными данными. Тогда поверхностная сила, действующая по области S_1 , является

притягивающей и направлена вниз. Поверхностная сила F_{S_2} , затрачиваемая на образование новой поверхности контакта, является отталкивающей и направлена вверх. Сила F_{cyl} направлена вниз и сила F_K направлена вверх. С учетом всех проделанных выкладок уравнение равновесия выглядит следующим образом:

$$F_{\text{cyl}} - F_{S_1} - F_{S_2} - F_K = 0. \quad (4.34)$$

Решив уравнение 4.34 относительно параметра δ_a , можно найти силу контактного взаимодействия F_{par} параболоида вращения и плоскости с учетом двух поверхностных сил:

$$F_{\text{par}} = F_{\text{el}} + F_{\text{cyl}} + F_{S_1} + F_{S_2}. \quad (4.35)$$

Получили новую модель контактного взаимодействия, которая учитывает поверхностные силы, действующие по области S_1 и по поверхности зонда S_2 , а также коэффициент жесткости кантилевера.

4.8 Применение новой модели контактного взаимодействия к обработке экспериментальных данных

Применим предложенную модель для анализа экспериментальных данных, полученных для полидиметилсилоксана. По аналогии с подходом, используемым для аппроксимации кривых моделями ДжКР и ДМТ, будем считать, что модуль упругости известен и равен 2.6 МПа.

Новая модель содержит два неизвестных параметра γ_{S_1} и γ_{S_2} . Варьируя эти параметры, подбирается кривая, наиболее близкая к экспериментальным данным. Аппроксимация для найденных значений параметров γ_{S_1} и γ_{S_2} , равных соответственно $\gamma_{S_1} = -0.016$ нН/нм и $\gamma_{S_2} = 0.275$ нН/нм, показана на рисунке 4.15 а.

Согласно уравнению 4.35 получается часть силовой кривой, обозначенная AB на рисунке 4.15. До контакта параболоида с поверхностью положение системы описывается точкой C , в которой сила взаимодействия и глубина внедрения зонда равны нулю. Как только происходит контакт параболоида вращения и

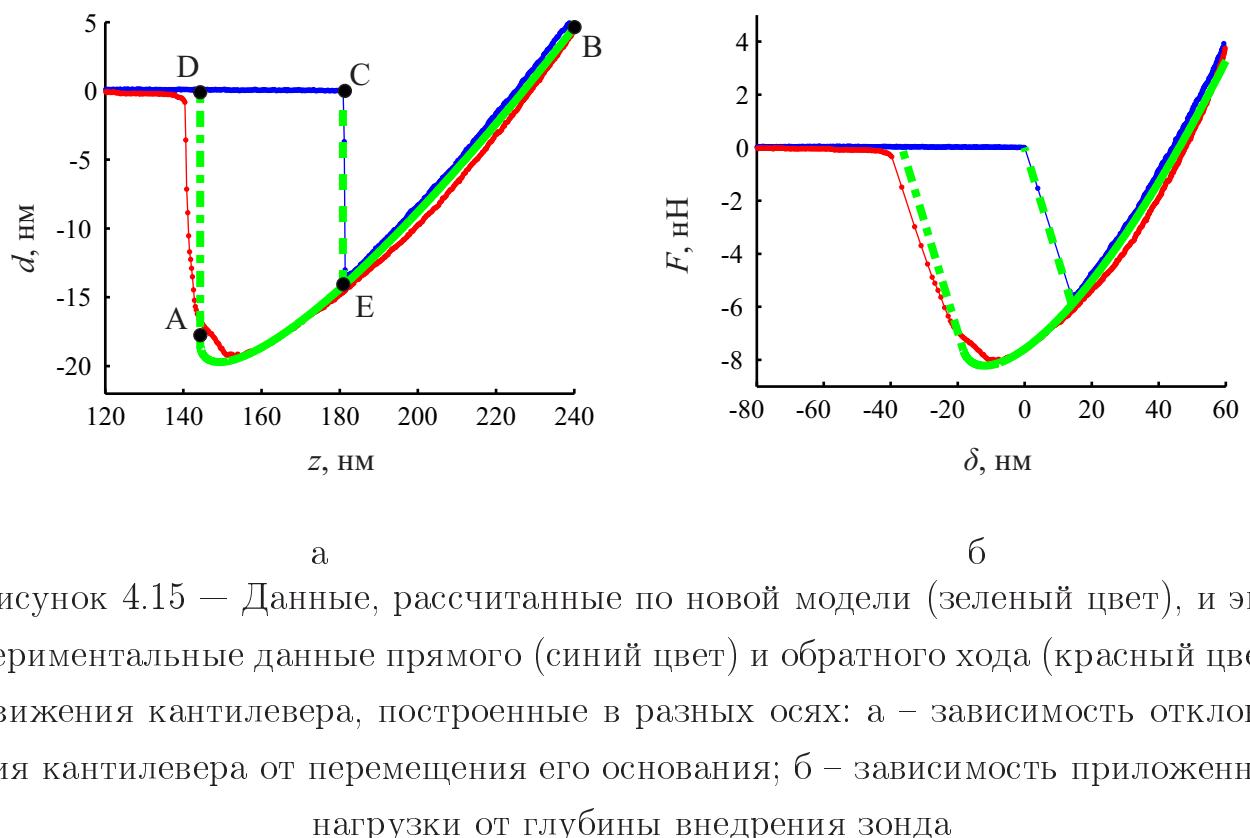


Рисунок 4.15 — Данные, рассчитанные по новой модели (зеленый цвет), и экспериментальные данные прямого (синий цвет) и обратного хода (красный цвет) движения кантителевера, построенные в разных осях: а – зависимость отклонения кантителевера от перемещения его основания; б – зависимость приложенной нагрузки от глубины внедрения зонда

поверхности материала, то появляется энергия поверхностного взаимодействия, которая определяется параметрами γ_{S_1} и γ_{S_2} . За счет этого происходит скачок из равновесного положения, обозначенного точкой C на рисунке 4.15 а, в точку E , которая соответствует полученному решению. Далее считаем, что прямой и обратный ход движения кантителевера на участке EB совпадают, потому что в модели не учитывается пластичность и взякоупругость. Отрыв зонда на обратном ходе движения кантителевера происходит в точке A . Ближайшая равновесная точка, в которой сила взаимодействия и глубина проникновения зонда равны нулю, – точка D . Таким образом прямой ход движения кантителевера соответствует участкам силовой кривой CE , EB , обратный ход – BE , EA , AD . Зависимость глубины погружения зонда от приложенной нагрузки представлена на рисунке 4.15 б. Таким образом, предложенная модель позволяет описать прямой и обратный ход движения кантителевера, и скачок внутри материала.

Для того, чтобы оценить насколько хорошо новая модель подходит для описания экспериментальных данных, проведем сравнение силовых кривых, рассчитанных с помощью новой модели и по модели ДжКР. На рисунке 4.16 а показаны экспериментальные данные и соответствующие аппроксимации. Вид-

но, что качественно новая модель не уступает модели ДжКР. При этом детальный анализ участка силовой кривой на обратном ходе, где происходит отрыв зонда от поверхности образца, показывает, что аппроксимация экспериментальных данных по предложенной модели подходит больше (рис. 4.16 б). То есть на обратном ходе движения кантилевера материал не просто тянется за зондом, но и происходит постепенный отрыв материала от поверхности зонда. В новой модели это реализовано с помощью учета коэффициента жесткости кантилевера.

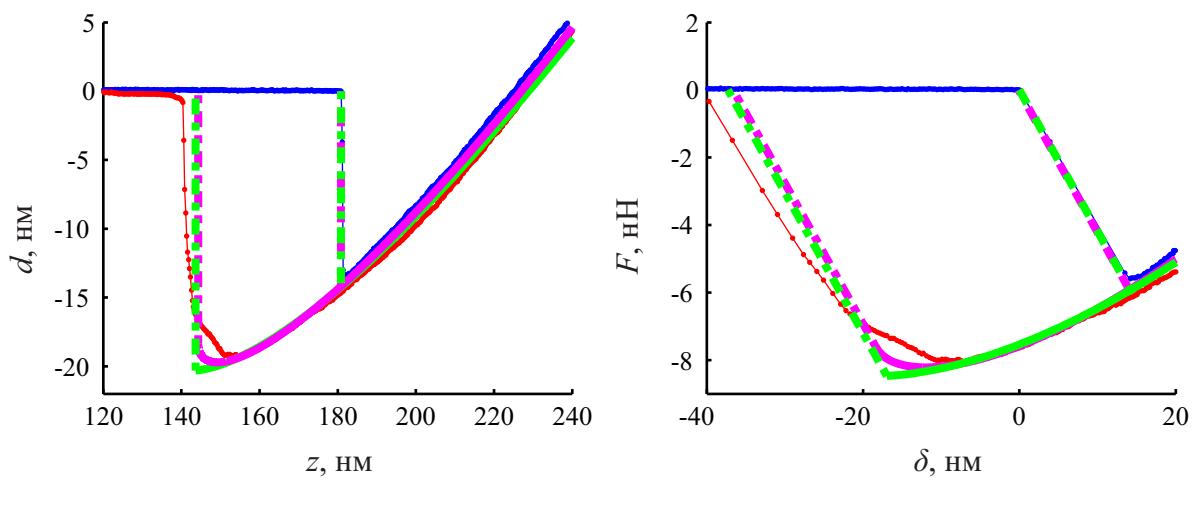


Рисунок 4.16 – Зависимость приложенной нагрузки от глубины внедрения зонда: а – вся кривая; б – выделенный участок силовой кривой на обратном ходе, где происходит отрыв зонда от поверхности образца. Данные, рассчитанные по новой модели изображены розовым цветом, по модели ДжКР – зеленым цветом, экспериментальные данные прямого и обратного хода движения кантилевера синим и красным цветом соответственно

Интересным является также решение, представленное на рисунке 4.17, с учетом предположения, что как только происходит контакт зонда и образца, то площадка S_1 (см. рис. 4.11 а) исчезает из рассмотрения, как это предполагается в моделях ДМТ и ДжКР. Найденные в данном случае переменные равны $\gamma_{S_1} = 0 \text{ нН}/\text{нм}$ и $\gamma_{S_2} = 0.226 \text{ нН}/\text{нм}$. Судя по полученной аппроксимации обратного хода движения кантилевера по новой модели, данное решение еще больше соответствует моменту отрыва зонда от поверхности образца. Однако, в этом случае наклон аппроксимации линейного участка силовой кривой меньше

ше соответствует экспериментальным данным. За этот участок силовой кривой в модели в большей степени отвечает параметр модуль упругости E^* . Обратим внимание также на участок силовой кривой, который соответствует моменту отведения кантилевера после отрыва зонда от поверхности образца. Аппроксимация данного участка силовой кривой по новой модели идет параллельно экспериментальным данным и немного не дотягивает до них. Создается впечатление, что если ввести в рассмотрение силы притяжения Ван дер Ваальса, то и этот участок кривой будет еще ближе к экспериментальным данным. То есть учет сил Ван дер Ваальса в новой модели может стать продолжением ее развития.

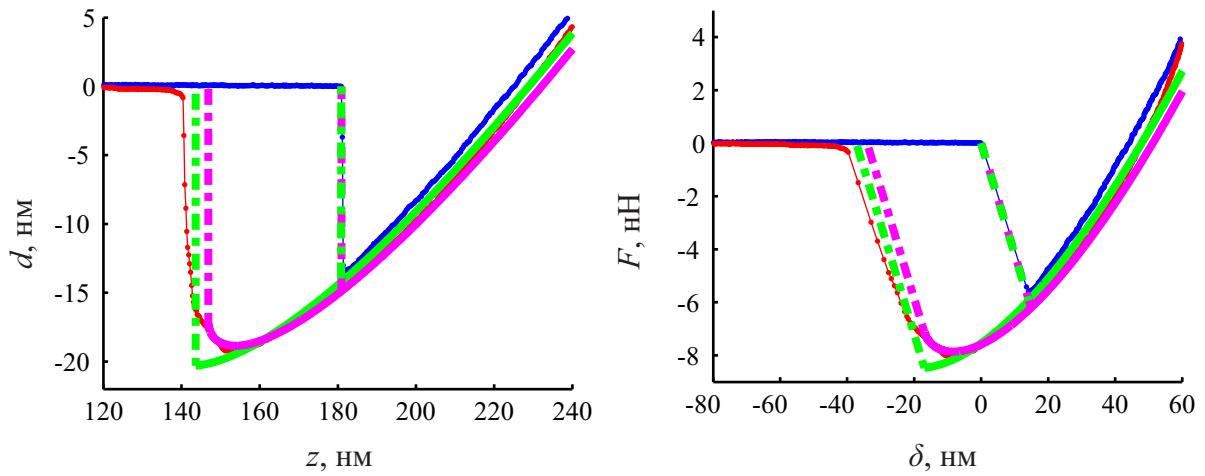


Рисунок 4.17 — Данные, рассчитанные по новой модели (розовый цвет) без учета плотности энергии γ_{S_1} , действующей по области S_1 и по модели ДжКР (зеленый цвет), экспериментальные данные прямого (синий цвет) и обратного хода (красный цвет) движения кантилевера, построенные в разных осях: а – зависимость отклонения кантилевера от перемещения его основания; б – зависимость приложенной нагрузки от глубины внедрения зонда

Вернемся еще раз к вопросу выбора геометрии зонда для аппроксимации экспериментальной силовой кривой. Как ранее уже было отмечено, уравнения упругого решения Герца подходят для описания контакта как сферического индентора с плоскостью, так и для индентора в виде параболоида вращения. При этом новая модель предполагает контакт зонда, геометрия которого описывается параболоидом вращения. Сравним аппроксимацию экспериментальной силовой кривой по модели ДжКР и по модели, предложенной в данной работе,

с учетом того, что можно подобрать кривизну поверхности параболоида вращения в точке $x = 0$ таким образом, чтобы она максимально соответствовала сферическому индентору.

На рисунке 4.18 черной точечной линией показан зонд, геометрия которого задана около вершины сферой радиуса 10 нм, а на удалении от вершины конусом, образующие которого составляют с вертикальной линией угол 20° . Для того, чтобы задать параболоид вращения, геометрия которого будет максимально совпадать с геометрией такого зонда, необходимо принять значение кривизны поверхности в точке $x = 0$ в полтора раза меньшим. Полученный в этом случае параболоид вращения показан на рисунке 4.18 красной линией, соответствующая сфера с таким радиусом изображена красной точечной линией.

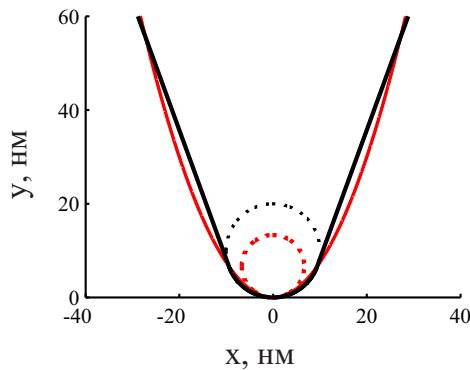


Рисунок 4.18 – Сравнение геометрии зонда в виде сферы и в виде параболоида вращения

С учетом вышесказанного, задав новое значение кривизны поверхности параболоида вращения в точке $x = 0$, аппроксимация экспериментальной кривой по новой модели показана на рисунке 4.19. Определенные параметры модели соответствуют значениям $\gamma_{S_1} = -0.03$ нН/нм и $\gamma_{S_2} = 0.44$ нН/нм. Если сравнить полученное решение с аппроксимацией по модели ДжКР, которая показана на том же рисунке зеленым цветом, то видно, что они практически совпадают. Это означает, что несмотря на то, что предложенная модель учитывает недостатки модели ДжКР и коэффициент жесткости кантилевера, в большей степени при аппроксимации данных играет роль геометрия зонда.

Часто при рассмотрении контакта зонда и образца, геометрию зонда представляют в виде конуса со скруглением. В этом случае необходимо отметить,

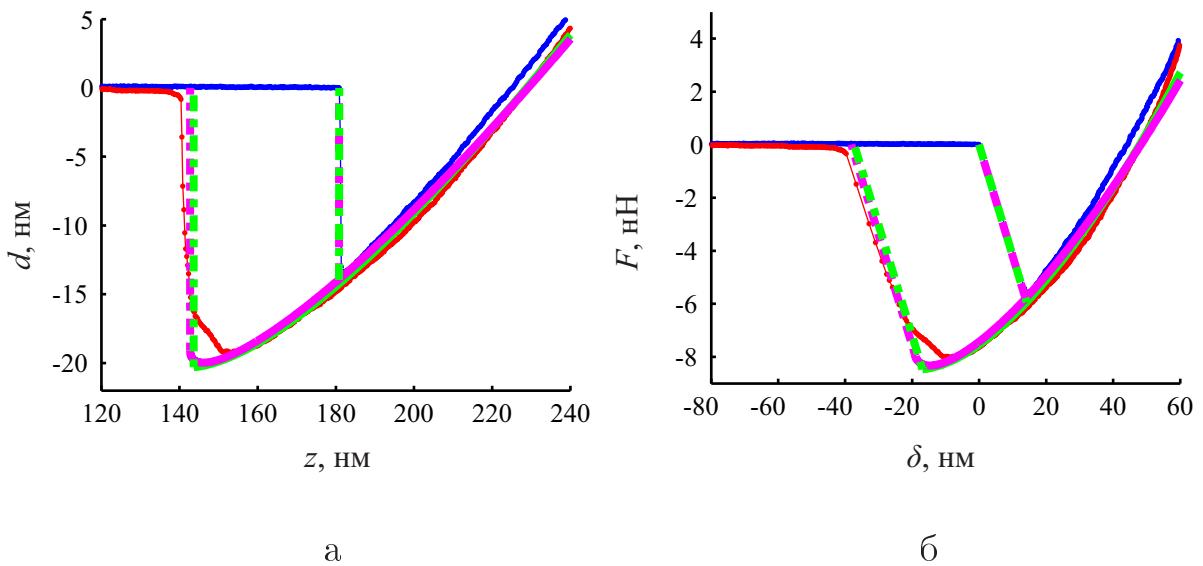


Рисунок 4.19 — Данные, рассчитанные по новой модели (розовый цвет) с исправленным радиусом относительной кривизны и по модели ДжКР (зеленый цвет), экспериментальные данные прямого (синий цвет) и обратного хода (красный цвет) движения кантилевера, построенные в разных осях: а – зависимость отклонения кантилевера от перемещения его основания; б – зависимость приложенной нагрузки от глубины внедрения зонда

что также, как и в случае с параболоидом вращения, если рассматривать сферу радиуса 10 нм, то ее геометрии будет в большей степени соответствовать геометрия конуса, радиус скругления которого в полтора раза меньше. В этом случае зонд изображен на рисунке 4.18 черной линией.

Выводы

Модель контактного взаимодействия Герца применительно к аппроксимации экспериментальных данных АСМ позволяет описывать только наклон кривой на линейном участке силовой кривой и не дает объяснения скачка на прямом ходе движения кантилевера.

Рассмотрены модели Дерягина-Мюллера-Топорова и Джонсона-Кендалла-Робертса, которые берут за основу упругой составляющей контактного взаимодействия решение Герца и учитывают энергию межмолекулярного взаимодействия. При этом модель ДМТ рассматривает энергию межмолеку-

лярного взаимодействия за пределами контактной области, а теория ДжКР – внутри контактной области. Установлено, что модели ДМТ и ДжКР могут использоваться для описания экспериментальных данных, полученных для эластомеров несмотря на то, что они были получены в рамках линейной теории упругости для малых деформаций. Показано, что уравнения этих теорий подходят для моделирования контакта не только упругого полупространства со сферой, но с параболоидом вращения. Это связано с тем, что в их основе за упругое взаимодействие отвечает решение Герца, который в своих выкладках использовал квадратичную зависимость для описания зазора двух взаимодействующих тел.

В моделях ДМТ и ДжКР не учитывается скачек к поверхности образца за счет сил притяжения Ван дер Ваальса. Однако установлено, что имеет место скачек зонда внутри материала. Это реализовано за счет того, что как только возникает контакт по некоторой области, то происходят изменения энергии на межфазных границах в районе области контакта и становится энергетически выгодным движение зонда внутрь материала.

Особенностью модели ДМТ является то, что в ней нет возможности рассчитать, как тянется прилипший к зонду материал при его отведении от поверхности. Модель ДжКР лишена этого недостатка и позволяет аппроксимировать экспериментальные данные и при подведении зонда к поверхности образца, и при его отведении. Но эта модель не учитывает влияние жесткости используемого кантилевера атомно-силового микроскопа, что должно отражаться на определение особенностей отрыва материала от зонда. Поэтому разработана и представлена новая модель контактного взаимодействия зонда АСМ и мягкого материала. Важным ее элементом является учет особенностей упругого поведения кантилевера при анализе величины подъема зонда за счет действия поверхностных сил и использование геометрии зонда в виде параболоида вращения. Аппроксимация экспериментальных данных по наноиндентированию полидиметилсилоксанового образца показала хорошее соответствие теоретических расчетов с экспериментальными. Важно также отметить, что по сравнению с моделью ДжКР, новая модель лучше описывает участок силовой кривой на обратном ходе, где происходит отрыв зонда от образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулируем основные **итоги выполненного исследования**:

1. Разработан метод многоуровневой визуализации, который позволяет выделять на криволинейной поверхности объекты заданного характерного размера. Метод позволяет исследовать объекты на разных масштабных уровнях: выделять агрегаты частиц наполнителя, осуществлять анализ неоднородностей на микронном уровне, что необходимо для исследования особенностей структуры материала и качества его изготовления. Апробация на модельных поверхностях с заранее известным рельефом показала высокую надежность и достоверность данного метода.
2. Проведено вычислительное моделирование взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа с образцом при наличии жидкой пленки на его поверхности. Изучены особенности такого взаимодействия на наномасштабном уровне, учитывающие действие сил Лапласа. На основе полученных теоретических решений показано, что искажение поверхности жидкой пленки, вызванное погружением в нее кончика зонда, распространяется на расстояния, на несколько порядков превышающие область непосредственного контакта. Теоретически показано, что из-за возникающих при контакте с жидкостью капиллярных сил зонд должен незамедлительно нырять на большую глубину, превышающую размеры наномасштабного уровня. Установлено, что нельзя пренебрегать действием гравитационных сил в жидкой среде.
3. Разработана новая модель контактного взаимодействия зонда АСМ с полимерной поверхностью, которая позволяет более точно описывать экспериментальные силовые кривые на прямом и обратном ходе. В отличие от других известных на сегодняшний день моделей, данный подход точнее описывает процесс отрыва зонда АСМ от поверхности материала на обратном ходе, что весьма важно при исследовании адгезионных и диссипативных свойств поверхности.

Практические рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Предложенный метод многоуровневого анализа рельефов поверхностей полимерных композитов с зернистым наполнителем и метод обработки данных наноиндентирования эластомеров целесообразно применять для анализа качества изготовления материалов, а также при разработке рецептур новых эластомерных нанокомпозитов. Результаты исследований востребованы в научных центрах автомобильной промышленности и в лабораториях предприятий, связанных с производством автомобильных шин и других резинотехнических изделий. Результаты целесообразно также использовать в исследовательской работе студентов, аспирантов и научных сотрудников университетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uzhegova, N.I. The influence of capillary effect on atomic force microscopy measurements / N.I. Uzhegova, A.L. Svistkov, B. Lauke, G. Heinrich // International Journal of Engineering Science. – 2014. – Vol. 75. – P. 67-78.
2. Uzhegova, N.I. The multilevel method for analyzing heightmap data of nanocomposites obtained by atomic force microscopy / N.I. Uzhegova, V.N. Solodko, A.L. Svistkov // Proceedings of the 9th European Conference on Constitutive Models for Rubber. – Prague. – September 1-4, 2015. – P. 81–86.
3. Ужегова, Н.И. Теоретическое моделирование взаимодействия индентора атомно-силового микроскопа с жидкой нанопленкой на поверхности образца / Н.И. Ужегова, А.Л. Свистков, О.К. Гариншин // Известия Самарского научного центра РАН. – 2013. – Т. 15, № 6(2). – С. 512-516.
4. Ужегова, Н.И. Моделирование контакта зонда атомно-силового микроскопа с жидкой пленкой / Н.И. Ужегова, А.Л. Свистков, О.К. Гариншин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 84-90.
5. Морозов, И.А. Определение механических свойств материалов на основе моделей взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа с поверхностью образцов / И.А. Морозов, Н.И. Ужегова // Вычислительная механика сплошных сред. – 2014. – Т. 7, № 4. – С. 385-397.
6. Свистков, А.Л. Разработка методов компьютерного моделирования механического поведения эластомерного нанокомпозита на основе знаний о структуре материала и активности наполнителя / А.Л. Свистков, В.Н. Солодько, С.Е. Евлампиева, Н.И. Ужегова, К.А. Мохирева // Вестник РФФИ. – 2015. – № 3(87). – С. 15-22.

7. Ужегова, Н.И. Новая модель контактного взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа с исследуемым материалом / Ужегова Н.И., Свистков А.Л. // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2016. – Т. 22, № 3. – С. 315-329.
8. Ужегова, Н.И. Многоуровневый анализ рельефа поверхности образца, полученного методами атомно-силовой микроскопии / Н.И. Ужегова, А.Л. Свистков // Вычислительная механика сплошных сред. – 2016. – Т. 9, № 3. – С. 366-374.
9. Ужегова, Н.И. Особенности проявления капиллярных явлений / Н.И. Ужегова, А.Л. Свистков // Вестник Пермского университета. Серия математика, механика, компьютерные науки. -- Пермь: ПГНИУ. – 2011. – Выпуск 5. – С. 175-178. – ISSN 1993-0550.
10. Ужегова, Н.И. Влияние капиллярных явлений на зонд атомно-силового микроскопа / Н.И. Ужегова, А.Л. Свистков // Вестник Пермского университета. Серия Физика. -- Пермь: ПГНИУ. – 2012. – Выпуск 4(22). – С. 174-177.
11. Uzhegova, N.I. Account of capillary effects in the simulation of the atomic force microscope work / N.I. Uzhegova, A.L. Svistkov // Proceeding of the XXXX International Summer School - Conference "Advanced Problems in Mechanics (APM) 2012". – St.-Peterburg (Repino), Russia. – July 2-8, 2012. – P. 361-366.
12. Солодъко, В.Н. Многоуровневый метод обработки результатов атомно-силовой микроскопии поверхности нанокомпозитов / В.Н. Солодъко, Н.И. Ужегова, А.Л. Свистков // Труды XXV симпозиума "Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов". – Москва. – 13-17 октября, 2014. – С. 340-346.
13. Свистков, А.Л. Использование атомно-силовой микроскопии для анализа структуры и свойств эластомерных нанокомпозитов / А.Л. Свистков, И.А. Морозов, В.Н. Солодъко, Н.И. Ужегова // Труды XXVI симпозиума "Проблемы шин и резинокордных композитов". – Москва. – 12-16 октября, 2015. – С. 18-24.

14. Свистков, А.Л. Новая модель контактного взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа с мягким материалом / А.Л. Свистков, Н.И. Ужегова // Труды IX Всероссийской конференции. – Воронеж. – 12-15 сентября, 2016. – С. 142-144.
15. Ужегова, Н.И. Особенности проявления капиллярных явлений наnano-, микро- и макроуровнях / Н.И. Ужегова, А.Л. Свистков // Тезисы XX Всероссийской конференции молодых ученых и студентов "Математическое моделирование в естественных науках". – Пермь. – 5-8 октября, 2011. – С. 101.
16. Ужегова, Н.И. Особенности проявления капиллярных явлений на nano-уровне / Н.И. Ужегова, А.Л. Свистков // Тезисы докладов Всероссийской конференции молодых ученых "Неравновесные переходы в сплошных средах". – Пермь. – 16-17 ноября, 2011. – С. 74.
17. Uzhegova, N.I. Account of capillary effects in the simulation of the atomic force microscope work / N.I. Uzhegova, A.L. Svistkov // Book of Abstracts of the XXXX International Summer School - Conference "Advanced Problems in Mechanics (APM) 2012". – St.-Peterburg (Repino), Russia. – July 2-8, 2012. – P. 90.
18. Ужегова, Н.И. Влияние капиллярных явлений на работу атомно-силового микроскопа / Н.И. Ужегова, А.Л. Свистков // Тезисы XXI Всероссийской конференции молодых ученых и студентов "Математическое моделирование в естественных науках". – Пермь. – 3-6 октября, 2012. – С. 181-182.
19. Ужегова, Н.И. Влияние капиллярных явлений на зонд атомно-силового микроскопа / Н.И. Ужегова, А.Л. Свистков // Тезисы докладов Всероссийской конференции молодых ученых "Неравновесные переходы в сплошных средах". – Пермь. – 16-17 ноября, 2012. – С. 74.
20. Ужегова, Н.И. Моделирование взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа и образца с учетом действия капиллярных явлений / Н.И. Ужегова, А.Л. Свистков // Тезисы докладов XVIII Зимней школы по механике сплошных сред. – Пермь. – 18-22 февраля, 2013. – С. 355.

21. Uzhegova, N.I. Influence of capillary effects on atomic force microscopy measurements at the nanoscale / N.I. Uzhegova, A.L. Svistkov, B. Lauke, G. Heinrich // Тезисы докладов XVIII Всероссийского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. – Черноголовка. – 3-7 июня, 2013. – С. 208-209.
22. Uzhegova, N.I. Simulation of atomic force microscope taking into account capillary and van der Waals forces / N.I. Uzhegova, O.K. Garishin, A.L. Svistkov // Book of Abstracts of the XXXXI International Summer School - Conference "Advanced Problems in Mechanics (APM) 2013". – St.-Peterburg (Repino), Russia. – July 1-6, 2013. – P. 111.
23. Беляев, А.Ю. Комплексное исследование структуры и механических свойств наполненных вулканизатов / А.Ю. Беляев, Л.А. Комар, А.Ф. Мерзляков, И.А. Морозов, К.А. Мохирева, Н.И. Ужегова, В.В. Шадрин // Тезисы докладов Шестой Всероссийской Каргинской Конференции "Полимеры – 2014". – Москва. – 27-31 января, 2014. – Т.2, Ч.2. – С. 795.
24. Uzhegova, N.I. Account of capillary effects in the simulation of interaction between AFM probe and specimen / N.I. Uzhegova, A.L. Svistkov // Book of Abstracts of the XV International conference "Surface forces". – Вербилки, Московская область. – 12-16 мая, 2014. – С. 73.
25. Ужегова, Н.И. Многоуровневый метод обработки карт рельефа поверхности образца, полученных с помощью атомно-силового микроскопа / Н.И. Ужегова, В.Н. Солодько, А.Л. Свистков // Тезисы докладов XIX Зимней школы по механике сплошных сред. – Пермь. – 24-28 февраля, 2015. – С. 328.
26. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород: Российская академия наук Институт физики микроструктур, 2004. – 114с.

27. Основные приемы анализа при картографическом методе исследования. Часть 11.2. [Электронный ресурс] // Картоведение. – Режим доступа: <http://geoman.ru/books/item/f00/s00/z0000060/st097.shtml>.
28. Флоринский, И.В. Теория и приложения математико-картографического моделирования рельефа: дис. ... д-ра техн.наук: 25.00.33 / Флоринский Игорь Васильевич. – Пущино, 2010. – 267 с.
29. Наноэдюкатор II [Электронный ресурс] // Технические характеристики. – Режим доступа: <http://www.ntmdt.ru/mikroskopy-dlya-obrazovaniya/nanoeducator-2>.
30. Фильтры. Глава 4. Обработка и анализ данных [Электронный ресурс] // Руководство пользователя Gwyddion. – Режим доступа: <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-ru/filters.html>.
31. ФемтоСкан [Электронный ресурс] // Программное обеспечение. – Режим доступа: <http://www.nanoscopy.net/femtoscanonline/ru/>.
32. Gonzalez, R.C. Digital image processing / R.C. Gonzalez, R.E. Woods – New Jersey.: Prentice Hall, 2002. – 793 p.
33. Краснящих, А.В. Обработка оптических изображений / А.В. Краснящих. – СПб: НИУ ИТМО, 2012. – 123с.
34. Стругайло, В.В. Обзор методов фильтрации и сегментации цифровых изображений / В.В. Стругайло // Наука и образование. – 2012. – Т. 5. – С. 270-281.
35. Серебряков, А.Е. Анализ трехмерных изображений нанорельефа оптических поверхностей : дис. ... канд. тех. наук: 01.04.01 / Серебряков Андрей Евгеньевич. – Рязань, 2015. – 155 с.
36. Morozov, I.A. A new approach to quantitative microstructural investigation of carbon black filled rubbers by AFM / I.A. Morozov, B. Lauke, G. Heinrich // Rubber Chem. Technol. – 2012. – Vol. 85, No.2. – P. 244-263.

37. Морозов, И.А. Новые методы анализа изображений для исследования микроструктуры резин, наполненных техническим углеродом / И.А. Морозов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2013. – Т. 19, № 1. – С. 72-83.
38. Bishop, C.M. Neural networks for pattern recognition / C.M. Bishop – UK.: Oxford university press, 1995. – 793 р.
39. Меньшиков, Е.А. Методы анализа АСМ-изображений тонких пленок блоксополимеров / Е.А. Меньшиков, А.В. Большакова, О.И. Виноградова, И.В. Яминский // Физико-химия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 1-4.
40. Морозов, И.А. Анализ микроструктуры наполненной резины при помощи атомно-силовой микроскопии / И.А. Морозов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – Т. 15, № 1. – С. 83-94.
41. Севрюк, В.А. Статистический анализ топографических АСМ-изображений самоорганизованных квантовых точек / В.А. Севрюк, П.Н. Брунков, И.В. Шальнев, А.А. Гуткин, Г.В. Климко, С.В. Гронин, С.В. Сорокин, С.Г. Конников // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47, вып. 7. – С. 921-926.
42. Чукланов, А.П. Алгоритм для анализа АСМ-изображений поверхностей со сложной морфологией / А.П. Чукланов, П.А. Бородин, С.А. Зиганшина, А.А. Бухараев // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2008. – Т. 150, № 2. – С. 220-227.
43. Фурман, Я.А. Введение в контурный анализ: приложение к обработке изображений и сигналов / Я.А.Фурман, А.В. Кревецкий, А.К. Передреев, А.А. Роженцов, Р.Г. Хафизов, И.Л. Егошина, А.Н. Леухин – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.
44. Boussu, K. Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM / K. Boussu, B. Van der Bruggen, A. Volodin, J. Snauwaert, C. Van Haesendonck, C. Vandecasteele // Journal of colloid and interface science. – 2005. – Vol. 286, Issue 2. – P. 632-638.

45. Занавескин, М.Л. Атомно-силовая микроскопия в исследовании шероховатости наноструктурированных поверхностей: дис. ... к-та физ.-мат. наук: 01.04.07. / Занавескин Максим Леонидович. – Москва, 2008. – 133 с.
46. De Oliveira, R.R.L. Measurement of the nanoscale roughness by atomic force microscopy: Basic principles and applications / R.R.L. De Oliveira, D.A.C. Albuquerque, T.G.S. Cruz, F.M. Yamaji, F.L. Leite // Atomic force microscopy – Imaging, measuring and manipulating surfaces at the atomic scale – Publisher: InTech, – 2012. – Chapter 7. – 147-174 pp.
47. Wang, C.C. Distance distribution of aggregates by AFM image analysis Part II. Microdispersion of carbon blacks in rubber / C.C. Wang, S.H. Wu, J.B. Donnet, T.K. Wang // Journal Kautschuk. Gummi. Kunststoffe. – 2006. – P. 466-472.
48. Wang, Y. Automatic morphological characterization of nanobubbles with a novel image segmentation method and its application in the study of nanobubble coalescence / Y. Wang, H. Wang, S. Bi, B. Guo // Beilstein J. Nanotechnol. – 2015. – Vol. 16. – P. 952-963.
49. Ковалева, О.В. Совершенствование изображения рельефа на мелкомасштабны картах: дис. ... канд. тех. наук: 25.00.33 / Ковалева Ольга Владимировна. – М., 2012. – 218 с.
50. ГОСТ 7885-86 Углерод технический для производства резины. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2002. – 18 с.
51. ГРАДАР [Электронный ресурс] // Технические характеристики технического углерода марки П-234. – Режим доступа: http://www.arcosolv.ru/produkt/pigm_tu_p234.htm.
52. Carbon [Электронный ресурс] // Технический углерод. – Режим доступа: <http://www.carbon-black.ru/ru/Production/Carbon>.
53. Klüppel, M. The role of disorder in filler reinforcement of elastomers on various length scales / M. Klüppel // Berlin: Springer-Verlag, 2000 – 414 p.

54. Herd, C.R. Morphology of carbon-black aggregates: fractal versus euclidean geometry / C.R. Herd, G.C. McDonald, W.M. Hess // Rubber chemistry and technology. – 1992. – Vol. 65, Issue 1. – P. 107-129.
55. Pittenger, B. Quantitative mechanical property mapping at the nanoscale with peakforce QNM [Электронный ресурс] / B. Pittenger, N. Erina, C. Su // Bruker. – 2010. – P. 1-12. – Режим доступа: www.bruker.com.
56. Banerjee, S.S. Nanomechanics and origin of rubber elasticity of novel nanostructured thermoplastic elastomeric blends using atomic force microscopy / S.S. Banerjee, K.D. Kuman, A.K. Sikder, A.K. Bhowmick // J. Macromol. Chem. Phys. – 2015. DOI: 10.1002/macp.201500173.
57. Dokukin, M.E. Quantitative mapping of the elastic modulus of soft materials with Harmonix and Peakforce QNM AFM modes / M.E. Dokukin, I. Sokolov // Langmuir. – 2012. – Vol. 28. – P. 16060-16071.
58. Sun, Y. Using the adhesive interaction between Atomic force microscopy tips and polymer surfaces to measure the elastic modulus of compliant samples / Y. Sun, B. Akhremitchev, G.C. Walker // Langmuir. – 2004. – Vol. 20. – P. 5837-5845.
59. Derjaguin, B.V. Effect of contact deformations on the adhesion of particles / B.V. Derjaguin, V.M. Muller, YU.P. Toporov // Journal of Colloid and Interface Science. – 1975. – Vol. 53, Issue 2. – P. 314-326.
60. Burnham, N.A. Interpretation of force curves in force microscopy / N.A. Burnham, R.J. Colton, H.M. Pollock // Nanotechnology. – 1993. – Vol. 4. – P. 64-80.
61. Hudlet, S. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface / S. Hudlet, M. Saint Jean, C. Guthmann, J. Berger // Eur. Phys. B. – 1998. – Vol. 2. – P. 5-10.
62. Sounilhac, S. Simultaneous atomic force microscopy measurement of long range forces and adhesion energy between tungsten and ixide surfaces under ambient

- atmosphere and ultrahigh vacuum / S. Sounilhac, E. Barthel, F. Creuzet // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 85. – P. 222-227.
63. Saint Jean, M. Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies / M. Saint Jean, S. Hudlet, C. Guthmann, J. Berger // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 86, Issue 9. – P. 5245-5248.
64. Cappella, B. Force-distance curves by atomic force microscopy / B. Cappella, G. Dietler // Surface Science Report. – 1999. – Vol. 34. – P. 1-104.
65. Withers, J.R. Nanomechanical measurements with AFM in the elastic limit / J.R. Withers, D.E. Aston // J. Adv. Colloid Interface Sci. – 2006. – Vol. 120. – P. 57-67.
66. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. Уч. пособие для студентов по специальности "Композиционные материалы Москва, 2010.
67. Dimitriadis, E.K. Determination of elastic moduli of thin layers of soft material using the atomic force microscope / E.K. Dimitriadis, F. Horkay, J. Maresca, B. Kachar, R.S. Chadwick // Biophysical Journal. – 2002. – Vol. 82. – P. 2798-2810.
68. Гаришин, О.К. Моделирование контактного режима работы атомно-силового микроскопа с учетом немеханических сил взаимодействия с поверхностью образца / О.К. Гаришин // Вычислительная механика сплошных сред. 2012. – Т 5, № 1. – С. 61-69.
69. Weisenhorn, A.L. Forces in atomic force microscopy in air and water / A.L. Weisenhorn, P.K. Hansma, T.R. Albrecht, C.F. Quate // J. Appl. Phys. Lett. – 1989. – Vol. 54 (26). – P. 2651-2653.
70. Baselt, D.R. Imaging spectroscopy with the atomic force microscope / D.R. Baselt, J.D. Baldeschwieler // J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 76, N. 1. – P. 33-38.
71. Meyer, E.E. Recent progress in understanding hydrophobic interactions / E.E. Meyer, K.J. Rosenberg, J. Israelachvili // PNAS/ – 2006. – Vol. 103, N. 43. – P. 15739-15746.

72. Рехвиашвили, С.Ш. Влияние размерной зависимости поверхности натяжения жидкой пленки на капиллярную силу в атомно-силовом микроскопе / С.Ш. Рехвиашвили, Б.А. Розенберг, В.В. Дремов // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т 88, вып. 11. – С. 887-891.
73. Paajanen, M. Experimental humidity dependency of small particle adhesion on silica and titania / M. Paajanen, J. Katainen, O.H. Pakarinen, A.S. Foster, J. Lahtinen // Journal of colloid and interface science. – 2006. – Vol. 304. – P. 518-523.
74. Молчанов, С.П. Многопараметрическая методика атомно-силовой микроскопии в физико-химических исследованиях микро- и нанообъектов: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.04 / Молчанов Сергей Петрович. – М., 2007. – 176 с.
75. He, M. Critical phenomena of water bridges in nanoasperity contacts / M. He, A.S. Blum, D.E. Aston, C. Buenavaje, R.M. Overney // Journal of chemical physics. – 2001. – Vol. 114, N. 3. – P.1355-1360.
76. Binggeli, M. Influence of capillary condensation of water on nanotribology studied by force microscopy / M. Binggeli, C.M. Mate // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 65, N. 4. – P. 415-417.
77. Radmacher, M. Mapping interaction forces with the atomic force microscope / M. Radmacher, J.P. Cleveland, M. Fritz, H.G. Hansma, P.K. Hansma // Biophysical Journal. – 1994. – Vol. 66. – P. 2159-2165.
78. Crassous, J. Capillary force between wetted nanometric contacts and its application to atomic force microscopy / J. Crassous, M. Ciccotti, E. Charlaix // Langmuir. – 2011. – Vol. 27. – P. 3468-3473.
79. Комков, О.Ю. Влияние жидкостного мениска на величину поверхностных сил / О.Ю. Комков // Трение и износ. – 2007. – Т 28, № 1. – С. 21-31.
80. Hashemi, N. The dissipated power in atomic force microscopy due to interactions with a capillary fluid layer / N. Hashemi, M.R. Paul, H. Dankowicz, M. Lee, W. Jhe //Journal of applied physics. – 2008. – Vol. 104, – P. 063518-1 – 063518-5.

81. Zitzler, L. Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy / L. Zitzler, S. Herminghaus, F. Muggele // Physical review. – 2002. – Vol. B 66. – P. 155436-1 – 155436-8.
82. Szoszkiewicz, R. Nucleation time of nanoscale water bridges / R. Szoszkiewicz, E. Riedo // Physical review letters. – 2005. – Vol. 95. – P. 135502-1 – 135502-4.
83. Israelachvili, J.N. Intermolecular and Surface Forces / J.N. Israelachvili. – London: Academic Press. – 1998.
84. Pujado, P.R. On the attribution of an equation of capillarity to Young and Laplace / P.R. Pujado, C. Huh, L.E. Scriven // J. Colloid Interface Science. – 1972. – Vol. 38, Issue 3. – P. 662-663.
85. Ролдугин, В.И. Физикохимия поверхности: Учебник-монография / В.И. Ролдугин. – Долгопрудный : Издат. дом Интеллект. – 2008. – 568 с.
86. Aronov, D. Wettability study of modified silicon dioxide surface using environmental scanning electron microscopy / D. Aronov, G. Rosenman, Z. Barkay // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 101. – P. 084901-1-084901-5.
87. Konduru, V. Static and dynamic contact angle measurement on rough surfaces using sessile drop profile analysis with application to water management in low temperature fuel cells: A thesis for the degree of master of science in Mechanical engineering / Konduru Vinaykumar. – Michigan., 2010. – 86 p.
88. Пономарева, М.А. Использование уравнения Дюпре - Юнга для решения задачи о растекании жидкости при ограниченном смачивании / М.А. Пономарева, Г.Р. Шрагер, В.А. Якутенок // Вестник Томского государственного университета. – 2008. – Вып. № 1(2). – С. 90-96.
89. Сумм, Б.Д. Гистерезис смачивания / Б.Д. Сумм // Соросовский образовательный журналю – 1999. – № 7. – С. 98-102.
90. Boinovich, L. Wetting and surface forces / L. Boinovich, A. Emelyanenko // Advances in Colloid and interface Science. – 2011. – Vol. 165. – P. 60-69.

91. Тонков, Л.Е. Численное моделирование динамики капли вязкой жидкости методом функции уровня / Л.Е. Тонков // Вестник Удмуртского университета. – 2010. – Вып. 3. – С. 134-140.
92. Osher, S. Level Set Methods: An Overview and Some Recent Results / S. Osher, R. Fedkiw // J. Comput. Phys. – 2001. – Vol. 169. – P. 463-502.
93. Sethian, J.A. Level Set Methods and Fast Marching Methods - Evolving Interfaces in Computational Geometry, Fluid Mechanics, Computer Vision, and Materials Science / J.A. Sethian // European Journal of Mechanics. – 2000. – Vol. 19. – P. 531-532.
94. Свистков, А.Л. Неравновесная термодинамика эластомерных материалов: дис. ... д-ра физ.-мат.наук: 01.02.04 / Свистков Александр Львович. – Пермь., 2002. – 257 с.
95. Orr, F.M. Pendular rings between solids: meniscus properties and capillary force / F.M. Orr, L.E. Scriven, A.P. Rivas // J. Fluid Mechanics. – 1975. – Vol. 67. – P. 723-742.
96. Орлов, А.М. Влияние электрического поля на дислокационную структуру кремния при индентировании в воде / А.М. Орлов, А.А. Соловьев, И.О. Явтушенко, А.А. Скворцов // Физика твердого тела. – 2009. – Т 51, вып. 1. – С. 48-51.
97. Барайшук, С.М. Топография и свойства поверхности изделий, модифицированных ионно-ассистированным осаждением покрытий / С.М. Барайшук, О.Г. Верес, И.С. Ташлыков // Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии VII Международный семинар. Сборник докладов. г. Минск. – 2006. – С. 217-221.
98. Elkin, B. Wettability, chemical and morphological data of hydrophobic layers by plasma polymerization on smooth substrates / B. Elkin, J. Mayer, B. Shindler, U. Vohner // Surface and Coating Technology. – 1999. – Vol. 116 - 119. – P. 863-840.

99. Алекперов, С.Д. Применение метода "MD-AFM" для исследования начальных стадий конденсации адсорбционно-пленочной воды на поверхности графита / С.Д. Алекперов // Fizika-riyaziyyat ve texnika elmleri seriyasi, fizika ve astronomiya. – 2009. – Vol. 2. – P. 10-15.
100. Butt, H.-J. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and application / H.-J. Butt, B. Capella, M. Kappl // Surface Science Report. – 2005. – Vol. 59. – P. 1-152.
101. Popov, V.L. Contact mechanics and friction / V.L. Popov / Berlin: Springer, 2010 – 392 p.
102. Attard, P. Deformation and adhesion of elastic bodies in contact / P. Attard, J.L. Paker // J. Phys. Rev. A. – 1992. – Vol. 46, Issue 12. – P. 7959 - 7971.
103. Greenwood, J.A. Adhesion of elastic spheres / J.A. Greenwood // Proc. R. Soc. Lond. A. – 1997. – Vol. 453. – P. 1277-1297.
104. Feng, J.Q. Contact behavior of spherical elastic particles: a computational study of particle adhesion and deformations / J.Q. Feng // J. Colloids and Surfaces A. – 2000. – Vol. 172. – P. 175-198.
105. Greenwood, J.A. On the DMT theory / J.A. Greenwood // Tribology Letters. – 2007. – Vol. 26. – P. 203-211.
106. Chaundhury, M.K. Adhesive contact of cylindrical lens and a flat sheet / M.K. Chaundhury, T. Weaver, C.Y. Hui, E.J. Kramer // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 80. – P. 30-37.
107. Leng, Y.S. Adhesion of smoothy flat-ended wedges / Y.S. Leng, Y.Z. Hu, L.Q. Zheng // J. Proc. R. Soc. Lond. A. – 2000. – Vol. 456. – P. 185-204.
108. Johnson, K.L. A Maugis analysis of adhesive line contact / K.L. Johnson, J.A. Greenwood // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – Vol. 41. – P. 155315.
109. Wu, J. Adhesive contact between a cylinder and a half-space / J. Wu // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2009. – Vol. 42. – P. 155302.

110. Belikov, S. Tip-sample interaction force modeling for AFM simulation, control design, and material property measurement / S. Belikov, S. Magonov // Proceedings of the American Control Conference – American Control Conference. San Francisco, USA, 2011. – P. 2867-2872.
111. Burnham, N.A. Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope / N.A. Burnham, R.J. Colton // J. Vac. Sci. Technol. – 1989. – Vol. 7, Issue 4. – P. 2906-2913.
112. Cohen, S.R. Nanomechanics of a AU-IR contact using a bidirectional atomic force microscope / S.R. Cohen, G. Neubauer, G.M. McClelland // J. Vac. Sci. Technol. – 1990. – Vol. 8, Issue 4. – P. 3449-3454.
113. Hao, H.W. Electrostatic and contact forces in force microscopy / H.W. Hao, A.M. Baro, J.J. Saenz // J. Vac. Sci. Technol. – 1991. – Vol. 9, Issue 2. – P. 1323-1328.
114. Aime, J.P. Comments on the use of the force mode in atomic-force microscopy for polymer-films / J.P. Aime, Z. Elkaakour, C. Odin, T. Bouhacina, D. Michel, J. Curely, A. Dautant // J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 76, Issue 2. – P. 754-762.
115. Blackman, G.S. Interaction forces of a sharp tungsten tip with molecular films on silicon surfaces / G.S. Blackman, C.M. Mate, Philpott M.R. // Phys. Rev. Lett. – 1990. – Vol. 65, Issue 18. – P. 2270-2273.
116. Maugis, D. Contact, adhesion and rupture of elastic solids / D. Maugis / Berlin: Springer, 2000 – 414 p.
117. Hertz, H. Über die berührung fester elastische Körper / H. Hertz // Journal für die reine und angewandte Mathematik. – 1881. – Vol. 92. – P. 156-171.
118. Джонсон, К. Механика контактного взаимодействия: Пер. с англ. / К. Джонсон. – М.: Мир, 1989. – 510 с.
119. Adams, G.G. Contact modeling – forces / G.G. Adams, M. Nosonovsky // Tribology International. – 2000. – Vol. 33. – P. 431-442.

120. Castellanos, A. The relationship between attractive interparticle forces and bulk behaviour in dry uncharged fine powders / A. Castellanos // J. Advances in Physics. – 2005. – Vol. 54, Issue 4. – P. 263-376.
121. Александров, В.М. Введение в механику контактных взаимодействий / В.М. Александров, М.И. Чебаков. – Ростов-на-Дону.: ООО "ЦВБР 2007. – 114 с.
122. Александров, Е.Б. Контактная задача Герца: численная редукция и объемометрическая модификация / Е.Б. Александров, В.Г. Вильке, И.И. Косенко // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. – 2008. – Т. 48, № 12. – С. 2195-2211.
123. Griffith, A.A. The phenomena of rupture and flow in solids / A.A. Griffith // Philos. Trans. R. Soc. London A. – 1921. – Vol. 221. – P. 163-198.
124. Bradley, R.S. The cohesive force between solid surfaces and the surface energy of solids / R.S. Bradley // Philosophical Magazine. – 1932. – Vol. 13, Issue 86. – P. 853-862.
125. Eisenschitz, R. Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften / R. Eisenschitz, F. London // Zeitschrift für Physik. – 1930. – Vol. 60, No. 7-8. – P. 491-527.
126. Slater, J.C. The Van der Waals forces in gases / J.C. Slater, Kirkwood J.G. // Phys. Rev. – 1931. – Vol. 37. – P. 682-697.
127. Derjaguin, B. Untersuchungen ueber die reibung und adhesion. Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen / B. Derjaguin // Koll.Z. – 1934. – Vol. 69, No. 2. – P. 155-164.
128. Johnson, K.L. Surface energy and contact of elastic solids / K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts // Proc. Roy. Soc. Lond. – 1971. – Vol. 324. – P. 301-313.
129. Dahneke, B. The influence of flattening on the adhesion of particles / B. Dahneke // Journal of Colloid and Interface Science. – 1972. – Vol. 40, No 1. – P. 1-13.

130. Johnson, K.L. A note on the adhesion of elastic solids / K.L. Johnson // Brit.J.appl.Phys. – 1958. – Vol. 9. – P. 199-200.
131. Bowden, F.P. The friction and Lubrication of Solids. Part I / F.P. Bowden, D. Tabor / London: Oxford University Press, 1950. – 337 p.
132. A.D.Roberts Ph.D. dissertattion, Cambridge University, England, 1968
133. K.Kendall Ph.D. dissertattion, Cambridge University, England, 1969
134. Drutowski, R.C. Hertzian contact and adhesion / R.C. Drutowski // Journal of tribology. – 1969. – Vol. 91, Issue 4. – P. 732-737.
135. Tabor, D. Surface forces and surface interactions / D. Tabor // Journal of Colloid and Interface Science. – 1977. – Vol. 58, No.1. – P. 2 - 13.
136. Sergisi, O.A. Adhesion in the contact of a spherical indenter with a layered elastic half-space / O.A. Sergisi, G.G. Adams, S. Müftü // Journal of the mechanics and physics of solids. – 2006. – Vol. 54. – P. 1843 - 1861.
137. Derjaguin, B.V. On the role of molecular forces in contact deformations (critical remarks conserning Dr Tabor's report) / B.V. Derjaguin, V.M. Muller, YU.P. Toporov // J. Colloid Interface Sci. – 1978. – Vol. 67, Issue 2. – P. 378-379.
138. Tabor, D. Reply to critical comments on "On the role of molecular forces in contact deformation"by Deryaguin et al. / D. Tabor // J. Colloid Interface Sci. – 1978. – Vol. 67, Issue 2. – P. 380.
139. Derjaguin, B.V. On different approaches to the contact mechanics / B.V. Derjaguin, V.M. Muller, YU.P. Toporov // J. Colloid Interface Sci. – 1980. – Vol. 73, Issue 1. – P. 293-294.
140. Tabor, D. Reply to Prof. Deryaguin et al's comments on "On the role of molecular forces in contact deformation"by / D. Tabor // J. Colloid Interface Sci. – 1980. – Vol. 73. – P. 294.
141. Muller, V.M. On the influence of molecular forces on the deformation of an elastic sphere and its sticking to a rigid plane / V.M. Muller, V.S. Yushchenko,

- B.V. Derjaguin // Journal of Colloid and Interface Science. – 1980. – Vol. 77. – P. 91-101.
142. Muller, V.M. General theoretical consideration of the influence of surface forces on contact deformations and the reciprocal adhesion of elastic spherical particles / V.M. Muller, V.S. Yushchenko, B.V. Derjaguin // Journal of Colloid and Interface Science. – 1983. – Vol. 92, Issue 1. – P. 92-101.
143. Yu, N. Adhesive contact based on the Lennard-Jones potential: A correction to the value of the equilibrium distance as used in the potential / N. Yu, A.A. Polycarpou // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – Vol. 278, Issue 2. – P. 428-435.
144. Maugis, D. Adhesion of Spheres: The JKR - DMT transition using a Dugdale model / D. Maugis // Journal of Colloid and Interface Science. – 1992. – Vol. 150, No. 1. – P. 243-269.
145. Dugdale, D.S. Yielding of steel sheets containing slits / D.S. Dugdale // J. Mech. Phys. Solids. – 1960. – Vol. 8, Issue 2. – P. 100-104.
146. Pietrement, O. General equation describing elastic indentation depth and normal contact stiffness versus load / O. Pietrement, Troyon M. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – Vol. 226. – P. 166-171.
147. Lantz, M.A. Atomic-force-microscope study of contact area and friction on $NbSe_2$ / M.A. Lantz, S.J. O'Shea, M.E. Welland, K.L. Johnson // Phys. rev. B. – 1997. – Vol. 55, No. 16. – P. 10776-10785.
148. Peakforce QNM User Guide. – Vinson Kelley: Veeco Instruments Inc., 2010. – 84 c.
149. Grutzik, S.J. Accurate spring constant calibration for very stiff atomic force microscopy cantilevers / S.J. Grutzik, R.S. Gates, Y.B. Gerbig, D.T. Smith, R.F. Cook, A.T. Zehnder // Review of Scientific Instruments. – 2013. – Vol. 84, Issue 11. – P. 113706.

150. Mermut, O. Structural and mechanical properties of polyelectrolyte multilayer films studied by AFM / O. Mermut, J. Lefebvre, D.G. Gray, C.J. Barrett // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36. – P. 8819-8824.
151. Burnham, N.A. Surface forces and adhesion / N.A. Burnham, A.J. Kulik // Handbook of Micro/Nanotribology. – 1997. – P. 1-31.
152. Sneddon, I.N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile / I.N. Sneddon // International Journal of Engineering Science. – 1965. – Vol. 3, Issue 1. – P. 47-57.
153. Fu, Y.B. Nonlinear elasticity: Theory and Applications / Y.B. Fu, R.W. Ogden – Cambridge University Press : London Mathematical Society Lecture Note Series, 2001. – P. 525.
154. Truesdell, C.A. A First course in rational continuum mechanics / C.A. Truesdell – Academic Press. – Inc. Vol. 2. – 1991. – P. 525.
155. Iziumov, R.I. Cartographic Method of Surface Characteristics Analysis / R.I. Iziumov, A.L. Svistkov // Pattern Recognition and Image Analysis. – 2016. – Vol. 26, No. 1. – P. 125–135.
156. Мисуркин, П.И. Фликкер-шумовая спектроскопия в параметризации структуры поверхности твердофазных систем в нанометровом диапазоне на основе данных атомно-силовой микроскопии : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Мисуркин Павел Игоревич. – М., 2012. – 94 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Доказательство равенства

$$\operatorname{Div} (J \mathbf{A} \mathbf{F}^{-T}) = J \operatorname{div} \mathbf{A}$$

Для доказательства справедливости этого равенства повторим выкладки, использованные при доказательстве связи между дивергенциями векторов в отсчетной и актуальной конфигурациях. Вначале воспользуемся геометрическим смыслом дивергенции тензора в актуальной конфигурации [153; 154]

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\int_S \mathbf{A} \mathbf{n} dS}{\int_V dV} = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta S} \mathbf{A} \mathbf{n} dS + \dots$$

Перейдем в правой части равенства к интегрированию по поверхности в отсчетной конфигурации

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta S_0} J \mathbf{A} \mathbf{F}^{-T} \mathbf{n}_0 dS_0 + \dots$$

Представим правую часть равенства как значение интеграла, получаемого при осуществлении предельного перехода при сжатии области ΔV_0 к рассматриваемой точке пространства и отклонений второго порядка малости от него

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = \frac{1}{\Delta V} \left(\lim_{\delta_0 \rightarrow 0} \frac{\int_{S_0} J \mathbf{A} \mathbf{F}^{-T} \mathbf{n}_0 dS_0}{\int_{V_0} dV_0} \right) \Delta V_0 + \dots$$

Используя определение дивергенции вектора в отсчетной конфигурации приходим к зависимости

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = \frac{\Delta V_0}{\Delta V} \operatorname{Div} (J \mathbf{A} \mathbf{F}^{-T}) + \dots$$

Осуществив предельный переход $\delta_0 \rightarrow 0$ сжатия области ΔV_0 к точке пространства и вспоминая геометрический смысл переменной J

$$J = \lim_{\delta_0 \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta V_0}.$$

получаем искомое равенство, справедливость которого требовалось доказать.