

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОТЯЖЕЙ В ПОЛИМЕРАХ*

О.К. Гаришин, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

Р.И. Изюмов, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

С.Н. Лебедев, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

Проведены исследования по компьютерному моделированию взаимодействия зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) с полимерным нанотяжем в виде длинного нелинейно-упругого цилиндра с консольным закреплением на торцах и свободной боковой поверхностью. Размеры тяжа соответствовали реально наблюдаемым в экспериментах значениям. Построены зависимости между силой вдавливания зонда, глубиной индентации и прогибом тяжа при различных точках контакта (по длине и в поперечном сечении).

Показано, что прогиб тяжа может на порядок превышать глубину вдавливания зонда АСМ в поверхность, причем тяж в процессе контакта может смещаться не только вниз, но и вбок. Поэтому стандартные методы расшифровки данных АСМ-сканирования (в основе которых лежит решение задачи о контакте сферы и плоского полупространства и никак не учитывается возможность смещения поверхности как жесткого целого) в этих случаях применять нельзя – они дают слишком большую ошибку. Определены пути решения этой проблемы.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, наноиндентация, полимер, конечные упругие деформации.

Принципы работы атомно-силового микроскопа

Одним из магистральных направлений современного материаловедения в области полимеров и композитов на их основе является создание наноструктурированных материалов. Но это требует серьезных фундаментальных знаний о внутреннем строении материалов и их физических свойствах на микро- и наноуровне, которые могут существенно отличаться от того, что мы наблюдаем на макроуров-

не [1]. Научившись эффективно управлять происходящими на этих масштабах процессами и явлениями, можно целенаправленно создавать материалы с принципиально новыми потребительскими качествами, недостижимыми в рамках использования традиционных технологий.

На сегодняшний день наилучшим средством для решения этих задач является атомно-силовая микроскопия [2–6]. АСМ успешно применяется и в материаловедении при исследовании морфологии и локальных физико-механических

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования и науки Пермского края (грант № 14-01-96002).

свойств материала на наноструктурном уровне (т.е. на таких масштабных уровнях, когда уже надо учитывать эффекты, связанные с особенностями молекулярного строения вещества, хотя сам материал еще можно считать сплошной средой) [7–11]. Данные технологии позволяют непосредственно наблюдать и количественно оценивать такие нанопроцессы, как появление дислокаций, возникновение сдвиговой нестабильности, фазовые переходы и многие другие явления, недоступные для ранее известных технологий [12].

Основным элементом атомно-силового микроскопа является кантилевер в виде консольной стальной балки с кремниевым шупом на свободном конце (рис. 1). Как правило, этот шуп (зонд) имеет форму конуса со скругленной вершиной. Длина балки составляет примерно 100–200 мкм, высота конуса 1–3 мкм. Радиус вершины зонда (который и определяет разрешающую способность прибора) у современных кантилеверов варьируется от 10 до 50 нм. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия шупа с исследуемым объектом. В современных микроскопах для этого используются оптические методы. Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фо-

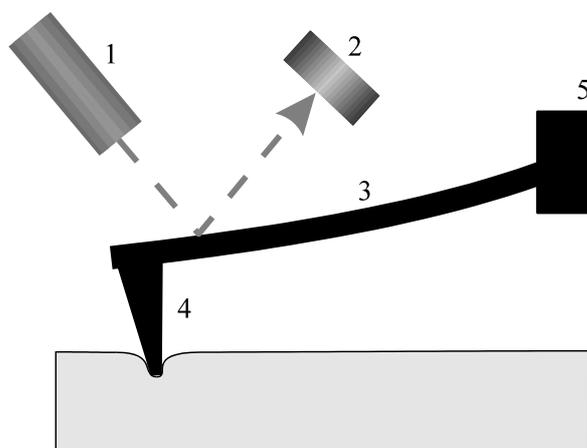


Рис. 1. Принципиальная схема работы атомно-силового микроскопа: 1 – лазер, 2 – приемный фотодиод, 3 – кантилевер, 4 – шуп, 5 – основание

кусирировалось на консоли зондового датчика, а отраженный луч попадал на регистрирующий фотодиод [13].

Существуют три режима работы атомно-силового микроскопа: бесконтактный, полуконтактный и контактный (силовая мода). В наших исследованиях моделировался последний вариант, когда зонд АСМ монотонно вдавливался в поверхность образца. В этом случае в каждой точке сканирования строится кривая индентации, отражающая зависимость между действующей на зонд силой вдавливания F и глубиной его проникновения в материал u .

Большинство полимеров намного мягче, чем материал зонда АСМ, что позволяет последнему достаточно глубоко проникать в образец, создавая в районе контакта зону конечных деформаций. В результате можно получать уникальные сведения о механических свойствах материала на наномасштабном уровне (нелинейная упругость, вязкие и пластические свойства и т.д.) [14–17].

Моделирование контакта зонда АСМ с полимерным нанотяжем

В результате проведенных в ИМСС УрО РАН экспериментальных исследований наноструктуры эластомеров и эластомерных нанокомпозитах в предразрывном состоянии было установлено, что в вершине трещины можно наблюдать волокна-тяги с отличными от основного материала механическими свойствами [18]. Испытывались изопреновые каучуки СКИ-3, содержащие 30 и 50 массовых частей технического углерода марки N220. Образующиеся в вершине трещины тяжи были ориентированы в перпендикулярном к направлению разрыва направлении. С помощью атомно-силовой микроскопии были определены характерные средние диаметр и длина волокон, составившие порядка 80 нм и 800–1000 нм соответственно.

Проведенная по экспериментальным данным оценка приведенного модуля уп-

ругости тяжей по ставшей уже стандартной модели Дерягина–Мюллера–Топорова (ДМТ-модель) [19, 20] показала, что жесткость волокон примерно в три раза выше, чем у остальной матрицы. Объяснить это можно тем, что полимер в тяжах находится в высоко ориентированном состоянии (но тогда – как показывают проведенные в литературе оценки [21] – жесткость должна быть еще выше, причем намного).

Таким образом, стандартная оценка жесткости этих тяжей неприменима по следующим причинам. Во-первых, контакт зонда АСМ с поверхностью тяжа (нелинейно-упругий цилиндр и жесткая сфера) не соответствует задаче Герца. Во-вторых, тяж под давлением со стороны зонда может прогибаться или уходить в сторону (причем, как показало компьютерное моделирование, эти отклонения могут на порядок превышать глубину индентации). То есть прогиб кантилевера и глубина вдавливания вершины щупа, по которому рассчитывается модуль материала в режиме наноиндентации, в этом случае далеко не одно и то же. Для правильной интерпретации экспериментальных результатов надо решать соответствующие контактные краевые задачи с реальной геометрией нанотяжа.

Эти обстоятельства и послужили причиной проведения приведенных ниже теоретических исследований. В их основе лежит решение контактной краевой задачи о вдавливании зонда АСМ в полимерный нанотяж. Его представляли в виде длинного горизонтального цилиндра с жестким консольным закреплением по торцам и свободной боковой поверхностью. Задачу решали в трехмерной постановке. Расчетная схема приведена на рис. 2.

Длину и радиус тяжа брали в соответствии с реальными опытными данными: $L_s=1000$ нм, $R_s=40$ нм. Материал нанотяжа считали несжимаемой нелинейно-упругой средой, механические свойства которой описываются потенциалом Нео-Гука. Предполагалось также, что среда од-

нородная и изотропная. Начальный модуль Юнга E_s брали равным 1 МПа. Зонд АСМ представляли в виде конуса со скругленной вершиной. Радиус скругления $R=10$ нм, угол раствора конуса $\alpha=40^\circ$. Материал зонда задавали линейно-упругим с модулем Юнга $E=10^4$ МПа (т.е. его можно считать абсолютно жестким по сравнению с полимерным образцом).

Считали, что зонд воздействует на нанотяж сверху вниз перпендикулярно его оси, причем сдвиг зонда u_y от вертикальной плоскости, проходящей через исходную осевую линию тяжа, задавали неизменным. Решение искали численно – методом конечных элементов. Размер сетки из тетраэдрических элементов с линейной аппроксимацией перемещений составлял в среднем 800 000 (тяж) и 100 000 (индентор). Сходимость решения определяли за счет решения одной и той же задачи на нескольких сетках, различающихся числом элементов и видом разбиения.

В результате были построены зависимости силы упругой реакции на инденторе F от глубины вдавливания зонда в материал u (индентация) и полного вертикального смещения вершины зонда u_z . Начальное положение зонда относительно полимерного нанотяжа определяли через два параметра: 1) расстояние осевой линии зонда от торца тяжа L ; 2) горизонтальное смещение осевой линии зонда исходной оси тяжа u_y . Значения u_y задавали равными 0,

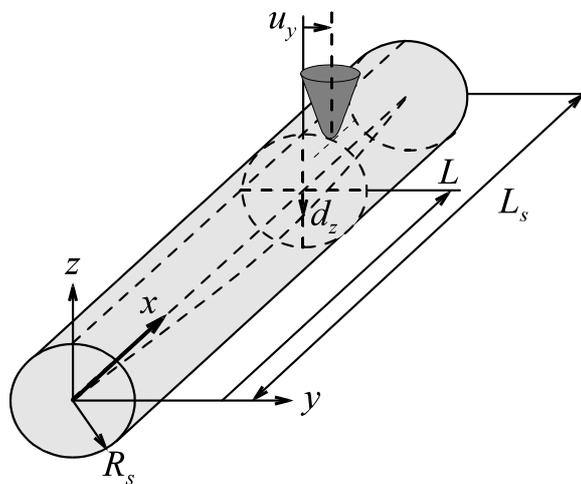


Рис. 2. Расчетная схема задачи о контакте зонда АСМ и нанотяжа

0,25R_s, 0,50R_s и 0,75R_s, а L/L_s варьировали от 0,1 до 0,5 (середина тяжа).

Соответствующие графики приведены на рис. 3–6. На них представлены зависимости, связывающие *u*, *d_y* и *u_z* при различных значениях L/L_s и *u_y*. Величина *d_y* – это горизонтальное боковое смещение нанотяжа в контактном сечении (его осевой линии) как единого жесткого целого, *d_z* – аналогичное вертикальное смещение (*u*=*u_z*–*d_z*).

Результаты компьютерного моделирования показали, что значения *u_z* намного превышают *u*. Так, в случае, когда зонд давит на середину тяжа (L/L_s=0,5) в плоскости, проходящей через его ось (см. рис. 3), глубина вдавливания в материал составляла всего 5–10 процентов от общего смещения зонда. Если же зонд АСМ воздействовал на тяж не в осевой плоскости, то глубина его индентации была еще меньше. Фактически, происходит не вдавливание зонда в материал, а отталкивание тяжа в сторону. Этот эффект был максимальным в центральной зоне тяжа и уменьшался по мере смещения зонда к торцам (L/L_s=0,1). Увеличение бокового

смещения зонда (*u_y*) также способствовало возрастанию *d_y*.

Приведенные результаты теоретического моделирования взаимодействия зонда АСМ и полимерного нанотяжа свидетельствуют, что стандартные методы расшифровки данных атомно-силовой микроскопии в этом случае применять нельзя, так как они дают слишком большую ошибку. Эта проблема нуждается в комплексных всесторонних исследованиях из-за множества дополнительных геометрических и механических факторов, которые обязательно надо учитывать.

Геометрические факторы:

– тяж свободно висит в пространстве, контактируя с противоположными берегами микротрещины;

– тяж лежит на поверхности полимера, причем возможны варианты когда адгезия между ним и поверхностью варьируется от полного прилипания до абсолютного проскальзывания;

– тяж углублен в поверхность (такие случаи также наблюдались в АСМ-экспериментах).

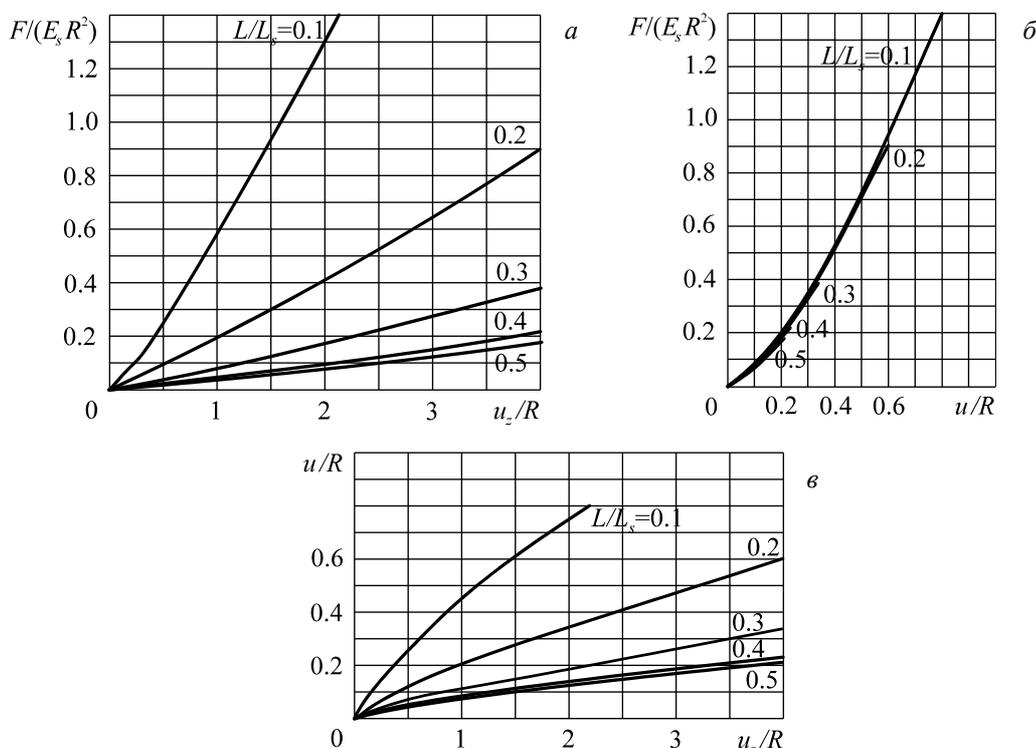


Рис. 3. Взаимодействие зонда АСМ с полимерным нанотяжем для $u_y=0,0R_s$:
 а – $F(u_z/R, L/L_s)$; б – $F(u/R, L/L_s)$; в – $u/R(u_z/R, L/L_s)$

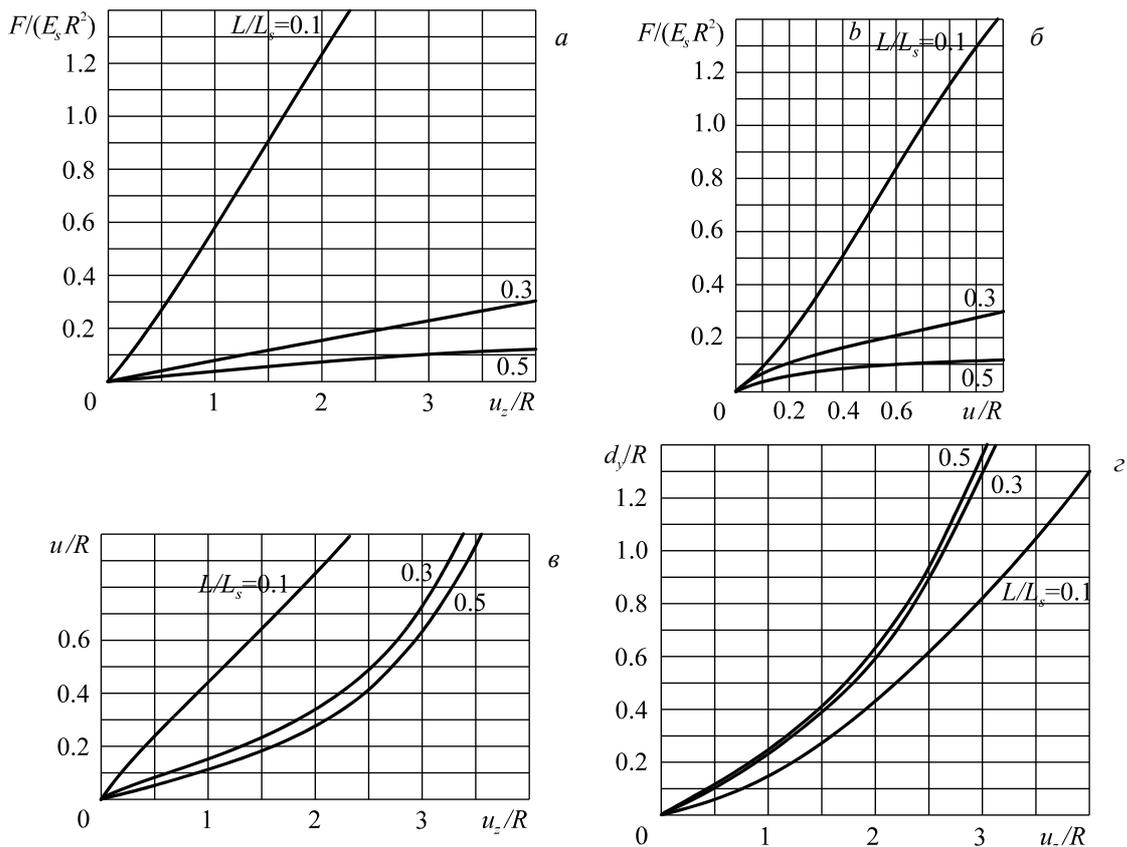


Рис. 4. Взаимодействие зонда АСМ с полимерным нанотяжем для $u_y = 0,25R_s$:
 а – $F(u_z/R, L/L_s)$; б – $F(u_z/R, L/L_s)$; в – $u/R(u_z/R, L/L_s)$; г – $d_y/R(u_z/R, L/L_s)$

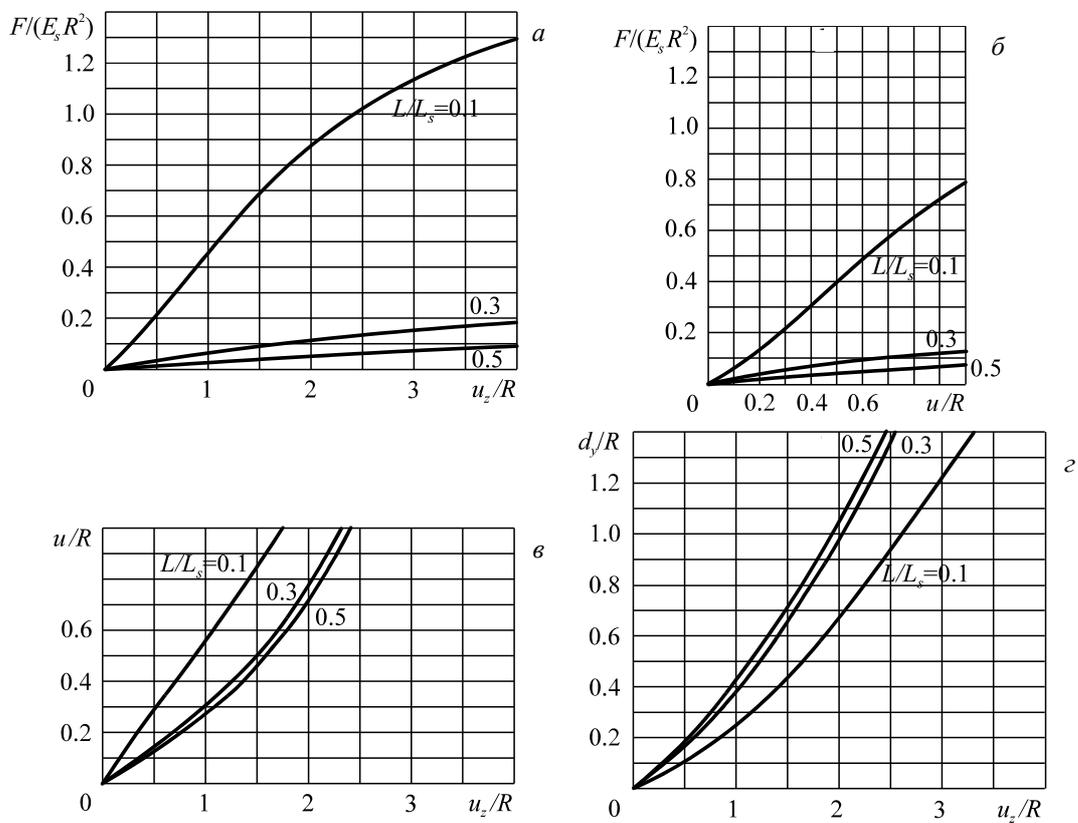


Рис. 5. Взаимодействие зонда АСМ с полимерным нанотяжем для $u_y = 0,50R_s$:
 а – $F(u_z/R, L/L_s)$; б – $F(u_z/R, L/L_s)$; в – $u/R(u_z/R, L/L_s)$; г – $d_y/R(u_z/R, L/L_s)$

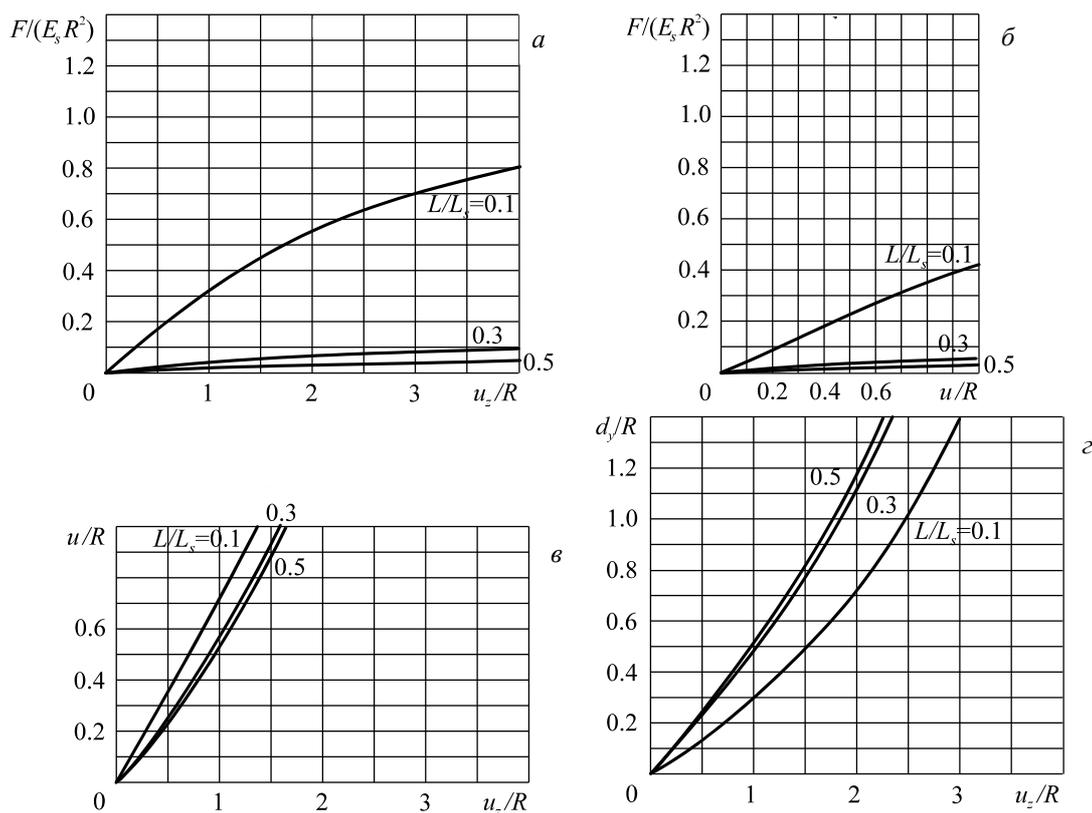


Рис. 6. Взаимодействие зонда АСМ с полимерным нанотяжем для $u_y = 0,75R_s$:
 а – $F(u_z/R, L/L_s)$; б – $F(u_z/R, L/L_s)$; в – $u/R(u_z/R, L/L_s)$; г – $d_y/R(u_z/R, L/L_s)$

К механическим факторам, которые должны существенно сказываться на результатах расшифровки, можно отнести тот факт, что нам заранее неизвестно, какие силы действуют в тяже. Нанотяжи образуются в вершине микротрещины при расхождении ее «берегов», вытягиваясь из толщи полимера, и вполне возможно, что наблюдаемые в атомно-силовой микроскоп волокна находятся в растянутом состоянии (а может и нет, если система

успела отрелаксировать).

Для изучения этих проблем наиболее перспективными представляются методы компьютерного моделирования. Их использование позволяет проверить на теоретическом уровне самые разнообразные гипотезы о том, что происходит в полимерах в предразрывном состоянии, и, в конечном счете, получить наиболее достоверное представление об этих процессах.

Библиографический список

1. Чвалун С.Н. Полимерные нанокompозиты // Природа. – 2000. – № 7. – С. 22–30.
2. Binnig G., Quate C.F., Gerber C. Atomic force microscope // Surface studies by scanning tunneling microscopy // Phys. Rev. Lett. – 1986. – Vol. 56. – № 9. – P. 930–933.
3. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: Машиностроение, 2003. – 112 с.
4. Giessib F.J. AFM's path to atomic resolution // Materials Today. – 2005. – Vol. 8. – № 5. – P. 32–41.
5. Bhushan B. Nanotribology and nanomechanics. – Springer, 2005. – 1148 p.
6. Schuh C.A. Nanoindentation studies of materials // Materials Today. – 2006. – Vol. 9. – № 5. – P. 32–40.
7. Bhushan B. Handbook of micro-mano-tribology. – Springer, 1999. – 433 p.
8. Vanlandingham M.R., McKnight S.H., Palmese G.R., Eduljee R.F., Gilleppe J.W., McCulough Jr.R.L. Relating elastic modulus to indentation response using atomic force microscopy // J. of Materials Science Letters. – 1997. – Vol. 16. – P. 117–119.
9. Dao M., Chollacoop N., Van Vliet K.J., Venkatesh T.A., Suresh S. Computational modeling of the forward and reverse problems in instrumented indentation // Acta Mater. – 2001. – Vol. 49. – № 19. – P. 3899–3918.
10. Fischer-Cripps A.C. Nanoindentation and indentation measurements // Mater. Sci. Eng. – 2004. – Vol. 44. – P. 91–102.

11. Carlsson S., Larsson P.-L. On the determination of residual stress and strain fields by sharp indentation testing. Part I: theoretical and numerical analysis // *Acta Mater.* – 2001. – Vol. 49. – № 12. – P. 2179–2191.
12. Fischer-Cripps A.C. *Nanoindentation.* – Springer, 2002. – 217 p.
13. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – Н. Новгород: изд-во Института физики микроструктур РАН, 2004. – 115 с.
14. Гаршин О.К. Моделирование контактного режима работы атомно-силового микроскопа с учетом немеханических сил взаимодействия с поверхностью образца // *Вычисл. мех. сплош. сред.* – 2012. – Т. 5. – № 1. – С. 61–69.
15. Морозов И.А., Гаршин О.К., Володин Ф.В., Кондюрин А.В., Лебедев С.Н. Экспериментальное и численное моделирование эластомерных композитов путем исследования нанослоев полиизопрена на углеродной поверхности // *Механика композиционных материалов и конструкций.* – 2008. – Т. 14. – № 1. – С. 3–15.
16. Ужегова Н.И., Свистков А.Л., Гаршин О.К. Моделирование контакта зонда атомно-силового микроскопа с жидкой пленкой // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2014. – Т. 16. – № 1. – С. 84–90.
17. Morozov I.A., Garishin O.K., Shadrin V.V., Gerasin V.A., Guseva M.A. Atomic force microscopy of structural-mechanical properties of polyethylene reinforced by silicate needle-shaped filler // *Advances in Materials Science and Engineering.* – 2016. – Vol. 2016. – Article ID 8945978. – 8 p.
18. Morozov I.A., Lauke B., Heinrich G. AFM investigation of structure and mechanical properties of crack zones in CB filled/unfilled vulcanizates // *Kautschuk Gummi Kunststoffe.* – 2013. – № 10. – P. 71–76.
19. Derjaguin B.V., Muller V.M., Toporov Yu.P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles // *J. Colloid. Interface Sci.* – 1975. – Vol. 53. – № 2. – P. 314–326.
20. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
21. Свистков А.Л., Лауке Б. Дифференциальные определяющие уравнения несжимаемых сред при конечных деформациях // *Прикладная механика и техническая физика.* – 2009. – Т. 50. – С. 158–170.

THEORETICAL STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF NANOSTRANDS IN POLYMERS

O.K. Garishin, R.I. Izumov, S.N. Lebedev

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS

Research on computer modeling of the interaction of an atomic force microscopy (AFM) probe with a polymeric nanostrand in the form of a nonlinear elastic cylinder with cantilevered ends and free lateral surface was carried out in the framework of the project. The dimensions of the nanostrand corresponded to the actual values observed in the experiments. Dependencies between the force on the probe, probe indentation depth and nanostrand deflection at different contact points (along the length and in the cross-section) were built.

It is shown that the deflection of the strand can be much greater than the depth of the indentation of the AFM probe into the surface. What's more, the nanostrand in the process of contact can shift not only down, but also sideways. Therefore, standard methods of decoding AFM scan data (which are based on the solution of the problem of contact sphere and flat half-space and the possibility of displacement of the surface as a rigid body is not taken into account) in these cases cannot be used – they give too much error. Ways to solve this problem are given.

Keywords: atomic-force microscopy, nanoindentation, polymer, finite elastic deformation.

Сведения об авторах

Гаршин Олег Константинович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории микромеханики структурно-неоднородных сред, Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1; e-mail: gar@icmm.ru

Изумов Роман Игоревич, младший научный сотрудник лаборатории микромеханики структурно-неоднородных сред, ИМСС УрО РАН; e-mail: izumov@icmm.ru

Лебедев Сергей Николаевич, ведущий инженер лаборатории микромеханики структурно-неоднородных сред, ИМСС УрО РАН; e-mail: lebedev@icmm.ru

Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.