

БЫЧКОВА МАРИНА ЯКОВЛЕВНА

СОЗДАНИЕ ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ И
МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЯ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА ТРЕНИЯ
ДЛЯ КОНТРОЛЯ И СЕРТИФИКАЦИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Научный руководитель:

кандидат технических наук
Петржик Михаил Иванович

Официальные оппоненты:

Чернышова Татьяна Александровна

доктор технических наук, профессор,
ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН,
главный научный сотрудник
лаборатории прочности и
пластичности металлических и
композиционных материалов и
наноматериалов

Осинцева Елена Валерьевна

кандидат химических наук,
ФГУП «УНИИМ»,
и.о. заведующего отделом
Государственной службы
стандартных образцов,
старший научный сотрудник

Ведущая организация

Федеральное государственное
бюджетное научное учреждение
«Технологический институт
сверхтвердых и новых углеродных
материалов», г. Троицк

Защита диссертации состоится «30» мая 2012 года в 12-00 в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, ул. Крымский вал, д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Автореферат разослан «_____» апреля 2012 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

Т.А. Лобова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Научно-технологическая революция в XXI веке, в первую очередь, связана с разработкой и внедрением нанотехнологий и наноматериалов, которые изменят все сегменты промышленности и приведут к качественному скачку в уровне жизни общества. Характеристики поверхности наноматериалов во многом определяют их химические, механические, оптические и трибологические свойства, так как именно поверхность или тонкий приповерхностный слой испытывают основные внешние воздействия. Поэтому аттестация поверхностных слоев с использованием современных методов исследования приобретает особое значение в связи с активизацией работ в области наноструктурных материалов и покрытий. Исследование и контроль свойств, в том числе механических (твердость, модуль упругости, адгезионная/когезионная прочность) и трибологических (коэффициент трения, износ), играет первоочередную роль для конструирования новых наноматериалов и наноструктурных покрытий, а также позволяет прогнозировать возможные механизмы их деформации и разрушения.

В последние годы ведущими производителями научно-исследовательского оборудования были разработаны высокоточные приборы (средства измерений) для количественного измерения и комплексной интерпретации на микро- и наноуровне механических и трибологических свойств наноструктурных материалов и покрытий на основе методов измерительного индентирования (испытания вдавливанием), царапания (адгезионные испытания) и скольжения (трибологические испытания). Для метрологически корректных измерений и коммерциализации изделий наноиндустрии требуются поверенные и калиброванные средства измерений, в том числе стандартные образцы, предназначенные для применения в системе обеспечения единства измерений для поверки, калибровки, контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, метрологической аттестации методик измерений, контроля стабильности результатов измерений, а также аттестованные методики измерений.

Поэтому одной из актуальных проблем является создание государственных стандартных образцов и методик измерения механических и трибологических свойств для контроля и сертификации наноструктурных материалов и покрытий.

Работа выполнялась в соответствии с тематическими планами НИТУ «МИСИС» по проектам и государственным контрактам, в том числе:

- г/к № 154-6/334 от 24 октября 2008 года «Создание метрологического комплекса и нормативно-методической базы для обеспечения единства измерений механических и

трибологических свойств наноматериалов и продукции наноиндустрии» в рамках ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008-2011 годы»;

- г/к № 16.648.12.3020 от 27 мая 2011 года «Метрологическое и нормативно-методическое обеспечение измерений механических и трибологических свойств наноматериалов и продукции наноиндустрии» в рамках ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008-2011 годы»;

- г/к № 16.513.11.3092 от 10 мая 2011 года «Разработка экспериментальных образцов наноструктурированных биосовместимых покрытий с контролируемой топографией, пористостью и составом поверхности на основе металлических и металлокерамических материалов для создания костных имплантатов» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы»;

- проект-победитель конкурса проектов аспирантов, докторантов и молодых ученых НИТУ «МИСиС», направленных на проведение фундаментальных исследований в 2011 году «Механизмы разрушения наноструктурированных PVD-покрытий при измерительном скольжении и царапании».

Цель работы

Целью диссертационной работы являлось создание Государственных стандартных образцов и методик измерения модуля упругости и коэффициента трения для контроля и сертификации наноструктурных покрытий на основе исследования влияния условий испытаний, материала подложки и толщины покрытий на их механические и трибологические свойства при измерительном индентировании, царапании и скольжении. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать методики измерения механических (модуль упругости, твердость) и трибологических (коэффициент трения, износ) свойств наноструктурных покрытий;

- в соответствии с разработанными методиками провести измерения механических и трибологических свойств наноструктурных биосовместимых Ti-C-Ca-P-O-N, твердых износостойких Ti-Cr-B-N и многослойных тепловыделяющих Ti-Al покрытий на разных подложках методами измерительного индентирования, царапания и скольжения;

- провести анализ полученных экспериментальных результатов и изучить влияние материала подложки, толщины исследуемых наноструктурных покрытий и условий проведения испытаний на их механические и трибологические свойства;

- разработать Государственные стандартные образцы модуля упругости и коэффициента трения наноматериалов для обеспечения единства измерений при контроле и сертификации наноструктурных покрытий.

Научная новизна работы

1. Экспериментально установлено, что для наноструктурных покрытий Ti-C-Ca-P-O-N, осажденных на различные подложки, существует интервал глубин вдавливания индентора, в котором модуль упругости имеет постоянные значения и не зависит от материала подложки и приповерхностных дефектов, что является необходимым условием для создания стандартного образца модуля упругости.

2. Выявлена зависимость адгезионной, когезионной прочности и характера разрушения наноструктурных покрытий от материала подложки, проявляющаяся в том, что адгезионная прочность покрытий Ti-Cr-B-N и Ti-C-Ca-P-O-N толщиной 1,8 мкм на подложках из плавленого кварца в 1,5 и 2,5 раза выше, чем на подложках из сапфира, что обусловлено влиянием напряжений, возникающих на границе “покрытие-подложка” вследствие 10-кратной разницы в средних значениях линейных коэффициентов теплового расширения этих подложек в интервале температур 25...200°С. Разрушение покрытия Ti-Cr-B-N на подложке из сапфира происходит путем образования шевронных трещин, а на подложке из плавленого кварца – путем образования замкнутых (герцевских) трещин.

3. Установлена зависимость твердости многослойных наноструктурных покрытий Ti-Al толщиной 1,8 мкм от толщины отдельного слоя в диапазоне от 7 до 130 нм, выражающаяся в резком росте твердости покрытий с толщиной отдельного слоя менее 35 нм за счет увеличения числа межслойных границ, что делает нецелесообразным использование таких многослойных покрытий для создания стандартных образцов из-за сильной зависимости толщины отдельного слоя (а следовательно, и твердости) от технологических параметров осаждения.

4. Предложены на основании проведенных исследований системы “подложка-покрытие” для создания Государственных стандартных образцов модуля упругости и коэффициента трения наноматериалов.

Практическая значимость работы

1. Разработаны, аттестованы и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (раздел “Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений”) три методики измерения механических (твердость, модуль упругости) и трибологических (коэффициент трения, износ) свойств наноматериалов, в том числе:

- «Методика выполнения измерений модуля упругости (модуля Юнга) E и упругого восстановления R на нанотвердомере “Nano-Hardness Tester” фирмы CSM (Швейцария). МВИ УПР/09» (ФР.1.28.2010.07502) ;

- «Методика выполнения измерений твердости на нанотвердомере “Nano-Hardness Tester” фирмы CSM (Швейцария). МВИ Тв/09» (ФР.1.28.2010.07810);

- «Методика выполнения измерений коэффициента трения f и износа I на трибометре “Tribometer” фирмы CSM (Швейцария). МВИ КТИ/10» (ФР.1.28.2010.07504).

2. Разработаны, аттестованы и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (раздел “Сведения об утвержденных типах стандартных образцов”) три Государственных стандартных образца (ГСО), в том числе:

- ГСО модуля упругости наноматериала (МУ НМ) с аттестованным значением 202 ГПа и относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 9,8 % (№ 9451-2009 в Госреестре);

- ГСО коэффициента трения скольжения нанокристаллического материала (КТ-НКМ-0,25) с аттестованным значением 0,194 и относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 8 % (№ 9651-2010 в Госреестре);

- ГСО коэффициента трения скольжения нанокристаллического материала (КТ-НКМ-0,65) с аттестованным значением 0,685 и относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 6 % (№ 9652-2010 в Госреестре).

Разработанный Государственный стандартный образец (ГСО) модуля упругости (МУ НМ-1), № 9451-2009 в Госреестре, был приобретен компанией ЗАО “Ниеншанц”, являющейся эксклюзивным дистрибьютором измерительного оборудования фирмы CSM Instruments (Швейцария) в России, и вошел в комплектацию серийно выпускаемого нанотвердомера “Nano-Hardness Tester”.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментальных исследований методами измерительного индентирования, царапания и скольжения и установленные закономерности влияния материала подложки, условий испытаний и толщины наноструктурных покрытий Ti-C-Sa-P-O-N, Ti-Cr-B-N и Ti-Al на их механические и трибологические свойства;

- разработанные и аттестованные методики измерения механических (твердость, модуль упругости) и трибологических (коэффициент трения и износ) свойств наноматериалов при измерительном индентировании и скольжении;

- разработанные и аттестованные Государственные стандартные образцы модуля упругости и коэффициента трения наноматериала.

Апробация работы

Материалы, изложенные в диссертационной работе, были доложены на II Всероссийской конференции “Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях”, 28-30 мая 2009 г., Москва, МИФИ; Втором международном форуме по нанотехнологиям “Rusnanotech’09”, 6-8 октября 2009 г., Москва; XXI Всероссийском совещании по температуроустойчивым функциональным покрытиям, 26-28 апреля 2010 г., Санкт-Петербург, ИХС РАН; XIV Национальной конференции по росту кристаллов и IV Международной конференции “Кристаллофизика XXI века”, посвященной памяти М.П. Шаскольской, 6-10 декабря 2010 г., Москва, ИК РАН; III Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», 12-17 сентября 2011 г., Екатеринбург, ФГУП “УНИИМ”.

Публикации

Основные результаты диссертации отражены в 10 публикациях. Из них 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов.

Достоверность результатов

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается проведением исследований в аккредитованной Испытательной лаборатории функциональных поверхностей (ИЛФП) НИТУ «МИСиС» с использованием современного высокотехнологического оборудования, сертифицированных и поверенных средств измерений, аттестованных методик измерений, а также применением статистических методов обработки данных.

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов принадлежит автору работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Автор принимал участие в разработке нормативно-технической документации на методики измерений и стандартные образцы. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованных источников и трех приложений. Объем диссертации составляет 131 страницу, включая 20 таблиц и 51 рисунок. Список использованных источников состоит из 141 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, дано обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором описано современное состояние исследований в области функциональных наноструктурных покрытий и обеспечения единства измерений.

Рассмотрены основные классы функциональных наноструктурных покрытий. Как показали исследования различных авторов, перспективными покрытиями для создания режущего инструмента являются твердые износостойкие покрытия Ti-Cr-B-N, для биомедицинских применений - биосовместимые Ti-C-Ca-P-O-N, а многослойные тепловыделяющие покрытия Ti-Al перспективны для создания неразъемных соединений при пайке трудно совместимых материалов, а также для защиты информации, хранящейся в электронных устройствах. Описаны методы получения, а также современные методы исследования состава, структуры, механических и трибологических свойств.

Приведены основные термины и определения в области разработки и аттестации методик измерений, калибровки и поверки средств измерений, разработки и аттестации стандартных образцов различных категорий (межгосударственных (МСО), государственных (ГСО), отраслевых (ОСО) и стандартных образцов предприятия (СОП)).

Анализ литературных источников показал, что в последние годы ведущими производителями научно-исследовательского оборудования были разработаны высокоточные приборы (средства измерений), предназначенные для количественного измерения и комплексной интерпретации на микро- и наноуровне механических (твердость, модуль упругости и упругое восстановление, адгезионная прочность) и трибологических (коэффициент трения, износ) свойств наноструктурных материалов и покрытий на основе методов измерительного индентирования, царапания и скольжения. Для метрологически корректных измерений и коммерциализации изделий наноиндустрии требуются поверенные и калиброванные средства измерений, в том числе стандартные образцы, предназначенные для применения в системе обеспечения единства измерений для поверки, калибровки, контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, метрологической аттестации методик измерений, контроля стабильности результатов измерений, а также аттестованные методики измерений.

Ввиду отсутствия в России к моменту начала работы нормативно-методической базы для обеспечения единства измерений механических и трибологических свойств

наноматериалов работа по созданию государственных стандартных образцов и методик измерения механических и трибологических свойств наноматериалов является актуальной.

Во второй главе приводится обоснование выбора материалов для создания СО, описание объектов и методов исследования, используемого оборудования и средств измерений.

Были сформулированы следующие требования к материалу СО:

- однородность структуры и свойств;
- стабильность структуры и свойств;
- возможность установления аттестованного значения с использованием аттестованных в установленном порядке методик измерения, на поверенном и калиброванном оборудовании.

Наиболее подходящим для создания СО механических и трибологических свойств, определяемых при локальном механическом контакте с индентором (калиброванным наконечником определенной формы из определенного материала), является твердый изотропный материал с плоской и гладкой поверхностью. Указанным требованиям отвечает плавленый кварц (диоксид кремния с аморфной структурой) с модулем упругости (E) 72 ГПа, который часто используют в качестве материала СО для калибровки нанотвердомеров. Однако для калибровки средств измерений в широком диапазоне модуля упругости необходимы СО с более высокими значениями. Такие значения характерны как для микро-, так и для наноструктурных материалов. Преимущество наноструктурных материалов перед микроструктурными состоит в том, что при наноиндентировании при малых нагрузках в случае наноструктурных материалов происходит локальный контакт индентора не с одним зерном или одной границей зерна, в область контакта попадает несколько зерен и несколько границ. Таким образом, уменьшается дисперсия и повышается точность результатов измерений.

С точки зрения контактных методов измерения механических и трибологических свойств при вдавливании (измерительное индентирование) или скольжении индентора под нагрузкой (измерительное скольжение/царапание/изнашивание) при определенных условиях нет разницы между покрытиями и объемными материалами, поскольку отклик материала на внедрение контртела (индентора) зависит от структуры и состояния приповерхностных слоев (в первую очередь от шероховатости (дефектности) поверхности) и свойств материала подложки. Достаточно толстое (1-2 мкм) наноструктурное покрытие, сформированное из структурных составляющих (частиц/зерен) размером менее 100 нм, проявляет свои свойства независимо от подложки и может быть рассмотрено как типичный наноматериал.

Ионно-плазменное осаждение (магнетронное распыление) дает возможность получить однородные, сплошные наноструктурные покрытия на плоской, сколь угодно гладкой, заранее приготовленной поверхности, которая будет вносить минимальные погрешности в значения измеряемых величин. Для проведения измерений не нужно готовить поверхность, как это нужно для объемных наноматериалов.

Альтернативные технологии получения объемных наноматериалов требуют подготовки поверхности для измерений уже после применения нанотехнологии. Неизбежной является механическая обработка поверхности (выравнивание, шлифование, механическая или химическая полировка), которую не всегда удастся контролировать. Это снижает привлекательность для создания СО наноструктурированных металлических сплавов, производство которых путем интенсивной пластической деформации активно развивается в России.

В качестве объектов исследования - кандидатов СО были выбраны три типа наноструктурных покрытий, получаемых методом ионно-плазменного осаждения (магнетронного распыления), разработанных ранее в НУЦ СВС МИСиС - ИСМАН — однослойные биосовместимые Ti-C-Ca-P-O-N для биомедицинских применений, твердые износостойкие Ti-Cr-B-N и многослойные тепловыделяющие Ti-Al.

Нанокристаллическая структура покрытий была подтверждена в выполненных ранее в НУЦ СВС МИСиС - ИСМАН работах путем анализа изображений, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в условиях дифракционного контраста. Установлено, что размер кристаллитов в покрытиях Ti-C-Ca-P-O-N и Ti-Cr-B-N не превышает 20 нм, а само покрытие наследует шероховатость исходной подложки.

В качестве подложек для нанесения покрытий использовали специально выбранные материалы, отличающиеся своими механическими и технологическими свойствами, а именно микроструктурированный (м/с) титан марки Grade 4, наноструктурированный (н/с) титан, полученный в Уфимском государственном авиационном техническом университете с использованием интенсивной пластической деформации по технологии РКУП-Конформ (равноканальное угловое прессование), плавленый кварц, монокристаллические сапфир и кремний.

Исследуемые однослойные наноструктурные покрытия получали последовательным ионно-плазменным осаждением (магнетронным распылением) композиционных мишеней-катодов, полученных по технологии силового СВС-компактирования, на комбинированной установке магнетронного распыления на базе УВН2М в условиях участка магнетронного распыления ЗАО НПО «Металл». В технологическом процессе получения покрытий Ti-C-Ca-

P-O-N различной толщины использовали композиционные мишени-катоды марки ССТНДО 3-8 ($\text{TiC}_{0,5}\text{-10\%Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), выпускаемые ЗАО НПО «Металл» по ТУ 1984-026-11301236-2008, а покрытий Ti-Cr-B-N - композиционные мишени-катоды марки ССТТД 3-1 ($(\text{Ti,Cr})\text{B}_2$), выпускаемые ЗАО НПО «Металл» по ТУ 1984-016-11301236-2003.

Многослойные наноструктурные покрытия получали магнетронным распылением дисковых металлических мишеней-катодов – алюминиевой (Al АВР – 99,95%, ТУ 6-00-00205133-63-97) и титановой (Ti_2N_8 -99,8% титана марки ВТ1-0 по ГОСТ 19807-74), выпускаемых ООО «ЛАБ-3».

Определение топографии и параметров шероховатости поверхности исходных подложек и получаемых покрытий, толщины получаемых покрытий, а также фрактографическое исследование бороздок износа на образцах после трибологических испытаний проводили на оптическом профилометре «WYKO NT1100» фирмы Veeco (США), № 42997-09 в Государственном реестре утвержденных типов средств измерений (ГРСИ). Данный прибор предназначен для определения параметров шероховатости поверхности (среднее арифметическое отклонение профиля Ra и высота неровностей профиля Rz по десяти точкам) и топографии поверхности различных материалов с коэффициентом отражения от 1 до 100 % оптическим методом.

Измерения твердости и модуля упругости исходных подложек и получаемых покрытий проводили методом измерительного индентирования при помощи нанотвердомера «Nano-Hardness Tester» фирмы CSM Instruments (Швейцария), № 45022-10 в ГРСИ. Принцип действия прибора основан на статическом вдавливании индентора - алмазной пирамиды- с одновременным построением диаграммы приложения-снятия нагрузки в координатах «глубина вдавливания/нагрузка» и вычислении твердости и модуля упругости по методу Оливера-Фарра.

Определение адгезионной/когезионной прочности получаемых покрытий проводили при помощи адгезиметра REVETEST фирмы CSM Instruments (Швейцария), № 45278-10 в ГРСИ. Принцип действия прибора заключается в воздействии на исследуемый образец алмазным конусным индентором типа “Роквелл С” путем приложения к индентору непрерывно нарастающей осевой нагрузки в направлении, перпендикулярном поверхности образца. Одновременно измеряют силу, приложенную к индентору, силу трения, возникающую при воздействии индентора на образец, глубину погружения индентора в образец и уровень акустических шумов, возникающих при взаимодействии индентора с образцом.

Трибологические испытания исходных подложек и получаемых покрытий проводили на автоматизированной машине трения (трибометре) TRIBOMETER фирмы CSM Instruments

(Швейцария), № 44739-10 в ГРСИ, по схеме “стержень-диск” с использованием вращательного и возвратно-поступательного движения. Метод основан на измерении тензодатчиком силы трения, возникающей при скольжении прижатого с заданным усилием к образцу сферического неподвижного контртела. Коэффициент трения равен отношению измеренной силы трения к усилию прижима.

Третья глава посвящена разработке методик измерения механических и трибологических свойств наноматериалов и наноструктурных покрытий.

Создание наноструктурных покрытий, полученных методом ионно-плазменного осаждения (магнетронного распыления), требует развития методов контроля и сертификации подложек и покрытий. К моменту начала работы отсутствовали национальные стандарты и аттестованные методики измерений поверхностно-чувствительных свойств.

Так как установление аттестованного значения СО осуществляют на поверенном и калиброванном оборудовании с использованием аттестованных в установленном порядке методик измерения, прежде чем приступить к созданию СО модуля упругости и коэффициента трения наноструктурных покрытий, были разработаны и аттестованы методики измерения твердости, модуля упругости на нанотвердомере Nano-Hardness Tester фирмы CSM Instruments (Швейцария) и коэффициента трения и износа на приборе для измерения коэффициента трения (трибометре) TRIBOMETER фирмы CSM Instruments (Швейцария). Все перечисленные средства измерений внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (раздел “Сведения об утвержденных типах средств измерений”) и поверены.

Разработку и метрологическую аттестацию методик измерения твердости, модуля упругости, коэффициента трения и износа проводили в соответствии с ГОСТ 8.563-96 с использованием контрольных образцов (Плавленный кварц, Сапфир, Поликарбонат, Контрольная пара (пластина из монокристаллического сапфира, контртело - шарик диаметром 3 мм из сапфира), входящих в комплектацию вышеперечисленных средств измерений и прошедших процедуру калибровки с получением Свидетельства о калибровке в Государственном научном метрологическом центре ФГУП “ВНИИФТРИ” (ГНМЦ ФГУП “ВНИИФТРИ”). Для оценки составляющих неопределенности при разработке методик измерения были проведены метрологические исследования контрольных образцов измеряемых свойств, результаты которых были статистически обработаны и сведены в Отчеты об исчислении составляющих неопределенности в соответствии с ГОСТ 8.207-76, ГОСТ Р ИСО 5725-1-6-2002 и РМГ 61-2003.

На основании проведенных исследований были разработаны, аттестованы в ГНМЦ ФГУП “ВНИИФТРИ” с получением Свидетельства о метрологической аттестации и

внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (раздел “Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений”):

- «Методика выполнения измерений твердости на нанотвердомере “Nano-Hardness Tester” фирмы CSM (Швейцария). МВИ Тв/09» (ФР.1.28.2010.07810);

- «Методика выполнения измерений модуля упругости (модуля Юнга) E и упругого восстановления R на нанотвердомере “Nano-Hardness Tester” фирмы CSM (Швейцария). МВИ УПР/09» (ФР.1.28.2010.07502);

- «Методика выполнения измерений коэффициента трения f и износа I на трибометре “Tribometer” фирмы CSM (Швейцария). МВИ КТИ/10» (ФР.1.28.2010.07504).

Метрологические характеристики разработанных методик приведены в таблицах 1-3.

Таблица 1 – Метрологические характеристики «Методики выполнения измерений модуля упругости (модуля Юнга) E и упругого восстановления R на нанотвердомере “Nano-Hardness Tester” фирмы CSM (Швейцария). МВИ УПР/09»

Измеряемый параметр	Диапазон измеряемого параметра	Показатель повторяемости, $\sigma_{r,m},\%$	Показатель воспроизводимости, $\sigma_{R,m},\%$	Показатель правильности, $\Delta_{c,m},\%$	Показатель точности, $\Delta_m, \%$
E , ГПа	10 – 100	1	2	1	3
	100 - 1000	3	4	4	9
R , %	0 - 100	2	2	3	6

Таблица 2 – Метрологические характеристики «Методики выполнения измерений твердости на нанотвердомере “Nano-Hardness Tester” фирмы CSM (Швейцария). МВИ Тв/09»

Измеряемый параметр	Диапазон измеряемого параметра, ГПа	Показатель повторяемости, $\sigma_{r,m},\%$	Показатель воспроизводимости, $\sigma_{R,m},\%$	Показатель правильности, $\Delta_{c,m},\%$	Показатель точности, $\Delta_m, \%$
H	0,1 – 1	2	3	4	8
	1 - 80	1	2	1	4

Таблица 3 – Метрологические характеристики «Методики выполнения измерений коэффициента трения f и износа I на трибометре “Tribometer” фирмы CSM (Швейцария). МВИ КТИ/10»

Измеряемый параметр	Диапазон измеряемого параметра	Показатель повторяемости, $\sigma_{r,m}, \%$	Показатель воспроизводимости, $\sigma_{R,m}, \%$	Показатель правильности, $\Delta_{c,m}, \%$	Показатель точности, $\Delta_m, \%$
f	0,01÷1	1	2	1	4
I , $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	10-2÷10-9	4	5	2	10

Использованные при разработке методик контрольные образцы были аттестованы в качестве стандартных образцов предприятия (СОП) под № 14 (плавленный кварц), № 7 (поликарбонат), № 6 (сапфир), № 16 (контрольная пара) по ИЛФП. Аттестация образцов проводилась путем осуществления процедуры измерений в соответствии с разработанными и аттестованными методиками измерения. Объем экспериментальной части предусматривал определение основных метрологических характеристик – аттестованных значений стандартных образцов и их неопределенности в соответствии с требованиями рекомендаций по метрологии Р 50.2.058-2007. На основании проведенных испытаний были получены Свидетельства о метрологической аттестации стандартных образцов.

В четвертой главе приведены результаты экспериментальных исследований механических и трибологических свойств однослойных наноструктурных покрытий Ti-C-Ca-P-O-N и Ti-Cr-B-N, перспективных для создания СО, методами измерительного индентирования, царапания и скольжения.

Поиск оптимального диапазона глубин внедрения индентора в покрытие, в котором влияние материала подложки на определяемые значения будет минимальным, является одной из фундаментальных задач по определению механических свойств систем «покрытие-подложка». В общем, для систем типа «покрытие-подложка» очевидно, что такой интервал заключен между свободной поверхностью и подложкой. В зарубежных стандартах ISO 14577-1-4:2002, ASTM E 2546-07 приводятся лишь общие рекомендации о том, что для корректной оценки свойств покрытия глубина внедрения индентора не должна быть более 10 % его толщины. Однако эта рекомендация не может быть одинаково справедлива для таких систем как «твердое покрытие–мягкая подложка» и «мягкое покрытие–твердая подложка». Поэтому в соответствии с разработанными методиками измерений МВИ УПР/09 и МВИ Тв/09 было проведено измерительное индентирование покрытий, осажденных на подложки, отличающиеся своими механическими и технологическими свойствами (микро- (м/с) и наноструктурированный (н/с) титан, плавленный кварц, монокристаллические сапфир и кремний), при увеличении нагрузки, т.е. при изменении глубины внедрения индентора в широком диапазоне значений.

При исследовании наноструктурных биосовместимых (Ti-C-Ca-P-O-N) и твердых износостойких (Ti-Cr-B-N) покрытий толщиной 0,1, 0,2, 0,5, 0,75, 1,0 и 1,8 мкм с размером зерна менее 20 нм, осажденных на металлические и неметаллические подложки, найдено, что минимальная толщина покрытия для корректной оценки его механических свойств методом измерительного индентирования составляет 500 нм (Рис.1), что согласуется с рекомендациями стандартов ISO-14577, ASTM E 2546-07.

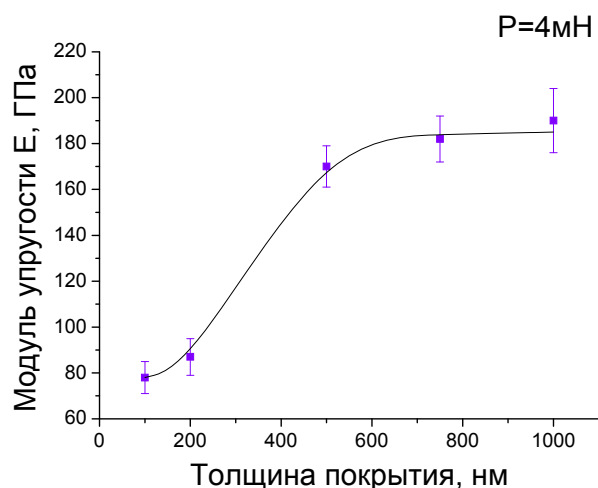


Рисунок 1 - Зависимость модуля упругости от толщины покрытия Ti-Cr-B-N на подложке из плавленного кварца при максимальной нагрузке при индентировании $P=4$ мН

Таким образом, покрытия толщиной около 1,8 мкм заведомо удовлетворяют этому условию и подходят для создания СО по этому критерию.

Для покрытий Ti-C-Ca-P-O-N и Ti-Cr-B-N толщиной 1,8 мкм, осажденных на металлические и неметаллические подложки, найдено, что для определенного интервала нагрузок модуль упругости при измерительном индентировании (Рис. 2) практически не зависит от материала подложки.

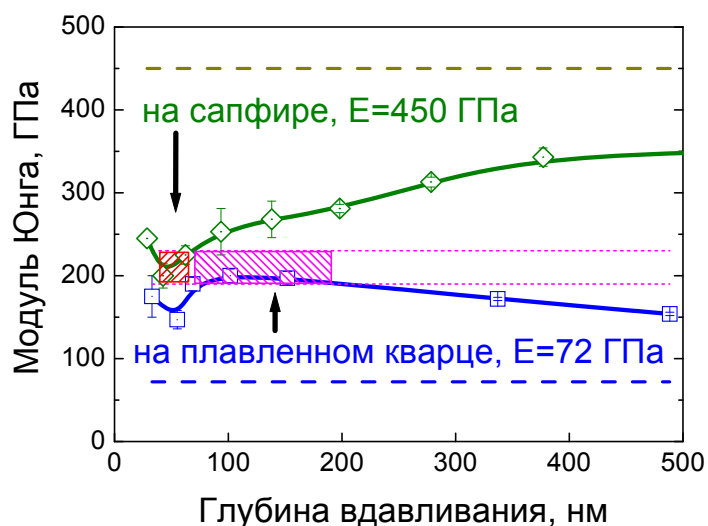


Рисунок 2 - Зависимость модуля упругости покрытия Ti-C-Ca-P-O-N толщиной 1,8 мкм на подложках из плавленного кварца и сапфира от глубины погружения индентора

При дальнейшем увеличении нагрузки, а, следовательно, и глубины вдавливания материал подложки начинает оказывать заметное влияние на величину модуля упругости

(увеличивается в случае сапфировой подложки и уменьшается в случае подложки из плавленого кварца).

Аналогичные зависимости построены для исследуемых покрытий на металлических подложках из м/с- и н/с - титана.

Для всех «глубинных» кривых можно выделить три интервала, в которых наблюдается разный характер изменения свойств: 1 – интервал, в пределах которого свойства покрытия определяются состоянием поверхности; 2 – интервал, в пределах которого свойства покрытия являются относительно постоянными (показан на рис. 2); 3 – интервал, в пределах которого свойства покрытия определяются состоянием и свойствами подложки, а также напряжениями на границе раздела покрытие - подложка.

Характер полученных кривых показывает, что влияние относительно твердых оксидных подложек (плавленый кварц и сапфир) начинает проявляться уже при погружении индентора на глубину 100-150 нм (6-8% толщины), а влияние более пластичных металлических подложек (м/с - и н/с - титан) заметно лишь после погружения индентора на глубину 215-300 нм (12-17% от толщины покрытия).

Найдено, что самый протяженный по глубине вдавливания (80...200 нм) интервал постоянных значений модуля упругости характерен для покрытия Ti-C-Ca-P-O-N на подложке из плавленого кварца, что позволило предложить такую систему «покрытие-подложка» для создания стандартного образца модуля упругости.

Характер разрушения наноструктурных покрытий при царапании алмазным конусом был изучен методом измерительного царапания на адгезиметре REVETEST (CSM Instruments, Швейцария) в соответствии с аттестованной методикой измерений МВИ АКП/09 (ФР 1.28.2010.07503). Согласно ГОСТ 28076-89 адгезионная прочность (прочность сцепления покрытия с основой) – это условное напряжение, соответствующее наибольшей нагрузке, предшествующей отделению покрытия от подложки, а когезионная прочность (прочность покрытия) – это условное напряжение, соответствующее наибольшей нагрузке, предшествующей разрушению связей между частицами покрытия и (или) самого материала частиц.

Анализ полученных данных позволяет заключить, что когезионная прочность покрытия Ti-Cr-B-N на подложке из сапфира составляет около 9 Н, когда появляются шевронные трещины. При нагрузках на индентор более 12,4 Н происходит локальное разрушение и отделение покрытия от подложки, т.е. адгезионная прочность покрытия на подложке из сапфира равна 12,4 Н, а нагрузка более 13,5 Н вызывает непрерывное разрушение покрытия по всей площади контакта, и скалывание покрытия по берегам царапины (Рис. 3-1).

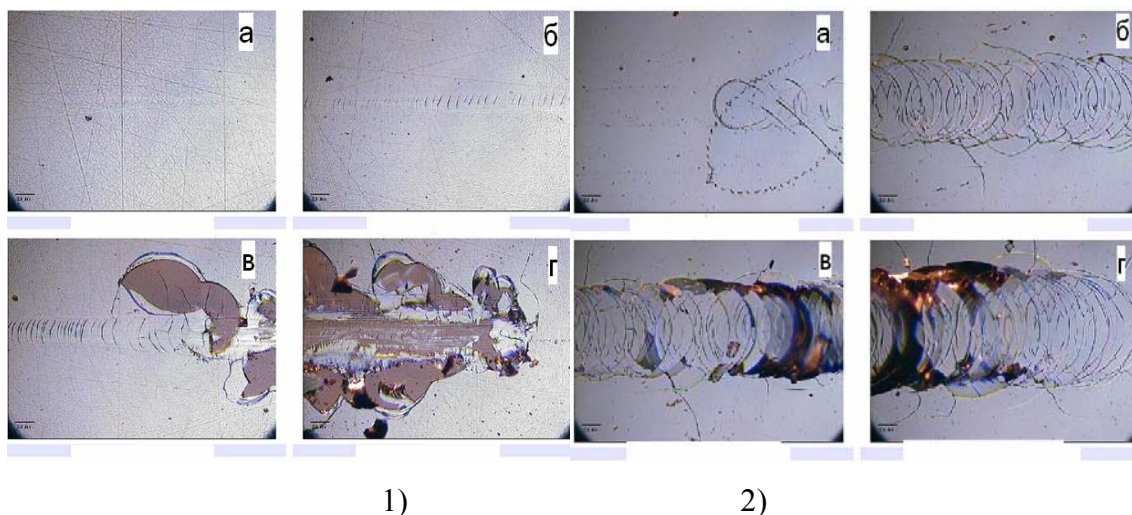


Рисунок 3 - Фотографии участков царапины на покрытия Ti-Cr-B-N толщиной около 1,8 мкм на подложке из: 1 - сапфира при нагрузке на индентор 6,7 (а), 9,7 (б), 12,4 (в), 28,4 (г) Н;
2 – плавленого кварца при нагрузке 4 (а), 12,9 (б), 17,8 (в), 28,2 (г) Н

При испытании покрытия Ti-Cr-B-N на подложке из плавленого кварца разрушение покрытия начинается при появлении замкнутых (герцевских) трещин при нагрузке более 4 Н, а адгезионная прочность покрытия равна 17,8 Н (Рис.3-2).

Адгезионная прочность покрытия Ti-C-Sa-P-O-N на подложках из сапфира и плавленого кварца составляет 12,9 Н и 29,7 Н соответственно (Рис.4).

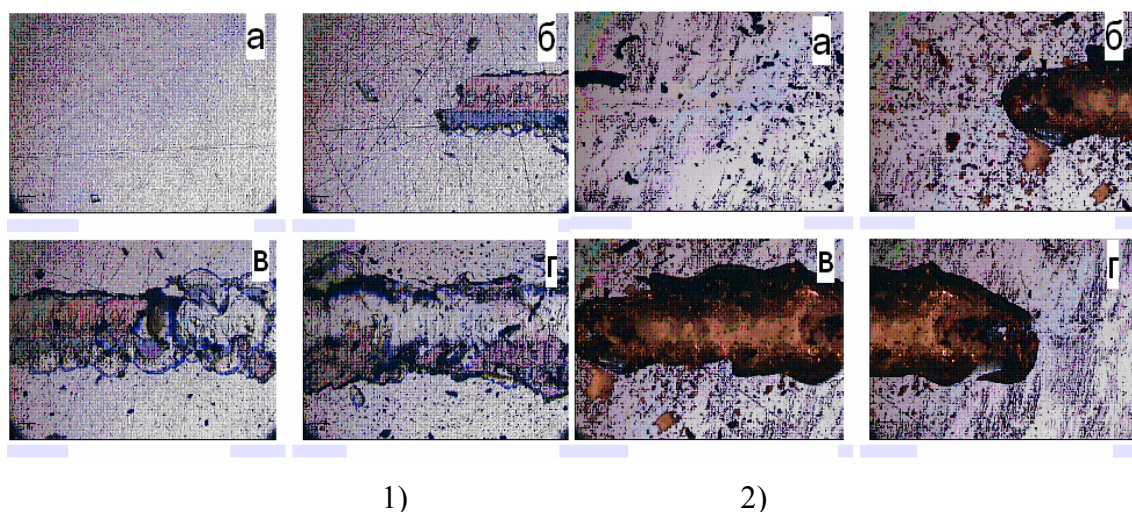


Рисунок 4 - Фотографии участков царапины на покрытия Ti-C-Sa-P-O-N толщиной около 1,8 мкм на подложке из: 1 - сапфира при нагрузке на индентор 7,9 (а), 12,9 (б), 16,5 (в), 23,6 (г) Н; 2 – плавленого кварца при нагрузке 23,5а), 29,7 (б), 34,2 (в), 39,9 (г) Н

Таким образом, адгезионная/когезионная прочность и характер разрушения получаемых наноструктурных покрытий в сильной мере зависят от материала подложки, а именно: адгезионная прочность покрытий Ti-Cr-B-N и Ti-C-Sa-P-O-N толщиной 1,8 мкм на

подложках из плавленого кварца в 1,5 и 2,5 раза выше, чем на подложках из сапфира, что обусловлено влиянием напряжений, возникающих на границе “покрытие-подложка” вследствие 10-кратной разницы в средних значениях линейных коэффициентов теплового расширения плавленого кварца ($\alpha=0,58 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и сапфира ($\alpha=5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в интервале температур 25...200⁰С. Разрушение покрытия Ti-Cr-B-N на подложке из сапфира происходит путем образования шевронных трещин, а разрушение покрытия на подложке из плавленого кварца – путем образования замкнутых (герцевских) трещин.

В соответствии с разработанной методикой измерений МВИ КТИ/10 были проведены трибологические испытания наноструктурных покрытий Ti-C-Sa-P-O-N (материал контртела – спеченный оксид алюминия) (Рис.5а) и Ti-Cr-B-N (материал контртела – твердый сплав ВК6) (Рис.5б), перспективных для создания СО, толщиной 1,8 мкм на подложках из плавленого кварца, сапфира, м/с - и н/с - титана.

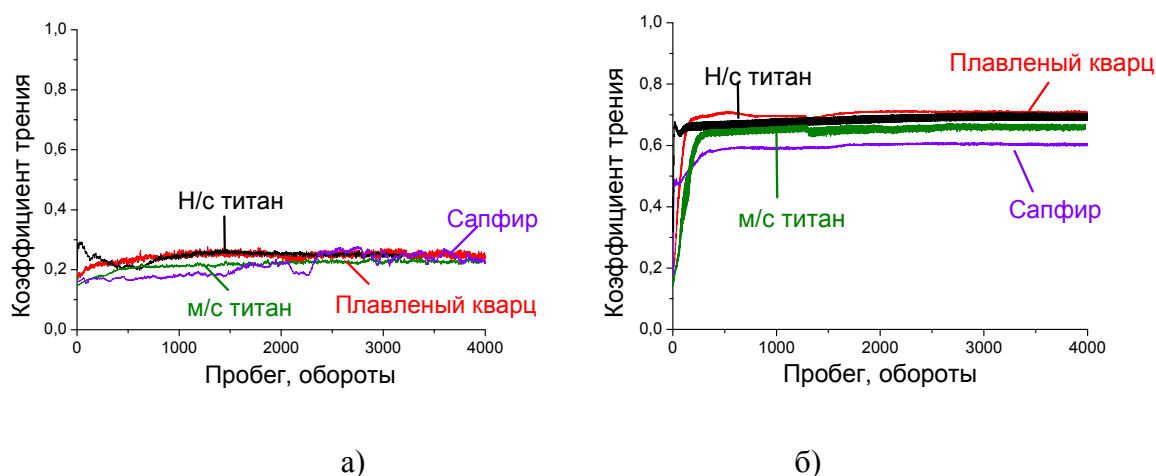


Рисунок 5 - Зависимость коэффициента трения от величины пробега для нс-покрытий Ti-C-Sa-P-O-N (а) и Ti-Cr-B-N (б) на подложках из плавленого кварца, сапфира, м/с - и н/с - титана

Выбор контртел был проведен по результатам предварительных исследований, которые позволили определить трибологические пары с низким и высоким коэффициентом трения в паре с покрытиями Ti-C-Sa-P-O-N и Ti-Cr-B-N.

Согласно полученным результатам, исследованные покрытия характеризуются установившимся коэффициентом трения, слабо зависящим от материала подложки. Средний коэффициент трения покрытий Ti-C-Sa-P-O-N составляет менее 0,25, что типично для антифрикционных применений, а средний коэффициент трения покрытий Ti-Cr-B-N – 0,7, что характерно для фрикционных материалов.

В пятой главе представлены результаты исследований многослойных наноструктурных тепловыделяющих покрытий Ti-Al общей толщиной около 1,8 мкм и

толщиной отдельного слоя от 5 до 130 нм, осажденных на подложки из плавленого кварца, для оценки их возможного применения в качестве СО.

Исследования методом измерительного индентирования были проведены по разработанным методикам измерений МВИ УПР/09 и МВИ Тв/09. Анализ экспериментальных кривых зависимости твердости от глубины погружения индентора (Рис.6), позволил установить, что для всех образцов малые нагрузки на индентор дают относительно низкие значения твердости ($<4,5$ ГПа), что соответствует глубинам погружения индентора менее 100 нм. При увеличении нагрузок в интервале глубин погружения индентора (~ 130 -300 нм), отмеченном на рисунке 6, твердость каждого из образцов практически не меняется (в пределах ошибки измерений). При дальнейшем увеличении нагрузки (следовательно, и глубины погружения индентора) наблюдается повышение твердости покрытия, связанное с влиянием подложки из плавленого кварца, твердость которого 9,8 ГПа.

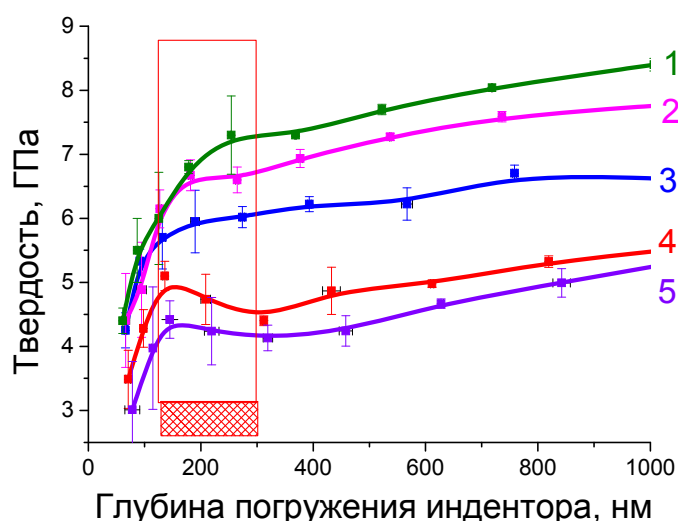


Рисунок 6 - Зависимость твердости от глубины погружения индентора в многослойные покрытия Ti-Al на подложке из плавленого кварца с толщиной отдельного слоя: 1 – 3,8 нм; 2 – 7,5 нм; 3 – 15 нм; 4 – 35 нм; 5 – 125 нм

Из приведенного на рисунке 7 графика зависимости твердости от толщины отдельного слоя многослойных покрытий Ti-Al видно, что для указанного на рисунке 6 интервала глубин погружения индентора зависимость твердости от толщины слоя имеет характер, схожий с кривой Холла-Петча, т.е. с уменьшением толщины отдельного слоя менее 35 нм твердость многослойных покрытий Ti-Al резко возрастает за счет увеличения числа межслойных границ.

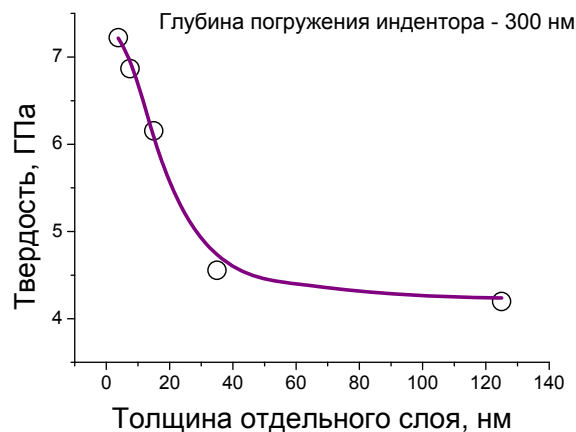


Рисунок 7 - Зависимость твердости от толщины слоя многослойных покрытий Ti-Al

На основе этих исследований был сделан вывод, что для создания СО перспективны покрытия с толщиной отдельного слоя не менее 35 нм, которые имеют твердость около 4,5 ГПа. При меньших толщинах отдельного слоя колебания по толщине под влиянием флуктуаций технологических параметров могут заметно влиять на свойства покрытий.

Однако, несмотря на то, что твердость многослойных покрытий Ti-Al в интервале толщин слоев 35-100 нм меняется слабо, данные покрытия не годятся для создания СО, поскольку в процессе хранения было найдено диффузионное взаимодействие компонентов с формированием интерметаллида Ti_3Al (Рис 8).

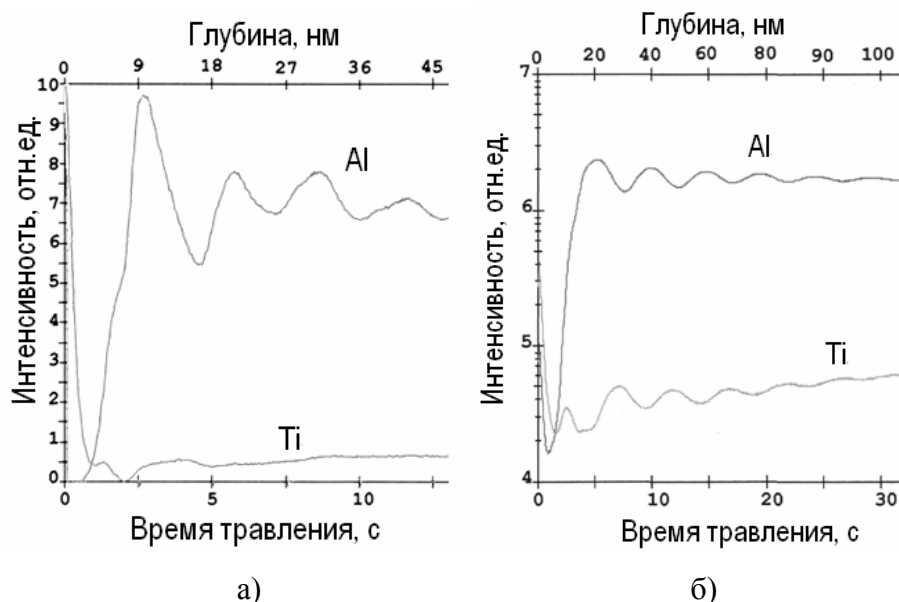


Рисунок 8 - Элементный профиль многослойного покрытия Ti-Al, полученный методом вторичной ионной масс-спектропии: а) в течение первой недели после осаждения: б) после выдержки образца на воздухе в течение 6 месяцев

Неизбежное изменение механических свойств многослойных покрытий Ti-Al при хранении в нормальных условиях исключает их применение в метрологии для создания СО.

Шестая глава посвящена разработке Государственных стандартных образцов модуля упругости и коэффициента трения наноматериалов.

Учитывая результаты проведенных экспериментальных исследований, в качестве типичных наноматериалов — кандидатов ГСО были выбраны наноструктурные покрытия Ti-C-Sa-P-O-N и Ti-Cr-B-N толщиной 1,8 мкм, полученные методом ионно-плазменного осаждения (магнетронного распыления). Процедура разработки ГСО была проведена в соответствии с ГОСТ 8.315-97.

Предложенное для создания СО модуля упругости наноструктурное покрытие Ti-C-Sa-P-O-N толщиной 1,8 мкм на подложке из плавленого кварца было метрологически исследовано на однородность (Рис. 9), временную стабильность в течение 8 месяцев, а также воспроизводимость технологического процесса получения.

По результатам проведенных исследований данный образец был аттестован в качестве Государственного стандартного образца (ГСО) модуля упругости наноматериала (МУ НМ) с аттестованным значением 202 ГПа и относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 9,8 % и внесен в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (раздел “Сведения об утвержденных типах стандартных образцов”) под рег. № 9451-2009.

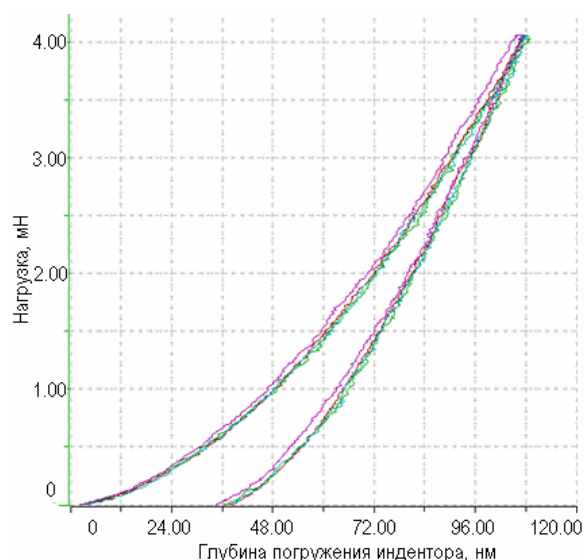


Рисунок 9 – Серия из четырех экспериментальных кривых, полученных методом измерительного индентирования на нанотвердомере “Nano-Hardness Tester” в разных секторах образца с покрытием Ti-C-Sa-P-O-N на подложке из плавленого кварца для изучения однородности

Трибологические характеристики (коэффициент трения и износ) исследованных покрытий практически не зависят от материала подложки в изученном диапазоне условий (схема “стержень – диск”; среда испытаний – воздух, нагрузка – 1 Н, линейная скорость – 5...10 см/с, контртело – шарик диаметром 3 мм из спеченного оксида алюминия (для испытания покрытия Ti-C-Ca-P-O-N) и твердого сплава (для испытания покрытия Ti-Cr-B-N). Это дало основание рассматривать магнетронные покрытия Ti-C-Ca-P-O-N и Ti-Cr-B-N на подложках из титана, обладающих высокой адгезионной прочностью, как потенциальные стандартные образцы коэффициента трения наноматериала, имеющие практически постоянный установившийся в ходе испытания коэффициент трения. Подложки из титана не годятся для создания стандартных образцов в виду неконтролируемого изменения свойств при нагреве до 200° в процессе ионно-плазменного осаждения.

Были разработаны и изготовлены два типа экспериментальных образцов с низким (менее 0,25) и высоким (более 0,65) коэффициентом трения. Данные образцы представляли собой двухслойный материал, состоящий из:

1) подложки из титана марки Grade 4 и наноструктурного покрытия Ti-C-Ca-P-O-N толщиной 1,8 мкм, полученного методом магнетронного осаждения (обозначение ГСО (КТ НКМ-0,25).

2) подложки из титана марки Grade 4 и наноструктурного покрытия Ti-Cr-B-N толщиной 1,8 мкм, полученного методом магнетронного осаждения (обозначение ГСО (КТ НКМ-0,65)).

Данные образцы также были метрологически исследованы на однородность, временную стабильность в течение 7 месяцев, а также воспроизводимость технологического процесса получения.

После чего они были аттестованы в качестве Государственных стандартных образцов (ГСО) коэффициента трения скольжения нанокристаллического материала (КТ-НКМ-0,25) с аттестованным значением 0,194 и относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 8 % и коэффициента трения скольжения нанокристаллического материала (КТ-НКМ-0,65) с аттестованным значением 0,685 и относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 6 % и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (раздел “Сведения об утвержденных типах стандартных образцов”) под рег. № 9651-2010 и № 9652-2010 соответственно.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны, аттестованы и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (раздел “Сведения об аттестованных методиках (методах) измерений”) три методики измерений механических и трибологических свойств.

2. Методом магнетронного распыления многокомпонентных СВС-мишеней получены однослойные наноструктурные покрытия Ti-C-Sa-P-O-N и Ti-Cr-B-N различной толщины в диапазоне 100 нм – 3 мкм и многослойные покрытия Ti-Al с толщиной отдельного слоя 7 – 130 нм с использованием однокомпонентных элементных мишеней.

3. Установлены закономерности влияния материала подложки, условий испытаний и толщины наноструктурных покрытий Ti-C-Sa-P-O-N и Ti-Cr-B-N на их механические и трибологические свойства:

- для наноструктурных покрытий Ti-C-Sa-P-O-N, осажденных на различные подложки, существует интервал глубин вдавливания индентора, в котором модуль упругости E постоянен ($E=202 \text{ ГПа} \pm 9,8\%$) и не зависит от материала подложки и приповерхностных дефектов, что является необходимым условием для создания стандартного образца модуля упругости. Минимальная толщина покрытия для корректной оценки твердости и модуля упругости составляет 500 нм.

- коэффициент трения скольжения f наноструктурных покрытий Ti-C-Sa-P-O-N в паре с контртелом из Al_2O_3 и Ti-Cr-B-N в паре с контртелом из WC-6%Co практически не зависит от материала подложки и при определенных условиях испытаний (нагрузка – 1 Н, линейная скорость 5...10 см/с, схема “стержень – диск”) составляет $f=(0,194 \pm 8\%)$ и $f=(0,685 \pm 6\%)$, соответственно;

- адгезионная/когезионная прочность и характер разрушения получаемых наноструктурных покрытий в сильной мере зависят от материала подложки, а именно: адгезионная прочность покрытий Ti-Cr-B-N и Ti-C-Sa-P-O-N толщиной 1,8 мкм на подложках из плавленого кварца в 1,5 и 2,5 раза выше, чем на подложках из сапфира, что обусловлено влиянием напряжений, возникающих на границе “покрытие-подложка” вследствие 10-кратной разницы в средних значениях линейных коэффициентов теплового расширения плавленого кварца ($\alpha=0,58 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и сапфира ($\alpha_{\perp}=5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в интервале температур 25...200⁰С. Разрушение покрытия Ti-Cr-B-N на подложке из сапфира происходит путем образования шевронных трещин, а разрушение покрытия на подложке из плавленого кварца – путем образования замкнутых (герцевских) трещин.

4. На основании результатов проведенных исследований дано обоснование выбора материалов для создания стандартных образцов (СО):

- наиболее перспективными для создания СО модуля упругости выбраны однослойные наноструктурные покрытия Ti-C-Sa-P-O-N толщиной 1,8 мкм на подложках из плавленого кварца, поскольку они имеют самый протяженный по глубине вдавливания интервал постоянных значений модуля упругости (80-200 нм (4,5-11% от толщины покрытия)), а для СО коэффициента трения - наноструктурные покрытия Ti-C-Sa-P-O-N и Ti-Cr-B-N толщиной 1,8 мкм на подложках из микроструктурированного титана как обладающие наибольшей адгезионной прочностью.

5. Разработаны, аттестованы и внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (раздел “Сведения об утвержденных типах стандартных образцов”) три Государственных стандартных образца: ГСО модуля упругости наноматериала (МУ НМ), ГСО коэффициента трения скольжения нанокристаллического материала (КТ-НKM-0,25) и (КТ-НKM-0,65) с низким и высоким коэффициентом трения, соответственно.

Основные результаты диссертационной работы представлены в публикациях:

- 1) Левашов Е.А., Петржик М.И., Тюрина (Бычкова) М.Я., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Цыганков П.А., Рогачев А.С. Многослойные наноструктурные тепловыделяющие покрытия. Получение и аттестация их механических и трибологических свойств // *Металлург.- М., 2010.-№9.-С.66-74.*
- 2) Левашов Е.А., Штанский Д.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Петржик М.И., Тюрина (Бычкова) М.Я., Шевейко А.Н. Многофункциональные наноструктурные покрытия: получение, структура и обеспечение единства измерений механических и трибологических свойств // *Деформация и разрушение материалов. -М., 2009.-№11.-С.19-36.*
- 3) С.Н. Григорьев, В.Ю. Фоминский, Р.И. Романов, Г.Г. Калустян, М.Я. Бычкова. Влияние режимов импульсного лазерного осаждения на трибомеханические свойства тонкопленочных покрытий Mo-Se-Ni-C // *Упрочняющие технологии и покрытия. –М., 2011.- №9.-С.23-31.*
- 4) E.A.Levashov, D.V.Shtansky, Ph.V.Kiryukhantsev-Korneev, M.I. Petrzhik, M.Ya. Tyurina (Bychkova), and A.N. Sheveyko. Multifunctional Nanostructured Coatings: Formation, Structure, and the Uniformity of Measuring Their Mechanical and Tribological Properties // *Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2010, № 10, pp. 917–935.*
- 5) E.A. Levashov, M.I. Petrzhik, M.Ya. Tyurina (Bychkova), F.V. Kiryukhantsev-Korneev, P.A. Tsygankov, and A.S. Rogachev. Multilayer nanostructured heat-generating coatings. Preparation

and certification of mechanical and tribological properties // Metallurgist, Vol. 54, №. 9–10, 2011, pp.623-634.

6) Тюрина (Бычкова) М.Я., Петржик М.И., Левашов Е.А. Влияние типа подложки на механические и трибологические свойства наноструктурированных покрытий // Сборник тезисов II всероссийской конференции “Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях” в МИФИ. –М., 2009.-С.421-422.

7) Tyurina (Bychkova) M.Ya., Petrzhik M.I., Kozlova N.S., Levashov E.A. The attestation of functional properties of nanostructured coatings by advanced mechanical surface testing // Abstracts of The Second International Competition of Scientific Papers in Nanotechnology for Young Researchers. “Rusnanotech’09”. –М., 2009.-P.261-262.

8) М.Я. Тюрина (Бычкова), М.И. Петржик, Н.С. Козлова, Е.А. Левашов. Разработка ГСО для обеспечения единства измерений механических и трибологических свойств наноструктурированных покрытий // Тезисы докладов XIV Национальной конференции по росту кристаллов и IV Международной конференции “Кристаллофизика XXI века”, посвященной памяти М.П. Шаскольской в ИК РАН. –М., 2010.-Т.2.-С.231.

9) Петржик М.И., Бычкова М.Я., Козлова Н.С., Садикова А.В., Левашов Е.А. Разработка стандартных образцов модуля упругости и коэффициента трения наноматериалов // Сборник трудов III Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», Екатеринбург, 12-17 сентября 2011 г., с.134-136.

10) Левашов Е.А., Петржик М.И., Тюрина (Бычкова) М.Я., Штанский Д.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н. Перспективные функциональные наноструктурные пленки и покрытия. Получение и аттестация их механических и трибологических свойств // Сборник тезисов “XXI Всероссийского совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям”, Санкт-Петербург, 2010, С.40-41.

* * *

Автор выражает глубокую признательность коллективу Межкафедральной учебно-испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков “Монокристаллы и заготовки на их основе” (ИЛМЗ) НИТУ «МИСИС» и лично заведующей ИЛМЗ, ст.н.с., к.ф.-м.н. Козловой Нине Семеновне за оказанную помощь на всех этапах работы.