







Received: 31.08.2018
Revised: 28.09.2018
Accepted: 26.10.2018
DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.106-115

STUDYING THE ADHESION STRENGTH AND MECHANICAL PROPERTIES OF COATINGS ON ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOY SAMPLES

S. V. Smirnov^{1, a)}, D. A. Konovalov^{1, b)*}, S. T. Kalashnikov², and E. O. Smirnova^{1, c)}

¹IES UB RAS, 34 Komsomolskaya St., Ekaterinburg, 620049, Russian Federation

²South-Ural SC UB RAS, Ilmen Nature Reserve, Chelyabinsk Region, 454000, Miass, Russian Federation

a)  <https://orcid.org/0000-0002-2083-5377> ;  smirnov.sergy@bk.ru ;
 b)  <https://orcid.org/0000-0002-8255-0457> ;  satterkein@yandex.ru;
 c)  <https://orcid.org/0000-0002-3954-2873> ;  oleandreo@yandex.ru

*Corresponding author. E-mail: satterkein@yandex.ru

Address for correspondence: 620049, Ekaterinburg, ul. Komsomolskaya, 34, Russian Federation

Tel.: (343) 362 30 27; Fax: (343) 374 53 30

The paper presents results of comparative studies of the mechanical properties and adhesive strength of a hard anodic oxide coating and a coating applied on the surface of the AMg6 aluminum-magnesium alloy by chromating, widely used in the construction of rocket and space equipment. It is established that, among all the investigated protective coatings on the AMg6 aluminum-magnesium alloy, an anodic oxide coating additionally impregnated with the Anakrol-204 anaerobic adhesive sealant has the best combination of mechanical properties and resistance to adhesive fracture under local effects.

Keywords: anodic oxide coatings, adhesion, scratch test, indentation.

Acknowledgment

The research was performed with the use of the equipment of the Plastometriya collective use center affiliated to IES UB RAS, Ekaterinburg, according to the work schedule of the Comprehensive Basic Research Program of UB RAS, project no. 18-11-1-11.

References

1. Tomashov N.D., Tyukina M.N., Zalivalov F.P. *Tolstosloinoe anodirovanie alyuminiya i ego splavov* [Thick-Layer Anodizing of Aluminum and its Alloys]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1968, 156 p. (In Russian).
2. Anurev V.I. *Spravochnik konstruktora_mashinostroitelya* [Handbook of Mechanical Engineer]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2001, vol. 1, ed. 8, 920 p. (In Russian).
3. GOST 9.303-84. *Edinye trebovaniya k zashchite ot korrozii i stareniya. Pokritiya metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Osnovnie trebovaniya k vyboru*. [Unified system of corrosion and ageing protection. Metallic and non-metallic inorganic coatings. General requirements for selection]. (In Russian).
4. Artur V. Brake. *Tekhnologii anodirovaniya alyuminiya* [Aluminum Anodizing Technology]. Moscow, Interall Publ., 2000. (In Russian).
5. Sorokozherdiev A. V. Operation of rocket and space equipment. *Reshetnevskie Chteniya*, 2011, no. 15, vol. 1, pp. 301–302. (In Russian).

6. *Poverkhnostnyye sloi i vnutrennie granitsy razdela v geterogennykh materialakh* [Surface Layers and Internal Interfaces in Heterogeneous Materials, V.E. Panin, ed.]. Novosibirsk, SO RAN Publ., 2006, 520 p. (In Russian).
7. Volinsky A.A., Moody N.R., Gerberich W.W. Interfacial toughness measurements for thin films on substrates (Overview). *Acta Materialia*, 2002, vol. 50, pp. 441–466. DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00354-8.
8. Bull S.J., Berasetegui E.G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International*, 2006, vol. 39, pp. 99–114. DOI 10.1016/j.triboint.2005.04.013.
9. Brusentseva T.A., Filippov A.A., Fomin V.M., Smirnov S.V., Veretennikova I.A. Modification of Epoxy Resin with Silica Nanoparticles and Process Engineering of Composites Based on Them. *Mech. Compos. Mater.*, 2015, vol. 51, no. 4, pp. 531–538. DOI: 10.1007/s11029-015-9523-6.
10. Hutchinson J.W., Suo Z. Mixed mode cracking in layered materials. *Advances in Applied Mechanics*, 1992, vol. 29, pp. 63–191. DOI 10.1016/S0065-2156(08)70164-9.
11. ISO 14577-1:2002, Metallic materials Instrumented indentation test for hardness and materials parameters, part 1: test method.
12. GOST R 8.748-2011. *Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmereniy. Metally i splavy. Izmerenie tverdosti i drugikh kharakteristik materialov pri instrumentalnom indentirovanii* [State system for ensuring the uniformity of measurements. Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters]. (In Russian).
13. Bull S.J. Failure modes in scratch adhesion testing. *Surface & Coatings Technology*, 1991, vol. 50, iss. 1, pp. 25–32. DOI 10.1016/0257-8972(91)90188-3.
14. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load-displacement sensing indentation experiments. *Mater. Res.*, 1992, vol. 7, iss. 6, pp. 1564–1583. DOI 10.1557/JMR.1992.1564.

Подана в журнал: 31.08.2018

УДК 620.179.4

DOI: 10.17804/2410-9908.2018.5.106-115



ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОБРАЗЦАХ АЛЮМИНИЙ-МАГНИЕВОГО СПЛАВА



С. В. Смирнов^{1, а)}, Д. А. Коновалов^{1, б)*}, С. Т. Калашников², Е. О. Смирнова^{1, в)}

¹Институт машиноведения УрО РАН, ул. Комсомольская, 34, г. Екатеринбург, Российская Федерация

²Южно-Уральский научный центр УрО РАН, Ильменский заповедник, Челябинская область,
г. Миасс, Российская Федерация

а)  <https://orcid.org/0000-0002-2083-5377> ;  smirnov.sergy@bk.ru ;

б)  <https://orcid.org/0000-0002-8255-0457> ;  satterkein@yandex.ru;

в)  <https://orcid.org/0000-0002-3954-2873> ;  oleandreo@yandex.ru

* Ответственный автор. Электронная почта: satterkein@yandex.ru

Адрес для переписки: 620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34, Российская Федерация

Тел.: +7 (343) 362–30–27; факс: +7 (343) 374–53–30

Представлены результаты сравнительных исследований механических свойств и адгезионной прочности анодно-окисного твердого покрытия и покрытия, нанесенного методом хроматирования на поверхность алюминий-магниевого сплава АМг6, широко используемого в конструкциях ракетно-космической техники. Установлено, что наилучший комплекс механических свойств и сопротивление адгезионному разрушению при локальном воздействии из исследованных защитных покрытий на алюминий-магниевом сплаве АМг6 имеет анодно-окисное твердое покрытие, дополнительно пропитанное анаэробным клеем-герметиком Анакрол-204.

Ключевые слова: анодно-окисные покрытия, адгезия, скретч-тест, индентирование.

1. Введение

Твердое анодно-окисное покрытие на поверхности алюминиевых сплавов используется для изделий, работающих в условиях повышенных контактных нагрузок и трения [1, 2], в том числе и для защиты от коррозии поверхностей элементов конструкций ракетно-космической техники. Поэтому помимо антикоррозионных свойств покрытия должны обеспечивать прочность и износостойчивость контактирующих поверхностей. Покрытие формируется гальваническим методом в электролитах серной или хромовой кислот по режимам в соответствии с ГОСТ 9.303-84 [3]. Покрытие после нанесения на поверхность металла имеет значительную пористость, и для придания антикоррозионных свойств его подвергают дополнительной обработке, призванной уменьшить размер и закупорить поры. Обычно для этого осуществляется выдерживание изделия в кипящей воде, при котором происходит снижение пористости в результате химической адсорбции воды и гидроксильных ионов на поверхности пор и кристаллизации электролита, а также используется пропитка поверхности покрытий клеями и лаками [1, 2, 4]. В работе [5] отмечается эффективность использования пропитки из клея-герметика Анакрол-204 для повышения долговечности покрытия на алюминий-магниевом сплаве внутренней поверхности пневмоканалов для ракетной техники из алюминиевых сплавов, подвергающихся периодическому контактному механическому взаимодействию с запорной арматурой. Анодно-окисные покрытия используются также в качестве подслоя для нанесения защитных и декоративных лакокрасочных покрытий на алюминиевые изделия. Для этих же условий возможно использование защитного слоя, созданного

на поверхности алюминиевых изделий методом хроматирования. Во всех случаях для применяемых покрытий важно иметь высокие показатели по сопротивлению внешним механическим воздействиям, в том числе локальным.

Известно, что свойства материалов отличаются от свойств поверхностных слоев, что связывается как с воздействием окружающей среды, так и с особым энергетическим состоянием материала на поверхности и вблизи ее [6]. Свойства материала изделия определяют его конструкционную прочность, способность воспринимать интегральные эксплуатационные нагрузки. От уровня механических свойств поверхностных слоев зависит сопротивление повреждающему действию локальных нагрузок (вмятины, царапины, сколы и др.). Для исследования в лабораторных условиях разрушения покрытий при механическом воздействии многие авторы, используя методы индентирования и склерометрии [7–9 и др.], определяя не только твердость, но и характеристики трещиностойкости и адгезионной прочности, используемые при инженерных расчетах. Цель исследований – определение характеристик механических свойств и адгезионной прочности некоторых твердых защитных покрытий на алюминий-магниевого сплава АМг6, которые используются в изделиях ракетно-космической техники.

2. Материалы и методики исследования

Защитные покрытия были нанесены в «ГРЦ Макеева» на карточки из листов холоднокатаного алюминий-магниевого сплава АМг6 толщиной 3 мм. Для нанесения покрытий были использованы следующие технологии.

1. Анодирование в сернокислотном электролите (концентрация H_2SO_4 – 250 г/л; температура электролита – минус 5 °С; плотность тока – 4/дм²; время обработки с механическим перемешиванием – 90 мин; промывка струйная в холодной воде + промывка в ультразвуковой ванне для удаления электролита из пор) – в дальнейшем в статье обозначено как покрытие АОТ.

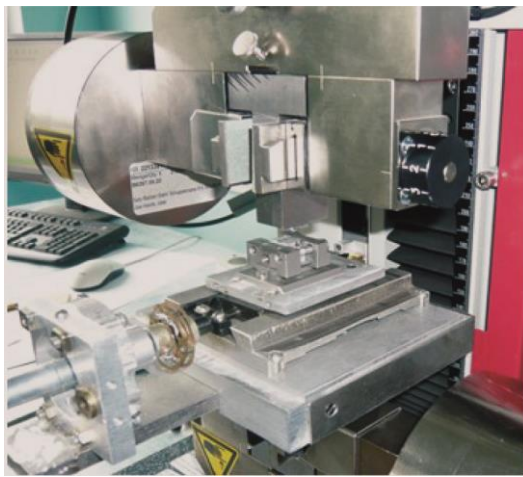
2. Анодирование в сернокислотном электролите по указанному выше режиму с последующей пропиткой анаэробным клеем-герметиком Анакрол-204 (нанесение окунанием; фиксирование при температуре 22 °С в течение 25 мин; удаление излишков клея салфеткой, смоченной в дистиллированной воде; полимеризация при температуре 22–25 °С в течение 24 ч) – в дальнейшем обозначено как покрытие АОТП.

3. Хроматирование в водном растворе бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ (концентрация – 45 г/л; температура – плюс 85–90 °С; время обработки – 30 мин) – в дальнейшем обозначено как покрытие ХБК.

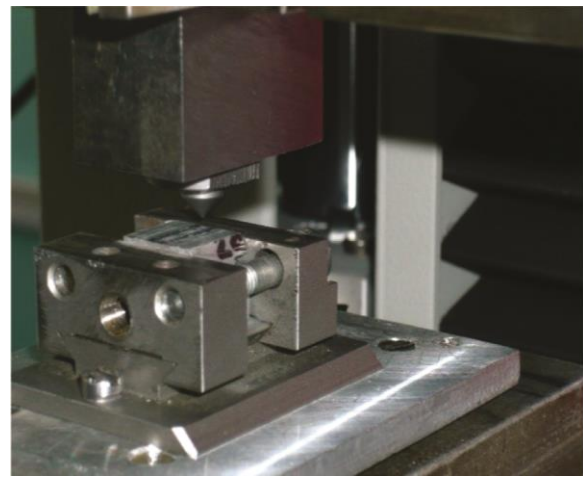
Шероховатость, определенная с использованием бесконтактного профилографа-профилометра NT 1100 составляла $Ra = 1,25$ мкм. Адгезионную прочность покрытий исследовали склерометрическим методом путем царапания (скретч-тесты) на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z2,5, дополнительно оборудованной приспособлением в виде механизированного перемещаемого предметного столика, закрепленного в нижнем неподвижном захвате машины (рис. 1). Перемещение столика производилось микродвигателем с регулируемой частотой вращения вала. Образец закрепляли на столике при помощи фиксирующих винтов. Индентор подвели к образцу с первоначальной величиной нагрузки 1 Н. После этого синхронно включался привод перемещения предметного столика в горизонтальном направлении и начиналось вертикальное перемещение индентора с возрастающей нагрузкой. В качестве индентора использовали алмазный конус Роквелла с углом при вершине 120° и радиусом скругления при вершине конуса 200 мкм по ГОСТ 9377-81. Скорость горизонтального перемещения в испытаниях составляла 4 мм/мин, скорость перемещения траверсы испытательной машины Zwick/Roell Z2,5 – 60 мкм/мин. Заданные параметры испытаний позволяли формировать на поверхности испытываемого образца царапину с возрастающей глубиной. В процессе испытаний осуществлялась запись изменения во времени верти-

кальной и горизонтальной составляющих нагрузки на индентор и горизонтального перемещения подвижного столика. Для этого сигналы от соответствующих датчиков через аналого-цифровой преобразователь передавались на компьютер, где осуществлялась их дальнейшая обработка.

Таким образом были испытаны все образцы. На каждый образец наносили 5 царапин и результаты усредняли. После испытаний образцы подвергались визуальному изучению и макросъемке на бинокулярном стереоскопическом микроскопе БМС-1 и микросъемке с помощью бесконтактного профилометра Wyko NT 1100. Толщина покрытия определялась также с помощью профилометра в месте, где происходило хрупкое разрушение покрытия и его отслаивание от металла. Полученные результаты испытаний использовали при расчетах адгезионной прочности.



а



б

Рис. 1. Приспособление для проведения скретч-тестов на испытательной машине Zwick/Roell Z2,5: а – общий вид; б – образец на предметном столике

В качестве характеристики адгезионного разрушения путем отслоения покрытия от подложки была использована величина удельной упругой энергии на единицу площади границы сцепления [10], которая в отсутствии остаточных напряжений в покрытии может быть приближенно определена по формуле

$$G^* = Z \frac{\sigma_t^2 h}{E}, \quad (1)$$

где $\sigma_t = \frac{F_t}{S}$ – тангенциальная составляющая давления индентора, действующего на покрытие при нанесении царапины, в момент возникновения отслоения; F_t , S – тангенциальная составляющая усилия, действующего на покрытие при нанесении царапины и площадь вертикальной проекции контактной поверхности индентора с покрытием в момент возникновения отслоения, соответственно; h – толщина покрытия; E – модуль Юнга для материала покрытия; $Z = 1$ – для момента инициации отслоения ($Z = 0,5$ – при распространении трещины расщепления).

Для количественного измерения профиля царапины и произведенных в результате испытаний повреждений покрытия использовали бесконтактный профилометр-профилограф Optical profiling system Veeco WYKO NT 1100, работающий по принципу интерферометрического микроскопа. Измерения проводились в автоматическом режиме по методике «Вертикальная сканирующая интерферометрия» (Vertical scanning interferometry – VSI), позволяю-

щей измерять поверхности с высокими значениями шероховатости, а также различные элементы рельефа высотой/глубиной до нескольких миллиметров. Калибровку производили по калибровочным плиткам из комплекта прибора. Дополнительно использовали электронно-сканирующий микроскоп Tescan VEGAII XMU с системой рентгеновского волнодисперсионного микроанализа INCA WAVE 700 и энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450 с ADD детектором. Микроскоп предназначен для получения изображения поверхности объекта с высоким пространственным разрешением, точного микроанализа элементного состава металлических и неметаллических (нетокопроводящих) материалов.

Механические свойства покрытия определяли с использованием системы измерения микротвердости FISCHERSCOPE HM2000 XYm методом инструментального индентирования по ISO 14577-1:2002 (ГОСТ Р 8.748-2011) [11, 12].

В соответствии с методикой, реализованной в программном обеспечении прибора твердость определяется, как отношение приложенной в данный момент силы к контактной площади:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}, \quad (2)$$

где P_{\max} – максимальная прикладываемая нагрузка; A – контактная площадь, которая для индентора Виккерса рассчитывается по контактной глубине невосстановленного отпечатка h_c

$$A(h_c) = 24,56h_c^2. \quad (3)$$

Контактная глубина находится из соотношения

$$h_c = h_{\max} - \beta \frac{P_{\max}}{s}, \quad (4)$$

где $s = dP/dh$ – контактная жесткость на начальном участке стадии разгрузки; β – коэффициент, зависящий от геометрии индентора ($\beta = 0,75$ для инденторов Виккерса и Берковича).

Приведенный модуль упругости E^* рассчитывается по формуле:

$$E^* = \frac{s\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}}. \quad (5)$$

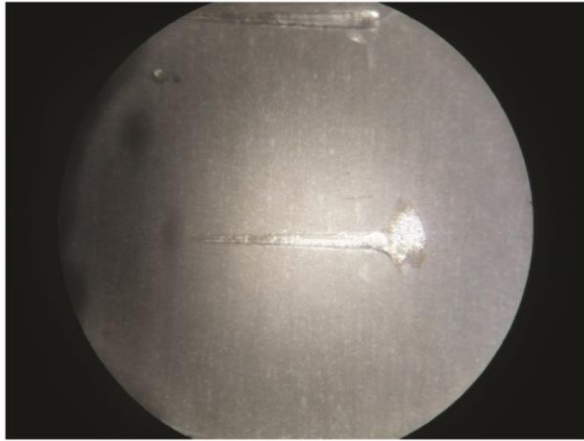
Упругие характеристики материала модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν связаны с приведенным модулем упругости E^* соотношением

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_{indenter}^2}{E_{indenter}}. \quad (6)$$

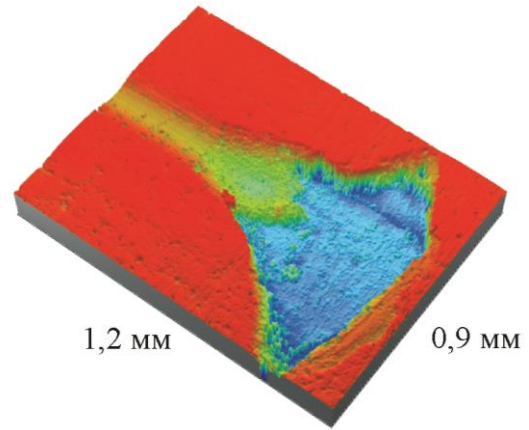
Для стандартного алмазного индентора модуль Юнга $E_{indenter} = 1140$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu_{indenter} = 0,07$.

3. Результаты и их обсуждение

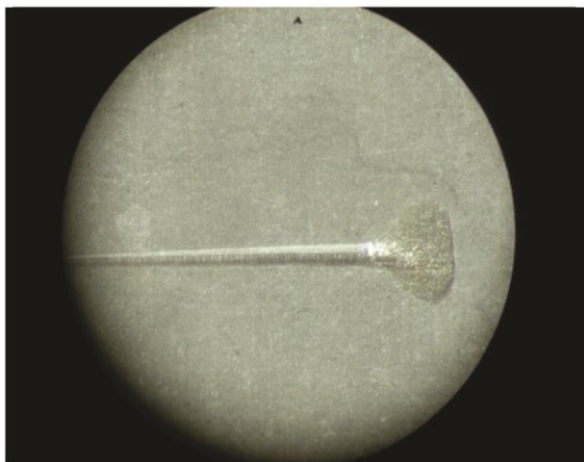
Фотографии царапин после испытаний и их 3D-профилограммы вблизи места адгезионного разрушения представлены на рис. 2.



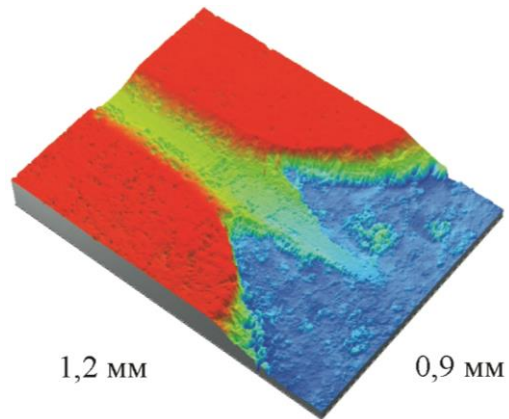
a



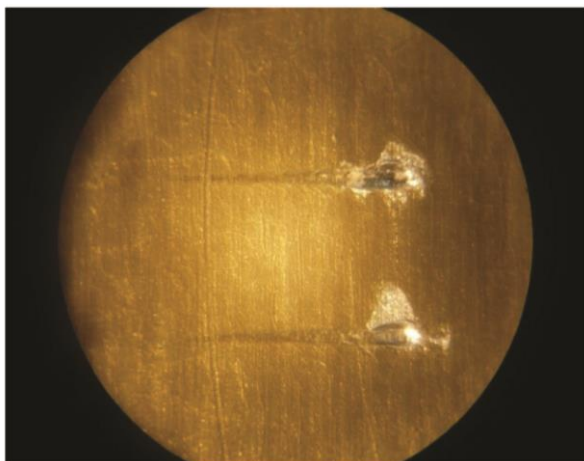
б



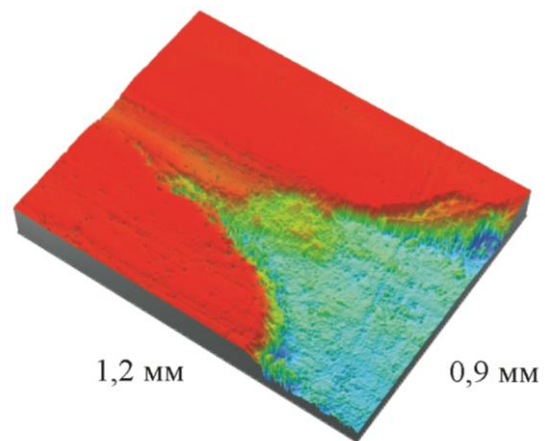
в



в



д



е

Рис. 2. Царапины на образцах с покрытиями АОТ (*a, б*), АОТП (*в, г*), ХБК (*д, е*):
съемка через окуляр микроскопа БМС-1 – *a, в, д* (увеличение $\times 25$);
б, г, е – 3D-профиль участков царапин вблизи области адгезионного разрушения

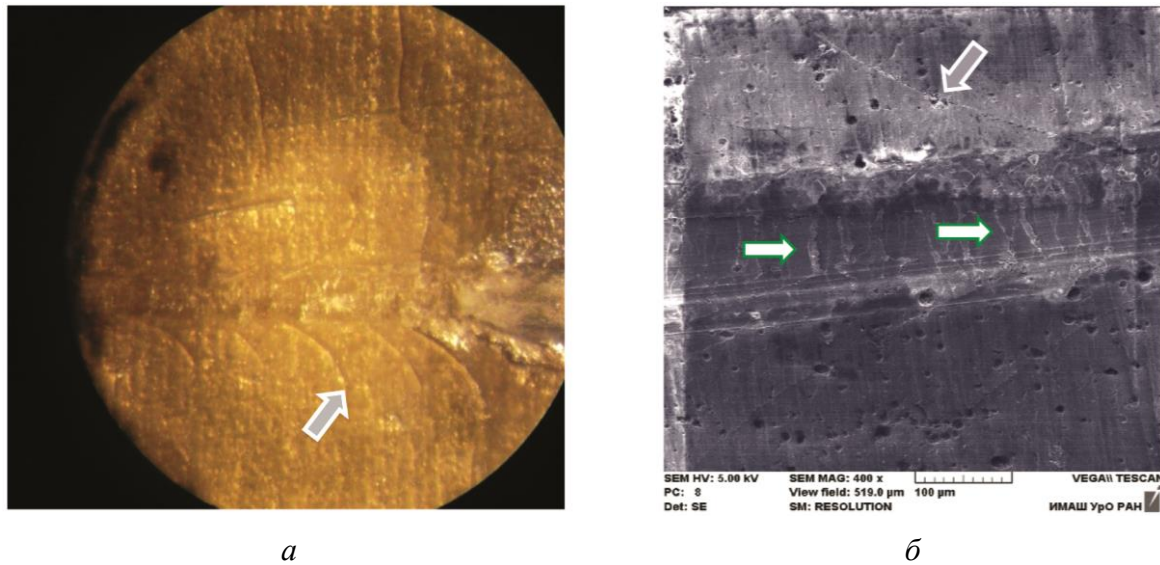


Рис. 3. Боковые трещины когезионного характера при царапании ХБК покрытия: *серые* стрелки – боковые трещины; *белые* стрелки – поперечные трещины на дне царапины (*а* – съемка через окуляр оптического микроскопа, увеличение $\times 88$; *б* – съемка на электронном сканирующем микроскопе)

Значения модуля упругости Юнга E , необходимые для расчета удельной энергии адгезионного разрушения покрытий по формуле (1) и определенные по методике Оливера-Фарра при инструментальном индентировании [14], представлены в табл. 1. Для расчетов значений E по формуле (6) условно приняли, что коэффициент Пуассона для всех исследованных покрытий равен 0,3. При этом руководствовались тем, что цель работы – проведение сравнительных испытаний, а влияние коэффициента Пуассона не столь велико, чтобы качественно исказить результаты расчетов.

Таблица 1 – Механические свойства покрытий

Покрытие	Твердость по Виккерсу HV, кг/мм ²	Контактный нормальный модуль упругости E , ГПа	Доля упругой работы в общей работе индентирования n_{IT} , %	Показатель ползучести c_{IT} , %
АОТ	376	85,7	30,1	5,1
АОТП	79	45	13,5	3,0
ХБК	322	74,9	28,1	5,1

В табл. 2 представлены значения толщин покрытий и площади поперечного сечения S царапин в местах возникновения отслоения, измеренные по результатам профилометрического анализа (рис. 4) и значения тангенциального усилия F_t на индентор, соответствующие моменту возникновения отслоения покрытий, которые были определены по результатам сопоставления фотографий царапин (рис. 1), горизонтального перемещения индентора и данных диаграмм царапания (рис. 5).

Регистрируемые на диаграммах царапания (рис. 5) локальные осцилляции величины тангенциального усилия связаны с образованием мелких трещин на дне и по бокам царапины (рис. 3). При адгезионном разрушении в виде секторного отслоения участка поверхности покрытия происходит резкое падение тангенциального усилия на индентор.

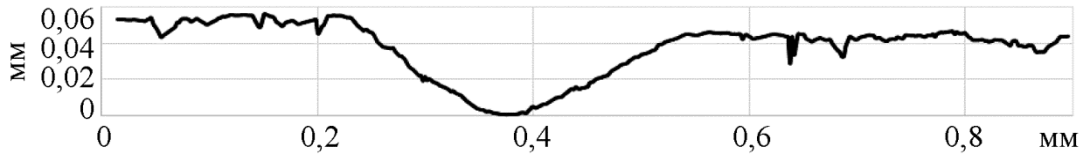


Рис. 4. Профиль царапины на покрытии АОТП в месте возникновения отслоения

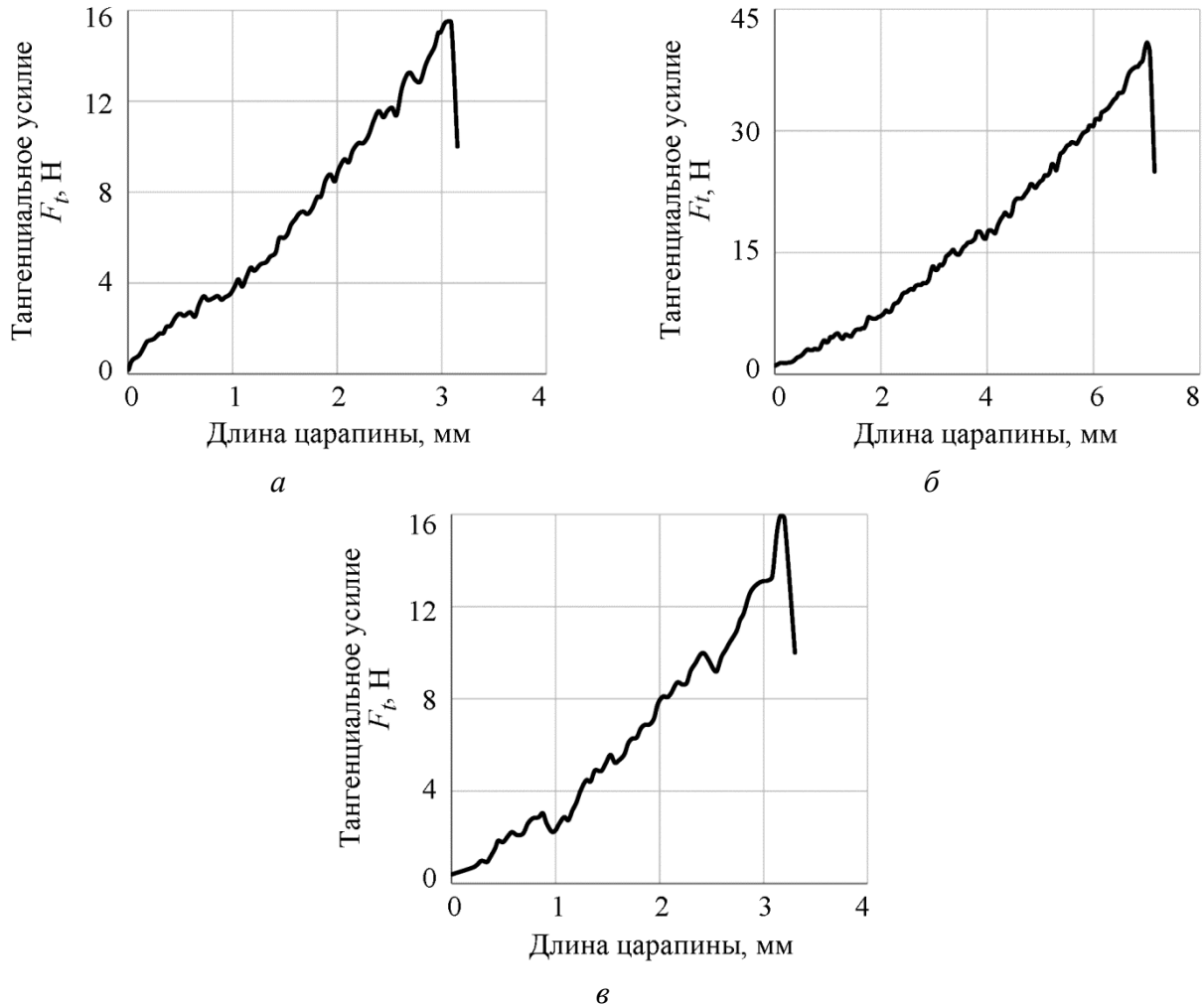


Рис. 5. Диаграммы царапания для покрытий АОТ (а), АОТП (б) и ХБК (в)

Таблица 2 – К расчету величины удельной энергии адгезионного разрушения покрытий

Покры- тие	Толщина покрытия h , мм	Площадь поперечного сечения царапи- ны в момент отслоения покрытия S , мм ²	Тангенциаль- ное усилие в момент отслоения покрытия F_t , Н	Удельная энергия адгезионного разрушения G^* , Дж/м ²	Удельная энергия адгезионного разрушения на ед. толщины покрытия G^*/h , Дж/м ³
АОТ	0,07	0,005097	15,5	7,6	108000
АОТП	0,095	0,01201	41,5	24,9	262000
ХБК	0,075	0,005212	16	9,4	126000

Из результатов расчетов (табл. 2) следует, что наибольшую удельную энергию адгезионного разрушения при локальной тангенциальной нагрузке G^* , реализуемой в процессе нанесения царапины, имеет анодно-окисное твердое покрытие АОТП, дополнительно пропитанное клеем-герметиком, а наименьшее – покрытие, полученное методом химического хромирования в бихромате калия ХБК.

Сравнение показателей механических свойств покрытий, определенных методом инструментального индентирования, показало, что наиболее высокий нормальный модуль упругости и склонность к большему упругому восстановлению отпечатка от локального воздействия нагрузки имеет покрытие АОТ (показатель n_{IT} выше, чем для других покрытий). Все исследованные покрытия характеризуются низким уровнем вязкостных свойств, что определяет их высокую сопротивляемость длительным нагрузкам. Это следует из малых значений показателя ползучести $c_{IT} = 3-5\%$. У алюминий-магниевого сплава, на который были нанесены покрытия, измеренное $c_{IT} = 0,8\%$.

4. Заключение

Наилучший комплекс механических свойств и сопротивление адгезионному разрушению при локальном воздействии из исследованных защитных покрытий на алюминий-магниевого сплаве АМг6 имеет твердое анодно-окисное покрытие, дополнительно пропитанное анаэробным клеем-герметиком АНАКРОЛ-204.

Благодарность

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН (г. Екатеринбург) по плану работ Комплексной программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект 18-11-1-11).

Литература

1. Томашов Н. Д., Тюкина М. Н., Заливалов Ф. П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. – М. : Машиностроение, 1968. – 156 с.
2. Анурьев В. И. Справочник конструктора-машиностроителя. – М. : Машиностроение, 2001. – Т. 1. – 8-е изд., перераб. и доп. – 920 с.
3. ГОСТ 9.303-84. Единые требования к защите от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Основные требования к выбору.
4. Артур В. Браке. Технологии анодирования алюминия. – М. : Interall, 2000.
5. Сорокожердиев А. В. Эксплуатация ракетно-космической техники // Решетневские чтения. – 2011. – Т. 1, № 15. – С. 301–302.
6. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т физики прочности и материаловедения ; отв. ред. В. Е. Панин. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2006. – 520 с.
7. Volinsky A. A, Moody N. R., Gerberich W. W. Interfacial toughness measurements for thin films on substrates (Overview) // Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50. – P. 441–466. – DOI: 10.1016/S1359-6454(01)00354-8.
8. Bull S. J., Berasetegui E. G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing // Tribology International. – 2006. – Vol. 39. – P. 99–114. – DOI: 10.1016/j.triboint.2005.04.013.
9. Modification of Epoxy Resin with Silica Nanoparticles and Process Engineering of Composites Based on Them / T. A. Brusentseva, A. A. Filippov, V. M. Fomin, S. V. Smirnov, I. A. Veretennikova // Mech. Compos. Mater. – 2015. – Vol. 51, no. 4. – P. 531–538. – DOI: 10.1007/s11029-015-9523-6.
10. Hutchinson J. W., Suo Z. Mixed mode cracking in layered materials // Advances in Applied Mechanics. – 1992. – Vol. 29. – P. 63–191. – DOI: 10.1016/S0065-2156(08)70164-9.
11. ISO 14577-1:2002. Metallic materials Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. – Test method : part 1. – 2002.
12. ГОСТ Р 8.748-2011. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании.
13. Bull S. J. Failure modes in scratch adhesion testing // Surface & Coatings Technology. – 1991. – Vol. 50, iss. 1. – P. 25–32. – DOI 10.1016/0257-8972(91)90188-3.
14. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load-displacement sensing indentation experiments // Matter. Res. – 1992. – Vol. 7, iss. 6. – P. 1564–1583. – DOI 10.1557/JMR.1992.1564.