

文章编号: 1001-4888(2007)06-0625-06

测量界面软铬层力学性质的纳米压入法^{*}

张国祥^{1,2,3}, 李怀学^{1,3}, 张 坤¹, 罗耕星¹

(1. 中国科学院力学研究所, 北京 100080; 2. 山东理工大学 材料科学与工程学院, 淄博 255000;

3. 中国科学院研究生院, 北京 100080)

摘要: 为了测量双层铬的界面软铬层力学性质, 提出了化学腐蚀基体法, 通过溶解掉基体制备没有基体支撑的自由铬层, 将在横截面内线状显示的界面转化为界面表面(铬层与基体相连接的面), 避免了横截面不能显示界面表面的缺点。对界面表面进行纳米压入实验和借助于表征薄膜力学性质的表面压入能量法, 测得了描述界面软铬层力学性质的弹性模量和压入弹、塑性功等参数。

关键词: 力学性质; 纳米压入; 化学腐蚀基体; 界面表面; 软铬层

中图分类号: O347.1 **文献标识码:** A

0 引言

由于铬的低摩擦系数和高熔点以及耐腐蚀等优点, 利用电镀手段得到的镀铬层在工业中得到了广泛的应用^[1], 但铬层从基体上剥落成为影响铬层寿命的主要因素^[2]。为了提高铬层和基体之间的界面结合强度, 往往在基体上先镀一层软铬再镀硬铬, 形成双镀铬层结构。硬铬层起到对基体的保护作用, 软铬层的存在则是为了增加界面结合强度^[3]。软铬层的组织结构和力学性质一方面受到基体和电镀工艺参数的影响, 另一方面, 它又影响着铬层和基体之间的界面结合强度^[4]。

众所周知, 影响界面结合强度的主要因素有界面材料的组织结构和力学性质^[5]等, 为此, 为了描述软铬层对界面结合强度的影响, 文献[6~8]对它的组织结构进行了广泛的研究。利用先进的材料微观结构分析仪器, 结合离子束刻蚀法^[6]在横截面内对其结构进行分析以及化学溶解基体法^[7,8]对其界面表面组织形貌进行研究, 结果表明: 软铬层是由晶粒尺寸在 30~40 纳米之间、致密的以及存在网状初始裂纹、垂直界面的柱状晶微观组织组成, 但对其力学性质的描述尚未见到报道。其原因是: 由于软铬层处于硬铬层和基体之间, 传统的拉伸^[9]、弯曲^[10]法测得的是整个涂层(薄膜)的平均力学性能, 为此通过上述方法, 将软铬层的力学性质从测试结果中提炼出来很难甚至无法实现。利用目前广泛被使用的涂层(薄膜)表面纳米压入法^[11]测量软铬层的力学性质, 存在同拉伸、弯曲得到的硬铬层和软铬层同样的问题, 很显然也不现实; 利用横截面压入测量软铬层的力学性质, 由于软铬层的厚度很小和铬层的硬度与基体有很大差异, 压头也很难定位, 测量结果也要受到基体和硬铬层的影响, 为此利用现有方法很难实现对软铬层的力学性质进行测量。

为了测量界面软铬层的力学性质, 本文提出化学腐蚀基体法, 通过溶解掉基体, 将铬层制备成没有基体支撑的自由铬层, 软铬层的界面(与基体相连接的表面)完全显示出来, 将在横截面内以直线形式表达的界面转换成以平面形式出现的界面(将此时的界面称之为界面表面), 对该界面表面进行纳米压入

* 收稿日期: 2007-01-11; 修订日期: 2007-06-22

基金项目: 本文研究得到了国家自然科学基金(50471087, 50531060)的资助

通讯作者: 张国祥(1963-), 男, 博士生, 副教授。研究方向为涂层制备与力学性能测试。

实验,借助于用硬度、弹性模量、压入弹、塑性功表征薄膜力学性质参数的方法^[12~15]来评价软铬层的力学性质。

1 试件制备与纳米压入实验

1.1 试件制备

1.1.1 双层铬制备

基材材料为调质态的 30CrNi2MoVA 钢。试样的规格为: 20mm ×20mm ×15mm 小试样。对这些小试样的表面进行研磨和抛光。电镀前处理和电流参数分别是:前处理为阳极酸洗和阳极腐蚀;镀软、硬铬的电流分别是 86~105A 和 120~135A。利用化学腐蚀法^[16],得到了图 1 所示的双铬层结构,其软铬层厚度和硬铬层厚度分别为 20μm 和 150μm。

1.1.2 自由铬层制备

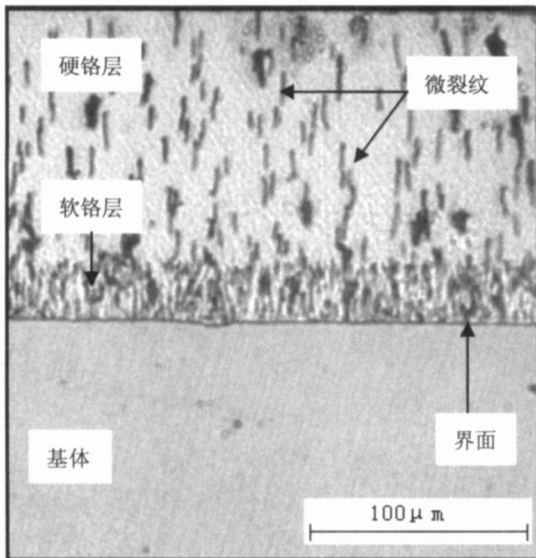


图 1 双层铬层结构

Fig. 1 Cr-coating structure of bi-layer

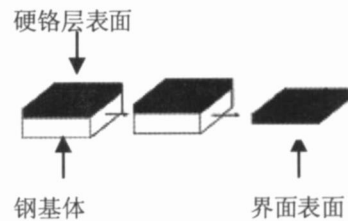


图 2 自由铬层制备示意图

Fig. 2 Schematic of the fabrication of free-standing Cr-coating

如图 2 所示,化学腐蚀基体法制备自由铬层的原理是:根据镀铬层和钢基体化学性质不同的特点,选择仅能溶解掉钢基体、对铬层没有影响的硝酸酒精溶液,制备自由铬层。具体方法是:利用线切割设备在靠近镀铬试样的表面切下规格为长 15mm、宽 5mm、厚 0.5mm 的薄片试样。利用充足的硝酸酒精溶液(体积比为 1:3)把上述薄片试样的钢基体溶解掉,界面表面完全暴露出来。为了消除界面表面粗糙度对测量精度的影响,对界面表面进行抛光处理。同时为了避免抛光对残余应力释放的影响(残余应力释放导致自由铬层变形),在抛光之前,用粘结剂将硬铬层表面粘结在硬质固体上。

1.2 纳米压入实验

1.2.1 实验参数选择

为了保证测量精度和有足够的塑性变形,采用 Berkovich 压头^[17]、型号为 MTSNano Indenter XP System 纳米硬度仪对界面表面进行压入实验。由于软铬层的厚度为 20μm,为了避免硬铬层对软铬层力学性质测量精度的影响,根据压入深度至少小于薄膜厚度十分之一的原则^[13],采用控制位移加载法以便控制最大压入深度,其实验参数见表 1。

表 1 实验参数

Tab. 1 Experimental parameters

加载方式	最大压入深度 (nm)	加载速度 (nm/ s)	泊松比
控制位移	200	0.05	0.21

1.2.2 测试基本理论

软铬层的弹性模量由如下公式^[17]给出：

$$E^* = \frac{dp}{dh} \frac{1}{2} \frac{1}{h_p} \frac{1}{\sqrt{24.5}} \quad (1)$$

式中 E^* 是复合弹性模量,由压头 (E^I) 和试件弹性模量 (E) 给出。它们之间关系为：

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu^2)}{E^I} \quad (2)$$

式中： ν 是与压头形状有关的参数,对于三棱锥型的 Berkovich 压头, $\nu = 1.034$ ^[13-15]。表示泊松比,尖端曲率半径在 50 ~ 100nm 之间^[17]。

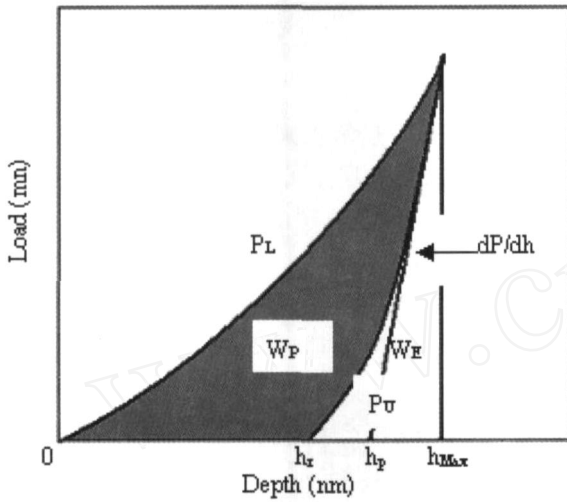


图 3 计算模型示意图

Fig. 3 Sketch map of calculated model

利用压入弹、塑性功等参数表征薄膜力学性质的能量方法^[13-15],对软铬层的其它力学性质参数(硬度、弹、塑性压入功)进行测量表征。

如图 3 所示,将加载载荷 P_L 对压入深度进行积分,可得总压入功为：

$$W = \int_0^{h_{max}} P_L dh \quad (3)$$

卸载曲线 P_U 对压入深度进行积分,可以给出可逆的弹性功 (W_E) 为：

$$W_E = \int_{h_r}^{h_{max}} P_U dh \quad (4)$$

压入时的塑性功是总压入功与弹性功之差,具体表现为图 3 所示的载荷 - 压入曲线的阴影部分面积,具体数值由公式(5)给出：

$$W_p = W - W_E \quad (5)$$

利用公式(6)的压入塑性功与硬度之间关系,计算硬度 H ：

$$H = \frac{kP_m^3}{9W_p^2}$$

式中： $k = 0.0408$ ； P_m 是最大压入载荷。

2 测量结果

图 4、图 5 分别给出了典型的实验载荷 - 位移曲线和扫描电镜的压痕形貌。利用上述测量理论中的公式,可得界面软铬层的力学性能参数(见表 2 所示)。

表 2 实验结果

Tab. 2 Experimental results

$W (10^{-12} J)$	$W_p (10^{-12} J)$	$W_E (10^{-12} J)$	$P_m (mN)$	$H (GPa)$	$E (GPa)$
7093.7	2288.9	4804.8	27.6	18.2	268.9

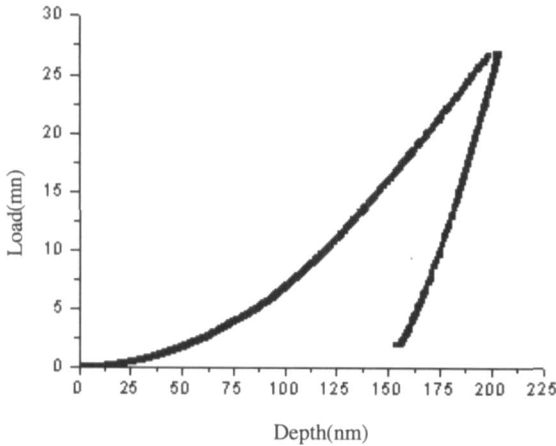


图4 载荷-压入深度曲线

Fig. 4 Load-depth curve



图5 压痕形貌

Fig. 5 Morphology of indentation

3 讨论

1) 由上述实验过程可知:利用化学腐蚀基体法,可将界面表面显示出来,使原来的铬层/基体结构转化成没有基体支撑的自由铬层。由于铬层是双层结构,所以自由铬层又可以看成以硬铬层为基体、软铬层为薄膜的新的薄膜/基体结构,这时的薄膜表面实质为界面。对软铬层的力学性质测量就和传统的表面纳米压入法测量薄膜力学性质的过程相一致。

2) 本文仅是对软铬层的力学性质作了初步测量,主要介绍的是利用化学腐蚀法去掉基体,形成易于压入测量的界面表面。对如拉伸强度、应力-应变曲线的力学性质的进一步测量是纳米压入法测量软铬层下一步要开展的工作,也是验证该方法准确性所必须的。

3) 为了避免硬铬层对测量精度的影响,一是在实验过程中,应该先确定软铬层的厚度,再根据避免基体力学性质影响薄膜测量结果的十分之一原则^[13]确定压入深度;二是尽量减少测量表面的粗糙度,关于表面粗糙度对测量精度的影响和修正在文献[16]中做了详细分析。考虑自由铬层界面表面的粗糙度等因素对测量精度的影响,是提高测量精度需要开展的下一步工作。

4) 如图5所示,自由铬层的界面表面上的压痕形貌为正三角形,且压痕明显大于压入图4的压入深度,其原因是 Berkovich 压头的压痕面积与压入深度平方成正比关系^[17],为此压痕面积明显要大于压入深度。

5) 文献[12~15]对利用压入法评价块体材料和薄膜的力学性质做了详细分析,为了进一步讨论该方法的可行性,本文将所测软铬层的弹性模量与块体材料铬的弹性模量进行了比较。块体为 280 GPa^[18],而本工作测量结果是 268.9 GPa,其误差是 4%。产生误差的原因可能是材料形成的方法不同(前者是用粉末冶金的方法制备的)和测试方法不同(前者是拉伸法)。尽管存在一定的误差,但仍然在工程测量允许范围内,故该方法是可行的。

4 结论

1) 利用化学腐蚀法溶解掉基体,可以将软铬层的界面完全显示出来,形成易于表面压入测量的界面表面。

2) 所测量的界面软铬层的力学参数,弹性模量、纳米硬度、压入弹性和塑性功为 268.9 GPa、18.2 GPa、 $4804.8 \times 10^{-12} \text{J}$ 和 $2288.9 \times 10^{-12} \text{J}$ 。

3) 该方法也适合于其它涂层界面层的力学性质测量。

参考文献:

- [1] Simaão J, Aspinwall D K. Hard chromium plating of EDT mill work rolls[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1999, 92/93: 281 ~ 287.
- [2] Sopok S, Rickarda C, Dunnb S. Thermal-chemical-mechanical gun bore erosion of an advanced artillery system part one: theories and mechanisms[J]. Wear, 2005, 258:659 ~ 670.
- [3] 卓穗如. 机枪枪管寿命预测技术论文集[C]. 北京:中国兵器工业第二零八研究所,1996:14 (ZHUO Huiru. The forecast technology for life of gun barrel. Beijing: Mechanical-Electrical Institute, China South Industries Group, 1996:14 (in Chinese))
- [4] 黄子勋, 吴纯素. 电镀理论[M]. 北京: 中国农业机械出版社,1982:76 (Huang Zixun, Wu Chumsu. Theory of Electroplating. Beijing:China Agricultural Mechanics Publisher,1984:115 (in Chinese))
- [5] Evans A G, Hutchinson J. Interface Adhesion: Effects of Plasticity and Segregation[J]. Acta Mater. 1999,47 (15):4093 ~ 4113.
- [6] 徐向阳, 张坤, 陈光南, 等. 激光硬化基体对镀铬层组织和结合的影响[J]. 中国激光, 2006,33(3):413 ~ 416 (XU Xiang-yang, ZHANG Kun, CHEN Guang-nan, et al. Influence of Laser Hardening Substrate on Microstructure and Bonding of Electroplating Chromium Coating. JOURNAL OF LASERS, 2006, 33 (3): 413 ~ 416 (in Chinese))
- [7] Huaixue Li, Guangnan Chen, Guoxiang Zhang, Kun Zhang, Gengxing Luo. Characteristics of the interface of a laser-quenched steel substrate and chromium electroplate[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201:902 ~ 907.
- [8] 张国祥, 李怀学, 张坤, 陈光南, 罗耕星. 初始镀铬层微裂纹形貌的基体化学腐蚀法研究[J]. 中国表面工程, 2006,19(4):8 ~ 12 (Guoxiang Zhang, Huaixue Li, Guangnan Chen, Zhang Kun, Luo Gengxing. The study of the micro-crack morphologies on the initial electroplated chromium layer by substrate-chemically etching method. China Surface Engineering, 2006,19(4):8 ~ 12 (in Chinese))
- [9] Takahito Ohmura, Saburo Matsuoka. Evaluation of mechanical properties of ceramic coatings on a metal substrate [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169/170: 728 ~ 731.
- [10] Dalmas D, Benmedhakene S, Kebir H, et al. Investigation of failure mechanisms in WC-Co coated materials[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 173:130 ~ 143.
- [11] Puchi-Cabrera E S. Computation of Composite Hardness of Coated Systems[J]. Surface Engineering, 2004, 20(5):332 ~ 343.
- [12] Güç N, Kölemen U, Uzun O, et al. Work of indentation approach for investigation of mechanical properties of YBCO bulk superconductor at cryogenic temperatures[J]. Physica C, 2005, 433: 115 ~ 122.
- [13] Ichimur H, Ishii Y. Mechanical properties of arc-evaporated CrN coatings. Part II: intrinsic film hardness and composite hardness[J]. Surface and Coatings Technology, 2001,145:94 ~ 100.
- [14] Znaoto Kikuchiu, Masaru Kitagawa, Akishige Sato, Eiji Kusano, Hidehito Nanto, Akira Kinbara. Elastic and plastic energies in sputtered multilayered TiN films estimated by nanoindentationq [J]. Surface and Coatings Technology, 2000,126:131 ~ 135.
- [15] Jonathan R TuckU, Alexander M Korsunsky, Steve J Bull, Rob I. Davidson on the application of the work-of-indentation approach to depth-sensing indentation experiments in coated systems [J]. Surface and Coatings Technology, 2001,137:217 ~ 224.
- [16] Pina J, Dias A, Francois M, Lebrun J L. Residual stresses and crystallographic texture in hard-chromium electroplated coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 96: 148 ~ 162.
- [17] Anthony C. Fischer-Cripps, Nanoindentation[M]. Springer-Verlag New York, Inc. 2002:47.
- [18] Uwe Holzwarth, Hermann Stamm. Mechanical and thermomechanical properties of commercially pure chromium and chromium alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2002,300:161 ~ 177.

Mechanical Property Measurement Of Interfacial Soft Chromium Layer Based On Nano-Indentation Method

ZHANG Guo-xiang^{1,2,3}, LI Huai-xue^{1,3}, ZHANG Kun¹, LUO Geng-xing¹

(1. Institute of mechanics, China academy of sciences, No. 15 Beisihuanxi Road, Beijing 100080, China;

2. School of material science and engineering ShangDong university of technology, Shangdong 255000, China;

3. Graduate School of china academy of sciences, Beijing 100080, China)

Abstract : In order to measure mechanical properties of interfacial soft double chromium layer, the method of chemically etching substrate is presented. A free chromium coating without supporting substrate is prepared through dissolving substrate. The interface displayed in line mode in cross-section is changed into interfacial surface, which is an interface between Cr-coating and substrate. Thus, the disadvantage that interfacial surface is not displayed in cross-section is avoided. The mechanical properties, such as elastic modulus, elastic and plastic work of indentation are measured by nano-indentation on interfacial surface and the energy method of nano-indentation on token film surface.

Key words : mechanical property; nano-indentation; chemically etching substrate; interfacial surface; soft chromium layer

www.cnki.net