

几种薄膜涂层硬度测试方法的比较

杨光¹, 葛志宏²

(1. 中国兵器工业第五九研究所, 重庆 400039; 2. 重庆电子职业技术学院, 重庆 400021)

[摘要] 对薄膜涂层而言, 硬度是定量分析其质量的基本指标。硬度的测试方法很多, 所用测试方法不同, 导致测试结果迥异。系统介绍了表面薄膜涂层硬度的几种测试方法, 并对各方法的特点和适用范围进行了对比和评定。经对比可知: 测试涂层的本征硬度, 采用精确绘 Meyer 图, 由公式法求得涂层本征硬度是最便捷、最准确、最科学的方法之一。

[关键词] 薄膜; 显微硬度

[中图分类号] O484.5

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)02-0085-03

The Comparison and Evaluation for Several Testing Methods of Film Coating Hardness

YANG Guang¹, GE Zhi-hong²

(1. No. 59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China;

2. Chongqing Electronics Polytechnic College, Chongqing 400021, China)

[Abstract] As for the film coating, hardness is a basic index for a quantitative analysis of its quality. The different testing methods lead to total different testing results. Several testing methods of top coatings was introduced and the characteristics as well as its applications were compared evaluated. By comparison it was known that to test the intrinsic hardness of film coating, by using exact drawing Meyer, the formula method for seek the intrinsic hardness of film coating is one of the most convenient, precise and scientific methods.

[Key words] Film; Microhardness

0 引言

表面涂层技术是提高基体材料综合性能的一种有效方法, 一直以来被科研工作者广泛关注。随着研究水平的提高, 涂层的厚度越来越薄, 研究的难度也越来越大。为了使涂层性能的研究转入量化研究, 对表面涂层材料性能的测试是不可避免的, 硬度是其中一项基本指标。对薄膜涂层而言, 传统的硬度检测手段会压透薄膜, 直至基体, 因此, 是不能使用的。

涂层薄膜的硬度值受所用方法和测量精度的影响很大, 因此, 文献中出现的硬度值, 由于测试方法的不同, 数据难以进行比较。同时, 由于涂层较薄, 测试还存在一些困难。如为了避免压入时受基体变形的影响, 必须采用小载荷压入。但传统显微硬度计在小载荷时, 压痕边角处的凹陷和凸起使压痕轮廓难以辨认, 对角线长度的测量存在很大误差, 当对角线长度小于 $4\mu\text{m}$ 时, 其长度测量的精确度大为降低。另外, 在小载荷范围内, 涂层和整体材料的硬度都表现出对载荷的强烈依赖性, 称为压缩尺寸效应 (Indentation Size Effect)。

1 涂层薄膜硬度测试方法

1.1 直接测试法

1) 用显微硬度计测涂层薄膜硬度

显微硬度计测量薄膜硬度是最直接、最有效的方法。根据测试方法不同, 可以分为正面测试和侧面测试, 如图 1 所示。

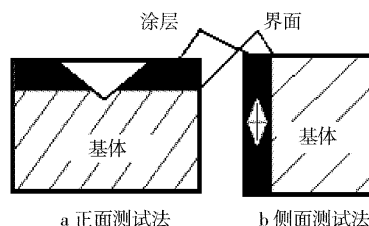


图 1 两种测试显微硬度的方法

Figure 1 Two test methods for testing micro-hardness

正面测试方法: 如图 1a 所示, 压头压入方向与涂层和基体的界面垂直。对于较厚涂层, 可以仿照整体材料的方法进行硬度测量。但是, 当涂层较薄时, 为了避免基体对测试结果的影响, 应当尽量减小压头压入的深度。一般认为, 压入深度必须小于涂层薄膜厚度的 $1/7 \sim 1/10$ [1]。

侧面测试方法: 如图 1b 所示, 压头压入的方向与基体和涂层的界面平行。此方法可以有效地避免基体的影响, 测试简便。但是, 当涂层较薄时, 此方法不再适用。

[收稿日期] 2007-11-16

[作者简介] 杨光 (1967-), 女, 陕西高陵人, 工程师, 本科, 主要从事情报研究。

常用的显微硬度计一般采用维氏或努氏压头。维氏压头是两相对面夹角为 136° 的金刚石正四棱锥体;努氏压头为长棱形金刚石压头,两长棱夹角为 172.5° ,两短棱夹角为 130° 。维氏硬度等于压载与压痕表面积之比,努氏硬度等于压载与压痕投影面积之比。维氏硬度试验方法已经形成国家标准,而努氏硬度试验方法暂时没有国家标准。

2) 纳米压入仪测量涂层薄膜的硬度

与显微硬度计相比,纳米压入仪在精确度上具有明显的优势。它是把压痕对角线的测量转化为压头压入位移的测量,无须光学观察,用计算机进行数据收集,避免人为误差。而且,加载和数据采集是连续的,可以给出整个过程的载荷和位移曲线。通过换算,求得涂层薄膜的硬度。但是,纳米压入仪价格昂贵,试验条件要求苛刻,对仪器的稳定性要求很高,目前在国内使用得不是很多。

1.2 间接测试法

对于很薄的涂层薄膜,测量结果很难完全避免基体的影响,一般情况下获得的硬度是一种膜与基体的复合硬度。为了获得涂层薄膜的真实硬度,科学工作者为此作了很多研究,并提出了许多模型和测试方法。

1) 用 Jonsson-Hogmark (JH) 公式推算涂层薄膜硬度

B. Jonsson 和 S. Hogmark^[2] 介绍了一种薄膜硬度测量的简单方法,膜与衬底的压痕几何变形近似如图 2 所示。他们认为,一般测定薄膜的硬度值 H_c 包括衬底和涂层的影响,称之为复合硬度,其表示方法为:

$$H_c = \frac{A_f}{A} H_f + \frac{A_s}{A} H_s \quad (1)$$

其中, A_f 、 A_s 分别为膜与基体各自承受力的面积, $A = A_f + A_s$ 为压痕总面积。于是,根据压头形状及压痕几何形变关系得出:

$$H_f = H_s + (H_c - H_s) / [2Ct/D - (Ct/D)^2] \quad (2)$$

其中, t 为膜层厚度, D 为压痕深度, C 是一个与压痕几何形状及界面特性相关的常数。薄膜比基体硬时, $C = 2\sin^2 11^\circ$; 薄膜比衬底软时, $C = \sin^2 22^\circ$ 。

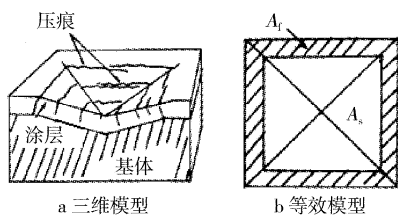


图2 膜与衬底压痕几何形变示意图

Figure 2 Crack geometric deformation sketch of film and substrate

2) 外推法求涂层薄膜硬度

根据显微硬度试验条件,要求试样厚度一般不小于压痕深度的 10 倍。Weissmantel C^[3] 报道,可作出不同负荷下压痕深度 D 与显微硬度 H 的关系曲线,将距表面 $1/10$ 或 $1/5$ 膜厚处 ($D/t = 1/10$) 的硬度值定义为该膜的硬度 H_f 。只要已知涂层薄膜的厚度,在 $H-D$ 关系图上,求得 $D = t/10$ 处的 H ,即为薄膜硬度 H_f 。

3) 由公式 $H = 1854ad^{n-2}$ 公式计算 H_f

在测量显微硬度时,载荷与压痕对角线长之间遵从 Meyer^[4] 关系:

$$P = ad^n \quad (3)$$

式中, a 、 n 为常数。对 (3) 式两边同时取对数得:

$$\lg P = \lg a + n \lg d \quad (4)$$

以载荷的对数 $\lg P$ 为纵坐标,以压痕对角线长度的对数 $\lg d$ 为横坐标作图,便可获得 Meyer 图。从 Meyer 图可知, $\lg P$ 与 $\lg d$ 呈线性关系。

把 (3) 式代入显微硬度公式 $H = 1854P/d^2$ 得:

$$H = 1854ad^{n-2} \quad (5)$$

取 $D/t = 1/10$ 时的 d 值 ($d \approx 7t$), 代入 (5) 式可得:

$$H_f = 1854a(7t)^{n-2} \quad (6)$$

如果涂层厚度 t 已知,便可求得涂层薄膜的硬度 H_f 。

2 几种薄膜测量方法的比较

用显微硬度计测量涂层硬度,操作简单,是一种很有效的手段。但是正面测量时,经常遇到较薄的涂层,在测量过程中,很难消除基体变形的影响。且小载荷压入时,对角线很难准确测量,为硬度测量带来困难。侧面测量时,虽然可以避免基体变形的影响,但是,当涂层较薄时,也是不适用的。

纳米压入仪测量显微硬度,避免了在光学显微镜下测量压痕对角线长度,而且计算机自动记录压入位移,避免了人为误差。对于几微米厚的薄膜涂层,可以获得它的本征硬度。而且,国外科学工作者研究表明^[5],用纳米压入仪测量高硬度薄膜的硬度时,如果将压入深度与薄膜厚度的比值控制在一定的范围内,可以较好地消除压痕尺寸效应 (ISE)。但是,由于其自身对测试环境要求严格,且价格昂贵,所以,限制了它在显微硬度测试领域中普及。

JH 法较好地使涂层与基体的复合硬度中分离出涂层的本征硬度,而且考虑了压痕尺寸效应的影响。因此,得到的硬度值比较接近于薄膜涂层硬度的真实值。但是, JH 公式是基于涂层破裂的模型建立的,而实际测试中,薄膜未必产生模型假设的那种破裂现象,所以该模型与实际还存在一定的差异。

外推法是建立在假定距表面 $1/10$ 膜厚处的硬度为薄膜硬度的基础上的,其本身具有较大的误差,外推的随意性比较大,而且未考虑压痕尺寸效应 (ISE) 的影响。

由 Meyer 图,用 $H = 1854ad^{n-2}$ 公式求 H_f ,只要 Meyer 图制作准确,此方法求涂层薄膜的硬度比用 JH 公式更可靠简便。

总之,间接法测量要比直接法测量麻烦一些。如果不要求涂层的本征硬度,而仅为了比较膜的硬度值大小,可采用等载荷或等膜厚复合硬度比较,没有必要分离出膜的硬度值。

3 结 语

薄膜涂层的硬度测试,首先应考虑硬度所要求的精度。如果仅作为几种涂层硬度的对比,精度要求不是很高,可采用显微硬度计直接测试涂层薄膜硬度。如果要求涂层的本征硬度,可采用纳米压入仪测量,也可采用精确绘制 Meyer 图,由 $H = 1854ad^{n-2}$ 公式求得涂层硬度。由于纳米压入仪成本较高,因此,用 $H = 1854ad^{n-2}$ 公式求薄膜涂层的硬度便成为最便捷、最

准确、最科学的方法之一。

[参 考 文 献]

- [1] Sun Y, Bell T, Zheng S. Finite element analysis of the critical ratio of coating thickness to indentation depth for coating property measurements by nanoindentation [J]. Thin Solid Films, 1995, 258: 198-204
- [2] Jonsson B, Hogmark S. Hardness measurements of thin films [J].

(上接第 60 页)

[参 考 文 献]

- [1] 罗守福, 胡文彬. 铝合金化学镀镍层的性质和工业应用[J]. 材料保护, 1996, 29(9): 9-11

(上接第 63 页)

- [5] Froes F H, Eliezer D, Aghion E J. The science, technology and application of magnesium[J]. Mine Metals and Mater Soc, 1998, 5(9): 30-34
- [6] 宋光龄. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 383-386
- [7] 李青. 镁的表面处理[J]. 腐蚀与防护, 1995, 16(3): 130-135
- [8] 张永君, 严伟川, 曹楚南, 等. 镁及镁合金阳极氧化工艺综述[J]. 材料保护, 2001, 34(9): 25-29
- [9] 郭洪飞, 安茂忠. 镁及镁合金阳极氧化技术[J]. 轻金属加工, 2003, 31(12): 1-5
- [10] 李瑛, 余刚, 刘跃龙, 等. 镁合金的表面处理及其发展趋势[J]. 表面技术, 2003, 32(2): 1-5
- [11] Zhang Y J, Yan C W, Wang F H, et al. Study on the environmentally

(上接第 82 页)

知相关售后服务部门做好相关准备。

至此, 事故调查完毕: “元凶”——盐分(偶然因素), “帮凶”——“高湿、高温”气候, 二者缺一不可。当然, 深层的原因还是工艺管理不严格: 如烘干不规范, 裸手触车, 工作服肮脏、不按时清洗、更换等。看似很小的问题, 却造成了重大质量事故。

3.3 验证——水泡重现试验

为验证上述分析的正确性, 涂装组与相关涂料供应商制定了“水泡重现试验方案”, 方案如下:

- 1) 随机抽取两台样车(有裸手、工作服接触车体的车辆, 面漆后 1~2 天内没有“水泡”出现)。
- 2) 淋雨试验: 露天淋雨台, 白天淋 1h, 曝晒 1h, 午休时曝晒, 夜晚淋雨停止, 样车露天停放。
- 3) 试验时间: 1 周。

试验过程及结果: 2 台车在淋雨的第 2 天均出现“水泡”, 出现部位符合原来的统计部位。且在连续观察过程中发现, 气泡在夜晚或气温较低时会自行消失, 而在第 2 天曝晒数小时后(接近中午时分)则自动重现, 反复的消失、鼓起。

3.4 解决措施

针对种种情况分析, 采取了以下措施进行防治:

首先, 对油漆工的工装如工作服、手套等进行检查, 要求严格按工艺要求进行清洗、更换, 工作时必须保持工作服、手套等

Thin Solid Films, 1984, 114: 257-269

- [3] Weissmantel C, Schürer C. Mechanical properties of hard carbon films [J]. Thin Solid films, 1979, 61: L5-L7
- [4] Burnett P J, Rickerby D S. The mechanical properties of wear-resistant coatings[J]. Thin Solid Films, 1987, 148: 41-65
- [5] Musil J, Kunc F, Zeman H, et al. Relationships between hardness, young's modulus and elastic recover in hard nanocomposite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 154: 304-313

- [2] 胡文彬, 刘磊, 作亚婷. 难镀基材的化学镀镍技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 134

- [3] 闫洪, 窦明民, 陈越, 等. 化学镀镍基合金的性能优势和应用[J]. 中国表面工程, 2001, 14(4): 11-14

friendly anodizing of AZ91D magnesium alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 161(1): 37-44

- [12] 张永君. 镁及镁合金环保型阳极氧化表面改性技术研究[D]. 北京: 中国科学院金属研究所, 2003. 45-84
- [13] Ding Y R, Guo X W, Ding W J, et al. Effects of organic solution on performance and microstructure of oxide film of magnesium alloy[J]. Surface Technology, 2005, 34(1): 14-16
- [14] Zhang yongjun, Yan Chuanwei, Lou hanyi, et al. Progress on anodizing technology for magnesium and its alloy [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2001, 13(4): 215-216
- [15] Krysmann W, Kurze P, Dittrich K H. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF) [J]. Cryst. Res. Technol., 1984, 19(7): 973-979

的干净、整洁。

第二, 在工作中严禁裸手、工作服接触车体, 防止漆膜表面污染。

第三, 调整涂装工艺: 在喷涂完中涂、烘干、腻子找补后, 取消“湿打磨”, 而采用干打磨(带吸尘器), 避免灰尘污染车间, 还可以提高生产节拍、减少工作量, 降低能耗等。

第四, 干打磨后的清洁、擦拭用脱脂棉纱必须保持清洁, 清洗时必须用干净自来水, 清洗后拧干、晾晒, 保持微潮即可。

第五, 敦促涂料供应商进一步改善涂料涂膜的耐水性、耐潮湿性。

4 结 语

漆膜起“水泡”原因多种多样, 需具体问题具体分析, 但最根本的问题还在于加强工艺的管理, 严格按照工艺规定执行, 否则, 一个小的疏漏, 都可能会造成重大质量事故。平时注意积累相关经验, 遇到问题时才能迅速找到解决问题的方向, 然后细加分析, 才能找出其原因。希望本文能举一反三, 有助于大家解决实际生产中出现的漆膜问题。

[参 考 文 献]

- [1] 王锡春. 汽车涂装工艺技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 166-167