

[文章编号] 1004- 0609(2002)02- 0315- 04

# 测定膜基界面结合能的努氏印痕能量法<sup>①</sup>

朱其芳, 邵贝羚, 孙泽明, 王福生, 姚 伟, 李东飞

(北京有色金属研究总院 分析测试所, 北京 100088)

**[摘 要]** 研究了涂层与基体界面结合能的测定方法, 用理论和实验技术分析了努氏界面印痕法加载过程中, 膜基试样吸收外加能量而转化为塑性变形能的行为、以及表面形状改变能和涂层界面断裂表面能, 建立了努氏界面印痕能量法。对铁基 Ni/Fe、镍基 Cu/Ni 低压等离子喷涂涂层进行界面结合强度的研究和分析得到涂层界面的断裂表面能。铁基纯镍 Ni/Fe 涂层界面的断裂表面能比镍基铜 Cu/Ni 涂层的高。界面微观分析表明: 镍基铜 Cu/Ni 涂层材料疏松, 膜基界面存在较多裂纹, 涂层和基体中观察不到元素扩散层。Ni/Fe 涂层界面结合致密, 约有 2  $\mu\text{m}$  的元素扩散层, 微观分析现象与界面结合能的测定结果吻合。

**[关键词]** 涂层; 断裂表面能; 努氏界面印痕

**[中图分类号]** TG 115.51

**[文献标识码]** A

进入 20 世纪 90 年代以来, 伴随着膜基复合材料的不断开发和各类薄膜器件的推广应用, 薄膜材料的膜基结合行为已成为国际学术界和工程界竞相研究的课题。

目前, 用压痕法评价高强界面涂层结合性能已引起国内外重视<sup>[1~5]</sup>, 许多研究报告表明这是一种评定高强界面涂层结合性能的较有希望的途径。法国 Lesage 等<sup>[6]</sup>一段时期以来持续研究了用压痕法来评价涂层的结合性能, 虽然尚未明确阐明其物理意义, 但是这是一个比较基体与涂层之间阻力的试验。维也纳大学的 Wang<sup>[7]</sup>用二维的方法分析了中间层的应力分布和塑性变形。我国易茂中等<sup>[8]</sup>研制成功了涂层压入仪, 可测得界面开裂时的临界载荷。目前采用了维氏压痕开裂载荷  $F_w$  评价涂层结合强度, 但是开裂载荷  $F_w$  参量与结合强度的量纲、物理意义均不相同, 所选用的维氏压头的几何形状对加载后造成的界面应力集中参数偏小。国内外的研究情况表明, 界面印痕裂纹法是评价高强涂层的界面结合性能测量可行性较大、应用范围较广的一种方法。

努氏压痕形状有更加尖锐的施力角, 有利于应力集中和界面裂纹的形成及开裂, 并可减弱界面纵向应力效应。本课题拟提出界面印痕能量法来研究膜基结合性能, 采用努氏压痕法于膜基界面加载, 用高精度位移计和连续负荷感应器, 采集努氏压头

载荷作用下, 膜基界面的塑性变形能、弹性变形能和开裂能, 经过数学、力学分析, 以期对膜基结合行为有明确的了解。

## 1 实验方法

采用低压等离子喷涂技术<sup>[9]</sup>制备金属基喷涂试样。喷涂材料为高纯球形雾化 Ni, Cu 金属粉, 粉末平均粒度 50  $\mu\text{m}$ ; 基体为工业纯铁和纯镍。采用 DYDP-1 型低压等离子喷涂设备进行喷涂。预抽真空度为 2.6 Pa, 氩气保护。喷涂前, 采用反向转移弧对基体表面进行清理。涂层和基体材料见表 1。

表 1 真空等离子喷涂材料

Table 1 Vacuum plasma spray materials

No.	Coating	Substrate
1	Ni	Fe
2	Cu	Ni

试样形状和尺寸见图 1。努氏印痕形状和位置见图 2。

实验采用本课题研制的努氏界面印痕连续加载装置, 实验系统方框图见图 3。实验将努氏印痕长对角线与界面线通过显微测微仪调整使之重合(图 2), 而后施加压缩载荷至试样界面开裂。实验时同步记录压头下降位移信号和压缩载荷信号, 绘出

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59971013)

[收稿日期] 2001- 05- 08; [修订日期] 2001- 08- 10

[作者简介] 朱其芳(1953- ), 男, 高级工程师。

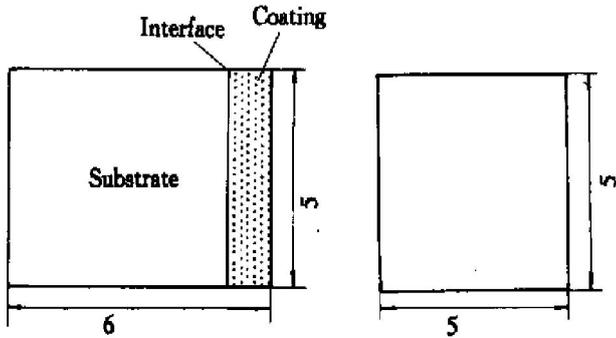


图1 试样形状和尺寸

Fig. 1 Shape and size of samples(mm)

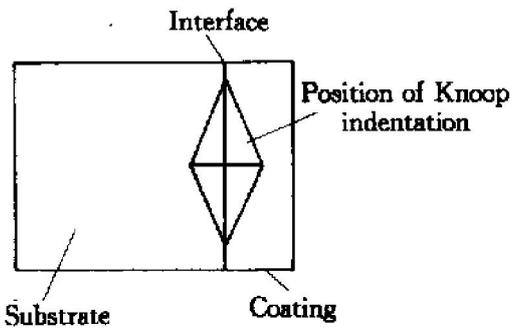


图2 努氏印痕形状和位置

Fig. 2 Shape and position of Knoop indentation

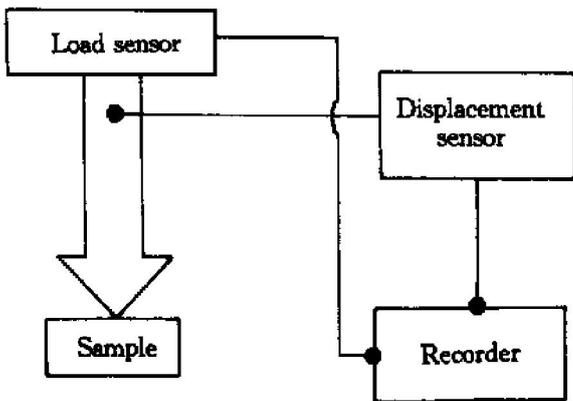


图3 实验加载和测量系统方框图

Fig. 3 Block diagram of loading and measuring system

载荷—位移曲线。

## 2 理论基础

以压痕断裂力学研究中采用的弹/塑性压痕模型为基础进行讨论<sup>[10]</sup>。弹/塑性 Knoop 印痕模型见图4。

压痕过程中载荷所作功  $W$  分别消耗于3个方面: 1) 材料自由表面能变化导致的能耗  $E_s$ ; 2) 材料发生压痕微开裂所消耗的能量  $E_c$ ; 3) 材料发生

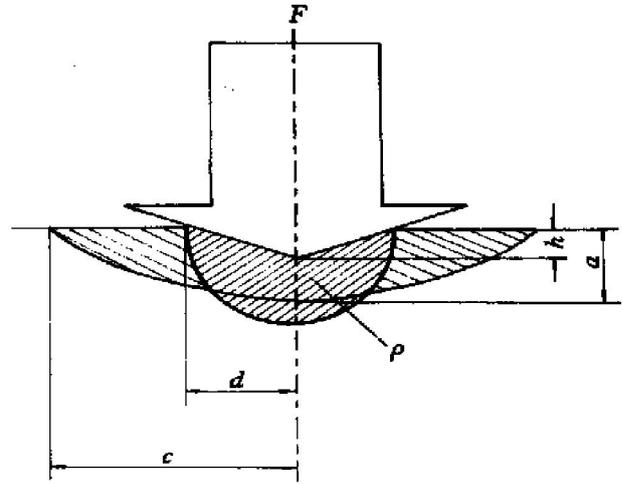


图4 弹塑性 Knoop 印痕模型

Fig. 4 Elastic/plastic Knoop indentation model ( $F$ —Load;  $h$ —Plessed depth;  $h$ —Depth of press in  $\rho$ —Zone of plastic yielding;  $a$ —Depth of indentation semi-elliptic crack;  $c$ —Length of indentation semi-elliptic crack;  $d$ —Size of long diagonal line of indentation)

塑性屈服所消耗的能量  $E_p$ 。

$$W = E_s + E_c + E_p \quad (1)$$

其中

$$E_s = \gamma_s \Delta S = \alpha'_1 \gamma_s d^2 \quad (2)$$

式中  $\gamma_s$  为材料单位面积的自由表面能;  $\alpha'_1$  为比例常数, 约为 0.3;  $\Delta S$  为压痕下的表面面积;  $d$  为压痕长对角线长度。

$$E_c = \alpha''_2 \gamma_f S_c \quad (3)$$

式中  $\gamma_f$  为材料单位面积的断裂表面能;  $S_c$  为裂纹面面积;  $\alpha''_2$  为比例系数。

$$E_p = \alpha' d^3 \quad (4)$$

载荷做功

$$W = Fh \propto Fd \quad (5)$$

由式(2)~(5)得

$$Fd = \alpha'_1 \gamma_s d^2 + \alpha''_2 \gamma_f S_c + \alpha' d^3 \quad (6)$$

将式(5)代入式(1)得

$$E_c = Fd - (E_s + E_p) \quad (7)$$

从式(7)可以看出, 材料发生压痕开裂的能量近似等于外载荷做功与材料塑性变形能和自由表面变化能耗之和的差值。

## 3 结果与分析

实验中对低压等离子喷涂试样垂直于涂层和基体界面处, 用努氏界面印痕系统进行了压痕加载实验, 得到努氏压痕载荷与压头下降位移曲线, 结果如图5所示。

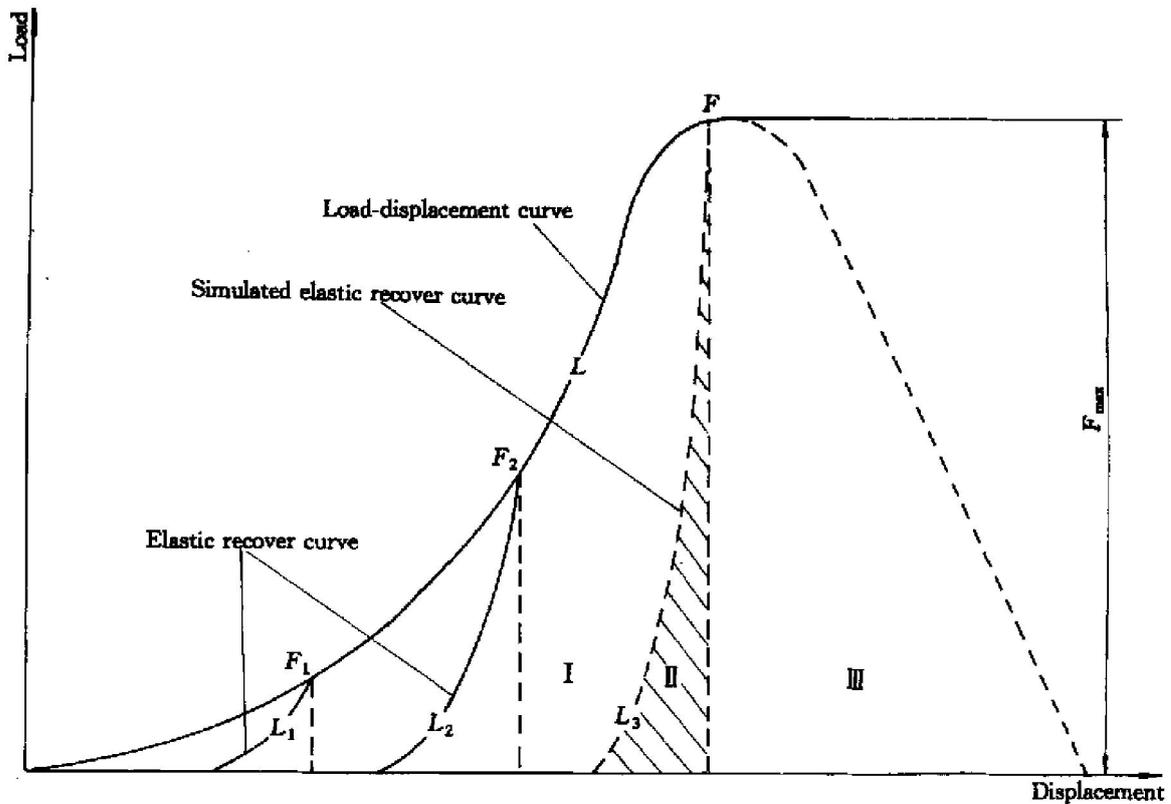


图 5 努氏界面印痕实验曲线

Fig. 5 Curve of Knoop interface indentation experiment

图 5 中曲线纵坐标为载荷量, 横坐标为压头下降位移量。曲线  $L$  为努氏压头下降位移对应值曲线, 第一条卸载曲线  $L_1$  为载荷在  $F_1$  点卸载的弹性回复曲线, 曲线下面面积积分则为此时试样内存储的弹性应变能,  $L$  与曲线  $L_1$  所包围的面积积分为材料在加载过程中消耗的不可恢复的能量, 这部分能量包括材料的塑性变形能和自由表面变化能。以此类推, 当载荷加到  $F_2$  时卸载, 得到弹性回复曲线  $L_2$ ,  $L_2$  曲线下积分为加载至  $F_2$  时试样内存储的可回复的弹性应变能。可以看到  $L_1$  和  $L_2$  两条曲线的形状和曲率完全相同, 这是材料在努氏加载时的弹性特征曲线。当载荷加至  $F$  点时, 也是最大载荷点  $F_{max}$  时, 根据材料的弹性特征曲线<sup>[11]</sup>  $L_1$  和  $L_2$  做出模拟弹性回复曲线  $L_3$ 。这条曲线下积分面积成为 II 区, 是试样涂层与基体界面的临界开裂载荷时试样内存储的弹性应变能  $U_{II}$ , 在最大载荷点以后, 虚线下积分为断裂能  $U_{III}$ 。而  $L_3$  与  $L$  曲线所包围的面积积分为 I 区, 是该点的塑性变形能  $E_p$  和自由表面能  $E_s$  等不可回复的能耗。

根据压痕断裂力学的弹塑性压痕理论<sup>[12, 13]</sup>, 试样内储存的弹性应变能与断裂能之和消耗于界面裂纹启裂和裂纹开裂。外力做功  $Fd$  分别消耗于  $E_c$ ,  $E_s$ ,  $E_p$ , 这里压痕开裂所消耗的能量  $E_c$  为  $U_{II}$  和  $U_{III}$  能量之和, 有如下关系:

$$E_c = U_{II} + U_{III} \tag{8}$$

根据式 (3) 可得

$$\gamma_F = \alpha''_2 E_c / S_c \tag{9}$$

式 (8) 中的试样断裂表面能, 可以通过实验中试样开裂时存储的弹性能和断裂能以及断裂面积计算得出。

实验所研究的两种喷涂材料中, 对其涂层和基体的界面用努氏印痕法和式 (9) 进行了实验测定。结果见表 2。表 2 说明 Ni/Fe 喷涂样品的试样断裂表面能较 Cu/Ni 喷涂样品界面断裂表面能高。扫描电镜分析结果表明, Ni/Fe 样品的涂层较致密, 涂层和基体的连接紧密; Cu/Ni 样品的涂层中含有较多的孔洞和疏松, 界面上有明显裂纹存在, 部分界面区的裂纹向基体扩展。对界面区两侧的成分分析表明, 在 Ni/Fe 喷涂界面区存在 Fe, Ni 元素扩散, 扩散层厚度约 2~3 μm, 而 Cu/Ni 喷涂界面未发现

表 2 合金样品的断裂性能

Table 2 Fractural properties of alloys

Alloy	$\Delta E_c$ /(N·mm)	$\Delta S$ /mm <sup>2</sup>	$\gamma_F$ /(N·mm <sup>-1</sup> )	$\alpha''_2$
Ni/Fe	24.6	12.5	3.86	2
Cu/Ni	2.9	25	0.24	2

明显的扩散。

### [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Shwarzer N, Schimmel J, Richter F. The elastic indentation of coating-substrate systems with large difference in the Young Moduli [ J ]. *Phys Stat Sol*, 1994, 145: 379.
- [ 2 ] Ollendorf H, Schneider D. A comparative study of adhesion test methods for hard coatings [ J ]. *Surface and Coating Technology*, 1999, 113: 86- 102.
- [ 3 ] Gruss K A, Davis R F. Adhesion measurement of zirconium nitride and amorphous silicon carbide coatings to nickel and titanium alloys [ J ]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, 114: 156- 168.
- [ 4 ] Sargent J P. Microextensometry, the peel test, and the influence of adherend thickness on the measurement of adhesive fracture energy [ J ]. *International Journal of Adhesion and Adhesions*, 1998, 18: 215- 224.
- [ 5 ] Leon L S, Ruiming R, Daniel G. Measurements of the fracture energy of the coating substrate interfacial region through radial-notched cylindrical specimens [ J ]. *Surface and Coating Technology*, 2000, 13(9): 74- 79.
- [ 6 ] Lesage J, Demarecaux P, Bartier O, et al. Interface indentation test to determine adhesion of coatings [ J ]. *Rev Metall Cah Inf Tech*, 1990( 12 ): 1655- 1663.
- [ 7 ] Wang H F, Yang X, Bangert H, et al. Two-dimensional finite element method simulation of vickers indentation of hardness measurements on titanium nitride-coated steel [ J ]. *Thin Solid Films*, 1992, 214( 1 ): 68- 73.
- [ 8 ] 易茂中, 冉丽萍, 何家文. 厚涂层结合强度测试方法研究进展 [ J ]. *表面技术*, 1998, 27(2): 33- 37.
- YI Mao-zhong, RAN Li-ping, HE Jia-wen. Research development in measuring method for bonding strength of thick coating [ J ]. *Surface Techniques*, 1998, 27(2): 33 - 37.
- [ 9 ] 廖恒成, 张春燕, 孙国雄. 等离子喷涂与先进材料研制 [ J ]. *材料研究学报*, 1999, 13(2): 119- 124.
- LIAO Heng-cheng, ZHANG Chun-yan, SUN Guo-xiong. Applications of plasma spray in P&D of advanced materials [ J ]. *Chinese Journal of Material Research*, 1999, 13(2): 119- 124.
- [ 10 ] 龚江宏, 关振铎. 陶瓷材料 Knoop 硬度测试中的能量平衡关系 [ M ]. *硅酸盐学报*, 1995, 23(3): 308- 312.
- GONG Jiang-hong, GUAN Zhen-duo. The relation of energy equilibrium in the testing of Knoop hardness for ceramic materials [ J ]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1995, 23(3): 308- 312.
- [ 11 ] 周惠久, 黄明志. 金属材料强度学 [ M ]. 北京: 科学出版社, 1989. 236.
- ZHOU Hui-jiu, HUANG Ming-zhi. *Strength Theory of Metal Materials* [ M ]. Beijing: Science Press, 1989. 236.
- [ 12 ] Petrolic J J. Effect of indenter geometry on controlled-surface-flow-fracture toughness [ J ]. *J Am Ceram Soc*, 1983, 66: 277.
- [ 13 ] Lawn B R, Evans A G, Marshall D B. Elastic/plastic indentation damage in ceramics—the medial/ radial crack system [ J ]. *J Am Ceram Soc*, 1980, 63: 574.

## Interfacial bonding energy between coating and substrate for low-pressure plasma sprayed materials

ZHU Qi-fang, SHAO Bei-ling, SUN Ze-ming, WANG Fu-sheng, YAO Wei, LI Dong-fei  
( General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China )

**[ Abstract ]** The Interfacial bonding energy between coating and substrate for low-pressure plasma sprayed materials was analyzed by theory and experiment. The plastic deformation energy, superficies modification energy and interfacial fracture surface energy consumed by samples during interfacial indentation experiment were determined by Knoop interfacial indentation method. Knoop interfacial indentation energy testing method was newly established. The interfacial fracture surface energy was obtained through research on interfacial bonding energy between coating and substrate for low-pressure plasma sprayed Fe-based Ni/Fe and Cu-based Cu/Ni materials. Microanalysis for interface shows that the coating of Ni-based Cu/Ni material is porous and there exist many cracks at the interface between coating and substrate, moreover, no element diffusion layer is found in the coating and substrate. The bonding between the coating and substrate for Ni/Fe material is dense and there is an element diffusion layer with the thickness of about 2~ 3 μm.

**[ Key words ]** coating; fracture surface energy; Knoop interfacial indentation

(编辑 龙怀中)