

标准及检测

电镀硬质氧化铝薄膜热残余应力测量

梅芳¹, 弓满锋²

(1. 湛江师范学院 物理科学与技术学院, 湛江 524048; 2. 湛江师范学院 机电工程研究所, 湛江 524048)

[摘要] 欲改善电镀氧化铝薄膜/铝合金基体体系的服役寿命,需从整体上掌握其力学性能。为此,分别制备了特殊的铝合金热残余应力试样和沉积夹具,采用硫酸阳极氧化法在铝合金基体上制备了10~60 μm厚电镀硬质氧化铝,通过曲率法测试了试样的热残余应力,并分析了薄膜厚度与其热残余应力之间的关系。结果表明:10~60 μm厚的电镀硬质氧化铝薄膜热残余应力为较小的拉应力,且随着厚度的增加,应力值呈线性下降趋势。

[关键词] 氧化铝薄膜;热残余应力;曲率法**[中图分类号]** TB332**[文献标识码]** A**[文章编号]** 1001-3660(2013)03-0108-04

Measurement of Thermal Residual Stress of Electroplate Hard Alumina Films

MEI Fang¹, GONG Man-feng²

(1. School of Physics Science and Technology, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China;

2. Institute of Mechatronic Engineering, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China)

[Abstract] In order to improve the service life of the electroplating alumina film/Al-alloy substrate systems, it is necessary to know their whole mechanical characteristics. Therefore, the special thermal residual stress specimen and depositing fixtures were prepared, respectively. Alumina films of 10~60 μm thickness were prepared by a positive pole oxidized technology in the sulfuric acid electroplating solution. The thermal residual stress of electroplating alumina films were measured by curvature method. and the relationship between thickness and residual stress of alumina films was also analyzed. It concluded that the residual stresses of electroplating hard alumina films were relatively small and tensile stress corresponding to 10~60 μm thickness, and the residual stresses decreased linearly with increasing thickness.

[Key words] alumina films; thermal residual stress; curvature method

铝合金基体上的电镀氧化铝薄膜在使用过程中,表面常常萌生大量的微观裂纹或发生宏观开裂现象,甚至薄膜直接从基体上剥离而导致材料过早失效^[1]。这些失效行为极大地限制了氧化铝薄膜的进一步应用。究其原因是,铝合金基体和氧化铝薄膜两种材料之间的热力学性能不匹配,这必然造成薄膜/基体系统中产生热残余应力^[2]。过大的热残余应力会导致氧化铝薄膜力学性能的严重退化,比如自身抗拉强度和薄膜/基体界面结合强度的降低^[3]。为了改善电镀氧化铝薄膜/铝合金基体系统的力学性能,延长其服役寿

命,人们开展了热残余应力的相关研究^[4-5]。本文通过曲率法测试铝合金基体上电镀硬质氧化铝薄膜的热残余应力,并分析薄膜厚度与热残余应力之间的关系。

1 试样制备

1.1 铝合金热残余应力试样

采用线切割将0.5 mm厚的铝合金薄板加工成70 mm×8 mm×0.5 mm多齿条珊状试样,并将2 mm厚的铝合金板材加工成沉积夹具,夹具由上下两层组成,上

[收稿日期] 2013-02-07; **[修回日期]** 2013-03-18**[基金项目]** 国家自然科学基金(50772089);湛江师范学院科研创新团队重点研究项目(CXTD1206)及博士启动项目(ZL0903);湛江市财政资金科技专项竞争性分配项目(2011D01,2011A0201)**[作者简介]** 梅芳(1972—),女,辽宁大连人,实验师,主要研究方向为无机非金属材料制备、硬质涂层性能及残余应力。

层开矩形开口槽(120 mm×60 mm)。先将夹具和试样浸入丙酮溶液中超声波清洗 10 min,烘干后待用;然后将铝合金热残余应力试样平整地放置在夹具正中位置,上紧螺钉,将试样紧固于夹具上开口槽部位,试样两端各夹持 5 mm,如图 1 所示。

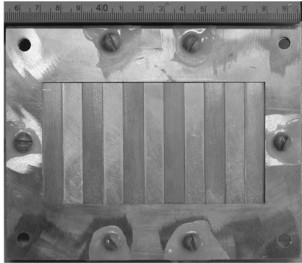


图 1 铝合金热残余应力试样和夹具安装示意图
Fig. 1 Sketch of installing specimens for testing residual stresses before depositing films

1.2 电镀硬质氧化铝薄膜

采用硫酸阳极氧化法制备硬质氧化铝膜,整个电镀过程大致可理解为两个过程:阳极过程和阴极过程。在阴极过程中,铝合金基板作为阴极,发生金属离子的

沉积;在阳极过程中,铝合金制件作为阳极发生氧化作用,表面形成多孔柱状氧化铝膜层。电镀具体工艺参数为:硫酸 200 g/L,电压 40 V,电流 200 A,温度-5.4 ℃,时间 600~900 s。

电镀前,铝合金基体试样用纯铝丝紧固,需保护的部位涂覆绝缘胶或沥青。电镀时,将试样浸入电解槽中并悬挂好,电解槽中温度保持在-5 ℃以下,开启搅拌气阀和电源开关开始进行氧化,记录时间。缓慢提升电压至 20 V,电流至 200 A,然后保持电压和电流恒定,根据所需薄膜厚度严格监控电镀时间,直至氧化结束。在氧化过程中要经常注意电压和电流的变化,如出现异常现象,比如电流值突然增加或电压值突然下降,这表明试样发生局部溶解,应立即断电检查并分析原因,重新更换试样。在电镀过程中,沉积速率约为 2 μm/min。通过严格控制沉积时间来得到一定厚度的硬质氧化铝薄膜。当然,精确的膜层厚度还需通过其它实验技术进行测量。表 1 是实验涉及的铝合金和氧化铝材料主要力学性能指标^[5-7]。

表 1 铝合金和氧化铝材料的主要力学性能

Tab. 1 Main mechanical properties of the Al-alloy and alumina material

| 材料 | 弹性模量/GPa | 密度/(g·cm ⁻³) | 泊松比 | 延伸率/% | 抗拉强度/MPa | 热膨胀系数/(×10 ⁻⁶ K ⁻¹) |
|-----|----------|--------------------------|------|-------|----------|--|
| 铝合金 | 70 | 2.78 | 0.33 | 3 | 167 | 23.6 |
| 氧化铝 | 372 | 3.99 | 0.22 | | | 8.8 |

2 测试方法

曲率法是测量薄膜残余应力最有效的方法之一,这种方法得到了学术界和工程界的广泛认可^[8]。优点是测试过程中无需对试样进行“破坏”,简单有效;缺点是只能得到薄膜中整个厚度方向的平均热残余应力(或称为总热残余应力)。近年来,不断有报道将曲率法和其它测试技术,如 XRD^[9]、扫描激光法^[10]、材料去除法^[11]以及有限元法^[12-13]等结合起来,这极大地扩展了其应用范围,使得曲率法不仅能够研究残余应力在厚度方向上的变化,而且对曲率的测量也达到千米级,提高了曲率法的测量精度。

当薄膜厚度 h 远小于基体厚度 H 时,基体中的残余应力相对很小,可以忽略。在残余应力的作用下,试样发生弯曲变形,试样弯曲时,弦长 a 、拱高 f 和曲率半径 R 满足以下关系式:

$$R = \frac{(a/2)^2 + f^2}{2f} \tag{1}$$

Tomanov 等人^[14]曾报道过薄膜残余应力和曲率之间的关系,即:

$$\sigma_{co}^{res} = \frac{4E_0H^3f}{3a^2(1-\mu)(H+h)h} \tag{2}$$

式中: E_0 为基体材料弹性模量,单位 GPa; h 为薄膜厚度,单位 mm; H 为基体厚度,单位 mm; μ_s 为基体材料泊松比。当薄膜厚度远小于基体厚度时,(2)式可以简化为 Stoney's 公式^[15]:

$$\sigma_{co}^{res} \approx \frac{E_0H^2}{6Rh} \tag{3}$$

沉积后的试样同夹具一起自然冷却后,取出,此时由于薄膜/基体系统中残余应力的作用,试样会发生弯曲,表现出一定的曲率 R 。通过测量弯曲试样的弦长、拱高以及曲率值,再将曲率值代入公式(2)或(3)中,即可计算出氧化铝薄膜总热残余应力值。

3 结果分析

沉积后的试样连同夹具一起清洗并自然干燥,取出后,如图 2 所示。显然,在残余应力的作用下,电镀氧化铝薄膜/铝合金基体系统向薄膜一侧拱起,但变形程度并不严重。薄膜中的残余应力为拉应力,并且该残余应力值较小。

薄膜的厚度不同时,试样的弯曲程度也不尽相同。

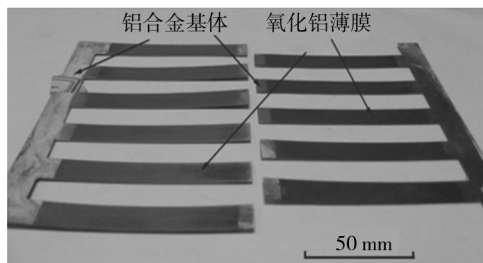


图2 电镀氧化铝薄膜残余应力试样

Fig. 2 The as-deposited electroplating Al_2O_3 films specimens for testing residual stresses

试验中通过曲率法测量了氧化铝薄膜厚度不同的几种试样,所得拱高、弦长、曲率半径和残余应力数据见表2。

表2 曲率法测试电镀氧化铝薄膜残余应力结果

Tab. 2 Residual stress results in the electroplating Al_2O_3 films by curvature method

| 薄膜厚度 $h/\mu\text{m}$ | 基体厚度 H/mm | 弦长 a/mm | 拱高 f/mm | 曲率半径 R/m | 残余应力/MPa | |
|----------------------|--------------------|------------------|------------------|-------------------|------------|-----------|
| | | | | | Tomanov 公式 | Stoney 公式 |
| 10 | 0.496 | 60.02 | 0.0295 | 15.268 | 27.92 | 18.80 |
| 20 | 0.498 | 60.03 | 0.0564 | 7.984 | 26.40 | 18.12 |
| 30 | 0.502 | 60.04 | 0.0811 | 5.560 | 25.20 | 17.63 |
| 40 | 0.500 | 60.04 | 0.1036 | 4.349 | 23.52 | 16.77 |
| 50 | 0.498 | 60.03 | 0.1240 | 3.624 | 21.99 | 15.97 |
| 60 | 0.503 | 60.04 | 0.1433 | 3.144 | 21.18 | 15.65 |

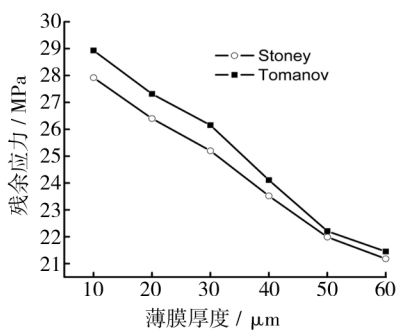


图3 电镀硬质氧化铝薄膜残余应力与厚度的关系
Fig. 3 Relationships between the residual stress and films' thickness

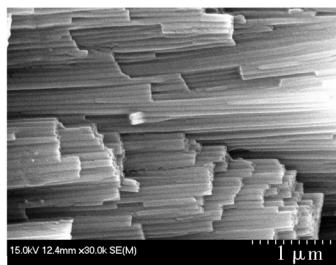


图4 柱状方式生长的电镀硬质氧化铝薄膜
Fig. 4 Crystal columnar growth mode of the electroplating alumina films

在10~60 μm 的薄膜厚度范围内,试样弯曲变形后的拱高和曲率半径并不是常数。随着薄膜厚度的增

图3示出了电镀硬质氧化铝薄膜的残余应力随厚度变化的情况。由图可见,随着电镀硬质氧化铝薄膜厚度的增加,热残余应力值呈现下降趋势,并且这种下降趋势近似呈线性变化。这是由电镀硬质氧化铝薄膜自身微观结构和氧化铝晶体生长方式决定的。采用硫酸阳极氧化法制备的电镀硬质氧化铝晶体,是以一种六面体的中空柱状生长方式沉积在铝合金基体上的,且柱状晶体生长方向垂直于基体表面,如图4所示。可见,柱状晶体之间存在大量晶界、空隙、裂纹等缺陷,导致薄膜越厚,越有利于热残余应力的释放,表现为厚度增加,薄膜的热残余应力值有所下降。由此可以预测,从基体与薄膜结合的界面开始,随着薄膜厚度增加,热残余应力近似线性下降。

加,拱高增加,而曲率半径则表现出下降的趋势。根据Tomanov和Stoney公式计算出的薄膜残余应力都小于28 MPa,分别分布在21.18~27.92 MPa和15.65~18.80 MPa之间。该值与报道的TiN薄膜中残余应力(-1916.2~-1964.4 MPa)相比,显然小很多^[16-17]。由此也可见,电镀硬质氧化铝薄膜/铝合金基体系统中的残余应力较小,对薄膜具体应用的影响不大。这主要是因为电镀薄膜的制备温度和薄膜使用环境的温度相差不大,故因为温度变化产生的残余应力也较小。与电镀氧化铝薄膜相比,热喷涂薄膜和氮化钛薄膜中的残余应力往往较大,是不容忽视的,对薄膜的应用有重要影响。

4 结论

1) 曲率法可简单有效地测试电镀硬质氧化铝的热残余应力。该法测试表明,10~60 μm 厚的电镀硬质氧化铝薄膜热残余应力为拉应力,且应力值较小。依据Tomanov公式和Stoney公式计算出的薄膜热残余应力都小于28 MPa,分别分布在21.18~27.92 MPa和15.65~18.80 MPa之间。

2) 随着电镀硬质氧化铝薄膜厚度的增加,热残余应力值呈线性下降趋势。在铝合金基体上采用硫酸阳

极氧化法制备的电镀硬质氧化铝晶体,以一种六面体的中空柱状方式生长,且柱状晶体生长方向垂直于基体表面,柱状晶体之间存在大量晶界、空隙、裂纹等缺陷,使得薄膜越厚,越有利于热残余应力的释放。

【参 考 文 献】

- [1] CHKHALO N I, FEDORCHENKO M V, ZARODYSHEV A V. Al/Al₂O₃ New Type of Mirrors for Intense Synchrotron Radiation Beams[J]. Nucl Instr Meth Phys Res A, 1995, 359(1/2): 127—130.
- [2] PIERRI J, ROSLINDO E B, TOMASI R. Alumina/Zirconia Composite Coated by Biomimetic Method[J]. J Non-cryst Solid, 2006, 352(50/51): 5279—5283.
- [3] ÜNAL Ö, SORDELET D J. In-plane Tensile Strength and Residual Stress in Thick Al₂O₃ Coatings on Aluminum Alloy[J]. Scripta Mater, 2000, 42: 631—636.
- [4] DAI Jia-wei, ZHANG Hui-juan, LI Ge-yang. Influence of Substrates and Film Thickness on Mechanical Properties of Hard Films[J]. Vacuum Science and Technology, 2003, 23(3): 147—152.
- [5] 严宗达, 王洪礼. 热应力[M]. 北京: 高等教育出版社, 1991: 132—133.
- [6] 张玉龙, 赵中魁. 实用轻金属材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 75—76.
- [7] 邓世均. 高性能陶瓷薄膜[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 95—96.
- [8] LYASHENKO B A, RUTHOVSKII A V, SOROKA E B, et al. On the Reduction of Residual Stresses in Plasma Vacuum Deposited Coatings[J]. Strength of Materials, 2001, 33(4): 344—348.
- [9] MENDIBIDE C, STEYER P, ESNOUF C, et al. X-ray Diffraction Analysis of the Residual Stress State in PVD TiN/CrN

- Multilayer Coatings Deposited on Tool Steel[J]. Surf Coat Technol, 2005, 200: 165—169.
- [10] DOERNER M F, GARDNER D S, NIX W D. Plastic Properties of Thin Films on Substrates as Measured by Sub-micron Indentation Hardness and Substrate Curvature[J]. J Mater Res, 1986, 1(6): 845—851.
- [11] YANG Y C, CHANG E. Measurements of Residual Stresses in Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coatings on Titanium Alloy[J]. Surf Coat Technol, 2005, 190: 122—131.
- [12] CELIK E, SARIKAYA O. The Effect on Residual Stresses of Porosity in Plasma Sprayed MgO-ZrO₂ Coatings for an Internal Combustion Diesel Engine[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 379: 11—16.
- [13] FREUND L B, FLORO J A, CHASON E. Extensions of the Stoney Formula for Substrate Curvature to Configurations with Thin Substrates or Large Deformations[J]. Applied Physics Letters, 1999, 74(14): 1987—1989.
- [14] TOMANOV A T. Methods for Testing, Evaluation and Investigation of Engineering Materials[D]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1974: 56—60.
- [15] STONEY G G. The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis[J]. Proc Roy Soc, London, Ser A, 1909, 82: 172—175.
- [16] OSKOEI R H, IBRAHIM R N, BARATI M R. An Experimental Study on the Characteristics and Delamination of TiN Coatings Deposited on Al 7075-T6 under Fatigue Cycling Original Research Article[J]. Thin Solid Films, 2012, 526(30): 155—162.
- [17] BARTOSIK M, DANIEL R, ZHANG Z, et al. Lateral Gradients of Phases, Residual Stress and Hardness in a Laser Heated Ti_{0.52}Al_{0.48}N Coating on Hard Metal Original Research Article[J]. Surf Coat Technol, 2012, 206: 4502—4510.

(上接第 80 页)

- [3] WU Chia-jun, LIN Chih-yuan, CHENG Pei-chi, et al. Structural Diversity in the Self-assembly of Ag(I) Complexes Containing 2-amino-5-halopyrimidine[J]. Polyhedron, 2011, 30(13): 2260—2267.
- [4] 王海人, 屈钧娥, 张强, 等. 磷酸自组装膜在铝合金表面的吸附及缓蚀行为[J]. 表面技术, 2011, 40(1): 40—43.
- [5] 胡晓莉, 雒建斌, 路新春. 磁头表面含氟三氯硅烷自组装膜的生长机理[J]. 材料研究学报, 2006, 20(3): 322—326.
- [6] YU Fei, CHEN Shou-gang, LI Hou-min, et al. Application of Self-assembled 6-aminohexanol Layers for Corrosion Protection of 304 Stainless Steel Surface[J]. Thin Solid Films, 2012, 520(15): 4990.
- [7] 陈庚, 屈钧娥, 刘少波, 等. 溶剂中水对 2024 铝合金表面

- 磷酸自组装膜缓蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 5—7.
- [8] 李松梅, 周思卓, 刘建华. 铝合金表面原位自组装超疏水膜层的制备及耐蚀性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(12): 2581—2589.
- [9] LI Xue-ming, DONG Kun, TANG Li-bin, et al. Fabrication of Ag Nanoflake Arrays via Self-assembly on the Surface of an Anodic Aluminum Oxide Template[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(9): 2856—2858.
- [10] 陈泽民, 路品, 邢海燕. 铝材表面的自组装成膜新工艺[J]. 材料保护, 2011, 44(1): 58—59.
- [11] 陈珊, 李国明, 常万顺, 等. 5083 铝合金电化学性能影响因素研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 22—25.