

文章编号: 1000-324X(2006)03-0736-05

多孔氧化铝膜的纳米力学性能研究

姚素薇¹, 张璐¹, 张卫国¹, 张振宇², 李鸿琦²

(1. 天津大学化工学院杉山表面技术研究室, 天津 300072; 2. 天津大学力学系, 天津 300072)

摘要: 采用二次铝阳极氧化技术, 制备了高度有序的铝阳极氧化膜 (AAO 膜), 孔径为 50nm. 利用纳米压缩仪结合纳米压痕仪对不同压缩位移条件下的 AAO 膜进行了纳米力学测试和卸载后的压痕原位扫描实验. 通过测量加载 - 卸载曲线并用 Oliver-Pharr 模型分析计算得到, 在压缩位移为 0、3.3、6.6、9.9 μm 时, AAO 膜的纳米硬度和弹性模量分别为 1.49、1.79、1.69、1.55GPa 和 11.79、12.32、12.82、13.19GPa. 由卸载曲线和原位扫描的压痕形貌可以看出, 压缩位移为 6.6 和 9.9 μm 时的压痕在压缩力的作用下发生了明显的塑性变形, 因而 AAO 膜的纳米硬度减小, 而弹性模量一直增大.

关键词: 阳极氧化铝膜 (AAO); 纳米压缩; 纳米压痕; 原位扫描

中图分类号: O348; TB938 **文献标识码:** A

1 引言

采用电化学技术在酸性电解液中对铝材实施阳极氧化处理, 可在铝表面获得具有规则排列的纳米孔阵列结构. 这种多孔阳极氧化铝 (Anodic Aluminum Oxide) 膜简称 AAO 膜^[1], 它不仅可用作微过滤器^[2]和制备一维纳米材料的模板^[3~6], 还可以用于制备具有独特电学、光学和磁学性能的纳米器件^[7,8]. 虽然在这些应用中利用的是 AAO 膜的规整的多孔结构而非其力学特性, 但由于纳米器件的装配应力、热胀冷缩引起的疲劳及组装过程中的压缩与弯曲等, 都不可避免的使 AAO 膜承受应力, 因此研究 AAO 膜的力学行为及对 AAO 膜的微观结构进行原位纳米表征不仅具有十分重要的理论意义, 同时可为 AAO 膜的实际应用提供可靠的力学参数. 目前研究工作多集中在利用 AAO 膜为模板合成纳米材料, 而对 AAO 膜的微观力学性能研究很少, 本文旨在利用纳米压痕法测量 AAO 膜的微观力学特性, 通过分析加载卸载 - 位移曲线, 测出硬度和弹性模量随压缩位移的变化规律.

2 实验方法

2.1 AAO膜的制备

采用北京有色金属与稀土应用研究所纯度为 99.999wt% 的铝片, 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 1h, 经机械抛光、丙酮和乙醇除油后, 置于体积比为 1:4 的高氯酸 (60wt%) 和无水乙醇混合抛光液

收稿日期: 2005-05-23, 收到修改稿日期: 2005-07-11

基金项目: 国家自然科学基金 (50271046); 国家教育部博士点基金 (20030056034); 教育部天津大学南开大学联合研究院资助项目

作者简介: 姚素薇 (1942-), 女, 教授. E-mail: yaosuwei@263.net

中, 在温度低于 10°C 、电流密度为 $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下电化学抛光 4min.

将处理过的铝片置于 5wt% 的草酸电解液中, 在 40V 电压下对铝片进行一次阳极氧化, 氧化时间为 3h. 然后将样品置于混酸剥离液 (6wt% 磷酸 + 1.8wt% 铬酸) 中, 在 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 下除去一次氧化膜. 最后在与一次氧化相同的条件下进行二次铝阳极氧化, 氧化时间为 4h.

2.2 实验仪器

利用 AJ-III 原子力显微镜 AFM (上海爱建纳米科技发展有限公司) 测试 AAO 膜的表面形貌. 将天津大学力学系自行研制的纳米压缩仪器放到纳米压痕仪 (Hysitron Inc. Minnesota, USA) 下 (如图 1 所示), 进行纳米压缩与纳米表征实验, 利用纳米压痕仪自带的原位扫描成像功能可以原位观察压痕的形貌, 使用 Bercovich 的压头进行实验.

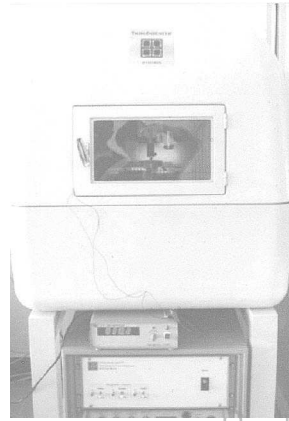


图 1 纳米压缩仪器与纳米压痕仪联合装置
Fig. 1 Nanocompression instrument cooperated with nanoindenter

纳米硬度和弹性模量根据 Oliver-Pharr 方法获得^[9].

图 2 中 h_f 是完全卸载后的压痕深度, h_{\max} 是压痕过程的最大压深, P_{\max} 是最大载荷, S 是卸载曲线顶部的斜率 (物理意义为系统接触刚度), h_c 是卸载曲线顶部切线和横轴的交点 (物理意义为压痕接触深度). 和传统硬度实验中根据直接测量的压痕几何尺寸计算力学性能不同, 纳米压痕必须通过经验公式推算出接触面积, 进而计算出材料的力学性能. 对于理想的金字塔形压头, 压痕接触面积 A 可用下式计算:

$$A(h_c) = 25.4h_c^2 \quad (1)$$

定义材料的硬度 H 为压痕过程的平均压力,

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

弹性模量 E_r 可用以下计算公式:

$$E_r = \sqrt{\frac{\pi}{4A} \frac{dP}{dh}} \quad (3)$$

其中 P 是压痕载荷, h 是压入深度 (即位移), dP/dh 是卸载曲线测出的刚度 S .

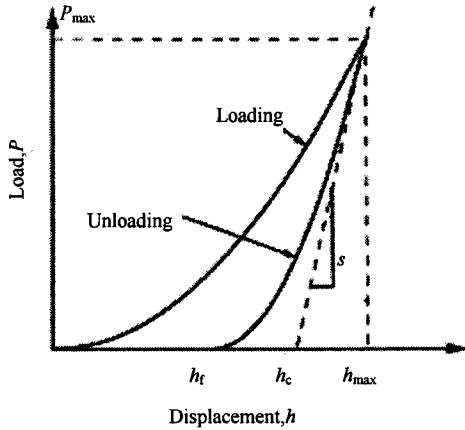


图 2 典型纳米压痕过程的加载 - 卸载曲线
Fig. 2 Typical loading-unloading curve with the nanoindentation process

3 结果和讨论

3.1 AAO膜表面形貌

研究采用 5wt% 草酸、在 40V 电压下进行二次铝阳极氧化, 获得 AAO 多孔膜, 膜厚为 $30\mu\text{m}$. 膜表面的 AFM 图像示于图 3. 从图中可以清楚地观察到, 在 AAO 膜中存在高度规整的六方形纳米孔阵列, 孔径约 50nm , 直径分布均匀.

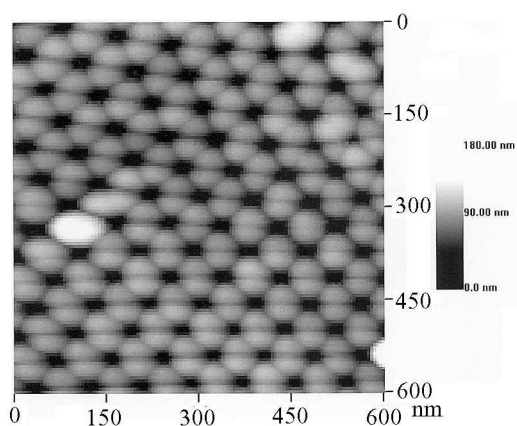


图3 AAO表面的AFM图像

Fig. 3 Surface AFM image of AAO film

3.2 纳米力学测试与纳米表征结果

将纳米压缩仪放到纳米压痕仪的载物平台上进行纳米压缩与纳米表征实验. 图4为AAO膜在不同压缩位移下纳米压痕卸载后的原位扫描图像, 图像的左上角标注了压缩位移的大小, 压缩方向为垂直方向. 由图可以看出, 未压缩的纳米压痕图像为正三棱锥的压痕形貌, 而且压痕为普通压痕, 未出现隆起和凹陷现象, 压痕的正三角形顶点到底边中点的距离约为 $1.5\mu\text{m}$. 随着压缩位移的增大, 压痕尺寸逐渐变小, 而且纵向较横向的变化明显. 与压缩方向平行的压痕棱边随着压缩位移的增大, 以棱边中点为分界点, 出现明显的弯折现象, 而与压缩方向成大致 45° 方向的两条棱边的夹角变大, 未出现弯折现象.

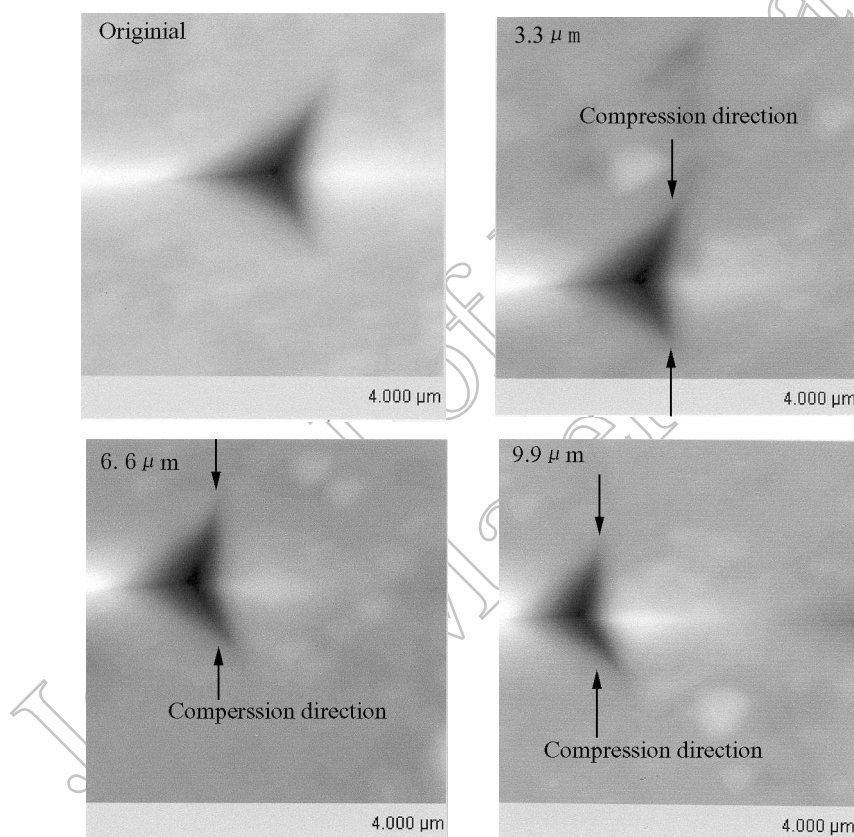


图4 不同压缩位移下纳米压痕卸载后的原位扫描图像

Fig. 4 *In-situ* AFM impression images at different compression displacements after unloading

由公式(1)和(2)可知, 硬度值的大小直接决定于卸载曲线的顶部斜率及顶部的位置, 顶部斜率越小, 顶部位置越靠左, 硬度则越大. 图5为不同压缩位移下AAO膜的加载卸载曲线, 表1为相应的力学参数. 从图中可以看出, 原始状态下的加载卸载曲线最靠右,

也就是说在相同力的作用下, 原始状态的 AAO 膜位移最大, 硬度和弹性模量最小; 压缩位移为 3.3 和 6.6 μm 的卸载曲线顶部接近重合, 所以它们的硬度值相近; 在压缩位移为 9.9 μm 下, 开始卸载时, 压痕在压缩方向发生了明显的塑性变形 (见图 4), 出现了明显的应力松弛现象, 因而卸载曲线顶部出现了一个半圆形尖端, 使其斜率介于 0 与 6.6 μm 之间. 仔细对比 3.3 和 6.6 μm 压缩位移下的卸载曲线发现, 6.6 μm 下的卸载曲线顶部已经出现了应力松弛现象, 开始发生塑性变形 (见图 4), 所以硬度值较 3.3 μm 小.

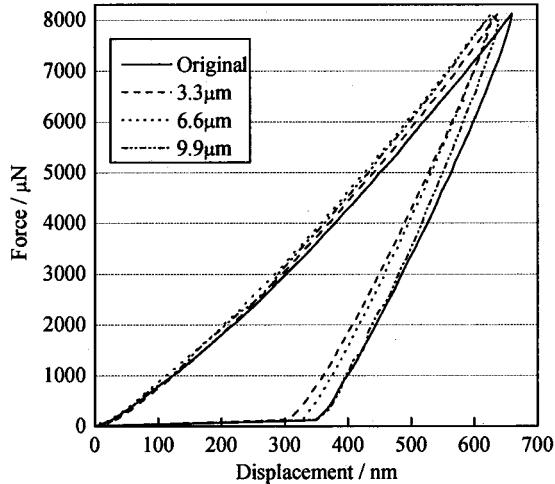


图 5 不同压缩位移下的加载 - 卸载曲线

Fig. 5 Loading-unloading curves at different compression displacements

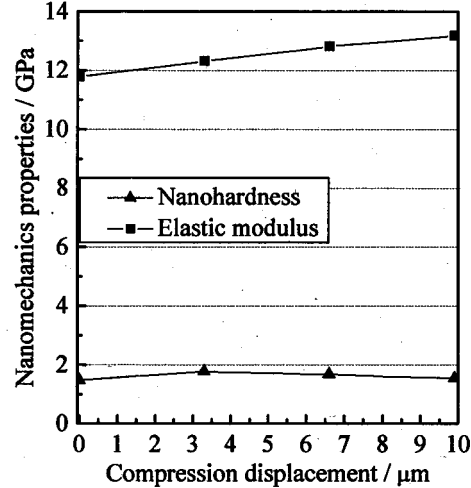


图 6 压缩位移与纳米力学性能曲线

Fig. 6 Compression displacement versus nanomechanics properties curves

表 1 不同压缩位移下 AAO 膜的纳米力学参数

Table 1 Nanomechanics parameters of AAO film at different compression displacements

Nanomechanics parameters	Compression displacement/ μm			
	0	3.3	6.6	9.9
Contact deepness/nm	472.2	430.3	442.2	462.8
Contact rigidity/ $\mu\text{N}\cdot\text{nm}$	31.1	29.6	31.7	34.1
Contact area/ nm^2	5.462E+6	4.536E+6	4.792E+6	5.248E+6

根据不同压缩位移下的加载卸载曲线, 计算出 AAO 膜的力学性能, 列于表 2, 图 6 为相应的压缩位移与纳米力学性能的关系曲线. 由表 2 和图 6 可以看出, 随着压缩位移的增大, AAO 膜的纳米硬度先增大后减小, 而弹性模量则一直增加. 当压缩位移为 9.9 μm 时, 弹性模量增加 11.9%; 在压缩位移为 3.3 μm 时纳米硬度增加 20.1%.

理论上讲, 如果在压头开始卸载到卸载完毕的过程中, 压缩力不足以使压痕发生塑性变形, 且压痕完全是由加载过程形成, 则接触刚度在压缩过程中应保持不变, 随压缩位移的增大卸载曲线最大位移左移, h_c 不断变小, 硬度和弹性模量增加. 而在本次实验中, 由于 6.6 和 9.9 μm 的两条卸载曲线发生了较明显的塑性变形, 导致 AAO 膜的纳米硬度先增大后减小. 从表 2 可以看出, 6.6 和 9.9 μm 条件下的接触刚度 S 和压痕接触深度 h_c 较 3.3 μm 大, 而接触刚度 S 增加的比例超过了压痕接触深度 h_c 增加的比例, 因而弹性模量继续增大, 而硬度则减小. 同时可以得出, 宏观上脆性很大的 AAO 膜, 在微观上呈现出塑性材料的特性.

表 2 不同压缩位移下 AAO 膜的硬度和弹性模量

Table 2 Nanohardness and elastic modulus of AAO film at different compression displacements

Nanomechanics properties	Compression displacement/ μm			
	0	3.3	6.6	9.9
Nanohardness/GPa	1.49	1.79	1.69	1.55
Elastic modulus/GPa	11.79	12.32	12.82	13.19

4 结论

1. 在压缩位移分别为 0、3.3、6.6、9.9 μm 时, 孔径为 50nm 的 AAO 膜纳米硬度和弹性模量分别为 1.49、1.79、1.69、1.55GPa 和 11.79、12.32、12.82、13.19GPa.

2. 从卸载曲线和原位扫描的压痕形貌分析发现, 6.6 和 9.9 μm 的压痕在压缩力的作用下发生了明显的塑性变形, 纳米硬度随压缩位移的增加而减小, 但弹性模量一直增大.

3. AAO 膜在微观上呈现出塑性材料的特性.

参考文献

- [1] Masuda H, Hasegawa F. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: L127-L129.
- [2] Itoh N, Tomura N, Tsuji T, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, 1998, **20**: 333-337.
- [3] Wu Y, Xiang J, Yang C, et al. *Nature*, 2004, **430**: 61-65.
- [4] Xu D, Xu Y, Chen D, et al. *Adv. Mater.*, 2000, **12**: 520-522.
- [5] Bogart T E, Dey S, Lew K K, et al. *Adv. Mater.*, 2005, **17**: 114-117.
- [6] Sander M S, Prieto A L, Gronsky R, et al. *Adv. Mater.*, 2002, **14**: 665-667.
- [7] Cui Y, Lieber C M. *Science*, **291**: 851-853.
- [8] Choi W B, Cheong B H, Kim J J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**: 80-84.
- [9] Oliver W C, Pharr G M. *Journal of Material Research*, 1992, **7(6)**: 1564-1580.

Nanomechanics Properties Research of Anodic Aluminium Oxide Film

YAO Su-Wei¹, ZHANG Lu¹, ZHANG Wei-Guo¹, ZHANG Zhen-Yu², LI Hong-Qi²

(1. SUGIYAMA Laboratory of Surface Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Department of Mechanics, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The highly ordered anodic aluminium oxide film, namely, AAO film was prepared with the electrochemical anodization method. On-line nanomeasurement and *in-situ* scanning functions were conducted by the nanocompression instrument cooperated with nanoindenter. The results show that the nanohardness of AAO film with 50nm hole at 0, 3.3, 6.6, 9.9 μm compression displacement is 1.49, 1.79, 1.69, 1.55GPa and the elastic modulus is 11.79, 12.32, 12.82, 13.19GPa. The indentations at 6.6, 9.9 μm compression displacement appear obvious plastic deformation produced by the compression force as indicated by the load *versus* displacement curve and indentation surface morphology, so the nanohardness decreases while the elastic modulus increases all through.

Key words anodic aluminium oxide film (AAO); nanocompression; nanoindentation; *in-situ* scanning