

实验技术与方法

纳米压痕试验结果的重复性和再现性

王春亮¹, 王 滨¹, 沙 菲¹, 杨 力², 鄢国强², 马冲先², 巴发海²

(1. 上海科汇高新技术创业服务中心, 上海 200237; 2. 上海材料研究所, 上海 200437)

摘 要: 按照 2002 年颁布的 ISO 14577-1《金属材料 硬度和材料参数的仪器化压痕试验 第 1 部分: 试验方法》标准的规定方法, 分别采用 MTS, HYSI 和 CSM 公司生产的纳米压痕仪, 对熔融石英样品和高硬度 GCr15 钢样品进行了实验室之间的比对试验, 并采用重复性和再现性来表征目前使用的纳米压痕试验的精密程度。

关键词: 纳米压痕; 实验方法; 重复性; 再现性

中图分类号: TB383; TG115.5⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4012(2007)02-0074-04

REPEATABILITY AND REPRODUCIBILITY OF NANOINDENTATION TEST RESULT

WANG Chun-liang¹, WANG Bin¹, SHA Fei¹, YANG Li², YAN Guo-qiang², MA Chong-xian², BA Fa-hai²

(1. Shanghai Kehui High-tech Innovation Service Centre, Shanghai 200237, China;

2. Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437, China)

Abstract: Fused silicon and high-hardness GCr15 steel were tested according to the criterion of ISO 14577-1 Metallic materials- Instrumented indentation test for hardness and materials parameters- Part 1: Test method which issued in 2002. Three equipments which were MTS nanoindenter, HYSI, CSM were used to test some parameters. Repeatability and reproducibility were adopted to show the precision of nanoindentation test result.

Key words: Nanoindentation; Test; Repeatability; Reproducibility

纳米压痕试验方法是近年来发展起来的新型硬度试验方法, 主要用于测量材料微小体积或薄膜的硬度和模量等, 因此在表面科学和技术、微电子技术和薄膜材料等相关科学领域得到了越来越广泛的应用。国际标准化组织于 2002 年颁布了 ISO 14577-1 2002《金属材料 硬度和材料参数的仪器化压痕试验 第 1 部分 试验方法》^[1] 标准, 统一和规范了纳米压痕试验的设备、样品和试验过程。为了评价这种试验方法在规定的条件下对同一种材料进行重复测量所得结果之间的一致程度, 笔者通过实验室间比对的方式, 对纳米试验方法和结果的重复性和再现性进行了研究。

试验样品按照 ISO 14577-3 2002《金属材料 硬度和材料参数的仪器化压痕试验 第 3 部分 硬度块的标定》的要求进行制备, 所选材料分别为 GCr15 钢和熔融石英, 材料的基本情况见表 1。

采用 MTS nanoindenter XP 设备对样品进行了均匀性检验, 试验温度为 22 ±1, 湿度 50%, 每件样品均匀测量了 30 点, 并采用 F 检验和变异系数两种方法评价样品的均匀性, 结果见表 2。

表 1 样品参数

Tab. 1 Sample parameter

样品编号	材质	规格/ mm	R _a 平均值/ μm	泊松比
SiO ₂ -1X	熔融石英	φ10 ×5	0.006	0.18
STEEL-1X	GCr15 钢	22 ×22 ×7	0.008	0.25

表中 F 是统计量, $F = (S_{\text{间}}^2/4) / (S_{\text{内}}^2/145)$, 其中 $S_{\text{间}}^2$ 为不同样品间的方差, $S_{\text{间}}^2/4$ 代表的是检测方法引入的固有随机误差和样品不均匀性引入的随机性系统误差之和的平均值, $S_{\text{内}}^2$ 为样品内的方差,

1 试验样品

收稿日期: 2006-11-30

基金项目: 纳米材料检测方法研究(0452nm089)

作者简介: 王春亮(1978-), 男, 硕士研究生。

表 2 样品的硬度和模量均匀性

Tab. 2 Uniformity of hardness and modulus

项目	平均值 \bar{x} / GPa	标准偏差 S	变异系数/ %	$S_{\text{间}}^2/4$	$S_{\text{内}}^2/145$	S_{H}^2	F	$F_{(0.05,4,145)}$
熔融石英模量	71.4	0.40	0.56	0.533	0.152	0.012	0.48	2.37
GCr15 钢模量	238.1	8.50	3.57	1 658.933	28.516	54.317	7.75	
熔融石英硬度	9.5	0.07	0.73	0.017	0.005	0.000	0.47	
GCr15 钢硬度	9.5	0.16	1.70	0.292	0.020	0.008	2.03	

$S_{\text{内}}^2/145$ 代表的是检测方法引入的固有随机误差的平均值, $F_{(0.05,4,145)}$ 是 F 分布临界值,由于不可能直接得到样品不均匀性引入的随机性系统误差,只能用 $F = (S_{\text{间}}^2/4) / (S_{\text{内}}^2/145)$ 来评价样品不均匀引入的随机性系统误差与检测方法固有的随机误差的相关性,当 $F < F_{(0.05,4,145)}$ 时,说明当样品非均匀性影响的显著性为 5%时,样品的非均匀性对检测结果的影响不显著,也就是说,在 95%的置信区间内,样品检测值无明显差异,均匀性良好。由表 2 数据可知,除 GCr15 钢样品的模量外, GCr15 钢样品硬度值的均匀性、熔融石英样品模量和硬度值的均匀性均良好^[2]。

ISO 14577-3 2002 规定用以试验时校验压痕硬度和压痕模量的标准块的均匀性(变异系数)应 2%, GCr15 钢样品略高于此标准^[3]。

考虑到参考物质不确定度的来源,其中之一是物质的均匀性所引起的不确定度,所以根据标准物质统计方法,对 GCr15 钢和熔融石英两个样品的不均匀性引起的不确定度作了计算。 S_{H}^2 为物质不均匀性所引起的标准偏差,表达式为 $S_{\text{H}}^2 = \frac{1}{n} (S_{\text{间}}^2/4 - S_{\text{内}}^2/145)$,当 $S_{\text{H}}^2 < S_{\text{内}}^2/145$ 时,可以认为样品是均匀的,而当 $S_{\text{H}}^2 > S_{\text{内}}^2/145$ 时,则可以认为样品均匀性不是很好。根据表 2 数据比较 S_{H}^2 和 $S_{\text{内}}^2$ 可以发现,其中 GCr15 钢模量的均匀性不如熔融石英模量和硬度的均匀性,以及 GCr15 钢硬度的均匀性。

2 试验条件

参加本次实验室间比对试验的有 4 家单位 5 个实验室的 5 台纳米压痕试验仪(见表 3),每个实验室按照 ISO 14577-1 2002 对两个样品(GCr15 钢和熔融石英)各进行了 10~36 次重复测试,压头均为 Berkovich 压头,试验深度均为 2 μm 。

3 试验结果

由于纳米压痕试验的影响因素很多,因此在各实验室反馈的原始数据中出现明显偏离各自平均值

表 3 实验室的试验概况

Tab. 3 Experiment general situation of labs

参试单位	试验仪器	试验次数
台湾工业研究院	MTS	36
	H YSI	36
上海科汇高新技术创业服务中心 纳米材料检测实验室(上海)	MTS	30
深圳国家 863 计划材料表面工程 技术研究开发中心(深圳)	CSM	16
中国科学院力学研究所非线性力 学国家重点实验室(北京)	MTS	10

的个别值是很正常的现象,由于无法从试验过程中判别其出现的原因,故采用数学统计中的拉依达准则进行了数据取舍。根据拉依达准则,如果对某测量值 x_p ,有残差 $r_p = x_p - \bar{x}$,当 $|r_p| > 3S$ 时,则认为 x_p 含有较大测量误差,应被剔除。5 组数据中有两组数据存在异常点,剔除异常点后计算各组数据的平均值、标准偏差和变异系数结果见表 4。

4 重复性和再现性计算^[4]

所谓重复性,是指同一操作者在同一实验室使用同一台仪器,按照方法规定的步骤在较短时间内,对样品进行重复性测定,其两个单个结果所允许的差异。再现性是指不同操作者在不同实验室使用不同的仪器,按照方法规定的步骤,对同一样品进行测定,其两个独立结果允许的差异。设 5 个实验室对同一样品同一测试方法测试得到 5 组结果的平均值分别为 $\bar{x}_1 \sim \bar{x}_5$,标准偏差分别为 $S_1 \sim S_5$,则:

$$S_r = \frac{\sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (n_i - 1) S_i^2}}{\sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m n_i - m}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m n_i (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}}{\sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m n_i - m}}$$

组内标准偏差置信概率为 95% 时的重复性

$$r = 2 \sqrt{2} S_r = 2.83 S_r。$$

$$\text{设 } N = \sum_{i=1}^m n_i, \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^m n_i \bar{x}_i}{N}, Q_1 = \sum_{i=1}^m n_i (x_i - \bar{x})^2$$

表 4 样品测试后的计算数据

Tab. 4 Calculate datas after samples measuring

样品号	项目	平均值 / GPa	标准偏差	变异系数 / %
STEEL-1	压痕模量	224.7	3.76	1.67
SiO ₂ -1		68.8	0.47	0.68
STEEL-2		255.8	14.27	5.58
SiO ₂ -2		73.5	0.84	1.14
STEEL-3		239.0	6.53	2.73
SiO ₂ -3	71.1	0.41	0.57	
STEEL-4	273.7	4.22	1.54	
SiO ₂ -4	74.7	1.65	2.21	
STEEL-5	266.7	2.79	1.05	
SiO ₂ -5	72.9	0.41	0.56	
STEEL-1	压痕硬度	9.1	0.10	1.11
SiO ₂ -1		9.2	0.10	1.11
STEEL-2		10.9	1.06	9.77
SiO ₂ -2		10.0	0.25	2.51
STEEL-3		9.6	0.24	2.44
SiO ₂ -3		9.8	0.09	0.92
STEEL-4		9.5	0.20	2.09
SiO ₂ -4		9.9	0.18	1.82
STEEL-5		9.3	0.06	0.65
SiO ₂ -5		9.4	0.05	0.58

$$= \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_i} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2, Q_2 = \sum_{i=1}^m (x_{ij} - \bar{x}_i)^2, 1 = m - 1, 2 = N - m。$$

则组间变动性的标准偏 S_l 为:

$$S_l^2 = \frac{N(m-1)}{N^2 - \sum_{i=1}^m n_i^2} [Q_1 - \frac{Q_2}{2}] = \frac{N(m-1)}{N^2 - \sum_{i=1}^m n_i^2} [N \sum_{i=1}^m (n_i \bar{x}_i^2) - \sum_{i=1}^m n_i \bar{x}_i^2] - S_r^2$$

而 $S_R = \sqrt{S_r^2 + S_l^2}$, 则置信概率为 95 % 时的再现性 $R = 2 \sqrt{2} S_R = 2.83 S_R。$

根据以上公式, 计算所得熔融石英样品和 GCr15 钢样品的压痕模量和压痕硬度的重复性和再现性结果见表 5。

5 分析与讨论

(1) 从表 5 可看出, 纳米压痕试验方法测量熔融石英压痕模量的重复性为 3.17 %, 再现性为 10.20 %。也就是说在置信概率 95 % 下, 可期望在相同实验室内, 用这种方法测定熔融石英得到的任何两个分析结果之间的相对值不会超过 3.17 %; 在

不同实验室中, 用该方法得到的任何两个单独的分析结果之间的相对值不会超过 10.20 %。

测量熔融石英压痕硬度的重复性为 4.77 %, 再现性为 11.75 %。也就是说在置信概率 95 % 下, 可期望在相同实验室内, 用这种方法测定熔融石英得到的任何两个分析结果之间的相对值不会超过 4.77 %; 在不同实验室中, 用该方法得到的任何两个单独的分析结果之间的绝对值不会超过 11.75 %。

(2) 从表 5 还可看出, 纳米压痕试验方法测量 GCr15 钢样品压痕模量的重复性为 9.90 %, 再现性为 24.56 %。也就是说在置信概率 95 % 下, 可期望在相同实验室内, 用这种方法测定 GCr15 钢得到的任何两个分析结果之间的相对值不会超过 9.90 %; 在不同实验室中, 用该方法得到的任何两个单独的分析结果之间的相对值不会超过 24.56 %。

测量 GCr15 钢样品压痕硬度的重复性为 16.73 %, 再现性为 28.27 %。也就是说在置信概率 95 % 下, 可期望在相同实验室内, 用这种方法测定 GCr15 钢得到的任何两个分析结果之间的相对值不会超过 16.73 %; 不同实验室中, 用该方法得到的任何两个单独的分析结果之间的相对值不会超过 28.27 %。

(3) 从表 2 可看出, 熔融石英是均匀性非常好的样品, 参加比对的实验室所使用的仪器都达到国际一流水平, 且是目前市场占有率较高的设备, 但在不同实验室间测量时差别仍可能很大, 造成如此大的原因可能有: ISO 14577-1 2002 对试验条件(如设备的校准, 试验过程的控制等)规定得还不够严密; 目前参加比对的实验室对该标准的理解或执行存在差异; 各制造厂家生产的设备彼此间差异很大, 准确度不一致。

(4) GCr15 钢样品模量的相对重复性为 9.90 %, 相对再现性为 24.56 %; GCr15 钢硬度的相对重复性为 16.73 %, 相对再现性为 28.27 %。比熔融石英要高得多, 这固然有其均匀性不如熔融石英的因素, 但其主要原因仍可能如 6(3) 所述。

(5) 参考物质不确定度的来源, 其中之一是物质的均匀性所引起的不确定度。而根据表 2 中的结果可知, GCr15 钢模量的不均匀性引起的标准偏差超过了检测方法引入的固有随机误差的平均值, 所以 GCr15 钢模量的均匀性对不确定度产生的影响, 比熔融石英样品的模量均匀性、硬度均匀性以及 GCr15 钢硬度均匀性对不确定度的影响要明显。

表 5 熔融石英和 GCr15 钢样品重复性和再现性

Tab. 5 Repeatability and reproducibility of fused silicon and steel

GPa

项目	实验室	\bar{x}_i	S_i^2	S_i/\bar{x}_i	$\bar{\bar{x}}$	S_r	r	$r/\bar{\bar{x}}/\%$	S_R	R	$R/\bar{\bar{x}}/\%$
熔融石英模量值	1	68.8	0.221	0.007	71.7	0.802	2.27	3.17	2.460	7.31	10.20
	2	73.5	0.697	0.011							
	3	71.1	0.164	0.006							
	4	74.7	2.719	0.022							
	5	72.9	0.170	0.006							
熔融石英硬度值	1	9.2	0.010	0.011	9.7	0.162	0.46	4.74	0.358	1.14	11.75
	2	10.0	0.063	0.025							
	3	9.8	0.008	0.009							
	4	9.9	0.032	0.018							
	5	9.4	0.003	0.006							
GCr15 钢模量值	1	224.7	14.106	0.017	246.3	8.615	24.38	9.90	21.371	60.48	24.56
	2	255.8	203.713	0.056							
	3	239.0	42.655	0.027							
	4	273.7	17.799	0.015							
	5	266.7	7.791	0.010							
GCr15 钢硬度值	1	9.1	0.010	0.011	9.8	0.580	1.64	16.73	0.978	2.77	28.27
	2	10.9	1.123	0.098							
	3	9.6	0.055	0.024							
	4	9.5	0.039	0.021							
	5	9.3	0.004	0.007							

6 结论

纳米压痕试验方法的重复性和再现性试验结果表明,即使对均匀性很好的样品,不同实验室间的试验结果仍可能存在较大的差异,因此,试验方法还需不断完善。

致谢:在试验过程中得到了台湾工业研究院徐炯勋博士、中科院力学所张泰华博士、深圳国家 863 计划材料表面工程技术研究开发中心杨宏伟博士以及上海宝钢技术中心前沿技术研究所王秀芳博士和杨晓萍硕士的大力支持,在此表示感谢。

参考文献:

[1] ISO 14577-1 2002 Metallic materials-Instrumented indentation test for hardness and materials parameters-Part 1: Test method[S].
 [2] 王春亮,王滨,沙菲,等. 纳米压痕试验标准块均匀性的检验[J]. 理化检验-物理分册, 2006, 42(12): 613 - 616.
 [3] ISO 14577-3 2002 Metallic Material-Instrumented indentation test for hardness and materials parameters-

Part3 Calibration of reference blocks[S].

[4] 全浩,韩永志主编. 标准物质及其应用技术[M]. 第 2 版. 北京:中国标准出版社, 2003. 72 - 80.
 [5] Oliver W C, Pharr G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understand and refinements to methodology [J]. J Mater Res, 2004, 19(1): 3 - 20.

(上接第 58 页)

[13] Chakrabarti S, Ganguli D, Chaudhuri S. Substrate dependence of preferred orientation in sol-gel derived zinc oxide films[J]. Materials letters, 2004, 58:3952 - 3957.
 [14] 吕建国,叶志镇,黄靖云,等. 退火处理对 ZnO 薄膜结晶性能的影响[J]. 半导体学报, 2003, 24(7): 729 - 736.
 [15] Fang GJ, Li DJ, Yao BL. Fabrication and vacuum annealing of transparent conductive AZO thin films prepared by DC magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2003, 68:363 - 372.