

[文章编号] 1004- 0609(2001) 04- 0553- 05

热处理和热循环对 Ni-49.12%Ti 溅射 膜相变点和组织结构的影响^①

邱平善, 李 丹, 郭立伟, 黄渭馨, 王桂松
(哈尔滨理工大学 机械动力学院, 哈尔滨 150080)

[摘 要] 探讨了热处理和热循环对空心阴极离子镀(HCD)法在玻璃基板上制备的 Ni-49.12%Ti 形状记忆合金薄膜的影响。结果表明, 由于镀膜时基板温度较高, 所得的膜已部分晶化, 其组织为母相组织。经热处理后, 其组织发生一系列变化。随加热温度的升高和保温时间的延长, 其晶化程度变好, 晶粒变粗大, 并伴随产生 R 相、马氏体相和 Ni_3Ti , 同时其相变温度也随之有所提高, 但是当加热温度过高和保温时间过长, 样品中各相的量减少, 其衍射强度降低。薄膜经热循环后, 其相变温度也发生变化。随着热循环次数增加, A_s 和 A_f 点逐渐升高, M_s 点有所降低, t_R 基本保持不变。还发现薄膜经热处理后, 其表面晶化程度不及内层。

[关键词] 形状记忆合金; 镍钛薄膜; 热处理和热循环

[中图分类号] TG 139

[文献标识码] A

NiTi 形状记忆合金以其独特的功能在航空、航天、医学等领域得到广泛的应用^[1]。近年来, 微电子和微型机械对记忆合金灵敏度提出了更高的要求, 即要求热容量要小, 温度滞后要小, 感温灵敏。因而 NiTi 形状记忆合金薄膜倍受人们的关注^[2]。一般情况由离子镀、离子溅射或离子注入所得 NiTi 薄膜大都是非晶态, 不具备形状记忆效应^[3]。通过提高镀膜时基板温度或经镀后热处理使其晶化^[4], 从而获得记忆性能以满足使用要求。以往对于 NiTi 记忆合金薄膜的研究主要集中于 NiTi 薄膜的晶体结构和根据记忆膜的应用温度范围研制不同成分的 NiTi 合金薄膜^[5], 对于热处理和热循环对 NiTi 薄膜的相变点和组织结构的影响研究较少。为了扩大 NiTi 记忆合金薄膜的使用温度范围和掌握热处理及热循环对该合金薄膜的相变点的影响, 作者探讨了常用的 Ni 和 Ti 含量接近等摩尔比的记忆合金薄膜(Ni-49.12%Ti)的组织结构及经不同的热处理工艺和经不同次数的热循环后组织结构和相变温度的变化规律, 为 NiTi 记忆合金薄膜的实际应用提供理论依据。

1 实验

1.1 试样制备

试验采用空心阴极离子镀(HCD)法制备 NiTi 记忆合金薄膜。采用玻璃基板, 基板温度为 440 ℃。试样制备工艺如表 1, 试样尺寸 160 mm × 10 mm, 膜厚 8~12 μm, 用 EDAX 测定 NiTi 膜的成分(摩尔比)为 Ni-49.12%Ti。

表 1 镀膜工艺参数

Table 1 Process parameters of deposition film

Pressure / Pa	Pressure argon/ Pa	Voltage / V	Current / A
1.13×10^{-3}	0.113	40	170
Crucible beam voltage/ V	Crucible beam current/ A	Bias voltage / V	Bias current / A
1.8	0.5	20	4

1.2 热处理与热循环规范

试样的热处理是在 1.13×10^{-2} Pa 真空下加热, 采用在 460 ℃对薄膜分别保温 10 min 和 30 min, 以及在 500 ℃保温 30 min 的热处理工艺。

试样在 -30 ℃~120 ℃温度区间内进行冷热循环。

1.3 测试方法

利用 D/max-TBX 射线衍射仪和 D/max-RB 小角度衍射仪对 NiTi 薄膜进行结构测定。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59571018)

[收稿日期] 2000- 11- 22; [修订日期] 2001- 02- 22

[作者简介] 邱平善(1942-), 男, 教授。

利用 JSM-840 扫描电镜观察薄膜的表面形貌。

利用双臂惠斯登电桥测定薄膜的 $R-t$ 曲线, 从而确定薄膜的相变温度。

2 实验结果与讨论

2.1 热处理工艺对薄膜表面形貌的影响

Ni-49.12%Ti 薄膜是在基板温度高达 440 °C 时溅射沉积的, 因而在镀膜时, 薄膜已部分晶化, 所得薄膜组织呈隐约可见的细微颗粒状态, 如图 1(a) 所示。

在 1.13×10^{-2} Pa 真空下, 试样在 460 °C 分别保温 10 min 和 30 min 后, 其形貌发生了明显的变化, 如图 1(b) 和图 1(c)。显然经加热和保温一段时间后, 晶化程度较好, 晶粒变大。这是由于加热温度越高, 保温时间越长, 越有利于原子的迁移和扩散, 加速晶界迁移和晶粒合并^[6], 薄膜易于晶化, 晶粒也容易长大。

2.2 热处理对薄膜组织结构的影响

HCD 法所镀的 Ni-49.12%Ti 薄膜(又称原始膜)和在 1.13×10^{-2} Pa 真空下, 经不同热处理工艺制备的样品, 用 XRD 法测定其组织结构, 结果见图 2。

可见, 由于镀膜时基板温度较高, 所镀的膜已出现部分晶化, 即出现了母相(110)晶面的衍射峰。在 460 °C 保温 10 min 后, 母相的(110)晶面的衍射峰强度急剧增加。同时出现了母相(200)晶面和 Ni_3Ti 析出相(216)晶面的衍射峰。当试样经 460 °C 保温 30 min 后, 母相的(110), (200)晶面和 Ni_3Ti 的(216)晶面衍射峰强度略有增加。还出现了母相

的(100)晶面、 R 相的(600)和(633)晶面, 以及马氏体相的(002)和(001)晶面的衍射峰。原先的峰长大和出现新峰的原因是由于加热温度较高, 保温时间较长, 使晶化更加完善。同时由于该 NiTi 薄膜是富 Ni 的, 在热处理过程中当满足结构、能量和成分起伏条件时会析出 Ni_3Ti 相^[7], 使其衍射强度有所增加。由于 Ni_3Ti 的析出, 使膜的局部区域 Ni 含量减少, 提高了薄膜的相变温度^[8], 因而在室温下出现了 R 相和马氏体相, 即出现了相应的衍射峰。当试样经 500 °C 保温 30 min 后, 各相的衍射强度和 460 °C 保温 30 min 后的样品相比有所变化, 母相的衍射强度略有降低, R 相和马氏体相的衍射强度很低, 其原因是加热温度较高, 使母相的有序化程度降低^[9], 并且阻碍了马氏体相、 R 相的形成^[10], 从而使它们的含量减少, 衍射强度降低。而 Ni_3Ti 的衍射峰强度与 460 °C 保温 30 min 相比变化不大。

2.3 热处理对相变温度的影响

利用双臂惠斯登电桥测定经不同热处理后的样品, 得 $R-t$ 曲线, 通过 $R-t$ 曲线的分析, 可得经不同热处理后的试样的相变温度, 如图 3 所示。

可见, 随着加热温度的升高和保温时间的延长, 各相变温度逐渐升高。其原因是由于析出相 Ni_3Ti 增多, 使膜中含 Ni 量减少所致。同时还可以看出, 通过不同的热处理使一定成分的 NiTi 膜记忆性能应用的温度范围扩大。

2.4 热循环对薄膜相变温度的影响

对 Ni-49.12%Ti 的原始膜在 -30 °C~120 °C 之间分别进行 0, 10, 20, 50 和 100 次的冷热循环, 然后利用双臂惠斯登电桥测定各自的 $R-t$ 曲

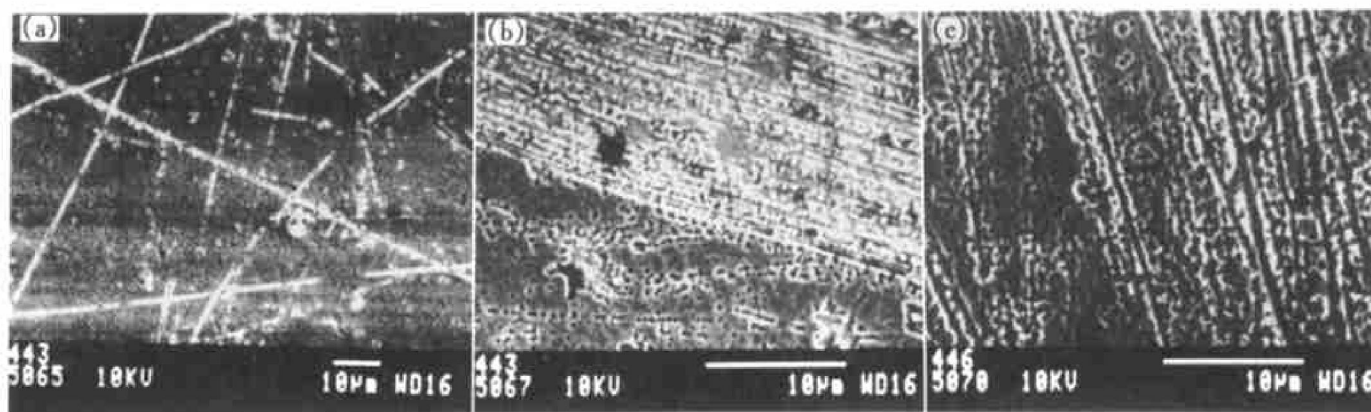


图 1 薄膜热处理后的 SEM 像

Fig. 1 SEM micrographs of samples after different heat treatments

(a) —No heat treatment; (b) —Sample heated at 460 °C for 10 min; (c) —Sample heated at 460 °C for 30 min

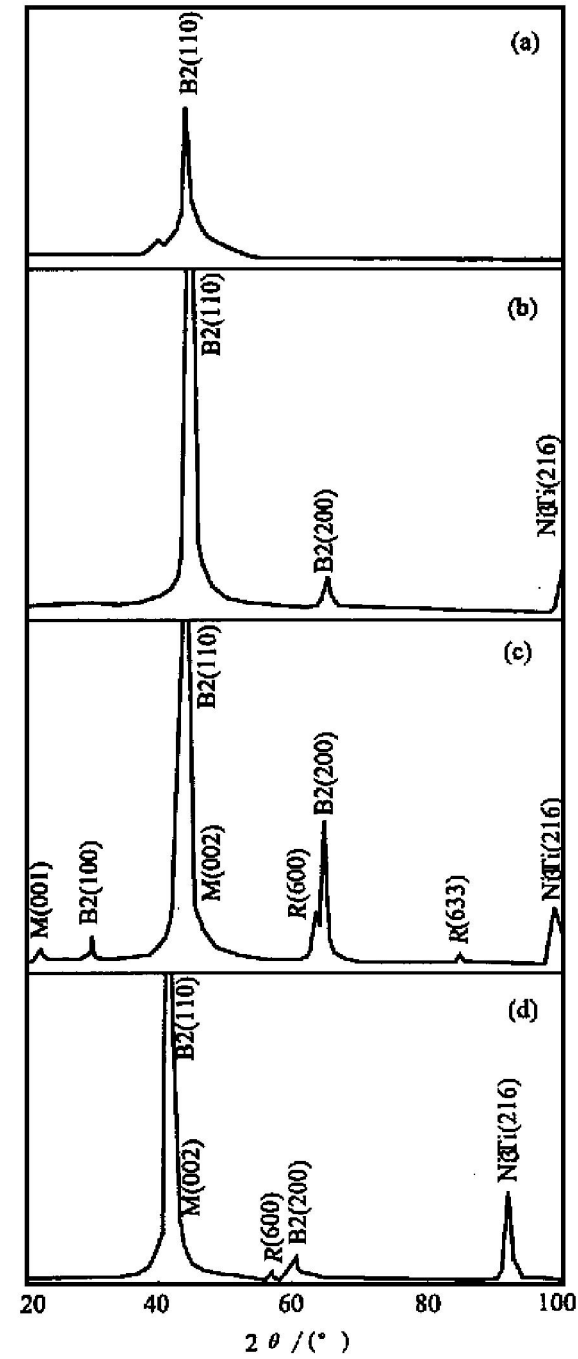


图 2 薄膜样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of film after different heat treatments

(a) —Without heat treatment;
(b) —Sample heated at 460 °C for 10 min;
(c) —Sample heated at 460 °C for 30 min;
(d) —Sample heated at 500 °C for 30 min

线(图 4), 从而确定其相变温度。

可见, 随热循环次数的增加, 相变温度 M_s 有所降低, A_s 和 A_f 有所提高, 并伴有 R 相出现, 但 R 相的相变温度(t_R)基本不变。

随着热循环次数增加, 热循环使位错密度增加, 有序畴细化, 使基体强化^[9], 形成马氏体所需

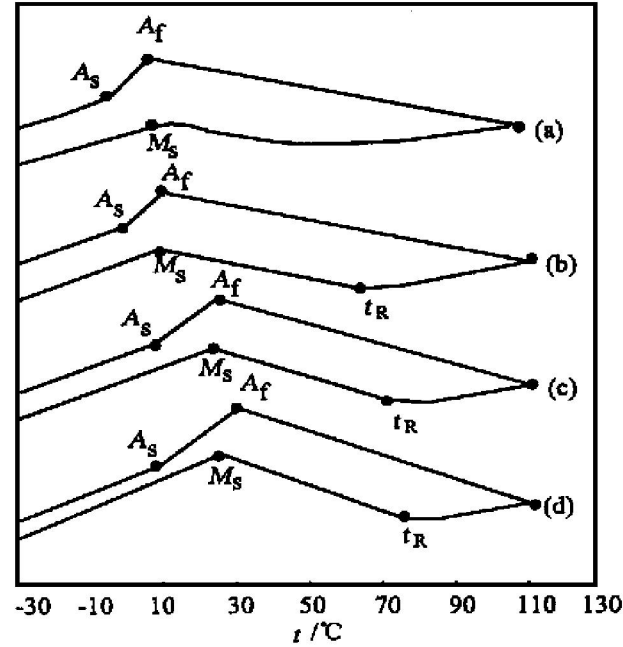


图 3 热处理对 NiTi 膜电阻—温度曲线的影响

Fig. 3 Effects of heat treatment on curves of resistivity vs temperature of NiTi film

(a) —No heat treatment;
(b) —Sample heated at 460 °C for 10 min;
(c) —Sample heated at 460 °C for 30 min;
(d) —Sample heated at 500 °C for 30 min

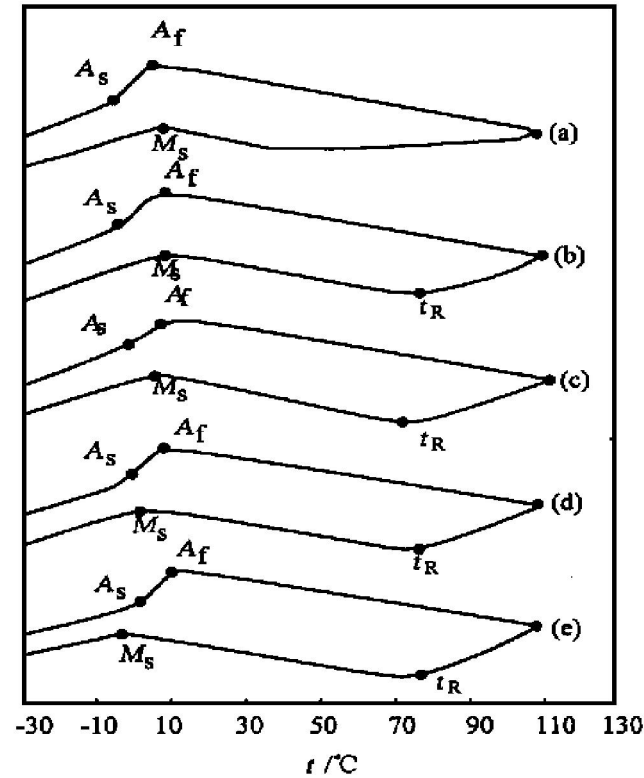


图 4 热循环对 NiTi 膜电阻—温度曲线的影响

Fig. 4 Effect of heat cycle on curve of resistivity vs temperature of NiTi film

(a) —No thermal cycle; (b) —Sample after 10 cycles;
(c) —Sample after 20 cycles; (d) —Sample after 50 cycles;
(e) —Sample after 100 cycles

的切变能量增大, 故相变驱动力较大, 即 M_s 下降。同理, A_s 和 A_f 也随着热循环次数增加而提高。但是, 由于形成 R 相的切变能量比形成马氏体相的切变能量小得多^[11], 其相变阻力远小于马氏体相变^[12], 所以热循环使 R 相变表现出来, 同时由于 R 相变阻力较小, 所以热循环的次数对 t_R 影响不大。

2.5 热处理对薄膜表层与内层组织的影响

Ni-49.12% Ti 原始膜和经 460 °C 保温 30 min 后的膜进行 X 射线小角度(5°) 衍射, 如图 5 所示。

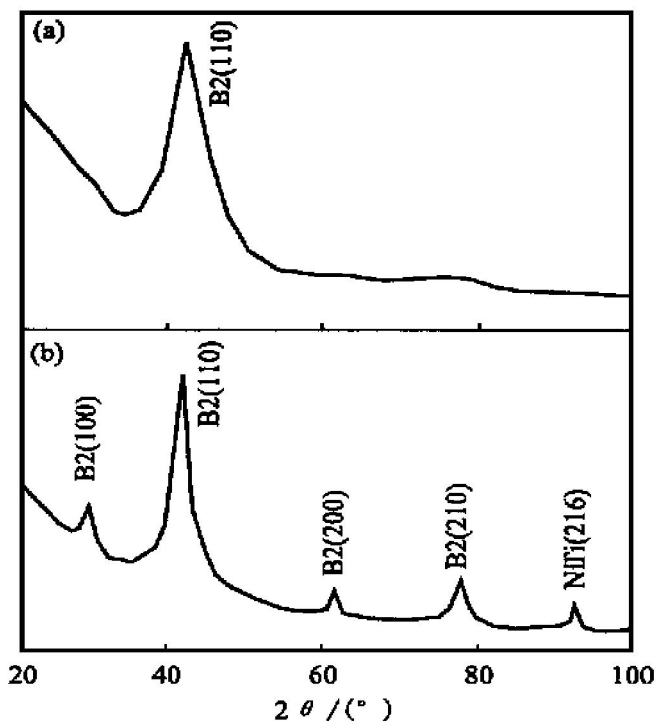


图 5 薄膜样品小角度(5°) 衍射的 XRD 谱

Fig. 5 Thin film XRD patterns with small angle (5°)

(a) —No heat-treatment sample;

(b) —Sample heated at 460 °C for 30 min

图 5(a) 与图 2(a) 相比, 原始膜的小角度(5°) 衍射与普通对称衍射的衍射峰相同, 均为 B2(110) 衍射峰。图 5(b) 与图 2(c) 相比, 观察到小角度衍射时相的数目比普通对称衍射时少。

因为小角度衍射时参与衍射的晶面主要是膜的表层, 普通对称衍射参与衍射的晶面不但有表层, 还有中间层和内层。由原始膜的两种衍射方法所得结果可知, 膜的表层和内层在镀膜时均有部分晶化, 晶化组织均为母相 B2, 衍射峰为 B2(110)。图 5(b) 与图 2(c) 所观察到的小角度衍射时相的数目比普通对称衍射时少, 这与膜的表层晶化程度不及内层有关^[6]。

3 结论

1) 在 440 °C 下, 在玻璃基板上所镀的 Ni-49.12% Ti 薄膜可部分晶化, 晶化组织为母相。经热处理后, 其组织发生一系列变化。随着加热温度升高和保温时间延长, 其晶化效果变好, 晶粒变粗大。同时还伴随有 R 相、马氏体相和 Ni₃Ti 的产生, 它们的相变温度也随之有所提高。但加热温度过高和保温时间过长时, 样品中各相的量减少, 且衍射强度也有所降低。

2) 薄膜经热循环后, 相变温度发生变化。随热循环次数的增加, A_s 和 A_f 点逐渐升高, M_s 点有所降低, t_R 基本保持不变。

3) 薄膜经热处理后, 表面的晶化程度不及内层。

[REFERENCES]

- [1] YIN Jing-hua(殷景华), WANG Ya-zhen(王雅珍), JU Gang(鞠刚). An Outline of a Functional Materials (功能材料概论) [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1999. 54– 57.
- [2] Walker J A, Gabriel K J. Thin film processing of TiNi shape memory alloy [J]. Sensors and Actuators, 1990, A21– 23: 243– 246.
- [3] Kim J J, Moine P, Stevenson D A. Crystallization behavior of amorphous Ni-Ti alloys prepared by sputter-deposition [J]. Scripta Metallurgica, 1986, 20: 243 – 248.
- [4] Kathleen R C G. Oriented nickel-titanium shape memory alloy films prepared by annealing during deposition [J]. Appl Phys Lett, 1992, 61(14): 1632– 1634.
- [5] Busch J D, Johnson A D, Lee C H, et al. Shape-memory properties in NiTi sputter-deposited film [J]. J Appl Phys, 1990, 68(12): 6224– 6228.
- [6] QIU Ping-shan(邱平善), SONG Run-bin(宋润滨), HUANG Wei-xin(黄渭馨). Crystallization of NiTi shape memory alloy sputter-deposition film [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(3): 320– 323.
- [7] PENG Chao-qun(彭超群), HUANG Bai-yun(黄伯云), HE Yue-wei(何越伟). 双温热循环对 TiAl 基合金显微组织的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(1): 15– 19.
- [8] Kolomytsev V I. Trend across periodic table in the effect of alloying by transition metal on martensity transformation temperature in compound TiNi [A]. SMM-94 pro-

- ceedings. The International Symposium on Shape Memory Materials [C]. International Academic Publishers, 1994. 138.
- [9] Hsu T Y(徐祖耀), LIU He(刘 和). NiTi 形状记忆合金 [J]. Materials for Mechanical Engineering(机械工程材料), 1988, 2: 48– 50.
- [10] Nishida M, Honma T. Effect of heat treatment on the all-round shape memory effect in Ti-51%Ni [J]. Scripta Metallurgica, 1984, 18: 1299– 1302.
- [11] Miyazaki S, Igo Y, Otsuka K. Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of TiNi alloys [J]. Acta Metal, 1986, 34(10): 2045– 2051.
- [12] ZHANG Jin-xiu(张进修), LI Jiang-hong(李江宏). NiTi 合金中应力诱导的 I/C 相变及其界面动力学的研究 [J]. Trans Physics (物理学报), 1988, 37(3): 363– 371.

Effects of heat treatment and heat cycle on transformation temperature and structure of Ni₄₉.12%Ti sputter-depositing film

QIU Ping-Shan, LI Dan, GUO Li-wei, HUANG Wei-xin, WANG Guo-song

(College of Mechanical and Power Engineering, Harbin University of Science and Technology,
Harbin 150080, P. R. China)

[Abstract] The effects of heat treatment and heat cycle on the SMA thin film of Ni₄₉.12%Ti formed by hollow cathode deposit (HCD) sputter-deposition on glass substrates were studied. The results showed because the temperature on the substrate is sufficiently high in the process of sputter-depositing film, the thin film is partly crystallized and its organization is the same as the parent phase. A series of change in the film occurs after heat treatment. Within the definite limits, with increasing heat temperature and time, the higher the heat temperature is and the longer the holding time is, the better the crystallizing result will be, and the bigger the crystal size is, meanwhile the productions of R , M and Ni₃Ti phase are accompanied, their transition points are increased. However, when heat temperature is extremely high and holding time is extremely long, the quantity of each phase is reduced and their diffraction intensity is decreased. The temperature of phase transition in thin film after heat cycle is changed. With increasing the number of heat cycle, A_s and A_f increase, M_s decreases and t_R keep unchangeable basically. And it is discovered that crystallization in the surface of thin film is not so full as that of its inside after heat treatment.

[Key words] shape memory alloy; NiTi thin film; heat treatment and heat cycle

(编辑 黄劲松)