

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0867-04

TiNi 形状记忆合金表面绝缘膜的原位生长过程和相结构^①

刘福顺, 宫声凯, 徐惠彬

(北京航空航天大学 材料科学与工程系, 北京 100083)

[摘要] 采用原位水热化学合成法, 在 TiNi 形状记忆合金表面制备了组成主要为 TiO_2 的绝缘膜, 并对此绝缘膜的生长过程、形貌以及相结构等进行了研究。结果表明, 该绝缘膜主要成分为 Ti 和 O, 其相组成为 TiO_2 和 TiO_{2-x} ($x \leq 0.2$)。随着绝缘膜保温时间的延长, 绝缘膜逐渐增厚, 可以达到 $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 。适宜的保温温度约为 200°C , 保温时间为 $8 \sim 12 \text{ h}$ 。当保温时间超过 16 h 时, 绝缘膜开始产生裂纹。对绝缘膜电阻特性的测试结果表明: 绝缘膜电阻随保温时间增加而增大, 在 200°C 保温 12 h 后的绝缘膜电阻最大, 其值为 $8.33 \times 10^5 \Omega$ 。

[关键词] 记忆合金; 绝缘膜; 生长过程; 相结构

[中图分类号] TB 43

[文献标识码] A

近年来, 对形状记忆合金智能化已进行了较深入的研究, 并取得了一定进展^[1~4]。TiNi 形状记忆合金复合于结构材料中, 获得了能主动控制振动、主动抑制裂纹扩展、自动改变结构外形等特性的形状记忆合金复合智能材料^[5]。然而上述应用研究目前大多局限于形状记忆合金与树脂基结构材料的复合, 形状记忆合金与金属基的复合智能材料方面的研究之一是要解决形状记忆合金与基体之间的绝缘问题。由于形状记忆合金一般采用通电方式加热, 因此形状记忆合金与金属基体材料之间必须绝缘。

在对形状记忆合金进行绝缘时, 遇到以下两难点^[6]:

1) 在形状记忆合金与金属基体之间添加绝缘层;

2) 由于复合到基体金属中的 TiNi 形状记忆合金在通电加热时, 体积和形状发生变化, 其表面的绝缘膜也应随之而变, 这也给绝缘带来了难度。

目前, 科学工作者对在实际应用中遇到的形状记忆合金与基体之间的绝缘问题做了许多研究工作, 并取得了很好的研究成果^[7~10]。

考虑到 TiO_2 是一种优良的绝缘材料, 如果在 TiNi 形状记忆合金表面包覆一层 TiO_2 绝缘膜, 则有可能解决上述问题。作者采用原位水热化学合成法在 TiNi 形状记忆合金表面制备绝缘膜, 并对绝缘膜的生长过程、绝缘膜的形貌、绝缘膜相结构等进行了研究。

1 实验

实验采用 TiNi(51%Ti) 形状记忆合金, 经 450°C 保温 1 h , 淬火后制成 $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ 的试样, 试样经磨光并清洗干净。镀膜在不锈钢制作的圆柱形反应釜中进行。反应液成分为: NaOH ($15\% \sim 30\%$) + NaNO_2 ($10\% \sim 20\%$) + H_2O (余量), 溶液的 pH 值为 $8 \sim 14$ 。试样分别在 $\theta = 160^\circ\text{C}$, 200°C 和 240°C 保温反应, 反应时间分别为 $t = 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20$ 和 24 h 。

采用俄歇能谱分析制备的绝缘膜的表面成分, 扫描电子显微镜观察表面及断面结构, X 射线衍射分析绝缘膜的结构。

考虑到绝缘膜可能存在表面微裂纹, 绝缘膜的电阻测量在 CuSO_4 溶液介质中进行, 测试采用 4 探针法, 仪表精度分别为 0.01 mV 和 0.001 mA 。

2 结果与分析

2.1 绝缘膜生长过程中的表面成分分析

将在 pH 值为 12, 200°C 保温 $0.5, 1, 2, 4, 12, 20 \text{ h}$ 制备的一组绝缘膜样品进行能谱成分分析, 样品成分制膜保温时间的变化如图 1 所示。

从图 1 可以看出: 钠 (Na) 含量在生长初期至 4 h 急剧减少; 氧 (O) 含量在 1 h 增加很快, 然后趋于稳定, 这主要与制膜时密封的反应釜内的氧含量有

① [收稿日期] 2000-08-28; [修订日期] 2001-02-13

[作者简介] 刘福顺(1954-), 男, 副教授, 硕士。

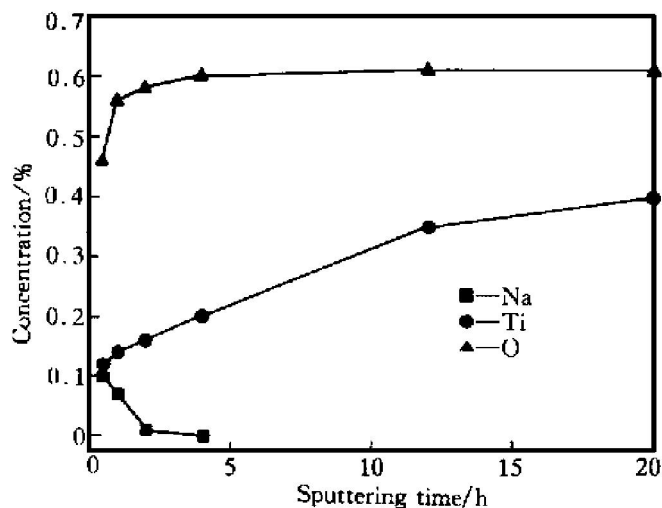


图1 绝缘膜中各成分随制膜保温时间的变化

Fig. 1 Change of film compositions with holding time at 200 °C

很大关系; 钛(Ti)含量也是初期增加很快, 然后持续增加。同时, 通过扫描电镜能谱系统(EDX)对绝缘膜表面生长初期的 0.5, 1, 2 h 的样品作了面成分分析, 如图 2, 图 3 和图 4 所示。

从图 2, 图 3, 图 4 中看出: 随着保温时间的延长, 钠含量由多变少, 由集中变分散; 而钛则由少迅速增多, 并逐渐均匀分布, 这与图 1 所示的结果一致。

我们选择保温 12 h 的样品作了俄歇(AES)成分及分布分析, 结果表明: O, Ti, Ni 相对比例约为 9: 7: 4, 且成分分布比较均匀。

2.2 绝缘膜生长过程中的物相分析

采用 X 射线衍射(XRD)方法, 研究了绝缘膜生长过程中的相组成。X 射线衍射设备采用日本理学 D/max-2200PC 衍射仪, Cu 靶, 40 kV, 40 mA。

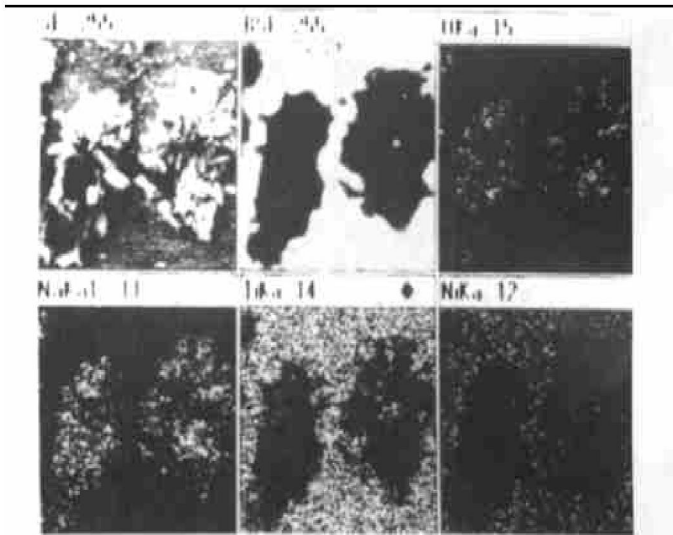


图3 在 200 °C 保温 1h, 薄膜中 O, Ti, Ni 浓度的变化

Fig. 3 SEM micrographs and EDX mappings of specimen held at 200 °C for 1 h

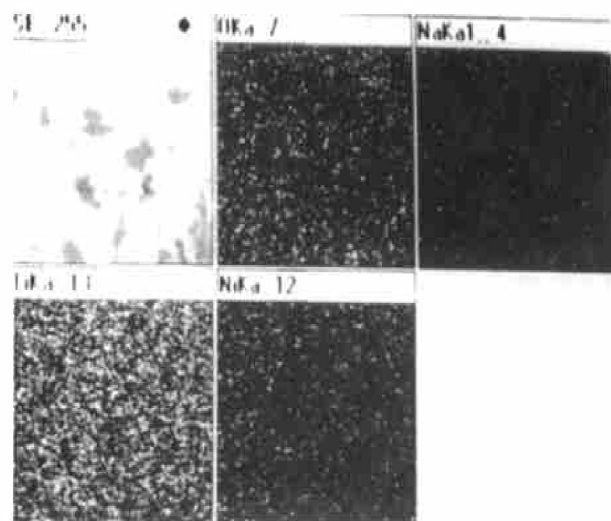


图4 200 °C 保温 2 h 后, 薄膜中 O, Ti, Ni 浓度的变化

Fig. 4 SEM micrographs and EDX mappings of specimen held at 200 °C for 2 h

将在 200 °C 下保温 0.5, 1, 2 h 形成的绝缘膜样品作了 X 射线衍射分析。结果表明: 生长初期(0~ 1 h 内), 表面有较多的 Na_2O 和 NaOH 晶体, 生成的 TiO_2 非常少。随着生长时间(2 h 后)的延长, Na_2O 和 NaOH 晶体基本上消失, TiO_2 明显增多, 同时有 TiO_{2-x} ($x \leq 0.2$) 出现。 TiO_{2-x} ($x \leq 0.2$) 的出现可能是由于密封反应釜内氧含量不充足的原因。

2.3 绝缘膜生长过程中的表面形貌

取 TiNi 基体片, 溶液的 pH 为 12, 200 °C 保温 0.5, 1, 2, 4, 8, 16h 生成的绝缘膜, 在扫描电镜下进行表面观察, 结果如图 5(a)~ (f) 所示。由图可以看出: 膜的生长初期, 保温时间在 0.5 和 1 h(图 5(a) 和 5(b)) 之内, 样品表面出现很多集结在一起的条状结晶物。经分析, 这是溶液的结晶物。当保温

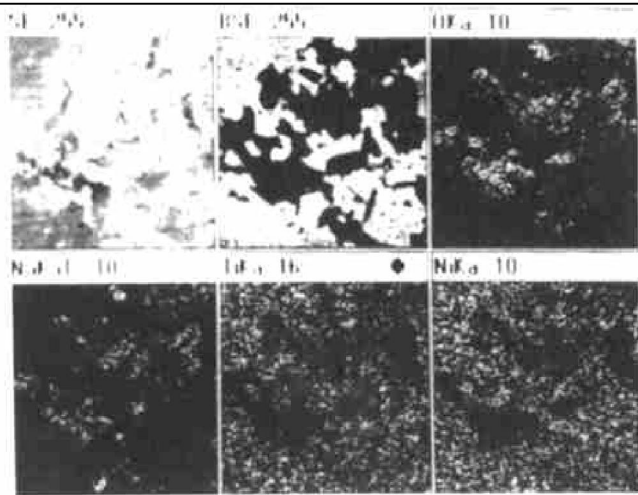
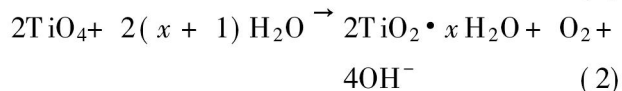
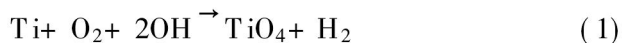


图2 在 200 °C 保温 0.5h, 薄膜中 O, Ti, Ni 浓度的变化

Fig. 2 SEM micrographs and EDX mappings of specimen held at 200 °C for 0.5 h

1 h 后, 该结晶物明显消失, 同时可以发现有一些很细短的白色网条物出现(图 5(b))。随着保温时间延长到 2~4 h(图 5(c) 和 5(d)), 结晶物已完全消失, 而白色网条物在此阶段生长非常快且较致密, 表面布满了交叉错落的网条, 网条尺寸在 0.5~1 μm 之间。当保温时间 8~12 h, 网条物已形成致密的膜层, 几乎看不到原来单独的条形物(图 5(e))。说明随着保温时间的延长, 其膜层致密度也增加了, 此时膜面比较平整。当保温时间 16~20 h, 绝缘膜表面开始裂纹。随着时间的延长, 裂纹越来越明显。保温 20 h, 几乎碎裂, 见图 5(f)。

采用原位制备的方法将增加界面结合力。薄膜的液相生长为原位水热化学法制备绝缘膜提供了条件。在膜的生成速率大于膜的溶解速率情况下能够稳定地生成氧化膜。膜的形成反应是一种不均匀反应, 其反应式为



实验结果分析表明: 采用原位水热化学法可以

在 TiNi 形状记忆合金表面制备出主要成分为 TiO_2 和 TiO_{2-x} ($x \leq 0.2$) 绝缘膜。

2.4 绝缘膜生长过程中的厚度

采用扫描电镜观察并测量了 $\text{pH} = 12$, 在 200 $^\circ\text{C}$ 保温 4, 8, 12, 16, 20 h 制备的绝缘膜厚度, 如图 6 所示。随着时间的延长, 膜厚度逐渐增加。当保温时间为 16 h, 绝缘膜出现剥落现象, 保温时间继续延长, 又出现新的膜。

2.5 绝缘膜电阻

为了研究绝缘膜的电阻特性, 对 TiNi 形状记忆合金表面制备绝缘膜进行了电阻测量。结果表明, 绝缘膜的电阻随保温时间的增加而增大, 在 200 $^\circ\text{C}$ 保温 12 h 后的绝缘膜电阻最大, 其值为 $8.33 \times 10^5 \Omega$ 。

3 结论

1) 采用原位水热化学法在 TiNi 形状记忆合金表面可以制备绝缘膜, 其主要成分为 Ti 和 O, 相组

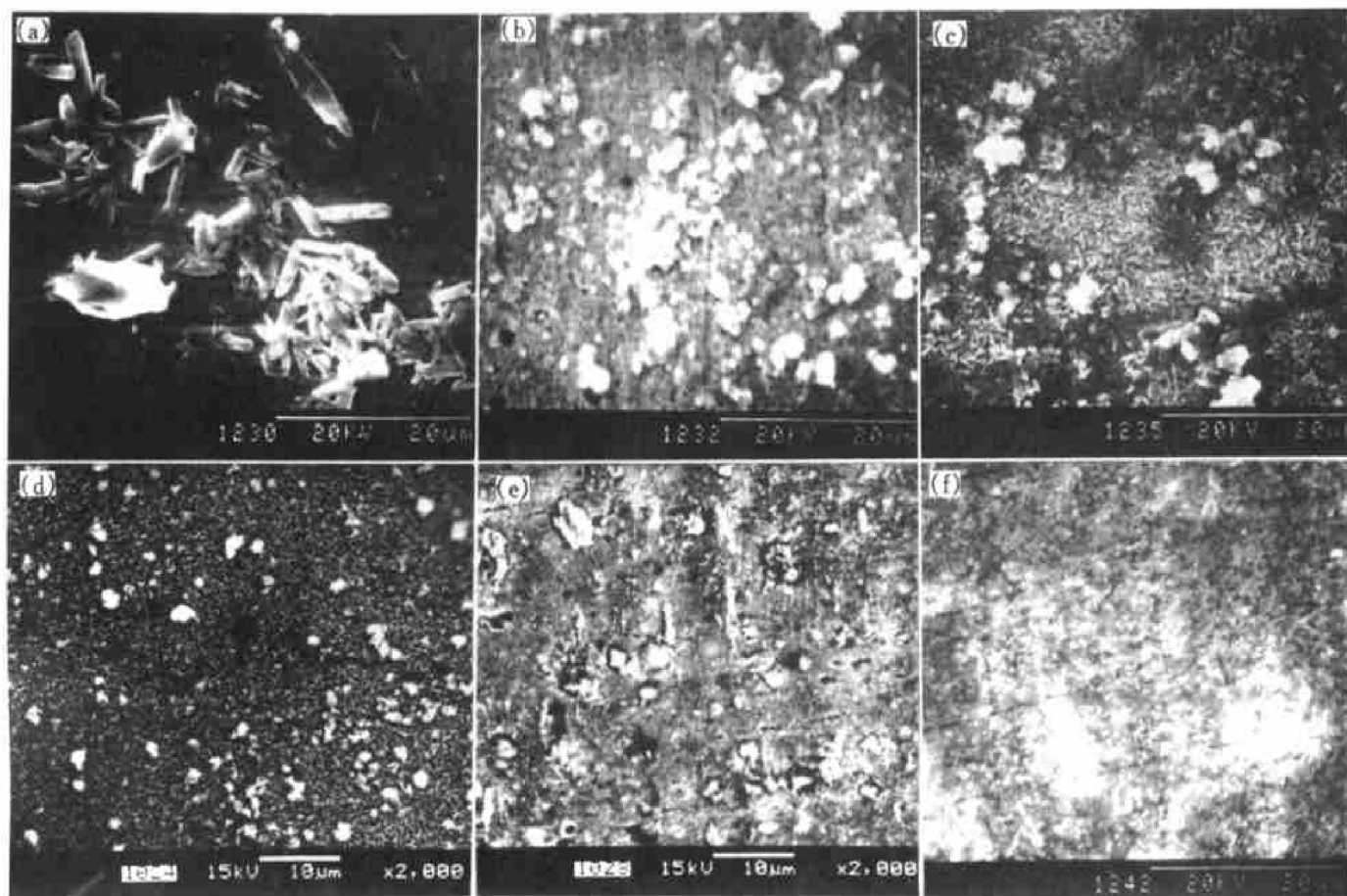


图 5 绝缘膜的微观形貌

Fig. 5 Micrographs of insulating films held at 200 $^\circ\text{C}$ for different times

(a) -0.5 h; (b) -1 h; (c) -2 h; (d) -4 h; (e) -8 h; (f) -16 h

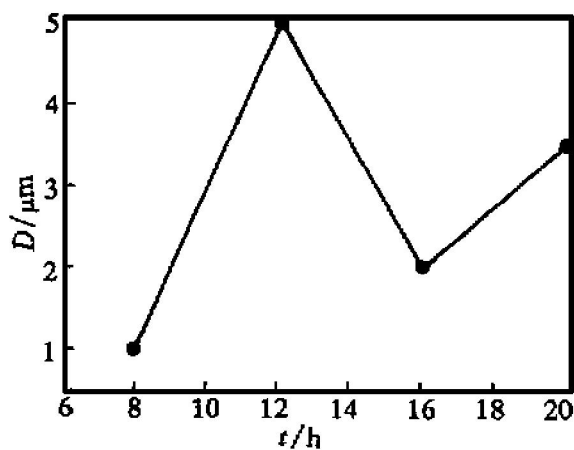


图6 200 °C时绝缘膜膜厚与制膜时间的关系

Fig. 6 Change of film thickness with holding time at 200 °C

成主要为 TiO_2 和 TiO_{2-x} ($x \leq 0.2$)。

2) 随着保温时间的延长, 绝缘膜厚度逐渐增加, 膜厚可以达到 4~5 μm 。适宜的保温温度为 200 °C, 保温时间为 8~12 h。保温时间超过 16 h, 绝缘膜开始产生裂纹。绝缘膜电阻随保温时间增加而增大。在 200 °C 保温 12 h 后的绝缘膜电阻最大, 其值为 $8.33 \times 10^5 \Omega$ 。

[REFERENCES]

- [1] XU Huibin(徐惠彬). 形状记忆合金及其智能化研究 [J]. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 1995, 9(Suppl): 99.
- [2] CUI L S, YANG D Z. Phase transition of NiTi inter-metallic compound induced by ball milling and the subsequent heat treatment [J]. J Mater Sci Letts, 1994, 3: 407–409.
- [3] XU H B, TAN S, Muller I. In situ observation of thermal and stress-induced martensitic transformation in shape memory alloys Z [J]. Metallkunde, 1998, 89: 59.
- [4] XU H B, JIANG C B, GONG S K. Phase transformation and hysteresis of TiNiFe memory alloys [J]. Mater Sci Eng, 2000, 281(A): 234–238.
- [5] Rogers C A. Demonstrate of smart material with embedded actuators and sensors for active control, fiber optic structures and skin [J]. Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 1993, 4: 4–12.
- [6] CUI Lirshan(崔立山), CHEN Feixia(陈非瑕), YANG Dazhi(杨大智). 金属基形状记忆合金复合智能材料研究中的几个关键问题 [J]. High-tech Communication(高技术通信), 1994, 8: 34.
- [7] CHEN Bin(陈斌), CHEN Feixia(陈非瑕), CHUI Lirshan(崔立山), et al. NiTi 形状记忆合金表面改性绝缘膜的研究 [J]. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 1994, 8(4): 319–321.
- [8] QIU Pingshan, SONG Runbin, HUANG Weixin, et al. Crystallization of NiTi shape memory alloy sputtering-deposition film [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(3): 320–323.
- [9] HE Zhirong, Miyazaki S. Characteristic of shape memory and superelasticity for TiNi thin films [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(3): 375–381.
- [10] JIA Di, HAN Ming, LIU Wenxi, et al. Thermodynamics of martensite transformation hysteresis in NiTi shape memory alloys [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(3): 411–413.

Microstructure and in-situ growth process of insulating films on TiNi shape memory alloys

LIU Fushun, GONG Shengkai, XU Huibin

(Department of Materials Science and Engineering,

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, P. R. China)

[Abstract] TiO_2 insulating films were grown by insitu hydrothermal chemistry technique. The growth process, morphology and microstructure of the films were investigated systematically. The results show that such films are mainly composed of TiO_2 and TiO_{2-x} ($x \leq 0.2$), with a maximal thickness of 4~5 μm . The optimal fabrication process of this growth technique is found to heat the shape memory alloys with the reaction liquid to 200 °C for 8~12 h. Cracks have been found in the films when the holding time exceeded 16 h. The resistance increases with the holding time and has a maximum value of about $8.33 \times 10^5 \Omega$ after hold at 200 °C for 12 h.

[Key words] shape memory alloys; insulating film; growth process; microstructure

(编辑 龙怀中)