

文章编号: 1004- 0609(2000)02- 0213- 04

富钛的 TiNi 记忆合金薄膜组织结构^①

宋润滨, 邱平善, 邱峰, 黄渭馨, 王桂松
(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080)

摘要: 探讨了用 HCD 法在玻璃基板上制备的 Ti-43.27% Ni 形状记忆合金薄膜和经不同热处理后的组织结构。结果表明, 当镀膜的基板温度较高时, 所得的薄膜基本晶化, 其组织为由马氏体、*R* 相、母相和 Ti₂Ni 析出相组成的多晶体。经热处理后, 母相量增加, 马氏体量减少, 表明热处理使 *M_s* 点下降。利用这一现象, 可扩大记忆合金薄膜的使用温度范围。在由室温加热到 110 °C 的动态观察中发现, 多晶体中的马氏体逐步缩小、消失, 转变成母相、*R* 相, 表现出热弹性, 并且伴随有 Ti₂Ni 相析出。

关键词: 形状记忆合金; 富钛薄膜; 组织结构

中图分类号: TG139+.6

文献标识码: A

近年来, NiTi 形状记忆合金薄膜因其优异的形状记忆功能, 在微电子技术和微型机械方面的应用上引起了人们的极大兴趣^[1,2]。一般情况下, 由离子溅射、离子镀或离子注入法在玻璃基板上制得的薄膜大都是非晶态, 不具备形状记忆效应。但是提高镀膜的基板温度或经镀后热处理都可使其晶化。目前对于 NiTi 薄膜的研究主要集中在 Ti 和 Ni 等原子比的薄膜上, 而对偏离等原子比较大的 TiNi 形状记忆合金薄膜的研究较少。本文探讨了富钛的 NiTi 记忆合金薄膜的组织结构及在各种热处理工艺下组织结构的变化规律, 为 NiTi 形状记忆合金薄膜的实际应用提供了理论依据。

1 实验

1.1 试样制备

采用空心阴极离子镀(HCD)法制备薄膜, 基板为玻璃, 基板温度为 440 °C。镀膜工艺如下: 底真空, 1.13×10^{-3} Pa; 氩气分压, 0.113 Pa; 电源电压, 40V; 电源电流, 170A; 坩埚聚束电压, 1.8V; 坩埚聚束电流, 0.5 A; 偏压, 20V; 偏流, 4 A。试样尺寸为 16 mm × 10 mm, 膜厚 8~ 12 μm, 用电子探针测得富钛样品的成分(摩尔分数)为 Ti-43.27% Ni, 近等原子比的样品成分为 Ti-50.88% Ni。

1.2 热处理规范

试样的热处理是在 1.13×10^{-2} Pa 的真空下进

行的, 采取 460 °C 保温 30 min 和 480 °C 保温 30 min 两种工艺。

1.3 测试方法

采用 D/max-TBX 射线衍射仪测定 NiTi 膜的相结构。NiTi 薄膜试样经双离子减薄仪减薄, 在 TEM-200CX 透射电镜下进行形貌观察和电子衍射, 以测定组织和结构。用 JSM840 扫描电镜观察薄膜的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 镀膜的组织结构

由于镀膜时基板温度高达 440 °C, 两种样品在镀膜时薄膜已经基本晶化, 所得组织呈现枝晶的形态(如图 1)。这是由于镀膜时外电场(如偏压)对溅射沉积的 Ni 和 Ti 粒子的优势取向而产生的^[3]。

富钛样品的相结构如图 2(a) 所示, 其衍射的最强峰是 *M* 相的(111) 晶面, 第二和第三强峰分别为母相的(110) 晶面和 *M* 相的(110) 晶面^[4], 并出现析出相 Ti₂Ni 的多个衍射峰。

由图 2(b) 可见, 接近等原子比的 Ti-50.88% Ni 样品的 XRD 谱中只有母相 *B*₂(110) 的衍射峰, 而富钛的 Ti-43.27% Ni 合金薄膜在相同镀膜条件下不仅有母相出现, 还出现了 *M* 相、*R* 相以及 Ti₂Ni 析出相, 其中 Ti₂Ni 的生成是由于富钛所致^[5]。

2.2 热处理后 Ti-43.27% Ni 薄膜的组织结构

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59571018
作者简介: 宋润滨(1948-), 男, 硕士, 副教授

收稿日期: 1999- 09- 30; 修订日期: 2000- 01- 25

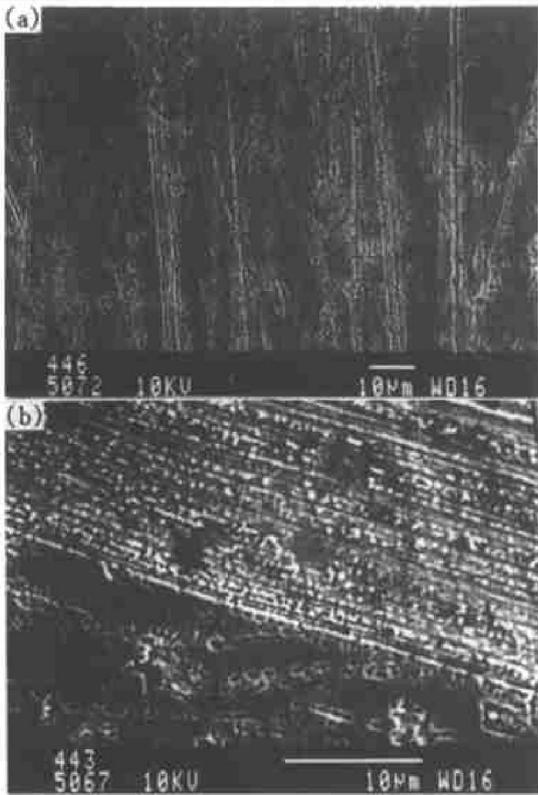


图1 薄膜试样的SEM照片

Fig. 1 SEM micrographs of thin film specimens
(a) —Ti-43.27% Ni; (b) —Ti-50.88% Ni

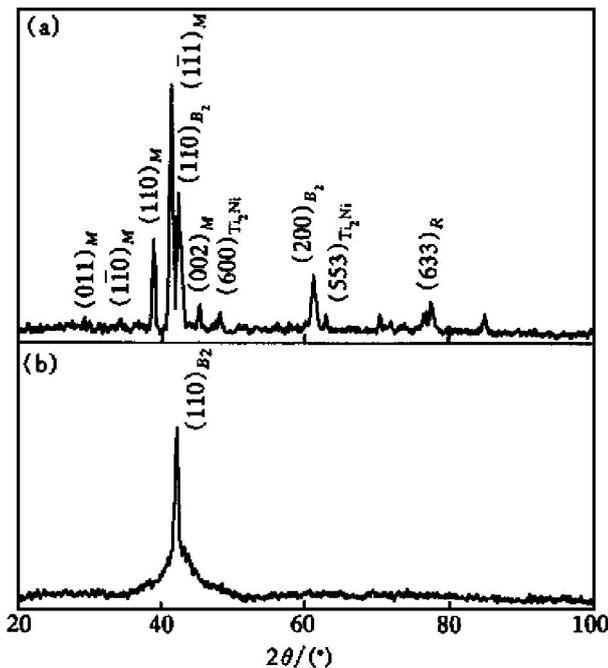


图2 薄膜试样的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of thin film specimens
(a) —Ti-43.27% Ni; (b) —Ti-50.88% Ni

2.2.1 460 °C下保温 30 min 后的组织结构

试样在 1.13×10^{-2} Pa 真空下, 于 460 °C 保温 30 min 后的相结构发生了明显的变化(见图 3(a))。图中的 *M* 相(111)晶面的衍射峰明显降低, 而母相的(110)晶面的衍射峰升为最强峰。对比图2(a)和

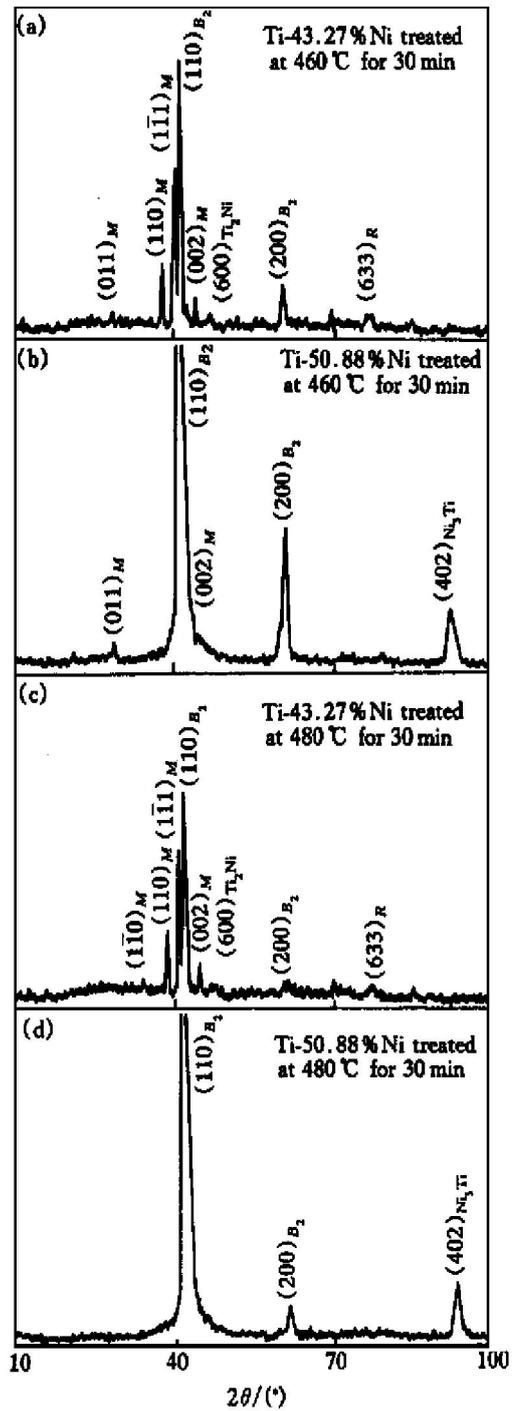


图3 在不同热处理制度下的XRD图

Fig. 3 XRD patterns of specimens after different heat treatments

图3(a)可见, 经热处理后, 母相的强度显著增强, 马氏体的强度减弱, 说明热处理后母相的量增加, 马氏体的量减少, 即热处理使 M_s 点降低, 从而扩大了记忆合金薄膜应用温度范围^[6]。

而Ti和Ni接近等原子比的样品, 在同样热处理条件下, 母相大幅度增加, 并出现了 *M* 相和 Ni_3Ti 析出相, 见图3(b)。可见富钛的TiNi合金薄膜与接近等原子比的TiNi合金薄膜相比较, 经相同的热处理后, 富钛的母相的相对量较少, 其析出

相是 Ti_2Ni , 而不是 Ni_3Ti ^[5]。

2.2.2 480 °C下保温 30 min 后的组织结构

试样在 1.13×10^{-2} Pa 真空下, 经 480 °C 保温 30 min 后, 其相组成与 460 °C 保温 30 min 后的相同, 见图 3(c) 和(d)。最强峰也为母相的(110)晶面的衍射峰, 所不同的是衍射强度均有所下降。说明各相的含量均有所降低。其原因是对薄膜的加热温度较高, 在母相晶粒的晶界和晶内有较多的析出相, 并且析出相的颗粒较大, 如图 4 所示。这些析出相破坏了母相与 M 相、 R 相的共格关系^[7], 并降低了母相的有序度^[8], 致使衍射强度有所下降。

2.3 Ti-43.27% Ni 薄膜的动态观察

将镀后的样品由室温逐步加热至 110 °C, 进行动态观察, 发现室温下薄膜是由多晶体组成的, 见图 5(a)。经电子衍射分析, 它是由母相、 R 相、 M 相和析出相 Ti_2Ni 组成, 如图 5(b)。在图中, 由内向外, 1, 2, 3 环分别代表 M 相的(001), (011), (110)晶面的衍射环; 4 环代表 R 相的(132)晶面的衍射环, 最亮的 5 环是 M 相的(110), (111)晶面

和母相的(110)晶面的衍射强度的叠加。因此衍射强度最大。

当缓慢加热到 50 °C 时, 其衍射图发生了明显变化, 马氏体的衍射环(1, 2, 3 环)变得模糊, 如图 5(c) 所示。这说明一些马氏体转变为母相和 R 相,

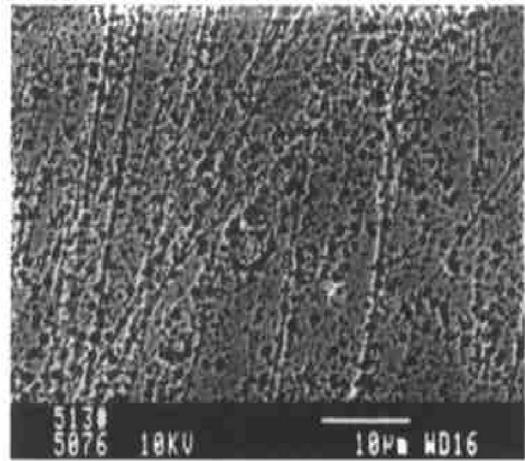


图 4 480 °C 保温 30 min 后试样的 SEM 照片
Fig. 4 SEM micrograph of specimen after treatment at 480 °C for 30 min

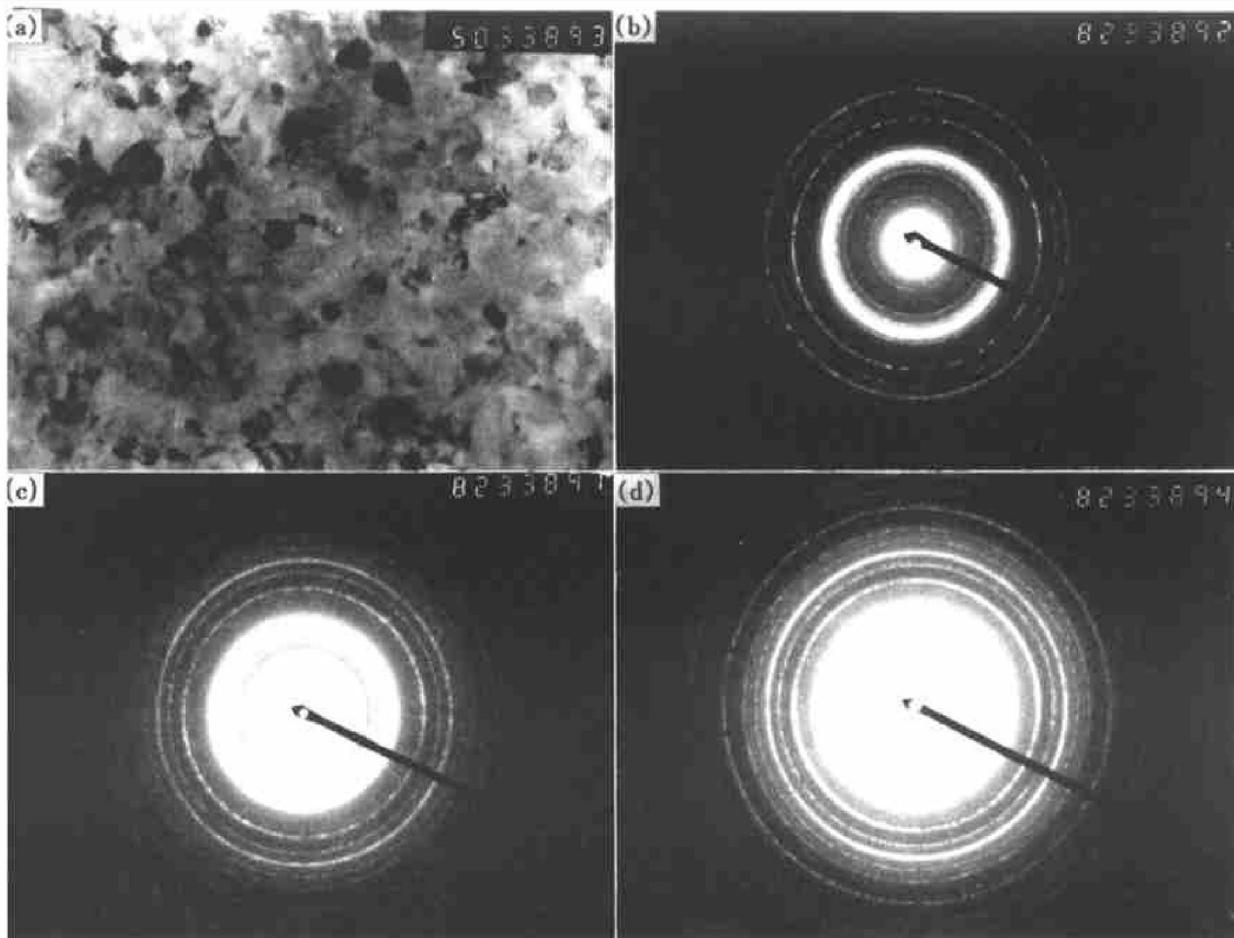


图 5 Ti-43.27% Ni 薄膜的 TEM 形貌与电子衍射图

Fig. 5 Morphology and electron diffraction patterns of Ti-43.27% Ni film ($\lambda = 0.00251$ nm, $L = 820$ mm)

- (a) —TEM morphology at room temperature; (b) —Electron diffraction pattern at room temperature;
(c) —Electron diffraction pattern at 50 °C; (d) —Electron diffraction pattern at 110 °C

显示出热弹性马氏体的特性^[9]。

由图 5(d) 可见, 当加热到 110 °C 时, 衍射环 1, 2, 3 消失, 说明马氏体相消失, 即马氏体向母相和 R 相的转变已经结束。

3 结论

1) 在基板温度为 440 °C 时, 由 HCD 法制备的 Ti-43.27% Ni 薄膜, 与 Ti 和 Ni 接近等原子比成分的 TiNi 薄膜相比, 除母相相同之外, 又出现了富钛的 Ti₂Ni 析出相等组织, 呈现出多晶组织形态, 同时薄膜已基本晶化, 可省去后续热处理工序。

2) 经热处理后, 该合金薄膜中各相的相对量有所改变, 经 460 °C 处理后, 母相量增加, 马氏体量减少, M_s 降低, 从而扩大了其使用温度范围。

3) 镀膜样品从室温升至 110 °C 时的 TEM 观察表明, 其中马氏体逐渐消失, 达到 110 °C 时, 马氏体相完全消失, 组织中只有母相、R 相和析出相 Ti₂Ni, 显然 Ti-43.27% Ni 薄膜合金表现出热弹性。

REFERENCES

[1] Johnson A D, Busch J D and Ray C A. Fabrication of sil-

icon-based shape memory alloy micro-actuators [J]. Mat Res Soc Symp Proc, 1992, 276: 151~160.

[2] Ray C A, Sloan C L and Johnson A D. A silicon-based shape memory alloy microvalve [J]. Mat Res Soc Symp Proc, 1992, 276: 161~166.

[3] XUE Zeng-quan(薛增泉), WU Jir-de(吴金德) and LI Jie(李洁). Physics on the Film(薄膜物理)[M]. Beijing: Electron Industry Press, 1991: 116.

[4] Michal G M and Sinclair R. The structure of TiNi martensite [J]. Acta Cryst, 1981, B37: 1803~1807.

[5] Kim J J, Moine P and Stevenson D A. Crystallization behavior of amorphous NiTi alloys prepared by sputter-deposition [J]. Scripta Metallurgica, 1986, 20: 243~248.

[6] ZHANG Yi(张一), et al. NiTi 形状记忆合金的应力-应变行为及其显微组织特征[J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1985, 21(5): A365~368.

[7] Nishida M and Honma. Effect of heat treatment on the all-round shape memory effect in Ti-51% Ni [J]. Scripta Metallurgica, 1984, 18: 1299~1302.

[8] Hsu T Y(徐祖耀) and 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.

[9] Hsu T Y(徐祖耀). Martensite Phase Transformation and Martensite(马氏体相变与马氏体)[M]. Beijing: Science Press, 1981: 228~234.

Morphology and structure of Ti-rich alloy thin film

SONG Ruir-bin, QIU Ping-shan, QIU Feng, HUANG Weix-in, WANG Guisong

College of Materials Science and Engineering,

Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, P. R. China

Abstract: The morphology and structure of the SMA thin film of Ti-43.27% Ni formed by HCD sputter-deposition on glass substrates were studied. The results showed that when the temperature of the substrate is sufficiently high in the process of sputter-depositing film, the thin film is basically crystallized and its morphology is polycrystal consisting of martensite, R, Ti₂Ni and parent phase. Because the relative quantity of parent phase increases and that of martensite decreases after heat treatment, M_s temperature drops, the using temperature range of SMA thin film is expanded. Observed in situ from room temperature up to 110 °C, the martensite in the polymorphy is reduced continuously until it disappears, and all transformed into R, Ti₂Ni and parent phase in the end, which means the martensite shows thermoelasticity.

Key words: shape memory alloy; rich Ti thin film; structure and morphology

(编辑 袁赛前)