

不同 Cu 含量的 TiNiCu 形状记忆合金薄膜的组织与相变

卞铁荣^{1,2}, 卢正欣², 井晓天²

(1. 泸州医学院附院分子医学生物中心, 四川 泸州 646000;

2. 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 715400)

[摘要] 利用 TEM、XRD、DSC 测试方法, 首次系统地研究了直流磁控溅射制备的 3 种不同 Cu 含量的 TiNiCu 形状记忆合金薄膜的退火组织和加热与冷却过程中发生的相变。结果表明: 退火后的薄膜获得了形状记忆性能; 随着薄膜中 Cu 含量的增加, 薄膜的退火组织出现差异, 相变滞后明显变小, 相变温区变窄; 使获得快速响应的形状记忆合金薄膜成为可能。

[关键词] TiNiCu 形状记忆合金; 薄膜; 相变

[中图分类号] TG174.444

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)01-0042-03

Microstructure and Phase Transformation of TiNiCu Shape Memory Alloy Films with Different Cu Content

BIAN Tie-rong^{1,2}, LU Zheng-xin², JING Xiao-tian²

(1. Central Laboratory for Molecular Medicine Addiliated Hospital of Luzhou Medical College, Luzhou 646000, China;

2. Materials Science and Engineering College of Xi'an Universtiy of Technology, Xi'an 715400, China)

[Abstract] Using TEM, XRD and DSC method, annealed microstructure and transformation in heating and cooling of three TiNiCu shape memory alloy films with different Cu content by DC magnetron sputtering have been first studied systematically. The results show that annealed films gain shape memory; Annealed microstructure of annealed films takes on change, transformation hysteresis and transformation temperature range grow narrow obviously as Cu content of films rises. It's possible that gaining the film of responding fastly.

[Key words] TiNiCu; Shape memory alloy; Films; Phase transformation

0 引言

TiNiCu 形状记忆合金薄膜的疲劳抗力高, 相变点受成分影响小, 响应速度快, 形状完全恢复的恢复应力几乎是 TiNi 薄膜的 4 倍, 达 TiNiCu 体材的 10 倍^[1], 使其作为集感知与驱动于一体的智能型功能材料的研究日益受到重视。形状记忆效应产生的主要原因来自于相变^[2], 本文将就不同 Cu 含量的 TiNiCu 形状记忆合金薄膜的组织与相变进行系统的分析讨论, 为以后进一步研究 TiNiCu 薄膜的形状记忆性能提供有益的资料。

1 试验

1.1 薄膜制备

采用直流磁控溅射制备 TiNiCu 合金薄膜, 将 TiNiCu 薄膜沉积在单晶 Si 基片上, 基片不加热, 溅射前背底真空度 1.0×10^{-3} Pa。溅射过程中真空度保持在 0.6 Pa, 溅射功率 150 W, Ar 气流量 2.5×10^{-5} m³/s, 靶基距 65 mm, 溅射沉积速率 0.75 nm/s。溅射所用靶材为镶嵌靶, 调节基靶上镶嵌的 Cu 丝量获得不同

成分的薄膜。对溅射所得薄膜进行电子能谱分析, 且所有分析元素经归一化处理, 薄膜成分为 $\text{Ti}_{49.35}\text{Ni}_{50.65}$ 、 $\text{Ti}_{46.1}\text{Ni}_{48.86}\text{Cu}_{5.04}$ 、 $\text{Ti}_{45.37}\text{Ni}_{45.17}\text{Cu}_{9.46}$ (下标为各元素的原子数分数), 分别记为 0[#]、5[#]和 10[#]薄膜。

1.2 晶化退火

溅射后将薄膜从 Si 片上剥下, 进行晶化退火, 为了获得较理想的退火组织, 对 3 种薄膜采用不同的晶化工艺: 0[#]薄膜为 550℃、0.5 h; 5[#]和 10[#]薄膜为 650℃、0.5 h。为了有效地防止薄膜氧化, 退火前采用玻璃管真空密封薄膜。

1.3 分析测试

XRD 分析采用岛津 XRD-7000 衍射仪, Cu K_α 辐射。TEM (JEM-3010) 观察组织, 样品用双喷减薄法制备。相变点采用 DSC 法 (DSCQ1000) 测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

由溅射所得薄膜的 XRD 结果可知, 其图谱中存在 1 个唯一宽化的馒头峰, 其衍射花样为非晶衍射环, 见图 1。故溅射态薄膜为非晶无序结构。

经退火处理后的 3 种薄膜的 XRD 峰形较溅射态薄膜均有明显变化: 衍射峰个数增加, 峰值增强, 如图 2 所示。

[收稿日期] 2007-10-23

[作者简介] 卞铁荣 (1974-), 女, 陕西富平人, 助理工程师, 硕士, 从事功能薄膜、生物医学材料的研究。

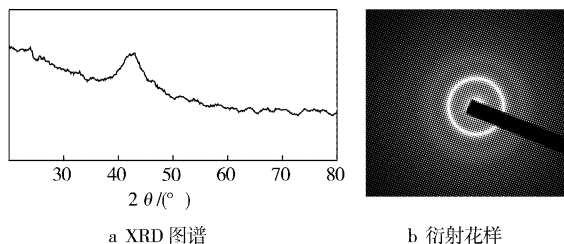


图 1 溅射态薄膜的 XRD 图谱及衍射花样

Figure 1 XRD caption and diffraction pattern of sputtering thin films

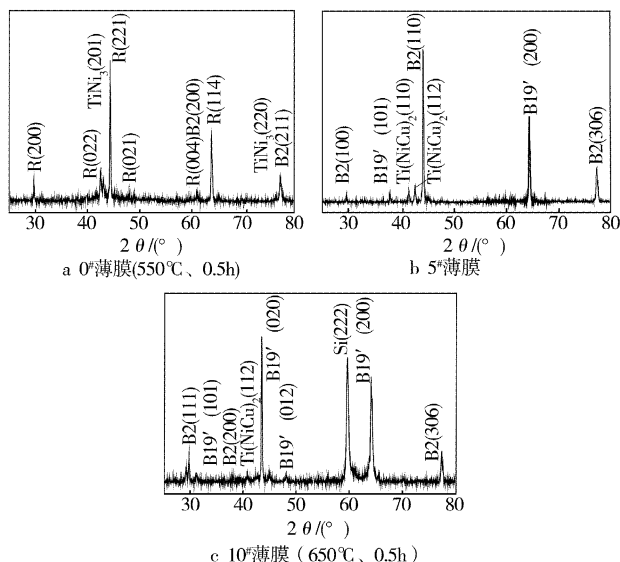


图 2 3 种薄膜退火后的 XRD 图谱

Figure 2 XRD caption of annealed three thin films

图 2a 为退火处理的 0# 薄膜的室温 XRD 图谱, 图谱的衍射峰分别与 3 种物相对应: R 相 (菱方, $a = 6.020\text{nm}$, $\alpha = 90.7^\circ$); B2 相 (立方, $a = 3.015\text{nm}$), 析出相 TiNi_3 (密排结构), 并且该图谱中衍射峰峰值最强的峰对应的是 R 相。推测 0# 薄膜退火过程中发生了 $\text{B2} \rightarrow \text{R}$ 的相变, 且 R 相是其室温基体相, 这符合 Ti-Ni 合金发生的 $\text{B2} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{B19}'$ 的相转变过程^[3]。

5# 薄膜在 650℃ 退火 0.5h 后的 XRD 图谱见图 2b。图谱中衍射峰对应的物相有 B2、B19' (单斜, $a = 2.896\text{nm}$, $b = 4.239\text{nm}$, $c = 4.524\text{nm}$, $\beta = 90.016^\circ$) 及析出相 $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 。该衍射图谱中峰值最强的衍射峰对应的物相为 B2 相, 由此推测 5# 薄膜在退火冷却过程中发生 $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$ 的转变, 且相变发生不完全, 该薄膜室温组织基体相主要为 B2 相。

图 2c 为 10# 薄膜在 650℃ 退火 0.5h 后的 XRD 图谱。图中衍射峰对应的主要组织有 B2、B19' 及析出相 $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$, 其中, 衍射峰最强的是 B19' 相, 因此可知 $\text{Ti}_{45.37}\text{Ni}_{45.17}\text{Cu}_{9.46}$ 薄膜退火后的室温组织基体相为 B19', 说明室温时该薄膜的 $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$ 的相变比 5# 薄膜的组织转化完全。

2.2 TEM 观察与分析

在 TEM 中对 3 种成分薄膜的组织形貌、析出相进行系统的观察与分析, 结果表明: 1) 在 550℃ 退火 0.5h 处理的 0# 薄膜的退火组织由白灰色相、针状的 R 相及大量的球状和少量的纺锤状析出相组成, 见图 3a、图 3c 及图 3b。退火后的 0# 薄膜已由非晶结构转变为晶态。图 3c 为 R 相的暗场相, R 相的针与针之间

互相平行, 针的宽度为 5 ~ 10nm。由图 3d 的衍射花样及标定可得出: 退火处理的 0# 薄膜的室温组织基体相为 R 相, 这与 XRD 检测结果一致; 2) 5# 薄膜经 650℃ 退火 0.5h 后的组织形貌见图 4a, 可见组织细密。其马氏体组织的形貌见图 4b, 马氏体为比较短小的条状, 马氏体条之间也表现出互相平行的特征。析出相的形貌呈鲤鱼状, 其暗场像见图 4c。由图 4d 的衍射花样及标定断定退火后的 5# 薄膜室温基体组织为 B2 相; 3) 10# 薄膜经 650℃ 退火 0.5h 处理后的 TEM 组织见图 5。10# 薄膜在冷却过程中发生了马氏体转变。该薄膜中出现了透镜状组织, 见图 5a; 薄膜中析出相形貌呈叶状, 见图 5b, 对透镜状组织作衍射分析, 见图 5c, 其为马氏体组织 B19' 的衍射花样, 即薄膜室温基体组织为马氏体组织 (B19')。

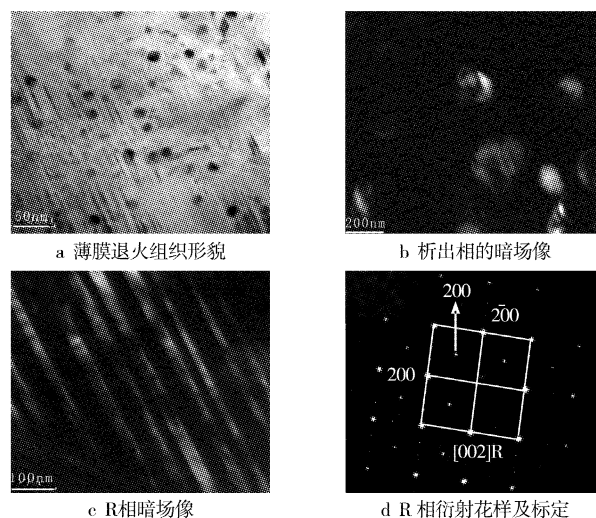


图 3 在 550℃ 退火 0.5h 后 0# 薄膜 TEM 组织和衍射花样

Figure 3 TEM structure and diffraction patterns of 0# film annealed at 550°C temperature for 0.5h

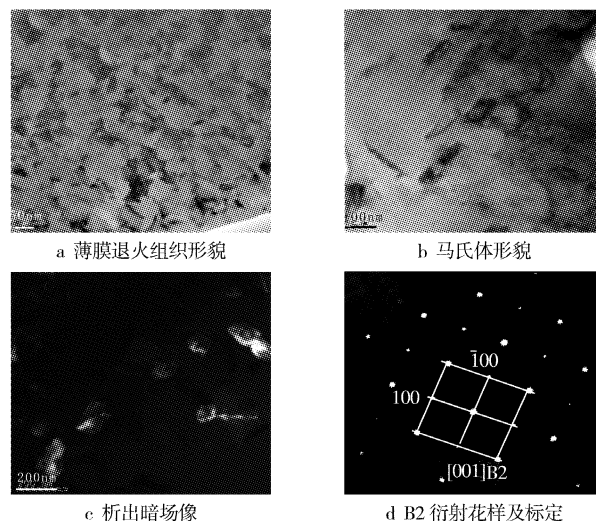


图 4 在 650℃ 退火 0.5h 后 5# 薄膜 TEM 组织和衍射花样

Figure 4 TEM structure and diffraction patterns of 5# film annealed at 650°C temperature for 0.5h

2.3 DSC 结果分析

0# 薄膜的 DSC 测试结果见图 6a。由图 6a 可知: 0# 薄膜在升

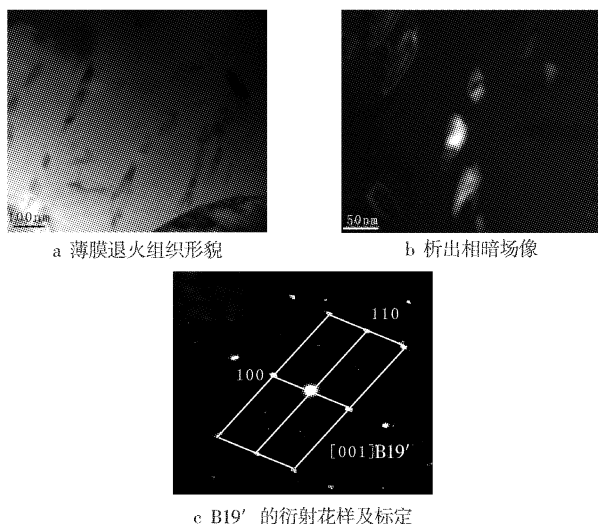


图5 650℃退火0.5h处理的10#薄膜的TEM组织及衍射花样

Figure 5 TEM structure and diffraction patterns of 10# film annealed at 650℃ temperature for 0.5h

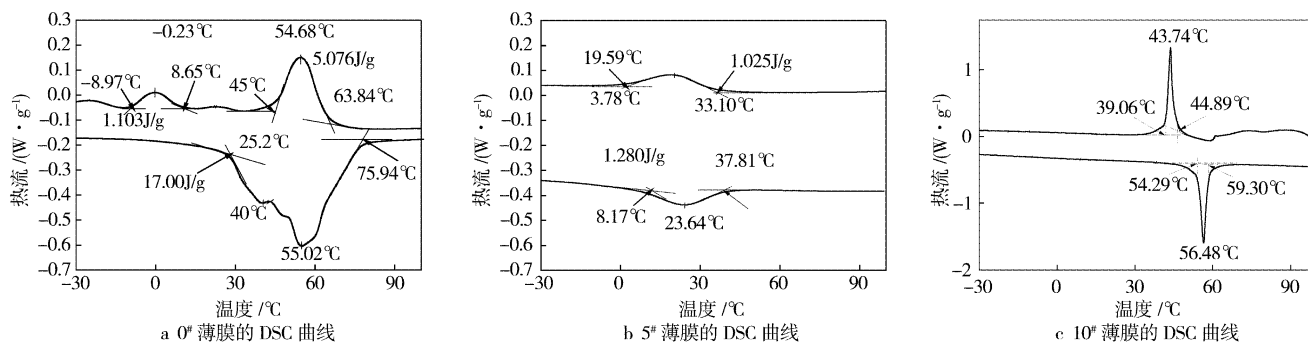


图6 3种薄膜的DSC曲线

Figure 6 DSC curve of three kinds of thin films

2.4 分析讨论

结合XRD、TEM及DSC三者测试结果综合分析,3种薄膜退火后室温组织如下:

1) 0#薄膜550℃退火0.5h后的TEM组织为针状R相基体、大量球状和少量纺锤状析出物及残留的立方结构的B2相。之所以断定经550℃退火0.5h后的0#薄膜的室温基体组织为R相,是因为该薄膜的DSC结果中 $R_s = 63.84^\circ\text{C}$, $R_f = 45^\circ\text{C}$,而 $M_s = 8.65^\circ\text{C}$, $M_f = -8.97^\circ\text{C}$,所以在室温不可能存在B19'相组织,只可能是菱方结构的R相。

2) 650℃退火0.5h后的5#薄膜的TEM组织为基体B2相上分布着少量短条状B19'马氏体及立方结构的 $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 鲤鱼状析出物。

3) 650℃退火0.5h后的10#薄膜的TEM组织为基体组织B19'上分布着叶状析出物;析出物与5#薄膜的一样,为立方结构的 $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 。但是很明显的是二者的B19'相在薄膜中量的多少是不同的,5#薄膜在室温时马氏体转变刚刚开始,而10#薄膜在室温时马氏体转变已经完毕。这与XRD结果一致。

3 结论

1) 在550℃退火0.5h后的0#薄膜、在650℃退火0.5h后

温过程中发生了 $M \rightarrow R \rightarrow B2$ 的相变,在降温过程中则发生了 $B2 \rightarrow R \rightarrow M$ 的相转变。由此可见,经550℃退火0.5h处理的0#薄膜的相变过程和TiNi形状记忆合金的相变规律基本一致^[4]。TiNi合金薄膜的成分比控制在1:1时,其奥氏体的相变温度在室温附近^[5]。该薄膜的相变温度偏离了室温,这是因为它的成分比偏离了1:1,为富Ni薄膜;且因其R相相变终了点 R_f 处的温度为45℃,故550℃退火0.5h处理的0#薄膜的室温基体相为R相。

5#薄膜的DSC测试结果见图6b。该薄膜在 $-75^\circ\text{C} \sim 75^\circ\text{C}$ 之间的温度循环过程中发生1种可逆相变,即冷却过程中的 $B2 \rightarrow B19'$ 转变及加热过程中的 $B19' \rightarrow B2$ 相转变。Cu的加入有效地抑制了R相变,并使相变滞后减小,相变温区变窄。

经过650℃退火0.5h的10#薄膜的DSC测试结果见图6c。该薄膜在加热和冷却过程中发生的相转变与5#薄膜的相转变一样,即 $B19' \rightarrow B2$ 与 $B2 \rightarrow B19'$ 。奥氏体的相变过程中吸热量为11.82J/g;而马氏体相变过程中放热量为11.32J/g,发生可逆相变过程中的热焓值基本相当。其相变温区缩小为5.83℃,相变滞后12.74℃,较5#薄膜有所增大,与 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ 薄膜的相变滞后(11℃)接近^[6]。

的5#和10#薄膜均由非晶态结构变为晶态结构,退火处理后相应的室温组织分别为基体相R相、残留B2相及纺锤状析出相 TiNi_3 ;基体相B2相、少量B19'相及鲤鱼状析出相 $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$;基体相B19'相、残留B2相及叶状析出相 $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 。

2) Cu的加入,抑制了薄膜中R相变的发生,使薄膜的马氏体相变滞后明显变小,相变温区变窄,使获得快速响应的形状记忆合金薄膜成为可能。

[参考文献]

- [1] Matsunaga T, Kajiwar, Ogawa K, et al. Internal structures and shape memory properties of sputter-deposited thin films of a Ti-Ni-Cu alloy [J]. Acta Mater., 2001, (49): 1925-1926
- [2] 单凤兰, 霍艳玲, 王煜明, 等. 富Ti-TiNi形状记忆合金薄膜的析出相与相变[J]. 吉林大学自然科学学报, 1998, 4(2): 53-57
- [3] 徐祖耀. 马氏体相变与形状记忆材料[J]. 上海交通大学学报, 1996, 30(3): 12-15
- [4] 贺志荣, 张永宏, 解念锁. TiNi形状记忆合金DSC曲线的特征[J]. 理化检验——物理分册, 1997, 33(4): 21-23
- [5] Luo Suhua. Transformation latent heats and hysteresis of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ shape memory alloy [J]. Nonferrous Metal, 2003, 7: 103-104
- [6] 单凤兰, 霍艳玲, 藤凤恩, 等. TiNi形状记忆合金薄膜的位错与相变[J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(4): 200-201