

非平衡磁控溅射沉积不同成分 Ti-Ni 合金薄膜的伪弹性研究

徐雪波¹, 贺耀华^{1,2}, 贺志勇², 鲍明东¹

(1. 宁波工程学院 材料工程研究所, 宁波 315016;

2. 太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030000)

[摘要] 应用非平衡磁控溅射离子镀方法沉积制备了五种不同成分的 Ti-Ni 合金薄膜,并在保护气体条件下于 600 ℃ 进行了晶化退火处理。分析了薄膜的相结构,测定了薄膜的硬度和弹性模量,并利用纳米压入加载-卸载曲线分析研究了薄膜的伪弹性回复率,讨论了薄膜成分对硬度、弹性模量和伪弹性的影响规律。结果表明:富 Ni 薄膜的硬度、弹性模量和伪弹性均较高,但含 Ni 量达到一定值后,这些性能指标呈下降趋势。

[关键词] 形状记忆合金; 薄膜; 纳米压入; 伪弹性

[中图分类号] TG174.444

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)04-0028-04

Pseudoelasticity Behavior of Ti-Ni Alloy Film Deposited Using Unbalanced Magnetron Sputtering

XU Xue-bo¹, HE Yao-hua^{1,2}, HE Zhi-yong², BAO Ming-dong¹

(1. Institute of Materials Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China;

2. Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030000, China)

[Abstract] Five Ti-Ni shape memory alloy films with different composition were deposited using unbalanced magnetron sputter ion plating technique. As-deposited coatings were crystallized by heating to 600 ℃ at the environment of Ar insert gas. The phase transformation behavior of the fabricated film was investigated. The hardness and Young modulus of films were evaluated. The recoverable energy of films was investigated from the entire loading and unloading process that results into a load-displacement curve automatically. The effect of composition of films on hardness, elastic modulus and pseudoelasticity was discussed. Results indicated that hardness, Young's modulus and pseudoelasticity increased with the rising of atomic percent of Ni in films. But there was a maximum value of those mechanic properties with the increase of Ni percent.

[Key words] shape memory alloys; thin film; nanoindentation; pseudoelasticity

Ti-Ni 合金薄膜因其独特的物理和力学性能而受到研究人员的关注^[1-3],此种薄膜可采用闪蒸法^[4]、离子束溅射^[5]、脉冲激光沉积^[6]、电子束沉积^[7]等多种制备方法获得。磁控溅射方法与硅基微器件的制备工艺具有良好的兼容性,不仅可利用共沉积复合或纳米多层结构等多种工艺措施方便地调节薄膜成分,而且沉积速率高,易于微加工,因此在制备 Ti-Ni 基 SMA 薄膜中应用广泛^[8-10]。Ti-Ni 基合金的形状记忆功能对成分波动非常敏感^[11],因此研究薄膜成分对其伪弹性的影响规律具有重要意义。此外,Ti-Ni 薄膜伪弹性的评价方法也是约束该材料应用的重要因素之一。对于厚度仅微米,甚至纳米尺度的 Ti-Ni 薄膜材料,通常用纳米压入来评价伪弹性^[12-15]。

文中采用封闭磁场非平衡磁控溅射离子镀技术沉积制备了富 Ti、富 Ni 以及近原子平衡状态的多种成分 Ti-Ni 合金薄膜,借助纳米压入手段,研究了相同载荷下,薄膜伪弹性性能随成分的变化规律,并分析了应变诱导相变的内在机制和影响因素。

1 实验

1.1 薄膜沉积

Ti-Ni 薄膜的制备采用 UDP-650/4 型闭合场非平衡磁控溅射离子镀设备(浙江汇锦梯尔镀层科技有限公司生产)。溅射靶选择 Ti 与 Ni 的原子数分数分别为 51% 和 49% 的 Ti-Ni 合金靶和纯 Ti 靶,规格均为

[收稿日期] 2013-03-21; **[修回日期]** 2013-04-10

[基金项目] 浙江省科技厅分析测试科技计划项目(2011C37035);宁波市重点实验室开放基金项目(2007A22001)

[作者简介] 徐雪波(1971—),女,浙江慈溪人,讲师,主要研究方向为金属材料及其热处理、表面处理。

175 mm×385 mm×10 mm,两靶在圆形真空腔的周围相对放置。沉积用基体材料为 15 mm×20 mm 的 Si (100)单晶硅片,先在丙酮中超声波清洗 30 min,再用热风充分吹干,之后立即放入磁控溅射炉中。

溅射沉积前,用-500 V 偏压的等离子体清洗基材表面 20 min,以进一步除去试样表面的氧化物。薄膜沉积时,以纯度为 99.999% 的氩气作为溅射气体,本底气压为 1.0×10^{-3} Pa,脉冲偏压频率为 250 kHz,脉冲宽度为 500 ns。为了获得不同 Ti/Ni 比的薄膜,维持 Ti-Ni 合金靶溅射电流 6 A 不变,将纯 Ti 靶的溅射电流在 1~5 A 范围内进行调节。沉积后的薄膜试样置于 YEK30X975/120-5 型非标准电阻炉内进行晶化处理,条件为:氩气保护,600 °C,保温 1 h。

1.2 分析测试

1) 用 Thermo NORAN VANTAGE ESI 型 X 射线能谱仪(EDXA)对薄膜表面进行成分分析。

2) 用 Thermo ARL X'TRA 型 X 射线衍射仪(XRD)测定薄膜的晶体结构,参数设定为:连续扫描,双轴联动,Cu 靶波长 $\lambda = 0.154\ 06$ nm,扫描范围 $10^\circ \sim 65^\circ$,扫描速度 $0.05\ (^{\circ})/\text{s}$,电压 40 kV,电流 40 mA。

3) 用 MTS NANO G200 型纳米压痕仪(压头为金刚石 Berkovich 型标准压头)测量薄膜的硬度和弹性模量,记录压入和卸载过程的载荷-压入深度曲线,通过计算加载和卸载曲线与 x 坐标轴(压入深度)所包围的面积 W_t 和 W_{re} ,可算得 Ti-Ni 合金薄膜的伪弹性回复率 η [12,16-17]:

$$\eta = \left| \frac{W_{re}}{W_t} \right|$$

2 结果及讨论

2.1 不同成分 Ti-Ni 合金薄膜的硬度和弹性模量对比

图 1 给出了 Ti-Ni 薄膜硬度和弹性模量随成分变化的趋势(成分均以 Ni 的原子数分数标示)。可以看出,随着薄膜中 Ni 含量的增加,薄膜硬度提高。有研究者认为,这与薄膜在晶化过程中沉淀析出 Ti_3Ni_4 相有关,同时硬度提高的程度还取决于 Ti_3Ni_4 析出相的尺寸[16]。图 2 的 XRD 检测结果证明,在高 Ni 的薄膜中存在 Ti_3Ni_4 相析出,这些析出相可能弥散分布于 Ti-Ni 基体上,若其尺寸较小,则可阻碍位错运动,进而强化材料,使得硬度提高。

退火态 Ti-Ni 合金薄膜的弹性模量也随 Ni 含量的增加而逐渐减小。理论上,金属及其合金的弹性模量不会随成分的变化而变化,因为金属材料的弹性模量

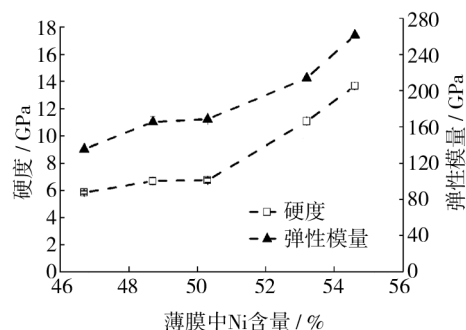


图 1 退火态 Ti-Ni 薄膜的显微硬度和弹性模量

Fig. 1 Micro hardness and elastic modulus of annealed Ti-Ni thin films

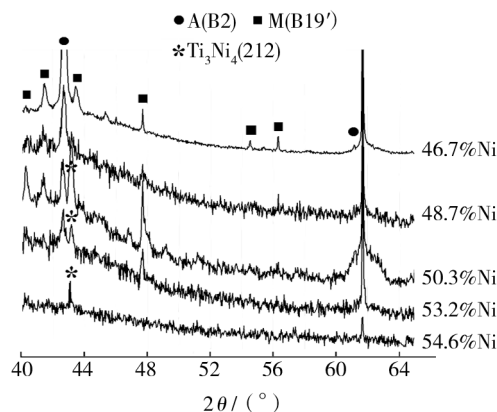


图 2 不同成分 Ti-Ni 薄膜的 XRD 衍射谱图

Fig. 2 XRD patterns of Ti-Ni films with various concentrations

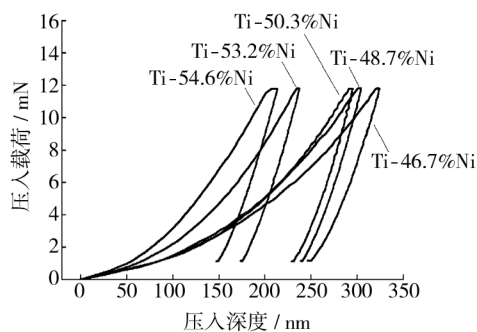
主要取决于材料组成原子间的结合键性质以及原子间的结合力大小,材料的成分和组织对它影响很小,是对组织不敏感的材料性能指标[18]。因此这里所显示的 Ti-Ni 薄膜弹性模量变化可能与材料存在伪弹性有关。

2.2 不同成分 Ti-Ni 合金薄膜的纳米压入深度对比

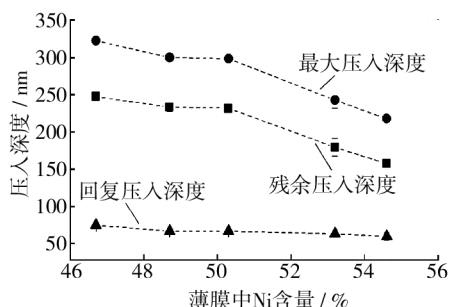
图 3a 是不同成分退火态 Ti-Ni 合金薄膜的纳米压入载荷-深度曲线。如图 3a 所示,在相同压入载荷条件下,富 Ni 薄膜的最大压入深度明显小于 Ni 含量低的薄膜,可以推断,富 Ni 薄膜的抗压入性能要优于富 Ti 薄膜。

在相同的 12 mN 载荷下,定量测定五种不同成分薄膜的最大压痕深度 D_{max} 和残余压痕深度 D_r ,并算得可回复弹性变形量 D_{re} ($D_{re} = D_{max} - D_r$),结果见图 3b。可以发现,随薄膜 Ni 含量的提高,最大压入深度和残余压痕深度均呈逐渐下降趋势,虽然不同成分薄膜的 $|D_{re}|$ 保持基本稳定,但相对于总体压入深度的相对回复率,显然提高了。这表明 Ni 含量提高后,在加载、卸载过程中,被转化为不可恢复的塑性变形的程度降低,即大多变形以弹性(伪弹性)变形能的形式被储存在材料之中,间接说明高 Ni 含量 Ti-Ni 合金的弹性性能

优异,弹性模量值也因此较大。



a 纳米压入载荷-深度曲线



b 压痕深度比较

图3 不同成分退火态 Ti-Ni 薄膜的纳米压入测试结果

Fig. 3 Nanoindentation results of annealed

Ti-Ni thin films with different composition

材料被尖锐物压入是一个复杂的弹塑性变形过程,抵抗尖锐物体压入的能力与强度、塑性和韧性等材料基本力学性能有关,但不呈单一函数关系。目前纳米压入法所测定的硬度和弹性模量是依据以下理论来计算确定的^[19]:

$$S = \frac{dP}{dD} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (1)$$

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2)$$

式中: H 是硬度; P_{\max} 是最大压入载荷; A 是压痕接触面积; S 是卸载曲线开始点的斜率; P 和 D 分别是压入载荷与压入深度; E_r 是压头和被压材料的复合弹性模量^[18]。若 A 可以通过加载-卸载曲线确定,则 E_r 和 H 就可以依据公式(1)和(2)导出。工程上, A 是通过与压入深度建立一个函数关系(面积函数)来确定的,即:

$$A = f(D) \quad (3)$$

对于函数中的 D 值,有的学者建议用 D_{re} ,也有采用 D_c 值的(见图4)^[19],但无论采用哪一个, A 值均会受到被测材料弹性性能的影响。Ti-Ni 合金伪弹性的存在,会使得与压痕面积关联的压入深度因卸载后伪弹性的释放而减小,从而导致所测定的硬度和弹性模量值增大。这也可能是2.1小节中不同成分 Ti-Ni 薄膜的弹性模量存在较大差异的原因之一。

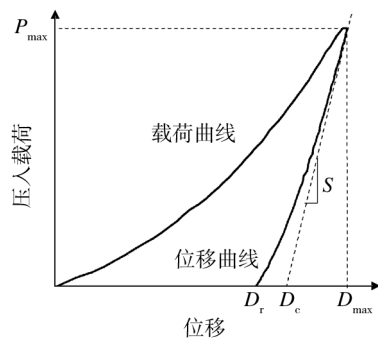


图4 纳米压入载荷-压入深度曲线示意

Fig. 4 Nanoindentation load-displacement curves

2.3 不同成分 Ti-Ni 合金薄膜的伪弹性评价

图5显示了不同载荷下,退火态 Ti-Ni 合金薄膜的伪弹性回复率 η 随成分的变化趋势。由图5可知,低 Ni 含量薄膜的伪弹性偏低,且基本维持在同一水平上。当薄膜中的 Ni 超过近平衡含量($\geq 50\%$)后,Ti-Ni 薄膜的伪弹性回复率 η 随 Ni 含量的提高而增大,且不同的压入载荷下均呈相同的趋势;但当 Ni 含量超过实验中选定的 53.3% 后,薄膜的伪弹性回复率数值达到最大并开始呈降低趋势。

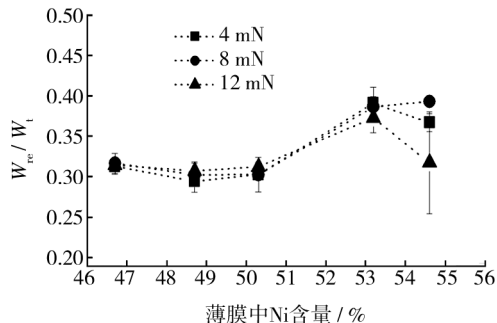


图5 退火态 Ti-Ni 薄膜的伪弹性回复率对比

Fig. 5 The PE energy recovery ratio of annealed Ti-Ni films

根据文献的定义^[12,16-17],可回复弹性变形能 W_{re} 的数值表示一种伪弹性材料在压入载荷条件下不破坏时吸收变形能的能力,而 η 是可回复弹性变形能与总变形能之间的比率,因此可以用来表征压入过程中材料弹性/伪弹性的大小程度。故一种材料的 η 值较大,就可以认为该材料具有高的弹性/伪弹性,可以吸收较多的冲击和协同变形能而不至于破坏。图5清楚地表明,富 Ni 的 Ti-Ni 薄膜比低 Ni 含量的 Ti-Ni 薄膜具有更高的伪弹性性能。

K. Gall 等人^[16-17]指出,奥氏体态(即 B2 母相)的 Ti-Ni 形状记忆合金在压入力的作用下发生弹塑性变形源于三种机制,即位错的滑移运动、应力诱发马氏体相变、马氏体孪晶的再取向。在纳米压入-卸载的过程中,Ti-Ni 形状记忆合金的变形回复是缘于材料的弹性(伪弹性)回复、逆马氏体相变和马氏体再取向的消

失,因此,Ti-Ni 形状记忆合金的逆马氏体相变温度、母相抵抗塑性变形的能力和载荷的大小都会影响到 Ti-Ni 合金伪弹性的大小(可用 η 值表征)。对于以上五种退火态 Ti-Ni 薄膜,富 Ni 薄膜在退火过程中将析出 Ti_3Ni_4 相,该析出相会强化薄膜,使位错的滑移运动阻力增加,提高薄膜抵抗塑性变形的能力,所以卸载后,薄膜的永久塑性变形减小;与此同时,当薄膜强化、位错运动受阻后,薄膜在局部区域内将产生应力集中,此应力场将诱导产生更多的马氏体孪晶,使卸载过程中由逆马氏体相变而回复的变形量增加;因此,退火态 Ti-Ni 薄膜的伪弹性回复率 η 随着 Ni 含量的提高而增大。当继续提高 Ni 含量时,Ti-Ni 薄膜的逆马氏体相变终止温度可能提高,此时纳米压入过程中诱发的马氏体在卸载过程中不能完全回复转变为奥氏体,相变应变不能完全回复,故伪弹性回复率 η 就可能减小。

3 结论

应用非平衡磁控溅射沉积的 Ti-Ni 薄膜,其硬度和弹性模量随 Ni 含量的增加而提高,富 Ni 薄膜的硬度和弹性模量提高较快。薄膜硬度的提高与 Ti_3Ni_4 相的析出有关,受析出相的尺寸和弥散程度的影响。弹性模量随成分的变化缘于:成分变化引起的相变温度改变导致伪弹性回复率不同,从而使得薄膜弹性性能发生改变。此外,不同成分 Ti-Ni 薄膜 η 值的变化规律与薄膜硬度、弹性模量等基本力学性能的变化规律基本一致。

[参 考 文 献]

- [1] KAUR Navjot, KAUR Davinder. Grain Refinement of NiTi Shape Memory Alloy Thin Films by W Addition[J]. Mater Lett, 2013, 91:202—205.
- [2] LEARY M, HUANG S, ATAALLA T, et al. Design of Shape Memory Alloy Actuators for Direct Power by an Automotive Battery[J]. Mater and Design, 2013, 43:460—466.
- [3] WINZEK Bernhard, SCHMITZ Sam, RUMPF Holger, et al. Recent Development in Shape Memory Thin Film Technology[J]. Mater Sci Eng, 2004, A378:44—46.
- [4] MINETA Takashi, KASAI Kouji, SASAKI Yuki, et al. Flash-evaporated TiNiCu Thick Film for Shape Memory Alloy Micro Actuator[J]. Microelectronic Engineering, 2009, 86 (4/5/6):1274—1277.
- [5] VISHNOI R, SINGHAL R, ASOKAN K, et al. Energetic Ion Irradiation Induced Crystallization of Ni-Mn-Sn Ferromagnetic Shape Memory Alloy Thin Film[J]. Vacuum, 2013, 89:190—196.
- [6] CIABATTARI F, FUSO F, ARIMONDO E. Pulsed Laser Deposition of NiTi Shape Memory Effect Thin Films[J]. J Appl Phys, 1997, A64:623—626.
- [7] GÓMEZ-CORTÉS J F, SAN JUAN J, LÓPEZ G A, et al. Synthesis and Characterization of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Multilayer Thin Films[J]. Thin Solid Films. (余不详)
- [8] HUANG Xu, LIU Yong. Surface Morphology of Sputtered Ni-Ti-based Shape Memory Alloy Thin Films[J]. Surf Coat Technol, 2005, 190:400—405.
- [9] TONG L B, LI Y H, MENG F L, et al. Investigation on Mechanical Properties of Sputtered TiNi Thin Films[J]. J Alloys and Comp, 2010, 494(1/2):166—168.
- [10] KISHI Yoichi, IKENAGA Noriaki, SAKUDO Noriyuki, et al. Shape Memory Behavior of TiNi Alloy Films Sputter-deposited on Polyimide Substrate[J]. J Alloys and Comp. (余不详)
- [11] SANJABI S, BARBER Z H. The Effect of Film Composition on the Structure and Mechanical Properties of NiTi Shape Memory Thin films[J]. Surf Coat Technol, 2010, 204:1299—1304.
- [12] LIU R, LI D Y, XIE Y S, et al. Indentation Behavior of Pseudoelastic TiNi Alloy[J]. Scrip Mater, 1999, 41(7):691—696.
- [13] POILANE C, DELOBELLE P, LEXCELLENT C, et al. Analysis of the Mechanical Behavior of Shape Memory Polymer Membranes by Nanoindentation, Bulging and Point Membrane Deflection Tests[J]. Thin Solid Films, 2000, 379:156—165.
- [14] MUIR WOOD A J, CLYNE T W. Measurement and Modeling of the Nanoindentation Response of Shape Memory Alloys[J]. Acta Mater, 2006, 54:5607—5615.
- [15] TALL P D, NDIAYEL S, BEYE A C, et al. Nanoindentation of Ni-Ti Thin Films[J]. Mater and Manuf Proc, 2007, 22:175—179.
- [16] GALL K, JUNTUNEN K, MAIER H J, et al. Instrumented Micro-indentation of NiTi Shape-memory Alloys[J]. Acta Mater, 2001, 49:3205—3217.
- [17] GALL K, DUNN M L, LIU Y, et al. Micro and Macro Deformation of Single Crystal NiTi[J]. J Eng Mater Technol, 2002, 124:238—245.
- [18] 石德珂, 金志浩. 材料力学性能[M]. 西安:西安交通大学出版社, 1998.
- [19] OLIVER W C, PHARR G M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments[J]. J Mater Res, 1992, 7:1564—1583.