

## 预变形对 TiNi 薄膜相变行为的影响\*

刘晓鹏<sup>1,2)</sup> 金伟<sup>1)</sup> 孟长功<sup>2)</sup> 曹名洲<sup>1)</sup> 杨大智<sup>2)</sup>

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 大连理工大学材料工程系, 大连 116024

**摘要** 用 DSC 法研究了预变形对 TiNi 薄膜相变行为的影响。结果表明, 预变形可使马氏体逆相变温度升高, 马氏体发生了稳定化。经过一次完全相变循环后, 这种稳定化现象消失, 若 TiNi 薄膜在预变形后先经过一次不完全逆相变, 则其后的热循环中, 除第一次相变循环的逆相变是由两个独立的相变过程共同完成, 其他相变循环的逆相变过程相同于变形前的状态。由此可见, 预变形造成的 TiNi 薄膜马氏体稳定化现象, 经过完全相变循环后均可以消除, 而与预变形后薄膜的相变历史无关。

**关键词** 预变形, 自适应马氏体, 再取向马氏体, 相变温度, TiNi 薄膜

**中图分类号** TB34

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2001)06-0589-03

## EFFECT OF COLD DEFORMATION ON THE TRANSFORMATION BEHAVIORS OF TiNi FILM

LIU Xiaopeng<sup>1,2)</sup>, JIN Wei<sup>1)</sup>, MENG Changgong<sup>2)</sup>, CAO Mingzhou<sup>1)</sup>, YANG Dazhi<sup>2)</sup>

1) Institute of Metal Research, the Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Department of Material Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

Correspondent: LIU Xiaopeng, Tel: (024)23843531-55264, Fax: , E-mail: xiaopenglu@263.net

Manuscript received 2000-10-17, in revised form 2001-02-12

**ABSTRACT** The effect of deformation on the reverse transformation behaviors of TiNi thin film was investigated by DSC measurement, and the results showed that the reverse transformation of TiNi film was elevated to higher temperature by deformation. However, the reverse transformation temperature nearly returns back to its original value after a complete thermal cycle. If an incomplete reverse transformation was firstly introduced in the deformed TiNi thin film, two separately reverse transitions are observed on the first heating, but the reverse transformation also reverts to original state in the subsequent thermal cycle. Therefore, the effect of deformation on the reverse transformation in TiNi film is not associated with the transformation history after deformation.

**KEY WORDS** pre-deformation, self-accommodating martensite, reorientation martensite, transformation temperature, TiNi thin film

随着器件日益微型化的发展, 在生物、医疗及半导体行业中越来越多的使用到微型机械如微型泵和阀门等。TiNi 形状记忆合金薄膜, 由于具有传感和驱动双重功能, 同时又有大的可恢复应变及回复力特性, 所以有助于实现器件微型化<sup>[1-3]</sup>。然而, TiNi 薄膜在使用过程中, 难免会引入一定量的变形, 而有关变形对薄膜相变行为和相变稳定性的影响却未见报道。本文主要研究马氏体态下预应变对 TiNi 薄膜的相变行为的影响。

### 1 实验方法

TiNi 薄膜采用直流磁控溅射方法, 在 50  $\mu\text{m}$  厚的 Cu 基体上溅射得到。溅射参数如下: 基体温度 100  $^{\circ}\text{C}$ , 真空度  $2 \times 10^{-3}$  Pa, Ar 气压 0.26 Pa, 溅射功率 2 kW, 溅射时间 2 h。所得 TiNi 薄膜成分为 Ti<sub>51</sub>Ni<sub>49</sub> (原子分数, %), 厚度为 30  $\mu\text{m}$ 。所得 TiNi/Cu 复合薄膜进行 550  $^{\circ}\text{C}$ 、0.5 h 真空晶化处理。热处理后 TiNi 薄膜的相变温度为:  $A_s=62$   $^{\circ}\text{C}$ ,  $M_s=51$   $^{\circ}\text{C}$ 。因此 TiNi/Cu 复合薄膜在预变形前先在液氮中冷却, 以保证在室温得到马氏体组织, 预应变在室温下进行, 总变形量为  $\epsilon=2.6\%$ 。变形后薄膜的相变行为由 Rigaku PTC-10A 型示差热分析仪 (DSC) 分析测试, 测量采用加热-冷却-加热循环过程, 其加热/冷却速率为 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 薄膜的相变温度

\* 国家自然科学基金资助项目 59731030

收到初稿日期: 2000-10-17, 收到修改稿日期: 2001-02-12

作者简介: 刘晓鹏, 男, 1974 年生, 博士生

在 DSC 曲线上采用切线法加以确定. TiNi 薄膜的显微结构利用 Philips EM420 透射电镜观察,  $U=100\text{ kV}$ .

### 2 实验结果和分析

#### 2.1 完全相变

图 1 分别为预变形  $\epsilon=2.6\%$  后, 薄膜第一次和第二次逆相变的 DSC 曲线. 为了加以对比, 图中同时给出了预变形前薄膜逆相变的 DSC 曲线. 除 DSC 曲线上吸热峰的位置不同外, 所有 DSC 曲线均为单一吸热峰.

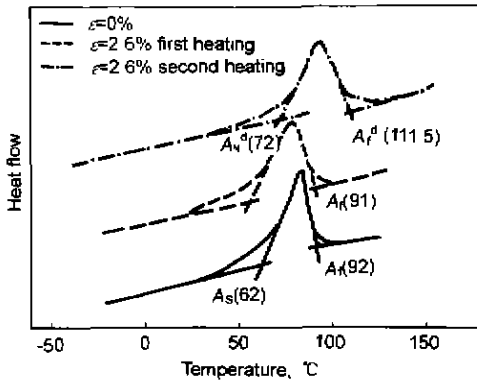


图 1 未应变及预应变 2.6%TiNi 薄膜两次完全相变循环的逆相变 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves for the reverse transformation of the undeformed and deformed TiNi film in the first and second heating cycle, respectively

由图 1 可以看出, 预变形后的薄膜, 其第一次相变的逆相变开始温度 ( $A_s$ ) 和结束温度 ( $A_f$ ) 均高于预变形前相应的相变温度值. 但第二次相变时, 逆相变开始和结束温度则降低, 其值略低于预变形前的温度值. 随后薄膜相变的逆相变 DSC 曲线等同于第二次逆相变曲线, 因此不在图中加以描述. 以上过程说明 TiNi 薄膜在马氏体态下预变形, 其逆相变被推迟, 逆相变温度升高. 但是, 经过一次完全相变后, 薄膜的逆相变基本恢复到预变形前的状态, 也就是说, 预变形对薄膜逆相变的推迟现象消失.

#### 2.2 不完全 - 完全相变

TiNi 薄膜预变形后, 先进行一次不完全逆相变, 之后再进行一次和第二次完全相变循环, 不完全相变和两次完全相变循环的逆相变 DSC 曲线如图 2 中所示. 图中还给出了预变形前的薄膜的逆相变 DSC 曲线.

可以看出, 第一次完全相变的逆相变 DSC 曲线上, 出现了两个独立的吸热峰, 说明此过程有两个逆相变发生. 第一个逆相变的相变开始温度, 与第二次完全相变的逆相变开始温度值相同, 略低于预变形前的逆相变开始温度值. 第二个逆相变的相变开始和结束温度, 远高于第二次逆相变和预变形前薄膜的逆相变温度值. 由图中还可以看出, 第一次逆相变 DSC 曲线中的双吸热峰, 在第二次逆相变重新合并为单一的吸热峰. 这说明第一次相变的两个逆相

变, 在第二次相变时又成为单一的逆相变, 此后相变的逆相变 DSC 曲线等同于第二次逆相变的 DSC 曲线, 因此不再加以描述.

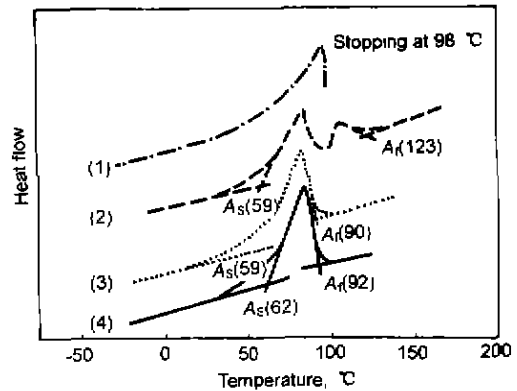


图 2 预应变 2.6%TiNi 薄膜的不完全逆相变, 及其后的第一次和第二次完全相变的逆相变 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves for the reverse transformation of the deformed TiNi film on the first and second heating respectively. An incomplete reverse transformation was firstly introduced in the film after the pre-deformation

- (1)  $\epsilon=2.6\%$ , incomplete heating after deformation
- (2)  $\epsilon=2.6\%$ , first heating after incomplete cycle
- (3)  $\epsilon=2.6\%$ , second heating after incomplete cycle
- (4)  $\epsilon=0\%$ , heating

#### 2.3 显微结构

图 3a 为预变形前 TiNi 薄膜马氏体显微组织. 由图可以看出, 不同取向的马氏体变体之间形成了自适应结构, 变体内马氏体板条界面平直, 这个结果与 TiNi 合金块材是相同的<sup>[4]</sup>. 然而, 当 TiNi 薄膜在马氏体态经过 2.6% 预应变后 (如图 3b 所示), 马氏体变体之间的自适应结构消失. 显微结构表现为马氏体变体沿一定方向发生了再取向分布. 此外, 马氏体变体内的板条界面也因变形而曲折, 且板条间距也相应的增大. 这些结果说明, 预应变使得 TiNi 薄膜的自适应马氏体, 通过马氏体变体的相互吞并及马氏体板条界面的移动, 转变生成了再取向马氏体.

#### 2.4 讨论

由前面的分析知道, 在马氏体态下, TiNi 薄膜预变形  $\epsilon=2.6\%$  对应于自适应马氏体变体再取向过程, 沿应力方向有利于变形的马氏体变体通过界面移动, 吞并不利于变形方向的马氏体变体长大, 从而达到改变记忆合金形状变化的要求. 众所周知, 形状记忆合金由母相向马氏体转变时, 除了化学自由能变化以外, 一部分能量以弹性应变能的方式储存于自适应马氏体变体之间的界面中, 逆相变时, 储存的弹性应变能可作为逆相变的驱动力. 因此, 自适应马氏体变体中弹性应变能的预先释放, 将有效的推迟逆相变的发生, 提高逆相变温度.

TiNi 薄膜在马氏体态预变形后, 沿应力方向的自适

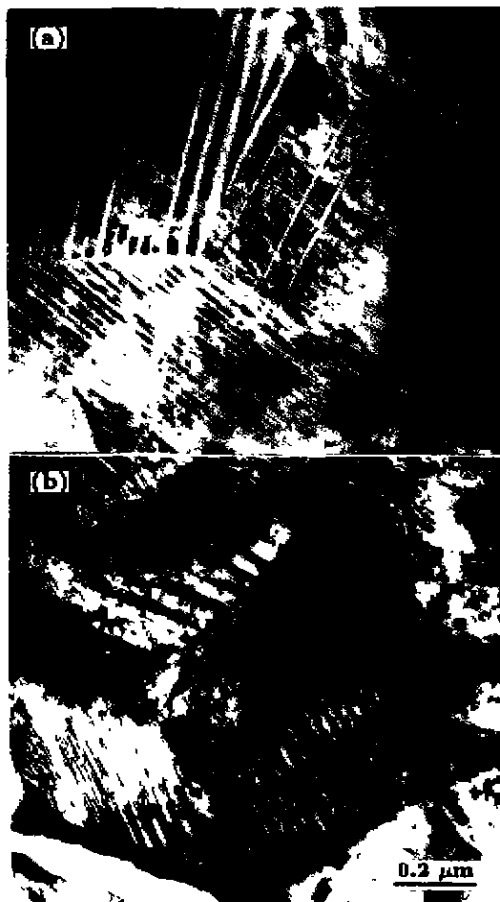


图 3 TiNi 薄膜中马氏体显微结构

Fig.3 The microstructures of martensite in the undeformed TiNi film (a) and the TiNi film deformed to 2.6% strain (b)

应马氏体变体吞并不利于变形方向的马氏体变体而长大, 致使马氏体变体的数量和界面减少, 储存在马氏体变体界面之间的弹性应变能得以释放, 逆相变驱动力减少, 逆相变被推迟, 表现为逆相变温度升高, 如图 2 所示。这个结论与文献 [4—7] 所报道的研究结果是相同的。逆相变完成以后, 再取向马氏体转变成母相, 再取向结构消失, 正相变后, 母相转变成自适应马氏体 [5—7], 自适应马氏体的生成, 使得弹性应变能重新在马氏体变体界面上储存起来, 逆相变驱动力恢复, 这样在第二次逆相变时, 逆相变过程将恢复到预变形前的状态 [5—7]。本实验中, 薄膜第二次相变的逆相变温度略低于预变形前的温度值, 可能与 Cu 基体限制了 TiNi 薄膜的形状恢复, 从而在 TiNi 薄膜基体中引入少量位错有关, 少量位错存在能降低记忆合金的相变温度。

若薄膜预变形后, 先进行一次不完全逆相变 (如图 2 中所示), 则有一部分再取向马氏体完成向母相的转变, 而

剩余部分的再取向马氏体被保留下来, 因此, 正相变后, 所得低温相应为两种马氏体组织的混合结构, 即由母相转变而成的自适应马氏体, 以及没有发生逆相变转变而保留下来的再取向马氏体。那么, 在随后的第一次逆相变时, 自适应马氏体和再取向马氏体将分别向母相转变。由于弹性应变能重新储存于自适应马氏体中, 则自适应马氏体向母相转变的相变温度应恢复到变形前温度值, 而在保留下来的再取向马氏体中, 由于变形释放的弹性应变能未能恢复, 这部分马氏体的逆相变温度相应的升高。这两个相变过程在 DSC 曲线上表现为两个吸热峰, 如图 2 中所示。由于自适应马氏体逆相变温度低于再取向马氏体逆相变温度, 因此, 与 DSC 曲线中第一个吸热峰对应的应为自适应马氏体向母相转变过程, 而第二个吸热峰对应为再取向马氏体向母相的转变过程。逆相变完成以后, 这两种马氏体均转变成母相。正相变后, 母相转变成自适应马氏体, 这样低温相只为单一的自适应马氏体。那么, 在第二次逆相变时, 由于弹性应变能重新储存于自适应马氏体变体界面中, 使得其逆相变过程恢复到预变形前的状态。由于此次逆相变过程只是由自适应马氏体向母相的转变, 所以逆相变的 DSC 曲线上只出现单一的吸热峰。

### 3 结论

(1) TiNi 薄膜在马氏体态下预变形, 可有效推迟马氏体逆相变的过程, 提高逆相变温度, 即预变形使马氏体发生稳定化现象, 但是, 经过一次完全相变循环后, 这种稳定化现象消失, 逆相变过程恢复到变形前的状态。

(2) 若预变形后先经过一次不完全逆相变, 在随后的第一次完全相变循环中, 出现两个独立的双逆相变现象, 分别对应于自适应马氏体和再取向马氏体向母相的转变过程, 但第二次完全相变循环的逆相变只对应单一的自适应马氏体向母转变过程, 且相变温度几乎恢复到变形前温度值。

### 参考文献

- [1] Krulevitch P, Lee A P, Ramsey P B. *J Microelectromechanical system*, 1996; 5: 270
- [2] Quandt E, Halene C, Holleck H, Feit K. *Sensors Actuators*, 1996; A53: 434
- [3] Wolf R H, Heuer A H. *J Microelectromechanical System*, 1995; 4: 206
- [4] Liu Y, Xie Z, Van Humbeeck J, Delaey L. *Acta Mater*, 1998; 46: 4325
- [5] Piao M, Otsuka K, Miyazaka S, Horikawa H. *Mater Trans JIM*, 1993; 34: 919
- [6] Liu Y, Xie Z L, Van Humbeeck J, Delaey L. *Acta Mater*, 1999; 47: 645
- [7] Liu Y. *Mater Scienc Eng*, 1999; 273A: 668