

• 电子信息材料与器件 •

TiNi和TiNiCu记忆合金薄膜的温度记忆效应研究

余华军¹, 封向东², 王治国¹, 傅永庆³, 祖小涛¹

(1. 电子科技大学应用物理学院 成都 610054; 2. 四川大学物理科学与技术学院 成都 610064;
3. Department of Engineering, University of Cambridge Trumpington Street, CB2, 1PZ, Cambridge, UK)

【摘要】在形状记忆合金的相变过程中, 如果温度升至 T_s 后停止升温, 并降温至马氏体相变结束温度 M_f 以下, 则在下一次完全相变循环中出现动力学停顿, 而这一动力学停止温度点与上次的停止温度密切相关, 这一现象被称为温度记忆效应。该文通过示差扫描量热法对TiNi和TiNiCu合金薄膜进行一次或连续几次不完全相变, 系统地研究了温度记忆效应。结果表明, 不仅温度记忆效应是形状记忆合金固有现象, 而且温度记忆效应与马氏体变体间的弹性能及母相和马氏体相之间的共格应变密切相关。

关键词 示差扫描量热法; 不完全相变; 温度记忆效应; TiNi(Cu)形状记忆合金薄膜
中图分类号 TG139^{+.6} **文献标识码** A

Study of Temperature Memory Effect in TiNi-Based Shape Memory Alloys Thin Films

YU Hua-jun¹, FENG Xiang-dong², WANG Zhi-guo¹, FU Yong-qing³, ZU Xiao-tao¹

(1. Department of Applied Physics, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054;
2. College of Physical Science and Technology, Sichuan University Chengdu 610064;
3. Department of Engineering, University of Cambridge Trumpington Street, CB2, 1PZ, Cambridge, UK)

Abstract If a reverse transformation of a shape memory alloy (SMA) is arrested at a temperature T_s between A_s and A_f ($A_s < T_s < A_f$) and cooled below M_f , a kinetic stop will appear in the next complete transformation cycle. The kinetic stop temperature is closely related to the previous arrested temperature. This phenomenon is named temperature memory effect (TME). In this work, the temperature memory effect in TiNi and TiNiCu thin films is systematically investigated by performing either a single incomplete cycle, or a sequence of incomplete cycles with different arrested temperatures. Results show that the TME is a common phenomenon in shape memory alloy, and is related to both the strain energy between martensites and coherent strain between parent phase and martensite.

Key words differential scanning calorimetry; incomplete transformation; temperature memory effect; TiNi(Cu) shape memory alloy thin films

形状记忆合金(shape memory alloy, SMA)是一种新型的功能性材料, 因其具有独特的形状记忆效应(shape memory effect, SME)和超弹性(superelasticity)而得到广泛的研究和应用^[1-2]。自1963年, 美国海军实验室在近等原子比TiNi合金中发现形状记忆效应及其在较高温度下的“超弹性”以来, 对TiNi形状记忆合金材料的形状记忆效应和超弹性机制的研究进入了一个崭新的阶段。

除了形状记忆效应和超弹性外, 文献[3]在研究形状记忆合金材料时, 还发现了一种新的现象, 并将此定义为温度记忆效应(temperature memory effect, TME)。在形状记忆合金逆相变过程中, 如果

升温至某一温度 T_s ($A_s < T_s < A_f$)后停止升温, 然后降温至 M_f 以下, 即使样品完全处于马氏体相, 而在下一次完全相变过程中出现动力学停止点, 由于这一停止点与上次停止温度密切相关, 因此称为温度记忆效应(TME)。以前曾称这种现象为分步式马氏体向奥氏体的相变(step-wise martensite to austenite reversible transformation, SMART)^[4-5]。这种逆相变首先在TiNi合金热诱发相变中发现^[6], 后来又在应力诱发相变中被发现^[5]。热诱发的SMART现象可以通过完全热循环消除掉, 而应力诱发相变中的SMART不能通过完全热机械循环消除掉, 必须经过适当的热处理消除。到目前为止, 温度记忆效应的机理仍

收稿日期: 2006-03-23; 修回日期: 2006-07-10

作者简介: 余华军(1973-), 男, 博士生, 讲师, 主要从事金属相变和磁性材料磁热效应方面的研究。

然处于研究之中。本文以下为关于不同的TiNi基薄膜温度记忆效应的比较研究及探讨产生温度记忆效应微观机理的研究情况。

1 实验方法

Ti-50.6at%Ni薄膜和Ti-46at%Ni-4at%Cu薄膜是用MSS3A型超高真空多靶磁控溅射仪制备的,采用靶材为等原子比TiNi、纯Ti和纯Cu共溅射的方法制备。溅射前首先将溅射系统抽真空,其本底真空度优于 1.3×10^{-5} Pa,在溅射过程中所通高纯氩气压强为0.3 Pa,基片温度为450 °C。靶材和基片的距离为100 mm。基片为(100)方向的单晶Si片。为研究基片对温度记忆效应的影响,将TiNi薄膜从基片剥离下来进行温度记忆效应(TME)分析测量,并将TiNiCu薄膜连同基片一同进行TME分析测量。

2 结果分析

TiNi薄膜全相变循环的示差扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)曲线如图1中曲线1所示。图1中曲线2、3和4分别给出在进行 $T_s=68.5^\circ\text{C}$ 、 70.0°C 、 72.0°C 部分相变后降温至室温后再升温时进行DSC测试的结果。由图1可见,在升温时热流曲线中能清晰地看到出现的动力学停止点。

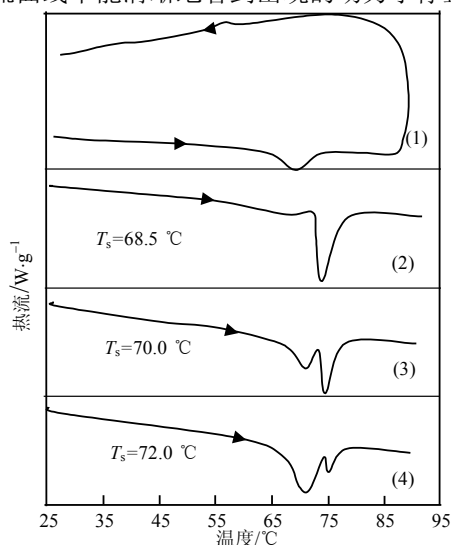


图1 TiNi薄膜的DSC曲线和三个升温时一次不完全循环后的温度记忆效应

图2中曲线1给出的是TiNi薄膜经过在 72.2°C 、 70.5°C 、 69.0°C (降序)三个连续的不完全循环后进行完全相变的DSC测试结果,可明显地能观察到三个停止点。图2中曲线2表示的是TiNi薄膜分别经过在 69.0°C 、 70.5°C 、 72.0°C (升序)三个连续的不完全循环后进行完全相变时的DSC测试结果。在图2中,曲线2上仅观察到一个停止点,只有在最高温度

$T_s=72.0^\circ\text{C}$ 被记忆了。由三个连续的温度中(升序)的最高温度被记忆的现象说明:升温到高于以前的停止温度后可能使得温度记忆效应消除。上述研究结果与早期报道的结果^[7]一致,按降序进行 N 次升温时不完全循环后,可以得到 N 次相应的动力学停止点。温度记忆效应(TME)是一个可消除的物理现象,这可由在图2中曲线3上经过一次完全相变后,其温度记忆效应被消除所证明。

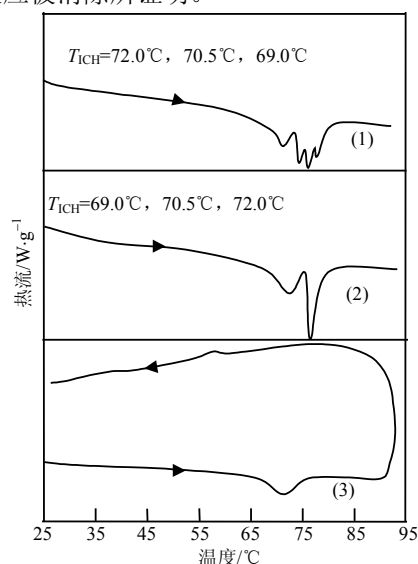


图2 TiNi薄膜在 T_{ICH} 降序、升序和完全相变的DSC结果

图3中曲线1给出了TiNiCu薄膜完全相变的DSC曲线。图3中曲线2、3和4分别给出TiNiCu薄膜在进行 $T_s=75.2^\circ\text{C}$ 、 76.7°C 、 78.2°C 不完全循环后降至常温,再升温时进行DSC测试的结果。在升温时的DSC曲线上能清晰看出出现了动力学停止点。图3中曲线5表示TiNiCu4薄膜在 $T_s=78.2^\circ\text{C}$ 、 76.7°C 、 75.2°C (降序)进行连续不完全循环后完全相变的DSC结果,从曲线上能明显观察到三个温度停止点。图3中曲线6给出形状记忆合金进行完全热循环后,其温度记忆效应被消除的测试结果。

3 讨论

通过对TiNi和TiNiCu薄膜温度记忆效应的研究,其结果明确地表明了温度记忆效应是形状记忆合金一个固有现象,是由部分 $M \rightarrow P$ 相变引起的。如果按降序进行 N 次不完全循环(ICHs),那么 N 个温度均被记忆。相反,如在降温时的不完全循环中进行部分 $P \rightarrow M$ 相变,则下一次完全的 $P \rightarrow M$ 相变中,不会出现任何温度记忆效应。

当发生部分逆 $M \rightarrow P$ 相变时,马氏体向奥氏体的转变在 A_s 和 A_f 之间的某一温度停止,仅有一部分马氏体转变成了母相,其余的马氏体保留下来。这些残

留的马氏体称为M1。随着进一步降低温度到 M_f 以下，母相又转变成了马氏体，新形成的马氏体称为M2。在接下来的升温过程中，M2和M1相继转变成了母相，同时在相变中引起了动力学停止。有人从弹性应变能的角度解释温度记忆效应，因为弹性能为逆相变过程中的驱动力^[8]。但是，在微观机理方面仍存在着很大的争议。文献[9]认为在全相变中M2比M1储存更多的弹性应变能，因此M2的逆相变先发生；文献[5]认为M2中缺乏弹性应变能，因而在M1的相变完成后，需要更高的温度来完成M2的相变。

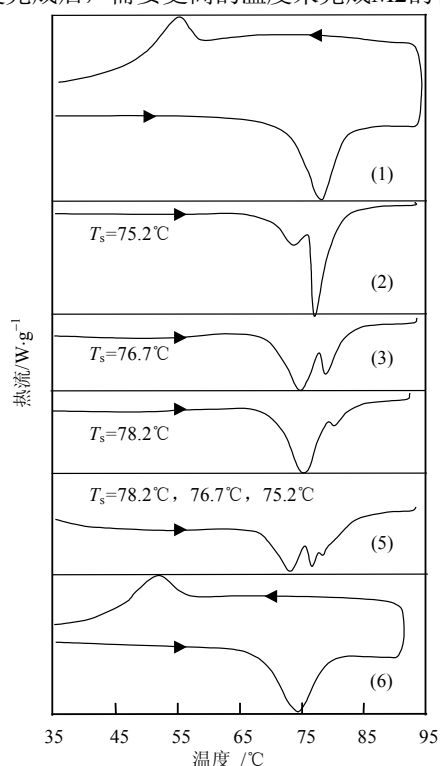


图3 TiNiCu薄膜的DSC结果和温度记忆效应

形状记忆合金的马氏体相变发生在奥氏体(A)和马氏体(M)之间。当降温时，原子按具有周期性堆垛结构的孪晶结构排列，可能有24种马氏体变体存在^[10]。在奥氏体向马氏体转变的过程中，有一些弹性能储存在热弹马氏体变体中。在相变过程中马氏体和母相之间的界面存在共格应变，这一应变对相变特性也有显著的影响^[11]。因此温度记忆效应(TME)不仅由马氏体变体里的弹性应变能所引起，而且马氏体与母相间的共格应变也对TME有贡献。

文献[3]研究的结果表明，M2相变是母相中晶核形成和马氏体晶核长大的结果，而不是已存在的M1长大的结果，否则M2和M1具有相同的结构。当马氏体向奥氏体转变被停止在某一温度 T_s 时，仅一部分马氏体转变成母相。在马氏体和母相的共晶界面

上存在着由晶格变形引起的共格应变，随着温度降低到 M_f 以下时，母相转变成了马氏体。共格应变引起了择优的马氏体变体优先形核、长大。因此，M1和M2在马氏体变体间有着不同的位向结构和弹性能，从而在下次相变过程中引起了M1和M2转变成奥氏体时在不同的转变温度发生。

4 结论

本文通过对TiNi和TiNiCu合金薄膜进行不完全循环诱发温度记忆效应(TME)的系统研究，其结果说明，温度记忆效应是形状记忆合金的固有现象，是由部分逆M→P相变引起的。如果随不同的抑制温度按降序进行N次不完全循环(ICHs)，那么N次温度被记忆。相反，如在降温时的不完全循环中进行部分P→M相变，则下一次完全的P→M相变中不会出现任何温度记忆效应。

参考文献

- [1] 赵连城, 蔡伟. 形状记忆合金的研究进展[J]. 功能材料, 1995, 26(增刊), 58-60.
- [2] 杨大智, 张连生, 王凤庭. 形状记忆合金[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1998.
- [3] ZHENG Y J, CUI L S, SCHROOTEN J. Temperature memory effect of a nickel-titanium shape memory alloy[J]. Appl Phys Lett, 2004, 84: 31-33.
- [4] AIROLDI G, CORSI A, RIVA G. The hysteresis cycle modification in thermoelastic martensitic transformation of shape memory alloys[J]. Scr Materialia, 1997, 36: 1273-1278.
- [5] AIROLDI G, CORSI A, RIVA R. Step-wise martensite to austenite reversible transformation stimulated by temperature or stress: a comparison in NiTi alloys[J]. Mater Sci Eng, 1998, A 241: 233-240.
- [6] JOHNSON W A, DOMINGUE J A, REICHMAN S H. P/M processing and characterization of controlled transformation temperature NiTi[J]. J Physique, 1982, 43(c4): 285-290.
- [7] AIRODI G, RIVA G. Micromemory effects in shape memory alloys [J]. IL Nuovo Cimento D, 1993, 15(2-3): 365-374.
- [8] AIRODI G, CARCANO G, RIVA G. Delay of reversible deformation in titanium nickelide after an incomplete transformation cycle[J]. Technical Physics Letters, 1999, 25(11): 870-871.
- [9] XU Z Y. Martensite and matensite transformation[M]. Beijing: Science Press, 1999.
- [10] MADANGOPAL K, BANERJEE S, LELE S. Thermal arrest memory effect[J]. Acta Metall Mater, 1994, 42: 1875-1885.
- [11] HUO Y, ZU X. On the characteristic temperatures of the martensitic transformation in shape memory alloys[C]// Proceedings of the International Conference on Nonlinear Mechanics. Shanghai: Shanghai University Press, 1998, 252-256.