

Покрития на базата на Cu-Al-Ni сплави с ефект на памет на формата

Славчо Топалски, Венелин Дуницов

Thin films with shape memory effect, based on Cu-Al-Ni alloys. Shape memory effects have been observed not only in bulk material, but also by layers of SMA, so that can functionalize the surfaces of components and tools. Shape memory alloy coatings (SMAs) have been deposited onto Al substrates using DC sputtering. The coatings are characterized by diffusionless transformation from the high temperature phase (austenite) in the low temperature phase (martensite), which can occur thermally (two-way memory effect) or stress induced (pseudo-elasticity). The structures and microstructures of the as grown films were analysed by X-ray diffraction and SEM microscopy. The martensitic transformation temperature was determined by dilatometric measurement. The films show an M_s transformation temperature very close to the bulk references M_s .

Key words: Cu-Al-Ni, shape memory, thin film.

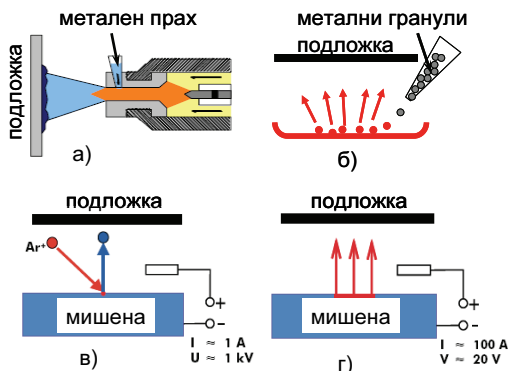
ВЪВЕДЕНИЕ

Феномените термоеластичност, псевдоеластичност и ефектът на памет на формата ЕПФ са тясно свързани и обясними с мартензитното превръщане. Псевдоеластичното поведение (познато и като свръхеластичност) е механичен аналог на термоеластичното превръщане [1].

Покритията от сплави с ЕПФ не се различават по свойства от получените чрез лееене, спинингване или прахова металургия [2,3,4]. Фазовите превръщания при тях са съпътствани от забележими промени в механичните, физичните, химичните, електричните и оптичните свойства, граница на провлачане, модул на еластичност, твърдост, електро съпротивление, грапавост, диелектрична константа и т.н.. Тази факт отваря възможност за промишленото им приложение като:

- Микро вентили за контрол на флуидни системи [5].
- Междинен слой подобряващ адхезията между твърдо покритие и мека подложка [6].
- Три и черти компонентите покрития от TiNi_x; TiNi_xу с ЕПФ се проявяват като материали с трансдюзен ефект [7].
- Микроактори и сензори [8].

Едновременно с превъзходните ЕПФ свойства, интересни за изследване са и високата якост в комбинация с устойчивост срещу ерозия при кавитация [9,10] както и антикорозионните им свойства[11].



Фиг.1 Методи за нанасяне на покрития от сплави: а) плазмено прахово напастяване във вакуум, б) взривно изпаряване, в) магнетронно разпрашаване, г) дъгово изпаряване [12].

Многообещаващите качества на тънките слоеве от сплави с ЕПФ са довели до провеждането на експерименти с повечето съвременни методи за нанасяне на покрития. Поради различното парно налягане на отделните компоненти на сплавта химичния състав на покритията от сплави се контролира изключително трудно в системите за вакуумно термично изпаряване. На фиг. 1 са представени най-прилаганите методи за получаване на покрития от сплави с памет на формата. Плазменното прахово напастяване във вакуум е ефективно за покрития с дебелина над 100µm. Взривното изпаряване осигурява изключително висока точност на химичния състав както по дебелината на покритието така и по повърхността на подложката. При метода с магнетронно разпръскване поради импулсния механизъм на предаване на енергията на ускорените Ag йони на атомите на мишената не се наблюдава разделяне на отделните компоненти на сплавта при разпръскването и съставът на отлагания слой се получава близък с този на мишената. Отклоненията от порядъка на 0,1 ат. % идват от разликите в коефициента на разпръскване, неравномерното износване на мишената и затрудненото разпръскване на феромагнитни метали (Ni). Това е наложило магнетронното разпръскване като основен метод за получаване на покрития от сплави с ЕПФ. При катодното дъгово изпаряване протича локално разтопяване от движещ се по повърхността на мишената електродъгов разряд. Металните пари на дъговия процес са почти напълно йонизирани. Това дава възможност за подаване на отрицателен потенциал на подложката за получаване на хомогенни покрития с висока плътност [12]. Посочените по-горе предимства в съчетание с високата скорост на отлагане на покритията, добрата адхезия и ниската цена на захранването е наложило дъговото изпаряване като водещ метод за нанасяне на покрития за инструменталното производство. Един основен проблем на дъговите изпарители в сравнение с магнетронното разпръскване е високата грапавост на покритията. В локално стопените области металните пари експандират и изтласкват стопилката от повърхността на катода, в резултат метални пръски достигат до подложката и предизвикват дефекти при формирането и нарастването на слоя водещи до повишаване на грапавостта. Този недостатък е отстранен чрез използването на подходяща филтрираща система.

В настоящата статия са представени резултати от експериментите за получаване на покрития чрез магнетронно разпръскване на базата на Cu-Al-Ni сплави с ефект на памет на формата

ЕКСПЕРИМЕНТИ

Стопяването е осъществено в аргонно-дъгова вакуумна пещ с меден водоохлаждаем тигел. След сплавяването заготовките са отгряти хомогенизационно при 950°C във среда от аргон в продължение на 8 часа. Температурите на началото и края на мартензитния и аустенитния преходи е установена чрез дилатометричен анализ на спининговани ленти от изходният материал. Покритията са нанесени върху водоохлаждаемо алуминиево фолио, като за целта е използвана лабораторна инсталация VEB –Hochvakuum Dresden, тип B55.3-1. Един от недостатъците на магнетроните с тороидална форма на разряда е значителната неравномерност на плътността на йонния ток върху повърхността на мишената и неравномерният поток на разпръсквания материал. Равномерност на дебелината на нанесените слоеве е осъществена чрез движение на подложката спрямо мишената.

- Химичният състав на сплавите е контролиран чрез WDX анализ в точка от рентгенов микроанализатор на сканиращ микроскоп JEOL SUPERPROBE 733.
- Информация за кристалната структура и параметрите на кристалната решетка е получена чрез XRD рентгено - структурен анализ с ДРОН 2.
- Температурите на фазовите преходи са измерени с лентов дилатометър.

- Микроструктурният анализ на сплавите получени в аргонно-дъговата пещ е проведен на металографски микроскоп „Ерітір 2“

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

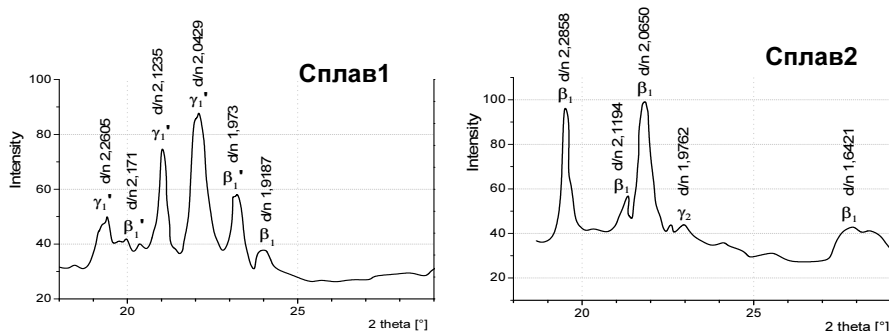
Изходните сплави използвани за получаване то на мишени са със състави:

- Сплав 1: Cu-12,8 мас.%Al-3,3 мас.%Ni.
- Сплав 2: Cu-14,1 мас.%Al-4,2 мас.%Ni.

Според рентгеноструктурния анализ фиг.2 и литературните данни избраните сплави при стайна температура са със следния фазов състав:

Сплав 1: Мартензит с двойникувана структура γ_1' с 2H кристална решетка; Мартензит β_1' с 18R кристална решетка и β_1 с DO_3 свръхструктура.

Сплав 2: Високотемпературната β_1 с DO_3 свръхструктура и γ_2 фазата.



Фиг.2 Рентгенограми на мишените след хомогенизационно отгряване 950°C 8h и охлаждане във вода а) Сплав 1: Cu-12,8Al-3,3%Ni б) Сплав 2: Cu-14,1 Al-4,2Ni.

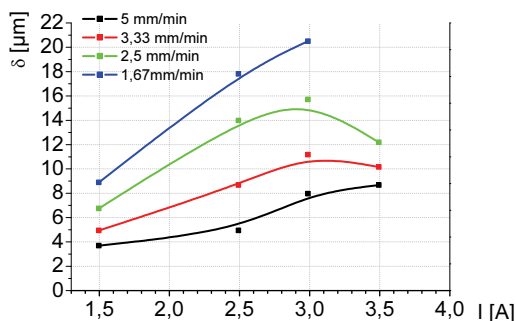
Параметрите, които оказват влияние на дебелината и морфологията на покритията са:

- Скоростта на придвижване на подложката.
- Работното налягане (вакуум)
- Разстоянието мишена подложка
- Големината на разрядния ток

По време на експериментите налягането е константно 8.10-1Pa, а разстоянието мишена подложка е 170 mm. Скоростта на подложката е променяна от 1,67 до 5 mm/min, а големината на тока на разряда от 1,5 до 3,5A. Получените експериментални криви на зависимостта на дебелината на покритията от разрядния ток и скоростта на подложката са представени на фиг. 3.

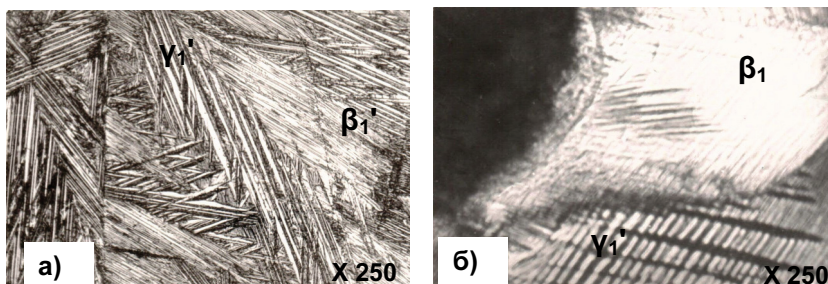
Повишаването на тока на разряда в комбинация с по-висока скорост на подложката води както до нарастване дебелината на покритието така и до издребняване на микроструктурата. Известно е че, при β CuAlNi сплави с намаляване размера на зърната се повишават якостта на опън и границата на умората, като същевременно температурата на началото на мартензитното превръщане се понижава [13]. Работоспособността на навлезлите в техниката детайли от сплавите на основата на Cu-Al-Ni е подобрена чрез добавки от Ti и Mn. Добавката от Ti издребнява зърната, в резултат на което се улеснява пластичната деформация в горещо състояние. Дребнозърнестата структура на покритията от Cu-Al-Ni им дава предимство пред конвенционалните сплави.

Получените покрития не се различават по фазов състав от този на мишената. Според [2] сплавите са с меден цвят когато са изградени от високотемпературната β_1 , а с златист цвят, когато е налице γ_1' мартензит.



Фиг.3 Експериментални криви на зависимостта на дебелината на покритията от разрядния ток и скоростта на подложката

Направеният микроструктурен анализ за сплав 1 (фиг. 4а) регистрира наличието едновременно на деформационен мартензит γ_1' с правилни и успоредни мартензитни кристали и β_1' мартензит с малки игловидни кристали. Структурата на сплавта 2 (фиг. 4б) е изградена от едри светли зърна на фазата β_1 (Cu_3Al) и множество дребни игловидни кристали на деформационен мартензит γ_1' .



Фиг.4 Микроструктура на сплави Cu-Al-Ni притежаващи ЕПФ: а)- мартензитна Cu13,8Al13,3Ni б)- псевдоеластична Cu-14,1Al-4,2Ni.

Ефекта с промяната на цвета с промяната на фазовия състав е на лице и при покритията. Покритията от сплав 1 са с златисто жълт цвят, а получените от сплав 2 с меден цвят. При нагряване на покритията от сплав 1 над 150°C цветът им преминава от златисто жълто в медно червен. Това показва че, мартензит - аустенитното превръщане протича около 150°C . Промяната на оптичните свойства на покритията се наблюдава и при деформация. В мястото на огъване на покритието от сплав 2 преминава от медно червен в златисто жълт цвят и обратно, при отнемане на деформацията цветът се възстановява.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получените чрез магнетронно разпръскване покрития от сплави с ЕПФ не се различават по свойства от получените чрез леене, спинингване или прахова металургия.
2. Повишаването на тока на магнетронния разряда в комбинация с по-висока скорост на подложката води както до нарастване дебелината на покритието така и до издребняване на микроструктурата

3. Фактът, че чрез параметрите на нанасяне на покритията може да се издребнява структурата с което се повишава границата на умора отваря възможност за промишленото им приложение.
4. Възможността чрез вакуумните технологии да се нанасят покрития от сплави с предварително зададени дебелина и свойства им дава предимство пред конвенционалните методи за получаване на тънко фолио от сплави с ЕПФ чрез пластична деформация

ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. V. Krishnan, L. Delaey, H. Tast, H. Warlimont, „Thermoplasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations“. *Journal of Materials Science* 9 (1974) 1536-1544
- [2] Minemura, H. Andoh, M. Nagai, R. Watanabe, S. Shimizu, I. Ikuta. „Reversible colour change in sputter-deposited Cu-Al-Ni film“. *Journal of Materials Science Letters* 6 (1987) 1267-1269
- [3] S. Miyazaki and K. Nomura, „Development of perfect shape memory effect in sputterdeposited Ti-Ni thin films“, *Proc. MEMS 94, Oiso, Japan, IEEE Catalog No. 94CH3404-1, (1994), pp. 176-181.*
- [4] A. Ishida, A. Takei, M. Sato, S. Miyazaki, „Stress-strain curves of sputtered thin films of Ti-Ni“, *Thin Sol'L Films* 281-282 (1996) 337-339
- [5] M. Kohl, D. Dittmann, E. Quandt, B. Winzek, „Thin film shape memory microvalves with adjustable operation temperature“, *Sensors and Actuators* 83_2000.214–219
- [6] Wangyang Ni, Yang-Tse Chenga, Michael Lukitsch, Anita M. Weiner, Lenoid C. Lev , David S. Grummonb, „Novel layered tribological coatings using a superelastic NiTi interlayer“, W. Ni et al. / *Wear* 259 (2005) 842–848
- [7] M. Frotscher, G. Eggeler, „Formgedächtnislegierungen für Anwendungen in der Adaptionik“, *Sonderforschungsbereich SFB 459 – Formgedächtnistechnik Industrie-Transfer*
- [8] M. Kohl, *Entwicklung von Mikroaktoren aus Formgedächtnislegierungen, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6718, April 2002*
- [9] R.H. Richman, A.S. Rao, D. Kung, „Cavitation erosion of NiTi explosively welded to steel“, *Daedalus Associates, Inc., Mountain Kew, CA 94043, USA b Powertech Labs Inc., Surrey, BC V3W 7R7, Canada Wear* 181-183 (1995) 80-85
- [10] L.M. Yang, A.K. Tieu, D.P. Dunne, S.W. Huang, H.J. Li, D.Wexler, Z.Y. Jiang, „Cavitation erosion resistance of NiTi thin films produced by Filtered Arc Deposition“, *Wear* 267 (2009) 233–243
- [11] Gianni Rondelli, „Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy“, *Biomaterials* 17 No 20 (1996), Elsevier Science Limited
- [12] B. Schultrich, „Lexikon der Dünnschichttechnologie 2010“ *Sonderausgabe der Zeitschrift. Vakuum in Forschung und Praxis 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*
- [13] K. Mukunthan, L.C. Brawn, „Preparation and Properties of Fine Grain β CuAlNi Strain- mamory Alloys“, *Metallurgical Transactions*, Vol. 19a, December 1988-2921

За контакти:

Dr.-Ing. Slavcho Topalski, Institut für Oberflächen- und Fertigungstechnik, TU Dresden, Tel.: +49231/844-3541, e-mail: slavcho.topalski@iws.fraunhofer.de

Докладът е рецензиран



РУСЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ „АНГЕЛ КЪНЧЕВ”
UNIVERSITY OF RUSE „ANGEL KANCHEV”

ДИПЛОМА

Програмният комитет на
Научната конференция RU&SU'11
награждава с КРИСТАЛЕН ПРИЗ
“THE BEST PAPER”

**ДОЧО ДОЧЕВ, ДИАНА ЦАНЕВА,
МАРИАНА ИЛИЕВА**

автори на доклада

**“Структура и корозионнозащитни свойства
на магнетронно отложени покрития
от неръждаема стомана”**

DIPLOMA

*The Programme Committee of
the Scientific Conference RU&SU'11*

Awards the Crystal Prize

"THE BEST PAPER"

**to DOCHO DOCHEV, DIANA TZANEVA,
MARIANA ILIEVA**

authors of the paper

**“Structure and corrosion protective properties
of stainless steel coatings deposited
by magnetron sputtering”**

РЕКТОР
RECTOR

проф. д-т и Христо Белоев
Prof. DSc Hristo Beloev

29.10.2011