

文章编号:1673-9981(2017)02-0132-04

显微硬度计测试 NiTi SMA 薄膜与 PZT 基体结合力的分析

何烜坤, 王金钢

中国电子科技集团公司第四十六研究所质检中心, 天津 300220

摘要:通过磁控溅射在锆钛酸铅陶瓷(PZT)基体表面沉积一定面积的 NiTi SMA 薄膜,用显微硬度计分析薄膜与 PZT 基体间的结合力.结果表明:随沉积膜宽度增加, NiTi SMA 薄膜与 PZT 基体的结合力减小;膜宽 $L < 3\text{mm}$ 的 NiTi SMA 薄膜,其膜基结合力最高达 351 N/mm^2 ,比膜宽 $L \geq 3\text{mm}$ 的结合力高 2 倍多.

关键词:维氏硬度; NiTi SMA 薄膜; PZT 基体; 结合力

中图分类号: TB333

文献标志码: A

陶瓷材料大部分是由离子键组成的晶体,在微观结构中包含着相当数量、大小各异的微观缺陷.例如:在陶瓷的制备过程中,各种夹杂物、晶粒结构均匀性以及气孔等缺陷,都会在一定程度上影响材料的力学性能,导致其塑性、韧性比金属材料低.锆钛酸铅陶瓷(简称 PZT)在室温下拉伸或弯曲都呈现出一种脆性断裂.在断裂前, PZT 的各类缺陷形成对应的裂纹源,同时顺着此细微裂缝持续延伸,在达到临界点时,便会产生瞬时脆断.但这个过程并不存在任何征兆,所以其断裂通常属于灾难性的,这也是 PZT 在工程实践中最为关注的显著缺陷.为达到 PZT 陶瓷增韧的效果,和韧性较好的金属进行复合处理,成为目前研究的焦点.但并不是各种金属都能够和 PZT 进行复合,实际的复合状况在相当程度上受限于金属层与 PZT 之间的结合力,其实际数值越高,进行复合的几率也就随之提升.因此,对金属材料与 PZT 基体之间结合力大小的测定分析直接影响了材料复合性^[1].

1 试样制备原理和方法

1.1 试样制备及其原理

表 1 列出了通过磁控溅射制备的几类较为常见的金属材料薄膜电极与 PZT 的结合力^[2-6].由表 1 可知,结合力依 Ag, Cu, Ti, Ni 由小到大.在具有钙钛矿结构的压电陶瓷中,氧和晶胞之间的结合并不稳定,氧很容易从晶胞中逸出^[7].从热力学角度分析,氧化镍的自由能比氧化铜和氧化银的自由能低^[8],所以与 Ag 和 Cu 相比, Ni 更容易和陶瓷表层的氧结合,形成共价键.由表 1 可知, NiTi 形状记忆合金是一种可以与 PZT 复合的最理想的合金.

实验中利用具有平行排列条形腔通孔的模板将 PZT 基体紧紧包覆,模板的型孔部位暴露出 PZT 基体表面,通过调节孔宽与孔间距来达到控制薄膜沉积面积的目的,以便在后续磁控溅射的过程中在 PZT 上沉积出非连续的 NiTi SMA 薄膜.在靶材温度较低条件下溅射薄膜试样,然后将试样置于管式炉中,在氩气保护下进行加热,升温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$,保

收稿日期:2017-06-12

作者简介:何烜坤(1984-),女,内蒙古包头人,工程师,硕士研究生.

温 30 min,再随炉冷却至室温,所制备的试样条宽为 1,2,3,5 mm.

表 1 不同金属电极与陶瓷的结合力
Table 1 The bonding force between ceramics and various metal electrodes

金属电极	Ni	Ti	Cu	Ag
结合力/MPa	3.4	2.7	2.4	2.1

1.2 测试方法

将制备好的试样用压痕法计算多种条宽 NiTi SMA 薄膜和基体的结合强度^[9]. 利用数显显微硬度计,在一定范围内持续增加载荷,使压头在涂层表层出现压痕. 测试中加载依次为 3 N 和 5 N,加载时间均保持 10 s. 在金相显微镜下观察,随载荷的增加,压痕的直径增长. 当载荷超出临界载荷时,压痕周边出现放射状环形裂纹,且环形裂纹直径随着载荷的增加而增大. 测试中记录载荷、压痕直径、裂纹等信息,以判定薄膜与基体的实际结合力.

在载荷的垂直作用下,硬度计的金刚石压头压

在 NiTi 薄膜表面,随压力的延续,压头进入基体. 当压力达到一定程度时,出现薄膜开裂以及脱落. 测量压痕的内径 a 以及薄膜脱落的外径 b . 仔细观察薄膜脱落的状态,以判断薄膜与基体的结合状况.

2 试验结果与讨论

2.1 NiTi SMA 薄膜的压痕形貌

图 1 为不同尺寸的薄膜试样分别在加载为 3 N 和 5 N 时的压痕形貌. 对于条宽为 1 mm 和 2 mm 的试样,当加载为 3 N 时,压痕不明显. 说明加载 3 N 时,薄膜不存在脱落的问题;当加载为 5 N 时,图 1 (a)与(b)显示,出现明显的压痕,周边存在由开裂造成的圆形脱落区域,说明薄膜已经拱起,慢慢地与基体分离. 对条宽 3 mm 的试样,当加载荷 3 N 时,图 1 (c)显示压痕周边存在不明显的圆形脱落区;当载荷提高至 5 N 时,出现明显的脱落. 对条宽 5 mm 的试样,当载荷 3 N 时,不存在脱落现象;当载荷提高至 5 N 时,图 1(d)显示压痕周边存在明显的脱落,薄膜拱起并逐渐与基体分离.

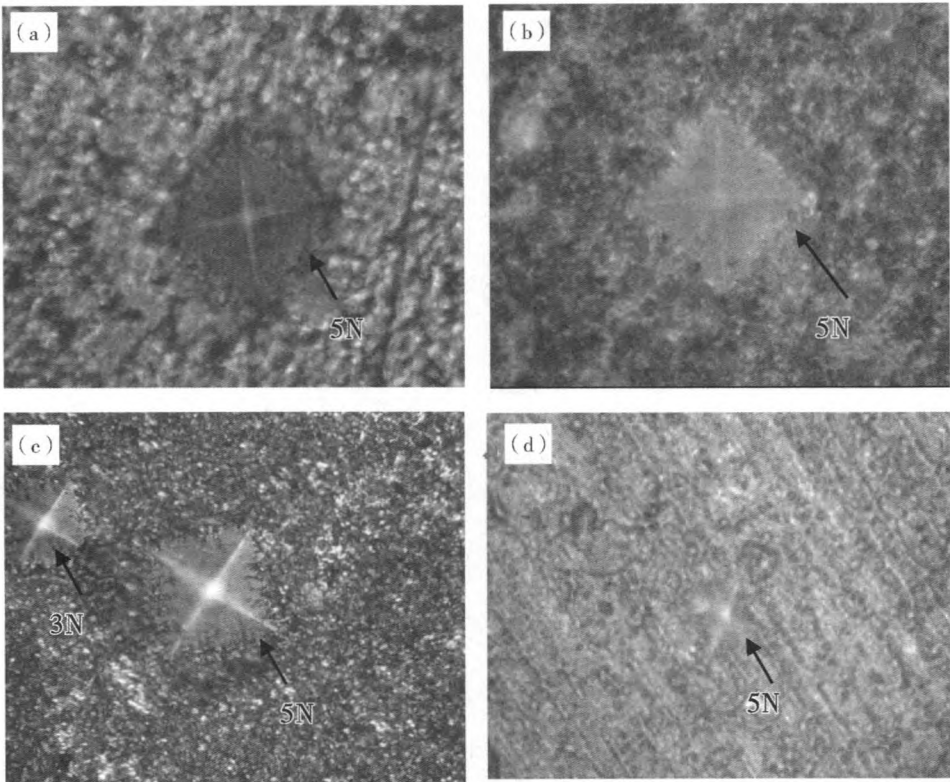


图 1 不同尺寸下 NiTi SMA 薄膜表面的压痕形貌
(a)条宽 1mm;(b)条宽 2mm;(c)条宽 3mm;(d)条宽 5mm
Fig. 1 Indentation morphology of the NiTi SMA films on different sizes

2.2 薄膜与 PZT 基体的结合力

利用膜基结合力的计算公式(1)~(3),可计算出载荷为 5 N、加载 10 s 时 NiTi SMA 薄膜与 PZT 基体的结合力,详见表 2.

$$\tau=G\epsilon_0, \tag{1}$$

$$G=E/2(1+\mu), \tag{2}$$

$$1/E=(1-\mu_1)/E_1+(1-\mu_2)/E_2. \tag{3}$$

式(1)~(3)中, E_1 为基体弹性模量; μ_1 为基体泊松比; E_2 为膜弹性模量; μ_2 为膜的泊松比; E 为计算的复合材料的对应杨氏模量; τ 为薄膜与基体的结合力.

表 2 薄膜试样与 PZT 基体的结合力
Table 2 The testing data of bonding force

膜宽/mm	a/mm	b/mm	$\tau/(N \cdot mm^{-2})$
1	1.3	2.0	351
2	1.2	1.9	322
3	1.15	2.1	267
5	1.16	2.49	150

用磁控溅射沉积薄膜后,再进行 600 ℃ 晶化处理,这样基体和薄膜间一定会存在一些成分扩散,所以 NiTi SMA 薄膜与 PZT 基体之间结合力的性质受成膜条件影响^[10]. 由表 2 和图 1 可得出:随沉积膜宽度的增加,NiTi SMA 薄膜与 PZT 基体的结合力降低. 当沉积膜宽度 $L<3$ mm 时,膜基结合力比膜宽 $L\geq 3$ mm 的膜基结合力高 2 倍多. 这说明具备等轴晶结构的 NiTi SMA 薄膜(膜宽 <3 mm)和 PZT 基体之间的结合力,比柱状晶结构薄膜(膜宽 ≥ 3 mm)的结合力更理想. 在薄膜的实际制备过程中,是在 PZT 基体表面大范围连续沉积(膜宽 ≥ 3 mm,间距 1 mm)NiTi SMA 薄膜,这样会出现成分不均以及局部缺陷等现象,使基体与薄膜的结合状况受到影响. 如果沉积较小面积的 NiTi SMA 薄膜(膜宽 <3 mm,间距 1 mm),则在一定程度上可降低膜基界面结合部位产生缺陷的概率. 此类局限沉积有助于薄膜沿着三维方向结晶,提高材料的力学

结合性能.

3 结 论

在 PZT 基体表面溅射沉积一定面积的 NiTi SMA 薄膜,随沉积膜宽度的增加,膜基结合力减小. 膜宽 $L<3$ mm 的 NiTi SMA 薄膜,其膜基结合力最高达 351 N/mm²,比膜宽 $L\geq 3$ mm 的膜基结合力高 2 倍多.

参考文献:

[1] 束德林. 工程材料力学性能[M]. 北京:机械工业出版社,2003.
[2] 张旭,谢锡善,董建新,等. Ni₂Cr₂Mo₂Nb 合金的阴极溅射行为[J]. 中国有色金属学报,2001,11(2):179-182.
[3] BAUMGARTNER C R. Adhesion of electrolessly deposited nickel on lead zirconate titanate ceramic[J]. J. Am Ceram Soc,2005,72(6):890-895.
[4] SWIRBEL T. Zero defect sputter deposition metallization method for high volume manufacturing of grafted multi layer thin film: modules, components, hybrids, and manufacturing technology [J]. IEEE Transactions on, 1993,16(1):1-5.
[5] 鲁燕萍,高陇桥. AlN 陶瓷的薄膜金属化及其与金属的焊接研究[J]. 真空科学与技术学报,2001,20(3):190-193.
[6] YIN Shuijia. Handbook of Physical Chemical [M]. Beijing: High Education Press,2000. 62-78.
[7] 康晋锋,陈新,王佑祥. 正常态金属与氧化物高温超薄膜界面扩散特性的研究[J]. 物理学报,1995,44(11):1831-1838.
[8] 陈燕俊,孟亮,周世平,等. 不同温度下 Ag/ Cu 复合界面的扩散处理[J]. 材料科学与工程,2001,19(1):56-59.
[9] 贾俊辉,戚震中. 表面膜附着力的压痕法测定[J]. 机械工程材料,1988(6):31-33.
[10] 韦习成,李健,袁成清. 磁控溅射 TiN 界面结合强度的压痕法测试[J]. 摩擦学学报,2000,20(3):229-231.

(下转第 140 页)

Determination of zinc content in copper-steel composite material

CHEN Xiuqin

National Center of Quality Supervision & Testing for Copper-Lead-Zinc Product, Tongling 244000, China

Abstract: The copper-steel composite materials were dissolved by adding hydrochloric acid first, and dropped the hydrogen peroxide step-by-step, adding nitric acid when the materials can not be dissolved. In the solution by adding ammonium fluoride, thiourea mask most of the iron and copper ions. In dilute acid medium, zinc and ammonium thiocyanate formed complex anions, extraction separation with 4-methyl-2-pentanone. The chromium, manganese, nickel and aluminum ions in solution were removed. Adding six methyl four amine buffer solution, the zinc ions were stripped back into the aqueous phase, added ammonium fluoride, thiourea masking residues, iron, aluminum, copper ions, with xylenol orange as the indicator, titration with EDTA standard titration solution. The determination method of zinc content in copper-steel composites was established, and the content of zinc in copper-steel composites was determined by this method. The results show that the accuracy and precision of this method are high, among which RSD is 0.45%-1.85%, and the recoveries of zinc are 96.0%-103.5%.

Key words: copper-steel composite material; zinc; extraction

~~~~~  
(上接第 134 页)

## The analysis of microhardness testing of bonding force of NiTi SMA thin films and PZT substrate

HE Xuankun, WANG Jingang

*Center of Material Characterization of No. 46 research institute of China Electronics Technology Group Corporation, Tianjin 300220, China*

**Abstract:** The NiTi SMA thin films were deposited on the surface of lead zirconate titanate ceramics (PZT) by magnetron sputtering, and the bonding properties between the films and PZT were analyzed by microhardness test. The results show that the bonding force of NiTi SMA film to PZT matrix is decreased with the increase of the width of the deposited film. The NiTi SMA film with film width  $L < 3$  mm has a film-bound capacity of  $351 \text{ N/mm}^2$ , which is 2 times higher than film width  $L \geq 3$  mm.

**Key words:** microhardness; NiTi SMA thin film; PZT substrate; bonding force