Nb含量对Ti-Nb合金薄膜微观形貌与力学性能的影响

郭孝云¹, 肖祁陵¹, 马昕迪², 王刚^{1*}

1. 上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444;

2. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444

* E-mail: g.wang@shu.edu.cn

收稿日期: 2019-11-29; 接受日期: 2020-01-18; 网络版发表日期: 2020-04-26

摘要 Ti-Nb合金薄膜因其形状记忆效应和良好的生物相容性引起广泛关注. 本文通过调节Ti-Nb合金薄膜中的Nb含量, 实现了对薄膜表面和横截面微观形貌、晶体结构、力学性能的调控. 研究发现, 随着Nb含量的增加, 薄膜表面微观形貌从圆整颗粒状过渡到互相交织的针叶状; 晶粒从贯穿横截面的柱状晶过渡到介于等轴晶和柱状晶之间的状态; 薄膜晶体结构呈现出(211)_β晶面逐步取代(103)_α晶面并最终由β单相组成的演变过程. Ti-16Nb(原子百分比, 下文同)和Ti-20Nb薄膜纳米压痕实验的加载曲线上出现pop-in现象, 证实其存在超弹性, 对应的马氏体相变临界载荷分别为1761和2247 μN. Ti-20Nb薄膜由于相互交织的针叶状组织, 其硬度值达到7.43±0.12 GPa, 屈服强度提高至2.64±0.07 GPa. 同时, β单相的晶体结构使得Ti-20Nb薄膜弹性能量回复率大幅提升至53.49%±0.94%, 从而提高薄膜抵抗塑性变形的能力, 可保证MEMS器件在使用过程中的控制精度, 并延长其使用寿命.

关键词 Ti-Nb薄膜, 微观形貌, 晶体结构, 力学性能, 超弹性

1 引言

近年来迅速发展的微机电系统(micro-electro-mechanical system, MEMS)广泛应用于军事、航空航天、生物医药、信息通信等领域, 具有微型化、智能化、多功能、高集成度等一系列优点^[1,2]. Ti-Ni形状记忆合金(SMA)薄膜凭借其形状记忆效应, 以及较高的功率密度和超弹性等优点, 在微机电系统的应用中发挥了重要作用^[3,4]. 但是, Ti-Ni SMA薄膜仍存在些许弊端. 例如, Ti-Ni SMA薄膜中Ni元素含量对其马氏体

相变开始温度(Ms)影响极大, 难以控制; Winzek等人^[5]发现Ti-Ni SMA薄膜具有低动态响应速度、较大的相变滞后、非线性力学行为等缺点; 此外, Ni元素对人体有害, 慢性超量摄取可导致心肌、脑、肺、肝和肾退行性变^[6].

近年来, Ti-Nb SMA由于其良好的生物相容性、高耐腐蚀性、低弹性模量和无毒性而在医学应用中引起了广泛的关注^[7-11]. Hao等人^[7]指出Nb是稳定钛合金β相最弱的元素, 可以提高β相稳定性的控制精度. 因此, 大量工作开始尝试用Nb元素代替Ni元素. 最近,

引用格式: 郭孝云, 肖祁陵, 马昕迪, 等. Nb含量对Ti-Nb合金薄膜微观形貌与力学性能的影响. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 801-810
Guo X Y, Xiao Q L, Ma X D, et al. Effect of Nb content on micro-morphology and mechanical properties of Ti-Nb films (in Chinese). Sci Sin Tech, 2020, 50: 801-810, doi: 10.1360/SST-2019-0411

Meng等人^[12]研究了不同退火温度对Ti-Nb SMA薄膜的微观结构和形状记忆行为的影响,发现退火后的Ti-Nb SMA薄膜表现出优异的超弹性.一旦Ti-Nb SMA薄膜成功应用于MEMS领域,将推动MEMS在医学领域的巨大进步.

前期的相场模拟结果显示Nb含量为15%(原子百分比,下文同)的Ti-Nb二元合金经过spinodal分解会出现贫Nb区(Nb含量为8%)以及富Nb区(Nb含量为20%);Nb含量的连续变化会影响马氏体相变方式——从一级相变转变为高级相变,消除相变滞后,非线性伪弹性转变为准线性,进而降低表观弹性模量^[13].基于此项研究,本文利用磁控溅射方法制备了Ti-8Nb, Ti-13Nb, Ti-16Nb和Ti-20Nb 4种合金薄膜.对不同Nb含量的Ti-Nb合金薄膜的微观形貌与力学性能进行了研究,发现Ti-20Nb薄膜拥有良好的综合力学性能,有望拓展该合金薄膜在MEMS器件上的使用,并延长其使用寿命.

2 材料与方法

试验采用Ti-10Nb, Ti-15Nb, Ti-18Nb, Ti-22Nb 4种成分的靶材,尺寸均为 $\varnothing 50\text{ mm} \times 5\text{ mm}$,采用中国科学院沈阳科学仪器股份有限公司的磁控溅射沉积系统(JGP-450)在 $5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 真空度下在尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的(100)单晶硅片上进行溅射沉积.4种成分的靶材采用相同的溅射参数:采用直流电源,溅射功率为150 W,氩气氛围下溅射气压为0.3 Pa,溅射时间为3 h,基片温度恒温200℃.

采用Zeiss场发射扫描电子显微镜Sigma 500对薄膜表面微观形貌进行表征,并利用扫描电子显微镜配备的能谱仪(EDS)对不同Nb含量的Ti-Nb合金薄膜进行成分表征,对应的薄膜成分见表1.采用Bruker D8 X-ray衍射仪进行薄膜掠入射(GIXRD)测试,入射角设置为 1° ,衍射角 2θ 起始角为 30° ,终止角为 90° ,步长为

表1 不同溅射靶材对应的Ti-Nb合金薄膜成分

Table 1 Ti-Nb film composition corresponding to different sputtering targets

样品编号	靶材成分 (%)	直流功率 (W)	薄膜成分 (%)
1	Ti-10Nb	150	Ti-8Nb
2	Ti-15Nb	150	Ti-13Nb
3	Ti-18Nb	150	Ti-16Nb
4	Ti-22Nb	150	Ti-20Nb

0.02° , X射线波长为1.54 nm,扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$,管流管压分别为100 mA和40 kV.采用JEM-2010F发射透射电子显微镜表征薄膜截面的微观形貌.采用Hysitron TI-950纳米压痕实验仪进行力学性能表征.

3 结果与讨论

3.1 Ti与Nb溅射产额之差

溅射产额是一个入射离子所能溅射出的靶原子数目.基于Sigmund线性级联碰撞理论^[14]的经验公式可计算不同条件下的溅射产额.因为忽略了电子阻止效应和溅射阈能的影响, Sigmund经验公式在低能离子入射时的计算结果偏离实验值. Yamamura^[15]在此基础上提出新的经验公式:

$$Y(E) = 0.042 \frac{\alpha Q}{U_s} \frac{S_n(E)}{1 + \Gamma k_e(\epsilon)^{0.3}} \left[1 - \sqrt{\frac{E_{th}}{E}} \right]^5, \quad (1)$$

式中, α 为修正因子,是靶材原子质量 M_2 与入射离子质量 M_1 的比值的函数, $\alpha = 0.15 + 0.13M_2/M_1$; Q 为由实验数据确定的经验参数; U_s 为元素靶的表面升华能(凝聚能); $S_n(E)$ 为靶原子的核原子阻止截面; Γ 为描述轻离子溅射靶材对总溅射产额的贡献参数, $\Gamma = W[1 + (M_1/7)^3]^{-1}$, W 为经验参数; k_e 为电子阻止本领的修正系数; E_{th} 为离靶组合溅射阈能; E 为入射离子(氩离子)能量.

Chen等人^[16]探索了氩离子垂直轰击靶材的溅射产额与原子序数的关系,结果显示Yamamura经验公式计算值与实验值吻合较好,而且溅射产额随原子序数的增加,呈现出先变大-后变小-再变大的周期性变化关系.

由表1可知, Ti-Nb合金薄膜的Nb含量小于靶材,成分差约为2%.此现象符合Yamamura经验公式计算值,即Ti的溅射产额大于Nb.

3.2 不同Nb含量的Ti-Nb合金薄膜的微观形貌

图1为不同Nb含量的Ti-Nb合金薄膜的表面微观形貌.可以看出,当Nb含量为8%时,薄膜的表面微观形貌特征为圆整的颗粒状;当Nb含量增加到13%时,圆整的颗粒状微观形貌特征尺寸减小,但是在个别大尺寸颗粒中有片层状组织析出;Nb含量继续升高到16%时,片层状组织逐渐长大;当Nb含量达到20%时,薄膜的表面微观形貌呈现出相互交织的针叶状.

为了定量描述薄膜微观形貌特征尺寸,我们对其

图 1 (网络版彩图)不同Nb含量的Ti-Nb合金薄膜的表面微观形貌图. (a) Ti-8Nb; (b) Ti-13Nb; (c) Ti-16Nb; (d) Ti-20Nb
Figure 1 (Color online) Surface microstructure of Ti-Nb films with different Nb contents. (a) Ti-8Nb; (b) Ti-13Nb; (c) Ti-16Nb; (d) Ti-20Nb.

做了统计分析. 如图2所示, 当Nb含量为8%时, 圆整颗粒的平均直径为 139 ± 7 nm; 当Nb含量增加到13%时, 圆整颗粒的平均直径减小到 102 ± 1 nm; Nb含量继续升高到16%时, 为了合理描述针叶状组织的特征尺寸, 我们分别对其长轴和短轴做了统计, 长轴平均尺寸为 86 ± 6 nm, 短轴平均尺寸为 26 ± 0.6 nm; 当Nb含量达到20%时, 针叶状组织长大, 长轴平均尺寸增加至 127 ± 3 nm, 短轴平均尺寸增加至 37 ± 0.7 nm.

图3为不同Nb含量的Ti-Nb合金薄膜的截面TEM形貌图. 4种薄膜的厚度均在 $2.5 \mu\text{m}$ 左右. 如图3(a)所示, Ti-8Nb薄膜呈现出柱状晶生长方式, 柱状晶贯穿整个薄膜横截面, 粒径分布在100~300 nm范围内; 当Nb含量增加到13%时, 薄膜仍然呈现出贯穿整个横截面的柱状晶生长方式, 不同的是, 柱状晶粒径明显减小, 分布在100 nm以内, 如图3(b)所示; 进一步增加Nb含量至16%时, 贯穿整个横截面的柱状晶消失, 取而代之的是纵横比较小的柱状晶, 另外晶体粒径稍有长大, 分布在100~200 nm之间, 如图3(c)所示; 直至Nb含量增加至20%, 晶粒纵横比进一步减小, 横截面上的晶粒排列不再像图3(a)和(b)那么分明, 柱状晶的形貌特征不再明显, 而是介于等轴晶与柱状晶之间的状态, 粒径分布在100 nm以内, 如图3(d)所示.

薄膜生长表面吸附溅射原子的扩散迁移能力, 是决定薄膜微观结构和晶粒大小的主要物理因素, 溅射功率、基片表面的状态、温度以及溅射气压等工艺参数都会影响表面吸附原子扩散迁移能力^[17]. 根据约化温度 T_s/T_m (T_s 为基底温度, T_m 为溅射物质熔点)与溅射气压的影响可将薄膜组织形态大致分为4种类型: 形态1, 形态T, 形态2与形态3^[18]. 本文实验中, 溅射气压均采用0.3 Pa, $T_s/T_m \approx 0.5$, T_m 随着Nb含量的增加而增大, 而 T_s 始终维持在 200°C , 所以 T_s/T_m 的值逐渐减小, 薄膜处于形态2向形态T的过渡区域. 如图4所示, 薄膜微观形貌的变化与理论相符.

3.3 晶体结构随Nb含量增加的演变方式

图5为不同Nb含量的Ti-Nb合金薄膜的XRD衍射图谱. 由图5可以看出, 当Nb含量为8%时, 薄膜由 β 相(bcc)和 α 相(hcp)共同组成, 无明显的择优取向; 当Nb含量增加到13%时, Nb元素稳定 β 相的作用明显出现, $(211)_\beta$ 晶面逐渐长大, 而 $(102)_\alpha$ 晶面和 $(110)_\alpha$ 晶面逐渐被抑制; 进一步增加Nb含量至16%时, XRD图谱显示出 $(211)_\beta$ 晶面逐步取代 $(103)_\alpha$ 晶面的趋势, 此时随着Nb含量的增加, β 相越来越稳定, 所占比例也越来越大; 直至Nb含量增加至20%, 薄膜完全由 β 单相组成, 即 β 相钛合

图2 (网络版彩图)不同Nb含量Ti-Nb合金薄膜微观形貌特征尺寸的统计分布图。(a) Ti-8Nb; (b) Ti-13Nb; (c) Ti-16Nb长轴; (d) Ti-16Nb短轴; (e) Ti-20Nb长轴; (f) Ti-20Nb短轴

Figure 2 (Color online) Statistical distribution of micro-morphological features of Ti-Nb films with different Nb contents. (a) Ti-8Nb; (b) Ti-13Nb; (c) the major axis of Ti-16Nb; (d) the minor axis of Ti-16Nb; (e) the major axis of Ti-20Nb; (f) the minor axis of Ti-20Nb.

金被稳定在室温, 而且 $(110)_\beta$ 晶面逐渐长大, 薄膜存在明显的择优取向。

此结果符合钛合金d电子理论相关计算^[19,20], 随着Nb含量的增加, 钛合金 β 相越来越稳定。薄膜的择优取向取决于最低总能量, 应变能和表面能与此密切相关。当Nb含量小于20%时, 应变能较小, 总能量主要取决于表面能。而 $\{110\}_\beta$ 具有最低表面能, 所以呈现出 $(110)_\beta$ 择优取向。

3.4 不同Nb含量的Ti-Nb合金薄膜的力学性能

利用纳米压痕实验方法测量薄膜力学性能。采用载荷控制模式, 最大载荷为6000 μN , 加载50 s, 保载

20 s, 卸载50 s。如图6所示。为了防止基底的影响, 控制最大压入深度小于200 nm(膜厚的10%)。同一样品重复实验5次, 取平均值以确定薄膜的压痕行为, 如图7所示。

3.4.1 硬度与弹性模量

根据Oliver-Pharr方法, 可以通过卸载曲线计算等效弹性模量 E_r ^[21~23]:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta \sqrt{A}}, \quad (2)$$

式中, β 是与压头形状有关的常数; A 为在最大载荷下压头和试样之间的接触面积; S 为接触刚度

图3 不同Nb含量的Ti-Nb合金薄膜的截面TEM形貌。(a) Ti-8Nb; (b) Ti-13Nb; (c) Ti-16Nb; (d) Ti-20Nb

Figure 3 Cross-sectional TEM morphology of Ti-Nb films with different Nb contents. (a) Ti-8Nb; (b) Ti-13Nb; (c) Ti-16Nb; (d) Ti-20Nb.

$$\left(S = \frac{dP}{dh} \Big|_{h=h_{\max}} \right). E_r \text{ 与材料和压头的组合变形行为有关,}$$

表征压头和试样两者的弹性性能, 定义为

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (3)$$

式中, E 和 ν 分别为试样的杨氏模量和泊松比, E_i 和 ν_i 分

别为压头的杨氏模量和泊松比. 对于金刚石玻氏压头, $E_i=1140 \text{ GPa}$, $\nu_i=0.07$. 材料的弹性模量可通过此公式计算获得.

硬度 H 计算公式如下^[23]:

$$H = \frac{P}{A}, \quad (4)$$

式中, P 为最大载荷; A 为压痕面积的投影.

图8为不同Nb含量的Ti-Nb合金薄膜的等效弹性模量与硬度值. 等效弹性模量 E_r 与硬度值 H 随Nb含量变化有大致相同的变化趋势. Ti-8Nb薄膜因为较大的形貌特征尺寸和柱状晶组织, 拥有较低的弹性模量值 $87.87 \pm 2.57 \text{ GPa}$ 和硬度值 $5.65 \pm 0.13 \text{ GPa}$; 值得注意的是, Ti-13Nb薄膜拥有最高的弹性模量 $105.33 \pm 0.76 \text{ GPa}$, 这与薄膜的微观结构密不可分, 细小的球状颗粒排列致密, 薄膜孔隙率很低, 所以弹性模量较高, 硬度值也相应增加至 $6.18 \pm 0.13 \text{ GPa}$; 另外, 随着Nb含量增加至16%, β 相的比例越来越大, 针叶状组织长大, 薄膜的弹性模量和硬度值分别减小到 $95.31 \pm 2.44 \text{ GPa}$ 和 $5.55 \pm 0.10 \text{ GPa}$; 进一步增加Nb含量至20%, 薄膜微观组织完全转变为相互交织的针叶状, 晶粒不再是贯穿横截面的柱状晶, 弹性模量值 $95.56 \pm 1.31 \text{ GPa}$, 硬度值大幅提升至 $7.43 \pm 0.12 \text{ GPa}$. Ti-20Nb薄膜相互交织的针叶状组织形态是硬度值大幅提升的主要原因, 虽然薄膜不再是贯穿的柱状晶, 但是仍然保持了细纤维状的组织特征. 纤维内缺陷密度较高, 高能量粒子的溅射效应使纤维边界较为致密, 纤维间的空洞减小, 拱形的表面形貌特征消失, 所以薄膜的硬度值显著提高.

图4 (网络版彩图)形态2向形态T的过渡过程示意图

Figure 4 (Color online) Schematic diagram of the transition from Form 2 to Form T.

图5 (网络版彩图)不同Nb含量的Ti-Nb合金薄膜的XRD图谱

Figure 5 (Color online) XRD patterns of Ti-Nb films with different Nb contents.

3.4.2 计算屈服强度

结合弹性赫兹理论^[24],通过式(5)计算得出理论弹性曲线,对于4种成分的Ti-Nb合金薄膜而言,在加载的起始阶段,实验数据能很好地符合弹性赫兹曲线,然而随着压痕深度的不断增大,实验数据开始逐渐偏离弹性赫兹曲线,最终完全偏离。这说明纳米压痕的加载阶段不是完全弹性的,在载荷增加的过程中,产生了

图6 载荷控制模式下的纳米压痕示意图

Figure 6 Schematic illustration of the nanoindentation tests under the load control mode.

不可恢复的塑性变形。

$$P = 4 / 3 E_r h^{3/2} R^{1/2}, \quad (5)$$

式中, P 为载荷, R 为压头半径, h 为压头位移, E_r 为等效弹性模量。

考虑到仪器的测量精度,我们定义纳米压痕加载曲线偏离弹性赫兹曲线5 nm处为屈服点,如图9所示。根据屈服点对应的位移 h_y 计算出接触面积 A_y ,结合屈

图7 (网络版彩图)Ti-Nb合金薄膜纳米压痕实验的载荷-位移曲线。(a) Ti-8Nb; (b) Ti-13Nb; (c) Ti-16Nb; (d) Ti-20Nb

Figure 7 (Color online) Load-displacement curves of nanoindentation experiments for Ti-Nb films. (a) Ti-8Nb; (b) Ti-13Nb; (c) Ti-16Nb; (d) Ti-20Nb.

图 8 (网络版彩图)不同Nb含量的Ti-Nb合金薄膜的弹性模量与硬度值

Figure 8 (Color online) Elastic modulus and hardness of Ti-Nb Films with different Nb contents.

服点对应的载荷 P_y 即可计算得到硬度值 H_y , 根据Nix-Gao模型^[25], 关系式 $H_y=3\sigma_y$ 对应硬化指数 $n\approx 0.1$ 的钛合金依旧适用, 可据此计算出屈服强度 σ_y , 如表2所示.

如图10所示, 随着Nb含量的增加, 屈服应力值与硬度值变化趋势相同. 其中Ti-20Nb薄膜的屈服强度高2.64±0.07 GPa, 抵抗塑性变形的能力大幅增加, 可提高MEMS器件的控制精度与使用寿命.

3.4.3 弹性能量回复率

弹性能量回复率可用来描述Ti-Nb合金薄膜纳米尺度下的超弹性, 弹性能量回复率(η)为^[26]

图 9 (网络版彩图)定义屈服点示意图

Figure 9 (Color online) Schematic diagram of yield point determination.

表 2 不同成分Ti-Nb合金薄膜的力学性能

Table 2 Mechanical properties of Ti-Nb films with different contents

样品成分	等效弹性模量 E_t (GPa)	硬度 H (GPa)	屈服强度 σ_y (GPa)	弹性能量回复率 η (%)
Ti-8Nb	87.87±2.57	5.65±0.13	2.11±0.08	43.58±1.39
Ti-13Nb	105.33±0.76	6.18±0.13	2.28±0.07	41.80±0.83
Ti-16Nb	95.31±2.44	5.55±0.10	2.10±0.13	44.19±0.02
Ti-20Nb	95.59±1.31	7.43±0.12	2.64±0.07	53.49±0.94

图 10 (网络版彩图)不同Nb含量的Ti-Nb薄膜的屈服强度与硬度值

Figure 10 (Color online) The yield strength and hardness of Ti-Nb films with different Nb contents.

$$\eta = \frac{w_{rc}}{w_t}, \quad (6)$$

式中, w_t 为总变形能, w_{rc} 为可恢复变形能,

$$w_{rc} = \int_{D_r}^{D_{max}} L_2 dD, \quad w_t = \int_0^{D_{max}} L_1 dD; \quad D_{max} \text{为压头最大压入深度, } D_r \text{为卸载后的压痕深度, } L_1 \text{为加载力, } L_2 \text{为卸载力.}$$

度, D_r 为卸载后的压痕深度, L_1 为加载力, L_2 为卸载力.

图11为不同Nb含量的Ti-Nb合金薄膜纳米压痕实验的弹性能量回复率. 当Nb含量为8%时, 薄膜弹性能量回复率 η 为43.58%±1.39%; 增加Nb含量至13%时, η 为41.80%±0.83%, 特征形貌尺寸减小是主要原因, 圆形颗粒尺寸越小, 薄膜越致密, 对应的孔隙率越低, 进而降低弹性能量回复率; 进一步增加Nb含量至16%时, β 相的含量增加, 针叶状组织不断析出, 弹性能量回复率上升至44.19%±0.02%; 当Nb含量为20%时, 薄膜完全由 β 单相组成, 而且针叶状组织长大, 弹性能量回复率大幅提升至53.49%±0.94%.

图 11 (网络版彩图)不同Nb含量的Ti-Nb合金薄膜的弹性能量回复率

Figure 11 (Color online) Elastic energy recovery of Ti-Nb films with different Nb contents.

3.4.4 Pop-in现象与马氏体相变

另外, Ti-16Nb和Ti-20Nb两种成分的Ti-Nb合金薄膜出现“pop-in”的现象, Shi等人^[27,28]以及Pan等人^[29]在

研究Ti-Ni SMA薄膜时发现这种“pop-in”现象归因于应力诱导的马氏体相变, 而发生pop-in的临界载荷即为诱发马氏体相变的临界载荷. 如图12所示, Ti-16Nb薄膜发生pop-in的临界载荷、位移总量、历经时间分别为1761 μN , 3.37 nm, 0.13 s, 而Ti-20Nb薄膜分别为2247 μN , 8.17 nm, 0.02 s. Nb含量越高, β 相越稳定, Ms点越低, 所以诱发马氏体相变的临界载荷越大; 位移总量和历经时间与微观组织形态有关.

4 结论

上述研究发现, 在Ti-Nb合金薄膜中, 通过调节Nb含量, 可实现表面微观形貌的改变, 促进晶粒从柱状晶过渡到介于等轴晶和柱状晶之间的状态, 使得晶体结构最终由 β 单相组成. 纳米压痕测试表明, 加载曲线出现pop-in现象, 证实了Ti-16Nb和Ti-20Nb薄膜存在超弹性. 其中Ti-20Nb薄膜拥有良好的综合力学性能, 硬度值和真实屈服强度得以显著提高; β 单相的晶体结构使得弹性能量回复率大幅提升, 有效提高了薄膜抵抗塑性变形的能力.

图 12 (网络版彩图)发生pop-in现象的载荷-位移与位移-时间曲线. (a) Ti-16Nb载荷-位移曲线; (b) Ti-16Nb位移-时间曲线; (c) Ti-20Nb载荷-位移曲线; (d) Ti-20Nb位移-时间曲线

Figure 12 (Color online) Load-displacement and displacement-time curves for pop-in phenomena. (a) Load-displacement curve of Ti-16Nb; (b) displacement-time curve of Ti-16Nb; (c) load-displacement curve of Ti-20Nb; (d) displacement-time curve of Ti-20Nb.

参考文献

- 1 Dong Y G. Microsensor (in Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, 2007 [董永贵. 微型传感器. 北京: 清华大学出版社, 2007]
- 2 Liu C. Foundations of MEMS (in Chinese). Beijing: Machinery Industry Press, 2007 [刘昶. 微机电系统基础. 北京: 机械工业出版社, 2007]
- 3 Kahn H, Huff M A, Heuer A H. The TiNi shape-memory alloy and its applications for MEMS. *J Micromech Microeng*, 1998, 8: 213–221
- 4 Krulevitch P, Lee A P, Ramsey P B, et al. Thin film shape memory alloy microactuators. *J Microelectromech Syst*, 1996, 5: 270–282
- 5 Winzek B, Schmitz S, Rumpf H, et al. Recent developments in shape memory thin film technology. *Mater Sci Eng-A*, 2004, 378: 40–46
- 6 Photiou D, Panagiotopoulos N T, Koutsokeras L, et al. Microstructure and nanomechanical properties of magnetron sputtered Ti-Nb films. *Surf Coat Tech*, 2016, 302: 310–319
- 7 Hao Y L, Li S J, Sun S Y, et al. Elastic deformation behaviour of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical applications. *Acta Biomater*, 2007, 3: 277–286
- 8 Cordeiro J M, Nagay B E, Ribeiro A L R, et al. Functionalization of an experimental Ti-Nb-Zr-Ta alloy with a biomimetic coating produced by plasma electrolytic oxidation. *J Alloys Compd*, 2019, 770: 1038–1048
- 9 Meng Q K, Huo Y F, Ma W, et al. Design and fabrication of a low modulus β -type Ti-Nb-Zr alloy by controlling martensitic transformation. *Rare Met*, 2018, 37: 789–794
- 10 Pang E L, Pickering E J, Baik S I, et al. The effect of zirconium on the omega phase in Ti-24Nb-[0–8]Zr (at.%) alloys. *Acta Mater*, 2018, 153: 62–70
- 11 Wang P, Todai M, Nakano T. ω -phase transformation and lattice modulation in biomedical β -phase Ti-Nb-Al alloys. *J Alloys Compd*, 2018, 766: 511–516
- 12 Meng X L, Sun B, Sun J Y, et al. Microstructure and shape memory behavior of Ti-Nb shape memory alloy thin film. *Shap Mem Superelast*, 2017, 3: 230–237
- 13 Zhu J M, Gao Y P, Wang D, et al. Taming martensitic transformation via concentration modulation at nanoscale. *Acta Mater*, 2017, 130: 196–207
- 14 Sigmund P. Theory of sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. *Phys Rev*, 1969, 184: 383–416
- 15 Yamamura Y, Tawara H. Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence. *Atomic Data Nucl Data Tables*, 1996, 62: 149–253
- 16 Chen M, Wang J, Chen C Q, et al. Calculation and analysis based on Sigmund's theory for sputtering yield (in Chinese). *Vacuum*, 2007, 35: 44–47 [陈明, 王君, 陈长琦, 等. 基于Sigmund理论的溅射产额计算及分析. 真空, 2007, 35: 44–47]
- 17 Yu D H, Wang C Y, Cheng X L, et al. Recent development of magnetron sputtering processes (in Chinese). *Vacuum*, 2009, 46: 19–25 [余东海, 王成勇, 成晓玲, 等. 磁控溅射镀膜技术的发展. 真空, 2009, 46: 19–25]
- 18 Tian M B. Thin Film Technologies and Materials (in Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, 2006 [田民波. 薄膜技术与薄膜材料. 北京: 清华大学出版社, 2006]
- 19 Morinaga M, Yukawa N, Adachi H. Alloying effect on the electronic structure of Ni_3Al (γ'). *J Phys Soc Jpn*, 1984, 53: 653–663
- 20 Biesiekierski A, Wang J, Abdel-Hady Gepreel M, et al. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. *Acta Biomater*, 2012, 8: 1661–1669
- 21 Sneddon I N. Boussinesq's problem for a rigid cone. *Math Proc Camb Phil Soc*, 1948, 44: 492–507
- 22 Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res*, 2011, 7: 1564–1583
- 23 Oliver W C, Pharr G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J Mater Res*, 2011, 19: 3–20
- 24 Hertz H. On the contact of elastic solids. *J Rein Angew Math*, 1882, 92: 156–171
- 25 Nix W D, Gao H. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *J Mech Phys Solids*, 1998, 46: 411–425
- 26 Cao X H, Cao X L, Zhang Q. Nanoscale indentation behavior of pseudo-elastic Ti-Ni thin films. *J Alloys Compd*, 2008, 465: 491–496
- 27 Shi J, Wei M Z, Ma Y J, et al. Length scale dependent alloying and strain-rate sensitivity of Ti/Ni multilayers. *Mater Sci Eng-A*, 2015, 648: 31–36
- 28 Shi J, Cao Z H, Wei M Z, et al. Anomalous softening behavior in Ti/Ni multilayers with ultra-high hardness. *Mater Sci Eng-A*, 2014, 618: 385–388

- 29 Pan G J, Cao Z H, Wei M Z, et al. Superelasticity of TiNi thin films induced by cyclic nanoindentation deformation at nanoscale. *Mater Sci Eng-A*, 2014, 600: 8–11

Effect of Nb content on micro-morphology and mechanical properties of Ti-Nb films

GUO XiaoYun¹, XIAO QiLing¹, MA XinDi² & WANG Gang¹

¹ *Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China;*

² *School of Materials Science & Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China*

Ti-Nb film has attracted extensive attention due to its shape-memory effect and good biocompatibility. In this study we found that the micro-morphology, crystal structure, and mechanical properties of Ti-Nb film are tunable via adjustment of the Nb content. With increasing Nb content, the columnar crystals gradually transformed into equiaxed crystals, and $(211)_\beta$ gradually replaced $(103)_\alpha$, the crystal structure eventually coming to be composed of a single β phase. The pop-in phenomenon confirmed the material's superelasticity. The critical stresses inducing martensitic transformation of Ti-16Nb (at.%) and Ti-20Nb (at.%) films were 1761 and 2247 μN , respectively. Due to the intertwined needle-like microstructure, the hardness of Ti-20Nb (at.%) film increased to 7.43 ± 0.12 GPa, and the yield strength increased to 2.64 ± 0.07 GPa. At the same time, the formation of a single β phase substantially increased the elastic recovery rate to $53.49\% \pm 0.94\%$. The improved ability of the film to resist plastic deformation has the potential to increase the service life of a MEMS device and ensure its precision control during its service processes.

Ti-Nb films, micro-morphology, crystal structure, mechanical properties, superelasticity

doi: [10.1360/SST-2019-0411](https://doi.org/10.1360/SST-2019-0411)