

**БЫСТРОЗАКАЛЕННЫЕ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ЛЕНТЫ
С ЭФФЕКТОМ ОБРАТИМОЙ ПАМЯТИ ФОРМЫ ИЗ СПЛАВА $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$
ДЛЯ МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

© 2017

Н.Н. Ситников, кандидат технических наук, старший научный сотрудник

И.А. Хабибуллина, инженер 3-й категории

Исследовательский центр имени М.В. Келдыша, Москва (Россия)

А.В. Шеляков, кандидат физико-математических наук, доцент

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва (Россия)

Ключевые слова: микромеханические устройства; микропинцеты; сплавы с эффектом памяти формы; закалка из жидкого состояния; аморфно-кристаллическое состояние; мартенситное превращение.

Аннотация: Методом спиннингования расплава на закалочном диске получены тонкие ленты из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (ат. %) в аморфно-кристаллическом состоянии (толщиной $30\div 50$ мкм и шириной от 1 до 2 мм). Исследование полученных образцов сканирующей электронной микроскопией и рентгеноструктурным фазовым анализом показало, что при скорости охлаждения расплава $10^5\div 10^6$ К/с лента представляет собой слоистый аморфно-кристаллический композит, который проявляет эффект обратимой памяти формы (ЭОПФ) с деформацией изгибом без какой-либо дополнительной термомеханической обработки. Установлено, что формоизменение быстрозакаленного аморфно-кристаллического композита происходит за счет реализации эффекта памяти формы вследствие протекания мартенситных превращений в кристаллическом слое. Предложена качественная структурная модель композитного материала, состоящего из аморфного слоя и псевдопластически деформированного растяжением кристаллического слоя с эффектом памяти формы, которая корректно описывает механическое поведение композита при реализации ЭОПФ. Способность разработанного аморфно-кристаллического композита к обратимой изгибной деформации была использована для создания миниатюрных функциональных элементов с обратимой памятью формы на изгиб для микромеханических устройств различного назначения. В частности, на основе быстрозакаленного слоистого аморфно-кристаллического композита из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, обладающего обратимой памятью формы на изгиб, с толщинами кристаллического слоя 10 мкм и аморфного слоя 30 мкм, были разработаны и изготовлены микропинцеты с зазором, регулируемым в диапазоне от 10 до 500 мкм и более в зависимости от величины захватываемого объекта. Продемонстрирована возможность манипулирования микрообъектами с помощью изготовленного устройства. Разработанное устройство может быть использовано для захвата и перемещения микрообъектов различного происхождения размером от единиц до сотен мкм. Продемонстрирована перспективность разработанного аморфно-кристаллического композита с ЭОПФ для создания на его основе миниатюрных функциональных элементов с обратимой памятью формы на изгиб для микромеханических устройств в различных областях техники, таких как в микроэлектроника, робототехника или микробиология.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время показана эффективность использования сплавов, обладающих эффектом памяти формы (далее – ЭПФ), для создания микроустройств в различных областях техники, в частности, в приборостроении, медицине, энергетике, космических технологиях, робототехнике [1–3]. Постоянно возрастающий спрос на сверхпортативную и высокоэффективную технику стимулирует разработку малогабаритных, дешевых и быстродействующих устройств на основе таких сплавов.

Совсем недавно показано весьма успешное использование сплавов с ЭПФ в микроэлектромеханических системах (далее – МЭМС). Свойство сплавов с ЭПФ сохранять свои уникальные характеристики на микро-размерном уровне, позволяет создавать на их основе самые миниатюрные исполнительные устройства [4–6]. В таких устройствах могут быть использованы как актюаторы (приводы), изготовленные полностью из сплавов с ЭПФ, так и композитные материалы на основе сплавов с ЭПФ, обладающие обратимым ЭПФ. На основе пленок $TiNiCu$ были разработаны различные виды устройств для биологических и технических применений типа микропинцет или микрозахват [7; 8]. Подобные микроустройства могут быть изготовлены также с помощью фотолитографического структурирования на

поверхности пленок со слоем фоторезиста и (или) методами напыления пленок (преимущественно магнетронное напыление).

В работе [9] показан один из типичных вариантов изготовления микрокантилевера, который может быть использован в микросистемах различного назначения (см. рис. 1). Получившееся устройство – кантилевер $NiTi/Si$ с общей толщиной 15 мкм при нагреве около $70\text{--}90$ °C изгибается в сторону слоя $NiTi$ (см. рис. 1 а и 1 б). Из подобных конструкций может быть изготовлен микрозахват (см. рис. 1 в). На рис. 1 г показан микрозахват, изготовленный на основе пленки из сплава $TiNiCu$ с ЭПФ [10]. При изменении температуры расстояние между кончиками микропинцета изменяется на величину около 40 мкм. Эти микрозахваты могут использоваться в качестве манипуляторов для микросборки в промышленности, для работы с мелкими объектами, в медицинских применениях, в опасной окружающей среде.

Микроклетки с многочисленными захватами – другой тип микрогрипперов, который имеет преимущество манипулирования микрообъектами. Ярким примером подобных устройств являются микроклетки на основе сплава ЭПФ (см. рис. 1 д и 1 е) [11]. Структуру этого устройства составляют верхний слой

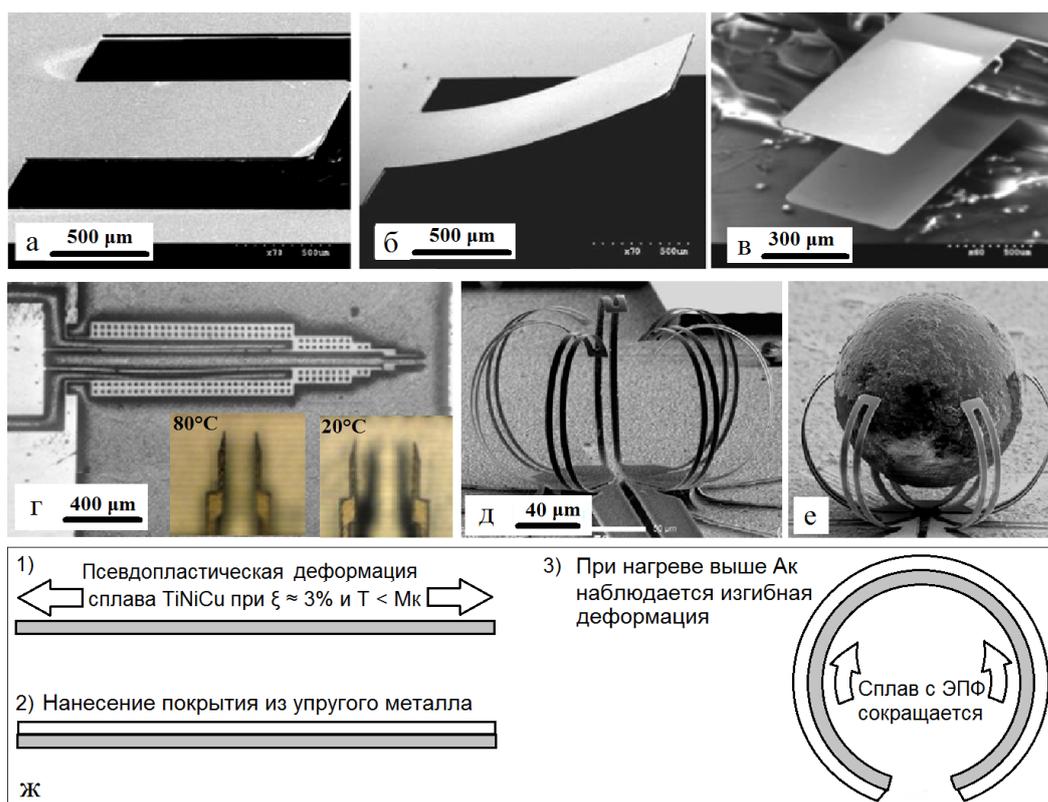


Рис. 1. Устройство-кантилевер NiTi/Si, изготовленный по стандартной методике МЭМС (а); изгиб кантилевера NiTi/Si при нагреве (б); микрозахват, изготовленный из двух кантилеверов NiTi/Si (в); изображения микропинцета на основе TiNiCu, его зажимные части при температуре 80 °C и 20 °C (г); микроклетки на основе композита из TiNi /DLC (д, е); последовательная схема изготовления биметаллического композита с ЭОПФ на основе сплава TiNiCu (ж)

пленки из TiNi и нижний слой из сильно сжатого алмазоподобного слоя для изгиба вверх после снятия с подложки. Пальцы микроклетей закрываются вследствие ЭПФ, когда температура превосходит температуру начала превращения аустенит-мартенсит, и выполняют захватывающее действие. Показана демонстрация захвата микро клетями полимерного шарика диаметром 50 мкм.

С учетом того, что для микромеханических применений в подавляющем большинстве случаев требуются устройства циклического действия, наиболее предпочтительно использовать так называемый эффект обратной памяти формы (далее – ЭОПФ) в сплавах, когда реализуется обратимое изменение формы элемента с ЭПФ в цикле нагрев-охлаждение. Поскольку ЭПФ принципиально однократный эффект, то для формирования обратимого ЭПФ в большинстве случаев требуется специальная термомеханическая тренировка либо упругий внешний элемент. Однако эти способы не технологичны на микро- и наноуровне размеров инструмента, что делает невозможным или существенно затрудняет процесс создания микроустройств с помощью традиционных методов. Указанные недостатки носят принципиальный характер. Дальнейший прогресс в разработке МЭМС технологий и создания новых микроустройств на основе ЭПФ невозможен без разработки качественно нового подхода. В связи с этим в последнее время особое внимание в мире привлекают композитные материалы, способные проявлять ЭОПФ.

В работе [12] разработан микропинцет, принцип действия которого основан на использовании биметаллического композита с ЭОПФ. Композит состоит из сплава TiNiCu с ЭПФ в виде ленты, пленки или пластины и упругого слоя обычного металла, жестко соединенных между собой (см. рис. 1 ж). До соединения с упругим слоем, слой с ЭПФ подвергается псевдопластической (возвратимой) растягивающей деформации. Процесс соединения слоев производится при температуре ниже температуры мартенситного превращения. В результате, при нагреве и реализации ЭПФ сплав TiNiCu сокращается, а композит приобретает способность к обратимым изгибным деформациям при термоциклировании через мартенситный переход. Для изготовления микроразмерных образцов композитов с ЭПФ можно применять метод селективного ионного травления в камере установки ФИП (фокусированных ионных пучков). В работах [13; 14] исходным материалом для изготовления микроактюаторов служил быстрозакаленный сплав TiNiCu. Микроразмерные экспериментальные образцы псевдопластически деформированного сплава TiNiCu вырезались с помощью технологии ФИП, упругий слой композита создавался при помощи метода ионностимулированного осаждения платины на поверхность сплава в этой же установке. Точность обработки сплава ионным пучком достаточна для формирования структур с толщинами слоев до 30 нм. В результате был создан экспериментальный образец микроактюатора с ЭОПФ, который на сегодняшний день, по-видимому, имеет

наименьший размер и демонстрирует деформацию конца консоли – 780 нм при следующих размерах: длина – 3 мкм, толщина слоя с ЭПФ – 170 нм, толщина слоя платины – 150 нм.

Недостатком микроустройств данного типа является недостаточная надежность и недолговечность полученного композитного функционального материала, обусловленные тем, что из-за соединения разнородных материалов на границе слоя материала с ЭПФ и упругого слоя в процессе больших изгибных деформаций развиваются значительные механические напряжения, которые приводят к расслоению и потере работоспособности устройства, тем самым обуславливают неустойчивость устройства к циклическим нагрузкам.

В данной работе для решения этой проблемы предложено использовать технику сверхбыстрой закалки расплава на быстровращающемся барабане, в результате которой в материале формируются аморфный и кристаллический слои с неразрывным соединением структурных фаз на их границе. Особенность быстрозакаленных слоистых аморфно-кристаллических лент с ЭОПФ из сплава TiNiCu, заключается в том, что для их создания не требуется использование сложных операций и дополнительных термомеханических обработок, что повышает надежность и существенно понижает стоимость конечного изделия. Кроме того, размеры разрабатываемых на основе аморфно-кристаллических материалов с ЭОПФ микромеханических устройств могут быть существенно меньше размеров существующих устройств аналогичного действия.

Цель работы – исследование свойств быстрозакаленных аморфно-кристаллических тонких лент из сплава системы TiNi-TiCu, обладающих ЭОПФ, для создания на их основе микромеханических устройств различного назначения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала для изготовления быстрозакаленных лент методом сверхбыстрой закалки из расплава (метод спиннингования расплава) был выбран сплав квазибинарной системы TiNi-TiCu с 25 ат. % Cu, обладающий эффектом памяти формы с узким гистерезисом превращения, что является необходимым условием для быстродействующих микромеханических устройств [15–16]. Предварительно слитки сплава были приготовлены из сверхчистых металлов с шестикратной переплавкой в дуговой печи в атмосфере аргона. Полученные заготовки расплавлялись в кварцевом тигле в атмосфере гелия и экструдировались через узкое сопло в тигле на поверхность вращающегося медного диска. В результате этого процесса, происходящего со скоростью охлаждения расплава 10^5 – 10^6 К/с, получали тонкие ленты толщиной 30–50 мкм и шириной от 1 до 2 мм в аморфно-кристаллическом состоянии.

Для определения структуры полученных быстрозакаленных лент были изготовлены их поперечные шлифы на оборудовании для металлографических исследований фирмы “Buehler”. Микроструктура образцов изучалась с помощью инвертированного металлографического микроскопа отраженного света “Carl Zeiss Axiovert 40 MAT”, сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) “FEI Quanta 600 FEG” и просвечивающего электронного микроскопа “JEOL JEM-200CX”. Рентге-

ноструктурный фазовый анализ проводился на дифрактометре “PANalytical Empyrean” в Cu K α -излучении. Исследование температурных интервалов мартенситного превращения проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью калориметра “STA 449 F1 Jupiter”, а также методами измерения температурной зависимости формоизменения при реализации ЭПФ.

Для детальных структурных и термомеханических исследований был выбран типичный образец быстрозакаленной аморфно-кристаллической ленты общей толщиной около 40 мкм и средней толщиной кристаллического слоя 10 мкм, полученный при скорости охлаждения $5,8 \cdot 10^5$ К/с.

Для исследования влияния толщины кристаллического слоя на свойства ЭОПФ была получена серия образцов с различным соотношением толщин аморфного $d_{ам}$ и кристаллического $d_{кр}$ слоев, но с фиксированной величиной $d_{ам}$. Поскольку прецизионно менять это соотношение (с неизменной $d_{кр}$ или $d_{ам}$) за счет изменения скорости охлаждения при спиннинговании расплава весьма затруднительно, в работе для этой цели использовался метод электрохимической полировки с резистивной защитой выбранной стороны ленты. В качестве раствора для электрохимической полировки использовался электролит марки PLS/3 производства «НТЦ ТЕХНОКОМ АС», а в качестве защитного резиста использовался акриловый лак. Утонение кристаллического слоя проводилось в режиме полировки при плотности тока на утоняемом образце от 2 до 3 мА/мм².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от скорости охлаждения расплава, определяемой технологическими параметрами процесса закалки, в лентах формируются аморфное, кристаллическое или аморфно-кристаллическое состояние [17–19]. При скоростях охлаждения расплава 10^6 К/с и выше весь объем ленты из сплава Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ находится в аморфном состоянии, а при скоростях охлаждения расплава 10^5 К/с и ниже лента имеет кристаллическую структуру. При промежуточных значениях скорости охлаждения расплава (10^5 – 10^6 К/с) может происходить кристаллизация в объеме аморфной матрицы, и в итоге формируется аморфно-кристаллическая лента с неравномерно распределенной по объему кристаллической фазой [20; 21]. Однако при равномерном отводе тепла и соблюдении оптимальных технологических параметров спиннингования на неконтактной поверхности ленты образуется тонкий слой кристаллической фазы и формируется аморфно-кристаллическая лента с резкой границей, разделяющей аморфное и кристаллическое состояния на слои, т. е. лента представляет собой слоистый структурный композит (см. рис. 2).

За счет изменения скорости охлаждения расплава возможно варьирование соотношения толщин аморфного и кристаллического слоев. В частности, снижение скорости охлаждения от $8,9 \cdot 10^5$ до $4,2 \cdot 10^5$ К/с приводит к увеличению толщины кристаллического слоя от 2 до 12,5 мкм (см. рис. 2 а, 2 б, 2 г, 2 д, 2 е, 2 ж). При этом во всех образцах быстрозакаленных слоистых аморфно-кристаллических композитов наблюдается ЭОПФ с деформацией изгибом без дополнительной термомеханической обработки. Данный эффект заключается

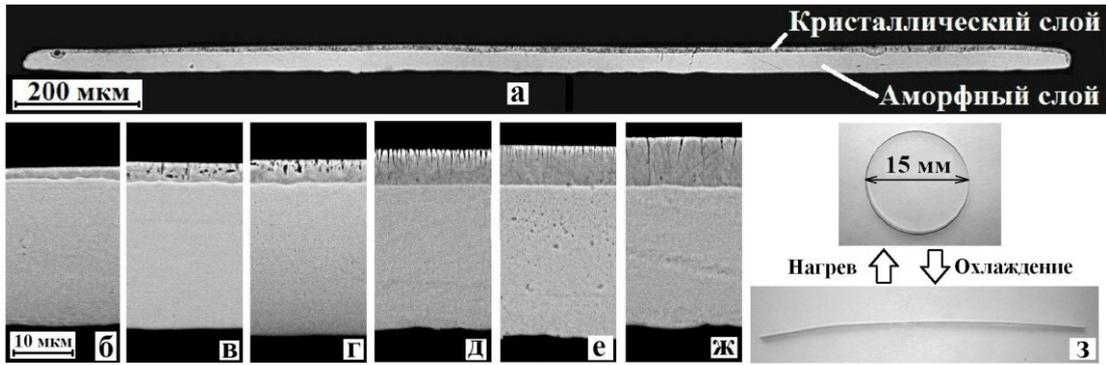


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечного сечения слоистых аморфно-кристаллических лент из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$, полученных при разных скоростях охлаждения расплава: $7,7 \cdot 10^5$ (а, з); $8,9 \cdot 10^5$ (б); $8,3 \cdot 10^5$ (в); $5,8 \cdot 10^5$ (д); $5,3 \cdot 10^5$ (е); $4,2 \cdot 10^5$ $K \cdot c^{-1}$ (ж); проявление ЭОПФ (з)

в следующем – в исходном состоянии при комнатной температуре образец имеет прямолинейную форму (см. рис. 2 з); при нагреве выше температуры A_n он начинает изгибаться и при температуре выше A_k (A_n , A_k – температуры начала и конца обратного мартенситного превращения (МП) для сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$) принимает форму близкую к кольцу. Например, для образца со средними значениями толщин кристаллического и аморфного слоев 10 мкм и 30 мкм, соответственно, радиус кольца составляет около 8 мм. Охлаждение образца до температуры ниже M_k (температуры конца прямолинейного МП) приводит к его возврату в исходное прямолинейное состояние. В дальнейшем данный эффект повторяется в цикле нагрев-охлаждение [19; 21]. Для каждого полученного образца были измерены средние значения толщин кристаллического и аморфного слоев ($d_{кр}$ и $d_{ам}$, соответственно) и определен радиус изгиба R и кривизна ($k=1/R$) выше температуры A_k при проявлении ЭОПФ. Минимальный радиус изгиба при реализации ЭОПФ, равный 6,3 мм, наблюдался в образце с толщиной кристаллического слоя $d_{кр}=8,3$ мкм при общей толщине 32,5 мкм. Отмечено, что кривизна изгиба полученных образцов слоистого аморфно-кристаллического композита при реализации ЭОПФ с увеличением соотношения $d_{кр}/d_{ам}$ практически линейно возрастает от 0 до $0,16$ mm^{-1} .

Методом рентгеноструктурного анализа были получены дифрактограммы контактной и неконтактной

(свободной) поверхностей аморфно-кристаллической ленты, которые представлены на рис. 3. При комнатной температуре (ниже M_k) на дифрактограмме свободной поверхности ленты наблюдаются дифракционные пики как мартенситной фазы B19, так и аустенитной фазы B2. В то же время на дифрактограмме контактной стороны ленты характерные пики отсутствуют, что свидетельствует об аморфном состоянии этого слоя. При нагреве до 80 $^{\circ}C$ дифракционные пики мартенситной фазы B19 практически полностью исчезают, и наблюдаются только рефлексы высокотемпературной аустенитной фазы B2. Последующее охлаждение до комнатной температуры возвращает структуру в исходное состояние, а дальнейшее охлаждение до температуры -20 $^{\circ}C$ приводит к уменьшению интенсивности дифракционных пиков аустенитной фазы B2. Таким образом, в кристаллическом слое на неконтактной поверхности ленты при нагреве и охлаждении происходит фазовое превращение $B2 \leftrightarrow B19$. Полученные результаты подтверждают тот факт, что сформированная быстрозакаленная лента представляет собой слоистый аморфно-кристаллический композит [20].

Электронно-микроскопические исследования поперечного сечения и свободной поверхности аморфно-кристаллического композита из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ после полировки и последующего травления выявили резкую границу между аморфным и кристаллическим

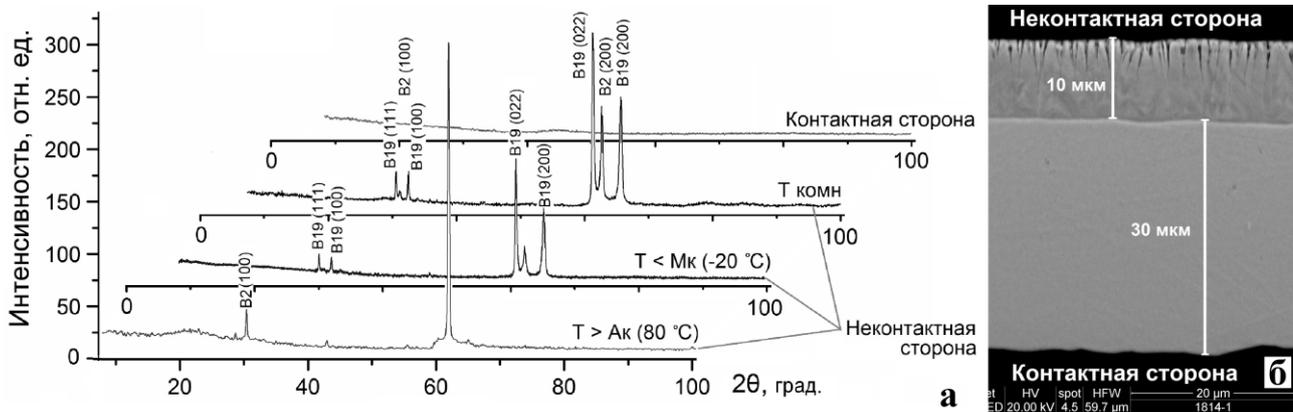


Рис. 3. Типичные рентгенограммы быстрозакаленного слоистого аморфно-кристаллического композита из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ при различных температурах (а) и его поперечное сечение (б)

слоями, а также показали, что кристаллический слой имеет столбчатую структуру (рис. 3 б). Наблюдаемые рентгеноскопические полные фигуры подтвердили, что кристаллический слой обладает ярко выраженной текстурированностью столбчатых кристаллов с малой разориентировкой по направлению [022]. Исследование микроструктуры кристаллического слоя методом просвечивающей электронной микроскопии позволило установить, что при комнатной температуре в зернах кристаллического слоя наблюдается характерная для мартенсита пластинчатая структура со средним размером пластин 30–80 нм, а микродифракционная картина от рассматриваемой области соответствует фазе ромбического мартенсита $B19$.

Для определения температурных интервалов МП и характеристических температур формоизменения быстрозакаленного выбранного типичного образца аморфно-кристаллического композита были выполнены циклы нагрева и охлаждения в интервале от 10 до 100 °С со скоростью 2 °С/мин в ДСК и специальной лабораторной установке контроля формоизменения. Обратимая изгибная деформация поверхности образцов при реализации ЭОПФ оценивалась с помощью выражения:

$$\varepsilon = d \cdot (2R)^{-1},$$

где d – толщина композита,
 R – радиус изгиба композита в аустенитном состоянии.

Температурная зависимость изгибной деформации ε , кривые ДСК и определенные из этих кривых значения критических температур формоизменения композита приведены на рис. 4. На полученных кривых ДСК видно, что в исходном образце наблюдаются характерные пики поглощения и выделения тепла, сопровождающие МП, в области температур 29–44 °С. Сравнение полученных значений температур формовосстановления с критическими температурами МП, полученными методом ДСК, подтверждают, что формоизменение ленты происходит за счет реализации ЭПФ вследствие протекания МП в кристаллическом слое. Циклические исследования формоизменения быстрозакаленного аморфно-кристаллического композита из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ от температуры при реализации ЭОПФ в интервале МП

показали, что после 20000 циклов величина ЭОПФ не претерпевает значительных изменений [22; 23].

Для исследования влияния толщины кристаллического слоя на свойства ЭОПФ была получена серия образцов с различным соотношением толщин аморфного $d_{ам}$ и кристаллического $d_{кр}$ слоев, но с фиксированной величиной либо $d_{ам}$, либо $d_{кр}$. Поскольку прецизионно менять это соотношение (с неизменной толщиной кристаллического или аморфного слоя) за счет изменения скорости охлаждения при спиннинговании расплава весьма затруднительно, в работе для этой цели использовался метод электрохимической полировки с резистивной защитой требуемой поверхности аморфно-кристаллического композита. Было установлено, что с уменьшением толщины кристаллического слоя $d_{кр}$ (при фиксированной толщине аморфного слоя $d_{ам}$) происходит уменьшение кривизны изгиба k композита, соответствующей температуре выше A_k при реализации ЭОПФ, практически линейно с исходного состояния до нуля (при полном удалении кристаллического слоя), т.е. до исчезновения ЭОПФ. С уменьшением толщины аморфного слоя $d_{ам}$, при фиксированной толщине кристаллического слоя $d_{кр}$, кривизна изгиба k композита нелинейно увеличивается, причем при полном удалении аморфного слоя ЭОПФ не наблюдается [22].

На основе полученных экспериментальных результатов предложена структурная модель, объясняющая природу происходящих явлений в быстрозакаленном слоистом аморфно-кристаллическом композите. Формирование аморфно-кристаллической структуры сплава и появление ЭОПФ можно поэтапно описать следующим образом (см. рис. 5):

1. В процессе изготовления ленты часть расплава при попадании на закалочный медный диск затвердевает с образованием аморфной фазы, тогда как другая часть расплава затвердевает не на поверхности закалочного диска, а на уже образовавшемся аморфном слое сплава (см. рис. 5 а). При этом скорость охлаждения внешнего (неконтактного) слоя снижается, что при затвердевании приводит к формированию в этом слое кристаллической структуры.

2. Дальнейшее охлаждение кристаллического слоя должно было бы привести к его сокращению из-за

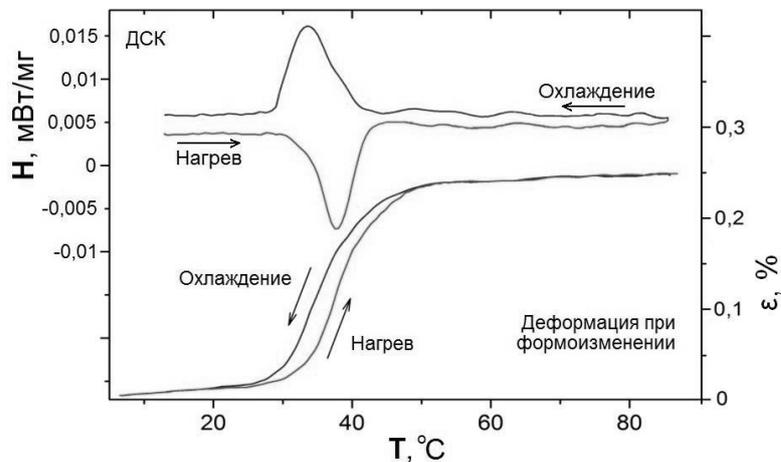


Рис. 4. Кривые ДСК и зависимость изгибной деформации быстрозакаленного аморфно-кристаллического композита от температуры

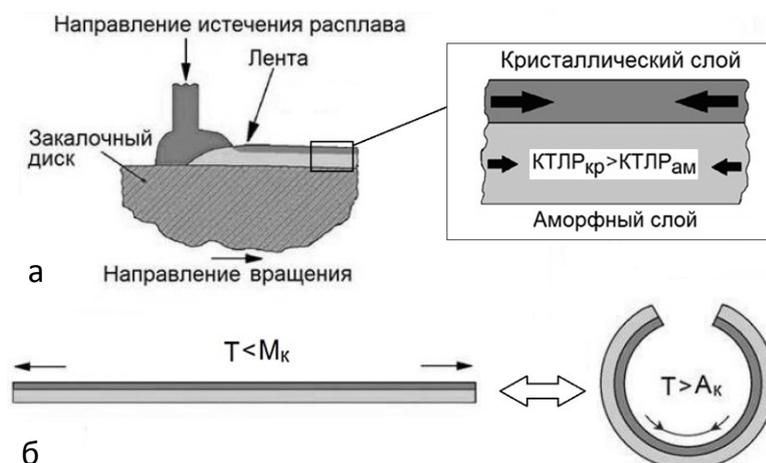


Рис. 5. Схематическое изображение процесса получения и формоизменения быстрозакаленного аморфо-кристаллического композита: заковка расплава на вращающемся медном диске (а), растяжение кристаллического слоя при последующем охлаждении и реализация ЭОПФ в цикле нагрев-охлаждение в интервале температур МП (б)

процесса термического сжатия, однако аморфный слой, имеющий меньший коэффициент термического линейного расширения, более высокую прочность и большую толщину, препятствует этому процессу.

3. В результате при охлаждении до комнатной температуры кристаллический слой оказывается растянутым (см. рис. 5 б).

4. Если такой композит нагреть выше температуры A_n в материале кристаллического слоя, то за счет реализации ЭПФ кристаллический слой будет стремиться к сжатию, что приведет к изгибу композита подобно биметаллической пластине (см. рис. 5 б). При охлаждении за счет упругости аморфного слоя композит возвращается в исходное состояние.

Такой подход хорошо объясняет экспериментально наблюдаемые в разработанном слоистом аморфо-кристаллическом композите явления, в частности, уменьшение кривизны изгиба k и степени изгибной деформации ε при уменьшении отношения $d_{кр}$ к общей толщине ленты, а также исчезновение ЭОПФ при полном отсутствии аморфного или кристаллического слоя.

Способность аморфо-кристаллического композита из сплава $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ к обратимой изгибной деформации была использована для создания макета микромеханического инструмента (микропинцета) [23; 24]. С этой целью из композитной ленты шириной 1 мм и толщиной около 40 мкм, с кристаллическим слоем около 10 мкм была сделана заготовка, состоящая из двух аморфо-кристаллических лент прижатых кристаллическим слоем к разделяющей их вставке из стальной пластины толщиной около 70 мкм, таким образом, чтобы при нагреве выступающие за разделительную пластину концы композита могли изгибаться навстречу друг другу (см. рис. 6), образуя зажимные части (губки) микропинцета. Из полученной заготовки изготавливалась требуемая форма микропинцета, в данном случае из выступающих функциональных элементов формировались зажимные части микропинцета зауженные с одной стороны до единиц микрометров. Для более точного захвата субмикро- и наноразмерных объ-

ектов на зажимных частях микропинцета могут быть дополнительно сформированы утоненные части губок или закреплены дополнительные элементы. После формирования зажимных частей излишки разделительной пластины удалялись. Размеры прототипа составляют $1200 \times 600 \times 200$ мкм, причем зазор микропинцета изготовленного по данной технологии может регулироваться в диапазоне от 10 до 500 мкм в зависимости от размера захватываемых микрообъектов [23].

Изготовленный микропинцет после получения требуемой конфигурации зажимных частей микропинцета с помощью точечной сварки и последующей пайки закреплялся на тепло подводящей пластине. Изготовленный микропинцет может управляться нагревом от любого внешнего источника тепла. Одним из эффективных способов получения быстрого нагрева в локальной области является резистивный нагрев. Наиболее эффективным представляется, очевидно, планарный тонкопленочный нагреватель, расположенный непосредственно на поверхности пластины. Однако на данном этапе работ для управления микропинцетом был выбран серийный тонкопленочный нагреватель M1020 Pt1000 производства Heraeus Sensor Technology, на поверхность которого с помощью клея «Контактол» была закреплена теплоподводящая пластина с микропинцетом. Таким образом, был изготовлен микромеханический инструмент в виде микропинцета на основе аморфо-кристаллического композита с ЭОПФ. Данное устройство способно совершать обратимые перемещения зажимных частей при подаче электрического напряжения (около 10 В) на контакты тонкопленочного нагревателя, тем самым выполняя функцию микропинцета (см. рис. 7). При этом время смыкания зажимных частей на воздухе при нормальных условиях составило около 5 секунд. Время размыкания зажимных частей микропинцета сильно зависит от перегрева микропинцета относительно температуры M_n в момент начала отсчета времени размыкания, поэтому оно не приводится.

Для демонстрации процесса манипулирования микрообъектами с помощью изготовленного микропинцета,

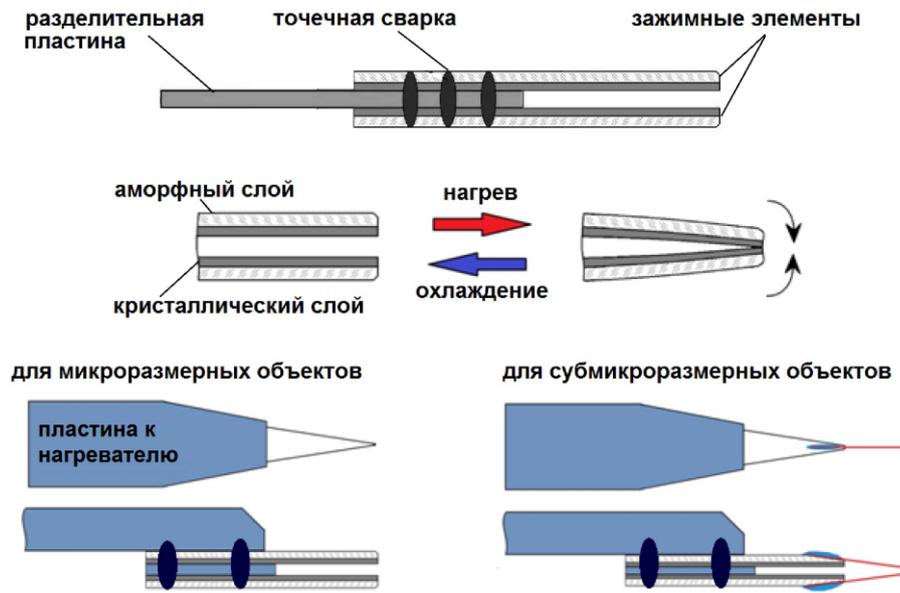


Рис. 6. Схематическое изображение процесса изготовления микропинцета

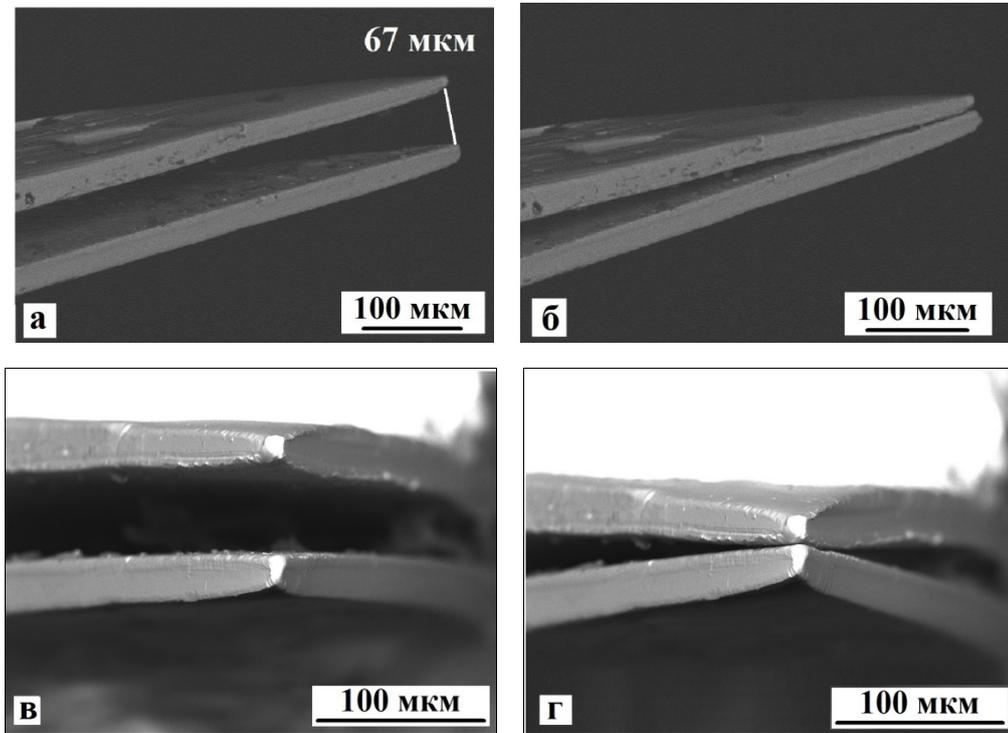


Рис. 7. СЭМ-изображения зажимных частей микропинцета в открытом (а, в) и закрытом состояниях (б, г)

устройство крепилось на подвижной части механического 3D-манипулятора КМ-2, позволяющего перемещать микропинцет с точностью до единиц микрометров. В качестве объекта манипулирования было использовано углеродное волокно диаметром от 30 до 50 мкм. Видеосъемка процесса производилась с помощью оптического микроскопа Digi Score II v3, раскадровка представлена на рис. 8. С помощью разработанного микропинцета продемонстрирован технологический процесс манипулирования микрообъектом: захват; удержание; перенос; освобождение.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Получены быстрозакаленные сплавы $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ с различным соотношением толщин аморфного и кристаллического слоев, проявляющие ЭОПФ с деформацией изгибом без дополнительной термомеханической обработки.

Установлено, что обратимое формоизменение аморфо-кристаллического ленточного композита происходит за счет протекания мартенситного превращения в кристаллическом слое и сопутствующего ему эффекта памяти формы.

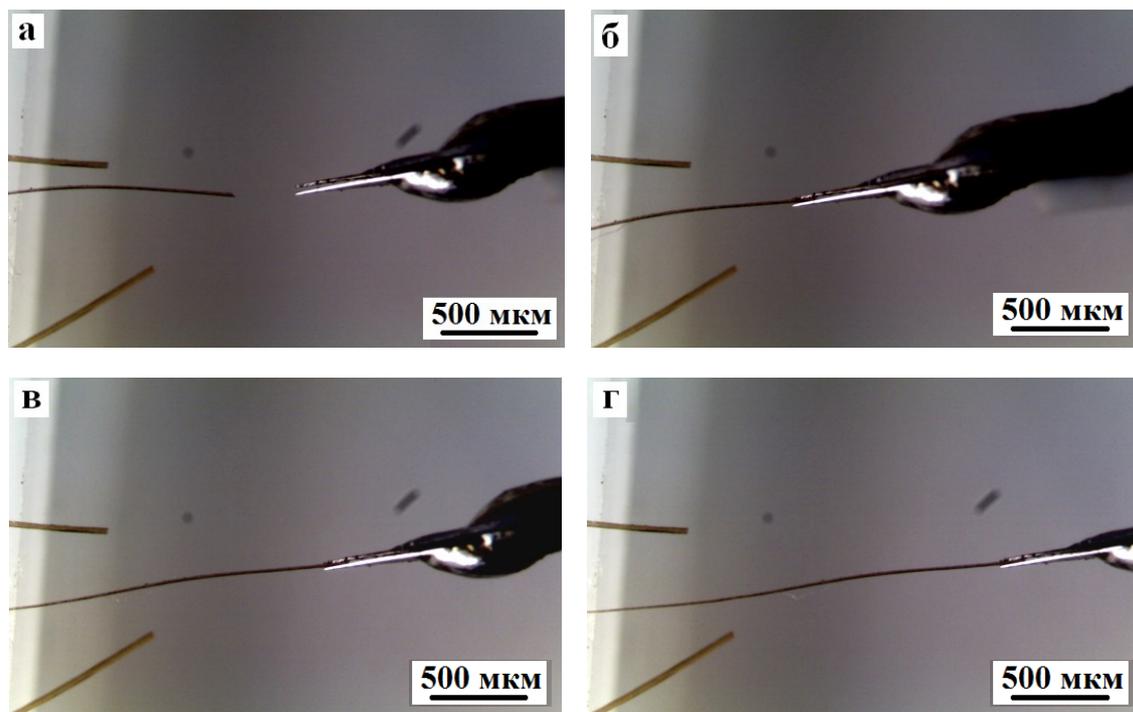


Рис. 8. Процесс манипулирования волокном с помощью микропинцета, закрепленного на манипуляторе: раскрытие пинцета (а), захват (б) и перемещение (в, г) волокна

Предложена качественная структурная модель композитного материала, состоящего из аморфного слоя и псевдопластически деформированного растяжением кристаллического слоя с эффектом памяти формы, которая корректно описывает механическое поведение композита при реализации ЭОПФ.

На основе полученного аморфно-кристаллического композита с ЭОПФ изготовлена серия микропинцетов с зазором, регулируемым в диапазоне от 10 до 500 мкм и более в зависимости от величины захватываемого объекта. Продемонстрирована возможность манипулирования микрообъектами (углеродными волокнами диаметром 30–50 мкм) с помощью изготовленного устройства. Разработанные микропинцеты могут быть использованы для захвата и перемещения микрообъектов различного происхождения размером от единиц до сотен мкм.

На основе полученных результатов продемонстрирована перспективность разработанного аморфно-кристаллического композита с ЭОПФ для создания на его основе миниатюрных функциональных элементов с ЭОПФ на изгиб для микромеханических устройств в различных областях техники, в частности, в микроэлектронике, робототехнике или микробиологии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 31 16-32-60105\15.

Статья подготовлена по материалам докладов участников VIII Международной школы «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 3–12 сентября 2017 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jani M. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities // *Materials and Design*. 2014. Vol. 56. P. 1078–1113.
- Razov A.I. Application of Titanium Nickelide-Based Alloys in Engineering // *The Physics of Metals and Metallography*. 2004. Vol. 97. № 1. P. 97–126.
- Chang W.-S., Araki, Y. Use of shape memory alloy in construction: a critical review // *Proceedings of the ICE – Civil Engineering*. 2016. Vol. 169. P. 87–95.
- Nespoli A., Besseghini S., Pittaccio S., Villa E., Viscuso S. The high potential of shape memory alloys in developing miniature mechanical devices: A review on shape memory alloy mini-actuators // *Sensors Actuators A: Physical*. 2010. Vol. 158. № 1. P. 149–160.
- Huang W.M., Tan J.P., Gao X.Y., Yeo J.H. Design, testing, and simulation of NiTi shape-memory alloy thin-film-based microgrippers // *Journal of Microlithography, Microfabrication, Microsystems*. 2003. Vol. 2. P. 185–190.
- Kumara S., Lakshmi M. Shape Memory Alloys and its Application in MEMS Devices // *International Journal of Current Engineering and Technology*. 2013. Vol. 3. № 2. P. 292–296.
- Irzhak A., Koledov V., Zakharov D., Lebedev G., Mashirov A., Afonina V., Akatyeva K., Kalashnikov V., Sitnikov N., Tabachkova N., Shelyakov A., Shavrov V. Development of laminated nanocomposites on the bases of magnetic and non-magnetic shape memory alloys: Towards new tools for nanotechnology // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 586. № 1. P. 464–468.
- Luo J.K., Flewitt A.J., Spearing S.M., Fleck N.A., Milne W.I. Comparison of microtweezers based on three lateral thermal actuator configurations // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2005. Vol. 15. P. 1294–302.
- Kim B., Lee M.G., Lee Y.P., Kim Y., Lee G. An earthworm-like micro robot using shape memory alloy actuator // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2006. Vol. 125. P. 429–437.

10. Fu Y., Huang W., Du H. Characterization of TiNi shape-memory alloy thin films for MEMS applications // *Surface Coatings and Technology*. 2001. Vol. 145. P. 107–112.
11. Chakraborty I., Tang W.C., Bame D.P., Tang T.K. MEMS micro-valve for space applications // *Sensor and Actuators A: Physical*. 2000. Vol. 83. P. 188–193.
12. Афонина В.С., Захаров Д.И., Иржак А.В., Коледов В.В., Лега П.В., Маширов А.В., Пихтин Н.А., Ситников Н.Н., Тарасов И.С., Шавров В.Г., Шеляков А.В. Микромеханическое устройство, способ его изготовления и система манипулирования микро- и нанообъектами: патент РФ № 2458002, 2012.
13. Дикан В.А., Маширов А.В., Захаров Д.И., Маззаев П.В., Жихарев А.М., Калашников В.С., Коледов В.В., Фон Граговски С.В., Ситников Н.Н., Иржак А.В., Шеляков А.В., Шавров В.Г. Устройство манипулирования нанообъектами на основе двухслойного композита с эффектом памяти формы // *Радиотехника и электроника*. 2016. Т. 61. № 3. С. 293–302.
14. Irzhak A.V., Tabachkova N.Yu., Dikan D.A., Sitnikov N.N., Shelyakov A.V., Koledov V.V., Lega P.V., Shavrov V.G., Mashirov A.V., Von Gratowski S.V., Zhikharev A.M., Pokrovsky V.Y., Zibtsev S.Y., Zakharov D.V., Mazaev P., Berezin M.Y., Kasyanov N., Martynov G., Orlov A. The shape memory effect in nanoscale composites based on Ti₂NiCu alloy // *IEEE 3M-NANO 2016: International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale*. China: Chongqing, 2017. P. 105–108.
15. Pushin V.G., Kuranova N.N., Pushin A.V. Structure and mechanical properties of shape-memory alloys of the Ti-Ni-Cu system // *Metal Science and Heat Treatment*. 2016. Vol. 57. P. 739–745.
16. Zhang H.J., Qiu C.J. Characterization and MEMS application of low temperature TiNi(Cu) shape memory thin films // *Materials Science and Engineering A*. 2006. Vol. 438–440. P. 1106–1109.
17. Люборский Ф.Е. Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1987. 375 с.
18. Sitnikov N., Shelyakov A., Rizakhanov R., Mitina N., Khabibullina I. The effect of copper on structure of TiNiCu melt-spun ribbons // *Materials Today: Proceedings*. 2017. Vol. 4. P. 4680–4684.
19. Глезер А.М., Шурыгина Н.А. Аморфно- нанокристаллические сплавы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 452 с.
20. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Rizakhanov R.N., Ashmarin A.A. Forming the two-way shape memory effect in TiNiCu alloy via melt spinning // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2015. Vol. 79. № 9. P. 1134–1140.
21. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Korneev A.A., Rizakhanov R.N., Sokolova N.A. Fabrication and characterization of amorphous-crystalline TiNiCu melt-spun ribbons // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 577. № 1. P. 251–254.
22. Ситников Н.Н., Шеляков А.В., Хабибуллина И.А., Сундеев Р.В. Особенности проявления эффекта памяти формы в сплаве Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅, полученном методом быстрой закалки из расплава // *Деформация и разрушение материалов*. 2017. № 4. С. 15–21.
23. Ситников Н.Н., Шеляков А.В., Соколова Н.А., Хабибуллина И.А., Ризаханов Р.Н., Сундеев Р.В. Быстрозакаленные аморфно-кристаллические сплавы TiNiCu // *Сплавы с эффектом памяти формы: тезисы докладов Второй международной научной конференции к 85-летию со дня рождения В.А. Лихачева*. СПб.: ВВМ, 2016. С. 31–32.
24. Shelyakov A., Rozhkov D., Sitnikov N., Menushenkov A., Timofeev A., Berezin M. Micromechanical device based on amorphous-crystalline TiNiCu alloy // *Materials Today: Proceedings*. 2017. Vol. 4. P. 4870–4874.

REFERENCES

1. Jani M. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials and Design*, 2014, vol. 56, pp. 1078–1113.
2. Razov A.I. Application of Titanium Nickelide-Based Alloys in Engineering. *The Physics of Metals and Metallography*, 2004, vol. 97, no. 1, pp. 97–126.
3. Chang W.-S., Araki, Y. Use of shape memory alloy in construction: a critical review. *Proceedings of the ICE – Civil Engineering*, 2016, vol. 169, pp. 87–95.
4. Nespoli A., Besseghini S., Pittaccio S., Villa E., Viscuso S. The high potential of shape memory alloys in developing miniature mechanical devices: A review on shape memory alloy mini-actuators. *Sensors Actuators A: Physical*, 2010, vol. 158, no. 1, pp. 149–160.
5. Huang W.M., Tan J.P., Gao X.Y., Yeo J.H. Design, testing, and simulation of NiTi shape-memory alloy thin-film-based microgrippers. *Journal of Microlithography, Microfabrication, Microsystems*, 2003, vol. 2, pp. 185–190.
6. Kumara S., Lakshmi M. Shape Memory Alloys and its Application in MEMS Devices. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 2013, vol. 3, no. 2, pp. 292–296.
7. Irzhak A., Koledov V., Zakharov D., Lebedev G., Mashirov A., Afonina V., Akatyeva K., Kalashnikov V., Sitnikov N., Tabachkova N., Shelyakov A., Shavrov V. Development of laminated nanocomposites on the bases of magnetic and non-magnetic shape memory alloys: Towards new tools for nanotechnology. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 586, no. 1, pp. 464–468.
8. Luo J.K., Flewitt A.J., Spearing S.M., Fleck N.A., Milne W.I. Comparison of microtweezers based on three lateral thermal actuator configurations. *Journal Micro-mechanics and Microengineering*, 2005, vol. 15, pp. 1294–302.
9. Kim B., Lee M.G., Lee Y.P., Kim Y., Lee G. An earthworm-like micro robot using shape memory alloy actuator. *Sensor and Actuators A: Physical*, 2006, vol. 125, pp. 429–437.
10. Fu Y., Huang W., Du H. Characterization of TiNi shape-memory alloy thin films for MEMS applications. *Surface Coatings and Technology*, 2001, vol. 145, pp. 107–112.
11. Chakraborty I., Tang W.C., Bame D.P., Tang T.K. MEMS micro-valve for space applications. *Sensor and Actuators A: Physical*, 2000, vol. 83, pp. 188–193.
12. Afonina V.S., Zakharov D.I., Irzhak A.V., Koledov V.V., Lega P.V., Mashirov A.V., Pikhtin N.A., Sitnikov N.N., Tarasov I.S., Shavrov V.G., Shelyakov A.V. *Mikromekhanicheskoe ustroystvo, sposob ego izgotovleniya i sistema manipirovaniya mikro- i nanoobektami* [Micromechanical device, method of manufacture and

- system to manipulate micro- and nanoobjects], patent RF no. 2458002, 2012.
13. Dikan V.A., Zakharov D.I., Irzhak A.V., Mashirov A.V., Mazaev P.V., Zhikharev A.M., Kalashnikov V.S., Koledov V.V., von Gratoski S.V., Shavrov V.G., Sitnikov N.N., Shelyakov A.V. Device for nanoobject manipulation based on two-layer composite with shape memory. *Journal of Communications Technology and Electronics*, 2016, vol. 61, no. 3, pp. 302–310.
 14. Irzhak A.V., Tabachkova N.Yu., Dikan D.A., Sitnikov N.N., Shelyakov A.V., Koledov V.V., Lega P.V., Shavrov V.G., Mashirov A.V., Von Gratoski S.V., Zhikharev A.M., Pokrovsky V.Y., Zibtsev S.Y., Zakharov D.V., Mazaev P., Berezin M.Y., Kasyanov N., Martynov G., Orlov A. The shape memory effect in nanoscale composites based on Ti₂NiCu alloy. *IEEE 3M-NANO 2016: International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale*. China, Chongqing Publ., 2017, pp. 105–108.
 15. Pushin V.G., Kuranova N.N., Pushin A.V. Structure and mechanical properties of shape-memory alloys of the Ti-Ni-Cu system. *Metal Science and Heat Treatment*, 2016, vol. 57, pp. 739–745.
 16. Zhang H.J., Qiu C.J. Characterization and MEMS application of low temperature TiNi(Cu) shape memory thin films. *Materials Science and Engineering A*, 2006, vol. 438–440, pp. 1106–1109.
 17. Lyuborskiy F.E. *Amorfnye metallicheskie splavy* [Amorphous metal alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 375 p.
 18. Sitnikov N., Shelyakov A., Rizakhanov R., Mitina N., Khabibullina I. The effect of copper on structure of TiNiCu melt-spun ribbons. *Materials Today: Proceedings*, 2017, vol. 4, pp. 4680–4684.
 19. Glezer A.M., Shurygina N.A. *Amorfno-nanokristallicheskie splavy* [Amorphous-Nanocrystalline Alloys]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2013. 452 p.
 20. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Rizakhanov R.N., Ashmarin A.A. Forming the two-way shape memory effect in TiNiCu alloy via melt spinning. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2015, vol. 79, no. 9, pp. 1134–1140.
 21. Shelyakov A.V., Sitnikov N.N., Menushenkov A.P., Korneev A.A., Rizakhanov R.N., Sokolova N.A. Fabrication and characterization of amorphous-crystalline TiNiCu melt-spun ribbons. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 577, no. 1, pp. 251–254.
 22. Sitnikov N.N., Shelyakov A.V., Khabibullina I.A., Sundeev R.V. Features of phenomenon of shape-memory effect in amorphous-crystalline TiNiCu alloys produced by melt-spinning technique. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2017, no. 4, pp. 15–21.
 23. Sitnikov N.N., Shelyakov A.V., Sokolova N.A., Khabibullina I.A., Rizakhanov R.N., Sundeev R.V. Quickly quenched amorphous-crystalline TiNiCu alloys. *Splavy s efektom pamyati formy: tezisy dokladov Vtoroy mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii k 85-letiyu so dnya rozhdeniya V.A. Likhacheva*. Sankt Petersburg, VVM Publ., 2016, pp. 31–32.
 24. Shelyakov A., Rozhkov D., Sitnikov N., Menushenkov A., Timofeev A., Berezin M. Micromechanical device based on amorphous-crystalline TiNiCu alloy. *Materials Today: Proceedings*, 2017, vol. 4, pp. 4870–4874.

RAPIDLY QUENCHED AMORPHOUS-CRYSTALLINE Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ ALLOY RIBBONS WITH THE TWO-WAY SHAPE MEMORY EFFECT FOR THE MICROMECHANICAL DEVICES

© 2017

N.N. Sitnikov, PhD (Engineering), senior researcher

I.A. Khabibullina, engineer of 3rd category

M.V. Keldysh Research Center, Moscow (Russia)

A.V. Shelyakov, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor

National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow (Russia)

Keywords: micromechanical devices; micro-tweezers; alloys with shape memory effect; quenching from liquid state; amorphous-crystalline state; martensitic transformation.

Abstract: Using the single roller melt-spinning technique, thin Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ alloy ribbons (at. %) in the amorphous-crystalline state (thickness of 30–50 micron and width from 1 to 2 mm) were produced. The study of the obtained samples using the scanning electronic microscopy and the X-ray diffraction phase analysis showed that, at the cooling rates of 10⁵–10⁶ K/s, a ribbon was represented by a laminated amorphous-crystalline composite material, which showed a two-way shape memory effect (TWSME) behavior with the bending deformation without any additional thermo-mechanical treatment. It is determined that the rapidly quenched amorphous-crystalline composite forming is caused by the realization of shape memory effect through the martensitic transformations in the crystalline layer. The authors proposed the qualitative structural model of a composite material consisting of an amorphous layer and a pseudoplastically stretched crystal layer with the shape memory effect, which describes correctly the mechanical behavior of a composite under the TWSME. The capacity of developed amorphous-crystalline composite for the two-way bending deformation was used to create the miniature functional elements with the two-way shape memory for bending for the multipurpose micromechanical devices. In particular, on the basis of rapidly quenched Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ laminated amorphous-crystalline composite alloy having the reversible bending shape memory with the crystal layer thickness of 10 μm and the amorphous layer thickness of 30 μm, the micro-tweezers with the gap adjustable in the range from 10 to 500 microns and more depending on the size of captured object were designed and produced. The developed tweezer-based device can be used to pick and move micro-objects of different origin with the size from units to hundreds of microns. The authors demonstrated the prospects of the developed amorphous-crystalline composite with the TWSME for the creation on its base of the miniature functional elements with the reversible bending shape memory for the micromechanical devices in various engineering fields such as microelectronics, robotics or microbiology.