

Effect of Annealing on Shape Memory Effect of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ Ribbon

Yun-xiang Tong¹, Yong Liu², Feng Chen¹, Yu-feng Zheng¹

¹ Center for Biomedical Materials and Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China

² School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University, Singapore 639798, Singapore

Email: tongyx@hrbeu.edu.cn

Abstract: In present paper, shape memory effect under free recovery of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ ribbon was investigated by tensile tests. The results show that the stress-strain curves of the $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ ribbon after different annealing treatments consist of three or four different stages depending on annealing temperature. Annealing at 500°C may optimize the shape recovery properties of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ ribbon. When the tensile strain is 4.5%, the sample annealed at 500°C shows the maximum recovery strain due to the precipitation strengthening. The sample annealed at 800°C shows the minimum yield stress and recovery strain.

Keywords: $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ ribbon; shape memory effect; annealing; precipitate

退火对 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 薄带形状记忆效应的影响

佟运祥¹, 刘勇², 陈枫¹, 郑玉峰¹

¹ 哈尔滨工程大学生物医学材料与工程研究中心, 黑龙江省哈尔滨市, 中国, 150001

² 南洋理工大学机械与宇航工程学院, 新加坡, 新加坡, 639798

Email: tongyx@hrbeu.edu.cn

摘要: 本文通过拉伸试验系统研究了退火工艺对 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 薄带在自由恢复状态下形状记忆效应的影响。研究表明, 经过不同温度退火处理 5min 后, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 薄带的应力-应变曲线由 3 个或者 4 个不同阶段组成。500°C 退火处理可以优化 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 薄带的形状恢复特性。当拉伸变形量为 4.5% 时, 经 500°C 退火处理的试样表现出最大的形状恢复, 这主要是由于析出相的强化作用抑制了位错运动。经 800°C 退火处理的试样表现出最小的屈服应力和形状恢复应变。

关键词: $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 薄带; 形状记忆效应; 退火; 析出相

1 引言

近年来, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 形状记忆合金薄带凭借窄相变滞后、良好的热循环稳定性与优异的形状记忆特性引起了研究者的广泛兴趣^[1]。在实际应用中, 上述性质有利于实现较高的动作频率和较低的能量输入。

早期对 TiNiCu 合金的研究结果表明, 当 Cu 含量超过 10at.%, 采用普通熔炼铸造工艺制备的块状合金非常脆^[2]。然而, 经过适当热处理后的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 薄带表现出优异的塑性以及超弹性和形状记忆效应, 例如, 经过 500°C 退火后, 当变形量超过 12% 时, 薄带仍表现出优异的性能^[3]。 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 薄带通常采用甩带法制备, 并且具有非晶结构, 因此, 通过调整退火工艺, 可以方便地调控薄带的组织结构与性能。迄今

资助信息: 哈尔滨工程大学基金 (HEUFT09016)。

为止, 研究者已经广泛研究了薄带的晶化行为^[4]、马氏体相变^[5,6]、晶体结构与马氏体组织结构^[7]、时效析出^[8]。研究结果表明, $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 薄带的相变顺序为 B2-B19^[1]。B19 马氏体的亚结构为(111)I 型孪晶和(011)复合孪晶^[7]。快淬态薄带在低于 800°C 退火后, 析出与基体共格的 B11 TiCu 相。B11 TiCu 相的析出不仅降低相变温度, 而且增加相变间隔^[5]。

目前对 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 薄带形状记忆效应的研究主要集中在外加应力的条件下, 加热和冷却过程中, 薄带所发生的形状恢复及其与析出相之间的关系, 建立了析出相与约束恢复条件下形状恢复特性之间的关系^[9]。本文在前期工作的基础上, 系统研究了快速退火温度对 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 合金薄带在自由状态下形状恢复的影响, 以期为进一步优化合金的性能提供理论依据和实验参考。

2 试验

试验选用厚度为 30 μm 、宽度为 23 mm 的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 合金薄带。快淬态薄带的微观组织主要是非晶基体，同时含有少量的晶粒^[4]。薄带经金刚石切割机沿带方向直接切割成形状记忆效应测试所需试样。试样的热处理在采用氩气保护的 Jipelec Jetfirst 型快速退火炉实现。具体的试样制备与热处理工艺可参考文献^[9]。退火温度分别为 400、500、600、700、800 $^{\circ}\text{C}$ ，退火时间为 5min。

试样的形状记忆效应测定在装配有温箱的 Instron 8800 型电子万能试验机上测量。试样的标距为 18 mm。温度变化范围为 -70-250 $^{\circ}\text{C}$ 。传感器的最大载荷为 50 N，精度为 0.025 N。采用石英棒作为拉伸棒，以消除热膨胀的影响。应变速率为 $2 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ 。根据前期的研究结果，室温下，退火后的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 薄带处于马氏体状态^[9]。测试过程中，拉伸应变逐渐从 1% 增加到 5.5%，间隔为 0.5%。卸载后，试样被加热到母相状态，恢复原来的形状，然后冷却到室温。使用热电偶记录试样的温度。图 1 所示为试样的应变-温度曲线的示意图，采用图中所示的参数表示试样的形状记忆效应，其中： ϵ 为拉伸应变； ϵ_{EL} 为卸载后弹性回复应变； ϵ_{RE} 为加热到母相后，由于形状记忆效应发生的形状恢复应变； ϵ_{A} 为恢复应变， $\epsilon_{\text{A}} = \epsilon_{\text{EL}} + \epsilon_{\text{RE}}$ ； ϵ_{IR} 为加热后残余的不可逆应变； η 为恢复率， $\eta = \epsilon_{\text{A}} / \epsilon \times 100\%$ 。

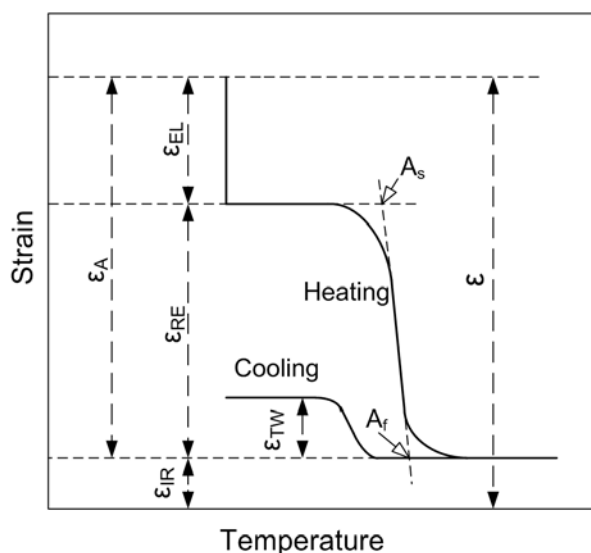


Figure 1. Schematic illustration of measurements of shape memory effect

图 1. 形状记忆效应测试示意图

3 结果与讨论

图 2 所示为不同温度退火 5min 后，试样典型的应力-应变曲线。由图可见，依赖于退火温度，在变形范围内应力-应变曲线可以分为 3 个或者 4 个不同的阶段。仅有经 800 $^{\circ}\text{C}$ 退火 5min 的试样的应力-应变曲线表现出 4 个不同的阶段，如图 2(e) 所示。在第一阶段，应力随应变的增加而迅速增加，变形机制为自协作马氏体变体的弹性变形^[10, 11]。在第二阶段，应力-应变曲线表现出一个并不平坦的应力平台，应力缓慢增加，直到应变到达 2.5%。这一阶段的变形机制主要与马氏体变体的再取向有关^[10, 11]。与 TiNi 合金相比，B19 马氏体变体再取向的应力较低（约 60 MPa）。在第三阶段，随应变的增加，应力线性增加。变形机制为马氏体变体的进一步再取向以及位错的形成^[10, 11]。在第四阶段，塑性变形发生，并最终导致断裂发生。相应的变形机制主要是再取向马氏体变体的塑性变形。仅在经 800 $^{\circ}\text{C}$ 退火 5min 的试样观察到塑性变形，表明其再取向马氏体变体的屈服应力较其他试样低。

不同温度退火处理试样的应力-应变曲线表现出另外一个共同的特征，马氏体变体再取向阶段表现出并不平坦的应力平台，即曲线中并没有出现 TiNi 合金中常观察到的平坦的应力平台。这意味着马氏体变体再取向过程需要应力持续增加，以提供驱动力。这可能是由于晶粒尺寸效应。与普通热处理的试样相比较，快速退火处理试样的晶粒尺寸比较小。在平台区域，马氏体变体再取向的过程均匀进行。由于晶界的限制，局域化的内应力不能够使处于不利取向的相邻马氏体变体再取向。这与在具有较小晶粒尺寸的 TiNi 薄膜中观察到的结果一致^[12]。

根据图 1 所示的方法，由应变-温度曲线得出如下的结果：弹性恢复应变(ϵ_{EL})、形状恢复应变(ϵ_{RE})、恢复应变(ϵ_{A})与不可逆应变(ϵ_{IR})。图 3 所示为拉伸变形对经 400 $^{\circ}\text{C}$ 退火 5min 的试样的形状恢复特性的影响。由图可见，当拉伸应变少于 2% 时，加热后，试样完全恢复其变形。继续增加拉伸应变，由于变形过程中引入了位错，导致试样中出现了不可逆变形。相应地，形状恢复率随拉伸应变的增加而降低。在起始阶段，弹性恢复应变随拉伸应变增加而缓慢增加，之后，增加速度明显加快，这与形状恢复应变的变化趋势不同。图 3 中虚线给出了弹性恢复应变随拉伸应变的弹性变

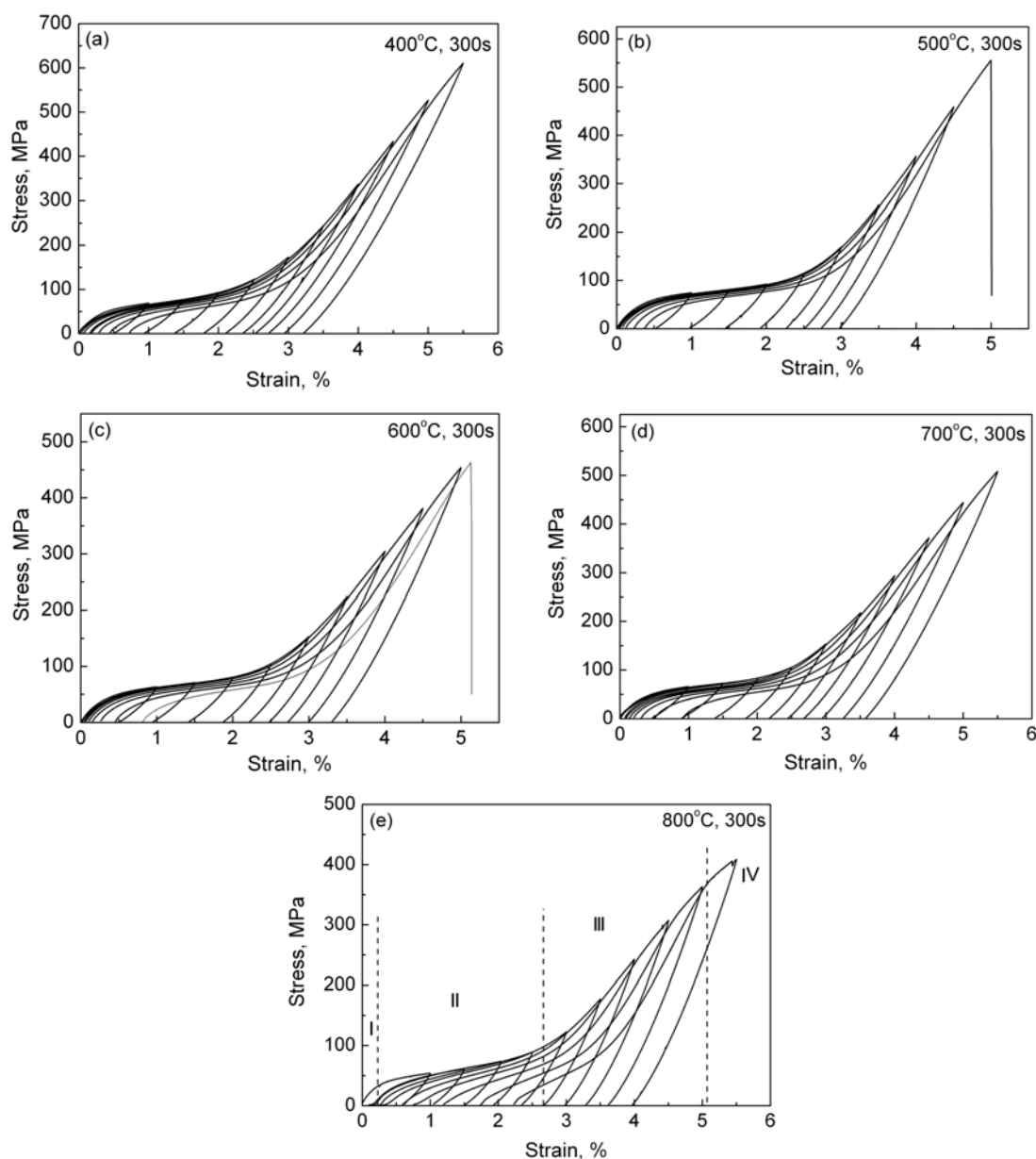


Figure 2. Stress-strain curves of the ribbons annealed at 400 °C (a), 500 °C (b), 600 °C (d), 700 °C (d) and 800 °C (e) for 5 min, respectively (tests performed at room temperature)

图 2. 经 400 °C (a)、500 °C (b)、600 °C (c)、700 °C (d) 与 800 °C (e) 退火 5min 的 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 薄带的应力-应变曲线 (测试在室温进行)

化趋势, 可见, 弹性恢复应变偏离了线性关系, 这主要是由于试样中形成了位错。

图 4 所示为退火温度对不同温度热处理后试样形状恢复特性的影响。拉伸应变为 4.5%。由图可见, 经 500°C 退火 5min 的试样表现出最高的恢复应变, 约为 4.34%。相应地, 此试样表现出最小的不可逆应变。这表明, 经 500°C 退火 5min 的试样抵抗位错运动的阻

力最强。图 4 清楚地表明可以通过适当温度退火可以优化薄带的形状恢复特性。前期研究结果表明^[9], $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ 薄带的形状恢复特性主要与析出相的种类、分布以及数量有关系。薄带中的析出相主要有 B11 结构的 TiCu 相以及 $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ 相, 其中 TiCu 相与基体共格。经 400 °C 退火 5min 的试样不含有任何析出相, 而经 500°C 退火 5min 的试样中主要包含有细小弥

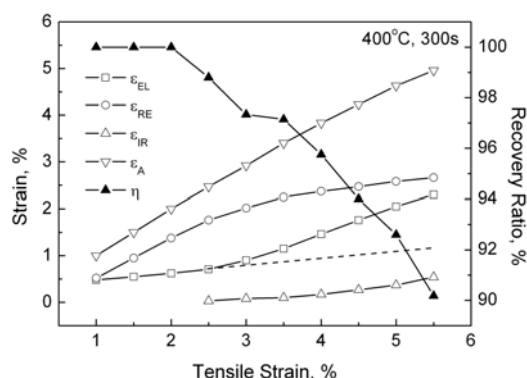


Figure 3. Effect of tensile strain on ε_{EL} , ε_{RE} , ε_A , ε_{IR} and η . The sample was annealed at 400 °C for 5 min

图 3. 拉伸变形对经 400 °C 退火 5min 试样的 ε_{EL} , ε_{RE} , ε_A , ε_{IR} 与 η 的影响

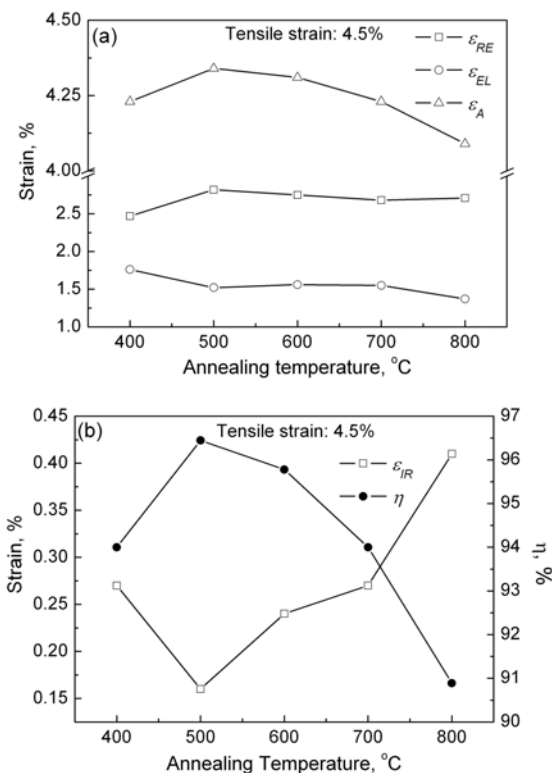


Figure 4. Effect of annealing temperature on ε_{EL} , ε_{RE} and ε_A (a), ε_{IR} and η (b). The deformation strain is 4.5%

图 4. 退火温度对试样的 ε_{EL} , ε_{RE} 与 ε_A (a), ε_{IR} 与 η (b) 的影响。拉伸应变为 4.5%

散分布的 TiCu 相, 因此, 由于析出强化, 试样表现出最小的不可逆应变。当退火温度增加, 析出相进一步长大, 逐渐与基体失去共格关系, 并且试样中出现了与基体不共格的 $Ti_2(Ni,Cu)$ 相, 析出相的数量增加, 导

致参与马氏体相变的试样的体积分数减小, 同时试样抵抗塑性变形的能力下降, 导致不可逆应变增加。最终的结果表现为随退火温度增加, 合金的恢复应变下降。

4 结论

退火对 $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ 薄带的形状记忆效应有显著影响。依赖于不同的退火温度, $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ 薄带的应力-应变曲线由 3 个或者 4 个不同阶段组成, 并且表现出并不平坦的应力平台。经 500 °C 退火 5min 的试样表现出最高的恢复应变, 这主要与析出相的强化作用有关。经 800 °C 退火 5min 的试样表现出最低的屈服应力与恢复应变。

References (参考文献)

- [1] Z L Xie, J Van Humbeeck, Y. Liu, L Delaey. TEM study of $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ melt spun ribbons [J]. *Scripta Materialia*, 1997, 37:363-371.
- [2] T H Nam, T Saburi, K Shimizu. Cu-Content Dependence of Shape Memory Characteristics in Ti-Ni-Cu Alloys [J]. *Materials Transactions JIM.*, 1990, 31:959-967.
- [3] Y Liu. Mechanical and thermomechanical properties of a $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ melt spun ribbon [J]. *Materials Science and Engineering A*. 2003, 354:286-291.
- [4] Y Tong, Y Liu. Crystallization behavior of a $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ melt-spun ribbon. [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 449:152-155.
- [5] H Rösner, P Schloßmacher, A V Shelyakov, A M Glezer. The influence of coherent TiCu plate-like precipitates on the thermoelastic martensitic transformation in melt-spun $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ shape memory alloys [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49:1541-1548.
- [6] G P Cheng, Z L Xie, Y Liu. Transformation characteristics of annealed $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ melt spun ribbon [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 415:182-187.
- [7] Z L Xie, G P Cheng, Y Liu. Microstructure and texture development in $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ melt-spun ribbon [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55:361-369.
- [8] H Rösner, P Schloßmacher, A V Shelyakov, A M Glezer. Formation of TiCu plate-like precipitates in $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ shape memory alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2000, 43:871-876.
- [9] Y Tong, Y Liu, Z L Xie, M Zarinejad. Effect of precipitation on the shape memory effect of $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ melt-spun ribbon [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56:1721-1732.
- [10] Y N Liu, Y Liu, J Van Humbeeck. Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi [J]. *Acta Materialia*, 1999, 47:199-209.
- [11] Y Liu, Z L Xie, J Van Humbeeck, L Delaey, Y N Liu. On the deformation of the twinned domain in NiTi shape memory alloys [J]. *Philosophical Magazine A*, 2000, 80:1935-1953.
- [12] A Ishida, M Sato, T Kimura, S Miyazaki. Stress-strain curves of sputtered-deposited Ti-Ni thin films [J]. *Philosophical Magazine A*, 2000, 80:967-980.