

Ni-Ti-Nb 宽滞后形状记忆合金管接头研究和进展

Research and Development of Ni-Ti-Nb Shape Memory Alloy Pipe-joint with Wide Hysteresis

王磊, 闫德胜, 姜志民, 戎利建

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

WANG Lei, YAN De-sheng, JIANG Zhi-min, RONG Li-jian

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

摘要: 介绍了 NiTiNb 宽滞后记忆合金的发展以及形状记忆合金管接头工作原理。详细论述了 NiTiNb 宽滞后记忆合金管接头制备加工特点, 结构设计思想以及扩径工艺。并介绍了一种气压管道连接用的小尺寸记忆合金管接头的研制。

关键词: 形状记忆合金; 宽滞后; 管接头

中图分类号: TG139+.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 07-0060-04

Abstract: The development of NiTiNb shape memory alloys with wide hysteresis and the working principle of shape memory alloy pipe-joint are reviewed. The characteristic of preparation, principle of structure-design and technology of pre-deformation of the NiTiNb shape memory alloy pipe-joints are discussed. The development of small-scale shape memory alloy pipe-joints applied in pneumatic circuit is introduced.

Key words: shape memory alloys (SMA); wide hysteresis; pipe-joints

形状记忆合金 (SMA) 是 20 世纪 60 年代发展起来的新兴功能材料。合金在低温下变形, 加热到临界温度 (逆相变点) 以上, 通过逆相变恢复原始形状, 称为形状记忆效应^[1]。形状记忆合金因具有宝贵的原始形状的记忆性能, 超弹性和高阻尼特性, 已在航空、航天、电子、机械、医学、家电等方面得到广泛应用。管接头则是最早最成功的工程应用之一。60 年代末, 形状记忆合金管接头最先在美国海军 F-14 战斗机液压系统钛合金管路上作为永久接头使用。至今, 这种管接头在美国各种型号飞机上使用已超过 150 万只, 尚未发现一例失效。现在, 美国军方已规定记忆合金管接头作为军用飞机液压管路连接的唯一许用系统。

1986 年, 美国研制出一种新型 Ni-Ti-Nb 系宽滞后记忆合金^[2]。与传统的 NiTi 二元合金及工程中广泛应用的 NiTiFe 记忆合金相比, 其具有显著优点: 加工成形性能好, 经适当处理后, 相变滞后 (A_s-M_s) 可达 150 °C, 明显宽于 NiTi 及 NiTiFe 记忆合金 (通常为 30 ~ 50 °C), 用其制成的管接头可以在常温下储存和运输, 无需在液氮中保存, 降低了应用成本, 安装时加热到逆相变温度以上即可完成形状恢复, 工程应用方便。美国 Raychem 公司于 1986 年申请了此项技术专利, 并大量生产该种宽滞后记忆合金管接头及器件, 广泛用于航空、航天、海军舰艇、及海上石油平台等

方面, 替代深海水下管路焊接; 亦可用于空间狭小不便焊接施工的管路连接, 其质量及可靠性均优于焊接和螺纹连接。我国从 1990 年开始研究 NiTiNb 记忆合金, 在航空等方面取得了一定的应用。本文就 NiTiNb 宽滞后记忆合金管接头工作原理及近年来研究应用进展进行了详细的论述。

1 形状记忆合金管接头连接方法及工作原理

记忆合金连接件的基本原理是基于记忆合金构件的约束恢复特性。当记忆合金连接件发生形状恢复时, 利用被连接件对其进行位移限制, 构件形状无法达到自由恢复时的尺寸, 从而导致记忆合金连接件对被连接件产生一定的压应力, 达到连接目的。

图 1 为管接头工作原理示意图。以 NiTiNb 形状记忆合金管接头为例, 在母相状态下机械加工成管接头, 接头内径比被连接管外径略小 (图 1a)。将管接头冷却至低温态, 用锥形扩径棒对管接头进行扩径, 扩径后管接头内径比被连接管外径稍大 (图 1b)。装配前, 管接头必须保持在马氏体状态。装配时, 将被连接管插入管接头中, 进行加热, 管接头受热收缩, 与被连接管之间产生紧固力, 实现连接 (图 1c)。将管接头重新冷却到马氏体状态, 由于连接应力作用, 部分马氏体择优取向而形成一定的双程记忆效应, 使得管

径胀大, 连接松弛。在高温下服役时, 由于母相强度降低, 管接头会发生应力松弛, 导致密封性能下降, 一般设定形状记忆合金管接头工作温度上限为 300。

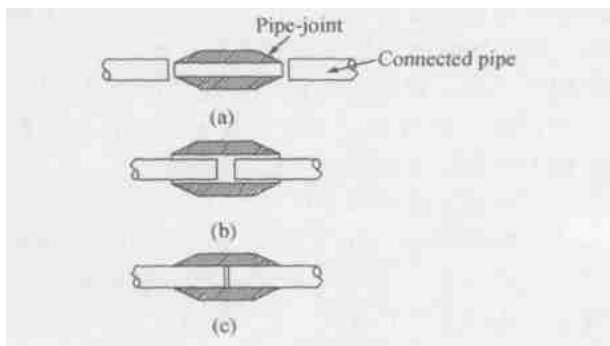


图 1 形状记忆合金管接头工作原理示意图

Fig. 1 Working principle of shape memory alloy pipe-joint

2 NiTiNb 宽滞后记忆合金的加工制备

NiTiNb 宽滞后记忆合金典型成分是 $\text{Ni}_{47}\text{Ti}_{44}\text{Nb}_9$, 其显微组织包含三个相: B_2 结构的 TiNi 基体, bcc 结构的 $\beta\text{-Nb}$ 相, 以及少量 fcc 结构的块状 $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ 相^[3]。研究发现: $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ 相为一硬相, 其含量随着合金中 C, O 等间隙原子含量的增多而增多, 并趋于偏聚态分布, 明显降低合金塑性^[4]。 $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ 相的含量和分布形态是影响合金力学性能的主要因素。因此选择合适的熔炼方法, 有利于降低合金中的 C, O 等间隙原子的含量, 减少 $(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Ni}$ 相, 改善分布形态, 提高合金塑性。

研究发现: $\beta\text{-Nb}$ 相粒子为一软相, 在合金变形时易发生塑性变形, $\beta\text{-Nb}$ 相粒子的塑性变形松弛了马氏体相变所产生的弹性应力场, 降低了马氏体逆转变驱动力, 提高了马氏体的稳定性^[5]。因此记忆合金管接头坯料中的 $\beta\text{-Nb}$ 相的形态及分布对管接头扩径后的相变滞后宽度影响较大, 需要优选热加工 (热轧、热挤压等) 工艺, 使得 $\beta\text{-Nb}$ 相分布均匀、弥散。热加工温度过高, 合金吸氧倾向严重增加, 导致合金性能下降, 而热加工温度过低, 合金塑性差, 不易加工变形, 故存在一温度范围, 在此温度范围内变形, 塑性较高, 强度较低, 较易加工成形^[6,7]。研究发现: 随着变形量的增大, $\beta\text{-Nb}$ 相粒子在合金中分布趋于均匀弥散; 热加工变形可显著提高合金的塑性, 但对屈服强度影响较小, 合金的应变恢复率和相变滞后均随变形量增大而增大。通过对不同变形量合金性能进行比较, 认为 70% 的形变量即可满足制备管接头合金的性能要求^[6]。

郑玉峰等采用正交试验法研究了 NiTiNb 合金在不同切削量、进给量和切削深度下的机械加工性能^[8]。结果表明: 切削速度、进给量、切削深度对切

削力和平均切削温度的影响基本上与 45 号钢相同; 切削宜采用 K 类硬质合金刀具, 最佳切削速度为 40 m/min。

3 NiTiNb 形状记忆合金管接头的结构设计 with 扩径工艺

形状记忆合金管接头具有结构简单、安装方便、装配空间小等优点。记忆合金管接头的结构形式通常有三种: 直筒型、复合型和内脊型。管接头结构形式的选择可根据使用要求的不同、被连接管的外径、壁厚、径向强度等条件来决定。直筒型与复合管接头与被连接管面接触连接, 内脊型与被连接管线接触连接。若被连接管的径向强度足够大, 使用直筒型管接头即能起到提高接触应力, 加强表面结合紧密度的作用, 达到良好的连接效果。而径向强度小的被连接导管在管接头回复收缩时容易发生径缩, 往往无法获得良好的连接效果。

航空用 NiTiNb 宽滞后管接头结构见图 2。管接头的两端设计有凸台, 便于扩径时固定管接头。端部内壁可设计为带有一定锥度的喇叭口, 目的是使管接头与被连接管的接触应力逐渐降低, 避免在端部形成应力集中, 提高连接组件的抗疲劳能力, 并方便扩径^[9]。为保证管接头具有良好的密封性, 可在管接头两端的圆锥形尾部内壁包有一层高分子化合物, 同时起到松弛应力和提高疲劳性能的作用。端部外壁设计为锥形, 目的是通过减小端部的壁厚来减小扩径力, 方便扩径, 端部壁厚约为中部壁厚的四分之一到五分之一。

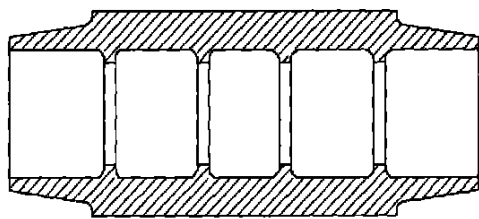


图 2 航空用 NiTiNb 形状记忆合金管接头

Fig. 2 NiTiNb shape memory alloy pipe-joint applied in aircraft

管接头的内径是根据被连接管的材质、壁厚、外径尺寸、形状记忆合金的回复率以及扩径变形量的大小来设计的。要考虑到扩径后管接头的装配间隙 (扩径后的最小内径尺寸与被连接管外径之差) 与加热恢复过盈量 (管接头经扩径及加热自由恢复后的最小内径与被连接管外径之差) 之间的关系。装配间隙的大小同时又与一定扩径量下管接头弹性变形产生的回弹有关。在满足装配要求的前提下, 装配间隙应尽可能小。

管接头的最小壁厚是由使用环境所要求的最大压力和被连接管的弹性性能所决定的^[10]。管接头壁厚的设计标准是能够承受足够大的压力而不发生膨胀变形,并能承受使用过程中的金属疲劳。此外,合适的壁厚使管接头的弹性膨胀量在受压状态下比被连接管的弹性膨胀量小,若是管接头的弹性膨胀量比被连接管大,则容易发生泄漏。而且,通过确定管接头的最小壁厚,可以减轻管接头的重量,这在飞机液压管道连接应用上具有十分重要的意义。管接头内壁设计有内脊,研究发现:内脊的设计可显著增强管接头连接装配件的密封性能以及拉脱力^[10]。内脊的设计是决定管接头密封性能的关键因素。而合适的内脊位置以及高度的设计则取决于被连接管的性能。内脊设计为“V”型或“U”型,保证在扩径中有良好的稳定性,避免失稳变形,又便于机械加工。内脊端面宽度在保证加工性和扩径稳定性的前提下,宽度尽量小。在密封面上形成线接触以提高密封性能。内脊高度和位置的选择应保证内脊受力均匀,保证管接头内脊间的管壁与被连接管有部分接触,提高接头密封性能和连接强度。

研究发现: NiTiNb 合金存在一个特征形变温度和临界形变量范围,在该范围内形变可有效增大相变滞后。同时,应变恢复率仍保持在较高水平, $M_s + 30$ 温度附近变形 16% 被认为是 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 合金较理想的预变形条件^[11]。Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 形状记忆合金管接头的扩径工艺正是根据这一标准并结合实际扩径工艺试验来制定的。

采用锥形扩径棒通过机械挤压对管接头进行扩径。在扩径棒上涂上干膜润滑剂,在管接头与扩径棒间涂覆低温润滑脂与聚乙烯薄膜,可明显降低扩径力,减少扩径棒的磨损和管接头内壁的划伤^[12]。扩径过程可采用多凸台扩径棒单道扩径,或单凸台扩径棒单道或多道扩径。研究发现:扩径速率过快会导致最大扩径力的上升,最大扩径量的下降,管接头易于开裂。可选定一合适扩径速率来保证扩径质量,同时兼顾扩径效率。

4 研究进展

NiTiNb 宽滞后记忆合金管接头以其良好的性能及可靠性在航空领域具有广泛的应用前景。同时,应用于其它领域及特殊环境下的 NiTiNb 宽滞后记忆合金管接头的研究,已受到了人们广泛的关注。通过调整、改进管接头制备工艺,可进一步提高记忆合金管接头性能,满足特殊使用环境的要求。

用于气压管道连接的小尺寸形状记忆合金管接头由于机械加工困难,无法在内壁加工内脊,采用直

筒型管接头,由于被连接管径向强度不高,管接头密封性能无法得到保证。通过在管接头内壁电镀一层软质金属,可明显改善管接头密封性能,满足气压管路的高密封性能的要求。同时,由于管接头内壁平滑无内脊,将连接后的管接头冷却至低温态,由于连接应力作用产生的一定的双程记忆效应使得管接头松弛,实现可拆卸,同时具有不损伤被连接导管表面的优点,极大方便了连接管道的拆装维护。

气压管道连接用的小尺寸 NiTiNb 记忆合金管接头为一简单圆柱体。扩径后管接头内径约为 3.08mm。通过自行研制的电镀装置对扩径后的管接头内壁电镀铜层。选择合适的电镀工艺,可在接头内壁获得一层厚度为 10~20μm 的均匀铜层,选用外径 3.00mm 的薄壁不锈钢导管作为被连接管,经 100℃ 保温 5min 加热连接,铜层与被连接导管管壁紧密结合(见图 3)。对无内脊镀铜记忆合金管接头连接组件进行气密性及拉脱力测试。充入 1MPa 氦气,密封漏率小于 1×10^{-9} Pa·m³/s,而最大拉脱力可达到 1800N。测试结果显示:采用内壁镀铜工艺可有效提高直筒型小尺寸记忆合金管接头密封性能,防止了气体泄漏,同时显著提高了管接头组件的拉脱力。

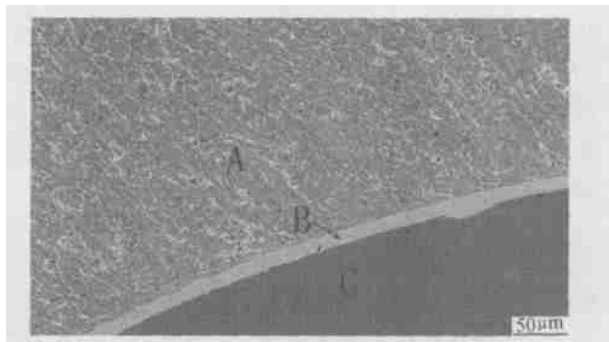


图 3 内壁镀铜管接头连接件截面 SEM 照片
(A - NiTiNb 管接头; B - 镀铜层; C - 被连接导管)

Fig. 3 SEM micrograph of cross section of pipe coupling with inner copper coating
(A - NiTiNb pipe-joint; B - copper layer; C - connected pipe)

研究发现:在高温水环境下使用记忆合金管接头,可采用在接头内外壁表面附上一层耐蚀性能较好的不锈钢的方法,有效防止了高温水对记忆合金管接头的腐蚀^[13],对于在水下应用记忆合金管接头具有十分重要的意义。

本文作者对相同内径不同壁厚的直筒型 NiTiNb 记忆合金管接头,采用相同工艺进行扩径,总形变量保持一致,采用差示扫描量热法(DSC)以及拉脱力、气密实验系统研究了扩径后管接头的回复相变行为以及管接头组件性能。研究结果表明:由于沿径向方向管接头内外壁部分的实际形变量不一致,使得各

部分的相变滞后宽度亦不一致。在加热过程中,管接头的回复相变开始于接头外壁部位,结束于接头的内壁部位;回复相变开始及结束温度间的温区随壁厚的增加而增大。同时,管接头组件的最大拉脱力随管接头壁厚的增加而增大,密封性能也随壁厚的增加而改善。此外,采用 DSC 实验验证了被连接导管对管接头回复相变的阻碍作用:在加热回复过程中,与自由态回复相变相比较,被连接管的存在阻碍了管接头的回复相变,使得相变需要在更高的温度下进行,大大宽化了回复相变的温区。

5 结束语

形状记忆合金器件的研究应用目前正处于发展上升阶段。NiTiNb 宽滞后形状记忆合金管接头以其可靠性高、安装方便等优点有望在航空、核电厂管道以及军工产品中广泛应用。研究改进不同使用环境下的形状记忆合金管接头的结构设计及工艺参数,研究三通、四通以及异型形状记忆合金管接头将使 NiTiNb 宽滞后记忆合金管接头应用到更为广泛的领域。

参考文献

- [1] 赵连城,蔡伟,郑玉峰.合金的形状记忆效应与超弹性[M].北京:国防工业出版社,2001.
- [2] SIMPSON, JOHN A, MELTON, et al. Method of processing a nickel/titanium-based shape memory alloy and article produced therefrom [P]. USA Patent: 4631094, 1986-12-23.
- [3] 赵连城,蔡伟,郑玉峰.合金的形状记忆效应与超弹性[J].北京:国防工业出版社,2001.
- [4] Je J H, Lee Jai-young. Study on the deposition rate of pyrolytic carbon in a tumbling bed [J]. Carbon, 1984, 22 (6): 563- 567.
- [5] Shi R, Li H J, Yang Z, et al. Deposition mechanism of pyrolytic carbon at temperature between 800 ~ 1200 [J]. Carbon, 1997, 35 (12): 1789- 1792.
- [6] Coffin L F. Structure property relations for pyrolytic graphite [J]. J Am Cerm Soc, 1964, 47 (10): 473- 478.
- [7] J L Kaae. The mechanism of the deposition of pyrolytic carbons [J]. Carbon, 1985, 23 (6): 665- 673.
- [8] O Feron, F Langkai, R Naslain. *In-situ* analysis of gas phase decomposition and kinetic study during carbon deposition from mixtures of carbon tetrachloride and methane [J]. Carbon, 1999 (37): 1355- 1361.
- [9] Benzinger W, K J Huettinger. Chemistry and kinetics of chemical vapor infiltration of pyrocarbon [J]. Carbon, 1999, 37 (8): 1311 - 1322.

- [3] Zhao L C. Study of Ti-Ni-Nb Shape Memory Alloys with a Wide Hysteresis [J]. Materials Science Forum, 2000, 327- 328: 23 - 30.
- [4] 张春生,蔡伟,王永前,等. Ni-Ti-Nb 宽滞后形状记忆合金的显微组织和力学性能 [J]. 中国有色金属学报, 1994, 4 (3): 82 - 85.
- [5] ZHAO L C, DUERIG T W, JU STI S, et al. The Study of Niobium-rich Precipitates in a Ni-Ti-Nb Shape Memory Alloy [J]. Scripta Met, 1990, 24: 221- 226.
- [6] 蔡伟,张春生,赵连城. 热变形对 Ni-Ti-Nb 宽滞后记忆合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 1994, 4 (4): 69- 72.
- [7] 张志方,蔡伟,赵连城. 航空用宽滞后 Ni-Ti-Nb 记忆合金管接头研究 [J]. 材料工程, 1992, (7): 187- 188.
- [8] 郑玉峰,韩荣第,蔡伟,等. Ni-Ti-Nb 宽滞后记忆合金的机械加工 [J]. 中国有色金属学报, 1996, 6 (2): 114- 116.
- [9] 景绿路,关德富,樊力伟. NiTiNb 形状记忆合金管接头研究 [J]. 飞机设计, 2002, (2): 52- 56.
- [10] HARRISON, JOHN D, JERVIS, et al. Heat recoverable metallic coupling [P]. USA Patent: 4035007, 1977-07-12.
- [11] 张春生,蔡伟,赵连城. Ni₄₄Ti₄₇Nb₉ 合金的相变滞后和应变马氏体的稳定性 [J]. 金属学报, 1991, 27 (3): A211- A215.
- [12] 王利明. 热变形 Ni-Ti-Nb 记忆合金的显微组织和应变恢复特性 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1996.
- [13] MORI TAKANOBU, KONDO, et al. Shape memory alloy pipe coupling and under water pipes [P]. USA Patent: 5687995, 1997-11-18.

收稿日期: 2003-07-07; 修订日期: 2004-04-20

作者简介: 王磊 (1979-), 男, 硕士研究生, 主要从事 TiNi 基形状记忆合金及形状记忆合金管接头的研究, 联系地址: 沈阳市文化路 72 号中国科学院金属研究所 (110016)。

(上接第 54 页)

- [10] W P Hoffman, F J Vastola, P L Walker. Pyrolysis of propylene over carbon active sites [J]. Carbon, 1985, 23 (2): 151- 161.
- [11] 孟广耀. 化学气相沉积与无机新材料 [M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [12] Vossen J L, Kern W. 薄膜加工工艺 [M]. 刘光诒译. 北京: 机械工业出版社, 1987.
- [13] A W 亚当森著. 表面的物理化学 (下册) [M]. 顾惕人译. 北京: 科学出版社, 1985.
- [14] 谈慕华, 黄蕴元编. 表面物理化学 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985.
- [15] 胡汉起. 金属凝固 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985. 79- 87.
- [16] 尹洪峰, 许永东, 张立同. 热解条件对热解炭沉积模式和形貌的影响 [J]. 无机材料学报, 1999, 14 (5): 769- 774.

收稿日期: 2003-07-18; 修订日期: 2004-02-25

作者简介: 李国荣 (1978-), 硕士研究生, 主要从事粘胶基碳纤维拉伸强度的提高, 表面处理及复合材料的研究工作, 联系地址: 东华大学材料科学与工程学院 (200051)。