

TiNiNb 新型形状记忆合金的工程应用及其 焊接技术研究进展*

Research Progress of Engineering Application and Welding Technology of New Type Shape Memory Alloy of TiNiNb

南昌航空大学航空制造工程学院 陆巍巍 陈玉华 戈军委 付强

[摘要] 概述了 TiNiNb 宽滞后形状记忆合金不同状态的显微组织、性能特点及其工程意义,在此基础上介绍了 TiNiNb 宽滞后形状记忆合金在航空航天、军工产品、建筑桥梁和汽车等结构中的应用情况,分析了相关的焊接技术现状。

关键词: TiNiNb 形状记忆合金 显微组织 形状记忆效应 焊接

[ABSTRACT] The microstructure, properties character at different condition and the engineering significance of TiNiNb wide hysteresis shape memory alloy are summarized. On this basis, the situation of engineering application of TiNiNb wide hysteresis shape memory alloy in aviation and aerospace fields, military products, bridge constructions, buildings and motor vehicles is recommended. At last, the welding processes is analyzed.

Keywords: Memory Alloy of TiNiNb Microstructure Shape memory properties Welding

Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 宽滞后形状记忆合金是在 1986 年以后发展起来的一种新型实用工程记忆合金。该合金经适当变形后相变滞后可达 150℃,无需在液氮中保存,工业应用十分方便^[1]。因为其宽滞的特点,被广泛应用于航空、航天、海军舰艇以及海上石油平台等方面。比如用作战斗机、导弹、装甲车的管接头^[2-5]。随着技术的成熟,该合金的广泛应用已经商业化。近期已经发展到成功使用 TiNiNb 制作高压燃油通道密封塞。在 SMA 的振动和阻尼方面也有研究和进展。记忆合金将在共振频率的调谐和地震预测方面发挥至关重要的作用^[6]。记忆合金的工业应用如此广泛,因此研究其焊接性的好坏意义重大。目前国内外已有学者^[7-9]对 TiNiNb 的焊接进行过研究。比如采用氩弧焊、电阻焊、等离子弧焊、激光焊和钎焊等。传统的熔焊方法因为热输入量大,热影

响区较宽,一方面导致接头焊接之后强度比母材有较大下降,另一方面接头的形状记忆效果也受到很大的影响,所以探索合适的焊接方法意义重大。

1 TiNiNb SMA 的组织、性能特点和工程意义

1.1 TiNiNb SMA 的显微组织和相组成

文献[10]研究了 TiNiNb 形状记忆合金的组织特征。研究发现 850℃热轧后的合金存在织构,基体是立方结构的 NiTi 相,沉淀相主要是 β-Nb 相。850℃热轧后再在 850℃经过 1h 退火,合金中的织构依然存在,基体还是立方结构的 NiTi 相,沉淀相却为 β-Nb 相和单斜 Ti₂Ni₃ 相,其中 β-Nb 相占多数。目前 TiNiNb 宽滞后记忆合金以 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 较为常见。其显微组织包含 3 个相: B2 结构的 TiNi 基体, bcc 结构的 β-Nb 相,以及少量 fcc 结构的块状 (Ti,Nb)₂Ni 相。文献[11]研究发现:(Ti,Nb)₂Ni 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。文献[12-13]中指出 (Ti,Nb)₂Ni 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和焊接工艺,有利于降低合金中的 C、O 等间隙原子的含量,减少 (Ti,Nb)₂Ni 相,改善分布形态,提高合金塑性。β-Nb 相粒子为一软相,在合金变形时易发生塑性变形,β-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。Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 不同状态下的显微组织如图 1 所示。

1.2 TiNiNb SMA 的性能特点

TiNiNb 的力学性能和拉伸温度有关^[14]。在 -90℃ 以下时,β-Nb 相粒子屈服强度较高,相对于 NiTi 基体为硬相,对合金的应力-应变行为影响不大。在 -90℃ 以上时,β-Nb 相粒子为一软相,在应力诱发马氏体相变及随后变形过程中,对塑性变形的影响较大。文献[15]研究了不同热处理条件下的拉伸性能。研究表明一般退火试样和真空退火试样两者的抗拉强度和屈服强度

* 上海航天科技创新基金资助项目(SAST201209)资助。

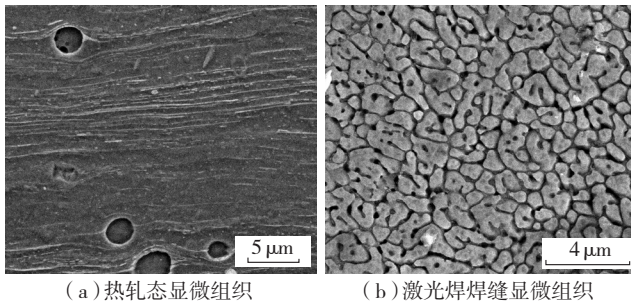


图1 TiNiNb显微组织
Fig.1 TiNiNb microstructure

相差不多。TiNiNb 形状记忆合金拉伸性能见表 1。

形状记忆合金具有的能够记住其原始形状的功能称为形状记忆效应(Shape Memory Effect, SME)。形状记忆效应是通过马氏体相变而完成的,也就是热弹性马氏体相变产生的低温相在加热时向高温相进行可逆转变的结果。文献[1]指出形状记忆功能的实现通常必须通过形状记忆处理。获得单向形状记忆效应的方法一般有 3 种:中温处理、低温处理和时效处理。文献[16]指出 TiNiNb 宽滞后记忆合金存在一个最佳形变量范围,在此范围内形变可使合金的相变滞后达到 145℃,形状记忆效应仍维持在很高的水平(表 2)。含有位错亚结构的马氏体和 β -Nb 相软质点相交截的马氏体具有较高的稳定性,正是应变马氏体的高稳定性使这种合金的制品可以在室温下存贮、运输,具有极大的工程应用价值。

表1 TiNiNb形状记忆合金拉伸性能

试验温度	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	ψ /%
-55℃	914	203	41.0	29.7
室温	798	521	56.7	37.7
200℃	764	387	48.2	39.7

表2 TiNiNb和NiTi合金的相变温度^[17] /℃

合金种类	Ms	Mf	As	Af	As-Ms
TiNiNb	-30.3	-46.2	8.3	26.4	38.6
NiTi	25.0	11.1	5.1	56.0	19.9

阻尼是材料对振动能吸收的量度。文献[18]指出形状记忆合金由于马氏体相变的自协调和马氏体中形成的各种界面及界面运动,而具有很好的阻尼特性。研究表明,当形状记忆合金处于母相状态时,其阻尼最小,当处于母相和马氏体相混合状态时阻尼最大,在完全马氏体状态时,也具有较好的阻尼。肖甫等^[19]研究了不同的 Nb 含量对 TiNiNb 阻尼性能的影响规律,认为处于马氏体或者奥氏体态的 NiTi 相与 β -Nb 相的相界面阻尼机制,是导致合金阻尼性能提高的主要原因。

TiNiNb 的高阻尼性能使其在建筑和桥梁等减震结构中具有很好的应用前景。

陶斌式等^[20]研究了内脊型 TiNiNb 形状记忆合金(SMA)管接头在典型环境中的安全性和耐蚀性能。结果表明,在外加应力、腐蚀介质、航空油压以及高温烘烤等模拟环境因素的作用下,TiNiNb 合金管接头系统能安全可靠的工作,合金表面完整连续,耐蚀性能优良。

2 TiNiNb SMA 的工程应用研究

2.1 记忆合金管接头

形状记忆合金最成功的应用是记忆合金管接头和紧固件。最初用于战斗机、导弹的记忆合金管接头是 NiTi 合金^[2]。但是由于 NiTi 管接头对温度的变化较为敏感,因此使用时必须要储存于液氮中。而 TiNiNb 管接头具有宽滞后效应,在室温时就可以加工、储存和运输,因此成为近年来研究的热点。文献[3]研究改进型的航空用管接头。如图 2、图 3 所示,不断改进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 TiNiNb 宽滞后记忆合金管接头应用到更为广泛的领域。

记忆合金连接件的基本原理基于记忆合金的形状记忆效应。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。将管接头冷却至低温态(马氏体状态),再用锥形扩径棒对管接头进行扩径,然后进行加热。接头受热收缩抱紧被连接管从而实现连接。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。常用的接头形式有 3 种:直筒型、复合型和内脊型。记忆合金的管接头密封性和疲劳性能都能满足设计要求^[3]。

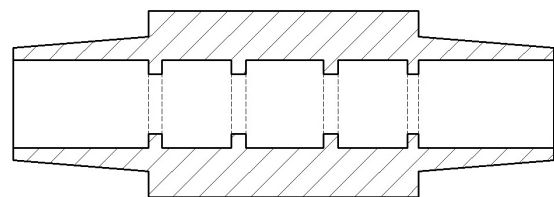


图2 航空用TiNiNb形状记忆合金管接头^[15]

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

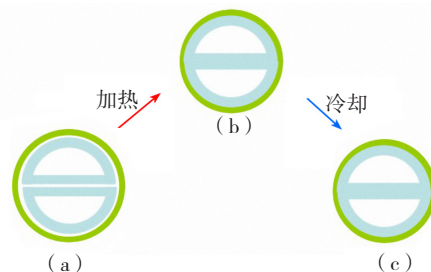


图3 TiNiNb 管接头示意图^[16]

Fig.3 Diagram of TiNiNb couplings

文献 [5] 介绍了记忆合金管接头在装甲车辆上的应用。给出了管接头内、外径的优化方案。并在此基础上提出了管接头随温度变化时的应力应变关系。研究表明记忆合金管接头在装甲车辆上的应用是成功的,解决了装甲车辆的油管、水管、气管慢性泄漏现象。

2.2 建筑和桥梁抗震结构

赵可昕等^[21]利用 SMA 对结构的振动进行控制并在线监测结构内部应力、温度、损伤等情况,通过自适应调整、自修复等方式减轻结构所遭受的各种危害,从而提高结构的安全性和可靠性。因此,针对桥梁、建筑、大跨度空间结构和海洋平台等建筑土木结构,研发相应的 SMA 产品成为研究热点。SMA 具有超弹性特性和高阻尼特性,含 SMA 的结构可以显著增加系统的阻尼,减小结构的动力反应,可以用它制作各种形式的阻尼耗能装置。意大利 Giorgio 的钟楼在 1996 年 10 月 15 日的地震中受损严重^[22],随后 Indirli 等使用 SMA/钢组合杆对其进行了修复。将 SMA/钢组合杆置于钟楼侧面,底部锚于结构基础,增强结构强度并提高其振动频率。加固后的建筑在 2000 年同样强度地震中没有遭到毁坏。李忠献等^[23]提出应用形状记忆合金对斜拉桥的参数振动实施半主动控制。结果表明,对斜拉桥参数振动进行 SMA 半主动控制,不仅大幅降低了斜拉索和桥面板的振动,而且能够有效抑制斜拉桥参数共振的发生。薛素铎等^[24]提出一种新型 SMA 阻尼器,并就其在大跨空间结构中的减振控制理论和方法进行了相应的探讨,地震反应时 SMA 阻尼器可有效减小结构地震反应。文献 [4] 中介绍了用于加固桥墩的 TiNiNb 弹簧。这种弹簧也是利用 SMA 的形状记忆效应。TiNiNb 弹簧在加热或通电后收缩,产生的回复力可以抱紧柱体,防止柱体的径向屈服。

2.3 TiNiNb 密封塞

TiNiNb 近来最成功的应用是用作高压燃油通道密封塞^[25]。典型的重型柴油燃料喷射器包括弹簧控制阀、活塞缸和一个连接二者的燃油管道。阀门能控制燃油通过燃油管道供给活塞缸。活塞加压使燃油达到超过 32000 磅的高压燃料通过喷射嘴注入燃烧室。在制造的过程中,燃油输送管道要从注入体外部钻孔,每开完一个新孔后要求密封。传统的封装方法是采用钎焊钢塞的方法,但是在长期的循环压力下很容易失效。而使用高压燃油通道的 TiNiNb 塞能更加可靠的密封,并且比钎焊钢塞在更低的温度下安装。先把 TiNiNb 塞制造成直径比燃油通道略小的长柱状,然后把塞子插入到输油管道开口的末端,再加热使其回复。回复过程中产生很大的拘束力,使圆柱面紧密贴合,足以抵挡巨大的循环应力。

3 焊接技术现状

吴冶等^[8]研究了 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 形状记忆合金的氩弧焊。焊后在适当温度退火处理可显著改善焊缝的显微组织,得到细小、均匀的等轴晶,从而提高了焊缝的力学性能,室温下表现出较高的拉伸强度和延伸率。焊后未经退火处理的试样,室温拉伸断口均位于焊缝金属的熔合区内,微观断口存在明显的解理台阶,为典型脆性断裂。退火处理后,断口位于近焊缝处的热影响区内,是韧窝型断口,属塑性断裂。韧窝内镶嵌有 $(Ti,Nb)_2Ni$ 相,该相内部及其与基体交界处存在有明显的微裂纹。带焊点丝材经退火处理后在 60℃ 下变形,最大弯曲可恢复应变约为 5%,表明焊点处仍具有一定的记忆效应。氩弧焊焊后热影响区和变形较大,出现显微裂纹,形状记忆性能很差,不适合于焊接薄片状的形状记忆合金。成志富、张益坤等人^[9]研究了 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 形状记忆合金的丝材的等离子弧焊。接头形式为搭接,母材厚度为 2mm。焊接接头整体的晶粒较为细小,焊接热影响区为 50~60 μm ,焊接接头的形状恢复率为母材的 89.6%,焊接接头经热处理的抗拉强度为 499MPa。焊接接头的抗拉强度经过合适的热处理强度得到明显的提高,通过比较不同的热处理状态,得到最佳热处理工艺为 500℃ 下 1h 退火处理。焊接接头的断口形貌为等轴微坑断裂,母材的断口形貌为沿孪晶界的解理断裂。热轧态 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 母材的抗拉强度约为 900MPa,等离子弧焊的焊接接头强度相比母材有很大的下降。

使用传统的氩弧焊、电阻焊等焊接方法时,由于热输入量大,热影响区晶粒粗化,导致接头脆化和形状记忆效应的降低。焊缝区析出脆性化合物会使焊缝脆化,影响接头的力学性能。通过铸态 TiNiNb 的金相组织可以看出,黑色区域为 NiTi 基体,体心立方。基体中含少量块状 $(Ti,Nb)_2Ni$,可能为断裂时的裂纹源。白色区域为网状共晶软相。黑色颗粒为氧化物 $(Ti,Nb)_4Ni_2O$,熔点高、硬而且脆,可能为断裂时的裂纹源^[26-28]。因此焊接实验时应该探索抑制这些有害物质产生的措施,提高接头的力学性能和形状记忆性能。文献 [29] 研究 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金的氧化物。在 450℃ 下轻微氧化,600~800℃ 时氧化膜外层主要是 TiO_2 ,内层为富 Ni 的 Ni_3Ti 层。 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 合金中的 Nb 元素减少了 TiO_2 中的氧空位,形成的富 Nb 阻挡层,能有效的抑制 Ti 元素向外扩散,同时也阻挡了氧向内扩散,降低了氧的固溶度,从而抑制了 Ni_3Ti 层中 Ni 元素的进一步氧化,提高了合金的抗高温氧化性能。尽管里层不容易被氧化,但是对于薄板而言,表面氧化层已经可能对接头的组织和性能产生较大影响,因此有必要采取保护措施,防止焊接时接头

被氧化。陈庚等^[7]研究了 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 形状记忆合金的激光焊接。试样厚度为 1mm。作者通过分析激光焊接的组织与性能,认为利用激光焊接状记忆合金是一种较理想的焊接方法。焊缝主要是由 TiNi 基体相和 $\beta-Nb$ 相组成的共晶组织, $\beta-Nb$ 在 TiNi 基体相晶界和晶内分布不均匀,接头各区域的显微硬度均高于母材,室温下表现出较高的抗拉强度。但是作者并没有对激光焊接参数进行优化,也没有测试焊接接头的回复力、相变温度等形状记忆性能。

密歇根州立大学的 David 等^[30]利用 TiNiNb 的显微组织中包含接近纯 NiTi 共晶相和 Nb 相的原理,研究了一种关于 TiNiNb 的新型钎焊技术。当温度高于 1170℃ 时, NiTi 伪共晶体熔化,形成一个新的钎焊系统。凝固之后形成有序的 NiTi 和无序的 Nb。熔化的共晶液体含 Ti 量较高,具有很好的润湿效果,并能去除表面的氧化膜,不需要钎剂就能实现很好的焊接。凝固的钎焊接头不仅强度和延展性好,而且具有很好的耐腐蚀性和生物兼容性。

从以上文献可知,对于记忆合金焊缝组织性能的研究还较少。由于焊接热作用,接头的组织必然会发生变化,因此对应的形状记忆性能、回复力、相变温度也必然产生影响,所以很有必要对接头的形状记忆性能作进一步的研究。此外焊接接头热处理后对记忆性能的影响也尚不明确。激光微焊接是从激光焊接中发展起来的^[31]。由于具有高能量密度、深穿透、高精度、适应性强、焊接速度快、热影响区小、焊接应力和变形小等特点而成为薄片状和丝状材料连接的重要方法^[32]。因此使用激光焊接 $Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$ 形状记忆合金从理论上能获得性能优异的接头性能。

4 结束语

形状记忆合金器件的研究应用目前正处于迅速发展阶段。TiNiNb 宽滞后形状记忆合金以其可靠性高、安装方便等优点,已经成功的应用于飞机、导弹、装甲车、建筑和桥梁等。由于形状记忆合金具有的特殊性能,已经引起许多学者的广泛关注,在各个领域的应用广度和深度也在不断拓宽。随着制造加工技术的日益成熟,记忆合金的优点有望在航空、核电厂管道以及军工产品中进一步开发应用。虽然形状记忆合金已大量应用于很多产品,但毕竟还处于研发阶段,还存在如相变温度的控制、疲劳性能研究、形状记忆性能的测试、合适的焊接方法和工艺等问题,因此还有待于更加深入的了解和研究。

参考文献

[1] 徐祖耀,江伯鸿.形状记忆材料.上海:上海交通大学出版

社,2002.

[2] 曹云红.形状记忆合金的发展及其在导弹与航天领域的发展.宇航导弹,2000(10):60-63.

[3] 王磊,闫德胜,姜志民.Ni-Ti-Nb 宽滞后形状记忆合金管接头研究和进展.材料工程,2004(7):60-63.

[4] Mochul S. Seismic Retrofit and Repair of Reinforced Concrete Bridge Columns Using Shape Memory Alloy Spirals. Urbana, Illinois, 2012.

[5] 陈威,李运良,刘礼华.Ni-Ti-Nb 记忆合金管接头在装甲车辆上的应用.机械工程师,2005,5:18-21.

[6] Wu M H, Schetky L M. Industrial applications for shape memory alloys. Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, 2000.

[7] 陈庚,赵兴科,陈刚,等.TiNiNb 合金激光焊接接头的组织与性能.热加工工艺,2008,37(17):99-101.

[8] 吴冶,孟祥龙,蔡伟,等.Ni47Ti44Nb9 合金丝弧钎焊接头的显微组织和力学行为.材料科学与工艺,2005,13(5):312-319.

[9] 成志富,张益坤.TiNiNb 形状记忆合金丝材等离子焊接工艺研究.2008 全国荷电粒子源、粒子束学术会议论文集,2008,285-289.

[10] 莫华强.TiNiNb 形状记忆合金的组织研究.核动力工程,2003,24(6):559-562.

[11] 张春生,蔡伟,王永前,等.Ni-Ti-Nb 滞后形状记忆合金的显微组织和力学性能.中国有色金属学报,1994,4(3):82-85.

[12] Zhao L C, Duerig T W, Justl S, et al. The Study of Niobium-Rich Precipitates in a Ni-Ti-Nb Shape Memory Alloy. Scripta Met, 1990(24):221-226.

[13] 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.中国有色金属学报,1994,4(4):69-72.

[14] 张志芳,张春生,骆万春.Ni-Ti-Nb 系宽滞后记忆合金的组织、性能及其在航空工业中的应用.材料导报,1992(2):18-20.

[15] 郑丽璇,李宁.热处理对 TiNiNb 合金的力学性能影响.热加工技术,2005(2):34-36.

[16] 景绿路,关德富.TiNiNb 形状记忆合金管接头研究.飞机设计,2002,2:52-56.

[17] Choia E, Yang K T, Tae G H. Seismic retrofit for RC columns by NiTi and TiNiNb SMA wires. EDP Sciences, 2009.

[18] 邢德进,李忠献.形状记忆合金在土木工程中的研究与应用.材料导报,2006,20(8):62-68.

[19] 肖甫,赵新青,徐惠彬.(NiTi)50-0.5x Nb_x 形状记忆合金的阻尼性能及力学性能.金属学报,2009,45(1):18-24.

[20] 陶斌式,李松梅,刘建华.TiNiNb 形状记忆合金管接头的耐蚀性能.金属学报,2006,42(1):99-102.

[21] 赵可昕.形状记忆合金在建筑工程中的应用.材料开发与应用,2007,6(22):40-46.

[22] Desroches R, Smith B. Shape Memory Alloys in Seismic Resistant Design and Retrofit: A Critical Review of their Potential and Limitations. Journal of Earthquake Engineering, 2003,7(3):1-15.

[23] 李忠献,张媛,丁阳.轻轨铁路站桥结构体系抗震分析与隔震研究.地震工程与工程震动,2003:163-168.

[24] 薛素铎,卞晓芳.SMA-MR 阻尼器在大跨度挑篷结构中的

(下转第 102 页)

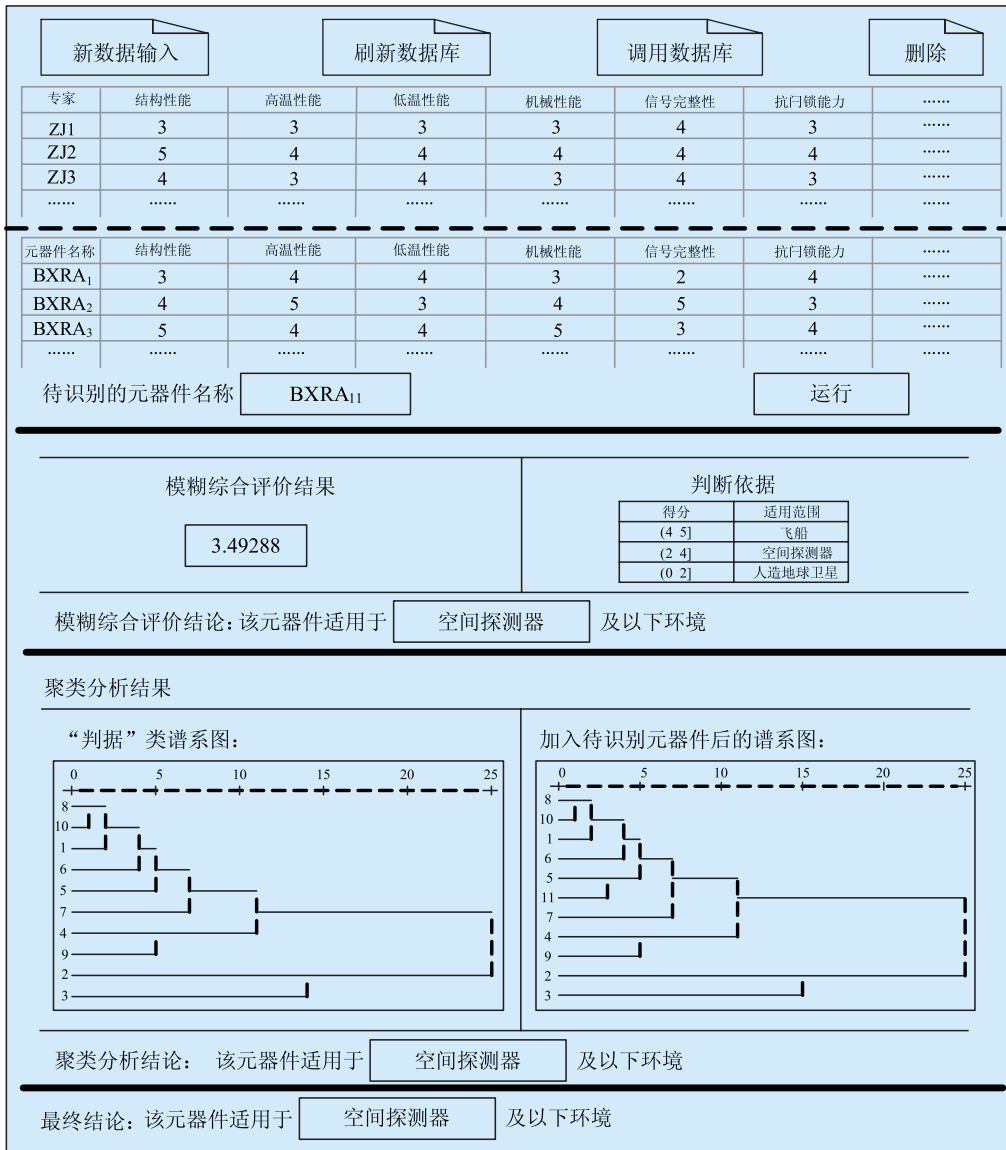


图3 BXRA₁₁应用环境识别最终结果图

Fig.3 Final identification result chart of application environment of BXRA₁₁

文中所提到的思想和方法可以给航天企业带来如下启示:(1)在元器件识别过程中,出于谨慎性原则,可以采用两种差别较大的识别方法,并对不同结论进行慎重选择,可以在很大程度上保证应用结果的可靠性;(2)通过软件系统的设计与开发可以有效的帮助航天企业对相关数据进行有效存储,这些数据可以作为日后进行相关分析的基础,从而可以有利于航天企业的历史数据追溯和渐进式发展;(3)该系统的开发除了可以帮助航天企业进行元器件应用环境的识别,还可以在在一定程度上促进航天企业信息化的发展。

参考文献

[1] 吴雷,刘沛,刘正高.我国宇航元器件保证信息系统的构建

及运行.航天标准化,2011,31(2):16-23.

[2] 诸一维,蔡娜,王敬贤.从ESCC的0级标准看欧洲宇航元器件的管理思路.质量与可靠性,2009,30(2):53-54.

[3] 卿寿松,夏泓,张月逸.加速构建中国宇航元器件标准体系,大力支撑宇航元器件产品体系建设.航天标准化,2010,33(2):7-10.

[4] 张运凯,王方伟.基于模糊聚类和信息熵的综合评价算法.吉林大学学报(信息科学版),2004,22(6):643-647.

[5] 王鑫,王洪国,张建喜,等.聚类分析方法及工具应用研究.计算机科学,2006,33(2):197-200.

[6] 梁彦冰,崔雪松.SPSS 15.0统计分析与实践应用宝典.北京:中国铁道出版社,2008:326-355.

(责编 日午)

(上接第97页)

减振控制研究.空间结构,2005,(2):1-3.

[25] Wu T. TiNiNb plugs for sealing high pressure fuel passages in fuelinjector applications. International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies.2000.

[26] 金伟,曹明洲,杨锐,等.氧含量对Ni47Ti44Nb9合金组织和相变行为的影响.金属学报,2002,38:510-513.

[27] Liu W, Zhao X Q. Mechanical properties and transformation behavior of TiNiNb shape memory alloys. Chinese Journal of Aeronautics, 2009(22): 540-543.

[28] 郑丽璇. TiNiNb合金的形状记忆性能和物理力学性能的研究.成都:四川大学,2005.

[29] 金伟,曹明洲,杨锐,等.氧含量对Ni47Ti44Nb9合金组织和相变行为的影响.金属学报,2002(38):510-513.

[30] David S, Grummon K L. A New Method for Brazing Nitinol Based on the Quasibinary TiNi-Nb System. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007, 48: 1-7.

[31] 田艳红,王春青,刘威.微连接与纳米连接.北京:机械工业出版社,2010.

[32] 刘正坝.高能束加工技术.北京:航空工业出版社,2003.

(责编 小城)