

# NiTiNb 形状记忆合金管接头的耐蚀性能\*

陶斌武 李松梅 刘建华 李佳峰 史俊秀

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要** 采用模拟环境腐蚀实验、电化学腐蚀实验, 结合 SEM 等手段, 研究了内脊型 NiTiNb 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, NiTiNb 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. 电化学腐蚀测试表明该合金在 NaCl 溶液中具有较好的耐蚀性能, 90 °C 时点蚀电位约为 240 mV, 腐蚀电流密度只有约 30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . 随着 NaCl 溶液温度的降低, 合金的腐蚀电流密度变小, 腐蚀电位正移, 合金的耐蚀性提高. NiTiNb 合金在 NaCl 溶液中的电化学阻抗谱 (EIS) 由单一的容抗弧构成, 这与表面生成了一层与基体紧密结合的致密  $\text{TiO}_2$  保护膜有关, 它对提高合金在溶液中的耐蚀性能有利.

**关键词** NiTiNb, 形状记忆合金 (SMA), 腐蚀, 电化学阻抗谱 (EIS)

中图分类号 TG174

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)01-0099-04

## CORROSION RESISTANCE OF NiTiNb SHAPE MEMORY ALLOY AS PIPE COUPLING

TAO Binwu, LI Songmei, LIU Jianhua, LI Jiafeng, SHI Junxiu

School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083

Correspondent: LIU Jianhua, professor, Tel: (010)82317103, Fax: (010)82317103, E-mail: liujh@buaa.edu

Manuscript received 2005-04-18, in revised form 2005-07-04

**ABSTRACT** Reliability and corrosion resistance of the NiTiNb shape memory alloy (SMA) couplings in typical service environments were studied by simulated accelerated corrosion test and electrochemical corrosion test. The couplings showed high reliability and corrosion resistance in environment influenced by stress, corrosion solutions and heat radicalization, due to forming a continuous film on the surface of the alloy. High corrosion resistance of the coupling alloy was confirmed by measurements of characteristic potentials and polarization curves in NaCl solutions. The pit potential is 240 mV and the corrosion current density is only 30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  in NaCl solution at 90 °C. The current density increased and corrosion potential shifted positively as the temperature of NaCl solutions decreased, which indicated the protection of the film formed improved. The electrochemical impedance spectrum (EIS) consisted of only single semi circle, showing a high charge transfer reaction resistance and a high corrosion resistance. It is believed that the compact  $\text{TiO}_2$  film on the surface of NiTiNb alloy contributed much to the high corrosion resistance of NiTiNb coupling in the solutions.

**KEY WORDS** NiTiNb, shape memory alloy, corrosion, EIS

管接头是形状记忆合金最成功的应用领域之一, 尤其是在航空液压管路系统中, 以形状记忆合金制造的各种管接头具有很高的可靠性<sup>[1]</sup>. 目前, 许多国家都在飞机、核反应堆以及深海石油、天然气管道中优先考虑使用形状记忆合金管接头. NiTiNb 合金是 1986 年美国 Raychem 公司在 TiNi 形状记忆合金的基础上首先研制成功的, 它的最大优点就是具有“宽相变滞后”性能, 且强度高、加工成形性能好. 用该合金制成的管接头及器件可在常温下

存储、运输, 安装方便、可靠, 已广泛用于航空航天、核能、海洋工程等领域的关键零部件中<sup>[2,3]</sup>.

文献 [4—6] 报道了 NiTiNb 合金在航空液压管路系统应用方面取得的进展, 对 NiTiNb 合金管接头的工作原理、设计、加工及安装使用等进行了深入的研究. 但有关该类管接头在服役环境中的使用安全性鲜有报道<sup>[7]</sup>. 此前研究表明 NiTiNb 合金具有良好的抗高温氧化性能<sup>[8]</sup>, 在航空液压管路系统中作为中温管接头具有可靠的热稳定性. 本文针对航空液压管接头典型服役环境的特点, 研究了 NiTiNb 合金管接头系统在模拟服役环境下的安全性能, 特别是耐蚀性的研究, 对掌握该合金在实际服役环境下的可靠性以及寿命预测具有重要意义.

\* 收到初稿日期: 2005-04-18, 收到修改稿日期: 2005-07-04

作者简介: 陶斌武, 男, 1979 年出生, 博士生

## 1 实验方法

### 1.1 管接头系统结构

实验采用的 NiTiNb 合金管接头, 其名义成分 (原子分数, %) 为 Ni47Ti44Nb9, 管接头系统的结构如图 1 所示. 管接头为内脊型, 其内壁有 4 圈梯形凸台, 以线接触方式与被连接的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢管进行连接, 确保连接具有良好的密封性和连接强度. 管接头的两端设计有凸台, 便于扩径时固定管接头.

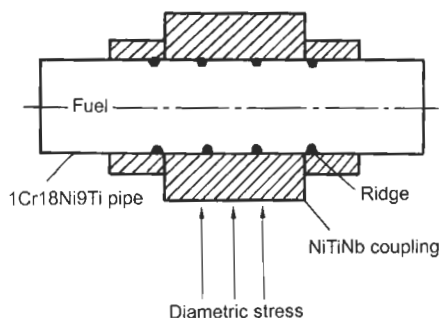


图 1 管接头系统结构示意图

Fig.1 Sketch of pipe coupling system

### 1.2 环境模拟腐蚀实验

腐蚀实验在自行研制的“导管连接件模拟服役环境腐蚀实验系统”上进行. 实验前参照相关标准方法对管接头系统进行了气密性、耐油压、拉脱强度、振动等检测, 合格的管接头系统随后进行环境模拟腐蚀实验. 如图 1 所示, 在系统中打入 10 号航空油, 保持 28 MPa 油压, 在管接头处施加径向弯曲应力, 大小为 NiTiNb 合金的 85% 屈服强度. 然后将管接头系统进行浸泡和热烘烤交替腐蚀实验, 其中浸泡溶液为 6% (6 g/L) 的 NaCl 溶液, 温度为 90 °C, 浸泡时间为 5 min, 热烘烤在 60 °C 的空气中进行, 时间为 25 min. 交替腐蚀实验按设定的 200 cyc 自动进行.

采用扫描电镜 (SEM) 观察腐蚀后管接头系统典型部位表面和截面腐蚀形貌.

### 1.3 电化学腐蚀实验

切取 NiTiNb 管接头合金制成腐蚀电极, 采用三电极体系对比研究合金在两种典型环境中的抗腐蚀性能. 测试溶液为 6% NaCl 溶液, 温度分别为 90 和 35 °C. 以铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 文中所有电极电位均相对于饱和甘汞电位. 电化学测试在 CHI660A 电化学工作站上进行, 交流阻抗扰动信号幅值为  $\pm 5$  mV, 频率范围为 0.01—100 kHz.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 管接头系统在模拟环境中的腐蚀性能

图 2 显示 NiTiNb 管接头系统腐蚀实验前、后的外观形貌变化情况. 腐蚀实验前, 管接头系统表面平滑而光

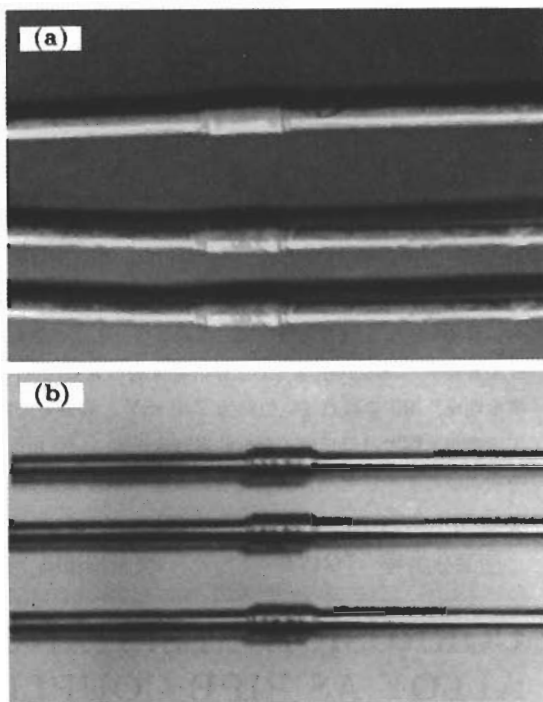


图 2 管接头系统腐蚀前后表面宏观形貌的变化

Fig.2 Surface macro-morphologies of pipe coupling system before (a) and after (b) corrosion

亮, 腐蚀后外表面失去金属光泽并沉积上少量盐分, 但腐蚀程度甚微; 另外, 管接头系统因受径向应力作用发生了轻微的弯曲. 经 200 cyc 的交替腐蚀后, NiTiNb 管接头未发现破坏性腐蚀 (如宏观腐蚀断裂等), 系统仍能保持良好的密封性能, 经检测未发生渗漏现象. 可见, NiTiNb 管接头在该环境中耐蚀性优良, 管接头系统在服役环境中具有很好的安全和可靠性.

由于管接头系统在环境模拟腐蚀实验中同时受到应力、腐蚀介质、航空油、热烘烤等环境因素的影响, 且管接头系统存在着配合间隙、接头缝隙以及异种金属接触等复杂情况, 因此存在着发生多种腐蚀的危险. 为此, 腐蚀实验后将管接头采用线切割的方法进行分解, 选取各典型部位观察其微观腐蚀形貌.

图 3 为 NiTiNb 管接头腐蚀实验后沿径向切割得到的低倍 (图 3a)、高倍 (图 3b—d) 截面 SEM 腐蚀形貌像. 可见, 不论是暴露在腐蚀环境中的管接头外壁 (图 3b), 还是与不锈钢管接触的管内壁 (图 3c), 其微观表面都很平整连续, 腐蚀程度很轻, 能谱分析表明表面被一层白色的薄而致密的氧化膜 ( $\text{TiO}_2$ ) 覆盖. 另外, 在管接头和被接管道相连接的配合间隙部位, 介质几乎不流动, 是发生缝隙腐蚀的危险部位. 然而观察发现, NiTiNb 管接头和不锈钢管的配合间隙处虽然沉积了一些盐类, 但两种合金材料都完好无损, 表现出良好的抗缝隙腐蚀性, 如

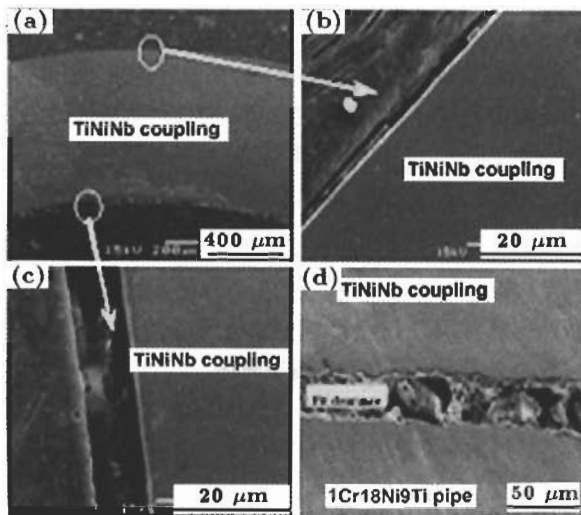


图 3 NiTiNb 管接头腐蚀后径向截面不同部位的 SEM 腐蚀形貌

Fig.3 SEM cross section morphologies of the NiTiNb coupling after corrosion (EDX indicated white film is  $\text{TiO}_2$  film)

- (a) low magnified morphology
- (b) local magnification of exterior surface in Fig.3a
- (c) local magnification of inner surface in Fig.3a
- (d) for fit clearance between NiTiNb coupling and 1Cr18Ni9Ti pipe

图 3d 所示. 从另一方面看, 虽然实验中少量溶液能进入管接头与导管连接端口的间隙, 但实验中未发现有漏油现象, 可以证明内脊型管接头的四个内脊在管接头系统的密封性能中发挥了关键作用, 能够确保液压油路安全、可靠地工作.

类似的, 将腐蚀实验后的 NiTiNb 管接头沿轴向切割, 然后根据所处环境、受力状况等影响因素不同, 选取典型部位进行截面微观腐蚀形貌观察, 结果如图 4 所示. 与径向截面的观察结果一致, NiTiNb 管接头内脊表面、径向受力点、台阶交界处以及接头端口等部位在实验环境中的耐蚀性都非常好, 考虑到这些部位通常都较易发生各种腐蚀, 因此这种优良的耐蚀性是由于合金表面覆盖的氧化膜具有良好保护性的原因.

## 2.2 NiTiNb 合金的电化学腐蚀特性

上述腐蚀实验表明 NiTiNb 管接头在模拟环境中具有良好的耐蚀性能. 为进一步研究耐蚀机理, 本文对比测实了该合金在 90 °C 和 35 °C 的 6%NaCl 溶液中的电化学腐蚀特性. 采用动电位扫描法测实该合金在两种溶液体系中的阳极极化曲线, 从开路电位 ( $E_{ocp}$ ) 开始以 0.5 mV/s 的速度正向扫描, 并在阳极电流达到一定值后回扫至开路电位.  $E_{ocp}$  反映了合金在自然状况下的腐蚀敏感性, 点蚀电位  $E_b$  表示合金点蚀萌生时的电极电位, 保护电位  $E_p$  则表征了点蚀不发展和不会产生新点蚀的最高电位 [9].

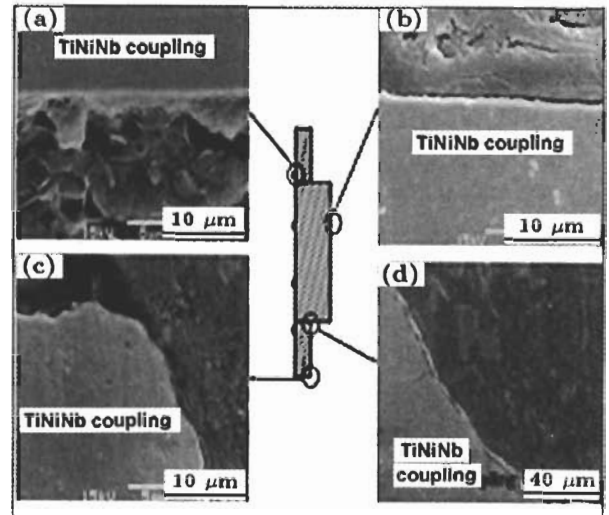


图 4 NiTiNb 管接头腐蚀后轴向截面不同部位的 SEM 形貌

Fig.4 Axial section morphologies of inner ridge (a), exterior (b), step (c) and corner (d) of the NiTiNb coupling

合金电极在 90 °C 溶液中  $E_{ocp}$  达 -520 mV,  $E_b$  达到 240 mV,  $E_p$  为 -380 mV. 说明合金在该体系中的表面氧化膜稳定性较好, 耐点蚀性较强. 相比之下, 合金在 35 °C 溶液中的上述腐蚀电位分别为 -430, 420, -160 mV, 均向正移, 显然随着环境温度降低, 合金表现出更好的耐蚀性能. 另外  $|E_b - E_{ocp}|$  值越大表示合金的氧化膜越稳定, 而  $|E_b - E_p|$  值越小则表示合金氧化膜的自修复能力越强 [10]. NiTiNb 合金氧化膜在 NaCl 溶液中具有较好的稳定性和自修复能力, 但随着溶液温度升高, 保护膜相对较容易破裂且难修复. 阳极极化腐蚀后发现, 90 °C 溶液中电极表面点蚀数较多, 且蚀坑比 35 °C 时电极的更大更深.

图 5 是 NiTiNb 合金浸入不同温度溶液中静置 10 min 后测得的极化曲线. 合金在不同温度下的极化曲线相似, 腐蚀电流密度都较小, 90 °C 的时腐蚀电流密度约为  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 而 35 °C 时只有约  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 表明了 NiTiNb 合金在 NaCl 溶液中良好的耐蚀性能. 从极化曲线的阳极段分析: 开路电位附近, 电流密度随着电位的升高而增大较快, 这时合金发生了轻微的阳极溶解; 电位升高, 电流密度随电位的增大而缓慢变大, 合金腐蚀受到了抑制; 在之后较宽的阳极电位范围内, 两种溶液温度下合金的腐蚀电流增长速度明显放慢, 这是因为在阳极极化条件下合金表明生成保护性较好的氧化膜. 比较而言, 90 °C 溶液中合金的腐蚀电流密度比 35 °C 中的高约一个数量级, 且腐蚀电位负移, 腐蚀电流都向高电流密度方向移动, 表明耐蚀性能下降. 值得注意的是, 合金在两种溶液温度下的阳极极化曲线都出现了两个小的电流活化峰 (见

图5箭头所指处,虽然35℃时的电流波动更明显),这很可能反映了保护性氧化膜的建立过程,值得进一步的实验探讨.

### 2.3 NiTiNb 合金的抗腐蚀机理

图6是NiTiNb合金浸入不同温度NaCl溶液10min后在开路电位下测得的Nyquist图.可见阻抗谱均由一个时间常数的容抗弧构成:35℃NaCl溶液中容抗弧半径很大,而90℃溶液中的较小.此时的等效电路示于图6中,其中 $R_L$ 是溶液电阻, $Q$ 是金属/溶液双层电容, $R_p$ 是电化学反应电荷转移电阻.

容抗弧的半径越大,说明电化学反应阻力越大.该图表明NiTiNb合金在腐蚀溶液中电化学反应的电荷转移电阻较大,具有良好的耐蚀性.阻抗谱只有一个时间常数的容抗弧,说明合金表面具有的保护膜与基体结合非常紧密,合金的腐蚀过程受到抑制.研究认为<sup>[11]</sup>,NiTiNb

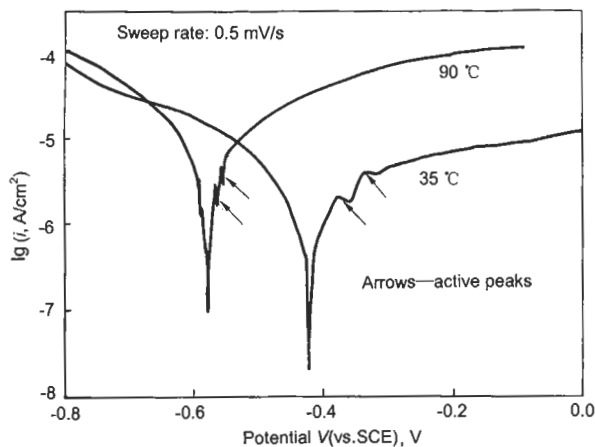


图5 NiTiNb管接头合金在模拟服役环境中的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of the NiTiNb alloy in NaCl solutions

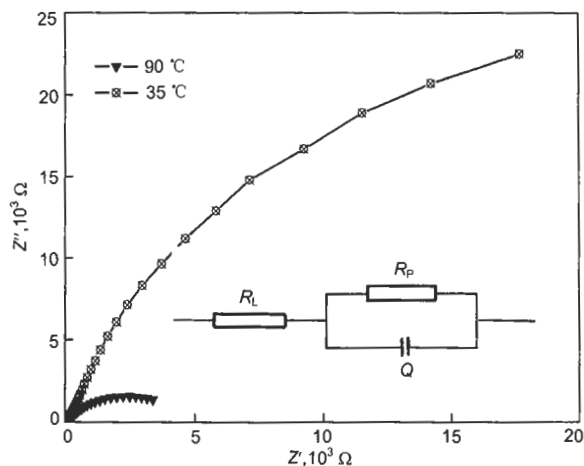


图6 NiTiNb合金开路电位下的电化学阻抗谱图

Fig.6 EIS of the NiTiNb alloy in NaCl solutions

合金的这种钝态与表面形成了稳定、致密而具有保护性的 $TiO_2$ 膜有关.

将NiTiNb合金开路电位下的交流阻抗谱(图6)进行拟合得出各元件参数值,发现 $R_p$ 随NaCl溶液的温度的升高而下降, $Q$ 值明显增大,表明钝化膜在90℃的NaCl溶液中溶解较快,因此腐蚀相对容易进行.

### 3 结论

(1)模拟环境腐蚀实验表明,NiTiNb合金管接头系统在外加应力、腐蚀介质、航空油压及高温烘烤等环境影响因素的作用下,没有发生腐蚀破坏.

(2)电化学腐蚀实验表明NiTiNb合金在NaCl溶液中具有较好的稳定性,90℃时点蚀电位为240 mV,腐蚀电流密度只有约 $30 \mu A/cm^2$ .随着NaCl溶液温度的降低,合金的腐蚀电流密度变小,腐蚀电位正移,保护膜的稳定性提高.

(3)NiTiNb合金在NaCl溶液中的EIS由单一的容抗弧构成,表明合金表面生成了一层与基体结合紧密的致密 $TiO_2$ 保护膜,由于该膜在腐蚀环境中的稳定性较高,从而使合金具有良好的耐蚀性能.

### 参考文献

- [1] Duerig T W. *Mater Sci Form*, 1990; 56-58: 679
- [2] Piao M, Miyazakai S, Otsuka K. *Mater Trans JIM*, 1992; 33: 337
- [3] Cai W, Zhang C C. *J Mater Sci Technol*, 1994; 10: 27
- [4] Yang H B, Ying W H, Lin J Y, Zhang X M, Guo J H. *Rare Metal Mater Eng*, 1999; 28: 81  
(杨华斌, 殷为宏, 吝靖玉, 张小明, 郭继红. 稀有金属材料与工程, 1999: 28: 81)
- [5] Mo H Q, Li C, Wang C H, Qiu S Y, Huang D C. *Nuclear Power Eng*, 2003; 24: 559  
(莫华强, 李 聪, 王丛林, 邱绍宇, 黄德成, 沈保罗. 核动力工程, 2003: 24: 559)
- [6] He X M, Rong L J, Yan D S, Jiang Z M, Li Y Y. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 721  
(何向明, 戎利建, 阎德胜, 姜志民, 李依依. 金属学报, 2004; 40: 721)
- [7] Tao B W, Liu J H, Li S M. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 337  
(陶斌武, 刘建华, 李松梅. 金属学报, 2005: 41: 337)
- [8] Dong Z Z, Liu W X, Jia D, Tang Z L, Wang D F. *Rare Metal Mater Eng*, 2000; 29: 182  
(董治中, 刘文西, 贾 堤, 唐子龙, 王德法. 稀有金属材料与工程, 2000; 29: 182)
- [9] Xu C H, Ma X Q, Shi S Q, Wo C H. *Mater Sci Eng*, 2004; A371: 45
- [10] Cao C N. *The Principle of Corrosion Electrochemistry*. Beijing: Chemical Industry Press, 1985: 210  
(曹楚南. 腐蚀电化学原理. 北京: 化学工业出版社, 1985: 210)
- [11] Rondelli G, Vicentini B, Cigada A. *Corros Sci*, 1990; 30: 805