

记忆合金在防护领域的应用

李丹丹, 张燕, 刘永佳, 张凯凯

(北京普凡防护科技有限公司, 北京 100161)

摘要:介绍记忆合金的概述、特性和分类,包括形状记忆效应、超弹性和高阻尼性能。针对记忆合金的优异性能,详细总结其在防弹和防火领域的应用,提出记忆合金在防弹领域的发展方向。

关键词:记忆合金;形状记忆效应;防弹;防火

中图分类号:TQ 343.2

文献标志码:A

文章编号:1673-0356(2023)10-0007-04

1 记忆合金

1.1 记忆合金的概述

形状记忆合金也称记忆合金,是由2种或2种以上的金属元素组成,可以在一定温度和应力相互作用下进行相变的金属基智能复合材料。1932年瑞典科学家OLANDER A首次观察到Au-Cd合金的“记忆”效应,但当时的科学条件较薄弱,导致人们未关注这一现象^[1]。直至1963年,美国海军军械研究所的BUEHLER W J等研究发现TiNi合金有一个转变温度,即在高温下将TiNi合金加工成弹簧形状,然后在低温下改变为拉直形状,再对其加热,发现TiNi合金会自动恢复为弹簧原状^[2-3]。这一现象确定了“记忆合金”的存在,并将其称为形状记忆效应。至此记忆合金相关的研究工作才越来越多,引起了世界各国科研人员的极大关注和积极探索。记忆合金可以被加工制作成纤维、丝、颗粒、薄膜等多种形式,还可以与其他材料结合加工成形状记忆复合材料^[4]。

1.2 记忆合金的特性

记忆合金的显著特性包括超弹性和形状记忆效应,并且具有良好的吸能特性、高阻尼性能、抗疲劳性、抗腐蚀性、耐磨性、高比强度、能反复使用、使用寿命长、输出能量大、可恢复变形等特性。从微观角度分析,记忆合金产生这些特性的原因是其独特的晶体结构,可分为马氏体相和奥氏体相2种。高温状态下,奥氏体稳定;低温状态下,马氏体稳定。

1.2.1 形状记忆效应

记忆合金具有由温度触发的“形状记忆”效应,即

在较低温度下对记忆合金施加外力产生塑性变形,然后在一定的范围内加热升温,其塑性变形会消失,记忆合金将收缩或恢复到变形前的原始形状。记忆合金的这种效应是由合金在高低温转变时发生的“相变化”来实现的。不同的热力载荷条件下,即记忆合金从高温冷却时,其相态由奥氏体相转变为马氏体相,此时可对记忆合金施加任意形变;当记忆合金再次加热升温至相态转变温度以上时,记忆合金从马氏体相转变为奥氏体相,同时恢复原来的形状^[5]。

1.2.2 超弹性

超弹性也称伪弹性,是指记忆合金在高温相奥氏体状态下受力发生较大变形,且实际变形量远大于对应的弹性极限的变形量,在卸载应力过程中无需加热,记忆合金便可自行恢复为原始形状的能力^[6]。记忆合金的变形恢复能力要强于大部分普通金属材料。

1.2.3 高阻尼性能

记忆合金具有高阻尼性能,这是由记忆合金的马氏体相变效应所致^[7]。应力作用下,由于记忆合金在马氏体相应力作用下不同界面之间相互摩擦引起位置变化,导致弹性迁移延迟,其应变相对应力的作用也被延迟,使振动能转化为内能,宏观表现为减震阻尼。因此,记忆合金是一种良好的减震材料。

1.3 记忆合金的分类

记忆合金按照材料可以分为50多种,目前主要应用的有3类:镍钛基记忆合金、铜基记忆合金和铁基记忆合金,见表1。其中镍钛基记忆合金发现较早,且性能稳定,是实验和工程应用最为普遍的合金;铜基和铁基记忆合金成本较低,但其性能不稳定,可以在满足特定情况的条件下使用^[8-10]。

收稿日期:2023-07-25

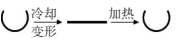
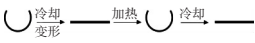
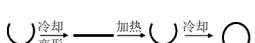
第一作者:李丹丹(1996—),女,硕士,从事防护材料研究,E-mail:2041603827@qq.com。

表1 记忆合金种类

合金种类	具体细分
镍钛基记忆合金	钛镍合金
	钛镍钨合金
	钛镍钼合金
铜基记忆合金	铜锌合金
	铜铝合金
	铜锡合金
铁基记忆合金	铁钒合金
	铁锰硅合金
其他合金	金铜合金

根据记忆合金在温度变化条件下所能够发生的形变现象进行区分,可将记忆合金分为3类:单程记忆合金、双程记忆合金和全程记忆合金,见表2^[11]。

表2 记忆合金种类及其图示

合金种类	特点	图示
单程记忆合金	低温产生变形,在一定高温下恢复原状	
双程记忆合金	高温、低温下均可恢复为对应温度下的形状	
全程记忆合金	高温下为一种形态,低温时则会呈现与前者相反的状态	

2 记忆合金在防护领域的应用

记忆合金被广泛应用于日常生活中,以及航空航天、机械电子、汽车工业、生物医学、防护等领域^[12-22]。

2.1 防弹领域

防弹装备是指在防弹材料的支持下,通过多层材料的组合结构,达到防弹效果的装备,通常包含防弹外套、软质防弹层、硬质防弹插板和装甲板等。因此,防弹材料性能的提升对个体防护装备的高效、舒适、轻量化具有重要意义。记忆合金具有高强、高弹和缓冲吸能的特性,不仅可以作为低速撞击的吸能材料,而且在防弹领域上还可以作为爆炸冲击载荷条件下的衰减和防护材料。

记忆合金用于防弹织物和防弹护具的专利。高正^[23]的实用新型专利提供了一种由多个沿不同方向延伸的具有双程记忆效应的记忆合金丝编织而成的防弹织物,通过将多个防弹层堆叠并编织为一体结构,提高防弹层的防弹性能;也可以使用记忆合金丝和凯夫拉纤维组合编织成防弹织物,使得防弹织物更加柔软舒适;防弹护具的设计可由上述防弹织物编织成相应的护具形状,也可将防弹织物放置于外套里,对重点部位进行防护。采用记忆合金纤维制成的防弹层除了拥有记忆合金本身的高强度、超弹性等基本特性,还会因

子弹冲击防弹层产生的热能使记忆合金收缩变形,进而伴随着吸能、动作偏转等提高防弹效果的特性。

记忆合金用于装甲板的专利。王耀奇^[24]等发明提供了一种复合装甲结构,由3部分组成,分别为陶瓷复合面板、梯度泡沫金属夹层和背板。其中陶瓷复合面板采用镍钛形状记忆合金六边形蜂窝结构内嵌六边形陶瓷片构成。这种结构的复合装甲在热压固化过程中,记忆合金蜂窝会发生奥氏体相变,产生收缩,进而对陶瓷片形成强约束,减小陶瓷破碎过程中的扩容,可有效提升复合装甲结构抗多发弹打击能力。许英杰等^[25]发明公开采用防弹陶瓷板、形状记忆合金层和超高分子量聚乙烯板3种材料制作的轻量化防弹装甲板,解决了当下防弹装甲板采用防弹钢重量大、厚度较厚的问题。该方案设计的轻量化防弹装甲板质量轻、厚度较薄、防弹能力较强,并且记忆合金层放置在防弹陶瓷板和超高分子量聚乙烯板中间,形成夹芯结构的装甲板,可以发挥记忆合金的超弹性作用,具有较高的实用价值。

综上所述,现有较少的专利为记忆合金应用于防弹领域提供了一定的参考价值,但缺乏有关其具体特性对于改善防弹领域防护性能的系统 and 实际应用的研究。

2.2 防火领域

记忆合金具备优异的性能,在保护消防员的安危方面发挥出重要的作用,被广泛运用在防火领域。

LAH A S等^[26]研究了一种新型形状记忆的镍钛诺纤维,应用于消防员防护服的主动隔热衬布。该纤维采用冷加工的镍钛合金单丝制成,通过15个循环的训练过程,实现了镍钛诺纤维的双向形状记忆效果。将经过训练的镍钛诺纤维插入由2层缝合在一起的纤维制成的口袋中,制备了智能纺织品系统。当暴露在75℃及更高的环境温度时,它会立即从二维形状变为三维形状,增加口袋中的气隙。由这种智能纺织品系统制成的纤维织物可用于消防员的防护服,可以局部改善隔热性能,保护人体皮肤免受过热或烧伤。

HE J等^[27]研究了6种不同的记忆合金排列方式和2种不同的弹簧尺寸对辐射热暴露和热表面暴露的热防护的影响。结果表明,记忆合金弹簧加入到热防护织物组件中能有效提高热防护性能,但弹簧提供的热防护程度取决于其排列方式和弹簧尺寸。使用记忆合金弹簧加强消防员防护服的有效性取决于防护服膨胀空气层的能力,并提出建议将记忆合金弹簧置入防护服的脆弱部位,如手臂、胸部等直接暴露并经常受到攻击的部位。研究表明,记忆合金弹簧作为开发智能

服装的潜力材料,可以提供额外的热防护,从而减少热防护服的层数。

陈艳等^[28]采用记忆合金弹簧形成的空气层作为瞬时隔热组合面料的隔热层。通过对蚊香型和圆柱型2种形状的镍钛记忆合金弹簧进行形变温度测试,最终决定采用形变温度为42℃的蚊香型镍钛形状记忆合金弹簧,其形变温度低于圆柱型,且低于损伤人体皮肤的温度的下限。学者设计的瞬时隔热组合面料由玄武岩织物作为耐高温防火外层、记忆合金高温变形的空气层作为隔热层、芳砵纱作为阻燃内层,经过热防护性能测试和防护隔热性能测试,结果表明,应用蚊香型记忆合金弹簧构成的空气层隔热效果明显,并且其隔热性能优于消防员的传统防护服面料。

潘梦娇等^[29]通过将记忆合金丝和芳纶纱线按一定间隔编织成10种记忆合金织物,进而探究织物中记忆合金丝的间距、织物密度、芳纶纱线种类对防护服隔热性能的影响。研究结果表明,相邻2根记忆合金丝的间距越大,热防护性能越差,间距为2cm时的热防护性能最佳;记忆合金织物的密度越大,热防护性能越好,设计纬密为20根/cm时的热防护性能佳;学者采用2种芳纶纱线编织出芳纶1414织物和芳纶1313织物,其中芳纶1414纱线的强度和隔热性能较优,最终织造织物的热防护性能也更优。

综上所述,目前记忆合金在防火领域的主要应用形式是作为防护服的隔热层,防护服在遇高温后能形成一定的空气间隙,减少传递到人体的热量,提高防护服的热防护性能。

2.3 其他领域

在汽车防护领域,利用记忆合金的形状记忆效应,应用在汽车轮胎防滑装置,即在不同路面状况下,不同车速的摩擦热不同,记忆合金防滑装置也随着温度变化呈现不同的状态;利用记忆合金优异的可恢复变形性,广泛运用在汽车安全防护领域,如将记忆合金运用在汽车的挡板、保险杠等,在汽车发生交通事故造成碰撞损伤时,若碰撞能量较低,通过加热(热风、热水等)即可使车体变形部分恢复原来的形状^[30]。在仿生防护领域,利用记忆合金的超弹性特性和优异的力学性能,可设计仿生防护自恢复结构,如仿甲虫鞘翅的自恢复汽车吸能填充结构、仿猫科动物脚掌肉垫的自动回弹恢复结构等^[31-32]。在减震防护领域,利用记忆合金的高阻尼特性,设计地震阻尼器,主要应用在高层建筑领域,可明显提升建筑结构的减震性能,保护人员的安全^[33]。

3 前景展望

记忆合金作为一种新型的防护材料,其优良的性能在防火领域得到广泛应用;在防弹领域还处于发展探索阶段,仅有较少的专利涉及记忆合金在防弹领域的应用。将记忆合金与防弹材料结合,发挥其独特的性能,促进国际防弹产业的快速发展。

纵观当代防弹领域的研究,优先采用新材料、新技术,是改进我国防弹领域发展的一条必由之路,必须重视记忆合金在防弹领域的研究和应用,可以通过以下2方面进行研究。

(1)在防弹织物方面,从纤维的种类和织物组织结构2方面进行设计。将记忆合金纤维与目前常用的芳纶II纤维、芳纶III纤维、超高分子量聚乙烯纤维按一定比例混合织造,采用杂化混合结构将不同纤维根据防弹机理进行织造,使织物在保持原有防弹性能的基础上,增加其缓冲吸能特性,阻止穿透,减轻未完全穿透钝伤。运用记忆合金纤维与其他纤维混合织造的织物的组织结构可以为梭织物、针织物、角连锁织物、三维编织等。通过工艺的优化,提高防弹织物的柔性、轻量化和高能量吸收等性能,最终选出防弹性能最好的纤维混杂比例和组织结构。

(2)在复合装甲、硬质插板等产品设计上,可利用记忆合金的超弹性和缓冲吸能特性,将记忆合金设计为蜂窝状结构,与陶瓷片镶嵌结合,增加对陶瓷片的包裹性和约束力;或将其作为缓冲层运用在软质防弹层、硬质防弹插板产品上,减少其对人体的非贯穿性损伤,因此记忆合金在缓冲、吸能、减震方面具有较为广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] OLANDER A. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys[J]. Journal of the American Chemical Society, 1932, 54(10): 3819-3833.
- [2] BUEHLER W J, GILFRICH J V, WILEY R C. Effect of low temperature phase changes on the mechanical property of alloys near composition TiNi[J]. Journal of Applied Physics, 1963, 34(5): 1475-1477.
- [3] 杨建楠, 黄彬, 谷小军, 等. 形状记忆合金力学行为与应用综述[J]. 固体力学学报, 2021, 42(4): 345-375.
- [4] 王琴. 基于记忆合金材料的智能变形服装研究与设计[D]. 上海: 东华大学, 2019.
- [5] 全琼瑛, 胡金莲, 吕晶, 等. 纺织用形状记忆材料的应用开发[J]. 纺织导报, 2012(4): 99-101.
- [6] 孙俊. NiTi形状记忆合金弹簧超弹性特性及其缓冲性能

- [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2021.
- [7] 陈钊, 徐淑琼. 形状记忆合金[J]. 科技视界, 2019(13): 25-26.
- [8] 任德春. 增材制备 Ti-Ni 合金及其性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [9] SADE M, DAMIANI C, GASTIEN R, et al. Fatigue and martensitic transitions in Cu-Zn-Al and Cu-Al-Ni single crystals: Mechanical behaviour, defects and diffusive phenomena[J]. *Smart Materials and Structures*, 2007, 16(1): S126-S136.
- [10] OTSUKA K, REN X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2005, 50(5): 511-678.
- [11] 王心美, 岳珠峰, 王亚芳, 等. NiTi 合金的超弹性力学特性及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [12] ASHIR M, HINDAHL J, NOCKE A, et al. Development of an adaptive morphing wing based on fiber-reinforced plastics and shape memory alloys[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2019, 50(1):114-129.
- [13] PARK C H, CHOI K J, SON Y S. Shape memory alloy-based spring bundle actuator controlled by water temperature[J]. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, 2019, 24(4):1798-1807.
- [14] SPAGGIARI A, CASTAGNETTI D, GOLINELLI N, et al. Smart materials: Properties, design and mechatronic applications[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 2019, 233(4): 734-762.
- [15] THOMASS, GERMANO P, MARTINEZ T, et al. An untethered mechanically-intelligent inchworm robot powered by a shape memory alloy oscillator[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2021, 332(P2):113115.
- [16] LEE J H, CHUNG Y S, RODRIGUE H. Long shape memory alloy tendon-based soft robotic actuators and implementation as a soft gripper[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1):11251.
- [17] 徐林森, 韩松. 基于形状记忆合金的软体机器人研究综述[J]. *科学技术与工程*, 2021, 21(12): 4760-4768.
- [18] ASADPOORI A, KESHAVARZI A, ABEDINZADEH R, et al. Parametric study of automotive shape memory alloy bumper beam subjected to low-velocity impacts[J]. *International Journal of Crashworthiness*, 2021, 26(3): 322-327.
- [19] 张育洋, 李飞, 张战. 形状记忆材料在汽车领域的研究与应用[J]. *内燃机与配件*, 2023(2): 85-87.
- [20] 王梓涵. 形状记忆合金在医疗领域上的应用[J]. *当代化工研究*, 2017(7): 92-93.
- [21] ZHOU P Y, JIANG L Q, XIA D M, et al. Nickel-titanium arched shape memory alloy connector combined with bone grafting in the treatment of scaphoid nonunion[J]. *European Journal of Medical Research*, 2019, 24(1): 27.
- [22] 姚润华. 医用 NiTi 形状记忆合金激光微连接接头的组织与性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [23] 高正. 记忆合金防弹织物及防弹护具: 20438210.X[P]. 2020-11-03.
- [24] 王耀奇, 牛涛, 侯红亮, 等. 一种复合装甲结构及其制造方法: 10945795.3[P]. 2021-12-24.
- [25] 许英杰, 朱继宏, 王省, 等. 一种轻量化功能梯度复合防弹装甲板及其制备方法: 11013515.7[P]. 2020-12-29.
- [26] LAH A S, FAJFER P, KUGLER G, et al. A NiTi alloy weft knitted fabric for smart firefighting clothing[J]. *Smart Materials and Structures*, 2019, 28(6):065014.
- [27] HE J, LU Y, WANG L, et al. On the improvement of thermal protection for temperature-responsive protective clothing incorporated with shape memory alloy[J]. *Materials*, 2018, 11(10):1932.
- [28] 陈艳, 林蓝天, 任乾乾. 采用形状记忆合金的瞬时隔热组合面料的研究[J]. *上海纺织科技*, 2012, 40(2): 43-46.
- [29] 潘梦娇, 王丽君, 卢业虎, 等. 形状记忆智能织物系统热防护性能评价[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2022, 62(6): 1010-1015.
- [30] 吴志鹏. 形状记忆合金汽车吸能装置特性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [31] 李正官. 仿甲虫鞘翅耐撞性吸能结构的设计及应用研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2012.
- [32] 于征磊, 郭雪, 董新桔, 等. 基于 NiTi 合金的仿生防护结构自恢复特性[J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2020, 50(3): 1138-1143.
- [33] 陈一哲, 杨雨卓, 彭文鹏, 等. 形状记忆合金的应用及其特性研究进展[J]. *功能材料*, 2022, 53(5): 5026-5038.

Application of Memory Alloys in the Field of Protection

LI Dandan, ZHANG Yan, LIU Yongjia, ZHANG Kaikai

(Pufan Perfect Protection Co., Ltd., Beijing 100161, China)

Abstract: The outline, characteristics and classification of shape memory alloys were introduced, including shape memory effect, hyperelasticity and high damping property. A detailed summary of the excellent performance of memory alloys in the fields of bulletproof and fireproof was provided, while the development direction of memory alloys in the field of bulletproof was proposed.

Key words: memory alloy; shape memory effect; bulletproof; fireproof