

Ni 含量对镍钛合金的力学和摩擦学性能的影响

王 伟¹, 程 鹏¹, 李小磊², 高 原¹, 王快社¹

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 清华大学 天津高端装备研究院, 天津 300300)

摘 要: 通过机械合金化和放电等离子烧结法(SPS)在 1000 °C 制备具有不同 Ni 含量的镍钛合金, 采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜表征了 NiTi 合金的相结构和显微组织, 采用显微硬度仪研究不同 Ni 含量 NiTi 合金的显微硬度变化规律, 通过万能试验机和摩擦磨损试验机研究了 NiTi 合金室温力学性能和摩擦学性能, 采用三维白光轮廓仪扫描磨痕形貌并计算 NiTi 合金的磨损体积和磨损率, 采用扫描电子显微镜观察磨损表面形貌。结果表明: 通过球磨和 SPS 制备的 NiTi 合金组织均匀, 在镍含量低于 50%(质量分数)时, 显微组织组成为 NiTi 相和 NiTi₂ 相, 镍含量为 50%时, 显微组织主要包含 NiTi 相、NiTi₂ 相和 Ni₃Ti 相; 当镍含量高于 50%时, 显微组织由 NiTi 相和 Ni₃Ti 相组成。添加镍元素可以显著提高 NiTi 合金的显微硬度, 当 Ni 质量分数为 50%时, NiTi 合金的显微硬度(HV)最大, 其值为 5930 MPa。NiTi 合金的抗压强度随着镍含量的增加先减小后增大。添加镍元素可以提高 NiTi 合金的抗摩擦磨损特性, Ni 质量分数为 55%时, NiTi 合金的磨痕宽度和深度最小, 其值分别为 0.8 和 15 μm。NiTi 合金主要磨损机理是磨粒磨损和疲劳磨损。

关键词: 镍钛合金; 放电等离子烧结; 显微组织; 力学性能; 摩擦学性能

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)12-4418-11

镍钛合金具有优异的耐腐蚀性、超弹性、形状记忆效应、高比强度、低弹性模量、生物相容性等特点, 因而作为一种智能材料被广泛应用在医学和工程材料领域^[1-3]。目前, 镍钛合金的主要制备方法有放电等离子烧结(SPS)^[4]、热等静压(HIP)^[5]、自蔓延高温合成(SHS)^[6]、金属注射成型(MIP)^[7]、微波烧结^[8]等。与其他粉末冶金工艺相比, 放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)技术是利用粉末颗粒的等离子体放电, 并使粉末颗粒表面活化的快速烧结技术, 具有升温速度快、烧结时间短、加热均匀、生产效率高、节约能源、致密度高等优点^[9,10]。因此, 采用放电等离子烧结工艺制备镍钛合金是一种简单、高效的方法^[11,12]。

多孔镍钛合金是镍钛合金中的一种, 可以作为轴承的备选材料^[13]。在镍钛轴承应用中, NiTi 合金不可避免地会出现各种摩擦磨损现象。为了延长 NiTi 轴承的使用寿命, 需要对 NiTi 合金的摩擦学行为展开深入研究。长期以来, 不同学者研究了不同方法制备镍钛合金的摩擦学性能。Abedini 等人^[14]研究了真空感应熔炼的 Ti-50.3%Ni (原子分数)合金在不同摩擦副下的摩擦学性能, 发现 NiTi 合金与钢对磨, 磨损率随着摩

擦测试温度的升高而降低; NiTi 合金与 WC 对磨, 磨损率随着摩擦测试温度的升高而增加。Zhang 等人^[15]等研究 Ni 和 Hf 元素对镍钛合金摩擦学性能的影响, 发现较高含量的 Ni 和 Hf 可以提高材料的耐磨性。Li 等人^[13]通过放电等离子烧结法制备出近等原子比的镍钛合金, 发现多孔的 NiTi 合金随着储油的释放, 摩擦系数可以从 0.391 降低到 0.041, 具有很好的润滑效果。Neonila 等人^[16]研究了 Ni-50.7%Ti、Ni-55.6%Ti 合金的摩擦学性能, 发现 NiTi 合金的耐磨性受其比应力-应变特性的影响。Farvizi 人^[17]研究原料对 NiTi 磨损性能的影响, 发现元素粉末制备的 NiTi 合金具有更好的耐磨性能。综上所述, 目前的研究多数集中在固定化学成分的 NiTi 合金摩擦学性能, 然而镍含量的变化对 NiTi 合金性能的影响少有报道。

因此, 本研究通过放电等离子烧结方法制备不同镍含量的镍钛合金, 研究镍钛合金的成分变化对其显微组织、力学性能以及摩擦学性能的影响规律, 为镍钛合金的工程化应用提供理论指导。

1 实 验

实验所用原材料为钛粉(纯度 99.99%)和镍粉(纯

收稿日期: 2020-12-05

基金项目: 国家自然科学基金(51975450)

作者简介: 王 伟, 男, 1985 年生, 博士, 副教授, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: gackmol@163.com

度 99.98%), 均由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供。首先按照镍粉的质量分数分别为 0%、45%、50%、55%、60%、65% 的比例称取粉末, 之后进行球磨混粉, 球磨工艺参数为: 转速 200 r/min, 球料比为 10:1, 球磨时间为 16 h。随后采用放电等离子烧结法将混合后的粉末烧结成型, 烧结工艺为: 烧结温度为 1000 °C, 保温 10 min 后随炉冷却, 烧结过程中始终保持压力 50 MPa。

采用维氏显微硬度仪评价复合材料的显微硬度, 负载为 200 g, 保压时间为 10 s, 最终显微硬度值通过 14 次测量值, 取其平均值获得。通过电子万能试验机测试复合材料的抗压强度, 加载速率为 0.5 mm/s, 试样尺寸为 $\Phi 6$ mm $\times$ 9 mm 的圆柱; 采用旋转球盘式摩擦磨损试验机评价复合材料的室温摩擦学性能, 施加载荷为 10 N, 旋转半径 4 mm, 测试时间 30 min, 速度为 83.77 mm/s, 摩擦副的上试样为 GCr15 轴承钢, 下试样为所制备的镍钛合金。在室温摩擦实验开始前使用石油醚和乙醇对摩擦副超声清洗。

利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析原始粉末和试样的物相组成。采用扫描电子显微镜分析试样的微观组织、断口和磨损表面形貌。采用三维白光轮廓仪分析

摩擦后试样的磨损表面形貌。整个实验过程示意图如图 1 所示。

2 结果与分析

2.1 粉末的形貌和物相结构分析

图 2 为原始粉末的 SEM 形貌及其不同区域的化学成分和 XRD 图谱。可知原始粉末分别为镍粉和钛粉。镍粉颗粒形状和“麦穗”相似, 镍粉的“麦穗”状是由大小不一的微颗粒团聚而成 (见图 2a)。钛粉颗粒呈现不规则的块状, 尺寸为 10~40 μ m (见图 2c)。这些特征反映了原始粉末的加工路线^[18]。在图 2b 中观察到面心立方 (fcc) Ni 的 3 个衍射峰, 衍射角分别是 44.496° (111)、51.849° (200)、76.381° (220)。在图 2d 中观察到 Ti 元素的衍射峰主要为 α 相, 衍射角分别为 35.096° (100)、38.387° (002)、40.169° (101)、52.985° (102)、62.963° (110)、70.621° (103)、76.208° (112)、77.366° (201), (100)、(002)、(101) 处的衍射峰特别明显, 这与具有密排六方结构 (hcp) α -Ti 的晶面指数对应。

图 3 为相同球磨时间下粉末颗粒的 SEM 形貌。通过对比颗粒的微观形貌可以明显看出粉末形状没有发生显著变化。但是与球磨前粉末相比, 粉末颗粒

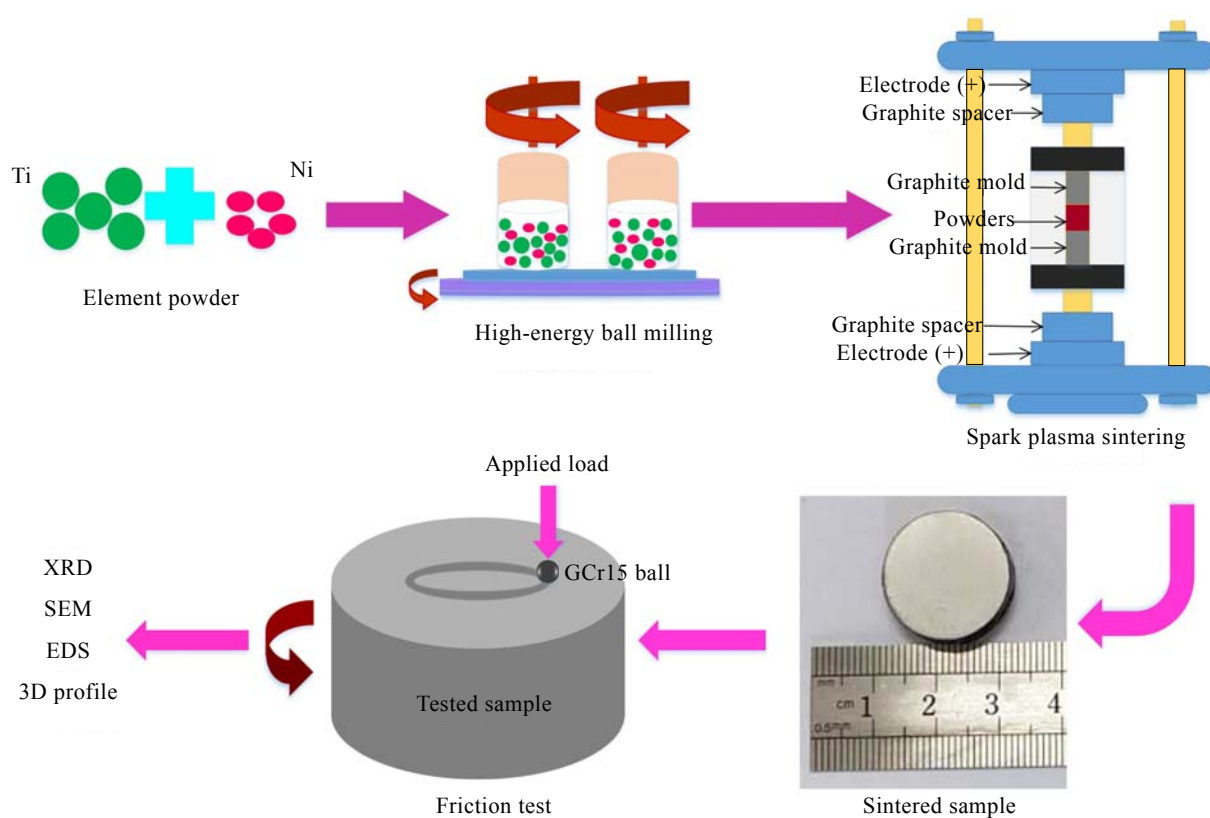


图 1 实验过程的示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experiment processing

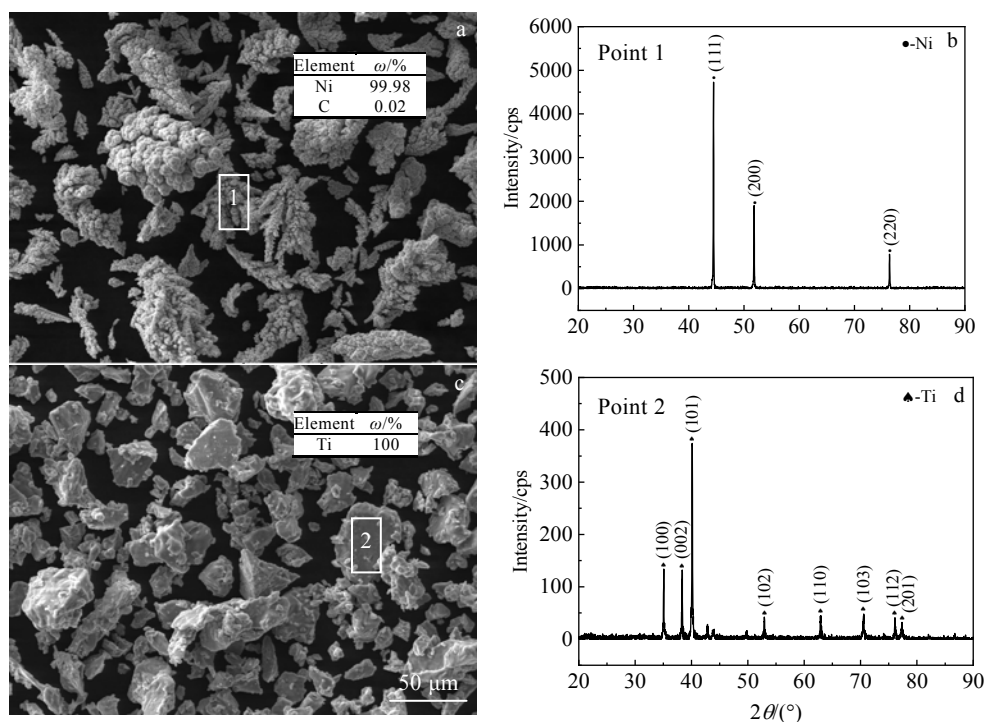


图 2 原始金属粉末的 SEM 形貌、成分及 XRD 图谱

Fig.2 SEM morphologies and chemical composition (a, c), XRD patterns (b, d) of raw powders: (a, b) nickel powder and (c, d) titanium powder

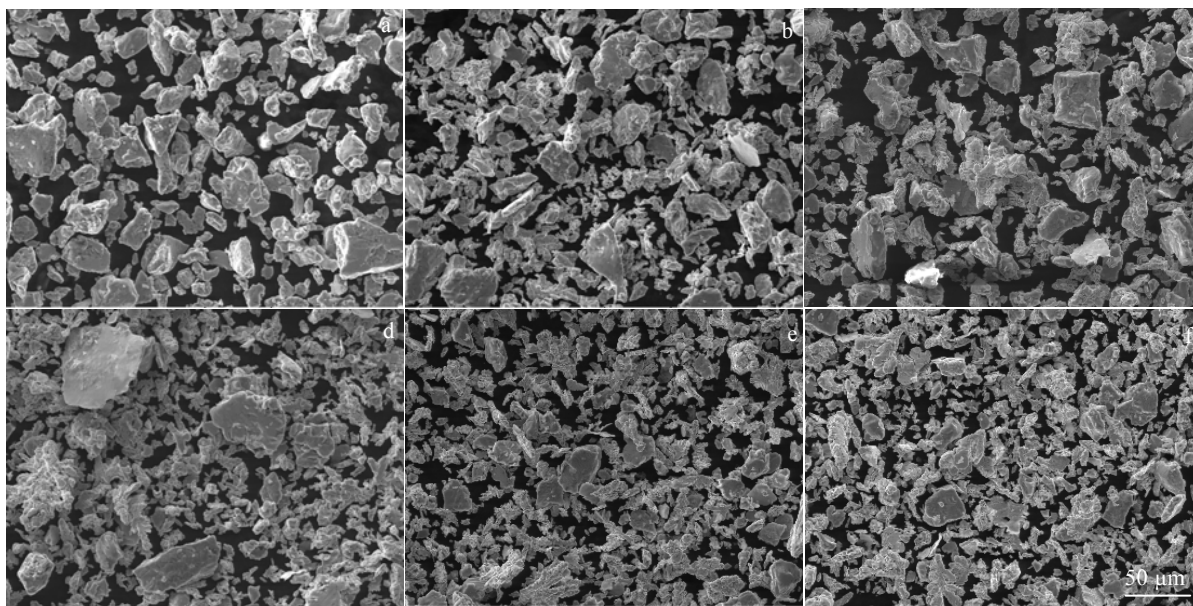


图 3 不同 Ni 含量的合金粉末球磨后的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of alloy powders with different Ni contents after ball milling: (a) 0%, (b) 45%, (c) 50%, (d) 55%, (e) 60%, and (f) 65%

的尺寸有所减小。由于球磨过程中粉末颗粒不断碰撞和摩擦，导致颗粒产生塑性变形，经过长时间球磨粉末颗粒会发生脆性断裂，因此球磨后粉末颗粒尺寸有

所减小。为了分析球磨后粉末的物相组成，使用 X 射线衍射仪对粉末颗粒表征。图 4 为球磨后粉末的 XRD 图谱。从图谱中可以看出球磨后的粉末只有 Ni 和

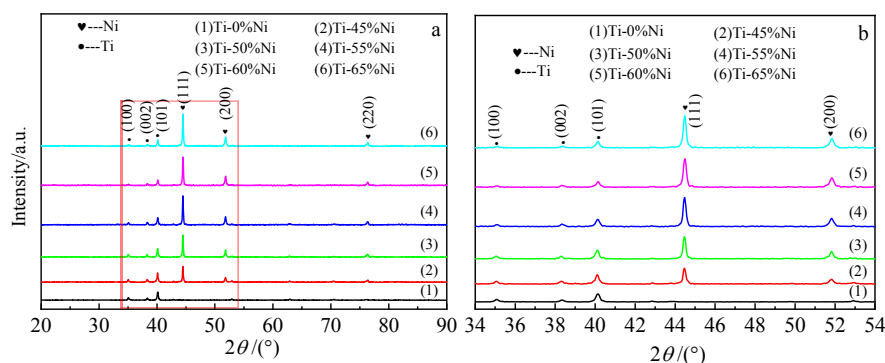


图 4 不同 Ni 含量的合金粉末球磨后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of alloy powders with different Ni contents after same ball milling time: (a) whole section and (b) 34°~54° close-up section

Ti 相的衍射峰, 这表明球磨过程中混合粉末没有发生机械合金化反应。随着镍含量的增加, Ni 相的衍射峰强度显著增强, Ti 的部分衍射峰消失。利用 Jade6. 0 软件分析了 Ni 的(111)衍射峰和 Ti 的(101)衍射峰的变化, 发现球磨 16 h 含 65% Ni 的粉末中 Ni 的(111)衍射峰的衍射角从原始粉末的 44.480° 偏移到 44.496°, 而 Ti 的(101)衍射峰的衍射角也向低角度方向偏移了 0.006°, 说明了 Ni 和 Ti 原子之间的扩散是相互的, 并且形成了固溶体。

2.2 烧结后 NiTi 合金的显微组织和物相结构分析

烧结后不同 Ni 含量的 NiTi 合金 XRD 图谱如图 5 所示。可以看出, Ti-0%Ni 合金中只有单一的 α -Ti 相, 这与原始钛粉的 XRD 图谱一致, 仅识别出钛的衍射峰。镍含量不同的 NiTi 合金图谱中显示出 NiTi、NiTi₂ 和 Ni₃Ti 峰, 其中所有合金都有 NiTi 相生成。随着镍含量的增加, NiTi₂ 相的衍射峰强度降低, 当 Ni 含量达到 55% 时, NiTi₂ 相的衍射峰消失。对于含 50% Ni 的样品, 在衍射角为 40.89°、43.58° 和 46.61° 时, 观察到 Ni₃Ti 相的衍射峰, 随着镍含量的继续增加, Ni₃Ti 相的衍射峰强度也增加。由 Ni-Ti 二元相图可知, NiTi、NiTi₂ 和 Ni₃Ti 是稳定的化合物。烧结温度达到 1000 °C 时, Ti-0%Ni 的试样处于 β -Ti 单相区, 在随炉冷却过程中会发生向 α -Ti 转变的过程。由于是平衡冷却, 在镍含量低于 50% 时, 不会形成 Ni₃Ti 相。因此 Ti-45%Ni 只有 NiTi 相和 NiTi₂ 相。在镍含量高于 55% 时, 试样只有 NiTi 相和 Ni₃Ti 相, 不会形成其他不稳定的金属间化合物。这是由于放电等离子烧结过程中, 在电场作用下原子的扩散增强和材料之间产生的焦耳效应, 加速了 NiTi 的合金化并促进其完全反应, 从而形成单一的 NiTi 相和少量的第二相^[19]。

图 6 为烧结后不同 Ni 含量 NiTi 合金的表面形貌。

其中不同区域的元素含量如表 1 所示。可以得出, Ti-0%Ni 的组织是 α -Ti (见图 6a 所示), 镍含量超过 45% 时, 灰色的为 NiTi 相、NiTi₂ 和 Ni₃Ti 相, 深灰色的为 Ti 相。根据 Ni-Ti 的二元相图, 当温度冷却到 750 °C 后, 会从液相中直接析出 NiTi 相, 使扩散加快且充分进行, 另一方面 Ti 粉也向 Ni 粉颗粒进行扩散, 形成 Ni 的固溶体, Ti 含量增加到一定程度, 会在固溶体中析出 Ni₃Ti 相。Velmurugan^[20]等人研究原料粒度对 NiTi 合金显微组织的影响, 发现初始粉末粒度越小, 形成的组织越均匀。

2.3 烧结后 NiTi 合金的力学性能

烧结后 NiTi 合金的显微硬度如图 7 所示。对于含 0% Ni 的试样, 其值为 4112.5 MPa。随着镍含量增加到 50%, 显微硬度分别增加了 41.57% 和 44.31%。在镍含量超过 50% 时, 试样的显微硬度呈现相反的趋势。这种趋势与合金中 α -Ti、NiTi、NiTi₂ 和 Ni₃Ti 相的硬度密切相关, 4 种相的显微硬度顺序是 NiTi₂ > Ni₃Ti > NiTi > α -Ti (NiTi₂: 7000 MPa; Ni₃Ti: 6100 MPa;

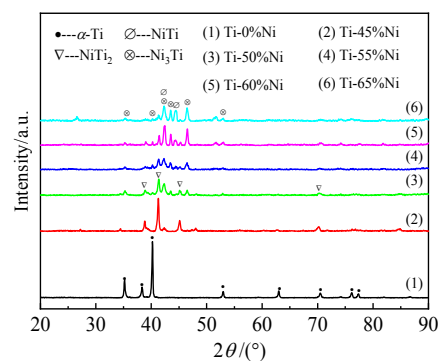


图 5 不同 Ni 含量的 NiTi 合金烧结后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the NiTi alloys with different Ni contents after sintering

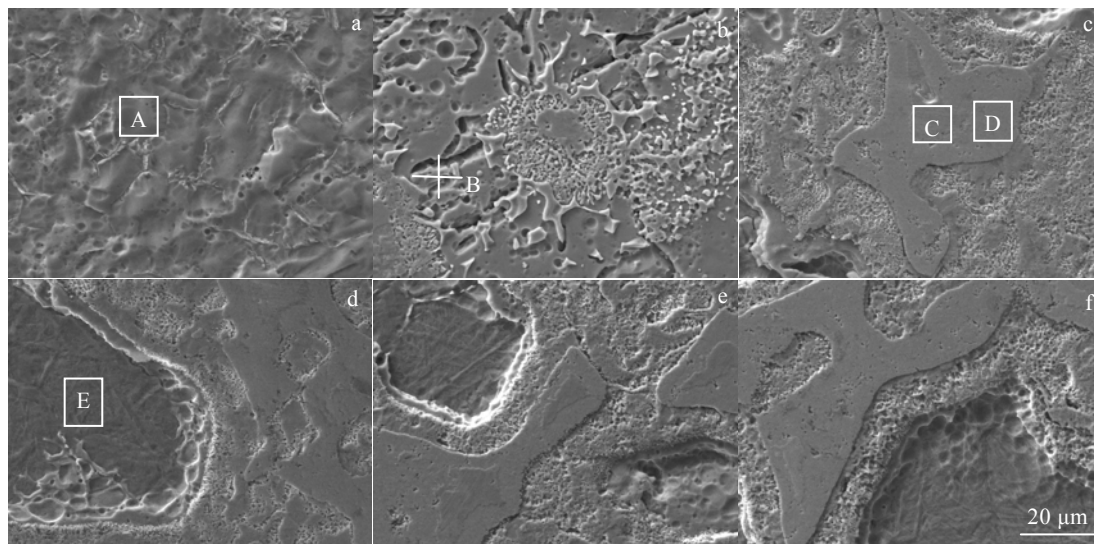


图 6 不同 Ni 含量的 NiTi 合金烧结后的 SEM 形貌

Fig.6 SEM morphologies of the NiTi alloy with different Ni contents after sintering: (a) 0%, (b) 45%, (c) 50%, (d) 55%, (e) 60%, and (f) 65%

表 1 图 6 中 SPS 烧结后样品不同区域的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of different regions of samples sintered by SPS in Fig.6 ($\omega/\%$)

Region	Ti	Ni
A	100	0
B	45.28	54.72
C	3.23	96.77
D	22.97	77.03
E	96.64	3.36

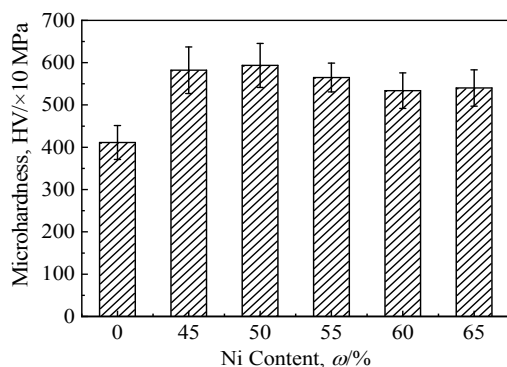


图 7 不同镍含量的合金烧结后的显微硬度

Fig.7 Microhardness of the NiTi alloys with different Ni contents after sintering

NiTi: 5000 MPa; α -Ti: 2120 MPa^[21-23]). 由图 5 可知, 4 种相的含量各不相同, 含 50% Ni 的试样中存在 NiTi、NiTi₂ 及 Ni₃Ti 3 种比较硬的相, 因此其硬度值最大, 为 5930 MPa。在 Ni 含量超过 50% 时, 最硬的 NiTi₂ 相消失, 只有比较软的 Ni₃Ti 和 NiTi 相。所以试样的显微硬度值

随着镍含量的增加呈现先增大后减小的趋势。同时注意到 NiTi 合金的显微硬度比 Ti-0%Ni 的高。这是因为添加镍元素会形成硬的金属间化合物 NiTi₂ 和 Ni₃Ti 相 (见图 5), 在合金基体中 NiTi₂ 和 Ni₃Ti 颗粒起到钉扎的作用并阻碍位错的运动, 从而提高材料的硬度。

NiTi 合金的压缩工程应力-应变曲线如图 8 所示。对于含 0% Ni 的试样, 通过忽略初始阶段, 压缩过程可以分为 3 个区域^[24]: (1) 在 5% 的弹性应变范围内, 应力应变曲线表现为线性关系, 其斜率可以视为弹性模量。同时在 5% 应变时发生屈服, 屈服强度为 1200 MPa 左右; (2) 当应变为 32% 时, 出现最大应力的塑性屈服变形区域, 被视为样品的抗压强度, 且抗压强度为 2024.47 MPa; (3) 当应变大于 32% 时, 出现破裂区域, 样品会发生破裂。而当应变范围是 5%~32% 时, 曲线出现应变强化的特征。而烧结的 NiTi 合金没有出现明显的塑性变形屈服阶段和屈服强度平台, 同时也表现出一定的超弹性特征。对于镍含量不同的试样, 它们的抗压强度分别为 1733.60、1759.86、1726.64、2070.83 和 1832.87 MPa。NiTi 合金应力应变的变化趋势可以解释如下: 首先脆性金属间化合物 NiTi₂ 和 Ni₃Ti 容易成为应力集中和裂纹扩展的位置, 从而降低材料的强度和韧性; 其次是试样制备过程中的微裂纹、氧化物或孔隙也会影响抗压强度^[25,26]。因此, 这些原因可以解释烧结的 NiTi 合金的力学性能比 Ti-0%Ni 合金的差。为了进一步了解合金的断裂机制, 利用 SEM 对 NiTi 合金的压缩断口形貌进行了分析, 如图 9 所示。Ti-0%Ni 的断口处出现

许多大小不一的韧窝(见图 9a 所示),这说明试样的断裂是韧性的。而含镍的试样断裂类型为解理断裂(见图 9b~9f 所示),断口处并不是齐平光亮的断面,而是呈现河流状或者冰糖状的现象,局部存在类似塑性断裂时出现的韧窝现象。

2.4 摩擦学性能

图 10a 显示不同镍含量试样的摩擦系数随时间变化的曲线,所有试样的摩擦系数首先在很短的时间内迅速增加跑合一段时间后摩擦系数趋于稳定。对于所有试样稳定阶段的摩擦系数分别为 0.50、0.61、0.62、0.46、0.48、0.49。富镍的 NiTi 合金摩擦系数没有显

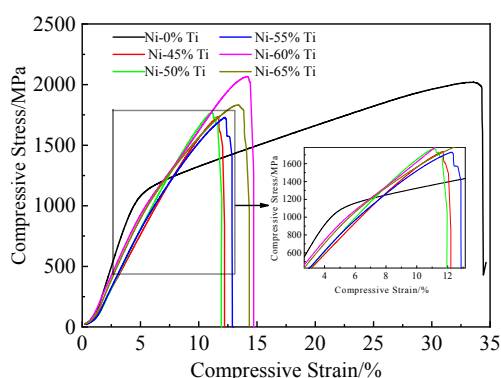


图 8 试样的压缩应力-应变曲线

Fig.8 Compressive stress-strain curves of the samples

著的差别,这与 Farhat^[27]的实验结果比较符合(Ti 的摩擦系数: 0.38; Ni 的摩擦系数: 0.69; NiTi 的摩擦系数: 0.6~0.5)。最明显的例外是 Ti-45%Ni 和 Ti-50%Ni 的平均摩擦系数,它们的摩擦系数都在 0.6 左右。由于 NiTi 合金中存在 B2-NiTi 和 B19-NiTi 2 种相,并且 B19-NiTi 相的摩擦系数比 B2-NiTi 相的高^[28],此外,富钛的 NiTi 合金具有高于室温的转变温度,而富镍的 NiTi 合金表现出相反的趋势^[29],因此, Ti-45%Ni 和 Ti-50%Ni 的试样会形成少量的 B19-NiTi 相,从而导致其摩擦系数比其他的试样高。烧结试样磨损率的变化趋势如图 10b 所示,随着镍含量的增加,磨损率从 $1.45 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 降低到 $0.41 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 。镍含量超过 55% 时,磨损率基本保持在 $0.41 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 。这说明添加一定量的镍可以提高材料的耐磨性。这种变化趋势可以解释如下:首先弹性模量和硬度的比值 (E/H) 是控制磨损的关键参数,其比值越低,材料的耐磨性越好。表 2 为 NiTi 合金的压缩弹性模量和显微硬度的比值 (E/H), Ti-0%Ni 的 E/H 值最高,而不同镍含量的 NiTi 合金 E/H 值都在 0.2 左右。其次在摩擦界面处会形成钛的氧化物,然而钛的氧化物具有提高材料耐磨性的作用^[30,16]。这一点由 NiTi 合金磨损表面的 EDS 成分分析可知(见表 3),磨损表面含有大量的钛和氧元素,从而形成钛的氧化物。最后 NiTi₂ 相含量的减少可以避免裂纹的产生,提高 NiTi 合金的耐磨性^[29,15]。因此,结合上述原因可以解释 NiTi 合金抗磨性能的变化规律。

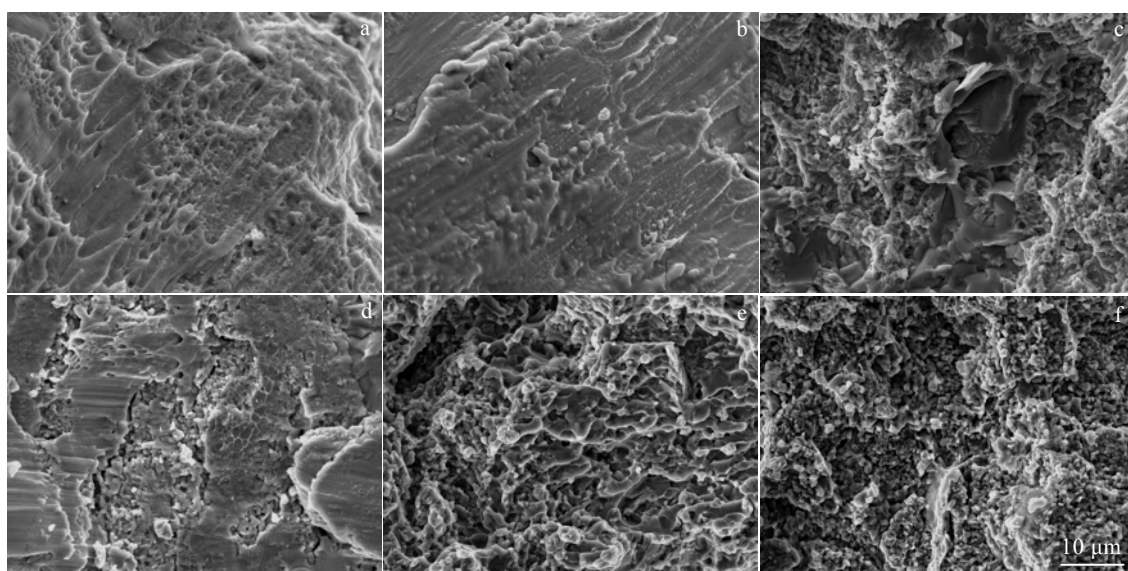


图 9 不同 Ni 含量的 NiTi 合金试样的断口形貌

Fig.9 SEM morphologies of the fracture surface of NiTi alloys with different Ni contents: (a) 0%, (b) 45%, (c) 50%, (d) 55%, (e) 60%, and (f) 65%

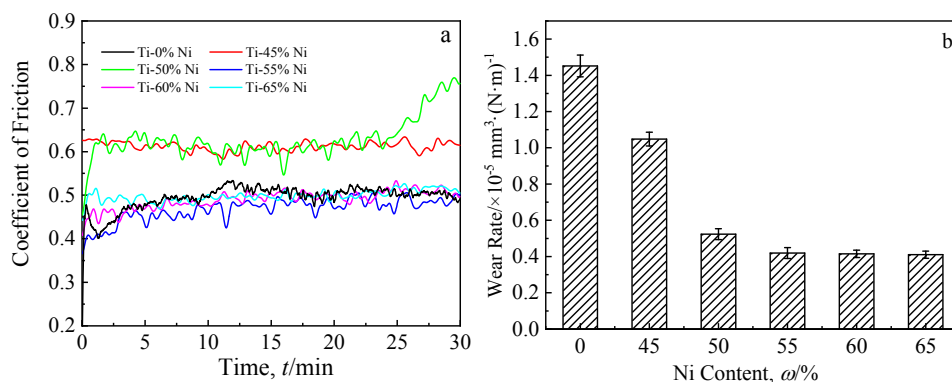


图 10 样品的摩擦系数曲线及磨损率

Fig.10 Friction coefficient (a) and wear rate (b) curves of the samples

表 2 不同 Ni 含量的镍钛合金的力学性能

Table 2 Mechanical properties of NiTi alloys with different Ni contents

Ni content, ω/%	Elastic modulus, E/MPa	Hardness, H/MPa	E/H
0	239.233	411.225	0.582
45	151.807	582.163	0.261
5	164.625	539.445	0.277
55	140.781	564.742	0.249
60	140.743	533.767	0.264
65	138.258	540.138	0.256

为了进一步理解 NiTi 合金的磨损行为, NiTi 合金表面磨痕的 3D 形貌图、磨痕宽度和磨痕深度如图 11 所示。从图 11 可以观察到磨痕两边浅中间深, Ti-55%Ni 的磨痕深度和宽度比其他合金的都小。从磨痕的宽度来看 (图 11g~11l), 含 0% Ni 的试样的磨痕宽度最大, 镍含量增加到 55% 时, 磨损宽度最小。之后随着镍含量的继续增加, 磨痕宽度表现出先增加后减小的趋势。为了定性分析合金的磨损性能, 磨痕的深度如图 11m~11r 所示。Ti-0%Ni 的磨痕深度为 40 μm, 与含 0% Ni 的试样相比, Ti-45%Ni、Ti-50%Ni、Ti-55%Ni、Ti-60%Ni、Ti-65%Ni 的磨痕深度分别降低了 20%、35%、62.5%、60% 和 10%, 这证明 Ti-55%Ni 的试样具有优良的耐磨性。这是由于 Ti-55%Ni 的压缩弹性模量和显微硬度的比值 (E/H) 最低。Zhang 等人^[27]在研究干摩擦条件下 NiTi 合金的摩擦磨损时, 他们发现 TiNi 合金的耐磨性比纯钛纯镍高, 这是由于钛镍合金有较高的弹性回复率、低的 E/H 值, 在 Rupert^[31]的磨损理论中, 材料的硬度和弹性变形是评估材料耐磨性的关键因素, 因此将硬度与弹性模量比作为影响

合金耐磨性的因素。基于上述所说, 可以确定材料的弹性模量和硬度的比值 (E/H) 影响 NiTi 合金的耐磨性, 其值越低, 材料的耐磨性越高。

分析 NiTi 合金的摩擦磨损机理很重要, 摩擦磨损机理可以直接反映在磨损表面上, 因此通过 SEM 和 EDS 对磨损表面和磨屑进行了分析, 如图 12~图 14。图 12 为不同镍含量 NiTi 合金的磨损形貌。可以看出: Ti-0%Ni 合金表面形成了大量深浅不一的犁沟和磨屑 (见图 12a)。表明合金的磨损机理是磨粒磨损。由 XRD 图谱 (图 5) 可知, 纯钛中只有单一的 α -Ti 相, α -Ti 相的耐磨性比 NiTi 合金的差 (α -Ti 磨损率: $21 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$; NiTi 磨损率: $8 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$ ^[27])。因此, 纯钛试样磨损表面可观察到大量的犁沟和磨屑, 自磨损率较高。Ti-45%Ni 和 Ti-50%Ni 合金经磨损后表面由大量凹坑和少量磨屑组成 (见图 12b、12c), 表明此时的磨损机理依然是磨粒磨损为主。Ti-55%Ni、Ti-60%Ni 和 Ti-65%Ni 合金磨损表面比较光滑并且有少量的分层坑, 表明此时的磨损机理以磨粒磨损和疲劳磨损为主。合金磨损表面不同区域 EDS 成分如表 3。从表中可以看出主要元素为 Ni 和 Ti 元素, 并伴有少量的 Fe 和 O 元素。由轴承钢 GCr15 的化学成分可知, 铁元素来自于 GCr15。Ti-0%Ni、Ti-45%Ni 和 Ti-50%Ni 合金表面没有形成摩擦层, GCr15 球表面形成少量较浅的犁沟、大量的凹坑以及磨屑 (见图 13a、13b、13c), 因此随着镍含量的增加 NiTi 合金的磨损率下降趋势明显。Ti-55%Ni、Ti-60%Ni 和 Ti-65%Ni 合金的磨损表面形成了不完整的摩擦层, GCr15 球表面比较光滑并且有明显的分层 (见图 13d、13e、13f)。因此 Ti-55%Ni、Ti-60%Ni 和 Ti-65%Ni 合金的磨损率基本相同。由 GCr15 球表面不同区域的 EDS 成分可知 (见表 4), 磨损表面含有大量的 Fe 元素及一定量的 Ni

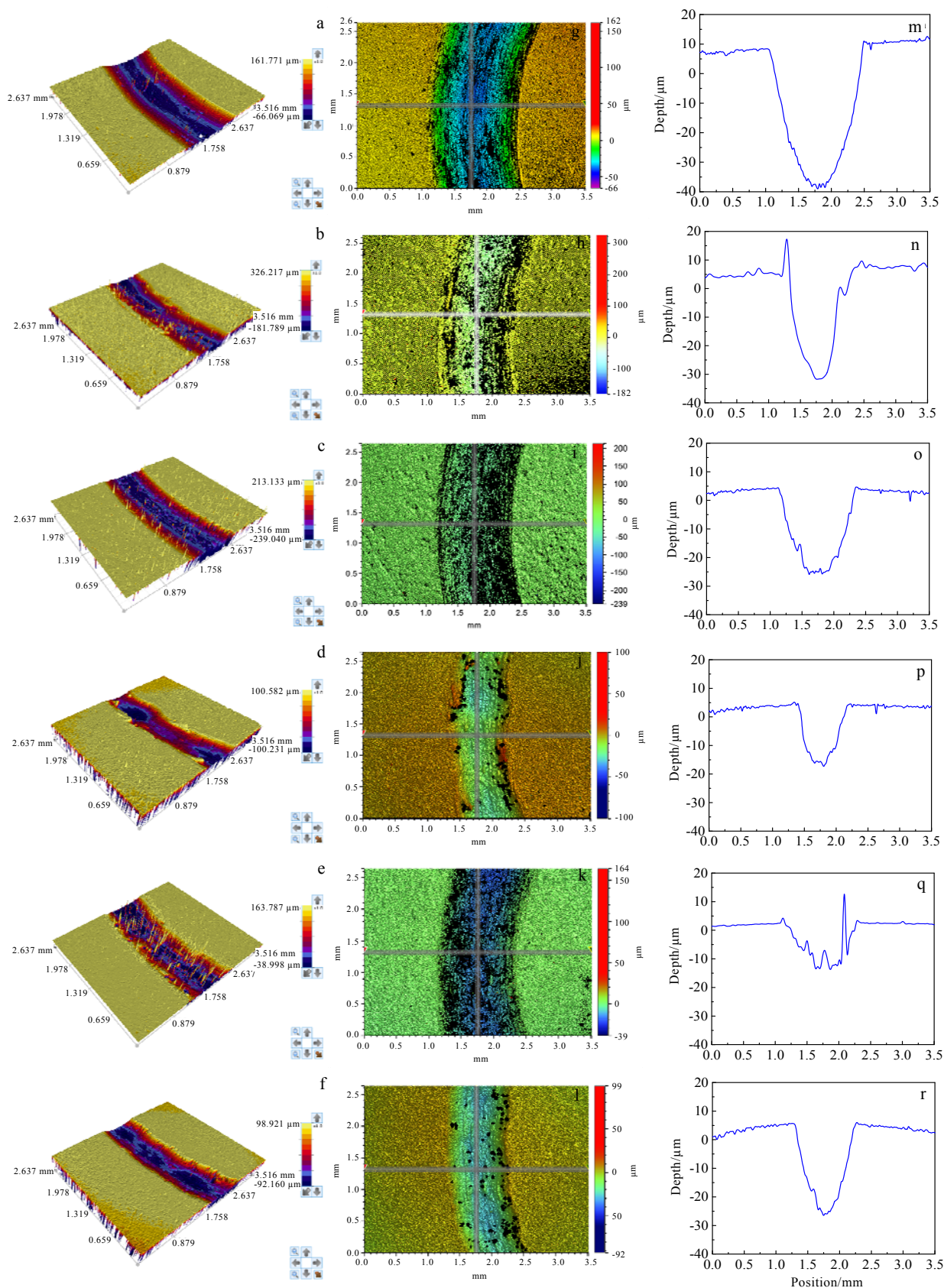


图 11 不同镍含量试样的三维形貌、磨损宽度和磨损深度曲线

Fig.11 3D-profile micro-graphs (a~f), width (g~l) and depth curves (m~r) of wear scars of samples with different Ni contents: (a, g, m) 0%, (b, h, n) 45%, (c, i, o) 50%, (d, j, p) 55%, (e, k, q) 60%, and (f, l, r) 65%

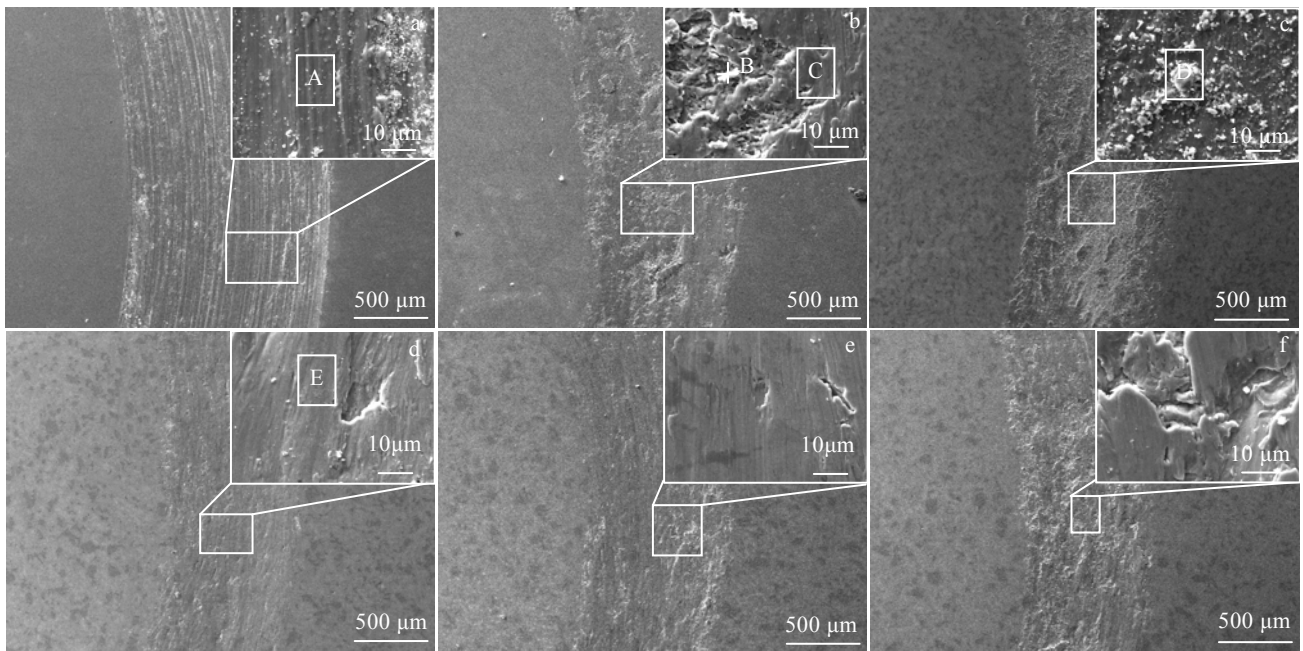


图 12 不同 Ni 含量的 NiTi 试样磨损表面的形貌

Fig.12 SEM morphologies of worn surfaces of NiTi alloys with different Ni contents: (a) 0%, (b) 45%, (c) 50%, (d) 55%, (e) 60%, and (f) 65%

表 3 图 12 中 NiTi 合金表面不同区域 EDS 成分分析结果

Table 3 EDS analysis results of different areas on the surface of NiTi samples in Fig.12 ($\omega/\%$)

Area	Ti	Ni	Fe	O
A	100.00	0	0	0
B	62.13	37.87	0.00	0.00
C	59.79	40.21	0.00	0.00
D	43.01	42.47	1.65	12.87
E	36.54	63.46	0.00	0.00

和 Ti 元素, 且 Ni 和 Ti 的含量大约是 Fe 含量的 6~7 倍。由于 GCr15 球的硬度 (8450 MPa) 比 NiTi 大, 在干摩擦条件下 GCr15 球会被压入到 NiTi 合金中, 从而导致金属撕裂的产生, 因此在 NiTi 合金和 GCr15 球表面都会检测到相关元素。NiTi 合金在摩擦过程中主要有磨粒磨损和疲劳磨损 2 种机制, 在摩擦过程结束后, 对试样产生的磨屑进行了 SEM 和 EDS 分析 (见图 14)。对于含 0%Ni 的试样, 它的磨屑由大量细小

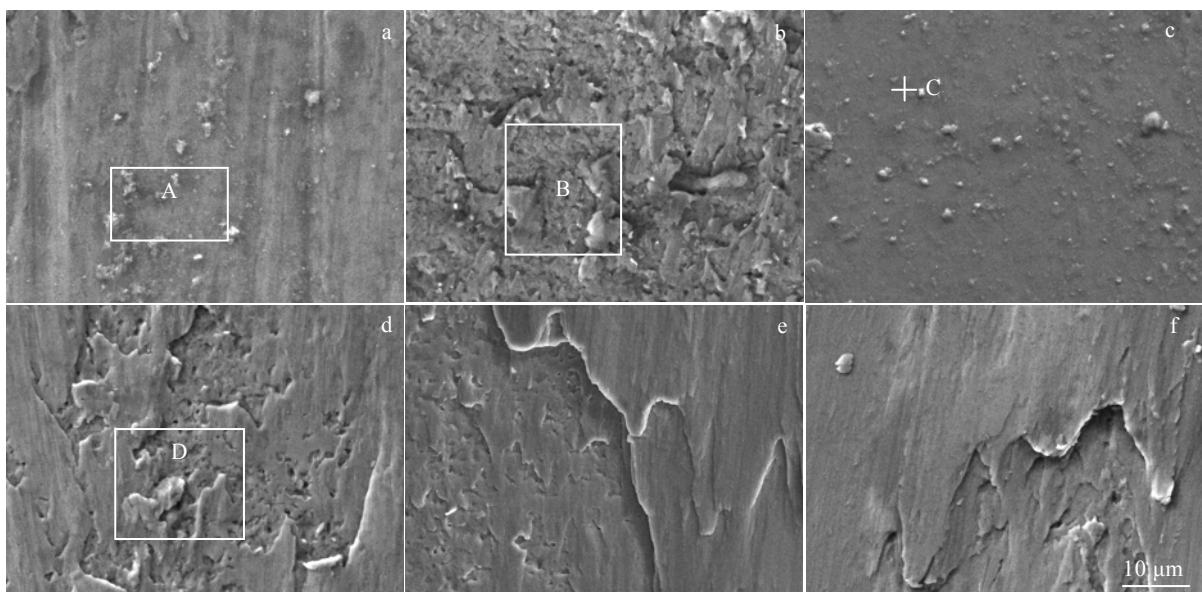


图 13 不同 Ni 含量的 GCr15 球磨损表面的形貌

Fig.13 SEM morphologies of worn surfaces of GCr15 balls with different Ni contents: (a) 0%, (b) 45%, (c) 50%, (d) 55%, (e) 60%, and (f) 65%

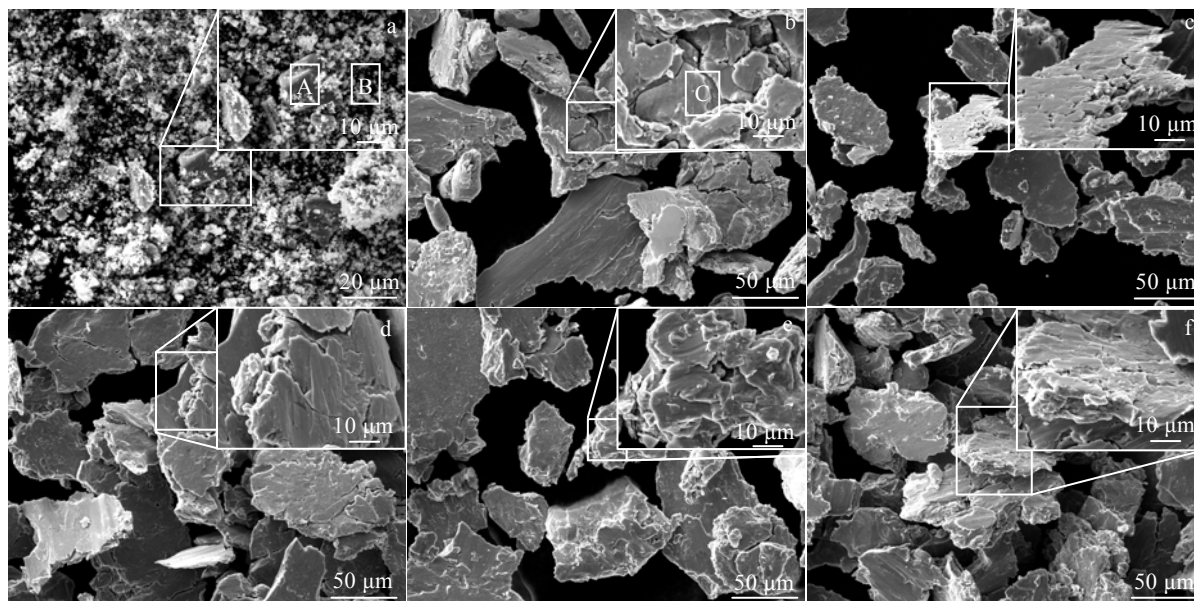


图 14 不同 Ni 含量的试样磨屑的形貌

Fig.14 SEM morphologies of worn debris of NiTi alloys with different Ni contents: (a) 0%, (b) 45%, (c) 50%, (d) 55%, (e) 60%, and (f) 65%

的颗粒和少量的大块状构成(见图 14a)。对于含有镍的 NiTi 的试样,它们的磨屑形貌基本相同,都是板状的磨损碎片且尺寸为 40~100 μm 。通过对磨屑的 EDS 成分分析(见表 5),可以看出 Ni 和 Ti 元素依然是主要元素,仅有少量的 Fe、C、O 元素。这和磨损表面的元素分析基本相似。大块状磨屑的产生是因为滑动过程中产生的反复剪切应力导致的脆性断裂,这将会导致疲劳裂纹的形成、生长和剥落,最终释放磨损碎片^[27,32]。

表 4 图 13 中 GCr15 球表面不同区域 EDS 成分分析结果

Table 4 EDS analysis results of different areas on the surface of GCr15 balls in Fig.13 ($\omega/\%$)

Area	Cr	Ti	Fe	Ni	C	O	Na	Cl
A	1.87	1.09	95.61	0.00	0.33	0.00	1.09	0.00
B	1.44	7.10	84.35	6.81	0.30	0.00	0.00	0.00
C	0.91	10.64	57.07	13.60	0.88	13.55	2.71	0.63
D	1.55	5.00	84.70	8.39	0.37	0.00	0.00	0.00

表 5 图 14 中不同区域磨屑 EDS 成分分析结果

Table 5 EDS analysis results of different areas of worn debris in Fig.14 ($\omega/\%$)

Area	Ti	Ni	Fe	C	O
A	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B	68.01	0.00	2.48	0.54	28.97
C	55.06	44.94	0.00	0.00	0.00

3 结 论

- 1) 通过机械合金化和放电等离子烧结技术可以制备出由 Ni_3Ti 、 NiTi_2 和 NiTi 相组成的镍钛合金试样。
- 2) 添加 Ni 元素可以显著提高 NiTi 合金的显微硬度, Ti-50%Ni 合金的显微硬度优于其他合金。镍钛合金的抗压强度随着镍含量的增加先减小后增大。
- 3) 当镍含量为 55%时,合金具有最好的耐磨性。NiTi 合金的磨损机理是磨粒磨损和疲劳磨损。

参考文献 References

- [1] Khalil-Allafi J, Amin-Ahmadi B, Zare M. *Materials Science and Engineering C*[J], 2010, 30: 1112
- [2] Hattori S, Tainaka A. *Wear*[J], 2007, 262(1-2): 191
- [3] Li D Y. *Wear*[J], 1998, 221(2): 116
- [4] Yadav S, Kumar A, Biswas K. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210(1): 222
- [5] Farvizi M, Ebadzadeh T, Vaezi M R *et al.* *Wear*[J], 2015, 334-335: 35
- [6] Tosun G, Ozler L, Kaya M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 487(1-2): 605
- [7] Zhang Y P, Yuan B, Zeng M Q *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2007, 192-193: 439
- [8] Xu J L, Jin X F, Luo Z C *et al.* *Materials Letters*[J], 2014, 124: 110
- [9] Luo Xiyu(罗锡裕). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2001, 11(6): 7
- [10] Meng Ye(孟 晔), Qiang Wenjiang(强文江), Jia Chengchang

- (贾成厂). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2014, 32(4): 296
- [11] Wang Guanzhong(王冠中), Zhang Mingtao(张名涛), Guo Pingyi(郭平义). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2014, 24(6): 28
- [12] Liu Qiulin(刘丘林), Wang Yanquan(王艳群). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2013, 23(4): 45
- [13] Li X L, Chan X C, Zhang C H *et al.* *Tribology International*[J], 2019, 130: 43
- [14] Abedini M, Ghasemo H M, Nili Ahmadabadi M. *Materials Characterization*[J], 2010, 61(7): 689
- [15] Zhang Fengxiang, Zheng Lijiang, Wang Ying *et al.* *Intermetallics*[J], 2019, 112: 106 548
- [16] Levintant-Zayonts N, Starzynski G, Kopec M *et al.* *Tribology International*[J], 2019, 137: 313
- [17] Farvizi M, Ebadzaden T, Vaezi M R *et al.* *Wear*[J], 2015, 334-335: 35
- [18] Fang Z Z, Paramore J D, Sun P *et al.* *International Materials Review*[J], 2018, 63: 407
- [19] Zhang L, He Z Y, Zhang Y Q *et al.* *Materials & Design*[J], 2016, 101(5): 170
- [20] Velmurugan C, Senthilkumar V, Biswas K *et al.* *Advanced Powder Technology*[J], 2018, 29(10): 2456
- [21] Hiraga H, Inoue T, Shimura H *et al.* *Wear*[J], 1999, 231(2): 272
- [22] Reddy N C, Ajay Kumar B S, Reddappa H N *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 736: 236
- [23] Rominiyi A L, Shongwe M B, Ogunmuyiwa E N *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 240: 122 130
- [24] Gao Z F, Li Q Y, He F *et al.* *Materials & Design*[J], 2012, 42: 13
- [25] Fu J, Hu Z H, Song X *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2020, 131: 106 374
- [26] Wang J, Pan Z X, Wang Y F *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2020, 34: 101 240
- [27] Zhang C, Farhat Z N. *Wear*[J], 2009, 267(1-4): 394
- [28] Abedini M, Ghasemi H M, Nili A M. *Materials and Design*[J], 2009, 30: 4493
- [29] Tillmann W, Momeni S. *Acta Materialia*[J], 2015, 92: 189
- [30] Miyoshi K, Lukco D, Cytron S J. *Oxide Ceramic Films Grown on 55Ni-45Ti for NASA and Department of Defense Applications*[R]. USA: NASA, 2004: 212 979
- [31] Rupert T J, Schuh C A. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(12): 4137
- [32] Khanlari K, Ramezani M, Kelly P *et al.* *Tribological Transactions*[J], 2019, 62(7): 96

Effects of Nickel Content on Mechanical and Tribological Properties of NiTi Alloy

Wang Wei¹, Cheng Peng¹, Li Xiaolei², Gao Yuan¹, Wang Kuaishe¹

(1. College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Tianjin Research Institute for Advanced Equipment, Tsinghua University, Tianjin 300300, China)

Abstract: NiTi alloys with different Ni contents were fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering (SPS) at 1000 °C. The phase structure and microstructure of NiTi alloys were characterized by XRD and SEM. The microhardness, mechanical and tribological properties of NiTi alloys with different Ni contents were evaluated by microhardness tester, universal testing machine and friction and wear tester. The wear volumes and wear rates were calculated by three-dimensional white light profilometer. The wear morphologies of NiTi alloys were analyzed by SEM with EDS. The results show that the microstructures of NiTi alloys are uniform in general. When Ni content is lower than 50wt%, the NiTi phase and NiTi₂ phase are presented in the microstructures. When the content is 50wt%, the NiTi phase, NiTi₂ phase and Ni₃Ti phase are presented in the microstructures. While the NiTi phase and Ni₃Ti phase are presented in the microstructures with more than 50wt%Ni. The addition of nickel can significantly improve the microhardness of NiTi alloy. when the nickel content is 50wt%, the microhardness of the alloys is the highest and its value is 5930 MPa. The compressive strength of NiTi alloy decrease as the Ni content increases. The wear resistance of NiTi alloys can be improved by adding Ni elements. When the nickel content is 55wt%, the wear mark width and depth are the smallest, which are 0.8 and 15 μm, respectively. The wear mechanism of NiTi alloy is abrasive wear and fatigue wear.

Key words: NiTi alloy; spark plasma sintering; microstructure; mechanical properties; tribological properties

Corresponding author: Wang Wei, Ph. D., Associate Professor, College of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: gackmol@163com