

Ni 含量和烧结压力对 SPS 法制备 NiTi 合金显微组织及摩擦学性能的影响

王伟¹, 程鹏^{1,2}, 屈怡坤³, 辛社伟⁴, 邹德宁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. 西安铂力特增材技术股份有限公司, 陕西 西安 710075)

(3. 北京交通大学, 北京 100044)

(4. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 采用高能球磨和放电等离子烧结法 (SPS) 在 1000 °C 制备了 NiTi 合金, 研究了镍含量和烧结压力对 NiTi 合金致密度、显微组织、显微硬度和摩擦学性能的影响。结果表明: 通过高能球磨后, 粉末颗粒尺寸减小, 随着镍含量增加, Ni 相衍射峰向高角度偏移。NiTi 合金致密度随着烧结压力增大而增大, 在低烧结压力下, 合金致密度随着镍含量增加从 94.7% 降低到 84.6%; 在高烧结压力下, 合金致密度随着镍含量增加表现出先增加后减小的趋势, 在镍含量为 45% (质量分数, 下同) 时, 合金致密度最低。NiTi 合金中主要由 NiTi 相、NiTi₂ 相和 Ni₃Ti 相组成, Ni₃Ti 相含量随着镍含量和烧结压力增大而增大, 并且镍含量和烧结压力增大会引起 Ni₃Ti 相晶格畸变。随着镍含量从 0% 增加到 65% 时, 合金显微硬度先增大后减小, 在镍含量为 50% 时, 显微硬度最大。在相同化学成分下, 合金显微硬度随着烧结压力增大而增大。增大镍含量和烧结压力会降低 NiTi 合金磨损率, 显著提高合金耐磨性。室温下 NiTi 合金的磨损机制是磨粒磨损和黏着磨损。

关键词: 镍含量; 烧结压力; NiTi 合金; 显微组织; 摩擦学性能

中图分类号: TG146.1⁺5; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)04-1464-12

在机械系统中, 凡是转动的地方都离不开轴承, 尤其是在旋翼直升机、航空飞行器、火箭以及飞船伺服系统中, 轴承是支撑转动和承受载荷的关键部件^[1]。轴承在工作时不仅承受着高温、高速、重载、受力复杂等工况条件, 而且还不可避免地存在摩擦磨损现象^[2-3]。随着航空航天和汽车行业快速发展, 对轴承材料在严苛环境的服役提出了更高的要求。NiTi 合金因具有硬度大、耐腐蚀、弹性模量低、表面光洁度高、无磁性和良好可润滑性等优点, 成为航空航天等高端轴承的首选材料^[1]。

然而, 由于 NiTi 合金的高强度、化学活性高以及机加工性能差, 限制了 NiTi 合金应用范围的推广和性能改善^[4]。目前 NiTi 合金主要制造方法为铸造和粉末冶金^[5]。铸造方法通常需要经过多次重熔才能使组织均匀, 然后经过加工达到最终尺寸^[6], 粉末冶金包括传统烧结 (conventional sintering)^[7]、自蔓延高温合成 (self-propagating high temperature)^[8]、金属注射成型 (self-propagating high temperature)^[9]、热等静压 (hot

isostatic pressing)^[10]、放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS)^[11-13]。与其他粉末冶金方法相比, 放电等离子烧结法具有加热时间短、生产效率高、致密度高等优点^[14]。因此, 利用 SPS 技术制备镍钛合金是一种可行的方法, 从而引起了深入的研究。Velmurugan 等^[13]研究了粉末粒径和烧结温度对 NiTi 合金显微组织的影响, 发现合金的密度随烧结温度的升高而增加, 合金的显微组织随着温度的升高由胞状结构变为枝晶结构, 粉末粒径减小会促进 NiTi 相分解成 Ni₃Ti 相和 NiTi₂ 相。栗智等^[12]研究了在不同烧结温度下 NiTi 合金显微组织、表面孔隙和力学性能的变化, 发现提高温度可以有助于合金组织均匀化, 减小合金表面孔隙率, 从而提高合金的抗压强度。Samal 等^[15]研究了退火温度对 NiTi 合金摩擦学性能的影响, 发现退火温度为 350 °C 时合金的硬度最高, 且磨损率达到最低值, 这是由于合金中存在 Ni₄Ti₃ 析出相。Rominiyi 等^[16]研究了镍含量对钛合金显微组织和磨损性能的影响, 发现由于金属间化合物的形成, 增加镍含量可以显著改

收稿日期: 2022-04-05

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51975450); 山西省科技重大专项 (20191102006)

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

善钛合金的磨损性能。Waqar 等^[17]研究了镍和铬含量对 60NiTi 合金磨损性能的影响,发现添加铬可以提高合金的硬度从而提高其耐磨性,并且它们的磨损机理主要是磨粒磨损,Zheng 等^[18]发现钨元素具有类似的摩擦作用。目前研究主要侧重于烧结温度和热处理对合金显微组织和摩擦学性能的影响,而不同 Ni 含量的 NiTi 合金性能差别较大,粉末冶金中烧结压力对该合金的致密度及使用性能具有重要的影响,目前对此研究较少。

1 实验

实验原料为 Ti 粉(纯度 99.9%, 粒径为 35~50 μm)与 Ni 粉(纯度 99.9%, 粒径为 30~45 μm),由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供。NiTi 合金的制备过程为:首先按质量分数为 0%、45%、50%、55%、60%、65%称取镍粉,分别简记为 TN-0、TN-45、TN-50、TN-55、TN-60 和 TN-65,将称取后的粉末放入球磨罐中,按球料比 10:1 加入氧化锆球,在行星式球磨机上以 200 r/min 速度球磨混粉 16 h。然后将得到的 NiTi 混合粉末装入石墨模具中,在放电等离子烧结设备(VHPsp-6/18-2000)中烧结成形。烧结工艺为:按 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度加热到所需烧结温度 1000 $^{\circ}\text{C}$,保温 10 min 后随炉冷却,烧结压力分别为 5、25 和 50 MPa。

烧结后试样的微观结构采用 Bruker D8 ADVANCE A25 型 X 射线衍射仪进行分析、显微组织利用 Zeiss G300 型扫描电镜进行观察并用其自带的能谱仪做元素分析,采用 401MVD 型硬度测试计测量 NiTi 合金的维氏硬度,载荷为 0.2 kg,保压时间 10 s。

采用 MS-T3001 型旋转式摩擦磨损试验机测试镍钛合金摩擦学性能,所用载荷为 10 N,测试半径 4 mm,测试时间 30 min,速度为 83.77 mm/s,摩擦副上试样采用 $\Phi 6$ mm 的轴承钢 GCr15 球,采用 Contour GT-K 型三维白光轮廓仪测量合金的磨损体积,并由 $W=V/(PS)$ 计算 NiTi 合金的磨损率,其中, V 为磨损体积, P 为施加载荷, S 为总滑动距离。采用带有能谱(EDS)的 Zeiss G300 型场发射扫描电子显微镜(SEM)表征合金的磨损形貌。

2 结果与分析

2.1 合金粉末的形貌与物相分析

图 1 为原始粉末的 XRD 图谱、粒径分布和 SEM 形貌,从图 1a 和 1d 的 XRD 图谱可以看出,所有的衍射峰都归属于面心立方结构(fcc)的 Ni 相和密排六方结构(hcp)的 Ti 相,没有其他物相的衍射峰,并且镍相衍射峰强度比钛相衍射峰强度高,这是由于镍的原子序数高于钛。由图 1b、1c 可知,镍粉颗粒是由直径为 40~70 μm 的球形颗粒紧密堆积而成的粉体组成,而钛粉的粒径主要集中在 30~45 μm ,其颗粒形状为不规则多面体(见图 1e 和 1f)。

图 2 为高能球磨后粉末的 XRD 谱图,球磨后的混合粉末除了 Ni 相和 Ti 相外,没有其他氧化物的衍射峰出现,说明整个球磨过程中未发生镍粉和钛粉的氧化。此外,随着镍含量的增加,镍相衍射峰会向高角度偏移。Rostami 等^[19]在研究机械合金化对镍钛合金显微组织和热力学的影响中也发现了类似的现象,这可归因于在高能球磨过程中金属粉末发生严重的塑

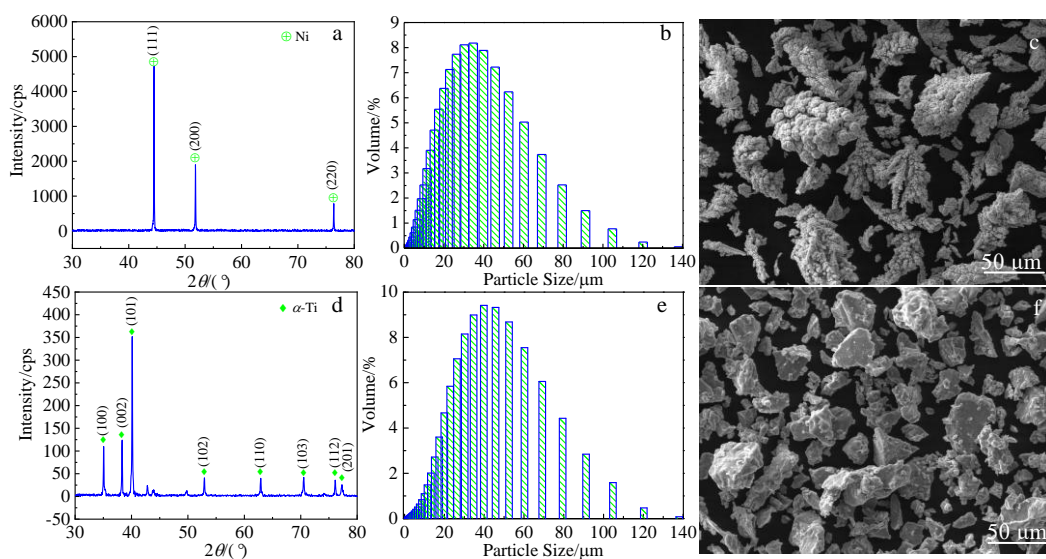


图 1 原始粉末的 XRD 图谱、粒径分布和 SEM 形貌

Fig.1 XRD patterns (a, d), particle size distribution (b, e), and SEM morphologies (c, f) of raw powders

性变形，从而导致面心立方结构的镍金属中高密度位错增加，严重的塑性变形会在(111)晶面上引入原子堆积断层，从而引起该衍射峰向高角度偏移^[19]。

图 3 为高能球磨后粉末的 SEM 形貌。由图 3 可知，球磨后粉末尺寸有所减小，且随着镍含量的增加麦穗状颗粒含量增加，这是由于在高能球磨过程中氧化锆球和金属粉末发生碰撞，粉末颗粒被压平从而冷焊在一起，随着球磨过程不断继续，在球和粉末之间的碰撞以及与球磨罐的罐壁碰撞中，高密度位错会发生在粉末颗粒之间，导致粉末颗粒发生断裂。随着球磨过程进一步发生，粉末颗粒之间不断重复发生断裂和冷焊，从而使粉末颗粒尺寸减小^[20]。

图 4 为镍含量对 NiTi 合金致密度的影响。在烧结压力为 5 MPa 时，随着镍含量增加，NiTi 合金致密度从 94.7%降低到 85.6%，与文献[21]结果一致，这是由于镍的熔点较低，在 NiTi 合金烧结中起到活化烧结的作用，促进了烧结致密化的进行，降低了合金烧结致

密化温度^[22]；当烧结压力超过 5 MPa 时，合金相对密度随着镍含量的增加表现出先减小后增大的趋势。在镍含量为 45%时，合金致密度最低。在镍含量超过 45%时，50 MPa 烧结压力下的 NiTi 合金致密度明显高于其他烧结压力下的致密度，表明提高烧结压力可以提高合金致密度，这是由于增大烧结压力有助于增大粉末颗粒的表面及内部原子的扩散速率、增强液相流动，可以促进粉末颗粒间重新排列组合，加速烧结进程，有利于去除烧结合金中的气孔，提高合金致密度^[23]。

2.2 镍含量和烧结压力对 NiTi 合金显微组织的影响

图 5 为不同镍含量和烧结压力下 SPS 制备的镍钛合金的 XRD 图谱。从图 5a 中可以看出，纯钛中只有单一的 α -Ti 相，这是由于在缓慢冷却中会发生 β -Ti 向 α -Ti 相转变的过程。随着镍含量增加， α -Ti 相衍射峰消失，NiTi 相和 NiTi₂ 相衍射峰出现，NiTi 相衍射峰强度降低。在镍含量为 50%时，Ni₃Ti 相的衍射峰出现，且 Ni₃Ti 相含量随镍含量的增加而增加。Zhou 等^[24]

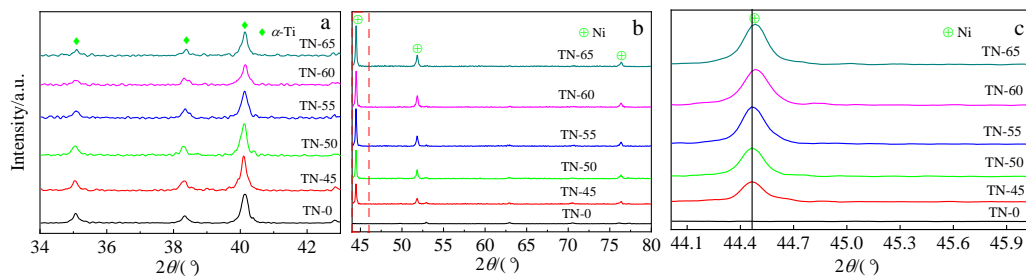


图 2 高能球磨后不同镍含量粉末的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of powder with different nickel contents after high energy milling: (a) $34^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$, (b) $45^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, and (c) $44.1^\circ \leq 2\theta \leq 45.9^\circ$

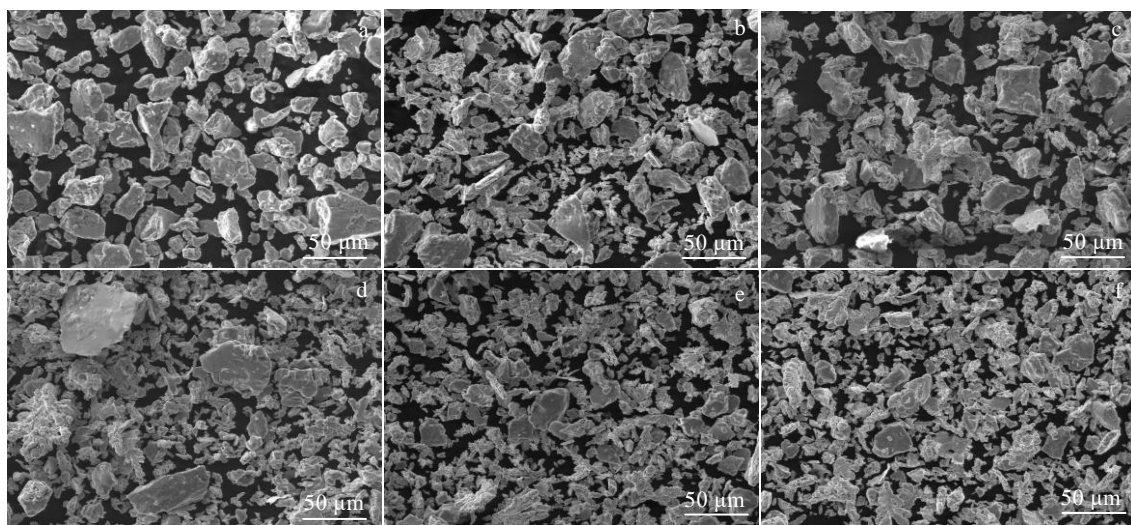


图 3 高能球磨后不同镍含量粉末的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of powders with different nickel contents after high energy milling: (a) TN-0, (b) TN-45, (c) TN-50, (d) TN-55, (e) TN-60, and (f) TN-65

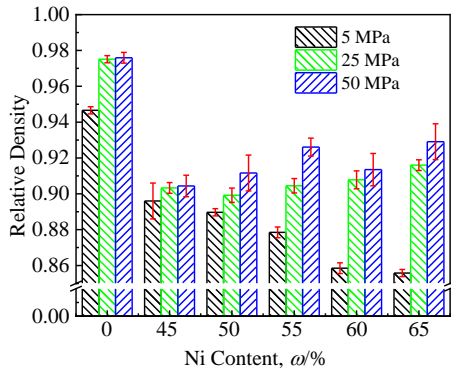


图 4 镍含量对不同烧结压力 NiTi 合金相对密度的影响
Fig.4 Influence of nickel content on relative density of NiTi alloys under different sintering pressures

在研究镍含量对镍钛合金相变行为和力学性能中发现, 在镍含量超过 50.6at% 时, 随着镍含量增加, NiTi 合金中相变温度迅速降低, 从而导致 NiTi 相含量减少, 这一推论与本工作 XRD 观察得到的结论一致。根据 NiTi 合金 39~45 °XRD 放大图 (见图 5b), 可知镍含量增加会导致 Ni₃Ti 相的衍射峰宽化, 这是由于镍含量会增加晶粒尺寸, 从而引起晶格畸变^[24]。从图 5c 中可以看出, 不同烧结压力下的 NiTi 合金可以清晰观察到 3 组衍射峰, 一组对应于 NiTi 基体相, 其他 2 组对应于 Ni₃Ti 析出相和 NiTi₂ 析出相。此外, Ni₃Ti 析出相的衍射峰强度随着烧结压力的增加而增加, 意味着 Ni₃Ti 析出相体积分数提高。根据 55NiTi 合金 38~48 °XRD 放大图 (见图 5d), 可知 Ni₃Ti 析出相的

衍射峰随着烧结压力增大会向低角度偏移, 而 NiTi 相的衍射峰则会向高角度偏移。研究^[25,26]表明, Ni₃Ti 和 Ni₃Al 晶体结构相同, Ni₃Al 的衍射峰随压力而变化, 因此 Ni₃Ti 相和 NiTi 相衍射峰会发生偏移。

为进一步了解镍含量和烧结压力对显微组织的影响规律, 分别取 25 MPa 烧结压力下不同镍含量的 NiTi 合金和不同烧结压力下的 55NiTi 合金。图 6 为 25 MPa 烧结压力下不同镍含量 NiTi 合金的显微组织。对 NiTi 合金不同区域进行 EDS 元素分析, EDS 分析结果见表 1, 纯钛组织主要是等轴的 α-Ti 相 (见图 6a), 组织分布均匀, XRD 结果也证明了这一点 (见图 5a)。当镍含量为 45%~55% 时, 合金中 NiTi₂ 析出相分布在 NiTi 基体中 (见图 6b、6c、6d), 由 XRD (见图 5) 和 EDS 分析结果 (见表 1) 确定。因此, 镍钛合金的显微组织类似于 Novak 等人^[27]报告不同颗粒尺寸制备的 NiTi 合金, 这是由于合适的比表面积有利于镍和钛充分反应。在镍含量超过 55% 时, NiTi 合金组织中出现了片状的 Ni₃Ti 析出相 (见图 6e、6f)。Ni₃Ti 析出相的形成是由于在平衡冷却中, 亚稳态 Ni₄Ti₃ 相分解成密排立方结构的 Ni₃Ti 相和 Ni₃Ti₂ 相, 而平衡冷却可以提供足够的时间形成稳态的 Ni₃Ti 相^[17]。Zheng^[18]的研究结果表明, 高 Ni 含量显著促进 Ni₃Ti 相的析出, 这与本工作的研究结果相符。

图 7 为不同烧结压力下 55NiTi 合金的显微组织, 在 5 MPa 烧结压力下, 55NiTi 合金中存在大量尺寸为 6 μm 左右的不规则气孔, 随着烧结压力增大, 合金中孔隙数量明显减小。这是由于烧结压力增大, 粉末颗粒

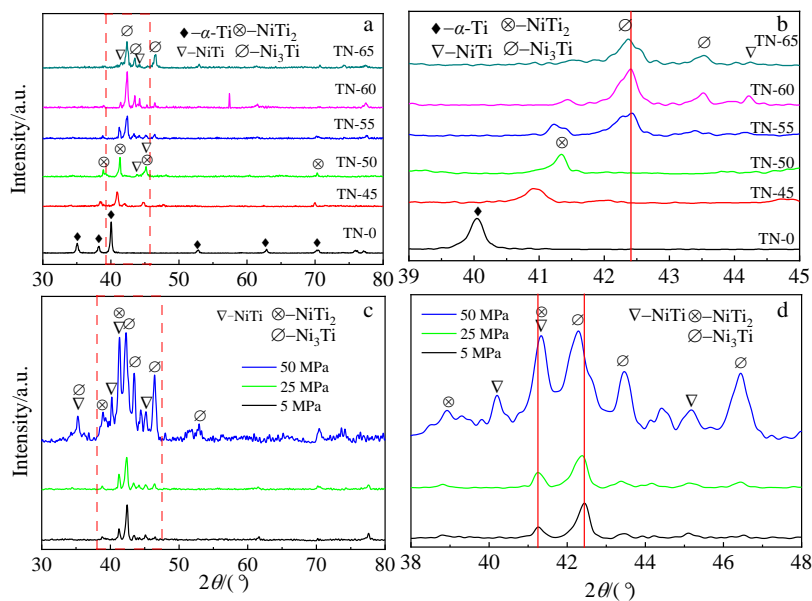


图 5 不同镍含量和烧结压力下 NiTi 合金的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of NiTi alloys with different nickel contents (a, b) under different sintering pressures (c, d)

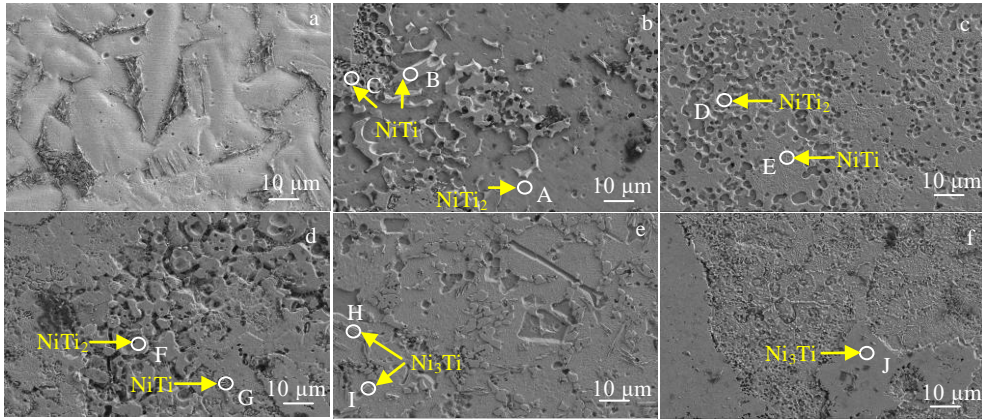


图 6 25 MPa 烧结压力下不同镍含量 NiTi 合金的显微组织

Fig.6 Microstructures of NiTi alloys with different nickel contents under sintering pressure of 25 MPa: (a) TN-0, (b) TN-45, (c) TN-50, (d) TN-55, (e) TN-60, and (f) TN-65

表 1 图 6 中 NiTi 合金选定区域的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results for the selected areas A-J of NiTi alloys marked in Fig.6

Area	Ni content, ω/%	Ti content, ω/%	Phase
A	37.19	62.81	NiTi ₂
B	48.63	51.37	NiTi
C	50.04	49.96	NiTi
D	36.27	63.73	NiTi ₂
E	52.73	47.27	NiTi
F	37.31	62.69	NiTi ₂
G	54.51	45.49	NiTi
H	72.01	27.99	Ni ₃ Ti
I	74.95	25.05	Ni ₃ Ti
J	75.87	24.13	Ni ₃ Ti

接触增强,粉末颗粒接触处的应力集中增强,从而产生更好的流动,提高了粉末颗粒间结合强度和致密度,减少孔隙数量^[28]。在 5 MPa 烧结压力下,55NiTi 合金中观察到等轴状组织,并且等轴状组织周围分布着不规则的析出相。根据 55NiTi 合金的 EDS 分析结果(见表 2),这些等轴状组织中含有约 53.61% Ni 和 43.69% Ti。进一步结合 XRD 图谱(见图 5),可以确定等轴状组织为 NiTi 相,而在 NiTi 相周围的是 NiTi₂ 析出相。随着烧结压力增大,NiTi 相组织粗大。当烧结压力达到 50 MPa 时,55NiTi 合金组织中会出现 Ti 相。

2.3 镍含量和烧结压力对 NiTi 合金显微硬度的影响

图 8 为不同镍含量和烧结压力下制备的 NiTi 合金显微硬度。在 5 MPa 烧结压力下,镍含量从 0% 增加到 65% 时, NiTi 合金的显微硬度 (HV_{200g}) 从 3547.6 MPa

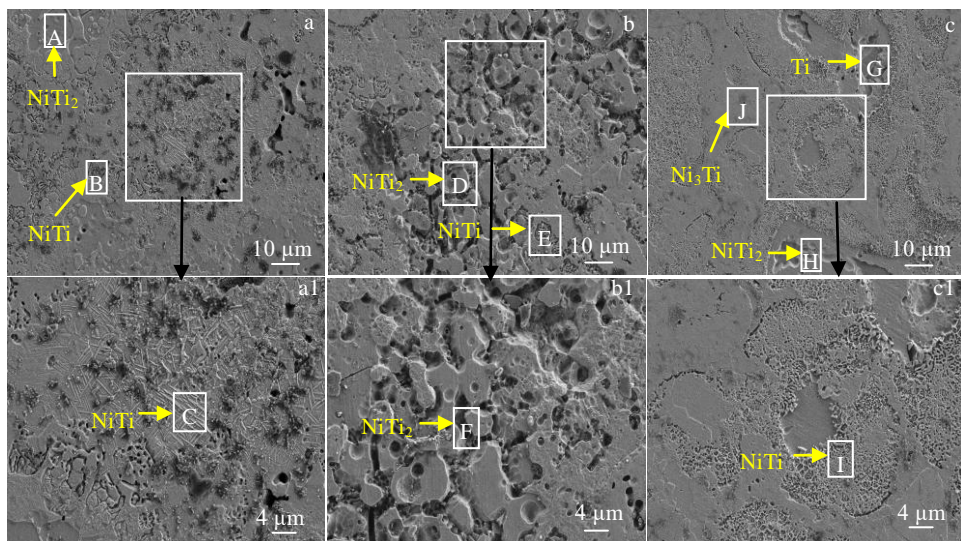


图 7 不同烧结压力下 55NiTi 合金的显微组织

Fig.7 Microstructures of 55NiTi alloys under different sintering pressures: (a) 5 MPa, (b) 25 MPa, and (c) 50 MPa

表 2 图 7 中 55NiTi 合金选定区域的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results for the selected areas A-J of 55NiTi alloys marked in Fig.7

Area	Ni content, ω/%	Ti content, ω/%	Phase
A	35.77	64.23	NiTi ₂
B	51.66	48.34	NiTi
C	57.7	42.3	NiTi
D	37.32	62.68	NiTi ₂
E	54.51	45.59	NiTi
F	36.99	63.01	NiTi ₂
G	5.11	94.89	Ti
H	37.51	62.49	NiTi ₂
I	52.1	47.9	NiTi
J	74.96	25.04	Ni ₃ Ti

增加到 4860.8 MPa, 然后减小到 4566.8 MPa, 并且在镍含量为 50% 时 NiTi 合金显微硬度值最大。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 (HV_{200g}) 顺序是 NiTi₂>Ni₃Ti>NiTi>α-Ti (NiTi₂: 6860 MPa; Ni₃Ti: 5978.0 MPa; NiTi: 4900 MPa; α-Ti: 2077.6 MPa^[16,29-30])。由图 5a 可知, 4 种相的含量各不相同, 含 50% Ni 的 NiTi 合金中存在 NiTi、NiTi₂ 及 Ni₃Ti 3 种比较硬的相, 因此其显微硬度值最大。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 NiTi 合金显微硬度值随着镍含量增加呈现先增大后减小的趋势。同时注意到 NiTi 合金显微硬度比纯钛高, 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 6), 在合金基体中 NiTi₂ 和 Ni₃Ti 析出相起到钉扎作用并阻碍位错运动, 从而提高合金硬度。在相同化学成分下, 增大烧结压力 NiTi 合金显微硬度越大。影响镍钛合金硬度的主要因素有: 合金致密度、析出相体积分数和 NiTi 相晶粒尺寸^[23]。NiTi 合金硬度和孔隙度、晶粒尺寸的关系公式为:

$$H = Kd^{-a}e^{-bp} \quad (1)$$

式中, H 为合金的硬度; d 为合金中 NiTi 相晶粒尺寸;

p 为孔隙度; K, a, b 为常数^[31]。可知孔隙度减小或者致密度增加时合金显微硬度增加, 晶粒尺寸减小合金显微硬度增加。在相同化学成分下, 致密度对显微硬度的作用占据主要地位, 因此, 增大烧结压力会增加合金的致密度, 导致合金显微硬度增加。

2.4 镍含量和烧结压力对 NiTi 合金摩擦学性能的影响

为了研究镍含量和烧结压力对 NiTi 合金摩擦学性能的影响, 在固定载荷下进行了旋转摩擦实验。图 9 为不同烧结压力下制备的 NiTi 合金摩擦学曲线。所有 NiTi 合金摩擦学曲线变化可以分为磨合期和跑合期 2 个阶段, 其不同阶段的摩擦系数如表 3 所示。采用 GCr15 球作为对偶的干摩擦条件下, NiTi 合金的摩擦系数高于纯钛, 其摩擦系数基本保持在 0.5~0.6。当烧结压力为 50 MPa 时, 富镍 NiTi 合金的摩擦系数显著降低, 其值在 0.4 左右。与 Farhat 等^[32]采用传统熔炼法制备的 NiTi 合金相比, 本工作所制备合金的摩擦系数有一定程度的降低。

图 10 为 NiTi 合金在干摩擦条件下的平均摩擦系数和磨损率。从图 10a 可以看出, 在烧结压力小于

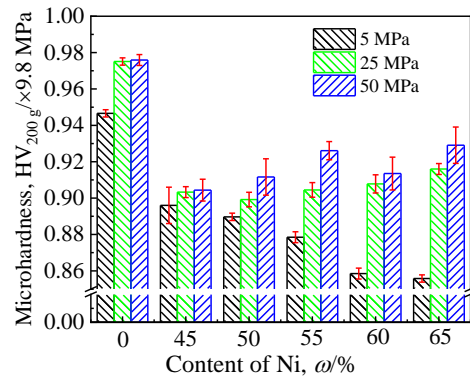


图 8 镍含量与烧结压力对 NiTi 合金显微硬度的影响

Fig.8 Influence of nickel content and sintering pressure on the microhardness of NiTi alloys

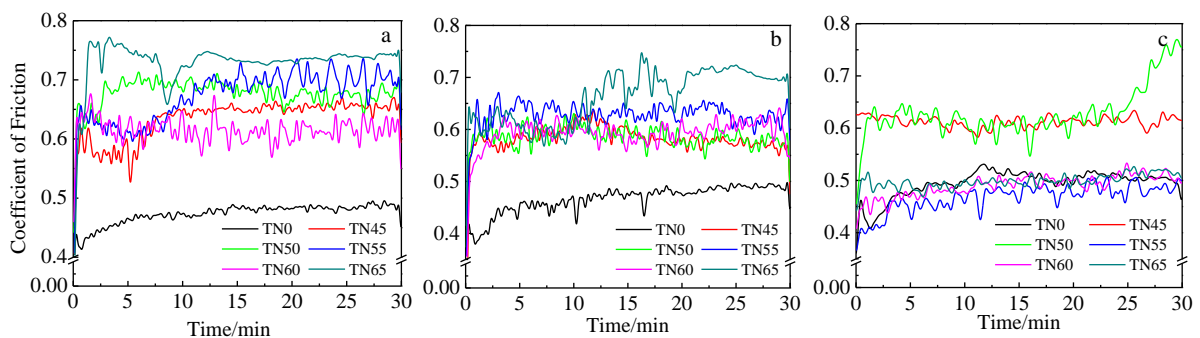


图 9 不同烧结压力下的不同镍含量 NiTi 合金的摩擦学曲线

Fig.9 Tribological curves of NiTi alloys with different nickel contents under different sintering pressures: (a) 5 MPa, (b) 25 MPa, and (c) 50 MPa

表 3 不同镍含量和烧结压力下 NiTi 合金的平均摩擦系数

Table 3 Average friction coefficient of NiTi alloys with different nickel contents under different sintering pressures

Alloys	5 MPa		25 MPa		50 MPa	
	Coefficient of friction at initial stage	Coefficient of friction at stable stage	Coefficient of friction at initial stage	Coefficient of friction at stable stage	Coefficient of friction at initial stage	Coefficient of friction at stable stage
TN-0	0.44	0.48	0.42	0.47	0.46	0.51
TN-45	0.61	0.65	0.58	0.59	0.62	0.61
TN-50	0.66	0.68	0.59	0.59	0.64	0.63
TN-55	0.66	0.69	0.66	0.63	0.45	0.48
TN-60	0.64	0.61	0.62	0.60	0.46	0.49
TN-65	0.76	0.74	0.64	0.69	0.51	0.50

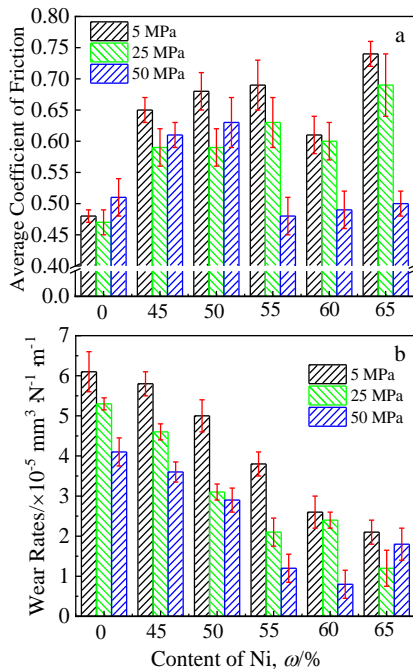


图 10 不同镍含量和烧结压力下 NiTi 合金的平均摩擦系数和磨损率

Fig.10 Average friction coefficient (a) and wear rate (b) of NiTi alloys with different nickel contents under different sintering pressures

50 MPa 时,合金的平均摩擦系数随着镍含量增加而增加。当烧结压力达到 50 MPa 时,合金的平均摩擦系数随着镍含量的增加表现出先增加后减小的趋势,在镍含量为 50%时,合金的平均摩擦系数最大,其值为 0.63,而在镍含量超过 50%时,合金的平均摩擦系数基本维持在 0.5,这表明提高烧结压力可以改善合金的减摩性能。这可以从以下几个方面解释:(1)增大烧结压力会提高 NiTi 合金的致密度,从而减小 NiTi 合金表面孔隙数量和尺寸;(2)研究表明^[33],材料的摩擦系数可以通过降低表面粗糙度而降低。NiTi 合金表面孔隙数量减少降低了表面粗糙度,从而降低 GCr15 球和 NiTi 合金相对运动中的摩擦力^[34]。从图 10b 可以

看出,5 MPa 烧结压力下的 NiTi 合金磨损率明显高于其他 2 个烧结压力,烧结压力增大, NiTi 合金的磨损率降低,表明增大烧结压力可以提高 NiTi 合金耐磨性。这是由于在较高的烧结压力下,合金的致密化程度较高,孔隙率较低,减少材料的损失^[35]。最后由磨粒磨损引起的体积损失可用公式(2)解释:

$$V = \frac{kPL}{H} \tag{2}$$

式中, V 为磨损体积, k 为磨损系数, L 为滑动距离, P 为施加载荷, H 为合金的硬度^[36],在本研究中,施加载荷和滑动距离恒定,因此, NiTi 合金的磨损损耗与硬度成反比。在相同烧结压力下,随着镍含量从 0% 增加到 65%时, NiTi 合金的磨损率从 $5.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 降低到 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,表明镍含量对提高 NiTi 合金耐磨性起着重要作用。这是由于增加镍含量会降低马氏体相变开始温度,从而使 NiTi 合金中保留大量的奥氏体 NiTi 相^[37],降低 NiTi 合金的磨损率,提高 NiTi 合金的机械性能^[38]。

磨损形貌是了解磨损过程的重要工具。在磨损过程中,材料从磨损表面被去除,材料的磨损量可以通过三维形貌和磨痕深度来估计。同时三维形貌和磨痕深度是摩擦磨损过程中磨损表面形状和尺寸发生不可逆变化的量度^[39]。图 11 为 25 MPa 烧结压力下不同镍含量 NiTi 合金的三维形貌、磨痕宽度和磨痕深度,其磨损数据如表 4 所示。从三维形貌可以观察到,纯钛磨损表面存在平行于滑动方向的犁沟,磨损量为 0.105 mm^3 (见图 11a),随着镍元素的引入, TN-45 合金、TN-50 合金和 TN-65 合金的磨损量分别降低到 0.098、0.051 和 0.032 mm^3 (见图 11d、11g 和 11j)。此外,纯钛的磨痕宽度为 1.3 mm (见图 11b),随着镍含量增加,合金的磨痕宽度逐渐降低,而磨痕深度未观察到相同的趋势,同时注意到 TN-65 合金的磨痕深度最小,其值为 $25 \text{ }\mu\text{m}$ (见图 11i)。磨痕在宽度方向上的减小表明摩擦副之间的真实接触面积减小,这导致因接触应力减小实际上被减小的接触面积所抵消,

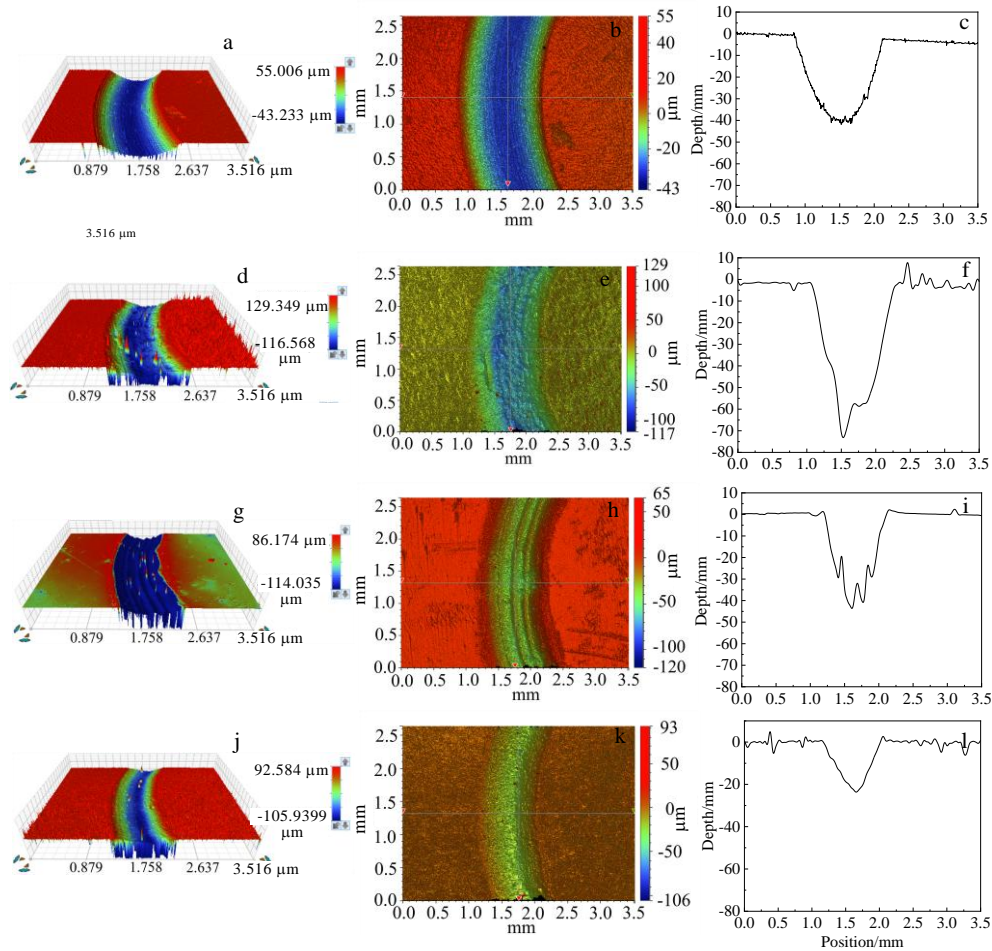


图 11 25 MPa 烧结压力下不同镍含量 NiTi 合金的三维形貌、磨损宽度和磨痕深度曲线

Fig.11 3D-profile morphologies (a, d, g, j), width (b, e, h, k) and depth curves (c, f, i, l) of wear scars of NiTi alloys with different nickel contents under sintering pressure of 25 MPa: (a-c) TN-0, (d-f) TN-45, (g-i) TN-50, and (j-l) TN-65

表 4 25 MPa 烧结压力下不同镍含量 NiTi 合金的磨损数据

Table 4 Wear dates of NiTi alloys with different nickel contents under sintering pressure of 25 MPa

Alloy	Wear volume/mm ³	Width of wear track/mm	Depth of wear track/μm
TN-0	0.105	1.3	41
TN-45	0.098	1.1	55
TN-50	0.051	0.9	43
TN-65	0.032	0.8	25

故合金磨痕深度不随镍含量的增加而增加^[40]。

图 12 为不同烧结压力下 55NiTi 合金的三维形貌、磨痕宽度和磨痕深度, 其磨损数据如表 5 所示。在所有烧结压力下, 55NiTi 合金磨损表面比较粗糙, 犁沟数量很少 (见图 12a、12b 和 12c)。随着烧结压力从 5 MPa 增加到 50 MPa, 55NiTi 合金磨损体积从 0.064 mm³ 减小到 0.016 mm³。在 5 MPa 烧结压力下, 55NiTi 合金的磨痕宽度和深度分别为 1 和 50 μm (见图 12b 和 12c)。当烧结压力达到 50 MPa 时, 55NiTi 合金的磨

痕宽度和深度分别为 0.8 和 20 μm (见图 12h 和 12i), 且底部未形成明显的尖锐凹槽。与 5 MPa 烧结压力相比, 50 MPa 烧结压力下制备的 NiTi 合金耐磨性提高了 60% 以上, 这主要是因为合金的磨损率与硬度呈反比关系。

磨损机理可以直接反映在磨损表面上, 因此利用 SEM 和 EDS 对 NiTi 合金磨损表面进行了观察和分析, 结果如图 13 和表 6 所示。在镍含量为 0% 时, 纯钛磨损表面主要有宽而深的犁沟和大量的磨屑, 为典型的磨粒磨损特征 (见图 13a), 结合表 6 中元素分析可知, 磨屑中含有大量的 Ti 元素、少量的 Fe 元素; 在镍含量为 45% 时, 合金表面犁沟和磨屑数量明显减少, 还出现了由于黏着作用而出现的剥落坑 (见图 13b), 随着镍含量增加, 合金磨损表面出现了轻微的塑性变形和大尺寸的剥落坑 (见图 13c、13d 和 13e); 在镍含量为 65% 时, 合金磨损表面上存在大面积比较致密的磨屑 (见图 13f), 从表 6 可知, 磨屑中含有大量的 Ti 元素、Ni 元素和 O 元素及少量的 Fe 元素, 说明合金

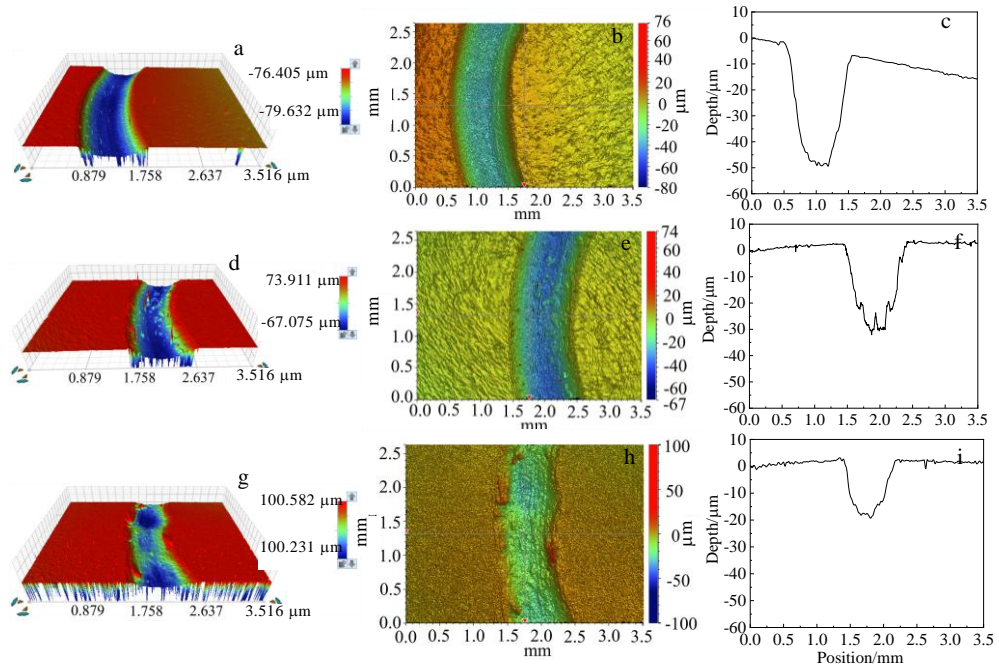


图 12 不同烧结压力下 55NiTi 合金的三维形貌、磨损宽度和磨痕深度曲线

Fig.12 3D-profile morphologies (a, d, g), width (b, e, h) and depth curves (c, f, i) of wear scars of 55NiTi alloys under different sintering pressures: (a-c) 5 MPa, (d-f) 25 MPa, and (g-i) 50 MPa

表 5 不同烧结压力下 55NiTi 合金的磨损数据

Table 5 Wear dates of 55NiTi alloy under different sintering pressures

Sintering pressures/MPa	Wear volume/mm ³	Width of wear track/mm	Depth of wear track/μm
5	0.064	1	50
25	0.048	0.9	31
50	0.016	0.8	20

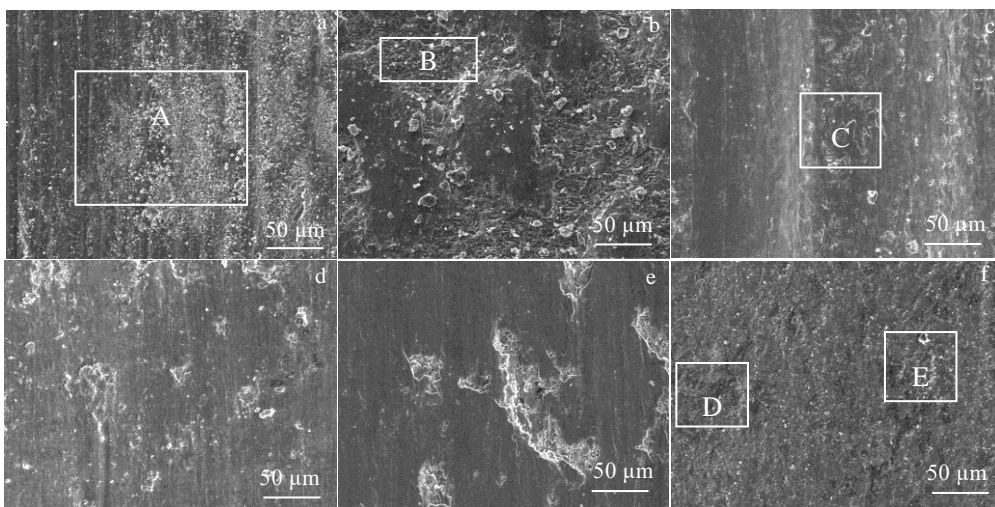


图 13 25 MPa 烧结压力下不同镍含量 NiTi 合金磨损表面的形貌

Fig.13 SEM morphologies of worn surfaces of NiTi alloys with different nickel contents under sintering pressure of 25 MPa: (a) TN-0, (b) TN-45, (c) TN-50, (d) TN-55, (e) TN-60, and (f) TN-65

表6 图13中 NiTi 合金磨损表面不同区域的化学成分

Table 6 EDS analysis results of different regions of NiTi alloys wear surface in Fig.13 ($\omega/\%$)

Region	Ni	Ti	Fe	O
A	0	98.57	1.43	0
B	46.67	53.33	0	0
C	49.04	50.96	0	0
D	27.86	22.76	13.29	36.18
E	22.75	31.37	7.7	38.18

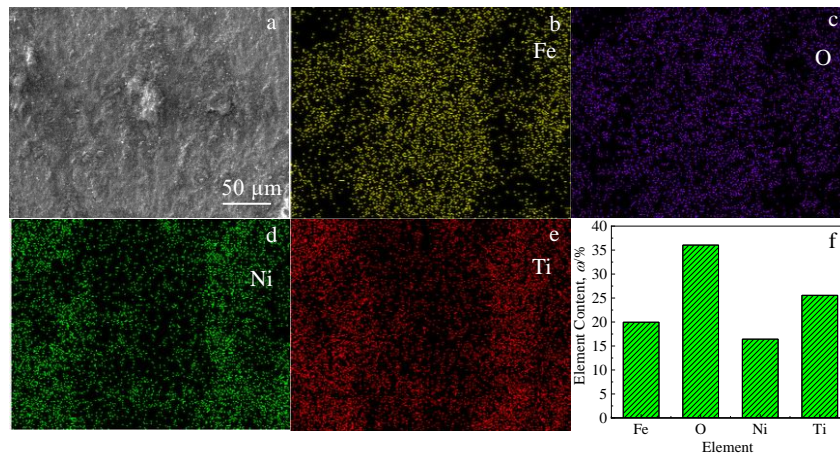


图14 5 MPa 烧结压力下 65NiTi 合金磨损表面的 SEM 形貌和 EDS 面扫描及结果

Fig.14 SEM morphologies (a) and EDS element mappings (b-e) and results (f) of worn surfaces of 65NiTi alloys under sintering pressure of 5 MPa

磨损表面主要由金属氧化物组成。这种变化趋势与合金的硬度 (H)、犁沟深度 (h_c) 和载荷 (F) 有关, 其关系公式如为^[41]:

$$h_c = \sqrt{\left(\frac{2}{\pi \tan^2 \varphi} \cdot \frac{F}{H}\right)} \quad (3)$$

式中, φ 是 GCr15 球与 NiTi 合金表面的剪切角, 当 F 不变时, h_c 与 H 成反比, 即合金硬度越大, 其表面犁沟越浅。因此, 随着镍含量增加, 合金表面犁沟变浅且数量减少。

图 14 为 5 MPa 烧结压力下 65NiTi 合金磨损表面形貌和 EDS 结果, 合金磨损表面比较粗糙, 且有大量的磨屑存在。NiTi 合金磨损表面除了基体元素外, 还富集了大量的 Fe 和 O 元素, 且 O 元素的分布特征与 Fe 完全对应, 说明合金磨损表面形成铁的氧化物, 氧化物的硬度和密度小于 NiTi 合金, 从而减小摩擦副接触面积, 提高 65NiTi 合金耐磨性^[42]。

3 结论

1) 烧结压力为 5 MPa 时, NiTi 合金致密度随着镍含量增加而降低; 在烧结压力超过 5 MPa 时, NiTi 合金致密度随镍含量增加而先减小后增大。

2) NiTi 合金物相组成主要为 NiTi 相、NiTi₂ 相和 Ni₃Ti 相, 随着镍含量和烧结压力增加, Ni₃Ti 相含量增加。

3) 增加镍含量可以显著提高 NiTi 合金显微硬度, 镍含量为 50%, 其显微硬度值最大。合金显微硬度随烧结压力增大而增大。

4) 添加镍元素和增大烧结压力可以显著提高 NiTi 合金耐磨性。NiTi 合金的磨损机理是磨粒磨损和黏着磨损共同作用。

参考文献 References

- [1] DellaCorte C, Pepper S V, Noebe R *et al.* *Intermetallic Nickel-Titanium Alloys for Oil-Lubricated Bearing Applications*, NASA/TM-2009-215646[R]. Cleveland: NASA Glenn Research Center, 2009: 1
- [2] Ma Fang(马芳), Liu Lu(刘璐). *Aeroengine(航空发动机)*[J], 2018, 44(1): 85
- [3] Wang Che(王彻), Yang Liying(杨丽颖), Wang Shouren(王守仁) *et al.* *Bearing(轴承)*[J], 2018, 10: 62
- [4] Sharma Neeraj, Jangra Kamalk, Raj Tilak. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part L Journal of Materials Design & Applications*[J], 2018, 232(3): 250
- [5] Khanlari Khashayar, Ramezani Maziar, Kelly Piaras.

- Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2018, 71(4): 781
- [6] Shearwood C, Fu Y Q, Yu L *et al. Scripta Materialia*[J], 2005, 52(6): 455
- [7] Zhang Yupeng(张宇鹏), Zhang Xinping(张新平), Zhong Zhiyuan(钟志源). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2007, 43: 1221
- [8] Tosun Gul, Ozler Latif, Kaya Mehmet *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 487(1-2): 605
- [9] Zhang Y P, Yuan B, Zeng M Q *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2007, 192-193: 439
- [10] Wang Xiangning(王湘宁), Zhu Langping(朱郎平), Yu Wen(余稳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(10): 3797
- [11] Li Xiaolei, Chen Xinchun, Zhang Chenhui *et al. Tribology International*[J], 2019, 130: 43
- [12] Li Zhi(栗智), Zhang Lei(张磊), Meng Zengdong(孟增东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 371
- [13] Velmurugan C, Senthikumar V, Kamala P S. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*[J], 2019, 26(10): 1311
- [14] Elahinia M H, Hashemi M, Tabesh M *et al. Progress in Materials Science*[J], 2012, 57(5): 911
- [15] Samal Sneha, Cibulková Jana, Čtvrtlík Radim *et al. Coatings*[J], 2021, 11(10): 1246
- [16] Rominiyi Azeez Lawan, Shongwe Mxolisi Brendon, Ogunmuyiwa Enoch Nifise *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 240: 122 130
- [17] Waqar Salman, Wadood Abdul, Mateen Abdul *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2020, 108(3): 625
- [18] Zhang Fengxiang, Zheng Lijing, Wang Ying *et al. Intermetallics*[J], 2019, 112: 106 548
- [19] Rostami A, Bagheri G A, Sadrnezhaad S K. *Physica B: Condensed Matter*[J], 2019, 552: 214
- [20] Akbarpour M R, Alipour S, Najafi M *et al. Intermetallics*[J], 2021, 131: 107 119
- [21] Wang Qingxiang, Cui Guodong, Chen Hui. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 868: 159 106
- [22] Han Shengli(韩胜利), Song Yueqing(宋月清), Cui Shun(崔舜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 25
- [23] Sun Lan(孙兰), Li Chang'an(李长案), Jia Chengchang(贾成厂). *Cemented Carbides*(硬质合金)[J], 2012, 29(1): 19
- [24] Wen Shifeng, Liu Yang, Zhou Yan *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2021, 134: 106 653
- [25] Ji Ruiyi, Zhao Yuhong, Wen Zhiqin *et al. Journal of Measurement Science and Instrumentation*[J], 2017, 8(2): 125
- [26] Li Qiang(李强), Huang Duohui(黄多辉), Cao Qilong(曹启龙) *et al. Journal of Atomic and Molecular Physics*(原子与分子物理学报)[J], 2013, 30(5): 798
- [27] Novák Pavel, Veselý Tomáš, Marek Ivo *et al. Metallurgical and Materials Transzction B*[J], 2016, 47(2): 932
- [28] Maurya R S, Sahu A, Laha T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 649: 48
- [29] Hiraga Hitoshi, Inoue Takashi, Shimura Hirofumi *et al. Wear*[J], 1999, 231(2): 272
- [30] Reddy Nagaraja C, Kumar B S A, Reddappa H N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 736: 236
- [31] Cao Shunhua(曹顺华), Li Jiongyi(李炯义), Lin Xinping(林信平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(11): 27
- [32] Zhang C, Farhat Z N. *Wear*[J], 2009, 267(1-4): 394
- [33] Low K O, Wong K J. *Tribology International*[J], 2011, 44(2): 144
- [34] Amanov Amanov, Pyun Young Sik. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 326: 343
- [35] Singh L K, Bhadauria A, Oraon A *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2019, 91: 144
- [36] Wang Wei(王伟), Han Ziru(韩子茹), Wang Qingjuan(王庆娟) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2020, 44(12): 1255
- [37] Yu Meng(于孟), Xue Sa(薛飒), Jia Bingran(贾兵然) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2016, 40(9): 877
- [38] Abedini M, Ghasemi H M, Nili Ahmadabadi M. *Materials and Design*[J], 2009, 30(10): 4493
- [39] Yadav S, Aggrawal A, Kumar A *et al. Tribology International*[J], 2019, 132: 62
- [40] Song Qianting(宋芊汀), Xu Yingkun(徐映坤), Xu Jian(徐坚). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2020, 56(11): 1507
- [41] Dong Hulin(董虎林), Bao Haiping(包海萍), Peng Jianhong(彭建洪). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(8): 1049
- [42] Xue Yawen, Shi Xiaoliang, Zhou Hongyan *et al. Tribology International*[J], 2020, 148: 106 316

Influence of the Nickel Contents and Sintering Pressure on Microstructure and Tribological Properties of NiTi Alloy Prepared by Spark Plasma Sintering

Wang Wei¹, Cheng Peng^{1,2}, Qu Yishen³, Xin Shewei⁴, Zou Dening¹, Wang Kuaishe¹

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

(2. Xi'an Bright Laser Technologies Co., Ltd, Xi'an 710075, China)

(3. Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

(4. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: In this investigation, NiTi alloys were prepared by high-energy milling and spark plasma sintering (SPS) at 1000 °C. The effects of the Ni content and sintering pressure on the relative density, microstructure, microhardness and tribological properties of NiTi alloys were investigated. The experiments show that the particle size of the powders decreases after high-energy ball milling, and the diffraction peak of Ni phase shifts to high angle with the increase of nickel content. The relative density of NiTi alloys is added to the increase in sintering pressure. At low sintering pressure, the relative density of NiTi alloys decreases from 94.7% to 84.6% with the increase of nickel content. While the relative density of NiTi alloys first increases and then decreases as nickel content increase at high sintering pressure. However, the nickel content is 45wt%, the relative density of NiTi alloys is the lowest. NiTi phase, NiTi₂ phase and Ni₃Ti phase are presented in the microstructures of NiTi alloys. The content of Ni₃Ti phase increases with the increase of nickel content and sintering pressure, and the increase of nickel content and sintering pressure will cause lattice distortion of Ni₃Ti phase. The microhardness of the alloy first increases and then decreases as the nickel content increases from 0wt% to 65wt%. The microhardness of the NiTi alloy has the biggest value of nickel content of 45wt%. At the same chemical compositions, the microhardness of NiTi alloys increases to the augment of sintering pressure. The wear rate of NiTi alloys reduces as the nickel content and sintering pressure augment and the wear resistance of the alloys is significantly improved. The wear mechanisms of NiTi alloys at room temperature are abrasive wear and adhesive wear.

Key words: nickel content; sintering pressure; NiTi alloy; microstructure; tribological properties

Corresponding author: Xin Shewei, Ph. D., Professor, Titanium Alloy Research Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231078, E-mail: nwpu_xsw@126.com