

文章编号: 1004 - 0609(2006)05 - 0867 - 07

激光熔化沉积 NiTi/Ni₃Ti 金属间化合物合金的 显微组织和耐磨性^①

李 昂, 李 安, 张凌云, 王华明

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院 激光材料加工制造技术实验室, 北京 100083)

摘 要: 利用激光熔化沉积技术制备出分别以 NiTi 和 Ni₃Ti 为初生相的 NiTi/Ni₃Ti 金属间化合物耐磨合金, 采用 XRD、OM、SEM、EDS 等手段分析合金的组织, 测试合金的室温干滑动磨损性能。结果表明, 其室温干滑动磨损机制为软磨料磨损和氧化磨损; 对于以 Ni₃Ti 为初生相的合金, 其室温干滑动磨损机制在中低负荷下为氧化磨损和显微切削, 在高负荷下则是 Ni₃Ti 的显微切削; 以 NiTi 为初生相的 NiTi/Ni₃Ti 金属间化合物合金具有更好的抗室温摩擦磨损性能。

关键词: 激光熔化沉积; NiTi; Ni₃Ti; 磨损; 显微组织

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

Microstructure and wear resistance of laser melting deposited NiTi/Ni₃Ti intermetallic alloys

LI Ang, LI An, ZHANG Ling-yun, WANG Huaming

(Laboratory of Laser Materials Processing and Manufacturing,

School of Materials Science and Engineering,

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: The wear-resistant NiTi/Ni₃Ti intermetallic alloys were designed and fabricated by the laser melting deposition process. The as-solidified microstructures of the NiTi/Ni₃Ti intermetallic alloys were characterized by X-ray diffraction(XRD), optical microscope(OM), scanning electron microscope(SEM) and energy dispersive spectrometer(EDS). The wear resistance of the alloys was evaluated under room-temperature dry sliding wear test condition coupling with hardened bearing steel GCr15. The results indicate that the room temperature dry-sliding wear mechanism of the NiTi/Ni₃Ti intermetallic alloy with NiTi dendrite as the primary phase is soft abrasion and oxidative wear, while that of the NiTi/Ni₃Ti intermetallic alloy with Ni₃Ti as the primary phase is oxidative wear and micro-cutting under low/medium normal load, and micro-cutting is under high normal load; the NiTi/Ni₃Ti intermetallic alloy with NiTi dendrite as the primary phase has better wear resistance under dry sliding wear test conditions than that with Ni₃Ti as the primary phase.

Key words: laser melting deposition; NiTi/Ni₃Ti; wear; microstructure

金属间化合物 NiTi 具有独特的形状记忆效应和超弹性、优异的强韧性配合及优良的生物相容

性, 在工业装备及生物工程等领域得到广泛应用。在 NiTi 二元合金系中, 除 NiTi 外, 还存在 Ni₃Ti、

① 基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50331010); 航空基础科学基金资助项目(05H51009)

收稿日期: 2005 - 11 - 22; 修订日期: 2006 - 03 - 06

通讯作者: 王华明, 教授, 博士; 电话: 010-82338131; E-mail: wanghm@buaa.edu.cn; wanghuaming@263.net

NiTi_2 两种金属间化合物, 其中 Ni_3Ti 具有六方晶系 D024 型晶体结构, 被广泛用作钴基、镍基和铁基高温合金中的沉淀析出强化相^[1-12]。

近年来的研究表明, NiTi 金属间化合物合金在干滑动磨损条件下还表现出很好的耐磨性能。金嘉陵^[13] 对几种近等原子比 NiTi 合金的滑动磨损性能进行了研究, 发现高载荷下 NiTi 合金虽然硬度明显较低, 但其耐磨性却明显优于渗氮 38CrMoAl 钢和 Co45 钴基耐磨合金; 其独特的超弹性及高阻尼特性被认为是 NiTi 合金具有优异耐磨性的主要原因。Li^[14] 对 NiTi 合金的耐磨性作了研究, 认为形状记忆效应和超弹性改变了表面接触状态, 马氏体择优取向和应力诱发马氏体相变对裂纹的钝化作用, 使 NiTi 具有良好的抗干滑动磨损性能。徐久军等^[15] 研究了 NiTi 合金的砂磨损行为, 并与 Cr13 钢进行了对比试验研究, 结果发现 NiTi 合金的磨损量仅为 Cr13 钢的 19%。

Ni_3Ti 只能以严格化学计量比的形式存在, 在 Inconel 706 和 Incoloy 901 等镍基和铁基高温合金中, Ni_3Ti 是一种重要的沉淀析出强化相。通过共晶反应向韧性相中引入强化相是设计制备金属高耐磨材料的重要手段, 因此, 以 Ni_3Ti 为强化相、以 NiTi 为基体的金属间化合物合金可望具有优良的耐磨性能。迄今为止, 没有发现研究单相 Ni_3Ti 金属间化合物耐磨性能的相关文献。本文作者设计并利用激光化沉积技术(见图 1), 制得 $\text{NiTi}/\text{Ni}_3\text{Ti}$ 双相金属间化合物耐磨合金, 对该合金的显微组织结构以及在室温干滑动磨损实验条件下的耐磨性进行研究。

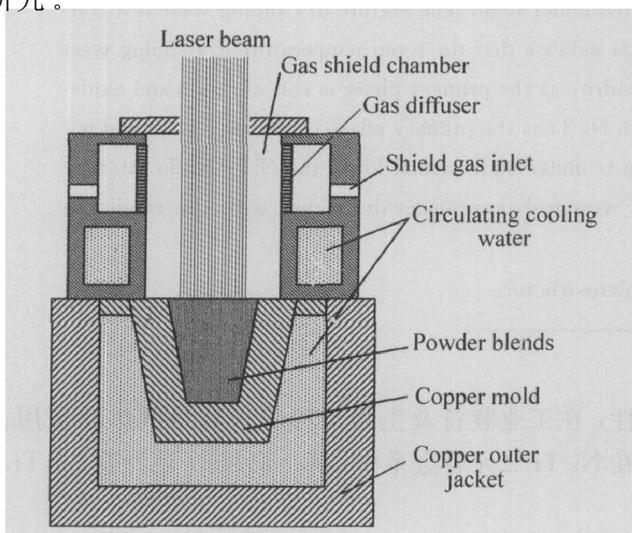


图 1 合金激光熔化沉积示意图

Fig. 1 Schematic illustration of laser melting deposition process

1 实验

设计了质量分数(%) 分别为 Ni62Ti38 和 Ni70.8Ti29.2 的 $\text{NiTi}/\text{Ni}_3\text{Ti}$ 金属间化合物耐磨合金, 选用粒径小于 $48\ \mu\text{m}$ 的雾化纯镍粉和粒径小于 $147\ \mu\text{m}$ 雾化纯钛粉作为原材料, 粉末混合均匀后在 $100\ ^\circ\text{C}$ 电炉下保温干燥 6 h。激光熔化沉积实验在三座标四轴联动数控激光加工机床的 8 kW 横流连续 CO_2 激光加工系统上进行, 将混合粉末置于水冷铜模中, 实验中通氩气保护。激光熔炼工艺参数为: 激光功率 3 kW、光斑直径 4 mm。采用机械抛光工序制备铸锭的金相截面, 使用体积比为 1:6:7 的 $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 腐蚀液腐蚀。用 Olympus BX51M 光学显微镜(OM) 观察显微组织, 用 Dmax-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪(采用 $\text{Cu K}\alpha$, 扫描速度 $5(^{\circ})/\text{min}$, 管压 40 kV) 并结合 Link ISIS 能谱仪进行物相鉴定。室温干滑动磨损实验在 MM-200 型摩擦磨损试验机上进行, 试样尺寸为 $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$, 对磨环为淬火 GCr15 钢环(硬度为 HRC57~59), 法向载荷分别选取 98、147 和 196 N, 对磨环转速为 400 r/min, 相对滑动速度为 0.838 m/s, 磨损时间为 60 min, 总滑动行程为 3 016 m。以淬火 45# 钢试样作为标样, 磨损实验前后的试样及摩擦副均采用超声波清洗, 并使用精度为 0.1 mg 的 Sartorius BS110 型电子天平称取试样的磨损量, 再将清洗后的试样进行 SEM 观察磨损表面形貌。

2 结果与讨论

Ni62Ti38 和 Ni70.8Ti29.2 合金粉末激光熔化沉积所得铸锭的 X 射线衍射谱如图 2 所示。由图可知, 两合金均由金属间化合物 NiTi 和 Ni_3Ti 组成; 图 3 和 4 所示分别为 Ni62Ti38 和 Ni70.8Ti29.2 合金的组织形貌。通过 EDS 分析和硬度测试并结合 $\text{NiTi}/\text{Ni}_3\text{Ti}$ 二元共晶相图可知, Ni62Ti38 合金由 NiTi 初生树枝晶和基体 $\text{NiTi}/\text{Ni}_3\text{Ti}$ 共晶组织组成, Ni70.8Ti29.2 合金由大块状 Ni_3Ti 初生相和基体 $\text{NiTi}/\text{Ni}_3\text{Ti}$ 共晶组织组成。

图 5 所示为 Ni62Ti38、Ni70.8Ti29.2 和标样淬火 45# 钢的磨损质量损失结果。由图 5 可见, Ni62Ti38 试样在 3 种载荷条件下的磨损质量损失均比 Ni70.8Ti29.2、淬火 45# 钢要小。

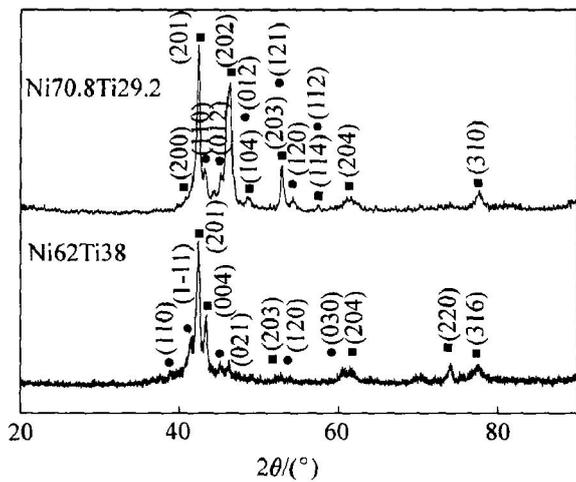


图 2 NiTi/Ni₃Ti 金属间化合物合金的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of experimental NiTi/Ni₃Ti intermetallic alloys

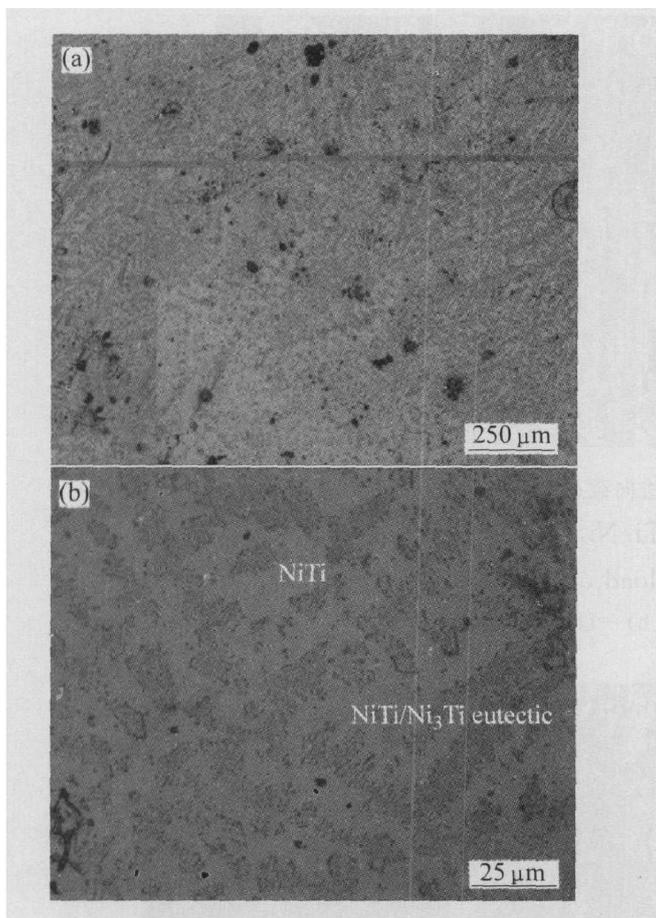


图 3 Ni62Ti38 金属间化合物合金显微组织

Fig. 3 OM micrographs of Ni62Ti38 intermetallic alloy

(a) —Low magnification; (b) —High magnification

图 6 所示为法向载荷为 98 N 时 Ni62Ti38 合金的磨损表面形貌。其 EDS 结果(摩尔分数, %) 为 Ni6.35Ti10.15Fe46.01Cr1.06O36.43, Fe、O 元素含量很高, 表明磨屑是由从对磨环磨损下来的物质

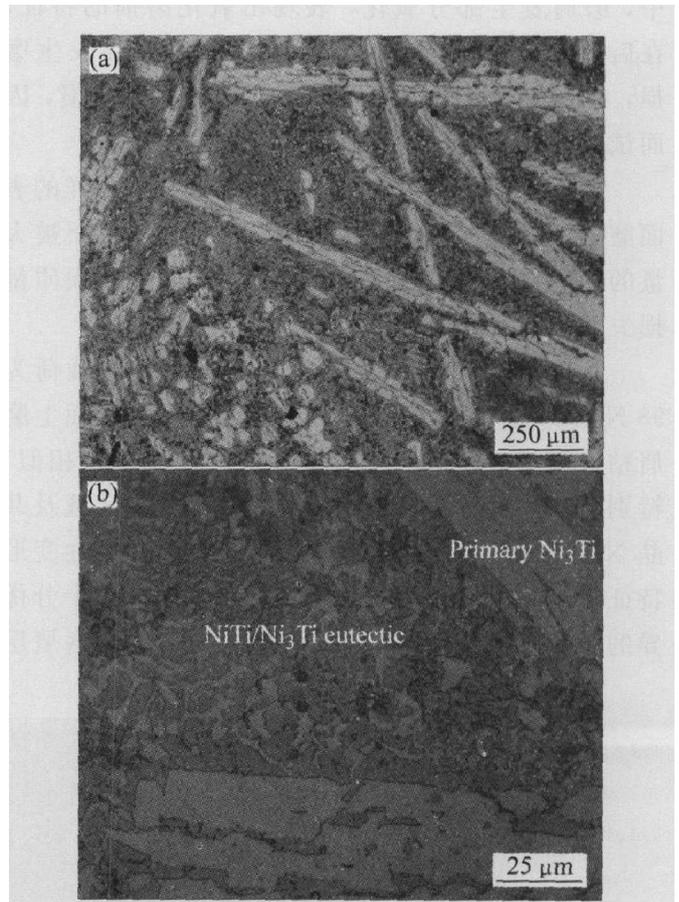


图 4 Ni70.8Ti29.2 金属间化合物合金显微组织

Fig. 4 OM micrographs of Ni70.8Ti29.2 intermetallic alloy

(a) —Low magnification; (b) —High magnification

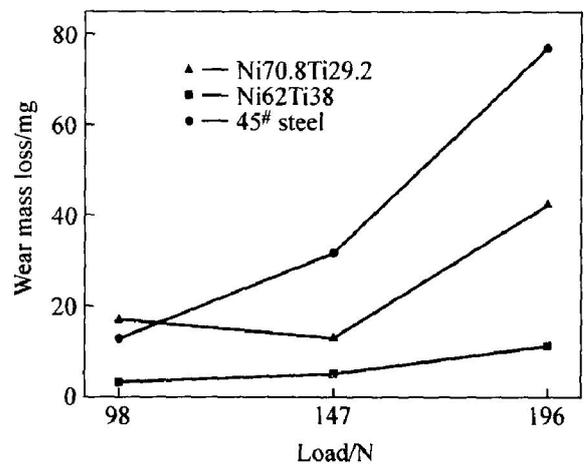


图 5 Ni62Ti38 及 Ni70.8Ti29.2 金属间化合物合金和标样淬火 45# 钢的磨损质量损失随实验载荷的变化

Fig. 5 Wear mass loss of Ni62Ti38 and Ni70.8Ti29.2 NiTi/Ni₃Ti intermetallic alloys and hardened 0.45% C steel as function of test load

组成, 并且在随后的过程中被氧化。由于 Ni62Ti38 试样以体心立方 NiTi 为初生相, 在磨损过程中, 磨损下来的磨屑粘附于试样表面, 在进一步的磨损

中，磨屑发生部分氧化，表现出氧化磨损的特征；在后续磨损过程中，磨屑粘附层与对磨环发生磨损，在一定程度上缓解了对磨副对试样的磨损，因而试样的磨损质量损失小。

随着法向载荷增至 147 和 196 N 时，试样的表面磨损形貌和 98 N 时的磨损形貌相似，表面被大量的磨屑所遮覆；在磨损过程中，试样的磨损质量损失小。

图 7 所示为 Ni70.8Ti29.2 合金在法向载荷为 98 N 时的磨损表面形貌。由图可见，磨损表面上磨屑粘附很少，磨损表面和显微组织特征十分相似，特别值得注意的是，在 Ni₃Ti 块状初生相区域及共晶 Ni₃Ti 上都几乎没有粘着磨屑，也没有塑性变形特征，说明具有 D0₂₄ 晶体结构的 Ni₃Ti 具有十分优异的抗金属粘着性能。在磨损过程中，粘附磨屑层

对该区域起到类似于 Ni62Ti38 的作用，而光滑的 Ni₃Ti 区域由于没有磨屑层的保护，GCr15 对磨环上的微凸体与试样发生直接磨损。

图 8 所示为 Ni70.8Ti29.2 金属间化合物在法向载荷为 196 N 时的表面磨损形貌。由图可见，当法向载荷增加到 196 N 时，Ni70.8Ti29.2 合金试样磨损表面发生粘着的程度仍比较轻，表层有类似切削的痕迹，说明在高转速、高载荷磨损实验条件下，磨损机制主要是以显微切削方式进行的二体磨料磨损。当法向载荷由 98 N 增加至 196 N 时，在磨损过程中，高接触应力导致产生大量摩擦热，从而使磨损表面温度升高；初始粘着的磨屑由于具有大的表面积，在高温下迅速地氧化，降低磨屑与试样表面的粘附强度从而迅速地被磨损下来；同时，在高温下，试样的表面发生软化，而对磨副 GCr15 由于

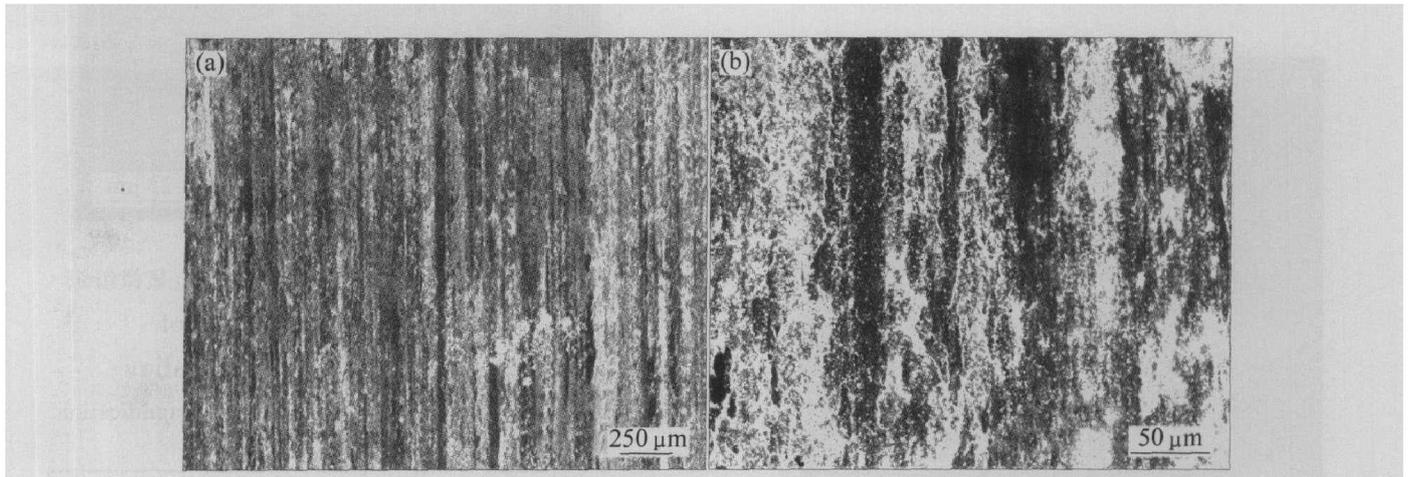


图 6 Ni62Ti38 金属间化合物合金在法向载荷为 98 N 时的表面磨损形貌

Fig. 6 Worn surface morphologies of NiTi/Ni₃Ti intermetallic alloy (Ni62Ti38) under normal load of 98 N

(a) —Low magnification; (b) —High magnification

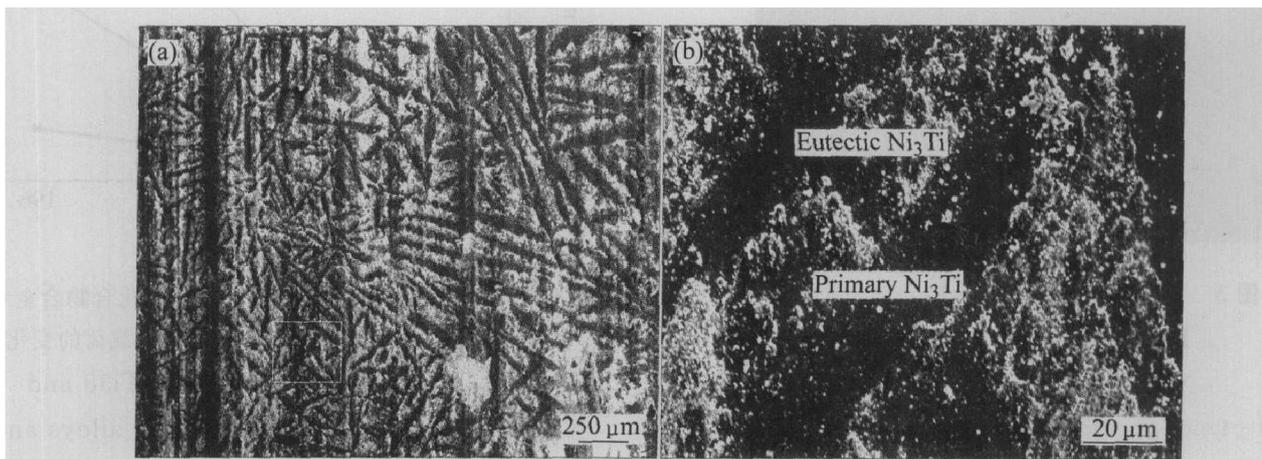


图 7 Ni70.8Ti29.2 金属间化合物合金在法向载荷为 98N 时的表面磨损形貌

Fig. 7 Worn surface morphologies of NiTi/Ni₃Ti intermetallic alloy (Ni70.8Ti29.2) under normal load of 98 N

(a) —Low magnification; (b) —High magnification

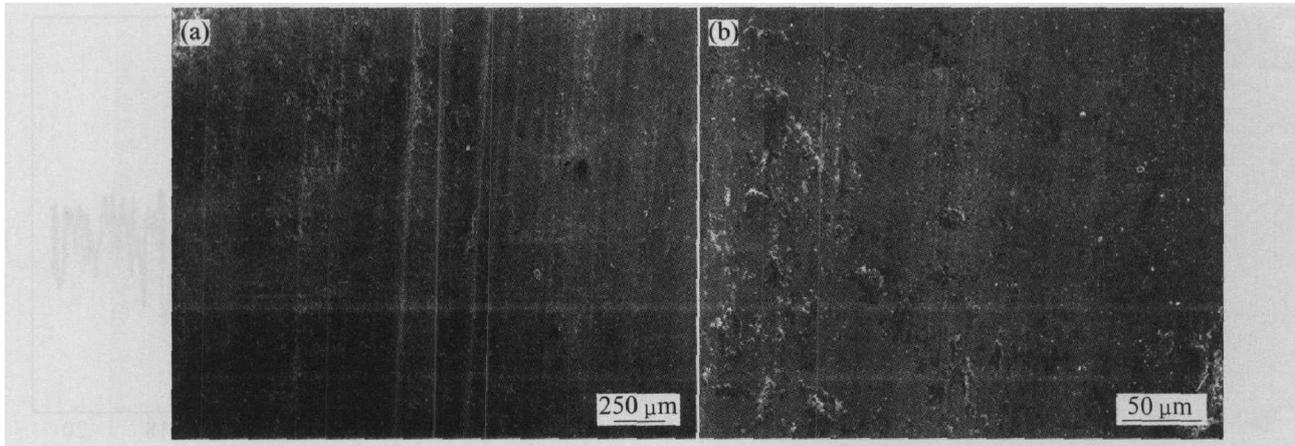


图 8 Ni_{70.8}Ti_{29.2} 金属间化合物合金在法向载荷为 196 N 时的表面磨损形貌

Fig. 8 Worn surface morphologies of NiTi/Ni₃Ti intermetallic alloy (Ni_{70.8}Ti_{29.2}) under normal load of 196 N

(a) —Low magnification; (b) —High magnification

高速转动, 其表面微凸体的摩擦热在脱离试样/对磨环接触区域后可迅速地散发到周围环境中, 因而其软化程度不大, 仍保持较高的硬度, 在接下来的磨损中, 较硬的 GCr15 微凸体作为磨料以切削方式直接磨损试样表面。

尽管 Ni₆₂Ti₃₈ 和 Ni_{70.8}Ti_{29.2} 合金试样的磨损表面形貌特征相差很大, 但其在磨损过程中所产生的磨屑形貌都很相似(如图 9 所示), 均以粉末状、块状和长条状的形式存在。

EDS 分析结果表明, 粉末状磨屑的化学成分(摩尔分数, %) 约为 Ti_{0.59}Ni_{1.38}Fe_{63.73}Cr_{1.03}O_{33.27}, 主要为来自对磨环的铁的氧化物; 对磨环表层氧化膜厚度增长到一定值时, 在高的接触应力下, 基体/氧化膜界面分离, 氧化膜脱落, 在对磨环的高速离心力作用下氧化物脱离对磨环/试样接触区域。

图 9(a) 中的块状磨屑中 EDS 分析结果(摩尔分数, %) 为 Ti_{0.48}Fe_{85.33}Cr_{1.35}O_{12.85}, 与粉末状磨屑的成分接近, 其形成机理为一种“机械合金化”的效应。在法向载荷的情况下, 高速转动的对磨副对试样表面的粘附粉末进行反复碾压, 最终形成块状磨屑。

图 9(b) 中的块状磨屑的 EDS 分析结果(摩尔分数, %) 为 Ti_{0.02}Ni_{0.58}Fe_{96.53}Cr_{1.26}O_{1.61}, 实质上是从 GCr15 对磨环上切削下来的切屑。

为分析 NiTi/Ni₃Ti 金属间化合物合金的室温干滑动磨损机理, 对磨损的亚表层组织进行了分析。Ni₆₂Ti₃₈ 和 Ni_{70.8}Ti_{29.2} 金属间化合物合金试样在法向载荷为 196 N 时, 亚表层材料无断裂, 均未发生明显的局部塑性形变(如图 10 所示)。

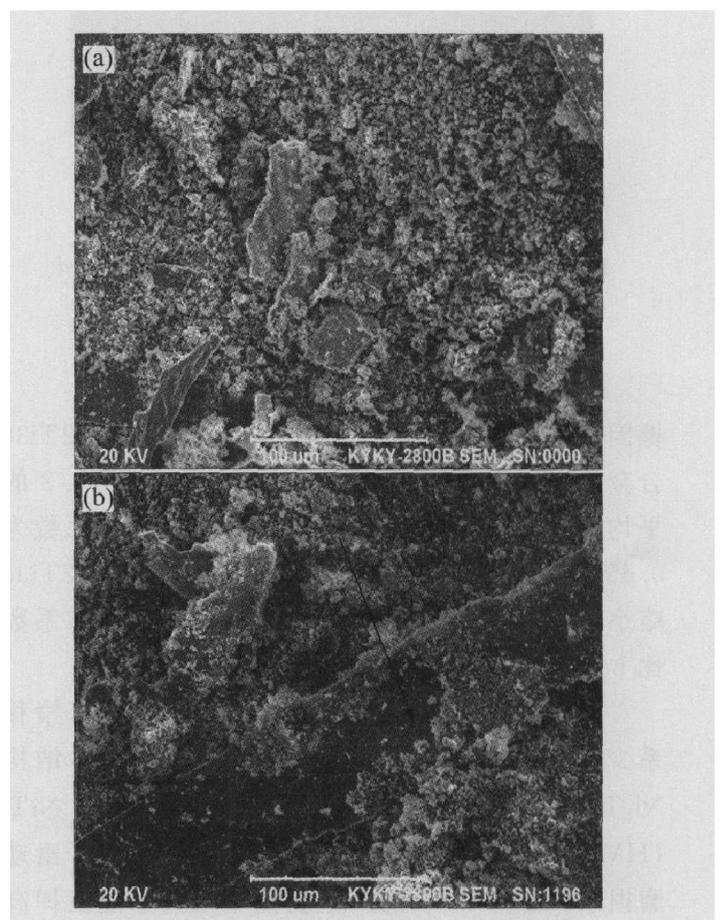


图 9 Ni₆₂Ti₃₈ 在法向载荷 147 N 时(a) 和 Ni_{70.8}Ti_{29.2} 在法向载荷 98 N 时(b) 的磨屑形貌

Fig. 9 Worn debris morphologies of Ni₆₂Ti₃₈ under 147 N normal load(a) and Ni_{70.8}Ti_{29.2} under 98 N normal load(b)

图 11 所示为 NiTi/Ni₃Ti 金属间化合物合金及标样淬火 45# 钢在室温干滑动磨损实验条件下的摩擦因数随时间变化曲线。由图可以看出, Ni₆₂Ti₃₈

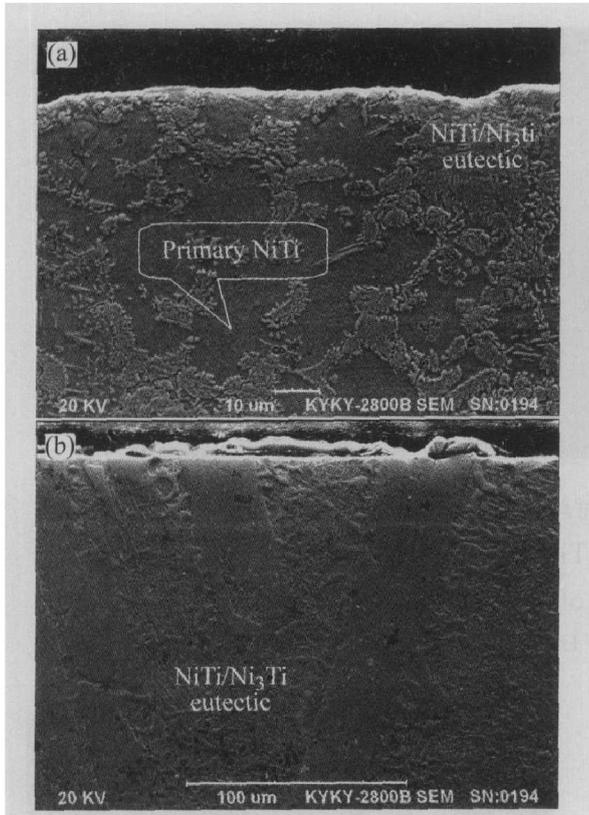


图 10 NiTi/Ni₃Ti 金属间化合物合金
干滑动摩擦磨损的亚表层形貌

Fig. 10 Worn subsurface morphologies of
NiTi/Ni₃Ti intermetallic alloys
(a) —Ni62Ti38; (b) —Ni70.8Ti29.2

合金的平均摩擦因数约为 0.43, Ni70.8Ti29.2 的平均摩擦因数约为 0.38, 而标样的平均摩擦系数为 0.65 左右。Ni70.8Ti29.2 的摩擦系数比 Ni62Ti38 略小, 其原因是 Ni₃Ti 为六方晶体结构, 摩擦系数比 bcc 结构的 NiTi 要小。

与体心立方金属相比, 密堆六方金属由于滑移系少, 塑韧性较差。尽管具有六方 D0₂₄ 晶体结构 Ni₃Ti 的硬度为 HV600 左右, 比 bcc 结构 NiTi (HV200~500 左右) 的硬度高, 但是在室温干滑动磨损条件下, Ni₃Ti 的严重脆性导致其不能发挥高强度优势。由于 Ni₃Ti 属于六方结构, 它的抗金属粘着能力较强, 在磨损过程中, 磨损表面缺乏粘附磨屑层的保护, 硬的 GCr15 微凸体作为磨料直接切削 Ni₃Ti, 导致其质量损失较大。而 NiTi 具有优异的韧性, 在磨损过程的初始阶段, 接触发生在少数微凸体上, 在这些接触面上产生很高的应力, 使微凸体发生变形, 部分由于接触应力高而被磨损脱落形成磨屑。GCr15 的原子以金属键结合, 表面的微凸体由于高的接触应力和摩擦力作用脱落形成磨屑。这些磨屑在随后的磨损过程中部分转移到 NiTi/Ni₃Ti 金属间化合物复合材料表面, 遮覆在试样

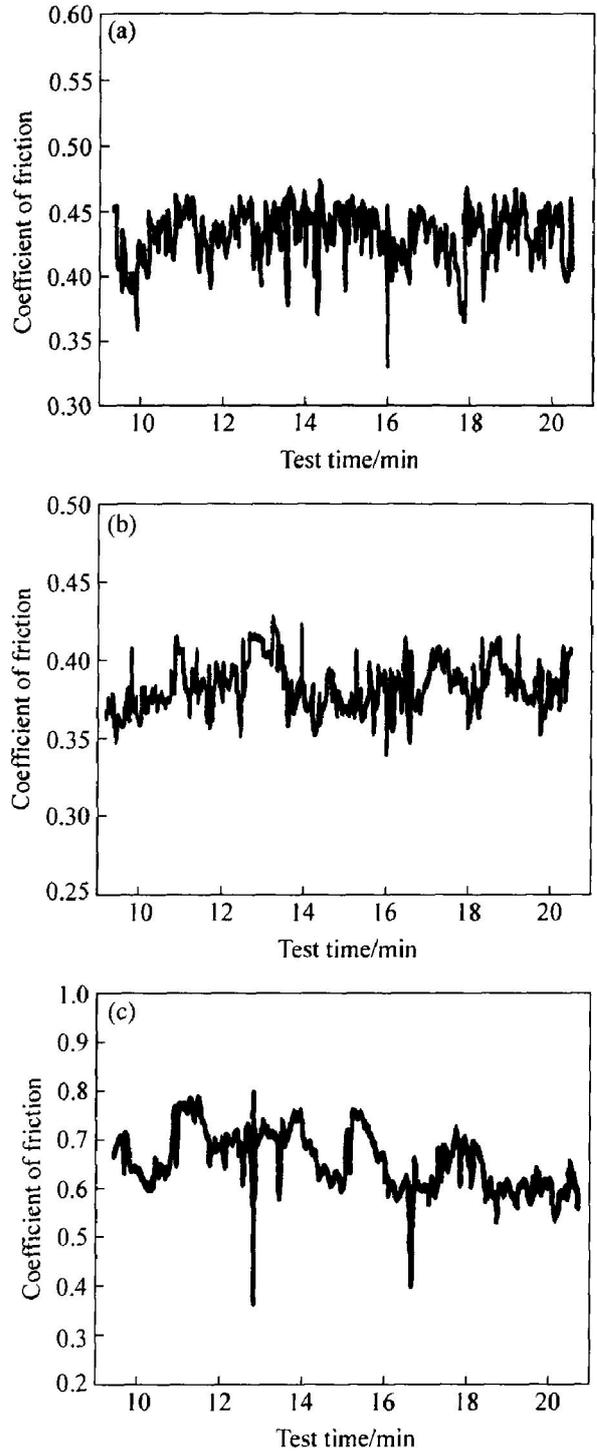


图 11 激光熔炼 NiTi/Ni₃Ti 金属间化合物合金及
淬火 45# 钢在室温干滑动磨损实验条件下的
摩擦因数随时间的变化曲线

Fig. 11 Friction coefficient of laser-melted
NiTi/Ni₃Ti intermetallic alloys and
hardened 0.45% C steel under
dry sliding wear test conditions
(a) —Ni62Ti38; (b) —Ni70.8Ti29.2;
(c) —Hardened 0.45% C steel

表面。在随后的磨损过程中, 这些遮覆层不仅可以起到一定的润滑作用, 而且可以保护复合材料表面, 避免其与对磨环直接接触。因此 Ni62Ti38 试

样在后续的磨损过程中大部分时间可避免高硬度的 GCr15 钢对磨副对其进行磨损切削, 从而磨损质量损失小。

3 结论

1) 采用激光熔化沉积方法分别制备出了以树枝状 NiTi 为初生相和以块状 Ni₃Ti 为初生相的 NiTi/Ni₃Ti 金属间化合物耐磨合金。

2) 对于以 NiTi 为初生相的合金, 其室温干滑动磨损机制为软磨料磨损和氧化磨损。

3) 对于以 Ni₃Ti 为初生相的合金, 其室温干滑动磨损机制在中低负荷下为氧化磨损和显微切削, 在高负荷下是显微切削。

4) 以 NiTi 为初生相的合金的抗室温干滑动摩擦磨损性能比以 Ni₃Ti 为初生相的合金的要好一些。

REFERENCES

- [1] 杨 杰, 吴月华. 形状记忆合金及其应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993.
YANG Jie, WU Yue-hua. Shape Memory Alloy and Its Application[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1993.
- [2] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001.
ZHANG Yong-gang, HAN Ya-fang, CHEN Guo-liang, et al. Structural Intermetallics[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001.
- [3] Miyazaki S, Imai T, Igo Y, et al. Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys[J]. Metall Trans A, 1986, 17A: 115 - 120.
- [4] Miyazaki S, Otsuki Y, Suzuki Y. Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6at% alloy [J]. Scripta Metallurgica, 1981, 15 (3): 287 - 292.
- [5] Singhal L K, Martin J W. The mechanism of tensile yield in an age-hardened steel containing γ' (ordered Ni₃Ti) precipitates [J]. Acta Metallurgica, 1968, 16 (6): 947 - 953.
- [6] Chester T S, William C H. The Superalloys[M]. Toronto: John Wiley & Sons, Inc, 1972.
- [7] Betteridge W, Heslop J. The Nimonic Alloys and Other Nickel-Base High-Temperature Alloys[M]. Britain: J. W. Arrowsmith Ltd, 1974.
- [8] Sheffler K D, Hertzberg R W, Kraft R W. Elevated-temperature mechanical properties and fracture behavior of a Ni-Ni₃Ti eutectic alloy[J]. Transaction of the ASM, 1969, 62: 105 - 116.
- [9] Liu R, Li D Y. Experimental studies on tribological properties of pseudoelastic TiNi alloy with comparison to stainless steel 304[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2000, 31A(11): 2773 - 2783.
- [10] 阎小军, 杨大智, 刘黎明. 超弹性 NiTi 合金丝激光点焊接头的组织和性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 19 - 23.
YAN Xiao-jun, YANG Da-zhi, LIU Li-ming. Microstructure and properties of laser spot-welded joint of superelastic NiTi alloy wire[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 19 - 23.
- [11] 赵连城, 郑玉峰. 形状记忆与超弹性镍钛合金的发展与应用[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S1): 323 - 326.
ZHAO Liang-cheng, ZHENG Yu-feng. Development and applications of nickel-titanium alloys with shape memory effect and superelasticity[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S1): 323 - 326.
- [12] Garay J E, Anselmi-Tamburini U, Munir Z A. Enhanced growth of intermetallic in the NiTi system by current effects[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 4487 - 4495.
- [13] 金嘉陵, 王宏亮. NiTi 合金耐磨性研究[J]. 金属学报, 1988, 24(1): 66 - 69.
JIN Jia-ling, WANG Hong-liang. Wear resistance of the NiTi alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1988, 24(1): 66 - 69.
- [14] Li D Y. Wear behaviour of NiTi shape memory alloys [J]. Scripta Mater, 1996, 34: 195 - 200.
- [15] 徐久军, 严 立, 朱新河, 等. NiTi 形状记忆合金砂石磨损的机敏行为[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(S1): 188 - 191.
XU Jiu-jun, YAN Li, ZHU Xin-he, et al. Smart behavior of NiTi shape memory alloy under sand-erosion wear[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(S1): 188 - 191.

(编辑 何学锋)