

Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 与 Ni₅₀Ti₅₀ 合金摩擦磨损性能对比研究

薛贤达¹, 马悦辉², 李岩¹

(1.北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191;
2.兰州西脉记忆合金股份有限公司, 兰州 730010)

摘要: **目的** 以 Ni₅₀Ti₅₀ 合金为参照物, 研究 Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 合金的摩擦磨损性能。**方法** 采用非自耗真空电弧熔炼炉炼制 Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 合金, 在合金铸锭上切取样品, 以 Ni₅₀Ti₅₀ 合金为对比样品, 通过能谱测试 (EDS)、X 射线衍射 (XRD)、显微硬度 (HV) 测试、摩擦磨损测试、扫描电镜测试 (SEM) 和 3D 形貌测试, 分别评价 Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 合金与 Ni₅₀Ti₅₀ 合金的成分、相组成、显微硬度、耐磨性、磨痕形貌和磨损体积。**结果** XRD 结果显示, Ni₅₀Ti₅₀ 和 Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 合金室温分别由 B2 奥氏体和 B19' 马氏体相组成。显微硬度测试结果表明, Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 和 Ni₅₀Ti₅₀ 合金的显微硬度值分别为 (381.64±7.32)HV 和 (230.58±6.74)HV。从形貌图可以看出, 两种合金磨损后, 磨痕形貌主要由剥层组成。从磨痕能谱分析得出, 摩擦实验后, 样品表面 O 和 Si 元素含量明显增加。根据摩擦系数曲线和磨痕三维形貌图发现, 同样载荷下, Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 合金的摩擦系数和磨损体积均小于 Ni₅₀Ti₅₀ 合金, 在载荷为 20 N 时, Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 合金的磨损体积为 0.078 mm³, Ni₅₀Ti₅₀ 合金的磨损体积为 0.084 mm³。**结论** Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 与 Ni₅₀Ti₅₀ 合金的磨损机制均为疲劳磨损, 两种合金在摩擦实验过程中均会发生氧化, 同时磨球会有部分剥落到合金磨痕剥层中。Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 合金的耐磨性优于 Ni₅₀Ti₅₀ 合金。

关键词: Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀; 形状记忆合金; 相组成; 显微硬度; 耐磨性; 磨损机制

中图分类号: TG115.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)12-0204-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.024

Comparative Study on Friction and Wear Properties of Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ and Ni₅₀Ti₅₀ Alloys

XUE Xian-da¹, MA Yue-hui², LI Yan¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;
2.Lanzhou Seemine SMA Co. Ltd, Lanzhou 730010, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the friction and wear properties of Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ alloy with Ni₅₀Ti₅₀ alloy as the reference object. Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ alloy was smelted in the non-consumable arc-melting furnace, and the experimental samples were cut from the ingot directly. With Ni₅₀Ti₅₀ alloy as the contrast sample, EDS, XRD, micro-hardness test, friction and wear test, SEM and three-dimensional morphology test were taken to evaluate the composition, phase composition, micro-hardness, wear resistance, wear morphology and wear volume of Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ alloy and Ni₅₀Ti₅₀ alloy, respectively. XRD results showed that Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ alloy was composed of B19' martensite phase and Ni₅₀Ti₅₀ alloy was composed of B2 austenite phase. The results

收稿日期: 2019-06-15; 修订日期: 2019-11-03

Received: 2019-06-15; Revised: 2019-11-03

基金项目: 工信部工业强基项目 (TC150B5C0/03)

Fund: The Industrial Transformation & Upgrading of Strong Base Project (TC150B5C0/03)

作者简介: 薛贤达 (1991—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为形状记忆合金。

Biography: XUE Xian-da (1991—), Male, Doctoral students, Research focus: shape memory alloy.

通讯作者: 李岩 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为智能材料和生物材料。邮箱: liyan@buaa.edu.cn

Corresponding author: LI Yan (1973—), Male, Doctor, Professor, Research focus: smart material and biomaterial. E-mail: liyan@buaa.edu.cn

of micro-hardness test showed that the micro-hardness of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ and $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ alloy was $(381.64 \pm 7.32)\text{HV}$ and $(230.58 \pm 6.74)\text{HV}$, respectively. From SEM image, the wear morphologies of both alloys were composed of stripping layers. The content of O and Si elements increased significantly after the wear experiment by energy spectrum measurement. According to the friction coefficient curve and the three-dimensional morphology of wear marks, the friction coefficient and wear volume of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ alloy were smaller than that of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ alloy under the same load. When the load was 20 N, the wear volume of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ alloy was 0.078 mm^3 , and that of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ alloy was 0.084 mm^3 . The wear mechanism of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ and $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ alloys is fatigue wear. During the process of wear test, both alloys can be oxidized, and the grinding ball is partially peeled into the grinding mark. The wear resistance of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ alloy is better than that of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ alloy.

KEY WORDS: $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$; shape memory alloy; phase composition; micro-hardness; wear resistance; wear mechanism

NiTi 基形状记忆合金具有良好的形状记忆效应、超弹性、耐蚀性和生物相容性, 目前已经在航空、航天、电子、医疗等领域广泛应用^[1-5]。NiTi 二元形状记忆合金的相变温度一般不超过 100°C , 这限制了其在高温环境下的应用。通过在 NiTi 二元合金的基础上添加 Zr、Hf 等元素发展出来的 Ni-Ti-X ($\text{X}=\text{Zr}$ 、Hf) 记忆合金, 其相变温度可达 200°C 以上, 是潜在的高温形状记忆合金备选材料^[6-8]。

1982 年, 前苏联学者 Akcehob^[9] 研究发现, NiTi 形状记忆合金具有优异的摩擦磨损性能。其后, 很多学者对 NiTi 形状记忆合金的摩擦磨损性能进行了深入研究, 评价了合金在不同的条件, 如干摩擦、润滑摩擦、磨粒磨损、滑动摩擦、冲蚀磨损、微动磨损下的摩擦磨损行为, 并探讨了其影响机理^[10-19]。研究表明, 在很多环境下, NiTi 合金比不锈钢、Ni 基合金、Co 基合金等传统工程材料具有更好的耐磨性^[12-15]。Jin 等^[16] 在干摩擦条件下评价了 NiTi 合金的耐磨损性能, 发现 NiTi 合金比工业耐磨合金 38CrMoAlA 和 Co45 具有更优异的耐磨性能。Liang 等^[17] 选用硬质 Ni-4 合金 ($\text{Cr}_{8.6}\text{Ni}_{5.2}\text{C}_{3.2}\text{Fe}$) 作为对比材料, 发现 NiTi 合金在喷砂处理过程中展现出了更高的耐磨性。Zhang 等^[18] 对超弹性 NiTi 合金进行了滑动磨损实验研究, 发现其耐磨性优于纯钛和纯镍对比样品, 并认为应力诱发马氏体相变是超弹性 NiTi 合金具有较好耐磨性的原因。Arciniegas 等^[19] 研究了不同相组成 NiTi 合金的耐磨性, 发现奥氏体 NiTi 合金耐磨性优于马氏体 NiTi 合金, 原因是前者既具有高硬度, 同时可以依靠摩擦过程中发生的应力诱发马氏体相变来消耗摩擦能量, 从而提高耐磨性。

研究表明, Zr 元素的添加能够改变 NiTi 合金的相变温度、力学性能和功能特性^[20-25], Evirgen 等^[23-24] 研究了 $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Zr}_{20}$ 合金的微观结构、记忆效应和超弹性等性能, 发现 Zr 元素加入明显提高了合金相变温度, 时效处理 $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Zr}_{20}$ 合金在 $170\sim 250^\circ\text{C}$ 范围内均具有超弹性, 在 170°C 时的最大超弹性应变达 5%。Feng 等^[25] 研究发现, 在马氏体状态下, $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{47.4}\text{Zr}_2$ 合金比 $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ 合金的抗拉强度提高了 6%, 在奥氏体状态下提高了 10%。这些研究结果

说明 Ni-Ti-Zr 合金比 NiTi 合金具有更高的强度, 同时可以在高温下展现出超弹性。但是, 有关 Ni-Ti-Zr 合金摩擦磨损性能的研究鲜见报道, 而这些性能对合金在石油工程特种紧固件等领域的潜在应用非常重要。本文以二元 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金作为参照, 研究了 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金的摩擦磨损性能。

1 试验

1.1 合金制备

采用纯度为 99.9% 的 Ni 块、Ti 块和 Zr 块, 在真空电弧熔炼炉中熔炼 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金, 铸锭经 850°C 、24 h 均匀化处理后, 切取样品进行研究。对比样品 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金为直径 4 cm 的圆形棒材(西安赛特金属材料开发有限公司)。两种样品的名义成分分别为 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 和 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ (下标为原子百分比), 能谱 (EDS) 测试分析了得到其实际成分分别为 $\text{Ni}_{49.8}\text{Ti}_{29.7}\text{Zr}_{20.5}$ 和 $\text{Ni}_{50.8}\text{Ti}_{49.2}$ (下标为原子百分比)。为了方便起见, 在下面的讨论中仍采用合金名义成分。

1.2 性能测试

1) 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 测试两种样品的相组成。利用线切割将样品切为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的薄片, 测试前用砂纸打磨至 1000 号, 测试参数如下: 扫描角度 $20^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度 $4 (^\circ)/\text{min}$ 。

2) 采用显微硬度仪测试样品的显微硬度。将样品切为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的薄片, 测试前用砂纸打磨至 5000 号, 测试中选用 300 g 的载荷保压 15 s, 根据压痕对角线长度计算显微硬度数值, 每种样品随机选取 15 个点进行测试, 最终计算平均值。

3) 采用 UMT 摩擦磨损测试系统测试样品的耐磨性。将样品切为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的块体, 测试前用砂纸打磨至 5000 号, 在样品中间位置以直线往复式进行摩擦磨损测试, 图 1 为试验装置示意图。表 1 为摩擦磨损试验参数表, 每种样品进行 3 次平行测试, 具体测试参数如下: 磨球为直径 4 mm 的 Si_3N_4 球, 摩擦速度 10 mm/s , 载荷 15、20 N, 测试时间 30 min。用扫描电镜 (SEM) 对其摩擦磨损后的磨痕

进行观察,并用扫描电镜附带的EDS能谱仪分析元素和成分,用白光干涉仪观察磨痕的三维形貌,并测试样品的磨损体积。

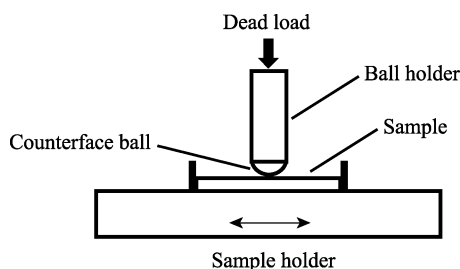


图1 摩擦磨损实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of friction and wear test device

表1 摩擦磨损实验参数

Tab.1 Experimental parameters of friction and wear tests

Samples	Load/N	Velocity/(mm·s ⁻¹)	Time/min
Ni ₅₀ Ti ₅₀ -15	15	10	30
Ni ₅₀ Ti ₅₀ -20	20	10	30
Ni ₅₀ Ti ₃₀ Zr ₂₀ -15	15	10	30
Ni ₅₀ Ti ₃₀ Zr ₂₀ -20	20	10	30

2 结果及分析

2.1 Ni₅₀Ti₅₀与Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀合金相组成分析

图2为Ni₅₀Ti₅₀与Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀合金的XRD图谱。可以看到,Ni₅₀Ti₅₀合金由B2结构奥氏体相组成,XRD衍射峰对应的晶面参数为(110)、(200)和(211),计算得到其晶格常数为 $a=0.3007$ nm。本试验使用的Ni₅₀Ti₅₀合金样品为经过旋锻加工的棒材,合金在(110)晶面方向有一定的择优取向,导致Ni₅₀Ti₅₀样品(110)晶面峰强度相对很高。Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀合金由B19'单斜结构马氏体相组成,XRD衍射峰对应的主要晶面参数为(110)、(002)、(020),与文献[26-27]的研究结果一致,计算得到其晶格常数为: $a=0.2928$ nm, $b=0.4103$ nm, $c=0.4621$ nm, $\beta=96.0^\circ$ 。根据文献报道^[28],

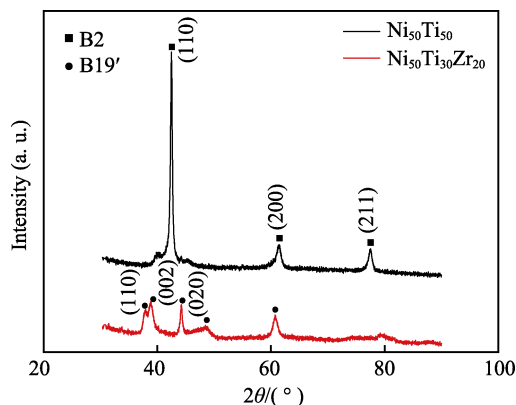


图2 Ni₅₀Ti₅₀与Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀合金的XRD图

Fig.2 XRD pattern of Ni₅₀Ti₅₀ and Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ alloys

Ni₅₀Ti₅₀合金B19'马氏体相的晶格常数为 $a=0.2889$ nm, $b=0.4120$ nm, $c=0.4622$ nm, $\beta=96.8^\circ$ 。由于Zr和Ti同为IVB族元素,其物理和化学性质接近,Zr元素替代Ti添加到NiTi合金后,显然倾向于取代Ti原子占位。Zr和Ti的原子半径分别为0.162 nm和0.147 nm,因此Zr的加入将使Ni-Ti-Zr合金发生一定的晶格畸变,同时起到固溶强化的作用。

2.2 Ni₅₀Ti₅₀与Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀合金显微硬度分析

测试发现,Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀和Ni₅₀Ti₅₀合金的显微硬度值分别为 (381.64 ± 7.32) HV和 (230.58 ± 6.74) HV,Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀合金的显微硬度值比Ni₅₀Ti₅₀合金高151.06HV。一般情况下,对于同种成分的NiTi合金,奥氏体B2相的硬度一般大于马氏体B19'相^[19],然而根据本试验结果,马氏体相Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀合金的显微硬度显著高于奥氏体相Ni₅₀Ti₅₀合金,说明Zr元素的添加对Ni-Ti合金的硬度提升显著。这个结果与Olier等对Ni-Ti-Zr合金的研究一致^[29]。其原因是因为Zr元素固溶于NiTi合金中造成晶格畸变,起到固溶强化作用,从而使合金硬度提高^[26]。

2.3 Ni₅₀Ti₅₀与Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀合金摩擦磨损性能分析

图3为Ni₅₀Ti₅₀与Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀合金摩擦系数曲线。从曲线的数据可以计算平均摩擦系数,具体见表2。在载荷为15 N时,Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀和Ni₅₀Ti₅₀合金的摩擦系数分别为0.612和0.615;在载荷为20 N时,Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀和Ni₅₀Ti₅₀合金的摩擦系数分别为0.623和0.674。因此可以得出结论:同种载荷下,Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀合金的摩擦系数小于Ni₅₀Ti₅₀合金。摩擦系数越小,说明样品的减摩性越好,即抵抗磨损的能力越强,因此Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀合金的减摩性优于Ni₅₀Ti₅₀合金。有研究表明,摩擦系数的变化取决于实际接触面积、接触状态以及磨屑所起的润滑作用^[30-31],本试验中,Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀合金具有较高的硬度,其与磨球的接触面积较小,因此在相同的载荷下,Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀合金具有较低的摩擦系数。

图4为Ni₅₀Ti₅₀与Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀合金在摩擦实验后的表面形貌SEM照片。可以看出,对于两种合金来说,无论是15 N,还是20 N的载荷,磨痕形貌主要为剥层以及磨屑,表明两种合金的磨损机制均为疲劳磨损。在摩擦磨损试验过程中,合金表面局部区域受循环接触应力的作用,产生了较大的应力集中,导致表面磨损损失。疲劳磨损一般表现为接触表面微裂纹的形成,并随着循环应力逐渐扩展,最终在合金表面产生剥层^[32]。Zhang等^[18]表征了奥氏体NiTi合金滑动磨损性能,发现其主要的磨损机制为循环加载产生的裂纹和剥层,这一机制与本研究中的Ni₅₀Ti₅₀合金磨损机制相近。奥氏体NiTi合金具有超弹性,有非

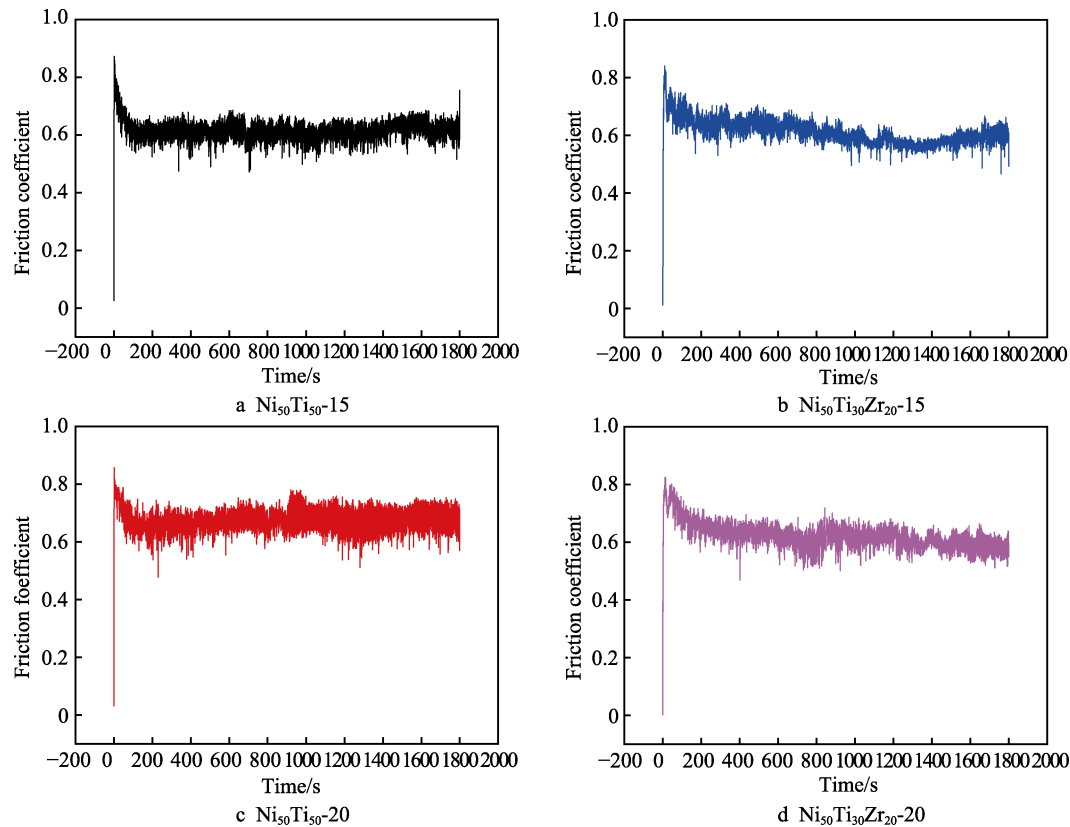


图 3 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 与 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金摩擦系数曲线
Fig.3 Friction coefficient curves of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ and $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ alloys

表 2 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 与 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金平均摩擦系数
Tab.2 Average friction coefficient of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ and $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ alloys

Samples	$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}\text{-15}$	$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}\text{-15}$	$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}\text{-20}$	$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}\text{-20}$
Average COF	0.615	0.612	0.674	0.623

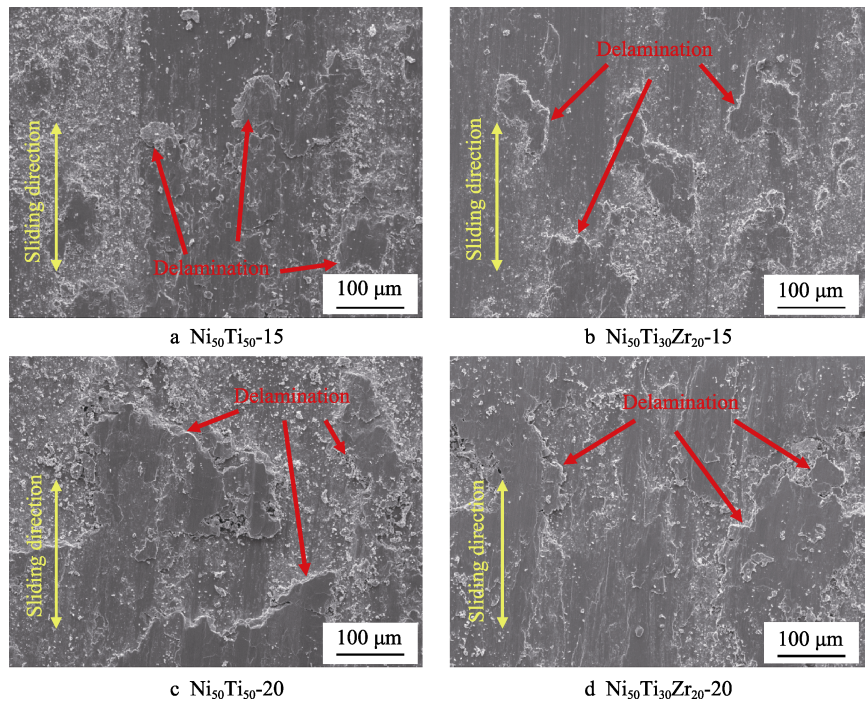


图 4 合金在摩擦实验后的表面 SEM 形貌
Fig.4 SEM of alloy surface after friction test

常高的弹性变形能力,在摩擦过程中会形成较大的弹性接触面积,能够有效提高耐磨性。Rabin 等^[33]研究了 NiTi 合金在往复滑动磨损条件下的磨损机制,认为在大载荷时,超弹性回复不足会产生剥层,循环加载条件下会导致裂纹的扩展和剥层的增多,因而造成疲劳磨损。Abedini 等^[34]研究了 NiTi 合金在马氏体和奥氏体状态下的摩擦磨损行为,研究结果表明,奥氏体相的 NiTi 合金的主要磨损机制是疲劳磨损,马氏体相的 NiTi 合金的主要磨损机制为严重的塑性变形,马氏体强度和硬度较低,因此会产生较为严重的塑性变形。本研究中, Ni₅₀Ti₅₀ 合金由奥氏体相组成,在往复载荷的作用下,因超弹性回复不足产生裂纹和剥层,磨损机制为疲劳磨损。Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 合金虽由马氏体相组成,但其显微硬度较 Ni₅₀Ti₅₀ 合金高出 65.5%,不易产生塑性变形,其高硬度表面在磨损过程中也产

生了剥层,因而磨损机制也为疲劳磨损。

图 5 为 Ni₅₀Ti₅₀ 与 Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 合金摩擦磨损实验前后表面成分的能谱分析结果。由图 5a、b 可见, Ni₅₀Ti₅₀ 合金和 Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 合金在摩擦前均无 O 元素, C 元素是实验过程中带入的污染元素, Ti、Ni、Zr 元素比例与名义成分接近。由图 5c、d 可见,载荷为 15 N 时,磨损剥层的能谱结果中出现了 O 元素,表明 Ni₅₀Ti₅₀ 合金和 Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 合金在摩擦过程中发生了氧化,前人研究结果也表明,在 NiTi 合金摩擦实验过程中会发生氧化现象^[33]。本研究中, Ni₅₀Ti₅₀ 合金剥层中氧元素含量为 21.54%, Ni₅₀Ti₃₀Zr₂₀ 合金剥层中氧元素含量为 34.54%,此外,图 5c 中出现了 1.94% 的 Si 元素,图 5d 中出现了 2.15% Si 元素和 3.91% 的 N 元素。说明摩擦实验过程中, Si₃N₄ 磨球部分剥落在合金的剥层中。图 5e、f 的结果与图 5c、d

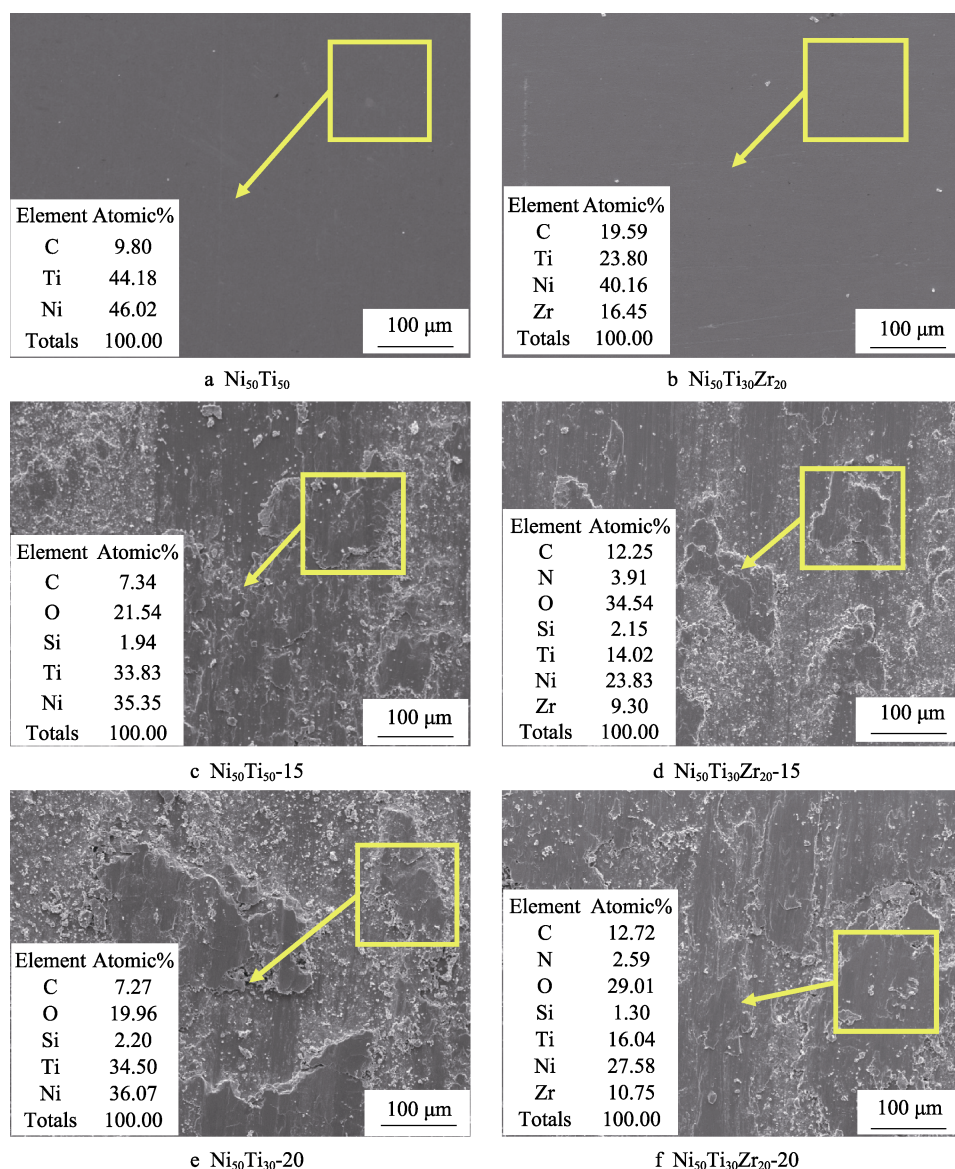


图 5 摩擦磨损实验前后能谱分析 (黄线框出的区域为能谱扫描区域)

Fig.5 Energy spectrum analysis before friction and wear tests
(the area outlined in the yellow line is the scanning area of energy spectrum)

的结果相近,进一步说明了合金氧化与 Si_3N_4 磨球剥落现象。Hu 等^[35]使用 WC 磨球与 NiTi 样品进行对磨测试,发现在摩擦过程中,WC 球与基体对磨时易发生脆性断裂,被磨成细小颗粒,这些颗粒随后与基体混合,形成碎屑剥层,该现象与本研究 Si_3N_4 磨球剥落现象相近。

图 6 为 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 与 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金磨痕三维形貌图。根据三维形貌数据可以计算出磨损体积,具体数值见表 3。载荷为 15 N 时, $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金和 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金的磨损体积分别为 0.053 mm^3 和 0.067 mm^3 ; 载荷为 20 N 时, $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金和 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金的磨损体积分别为 0.078 mm^3 和 0.084 mm^3 。所以同种载荷下, $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金的磨损体积小于 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金。

磨损体积的大小可以代表磨损量的大小,磨损量越小说明合金的耐磨性能越好。因此可以得出结论, $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金的耐磨性优于 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金。一般来说,因为奥氏体相在磨损过程中存在应力诱发马氏体相变的现象,所以奥氏体 NiTi 合金比马氏体 NiTi 合金具有更好的耐磨性^[18,33]。在本研究中,虽然 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金和 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金分别为马氏体相和奥氏体相,但是前者比后者的显微硬度高出 65.5%,表面硬度的高低会直接影响摩擦磨损性能,一般情况下,表面硬度越高,样品耐磨性能越强^[36],因此马氏体相 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金耐磨性能优于奥氏体相的 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金。可以推测, $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金的耐磨性也将优于马氏体相 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金。

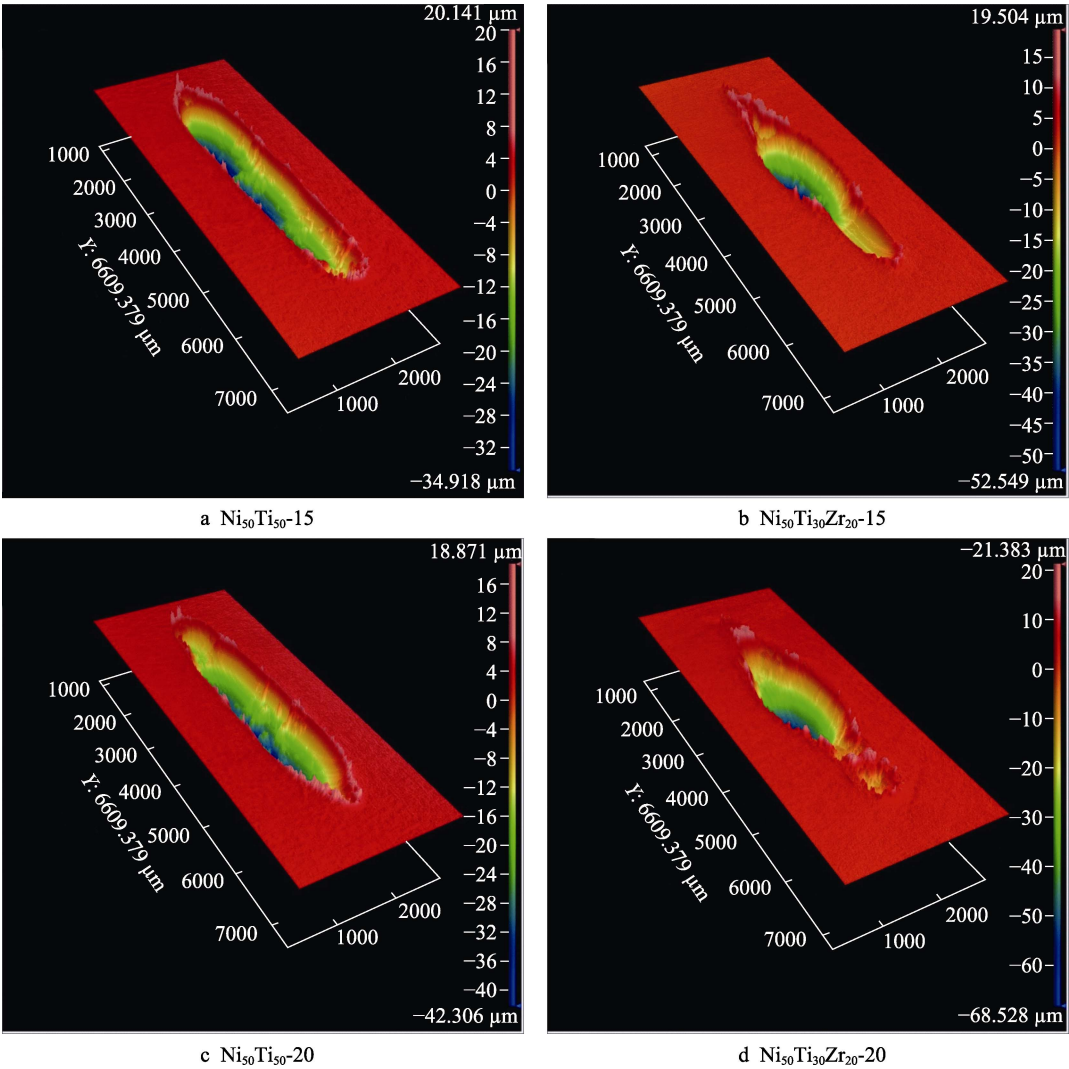


图 6 磨痕三维形貌图
Fig.6 3D morphology of grinding cracks

表 3 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 与 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金磨损体积
Tab.3 Wear volume of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ and $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ alloys

Samples	$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ -15	$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ -15	$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ -20	$\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ -20
Wear volume/ mm^3	0.067	0.053	0.084	0.078

3 结论

1) $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金由单相马氏体 B19'组成, $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金由单相 B2 奥氏体组成。

2) $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 的显微硬度为 381.64HV, 比 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金高出 65.5%。

3) $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 与 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 的摩擦磨损机制均为疲劳磨损, 合金在摩擦实验过程中会发生氧化。同种载荷下, $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 的摩擦系数和磨损体积均小于 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 。 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{20}$ 合金的减摩性能和耐磨性优于 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ 合金。

参考文献:

- [1] ŠITTNER P, SEDLÁK P, SEINER H, et al. On the coupling between martensitic transformation and plasticity in NiTi: Experiments and continuum based modelling[J]. Progress in materials science, 2018, 98: 249-298.
- [2] MEHRPOUYA M, GISARIO A, ELAHINIA M. Laser welding of NiTi shape memory alloy: A review[J]. Journal of manufacturing processes, 2018, 31: 162-186.
- [3] STAVRINIDES S G, ANTONIADES I P, GEORGIU J, et al. NiTi memristive behavior[J]. Microelectronic engineering, 2019, 216: 111026.
- [4] 慕伟意, 孙嘉懋, 付涛. 镍钛合金表面钛酸锶生物薄膜的水热合成[J]. 表面技术, 2016, 45(5): 175-180.
MU Wei-yi, SUN Jia-mao, FU Tao. Hydrothermal synthesis of strontium titanate biofilms on NiTi alloy[J]. Surface technology, 2016, 45(5): 175-180.
- [5] 邵红红, 陈婷婷, 朱姿虹, 等. 超声场下磷化时间对 NiTi 合金表面磷化膜形貌及性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 23-28.
SHAO Hong-hong, CHEN Ting-ting, ZHU Zi-hong, et al. Effects of phosphating time on morphology and properties of phosphating film on NiTi alloy in ultrasonic field[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 23-28.
- [6] HONG S H, KIM J T, PARK H J, et al. Influence of Zr content on phase formation, transition and mechanical behavior of Ni-Ti-Hf-Zr high temperature shape memory alloys[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 692: 77-85.
- [7] OWUSU-DANQUAH J S, SALEEB A F. On the modeling of the effect of processing and heat treatment on actuation behaviors of high temperature ternary and quaternary shape memory alloys[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 714: 493-501.
- [8] 袁志山, 齐德智, 崔跃, 等. NiTi 基高温记忆合金相变行为与组织性能研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2018(7): 50.
YUAN Zhi-shan, LIN De-zhi, CUI Yue, et al. Research progress on the phase transformation behavior, microstructure and property of NiTi based high temperature shape memory alloys[J]. Rare metal materials and engineering, 2018(7): 50.
- [9] 杨攀. TiNi 合金滑动摩擦行为及有限元分析[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.
YANG Pan. Research on sliding wear behavior and finite element analysis of TiNi alloy[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2016.
- [10] 薛燕, 王振国. 医用 NiTi 合金在 Hank's 模拟体液中的微磨损行为[J]. 表面技术, 2018, 47(11): 107-111.
XUE Yan, WANG Zhen-guo. Micro-wear behavior of the medical NiTi alloy in Hank's simulated body fluid[J]. Surface technology, 2018, 47(11): 107-111.
- [11] LEVINTANT-ZAYONTS N, STARZYNSKI G, KOPEC M, et al. Characterization of NiTi SMA in its unusual behaviour in wear tests[J]. Tribology international, 2019, 137: 313-323.
- [12] WANG Y, XU R, HU S, et al. Research combining experiment and FEM analysis on sliding wear behaviors and mechanisms of TiNi alloy[J]. Wear, 2017, 386: 218-222.
- [13] 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 A, 2000, 31(11): 2773-2783.
- [14] NEUPANE R, FARHAT Z. Wear and dent resistance of superelastic TiNi alloy[J]. Wear, 2013, 301(1/2): 682-687.
- [15] LU B, CUI X, JIANG L, et al. Influence of electromagnetic stirring on microstructure and wear resistance of plasma arc deposited shape memory alloy[J]. Surface and coatings technology, 2019, 359: 125-131.
- [16] JIN J, WANG H. Wear resistance of Ni-Ti alloy[J]. Acta metallurgica sinica, 1988, 1: 76-81.
- [17] LIANG Y N, LI S Z, JIN Y B, et al. Wear behavior of a TiNi alloy[J]. Wear, 1996, 198(1/2): 236-241.
- [18] ZHANG C, FARHAT Z N. Sliding wear of superelastic TiNi alloy[J]. Wear, 2009, 267(1/4): 394-400.
- [19] ARCINIEGAS M, CASALS J, MANERO J M, et al. Study of hardness and wear behaviour of NiTi shape memory alloys[J]. Journal of alloys and compounds, 2008, 460(1/2): 213-219.
- [20] MA J, KARAMAN I, NOEBE R D. High temperature shape memory alloys[J]. International materials reviews, 2010, 55(5): 257-315.
- [21] ZUO S, WU R, PANG G, et al. High temperature internal friction in $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Zr}_{20}$ shape memory alloy[J]. Intermetallics, 2019, 109: 174-178.
- [22] CARL M, VAN DOREN B, YOUNG M L. In situ synchrotron radiation X-ray diffraction study on phase and oxide growth during a high temperature cycle of a NiTi-20 at.% Zr high temperature shape memory alloy[J]. Shape memory and superelasticity, 2018(5): 1-12.

(下转第 225 页)

- arative study on the structures and properties of organo-montmorillonite and organo-palygorskite in oil-based drilling fluids[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2017, 56(7): 248-257.
- [17] 陈春燕, 管琪明, 何林, 等. 贵州大方坡缕石表面改性工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2006(6): 19-21.
CHEN Chun-yan, GUAN Qi-ming, HE Lin, et al. Technological research on the surface modification of palygorskite in Guizhou Dafang[J]. Multipurpose utilization of mineral resources, 2006(6): 19-21.
- [18] 周元康, 郑忠恒, 李屹, 等. 贵州坡缕石矿物纳米的干式制备及其在酚醛树脂中的分散状态表征[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2006, 35(6): 5-9.
ZHOU Yuan-kang, ZHENG Zhong-heng, LI Yi, et al. Dry preparation of Guizhounano-palygorskite minerals and scattered characterization in phenolic resin[J]. Journal of Guizhou University (Natural science), 2006, 35(6): 5-9.
- [19] 杨绿, 周元康, 李屹, 等. 纳米坡缕石润滑油添加剂对灰铸铁 H200 摩擦磨损性能的影响[J]. 材料工程, 2010(4): 94-98.
YANG Lv, ZHOU Yuan-kang, LI Yi, et al. Influence of nano-palygorskite lubricant additive on friction and wear properties of HT200 friction components[J]. Journal of materials engineering, 2010(4): 94-98.
- [20] 夏雷, 全姬善, 于婷, 等. 油酸改性超顺磁性氧化铁纳米粒子的制备[J]. 精细化工, 2017, (34)7: 735-739.
XIA Lei, QUAN Ji-shan, YU Ting, et al. Preparation of oleic acid modified superparamagnetic iron oxide nanoparticles[J]. Fine chemicals, 2017, 34(7): 735-739.
- [21] LI J, YAN L, LI H Y, et al. Underwater superoleophobic palygorskite coated meshes for efficient oil/water separation[J]. Journal of materials chemistry A, 2015, 28(3): 14696-14702.
- [22] 张博, 许一, 徐滨士, 等. 亚微米颗粒化凹凸棒石分体对 45# 钢的减摩与自修复[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(3): 291-300.
ZHANG Bo, XU Yi, XU Bin-shi, et al. Friction reduction and self-repairing performance of granulated nanoattapulgitite powders to 45# steel[J]. Tribology, 2012, 32(3): 291-300.
- [23] 南峰, 许一, 高飞, 等. 热处理对凹凸棒石摩擦学性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(2): 1-5.
NAN Feng, XU Yi, GAO Fei, et al. Effect of thermal treatment on tribological properties of attapulgitite[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(2): 1-5.

(上接第 210 页)

- [23] EVIRGEN A, KARAMAN I, NOEBE R D, et al. Effect of precipitation on the microstructure and the shape memory response of the $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Zr}_{20}$ high temperature shape memory alloy[J]. Scripta materialia, 2013, 69(5): 354-357.
- [24] EVIRGEN A, KARAMAN I, SANTAMARTA R, et al. Microstructural characterization and superelastic response of a $\text{Ni}_{50.3}\text{Ti}_{29.7}\text{Zr}_{20}$ high-temperature shape memory alloy[J]. Scripta materialia, 2014, 81: 12-15.
- [25] FENG Z W, GAO B D, WANG J B, et al. Influence of Zr additions on shape-memory effect and mechanical properties of Ni-rich NiTi alloys[C]// Trans Tech Publications Ltd. Switzerland: Materials science forum, 2001: 365-368.
- [26] EVIRGEN A, KARAMAN I, SANTAMARTA R, et al. Relationship between crystallographic compatibility and thermal hysteresis in Ni-rich NiTiHf and NiTiZr high temperature shape memory alloys[J]. Acta materialia, 2016, 121: 374-383.
- [27] CARL M, SMITH J, VAN DOREN B, et al. Effect of Ni-content on the transformation temperatures in NiTi-20 at.%Zr high temperature shape memory alloys[J]. Metals, 2017, 7(11): 511.
- [28] OTSUKA K, REN X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys[J]. Progress in materials science, 2005, 50(5): 511-678.
- [29] OLIER P, BRACHET J C, BECHADE J L, et al. Investigation of transformation temperatures, microstructure and shape memory properties of NiTi, NiTiZr and NiTiHf alloys[J]. Journal de physique IV, 1995, 5(C8): C8-741-C8-746.
- [30] SUN H Q, SHI Y N, ZHANG M X. Wear behaviour of AZ91D magnesium alloy with a nanocrystalline surface layer[J]. Surface and coatings technology, 2008, 202(13): 2859-2864.
- [31] LIM S C, ASHBY M F, BRUNTON J H. Wear-rate transitions and their relationship to wear mechanisms[J]. Acta metallurgica, 1987, 35(6): 1343-1348.
- [32] 刘正林. 摩擦学原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.
LIU Zheng-lin. Principles of tribology[M]. Beijing: Higher Education Press, 2009.
- [33] NEUPANE R, FARHAT Z. Wear mechanisms of nitinol under reciprocating sliding contact[J]. Wear, 2014, 315 (1/2): 25-30.
- [34] ABEDINI M, GHASEMI H M, AHMADABADI M N. Tribological behavior of NiTi alloy in martensitic and austenitic states[J]. Materials & design, 2009, 30(10): 4493-4497.
- [35] HU T, WEN C S, SUN G Y, et al. Wear resistance of NiTi alloy after surface mechanical attrition treatment[J]. Surface and coatings technology, 2010, 205(2): 506-510.
- [36] ZHANG X, LIN L, XIA Y, et al. Experimental study on wear of TBM disc cutter rings with different kinds of hardness[J]. Tunnelling and underground space technology, 2018, 82: 346-357.