

## IC-6 高温合金及其防护性涂层的摩擦特性\*

王冰 宫骏 汪爱英 孙超 黄荣芳 闻立时

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

**摘要** 采用电弧离子镀技术在 IC-6 高温合金上沉积 NiCrAlY 涂层, 研究了 NiCrAlY 涂层及 IC-6 高温合金在室温和 600 ℃ 空气中无润滑状态下, 以 K17 高温合金为摩擦副的摩擦特性. 采用带有能谱的扫描电镜 (SEM/EDX) 分析 IC-6 高温合金和 NiCrAlY 涂层磨损表面的形貌和成分. 实验结果表明, 室温条件下摩擦时, 一些碎屑从 K17 合金上脱落下来, 在 IC-6 合金及 NiCrAlY 涂层表面上形成磨粒. 随着摩擦时间延长, 磨损表面元素发生氧化. 试样在环境温度为 600 ℃ 摩擦时, NiCrAlY 涂层的表面比较快的形成氧化膜, 减少金属-金属间的直接接触. 环境温度升高后, 摩擦表面温度也随之升高, 氧化物的粘滞性增强, 600 ℃ 时, 合金和涂层摩擦系数都有不同程度的减小.

**关键词** 摩擦特性, 高温合金, NiCrAlY 涂层, 电弧离子镀

**中图分类号** TG132.32, TG113.25 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2002)07-0750-05

## TRIBOLOGICAL BEHAVIORS OF SUPERALLOY IC-6 AND ITS PROTECTIVE COATING

WANG Bing, GONG Jun, WANG Aiyong, SUN Chao, HUANG Rongfang, WEN Lishi  
Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: WANG Bing, Tel: (024)23843531-55292, Fax: (024)23891320, E-mail: bwang@imr.ac.cn  
Manuscript received 2001-07-27, in revised form 2002-01-24

**ABSTRACT** NiCrAlY coatings were deposited on superalloy IC-6 by arc ion plating (AIP). Unlubricated friction and wear behaviors of NiCrAlY coated alloy IC-6 and uncoated alloy IC-6 against alloy K17 were studied. The results indicate that in wear performance at room temperature, debris came off from alloy K17 and then transferred to the surface of alloy IC-6. Both alloy IC-6 and NiCrAlY coating could be oxidized after 6000 cycles. However, oxygen is not in high concentration because only a small amount of stable oxides form in such a short time even the temperature on contact surface reached 300 ℃. During wear process at 600 ℃, oxides could form more rapidly on the surface of NiCrAlY coating and impeded the interaction between substrate alloys. Oxides became more viscidial with the temperature increment on the contact surface. Therefore, the friction coefficients is higher at room temperature than at 600 ℃.

**KEY WORDS** tribological behavior, superalloy, NiCrAlY coating, arc ion plating

金属间化合物 Ni<sub>3</sub>Al 基高温合金 (75%—80% γ'-Ni<sub>3</sub>Al, 20%—25% γ-Ni, 体积分数<sup>[1]</sup>) IC-6 是燃气轮机叶片最佳候选材料之一, 它具有密度低、熔点高, 高温下屈服强度高优点. 为改善 Ni<sub>3</sub>Al 的力学性能而加入高达 14%(质量分数)的 Mo, 严重影响合金的抗腐蚀、抗氧化性能<sup>[2]</sup>, 因为 Mo 在高温下极易氧化升华<sup>[3]</sup>. 所以与其它传统合金相比, IC-6 高温合金更需要施加防护性涂层.

MCrAlY (M=Ni, Co 或 Ni+C<sup>[4-9]</sup>) 涂层广泛应用

于燃气轮机热段部件中, 它具有良好的抗高温氧化和耐热腐蚀能力<sup>[2,4-10]</sup>. 前期工作已经研究了 IC-6 合金上沉积 NiCrAlY 涂层的氧化行为及真空热处理前后元素的分布<sup>[4,6]</sup>. 考虑到叶片-密封环之间的相互作用, 有必要了解合金与涂层的摩擦特性. 本文采用电弧离子镀技术在 IC-6 高温合金上沉积 NiCrAlY 涂层. 研究了 NiCrAlY 涂层及 IC-6 高温合金在室温和 600 ℃ 空气中无润滑状态下, 以 K17 高温合金为摩擦副的摩擦特性.

### 1 实验方法

#### 1.1 实验材料及 NiCrAlY 涂层制备

采用 MIP-8-800 型电弧离子镀设备在 IC-6 高温合金上沉积 NiCrAlY 涂层. IC-6 高温合金、K17 高温合金及 NiCrAlY 涂层的成分见表 1 (K17 合金中还含有

\* 中国科学院创新方向性项目

收到初稿日期: 2001-07-27, 收到修改稿日期: 2002-01-24

作者简介: 王冰, 女, 1974 年生, 博士

C, V, B, Zr 等元素, IC-6 合金中含有微量的 B 元素)。

IC-6 合金加工成尺寸为 15 mm×10 mm×2 mm 的方块试样并机械研磨至 1000 号砂纸。涂层试样经喷砂(200 目玻璃丸, 湿喷)、超声清洗、烘干后置于真空室内。真空度为  $7.0 \times 10^{-3}$  Pa 时, 通入氩气, 首先对试样进行溅射清洗 15 min, 然后沉积 NiCrAlY 涂层 1 h。涂层的沉积速率约为  $10 \mu\text{m}/\text{h}$ 。沉积后的试样置于真空热处理炉内, 在 1050 °C 下保温 2 h, 真空热处理炉的升温速度小于  $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

K17 高温合金加工成直径为 24 mm、高为 8 mm 的圆盘并机械研磨圆面至 200 号砂纸, 作为摩擦实验的下试样。

## 1.2 摩擦实验

摩擦实验在 Optimol SRV 试验机上进行, 实验机及运动形式如图 1a 所示。上、下试样的装配方式如图 1b 所示。上试样装在加载杆上随之作往复移动, 下试样固定, 底座内装有电阻加热器, 可以在短时间内加热下试样达到预定温度。上试样为沉积和未沉积 NiCrAlY 涂层的 IC-6 合金, 下试样为 K17 高温合金。上试样与下试样的名义接触面积为  $2 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 。试样装机前后均用丙酮进行超声清洗。实验分别在室温和 600 °C 空气中无润滑状态下进行, 上试样往复频率为 5 Hz, 行程  $\pm 50 \mu\text{m}$ , 载荷 5 N, 往复周期分别为 100 和 6000 次。实验结束后, 试样自然冷却至室温。

采用带有能谱的扫描电镜 (SEM/EDX) 对试样磨损表面磨痕进行观察与分析。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 NiCrAlY 涂层特征

图 2a, b 分别为 IC-6 合金上沉积 NiCrAlY 涂层经真空热处理 2 h 后试样的表面形貌和横断面形貌。如图 2a 所示, 真空热处理后, 涂层表面均匀。由图 2b 可见, 涂层与基体结合紧密, 未观察到氧化物粒子和空洞。涂层与基体合金之间出现了扩散层, 涂层和扩散层的厚度分别为  $10 \mu\text{m}$  和  $2 \mu\text{m}$ 。X 射线衍射分析表明, 真空热处理前, 涂层由  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al,  $\gamma$ -Ni,  $\alpha$ -Cr 和  $\beta$ -NiAl 相组成, 如图 3a 所示; 真空热处理后, 由于涂层和基体元素的互扩散而析出新相  $\sigma$ - (Cr-Ni-Mo) 和具有有序 AuCu 类型结构的 Ni<sub>3</sub>Al 相<sup>[4]</sup>, 如图 3b 所示。

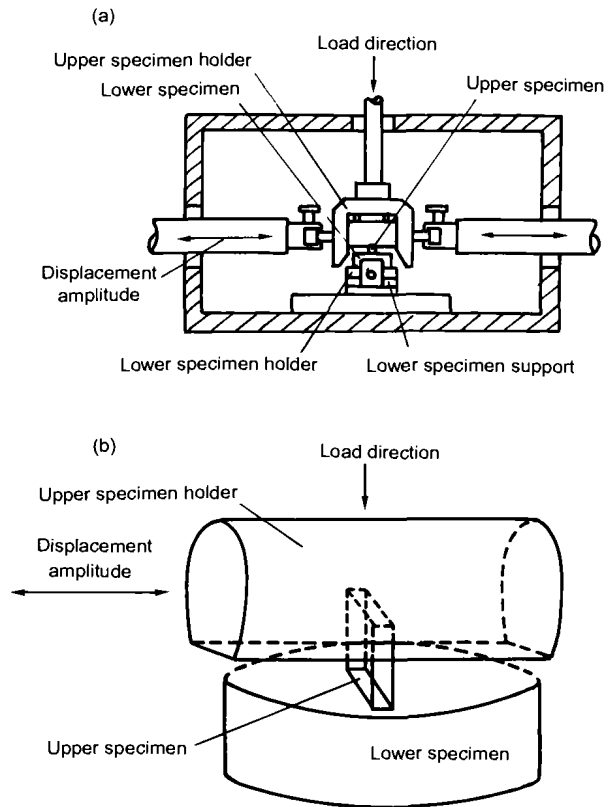


图 1 Optimol SRV 磨损试验机工作腔示意图

Fig.1 Schematic diagram of Optimol SRV tester (a) and specimens (b)

### 2.2 摩擦特性

图 4 为室温条件下, 以 K17 高温合金为摩擦副, IC-6 合金和 NiCrAlY 涂层经 100 次往复后摩擦表面形貌。100 次往复后, IC-6 合金摩擦表面上除有较明显的方向一致的磨痕外, 还有少量磨屑, 如图 4a 所示。EDX 分析 A 点磨屑成分 (质量分数, %) 为 Al 5.41, Mo 5.54, Co 2.64, Cr 3.36, O 0.34, Ni 82.71, 说明磨屑中仅有少量元素被氧化。磨屑中除了含有 Ni, Al 外, 含有少量的 Co, Cr, 反映出在摩擦过程中, 一些小细屑从摩擦副 K17 合金上脱落下来, 在 IC-6 合金表面上形成磨粒。IC-6 合金与摩擦副 K17 相互摩擦, 使 IC-6 合金表面遭受破坏, EDS 分析表明, 磨屑中含有 Mo, 可能是 IC-6 合

表 1 IC-6 合金、K17 合金及 NiCrAlY 涂层的组成

Table 1 Compositions of the alloys IC-6, K17 and the NiCrAlY coating (mass fraction, %)

	Al	Cr	Mo	Co	Ti	Y	Ni
Alloy IC-6	7—8	—	14	—	—	—	Bal
Alloy K17	4.8—5.7	8.5—9.5	2.5—3.5	14.0—16.0	4.7—5.3	—	Bal
NiCrAlY coating	7—9	30—35	—	—	—	0.5—1	Bal

\* Alloy K17 also contains a small amount of carbon, vanadium, boron, zirconium and alloy IC-6 contains a little of boron

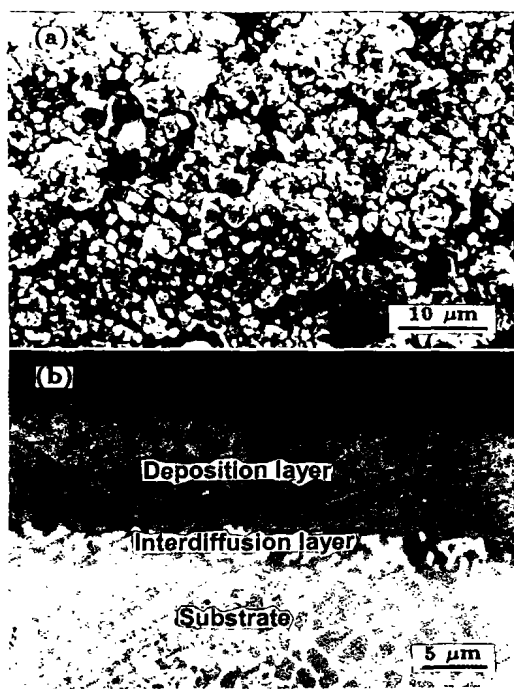


图 2 NiCrAlY 涂层的表面和横截面形貌

Fig.2 Surface (a) and cross-section (b) morphologies of NiCrAlY coating showing the compact coating and good combination between coating and substrate

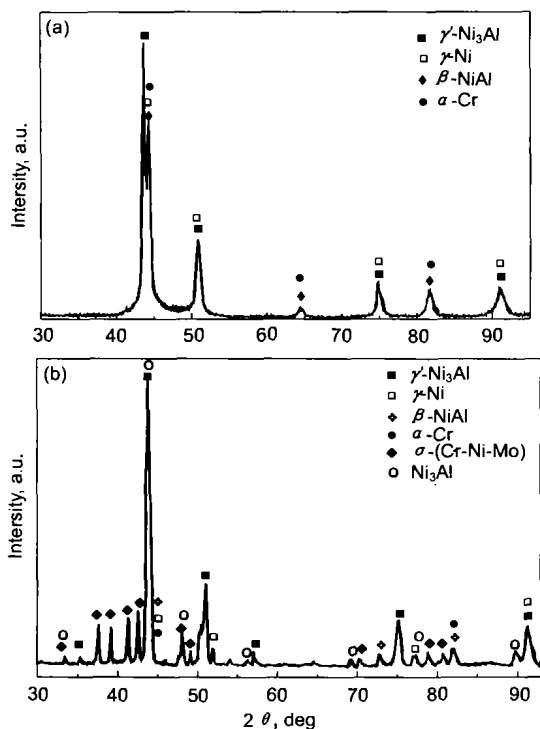


图 3 NiCrAlY 涂层真空热处理前后 X 射线衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of NiCrAlY coating before (a) and after (b) vacuum heat treatment ( $\text{CuK}\alpha$ )

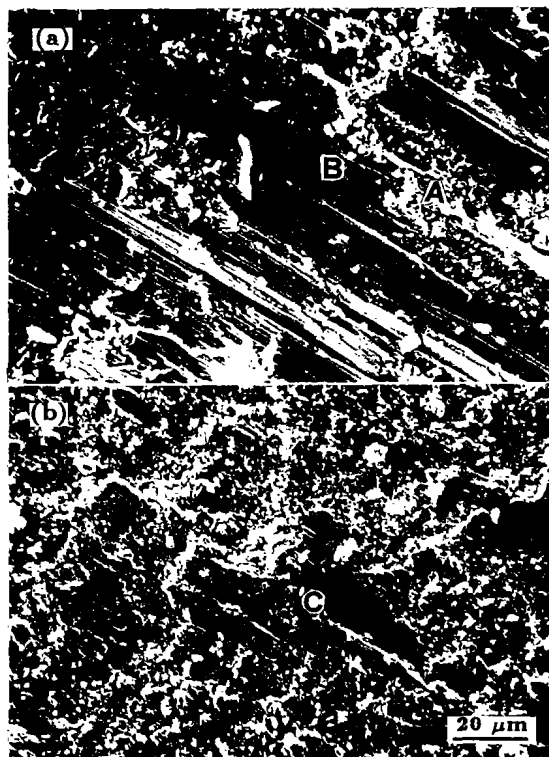


图 4 室温条件下, IC-6 合金和 NiCrAlY 经 100 次往复后的摩擦表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of alloy IC-6 (a) and NiCrAlY coating (b) worn after 100 cycles at room temperature showing both worn track and debris existed on alloy IC-6 but only a small amount of worn track existing on NiCrAlY coating

金元素。此时,磨粒磨损是材料磨损的主要形式。分析 B 点磨痕处成分未检测到 Co 和 Cr,表明 K17 高温合金未粘着在磨痕上。NiCrAlY 涂层仅可观察到少量磨痕(如图 4b 所示)。C 点磨痕处成分与 NiCrAlY 涂层成分基本相同。

图 5 为室温条件下, IC-6 合金和 NiCrAlY 涂层经 6000 次往复后摩擦表面形貌。由图 5a 可见,往复 6000 次后,摩擦表面磨粒团聚明显增多。EDX 分析 D 点磨粒成分为 Al 4.48, Mo 5.42, Co 2.97, Cr 3.86, O 4.83, Ni78.44。与 A 点成分相比较,往复 6000 次后,磨屑中 O 的含量较高,而 Al, Mo, Co 和 Cr 元素的浓度变化不大。分析 E 点磨痕处成分 (Al 4.57, Mo 6.01, Co 1.94, Cr 1.08, O 3.03, Ni 83.37) 表明,在滑动界面处,接触面元素发生氧化,摩擦副元素除形成磨粒外,部分粘着在磨痕处。由图 5b 可见, NiCrAlY 涂层磨损表面上有明显的方向一致的磨痕,一些细小的磨粒分布于磨痕处,但并未出现图 5a 的磨粒团聚现象。EDS 分析磨损表面成分为 Al 3.62, Ti 0.69, Co 3.82, Cr 16.89, O 5.35, Ni69.63。NiCrAlY 涂层磨损表面的元素与空气中的氧相互作用产

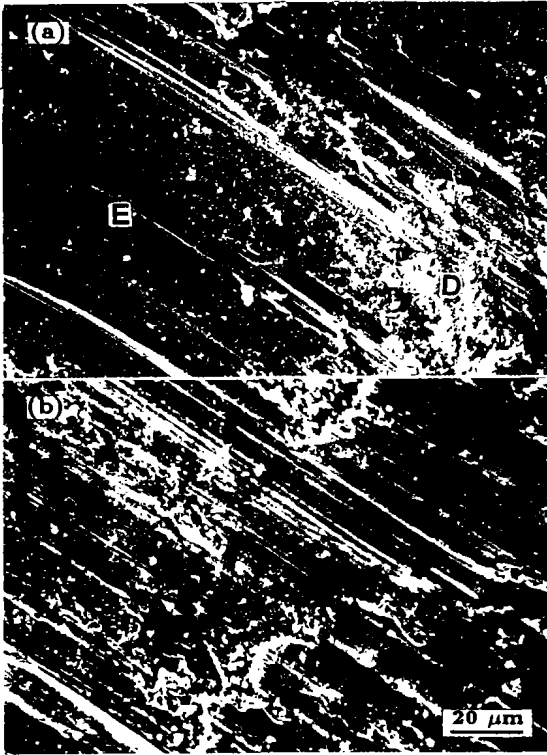


图 5 室温条件下, IC-6 合金和 NiCrAlY 涂层经 6000 次往复后的摩擦表面形貌

Fig.5 SEM morphologies of the surface of both alloy IC-6 (a) and NiCrAlY coating (b) worn after 6000 cycles at room temperature showing the wear particle existing on both specimens but in different shapes

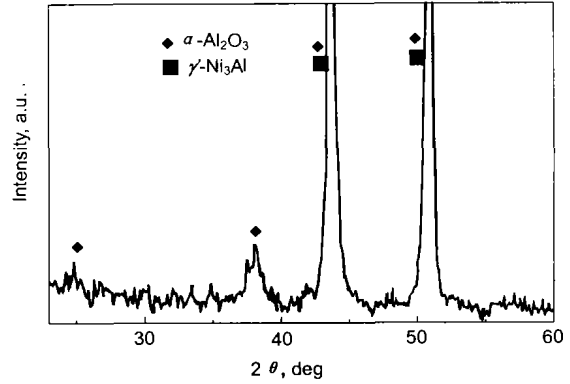


图 6 室温条件下, NiCrAlY 涂层经 6000 次往复后的摩擦表面 X 射线衍射图谱

Fig.6 X-ray diffraction pattern of the worn surface of NiCrAlY coating after 6000 cycles at room temperature (CuK $\alpha$ )

生氧化物. Lankford 等人<sup>[11]</sup>指出, 摩擦过程中, 滑动界面上的温度可升高 300 ℃. 虽然摩擦表面元素的氧化速度有所加快, 但许多元素仍来不及与 O 相互作用形成稳定化合物, 因而磨损表面上 O 的含量并不很高. 摩擦过程中, 接触面上 Al 优先与环境中的 O 相互作用产生 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 对 NiCrAlY 涂层磨损表面的 XRD 分析, 如图 6 所示. 图中可明显检测到  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰, 证明了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒比 IC-6 合金及 NiCrAlY 涂层硬度高, 因而在图 5a 和 5b 中可看到有由磨粒显微切削作用形成的轮廓较清晰的沟槽, 同时也存在有金属被磨粒的犁削作用, 塑性挤压到磨沟两侧形成的隆起.

图 7 为 600 ℃下, IC-6 合金和 NiCrAlY 涂层经 6000 次往复后摩擦表面形貌. 环境温度升高以后, 相应的摩擦表面温度也升高, IC-6 合金及 NiCrAlY 涂层表面将软化, 使剪切强度降低, 变形和粘着磨损增强. 同时环境温度升高后, 金属的氧化速度也增大. 比较而言, NiCrAlY 涂层表面能较快形成氧化膜. Moon 等人<sup>[12]</sup>指出, 氧化时, 含稀土元素的涂层比不含稀土元素涂层具有较厚的氧化层. 氧化膜的形成减少金属-金属间的直

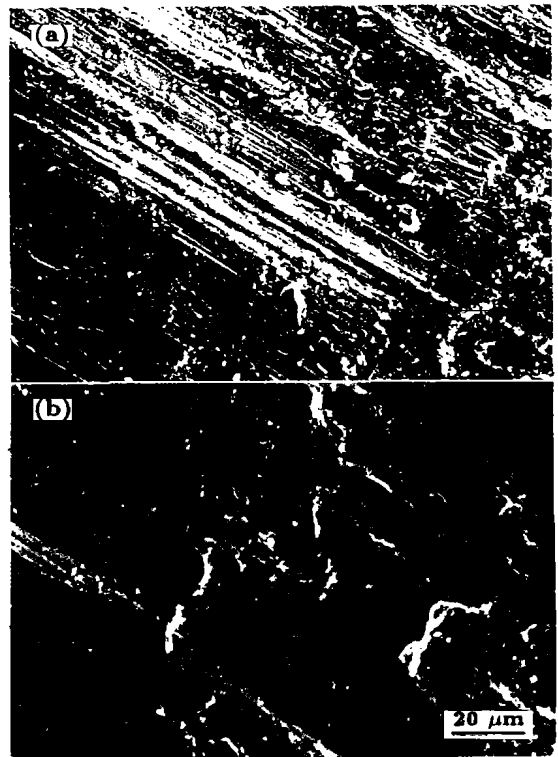


图 7 600 ℃下, IC-6 合金和 NiCrAlY 涂层经 6000 次往复后的摩擦表面形貌

Fig.7 Surface morphologies of wear tracks of both the alloy IC-6 (a) and the NiCrAlY coating (b) worn after 6000 cycles at 600 ℃ showing the evidence for adhesive wear and weakness for abrasive wear at high temperature

接接触, 有利于减少了显微剥落方式的表面磨损. 另一方面, NiCrAlY 涂层中添加 0.1%~1%Y 能提高涂层与基体之间的化学结合力<sup>[4,13]</sup>, 使涂层剥落倾向减弱, 有利于

降低材料的磨损。另外由图 7a 和 7b 可见, 接触面上仍存在一些磨粒, 这说明磨粒磨损仍存在。

在室温及 600 °C 下, 分别进行 6000 次往复的摩擦实验。实验初期, IC-6 合金的摩擦系数较高(约为 0.7), 而后逐渐降低, 最后达到一个稳定值。NiCrAlY 涂层的摩擦也有类似现象, 只是摩擦系数不同而已。表 2 列出了 IC-6 合金和 NiCrAlY 涂层稳定摩擦系数值。分析表

表 2 IC-6 高温合金和 NiCrAlY 涂层稳定状态摩擦系数值  
Table 2 Average steady state friction coefficients for both the alloy IC-6 and the NiCrAlY coating

Wear couple	RT 600 °C	
	Alloy IC-6-alloy K17 couple	0.44
NiCrAlY coating-alloy K17 couple	0.42	0.34

明, 室温下摩擦时, 无论是 IC-6 合金还是 NiCrAlY 涂层摩擦接触面氧的含量均较低, 没有形成有效的保护层。600 °C 下往复 6000 次后, 能谱分析 IC-6 合金和 NiCrAlY 涂层摩擦接触面氧的含量分别为 8.67% 和 10.11%。X 射线衍射表明 IC-6 合金摩擦接触面的氧化物主要为 NiO 和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而 NiCrAlY 涂层摩擦接触面氧化物主要为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。随着温度升高, 氧化物的粘滞性将提高, 氧化物可起到类似于“润滑剂”的作用<sup>[14]</sup>。Lankford 等人<sup>[11,14]</sup>指出, 滑动摩擦过程中, 滑动界面上氧化物的润滑温度将近 1100 °C。室温条件下进行摩擦实验时, 一方面摩擦表面生成的氧化膜比较薄, 容易遭到破坏; 另一方面, 滑动界面的温度比较低, 即使加上由于滑动而升高的温度(300 °C)仍不能达到润滑温度。此时生成氧化物也不具有润滑作用, 因而摩擦系数比较高。在 600 °C 下实验时, 一方面摩擦表面氧化膜较厚不易破坏; 另一方面, 滑动界面的温度将很高(600 °C + 300 °C), 氧化物具有一定的润滑作用, 摩擦系数略有下降。

### 3 结论

研究了 NiCrAlY 涂层及 IC-6 高温合金在室温和 600 °C 空气中无润滑状态下, 以 K17 高温合金为摩擦副的摩擦特性, 结果表明:

(1) 室温的摩擦过程中, 一些细屑从 K17 合金摩擦副上脱落下来, 在 IC-6 合金及 NiCrAlY 涂层表面上形成磨粒。随着摩擦时间延长, 摩擦表面元素发生氧化。

(2) 600 °C 的摩擦过程中, NiCrAlY 涂层在表面能比较快的形成氧化膜, 减少金属-金属间的直接接触。

随着温度升高, 氧化物的粘滞性提高。600 °C 下, IC-6 合金和 NiCrAlY 涂层摩擦表面形成了氧化物, 摩擦系数降低。

北京航空材料研究院韩雅芳教授及清华大学张瑞军博士在本工作中给予了极大的帮助, 谨致谢忱。

### 参考文献

- [1] Han Y F, Xiao C B. *Acta Metall Sin*, 1998; 34: 1153 (韩雅芳, 肖程波. 金属学报, 1998; 34: 1153)
- [2] Han Y F, Xing Z P, Chaturvedi M C, Xu Q. *Mater Sci Eng*, 1997; A239: 871
- [3] Duan C Q, Men Q F, Zhang T et al. *Handbook of Modern Chemical Reagent*, Beijing: Chemical Industry Press, 1988: 27 (段长强, 孟庆芳, 张泰等. 现代化学试剂手册. 北京: 化学工业出版社, 1988: 27)
- [4] Wang B, Huang R F, Gong J, Wang Q M, Liang Y, Sun C, Wen L S, Han Y F. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 1094 (王冰, 黄荣芳, 宫骏, 王启民, 梁越, 孙超, 闻立时, 韩雅芳. 金属学报, 2000; 36: 1094)
- [5] Li S, Langlade C, Faueulle S, Tréheux D. *Surf Coat Technol*, 1998; 100/101: 7
- [6] Wang B, Wang A Y, Sun C, Huang R F, Wen L S. *Chin J Aeronautics*, 2001; 14(2): 106
- [7] Wang B, Gong J, Huang M D, Sun C, Huang R F, Wen L S. *Mater Protect*, 2001; 34(4): 1 (王冰, 宫骏, 黄美东, 孙超, 黄荣芳, 闻立时. 材料保护, 2001; 34(4): 1)
- [8] Brandl W, Toma D, Grabke H J. *Surf Coat Technol*, 1998; 108/109: 10
- [9] Choquet P, Mevrel R. *Mater Sci Eng*, 1989; A120: 153
- [10] Coad J P, Rickerby D S, Oberlander B C. *Mater Sci Eng*, 1985; 74: 93
- [11] Breznak J, Breval E, Macmillan N H. *J Mater Sci*, 1985; 20: 4657
- [12] Moon D P. *Mater Sci Technol*, 1989; 5: 754
- [13] Smeggil J G. *Mater Sci Eng*, 1987; 87: 261
- [14] Jankford J, Wei W, Kossowsky R. *J Mater Sci*, 1997; 22: 2069