

引用格式:王贺千,康嘉杰,王浩东,等. 铁基非晶合金涂层的制备及其耐磨防腐性能研究进展[J]. 材料工程, 2025, 53(2): 1-13.
WANG Heqian, KANG Jiajie, WANG Haodong, et al. Research progress in preparation and wear corrosion resistance of Fe-based amorphous alloy coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(2): 1-13.

铁基非晶合金涂层的制备及其 耐磨防腐性能研究进展

Research progress in preparation and wear
corrosion resistance of Fe-based amorphous
alloy coatings

王贺千¹, 康嘉杰^{1,2}, 王浩东^{1,2*}, 马国政³

(1 中国地质大学(北京) 工程技术学院, 北京 100083;

2 中国地质大学(北京) 郑州研究院, 郑州 451283;

3 陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技
重点实验室, 北京 100072)

WANG Heqian¹, KANG Jiajie^{1,2}, WANG Haodong^{1,2*},

MA Guozheng³

(1 School of Engineering and Technology, China University of
Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China; 2 Zhengzhou
Institute, China University of Geosciences (Beijing), Zhengzhou
451283, China; 3 National Key Laboratory for Remanufacturing,
Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China)

摘要:铁基非晶合金涂层以其较高的强度和硬度、出色的耐磨防腐性能等优势成为表面工程领域的研究热点之一。本文综述了铁基非晶合金涂层的制备、性能以及应用现状,归纳了非晶合金材料设计主要的原则规律以及典型铁基非晶合金涂层材料体系。重点讨论了热喷涂、冷喷涂、激光熔覆 3 种涂层制备技术,梳理了铁基非晶合金涂层的摩擦学性能和耐腐蚀性能方面的研究进展,同时围绕军事、医疗、工业等领域简述了铁基非晶合金涂层的应用情况。最后指出深入研究非晶形成、建立专用材料体系的同时与工作环境进行匹配、采用后处理或更高效的制备方式等是本领域未来研究工作的的发展趋势。

关键词:铁基非晶合金;涂层;腐蚀磨损;性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000283

中图分类号: TH117.1; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2025)02-0001-13

Abstract: Fe-based amorphous alloy coatings have emerged as a key area of research in the field of surface engineering due to its high strength, hardness, and exceptional wear and corrosion resistance. This paper provides a comprehensive review of the preparation, performance, and application status of Fe-based amorphous alloy coatings. It also summarizes the fundamental principles of amorphous alloy material design and typical Fe-based amorphous alloy coatings material systems. The focus is on three coating preparation technologies: thermal spraying, cold spraying, and laser cladding. Additionally, it compiles the research progress made in understanding the tribological properties and corrosion resistance of Fe-based amorphous alloy coatings. Furthermore, it briefly outlines the applications of these coatings in military, medical, industrial fields *etc.* Finally, it is pointed out that in-depth study of amorphous formation, the establishment of specialized material systems while matching the working environment, and the adoption of post-processing or more efficient preparation methods are the development trends for future research work in this field.

Key words: Fe-based amorphous alloy; coating; corrosion and wear; performance

在工业领域,摩擦磨损和腐蚀是导致零部件失效和能源消耗的主要形式,严重缩短了零件的使用寿命,并造成能源与经济损失。随着现代化工业和高科技的发展,由此产生的损失也在不断增加,为了缓解这一问题,各个领域开始广泛采用表面工程技术。

表面涂覆是表面工程技术中应用最广泛的一类,以满足表面性能与膜基结合强度的应用需求且具备良好的经济性和环保性为准则^[1]。非晶合金是一种亚稳态材料,亦被称为金属玻璃,利用超急凝固技术(一般冷却速率达到 10^6 K/s以上)制备,通过快速冷却,原子没有足够的时间进行有序排列和结晶,从而使亚稳态组织保留下来,因此,非晶合金具有长程无序、短程有序的原子结构,这种结构赋予非晶合金各向同性的特点,并且兼具高强度、高韧性和优异的耐磨防腐性能^[2-3]。其中铁基非晶合金以其较高的强度和硬度、出色的耐磨抗腐蚀性能等优势成为该领域的热点之一。但是由于其硬度高、易发生碎裂的特性且受到当前制备技术的限制,难以制备出大尺寸的块状非晶合金,其应用范围也受到了约束^[4]。为解决这一难题,采用表面涂覆技术将铁基非晶合金制备成涂层,不仅有效克服了非晶合金的脆性问题,而且保持了其原有的优异性能。本文对近年来铁基非晶合金涂层的研究进展进行了梳理,其中重点综述了铁基非晶合金涂层制备技术的发展、耐磨抗腐蚀性能及其应用现状,并对本领域未来研究工作的的发展趋势进行了展望。

1 铁基非晶合金涂层材料

1.1 非晶合金涂层材料设计

非晶合金作为一种亚稳态材料,其形成过程对成分变化极其敏感,少量的组成成分变化都会使非晶形成能力发生显著变化。在以往的研究中,国内外学者针对材料设计方面提出了很多相关的规律,并应用于提高非晶合金的非晶形成能力。

1961年,Cohen等^[5]提出了“深共晶规律”,即在充分过冷却时,任何金属熔体都可能会发生玻璃转化。Greer^[6]在Peker和Johnson研究的基础上,提出了“混乱”原理,即非晶合金成分在一定范围内包含的元素增多时,其非晶形成能力往往会得到增强。Inoue等^[7]总结出了通过非晶成分设计能够提高非晶形成能力的3条经验规律:(1)非晶合金成分体系要含有3种以上不同元素组成多元体系;(2)成分体系中主要元素之间原子尺寸差异较大(大于12%);(3)成分体系中

间具有绝对值较大的负混合热焓。遵循上述3条规律的合金可以在一定程度上提高非晶形成能力,并得到了学者们的普遍认同。Whang^[8]通过温度-成分图形成附加参数来预测非晶合金的金属成形能力,总结出了“热力学规律”,利用这一规律,可以在合金成分设计阶段计算出其成形能力的大致范围,从而简化整个设计流程。

Wang^[9]提出了微添加原则,即通过加入微量的合金化元素,可以从热力学、动力学和微观结构3方面提高合金的非晶合成能力和热稳定性,使其更符合经验规律。从热力学角度来看,微添加使得熔体的能量状态更接近于晶态,同时促进了熔体短程有序化的趋势。从动力学角度来看,微添加增加了熔体的黏性,这不仅净化了熔体,还干扰了晶相的成核和生长过程。从微观结构角度来看,微添加使得合金结构更加致密和黏稠,实现了原子的高密度堆积。上述3方面都是影响合金非晶形成能力的关键因素。

以上所提到的原则或规律本质上具有一定的相似性:多组元体系使得合金具有更高的混乱度和熵,提高了在高温环境下合金的稳定性;多组元体系在一定程度上可以使晶化竞争相更加复杂,有效地抑制了晶体的成核和生长;合金化元素与基础元素应当具有较大的负混合焓,这样二者之间才能产生较强的相互作用,在形成过程中阻碍原子的扩散,从而抑制长程有序结构的形成;元素原子尺寸之间有一定的差异有利于原子堆积更密集,减少原子活动空间,进一步提高非晶形成能力^[10]。原子尺寸过大或过小都会促进晶化相的形成,根据这一规律一般采用具有相似性质的元素进行替换的方法提高非晶形成能力^[11]。基于大量已有研究,科研人员开发出一系列非晶合金,包括Fe基、Mg基、Al基、Co基、Pb基、Cu基、Ni基、Zr基等^[12-19]。

1.2 铁基非晶合金涂层材料体系

迄今为止开发的典型铁基非晶合金涂层材料体系基本可分为3类:Fe-ETM-M,Fe-LTM-M和Fe-ETM-LTM-M^[20]。前过渡金属(early transition metal,ETM)为Ⅲ~Ⅴ族过渡金属,如:Y,Nb等;后过渡金属(late transition metal,LTM)为Ⅵ~Ⅷ族过渡金属,如:Cr,Mo,Mn,W,Ni等;类金属(metalloid,M)介于金属和非金属之间的物质,如B,P,Si,C等。

上述“铁-过渡金属-类金属”材料体系的非晶合金,金属与类金属之间形成原子键,当组分原子被约束在原子键组成的结构中时,限制了大原子团和组分原子的重新排列,从而增强过冷相的稳定性^[21]。与类金属元素相比,过渡族金属具有较大的原子半径,同

时加入体系中使得整体原子尺寸差距增大,原子匹配度下降,混乱度增加,使得体系原子趋向于短程有序,长程无序结构。这是因为过渡金属元素与类金属元素之间存在较大的负混合热焓绝对值,使得原子间具有强的相互作用,并与自身周围的相近原子(基体原子、类金属原子和过渡金属原子)形成相对稳定的结构,有效抑制原子的扩散以及原子团的迁移。在过冷却时原子可扩散范围减小,阻碍了结构重排的趋势,从而抑制晶体相的形成,提高体系非晶形成能力。至于类金属的添加,必须控制在适量范围内,过量的添加会导致其与体系中的 Fe, Ni, Cr 等元素发生反应形成化合物,不利于非晶的形成与涂层的性能。此外,有研究发现 Y 元素能够与合金熔体中的溶解氧发生氧化反应,达到脱氧的效果,同时还可以使合金成分更接近深共晶点,这对于提升合金非晶形成能力的效果十分显著^[22-23]。

近年来,国内外研究的部分典型铁基非晶合金涂层材料体系及发表时间见表 1^[24-37]。铁基非晶合金涂层体系通过添加不同的元素以满足特定的需求,使其具有不同的性能,从而适应不同的工作环境和应用领域。

表 1 部分典型铁基非晶合金涂层材料体系
Table 1 Some typical coating material systems of iron-based amorphous alloys

Material system	Chemical composition	Year	Ref.
Fe-ETM-M	Fe-(Nb)-(B, Si)	2013	[24]
	Fe-(Nb)-(P, B, Si)	2017	[25]
	Fe-(Zr, Hf, Nb, Ta)-(B, Si)	2003	[26]
Fe-LTM-M	Fe-(Cr)-(B, Si)	2013	[27]
	Fe-(Cr, Mo)-(C, B)	2020	[28]
	Fe-(Cr, Mo)-(B, C, P)	2019	[29]
	Fe-(Cr, Ni)-(B, Si, P)	2018	[30]
	Fe-(Cr, Mo, Ni)-(P, C, B, Si)	2022	[31]
Fe-ETM-LTM-M	Fe-(Zr)-(Cr, Mo)-(C, Si)	2019	[32]
	Fe-(Y)-(Co, Cr, Mo)-(C, B)	2005	[33]
	Fe-(Nb)-(Cr)-(B, Si)	2017	[34]
	Fe-(Nb)-(Co)-(B, Si)	2021	[35]
	Fe-(Nb)-(Cr, Ni, W)-(B, Si)	2017	[36]
	Fe-(Nb)-(Cr, Mo, Ni)-(P, C, B, Si)	2017	[37]

1.3 铁基非晶合金复合涂层

随着涂层材料研究的不断深入,复合结构的设计成为其研究热点之一。铁基非晶合金抗裂纹扩展能力较差导致其韧性较低,这通常由剪切带的萌生和扩展引起涂层变形,可通过添加或混合第二相形成复合涂层,从而增加剪切带数量,抑制剪切带迅速扩展来

提升其塑性以及抗冲击性^[38]。目前常用的第二相材料如 Al_2O_3 , B_4C , WC-12Co 和 TiN 等陶瓷相可提升涂层的断裂强度和韧性,从而提升涂层的耐磨性能及抗腐蚀性能。

2 铁基非晶合金涂层制备技术研究进展

根据目前的涂层制备技术研究进展,热喷涂和激光熔覆是两种比较常用且成熟的技术。同时,冷喷涂作为一种新兴技术,也开始受到学者们的关注。3 种技术在制备过程中都具有较小的热输入量以及快速凝固的特点,这些特性有助于提升合金的非晶形成能力。

2.1 热喷涂技术制备铁基非晶合金涂层

热喷涂技术是利用一定形式的热源将喷涂材料迅速加热至熔融或半熔融状态,并利用高压气流或热源自身动力使加热后的喷涂粒子加速飞行,撞击并扁平化堆积到基体表面,粒子快速冷却(冷却速率可达 $10^5 \sim 10^7 \text{ K/s}$)形成涂层的方法^[39],热喷涂工艺示意图如图 1 所示。

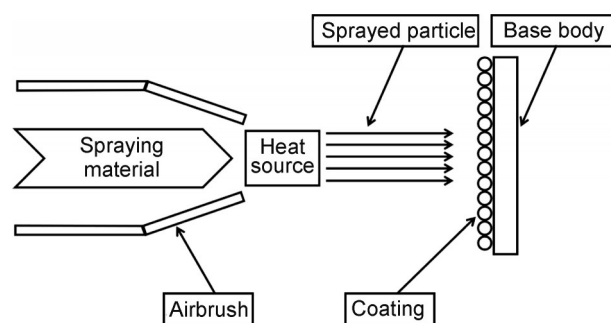


图 1 热喷涂工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of thermal spraying process

热喷涂技术根据热源类型进行分类,可以分为火焰喷涂、等离子喷涂、电弧喷涂、爆炸喷涂等,几种热喷涂技术基本参数对比如表 2 所示。目前对于热喷涂的研究主要集中于火焰喷涂中的超音速火焰(high velocity oxygen fuel, HVOF)喷涂与等离子喷涂两个领域。

2.1.1 火焰喷涂技术及超音速火焰喷涂技术

早在 20 世纪 80 年代,日本就开展了对于热喷涂制备铁基非晶涂层的研究, Miura 等^[40]首次采用火焰喷涂技术在低碳钢表面制备出了 FeNiPBSi 非晶涂层,并证实该涂层由非晶相组成。虽然该涂层结合强度只有 $10 \sim 30 \text{ MPa}$,但它的成功制备使得热喷涂技术在制备铁基非晶涂层方面的应用受到了学术界的关注。随着越来越多的学者深耕于这一领域,发现火焰

表 2 几种热喷涂技术基本参数对比

Table 2 Comparison of basic parameters of several thermal spraying technologies

Thermal spraying technology	Impact velocity/($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Approximate temperature value/ $^{\circ}\text{C}$	Coating porosity/%	Bonding strength/ MPa
Flame spraying	150	3000	10-15	5-10
High velocity oxygen fuel	800	3000	1-2	70
Plasma spraying	400	12000	1-2	30-70
Electric arc spraying	200	5000	10-15	10-20
Explosion spraying	1500	4000	1-2	80-100

喷涂制备的铁基非晶涂层性能有着较大的局限性,如孔隙率高、结合强度差等缺点。采用超音速火焰喷涂技术制备涂层则可以对涂层性能有显著的提升效果,因此成为目前制备铁基非晶合金涂层的主要方法之一。

Kishitake 等^[41]利用 HVOF 技术制备了 Fe-10Cr-13P-7C 非晶涂层,该涂层具有 700HV 的高硬度,且表现出远高于 SUS316L 不锈钢的耐腐蚀性能。2001 年, Branagan 等^[42]利用 HVOF 技术制备了 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 非晶涂层,经硬度测试发现该涂层具有 10.2~10.7 GPa 的高硬度,这一硬度值优于常规钢,此外,研究还指出,由于热应力的影响,涂层的厚度存在一定的限制。随着研究的不断深入,近年来学者们已经成功开发了一系列高性能的铁基非晶涂层。Iqbal 等^[43]利用 HVOF 技术制备出了 $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ 非晶涂层,硬度为 (1152 ± 22.14) HV,磨损率为 $(0.005602138\pm 0.000112)$ $\text{mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$,涂层孔隙率低且具有优异的力学性能和耐磨抗腐蚀性能。

相比于国外学者,国内在铁基非晶涂层领域的研究起步较晚,但国内学者迅速迎头赶上,目前已跻身于铁基非晶涂层研究的第一梯队。杨曦等^[44]通过超音速火焰喷涂制备了 $\text{Fe}_{51.1}\text{Cr}_{18.1}\text{Mo}_{30.8}$ 的铁基非晶合金涂层,研究表明该涂层的非晶含量为 94.8% (质量分数,下同),孔隙率低(1.22%),同时具有较高的硬度。在 3.5% NaCl 溶液和不同的 H_2SO_4 溶液的环境下,该涂层比 316L 不锈钢拥有更好的局部抗腐蚀能力。Sun 等^[45]通过控制优化 HVOF 技术氧气流量和煤油流量两个参数,以 LA141 镁合金为基底制备了 5 组铁基非晶合金涂层。实验表明氧流量和煤油流量的改变会直接影响涂层性能,制备出的铁基非晶涂层中最低孔隙率为 0.87%,最高硬度为 801HV,最高结合强度为 56.9 MPa,且具有较高的非晶含量。刘孝青^[46]利用 HVOF 技术制备了 FeCrMoCBSi/Mo 非晶复合涂层,研究发现掺杂 Mo 相后生成了 Fe_7Mo_3 相,孔隙率更低,断裂韧性提升 35%,其耐磨抗腐蚀性能相比纯非晶合金涂层得到有效改善。

2.1.2 等离子喷涂技术及超音速等离子喷涂技术

相比于火焰喷涂以焰流为热源加热喷射,大气等离子喷涂技术(atmospheric plasma spraying, APS)是将等离子束作为加热源。等离子束温度极高,喷涂粉末会以较高的温度到达基体,从而形成较大的温度梯度,使得喷涂粒子快速冷却,这一过程有利于非晶形成,提高了非晶形成能力,因此,等离子喷涂在涂层制备领域应用极为广泛。Zhou 等^[47]利用等离子喷涂技术制备了 $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 非晶涂层,该涂层具有较低的孔隙率,研究证实氧化钇沉淀的形成降低了涂层的非晶含量。Kobayashi 等^[48]利用 APS 技术(等离子电流为 200~400 A)在基体上制备了 $\text{Fe}_{50.26}\text{Cr}_{23.86}\text{Mo}_{20.85}\text{B}_{2.62}\text{Si}_{2.41}$ 非晶合金,该涂层具有 2%~3% 的低孔隙率,相对致密的结构和较高的硬度。Pandey 等^[49]通过控制 APS 技术中等离子功率(P1: 25 kW 和 P2: 30 kW)、单次气体流量(G1: 2830 L/h 和 G2: 3964 L/h)、进料速率(F1: 15 g/min 和 F2: 30 g/min)和间隔距离(S1: 75 mm 和 S2: 100 mm)4 个变量,每个变量两个参数,组合出 5 种不同条件下制备出的铁基非晶合金涂层。经过对 5 种涂层的基础结构研究,进一步分析了它们的力学性能及耐磨抗腐蚀性能。研究表明,在较高的功率和进料速率以及较近的间隔距离(即 P2G2F2S1 条件)下制备的涂层,展现出了优异的耐磨抗腐蚀性能和较高的硬度。章昕怡^[50]通过 APS 喷涂技术在 35CrMo 基体上制备了铁基非晶合金涂层,对所制涂层进行不同温度的真空热处理。研究表明,真空热处理可以有效提高在干摩擦和腐蚀磨损条件下铁基非晶涂层的抗磨损性能,850 $^{\circ}\text{C}$ 真空热处理后的涂层,其抗磨损性能最佳。

以上均采用大气等离子喷涂技术,经研究发现合金颗粒在加热过程中由于温度过高的同时飞行速度较低,由此导致合金颗粒出现氧化、过热等情况,从而影响涂层的质量与性能。超音速等离子喷涂(super-sonic atmospheric plasma spraying, SAPS)技术应运而生,其功率更高在极短时间内可以完成对合金颗粒的加热,同时气压更大使得粒子飞行速度更快,从而可

以制备出相比采用 APS 技术更高致密度和结合强度的非晶涂层。有研究发现分别采用 APS 和 SAPS 技术制备 Cr_2O_3 涂层, SAPS 制备的涂层成分更加均匀, 孔隙率较小, 具有良好的微观结构, 且耐磨性能是 APS 技术制备涂层的 2~4 倍^[51]。朴钟宇等^[52]利用 SAPS 技术制备了铁基非晶涂层, 该涂层以铁素体相为主要相, 同时含有大量非晶-纳米相, 涂层表面结构致密结合良好, 且具有较高的硬度。Chu 等^[53]利用 SAPS 技术制备了添加不同含量 Al_2O_3 -13% TiO_2 (AT13) (0%~20%) 的 $\text{Fe}_{54}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{17}\text{C}_2\text{B}_2$ 非晶态复合涂层, 并对涂层的微观结构、孔隙率、韧性和耐磨性进行了研究, 结果表明 AT13 不会影响涂层非晶形成, 且涂层孔隙率随着 AT13 添加量的增加而减小, 当添加量为 15% 时孔隙率低至 1.12%, AT13 的加入使得涂层的组织结构更加致密。

2.1.3 电弧喷涂技术

与等离子喷涂和超音速火焰喷涂相比, 电弧喷涂是一种较早出现的技术, 它以电弧作为热源来加热合金材料。与上述制备技术不同的是电弧喷涂使用粉芯丝材作为喷涂材料, 作业设备简单且方便施工。Cheng 等^[54]利用电弧喷涂技术在不锈钢基底上制备了 FeBSiCrNbMnY 非晶/纳米晶合金涂层, 该涂层的孔隙率为 1.7%, 显微硬度约为 15.7 GPa, 并且其摩擦磨损性能是 3Cr13 马氏体不锈钢涂层的 3 倍。颜月梅等^[55]采用电弧喷涂技术制备了 FeCrMnMoWBCSi 非晶合金涂层, 之后使用磷酸铝和环氧树脂两种材料对所制涂层进行了封孔处理, 研究表明封孔后的涂层表面致密, 涂层硬度有显著提升。Lin 等^[56]采用电弧喷涂工艺制备了 FeNiCrBSiNbW 非晶涂层, XRD 分析显示, 在 $35^\circ\sim 55^\circ$ 的 2θ 处出现了一个广泛的扩散峰, 这表明涂层具有无定形性质。此外, 少量与 α -(Fe, Cr) 衍射对应的低锐峰与主要的宽非定形峰重叠, 说明涂层中存在纳米 α -(Fe, Cr) 相。

2.1.4 爆炸喷涂技术

爆炸喷涂是一种脉冲式喷涂技术, 它通过点燃氧气和燃气产生的爆炸来释放大量热量, 从而加速粒子。这种工艺使得粒子能够充分熔融并达到较高的飞行速度, 同时基体不会持续受到热量冲击, 有利于非晶的形成且涂层具有较高的致密度和结合强度。Zhou 等^[57]采用爆炸喷涂技术制备了 $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 非晶合金涂层, 该涂层的孔隙率低于 2%, 但出现了明显的结晶和氧化现象, 导致涂层的非晶含量仅为 54%。欧阳晟等^[58]采用爆炸喷涂在 3 种氧燃比 (1:1, 1.2:1, 1.5:1) 下制备了铁基非晶涂层, 研究发现, 氧燃比的提高会加剧爆炸程度, 提高粒子的热量和飞行

速度, 从而使得粒子熔融充分铺展得更加均匀, 减少了表面缺陷和未熔颗粒的夹杂, 提高了涂层的致密度; 但氧燃比的提高略微降低了涂层的非晶含量, 同时增加了涂层残余应力使得涂层硬度下降。

综上所述, 热喷涂作为铁基非晶合金涂层的主要制备方法, 已成为研究热点之一。通过以热源加热的方式沉积涂层势必会造成喷涂粒子的氧化, 同时由于制备条件的限制也导致涂层存在一定的缺陷且内部应力较大, 对涂层的性能与应用产生了一定的负面影响。目前, 已提出了通过加快喷涂粒子飞行速度、对涂层进行后处理、添加钎和 AT13 等材料缓解喷涂粒子氧化等方式来提高所制备涂层的性能与质量。继续通过优化材料设计和工艺参数来进一步减少缺陷, 从而提高涂层的非晶含量, 仍然是当前研究的主要方向。

2.2 冷喷涂技术制备铁基非晶合金涂层

由于上述涂层制备技术都涉及高温过程, 因此不可避免地会发生氧化和结晶现象。这可能会导致非晶合金的成分不稳定和微观结构的变化, 从而最终影响涂层的质量和性能。虽然当前的制备工艺正在不断优化以减少不良影响, 但表面氧化和热损伤问题仍然存在。为了克服这些缺点, 具有低温固态沉积特性的冷喷涂 (cold spray, CS) 技术在制备对温度敏感的非晶合金涂层材料方面显示出独特的优势。在使用 CS 技术制备非晶合金涂层的过程中, 非晶合金粉末被加热到低于其熔点的非晶化转变温度 (T_g) 附近, 使其获得超塑性变形能力, 从而形成保持与原粉末材料一致的非晶结构涂层^[59]。

2006 年, Ajdelsztajn 等^[60]采用 CS 技术制备了 $\text{Fe-Cr-Mo-W-C-Mn-Si-Zr-B}$ 非晶涂层, 研究发现当粉末粒径小于 20 μm 时, 细颗粒 (完全非晶态) 在冲击后仍保持非晶态, 与原料粉末相比, 涂层颗粒也保留了其最初的微观结构没有发生变化。同时该涂层表面结构致密且孔隙率极低, 与基底结合良好。Yoon 等^[61]采用 CS 技术以氦气作为载气, 在低碳钢基底上制备了 $\text{Fe}_{68.8}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.5}\text{B}_{5.0}\text{P}_{9.6}\text{Cr}_{2.1}\text{Mo}_{2.0}\text{Al}_{2.0}$ 非晶涂层, 涂层的硬度明显高于轴承样品和钢。他们还发现将铁基合金粉末进行预热, 同时使其在喷涂前处于过冷液体区域内, 在喷涂时可以出现超塑性变形。未预热情况下的颗粒只是略微变形, 而预热情况下的颗粒变形更加明显。与未加热时相比, 随着初始合金粉末被加热, 涂层孔隙率降低, 且覆盖层的最大厚度会增加, 沉积效率更高。王璐等^[62]采用 CS 技术在 6061 铝合金基体表面制备了 $\text{Fe}_{87.4}\text{Cr}_{2.5}\text{Si}_{6.8}\text{B}_{2.4}\text{C}_{0.9}$ 非晶合金涂层, 在 300, 400 $^\circ\text{C}$ 和 550 $^\circ\text{C}$ 的单颗粒快速扫描喷涂条件下, 喷涂颗

粒与基体的结合程度以及堆叠变形程度均随着喷涂气体温度的升高而增加。通过冷喷涂技术制备的非晶合金涂层表面结构致密,孔隙率仅为0.8%,且涂层与基体之间的结合良好。毛轩^[63]采用CS技术在具有不同表面性能的基体材料上制备FeCrSiBC非晶合金涂层,并利用深冷处理技术进行了循环处理。结果表明,深冷处理并未改变粉末颗粒的非晶态结构,但能增强其塑性变形能力,提升涂层的沉积厚度和致密度。

2.3 激光熔覆技术制备铁基非晶合金涂层

激光熔覆(laser cladding, LC)技术是以 $10^4\sim 10^6$ W/cm²高能密度的激光束为热源,并在惰性气体的保护下,按照路线将激光束照射于同步送出或预先涂敷在基体表面的涂层材料(以粉末为主)上,使熔覆材料和基体表层迅速熔化,并通过基体的热传导实现快速凝固。最终,熔覆层与基体形成冶金结合,制得涂层,从而显著改善基体表层性能。激光熔覆技术可加工材料范围广,制造效率高,易于实现自动化,同时是一种绿色制造工艺,热输入量小、性能优异。因此,激光熔覆制备铁基非晶涂层受到科研工作者的广泛关注与应用。

早在1969年, Jones^[64]就使用脉冲激光研究材料非晶化,打开了这一领域的大门。龚玉兵等^[65]采用LC技术在低碳钢基板上制备了FeCoCrMoCBY非晶涂层,研究发现随着脉冲频率的降低,非晶化程度提高,涂层显微硬度先增加后减小,耐腐蚀性能先提高后降低。当脉冲频率为1.0 Hz时可能因为纳米晶的存在涂层显微硬度最高,耐腐蚀性能最好。修强^[66]采用LC技术在不同条件下,以低碳钢为基底制备了Fe₄₁Cr₁₅C₁₅Mo₁₄Co₇B₆Y₂非晶合金。随着激光功率的增加,熔池规模增大,涂层的稀释率增加。与扫描速度和送粉率相比,激光功率对熔覆层的表面形貌和稀释率的影响更大。随后还发现将铜粉末加入涂层材料中,铜-铁基非晶复合涂层呈现出网状结构,球状铜均匀分布在其中,有效改善了涂层的应力分布,降低裂纹及其他缺陷发生的概率。

Hou等^[67]利用LC技术在3Cr13不锈钢上制备了Fe_{45.8}Mo_{24.2}Cr_{14.7}Co_{7.8}C_{3.2}非晶合金涂层,该涂层由上部的非晶相及底部的柱状晶体组成,非晶相的体积分数为52.8%,显著的元素稀释现象导致底部出现晶体,同时涂层硬度为基体的6倍。马澍^[68]以TC4为基体材料,利用LC技术制备了Fe-Cr-Ti-Mo-C-W非晶涂层,涂层在制备过程中发生了结晶化,形成了较多的Fe₃C和(Cr, Mo, Fe)固溶体组织,产生了明显的固溶强化作用,进而提高了涂层的表面硬度,但也发现过

多的Fe₃C会降低涂层的抗空蚀能力。王永田等^[69]在铁基非晶粉末中添加了硼粉末(20%~80%),并采用LC技术将其制备为涂层,研究发现添加高含量的硼粉末可以形成陶瓷颗粒与非晶相协同作用,显著提升涂层显微硬度。

3 铁基非晶合金涂层的耐腐蚀抗磨损性能及其应用

铁基非晶合金涂层的性能研究是目前表面工程领域最受关注的热点之一。铁基非晶合金涂层具有低成本、高硬度、优异的抗磨损和耐腐蚀性能,可以有效地保护基体材料并延长其使用寿命,具有广阔的应用前景。美国很早就开始投资启动铁基非晶合金涂层的研究,重点研究高性能非晶涂层在水面舰艇的耐腐蚀、抗磨损部件以及核辐射防护等方面的应用。以下主要介绍铁基非晶合金涂层的性能、应用及相关的研究进展。

3.1 铁基非晶合金涂层的摩擦学性能

鉴于铁基非晶合金涂层的非晶结构特性及其应用场景,其摩擦学性能尤为出色。随着工业生产对耐磨减摩材料的需求越来越迫切,国内外学者对其耐磨性能及磨损机理开展了广泛而深入的研究。

铁基非晶合金涂层的摩擦学性能受多种因素影响,包括制备工艺、基体材料、非晶含量、孔隙率及后续处理等。因此,针对不同应用领域,可以通过调整这些因素来优化其摩擦学性能。Ham等^[70]使用Fe_{46.8}Mo_{30.6}Cr_{16.6}C_{4.3}B_{1.7}成分的金属粉末,采用大气等离子喷涂、超音速火焰喷涂和真空等离子体喷涂(vacuum plasma spraying, VPS)制备了铁基非晶合金涂层。研究表明,APS和HVOF制备的涂层中,在沉积粒子边界处观察到一些Fe-Cr基氧化物,VPS制备的涂层中则几乎无氧化物且无晶化结构。VPS制备的涂层相比采用APS和HVOF制备的涂层具有最高的硬度值,平均值为2403.5HV,且硬度偏差仅为13.9HV,涂层各区域力学性能相对更加均匀。3种涂层的耐磨性能远高于基体,VPS所制备涂层的耐磨性能分别是APS涂层和HVOF涂层的30.7倍和2.18倍,进一步研究发现,在VPS制备涂层的磨损区域,涂层内没有裂纹,在磨损过程中产生的氧化物起到了固体润滑的作用,使得该涂层耐磨性能优异。Xie等^[71]采用等离子喷涂技术、超音速火焰喷涂技术和爆炸喷涂技术在不锈钢上制备了Fe₄₈Mo₁₄Cr₁₅Y₂C₁₅B₆铁基非晶涂层,分别缩写为PS涂层、HS涂层和DS涂层。DS涂层在3种涂层中具有最低的孔隙率和最高的非晶含

量。当工作温度较低或者金属颗粒熔融得更充分时,涂层的非晶含量会更高。3种涂层的耐磨性能优于不锈钢基体,HS涂层和DS涂层的磨损率只有不锈钢基体材料的1/4,随着滑动速度的增加,涂层和基板的磨损率均逐渐提高。但是HS涂层和DS涂层的提高速度却远低于PS涂层和基体材料。PS涂层磨损机理为疲劳磨损伴随黏着磨损,HS涂层和DS涂层磨损机理为典型的疲劳磨损。

除了制备工艺不同会使得涂层的摩擦学性能有所差异外,在制备过程中添加其他成分材料或调整制备工艺参数同样会对涂层的摩擦学性能产生直接影响。吴龙金等^[72]采用激光熔覆技术,在12Cr1MoV钢基体上制备了添加质量分数0%~1.5%CeO₂的铁基非晶合金涂层。研究发现CeO₂的加入使得涂层的缺陷减少,成分更加均匀且显微硬度有所提升。添加CeO₂质量分数为1.0%时涂层平均摩擦因数及摩擦磨损质量损失最小且显著低于基材,加入适量CeO₂可以有效细化涂层组织,提高涂层强韧性。Luo等^[73]采用APS技术不同喷涂功率下(30,35,40 kW),在T91钢基板上制备了铁基合金涂层。实验结果表明,随着等离子体喷涂功率的增加,涂层的孔隙率和非晶含量逐渐下降。这是因为温度和速度较高时,合金粒子在撞击基底后会产生足够的变形,能够更紧密地堆叠,导致微观结构致密,孔隙率低。在40 kW的电弧功率下,涂层的显微硬度最高,具有更紧凑的表面结构和更分散的 α -Fe颗粒,与低电弧功率下的涂层相比,高电弧功率下的涂层在高温环境下的耐磨性能和抗氧化性能更好。Hou等^[74]采用激光熔覆技术,使用不同激光扫描速度在3Cr13不锈钢基板上制备了Fe_{46.8}Mo_{22.7}Cr_{13.6}Co_{7.6}C_{4.8}B_{2.3}Y_{1.2}Si_{1.0}非晶合金涂层,在3种扫描速度下,涂层比基底具有更高的硬度和耐磨性。随着扫描速度的提高,涂层的硬度和耐磨性由于微观结构的变化而逐渐降低。当扫描速度为6 mm/s时,涂层是非晶和晶体的混合物,高硬度非晶相的形成使其具有最高的耐磨性;当扫描速度为8 mm/s时,涂层主要由块状晶粒结构组成,涂层中存在高硬度的Mo₂C, M₇C₃碳化物,因其硬度较高造成了明显的磨料磨损;而当扫描速度为10 mm/s时,涂层则完全由树突状结构组成,硬度较低,涂层的耐磨性明显降低,且磨损后表面出现大量氧化物,表明发生了严重的氧化磨损。

在涂层制备过程中通过预处理或后处理的方式提高涂层摩擦学性能也是目前的研究热点之一。Al-Abboodi等^[75]采用HVOF技术制备了Fe_{49.7}Cr₁₈Mn_{1.9}Mo_{7.4}W_{1.6}B_{15.2}C_{3.8}Si_{2.4}非晶涂层,并在650℃和800℃下

进行真空热处理。结果表明,真空热处理能提高涂层10%~30%的硬度值以及涂层的耐磨性能。650℃真空热处理后的涂层表现出优异的摩擦磨损性能,该涂层未发生黏着磨损甚至无明显磨痕,反之,800℃真空热处理后的涂层,磨损表面出现裂纹,从而影响了其耐磨性能。李旭等^[76]采用冷喷涂技术在铝合金基体表面制备铁基非晶涂层,制备前对Fe_{87.4}Cr_{2.5}Si_{6.8}B_{2.4}C_{0.9}非晶合金粉末使用液氮-室温循环深冷处理工艺进行实验预处理。结果表明,深冷处理使得所制备涂层厚度增加,涂层内非晶颗粒分布均匀,并且颗粒绝大部分发生了有效变形,非晶颗粒的有效堆积,使得涂层质量提升。所制得非晶涂层拥有远高于基体的耐磨性,未经深冷处理的涂层与经深冷处理的涂层的质量磨损分别是基体的15.7%与11.8%,非晶涂层中的非晶颗粒有效抑制了对磨球的切削作用。由此可知,深冷处理使涂层质量提升,因此,涂层的耐磨性能相比于未经深冷处理的涂层更好。

3.2 铁基非晶合金涂层的耐腐蚀性能

铁基非晶合金涂层具有短程有序、长程无序的非晶结构,不存在位错、晶界等晶体缺陷,涂层整体成分均匀,因此具有优异的耐腐蚀性能。涂层被大量应用于水面舰艇的易腐蚀部件表面,可以大幅提高部件的寿命,降低损耗,节约资源。

Lee等^[77]采用HVOF技术制备Fe₄₅Cr₁₉Mo₁₇C₈B₁₁非晶涂层,研究其在海水环境中不同极化电位条件下的腐蚀磨损行为。结果发现,腐蚀反应是从涂层的孔、裂纹延伸到涂层内部的层状结构开始的,从而造成涂层的层状剥落。涂层中因腐蚀造成的质量损失随着极化电位的增大而增加,当极化电位高达+1000 mV_{SCE}时,涂层的质量损失仅为33 mg,表明该铁基非晶合金涂层具有优异的耐腐蚀能力。在低电位条件下,该涂层通过铬的氧化生成氧化铬,形成钝化保护层。随着极化电位的增大,氧化铬层进一步腐蚀形成三氧化铬,从而失去其保护作用,而后由二氧化钼和三氧化钼钝化层形成钼酸盐保护涂层,从而保证了涂层的耐腐蚀性能。姚莹等^[78]研究了在高温高压的超临界CO₂环境下SAM2X5铁基非晶合金与13Cr马氏体不锈钢的耐腐蚀性能。结果表明,13Cr马氏体不锈钢表现出较为严重的腐蚀现象,形成了明显的腐蚀沟槽和点蚀坑;而SAM2X5铁基非晶合金表面因Si和Cr等元素的协同作用,形成了稳定且均匀的钝化膜,从而表现出优异的耐腐蚀能力。

Liu等^[79]采用超音速等离子喷涂技术制备了铁基非晶合金涂层,研究其在不同退火温度下(350,450,550℃和650℃)处理1 h后,在3.5%NaCl溶液中的耐

腐蚀性能。结果表明,随着退火温度的升高,涂层中的氧化物含量和裂纹数量明显增加,涂层的耐腐蚀性能明显降低,但同时涂层的显微硬度明显提升。当热处理温度为 650 ℃时,涂层中出现了许多结晶相进而提升了涂层的显微硬度。Liu 等^[80]分别用硬脂酸、磷酸铝和铈盐 3 种密封剂对铁基非晶合金涂层进行密封处理,研究密封处理对混有 2% 沙子的 3.5% NaCl 溶液中铁基非晶合金涂层腐蚀行为的影响。研究发现,经过密封处理后涂层孔隙和缺陷减少,表面粗糙度降低。硬脂酸和铈盐密封的涂层在动态腐蚀下表面被剥离降低了保护作用,磷酸铝密封的涂层只有少量磷酸铝被去除,磷酸铝密封的涂层表现出最好的抗侵蚀耐腐蚀性能,这是由于磷酸铝在超声波的能量下可以渗透到涂层的微孔和微裂纹中达到深层渗透的目的,从而阻碍了腐蚀介质的扩散。而硬脂酸密封的涂层在静态下具有最好的耐腐蚀性能,可以用于密封静态工作条件下的多孔涂层。

Lu 等^[81]研究了不同 NaCl 浓度和温度对铁基非晶合金涂层耐腐蚀性能的影响,结果发现,随着温度和 NaCl 浓度的升高,无源电流显著上升,点蚀电位明显下降,导致涂层的钝化指数和极化阻力降低,形成的氧化铬被动膜减少,从而削弱了钝化层的保护性能,导致腐蚀扩散更加迅速,降低了涂层的耐腐蚀性能。顾鹏等^[82]采用电弧喷涂技术在不同的喷涂电压(27.9~32.5 V)与送丝速度(10~60 mm/s)的条件下制备了铁基非晶涂层,研究发现,在恒定送丝速度(30 mm/s)条件下,涂层腐蚀电流密度随喷涂电压的升高逐渐降低。喷涂电压升高,涂层粒子充分熔化快速冷却,制得涂层非晶含量高,从而使涂层耐腐蚀性能得到提升。在恒定喷涂电压(32.5 V)条件下,涂层腐蚀电流密度随送丝速度的加快先降低后升高。送丝速度过慢会导致喷涂粒子搭接不紧密,表面结构不致密且孔隙率高,使得耐腐蚀性能变差;送丝速度过快会导致喷涂粒子熔融不充分,降低了沉积率,使得涂层非晶含量下降,耐腐蚀性能不理想;在送丝速度为 30 mm/s 条件下,涂层质量最佳,非晶含量最高,耐腐蚀性能最好。

3.3 铁基非晶合金涂层的应用

关于铁基非晶合金涂层的应用,最引人注目的就是美国国防部 DARPA 投资数千万美元开展的“Navy Advanced Amorphous Coating”研究计划^[83-86],该计划中成功制备了 $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 和 $\text{Fe}_{49.7}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{1.9}\text{Mo}_{7.4}\text{W}_{1.6}\text{B}_{15.2}\text{C}_{3.8}\text{Si}_{2.4}$ 两种成分的铁基非晶合金,这两种合金均采用 HVOF 技术制备涂层,研究发现两种涂层对于中子展现出优异的吸收能力,该涂层在核废料

储存罐内壁能保持 4000 年以上的有效工作期,因此,在运输、存储核废料和核电站建设方面有着广阔的前景。同时两种涂层还具有优异的耐腐蚀抗磨损能力,喷涂于舰艇的关键部件可以有效延长其使用寿命。美国科盾(天津)公司将其制备的非晶涂层柱塞产品安装于均质机中应用在其他行业。在强酸性溶液环境下工作 1 年后,柱塞表面未见明显被腐蚀部分,实际工作寿命为传统无涂层塞柱的数倍,具有高的性价比和显著的经济效益^[87]。

铁基非晶合金涂层作为骨植入材料的耐腐蚀层也是热门的研究领域之一。何鹏^[88]采用 HVOF 技术在骨植入材料 ZK60A 镁合金表面沉积 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{19}\text{B}_{13}$ 非晶涂层,以此改善镁合金的耐腐蚀性能,研究发现,拥有涂层的镁合金腐蚀速率远低于单一镁合金腐蚀速率,符合骨损伤愈合前期的降解速率要求,可以被人体所接受,同时还发现在浸泡环境下涂层具有优异的类羟基磷灰石形成能力,其成分与人体骨骼中的矿物元素相似,有利于阻止身体产生排异反应,有效延长骨植入材料的使用寿命,显著提高其安全性。

近年来,铁基非晶合金涂层因其极低的导热系数和高的断裂韧性,被广泛认为是多种新兴工业应用中能源转换的关键技术。Hauer 等^[89]制备铁基非晶合金涂层应用于液氢(LH2)罐和其他低温环境的绝缘涂层,通过测量电导率、孔隙率以及热扩散系数,发现低温应力和残余应力对涂层的性能没有影响,涂层的超低孔隙率、低缺陷率、低氧化含量以及优异的绝缘能力,使其成为这些严苛工作环境的理想选择。

铁基非晶合金涂层有着巨大的应用潜力,倪晓俊等^[90]采用 $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{36}\text{B}_{20}\text{Nb}_4\text{Si}_4$ 合金粉末,在 H62 铜板和铝管表面制备了厚度为 0.2~0.3 mm 的非晶合金涂层,所制得的样品对直流磁场和高频电磁场均具有良好的屏蔽性能,是一种有潜力的兼具耐磨损和电磁屏蔽的复合功能材料,并能应用于众多场合。截至目前,铁基非晶合金涂层在推动工业发展方面仍在进行中,实现量产并促进工程应用的实例并不是很多,但铁基非晶涂层出色的耐磨性和抗腐蚀性可有效延长设备使用寿命,降低成本并提高经济效益,同时可以应对众多复杂且严峻的工况环境,已得到制造业与再制造业从业者的广泛认可。

4 总结与展望

铁基非晶合金涂层经过 30 多年的深入研究,在其材料体系、制备工艺、力学性能及耐腐蚀抗磨损性能等方面积累了大量的实验数据与基础理论。本文综

述了铁基非晶涂层的研究进展,介绍了典型的铁基非晶涂层性能、合金体系及分类,重点阐述了热喷涂、激光熔覆和冷喷涂 3 种制备铁基非晶合金涂层技术、性能发展及应用现状。目前制备的铁基非晶合金涂层非晶形成能力已基本可以满足工作要求并可以有效提升相应工件的工作寿命,但仍然存在常温下脆性明显、热稳定性差、孔隙和氧化物等缺陷较多、成分不好精准调控以及涂层中残余应力较大等亟须解决的问题,因此,尚需进一步深入研究。针对铁基非晶合金涂层目前的研究进展及所面临的问题,未来的研究可以集中在以下方面:

(1)继续深入研究涂层非晶形成的本质和机理。非晶形成过程十分复杂,尚有许多目前未能观测到的影响因素,非晶形成的基本微观物理过程和本质机理仍在探索中。目前关于非晶合金涂层的形成机理仍然沿用大块非晶形成理论。涂层非晶形成的过程会直接影响涂层的非晶含量,而非晶含量与涂层性能有直接联系,因此,继续深入研究涂层非晶形成本质和机理至关重要。

(2)建立铁基非晶合金材料体系与适用的工作环境的匹配关系。铁基非晶合金涂层的性能受涂层成分影响,可以根据已有研究基于工作环境所需要的性能针对性地进行成分调控及元素选择,并形成体系对应关系,充分利用所添加元素,同时可以整合已有的铁基非晶合金材料与其应用场景建立数据库,方便于应用、查阅、归纳,使研究步骤与应用过程做到联动,节省资源的同时可以加快研发速度,推动涂层应用。

(3)研发专用于制备涂层的铁基非晶合金材料。涂层制备过程中的氧化行为和调控机制尚不明确,采用上述制备方法最终得到的涂层成分与原始合金粉末成分有出入,这使得涂层的性能始终达不到最初设计的效果。因此,结合不同制备工艺的特点,设计能够在不同条件下制备出高非晶含量、低孔隙率、高耐腐蚀抗磨损的铁基非晶合金材料体系显得尤为重要。

(4)铁基非晶合金涂层的组成、制备工艺、涂层质量、预处理、后处理方法等都会直接影响涂层的性能。通过添加其他材料粉末组成复合涂层、探索高效绿色且具有高非晶形成能力的制备工艺以及采用封存、深冷处理等预处理或后处理方法提高涂层性能,开发出具有更高综合性能的铁基非晶合金涂层仍然是该领域的重要目标。

参考文献

[1] 徐滨士,朱绍华,刘世参. 材料表面工程技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2014.

XU B S, ZHU S H, LIU S C. Material surface engineering technology[M]. Harbin:Harbin Institute of Technology Press, 2014.

[2] KLEMENT W, WILLENS R H, DUWEZ P O L. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys[J]. Nature, 1960, 187(4740): 869-870.

[3] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. Acta Materialia, 2000, 48(1): 279-306.

[4] 王允,罗强,焦津,等. 铁基非晶合金涂层在氯化钠溶液中的腐蚀行为研究[J]. 金属功能材料, 2015, 22(1): 1-5.

WANG Y, LUO Q, JIAO J, et al. The corrosion behavior of Fe-based amorphous alloy coating in sodium chloride solution[J]. Metallic Functional Materials, 2015, 22(1): 1-5.

[5] COHEN M H, TURNBULL D. Composition requirements for glass formation in metallic and ionic systems[J]. Nature, 1961, 189(4759): 131-132.

[6] GREER A L. Confusion by design[J]. Nature, 1993, 366(6453): 303-304.

[7] INOUE A, ZHANG T, CHEN M W, et al. Formation and properties of Zr-based bulk quasicrystalline alloys with high strength and good ductility[J]. Journal of Materials Research, 2000, 15(10): 2195-2208.

[8] WHANG S H. New prediction of glass-forming ability in binary alloys using a temperature-composition map[J]. Materials Science and Engineering, 1983, 57(1): 87-95.

[9] WANG W H. Roles of minor additions in formation and properties of bulk metallic glasses[J]. Progress in Materials Science, 2007, 52(4): 540-596.

[10] 王增睿. 基于团簇加连接原子模型的 Ti-Cu 基块体非晶合金成分设计[D]. 大连:大连理工大学, 2020.

WANG Z R. Composition design of Ti-Cu-based bulk amorphous alloys based on cluster plus connected atoms model[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.

[11] LI R, PANG S, MA C, et al. Influence of similar atom substitution on glass formation in (La-Ce)-Al-Co bulk metallic glasses[J]. Acta Materialia, 2007, 55(11): 3719-3726.

[12] 靳娟,纪秀林,段峻,等. 冷热循环处理对 Fe 基块体非晶合金摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2022, 42(4): 690-699.

JIN J, JI X L, DUAN J, et al. Effect of cryogenic-thermal cycling treatment on the tribological properties of Fe-based bulk amorphous alloy[J]. Tribology, 2022, 42(4): 690-699.

[13] CHANG L J, FANG G R, JANG J S C, et al. Mechanical properties of the hot-pressed amorphous $Mg_{65}Cu_{20}Y_{10}Ag_5/nanoZrO_2$ composite alloy[J]. Materials Transactions, 2007, 48(7): 1797-1801.

[14] 王秀雨,程江波,葛云云,等. 镁合金表面再制造 AlCoTi 非晶涂层组织及力学性能研究[J]. 机械工程学报, 2023, 59(7): 367-374.

WANG X Y, CHENG J B, GE Y Y, et al. Microstructure and mechanical properties of the AlCoTi amorphous coating for magnesium alloy remanufacturing[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2019, 59(7): 367-374.

[15] 慕鑫鹏,王文健,祝毅,等. 两种激光熔覆涂层对轮轨材料磨损

- 与损伤性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2020, 40(2): 225-233.
- MU X P, WANG W J, ZHU Y, et al. Effects of two laser cladding coatings on wear and damage properties of wheel/rail materials[J]. Tribology, 2020, 40(2): 225-233.
- [16] INOUE A, NISHIYAMA N, KIMURA H. Preparation and thermal stability of bulk amorphous $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ alloy cylinder of 72 mm in diameter[J]. Materials Transactions, JIM, 2007, 38(2): 179-183.
- [17] JIA P, GUO H, LI Y, et al. A new Cu-Hf-Al ternary bulk metallic glass with high glass forming ability and ductility [J]. Scripta Materialia, 2006, 54(12): 2165-2168.
- [18] 王新洪, 张敏, 邹增大, 等. 激光熔覆 TiCp/Ni 基合金复合涂层的显微组织与性能[J]. 机械工程学报, 2003, 39(2): 37-41.
- WANG X H, ZHANG M, ZOU Z Z, et al. Microstructure and properties of laser clad TiCp/Ni-based alloys composite coating [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2003, 39(2): 37-41.
- [19] 陈磊, 徐荣正, 张利, 等. Zr 基非晶夹层对 Al/TA1 异种金属电子束焊接接头组织和性能的影响[J]. 材料导报, 2023, 37(8): 80-83.
- CHEN L, XU R Z, ZHANG L, et al. Effects of Zr-based amorphous alloy interlayer on microstructure and properties of Al/TA1 dissimilar metals electron beam welded joints[J]. Materials Reports, 2023, 37(8): 80-83.
- [20] 梁秀兵, 程江波, 冯源, 等. 铁基非晶涂层的研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(9): 1-12.
- LIANG X B, CHENG J B, FENG Y, et al. Research progress on Fe-based amorphous coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(9): 1-12.
- [21] 张勇. 非晶和高熵合金[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- ZHANG Y. Amorphous and high entropy alloys[M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [22] LU Z P, LIU C T, THOMPSON J R, et al. Structural amorphous steels [J]. Physical Review Letters, 2004, 92(24): 245503.
- [23] PONNAMBALAM V, POON S J, SHIFLET G J. Fe-Mn-Cr-Mo-(Y, Ln)-C-B (Ln = Lanthanides) bulk metallic glasses as formable amorphous steel alloys [J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(10): 3046-3052.
- [24] CHENG J B, LIANG X B, WANG Z H, et al. Microstructure and mechanical properties of FeBSiNb metallic glass coatings by twin wire arc spraying [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(4): 471-477.
- [25] CHENG J B, LIU Q, SUN B, et al. Structural and tribological characteristics of nanoscale FePSiNb coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26: 530-538.
- [26] PONNAMBALAM V, POON S J, SHIFLET G J, et al. Synthesis of iron-based bulk metallic glasses as nonferromagnetic amorphous steel alloys [J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(6): 1131-1133.
- [27] 王海斗, 朱丽娜, 徐滨士. 纳米压痕法测量等离子喷涂铁基涂层表面的残余应力[J]. 机械工程学报, 2013, 49(7): 1-4.
- WANG H D, ZHU L N, XU B S. Measurement of residual stress of plasma sprayed Fe-based coating by nanoindentation [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2013, 49(7): 1-4.
- [28] CHU Z, DENG W, ZHENG X, et al. Corrosion mechanism of plasma-sprayed Fe-based amorphous coatings with high corrosion resistance [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2020, 29: 1111-1118.
- [29] 谭礼明, 杨凯, 袁建辉, 等. Fe-Cr-Mo-B-C-P 非晶合金涂层的非等温晶化动力学[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 141-150.
- TAN L M, YANG K, YUAN J H, et al. Kinetics of non-isothermal crystallization of Fe-Cr-Mo-B-C-P amorphous alloy coatings [J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 141-150.
- [30] ZHANG H, GONG Y, ZHANG B, et al. Corrosion and algal adhesion behaviors of HVOF-sprayed Fe-based amorphous coatings for marine applications [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2019, 28: 283-290.
- [31] 单诗琦. 新型 FeCrP NiMoCSiB 非晶合金涂层的摩擦磨损性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2022.
- SHAN S Q. Study on friction and wear properties of novel FeCrP NiMoCSiB amorphous alloy coating [D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2022.
- [32] ZHANG Y, DONG Y, LIU L, et al. High filling alumina/epoxy nanocomposite as coating layer for Fe-based amorphous powder cores with enhanced magnetic performance [J]. Journal of Materials Science, 2019, 30: 14869-14877.
- [33] SHEN J, CHEN Q, SUN J, et al. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBy alloy [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(15): 279.
- [34] 梁秀兵, 王慧, 商俊超, 等. FeCrBSiNb 非晶涂层的制备及其性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(1): 101-106.
- LIANG X B, WANG H, SHANG J C, et al. Fabrication and properties of FeCrBSiNb amorphous coating [J]. China Surface Engineering, 2017, 30(1): 101-106.
- [35] MECH R, GAŚSIOREK J, ŁASZCZ A, et al. Influence of the Nb and V addition on the microstructure and corrosion resistance of the Fe-B-Co-Si alloy [J]. Materials, 2021, 14(14): 4045.
- [36] ZHOU Y Y, MA G Z, WANG H D, et al. Microstructures and tribological properties of Fe-based amorphous metallic coatings deposited *via* supersonic plasma spraying [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26: 1257-1267.
- [37] MA H R, LI J W, CHANG C T, et al. Passivation behavior of Fe-based amorphous coatings prepared by high-velocity air/oxygen fuel processes [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26: 2040-2047.
- [38] WANG W, ZHANG C, ZHANG Z W, et al. Toughening Fe-based amorphous coatings by reinforcement of amorphous carbon [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 4084.
- [39] 李春燕, 丁娟强, 朱福平, 等. 热喷涂技术制备铁基非晶涂层的研究进展[J]. 功能材料, 2018, 49(12): 12056-12061.
- LI C Y, DING J Q, ZHU F P, et al. Research progress of Fe-based amorphous coating prepared by thermal spraying technology [J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(12): 12056-12061.
- [40] MIURA H, ISA S, OMURO K. Production of amorphous iron-

- nickel based alloys by flame-spray quenching and coatings on metal substrates[J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1984, 25(4): 284-291.
- [41] KISHITAKE K, ERA H, OTSUBO F. Thermal-sprayed Fe-10CM3P-7C amorphous coatings possessing excellent corrosion resistance[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1996, 5(4): 476-482.
- [42] BRANAGAN D J, SWANK W D, HAGGARD D C, et al. Wear-resistant amorphous and nanocomposite steel coatings[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32: 2615-2621.
- [43] IQBAL A, SIDDIQUE S, MAQSOOD M, et al. Comparative analysis on the structure and properties of iron-based amorphous coating sprayed with the thermal spraying techniques[J]. Coatings, 2020, 10(10): 1006.
- [44] 杨曦, 马文, 韩继鹏, 等. HVOF 制备铁基非晶涂层及其耐磨耐腐蚀性能[J]. 陶瓷学报, 2019, 40(5): 619-623.
- YANG X, MA W, HAN J P, et al. Preparation of Fe-based amorphous coating by HVOF and its wear and corrosion resistance[J]. Journal of Ceramics, 2019, 40(5): 619-623.
- [45] SUN Y, WANG W, LI H, et al. High-performance HVOF-sprayed Fe-based amorphous coating on LA141 magnesium alloy via optimizing oxygen flow and kerosene flow[J]. Materials, 2021, 14(17): 4786.
- [46] 刘孝青. 超音速火焰喷涂铁基复合涂层的制备及其耐磨耐蚀性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
- LIU X Q. Preparation and wear and corrosion resistance of supersonic flame sprayed iron matrix composite coating[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022.
- [47] ZHOU Z, WANG L, HE D Y, et al. Microstructure and electrochemical behavior of Fe-based amorphous metallic coatings fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(1/2): 344-350.
- [48] KOBAYASHI A, YANO S, KIMURA H, et al. Fe-based metallic glass coatings produced by smart plasma spraying process[J]. Materials Science and Engineering: B, 2008, 148(1/3): 110-113.
- [49] PANDEY K K, SINGH P, PATHAK A, et al. Tailoring the mechanical, tribological and corrosion behavior of Fe-based metallic glass coating synthesized using atmospheric plasma spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2022, 31(4): 1342-1354.
- [50] 章昕怡. 等离子喷涂铁基非晶合金涂层的摩擦学性能与疏水性研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2021.
- ZHANG X Y. Study on tribological and hydrophobic properties of Fe-based amorphous alloy coatings sprayed by plasma spraying[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2021.
- [51] 欧献. 超音速等离子喷涂陶瓷涂层的工艺优化及耐磨性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- OU X. Study on process optimization and wear resistance of supersonic plasma sprayed ceramic coating[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [52] 朴钟宇, 徐滨士, 王海斗. 等离子喷涂铁基涂层的疲劳磨损裂纹行为[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(1): 56-60.
- PIAO Z Y, XU B S, WANG H D. Behavior of rolling contact fatigue crack of plasma sprayed Fe-based coating[J]. Tribology, 2011, 31(1): 56-60.
- [53] CHU Z, ZHENG X, ZHANG C, et al. Study the effect of AT13 addition on the properties of AT13/Fe-based amorphous composite coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 379: 125053.
- [54] CHENG J B, LIANG X B, XU B S, et al. Formation and properties of Fe-based amorphous/nanocrystalline alloy coating prepared by wire arc spraying process[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355(34/36): 1673-1678.
- [55] 颜月梅, 魏先顺, 江浩然, 等. 电弧喷涂铁基非晶合金涂层的组织与摩擦磨损性能研究[J]. 热加工工艺, 2018, 47(8): 117-121.
- YAN Y M, WEI X S, JIANG H R, et al. Research on microstructure and friction and wear properties of Fe-based amorphous alloy coatings prepared by arc spraying[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(8): 117-121.
- [56] LIN J, WANG Z, CHENG J, et al. Evaluation of cavitation erosion resistance of arc-sprayed Fe-based amorphous/nanocrystalline coatings in NaCl solution[J]. Results in Physics, 2018, 12: 597-602.
- [57] ZHOU Z, WANG L, WANG F C, et al. Formation and corrosion behavior of Fe-based amorphous metallic coatings prepared by detonation gun spraying[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 2009, 19(Suppl 3): 634-638.
- [58] 欧阳晟, 储志强, 唐求豪, 等. 爆炸喷涂铁基非晶涂层的微观结构和纳米压痕行为[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2020, 25(6): 480-485.
- OUYANG S, CHU Z Q, TANG Q H, et al. Microstructure and nano-indentation behavior of detonation sprayed iron-based amorphous coating[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2020, 25(6): 480-485.
- [59] WANG Q, HAN P, YIN S, et al. Current research status on cold sprayed amorphous alloy coatings: a review[J]. Coatings, 2021, 11(2): 206.
- [60] AJDELSZTAJN L, LAVERNIA E J, JODOIN B, et al. Cold gas dynamic spraying of iron-base amorphous alloy[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2006, 15: 495-500.
- [61] YOON S, KIM J, BAE G, et al. Formation of coating and tribological behavior of kinetic sprayed Fe-based bulk metallic glass[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509(2): 347-353.
- [62] 王璐, 王强, 毛轩. 冷喷涂铁基非晶涂层的组织及摩擦性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2020, 43(6): 6-11.
- WANG L, WANG Q, MAO X. Microstructure and friction properties of cold sprayed Fe-based amorphous coating[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2020, 43(6): 6-11.
- [63] 毛轩. 冷喷涂铁基非晶合金涂层的制备及组织性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2022.

- MAO X. Preparation and microstructure properties of cold sprayed iron-based amorphous alloy coatings[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2022.
- [64] JONES H. Observations on a structural transition in aluminium alloys hardened by rapid solidification[J]. *Materials Science and Engineering*, 1969, 5(1):1-18.
- [65] 龚玉兵, 王善林, 黄勇, 等. 脉冲频率对激光熔覆 Fe-CoCrMoCBY 涂层组织与性能的影响[J]. *稀有金属*, 2017, 41(10):1117-1124.
- GONG Y B, WANG S L, HUANG Y, et al. Microstructure and properties of laser cladding FeCoCrMoCBY coating with different pulse frequencies[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2017, 41(10): 1117-1124.
- [66] 修强. 铜添加对激光熔覆铁基非晶涂层组织性能影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2022.
- XIU Q. Add copper on laser cladding iron-based amorphous coating organization performance [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2022.
- [67] HOU X C, DU D, WANG K M, et al. Microstructure and wear resistance of Fe-Cr-Mo-Co-C-B amorphous composite coatings synthesized by laser cladding[J]. *Metals*, 2018, 8(8): 622.
- [68] 马澍. 基于激光熔覆的铁基非晶/微晶复合涂层的空蚀行为研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
- MA S. Cavitation erosion behavior of iron-based amorphous/microcrystalline composite coatings based on laser cladding[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2022.
- [69] 王永田, 魏啸天, 赵伟璠, 等. 高硼含量的铁基非晶复合涂层的制备与性能研究[J]. *材料导报*, 2021, 35(增刊1): 425-428.
- WANG Y T, WEI X T, ZHAO Y F, et al. Study on preparation and property of the Fe-based amorphous composite coating with high boron content[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(Suppl 1): 425-428.
- [70] HAM G S, KIM K W, CHO G S, et al. Fabrication, microstructure and wear properties of novel Fe-Mo-Cr-C-B metallic glass coating layers manufactured by various thermal spray processes[J]. *Materials & Design*, 2020, 195: 109043.
- [71] XIE L, WANG Y M, XIONG X, et al. Comparison of microstructure and tribological properties of plasma, high velocity oxygen fuel and detonation sprayed coatings from an iron-based powder[J]. *Materials Transactions*, 2018, 59(10): 1591-1595.
- [72] 吴龙金, 苏杨彬, 郭岩. CeO₂ 加入含量对铁基合金涂层显微组织和摩擦学性能的影响[J]. *材料保护*, 2023, 56(9): 83-89.
- WU L J, SU Y B, GUO Y. Effect of CeO₂ adding content on the microstructure and tribological properties of iron-based alloy coatings[J]. *Materials Protection*, 2023, 56(9): 83-89.
- [73] LUO J H, SHI N, XING Y Z, et al. Effect of arc power on the wear and high-temperature oxidation resistances of plasma-sprayed Fe-based amorphous coatings[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2019, 38: 639-646.
- [74] HOU X C, DU D, CHANG B H, et al. Influence of scanning speed on microstructure and properties of laser clad Fe-based amorphous coatings[J]. *Materials*, 2019, 12(8): 1279.
- [75] AL-ABBOODI H, FAN H, MHMOOD I A, et al. The dry sliding wear rate of a Fe-based amorphous coating prepared on mild steel by HVOF thermal spraying[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 1682-1691.
- [76] 李旭, 王强, 毛轩, 等. 冷喷涂铁基非晶复合涂层的制备、微观组织及摩擦性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(6): 2186-2193.
- LI X, WANG Q, MAO X, et al. Preparation, microstructure and friction properties of cold sprayed Fe-based amorphous composite coating[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(6): 2186-2193.
- [77] LEE C Y, SHEU H H, TSAY L W, et al. The effect of heat treatment on the corrosion resistance of Fe-based amorphous alloy coating prepared by high velocity oxygen fuel method[J]. *Materials*, 2021, 14(24): 7818.
- [78] 姚莹, 杨柏俊, 张锁德, 等. 铁基非晶合金和 13Cr 不锈钢在超临界 CO₂ 环境的腐蚀行为[J]. *中国表面工程*, 2023, 36(1): 85-94.
- YAO Y, YANG B J, ZHANG S D, et al. Corrosion behavior of Fe-based amorphous alloys and 13Cr stainless steels under supercritical CO₂ environment[J]. *China Surface Engineering*, 2023, 36(1): 85-94.
- [79] LIU S, ZHU Y, LAI X, et al. Influence of different heat treatment temperatures on the microstructure, corrosion, and mechanical properties behavior of Fe-based amorphous/nanocrystalline coatings[J]. *Coatings*, 2019, 9(12): 858.
- [80] LIU M, WANG Z, HU H, et al. Effect of sealing treatments on erosion-corrosion of a Fe-based amorphous metallic coating in 3.5 wt. % NaCl solution with 2 wt. % sand[J]. *Metals*, 2022, 12(4): 680.
- [81] LU W, WANG D, WANG Q, et al. Sensitivity of corrosion behavior for Fe-based amorphous coating to temperature and chloride concentration[J]. *Coatings*, 2021, 11(3): 331.
- [82] 顾鹏, 孙瑜, 纪秀林. 电弧喷涂铁基非晶涂层的制备及其冲蚀磨损性能研究[J]. *材料保护*, 2018, 51(5): 1-6.
- GU P, SUN Y, JI X L. Preparation of Fe-based amorphous coating deposited by arc spraying and evaluation of its erosive wear properties[J]. *Materials Protection*, 2018, 51(5): 1-6.
- [83] FARMER J, CHOI J S, SAW C, et al. Iron-based amorphous metals: high-performance corrosion-resistant material development[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, 40: 1289-1305.
- [84] FARMER J C, HASLAM J J, DAY S D, et al. Corrosion resistance of thermally sprayed high-boron iron-based amorphous-metal coatings: Fe_{49.7}Cr_{17.7}Mn_{1.9}Mo_{7.4}W_{1.6}B_{15.2}C_{3.8}Si_{2.4}[J]. *Journal of Materials Research*, 2007, 22(8): 2297-2311.
- [85] BRANAGAN D J, SWANK W D, MEACHAM B E. Maximizing the glass fraction in iron-based high velocity oxygen-fuel coatings[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, 40: 1306-1313.
- [86] MEISSNER C. A defensive 'coat' for materials under attack[J]. *Science & Technology Review*, 2009(12):4-11.

- [87] 聂贵茂, 黄诚, 李波, 等. 铁基非晶合金涂层制备及应用现状[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 6-14.
NIE G M, HUANG C, LI B, et al. Fabrication and application status of Fe-based amorphous alloy coatings[J]. Surface Technology, 2017, 46(11): 6-14.
- [88] 何鹏. 超音速火焰喷涂铁基非晶涂层的制备及其作为骨植入材料的应用研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2023.
HE P. Preparation of iron-based amorphous coatings by supersonic flame spraying and their application as bone implant materials [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2023.
- [89] HAUER M, GERICKE A, ALLEBRODT B, et al. Thermal barrier coatings based on arc spraying of amorphous Fe-based alloys and NiCrAlY for cryogenic applications[C]//ITSC2022. Vienna, Austria: ASM International, 2022: 211-219.
- [90] 倪晓俊, 薄希辉, 赵新彬, 等. 等离子喷涂 Fe-Co 基非晶合金涂

层的结构与电磁屏蔽性能[J]. 粉末冶金工业, 2018, 28(5): 50-54.

NI X J, BO X H, ZHAO X B, et al. Microstructure and electromagnetic shielding performance of plasma-sprayed Fe-Co-based amorphous alloy coatings [J]. Powder Metallurgy Industry, 2018, 28(5): 50-54.

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFB3706600);国家自然科学基金面上项目(52175196)

收稿日期:2024-04-19; **修订日期:**2024-12-05

通讯作者:王浩东(1995—),男,讲师,博士,主要从事表面工程领域的研究,联系地址:北京市海淀区学院路29号中国地质大学(北京)工程技术学院(100083),E-mail:hdwang@cugb.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)