

Fe 基非晶涂层耐腐蚀性能的影响因素及提升措施综述

翟建树¹, 李春燕^{1,2}✉, 田霖¹, 卢煜¹, 寇生中^{1,2}

1 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050

2 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050

非晶合金的结构特点是短程有序, 长程无序, 不存在晶界和位错等晶体缺陷。Fe 基块体非晶合金尽管具有超高的硬度和强度、出色的耐腐蚀性和耐磨性, 且成本低廉, 但是也因非晶形成能力低及室温脆性而大部分以粉末、薄带、毫米棒等形式存在, 使其推广和应用受到较大限制。将非晶合金制备成涂层, 不仅能有效弥补上述不足, 还保留了块体非晶合金固有的特性, 已在石油化工、汽车机械、海洋工程等制造和再制造领域获得应用。

超音速火焰喷涂 (HVOF)、等离子喷涂 (APS) 等技术已被证实能够在钢材基体上制备 Fe 基非晶涂层。根据诸多研究结果可知, 影响 Fe 基非晶涂层耐腐蚀性能的因素主要有: 非晶成分 (如 Cr、Mo、Ni、Nb 等元素)、孔隙率、晶化相、粉末粒径、氧化物、喷涂工艺及参数、外界环境等。同时, 研究者们还在提高喷涂非晶涂层耐腐蚀性的工艺措施方面取得了一些成果, 包括热处理、封孔处理、激光重熔、氧化处理、离子注入、极化处理等。这些努力极大地推动了 Fe 基非晶涂层在海洋装备腐蚀防护中的实际应用。

本文总结了 Fe 基非晶涂层耐腐蚀性能的影响因素和提升措施方面的相关研究进展, 并简要分析了研究中存在的不足以及未来发展前景。

关键词 Fe 基非晶涂层 耐腐蚀性能 钝化膜 孔隙率 非晶含量

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A

A Review of Corrosion Resistance of Fe-based Amorphous Coatings: Influencing Factors and Enhancing Methods

ZHAI Jianshu¹, LI Chunyan^{1,2}✉, TIAN Lin¹, LU Yu¹, KOU Shengzhong^{1,2}

1 School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

2 State Key Laboratory of Advanced Processing and Reuse of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

The structural characteristics of amorphous alloys are short-range order, long-range disorder, and no crystal defects such as grain boundaries and dislocations. Fe-based bulk amorphous alloys own lots of merits including ultra-high hardness and strength, excellent corrosion resistance and wear resistance, and low cost, nevertheless exist mostly in the forms of powders, thin strips, millimeter bars, etc. due to low glass forming ability and room-temperature brittleness. This intrinsic shortcoming has become the obstacle to the promotion and application of Fe-based amorphous alloys. Fabricating alloy coatings instead of bulks, despite being regarded as a good solution to this problem, can retain the inherent merits of bulk amorphous alloys, and has found wide application in the manufacturing and remanufacturing fields of petrochemical industry, automotive machinery, and marine engineering.

Though high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying and air plasma spraying (APS) have been proven competent to coat Fe-based amorphous alloys on surface of steel substrate, the corrosion resistance of the obtained coatings depend on various factors. According to relevant researches, properties of the coating such as amorphous constituents (elements of Cr, Mo, Ni, Nb, etc.), porosity, crystalline phases, oxides generated, and the spraying process including size of particles fed, type of spraying technique, spraying parameters, as well as external factors, all of them influence directly or indirectly the protective effect of Fe-based amorphous alloy coatings against corrosive media. Furthermore, researchers have also acquired helpful outputs in methods to improve corrosion resistance, exemplified by heat treatment, pore-sealing treatment, laser remelting, oxidation treatment, ion injection, and polarization treatment. These achievements benefit largely the practical application of Fe-based amorphous coatings to the corrosion protection of marine equipment.

This paper provides a summary of the factors affecting the corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings and the measures to improve the corrosion resistance of the coating in the post-treatment. It also gives a brief discussion on the existent problems and the future prospect.

Key words Fe-based amorphous coating, corrosion resistance, passive film, porosity, amorphous content

0 引言

随着工业的快速发展, 油气钻探、火电煤电、海陆空交通、医药化工等领域的设备部件长期在高温、氧化、腐蚀、机械磨损的恶劣环境下满负荷运行, 极易因腐蚀而失效破坏, 制约了设备部件的使用稳定性和寿命。腐蚀损害不仅会缩短设备零件的寿命, 增加维护费用, 而且有毒物质泄漏会造成环境污染, 影响人身安全, 甚至引发灾难性事故^[1]。根据不完全统计, 我国的海洋腐蚀一年损失高达 1.6 万亿人民币, 占全国 GDP 的 3%^[2]。1998 年, 美国仅由于腐蚀而引起的经济损失高达 2 760 亿美元, 约占其国民经济总量的 3.2%^[3]。

近年来, 针对此问题的解决方法主要有两种: 一种是在

相应的工作环境下科学选材、研究制作新型的耐腐蚀材料; 另一种是采取合理的表面技术, 制备出高性能的表面涂层或对材料进行表面改性, 以增强材料的耐腐蚀性能^[4-5]。目前常用的金属材料虽然价格相对较低, 但其耐腐蚀性有限, 不能在恶劣的工作环境下长期使用。另外, 常用的表面技术 (如电镀铬) 严重污染环境, 不符合可持续发展路线, 已被限制使用^[6-7]。相对环保的陶瓷涂层虽然能减少对环境的污染, 但通常陶瓷材料涂层的结合强度较差, 成本也较高, 限制了其应用范围^[8]。因此, 如何使材料集优良性能、高性价比、环保友好等特点于一身并进一步开发高效合理的制备工艺将成为研究的核心问题。

非晶合金 (Metallic glass, MG) 的特点是短程有序, 长程

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51861021; 51661016; 51571105); 兰州理工大学红柳一流学科建设计划项目

This work was financially supported by National Natural Science Foundation of China (51861021, 51661016, 51571105), Hongliu First-class Discipline Construction Plan of Lanzhou University of Technology.

无序,并且不存在晶界和位错等晶体缺陷^[9]。在各种非晶合金中,Fe基非晶合金由于具有超高的硬度和强度、出色的耐腐蚀和耐磨性以及低廉的成本而备受关注^[10]。然而,由于受到玻璃形成能力、制备工艺以及室温脆性的限制,大部分Fe基非晶合金只能以粉、薄带、毫米棒等形式存在,这严重制约了它的推广和应用^[11-12]。为突破Fe基非晶合金的应用瓶颈,将非晶合金制备成涂层,不仅能有效地解决其室温脆性、尺寸限制等缺陷,还保留了块体非晶固有的特性。目前,Fe基非晶涂层已被应用于石油化工、火电水电、汽车机械、海洋工程等制造与再制造领域^[13]。

在过去的十几年中,学者们在Fe基非晶涂层的制备和腐蚀性能方面开展了大量的研究,发现Fe基非晶涂层在腐蚀性环境中具有很强的钝化能力,比316L不锈钢和Ni基合金具有更好的耐腐蚀性能^[14],图1^[15]为其应用的设备零件。大量文献表明^[16-18],Fe基非晶涂层表面上可以形成高度稳定的富含Cr和Mo的钝化膜,在涂层的耐腐蚀性中起到重要的作用。如图2^[19]所示,钝化膜由Cr和Mo的氧化物及一定量的束缚水组成,具有一定的稳定性,可以有效地保护金属基材^[20]。



图1 Fe基非晶涂层应用的设备零件^[15]

Fig.1 Equipment parts for Fe-based amorphous coatings^[15]

Electrolyte	H ⁺ CH ₃ COO ⁻ CH ₃ COOH Cl ⁻ Br ⁻ Na ⁺
Outer layer	Cr ³⁺ Mo ⁴⁺ Fe ²⁺ Fe ³⁺ Cr ⁶⁺ Mo ⁶⁺ W ⁶⁺ Cl ⁻
Inner layer	Fe ²⁺ Cr ³⁺ Mo ⁴⁺ W ⁴⁺ W ⁶⁺
Substrate	Fe Cr Mo W

图2 Fe基非晶涂层钝化膜的示意图^[19]

Fig.2 Passive film model of Fe-based amorphous coating^[19]

图3为Fe基非晶涂层的制备工艺流程,涂层的耐腐蚀性取决于原始非晶的耐腐蚀性,在熔炼时适当地添加Cr、Mo、Ni、Nb等元素可以提高Fe基非晶合金的耐腐蚀性能;在制备非晶粉末时,粉末粒径的大小也会影响涂层的耐腐蚀性能;在制备涂层时,涂层耐腐蚀性主要受到孔隙率、非晶含量和氧化程度的影响,选择合适的喷涂工艺(超音速火焰喷涂

(HVOF)、高速燃料喷涂(HVAF)、等离子喷涂(APS)等)及喷涂参数(喷涂功率、喷涂速率、喷涂距离等)可以有效地改善这些问题;在应用时,尤其是在海洋等恶劣环境中,涂层还可能受到一些外界因素(静水压、外加载荷、Cl⁻)的影响。本文总结了Fe基非晶涂层耐腐蚀性能的影响因素,以及一些在后期处理或维护中提高Fe基非晶涂层耐腐蚀性能的措施,主要有热处理、密封处理、激光重熔、氧化处理、注入离子、极化处理、增加厚度等,从而达到二次利用和降低成本的目的。

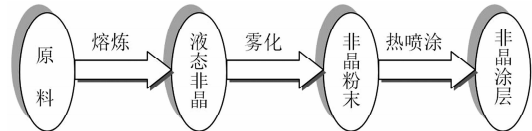


图3 Fe基非晶涂层的制备工艺流程

Fig.3 Manufacture process of Fe-based amorphous coating

1 Fe基非晶涂层耐腐蚀性的影响因素

1.1 非晶成分

1.1.1 Cr、Mo元素

Cr是晶体合金中广泛使用的耐腐蚀元素,也有望在非晶态合金中发挥有利作用^[21]。Moon等^[22]发现,通过添加Mo和Cr元素,可以形成Cr₂O₃和CrO₃保护性钝化膜,从而改善了钢的抗点蚀能力。Cr和Mo在钢和非晶合金中的抗腐蚀机理基本相同,在非晶合金中通过添加微量Cr元素,也可以在材料表面形成一层保护膜,进而能够有效防止材料内部的进一步腐蚀^[23-24]。另外,Mo元素可以通过阻碍Cr氧化物的溶解来提高耐点蚀性,从而提高钝化膜的均匀性和稳定性^[25]。Cr和Mo元素的富集对Fe基非晶合金的耐腐蚀性起着重要作用,它们是制备低成本、高强度和耐腐蚀非晶合金的良好选择^[26]。

然而,过量Cr和Mo元素的添加会对Fe基非晶合金的耐腐蚀性产生不利影响。Li等^[27]发现4%(原子分数)Cr微量合金化可以显著提高Fe基非晶合金在3.5%(质量分数)NaCl溶液中的耐腐蚀性,但是,添加过量的Cr会析出(Fe, Ni, Cr, Mo)₃(B, P)亚稳相,从而降低其热稳定性和耐腐蚀性。Si等^[28]揭示了Cr和Mo元素在钝化膜化学稳定性方面的协同作用。他们发现,当1 mol/L盐酸中的Cr含量低于25%(原子分数)时,通过添加微量的Mo,可以形成Mo⁶⁺,从

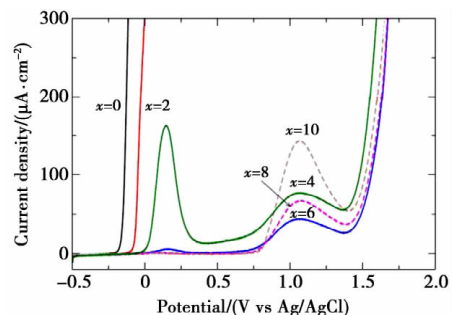


图4 Fe_(65-x)Cr_xMo₁₄C₁₅B₆在2 mV/s的0.05 mol/L H₂SO₄溶液中的线性极化曲线^[29]

Fig.4 Linear polarization curves for Fe_(65-x)Cr_xMo₁₄C₁₅B₆ in 0.05 mol/L H₂SO₄ solution obtained at 2 mV/s^[29]

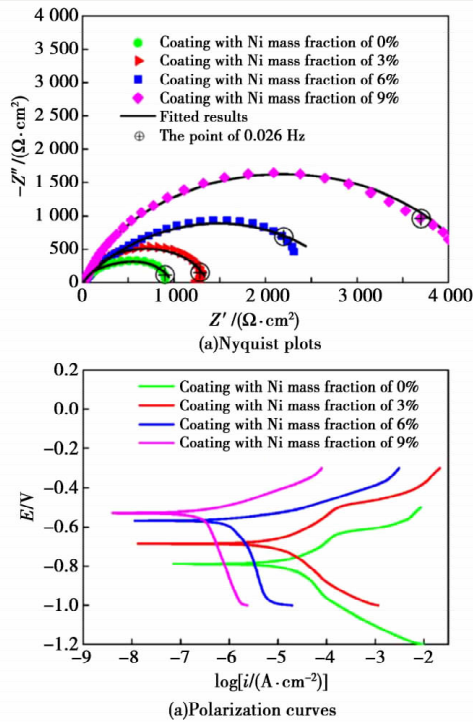


图5 不同Ni质量分数的FeSiBNi涂层的奈奎斯特图和极化曲线^[32] (电子版为彩图)

Fig.5 Nyquist plots and polarization curves of FeSiBNi coatings with different Ni mass fractions^[32]

而促进钝化;相反,当Cr含量超过25%(原子分数)时,由于先前形成的保护性钝化膜会抑制Mo的进一步氧化,几乎不会产生Mo⁶⁺。Madinehei等^[29]确定了在保持高非晶形成能力(Glass forming ability, GFA)的同时获得良好腐蚀性能所需的最佳Cr含量。结果表明,当Cr含量接近5%(原子分数)时,可以获得较大尺寸、良好热稳定性和耐酸腐蚀性的Fe基非晶合金,而添加更多的Cr则会降低GFA,并且不会显著改善非晶合金的耐腐蚀性。线性极化曲线如图4所示。夏怀效等^[30]探讨了Cr、Mo和Y的合成对Fe基非晶涂层耐蚀性的影响,并采用Y^{Cr/Mo}值来评价耐蚀性。随着合金的Y^{Cr/Mo}值增大,钝化电流密度降低,相应的钝化膜更加稳定。

1.1.2 Ni元素

Burkov等^[31]以AISI 1035钢为基体,在氩气保护下通过

表1 Nd_{3.6}Pr_{5.4}Fe₈₃Co₃B₅和Nd_{3.6}Pr_{5.4}Fe₈₂Co₃Nb₁B₅磁体的参数^[34]

Table 1 Parameters of Nd_{3.6}Pr_{5.4}Fe₈₃Co₃B₅ and Nd_{3.6}Pr_{5.4}Fe₈₂Co₃Nb₁B₅ magnets^[34]

Samples	Grain size, d/nm		Volume fraction, V/%			E _{corr} V	I _{corr} μA/cm ²
	d _{α-Fe}	d _{NdFeB}	V _{α-Fe}	V _{NdFeB}	V _{am}		
Nd _{3.6} Pr _{5.4} Fe ₈₃ Co ₃ B ₅	17	30	25	75	—	-0.672	55.5
Nd _{3.6} Pr _{5.4} Fe ₈₂ Co ₃ Nb ₁ B ₅	16	27	21	63	16	-0.620	22.7

表2 从Fe₄₃Cr₁₅Mo₁₄C_{10-x}B₅Ni₃P₁₀Si_xMGs的DSC曲线和电化学极化曲线获得的热及电化学参数^[36]

Table 2 Thermal and electrochemical parameters obtained from the DSC traces and electrochemical polarization curves of the Fe₄₃Cr₁₅Mo₁₄C_{10-x}B₅Ni₃P₁₀Si_x-MGs^[36]

	Thermal parameters			Electrochemical parameters			
	T _g K	T _x K	ΔT _x K	I _{corr} 10 ⁻⁷ A/cm ²	I _{pass} 10 ⁻⁶ A/cm ²	E _{corr} V	E _{pit} V
x=0	818	879	61	3.90±0.25	4.91±0.42	-0.20±0.009	0.55±0.002
x=2	828	900	72	2.60±0.11	3.36±0.15	-0.17±0.001	0.98±0.010
x=4	830	891	61	1.45±0.10	1.39±0.05	-0.21±0.005	0.99±0.012
x=6	/	905	/	1.41±0.13	1.72±0.07	-0.16±0.006	1.04±0.002

电火花沉积,获得了Fe基非晶涂层。在3.5%(质量分数)NaCl溶液中进行极化测试,在700℃空气环境中进行涂层抗氧化性测试,实验数据表明,W和Ni对Fe-Ni-Cr-W-Mo-Co-C-B非晶涂层的腐蚀性能有积极影响。Zhou等^[32]讨论了添加Ni对FeSiBNi涂层在3.5%(质量分数)NaCl溶液中的浸没腐蚀和电化学腐蚀行为的影响。实验结果如图5所示,随着Ni的添加,形成了NiO钝化膜,非晶含量逐渐提高,孔隙率逐渐降低,有效地提高了FeSiBNi涂层的耐腐蚀性。赵仁亮等^[33]通过高速电弧喷涂在Q235钢表面制备一系列FeCrNiMoBSi非晶涂层。结果表明,随着Ni含量的增加,涂层的非晶含量和显微硬度呈现出先上升后下降的趋势,当Ni的含量为3%(原子分数)时,非晶含量达到最高,继续增大Ni的含量,会破坏Fe-Si固溶体结构,还会生成Fe_{0.98}O晶化相,导致涂层中非晶含量降低。

1.1.3 Nb元素

Li等^[34]通过控制熔体纺丝工艺和添加适量的Nb元素,将适量的非晶相引入α-Fe/Nd₂Fe₁₄B纳米复合材料,制备具有良好耐腐蚀性和磁性能的纳米复合磁体材料。如表1所示,添加适量的Nb元素,涂层的耐腐蚀性得到了改善。Jia等^[35]使用多种实验技术和模拟研究了Fe_{87-x}B₁₃Nb_x(x=0、7、10和13)非晶合金的原子结构和腐蚀行为。结果表明,退火处理后,形成了网状(Fe, Nb)₂₃B₆结构单元,其扎根在含Nb的非晶基体中,当Nb的含量大于7%(原子分数)时,腐蚀表面上的钝化膜出现了从多孔向稳定状态转变的趋势。

1.1.4 其他元素

大量文献^[36-39]表明,除了Cr、Mo、Ni、Nb元素外,其他金属或类金属元素(如W、Y、Al、Co、Ag、Ti、P、B、Si、N、C)等都有益于提高Fe基非晶合金的耐腐蚀性。但是所添加的元素都不能过量,否则会降低其耐腐蚀性。Zheng等^[36]发现适量地添加Si元素有利于提高Fe基非晶合金的耐腐蚀性能,但是过量添加则会降低Fe基非晶合金的热稳定性,如表2所示。Gostin等^[40]发现C元素在Fe基非晶合金的酸腐蚀过程中起着非常重要的作用,当C被氧化成CO₂时,在腐蚀表面就会形成疏松的可渗透的富C层,使原本富含Cr的钝化膜遭到破坏,从而加速了Fe基非晶合金在酸性介质中的腐蚀速率。

1.2 孔隙率

龚玉兵等^[41]发现如果 Fe 基非晶涂层的非晶含量越高、孔隙率越低,那么该涂层在 HCl 溶液中就拥有更强的耐腐蚀性能。梁秀兵等^[42]认为非晶涂层存在孔隙,主要是由于喷涂过程中未熔颗粒的嵌入、熔融粒子凝固时的骤冷应力和气体逸出造成的。孔隙率不可避免地成为决定涂层耐腐蚀性的重要参数之一,可以充当液体通道,促进腐蚀性介质渗透到涂层/基材界面,从而导致涂层分层并最终剥落^[43]。孔隙引起的腐蚀被认为是最常见的失效类型之一。

Zhang 等^[44]研究了用高速空气燃料喷涂(HVAF, High velocity air-fuel)技术制备的 Fe 基非晶涂层的孔隙率与涂层耐腐蚀性能的关系,发现孔隙的存在会增大自腐蚀电流密度,破坏钝化膜的稳定性,缩短涂层的腐蚀寿命,因为在孔隙周围 Cr/Fe 含量的降低会导致涂层的耐腐蚀性能降低。涂层的孔隙率主要受到非晶粉末颗粒的大小、热喷涂种类和喷涂参数的影响,涂层中的孔隙会严重影响涂层的综合性能,尤其是涂层的耐腐蚀性能,因为腐蚀性介质会通过涂层表面的孔隙进入涂层内部,使涂层失去保护作用^[45]。Zhang 等^[43]发现,孔隙缺陷会降低 Fe 基非晶合金的长期耐腐蚀性和钝化膜的稳定性,使钝化电流密度增加,其耐腐蚀性的降低归因于孔隙缺陷周围 Cr/Fe 原子比的降低,图 6 为腐蚀原理图。

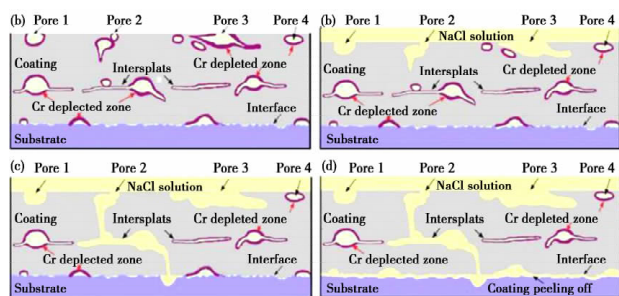


图 6 Fe 基非晶涂层在含氯溶液中长期腐蚀,由于涂层表面孔隙而导致腐蚀破坏的机理图^[43]

Fig.6 Schema of the evolution of the corrosion damage caused by porosity defects on the surface of an Fe-based amorphous alloy coated sample during long-term corrosion in a chloride-containing solution^[43]

1.3 晶化相

Tavoosi 等^[46]通过电沉积制备了非晶-纳米晶 Fe-Ni-Cr 涂层,并对其进行表征,将沉积的涂层在 250 °C 下退火不同的时间,发现 α -Fe 和 FeNi 相从非晶态基质中析出,这些晶化相对涂层的耐腐蚀性有不利的影响。Zarebidaki 等^[47]通过注模开发了一种新型 Fe₇₇Mo₅P₉C_{7.5}B_{1.5} 非晶复合材料,发现 α -Fe 树枝状晶体作为第二相存在于非晶中,由于晶化相的优先溶解,在腐蚀表面形成了微尺寸坑。Yang 等^[24]研究了新型 Fe₇₇Mo₅P₉C_{7.5}B_{1.5} 非晶复合材料(MGMC)的腐蚀行为,该复合材料样品是通过引入 bcc α -Fe 树枝状晶体作为增强相而开发的。实验结果如表 3 所示,可以看出 MGMC 在 H₂SO₄ 溶液中的耐蚀性低于其他 Fe 基非晶合金,因为 MGMC 中缺乏形成保护性钝化膜的元素 Cr,还可能是由于 MGMC 中 α -Fe 树枝状晶体的析出引起结构不均匀,导致在局部电化学溶解过程出现优先腐蚀。焦津等^[48]利用超音速火焰喷涂技术制备了 Fe 基非晶涂层,发现涂层的耐腐蚀性能较差,这主要是由

于涂层的晶化相含量较高,使周边区域中 Cr、Mo 和 W 的含量降低,从而使其耐腐蚀性也降低。Coimbrão 等^[49]研究了 Fe₆₈Cr₈Mo₄Nb₄B₁₆ 非晶合金的腐蚀行为,发现其在不同热处理温度下部分和完全结晶,形成了更容易腐蚀的连续结晶网络,因此,晶化相的出现会降低非晶合金的耐腐蚀性。

表 3 使用 Tafel 外推法计算的所有合金的腐蚀参数^[24]

Table 3 Calculated corrosion parameters of all alloys using Tafel extrapolation method^[24]

Sample	E_{corr}/mV	$i_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$	$i_{pass}(at 0.5 V)/mA \cdot cm^{-2}$
304L	-670±35	43.7±5.3	6.7±1.2
230L	-570±22	12.4±1.3	2.9±0.4
BMGs	-780±44	310±42	4.4±1.5
MGMCs	-770±56	3 000±150	10.8±2.3

当 Fe 基非晶涂层的耐腐蚀性受到孔隙率与晶化相的共同影响时,哪一种因素为主导因素还需要进一步的研究。聂贵茂等^[15]综述了 Fe 基非晶涂层的制备技术、成形特征及显微结构,发现随着喷涂热输入的增大,涂层结构更致密,孔隙率下降,但是涂层中非晶含量降低,氧化物含量增加。他们认为 Fe 基非晶涂层的腐蚀性能取决于涂层化学成分和显微结构的均匀性,非晶含量越高,涂层的耐腐蚀性能越好;非晶的孔隙率越低,涂层的耐腐蚀性能更优异。Qin 等^[50]认为,当涂层中的孔隙率低于 1.21% 时,涂层的耐腐蚀性由涂层中的非晶含量决定;当涂层中的孔隙率高于 1.21% 时,涂层的耐腐蚀性由涂层中的孔隙率决定。

1.4 粉末粒径

粉末粒径大小对 Fe 基非晶涂层耐腐蚀性能的影响存在一定的争议,从不同角度分析得出的结果不同。张凯等^[51]研究了中位粒径分别为 33 μm 、66 μm 和 84 μm 的三种粉体,分别标记为 F 粉、M 粉和 C 粉,结果如图 7 所示,随着非晶粉末粒径的增大,涂层的耐腐蚀性能会有所降低。张诚等^[52]发现非晶粉末粒径越小,涂层越致密,孔隙率也就越小;同时非晶粉末的粒径越大,涂层的耐腐蚀性越好,这主要是因为粉末粒径的增加会降低涂层中的氧含量和增强涂层的润湿性。另外,大粒径粉末制备的非晶涂层能够阻止 Cl⁻ 入侵,从而提高涂层的耐腐蚀性能。

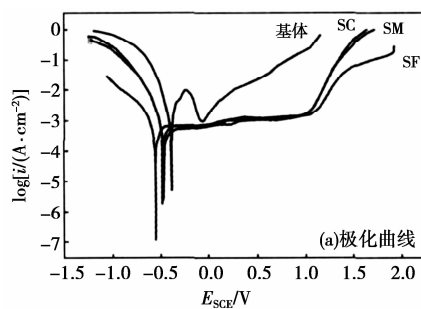


图 7 SF、SM、SC 和基体在 1 mol/L 的 HCl 溶液中的极化曲线^[51]

Fig.7 Polarization curves of SF, SM, SC and matrix in 1 mol/L HCl solution^[51]

1.5 氧化物

Wu 等^[53]为了阐明热喷涂过程中形成的氧化结构缺陷与局部腐蚀之间的关系,制备了一种高 Cr 含量的致密 Fe 基

非晶涂层,并进行了长期浸泡试验,在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中用电化学阻抗谱法进行测量,如图 8 所示,电解质溶液通过颗粒间氧化物层扩散至涂层内部,随后沿颗粒间氧化物层发展为局部腐蚀。Zhang 等^[54]详细研究了超音速火焰喷涂 (HVOF) 制备的 Fe 基非晶涂层在 6 mol/L NaCl 溶液中的点蚀行为,在涂层间区域附近观察到点蚀行为,这是由于在热喷涂过程中存在氧化作用,从而在涂层间区域附近形成了纳米级的 Cr 贫化区域。

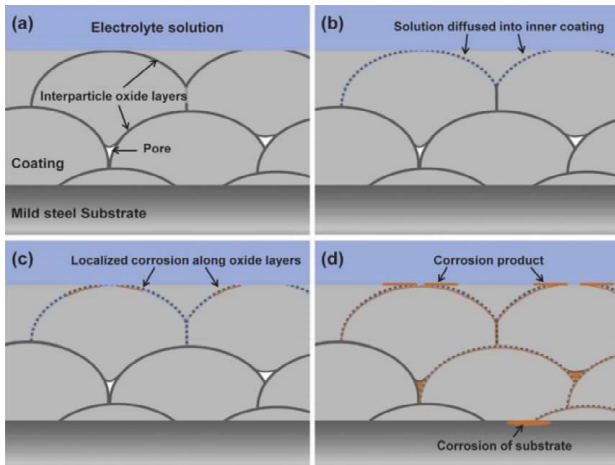


图 8 喷涂后的 Fe 基金属涂层腐蚀过程的示意图^[53]

Fig.8 Schematic illustration of the corrosion process for the as-sprayed Fe-based metallic coating^[53]

1.6 喷涂工艺及参数

1.6.1 喷涂工艺

据报道,在 HVAF 喷涂过程中,Fe 基非晶粉末的氧化程度和热降解速率会显著降低,这归因于颗粒的较低温度和较高飞行速度,与 HVOF 制备的涂层相比,HVAF 制备的涂层具有较低的孔隙率和较高的粘附强度^[55]。Sadeghi 等^[56]研究了 HVAF 和 HVOF 制备的 FeCrNiMoBSiC 非晶涂层在 600 °C 下的耐高温腐蚀性能,发现 HVAF 涂层与 HVOF 涂层相比,其腐蚀产物较少。Bakare 等^[57]利用激光熔覆和 HVOF 分别制备了 Fe 基非晶涂层,这两种方法制备的涂层的非晶含量都很高,但是在激光处理过程中由于合金的高脆性容易发生破裂,降低了涂层的稳定性和耐腐蚀性,因此相较于激光熔覆技术,HVOF 技术更适合制备 Fe 基非晶合金。解路等^[58]采用等离子喷涂 (APS)、超音速火焰喷涂 (HVOF) 和爆炸喷涂 (DS) 分别制备了 Fe 基非晶涂层,并对其进行了表征,实验结果如图 9 所示,涂层的非晶含量为 APS<HVOF<DS,涂层的

孔隙率为 APS>HVOF>DS。影响涂层非晶含量最关键的因素是喷涂工作温度,影响涂层孔隙率最关键的因素是粒子熔化状态和铺展程度。

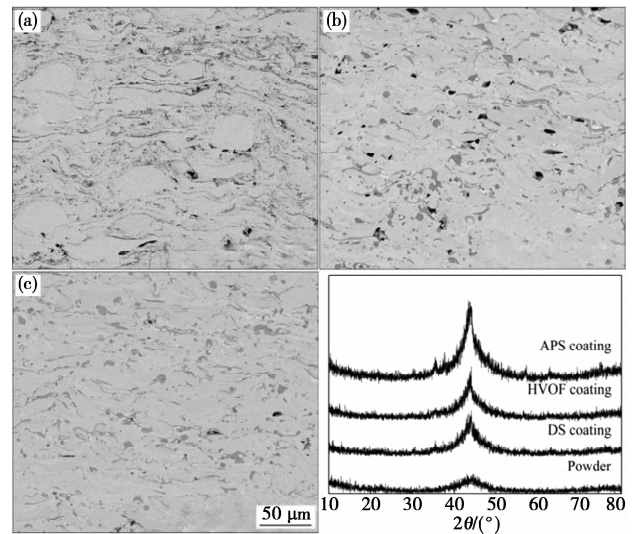


图 9 不同热喷涂技术制备的涂层的 (a—c) 截面形貌和 (d) XRD 图^[58]
Fig.9 (a—c) Cross sectional morphologies and (d) XRD patterns of the coatings (a) APS coating; (b) HVOF coating; (c) DS coating^[58]

1.6.2 喷涂功率

Kumar 等^[59]通过大气等离子喷涂沉积 Fe 基非晶粉末,在不同条件下制备了非晶/纳米晶复合涂层,图 10 为大气等离子喷涂示意图。实验结果表明,随着等离子功率和涂层厚度的增大,涂层的孔隙率降低,而结晶分数和氧化程度增大,结晶相和氧化物的形成导致涂层耐蚀性降低,因为它们是先腐蚀部位。经过多次等离子焊枪试验后得出结论,当等离子功率为 30 kW 时,涂层的耐腐蚀性能最佳。Bijalwan 等^[60]发现,以较低等离子功率沉积的涂层表现出较高的耐腐蚀性,因为涂层的非晶含量较高,有利于形成均匀的钝化膜,从而有助于提高其耐腐蚀性;在较高的等离子功率下,涂层的非晶含量降低,导致腐蚀速率增大。Zhang 等^[38]在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢基体上采用不同喷涂参数的 HVOF 制备了 Fe-10W-4Cr-3Ni-2Mo-4B-4Si-1C 非晶涂层,发现涂层的孔隙率随着喷涂功率的提高而持续降低,非晶含量随着喷涂功率的提高先增加后降低,这是原料粉末的熔融程度和氧化程度与火焰的热辐射效应之间的共同作用所致。除此以外,以中等喷涂功率制备的 Fe 基非晶涂层表现出致密的结构,有最高的非晶含量、最佳的耐腐蚀性和优异的耐磨性。

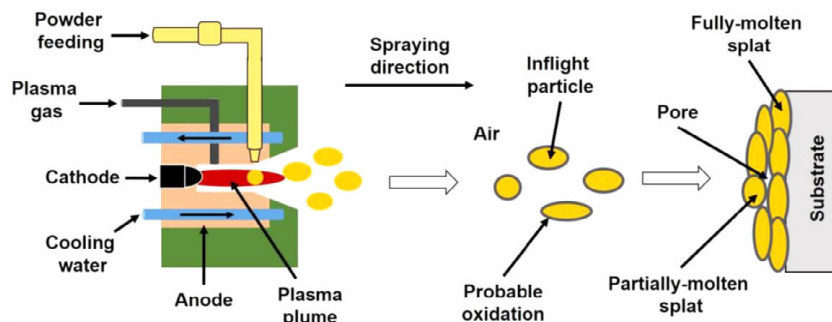


图 10 大气等离子喷涂过程示意图,显示了飞行中的颗粒氧化^[59]

Fig.10 Schematic of atmospheric plasma spraying process showing in-flight oxidation of particles^[59]

1.6.3 其他喷涂参数

Henao 等^[61]通过冷气喷涂工艺制备了 Fe 基非晶涂层, 研究发现, 喷涂距离、气压和气体温度等参数会影响撞击过程中颗粒的变形。使用低气压、合适的喷涂距离和气体温度, 可以形成高沉积效率和低孔隙率的致密涂层, 较高的气体温度和压力可能会导致较低的沉积效率, 这可能是飞行或撞击过程中颗粒的结晶化导致不均匀流动造成的。左瑶等^[62]以 Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y 非晶粉末为原料, 采用 HVOF 技术在 Q235 钢表面制备了 Fe 基非晶涂层, 研究了在不同喷涂速率下涂层的组织及晶化行为。实验结果表明: 随着喷涂速率降低, 未熔颗粒减少, 涂层孔隙率逐渐减小, 但是涂层的晶化程度增大且更易氧化。杨翔麟等^[63]以 Fe-Co-Cr-Mo-C-B-Y-S 非晶粉末为原料, 采用 HVOF 技术在 Q235 钢表面制备了非晶涂层, 通过调整煤油流量和氧气流量来控制喷涂时的热输入量。结果表明: 随着热输入量的增加, 涂层更加致密, 孔隙率最小达到 1.56%, 当热输入量达到 6.4×10^5 J 时, 非晶含量高达 96.7%, 涂层的耐腐蚀性最好。王彦芳等^[64]采用宽带激光熔覆技术, 在 324L 不锈钢基体上制备了 Fe-Cr-Si-P 非

晶涂层, 实验结果表明, 随着扫描速度的增大, 涂层外延生长层厚度减小, 涂层非晶含量增大。杨曦等^[65]研究了煤油流量、氧气流量、送粉速率、喷涂距离对超音速火焰喷涂制备的 Fe 基非晶涂层孔隙率的影响, 如表 4 与图 11 所示, 影响程度的顺序为送粉速率 > 氧气流量 > 喷涂距离 > 煤油流量, 其中涂层孔隙率随着送粉速率和氧气流量的增大而增大, 随着喷涂距离和煤油流量的增加而降低。

表 4 HVOF 正交实验工艺参数设计^[65]
Table 4 Orthogonal experimental design of HVOF^[65]

编号	煤油流量 L/min	氧气流量 L/min	喷涂距离 mm	送粉速率 g/min
1#	0.35	830	330	40
2#	0.35	880	380	50
3#	0.35	930	430	60
4#	0.38	830	380	60
5#	0.38	880	430	40
6#	0.38	930	330	50
7#	0.41	830	430	50
8#	0.41	880	330	60
9#	0.41	930	380	40

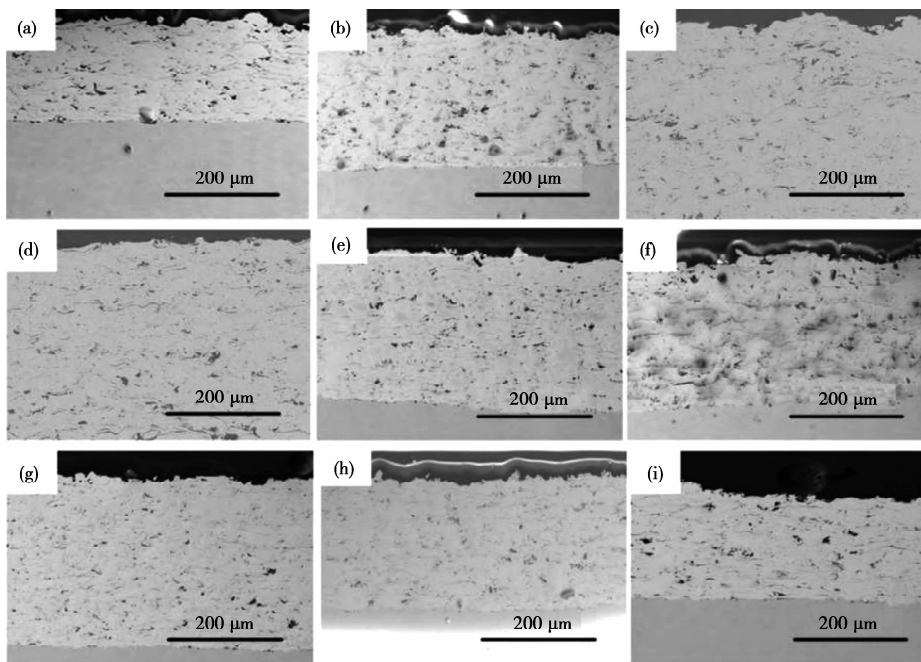


图 11 不同喷涂工艺制备的 Fe 基涂层的截面显微形貌: (a) 1# (b) 2# (c) 3# (d) 4# (e) 5# (f) 6# (g) 7# (h) 8# (i) 9#^[65]
Fig.11 Cross-sectional SEM microstructures of the as-sprayed Fe-based coatings using different spray parameters: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#, (e) 5#, (f) 6#, (g) 7#, (h) 8#, (i) 9#^[65]

1.7 外界因素

1.7.1 静水压

随着陆地上石油和天然气储量的不断消耗, 全球油气开发正在向深海发展, 然而, 高静水压力带来的严重腐蚀问题已成为深海工业中的最大挑战之一^[66-67]。

Zhang 等^[68]通过图 12 的装置模拟出高静水压的环境, 研究了 Fe₄₈Mo₁₄Cr₁₅Y₂C₁₅B₆非晶涂层在高静水压 (8 MPa) 下的腐蚀行为, 并将其与大气压 (0.1 MPa) 下的腐蚀行为进行比较。结果表明, 相对于 0.1 MPa, 涂层的平均腐蚀速率在 8 MPa 时有所提高, 钝化膜的稳定性下降, 这是由于在高静水压力下钝化膜的致密性较低而且点缺陷的密度较高。最终,

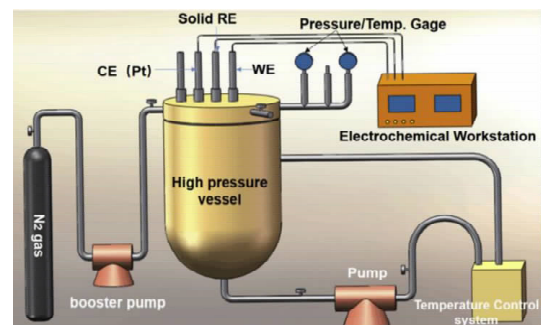


图 12 高静水压力下原位电化学测量系统的示意图^[68]
Fig.12 Schematic illustration of the in-situ electrochemical measurement system under high hydrostatic pressure^[68]

透射电镜观察表明,在 8 MPa 下形成的钝化膜比在 0.1 MPa 下形成的钝化膜厚得多(近 3 倍),如图 13 所示,这是由于在高静水压力下金属的溶解速率和离子的扩散速率更快,从而补偿了钝化膜稳定性和致密性的降低,因此,在高静水压力下保留了非晶涂层良好的局部耐腐蚀性。这项研究揭示了在 Fe 基非晶涂层表面钝化膜形成的动力学,将有助于设计应用于深海的耐腐蚀材料。

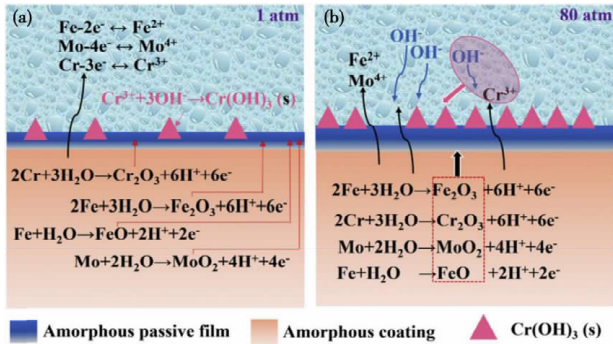


图 13 静水压力对无定形涂层上钝化膜形成过程影响的示意图: (a) 0.1 MPa; (b) 8 MPa^[68]

Fig.13 Schematic of the influence of hydrostatic pressure on the formation process of passive films on amorphous coating: (a) 0.1 MPa; (b) 8 MPa^[68]

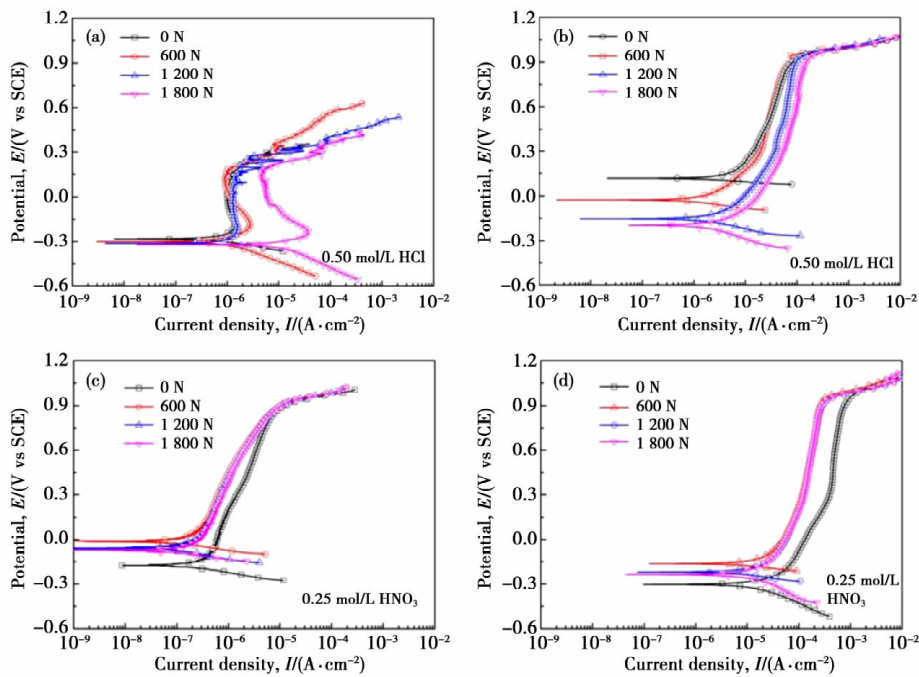


图 14 在不同施加载荷下在 (a, b) 0.50 mol/L HCl, (c, d) 0.25 mol/L HNO₃ 溶液中 (a, c) 316L 和 (b, d) AMC 的极化曲线^[69]

Fig.14 Polarization curves of (a, c) 316L, (b, d) AMC in (a, b) 0.50 mol/L HCl, (c, d) 0.25 mol/L HNO₃ solution under different applied loads^[69]

最终导致材料断裂,随着外加载荷的不断增大,Cl⁻的浓度不断升高,应力腐蚀的时间会越短,最终导致涂层的耐腐蚀性能越差。

表 5 根据莫特-肖特基图在各种电解质溶液中计算得出的钝化膜的受体密度(N_A)^[19]

Table 5 Acceptor density (N_A) of passive films calculated from Mott-Schottky plots in various electrolyte solutions^[19]

Electrolyte	Configuration	N _A /cm ⁻³
E1	70% CH ₃ COOH, 1 500×10 ⁻⁶ Br ⁻ , 200×10 ⁻⁶ Na ⁺	(8.83±0.25) × 10 ¹⁴
E2	70% CH ₃ COOH, 1 500×10 ⁻⁶ Br ⁻ , 200×10 ⁻⁶ Na ⁺ , 1 500×10 ⁻⁶ Cl ⁻	(4.10±0.09) × 10 ¹⁵
E3	70% CH ₃ COOH, 1 500×10 ⁻⁶ Br ⁻ , 200×10 ⁻⁶ Na ⁺ , 15 000×10 ⁻⁶ Cl ⁻	(1.34±0.10) × 10 ¹⁸

1.7.2 外加载荷

Wang 等^[69]使用慢应变速率测试方法,研究了喷涂在 316L 不锈钢上的 Fe 基非晶涂层在含氯化物溶液中的环境辅助断裂行为,发现施加载荷和侵蚀性离子对电流密度有不利影响,这和涂层的局部腐蚀有关,如图 14 所示,高施加载荷使涂层钝化膜的稳定性变差,从而增大了钝化电流密度和点蚀趋势。拉应力通过形成微裂纹促进氯离子的快速扩散,从而导致了缺陷附近的局部腐蚀。同时,钝化膜裂纹尖端处的应力降低了其抵抗局部腐蚀的能力以及非晶结构的亚稳定性,导致涂层的耐腐蚀性能降低。王勇等^[70]总结了残余应力和外加应力对 Fe 基非晶涂层耐腐蚀性的影响。由于喷涂参数的误差,会造成大量残余应力,产生微裂纹,降低涂层之间以及涂层与基体之间的结合强度,从而影响其耐腐蚀性能。外加应力会对涂层表面钝化膜的稳定性产生影响,在应力状态下钝化膜更容易发生点蚀,对 Cl⁻也更为敏感,更容易遭到破坏。王勇等^[71]还总结了磨损、拉伸、外载荷和腐蚀耦合作用对非晶涂层性能的影响,在力学冲刷作用下,非晶涂层表面钝化膜发生减薄甚至破裂,加速了非晶涂层的腐蚀。应力腐蚀从材料表面钝化膜发生点蚀开始,逐步在裂纹源扩展,

1.7.3 外界 Cl⁻

Liang 等^[19]利用电化学测试发现 Fe 基非晶合金具有优异的抗点蚀性和稳定的钝化特性。如表 5 和图 15 所示,在

Cl⁻存在的情况下, Fe基非晶合金的平均耐腐蚀性降低。此外, Cl⁻的添加会改变化学计量, 提高受体密度, 降低功函数和提高费米能级附近的价电子的状态密度, 增加了孔隙率, 降低了钝化膜的致密性。Wang等^[72]利用电化学试验研究了涂层在不同腐蚀条件下的腐蚀机理, 发现一些Cl⁻通过渗透机制参与反应过程, 通过化学键吸附在Cr₂O₃的表面上, 优先与氧化物结合并在局部区域引起点蚀, 从而加速了点蚀的发展。

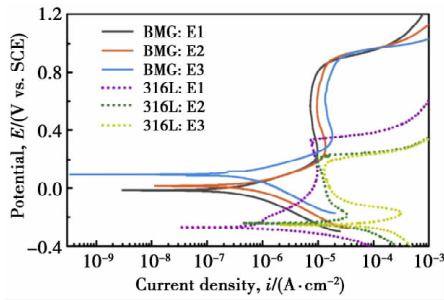


图 15 在各种电解质溶液中 Fe 基块体非晶合金和 316L 合金的极化曲线^[19](电子版为彩图)

Fig.15 Polarization curves of Fe-based BMG and 316L alloy in various electrolyte solutions^[19]

2 提高耐腐蚀性的措施

通过热喷涂制备的 Fe 基非晶涂层为典型的层状结构, 存在一定量的孔隙, 易于形成腐蚀介质的通道, 从而降低涂层的耐腐蚀性能。因此, 为解决上述问题, 学者们已提出了许多降低涂层孔隙率的方法, 例如优化涂层制备技术^[43]、热处理^[73]、密封处理^[74-75]和激光重熔等^[76]。密封处理由于操作简便且成本低而被广泛使用。通过堵塞腐蚀性介质和基材之间的通道, 可以提高涂层的耐腐蚀性。Jiao等^[77]发现磷酸铝密封可以有效地填充微裂纹, 并提高 HCl 溶液中 Fe 基非晶涂层的耐腐蚀性。Wu等^[25]指出, 通过环氧树脂密封处理可以增强 Fe 基非晶涂层的耐腐蚀性。刘军等^[78]通过硅溶胶密封降低涂层孔隙率来提高 Fe 基非晶涂层在 HCl 溶液中的耐腐蚀性。

2.1 热处理

Zheng等^[79]发现一定温度下的热处理也能提高涂层的耐腐蚀性能, 因为非晶合金在玻璃转变温度(T_g)以下退火时会趋向稳定的状态, 使系统的自由能降低, 这种现象称为非晶合金的结构弛豫。Zhou等^[73]采用等温退火工艺改善 Zr₆₅Cu_{17.5}Fe₁₀Al_{7.5}新型块体非晶合金的力学性能和抗点蚀性, 发现适当的退火($t=0.5$ h 和 1.0 h)可以显著提高非晶合金的抗点蚀性能, 可能是因为合金表面凹坑数量的减少导致了自由体积的减小和化学势的降低。

吴屹璇等^[80]利用 HVAF 技术制备了 FeCrMoCBy 非晶涂层, 并在不同温度下进行真空热处理。结果表明, 热处理温度对涂层结构的影响以晶化温度(T_x)为界, 低于 T_x 时, 热处理后的涂层结构与原始涂层性能相差不大, 而高于 T_x 时, 热处理后的涂层完全晶化, 孔隙率大幅提升, 钝化膜的稳定性逐渐降低, 从而导致非晶涂层的耐腐蚀性能大幅降低。雷声等^[81]采用真空电弧炉铜模铸造法制备了 Fe_{91.63}B_{1.27}Si_{7.09}非晶

带材, 并研究了其在 HCl、H₂SO₄ 溶液中的腐蚀行为, 分析了退火工艺对非晶带材耐腐蚀性能的影响。结果表明: 非晶带材晶化程度随退火温度升高而提高, 在 500 °C 以下时, 非晶带材腐蚀速率变化不大; 在 500 °C 以上时, 非晶带材腐蚀速率明显增大; 当达到 700 °C 时, 非晶带材完全转变成晶态, 腐蚀速率大幅度提高。韩建军等^[82]通过超音速火焰喷涂, 在锅炉管束受热面制备了 Fe 基非晶涂层, 研究了涂层的表面形貌, 并进行了电化学腐蚀测试。实验结果表明, 随着热处理温度的升高, 自腐蚀电流呈现出先上升后下降的趋势, 采用 300 °C×30 min 热处理得到的涂层的自腐蚀电流密度最小, 说明经此种热处理工艺可以得到耐腐蚀性最佳的涂层。Huang等^[83]研究了真空热处理对 Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Y₂ 非晶涂层耐腐蚀性能的影响, 发现随着热处理温度的升高, 涂层的耐腐蚀性能降低, 如图 16 所示, 这是由于温度升高引起了结晶和晶粒生长, 增加了晶界的数目, 进而增加了 Cl⁻通道的数量。

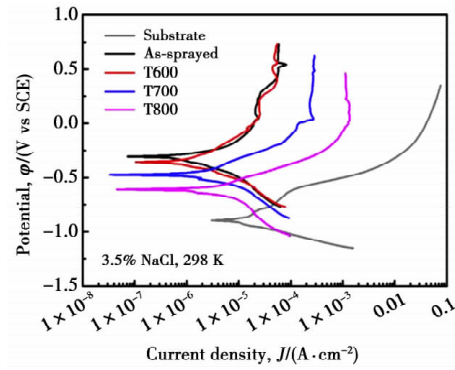


图 16 在 3.5%NaCl 溶液中涂层的极化曲线^[83](电子版为彩图)

Fig.16 Polarization curves of coatings in 3.5wt% NaCl solution^[83]

2.2 封孔处理

Liu等^[84]在 Fe 基非晶涂层上涂覆了三种密封涂层: 溶胶-凝胶(SG)涂层、溶胶-凝胶-硝酸铈(SCN)涂层和溶胶-凝胶-酒石酸铈(SCT)涂层。结果表明, 密封处理后的 Fe 基非晶涂层的耐蚀性得到了提高, 同时, SCN 涂层具有腐蚀抑制作用, 但其密度比 SG 涂层降低。在三种密封涂层中, SCT 涂层在消除缺陷和增强耐腐蚀性方面表现最佳。

Liu等^[74]通过浸渍密封(CIS)、超声激发密封(UES)和

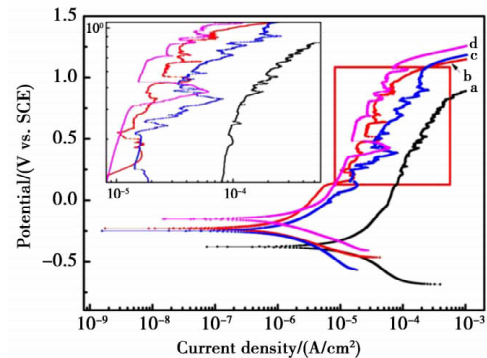


图 17 在 3.5% 的 NaCl 溶液中 (a) Fe 基非晶涂层、(b) CIS、(c) UES、(d) VS 涂层的极化曲线^[74](电子版为彩图)

Fig.17 Polarization curves of (a) the Fe-based amorphous coating, (b) CIS, (c) UES and (d) VS coatings in 3.5wt% NaCl solution^[74]

真空密封(VS)三种密封技术,用磷酸铝密封 HVOF 喷涂的 Fe 基非晶涂层。结果表明,密封处理后的涂层具有更好的耐腐蚀性。如图 17 所示,UES 是最佳的密封方法,其次为 CIS,这是因为大量的密封剂被超声波能量渗透到较小的裂缝和孔洞中,封闭了内部孔隙。Jiao 等^[77]用磷酸铝密封胶密封通过 HVOF 在 304 不锈钢基材上制备了 Fe 基非晶涂层。结果表明,密封处理后,涂层的耐腐蚀性得到了显著提高,因为磷酸铝密封胶可防止腐蚀性溶液渗透。这项工作表明,磷酸铝密封胶是填充微裂纹并提高 HCl 溶液中 Fe 基非晶涂层耐腐蚀性的有效方法。

2.3 激光重熔

Katakam 等^[85]使用激光表面合金化(LSA)合成耐腐蚀的复合涂层,并在 HCl 介质中进行阳极极化测试,结果表明,经过激光处理的样品的耐腐蚀性得到增强,并且耐蚀性随激光能量密度的增大而降低,这可以归因于在非晶相中形成 $Cr_{23}C_6$ 纳米晶体。Wang 等^[76]为了开发一种新的涂层以阻止碳钢的腐蚀,利用激光熔覆技术制备 Fe 基非晶/晶体复合涂层,然后将获得的涂层分别进行重熔和退火,如图 18 所示,激光熔覆涂层(F1)、激光重熔涂层(F2)和退火涂层(F3)中,F2 涂层由于有较高的非晶含量而具有最佳的耐腐蚀性。Zhang 等^[86]提出选择性激光熔化(SLM)已成为一种有前途的增材制造技术,可以改善力学性能和耐腐蚀性能,此外,在 SLM 之后进行热氧化工艺,可以形成 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 氧化物,改善非晶合金的耐腐蚀性能。

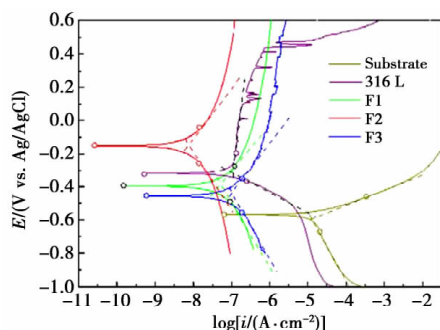


图 18 基材、316L 以及涂层 F1、F2 和 F3 的极化曲线^[76](电子版为彩图)

Fig.18 Polarization curves of substrate, 316L as well as coatings F1, F2 and F3^[76]

2.4 氧化处理

Khan 等^[87]探讨了使用磁控共溅射方法制备 Zr-Ti-Fe-Al 非晶合金,其结构均匀,且在表面形成一层主要由 ZrO_2 和 TiO_2 构成的氧化膜,合金不易点蚀,表现出优异的耐腐蚀性。Poddar 等^[88]研究了 $Ni_{50}Zr_{25}Nb_{25}$ 非晶合金的表面氧化对其在硝酸环境下腐蚀行为的影响。扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)研究表明,当样品在 200 °C 氧化时,氧化薄膜由 NiO 、 Ni_2O_3 、 ZrO_2 和 Nb_2O_5 构成;然而,在 400 °C 氧化时,氧化膜仅由 ZrO_2 和 Nb_2O_5 构成。如表 6 所示,与在 200 °C 下制备和氧化的样品相比,在 400 °C 下制备的氧化膜更稳定,并且其在浓硝酸中的耐腐蚀性能明显更高。

2.5 离子注入

袁联雄等^[89]采用电弧喷涂,在 Q235 表面制备了

FeCrBAlNi 系涂层,并注入 N、Ti、Al 离子,分别记为 a[#]、c[#]、e[#],观察了涂层的表面形貌,然后采用 XRD 技术对涂层的相结构进行分析。实验结果如表 7 所示,适当的注入剂量均可获得非晶态注入层,形成过饱和固溶体,有助于形成含 Cr 的钝化膜,提高涂层的耐腐蚀性能。相对而言,Ti 离子注入的效果最好,其次是 N 离子。

表 6 在 11.5 mol/L 硝酸中制备和氧化的金属玻璃带样品的极化参数^[88]

Table 6 Polarization parameters obtained of as-prepared and oxidized metallic glass ribbon sample in 11.5 mol/L nitric acid^[88]

Alloy condition	Electrochemical parameters			
	E_{corr} vs. (Ag/AgC) mV	E_{pass} mV	J_{pass} $\mu A/cm^2$	E_{trans} mV
As-prepared MG	420±2	618±3	15.5±0.5	1 887±6
OMG200	648±3	826±5	2.04±0.08	2 058±5
OMG400	834±5	973±5	0.273±0.04	—

表 7 腐蚀液中 a[#]、c[#]、e[#]和 304 基体的电化学腐蚀测试结果^[89]

Table 7 Electrochemical corrosion test results of sample a[#], c[#], e[#] and 304 matrix in etching solution^[89]

试样	E_{corr}/V	i_{corr} $A \cdot cm^{-2}$	腐蚀速度 $mm \cdot a^{-1}$
304	-0.194 77	$5.422 6 \times 10^{-5}$	0.627 36
a [#]	-0.405 02	$3.830 3 \times 10^{-6}$	0.045 052
c [#]	-0.394 05	$2.609 9 \times 10^{-6}$	0.030 697
e [#]	-0.413 03	$9.298 1 \times 10^{-6}$	0.109 37

2.6 极化处理

Wu 等^[25]认为 Fe 基非晶涂层中的缺陷(例如孔隙、氧化物和碳化物结晶相)会引起 Cr 的局部耗尽,从而降低涂层的耐腐蚀性。如图 19 所示,通过化学极化处理可以选择性地溶解涂层中的 Cr 贫化区,消除了 Cr 贫化区后,涂层腐蚀表面的电阻增大,钝化电流密度降低了一个数量级,增强了钝化膜的稳定性。

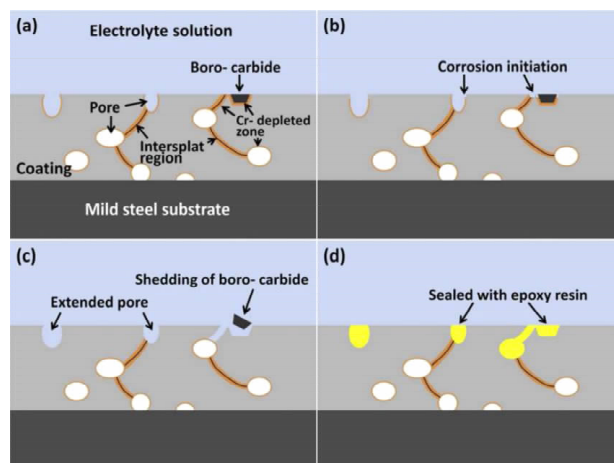


图 19 Fe 基非晶态涂层中的溶解处理过程的示意图:(a)具有三种缺陷的涂层示意图;(b)贫铬区的腐蚀开始;(c)选择性地溶解贫铬区;(d)用环氧树脂密封溶解的沟槽和孔^[25]

Fig.19 Schematic illustration for the process of the dissolving treatment in Fe-based amorphous coatings: (a) schematic of the coating with three kinds of defects; (b) corrosion initiation at the Cr-depleted zones; (c) selectively dissolving the Cr-depleted zones; (d) epoxy resin sealing the dissolved trenches and pores^[25]

2.7 增加涂层厚度

Zhang 等^[14, 43]通过高分辨率 X 射线断层扫描观察到 Fe 基非晶涂层中的腐蚀行为由孔隙引起,并在长期腐蚀过程中观察到非贯穿孔隙对 Fe 基非晶涂层的影响,发现增大涂层的厚度可以显著减少这些孔隙的形成。如图 20 所示,当涂层的厚度达到 240 μm 以上时,就能基本消除贯穿性孔隙,提高涂层的耐腐蚀性能。

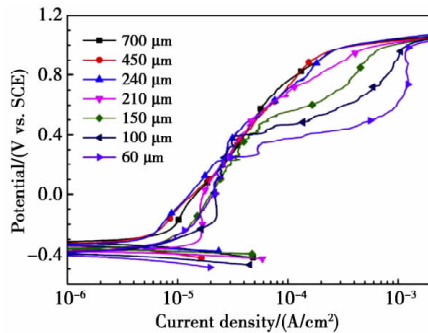


图 20 在 3.5% 的 NaCl 溶液中具有不同厚度的 $\text{Fe}_{49.7}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{1.9}\text{Mo}_{7.4}\text{W}_{1.6}\text{B}_{15.2}\text{C}_{3.8}\text{Si}_{2.4}$ 非晶涂层的极化曲线^[14]

Fig.20 Polarisation curves of $\text{Fe}_{49.7}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{1.9}\text{Mo}_{7.4}\text{W}_{1.6}\text{B}_{15.2}\text{C}_{3.8}\text{Si}_{2.4}$ amorphous coatings with various thicknesses in 3.5wt% NaCl solution^[14]

涂层形成孔隙的主要原因是粒子铺展变形能力差,传统的改善受热和熔化状态的方法虽然能有效降低涂层的孔隙率,但同时又会降低涂层中的非晶含量。在保证涂层非晶含量的前提下降低涂层孔隙率的方法有:(1)设计合理的粉末成分、粒径大小,优化喷涂工艺参数;(2)在粉末中加入稀土元素,改善涂层与基体、涂层与涂层之间的润湿性;(3)采用激光重熔技术对涂层进行重熔处理,阻止腐蚀介质向涂层内部渗透,实现对 Fe 基非晶涂层的微观结构调控,改善涂层的耐腐蚀性能^[90]。

3 结语

Fe 基非晶涂层可以作为耐腐蚀性涂层已经得到充分证实,科研人员掌握了许多提高涂层耐腐蚀性能的方法:(1)通过调整非晶合金的成分,在熔炼时添加适量的 Cr、Mo、Ni、Nb、Si 等元素来提高非晶合金的耐腐蚀性;(2)在 Fe 基非晶涂层的制备过程中,尽量降低其孔隙率,提高其非晶含量,降低其氧化程度;(3)在制备粉末时,控制其粒径大小,使得尺寸分布相对集中,并且使粉末成球形,表面光滑,使其在喷涂过程中具有良好的流动性;(4)选择合适的喷涂工艺(HVOF、HVOF、DS 等)和最佳的喷涂参数(喷涂功率、喷涂速率、喷涂距离等);(5)在后期处理时,可以通过密封处理、激光重熔、热处理等工艺来提高涂层的耐腐蚀性能。

对于 Fe 基非晶涂层体系,早在 20 世纪 70 年代 Naka 等发现了 $\text{Fe}_{10}\text{Cr}_7\text{P}_3\text{C}$ 块体非晶具有极其优异的抗腐蚀能力。最近,还发现更多组元的 Fe-Cr-Mn-Mo-W-B-C-Si 系列结构非晶金属具有极好的抗腐蚀性能,如 SAM2X5 非晶合金涂层在海水中的腐蚀速率不到 316L 不锈钢的 1/50。近年来,美国的 Liquidmetal Coatings LLC 公司生产的 Fe 基非晶涂层材料的非晶形成能力强,使用他们的产品制备的非晶涂层具有卓越的耐腐蚀、耐磨、耐高温性能,而且强度高、可后续加工

(车、销、磨、抛等)在石油化工、电力、机械、汽车等领域已经有许多工程应用案例。相比而言,中国在 Fe 基非晶涂层的研究方面起步较晚,与发达国家之间还存在一定差距。国内相关的非晶企业的产品报道较少,很多研究所和高校单位均有课题组在研究非晶涂层,但大多还在实验室阶段,其应用案例报道较少。

中国在 Fe 基非晶涂层方面还存在一些挑战:(1)对 Fe 基非晶涂层具体的腐蚀机理研究得不够彻底;(2)制备 Fe 基非晶涂层的成本较高,自动化水平较低;(3)研究领域狭隘,对恶劣环境(海洋、油田、太空)中腐蚀的研究不多。

综上所述,Fe 基非晶涂层是一种潜力巨大的新型材料,国内的科研院所及诸多企业正在参与研发,但是要实现从理论到应用的飞跃,还需要科研人员不断地学习与探索。数年之后,Fe 基非晶涂层在中国一定可以得到大规模的应用。

参考文献

- Feng L C, He Y Q, Qiao B, et al. *Hot Working Technology* 2013(24), 13(in Chinese).
- 冯立超, 贺毅强, 乔斌, 等. *热加工工艺* 2013(24), 13.
- Zhang X K. *Amorphous materials and applications*, Beijing Science and Technology Press, China, 1987(in Chinese).
- 章熙康. *非晶态材料及其应用*, 北京科学技术出版社, 1987.
- Koch G H, Brongers M P H, Thompson N G, et al. *Journal of Endocrinology* 2002, 122(1), 23.
- Zeng R C, Han E H. *Corrosion and protection of materials*, Chemical Industry Press, China, 2006(in Chinese).
- 曾荣昌, 韩恩厚. *材料的腐蚀与防护*, 化学工业出版社, 2006.
- Liu J J. *Material wear principle and wear resistance*, Tsinghua University Press, China, 1993(in Chinese).
- 刘家浚. *材料磨损原理及其耐磨性*, 清华大学出版社, 1993.
- Elsharif M, McDougall J, Chisholm C U. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1999, 77(4), 139.
- Li J Z, Lin A, Gan F X. *Electroplating & Finishing* 2004, 23(5), 30(in Chinese).
- 李家柱, 林安, 甘复兴. *电镀与涂饰* 2004, 23(5), 30.
- Ma X L. Preparation of Fe-based amorphous coatings and microstructure and properties. Master's Thesis, Xi'an Shiyu University, China, 2016(in Chinese).
- 马晓琳. *Fe 基非晶态涂层的制备及其组织性能研究*. 硕士学位论文, 西安石油大学, 2016.
- Luo Q, Sun Y J, Jiao J, et al. *Surface & Coatings Technology* 2018, 334, 253.
- Li Y C, Zhang C, Xing W, et al. *ACS Applied material & Interfaces*, 2018, 10, 43144.
- Wang W H. *Progress in Physics* 2013, 33(5), 177(in Chinese).
- 汪卫华. *物理学进展* 2013, 33(5), 177.
- Inoue A, Kong F L, Zhu S L, et al. *Intermetallics* 2015, 58(58), 20.
- Liang X B, Cheng J B, Feng Y, et al. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(9), 1(in Chinese).
- 梁秀兵, 程江波, 冯源, 等. *材料工程* 2017, 45(19), 1.
- Zhang S D, Zhang W L, Wang S G, et al. *Corrosion Science* 2015, 93, 211.
- Nie G M, Huang C, Li B, et al. *Surface Technology* 2017, 46(11), 6(in Chinese).
- 聂贵茂, 黄诚, 李波, 等. *表面技术* 2017, 46(11), 6.
- Wei X, Dong C F, Yi P, et al. *Corrosion Science* 2018, 136, 119.
- Li Y S, Wang S W, Wang X W, et al. *Journal of Materials Science & Technology* 2020, 43, 32.
- Guo S F, Lai M L, Ding K L, et al. *Surface Technology* 2019, 48(3), 40(in Chinese).
- 郭胜锋, 赖利民, 丁凯露, 等. *表面技术* 2019, 48(3), 40.
- Liang D D, Wei X S, Wang Y, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 766, 964.

- 20 Wang M Q, Zhou Z H, Wang Q J, et al. *Results in Physics* 2019 ,15 , 102708.
- 21 Si J J, Chen X H, Cai Y H, et al. *Corrosion Science* 2016 ,107 ,123.
- 22 Joonoh Moon, Heon-Young Ha, Seong-Jun Park, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 2019 ,775 ,1136.
- 23 Xiong B, Li X, Zheng J B, et al. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018 ,47(2) ,701(in Chinese).
熊斌,李雪,郑继波等.稀有金属材料与工程 2018 ,47(2) ,701.
- 24 Yang F, Guo S F, Lan A D, et al. *Journal of Iron and Steel Research(International)* 2016 23(11) ,1200.
- 25 Wu J, Zhang S D, Sun W H, et al. *Corrosion Science* 2018 ,136 ,161.
- 26 Guo S F, Chan K C, Xie S H, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013 ,369 ,29.
- 27 Li J W, Yang L J, Ma H R, et al. *Materials & Design* 2016 ,95(Apr.) , 225.
- 28 Si J J, Wu Y D, Wang T, et al. *Applied Surface Science* 2018 ,445(Jul. 1) ,496.
- 29 Madinehi M, Bruna P, Duarte M J, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 2014 ,615 ,S128.
- 30 Xia H X, Chen Q J, Wang C J. *Journal of Rare Earths* ,2017 ,35(4) , 406.
- 31 Burkov A A, Chigrin P G. *Surface & Coatings Technology* 2018 ,351 ,68.
- 32 Zhou J L, Kong D J. *Journal of Alloys and Compounds* 2019 ,795 ,416.
- 33 Zhao R L, Feng L M, Liu H T, et al. *Metallurgy and Materials* 2019 ,39(3) ,155(in Chinese).
赵仁亮,冯立明,刘海涛等.冶金与材料 2019 ,39(3) ,155.
- 34 Li W, Li H L, Zhu S J, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 2018 , 762 ,1.
- 35 Jia C G, Pang J, Pan S P, et al. *Corrosion Science* 2019 ,147 ,94.
- 36 Zheng S, Li J W, Zhang J J, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018 ,493 ,33.
- 37 Li H F, Zheng Y F. *Acta Biomaterialia* 2016 ,36 ,1.
- 38 Zhang H, Hu Y, Hou G L, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014 ,406 ,37.
- 39 Chu Z H, Wei F S, Zheng X W, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019 ,785 ,206.
- 40 Gostin P F, Oswald S, Schultz L, et al. *Corrosion Science* 2012 ,62 ,112.
- 41 Gong Y B, Wang S L, Nie G M. *China Surface Engineering* ,2016 ,29(5) ,87(in Chinese).
龚玉兵,王善林,聂贵茂.中国表面工程 2016 ,29(5) ,87.
- 42 Liang X B, Wang H, Shang C J, et al. *China Surface Engineering* 2017 , 30(1) ,101(in Chinese).
梁秀兵,王慧,商俊超等.中国表面工程 2017 ,30(1) ,101.
- 43 Zhang S D, Wu J, Qi W B, et al. *Corrosion Science* 2016 ,110 ,57.
- 44 Zhang H S, Wang F C, Ma Z, et al. *Materials Reports* 2006 ,20(7) ,16(in Chinese).
张红松,王富耻,马壮等.材料导报 2006 ,20(7) ,16.
- 45 Wu R M, Sun Z F, Lian Y Z, et al. *Packaging Engineering* ,2016 ,37(3) ,36(in Chinese).
吴若梅,孙兆飞,连运增等.包装工程 2016 ,37(3) ,36.
- 46 Tavosi M, Barahimi A. *Surfaces and Interfaces* 2017 ,8 ,103.
- 47 Arman Zarebidaki, Amir Seifoddini, Taher Rabizadeh. *Journal of Alloys and Compounds* 2018 ,736 ,17.
- 48 Jiao J, Luo Q, Wang Y, et al. *Hot Working Technology* 2018 ,47(12) , 88(in Chinese).
焦津,罗强,王勇等.热加工工艺 2018 ,47(12) ,88.
- 49 Coimbra D D, Zepon G, Koga G Y, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 2020 ,826 ,154123.
- 50 Qin Y J, Wu Y P, Zhang J F, et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2015 ,25(4) ,1144.
- 51 Zhang H, Xie Y Y, Zheng X B, et al. *Hot Working Technology* ,2015(6) ,105(in Chinese).
张欢,谢有桃,郝学斌等.热加工工艺 2015(6) ,105.
- 52 Zhang C, Guo R Q, Yang Y, et al. *Electrochimica Acta* 2011 ,56(18) , 6380.
- 53 Wu J, Zhang S D, Sun W H, et al. *Surface & Coatings Technology*, 2018 ,335 ,205.
- 54 Zhang C, Chan K C, Wu Y, et al. *Acta Materials* 2012 ,60 ,4152.
- 55 Sadeghimerst E, Markocsan N, Joshi S. *Surface & Coatings Technology* 2017 ,317 ,17.
- 56 Esmail Sadeghi, Shrikant Joshi. *Surface & Coatings Technology* 2019 , 371 ,20.
- 57 Bakare M S, Voisey K T, Chokethawai K, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 2012 ,527 ,210.
- 58 Xie L, Xiong X, Wang Y M. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* 2019 ,24(3) ,212(in Chinese).
解路,熊翔,王跃明.粉末冶金材料科学与工程 2019 ,24(3) ,212.
- 59 Anil Kumar, Sapan K. Nayak, Pavan Bijalwan, et al. *Surface & Coatings Technology* 2019 ,370 ,255.
- 60 Pavan Bijalwan, Anil Kumar, Sapan K Nayak, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 2019 ,796 ,47.
- 61 Henao J, Concustell A, Cano I G, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 2015 ,622 ,995.
- 62 Zuo Y, Wang S L, Gong Y B. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2018 ,10(5) ,113(in Chinese).
左瑶,王善林,龚玉兵.精密成形工程 2018 ,10(5) ,113.
- 63 Yang X L, Wang S L, Gong Y B, et al. *Journal of Netshape Forming Engineering* 2018 ,10(5) ,107(in Chinese).
杨翔麟,王善林,龚玉兵等.精密成形工程 2018 ,10(5) ,107.
- 64 Wang Y F, Li H, Sun X, et al. *Chinese Journal of Lasers* 2018 ,45(3) , 216(in Chinese).
王彦芳,李豪,孙旭等.中国激光 2018 ,45(3) ,216.
- 65 Yang X, Ma W, Han J P, et al. *Thermal Spray Technology* ,2019 ,11(1) ,71(in Chinese).
杨曦,马文,韩继鹏等.热喷涂技术 2019 ,11(1) ,71.
- 66 Yang Z X, Kan B, Li J X, et al. *Materials (Basel, Switzerland)* 2017 , 10(11) ,1307.
- 67 Xiong X L, Ma H X, Tao X, et al. *Electrochimica Acta* 2017 ,255 ,230.
- 68 Zhang C, Zhang Z W, Chen Q, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018 ,758 ,108.
- 69 Wang Y, Li M Y, Sun L L, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018 ,738 ,37.
- 70 Wang Y, Li Y, Lu Y, et al. *Chemical Engineering & Machinery* 2016 , 43(3) ,284(in Chinese).
王勇,李洋,吕妍等.化工机械 2016 ,43(3) ,284.
- 71 Wang Y, Li K Y, Sun Z X, et al. *Chemical Engineering & Machinery*, 2017 ,44(4) ,394(in Chinese).
王勇,李柯远,孙振旭等.化工机械 2017 ,44(4) ,394.
- 72 Wang Y, Li M Y, Zhu F, et al. *Surface & Coatings Technology* 2020 , 385.
- 73 Zhou M, Kiros Hagos, Huang H Z, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2016 ,452 ,50.
- 74 Liu M M, Hu H X, Zheng Y G. *Surface & Coatings Technology* 2017 , 309 ,579.
- 75 Mingo B, Arrabal R, Mohedano M, et al. *Applied Surface Science* 2018 , 433 ,653.
- 76 Wang Q Y, Xi Y C, Zhao Y H, et al. *Materials Characterization* 2017 , 127 ,239.
- 77 Jiao J, Luo Q, Wei X S, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 2017 , 714 ,356.
- 78 Liu J, Jiang C P. *Hot Working Technology* 2015 ,44(10) ,193(in Chinese).
刘军,姜超平.热加工工艺 2015 ,44(10) ,193.
- 79 Zheng Z B, Zheng Y G, Sun W H, et al. *Tribology International* 2015 , 90 ,393.
- 80 Wu Y X, Luo Q, Jiao J, et al. *Metallic Functional Materials* ,2016 ,23(1) ,12(in Chinese).
吴屹璇,罗强,焦津等.金属功能材料 2016 ,23(1) ,12.
- 81 Lei S, Hu R, Pan Y, et al. *Hot Working Technology* 2016 ,45(6) ,244(in Chinese).
雷声,胡蓉,潘勇等.热加工工艺 2016 ,45(6) ,244.
- 82 Han J J, Gao Z, Lu Y, et al. *Hot Working Technology* 2015 ,44(14) , 187(in Chinese).
韩建军,高振,鲁元等.热加工工艺 2015 ,44(14) ,187.
- 83 Huang F, Kang J J, Yue W, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020 ,820.
- 84 Liu M M, Hu H X, Zheng Y G, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2019 ,367 ,311.
- 85 Shrivana Katakam, Vivek Kumar, Santhanakrishnan S, et al. *Journal of Alloys and Compounds* 2014 ,604 ,266.

- 86 Zhang Y J , Song B , Ming J , et al. *Corrosion Science* 2020 ,163.
 87 Muhammad Mudasser Khan , Ishraq Shabib , Waseem Haider. *Scripta Materialia* 2019 ,162 ,223.
 88 Chiranjit Poddar , Jayaraj J , Amirthapandian S , et al. *Intermetallics* , 2019 ,113 ,106571.
 89 Yuan L X , Tang D W , Zou S L , et al. *Hot Working Technology* ,2017

(8) ,170(in Chinese) .

- 袁联雄 ,唐德文 ,邹树梁 ,等. *热加工工艺* 2017(8) ,170.
 90 Jiang C P , Liu W Q. *Surface Technology* 2017 ,46(5) ,238(in Chinese) .
 姜超平 ,刘王强. *表面技术* 2017 ,46(5) ,238.

(责任编辑 杨 霞)



Jianshu Zhai received his B.E. degree in Material Processing and Control Engineering from Lanzhou University of Technology in 2019. He is currently pursuing his M.S. degree in Lanzhou University of Technology under the supervision of Prof. Chunyan Li. His research has focused on Fe-based amorphous coatings.

翟建树 2019年6月毕业于兰州理工大学,在材料成型与控制工程专业获得学士学位。现为兰州理工大学硕士研究生,在李春燕教授的指导下进行研究。目前主要研究领域为 Fe 基非晶涂层。



Chunyan Li received her M. S. degree in material science from Lanzhou University of Technology in 2006 and received her Ph. D. degree in material processing engineering from Lanzhou University of Technology in 2013. In January 2020 , she became a full professor in Lanzhou University of Technology. She is a member of Chinese Materials Research Society and Gansu Materials Society. She is the editorial board member of the journal

of Precision Forming Engineering. Her research interests are metallic glasses and high-entropy alloys , including thermoplastic forming of bulk metallic glasses , development of amorphous alloy powder and fabrication of amorphous coating , and fabrication and properties of high-entropy alloys.

李春燕,兰州理工大学材料学院教授、硕士研究生导师。2006年获得兰州理工大学材料学专业硕士学位并留校任教,2013年获得兰州理工大学材料加工工程专业博士学位。2018年被评为“甘肃省优秀学位论文指导教师”2019年获得“西部地区人才培养特别项目”出国访学资助。2020年被评为兰州理工大学“科研工作先进个人”。中国材料研究学会高级会员,甘肃省材料学会会员,《精密成形工程》期刊编委。《Applied Surface Science》、《Rare Metals》、《Journal of Non-Crystalline Solids》、《Physics B》等国际权威期刊审稿人。长期从事非晶合金、高熵合金等相关领域的研究。近年来,在非晶合金和高熵合金领域发表论文50余篇,包括《Intermetallics》、《Journal of Materials Science》、《Journal of Non-Crystalline Solids》、《Surface Engineering》、《Progress in Nature Science》等。申请国家发明专利10项。获得甘肃省冶金有色工业协会科技进步二等奖1项、甘肃省自然科学技术奖三等奖2项。