



材料工程
Journal of Materials Engineering
ISSN 1001-4381, CN 11-1800/TB

《材料工程》网络首发论文

题目: Fe 基非晶合金粉末的研究进展
作者: 王海博, 李春燕, 李金玲, 王顺平, 寇生中
收稿日期: 2020-10-15
网络首发日期: 2021-02-07
引用格式: 王海博, 李春燕, 李金玲, 王顺平, 寇生中. Fe 基非晶合金粉末的研究进展. 材料工程. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1800.TB.20210205.1734.040.html>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

Fe 基非晶合金粉末的研究进展

Research progress in Fe-based amorphous alloy powder

王海博^{1,2}, 李春燕^{1,2}, 李金玲¹, 王顺平¹, 寇生中^{1,2}

(1 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 730000

2 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730000)

WANG Hai-bo^{1,2}, LI Chun-yan^{1,2}, LI Jin-ling¹, WANG Shun-ping¹, KOU Sheng-zhong^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Advanced Processing and Reuse of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730000, China; 2 School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730000, China)

摘要: 非晶合金粉末是指快冷雾化合金液滴所制得的合金粉末, 其中 Fe 基非晶合金粉末因具有生产成本低廉和应用前景广阔等优势, 一直备受青睐。同时, Fe 基非晶合金粉末的应用也为块体 Fe 基非晶合金应用难的问题提供了一条崭新的途径。本文综述了 Fe 基非晶合金粉末的研究进展, 对其在涂层制备、磁性材料、激光 3D 打印、废水处理 4 个方面的研究现状进行了归纳分类与总结, 并分析了 Fe 基非晶合金粉末在各领域的应用优势。最后指出 Fe 基非晶合金粉末在制备高质量涂层、老化磁性粉末再利用及增材制造领域的研究方向, 并展望了作为传感、控制等功能性器件的应用前景。此外, 在薄膜等小尺寸、低维材料及柔性电子领域也展现出巨大的应用潜力。

关键词: Fe 基非晶合金粉末; 涂层制备; 磁性材料; 激光 3D 打印; 废水处理

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000953

中图分类号: TG139⁺8 文献标识码: A

Abstract: Amorphous alloy powder can be obtained by rapid cooling atomization of certain alloy droplets. Fe-based amorphous alloy powder has been favored because of its low production cost and wide application range. Moreover, the application of Fe-based amorphous alloy powder provides a new solution for the application of bulk Fe-based amorphous alloys. This paper reviews the research progress of Fe-based amorphous alloy powder, and summarizes its research status in four aspects: coating preparation, magnetic materials, laser 3D printing, and wastewater treatment. The advantages of Fe-based amorphous alloy powder in various fields are analyzed, and the

research directions of Fe-based amorphous alloy powder in the fields of preparing high-quality coatings, reuse of aging magnetic powders and additive manufacturing are pointed out. Moreover, the application prospects of Fe-based amorphous alloy powder as sensing, control and other functional devices are prospected. In addition, it also shows great application potential in the fields of small size, low dimensional materials such as thin films and flexible electronics.

Key words: Fe-based amorphous alloy powder; coating preparation; magnetic materials; laser 3D printing; wastewater treatment

块体 Fe 基非晶合金具有高强度、高硬度、优异的耐腐蚀性能及较低的材料成本等优势，自开发以来就备受关注，成为材料领域的热门研究之一。但是由于其宏观塑性变形差，非晶成形能力低，导致了其制备尺寸受限和机械加工性能差，也因此成为阻碍其推广应用的主要瓶颈。为了解决上述问题，将 Fe 基非晶合金制备成粉体材料，不仅发挥了其性能优势，而且解决了块体 Fe 基非晶合金的应用难题。

目前，Fe 基非晶合金粉末的制备方法主要有 3 种：（1）通过雾化法（主要为气雾化和水雾化）制备非晶合金粉末，此种方法制备的非晶合金粉末成形粒度好，粒子表面圆滑，可制备多种粒径粉末，适用于 Fe 基非晶合金涂层的制备、偶氮染料印染废水降解等多个领域；（2）采用高速转轮法制备非晶薄带，再通过机械粉碎将其制备成非晶粉末，但此种方法制备的粉末表面形状不规则，多用于偶氮染料印染废水降解、非晶磁粉芯制备等领域；（3）运用化学合成方法制备非晶粉末，此种方法制备的非晶粉末多为纳米级超微粉，不需要合金熔炼和冷却设备，能耗较低，在非晶磁粉芯制备等领域具有一定的应用。

近年来，随着 Fe 基非晶粉体材料的不断探索和开发，研究者在涂层制备、磁性材料、激光 3D 打印、污水处理等领域展开了广泛的研究。本文综合评述了 Fe 基非晶合金粉末在以上 4 个方面的研究现状，并展望其未来应用重点。

1 Fe 基非晶合金粉末的发展历程

自 20 世纪 60 年代以来，非晶合金一直被期望成为新一代的合金材料，其中 Fe 基非晶合金粉末被认为是能在多个领域将非晶合金优异性能发挥出来的固态粉体材料。1984 年，Miura 等^[1]首先采用火焰喷涂技术将 Fe-Ni-P(Si)B 系列非晶合金粉末喷涂到金属铜板表面，制备出了 Fe 基非晶合金涂层。随后 Otsubo 等^[2-3]利用超音速火焰喷涂（high velocity oxy-fuel, HVOF）和等离子喷涂（plasma spraying, PS）在低碳钢表面制备了 Fe 基非晶合金涂层，发现所制备涂层的耐腐蚀性能均优于 316L 不锈钢，并探索了不同喷涂工艺、不同成分对涂层的耐腐蚀等性能的影响。同样是在 20 世纪 80 年代，Raybould 等^[4]通过等静压法制备了 Fe₇₈B₁₃Si₉ 非晶磁粉芯，发现高的压制密度可以提高磁粉芯的磁学性能。这一发现不仅进一步拓宽了 Fe 基非晶合金粉末的用途，而且为其应用推开了更广阔的大门。

在进入 21 世纪以来，随着经济的迅猛发展和高新产业的崛起，一系列高精端技术被研发出来。其中，激光 3D 打印因在复杂零件成形方面具有强大的优势而崭露头角，同时这辆“技术快车”也为 Fe 基非晶合金粉末的应用拓宽了道路。2009 年，Zheng 等^[5]采用激光立体成形技术（laser engineered net shaping, LENS）制备了尺寸为 10 mm×10 mm 不同层数的 Fe-B-Cr-C-Mn-Mo-W-Zr 非晶合金构件，并在基板附近的沉积层中观察到非晶微

结构,但结晶相的比例随着沉积层数量的增加而增加。这项技术不仅丰富了 Fe 基非晶合金粉末的应用,同时也解决了块体 Fe 基非晶合金制备和应用难的问题。随后,Fe 基非晶合金粉末又在污染物的降解领域展现出优势。2012 年, Wang 等^[6]发现 $\text{Fe}_{73}\text{Si}_7\text{B}_{17}\text{Nb}_3$ 非晶合金粉末对偶氮染料直接蓝 6 ($\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{Na}_4\text{O}_{14}\text{S}_4$) 有着优异的降解能力,并且在 60 min 内溶液由红色变为浅红色,直至完全透明。

近年来,一系列具有优异性能的 Fe 基非晶合金粉末被研发和报道出来,这有望使其进一步投入到生产及应用当中,成为新一代的高性能合金材料。

2 Fe 基非晶合金粉末在涂层制备领域的研究

将 Fe 基非晶合金粉末(多为雾化法所制备)制备成涂层,不仅保留了块体 Fe 基非晶合金的优异性能,而且在制造与再制造领域有极大的应用潜力。通过超音速火焰喷涂(high velocity oxy-fuel, HVOF)、空气超音速火焰喷涂(high-velocity air fuel, HVOF)、等离子喷涂(plasma spraying, PS)、激光熔覆(laser cladding, LC)、冷喷涂(cold gas dynamic spraying, CGDS)和喷射沉积(spray deposition, SD)等技术制备具有系列优异性能的 Fe 基非晶合金涂层,引起了科研人员的广泛关注和深入研究。

2.1 HVOF/AC-HVOF 制备 Fe 基非晶合金涂层

由于 HVOF 技术具有粒子喷涂速率、冷却速率高,氧气夹杂低等优势,一直被广泛应用于制备 Fe 基非晶合金涂层。例如, Wang 等^[7]通过 HVOF 工艺在 304 不锈钢(船用泵主要材料)表面制备厚度分别为 200 μm 和 400 μm 的 Fe-Cr-Mo-Mn-W-B-C-Si 非晶合金涂层,分别为 AMC_s1 和 AMC_s2 涂层。研究发现,涂层 AMC_s1 和 AMC_s2 及非晶薄带的放热焓(ΔH)存在着微弱的差别,这是由于部分晶化相所造成的。AMC_s 晶化体积分数可由式(1)计算^[8]:

$$V_f = \Delta H_{\text{coating}} / \Delta H_{\text{ribbon}} \quad (1)$$

式中: V_f 为晶化体积分数; $\Delta H_{\text{coating}}$ 为涂层的放热焓; ΔH_{ribbon} 为非晶薄带的放热焓。计算可得, AMC_s1 和 AMC_s2 的非晶相含量分别约为 74.9% (体积分数,下同)和 70.1%。Zhang 等^[9]发现 $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ 非晶合金涂层具有高硬度且在干滑动摩擦下具有良好的耐磨性,优于传统的钢材和一些耐磨涂层,涂层的摩擦因数和磨损率分别为 0.3~0.4 和 $(3\sim 19) \times 10^{-5} \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (见表 1),并且发现涂层的主要磨损机制是氧化磨损和分层磨损。Peng 等^[10]研究发现随着基体粗糙度的增加,非晶合金涂层的结合强度有所增加,基体粗糙度 (R_a) 最大为 6.97 μm ,涂层与基体的结合强度为 36 MPa。当涂层的厚度增加(200~700 μm),涂层的结合强度下降,当涂层厚度为 240 μm 有最大结合强度为 41 MPa。在基体表面涂有 Ni-Cr-Al 粉末(25~45 μm),喷涂非晶涂层后整体厚度约为 680 μm ,结合强度约为 (41 ± 3) MPa,相比 680 μm 厚度的原非晶涂层的结合强度要高得多。Li 等^[11]通过纳米压痕测试,研究了保温时间对 Fe-Cr-Mo-C-B 非晶合金涂层蠕变变形行为的影响。实验结果表明,与加载时间相比,蠕变变形对峰值载荷更为敏感。

表 1 非晶合金涂层、钢和某些耐磨涂层的摩擦学性能总结

Table 1 Summary of the tribological properties of amorphous coatings, steels and some wear-resistant coatings

Materials	Prepared methods	Hardness/GPa	Friction coefficient	Wear rate/ ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	Ref
$\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ coating	HVOF spraying	10.3	0.3-0.4	$3-19 \times 10^{-5}$	[9]
AISI 1045 steel		1.8	0.2-0.45	$5-87 \times 10^{-5}$	[9]
304 stainless steel			0.2-0.3	40×10^{-5}	[12]
Hard Cr coating	Electroplating	8.4	0.75	50×10^{-5}	[13]
Al_2O_3 coating	Plasma spraying	11.7	0.9	50×10^{-5}	[13]
WC-Co coating	HVOF spraying	11.2	0.45	5×10^{-7}	[13]

作为涂层材料，具有优异的耐腐蚀性能是必要的。Zheng 等^[14]在 3.5% NaCl（质量分数，下同）溶液中对 Fe-Cr-Mo-Mn-W-B-C-Si 非晶合金涂层进行电化学冲蚀实验，研究发现钝化电流密度随钝化电位增大而增大，这可能是由于高价氧化物 Fe_2O_3 ， MnO_2 和 CrO_3 优先溶解，在较高电位下，膜中 Cl 越多，钝化膜溶解，钝化电流密度增大。Ma 等^[15]制备了低 Cr 和低 Mo 的 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_{3.5}\text{Ni}_5\text{P}_{10}\text{B}_4\text{C}_4\text{Si}_{2.5}$ 非晶合金涂层。与著名的 SAM1651（ $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ ）和 SAM2X5（ $\text{Fe}_{49.7}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{1.9}\text{Mo}_{7.4}\text{W}_{1.6}\text{B}_{15.2}\text{C}_{3.8}\text{Si}_{2.4}$ ）非晶粉体相比， $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_{3.5}\text{Ni}_5\text{P}_{10}\text{B}_4\text{C}_4\text{Si}_{2.5}$ 非晶粉体不含有昂贵的 Y 和 W 元素，不仅降低了非晶合金粉末的生产成本，而且所制备的涂层表面钝化膜的稳定性与 SAM 系列非晶涂层相当，具有良好的耐蚀性。涂层表面几个纳米厚的钝化膜赋予其优良的抗均匀腐蚀能力，然而，在抗均匀腐蚀的同时，涂层的局部点蚀却难以避免，最终向涂层表面以下的纵深方向迅速扩展，使涂层的耐腐蚀性能下降。Zhang 等^[16]首先发现点蚀会率先发生在不完全非晶区域的条状晶化区（宽度约为 100 nm）的一侧，并对点蚀机理做出了详细的解释。图 1 为非晶合金涂层在 6 mol/L NaCl 溶液中浸泡 1 h 和 2 h 后的透射电子显微镜(TEM)亮场图像，可以看出，浸泡 1 h 时，腐蚀坑距离间隙板条晶化区大约为 10~20 nm，浸泡 2 h 时，腐蚀坑距离增大到 50~100 nm。研究者对这一现象给出了解释，如图 2(a)所示，板条晶化区内含有较高含量的 Cr 作为原电池的阴极，而两边的非晶区域则相应的作为阳极。板条晶化区两边的原电池是等效的，在初始阶段不工作，但随着 Cr 的耗尽，非晶区域和板条晶化区域之间的电位差将促使在 Cr 枯竭区的某些薄弱部位率先触发点蚀。这一过程实际上是随机的，可能发生在 Cr 枯竭区的每一侧。当在其中一侧形成凹坑（或几个凹坑），这一侧的原电池就通过离子和电子的交换开始工作（见图 2(b)），原电池开始工作，凹坑数量也逐渐增加，一旦发生这种情况，另一侧的原电池将不再工作（见图 2(c)）。这就使得点蚀主要发生在板条晶化区域的一侧，尽管两边的结构和成分几乎相同。这项研究为 Fe 基非晶合金涂层点蚀的研究奠定了理论基础，同时为以后的非晶合金涂层耐腐蚀性能的研究提供了理论依据。

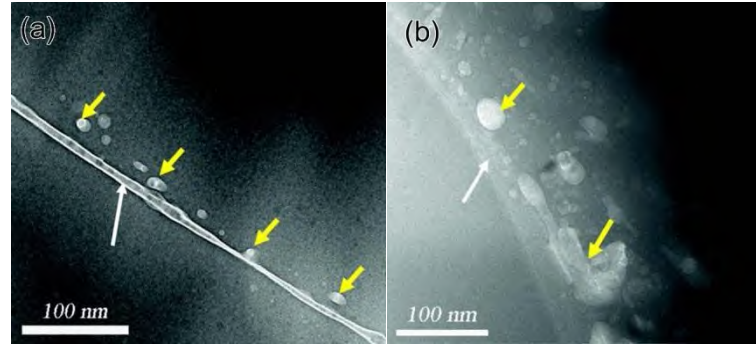


图1 非晶合金涂层在 6 mol/L NaCl 溶液浸泡不同时间的 TEM 腐蚀形貌^[16] (a) 1 h; (b) 2 h

Fig.1 TEM images of the corroded morphologies of the amorphous coating after immersion in 6 mol/L NaCl solution for different time^[16] (a) 1 h; (b) 2 h

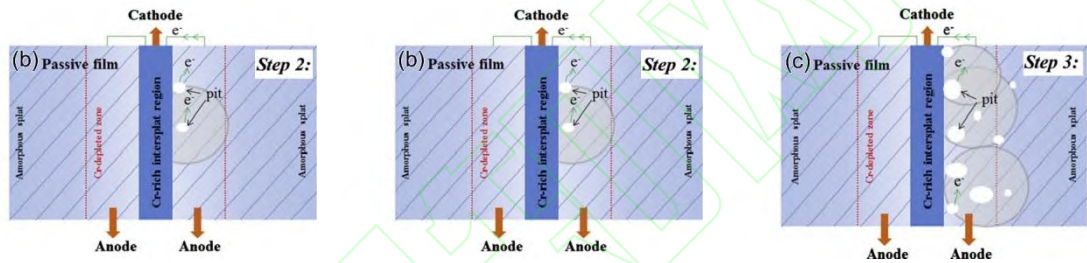


图2 Fe 基非晶合金涂层点蚀发生过程的原理图^[16] (a) 步骤 1: 在富 Cr 的中间区域和贫 Cr 的非晶区域可以自发的形成纳米级原电池, 但由于钝化膜的存在无法工作; (b) 步骤 2: 点蚀会随机出现在贫 Cr 区的一侧, 点蚀过程会有离子和电子产生改变周围区域的化学成分, 增加了形成纳米级原电池的可能性; (c) 步骤 3: 这一连锁反应会使得在其中一侧更容易出现点蚀, 从而导致另一侧得点蚀减少

Fig.2 Schematic illustration of the process of pitting initiation in Febased amorphous coatings^[16]: (a) Step 1: nanoscale galvanic cells could be established automatically between the Cr-rich intersplat region and the Cr-depleted amorphous splat at both sides, but they do not work due to the presence of the passive film; (b) Step 2: pitting stochastic initiated on one side of the Cr-depleted zone, the release of ions and electrons by pitting process could change the chemistry around them within a wide zone^[17, 18], which enhances the probability of establishment of more nanoscale galvanic cells; (c) Step 3: a chain reaction could take place with the formation of more pits on the same side, leading to the easing of pitting occurrences on the other side.

研究者发现 HVOF 喷涂参数对非晶合金涂层的晶体相析出和耐磨及耐腐蚀性能有着重要的影响。Zhang 等^[19]采用燃气(甲烷和天然气)流量分别为 305, 424 L/min 和 520 L/min 的 HVOF 技术制备了 Fe-W-Cr-Ni-Mo-B-Si-C 非晶合金涂层, 不同燃气流量下所制备的非晶涂层非晶相含量分别为 83.4%, 87.9% 和 78.6%, 非晶相含量呈现出先上升后下降的趋势, 这与非晶粉末的熔化状态有关, 充足的非晶粉末熔化有利于非晶相的形成。随后, Zhang 等^[20]在不同煤油流量 (18, 22 L/min 和 26 L/h) 下制备 Fe-Cr-Mn-W-Mo-Si 非晶合金涂层。研究发现, 当煤油流量为 22 L/h, 非晶涂层局部形成了许多纳米晶 (见图 3(a))。在纳米晶中 Cr 元素不断富集 (见图 3(b)), 这使得非晶/纳米晶涂层的点蚀电位和点蚀保护电位明显高于不锈钢和热喷涂 WC 涂层, 说明纳米晶体相的析出提高了非晶合金涂层在海水或氯化物环境中的耐腐蚀性能。非晶涂层的孔隙率也是对涂层耐腐蚀性能影响的重要因数之一, 适宜的喷涂参数有利于减少涂层中的孔隙率。Qiao 等^[21]优化了喷涂距离、氧气流量和煤油流量 3 个

参数。研究发现，不同参数下制备的涂层均为非晶，煤油流量对涂层孔隙率的影响最大，而氧气流量的影响最小，喷涂距离为 380 mm，氧气流量为 50 m³/h，煤油流量为 0.028 m³/h 时，涂层孔隙率最低为 0.49。且在 3.5% NaCl 溶液电化学腐蚀研究表明，孔隙率较低的涂层比孔隙率较高的涂层具有更好的耐蚀性。

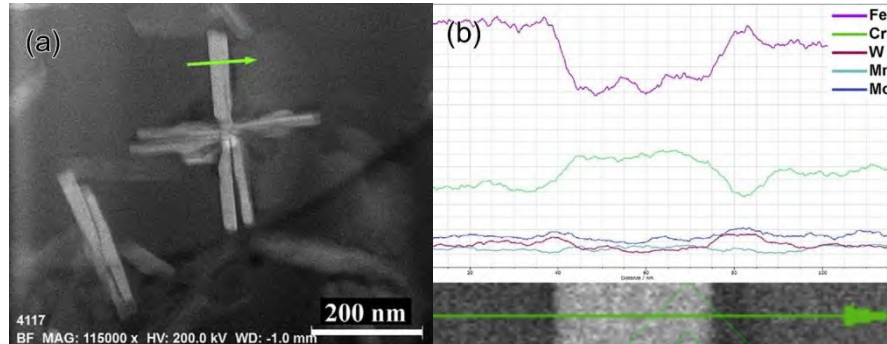


图 3 喷涂后涂层中析出的纳米晶^[20]

(a) 针状晶体沉淀物；(b) 元素线扫描

Fig.3 Nanocrystals precipitated in the coating after spraying^[20] (a)needle-like precipitates; (b) element line scan

孔隙一直是 Fe 基非晶合金涂层固有的问题，为了减少孔隙对涂层性能的影响，Wang 等^[22]采用硅酸钠 (Na₃SiO₄)、磷酸铝 (AlPO₄) 和铈盐对 Fe-Cr-Mo-Mn-W-B-C-Si 非晶涂层进行密封处理。研究发现这 3 种密封处理均降低了涂层的孔隙率，且涂层的耐腐蚀性能均得到了提高，其中 AlPO₄ 密封涂层耐腐蚀性更好。Zheng 等^[23]对 Fe-Cr-Mo-Mn-W-B-C-Si 非晶合金涂层进行 550, 650 °C 和 750 °C 保温 1 h 的隔绝空气热处理。发现热处理可以减少涂层的孔隙，其经过热处理后涂层的孔隙率分别为 0.42%, 0.5% 和 0.9%。随着热处理温度的升高，涂层孔隙率的变化可能因为不同新相的析出和热处理过程中某些相的生长或膨胀程度的差异，导致涂层孔隙的增加。Li 等^[24]对 Fe-Cr-Mo-C-B 非晶合金涂层进行 150 °C 和 250 °C 30 min 的隔绝空气热处理。涂层在 250 °C 热处理有最小孔隙率 (0.5%)，但这与前面 Zheng 所采用热处理减少涂层孔隙率的原理有所不同，Li 采用低温热处理 (低于非晶合金涂层的玻璃转化温度 (T_g))，非晶合金涂层内部发生结构弛豫，淹没孔隙，使得涂层孔隙减少。

虽然研究者对 HVOF 制备 Fe 基非晶合金涂层已做了很多的研究，也已制备出具有高耐磨、耐腐蚀性的非晶合金涂层，但对进一步提高 Fe 基非晶合金涂层性能的研究并没有止步。研究者发现在 Fe 基非晶合金粉末中添加一些增强颗粒 (如 Al₂O₃ 颗粒等)，制备出的涂层具有更优异的耐磨及耐腐蚀性能。Yasir 等^[25-27]将 20% 的 Al₂O₃ 颗粒添加到 Fe₄₈Mo₁₄Cr₁₅Y₂C₁₅B₆ 非晶合金粉末中，制备具有高耐磨性、耐腐蚀性的非晶合金涂层。Al₂O₃ 增强的 Fe 基非晶合金涂层的磨损率仅为原始非晶涂层的 1/3~1/2。Yasir 等对 Al₂O₃ 增强的 Fe 基非晶合金涂层进行摩擦腐蚀性能测试发现，Al₂O₃ 增强的非晶合金涂层具有最高的耐摩擦腐蚀性能，相比于 316L 不锈钢和原始非晶合金涂层，其表现为在腐蚀动电位极化曲线中有较高的电位和较低的电流密度 (见图 4)，且有超低的摩擦磨损率 (1.21 × 10⁻⁵ mm³·N⁻¹·m⁻¹)。摩擦腐蚀机理主要是腐蚀磨损和氧化磨损，与原始非晶合金涂层相似。Yasir 又对涂层的抗冲击性能进行了研究，并等通过有限元模拟和实验验证，发现弥散 Al₂O₃ 颗粒是涂层的主要承载相，减轻了涂层中的应力集中，从而抑制了裂纹的萌生和扩展，增强了涂层的抗冲击性能。Zhou 等^[28]发现将 8% 316L SS (体积分数，下同) 颗粒添加到 Fe₄₈Mo₁₄Cr₁₅Y₂C₁₅B₆ 非晶合金粉末中，所制备出的涂层与基体的结

合强度达 45 MPa, 冲击断裂功为 310 J/mm²。Xu 等^[29]对 8% 316L SS 颗粒增强的 Fe₄₈Mo₁₄Cr₁₅Y₂C₁₅B₆ 非晶合金涂层在 3.5% NaCl (质量分数) 溶液中的耐腐蚀性能进行了研究, 发现其耐点蚀性能明显下降。这与 Yasir 所采用 Al₂O₃ 增强 Fe 非晶合金涂层的耐腐蚀性有所不同, 主要是由于 316L SS 颗粒在热喷涂过程中具有强烈的氧化倾向, 在 316L SS 相/基体界面形成了 Fe₃O₄ 纳米粒子, 这些 Fe₃O₄ 纳米粒子是涂层高电化学活性的原因, 而使得涂层耐腐蚀性能下降。这项研究揭示了界面改变与增强颗粒的氧化对 Fe 基非晶合金涂层腐蚀行为的影响。Movahedi 等^[30]发现将 15% 的 B₄C 颗粒添加到 Fe-Cr-Mo-Mn-W-B-C-Si 非晶合金粉末中并制备涂层, 涂层的断裂韧性由 3.0 MPa 提高到 5.5 MPa, 且耐磨性有所改善 (15% 的 B₄C 颗粒增强的 Fe 基非晶合金涂层的平均比磨损率为 0.489×10⁻⁵ mm³·N⁻¹·m⁻¹, 比原非晶合金涂层的 1.239×10⁻⁵ mm³·N⁻¹·m⁻¹ 较低) 和有较低的摩擦因数 (15% 的 B₄C 颗粒增强的 Fe 基非晶合金涂层使得原非晶合金涂层的摩擦因数从 0.49 降低到 0.28)。而 Wang 等^[31]通过高含量的 WC (75%, 质量分数, 下同) 颗粒添加到 Fe-Cr-Mo-C-B 非晶合金粉末中制备涂层, 发现高含量 WC 颗粒增强的 Fe 基非晶合金涂层在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性优于 WC 涂层。可见不同的增强颗粒添加到 Fe 基非晶合金粉末中, 对涂层的结合强度、耐磨耐腐蚀性能均有一定的积极影响作用。

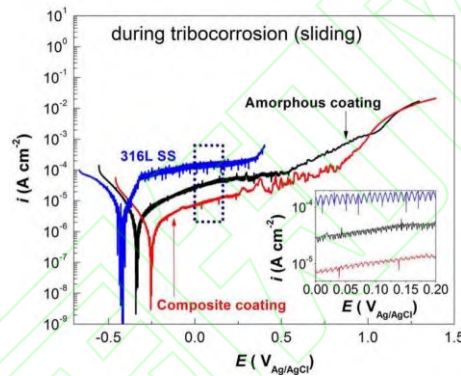


图 4 非晶涂层、Al₂O₃ 增强的非晶复合涂层和 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中的摩擦腐蚀电位极化曲线^[26]

Fig.4 Potentiodynamic curves during tribocorrosion tests for amorphous coating, Al₂O₃ composite coating and 316L stainless steel in a 3.5% NaCl solution^[26]

通过不断的研究和探索, HVOF 用于制备 Fe 基非晶合金涂层的技术逐步成熟, 研究者开始趋向于对 Fe 基非晶合金涂层的应用和降低生产成本等方面展开更多的研究。Koga 等^[32]通过向 AISI 430 粉体中添加铌(Fe-Nb)和硼(Fe-B)制备了 Fe₆₀Cr₈Nb₈B₂₄ 非晶合金粉末, 并采用 HVOF 制备了 Fe 基非晶合金涂层。研究发现, 涂层主要为非晶相, 并含有 FeNbB 和 Fe₂B 相。涂层的显微硬度为 (838±23) HV_{0.3}, 约为 API 5L X80 基体的 4 倍, 磨损率比 API 5L X80 基体低两个数量级 (分别为 1.0×10⁻⁵ mm³·N⁻¹·m⁻¹ 和 8.50×10⁻⁴ mm³·N⁻¹·m⁻¹)。这项研究使得 Fe 基非晶合金粉末的生产成本显著降低, 并且所制备成的 Fe 基非晶合金涂层具有优异的耐磨损性能。随着人们对海洋资源不断的开发和利用, 使得 Fe 基非晶合金涂在海洋船舶的防腐领域展现出巨大的应用前景。其中静水压力下的腐蚀行为对于深海工业应用涂层材料的设计至关重要。为此, Zhang 等^[33]研究了 Fe₄₈Mo₁₄Cr₁₅Y₂C₁₅B₆ 非晶合金涂层在高静水压 (8.08 MPa) 下的腐蚀行为, 并与常压 (101 kPa) 下的腐蚀行为进行了比较。发现涂层在 8.08 MPa 处的总腐蚀速率比 101 kPa 时有所升高, 局部耐蚀性变化不大。但 TEM 观察发现, 在 8.08 MPa 下形成的钝化膜比在 101 kPa 下形成的钝化膜厚得多近 3 倍, 说明高静水压下可形成厚度更大的钝化膜。而海洋生物污染也为 Fe 基非晶合金涂层的使用寿命带来了困扰, Zhang 等^[34]对 Fe₅₃Cr₁₉Zr₇Mo₂C₁₈Si₁ 非晶合金涂层进行 750℃ 的保温 1h 退火处理, 并研究了典型藻类 (三角褐指藻) 在其表

面的黏附行为, 并与原始非晶合金涂层和 316L 不锈钢进行了对比。结果表明, 在培养 7 天的三角褐指藻的培养溶液中, 316L 不锈钢表面三角褐指藻的黏附力进一步增强。然而, 值得注意的是, 三角褐指藻在非晶合金涂层上的黏附力减弱, 尤其是退火后的非晶合金涂层上的黏附力受到显著抑制。这项研究为解决海洋生物污染对 Fe 基非晶合金涂层的使用寿命的问题开辟了一个新的窗口。研究者为进一步拓宽 Fe 基非晶合金涂层的应用, 对 Mg 合金表面制备 Fe 基非晶合金涂层这一难题进行了攻克。Guo 等^[35]首先采用在 AZ61 Mg 合金表面预先涂有 Ni-Cr-Al 粉做为中间层, 再在其表面制备 $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 非晶合金涂层。通过此方法制备的 Fe 基非晶合金涂层界面处没有明显的缺陷或裂纹, Ni-Cr-Al 层与非晶涂层之间的结合强度高, 涂层孔隙率小于 1%。涂层的硬度大约是 AZ61 Mg 合金的 10 倍 (其中涂层的硬度可以达到 $870\text{HV}_{0.1}$), 且在 3.5% NaCl 溶液中表现出良好的耐蚀性。这使得 Mg 合金由于本身耐腐蚀性差而制约其实际应用的难题得到了新的解决方法。

随着 HVOF 技术的成熟和在制备 Fe 基非晶合金涂层方面得到了一定的应用, 研究者又发明了 HVOF 的下一代新技术—HVAF, 由于 HVAF 相比 HVOF 喷涂具有喷涂效率高, 氧含量低, 涂层质量好等优势^[36], 已然成为 Fe 基非晶合金涂层新一代的制备方法。Guo 等^[37]通过 HVAF 和 HVOF 两种工艺制备了 $\text{Fe}_{49.7}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{1.9}\text{Mo}_{7.4}\text{W}_{1.6}\text{B}_{15.2}\text{C}_{3.8}\text{Si}_{2.4}$ 非晶合金涂层, 发现 HVAF 制备的非晶合金涂层含氧量低, 且在 3.5% NaCl 溶液中耐腐蚀性较好。Sadeghi 等^[38]研究了高温 (600 °C) 条件下 HVAF 和 HVOF 制备 Fe-Ni-Cr-Mo-C-B-Si 非晶合金涂层的耐蚀性能。研究发现与 HVOF 涂层相比, HVAF 涂层在有或无 KCl 的环境中具有更好的耐高温腐蚀性能。Ma 等^[39]通过对比研究了 HVAF 和 HVOF 制备的 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_{3.5}\text{Ni}_5\text{P}_{10}\text{B}_4\text{C}_4\text{Si}_{2.5}$ 非晶合金涂层的耐磨性, 发现 HVOF 涂层的磨损体积损失约为 HVAF 涂层的 7 倍, 表明 HVAF 涂层具有更好的耐磨性。

HVAF 技术不断的成熟, 为制备高质量的 Fe 基非晶合金涂层提供了更有力的技术支撑。研究者通过对 HVAF 制备 Fe 基非晶合金涂层工艺的不断探索和调控, 已制备出具有低孔隙率、高耐磨耐蚀性的 Fe 基非晶合金涂层^[40-42]。为了进一步提高 HVAF 制备 Fe 基非晶合金涂层的质量, Wang 等^[43]对 Fe-Cr-Mo-Mn-W-B-C-Si 非晶合金涂层表面的残余应力对涂层的耐蚀性的影响进行了研究, 并在基体表面分别制备了不同弧度的 Fe 基非晶合金涂层。研究发现涂层表面应力状态为拉应力, 且凸弧越大, 拉应力越大, 涂层的耐蚀性越差。热喷涂技术制备的涂层存在的少量微裂纹等问题, 也成为影响非晶合金涂层表面质量的重要因素。Wu 等^[44]发现涂层的喷涂缺陷 (如孔隙、微裂纹等) 会导致局部的 Cr 耗尽现象, 从而降低涂层的耐蚀性。Jiao 等^[45]用磷酸铝 ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Al}(\text{OH})_3$) 密封胶对涂层进行密封处理, 发现磷酸铝密封胶能穿透涂层, 可对细小的微裂纹进行填充, 使涂层的耐蚀性能提高。Tian 等^[46]研究了 Mo, W, Mn 和 Cr 在 3.5% NaCl 溶液中对 Fe 基非晶合金涂层表面钝化行为的协同作用, 发现 Mo 和 W 两种元素有利于促进 Cr 在低电位下形成致密稳定的 Cr_2O_3 钝化膜。Mn 元素可以提高钝化膜的稳定性, 使得涂层的耐蚀性能提高。腐蚀溶液中不同离子对 Fe 基非晶合金涂层的点蚀机理也一直是研究者关注的热点, Wang 等^[47]通过分子动力学模拟对涂层中氧化物夹杂诱导 Cl^- 和 S^{2-} 的点蚀进行了研究, 发现 Cl^- 在腐蚀中占主导地位, S^{2-} 居于次位。研究者发现环境的改变, 也会对 Fe 基非晶合金涂层的耐蚀性有所影响, Wu 等^[48]采用 0.05 mol/L NaCl 溶液湿润 $\text{Fe}_{49.7}\text{Cr}_{18}\text{Mn}_{1.9}\text{Mo}_{7.4}\text{W}_{1.6}\text{B}_{15.2}\text{C}_{3.8}\text{Si}_{2.4}$ 非晶合金涂层表面, 湿润结束, 在实验箱中干燥 12 h, 湿润过程和 12 h 干燥过程是一个完整的 CCT 过程。并对 80 个 CCT 进行了连续 40 天的整体腐蚀实验, 发现涂层在最初的 33 个干湿循环中保持了较高的耐蚀性, 但在第 35 次干湿循环中, 随着局部腐蚀的发生, 其耐蚀性显著下降。经过 65 次干湿循环后, 涂层因局部腐蚀渗透而使得涂层腐蚀严重, 而颗粒间氧化层缺陷, 也加剧了局部腐蚀过程。

研究者又对 HVAF 制备 Fe 基非晶合金涂层的力学性能及耐磨性进行了深入的研究。Wang 等^[49]采用慢应变速率 (10^{-3} , 10^{-5} s^{-1} 和 10^{-6} s^{-1}) 实验方法, 对 316L SS 不锈钢表面喷涂 Fe-Cr-Mo-Mn-W-B-C-Si 非晶合金涂层在含 Cl⁻ 溶液 (0.5 mol/L NaCl, 随后保持 0.5 mol/L Cl⁻ 调节 PH 值, HCl: NaCl 分别为 0 mol/L HCl+0.5 mol/L NaCl、

0.25 mol/L NaCl+0.25 mol/L HCl 和 0.5 mol/L HCl+0 mol/L NaCl) 环境中的辅助断裂行为进行了研究。非晶合金涂层在 Cl⁻溶液环境均为脆性断裂。此外, 腐蚀因素加剧了非晶涂层的机械破坏过程, 局部腐蚀优先发生在涂层缺陷处(如微裂纹、孔隙等), 从而产生裂纹尖端扩展, 促进了局部变形, 使得涂层与基体分离, 抗开裂性能变差。Guo 等^[50]研究了含有 15% Al₂O₃ 增强颗粒的 Fe_{49.7}Cr₁₈Mn_{1.9}Mo_{7.4}W_{1.6}B_{15.2}C_{3.8}Si_{2.4} 非晶合金涂层厚度与抗冲击性能的关系。研究发现, 冲击损伤主要由涂层开裂、基体塑性变形和涂层/基体界面脱层引起。当涂层厚度为 600 μm 时会产生明显的分层, 而制备具有高抗冲击性的涂层, 涂层厚度应小于 600 μm, 且涂层足够薄。Liang 等^[51]研究了高温(玻璃转化温度(T_g)以下)空气环境和真空环境对 Fe₄₃Cr₂₀Mo₁₀W₄C₁₅B₆Y₂ 非晶合金涂层磨损性能的影响。研究发现, 真空条件下, 涂层的磨损率从 20℃时的 $2.71 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 降至 400℃时的 $1.44 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 相应的主要磨损机制由磨粒磨损伴随着轻微的分层和黏着磨损, 再到分层和黏着磨损的结合。在空气条件下, 由于空气加速了涂层的氧化反应, 使涂层从 20℃时的磨损率 $1.44 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 增加到 400℃时的 $6.43 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。空气中的高温磨损机制主要包括分层磨损、黏着磨损和强化氧化磨损。

HVAF 制备的 Fe 基非晶合金涂层在防止海洋细菌腐蚀方面也有着优异的表现。Zhang 等^[52]对 Fe-Cr-Mn-Mo-W-B-C-Si 非晶合金涂层抵抗硫酸还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)的腐蚀进行了研究。结果表明, Fe 基非晶合金涂层耐 SRB 腐蚀分别是 304 SS 钢和 X80 钢的 1/12 和 1/15 倍。Zhang 的研究进一步印证了 Fe 基非晶合金涂层在海洋细菌防腐方面具有优异的性能, 并为 SRB 防腐抗菌涂层的研究拓宽了思路。

2.2 PS 制备 Fe 基非晶合金涂层

PS 为近几年常见的一种制备 Fe 基非晶合金涂层的方法, 相比于 HVOF, PS 热量输入较大, 可加快非晶合金粉末的熔化, 制备的 Fe 基非晶合金涂层更致密。Yang 等^[53]采用 PS 制备了 Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₅B₂₀, Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₁₅B₁₀ 和 (Fe_{0.43}C_{0.16}Mo_{0.16}C_{0.15}B_{0.10})_{98.5}Y_{1.5} 3 种成分的 Fe 基非晶合金涂层。研究发现, 过冷液相区(ΔT_x)较宽, 可以增加涂层致密度降低孔隙率。研究者又对 PS 制备 Fe 基非晶合金涂层的耐腐蚀性进行了一系列的研究。Huang 等^[54]将 PS 所制备的 Fe_{42.87}Cr_{15.98}Mo_{16.33}C_{15.94}B_{8.88} 非晶合金涂层在 1 mol/L H₂SO₄ 溶液中进行电化学腐蚀测试, 发现与 921A 海军钢和 Ti6-Al4-V 合金相比, Fe 基非晶涂层有更低的腐蚀电流密度和高的腐蚀电位, 即 Fe 基非晶合金涂层有更好的耐腐蚀性能。Jiang 等^[55]发现采用 23% Mo 基非晶粉末颗粒增强 Fe₇₄Cr₇Mo₃Ni₃Si₂B₁P₆C₄ 非晶合金涂层, 在 3.5% NaCl 溶液中有较好的耐腐蚀性, Mo 可增强钝化膜的稳定性, 延缓腐蚀。随后, Jiang 等^[56]又对 PS 制备 Fe 基非晶合金涂层的厚度对耐腐蚀性的影响做了研究, 发现涂层厚度在 250~380 μm 范围内, 涂层在 700℃的 Na₂SO₄+K₂SO₄ 溶液中较稳定, 具有较好的耐腐蚀性。Bijalwan 等^[57]研究了不同功率(18, 24, 30 kW 和 35 kW)对 PS 制备的 Fe-Si-B-Cr-C 非晶合金涂层的耐腐蚀性影响。结果显示, 在模拟海水溶液中, 随着 PS 功率的增加, 涂层的耐蚀性降低, 这是由于 PS 功率增大, 涂层中非晶相含量减少, 使得涂层耐腐蚀性能变差。Chu 等^[58]通过电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)对 PS 制备 Fe₄₅Cr₁₆Mo₁₆C₁₈B₅ 非晶合金涂层的耐腐蚀机理做了进一步解释。涂层的长期腐蚀过程可分为两个阶段, 随着时间的延长, 涂层腐蚀所产生的腐蚀产物将形成“堵塞效应”, 延缓涂层的腐蚀速率。但浸泡 472 h 后, 涂层的腐蚀产物将变得多孔和疏松, 使得涂层的耐腐蚀性逐渐下降。

研究者对 PS 制备的 Fe 基非晶合金涂层的耐磨性能及其他性能进行了研究。Zhang 等^[59]研究了不同粒径的 Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₁₀B₅P₁₀ 非晶粉末(33, 66 μm 和 84 μm)对 PS 制备的 Fe 基非晶合金涂层的耐磨性的影响。发现粉末粒径越小, 涂层结构越致密, 孔隙率越低, 分别为 5.32%, 2.18% 和 1.03%。且随着粉末粒径的减小, 孔隙率降低, 涂层的耐磨性得到了提高。如图 5 所示, 316L 不锈钢的磨损率为 $245.50 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 而粉末粒径 33 μm 所制备的非晶涂层磨损率仅为 $49.20 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。Cheng 等^[60]发现 PS 功率为 42 kW 制备的

$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{10}\text{B}_5\text{P}_{10}$ 非晶合金涂层孔隙率仅为 1.95%，且 EQ70 船用钢在 3.5% NaCl 环境中的磨损率是涂层的 4.2 倍，非晶合金涂层的主要腐蚀磨损机制是磨料磨损及分层与腐蚀磨损。

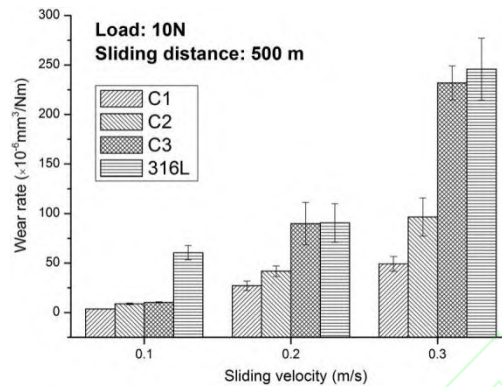


图5 不同非晶涂层和基材的磨损率与滑动速率的关系^[59]

Fig.5 Wear rates of various amorphous coatings and substrate as a function of sliding velocity^[59]

为了进一步拓宽 PS 制备 Fe 基非晶态合金涂层的应用，Qiao 等^[61]通过 1,1,2,2-四氢癸基-1-三甲氧基硅烷 (FAS17) (97%) 对 PS 制备的 Fe-Cr-Mo-C-Si-Co-Al-Y 非晶涂层进行表面改性。发现经过处理后的涂层有很好的自清洁功能，其中水接触角 (WCA) 和滑动角 (WSA) 分别达到 $(15 \pm 2)^\circ$ 和 $(4 \pm 1)^\circ$ (WCA > 150° 和 WSA < 10° 为超疏水涂料)。该研究使得 Fe 基非晶合金涂层在防腐、防冰、防水、生物医学仪器、海洋防污等领域具有广阔的应用前景。

利用超音速等离子喷涂 (supersonic plasma spraying, SPS) 技术制备涂层是继 PS 技术之后，近几年制备 Fe 基非晶合金涂层的热点技术，因制备的涂层结构更致密，涂层与基体间结合强度更高，具有优异的综合性能，得到了广泛关注。Zhou 等^[62]发现 SPS 制备 $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 非晶合金涂层，随着 Ar 流量的增加，非晶相含量和显微硬度先开始增加，然后逐渐下降。随着功率的增加，非晶相含量和显微硬度增加，孔隙率降低。当 SPS 功率为 62 kW, Ar 流量 110 L/min 时，涂层具有最高的非晶含量和最大的显微硬度，分别为 96.78% 和 1005 HV_{0.1}，对应的孔隙率为 0.85%。涂层的磨损率仅为基体材料的 1/6，表明该涂层具有优异的耐磨性。Ma 等^[63]为了优化 SPS 工艺，采用不同喷涂功率和 Ar 流速系统地研究了 SPS 喷涂过程中熔滴的扩散行为，因为熔滴扩散后的形态是决定涂层最终性能的一个重要因素。研究发现，喷涂功率是影响 Fe 基非晶合金液滴表面温度的最重要参数，熔滴飞行速率主要受 Ar 流量的影响。在喷射功率为 60 kW, Ar 流量为 110 L/min 时，飞行粒子的熔融指数达到最大值，熔滴平均速率为 445 m/s，表面温度为 2507°C，液滴呈圆盘状散开。当超过 60 kW 时，粒子撞击到基体呈现环形形态，飞溅和厚度波动较大，这均不利于 Fe 基非晶合金涂层的成形。这项研究对 SPS 制备高质量的 Fe 基非晶合金涂层具有重要的意义。

2.3 LC 制备 Fe 基非晶合金涂层

LC 具有冷却速率高、涂层与基体易形成冶金结合、裂纹和孔洞较少、涂层稀释率低和涂层尺寸可实现精确控制等优势，也成为制备 Fe 基非晶合金涂层的技术之一。但由于 LC 的激光能量较高，制备出的 Fe 基非晶合金涂层大多数存在晶体相。Katakam 等^[64]采用 LC 技术制备了 $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ 非晶合金涂层，涂层在凝固过程中形成了非晶相和 Cr_{23}C_6 , Fe_3C 和 Y_2O_3 纳米晶体复合相。Chen 等^[65]对利用不同 LC 速度 (130, 120 mm/min 和 110 mm/min) 制备的 $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 非晶合金涂层的腐蚀性能进行了研究。发现 3 种速率制备的涂

层均存在 α -Fe 晶体相, 在速率为 110 mm/min 时, 涂层在 1 mol/L 的 HCl 溶液中有最好的耐腐蚀性。Zhu 等^[66]发现 LC 制备的 $\text{Fe}_{34}\text{Co}_{34}\text{B}_{20}\text{Si}_5\text{C}_3\text{Nb}_4$ 非晶合金涂层存在着分散均匀的 NbC 纳米晶体 (约为 87.6%), 可明显提升涂层的显微硬度。Wang 等^[67]采用 LC 制备的 $\text{Fe}_{64.7}\text{Cr}_{19.2}\text{Si}_{2.0}\text{P}_{14.1}$ 非晶合金涂层由非晶相 (约为 47%) 和 Fe_2Si 、 Fe_3P 晶体相组成, 与 304L 不锈钢相比, 该涂层具有较低的摩擦因数和较好的耐蚀性。为了增加涂层的非晶成形能力, Ibrahim 等^[68]通过改变基体的粗糙度 (表 2), 从而增加 LC 制备的 Fe-Cr-Mo-C-B 非晶合金涂层的非晶相含量。研究发现, SB 样品的非晶含量 (81.5% 和 78.1%) 高于 SP (76% 和 77.6%), 表面较小的粗糙度有利于涂层中非晶相的形成。Zhang 等^[69]则采用磁场辅助 LC 的方法制备了致密的 Fe-Cr-Mo-C-B-Y 非晶合金涂层, 且随着磁场频率的升高, 涂层的非晶相含量有所增加, 且涂层的塑性、韧性都有所改善。随后, 研究者对 LC 制备多层 Fe 非晶合金涂层的性能进行了研究。Paul 等^[70]采用 LC 制备了多层 (2 层和 3 层) $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ 非晶合金涂层, 以通过多层熔覆减少整个涂层中元素的稀释程度。随着熔覆层的增加, 涂层的显微硬度上升, 但随着涂层深度的增加, 热效应影响增强, 硬度逐渐减小。Ji 等^[71]则采用 LC 制备了多层 (1 层、2 层、4 层、6 层、9 层和 12 层) Fe-Cr-Mo-C-Si-Co-Al-Y 非晶合金涂层。研究表明, 随着熔覆层数的增加, 涂层的微观结构主要由 γ -Fe 组成, 然后演变为 γ -Fe 和 α -Fe 固溶体, 再演变为非晶相和 α -Fe 固溶体的复合物。在模拟体液 (Ringer 溶液) 摩擦实验时, 涂层的体积损失和摩擦因数 (COF) 先减小后增加, 其中 2 层涂层具有最好的耐腐蚀磨损性能, 其基体的 COF 和体积损失分别是涂层的 3 倍和 5.6 倍。Lu 等^[72]采用三重 LC 扫描的方法, 制备了无裂纹的 $\text{Fe}_{37.5}\text{Cr}_{27.5}\text{C}_{12}\text{B}_{13}\text{Mo}_{10}$ 非晶涂层。为了防止 Fe 基非晶合金涂层裂纹的形成, 第一次激光扫描加热基体, 第二次激光扫描生成非晶涂层, 然后立即在非晶涂层表面进行第三次激光扫描, 释放非晶涂层内形成的热应力。结果表明, 所制备的 Fe 基非晶合金涂层在干摩擦条件下具有稳定的磨损过程和较低的摩擦因数 (平均摩擦因数为 0.45), 比 45 钢更耐磨。综上所述, 可以发现, LC 有望成为制备具有高性能的 Fe 基非晶/纳米晶复合涂层的技术。

表 2 不同基体表面制备的平均 R_a 值^[68]Table 2 Average R_a values of different substrate surface preparation^[68]

Sample	$R_a / (\mu\text{m})$	Standard deviation / (μm)
S1(SP240)	0.348 \pm 0.032	0.0261
S2(SP150)	0.486 \pm 0.030	0.0244
S3(SB100)	1.824 \pm 0.049	0.0400
S4(SB40)	2.157 \pm 0.060	0.0489

2.4 其他方法制备 Fe 基非晶合金涂层

除了上述的一些常用于制备 Fe 基非晶合金涂层的方法, 近年来, 还有一些其他的喷涂技术也被应用到制备 Fe 基非晶合金涂层中。Koga 等^[73]采用喷射沉积 (spray deposition, SD) 制备了 $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ 非晶合金涂层, 但发现制备的涂层中存在分布不均匀且颗粒较大的 FeNbB 相, 孔隙率为 16.2%, 且涂层在酸、碱 (PH=3.0, 10.0 和 5.5) 条件下耐腐蚀性能均很差, 不及具有完全非晶结构的非晶薄带的腐蚀性能。Henao 等^[74]则采用冷喷涂 (cold

gas dynamic spraying, CGDS) 制备了 Fe 基非晶合金涂层, 并对涂层的组织进行了研究。研究发现, 非晶合金粉末以高温 (约为 900 °C) 和高速喷涂到基体表面, 并形成了致密性良好和低孔隙率 (小于 0.5%) 的非晶合金涂层。而 Su 等^[75]对 CGDS 制备的 $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 非晶合金涂层的耐磨性进行了研究。发现 CGDS 制备的非晶合金涂层具有良好的耐磨性, 其磨损机理主要是表面脱层和轻度氧化磨损。Ning 等^[76]采用爆炸喷涂 (detonation gun spraying, DGS) 制备了 Fe-Cr-Mo-C-B 非晶合金涂层, 发现该涂层在 3.5% NaCl 溶液中具有更高的点蚀电位和较低的腐蚀电流密度, 表明涂层更耐腐蚀。Li 等^[77]研究了 DGS 制备的 Fe-Cr-Mo-C-B 非晶合金涂层的耐磨性能。发现该涂层表面显微硬度为 $(822 \pm 10) \text{HV}_{0.1}$ 。在干摩擦条件下, 涂层的磨损率为 $(2.74 \sim 16.30) \times 10^{-6} \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 其涂层的磨损机理主要是氧化磨损和分层磨损。

综上所述, 研究者已采用多种喷涂技术将 Fe 基非晶合金粉末制备成具有一系列优异性能的 Fe 基非晶合金涂层。而与其他常用制备 Fe 基非晶合金涂层技术 (PS, LC 等) 相比, HVOF 和 HVAF 由于具有较低的热量输入和高的粒子喷涂速率, 是目前比较理想的制备 Fe 基非晶合金涂层的方法。而由于涂层中固有的一些缺陷, 如孔隙、微裂纹、氧化物等, 限制了 Fe 基非晶合金涂层优异性能的发挥, 但这为开发更适合制备高质量 Fe 基非晶合金涂层的非晶合金粉末提出了新的挑战和方向。

3 Fe 基非晶合金粉末在磁性材料领域的研究

Fe 基非晶磁性粉末由于具有高频损耗低、磁导率高、矫顽力小、价格低廉等优点已在一些领域取得了应用, 如用作电磁器件、电力变压器器件等。研究者已通过雾化法、机械粉碎法以及化学合成法制备出具有优异性能的 Fe 基非晶磁性粉末, 并提出了一系列优化 Fe 基非晶磁性粉末磁性能的新方法。

3.1 机械粉碎法制备 Fe 基非晶磁性粉末

通过机械粉碎非晶带材而获得 Fe 基非晶磁性粉末的方法, 由于具有生产成本低、制备简单等特点, 一直被用于制备 Fe 基非晶磁性粉末。唐坚等^[78]通过机械粉碎法制备了 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶磁性粉末, 并将其压制成非晶磁粉芯, 对样品进行不同温度 (300~550 °C) 保温 1 h 的退火处理。研究发现, 非晶磁粉芯随的退火温度的升高, 磁损率 (P_{cv}) 减小, 在 350 °C 附近耗损最低, 约为 115 kW/m^3 (1000 kHz, 3 mT), 磁导率 (U_e) 最高为 40。随后, 研究者发现通过外加磁场的方法制备非晶磁粉芯有利于提高其磁性能。Zheng 等^[79]采用外加定向磁场的方法制备了 3 种取向的 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶磁粉芯, 分别为无序取向非晶磁粉芯、径向取向非晶磁粉芯和圆形取向非晶磁粉芯。在 100 kHz 以下, 圆形取向非晶磁粉芯的 U_e 和品质因数 (Q) 比无序取向非晶磁粉芯和径向取向非晶磁芯分别提高了 7.5%, 16.6% 和 9.1%, 21.2%, 而饱和磁化强度 (M_s) 基本不变。Zheng 等^[80]又研究了 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶磁性粉末与不同质量的 Fe 粉 (0%, 25%, 50%, 75% 和 100%) 混合制成无序取向复合磁粉芯和圆形取向复合磁粉芯的磁性能。发现圆形取向复合磁粉芯的 U_e 高于相同 Fe 粉含量的无序取向复合磁粉芯, 并且随着 Fe 粉含量的增加, 相比不含 Fe 粉的非晶磁粉芯, 圆形取向复合磁粉芯的 U_e 比无序取向复合磁粉芯高 8.1%。Li 等^[81]对 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶磁性粉末压制成的非晶磁粉芯在外加 0.5 T 磁场和无外加磁场条件下, 以 400 °C 进行了保温 30 min 的真空退火处理。研究表明, 在 10 mHz 条件下, 0.5 T 磁场退火的非晶磁粉芯具有最佳的 U_e (值为 37) 和最小的 P_{cv} (值为 146 W/kg (100 kHz, 50 mT)), 而无磁场的真空退火处理和无退火处理的 U_e 则为 35 和 30, P_{cv} 相比未退火处理的非晶磁粉芯减少 64% 和无磁场真空处理的非晶磁粉芯减少 39%。Dong 等^[82]发现外加横向磁场的退火处理是改善 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶磁粉芯磁性能的有效方法。当非晶磁粉芯在 0.5 T 的横向磁场作用下, 通过 400 °C 保温 30 min 的退火处理后, 与无磁场退火处理非晶磁粉芯相比, U_e 由 85 提高到 90, P_{cv} 由 260 降低到 235 W/kg (100 kHz, 100 mT)。Dong 等^[83]又对外加纵向磁场退火处理后的 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶磁粉芯的磁性

能进行了研究, 当非晶磁粉芯在 0.5 T 的纵向磁场作用下, 通过 400 °C 保温 30 min 退火处理, U_c 为 61, P_{cv} 为 86 W/kg (100 kHz, 100 mT)。以上研究表明, 外加磁场的方法可改善非晶磁粉芯中的有序结构, 同时这也为提高非晶磁粉芯的磁性能提供了新方法。

研究者对非晶磁性粉末的研磨时间及粉末成分变化对磁性能的影响进行了相关研究, 并探究了改善非晶磁粉芯内部绝缘性的新方法。Yekta 等^[84]研究了 $Fe_{75-x}Ta_5Si_{10}C_{10+x}$ ($x=0, 5, 10$) 非晶磁性粉末中 C 含量和球磨时间 (70, 90 h 和 120 h) 对其磁性能的影响。球磨 70 h 时, 非晶粉末矫顽力 (H_c) 较低, M_s 较高, 随着 C 含量的增加, 较大的 C 浓度会增加粉末中 Fe-C 键的数量, 从而抑制铁 3d 轨道的自旋极化, 非晶磁性粉末的 M_s 略有恶化, 但其 H_c 有所降低, 使得其磁性能得到改善 (见表 3)。Sun 等^[85]采用新型平行夹缝喷嘴制备厚度为 58 μm 的 $Fe_{78}Si_{13}B_9$ 非晶合金条带, 并将条带进行机械粉碎, 获得非晶磁性粉末, 并在非晶磁性粉末表面包覆 SiO_2 壳体, 发现其 U_c 可达 65.27, 直流偏磁性为 70.97%。随后, Sun 等^[86]为改善非晶磁粉芯内部的绝缘性, 成功设计并制备了具有 SiO_2 壳体包覆的 Fe-Si-B-C-Cr 非晶磁性粉末, 并压制成非晶磁粉芯。非晶磁粉芯在 500 °C 保温 0.5 h 退火后, 具有最高的 U_c , 值为 79.19, 此时 P_{cv} 最低, 值为 122.26 mW/cm³ (100 kHz, 0.05 T), 直流偏磁性为 51.30%。Wang 等^[87]利用高效合成法成功地开发出具有 SiO_2 壳层包覆的非晶磁性粉末, 在室温下仅用 1.9 h (包括 0.7 h 左右的干燥时间) 即可制备出 1500 g 包覆 SiO_2 壳体结构的工业级 Fe 基非晶磁性粉末, 该研究为开发具有优异磁性能的 Fe 基非晶磁性粉末提供了新方法。

表 3 Fe_{65} , Fe_{70} ^[88]和 Fe_{75} ^[84]粉末在不同研磨时间下的 H_c 和 M_s 值

Table 3 H_c and M_s values of the Fe_{65} , Fe_{70} ^[88] and Fe_{75} ^[84] powders at various milling time

Time for milling	$Fe_{75}Ta_5Si_{10}C_{10}$		$Fe_{70}Ta_5Si_{10}C_{15}$		$Fe_{65}Ta_5Si_{10}C_{20}$	
	$H_c / (kA \cdot m^{-1})$	$M_s / (Am^2 \cdot kg^{-1})$	$H_c / (kA \cdot m^{-1})$	$M_s / (Am^2 \cdot kg^{-1})$	$H_c / (kA \cdot m^{-1})$	$M_s / (Am^2 \cdot kg^{-1})$
70h	2.44 ± 0.07	152 ± 2	2.36 ± 0.05	145 ± 2	2.29 ± 0.09	120 ± 1
90h	3.64 ± 0.08	146 ± 1	2.40 ± 0.06	96 ± 1	2.18 ± 0.06	90 ± 2
120h	3.71 ± 0.08	148 ± 1	2.71 ± 0.06	93 ± 2	2.14 ± 0.05	86 ± 1

3.2 雾化法制备 Fe 基非晶磁性粉末

由于机械粉碎法制备的 Fe 基非晶磁性粉末形状多是不规则的, 存在大量尖角, 且粒度分布也不均匀, 这使得在粉芯压制的过程中会刺破绝缘层, 致使所合成的磁粉芯存在损耗高、磁导率低、品质低等问题, 使其磁性能受到影响。随着近年来雾化法制备 Fe 基非晶磁性粉末技术的逐渐成熟, 且粉末球形度高、表面较光滑, 十分有利于磁粉芯的压制, 进而研究者对其磁性能进行了大量的研究。He 等^[89]采用气雾化法制备了 $Fe_{74}Ni_3Si_{13}Cr_6W_4$ 非晶磁性粉末, 并在不同温度 (350~750 °C) 下进行 1.5 h 的退火处理。发现退火温度在 550 °C 以上时, 有少量的 α -Fe(Si) 纳米晶形成。当温度从 350 °C 增加到 750 °C 时, M_s 从 78 Am²/kg 增加到 101 Am²/kg。随着退火温度的升高, 非晶磁性粉末中 α -Fe(Si) 晶体相逐渐长大, 使得 H_c 在 650 °C 时先略有增加, 然后在 750 °C 时急剧增加。Alvarez 等^[90]也在 $(Fe_{0.725}Si_{0.125}B_{0.150})_{96.5}Nb_{3.0}Cu_{0.5}$ 非晶磁性粉末中发现均匀的纳米晶存在有利于降低 P_{cv} 和 H_c 。Xu 等^[91]对不同压制压力 (1674, 1867 MPa 和 2060 MPa) 下制备的 $Fe_{90}Si_{6.5}Cr_{3.5}$ 非晶磁粉芯的磁学性能进行了研究。研究发现, 不同压制压力对非晶磁粉芯的磁性能 (包括 U_c 和 Q) 基本不产生影响。

非晶磁粉芯内部磁性粉末的绝缘层对磁性能有着至关重要的影响，研究者也不断探究和尝试新的方法来改善粉末的绝缘性。王湘粤等^[92]采用水雾化法制备 $\text{Fe}_{74}\text{Cr}_1\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_4\text{C}_2$ 非晶磁性粉末，并将其浸入到酸性溶液使其表面钝化。发现非晶磁性粉末表面形成的钝化膜有助于提高粉末间的电气绝缘性，钝化后粉末的 P_{cv} 由 1437.8 kW/m^3 下降到 592.9 kW/m^3 (1000 kHz, 0.1 T)。Guo 等^[93]采用水雾化法制备了 $(\text{Fe}_{0.76}\text{Si}_{0.09}\text{B}_{0.1}\text{P}_{0.05})_{99}\text{Nb}_1$ 非晶磁性粉末，添加 2~4 % 云母作为绝缘化合物，并将其压制成非晶磁粉芯。发现添加 4% 云母的磁粉芯 P_{cv} 最低，为 320 W/kg (100 kHz, 0.1 T)。Chang 等^[94]采用气雾化法制备了 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 非晶磁性粉末，通过添加 2 % 的环氧树脂并压制成非晶磁粉芯，在 480°C 保温 1 h 退火后，具有最佳的 U_e 和 P_{cv} ，分别为 86 mW/cm^3 和 200 mW/cm^3 (100 kHz, 0.05 T)。Liu 等^[95]也采用气雾化法制备了 $\text{Fe}_{77}\text{P}_6\text{B}_{10}\text{Si}_4\text{Nb}_2\text{Cr}_1$ 非晶磁性粉末，但这不同于上述 Chang 所制备的非晶磁性粉末成分。发现添加 2% 环氧树脂压制成非晶磁粉芯，在 400°C 保温 1 h 退火后，具有最佳 U_e 为 82，但 P_{cv} 略有恶化，为 308 mW/cm^3 (100 kHz, 0.05 T)。为进一步改善非晶磁粉芯内部的绝缘性，研究者非晶磁性粉末表面制备出了具有绝缘壳体包覆的结构。Zhou 等^[96]成功设计并制备了具有壳体包覆的 Fe-Si-B-C-Cr/TiO₂ 非晶磁性粉末，制备过程如图 6 所示。研究发现，对于没有壳层的非晶磁性粉末，将其直接压在一起，由于没有任何绝缘层，涡流可能流过整个非晶磁粉芯。而对于有壳层的非晶磁粉芯，大部分的非晶磁性粉末被 TiO₂ 绝缘层隔开，大部分涡流可以被限制在单个的磁性粉末粒子内，这减少了粉末粒子间涡流路径，致使 P_{cv} 降低为 42 mW/cm^3 (500 kHz, 0.01 T)， Q 值提高到 102。Zhou 等^[97]对 Fe-Si-B-C-Cr/TiO₂ 非晶磁粉芯进行不同温度 (400~500 °C) 保温 1 h 的退火处理，发现在 480°C 保温 1 h 退火后，有最高的 U_e 和最低的 P_{cv} ，分别为 81.5 mW/cm^3 和 275 mW/cm^3 (100 kHz, 0.01 T)。Zhang 等^[98]设计了一款具有致密无孔的聚对二甲苯 (poly-para-xylylene, PPX) 壳体包覆的 $\text{Fe}_{77}\text{Si}_4\text{B}_{10}\text{P}_6\text{Nb}_2\text{Cr}_1$ 非晶磁性粉末，并用化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, PVD) 成功地在非晶磁性粉末表面制备出厚度为 65, 140 nm 和 240 nm 的壳层，并将其压制成非晶磁粉芯。随着 PPX 层厚度的增加，磁粉芯的 M_s 略有下降，直流偏磁性能得到改善， P_{cv} 也有所降低。当壳层厚度为 240 nm 时， P_{cv} 为 220 mW/cm^3 (100 kHz, 0.1 T)，直流偏磁性为 54.3%。与环氧树脂、硅树脂等其它绝缘材料相比，PPX 壳层为非晶磁粉芯提供了更好的绝缘性和更高的润滑性。

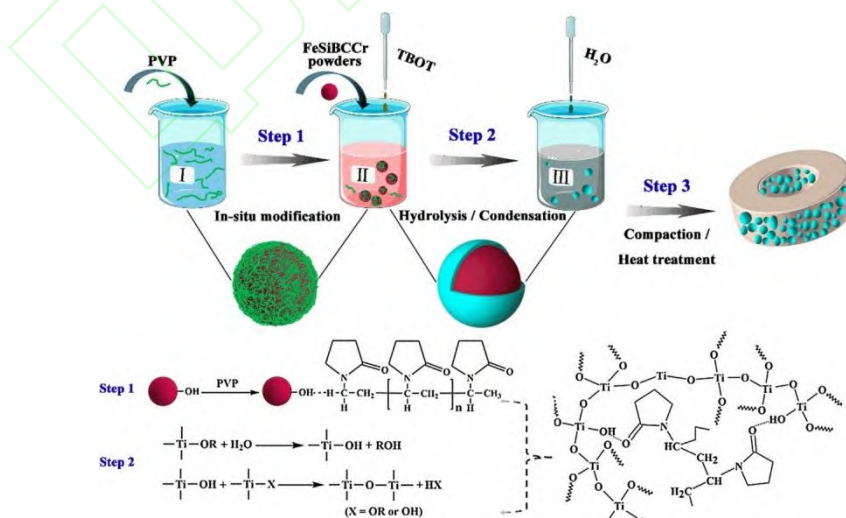


图 6 壳体包覆的 Fe-Si-B-C-Cr/TiO₂ 非晶磁粉芯的合成过程示意图^[96]

Fig.6 Schematic illustration of the synthesis procedure for the core-shell structured Fe-Si-B-C-Cr/TiO₂ amorphous magnetic powder cores^[96]

通过上述可以发现,相比于机械破碎法,利用雾化法制备的 Fe 基非晶磁性粉末具有更优异的磁性能。而在研究 Fe 基非晶磁粉末制备与性能改善的同时,研究者也尝试利用其他方法制备 Fe 基非晶磁性粉末。Bai 等^[99]以七水硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硼氢化钠 (NaBH_4)、柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和氢氧化钠 (NaOH) 为原料,通过化学合成的方法合成了 Fe-B 非晶纳米粒子。研究发现 Fe-B 非晶纳米颗粒中的团簇通过两个原子共享模式和四个原子共享模式连接,团簇连接的偏离度与 Fe-B 非晶纳米颗粒的磁性能密切相关:偏离度越大,饱和磁通量密度 (B_s) 下降越快。由于化学合成法制备 Fe 基非晶磁性粉末的研究相对较少,所以雾化法和机械粉碎法仍为目前 Fe 基非晶磁性粉末制备的主流方法。

4 Fe 基非晶合金粉末在激光 3D 打印领域的研究

相比于传统的块体 Fe 基非晶合金制备方法(如铸造法等),激光 3D 打印具有可用于实现复杂几何形状构件成形的优势。并且该方法适用于 Fe 基非晶合金粉末(多为雾化法制备)制备具有先进功能性和结构性的 Fe 基非晶合金零件提供了新思路,且零件不受尺寸和复杂性的限制。激光 3D 打印用于制备块体 Fe 基非晶合金可以分为两大类:激光立体成形技术(laser engineering net shaping, LENS)与激光选区熔化技术(selective laser melting, SLM),相比于 LENS 技术,SLM 技术为粉末微熔池提供了更快速的凝固条件($104 \sim 106 \text{ K/s}$)^[100],这一特点有利于大尺寸三维非晶合金零件的成形,且获得的零件精度更高。

2009 年 Zheng 等^[5]采用 LENS 制备了 Fe 基非晶合金构件,但发现制备的 Fe 基非晶合金构件的精度、成形度等远达不到理想的状态。近些年,研究者发现 SLM 更适合加工高精度的 Fe 基非晶合金构件。首先,Pauly 等^[101]通过优化 SLM 工艺参数(激光功率:320 W,扫描速率 3470 mm/s,激光轨迹之间的距离:0.124 mm),由 CAD 程序生成图 7(a)插图中显示的三维脚手架结构,并对 $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}\text{Si}_2$ 气雾化非晶粉末进行 SLM 加工处理,形成了图 7(b)显示的基板顶部的整个支架。研究者发现 SLM 工艺参数对 Fe 基非晶合金构件的非晶相含量、微裂纹等有着重要的影响。Jung 等^[102]采用激光功率在 280~340 W 之间,扫描速率在 1500~4500 mm/s 之间多参数组合的 SLM 工艺制备直径为 2 mm、高度为 6 mm 的圆柱形 $\text{Fe}_{68.3}\text{C}_{6.9}\text{Si}_{2.5}\text{B}_{6.7}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}\text{Mo}_{2.5}\text{Al}_{2.1}$ 非晶合金样品。研究发现,扫描速率和激光功率对 SLM 样品的质量有很大影响,当扫描速率降低到 2500 mm/s 以下,激光功率增加到 300 W 以上时,可以得到相对密度大于 99%的块体 Fe 基非晶合金样品,这可以归因于在低的扫描速率和高的激光功率下加工过程中具有最佳的能量转移,使得 SLM 形成的样品都具有较大的相对密度。Ouyang 等^[103]研究了 $\text{Fe}_{43.7}\text{Co}_{7.3}\text{Cr}_{14.7}\text{Mo}_{12.6}\text{C}_{15.5}\text{B}_{4.3}\text{Y}_{1.9}$ 非晶粉末在 SLM 过程中形成非晶合金的结构演变,发现高的激光能量密度($E_{\text{line}}, E_{\text{line}}=P/V$,其中 P 为激光功率, V 为激光扫描速率)会导致微结构内产生晶化倾向,降低非晶相的体积分数,且随着晶体相形核、长大时间的延长,在热影响区的晶体相体积分数也会增加。Xing 等^[104]对 $\text{Fe}_{43.7}\text{Co}_{7.3}\text{Cr}_{14.7}\text{Mo}_{12.6}\text{C}_{15.5}\text{B}_{4.3}\text{Y}_{1.9}$ 非晶粉末在 SLM 过程中微裂纹的产生原因进行了研究。发现微孔周围的热应力集中是 SLM 制备 Fe 基非晶合金构件过程中微裂纹形成的主要原因。图 8 显示了不同激光能量密度制备的 Fe 基非晶合金构件,可以看出所有样品中的微裂纹都起源于尺寸较小的微孔,主要位于熔池与热影响区之间(见图 8(c)~(f)中的黄色虚线)。可见,微孔的位置和大小对微裂纹的形成起着重要的影响,因此,Xing 等提出了当微孔临界尺寸为 $30 \mu\text{m}$ 时,SLM 制备 Fe 基非晶合金构件会产生微裂纹。Zhou 等^[105]提出了一种 SLM “棋盘扫描”法,并与激光重熔相配合,以解决 SLM 制备 Fe 基非晶合金产生的微裂纹问题。发现随着棋盘扫描长度的增加,表面形貌由典型的鱼鳞状变为网格状,随后对其进行激光重熔表面处理,获得了更光滑的表面,样品的横截面除了有一些微孔外,均没有观察到裂纹。Nong 等^[106]采用 SLM 制备了 Fe-Cr-Mo-W-Mn-C-Si-B 非晶合金,获得了几乎完全非晶的复杂几何结构零件,并发现激光能量密度对零件的表面质量影响很大,激光能量不足将导致零件表面粗糙(激光功率为 260 W),充足的激光能量有助于降低零件表面的粗糙度(激光功率

为 340 W)。然而, 当激光功率为 380 W 时, 过高的激光能量会导致严重的球化现象, 导致零件难以成形。换言之, 构件表面质量很大程度受激光能量密度的影响。Zou 等^[107]通过对 SLM 制备 Fe 基非晶合金构件室温宏观塑性变形的研究发现, 适当的添加 Cu 有利于非晶合金构件中脆性元素的均匀分布, 添加 40% 的 Cu 可获得无裂纹的 Fe-Cr-Mo-C-B 非晶合金构件。随着研究者对 SLM 制备 Fe 基非晶合金构件工艺的不断优化, 使其制备出的非晶合金构件精度显著提高, 这进一步推进了 Fe 非晶合金构件应用的步伐。Liang 等^[108]采用 SLM 制备了具有菱形十二面体结构的多孔 Fe₇₀Cr₅Ni₃Mo₃W₉Si₅B₅ 非晶合金构件, 该非晶合金构件在类芬顿 (fenton-like) 反应和活性红 (cibacron brilliant red, BR3B-A) 染料反应中的催化降解显著, 迄今为止, 在同类反应中的催化剂重复利用率最高。这种多孔 Fe 基非晶合金构件有望作为降解反应的催化剂, 应用在污水处理领域。

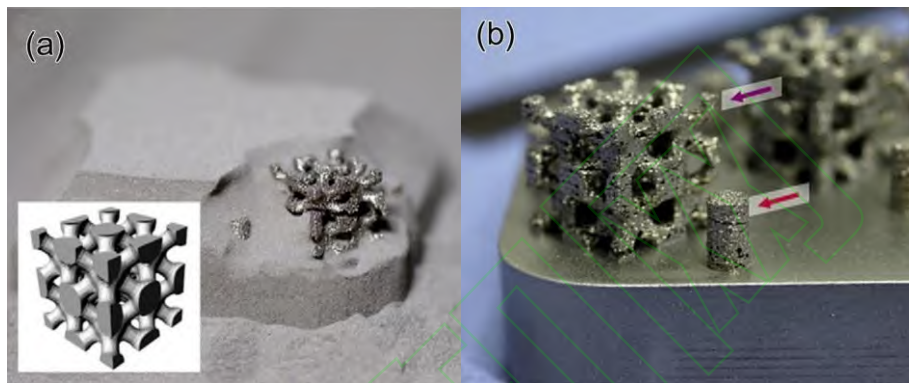


图 7 CAD 程序中生成的 3D 支架结构 (a) 及位于底板 (316L 钢) 顶部的支架 (b)^[101]

Fig.7 3D scaffold structure generated in a CAD program (a) and the final scaffolds on top of the base plate (316L steel) (b)^[101]

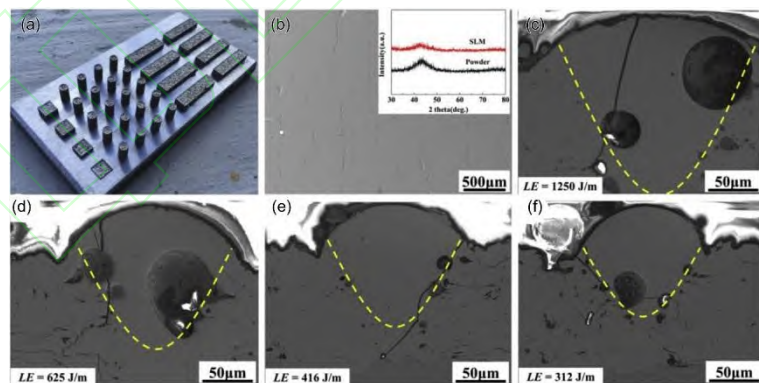


图 8 不同激光能量密度下制备非晶合金构建微裂纹的演变^[104] (a) SLM 制造的 3D 打印 Fe 基非晶合金样品; (b) 3D 打印样品的侧视图 (插图显示了完全非晶结构); (c), (f) 在各种激光能量密度下熔池的 SEM 图像 (图像显示了微孔周围微裂纹的分布)

Fig.8 Evolution of micro-cracks in amorphous alloy components prepared under various line energy densities^[104] (a) 3D printed Fe-based BMG samples fabricated by SLM; (b) side view of 3D printed samples (the inset image shows fully amorphous structure); (c), (f) SEM images of molten pools under various line energy densities, which show the distributions of micro-cracks around micro-pores

综上所述,研究者对激光 3D 打印用于制备复杂的 Fe 基非晶合金构件进行了大量研究,其中 SLM 制备 Fe 基非晶合金构件由于具有加工精确高、非晶含量高等优势得到了更广泛的研究,这不但解决了 Fe 基非晶合金作为工程材料应用的加工瓶颈,也成为制备新型 Fe 基非晶构件的新兴技术。

5 Fe 基非晶态合金粉末在偶氮染料降解领域的研究

近年来,Fe 基非晶合金粉末(多为雾化法和机械法)用于降解偶氮染料印染废水的研究被广泛报道出来,尽管 Fe 基非晶合金粉末对偶氮染料的降解机理还不是十分明确,但 Fe 基非晶合金粉末展示出优异的污水降解效果使其具有很大的应用潜力,因此开展相关研究具有重要的工程意义和实用价值。

Xie 等^[109]发现机械粉碎法制备的 $\text{Fe}_{76}\text{B}_{12}\text{Si}_9\text{Y}_3$ 非晶合金粉末在一种在强酸性或近中性甲基橙染料(MO, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3$)中具有优异的降解性能,其降解效率高达 Fe 粉的 1000 倍,约为之前报道的在类似条件下生产和测试的 Fe 基非晶合金薄带的 2 倍。Wang 等^[110]研究了 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 非晶粉末和氧化石墨烯(graphene oxide, GO)改性的复合粉末在甲基橙染料(MO, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$)和偶氮染料直接蓝 6(direct blue 6, DB6, $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{S}_4\text{O}_{14}\text{Na}_4$)中的降解行为。结果表明,与工业 Fe 粉相比,Fe 基非晶合金粉末对偶氮染料的降解效果更好。加入 GO 的非晶合金粉末,降解性能提高,降解时间缩短,降解效率达 99% 以上。Li 等^[111]采用机械粉碎法制备了 $\text{Fe}_{100-4x}\text{B}_x\text{P}_x\text{C}_x\text{Si}_x$ ($x=7,8,9,10$) 非晶合金粉末。发现工业纯 Fe 粉降解反应 60 min 后,亚甲基蓝溶液的降解率小于 40%,而 $\text{Fe}_{72}\text{P}_7\text{B}_7\text{C}_7\text{Si}_7$ 的非晶合金粉末的降解速率明显较快,反应时间 10 min 时,降解率为 75%。Si 等^[112]为了提高 Fe 基非晶合金粉末在降解橙 II(Orange II, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$)溶液中的降解速率和耐久性,制备了 Fe-Si-B 非晶粉末与多孔 Ni 复合样品。研究发现,通过形成多孔复合结构,Fe-Si-B 非晶粉末的降解速率可提高 11 倍以上。在 100 次循环降解实验后的降解率均在 80% 以上,这为提高 Fe 基非晶合金粉末的降解效率提供了新的方法。Lv 等^[113]采用超声振动的方法有效地提高了 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶合金粉末的内部的储能,通过降低反应的活化能(ΔE)来提高降解能力。发现在 750 J 超声振动下的粉末 ΔE 由 (53 ± 3) kJ/mol 降低到 (19 ± 1) kJ/mol,这使得 Fe 基非晶合金粉末的降解速率明显升高。

综合上述分析,研究者在 Fe 基非晶合金粉末用于偶氮染料印染废水的降解方面做了许多的研究,并提出了提高 Fe 基非晶合金粉末降解速率的方法,如多孔结构、外加超声振动等,这使得 Fe 基非晶合金粉末在废水降解方面的研究有了新的突破。

6 总结与展望

本文系统总结了 Fe 基非晶合金粉末在涂层制备、磁性材料、激光 3D 打印、废水处理 4 个方面的研究进展,并着重介绍了不同方法制备的 Fe 基非晶涂层在耐磨及耐腐蚀方面的研究,Fe 基非晶磁性粉末的磁性能研究及进一步优化磁性能的方法,LMS 工艺参数对制备 Fe 基非晶合金构件的非晶相含量、微裂纹、表面粗糙度的影响,Fe 基非晶合金粉末在偶氮染料印染废水降解方面的研究,及进一步提升 Fe 基非晶合金粉末的降解能力的方法。

尽管 Fe 基非晶粉末在成分选择、制备工艺等方面取得了一定的研究进展,但大规模生产 Fe 基非晶粉末以实现在非晶涂层制备、磁性材料、激光 3D 打印、废水处理 4 个方面应用还存在许多亟待解决的问题。如何制备低成本可大规模商业生产,且满足以上 4 个方面应用的不同成分的完全非晶态的 Fe 基非晶粉末,并保证制备出的 Fe 基非晶涂层及激光 3D 打印构件保持完全非晶态及具有符合实际应用场合所要求的性能。目前就 Fe 基

非晶涂层和激光 3D 打印制备非晶合金构件待解决的主要问题有：如何降低涂层孔隙率和提高涂层与基体的结合强度，3D 打印非晶合金构件更低成本、更快速地制备具有表面成形度好、构件成形后非晶相含量高及强度等符合实际应用性能不变；Fe 基非晶磁粉如何通过后处理进一步提高其磁性能，以及老化的非晶磁粉芯中的 Fe 基非晶磁粉怎样在废水处理方面得到二次利用。还需要指出的是，近年 LC 在非晶增材制造领域取得了一定的应用，通过 LC 对构件表面进行修复和强化，改进构件的几何外形，让构件的几何外形有着更独特的特点，使构件应用范围更广。但目前采用 LC 直接加工非晶构件还具有一些困难，对于结构复杂的非晶构件还无法完美成形。但应用 LC 焊接非晶构件以代替传统焊接方法具有巨大的应用潜力，这也为 Fe 基非晶粉末在 LC 焊接方面的研究提供了一个更广阔的未来。除此之外，Fe 基非晶粉末在传感器、磁导航、无人驾驶技术、石化催化剂等先进技术领域发挥着重要的作用，也促使着 Fe 基非晶粉末在相关领域应用得以蓬勃发展。

参考文献

- [1] MIURA H, ISA S, OMURO K. Production of amorphous iron-nickel based alloys by flame-spray quenching and coatings on metal substrates [J]. *Materials Transactions Jim*, 1984, 25(4): 284-291.
- [2] KISHITAKE K, ERA H, OTSUBO F. Thermal-sprayed Fe-10Cr-13P-7C amorphous coatings possessing excellent corrosion resistance [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1996, 5(4): 476-477.
- [3] OTSUBO F, ERA H, KISHITAKE K. Formation of amorphous Fe-Cr-Mo-8P-2C coatings by the high velocity oxy-fuel process [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2000, 9(4): 494-498.
- [4] RAYBOULD D, TAN K S. Factors affecting the magnetic properties of consolidated amorphous powder cores [J]. *Journal of Materials Science*, 1985, 20(8):2776-2786.
- [5] ZHENG B, ZHOU Y, SMUGERESKY J E, et al. Processing and behavior of Fe-based metallic glass components *via* laser-engineered net shaping [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, 40(5):1235-1245.
- [6] WANG J Q, LIU Y H, CHEN M W, et al. Rapid degradation of Azo dye by Fe-based metallic glass powder [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(12):2567-2570.
- [7] WANG Y, ZHENG Y G, KE W, et al. Slurry erosion-corrosion behaviour of high-velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed Fe-based amorphous metallic coatings for marine pump in sand-containing NaCl solutions [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(10):3177-3185.
- [8] GLORIAN T, GREER A L. Al-based nanocrystalline composites by rapid solidification of Al-Ni-Sm alloys [J]. *Nanostructured Materials*, 1998, 10(3):389-396.
- [9] ZHANG C, LIU L, CHAN K C, et al. Wear behavior of HVOF-sprayed Fe-based amorphous coatings [J]. *Intermetallics*, 2012, 29(29):80-85.
- [10] PENG Y, ZHANG C, ZHOU H, et al. On the bonding strength in thermally sprayed Fe-based amorphous coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 218:17-22.
- [11] LI C Y, DING J Q, ZHU F P, et al. Indentation creep behavior of Fe-based amorphous coatings fabricated by high velocity *oxy-fuel* [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, 503/504:62-68.

- [12] WEI X C, HUA M, XUE Z Y, et al. Evolution of friction-induced microstructure of SUS 304 metastable austenitic stainless steel and its influence on wear behavior [J]. *Wear*, 2009, 267:1386-1392.
- [13] BOLELLI G, CANNILLO V, LUSVARGHI L, et al. Wear behavior of thermally sprayed ceramic oxide coatings [J]. *Wear*, 2006, 261:1298-1315.
- [14] ZHENG Z B, ZHENG Y G, SUN W H, et al. Effect of applied potential on passivation and erosion–corrosion of a Fe-based amorphous metallic coating under slurry impingement [J]. *Corrosion Science*, 2014, 82:115-124.
- [15] MA H R, CHEN X Y, LI J W, et al. Fe-based amorphous coating with high corrosion and wear resistance [J]. *Surface Engineering*, 2016,33(1):56-62.
- [16] ZHANG C, CHAN K C, WU Y, et al. Pitting initiation in Fe-based amorphous coatings [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(10):4152-4159.
- [17] DEMETRIOU M D, DUAN G, VEASEY C, et al. Amorphous Fe-based metal foam [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(1):9-12.
- [18] LIND M L, DUAN G, JOHNSON W J. Isoconfigurational elastic constants and liquid fragility of a bulk metallic glass forming alloy [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97:015501.<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.015501>
- [19] ZHANG H, HU Y, HOU G L, et al. The effect of high-velocity oxy-fuel spraying parameters on microstructure, corrosion and wear resistance of Fe-based metallic glass coatings [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, 406:37-44.
- [20] ZHANG J F, LIU M, SONG J B, et al. Microstructure and corrosion behavior of Fe-based amorphous coating prepared by HVOF [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 721:506-511.
- [21] QIAO L, WU Y, HONG S, et al. Influence of the high-velocity oxygen-fuel spray parameters on the porosity and corrosion resistance of iron-based amorphous coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 366:296-302.
- [22] WANG Y, JIANG S L, ZHENG Y G, et al. Effect of porosity sealing treatments on the corrosion resistance of high-velocity oxy-fuel (HVOF)-sprayed Fe-based amorphous metallic coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206:1307-1318.
- [23] ZHENG Z B, ZHENG Y G, SUN W H, et al. Effect of heat treatment on the structure, cavitation erosion and erosion-corrosion behavior of Fe-based amorphous coatings [J]. *Tribology International*, 2015, 90:393-403.
- [24] LI C Y, WANG H B, DING J Q, et al. Effects of heat treatment on HVOF-sprayed Fe-based amorphous coatings [J]. *Surface Engineering*, 2020:1-9.<https://doi.org/10.1080/02670844.2020.1759936>
- [25] YASIR M, ZHANG C, WANG W, et al. Wear behaviors of Fe-based amorphous composite coatings reinforced by Al₂O₃ particles in air and in NaCl solution [J]. *Materials & Design*, 2015, 88:207-213.
- [26] YASIR M, ZHANG C, WANG W, et al. Tribocorrosion behavior of Fe-based amorphous composite coating reinforced by Al₂O₃ in 3.5% NaCl solution [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2016, 25(8):1-7.
- [27] YASIR M, ZHANG C, WANG W, et al. Enhancement of impact resistance of Fe-based amorphous coating by Al₂O₃ dispersion [J]. *Materials Letters*, 2016, 171:112-116.

- [28] ZHOU H, ZHANG C, WANG W, et al. Microstructure and mechanical properties of Fe-based amorphous composite coatings reinforced by stainless steel powders [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2015, 31(1):43-47.
- [29] XU P, ZHANG C, WANG W, et al. Pitting mechanism in a stainless steel-reinforced Fe-based amorphous coating [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 206:61-69.
- [30] MOVAHEDI B. On the prospects of using nanoindentation and wear test to study the mechanical behavior of Fe-based metallic glass coating reinforced by B₄C nanoparticles [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48(3):1474-1483.
- [31] WANG G, XING C, TAO F, et al. Enhancement in the corrosion resistance of WC coatings by adding a Fe-based alloy in simulated seawater [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 305:62-66.
- [32] KOGA G Y, SCHULZ R, SAVOIE S, et al. Microstructure and wear behavior of Fe-based amorphous HVOF coatings produced from commercial precursors [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 309:938-944.
- [33] ZHANG C, ZHANG Z W, CHEN Q, et al. Effect of hydrostatic pressure on the corrosion behavior of HVOF-sprayed Fe-based amorphous coating [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 758:108-115.
- [34] 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*, 2018, 28:283-290.
- [35] GUO S F, PAN F S, ZHANG H J, et al. Fe-based amorphous coating for corrosion protection of magnesium alloy [J]. *Materials and Design*, 2016:624-631.
- [36] 王志健, 谢凤宽. HVAF—超音速火焰喷涂的最新发展 [J]. *电刷镀技术*, 2000, 3:8-10.
- WANG Z J, XIE F K. HVAF—the latest development of supersonic flame spraying [J]. *Electro Brush Plating Technology*, 2000, 3:8-10.
- [37] GUO R Q, ZHANG C, CHEN Q, et al. Study of structure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by HVAF and HVOF [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53:2351-2356.
- [38] SADEGHI E, JOSHI S. Chlorine-induced high-temperature corrosion and erosion-corrosion of HVAF and HVOF-sprayed amorphous Fe-based coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 371:20-35.
- [39] MA H R, LI J W, JIAO J, et al. Wear resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by AC-HVAF and HVOF [J]. *Materials science and Technology*, 2016, 33(1):65-71.
- [40] WANG G, HUANG Z, XIAO P, et al. Spraying of Fe-based amorphous coating with high corrosion resistance by HVAF [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2016, 22:34-38.
- [41] HUANG F, KANG J J, YUE W, et al. Corrosion behavior of FeCrMoCBy amorphous coating fabricated by High-velocity air fuel spraying [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2019, 28:842-850.
- [42] GUO H, ZHANG S D, SUN W H, et al. Differences in dry sliding wear behavior between HVAF-sprayed amorphous steel and crystalline stainless steel coatings [J]. *Journal of Materials science and Technology*, 2019, 35:865-874.

- [43] WANG Y, LI K Y, SCENINI F, et al. The effect of residual stress on the electrochemical corrosion behavior of Fe-based amorphous coatings in chloride-containing solutions [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 302:27-38.
- [44] WU J, ZHANG S D, SUN W H, et al. Enhanced corrosion resistance in Fe-based amorphous coatings through eliminating Cr-depleted zones [J]. *Corrosion Science*, 2018, 136:161-173.
- [45] JIAO J, LUO Q, WEI X, et al. Influence of sealing treatment on the corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings in HCl solution [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 714:356-362.
- [46] TIAN W P, YANG H W, ZHANG S D. Synergistic effect of Mo, W, Mn and Cr on the passivation behavior of a Fe-based amorphous alloy coating [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 31:308-320.
- [47] WANG Y, LI M Y, ZHU F, et al. Pitting corrosion mechanism of Cl^- and S^{2-} induced by oxide inclusions in Fe-based amorphous metallic coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 385:125449.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125449>
- [48] WU J, CUI J P, ZHENG Q J, et al. Insight into the corrosion evolution of Fe-based amorphous coatings under wet-dry cyclic conditions [J]. *Electrochim Acta*, 2019, 319:966-980.
- [49] WANG Y, LI M Y, Sun L L, et al. Environmentally assisted fracture behavior of Fe-based amorphous coatings in chloride-containing solutions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 738:37-48.
- [50] GUO H, WU N C, ZHANG Y L, et al. Influence of coating thickness on the impact damage mode in Fe-based amorphous coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 390:125650.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125650>
- [51] LIANG D D, MA J, CAI Y F, et al. Characterization and elevated-temperature tribological performance of AC-HVAF-sprayed Fe-based amorphous coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 387:125535.<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125535>
- [52] ZHANG L M, YAN M C, ZHANG S D, et al. Significantly enhanced resistance to SRB corrosion via Fe-based amorphous coating designed with high dose corrosion-resistant and antibacterial elements [J]. *Corrosion Science*, 2020, 164:108305.<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108305>
- [53] YANG Q, LI R, LIU Z Q, et al. Compositional dependence of microstructure and tribological properties of plasma sprayed Fe-based metallic glass coatings [J]. *Science in China Series E: Technological Sciences*, 2012, 55(5):1335-1342.
- [54] HUANG Y G, GUO Y Z, FAN H B, et al. Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B amorphous coating with high corrosion resistance [J]. *Materials Letters*, 2012, 89:229-232.
- [55] JIANG C P, XING Y Z, ZHANG F Y, et al. Microstructure and corrosion resistance of Fe/Mo composite amorphous coatings prepared by air plasma spraying [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2012, 19(7):657-662.
- [56] JIANG C P, LIU W Q, WANG G, et al. The corrosion behaviours of plasma-sprayed Fe-based amorphous coatings [J]. *Surface Engineering*, 2018, 34(8):634-639.
- [57] BIJALWAN P, KUMAR A, NAYAK S K, et al. Microstructure and corrosion behavior of Fe-based amorphous composite coatings developed by atmospheric plasma spraying [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 796:47-54.

- [58] CHU Z H, DENG W X, ZHENG X W, 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.
- [59] ZHANG H, XIE Y T, HUANG L P, et al. Effect of feedstock particle sizes on wear resistance of plasma sprayed Fe-based amorphous coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 258:495-502.
- [60] CHENG J B, ZHANG Q, FENG Y, et al. Microstructure and sliding wear behaviors of plasma-sprayed Fe-based amorphous coatings in 3.5 wt% NaCl Solution [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2019, 28:1049-1059.
- [61] QIAO J H, JIN X, QIN J H, et al. A super-hard superhydrophobic Fe-based amorphous alloy coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 334:286-291.
- [62] ZHOU Y Y, MA G Z, WANG H D, et al. Fabrication and characterization of supersonic plasma sprayed Fe-based amorphous metallic coatings [J]. *Materials & Design*, 2016, 110:332-339.
- [63] MA G Z, CHEN S Y, HE P F, et al. Particle in-flight status and its influence on the properties of supersonic plasma-sprayed Fe-based amorphous metallic coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 358:394-403.
- [64] KATAKAM S, SANTHANAKRISHNAN S, DAHOTRE N B. Fe-Based amorphous coatings on AISI 4130 structural steel for corrosion resistance [J]. *JOM*, 2012, 64(6):709-715.
- [65] CHEN Q J, GUO S B, YANG X J, et al. Study on corrosion resistance of Fe-based amorphous coating by laser cladding in hydrochloric acid [J]. *Physics Procedia*, 2013, 50:297-303.
- [66] ZHU Y Y, LI Z G, LI R F, et al. Microstructure and property of Fe-Co-B-Si-C-Nb amorphous composite coating fabricated by laser cladding process [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280:50-54.
- [67] WANG, Y F, LU Q L, XIAO L J, et al. Laser cladding Fe-Cr-Si-P amorphous coatings on 304L stainless[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(2):274-277.
- [68] IBRAHIM M Z, SARHAN A A D, KUO T Y, et al. Investigate the effects of the substrate surface roughness on the geometry, phase transformation, and hardness of laser-cladded Fe-based metallic glass coating [J]. *International Journal of Advanced Manufacturing*, 2018, 98:1977-1987.
- [69] ZHANG Q, ZHANG P L, YAN H, et al. Magnetic-field-assisted laser cladding in the preparation of a crack-free Fe-Cr-Mo-C-Y-B amorphous coating on steel [J]. *Philosophical Magazine Letters*, 2020, 100(2):86-93.
- [70] PAUL T, ALAVI S H, BISWAS S, et al. Microstructure and wear behavior of laser clad multi-layered Fe-based amorphous coatings on steel substrates [J]. *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*, 2015, 2(4):231-241.
- [71] JI X L, LUO C Y, SUN Y, et al. Corrosive wear of multi-layer Fe-based coatings laser cladded from amorphous powders [J]. *Wear*, 2019, 438-439:203133. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203113>
- [72] LU Y Z, HUANG G K, WANG Y Z, et al. Crack-free Fe-based amorphous coating synthesized by laser cladding [J]. *Materials Letters*, 2018, 210:46-50.

- [73] KOGA G Y, NOGUEIRA R P, ROCHE V, et al. Corrosion properties of Fe-Cr-Nb-B amorphous alloys and coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 254:238-243.
- [74] HENAO J, CONCUSTELL A, CANO I G, et al. Influence of Cold Gas Spray process conditions on the microstructure of Fe-based amorphous coatings [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 622:995-999.
- [75] SU J, KANG J J, YUE W, et al. Comparison of tribological behavior of Fe-based metallic glass coatings fabricated by cold spraying and high velocity air fuel spraying [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, 522:119582. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119582>
- [76] NING W C, ZHAI H M, XIAO R Z, et al. The Corrosion resistance mechanism of Fe-based amorphous coatings synthesised by detonation gun spraying [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29:3921-3929.
- [77] LI X Q, ZHAI H M, LI W S, et al. Dry sliding wear behaviors of Fe-based amorphous metallic coating synthesized by d-gun spray [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, 537:120018. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120018>
- [78] 唐坚, 连法增, 于敏, 等. 非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 磁粉芯的制备及性能研究 [J]. *功能材料*, 2012, 43:96-98.
- TANG J, LIAN F Z, YU M, et al. Preparation and investigation of magnetic properties of amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ powder core [J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43:96-98.
- [79] ZHENG Y Y, WANG Y G, XIA G T. Amorphous soft magnetic composite-cores with various orientations of the powder-flakes [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 396:97-101.
- [80] ZHENG Y Y, WANG Y G. Magnetic properties of structure ordered cores composited with $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ amorphous and pure iron powders [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2016, 27:2830-2835.
- [81] LI Z T, DONG Y Q, LI F S, et al. $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ amorphous powder core with improved magnetic properties [J]. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 2017, 28:1180-1185.
- [82] DONG Y Q, LI Z C, LIU M, et al. The effects of field annealing on the magnetic properties of FeSiB amorphous powder cores [J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 96:160-163.
- [83] LI Z C, DONG Y Q, PAULY S, et al. Enhanced soft magnetic properties of Fe-based amorphous powder cores by longitude magnetic field annealing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 706:1-6.
- [84] EHSAN B Y, HOSSEIN T A, SHAHRIYAR S. The effect of metalloids content on glass forming ability, thermal stability and magnetic properties of Fe-Ta-Si-C powders prepared by mechanical alloying [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 500:110-120.
- [85] SUN H B, GUO Z L, LIANG Z K, et al. Enhancements of preparation efficiency and magnetic properties for Fe-based amorphous magnetic flake powder cores upon the adoption of a novel double-paralleled slits nozzle [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 500:166358. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166358>
- [86] SUN H B, WANG C, WANG J H, et al. Fe-based amorphous powder cores with low core loss and high permeability fabricated using the core-shell structured magnetic flaky powders [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 502:166548.

[87] WANG C, GUO Z L, WANG J, et al. Industry-oriented Fe-based amorphous soft magnetic composites with SiO²-coated layer by one-pot high-efficient synthesis method [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 509:166924.

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166924>

[88] YEKTA E B, TAGHVAEI A H, SHARAFI S. Glass formation and magnetic study of new Fe₇₀Ta₅Si₁₀C₁₅ powders prepared by mechanical alloying with high thermal stability [J]. *Powder Technology*, 2017, 322:241-249.

[89] HE J H, WANG W, WANG A M, et al. Annealing temperature effect on microstructure, magnetic and microwave properties of Fe-based amorphous alloy powders [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324:2902-2906.

[90] ALVAREZ K L, BAGHBADERANI H A, Martín J M, et al. Novel Fe-based amorphous and nanocrystalline powder cores for high-frequency power conversion [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 501:166457.

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166457>

[91] XU P P, WANG R W, WEI D, et al. Crystallization kinetics and magnetic properties of FeSiCr amorphous alloy powder cores [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 385:326-330.

[92] 王湘粤, 卢志超, 黄纯波, 等. 具有优异高频特性非晶磁粉芯的制备及磁性能研究[J]. *粉末冶金工业*, 2013, 23:22-26.

WANG X Y, LU Z C, HUANG C B, et al. Preparation and magnetic properties of amorphous powder cores with excellent high-frequency magnetic properties [J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2013, 23:22-26.

[93] GUO J J, DONG Y Q, MAN Q K, et al. Fabrication of FeSiBPb amorphous powder cores with high DC-bias and excellent soft magnetic properties [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, 401:432-435.

[94] CHANG C T, DONG Y Q, LIU M, et al. Low core loss combined with high permeability for Fe-based amorphous powder cores produced by gas atomization powders [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, 766:959-963.

[95] LIU M, HUANG K Y, LIU L, et al. Fabrication and magnetic properties of novel Fe-based amorphous powder and corresponding powder cores [J]. *Journal of Materials science Materials in Electronics*, 2018, 29:6092-6097.

[96] ZHOU B, DONG Y Q, LIU L, et al. The core-shell structured Fe-based amorphous magnetic powder cores with excellent magnetic properties [J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30:1504-1512.

[97] ZHOU B, CHI Q, DONG Y Q, et al. Effects of annealing on the magnetic properties of Fe-based amorphous powder cores with inorganic-organic hybrid insulating layer [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 494:165827.

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165827>

[98] ZHANG Y Q, DONG Y Q, ZHOU B, et al. Poly-para-xylylene enhanced Fe-based amorphous powder cores with improved soft magnetic properties via chemical vapor deposition [J]. *Materials & design.*, 2020, 191:108650.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108650>

[99] BAI Y W, BIAN X F, QIN J Y, et al. The relationship between structures and magnetic properties of Fe-B amorphous nanoparticles [J].

Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 528:119723. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119723>

[100] KATAKAM S, HWANG J Y, PAITAL S, et al. In situ laser synthesis of Fe-based amorphous matrix composite coating on structural steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012, 43:4957-4965.

[101] PAULY S, LO'BER L, PETTERS R, et al. Processing metallic glasses by selective laser melting[J]. Materials Today, 2013, 16(1~2):37-41.

[102] JUNG H Y, CHOI S J, PRASHANTH K G, et al. Fabrication of Fe-based bulk metallic glass by selective laser melting: A parameter study [J]. Materials & Design, 2015, 86:703-708.

[103] OUYANG D, XING W, LI N, et al. Structural evolutions in 3D-printed Fe-based metallic glass fabricated by selective laser melting [J]. Additive Manufacturing, 2018, 23:246-252.

[104] XING W, OUYANG D, LI N, et al. Insight into micro-cracking in 3D-printed Fe-based BMGs by selective laser melting [J]. Intermetallics, 2018, 103:101-106.

[105] ZOU Y M, WU Y S, LI K F, et al. Selective laser melting of crack-free Fe-based bulk metallic glass *via* chessboard scanning strategy [J]. Materials Letters, 2020, 272:127824. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127824>

[106] NONG X D, ZHOU X L, REN Y X. Fabrication and characterization of Fe-based metallic glasses by selective laser melting [J]. Optics and Laser Technology, 2019, 109:20-26.

[107] ZOU Y M, QIU Z G, TAN C L, et al. Microstructure and mechanical properties of Fe-based bulk metallic glass composites fabricated by selective laser melting [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 538:120046.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120046>

[108] LIANG S X, WANG X Q, ZHANG W C, et al. Selective laser melting manufactured porous Fe-based metallic glass matrix composite with remarkable catalytic activity and reusability [J]. Applied Materials Today, 2020, 19:100543.

<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100543>

[109] XIE S H, HUANG P, KRUZIC J J, et al. A highly efficient degradation mechanism of methyl orange using Fe-based metallic glass powders [J]. Scientific Reports, 2016, 6:21947. <https://doi.org/10.1038/srep21947>

[110] WANG F, WANG H, ZHANG H F, et al. Superior azo-dye degradation of Fe-Si-B-P amorphous powders with graphene oxide addition [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018, 491:34-42.

[111] LI X L, WU Y Y, YANG S G, et al. Preparation and degradation property of magnetic FePBCSi amorphous alloy powder [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2019, 503/504:284-287.

[112] SI J J, GU J L, LUAN H W, et al. Porous composite architecture bestows Fe-based glassy alloy with high and ultra-durable degradation activity in decomposing azo dye [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 388:122043.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122043>

[113] LV Z W, YAN Y Q, YUAN C C, et al. Making Fe-Si-B amorphous powders as an effective catalyst for dye degradation by high-energy ultrasonic vibration [J]. *Materials & Design*, 2020, 294:108876.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108876>

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51861021,51661016,51571105);

收稿日期: 2020-10-15; **修订日期:** 2021-01-08

通讯作者: 李春燕 (1979-), 女, 教授, 博士, 非晶态合金涂层的制备及性能研究, 联系地址: 甘肃省兰州市七里河区兰工坪路 287 号 兰州理工大学材料科学与工程学院 (730000), E-mail:licywz@163.com

