DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20230478

非晶合金涂层成分设计的探索路径

张舒研^{1,2,4},张志彬¹,宋培松^{1,3},高洋洋²,梁秀兵¹

(1. 军事科学院 国防科技创新研究院, 北京 100071)

(2. 浙江大学 海洋学院,浙江 舟山 316021)

(3. 河海大学 力学与材料学院, 江苏 南京 211100)

(4. 杭州极弱磁场国家重大科技基础设施研究院, 浙江 杭州 310051)

摘 要: 非晶合金因"长程无序、短程有序"的亚稳态结构特征,所以具有优异的机械性能、耐腐蚀性能以及突出的磁学性能与催化性能等功能特点。但对于玻璃形成能力较弱、难以形成大尺寸块体的非晶合金来说,其应用范围受限,故多以合金涂层的形式呈现。因为制备非晶合金粉末的周期长、成本高,在不考虑具体涂层制备工艺的前提下,非晶合金涂层成分的筛选与优化对涂层的性能显得尤为重要。本文主要介绍了非晶合金涂层的制备链条、不同形态非晶合金的相似性;同时以AI基非晶合金为例,综述了AI基非晶合金成分设计与优化过程的脉络,并对AI基非晶合金粉末的制备与热喷涂AI基非晶合金涂层的研究现状进行归纳总结,希望为新型非晶合金涂层成分设计与开发,提供新角度与新思路。

关键词: 非晶合金涂层; 成分设计; 热喷涂; 微观结构

中图法分类号: TG174.4	文献标识码: A	文章编号: 1002-185X(2024)09-2669-09
-----------------	----------	---------------------------------

我国管辖的海域面积约300万平方公里,大陆海岸 线长 1.8 万千米。海洋领域科技创新的关键点是海洋工 程技术和拥有先进的海洋工程装备,新材料是技术与装 备创新的物质基础与重要保障^[1]。"一代装备需要一代 材料,一代材料造就一代装备"。和陆地相比,海洋环 境极端复杂,涉海材料使役环境十分严苛,包括复杂的 海洋力学(流体、风浪、冲刷)、极端的海洋环境(高 温、高湿、高盐雾、强紫外线等)以及腐蚀(电化学腐 蚀、生物腐蚀、机械腐蚀等)、磨损等诸多苛刻因素, 这些多因素的强耦合交互作用会导致海洋材料发生劣化 损伤,并使海洋工程装备丧失安全服役性能。随着我国 "远洋化、深海化"进程的不断加速,发展全域海洋新 材料是海洋资源开发、国家海洋战略的必然发展趋势。 目前大多数海洋工程装备及其关键构件均需兼具防腐、 耐磨、良好的弹性与柔韧性等诸多特性; 同时也要达到 在高温、高盐、高湿、强辐照等典型海洋性气候下安全 服役的要求。所以,开发满足在严苛海洋环境下工作的 长效防护材料,为我国深远海区域的工程装备应用及安 全可靠服役提供重要的材料解决方案,具有重大的国家 战略意义与现实需求[1-2]。

铝基非晶合金(Al-based amorphous alloys)具有低 密度、高比强度、良好的耐磨与耐腐蚀性能等多种特点

以及灵活的合金成分设计特性,但大部分铝基非晶合 金都属于边缘非晶形成体系,凝固时需要在10⁵~10⁶ K/s 的冷却速率条件下才能避免结晶,故其玻璃形成能力 (glass-forming ability, GFA)均较弱,难以形成块体非 晶,其制备工艺主要集中在熔体急冷和固相反应等方 法并多以薄带或粉末等形式呈现^[3-4]。因此,往往将其 制备为非晶合金耐腐蚀涂层,作为一种优异的表面防护 材料来使用^[5-6]。

1 非晶合金涂层的制备链条概述

对于非晶合金涂层来说,涂层制备的整个链条流程 为:合金成分设计→成分筛选→粉末制备→涂层制备。 合金涂层是最终制备的产品,一种性能优异的涂层需要 理想的合金成分、高品质的合金粉末以及合适的制备工 艺来支撑。通常,涂层的性能与材料的成分、组织结构、 制备工艺等因素密不可分,其中材料成分能决定材料的 主要性能。比如具有耐腐蚀性的合金涂层一定与合金成 分中含有的耐腐蚀性元素、涂层所具有的组织结构(如 非晶纳米晶复合涂层)、制备工艺及其参数密切相关; 而涂层制备方法和具体工艺参数可以进行不断调整与优 化,它们能够通过有限次的实验尝试获得最佳的制备工 艺参数。因此,在上述整体流程中,合金成分设计是最

收稿日期: 2023-09-02

基金项目:国家自然科学基金(52275225);北京市自然科学基金(2212055)

作者简介: 张舒研, 男, 1993 年生, 博士, 浙江大学海洋学院, 浙江 舟山 316021, E-mail: zsy19930524@sina.com

关键的环节,合金成分的优化与确定对涂层的成功制备 至关重要。

2 不同形态非晶合金的相似性

非晶态组织是一种无序结构,根据材料的成分、组 织、工艺与性能之间的关系,材料的成分和工艺会直接 决定材料的性能好坏,而材料的组成(即构成物质材料 的原子、分子及其分布)和结构(如相结构、显微组织 及结构缺陷等)决定了材料的性能与使用效能,组成与 制备工艺决定结构的形成。因此,无论是非晶合金条带、 非晶合金粉末又或是非晶合金涂层,只要存在着非晶的 无序结构,那么由非晶结构带来的性能差异不会很大。 反之,对于晶体材料,不同制备工艺获得的带材和涂层, 其晶体组织结构可能有晶粒尺寸、形貌、取向等的不一 致,而这些在非晶合金里是不存在的。

考虑到制备非晶合金粉末与非晶合金条带均需要 "急速冷却"的条件且二者所需冷却速率相近 (>10⁵ K/s),但制备合金条带成本更低、在实验室易 完成^[7-9]。同时,从材料组织遗传性角度来看,对于相同 成分的非晶合金而言,在耐腐蚀性能、耐磨损性能等方 面,其机制应大致相同,所以利用能够更易获得完全非 晶结构的"甩带"工艺制备出一系列非晶合金条带,测 试合金成分本身的性能特点(如显微硬度、抗拉强度、 耐腐蚀性能与热稳定性能等),确定出综合性能较好的 合金成分,是非晶合金涂层成分遴选过程中的最佳手段。 理想合金成分的设计与开发也为合金涂层成分的确定提 供新的材料配方体系,有助于为后续制备出综合性能优 异的涂层奠定基础。

3 铝基非晶合金的成分设计与开发

就实用性非晶合金体系而言, Al 基合金是迄今为止最 难通过铸造法直接获得大块非晶态结构的合金体系^[10-11]。 相比于其他非晶合金(如 Ti 基、Fe 基、Zr 基等非晶合 金), Al 基非晶合金的 GFA 是最弱的。其他类别的非 晶合金其玻璃形成能力均可至 10 mm 及以上,而 Al 基 非晶合金的临界尺寸普遍难以突破厘米级别。此外,由 于 Al 基非晶合金的本身过冷液相区宽度普遍较窄,故其 热塑成型能力和避免晶化的能力均较差。所以,开发具 有优异玻璃形成能力和加工成型能力的 Al 基非晶合金 自 20 世纪 80 年代起就备受研究学者的关注。1987年, Inoue 等^[12]利用熔体旋淬法成功制备出了 Al 含量最高可 达 75at%的韧性 Al₇₅Si₁₅Ni₁₀ 非晶合金以及 Al 含量为 65at%的 Al₆₅Ge₂₅Ni₁₀ 非晶合金,此后铝基非晶合金逐渐 被重新重视,同时一系列高 Al 含量的 Al-LTM-ETM (LTM: 后过渡族金属; ETM: 前过渡族金属) 韧性非 晶合金相继得以合成。1988年, He 和 Poon 等^[13]首次在 Al-Fe-Ce 合金体系中获得了非晶态结构,突破了 Al 基 非晶合金难以形成非晶结构这一难题。而近年来随着对 Al 基合金研究的加深, 越来越多的具有较好玻璃形成能 力和优异性能的 Al 基非晶合金成分被开发出来。李金富 等^[14]综述了 Al 基非晶合金的微观结构以及玻璃形成能 力与合金成分的关系,研究发现 Al-TM-RE (TM: 过渡 族金属: RE: 稀土元素) 系合金是 GFA 最高的 Al 基非 晶体系。Al-Co-Ce系非晶合金因其具有高热稳定性、成 分范围广以及 Co和 Ce含量的可调范围广而受到广泛关 注^[15-16]。Zhang 等^[17]采用循环极化曲线、Mott-Schottky 曲线和 X 射线光电子能谱技术 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 研究了 Ce 含量对 Al_{93-r}Co₇Ce_r(x=3, 4, 5, 6, 7, at%)非晶合金条带在 0.6 mol/L NaCl 溶液中耐腐蚀 性能的影响。不同Ce含量的合金条带XRD图谱见图1^[17]。 试验结果表明,随着 Ce 含量的增加, Al-Co-Ce 非晶合 金的开路电位呈下降趋势; 当 Ce 含量为 4at%时 AlsoCo7Ce4合金具有最佳的耐腐蚀性能。

经文献[14]调研后统计发现,对于 Al-TM-RE 系合 金来说,当 TM 为 Ni 元素时,非晶形成成分范围最宽。 而在 Al 基非晶合金的成分开发方面也证实了这一点。 Sanders 等^[18]开发了一系列 Al-Ni-La 系三元 Al 基非晶合 金条带,研究发现 Al₈₆Ni₉La₅ 合金条带的临界厚度高达 780 µm,起始晶化温度 $T_x = 239 \ C$;而当条带厚度为 950 µm 时,合金呈非晶与纳米晶复合结构,其中纳米晶的含 量约占为 10%。Zhang 等^[19]研究了 Al₈₆Ni₁₀Zr₄ 非晶合金 条带在淬火态和退火态合金的微观结构、热稳定性与耐 腐蚀性能。结果发现,合金的晶化区宽度可达 300 $\ C$,说 明晶化过程非常缓慢且存在多段晶化特征;电化学测试发 现淬火态条带在 0.6 mol/L NaCl 溶液中的自腐蚀电位 E_{corr}



- 图 1 以 35 m/s 的辊轮转速制备的淬火态 Al-Co-Ce 非晶合金条 带 XRD 图谱
- Fig.1 XRD patterns of melt-spun Al-Co-Ce metallic ribbons prepared with circumferential wheel speed of 35 m/s^[17]

与自腐蚀电流密度 I_{corr} 分别为-0.82 V 和 7.85 μ A/cm²。 当合金经 250 ℃退火后再次测试耐腐蚀性能发现,合金 条带的 E_{corr} 与 I_{corr} 分别为-0.80 V 和 3.69 μ A/cm²,说明 在合适温度下退火有助于提高合金的耐腐蚀性能。

此外,利用微合金化的方法或采用相似元素添加 或替换的方式,也能提高 Al 基非晶合金的 GFA 与综 合性能。Inoue 等^[20]在 Al₈₅Ni₅Y₁₀ 非晶合金中加入 2at% 的 Co 元素后, 非晶合金的临界尺寸由 250 μm 增加到 Al₈₅Ni₅Y₈Co₂合金的 710 µm。此外, 添加 Co 元素后, 合金条带的抗拉强度与维氏显微硬度(HV0.1)分别从 920 MPa 和 3038 MPa 提高到 1250 MPa 和 3430 MPa, Al₈₅Ni₅Y₈Co₂ 合金的过冷液相区宽度可达 ΔT_x = 35 ℃。 进一步地, Louzguine-Luzgin 等^[21]在 Al₈₅Ni₅Y₈Co2 非 晶合金的基础上,通过微量添加 Zr 或 Sc 元素,开发 并制备了 2 种新型 Al 基非晶合金,分别为 Al₈₅Ni₅Y₆Co₂Zr₂和 Al₈₆Ni₄Y₆Co₂Sc₄。经 DSC 测试发 现,含Zr和含Sc的Al基非晶合金条带玻璃化转变温 度分别为 277 和 288 ℃; 起始晶化温度分别为 324 和 339 ℃,其中 Al₈₆Ni₄Y₆Co₂Sc₄合金的过冷液相区宽度 可达 51 ℃。Zhang 等^[22]利用 Ti 或 Cr 元素在 Al-Ni-Y 非晶合金中微合金化的方法,研究了合金在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的电化学行为。研究发现, Ti 或 Cr 微合 金化可以大大提高 Al₈₆Ni₉Y₅ 非晶合金的耐腐蚀性能。 由于 Ti 元素具有更高的膜阻力和表面浓度, 其增强性 能的效果好于 Cr。Alg6NigY5Ti1 非晶合金的 Ecorr 与 Icorr 分别为-0.446±0.012 V和 0.63±0.09 µA/cm², 点蚀击破 电位 E_{pit} 可达-0.100±0.015 V。Stojanova 等^[23]研究了 稀土元素对 Al₈₅Ni₅Co₂RE₈ (RE=Ce, Gd, U)的热稳定性 和粘性流动行为。结果发现,Al₈₅Ni₅Co₂RE₈非晶合金 的断裂强度可达 1.3~1.5 GPa; 当 RE 元素为 U 时合金 可获得最佳断裂强度和最高 GFA, 经差式扫描量热仪 $(DSC) 测定 Al_{85}Ni_5Co_2U_8$ 合金的玻璃转变温度 T_g 约 为 287 ℃,起始晶化温度 T_x约为 307 ℃,故其过冷液 相区宽度较窄。Yang等^[24]成功开发出3种临界尺寸可 达毫米级别的五元 Al 基非晶合金棒材,其化学成分分 别为 Al₈₆Ni₆Y_{4.5}Co₂La_{1.5}、 Al₈₆Ni₇Y₅Co₁La₁ 和 Al₈₆Ni₇Y_{4.5}Co₁La_{1.5}。其中直径为 1 mm 的铸态 Al₈₆Ni₇Y_{4.5}Co₁La_{1.5} 非晶合金棒材,其屈服强度可达 1050 MPa, 而合金密度仅为 3.14 g/cm^{3[25]}。通过实验 进一步测定发现,采用铜模铸造法可直接制备出临界 尺寸为 1.5 mm 的 Al₈₆Ni₆Y_{4.5}Co₂La_{1.5}块体非晶合金, 其玻璃化转变温度 T₂约为 232 ℃,液相线温度 T₁约为 924 ℃^[26]。在此之后,王建强课题组^[27]通过 MgCl₂-CaCl₂复合盐熔体净化工艺,使氧含量从 0.28% 降至 0.024% (质量分数),进而成功制备出临界尺寸

为 2.5 mm 的 Al₈₆Ni_{6.75}Co_{2.25}Y_{3.25}La_{1.75} 非晶合金棒材, 实现了采用直接冷却工艺制备块体铝基非晶合金尺寸 上的新突破(如图 2 所示)。

4 铝基非晶合金粉末的制备与热喷涂铝 基非晶合金涂层的研究现状

4.1 铝基非晶合金粉末的制备

迄今为止,国内外使用的非晶合金粉末主要有3 种制备工艺方法,分别是采用快速急冷凝固制备非晶条 带后机械球磨破碎成合金粉末、机械合金化制粉法 (mechanical alloying, MA)以及真空气雾化或水雾化 制粉法(vacuum melting gas/water atomization powder production)等^[28]。因雾化法制备非晶粉末具有生产效 率高、成本较低、粉末球形度与流动性均较好、氧含量 较低且粉末粒度均匀可控等优势,所以该方法是目前非 晶合金粉末生产主要采用的工艺^[29]。特别是对于玻璃 性形成能力较差的 Al 基非晶合金粉末来说,超音速气 体雾化制备合金粉末的冷却速率可达 10⁴ K/s 及以上, 且只需克服液体金属原子间的键合力即可令其分散成 粉末,所以是 Al 基非晶合金粉末制备的主流手段^[30]。

Scudino 等^[31]将高纯度金属单质 Al(99.98%)、 Ni(99.70%)和La(99.70%)在1400 K的氩气氛下于石墨 坩埚中熔化。随后,将合金熔体倒入氩气流中进行雾 化,经冷却获得了标称成分为 Al₈₇Ni₈La₅的球形合金 粉末,经测定粉末粒径分布的中位数约为14 μm。通 过 XRD 分析可知,粉末为非晶相、fcc-Al 及 Al₁₁La₃ 金属间化合物共同组成的复合结构。这是因为采用 Gerkling 提出的"Nanoval"雾化工艺,其冷却速率在 10²~10³ K/s,不足以抑制结晶相的形成^[32]。此外,



- 图 2 直径 2.5 mm 的 Al₈₆Ni_{6.75}Co_{2.25}Y_{3.25}La_{1.75} 块体非晶合金的 DSC 曲线
- Fig.2 DSC curve of the Al₈₆Ni_{6.75}Co_{2.25}Y_{3.25}La_{1.75} bulk metallic glasses with a diameter of 2.5 mm^[27]

DSC 测试结果发现 Al₈₇Ni₈La₅ 非晶合金粉末的第1个 和第2个起始晶化温度 $T_{x1} = T_{x2}$ 分别为 172 和 339 °C。 刘祖铭等^[33]采用氩气雾化方法制备了 Al₈₂Ni₁₀Y₈ 非晶 合金粉末,研究发现粉末平均粒径约为34 μm。当粒 径小于 20 µm 时, 合金粉末为完全的非晶态; 粒径大 于 20 µm 时, 合金粉末呈现非晶与晶化相复合结构。 特别地,当粉末粒径小于 26 µm 时, Al₈₂Ni₁₀Y₈ 非晶 合金粉末具有明显的玻璃化转变现象, 玻璃化转变温 度与起始晶化温度分别为 266 和 288 ℃。陈振华等[34] 采用离心雾化与水冷工艺制备出平均粒度约 18 μm 的 Al₈₅Ni₅Y₁₀ 非晶合金粉末, 其产量可达 1~1.5 kg/min 并能连续生产。经 XRD 和 DSC 测试可知,合金粉末 为完全非晶态结构,且在275℃以下基本稳定,当温 度达到 400 ℃时非晶结构完全消失。进一步地, Senkov 等^[35-36]用 La 元素部分替代 Y 元素,采用气雾化工艺 在 690 MPa 的高纯氦气压力下制备出 Al₈₅Ni₁₀Y_{2.5}La_{2.5} 合金粉末。经测定粉末粒径小于 40 μm;从 XRD 分析 可知,粉末由非晶相与3种晶化相(fcc-Al、Al₃Ni和 Al₄La) 共同组成,非晶相含量约占 60%。由 DSC 曲 线可知,在 20 ℃/min 的升温速率下合金粉末的第1 个晶化峰起始晶化温度约为 243 ℃,对应的晶化激活 能与反应热分别为 148 kJ/mol 与 14.5 J/g。

采用气雾化工艺也能制备出五元 Al 基非晶合金 粉末。陈欣等[37]采用紧耦合气雾化方法制备了1种 Al-Ni-Ce-Fe-Cu 非晶合金粉末,研究发现非晶粉末的 粒径小于 26 µm, 其非晶化临界冷却速率约为 10⁶ K/s; 经 DSC 测试可知粉末的玻璃化转变温度与起始晶化 温度分别为 319 和 335 ℃。王晓明等^[38]也采用相同制 备手段,获得了的Alg6Ni6Y45Co2La15非晶合金粉末。 实验结果发现,约80%的粉末粒径小于45 μm,粉末 呈现非晶相与纳米晶化相复合结构。当粉末粒径小于 25 μm 时,粉末非晶相含量约为 97%。此外,通过测 量粉末样品断面的显微硬度可知,当粉末为完全非晶 结构时,显微硬度最高为 3450 MPa; 粒径小于 42 µm 的条件下,硬度始终在 3030 MPa 以上。当粉末粒径 为142 µm 时,硬度降低至1600 MPa。而粉末粒径超 过 71 µm 时, 其基本上完全晶化。Li 等^[39]研究了 Al₈₆Ni₆Y_{4.5}Co₂La_{1.5} 非晶合金粉末在不同升温速率下的 热稳定性与晶化行为。试验发现,该非晶合金粉末的 晶化过程共有 3 个阶段(如图 3 所示),在 20 K/min 的升温速率下其起始晶化温度 T_x 约为 551 K; 采用 Kissinger 方程计算出的晶化激活能 Ex 为 418.2±7.2 kJ/mol。此外,经测定该合金粉末的临界冷却速率约 为1000 K/s。

进一步地, Li 等^[40]研究了非等温晶化动力学对合

金粉末硬度与弹性模量的关系,结果发现 $Al_{86}Ni_6Y_{4,5}$ -Co₂La_{1.5} 合金粉末在 $T_{p1} = 555$ K 时具有最高的硬度 (8.3 GPa)与最低的弹性模量(58 GPa)。谈震等^[41] 利用惰性气体雾化法制备出 $Al_{86}Ni_7Er_5Co_1La_1$ 非晶合金 粉末。实验发现,在过热度为 100 ℃、雾化气压为 9 MPa、 导流管直径为 3 mm 的制备工艺条件下,细粉率最高, 其中粒径小于 75 μ m 粉末的质量分数达到 70%以上, 经 DSC 测试可知粉末的起始晶化温度约为 242 ℃;而 当粒径小于 25 μ m 时,合金粉末为完全的非晶态结构。 Jin 等^[42]也采用相似粉末制备工艺获得了六元 $Al_{86}Ni_8$ -Co₁La₁Y₂Gd₂ 非晶合金粉末,其中非晶相含量约占 86.2%,并采用冷喷涂工艺制备了非晶合金涂层。

4.2 热喷涂铝基非晶合金涂层的研究现状

对于海洋工程装备来说,其失效形式主要是腐蚀 破坏,而根据《ISO12944 腐蚀环境判定标准》给出的 典型腐蚀环境分类中明确指出:海洋环境是腐蚀等级 最高、条件最恶劣的自然腐蚀环境^[43]。通常认为,海 洋腐蚀约占总腐蚀损失的 1/3。材料表面处理与防护技 术作为改善材料耐腐蚀性、耐磨损性以及抗氧化性等 性能特点的重要方式之一,采用热喷涂涂层的方式是 目前海洋腐蚀与防护领域最为常用的手段[44-45]。因为 热喷涂技术具有高效率、低成本、喷涂过程灵活的优 势,而且采用热喷涂技术制备出的涂层,其冷却速度 可以达到 10⁵~10⁸ K/s,具有优异的玻璃形成能力, 所以更适合制备组织均匀致密的、需要大面积应用的 防腐耐磨防滑涂层(如 Al 基非晶涂层或 Fe 基非晶涂 层等),该类涂层的成功制备将有助于海洋工程、采 油工程等大型设备的防护与再制造,其工业应用的潜 力巨大[46]。一般来说根据热源不同,热喷涂技术可分 为超音速火焰喷涂、等离子喷涂、电弧喷涂、爆炸喷 涂以及冷喷涂等[47]。此外,热喷涂技术对基材和喷涂



- 图 3 Al₈₆Ni₆Y_{4.5}Co₂La_{1.5} 非晶合金粉末在不同升温速率下的 DSC 曲线
- Fig.3 DSC curves of Al₈₆Ni₆Y_{4.5}Co₂La_{1.5} glass powder at different heating rates^[40]

材料的要求不是十分苛刻、可选材料的空间较大,涂 层厚度可从微米级至厘米级不等,能够制备复合涂层 且应用于增材制造领域,因而一直是先进制造业备受 关注的研究方向^[48]。表1归纳了上述5种热喷涂技术 的工艺特点^[49-52]。

在超音速火焰喷涂方面,Gao等^[53]采用空气助燃 高速热喷涂技术(HVAF)在AA2024铝板表面制备了 Al₈₆Ni₆Y_{4.5}Co₂La_{1.5}铝基非晶合金涂层,结果发现涂层 的孔隙率为 0.12%, 非晶相占比约为 83.7%。涂层硬 度约为基体的 3 倍, 最高可达 3.67 GPa。电化学试验 结果表明, 非晶涂层在 0.6 mol/L NaCl 溶液中的自腐蚀 电位 E_{corr} 与点蚀击破电位 E_{pit} 分别为-0.706和-0.320 V, 因而具有优异的耐腐蚀性能。Wen 等^[54]采用相同工艺在 ZM5 镁合金基体上制备出相同成分的 Al 基非晶合金涂 层。实验发现涂层中非晶含量约为 75.8%, 其余为 α -Al、 Al₄NiY 和 Al₉Ni₅Y₃ 等晶化相。涂层的显微硬度

Table 1 Technological characteristics of uniterent thermal spraying techniques						
Spraying technology	High-velocity oxygen fuel spraying	Plasma spraying	Arc spraying	Detonation gun spraying	Cold spraying	
Heat source	Blazing flame	Plasma arc	Electric arc	Explosive combustion flame	High-temperature airflow	
Heat source temperature/°C	<3300	12000-16000	5000-6000	3300	100-600	
Particle velocity/m·s ⁻¹	<1000	<450	200-350	800-1200	350-700	
Spraying efficiency/kg·h ⁻¹	<10	<10	<300	<3	<3	
Porosity/%	1-5	3-5	1-4	1-2	<4.5	
Bonding intensity/MPa	40-83	40-70	35-70	>60	<100	
Thickness of the coating/mm	0.01-0.05	0.02-0.05	0.1-0.5	0.05-0.5	0.2-2.5	
Degree of oxidation	Lower	Low	Middle-High	Lower	Lowest	
Advantage	High densities, strong bonding, and low porosity of the coating	Stable and convenient operation, high spraying speed, and high spraying efficiency	High stability, high productivity, low cost, simple operation, flexible process	High bonding strength, good densification, and low porosity of the coating	High adhesion and low process temperature prevents deformation of parts and structural changes	
Disadvantage	Not fit for spraying refractory metal materials	Low-melting-point materials are prone to ablating and severe thermal effects	Require good electrical conductivity of the powder-cored wire	High noise level (about 150 dB) and low spraying efficiency	Only fit for spraying the materials with good plasticity	

表 I 不同热喷涂技术的工艺特点

(HV_{0.05})为4116 MPa,在中性盐雾试验500 h,涂层 无明显腐蚀痕迹;涂层在0.6 mol/L NaCl 溶液中的自 腐蚀电流密度 I_{corr} 为7.53 μ A/cm²,比基体低2个数量 级(如图4所示)。冷喷涂作为一种固态材料沉积技 术,它是使用超音速气体将粉末颗粒在高速冲击下撞 击到温度远低于其熔点的基板上,通过发生塑性变形 进而实现颗粒间及颗粒与基体间相结合的沉积方法, 该方法不会产生不必要的热效应,所以可以有效地避 免合金的严重结晶^[55]。Jin 等^[56]采用冷喷涂技术在 7075-T6 铝合金板表面制备了 Al₈₆Ni₈Co₁La₁Y₂Gd₂ 非 晶涂层。结果表明,该涂层孔隙率约3.2%,厚度约为 893 μ m,非晶相含量约82.5%,硬度(HV_{0.2})达2940 MPa。电化学测试与中性盐雾实验结果表明,7075-T6 基体的腐蚀电位约为-0.78 V,防腐寿命仅为72 h;而 铝基非晶涂层的自腐蚀电位约为-0.69 V,防腐寿命约



图 4 超音速火焰喷涂 Al₈₆Ni₆Y_{4.5}Co₂La_{1.5} 铝基非晶合金涂层和 ZM5 镁合金在 0.6 mol/L NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of HVAF-sprayed Al₈₆Ni₆Y_{4.5}Co₂La_{1.5} amorphous coating and ZM5 magnesium alloy in 0.6 mol/L NaCl solution^[54] 为274h。因此,铝基非晶涂层的寿命约为铝合金基体 的 3.8 倍。该非晶涂层对铝合金板材表面具有良好的 保护作用,可考虑应用于航空航天领域。Sun 等^[57]以 相同的铝合金板材作为基体,选用气雾化方法获得的、 非晶相含量为 60.9%的 Al₈₆Ni₇Y₅Co₁La₁ 非晶粉末作为 原始材料,通过冷喷涂技术制备出 Al 基非晶纳米晶涂 层。研究发现,涂层的非晶含量随预热温度的升高而 降低。在 400 ℃及以下的预热温度时,涂层主要出现 α-Al 晶化相;在440℃时出现其他晶化相。不同预热 温度下,涂层孔隙率保持在3%~4%之间,显微硬度随 非晶含量的降低而降低。Lahiri 等^[58]通过冷喷涂工艺 在 6061 铝合金基体表面制备出 Al_{90.05}Y_{4.4}-Ni₄ ₃Co₀ ₉Sc₀ ₃₅ 非晶合金涂层(如图 5 所示),测试发 现涂层厚度约 250 μm, 呈现非晶相与 fcc-Al 晶化相的 复合结构,这是因为在粉末和涂层制备过程中无法完 全避免非晶晶化。通过硬度和电化学测试结果可知,非 晶涂层的显微硬度可达 3.36±0.11 GPa,约为基体的 3 倍; 在 0.01 和 0.1 mol/L NaCl 腐蚀溶液环境中,基体的腐蚀 速率是非晶合金涂层的 5 倍,表明冷喷涂 Al_{90.05}Y_{4.4}-Ni4.3Co0.9Sc0.35 合金涂层具有良好的耐腐蚀性能。

Zhou 等^[59]通过气雾化方式制备出性能较好的 Al₈₁Ni₁₀Ti₉ 非晶合金粉末,借助等离子喷涂中较高的 焰流温度,实现粉末的再熔化与快速凝固,最终获得 了 Al 基非晶合金涂层。试验结果发现,等离子喷涂的 非晶合金涂层厚度约为 400 μm,气孔率为 3.1%,非 晶相含量约为 49.76%,其余晶化相为 α-Al、Al₃Ni 和 Al₃Ti。从显微硬度测试结果可知,涂层硬度(HV_{0.1}) 为 4135.6 MPa,约为 6061 铝合金基体的 4 倍;经摩 擦磨损实验发现,该涂层磨损速率仅为基体的 1/4,因 而具有较佳的耐磨损性能。

除了上述 3 种以非晶合金粉末为原材料的喷涂方 式外,以铝基粉芯丝材或带材为原料,采用电弧喷涂 和电热爆炸喷涂的方式也可制备出 Al 基非晶合金涂 层。梁秀兵课题组^[60-65]采用高速自动化电弧喷涂系统 以 AZ91 镁合金、Q235 低碳钢或 45 钢为基体,成功 制备出 Al-Ni-Y-Co、Al-Ni-Mm-Fe 或 Al-Ni-Im-Co (Mm 为镧系混合稀土元素)、Al-Ni-Ti 和 Al-Ni-Zr 等一系列 Al 基非晶纳米晶复合涂层,其中 Al-Ni-Zr 复合涂层的 TEM 照片如图 6 所示。研究结果发现, 采用高速电弧喷涂技术制备出的涂层具有优异的耐磨 损性能;同时涂层在 0.6 mol/L 的 NaCl 溶液中表现出 更低的自腐蚀电流密度,说明其耐腐蚀性能也较好, 可作为海洋工程高端装备的表面防护材料来应用。此 外, 王秀雨等^[66]也采用该制备工艺在 AZ91 镁合金表 面制备了非晶含量较高的 AlCoTi 合金涂层。试验结果





Fig.5 SEM morphologies of the cross section of cold sprayed Al-based amorphous coating: (a) uniform thickness,
(b) cold sprayed splat structure, and (c) good bonding with Al-6061 substrate^[58]



图 6 Al-Ni-Zr 复合涂层 TEM 明场像及选区电子衍射花样 Fig.6 TEM bright field images and corresponding SAED patterns (insets) of the Al-Ni-Zr composite coating: (a) amorphous phase and (b) amorphous and nanocrystalline phases^[63]

发现,涂层结构紧凑并表现为典型层状结构,与基体结 合良好,孔隙率约为 1.63%。涂层主要由非晶相、α-Al 和 Al₃Ti 晶化相;其显微硬度(HV_{0.1})可达 5010.74 MPa, 约为基体硬度的 8 倍;从电化学试验可知,涂层在 0.6 mol/L NaCl 溶液中的 E_{corr} 与 I_{corr} 分别为-0.696 V 和 0.742 μA/cm²,明显优于镁合金基体的耐腐蚀性能。 Wang 等^[67]以 Al₈₅Ni₁₀Ce₅ 非晶带材为母材,通过电热 爆炸喷涂的方式在 7075 铝合金薄板表面制备了厚度 为 50 μm 的 Al 基非晶纳米晶复合涂层。实验发现,7075 铝合金基体的平均硬度(HV)约为 1666 MPa, 而复合 涂层的硬度高于 8820 MPa,导致涂层具有高硬度的原因是涂层内非晶结构与纳米晶结构的协同作用。

5 结果与展望

目前国内外众多学者对非晶合金涂层开展了大量 丰富且详实的研究工作,如:不同制备工艺的涂层性 能(如力学性能、耐腐蚀性能、热稳定性能等)、制 备工艺参数(如喷枪移动速度、喷涂电压与喷涂距离、 送粉速率等)对涂层性能的影响、非晶合金粉末在喷 涂过程中的晶化机制以及涂层的耐腐蚀与抗磨损机理 等。本文以AI基非晶合金的成分设计为具体实例,综 述了AI基非晶合金成分设计与开发的脉络;厘清了非 晶合金带材、粉末和涂层的关系与相似性;同时对AI 基非晶粉末的制备与热喷涂AI基非晶合金涂层的研 究现状进行了系统梳理。希望为新型含AI非晶合金的 成分开发与工程应用提供一定的借鉴与参考。

此外,近年来中熵合金与高熵合金因具有简单的 固溶体结构与突出的综合性能(如耐磨损性能、耐腐 蚀性能、抗高温氧化性能、高热稳定性以及磁学性能 等),受到了众多学者的关注。所以,作者团队基于 现有成熟的 Al 基非晶合金成分,采用科学合理的合金 成分设计方法,将非晶合金"长程无序、短程有序" 的结构特征和中/高熵合金成分上的"化学无序"特点 相结合,已经开发出兼顾多种优异性能的且以 Al、Ni 元素为主元的中/高熵非晶合金成分配方体系^[68-73]。希 望在未来可以采用先进的气雾化制粉设备与热喷涂技 术,获得综合性能更好的中/高熵非晶合金涂层,助力 海洋工程、石油化工及航空航天等行业重大装备及其 关键构件(如大型舰船的飞行甲板、机翼与机身蒙皮、 船舶内舱与舷外结构、飞机起落架、阻拦索轮毂、石 油钻井平台等)的表面防护与性能提升。

致 谢:感谢在论文撰写期间给予帮助的中国科学院金属研究 所沈阳材料科学国家研究中心王建强研究员、东南大学材料科 学与工程学院罗强研究员和大连理工大学材料科学与工程学 院李艳辉副教授。

参考文献 References

- Xue Qunji(薛群基). Science & Technology Review(科技导报)[J], 2022, 40(5): 1
- [2] Ju Pengfei(鞠鹏飞), Zhang Dawei(张达威), Ji Li(吉利) et al. China Surface Engineering(中国表面工程)[J], 2019, 32(4): 1
- [3] Zhang Hongnwen(张宏闻), Wang Jianqiang(王建强), Hu Zhuanglin(胡壮麒). Materials Reports(材料导报)[J], 2001(12):7

- [4] Shen Y, Perepezko J H. Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 707: 3
- [5] Liang Xiubing(梁秀兵), Zhou Zhidan(周志丹), Zhang Zhibin(张志彬) et al. Materials Reports(材料导报)[J], 2021, 35(1): 1003
- [6] Qiu Shi(邱 实), Zhang Lianmin(张连民), Hu Hongxiang(胡红祥) et al. Chinese Journal of Ship Research(中国舰船研究)[J], 2020, 15(4): 89
- [7] Ouyang Hongwu(欧阳湾武), Chen Xin(陈 欣), Yu Wentao(余文焘) et al. Powder Metallurgy Technology(粉末 冶金技术)[J], 2007(1): 53
- [8] Yan Xiangquan(闫相全), Song Xiaoyan(宋晓艳), Zhang Jiuxing(张久兴). Rare Metal Materials and Engineering(稀有 金属材料与工程)[J], 2008, 37(5): 931
- [9] Zhang S Y, Zhang Z B, Chen C J et al. Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2023, 601: 122049
- [10] Wang Jianqiang(王建强), Ma Changsong(马长松), Zhang Jia
 (张甲) et al. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)[J], 2008(2): 113
- [11] Chen Siquan(陈思泉), Li Yanhui(李艳辉), Zhang Wei(张伟). *Materials Reports*(材料导报) [J], 2016, 30(17): 127
- [12] Inoue A, Yamamoto M, Kimura H M et al. Journal of Materials Science Letters[J],1987, 6(2): 194
- [13] He Y, Poon S J, Shiflet G J. Science[J], 1988, 241(4873): 1640
- [14] Li Jinfu(李金富), Li Wei(李伟). Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 2022, 58(4): 457
- [15] Jakab M A, Scully J R. Nature Materials[J], 2005, 4: 667
- [16] Jakab M A, Scully J R. Corrosion[J], 2008, 64(3): 198
- [17] Zhang L M, Zhang S D, Ma A L et al. Journal of Materials Science and Technology[J], 2019, 35: 1378
- [18] Sanders W S, Warner J S, Miracle D B. Intermetallics[J], 2006, 14(3): 348
- [19] Zhang S, Chong K, Zhang Z B et al. Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2022, 593: 121775
- [20] Inoue A, Matsumoto N, Masumoto T. Materials Transactions JIM[J], 1990, 31(6): 493
- [21] Louzguine-Luzgin D V, Inoue A, Botta W J. Applied Physics Letters[J], 2006, 88(1): 11911
- [22] Zhang L M, Ma A L, Hu H X et al. Corrosion[J], 2018, 74(1):66
- [23] Stojanova L, Russew K, Fazakas E et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2012, 540: 192
- [24] Yang B J, Yao J H, Chao Y S et al. Philosophical Magazine[J], 2010, 90(23): 3215

- [25] Yang B J, Yao J H, Zhang J et al. Scripta Materialia[J], 2009, 61(4): 423
- [26] Liao J P, Yang B J, Zhang Y et al. Materials & Design[J], 2015, 88: 222
- [27] Yang B J, Lu W Y, Zhang J L et al. Scientific Reports[J], 2017, 7(1): 11053
- [28] Sun Peng(孙 朋), Guo Chun(郭 纯). Modern Manufacturing Technology and Equipment(现代制造技术与装备)[J], 2020, 56(12): 115
- [29] Liu Jiaqi(刘佳奇), Pang Jing(庞靖), Wang Pu(王璞) et al. China Metallurgy(中国冶金)[J], 2022, 32(2): 1
- [30] He Shiwen(何世文), Liu Yong(刘 咏), Guo Sheng(郭 晟).
 Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 353
- [31] Scudino S, Surreddi K B., Nguyen H V et al. Journal of Materials Research[J], 2009, 24(9): 2909
- [32] Gerking L. Powder Metallurgy International[J],1993, 25(2):59
- [33] Liu Zuming(刘祖铭), Huang Boyun(黄伯云), Liu Yong(刘 咏) et al. Journal of Central South University, Science and Technology(中南大学学报,自然科学版)[J], 2004(5): 707
- [34] Chen Zhenhua(陈振华), Jiang Xiangyang(蒋向阳), Wang
 Yun(王云) et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)[J], 1992(1): 40
- [35] Senkov O N, Scott J M, Miracle D B. Journal of Alloys and Compounds[J], 2002, 337: 83
- [36] Senkov O N, Miracle D B, Scott J M et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2004, 365: 126
- [37] Chen Xin(陈 欣), Ouyang Hongwu(欧阳鸿武), Huang Shicheng(黄誓成) et al. Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报)[J], 2008(1): 35
- [38] Wang Xiaoming(王晓明), Zhu Sheng(朱胜), Yang Baijun(杨柏俊) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(9): 2667
- [39] Li X P, Yan M, Yang B J et al. Materials Science and Engineering A[J], 2011, 530: 432
- [40] Li X P, Yan M, Wang J Q et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2012, 530: 127
- [41] Tan Zhen(谈震), Xue Yunfei(薛云飞), Wang Guohong(王国 红) et al. Journal of Beijing University of Technology(北京工 业大学学报)[J], 2017, 43(4): 546
- [42] Jin L, Che Z G, Zhang L et al. International Journal of Lightweight Materials and Manufacture[J], 2020, 3: 198
- [43] Hou Baorong(侯保荣), Zhang Dun(张 盾), Wang Peng(王 鹏). Bulletin of Chinese Academy of Sciences(中国科学院院

刊)[J],2016, 31(12): 1326

- [44] Li Haoran(李浩然), Wang Gaosong(王高松). Nonferrous Metals Processing(有色金属加工)[J], 2023, 52(3): 1
- [45] Wu Qingdan(吴庆丹), Xiao Jinkun(肖金坤), Zhang Ga(张嘎) et al. Surface Technology(表面技术)[J], 2018, 47(4): 251
- [46] Xin Wei(辛 蔚), Wang Yujiang(王玉江), Wei Shicheng(魏世丞) et al. Chinese Journal of Engineering(工程科学学报)[J], 2021, 43(3): 311
- [47] Yang Kang(杨康), Chen Cheng(陈诚), Xu Guozheng(徐国正) et al. Surface Technology(表面技术)[J], 2022, 51(1): 16
- [48] Chen Yongxiong(陈永雄), Luo Zhenggang(罗政刚), Liang Xiubing(梁秀兵) et al. China Surface Engineering(中国表面 工程)[J], 2021, 34(4): 12
- [49] Xu Binshi(徐滨士), Zhang Wei(张伟), Liang Xiubing(梁秀兵). Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2001(12):3
- [50] Li Jun(李 君). Research and Analysis on the Application and Development of Thermal Spraying Technology(热喷涂技术 应用与发展调研分析)[D]. Changchun: Jilin University, 2015
- [51] Baidehish S, Tanmoy D, Jinu P. Surface Review and Letters[J], 2022, 29(9): 2230009
- [52] Tejero-Martin D, Rezvani R M, McDonald A et al. Journal of Thermal Spray Technology[J], 2019, 28(4): 598
- [53] Gao M H, Lu W Y, Yang B J et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 735: 1363
- [54] Wen S, Wang X M, Ren Z Q. Coatings[J], 2022, 12(4): 425
- [55] Cui Lang(崔 烺), Liu Guang(刘 光), Feng Shengqiang(冯胜强) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(1): 351
- [56] Jin L, Zhang L, Liu K G et al. Journal of Rare Earths[J], 2021, 39(3): 340
- [57] Sun C C, Zhou X L, Xie C et al. Surface and Coatings Technology[J], 2020, 389: 125644
- [58] Lahiri D, Gill P K, Scudino S et al. Surface and Coatings Technology[J], 2013, 232: 33
- [59] Zhou Z D, Zhang Z B, Chen Y X et al. Surface and Coatings Technology[J], 2021, 408: 126800
- [60] Cheng J B, Feng Y, Yan C et al. JOM[J], 2020, 72(2): 745
- [61] Liang Xiubing(梁秀兵), Zhang Zhibin(张志彬), Chen Yongxiong(陈永雄) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学 报)[J], 2012, 48(3): 289
- [62] Zhang Qinliang(张秦梁), Liang Xiubing(梁秀兵), Zhang Zhibin(张志彬) et al. China Surface Engineering(中国表面 工程)[J], 2015, 28(6): 104

- [63] Liang Xiubing(梁秀兵), Fan Jianwen(范建文), Zhang Zhibin(张志彬) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 2018, 54(8): 1193
- [64] Ge Y Y, Cheng J B, Zhang B S et al. Journal of Materials Research and Technology[J], 2022, 21: 2362
- [65] Zhang Zhibin(张志彬), Liang Xiubing(梁秀兵), Xu Binshi (徐滨士) et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有 金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 872
- [66] Wang Xiuyu(王秀雨), Cheng Jiangbo(程江波), Ge Yunyun (葛芸芸) et al. Journal of Mechanical Engineering(机械工程 学报)[J], 2023, 59(7): 367
- [67] Wang Y T, Chen Y F, Liu Z D et al. Procedia Engineering[J], 2012, 27: 1042

- [68] Zhang S Y, Zhang Z B, Li X et al. JOM[J], 2022, 74(11): 4215
- [69] Zhang S Y, Zhang Z B, Chen C J et al. Intermetallics[J], 2022, 151: 107711
- [70] Zhang S Y, Zhang Z B, Chen C J et al. Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2022, 591: 121740
- [71] Zhang S Y, Gao Y Y, Wang X et al. Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science)[J], 2022, 37(6): 1185
- [72] Zhang S Y, Zhang Z B, He P F et al. Materials Letters[J], 2022, 317: 132089
- [73] Zhang Z B, Zhang S Y, Jing Z Y et al. Intermetallics[J], 2024, 1656: 108164

Exploration Pathway of Composition Design of Amorphous Alloy Coatings

Zhang Shuyan^{1,2,4}, Zhang Zhibin¹, Song Peisong^{1,3}, Gao Yangyang², Liang Xiubing¹

(1. Defense Innovation Institute, Academy of Military Sciences, Beijing 100071, China)

(2. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China)

(3. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China)

(4. National Institute of Extremely-weak Magnetic Field Intrastructure, Hangzhou 310051, China)

Abstract: Due to the metastable structure characteristics of long-range disorder and short-range order, amorphous alloys have excellent mechanical properties, superior corrosion resistance, outstanding magnetic and catalytic properties. However, amorphous alloys often have poor glass-forming ability and are difficult to form large-size bulks, so their application is limited and they are mostly presented in the form of amorphous alloy coatings. On account of the long period and high cost of preparing amorphous alloy powders, the selection and optimization of amorphous alloy coating composition are particularly important for the performance without considering the specific coating preparation process. Therefore, this paper mainly introduces the preparing chain of amorphous alloy coatings and the similarity of different forms of amorphous alloys. At the same time, the composition design and optimization process of Al-based amorphous alloys were reviewed systematically. The research status and development of Al-based amorphous alloy powder preparation and Al-based amorphous alloy coatings by thermal spraying were summarized as well, so as to provide a new viewpoint and an enlightenment for the design and development of new-type amorphous alloy coating composition in the future.

Key words: amorphous alloy coatings; composition design; thermal spraying; microstructure

Corresponding author: Zhang Zhibin, Ph. D., Associate Researcher, Defense Innovation Institute, Academy of Military Sciences, Beijing 100071, P. R. China, E-mail: eacbia@163.com