

铁基非晶合金涂层制备及应用现状

聂贵茂¹, 黄诚¹, 李波¹, 钟菁¹, 王善林^{2,3}

(1.江西省电力设备总厂, 南昌 330012; 2.华中科技大学 材料科学与工程学院, 武汉 430047;
3.南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室, 南昌 330063)

摘 要: 综述了铁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, 含氧量增加。概述了铁基非晶涂层的腐蚀性能、腐蚀行为、磨损机制的进展, 并总结了铁基非晶涂层当前的工程应用现状, 认为铁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, 涂层的耐蚀耐磨性能越好; 非晶的孔隙率越低, 涂层的耐蚀耐磨性能更优异。但是非晶涂层的点蚀规律及机理尚未形成统一认识。依据非晶涂层的研究现状, 提出了非晶涂层在制备、性能及相关机理方面存在的问题, 展望了铁基非晶涂层的应用前景。

关键词: 铁基非晶涂层; 制备技术; 显微组织; 腐蚀行为; 耐磨性能; 工业应用

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0006-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.002

Fabrication and Application Status of Fe-based Amorphous Alloy Coatings

NIE Gui-mao¹, HUANG Cheng¹, LI Bo¹, ZHONG Jing¹, WANG Shan-lin^{2,3}

(1.Jiangxi Provincial Electric Power Equipment Factory, Nanchang 330012, China; 2.School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430047, China; 3.National Defense Key Disciplines Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: Fabrication technologies, formation characteristics and microstructure of Fe-based amorphous alloy coatings were reviewed. It could be found that as heat input increased during spraying, coating structure compactness increased and pore density reduced, while amorphous content reduced and oxygen content increased in the coatings. The progress of corrosion property and behavior, wear mechanism and engineering application status of the Fe-based amorphous alloy coatings were summarized. The corrosion property depended on homogeneity of chemical composition and microstructure. The higher the amorphous content was, the better the corrosion resistance and wear resistance were. The lower the amorphous pore density was, the better the corrosion resistance and wear resistance were. However, no common understanding was reached on pitting rule and mechanism of the amorphous coatings. Based upon research status of the amorphous coatings, problems of the coatings in fabrication, properties and relevant mechanism were proposed. Finally, application prospect of the Fe-based amorphous coating was forecast.

KEY WORDS: Fe-based amorphous coating; fabrication technology; microstructure; corrosion behavior; wear property; industrial application

铁基非晶合金是 20 世纪 60 年代发展的新型材料, 与传统钢相比, 结构上具有长程无序、短程有序

收稿日期: 2017-04-10; 修订日期: 2017-05-23

Received: 2017-04-10; Revised: 2017-05-23

基金项目: 中国电力建设股份有限公司科技项目 (DJ-ZDXM-2014-34)

Fund: Supported by Program of Power Construction Corporation of China (DJ-ZDXM-2014-34)

作者简介: 聂贵茂 (1974—), 男, 工程师, 主要从事特征连接技术研究。

Biography: NIE Gui-mao (1974—), Male, Engineer, Research focus: special welding and joining technology.

的原子结构, 无晶界和位错等缺陷; 化学成分上, 元素分布均匀、无偏析等现象; 性能上, 强度、硬度高, 电阻率大, 软磁性能优越, 耐蚀耐磨性能强等。然而, 铁基非晶合金的脆性高, 塑性变形小, 容易发生脆性断裂, 影响其作为结构材料的工程应用。当前, 铁基非晶合金作为软磁材料已广泛应用于电机、变压器、新能源汽车、电子等领域^[1]。铁基非晶涂层克服了因尺寸问题而导致的脆性, 作为防腐耐磨材料具有广泛的应用前景。

1 Fe 基非晶涂层研究现状

1.1 铁基非晶涂层的制备

1981 年, 日本钢铁科技学院 H. Miura^[2]首次采用火焰喷涂技术制备了多种 FeNiPB 非晶涂层, XRD (X 射线衍射) 和 DSC (示差扫描热分析) 证明涂层由非晶相组成。随后, 超音速火焰喷涂技术 (HVOF) 成为铁基非晶涂层制备的主要方法之一。F. Otsubo^[3]制备了 FeCrMoPC 完全非晶涂层, 发现随着喷涂能量的增加, 非晶含量不断下降。D. G. McCartney^[4]采用工业化 Nanosteel SHS7170 成分制备了非晶涂层, 但是在涂层中发现少量纳米颗粒 α -Fe。A. Lekatou^[5]采用部分晶化的非晶粉末制备了 FeCrMoWBCSI 非晶涂层, 发现非晶涂层的非晶含量高于粉末的。在国内, 作者采用工业原材料制备了 FeCBSiPCrMoAl 非晶涂层, 发现涂层中存在大量未熔化颗粒和孔隙, 如图 1 所示^[6]。中科院金属所王建强教授^[7]研究了铁基非晶涂层中孔隙特征及分布规律, 结果表明涂层的孔隙率为 1.39%, 直径小于 20 μm 的孔隙占有孔隙的 93.5%, 占孔隙体积的 41%。通孔与非晶涂层的厚度成反比, 当涂层厚度超过 240 μm 后, 将没有通孔产生。随着喷涂燃气量的升高, 涂层孔隙率下降, 沉积速率增大, 但涂层中非晶含量也降低^[8]。华中科技大学柳林教授^[9]发现非晶粉末的尺寸越小, 涂层越致密, 但是涂层的含氧量增大。

相对于超音速火焰喷涂, 等离子体的温度更高, 可加速非晶粉末的熔化, 有利于提高非晶涂层的致密性。Z. Zhou^[10]采用等离子喷涂技术制备了低孔隙率的 $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 非晶涂层, 但涂层中含有少量的纳米颗粒。王建强教授^[11]制备的 FeCrMoMnWBCSI 非晶涂层的孔隙率低于 0.1%, 而且随等离子电流的增加, 涂层非晶含量升高, 孔隙率下降, 但涂层厚度增加, 非晶含量下降。K. Kishitake^[12]分别采用低压、常压和高压等离子喷涂技术制备了铁基非晶涂层, 研究发现, 低压等离子技术制备的涂层为完全非晶态结构, 而常压和高压等离子技术制备的涂层均发生部分晶化, 分析认为在低压等离子喷涂过程中, 冷却速度

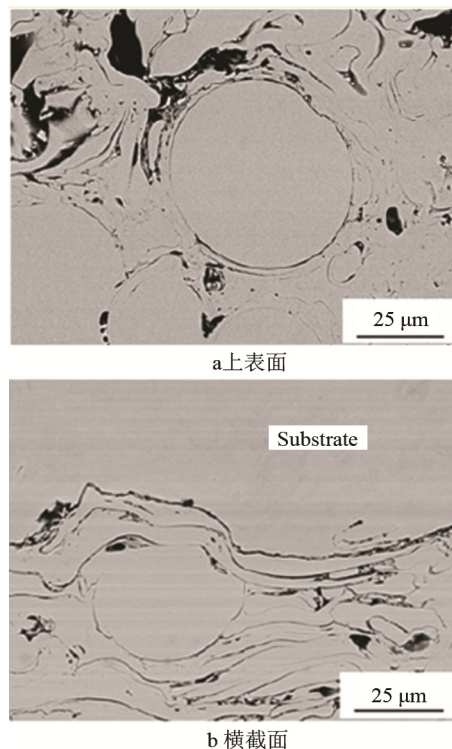


图 1 铁基非晶涂层显微形貌^[6]

Fig.1 Micrograph morphology of Fe-based amorphous coatings: (a) top surface, (b) cross section

快和元素未烧损是涂层未发生晶化的主要因素。通过降低热输入, A. Kobayashi^[13]采用微弧等离子技术成功制备了 $\text{Fe}_{50.26}\text{Si}_{2.41}\text{B}_{2.62}\text{Cr}_{23.86}\text{Mo}_{20.85}$ 非晶涂层, 涂层厚度超过 200 μm , 孔隙率只有 2%~3%。

J. B. Cheng^[14-15]采用电弧喷涂技术成功制备了 FeCrBSiMnNbY 铁基非晶涂层, 涂层的显微硬度超过 1000HV, 涂层的孔隙率随着退火温度的增加而降低。樊自拴教授^[16]采用自制的 Fe 基非晶合金粉芯焊丝和二氧化碳气体保护焊机, 制备了厚度超过 3 mm 的非晶/纳米晶复合涂层, 涂层显微硬度大约是基材 Q235 的 10 倍。当堆焊电流为 150 A 和 160 A 时, 非晶相的体积分数分别为 47.44% 和 41.16%, 堆焊层中主要析出 Fe_3B 、 Cr_{23}C_6 、 Y_4C_5 纳米相, 晶粒尺寸小于 48 nm^[17]。A. Basu^[18]采用激光技术将 $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ 非晶粉末熔敷在 AISI4140 钢表面, 但涂层完全晶化。随着 Si 含量的变化, 涂层的非晶含量也将改变^[19]; 随着稀释率的降低, 涂层化学成分的变化较小, 非晶含量提高; 随着扫描速度的提高, 涂层的冷却速度加快, 非晶含量也增加^[20]; 随着退火温度的升高, 激光熔敷涂层中的非晶含量逐渐减少; 随着退火冷却速度的加快, 非晶含量无明显变化, 但涂层中的晶粒细化^[21]; 随着熔敷层数的增加, 涂层非晶含量提高。在激光熔敷过程中, 因热积累而产生的热处理效应比冷却速率对涂层晶化的影响更大^[22]。未添加石墨的涂层主要由 α -Fe、含硼相 (Fe_{23}B_6 、CrB) 和 γ -(Ni,Cr,Fe) 物相组成, 非晶相

含量为 35.9%，而加入石墨的涂层生成了含碳相 (Fe_3C 、 Cr_7C_3)，且涂层中的非晶含量增加 (41.6%)^[23]。未添加石墨的涂层结合区弥散分布着不规则的颗粒相，熔覆区形貌呈稻穗状；添加石墨后的涂层结合区的组织呈胞状树枝晶形貌，熔覆区形貌则为分布有深灰色近球状颗粒的针状组织。石墨的加入提高了激光熔覆涂层的显微硬度，添加石墨前后的试样熔覆层的平均显微硬度值分别为 792.2HV_{0.2} 和 968.7HV_{0.2}。与 HVOF 涂层界面（机械结合）不同，等离子喷涂和激光熔敷的涂层界面均为冶金结合，在涂层界面处出现两种组织不同的转变：柱状晶向等轴晶转变和等轴晶向非晶相转变^[24]。

除了这些常规的喷涂技术，一些特殊的喷涂技术，如爆炸喷涂、冷喷涂技术，也被报道用来制备铁基非晶涂层。周正博士^[25]以非晶粉末为喷涂材料，采用爆炸喷涂技术制备了 $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 非晶涂层，涂层的非晶含量高达 54%。K. X. Liu^[26]以非晶薄带为原材料，采用爆炸焊技术在铝板上制备了非晶涂层，结果显示，除界面侧出现少量纳米晶外，涂层基本由非晶相组成。A. Concustell^[27]采用冷喷涂技术制备铁基非晶涂层，研究了气体温度、速度对涂层成形和显微组织的影响，研究结果表明，气体温度超过 800 °C 时，非晶涂层出现晶化现象，且随着气体温度的升高，涂层的沉积率显著提高。

当前，虽然用于制备非晶涂层的技术很多，如 HVOF、等离子喷涂、电弧喷涂、激光熔敷、爆炸喷涂等，但是由于激光熔敷、等离子喷涂、电弧喷涂等方法的能量太高，很难获得完全非晶态的涂层。而爆炸喷涂工艺比较复杂、危险，开展的相关研究比较少。超音速火焰喷涂（HVOF 或 HVAF）热输入适中，喷射速度高，涂层不易晶化且结构致密，被认为是制备铁基非晶涂层的最优技术，但如果工艺参数控制不当，会使涂层中含氧量较高，从而影响非晶涂层的相关性能。

1.2 耐蚀性能

通常认为，化学成分和显微结构的均匀性是铁基非晶合金优异耐蚀性能的主要原因。在非晶涂层中，也可以获得类似结论。龚玉兵等^[28]发现非晶含量越高、孔隙率越低，非晶涂层在 HCl 溶液中的耐蚀性能越优异。G. Y. Koga^[29]发现 $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_8\text{Nb}_8\text{B}_{24}$ 非晶涂层在不同 pH 值溶液中腐蚀电流高的原因不是因为气孔，而是涂层中的晶化相 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe_2B 导致原电池效应的产生。柳林教授^[30]认为 HVAF 非晶涂层的耐蚀性能优于 HVOF 非晶涂层的原因是：HVAF 非晶涂层中的含氧量更低。在含有 2% 沙粒的 3.5% NaCl 溶液中，铁基非晶涂层的冲蚀速率远低于 SUS304 不锈钢^[31]。在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中， FeCrMoCB 非晶涂层的自

腐蚀电流密度为 $3.162 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ，随着 NaCl 溶度的升高，自腐蚀电流密度逐渐增大，但均低于 SUS304 不锈钢^[32]。而在 1 mol/L HCl 溶液中，铁基非晶涂层的自腐蚀电流密度达 $2.6 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ，为其块体非晶的 1000 倍^[33]。北京科技大学周正博士^[8]对比分析了铁基非晶涂层在 0.35% NaCl、1 mol/L HCl、0.5 mol/L H_2SO_4 及 1 mol/L NaOH 溶液中的耐蚀性，结果表明，铁基非晶涂层在酸和盐中均表现出优异的自钝化能力、低的自腐蚀电流以及抗点蚀性能，铁基非晶涂层在含氯离子溶液中的耐蚀性能均优于 SUS316 不锈钢及其涂层，如图 2 所示。然而，非晶涂层在碱中的耐蚀性能较 SUS316 涂层差。封孔非晶涂层的腐蚀电流仅为未封孔非晶涂层腐蚀电流的 10%^[34]。非晶粉末尺寸越小，涂层结构越致密，但涂层中的含氧量越高，导致涂层的耐蚀性能越差^[9]。

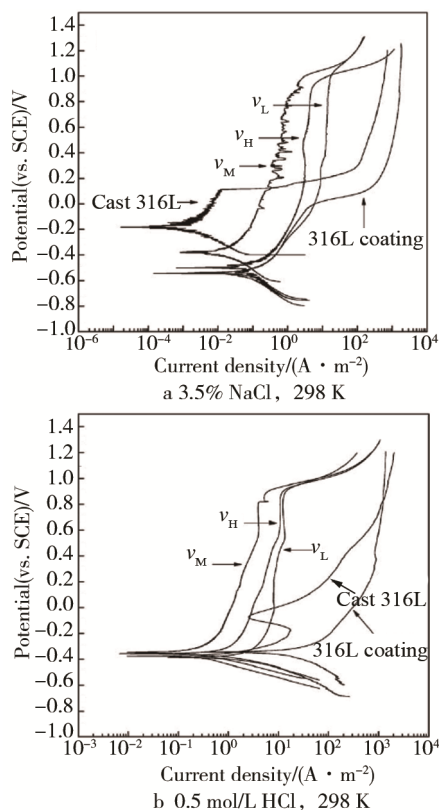


图 2 $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 非晶涂层在不同氯离子溶液中的阳极动态极化曲线^[8]

Fig.2 Anodic dynamic polarization curves of $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ amorphous coatings in different chloride ion solutions

A. Baron^[35]认为 $\alpha\text{-Fe}$ 析出促使原电池效应形成，致使腐蚀速率加快。柳林教授^[36]发现非晶涂层的腐蚀起源于片层结构边界处，因为喷涂过程中，在片层结构处容易形成 FeCr_2O_4 的氧化物，导致该区域出现贫 Cr 现象，腐蚀过程中，贫 Cr 区与富 Cr 区之间容易形成原电池效应，促使点蚀发生，如图 3 所示。P. F. Gostin^[37]认为非晶合金表层可能产生 CO_2 气泡，而气

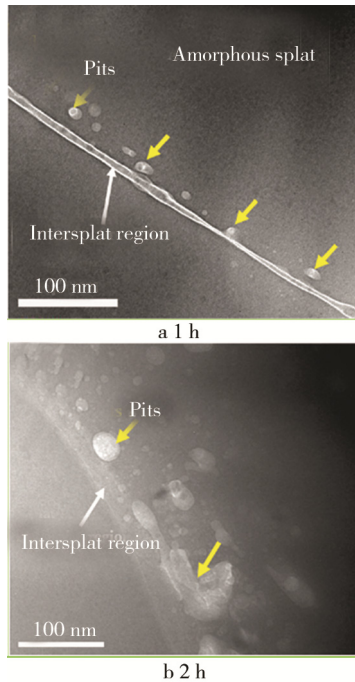


图 3 铁基非晶涂层在 6 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀形貌^[36]
Fig.3 Corrosion morphology of Fe-based amorphous coating in 6 mol/L NaCl solution

泡破裂导致钝化膜开裂,在钝化膜开裂处容易形成点蚀孔。王建强教授^[34]在封孔处理对铁基非晶涂层腐蚀性能影响的文章中,提出钝化膜的稳定性除了与金属/杂质界面的缺陷结构有关以外,还与这些缺陷的浓度密切相关。

与铁基块体非晶合金一样,铁基非晶涂层也表现出优异的耐蚀性能,甚至优于块体 SUS304 不锈钢的耐蚀性能。通常认为铁基非晶合金中无晶体结构缺陷,如晶界、位错、第二相、夹杂等,不易形成原电池效应,提高其耐蚀性能;而且在非晶合金中,元素的扩散速度较快,有利于 Cr、Mo 等钝化元素在非晶合金表面形成钝化膜,阻碍非晶基体快速腐蚀。然而非晶涂层中不可避免地存在一些气孔、界面,甚至氧化物,这些缺陷的存在必然影响非晶涂层的耐蚀性能,但是其影响机制并不清楚,特别是点蚀萌生和扩展机制没有形成统一的认识,有待进一步深入研究。

1.3 耐磨性能

国内外研究者对铁基非晶涂层的耐磨性能及磨损机理做了大量研究。在加载力为 40 N、旋转速度 200 r/min 的条件下,Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₅Y₂ 非晶涂层摩擦系数约为 0.6,略高于 SUS316 不锈钢的 0.4^[38]。Fe₃₁Ni₃₁Si₁₈B₁₈Nb₂ 涂层在摩擦力为 50 N 时,摩擦系数低于 0.18^[19]。随着喷涂电流增加,铁基非晶涂层的磨损速率不断降低,最小低于 90 mg/(cm²·min)^[39]。非

晶涂层的磨损阻抗是基体 AISI1045 钢和 3Cr13 涂层的 7 倍和 2.3 倍^[40]。通常认为,随着非晶含量的增加和孔隙率的降低,涂层的摩擦系数不断降低,但是如果非晶涂层中有硬质相析出,涂层的耐磨性能将与硬质相的含量成正比^[39,41]。

为了提高耐磨性能,各种强化相被添加到铁基非晶涂层中,如 WC^[42-43]、TiN^[44]、Al₂O₃^[45]、SUS316^[46]、TiO₂^[47]等。在非晶涂层中添加 8% WC/12Co 强化相粒子,涂层的摩擦系数从 0.65 下降到 0.5^[42]。随着 TiN 含量的增加,非晶涂层的摩擦系数不断下降;随摩擦力的增加,磨损速率变化不明显,如图 4 所示。分析可知摩擦力对磨损速率的影响较对摩擦系数的影响更明显,TiN 颗粒在磨损过程中起润滑作用^[44]。甚至有研究者认为强化相颗粒 Al₂O₃ 的加入有利于提高涂层的致密性,磨损过程中,能够阻止裂纹的扩展而降低磨损速率^[45]。非晶涂层在摩擦过程中,由于摩擦作用导致表面温度升高而发生氧化,生成硬脆的氧化物;氧化物在摩擦力的作用下容易破碎开裂,进一步加速内层金属的氧化;依次循环,涂层不断被磨损。如果片层结构间添加 Ni-W-P 阻氧扩散层,磨损过程中,氧的扩散速度将降低,使得涂层的被氧化速度也降低。因此,涂层因氧化膜破裂而导致磨损速率下降,其磨损原理如图 5 所示^[48]。

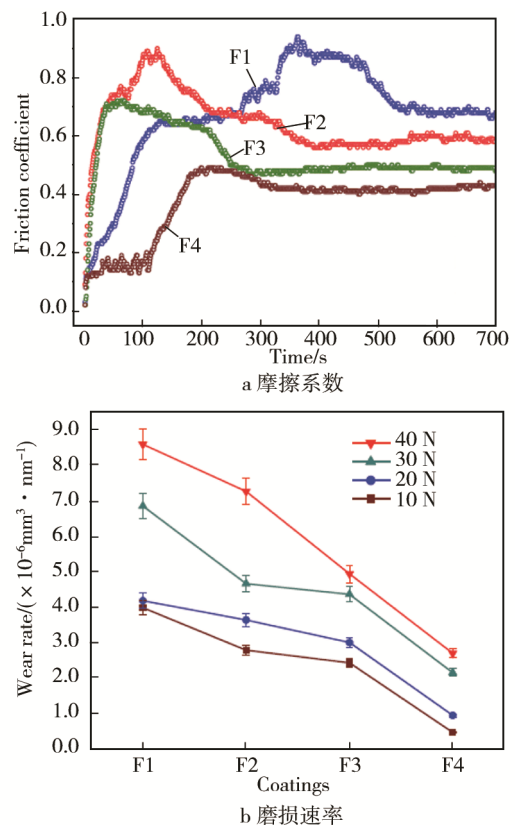


图 4 TiN 含量和摩擦力对摩擦系数和磨损速率的影响^[44]
Fig.4 Effects of TiN content and frictional force on (a) friction coefficient and (b) wear rate

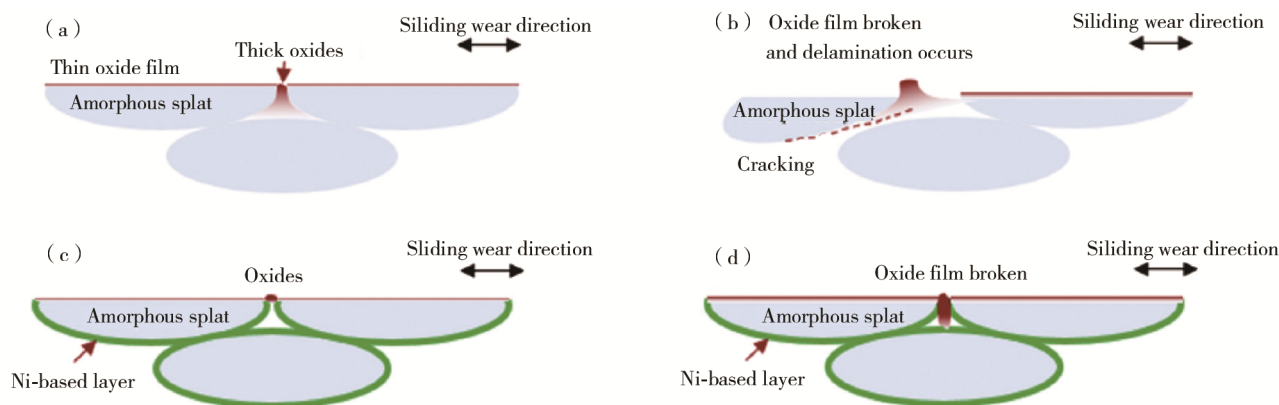
图5 氧化磨损示意图^[48]

Fig.5 Schematic diagram of oxidative wear

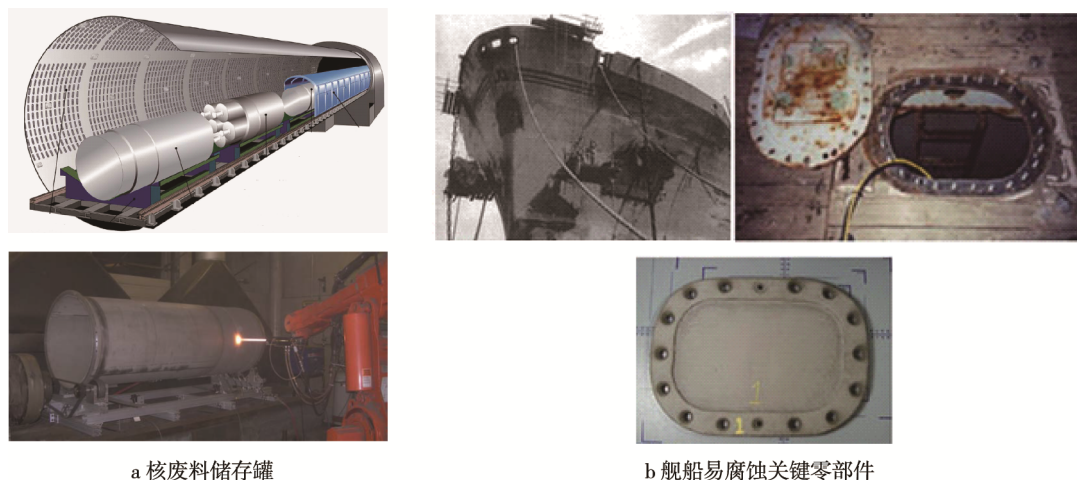
2 Fe 基非晶涂层工业应用

在过去十几年中,国内外材料工作者对铁基非晶涂层的工程应用做了广泛研究,并取得了可喜的应用成果。Fe 基非晶涂层优异的耐磨耐蚀性能率先引起了美国军方的高度重视,美国国防部投资 3000 万美元启动了“海军先进非晶涂层”(Naval Advanced Amorphous Coating—NAAC)计划^[49],主要致力于非晶涂层的应用研究。针对 Fe 基非晶涂层在海洋环境和核辐照环境中的应用,系统研究了 Fe 基非晶涂层的成分设计、制备技术、耐海水/地下水腐蚀性能以及抗辐射性能^[50-51]。利用 TRIGA 核反应器测试了涂层对中子的吸收能力,结果表明,非晶涂层的中子吸收能力是不锈钢和 Ni 基高温合金 (C22) 的 7 倍,是硼钢的 3 倍以上,用于核废料储存罐内壁能保持 4000~10 000 年的安全有效期^[50]。经过与 316 不锈钢以及 Ni 基高温合金 (C-22) 在海洋环境中的综合腐蚀性能对比分析后,认为非晶涂层在恶劣的海洋环境中(如干湿交替、高

盐雾等)具有更加优异的耐腐蚀性能,甚至可代替镀 Ni 涂层。图 6 为 Fe 基非晶涂层用于核废料储存罐以及舰船易腐蚀的关键零部件表面。

美国科盾(天津)公司将铁基非晶涂层应用于多个领域,例如其生产的 Armacor 非晶柱塞产品应用于乳品行业的均质机(图 7),涂层结合强度达到 70 MPa,孔隙率小于 1%,在强酸溶液洗涤环境下运行 12 个月后,表面依然无明显腐蚀痕迹,使用寿命为传统塞柱的 5 倍以上。图 8 为应用于某火电厂脱硫浆液循环泵及某采油厂转油脱水提升泵的非晶涂层叶轮,非晶涂层在运行使用中可有效抵抗输送介质带来的腐蚀及介质中夹杂颗粒带来的冲蚀磨损,使用寿命提升至普通叶轮的 4 倍。

2016 年,内蒙古华电乌达热电有限公司^[52]采用铁基非晶涂层对 CFB 水壁管进行防护,显著提高其使用寿命。分析认为非晶态合金材料在恶劣的腐蚀磨损高温环境下表现出优异的防腐耐磨抗高温性能,采用合适的工艺能解决长期困扰电厂的安全生产及腐



a 核废料储存罐

b 舰船易腐蚀关键零部件

图6 铁基非晶涂层的应用^[50-51]

Fig.6 Applications of Fe-based amorphous coatings: (a) nuclear waste storage tank, (b) corrosive key components on naval ships

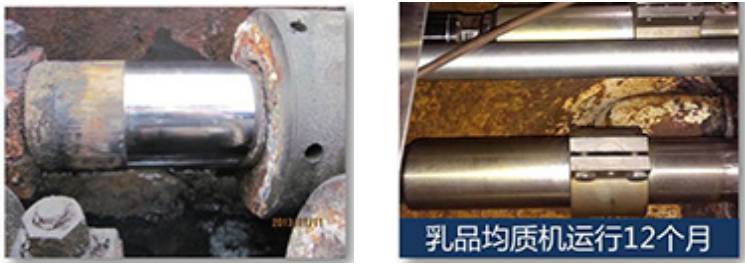


图 7 往复泵塞柱^[52]
Fig.7 Reciprocating pump plunger

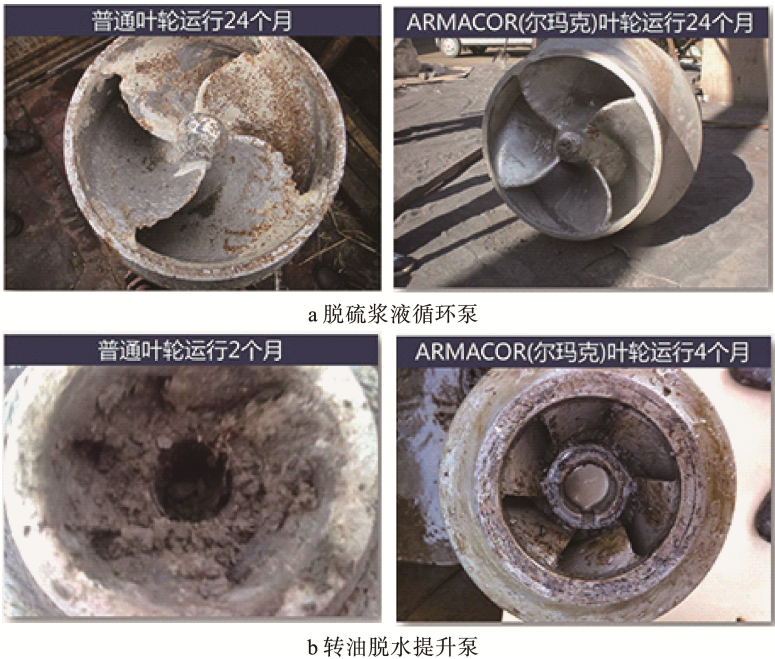


图 8 普通叶轮与涂层叶轮腐蚀形貌^[52]
Fig.8 Corrosion morphology of impellers with and without amorphous coating:
(a) desulfurization slurry circulating pump, (b) oil transfer dehydration lift pump

蚀磨损难题，降低因水冷壁管磨损而引发的爆管事故，缩短每次检修的时间，为公司节约大量生产成本。同年 8 月，广西柳州发电有限责任公司对柳州电厂煤粉炉（煤质含硫量高达 3.5%）运行 12 个月的 CFB 水冷壁上非晶涂层进行了检测，涂层减薄约 11%，与同期喷涂的 45CT 涂层相比，结焦（灰）厚度也大大

减少，推算非晶涂层使用寿命约为 5 年，远超过一个大修周期，减少了因水冷壁腐蚀磨损导致的非计划停炉次数，经济效益和社会效益显著。

除上述应用外，铁基非晶涂层还广泛用作钻杆耐磨带材料、高压球阀修复材料及运动器材耐磨材料等，如图 9 所示。



图 9 铁基非晶涂层应用实例^[52]
Fig.9 Application example of Fe-based amorphous coating: (a) high pressure ball valve, (b) scooter

3 展望

低廉的生产成本、丰富的自然资源、优异的耐蚀耐磨性能,必然会促进铁基非晶涂层更加广泛的工程应用,如:国防工业中的航空发动机零部件,电力工业中的电厂锅炉“四管”、循环流化床锅炉水冷壁、煤粉锅炉、脱硫回收塔、泛燃料贮存器等,汽车工业中的同步齿轮和活塞环、曲轴,输油罐,船舶工业中的水轮机、船舱盖板,能源工业中的输油管道、储油罐等,其他行业中的外科手术用具、体育器材、电子产品外壳等。

铁基非晶涂层的优异性能受涂层成分、显微组织、微观结构的影响,但在涂层制备及理论方面还存在一些有待解决的问题:当前开发的铁基非晶成分比较复杂,涂层制备过程的氧化行为及调控机制并不清楚,喷涂过程中无法精确控制涂层的化学成分,这会影响涂层的成分和结构均匀性;对涂层腐蚀行为及磨损机制没有统一的认识,无法掌握其腐蚀及磨损规律,影响对涂层使用寿命和安全性的评估。随着 Fe 基非晶涂层制备技术的不断创新、理论体系的不断完善,铁基非晶涂层的工程化应用必将迎来新一轮的发展。

参考文献:

- [1] INOUE A, TAKEUCHI A. Recent Development and Application Products of Bulk Glassy Alloys[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59: 2243-2267.
- [2] MIURA H, ISA S, OMURO K. Production of Amorphous Fe-Ni Based Alloys by Flame-spray Quenching[J]. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1981, 22: 597-606.
- [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: 494-498.
- [4] CHOKETHAWAI K, MCCARTNEY D G, SHIPWAY P H. Microstructure Evolution and Thermal Stability of an Fe-based Amorphous Alloy Powder and Thermally Sprayed Coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480: 351-359.
- [5] ZOIS D, LEKATOU A, VARDAMOULIAS M. Preparation and Characterization of Highly Amorphous HVOF Stainless Steel Coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 504s: s283-s287.
- [6] WANG S L, LI H X. Corrosion Behaviors of Coatings Fabricated Using Bulk Metallic Glass Powder with the Composition of $\text{Fe}_{68.5}\text{C}_{7.1}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}\text{Cr}_{2.3}\text{Mo}_{2.5}\text{Al}_{2.0}$ [J]. *Metals and Materials International*, 2012, 18: 607-612.
- [7] ZHANG S D, ZHANG W L, WANG J Q. Characterization of Three-dimensional Porosity in an Fe-based Amorphous Coating and Its Correlation with Corrosion Behavior[J]. *Corrosion Science*, 2015, 93: 211-221.
- [8] ZHOU Z, WANG L, WANG F C. Formation and Corrosion Behavior of Fe-based Amorphous Metallic Coating by HVOF Thermal Spraying[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 204: 563-570.
- [9] ZHANG C, GUO R Q, LIU L. Influence of the Size of Spraying Powders on the Microstructure and Corrosion Resistance of Fe-based Amorphous Coating[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(18): 6380-6388.
- [10] ZHOU Z, WANG L, HE D H. Microstructure and Electrochemical Behavior of Fe-based Amorphous Metallic Coatings Fabricated by Atmospheric Plasma Spraying[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20: 344-350.
- [11] LIU X Q, ZHENG Y G, WANG J Q. Microstructure and Properties of Fe-based Amorphous Metallic Coating Produced by High Velocity Axial Plasma Spraying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 484: 300-307.
- [12] KISHITAKE K, ERA H, OTSUBO F. Characterization of Plasma Sprayed Fe-17Cr-38Mo-4C Amorphous Coatings Crystallizing at Extremely High Temperature[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1996, 5: 283-288.
- [13] KOBAYASHI K, YANO S, INOUE A. Fe-based Metallic Glass Coatings Produced by Smart Plasma Spraying Process[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2008, 148: 110-113.
- [14] CHENG J B, LIANG X B, XU B S. Characterization of Mechanical Properties of FeCrBSiMnNbY Metallic Glass Coatings[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44: 3356-3363.
- [15] 王斌, 周翠, 朱加祥. 电弧堆焊铁基非晶/纳米晶复合涂层的组织及性能研究[J]. *功能材料*, 2014(19): 19070-19075.
- [16] WANG Bin, ZHOU Cui, ZHU Jia-xiang. Microstructure and Properties of Amorphous and Nanocrystalline Coatings Prepared by Arc Surfacing Welding[J]. *Function Materials*, 2014(19): 19070-19075.
- [17] 陈珊珊, 樊自拴, 孙冬柏. 气保堆焊方法制备的铁基非晶合金涂层[J]. *中国表面工程*, 2011, 24(3): 78-83.
- [18] CHEN Shan-shan, FAN Zi-shuan, SUN Dong-bo. Iron Based Amorphous Alloy Coating Prepared by CO_2 Welding[J]. *China Surface Engineering*, 2011, 24(3): 78-83.
- [19] CHENG J B, LIANG X B, XU B S. Devitrification of Arc-sprayed FeBSiNb Amorphous Coatings: Effects on Wear Resistance and Mechanical Behavior[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 235: 720-726.
- [20] BASU A, SAMANT A N, MANNA I. Laser Surface Coating of Fe-Cr-Mo-Y-B-C Bulk Metallic Glass Composition on AISI 4140 Steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 274: 105-112.

- ings Technology, 2008, 202: 2623-2631.
- [19] ZHANG P L, YAN H, YAO C W. Synthesis of Fe-Ni-B-Si-Nb Amorphous and Crystalline Composition Coatings by Laser Cladding and Remelting[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206: 1229-1236.
- [20] ZHU Y Y, LI Z G, HUANG J. Amorphous Structure Evolution of High Power Diode Laser Clad Fe-Co-B-Si-Nb Coatings[J]. Applied Surface Science, 2012, 261: 896-901.
- [21] ZHANG P L, YAN H, XU P Q. Influence of Different Annealing Temperatures and Cooling Rates on Amorphous and Crystalline Composition Coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206: 4981-4987.
- [22] YE X X, SHIN Y C. Synthesis and Characterization of Fe-based Amorphous Composite by Laser Direct Deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 239: 34-40.
- [23] 张志强, 程宗辉, 曹强, 等. 30CrMnSiNi2A 超强钢激光熔覆修复试验研究[J]. 装备环境工程, 2016(1): 62-67.
ZHANG Zhi-qiang, CHENG Zong-hui, CAO Qiang, et al. Repairing of 30CrMnSiNi2A High Strength Steel by Laser Cladding[J]. Equipment Environment Engineering, 2016(1): 62-67.
- [24] ZHU Y Y, LI Z G, LI R F. High Power Diode Laser Cladding of Fe-Co-B-Si-C-Nb Amorphous Coating: Layered Microstructure and Properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 235: 699-705.
- [25] ZHOU Z, WANG L, WANG F C. Formation and Corrosion Behavior of Fe-based Amorphous Metallic Coatings Prepared by Detonation Gun Spraying[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19: 634-638.
- [26] LIU W D, LIU K X, CHEN Q Y. Metallic Glass Coating on Metals Plate by Adjusted Explosive Welding Technique[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 9343-9347.
- [27] CONCUSTELL A, HENAO J, DOSTA S. On the Formation of Metallic Glass Coatings by Means of Cold Gas Spray Technology[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 651: 764-772.
- [28] 龚玉兵, 王善林, 聂贵茂. 煤油流量对HVOF铁基非晶涂层组织与性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(5): 87-94.
GONG Yu-bing, WANG Shan-lin, NIE Gui-mao. Effects of Kerosene Content on Microstructure and Properties of HVOF Fe-based Amorphous Coatings[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(5): 87-94.
- [29] KAGA G Y, NOGUEIRA R P, BOTTA W J. Corrosion Properties of Fe-Cr-Nb-B Amorphous Alloys and Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 254: 238-243.
- [30] GOU R Q, ZHANG C, LIU L. Study of Structure and Corrosion Resistance of Fe-based Amorphous Coatings Prepared by HVOF and HVOF[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 2351-2356.
- [31] ZHENG Z B, ZHENG Y G, WANG J Q. Erosion Corrosion of HVOF-sprayed Fe-based Amorphous Metallic Coating under Impingement by a Sand-containing NaCl Solution[J]. Corrosion Science, 2013, 76: 337-347.
- [32] WANG G, HUANG Z J, XIAO P. Spraying of Fe-based Amorphous Coating with High Corrosion Resistance by HVOF[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2016, 22: 34-38.
- [33] CHEN Q J, GUO S B, YANG X J. Study on Corrosion Resistance of Fe-based Amorphous Coating by Laser Cladding in Hydrochloric Acid[J]. Physics Procedia, 2013, 50: 297-303.
- [34] WANG Y, JIANG S L, WANG J Q. Effect of Porosity Sealing Treatments on the Corrosion Resistance of High-velocity Oxy-fuel-sprayed Fe-based Amorphous Metallic Coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206: 1307-1318.
- [35] BARON A, SZEWIECZEK D, NAWRAT G. Corrosion of Amorphous and Nanocrystalline Fe-based Alloys and Its Influence on Their Magnetic Behavior[J]. Electrochemistry Acta, 2007, 52: 5690-5695.
- [36] ZHANG C, CHAN K C, LIU L. Pitting Initiation in Fe-based Amorphous Coatings[J]. Acta Materialia, 2012, 60: 4152-4159.
- [37] GOSTIN P F, OSWALD S, GEBERT A. Acid Corrosion Process of Fe-based Bulk Metallic Glass[J]. Corrosion Science, 2012, 62: 112-121.
- [38] ZHOU Z, WANG L, HE D Y. Microstructure and Wear Resistance of Fe-based Amorphous Metallic Coatings Prepared by HVOF Thermal Spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19: 1287-1293.
- [39] KOBAYASHI A, YANO S, INOUE A. Mechanical Property of Fe-base Metallic Glass Coating Formed by Gas Tunnel Type Plasma Spraying[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 2513-2518.
- [40] CHENG J B, LIANG X B, XU B S. Characterization of Mechanical Properties of FeCrBSiMnNbY Metallic Glass Coatings[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44: 3356-3363.
- [41] YANG Q, LI R, ZHANG T. Compositional Dependence of Microstructure and Tribological Properties of Plasma Sprayed Fe-based Metallic Glass Coatings[J]. Science China, 2012, 55: 1335-1342.
- [42] TAKESHI T, FUNIYA T, KAZUHIRO N. Tribological Properties of WC/12Co Cermets Fe-based Metallic Glass Spray Coating[J]. Transaction of JWRI, 2009, 38: 75-79.
- [43] 傅斌友, 贺定勇, 蒋建敏. WC 含量对铁基涂层非晶形成能力及其性能影响[J]. 中国表面工程, 2008, 21(6): 23-27.
FU Bin-you, HE Ding-yong, JIANG Jian-min. Effect

- of WC Content on Amorphous Formation Ability and Coatings Properties of Fe-based Amorphous Coating[J]. China Surface Engineering, 2008, 21(6): 23-27.
- [44] YUGESWARAN S, KOBAYASHI A, SURESK K. Characterization of Gas Tunnel Type Plasma Sprayed TiN Reinforced Fe-based Metallic Glass Coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 551: 168-175.
- [45] YASIR M, ZHANG C, LIU L. Wear Behaviors of Fe-based Amorphous Composite Coatings Reinforced by Al_2O_3 Particles in Air and in NaCl Solution[J]. Materials and Design, 2015, 88: 207-213.
- [46] ZHOU H, ZHANG C, LIU L. Amorphous Composite Coatings Reinforced by Stainless Steel Powders[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2015, 31: 43-47.
- [47] CUI C, HOU W. Properties of Fe-based Amorphous Alloy Coatings with Al_2O_3 -13TiO₂ Deposited by Plasma Spraying[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43: 2576-2579.
- [48] WANG W, ZHANG C, LIU L. Enhancement of Oxidation and Wear Resistance of Fe-based Amorphous Coatings by Surface Modification of Feed Stock Powders[J]. Materials and Design, 2015, 73: 35-41.
- [49] FARMAR J C, CHIO J S, SAW C. Iron-based Amorphous Metals: High-performance Corrosionresistance Material Development[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40: 1289-1305.
- [50] FARMER J C, HASLAM J J. Corrosion Resistance of Thermally Sprayed High-born Iron-based Amorphous-metal Coatings: $\text{Fe}_{49.7}\text{Cr}_{17.7}\text{Mn}_{1.9}\text{Mo}_{7.4}\text{W}_{1.6}\text{B}_{15.2}\text{C}_{3.8}\text{Si}_{2.4}$ [J]. Journal of Material Researches, 2007, 22(8): 2297-2311.
- [51] BRANAGAN D J, SWANK W D, MEACHAM B E. Maximizing the Glass Fraction in Iron-based High Velocity Oxy-fuel Coatings[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40: 1306-1313.