

涂层和薄膜态准晶材料的研究现状及展望

辛先峰¹, 董闯^{1,2}, 庞厂³, 万鹏⁴

(1.大连理工大学, 大连 116024; 2.大连交通大学, 大连 116028; 3.大连海洋大学, 大连 116000;
4.佛山市顺德区美的电热电器制造有限公司, 广东 佛山 528300)

摘要: 准晶材料兼具硬度高、摩擦系数小、耐磨损、耐腐蚀、表面能低等特性, 有着十分广阔的应用前景。但受限于本征脆性, 准晶材料不能作为结构件单独使用, 涂层和薄膜形态成为研究热点。综述了准晶涂层和薄膜的几种制备工艺, 主要介绍了热喷涂技术、激光熔覆技术、电子束沉积技术、真空蒸镀技术、磁控溅射技术, 并对这几种镀膜技术的特点进行了归纳、对比、总结。详细概述了制备过程中涂层和薄膜的生长过程、生长机理, 为之后相关研究工作奠定了良好的基础。对结构和性能的研究现状及在界面结合、组织转变、后续热处理工艺中面临的问题进行了讨论, 性能方面主要包括准晶涂层和薄膜优良的抗氧化、耐腐蚀、耐磨损性能及其优异的不粘性, 并对存在的相关问题提出了一些可能的解决方案。最后对准晶涂层和薄膜更先进的制备方法以及准晶材料在热障涂层、不粘涂层和固体润滑剂等方面的应用前景进行了展望。

关键词: 准晶薄膜; 准晶涂层; 制备工艺; 结构; 性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)05-0019-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.05.003

State-of-the-art and Prospects of Quasicrystalline Coatings and Thin Films

XIN Xian-feng¹, DONG Chuang^{1,2}, PANG Chang³, WAN Peng⁴

(1.Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2.Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China;
3.Dalian Ocean University, Dalian 116000, China; 4.Foshan Shunde Midea Electrical Heating
Appliances Manufacturing Co., Ltd, Foshan 528300, China)

ABSTRACT: Quasicrystal materials have both high hardness, low friction coefficient, good wear resistance, good corrosion resistance, low surface energy and have very broad application prospects. However, due to intrinsic brittleness, quasicrystalline materials cannot be used as bulk structural parts. At present, the most popular applications are concerned with coatings and thin films. This article reviews the state-of-the-art of quasicrystalline coatings and thin films, including thermal spraying technology, laser cladding technology, electron beam deposition technology, vacuum evaporation technology, magnetron sputtering

收稿日期: 2020-02-05; 修订日期: 2020-04-27

Received: 2020-02-05; Revised: 2020-04-27

基金项目: 顺德区科技计划项目 (201911220001); 国家自然科学基金项目 (51761010); 国家重点研发计划项目 (2016YFB0101206)

Fund: Shunde District Science and Technology Project (201911220001), National Natural Science Foundation of China (51761010), National Key Research and Development Program (2016YFB0101206)

作者简介: 辛先峰 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为 PVD 准晶薄膜。

Biography: XIN Xian-feng (1997—), Male, Master, Research focus: PVD quasicrystalline thin films.

通讯作者: 董闯 (1963—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料设计。邮箱: dong@dlut.edu.cn

Corresponding author: DONG Chuang (1963—), Male, Doctor, Professor, Research focus: materials design. E-mail: dong@dlut.edu.cn

引文格式: 辛先峰, 董闯, 庞厂, 等. 涂层和薄膜态准晶材料的研究现状及展望[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 19-25.

XIN Xian-feng, DONG Chuang, PANG Chang, et al. State-of-the-art and prospects of quasicrystalline coatings and thin films[J]. Surface technology, 2020, 49(5): 19-25.

technology. The growth process and mechanism of the coating and thin film in the preparation process were summarized in detail, which laid a good foundation for the related research work. The research status of structure and properties and the problems in interface combination, structure transformation and subsequent heat treatment process are discussed. The properties mainly include excellent oxidation resistance, corrosion resistance, wear resistance and excellent non viscosity of quasicrystal coating and thin film. Some possible solutions to the existing problems are proposed. Finally, the more advanced preparation methods of quasicrystal coating and thin film and the application prospect of quasicrystal materials in thermal barrier coating, non-stick coating and solid lubricant are prospected.

KEY WORDS: quasicrystal film; quasicrystal coating; preparation process; structure; performance

准晶是一类具有长程有序的原子排列和旋转对称性的特殊晶体,与晶体类似,但是不具备晶体的平移对称性,因而可以具有常规晶体所没有的宏观对称性,例如五次对称^[1-3]。1984年,Shechtman等人^[4]在急冷的Al-Mn合金中发现了准晶相,揭开了研究准晶材料的序幕。几乎同时,郭可信院士团队在快冷的(Ti,V)₂Ni合金中也发现了准晶的存在,由此我国的准晶研究走上了世界前列。在此后的近40年里,因其特殊的综合性能,使得大量的研究人员投身到准晶材料的研究工作之中,准晶材料的相关研究得以蓬勃发展^[5]。准晶材料具有硬度高、耐磨性好、摩擦系数低、导热导电能力差等特性,同时具有可以与聚四氟乙烯相媲美的低表面能,使其在生产制造不粘锅涂层、碾磨材料、固体润滑剂等领域拥有广泛的应用潜力^[6-7]。

准晶体本身具有极大的脆性,难以直接作为结构部件使用,而附着于特定基底的准晶涂层或准晶薄膜材料不仅能够避免本征脆性的缺点,还可以充分发挥其低表面能、低摩擦、高硬度等特性,所以逐渐成为研究热点。比如法国已投入商业化使用的不粘锅涂层就利用了准晶材料低表面能特性,又例如航空发动机叶片上的热障涂层利用了准晶材料导热性差的特性。本文从准晶涂层和薄膜的制备方法、性能机理研究以及存在的相关问题等方面,介绍了准晶涂层和薄膜的研究现状,并对其发展趋势做出展望。

1 制备准晶涂层和薄膜的方法

涂层与薄膜最主要区别是厚度的大小,薄膜的厚度在微米级及以下,而涂层的厚度一般都在数十微米以上。几乎所有的涂层和薄膜技术都被应用于准晶研究。影响涂层和薄膜制备的因素很多,不同的制备技术得到的涂层、薄膜在质量和性能方面存在很大的差异。通过这些技术沉积的涂层、薄膜,也面临着共同的难题:质量差(内部疏松,与基底的界面结合力小),成分及相组成难以精确控制。

1.1 涂层技术

热喷涂是最早用于制备准晶薄膜的工艺之一,常

见的有超声喷涂、超音速火焰喷涂和等离子体喷涂等。Feitosa等^[8]利用超音速火焰喷涂(HVOF)工艺将粗原料粉末制备成Al-Cu-Fe-B准晶涂层。Lepeshev等^[9]利用等离子喷涂工艺制备出一系列Al-Cu-Fe准晶涂层。Silva等^[10]研究了热喷涂工艺制备的Al基准晶涂层的自润滑、摩擦、耐磨等特性,研究表明,HVOF适用于生产完全准晶的涂层,热处理后没有任何晶体残留相。Wolf等^[11]采用不同的喷涂参数制备了多组准晶涂层,并通过对照试验研究工艺参数对准晶涂层性能的影响。结果表明,初始粉末粗细对准晶涂层的结构和性能会有较大程度的影响。

激光熔覆技术是一种获得准晶涂层的新方法。Kang等^[12]将Al、Cr、Fe的混合粉末利用激光熔覆技术制备成准晶涂层沉积在基底材料上。Prashanth等^[13]采用不同的激光工艺参数来熔覆不同成分的靶材(Al₇₀Cu₂₀Fe₁₀、Al₆₅Cu₂₃Fe₁₂),获得了晶体相与部分准晶相。Fu等人^[14]研究了工艺参数对通过选择性激光熔覆(SLM)制备的Al-Cu-Fe-Cr准晶体涂层微观结构的影响。研究表明,随着层数、激光功率的增加或扫描速度的降低,二十面体准晶i-Al₉₁Fe₄Cr₅相的体积分数降低,十方准晶d-Al₆₅Cu₂₀Fe₁₀Cr₅和四方晶体θ-Al₂Cu的体积分数增加,这是由于输入较高的能量或较厚的涂层厚度降低了熔体的冷却速率和过冷度,导致十方准晶甚至非多面体晶体更容易形成,而不是转变为二十面体准晶。

Saager等^[15]利用单枪电子束沉积工艺,在基底上获得了Al-Cu-Fe准晶涂层,发现涂层与靶材成分存在一定偏差。Bonasso等^[16]利用三枪电子束,在超高真空室中将Al-Cu-Fe准晶薄膜成功沉积到基底上,薄膜平整且均匀,成分为Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5}。对实验结果进行分析发现,电子束沉积工艺得到的涂层的成分与初始靶材的成分有一定程度的偏差^[17-18]。

Fu等人^[19]研究了超音速火焰喷涂与低压等离子喷涂制备的准晶薄膜的区别。与低压等离子喷涂相比,由于原料的氧化和气化较少,HVOF技术制备的Al-Cu-Cr涂层中含有更多的准晶相,表现出较低的孔隙率和较高的硬度,并且具有更致密的微观结构。这是由于颗粒冲击破坏行为可以减少飞溅,使涂层变形和致密化,而HVOF所获得的颗粒撞击破坏行为更

加猛烈。随着 HVOF 能量的增加, 涂层中 ε 、 α 和 θ 等晶相的体积分数不断增加, 但二十面体准晶的体积分数下降, 这是因为较高的能量会降低涂层的冷却速率, 并增加铝颗粒的氧化和气化。

Gomes 等人^[20]使用超音速火焰喷涂技术制备了 $\text{Al}_{59.2}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.3}\text{B}_3$ 准晶涂层, 并检测了涂层中裂纹与氧燃料比的关系。结果显示, 使用轻微氧化火焰形成的涂层的裂纹密度更高, 在渗碳气氛中沉积的涂层 ($\text{O/K}=0.98$) 表现出最高的完整性。Polishchuk 等人^[21]通过电子束沉积工艺, 在不同温度下, 将组分为 Al-Cu-Fe 的靶材沉积到不同的基底上形成准晶涂层。研究表明, 在不同温度 (720~910 K) 下沉积到不同基材 (钢 K600、K890、K110) 上的 Al-Cu-Fe 涂层的临界涂层厚度不同, 如果超出特定温度与基底所对应的临界涂层厚度, 会出现通道开裂现象。当薄膜的厚度超过临界值以后, 进一步增大时, 还会观察到涂层中出现强烈的裂纹现象。

总体而言, 喷涂工艺生产效率高, 适用于获得较厚且对综合性能要求较高的涂层, 但表面会形成气孔, 导致涂层的致密性较差^[22]。电子束沉积工艺制备的涂层成分与初始靶材的成分有较大的偏差, 激光熔覆技术可以精准地控制涂层的成分, 但与喷涂工艺缺点类似, 也会在涂层表面留下气孔, 影响涂层质量。在之后的研究工作中, 应当深入了解各种工艺参数对物理气相沉积技术的影响机理, 以便做出质量更加优良的涂层。

1.2 薄膜工艺

Olsson 等人^[23]通过磁控溅射制备了多层 Al-Cu-Fe 薄膜, 并分别在 Al_2O_3 和 Si 衬底上退火成准晶相和近似相, 研究了 Al-Cu-Fe 准晶体和 $\text{Al}(\text{Si})\text{CuFe}$ 近似薄膜的力学、摩擦学性能。Moskalewicz 等人^[24]通过非反应性磁控溅射在 TIMETAL 834 钛合金上沉积了 Al-Cu-Fe、Al-Cu-Fe-Cr 和 Al-Co-Fe-Cr 多组分涂层。Huang 等人^[25]采用磁控溅射技术制备了 TiZrNi 薄膜, 首次发现并确认了以 $\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{49}\text{Ni}_{17}$ 为合金靶, 并且衬底沉积温度为 450 °C 的纳米准晶相。在给定的 TiZrNi 合金靶成分下, TiZrNi 膜中准晶相的形成对基底温度 (可调范围极窄, 且小于 100 °C) 非常敏感。当基底温度在 400~500 °C 范围内时, 在 TiZrNi 膜中检测到准晶相占主导。此外, 还发现在不同的衬底温度下制备的 TiZrNi 膜的组成非常相似, 且非常接近理想的准晶相。

利用不同的物理气相沉积工艺沉积之后, 还需要后续的热处理工艺才能获得准晶薄膜。后续热处理的时间、温度等因素决定了薄膜的组织^[26]。Parsamehr 等人^[27]研究了退火时间对 Al-Cu-Fe 准晶体薄膜形成的影响。结果表明, 延长退火时间, 对准晶体的形成和力学性能的提升具有积极的影响: 准晶体的结晶度从退火 5 h 的 24.8% 增加到退火 15 h 的 84.3%。此外,

在一定范围内, 随着退火时间的延长, 二十面体准晶相的稳定性不断增加。Polishchuk 等人^[28]采用磁控溅射法在 560 °C 的 Si(100) 基底上制备了 Al-Cu-Fe-B 准晶体薄膜。通过 X 射线衍射和曲率法对其中的残余应力进行了表征, 该热应力值与由薄膜与基底热膨胀系数错配所估算的值接近, 由此可以说明热应力是薄膜总残余应力的主要来源。磁控溅射最大的优点是能够较好地控制薄膜成分, 使薄膜成分尽可能与靶材成分相一致, 但在沉积过程中, 入射离子能量低, 会导致膜基结合力差^[29-30]。

Ushakov 等^[31]利用真空蒸镀技术对靶材进行间接加热, 制备了组分为 Al-Cu-Fe 的准晶薄膜。Takeda 等^[32]将钨丝作为热源, 钨丝温度升高以后, 会对靶材进行加热, 使其蒸发, 之后在高真空条件下制备出 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{14}$ 准晶薄膜。真空蒸镀最大的优点是可以获得很高的温度, 所以可以用来蒸发高熔点的金属和化合物。Yadav 等人^[33]通过闪蒸法在玻璃基板上形成了 Al-Ga-Pd-Mn 膜。最初, Al-Ga-Pd-Mn 膜为非晶态, 为准晶二十面体相细晶粒, 经 300 °C 退火 120 h 后, 该相完全转变为准晶相。

值得注意的是, 常用的薄膜技术——电弧离子镀, 并没有用于准晶薄膜制备, 原因在于较难控制薄膜成分, 但电弧离子镀技术具有入射粒子能量高、靶材的离化率高 (70%~80%)、膜基结合力强、绕镀性好、沉积温度较低等优异特点^[34-36]。相信在不久的将来, 电弧离子镀技术在准晶薄膜领域会得到快速发展, 并获得广泛应用。

在薄膜领域, 比较常用的技术工艺有磁控溅射、真空蒸镀、电弧离子镀等几种, 磁控溅射技术因其能精准地控制薄膜的成分而被使用得最为广泛, 但在使用过程中受到多种工艺参数的影响, 且在薄膜表面会留下细微的气孔, 使得薄膜质量不能得到保证。电弧离子镀技术因其离化率高、入射离子能量高, 可以得到致密的薄膜, 克服了表面出现气孔这一缺点, 但电弧离子镀技术对镀膜温度的把控要求较高, 极易在薄膜内层中留下大颗粒, 导致薄膜成分不均匀, 影响薄膜综合质量^[35]。为了消除这一缺陷, 科研人员多采用磁过滤的方式过滤掉大颗粒, 虽然镀膜效率会有一定程度的下降, 但薄膜的质量会得到大幅度的提升, 总体而言, 利大于弊。

2 准晶涂层和薄膜的相变过程

熔融态制备的准晶体是通过包晶反应实现的: 液相+ β -立方准晶体^[37]。物理气相沉积制备的薄膜, 其结构状态与制备工艺和后续热处理相关。

Förster 等^[38]研究了 BaTiO_3 晶体薄膜系统中准晶体结构的形成机理, 两种周期性材料之间界面处的错配, 会促使薄膜产生非周期性的准晶相。

Parsamehr 等^[39]利用磁控溅射制备了 Al-Cu-Fe 准

晶体薄膜, 并使用原位同步加速 XRD 和原位 TEM, 直接观察了薄膜的整个过程。镀膜完成后, 对薄膜进行后续热处理工艺。加热到 175 °C 时, AlCu 相形成。温度达到 200 °C 时, AlCu 相开始向 Al₂Cu 相转变。在 200~350 °C 之间, AlCu 相与 Al₂Cu 相共存。进一步升高到 470 °C 时, 从二元共存的 Al₂Cu 相和 AlCu 相演变到以 β -Al(CuFe) 相为主的三元共存区。当温度达到 540 °C 时, 除了 β 相外, 还观察到了 ω 相 (ω -AlCuFe 相)。这说明, 在高温下, 三元相的热力学比二元相更稳定。样品达到 580 °C 并在此温度下保持 20 min 后, 大部分 β 相已变为 ω 相。持续升温到 710 °C 时, 所有相突然消失, 大部分区域变成液体。继续升温到 800 °C 并放置 40 min, 没有新相出现。随后冷却至室温, 冷却过程中, 660 °C 时, 准晶 i 相直接在液相中析出形核, 710 °C 和 800 °C 观察到的弥散的纳米晶粒则充当了准晶相的晶种。由此可以更加精准地指导准晶薄膜的制备。

同时, Parsamehr 等^[40]还观察了热喷涂沉积 Al-Cu-Fe 准晶体涂层的整个过程。相形成顺序可以总结如下: 当样品通过热喷涂在室温下沉积时, β 立方相占主导地位(60.6%)。随着温度升高至 490~650 °C, i 准晶相的数量不断增加(室温时为 31.6%, 650 °C 时为 58.3%), 与热力学计算相符。随着温度进一步升高至 800~870 °C, i 准晶相逐渐转变为 β 相。870 °C 后, 仅检测到 β 相与液相共存。从这些观察结果可以得出结论, 650 °C 是获得最大准晶相收率的关键温度。

通过上述两个实例不难发现, 涂层及薄膜的制备过程中, 准晶体通过包晶反应产生: 首先对制备好的涂层或薄膜进行热处理, 到达一定的温度, 液相与 β 晶体相共存, 之后进行冷却, 在冷却过程中, 准晶相在液相中直接析出, 原有 β 晶体相减少, 充当了新生成准晶相的晶种。由此, 可以更深入地了解热处理过程中准晶相的形成机理, 为准晶材料的加工和设计提供了启示。

3 准晶涂层及薄膜的性能

准晶涂层和薄膜具有抗氧化、耐磨、耐腐蚀、表面能低等优异特性, 虽然目前尚无投入实际应用的准晶涂层及薄膜, 但是已经有大量相关研究, 预示着其应用潜力。

3.1 抗氧化性

Tomasz 等人^[41]为了改善 TIMETAL 834 钛合金基底超过 600 °C 时的抗氧化性, 通过磁控溅射沉积了 Al-Cu-Fe、Al-Cu-Fe-Cr 多组分涂层。在静态空气中, 于 750 °C 下进行了 300 h 的抗氧化性测试。结果显示, 在不含准晶涂层的合金氧化过程中, 发生了氧化皮剥落现象, 并带有碎屑迹象, 而被准晶涂层包覆的合金则没有任何脱落趋势。高温(750 °C)下的抗氧化性

通过涂层的沉积得以显著提高, 这主要是由于保护性 α -Al₂O₃ 氧化层的出现。

Jamshidi 等^[42]探究了 Al-Cu-Fe 准晶薄膜表面氧化行为, 将基底是否含有准晶薄膜作为变量设置对照实验, 通过电子天平测量两种样品的增重情况, 检测其氧化行为。结果表明, 含有准晶薄膜的样品增重远小于不含准晶薄膜的样品, 且准晶薄膜表面致密, 未出现脱落现象。这是因为准晶薄膜表面形成了光滑致密的 Al₂O₃ 氧化层, 因而具有良好的抗氧化性。

3.2 摩擦与磨损性能

Sales 等人^[43]研究了由电子束物理蒸气产生的含准晶(Ψ 相)和双相(Ψ + β -立方相)的 Al-Cu-Fe 涂层的摩擦学特性。摩擦和微动磨损的研究结果表明, 复合涂层(双相)的摩擦系数(相对于硬钢)接近二十面体涂层($\approx 0.2\sim 0.3$), 而耐磨性却更高。同时, 双相涂层中存在的易延展的立方相阻止了在磨损痕迹下的开裂过程, 并促进了涂层耐久性的提高, 所以双相涂层与准晶涂层相比, 磨损更低。Zhou 等人^[44]通过低压等离子喷涂法(LPPS), 在钛合金上制备了一种耐磨的 Al-Cu-Fe-Cr 准晶体涂层, 主要由十方相和少量立方相组成。Al-Cu-Fe-Cr 准晶体涂层由于自身具有高硬度, 在干滑动磨损测试条件下表现出了出色的耐磨性。本质上是, 在脆性的准晶涂层的滑动过程中, 由断裂机理产生的部分磨损碎屑保留在表面轨道中, 准晶体涂层在该表面轨道中连续磨损, 并最终在高温下氧化。

董闯课题组^[45]将 Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} 二十面体准晶作为磨料, 与传统硬质磨料(如金刚石、Al₂O₃ 和 SiO₂ 等)进行对比, 研究其在研磨金属(如铝、铜合金和不锈钢)时的摩擦磨损行为, 尤其关注准晶独特的碾磨机制, 建立了相关几何模型, 定量描述了准晶磨料对软金属的碾磨主导机制。同时揭示了准晶碾磨所带来的特有的不锈钢表面钝化增强效应。提出了一种区别传统磨料的不锈钢表面预处理方法, 可明显提高不锈钢钝化特性和耐蚀性能。

张涛课题组^[46]将基于二十面体团簇结构的复杂合金粉末用于固体润滑剂, 其摩擦阻力损失是普通润滑剂的 1/3, 使用寿命是普通润滑油的 3~4 倍, 润滑性能增强了 5~6 倍, 工作效率大幅度提高。该应用充分发挥了这类材料的特殊性能: 低弹性和高硬度使粉末材料在摩擦副之间形成了既耐磨又减摩的保护层, 且具有修复表面缺陷的功能; 较高的化学惰性使得这类添加剂非常稳定; 而准晶材料的脆性又恰恰有利于微粉材料的制备。这是我国研究人员在准晶应用领域的重大发现, 对推动整个准晶材料的研究具有十分重要的意义^[47]。

3.3 耐腐蚀性

Zhou 等人^[48]研究了钛合金和钛合金上的 Al-Cu-

Fe-Cr 准晶涂层在 650、700、750 °C 下存在固态 NaCl 沉积时的热腐蚀行为。结果表明, 钛合金的增重动力学表现出线性增速规律, 而 Al-Cu-Fe-Cr 准晶涂层的动力学表现出抛物线生长规律。通过涂覆 Al-Cu-Fe-Cr 准晶涂层可以提高钛合金的耐腐蚀性, 主要是由于表面存在氧化层 Al_2O_3 。Balbyshev 等人^[49]在对准晶体薄膜进行结构和电化学分析的基础上, 发现已经处于沉积状态的 Al-Co-Fe-Cr 准晶体薄膜具有独特的腐蚀防护性能。长时间电解液侵蚀下的高抵抗力, 使这些涂料成为飞机铝合金腐蚀防护表面处理的突出候选材料。

Wolf 等^[50]通过快冷技术制备了 Al-Cu-Fe 和 Al-Cu-Fe-Cr 两种熔纺薄带, 探究了 Cr 元素对准晶耐腐蚀性的影响。实验结果表明, 添加 3% Cr 元素时, 薄带中二十面体准晶相和十方准晶相共存, 当 Cr 元素的含量达到 8% 时, 薄带中仅含有十方准晶相。表明添加 Cr 元素会提高准晶的耐腐蚀能力, 且随着 Cr 元素的增加, 抗腐蚀能力有一定程度的升高。

3.4 低表面能及不粘性

Parsamehr 等^[38]利用热喷涂技术沉积了 Al-Cu-Fe 准晶体涂层, 通过测量涂层的水接触角来探究涂层的表面能。通过对比实验发现, 准晶体涂层的水接触角比未涂覆涂层的基底大, 表面能比基底小, 即准晶体涂层表现出了优异的不粘性能。此外, 准晶体涂层经过 650 °C 退火后, 水接触角由最初的 54.3° 增大到 135°, 表面能进一步降低, 足以媲美聚四氟乙烯材料。

在进一步的实验中, Parsamehr 课题组^[26]利用磁控溅射技术制备了 Al-Cu-Fe 准晶体薄膜, 并探究退火时间对准晶薄膜不粘性能的影响。对相同成分含量的 Al-Cu-Fe 准晶体薄膜分别进行 5、10、15 h 的退火, 结果表明: 退火 5 h 后, 水接触角为 98°; 退火 10 h 时, 接触角为 108°; 退火 15 h 后, 水接触角达到最大值 127°。可以发现, 随着退火时间的延长, 准晶薄膜的表面能不断降低, 主要原因是随着时间的延长, 薄膜中准晶相的含量不断升高。

4 研究趋势及展望

准晶是一类特殊的材料, 集表面能低、硬度高、导电导热性差、耐腐蚀等特性于一身, 但是脆性大和铸态疏松等缺点限制了其进一步的应用, 而薄膜化和表面化可最大限度地利用其优点。但是直至目前, 多元合金薄膜的成分和结构控制对于物理气相沉积都是极为困难的, 还需要深入探讨如下方面:

1) 应用先进涂层和薄膜的制备技术, 制备出致密和高界面结合力的准晶涂层和薄膜^[51-52]。目前受限于制备技术, 涂层质量需要提升, 需引入先进的薄膜制备工艺, 尤其是物理气相沉积技术, 制备出高质量纯净相和高膜基结合力的准晶薄膜, 以体现准晶本身

的特性。

2) 准晶相的形成过程^[53-55]。对于不同的制备方法和准晶体系, 准晶的形成路径不同, 且往往需要后续热处理才能形成。因此, 需要摸索出可直接形成准晶态涂层和薄膜的工艺。

3) 关注准晶在低表面能、不粘性、减摩性等领域的应用^[56-58], 尤其需要关注不粘锅涂层、耐磨减摩、固体润滑剂、磨料、不锈钢钝化等方面的应用。此外, 还需要引入团簇加连接原子模型、第一性原理计算等方法, 对准晶的结构以及动力学行为进行探索, 重新审视准晶体系, 发展稳态且具有高耐蚀能力的新准晶。

参考文献:

- [1] SHECHTMAN D, BLECH I, GRATIAS D, et al. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry[J]. Physical review letters, 1984, 53(20): 1951-1953.
- [2] ELSER V. Comment on "quasicrystals: A new class of ordered structures"[J]. Physical review letters, 1985, 54(15): 1730.
- [3] MARTINSONS M, SCHMIEDEBERG M. Stability of particles in two-dimensional quasicrystals against phasonic perturbations[J]. Journal of physics: Conference series, 2020, 1458(1): 012019.
- [4] COATES S, SHARMA H R, MCGRATH R. C60 on impurity phases of the 2-fold surface of the Al-Pd-Mn quasicrystal[J]. Journal of physics: Conference series, 2020, 1458(1): 012015.
- [5] STEURER W. Quasicrystals: What do we know? What do we want to know? What can we know?[J]. Acta crystallographica section a foundations and advances, 2018, 74(1): 1-11.
- [6] 董闯. 准晶材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998.
- [7] DONG C. Quasicrystalline material[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1998.
- [8] YADAV T P, MUKHOPADHYAY N K. Quasicrystal: A low-frictional novel material[J]. Current opinion in chemical engineering, 2018, 19: 163-169.
- [9] FEITOSA F R P, GOMES R M, SILVA M M R, et al. Effect of oxygen/fuel ratio on the microstructure and properties of HVOF-sprayed $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}\text{B}_3$ quasicrystalline coatings[J]. Surface and coatings technology, 2018, 353: 171-178.
- [10] LEPESHEV A A, KARPOV I V, USHAKOV A V. Formation of the structure and physicomechanical properties of a quasicrystalline Al-Cu-Fe alloy upon plasma spraying[J]. Physics of the solid state, 2017, 59(3): 438-442.
- [11] SILVA G D L B A, MEDEIROS G R, GUEDES D L S J, et al. Self-lubricating, low-friction, wear-resistant Al-based

- quasicrystalline coatings[J]. Science and technology of advanced materials, 2016, 17(1): 71-79.
- [11] WOLF W, BOLFARINI C, KIMINAMI C S, et al. Designing new quasicrystalline compositions in Al-based alloys[J]. Journal of alloys and compounds, 2020, 823: 153765.
- [12] KANG N, EL MANSORI M, LIN X, et al. In-situ synthesis of aluminum/nano-quasicrystalline Al-Fe-Cr composite by using selective laser melting[J]. Composites part B: Engineering, 2018, 155: 382-390.
- [13] PRASHANTH K G, SCUDINO S. Quasicrystalline composites by additive manufacturing[J]. Key engineering materials, 2019, 818: 72-76.
- [14] FU Y, KANG N, LIAO H, et al. An investigation on selective laser melting of Al-Cu-Fe-Cr quasicrystal: From single layer to multilayers[J]. Intermetallics, 2017, 86: 51-58.
- [15] SAAGER S, SCHEFFEL B, HEINß J. High-rate deposition of high-pure silicon thin films for PV-Absorber layers by crucible-free electron beam physical vapor deposition[J]. Surface and coatings technology, 2019, 378: 125019.
- [16] BONASSO N, PIGEAT P. Real time study of the growth of i-AlCuFe in very thin films obtained by simultaneous deposition of the components[J]. Journal of non-crystalline solids, 2004, 334: 509-512.
- [17] TRICOT S, NISTOR M, MILLON E, et al. Epitaxial ZnO thin films grown by pulsed electron beam deposition[J]. Surface science, 2010, 604(21): 2024-2030.
- [18] MATHURI S, RAMAMURTHI K, BABU R R. Influence of deposition distance and substrate temperature on the CdSe thin films deposited by electron beam evaporation technique[J]. Thin solid films, 2017, 625: 138-147.
- [19] FU Y, PENG T, YANG D, et al. HVOF sprayed Al-Cu-Cr quasicrystalline coatings from coarse feedstock powders[J]. Surface and coatings technology, 2014, 252: 29-34.
- [20] GOMES R, FEITOSA F R, SOUTO C, et al. Crack detection in high-velocity oxygen-fuel-sprayed $\text{Al}_{59.2}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.3}\text{B}_3$ quasicrystalline coatings using piezoelectric active sensors[J]. Journal of materials engineering and performance, 2019, 28(9): 5649-5660.
- [21] POLISHCHUK S, USTINOV A, TELYCHKO V, et al. Fabrication of thick, crack-free quasicrystalline Al-Cu-Fe coatings by electron-beam deposition[J]. Surface and coatings technology, 2016, 291: 406-412.
- [22] 周细应, 徐洲. Al-Cu-Fe 准晶薄膜/涂层的研究进展[J]. 热加工工艺, 2009, 38(2): 82-86.
ZHOU Xi-ying, XU Zhou. Research progress of Al-Cu-Fe quasicrystalline films/coatings[J]. Material & heat treatment, 2009, 38(2): 82-86.
- [23] OLSSON S, BROITMAN E, GARBRECHT M, et al. Mechanical and tribological properties of AlCuFe quasicrystal and Al(Si)CuFe approximant thin films[J]. Journal of materials research, 2016, 31(2): 232-240.
- [24] MOSKALEWICZ T, DUBIEL B, WENDLER B. AlCuFe (Cr) and AlCoFeCr coatings for improvement of elevated temperature oxidation resistance of a near- α titanium alloy[J]. Materials characterization, 2013, 83: 161-169.
- [25] HUANG H, MENG D, LAI X, et al. TiZrNi quasicrystal film prepared by magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2015, 122: 147-153.
- [26] WANG Y, HOU H, ZHAO Y, et al. Synthesis and investigation of quaternary quasi-crystalline phase in Al-Cu-Fe-Cr alloys[J]. Metal science and heat treatment, 2019, 60(11-12): 770-776.
- [27] PARSAMEHR H, CHANG S, LAI C. Mechanical and surface properties of aluminum-copper-iron quasicrystal thin films[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 732: 952-957.
- [28] POLISHCHUK S, BOULET P, ME'ZIN A, et al. Residual stress in as-deposited Al-Cu-Fe-B quasicrystalline thin films[J]. Journal of materials research, 2012, 27(5): 837-844.
- [29] KELLY P J, AMELL R D. Magnetron sputtering: A review of recent development and applications[J]. Vacuum, 2000, 56: 156-172.
- [30] MALYKHIN S V, KONDRATENKO V V, KOPYLETS I A, et al. Structure and phase formation features of Ti-Zr-Ni quasicrystalline films under heating[J]. Journal of nano- & electronic physics, 2019, 11(3): 03009.
- [31] USHAKOV A V, KARPOV I V, FEDOROV L Y, et al. Synthesis of quasicrystalline powders and coatings by vacuum arc plasma evaporation[J]. Physics of the solid state, 2019, 61(12): 2547-2552.
- [32] TAKEDA M, SAKAI S, KAWASAKI A, et al. Preparation of quasicrystalline thin films and fine particles by gas evaporation[J]. Materials science and engineering A, 2000, 294-296: 842-845.
- [33] YADAV T P, SINGH D, SHAHI R R, et al. Synthesis of quasicrystalline film of Al-Ga-Pd-Mn alloy[J]. Thin solid films, 2013, 534: 265-269.
- [34] 赵彦辉, 史文博, 刘忠海, 等. 电弧离子镀沉积工艺参数的影响[J]. 真空, 2018, 55(6): 49-59.
ZHAO Yan-hui, SHI Wen-bo, LIU Zhong-hai, et al. Effect of deposition process parameters on arc ion plating[J]. Vacuum, 2018, 55(6): 49-59.
- [35] XIE S, DAI M, LIN S, et al. Effect of bias voltage on the oxidation resistance of NiCoCrAlYTa coatings prepared by arc ion plating[J]. Corrosion science, 2019, 147: 330-341.
- [36] WANG L, ZHANG S H, CHEN Z, et al. Influence of deposition parameters on hard Cr-Al-N coatings deposited by multi-arc ion plating[J]. Applied surface science, 2012, 258: 3629-3636.
- [37] DONG C, DUBOIS J M, BOISSIEU M D, et al. Neutron diffraction study of the peritectic growth of the $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$

- icosahedral quasi-crystal[J]. Journal of physics condensed matter, 1990, 2: 6339-6360.
- [38] FÖRSTER S, MEINEL K, HAMMER R, et al. Quasicrystalline structure formation in a classical crystalline thin-film system[J]. Nature, 2013, 502(7470): 215-218.
- [39] PARSAMEHR H, YANG C, LIU W, et al. Direct observation of growth and stability of Al-Cu-Fe quasicrystal thin films[J]. Acta materialia, 2019, 174: 1-8.
- [40] PARSAMEHR H, CHEN T, WANG D, et al. Thermal spray coating of Al-Cu-Fe quasicrystals: Dynamic observations and surface properties[J]. Materialia, 2019, 8: 100432.
- [41] TOMASZ Moskalewicz, BEATA Dubiel, BOGDAN Wender. AlCuFe(Cr) and AlCoFeCr coatings for improvement of elevated temperature oxidation resistance of a near- α titanium alloy[J]. Materials characterization, 2013, 83: 161-169.
- [42] JAMSHIDI L C L A, RODBARI R J, NASCIMENTO L, et al. Al₆₂Cu₂₅Fe₁₂ and quasicrystalline phases and their influence on oxidation[J]. Orbital: The electronic journal of chemistry, 2017, 9(1): 27-35.
- [43] SALES M, MERSTALLINGER A, USTINOV A I, et al. Effect of the addition of crystalline β -phase in Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings on their tribological properties[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201(14): 6206-6211.
- [44] ZHOU C, CAI R, GONG S, et al. Hot corrosion of AlCuFeCr quasicrystalline coating on titanium alloys with NaCl deposit[J]. Surface and coatings technology, 2006, 201(3-4): 1718-1723.
- [45] CHEN H, QIANG J B, WANG Y M, et al. Compositions of Al-based quasicrystals interpreted by cluster formulae[J]. Acta physica polonica A, 2014, 126: 446-448.
- [46] 李明辉, 宫志利. 原子自组装纳米球固体润滑剂在机动车辆上的应用[J]. 节能, 2011, 351: 126-128.
- LI Ming-hui, GONG Zhi-li. Application of atomic self-assembled nanospheres solid lubricants in motor vehicles[J]. Energy conservation, 2011, 351: 126-128.
- [47] 董闯, 王英敏, 羌建兵, 等. 准晶: 奇特而又平凡的晶体——2011 年诺贝尔化学奖简介[J]. 自然杂志, 2011, 33(6): 322-327.
- DONG Chuang, WANG Ying-min, QIANG Jian-bing, et al. Quasicrystals: strange and ordinary crystals—introduction to the 2011 nobel prize in chemistry[J]. Journal of nature, 2011, 33(6): 322-327.
- [48] ZHOU C, CAI F, KONG J, et al. A study on the tribological properties of low-pressure plasma-sprayed Al-Cu-Fe-Cr quasicrystalline coating on titanium alloy[J]. Surface and coatings technology, 2004, 187(2-3): 225-229.
- [49] BALBYSHEV V, KING D, KHRAMOV A, et al. Investigation of quaternary Al-based quasicrystal thin films for corrosion protection[J]. Thin solid films, 2004, 447-448: 558-563.
- [50] WOLF W, COURRY F G, KAUFMAN M J, et al. The formation of quasicrystals in Al-Cu-Fe-(M=Cr,Ni) melt-spun ribbons[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 731: 1288-1294.
- [51] CANTER A, SMITH K, BAKER A, et al. Energy dispersive X-ray spectroscopic analysis of Al-Cu-Fe quasicrystalline thin film layer[J]. Microscopy and microanalysis, 2019, 25(S2): 1798-1799.
- [52] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- TIAN Min-bo. Thin film technology and materials[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011.
- [53] 宋小飞, 郝剑敏, 韩利民, 等. 准晶材料应用于催化、增强复合材料和储氢的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(4): 1037-1042.
- SONG Xiao-fei, HAO Jian-min, HAN Li-min, et al. Research progress of quasicrystal application in catalysis, reinforced composites and hydrogen storage[J]. Chemical industry and engineering progress, 2015, 34(4): 1037-1042.
- [54] LI X Z, ZHANG W Y, SELLMYER D J. Quasicrystalline phase and crystalline approximant in Ni-Mn-in Heusler alloy system[J]. Intermetallics, 2020, 119: 106703.
- [55] WOLF W, SCHULZ R, SAVOIE S, et al. Structural, mechanical and thermal characterization of an Al-Co-Fe-Cr alloy for wear and thermal barrier coating applications[J]. Surface and coatings technology, 2017, 319: 241-248.
- [56] 陈永君. 准晶磨料在软金属表面的研磨特性及其诱发不锈钢增强钝化效应[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- CHEN Yong-jun. Quasicrystal abrasive polishing on soft metals and relevant passivation enhancement on stainless steel[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [57] 钱晨, 汪久根. 准晶体及其性能研究进展[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2017, 49(7): 1-11.
- QIAN Chen, WANG Jiu-gen. Progress in quasicrystals and their properties research[J]. Journal of Harbin University of Technology, 2017, 49(7): 1-11.
- [58] CHEN Y J, QIANG J B, DONG C. Smearing-type wear behavior of Al₆₂Cu_{25.5}Fe_{12.5} quasicrystal abrasive on soft metals[J]. Intermetallics, 2016, 68: 23-30.