

# Fe 基非晶涂层厚度与其爆炸喷涂沉积特性及性能

李旭强<sup>1</sup>, 李文生<sup>1,2</sup>, 翟海民<sup>1</sup>, 马旭<sup>1</sup>

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050;

2. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘要:** **目的** 评估沉积厚度对 Fe 基非晶涂层在殷瓦钢基体上服役性能的影响。**方法** 利用爆炸喷涂在殷瓦钢表面沉积了 4 种不同厚度 ( $d_{AC1} \approx 50 \mu\text{m}$ ,  $d_{AC2} \approx 150 \mu\text{m}$ ,  $d_{AC3} \approx 250 \mu\text{m}$ ,  $d_{AC4} \approx 500 \mu\text{m}$ ) 的 Fe 基非晶涂层, 采用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、维氏显微硬度计、纳米压痕仪、液压式万能试验机、电化学工作站等, 研究了涂层的微观结构、物相组成、显微硬度、弹性模量、残余应力、结合强度和电化学腐蚀特性。**结果** 不同厚度 Fe 基非晶涂层均未出现明显的晶化现象, AC1 涂层的孔隙率明显较高 (2.8%~1.4%), 在厚度增至 AC3 时涂层与基体界面出现了明显的裂纹, 且裂纹随着厚度的增加继续恶化, 至 AC4 时在截面形貌上仅观察到少量界面结合连接区域; 随着涂层厚度的增加, 涂层孔隙率、冷却残余拉应力和结合强度显著降低, 显微硬度和弹性模量略有上升。AC1 涂层因形成了电偶腐蚀, 从而加剧了基体腐蚀, 不具备耐腐蚀防护能力。当涂层厚度达到 AC3 后, 涂层的腐蚀电流密度小于基体的腐蚀电流密度, 其腐蚀电位和极化电阻均高于基体的, 且腐蚀电流密度随着厚度的增加继续降低, AC3 级及更厚的 Fe 基非晶涂层对基体形成了有效防护。**结论** Fe 基非晶涂层的结合性能和耐蚀性与涂层厚度变化趋势相反, 涂层沉积厚度应根据涂层的服役工况而定。在耐蚀性工况下涂层应达到 AC3 级或更厚。

**关键词:** 殷瓦钢; Fe 基非晶涂层; 爆炸喷涂; 冷却应力; 结合强度; 耐腐蚀性

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)05-0140-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.05.014

## Effect of Coating Thickness on Fe-based Amorphous Detonation Spraying Deposition Characteristics and Properties

LI Xu-qiang<sup>1</sup>, LI Wen-sheng<sup>1,2</sup>, ZHAI Hai-min<sup>1</sup>, MA Xu<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266590, China)

**ABSTRACT:** Fe-based amorphous coatings with various thicknesses ( $d_{AC1} \approx 50 \mu\text{m}$ ,  $d_{AC2} \approx 150 \mu\text{m}$ ,  $d_{AC3} \approx 250 \mu\text{m}$ ,  $d_{AC4} \approx 500 \mu\text{m}$ )

收稿日期: 2022-04-11; 修订日期: 2022-08-29

Received: 2022-04-11; Revised: 2022-08-29

**基金项目:** 国家自然科学基金 (52075234, 51901092); 甘肃省科技重大项目 (21ZD4WA017); 甘肃省教育厅产业转化项目 (17JR7WA017); 国家国合基金 (2017D01003); “111” 计划 (D21032)

**Fund:** National Natural Science Foundation of China (52075234, 51901092); Major Special Projects of Gansu Province (21ZD4WA017); University Industry Transformation Promotion Project of Gansu (2020C-11); Program of Science and Technology International Cooperation Demonstrative Base of Metal Surface Engineering along the Silk Road (2017D01003); "111" Project (D21032)

**作者简介:** 李旭强 (1993—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为表面工程。

**Biography:** LI Xu-qiang (1993-), Male, Doctoral candidate, Research focus: surface engineering.

**通讯作者:** 李文生 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。

**Corresponding author:** LI Wen-sheng (1973-), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering.

**引文格式:** 李旭强, 李文生, 翟海民, 等. Fe 基非晶涂层厚度与其爆炸喷涂沉积特性及性能[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 140-148.

LI Xu-qiang, LI Wen-sheng, ZHAI Hai-min, et al. Effect of Coating Thickness on Fe-based Amorphous Detonation Spraying Deposition Characteristics and Properties[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 140-148.

were successfully deposited on the invar alloy substrate by detonation spray to evaluate the effect of the coating thickness on its service performance. The microstructure, phase composition, microhardness, elastic modulus, residual stress, bonding strength and electrochemical corrosion properties of each coating sample were studied. The results showed that the XRD patterns of each coating showed a typical broad and diffuse peak between  $30^\circ$  to  $55^\circ$  of  $2\theta$  range, suggesting an amorphous nature of the coatings. By contrast, AC1 had the highest porosity of 2.8%, and then rapidly decreased to 1.4%, 1.0%, and 1.1% for AC2, AC3, and AC4, respectively, due to the shot peening of the subsequently sprayed particles. AC1 and AC2 were well bonded on the substrate with no cracks at the interface between the coating and the substrate, while when it came to AC3, obvious cracks could be observed, and the cracks further expanded when the coating thickness increased to AC4. Since the thermal expansion coefficient of the invar substrate ( $3.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) was smaller than that of the coating ( $12.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), the cooling stress of the coating was tensile stress, and decreased with the increase of the coating thickness, and the comprehensive residual stress of the coating therefore tended to decrease in tensile stress or increase in compressive stress, which was beneficial to the bonding between coating layers. However, the increase of coating thickness weakened the adaptability of the coating/substrate interface stress, promoted the generation of interface cracks, and reduced the bonding strength of the coating, from AC1/32.0 MPa to AC2/29.6 MPa, AC3/21.0 MPa and AC4/16.6 MPa. Moreover, AC1 had the worst corrosion resistance, and the corresponding corrosion current density ( $26.6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ) was even much higher than that of the uncoated substrate ( $3.401 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ), which was due to the penetrating pores in this coating that allowed the electrolyte to pass through the pores and directly contact the substrate, resulting in galvanic corrosion between the coating and the substrate. And the coating acted as a cathode to accelerate the corrosion rate of the substrate. When the coating thickness increased to the grade of AC3, the corrosion current density of the coating was lower than that of the substrate, and the corrosion potential and polarization resistance were both higher, and the corrosion current density continued to decrease with the increase of thickness, indicating that AC3 and thicker Fe-based amorphous coatings could play an effective corrosion protection role. Overall, under different thickness grades, the bonding performance of Fe-based amorphous coatings is negatively correlated with corrosion resistance, hence, the deposition thickness of the coating should be determined according to the service conditions of the coating. And under the condition of corrosion resistance, the coating thickness shall reach AC3 level or thicker. If there are penetrating pores in the coating, galvanic corrosion of the large cathode and the small anode will be formed, resulting in the rapid failure of the protected substrate.

**KEY WORDS:** invar alloy; Fe-based amorphous coatings; detonation spray; cooling stress; bonding strength; corrosion resistance

非晶合金又名金属玻璃, 因冷却至室温后能够保留玻璃态组织, 克服了传统晶态合金中的晶界和位错等缺陷, 具有一系列优越的物理和化学性能。例如其耐磨性可达到普通钢的 4 倍<sup>[1]</sup>, 硬度超过 1 000HV<sup>[2]</sup>, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的腐蚀电位 ( $-283 \text{ mV}$ ) 远正于 Q235 钢 ( $-830 \text{ mV}$ )<sup>[3]</sup>。非晶合金在低温下会因剪切带的延迟扩展和增多使塑性进一步增强, 具有优异的低温性能<sup>[4]</sup>。在众多非晶合金体系中, Fe 基非晶合金的硬度高、耐磨性好、耐腐蚀性优异, 且成本相对低廉, 是极具潜力的工程候选材料<sup>[5-6]</sup>, 但是其制备过程所需的高冷却速率严重限制了成型尺寸和形状<sup>[7]</sup>。热喷涂技术的出现使非晶合金服役于大尺寸工件成为可能, 极大地拓宽了非晶合金的使用范围<sup>[8-10]</sup>。其中, 爆炸喷涂技术利用爆炸产生的冲击波可使粉末粒子达到高速 ( $1\,200 \text{ m/s}$ ) 及塑化状态 (仅颗粒表面熔融), 是制备非晶涂层的有效手段<sup>[11]</sup>。

关于爆炸喷涂 Fe 基非晶涂层的大量研究, 包括摩擦学性能<sup>[12]</sup>、腐蚀机理<sup>[13]</sup>、热处理<sup>[9]</sup>、添加增强相

的影响机制<sup>[14]</sup>等, 均为非晶涂层的使用和优化提供了理论依据, 表明非晶涂层具有优异性能。然而, 实际工程应用中不仅追求材料性能的提升, 而且极为重视材料的服役寿命和耐用性, 涂层厚度能够直接影响涂层的耐用性和服役性能。例如, Zhang 等<sup>[15]</sup>研究了涂层厚度与孔隙率和耐腐蚀性能的关系, 表明涂层孔隙率与涂层厚度成反比, 当涂层厚度超过临界值 ( $240 \text{ }\mu\text{m}$ ) 后, 贯穿性孔隙趋于零, 涂层的耐腐蚀性能得到明显提高。此外, 涂层厚度与粉末沉积过程中的喷丸效应和涂层热历史等密切相关<sup>[16-17]</sup>, 会对涂层沉积特性和残余应力产生影响, 最终影响涂层的力学性能和使用寿命。Peng 等<sup>[18]</sup>研究了涂层厚度对 Fe 基非晶涂层/低碳钢基体结合性能的影响, 结果表明, 涂层厚度对涂层冷却应力的影响显著, 涂层综合残余应力随着涂层厚度的增加由压应力向拉应力转变, 涂层结合强度也逐渐减小。其实, 冷却应力主要由涂层与基体的热膨胀系数差异所致, 两者的热膨胀系数相对大小直接决定冷却应力的拉压性质<sup>[10-11]</sup>, 因此涂层厚度的影响与基体的热物理性能密切相关。

殷瓦钢是一种铁基高镍(质量分数为32%~36%)合金。由于高含量的镍使其奥氏体转变温度降至室温以下(-100~-200℃),在退火后主要形成奥氏体组织的固溶体,因此获得了优异的热物理性能,如在室温附近宽范围内极低的热膨胀系数和优异的低温性能,被广泛应用于船舶制造、液化气运输和储存、电子工业和精密测量装置等<sup>[19-20]</sup>。在前期工作中,笔者对爆炸喷涂Fe基非晶涂层在殷瓦钢基体上的力学性能和摩擦学性能进行了研究,结果表明,在殷瓦钢表面沉积Fe基非晶涂层后,样品的表面硬度提高了4.5倍,磨损率降低了5.7倍<sup>[21]</sup>,且经低温热循环处理后,涂层性能进一步提升<sup>[22]</sup>。为了更深入地了解Fe基非晶涂层在殷瓦钢基体上的服役性能,利用爆炸喷涂技术在殷瓦钢基体上制备了不同厚度的Fe基非晶涂层,通过对涂层组织结构、物相组成、力学性能、残余应力、结合强度及电化学腐蚀特性进行表征和分析,研究涂层厚度对其物理和化学性能的影响。

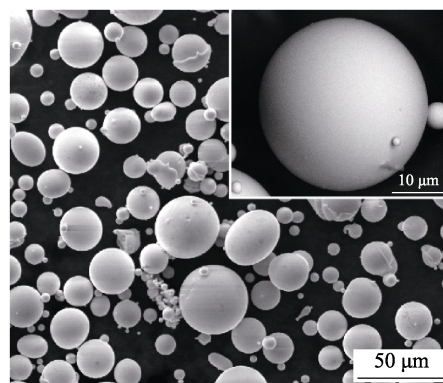
## 1 实验

### 1.1 材料及涂层制备

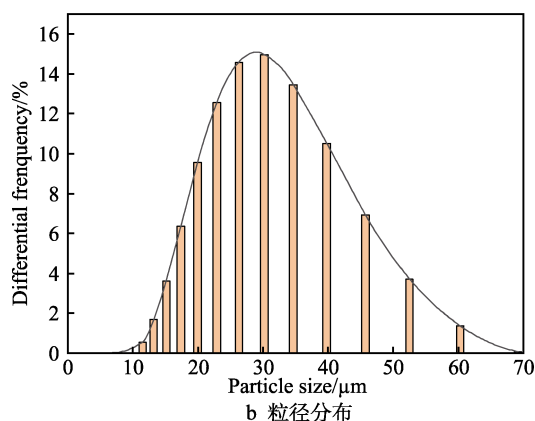
基体材料选用尺寸为 $\phi 25\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的殷瓦钢。喷涂粉末选用粒径为15~50  $\mu\text{m}$ 的商用球形Fe基非晶粉末(Cr的质量分数为25%~27%,Mo的质量分数为16%~18%,C的质量分数为2.0%~2.5%,B的质量分数为2.0%~2.2%,Fe balance),如图1所示。在喷涂前用酒精和丙酮清洁基体,随后进行喷砂处理,以获得清洁且相对粗糙的表面,达到增强沉积颗粒与基底之间机械咬合强度的目的。喷涂选用ADM-4D型爆炸喷涂设备,热源气体选用乙炔,送粉气体选用氮气,具体喷涂工艺参数见表1。利用同一喷涂参数制备4种不同厚度等级( $d \approx 50\text{ }\mu\text{m}$ ,  $d \approx 150\text{ }\mu\text{m}$ ,  $d \approx 250\text{ }\mu\text{m}$ ,  $d \approx 500\text{ }\mu\text{m}$ )的涂层样品,并简化记为AC1、AC2、AC3、AC4涂层。利用喷涂道次实现不同厚度等级涂层的沉积,并利用数显螺旋测微仪测量喷涂前后板材的厚度差,确定涂层厚度等级是否达标。

### 1.2 性能测试

利用X射线衍射仪(XRD, D/max-2400)分析粉末及涂层物相,扫描步长为 $0.02^\circ$ ,扫描范围为 $10^\circ \sim 100^\circ$ 。利用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F)和能谱仪(EDS)分析涂层特征区域形貌和元素分布。利用Image-Pro Plus 6.0专业分析软件统计涂层截面的孔隙率,统计每种样品5次不同区域的孔隙,并求平均值。利用维式显微硬度计(HV-1000)测试涂层表面显微硬度,加载载荷为1 N,保压时间为10 s,随机测试各涂层样品10次,并求得平均显微硬度。



a SEM形貌



b 粒径分布

图1 Fe基非晶粉末形貌与粒径分布  
Fig.1 SEM morphology and particle size distribution of Fe-based amorphous powder:  
a) SEM morphology; b) particle size distribution

表1 爆炸喷涂工艺参数  
Tab.1 Parameters of detonation spraying

Parameters	Values
Working gas	$\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$
Oxygen flow/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	0.5
Acetylene flow/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	0.23
nitrogen flow/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	0.05
Working frequency/Hz	3.9
Spraying distance/mm	140

利用带有 Berkovich 金刚石压头的纳米压痕仪(TTX-NHT3)测量涂层的弹性模量( $E$ )。采用航标Q/AVIC 06020-2013测试涂层的拉伸结合强度,在黏接前对黏接试棒和涂层的黏接面进行喷砂和酒精中超声清洗,以提高其黏接强度。采用热膨胀系数测量仪(DIL402PC, NETZSCH)测量涂层的热膨胀系数(CTE)。采用电化学工作站(CHI 760E)评价涂层的电化学腐蚀行为,测试在室温下的NaCl(质量分数为3.5%)溶液中进行,极化曲线的测量采用三电极体系,涂层为工作电极,工作面积为 $1\text{ cm}^2$ ,铂片为辅助电极,饱和甘汞(SCE)为参比电极。

## 2 结果与分析

### 2.1 涂层的组织与形貌

涂层截面形貌的 SEM 照片如图 2 所示。AC1、AC2、AC3 和 AC4 涂层的喷涂厚度分别达到 56、177、278、492  $\mu\text{m}$ 。经比较发现, 在 AC1 涂层截面上存在较多的孔隙, 对应的孔隙率为 2.8% (图 3a); AC2 涂层的孔隙率较低 (1.4%), 涂层均匀致密, 与基体界面结合良好; 随着涂层厚度的增加, AC3 涂层的孔隙率变化较小, 但与基体结合界面出现了明显的裂纹; 当涂层厚度持续增至 492  $\mu\text{m}$  (AC4 涂层) 时,

裂纹沿界面进一步扩展, 仅存在少数连接区域。涂层的孔隙率主要由粒子在沉积过程中的变形情况决定, 因此受到粒子速度、粒子温度、撞击对象的温度和硬度, 以及后续粒子的喷丸效应等因素的影响。尽管上述涂层喷涂参数与沉积基体相同, 但因薄涂层获得的喷丸效应较弱, 在一定程度上减弱了沉积颗粒的变形, 因此孔隙率较大。随着涂层厚度的增加, 喷丸效应的影响深度达到稳定值, 孔隙率也基本稳定。另外, Fe 基非晶喷涂粉末和各涂层样品表面 XRD 物相分析结果如图 3b 所示。粉末和涂层 XRD 衍射图谱在衍射角  $2\theta$  为  $35^\circ\sim 55^\circ$  时均为典型的漫散射馒头峰, 表明各涂层具有极高的非晶相含量。

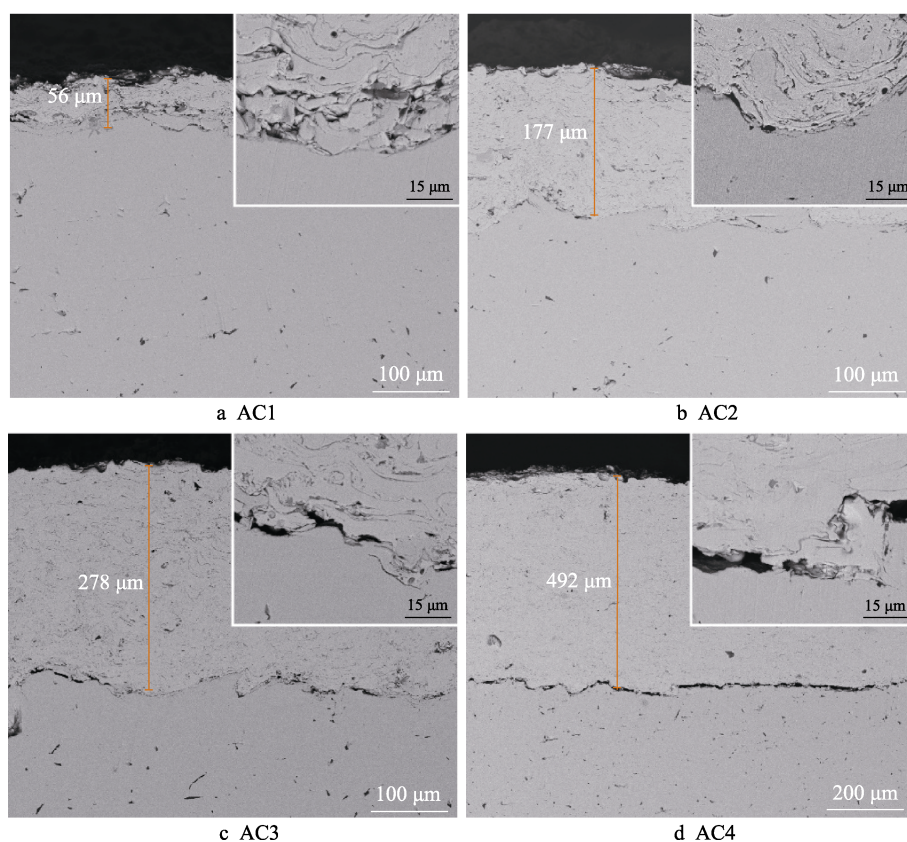


图 2 涂层 SEM 截面形貌

Fig.2 SEM morphologies of cross-sectional structure of coating

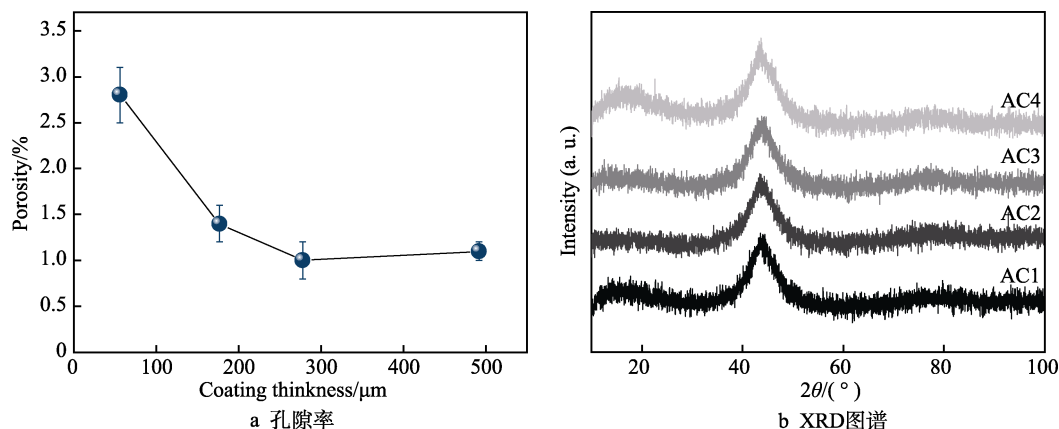


图 3 涂层孔隙率和 XRD 图谱

Fig.3 Porosity and X-ray diffraction patterns of coating: a) porosity; b) X-ray diffraction patterns



## 2.2 涂层硬度和残余应力

研究表明,涂层显微硬度服从威布尔分布,其拟合直线斜率与涂层显微硬度分布均匀性呈正相关<sup>[9,23]</sup>,因此利用威布尔分布对涂层硬度分布均匀性进行了表征。散点图及对应拟合直线如图4a所示,其中 $R$ 为拟合回归系数, $b$ 为拟合直线斜率。拟合结果显示,涂层硬度分布均匀性与涂层孔隙率呈现相近的变化趋势(图3a),表明薄涂层AC1因存在较多的孔隙,因此具有最差的硬度分布均匀性。当涂层厚度达到AC2或更厚时,涂层硬度分布均匀性趋于平稳。涂层的弹性模量和维氏显微硬度如图4b所示,两者均随着涂层厚度的增加而呈上升趋势,该现象主要与涂层残余应力有关<sup>[24]</sup>。尽管涂层材料本征性能和结构缺陷决定了涂层的主要性能,但涂层的残余应力也是造成涂层性能差异的重要原因<sup>[10,25-27]</sup>。主要由3个部分组成,包括:喷丸应力( $\sigma_{\text{peening}}$ ),因快速颗粒撞击基体产生;淬火应力( $\sigma_{\text{quenching}}$ ),因基体上的半熔化颗粒的快速冷却凝固淬火引起;冷却应力( $\sigma_{\text{cooling}}$ ),因涂层与基体之间的热膨胀不匹配引起。其中,喷丸应力普遍为压应力,淬火应力为拉应力,且两者与涂层厚度的相关性较小<sup>[14]</sup>。冷却应力的拉压性质主要由

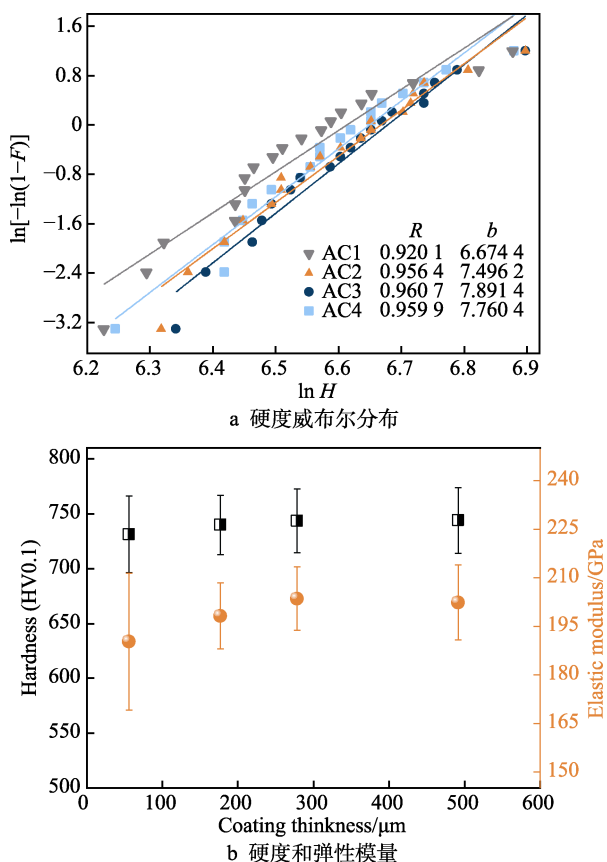


图4 涂层硬度威布尔分布、硬度及弹性模量  
Fig.4 Weibull distribution of hardness, hardness, and elasticity modulus of coating: a) Weibull distribution of hardness; b) hardness and elasticity modulus

涂层与基体的热膨胀系数差异决定。早期文献<sup>[11,17,28]</sup>报道了在涂层热膨胀系数小于基体时涂层厚度对残余应力的影响,且普遍认为随着涂层厚度的增加,冷却应力所致的残余压应力均呈减小趋势,导致涂层的综合应力由压应力逐渐向拉应力转变,最终使涂层性能恶化。

由于殷瓦钢基体具有特殊的热物理性能,使其热膨胀系数远小于涂层,因此涂层的冷却应力为拉应力。根据 Stokes 等<sup>[28]</sup>的计算方法,涂层冷却应力可表示为式(1)。

$$\sigma_{\text{cooling}} = \frac{[E_c(T_f - T_R)(\alpha_c - \alpha_s)]}{\left[1 + 2\left(\frac{E_c t_c}{E_s t_s}\right)\right]} \quad (1)$$

式中: $E_c$ 、 $E_s$ 分别为涂层和基体的弹性模量; $T_f$ 、 $T_R$ 分别为沉积温度和室温; $\alpha_c$ 、 $\alpha_s$ 分别为涂层和基体的热膨胀系数,测试结果如图5a所示; $t_c$ 、 $t_s$ 分别为涂层和基体的厚度。

为了对比厚度对涂层冷却应力的影响,涂层弹性模量( $E_c$ )均采用4种涂层所测弹性模量的平均值(198 GPa); $T_f$ 采用喷涂后所测基体温度的平均值(203 °C)。 $\alpha_c$ 和 $\alpha_s$ 取25~200 °C区间的平均值,分别为 $1.25 \times 10^{-5}$ 、 $3.4 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup>。计算结果如图5b所示,表明涂层冷却残余拉应力随着涂层厚度的增加而减小,即涂层整体拉伸残余应力呈减小的趋势,涂层综合应力呈现由拉应力逐渐向压应力转变的趋势。通常,原子间力的强度和键长对材料的弹性性能起着重要的作用。残余应力会改变晶格中原子之间的平衡位置,而残余拉应力会使原子间的平均距离呈增大趋势,进而降低弹性模量<sup>[24]</sup>。如图5所示,随着涂层厚度的增加,残余拉应力减小,弹性模量增加。另外,涂层残余应力也会显著影响涂层的结合强度,残余拉应力会使涂层产生凹的曲率,在涂层/基体界面产生弯矩,倾向于促进裂纹的萌生和扩展,导致涂层界面的脱黏<sup>[29]</sup>。尽管上述拉伸残余应力随着涂层厚度的增加而减小,但厚度的增加会使涂层弹性变形更加困难,继而削弱涂层与基体界面应力的自适应性,促进了界面裂纹的产生,最终造成AC3和AC4涂层/基体界面形成了明显的裂纹。

## 2.3 涂层的结合强度

涂层拉伸结合强度和拉伸基体端面形貌及对应的Cr元素的面扫描图谱如图6a—c所示。结果表明,在基体端的断面上仅存在零散的富Cr元素区域,涂层中Cr元素的质量分数为25%~27%,远高于基体(4%~5%),即断面上仅残留了部分涂层片层,表明断裂过程主要发生在涂层与基体界面处。如图6a所示,涂层结合强度与涂层厚度成反比,由AC1的32.0 MPa降至29.6 MPa(AC2)。特别是当涂层厚

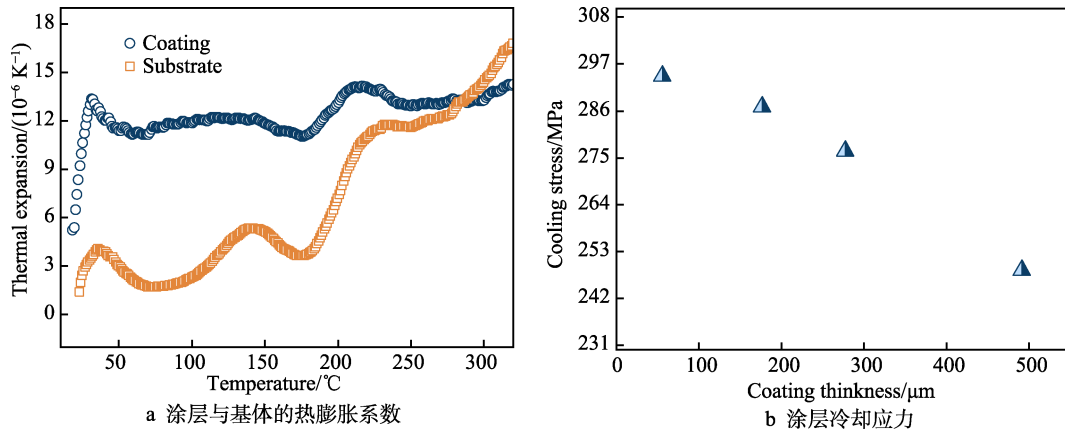


图 5 涂层与基体的热膨胀系数及涂层冷却应力

Fig.5 CTE of coating and substrate and cooling stress of coating: a) CTE of coating and substrate; b) cooling stress of coating

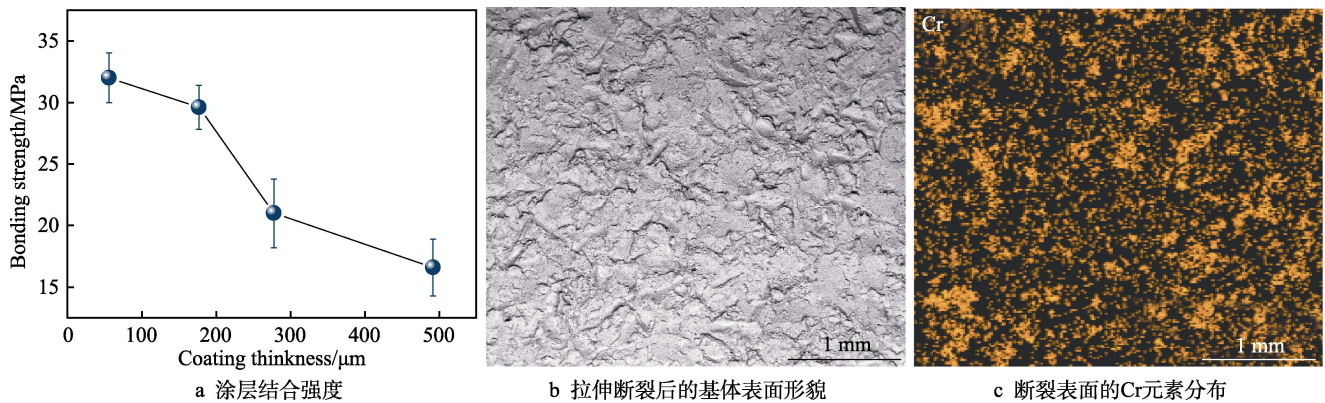


图 6 涂层结合强度及断裂特性

Fig.6 Bonding strength and corresponding typical fracture feature of coating: a) bonding strength; b) morphology of substrate surface after tensile fracture; c) Cr element distribution of fracture surface

度继续增加时, 由于涂层与基体间界面裂纹的产生 (图 3c、d), 结合强度急剧降至 21.0 MPa (AC3) 和 16.6 MPa (AC4)。该结果与冷却应力为压应力时结合强度与涂层厚度的对应关系一致<sup>[18, 24]</sup>。另外, 随着涂层厚度的增加, 应力松弛的可能性也会增加。该过程会释放更多的弹性应变能, 且单位界面面积释放的能量通常会随着涂层厚度的增加而呈线性增加趋势, 从而促进涂层的剥落<sup>[30]</sup>。

## 2.4 涂层的腐蚀特性

基体和各涂层样品在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线如图 7a 所示, 相应的电化学参数见表 2, 包括腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ ) 和极化电阻 ( $R_p$ )。结果表明, 随着涂层厚度的增加, 腐蚀电位和极化电阻明显增高, 腐蚀电流密度显著降低, 表明涂层的耐腐蚀性能与涂层厚度成正比。经对比发现, AC1 的极化曲线最靠近左上角, 对应的腐蚀电流密度 ( $2.66 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ) 最大, 腐蚀电位 ( $-851 \text{ mV}$ ) 最低, 耐腐蚀性明显较基体和其他 3 种涂层差, 表明 AC1 内部存在较

多的贯穿性孔隙 (图 3a), 涂层不仅未能有效阻隔腐蚀液对基体的腐蚀, 而且形成了电偶腐蚀, 加速了腐蚀进程。随着涂层厚度增至 AC2 的 177  $\mu\text{m}$ , 腐蚀电位 ( $-401 \text{ mV}$ ) 大幅提升, 腐蚀电流密度 ( $5.359 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ) 明显降低, 但仍然高于基体 ( $3.401 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ), 表明该厚度的 Fe 基非晶涂层尽管在很大程度上减少了  $\text{Cl}^-$  离子的扩散通道, 但依旧存在贯穿性孔隙, 说明涂层的有效防护厚度应大于 177  $\mu\text{m}$ 。当涂层厚度继续增加时, AC3 和 AC4 的腐蚀电流密度均低于基体的电流密度 (分别为  $2.599 \times 10^{-6}$ 、 $1.983 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ), 腐蚀电位正移至  $-351 \text{ mV}$ , 远高于基体的腐蚀电位 ( $-717 \text{ mV}$ ), 此时涂层形成了有效防护。对比各样品的阳极极化曲线发现, 殷瓦钢基体经过极小的钝化区间 ( $-448 \sim -431 \text{ mV}$ ) 后, 电流密度随着电极电位的升高而急速增加, 表明它具有较差的耐腐蚀性能。对比厚涂层 (AC3、AC4) 的钝化区间, 尽管该区间存在因涂层多孔结构所致的少量不稳定“暂态峰”<sup>[31]</sup>, 但涂层的钝化区间明显较长 ( $-530 \sim -359 \text{ mV}$ ), 为基体的 10 倍,



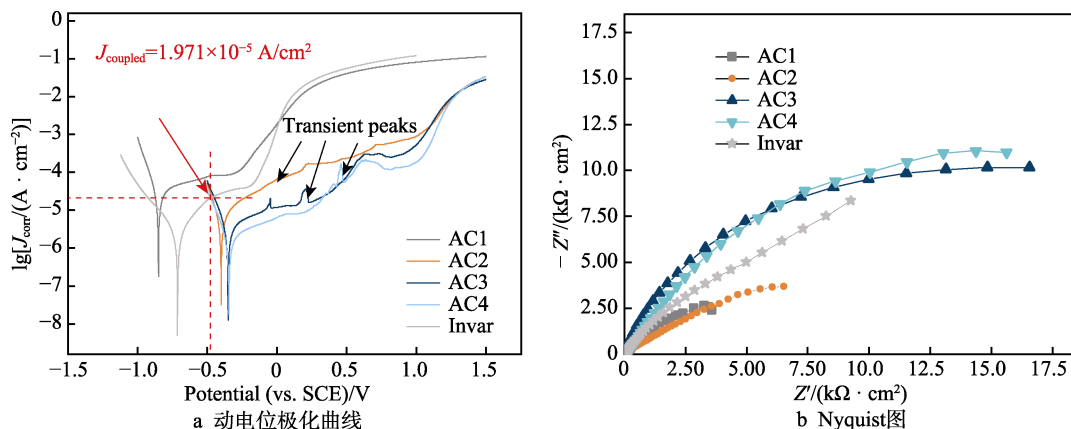


图7 Fe基非晶涂层在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的动电位极化曲线和Nyquist图  
Fig.7 Potentiodynamic polarization curves and Nyquist plots of Fe-based amorphous coating measured in 3.5wt.% NaCl solution: a) potentiodynamic polarization curves; b) Nyquist plots

表2 Fe基非晶涂层在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ ) 和极化电阻 ( $R_p$ )

Tab.2 Corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ), corrosion current density ( $J_{\text{corr}}$ ) and polarization resistance ( $R_p$ ) of Fe-based amorphous coating and substrate measured in 3.5 wt.% NaCl solution

Samples	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Invar	-717	$3.401 \times 10^{-6}$	12 023.1
AC1	-851	$2.66 \times 10^{-5}$	1 205.9
AC2	-401	$5.359 \times 10^{-6}$	4 901.6
AC3	-351	$2.599 \times 10^{-6}$	13 944.4
AC4	-345	$1.983 \times 10^{-6}$	19 456.4

表明涂层能够形成很好的耐腐蚀防护作用。图7b为各涂层在质量分数为3.5%的NaCl溶液中的Nyquist图, 逐渐增大的容抗弧也表明涂层的耐腐蚀性能随着涂层厚度的增加而得到优化。

各涂层样品经极化测试后的表面腐蚀形貌如图8所示。如图8a、b所示, AC1和AC2表面存在大量的腐蚀坑和尺寸较大的孔隙, 孔隙率分别由腐蚀前的2.8%和1.4%激增至3.6%和2.2%, 表明发生了严重的腐蚀。AC3和AC4表面较为平滑, 仅观察到少量的腐蚀坑, 且孔隙率的增加幅度较小(分别为1.3%和1.2%)。不同厚度等级涂层的腐蚀机理如图9所示。如图9a所示, 薄涂层因孔隙率较大(图3a), 且存在

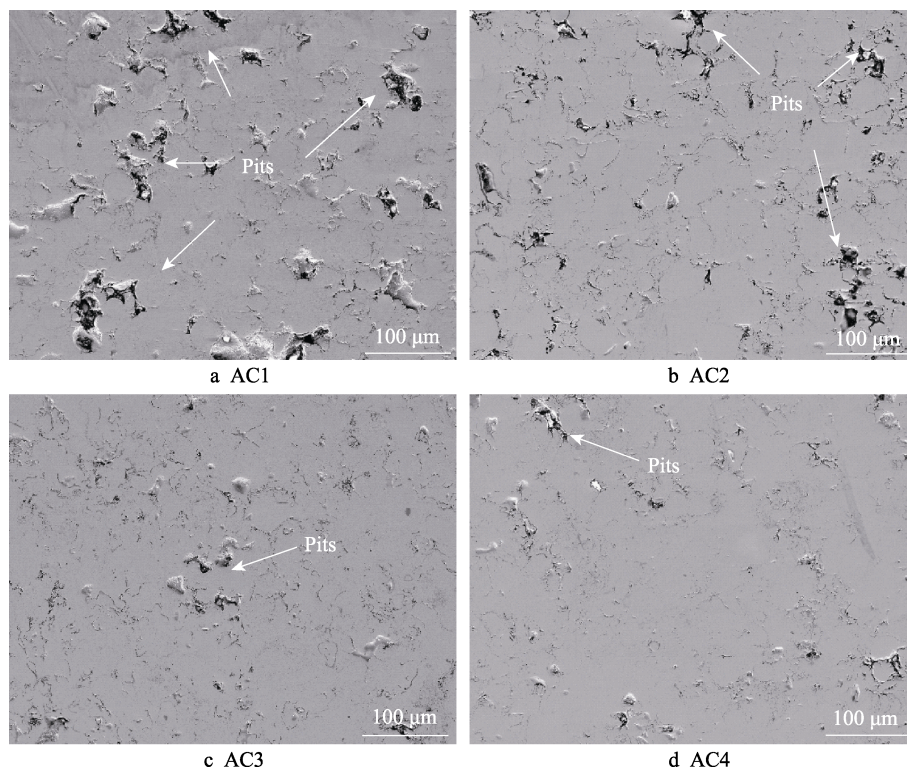


图8 极化测试后各涂层表面的SEM形貌

Fig.8 SEM morphologies of coatings after potentiodynamic polarization in 3.5wt.% NaCl solution

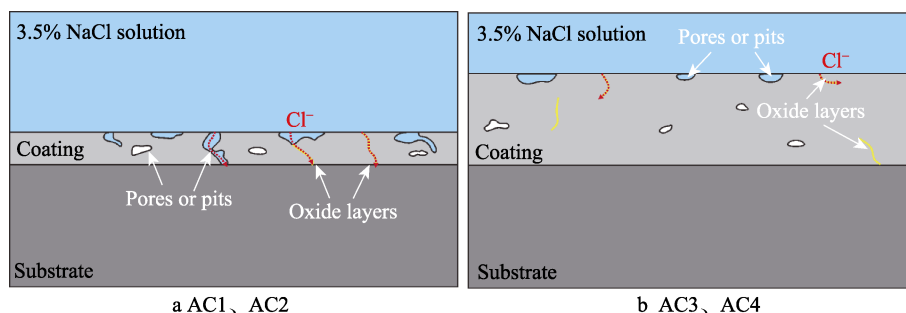


图 9 不同厚度涂层的腐蚀机理

Fig.9 Schematic diagrams of corrosion mechanism of coatings with different thicknesses

贯穿性孔隙和氧化层(图 2a),为  $\text{Cl}^-$  提供了扩散通道,造成了电偶腐蚀。根据电偶腐蚀理论,2 种金属耦合后的腐蚀速率可以根据各自极化曲线的交点来定性描述<sup>[32]</sup>。由图 7 可知,涂层 AC4 的耐腐蚀性最优,表明 Fe 基非晶涂层形成有效防护后,其腐蚀电位远正于基体的腐蚀电位,因此涂层与基体偶合后,invar 钢基体为阳极,AC4 为阴极。根据 invar 钢的阳极极化曲线与涂层 AC4 的阴极化曲线的交点可得到阴/阳极面积比为 1:1 的电偶腐蚀电流密度( $1.971 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ),如图 7 所示,该电流密度远大于基体的腐蚀电流密度。阴/阳极面积比是影响电偶腐蚀速率的主要因素之一,阳极面积的减小、阴极面积的增大都会增大电偶腐蚀速率。孔隙面积的加和相当于被暴露基体的面积,该面积远小于涂层面积,在腐蚀过程中会形成大阴极-小阳极的电偶腐蚀,因此实际的电偶电流密度应该远大于  $1.971 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。此时,孔隙附近的基体更快地被腐蚀,而表面的涂层反而受到保护,这与利用涂层保护基体的初衷相违背。由此可见,防护涂层的厚度必须超过临界保护厚度,否则会加速基体的腐蚀。随着涂层厚度的增加, $\text{Cl}^-$  离子的扩散通道减少<sup>[17]</sup>,如图 9f 所示。因为在涂层沉积过程中,前期沉积的涂层会因后期沉积粒子的冲击作用而更加致密(图 2),继而减少或阻断  $\text{Cl}^-$  离子的扩散通道,最终提高涂层的耐腐蚀性<sup>[33]</sup>。此外,涂层内应力也显著影响涂层的耐腐蚀性能,压应力倾向于闭合垂直于涂层表面的微裂纹,而拉应力会增加涂层剥离和开裂的敏感性<sup>[25]</sup>。由于涂层的冷却残余拉应力随着厚度的增加而减小(图 5b),涂层综合应力向拉应力减小或压应力增大的方向发展,因此厚涂层表面的微裂纹趋于减少,继而减少  $\text{Cl}^-$  离子的快速扩散通道,减缓涂层缺陷附近局部腐蚀的敏感性。

### 3 结论

利用爆炸喷涂技术分别制备了 4 种不同厚度等级的 Fe 基非晶涂层,对比研究了涂层厚度对涂层显微结构、力学性能和电化学腐蚀特性的影响。

1) 涂层厚度对涂层沉积特性的影响显著,AC1 级薄涂层因沉积过程中较弱的喷丸效应具有较大的

孔隙率(2.8%)。随着涂层厚度的增加,受到爆炸喷涂喷丸效应影响深度的限制,涂层孔隙率急剧降低(AC2 1.4%),然后趋于稳定(AC3 1.0%,AC4 1.1%)。

2) 随着涂层厚度的增加,涂层冷却拉应力逐渐减小,涂层综合残余应力趋于拉应力减小或压应力增大,涂层弹性模量和显微硬度增加。同时,涂层厚度的增加削弱了涂层/基体界面应力的自适应性,促进了界面裂纹的产生,降低了涂层的结合强度,由 AC1 的 32.0 MPa 降至 AC2 的 29.6 MPa,AC3 的 21.0 MPa,AC4 的 16.6 MPa。

3) Fe 基非晶涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的耐腐蚀性随着厚度的增加而增强。AC1 级薄涂层由于高孔隙率的贯穿性孔隙及较高的冷却应力而无法对基体形成有效防护,形成了电偶腐蚀;随着涂层厚度的增加,孔隙率和冷却应力降低,腐蚀电压正移,AC3 级涂层的腐蚀电流密度低于殷瓦钢基体的电流密度,涂层耐质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液的腐蚀效果显现。

### 参考文献:

- [1] XIE Lu, XIONG Xiang, ZENG Yi, et al. The Wear Properties and Mechanism of Detonation Sprayed Iron-based Amorphous Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 366: 146-155.
- [2] LIN Tzu-jing, SHEU Hung-hua, LEE Chun-ying, et al. The Study of Mechanical Properties and Corrosion Behavior of the Fe-based Amorphous Alloy Coatings Using High Velocity Oxygen Fuel Spraying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 867: 159132.
- [3] CUI Shuai, ZHAI Hai-min, LI Wen-sheng, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Fe-based Amorphous Coating Prepared by Detonation Spray[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 399: 126096.
- [4] YOON Kyeu-sang, LEE Mirim, FLEURY Eric, et al. Cryogenic Temperature Plasticity of a Bulk Amorphous Alloy[J]. Acta Materialia, 2010, 58(16): 5295-5304.
- [5] ASHBY M F, GREER A L. Metallic Glasses as Structural Materials[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(3): 321-326.
- [6] LI Jin-feng, LIU Xue, ZHAO Shao-fan, et al. Fe-based



- Bulk Amorphous Alloys with Iron Contents as High as 82at. %[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 386: 107-110.
- [7] 张诚. 非晶涂层的制备、结构与性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学: 4-5.  
ZHANG Cheng. Preparation, Structure and Properties of Amorphous Coatings[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology: 4-5.
- [8] 李长久. 热喷涂技术应用及研究进展与挑战[J]. *热喷涂技术*, 2018, 10(4): 1-22.  
LI Chang-jiu. Applications, Research Progresses and Future Challenges of Thermal Spray Technology[J]. *Thermal Spray Technology*, 2018, 10(4): 1-22.
- [9] 李旭强, 李文生, 翟海民, 等. 低温热循环处理 Fe 基非晶粉末对爆炸喷涂涂层摩擦学性能的影响[J]. *表面技术*, 2020, 49(2): 151-157.  
LI Xu-qiang, LI Wen-sheng, ZHAI Hai-min, et al. Effect of Cryogenic Thermal Cycling Treatment of Fe-Based Amorphous Powder on Tribological Properties of Detonation Gun Sprayed Coatings[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(2): 151-157.
- [10] MEGHWAL Ashok, BERNDT Christopher-c, LUZIN Vladimir, et al. Mechanical Performance and Residual Stress of WC-Co Coatings Manufactured by Kinetic Metallization[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 421: 127359.
- [11] SINGH Lakhwinder, CHAWLA Vikas, GREWAL J S. A Review on Detonation Gun Sprayed Coatings[J]. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2012, 11(3): 243-265.
- [12] YUAN Hua-yan, ZHAI Hai-min, LI Wen-sheng, et al. Study of Dry Sliding Wear Behavior of a Fe-Based Amorphous Coating Synthesized by Detonation Spraying on an AZ31B Magnesium Alloy[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021, 30(2): 905-917.
- [13] ZHAI Hai-min, YUAN Hua-yan, LI Wen-sheng, et al. Corrosion Resistance Mechanisms of Detonation Sprayed Fe-based Amorphous Coating on AZ31B Magnesium Alloy[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, 576: 121276.
- [14] LIU Xiao-qing, WU Yao-sha, QIU Zhao-guo, et al. Simultaneously Enhancing Wear and Corrosion Resistance of HVOF-sprayed Fe-based Amorphous Coating from Mo Clad Feedstock[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2022, 302: 117465.
- [15] ZHANG S D, ZHANG W L, WANG S G, et al. Characterisation of Three-dimensional Porosity in an Fe-based Amorphous Coating and Its Correlation with Corrosion Behaviour[J]. *Corrosion Science*, 2015, 93: 211-221.
- [16] BANSAL P, SHIPWAY P H, LEEN S B. Effect of Particle Impact on Residual Stress Development in HVOF Sprayed Coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, 15(4): 570-575.
- [17] GARCÍA-RODRÍGUEZ S, LÓPEZ A J, TORRES B, et al. 316L Stainless Steel Coatings on ZE41 Magnesium Alloy Using HVOF Thermal Spray for Corrosion Protection[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 287: 9-19.
- [18] 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.
- [19] 李青禄, 胡笛川. 因瓦合金的特性及应用前景[J]. *机械管理开发*, 2007(6): 34-35.  
LI Qing-lu, HU Di-chuan. Invar Alloy Characteristics and Application Prospects[J]. *Mechanical Management and Development*, 2007(6): 34-35.
- [20] 陈昀, 李明光, 张艳红, 等. 因瓦合金发展现状及应用前景[J]. *机械研究与应用*, 2009(4): 9-14.  
CHEN Yun, LI Ming-guang, ZHANG Yan-hong, et al. The Development Actuality and Application Prospect of Invar Alloy[J]. *Mechanical Research & Application*, 2009(4): 9-11.
- [21] LI Xu-qiang, ZHAI Hai-min, LI Wen-sheng, et al. Dry Sliding Wear Behaviors of Fe-Based Amorphous Metallic Coating Synthesized by D[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, 537: 120018.
- [22] ZHAI Hai-min, LI Xu-qiang, LI Wen-sheng, et al. Strategy for Improving the Wear-Resistance Properties of Detonation Sprayed Fe-Based Amorphous Coatings by Cryogenic Cycling Treatment[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 410: 126962.
- [23] 刘名涛, 钟喜春, 刘仲武, 等. 等离子喷涂制备 MoSi<sub>2</sub>-CoNiCrAlY 纳米复合涂层的结构与性能[J]. *材料工程*, 2014, 42(5): 17-22.  
LIU Ming-tao, ZHONG Xi-chun, LIU Zhong-wu, et al. Structure and Properties of MoSi<sub>2</sub>-CoNiCrAlY Nano-Composite Coating by Plasma Spraying[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014, 42(5): 17-22.
- [24] WANG Tie-gang, ZHAO Sheng-sheng, HUA Wei-gang, et al. Estimation of Residual Stress and Its Effects on the Mechanical Properties of Detonation Gun Sprayed WC-Co Coatings[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(3): 454-461.
- [25] 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.
- [26] QIU L S, ZHU X D, XU K W. Internal Stress on Adhesion of Hard Coatings Synthesized by Multi-Arc Ion Plating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 332: 267-274.
- [27] LING Li-gong, LUO Lei, LIU Feng-sheng. Effects of Grinding Treatment on Surface Properties and Deformation Microstructure in Alloy 304L[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 408: 126850.