第 36 卷 第 12 期
2000 年 12 月

金属学报
ACTA METALLURGICA SINICA

Vol.36 No.12
December 2000

激光熔覆大厚度 $Fe_{57}Co_8Ni_8Zr_{10}Si_4B_{13}$ 非晶表层及其微结构研究 *

武晓雷 洪友士
(中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室，北京 100080)

摘 要 利用激光熔覆制备出 1.2 mm 厚的 $Fe_{57}Co_8Ni_8Zr_{10}Si_4B_{13}$ 大厚度非晶表层. 用 XRD, EDS, TEM, DSC 及硬度仪对获得的非晶表层进行了多种分析，研究了非晶合金表层的微结构与非晶形成能力. 初步探讨了大厚度非晶表层的形成机制.

关键词 大厚度非晶合金表层，激光熔覆，非晶形成能力，$Fe_{57}Co_8Ni_8Zr_{10}Si_4B_{13}$ 合金

中图法分类号 TG115.21, TG142.7 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2000)12-1244-04

THICK AMORPHOUS $Fe_{57}Co_8Ni_8Zr_{10}Si_4B_{13}$ COATING PREPARED BY LASER CLAD AND ITS MICROSTRUCTURE

WU Xiaolei, HONG Youshi
State Key Lab for Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080
Correspondent: WU Xiaolei, associate professor, Tel: (010)62561834, Fax: (010)62561284, E-mail: xlwu@ccs.imech.ac.cn
Manuscript received 2000-05-13, in revised form 2000-08-17

ABSTRACT An exploratory study was carried out on multicomponent Fe-based alloy surface amorphization by laser clad using a high energy CO_2 laser. A novel Fe-based thick amorphous-alloy (a-alloy) coating, with 1.2 mm maximum thickness, was synthesized for the first time. The nature of the formation of the $Fe_{57}Co_8Ni_8Zr_{10}Si_4B_{13}$ a-alloy was studied using OM, EDS, XRD, TEM, HRTEM and DSC. It was seen that the cooling rate during laser clad is high enough to suppress the epitaxial growth of dendrites in the coating and to form an a-alloy. Both values of supercooled liquid region, ΔT, and reduced glass transition temperature, T_g/T_m, increased with the distance away from the top surface of the layer and the maximum values are 67 K and 0.67, respectively, which show the high thermal stability of the supercooled liquid. The a-alloy coating reveals high hardness of maximum value HV 1120 and superior corrosion resistance.
KEY WORDS thick amorphous coating, laser clad, glass-forming ability, $Fe_{57}Co_8Ni_8Zr_{10}Si_4B_{13}$

材料表面非晶化可显著提高材料表层的综合力学性能和环境服役行为，具有很强的应用背景，还为研究非晶形成机理、组织结构及性能提供了很好条件，因而具有重要意义 [1-3].

早期研究表明，大多数金属和合金的非晶化均需极高的临界冷却速率 (10^5 K/s 以上)，致使非晶三维尺寸受到限制，常以薄带、丝或粉末形式出现. 由于同样原因，激光表面非晶化时非晶层厚度亦很薄 (约几十微米)[4-6]. 90 年代初期 Inoue[7] 和 Johnson[8] 发现新型块体非晶合金并提出其化学成分设计准则，即多组元且主要组元间存在较大的原子尺寸差和很大的负混合焓. 与传统非晶不同，新型块体非晶的过冷液相区及约化非晶转变温度很大；尤为重要的是，多组元化学特征使新型块体非晶具有与传统非晶迥异的微观结构，导致其具有很强的非晶形成能力，使非晶形成的临界冷却速率远低于传统非晶的急冷冷却速率，利用普通工艺方法即可制备直径达几十毫米的长棒状非晶块体，目前已在 Zr, Fe, Ni, Mg, La 及 Ti 基等合金系制备出大块非晶合金. 块体非晶合金具有优异的综合力学、物理等性能，其制备、微结构及性能等方面研究在国内外引起极大重视 [9-15].

* 国家自然科学基金重大项目 19891180、国家杰出青年科学基金项目 19525205 及中国科学院基金项目 KJ951-1-201 资助
收到初稿日期：2000-05-13，收到修改稿日期：2000-08-17
作者简介：武晓雷，男，1965 年生，副研究员，博士

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

本文利用激光表面熔覆方法（冷速为 10^3—10^4 K/s 量级）制备了厚度为毫米量级的 Fe 基大厚度新型非晶表层，同时研究了非晶的微观结构特征与非晶形成能力．与激光制备的传统非晶表层相比，本文在合金成分设计、非晶微结构、非晶形成能力及临界冷却速率等方面均不相同．本文依据新型块体非晶合金的成分设计原则进行激光熔覆合金的成分设计，其多组元的化学成分特征导致优异的非晶形成能力及显著降低的非晶形成冷却速率，从而突破了传统激光制备非晶表层存在的厚度限制．

1　实验材料与方法

基体材料选用 45 钢，试样尺寸为 100 mm×50 mm×50 mm．熔覆合金为均匀混合粉末，成分配比（原子分数，%）$Fe_{57}Co_8Ni_8Zr_{10}Si_4B_{13}$，粉末粒度范围 4—46 μm，纯度范围（质量分数，%）99.5—99.99．将粉末涂于试样表层，厚度为 1.3 mm．利用 10 kW 连续波 CO_2 激光器进行单道熔覆，熔覆参数为：功率 7.25 kW，光束直径 3 mm，扫描速率 50 mm/s．激光熔覆过程在特制试样盒中进行，持续向盒内提供高纯 Ar 气并保持其内部在熔覆时为正压，熔覆前预充 Ar 气 10 min．

利用光学显微镜及 X 射线能量散射谱（EDS）进行表层成分及光学组织分析．为研究熔覆层不同深度的微结构及非晶特性，用慢速金刚石锯（0.3 mm 厚）平行熔覆表面进行逐层超薄切片，薄片厚度 0.1 mm．用 X 射线衍射仪（XRD）、透射电子显微镜（TEM）及差热分析仪（DSC）对薄片试样进行微结构及相变分析．沿熔池深度方向进行显微硬度测试，载荷 200 g．

2　实验结果与讨论

图 1 为熔覆表层 / 基体界面及其附近区域合金元素分布的 EDS 结果，横坐标 0—40 μm 范围为基体与表层的过渡区．可以看出表层中 6 种合金元素分布均匀．

图 2 为激光熔覆表层横截面的光学组织，侵蚀剂为王水．图 2a 为低倍组织，熔覆表层最大厚度为 1.2 mm．图 2b 为表层 / 基体间热影响区的高倍组织，可看出热影响区区中的枝晶生长被抑制在表层界面处，表层其余区域经王水或氢氟酸长时间侵蚀后均未显示任何晶体组织形态特征．此外，表层与基材为良好冶金结合，表层中无裂纹、气孔以及夹杂等缺陷．

图 3 为熔覆表层的 XRD 谱（对应 0.45 mm 深度，该值表示离表层上表面的距离，下同），谱线在 2θ=40°—45° 间有一个弥散非晶峰，不存在任何结晶峰．

图 4 为表层的 TEM 明场像（对应 0.6 mm 深度），既无质量衬度亦无衍射衬度而呈现均匀衬度形貌，右上角的选区电子衍射花样为宽化的漫散晕环．在熔覆表层不同深度范围内进行了多次 XRD 分析及 TEM 观察，获得一致结果．因此，综合图 2b，图 3，4 的实验结果可得出表层组织为单一非晶相．

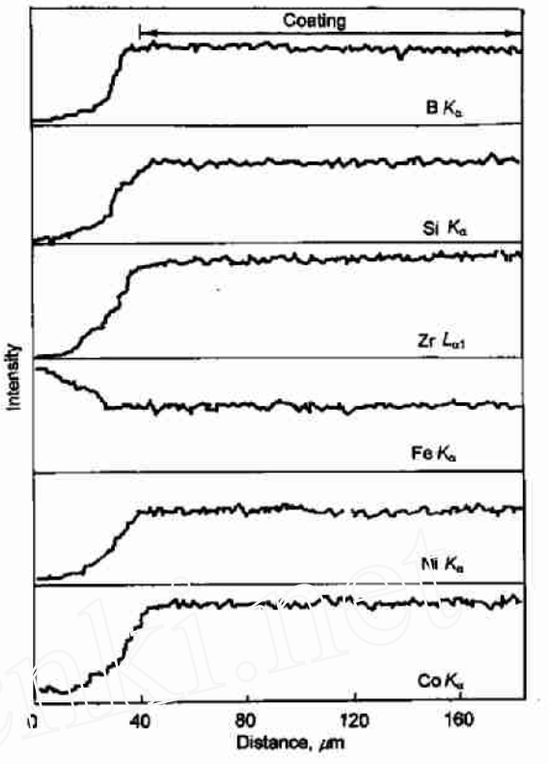

图 1　$Fe_{57}Co_8Ni_8Zr_{10}Si_4B_{13}$ 涂层合金元素沿深度方向的 EDS 分析

Fig.1　Distribution curves of elements in laser cladded $Fe_{57}Co_8Ni_8Zr_{10}Si_{14}B_{13}$ layer along the coating depth using EDS

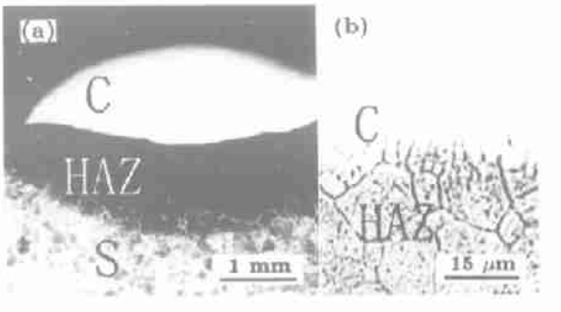

图 2　表层光学形貌横截面像

Fig.2　Optical morphologies of showing $Fe_{57}Co_8Ni_8Zr_{10}Si_4B_{13}$ layer structure (C: coating; HAZ: heat-affected zone; S: substrate)
(a) cross-section
(b) locally magnifiedi image of Fig.2a

图 5 是非晶表层的 DSC 曲线（对应 0.4 mm 深度），图中标出非晶转变温度 T_g 及开始晶化温度 T_x．表 1 列出对应不同表层深度的 T_g，T_x，过冷液相区 $\Delta T = T_g - T_x$，

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

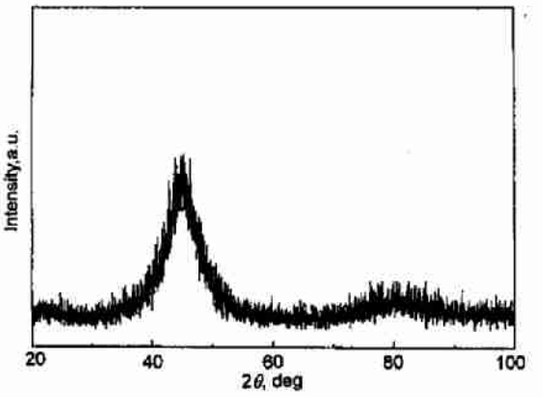

图 3 涂层 X 射线衍射谱

Fig.3 XRD spectrum of the laser cladded $Fe_{57}Co_8Ni_8Zr_{10}Si_4B_{13}$ coating showing the amorphous structure

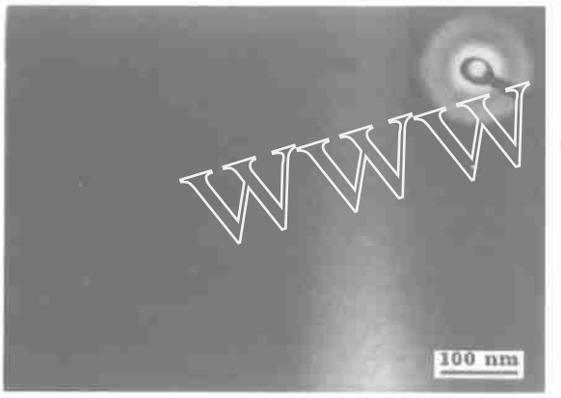

图 4 涂层 TEM 明场像

Fig.4 Bright-field TEM image and EDP of cladded layer showing amorphous structure

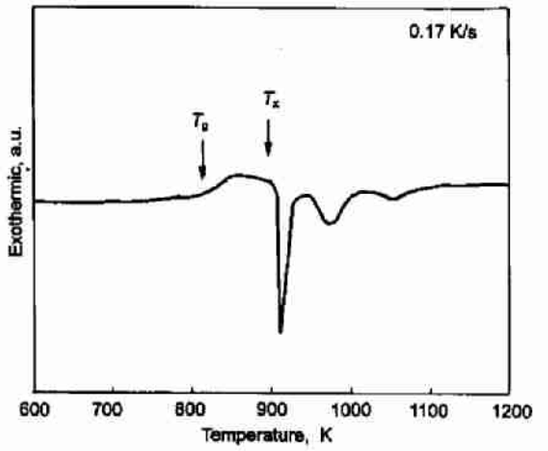

图 5 涂层 DSC 曲线

Fig.5 DSC curve of the coating

熔化温度 T_m 以及约化非晶转变温度 T_g/T_m. 可以看出随距表层上表面距离的减小, T_x 与 ΔT 逐渐增加, 同时 T_m 减小而 T_g/T_m 增加, ΔT 与 T_g/T_m 的最大值分别为 67 K 与 0.67, 与 Inoue 等 [9-11] 获得的 Fe 基大块非晶合金的对应值接近. ΔT 随非晶形成临界冷速的减小而增加, 是非晶形成能力 (GFA) 的重要判据 [7,8,12], 即 ΔT 愈大, 临界冷速愈小, GFA 愈强. 同时, T_g/T_m 增大, 液相粘度随温度降低而增加的速率增大, 粘度增大将抑制原子扩散和结构重排, 阻止平衡相形核与长大, 使 GFA 增大. 因而 DSC 测量结果表明, 表层非晶 GFA 随离上表面距离的减小而增加, 这应是激光制备的大厚度非晶表层所具有的特殊性.

图 6 为非晶表层深度方向的显微硬度分布特征, 每个数据点为 5 个实验数据的平均值. 可以看出非晶表层的硬度呈梯度变化, 最大硬度值为 HV1120.

此外, 还进行了表层的耐腐蚀实验. 表层试样在王水及氢氟酸中浸泡 1 h 后均无失重, 表明非晶表层具有很强的耐腐蚀性能.

结合图 2--4 可得出, 激光熔覆的冷却速率超过了非晶形成的临界冷却速率, 抑制了热影响区中的枝晶生长, 导致表层中形成非晶. 新型大块非晶合金的形成条件为, 多组元且主要组元间具有较大的原子尺寸差和很大的负

表 1 非晶表层不同深度处的 DSC 测量结果

Table 1 DSC results measured at different depths of the coating

D[1)] mm	T_g K	T_x K	ΔT K	T_m K	T_g/T_m
0.2	825	892	67	1231	0.67
0.4	821	883	62	1303	0.63
0.6	820	879	59	1390	0.59

1) D: distance from the top surface of the coating

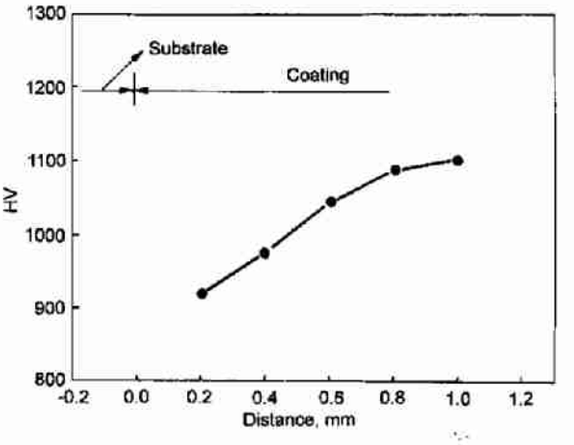

图 6 涂层硬度分布

Fig.6 Hardness distribution in the coating

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

混合焓 [7]. 研究表明多组元非晶合金具有比二元非晶合金更为紧密的堆垛结构 [8], 这是多组元间存在较大的结构尺寸差引起的, 本文中 Fe 基合金为 6 组元, 其中 Zr 原子半径最大而 B 原子半径最小, 二者与 Fe, Ni, Co 的尺寸差均大于 13%, 大的原子尺寸差极易形成紧密无序堆垛, 抑制了合金中长程扩散, 使合金过冷液态具有大的粘滞性而抑制组元重排, 大尺寸差亦提高了液 / 固界面能, 造成结晶相形核与长大困难. 同时在过冷液相区易形成多组元团簇, 使临界晶核尺寸变大, 增加形核难度 [12]. Fe 与 Zr 间大的电负性差导致过渡性的键型变异 [12,13], 形成共价 – 金属混合键, 使原子堆垛无序并稳定化, 原子不易长程迁移而容易形成非晶. 此外, 多组元亦满足非晶形成的 "混乱原则" [16].

非晶为短程有序、长程无序的紧密堆垛结构, 在表层激光快凝过程中, 冷却速率 $v_c = v_s G$(v_s 为凝固速率, G 为固液界面前沿温度梯度) 随表层深度而变化, 导致紧密堆垛结构以及各类偏聚的尺度、密度、种类有很大不同, 导致非平衡程度不同. 冷速愈大, 非晶形成能力愈大, 非平衡程度愈大, ΔT 与 T_g/T_m 愈大. Illekova[17] 对 Zr 基块体非晶合金和快淬薄带进行了热分析和结构研究, 发现二者的短程序程度不同, 即非平衡程度不同. 这种不同不仅可导致非晶合金性能差异, 亦使晶化过程及晶化相结构发生变化.

3 结论

(1) 激光表面熔覆法可制备 $Fe_{57}Co_8Ni_8Zr_{10}Si_4B_{13}$ 大厚度非晶表层, 非晶层最大厚度为 1.2 mm, 非晶层与基体结合良好.

(2) 激光熔覆的冷却速率大于该合金非晶形成临界冷却速率, 抑制了热影响区中枝晶生长, 大厚度非晶合金的形成与多组元且主要组元间具有较大的原子尺寸差和大的负混合焓有关.

(3) 随距表层上表面距离的减小、 T_x 与 ΔT 逐渐增加, 同时 T_m 减小而 T_g/T_m 增加. 该合金的 ΔT 与 T_g/T_m 的最大值分别为 67 K 与 0.67, 表明表层非晶结构存在非平衡程度的差异.

(4) 大厚度 $Fe_{57}Co_8Ni_8Zr_{10}Si_4B_{13}$ 非晶层具有极高显微硬度及优异的耐腐蚀性.

参考文献

[1] Cahn R W. *Nature*, 1976; 260: 285

[2] von Allmen M. *Top Appl Phys*, 1983; 53: 261

[3] Wu X L, Hong Y S. *Trans Met Heat Treat*, 2000; 21: in press
(武晓雷, 洪友士. 金属热处理学报, 2000; 21: 待发表)

[4] Morris D G. *Mater Sci Eng*, 1988; 97A: 177

[5] Wang W K, Lobb C J, Spaepen F. *Mater Sci Eng*, 1988; 98A: 325

[6] Hirose F, Takagi M, Mori H, Kitoh Y, Imura T. *Jpn J Appl Phys*, 1992; 31: 3940

[7] Inoue A. *Mater Trans JIM*, 1995; 36: 866

[8] Johnson W L. *Mater Sci Forum*, 1996; 35: 225

[9] Inoue A, Gook J S. *Mater Trans JIM*, 1996; 37: 32

[10] Inoue A, Zhang T, Itoi T, Takeuchi A. *Mater Trans JIM*, 1997; 38: 359

[11] Inoue A, Miyauchi Y, Makino A, Masumoto T. *Mater Trans JIM*, 1996; 37: 78

[12] Wang W H, Wei Q, Friedrich S, Macht M P, Wanderka N, Wollenberger H. *Appl Phys Lett*, 1997; 71: 1053

[13] Wang W H, Wang W K, Bai H Y. *Sci Chin*, 1998; 28A: 443
(汪卫华, 王文魁, 白海洋. 中国科学, 1998; 28A: 443)

[14] He G, Bian Z, Chen G L. *Mater Sci Eng*, 2000; 279A: 237

[15] He G, Bian Z, Chen G L. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 458
(何　国, 边　赞, 陈国良. 金属学报, 1999; 35: 458)

[16] Greer A L. *Nature*, 1993; 366: 303

[17] Illekova E, Jergel M, Duhaj P, Inoue A. *Mater Sci Eng*, 1997; 226–228A: 388

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net