



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1997765 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200580022559. 3

(22) 申请日 2005. 05. 02

(30) 优先权数据

10/841, 873 2004. 05. 06 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 01. 04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/015365 2005. 05. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02005/116286 EN 2005. 12. 08

(73) 专利权人 巴特尔能源联合有限责任公司

地址 美国爱达荷州

(72) 发明人 D·J·布拉纳甘

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 刘冬 段晓玲

(51) Int. Cl.

C22C 45/02(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4133679 A, 1979. 01. 09, 全文.

US 5032469 A, 1991. 07. 16, 全文.

CN 1093960 A, 1994. 10. 26, 全文.

US 4210443 A, 1980. 07. 01, 全文.

US 4606977 A, 1986. 08. 19, 全文.

审查员 陈大洲

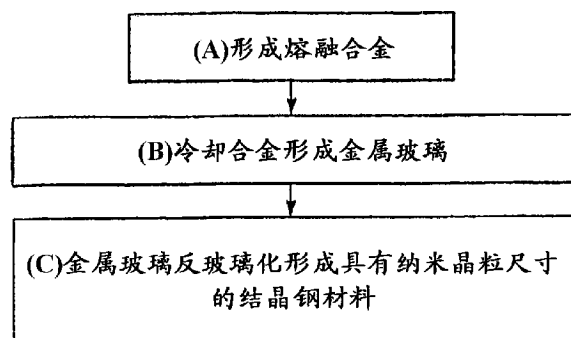
权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 17 页

(54) 发明名称

在基体上形成硬化表面的方法

(57) 摘要

本发明包括一种形成金属涂层的方法。金属玻璃涂层在金属基体上形成。在涂层形成之后,至少一部份金属玻璃可转变成具有纳米晶粒尺寸的结晶材料。该方法的步骤如图 1 中所示。本发明也包含含金属玻璃的金属涂层。此外,本发明包含含晶态金属材料的金属涂层,且至少一些晶态金属材料具有纳米晶粒尺寸。



1. 一种在基体上形成硬化表面的方法,所述方法包括:

提供基体;和

形成熔合金并冷却所述合金,在所述基体上形成金属玻璃涂层,该形成包括形成连续堆积的金属玻璃层,所述金属玻璃涂层的硬度至少约 9.2GPa,并包含由以下元素组成的合金:至少 50%的铁;由以下的元素组成的第二组的至少一种元素:Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Al、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu;以及

由以下的元素组成的第一组的至少一种元素:B、C、N、O、P 和 S,

但必定包括 B 和 P 之一或两者,和 Mo 和 W 之一或两者。

2. 一种在基体上形成硬化表面的方法,所述方法包括:

提供基体;和

形成熔合金并冷却所述合金,在所述基体上形成金属玻璃涂层,所述金属玻璃涂层具有至少约 9.2GPa 的第一硬度,该金属玻璃由以下元素组成:至少 50%的铁;由以下的元素组成的第二组的至少一种元素:Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Al、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu;以及

由以下的元素组成的第一组的至少一种元素:B、C、N、O、P 和 S,

但必定包括 B 和 P 之一或两者;以及

将至少一部分金属玻璃涂层转变成结晶材料,该结晶材料具有纳米晶粒的尺寸和至少约 9.2GPa 的第二硬度。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述基体为金属材料。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述基体为陶瓷材料。

5. 权利要求 2 的方法,其中所述第一硬度至少约 10.0GPa。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述金属玻璃涂层以等离子喷涂涂覆至所述基体上。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述形成金属玻璃涂层包括将金属玻璃材料的雾化粉末涂覆在所述基体上。

8. 权利要求 2 的方法,其中所述形成金属玻璃涂层包括形成连续堆积的连续层。

9. 权利要求 2 的方法,其中所述转变包括将所述金属玻璃加热至高于所述金属玻璃的结晶温度。

10. 权利要求 9 的方法,其中所述加热包括加热至至少约 600°C 的温度,并低于所述金属玻璃的熔化温度。

11. 权利要求 2 的方法,其中所述第二硬度至少约 10.0GPa。

12. 权利要求 2 的方法,其中所述金属玻璃涂层通过等离子喷涂系统涂覆至所述基体。

13. 权利要求 2 的方法,其中所述形成硬化表面包括将金属玻璃材料的雾化粉末涂覆在所述基体上。

14. 权利要求 1 的方法,其中所述第二组由 Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu。

15. 权利要求 2 的方法,其中所述第二组由 Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu。

在基体上形成硬化表面的方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2004 年 5 月 6 日提交的题为“在基体上形成硬化表面的方法”的美国非临时申请 10/841,873 的权益,该申请通过引用而整体结合到本文中。

[0003] 发明的起始协议

[0004] 依照美国能源部与 Battelle Energy Alliance, LLC 之间的第 DE-AC07-99ID 13727 号合同与第 DE-AC07-05ID14517 号合同,美国政府具有本发明中的某些权益。

技术领域

[0005] 本发明涉及金属涂层和形成金属涂层的方法。

[0006] 发明背景

[0007] 钢为金属合金,可具有特别的强度特性,因此通常用于强度必需或有利的结构中。例如,钢可用于建筑结构、工具、发动机元件的骨架支持物和现代武器的防护屏障。

[0008] 钢的组成根据合金的应用而改变。为了说明下面的公开内容和权力要求目的,“钢”定义为任何铁-基合金,其中其它单一元素(除铁外)存在的量不超过 30%重量,铁的含量至少为 55%重量,碳的含量限制在最大 2%重量。除铁之外,钢合金可掺入如锰、镍、铬、钼和 / 或钒。钢合金也可掺入碳、硅、磷和 / 或硫。然而,如果磷、碳、硫和硅存在的量大于几个百分率,则会损害总的钢品质。因此,钢一般包含少量的磷、碳、硫和硅。

[0009] 钢包含规则排列的原子,以规则堆积排列的方式形成三维晶格,从而确定钢的内部结构。常规钢合金的内部结构(有时称“微观结构”)总是为金属和多晶(由许多晶粒组成)。

[0010] 钢一般通过冷却熔化的合金而形成。冷却的速度将决定合金是冷却形成主要包含晶粒的内部结构,还是在少数情况下形成主要为无定形(所称的金属玻璃)的结构。一般,已发现如果冷却进展缓慢(即速度小于约 10^4K/s),会出现大尺寸的晶粒,然而如果冷却进展迅速(即速度大于或等于约 10^4K/s),则形成微晶的内部晶粒结构,或者在特别少数的情情况下形成无定形金属玻璃。当合金迅速冷却时,熔化合金的特定组成通常决定合金固化形成微晶粒结构还是无定形玻璃。也注意到:近来已发现在相对低的冷却速度(冷却速度为 10K/s 数量级),特定合金组成(非铁-基)可导致微观晶粒形成,或者金属玻璃形成。

[0011] 微晶粒内部结构和金属玻璃内部结构可具有在钢特定应用中所描述的特性。在一些应用中,金属玻璃的无定形特性可提供所需性质。例如,一些玻璃可具有特别高的强度和硬度。在其它应用中,优选微晶粒结构的特定性质。如果优选晶粒结构的性质,这些性质常常会通过减小晶粒的尺寸而得到改善。例如,通过减小晶粒尺寸至纳米晶粒(即晶粒的尺寸为 10^{-9} 米数量级)常常可改善微晶粒(即晶粒的尺寸为 10^{-6} 米数量级)所需的性质。通常形成纳米尺寸的晶粒比形成微晶尺寸的晶粒更难。因此,需要开发形成纳米尺寸晶粒钢材料的改进方法。此外,由于常常需要具有金属玻璃结构,因此也需要开发形成金属玻璃的方法。

[0012] 发明概述

[0013] 一方面,本发明包含一种形成金属涂层的方法。在金属基体上形成金属玻璃涂层。在形成涂层之后,至少一部分金属玻璃可转化成具有纳米晶粒尺寸的结晶材料。

[0014] 另一方面,本发明包含含金属玻璃的金属涂层。

[0015] 还另一方面,本发明包含含晶态金属材料的金属涂层,至少一些晶态金属材料具有纳米晶粒尺寸。

[0016] 附图简述

[0017] 本发明的优选实施方案结合如下附图进行描述。

[0018] 图 1 为本发明所包括方法的流程框图。

[0019] 图 2 为按本发明方法处理的管状物的透视示意图。

[0020] 图 3 为本发明所包括处理方法初始步骤的金属材料基体的部分截面示意图。

[0021] 图 4 为图 3 片段在图 3 步骤后加工步骤的示意图。

[0022] 图 5 为图 3 片段在图 4 步骤后加工步骤的示意图。

[0023] 图 6 为图 3 片段在图 5 步骤后加工步骤的示意图。

[0024] 图 7 为按本发明方法,由含 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的组合物形成的金属玻璃带的光学显微图。

[0025] 图 8 为按本发明方法,由含 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的组合物形成的气体雾化粉末颗粒的截面扫描电子显微镜显微图。

[0026] 图 9 为说明按本发明方法制备带的差热分析扫描结果的图。该带由含 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的组合物制备。于 550°C 发生放热的玻璃态向晶态转变,于 $1,150^\circ\text{C}$ 发生吸热的固态向熔融液态转变。

[0027] 图 10 为按本发明方法制备的含组合物 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的钢合金 TEM 显微图,其已于 650°C 热处理一小时。可见纳米级的纳米复合材料的微观结构,相尺寸为 1-75 纳米。

[0028] 图 11 说明不同金属合金的维氏硬度。具体地说,该图比较了 DAR1 ($\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$) 与 DAR20 ($\text{Fe}_{64}\text{Ti}_3\text{Cr}_5\text{Mo}_2\text{B}_{16}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_2\text{La}_2$)。硬度按热处理温度的函数进行比较。

[0029] 图 12 显示使用金刚石棱锥压痕器进行维氏硬度测试的实例。具体地说,图的上部分显示相对于气体雾化粉末颗粒的测试,下部分显示用于熔纺 (melt-spun) 带的测试。该测试组合物为 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 。

[0030] 图 13 为已等离子喷涂至不锈钢基体上的钢组合物的光学显微图。等离子喷涂的钢组合物包含 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 。图 9(a) 的上部分为喷涂材料的横截面图,下部分 (b) 显示涂覆材料的上表面。

[0031] 图 14 说明具有自由表面、等离子喷涂沉积物的 x-射线衍射扫描图。该等离子喷涂的组合物为 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 。

[0032] 图 15 显示图 14 的等离子喷涂组合物的 x-射线衍射扫描图,并说明基体表面的结构。

[0033] 图 16 显示喷涂销盘法 (Pin on Disk) 测试的摩擦系数对转数 (number of turns) 的图。供试涂料为 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 。应注意虽然最初摩擦力低,但是 Si_3N_4 沉积累积引起摩擦力增大。(Si_3N_4 本身的滑动摩擦力为 0.8)。

[0034] 图 17 为在销盘法测试 2,000 循环之后,刚喷涂 (as-sprayed) 的钢基体上“磨

损-槽 (wear-groove) ”的曲线图。如图所示,不是在钢基体上形成槽, Si_3N_4 磨损并将材料沉积在基体上。供试组合物为 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 。

[0035] 图 18 为 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$ 刚旋涂带 (as-spun ribbon) 的光学显微图。合金具有高的延展性,可剧烈弯曲而不会断裂。

[0036] 图 19 说明由 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{Al}_4$ (上图) 和 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ (下图) 差热分析所得数据。该曲线图显示玻璃态向晶态转变以及供试合金的熔化温度。

[0037] 图 20 显示各种合金差热分析测量的峰结晶温度。具体地说,图 20 显示的合金中,1 代表 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$; 2 代表 $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_{83}\text{B}_{17}$; 3 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 4 代表 $(\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_{83}\text{B}_{17}$; 5 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 6 代表 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 7 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Mo}_{0.05})_{83}\text{B}_{17}$; 8 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{C}_4$; 9 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Si}_4$; 10 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Al}_4$; 11 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Al}_4\text{C}_4$; 12 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4$; 13 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{Al}_4$; 14 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4\text{Al}_4$; 15 代表 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 16 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{B}_{17}\text{Al}_7$; 17 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$; 18 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$ 及 19 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{80}\text{B}_{20}$ 。

[0038] 图 21 说明本发明包括的各种合金通过差示扫描量热法测定的结晶焓。具体地说,图 21 显示的合金中,1 代表 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$; 2 代表 $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_{83}\text{B}_{17}$; 3 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 4 代表 $(\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_{83}\text{B}_{17}$; 5 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 6 代表 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 7 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Mo}_{0.05})_{83}\text{B}_{17}$; 8 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{C}_4$; 9 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Si}_4$; 10 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Al}_4$; 11 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Al}_4\text{C}_4$; 12 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4$; 13 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{Al}_4$; 14 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4\text{Al}_4$; 15 代表 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 16 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{B}_{17}\text{Al}_7$; 17 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$; 18 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$ 及 19 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{80}\text{B}_{20}$ 。

[0039] 图 22 为本发明包括各种合金的玻璃态向晶态转变的转变速度图。具体地说,图 22 显示的合金中,1 代表 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$; 2 代表 $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_{83}\text{B}_{17}$; 3 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 4 代表 $(\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_{83}\text{B}_{17}$; 5 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 6 代表 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 7 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Mo}_{0.05})_{83}\text{B}_{17}$; 8 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{C}_4$; 9 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Si}_4$; 10 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Al}_4$; 11 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Al}_4\text{C}_4$; 12 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4$; 13 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{Al}_4$; 14 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4\text{Al}_4$; 15 代表 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 16 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{B}_{17}\text{Al}_7$; 17 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$; 18 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$ 及 19 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{80}\text{B}_{20}$ 。

[0040] 图 23 说明本发明所包括各种合金通过差热分析测定的峰熔化温度。具体地说,图 23 显示的合金中,1 代表 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$; 2 代表 $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_{83}\text{B}_{17}$; 3 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 4 代表 $(\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_{83}\text{B}_{17}$; 5 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 6 代表 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 7 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Mo}_{0.05})_{83}\text{B}_{17}$; 8 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{C}_4$; 9 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Si}_4$; 10 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Al}_4$; 11 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Al}_4\text{C}_4$; 12 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4$; 13 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{Al}_4$; 14 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4\text{Al}_4$; 15 代表 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$; 16 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{B}_{17}\text{Al}_7$; 17 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$; 18 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$ 及 19 代表 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{80}\text{B}_{20}$ 。

[0041] 优选实施方案的详述

[0042] 本发明包括形成具有纳米晶体级复合材料微观结构的钢材料的方法以及利用该钢材料的方法,也包括钢材料组合物。本发明包括的方法一般参考图 1 的流程框图进行描述。在最初的步骤 (A) 形成熔化合金。这些合金包含钢组合物。示例性合金包含至少 50% Fe 和至少一种选自以下的元素:Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Al、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu;以及至少一种选自以下的元素:B、C、N、O、P 和 S。在本发明的具体方面,合金将是具有超细晶粒的磁性合金,具有下式表示的组合物: $Fe(100-x-y)M(x)B(y)$ (原子百分率),其中 M 表示选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Mo、Ta、Cr、W 和 Mn 的至少一种元素,其中 $15 \geq x \geq 4$, $25 \geq y \geq 2$ 且 $35 \geq (x+y) \geq 7$ 。也优选至少 50% 的合金结构被平均尺寸为 1000 \AA 或更小的晶粒占据,晶粒基于体心立方 (bcc) 结构计。合金还可包含 X(Si、Ge、P、Ga 等) 和 / 或 T(Au、Co、Ni 等)。

[0043] 本发明合金优选包含少于 11 种元素,可更优选包含少于 7 种元素。此外,合金可包含少于 5 种元素。在组合物中具有较少元素的优势为:在形成该材料中如果使用较少组分则更容易再生材料。一般,本发明合金在它们的组合物中具有四至六种元素。这些元素中有铁;铬,含铬可以抗腐蚀;硼和 / 或磷,含硼和 / 或磷可以产生特定的玻璃化转变温度;以及钼和钨之一或两者,含钼和钨之一或两者可以增强硬度。

[0044] 本发明方法中可利用的示例性合金为: $(Fe_{0.85}Cr_{0.15})_{83}B_{17}$ 、 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{83}B_{17}$ 、 $(Fe_{0.75}Cr_{0.25})_{83}B_{17}$ 、 $(Fe_{0.8}Mo_{0.2})_{83}B_{17}$ 、 $(Fe_{0.6}Co_{0.2}Cr_{0.2})_{83}B_{17}$ 、 $(Fe_{0.8}Cr_{0.15}Mo_{0.05})_{83}B_{17}$ 、 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{79}B_{17}C_4$ 、 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{79}B_{17}Si_4$ 、 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{79}B_{17}Al_4$ 、 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}B_{17}Al_4C_4$ 、 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}B_{17}Si_4C_4$ 、 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}B_{17}Si_4Al_4$ 、 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{71}B_{17}Si_4C_4Al_4$ 、 $(Fe_{0.7}Co_{0.1}Cr_{0.2})_{83}B_{17}$ 、 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{76}B_{17}Al_7$ 、 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{79}B_{17}W_2C_2$ 、 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{81}B_{17}W_2$ 和 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{80}B_{20}$ 。

[0045] 例如,于氩气氛下通过熔化组合物可形成步骤 (A) 的合金。

[0046] 在图 1 的步骤 (B) 中,冷却合金形成金属玻璃。该冷却一般包含至少约 10^4 K/s 的速度,该速度根据熔化合金的特定组合物而改变。通过一些不同的加工方法可完成冷却,包括如熔纺 (melt-spinning)、气体雾化、离心雾化、水雾化和喷溅急冷 (splat quenching)。通过如热等静压 (hipping)、热压、热挤出、粉末辊压、粉末锻造和动态压缩使粉末固化。在示例性方法中,通过离心雾化完成冷却步骤 (B)。优选熔体流留在离心杯并被高压氩气撞击以促进快速冷却 (大于 10^5 K/s)。氩气可收集、纯化和再利用。离心杯的旋转速度优选为约 40,000RPM,可调节该速度以制备平均尺寸约 25 微米的细粉。

[0047] 参照图 1 的步骤 (C),使步骤 (B) 的金属玻璃反玻璃化,形成具有纳米晶粒尺寸的结晶钢材料。通过将金属玻璃加热至约 600°C 至小于合金的熔化温度,可完成该反玻璃化。该加热使固态相改变,其中金属玻璃的无定形相转变成一个或多个晶态固相。从步骤 (B) 无定形前体发生的固态反玻璃化,使整个金属玻璃发生均一的成核化,在玻璃中形成纳米晶粒。通过反玻璃化形成的金属基体微观结构可包含钢基体 (铁溶解在空隙中) 以及陶瓷析出物 (过渡金属碳化物、硼化物、硅化物等) 的均匀混合物。与较大尺寸的晶粒或金属玻璃比较,纳米晶体级金属基体组合物晶粒结构具有改善的机械特性组合。这些改善的机械特性可包括如高强度和结合显著延展性的高硬度。

[0048] 金属玻璃反玻璃化所采用的特定温度可根据玻璃中采用的特定合金和应用的特定时间而改变。

[0049] 步骤 (C) 的反玻璃化金属材料的后处理可包括表面处理,仅用于将材料表面转变

成金属玻璃。示例性表面处理技术为高压和低压等离子喷涂、高速氧燃料火焰喷涂和喷涂成型。等离子喷涂可用等离子喷涂系统完成。例如,后处理可改善抗腐蚀性并降低钢材料的磨擦系数。因此,将至少结晶钢材料表面处理,将该表面转变成金属玻璃是有利的。应注意:金属玻璃涂层也可提供优于现有如铬、镍和锡喷镀涂层的益处,因为金属玻璃涂层可以更便宜,而且可以在表面与金属基础之间提供更好的金属粘合。

[0050] 参考图 2,该图举例说明本发明具体实施方案的应用。具体地说,图 2 说明用熔融金属材料 52 喷涂的金属管状物 50。熔融金属材料 52 从喷涂装置 54 喷涂,且可包含如一种或多种上述示例性本发明合金。通过于氩气氛下熔合金组合物,且随后离心雾化合金组合物可形成熔融金属。当熔体流离开离心杯时,它可被高压氩气撞击,从而形成固化金属合金材料的细粉,该细粉的平均尺寸为约 25 微米。细粉可加入等离子体(高压或低压)系统中,其中细粉被转化成液体喷料,将其喷涂至金属鼓 50 的内部和外部。在特定的应用中,鼓 50 包含钢鼓如 55 加仑的钢鼓。应注意,粉末暴露于等离子体时可完全或可能不完全熔化,可以连续的涂层沉积在管状物 50 表面内和其上。在任一情况中,喷涂至鼓 50 上和内的金属材料 52 迅速冷却,形成金属玻璃。随后可于等于或大于 600°C 的温度下,将鼓 50 热处理,使金属玻璃反玻璃化。

[0051] 由材料 52 在管状物 50 上和内形成的金属结构可具有比不锈钢更好的抗腐蚀性。例如,可利用鼓 50 储藏腐蚀性材料和其他危险材料如核废料。如果材料 52 的表面用金属玻璃涂覆,可获得与金属玻璃相关的抗腐蚀性和低磨擦系数特性。

[0052] 图 3-6 说明本发明另一个实施方案的应用。参考图 3,该图提供金属基体 100。该基体可包含如一种或多种上述示例性本发明合金。

[0053] 参考图 4,使用喷涂器 104 将金属熔体 102 喷涂至基体 100 上。熔体 102 可包含如含一种或多种下述组合物的熔合金: $(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_{83}\text{B}_{17}$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$ 、 $(\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_{83}\text{B}_{17}$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$ 、 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Mo}_{0.05})_{83}\text{B}_{17}$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{C}_4$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Si}_4$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Al}_4$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Al}_4\text{C}_4$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{Al}_4$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4\text{Al}_4$ 、 $(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{B}_{17}\text{Al}_7$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$ 、 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$ 和 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{80}\text{B}_{20}$ 。除了熔融形式,材料 102 也可包含被加热至足够粘合至金属层 100 的温度的粉末材料。

[0054] 材料 102 沉积在基体 100 上形成层 106。材料 102 也加热材料 100 的暴露表面,形成材料 100 的热处理部分 108。如果材料 100 包含金属玻璃,热处理部分 108 可包含反玻璃化的材料。具体地说,如果在将层 100 表面加热至大于 600°C 的温度下形成层 106,该加热可将暴露于该温度的材料 100 部分反玻璃化。在特定应用中,大于 600°C 的温度可完全渗透入基体 100 中,对材料 100 的整个厚度进行热处理。喷嘴 104 优选耐受该温度和材料 102 的组合物。

[0055] 参考图 5,说明在基体 100 的整个表面已形成层 106 之后的基体 100。热处理部分 108 可延伸至基体 100 的整个表面。在特定的实施方案中,层 106 可以金属玻璃形成。

[0056] 参考图 6,图 4 中例举类型的随后处理可用于形成多个热处理层 120 和暴露的外表面层 124。注意,较低热处理层 120 之一为之前的层 106。在层 106 上随后形成的另一个金属玻璃层具有热处理的整个层 106。在其中层 106 包含金属玻璃的特定实施方案中,该热处理可将层 106 反玻璃化。因此,热处理的层 120 可包含反玻璃化的金属层。在本发明的替

代方法中,层 106 和 120 的每一层可以金属玻璃沉积,且在沉积于保持层 120 期间可以保持金属玻璃形式。然后,如果需要,可热处理一些或所有沉积层,使层 106 和 120 限定的涂层至少部分反玻璃化。

[0057] 最外层 124 可进行或不进行热处理,可包含金属玻璃。因此,本发明方法能在层 100 上形成外部涂层,所述外部涂层包含反玻璃化的金属层 120 和最外的金属玻璃表面 124。

[0058] 参考图 3-6 描述的方法可用于许多应用,包括军用。具体地说,装甲可由材料 100 形成。如果装甲被刺穿或破裂,可用图 3-6 的方法修补装甲并在装甲削弱的区域有效地构造金属外壳。可调整喷涂装置 104 以用于战场状况。

[0059] 除了上述应用之外,本发明材料也可以粉末用于表面涂饰(即机械喷砂处理)和表面处理如喷丸加工。

[0060] 可认为本发明为用于形成一类新的称为反玻璃化纳米复合材料(DNC)钢的方法,DNC 钢定义为通过将钢经固态-固态转化(具体地说为玻璃反玻璃化)处理,开发的具有主要为纳米级(小于 100 纳米)微观结构晶粒尺寸的钢。合金被开发为具有低冷却速度(小于 10^6K/s)以形成金属玻璃,因此当通过冷表面(如熔纺、飞溅急冷等)或雾化(气体、水、离心等)的方法迅速固化时,合金组合物形成金属玻璃。玻璃用作前体阶段,随后通过高于合金的结晶温度加热,发生玻璃反玻璃化转变,来处理合金。由于玻璃中均匀的晶核化,加上高成核频率,因此很少有时间用于晶粒生长过程,结果形成纳米级的纳米复合材料微观结构(即晶粒)。纳米复合材料微观结构可导致材料比常规钢合金在硬度和强度上显著增强。

[0061] 本文描述的最初研究显示,按本发明方法形成的 DNC 钢具有超强的硬度和抗磨性,可以潜在地用于任何应用,包括滑动、滚动或旋转。此外,最初研究已经显示,未润滑 DNC 钢的表面具有异常低的摩擦系数(在润滑钢的范围内),这在减少磨损抗性、摩擦能量损耗和移动表面之间发热中为有利特性。这可允许 DNC 钢用于无润滑应用,也可用作故障保险机械装置在某些应用故障之前留出额外时间,如在其中特别容易失去润滑的汽油机或柴油机中。相对于由常规钢合金形成的部分,DNC 钢的高抗磨性加上低摩擦力可延长由 DNC 钢形成部分的寿命。这样可大大节省操作能量以及与零件替换、修补、维护和停机时间相关的费用。利用本发明 DNC 钢的示例性应用包括轴承、炮管表面、支承轴颈、液压缸连杆、机轴、活塞、汽缸套、齿轮、凸轮轴、万向接头、阀门、gun breach boxes、火箭发射装置管道和坦克齿轮箱。

[0062] 不同于依靠固态类低共熔体转化($\gamma_{\text{sol}} = \alpha_{\text{sol}} + \text{Fe}_3\text{C}$)处理的常规钢合金,DNC 钢利用不同的方法,特别是利用通过固态/固态玻璃反玻璃化转变的方法。已形成的 DNC 钢合金具有特别低的冷却速度(10^3K/s 至 10^5K/s),以便金属玻璃形成。这使得在通过冷表面或雾化方法迅速固化期间,可产生金属玻璃结构。

[0063] 图 7 和 8 中分别显示 DNC 钢熔纺带和气体雾化粉末的实例。通过这些迅速固化处理的方法可形成金属玻璃结构。通过高于结晶温度加热,可将玻璃前体反玻璃化成纳米级复合材料微观结构。

[0064] 图 9 中显示刚旋涂 DNC 钢的差热分析扫描图。玻璃结晶温度一般在 750K 至 900K 间变化,转变焓为 -75J/g 至 -200J/g ,本发明所包括合金(如图 20-23 所描述)的熔化温度

为 1, 375K 至 1, 500K。因为在本发明合金结晶期间的均匀晶核形成及非常高的成核频率, 所以在临近晶粒间碰撞之前用于晶粒生长的时间很少, 从而形成纳米级的纳米复合材料微观结构。单个相尺寸可在 1-75 纳米之间变化, 比由常规铸造或甚至迅速固化制备的常规钢更细。当微观结构减小至纳米级水平时, 材料中高百分率 (约 30%) 的原子可与晶界缔合, 高密度的二维缺陷界面 (如晶界中的相) 存在于微观结构中。图 10 中显示了显示纳米级纳米复合材料微观结构的反玻璃化带的微观结构。纳米结构导致形成极高的强度和硬度, 比常规钢或其他金属基合金中发现的显著更高。

[0065] 玻璃的硬度和反玻璃化 DNC 钢的硬度已使用纳米压痕器和维氏显微硬度测试法测定, 发现两种方法之间有极好的一致性。对刚雾化 (as-atomized) 且热处理过筛 (10-20 微米和 75-100 微米) 的气体雾化 $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5Si_1Al_4$ 合金颗粒, 使用 Berkovich 压痕器进行专门的纳米压痕器测试, 为进入颗粒深度的函数。发现弹性模量高达 300GPa, 这比常规钢 (通常具有 200GPa 至 220GPa 的弹性模量) 高约 50%。这意味着粘结强度增强了, 其可为有利的结果, 因为它使得在施加高弹性负荷期间可维持紧公差, 也可具有与抗磨性相关的其它益处。也发现硬度非常高, 大于 15GPa, 比常规金属材料更硬。可用于本发明方法形成硬材料的各种组合物实例显示在表 1 中。参看表, 各种组合物给出参考名 (具体地说, 它们称为合金 DARX), 以对本文中组合物的引用进行简化。表 2 对比各种材料与合金 DAR1 的硬度。

[0066] 表 1

[0067] DNC 合金组合物

[0068]

合金	组合物
DAR1	$Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5Si_1Al_4$
DAR2	$(Fe_{0.85}Cr_{0.15})_{83}B_{17}$
DAR3	$(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{83}B_{17}$
DAR4	$(Fe_{0.75}Cr_{0.25})_{83}B_{17}$
DAR5	$(Fe_{0.8}Mo_{0.2})_{83}B_{17}$
DAR6	$(Fe_{0.6}Co_{0.2}Cr_{0.2})_{83}B_{17}$
DAR7	$(Fe_{0.8}Cr_{0.15}Mo_{0.05})_{83}B_{17}$
DAR8	$(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{79}B_{17}C_4$
DAR9	$(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{79}B_{17}Si_4$
DAR10	$(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{79}B_{17}Al_4$

DAR11	$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Al}_4\text{C}_4$
DAR12	$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4$
DAR13	$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{Al}_4$
DAR14	$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4\text{Al}_4$
DAR15	$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$
DAR16	$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{B}_{17}\text{Al}_7$
DAR17	$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$
DAR18	$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$
DAR19	$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{80}\text{B}_{20}$
DAR20	$\text{Fe}_{64}\text{Ti}_3\text{Cr}_5\text{Mo}_2\text{B}_{16}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_2\text{La}_2$

[0069] 表 2

[0070] 金属材料实例的硬度

[0071]

材料	硬度
18Cr-10Ni 奥氏体 (austenitic) 不锈钢	1.5GPa
0.74 普通碳钢	4.9GPa
4340 超高强度钢	5.5GPa
T5W 工具钢	7.5GPa
90WC-10Co 硬质合金	10.1GPa
$\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ (DAR1)	15.5GPa

[0072] 从 DAR1 测定的硬度,可估算 DNC 钢的屈服强度为 725ksi,这显著高于常规钢 (150ksi) 或超高强度钢 (220ksi)。如果充分发挥可塑性,估算屈服强度可为硬度的 1/3。这给予 DNC 钢 $0.65 \times 10^6 \text{M}$ 的比强度,使得该材料在轻重量应用上可作为 Al 的替代材料。在大的和小的热粉末之间几乎没有发现硬度差异,表明获得独立于粉末尺寸的相似微观结构。应注意,本文描述的硬度测试是相对于材料 DAR1 ($\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$) 的,该材料并非本发明的优选材料。相反,本发明的优选材料会具有较少的元素,如表 1 中所列的 DAR2 至 DAR19。

[0073] 在图 11 中比较了本发明的优选材料 (特别是 DAR20) 与 DAR1。具体地说,对于刚

雾化合金,对 75 微米至 100 微米的粉末尺寸部分,用 100 克负荷进行维氏显微硬度测量,显微硬度也为热处理温度的函数。供试合金具有 10.1GPa 至 16.0GPa 维氏硬度的超强硬度。图 12 中显示金刚石棱锥在熔纺带和气体雾化粉末颗粒上压痕的实例。尽管 Rockwell C 是钢最常见的硬度测量方法,但它不可用于目前的情况,因为本发明合金的超强硬度(超出 Rockwell C 测量范围)。注意,9.2GPa 的维氏硬度值相当于 68 Rockwell C。再参考图 11,注意到在随后的热处理之后,刚雾化状态的本发明合金很少发生硬度改变。这可能很重要,因为这意味着在固化期间直接获得最优的微观结构,并且该最优结构对高温(至少 850℃,如图 11 中所示)稳定。

[0074] DNC 钢包含元素的多种组合,导致相对较低的熔点(一般约 1,150℃)和低熔体粘度。这可使得 DNC 钢容易通过热沉积的方法,由液体状态的理想原料加工形成涂层。利用雾化的 20 至 50 微米的 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 钢粉为原料,进行最初的低等离子喷涂试验。一些厚度为 0.1 英寸的均匀 DNC 钢涂层沉积在 4" × 4" 301 的不锈钢板上(如图 13 所示)。尽管一般热沉积的涂层仅厚 25 微米至 100 微米,但是例如在特别情况下,可喷涂更厚的涂层(最厚达 2,500 微米)(换句话说,稀薄的涂层容易喷涂,但是喷涂较厚的涂层用于说明本发明方法的可操作性)。

[0075] 涂层的金相检验显示,最初涂层的百分孔隙率至少为 3%。对涂层的基体侧和自由表面侧进行 X-射线衍射扫描,显示穿越涂层截面获得无定形结构(具体地说,图 14 显示涂层自由表面侧的 X-射线结构,图 15 显示涂层基体侧的 X-射线结构)。差示扫描量热法证实显示高结晶焓(-110J/g)的涂层中玻璃结构的形成。由于沉积粉末的连续层不断增加导致涂层超厚,事实上基体未被冷却,这个结果令人惊讶。因此,DNC 钢涂层表示一类称为整体玻璃(bulk glass)的材料。整体玻璃通常很难制备,但在 DNC 合金中通过热处理方法容易形成。

[0076] 刚喷涂 DNC 金属玻璃涂层可通过在高于结晶温度下加热,而反玻璃化形成纳米级结构。然而,由于金属玻璃的独特性质,玻璃态本身可用作涂层。金属玻璃主要为超冷的液体,具有非常相似的结构。一般很少有缺陷,可完全没有晶粒和相界。在刚喷涂的(无定形)和热处理(800℃下 1 小时)纳米结晶涂层上进行硬度测试。发现这些涂层的维氏硬度分别为:刚喷涂的涂层为 10.9GPa,而热处理涂层为 13.8GPa。注意,尽管无定形样品不如结晶样品硬,但仍比最硬的工具钢(约 9.3GPa)或钨碳(WC)硬质合金刀具(约 10.0GPa)硬。

[0077] 在刚喷涂和热处理(100℃下 1 小时)等离子喷涂涂层上,使用 ASTM G99 销盘测试进行摩擦测试实验。“销”为直径 0.5 英寸的 Si_3N_4 球,其以 97 RPM 的测试速度旋转,测试半径为 10.4mm,且无润滑。在试验期间,测定摩擦系数(如图 16 中所示)。刚喷涂和热处理条件下钢基体的静摩擦系数为 0.22,表现为低值。例如,试样在正火(normalized)钢(0.13% C, 3.42% Ni)上滑动可获得如下的滑动摩擦系数:铝(0.6)、弹壳黄铜(0.5)、铜(0.8)、铸铁(0.4)和正火钢(本身 0.8)。对于常规钢,未润滑表面的静摩擦系数一般在 0.8-1.0 之间变化,尽管润滑钢具有非常低的值(一般 0.1-0.25)。因此,未润滑 DNC 钢具有在润滑钢表面范围中的静摩擦系数。于是,利用 DNC 钢涂层代替常规钢,在一些应用中可省去润滑。注意,由于销的 Si_3N_4 沉积,故不能测定钢基体的滑动摩擦系数

[0078] 钢磨损表面的曲线显示在测试期间钢没有被磨损(图 17)。没有预期的磨损槽,在钢表面发现 Si_3N_4 的沉积堆积升高。检查氮化硅球显示,由于磨损具有大的球伤痕。意外的

是,由于球材料的硬度 (15.4GPa),由于其具有超强硬度和抗磨性,故被特定用于这类测试。注意, Si_3N_4 是目前用于进行该 ASTM 测试的最硬的销材料。

[0079] 在产生上述数据中利用的 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 钢为示例性 DNC 钢。然而,它具有本文包括的含许多元素的缺点,难以制备均一批次的材料。因此,已开发改进的 DNC 合金。这些改进合金在表 1 中列为 DAR2 至 DAR19。这些合金已被设计用于在低冷却速度下形成金属玻璃,还被设计用于减少合金中所使用元素的数目。

[0080] 表 1 中列出的 19 种合金坯料为在如下熔纺参数下,以 15m/s 熔纺:室 1/3 氩气氛,喷射压 150 托,喷射温度 1,400°C,坩锅至轮子的距离 6mm,坩锅孔直径 0.81mm 至 0.84mm。

[0081] 所有这些供试合金熔纺几乎毫无问题。有意义的是,许多优选合金(即 DAR2 至 DAR19)形成均匀连续、长度最长达 10 米的带。这可能是因为相对于次优选的合金 DAR1,增加了玻璃形成的能力和增加了所制备的玻璃的延展性。通过来回弯曲带直至破裂,以检查带的质量,显示 DAR2 至 DAR19 的所有合金均具有比 DAR1 合金高的延展性。事实上,带状形式的合金 DAR2 至 DAR19 中的一些不能通过弯曲折断,必须切割。在图 18 中显示具有高延展性的熔纺带实例,它是由材料 DAR18 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$ 形成。

[0082] 在超高纯度的氩气下,以 10°C/min 的加热速度从 30°C 升至 1,375°C,对各熔纺带样品进行差热分析(DTA)和差示扫描量热法(DSC)研究。图 19 中说明了与 DAR1 $(\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4)$ 相比的 DAR14 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{Al}_4$ 的典型 DTA 扫描图。由 DTA/DSC 研究,可以确定玻璃态向晶态转变的温度、转变焓、转变速度和熔化温度。这些研究的结果显示在图 20-23。如图所示,当于降低的冷却速度下熔纺时,除了一种(具体指 DAR5 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$)外所有的合金形成金属玻璃结构。因此,当雾化时期望合金形成金属玻璃粉末。

[0083] 于刚喷涂和热处理(700°C 处理 1 小时,800°C 处理 1 小时)条件下,使用 100 克负荷对各合金熔纺带的截面进行维氏硬度测试。对于各个样品(共 60 个样品),对五条带进行 10 次维氏硬度测试以便获得可报告的平均值。一般,在测试同一样品时发现硬度仅有少许变化。全部维氏硬度测量总结在表 4 中。

[0084] 表 4

[0085]

合金	条件	硬度 (kg/mm ²)	硬度 (GPa)
$(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_{83}\text{B}_{17}$	刚旋涂	996	9.77
$(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_{83}\text{B}_{17}$	700°C	835	8.19
$(\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15})_{83}\text{B}_{17}$	800°C	864	8.47
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$	刚旋涂	1048	10.28
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$	700°C	935	9.17
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$	800°C	870	8.53

$(\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_{83}\text{B}_{17}$	刚旋涂	1065	10.45
$(\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_{83}\text{B}_{17}$	700°C	1011	9.91
$(\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25})_{83}\text{B}_{17}$	800°C	888	8.71
$(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$	刚旋涂	980	9.61
$(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$	700°C	1119	10.97
$(\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$	800°C	984	9.65
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Mo}_{0.05})_{83}\text{B}_{17}$	刚旋涂	1062	10.41
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Mo}_{0.05})_{83}\text{B}_{17}$	700°C	1573	15.43
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.15}\text{Mo}_{0.05})_{83}\text{B}_{17}$	800°C	900	8.83
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{C}_4$	刚旋涂	1103	10.82
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{C}_4$	700°C	1317	12.91
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{C}_4$	800°C	1194	11.71
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Si}_4$	刚旋涂	1096	10.75
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Si}_4$	700°C	1150	11.28
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Si}_4$	800°C	885	8.67
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Al}_4$	刚旋涂	1053	10.32
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Al}_4$	700°C	1119	10.97
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{Al}_4$	800°C	946	9.28
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Al}_4\text{C}_4$	刚旋涂	1098	10.76
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Al}_4\text{C}_4$	700°C	1380	13.53
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Al}_4\text{C}_4$	800°C	1159	11.37
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4$	刚旋涂	1184	11.61
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4$	700°C	1509	14.80

$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4$	800°C	1245	12. 21
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{Al}_4$	刚旋涂	1063	10. 42
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{Al}_4$	700°C	1266	12. 42
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{Al}_4$	800°C	1055	10. 34
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4\text{Al}_4$	刚旋涂	1093	10. 72
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4\text{Al}_4$	700°C	1376	13. 49
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{B}_{17}\text{Si}_4\text{C}_4\text{Al}_4$	800°C	1134	11. 12
$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$	刚旋涂	1042	10. 22
$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$	700°C	1135	11. 13
$(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Cr}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$	800°C	885	8. 68
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{80}\text{B}_{20}$	刚旋涂	1093	10. 72
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{80}\text{B}_{20}$	700°C	1045	10. 24
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{80}\text{B}_{20}$	800°C	965	9. 47
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{B}_{17}\text{Al}_7$	刚旋涂	1028	10. 08
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{B}_{17}\text{Al}_7$	700°C	1441	14. 13
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{B}_{17}\text{Al}_7$	800°C	868	8. 51
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$	刚旋涂	1124	11. 02
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$	700°C	1653	16. 21
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$	800°C	1223	11. 99
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$	刚旋涂	1052	10. 31
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$	700°C	1565	15. 34
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$	800°C	1100	10. 79

[0086] 如本文提供的表和图显示,少于 11 种元素,更优选少于 7 种元素的本发明材料可形成玻璃组合物。形成具有这种有限数目元素、也能形成金属玻璃的材料不是普通的任务。然而,本发明已完成了该任务。本发明也已开发改善延展性和韧性的 DNC 钢合金,同时维持

或甚至可能提高硬度。可认为由于 DNC 合金的强度和抗磨性, DNC 合金可用于许多方面, 包括军用。这些合金也可抵抗电化学侵袭 (即腐蚀)。一般, 当微观结构的等级降低时, 预期特定材料的电化学抗性增强。因此, 预期纳米结晶级 DNC 微观结构具有良好的抗腐蚀性。此外, 由于高的均匀性 (在 2 纳米长度的较短范围内) 且没有二维缺陷 (如晶界或相界), 金属玻璃 DNC 结构可具有改善的抗腐蚀性。具体地说, 因为没有清楚的阳极和阴极位点, 均匀的单相结构可使位点难以发起阳极进攻和电子转移。尽管某些组合物的金属玻璃或纳米结构可具有比块状相同材料相对更高的电化学侵蚀抗性, 材料的高品质将取决于结构和组合物。例如, 高水平的铬可提高电化学侵蚀抗性。

[0087] 其中, 本文描述的合金优点在于这些合金可具有相对简单的组成 (即在组合物中有 4-6 种元素)。这些合金也可包含相对高百分率 (90% -97%) 的能改善材料工业特性的过渡金属。

[0088] 本发明材料相对于常规硬材料的区别为本发明材料可不包含碳。在常规钢中, 硬度一般与马氏体中碳的含量直接相关。相反, DNC 钢的超强硬度来自于纳米级纳米复合材料的微观结构形成, 而不是马氏体的转化。无碳组合物的优点为形成的超硬合金可仍有相当的延展性, 这在常规钢合金中一般是不可能的 (即未回火的马氏体和过渡金属碳化物一般较硬, 但也较脆)。

[0089] VI 族过渡金属 (Cr、Mo 和 W) 加至 DNC 钢中可特别有效。铬, 与常规钢合金的数据一致, 预期也可提供优良的抗腐蚀性。钼和钨加至 DNC 钢中可特别有效地增强硬度。钨在保持或增加延展性的同时也可有效的增强硬度。

[0090] 因为其硬度和高强度 (大于 725ksi), 以粉末为原料, 使用常规粉末冶金固结方法, 难以将 DNC 钢加工成整体部件。但是, 可容易地从液态加工 DNC 钢。或者, DNC 钢粉末可通过常规等离子枪进料, 像涂料一样喷涂在金属基体上, 良好地粘合且没有裂纹。形成 DNC 钢涂层的其他方法包括轴向进料等离子喷涂、常规等离子喷涂、高速氧燃料火焰喷涂和爆炸喷涂。

[0091] 当 DNC 钢被喷涂至金属基体上时, 可容易地形成金属玻璃结构。如果将连续层不断喷涂至整体基体 (厚度大于 0.1 英寸), 可形成金属玻璃。这可能是形成整体金属玻璃涂层或甚至整体玻璃单片电路零件的最便宜且最容易的方法。

[0092] DNC 钢可迅速固化成无定形玻璃前体, 然后迅速固化的粉末可固结成有用的形式。因此, 本发明的技术成本可包括三项: 合金成本、粉末的制备成本和固结成本。全部三项可以估计。为了迅速制备固化的粉末, 离心雾化可能为最好的方法, 甚至在相对低的生产率时。如果通过水雾化制备 DNC 钢粉末可行, 制备粉末的加工成本每磅可降低一些金额。粉末固结的成本会根据具体应用和涂层的厚度而改变。使用常规可购买的热沉积方法, 如等离子喷涂或高速氧燃料火焰喷涂, 可容易地沉积厚度为 5 微米至 2,500 微米的涂层。与其他硬材料如金刚石和立方体 BN 比较, DNC 钢的成本更容易接受。DNC 钢涂层也可替代碳化钨硬质合金涂层的直接竞争技术, 因为 DNC 钢具有较高的硬度和较强的拉伸延展性。

[0093] 尽管本文描述的本发明用于将本发明的钢合金组合物涂覆在金属基体上, 但是, 应理解本发明合金也可涂覆在非金属基体如陶瓷上, 以便在非金属基体上提供硬和 / 或润滑表面。

图 1

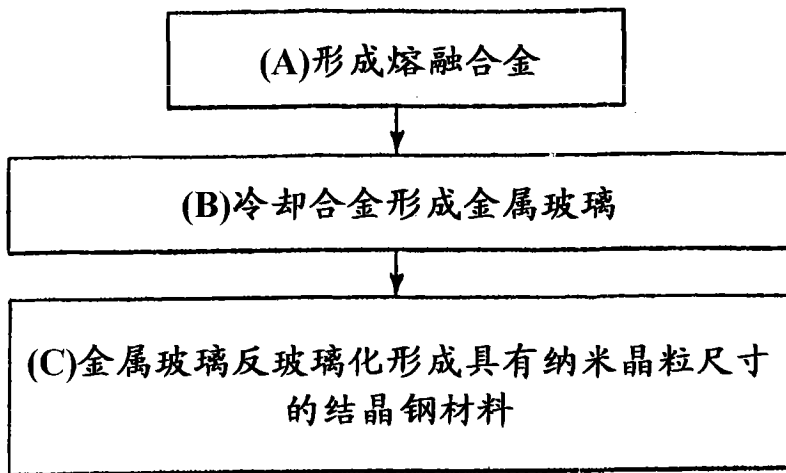


图 2

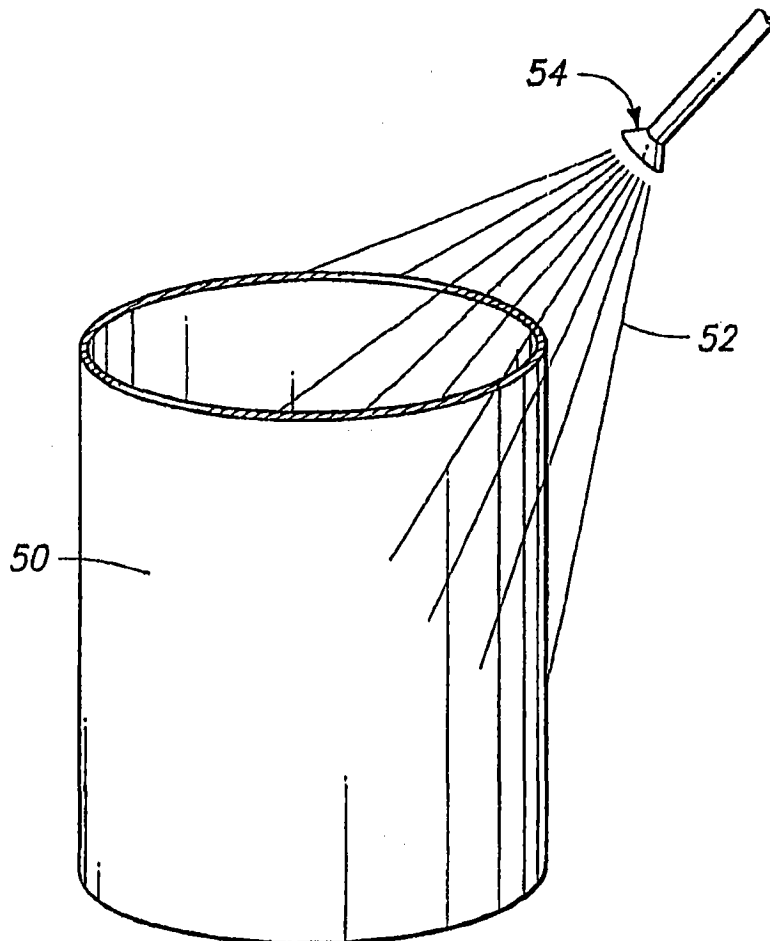


图 3

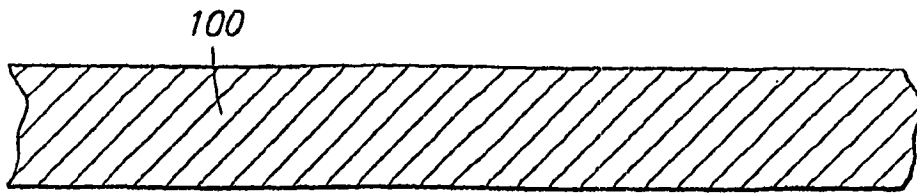


图 4

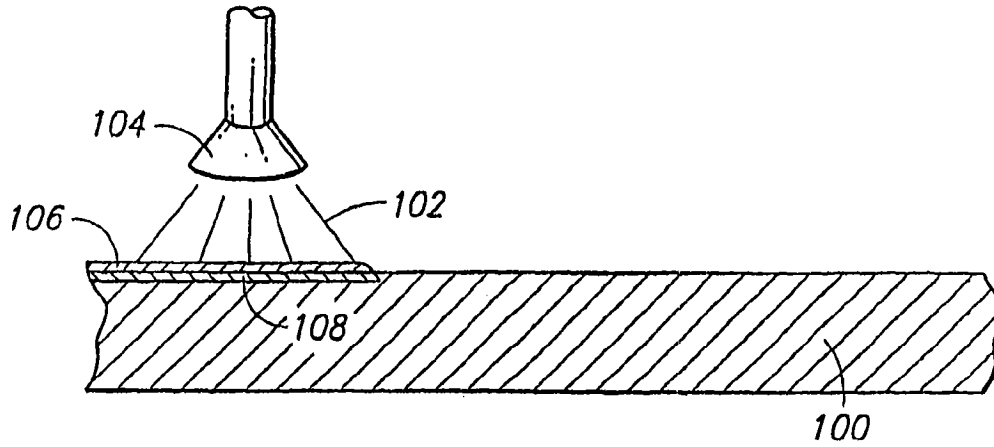


图 5

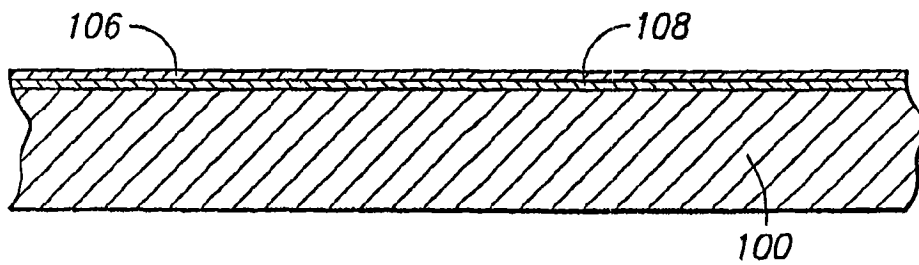


图 6

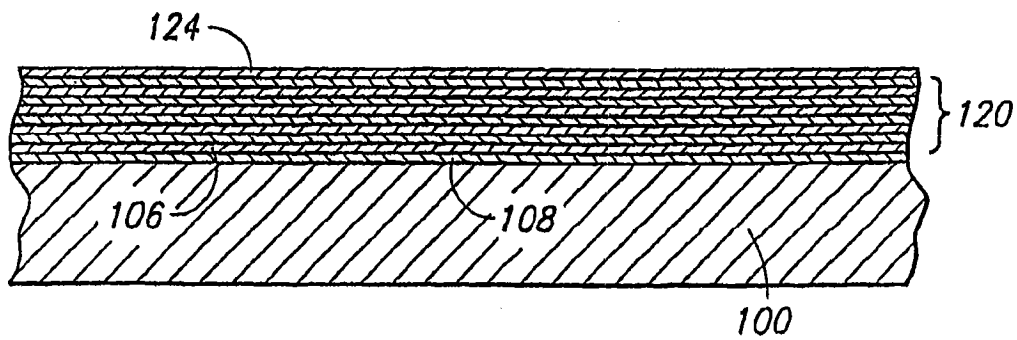


图 7

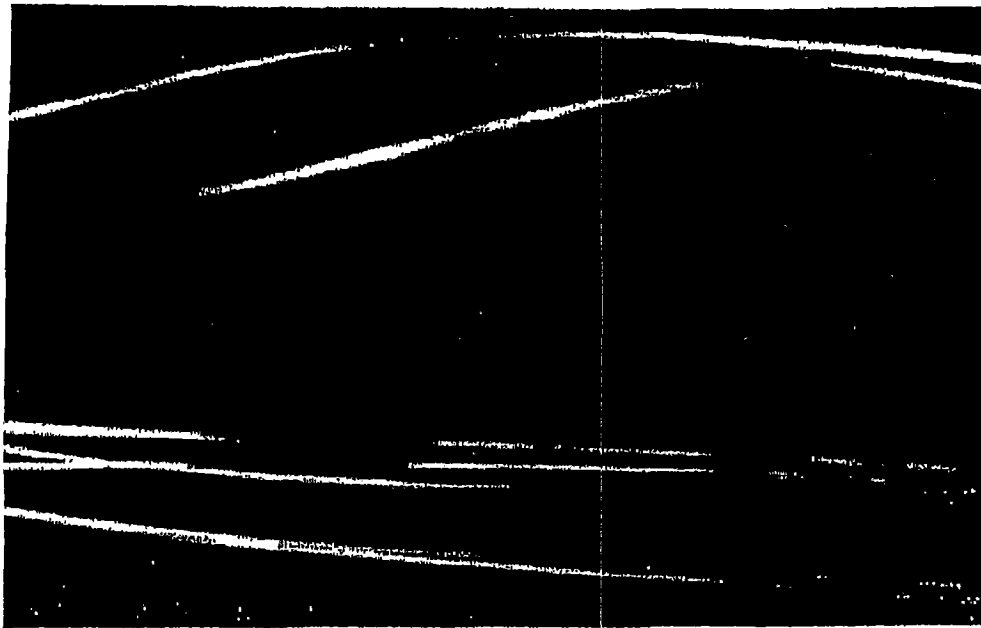
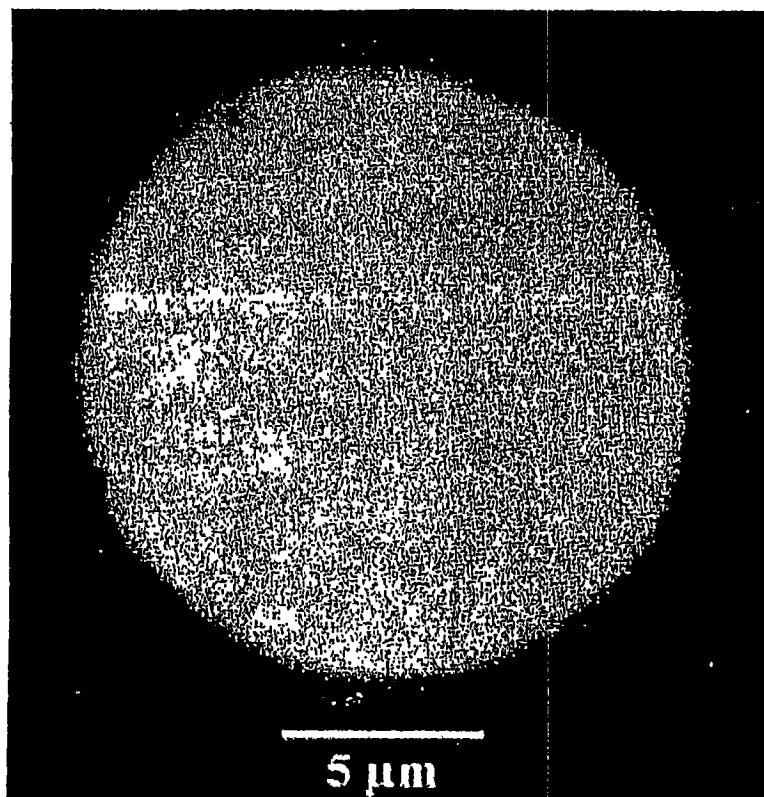


图 8



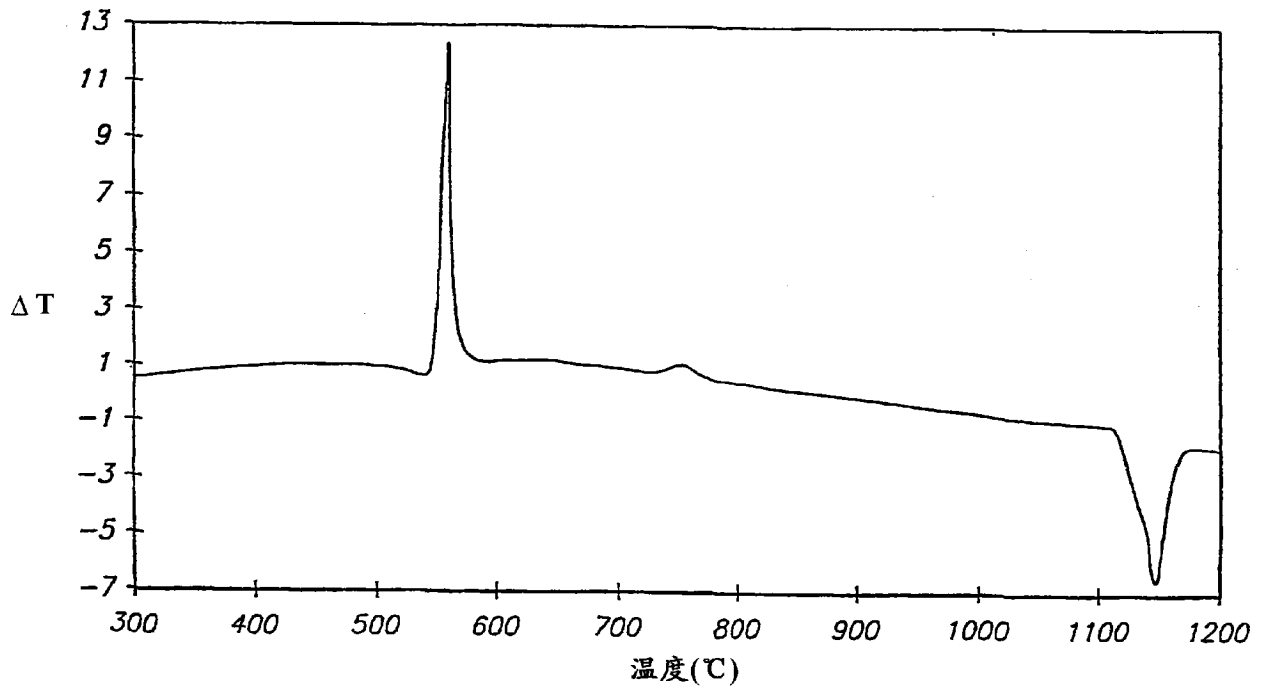


图 9

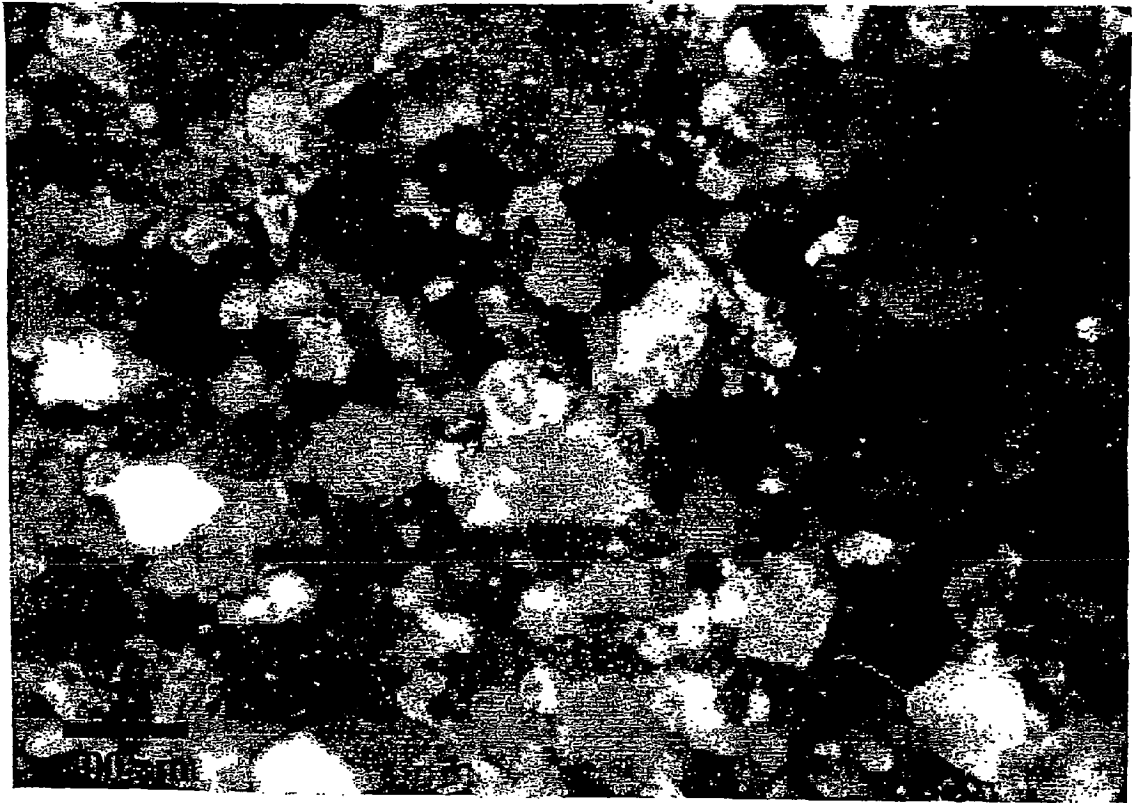
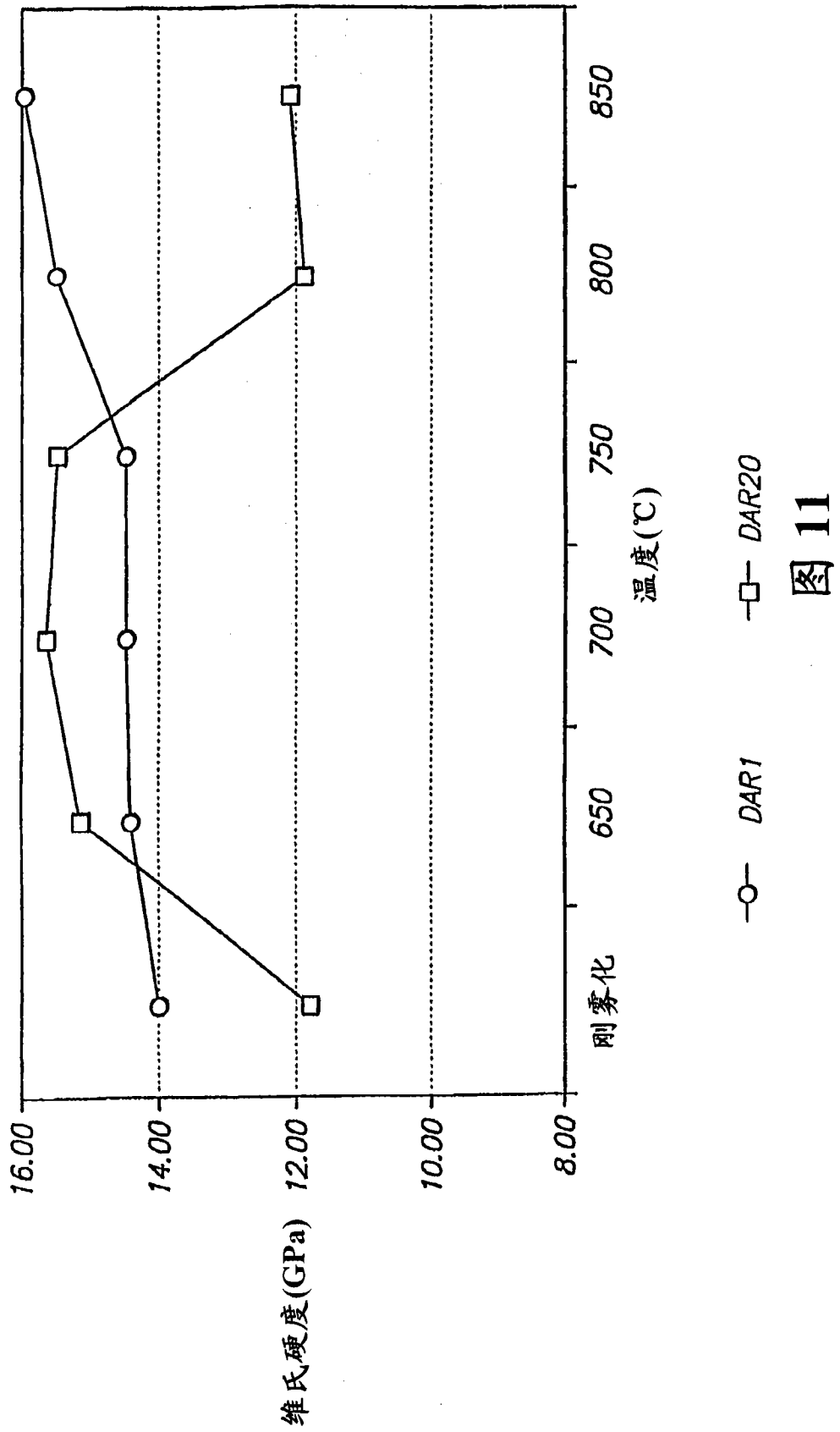


图 10



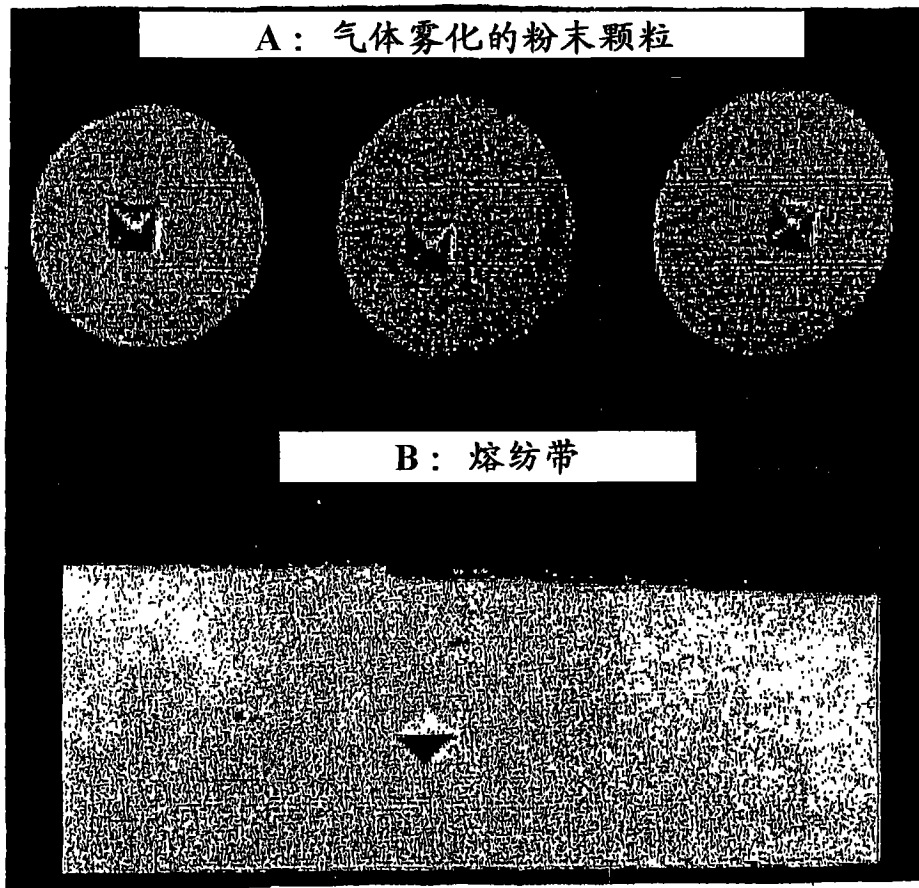


图 12

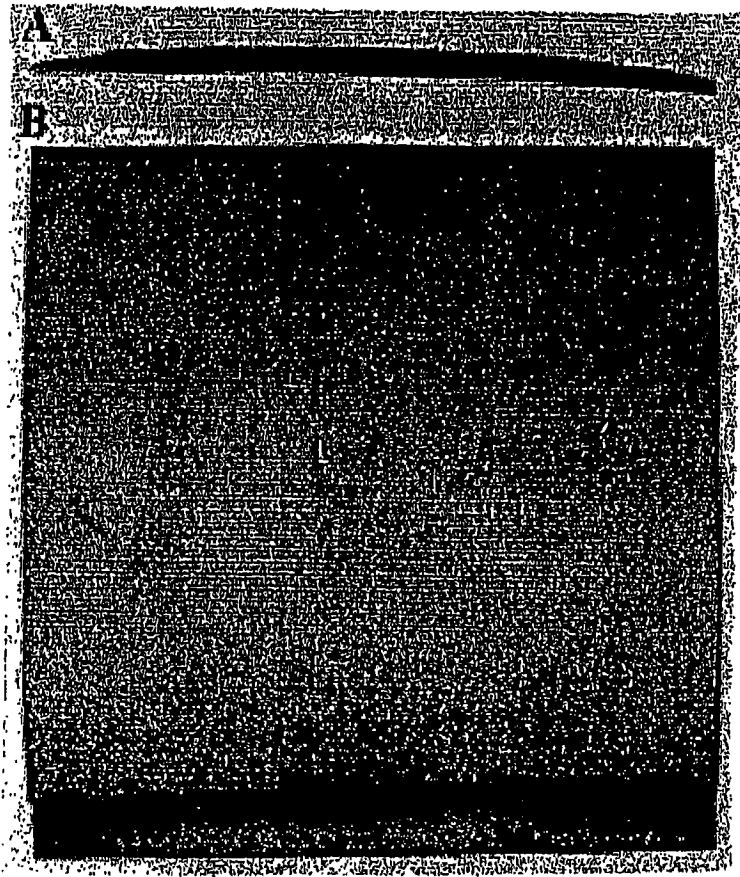


图 13

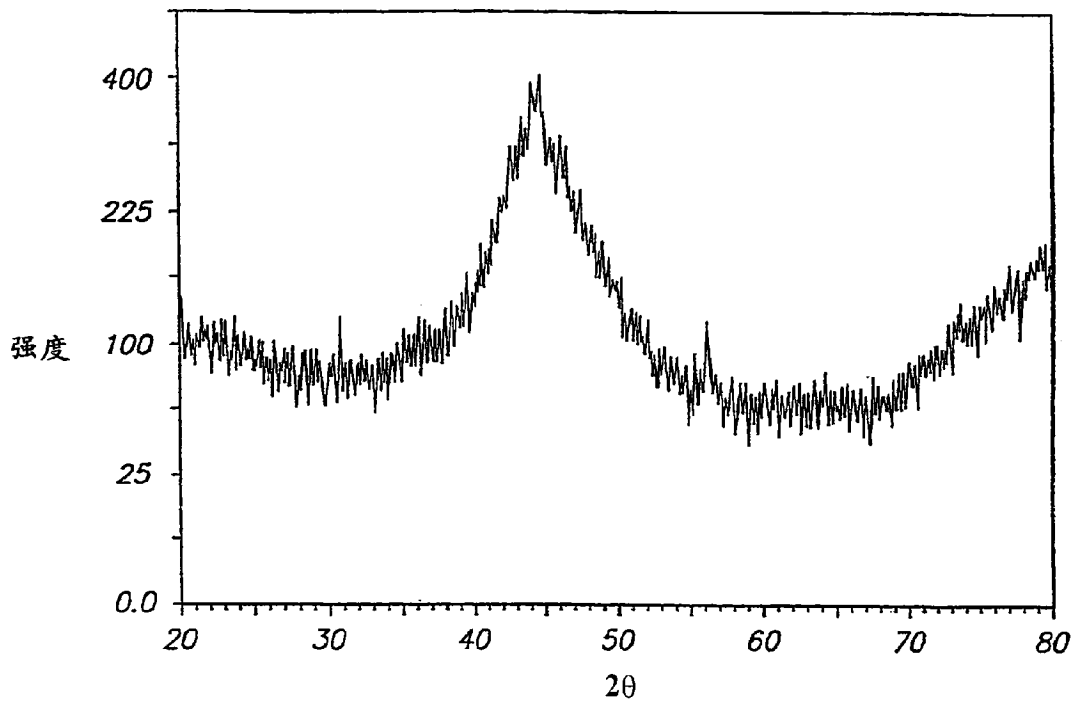


图 14

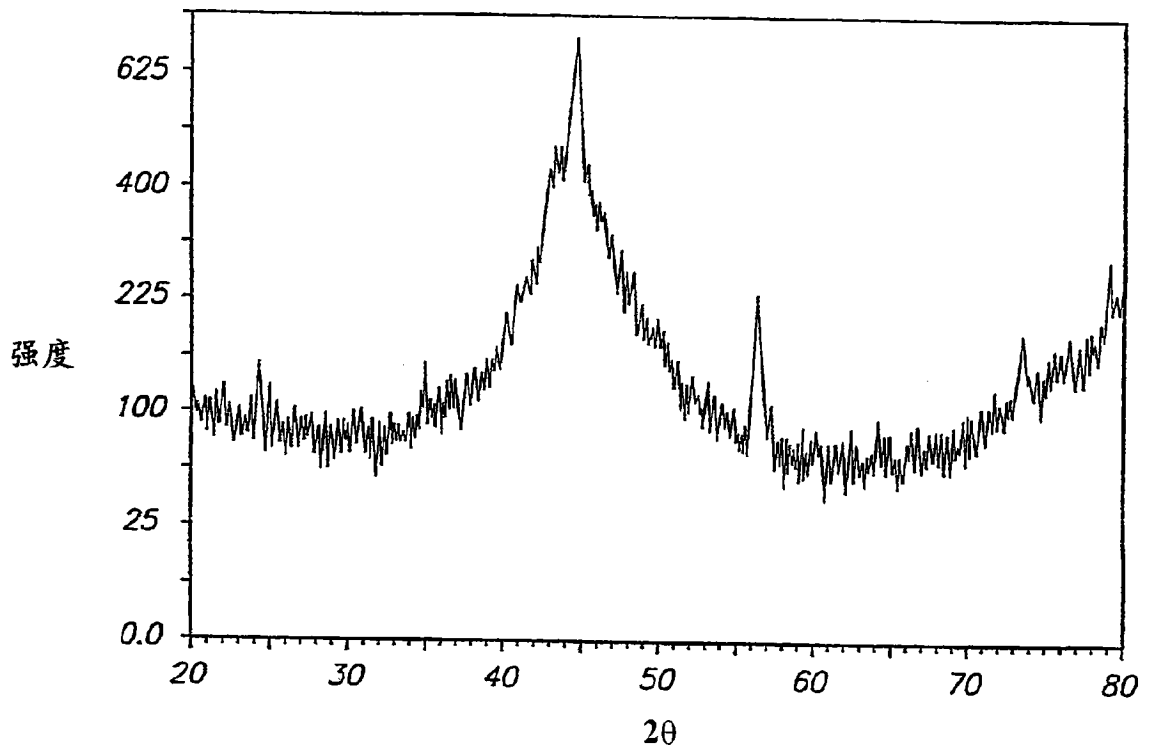


图 15

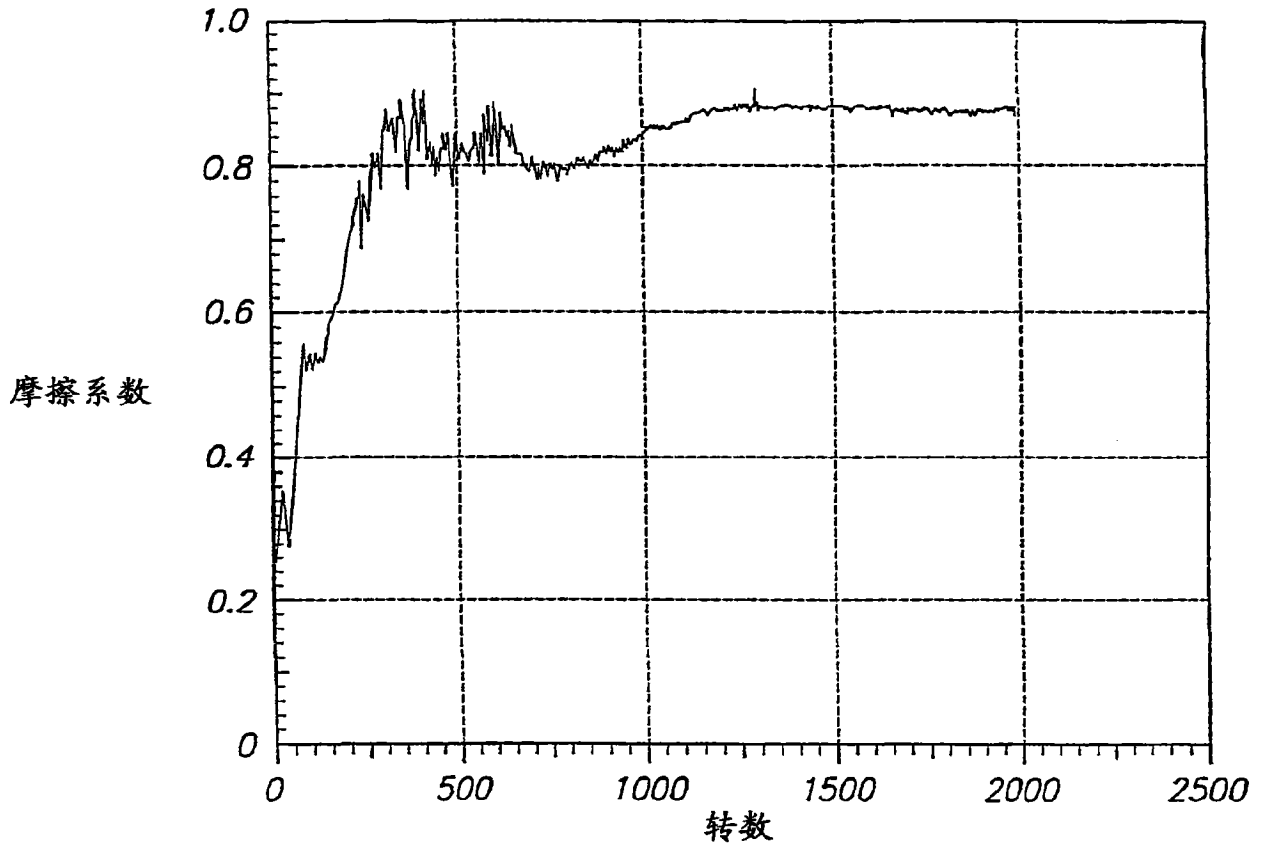


图 16

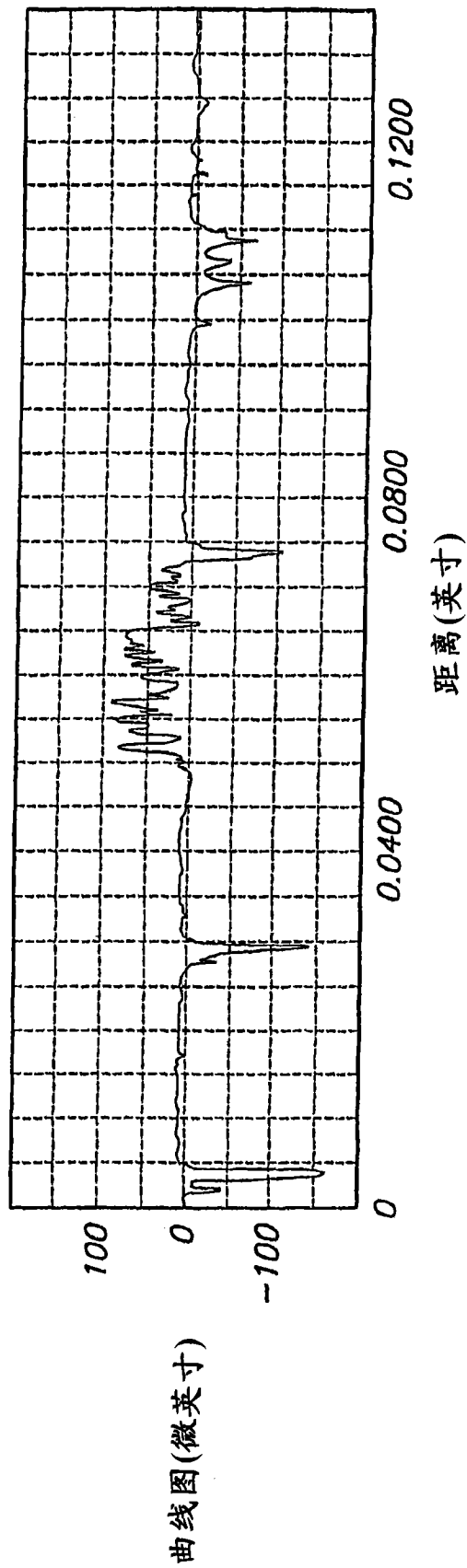


图 17

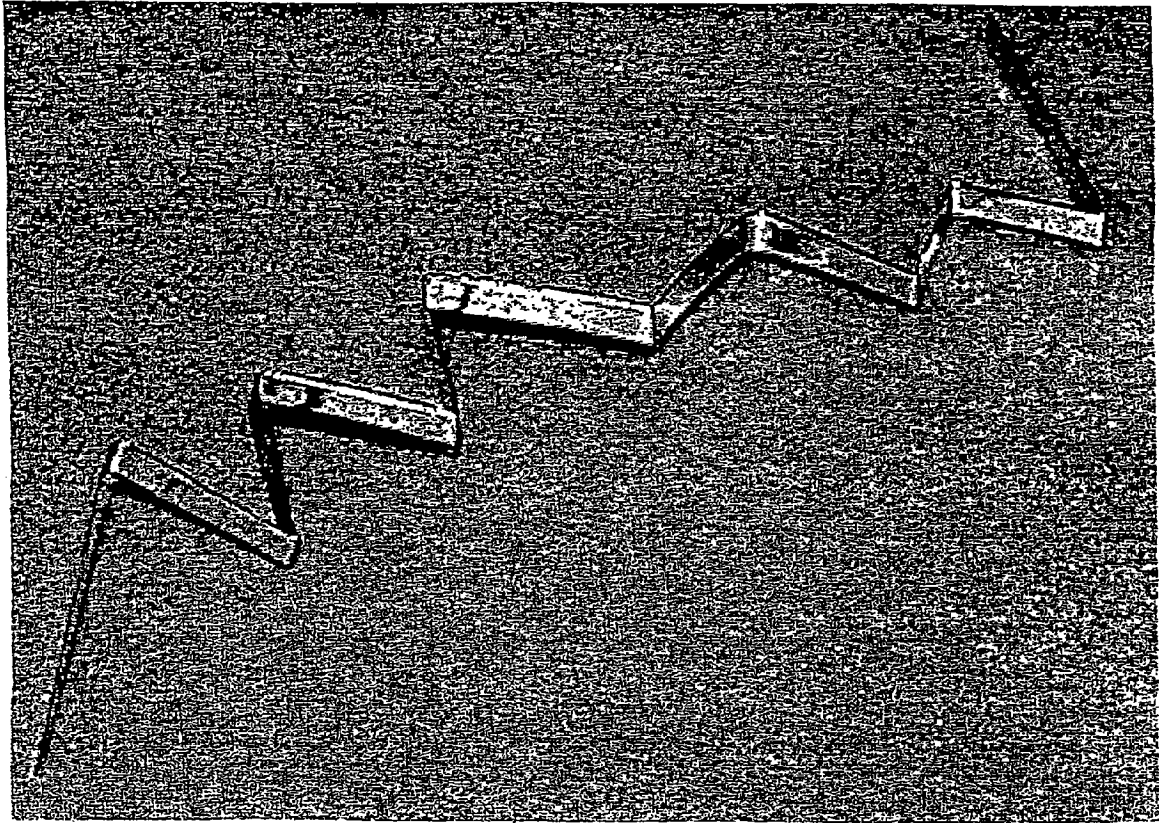


图 18

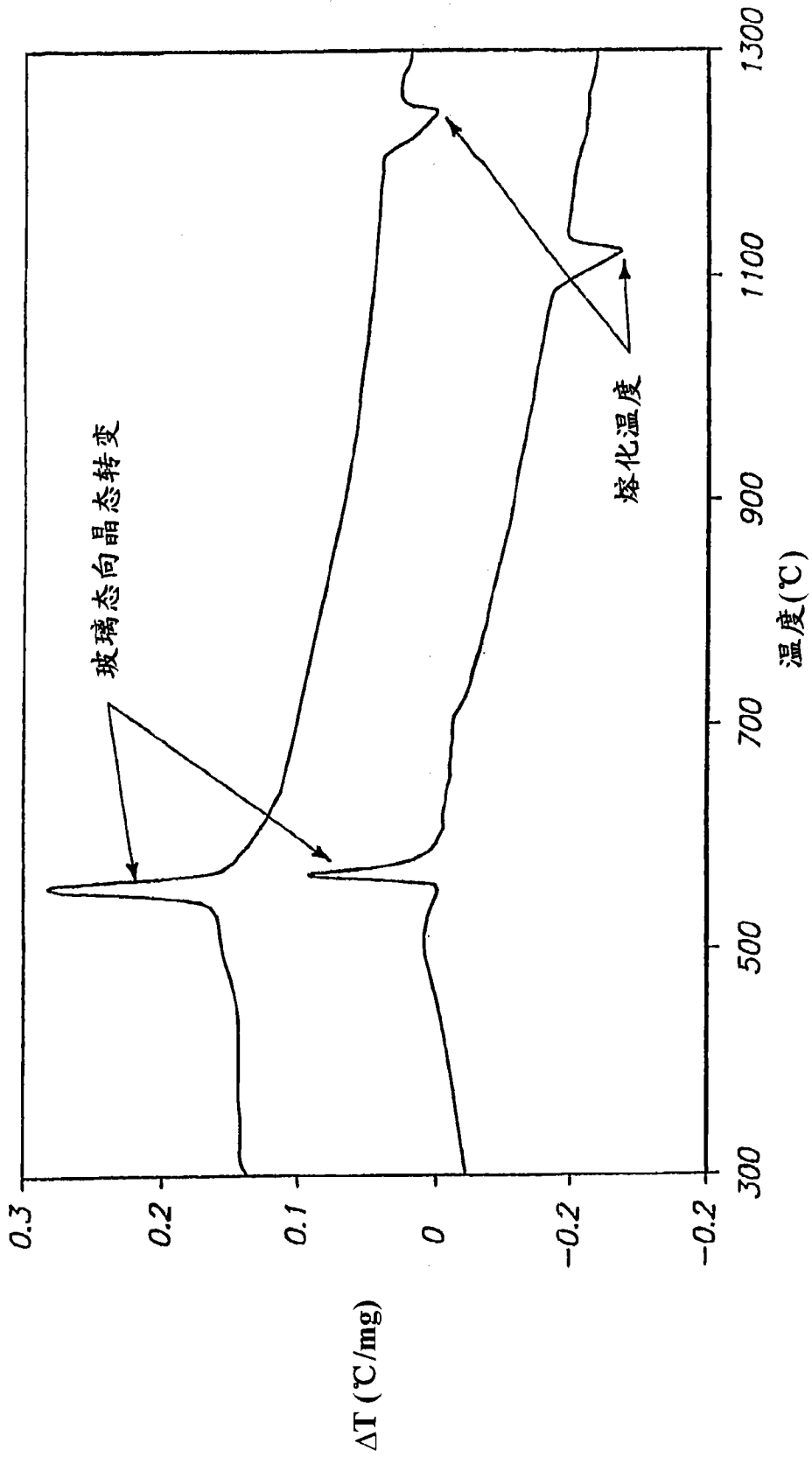


图 19

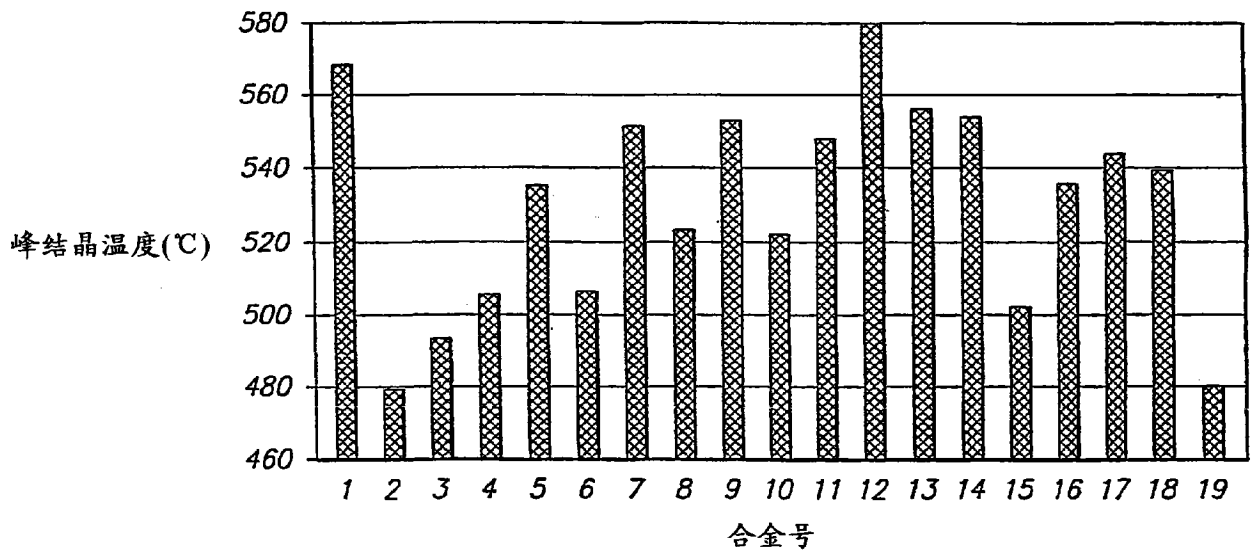


图 20

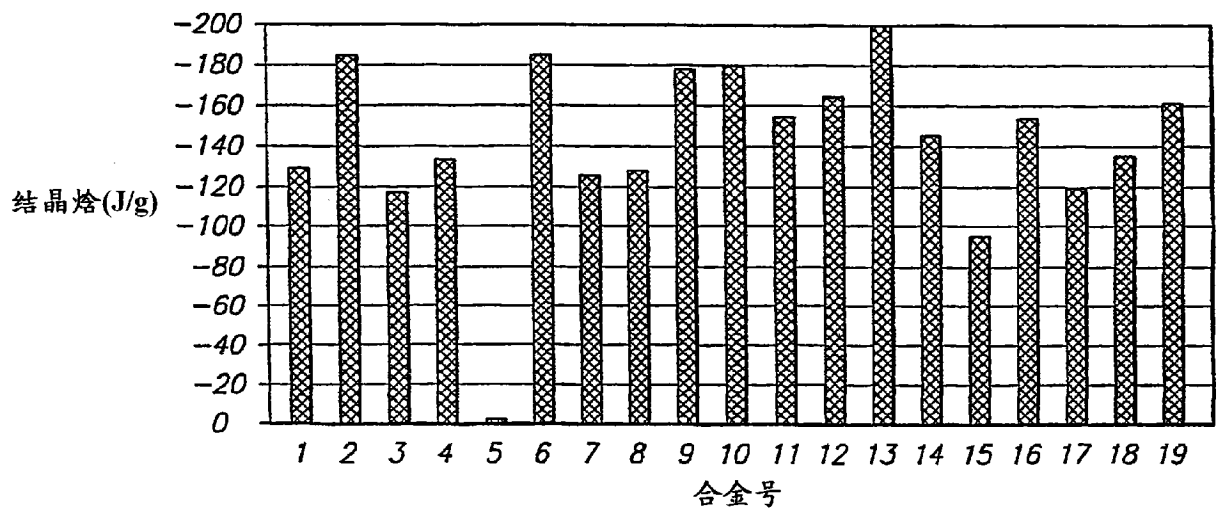


图 21

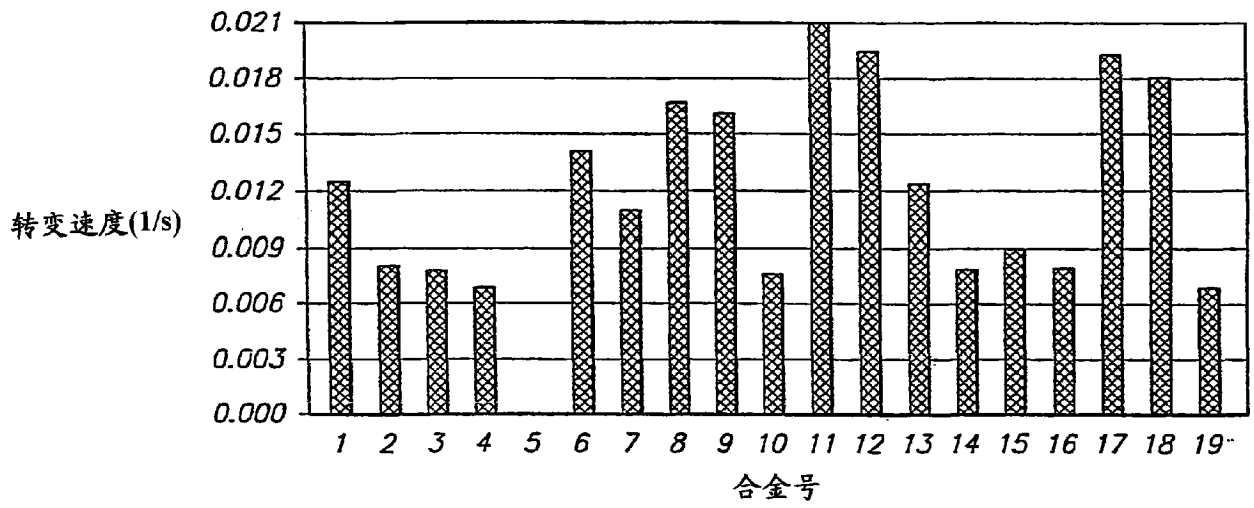


图 22

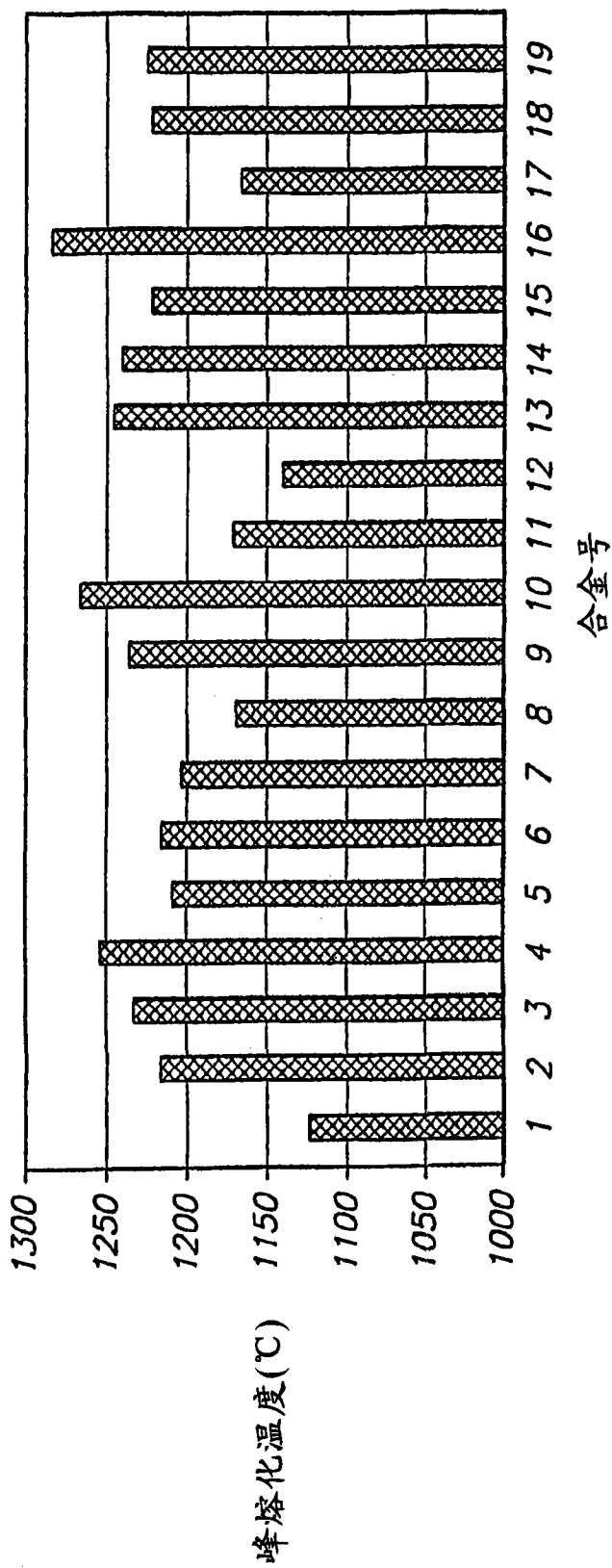


图 23