

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03813597.3

C21D 1/56

C21D 1/68

C21D 9/52

C22C 33/02

C22C 38/02

C22C 38/00

C22C 45/02

[43] 公开日 2005 年 8 月 24 日

[11] 公开号 CN 1659290A

[22] 申请日 2003.1.15 [21] 申请号 03813597.3

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 13 [33] US [31] 10/172,095

[86] 国际申请 PCT/US2003/001341 2003. 1. 15

[87] 国际公布 WO2003/106718 英 2003. 12. 24

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 13

[71] 申请人 比奇特尔 BWXT 爱达荷有限责任公司

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

代理人 范 赤 段晓玲

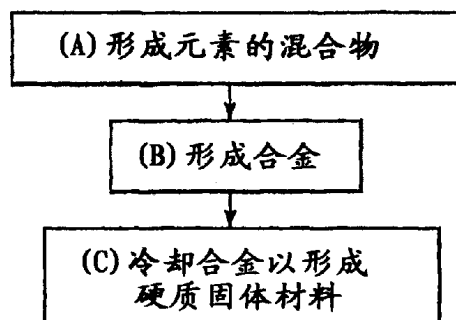
C23C 30/00C23C 2/00C23C 4/06C23C 4/16

权利要求书 6 页 说明书 15 页 附图 17 页

[54] 发明名称 硬质金属材料、硬质金属涂层、处理金属材料的方法和制造金属涂层的方法

[57] 摘要

本发明包括一种制造硬质金属材料的方法，该方法通过形成一种含有至少 55% 铁以及 B、C、Si 和 P 中至少一种的混合物而实现。将该混合物制成合金并冷却形成硬度大于约 9.2GPa 的金属材料。本发明包括一种通过将金属带和粉末相结合而形成线材的方法。将该带和该粉末轧制形成一种线材，该线材包含至少 55% 铁和包括 C、Si 和 B 中至少一种在内的 2-7 种其它元素。本发明还包括一种在基体上形成硬化表面的方法，通过下述方法实现：将固体块材加工形成粉末、将该粉末施加到表面上以形成含有金属玻璃的层，并将该金属玻璃转变为具有纳米粒径的晶体材料。



ISSN 1008-4274

1. 一种制造硬质金属材料的方法，包括：
提供一种元素混合物，该混合物包括至少约 55 重量%的 Fe，以及选自 B、
- 5 C、Si 和 P 中的至少一种元素；
将该混合物形成一种合金；以及
以低于约 5000K/秒的速度将该合金冷却，以形成一种硬度大于约 9.2GPa 的金属材料。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其中该金属材料是铸锭形态。
- 10 3. 如权利要求 1 所述的方法，其中该混合物包括选自 W、Mo、Cr 和 Mn 中的至少一种过渡金属。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其中该混合物包括 Al 和 Gd 中的一种或多种。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其中该混合物包括 B、C 和 Si 中的至少两
- 15 种。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其中该混合物包括 B、C 和 Si，其原子比为 $B_{17}C_5Si_1$ 。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其中该混合物包括选自下列的一种组成：
 $Fe_{63}B_{17}C_3Si_3$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{79}B_{17}W_2C_2$ ， $Fe_{63}B_{17}C_3Si_5$ ， $Fe_{63}B_{17}C_2W_2$ ， $Fe_{63}B_{17}C_8$ ，
- 20 $Fe_{63}B_{17}C_5$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{78}Mo_2W_2B_{12}C_5Si_1$ ， $Fe_{63}B_{17}C_5W_5$ ， $Fe_{63}B_{17}C_5Si_5$ ，
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{76}Mo_2W_2B_{14}C_5Si_1$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{16}C_4Si_1Mn_2$ ，
 $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}Mo_2B_{17}C_5Si_1$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5Si_1Al_4$ ，
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}W_2B_{17}C_5Si_1$ ， $Fe_{63}B_{17}C_5Si_1$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1$ ，
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{72}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1Gd_1$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{71}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1Gd_2$ 和
- 25 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{74}Mo_2W_2B_{17}C_4Si_1$ 。
8. 如权利要求 1 所述的方法，其中该合金的熔融温度低于或等于约 1550 °C。
9. 如权利要求 1 所述的方法，其中该混合物基本上由少于 11 种元素组成。
- 30 10. 如权利要求 1 所述的方法，其中该混合物基本上由少于 9 种元素组成。

11. 一种金属材料, 其包括:
 至少 55%Fe;
 B、Si、P 和 C 中的至少一种;
 基本上由少于 11 种元素组成的总元素组成;
- 5 熔融温度为约 1100—约 1250°C;
 硬度大于约 9.2GPa。
12. 如权利要求 11 所述的金属材料, 其中该材料是铸造材料。
13. 如权利要求 11 所述的金属材料, 其中该材料是铸锭形态。
14. 如权利要求 11 所述的金属材料, 其中所述总元素组成由少于 11 种元
- 10 素组成。
15. 如权利要求 11 所述的金属材料, 其包含 B、Si 和 C。
16. 如权利要求 11 所述的金属材料, 其中该总元素组成基本上由少于 9 种元素组成。
17. 如权利要求 11 所述的金属材料, 其包括选自下列的一种组成:
- 15 $Fe_{63}B_{17}C_3Si_3$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{79}B_{17}W_2C_2$, $Fe_{63}B_{17}C_3Si_5$, $Fe_{63}B_{17}C_2W_2$, $Fe_{63}B_{17}C_8$, $Fe_{63}B_{17}C_5$,
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{78}Mo_2W_2B_{12}C_5Si_1$, $Fe_{63}B_{17}C_5W_5$, $Fe_{63}B_{17}C_5Si_5$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{76}Mo_2W_2B_{14}C_5Si_1$,
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{16}C_4Si_1Mn_2$, $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}Mo_2B_{17}C_5Si_1$,
 $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5Si_1Al_4$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}W_2B_{17}C_5Si_1$, $Fe_{63}B_{17}C_5Si_1$,
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{72}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1Gd_1$,
- 20 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{71}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1Gd_2$ 和 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{74}Mo_2W_2B_{17}C_4Si_1$ 。
18. 一种形成线材的方法, 其包括:
 提供一种具有第一组成的金属带;
 提供一种包含第二组成的粉末; 和
 通过将该金属带与该粉末一起轧制, 从而将第一组成和第二组成结合形成
- 25 具有第三组成的线材, 所述第三组成包括至少 55 重量%Fe 和 2—7 种其它元素,
 所述 2—7 种其它元素包括选自 C、Si 和 B 中的至少两种元素。
19. 如权利要求 18 所述的方法, 其中该粉末包括一种金属玻璃。
20. 如权利要求 18 所述的方法, 其中该第三组成包括至少一种选自 W、
 Mo、Cr 和 Mn 的过渡元素。
- 30 21. 如权利要求 18 所述的方法, 其中该第三组成包括 C、Si 和 B。

22. 如权利要求 21 所述的方法, 其中第三组成中的 C、Si 和 B 的原子比为 $B_{17}C_5Si_1$ 。

23. 如权利要求 18 所述的方法, 其中第三组成含有选自下列的至少一种组成: $Fe_{63}B_{17}C_3Si_3$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{79}B_{17}W_2C_2$, $Fe_{63}B_{17}C_3Si_5$, $Fe_{63}B_{17}C_2W_2$, $Fe_{63}B_{17}C_8$,
 5 $Fe_{63}B_{17}C_5$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{78}Mo_2W_2B_{12}C_5Si_1$, $Fe_{63}B_{17}C_5W_5$, $Fe_{63}B_{17}C_5Si_5$,
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{76}Mo_2W_2B_{14}C_5Si_1$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{16}C_4Si_1Mn_2$, $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5$,
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}Mo_2B_{17}C_5Si_1$, $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5Si_1Al_4$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}W_2B_{17}C_5Si_1$,
 $Fe_{63}B_{17}C_5Si_1$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{72}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1Gd_1$,
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{71}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1Gd_2$ 和 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{74}Mo_2W_2B_{17}C_4Si_1$ 。

10 24. 如权利要求 18 所述的方法, 其中该线材的直径为约 0.035—约 0.188 英寸。

25. 一种线材, 其包括基本上由少于 11 种元素组成的总组成, 所述少于 11 种元素包括 Fe 和选自 C、Si 和 B 中的至少两种元素, 总组成中的 Fe 占总组成的至少约 55 重量%。

15 26. 如权利要求 25 所述的线材, 进一步包括:

一种包括第一亚组成的金属表皮; 以及

一种包括具有第二亚组成的粉末的芯, 其中线材的总组成同时包含第一亚组成和第二亚组成。

27. 如权利要求 26 所述的线材, 其中该粉末包括一种金属玻璃。

20 28. 如权利要求 25 所述的线材, 其中该总组成包括一种选自下列的组成:

$Fe_{63}B_{17}C_3Si_3$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{79}B_{17}W_2C_2$, $Fe_{63}B_{17}C_3Si_5$, $Fe_{63}B_{17}C_2W_2$, $Fe_{63}B_{17}C_8$, $Fe_{63}B_{17}C_5$,
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{78}Mo_2W_2B_{12}C_5Si_1$, $Fe_{63}B_{17}C_5W_5$, $Fe_{63}B_{17}C_5Si_5$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{76}Mo_2W_2B_{14}C_5Si_1$,
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{16}C_4Si_1Mn_2$, $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}Mo_2B_{17}C_5Si_1$,
 $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5Si_1Al_4$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}W_2B_{17}C_5Si_1$, $Fe_{63}B_{17}C_5Si_1$,
 25 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1$, $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{72}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1Gd_1$,
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{71}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1Gd_2$ 和 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{74}Mo_2W_2B_{17}C_4Si_1$ 。

29. 一种在基体上形成硬化表面的方法, 包括:

提供一种具有第一硬度的固体块材;

将该固体块材加工成粉末;

30 将该粉末施加到基体表面上以形成具有第二硬度的层, 该层的至少一部分

包含金属玻璃；以及

将该金属玻璃的至少一部分转化成具有纳米粒径的晶体材料，该转化使得该层发生硬化形成具有第三硬度的硬化层，该第三硬度高于第一硬度、也高于第二硬度。

- 5 30. 如权利要求 29 所述的方法，其中该固体块材包括铸锭形态。
31. 如权利要求 29 所述的方法，其中该粉末包括至少部分非晶形结构。
32. 如权利要求 29 所述的方法，其中该转化包括将该层加热至约 600°C 与金属玻璃的熔融温度之间的温度。
33. 如权利要求 29 所述的方法，其中该固体块材具有第一韧性，其中在
10 转化前该层具有第二韧性，且其中硬化的层具有第三韧性，第二韧性和第三韧性都分别等于或高于第一韧性。
34. 如权利要求 29 所述的方法，其中该固体块材包括 3—11 种元素的组成，该组成包括至少约 55 重量%Fe，以及 B、C 和 Si 中的至少两种。
35. 如权利要求 33 所述的方法，其中该组成包括少于 9 种元素。
- 15 36. 如权利要求 33 所述的方法，其中该组成包括至少一种过渡金属。
37. 如权利要求 29 所述的方法，其中该层是在不存在界面层的情况下在基体表面上形成的。
38. 如权利要求 29 所述的方法，其中该固体块材包括选自下列的一种组成： $Fe_{63}Mo_2Si_1$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2$ ， $Fe_{63}Mo_2Al_4$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{81}B_{17}W_2$ ， $(Fe_{0.8}Mo_{0.2})_{83}B_{17}$ ，
20 $Fe_{63}B_{17}Si_1$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2C_5$ ， $Fe_{63}Mo_2C_5$ ， $Fe_{90}Mo_{20}$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}$ ， $Fe_{83}B_{17}$ ， $Fe_{63}B_{17}Si_5$ ，
 $Fe_{63}B_{17}C_2$ ， $Fe_{63}B_{17}C_3Si_3$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{79}B_{17}W_2C_2$ ， $Fe_{63}B_{17}C_3Si_5$ ， $Fe_{63}B_{17}C_2W_2$ ， $Fe_{63}B_{17}C_8$ ，
 $Fe_{63}B_{17}C_5$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{78}Mo_2W_2B_{12}C_5Si_1$ ， $Fe_{63}B_{17}C_5W_5$ ， $Fe_{63}B_{17}C_5Si_5$ ，
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{76}Mo_2W_2B_{14}C_5Si_1$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{16}C_4Si_1Mn_2$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5$ ，
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}Mo_2B_{17}C_5Si_1$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5Si_1Al_4$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}W_2B_{17}C_5Si_1$ ，
25 $Fe_{63}B_{17}C_5Si_1$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{72}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1Gd_1$ ，
 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{71}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1Gd_2$ 和 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{74}Mo_2W_2B_{17}C_4Si_1$ 。
39. 如权利要求 29 所述的方法，其中该第一硬度为至少约 9.2GPa。
40. 如权利要求 29 所述的方法，其中将该粉末施加到表面上包括下述方法中的至少一种：等离子喷涂热沉积、金刚石喷射热沉积和高速氧-燃料热沉积。
- 30 41. 如权利要求 29 所述的方法，进一步包括：

在将粉末施加到表面上之前，将该粉末与一种金属带相结合以形成一种线材，该线材具有包括至少 55 重量%Fe 和选自 Si、C、P 和 B 中的至少一种元素的最终组成；以及

5 其中将粉末施加到表面上包括下列方法中的至少一种：双辊金属丝弧沉积、单辊金属丝弧沉积和高速金属丝弧沉积。

42. 一种保护表面的方法，包括：

提供一表面；以及

10 将最初形成的一种材料层涂覆于该表面上，该材料包括至少 55 重量%Fe 和少于 10 种其它元素，该少于 10 种其它元素包括 B、C 和 Si 中的至少两种，所述最初形成的层具有至少约 9.2GPa 的最初硬度，其拉伸延伸率为约 0.5—约 60%。

43. 如权利要求 41 所述的方法，其中该表面为金属表面。

44. 如权利要求 41 所述的方法，其中该最初形成的层包含非晶形结构。

45. 如权利要求 41 所述的方法，进一步包括：

15 将所述最初形成的层转化为硬度提高的硬化层，该提高的硬度高于该最初硬度。

46. 如权利要求 44 所述的方法，其中该硬化层包括纳米复合微观结构，其粒径为约 75—约 125 纳米，在晶界处具有约 20 纳米的第二相析出物。

47. 一种表面硬化材料，包括：

20 一种铁基合金，其包括 C、B 和 Si 中的至少一种，并包括少于 11 种元素；以及

至少一部分包含纳米粒径的析晶结构，该表面硬化材料的硬度为至少约 9.2GPa，拉伸延伸率为约 5—约 180%。

25 48. 一种表面硬化材料，其包括一种铁基合金以及少于 11 种元素，该铁基合金包括 C、B 和 Si 中的至少一种，该表面硬化材料具有至少一部分非晶形玻璃结构，硬度至少为约 9.2GPa，拉伸延伸率为约 0.5—约 60%。

49. 如权利要求 47 所述的表面硬化材料，其中该铁基合金包含 C、B 和 Si，其原子比为 $B_{17}C_5Si_1$ 。

30 50. 如权利要求 47 所述的表面硬化材料，其中该铁基合金包括选自下列的一种组成： $Fe_{63}Mo_2Si_1$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2$ ， $Fe_{63}Mo_2Al_4$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{81}B_{17}W_2$ ，

$(\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{Si}_1$, $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{C}_5$, $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_2\text{C}_5$, $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_{20}$, $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}$,
 $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{Si}_5$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_3\text{Si}_3$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_3\text{Si}_5$,
 $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_2\text{W}_2$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_8$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{78}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{12}\text{C}_5\text{Si}_1$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{W}_5$,
 $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{14}\text{C}_5\text{Si}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$,
5 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$, $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$,
 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$, $\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$,
 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{72}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Gd}_1$, $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Gd}_2$ 和
 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{74}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_4\text{Si}_1$ 。

51. 如权利要求 47 所述的表面硬化材料, 其孔隙率小于或等于约 5%。
- 10 52. 如权利要求 47 所述的表面硬化材料, 其孔隙率小于或等于约 1%。

硬质金属材料、硬质金属涂层、
处理金属材料的方法和制造金属涂层的方法

5

本发明的合同来源

本发明按照美国能源部颁发的 DE-AC07-99ID13727 号合同由美国政府资助。美国政府享有本发明的相关权利。

相关专利数据

10 本申请是申请于 2000 年 11 月 9 日的美国专利申请 09/709918 的部分继续申请，在此处引入该申请作为参考。

技术领域

本发明涉及硬质金属材料和形成硬质金属材料的方法。

背景技术

15 钢是一种金属性合金，可具有特殊的强度特性，因而广泛应用于需要强度或强度占优势的结构中。钢可以应用于例如建筑结构的骨架支撑件、工具、发动机部件和现代兵器的防护层。

钢的组成根据合金的用途而有所不同。为了说明下述的内容和权利要求，将“钢”定义为一种铁基合金，其中没有其它一种元素（除了铁）的含量超过
20 30 重量%，其铁含量总计至少为 55 重量%，碳限制在最高 2 重量%。除了铁之外，钢合金可以包括如锰、镍、铬、钼和 / 或钒。相应地，钢一般含有少量的磷、碳、硫和硅。

在钢中原子规则排列，它们周期性地堆垛排列形成 3 维点阵，该点阵确定了该钢的内部结构。常规钢合金的内部结构（有时称为“微观结构”）总是金属性的和多晶的（由许多晶粒组成）。组成和加工方法都是影响钢材的结构和
25 性能的重要因素。在常规的钢加工方法中，硬度增加会伴有韧性相应降低。用能提高组成硬度的常规方法生产的钢材会导致钢材非常脆。

钢一般是通过冷却熔融合金形成的。对于常规钢合金而言，冷却速度将决定该合金冷却物是否形成主要包括晶粒的内部结构，或者在少数情况下形成以
30 非晶（所谓的金属玻璃）为主的结构。一般来说，已经发现如果冷却进行得慢

(即速度低于约 10^4K/秒)，形成的粒径大，而如果冷却进行得快(即速度高于或等于约 10^4K/秒)，则形成微晶内部晶粒结构，或者，在常规钢合金组成中未发现的特定少数情况下，形成非晶金属玻璃。当合金快速冷却时，熔融合金的特定组成一般将决定该合金凝固形成微晶晶粒结构还是形成非晶玻璃。

5 微晶晶粒内部结构和金属玻璃内部结构都能具有钢的特定应用所需的性能。在某些应用中，金属玻璃的非晶特性能提供需要的性能。例如，一些金属玻璃可具有特别高的强度和硬度。在其它应用中，则优选微晶晶粒结构的特定性能。时常地，如果优选晶粒结构的性能，这些性能可以通过减小粒径来改善。例如，将粒径减小到纳米晶粒(即粒径在 10^{-9} 米数量级)，通常可以改善微晶
10 晶粒(即粒径在 10^{-6} 米数量级)的所需性能。通常，形成纳米粒径的晶粒要比形成微晶粒径的晶粒更成问题，而且一般不可能采用常规方法实现。

希望开发出形成纳米粒径钢材的改进的方法。而且，由于常常希望具有金属玻璃结构，所以希望提出形成金属玻璃的方法。而且，希望开发出能增加硬度而韧性不会相应降低的处理钢的方法。

15 发明概述

本发明的一个方面包括一种制造硬质金属材料的方法。将含有至少约 55 重量%的 Fe 以及 B、C、Si 和 P 中的至少一种的元素混合物形成合金，并以低于约 5000K/s 的速度将该合金冷却，从而形成一种硬度高于约 9.2GPa 的金属材
20 料。本发明的一个方面包括一种金属材料，它包含至少 55%的 Fe，以及 B、Si、P 和 C 中的至少一种。除杂质外，该材料的总元素组成少于 11 种元素，其熔融温度为约 1100 —约 1250°C ，硬度大于约 9.2GPa 。本发明的一个方面包括一种形成线材的方法。将具有第一组成的金属带和具有第二组成的粉末一起轧制/冲压，从而将第一组成和第二组成结合起来形成具有第三组成的线材。该第三组成含有至少 55 重量%的 Fe，以及包括 C、Si 和 B 中至少一种的 2—7 种其它
25 元素。

本发明的一个方面包括在基体上形成硬化表面的方法。对一种具有第一硬度的固体进行处理以形成粉末。将该粉末施加于基体表面上以形成具有第二硬度的层。该层的至少一部分包含可以被转变为具有纳米粒径的晶体材料的金属玻璃。为使金属玻璃转变为晶体材料，使该层发生硬化达到第三硬度，该第三
30 硬度高于第一硬度、也高于第二硬度。

附图简要说明

下面将结合附图描述本发明的优选实施方案。

图 1 是本发明所述一种方法的方框流程图。

图 2 是本发明所述一种处理方法的方框流程图。

5 图 3 是用本发明所述方法制成的金属粉末的 SEM 显微照片。

图 4 是本发明所述方法的第一处理步骤中金属材料的局部横截面示意图。

图 5 是图 4 所述金属材料在图 4 之后的处理步骤中的视图。

图 6 是本发明所述处理方法的处理步骤中金属材料基体的局部横截面示意图。

10 图 7 是通过高速氧-燃料沉积法在 4340 合金钢、13-8 不锈钢和 7075 铝基体上形成的含有 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的涂层的实施例。

图 8 是图 7 所述 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 涂层的孔隙率截面示意图。

图 9 是通过等离子沉积 (图 A)、高速氧-燃料沉积 (图 B) 和金属丝弧沉积法 (Wire-Arc deposition) (图 C) 沉积的含有 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$ 的涂层的孔隙率横截面示意图。

图 10 是对 330 微米厚、高速氧-燃料沉积的含有 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的涂层的自由表面进行 x-射线衍射扫描的图谱。

图 11 是对 1650 微米厚、含有 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的等离子喷涂层的自由表面 (图 A) 和基体界面 (图 B) 进行 x-射线衍射扫描的图谱。

20 图 12 是对采用组成为 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$ 的金属丝进行金属丝弧喷涂形成的 0.25 英寸厚的涂层的自由表面进行 x-射线衍射扫描的图谱。

图 13 是对组成为 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的雾化粉末 (上部的曲线)、高速氧-燃料涂层 (中部的曲线) 和等离子喷涂层进行差热分析所得数据的曲线图。曲线图示了该组成的各种测试形态从玻璃态向晶体的转变, 以及该组成的熔融

25 温度。
图 14 是对 0.25 英寸厚的、经金属丝弧沉积形成的组成为 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的涂层进行的差示扫描量热计法数据曲线图。该图示出了涂层由玻璃态向晶体的转变。

30 图 15 是由含有 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$ 的组成、通过本发明所述方法制成的金属材料、经过在 700°C (图 A)、750°C (图 B) 或 800°C (图 C) 进行 1 小时

热处理后的 SEM 显微照片和相应的选择区域的衍射花样。

图 16 是由含有 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$ 的组成、通过本发明所述方法制成的金属材料、经过在 600°C (图 A)、700°C (图 B) 和 800°C (图 C) 进行 1 小时热处理后的 SEM 显微照片和相应的选择区域的衍射花样。

5 图 17 是一涂层的 SEM 显微照片, 该涂层含有 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$, 是通过本发明所述方法、采用 HVOF 沉积而形成, 随后在 600°C 进行 1 小时热处理。

图 18 是对含有组成 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$ 的高速氧-燃料涂层在对其进行 750°C、1 小时的热处理后测量 (图 A) 和 Rietveld 精制 (计算的, 图 B)
10 的 x-射线衍射花样。

图 19 图 A 是具有约 200 微米厚的 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 涂层的钢带的实施例。涂层是采用高速氧-燃料沉积而形成的。图 B 和图 C 表示了经涂覆的钢带在弯曲过程中涂层所受的影响。

图 20 表示覆有约 200 微米厚的 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 涂层的基体金属平
15 板, 该涂层是通过高速氧-燃料沉积形成的。同样方式形成的板用来表示形成的板 (图 A)、涂层一侧经反复锤击后的板 (图 B) 或基体一侧经反复锤击后的板 (图 C), 以及经过剧烈塑性变形后的板 (图 D)。

图 21 示出了含有组成为 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$ 的金属玻璃的金属薄带的真应力 / 真应变测量曲线图。该曲线反映了下列情况所获得的数据: 20°C 应变速率为
20 10^{-3}s^{-1} (图 A); 450°C (图 B) 应变速率为 10^{-4}s^{-1} (实心的圆) 和 10^{-2}s^{-1} (空心的圆); 500°C (图 C) 应变速率为 10^{-4}s^{-1} (实心的圆)、 10^{-2}s^{-1} (空心的圆) 和 10^{-1}s^{-1} (三角形); 550°C (图 D) 应变速率为 10^{-1}s^{-1} (空心的圆) 和 10^{-2}s^{-1} (实心的圆)。

图 22 示出了组成为 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$ 金属薄带结晶后的真应力 / 真应变测
25 量曲线图。该曲线反映了 750°C 应变速率为 10^{-4}s^{-1} 时所得的数据。将该组成加热到高于结晶温度而低于该组成的熔融温度的温度实现了结晶。

优选实施方案的详细说明

本发明所公开的内容是为了促进美国专利法“促进科学和有用技术的进步”的法定目的 (第 1 条第 8 款) 而提交的。

30 本发明包括形成金属玻璃钢材料的方法和形成具有纳米晶体级复合显微结

构的钢材料的方法、应用这种钢材料的方法，还包括该钢材料组成。通过参考图 1 的方框图来概括地描述本发明所包括的方法。在第一步 (A) 中形成元素的混合物。该混合物包括一种钢组成。该混合物的一个实例包括至少 55 重量 % 的 Fe，还可以包括选自 B、C、Si 和 P 中的至少一种元素。本发明的特定方面中，该混合物包括 B、C 和 Si 中的至少两种。该混合物可以包括 B、C 和 Si，在该混合物的特定实施方案中其包括的 B、C 和 Si 的原子比可为 $B_{17}C_5Si_1$ 。在本发明的特定方面，该混合物可以包括至少一种过渡金属，例如选自 W、Mo、Cr 和 Mn。此外，该混合物可以包括 Al 和 Gd 中的一种或多种。

本发明所述混合物优选包括少于 11 种元素，且可更优选包括少于 9 种元素。此外，该混合物可以包括少至 2 种元素。在特定实施方案中，该混合物可由或基本上可由少于 11 种元素组成。而且，该混合物可以由或基本上可由少至 2 种元素组成。一般来说，本发明所述混合物由 4—8 种元素组成。

可以用于本发明所述方法的混合物实例为： $Fe_{63}Mo_2Si_1$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2$ ， $Fe_{63}Mo_2Al_4$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{81}B_{17}W_2$ ， $(Fe_{0.8}Mo_{0.2})_{83}B_{17}$ ， $Fe_{63}B_{17}Si_1$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2C_5$ ， $Fe_{63}Mo_2C_5$ ， $Fe_{80}Mo_{20}$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}$ ， $Fe_{83}B_{17}$ ， $Fe_{63}B_{17}Si_5$ ， $Fe_{63}B_{17}C_2$ ， $Fe_{63}B_{17}C_3Si_3$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{79}B_{17}W_2C_2$ ， $Fe_{63}B_{17}C_3Si_5$ ， $Fe_{63}B_{17}C_2W_2$ ， $Fe_{63}B_{17}C_8$ ， $Fe_{63}B_{17}C_5$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{78}Mo_2W_2B_{12}C_5Si_1$ ， $Fe_{63}B_{17}C_5W_5$ ， $Fe_{63}B_{17}C_5Si_5$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{76}Mo_2W_2B_{14}C_5Si_1$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{16}C_4Si_1Mn_2$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}Mo_2B_{17}C_5Si_1$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5Si_1Al_4$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}W_2B_{17}C_5Si_1$ ， $Fe_{63}B_{17}C_5Si_1$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{72}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1Gd_1$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{71}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1Gd_2$ 和 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{74}Mo_2W_2B_{17}C_4Si_1$ 。

图 1 的步骤 (B) 中，可以将该混合物形成合金。形成合金的步骤 (B) 可以包括例如在氩气气氛中熔化组合物。

图 1 的步骤 (C) 中，可以冷却该合金以形成含有固体的硬质材料。为了获得硬质钢固体，冷却常规钢合金以形成固体材料一般以至少约 5000K/秒的速度冷却。为了实现此处所述目的，可以将以至少约 5000K/秒的速度冷却称为快速冷却。快速冷却可以通过许多不同的方法实现，包括如熔体抽丝、气体雾化、离心喷雾、水雾化和薄板激冷淬火。或者，图 1 的步骤 (C) 可以包括快速冷却或者可以包括慢速冷却（以低于或等于约 5000K/秒的速度冷却）以形成硬质固体材料。合金慢速冷却可优选包括以低于约 5000K/秒的速度冷却，和可以采

用如电弧熔化、铸造、砂型铸造、熔模铸造等方法。冷却速度和硬质金属材料所得到的硬度可以随用来形成合金的混合物的特定组成而有所不同。在特定实施方案中，用本发明所述方法制成的硬质金属材料可以具有高于约 9.2GPa 的硬度。此外，与进行快速冷却以获得高硬度的常规钢组成不同，本发明所述的

5 特定合金组成可以通过慢速冷却而获得极高的硬度（高于约 9.2GPa）。

图 1 中步骤 (C) 形成的硬质固体材料，其熔融温度可以为例如约 1100—约 1550°C 之间。图 1 中步骤 (C) 形成的硬质固体材料并不限于特定形态，且可以是例如包括但不仅限于铸锭形态的铸造材料。用图 1 所述处理步骤制造硬质固体材料可以包括标准冶金工艺，其包括但不仅限于：电弧熔化、熔模铸造、

10 砂型铸造、喷射成型和喷雾轧制。

具有本发明所述选定组成的铸锭的测定硬度 (GPa) 如表 1 所示。该铸锭用金刚石锯切成两半、金相镶嵌、检测硬度，每一个记载的硬度值代表十个测量值的平均值。如表 1 所示，制成的铸锭硬度可高达 14.9GPa。

尽管固体块状形态的冷却合金可以具有很高的硬度，但是该硬度还可伴随着非常低的韧性。由于韧性低，上述形成的铸锭可非常脆，且受到冲击会破碎，例如当使用锤子进行击打时。但是，与常见的常规钢处理制成的材料硬度增加会伴随韧性下降相反，使用本发明所述方法（如下所述）对固体块状材料作进一步处理可制造出硬度极高且韧性也高于铸锭形态的材料。

15

表 1
铸锭的硬度

铸锭组成	硬度 (GPa)
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_3\text{Si}_3$	10.3
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$	10.8
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_3\text{Si}_5$	11.1
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_2\text{W}_2$	11.2
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_8$	11.9
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5$	12.1
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{78}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{12}\text{C}_5\text{Si}_1$	12.1
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{W}_5$	12.3
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_5$	12.3
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{76}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{14}\text{C}_5\text{Si}_1$	12.3
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$	12.3
$\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5$	12.5
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$	12.7
$\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$	13.2
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{75}\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$	13.4
$\text{Fe}_{63}\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$	13.7
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1$	14.0
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{72}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Gd}_1$	14.4
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{71}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Gd}_2$	14.7
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{74}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{17}\text{C}_4\text{Si}_1$	14.9

- 5 参考图 2 的方框图，概括地描述对图 1 步骤 (B) 中的合金和图 1 步骤 (C) 中的硬质固体材料进行的附加及可替代处理。本发明所述方法制成的合金可以包括如图 2 步骤 (D) 所示的熔融合金。该熔融合金可以在步骤 (E) 中根据上述方法进行快速冷却或慢速冷却而凝固。可以对凝固的材料进行进一步的处

理步骤(F)以形成粉末。或者,步骤(D)的熔融合金可以直接进行粉末形成步骤(F)。

将步骤(E)的固体材料处理成为粉末形态可包括,如使用多种常规粉碎或研磨步骤、或雾化方法,如气体、水或离心雾化以制成金属粉末。在本发明的特定实施方案中,使用雾化工艺将固体材料处理成粉末是有利的,因为这种处理可以用单一步骤制成大量具有所需尺寸范围的、稳定的、非活性的粉末。雾化法可以制成特别有优势的球状粉末,这是因为球状颗粒易于流动,能以改进的路径通过热沉积设备(参见下文)。由具有合金组成的硬质钢锭制成的粉末颗粒的球状特性如图3所示。

10 本发明的特殊方式中,由雾化制成粉末颗粒可以形成包括至少一部分非晶显微结构的粉末颗粒。由于本发明所述组成的玻璃态形成能力高,在雾化过程中进行快速凝固允许直接制成非晶玻璃颗粒。在特殊实施方案中,可能需要制成非晶颗粒,从而限制或消除在随后的沉积过程中对颗粒再熔化的需要。用本发明所述方法加工的特定组成可以制成含有高达100%非晶结构的粉末。

15 如图2所示,步骤(F)所得的金属粉末可以由本发明所述方法中步骤(D)的熔融合金制成,而无包括凝固步骤(E)。可以采用快速凝固法,如辐射冷却、对流冷却或传导冷却来实现这种直接粉末成型,或者也可以采用任何上述关于将固体金属材料加工成粉末形态的雾化方法。上述关于固体材料雾化的优点同样用于本发明所述方法中的熔融合金雾化。

20 在图2的表面处理步骤(H)之前,可以对步骤F的金属粉末进一步进行分级处理(按照颗粒尺寸将粉末分级(未示出))。这种分级可包括,如连续筛分和空气分级步骤。本发明所述方法制成的颗粒尺寸可以为约10—约450微米之间。采用粉末颗粒分级可以获得特定颗粒尺寸或尺寸范围以用于选定材料的沉积工艺。在特殊实施方案中,分级可以用于制造颗粒尺寸为约10—约100
25 微米的粉末。

依然参照图2,用本发明所述方法制成的粉末可以任选地用于在步骤(G)中制造线材,而该线材反过来可以用于在步骤(H)中的表面处理。参考图4和5,将更详细地描述图2中的线材形成步骤(G)。

首先参考图4,线材形成可以包括提供一种可具有第一组成的金属带20,
30 以及提供一种可具有第二组成的粉末。该金属带20的组成和粉末22的组成可

以结合起来形成所需的线材组成，以便随后进行沉积或作其它应用。粉末 22 并不限于特定粉末，且可以包括，例如使用上述本发明所述方法制成的粉末。金属带 20 的组成并不限于任何特定组成，且可加以选择以作为粉末 22 组成的添加物，以便形成所需的线材组成。

5 金属带 20 可以与粉末 22 结合，并作进一步处理以制成图 5 所示的线材 24。金属带和粉末的结合可以包括，例如采用常规的轧制 / 挤压工艺制成芯线，其中粉末材料形成芯 28，而金属带则形成表皮 26 围绕在芯 28 周围。线材 24 并不限于特定直径，直径可以是例如约 0.035—约 0.188 英寸。在特殊实施方案中，优选的线材直径可以是 1/16 英寸。

10 线材 24 的总组成包括芯 28 和表皮 26 的复合物组成，可以包括至少 55 重量% 的 Fe。线材 24 的总组成可优选包括少于 11 种元素。在特殊实施方案中，线材 24 的总组成可以基本上由少于 11 种元素组成。优选地，除了铁，线材 24 的总组成可包括或基本上由 2—7 种元素组成。总组成中除铁之外的元素可以包括选自 C、B、P 和 Si 中的至少一种元素。在特殊实施方案中，线材 24 可以包括
15 C、B、P 和 Si 中的 2、3 种或全部。例如线材 24 的总组成例如可以包括 C、Si 和 B，其原子比为 $B_{17}C_5Si_1$ 。总组成可以进一步包括 W、Mo、Cr、Mn、Al 和 Gd 中的一种或多种。

线材 24 中可以包含的总组成的例子包括： $Fe_{63}Mo_2Si_1$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2$ ， $Fe_{63}Mo_2Al_4$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{81}B_{17}W_2$ ， $(Fe_{0.8}Mo_{0.2})_{83}B_{17}$ ， $Fe_{63}B_{17}Si_1$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2C_5$ ，
20 $Fe_{63}Mo_2C_5$ ， $Fe_{80}Mo_{20}$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}$ ， $Fe_{83}B_{17}$ ， $Fe_{63}B_{17}Si_5$ ， $Fe_{63}B_{17}C_2$ ， $Fe_{63}B_{17}C_3Si_3$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{79}B_{17}W_2C_2$ ， $Fe_{63}B_{17}C_3Si_5$ ， $Fe_{63}B_{17}C_2W_2$ ， $Fe_{63}B_{17}C_8$ ， $Fe_{63}B_{17}C_5$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{78}Mo_2W_2B_{12}C_5Si_1$ ， $Fe_{63}B_{17}C_5W_5$ ， $Fe_{63}B_{17}C_5Si_5$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{76}Mo_2W_2B_{14}C_5Si_1$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{16}C_4Si_1Mn_2$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}Mo_2B_{17}C_5Si_1$ ， $Fe_{63}Cr_8Mo_2B_{17}C_5Si_1Al_4$ ，
25 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{75}W_2B_{17}C_5Si_1$ ， $Fe_{63}B_{17}C_5Si_1$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{73}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{72}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1Gd_1$ ， $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{71}Mo_2W_2B_{17}C_5Si_1Gd_2$ 和 $(Fe_{0.8}Cr_{0.2})_{74}Mo_2W_2B_{17}C_4Si_1$ 。

用于线材形成的粉末并不限于特定的显微结构，且可以包括约 0—约 100 % 的非晶（金属玻璃）结构。用于线材形成的粉末优选包括这样的组成：当该
30 组成与金属线材表皮形成合金时，能制成可形成金属玻璃的合金组成。本发明

制成的线材的最终组成优选为：粉末占据约 10—约 60% 的体积分数。

根据本发明所述方法用于线材形成的粉末的颗粒尺寸范围并不限于特定数值。由于线材形成并不需要特定的粉末尺寸，因此根据本发明所述方法进行的线材形成可以采用任何未分级的粉末、或采用经分级的、包括在各种粉末沉积
5 工艺优选颗粒尺寸范围之外的尺寸的粉末。

再次参照图 2，步骤 (F) 制成的粉末或步骤 (G) 制成的线材可以用于在步骤 (H) 中处理表面。在步骤 (H) 中，可以在表面上施加粉末形态或线材形态的金属材料，从而在表面上形成一层或涂层。下面将参考图 6 对本发明所述方法制成的粉末或线材的给料用途进行更为详细的说明。

10 如图 6 所示，提供一基体 50 以对表面 51 进行处理。表面 51 可以包括金属表面，如常规钢表面、铝表面、不锈钢表面、工具钢表面或任何其它金属表面。或者，表面 51 可以包括非金属材料，如陶瓷材料。可以将粉末或线材、例如使用上述方法制成的粉末或线材用作在表面 51 上进行沉积的原料。在表面 51 上沉积原材料的表面处理方法的实例包括热沉积工艺，其中将原料装入
15 沉积设备 52 中。可将原料转化为喷雾 54，喷到表面 51 上以形成材料 56 的层。热沉积并不限于特定工艺，且可以包括，例如高压等离子系统、低压等离子系统、爆炸喷枪系统、金刚石涂层系统、高速氧-燃料 (HVOF) 系统、双辊或单辊金属丝弧系统或高速金属丝弧系统。图 7 所示为具有组成 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_3\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的喷射 HVOF 涂层的实例。

20 在进行任何后续处理之前，喷射层 56 可含有包括至少一部分金属玻璃的显微结构。层 56 内非晶结构的量取决于沉积方法、沉积条件和原材料的组成。喷射层 56 的硬度可高于约 9.2GPa。层 56 的典型硬度为约 9.2—约 15.0GPa。

喷射层的硬度会受孔隙率影响。由于材料的孔隙率增加会导致其硬度相应降低，因此制造出孔隙率低的层或涂层是有利的。如图 8 所示，层 56 的孔隙率可低至 0.06%。一般地，层 56 的孔隙率低于或等于约 5%（相应于层密度大于或等于 95%）。图 9 所示为使用三种不同的涂覆沉积工艺制成的
25 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$ 涂层的孔隙率。图 A 所示的等离子涂层的孔隙率为 0.9%，图 B 所示的 HVOF 涂层的孔隙率为 0.7%，图 C 所示的金属丝弧涂层的孔隙率为 3.3%。表 2 所示为图 9 中所示三种涂层各自的测定硬度。本领域
30 熟练技术人员会理解，如果希望在喷射沉积涂层的过程中加入氧气、或希望

使用非优化的喷射参数进行喷射，涂层 56 的孔隙率可以提高。有时希望涂层的孔隙率较高，例如为了吸收油。

表2
使用不同喷射工艺制成的涂层的性能

性能	HVOF 涂层	等离子涂层	金属丝弧涂层
孔隙率 (%)	0.7	0.9	3.3
喷射层的硬度	10.0GPa	11.0 GPa	12.7 GPa
700°C 1h 后的硬度	14.5 GPa	13.5 GPa	13.5 GPa

5 对经单一喷射、厚度为 330 微米的涂层的自由表面一侧进行 X-射线衍射研究，表明其缺乏长程有序的显微结构，如图 10 所示，从而说明该涂层具有非晶结构。喷射层 56 可以含有一些可测量的非晶结构，可以主要含有非晶结构（大于 50% 显微结构的），或者可以含有高达约 100% 的非晶结构。

10 由于在金属玻璃中缺少长程有序的显微结构，存在金属玻璃使得在涂层 56 与表面 51 之间不存在任何界面层（如粘合层）时也能形成层覆 56，如图 6 所示。由于在涂层 56 内部存在非晶结构，因而在表面 51 的材料与涂层 56 之间几乎没有或没有晶体结构错配，因此不需要界面层。尽管图 6 所示为不存在界面层的情况，但应当理解，本发明也包括那些存在界面间层的实施方案（未示出）。

15 尽管图 6 所示为单一涂层 56，但应理解本发明也包括含有多层厚度（未示出）的涂层。喷射层 56 可以包含厚度为约 25—约 6500 微米的多层厚度。如果使用粉末原料，涂层 56 可优选具有约 250—约 350 微米的多层厚度。如果使用线材原料，涂层 56 可优选具有约 750—约 1500 微米的多层厚度。

20 可以通过例如根据上述方法进行顺序沉积单独层来制成具有多层厚度的涂层。对 1650 微米厚的多层涂层的自由表面一侧（图 11A）和基体表面一侧（剥离后，图 11B）进行 X-射线衍射扫描，结果表明在多层等离子沉积处理的过程中保持着非晶结构。图 12 所示为 x-射线扫描结果，表明由双辊金属丝弧喷射沉积制成的 1/4 英寸厚的多层涂层的非晶结构。

25 进行差热分析（DTA），表明组成为 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的雾化粉末原料、HVOF 涂层和等离子喷射涂层从玻璃态向晶态的转化。如图 13 所示的 DTA 扫描结果，结合差示扫描量热法（DSC）的测量结果，表明该粉末原料含有 46%

的玻璃结构，HVOF 涂层含有 41% 的玻璃结构，等离子涂层含有 86% 的玻璃结构。如图 14 所示的 DSC 曲线是由组成为 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_3\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的 1/4 英寸厚的金属丝弧涂层所获得的。除了具有至少约 9.2GPa 的基本硬度，喷射层 56 的基本韧性的增加与相应组成（上述）的冷却合金固体形态的韧性相关。例如，

5 当达到最大密度时，喷射层 56 的拉伸延伸率可达到约 60%。

再次参考图 2，在步骤（H）中，一旦将金属材料施加于表面上，金属材料可以在步骤（I）中作进一步处理，以使金属材料中的部分或全部金属玻璃发生析晶（devitrify），从而形成具有纳米粒径的晶体。析晶步骤（I）会导致与喷射层相关的析晶层硬度增加。

10 析晶步骤（I）可包括对喷射层进行热处理，该热处理包括在 1 分钟至约 1000 小时之内在高于特定合金的结晶温度加热到与低于该层合金组成的熔融温度之间的温度加热。析晶步骤（I）一般包括在约 10 分钟到约 1 小时之间从约 550 °C 加热到约 850 °C。

对金属玻璃材料进行热处理使得能发生固态相变，其中非晶金属玻璃可以

15 转变为一种或多种晶体固相。非晶玻璃结构的固态析晶使得能够在整个非晶材料中均匀形核，从而在玻璃态内部形成纳米晶粒。析晶形成的金属基体显微结构可包括钢基体（溶解有间隙原子的铁）或含有多种相的复杂多相基体，所述多种相中有一种为铁素体。这种纳米晶级金属基体复合晶粒结构会使得机械性能能够相结合，所述机械性优于具有较大粒径或金属玻璃时的性能。所述改善的机械性能可包括，如高强度、高硬度，而且相对于包含较大粒径或包含金属

20 玻璃的材料而言，本发明所述的特定组成可以使韧性得以保持甚至增加。

析晶材料所得的结构可以包括纳米级晶粒，含有约 50—约 150 纳米的粒径。此外，析晶材料在晶界处可以有第二相析出物，析出物尺寸在 20 纳米数量级。图 15、图 16 和图 8 所示为使用本发明所述方法制成的材料经热处理后的显微结构的 TEM 显微照片。参考图 15，示出了在不同温度下进行 1 小时处理

25 后、含有 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$ 的析晶材料的纳米晶显微结构。图 15 还示出了三种处理情况下，各自的所选区域的衍射花样。图 16 示出了在不同温度下进行 1 小时处理后，含有 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$ 的析晶材料的纳米晶显微结构和所选区域的衍射花样。

30 图 17 所示的 TEM 显微照片是采用 HVOF 沉积、随后在 750 °C 进行 1 小时

热处理所制成的含有 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的析晶层的纳米晶显微结构。TEM 表明了具有约 75—约 125 纳米晶粒的在晶界处有 20 纳米第二相析出物的纳米级结构。图 17 所示的试样被用来获得图 18A 所示的 x-衍射射线扫描数据，图 18A 随后被细化，如图 18B 所示，以确定表 3 中概括的纳米复合结构。

5

表 3

析晶的 $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$ 的相信息

相	晶系	空间群	晶格参数(Å)
α -Fe	立方	Im3m	a=2.902
Fe_2B	四方	I4/mcm	a=5.179,c=4.299
Cr_{23}C_6	立方	Fm3m	a=10.713

如表 4 所示，本发明所述方法制成的析晶纳米复合材料的硬度相对于相应的玻璃材料（析晶之前）可增加多达 5.2GPa。如表 4 所示，本发明所述方法可以用来制造硬质玻璃态材料或硬质纳米复合材料，上述材料的硬度比相应铸锭形态的硬度要高，甚至对于制成铸锭形态时硬度低于 9.2GPa 的组成也如此。

10

表 4

铸锭、玻璃态和纳米复合状态时的合金硬度

合金组成	硬度 (GPA)		
	铸锭	玻璃态	纳米复合
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{81}\text{B}_{17}\text{W}_2$	4.6	10.3	15.3
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})_{83}\text{B}_{17}$	5.1	10.5	15.0
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{79}\text{B}_{17}\text{W}_2\text{C}_2$	10.8	11.0	16.2
$(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{73}\text{Mo}_2\text{W}_2\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Si}_1\text{Mn}_2$	12.3	11.3	15.2
$\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_5\text{Si}_1\text{Al}_4$	13.2	12.1	15.5

采用不同方法来测定用本发明所述方法制备的析晶材料的特性。用常规测量方法包括落锤冲击试验、弯曲试验和颗粒冲击侵蚀试验来测定其粘附底层材料的能力。该涂层能够通过上述全部三项试验。图 19 示出含有

15

$\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_3\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的涂层的弹性和塑性延展性（回弹性）。图 A 示出使用 HVOF 沉积涂覆了约 200 微米厚涂覆材料的钢带。图 B 和图 C 表明，经涂覆的钢带发生变形时，涂层没有从基体金属上发生破碎开裂或剥离。

图 20 图 A 示出在平板上涂有约 200 微米厚 $\text{Fe}_{63}\text{Cr}_8\text{Mo}_2\text{B}_{17}\text{C}_3\text{Si}_1\text{Al}_4$ 的涂层。

- 5 如图所示，在涂层一侧受到反复锤击（图 B）或在基体一侧受到反复锤击（图 C）的过程中，涂层都能够随基体金属一起变形，这表明该涂层具有高延展性和韧性。此外，在板材发生剧烈变形时（图 D），未发现涂层有可见的裂纹、破碎或剥离。

- 用制成待测组成的金属薄带来测定本发明所述方法制成的涂层的抗拉性
10 能。在一系列温度下，将金属玻璃薄带（图 21）和析晶薄带（图 22）置于不同的应变速率。金属玻璃的应力 / 应变曲线表明可以获得高达 60% 的延伸率（图 21A）。析晶薄带可表现出超弹性，其最大延伸率高达约 180%（图 22）。

- 此处所述的方法可以用于多种用途，包括但不限于防护层和表面硬化这类用途。在这些应用中，本发明所述方法制成的金属涂层可以用于部件、设备
15 和机器的表面以保护这些表面不受到腐蚀、侵蚀或磨损中的一种或多种。这种应用可以采用包括金属玻璃的喷射层或者包括纳米复合结构的析晶材料。此外，这种应用可以采用具有部分金属玻璃结构和部分纳米复合结构的涂层。这种部分玻璃态 / 部分纳米复合结构的涂层可以通过例如下述方法制成：按顺序形成各个涂层并仅对特定涂层进行热处理，或者按顺序形成一个或多个层并仅
20 对该一个或多个涂层的一部分进行热处理。

- 由于本发明所述方法制成的经喷射的金属玻璃材料的硬度，涂层可以采用该喷射材料而不进行进一步的析晶。在其它需要高硬度的应用中，可以进行完全析晶、并可以实现具有极高硬度的高达 100% 的纳米复合显微结构。本发明所述方法产生的硬度增加可不伴有韧性下降而实现，甚至可以伴有韧性增加。
25 遵循法规，本发明大致精确地描述了结构和方法特征。然而应当理解，由于此处所述的方法是将本发明付诸实践的优选形式，因此本发明并不限于所示和所述的特定特征。因此，本发明的范围要求在其所附的依照其等同语恰当解释的权利要求的适当范围内的任何形式或改进。

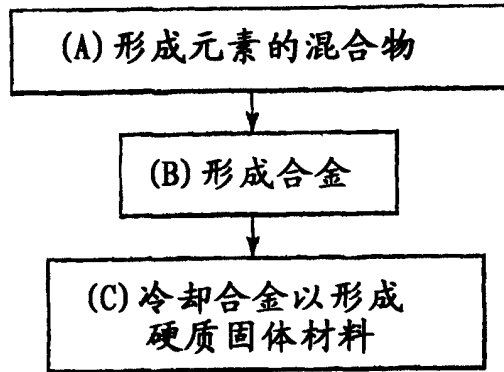


图 1

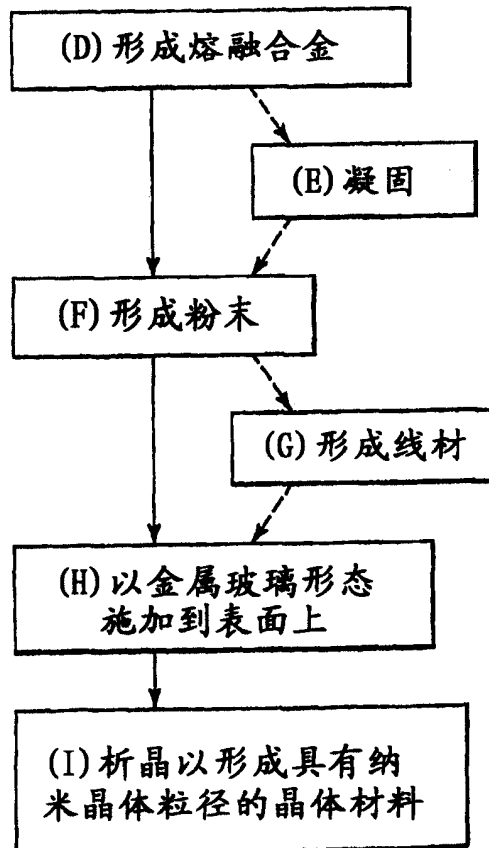


图 2

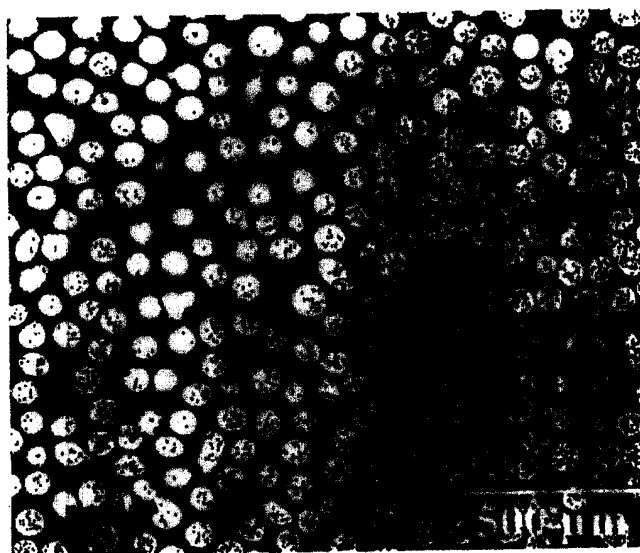


图 3

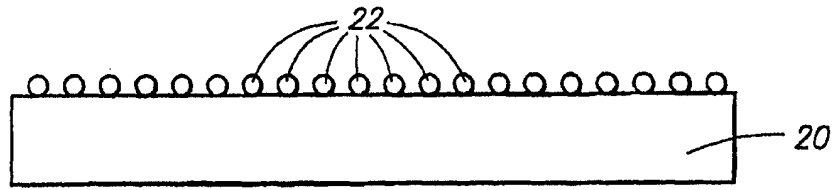


图 4

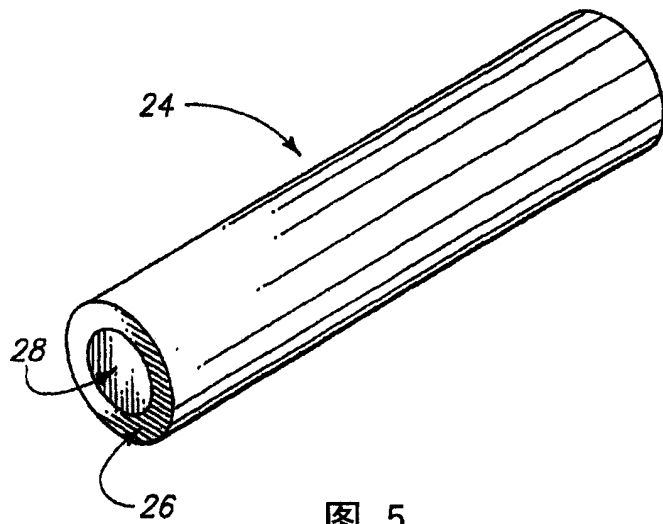


图 5

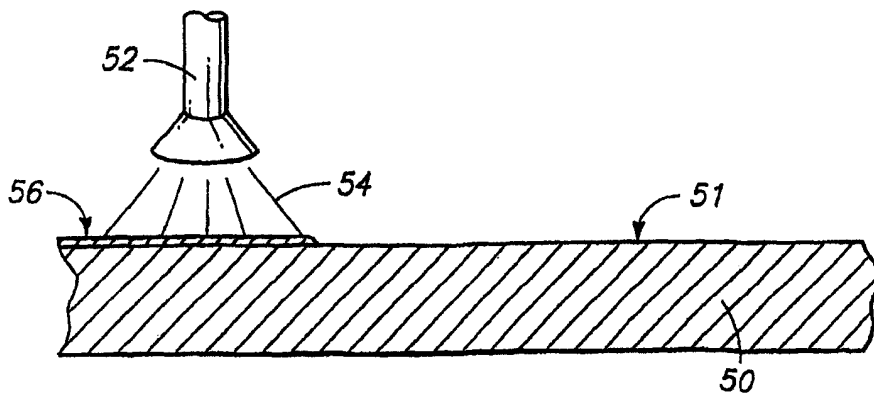


图 6

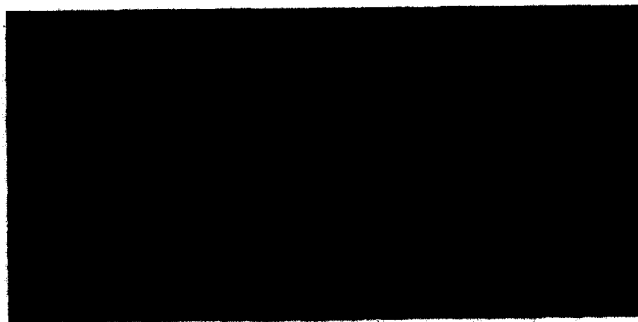


图 7

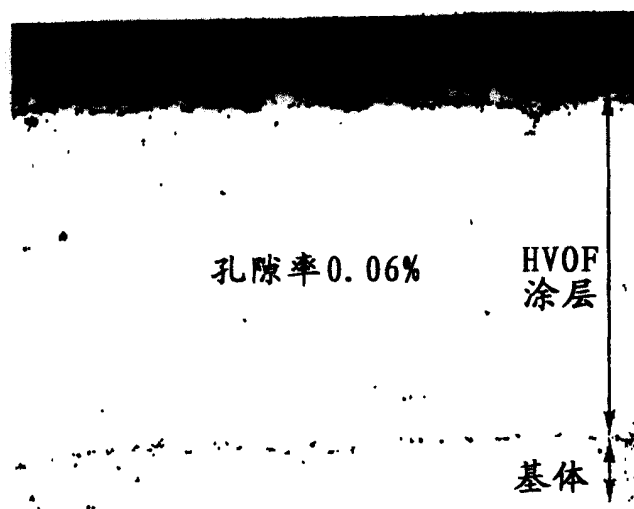


图 8



图 9C



图 9B

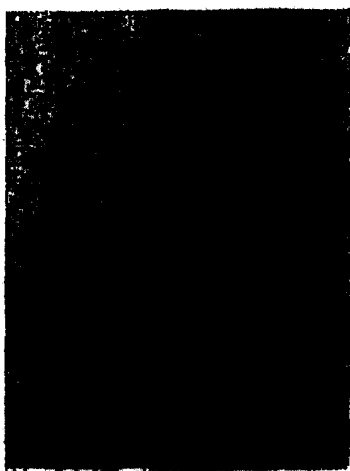


图 9A

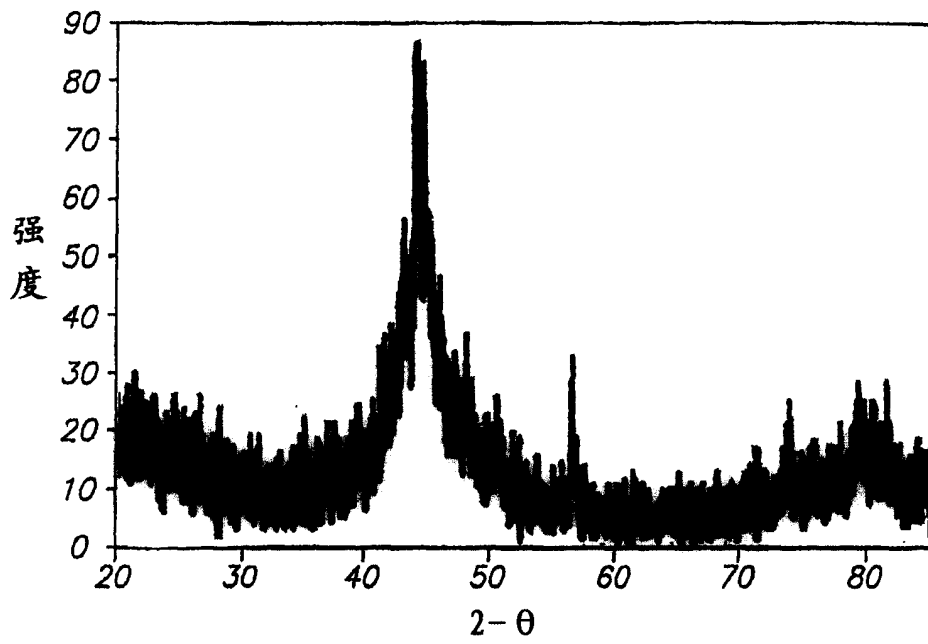


图 10

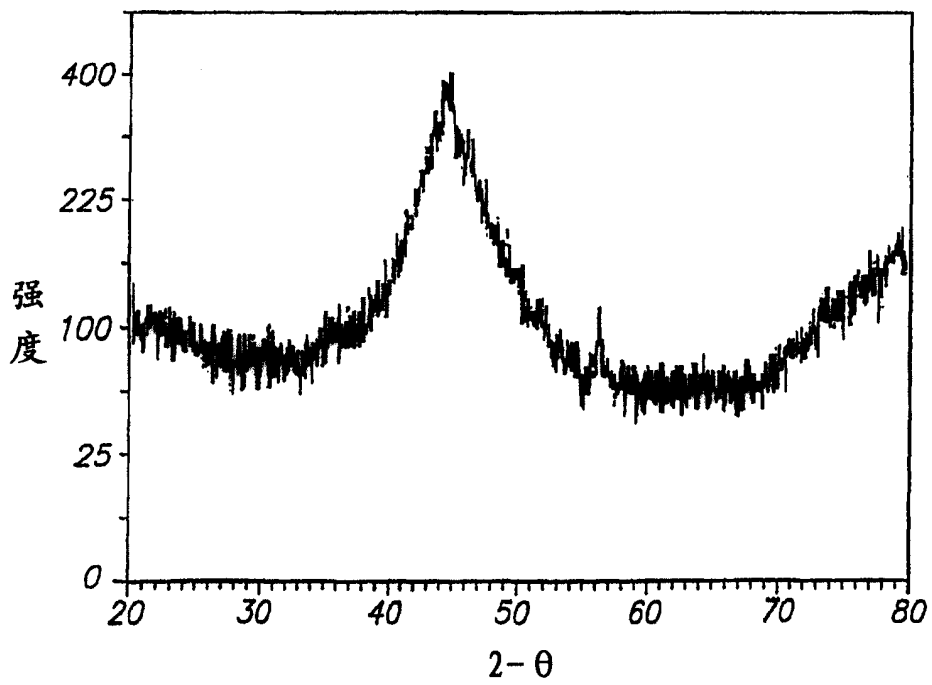


图 11A

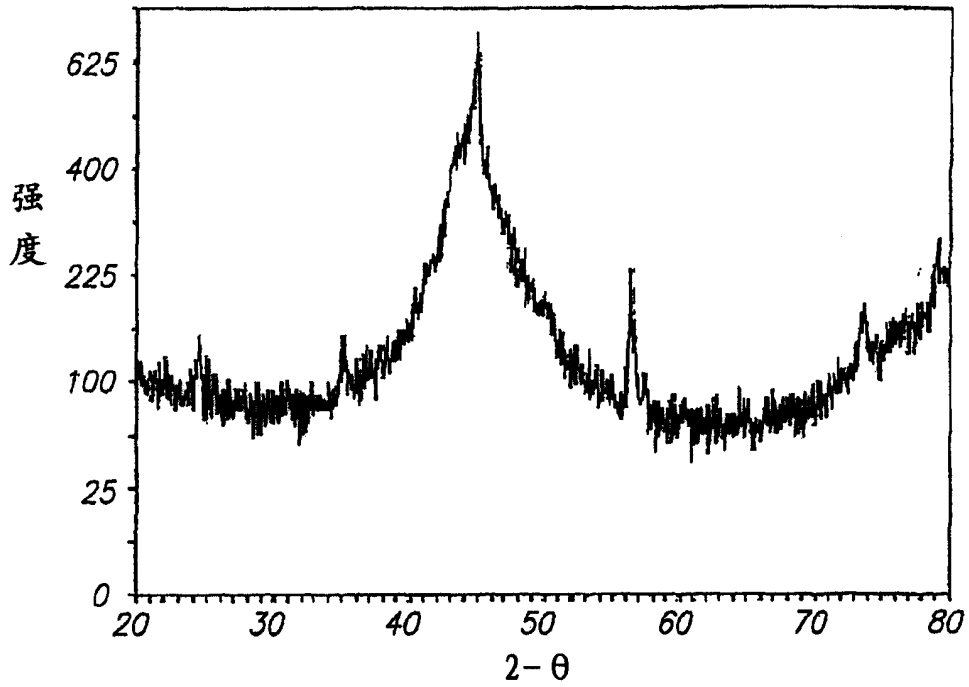


图 11B

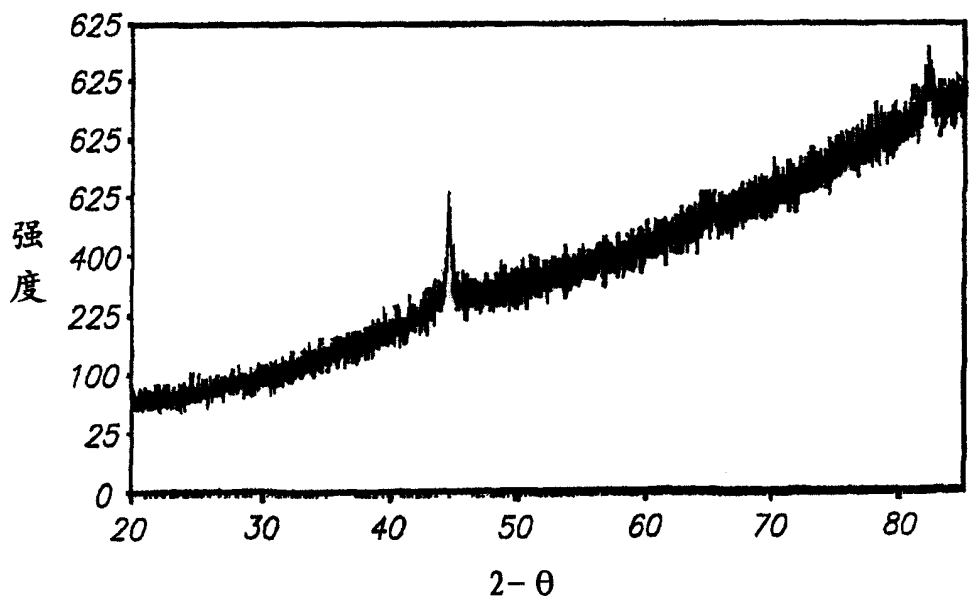


图 12

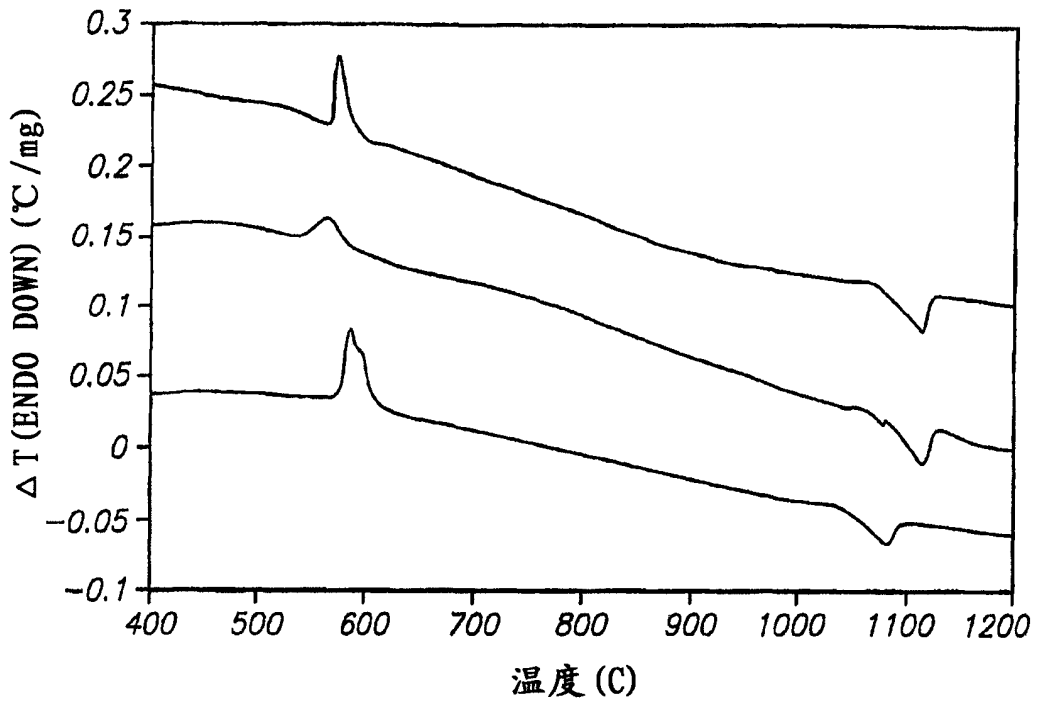


图 13

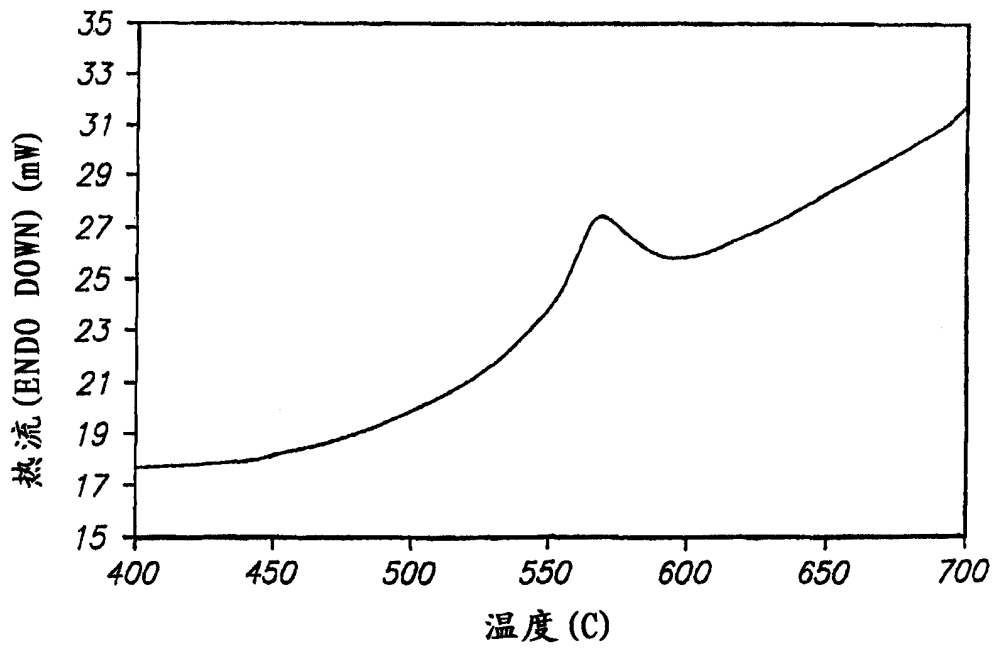


图 14



图 15C



图 15B



图 15A



图 16C



图 16B



图 16A



图 17

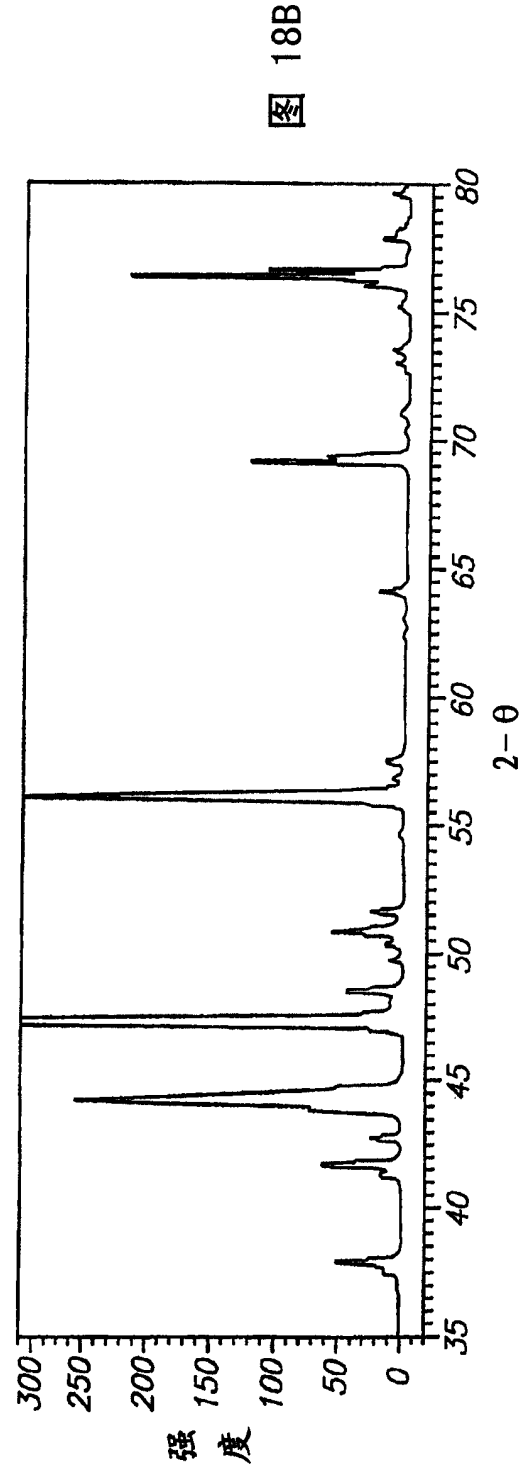
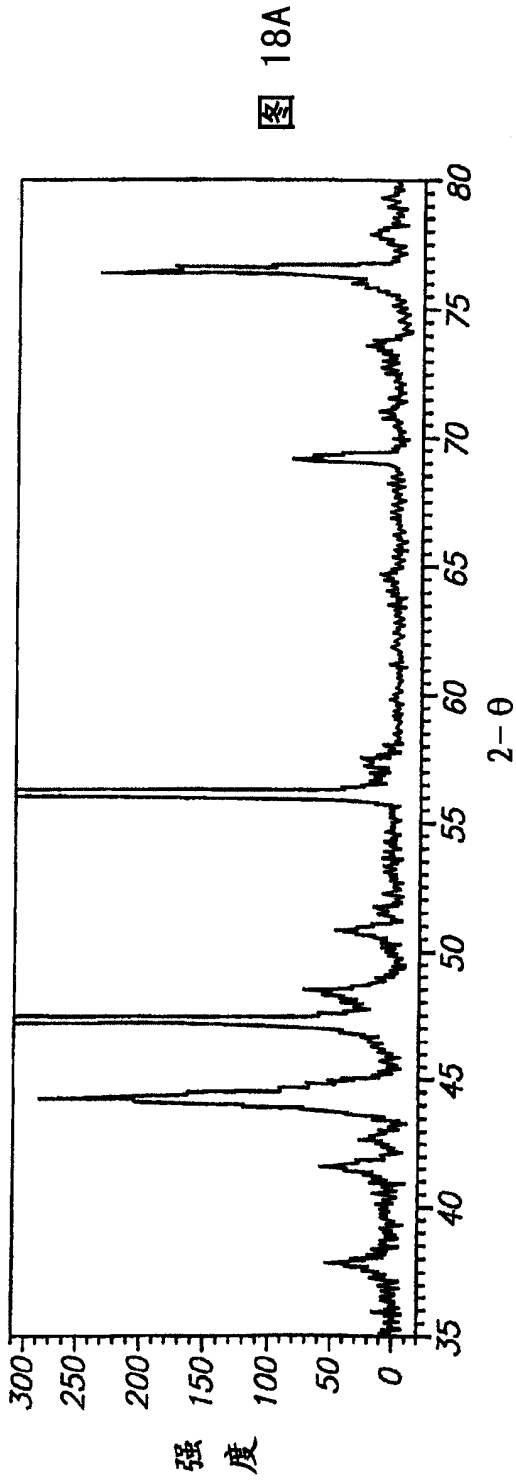




图 19A



图 19B



图 19C

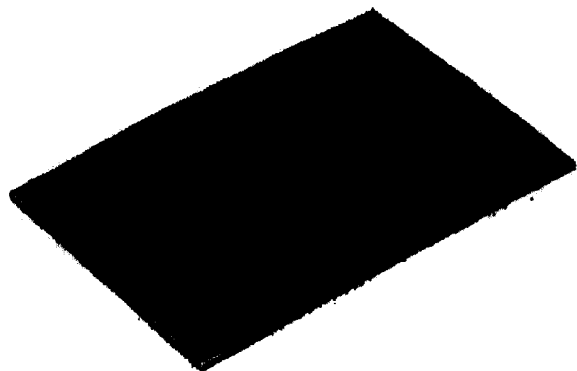


图 20A



图 20B



图 20C

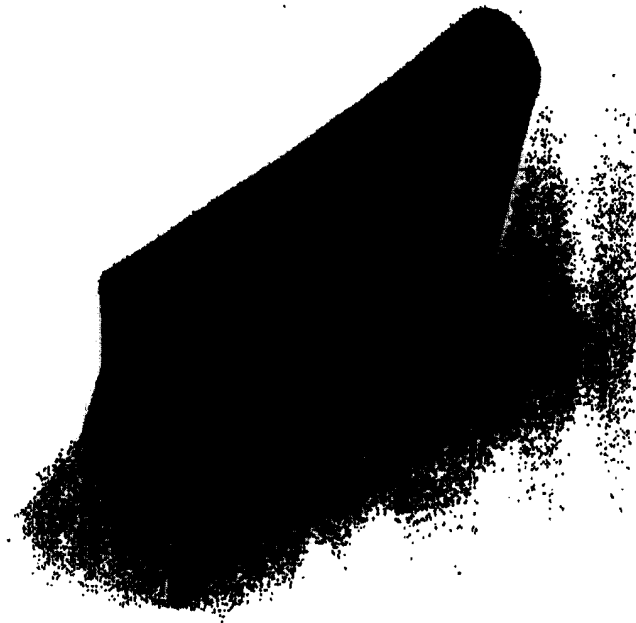


图 20D

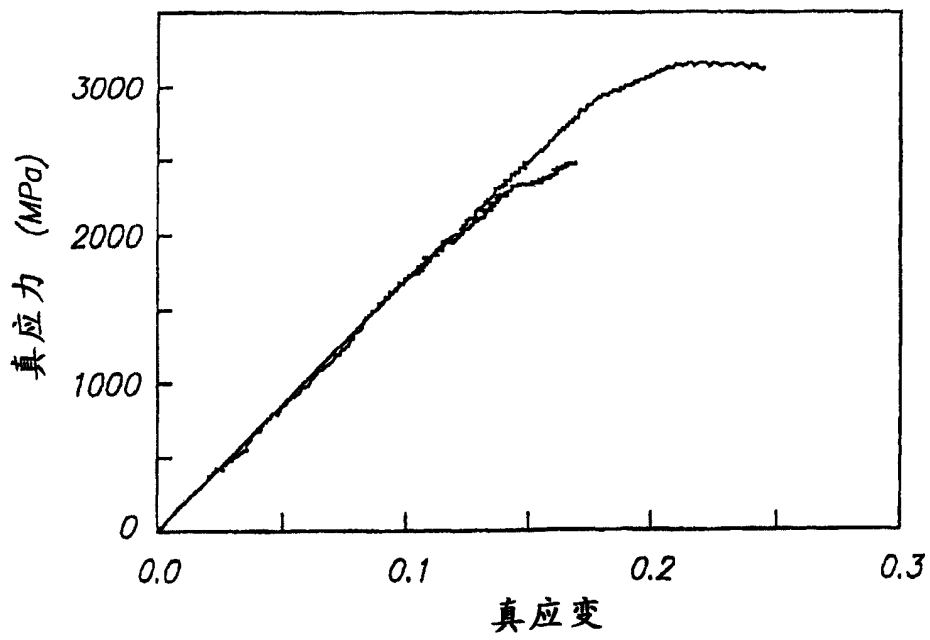


图 21A

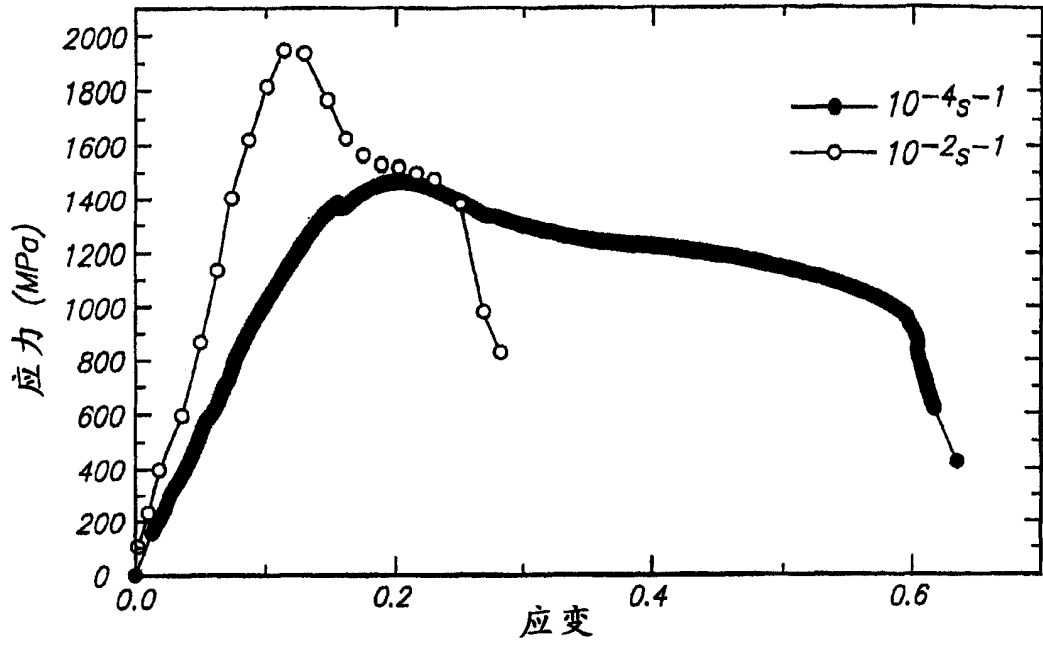


图 21B

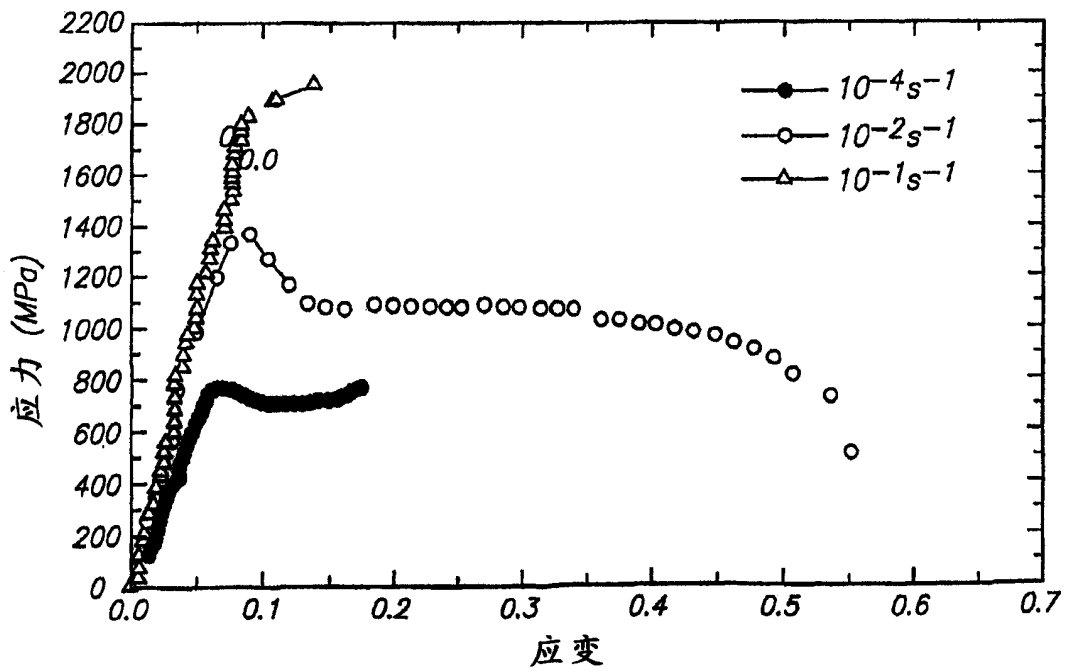


图 21C

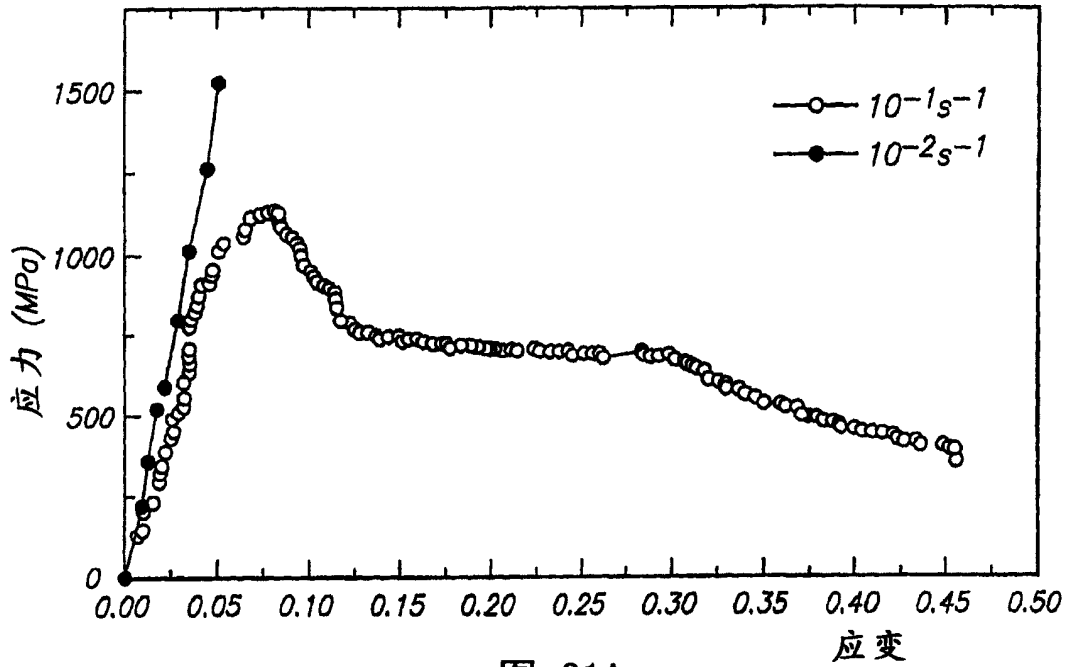


图 21A

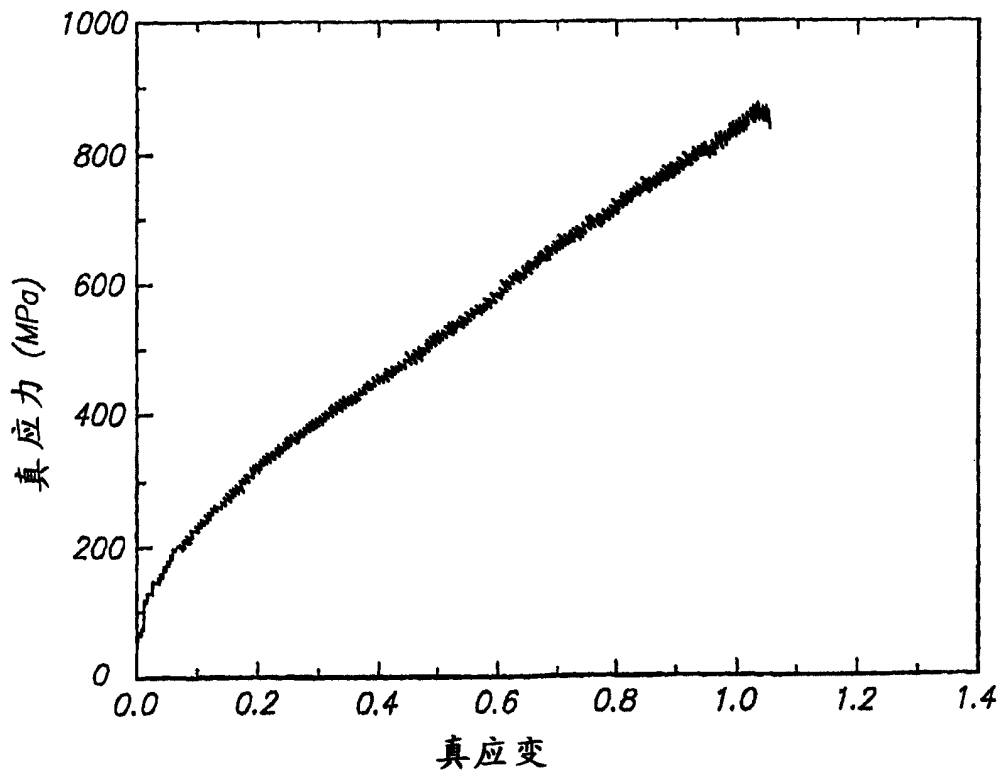


图 22