

激光熔覆自组装 Cu₉₂Fe₈ 偏晶复合涂层的相分离特征与性能

谢敏, 戴晓琴, 赵淑珍, 许永波, 石全举, 雷剑波, 周圣丰

天津工业大学激光技术研究所, 天津 300387

摘要 通过激光熔覆技术制备了自组装 Cu₉₂Fe₈ 偏晶复合涂层, 研究了其相分离特征、显微硬度、耐腐蚀和磁学性能。结果表明, 球磨后 Cu₉₂Fe₈ 复合粉末的颗粒尺寸减小, 且由少量的体心立方 α -Fe 相与固溶体 Cu 相组成。在激光熔覆过程中, 过冷 Cu₉₂Fe₈ 熔体发生液相分离, 球状富铁的 α -Fe 颗粒均匀分布于富铜的 ϵ -Cu 相基体中; 自组装 Cu₉₂Fe₈ 偏晶复合涂层的硬度均匀分布且略大于黄铜, 耐腐蚀性能略逊于黄铜, 但具有较好的软磁性能。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 自组装; 偏晶; 相分离; 机械合金化

中图分类号 TG179

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0702010

Phase Separated Characteristics and Properties of Self-Assembled Cu₉₂Fe₈ Immiscible Composite Coating by Laser Cladding

Xie Min, Dai Xiaoqin, Zhao Shuzhen, Xu Yongbo, Shi Quanju,
Lei Jianbo, Zhou Shengfeng

Institute of Laser Technology, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

Abstract The self-assembled Cu₉₂Fe₈ immiscible composite coating is fabricated by the laser cladding technique. Its phase separation, microhardness, corrosion resistance and magnetic properties are investigated. The results indicate that the particle size of Cu₉₂Fe₈ composite powder decreases significantly after ball milling, which consists of small amounts of body-centered cubic α -Fe and solid solution Cu. During the process of laser cladding, the supercooled Cu₉₂Fe₈ melt experiences liquid phase separation, and many spherical Fe-rich α -Fe particles are evenly embedded within the Cu-rich ϵ -Cu matrix. The microhardness of the self-assembled Cu₉₂Fe₈ immiscible composite coating is uniform and slightly higher than that of brass, and its corrosion resistance is slightly worse than that of brass, but its soft magnetic property is better.

Key words laser technique; laser cladding; self-assembly; monotectic crystal; phase separation; mechanical alloying

OCIS codes 140.3390; 160.3380

1 引 言

均质偏晶合金具有液相分离特征和独特的物理、力学性能, 被用作自润滑材料、超导材料、电接触材料与高矫顽力永磁体等^[1-6]。液相分离是常见的凝聚态系统现象, 当体系温度降至液相难混溶区间

时, 合金发生液相分离, 微观组织演化分为三个阶段^[1-6]: 首先, 自发进行相分离过程, 合金熔体发生液相分离形成次生相合金熔体和主体相合金熔体; 然后, 主体相合金熔体进入结晶过程; 最后, 残余的次生相合金熔体进入凝固阶段。目前, 研究主要集中于偏晶合金的液相分离机制以及组织结构的演化^[7]。

收稿日期: 2017-12-01; 收到修改稿日期: 2018-02-05

基金项目: 国家自然科学基金(51471084)、山东省重大科技专项(2015ZDJS02002)、江西省杰出青年基金(20162BCB23039)

作者简介: 谢敏(1993—), 女, 博士研究生, 主要从事激光增材制造新材料方面的研究。E-mail: xiemin1018@163.com

导师简介: 周圣丰(1977—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事激光表面强化与激光增材制造方面的研究。

E-mail: zhousf1228@163.com(通信联系人)

1958年, Nakagawa^[8]在 Cu-Co 和 Cu-Fe 偏晶合金中发现了液相分离现象。Cu-Fe 偏晶合金具有较低的价格以及优异的性能,引起了广泛的关注^[8-10]。关于 Cu-Fe 偏晶合金的研究同样集中于液相分离机制以及组织结构的演化,其性能的研究鲜有报道^[1,5,11-15]。Zhang 等^[5]研究发现,当过冷度大于临界过冷度时,在 Fe 的质量分数为 20%~50% 的 Cu-Fe 偏晶合金微观组织中观察到了液相分离现象。Shi 等^[16]模拟研究了利用气雾化法制备具有壳核结构的 Cu-Fe 偏晶合金液滴的形成机制。

影响 Cu-Fe 偏晶合金在凝固过程中液相分离的因素包括合金成分、过冷度、冷却速度与流动状态。为了获得大的过冷度,需要克服球状液滴的宏观偏析。Lu 等^[17]采用落管技术,实现了 Cu50Fe50 过偏晶合金的深过冷和快速凝固,并研究了落管过程中快速凝固颗粒的微观组织演化。He 等^[13]研究发现,在高冷却速度和深过冷条件下, Cu85Fe15 合金临界过饱和区域的富铁液滴形核率增大,随着粉末尺寸的减小,富铁颗粒平均半径减小,富铁颗粒数量增加。Zhou 等^[18-19]采用激光-感应复合熔覆技术,研究了 Al 元素与 CNTs 导电剂对 Cu-Fe 偏晶合金微结构与性能的影响。Dai 等^[20]研究了基材类型对激光-感应复合熔覆 Cu65Fe35 偏晶复合涂层组织演变特征的影响。化学成分控制不当极易导致 Cu-Fe 偏晶合金产生严重的分层和偏析现象。因此,为了获得富铁颗粒在富铜基体内均匀分布的偏晶合金,本文根据 Cu-Fe 合金相图设计了其化学成分^[21],采用激光熔覆的方法制备了 Cu92Fe8 偏晶复合涂层,研究了偏晶复合涂层的相分离特征以及硬度、耐蚀性能和磁学性能。

2 实验材料与方法

选用 A3 钢为实验基材,尺寸为 100 mm×50 mm×10 mm。复合粉末由纯铜粉和 Fe-12Ni-5Cr-0.6Si-0.2C 铁基合金粉组成,对应的质量比为 92:8。在行星球磨机内以 200 r·min⁻¹ 的速度对复合粉末球磨 8 h。其中,复合粉末与不锈钢球的质量比为 1:10,将球磨后的复合粉末作为熔覆材料。

激光熔覆过程分为两步:首先,将熔覆材料预置在基材表面,厚度为 1.2 mm;随后,采用美国 LASERTEL 公司的 Lasertel 直接半导体激光器进行激光熔覆,以氩气作为保护气氛,光斑直径为 8 mm,激光功率为 2 kW,扫描速度为 8 mm·s⁻¹。

采用丹东百特仪器有限公司生产的 BT-9300H

型激光粒度分布仪测试纯铜粉、铁基合金粉以及复合粉末的粒度分布。采用 5 g FeCl₃+5 mL HCl+95 mL H₂O 的腐蚀溶液腐蚀金相试样。采用美国 FEI 公司生产的 Quanta 200 扫描电子显微镜 (SEM) 观测腐蚀后试样的形貌。采用荷兰帕纳科公司生产的 X' Pert Pro X-ray 衍射仪 (XRD) 分析偏晶复合涂层的物相结构。室温条件下采用上海辰华仪器公司生产的 CHI660C 三电极体系的电化学工作站,在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中测试黄铜与偏晶复合涂层的电化学腐蚀特性,以饱和甘汞作为参比电极,铂丝作为辅助电极,黄铜与偏晶复合涂层作为测试电极,测试电极与电解液的接触面积为 0.2 cm²,以扫描速度 5.0 mV·s⁻¹ 对电位进行极化扫描。采用上海比目仪器有限公司生产的 Vickers-1000 显微硬度测试仪测量偏晶复合涂层的硬度,载荷为 1.96 N,保持时间为 10 s。采用美国量子设计公司生产的 MPMS-XL 振动试样磁力计在室温条件下测试偏晶复合涂层的磁滞回线。

3 结果与讨论

3.1 粉末粒度

纯铜粉、铁基合金粉及复合粉末的粒径分布和 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1(a)、(b)可以看出,纯铜粉的中位径约为 45.48 μm,铁基合金粉的中位径约为 126.99 μm;球磨前,复合粉末的中位径约为 47.24 μm;经过 8 h 球磨后,复合粉末的中位径减小为 27.87 μm 左右。球磨后复合粉末的中位径明显减小,这是因为球磨过程中铜粉及铁基合金粉与磨球剧烈冲击碰撞后发生了软化与焊合,甚至造成一定程度的破碎断裂,导致球磨后的复合粉末颗粒明显细化^[22]。从图 1(c)可以看出,铜粉与铁粉衍射峰对应的衍射角相差很小,其中铜粉衍射峰(111), (200)和(220)的衍射角分别为 43.3°,50.5°和 74.2°;铁粉的衍射峰(111), (110), (200)和(220)的衍射角分别为 42.9°,44.7°,50.0°和 73.3°。由图 1(d)可知,复合粉末经球磨后,体心立方 α-Fe 相衍射峰(110)较弱且基本与面心立方的 Cu 峰(111)重合,这是因为在平衡状态下,Fe 在 Cu 内的固溶度几乎为零;在机械合金化的非平衡条件下,Fe 在 Cu 内的固溶度大幅度增大,几乎形成了过饱和面心立方的固溶体, Cu 峰的宽度明显增大,导致体心立方 α-Fe 相减弱与衍射峰偏移^[23]。此外, Cu 和 Fe 重合的(111), (200)和(220)衍射峰角度分别为 42.8°,49.9°和 73.6°, Fe 的(110)衍射峰角度为 44.0°,因此,球磨使

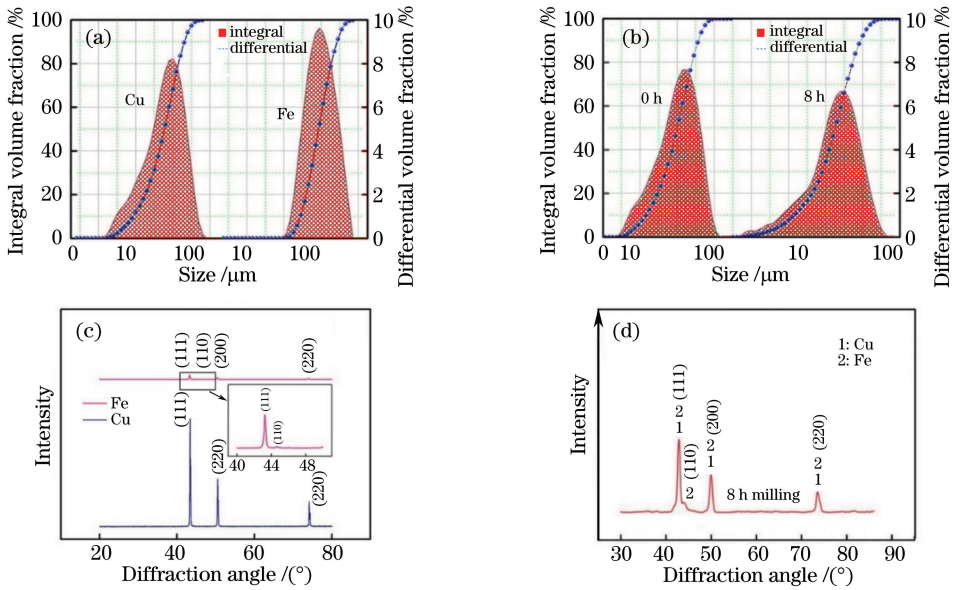


图 1 粒径分布和 XRD 图谱。(a)纯铜粉和铁基合金粉的粒径分布;(b)球磨前后复合粉末的粒径分布;
(c)球磨前铜粉和铁基合金粉的 XRD 图;(d)球磨后复合粉末的 XRD 图

Fig. 1 Particle size distributions and XRD patterns. (a) Particle size distributions of pure Cu powder and Fe-base alloy powder; (b) particle size distributions of composite powder before and after ball milling; (c) XRD patterns of Cu powder and Fe-base alloy powder before ball milling; (d) XRD pattern of composite powder after ball milling

得粉末的衍射峰角度发生了明显的偏移。

3.2 显微结构

偏晶复合涂层的显微结构如图 2 所示。可以看出,偏晶复合涂层内形成了区域性均匀分布的富铁颗粒,表明在激光熔覆过程中发生了明显的液相分离现象。研究发现,偏晶复合涂层中灰色的区域为富铁相,白色的区域为富铜相。偏晶复合涂层的 XRD 图谱如图 3 所示。可以发现,偏晶复合涂层主要由面心立方的 ϵ -Cu 和体心立方的 α -Fe 组成。因此,发生液相分离后的偏晶复合涂层的显微结构特征为球状的富铁 α -Fe 颗粒弥散分布于富铜的 ϵ -Cu 基体内。

从图 2(a)可以看出,随着与基材表面距离的增大,液相分离现象越明显,富铁颗粒相越来越多。这是因为激光熔覆是一个快速凝固过程,熔体的冷却

速度达 $10^5 \sim 10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$,极易过冷至液相分离温度以下^[24]。当过冷熔体处于亚稳态难混溶区间时发生液相分离,即由单一的 Cu-Fe 合金熔体(L)分离成富集不同铁含量与铜含量的两相熔体,分别是作为次生相的富铁相熔体(L₁)和作为主体相的为富铜相熔体(L₂)。由于 L₁ 的质量小于 L₂,因此,在表面张力和最小界面能的作用下,L₁ 自发收缩成许多细小的球状液滴,在快速凝固过程中发生相互碰撞与合并后,富铁颗粒弥散分布于富铜基体内,即为“自组装”过程。此外,在偏晶复合涂层的上部组织中存在部分较大的球状富铁颗粒,这是因为发生液相分离现象后,温度梯度和浓度梯度引起富铁液滴发生马兰戈尼运动,重力效应引起富铁液滴发生斯托克斯运动。马兰戈尼运动速度和斯托克斯运动速度与富铁液滴直径间的关系^[25-26]为

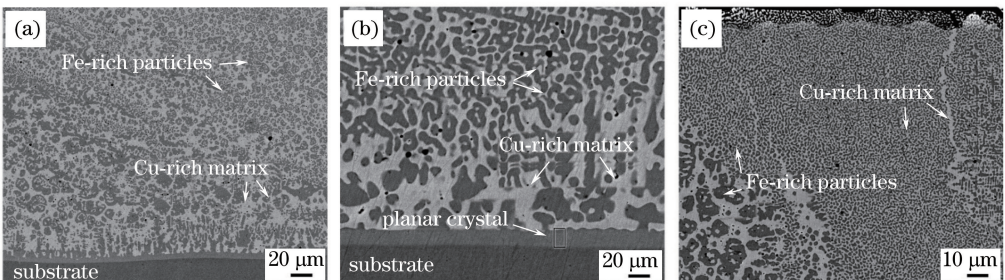


图 2 偏晶复合涂层的 SEM 图。(a)中下部;(b)底部;(c)中上部

Fig. 2 SEM images of immiscible composite coating. (a) Middle and bottom; (b) bottom; (c) middle and top

$$V_M \approx \frac{-2r}{3(3\mu_1 + 2\mu_2)} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (1)$$

$$V_S \approx \frac{2g \Delta \rho r^2 (\mu_1 + \mu_2)}{3\mu_2 (3\mu_1 + 2\mu_2)}, \quad (2)$$

式中 V_M 为马兰戈尼运动速度; V_S 为斯托克斯运动速度; r 为富铁液滴的半径; μ_1 和 μ_2 分别为富铁液滴和富铜熔体的黏度; $\partial \sigma / \partial T$ 是富铁液滴和富铜熔体间随温度变化的界面能梯度函数; $\partial T / \partial x$ 是温度梯度; g 是重力系数; $\Delta \rho$ 为富铁液滴和富铜熔体之间的密度差。

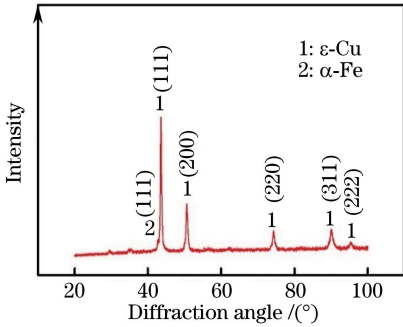


图3 偏晶复合涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of immiscible composite coating

由于 L_1 的密度小于 L_2 的, 因此, L_1 在马兰戈尼运动和斯托克斯运动的作用下向上运动, 同时, 与其他球状 L_1 发生碰撞凝并, 并迅速长大成较大的颗粒。由(1)式可知, L_1 的半径越大, V_M 越大, 越有利于较大的 L_1 向熔池上方运动。因此, 在快速凝固过程中, 这些长大的 L_1 与小液滴一起被富铜相基体包裹起来, 从而形成大小不一的第二相 α -Fe 颗粒并弥散分布于富铜 ϵ -Cu 相基体内。从图 2(b) 还可以看出, 富铁相呈现中间下凹的组织特征, 说明正在发生液相分离, 具有收缩成球状液滴的趋势, 偏晶复合涂层与基材结合区上方呈现出粗大的柱状组织特征。此外, 在 A3 钢基材和偏晶复合涂层的界面处, 可以观察到厚度约为 $3 \mu\text{m}$ 的平面晶, 表明偏晶复合涂层与基材形成了良好的冶金结合。根据快速凝固理

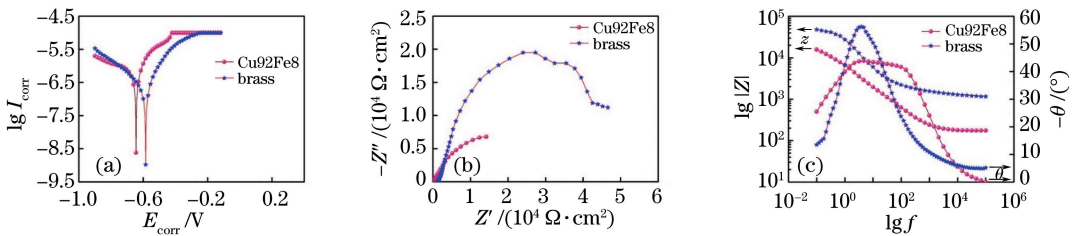


图5 偏晶复合涂层的电化学腐蚀性能。(a)极化曲线;(b) Nyquist 图;(c) Bode 图

Fig. 5 Electrochemical corrosion properties of immiscible composite coating.

(a) Polarization curves; (b) Nyquist plot; (c) Bode plot

论可知^[27], 在熔池中下部, 成分过冷可决定富铁熔体的组织生长特征, 而成分过冷由温度梯度 G 和凝固前沿速度 R 的比值 G/R 决定。在熔池与基材的界面处, G 最大, R 为 0, G/R 则趋于无穷, L_1 首先呈现外延生长; 随着与基材表面距离的增大, G 减小, R 增大, G/R 则减小, 固液界面变得不稳定, 形成发达的柱状晶。

3.3 性能特征

3.3.1 显微硬度

偏晶复合涂层的显微硬度分布如图 4 所示。可以看出, 偏晶复合涂层的显微硬度分布均匀且略大于黄铜。偏晶复合涂层内的铁主要以两种形式存在: 一部分以富铁相球状颗粒形式弥散分布于富铜相基体内, 起到弥散强化的作用; 另一部分铁与富铜相基体形成过饱和固溶体, 引起面心立方的富铜相发生晶格畸变, 且能有效阻碍位错的运动, 起到固溶强化的作用。

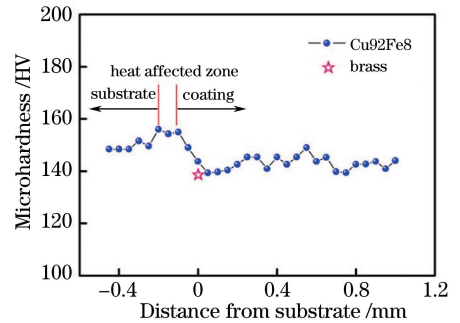


图4 偏晶复合涂层的显微硬度分布

Fig. 4 Microhardness distribution of immiscible composite coating

3.3.2 电化学性能

偏晶复合涂层与黄铜的电化学腐蚀性能如图 5 所示, 其中 Z' 为电阻实部, Z'' 为电阻虚部, Z 为复阻抗, θ 为相位角, f 为频率。偏晶复合涂层和黄铜的极化曲线参数见表 1, 其中 E_{corr} 和 I_{corr} 分别为自腐蚀电压和自腐蚀电流密度。从图 5(a) 可以看出, 在

阳极氧化区,电流密度随着电压的增大而迅速增大;当电压达到一定数值时,随着电压的增大,电流密度增大的速度急剧减小,甚至电流密度不再增大,表明腐蚀试样随着电压的增大发生了钝化现象。一般认为, I_{corr} 越小,表示材料的耐蚀性能越好; E_{corr} 越大,表示材料的腐蚀倾向越小^[28]。从表 1 可见,偏晶复合涂层的自腐蚀电压比黄铜的减小了约 60 mV,自腐蚀电流密度增加了 $15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,其耐蚀性能略小于黄铜。

表 1 偏晶复合涂层和黄铜的极化曲线参数

Table 1 Parameters of polarization curves of immiscible composite coating and brass

Sample	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Brass	-585	4.44
Immiscible composite coating	-645	19.44

电化学阻抗谱(EIS)是一种以小振幅的正弦波电位或电流为扰动信号的电化学测量方法,可以研究电极过程动力学、双电层和扩散等,又称交流阻抗。偏晶复合涂层和黄铜在 EIS 测试过程的开路电压分别为 -0.52 V 和 -0.53 V 。由图 5(b)可见,在高频区,偏晶复合涂层和黄铜的 Nyquist 图均为一段圆弧,黄铜的圆弧半径大于偏晶复合涂层的,表

明偏晶复合涂层的耐腐蚀性能比黄铜的略差。在 Bode 图中,若低频阻抗越大,最大角度值就越大,材料的耐腐蚀性能越好。图 5(c)所示的偏晶复合涂层的低频阻抗约为黄铜低频阻抗的 $\frac{3}{10}$,偏晶复合涂层和黄铜的最大角度值分别为 43.9° 和 56.3° ,进一步证实了偏晶复合涂层的耐腐蚀性能比黄铜的略差。

偏晶复合涂层与黄铜的电化学腐蚀形貌如图 6 所示。可以看出,腐蚀后的黄铜表面没有出现明显的变化,而腐蚀后的偏晶复合涂层表面出现了许多直径为 $3 \mu\text{m}$ 左右的腐蚀坑。研究发现,腐蚀后基体中 Fe, Ni 和 Cu 的质量分数分别为 4.02% , 2.54% , 93.44% ;腐蚀坑中 Cr, Fe, Ni 和 Cu 的质量分数分别为 2.66% , 11.47% , 3.71% 和 82.15% 。腐蚀坑内的铁含量明显增大,表明铁发生了优先腐蚀。偏晶复合涂层的组织形貌特征为球状富铁颗粒弥散分布于富铜相基体内,铁在含氯离子溶液中极易发生腐蚀行为,腐蚀坑是球状富铁颗粒发生腐蚀后的形貌特征。因此,在富铜基体上弥散分布的铁颗粒的数量、尺寸和分布以及富铜基体相影响着偏晶复合涂层的耐腐蚀性能。

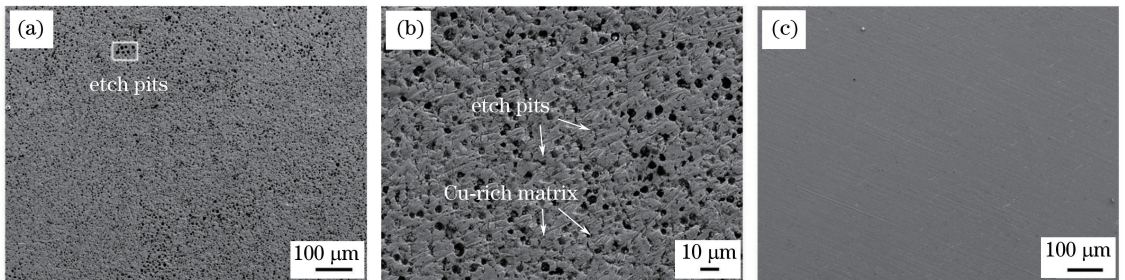


图 6 偏晶复合涂层与黄铜的电化学腐蚀形貌。(a)偏晶复合涂层;(b)图 6(a)的放大图;(c)黄铜

Fig. 6 Electrochemical corrosion appearances of immiscible composite coating and brass.

(a) Immiscible composite coating; (b) magnification of Fig. 6(a); (c) brass

3.3.3 磁学性能

偏晶复合涂层的磁滞回线如图 7 所示。可以看出,当最大磁场强度为 $\pm 2 \text{ T}$ 时,磁滞回线与 X 轴和 Y 轴的交点就是偏晶复合涂层的剩余磁化强度和矫顽力,分别为 $0.078 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $9.453 \times 10^{-4} \text{ T}$ 。此外,偏晶复合涂层的饱和磁化强度为 $5.764 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Wang 等^[29]采用常规电弧熔炼法制备的 CoCrCuFeNiTi_x 高熵合金的饱和磁化强度仅为 $2 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ 。因此,偏晶复合涂层具有低矫顽力、高渗透性的软磁性质,而且磁滞回线具有面积小的磁滞环,这有利于减少材料在外磁场下的磁滞能损失;通过改善富铁颗粒在富铜基体内的分

布以及调控合金成分,可进一步提高激光熔覆自组装 Cu92Fe8 偏晶合金的软磁性能。

4 结 论

采用激光熔覆技术并结合机械合金化法,成功制备了自组装 Cu92Fe8 偏晶复合涂层,得到以下结论。

- 1) 球磨 Cu92Fe8 复合粉末呈多角状,颗粒尺寸明显减小。
- 2) 在激光熔覆过程中,过冷 Cu92Fe8 熔体发生了液相分离现象,形成了富铁 $\alpha\text{-Fe}$ 颗粒,并弥散分布在富铜 $\epsilon\text{-Cu}$ 相基体内。

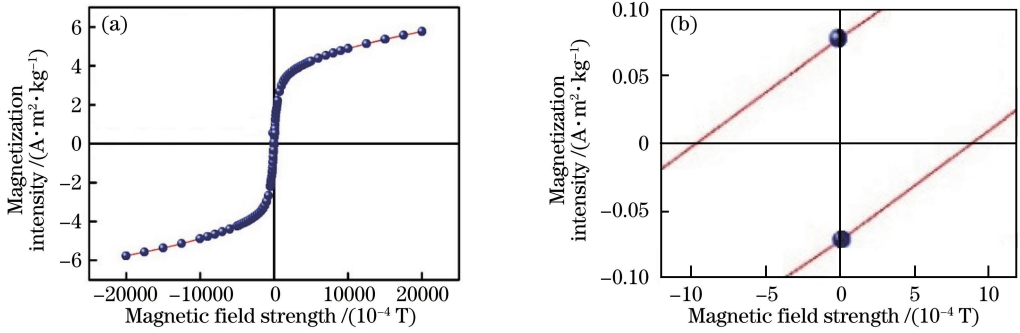


图 7 示意图。(a)偏晶复合涂层的磁滞回线;(b)局部放大图

Fig. 7 Schematics. (a) Magnetic hysteresis loop of immiscible composite coating; (b) partial enlarged drawing

3) 偏晶复合涂层与基材形成了良好的冶金结合,涂层与基材界面处的富铁 α -Fe 相呈平面晶和柱状晶。

4) 偏晶复合涂层的显微硬度分布均匀,具有高渗透性的软磁性能。

参 考 文 献

[1] Kobayashi A, Nagayama K. Microstructure and solidification process of Fe-Cu immiscible alloy by using containerless process[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2017, 81(5): 251-256.

[2] Li S, Liu F, Yang W. Comparison of dendrite and dispersive structure in rapidly solidified Cu-Co immiscible alloy with different heat flow modes[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(1): 227-233.

[3] Wang Z M, Sun Z P, Wang X L, *et al.* Effects of element addition on liquid phase separation of Bi-Ga immiscible alloy: Characterization by electrical resistivity and coordination tendency[J]. Materials & Design, 2017, 114: 111-115.

[4] Zhang R F, Kong X F, Wang H T, *et al.* An informatics guided classification of miscible and immiscible binary alloy systems [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 9577.

[5] Zhang J T, Cui X C, Wang Y H. Liquid phase separation in immiscible Cu-Fe alloys [J]. International Journal of Cast Metals Research, 2018, 31(2): 87-92.

[6] Lu W Q, Zhang S G, Zhang W, *et al.* A full view of the segregation evolution in Al-Bi immiscible alloy [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2017, 48(6): 2701-2705.

[7] Wang W L, Li Z Q, Wei B. Macrosegregation pattern and microstructure feature of ternary Fe-Sn-Si immiscible alloy solidified under free fall condition [J]. Acta Materialia, 2011, 59(14): 5482-5493.

[8] Nakagawa Y. Liquid immiscibility in copper-iron and copper-cobalt systems in the supercooled state [J]. Acta Metallurgica, 1958, 6(11): 704-711.

[9] Dai F P, Wang W L, Ruan Y, *et al.* Liquid phase separation and rapid dendritic growth of undercooled ternary Fe60Co20Cu20 alloy[J]. Applied Physics A, 2017, 124(1): 20.

[10] Kharanzhevskiy E V. Separation in liquid and the formation of supersaturated solid solutions in Fe-Cu alloys upon rapid laser melting[J]. Physics of Metals and Metallography, 2016, 117(9): 889-895.

[11] Ghassemi S H M S, Shokuhfar A, Vaezi M R. Microstructure evaluation of solid-solution in Fe-Cu immiscible alloy system [C]. Defect & Diffusion Forum, 2008, 273/274/275/276: 622-625.

[12] He J, Zhao J Z, Ratke L. Solidification microstructure and dynamics of metastable phase transformation in undercooled liquid Cu-Fe alloys[J]. Acta Materialia, 2006, 54(7): 1749-1757.

[13] He J, Zhao J Z. Microstructure evolution in a rapidly solidified Cu85Fe15 alloy undercooled into the metastable miscibility gap [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2005, 21(5): 759-762.

[14] Lu Y, He Y Z. Liquid phase separation behaviors in Cu-Fe alloy coatings synthesized by laser cladding [J]. Materials Science Forum, 2010, 654/655/656: 1864-1867.

[15] Munitz A. Liquid separation effects in Fe-Cu alloys solidified under different cooling rates [J]. Metallurgical Transactions B, 1987, 18(3): 565-575.

[16] Shi R P, Wang C P, Wheeler D, *et al.* Formation mechanisms of self-organized core/shell and core/shell/corona microstructures in liquid droplets of immiscible alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(4): 1229-1243.

[17] Lu X Y, Cao C D, Wei B. Microstructure evolution of undercooled iron-copper hypoperitectic alloy [J]. Materials Science & Engineering A, 2001, 313(1/

- 2): 198-206.
- [18] Zhou S F, Dai X Q, Xiong Z, *et al.* Influence of Al addition on microstructure and properties of Cu-Fe-based coatings by laser induction hybrid rapid cladding[J]. *Journal of Materials Research*, 2014, 29(7): 865-873.
- [19] Zhou S F, Wu C, Zhang T Y, *et al.* Carbon nanotube- and Fe_p-reinforced copper-matrix composites by laser induction hybrid rapid cladding [J]. *Scripta Materialia*, 2014, 76: 25-28.
- [20] Dai X Q, Zhou S F, Wang M F, *et al.* Effect of substrate types on the microstructure and properties of Cu65Fe35 composite coatings by laser induction hybrid cladding[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 722: 173-182.
- [21] Zhou S F, Zhang T Y, Xiong Z, *et al.* Investigation of Cu-Fe-based coating produced on copper alloy substrate by laser induction hybrid rapid cladding[J]. *Optics & Laser Technology*, 2014, 59: 131-136.
- [22] Trapp J, Kieback B. Solid-state reactions during high-energy milling of mixed powders [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(1): 310-320.
- [23] Mojtahedi M, Goodarzi M, Aboutalebi M R, *et al.* Investigation on the formation of Cu-Fe nano crystalline super-saturated solid solution developed by mechanical alloying [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 550: 380-388.
- [24] Munitz A, Venkert A, Landau P, *et al.* Microstructure and phase selection in supercooled copper alloys exhibiting metastable liquid miscibility gaps [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(23): 7955-7970.
- [25] Wang C P, Liu X J, Ohnuma I, *et al.* Formation of immiscible alloy powders with egg-type microstructure[J]. *Science*, 2002, 297(5583): 990-993.
- [26] Zhao J Z, Ahmed T, Jiang H X, *et al.* Solidification of immiscible alloys: A Review [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 30(1): 1-28.
- [27] Jackson K A, Hunt J D. Transparent compounds that freeze like metals[J]. *Acta Metallurgica*, 1965, 13(11): 1212-1215.
- [28] Xu J T, Li A, Liu D, *et al.* Research on corrosion resistance and wear resistance of laser cladding Cr₃Si/γ multi-phase coating[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(3): 0303006.
徐金涛, 李安, 刘栋, 等. 激光熔覆 Cr₃Si/γ 多相涂层耐蚀性和耐磨性研究 [J]. *中国激光*, 2016, 43(3): 0303006.
- [29] Wang X F, Zhang Y, Qiao Y, *et al.* Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys [J]. *Intermetallics*, 2007, 15(3): 357-362.