

激光熔覆制备非晶复合涂层的研究进展

王彦芳¹ 肖丽君¹ 刘明星¹ 张秀云¹ 石志强¹ 刘 忆²

¹中国石油大学(华东)材料科学与工程系, 山东 青岛 266580

²徐州工程学院江苏省工程装备检测与控制重点建设实验室, 江苏 徐州 221111

摘要 非晶态合金是一种极有发展潜力的新型金属材料。激光熔覆非晶复合涂层不仅能有效提高材料表面性能, 还是将非晶态合金推向应用的有效方法。综述了激光熔覆非晶复合涂层的研究现状, 包括激光熔覆非晶涂层的材料体系、组织结构和性能特点等, 并指出了激光熔覆非晶涂层目前存在的主要问题与发展方向。

关键词 材料; 激光熔覆; 非晶; 涂层; 研究现状

中图分类号 TG174.4 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.070002

Research Progress of Laser Cladding Amorphous Coatings

Wang Yanfang¹ Xiao Lijun¹ Liu Mingxing¹ Zhang Xiuyun¹ Shi Zhiqiang¹ Liu Yi²

¹Department of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (Huadong),

Qingdao, Shandong 266580, China

²Jiangsu Key Laboratory of Large Engineering Equipment Detection and Control, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou, Jiangsu 221111, China

Abstract Amorphous alloy is a kind of promising metal material. Laser cladding amorphous composite coating can improve the properties of the material surface, and is an effective way to put amorphous alloy into the application. The latest progress and research status of laser cladding amorphous coatings are summarized in this paper, including material systems, microstructure and properties of the coatings. The main problems and the research direction of laser cladding amorphous coatings are also put forward in this paper.

Key words materials; laser cladding; amorphous; coatings; research progress

OCIS codes 140.3460; 160.3900; 160.2750

1 引言

非晶态合金由于其独特的无序结构和优异的力学、物理和化学等特性, 如极高的强度、硬度, 较好的耐腐蚀性以及理想的磁学、电学特性等, 受到了国内外学者的广泛关注^[1~3]。在廉价金属基体表面制备非晶态合金涂层, 可充分发挥非晶合金的性能, 有效改善基体的表面性能。

激光熔覆(laser cladding), 是指在基体材料表面以不同的添料方式放置熔覆材料, 利用高能量密度激光束辐照加热, 将熔覆材料和基体表面薄层同时熔化, 经快速凝固成形, 在基材表面形成具有特殊性能涂层的一种新型表面改性技术。激光熔覆的功率密度可达 $1\times 10^4\sim 1\times 10^6\text{ W/cm}^2$, 冷却速度为 $1\times 10^4\sim 1\times 10^6\text{ K/s}$, 作用区深度为 $0.2\sim 2\text{ mm}$ ^[4]。利用激光快速加热、快速冷却产生的温度梯度, 足以合金系形成非晶相。

1987年 Yoshioka等^[5]首次报道了激光熔覆非晶涂层。在低碳钢表面采用激光熔覆技术制备了Ni-Cr-P-B合金, 当合金成分控制在一定范围内时, 可获得单一的非晶涂层。近30年来, 国内外学者对激光熔覆非晶涂层进行了大量的探索研究, 主要集中在涂层的成分设计、制备工艺参数优化、涂层组织与性能等方面。特别指出的是, 我国的相关学者在激光熔覆非晶涂层的体系开发和性能研究方面做出了巨大贡献。

收稿日期: 2014-02-14; 收到修改稿日期: 2014-02-22; 网络出版日期: 2014-06-17

基金项目: 国家863计划(2012AA09A203)、中央高校基本科研业务费专项资金(11CX04032A)、江苏省工程装备检测与控制重点建设实验室开放基金(JSKLEDC201207)

作者简介: 王彦芳(1976—), 男, 博士, 副教授, 主要从事非晶合金和激光表面改性等方面研究。

E-mail: wang@upc.edu.cn

2 激光熔覆非晶复合涂层的材料体系

激光熔覆的材料体系主要包括基体材料和熔覆材料两大类。表1总结了近年来激光熔覆非晶涂层的一些研究成果。从表中可以看出,基体材料有低碳钢、中碳钢、不锈钢和铸铁等钢铁材料以及铝合金、镁合金和钛合金等有色材料。熔覆粉末材料体系主要集中在目前报道的具有较大玻璃形成能力的块体非晶合金成分体系,主要包括Ni基、Pd基、Fe基、Zr基、Cu基及Fe-Ni基等。大量的探索积累了实验数据,为非晶涂层的推广应用奠定了坚实的基础。

表1 激光熔覆非晶涂层的实例

Table 1 Examples of laser cladding amorphous coatings

No.	Substrate	Cladding	Characteristics of microstructure and properties	References
1	A mild steel	Ni-Cr-P-B	mixture of amorphous and crystalline	5
2	Low carbon steel	Ni-Fe-B-Si-Nb	amorphous and crystalline coexist	6-8
3	Low carbon steel	Zr-Al-Ni-Cu	mixture of amorphous and crystalline excellent corrosion resistance	9
4	45 steel	Fe-C-Si-B	80% amorphous structure in the melt area	10
5	45 steel	Ni-Cr-B-Si-C	complex microstructure amorphous phase, CrB, Cr7C3, r-Ni and eutectics	11
6	45 steel	Fe-Co-Ni-Zr-Si-B	complete amorphous coating high microhardness and good corrosion resistance	12
7	45 steel	Ni-Cr-Mo-Zr-P-B	complete amorphous coating high microhardness	13
8	45 steel	Fe-Ni-Si-B-V (M=Al, Ti, Mo, C)	majority amorphous and minority crystalline amorphous phase concentrated in middle of the coating higher microhardness and better wear property	14-15
9	45 steel	Ni-Nb-Sn Ni-Zr-Ta Ni-Zr-Nb-Al	amorphous and some intermetallic phases high corrosion resistance	16-18
10	45 steel	Fe-B-Si	excellent hardness and wearing property	19
11	AISI 4140	Fe-Cr-Mo-Y-B-C	mixture of amorphous and crystalline better hardness and wear resistance	20
12	Fe360D	Fe-Co-B-Si-Nb Fe-Co-B-Si-C-Nb	nano particles embedded in amorphous matrix excellent corrosion resistance	21-22
13	AISI 4130	Fe-Cr-Mo-Y-C-B	mixture of amorphous and crystalline phase	23
14	316 stainless steel	Fe-Cr-Mo-W-C- Mn-Si-B	partial amorphous structure	24
15	304L stainless steel	Fe-C-Si-B-P Fe-Cr-Si-P	mixture of amorphous and crystalline phase high microhardness, excellent wear resistance and corrosion resistance	25-28
16	Cu alloy	Pd-Cu-Si	mixture of amorphous and crystalline phase	29
17	Al alloy	Ni-Cr-B-Si	coexist of amorphous and crystalline phase amorphous structure improves wear resistance	30-31
18	Al alloy	Ni-Cr-Al	coexist of amorphous and crystalline phase higher microhardness and better surface quality	32-33
19	Ti and Ti alloy	Zr-Al-Ni-Cu	mixture of amorphous and intermetallic low friction coefficient	34-35
20	Ti and Ti alloy	Ni-Zr-Ti-Si-Sn-Nb	mixture of amorphous, intermetallic and boride 50% amorphous fraction content	36

续表1

No.	Substrate	Cladding	Characteristics of microstructure and properties	References
21	Mg alloy	Cu-Zr-Al Ni-Zr-Al	mixture of amorphous and intermetallic 60% amorphous fraction content high hardness and Young's modulus good wear resistance and corrosion resistance	37-40
22	Mg alloy	Zr-Al-Ni-Cu Zr-Cu-Ni-Al/TiC Cu-Ti-Zr-Ni Cu-Ti-Zr-Ni/SiC Mg-Cu-Y/SiC Zr-Al-Ni-Cu/SiC	mixture of amorphous and intermetallic higher microhardness and wear resistance excellent corrosion resistance	41-43

3 激光熔覆非晶复合涂层的组织特点

激光熔覆是一个融传热、传质、熔化和凝固为一体的综合物理冶金过程。极大的温度梯度,使涂层材料的熔化与凝固偏离平衡状态,导致熔覆层组织的形成机制及规律发生了变化,赋予了熔覆层特有的组织结构特征。由于温度梯度和晶体生长速度不同,熔覆层组织形貌出现明显的分层特征。从熔覆界面到表层依次会出现树枝晶、胞状树枝晶、胞状晶和等轴晶等组织形态。激光熔覆时,熔体与基体紧密接触,无人为界面,冷却条件良好,极易促使底部晶体的快速外延生长。熔池底部结合区晶体呈现外延生长和熔池中的非均匀成核是激光熔覆最主要的组织结构特征。外延生长层对提高涂层与基体的结合力极为重要,但对非晶涂层的形成却不利。

外延生长的突然中断是实现激光非晶化的首要条件^[10]。由于外延生长层的存在及熔池的对流搅动对晶体生长的影响,激光熔覆很难获得完全的非晶涂层。从表1中的研究结果也可看出,激光熔覆得到的大都是非晶、纳米晶和金属化合物晶体相所组成的复合组织。如Basu等^[20]在AISI 4140上熔覆Fe-Cr-Mo-Y-B-C块体非晶合金成分,在尝试的大量参数下,均无法获得完全的非晶组织;并指出熔覆区的溶质再分配和界面区的形核是无法形成完全非晶相的主要原因。王存山等在镁合金表面激光熔覆Cu-Zr-Al、Ni-Zr-Al等涂层,发现涂层主要由非晶及晶体金属化合物相构成,非晶相的摩尔分数可达60%左右^[37-40]。上海交通大学李铸国课题组张培磊等^[6-8]在碳钢表面熔覆Fe-Ni-B-Si-Nb、Fe-Co-B-Si-C-Nb等涂层,发现熔覆层的组织由表面至基体分为非晶纳米晶复合区、熔覆层与基体。复合区为多晶和非晶相的混合组织。朱庆军等^[14-15]在AISI 1045钢基体上激光熔覆Fe-Ni-Si-B-V非晶/纳米晶复合涂层,X射线衍射(XRD)结果显示涂层中部由非晶和少量的纳米晶组成;适当加大激光功率,涂层中非晶含量增加,当扫描速度和激光功率分别为3500 mm/min 和 4.8 kW 时,涂层中非晶含量最高。本课题组前期曾在Ti合金基体表面熔覆了Zr基涂层,涂层是由非晶与金属间化合物组成的复相组织,在基体与熔覆层结合区,Ti的成分缓慢过渡,并以柱状晶形态

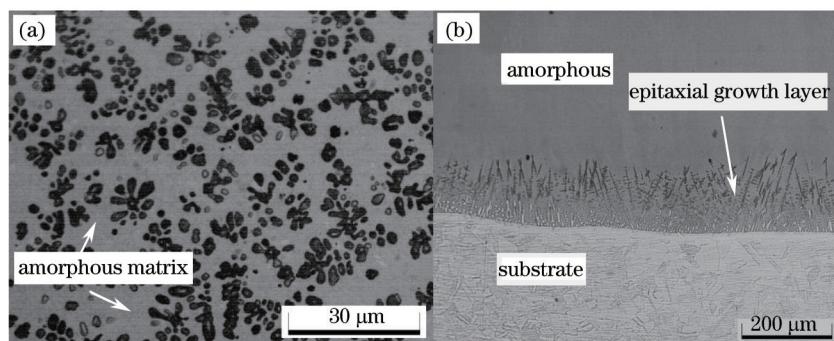


图1 激光熔覆非晶涂层组织。(a) 非晶基体上的晶体相;(b) 由于外延生长停止形成的无组织特征区

Fig.1 Amorphous coatings by laser cladding. (a) Crystalline embedded in amorphous matrix; (b) amorphous region formed because of stop of epitaxial growth

向涂层内部外延生长,使熔覆层与基体之间具有良好的冶金结合^[34-35]。近期,又在304L不锈钢基体上进行了激光熔覆Fe-C-P-Si-B和Fe-Cr-Si-P等合金涂层的研究,获得了少量非晶和Fe3P,Fe2Si相组成的复合组织^[25-28]。大量的研究发现,熔覆层中的非晶主要以两种形式存在,一种是作为基体,在非晶基体上析出晶体相[图1(a)];另一种是在涂层中部区域由于外延生长层的中断形成大面积的无组织特征区[图1(b)]。

4 激光熔覆非晶复合涂层的性能特点

与传统的表面改性技术相比,激光熔覆具有涂覆层无缺陷、成品率高、组织细密均匀、硬度高、对基体热影响小及与基体为成分缓慢过渡的冶金结合等特点。将非晶合金与激光熔覆技术有机结合,可极大提高工件表面的硬度、耐磨、耐热、耐腐蚀及耐疲劳等综合力学性能。

4.1 高硬度

采用激光熔覆技术制备的非晶涂层中含有非晶相和硬质相,因此硬度显著提高。非晶复合涂层的显微硬度呈现梯度分布,在熔覆层表面,显微硬度缓慢上升,到熔覆层中部,显微硬度达到最高,从熔覆层底部至基体显微硬度持续下降。李刚等^[44]在Ti基体上制备了Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu_{17.5}合金涂层,通过分别向涂层中添加C或B及Si等组元,使涂层硬度由原来的933 HK升高到1425.5 HK。钟敏霖等^[45]以激光合金化得到Fe-C-Si-B四元共晶层,测得白亮层的最高硬度为1500 HV_{0.2},位于白亮层中部非晶区。

4.2 腐蚀性能

武晓雷等^[12-13]利用激光熔覆技术制备大厚度Fe基非晶涂层,分别将表层浸泡在王水及氢氟酸中,1 h后均无失重,试验表明该Fe基非晶表层具有很强的耐蚀性。Yue等^[42]在Mg基上激光熔覆Zr-Al-Ni-Cu,发现非晶涂层明显改善Mg基体的耐磨耐蚀性。李刚等^[16]采用激光熔覆制备Ni_{59.35}Nb_{34.45}Sn_{6.2}非晶复合涂层,电化学测试结果显示,涂层存在明显的钝化现象,由于非晶相的存在,涂层的耐蚀性明显提高,当功率为3300 W时,致钝电流密度和维钝电流密度都达到最小,分别为1.3537 mA/cm²和0.2652 mA/cm²。

4.3 摩擦磨损性能

涂层的耐磨性是由涂层的组织结构所决定的,非晶组织的存在有利于提高熔覆层的耐磨性,非晶含量越高,试样的耐磨性越好。在摩擦磨损过程中,熔覆层中颗粒的剥落是造成磨损量增大的主要原因。非晶组织的存在有利于减少颗粒相的剥落,从而减少了试样的磨损量,提高其耐磨性。Yue等^[42]在Mg合金基体上激光熔覆了Zr-Al-Ni-Cu非晶合金涂层,发现非晶涂层明显改善Mg基体的耐磨耐蚀性。李刚等^[46]在干摩擦条件下考察了Zr基涂层摩擦磨损行为。结果表明,摩擦系数由铸造非晶合金的0.55降低到熔覆涂层的0.14~0.17。涂层磨损机制以磨粒磨损、剥层磨损和黏着磨损为主。梁工英等^[47]在铝合金表面激光熔覆Ni-Cr-Al涂层,分析发现,熔覆层中存在大量的非晶组织,激光熔覆试样的磨损量非常小,非晶含量越高,磨损量越小。黄开金等^[41]采用激光熔覆技术在AZ91D镁合金表面制备了添加TiC粉末的Zr-Cu-Ni-Al非晶复合涂层。研究结果表明,加入的TiC与Zr原子原位合成ZrC,熔覆层主要由非晶相和金属间化合物构成,在非晶和金属间化合物的共同作用下,熔覆层表现出优异的耐磨性;加入质量分数为10%的TiC时,激光熔覆层的耐磨性较基材提高了16倍。AZ91D基体的主要磨损机制为磨料磨损,而涂层的主要磨损机制是黏着磨损和疲劳剥落。

5 结束语

激光熔覆非晶复合涂层经过近30年的发展,在材料体系开发、工艺及性能研究等方面积累了大量实验数据,但仍没有突破性进展,仍停留在实验室研究阶段,离现场应用仍有一定距离。这主要是由于激光熔覆条件下非晶相与晶体相的共存形式及形成机制还不清楚,涂层中非晶相与晶体相对性能影响的协同机制还不清晰。要想获得非晶涂层的推广与应用,仍需解决下列重要问题:

1) 涂层的成分设计。涂层的成分设计与块体非晶的成分设计有重大差别。由于涂层成分受熔池流动及基体外延生长层成分的影响,会偏离设计的名义成分,这对成分敏感的非晶合金的形成是非常不利的。同时在熔覆过程中还存在氧化、烧损等问题。因此,要想制备完全的非晶合金涂层必须在块体非晶合金成分设计的基础上,结合激光熔覆的工艺特点,设计出适合熔覆条件下非晶形成的合金体系成分。

2) 激光熔覆涂层中非晶相与晶体相的共存形式及形成机制。大量的研究发现,制备的涂层绝大部分都

是非晶相与晶体相的复合涂层,但是涂层中非晶相与晶体相的共存形式及形成机制仍不清晰。这就需要通过控制激光熔池超快速凝固时熔池与基材界面上基材晶粒的外延生长能力和速度,制备不同非晶含量的涂层,研究非晶对涂层性能的影响规律,获得非晶相与晶体相对涂层影响的协同机制,建立激光熔覆条件下组织性能的调控模型。研究动态非平衡凝固过程晶体相的生长机制与控制因素,以及非晶和晶体相界面结合行为,探索非晶相与晶体相的共存形式与形成机制。

3) 制备涂层的环境适应性。非晶相为亚稳相,有自发向稳定相转变的趋势。涂层的组织结构稳定性对涂层的使用至关重要。大量的学者对涂层的硬度、耐磨性、耐蚀性等进行了实验研究,但仍没有在实际服役条件下或模拟环境条件下的数据。这就需要研究涂层在不同服役环境条件下的相转变规律及对性能的影响规律,建立服役条件下涂层的组织结构稳定性控制模型。

激光熔覆非晶复合涂层是集新型材料制备与表面改性为一体的绿色再制造技术。随着激光器、激光加工技术及非晶合金的快速发展,激光熔覆非晶复合涂层研究将集中在以下几个方面:

1) 激光熔覆非晶涂层的模型建立。根据激光熔覆的温度场、熔池流动场和外延生长层的生长控制,建立激光熔覆非晶复合涂层的模型。

2) 大面积/体积非晶复合涂层的制备。结合3D打印技术,开发大面积/体积非晶复合涂层,满足特殊工况条件下材料的使用。

3) 非晶复合涂层表面功能化。目前的研究主要集中在涂层的力学性能,如硬度、耐磨、耐蚀等性能。结合去合金化、表面修饰等制备功能化的非晶复合涂层也将是一个主要的发展方向。

参 考 文 献

- 1 W H Wang, C Dong, C H Shek. Bulk metallic glasses[J]. Materials Science and Engineering R, 2004, 44(2-3): 45-89
- 2 Wang Weihua. The nature and properties of amorphous matter[J]. Progress in Physics, 2013, 33(5) : 177-351.
汪卫华. 非晶态物质的本质与特征[J]. 物理学进展, 2013, 33(5): 177-351.
- 3 A Inoue, A Takeuchi. Recent development and application products of bulk glassy alloys[J]. Acta Materialia, 2011, 59 (6): 2243-2267.
- 4 Zhang Peilei, Yao Chengwu, Ding Min, et al.. Advanced on fabrication of Fe-based amorphous coatings with laser cladding[J]. Welding & Joining, 2009, 5: 19-23.
张培磊, 姚成武, 丁敏, 等. 激光熔覆制备Fe基非晶化涂层的研究进展[J]. 焊接, 2009, 5: 19-23.
- 5 H Yoshioka, K Asami, A Kawashima, et al.. Laser-processed corrosion-resistant amorphous Ni-Cr-P-B surface alloys on a mild steel[J]. Corrosion Science, 1987, 27(9): 981-995.
- 6 Zhang Peilei, Yan Hua, Yao Chengwu, et al.. Synthesis of Fe-Ni-B-Si-Nb amorphous and crystalline composite coatings by laser cladding and remelting [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206(6): 1229-1236.
- 7 Li Ruifeng, Li Zhuguo, Huang Jian, et al.. Dilution effect on the formation of amorphous phase in the laser cladded Ni-Fe-B-Si-Nb coatings after laser remelting process[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(20): 7956-7961.
- 8 Li Ruifeng, Li Zhuguo, Zhu Yanyan, et al.. Structure and corrosion resistance properties of Ni-Fe-B-Si-Nb amorphous composite coatings fabricated by laser processing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 580: 327-331.
- 9 Jia Gaozhi, Wang Wenxian, Liu Xu, et al.. Fabrication of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ amorphous composite coating on plain carbon steel by laser cladding and remelting[J]. Materials Science Forum, 2013, 745-746: 746-753.
- 10 Zhong Minlin, Liu Wenjin, Yao Kefu, et al.. CW laser glazing of Fe-C-Si-B alloy and forming condition of metallic glasses[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(4): 412-419.
钟敏霖, 刘文今, 姚可夫, 等. Fe-C-Si-B合金连续激光非晶化及非晶形成条件的研究[J]. 金属学报, 1997, 33(4): 412-419.
- 11 Li Qiang, Lei Tingquan, Meng Qingchang, et al.. Transmission electron microscopy for microstructural characterization of the laser clad Ni-Cr-B-Si-C alloy[J]. Chinese J Lasers, 1999, 26(4): 372-378.
李强, 雷廷权, 孟庆昌, 等. 激光熔覆Ni-Cr-B-Si-C合金涂层显微组织的透射电镜研究[J]. 中国激光, 1999, 26(4): 372-378.
- 12 Wu Xiaolei, Hong Youshi. Fe-based thick amorphous-alloy coatings by laser cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 141(2-3): 141-144.
- 13 Wu Xiaolei, Xu B, Hong Youshi. Synthesis of thick Ni₆₆Cr₅Mo₄Zr₆P₁₅B₄ amorphous alloy coating and large glass-forming

- ability by laser cladding[J]. Materials Letters, 2002, 56(5): 838 - 841.
- 14 Zhu Qingjun, Qu Shiyao, Wang Xinhong, *et al.*. Synthesis of Fe-based amorphous composite coatings with low purity materials by laser cladding[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(17): 7060-7064.
- 15 Zhu Qingjun, Wang Xinhong, Qu Shiyao, *et al.*. Microstructure and wear properties of laser clad Fe-based amorphous composite coatings[J]. Surface Engineering, 2009, 25(3): 201-205.
- 16 Li Gang, Jia Mengdong, Liu Li, *et al.*. Study on microstructure and performance of Ni_{59.35}Nb_{34.45}Sn_{6.2} amorphous composite coating prepared by laser cladding[J]. Hot Working Technology, 2010, 39 (6): 101-104.
李刚, 贾孟东, 刘丽, 等. 激光熔覆Ni_{59.35}Nb_{34.45}Sn_{6.2}非晶复合涂层组织与性能研究[J]. 热加工工艺, 2010, 39 (6): 101-104.
- 17 Li Gang, Jia Mengdong, Liu Li, *et al.*. Study on microstructure and performance of laser cladding Ni₄₂Zr₃₀Ta₂₈ amorphous alloy coating[J]. Laser Technology, 2010, 34(3): 306-309.
李刚, 贾孟东, 刘丽, 等. 激光熔覆Ni₄₂Zr₃₀Ta₂₈非晶合金涂层组织与性能研究[J]. 激光技术, 2010, 34(3): 306-309.
- 18 Li Gang, Jia Mengdong, Kuang Jun, *et al.*. Microstructure and performance of laser cladding Ni₆₀Zr₂₀Nb₁₅Al₅ amorphous alloy coating[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(1): 9-12.
李刚, 贾孟东, 况军, 等. 激光熔覆Ni₆₀Zr₂₀Nb₁₅Al₅非晶合金涂层组织与性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(1): 9-12.
- 19 Zhang Luan, Dong Chuang, Wang Cunshan, *et al.*. Laser cladding of Fe-Si-B iron based amorphous composite materials on 45 steel surface[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(10): 116-123.
张娈, 董闯, 王存山, 等. 45钢表面激光熔覆Fe-B-Si铁基非晶复合材料[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(10): 116-123.
- 20 A Basu, A N Samant, S P Harimkar, *et al.*. Laser surface coating of Fe-Cr-Mo-Y-B-C bulk metallic glass composition on AISI 4140 steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(12): 2623-2631.
- 21 Zhu Y Y, Li Z G, Li R F, *et al.*. High power diode laser cladding of Fe-Co-B-Si-C-Nb amorphous coating: layered microstructure and properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 235(25): 699-705.
- 22 Zhu Y Y, Li Z G, Li R F, *et al.*. Microstructure and property of Fe-Co-B-Si-C-Nb amorphous composite coating fabricated by laser cladding process[J]. Applied Surface Science, 2013, 280(1): 50-54.
- 23 Shravana K, Jun Y H, Sameer P, *et al.*. In situ laser synthesis of Fe-based amorphous Matrix composite coating on structural steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012, 43(13): 4957-4966.
- 24 V K Balla, A Bandyopadhyay. Laser processing of Fe-based bulk amorphous alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(7): 2661-2667.
- 25 Wang Yanfang, Li Li, Lu Qinglong, *et al.*. Laser cladding Fe-based amorphous coatings on stainless substrate[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(6): 0603017.
王彦芳, 栗荔, 鲁青龙, 等. 不锈钢表面激光熔覆铁基非晶涂层研究[J]. 中国激光, 2011, 38(6): 0603017.
- 26 Lu Qinglong, Wang Yanfang, Xiao Lijun, *et al.*. Effect of La₂O₃ on microstructure and properties of laser clad Fe-based amorphous composite coatings[J]. Materials Science Forum, 2013, 749: 583-588.
- 27 Lu Qinglong, Wang Yanfang, Li Li, *et al.*. Effects of scanning speed on microstructure and properties of laser cladding Fe-based amorphous composite coatings[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(2): 0203007.
鲁青龙, 王彦芳, 栗荔, 等. 扫描速度对激光熔覆铁基非晶复合涂层组织性能的影响[J]. 中国激光, 2013, 40(2): 0203007.
- 28 Wang Yanfang, Lu Qinglong, Xiao Lijun, *et al.*. Laser cladding Fe-Cr-Si-P Amorphous Coatings on 304L Stainless [J]. Rare Metal Materials and Engineering. (accepted) http://www.rmme.ac.cn/rmme/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=2&file_no=201209150000004&journal_id=rmme.
- 29 Wang Maocai, Wu Weitao, Feng Xiaochen, *et al.*. Study on the amorphous laser-cladding of PdCuSi alloy[J]. Chinese J Lasers, 1995, 22(3): 228-232.
王茂才, 吴维毅, 冯晓臣, 等. 激光熔敷PdCuSi合金非晶涂层的研究[J]. 中国激光, 1995, 22(3): 228-232.
- 30 Wang T T, Liang G Y. Formation and crystallization of amorphous structure in the laser-cladding plasma-sprayed coating of Al-Si alloy[J]. Materials Characterization, 1997, 38(2): 85-89.
- 31 Liang G Y, Wong T T. Microstructure and character of laser remelting of plasma sprayed coating (CNi-G-B-Si) on Al-Si alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 89(1-2): 121-126.
- 32 Li Xianqin, Chen Zhaogu, Liang Gongying. Amorphous structures in laser-clad Ni-Cr-Al on ZL111 aluminum alloy[J]. Chinese J Lasers, 1999, 26(5): 465-470.
李现勤, 程兆谷, 梁工英. ZL111铝合金表面Ni-Cr-Al激光熔覆层中的非晶组织[J]. 中国激光, 1999, 26(5): 465-470.

- 33 Liang G Y, Wong T T, Su J Y, et al.. Amorphous structure in laser clad Ni-Cr-Al coating on Al-Si alloy[J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19(13): 1193-1196.
- 34 Wang Yanfang, Liu Yi, Li Gang, et al.. Microstructure of laser clad Zr-based composite coating[J]. Acta Materials Composite Sinica, 2003, 20(3): 89-92.
王彦芳, 刘忆, 李刚, 等. 钛板表面激光熔覆锆基合金涂层的组织结构研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 89-92.
- 35 Wang Yanfang, Li Gang, Wang Cunshan, et al.. Microstructure and properties of laser clad Zr-based alloy coatings on Ti substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 176(3): 284 - 289.
- 36 Jiang Chaoping, Li Jinshan, Kou Hongchao, et al.. Microstructure, phase and microhardness distribution of laser-deposited Ni-based amorphous coating [J]. International Journal of Surface and Engineering, 2010, 4(3): 296-303.
- 37 Liu Hongbin, Wang Cunshan, Gao Yali, et al.. laser cladding amorphous composite coating of Cu-Zr-Al on magnesium alloy surface[J]. Chinese J Lasers, 2006, 33(5): 709-713.
刘红宾, 王存山, 高亚丽, 等. 镁合金表面激光熔覆Cu-Zr-Al非晶复合涂层[J]. 中国激光, 2006, 33(5): 709-713.
- 38 Wang Cunshan, Gao Yali, Pang Hongjie, et al.. composite design and laser cladding of Cu-Zr-Al amorphous alloy[J]. Chinese J Lasers, 2007, 34(s1): 16-18.
王存山, 高亚丽, 庞宏杰, 等. Cu-Zr-Al非晶合金成分设计与激光熔覆[J]. 中国激光, 2007, 34(s1): 16-18.
- 39 Gao Yali, Wang Cunshan, Xiong Dangsheng, et al.. Influence of laser technology parameters on preparation of amorphous coatings on magnesium alloy[J]. Transactions of Metal Heat Treatment, 2009, 30(4): 146-152.
高亚丽, 王存山, 熊党生, 等. 激光工艺参数对镁合金非晶涂层制备的影响[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(4): 146-152.
- 40 Wang Cunshan, Chen Yongzhe, Li Ting, et al.. Composition design and laser cladding of Ni-Zr-Al alloy coating on the magnesium surface[J]. Applied Surface Science, 2009, 256(5): 1609-1613.
- 41 Huang Kaijin, Lin Xin, Chen Chi, et al.. Microstructure and wear behavior of laser-clad Zr-Cu-Ni-Al/TiC composites on AZ91D magnesium alloy[J]. Chinese J Lasers, 2007, 34(4): 549-554.
黄开金, 林鑫, 陈池, 等. AZ91D镁合金表面激光熔覆Zr-Cu-Ni-Al/TiC复合粉末的组织与磨损[J]. 中国激光, 2007, 34(4): 549-554.
- 42 Yue T M, Su Y P, Yang H O. Laser cladding of $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ amorphous alloy on magnesium[J]. Materials Letters, 2007, 61(1): 209-212.
- 43 Yue T M, Su Y P. Laser cladding of SiC reinforced $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ amorphous coating on magnesium substrate[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 1692-1698.
- 44 Li Gang. Laser Cladding and Laser-Induced Self-Propagating Synthesis of Zr-Based Amorphous Alloys[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2002. 1-114.
李刚. Zr基非晶合金激光熔覆与诱导自蔓延合成[D]. 大连: 大连理工大学, 2002. 1-114.
- 45 Zhong Minlin, Liu Wenjin, Ren Jialie, et al.. Research on constitution of the CW laser glazing Fe-C-Si-B eutectic alloy layer[J]. Chinese J Lasers, 1997, 24(9): 847-852.
钟敏霖, 刘文今, 任家烈, 等. Fe-C-Si-B合金连续激光非晶化层的组织构成研究[J]. 中国激光, 1997, 24(9): 847-852.
- 46 Li Gang, Xia Yanqiu, Wang Yanfang, et al.. Microstructure and tribological properties of laser clad Zr-Al-Ni-Cu composite coating[J]. Tribology, 2002, 22(5): 343-346.
李刚, 夏延秋, 王彦芳, 等. 激光熔覆Zr-Al-Ni-Cu复合涂层组织及其摩擦磨损性能[J]. 摩擦学学报, 2002, 22(5): 343-346.
- 47 Liang Gongying, Huang Junda, Su Junyi. Effects of amorphous structure in the laser clad zone on tribological characteristics[J]. Chinese J Lasers, 2000, 27(10): 953-957.
梁工英, 黄俊达, 苏俊义. 激光熔覆层中非晶组织对摩擦学的影响[J]. 中国激光, 2000, 27(10): 953-957.