

文章编号: 0258-7025(2006)03-0423-05

Zr 基大块非晶合金的激光焊接

叶 斌, 熊建钢, 李 波, 李志远

(华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要 采用激光焊接技术,对 Zr 基大块非晶合金(BAA)Zr₄₅Cu₄₈Al₇(原子数分数(%))进行了焊接实验,研究在激光焊接下不同工艺参量对焊接接头组织的影响,初步探讨了在焊接热循环过程中焊缝和热影响区的晶化行为。结果表明,在激光输出功率 1200 W,焊接速率 8 m/min 的条件下,成功地获得了无气孔和裂纹等缺陷的焊接接头。焊缝和热影响区均没有出现晶化现象,仍然保持非晶结构。而当激光输出功率不变,焊接速率分别为 2 m/min, 4 m/min 的工艺条件下,焊接后的接头则出现了不同程度的晶化现象。利用光镜和微区 X 射线衍射(XRD)实验分析确定:2 m/min 条件下焊缝和热影响区均出现了晶化现象,晶化相主要为 ZrCu 相和 Zr₃₈Cu₃₆Al₂₆相(τ_5); 4 m/min 条件下焊缝未出现晶化现象而热影响区出现晶化,晶化相主要为 ZrCu 相和 τ_5 相。

关键词 激光技术;激光焊接;晶化;大块非晶合金

中图分类号 TG 456.7 **文献标识码** A

Laser Welding of Zr-Base Bulk Amorphous Alloy

YE Bin, XIONG Jian-gang, LI Bo, LI Zhi-yuan

(School of Material Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract Laser welding technology was adopted to weld Zr-base bulk amorphous alloy (BAA) Zr₄₅Cu₄₈Al₇ (at.-%) plate. The structure of joint under different technical parameters during laser welding was researched, and the crystallization behavior of the bead and heat-affected zone (HAZ) during the thermal cycle of welding was primarily discussed. The results showed that an excellent joint has been obtained and there was no visible defect, pore or crack in both the bead and HAZ when the output power of laser-beam was 1200 W and the scanning velocity was 8 m/min. No crystal was observed in both the bead and HAZ with keeping the amorphous structure. However, crystallization occurred in both the bead and HAZ under the condition of the same output power but the scanning velocity of 2, 4 m/min. From the optical microscope and the micro-focused X-ray diffraction (XRD) experiment, it made sure that there was crystal in both the bead and HAZ under the scanning velocity of 2 m/min and the crystalline phases were mainly ZrCu phase and Zr₃₈Cu₃₆Al₂₆ phase (τ_5). There was some crystal in HAZ while no crystal in the bead under the scanning velocity of 4 m/min, and the crystalline phases were almost the same as under 2 m/min scanning.

Key words laser technique; laser welding; crystallization; bulk amorphous alloy

1 引 言

非晶合金(金属玻璃)因其独特的微观结构而具有普通晶态合金所无法比拟的机械性能,如高强度、高硬度、高延展性、耐腐蚀和耐磨性^[1],在工程上具有巨大的潜在应用前景。在大块非晶合金(BAA)

出现之前,主要有三个问题限制了非晶合金作为结构材料在工程上大量的使用,即尺寸的限制,不易加工和可焊性差。最近,人们在 Zr-, La-, Fe-, Co-, Pd-, Mg-和 Pt-基合金中发现了大量的大块非晶合金^[2],其在晶化之前有一宽的过冷液相区,具有强的玻璃形成能力。这些大块非晶合金加热到玻璃转变

收稿日期:2005-06-29;收到修改稿日期:2005-09-20

基金项目:江西省材料科学与工程研究中心基金(ZX200401004)资助项目。

作者简介:叶 斌(1979—),男,华中科技大学材料加工工程专业硕士研究生,主要从事非晶合金的激光焊接研究。

E-mail: yblz606@163.com

温度时就处于过冷液体状态而表现出高延伸率的超塑性^[3],从而具有优良的加工性能。这些结果表明,限制非晶合金在工程上大量使用的三个条件中的两个,即尺寸的限制和加工性能差已经得到了解决。然而,大块非晶合金可焊性差的问题仍然未能得到解决。

为了扩大大块非晶材料在工程领域的应用范围,国内外学者对其连接性进行了研究^[4,5]。但他们多采用摩擦焊的方法对非晶合金进行焊接。激光能够将光束集中于非常狭小的区域,从而产生高能量密度的热量,其功率密度与电子束相当,但激光焊接可以实现单面焊接双面成形。因此我们采用激光作为热源对 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金进行焊接实验,并对焊接后的焊缝及热影响区的组织进行研究。

2 实验材料与方法

将 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ (原子数分数(%))合金锭放在一个真空的石英管中,利用电磁感应加热线圈加热石英管,使得合金锭在石英管中重熔。然后通过喷嘴把熔融的合金液喷射到铜模中铸造成型,铜模用高纯的 Ar 气保护。制备成型的 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金的尺寸为 $15\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 。对样品进行 X 射线衍射 (XRD) 实验,证明其为完全非晶态,结果如图 1 所示。分别在三块不同的非晶合金样品上进行激光堆焊实验,焊接示意图如图 2 所示。焊接时试样放置在一工作台上,用夹具固定,对熔池正面和背面均通 Ar 气保护(示意图中未画出),以避免焊接过程中焊缝的氧化,其中图 2 中 V 箭头方向为焊接时激光束的扫描方向。激光焊接实验采用意大利 PRIMA INDUSTRIE RAPIDO 5 CO_2 激光器,最大输出功率 2500 W。本实验激光输出功率均为 1200 W,光斑直径均为 0.3 mm,焊接的速率分别

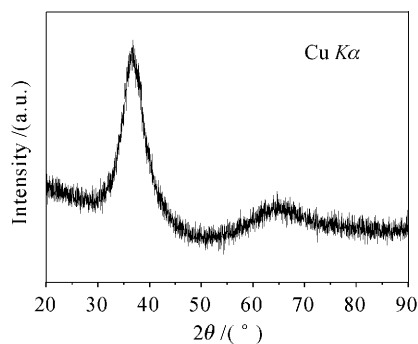


图 1 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金 X 射线衍射曲线

Fig. 1 XRD curve of bulk amorphous alloy

为 2 m/min, 4 m/min, 8 m/min, 离焦量均为 0。对焊后的非晶合金样品进行打磨和抛光,然后在室温下用 50% 的 HNO_3 溶液加三滴 HF 的混合溶液对样品进行侵蚀处理,再使用光学显微镜 (OM) 对焊缝和热影响区的微观结构进行观察。运用微区 X 射线衍射仪 (Cu $K\alpha$ 靶衍射) 对焊缝和热影响区进行分析, X 射线束的直径为 $50\ \mu\text{m}$ 。

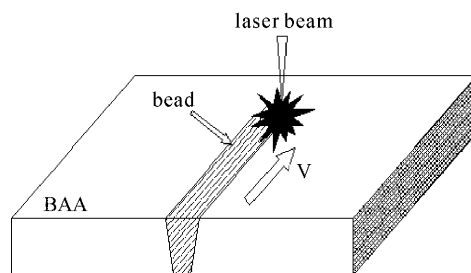


图 2 焊接方法示意图

Fig. 2 Schematic illustration of welding method

3 结果与讨论

非晶合金的激光焊接最重要的是如何抑制焊缝和热影响区的晶化,使得焊缝和热影响区在焊接后仍然保持非晶结构,以保持其优异的性能。因此,焊接接头的熔融区域必须尽量小,以便抑制热影响区组织的晶化。激光作为高能量密度的焊接热源,能够形成窄而深的焊缝,且热影响区很窄,所以我们选择激光作为 Zr 基大块非晶合金焊接的热源对 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金进行焊接。

图 3 所示为激光输出功率 1200 W, 焊接速率 2 m/min 的 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金的焊缝和热影响区的光学显微镜照片以及微区 X 射线衍射谱。焊后的样品均经过打磨、抛光、侵蚀等处理。其中图 3(a) 为焊后非晶合金的焊缝和热影响区的形貌。从图中可以明显地看到焊缝和热影响区中存在大量的晶粒。图 3(b) 为焊缝和热影响区的过渡区域光学显微镜照片,左侧为焊缝,右侧为热影响区,可以明显地看到热影响区中存在大量粗大的多边形晶体,焊缝中也有少量的晶粒。图 3(c) 为热影响区和母材的过渡区域光学显微镜照片,左侧为热影响区,右侧为母材,可以看到母材无晶粒存在,仍然保持非晶结构。图 3(d) 为热影响区的光学显微镜照片,可以看到明暗不一的几种晶粒,由此可以判断热影响区存在几种不同的晶相。图 3(e) 为焊后 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金的焊缝和热影响区的微区 X 射线衍射谱, X 射线的光径为 $50\ \mu\text{m}$ 。其中曲线 1 为焊缝中

心的微区 X 射线衍射谱,可以看到焊缝中主要是 ZrCu 相,有少量的 τ_5 相和 Zr_2Cu 相。曲线 2 为热影响区的微区 X 射线衍射谱,可以看到热影响区中

τ_5 相有所增加,仍有少量的 Zr_2Cu 相。这些结果表明焊接速率为 2 m/min 的焊后大块非晶合金的焊缝和热影响区都已发生晶化。

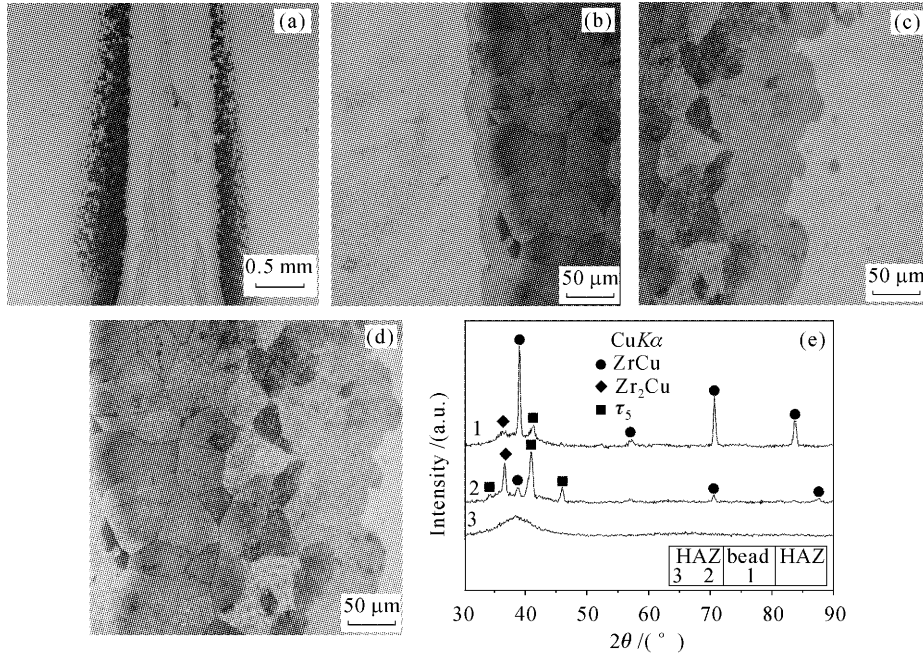


图 3 焊接速率为 2 m/min 的焊后 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金的焊缝和热影响区的光学显微镜照片(a)~(d)和微区 X 射线衍射谱(e)(X 射线扫描位置如插图所示)

Fig. 3 Optical micrograph (a)~(d) and X-ray diffraction pattern (e) of the bead and HAZ of the as-weld $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ BAA scanned with a velocity of 2 m/min (the scanned position of X-ray beam is illustrated in the inset)

图 4 所示为激光输出功率 1200 W, 焊接速率 4 m/min 的 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金的焊缝和热影响区的光学显微镜照片和微区 X 射线衍射谱。焊后的样品均经过打磨、抛光、侵蚀等处理。其中图 4(a)为焊后非晶合金的焊缝和热影响区的整体形貌。可以看到热影响区比图 3(a)中热影响区窄得多,且焊缝与母材基本无衬度,可以推断焊缝在焊接过程中避免了晶化,仍然保持非晶结构。图 4(e)中的曲线 1 是焊接速率为 4 m/min 的焊缝的微区 X 射线衍射谱,该衍射谱只有漫散射峰,而无代表晶体的尖锐峰出现,证明了上面推断是正确的。图 4(b)为焊缝和热影响区的过渡区域光学显微镜照片,左侧为热影响区,右侧为焊缝。在热影响区中可以看到大量粗大的多边形晶粒。图 4(c)为热影响区与母材的过渡区光学显微镜照片,左侧为母材,右侧为热影响区。可以看到在邻近母材区域热影响区中的晶粒较精细,数量也较少。这主要是由于离焊缝中心越远的区域焊接时温度较低且冷却速率较快的缘故。图 4(d)为热影响区的光学显微镜照片,可以看

到明暗不一的几种晶粒。参照图 4(e)中的衍射谱曲线 2 可以知道,主要是 ZrCu 相和 τ_5 相,还有少量的 Zr_2Cu 相。这些结果表明焊接速率为 4 m/min 的焊后大块非晶合金焊缝避免了晶化,仍然保持非晶结构,而热影响区却晶化了。

图 5 所示为激光输出功率 1200 W, 焊接速率 8 m/min 的 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金的焊缝和热影响区的光学显微镜照片和微区 X 射线衍射谱。图 5(a)为焊缝和热影响区总体形貌照片,可以看到焊缝和热影响区没有明显的衬度。图 5(b)为焊缝区域的放大光学显微镜照片,没有观察到气孔、裂纹等焊接缺陷。图 5(c)中的曲线 1, 2 分别为焊缝和热影响区的微区 X 射线衍射谱,两衍射谱均只有漫散射的衍射峰,无代表晶体的尖锐峰出现,这表明在焊缝和热影响区均只有非晶相存在,而无晶相。以上结果表明焊接速率为 8 m/min 的焊后大块非晶合金避免了晶化,仍然保持了非晶结构,成功地实现了对大块非晶合金的激光焊接。

激光焊接的焊缝一般很窄,这里非晶合金的焊

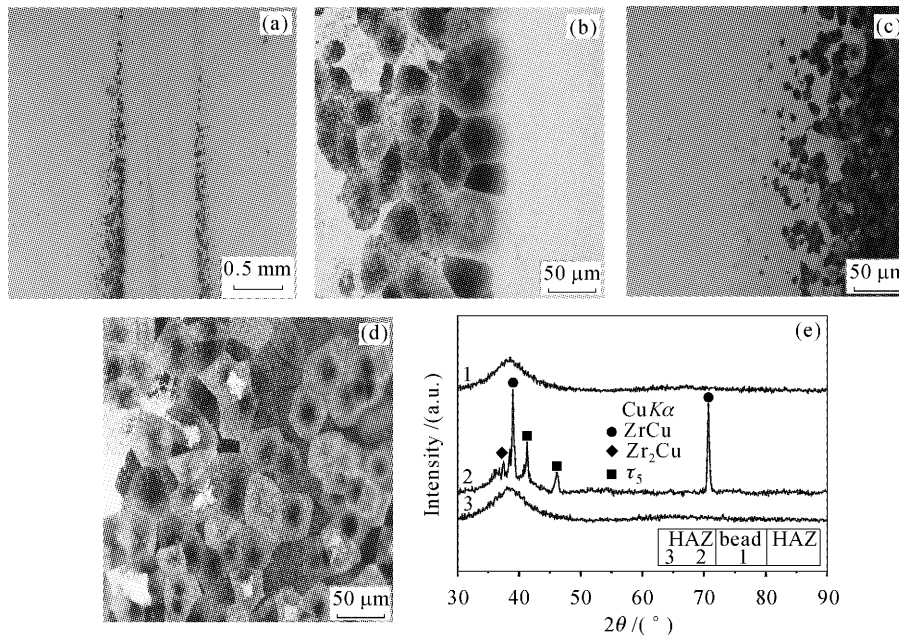


图 4 焊接速率为 4 m/min 的焊后 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金的焊缝和热影响区的光学显微镜照片(a)~(d)和微区 X 射线衍射谱(e)(X 射线扫描位置如插图所示)

Fig. 4 Optical micrograph (a)~(d) and X-ray diffraction pattern (e) of the bead and HAZ of the as-weld $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ BAA scanned with a velocity of 4 m/min (the scanned position of X-ray beam is illustrated in the inset)

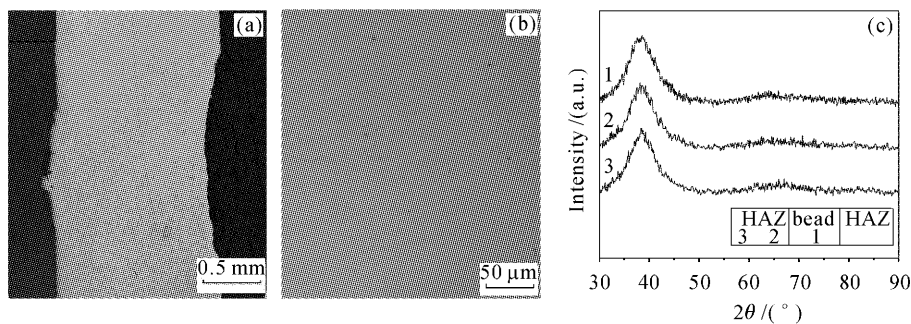


图 5 焊接速率为 8 m/min 的焊后 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金的焊缝和热影响区的光学显微镜照片(a),(b)和微区 X 射线衍射谱(c)(X 射线扫描位置如插图所示)

Fig. 5 Optical micrograph (a), (b) and X-ray diffraction pattern (c) of the bead and HAZ of the as-weld $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ BAA scanned with a velocity of 4 m/min (the scanned position of X-ray beam is illustrated in the inset)

缝不到 1 mm。因此,焊接过程中焊缝的凝固速率相当快,熔融的焊缝合金在冷却过程中容易重新形成非晶结构,从而避免了晶化。据报道,Zr-Al-Cu-Ni 系非晶合金熔融 $T-T-T$ 曲线的鼻子时间为 1~10 s^[6]。可以推断 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金的 $T-T-T$ 曲线的鼻子时间至少为 1 s。从以上的实验结果可以看到,焊接速率为 4 m/min, 8 m/min 的非晶合金焊接后焊缝区域重新形成了非晶结构,避免了晶化。而焊接速率为 2 m/min 的非晶合金焊接后焊缝区域出现了晶化现象,形成了 ZrCu 和 τ_5 等相。这可能是由于焊接速率过小,焊缝区域的能量密度

过高,在边界条件相同的情况下,导致焊缝从熔融态向固态转变的过程中冷却速率过小。非晶合金从熔点温度冷却到鼻子温度的时间超过了 1 s,导致冷却曲线与 $T-T-T$ 曲线相交了,从而引起非晶合金的晶化。

$Zr_{41}Be_{23}Ti_{14}Cu_{12}Ni_{10}$ 大块非晶合金的固态加热的 $T-T-T$ 曲线的鼻子时间为 5 s,而熔融冷却的鼻子冷却时间却达 70 s^[7,8],这说明热影响区比焊缝更容易发生晶化。本文采用有限元分析技术,就激光焊接过程中非晶合金热影响区的温度场变化进行了计算机模拟,相关物理参量见文献[9,10]。图 6 为

焊接速率分别为 2 m/min, 4 m/min, 8 m/min 时的热影响区的热循环模拟曲线。从图 6 可以看到三种焊接速率下, 热影响区从室温加热到最高温度 (850 °C 左右) 都只用了几十毫秒的时间, 加热速率在 1.0×10^4 K/s 左右。因此在加热过程中, 非晶合金不会发生晶化。而在冷却阶段, 三种焊接速率下的热循环曲线相差较大。焊接速率为 2 m/min 时, 非晶合金从峰值温度快速冷却到 550 °C 后, 温度开始缓慢地冷却, 在 500 °C 以上持续的时间达 2.5 s。焊接速率为 4 m/min 时, 非晶合金从峰值温度快速冷却到 450 °C 后, 温度开始缓慢地冷却, 在 400 °C 以上持续的时间达 3 s。焊接速率为 8 m/min 时, 非晶合

金从最高温度快速冷却到 400 °C 以下, 冷却速率达 1×10^3 K/s, 然后进入缓冷阶段。而 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金的晶化温度 (T_x) 为 450 °C, 因此, 焊接速率为 2 m/min, 4 m/min 时, 非晶合金热影响区在冷却过程中均在晶化温度以上停留较长时间, 导致其结构发生晶化。当焊接速率为 8 m/min 时, 开始阶段冷却速率快, 然后在低于 360 °C 的温度下缓慢冷却至室温, 这远低于其晶化温度, 因此 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金避免了晶化, 仍然保持非晶结构。从以上分析可以看到, 在其他工艺条件相同的情况下, 提高焊接速率可以避免焊缝和热影响区发生晶化, 仍然保持非晶结构。

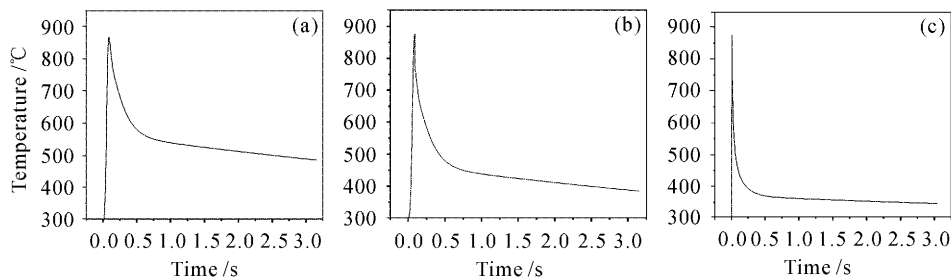


图 6 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金热影响区在不同的焊接速率的热循环曲线

Fig. 6 Thermal cycle curves of the HAZ of the $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ BAA scanned with different velocity

(a) 2 m/min; (b) 4 m/min; (c) 8 m/min

4 结 论

对具有强玻璃形成能力的 $Zr_{45}Cu_{48}Al_7$ 大块非晶合金进行了激光焊接实验。在激光输出功率为 1200 W, 光斑直径为 0.3 mm, 离焦量为 0, 焊接速率为 2 m/min 和 4 m/min 的工艺条件下, 焊缝和热影响区出现了不同程度的晶化现象, 晶化相主要是 ZrCu 相; 当焊接速率为 8 m/min, 而在其他参量不变的工艺条件下, 得到了良好的焊接接头, 焊缝和热影响区均避免了晶化, 仍然保持非晶结构。这表明, 在其他工艺条件相同的情况下, 提高焊接速率可使非晶合金避免晶化, 焊接后仍然保持非晶态结构。

参 考 文 献

- 1 Yang Junyou, Zhang Tongjun, Li Xingguo *et al.*. The development of amorphous alloy [J]. *Materials Review*, 1995, (6): 31~34
杨君友, 张同俊, 李星国 等. 非晶态合金研究进展 [J]. *材料导报*, 1995, (6): 31~34
- 2 Pan Mingxiang, Wang Weihua. Light through opaque glass—The discovery and applications of bulk metallic glass [J]. *Physics*, 2002, 31(7): 453~460
潘明祥, 汪卫华. 不透明玻璃显现出的曙光——块体金属玻璃的发现与应用 [J]. *物理*, 2002, 31(7): 453~460
- 3 Yuan Zizhou, Wang Bingxia, Hao Lei *et al.*. Review of the forming mechanism and the design of bulk amorphous alloys [J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2005, 25(1): 35~38
袁子洲, 王冰霞, 郝雷 等. 块体非晶合金形成机理及成分设计研究述评 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2005, 25(1): 35~38
- 4 Yoshihito Kawamura, Yasuhide Ohno. Superplastic bonding of bulk metallic glasses using friction [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45: 279~285
- 5 C. H. Wong, C. H. Shek. Friction welding of $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass [J]. *Scripta Materialia*, 2003, 49: 393~397
- 6 Akihisa Inoue, Yoshiyuki Shinohara, Yoshihiko Yokoyama *et al.*. Solidification analyses of bulky $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ glass produced by casting into wedge-shape copper mold [J]. *Materials Transactions, JIM*, 1995, 36(10): 1276~1281
- 7 Y. J. Kim, R. Busch, W. L. Johnson *et al.*. Experimental determination of a time-temperature-transformation diagram of the undercooled $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ alloy using the containerless electrostatic levitation processing technique [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68(8): 1057~1059
- 8 Y. Kawamura, T. Shoji, Y. Ohno. Welding technologies of bulk metallic glasses [J]. *J. Non-Crystalline Solids*, 2003, 317(1-2): 152~157
- 9 A. Inoue. Bulk Amorphous Alloys—Preparation and Fundamental Characteristics [M]. NH: Trans. Tech. Publications, 1998. 87~95
- 10 W. W. Duley. Laser Welding of Metals [M]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1997. 67~73