

Zr_{67.8}Cu_{24.7}Al_{3.43}Ni_{4.07} 非晶合金激光焊接晶化控制及组织性能分析

马焰议^{1,2}, 王海燕¹, 张宇鹏¹, 易耀勇¹, 董福宇²

(1. 广东省焊接技术研究所 (广东省中乌研究院) 广东省现代焊接技术重点实验室, 广州 510651;
2. 沈阳工业大学, 沈阳 110870)

摘 要: 对 Zr_{67.8}Cu_{24.7}Al_{3.43}Ni_{4.07} 非晶合金进行激光焊接, 研究激光功率和焊接速度变化对接头不同区域微观组织的影响, 阐述非晶合金激光焊接接头晶化控制的工艺调控规律, 并分析接头不同区域的微观结构特征与其硬度之间的关系. 结果表明, 采用高焊速及高能量密度的激光焊接有利于使 Zr_{67.8}Cu_{24.7}Al_{3.43}Ni_{4.07} 非晶合金接头的熔化区保持非晶态结构, 同时伴随少量纳米晶产生. 热影响区的晶化现象明显, 激光功率对接头完全焊透具有较大影响, 通过降低激光功率或提高焊接速度以减小热输入, 热影响区的晶化程度得到有效控制. 焊后接头的熔化区硬度略高于母材, 而热影响区的硬度相比于母材显著降低.

关键词: 激光焊接; 非晶合金; 晶化; 组织性能; 硬度

中图分类号: TG 456.7 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.2019400327

0 序 言

非晶合金 (bulk metallic glass, BMG) 具有长程无序、短程有序结构, 没有晶粒、晶界及位错等缺陷^[1], 表现出优异的物理和化学性能, 如高强度、高硬度、耐腐蚀、耐磨损、优良的软磁性等等, 在工程上具有可观的潜在应用前景^[2]. 然而, 由于制备需要超急冷过程等条件因素的限制, 现有非晶合金的尺寸有限^[3]. 尽管随着非晶合金制备方法的改进, 可获得的非晶合金尺寸已接近分米级, 但相对于各种工程领域应用的迫切需求, 其发展速度仍需加快. 此外, 非晶合金易发生脆断, 难以通过机加工的方式实现大尺寸非晶合金的组合装配以及与晶态材料的复合使用. 因此, 焊接被认为是实现大尺寸非晶合金的有效途径^[4].

由于非晶合金内部原子处于亚稳态, 在焊接时接头极易发生晶化, 从而削弱优异的力学性能. 因此, 解决非晶合金焊接接头晶化问题成为了研究的重点之一. 常用的非晶合金焊接方法主要有摩擦

焊、闪光焊、爆炸焊、扩散焊、电子束焊和激光焊等^[5]. 其中, 激光焊接具有高能量密度热源, 焊接速度快、热影响区小, 形成的焊道窄而深, 且表面质量好的特点, 能够在焊接过程中实现非晶合金的快速冷却和固化, 更有利于抑制接头晶化^[6-7]. Wang 等人^[8]对 (Zr₅₃Cu₃₀Ni₉Al₈)Si_{0.5} 非晶合金进行激光焊接, 发现热影响区比焊缝区更容易发生晶化, 当析出相尺寸大于 50 nm 时晶化区域还会有裂纹出现. Chen 等人^[9]利用温度场仿真手段对非晶合金在激光焊接过程中的晶化问题进行研究, 结合温度场分布及热循环曲线能够预测焊接过程中的晶化现象. Wang 等人^[10]研究不同焊接速度下接头的组织和力学性能, 发现高焊接速度有利于增强焊接区域的热传导, 使接头温度急剧下降至晶化温度以下, 从而抑制晶化的发生.

在非晶合金焊接过程中, 热输入调控对控制焊缝特别是热影响区的晶化起着重要作用. 而对于激光焊接, 激光输出功率 P 和焊接速度 v 是影响热输入 E_i 的两大关键参数. 因此, 试验将采用碟片激光器对 Zr_{67.8}Cu_{24.7}Al_{3.43}Ni_{4.07} 非晶合金进行激光焊接, 探索激光输出功率、焊接速度和热输入变化对接头晶化的影响规律, 并对接头不同区域的微观组织及硬度变化进行研究.

收稿日期: 2019 - 04 - 30

基金项目: 广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项 (2019GDASYL-0103075); 广东省科学院综合创新驱动发展能力提升专项 (2017GDASCX-01); 广东省科技计划项目 (2017A070701026, 2018A050506058); 广州市科技项目 (ZWY201704002)

1 试验方法

试验使用的焊接设备为德国 TRUMPF 公司的 Tru Disk10002 型激光器, 激光光斑位移由可编程聚焦镜组 TRUMPF PFO 33 精确控制, 焊接头运动由 KUKA KR60HA 六轴机械手带动完成. 试验焊接试样 $Zr_{67.8}Cu_{24.7}Al_{3.43}Ni_{4.07}$ 非晶合金尺寸为 $60\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$. 试验开始前对焊接试样表面进行打磨及超声波清洗, 以去除表面氧化物、有机物等杂质. 图 1 为焊接过程及试样切割示意图. 图 1a 为焊接过程示意图, 试验时将两块 Zr 基非晶合金对齐、靠紧后用夹具固定在焊接操作台上, 试样上下表面通氩气保护 (图中未画出), 防止焊接时接头被氧化. 激光焊接参数见表 1. 其中, 热输入由激光功率 P 和焊接速度 v 的比值计算而得, 即

$$E_i = \frac{P \cdot t}{s} = \frac{P}{v} \quad (1)$$

式中: t 为激光输入时间; s 为焊缝长度.

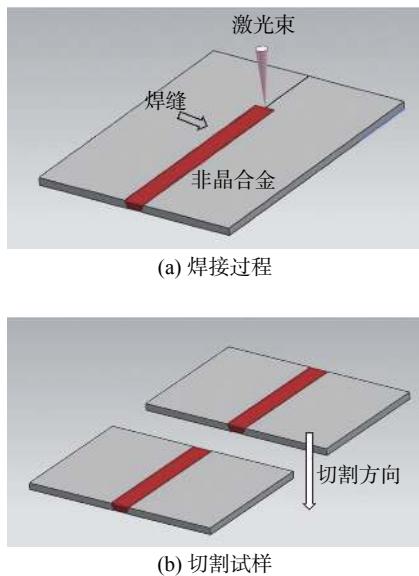


图 1 焊接过程及试样切割示意图

Fig. 1 Welding process and sample cutting schematic

表 1 $Zr_{67.8}Cu_{24.7}Al_{3.43}Ni_{4.07}$ 非晶合金激光焊接参数
Table 1 Laser welding parameters of $Zr_{67.8}Cu_{24.7}Al_{3.43}Ni_{4.07}$ amorphous alloy

试样编号	激光功率 P/W	焊接速度 $v/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	热输入 $E_i/(\text{J} \cdot \text{mm}^{-1})$
1	570	100	5.70
2	600	100	6.00
3	630	100	6.30
4	600	90	6.67
5	600	110	5.45

将焊后试样沿着垂直于焊缝的方向切开, 如图 1b 所示, 对断面进行镶嵌、打磨、抛光和腐蚀处理, 制成金相试样, 使用的腐蚀液配比为 3 mL HF:50 mL HNO_3 :60 mL H_2O . 采用蔡司 Ario Imager M2m 型金相显微镜、S3400N 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 和 FEI Titan G2 300 透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 对热影响区 (heat affected zone, HAZ) 和熔化区 (molten zone, MZ) 微观组织进行观察, 使用 Buehler VH1202 显微硬度仪对接头进行维氏硬度测试, 载荷 9.8 N, 作用时间 10 s.

2 试验结果与讨论

2.1 $Zr_{67.8}Cu_{24.7}Al_{3.43}Ni_{4.07}$ 激光焊接工艺探索

激光焊接非晶合金时接头的晶化控制十分重要, 而焊接能量的输入是决定非晶合金焊接接头晶化程度的关键, 焊接能量大小主要通过调节激光功率和焊接速度控制.

图 2 为焊接接头微观组织及热影响区组织形貌. 5 个试样接头截面形貌如图 2a ~ 2e 所示. 母材和熔化区未见明显的晶化组织, 说明激光焊接有利于保持熔化区的非晶态结构, 但在焊接过程中, 由于焊缝加热及冷却速度极快, 导致产生的气体没能完全逸出材料就已凝固, 形成少量气孔. 而在接头的热影响区中可观察到大量呈“V”字形密布的白色斑点, 通过图 2f 扫描电镜进一步观察到, 这些白色斑点为大晶粒, 且晶粒中心存在大量“树枝”状分散裂纹^[8,11]. 由此, 通过对比不同样品中的晶化组织 (即白色斑点) 数量, 可反映出接头热影响区的晶化程度.

通过对比第一组试验 (试样 1, 2, 3 号) 研究激光功率对接头晶化程度的影响. 根据图 2a, 2b 和 2c 可得, 1 号接头由于激光功率较小 (570 W), 热输入仅为 5.70 J/mm, 该能量不足以使试样完全焊透. 当激光功率提高到 630 W, 热输入增大至 6.30 J/mm, 3 号接头的熔化区明显变宽, 并且其晶化程度相比于 1 号和 2 号接头也明显加重, 说明焊接速度保持不变, 提高激光功率, 焊缝的热输入增大导致热影响区晶化程度增大.

通过对比第二组试验 (试样 2, 4, 5 号) 研究焊接速度对接头晶化程度的影响. 由图 2b, 2d, 2e 可得, 当焊接速度为 90 mm/s, 热输入为 6.67 J/mm

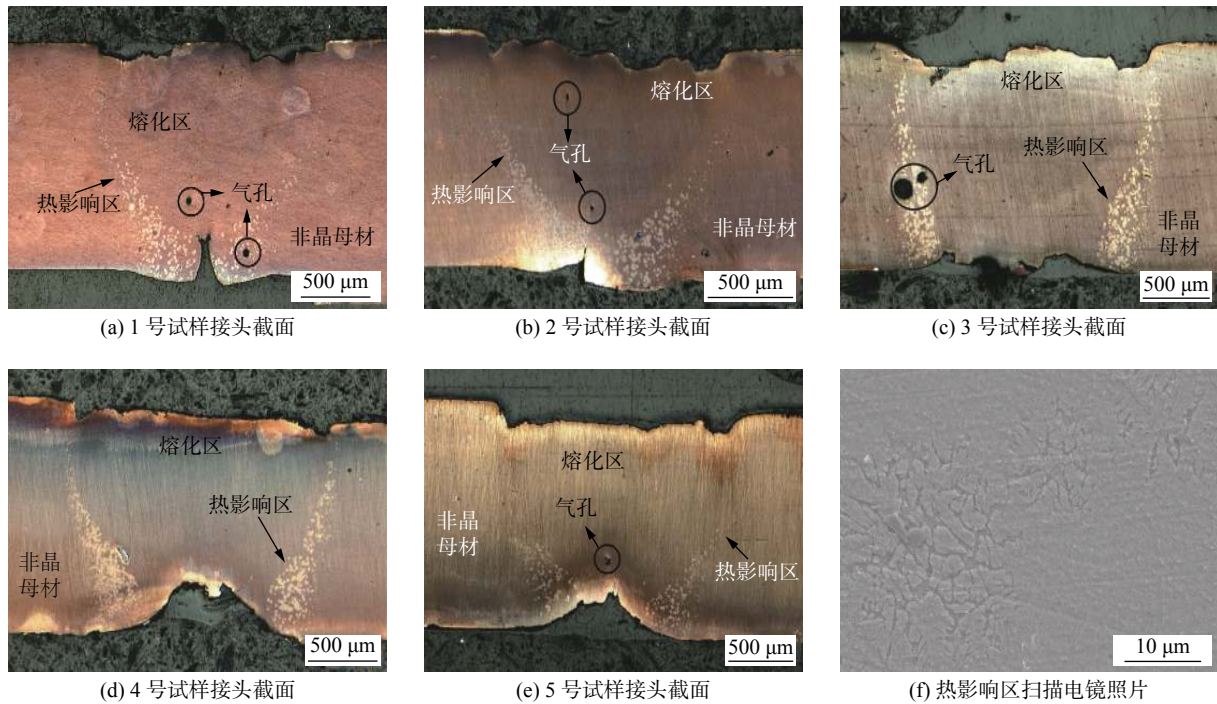


图2 5个试样焊接接头微观组织及热影响区组织

Fig. 2 Microstructures of as-welded joints and SEM image of heat affected zone

时, 4号接头的热影响区存在大量晶粒, 并且大部分结晶组织聚集在接头截面底部. 随着焊接速度增大, 接头晶化程度逐渐减小. 当焊接速度提高至 110 mm/s, 热输入为 5.45 J/mm 时, 5号接头的热影响区的晶化组织相比 2, 4号接头明显减少, 说明在激光功率一致的情况下, 通过提高焊接速度而降低热输入, 有利于抑制热影响区发生晶化. 此外, 通过对比 1号及 5号接头焊透结果, 具有更高热输入的 1号接头未能完全焊透, 说明激光功率对于接头熔深具有更大影响.

从以上表征结果可得, 焊接接头的晶化主要发生在热影响区, 并且接头截面底部区域的晶化程度较为严重. 由于熔化区的加热和冷却速度最快, 熔液在发生相变前就已过冷到玻璃转变温度 (T_g) 附近, 从而保持非晶态. 而热影响区在焊接热循环的作用下, 其在晶化温度停留时间相对过长, 导致冷却速率大大降低, 从而易发生晶化转变, 形成大量结晶组织^[10]. 通过协同调控激光功率和焊接速度, 在保证热输入能量足以使接头完全焊透的前提下, 减小激光功率或提高焊接速度, 从而优化接头的热输入, 能够对接头热影响区的晶化进行有效控制.

2.2 接头不同区域的微观组织特征

为进一步探究接头内部的晶化情况, 使用高分辨率透射电镜 (HRTEM) 对熔化区及热影响区进行

表征, 结果如图 3 所示. 图 3a 是熔化区的微观组织表征结果, 可以看到熔化区整体上呈原子无序排列的非晶态. 局部存在呈不规则多边形的纳米晶, 尺寸为 75 nm 左右, 从放大图中可以明显看到原子呈有序的周期性排列. 由于激光焊接速度极快, 熔化区温度也随着极速下降, 熔液过冷降温至 T_g 附近, 有利于形成非晶组织, 而极高的冷却速率也限制了晶核的形成与长大, 从而形成少量纳米晶. 图 3b 是热影响区的 TEM 明场照片, 由于该区域焊接时温度高且热作用时间长, 非晶组织发生晶化转变, 使热影响区密布着椭球型的粗大晶粒. 图 3c ~ 3f 分别是 Zr, Cu, Al, Ni 的元素分布情况, 四种元素总体上分布比较均匀, 结晶时有偏析和共晶组织形成^[12-13], Zr 元素在晶粒间富集, 而 Cu 元素分布在晶化的晶粒中.

2.3 接头不同区域的硬度特征

使用显微硬度仪对 5 个试样接头不同区域进行维氏硬度测试, 测试载荷 9.8 N, 作用时间 10 s, 如图 4 所示. 在 5 个试样的不同区域各随机选取 1 个点进行测试, 结果如图 4a 所示, 图 4b 为测试压痕示例. 测试位置 1, 2, 3 分别对应母材、热影响区和熔化区. 测试结果显示: 5 个试样的母材硬度在 500 ~ 519 HV 之间, 母材硬度差异不大. 熔化区的硬度在 510 ~ 523 HV 之间, 平均硬度高于母

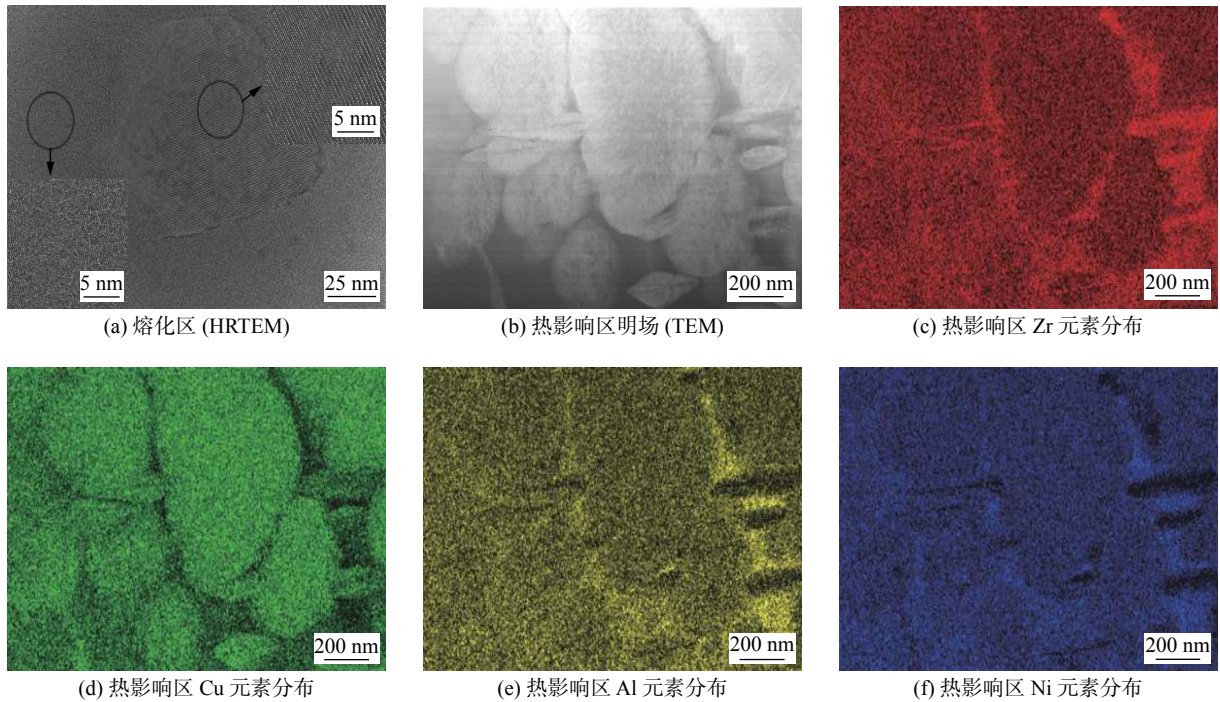
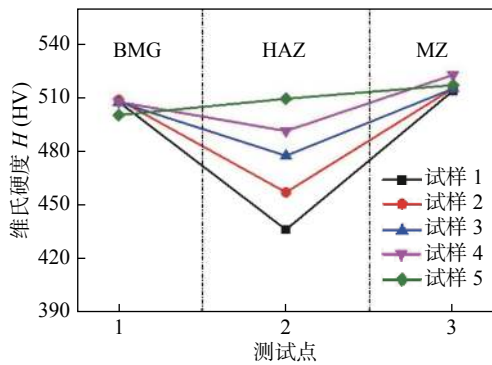


图 3 接头熔化区、热影响区显微组织透射电镜图像及热影响区元素分布

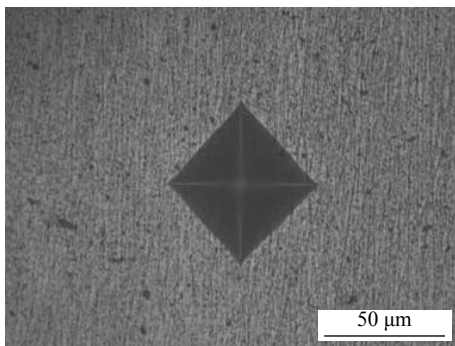
Fig. 3 Transmission electron microscopy images of molten zone, heat affected zone and element distribution images of heat affected zone

材, 这主要是由于熔化区中所形成的纳米晶对材料硬度具有增益作用. 1 号~4 号接头的热影响区硬度相比各自的母材有明显的下降趋势, 这是因

为这 4 个样品的热影响区出现了大量的晶化, 导致该区域失去了非晶合金高硬度的优异性能. 5 号接头热影响区硬度略高于母材, 但与同材料的另 4 个试样母材硬度基本一致, 且 5 号试样的热输入 (5.45 J/mm) 和晶化程度皆最小, 对其硬度影响也较小.



(a) 5 个试样母材、热影响区和熔化区硬度值



(b) 压头压痕

图 4 试样接头维氏硬度值及维氏硬度仪压头压痕

Fig. 4 Vickers hardness of as-welded joints and the indenter of Vickers hardness tests

3 结 论

(1) 在非晶合金激光焊接中, 通过协同调控激光功率和焊接速度, 在保证热输入能量足以使接头完全焊透的前提下, 减小激光功率或提高焊接速度, 从而优化接头的热输入, 有助于对接头热影响区的晶化进行控制. 对于 1 mm 厚的 $Zr_{67.8}Cu_{24.7}Al_{3.43}Ni_{4.07}$ 非晶合金, 接头晶化程度最小的优化工艺为激光功率 600 W、焊接速度 110 mm/s.

(2) 非晶合金焊接时, 由于热循环、热积累等作用下, 晶化主要发生在热影响区, 而熔化区由于激光的加热和冷却速度极快, 该区域基本保持非晶态, 同时伴随少量纳米晶形成.

(3) 由于非晶合金接头的热影响区发生晶化, 该区域的材料硬度大幅度下降, 而熔化区由于存在纳米晶, 材料的力学性能有所提升, 熔化区的平均

硬度优于母材。

参考文献:

- [1] 王彦芳, 司爽爽, 宋增金, 等. 电火花沉积非晶涂层的组织结构与摩擦磨损性能 [J]. *焊接学报*, 2018, 39(7): 121 – 124.
Wang Yanfang, Si Shuangshuang, Song Zengjin, *et al.* Microstructure and tribology behaviors of Zr-based amorphous coating on ZL101 by electro-spark deposition[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2018, 39(7): 121 – 124.
- [2] Qiao J, Jia H, Liaw P K. Metallic glass matrix composites[J]. *Materials Science and Engineering R Reports*, 2016, 100: 1 – 69.
- [3] 王 廷, 石志远, 李 宁, 等. $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ 非晶合金电子束焊接特性分析 [J]. *焊接学报*, 2018, 39(8): 38 – 41.
Wang Ting, Shi Zhiyuan, Li Ning, *et al.* Characteristic of electron beam welded $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ BMGs[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2018, 39(8): 38 – 41.
- [4] 文 驰. Zr 基非晶合金扩散焊技术研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
- [5] 张英明, 袁子洲, 孙 慧, 等. 非晶合金连接的研究现状 [J]. *材料学报*, 2010, 24(9): 89 – 92.
Zhang Yingming, Yuan Zizhou, Sun Hui, *et al.* Research status of the bonding for amorphous alloys[J]. *Materials Reports*, 2010, 24(9): 89 – 92.
- [6] Williams E, Lavery N. Laser processing of bulk metallic glass: a review[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 247: 73 – 91.
- [7] Wirginia P. Structure and properties of Zr-Based bulk metallic glasses in as-cast state and after laser welding[J]. *Materials*, 2018, 11(7): 1 – 14.
- [8] Wang H S, Chen H G, Jang J S C, *et al.* Combination of a Nd:YAG laser and a liquid cooling device to $(\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_9\text{Al}_8)\text{Si}_{0.5}$ bulk metallic glass welding[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2010, 528(1): 338 – 341.
- [9] Chen B, Shi T, Li M, *et al.* Crystallization of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ bulk metallic glass in laser welding: simulation and experiment[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(4): 483 – 490.
- [10] Wang G, Huang Y J, Shagiev M, *et al.* Laser welding of $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_3\text{Cu}_{12}\text{Be}_{20}$ bulk metallic glass[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2012, 541(9): 33 – 37.
- [11] Wang H S, Chen H G, Jang S C. Microstructure evolution in Nd:YAG laser-welded $(\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_9\text{Al}_8)\text{Si}_{0.5}$ bulk metallic glass alloy[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, 495(1): 224 – 228.
- [12] Chen H L, Li L J, Lin T L. Formation of segregation morphology in crystalline/amorphous polymer blends: molecular weight effect[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(7): 2255 – 2264.
- [13] 胡 鹏. 锆基非晶合金及复合材料凝固行为的研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.

第一作者简介: 马焰议, 男, 1993 年出生, 硕士. 主要从事激光焊接与非晶合金相关研究. Email: 492624052@qq.com
通信作者简介: 王海燕, 女, 博士. Email: wanghy@gwi.gd.cn