

# 非晶合金晶化曲线的研究

李 波<sup>1</sup>, 夏 春<sup>2</sup>, 何可龙<sup>1</sup>, 龙文元<sup>2</sup>, 李志远<sup>3</sup>

(1. 江西省电力科学研究院, 江西 南昌 330096)

(2. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(3. 华中科技大学, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:** 采用静置激光点热源重熔技术, 对非晶合金重熔后的晶化特征进行分析。结果表明, 热影响区(HAZ)的晶化趋势大于熔化区(MZ), 在热影响区和母材的交界位置, 合金处于即将晶化而又未晶化的临界状态, 晶化曲线与临界位置的热循环曲线相切。根据相切原理, 通过数值模拟不同重熔条件下临界位置的热循环曲线, 建立了用于直观预测焊接工艺参数的非晶合金  $Zr_{48}Cu_{45}Al_{17}$  晶化曲线。

**关键词:** 非晶合金; 晶化曲线; 静置激光点热源; 数值模拟

中图分类号: TG139<sup>+</sup>.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0447-04

随着应用领域的扩展, 非晶合金的焊接逐渐成为研究的重点之一, 利用电子束、激光束等高能束焊接方法已成功地实现了非晶合金的焊接<sup>[1~4]</sup>。然而, 从结构和热力学角度分析, 非晶合金内能高于相应晶态合金的内能, 处于非平衡的亚稳态, 在一定条件下, 会发生非晶态向晶态的转变(晶化)<sup>[5]</sup>, 因此, 焊接非晶合金要解决的首要问题在于避免接头区可能的晶化现象。

非晶合金焊接接头的晶化包括熔化区的液/固结晶和热影响区的固态结晶。利用连续冷却转变(CCT)曲线可直观估计熔化区保持非晶态的临界冷却速度, 但是受加热和冷却作用的影响, 热影响区不仅晶化趋势明显<sup>[6~8]</sup>, 而且仅通过 CCT 曲线难以评价其晶化行为<sup>[7]</sup>。为此, Kim 等<sup>[8]</sup>提出了利用晶化曲线来评价热影响区晶化行为、直观预测焊接工艺参数, 认为在曲线左部且不与其相交的焊接热循环可以保证热影响区的非晶态。

本研究的目的在于寻求构建快速加热、冷却条件下晶化曲线的一种有效方法。选择非晶合金  $Zr_{48}Cu_{45}Al_{17}$ , 采用静置激光点热源重熔的方法, 在分析接头晶化特点的基础上, 通过成熟的静置激光点热源热模拟技术<sup>[9]</sup>, 准确计算不同重熔条件下热影响区与母材交界位置的热循环曲线来构建该非晶合金的晶化曲线。

## 1 实验方法

采用电弧熔炼法, 在高纯氩气保护下, 把确定配比的高纯组元 Zr(99.98%)、Al(99.9%)和 Cu(99.999%)熔化成成分均匀的合金铸锭并快速冷却得到厚度为 2 mm 的板状非晶态合金。板材经机械加工, 切割成 10 mm×10 mm×2 mm 试样, 采用 YAG 连续激光器进行激光点光源重熔试验, 离焦量为 0 mm, 重熔过程中轴向氩气保护以避免氧溶入熔化区。工艺规范如表 1 所示。

接头经抛光腐蚀后, 采用光学显微镜进行显微组织观察, 腐蚀液配比: 50 mL HNO<sub>3</sub>+50 mL H<sub>2</sub>O+3 mL HF。

表 1 非晶合金激光重熔条件

Table 1 Laser re-melting conditions of the amorphous alloy

| Entry | Laser power /W | Holding time /s | Diameter of spot size /mm |
|-------|----------------|-----------------|---------------------------|
| No.1  | 200            | 0.5             | 0.3                       |
| No.2  | 200            | 0.1             | 0.3                       |
| No.3  | 200            | 0.08            | 0.3                       |
| No.4  | 200            | 0.06            | 0.3                       |
| No.5  | 200            | 0.04            | 0.3                       |

## 2 结果与讨论

### 2.1 接头的晶化特征

图 1a~1c 是重熔时间 0.5 s 时非晶合金  $Zr_{48}Cu_{45}Al_{17}$  的全景和局部显微组织。从图中可知, 在激光点热源作用下, 接头由结晶的熔化区(MZ)、熔合区以及热影响区(HAZ) 3 部分组成, 整个接头区域呈结晶状态。

收稿日期: 2008-03-11

作者简介: 李 波, 男, 1974 年生, 博士, 江西省电力科学研究院材料所, 江西 南昌 330096, 电话: 0791-8646793, E-mail: lbgust@sina.com



图 1 合金重熔时间为 0.5 s 的金相组织

Fig.1 Metallographic structure of the amorphous alloy with re-melting time of 0.5 s

图 2~图 5 分别为重熔时间 0.1, 0.08, 0.06, 0.04 s 时非晶合金的显微组织。比较图 1 可看到, 随重熔时间的缩短, 熔化区宽度基本不变, 而热影响区的宽度逐渐变窄, 且晶粒形貌不断变化。当重熔时间为 0.08 s 时, 熔合区已从接头中消失, 熔化区基本不存在结晶相, 而热影响区内包含着半熔化的晶粒组织; 当重熔时间 0.06 s 时, 接头依然由熔化区和热影响区组成, 熔化区内完全没有结晶相, 但热影响区内晶化的晶粒呈离散分布; 而重熔时间缩短为 0.04 s 时, 整个接头由均一的非晶合金构成, 基本无法区分熔化区和热影响区。

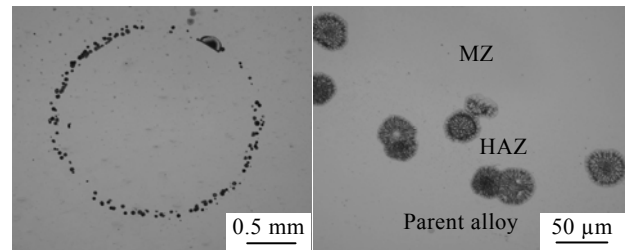


图 4 合金重熔时间为 0.06 s 的金相组织

Fig.4 Metallographic structure of the amorphous alloy with re-melting time of 0.06 s

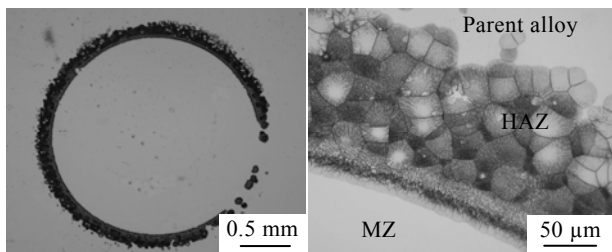


图 2 合金重熔时间为 0.1 s 的金相组织

Fig.2 Metallographic structure of the amorphous alloy with re-melting time of 0.1 s

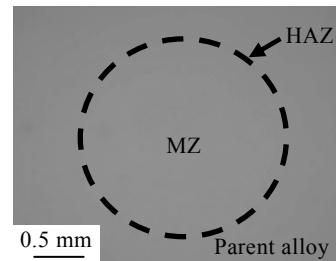


图 5 合金重熔时间为 0.04 s 的金相组织

Fig.5 Metallographic structure of the amorphous alloy with re-melting time of 0.04 s

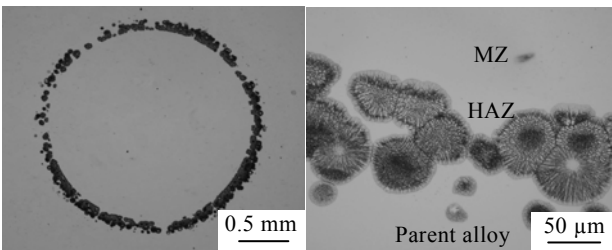


图 3 合金重熔时间为 0.08 s 的金相组织

Fig.3 Metallographic structure of the amorphous alloy with re-melting time of 0.08 s

激光加热非晶合金时, 熔化区金属发生熔化、凝固, 其结晶特征由合金的非晶形成能力和工艺条件所决定, 而热影响区的问题主要取决于合金本身的固态结晶性以及工艺条件。从以上图中可发现, 受工艺条件的影响, 热影响区晶化的可能性明显大于熔化区, 这进一步表明非晶合金焊接的关键是其热影响区的晶化问题。在热影响区和母材的交界位置, 合金处于将晶化而未发生晶化的临界状态, 因此临界位置的热循环曲线应该与非晶合金的晶化曲线相切, 其原因可解释于图 6。

图 6 中点 b 位于热影响区和母材的交界处, 即临

界位置，而热影响区中点 a 和母材中点 c 相邻于点 b。如果非晶合金的晶化曲线向上或右移动，则晶化曲线不会与 a 点的热循环曲线相交，点 a 的合金保持非晶特性，整个热影响区的宽度应该减小；如果非晶合金的晶化曲线向下或左移动，则曲线会与点 c 的热循环曲线相交，点 c 处的合金应该发生晶化反应，整个热影响区的宽度应该增加。因此，非晶合金的晶化曲线应该与点 b 的热循环曲线相切。

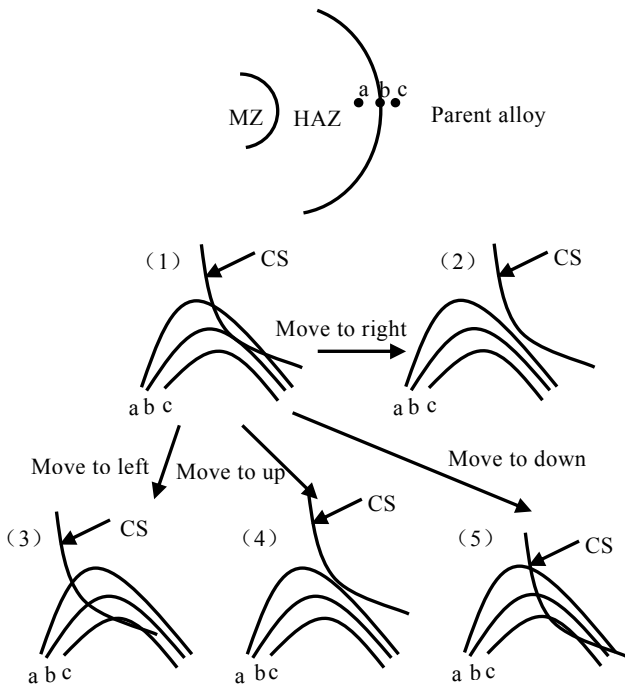


图6 非晶合金临界状态点的热循环曲线与晶化曲线的对应关系  
Fig.6 Relationship between crystallization start (CS) diagram and the temperature profile at the HAZ/parent alloy boundary

### 2.2 热循环曲线的有限元模拟

激光功率大约  $2.6 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ ，因此重熔属于热传导模式<sup>[9]</sup>，且符合非线性瞬态热传导方程：

$$\frac{\partial}{\partial x}(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\lambda \frac{\partial T}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\lambda \frac{\partial T}{\partial z}) + \bar{Q} = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

式中  $\bar{Q}$  是体热源强度， $\rho$  为液态金属的密度， $c$  是金属的比热， $\lambda$  为热导率。

在本模型中，认为热源由作用在上表面的面热源 ( $Q_{\text{surf}}$ ) 构成，通过热流边界条件耦合到热传导方程中<sup>[9]</sup>。

假设激光束维持于稳定的  $\text{TEM}_{00}$  模式，作用在上表面的热流密度服从高斯分布，表达如下<sup>[10]</sup>：

$$q(x, y) = \frac{3Q_{\text{surf}}}{\pi r_b^2} \exp\left[-\frac{3(x^2 + y^2)}{r_b^2}\right] \quad (2)$$

式中  $r_b = 2 \times r_0$ ， $r_0$  为光斑平均半径 0.3 mm。

上表面的边界条件为：

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = \begin{cases} q & r \leq r_0 \\ h_f(T - T_0) & r > r_0 \end{cases} \quad (3)$$

式中： $h_f$  为换热系数； $q$  为上表面热流功率密度； $T_0$  为环境温度。

而在工件的其它表面，对流换热边界条件为：

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial i} = h_f(T - T_0) \quad (i = x, y, z) \quad (4)$$

本模型中非晶合金的热物性参数见参考文献[11]。

图7为利用有限元模拟的重熔时间 0.5 s 时的热循环曲线（模拟点的位置如插图所示，相邻点的距离为 0.1 mm）。

由模拟结果可知，离熔化区距离越近，该点处温度最大值越高，且最高温度值出现得越早；反之，距离越远，最高温度值越低，出现最高温度值的时间越迟，与重熔的实际热传导过程一致。

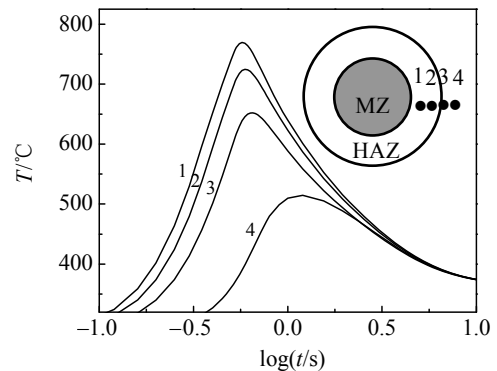


图7 合金重熔时间为 0.5 s 时的热循环曲线  
Fig.7 Temperature profile of the amorphous alloy with re-melting time of 0.5 s

### 2.3 晶化曲线的构建

同样，可计算出各种重熔条件临界位置的热循环曲线，晶化曲线应该与所有临界位置的热循环曲线相切。因此，根据不同重熔条件下临界位置的热循环曲线，可以构建用于预测焊接工艺参数的非晶合金  $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7$  晶化曲线，结果如图 8。需要指出的是，当激光重熔时间为 0.06 s 时，整个接头处于即将形成非晶接头的临界状态；而重熔时间为 0.04 s 时，由于热影响区内的合金保持了非晶特性，晶化曲线不会与此条件下热影响区内的热循环曲线相交。同时，临界位置的热循环曲线与该非晶合金的晶化曲线相切的方式有两种，如图 8 的插图所示。

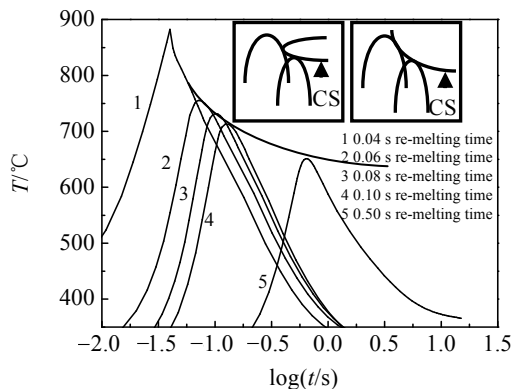


图 8 构建的非晶合金晶化曲线

Fig.8 Constructed crystallization start (CS) diagram for the amorphous alloy

### 3 结 论

1) 非晶合金在经历热作用后要保持非晶特性,其关键在于热影响区内非晶合金经历的热循环曲线不与该非晶合金晶化曲线相交,而热影响区和母材交界处处于即将结晶而又未结晶的临界状态,晶化曲线与此位置的热循环曲线相切。

2) 利用有限元法技术,可对静置激光点热源的热循环曲线进行准确模拟,其结果与实际的热传导一致。

3) 利用与不同静置激光点热源重熔条件临界位置的热循环曲线相切原理可提供一种建立用于预测焊接工艺参数的非晶合金晶化曲线的有效方法。

## Research on Crystallization Start Diagram for Amorphous Alloy

Li Bo<sup>1</sup>, Xia Chun<sup>2</sup>, He Kelong<sup>2</sup>, Long Wenyan<sup>2</sup>, Li Zhiyuan<sup>3</sup>

(1. Jiangxi Electric Power Research Institute, Nanchang 330006, China)

(2. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(3. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** A fixed laser spot heat source, which can heat and cool amorphous alloys at a high rate, was used to re-melt the amorphous alloy  $Zr_{48}Cu_{45}Al_{17}$ . The analysis of crystallization characteristics indicates that the heated-affected zone (HAZ) is liable to crystallize more easily than the molten zone (MZ), and at the boundary between the HAZ and the parent alloy there is a critical state between crystalline and amorphous state. Crystallization start diagram should be tangent with the thermal cycle of the critical location. Accordingly, the crystallization start diagram for amorphous alloy  $Zr_{48}Cu_{45}Al_{17}$  at high heating and cooling rate was determined with tangential points of the numerical simulated thermal cycles at the boundaries under different re-melting conditions.

**Key words:** amorphous alloy; crystallization start diagram; fixed laser spot heat source; numerical simulation

Biography: Li Bo, Ph. D., Institute of Material, Jiangxi Electric Power Research Institute, Nanchang 330096, P. R. China, Tel: 0086-791-3953325, E-mail: lbust@sina.com

### 参考文献 References

- [1] Kawamura Y, Ohno Y. *Materials Transactions*[J], 2001, 42 (11): 2476
- [2] Kagao S, Kawamura Y, Ohno Y. *Materials Science and Engineering*[J], 2004, A375~377: 312
- [3] Li B, Li Z Y, Xiong J G et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 413 (1~2): 118
- [4] Kim J, Lee C, Lee D M et al. *Materials Science and Engineering*[J], 2007, A449~451: 872
- [5] Sun Guoyuan(孙国元), Chen Guang(陈光), Liu Ping(刘平). *Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程) [J], 2004, 29 (4): 62
- [6] Li Bo(李波), Li Zhiyuan(李志远), Xiong Jiangan(熊建刚) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15 (9): 1339
- [7] Yokoyama Y, Abe N, Fukaura K et al. *Materials Science and Engineering*[J], 2004, A375~377: 422
- [8] Kim J, Lee D, Shin S et al. *Materials Science and Engineering*[J], 2006, A434: 194
- [9] Duley W W. *Laser Welding*[M]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1998
- [10] Du H B, Hu L J, Liu J H et al. *Computational Materials Science*[J], 2004, 29 (4): 419
- [11] Yamasaki M, Kagao S, Kawamura Y. *Scripta Materialia*[J], 2005, 53 (10): 63