

# Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>12</sub>Ni<sub>3</sub> 非晶超薄箔材的快速凝固焊接\*

翟秋亚 徐锦锋 张兴 杨金山 郭学锋

(西安理工大学材料学院, 西安 710048)

**摘要** 应用微型储能焊机实现了厚度为 25—35 μm 的 Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>12</sub>Ni<sub>3</sub> 非晶箔材的快速凝固连接. XRD 测试表明, 接头仍为非晶结构. 计算的接头冷却速率高达 10<sup>6</sup> K/s, 远大于形成锆基非晶合金的临界冷却速率, 有效地抑制了接头区的晶化. 接头尺寸微小, 直径为 60—90 μm, 未产生气孔、夹杂等焊接缺陷. 接头剪切强度高达 1141 MPa. 高的电阻率特性使非晶合金的焊接能量明显低于晶态合金.

**关键词** 锆基非晶合金, 超薄箔, 快速凝固焊接, 接头性能

中图分类号 TG139.8

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2009)03-0374-04

## RAPID SOLIDIFICATION WELDING OF ULTRA-THIN Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>12</sub>Ni<sub>3</sub> AMORPHOUS FOILS

ZHAI Qiuya, XU Jinfeng, ZHANG Xing, YANG Jinshan, GUO Xuefeng

School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048

Correspondent: ZHAI Qiuya, associate professor, Tel: (029)82312069, E-mail: xu-zhai@xaut.edu.cn

Supported by Natural Science Foundation of Shaanxi Province (Nos.2006E134 and 2006E120) and Natural Science Foundation of Shaanxi Educational Committee (No.06JK220)

Manuscript received 2008-08-18, in revised form 2008-10-28

**ABSTRACT** The rapid solidification welding of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>12</sub>Ni<sub>3</sub> amorphous foils with the thickness of 25—35 μm was conducted using a micro-type capacitor discharge welder. XRD analysis shows that the joint presents still amorphous structure under the rapid solidification welding conditions. The joint cooling rate calculated is high up to 10<sup>6</sup> K/s, which is much higher than that of critical cooling rate of amorphous Zr base alloy, and effectively suppresses the crystallization of joint zone. The micro joints with the size of 60—90 μm in diameter are produced and there are no welding defects such as porosity and inclusions within the joints. The joint shear strength is up to 1141 MPa. Contributing to higher electrical resistivity, the welding energy for welding metal glass foils is lower than that of crystallized metal foils remarkably.

**KEY WORDS** Zr base amorphous alloy, ultra-thin foil, rapid solidification welding, mechanical property of joint

非晶合金具有较高的力学性能和良好的软磁性能, 自其问世以来, 人们从未停止过对其焊接方面的研究<sup>[1-4]</sup>. 然而, 非晶合金是一个熵增的体系, 处于热力学的亚稳态. 在持续加热或长时间保温条件下, 将会发生弛豫和晶化, 非晶所特有的优异性能也将随之丧失. 因此, 非晶合金的焊接性较差. 迄今为止, 非晶合金焊接研究对象基本上都是块体材料<sup>[3,5]</sup>, 而对超薄非晶合金的焊接研究还鲜见报道. 电容储能焊 (CDW) 是一种快速凝固连接方法, 特别适于超薄非晶合金的焊接<sup>[5]</sup>. 本文应用微型储能焊机对

厚度为 25—35 μm 的 Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>12</sub>Ni<sub>3</sub> 非晶箔材进行快速凝固焊接, 以期获得与非晶箔材结构和性能相一致的焊接接头, 进而研究箔材的快速凝固焊接特性, 揭示非晶接头形成动力学机制.

### 1 实验方法

采用单辊法制备出厚度为 25—35 μm, 宽度为 4—6 mm 的 Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>12</sub>Ni<sub>3</sub> 非晶箔材. 辊面线速度控制在 20—40 m/s.

将经丙酮清洗过的非晶箔材装配成搭接接头, 然后在微型电容储能焊机上对其进行快速凝固焊接. 具体操作方法详见文献 [6]. 焊接参数为: 焊接电压  $U=40-70$  V, 电容  $C=3300$  μF, 电极力  $F=15-25$  N.

接头样品用树脂镶嵌制样并抛光后, 用 XJG-05 型光学显微镜 (OM) 观察接头形貌, 用 Rigaku DMAX-

\* 陕西省自然科学基金项目 2006E134, 2006E120 和陕西省教育厅科学研究计划项目 06JK220 资助

收到初稿日期: 2008-08-18, 收到修改稿日期: 2008-10-28

作者简介: 翟秋亚, 1963 年生, 副教授, 博士

2500/PC 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析接头的相组成. 应用 Netzsch DSC 404C 型差热分析仪 (DSC) 对非晶合金的稳定性进行热力学分析, 升温速率为 10 K/min, 通高纯氩气流保护. 使用 SH500 型数显式推拉式测试接头的剪切强度. 采用 SZ-82 型数字式四探针测试仪测试合金箔的电阻率.

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 接头形貌及其相结构特征

**2.1.1 微型接头的相结构** 急冷  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{12}Ni_3$  非晶箔材为低维材料, 形成的焊接接头尺寸微小. 为便于分析接头相结构, 须将接头区集中. 具体做法是: 先对  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{12}Ni_3$  非晶箔材进行快速凝固焊接, 获得若干焊接接头; 再将每个接头沿 2 箔材结合面处撕开, 并用什锦锉将撕裂部位的突点部分磨去; 然后围绕焊点精细裁剪出接头样品; 最后将多个接头样品拼接在一起, 制备出如图 1 所示的接头 XRD 试样. 非晶合金箔材及其快速凝固焊接接头的 XRD 谱如图 2 所示, 均为典型的非晶材料衍射谱. 可见  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{12}Ni_3$  非晶箔材在快速凝固连接过程中未发生晶化现象, 形成的点焊接头仍为非晶态结构.

**2.1.2 非晶接头形貌特征** 图 3 为非晶合金箔材的点焊接头截面形貌. 从图 3a 可看出, 应用电容储能、瞬间放电焊接方法可将非晶箔材连接起来, 形成均匀致密的微型点焊接头. 接头尺寸为 60—90  $\mu m$ , 其中无气孔、夹渣等焊接缺陷. 非晶接头与母材浑然一体, 熔合线消失. 接头与母材之间无明显衬度, 表明接头的微结构与非晶合金箔材具有良好的一致性. 此外, 实验过程中还发现, 接头中也可发生沿界面的侧向溅射, 形成如图 3b 所示的“舌状”溅出物. 溅射的产生主要与非晶合金在过冷液相区具有较

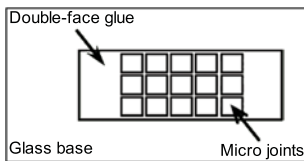


图 1 焊接接头 XRD 试样示意图

Fig.1 Schematic of more joints bound sample used in XRD analysis

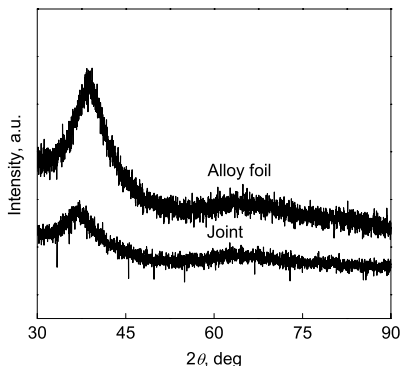


图 2 非晶薄带及焊接接头的 XRD 谱

Fig.2 XRD spectra of the  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{12}Ni_3$  amorphous foil and joint sample

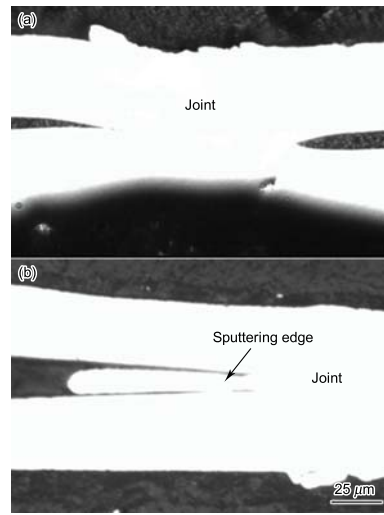


图 3 非晶合金薄带的焊接接头形貌

Fig.3 Cross section OM morphologies of normal join (a) and joint with sputtering edge (b)

高的黏塑性流动性及其在电极力作用下发生的高速黏塑性流动密切相关. 在电极力的作用下, 两箔材界面附近的熔合区被局部挤裂, 囿于其中的过冷液相便从此处挤射了出去. 倘若接头制样的剖切位向与溅射方向相一致, 便会出现如图 3b 所示的接头形貌. 较低的玻璃转变温度和较高的黏塑性流动性能使挤出的过冷液相很容易形成较长的“舌状”飞边. 显然, 适量的溅射可使表面氧化膜和部分过冷液相沿界面被挤射出去, 金属得以净化, 有助于实现非晶合金之间高质量的焊接.

### 2.2 非晶接头形成动力学分析

**2.2.1 非晶形成临界冷却速率** 临界冷却速率  $R_c$  是表征合金非晶形成能力最直接且可靠的参数. 为此, 对非晶合金进行了 DSC 分析. 实验测定的  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{12}Ni_3$  非晶合金的 DSC 曲线如图 4 所示. 可见,  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{12}Ni_3$  非晶合金的玻璃转变温度  $T_g=677$  K, 开始结晶温度  $T_x=745$  K, 放热峰值温度  $T_{p0}=751$  K, 固相线温度  $T_s=1104$  K, 液相线温度  $T_l=1136$  K. 过冷液相区宽度  $\Delta T_x = T_x - T_g=68$  K, 非晶形成能力判据  $\gamma$  值为<sup>[7]</sup>

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} = 0.41 \quad (1)$$

临界冷却速率  $R_c$  与  $\gamma$  判据之间的关系为<sup>[8]</sup>

$$R_c = 5.1 \times 10^{21} e^{-117.19\gamma} \quad (2)$$

通过式 (2) 计算得到的  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{12}Ni_3$  非晶合金的临界冷却速率为 6.2 K/s. 亦即, 只要冷速高于 6.2 K/s, 便可获得  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{12}Ni_3$  非晶合金.

**2.2.2 焊接接头冷却速率** 为了揭示非晶接头形成的动力学机制, 建立了三维传热一维计算模型, 对非晶接头冷却速率进行理论分析. 熔核形状通常为扁球形, 为计算方便, 将其简化为球形. 简化后的熔核传热过程以球心为空间对称, 可按一维传热进行理论计算. 计算区域如图 5 所示. 图中  $r$  和  $R$  分别为实验获得的熔核等积圆半

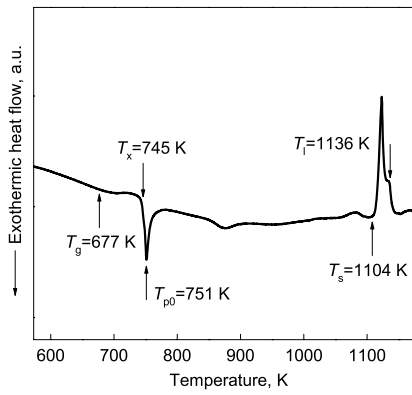


图 4 Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>12</sub>Ni<sub>3</sub> 合金的 DSC 曲线  
Fig.4 DSC curve of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>12</sub>Ni<sub>3</sub> alloy

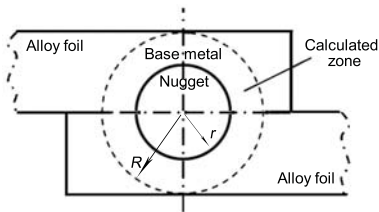


图 5 微型点焊接头的计算区域  
Fig.5 Calculated zone in micro spot welding joint

径和计算区域半径<sup>[9]</sup>. 热传导主控方程为

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3)$$

式中,  $T$  为热力学温度;  $t$  为凝固时间;  $\alpha = \lambda/c\rho$  为热扩散系数,  $\lambda$ ,  $c$  和  $\rho$  分别为热导率、比热容和密度. 计算所用热物性参数为液相线温度  $T_l=1136$  K, 固线相温度  $T_s=1104$  K, 熔体热导率  $\lambda_l=85.2$  W/(m·K), 固体热导率  $\lambda_s=169.9$  W/(m·K), 熔体比热容  $c_l=447.8$  J/(kg·K), 固体比热容  $c_s=404.95$  J/(kg·K), 熔体密度  $\rho_l=7152.8$  kg/m<sup>3</sup>, 固体密度  $\rho_s=8145.3$  kg/m<sup>3</sup>, 熔化潜热  $\Delta H=0$ . 这些参数由纯金属 Cu, Zr, Ni 和 Al 的热物性参数<sup>[10]</sup> 拟合而成. 对计算区域沿半径方向等分, 用显式差分法进行离散处理, 并用收敛判据获得时间步长. 熔核初始温度取 1140 K, 外层母材温度取 300 K, 边缘温度恒定为 300 K.

理论计算获得的熔核冷却曲线如图 6 所示. 在温度高于液相线、处于过热状态的熔核金属便具有较大的冷却速率. 随着热量的快速散失, 熔核温度进一步降低, 在  $T_l-T_g$  温度区间形成过冷液相. 当温度趋近于  $T_g$  时, 由于过冷液相的黏度迅速增大而冻结成玻璃态固体, 形成非晶接头. 理论计算获得的熔核中心区的平均冷却速率为  $8.1 \times 10^6$  K/s, 熔核边缘的冷却速率更高, 达  $9.7 \times 10^6$  K/s, 接头冷却速率远远大于形成非晶合金的临界冷却速率 6.2 K/s. 可知, 在储能焊条件下, 微型熔核具有典型的快速凝固特征. 高的冷却速率抑制了熔核的结晶, 有助于获得非晶态焊接接头.

需要指出的是, 尽管本文是以非晶形成能力较强的

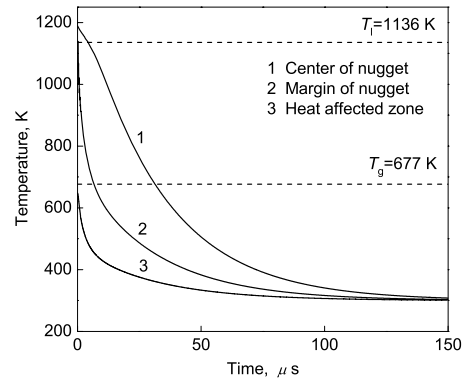


图 6 非晶接头不同区域的冷却曲线  
Fig.6 Calculated cooling curves of different zones in the joint

Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>12</sub>Ni<sub>3</sub> 合金为研究对象进行微连接研究, 但在如此高的冷却速率下, 本工作研究结果对于其它非晶合金也具有很好的借鉴意义.

### 2.3 非晶合金的焊接特性

大量焊接实验结果表明, 焊接非晶合金所需要的能量总是小于微晶合金所需要的焊接能量, 这与非晶合金的高电阻率特性有关. 实验测定的 Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>12</sub>Ni<sub>3</sub> 非晶合金箔材的电阻率约为  $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , 比微晶 Cu-Fe 和 Cu-Sn 包晶合金的电阻率 (最大值分别为 20 和  $28.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) 高出近 10 倍之多. 根据 Joule-Lenz 定律, 在焊接电流和放电时间相同的条件下, 高的电阻率可使非晶合金在焊接区产生较大的热能, 用于加热和熔化金属, 使界面金属的温度在瞬间增高至过冷液相区温度甚至更高的温度. 因此, 在接触界面状况相同的条件下, 焊接非晶合金所需要的能量要比焊接微晶合金所需的能量小些.

在快速凝固焊接过程中, 时常会发生电极与箔材的黏附 (熔接) 现象, 这是非晶箔材焊接的又一特征. 究其原因, 除了上述非晶合金的高电阻率特性导致电极与箔材界面温度升高, 增加了电极和箔材之间粘连倾向之外, 还与非晶合金升温到  $T_g$  以上, 在  $\Delta T_x$  温区存在的高黏塑性流动特性有关. 电极力的施加, 促成合金的变形和流动, 也进一步加重了箔材与电极之间黏附现象的发生.

另外, 电极/箔材界面接触状态、焊接工艺参数等也会导致电极黏附现象的发生. 在电极/箔材接触界面状态一定的情况下, 为避免发生电极粘连现象, 焊接电压  $U$  和电极力  $F$  之间应保持合理的搭配. 图 7 为不发生电极黏附所允许的最大焊接电压与电极力之间的关系. 可以看出, 当电极力在 18—20 N 时, 不发生电极黏附所允许的最大电压只有 46 V. 但是, 随着电极力增大, 不发生电极黏附所允许的电压值也逐渐升高, 当电极力为 26 N 时, 不发生粘附的允许电压值达到 62 V. 可见, 适当地增加电极力可有效地降低电极黏附现象的发生率. 电极力的作用本质上反映了电极/箔材接触电阻对电极黏附的影响. 当电极力较小时, 界面电阻较大, 产生的电阻热也较多, 只有在较小的焊接电压下才有可能避免电极黏附. 随电极力的增

大, 电极/箔材界面电阻减小; 同时, 通过电极传导出的热量增多, 因而所允许的电压也随之增大。

#### 2.4 非晶接头的力学性能

在焊接能量和焊接时间一定的情况下, 电极力和焊接电压对接头剪切强度  $\tau$  有着显著的影响。当焊接电压一定时, 接头剪切强度随电极力的变化如图 8a 所示。可以看出, 随着电极力的增大, 接头剪切强度迅速升高, 达到最大值后又急剧减小。这是由于当电极力较小时, 由于接触界面面积较小, 造成电流密度过大, 产生飞溅, 引起接头质量下降。当电极力过大时, 箔材/箔材间的接触充分, 接触

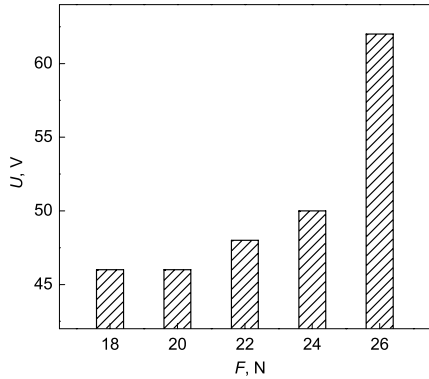


图7 不发生黏附的最大电压与电极力之间的关系

Fig.7 Relationship between maximum voltage and electrode force when no adhesion appeared between electrode and foil

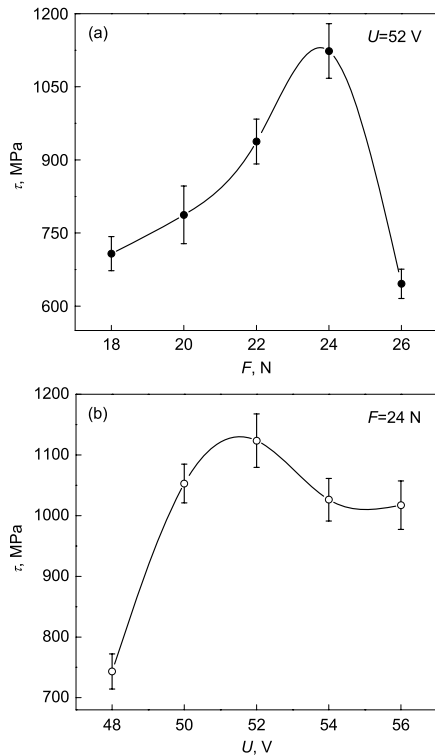


图8 接头剪切强度随电极力和电压的变化

Fig.8 Variations of shearing strength with electrode force (a) and welding voltage (b)

电阻减小, 熔核尺寸会因输入总热量的减少而减小, 有时甚至会出现塑性连接和未焊合现象。当电极压力为 24 N 时, 焊接接头的剪切强度达到最大, 为 1123.5 MPa。

在电极力一定的条件下, 接头剪切强度随焊接电压的变化如图 8b 所示。可以看出, 随着焊接电压升高, 接头剪切强度逐渐增大, 达到最高点后又逐渐减小。这是因为在焊接电压较小时, 由于热量不足, 焊区金属未能达到完全熔融, 无法形成熔核或者熔核尺寸过小, 接头剪切强度较低。随着焊接电压升高, 焊接热量增多, 熔核尺寸有所增大, 接头剪切强度随之增大。但当  $U > 52$  V 时, 由于输入接头的焊接热能过大, 金属受热剧烈, 飞溅增大, 接头塑性变形严重, 强度降低。当焊接电压为 52 V 时剪切强度最高, 达到 1123.5 MPa。

当  $U=52$  V,  $F=24$  N 时, 非晶接头的力学性能最好, 接头的平均剪切强度为 1059.8 MPa, 最大值为 1141 MPa。

### 3 结论

(1) 应用储能焊方法可以实现  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{12}Ni_3$  非晶箔材的点焊连接, 微型接头致密无缺陷产生, 接头尺寸为 60—90  $\mu\text{m}$ 。

(2) 熔核中心的平均冷却速率达到  $10^6$  K/s, 远高于  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{12}Ni_3$  合金的非晶形成临界冷却速率, 形成的接头仍然为非晶。

(3) 非晶态合金电阻率较高, 其焊接所需的能量小于晶态合金; 焊接电压和电极力对接头性能均具有显著的影响。当焊接电压为 52 V, 电极力为 24 N 时, 非晶接头剪切强度高达 1141 MPa。

#### 参考文献

- [1] Shoji T, Kawamura Y, Ohno Y. *Mater Sci Eng*, 2004; A375-377: 394
- [2] Kagao S, Kawamura Y, Ohno Y. *Mater Sci Eng*, 2004; A375-377: 312
- [3] Kawamura Y. *Mater Sci Eng*, 2004; A375-377: 112
- [4] Swiston A J, Hufnagel T C, Weihs T P. *Scr Mater*, 2003; 48: 1575
- [5] Zhai Q Y, Xu J F. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 755 (翟秋亚, 徐锦锋. 金属学报, 2005; 41: 755)
- [6] Xu J F, Zhai Q Y, Yuan S. *J Mater Sci Technol*, 2004; 20: 431
- [7] Lu Z P, Liu C T. *Phys Rev Lett*, 2003; 91: 115501
- [8] Xu M, Sun Y, Quan M X, Wang Y D, Zuo L. *Acta Metall Sin*, 2007; 43: 699 (徐民, 孙羽, 全明秀, 王沿东, 左良. 金属学报, 2007; 43: 699)
- [9] Zhai Q Y, Zhang X, Xu J F. *Trans China Weld Inst*, 2007; 28(9): 99 (翟秋亚, 张兴, 徐锦锋. 焊接学报, 2007; 28(9): 99)
- [10] Brandes E A. *Smithells Metals Reference Book*. 6th Ed., London: Butterworth & Co (Publishers) Ltd., 1983: 14