

## 摘 要

利用楔形铜模浇铸法成功制备了 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10-x}Nd_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) 镁基合金体系的V字型合金试样;当 $x=2,4$ 时,Nd的添加可同时有效提高该合金的玻璃形成能力(GFA)和热稳定性;当Nd含量为2at%时,合金具有最高的过冷液相区(达61.5K)及最大的热稳定性;当 $x=5$ 时,尽管过冷液相温度区间( $\Delta T_x=48.5K$ )最窄,但此时合金具有最强的玻璃形成能力( $T_g=T_g/T_l=0.568$ )和临界厚度( $T_{max}=3.8mm$ );随着Nd的进一步增加( $x>5$ ),合金的玻璃形成能力降低。研究发现 $T_g/T_m$ 的值与玻璃形成能力没有很强的规律性,用 $T_g/T_l$ 代替 $T_g/T_m$ 来定义约化玻璃转变温度 $T_{rg}$ 能更好的反映非晶态合金的玻璃形成能力。

以镁合金AM60B为母材、2mm厚的 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 板状非晶态合金为中间层,在420℃~540℃下施焊,利用金相显微镜、扫描电镜(SEM)和能谱仪研究了焊接接头的微观形貌和成分分布,结果表明:界面接合良好,未观察到片状夹杂物、气孔及未焊合等缺陷,焊缝区由块状 $\alpha-Mg$ 相和针状化合物组成,基体中的Al元素通过晶界扩散偏聚到焊缝中,微量的Y元素扩散到基体中Mn、Cu元素有少量的偏聚,Ni元素分布均匀,没有发生偏聚现象。

以2mm厚的 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_5Nd_5$ 板状非晶态合金为中间层研究了AZ91D镁合金的TLP扩散连接性能,有效连接的下限温度为400℃;随焊接温度的升高,焊缝宽度逐步减小,焊缝由平直化变为凸凹曲折状,中间层呈树枝状向两侧的基体生长,液相中间层以基体相界为短路通道向母材扩散,液态中间层与母材之间存在着激烈的元素互扩散行为;焊缝区残留层的组织发生了块状(500℃)→短棒状(520℃)→针状(540℃和560℃)的转变过程;焊缝残留中间层中的元素Mg呈下降趋势,元素Al上升,元素Zn含量基本没有变化,其它各元素变化量不大;温度对接头强度影响很大,温度越高,其接头强度越大,在560℃、保温15min时接头强度达到最大值76MPa;保温时间对焊缝组织的影响与温度的影响相同,合适的保温时间是形成高性能接头的重要因素;当温度为520℃时,保持保温时间不变的条件下增加压力,接头力学性能有显著的提高,在较高温度下提高焊接预压力对力学性能的影响不大。

关键词: Nd;  $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$  非晶态合金; 非晶形成能力; 热稳定性; 相界扩散; TLP 扩散连接;

## ABSTRACT

Mg<sub>65</sub>Cu<sub>22</sub>Ni<sub>3</sub>Y<sub>10-x</sub>Nd<sub>x</sub> bulk amorphous alloys with x=0,2,4,5,6,and 8 were prepared by casting directly into a wedge-shaped copper mold method. The glass forming ability and thermal stability of the alloys were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimeter (DSC) analysis respectively. It was shown that Nd addition could effectively enhance the thermal stability and glass-forming ability (GFA) of the alloys when x=2,4. The bulk amorphous alloy with the largest thermal stability exhibited maximum supercooled liquid region  $\Delta T_x$  as 61.5 K when x=2. Though the supercooled liquid region was the narrowest ( $\Delta T_x=48.5K$ ) when x=5,the alloy had greatest glass forming ability ( $T_g=T_g/T_l=0.568$ ) and maximum thickness ( $T_{max}=3.8$  mm) for BMG formation. With the increase of Nd content ( $x>5$ ),the GFA of the amorphous alloy decreased.

A welding experiment was performed using Mg-based alloys AM60B as base metal and bulk Mg<sub>65</sub>Cu<sub>22</sub>Ni<sub>3</sub>Y<sub>10</sub> amorphous alloy as interlayer between 420°C and 540°C. Micro morphology and elements distribution of the brazed joints were analyzed through metallographic microscopy, SEM and EDS. The results were as following: a sound bonded interface was obtained without sheet inclusion, pore and unbonding. Microstructure were consisted of bulk  $\alpha$ -Mg phase and needle compound in the weld metal, The element Al diffused along the grain boundary of the substrate into welding line. A little Y diffused into the base metal. A little Mn、Cu segregated and the element Ni distributed homogeneously and there was no segregation in weld area.

A TLP diffusion and bonding experiment was performed using Mg-based alloys AZ91D as base metal and bulk Mg<sub>65</sub>Cu<sub>22</sub>Ni<sub>3</sub>Y<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub> amorphous alloy with 2 mm thickness as interlayer. The minimum temperature guaranteeing TLP diffusion and bonding valid connecting was 400°C. With the rise of welding temperature, weld width gradually reduced; Microstructure of weld altered from straight to twists and turns; Weld metal developed from center to boundary as the shape of dendrite; Liquid interlayer diffused along the grain boundary of the substrate into welding line, there was a drastic mutual diffuses taken place between liquid interlayer and base metal; The microstructure of welding district remainder mesosphere had a conversion taking place with massive (500°C)→short rod (520°C)→needle (540°C and 560°C);And element Mg had a depressive changing direction ,Al ascended , Zn didn't variety ultimately and the other

element had a little variation also. Temperature had a great impact on the joint strength, the higher the temperature, the greater its joint strength. At the condition of 560°C and 15min, the shear strength got maximum with 76MPa; Holding time and temperature effects on the weld seam to the same effect; The appropriate welding time was an important factor to form an excellent joint; At 520°C, holding the welding temperature unchanged and increasing pre-pressure holding time, the mechanical properties of the joints had an obvious improvement; At high temperature improving the pre-pressure there was little effect on the mechanical properties.

**KEY WORDS:** Nd;  $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$  amorphous alloy; glass forming ability ; thermal stability ; phase boundary diffusion ; TLP diffusion and bonding ;

# 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权江苏大学可以将本学位论文的全部内容或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保 密 ☐，在     年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：陈振华

指导教师签名：司乃朝

2006年 12月 19日

2006年 12月 19日

# 独 创 性 声 明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已注明引用的内容以外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：陈振华

日期：2026年12月19日

## 第一章 绪 论

### 1.1 非晶态合金简介

非晶态材料是目前材料科学中广泛研究的新领域，也是一种发展迅速的重要的新材料。非晶态材料包括氧化物玻璃、高分子聚合物、非晶态半导体以及金属玻璃。所谓“非晶态”是相对于“晶态”而言的，是物质的另一种结构状态，不像晶态那样是原子的有序结构，而是一种长程无序、短程有序的结构。晶态材料、高分子聚合物等无机材料早已在许多领域中获得了广泛应用。对于金属材料来说，通常情况下，金属及合金在从液体凝固成固体(例如炼钢后的钢水凝固成钢锭)时，原子总是从液体的混乱排列转变成整齐的排列，即成为晶体。因为只有这样，其结构才最稳定。但是，如果金属或合金的凝固速度非常快(例如用每秒高达一百万度的冷却速率将铁——硼合金熔体凝固)，原子来不及整齐排列便被冻结住了，最终的原子排列方式类似于液体，是混乱的，这就是非晶态合金。因为非晶合金原子的混乱排列情况类似于玻璃，所以又称为金属玻璃。非晶合金是短程有序，长程无序的。也就是说它只有在一定的大小范围内，原子才形成一定的几何图形排列，近邻的原子间距、键长才具有一定的规律性。一般的非晶合金，在15-20埃范围内，它们的原子排列成四面体的结构，每个原子占据了四面体的棱柱的交点上。但是大于20埃范围内，原子成为各种无规则的堆积，不能形成有规则的几何排列。下面的示意图(图1.1)为晶体和非晶体的原子排列。由于非晶态材料内部没有晶界所造成的缺陷及成分的偏析，

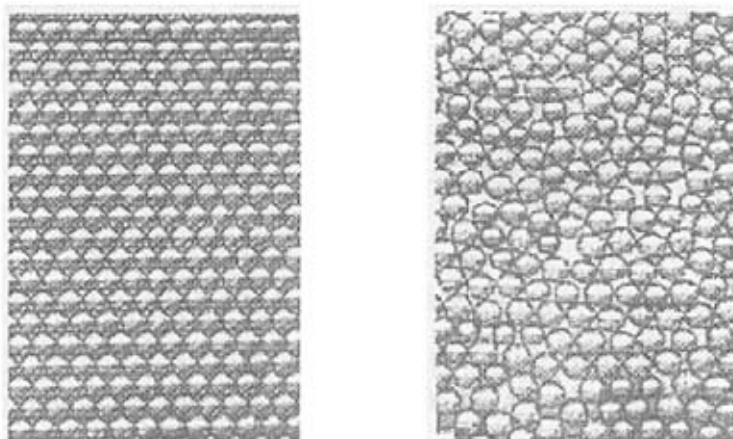


图1.1 晶态和非晶态内部原子排列图

Fig. 1.1 Atomic arrangement of crystal and amorphous

因此具有优异的力学、电学、磁学及化学特性，有着广泛的应用前景，已成为凝聚态物理与新材料设计的前沿课题。非晶态合金研究的进展，不仅突破了长期以来金属合金只能以结晶态凝固这一传统认识，丰富了合金液固相变理论，而且在合金的非晶形成能力、非晶态合金的结构及相演化过程、非晶态合金的性能等方面的研究都取得了大量成果<sup>[1]</sup>。

## 1.2 非晶态合金特性及应用

与晶态合金相比，非晶态合金在物理性能(力、热、电、磁)和化学性能等方面都发生了显著的变化，而几乎所有的这些特性都可以进一步挖掘和利用，给我们带来科学的、经济的和社会的利益和价值。

### 1.2.1 非晶态金属的力学性能及应用

研究表明，非晶态合金与普通钢铁材料相比，有着突出的高强度、高韧性和高的耐磨性。根据这些特点用非晶态材料和其它材料可以制备成优良的复合材料，也可以单独制成高强度耐磨器件。我们在日常生活中接触的非晶态材料已经很多，如采用非晶态合金制备的高耐磨音频视频磁头在高档录音、录相机中广泛应用。把块状非晶合金应用于高尔夫球击球拍头和微型齿轮(图1.2)。采用非晶丝复合强化的高尔夫球杆、钓鱼杆已经面市。非晶合金材料也可广泛用于轻、重工业、军工和航空航天业。在材料表面、特殊部件和结构零件等方面都可得到广泛的应用。

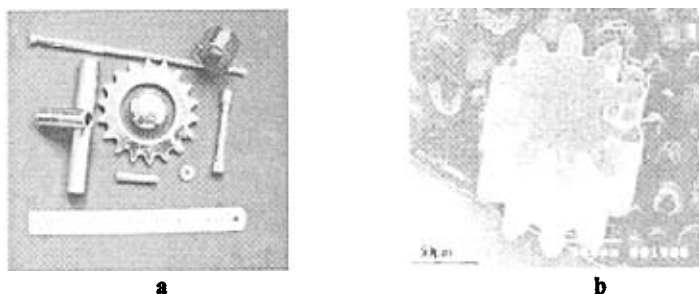


图1.2 (a)铸造的不同形状的Zr基非晶态合金零件;

(b)用大块非晶合金在过冷液相区进行超塑性加工形成的微型齿轮;

Fig. 1.2 (a) The picture of as-cast Zr-based BMGs in different shapes; (b) miniature gear wheel that used by superplasticity machining in subcooling liquid phase

### 1.2.2 非晶态金属的电学性能应用

一般非晶态金属的电阻率较同种的普通金属材料要高，在变压器铁芯材料中利

用这一特点可降低铁损。人们发现,在某些特定的温度环境下,非晶的电阻率会急剧的下降(跃变效应),利用这一特点可设计特殊用途的功能开关。还可利用其低温超导现象开发非晶超导材料。目前人们对非晶态合金电学性能及其应用方面的知识相对较少,尚有待进一步研发。

### 1.2.3 非晶态金属的磁学性能及应用

非晶态合金具有优异的磁学特性。在非晶的诸多特性中、人们目前对这一方面的研究相对要深入些。常常有人对图书馆或超市的书或物品中所暗藏的报警设施感到惊讶,其实,这不过是非晶态软磁材料在其中发挥着作用。与传统的金属磁性材料相比,由于非晶合金原子排列无序,没有晶体的各向异性,电阻率高,具有高的导磁率、是优良的软磁材料。根据铁基非晶态合金具有高饱和磁感应强度和低损耗的特点,现代工业多用它制造配电变压器,铁心的空载损耗与硅钢铁芯的空载损耗相比降低60%-80%,具有显著的节能效果。应用非晶态合金配电变压器所带来的巨大节能效益意味着可以通过节能减少新建电厂的数量,同时减少新建电厂对环境的污染,从这个意义上讲,非晶态材料被誉为“绿色材料”。非晶态合金铁心还广泛地应用在各种高频功率器件和传感器件上,用非晶态合金铁芯变压器制造的高频逆变焊机,大大提高了电源工作频率和效率,焊机的体积成倍缩小。如今,电力电子器件正朝着高效、节能、小型化的方向发展,新的科技发展方向对磁性材料也提出了新的要求。于是,一种体积小,重量轻的非晶态软磁材料即以它低损耗、高导磁的优异特性正逐步代替一部分传统的硅钢、坡莫合金和铁氧体材料,成为目前研究最深入、应用领域最多、最引人注目的新型功能材料。

### 1.2.4 非晶态金属的化学性能及应用

非晶态合金还具有优异的化学性能。研究表明,非晶态合金对某些化学反应具有明显的催化作用,可以用作化工催化剂;某种非晶态合金通过化学反应可以吸收和释放出氢,可以用作储氢材料。由于没有晶粒和晶界,非晶态合金比晶态合金更加耐腐蚀,因此,它可以成为化工、海洋等一些易腐蚀的环境中应用设备的首选材料。

### 1.2.5 非晶态材料焊接特性及应用

非晶钎焊料是上世纪70发展起来、利用快冷法制备出的钎料,由于其成分计量精确、熔化温度范围窄小、化学成分均匀性和显微组织均匀性高、扩散活性及附着活性高、容易流进缝隙、钎焊区无显微偏析和显微缩孔,因而可获得高强度和高的



耐腐蚀性的焊接接头，是一种非常有前途的焊料。自1978年DeCristofaro等首次公开报道非晶态合金钎料以及1979年D'Silva申请第一个非晶态钎料专利以来，非晶态材料在焊接领域中的应用及研究发展得很快<sup>[2]</sup>。目前，国外研制的非晶钎焊料已有镍基、钴基、铜基、钯基、银基、铅基、锡基等多种合金系，上百种牌号，一些学者已经将非晶钎料应用到Ti基合金（如Ti-Ph，Ti-6Al-4V等）的焊接上，并取得了良好的焊接效果<sup>[3]</sup>。

#### 1.2.5.1 非晶态材料的焊接特性

与常用的脆性粉状钎料、粘带状钎料和丝、箔状晶态钎料相比，非晶态钎料具有如下独特的优点。(1)钎缝组织和成分均匀；(2)材质纯净，能显著地提高钎焊接头的质量；(3)使用方便，成分可调整性；(4)浸润性、流动性好；(5)钎接间隙进一步减小；(6)钎焊后接头的耐热温度不降低；(7)钎焊工艺简单，实施方便。

近年来，已开始把非晶态合金箔作为中间层材料应用于扩散焊领域。非晶态合金箔作为扩散焊中间层除了具有上述非晶态钎料的特点外，非晶态中间层成分调整方便，因而在合金元素的种类及比例选择方面自由度大；厚度可以做得很薄（几十微米），有利于经扩散后接头成分、组织均匀化。这为更多合金材料扩大扩散焊的应用范围和进一步优化接头性能提供了可能。

#### 1.2.5.2 非晶态焊接材料的应用

非晶态焊接材料主要应用领域是非晶态的钎焊材料，目前已进入实用化研究的包括镍基非晶态钎料、铜基非晶态钎料和低温非晶态钎料。

##### (1) 镍基非晶态钎料

常规镍基钎料一般以粉末和粘带状使用，制造成本较高，且杂质和气体含量均高于非晶态钎料，成分偏析和非晶态钎料相比大得多。因此，镍基非晶钎料是一种最有发展前景的钎料，可应用于航空、航天，原子能和机械等许多领域中的各种高温合金、高合金钢、不锈钢和高温结构陶瓷的钎焊。目前已推广应用的有核电站燃料间隔架、燃气轮机回热器、汽轮发电机静导叶片、各种板翅式机油冷却器、散热器和精密器件等的钎焊。

##### (2) 铜基非晶态钎料

铜基非晶钎料成分均匀，箔带柔韧可以制成所需形状，且熔点低、流动性好，可以代替银基钎料用于铜和铜合金、银和银合金及各种触头材料的钎焊，其中不含磷的钎料还可用于低碳钢的钎焊。目前应用最多的有各种低压电器触头材料，直流

电机导体与换向器、保安器、温控器和变压器等产品的钎焊。这种钎料在钎焊过程中工艺性能良好,各种电性能均满足钎焊产品要求,钎焊强度高。经测试,钎焊CJ系列触头产品的电器寿命达1万次以上。

### (3) 低温非晶态钎料

低温非晶态钎料主要用于电子工业、印刷电路、半导体器件管心和底座的钎焊。主要有铝基和锡铅基非晶态钎料。路文江等进行了Al基快冷钎料的研究,用熔体旋转法制成Al基合金薄带,呈非晶(或微晶)态,发现该合金薄带微观化学成分分布均匀,没有传统Al基合金钎料的晶界,而且有更好流动性,从而满足了钎焊工艺的要求<sup>[4]</sup>。

## 1.3 镁基非晶态合金的研究进展

镁合金是目前实际应用中最轻的金属结构材料,具有密度小、高的比强度、比刚度、电磁屏蔽性好、减震性好、优良的切削加工性能和机械抛光性能、且易于回收利用等特点。因此,镁合金被大量应用于航空、汽车和电子通讯工业,被誉为21世纪最富有开发应用潜力的“绿色工程金属结构材料”<sup>[5]</sup>。如果把镁合金制备成非晶态合金,他的强度可达到原来的2~3倍,比强度还会成倍提高,且断裂沿与轴向拉伸载荷成45°角的最大滑移面进行,这不仅降低了材料的设计重量和厚度,镁合金原来很难解决的耐蚀问题也得到根本改善。因此具有低密度、高强度等优异性能的镁基非晶态合金是一种极具应用潜力的轻质高强度材料。

### 1.3.1 镁基非晶态合金的发展历史

镁基非晶态合金的研究是在已有的镁合金体系上进行的。1977年, A.Calka等采用自由射流熔体旋转法(free-jet chill-block melt-spinning)生产了镁合金带材,并首次制得了Mg-Zn非晶(Zn占25~30%); 1980年F.Sommer等发现了用快淬法可以制备Mg-Cu非晶(Cu占20~40%),这两种镁基非晶合金含镁量低,薄带比较脆,不能弯曲180°; 1980年, F.Sommer等发现了Mg-Ni非晶; 1989年, S.G.Kim等发现了Mg-Y非晶; 1993年, T.Shibata等发现了Mg-Ca非晶。早期发现的这些非晶态合金主要通过提高冷却速率( $\geq 10^4$  K/s)来获得,所研究和制得的主要是二元合金,因而非晶形成能力弱,得到的基本是非晶薄膜、薄带、细丝或粉末等厚度或直径较小的低维形状的材料<sup>[6]</sup>。

20世纪90年代以后,随着深过冷技术的发展,非晶形成机理的研究有了突破。人们通过增加组元数、选择合适的成分体系以及元素配比来抑制晶态相的形核和长

大,从而提高合金的非晶形成能力,降低形成非晶所需的临界冷却速率,使制备大块非晶合金成为可能。F.Sommer等研究了添加第三组元Ag、Zn、Al、Sn等对Mg-Ni和Mg-Cu系合金非晶形成能力的影响,获得了很宽的非晶形成成分范围<sup>[7]</sup>。

1988年,Inoue等人发现<sup>[8]</sup>加入Y、La、Ce、Nd、Sm、Gd等稀土金属(Ln)明显地提高Al基合金的玻璃形成能力,考虑到Mg-Ln、Al-Ln合金之间平衡相图的类似性,他们希望Mg-Ln合金也能通过液淬非晶化;最终,他们发现大量的非晶相在Mg-Ln-M三元合金中形成,并通过熔体旋淬制备出了具有高的拉伸强度及好的韧性的新型Mg-Ce-Ni三元镁基非晶合金条带。然而,Mg-Ce-Ni非晶合金研中一个令人失望的结果是,该合金系的 $\Delta T_x$ 只有15~35K。为此,他们研究了Mg-Ni-La系合金<sup>[9]</sup>,发现 $Mg_{50}Ni_{30}La_{20}$ 非晶合金具有宽达58K的 $\Delta T_x$ ,该合金体系是发现的第一个镁基大块非晶合金体系。为了进一步地提高合金的比强度,Inoue等人于1990年研究了Mg-Ni-Y、Mg-Cu-Y合金的非晶化<sup>[10]</sup>,该研究得到一个重要的结果是: $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金具有61 K的 $\Delta T_x$ ,这是迄今所研究过的Mg-Ln-M三元合金中的较大值。 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 非晶合金具有大的 $\Delta T_x$ 表明了其过冷液体具有极高的稳定性和极强的抗晶体相形核、长大的能力,使得人们能够希望通过低冷速的传统铸造方法制备出Mg基BMG。1991~1992年间,Inoue等人首次通过低压铸造<sup>[11]</sup>和高压压铸法<sup>[12]</sup>分别制备出了非晶形成的最大临界直( $D_c$ )达4mm和7mm的 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 试样,这也是人们第一次通过传统铸造方法制备出了mm级的大块金属玻璃。1995年,李毅对Mg-Ni-Nd进行了研究,用楔形模急冷法制得的非晶态合金临界厚度为3.5mm<sup>[13]</sup>。1999年丹麦国家实验室和丹麦工业大学与日本金属材料研究所的研究人员合作<sup>[14]</sup>,研究了加Al的 $(Mg_{12y}Al_y)_{60}Cu_{30}Y_{10}$ 非晶合金的制取效果和性能,发现非晶层的厚度随着Al含量的增高(达 $y = 10\%$ 原子比)而减薄。

2000年,Gu Kang Hyung 等用Ag部分置换 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 中的Cu后,通过射流成形和挤压铸造方法分别制备出了 $D_c$ 达6mm和10mm的 $Mg_{65}Cu_{15}Ag_{10}Y_{10}$ 大块金属玻璃<sup>[15-16]</sup>;同年,Inoue等<sup>[17]</sup>研究了添加微量元素Ag和Pd对Mg-Cu-Y合金非晶形成能力的影响,发现Ag和Pd大大改善了Mg-Cu-Y合金的非晶形成能力,并且提高了强度。他们利用铜模铸造法制备了直径 $\Phi 5 \sim 7$ mm的 $Mg_{65}Cu_{15}Y_{10}Ag_5Pd_5$ 完全非晶合金棒<sup>[18]</sup>。通过在铁管中熔化该合金,然后水淬,制得 $\Phi 12$ mm的试样;同样采用水淬法他们成功制备出 $\Phi 13.5$ mm、长80mm、维氏硬度为300的镁基大块非晶( $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Pd_5$ )合金,推动了镁合金研究的进一步发展。

2001年,徐坚等采用Zn部分替代 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金中的Cu元素,利用铜模浇注可制得直径6mm的 $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ 玻璃圆棒,进一步提高了 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 的非晶形成能力<sup>[19]</sup>。他们还研究了添加Co对 $Mg_{65}Cu_{25-x}Co_xY_{10}$ 合金玻璃形成能力的影响。研究表明当合金中x小于5时,Co的添加对玻璃形成能力没有明显的影响,玻璃形成的临界厚度大约为2mm;但当x增加至7.5时,合金的玻璃形成能力明显下降<sup>[20]</sup>。

同期, Men H、Kim W T<sup>[21]</sup>, Guanyin Yuana<sup>[22]</sup>, XiXK<sup>[23]</sup>等通过在 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 的基础上分别添加Gd、Ni、Tb元素对合金的非晶形成能力和性能的进行了研究。

2003年,徐坚研究组研究出了玻璃形成能力较强的镁合金 $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_{10}$ ,铜模浇铸的金属玻璃圆棒直径可达到9mm。在此基础上,他们与E.Ma教授合作,发展了一种铁颗粒弥散分布于金属玻璃基体上的复合材料 $(Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_{10})_{100-x}Fe_x$ (x=9或13),材料的压缩断裂强度达到990MPa,同时断裂前的塑性应变约为1%<sup>[24]</sup>。2004年用TiB<sub>2</sub>增强的镁基金属玻璃复合材料的强度已高达1135MPa,材料的强度与塑性指标均为玻璃态镁合金前所未有<sup>[25]</sup>。2005年,该组对Mg-Cu-Y非晶形成能力的重新进行研究<sup>[26]</sup>用低压铜模吹铸的方法制备出了临界直径达9mm的 $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Y_{11}$ 和 $Mg_{58}Cu_{30.5}Y_{11.5}$ 完全非晶棒,这对镁基三元非晶的发展来说具有划时代的意义。该组还与E.Ma教授、Y.Li教授合作研究了出目前世界上玻璃形成能力最强的 $Mg_{54}Cu_{28}Ag_7Y_{11}$ 和 $Mg_{54}Cu_{26.5}Ag_{8.5}Gd_{11}$ 四元镁合金<sup>[27]</sup>(如图1.3所示),铜模浇铸的金属玻璃圆棒直径可分别达到16mm和25mm,在现已发现的块体金属玻璃形成合金中,仅有价格昂贵的钽、锆、钕合金的玻璃形成临界尺寸可达到这一量级,这一研究进展对推动镁基金属玻璃的工程应用具有重要意义。表1.1为近年来开发的镁基大块非晶态合金的相关参数。

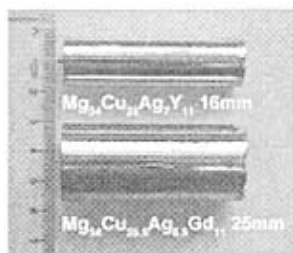


图 1.3 Mg-Cu-Ag-Y和Mg-Cu-Ag-Gd 试样的光学照片

FIG. 1.3 Optical photo of the alloys Mg-Cu-Ag-Y and Mg-Cu-Ag-Gd systems

表1.1 几种主要镁基大块金属玻璃

Table. 1.1 Several main Mg-based bulk metallic glasses

镁基金属玻璃	T <sub>g</sub> (K)	T <sub>x</sub> (K)	T <sub>m</sub> (K)	ΔT <sub>x</sub> (K)	T <sub>rg</sub> (K)	制备方法	尺寸/mm 及参考文献
Mg <sub>85</sub> Cu <sub>5</sub> Y <sub>10</sub>	433	468	—	35	—	雾化粉末模压法	φ5棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>25</sub> Y <sub>10</sub>	425	486	713	61	0.60	铜型低压吹铸法	φ4棒
Mg <sub>58.5</sub> Cu <sub>30.5</sub> Y <sub>11</sub>	422	496	729	74	0.58	铜型低压吹铸法	φ9棒
Mg <sub>58</sub> Cu <sub>30.5</sub> Y <sub>11.5</sub>	424	499	429	75	0.58	铜型低压吹铸法	φ9棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>25</sub> Gd <sub>10</sub>	406	488	716	82	0.56	铜模浇注法	φ6棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>25</sub> Gd <sub>10</sub>	408	478	681	70	0.54	铜型低压吹铸法	φ8棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>25</sub> Er <sub>10</sub>	422	480	741	58	0.57	铜型低压吹铸法	φ3棒
Mg <sub>65</sub> Ni <sub>21</sub> Y <sub>14</sub>	452	494	748	42	0.57	铜模浇注法	φ3棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>25</sub> Tb <sub>10</sub>	414	487	713	73	0.58	铜型低压吹铸法	φ5棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>25</sub> Sm <sub>10</sub>	418	470	711	52	0.59	铜型低压吹铸法	φ5棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>25</sub> Dy <sub>10</sub>	422	492	735	70	0.57	铜型低压吹铸法	φ3棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>25</sub> Ho <sub>10</sub>	417	473	736	56	0.57	铜型低压吹铸法	φ1棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>15</sub> Ag <sub>10</sub> Er <sub>10</sub>	427	465	706	38	0.61	铜型低压吹铸法	φ6棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>22</sub> Ni <sub>3</sub> Y <sub>10</sub>	417	476	740	59	0.56	铜型低压吹铸法	φ6棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Zn <sub>5</sub> Y <sub>10</sub>	404	456	702	52	0.58	铜型低压吹铸法	φ6棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Co <sub>5</sub> Y <sub>10</sub>	408	461	750	53	0.54	铜型低压吹铸法	厚2mm板条
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>15</sub> Ag <sub>10</sub> Y <sub>10</sub>	428	469	715	41	0.60	挤压铸造法	φ10棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>15</sub> Ag <sub>10</sub> Y <sub>10</sub>	428	469	715	41	0.60	高压压铸法	φ10棒
Mg <sub>54</sub> Cu <sub>28</sub> Ag <sub>7</sub> Y <sub>11</sub>	-	-	-	-	-	铜型低压吹铸法	φ16棒
Mg <sub>54</sub> Cu <sub>28.5</sub> Ag <sub>8.5</sub> Gd <sub>11</sub>	-	-	-	-	-	铜型低压吹铸法	φ25棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>15</sub> Y <sub>10</sub> Ag <sub>5</sub> Pd <sub>5</sub>	437	472	707	35	0.62	铜型低压吹铸法	φ7棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>15</sub> Y <sub>10</sub> Ag <sub>5</sub> Pd <sub>5</sub>	436	468	706	32	0.62	水淬法	φ12棒
Mg <sub>65</sub> Cu <sub>7.5</sub> Ni <sub>7.5</sub> Zn <sub>5</sub> -Ag <sub>5</sub> Y <sub>10</sub>	426	464	722	38	0.59	铜型低压吹铸法	φ9棒

### 1.3.2 镁基非晶态合金的制备方法

#### 1. 机械合金化(MA) 制备法<sup>[28]</sup>

机械合金化是一种制备细粉粒的固态反应方法。用此法可制备出常规条件下难以合成的新型储氢材料，并赋予它独特的储氢性能。如熔点相差较大金属的合金如MgM(M= Ti, Co, Ni, Nb)体系。Terashhita等<sup>[29]</sup>研究了伪二元金属间化合物Mg-Ni<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>(M=Ni, Ca, Y, Al, Si, Cu, Mn)与Ni粉通过机械合金化制备非晶MgNi<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>合金的合成工艺。

#### 2. 甩带法

甩带法就是在真空状态下，将熔融的金属或合金在一定的压力下，注射到高速旋转的水冷铜辊上，使其在极大的过冷度下凝固，获得具有超细结构的非平衡组织。

最常用的是单辊法、双辊法制作连续薄带。其中单辊法的应用最为普遍。

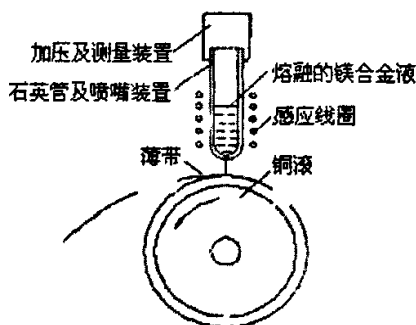


图1.4 非晶条带制造设备示意图

Fig.1.4 The sketch map of apparatus for making amorphous strips

采用液态单辊急冷法来制备镁基非晶合金箔带，其工作原理如图1.4。早期的镁基非晶薄带Mg-Zn、Mg-Cu、Mg-Ni等都以此法制备。应用此法制备纳米晶、非晶态金属及合金的工艺易于控制，而且可以实现批量生产，易于产业化。

### 3. 常压铜模浇注法

将高纯度的Mg和熔炼好的中间合金组元在氩气保护下的电阻炉中熔炼，然后在空气环境下快速浇注到冷的铜模中，利用金属模导热快来实现快速冷却。由于铜模的冷却速率有限，所能够制备的非晶合金的尺寸也有限。利用该方法本课题组已在楔型铜模浇铸浇注出了厚度为4mm的 $Mg_{65}Cu_{25}Y_5Nd_5$ 块体非晶态合金。

### 4. 低压铜型吹铸法

1991年，Inoue等人考虑到在Mg基合金系中，Mg-Cu-Y三元合金具有宽的 $\Delta T_x$ ，采用铜型低压铸造法——射流成形/铜型急冷制备出了直径达 $\phi 4\text{mm}$ 的 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 基BMG。这也是人们第一次通过传统铸造方法制备出了mm级的BMG。在此以后的研究中，人们通过低压铜型铸造法成功制备出了 $\phi 9\text{mm}$ 的 $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$ 和 $\phi 7\text{mm}$ 的 $Mg_{65}Cu_{15}Y_{10}Ag_5Pd_5$ 试样。2005年徐坚研究员领导的研究组采用此方法制备出了 $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Y_{11}$ 、 $Mg_{58}Cu_{30.5}Y_{11.5}$ 、 $Mg_{54}Cu_{28}Ag_7Y_{11}$ 和 $Mg_{54}Cu_{26.5}Ag_{8.5}Gd_{11}$ 直径分别为9mm、9mm、16mm和25mm地完全非晶棒，这是目前发现的形成能力最强的镁基非晶体系。图1.5是射流成形原理示意图。将母合金完全熔化后，在石英管上端导入0.3MPa的固定喷射压力。由于存在压差，液态母合金从石英管下端小孔中射出，注入铜型腔中，并快速冷却形成玻璃态。为了获得较大的冷却速度，通常把铜模通水冷却。铜模内腔的形状通常为平板或圆柱等规则形状，以便对试样进行力学和其它性能实验。

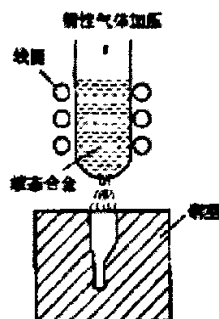


图1.5 射流成形示意图

Fig.1.5 Schematic illustration of melt injection

#### 4. 高压模铸法

高压模铸法是将母合金装入有感应圈加热套筒内,在氩气保护下的高频感应线圈中熔化,再利用高压,在几毫秒内快速将合金液压入铜模内,铜模外通冷却水,使试样快速冷却。1992年, Inoue 等人用高压模铸法技术制备出Dmax达7mm的 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 大块金属玻璃;2000年, Gu Kang Hyung等采用同样的方法以Ag部分置换 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 中的Cu制备出了具有金属光泽的、Dmax达10mm的 $Mg_{65}Cu_{15}Ag_{10}Y_{10}$ 柱状大块金属玻璃。

#### 5. 挤压铸造法<sup>[30]</sup>

挤压铸造法在提高铸件质量及其精密成形方面是一种极具潜力的制造方法。2000年 Gu Kang Hyung<sup>[12]</sup>等利用挤压铸造的方法制备出了Dmax达10mm的Mg-Cu-Ag-Y的大块金属玻璃。方法为:将 $Mg_{65}Cu_{15}Y_{10}Ag_{10}$ 合金放入真空下的石墨坩埚中感应熔化,然后用水将熔体压入水冷铜型中,待熔体完全充满型腔后,在型腔内加压,直至金属完全凝固。

#### 6. 水淬法

将预先熔炼得到的镁合金铸锭用低熔点氧化物(如 $B_2O_3$ )包裹起来,在石英管或铁管中感应加热再次熔化,然后连同石英管或铁管直接水淬,可获得很高的冷却速率,从而可得到大直径的柱状大块非晶。Inoue等通过在铁管中熔化 $Mg_{65}Cu_{15}Y_{10}Ag_5Pd_5$ 合金,然后水淬成功制成了 $\Phi 12mm \times 80mm$ 的非晶棒,其表面具有白亮色的金属光泽。

由于镁合金具有较强的非晶形成能力,能在较低的冷速下获得较好的非晶形成效果,所以制备工艺比较简单。如上所述,常用的主要有机合金化、熔体快淬、铜模浇注、吹铸、高压压铸法,这些方法的严重的缺陷是制备受到尺寸与形状的限制。人们也曾经尝试在晶化温度( $T_x$ )以下对非晶粉末进行各种热挤压、热轧制,由于粉末间的界面很难彻底消除,这就影响了大块非晶态合金的整体性能,所得试样的强度相当低,目前还很少有其接近相同成分条带强度的报道。日本产业技术综合研

研究所(产综研)永续材料研究部门日前开发出一种利用电压振动力即可造出金属玻璃的新技术。选用相对容易制成金属玻璃的镁合金(Mg-Y-Cu),在凝固过程中同时施加交流电流和直流磁场,使之产生电压振动力。目前已经证实假如在这种状态下使之凝固,在特定的电磁振动条件下就能形成金属玻璃。随着人们对非晶态金属研究的深入,像日本的这种制备金属玻璃的新技术将不断出现。

### 1.3.3 镁基非晶态合金的结构与性能

#### 1.3.3.1 镁基非晶态合金的结构

非晶态合金是以金属键作为其结构特征,在几个晶格常数范围内保持短程有序,而在三维空间呈拓扑无序状排列。因不具有长程原子有序结构,故X射线衍射图谱上无尖锐衍射峰,是一个宽宽的峰;若同时出现尖锐的峰,表明还有晶相的存在。在多组元体系中,原子尺寸的差别和负的混合热导致了超过冷液体中的随机堆垛结构密集程度增加,而紧密的随机堆垛结构会导致高的液固界面能并且会增加原子重排的阻力,这就抑制了原子的扩散而形成非晶。这种紧密的随机堆垛结构已在Mg-Cu-La体系中得到证实。

#### 1.3.3.2 镁基非晶态合金的力学性能

尽管非晶中原子在空间排布无长程有序,但在每个原子的周围还存在着化学短程序(CSRO)和拓扑短程序(TSRO)。正是由于这两种短程序的存在,使得非晶表现出优异的性能。非晶态镁合金具有无定形的原子结构,与对应的晶态合金相比,力学性能大大提高,合金强度和延展性得到了明显改善(部分镁基非晶态合金的力学性能见表1.2)。快速凝固 $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$ 合金,具有非晶和晶态两种结构,具有更高的抗拉强度,断裂前具有明显得塑性变形。淬火状态下,非晶带抗拉强度达665MPa,在383K下退火20s后强度超过930MPa,退火使平均颗粒尺寸从3nm增长到20nm,这些粒子有利于产生均匀变形。

非晶合金在室温下的变形是极不均匀的,变形只局限于单一的剪切带内,平面应力条件下的塑性应变几乎为零,宏观上的突然脆性剪切断裂是其主要破坏形式。单相非晶合金的这种先天性的缺陷促使人们考虑通过制备非晶复合材料的方法来改善其在这方面的性能。目前较成熟的方法是向非晶基体中加入一些第二相粒子或纤维束来抑制这种单一剪切带,诱发多重剪切带的生成,进而提高材料的塑性。在镁基非晶态复合材料方面,国内外也做了很多的研究工作,2002年,金属研究所徐坚研究组通过在 $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ 体系中加SiC和 $TiB_2$ 的方法首先制备出了镁基非晶态复合材料。研究发现,陶瓷颗粒的加入并不影响该体系的非晶形成能力,非晶合



金的力学性能却发生的较大变化, 不仅强度上升, 室温塑性也有较大的提高<sup>[32]</sup>。2003年, 他们与E.Ma教授合作, 发展了一种铁颗粒弥散分布于金属玻璃基体上的内生复合材料( $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Zn}_5\text{Ag}_{10}$ ) $_{100-x}\text{Fe}_x$ ( $x=9$ 或 $13$ ), 材料的压缩断裂强度达到990MPa, 同时断裂前的塑性应变约为1%; 2004年用 $\text{TiB}_2$ 增强的镁基金属玻璃复合材料的强度已高达1135MPa, 材料的强度与塑性指标均为玻璃态镁合金前所未有<sup>[33]</sup>, 其力学性能如表1.3和图1.6所示:

表1.2 典型镁基金属玻璃的力学性能<sup>[31]</sup>

Table.1.2 Mechanical properties of typical Mg-based metallic glasses

合金成分 (at.%)	抗拉强度 $\sigma_b$ /MPa	弹性模 量E/GPa	硬度 HV	比强度( $\sigma_b/\rho$ )/ ( $\times 10^5 \text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	最大应变 $\varepsilon_f = \sigma_b/E$
$\text{Mg}_{70}\text{Ca}_{10}\text{Al}_{20}$	670	35	199	3.7	0.019
$\text{Mg}_{90}\text{Ca}_{2.5}\text{Ni}_{7.5}$	670	40	182	3.4	0.017
$\text{Mg}_{87.5}\text{Ca}_5\text{Ni}_{7.5}$	720	47	176	3.7	0.015
$\text{Mg}_4\text{Sr}_1\text{Ni}_{15}$	680	40	215	3.0	0.017
$\text{Mg}_{80}\text{Y}_5\text{Ni}_{15}$	830	46	224	2.5	0.018
$\text{Mg}_{85}\text{Y}_{10}\text{Cu}_5$	800	44	205	2.3	0.018
$\text{Mg}_{80}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{10}$	820	46	218	2.5	0.018
$\text{Mg}_{91}\text{Y}_5\text{Mn}_4$	550	30	140	2.3	0.018

表 1.3  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Zn}_5\text{Ag}_5\text{Y}_{10}$ 和 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Zn}_5\text{Y}_{10}$ 陶瓷颗粒增强的块体非晶合金的力学性能Table 1.3 Mechanical properties of  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Zn}_5\text{Ag}_5\text{Y}_{10}$  and  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Zn}_5\text{Y}_{10}$  bulk metallic glass and ceramics particulate reinforced composites

合金成分(at.%)	抗拉强度 $\sigma_b$ /MPa	弹性模量 E/GPa	比强度( $\sigma_b/\rho$ )/ ( $\times 10^5 \text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	最大应变 $\varepsilon_f = \sigma_b/E$	$\varepsilon_y$ (%)	$\varepsilon_p$ (%)
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Zn}_5\text{Y}_{10}$	764-881	—	—	—	3.7	0
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Zn}_5\text{Y}_{10}+10\%\text{SiC}$	970-1042	—	—	—	3.6	0
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Zn}_5\text{Y}_{10}+15\%\text{TiB}_2$	1022-1135	—	—	—	3.4	0.9
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Zn}_5\text{Ag}_5\text{Y}_{10}$	490-650	$39 \pm 2$	1.80	0.014	1.70	0
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Zn}_5\text{Ag}_5\text{Y}_{10}+10\%\text{TiB}_2$	$992 \pm 39$	$47 \pm 4$	2.93	0.021	2.35	0
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Zn}_5\text{Ag}_5\text{Y}_{10}+20\%\text{TiB}_2$	$1212 \pm 16$	$50 \pm 3$	3.42	0.024	2.38	3.2
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Zn}_5\text{Ag}_5\text{Y}_{10}+30\%\text{TiB}_2$	$1336 \pm 15$	$61 \pm 1$	3.59	0.022	2.18	1.8

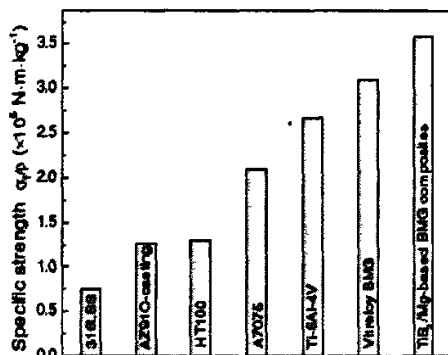


图1.6 30%的TiB<sub>2</sub>颗粒增强的块体金属玻璃Mg<sub>65</sub>Cu<sub>7.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>Zn<sub>5</sub>Ag<sub>5</sub>Y<sub>10</sub>与已商业应用的镁合金及钛基金属玻璃比强度比较图

Fig.1.6 Comparison of the specific fracture strength  $rf/q$  of Mg<sub>65</sub>Cu<sub>7.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>Zn<sub>5</sub>Ag<sub>5</sub>Y<sub>10</sub> metallic glass composites with 30% TiB<sub>2</sub> particles with representative commercial alloys as well as Zr-based BMG.

### 1.3.3.3 镁基非晶态合金的耐蚀性能

镁基非晶态合金不存在晶界、位错和层错等结构缺陷，也没有成分偏析和第二相析出，这种组织和成分均匀性使其具备了抗局部腐蚀的先决条件<sup>[34]</sup>。M.S.Ong等研究了热处理对快速凝固非晶态Mg<sub>82</sub>Ni<sub>18</sub>薄带抗蚀性的影响，发现在433K热处理4min后部分晶化的试样在NaCl溶液中的腐蚀抗力明显提高。德国科学家研究了非晶态Mg<sub>65</sub>Y<sub>10</sub>Cu<sub>25</sub>合金的腐蚀行为<sup>[35]</sup>，研究者用单辊熔体旋淬法在氩气气氛中喷制3mm宽的Mg<sub>65</sub>Y<sub>10</sub>Cu<sub>25</sub>非晶带和用铜模浇铸制得直径7mm的圆柱状同成分合金试样于室温下在pH值为13的NaOH 溶液中研究了上述非晶镁合金、多晶镁合金和纯镁试样的电化学腐蚀行为。研究表明，上述三种材料的电化学行为有显著不同，非晶态和多相不均质晶态Mg<sub>65</sub>Y<sub>10</sub>Cu<sub>25</sub>合金的氧化倾向要比纯镁低得多，这主要是因为加铜合金化的效果。非晶态镁合金的腐蚀速率最低，其极化特性受镁成分所支配并且大大不同于多相不均质晶态合金。非晶态合金试样的钝化电流密度很低，说明它具有高度保护性的表面膜。这些试样在腐蚀行为上的巨大差别，不能简单地运用非晶结构效应来解释。多相不均质晶态合金之所以耐蚀性较差，主要是因为其组织结构和化学不均匀而在不同成分相之间所引发的动电电流所致<sup>[36]</sup>。

### 1.3.3.4 镁基非晶态合金的储氢储热性能

尽管晶态镁基合金在气态吸放氢性能方面的研究进展不大，但最近随着机械合金化制备技术的发展，镁基非晶合金在电化学方面的应用逐渐引起了人们的兴趣。Kohno等<sup>[37]</sup>报道了采用一种有效的机械球磨法，将Mg-Ni与Ni球磨得到非晶合金，其放电容量高达750mA·h·g<sup>-1</sup>。孙俊才等<sup>[38]</sup>研究了利用机械合金化制备的Mg<sub>50</sub>Ni<sub>50x</sub>Ti<sub>x</sub>

非晶合金粉末的吸放氢性能,结果表明少量Ti替代Ni可改善合金的电化学吸放氢量,使合金电极的吸放氢循环稳定性得到提高。非晶态Mg-Ni-Cr合金的氢化和分解速度均得到明显改善,克服了晶态镁和镁镍储氢材料的缺点,增加了储氢能力、降低了放氢速度。镁系吸氢合金能有效用于523~673K的工业废热利用,工业废热可提供氢化物分解所需的能量。随着无污染能源氢气的开发与利用,非晶态镁合金必将引起人们的重视。此外,利用镁合金非晶化特性在开发超导功能材料、纳米材料等方面也具有很大的潜力。

#### 1.4 本课题的研究目的与任务

镁作为一种工业产品进行工业化生产始于19世纪80年代的德国,德国首先使用电解法生产镁。随着镁生产技术的提高以及汽车、电子、航空、航天工业的迅速发展,镁的生产和消费都迅速增长。据统计,在全球范围内,已连续10年保持高于20%的年增长率,这在近代工程金属材料中是前所未有的。

块体非晶具有优异的物理、化学、力学性能,因而具有很大的应用潜力,在航空、航天、汽车、精密制造、电子通讯与计算机、生物医学等领域有广泛的应用前景。块体非晶的研发引起了国内外材料领域的研究与工程技术人员的广泛兴趣和重视。美、日、欧洲等都将其列为材料领域的重要研究方向。镁基非晶态合金的开发是在Mg-Cu-Y三元体系的基础上发展起来的,经过10多年的发展人们开发出了多种四元及五元的镁基非晶态合金体系,但这些合金体系中的Y元素价格较高,因此如何降低非晶态合金制备的原材料成本也是研究人员面临的一个亟待解决的问题;同时,虽然近十年来人们对镁基非晶态合金研究取得了突破性的进展,但目前还没有人将Mg基非晶态合金应用到焊接领域。综上所述,本文以大块非晶态合金的制备和形成能力为研究对象,利用由液相直接冷却到固相制备大块非晶态合金的原理,普通楔形铜模铸造制备工艺,并采用X射线衍射分析法(XRD)结合差热分析法(DSC)对不同组元的Mg基大块非晶态合金的制备及其形成能力进行了较全面的研究,分析元素Nd对非晶态合金形成能力和热稳定性的影响;利用制备的板状镁基块体非晶态合金,采用对接接头的形式分别对AM60B和AZ91D铸态镁合金进行了焊接研究,对一定保温时间和压力下的焊接接头形貌及组织特征进行了研究,利用光学显微镜、扫描电镜和能谱分析的方法分析了焊接接头的微观组织、元素分布、扩散行为、焊接接头形成过程及焊接工艺参数对接头力学性能的影响。

## 第二章 试验内容与研究方案

### 2.1 合金成分及试验方案的确定

认识玻璃化转变及发现能够形成块体金属玻璃的体系和寻求制备块体金属玻璃的技术是科学家们几十年来一直追求的目标。20世纪80年代末以来,随着块体非晶态合金的研究与发展,人们对合金的玻璃形成机理和形成能力进行了不断探索,提出了各种不同的合金成分设计的经验准则,其中影响较大的有:Greer提出的“混乱”原则<sup>[39-40]</sup>、Inoue等归纳出的三条经验法则<sup>[41]</sup>、Senkov准则<sup>[42]</sup>、电子浓度( $e/a$ )准则<sup>[43]</sup>、等原子替代法(equiatomic substitution)<sup>[44-45]</sup>等,这对于研制新型块体非晶态合金在某种程度上具有一定的指导意义。目前,尚没有一种成熟的成分准则来指导块体非晶态合金的设计,人们还不能随意的任选一个合金成分及其组元化学计量比就能制备出所需尺寸的非晶态合金,主要还是根据相图和一些经验准则,通过试验法进行合金成分设计,然后采用各种方法制备成形,研究其结构特征、热学性能和晶化行为,并从热力学和动力学方面进行玻璃形成条件分析,这些方法较为盲目和不甚准确。相比较而言,Inoue准则和“混乱”原则是当前块体非晶合金成分设计的主要准则,Inoue准则虽然对多数块体非晶合金适用,但同其他准则一样,仍是一种经验规律的总结和延伸,有待进一步完善,并揭示其理论根源。

#### 2.1.1 A. Inoue的三条经验法则

日本的Inoue等人在研究多元非晶合金系统的非晶形成能力(GFA)和宽过冷液相区( $\Delta T_x$ )的特征后,提出了得到块体非晶合金的三条经验法则:①由三个以上组元构成的多组元系;②主要组元间的原子尺寸比差异较大(大于12%),且符合大、中、小的关系;③主要组元间的混合热为适当的负值。符合这三条规则的合金具有大的玻璃形成能力和宽的过冷液相区 $\Delta T_x$ ,并且形成一种与普通非晶态合金不同的新型非晶态组织,其特点为:①原子呈高度密堆排列;②产生新的局域原子结构;③存在相互吸引的长程均匀性。图1分析了合金具有高的玻璃形成能力的原因,Takeuchi<sup>[46]</sup>等计算了351种三元非晶态合金系及其二元子系统的混合焓( $\Delta H^{\text{chem}}$ )和错配熵( $S\sigma/k_B$ ),进一步完善了Inoue准则。Inoue准则被普遍接受,并依据它发现了许多能形成大块非晶的合金系,如Mg基、Al基、Fe基、Zr基、Ln基、Ti基、Cu基等。

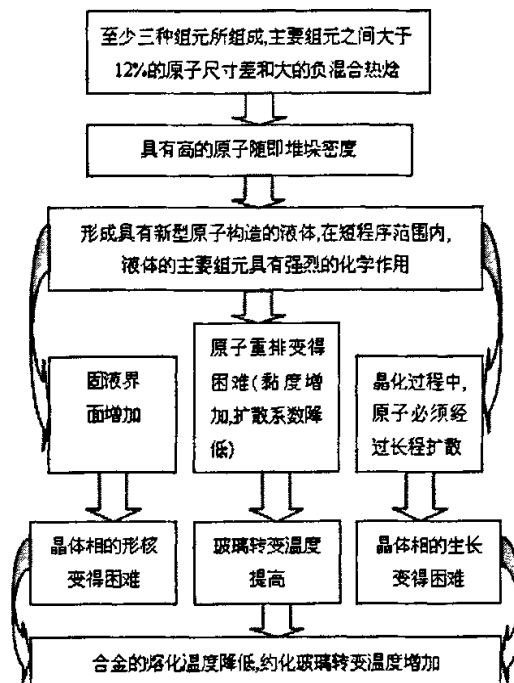
图2.1 Inoue准则提高合金玻璃形成能力的机制<sup>[47]</sup>

Fig.2.1 Mechanism of high glass forming ability of alloys which satisfy the Inoue rule

### 2.1.2 等原子替代法(equiatom substitution)

在多元非晶态合金的成分设计中,通常选择一个主组元,然后加入其它组元以提高合金的玻璃形成能力和性能(如磁性能、力学性能、化学性能等),但人们对包含多个主组元的多元合金的玻璃形成能力却知之甚少,这类合金通常位于相图的中间位置。

Cantor及Kim等<sup>[44-45]</sup>提出了具有宽的成分范围和较好的玻璃形成能力的新型多元非晶态合金的成分设计方法)等原子替代法,即从感兴趣的合金成分出发,用具有化学相似性的多个组元等原子(equiatom)或近似等原子(near equiatom)取代原合金中的单一组元。例如,以Zr基非晶态合金为基础用前过渡元素Ti、Zr、Hf、Nb等原子替代Zr和Ti,用后过渡元素Ni、Cu、Ag等原子替代Cu和Ni,得到的 $(\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{33}\text{Hf}_{33})_{60}(\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50})_{20}\text{Al}_{20}$ 合金的过冷液相区 $\Delta T_x$ 高达124℃。目前尚未见到等原子替代法在其它合金系中的应用。

### 2.1.3 合金配方的选择

新型多组元大块非晶合金的研究与开发是从Mg—Ln—Tm (Ln—稀土金属, Tm—过渡金属)合金系开始的。通过对Mg—Ce—Ni、Mg—Ni—La、Mg—Ni—Y与Mg

-Cu-Y的研究发现,  $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 具有最宽的过冷液相区 $\Delta T_x (=T_x-T_g)$ ,  $T_x$ 为晶化转变温度,  $T_g$ 为玻璃转变温度)和最大的玻璃形成能力(GFA), 对其进行的研究也最多。如前所述, 在Mg-Cu-Y三元合金的基础上发展的Mg-Cu-Y-Ag四元合金和Mg-Cu-Y-Ag-Pd五元合金, Ag和Pd部分代替Cu可进一步提高Mg-Cu-Y合金系的玻璃形成能力, 迄今为止, 影响合金玻璃形成能力的因素尚不完全清楚, 但利用多组元之间的交互作用仍然被认为是发展新型易形成玻璃合金的有效途径之一<sup>[48]</sup>。Desre的研究表明<sup>[49]</sup>, 合金的组元数目增加一种, 可导致浓度起伏降低10倍。此外, 合金中主要组元之间应具有大的负混合热( $\Delta H_{mix}$ )是否是易于玻璃形成的重要条件尚有争议。值得注意的是, 在Mg-Cu-Ag-Y和Mg-Cu-Ag-Pd-Y合金系中, Cu-Ag二元系液态的混合热略大于零。Schwarz等<sup>[50]</sup>认为, 组元间的混合热接近于零或略为正值的元素共存, 有助于提高合金的玻璃形成能力。

杨春秀<sup>[51]</sup>采用真空吹铸方法研究了  $Mg_{65}Cu_{25-x}Ni_xY_{10}$  ( $x=1, 2, 3, 4, 5$ ) 的非晶合金形成能力, 结果表明: ①Ni部分替代Cu对合金的玻璃形成能力和过冷液相区影响较大。当少量的Ni部分替代Cu时扩大了过冷液相区(当 $x=1$ 时,  $\Delta T_x$ 的宽度可达43.30K)。当用较多的Ni部分替代Cu时提高了非晶形成能力(当 $x=3$ 时,  $T_{rg}$ 可达0.5892), 用Ni部分替代Cu, 是以降低合金的热稳定性来提高合金的玻璃形成能力的。②随着加热速度的增加, 玻璃转变温度( $T_g$ ), 晶化开始温度( $T_x$ )和晶化峰的峰值温度( $T_p$ )均向高温方向移动, 说明镁基块体非晶合金的玻璃转变及晶化均具有动力学效应。③镁基块体非晶合金的玻璃形成能力与特征温度下的激活能和频率因子有关, 激活能和频率因子越少, 其熔体的玻璃形成能力越强。④在 $Mg_{65}Cu_{25-x}Ni_xY_{10}$  ( $x=1, 2, 3$ ) 块体非晶合金中, 以激活能和频率因子为判据得到 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 非晶的玻璃形成能力最强, 与以 $T_{rg}$ 为判据得到的结果一致。依据A.Inoue的三条经验法则、Cantor及Kim等提出的等原子替代法及上述的试验结果分析, 本论文将以 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金体系为基础, 做如下的研究工作:

1. 由于 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金组元中的Y价格过高, 因此降低制备大块非晶态合金的原材料成本, 实现低成本制备新型大块非晶态合金也是非晶制备课题面临的一个亟待解决的问题。本试验用市价较低的金属元素Nd部分替代等原子的Y元素、通过楔形铜模普通浇铸的方法制备的 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10-x}Nd_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) 非晶态合金的形成能力及合金热稳定性的影响。

2. 虽然镁基非晶态合金近十年来在制备方面取得了突破性的进展, 但是目前还没有人将具有较大玻璃形成能力的Mg基非晶态合金应用到焊接领域。本文利用自制的厚度为2mm板状非晶态合金作中间层合金, 采用对接接头的形式(图2.2)对AM60B

和AZ91D铸态镁合金进行了焊接研究,对一定保温时间和压力下的焊接接头形貌、组织特征及抗拉强度进行研究,利用光学显微镜、电镜扫描和能谱分析的方法分析焊接接头的微观组织、元素分布和扩散行为及焊接接头的力学性能。

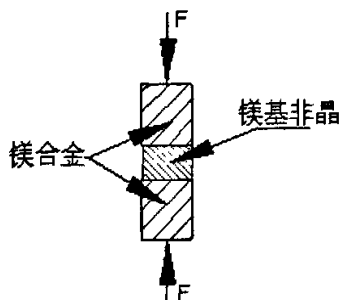


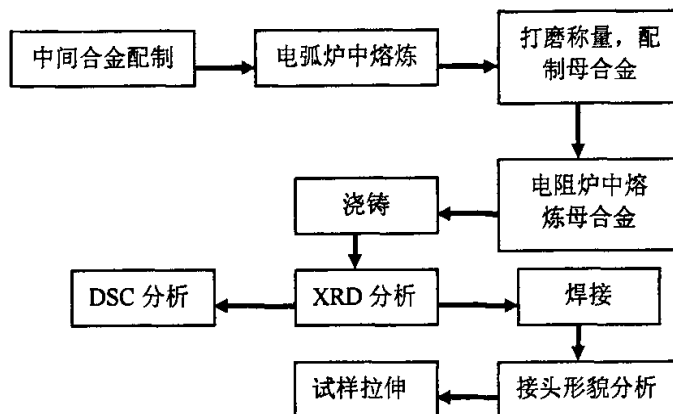
图2.2 镁合金连接示意图

Fig.2.2 The sketch of welding experiment

#### 2.1.4 试验原材料及试验步骤

实验过程中使用的材料包括块状市售纯度为Mg (99.95%)、Cu (99.97%) Ni (99.95%)、Y (99.95%)、Nd (99.95%)，AM60B和AZ91D铸态镁合金。

利用普通铜模浇铸法制备块体镁基非晶态合金及在焊接中应用的工艺流程如图所示：



## 2.2 试验设备及工作原理

### 2.2.1 多功能真空熔炼炉

多功能真空熔炼炉YSU-22是一套多功能综合冶炼铸造设备。包括高频电磁悬浮炉、中频感应加热炉、电弧熔炼吸铸炉、真空系统、冷却水循环系统、电力系统和控制系统等部分组成。多功能真空熔炼炉的性能及其主要参数：(1)极限真空度  $5.0 \times 10^{-5}$  Pa；(2)电弧熔炼炉的熔炼重量<100g；(3)中频感应熔炼炉的熔炼重量<5Kg，

最高温度1600℃，功率60KW；(4)磁悬浮熔炼重量5~10g，使用温度范围 600~1600℃，试样温度连续可测；(5)磁悬浮功率30KW，频率300KHz；(6)光学红外测温单色测温仪可测温度600~1600℃，连续可测。

由于元素镁熔点、沸点（648.8℃，1107℃）较低，不适宜在高真空电弧炉中熔炼，本试验主要应用该设备的电弧熔炼吸铸炉进行中间合金的熔炼工作。其基本工作原理：非自耗真空电弧炉在电极引弧后，控制电流电弧可以产生巨大的热能，其中心温度可达几千度，利用电弧所产生的高温熔化金属，将块体金属材料在铜坩埚内充分熔炼。中间合金采用钨电极氩弧熔炼，氩气不仅作为引弧气体和热源，还可以作为保护气体，能有效地保护母合金，以防氧化。氩弧一旦引燃，就能产生稳定的电弧，在各种保护气中，氩弧的稳定性最好，同时电极不熔化，容易保持电弧长度的恒定性。

### 2.2.2 自制井式电阻炉

母合金的熔炼在如图2.3所示的井式电阻炉中进行，功率为4KW。坩埚材质使用低碳钢，确保熔炼合金不与坩埚发生反应。为了确保原材料与空气隔绝，坩埚盖（可方便提升）留有氩气通气管与出气管，坩埚内部密封良好。

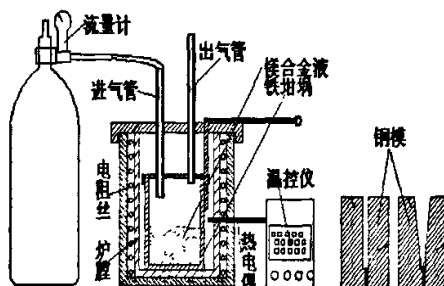


图2.3 镁合金熔炼浇铸示意图

Fig.2.3 The sketch of preparing amorphous alloys

### 2.2.3 X-射线衍射分析

用日本理学D/MAX RA型X-射线衍射分析仪(XRD)对非晶合金进行结构测试。测试参数为:铜靶 $K\alpha$ 辐射,石墨单色器滤波,特征波长 $\lambda=1.5405$ ,电压40KV,电流60mA,扫描步长 $0.02^\circ$ ,衍射角( $2\theta$ )范围 $20^\circ\sim 80^\circ$ 。

### 2.2.4 差热分析

热分析实验在德国耐驰仪器制造有限公司生产的Netzsch DSC404 型差示扫描量热仪上进行,通过测出的DSC曲线可以得到非晶合金的一系列参数。差热试验的



主要内容为：测出块体Mg基非晶合金的DSC曲线，计算出非晶合金的玻璃转变温度 $T_g$ 、晶化开始温度 $T_x$ 、熔化开始温度 $T_m$ 及结束温度 $T_l$ 。

其工作原理如下：加热腔体的内部分别摆上待测物样品盘与参考样盘，在升温过程中若是下方的热电偶感受到样品盘与参考盘间的温度差异，表示样品发生了相变化，加热器马上会补充热能以维持两者温度相同。藉由记录热流对温度或时间的变化量即可得到样品在不同温度下的反应行为，包括玻璃转变、熔化、汽化、升华、还原等吸热反应，以及结晶化、氧化、化合、分解等放热反应。以氦气为保护气体，流量为40cc/min，加热速率为20K/min。

## 2.2.5 炉中焊接设备

试验所用的焊接装置如图2.4所示，该装置主要由加载结构、支撑结构和加热控温设备组成。加热方式采用管式电阻加热，功率为3KW。控温设备为智能化数显温控仪（TCW-32B系列）。该设备的特点是设备简单，操作维修方便。试验过程中将镁合金与非晶中间层装夹好后，上部施加一定的压力，通过控制弹簧不同的压缩量对试样施加不同的应力作用。为防止镁合金与非晶合金接触面在焊接加热过程中氧化或燃烧，夹具外设了通氦气保护装置。

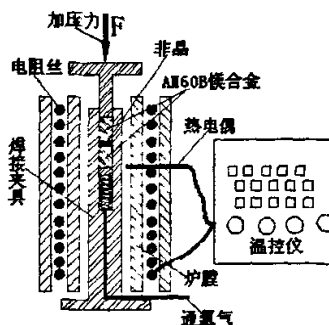


图2.4 预置非晶中间层的镁合金焊接示意图

Fig.2.4 The sketch of welding experiment using Mg-based alloy as base metal with amorphous interlayer

## 2.2.6 扫描电镜

扫描电子显微镜(SEM)是利用细聚焦电子束在样品表面激发二次电子，通过这种二次电子或背散射电子作信息来直接观察试样的。由于电子束在样品表面扫描时所得二次电子束流与相应各点的构造、组织和形貌能一一对应，因此，所观察到的图象就能准确地反映出样品表面的立体图象。入射电子的一部分能量会激发出样品表面原子的特征X射线。如果分析此特征X射线光谱，就可以定性地获得元素的面分布

图或线分布图，可以定量地得到样品中原子序数在某一数字以上的各元素含量，这就使扫描电子显微镜成为研究钎焊接头形貌及合金元素分布的有力工具。

本实验的样品形貌及元素分布分析是经15%酒精硝酸溶液中进行12s侵蚀，用水冲洗，后在烘干机下将试样烘干。在扫描电子显微镜上进行分析。

### 2.2.7 其它试验设备

其他实验设备包括：晶相显微镜、电子拉伸机、手锯、电子天平（精度为0.1mg）、砂轮、超声波清洗器等。

其它试验用品包括：烧杯，酒精，丙酮，镊子，水砂纸，晶相砂纸，腐蚀液等。

## 2.3 大块镁基非晶态合金的制备工艺

本论文的非晶合金制备均采用较高纯度的块状。先将高纯金属材料锯成小块金属料，然后依次用酒精在超声波清洗器中进行超声波震荡清洗，用电吹风机吹干后，再经电子天平进行称量。为避免合金熔体在凝固过程中产生非均匀形核，母合金原料和熔炼炉均特别洁净。用细砂纸打磨坩锅内壁，吸尘器除去残余颗粒，并用丙酮或酒精清洗熔炼炉壁、钨极和坩锅。母合金熔炼，在真空磁控钨极电弧炉中进行。将配好的中间合金置于炉内，抽真空至 $1.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ，充入保护气体氩气至0.05M Pa，在400~500A电流条件下熔炼50~90s，为保证合金成分的均匀性，每个中间合金锭（约20g）反复熔炼五次，并随炉冷却制得中间合金铸锭。然后用砂纸打磨合金铸锭，以去掉铸锭表面可能存在的少量氧化皮，用丙酮或酒精清洗表面，粉碎成块。纯Mg也按照上述方法清洗干净，称量准确。

为了确保坩锅与原材料不反应，坩锅材质使用低碳钢。为了确保原材料与空气隔绝，坩锅盖（可方便提升）留有氩气通气管与出气管，坩锅内部密封良好。实验前将坩锅内外壁均匀涂刷上石墨涂料，并置于200℃烘炉中烘干。母合金熔炼温度为760℃，将处理好的Mg块平铺一层于坩锅底部，将熔炼好的中间合金均匀平铺在Mg块上，再将剩余Mg块平铺在中间合金上，形成Mg—中间合金—Mg叠层，这样可以确保合金充分混合，防止中间合金烧失，得到成分均匀的母合金。为减小熔炼过程中因镁液蒸发对成分比例的影响，配比时镁适量增加5W%。将坩锅通入氩气，在温度760℃熔炼一个半小时左右，将坩锅轻轻平晃几下，让金属液混和均匀，在760℃温度继续保温半小时后浇铸于平板或楔形铜模中。

## 2.4 预置非晶中间层的镁合金炉中焊接

镁合金焊接试验在如图(2.4)所示的电阻炉中进行。该工艺同时利用了中间层非晶态合金的超塑性现象及其熔化后的液相对界面间空洞的填充作用和液相扩散比固相快的优点,在表面较平整处获得母材之间的直接扩散连接,在粗糙度大的局部主要靠液态中间层的填充与扩散实现母材间的连接,从而加速实现界面间的紧密接触,减少并减小界面残留空洞;并且在实现界面间紧密接触的过程中因有液相填充作用的参与,对母材超塑性变形程度的要求得以降低,也为降低焊接压力和减小变形提供了可能<sup>[52]</sup>。该工艺从其内部金属流动及原子迁移的本质看,以实现中间层的熔化→润湿母材→填充间隙(具有高温钎焊特征)、并通过使中间层变为易于扩散的液相及母材相变过程中新相与母相间的相界作为短路扩散通道,促进中间层向母材扩散为目标(具有扩散焊特征)<sup>[53]</sup>。这种工艺区别于普通钎焊的地方在于:加压而不加任何钎剂。

镁合金基体原料为直径50mm的铸态棒料,经线切割加工成长约15mmX15mmX20mm方柱状,将制成的2mm厚的板状镁基非晶态中间合金夹入柱状试样之间采用对接接头进行焊接(见图2.2)。

钎焊对零件在入炉前的准备工作提出了较高的要求。如果零件入炉前操作不当,表面的氧化膜,油污等杂质可能会导致钎焊失败。因此对焊件的表面要预处理。焊接前非晶态钎料用砂纸将表面打磨干净,镁合金表面用钢刷清理,这样一方面破坏表面的氧化膜,增加了钎料的润湿能力,同时在钢刷刷过的表面形成较粗糙的纵横交错的细槽,对钎料起了特殊的毛细管作用,促进钎料沿洁净的母材表面铺展,改善润湿<sup>[54]</sup>。

试验原料准备好后将TCW-32B温控仪打开,然后将连在温控仪上的调压器调至220V左右进行升温,保持升温速率在25℃/min左右。待温度升高到350℃左右时将装有钎料和试样的夹具放进电阻炉中,放进去前先通入氩气约2min,确保夹具内的空气完全驱除。待升至距钎焊温度3℃左右时调节调压器,使之在钎焊温度上下波动不超过±2℃,在该温度下以一定的压力保温一段时间,然后将试样取出空冷至室温。

### 第三章 Nd对 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 非晶态合金形成

#### 能力及热稳定性的影响

Mg—Cu—Y系非晶合金是目前具有较大玻璃形成能力的合金体系之一，此合金体系可以在较低的冷却速度下，通过吹铸、压铸等方法获得较大尺寸的非晶样品。近年来，多组元大块非晶的发展受到人们的广泛重视，为了制备块体非晶合金，人们的注意力开始从工艺研究转到新配方的探索上。杨春秀<sup>[51]</sup>采用真空吹铸方法研究了 $Mg_{65}Cu_{25-x}Ni_xY_{10}$  ( $x=1, 2, 3, 4, 5$ ) 的非晶合金形成能力，结果表明 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$  具有最强的非晶形成能力。本章将通过常规铸造的方法研究Nd对 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$  合金非晶形成能力及热稳定性的影响。图3.1为用楔形铜模铸造法制备Mg—Cu—Ni—Y—Nd合金试样及断面光学照片。

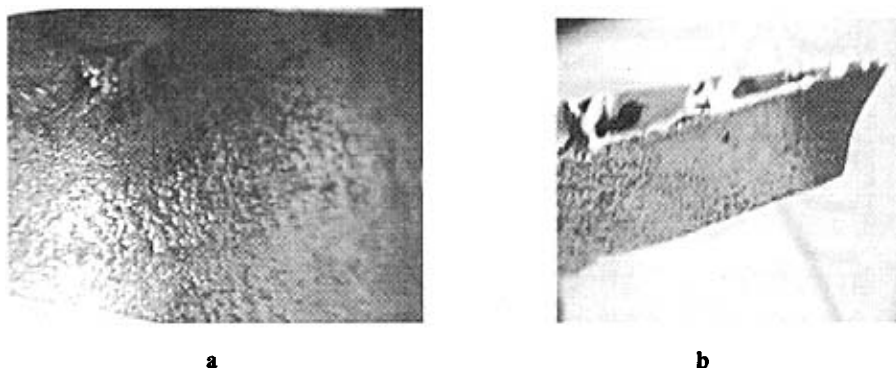


图 3.1 Mg—Cu—Ni—Y—Nd 大块非晶合金

Fig. 3.1 Images of Mg—Cu—Ni—Y—Nd bulk amorphous alloys

从楔型铜模普通铸造法制备的 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10-x}Nd_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) 块体金属玻璃表面形貌来看，样品的表面光滑、具有金属光泽且呈现出明显的非晶态—晶态转化特征—环形波纹。图3.1b是试样断面的宏观照片，可以看出试样断面呈现为非晶态合金特有的断面特征—镜面光泽（银白色）。

#### 3.1 X射线衍射分析

图3.2为 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10-x}Nd_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) 合金不同尺寸铸态楔形试样心部和表面的X衍射(XRD)谱，由图可见，对于不同的 $x$ 值，当厚度值小于2.5mm时，其心部的X衍射曲线在 $2\theta=37^\circ$ 附近都有一个大的弥散峰，没有任何晶态峰出现，表明在这一合金成分范围和小于此样品厚度条件下，试样能够形成单一的非晶相结构。随着试样厚度的增加，虽然 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10-x}Nd_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) 合金试样分别在

d (厚度) 为3mm、3.2mm、3.8mm、4.4mm、4.1mm和3.2mm处表面的X衍射曲线未观察到晶态峰出现, 但在其心部XRD图谱上除非晶相之外还可观察到出现较为明显的晶态相衍射峰, 经标定分析, 结果显示为 $Mg_2Ni$ 相、单质Mg相和未知相(见图3.2)。

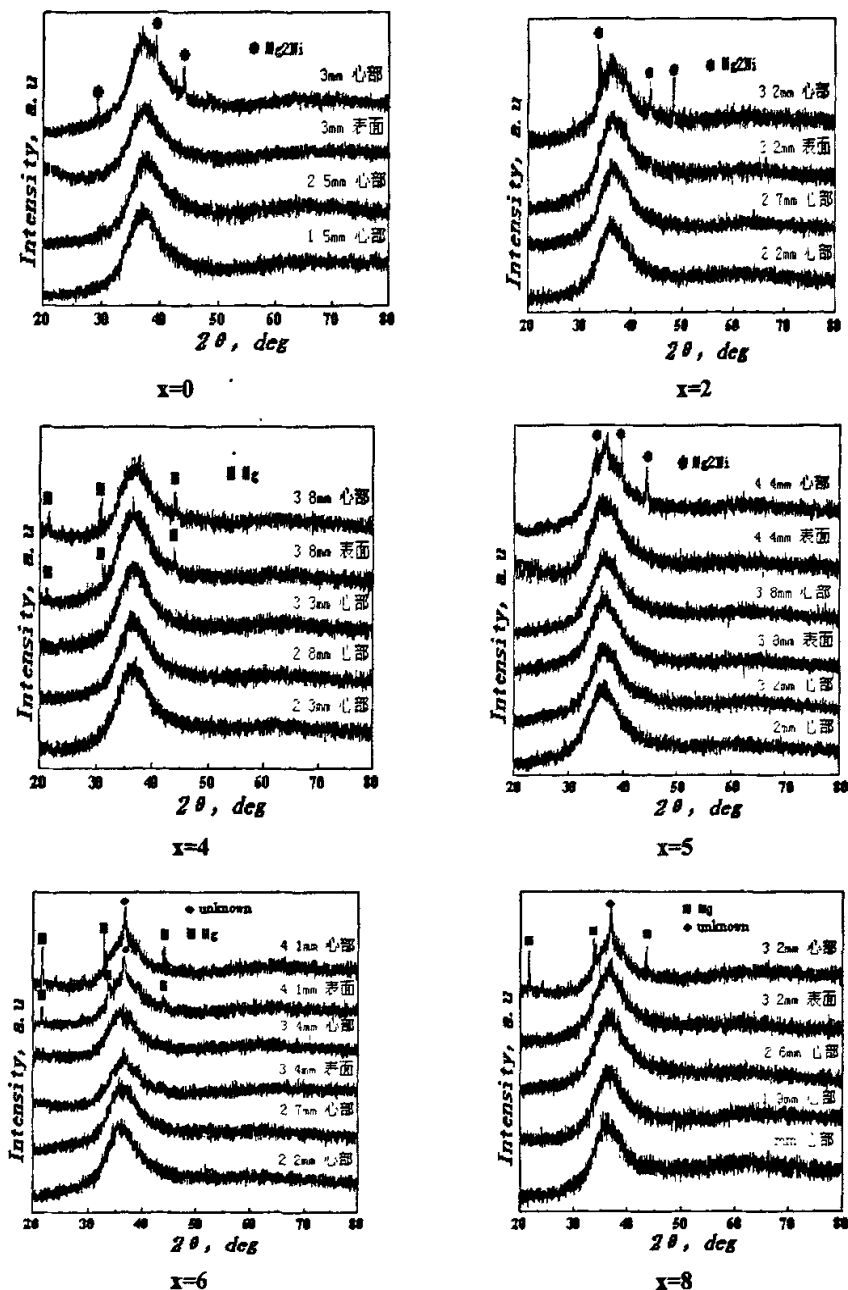


图3.2 成分为  $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10-x}Nd_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) 合金  
不同尺寸的铸态试样表面和心部的XRD图

Fig.3.2 XRD patterns taken from the cross-sectional surface and surface of as-cast samples with different sizes for the  $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10-x}Nd_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) alloys

表明这一尺寸的样品不能够形成完全非晶相。在本试验条件下的6组合金中,用Nd替代Y后,非晶形成能力最好的是 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Nd_5Y_5$ 合金,其临界厚度达3.8mm;其次为 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Nd_6Y_4$ 合金,临界厚度为3.4mm;即使非晶形成能力最差的为 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Nd_8Y_2$ 合金,其非晶形成临界厚度也与 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金的临界形成厚度相当,说明利用Nd替代Y后,合金的玻璃形成能力都得到了不同程度的提高(见图3.3)。

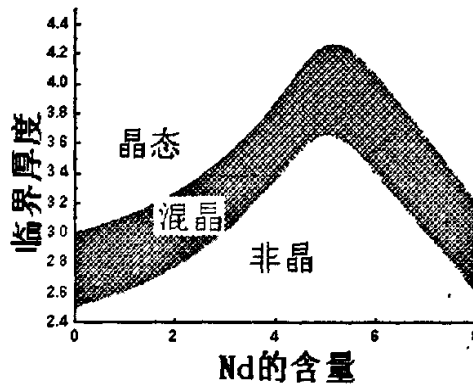


图3.3  $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10-x}Nd_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) 系合金不同成分对应的临界厚度

Fig. 3.3 The maximum thickness ( $T_{max}$ ) for BMG formation versus composition for a series of  $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10-x}Nd_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) alloys

采用楔型模浇铸合金,冷却速度的估算值是楔型厚度的函数,则在上述铸造条件下,根据玻璃形成的最大厚度 $d$ (cm)与玻璃形成的临界冷却速率 $R_c$ (K/s)之间的关系 $R_c=10d^2$ ,可粗略地估计出合金玻璃形成的临界冷却速率<sup>[55-56]</sup>。据此式,合金中Nd含量 $x=0$ 时,玻璃形成的临界冷却速率大约为160K/s,当 $x=5$ 时,临界冷却速率大约降至70K/s,因此,合金的玻璃形成能力大大提高。此外,合金与铜模接触的表层比心部更易于形成非晶相的结果表明,合金熔体在铜模接触界面处的非均匀形核并未成为限制玻璃形成的决定性因素,而试样心部处由于冷却速率不足以抑制合金熔体的晶化,形成晶态相。

### 3.2 差示扫描量热仪(DSC)分析

图3.4是升温速率为20K/min的铸态 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10-x}Nd_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ )合金完全非晶相样品的DSC(差热分析)曲线。由曲线可以看出,所有合金都有明显开始的向下吸热的玻璃转变温度 $T_g$ ,随后是较宽的晶化前过冷液相 $\Delta T_x$ ( $\Delta T_x = T_{x1} - T_g$ ,  $T_{x1}$ —晶化温度),然后变成向上的晶化放热峰,最后是较大的向下的熔化吸热峰。当 $x=0, 2$ 时,合金的连续加热DSC曲线表现为玻璃转变平台和单一的晶化转变引起

的放热反应；而对 $x=4, 5, 6, 8$ 的合金，DSC曲线上除玻璃转变平台外还可观察到第二个晶化转变引起的放热反应，第二个放热峰的放热反应较第一个弱，且随着 $x$ 的增大，第二次晶化放热反应逐渐增强。随着温度进一步增加，合金发生熔化，除了 $x=0$ 的熔化过程表现为单一吸热峰外，其它成分合金的熔化过程都分离为两个熔化峰；这表明 $x=0$ 时的合金成分为四元共晶点，Nd的加入使合金偏离共晶成分点，并且合金的第二个熔化峰温度随着Nd含量的增加而逐渐升高<sup>[57]</sup>。

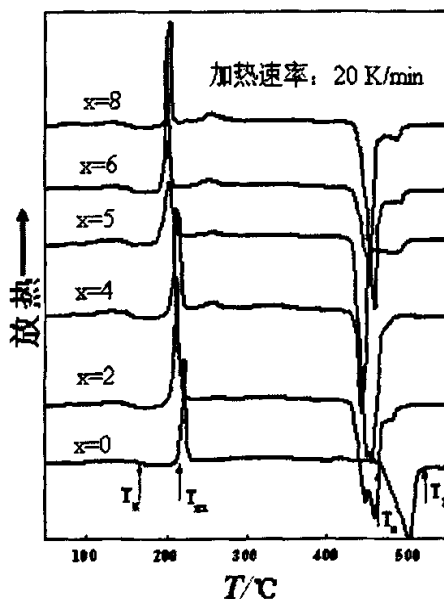


图3.4  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Y}_{10-x}\text{Nd}_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) 块体非晶合金的DSC曲线

Fig.3.4 DSC traces of  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Y}_{10-x}\text{Nd}_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) BMGs at heating rate of 20 K/min

表3.1 DSC分析得到的 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Y}_{10-x}\text{Nd}_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ )

金属玻璃的 $T_g$ ,  $T_{x1}$ ,  $\Delta T_x$ ,  $T_m$ ,  $T_1$ ,  $T_{rg}$ 数据(加热速率20 K/min)

Table.3.1 Data of  $T_g$ ,  $T_{x1}$ ,  $\Delta T_x$ ,  $T_m$ ,  $T_1$ ,  $T_{rg}$  obtained with DSC measurements for the  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Y}_{10-x}\text{Nd}_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) metallic glasses with a heating rate of 20 K/min

Nd content $x$ (at%)	$T_g$ K	$T_{x1}$ K	$\Delta T_x$ K	$T_m$ K	$T_1$ K	$\Delta T_m = T_m - T_g$ K	$\Delta T_1 = T_1 - T_g$ K	$T_{rg}$	
								$T_g/T_m$	$T_g/T_1$
0	431.9	489.5	57.6	748.2	781.7	316.3	349.8	0.577	0.551
2	418.9	480.4	61.5	705.1	748.7	286.2	329.8	0.594	0.560
4	418.0	477.9	59.9	705.0	737.9	287	319.9	0.593	0.567
5	415.2	463.7	48.5	705.4	730.7	290.2	315.5	0.589	0.568
6	418.4	468.8	50.4	706.3	747.7	287.9	329.3	0.593	0.560
8	415.5	473.4	57.9	718.2	765.3	302.7	349.8	0.579	0.543

根据图3.4, 表3.1列出了非晶合金 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Y}_{10-x}\text{Nd}_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) 的玻璃转变温度 $T_g$ 、晶化开始温度 $T_{x1}$ 、过冷液相区 $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x=T_{x1}-T_g$ )、熔化开始温度 $T_m$ 、熔化终了温度 $T_l$ 、熔点 $T_m$ 与 $T_g$ 之间的温度差 $\Delta T_m$ 液相温度 $T_l$ 与 $T_g$ 之间的温度差 $\Delta T_l$ 以及约化玻璃转变温度 $T_{rg}=T_g/T_m$ 和 $T_{rl}=T_g/T_l$ 。由表可知, 与不含Nd的合金相比, Nd含量为2%的合金的玻璃转变温度 $T_g$ 和晶化开始温度 $T_{x1}$ 分别下降了13K和9K, 随着Nd含量的增加,  $T_g$ 的值变在418K与415K间浮动, 变化量不大; 而晶化开始温度 $T_{x1}$ 随Nd含量的增加呈下降的趋势, 在 $x=5$ 时降至最低值(463.7K), 然后随着Nd含量的增加而升高; 这导致了过冷液相区 $\Delta T_x$ 与晶化开始温度 $T_{x1}$ 具有相同的变化趋势(如图3.5所示), 在 $x=5$ 时为最小值(48.5K)。

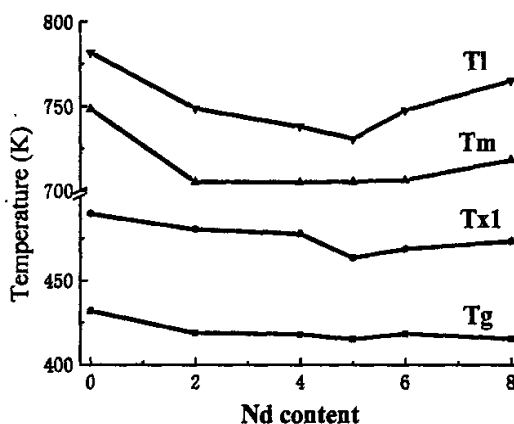


图 3.5 Nd含量与 $T_g$ 、 $T_{x1}$ 、 $T_m$ 、 $T_l$ 的关系

Fig.3.5 Relationships between Nd content  $T_g$ ,  $T_{x1}$ ,  $T_m$ , and  $T_l$

与 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Y}_{10}$ 合金相比, 元素Nd的加入也不同程度的降低了合金的熔化开始温度 $T_m$ 和熔化终了温度 $T_l$ 。当Nd的含量为2, 4, 5, 6时, 合金的熔化开始温度在706K左右浮动, 基本上没有什么变化; 当 $x=8$ 时合金的熔化开始温度略有升高, 为718.2K。而熔化终了温度 $T_l$ 随Nd含量增加的变化趋势与 $T_{x1}$ 的变化趋势相同, 都是随Nd含量的增加呈下降的趋势, 在 $x=5$ 时降至最低值, 然后随着Nd含量的增加而升高。

### 3.3 Nd对 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Y}_{10}$ 合金热稳定性及非晶形成能力的影响

#### 3.3.1 Nd对 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Y}_{10}$ 合金热稳定性的影响

过冷液相区 $\Delta T_x$ 表示非晶合金加热到高于玻璃转变点后, 其反玻璃化的趋势, 是衡量非晶合金热稳定性的重要指标,  $\Delta T_x$ 值越大, 非晶合金的热稳定性越好<sup>[58-59]</sup>; 在 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Y}_{10-x}\text{Nd}_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) 非晶合金中, 非晶合金 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Nd}_2\text{Y}_8$ 合金具有最好的热稳定性,  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Nd}_5\text{Y}_5$ 合金的热稳定性最差。一般认为 $\Delta T_x$ 值



越大, 形成非晶所需要的临界冷速 $R_c$ 越小, 玻璃形成能力越强<sup>[60]</sup>。然而, 本试验的结果表明(与本组其它合金相比), 尽管 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Nd_5Y_5$ 合金的 $\Delta T_x$ 值最小(48.5K), 但其玻璃形成能力明显强于其它合金。因此, 在合金系 $Mg-Cu-Ni-Y-Nd$ 中, 过冷液态温度区间的大小并不直接与合金本征玻璃形成能力的强弱相关; 最近, 在 $Mg-Cu-Zn-Y$ 、 $Zr-Ti-Cu-Ni-Be$ 、 $Cu-Zr-Ti$ 和 $Cu-Hf-Ti$ 系合金中也观察到相类似的结果<sup>[61]</sup>。实验表明, 合金的玻璃形成能力与过冷液态温度区间的大小之间并不存在必然的联系。在研究玻璃形成能力时仅仅考虑过冷液体的稳定性是不够的, 结合与玻璃相相互竞争的晶体相的稳定性或许能给出更合理的解释。

### 3.3.2 Nd对 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金非晶形成能力的影响

$T_g$ 作为表征非晶形成能力的参数源于 $T_g \sim T_m$ 或者 $T_g \sim T_l$ 温度区间内粘度的要求, 只有在冷却过程中, 粘度随温度下降的增长率( $d\eta/dT$ )足够大, 才能使金属原子没有足够时间重排, 抑制结晶,

获得非晶态。一般认为, 在 $T_g$ 温度粘度等于常数( $\eta \approx 10^{13}Pa$ ), 而且 $T_g$ 越大, 在CCT或TTT曲线鼻尖处G值越高, 则临界冷却速度 $R_c$ 越低, 从而非晶的形成能力越强。目前, 人们常根据非晶合金的约化玻璃转变温度 $T_{rg}$  ( $=T_g/T_m$ 或 $T_g/T_l$ ) 来评价其玻璃形成能力(GFA)大小。从表1中列出的数据可见这些块体非晶合金的 $T_{rg}$ 都很高, 其中 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Nd_2Y_8$ 和 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Nd_5Y_5$ 分别具有最高的 $T_g/T_m$ (0.594)和 $T_g/T_l$ (0.568)。Lu等<sup>[62]</sup>认为随溶质原子浓度的增加, 液相线温度 $T_l$ 的变化比固相线温度(熔点温度) $T_m$ 更加明显, 特别是在共晶成分附近。与 $T_g/T_m$ 相比, 形成非晶的临界冷速 $R_c$ 与 $T_g/T_l$ 之间的对应关系更明显, 因此, 用 $T_g/T_l$ 代替 $T_g/T_m$ 来定义约化玻璃转变温度 $T_{rg}$ 能更好的反映Zr基、Mg基、Pd基等大块非晶的GFA。由此可以认为,  $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Nd_5Y_5$ 合金具有最大的GFA, 这与X衍射分析得出的该成分的合金具有最大临界厚度的结论相一致。同时, 表3.1中的数据显示,  $T_g/T_m$ 的值没有很强的规律性, 而 $T_g/T_l$ 的值随着Nd的增加而增大, 当 $x=5$ 时达到最大值, 然后随Nd的增加逐步减小。

从热力学的角度来看, 熔体从液态冷却到固态时, 熔体结晶速率最大值在 $\Delta T_l = T_l - T_g$ 之间, 对于共晶点成分的合金来说, 熔体结晶速率最大值在 $\Delta T_m = T_m - T_g$ 之间。因此, 如果减小 $\Delta T_l$ 或者 $\Delta T_m$ , 将熔体快速冷却到 $T_g$ 以下, 则在熔体中可以避免结晶而得到非晶态合金<sup>[63]</sup>。从表3.1可见, 除 $x=8$ 的合金的 $\Delta T_l$ 与 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金相等之外, 其它含Nd的合金无论是 $\Delta T_l$ 还是 $\Delta T_m$ , 都比 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金的小, 说明在 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金中添加元素Nd后所形成新型合金的玻璃形成能力增强。

### 3.4 结果分析与讨论

合金凝固速率以及合金成分与性质是影响非晶合金形成的主要因素。对合金的成分与性质来说,一方面取决于合金系中元素之间的键合特性和混合热;另一方面取决元素原子的相对大小。对典型的Mg基多元块体非晶合金进行的结构分析实验结果表明,主要组成元素之间具有较大原子尺寸差(12%)和较大负混合热的非晶合金具有较高程度的无序密堆结构及不同于相应晶态平衡相的均匀原子排列方式。因此,这些多元合金的结晶过程伴随着较大的原子结构的变化,过冷液体具有高的抗结晶热稳定性,合金具有高的非晶形成能力。

表3.2 各组元元素的基本特性

Tab. 3.2 Basic properties of compositional elements

合金元素	Mg	Cu	Ni	Y	Nd
原子半径 (nm)	0.172	0.157	0.162	0.227	0.264
价电子数	2	1或2	1或2	3	3
电负性	1.31	1.9	1.91	1.22	1.14
混合热 (kJ/mol) <sup>[64]</sup>	Mg-Cu	Mg-Ni	Mg-Y	Mg-Nd	Cu-Ni
	-3	-4	-6	-6	+4
	Cu-Y	Cu-Nd	Ni-Y	Ni-Nd	Y-Nd
	-22	-22	-31	-30	0

从热力学观点看,非晶态固体是一种亚稳态,较之相应的结晶态具有较高的内能,在一定的条件下,它会逐渐向晶态过渡。如图3.6所示,非晶态向晶态的转变,必须克服一定的能垒 $\Delta G$ ,体系只有在获得一定激活能的条件下才能克服此能垒向能量更低的晶态转变,因此,非晶态虽然是亚稳态,但在一定的条件下仍可以稳定存在。

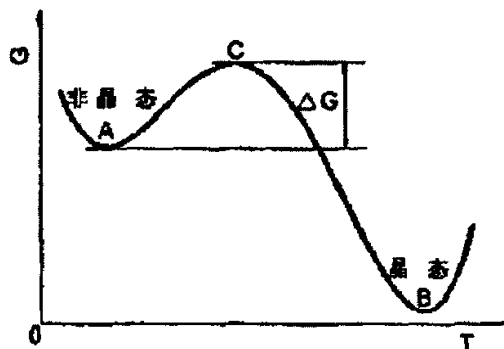


图3.6 非晶态向晶态转变的能垒示意图

Fig.3.6 Schematics of energy from amorphous to crystalline phases

玻璃态到晶态的转变是一个动力学过程,可用热分析实验发现非晶态向晶态的

转变。当加热速率较高时,若温度高于晶化温度,则结晶可在几微秒内迅速进行。晶化温度越高,玻璃合金越稳定。组元的数量,纯度和原子大小,以及金属间结合力等合金的内部因素对合金的玻璃形成能力有着重要的影响。组分间较大的原子尺寸差 (i.e.>12%)以及较大的负的混合热有利于形成非晶。不均匀的原子尺寸在动力学上阻碍了晶体生长,并使非晶态稳定。

Nd和Y都属于稀土元素,其晶体结构相同(均为密排六方(Hcp)结构),从表3.2可见Nd和Y的价电子数都为3,因此Nd的加入对 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金的玻璃形成能力的影响从价电子浓度以及晶体结构的角度可以忽略。Nd的添加对 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 基块体非晶形成能力的影响可以借助Inoue等<sup>[65]</sup>提出的形成块体非晶三条经验准则给予合理的解释。当少量的Nd ( $x=2, 4$ )替代Y时,由于Nd的原子半径比Y稍大,因此Nd与Mg、Cu、Ni之间的原子半径差别都大于12%,组元原子的大小变化更连续,即 $Nd>Y>Mg>Ni>Cu$ ,非晶相的堆积密度进一步提高,过冷液相的热稳定性也随之提高;同时Nd的加入相当于合金中组元数增多,体系内的原子堆积混乱度将增大,结晶所需的原子重排变得更加困难,因此合金的过冷液体会更高的热稳定性;此外,Nd与原体系中的Mg、Cu、Ni之间具有负的混合热分别为-6kJ/mol、-22kJ/mol和-30kJ/mol,跟Y与Mg、Cu、Ni之间的混合热相差不大,Nd的加入使得体系内部形成了新的相互吸引的耦合原子对,原子间作用力更加复杂,晶化需要原子进行长程扩散以满足其成分和结构要求,而更加复杂的原子间作用力和更混乱的原子堆积都对抑制原子扩散起到了很大的作用,扩散难以进行,形核所需的成分和结构条件很难得到满足,晶化也就变得困难,与之相反地合金体系的非晶形成能力则有所提高。

随着元素Nd的含量进一步增加( $x=5$ ),此时Nd、Y的含量相当(都为5%),由于Nd的电负性比Y低,同时Nd与Y之间的负的混合热为零,因此成分为 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Nd_5Y_5$ 的合金不一定能在过冷液体中形成符合Inoue提出的3个经验规律的特殊的无序密堆结构,非晶合金由单步晶化转变为多步晶化,从而导致过冷液体区范围的显著减小。从表3.1可见,随着Nd的加入合金的热稳定性逐渐降低,当过量的Nd ( $x=5$ )加入时,合金已超过所能承受的最低限度的过冷液相区范围,此时便失去其热稳定性。因此可以说,少量的Nd的加入是用降低合金的热稳定来提高其玻璃形成能力的,至于热稳定性下降,玻璃形成能力增加,两者并不矛盾;前而已提到热稳定是指非晶合金加热到高于玻璃转变点 $T_g$ 后,其反玻璃化的趋势,通常用过冷液相区 $\Delta T_x$ 的大小来判断,其值越大,非晶合金的热稳定性越好。玻璃形成能力是表示合金获得非晶体的能力。通常用 $T_{rg}=T_g/T_l$ 表示, $T_{rg}$ 越大则临界冷却速率 $R_c$ 越小,从而合金在较小的冷却速率下就可以获得非晶体。由此可知合金的热稳定性与玻璃

形成能力是两个不同的指标，它们不一定非得具有相同的判断趋势。从而试验中得出的热稳定性下降一部分玻璃形成能力增加一部分是可以的<sup>[66]</sup>。

当更多的Nd ( $x=6, 8$ ) 部分替代Y后，此时Nd的含量超过了Y，由于Nd的熔点比Cu、Y、Ni低，当含量超过一定限度时，会由于冷却过程中的浓度起伏作用，以及被其他高熔点合金元素形成“短程序”时排斥等原因，造成合金中相近邻Nd原子的偏聚。而在随后的加热过程中，Nd-Nd之间的金属键率先断裂，发生类似于熔化的效果，使合金粘度下降，并增加其他原子的活动能力，促进短程扩散过程而使 $T_g$ 降低，降低非晶形成能力。

### 3.5 结论

1) 在四元镁基合金 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 中添加了Nd，形成了 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10-x}Nd_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) 镁基合金体系，对该采用楔形铜模浇铸法获得的V字型合金试样进行了XRD与DSC测试分析。

2) 当 $x$ 从0逐渐增加到8时，合金体系的非晶形成能力和热稳定性发生了较显著的变化；当用少量的Nd替代Y时，合金的热稳定性和非晶形成能力同时得到提高；随在Nd含量的增加，合金的非晶热稳定性下降，而非晶形成能力逐渐升高；当 $x=5$ 时，合金过冷液相区 $\Delta T_x$ 降低至最小值(48.5K)，但此时合金具有最强的非晶形成能力( $T_{rg}=T_g/T_l=0.568$ )，非晶形成的临界厚度为3.8mm，此时合金是以降低热稳定性来提高非晶形成能力的，合金的热稳定性与玻璃形成能力是两个不同的指标，其不一定非得具有相同的判断趋势；

3) 当 $x>5$ 时，合金的非晶形成能力开始下降，即使非晶形成能力最差的为 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Nd_8Y_2$ 合金，其非晶形成临界厚度也与 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金的临界形成厚度相当，用Nd部分替代Y能够提高合金的非晶形成能力；

4) 当 $x>2$ 时，非晶合金的晶化模式由单步晶化转变为两部晶化，且随着 $x$ 的增大，第二次晶化放热反应逐渐增强；

5) 研究发现 $T_g/T_m$ 的值与非晶形成能力没有很强的规律性，用 $T_g/T_l$ 代替 $T_g/T_m$ 来定义约化玻璃转变温度 $T_{rg}$ 能更好的反映非晶的形成能力。

## 第四章 预置非晶态中间层AM60B镁合金的焊接初探

### 4.1 目前镁合金焊接中存在的问题

近年来,汽车设计者和生产商为了降低对环境的污染,在提高燃料的利用率和减少CO<sub>2</sub>的排放量方面开展了大量的研究,如寻找新的无污染燃料、改变汽车发动机的性能和减轻汽车质量等,其中减轻汽车的质量是最有效的一种方法。例如,2000年生产的奔驰CL汽车采用外面铝合金,内侧镁合金的车门,质量比原来减少34%。意大利生产的第2代镁轮毂仅514kg,比铝轮毂714kg 减少28%。对于一辆中等大小的汽车,其质量减轻10%,它的燃油量就可以减少6%~8%。因此,镁合金以其低密度和高比强度、高比刚度和可再回收利用等优点成为人们关注的焦点。目前,在各类汽车中已不同程度地选用了镁合金,有关专家预计,每辆汽车中镁合金的质量将增加到40~80kg<sup>[67]</sup>。由于镁合金的焊接性能不好,很难实现可靠连接,镁合金结构件以及镁合金与其它材料结构件之间的连接,成为制约镁合金应用的技术瓶颈和亟欲解决的关键技术之一。镁合金密度低,熔点低,热导率和电导率大,热膨胀系数大,化学活泼性很强,易氧化,且氧化物的熔点很高,使得镁合金在焊接过程中会产生如:粗晶问题、氧化和蒸发、热应力、焊缝下塌、气孔、热裂纹等一系列的困难;此外,镁及其合金易燃烧,所以在熔化焊接时需要惰性气体或焊剂的保护。由于镁合金在焊接时存在上述特点,所以目前大量的研究集中在怎样改善焊接接头组织结构和提高接头的性能方面,应用的焊接方法主要有钨极惰性气体保护焊(TIG)、熔化极惰性气体保护焊(MIG)、搅拌摩擦焊(FSW)、摩擦焊(FW)、激光焊(LBW)、电子束焊(EBW)和电阻点焊(RSW)等,至于镁合金的其它焊接方法如压力焊(缝焊、对焊)、钎焊和扩散焊等,目前在这些领域的研究还比较少;与铝合金焊丝相比,目前使用的镁合金焊丝在焊接性能、力学性能、表面处理状态、尺寸精度等方面有很大的差距,还无法进行自动化焊接。从钎料方面来看,还没有用于镁合金焊接的钎料和钎剂;因此,研制高质量的镁合金焊接材料对促进镁合金焊接技术的发展具有重要意义。

### 4.2 过渡液相扩散连接技术(TLP)

由于航空、航天、空间技术以及微电子技术的发展,在一些关键部件上因材料焊接性较差而影响到部件的安全性、使用寿命以及单材质材料在应用中性能上的缺

陷, 因此复合材料和异种材料连接结构得到了较大的发展, 这些材料或结构使用一般的连接方法都难于达到理想的效果, TLP连接方法的出现满足了这些难连接结构的需要, 因而在上述领域中TLP连接方法具有广阔的工程应用前景。

过渡液相连接(又叫瞬间液相扩散焊)(Transient liquid phase bonding—TLP)是一种应用于许多合金系统的连接方法。其原理是在母材与中间层之间形成低熔点液相, 然后通过溶质原子的扩散发生等温凝固, 形成组织均匀的焊缝接头。其一般过程是, 将中间层放置在待连接材料连接表面之间; 加热过程中, 由于达到中间层的熔点或者是由于中间层和母材相互扩散形成共晶反应产物而导致形成一种低熔点的液相合金, 从而形成一层薄的液相中间层; 液体填充了待连接材料表面之间的空间, 并且有时还能溶解残留在表面的杂质; 随着溶质原子向母材中继续扩散, 发生等温凝固; 等温凝固结束后, 没有残留液相存在的痕迹, 形成了和母材成分基本相似的连接接头, 图4.1给出了TLP连接过程的示意图。

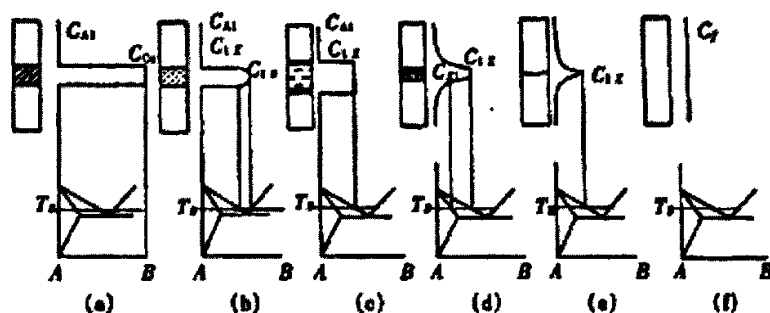


图4.1 TLP连接过程示意图

Fig.4.1 The sketch of TLP connective process

在母材间放置中间夹层(通常极薄几微米至几十微米), 利用中间夹层的自身熔化或与其与母材发生的共晶, 反应可在界面上获得液相的过渡液相扩散连接兼有钎焊和固相焊的特征, 其与一般的固相扩散焊相比有下述优点: 液体金属原子的运动较为自由, 且易于在母材表面原子产生的势能场中形成稳定的原子排列而凝固; 使界面的紧密接触变得相当容易; 可大幅度降低焊接压力; 缩短焊接时间。

瞬间液相扩散焊与钎焊相比, 虽然都需在母材之间放置第三种材料、且母材均不熔化, 但其凝固过程与最终所得接头的成分有本质差别。在TLP方法中, 液相的凝固过程为一等温凝固过程, 而钎焊中钎料的凝固是随温度的降低而凝固的; TLP方法所得接头的成分与母材成分接近, 原始中间夹层已不复存在, 接合部无熔焊及钎焊时的凝固组织残留, 无组织不连续, 而钎焊焊缝中凝固后的钎料将继续存留于母材间。造成上述差别的根本原因都是由于在TLP方法中有极为明显的扩散现象的存在,

即已为液相的中间夹层中所含的起降低熔点作用的元素向母材中的扩散和母材中高熔点元素向已为液相的中间夹层中的溶解。正是由于TLP方法中存在上述扩散的作用,使得已为液相的中间夹层中,降低熔点元素的浓度越来越低,溶液的熔点相应越来越高,这样虽然并没有人为降低焊接温度(若降低温度将不利于扩散的进行甚至导致变为钎焊),但在中间层的液相中仍将出现凝固,即自动出现了所谓的等温凝固过程。另外伴随上述扩散过程的进行,自然使得接合部的成分也趋于均匀而接近母材,从而使界面消失,接头性能得以显著提高。由于瞬间液相扩散焊与钎焊相比存在上述质的差别,所以它在工艺方面(如中间层的厚度及成分的选择与加压等方面)也相应表现出许多特色。

目前TLP 连接技术已经广泛用于多种镍基、钴基、铁基以及氧化物弥散强化高温合金的连接,如: Hastelloy X, Inconel 713C、In100, Udimet 500、700, MarM200、007、247、302, Rene80, TD-NiCr, MA754、6000, B1900, Stellite31, PWA1422, CSMX-2等,特别是被用于难以熔焊的新型金属间化合物材料的连接包括NiAl和TiAl基金属间化合物材料等。然而关于镁基合金的TLP连接工艺还未有报道。

虽然镁基非晶态合金近十年来在制备方面取得了突破性的进展,但是目前还没有人将具有较大玻璃形成能力的Mg基非晶态合金应用到焊接领域。

#### 4.3 块体非晶态合金的制备及试样的焊接

依据第二章所述的块体非晶态合金的制备工艺和焊接方法,用普通铸造的方法制备2mm厚的板状 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金试样(如图4.2示)。采用理学D/max2400衍射仪进行铸态平板截面的X射线衍射(XRD)分析,单色CuK $\alpha$ 射线源,  $a=0.1542nm$ 。由Perkin-ElmerDSC-7差示扫描量热计(DSC)表征评价块体金属玻璃的玻璃转变与熔化特征。然后在高纯氩气保护下的电阻炉中焊接AM60B铸态镁合金。



图4.2 厚为2mm的非晶试样

Fig.4.2 Amorphous  $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$  alloys with thickness of 2mm

## 4.3.1 非晶形成能力分析

图4.3a为铜型浇铸2mm厚的 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 表面和心部X射线衍射(XRD)图谱,由图可见,  $2\theta=37^\circ$ 附近都为非晶相典型的漫散衍射峰,无明显的晶态峰出现,这表明该成分的合金这一厚度的薄板可形成完全非晶相。

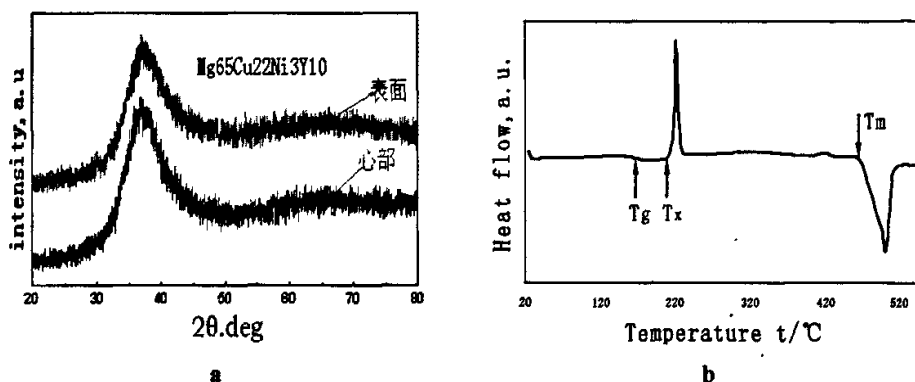


图 4.3 a) 铸态 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金的X射线衍射图

b) 在晶化和熔化温度范围的连续加热DSC曲线(加热速率20 K/min)

Fig.4.3 a) XRD patterns of as-cast  $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$  alloys with thickness of 2mm b) DSC curves in the temperature ranges of crystallization and melting (heating rate of 20 K/min)

表4.1  $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 中组元元素的基本特性

Tab.4.1 Basic properties of  $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$  compositional elements

element	Mg		Cu		Ni		Y
atomic radii (nm)	0.160		0.128		0.125		0.182
electro negativity	1.31		1.9		1.91		1.22
heat of mixing (kJ/mol) [64]	Mg—Cu	Mg—Ni	Mg—Y	Cu—Ni	Cu—Y	Ni—Y	
	-3	-4	-6	+4	-22	-31	

图4.3b为铸态 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金完全形成非晶相样品的DSC曲线。由图可见,该成分合金的 $T_g$ 、 $T_x$ 、 $T_m$ 、 $T_f$ 分别为 $158.9^\circ\text{C}$ 、 $215.2^\circ\text{C}$ 、 $475.2^\circ\text{C}$ 、 $508.7^\circ\text{C}$ 过冷液态温度区间 $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ )为56.3K,  $T_{rg}$  ( $T_{rg} = T_g / T_m$ )为0.577。

合金凝固速率以及合金成分与性质是影响非晶合金形成的主要因素。对于合金的成分与性质来说,一方面取决于合金系中元素之间的键合特性和混合热;另一方面取决元素原子的相对大小。对 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 中组元元素的基本特性分析结果表明(见表4.1),该体系主要组成元素之间具有较大原子尺寸差和较大负混合热,因此合金间具有较高程度的无序密堆结构及不同于相应晶态平衡相的均匀原子排列方式,在合金的结晶过程伴随着较大的原子结构的变化,过冷液体具有高的抗结晶热稳定性,所以合金具有高的非晶形成能力。约化玻璃转变温度 $T_{rg}$  ( $T_{rg} = T_g / T_m$ )作为表征



非晶形成能力的参数源于对 $T_g \sim T_m$ 或 $T_g \sim T_i$ 温度区间内粘度的要求,只有在冷却过程中,粘度随温度下降的增长率( $dn/dT$ )足够大,才能使金属原子没有足够时间重排,抑制结晶获得非晶态,对非晶态 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金的DSC分析知 $T_g=0.577$ ,因此该成分的合金具有良好的热稳定性和非晶形成能力<sup>[68]</sup>。

#### 4.3.2 焊接接头形貌分析

图4.4 (a~f)是在不同温度(温度误差小于1%)、压力0.2MPa、保温10min条件下的焊接试样经抛光,用15%硝酸水溶液腐蚀后在光学显微镜下放大400倍观察到的焊接接头形貌。

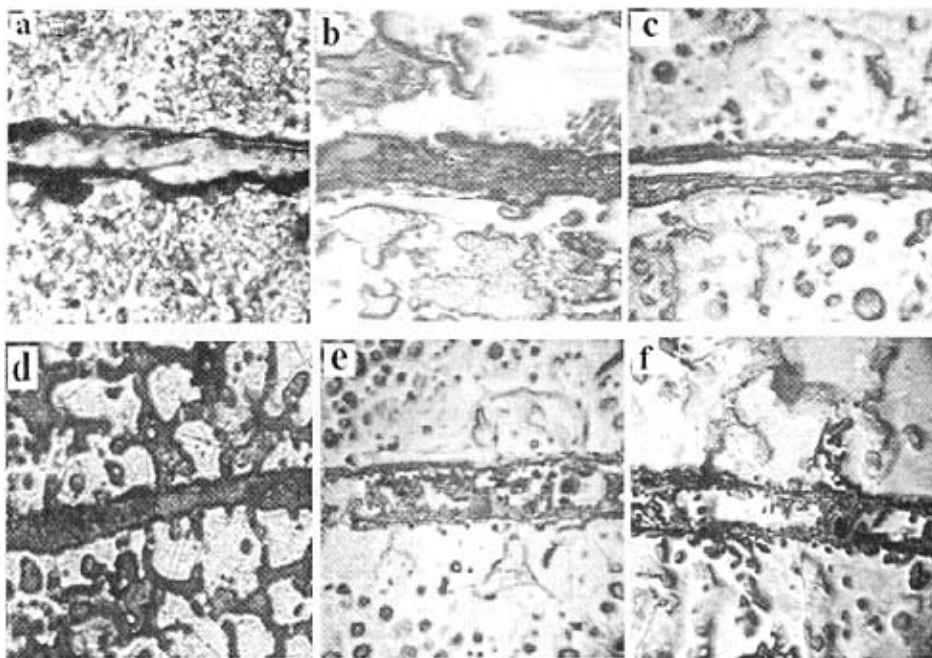


图4.4 焊接接头微观形貌 ×400

Fig.4.4 Micro morphology of brazed joint X400

图4.4为典型的钎焊接头形貌照片,从图中可以看出基体与中间层合金结合界面分界较为明显,因钎缝两侧的基体材料相同,故钎缝两侧的界面反应层为对称结构,界面结合紧密,未观察到未钎着部位(界面空洞)、气孔、裂纹、不焊合等焊接缺陷。焊接接头组织存在化合物相,且出现明显的分层现象,不同的温度下的焊缝形貌差别较大。在420℃时(图4.4a),焊缝接头分为明显的三层(从中心到两侧依次为:中间层化合物—氧化及夹杂物层—基体),中间层两侧存在较厚的氧化膜和夹杂物,与其他温度下焊接试样形貌相比,焊缝两侧的基体凹凸起伏变化较大,而其他焊缝两侧的基体基本呈现平直化状态。对于焊缝连接界面出现平直化的原因,Takahashi Y

等<sup>[69-70]</sup>的计算表明,液相对母材表面的突起部位的溶解较多,所以使界面趋于平直化;对于既定的中间层,才田一幸等关于液相区增宽的研究表明,母材的溶解规律服从Nernst-Brunner定律:温度越高,母材溶解速率越快,并使液相区宽度迅速达到较大的饱和宽度。可见,连接界面在低温时凸凹、高温时平直化的原因在于温度较低时局部压缩塑性变形及液相中间层对母材的熔解作用贡献小,不能有效熔解母材表面的局部凸凹,而当温度的升高时,母材在钎料中的溶解度升高,溶解速率加快,界面趋于平直化<sup>[71]</sup>。在450℃施焊时(图4.4b),氧化及夹杂物层厚度大大减小;当温度升高到480℃时(图4.4c),中间合金两侧接合面开始出现中间合金与基体的反应层;在500℃焊接时(图4.4d),可以明显看到中间层呈树枝状向两侧的基体生长,说明该温度下的液相中间层以基体相界作为短路通道向母材扩散,液态钎料与母材之间存在着激烈的元素互扩散行为;在520℃和540℃时(图4.4e和图4.4f)焊缝两侧的氧化层和夹杂物完全消失,取而代之的是基体与中间层相互扩散后产生的扩散区。

#### 4.4 焊缝组织及元素特征分析

为进一步了解钎焊试样合金元素的分布及扩散行为,用JXA-840A扫描电子显微镜分别分析了500℃(图4.5)、520℃(图4.5b)和540℃(图4.5c)条件下的焊缝的显微组织及各元素的分布情况。从图4.5可以清晰地看出基体为Mg-Al-Mn合金的典型组织,除了存在 $\alpha$ -Mg相和在晶界沉淀析出的 $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相外,还存在含Mn的中间相。焊缝两侧没有裂纹、气孔、夹渣等焊接缺陷;基体与中间夹层之间有明显的界面,与400倍条件下观察的焊接形貌相比,钎缝与母材结合面由直线变成了凹凸起伏的折线,这样增大了结合面积,对提高钎焊接头的力学性能有利。中间层由灰色的基体相和细小针状组织构成,且针状组织大部分沿着垂直界面方向生长(见图4.5c),这主要是由于高温钎焊时,焊缝接头区域主要经历如下两个相对进行过程:在钎焊温度下,钎料熔化、流动,并迅速铺展;由于焊缝内液态钎料熔体的量较少,在界面区域将发生强烈的扩散和溶解过程。首先是母材在界面处向液态钎料中溶解,同时钎料中的低熔点元素向母材扩散,使母材与焊缝界面处处于半熔化状态,界面处一些凸缘成为了非均质形核的核心,又由于在界面处温度梯度很大,结晶速度却很小(趋近于零),成分过冷很难形成,等温凝固在界面接头处发生。凝固组织沿最大热流方向低速平面生长,形成了垂直母材生长的针状组织,凝固界面逐渐向焊缝中心移动<sup>[72-73]</sup>。

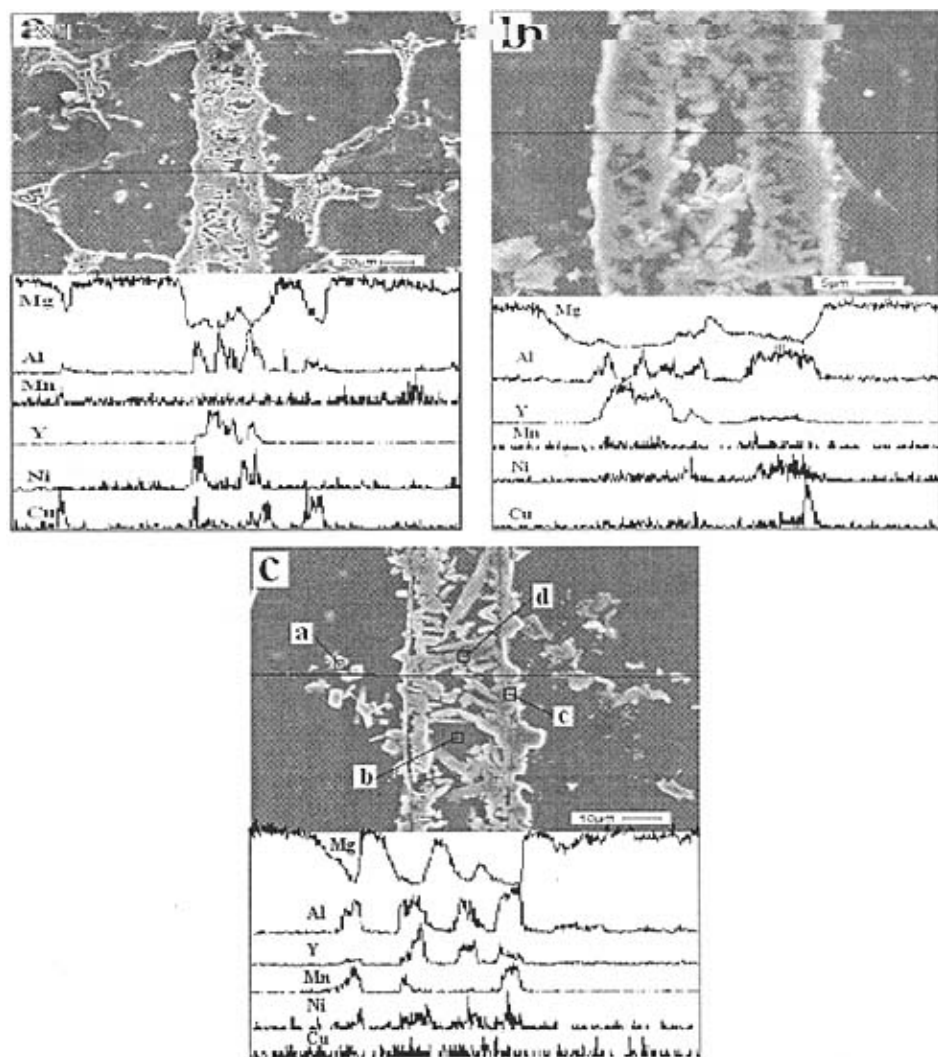


图4.5 钎焊接头的扫描电镜照片及合金元素的线分析

Fig.4.5 SEM images of brazed joint and alloy elements profile data

在惰性气体保护条件下，一定的钎焊温度下进行保温时的钎焊过程中，液态钎料在毛细填缝的同时就与母材发生了相互作用，根据多相扩散理论<sup>[74]</sup>，在一对扩散系统中，所有元素都必须同时沿着各自的活动梯度进行扩散，这一梯度即是每一个元素相互扩散的真正驱动力。在钎焊时，母材和钎料中的各元素在连接界面都具有一定的浓度梯度，因而发生相互扩散。这种相互作用推动力则来源于钎料与母材间的浓度梯度所造成的扩散，即液态钎料组元向母材的扩散和固态被焊母材向液态钎料的溶解。从图中焊缝元素的线分析曲线可知，500℃时，Mg元素扫描线在靠近界面处的过程中急剧下降的，通过界面后回升幅度较小，焊缝中Mg元素扫描线为时高时低的曲线波，说明钎缝中Mg元素是主要以 $\alpha$ -Mg相（灰色块状组织）的形式分散

存在的, 母材中镁的含量与焊缝中的含量相差较大, 基体中的Mg元素只有少量向焊缝中扩散; 520℃和540℃条件下焊接试样的Mg元素扫描线在接近界面的过程中, 镁的含量缓慢降低, 穿过界面后迅速升高, 在焊缝中部Mg元素的分布不太均匀, 灰色大面积区域是富Mg区, 而其中的白色条状组织中Mg的含量较少区, 这说明在钎焊保温及随后的平衡凝固过程中, 在钎料中均匀分布的Mg元素, 由于扩散及重新分布变得不均匀, 且随着温度的升高焊缝中富集元素Mg的灰色块状组织增多。

由Al的含量分析曲线知, 基体中的Al元素向焊缝发生了溶解, 在垂直钎缝方向的整个区域内出现了明显的上升, 即钎缝区域内出现了富Al区, 而在基体靠近界面很宽的区内出现了Al含量减少的现象。产生上述结果的主要原因与金属间化合物 $Mg_{17}Al_{12}$ 的熔点较低, 易偏析于晶界有关。在AM60B合金中, Al元素主要以 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 的形式沉淀析出于晶界, 晶界处扩散激活能低, 是扩散的短路通道, 所以在焊接过程中Al原子沿晶界迅速扩散到中间层的液态钎料。偏聚到液态中间层合金中的Al元素在随后的保温及平衡凝固过程中, 同Mg元素一样, 由于扩散和重新分布变得很不均匀, 主要富集于白色的条状组织中。

而对于Mn、Y、Cu、Ni元素, 除了Y元素大部分分布于焊缝区、少量扩散到基体中, Mn元素只是在部分微小的区出现了元素的富聚和贫化, Cu、Ni元素沿垂直焊缝方向分布基本均匀, 偏聚现象不是很明显。

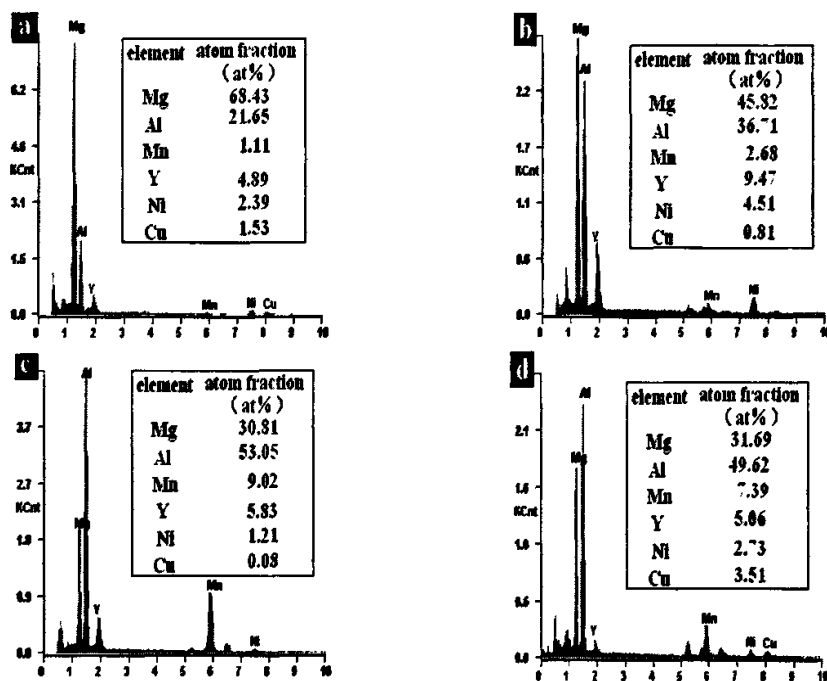


图4.6 焊缝的能谱点分析

Fig.4.6 Quantitative analysis by EDS of brazing joint

对540℃焊接试样焊缝区不同组织的能谱点分析(图4.6a~d能谱点分析分别对应图4.5d上的a、b、c、d四个点)结果表明,基体上的白色粒状化合物中除了含有Mg、Al、Mn三种元素外,中间层合金中的Y、Cu、Ni元素通过晶界向基体中也有一定量的扩散并且偏聚形成复杂的球状金属间化合物(图4.6a),其中元素Y的原子百分含量为4.89%,比元素Cu、Ni的原子百分含量多,远小于元素Al的原子百分含量21.65%。焊缝中间灰色块基体主要由Mg、Al、Y、Ni、Mn元素构成(图4.6b),其中Al元素的原子百分含量高达36.71%,远高于Y、Ni,而元素Cu的含量仅为0.81%,母材与钎料之间的相互扩散非常充分;与灰色块状组织中各Mg元素含量相比,灰白色的板条状组织中元素Mg的含量大幅度的下降,Al和Mn元素的含量大幅度的提高,Y、Ni、Cu元素含量有不同程度的降低,成分接近于 $Al_6Mn$ 型金属间化合物(图4.6cb)。对钎缝与基体结合面的能谱分析表明(图4.6d),此处Cu元素的含量有大幅度提高(与b、c点相比),Mg、Al元素含量变化不大,Mn和Y元素含量略有下降,这是由于非晶态合金成分和组织单一均匀,在钎焊温度下,发生熔化、流动和铺展,同时由于基体与中间层之间Al、Mn、Y元素浓度差别很大,因此在界面前沿浓度梯度的增大导致扩散系数增大,基体中溶解的Al、Mn和焊缝中熔解的Y、Cu元素分别迅速向焊缝扩散和基体中扩散,在界面区附近形成了一个Al、Mn、Y、Cu元素富集的区域。

## 4.5 本章小结

1. 在大气环境下用铜模浇铸法制备了厚度为2 mm、成分为 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ (摩尔分数,%)的板状块体非晶态合金试样,对试样分析知其表面和心部为完全的非晶相态,玻璃转化温度( $T_g$ )、晶化温度( $T_x$ )和熔点( $T_m$ )分别为431.9K、488.2K、748.2K,约化玻璃转变温度 $T_{rg}$ 为0.577, $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 非晶态合金具有良好的热稳定性和非晶形成能力;

2. 利用制备的板状的 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 非晶态合金作钎料在不同温度、压力为0.2MPa、保温10min下条件焊接的AM60B合金试样界面结合紧密,无未钎着部位(界面空洞)、气孔、裂纹、不焊合等焊接缺陷,焊缝宽度在5~40 $\mu m$ 之间。焊缝由块状的 $\alpha$ -Mg相和垂直于界面生长的针状的组织组成;

3. 500℃和520℃条件元素下Mg没有发生明显的扩散现象,在540℃时有从基体向中间层扩散的现象;元素Al以晶界为短路通道向焊缝溶解并偏聚到焊缝中;Y元素大部分分布于焊缝区、少量扩散到基体中;Mn元素有少量的偏聚;Ni元素沿垂直焊缝方向分布基本均匀,只有少量的Cu元素偏聚于界面区附近。

## 第五章 非晶态合金焊接AZ91D镁合金性能研究

### 5.1 中间层合金的选择、制备、性质测定及焊接工艺参数

#### 5.1.1 中间层合金的选择

中间层对于TLP扩散连接的影响是非常重要的,选择中间层材料需要和被连接材料能够在较低温度下形成共晶液相,并且接头中不能产生脆硬组织,以避免连接接头性能的弱化。鉴于非晶态合金的热力学非稳态组织有利于加速TLP扩散连接过程中原子的扩散和界面反应,降低连接所需的温度,减小接头中的残余应力和提高接头强度;不降低焊后接头的耐热温度等一系列优异的表现。同时非晶合金中活性元素的扩散能力大大加强,通过合金成分的调整可以使活性元素基本扩散到界面上被界面反应所消耗,避免脆性化合物的大量形成,有利于进一步提高接头强度;另外,非晶态合金焊接材料可以解决钎料的成形加工问题。本章根据第三章的研究结果,选用非晶形成能力最好、熔点最低的成分为 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_5Nd_5$ 非晶态合金为TLP扩散连接的中间层。

#### 5.1.2 合金的制备、非晶态性质的确定及差热分析

依据第二章所述的块体非晶态合金的制备工艺和焊接方法,用普通铸造的方法制备2mm厚的板状 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_5Nd_5$ 合金试样。采用理学D/max2400衍射仪进行铸态平板截面的X射线衍射(XRD)分析,单色CuK $\alpha$ 射线源,  $a=0.1542nm$ 。由Perkin-Elmer DSC-7差示扫描量热计(DSC)表征评价块体金属玻璃的玻璃转变与熔化特征。然后在高纯氩气保护下的电阻炉中焊接AZ91D铸态镁合金,焊接示意图如5.1所示。

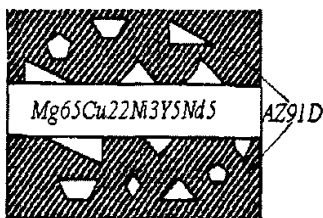


图 5.1 中间层与界面结合示意图

Fig.5.1 The sketch of connection between interlayer and interface

图5.2a为2mm厚的板状 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_5Nd_5$ 合金的射线衍射谱(Cu K $\alpha$ ), 曲线上只有一个宽大的衍射峰, 没有明显的与结晶相对应的衍射峰, 将该试样表面打磨后, 中心部位的射线衍射谱也完全相同, 表明该试样为全非晶样品。

Mg<sub>65</sub>Cu<sub>22</sub>Ni<sub>3</sub>Y<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub>合金完全形成非晶相试样的差热分析曲线如图5.2b所示, 由图可见, 该成分合金的 $T_g$ 、 $T_x$ 、 $T_{p1}$ 、 $T_{p2}$ 、 $T_m$ 、 $T_p$ 、 $T_l$ 分别为138.7℃、185.5℃、188℃、249.2℃、430℃、453.3℃、495℃; 过冷液态温度区间 $\Delta T_x$  ( $\Delta T_x = T_x - T_g$ ) 为46.8K, 这和第三章试验结果分析基本一致。

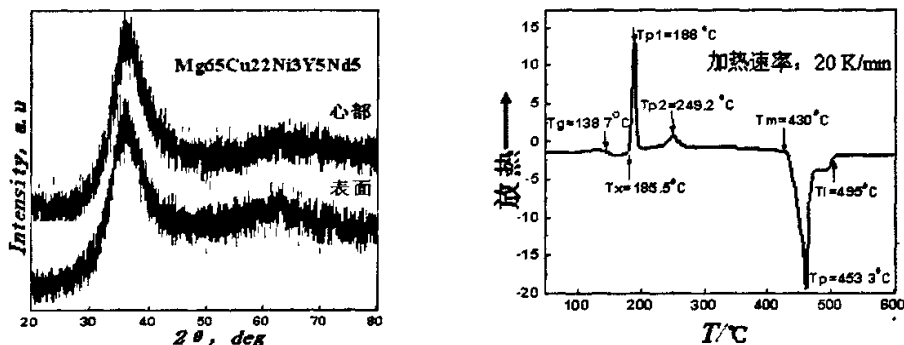


图 5.2 a) 铸态Mg<sub>65</sub>Cu<sub>22</sub>Ni<sub>3</sub>Y<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub>合金的X射线衍射图

b) 在晶化和熔化温度范围的连续加热DSC曲线(加热速率20 K/min)

Fig.5.2 a) XRD patterns of as-cast Mg<sub>65</sub>Cu<sub>22</sub>Ni<sub>3</sub>Y<sub>5</sub>Nd<sub>5</sub> alloys with thickness of 2mm b) DSC curves in the temperature ranges of crystallization and melting (heating rate of 20 K/min)

### 5.1.3 焊接工艺参数的确定

TLP扩散连接的工艺参数(加热温度、焊接压力、保温时间等)直接影响扩散焊能否顺利进行并形成完整的结合。加热温度是扩散焊工艺参数中最重要的参数, 不仅决定了试样表面的接触程度, 而且决定了第一阶段形成的孔隙大小和多少, 并影响这些空洞收缩消除的速度。在一定的温度范围内, 加热温度越高, 空洞收缩速度越快, 原子扩散速度越快, 所获得的接头强度越高。但当加热温度高于某一定值后, 加热温度再提高时, 接头质量提高不多, 反而有所下降<sup>[75]</sup>。

采用一定的压力可以使试样的表面通过塑性变形达到可靠接触, 产生贴合良好的接头。对于异种金属扩散焊, 采用较大的压力对减少或防止扩散孔洞有作用。由于压力对扩散的第二、三阶段的影响较小, 在固态扩散焊后期可将压力减小, 以减小工件变形<sup>[76]</sup>。

保温时间是真空扩散焊形成完整结合所必须的, 保温阶段只要产生所需的扩散就可以了。扩散时间太短, 接头达不到稳定、牢固的结合。但高温高压持续时间太长, 对接头质量提高没有多大作用, 反而会使母材的晶粒长大, 对可能形成脆性金属间化合物的接头, 还会增加金属间化合物层的生长<sup>[77]</sup>。

当加热速度过快时, 试样内部的温度场不均匀, 由于中间层和基体异种材料导

热系数的差异,使原子的扩散不能得到充分的进行,接头强度不高;但是加热速度太慢不仅影响生产效率,而且对进一步提高原子的扩散没有很大作用。冷却速度较低时,对扩散焊接头的强度影响不大,但是当冷却速度过高时,扩散焊接头的强度下降。快速冷却时,接头处还容易产生微裂纹<sup>[78]</sup>。

从以上的原则出发,根据镁合金钎焊及其他焊接方法,参考第五章的试验经验,本章试验中尝试以非晶态的 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_5Nd_5$ 合金为中间层,在一定的压力下、不同的焊接温度及保温时间以及空冷的工艺方法条件下经过多次试验,确定TLP扩散连接的下限参数为:加热温度 $400^{\circ}C$ 、压力 $0.5MPa$ ,保温时间 $15min$ 。

在多次试验的基础上,对工艺及参数进行调整,并进行多次工艺性试验,各次试验的工艺参数如表5.1所示。

表 5.1 AZ91D镁合金TLP扩散连接试验工艺参数

Table.5.1 The process parameter for AZ91D Mg alloy TLP diffuse join

基体	中间层	温度 ( $^{\circ}C$ )	压力 (MPa)	保温时间 (min)	工艺措施
AZ91D	$Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_5Nd_5$	400	05	15	非晶态钎料用砂纸将表面打磨干净,镁合金用钢丝刷打磨掉试件表面的氧化层,然后用酒精擦洗,消除掉表面油污、残屑等杂质,TLP扩散连接结束后,对接头进行微观组织成分的观察和分析,并进行力学性能拉伸试验
		420	0.5	15	
		450	0.5	15	
		480	0.5	15	
		500	0.5	15	
			0.3	5/10/15	
		520	0.1/0.2/0.3	5/10/15/25	
		540	0.1/0.2/0.3	5/10/15/25	
		560	0.1/0.2/0.3	5/10/15/25	

## 5.2 焊缝接头形貌分析

图5.3a为 $400^{\circ}C$ 条件下焊接接头的显微照片,由图可以看出虽然非晶态中间层与基体AZ91D连接的界面结合紧密,由于还未达到试验材料共晶点温度,所以此时中间层未完全出现液相,即该温度下的扩散焊近似于传统的固相扩散焊。由于在如此低的温度下,原子的扩散能力很低,而且扩散时间比较短,中间夹层金属与母材不能实现良好的扩散;同时由于压力也较小,试样表面没有形成有效的接触,使界面间存在着不连续接触或者空洞,焊接接头出现明显的分层现象,中间层与基体之间的接合面存在着一层明显的氧化膜,使后续的原子通过界面进行体扩散很困难,试样



之间没有形成有效的扩散结合。因此中间层和基体之间没有形成有效的扩散结合。在随后的试验中，逐渐提高了焊接温度。

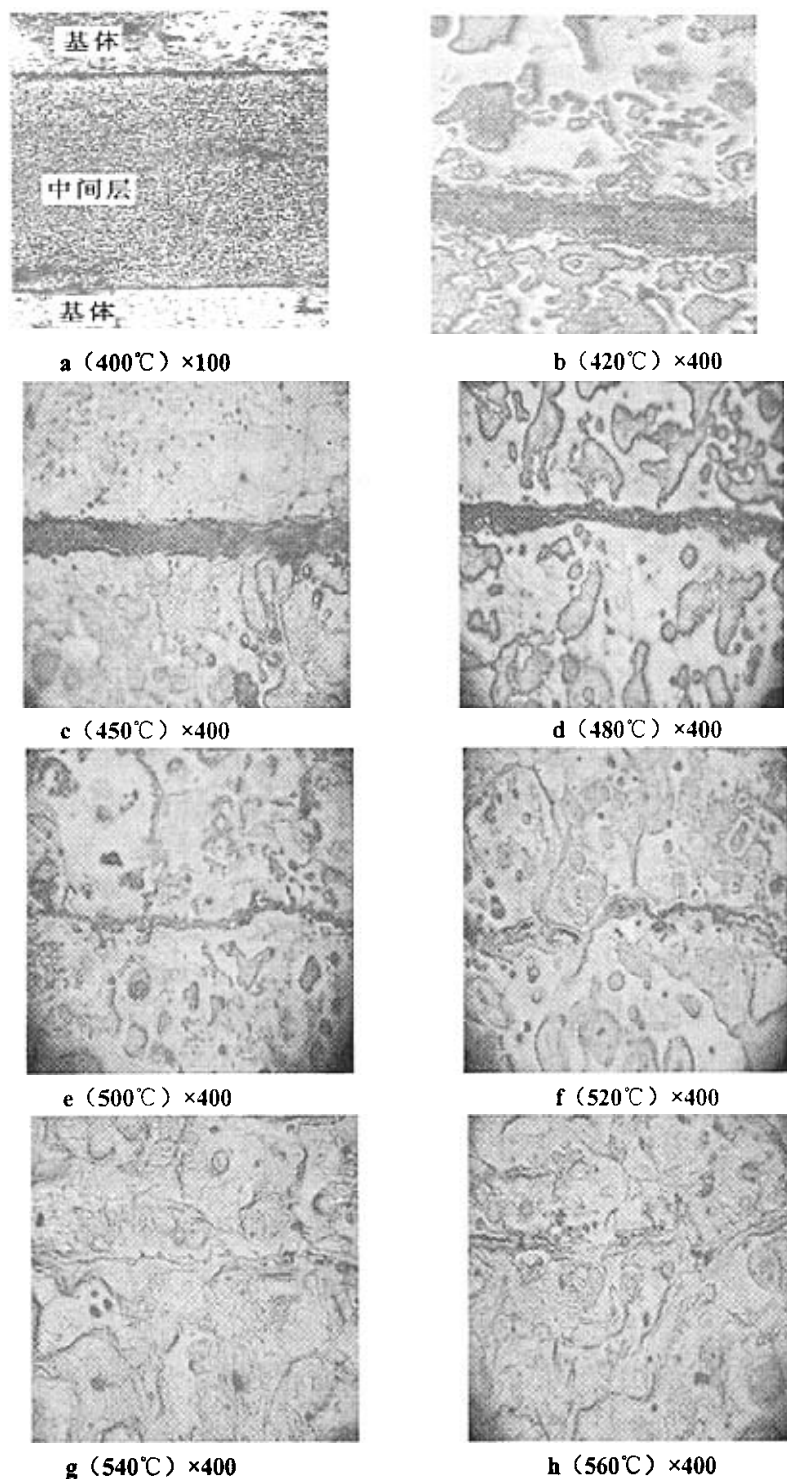


图5.3 焊接接头微观形貌  
Fig.5.3 Micro morphology of brazed joint

当在420℃和450℃（图5.3b和5.3c）试验条件进行焊接时，由于中间层与基体之间发生共晶反应，出现了中间液相。液相的出现，一方面改善了中间层与基体之间的接触，使固相/固相的直接接触转变为固相+液相/液相间的接触；另一方面，中间液相的流动性较好，填充了基体界面的微观孔洞；此外，也加速了原子的扩散能力。同样由于受到焊接温度的影响焊接接头同样没有产生有效的扩散结合，但结合状况较前次试验有了一定程度的改善。将试样沿结合面破坏后发现，焊缝较400℃条件下宽度已经大大减小，结合界面处已经存在了一定程度的扩散结合。在480℃（图5.3d）试验时，将试样抛光腐蚀后发现，原子已经具有足够的扩散能力穿越界面形成扩散结合。但是由于保温时间短，扩散时间不充分，未能形成良好的结合，在两个界面处存在着大范围的结合痕迹，但是结合情况还比较差。

随着焊接温度的升高，在500℃时，与前面几个焊接试样形貌相比，焊缝宽度进一步降低，焊缝由平直化变为凸凹曲折，同时可以清楚的看到中间层呈树枝状向两侧的基体生长，说明该温度下的液相中间层以基体相界作为短路通道向母材扩散，液态钎料与母材之间存在着激烈的元素互扩散行为；在此温度下母材开始软化，在焊接压力作用下，基体发生了一定程度的塑性变形，试样表面充分接触，形成较小的空洞，为后续阶段原子的扩散提供有利环境，从而改善界面的结合状况。有关中间层和基体界面出现浮凸，大桥修、高濂诚次等<sup>[53]</sup>在试验中也观察到了相同的现象。目前人们所接受的观点是试验过程中随着温度的升高基体发生相变，相变过程中新相与母相界面上的滑移和晶粒的相对转动。它反映了塑性变形机制与温度条件有关；且金属变形和流动遵循最小阻力定律。分析认为，在TLP工艺的相变过程中存在：(1)已接触界面处在压力作用下沿相界滑移的超塑性变形；(2)残留中间层、母材内新相与母相的硬度与屈服极限不同，则各自的变形量不均匀，出现一定程度的相互嵌合；(3)间隙较大处自由表面的凹凸化。这三方面因素都会使附着在母材上的厚度极薄的中间层将随母材内部相变应力及外加应力的共同作用，在同母材一起协同变形的同时出现了起伏<sup>[79]</sup>。焊缝几何特征对接头性能、夹杂物分布、元素扩散都有一定的影响。焊后得到的起伏状界面比获得的平直界面具有更大的金属-金属间接触面积，增加了接头内部的承载面积，有利于提高接头性能；同时波浪状界面也增加了扩散通道的总面积，再加之晶界(很短的高温停留时间及母材循环重结晶共同作用产生的晶粒细化)及相界的短路扩散作用，均能促进扩散，有利于缩短液相扩散到预定浓度的时间，从而减少脆性相所占比例，为获得合格接头做出了各自相应的贡献。

为了减小高温条件下基体的变形，在520℃、540℃、560℃焊接温度的条件把焊接压力降低为0.3MPa，保温时间为15min，焊接接头的显微组织照片如图5.3f、g、h所示，与上面其他几幅显微组织照片相比，虽然焊接压力从0.5MPa降到0.3MPa，但

是焊缝宽度进一步降低,焊缝形貌依然为弯曲状,说明当温度超过500℃时,镁合金的高温蠕变性能大大降低,即使在较小的应力作用下也会发生较大的塑性变形。

### 5.3 连接接头的形成过程

迄今为止,TLP连接接头形成过程主要从模型角度描述,但预测值与试验值之间存在较大误差,分析认为这误差主要来源于对实际连接过程的简化及引用数据的精确性。改进模型是减小误差至关重要的一个方面。相比之下,试验研究更具有实践指导意义。然而,试验研究TLP连接接头形成过程很少被人们关注,特别是应用非晶态合金为中间层的TLP扩散连接在接头形成过程中行为。因此,本节用2mm厚的 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_5Nd_5$ 非晶态合金作为中间层TLP连接AZ91D镁合金为研究对象,利用试验研究探讨其接头形成过程,其目的旨在丰富焊接理论,并为改善其接头组织与力学性能提供必要的依据。下面是以Tuah-Poku<sup>[80-81]</sup>等人提出的四阶段方法(塑性变形和固相扩散阶段、中间层及母材溶解阶段、等温凝固阶段、接头均匀化阶段)来分析TLP扩散连接过程。

#### 5.3.1 塑性变形和固相扩散阶段

TLP连接开始时,母材和中间层都呈固态,如图4.1所示,随着温度的升高由于温度和一定压力的存在,中间层与母材在界面接触处产生塑性变形,使接头充分接触。图5.3a为400℃条件下焊接接头显微结构。加热前,非晶态中间层合金的厚度为2mm。当温度从300℃升高至400℃并保温15min后,接头只有轻微溶解的迹象,中间层和基体之间只有一层很薄的氧化膜,但中间层合金的厚度减至300μm,这意味着在该阶段接头发生了明显的塑性变形;由于此时未达到试验材料共晶点温度,所以此时中间层未完全出现液相,即该温度下的扩散焊近似于传统的固相扩散焊。

随着溶质原了在浓度梯度的作用下向母材中扩散,当母材和中间层的接触表面上溶质原子的质量浓度达到 $C_{BL}$ 时,出现液相;当原始中间层中心线位置上的固相完全溶解,溶质原了的质量浓度达到 $C_{BL}$ 时,阶段1结束。中间层熔化阶段主要是由于溶质原了在固相和液相中的扩散所控制,从表象上看,中间层熔化阶段的过程是液相向母材和中间层两种固体迁移的过程。

Tuah-Poku<sup>[80-81]</sup>等人,建立了中间层熔化阶段完成时间与中间层厚度、溶质原了在液相中的扩散系等的关系:

$$t_1 = W_0^2 / 16k_1^2 D_L \quad (5-1)$$

其中, $W_0$ 为原始中间层平均厚度, $k_1$ 为连接温度 $T_B$ 时由相应相图给定的常数, $D_L$ 为溶质原了在液相中的扩散速率。

Liu<sup>[82]</sup>等人建立了液相中间层前沿向中间层和母材两方面迁移的解析模型,提出了中间层熔化阶段比较准确的结束时间 $t_1$ ,即:

$$t_1 = W_0^2 / 4(G^\beta_1)^2 D_L \quad (5-2)$$

其中 $G^\beta_1$ 为液固界面向中间层迁移速率常数。

由此可知,中间层熔化阶段完成时间主要与中间层厚度、溶质原了<sup>①</sup>在液相中的扩散系数以及和相图有关的常数有关系。Liu和Tuah-Poku所得出的中间层熔化完成时间公式计算结果相似,完成时间均为秒级。

从微观角度考虑,中间层和母材表面是凹凸不平的,试样装配时中间层与母材的接触为点接触。待连接试样承受一定作用力情况下,界面接触点承受更高的应力。待连接材料的屈服强度随温度上升而降低,当承受压力高于材料屈服强度时,接头将产生塑性变形。焊接保温温度上升到480℃时,虽然作用于待连接试样的压力没有变化,但由于该条件下的中间层基本上处于液相状态,材料屈服强度降低,接头发生塑性变形,中间层与基材接触的紧密程度随之增强、接触面积随之增大。此时的保温温度超过了共晶温度,接触界面处发生溶解现象,从而形成两部分液态共晶体。由于基体合金与中间层合金的成分不同而产生一定的Al、Mg、Zn元素通过晶界与液相的中间层合金中的某些元素之间发生共晶反应,液相的中间层中原子与母材合金中原子发生了互扩散。

### 5.3.2 中间层及母材溶解阶段

该阶段实际上主要是液相向母材固体中迁移的过程,由于阶段2结束时溶质原子的质量浓度分布比较复杂,因此至今阶段2没有明确的解析解。Tuah-Poku等人认为阶段2中液固界面的迁移控制公式具有下述形式:

$$Y_2 = K_2 \sqrt{4D_L t} \quad (5-3)$$

阶段2最重要的控制参数为液相层的最大宽度,通过质量守恒定律,液相层的最大半宽度 $W_{\max}$ 可以由原始中间层半厚 $W_0$ 来表示:

$$W_{\max} = W_0 * \left[ 1 + \frac{C_B - C_{al}}{C_{al}} * \frac{\rho_B}{\rho_A} \right] \quad (5-4)$$

其中: $W_0$ 为原始中间层的半厚度, $\rho_B, \rho_A$ 分别是材料A和B的密度, $C_{al}$ 是质量分数。

温度继续提高,中间层与母材接触面积不断增大、接触紧密程度不断增强,母材AZ91D合金和中间层 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_5Nd_5$ 合金原子间的互扩散随之提高。形成液相的中间层在压力作用下迅速填充中间层与母材之间存在的空隙,使中间层与母材完全接触。温度达到500℃时,中间层与母材之间的液相区已明显可见(图5.4)。

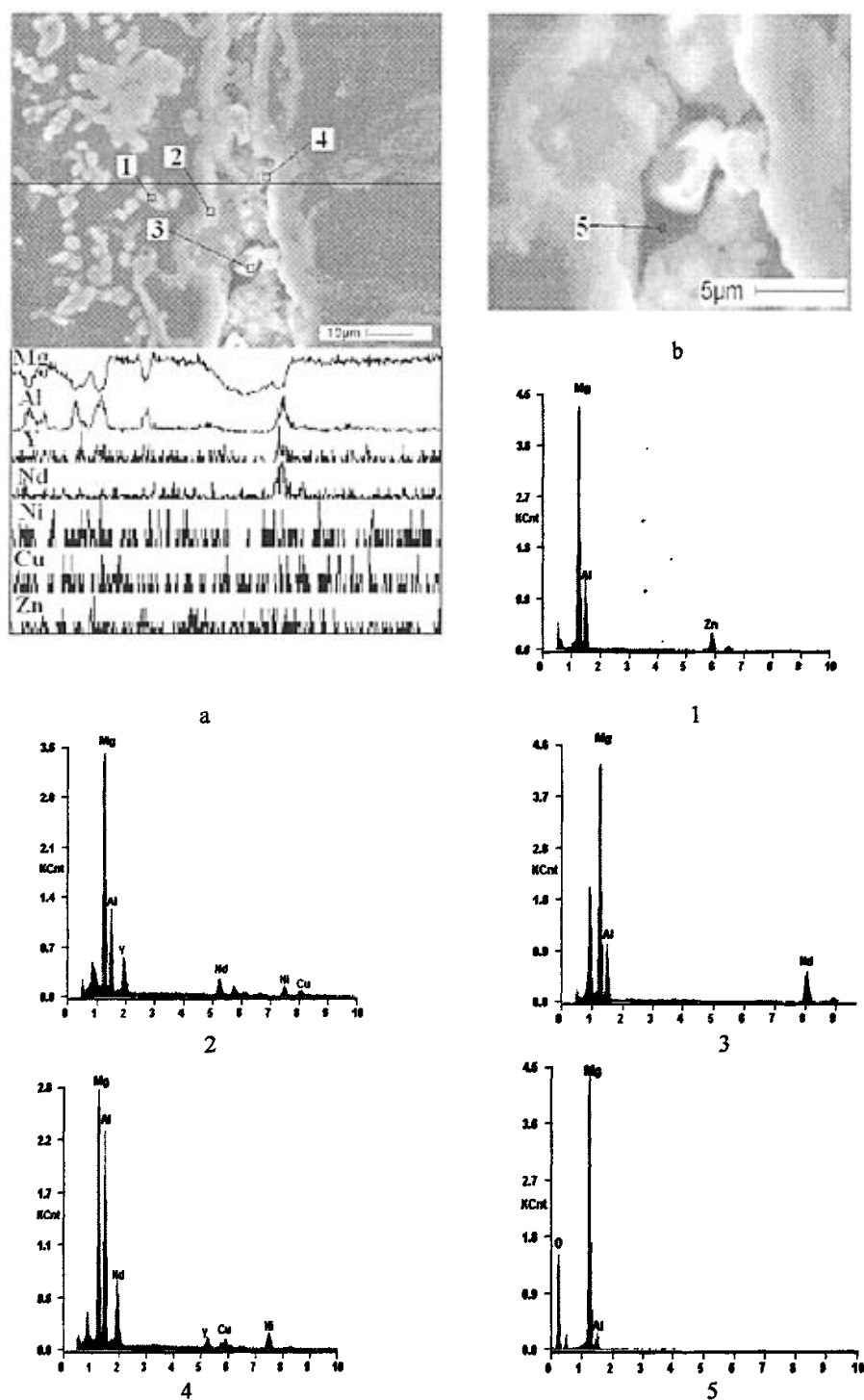


图5.4 接头显微结构、合金元素的能谱线扫描及能谱点分析

(500℃, 15min、空冷, 0.3MPa)

Fig.5.4 Microstructure and alloy elements EDX analyses and EDS analysis of joint bonded at 500℃, for 15min by air quenching(0.3MPa )

从图5.4可见,焊接接头基本上由三个区域组成:母材上靠近界面的扩散区、焊缝界面区和焊缝中心区。扩散区组织是中间层合金组分向母材扩散形成的。接头性能主要取决于界面区的组织。焊接接头主要由Mg、Al、Nd、Y等元素构成,Al元素为中间层的第二主组元,且固态Al向液态中间层中的溶解快于液态中间层中的元素向固态母材中的扩散。浓度的巨幅变化及浓度梯度趋向均匀说明了中间层与母材间的相互作用(溶解与扩散)得以顺利发生。这从另一个侧面也反映了界面上的氧化物未能形成接合障碍(如影响润湿或阻碍扩散),即尽管未用任何钎剂,氧化膜也能在母材溶解过程中被以某种方式破碎,从而使界面接合良好。从焊缝元素的线分析曲线可以看出,镁元素的含量在靠近界面的过程中急剧下降的,在界面处回升幅度较小,在焊缝中镁元素主要以 $\alpha$ -Mg相的形式存在,母材中镁的含量与焊缝中的含量相差较大,说明此时镁元素向焊缝中扩散较少。由Al的含量分析曲线知,基体中的Al元素向焊缝发生了溶解,在垂直焊缝方向的边界区域内出现了明显的上升,即焊缝边界区域内出现了富Al区,而在基体靠近界面区内出现了Al的含量减少的现象。在AZ91D合金中,Al元素主要以 $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>的形式沉淀析出于晶界,由于晶界处扩散激活能低,是扩散的短路通道,所以在焊接过程中Al原子沿晶界向中间层的液态合金中扩散,但由于此时温度较低,扩散时间较短,Al未能均匀扩散到液态的中间合金中,而是在焊缝边界发生了偏聚。而对于Zn、Y、Cu、Ni这几种元素,除了Nd元素大部分偏聚于焊缝接合面、少量扩散到基体中,Zn、Y、Cu、Ni元素沿垂直焊缝方向分布均匀,没有发生偏聚现象。

将放大倍数提高至约2000倍,对焊缝内部的“黑色斑块”进行观察,结果见图5.4b,为澄清图中块状黑斑属于实心夹杂还是空洞,采用二次电子能谱点分析,结果见图5.4E。分析结果表明,黑斑中的主要元素由Mg、O、Al构成,这说明,电镜下所观察到的黑斑并非实心夹杂,而为空洞,同时成分线扫描曲线梯度在黑斑处未发生巨变,反应了黑斑也不可能是化合物相。至此,该缺陷特点可概括如下:从空洞位置看,并不在母材与中间层的界面上,不一定在焊缝宽度较大处,也不一定在焊缝中心处,而存在于离开界面有一定距离的残留中间层内部;从其形状看,近似呈柱形;直径大小为2.5 $\mu$ m左右(因放2000倍左右方可看到),尺寸小于粒径。

### 5.3.3 等温凝固阶段

阶段3等温凝固过程中,液相中的溶质原子继续向母材中扩散,随着液相中的溶质原子质量浓度的降低,当小于 $C_{\alpha L}$ 时,液固界面处液相向固相转化,液固界面向前

推进, 剩余的液相随凝固过程的进行而逐渐减少; 当中心线位置上液相消失时, 等温结晶过程结束。该阶段中溶质原子的扩散主要受固相扩散速度主导。对于TLP连接的等温凝固阶段的扩散机制, 不同的研究者提出了各种的理论模型, 来模拟等温凝固过程的实际情况。

MacDonald和Eagar<sup>[83]</sup>在移动界面方法的基础上, 重点分析了等温凝固过程的动力学, 认为在阶段3任意时刻, 接头区域中溶质原子的质量浓度分布如图5.5所示, 任意时刻溶质原子的质量浓度分布作为连接时间的函数如下式所示:

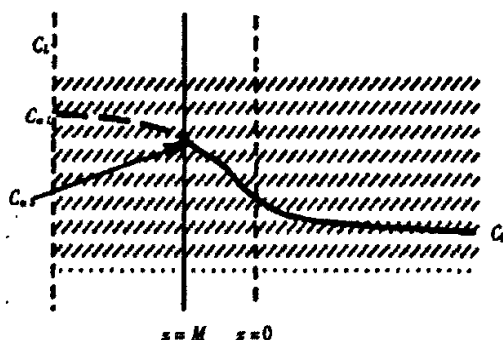


图 5.5 等温凝固过程中 $t$ 时刻的条件 ( $t_b = t$ )

Fig.5.5 The condition in isothermal concreting process at  $t_b = t$

$$C = C_x + \sqrt{\pi} \beta \exp(\beta^2) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad (5-5)$$

其中:  $a$ 为与A、B两种材料及连接温度有关的常数,  $x$ 为到原始液固界面的距离,  $C_x$ 为距离原始液固界面的溶质原子质量浓度。

当中间层合金完全熔化后, 液相中溶质原子浓度存在着从液相中央到固液边界正的浓度梯度, 因而促使液相中的原子继续向固液边界扩散, 促成基体与液相界面接触处的溶解。使得液相中溶质原子平均浓度含量不断降低, 当液相与熔化边缘的固相成分达到平衡时, 液相层达到了最大宽度。此时由于液相和固相之间还存在元素间正的浓度梯度, 促使固液边界处的合金元素继续向母材扩散, 同时基体中的元素也向液相的中间合金中扩散, 随着液固边界处各合金元素浓度梯度的逐渐变小, 各元素浓度小于固相线浓度时, 开始发生等温凝固现象, 使得液固界面向液相中推进。

连接温度 $540^{\circ}\text{C}$ 、压力 $0.3\text{MPa}$ 、保温时间为 $15\text{min}$ 时接头的典型显微结构如图5.6所示。由图可以看出, 其接头存在两个区域: 等温凝固区 I 区和冷却凝固区 II 区, 且镁元素偏析于接头的中心线附近。等温凝固区是由等温凝固形成的; 冷却凝固区(液相区)是由未发生等温凝固的液相在空冷条件下形成的。靠近母材的区域为等温凝固区, 主要由块状的Mg、Al元素与Cu、Ni、Y、Nd元素形成的共晶体构成,  $\alpha\text{-Mg}$ 多为

粗大晶粒，凝固形成的共晶体颗粒较小且多分布于晶界。位于接头中心附近的区域为冷却凝固区，主要由 $\alpha$ -Mg, Al-Cu, Mg-Cu及Mg-Ni共晶组织构成， $\alpha$ -Mg的含量高于等温凝固区。

在一定的连接温度下液相区达到最大宽度后，进一步延长保温时间，中间合金元素与基体中的Al、Zn继续相互扩散，Al原子不断进入液相，Cu、Ni、Y、Nd原子不断进入母材，紧邻母材的液相含量下降，其熔点升高，发生等温凝固，且受控于合金元素在固相母材的扩散速度。等温凝固时， $\alpha$ -Mg晶粒依附于母材晶粒现成表面生长，共晶组织与固/液界面的相互作用影响增强相分布。母材现成表面作为 $\alpha$ -Mg晶粒的“基底”所需能量低，且晶体结构及晶格常数也与其一致。由试验结果知，固/液界面为非平面，基底面积越大， $\alpha$ -Mg晶粒越易长大。故等温凝固区 $\alpha$ -Mg多为粗大晶粒。共晶体颗粒与固/液界面的相互作用或是捕获、或是推移。若共晶体颗粒被固/液界面捕获，增强相颗粒在凝固组织中分布均匀；若共晶体颗粒被固/液界面推移，增强相颗粒被推至最后凝固的区域，形成如图5.6所示垂直于焊缝方向生长的片状共晶组织。

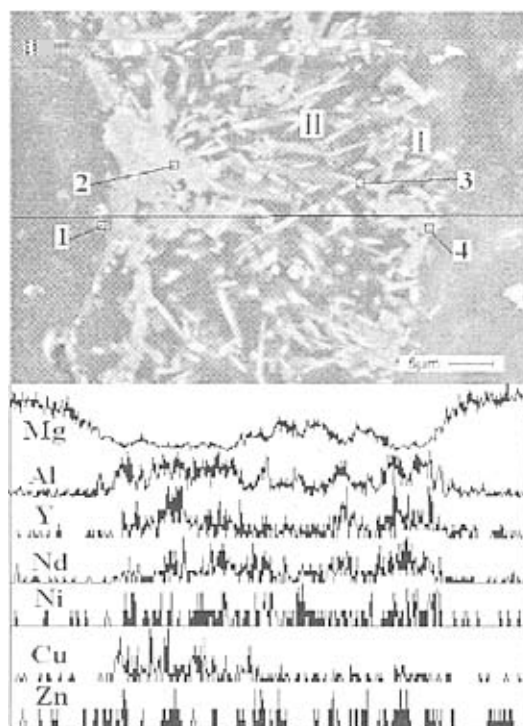


图5.6 接头显微结构、合金元素的能谱线扫描分析（540℃，15min、空冷，0.3MPa）

Fig.5.6 Microstructure and alloy elements EDX analyses of joint bonded at 540℃, for 15min by air quenching(0.3MPa)



## 5.3.4 接头均匀化阶段

均匀化过程中,溶质原子继续向母材中扩散,使得接头中心线上的尖峰质量浓度要降低到要求的水平,该阶段主要受溶质原子的固相扩散速度控制。该过程纯粹是溶质原子在固体中扩散的问题,但是由于该阶段初始条件由等温凝固结束时的质量浓度分布来定义,而阶段3结束时溶质原子的质量浓度分布比较复杂。理论上来说,等温凝固结束后,连接已基本上完成,但是由于连接区域内中间层合金原子的浓度较高,对结构完整性不利,因此继续保温,中间层合金原子进一步扩散,则开始均匀化过程,此时扩散速度为固态扩散,凝固部分浓度从图4.1中的d向e转化,当达到均一化浓度 $C_f$ (图4.1f),均匀化过程结束。

均匀化过程中,溶质原子继续向母材中扩散,使得接头中心线上的尖峰质量浓度要降低到要求的水平,该阶段主要受溶质原子的固相扩散速度控制。等温凝固完成以后,此时焊缝接头中各成分点各元素的平均原子百分比含量如表5.2所示。对比540℃和560℃焊缝中各分点各种元素的百分含量和接头组织形貌不难发现,进一步提高焊接温度(560℃),接头中心片状组织中Mg的含量有较大的提高,其他元素含量均有不同程度的下降,Cu、Y元素下降幅度较大,使接头成分趋于均匀。在该阶段,接头组织主要为Mg、Al与Cu、Ni、Y、Nd形成的共晶组织构成,且该组织主要偏聚于接头中心。与540℃条件下的焊接接头组织相比,560℃条件下的接头组织中的片状共晶体逐渐像树枝一样发权生长,有从单一的孤立的片状组织向树枝晶生长的趋势,最终形成网状组织。

由于在固相中溶质原子的扩散速度较慢,因而造成该阶段完成时间较长,在实际工程中,一般等温凝固结束后,连接过程已经基本完成。因此,在研究中可能还没有发生接头的均匀化。

表5.2 接头特征点各元素的原子分数

Tab.5.2 Atom fractions of every element at characteristic point of joint bonded

成分点	图6.6 (540℃, 15min、空冷, 0.3MPa)							图6.7 (560℃, 15min、空冷, 0.3MPa)						
	Mg	Al	Zn	Cu	Ni	Y	Nd	Mg	Al	Zn	Cu	Ni	Y	Nd
	At%	At%	At%	At%	At%	At%	At%	At%	At%	At%	At%	At%	At%	At%
1	66.3	23.4	0.77	3.79	0.77	2.77	1.92	38.4	44.7	0.31	2.91	1.92	3.22	1.83
2	46.5	35.7	0.62	6.25	1.62	5.96	3.5	40.5	31.9	0.94	9.81	6.1	2.71	8.07
3	39.4	40.9	0.26	6.4	3.65	4.84	4.55	40.7	41.2	0.19	4.50	2.35	4.25	6.81
4	63.1	28.3	0.93	1.02	2.87	2.25	1.56	68.4	22.7	0.63	0.8	0.36	2.51	1.11

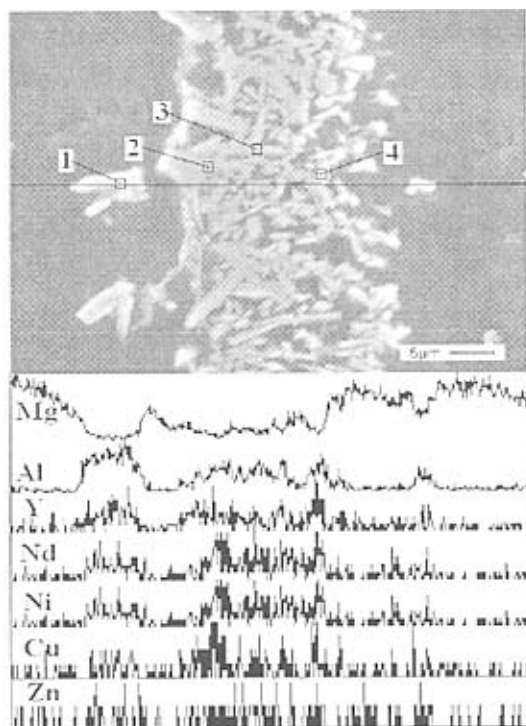


图5.7 接头显微结构、合金元素的能谱线扫描分析 (560℃, 15min、空冷, 0.3MPa)

Fig5.7 Microstructure and alloy elements EDX analyses of joint bonded at 560℃, for 15min by air quenching(0.3MPa )

#### 5.4 固/液界面特点

在一定的温度下进行保温时, TLP接头内的液态中间层的凝固过程是恒温下液/固界面不断由母材侧向焊缝中心的推进过程, 即典型的等温、等压凝固过程, 在凝固界面及焊缝/母材界面存在着物质的传输、转移, 但液态钎料的凝固过程有其特殊性和复杂性。此时焊缝接头区域主要产生两个相对进行的过程, 即液态中间层组元向母材的扩散和固态被焊母材向液态中间层的溶解。由于焊缝内液态钎料熔体的量较少, 在界面区域将发生强烈的扩散和溶解过程。首先是母材在界面处向液态中间层中溶解, 同时中间层中易于母材中的Al、Mg元素形成共晶体的Cu、Ni、Y、Nd元素向母材扩散, 使母材与焊缝界面处处于半熔化状态, 界面处一些凸缘成为了非均质形核的核心, 又由于在界面处温度梯度很大, 结晶速度却很小 (趋近于零), 成分过冷很难形成, 等温凝固在界面接头处发生。凝固组织沿最大热流方向低速平面生长, 形成了垂直母材生长的柱状晶, 凝固界面逐渐向焊缝中心移动。在柱状晶前沿, 焊缝成分发生了巨大变化, 出现了贫Al和富Mg、Cu的微区, 在液态中间层中析出了 $\alpha$ -Mg和亚稳的Al-Cu、

Mg—Cu、Al—Cu—Mg等共晶及化合物晶粒，并不断的形核和长大。

由图5.4、图5.6、图5.7、图5.8可以看出，在接头形成过程中固/液界面为非平面，且随温度升高非平面固/液界面越显著，这是由于中间层合金中的原子沿大角度晶界快速扩散的结果。晶粒内部的原子是按一定规律整齐排列的。晶界是不同晶粒相互接触的界面，按两个晶粒之间夹角的大小可分成小角度晶界和大角度晶界。小角度晶界是相邻两个晶粒的原子排列错合的角度很小，约 $2^{\circ}$ ~ $3^{\circ}$ ；而大角度晶界上质点的排列已接近无序状态。溶质原子在大角度晶界上的扩散激活能小于体扩散时所需的扩散激活能。因此，中间层原子沿大角度晶界渗入深度大，使固/液界面形态为非平面<sup>[84]</sup>。

## 5.5 连接工艺参数对接头组织结构的影响

### 5.5.1 连接温度对接头组织的影响

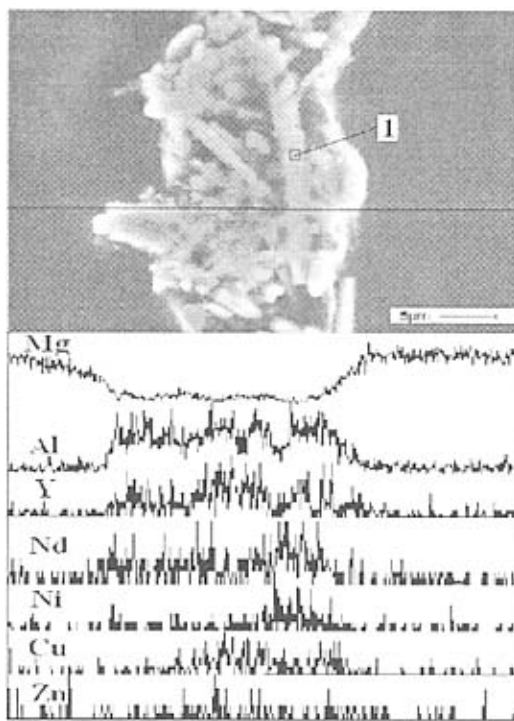


图5.8 接头显微结构、合金元素的能谱线扫描分析（520℃，15min、空冷，0.3MPa）

Fig.5.8 Microstructure and alloy elements EDX analyses of joint bonded at 520℃, for 15min by air quenching(0.3MPa )

连接温度是瞬时液相扩散连接工艺参数中最重要的工艺参数，它不仅决定了接头处的冶金反应和扩散程度，而且决定了第一阶段形成的孔隙大小和多少，并影响这些孔洞收缩消除的速度。一般情况下，焊接温度应在不影响母材性能的条件下尽

可能提高,这有利于等温凝固过程及接头均匀化过程的进行。在共晶温度以上的一定温度范围内,温度高低决定连接过程中液相在连接区内的停留时间、孔洞收缩率、原子扩散程度以及接头连接强度。一般来说,在一定的温度范围内,接头连接质量和接头力学性能都会随连接温度的增加而提高。

为了考察连接温度对接头组织结构的影响,实验中采用了四种连接温度(500℃, 520℃, 540℃和560℃),连接保温时间均为15min,空冷,连接中间夹层都为2mm厚的非晶态 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_5Nd_5$ 合金。

从整体的连接效果来看,即使在连接温度只有500℃时,连接都能很好的完成,如图5.4a。但通过比较500℃, 520℃, 540℃和560℃的焊接试样电镜照片可以看出,随连接温度的升高焊缝区残留层的组织发生了块状(500℃)→短棒状(520℃)→针状(540℃和560℃)转变过程。经扫描电镜能谱分析确认,焊缝残留中间层特征组织各元素含量如下表所示。

表5.3 接头特征点各元素的原子分数

Tab5.3 Atom fractions of every element at characteristic point of joint bonded

温度 (℃)	成分点	Mg At%	Al At%	Zn At%	Cu At%	Ni At%	Y At%	Nd At%
500	3 (图5.4a)	55.3	28.8	0.26	4.56	2.12	3.42	5.54
520	1 (图6.8)	52.7	33.41	0.24	5.94	1.81	2.37	3.53
540	3 (图6.6)	39.4	40.9	0.26	6.4	3.65	4.84	4.55
560	3 (图6.7)	40.7	41.2	0.19	4.50	2.35	4.25	6.81

分析表5.3可知,随着温度升高,焊缝残留中间层中的元素Mg呈下降趋势,元素Al上升,元素Zn含量基本没有变化,其它各元素变化量也不大,如图5.9所示。

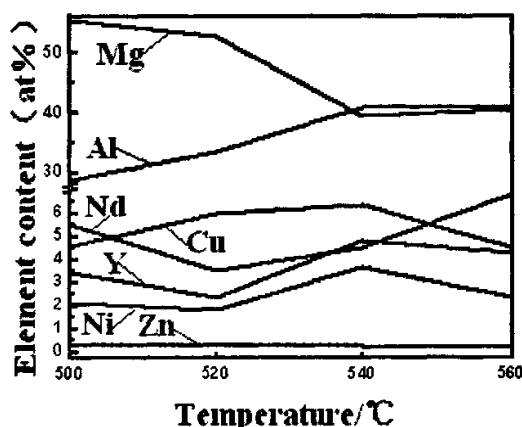


图 5.9 温度与元素含量的关系

Fig.5.9 Relationships between temperature and element content

在TLP焊接过程中,接头区域主要产生两个相对进行的过程,即液态中间层组元向母材的扩散和固态被焊母材向液态中间层的溶解。由于焊缝内液态中间层熔体的量较少,在界面区域将发生强烈的扩散和溶解过程。首先是母材在界面处向液态中间层中溶解,同时中间合金中的低熔点元素向母材扩散,使母材与焊缝界面处处于半熔化状态,界面处一些凸缘成为了非均质形核的核心,又由于在界面处温度梯度很大,结晶速度却很小(趋近于零),成分过冷很难形成,等温凝固在界面接头处发生。凝固组织沿最大热流方向低速平面生长,形成了垂直母材生长的柱状晶,凝固界面逐渐向焊缝中心移动。在柱状晶前沿,焊缝成分发生了巨大变化,出现了贫Cu、Ni、Y、Nd和富Mg、Al的微区,在液态合金中钎料中析出了复杂的金属间化合物,并不断的形核和长大。

本研究通过中间层液相与母材之间的相互扩散提高液相的熔点实现中间层的等温凝固。如果连接温度和各组元共晶温度差距不大时,液相在中间层中的停留时间有限,甚至是在非常短的时间内就能完成凝固形成连接接头。因此,在不同的连接温度下即便我们选择的连接保温时间都是15分钟,液相在连接区内的停留时间肯定也是不一样的。一般说来,随连接温度的升高,液相在中间层中的停留时间增加,液相中的各元素向母材扩散就越充分,同时母材中的Al元素向中间层合金中偏聚的量也越多,相互间的反应也就更加完全。这就很好的解释了为什么随连接温度的升高连接区内元素Al的含量会逐渐增加。在保温时间内,等温凝固过程不能完成,则将在接头的冷却过程中继续进行,这样,被推向焊缝中心的组元(液态)将在冷却过程中凝固,并以化合物的形式存在于焊缝中心区域,在焊缝中心形成了复杂的Cu、Ni、Y、Nd、Mg、Al金属间化合物和 $\alpha$ -Mg相共存的混合组织。

### 5.5.2 保温时间对接头组织的影响

保温时间是影响TLP接头性能的另一重要因素。TLP焊接工艺中,保温的主要目的是使中间层充分扩散,从而实现接头组织及成分的均匀化,随着保温时间的增加,接头成份和组织逐步均匀化,残余中间层逐渐减少,接头强度随之增加。但伴随着保温时间的延长,金属间化合物的生成量也不断增多。过多的金属间化合物会导致接头的脆性化,因此连接的保温时间也不宜过长。同时过长的保温时间也可能导致母材组织恶化,从而降低接头性能。因此,选择合适的保温时间是确定TLP焊接工艺的一个重要部分。

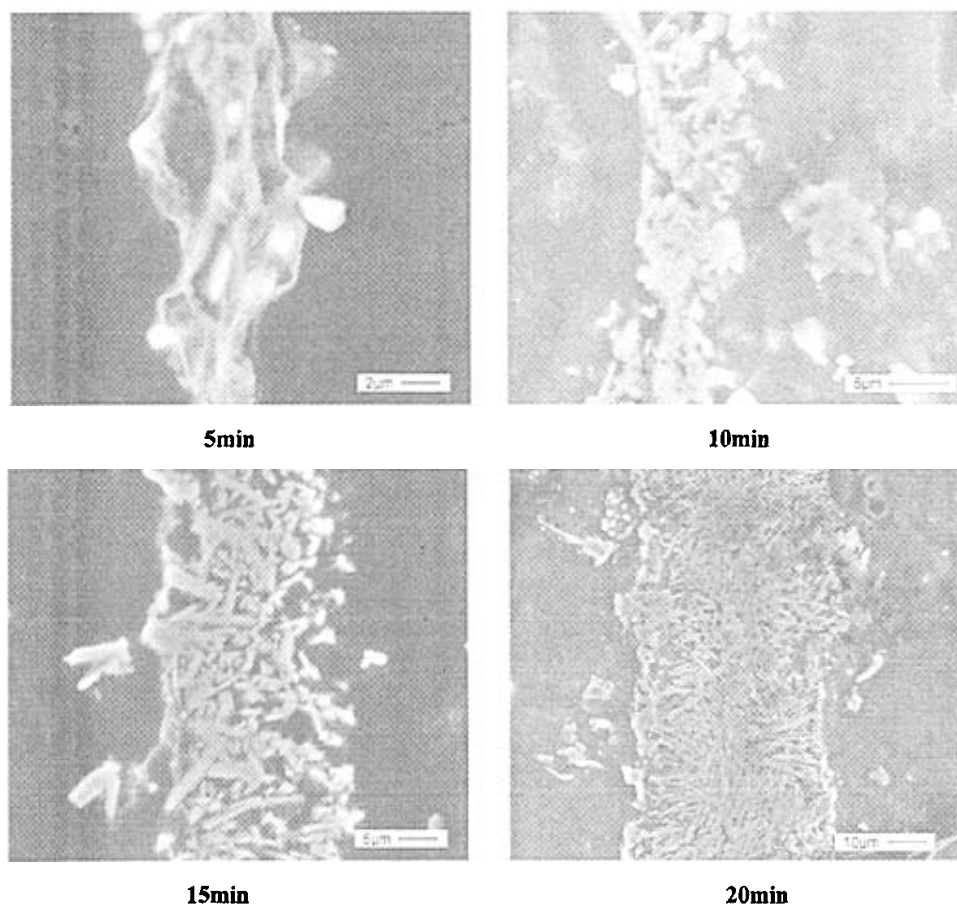


图 5.10 不同保温时间的焊接接头形貌 (560℃, 5/10/15/25min、空冷, 0.3MPa)

Fig.5.10 Micro morphology of brazed joint for different bonding time at 560℃  
(5/10/15/25min、air-cooling, 0.3MPa)

从整体的连接效果来看,即使在保温时间只有5分钟时,连接都能很好的完成,界面凸起处氧化膜已经部分破碎,基体与液态中间层直接接触,液态中间层与基体中的Al元素形成共晶液相,优先沿着氧化膜/基体处的界面扩散。随着共晶液相的不断增多和向界面的继续扩散,在表面张力和界面张力的作用下,氧化膜被拱起,逐渐与母材分离,呈片状平直的漂浮于液态中间层中。随后片状平直的氧化膜在液相中局部发生弯曲破碎,随着时间的延长,氧化膜与母材分离增多,氧化膜自身破碎球化也越来越多,最终氧化膜完全破碎、分散。图5.10反映了焊接时间对氧化膜破碎程度的影响。同时,在焊接压力作用下,氧化膜也破碎球化,空洞变小。通过观察、比较560℃条件下不同焊接保温时间的焊接接头组织形貌还能够发现,连接温度不同时连接区内的组织结构亦有所变化;当保温时间延长,连接区内组织的变化规律同在相同保温时间条件下随温度升高的焊缝组织变化规律基本相同,其变化都为块状

(5min)—短棒状(10min)—针状(15min/25min)。连接区内的共晶组织逐渐长大,金属间化合物的含量也不断增多,金属间化合物组织不再是杂乱无章的分布在连接区而是垂直于焊缝方向生长。各种化合物相的形态与位向对接头性能的影响也是不容忽视的因素,化合物相的形态有片状,块状或微粒状,存在位向对接头性能的影响已有人研究过,如上野泰弘等指出:当焊后脆性相与接合面垂直(即与承载方向平行)时,其对接头性能的影响要小一些,如果脆性相的形态分布位向均处于有利结果,则等温凝固的时间控制可以放松一些,有利于提高效率,并有利于防止母材晶粒过度长大<sup>[85]</sup>。总体来讲,接头组织的均匀化有利于消除接头内空隙、提高接头的连接质量,过多的金属间化合物会导致接头的脆性化,连接的保温时间过长金属间化合物过分长大,可能致使接头脆性化,降低接头的力学性能,因此保温时间也并不是越长越好。观察图5.10还可以发现,随保温时间的延长焊缝宽度逐渐增加,这主要是在焊接过程中由于液相中存在着从中心线到固液边界的溶质原子的正的质量浓度梯度,导致液相中溶质原子不断地向液固边界扩散,使母材溶解,时间越长,液相层的宽度越大,随着液相中溶质原子质量浓度不断降低,当液相与熔化边缘的固相成分达到平衡时,液相层达到了最大宽度,因此在相同温度下焊接保温时间越长焊缝越宽。

## 5.6 焊接工艺参数对接头性能的影响

试验后对接头进行了拉伸试验,试样几何尺寸如图5.11所示,最终所得的接头强度为3个焊接试样拉伸结果的平均值。

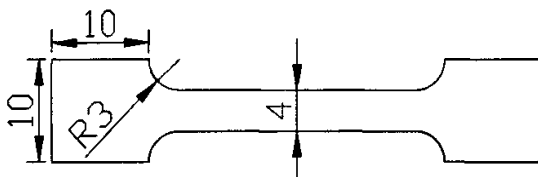


图5.11 TLP扩散连接接头拉伸试样几何尺寸

Fig.5.11 Geometry size of tensile specimen of welded joint

影响TLP焊接接头性能的主要工艺参数有连接温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 、保温时间 $t(\text{min})$ 预压力。

### 5.6.1 连接温度对接头强度的影响

温度是影响TLP连接工艺的主要因素。它不仅决定了接头处的冶金反应和扩散程度,而且决定了第一阶段形成的孔隙大小和多少,并影响这些孔洞收缩消除的速度。在共晶温度以上的一定温度范围内,温度高低决定了连接过程中液相在连接区内的

停留时间、孔洞收缩率、原子扩散程度以及接头连接强度。一般来说,在一定的温度范围内,接头连接质量和接头力学性能都会随连接温度的增加而提高。

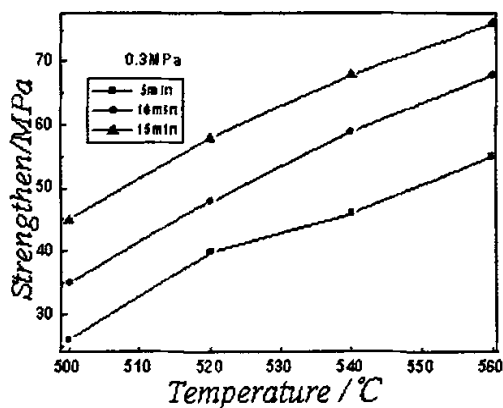


图5.12 温度对接头强度的影响

Fig.5.12 The effect of temperature on brazing strength

为了考察连接温度对接头组织结构的影响,实验对四种连接温(500℃, 520℃, 540℃和560℃),连接保温时间分别为5min、10min、15min,预压力为0.3MPa条件下的焊接试样进行了拉伸试验,结果如图5.12所示。

从上图可以看出,温度对接头强度影响很大,温度越高,其接头强度越大。在保温时间为5min时,温度为500℃条件下焊接时抗拉强度只有26MPa,这主要是由于在此较低的温度和较短的时间条件下焊接,原子的扩散能力很低,而且扩散时间比较短,中间夹层金属与母材不能实现良好的扩散;同时由于压力也较小,试样表面没有形成有效的接触,使界面间存在着不连续接触或者空洞,焊接接头出现明显的分层现象,中间层与基体之间的接合面存在着一层明显的氧化膜,使后续的原子通过界面进行体扩散很困难,试样之间没有形成有效的扩散结合。因此中间层和基体之间没有形成有效的扩散接合导致接头强度较低;随着温度升高,接头抗拉强度几乎成倍增加,在保温温度为560℃时强度达到52MPa;在保温时间分别为10min和15min时,焊接接头焊接强度随温度升高的变化趋势与5min时相同,在560℃、保温15min时接头强度达到最大值76MPa;当连接温度升高时,共晶液相在连接区内存留的时间随之延长,连接接头的均匀性和致密性都能得到不同程度的提高,这显然会对接头的连接质量会产生积极的影响,连接温度的提高肯定会促使它们的生长。金属间化合物的总量如果控制的好不仅能够避免接头的脆性化,而且还能起到有效增强作用。但是太高的连接温度对镁合金焊接条件也提出了苛刻的要求,在保证基体材料性能不破坏的条件下还要尽量保证基体在此压力下不变形,本研究在综合考虑以上各种因素后,将最佳的连接温度定为560℃。



观察图5.12还可以发现,连接接头强度随温度升高而增大,但是当连接温度超过520℃后,接头强度增加的趋势逐渐平缓下来,这说明在温度超过520℃条件下焊接时温度的影响因素已经降低为次要因素,在此温度以上中间层合金已经有了足够的原子扩散能力和破膜能力保证界面充分良好的结合。

### 5.6.2 保温时间对接头强度的影响

保温时间也是影响瞬时液相扩散连接工艺的主要因素。由文献可<sup>[81]</sup>,连接时间与连接温度、中间层溶质原子的扩散速率、接头区溶质原子的最大浓度有关。为了防止生成脆性相和晶粒长大,连接时间应当尽可能短,但连接时间过短,接头区溶质原子的浓度就可能会过高,从而影响接头性能。因此合适的保温时间也是形成高性能接头的重要因素。为在研究保温时间对接头强度的影响,在520℃和560℃的连接温度下分别采用5min、10min、15min、25min四种保温时间。图5.13为连接温度分别为520℃和560℃、压力为0.3MPa的情况下,保温时间与接头力学性能关系曲线图。如图所示,两条力学性能曲线,有不同的走向趋势。在520℃的连接温度条件下,接头的力学性能随保温时间的延长而逐渐升高,在25min保温时间时达到最高抗拉强度63MPa,但是当保温时间超过15min时,接头升高趋势平缓下来。这可能是由于连接时间过短,液态中间层合金与基体的共晶反应不激烈,扩散也不是很充分,从而造成接头强度低;随着时间的增长,接头强度也随之增大;当时间达到一定范围后,接头强度同时也达到了最大值,随着时间继续增长,会使接头处的晶粒长大,组织粗化,还可能使金属间化合物颗粒析出,从而导致接头强度升高趋势变缓。

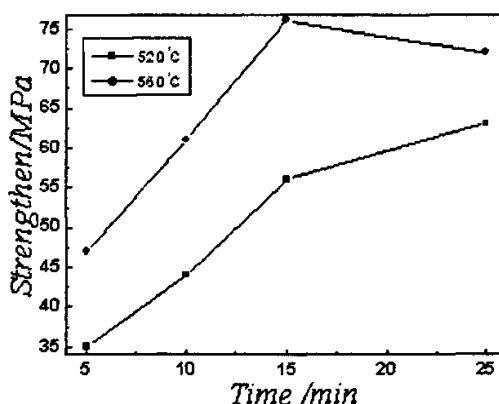


图5.13 时间对接头强度的影响

Fig.5.13 The effect of time on brazing strength

前面已经分析过,连接过程中中间层液相的停留时间对接头组织结构质量有紧密的联系。同样对于连接接头的力学性能来说,中间层液相在材料连接时停留的时

间延长,接头的抗拉强度会随之提高,但这并不意味着保温时间越长越好。在560℃的连接温度条件下,接头的力学性能随保温时间的延长有很大的波动,在保温15分钟时到达最大值76MPa,保温时间进一步延长至25分钟时,抗拉强度反而降低至71MPa。

随保温时间延长,接头内组织均匀化程度明显提高,连接区内的孔隙不断减少,液态的中间层合金和基体反应产物分布的更加弥散,接头组织逐渐均匀化,这些都能有效的提高接头的力学性能。同时,保温时间延长,金属间化合物的生成量也会越来越多。过量的金属间化合物不仅不能起到增强接头的作用,反而容易引起接头脆化,降低接头的力学性能。因此在连接温度为560℃时,连接的最佳保温时间不是25分钟,而是15分钟。瞬时液相扩散连接的特点是通过连接过程中元素的扩散提高中间层液相的熔点,当熔点高于连接温度时,液相合金在母材表面形核并向液相生长直至完全凝固,形成连接接头。因此,连接温度的高低也直接影响着中间层液相在连接过程中的停留时间。从连接温度560℃的力学性能曲线可以推断出,在连接温度到达560℃后的15分钟内,连接接头已经形成,之后的继续保温反而使接头连接质量变坏。在一定焊接温度下随着焊接保温时间的升高,出现的共晶体增多,导致晶间脆性金属间化合物增多,过多的金属间化合物会导致接头的脆性化,连接的保温时间也过长金属间化合物过分长大,可能致使接头脆性化,降低接头的力学性能;而且母材也开始软化,在焊接压力作用下,接头发生较大的变形,这也影响了接头的综合性能(见图5.10)。

### 5.6.3 预压力对接头强度的影响

TLP连接过程中与普通钎焊的主要区别就是加压力而不加任何钎剂,压力在焊接过程中的作用可归纳为以下几个方面(1)缩小间隙并挤出残留中间层;(2)压力改善润湿性,加快铺展速度及促进密接触,排除多余液膜;(3)在升温阶段,加压可使局部表面凸起部位被压平,等效于改善了表面粗糙度;同时发生塑性流动的部位氧化膜得以机械破碎;并得以使这些部位基体的缺陷密度增加,有利于促进扩散;(4)加压挤出的液相可封闭空气向焊接面内部的侵入,并可使破碎的氧化膜随液相被挤出界面;在加入中间层的量一定的情况下,加压还可以消除等温凝固末期的缩松与孔隙<sup>[73]</sup>。

为研究预压力对接头强度的影响,分别对520℃、540℃、560℃的连接温度下采用15min保温时间,0.1MPa、0.2MPa、0.3MPa预压力条件下的焊接试样做拉伸试验。图5.14为连接温度分别为上述试验条件下的预压力与接头力学性能关系曲线图。

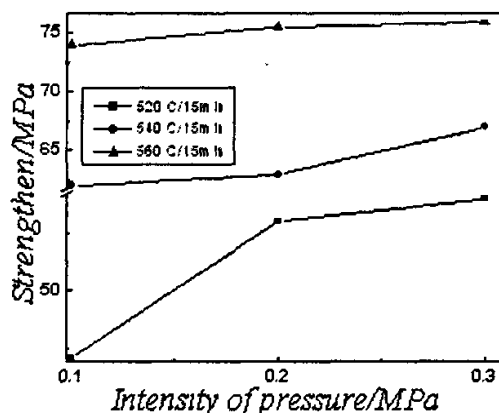


图5.14 预压力对接头强度的影响

Fig.5.14 The effect of pre-pressure on brazing strength

从上图可以看出,当温度为520℃时,保持保温时间不变的条件下增加压力,对接头力学性能的提高有明显的作用;当焊接温度为540℃和560℃时,尽管焊接预压力有较大的提高,但是对接头强度影响不显著。显然在温度较低时增加焊接预压力对焊接接头力学性能的提升是有益的,当在较高温度条件下焊接时提高焊接预压力对力学性能的提升没有太大的帮助。在TLP接合中,增加压力可降低温度的影响,并加大蠕变速度与蠕变量,从而可以缩短实现紧密接触所需时间,故在不出现明显宏观塑性变形的前提下增加压力可提高接头性能。因此在较低温度下焊接时提高预压力等于变相的增加了保温时间,由图5.13时间与接头强度的关系图可知,较低焊接温度条件下延长保温时间接头的力学性能提高较大,当在560℃延长保温时间,当超过15min时不但不能提高力学性能,反而力学性能稍有降低。

可见TLP接合中,压力存在一个最佳范围,压力过小,其应有的作用不能发挥出来;压力过大一方面会迫使低熔点组分在达到焊接温度之前就从接头中挤出去,使熔融中间层的粘度增大,难以填满界面间的间隙;另一方面剩余的液态中间层过少,不足以与母材产生一定程度的相互作用(润湿、填坑、溶解、扩散),导致接头性能变差。预压力的值由焊接时间、温度、表面粗糙度、中间层的扩散性能等因素综合决定,总之导入合适的压力对破碎氧化膜、提高接头的致密性、挤出脆性相、缩短焊接时间是有益的。

## 5.7 本章小结

通过利用自行研制的非晶中间层合金进行AZ91D镁合金的TLP焊接试验研究,得出如下结论:

1. 在大气环境下用铜模浇铸法成功制备了厚度为2mm、成分为 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Y}_5\text{Nd}_5$ （摩尔分数，%）的板状块体非晶态合金试样，对试样分析知其表面和心部为完全的非晶相态，合金的 $T_g$ 、 $T_x$ 、 $T_{p1}$ 、 $T_{p2}$ 、 $T_m$ 、 $T_p$ 、 $T_i$ 分别为138.7℃、185.5℃、188℃、249.2℃、430℃、453.3℃、495℃；过冷液态温度区间 $\Delta T_x$ （ $\Delta T_x = T_x - T_g$ ）为46.8K，和第三章试验结果分析基本一致；

2. 以非晶态的 $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Y}_5\text{Nd}_5$ 合金为中间层，确定AZ91D镁合金的TLP扩散连接下限工艺参数为：加热温度400℃、压力0.5MPa，保温时间15min。此条件下中间层和基体之间没有形成有效的扩散结合；

3. 随着焊接温度的升高，焊缝宽度逐步减小，焊缝由平直化变为凸凹曲折状，中间层呈树枝状向两侧的基体生长，液相中间层以基体相界作为短路通道向母材扩散，液态钎料与母材之间存在着激烈的元素互扩散行为；在0.5MPa预压力的作用下500℃时基体发生了一定程度的塑性变形，试样表面充分接触，在离界面有一定距离的残留中间层内部存在近似呈柱形、直径大小为2.5μm左右、主要元素由Mg、O、Al构成的空洞，为后续阶段原子的扩散提供有利环境，改善了界面的结合状况；

4. 400℃条件下的焊接接头形成过程为TLP连接的塑性变形和固相扩散阶段，中间层未完全出现液相，即该温度下的扩散焊近似于传统的固相扩散焊。480℃时，中间层基本上处于液相状态，中间层熔化完成时间为秒级，液相的中间层中原子与母材合金中原子发生了互扩散。500℃时，中间层与母材之间的液相区已明显可见，焊接接头基本上由三个区域组成：母材上靠近界面的扩散区、焊缝界面区和焊缝中心区。Al原子沿晶界向中间层的液态合金中扩散，在焊缝边界发生了偏聚；Nd元素大部分偏聚于焊缝接合面、少量扩散到基体中，Zn、Y、Cu、Ni元素沿垂直焊缝方向分布均匀，没有发生偏聚现象。540℃时，接头存在两个区域：靠近母材的区域—等温凝固区I区，主要由块状的Mg、Al元素与Cu、Ni、Y、Nd元素形成的共晶体构成，a-Mg多为粗大晶粒；中心线附近—冷却凝固区II区，镁元素偏析于此，凝固形成的共晶体颗粒较小且多分布于晶界，共晶组织呈片状垂直于焊缝方向生长。560℃时，接头组织主要为偏聚于接头中心的Mg、Al与Cu、Ni、Y、Nd形成的共晶组织构成。接头中心片状组织中Mg的含量有较大的提高，其他元素含量均有不同程度的下降，Cu、Y元素下降幅度较大，接头成分趋于均匀。组织中的片状共晶体逐渐呈树枝一样发叉生长，有从单一孤立的片状组织向树枝晶生长最终形成网状组织的趋势；

5. 在接头形成过程中固/液界面为非平面，且随着温度升高，由于中间层合金中的原子沿大角度晶界快速扩散，固/液界面非平面越显著；

6. 随连接温度的升高焊缝区残留层的组织发生了块状(500℃)—短棒状(520℃)—针状(540℃和 560℃)转变过程。随着温度升高,焊缝残留中间层中的元素 Mg 呈下降趋势,元素 Al 上升,元素 Zn 含量基本没有变化,其它各元素变化量也不大;

7. 560℃条件下保温时间 5 分钟时,连接能很好的完成,界面凸起处氧化膜已经部分破碎,基体与液态中间层直接接触,液态中间层与基体中的 Al 元素形成共晶液相,优先沿着氧化膜/基体处的界面扩散。随保温时间的延长,连接区内组织的变化与在相同保温时间条件下随温度升高的焊缝组织变化规律相同;且随保温时间的延长焊缝宽度逐渐增加;

8. 温度越高,其接头强度越大。当连接温度超过520℃后,接头强度增加的趋势逐渐平缓下来,在560℃、保温15min时接头强度达到最大值76MPa;本试验的最佳的连接温度定为560℃;

9. 520℃条件下,接头的力学性能随保温时间的延长而逐渐升高,在 25min 保温时间时达到最高抗拉强度 63MPa,但是当保温时间超过 15min 时,接头升高趋势平缓下来。在 560℃的连接温度条件下,接头的力学性能随保温时间的延长有很大的波动,在保温 15 分钟时到达最大值 76MPa,保温时间进一步延长至 25 分钟时,抗拉强度反而降低至 71MPa,合适的保温时间是形成高性能接头的重要因素;

10. 520℃保温条件下增加压力,对接头力学性能的提高有明显的作用;当焊接温度为 540℃和 560℃时,尽管焊接预压力有较大的提高,但是对接头强度影响不显著。在较高温度条件下焊接时提高焊接预压力对力学性能的提升没有太大的帮助。

## 第六章 结论与展望

### 6.1 结论

本文使用Nd元素部分代替 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金中的Y元素,铜模浇注制 $Mg_{65}-Cu_{22}Ni_3Y_{10-x}Nd_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) 镁基合金体系,利用X射线衍射(XRD)及差示量热扫描法(DSC)分析等方法研究了添加元素的含量对 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 体系玻璃形成能力及热稳定性的影响;利用铜模浇铸法制备的2mm厚的板状试样做中间层合金分别在不同条件下焊接了AM60B/AZ91D镁合金,利用光学显微镜、扫描电镜、电子拉伸机研究了焊接接头形貌、元素扩散行为、接头形成过程、工艺参数对接头组织和力学性能的影响;得出如下结论:

1. 采用楔形铜模浇铸法能够成功制备 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10-x}Nd_x$  ( $x=0, 2, 4, 5, 6, 8$ ) 镁基合金体系的V字型合金试样;当用少量的Nd替代Y时,合金的热稳定性和非晶形成能力同时得到提高;随Nd含量的增加,合金的非晶热稳定性下降,而非晶形成能力逐渐升高。当 $x=5$ 时,合金过冷液相区 $\Delta T_x$ 降低至最小值(48.5K),但此时合金具有最强的非晶形成能力( $T_g/T_l=0.568$ ),非晶形成的临界厚度为3.8mm,此时合金是以降低热稳定性来提高非晶形成能力的;当 $x>5$ 时,合金的非晶形成能力开始下降,即使非晶形成能力最差的 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Nd_8Y_2$ 合金,其非晶形成临界厚度也与 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 合金的临界形成厚度相当,用Nd部分替代Y能够提高合金的非晶形成能力;

2. 当 $x>2$ 时,非晶合金的晶化模式由单步晶化转变为两部晶化,且随着 $x$ 的增大,第二次晶化放热反应逐渐增强; $T_g/T_m$ 的值与非晶形成能力没有很强的规律性,用 $T_g/T_l$ 代替 $T_g/T_m$ 来定义约化玻璃转变温度 $T_{rg}$ 能更好的反映非晶的形成能力。合金的热稳定性与玻璃形成能力是两个不同的指标,其不一定非得具有相同的判断趋势;

3. 利用制备的板状 $Mg_{65}Cu_{22}Ni_3Y_{10}$ 非晶态合金作钎料在不同温度、压力为0.2MPa、保温10min条件下焊接的AM60B合金试样界面结合紧密,无界面空洞、气孔、裂纹、不焊合等焊接缺陷,焊缝宽度在5~40 $\mu m$ 之间。焊缝由块状的 $\alpha-Mg$ 相和垂直于界面生长的针状的组织组成;500℃和520℃条件元素下Mg没有发生明显的扩散现象,在540℃时有了从基体向中间层扩散的现象;元素Al以晶界为短路通道向焊缝溶解并偏聚到焊缝中;Y元素大部分分布于焊缝区、少量扩散到基体中,Mn元素有少量的偏聚,Cu、Ni元素沿垂直焊缝方向分布基本均匀,只有少量的Cu元素偏聚

于界面区附近;

4. 利用制备的板状  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Y}_5\text{Nd}_5$  非晶态合金作中间层合金在不同温度、预压力、保温时间条件下焊接的 AZ91D 镁合金; 确定 AZ91D 镁合金的 TLP 扩散连接下限工艺参数为: 加热温度  $400^\circ\text{C}$ 、压力  $0.5\text{MPa}$ , 保温时间  $15\text{min}$ , 此条件下中间层和基体之间没有形成有效的扩散结合;

5. 随焊接温度的升高, 焊缝宽度逐步减小, 焊缝由平直化变为凸凹曲折状, 中间层呈树枝状向两侧的基体生长, 液相中间层以基体相界作为短路通道向母材扩散, 液态钎料与母材之间存在着激烈的元素互扩散行为; 在  $500^\circ\text{C}$  焊接试样距界面有一定距离的残留中间层内部存在近似呈柱形、直径大小为  $2.5\mu\text{m}$  左右、主要元素由 Mg、O、Al 构成的空洞;

6. 运用塑性变形和固相扩散阶段、中间层及母材溶解阶段、等温凝固阶段、接头均匀化阶段分析 TLP 扩散连接接头形成过程知,  $400^\circ\text{C}$  条件下的焊接接头形成过程为 TLP 连接的塑性变形和固相扩散阶段;  $480^\circ\text{C}$  时, 中间层基本上处于液相状态, 中间层熔化完成时间为秒级;

7. 随连接温度的升高焊缝区残留层的组织发生了块状 ( $500^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow$  短棒状 ( $520^\circ\text{C}$ )  $\rightarrow$  针状 ( $540^\circ\text{C}$  和  $560^\circ\text{C}$ ) 转变过程; 随着温度升高, 焊缝残留中间层中的元素 Mg 呈下降趋势, 元素 Al 上升, 元素 Zn 含量基本没有变化, 其它各元素变化量不大; 随着保温时间的延长, 连接区内组织的变化规律同在相同保温时间条件下随温度升高的焊缝组织变化规律基本相同;

8. 温度越高, 接头强度越大; 当连接温度超过  $520^\circ\text{C}$  后, 接头强度增加的趋势逐渐平缓下来, 在  $560^\circ\text{C}$ 、保温  $15\text{min}$  时接头强度达到最大值  $76\text{MPa}$ ; 本试验的最佳的连接温度为  $560^\circ\text{C}$ ;

9. 温度较低时接头的力学性能随保温时间的延长而升高; 当在  $560^\circ\text{C}$  的连接温度条件下焊接时, 接头的力学性能随保温时间的延长有很大的波动, 在保温 15 分钟时到达最大值  $76\text{MPa}$ , 保温时间进一步延长至 25 分钟时, 抗拉强度反而降低至  $71\text{MPa}$ , 合适的保温时间是形成高性能接头的重要因素;

10. 当温度为  $520^\circ\text{C}$  时, 保持保温时间不变的条件下增加压力, 对接头力学性能有明显的提高作用; 当焊接温度为  $540^\circ\text{C}$  和  $560^\circ\text{C}$  时, 尽管焊接预压力有较大的提高, 但是对接头强度影响不显著; 在较高温度条件下焊接时提高焊接预压力对力学性能的提升没有太大的帮助。

## 6.2 展望

低密度、高强度等性能优异的镁基金属玻璃是一种极具应用潜力的轻质高强度材料。除力学性能外,镁基非晶态合金抗蚀性能和储氢性能优良,是一种很有发展前途的材料。如非晶态 Mg-Ni-Cr 合金的氢化和分解速度均得到明显改善,克服了晶态镁和镁镍储氢材料的缺点,增加了储氢能力、降低了放氢速度。镁系吸氢合金能有效用于523~673K 的工业废热利用,工业废热可提供氢化物分解所需的能量。随着无污染能源氢气的开发与利用,非晶态镁合金必将引起人们的重视。此外,利用镁合金非晶化特性在开发超导功能材料、纳米材料等方面也具有很大的潜力。

合金微小件的锻造成形是非晶镁合金的新的应用热点。日本科学家已利用非晶镁合金加工出微小齿轮。由于非晶镁合金具有超塑性能,在非晶合金的玻璃点附近很容易加工成形,已经表现出了很好的应用前景。

尽管近年来对镁基非晶态合金进行了广泛地研究,并且取得了很大的进展,但它仍处于新型材料的理论研究阶段,实际应用中还有许多问题亟待解决。

本课题虽然做了一定的理论分析和试验工作,但是受时间、试验条件等因素的影响,还有一些工作没有完成,特别是镁基非晶态合金作 TLP 扩散连接中间层合金的精确保温温度、保温时间、焊接压力、表面粗糙度、元素扩散机理、接头断裂机理及镁基非晶态合金在其它材料焊接中的应用等在试验上还缺少足够的证明。



## 参考文献

- [1] 何圣静, 高莉如.非晶材料及其应用[M].北京.机械工业出版社.1987.
- [2] 邹家生, 许志荣.非晶态焊接材料的特性及其应用[J].材料导报, 2004, 18(4):17~26.
- [3] Bolslein O, Schwarzman A, Rabinlcin A. Induction brazing of Ti-6Al-4V alloy with amorphous 25Ti-25Zr-50Cu brazing filler metal[J].Materials Science and Engineering:A, 1996, (206)2:14-23.
- [4] 俞伟元, 路文江, 陈学定, 等.快速凝固Al-Cu-Si薄带钎料的制备及其性能[J].甘肃工业大学学报, 2002, (28):215.
- [5] 张士宏, 许沂.镁合金成形加工技术[J].世界科技研究与发展, 2002 (6):18~21
- [6] 王晓军, 陈学定, 王晓丽等.大块镁基非晶态合金的研究进展[J].材料导报.2004.18(4):77~81
- [7] 孙国元, 陈光.Mg<sub>65</sub>Cu<sub>25</sub>Y<sub>10</sub>大块金属玻璃的玻璃转变行为与玻璃形成能力材[J].材料科学与工程学报. 2004 (2): 142~145
- [8] Inoue A, Ohtera K, K Kita, et al . Masumoto[J].Jpn J Appl Phys, 1988, 27 :L2248~L2251.
- [9] Inoue A, Kohinata M, TASI Anping, etal . Mg-Ni-La amorphous alloys with a wide Inoue supercooled liquid region [J]. Mater Trans JIM, 1989: 378~381.
- [10] Gyoo Kim S, Inoue A,Masumoto.T.High mechanical strengths of Mg-Ni-Y and Mg-Cu-Y amorphous alloys with significant supercooled liquid region [J].Mater Trans JIM.1990 (11) :929~934.
- [11] Inoue A, Kato A, ZHANGTao, et al .Mg-Cu-Y amorphous alloys with high mechanical strengths produced by a metallic mold casting method . Mater Trans. JIM, 1991,32 : 609~616.
- [12] A, Nakamura T, Nishi yama N, et al .Mg-Cu-Y bulk amorphous alloys with high tensile strength produced by a high2pressure die casting method[J].Mater Trans JIM,1992,33 :937~945.
- [13] 李毅, 刘慧英.易形成非晶态的镁基合金Mg-Ni-Nd研究[J].华中理工大学学报.1995(12) 65~71.
- [14] N.H. Pryds, M. Eldrup, M. Ohnuma, A. Schröder Pedersen, J. Hattel, S. Linderoth, Mater Trans. JIM 41 (2000): 1435.
- [15] Gu Kang H, Soo Park E, Tae Kim W, et al. Fabrication of bulk Mg-Cu-Ag-Y glassy alloy by squeeze casting [J] .Mater Trans JIM, 2000, 41 : 846~849.
- [16] Park E S, Kang H G, Kim W T, et al. The effect of Ag addition on the glass forming ability of Mg-Cu-Y metallic glass alloys [J] . JNoncryst Solids, 2001, (279):154~160.
- [17] K Amiya and A Inoue .Mater Trans, 2000, 41: 14601.
- [18] K Amiya and A Inoue. Mater Trans, 2001, 42: 5431.
- [19] 门华, 徐坚, Mg-Cu-Zn-Y块体金属玻璃的形成[J], 金属学报, 2001(12)1243~1246.
- [20] 门华, 杨明川, 徐坚.添加Co对Mg<sub>65</sub>Cu<sub>25</sub>Y<sub>10</sub>合金玻璃形成能力的影响[J].材料研究学报,

2004,16 (4) :379~384.

- [21] Men H, Kim W T, Kim D H. Glass formation and crystallization behavior in  $Mg_{65}Cu_{25+x}Y_{10-x}$  ( $x=0, 5$  and  $10$ ) alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 337: 29~35.
- [22] Guanyin Yuan, Akihisa Inoue. The effect of Ni substitution on the glass-forming ability and mechanical properties of Mg-Cu-Gd metallic glass alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 387: 134~138.
- [23] Xi X K, Zhao M X, et al. Highly processable  $Mg_{65}Cu_{25}Tb_{10}$  Bulk metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 344: 189-192
- [24] 《应用物理快报》(Appl. Phys. Lett , Vol. 83, 2003: 2793.
- [25] 徐应坤, 门坚. 陶瓷颗粒增强  $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Y_{10}$  块体金属玻璃复合材料[J]. 金属学报. 2004. (40) 7:726~730.
- [26] H.Ma, Q. Zheng, and J. Xua Doubling the critical size for bulk metallic glass formation in the Mg-Cu-Y ternary system *J. Mater. Res.* Vol. 20, No. 9, Sep 2005.
- [27] H. Ma, L. L. Shi, and J. Xu .Discovering inch-diameter metallic glasses in three dimensional composition space [J]. *Applied physics letters* 87, 2005(181915).
- [28] 李法兵, 蒋利军, 郑强, 詹锋. 机械合金化法制备镁基储氢材料进展[J]. 稀有金属. 2003(11) 823~826.
- [29] 《Scripta Materl》, 2000 , 43 (3) :279.
- [30] 黎业生, 吴子平等. 镁基大块金属玻璃的制备及研究进展[J]. 铸造. 2005 (8) : 745~748.
- [31] 陈振华编著. 镁合金[M]. 北京. 化学工业出版社: 59.
- [32] Y.K. Xu, J. Xu .Ceramics particulate reinforced  $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$  bulk metallic glass composites [J]. *Scripta Materialia*. 49 (2003) 843~848.
- [33] Ying-Kun Xu , Han Ma, Jian Xu .Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity and gigapascal strength[J]. *Acta Materialia* .53 (2005) 1857~1866.
- [34] A Gerbert, U Wolff, A John and J Eckert *Scripta mater*, 2000, 43: 279~2831.
- [35] 《粉体および粉末冶金》, 2000, 47 (4) : 427.
- [36] 《Scripta Materl》, 2000, 43 (3) :279.
- [37] Kohno T, Tsuruta S, Kanda M. *J. Electrochem. Soc.* [J], 1996, 143: L198~L199.
- [38] 孙俊才, 季世军, 厉志红. 中国有色金属学报, 2000, 10 (Supp11) : 205~208.
- [39] Greer A L. Confusion by design[J]. *Nature*, 1993, 366: 304.
- [40] Egami T. Atomistic, mechanism of bulk amorphous metallic glass formation [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 317(12):30.
- [41] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. *Acta materialia*, 2000. 48(1):279.
- [42] Senkov O N, Scott J M. Specific criteria for selection of alloy compositions for bulk metallic glasses [J]. *Scripta Materialia*, 2004, 50(4):449.
- [43] Chen W, Wang Y, Qiang J, et al. Bulk metallic glasses in the Zr-Al-Ni-Cu system [J]. *Acta*

- Materialia, 2003, 51(7):1899.
- [44] Cantor B, Kim K B, Warren P J. Novel multi component amorphous alloys [J]. Materials Science Forum, 2002, 386~388:27.
- [45] Kim K B, Warren P J, Cantor B. Glass forming ability of novel multi component (Ti33Zr33Hf33)~(Ni50Cu50)~Al alloys developed by equiatomic substitution[J] Materials Science and Engineering A, 2004, 375~377:317.
- [46] Takeuchi A, Inoue A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys[J]. Materials Transactions, JIM, 2000, 41(11):137.
- [47] 陈光, 傅恒志编著. 非晶平衡凝固新型金属材料. 北京: 科学出版社. 2004: 100~108.
- [48] W.L. Johnson, MRS Bulletin, Oct. 42(1999).
- [49] P.J. Desre, Mater. Trans. JIM, 38, 83(1997).
- [50] R.B. Schwarz, Y. He, Mater. Sci. Forum, 235, 231(1997).
- [51] 杨春秀. 镁基块体非晶合金的制备及性能研究[M]. 兰州理工大学. 2005: (49).
- [52] 张贵锋, 张建勋, 张华, 等. 预置中间层的相变超塑性焊接新工艺及其接头组织[J]. 金属学报, 2003, 39 (6): 655~660.
- [53] 张贵锋, 张建勋, 裴怡, 牛靖. “相变-扩散钎焊(T/DB)”新工艺及其接头界面形貌[J]. 《热加工工艺》: 2004(6) 39~42.
- [54] 邹家生主编. 材料连接原理与工艺[M]. 哈尔滨工业大学出版社, 哈尔滨. 2005: 276~279
- [55] X.H. Lin, W.L. Johnson, J. Appl. Phys., 78, 6514(1995).
- [56] Li Yi, Liu Huiying, Davies H A, et al. Easy glass formation in Mg-Ni-Nd by Bridgman Solidification. Mater. Sci. Eng. 1994, A179/A180: 628~634.
- [57] R. Busch, W. Liu, W.L. Johnson, J. Appl. Phys., 83, 4134(1998).
- [58] Chen H S, Turnbull D. Acta Metall. 1969; 17: 1021.
- [59] Inoue A. Mater. Trans. JIM. 1995; 36: 866.
- [60] Inoue, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. Acta materialia, 2000, 48(1): 279.
- [61] 门华, 徐坚. Mg-Cu-Zn-Y 块体金属玻璃的形成[J]. 金属学报 2001, 37 (12): 1243~1246.
- [62] Lu Z P, Tan H, Li Y, et al. The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses[J]. Scripta Materialia, 2000, 42(7): 667.
- [63] 黄水杰. 非晶态磁性物理与材料[M]. 成都: 电子科技大学出版社. 1991.
- [64] Akira Takeuchi, Akihisa Inoue. Materials Transactions, 2005; 46 (12): 2817~2829.
- [65] Nishiyama N, Inoue A. Mater. Trans. JIM, 1996; 31: 1531.
- [66] 彭彪林, 王晓军, 陈学定. Mg<sub>65</sub>Cu<sub>25</sub>Y<sub>10-x</sub>La<sub>x</sub> 块体非晶合金的玻璃形成能力[J]. 兰州理工大学学报, 2005, 31(6): 13~17
- [67] 冯吉才, 王亚荣, 张忠典. 镁合金焊接技术的研究现状及应用[J]. 中国有色金属学报. 2005(15): 165~178.

- [68] Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed [J]. Contemporary Physics, 1969, 10:473~488.
- [69] Shirzadi A, Wallach E R. Analytical modelling of transient liquid phase (TLP) diffusion bonding when a temperature gradient is imposed[J]. Acta Mater. 1999, 47 (13): 3551~3560.
- [70] Takahashi Y, Morimoto K, Inoue K. Numerical analysis of liquid solid interface migration during transient liquid phase bonding[J]. Transaction of JWR I, 2001, 30 (Special Issue):535~541.
- [71] 才田一幸, 西本和俊. 界面接合の最近の动向と新しい展开[J]. 溶接学会志, 2003, 72 (1):35.
- [72] 王彦芳, 王存山, 高强等. TiAl基金属的非晶钎焊[J]. 焊接学报: 2004, 25 (2) 111~114.
- [73] 张贵锋, 张建勋, 王士元, 等. 瞬间液相扩散焊与钎焊主要特点之异同[J]. 焊接学报: 2002(12) 92~96.
- [74] Lee S J, Wu S K and Lin R Y. Infrared joining of TiAl intermetallics using Ti-15Cu-15Ni foil-the microstructural evolution at high temperature [J]. Acta Materials, 1998, 46(4):1297~1305.
- [75] W.H.King, W.A.Owczarski. Diffusion Welding of Commercially Pure Titanium. Welding Journal, 1967, 46 (7):289s~298s.
- [76] W.H.King, W.A.Owczarski. Additional Studies on the Diffusion Welding Titanium. Welding Journal, 1968, 46 (10):444s~450s.
- [77] 王文翰. 真空扩散焊(上). 电焊机, 1989, (5):32~34.
- [78] 崔建忠, 郑广栋, 马龙翔. 相变扩散焊接中热循环的作用. 东北工学院学报, 1991, 12 (5):455.
- [79] Satome Y, Iguchi N. In situ micro structural observations and micro grid analyses of transformation superplasticity in pure iron[J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 1987, 27 (9): 696~704.
- [80] 杨永兴, 康志新, 周丽霞, 等. 焊接CGHA Z相变超塑性及对疲劳寿命的影响[J]. 焊接学报, 1996, 17 (1): 49~55.
- [81] Tuah-Poku I, Dollar M, Massalaki T B. A study of the transient liquid phase bonding process applied to Ag/Cu/Ag sandwich joint[J]. Metall. Trans, 1988, 19A(2):675~686.
- [82] Liu S, Olsen D L, Martin G P. et al. Modeling of brazing processes that use coatings and interlayers[J]. Welding Journal, 1991, 70(8):207~217.
- [83] MacDonald W D, Eagar T W. Isothermal solidification kinetics of diffusion brazing [J]. Metall Trans. 1998, 29A(1):315~325.
- [84] 刘卫红. 铝基复合材料瞬间液相扩散连接[D]. 长春: 吉林人学, 2004.
- [85] 张贵锋, 张建勋, 裴怡, 米运卿. 液相扩散焊等温凝固阶段的特征及解析解[J]. 焊管. 2004(27):30.

## 致 谢

本文是在司乃潮教授的精心指导下完成的。在论文的选题、试验内容和方案的确定以及试验的实施等方面浸透着导师的辛勤汗水。论文的成稿凝聚着导师的关怀和心血。导师渊博的知识和对事业孜孜不倦的追求，过去、现在、将来都激励着我努力学习和工作。在硕士论文完成之际，谨向导师致以崇高的敬意和衷心的感谢！

在整个攻读硕士期间，无论是基础课还是专业课，无论是以授课的方式还是其他的形式，许多老师给予了这样或那样的指导与帮助，作者对所有老师表示由衷的谢意。特别感谢陈刚老师、傅明喜老师、雷玉成老师、王雷刚老师、刘忠德老师、吴晓东等老师。他们学为人师、行为楷模，为作者树立了榜样。

感谢杨永涛老师、陈康敏老师、苗润生老师、高春华老师、王兰老师、潘励老师、曹迅老师等，在实验及测试过程中给予了极大的帮助与指导！张扣山、赵伟、白高鹏、孙跃志、戴世娟等其他同学在实验期间给予了大力帮助并与作者进行了有益的讨论，在此对已经提及的和未能提及的曾经帮助过我的师友一并表示感谢。

感谢同班的李贤、孙洪强、李杰、周黎、倪雪峰、霍晓阳、刘兴国等同学在生活和学习上的大力帮助。

在硕士研究生期间，作者得到了研究生院、材料学院、教研室、实验室各位领导、老师的关心。最后，我要特别表达对我的父母的感谢，焉得谖草，言树之背，养育之恩，无以回报，你们永远健康快乐是我最大的心愿！

路漫漫其修远兮，吾将上下而求索。我愿在未来的学习和工作过程中，以更加丰厚的成果来答谢曾经关心、帮助和支持过我的所有领导、老师、同学和朋友。

## 研究生在读期间发表的论文

- [1] 陈振华, 司乃潮.块体  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Y}_{10}$  非晶态合金的制备及应用研究.中国有色金属学报. 已录.
- [2] 陈振华, 司乃潮.Nd 对  $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_3\text{Y}_{10}$  非晶形成能力及热稳定性的影响.特种铸造及有色合金.已录.