

DOI: 10.7512/j.issn.1001-2303.2025.03.16

高熵合金复合钎料钎焊接头组织及性能研究

王东亮, 薛行雁, 张陕南

中国机械总院集团郑州机械研究所有限公司 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 河南 郑州 450001

摘要: 针对Cu基钎料加工性能差、高温钎焊导致碳钢母材组织劣化等问题, 采用 $\text{Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ 高熵合金作为金属粘结剂, 与 $\text{Cu}_{62}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_6\text{Mn}_{10}$ 钎料复合制备新型无银钎料。通过粉末冶金工艺实现复合钎料的成形加工, 其钎焊温度降低至770 °C, 显著低于传统Cu基钎料。微观分析表明, 高熵合金的高熵效应有效抑制Fe元素扩散, 将界面金属间化合物层厚度控制在0.8 μm , 并减少焊缝脆性相生成。力学性能测试显示复合钎焊接头抗拉强度达265 MPa, 较单一Cu基钎料提升约32%。组织结构表征证实复合钎料由 $\text{Ag}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}$ 化合物、Sn基固溶体及Bi相构成, 元素扩散行为得到有效调控。该复合钎料兼具优异加工性能和力学性能, 为碳钢低温钎焊提供了创新解决方案。

关键词: 高熵合金; Cu基钎料; 复合钎料; 钎焊; 抗拉强度

中图分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 1001-2303(2025)03-0117-05

Study on Microstructure and Properties of Brazed Joint of High-entropy Alloy Composite Solders

WANG Dongliang, XUE Hangyan, ZHANG Shannan

State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals and Technology, Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering Co., Ltd.,
Zhengzhou 450001, China

Abstract: To address the issues of poor processability in Cu-based solders and base metal structural degradation caused by high-temperature brazing in carbon steel, this study developed a novel silver-free composite solder by incorporating $\text{Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ high-entropy alloy as a metallic binder with $\text{Cu}_{62}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_6\text{Mn}_{10}$ solder. The composite solder was fabricated through powder metallurgy, achieving a significantly reduced brazing temperature of 770 °C compared to conventional Cu-based solders. Microstructural analysis revealed that the high-entropy effect effectively suppressed Fe element diffusion, restricting the interfacial intermetallic compound layer thickness to 0.8 μm while minimizing brittle phase formation in the joint. Mechanical testing demonstrated a tensile strength of 265 MPa for the composite brazed joint, representing approximately 32% enhancement over the single Cu-based solder. Structural characterization confirmed the composite solder comprised $\text{Ag}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}$ compounds, Sn-based solid solutions, and Bi phases, with optimized elemental diffusion behavior. This composite solder system provides an innovative low-temperature brazing solution for carbon steel, combining superior processability with enhanced mechanical performance.

Keywords: high entropy alloy; Cu-based filler metal; composite solders; brazing; tensile strength

引用格式: 王东亮, 薛行雁, 张陕南. 高熵合金复合钎料钎焊接头组织及性能研究[J]. 电焊机, 2025, 55(3): 117-121.

Citation: WANG Dongliang, XUE Hangyan, ZHANG Shannan. Study on Microstructure and Properties of Brazed Joint of High-entropy Alloy Composite Solders[J]. Electric Welding Machine, 2025, 55(3): 117-121.

0 引言

目前对于移动式建筑中的碳钢主要采用Cu-Sn

钎料在真空中进行钎焊, 但是由于焊接温度较高(钎焊温度往往可以达到1 100 °C以上), 在钎焊过程中极容易造成工件变形以及碳钢组织变化引起

收稿日期: 2024-01-05 修回日期: 2024-10-27

作者简介: 王东亮(1997—), 男, 硕士, 主要从事钎焊及材料加工的研究。E-mail: 2295139864@qq.com。

的性能下降等问题。为了解决当前问题,立足于节本降耗的工业需求,有必要研制一种低熔点低成本Cu基钎料,在保证较低焊接温度的同时,又具有较高的力学性能,其中 $\text{Cu}_{62}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_6\text{Mn}_{10}$ 钎料具有较低的焊接温度($<800\text{ }^{\circ}\text{C}$),较高的焊接强度($>200\text{ MPa}$),较低的成本(无银),具有非常广阔的应用前景,满足实际生产的迫切需求^[1-2]。但是, $\text{Cu}_{62}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_6\text{Mn}_{10}$ 钎料加工性能差,成形过程往往需要通过制备成粉,或需要外加粘结剂进行加工,这就造成在钎焊过程中存在铺粉不均匀、焊接易发烟、钎焊后容易存在残余,易与母材发生反应等问题,严重影响其焊接性能,目前迫切需要开发新型粘结剂以提高 $\text{Cu}_{62}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_6\text{Mn}_{10}$ 钎料的加工性能。

高熵合金是由五种或五种以上等或近等的金属元素形成的合金^[3-6]。与传统合金相比,高熵合金被认为是一种多主元的超级固溶体,具有高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和鸡尾酒效应,具有高强度、高韧性、高硬度、高耐磨等性能优点。此外,高熵合金作为钎料同样具有广阔的应用前景,在钎焊过程中,可以明显减少或者避免脆性金属间化合物的生成,显著提高钎焊接头的力学性能^[7-10]。但是,高熵合金钎料冶炼复杂,成本较高,完全限制了高熵合金钎料在工业中的大量应用,基于此,本研究尝试将开发高熵合金粉末作为金属粘结剂应用于Cu基钎料的生产与开发,以提高Cu基钎料的加工以及焊接性能。

因此,结合Cu基钎料成分组成,立足于钎料润湿性以及性能提升角度的综合考量,本文选择 $\text{Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ 高熵合金与 $\text{Cu}_{62}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_6\text{Mn}_{10}$ 钎料作为研究对象,通过对高熵合金粉末的制备、混合烧结后焊接接头组织以及焊接接头的力学性能进行检测分析,研究高熵合金的添加对于Cu基钎料的成形与性能的影响,为高熵合金/Cu基复合钎料的开发和应用提供坚实的基础。

1 试验

1.1 复合钎料合金的制备

$\text{Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ 的制备需要按照近等原子比对Sn、Bi、Ga、Ag、Cu等金属进行称量,原料纯度

均大于99.995%,采用真空感应熔炼炉对合金进行熔炼。熔炼过程需要将真空抽至 $3.5\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 以下,通入惰性保护气至50 MPa,启动高频感应装置,控制感应电流加热,待合金锭熔化完全后,保持合金熔融状态保温15~30 min,反复熔炼5~6次,将合金熔体快速浇注到模具中,从而得到铸锭;在惰性气氛保护下,采用两个颚式破碎机封闭式串连,将所述高熵合金铸锭破碎至1~3 mm的粗粉末,获得高熵合金粗粉末。

将平均粒径为 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{Cu}_{62}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_6\text{Mn}_{10}$ 粉末和所述高熵合金粉末按照9:1比例加入到气流磨制粉机中,在氮气气氛下进行气流磨粉碎,将过滤器设置为能够阻挡超细粉通过,使得 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下粉末在旋风分离器内不被分离出来,得到混合细粉。

将所述混合细粉放置于的环状磨具中,经压力180 MPa压制,保压时间为18 s,制备得到生坯。将生坯置于放电等离子烧结炉中并抽真空,调节烧结压力至5 MPa,升温至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温2 h,冷却后得到 $\text{Cu}_{62}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_6\text{Mn}_{10}\text{-Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ 钎料环。

1.2 试验方案

试验采用SmartLab SE型X射线衍射仪(XRD)分析高熵合金的物相和晶体结构,靶材为铜靶,XRD测试扫描范围为 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$,扫描速度 $10^{\circ}/\text{min}$,并要求测试的狭缝位于样品中心;采用差热分析(DTA,NETZSCH STA 449 F3,德国)以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 对制备的 $\text{Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ 进行分析,表征高熵合金的熔点;采用SEM(飞纳台式扫描电镜,Phenom XL)和X射线能谱分析仪(Phenom XL-EDS)分析钎料的组织结构以及元素组成。

为了分析复合钎料的焊接性能,本研究分别采用 $\text{Cu}_{62}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_6\text{Mn}_{10}$ 钎料以及复合钎料 $\text{Cu}_{62}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_6\text{Mn}_{10}\text{-Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ 对Q355B钢进行焊接,钎剂为Cu钎剂;采用SEM以及X射线能谱分析仪对焊点界面的微观结构进行观察;并采用电子万能试验机(MTS GDX300)对焊接接头进行抗拉强度测试。

2 试验结果与讨论

2.1 高熵合金钎料的组织结构

根据多主元高熵合金设计理论,当固溶体中有

n 种元素, 且摩尔分数为 c_i , 则合金混合熵 S_{mix} 的计算公式为^[11-12]:

$$S_{mix}=-(c_1 \ln c_1+c_2 \ln c_2+\cdots+c_n \ln c_n)$$
$$=-R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i$$

(1)

式中 R 为摩尔气体常数, 根据式(1)计算出混合熵为 $-1.61R$, 为高熵合金。

图 1 为 $\text{Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ 的 XRD 图, 结果表明, 合金的物相主要包括 $\text{Ag}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}$, Sn 相以及 Bi 相。通过对比标准 PDF 卡片, Sn 相的主峰位置向右偏移了 0.1° , 表明 Sn 相主要是基于 Sn 的晶格所形成的; 图 2 为高熵合金对应的 DTA 曲线, 熔点为 370°C , Sn 基固溶体和 Bi 相的存在降低了钎料的熔化温度。

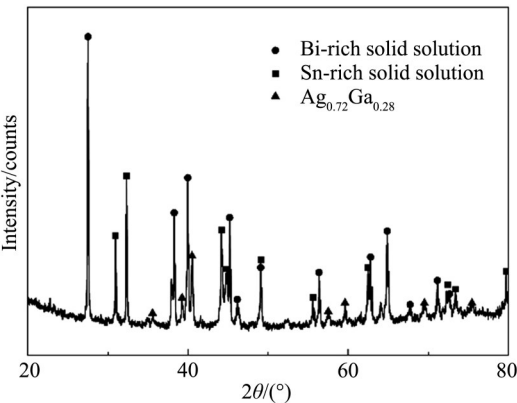


图 1 高熵合金 XRD 曲线
Fig. 1 XRD of high entropy alloy

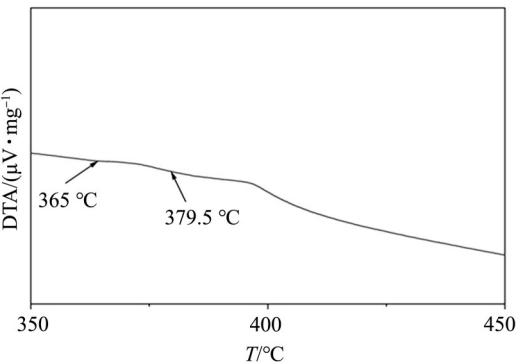


图 2 高熵合金 DTA 曲线
Fig. 2 DTA of high entropy alloy

高熵合金的 SEM 以及对应区域的 EDS 图如图 3 所示, 由图 3 可以看出, 在高熵合金内部主要存在三相, 分别标记为 1、2、3。钎料合金的微观组织是由固溶体和析出相组成, 其中, 通过 EDS 元素分析

可以看出, 所有元素均存在明显的元素偏析, 表 1 则为三相基本元素组成, 结合表 1 可以看出, 颜色较浅的 1 相, 主要为 $\text{Ag}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}$ 化合物形式存在; 白色的 2 相则为 Bi 相, 同时也由于 Bi 在 Sn 中的固溶度较低, 所以在高熵合金钎料中 Bi 主要以单质形式的细小颗粒状分布在 Sn 基体中。这同时也与 XRD 测试结果相一致。

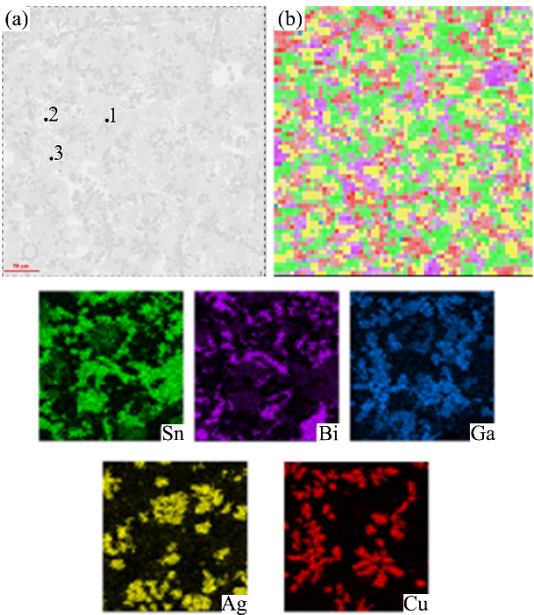


图 3 $\text{Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ 高熵合金组织以及对应的 EDS 扫描
Fig. 3 Microstructure of $\text{Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ high-entropy alloy and corresponding EDS scanning

表 1 $\text{Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ 高熵合金各个相元素组成分析 (原子分数, %)

Table 1 Composition analysis of each phase element of $\text{Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ high entropy alloy (at. %)					
位置	Sn	Ag	Cu	Ga	Bi
All	32.06	16.70	16.06	17.14	18.04
1	—	72.13	—	27.87	—
2	—	—	—	—	100
3	64.70	—	16.78	13.50	5.03

2.2 复合钎料焊接接头组织与力学性能

为进一步探究复合钎料的优势, 选用母材为 Q355B 碳钢, 焊接方式选用高频感应焊, 分别选用 Cu 基钎料和 Cu 基复合钎料进行焊接, 对焊接后的接头进行组织观察以及元素分析, 如图 4、图 5 所示, 其中图 4 为在 770°C 下复合钎料焊接接头组织, 图 5 为 780°C 下 Cu 基钎料接头组织, 其中, 焊缝成形良好, 无明显裂纹等焊接缺陷, 但在焊缝中存在微量

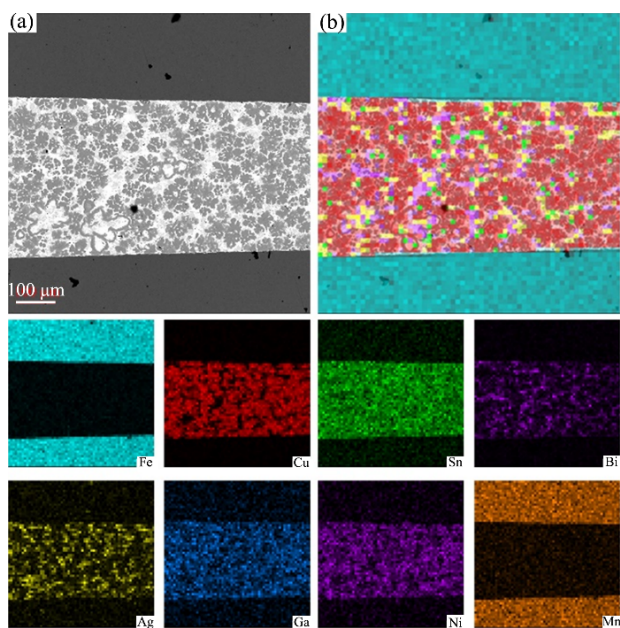


图4 复合钎料接头组织结构及元素分析

Fig. 4 Microstructure and element analysis of composite solder joint
的焊接气孔,这与焊接过程中钎剂产生的气体未及时排出相关。

如图4所示,复合钎料钎焊接头中存在明显的三相结构,Sn元素分布较为均匀,而其他元素都存在明显的偏析,界面处有平均厚度约0.8 μm的金属间化合物层(IMC),由于高熵效应存在的晶格畸变与迟滞扩散作用,能够明显抑制Fe元素向焊缝中的扩散以及钎料元素往母材的扩散,抑制界面处金属间化合物的生成以及焊缝中脆性相的形成;相反地,如图5所示,Cu基钎料接头中仅存在两相组成,同样Sn元素发生部分偏析,界面处存在平均厚度约0.9 μm的IMC,特别需要注意的是,一方面,在焊缝中检测出Fe元素的富集,或与Fe元素在焊接过程中往母材中的扩散有较大的关系;另一方面,如图5b所示,在焊接界面处存在较多的Cu元素往母材的扩散,反而会加剧IMC的生成,破坏焊接接头的稳定性。

为了分析焊接接头的力学性能,对焊接接头分别进行三组抗拉性能平行试验,试验结果如表2所示,其中复合钎料接头平均抗拉强度为265 MPa,明显高于Cu基钎料,由此可见,相比于传统Cu基钎料粉末,复合钎料由于添加高熵合金粉末,明显提高了钎焊接头强度。

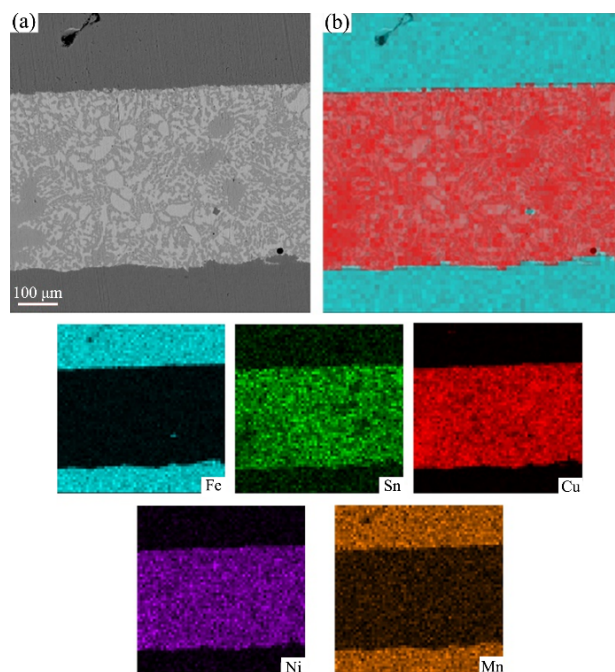


图5 Cu基钎料钎焊接头微观组织分析及元素组成分析

Fig. 5 Microstructure analysis and elemental composition analysis of

Cu-based solder brazed joints

表2 不同钎料接头强度

Table 2 Strength of different solder joints

序号	复合钎料接头强度/MPa	Cu基钎料接头强度/MPa
1	252	202
2	261	196
3	283	205
平均值	265	201

3 结论

本文成功制备了 $\text{Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ 高熵合金粉末,并将其作为金属粘结剂与 $\text{Cu}_{62}\text{Sn}_{22}\text{Ni}_6\text{Mn}_{10}$ 钎料复合,显著提升了Cu基钎料的加工性能和力学性能。主要结论如下:

(1)复合成形后的钎料具有良好的加工性能。

(2)高熵合金 $\text{Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ 物相主要包括 $\text{Ag}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}$ 、Sn基固溶体以及Bi相。

(3) $\text{Sn}_{28}\text{Ag}_{18}\text{Cu}_{18}\text{Ga}_{18}\text{Bi}_{18}$ 高熵合金由于具有高熵效应的存在,复合成形后能够明显抑制焊接接头中金属间化合物的生成,提高接头强度至265 MPa。

(4)本研究开发的新型高熵合金粉末用于Cu基钎料,能够减少Ag含量的使用,降低生产成本,在

碳钢的钎焊中具有非常大的应用前景。

参考文献:

- [1] 俞伟元,马向阳,路文江,等. 新型低熔点铜基钎料的研制[J]. 焊接,2011(9):19-21.
YU W Y, MA X Y, LU W J, et al. Development of a new copper-base brazing filler metal with low melting temperature[J]. Welding & Joining, 2011(9):19-21.
- [2] 钟文晨. 低银铜基钎料化学成分的设计[J]. 广东有色金属学报,2005,15(04):16-19.
ZHONG W C. Design of chemical composition of low silver copper-base filler metals[J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals, 2005, 15(04):16-19.
- [3] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. Adv. Eng. Mater., 2004, 6:299.
- [4] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. Mater. Sci. Eng., 2004, 213:375-377.
- [5] Wu Z, Bei H, Pharr G M, et al. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures[J]. Acta Mater., 2014, 81:428.
- [6] Gludovatz B, Hohenwarter A, Thurston K V S, et al. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures[J]. Nat. Commun., 2016, 7:10602.
- [7] 吴正刚,李熙,李忠涛. 高熵合金应用于异种金属焊接的研究现状及发展趋势[J]. 材料导报,2021,35(17):17031-17036.
WU Z G, LI X, LI Z T. Research Status on the Application of High-entropy Alloys in Dissimilar Metal Welding[J]. Materials Reports, 2021, 35(17):17031-17036.
- [8] 李红,韩祎,曹健,等. 高熵合金在钎焊和表面工程领域的应用研究进展[J]. 材料工程,2021,49(8):1-10.
LI H, HAN Y, CAO J, et al. Research progress in high-entropy alloys used in brazing and surface engineering fields[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(8):1-10.
- [9] 杨云龙,王刚,檀财旺,等. CoFeCrNiCu高熵钎料钎焊 ZrB₂-SiC/Nb 接头组织及性能研究[J]. 稀有金属, 2022(03):306-314.
YANG Y L, WANG G, TAN C W, et al. Microstructure and Properties of Brazing ZrB₂-SiC/Nb Joints Brazed with CoFeCrNiCu Filler[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022(03):306-314.
- [10] 陈惠泽. TiAl与Ti₂AlNb钎焊工艺及机理研究[D]. 黑龙江:哈尔滨工业大学,2021.
CHEN H Z. Process and Mechanism for Brazing of TiAl and Ti₂AlNb[D]. Heilongjiang: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [11] 马雪龙. CoCrFeNiAlMo_x系高熵合金组织和性能的研究[D]. 陕西:西安理工大学,2020.
MA X L. Study on Microstructures and Properties of CoCrFeNiAlMo_x High-entropy Alloys[D]. Shanxi: Xi'an University of Technology, 2020.
- [12] 栾高灿,高鹏,董可伟,等. Ni₃Al对CoCrFeNi高熵合金组织与性能的影响[J]. 有色金属工程,2020,10(11):41-46.
LUAN G C, GAO P, DONG K W, et al. Effect of Ni₃Al on microstructure and properties of CoCrFeNi high entropy alloy[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(11):41-46.
- [11] John C. Lippold, Damian J. Kotecki. 不锈钢焊接冶金学及焊接性[M]. 陈剑虹,译. 北京:机械工业出版社,2008.
- [12] Fine-Grained TP347H Steel tubing with High Elevated-Temperature Strength and Corrosion Resistance for Boiler Applications[R]. Osaka & Tokyo, Japan: Sumitomo Metal Industries, Ltd, 1989.

编辑部网址: <http://www.71dhj.com>

☞ 上接第116页

- Boilers[J]. Power Equipment, 2009(6):461-463.
- [10] 赵辉,付永生,张学武. 带镍基堆焊层管嘴与 Type 304L GTAW 焊接裂纹分析及预防措施[J]. 热加工工艺,2015,44(11):243-244.
ZHAO H, FU Y S, ZHANG X W. Welding Crack Analysis and Prevention Measures of GTAW Welding Between Nozzle of Nickel Based Alloy Welding Layer and Type 304L[J]. Hot Working Technology, 2015, 44(11):243-244.

编辑部网址: <http://www.71dhj.com>