

# Zr/CoCrFeMnNi HEA 钎焊接头界面组织与力学性能研究

杜鹏<sup>1</sup>, 宋晓国<sup>1,2</sup>, 龙伟民<sup>3</sup>, 卞红<sup>1,2</sup>, 秦建<sup>3</sup>, 孙华为<sup>3</sup>, 姜楠<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 材料结构精密焊接与连接全国重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 哈尔滨工业大学(威海) 山东省特种焊接技术重点实验室, 山东 威海 264209)

(3. 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:** 采用AgCu钎料实现了Zr合金与CoCrFeMnNi HEA之间的钎焊连接。研究了钎焊温度与保温时间对接头显微组织演化与力学性能的影响规律。结果表明: 在钎焊温度为850 °C, 保温时间为10 min的条件下, 接头界面的典型微观组织为: HEA/Cr<sub>3</sub>Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>/Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe)+Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu)+Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>/Zr, 接头的平均抗剪切强度最高可达103.1 MPa。随着钎焊温度的升高或保温时间的增加, 扩散反应区内的富Cr基固溶体层和Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>层厚度增厚, 钎缝中心区内Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe)相和Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>相含量增多, Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu)相所占比例减小。最后, 分析了接头的失效机制, 在剪切力的作用下, 随着钎焊温度和保温时间的增加, 接头的断裂位置从扩散反应区的Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>层转移到钎缝中心区的Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe)脆性相断裂。

**关键词:** CoCrFeMnNi HEA; Zr合金; 钎焊接头; 显微组织; 力学性能

**中图分类号:** TG454

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2025)02-0385-09

锆(Zr)合金具有较低的热中子吸收截面、良好的耐腐蚀性能、优异的延展性等优点,被广泛用作水冷核反应堆燃料的包壳材料<sup>[1-4]</sup>。高熵合金(HEA)具有优异的抗辐照性能、耐腐蚀性能<sup>[5-7]</sup>以及力学性能<sup>[8-10]</sup>,被认为是航空和核工业中极具应用前景的结构材料。其中,面心立方(fcc)结构的CoCrFeMnNi HEA在He离子辐照下表现出显著的结构稳定性<sup>[11-13]</sup>,作为结构材料,将Zr合金和CoCrFeMnNi HEA结合可以实现性能互补,发挥各自优势,这对提高核燃料组件的服役性能具有重要意义。

目前已采用了多种方法实现了Zr合金的连接,其中钎焊因具有方便、简单、经济和接头可靠性高<sup>[14-16]</sup>的优势而成为异种材料连接很有前景的方法。但是Zr合金钎焊目前常采用的钎料为Zr/Ti基活性钎料<sup>[17-19]</sup>,容易产生大量金属间化合物,这对接头的力学性能是不利的。例如, Lee等<sup>[17]</sup>使用Zr基钎料钎焊Zr合金,采用Zr-20Ti-17Ni-15Cu钎料在960 °C下钎焊Zr-4合金,遗憾的是,采用Zr基钎料钎焊Zr合金时会在接头中心区域发生偏析现象,并形成Zr<sub>2</sub>(Cu,Ni)金属间化合物,这些化合物的存在会对接头的力学性能产生不利影响。Lin等<sup>[19]</sup>使用Ti基钎料钎焊Zr合金,采用Ti-25Ni-15Nb钎料在1200 °C下钎焊了Zr-2合金,经过研究发现,钎缝由脆性NiTiZr

金属间化合物组成,它们的存在也会削弱接头的力学性能。研究已经发现,提高钎焊温度和保温时间可以极大的抑制NiTiZr金属间化合物的生长。此外,Zr/Ti基钎料熔点往往过高,这导致了Zr合金钎焊大多集中在超过Zr相变温度(863 °C)之上,这会损害Zr的机械性能<sup>[20]</sup>。Lee等<sup>[21]</sup>采用Ag-Cu基合金在820 °C成功实现了纯Zr的钎焊连接,研究发现,界面层以AgCu<sub>4</sub>Zr、CuZr<sub>2</sub>反应层和富Ag基体为主,采用该钎料可以在较低的温度下实现连接,但是钎焊接头的剪切强度较低,为63 MPa。到目前为止,关于Zr合金与HEA钎焊的报道很少,温度和保温时间对HEA/Zr合金钎焊接头的界面反应、微观结构演变和力学性能尚不清楚,因此,对HEA/Zr合金钎焊进行详细研究对潜在的实际应用具有重要意义。

考虑到Zr合金和CoCrFeMnNi HEA之间存在较大的热膨胀系数差异,在焊接过程中容易引起较大的残余应力,在本研究中,主要采用了熔点相对较低的Ag<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub>共晶钎料来实现Zr合金和CoCrFeMnNi HEA之间的钎焊连接,并研究了HEA/Ag<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub>/Zr-3接头的显微组织和力学性能随钎焊温度和保温时间的变化规律。此外,还对钎焊接头在剪切载荷作用下的断裂行为进行了综合研究。

收稿日期: 2024-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(52275321, 52205348); 山东省自然科学基金(ZR2023JQ021); 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2024C01086)

作者简介: 杜鹏,男,1999年生,硕士生,哈尔滨工业大学结构精密焊接与连接全国重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150001, E-mail: 18536356670@163.com

# 1 实验

本研究中,对 Zr 合金和 CoCrFeMnNi HEA 进行了钎焊连接,选用 Zr 合金为 Zr-3,纯度为 99.5%,该合金由江西科泰新材料有限公司提供,在钎焊前将其加工为 15 mm×8 mm×5 mm 的小块;等原子比的 CoCrFeMnNi HEA 由临沂燕研新材料科技有限公司提供,钎焊前将其加工为 5 mm×5 mm×5 mm 的小块。如图 1 所示,对 Zr 合金和 CoCrFeMnNi HEA 进行了 XRD 表征,由结果可知,Zr 合金为密排六方结构,CoCrFeMnNi HEA 为面心立方结构。为了实现合金间的可靠连接,采用厚度为 200 μm 的 Ag<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub> 箔片作为钎料,钎焊前将其裁剪为 6 mm×6 mm 的薄片状。

在进行钎焊实验之前,首先用线切割设备将 CoCrFeMnNi HEA 合金和 Zr 合金分别加工成 5 mm×5 mm×5 mm 以及 15 mm×8 mm×5 mm 的规格试样。并选取规格试样中较光滑的表面用进行打磨和抛光;接着将经过处理后的 HEA 试样、Zr 合金试样和 Ag<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub> 钎料置于无水乙醇中进行 3 次时长为 30 min 的超声清洗,去除试样表面污垢。最后将 HEA 试样、Ag<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub> 钎料和 Zr 合金试样组装成夹层结构,并放入真空钎焊炉(VF1600-222)中进行钎焊,并按照工艺曲线进行钎焊,如图 2 所示。

在进行显微组织观察之前,先对钎焊试样的横截面进行线切割,之后依次使用 1200#和 2000#的 SiC 金相砂纸对其进行打磨,再使用 2.5 μm 的金刚石喷雾抛光剂对其进行抛光,之后采用扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)

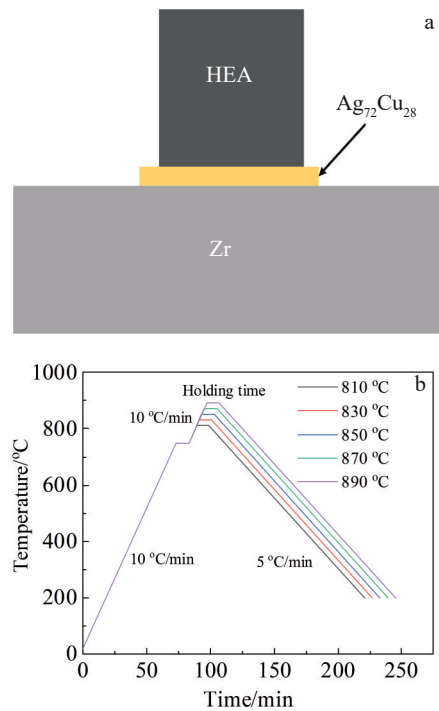


图 2 钎焊装配图及工艺曲线

Fig.2 Brazing assembly diagram (a) and process curves (b)

对 HEA/Zr 接头的微观结构进行分析。对钎焊接头进行可靠性测试,采用 30 kN 的万能力学试验机(Instron 5967 型)进行剪切试验,其压头向下的加载速率为 0.5 mm/min。从每炉焊件中选择 3 个试样进行剪切试验并得到平均抗剪切强度,以保证抗剪强度的准确性。钎焊接头剪切试验完成后,采用 SEM 对试样断口进行微观组织分析,分析其断裂位置和断裂路径。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CoCrFeMnNi/Ag<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub>/Zr 钎焊接头的典型显微组织

图 3 所示为钎焊温度 850 °C,保温 10 min 工艺参数下获得的 CoCrFeMnNi/Ag<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub>/Zr 接头界面组织及元素分布,如图 3a 所示,CoCrFeMnNi HEA 与 Zr 合金成功连接,接头界面组织未出现空洞及裂纹等明显冶金缺陷。钎焊接头可以分为两个区域:扩散反应区(I)和钎缝中心区(II),图 3a 中最左侧的黑色相为 HEA 基体,最右侧的白色相为 Zr 合金基体。由图 3b~3i 所示元素分布结果表明,扩散反应区主要由 Fe、Cr、Mn、Ag、Cu 元素组成,且 Cr 元素存在明显的元素富集现象;在(II)区中 Cr、Mn 元素在钎缝中心区存在胞壁叶状的元素富集现象,同时,Ag 元素在钎缝中心区也存在元素富集现象,值得注意的是,Zr 元素从母材向钎缝中大量扩散,但在靠近 HEA 基体的黑色相中几乎不含 Zr。EDS 结果表明,钎焊过程中

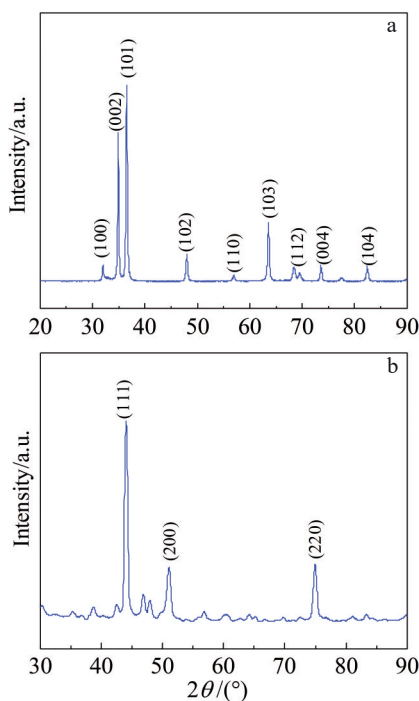


图 1 Zr 合金与 CoCrFeMnNi HEA 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Zr alloy (a) and CoCrFeMnNi HEA (b)

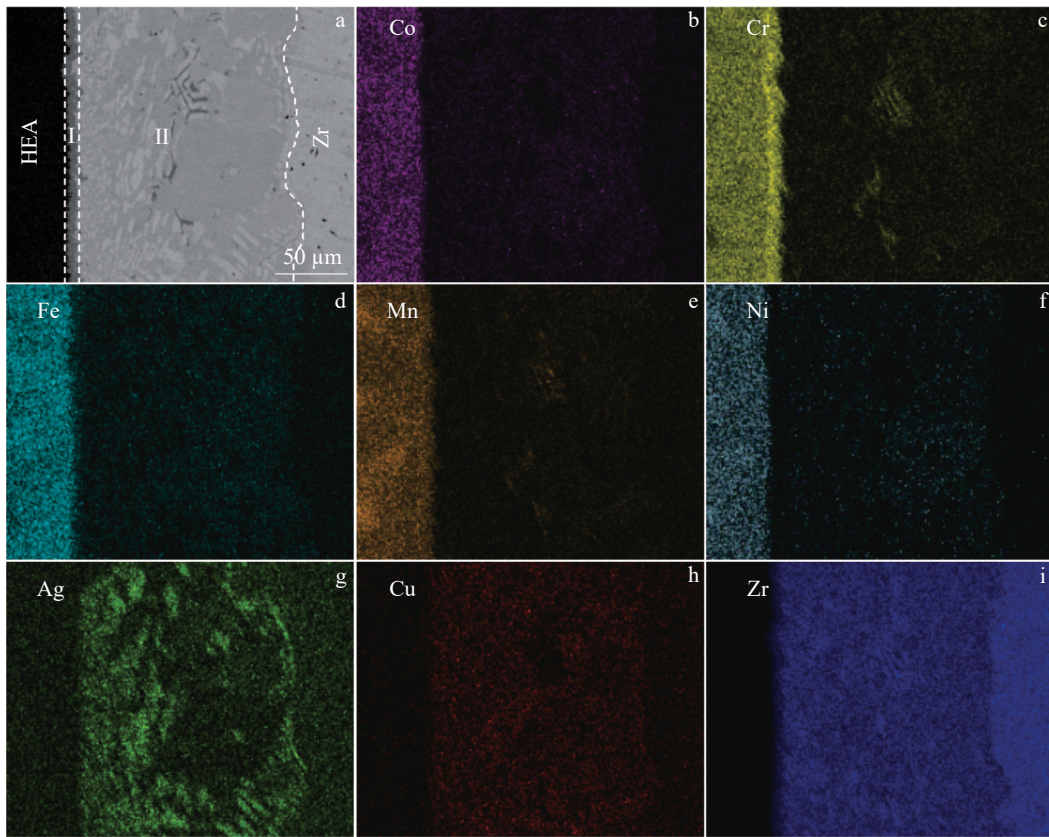


图3 钎焊接头的界面组织及元素分布

Fig.3 Microstructure of joints and the corresponding element distributionx ( $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t=10\text{ min}$ )

发生了强烈的原子扩散过程。

为了确定 HEA/Ag<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub>/Zr 接头的界面产物,如图4显示了钎焊接头微观组织的放大 SEM 图像。从钎焊接头界面处可观测到7种图像衬度的组织。通过图4b可以发现,在I区紧邻 HEA 一侧是由黑色相 A 和深灰色相 B 组成,钎缝中心区(II)主要由浅灰色相 C,亮灰色相 D 以及深灰色相 E 组成。

图4所示相的 EDS 分析结果如表1所示,由表1可知 A 相的主要组分为原子分数为 55.12% 的 Cr 元素,原子分数为 16.03% 的 Mn 元素以及原子分数为 14.32% 的 Fe 元素,因此可推测 A 处黑色相为富 Cr 基固溶体 (rich-Cr<sub>ss</sub>),它是大量 Cr 元素从 HEA 基体中扩散至 I 区并与钎缝内 Fe, Mn 等元素结合而成的。该组织与 HEA 基体无明显分界线但与 B 处的组织之间的分界线较明显且粗糙。rich-Cr<sub>ss</sub> 层会形成屏障阻止 HEA 中的元素从母材大量溶解到反应层中,同时也阻碍了中间层和 Zr 合金中的元素向 HEA 扩散。B 处为 I 区中的深灰色相,其包含的元素主要是 Zr、Cr、Mn 元素,且 Cr 的原子分数加上 Mn 的原子分数与 Zr 的原子分数的比值为 2:1,因此推测 B 处的组织为 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>。Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 层是由 Zr 合金基体中的 Zr 元素大量扩散到达 I 区后与 Cr、Mn 元素结合形成的,这进一步阻止了 HEA/

Zr 之间的扩散。故在区域 I 内主要形成了黑色的富 Cr 基固溶体层和深灰色的 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 层。而在区域 II 中,也存在着呈胞壁片状的深灰色 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 相(E 处),它们较多分布在焊缝中心线附近;II 区中 C 处和 F 处为大面积的浅灰色相,该相中 Zr 元素的原子分数约为 60%,而 Co、Cu、Ni、Fe 等元素加起来的原子分数约为 30%,因此推测该灰色相为 Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe),它们是由母材元素大量扩散至钎缝中结合形成的脆性相化合物,该相在钎缝内呈大小不一的块状分布。除此之外,钎缝中心区中还分布着许多呈不规则形状的亮灰色相(D 和 G 处),从原子数量比来看主要组成元素为 Zr、Ag 和 Cu 元素,而 Zr 的原子分数与 Ag 加 Cu 的原子分数之比约为 2:1,又因为 Zr 在 Ag、Cu 中的溶解度极低<sup>[22]</sup>,仅为 0.1% 和 0.15%,有研究表明,Ag 和 Cu 可以在二元化合物中相互替代,可以形成 Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu) 化合物<sup>[23]</sup>,因此推测该亮灰色相为 Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu) 脆性化合物,它们分布在 Zr<sub>2</sub>-(Co,Cu,Ni,Fe) 相的缝隙中,被其包裹着。

基于上述分析,钎焊温度 850 °C,保温 10 min 下钎焊接头的典型界面微观组织为:HEA/rich-Cr<sub>ss</sub>/Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>/Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe)+Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu)+Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>/Zr。

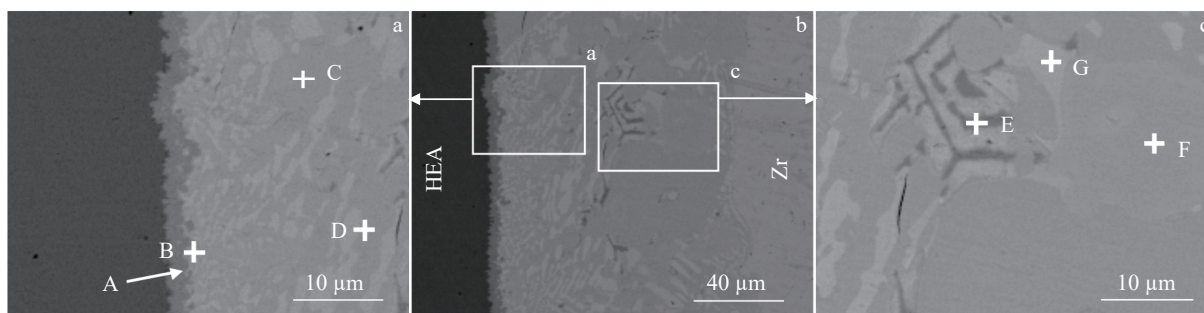


图4 钎焊接头的典型界面组织  
Fig.4 Typical microstructures of joints

表1 图4中标出的各点EDS结果

Table 1 EDS results of each point marked in Fig.4 (at%)

Point	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Ag	Cu	Zr	Possible phase
A	6.43	55.12	14.32	16.03	5.06	-	0.14	2.90	Rich-Cr <sub>ss</sub>
B	2.47	38.33	11.76	17.98	1.56	0.01	1.64	26.25	Zr(Cr,Mn) <sub>2</sub>
C	8.14	3.01	7.64	4.91	8.29	1.09	6.21	60.71	Zr <sub>2</sub> (Co,Cu,Ni,Fe)
D	1.60	1.14	1.70	0.85	2.51	17.35	13.43	61.41	Zr <sub>2</sub> (Ag,Cu)
E	1.29	38.76	7.59	16.46	0.97	0.56	1.66	32.71	Zr(Cr,Mn) <sub>2</sub>
F	7.04	4.74	6.97	4.47	7.49	1.66	6.40	61.22	Zr <sub>2</sub> (Co,Cu,Ni,Fe)
G	1.57	0.51	1.88	0.72	2.75	13.13	17.12	62.32	Zr <sub>2</sub> (Ag,Cu)

## 2.2 钎焊温度对CoCrFeMnNi/Ag<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub>/Zr接头的影响

钎焊温度是影响钎焊过程的重要因素,它直接影响到接头的显微组织,甚至影响到接头的可靠性。因此,研究了钎焊温度对钎焊接头显微组织的影响。图5显示了不同钎焊温度下钎焊接头的界面显微组织。由5a可以发现,当钎焊温度为810℃时,接头明显未被焊合,这主要是因为过低的钎焊温度导致元素扩散速率较低,钎料未能完全熔覆并填充钎缝。同时,母材溶解度较低,进而导致钎缝内合金反应不充分,因此在810℃下接头未焊合。当钎焊继续升高(830~890℃),钎焊接头界面组织良好,未出现空洞及裂纹等明显冶金缺陷。由图5可以发现,在830℃时,钎缝内紧邻HEA侧的黑色相为富Cr基固溶体,该组织与HEA母材基体之间的分界线并不明显,与之相邻的为Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>相所形成的反应层。值得注意的是,随着钎焊温度的升高,扩散反应层内富Cr基固溶体层和Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>二者之间的分界线开始呈锯齿状,同时Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>层随着钎焊温度的增加也在不断增加,这主要是因为随着钎焊温度的增加,Zr、Cr、Mn等元素扩散更为剧烈。同时可以发现,在钎焊温度较低的时候,Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu)相在钎缝中心区主要呈块状,它们是由处于不平衡状态Ag(Cu)Zr随炉冷却过程中共晶析出的<sup>[24]</sup>。此时钎缝中心区内的深灰色Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>相还十分稀少,除此之外,钎缝内还有浅灰色的脆性化合物Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe)相,它们少数被包裹在Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu)相的缝隙中,而

大量聚集在邻近Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>层的扩散反应区内形成了一层厚厚的Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe)相,这是因为此时的钎焊温度还比较低,HEA母材中的元素扩散速率还比较慢,在一定的保温时间内无法充分扩散至钎缝中心区,因此Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe)相主要在邻近HEA母材的扩散反应区内形成。此时,在邻近Zr合金侧,母材与钎缝之间的分界线明显且较平滑。随着钎焊温度的继续增加,钎缝宽度呈现先增加后减小趋势,钎缝宽度增加主要是由于温度升高,反应变得剧烈,反应层变厚,因此宽度增加,之后钎缝宽度减小主要是温度过高时,液态钎料的流动性变好,在压力的作用下导致部分钎料的流失,因此宽度减小。同时,温度升高,钎缝中心区内的Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>相明显增多并集中在钎缝中心线附近。与此同时,脆性化合物Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu)相的相对数量急剧减少;与之相对的是钎缝中的脆性化合物Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe)相的相对数量急剧增多。考虑到钎焊温度的升高会使母材溶解度增大,元素扩散速率加快,因此推测当钎焊温度升高时,HEA母材中的Co、Cr、Fe、Mn、Ni等元素向钎缝中心区的聚集程度增大,因此钎缝中心区内的Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe)相比比例增大,相比之下钎缝中心区内的Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu)相比比例减小。

图6显示了钎焊接头抗剪强度随温度的变化情况,钎焊温度为830℃时,接头的平均剪切强度为74.5 MPa,其中,富Cr基固溶体塑韧性较好,能在一定程度上通过发生塑性形变缓解残余应力,但此时它的厚度很薄。同

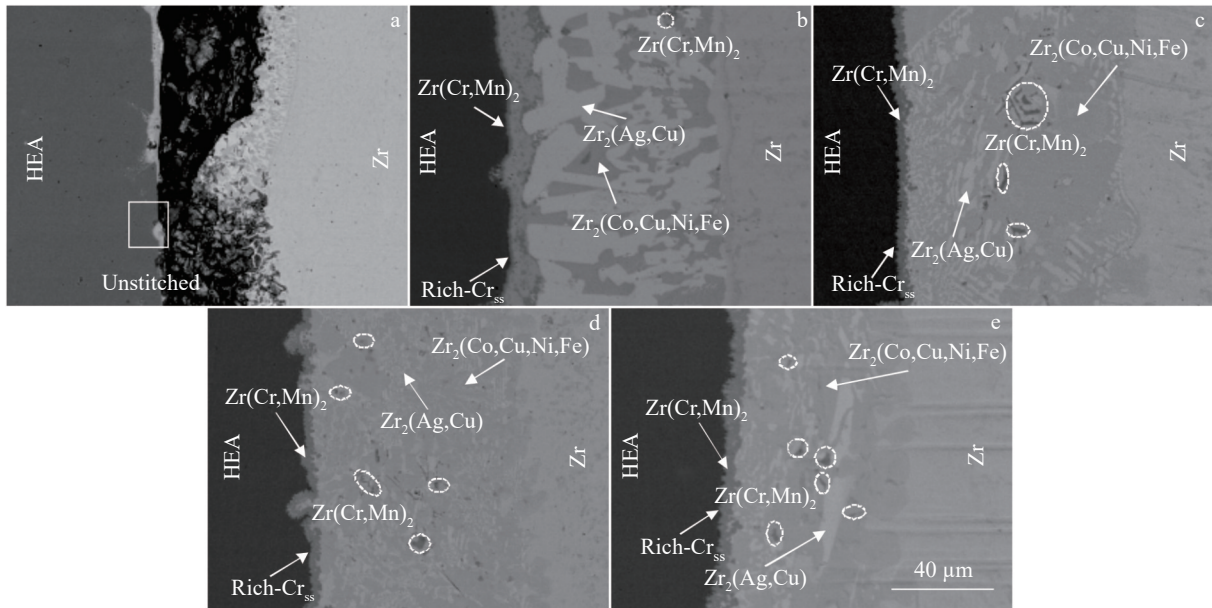


图5 不同温度下保温 10 min 接头的显微组织

Fig.5 Micrographs of the joints brazed at different temperatures for 10 min: (a) 810 °C, (b) 830 °C, (c) 850 °C, (d) 870 °C, and (e) 890 °C

时反应层中的  $Zr(Cr,Mn)_2$  相为金属间化合物, 硬度较大, 它的厚度在 830 °C 时还比较薄, 无法有效传递载荷, 也使得应力更集中; 同时, Zr 合金的热膨胀系数为  $5.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ , 而 HEA 的热膨胀系数为  $15 \times 10^{-6} K^{-1}$ , 由于两者的热膨胀系数相差较大, 因此在钎缝凝固的过程中, 各反应层的交界处会存在一定的残余应力。当钎焊温度升到 850 °C (保温 10 min), 接头的剪切强度明显提高, 接头的剪切强度达到 101.3 MPa, 此时, 由于温度的提高, 元素扩散速率提高, 母材向钎缝的溶解度加大, 同时钎缝内的富 Cr 基固溶体和  $Zr(Cr, Mn)_2$  层增厚, 这提高了接头承受和传递载荷的能力, 在一定程度上减小了应力集中, 使得接头的剪切性能增强。值得注意的是, 钎缝中心区内的  $Zr_2(Ag,Cu)$ 、 $Zr_2(Co,Cu,Ni,Fe)$  等脆性化合物从原本的大块状变为为了交叠的片状, 这对缓解接头的残余应力也有积极作用, 最终使得接头的抗剪切性进一步提升。然而当钎焊温度超过 850 °C 时, 一方面由于 Zr 的相变温度为 863 °C, 当钎焊温度超过 Zr 的相变温度时, 合金中会产生粗大的魏氏体组织, 这在很大程度上降低了接头的力学性能。此外, 随着钎焊温度的升高, 虽然反应层内的富 Cr 基固溶体和  $Zr(Cr,Mn)_2$  层进一步增厚, 但包裹在钎缝中心区内块状脆性化合物  $Zr_2(Co,Cu,Ni,Fe)$  相、 $Zr_2(Ag,Cu)$  相和金属化合物  $Zr(Cr,Mn)_2$  相也在进一步增长, 它们使得接头的残余应力难以释放, 接头的力学性能进一步降低, 这些因素共同导致了抗剪切强度的降低。

不同钎焊温度下保温 10 min 的接头断裂路径如图 7 所示, 当钎焊温度为 830 和 850 °C 时, 接头断裂在扩散反应区内的金属化合物  $Zr(Cr,Mn)_2$  层。这是因为在较低的

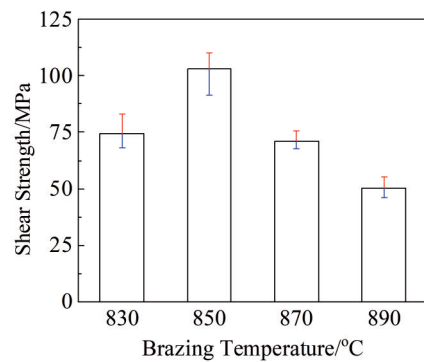


图6 不同温度下保温 10 min 的钎焊接头抗剪切强度

Fig.6 Shear strength of joints brazed at various temperatures for 10 min

钎焊温度下, 元素扩散并不充分, 此时接头中的  $Zr(Cr, Mn)_2$  层因厚度太薄而无法有效传递和承接载荷, 因此当载荷过大时, 接头在  $Zr(Cr,Mn)_2$  层处发生了断裂。当钎焊温度升至 890 °C 时, 从图 7c 可以发现, 接头断裂位置和断裂路径都发生了变化, 钎焊接头沿着钎缝层内的脆性化合物  $Zr_2(Co,Cu,Ni,Fe)$  相发生断裂, 发生这种变化的原因主要是随着钎焊温度的升高, 反应区内的金属化合物  $Zr(Cr,Mn)_2$  层持续增厚并能有效传递载荷和承受较大载荷, 与此同时, 钎缝中心区内脆性化合物  $Zr_2(Co,Cu,Ni,Fe)$  相的比例增多改变了钎缝内残余应力的分布, 加大了应力集中程度, 因此接头转为沿着钎缝层内的  $Zr_2(Co,Cu,Ni,Fe)$  脆性化合物发生断裂。

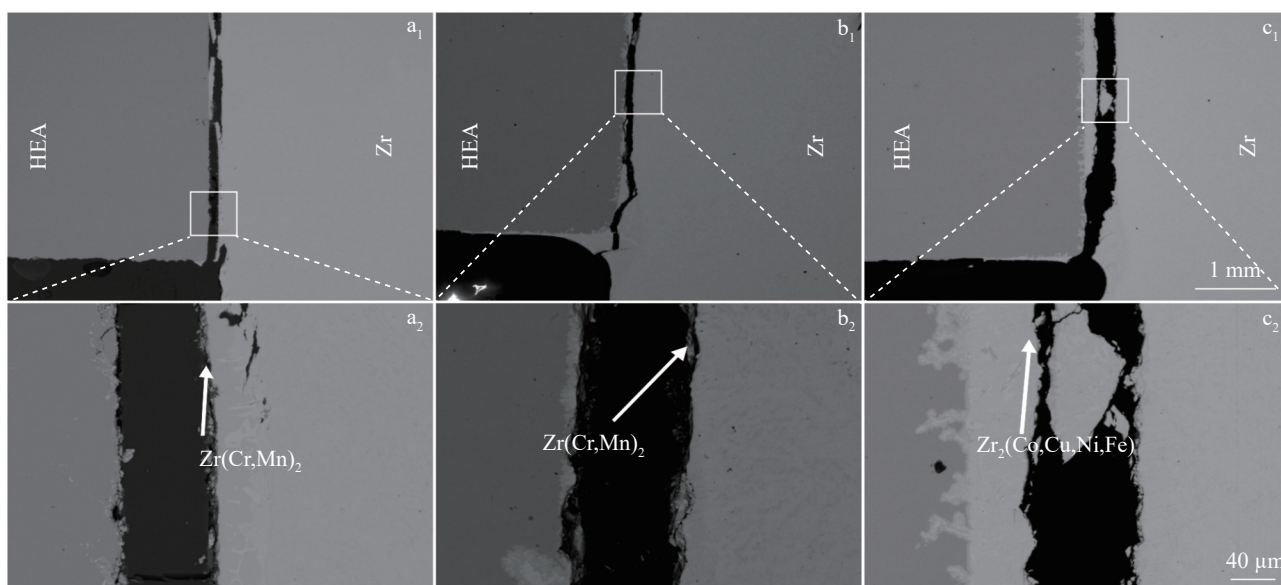


图7 不同温度下保温 10 min 接头断裂路径

Fig.7 Fractured location of joints brazed at various temperatures for 10 min: (a) 830 °C, (b) 850 °C, and (c) 890 °C

### 2.3 保温时间对 CoCrFeMnNi/Ag<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub>/Zr 接头的影响

保温时间也是影响钎焊过程的重要因素,它直接影响到接头的显微组织和力学性能。图8显示了在最佳工艺温度 850 °C 下,通过不同保温时间钎焊所获得钎焊接头的显微组织结构。从图中可以发现,在保温时间较短时,钎缝内近 HEA 一侧的富 Cr 基固溶体层和 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 层的厚度还很薄,此时 Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu) 相在钎缝中主要以块状的枝晶状存在, Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe) 相的相对含量较少,其主要被包裹在 Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu) 相之中,这主要是由于保温时间过短,母材中的元素扩散时间过短,因此钎缝中主要由大量的 Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu) 相和少量的 Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe) 相组成。随着保温时间的延长,当保温时间延长至 5 min 时,母材元素有了更充足的时间扩散至钎缝层中,钎缝中心区内的脆性相化合物 Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe) 相的相对数量增多,与之相对的是钎缝中心区内脆性化合物 Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu) 相所占比例减小,但此时在 Zr 合金侧仍能看到呈现大块枝晶状 Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu) 相,值得注意的是,此时靠近 HEA 侧的富 Cr 基固溶体层和 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 层的厚度开始变厚。当保温时间延长至 10 min 时,如图 8c 所示,可以看到反应区内的 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 层增厚,钎缝中心区内也开始出现 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 相金属化合物,这是由于保温时间充足,元素可以充分发生元素扩散,因此在钎缝中会形成 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 相。此外,钎缝中心区内的 Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu) 相的所占比例继续减小, Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe) 相数量继续增多,值得注意的是, Zr 合金与钎缝的分界线开始呈现曲折的波浪状,这是因为在钎焊过程中,随着保温时间的延长,液态熔融钎料和 Zr 合金的互扩散可以进行得更加充分。当保温时间继续增加

时,可以发现,钎缝中心区内金属化合物 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 相数量继续增多, Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe) 在钎缝中心区所占比例也在继续增加。此外,当保温时间达到 20 min 时,从图 8d 可以看出,钎缝层与 Zr 合金母材基体的分界线不再明显,这可能是由于保温时间足够长,钎料和母材的原子发生了充分扩散所导致的,因此分界线不再明显。

如图 9 显示了钎焊接头抗剪切强度随保温时间的变化情况。可以看出随着保温时间的延长,钎焊接头平均剪切强度呈现先上升后下降的趋势,当保温时间为 1 min 时,由于元素扩散不充分,母材向钎缝的溶解度较小,界面结合不良。钎缝内的富 Cr 基固溶体层和 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 层厚度较薄,无法有效传递载荷,这使得接头难以承受较大的载荷。同时,钎缝中心区内存在大量块状脆性化合物 Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu) 相,因此接头力学性能较差,剪切强度较低,只有 65.1 MPa。随着保温时间的延长,当保温时间达到 10 min 时,接头的剪切强度达到最大值 103.1 MPa,这主要得益于较长的保温时间使得元素扩散更充分,HEA 侧的富 Cr 基固溶体层和金属化合物 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 层的厚度增加,这增强了接头承受和传递载荷的能力,在一定程度上减小了应力集中,使得接头的剪切性能增强。同时,由于钎缝内组织致密且均匀,这一定程度上也使应力集中现象得到缓解,因此,接头具有良好的力学性能。然而当保温时间进一步增加时,接头抗剪切强度开始逐渐下降,这主要是由于随着保温时间的延长,钎缝中心区内的脆性化合物 Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe) 相含量增多,这大大影响了钎焊接头残余应力的分布,增大了应力集中程度,因此抗剪切强度会发生逐渐下降。

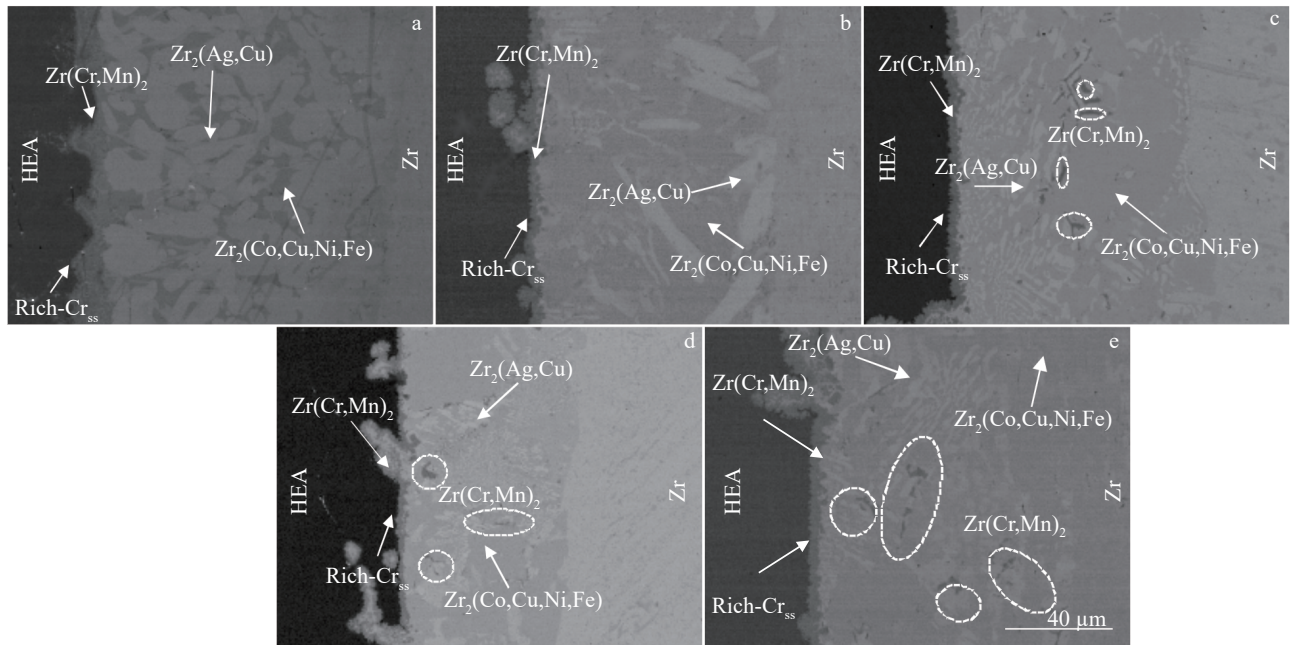


图8 在850 °C下不同保温时间钎焊接头的显微组织

Fig.8 Micrographs of the joints brazed at 850 °C for various holding time: (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, and (e) 20 min

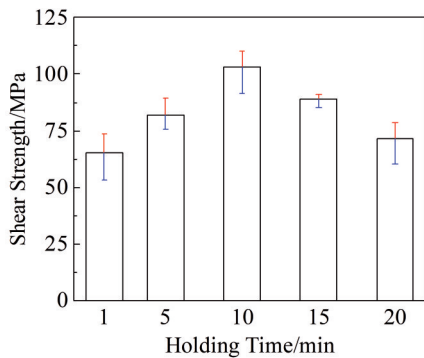


图9 850 °C下不同保温时间钎焊接头的抗剪切强度

Fig.9 Shear strength of joints brazed at 850 °C for various holding time

在850 °C钎焊温度下保温不同时间得到的接头断裂路径如图10所示,从图中可以看出,随着保温时间的延长,接头断裂路径与断裂位置发生了变化。当保温时间为1 min时,接头在扩散反应区的Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>层处发生断裂;当保温时间为20 min时,接头在钎缝中心区的脆性化合物Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe)相处发生断裂。出现这种变化的原因主要是由于随着保温时间的延长,接头内元素扩散更充分,反应区内的富Cr基固溶体层和Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>层厚度增大,能更有效地传递和承载载荷,而钎缝中心区内的脆性化合物Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe)相体积增大,改变了钎缝层内的残余应力的分布,使得接头应力集中程度增大,因此接头断裂位置与断裂路径从初始的Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>层处转

变为Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe)相处。

#### 2.4 钎焊接头形成机理

根据上述分析,图11展示了HEA/Ag<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub>/Zr钎焊接头的微观组织演变过程,并将其分为4个阶段。

第1阶段:物理接触阶段。在达到钎料熔点之前,Ag<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub>钎料会发生塑性变形,并在压力的作用下与母材紧密接触,为后续的界面反应做铺垫。

第2阶段:液相扩散阶段。当温度升高到钎料熔点时,钎料转变为液态并铺展润湿母材,由于钎焊温度的升高,原子扩散速率开始加快,HEA中的Co、Cr、Fe、Mn、Ni原子开始向钎料侧发生扩散,与此同时,Zr合金中的Zr原子也开始向钎料处发生扩散,而钎料中的Ag、Cu原子开始向四周进行扩散。

第3阶段:界面反应阶段。随着钎焊反应的进一步进行,原子发生了充分扩散,液相中的Zr原子向HEA侧扩散,并在HEA和液相钎料的交界面聚集,降低了HEA中Cr的化学势,根据Li等<sup>[25]</sup>的前期研究,Cr化学势的降低将导致Cr的富集,因此该过程中会在HEA侧形成富Cr固溶体。相较于HEA中的其他原子而言,HEA中的Cr和Mn原子具有更高的扩散系数,它们会扩散至HEA和液相钎料的交界处,并在固液界面形成Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>化合物层。此外,在保温时间和钎焊温度足够高时,Cr和Mn原子会扩散到钎缝中心区,在钎缝中心区形成Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>化合物层。

第4阶段:冷却阶段。随着钎焊温度的降低,钎缝区

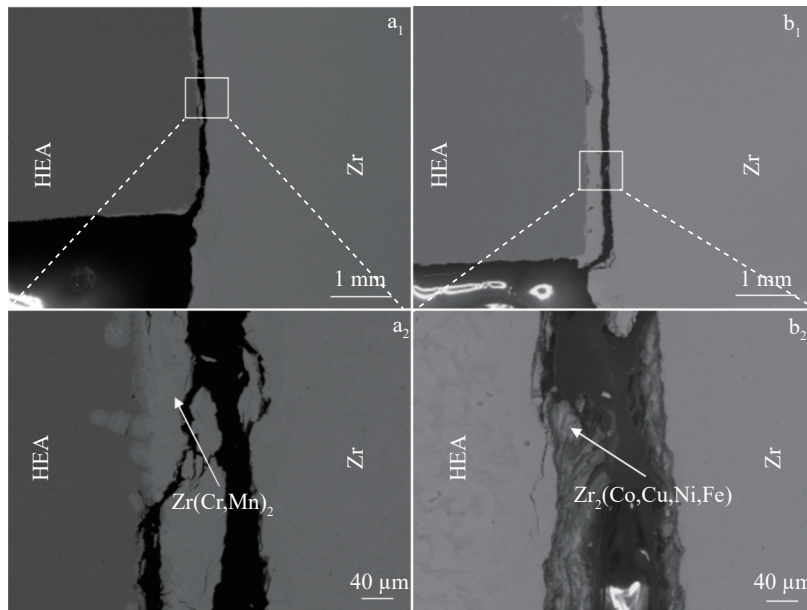


图 10 在 850 °C 下不同保温时间钎焊接头断裂路径

Fig.10 Fractured location of joints brazed at 850 °C for various time: (a) 1 min and (b) 20 min

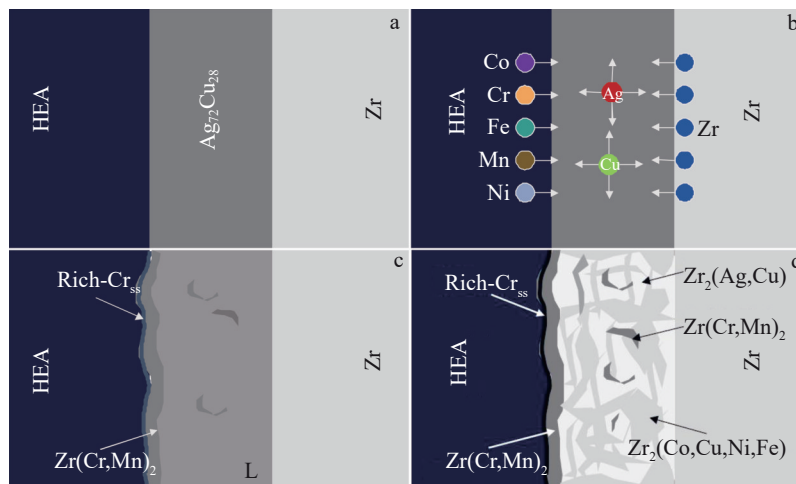


图 11 HEA/Ag<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub>/Zr 钎焊接头连接机理示意图

Fig.11 Schematic of joining mechanism of HEA/Ag<sub>72</sub>Cu<sub>28</sub>/Zr brazing joint: (a) physical contact, (b) liquid dispersion, (c) interfacial reaction, and (d) cooling

域开始发生凝固。钎缝中心区的  $Zr_2(Ag,Cu)$  相和  $Zr_2(Co,Cu,Ni,Fe)$  相开始从液相中析出。

### 3 结论

1) 在钎焊温度 850 °C，保温 10 min 时获得了接头组织致密，无明显焊接缺陷且力学性能良好的钎焊接头。接头界面的典型微观组织为：HEA/rich-Cr<sub>ss</sub>/Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>/Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe)+Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu)+Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub>/Zr。

2) 随着钎焊温度的升高或保温时间的延长，扩散反应区内的富 Cr 基固溶体层和 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 层厚度增厚，而钎缝中心区内脆性化合物 Zr<sub>2</sub>(Co,Cu,Ni,Fe) 相和金属化合物 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 相的相对数量增多，Zr<sub>2</sub>(Ag,Cu) 相所占比例减小。

例减小。

3) 通过调控钎焊温度和保温时间可以发现，随着钎焊温度或保温时间的增加，接头的剪切强度呈现先增大后减小的趋势，其中，在钎焊温度为 850 °C，保温 10 min 时，接头的平均抗剪切强度达到最大值 103.1 MPa。

4) 通过接头断裂路径的研究可以发现，在钎焊温度较或保温时间较低时，接头主要断裂在扩散反应区内的 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 层处，这是因为此时 HEA 侧 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 层厚度太薄而无法有效传递和承接载荷而导致的，接头在 Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 层处发生了断裂。随着钎焊温度较或保温时间增大时，Zr(Cr,Mn)<sub>2</sub> 层持续增厚并能有效传递载荷和承



受较大载荷,与此同时,钎缝中心区内脆性化合物  $Zr_2$ -(Co,Cu,Ni,Fe)相的比例增多改变了钎缝内残余应力的分布,加大了应力集中程度,因此接头转为沿着钎缝层内的  $Zr_2$ (Co,Cu,Ni,Fe)脆性化合物发生断裂。

#### 参考文献 References

- [1] Motta A T, Couet A, Comstock R J. *Annual Review of Materials Research*[J], 2015, 45(1): 311
- [2] Veverkova A, Preisler D, Zimina M *et al. Materials(Basel)* [J], 2021, 14(2): 13
- [3] Zhang Fuen(张夫恩), Luan Baifeng(栾佰峰), Wang Xuan(王轩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(5): 1819
- [4] Liao Yehong(廖业宏), Dai Gongying(戴龚颖), Yan Jun(严俊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(10): 2843
- [5] Moghaddam A O, Sudarikov M, Shaburova N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 897: 162733
- [6] Liang H L, Tsai C W, Sheng G. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2021, 883: 160787
- [7] Liu Yuyu, Chen Zheng, Shi Jiachun *et al. Vacuum*[J], 2019, 161: 143
- [8] Chen Jinting, Li Zhongyu, Huang Haixiang *et al. Scripta Materialia*[J], 2022, 212: 114548
- [9] Ma Kai, Feng Li, Zhao Yanchun *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(10): 2747
- [10] Lin Danyang, Xi Xin, Ma Rui *et al. Composites Part B Engineering*[J], 2023, 266: 111006
- [11] Yang Lixin, Ge Hualong, Zhang Jian *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(3): 300
- [12] Song Xiaoguo, Jiang Nan, Bian Hong *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 185: 32
- [13] Jiang Nan, Bian Hong, Song Xiaoguo *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2025, 211: 110
- [14] Wang Wanli, Fan Dongyu, Huang Jihua *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 728: 1
- [15] Lin Danyang, Hu Jixu, Xi Xin *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2023, 295: 127079
- [16] Long Weimin, Zhang Guangxing, Zhang Qingke. *Scripta Materialia*[J], 2016, 110: 41
- [17] Lee M K, Lee J G, Kim K H *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 2012, 426(1-3): 9
- [18] Lee J G, Lim C H, Kim K H *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 2013, 441(1-3): 431
- [19] Lin C Z, Kao C S, Tsay L W *et al. Vacuum*[J], 2020, 178: 109461
- [20] Cai Song, Daymond M R, Khan A K *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 393(1): 67
- [21] Lee C H, Shiue R K. *Journal of Materials Science & Technology* [J], 2013, 29(3): 283
- [22] Akhter J I, Ahmad M, Iqbal M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 399(1-2): 96
- [23] He Xiancong, Wang Hang, Liu Huashan *et al. Calphad*[J], 2006, 30(4): 367
- [24] Chen Yue(陈月), Zhang Qiang(张强), Chen Guoqing(陈国清) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2023, 52(7): 32
- [25] Li Shuai, Liu Zhongying, Xia Yueqing *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2021, 70: 484

## Interfacial Microstructure and Mechanical Properties of Zr/CoCrFeMnNi HEA Brazed Joints

Du Peng<sup>1</sup>, Song Xiaoguo<sup>1,2</sup>, Long Weimin<sup>3</sup>, Bian Hong<sup>1,2</sup>, Qin Jian<sup>3</sup>, Sun Huawei<sup>3</sup>, Jiang Nan<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Precision Welding & Joining of Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Provincial Key Laboratory of Special Welding Technology, Harbin Institute of Technology, Weihai 264209, China)

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

**Abstract:** AgCu filler was used to braze Zr and CoCrFeMnNi high-entropy alloy (HEA). The effects of brazing temperature and holding time on the microstructure and mechanical properties of the joints were analyzed. The results show that the typical microstructure of the joints brazed at 850 °C for 10 min is HEA/Cr<sub>3</sub>/Zr(Cr, Mn)<sub>2</sub>/Zr<sub>2</sub>(Co, Cu, Ni, Fe)+Zr<sub>2</sub>(Ag, Cu)+Zr(Cr, Mn)<sub>2</sub>/Zr. The joints have the maximum shear strength of 103.1 MPa. As the brazing temperature or holding time rises, the thickness of Cr-rich solid solution and Zr(Cr, Mn)<sub>2</sub> layer are increased, the content of Zr<sub>2</sub>(Co, Cu, Ni, Fe) and Zr(Cr, Mn)<sub>2</sub> phase is increased whereas the content of Zr<sub>2</sub>(Ag, Cu) phase is decreased. Finally, the failure mechanism of the joint was analyzed. Under the action of shear force, as the brazing temperature or holding time rises, the fracture position of the joint shifts from the Zr(Cr, Mn)<sub>2</sub> layer to the Zr<sub>2</sub>(Co, Cu, Ni, Fe) phase fracture in the center of the brazing seam.

**Key words:** CoCrFeMnNi HEA; Zr alloy; brazed joint; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Song Xiaoguo, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Precision Welding & Joining of Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, E-mail: xgsong@hitwh.edu.cn