

文章编号: 1005-0523(2022)03-0001-16



高熵合金应用于焊接领域的研究现状

刘德佳^{1,2}, 扎学安¹, 李斌¹, 唐延川^{1,2}, 胡勇^{1,2}, 赵龙志^{1,2,3}

(1. 华东交通大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330013; 2. 华东交通大学南昌市载运工具先进材料与激光增材制造重点实验室, 江西 南昌 330013; 3. 华东交通大学轨道交通基础设施性能监测与保障国家重点实验室, 江西 南昌 330013)

摘要:高熵合金是近年来发展起来的新型合金材料,突破了传统金属材料仅有1~2种主要组元的限制,通过组元数目的显著增加,合金产生强烈的化学无序效应、显著的迟滞扩散效应及晶格畸变效应,使高熵合金容易获得理想的力学性能,该材料属性特别适用于提高焊接接头的服役性能,应用于焊接领域具有广阔的发展前景。目前,国内外有不少学者尝试把多主元高熵合金应用于焊接领域,文章从焊接材料、焊接方法、焊缝微观组织、焊缝硬度、接头力学性能等方面综述高熵合金在焊接领域的研究现状,揭示高熵合金应用于焊接领域尚需解决的关键科学问题,对该领域未来的研究方向提出了展望。

关键词:高熵合金;焊接;微观组织;焊缝硬度;力学性能

中图分类号: TG441.2

文献标志码: A

本文引用格式: 刘德佳, 扎学安, 李斌, 等. 高熵合金应用于焊接领域的研究现状[J]. 华东交通大学学报, 2022, 39(3): 1-16.

DOI: 10.16749/j.cnki.jecjtu.20220406.001

Research on Application of High Entropy Alloy in Welding Field

Liu Dejia^{1,2}, Zha Xuean¹, Bin Li¹, Tang Yanchuan^{1,2}, Hu Yong^{1,2}, Zhao Longzhi^{1,2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 2. Nanchang Key Laboratory of Advanced Materials & Laser Additive Manufacturing for Vehicles, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 3. State Key Laboratory of Performance Monitoring and Protecting of Rail Transit Infrastructure, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: High-entropy alloy is a new type of alloy developed in recent years, solving the problem of only one or two main components in traditional metal materials. Through significant increase in the number of components, sluggish diffusion effect and severe-lattice-distortion effect are achieved in high-entropy alloys. It is easy for high-entropy alloys to obtain ideal tensile strength and fracture toughness, which are particularly suitable for welding to improve the service performance of welded joints. The application of high-entropy alloys in welding field has broad prospects. At present, many scholars at home and abroad have tried to apply high-entropy alloys with multi-principal elements to the welding field. Therefore, this paper summarizes the development and research status of high entropy alloys in welding field, from the aspects of welding materials, welding methods, microstructure, hardness and mechanical properties. And the key scientific problems to be solved in the application of high-entropy alloys in welding field are provided. Finally, the prospects for future research direction in this field are proposed.

Key words: high-entropy alloy; welding; microstructure; hardness; mechanical properties

Citation format: LIU D J, ZHA X A, BIN L, et al. Research on application of high entropy alloy in welding field [J]. Journal of East China Jiaotong University, 2022, 39(3): 1-16.

收稿日期: 2021-09-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51805171, 51965022); 江西省自然科学基金项目(20192BAB206028)

20世纪90年代,叶均蔚等^[1]突破传统合金理念,创造性地提出了多种主元的高熵合金设计理念,受到了国内外学者的广泛关注。所谓多主元高熵合金是由5种或5种以上的主要元素构成,每种主要元素都具有较高的原子百分比(5%~35%)^[2-4]。高混乱度的高熵合金能够使原子从有序排列转变成无序排列,进而抑制脆性金属间化合物产生,促进简单固溶体结构的形成,且合金微结构倾向于纳米化及非晶质化,使高熵合金拥有传统合金所不具有的优异性能,如高强度、高硬度、高韧塑性,优良的耐磨性、耐蚀性、抗高温氧化性及耐回火软化等^[5-7]。优异的性能使高熵合金具有广阔的应用前景,高熵合金也因此而成为国际上热门的新型材料之一。

由于具有显著的高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散效应,高熵合金容易获得理想的强塑性匹配^[8]。高熵合金这种属性特别适用于焊接领域,用于提高焊接接头的力学性能^[9-11]。此外,高熵合金还具有性能“鸡尾酒”效应,能够通过调整合金组成元素的种类与含量,改善合金的相组成、结构,从而获得较理想的强度、韧性匹配,这对焊接接头的性能调控具有重要意义^[12-13]。目前,国内外不少学者开展了多主元高熵合金焊接相关的科学研究,但相关领域尚需解决的关键科学问题及未来发展方向有待进一步明确。据此本文主要从焊接材料、焊接方法、焊缝微观组织、焊缝硬度、接头力学性能等方面综述高熵合金在焊接领域中的研究现状,给出了此领域需解决的关键科学问题,并展望了该领域未来的发展方向。

1 焊接材料与焊接方法

1.1 高熵合金与高熵合金的焊接

目前,高熵合金在焊接领域的应用主要分为3类:高熵合金与高熵合金的焊接,高熵合金与其它金属的焊接,以及高熵合金作为焊缝填充材料的焊接。目前,学者们研究最多的是高熵合金与高熵合金焊接(见表1),可知被焊高熵合金母材研究最多的为Fe-Co-Cr-Ni-Mn系高熵合金。如Jo等^[14]采用搅拌摩擦焊和激光焊分别对不同厚度的CrMnFe-CoNi高熵合金薄板进行对接焊接,发现两种接头的力学性能都高于母材,且搅拌摩擦焊接接头的性能最佳。Kashaev等^[15]采用激光焊实现了CoCrFeNiMn

高熵合金薄板的高质量连接,并研究了焊缝区的晶粒取向与物相结构。此外,表1显示Fe-Co-Cr-Ni-Al系高熵合金的焊接也得到了广泛研究,如Sokkalingam等^[16]采用氩弧焊成功地实现了 $Al_{0.5}CoCrFeNi$ 高熵合金连接。Li等^[17]通过旋转摩擦焊实现了Al-CoCrFeNi_{2.1}高熵合金的焊接。此外, $Co_{16}Fe_{28}Ni_{28}Cr_{28}$ 、NiCoCr、CoCrFeNi等多主元合金的焊接性能也有研究。

表1显示就高熵合金与高熵合金焊接的材料厚度而言,被焊母材主要为1~3 mm的薄板。如Sokkalingam等^[16]通过氩弧焊实现了2.5 mm厚的 $Al_{0.5}CoCrFeNi$ 连接。Wu等^[18]通过氩弧焊和电子束焊分别实现了1.6 mm与1.8 mm厚的CoCrFeMnNi高熵合金的薄板连接。文献也报道了被焊高熵合金母材厚度为3~6 mm的研究^[19-20]。有学者研究了超过6 mm厚的高熵合金焊接性能,如Tsao等^[21]采用活性钎焊实现了8 mm厚的 $Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ 同种材料焊接,并研究了界面元素分布及接头的剪切强度,发现 $Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ 焊接接头剪切强度为14.2 MPa。

表1显示就焊接方法而言,激光焊是高熵合金焊接中最常用的焊接方法。由于高熵合金被焊板材主要为1~3 mm的薄板,激光焊能量密度高、焊接速度快、焊接变形小,采用激光焊接高熵合金薄板焊接质量易于控制^[15]。搅拌摩擦焊也是高熵合金常用的焊接方法,由于焊接热输入小、焊接热影响区小、残余应力低、焊接工件不易变形等优点,搅拌摩擦焊接高熵合金也受到了学者的广泛关注^[22]。然而,高熵合金强度、硬度较高,对搅拌工具提出了更高的要求。此外,有学者采用电子束焊^[18,23]、氩弧焊^[16,18]、钎焊^[19]等方法实现了高熵合金的焊接,但相关文献不多。

从上述文献分析可知,高熵合金与高熵合金之间最常用的焊接方法为激光焊,其次是搅拌摩擦焊。但对比不同焊接方法、不同的工艺参数对高熵合金焊缝成型、微观结构的研究较少。对被焊高熵合金材料而言,主要为Co-Cr-Fe-Mn-Ni系高熵合金,其它系列的高熵合金研究较少,且同种高熵合金焊接的研究较多,而异种高熵合金焊接的研究较少。在被焊板材厚度方面,主要为1~3 mm的薄板。开展更多种类、更宽泛的板材厚度及更丰富的焊接工艺研究是高熵合金焊接未来发展的方向。

表 1 同种高熵合金焊接工艺及接头力学性能数据统计汇总

Tab.1 Statistical summary of the welding process and mechanical properties of the welded joints for the same high-entropy alloys

High-entropy alloy to be welded /mm	Thick-ness /mm	Welding method	Hardness in BM /HV	hardness in WZ /HV	Tensile strength of BM /MPa	Tensile strength of joint /MPa	Elonga-tion /%	Strength coefficient	Fracture position	Ref.
CuCoCrFeNi	1.2	Laser welding (LW)	152~169	183~187	470	421.3	26.2	0.90	Base metal (BM)	[24]
CoCrFeNiMn	2	LW	153±3	208±6	362±35	349±38	36.7±0.2	0.96	/	[25]
CoCrFeMnNi	1.5	LW	321±1	189±1	1 130±5	650±10	2.5	0.58	Weld zone (WZ)	[26]
CoCrFeMnNi	1.5	LW	129	173	688.9	350	/	/	WZ	[27]
CoCrFeNi	1	LW	160~170	175~185	636	585	26.5	0.91	WZ	[28]
CrMnFeCoNi	2	LW	144	187	560	530	/	0.95	WZ	[14]
NiCoCr	4	LW	150~180	165~205	544±72	525±36	85±15	0.79~1.19	Fusion zone	[29]
CrMnFeCoNi	1	Friction stir welding (FSW)	144	210±5	560	550	/	0.98	BM	[14]
CrMnFeCoNi	2.1	FSW	158	259~290	/	/	/	/	/	[30]
Al _{0.3} CoCrCu _{0.3} FeNi	3	FSW	150	340	589	1037	37	1.76	BM	[31]
Co ₁₆ Fe ₂₈ Ni ₂₈ Cr ₂₈	2/1	FSW	160	260	658	650	/	0.99~1.37	WZ	[32]
CrMnFeCoNi	1.5	Electron beam welding (EBW)	/	/	/	565	30	/	WZ	[23]
CoCrFeMnNi	1.6	EBW	/	/	633	617	27±4.8	0.97	BM	[18]
CoCrFeMnNi	1.6	Argon arc welding	/	/	633	530	15±3.7	0.83	WZ	[18]
Al _{0.5} CoCrFeNi	2.5	Argon arc welding	280±5	232±10	810±20	689±20	56±2	0.81~0.89	BM	[16]
CoCrFeNi	2.5	Transient liquid phase bonding	110	146	572	429	/	0.75	BM	[33]
Al _{0.3} CoCrFeNi	5	Transient liquid phase bonding	135	497	/	45~247	/	/	/	[34]
AlCoCrFeNi _{2.1}	5	Diffusion welding	292	289~299	/	648	/	/	/	[20]
Al _{0.3} CrFe _{1.5} MnNi _{0.5}	8	Direct active brazing	177	185	/	14.2 (Shear strength)	/	/	/	[21]
AlCoCrFeNi	4	Brazing	400~500	320~450	/	687±23	/	/	BM	[19]

Note: "/" indicates that no relevant information is provided in the reference.

1.2 高熵合金与其它金属的焊接

高熵合金和其它金属焊接的文献信息统计如表 2 所示。高熵合金与其它金属焊接中,被焊的高熵合金母材主要为 CoCrFeMnNi,而被焊的其它金属主要以不锈钢为主。如 Wang 等^[35]采用 Ag72Cu 为钎料实现了 CoCrMnFeNi 与 304 不锈钢的异种金属钎焊连接,发现焊缝不存在微裂纹、气孔等焊接缺陷,并探索了退火处理对高熵合金焊接界面元素渗透及接头力学性能的影响机制。Adomako 等^[36-37]采用激光焊接实现了 CoCrFeMnNi 与双相不锈钢的对接与搭接连接,发现对接接头的抗拉强度可达 584 MPa,而搭接接头的剪切强度可达 470 MPa。其次,CoCrFeMnNi 与铜之间的焊接也较为常见。刘玉林等^[38]在 750~850 °C 内实现了 CoCrFeMnNi 与铜的良好连接,发现 Cu 在高熵合金中的扩散系数较小,Cu 与高熵合金焊接界面存在反应层,但没有形成金属间化合物,而形成了 FCC 型固溶体组织。此外,该团队还研究了 CoCrFeMnNi 与 Al、不锈钢之间的扩散焊连接,都获得了性能良好的焊接接头^[39-40]。唐顺利等^[41]采用 CMT 熔钎焊实现了 CoCrFeMnNi 与铝合金的连接,并探索了送丝速度、有无钎剂等因素对焊接界面的影响机制。

表 2 显示高熵合金与其它金属焊接时材料厚度主要为 8 mm 以上,如刘玉林等^[40]通过扩散焊成功地将 30 mm 厚的 CoCrFeMnNi 高熵合金与 Cu、Al、304 不锈钢实现了良好连接。其次,1~3 mm 薄板连接在高熵合金与其它金属焊接中也较为常见。赵丹等^[42]通过电子束焊实现了 3 mm 厚的 CoCrFeMnNi 与 Cu 连接。Du 等^[43]通过在压力为 5 MPa、温度为 970~1 100 °C 的真空环境下实现了 2.5 mm 厚的 $Al_5(TiZrHfNb)_{95}$ 与 5 mm 厚的 Ti_2AlNb 异种金属扩散焊连接。

高熵合金与其它金属焊接由于两种材料的线膨胀系数、导热率不同,焊接接头中易产生裂纹等焊接缺陷,但目前关于高熵合金与其它金属焊接的研究不够完善,可参考的信息并不多。分析文献可知,高熵合金与其它金属之间焊接最常用的焊接方法为扩散焊,由于被焊材料的厚度较大,大面积接触有利于两种材料的相互扩散,提升扩散焊的连接质量。针对高熵合金与其它金属的薄板焊接,激光焊是一种较常见的方法。但对比不同焊接方法、不同工艺参数对高熵合金与其它金属异种焊接接头

的研究较少,尤其是采用传统焊接方法实现高熵合金与其它金属连接的文献极少。对被焊材料而言,高熵合金主要为 Co-Cr-Fe-Mn-Ni 系合金,其它金属主要为 304 不锈钢,且被焊材料主要为 8 mm 以上的厚板。开展更多种类的高熵合金与其它金属焊接的研究可以促进高熵合金的工程运用,充分研究多种高熵合金与其它传统金属如铝、铜、钛、钢等材料之间的可焊性能是高熵合金焊接未来发展的方向。

1.3 高熵合金作为焊缝填充材料的焊接

在高熵合金用作焊缝填充材料方面的文献信息统计如表 3 所示,发现 CrMnFeCoNi 高熵合金是最常用的焊缝填充材料,这是由于关于 Fe-Co-Cr-Ni-Mn 系高熵合金的研究最为成熟,该合金的微观组织与力学性能特征较明确。Ding 等^[49-50]以 CrMnFeCoNi 高熵合金为焊缝过渡层材料实现了 Cu 与 Ti 异种金属的扩散焊连接。郭嘉宝等^[51]采用 $Fe_6V_{37}Ni_{27}Cu_{30}$ 和 $Fe_6Cr_{30}Ni_{34}Cu_{30}$ 高熵合金作为过渡层材料实现了钛合金 TA2 与 Q235 钢及 0Cr18Ni9 之间的电阻点焊连接,发现焊料为 $Fe_6Cr_{30}Ni_{34}Cu_{30}$ 时焊缝的气孔与裂纹较少。Zhang 等^[52]用钛和 Fe-CoNiCrCu 作为复合焊缝填充材料实现了 $ZrB_2-SiC-C$ 陶瓷和 GH99 高温合金的感应钎焊连接。Liu 等^[53]通过多种纯金属粉末制备了 CrMnFeCoNi 混合粉末,通过激光填粉焊接实现了 304 不锈钢与 SMA490BW^[53]、Q235 钢^[54]、铝合金^[55]之间的对接连接。此外,Liu 等^[56]采用 CrMnFeCoNi 混合粉末为单一焊缝填充材料,实现了钛/钢复合板的有效连接。

表 3 显示在高熵合金作为焊缝填充材料的研究中,被焊材料厚度主要为 1~3 mm。如 Bridges 等^[57]用 NiCuCoFeMn 高熵合金作为焊缝填充材料实现了 1.5 mm 厚的镍基高温合金激光钎焊连接。Hamed 等^[58]采用厚度为 0.4,0.7 mm 和 1 mm 的 $Al_{05}FeCoCrNi$ 为过渡层材料,通过电阻点焊实现了 1 mm 厚 6061-T6 铝合金与 3 mm 厚 ST-12 碳钢的连接,发现铝/高熵合金界面处存在复杂的金属间化合物,但在钢/高熵合金界面处不存在金属间化合物。此外,被焊母材厚度为 4~5 mm 的文献也有报道,如 Yang 等^[59]采用 $CoFeNiCrCuTi_x$ 为填充材料实现了厚度为 4 mm 的 ZrB_2-SiC 与 Nb 之间异种金属的钎焊连接,钎焊工艺为 1 160 °C 下保温 60 min 时,发现填充材料中 Ti 元素含量增加使钎焊接头的剪切强度显著降低。目前,高熵合金作为焊缝填充材料时被焊

表2 高熵合金与其它金属焊接工艺及接头力学性能数据统计汇总

Tab.2 Statistical summary of the welding process and mechanical properties of the welded joints between high-entropy metals

Material 1 # to be welded	Material 2# to be welded	Thickness /mm	Welding method	Hardness in BM/HV	Hardness in WZ /HV	Tensile strength of BM/MPa	Tensile strength of joint/MPa	Elongation /%	Fracture position	Ref.
CoCrFeNiCu	304 SS	30	Diffusion welding (DW)	HEA: 153~ 180; 304 SS: 193~233	190~200	/	430~500	/	HEA-BM	[44]
CoCrFeMnNi	1060 Al	30	DW	Al: ~50; HEA: ~180	800~1 000	/	105	1.8	Al-side	[40]
CoCrFeMnNi	304 SS	30	DW	304 SS: ~ 210; HEA: ~160	180	/	585	50	HEA-BM	[39]
CoCrFeMnNi	Cu	30	DW	Cu: ~80; HEA: ~180	140	/	224	32	Cu-side	[38]
Al_5 (TiZrHfNb) ₉₅	Ti ₂ AlNb	5/2.5	DW	4.85 ~ 5.53 GPa	9.01 GPa (Nanoindentation)	/	/	/	/	[43]
Al_5 (HfNbTiZr) ₉₅	TC4	5/2	DW	/	6.82 GPa (Nanoindentation)	/	55.6~777.1 (Shear strength)	/	/	[45]
CoCrFeMnNi	Duplex stainless steel	1.5/1.5	LW	HEA:164; DSS: 248	/	HEA: 466; DSS: 800	470	/	/	[37]
CoCrFeMnNi	Duplex stainless steel	1	LW	HEA:320; DSS: 250	168~180	/	584	8.2	WZ	[36]
CuCoCrFeNi	AlCoCrFeNi	1.2	LW	150±30/ 500~700	210±30	470/190	166	/	HEA-BM	[46]
AlCoCrFeNi	FGH98	5/2.5	Brazing	/	6.03 GPa (Nanoindentation)	/	207~454 (Shear strength)	/	/	[47]
CoCrMnFeNi	304 SS	/	Brazing	/	/	/	514.9	/	WZ	[35]
CoCrFeMnNi	1060 Al	3	CMT	/	/	/	70.5	/	WZ	[41]
$\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{Mn-Ni}_{0.5}$	6061 Al	8	Active welding	/	/	/	15.7±1.4 (Shear strength)	/	/	[21]
CoCrFeMnNi	Cu	3	EBW	HEA:160~ 190; Cu:70~80	130~190	240	198~215	12.5~30	BM	[42]
$\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$	304 SS	/	Argon tungsten arc welding	HEA: 178; 304 SS: 180	145~160	HEA: 327	590	38%	WZ	[48]

表3 高熵合金作为填充材料的焊接工艺及接头力学性能数据统计汇总

Tab.3 Statistical summary of the welding process and mechanical properties of the welded joints by using high-entropy alloys as filler materials

Material 1# to be welded	Material 2# to be welded	Filler metal	Thickness /mm	Welding method	Hardness in BM/HV	Hardness in WZ /HV	Tensile strength of BM/MPa	Tensile strength of joint/MPa	Fracture position	Ref.
304 SS	SMA490BW	CrMnFeCoNi	1.5	LW	304 SS: 200; SMA490BW: 165	400	304 SS: 851; SMA490BW: 556	859	BM	[53]
304 SS	SMA490BW	CrFe Ni _{2.4} Al _{0.6}	1.5	LW	304 SS: 200; SMA490BW: 165	320	304 SS: 851; SMA490BW: 556	769	WZ	[53]
TA1/Q345	TA1/Q345	CrMnFeCoNi	3	LW	TA1:130; Q234:186	841	500±10	117±12	WZ	[56]
304 SS	SMA490BW	CoCrNiMn Al _{0.6} Ti _{0.3} Si _{0.1}	1.5	LW	304 SS: 200±10; SMA490BW: 160±8	200~320	304 SS: 1 083±34; SMA490BW: 576±22	698~711	WZ	[60]
304 SS	Q235	(CrMnFe) _x (CoNi) _y	1.5	LW	304 SS: 190; Q235: 94	125~293	304 SS: 850; Q235: 248	473~544	Q235- side	[54]
TC4	304 SS	(CoCrFe Ni) _{100-x} Cu _x	1.8~2	LW	TC4: 350; 304: 200	WZ:200	/	89~161	Ti-side	[61]
304 SS	6061 Al	CoCrFeMn- NiCoZn- CuMn _{0.8} Si _{0.2}	1.5	LW	/	/	/	/	/	[55]
IN718	IN718	NiCuCoFeMn	1.5	Laser Brazing	250	304~410	/	/	/	[57]
Al	Cu	CuAlSnAgBi	/	Brazing	/	/	Al: 80~110; Cu: 209~344	38.8 (Shear strength)	Cu-side	[62]
ZrB ₂ -SiC-C	GH99	Ti/ FeCoNiCrCu	3	Brazing	/	/	/	71 (Shear strength)	WZ	[52]
ZrB ₂ -SiC	Nb	CoFeNiCr- CuTi _x	4	Brazing	/	/	/	58~216 (Shear strength)	/	[59]
TA2	Q235	CuAlSnAgBi	/	High frequency induction brazing	/	/	/	195	Q235- side	[62]
Cu	Ti	CoCrFeMnNi	5	Diffusion welding	Cu: 60; Ti: 160	140	/	/	/	[49-50]
Cu	304 SS	CoCrFeMnNi	30	Vacuum diffusion welding	/	/	/	150	WZ	[40]
TA2	0Cr18Ni9	Fe ₆ Cr ₃₀ Ni ₃₄ Cu ₃₀	1	Resistance spot welding	/	/	/	144 (Shear strength)	WZ	[51]
TA2	Q235	Fe ₆ V ₃₇ Ni ₂₇ Cu ₃₀	1	Resistance spot welding	/	/	/	202 (Shear strength)	WZ	[51]
S275 J2	S275 J2	AlCrCoNiFe	/	Argon arc welding	157	593	/	/	/	[63]

板材厚度大于 5 mm 的研究未见公开报道。

分析上述文献可知,以高熵合金为焊缝填充材料的焊接方法主要为激光焊,同时也包括把高熵合金作为钎料或中间层箔带的电阻焊或扩散焊,其中激光焊主要适用于被焊板材厚度较薄时(1~3 mm),而钎焊或扩散焊主要应用于焊板材厚度较厚时(3~5 mm)。对焊缝填充材料的种类而言,主要为 Fe-Co-Cr-Ni-Mn 系高熵合金。当设计高熵合金钎料是需考虑钎料的熔点温度,以及钎料与被焊材料的润湿性。对激光高熵化填粉焊接而言,焊接时母材易发生局部熔化诱导焊缝稀释,进而改变了初始设定的高熵化焊缝金属成分。如何设计出适用于不同材料的高熵化焊缝填充材料是目前的难点。此外,设计出更多种类的高熵合金焊缝填充金属以及开展更广泛的焊接工艺研究是未来发展的方向。

2 微观组织

2.1 焊缝晶粒形貌

Nam 等^[64]研究了 CoCrFeMnNi 高熵合金同种材料焊接后焊缝的微观结构,发现焊缝晶粒主要包括树枝晶与柱状晶,枝晶臂间距的平均值为 $4\pm 1\ \mu\text{m}$,柱状晶尺寸约为 $30\ \mu\text{m}$ 。该团队还发现激光焊接速度对高熵合金的焊缝晶粒尺寸有重要影响,当焊接速度从 6 m/min 增加至 10 m/min 时,焊缝的枝晶臂间距减小,焊缝力学性能提高^[65]。Fan 等^[66]发现 CoCrCuFeNi 高熵合金激光焊接时,由于 Cu 与 Fe, Co, Ni 和 Cr 等原子的键能较小,元素 Cu 易偏析到枝晶间。通过熔池搅动和晶粒细化, Cu 元素在晶界偏析的现象能够得到缓解。Qin 等^[67]研究了搅拌摩

擦焊接工艺参数对 CoCrFeNi 高熵合金微观组织的影响,发现搅拌工具的旋转速度越大,搅拌区晶粒尺寸越大。

高熵合金与其它金属焊接时,焊缝晶粒形貌与同种高熵合金焊接相似。焊缝边缘主要为柱状晶或树枝晶,而焊缝中心主要为等轴晶。赵丹等^[42]用电子束焊接铜与高熵合金时焊缝主要包括树枝晶与柱状晶,电子束偏束距离对焊缝金属的熔合比有重要影响,当电子束从高熵合金侧往铜侧偏移时,焊缝中 Cu 元素含量明显增多,并对焊缝区组织形貌产生很大的影响,所有试样焊缝区都为 FCC 型固溶体,且在高熵合金界面处产生富铜相。Sokkalingam 等^[48]研究了 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金与 304 焊缝的微观结构,发现靠近高熵合金的焊缝区为外延柱状枝晶,而 304 侧的焊缝区晶粒非外延生长,焊缝中心主要为细小的等轴枝晶。将高熵合金作为焊缝填充材料所得焊缝组织与上述一致。郭嘉宝等^[51]采用 $\text{Fe}_6\text{V}_{37}\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{30}$ 为过渡层材料实现了 TA2 与 Q235 钢的电阻点焊连接,熔核区与母材具有良好的过渡,且主要以鱼骨状枝晶为主,但在熔核区与 Q235 钢侧过渡界面生成了金属化合物,并导致拉伸试样在该区域发生断裂。而采用相同过渡层材料电阻点焊 TA2/0Cr18Ni9 接头中,熔核区由细长树枝晶与等轴晶共同组成,熔核区无多相结构。Liu 等^[53]以 CrMnFeCoNi 和 $\text{CrFeNi}_{2.4}\text{Al}_{0.6}$ 作为填充材料,通过激光填粉焊接实现了 SM490BW 与 304 不锈钢异种金属连接,发现靠近母材/焊缝界面的焊缝区为柱状晶,而焊缝中心均为等轴晶(见图 1),且不同的焊缝填充材料对焊缝晶粒形貌影响不大。

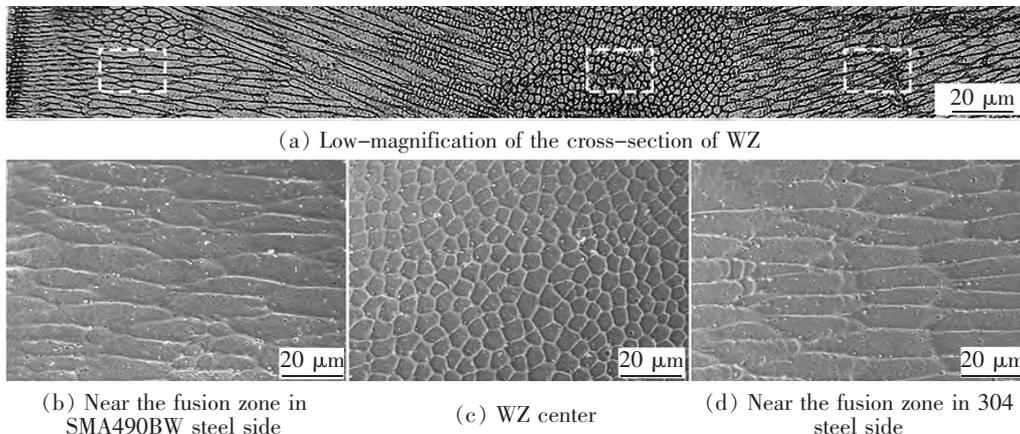


图 1 CrMnFeCoNi 为焊缝填充材料焊接 SM490BW 与 304 不锈钢异种金属焊缝区微观结构^[53]

Fig.1 Microstructures in the welding zone of the dissimilar joint of SM490BW steel and 304 SS welded by using CrMnFeCoNi filler metal powders^[53]

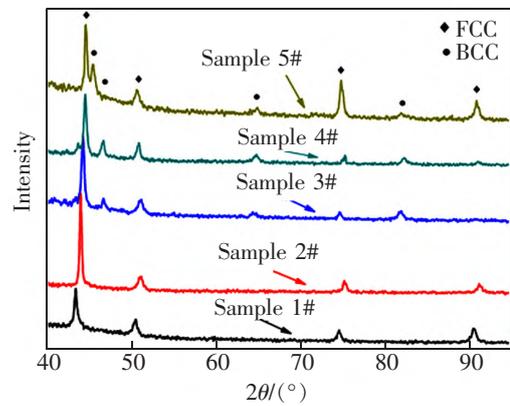
可见,高熵合金应用于焊接领域时焊缝边缘通常为柱状晶与树枝晶,而焊缝中心主要为等轴晶。焊接时焊接热源能改变焊缝区的元素分布、晶粒形貌,且焊接时母材熔化使母材元素熔入焊缝区,对焊缝物相结构产生显著影响^[53]。如何设计出恰当的高熵合金焊缝填充材料,并探索出焊接工艺、填充材料与焊缝组织之间的内在关联是未来的发展方向。

2.2 焊缝相结构

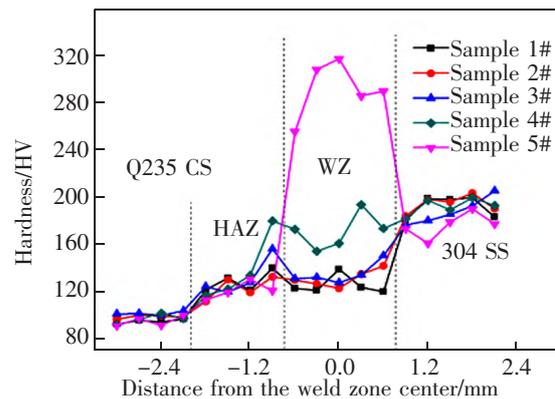
高熵合金最大特点是形成简单固溶体相,焊后物相结构对焊接接头的力学性能有重要影响,因此焊缝相结构是高熵合金焊接研究的重要对象。在同种高熵合金焊接中,Sokkalingam等^[16]发现 $Al_{0.5}CoCrFeNi$ 高熵合金的氩弧焊焊缝金属为FCC+BCC的双相结构,但与母材的相结构相比,焊缝金属中FCC相含量增加,而BCC相含量减少。吴小盼等^[46]在 $CuCoCrFeNi$ 与 $AlCoCrFeNi$ 异种高熵合金焊接中发现, $CuCoCrFeNi$ 为单一FCC相结构, $AlCoCrFeNi$ 为BCC+B1双相结构,焊缝金属也形成了多主元高熵结构,焊缝金属的相结构主要为BCC+B2相。刘玉林等^[40]在 $CoCrFeMnNi$ 高熵合金与铜真空扩散焊连接中,发现Cu/高熵合金界面附近形成了FCC型固溶体反应层,且无金属间化合物的产生。但在 $CoCrFeMnNi$ 高熵合金与铝的连接界面中形成了脆性金属间化合物,且随着焊接温度的升高,界面金属间化合物由岛状逐渐长大形成层状,金属间化合物层厚度达 $2.3\ \mu m$ 时,界面处出现裂缝。

Zhang等^[52]采用 $Ti/FeCoNiCrCu$ 为复合钎料实现了ZSC陶瓷和GH99高温合金的钎焊焊接,发现钎缝区存在高熵效应,形成了固溶体组织,并没有产生金属间化合物。Liu等^[54]设计了5种 $(CrMnFe)_x(CoNi)_y$ 多主元焊缝填充粉末,通过改变填充粉末的BCC与FCC组元比值,探索填充粉末中BCC与FCC的成分比对焊缝相结构与力学性能的影响规律。发现填充粉末中BCC形成元素含量增加,将促进焊缝BCC相的生成,尤其是当填充粉末中BCC组元原子百分比超过50%时,焊缝区的硬度值急剧上升,如图2所示。通过改变高熵化焊缝填充材料的BCC和FCC组元含量比值,能够实现焊接接头强度和塑性的有效控制。Liu等^[53]又以高熵合金粉末 $CrMnFeCoNi$ 和 $CrFeNi_{2.4}Al_{0.6}$ 作为填充材料,通过激光填粉焊接SM490BW与304不锈钢发现,焊

接时母材局部熔化使大量的母材元素熔入焊缝,显著改变了焊缝熔池的高熵化环境,但是可以通过调控焊缝的坡口形式,改变焊缝金属的熔合比,使焊缝获得较理想的力学性能与耐腐蚀性能^[60]。



(a) XRD of weld zone



(b) Hardness distribution diagram

图2 $(CrMnFe)_x(CoNi)_y$ 多主元焊缝填充粉末焊接Q235与304不锈钢焊缝XRD图与硬度分布图^[54]

Fig.2 XRD patterns and microhardness of the weld zones for various dissimilar joints of 304 SS/Q235 CS welded by using $(CrMnFe)_x(CoNi)_y$ filler metal powders^[54]

Liu等^[55]采用 $CoZnCuMn_{0.8}Si_{0.2}$ 和 $CrMnFeCoNi$ 两种填充粉末实现了6061铝合金与304不锈钢之间的异种金属焊接,发现两种多主元粉末所得焊缝都形成了高熵效应,能够显著抑制焊缝Fe-Al金属间化合物的产生。高熵化焊接接头在铝侧热影响区几乎不存在Fe-Al金属间化合物,而非高熵化的Al-12Si焊料所得接头铝侧热影响区存在大量Fe-Al金属间化合物,如图3所示。此外, $CoZnCuMn_{0.8}Si_{0.2}$ 和 $CrMnFeCoNi$ 两种焊接接头在铝合金侧存在一个宽度为 $10\sim 20\ \mu m$ 不完全混合区,该区域没有形成高熵效应,产生了亚微米级($0.74\sim 1.02\ \mu m$)的Fe-Al金属间化合物;而Al-12Si焊料所得接头中Fe-Al

金属间化合物尺寸很大,约为 $11.8 \mu\text{m}$ ^[55]。

分析可知,无论是高熵合金作为被焊板材还是作为焊缝填充材料,都能在一定程度上抑制焊缝金属间化合物的产生,但是否能够完全消除金属间化合物与诸多因素有关。目前研究高熵合金焊缝的微观结构,尤其是关于焊缝相结构、相组成的文献报道较少,所涉及到的被焊金属体系较为有限,所用

的焊接方法、焊接工艺不够丰富。许多文献指出,焊缝填充材料的元素种类与含量对高熵化焊接接头的力学性能有重要影响。如何从高熵合金形成的热力学与动力学角度出发,设计出合适的高熵化焊缝填充材料,探索出更加丰富、全面的焊接工艺,揭示出填充材料、焊缝组织与接头性能的内在关系是高熵合金焊接领域未来的发展方向。

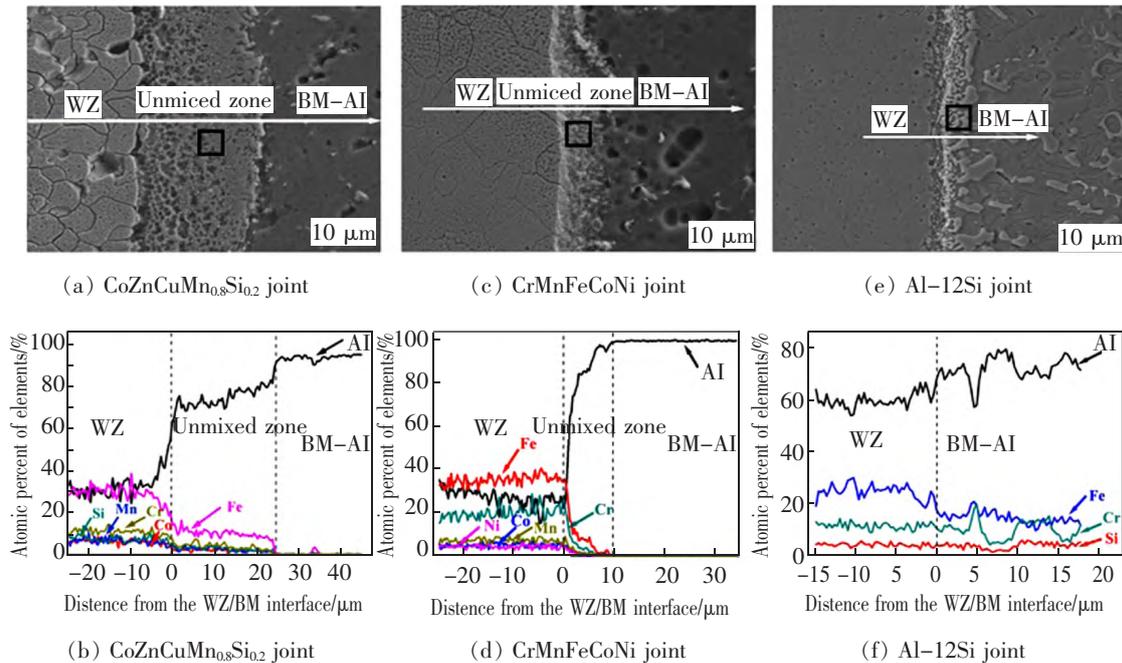


图3 铝-钢异种金属焊接接头铝/焊缝界面微观组织与元素分布^[55]

Fig.3 Microstructure and element distribution of Al/WZ interface in Al-steel dissimilar metal joints^[55]

3 焊缝硬度

3.1 高熵合金与高熵合金焊接接头的显微硬度

表1显示高熵合金与高熵合金焊接后焊缝区的显微硬度普遍高于母材。吴小盼等^[24,68]研究了CuCoCrFeNi高熵合金激光焊接后从母材到焊缝区的硬度变化规律,发现由于脉冲激光诱导焊缝晶粒细化,焊缝区硬度与母材硬度相比提升了10~20%。Zhu等^[32]通过搅拌摩擦焊实现了 $\text{Co}_{16}\text{Fe}_{28}\text{Ni}_{28}\text{Cr}_{28}$ 高熵合金的良好连接,发现由于焊缝晶粒细化,显微硬度从母材区(~ 160 HV)提升至焊缝区(~ 260 HV)。并指出 $\text{Co}_{16}\text{Fe}_{28}\text{Ni}_{28}\text{Cr}_{28}$ 高熵合金焊缝区的显微硬度符合Hall-Petch关系^[32]。可见,搅拌摩擦焊或激光焊在高熵合金焊接中可以使焊缝区获得细小晶粒尺寸,这是高熵合金焊缝区显微硬度上升的主要原因。也有文献指出,同种高熵合金焊

接后焊缝区硬度与母材区相比略有下降。如Sokkalingam等^[16]研究了 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金在氩弧焊接后显微硬度的变化规律,发现焊缝区硬度为 232 ± 10 HV,低于母材区 280 ± 5 HV。这是由于焊接过程中焊缝区元素分布发生了较大改变,使焊缝区相组成产生了巨大变化,母材区BCC与FCC相含量比值约为24:76,而焊缝区BCC与FCC相含量比值下降至2.2:97.8。可见,焊缝区内BCC相含量急剧下降使该试样焊缝区硬度下降了 $\sim 17.2\%$ ^[16]。Nam等^[26]对冷轧态CoCrFeMnNi进行电子束焊接,发现接头显微硬度从母材区321 HV下降至焊缝区的189 HV,且焊接热输入对焊缝区显微硬度影响很小。800~1 000 °C保温1 h的焊后热处理可以使母材区硬度急剧下降,而焊缝区硬度略有下降,最终退火后焊缝区硬度略高于母材区,如图4所示。

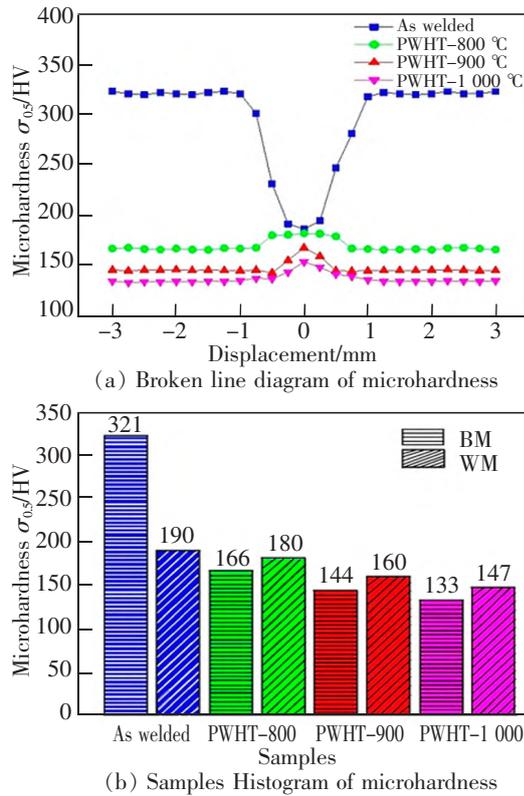


图4 电子束焊接及焊后热处理对冷轧态 CoCrFeMnNi 高熵合金显微硬度的影响规律^[26]

Fig.4 The effect of electron beam welding and post-weld heat treatment on the microhardness of cold-rolled CoCrFeMnNi high-entropy alloy^[26]

3.2 高熵合金与其它金属焊接接头的显微硬度

表2显示高熵合金与其它合金异种金属焊缝的硬度值普遍介于两种被焊材料显微硬度之间。李娟等^[44]通过扩散焊实现了 CoCrFeNiCu 高熵合金与 304 不锈钢异种金属连接,发现焊缝显微硬度为 190~200 HV,高于 CoCrFeNiCu 高熵合金母材的 153~180 HV,略低于 304 不锈钢母材的 193~233 HV。赵丹等^[42]通过电子束焊接 CoCrFeMnNi 高熵合金与 Cu,发现焊缝区硬度为 130~190 HV,低于高熵合金母材 (160~190 HV)而高于 Cu 母材 (70~80 HV)。Adomako 等^[36]研究了冷轧态 CoCrFeMnNi 高熵合金与双相不锈钢异种金属对接焊缝的显微硬度分布规律,发现靠近高熵合金侧焊缝区为 180 HV,而靠近双相不锈钢侧焊缝为 168 HV。但焊缝区硬度都低于 CoCrFeMnNi 高熵合金及双相不锈钢母材的硬度值 (分别为 320 HV 与 250 HV)。但经过焊后热处理后,CoCrFeMnNi 高熵合金母材的显微硬度急剧下降,而焊缝区硬度几乎不变^[36],如图5所示。对热轧

态 CoCrFeMnNi 高熵合金与双相不锈钢异种金属搭接焊缝而言,焊缝区硬度分布与对接接头完全不同。双相不锈钢对应焊缝层的显微硬度因铁素体含量增加而升高,最高可达 260 HV;但高熵合金对应焊缝层硬度与其母材相似,约为 164 HV^[37]。此外,有部分学者采用纳米压痕仪测量高熵合金与其它金属钎焊或扩散焊接界面的硬度值,发现结合界面处的硬度值可达 6.0 GPa。Du 等^[43]发现 Al₅(TiZrHfNb)₉₅ 与 Ti₂AlNb 扩散焊接界面处的硬度值可达 9.0 GPa。

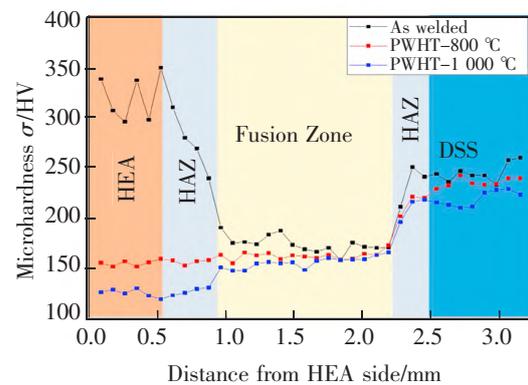


图5 焊后热处理对冷轧态 CoCrFeMnNi 高熵合金与双相不锈钢异种金属激光对接焊缝显微硬度分布的影响规律^[36]

Fig.5 Effect of post-weld heat treatment on the microhardness distribution profiles of the welded joints between cold-rolled CoCrFeMnNi high-entropy alloy and duplex stainless steel^[36]

3.3 高熵合金作为焊缝填充材料的焊接接头显微硬度

表3显示高熵合金作为焊缝填充材料的焊接接头焊缝区硬度普遍高于母材。Bridges 等^[57]研究了以 NiCuCoFeMn 高熵合金为焊缝填充材料的镍基高温合金激光钎焊接头硬度分布特征,发现焊接之前高熵合金钎料的显微硬度为 93 HV,焊接后高熵合金硬度显著上升至 304~410 HV。由于温度梯度和冷却速率的不同,焊缝区上部硬度都高于焊缝区下部硬度,且焊缝硬度最大值靠近上层母材/焊缝结合处。Liu 等^[53]发现高熵化焊缝填充材料的化学成分对焊缝硬度有重要影响,304 不锈钢/SMA490BW 钢激光填粉焊接时,CrMnFeCoNi 焊料所得焊缝硬度远高于两种母材,约为 304 不锈钢母材的两倍,而 Cr-FeNi_{2.4}Al_{0.6} 焊料所得焊缝硬度为 304 不锈钢母材的 0.75 倍。Liu 等^[54]发现高熵化焊料中 BCC 与 FCC 形成元素含量对焊缝显微硬度有重要影响,当焊料中

BCC 与 FCC 组元含量比值为 9:1 时,焊缝内形成较多的 BCC 相,使焊缝硬度从 125 HV 剧增至 295 HV (见图 2(b))。此外,Liu 等^[53]发现激光高熵化焊接时母材局部熔化可显著改变焊缝熔池的热力学环境,影响焊缝的物相结构及焊缝硬度。在 CoCrNiMnAl_{0.6}Ti_{0.3}Si_{0.1} 焊料焊接 304 不锈钢/SMA490BW 钢异种金属时,焊前试样开 V 型坡口可以使焊缝区硬度从~165 HV 上升至~220 HV^[60]。而在 TA1/Q345 钛钢复合板高熵化焊接中,由于大量 Ti 元素溶入焊缝中,焊缝区显微硬度高达~841 HV,焊缝区硬度是 Q345 钢母材硬度的 4.5 倍^[56]。

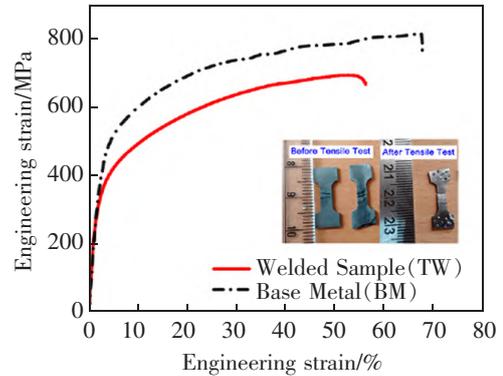
综上所述,分析高熵合金焊接相关的文献发现,焊缝区硬度主要与高熵合金材料及所选焊接方法有关,且不同焊接接头的显微硬度具有较大差别,其中将高熵合金作为焊缝填充材料所得接头焊缝具有最高的硬度值,这主要是由于焊缝区形成了高熵效应,强烈的晶格畸变使高熵化焊缝金属硬度升高。高熵合金作为被焊材料时,尤其是同种高熵合金材料时,焊缝区硬度普遍高于母材,这主要是由于焊缝晶粒细化产生的强化效果。此外,焊料的元素成分、母材熔化量,可显著改变焊缝熔池的热力学环境,影响焊缝区的相组成、结构,并对焊缝区显微硬度产生巨大影响。如何设计高熵化焊缝填料的化学成分、调控焊缝金属的熔合比,进而实现高熵合金焊缝区硬度的精确控制是未来的研究方向。

4 力学性能

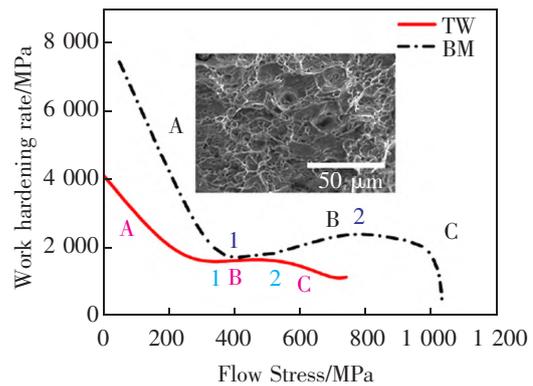
4.1 高熵合金与高熵合金焊接接头的力学性能

表 1 显示同种高熵合金焊接接头的力学性能普遍较好,接头拉伸强度系数普遍可达母材的 80% 以上。Wu 等^[18]对比分析了 CoCrFeMnNi 高熵合金的电子束焊及钨极氩弧焊两种焊接接头的拉伸强度,发现钨极氩弧焊接头强度系数为 83.7%,而电子束焊接接头强度系数可达 97.5%,这主要是由于电子束焊接能量密度大、焊接速度快,使得电子束焊接接头焊缝区晶粒尺寸更加细小。Sokkalingam 等^[16]研究了 Al_{0.5}CoCrFeNi 高熵合金氩弧焊接接头的拉伸加工硬化行为,发现焊接接头的抗拉强度约为 689±20 MPa,接头强度系数可达 81%~89%(见图 6(a)),拉伸试样断裂在热影响区。研究焊缝微观组织发现,焊接过程使合金元素分布发生了较大改变,使合金 BCC 相含量从母材试样的体积分数为

24%降低至焊缝区 2.2%。焊缝区 BCC 相含量的下降使接头试样的初始加工硬化率仅为母材试样的一半,如图 6(b)所示,且母材试样存在明显的孪晶诱导强化阶段(B 区域),但接头试样几乎不存在孪晶诱导强化阶段^[16]。



(a) Tensile stress-strain curve



(b) Work hardening curve during tensile process^[16]

图 6 锻造态 Al_{0.5}CoCrFeNi 高熵合金钨极氩弧焊接头拉伸性能

Fig.6 Tensile properties of the GTA welded joint of Al_{0.5}CoCrFeNi high-entropy alloy

Nam 等^[69]研究激光焊接铸态与轧态 CoCrFeMnNi 高熵合金的接头抗拉强度,发现铸态试样的接头强度与铸态母材拉伸强度相似,拉伸时试样断裂在热影响区或母材区。但轧态试样的接头强度低于轧态母材拉伸强度,强度系数约为 90%,且焊接速度对接头抗拉强度影响不大,接头拉伸试样在焊缝中心断裂。焊后热处理能在一定程度上提高焊接接头的拉伸强度,但断裂位置不发生改变^[26]。Shaysultanov 等^[70]研究了 CoCrFeNiMn 高熵合金搅拌摩擦焊接接头的拉伸性能,发现由于焊缝晶粒尺寸的显著细化,接头抗拉强度最高可达 698 MPa,高于母材试样的 683 MPa;但接头断裂延伸率为 31%,仅为母

材试样的一半。Lin 等^[31]研究了 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrCu}_{0.3}\text{FeNi}$ 高熵合金搅拌摩擦焊接接头的拉伸性能,发现母材试样的拉伸强度为 581 MPa,而焊接接头试样的拉伸强度为 589 MPa,但仅在搅拌区取的微小试样拉伸强度最高可达 1 037 MPa。此外,发现 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrCu}_{0.3}\text{FeNi}$ 高熵合金的屈服强度符合 Hall-Petch 关系,即 $\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$,其中 σ_0 为 196 MPa, K 为 644 $\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ ^[31]。可见,同种高熵合金的可焊性较好,焊接接头力学性能较为理想。

4.2 高熵合金与其它金属焊接接头的力学性能

高熵合金与其它金属焊接接头的力学性能与被焊金属材料密切相关。表 2 显示高熵合金与钢异种金属焊接时,接头拉伸强度较高。如 Wang 等^[35]发现 CoCrMnFeNi 与 304 不锈钢异种金属的钎焊接头抗拉强度达 515 MPa。刘玉林等^[39-40]发现在钎焊工艺恰当时这两种材料的异种金属接头抗拉强度最高可达 585 MPa,此强度值与 Adomako 等^[36-37]报道的 CoCrFeMnNi 与双相不锈钢异种金属的激光焊接接头强度值相似。高熵合金与铜合金的异种金属焊接接头拉伸强度为 200~225 MPa,如表 2 所示。赵丹等^[42]利用电子束焊成功实现了 CoCrFeMnNi 与 Cu 的异种金属连接,发现电子束偏束距离对接头拉伸性能有影响,当偏束距离为 0.6 mm 时接头抗拉强度达到最大值 225 MPa。当焊接速度为 1 200 mm/min 时拉伸试样断裂在焊缝区,当焊接速度降低为 1 000 mm/min 和 800 mm/min 时试样断裂在铜侧。刘玉林等^[40]发现 CoCrFeMnNi 与 Cu 的扩散焊接头强度能达到 224 MPa。

高熵合金与钛合金异种金属焊接接头的力学性能与焊接工艺参数密切相关。Peng 等^[45]研究了扩散焊接温度对 $\text{Al}_5(\text{HfNbTiZr})_{95}$ 与 TC4 异种金属焊接接头剪切强度的影响规律,发现 $\text{Al}_5(\text{HfNbTiZr})_{95}$ 与 TC4 异种金属焊接接头剪切强度在 55.5~777 MPa 范围内,扩散焊接温度对接头剪切强度起决定性的作用,在 5 MPa 压力下当焊接工艺为 950 °C 保温 60 min 时,接头剪切强度达到最大值。表 2 显示高熵合金与铝合金异种金属焊接接头强度最低。刘玉林等^[40]发现 CoCrFeMnNi 与 1060 铝合金扩散焊接接头抗拉强度为 105 MPa,接头断裂延伸率仅为 1.8%,这主要是由于在焊接界面形成了 $\text{Al}_{79.5}(\text{CrMnFeCoNi})_{20.5}$ 型脆性金属间化合物,且金属间化合物随着温度升高由岛状逐渐长大形成层状结构。唐顺

利等^[41]采用 CMT 实现了 CoCrFeMnNi 与 1060 铝合金异种金属焊接,接头抗拉强度为 70.5 MPa。Tsao 等^[21]采用活性焊接实现了 $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ 与 6061 铝合金焊接,接头剪切强度为 15.7 MPa。

4.3 高熵合金作为焊缝填充材料焊接接头的力学性能

高熵合金作为焊缝填充材料焊接接头的力学性能与被焊材料密切相关,当被焊材料为异种钢时,接头抗拉强度可达 700~860 MPa。Liu 等^[53]发现采用 CrMnFeCoNi 为焊缝填充材料焊接 304 不锈钢与 SMA490BW 钢时,接头抗拉强度可达 859 MPa,试样在母材发生断裂;当焊缝填充材料为 $\text{CrFeNi}_{24}\text{Al}_{06}$ 时接头抗拉强度为 769 MPa。此外,Liu 等^[60]发现被焊钢板焊前是否开坡口,可以改变焊缝的晶粒结构,影响焊缝区相结构,对焊缝区硬度有显著影响,但对接头拉伸强度影响不大,接头强度为 698~711 MPa,两种试样都在焊缝区发生断裂。研究发现通过调控焊缝填充材料中的 BCC 与 FCC 形成元素的含量对接头拉伸强度有影响,焊料中过多的 BCC 与 FCC 形成元素都不能使焊接接头获得最佳的拉伸强度与抗弯强度,当 BCC 与 FCC 形成元素含量比值为 5:5 时接头的综合力学性能最佳^[54]。

高熵合金常作为异种金属过渡层材料,通过钎焊或扩散焊实现钛/钢或铜/钢异种金属连接,此时接头力学性能普遍较差。如刘玉林等^[40]以 CoCrFeMnNi 为过渡层材料实现了 Cu 与 304 不锈钢的扩散焊连接,接头抗拉强度最高为 150 MPa,试样断裂在焊缝区。贾晨等^[62]以 CuAlSnAgBi 高熵合金为填充材料,通过高频感应钎焊实现了 TA2 与 Q235 异种金属连接,接头抗拉强度约为 195 MPa,拉伸试样断裂在 Q235 一侧。郭家宝等^[51]以 $\text{Fe}_6\text{V}_{37}\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{30}$ 为过渡层材料,实现了 TA2 与 Q235、TA2 与 0Cr18Ni9 两组异种金属的电阻点焊连接,接头剪切强度分别为 202 MPa 与 144 MPa,两组试样均断裂在焊缝区。Zhang 等^[52]以 Ti/FeCoNiCrCu 复合填充材料焊接 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-C}$ 陶瓷与 GH99 高温合金,焊接接头抗剪强度为 71 MPa。

分析上述文献中各种焊接接头的力学性能发现,同种高熵合金焊接接头强度普遍较高,接头强度系数可达 80% 以上。高熵合金与其它金属焊接接头的力学性能与被焊材料密切相关,当被焊材料为高熵合金与钢时,接头拉伸强度通常在 500 MPa 以

上;高熵合金与 Al 的焊接接头强度最低,普遍低于 120 MPa。高熵合金作为焊缝填充材料焊接异种钢接头力学性能良好,但用于焊接钛/钢、铜/钢异种金属接头强度较低。整体而言,高熵合金应用于焊接领域的文献不够丰富,相关的焊接方法、工艺参数、填充材料种类不齐全,关于高熵合金焊接接头的强化机理研究不充分,调控焊缝强韧性、改善接头力学性能的报道较缺乏。

5 结束语

1) 国内外学者对 Co-Cr-Mn-Fe-Ni 系高熵合金的组织与性能较成熟,关于 Co-Cr-Mn-Fe-Ni 系高熵合金的焊接性能研究最多,包括高熵合金作为被焊母材或焊缝填充材料,而其它系列的高熵合金研究较少。高熵合金与其它金属异种材料焊接时,其它金属主要以 304 不锈钢、Al、Cu 等为主。开展更多种类的高熵合金与其它传统金属如铝、铜、钛、钢等材料之间的可焊性研究,对促进高熵合金在工程实际中的运用具有积极作用,这也是未来高熵合金焊接的主要方向之一。就焊接方法而言,高熵合金焊接主要采用激光焊,其次是扩散焊。对比不同焊接方法、不同工艺参数对高熵合金焊接接头成型性能影响的研究较少。开展更多种类的高熵合金焊接及更多宽泛的焊接工艺研究是未来发展方向之一。

2) 高熵合金焊缝中心主要为等轴晶,焊缝边缘主要为柱状晶与树枝晶。焊缝填充材料与焊接工艺参数对焊缝物相结构有重要影响。如何从高熵合金形成的热力学与动力学角度出发,调控高熵合金焊缝微观结构,这是高熵合金焊接领域未来发展的重要方向。

3) 高熵合金焊缝区硬度普遍高于母材。在同种高熵合金的焊接中,焊缝晶粒细化是显微硬度升高的主要原因。焊缝填料的元素成分、母材局部熔化量可显著改变熔池的热力学环境,影响焊缝区的相结构与相组成,并对焊缝区显微硬度产生巨大影响。

4) 同种高熵合金焊接接头力学性能普遍较高,而高熵合金与铝合金异种金属焊接接头强度最低。高熵合金作为焊缝填充材料焊接异种钢接头力学性能良好,但用于焊接钛/钢、铜/钢异种金属接头强度较低。目前高熵合金应用于焊接领域的文献报道不多,相关的焊接方法、工艺参数、填充材料种类不

够丰富,关于高熵合金焊接接头的强化机理研究不充分,调控焊缝强韧性、改善接头力学性能的报道较缺乏。

参考文献:

- [1] ZHANG Y,ZUO T T,TANG Z,et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science,2014,61:1-93.
- [2] MIRACLE D B,SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. Acta Materialia, 2017,122:448-511.
- [3] LAURENT B M,GOUJON P A,MONNIER J,et al. Microstructure and mechanical properties of a CoCrFeMnNi high entropy alloy processed by milling and spark plasma sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds,2019,780: 856-865.
- [4] JIN X,BI J,ZHANG L,et al. A new CrFeNi₂Al eutectic high entropy alloy system with excellent mechanical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds,2019,770:655-661.
- [5] LI Z,PRADEEP K G,DENG Y,et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength ductility trade-off[J]. Nature,2016,534(7606):227-230.
- [6] GLUBOVATZ B,HOHENWARTER A,CATOOR D,et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. Science,2014,345(6201):1153-1158.
- [7] ZOU Y,MAITI S,STEURER W,et al. Size-dependent plasticity in an Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ refractory high-entropy alloy[J]. Acta Materialia,2014,65:85-97.
- [8] TSAI M H,YEH J W. High-entropy alloys:a critical review [J]. Materials Research Letters,2014,2(3):107-123.
- [9] 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.
- [10] WU Z G,LI X,LI Z T. Research status and development trend of high entropy alloy used in dissimilar metal welding [J]. Materials Reports,2021,35(17):17031-17036.
- [11] TILLMANN W,ULITZKA T,WOJARSKI L,et al. Development of high entropy alloys for brazing applications[J]. Welding in the World,2020,64(1):201-208.
- [12] WAY M,LUO D,TULEY R,et al. A new High Entropy Alloy brazing filler metal design for joining skutterudite thermoelectrics to copper[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021,858:157750.

- [12] LUO D, XIAO Y, HARDWICK L, et al. High entropy alloys as filler metals for joining[J]. *Entropy*, 2021, 23(1): 78.
- [13] LOPES J G, OLIVEIRA J P. A short review on welding and joining of high entropy alloys[J]. *Metals*, 2020, 10(2): 212.
- [14] MIN G J, HAN J K, KANG M, et al. Microstructure and mechanical properties of friction stir welded and laser welded high entropy alloy CrMnFeCoNi[J]. *Metals and Materials International*, 2018, 24(1): 73–83.
- [15] KASHAEV N, VENTZKE V, STEPANOV N, et al. Laser beam welding of a CoCrFeNiMn-type high entropy alloy produced by self-propagating high-temperature synthesis [J]. *Intermetallics*, 2018, 96: 63–71.
- [16] SOKKALINGAM R, MISHRA S, CHEETHIRALA S R, et al. Enhanced relative slip distance in gas-tungsten-arc-welded $Al_0.5CoCrFeNi$ high-entropy alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48(8): 3630–3634.
- [17] LI P, SUN H, WANG S, et al. Rotary friction welding of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 814: 152322.
- [18] WU Z, DAVID S A, LEONARD D N, et al. Microstructures and mechanical properties of a welded CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2018, 23(7): 585–595.
- [19] LI H, SHEN W, CHEN W, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy joints brazed using a novel Ni-based filler[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 860: 157926.
- [20] LI P, SUN H, DONG H, et al. Microstructural evolution, bonding mechanism and mechanical properties of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy joint fabricated via diffusion bonding[J]. *Materials Science and Engineering*, 2021, 814: 141211.
- [21] TSAO L C, CHANG S Y, YU Y C. Direct active soldering of $Al_0.3CrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ high entropy alloy to 6061–Al using Sn–Ag–Ti active solder[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(4): 748–756.
- [22] ZHU Z G, SUN Y F, GOH M H, et al. Friction stir welding of a CoCrFeNiAl_{0.3} high entropy alloy[J]. *Materials Letters*, 2017, 205: 142–144.
- [23] WU Z, DAVID S A, FENG Z, et al. Weldability of a high entropy CrMnFeCoNi alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 124: 81–85.
- [24] 吴小盼. CuCoCrFeNi 高熵合金激光焊接性研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2017.
- WU X P. Study on laser weldability of CuCoCrFeNi high entropy alloy[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2017.
- [25] KASHAEV N, VENTZKE V, PETROV N, et al. Fatigue behaviour of a laser beam welded CoCrFeNiMn-type high entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 766: 138358.
- [26] NAM H, PARK C, KIM C, et al. Effect of post weld heat treatment on weldability of high entropy alloy welds [J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2018, 23(5): 420–427.
- [27] NAM H, PARK S, CHUN E J, et al. Laser dissimilar weldability of cast and rolled CoCrFeMnNi high-entropy alloys for cryogenic applications[J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2020, 25(2): 127–134.
- [28] ZHU Z G, NG F L, QIAO J W, et al. Interplay between microstructure and deformation behavior of a laser-welded CoCrFeNi high entropy alloy[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(4): 046514.
- [29] ZHU Z, YAN S, CHEN H, et al. Unprecedented combination of strength and ductility in laser welded NiCoCr medium entropy alloy joints[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 803: 140501.
- [30] ANAMAN S Y, ANSAH S, CHO H H, et al. An investigation of the microstructural effects on the mechanical and electrochemical properties of a friction stir processed equiatomic CrMnFeCoNi high entropy alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 87: 60–73.
- [31] LIN P T, LIU H C, HSIEH P Y, et al. Heterogeneous structure-induced strength-ductility synergy by partial recrystallization during friction stir welding of a high-entropy alloy[J]. *Materials & Design*, 2021, 197: 109238.
- [32] ZHU Z G, SUN Y F, NG F L, et al. Friction-stir welding of a ductile high entropy alloy: microstructural evolution and weld strength[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 711: 524–532.
- [33] LEI Y, SUN J, HU S P, et al. Investigation on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high-entropy alloy joint bonded with BNi₂ interlayer[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2021, 294: 117144.
- [34] LEI Y, HU S P, SONG X G, et al. Transient liquid phase bonding of cast $Al_0.3CoCrFeNi$ high-entropy alloy using Ni/Zr/Ni laminated foils[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 871: 159504.
- [35] WANG G, SHENG G, YU Q, et al. Investigation on regulating inter-granular penetration in CoCrMnFeNi high-entropy alloy and 304 stainless steel dissimilar joints[J]. *Ma-*

- terials Science and Engineering: A, 2021, 800: 140291.
- [36] ADOMAKO N K, SHIN G, PARK N, et al. Laser dissimilar welding of CoCrFeMnNi-high entropy alloy and duplex stainless steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 85: 95-105.
- [37] ADOMAKO N K, KIM J H. Microstructure and mechanical properties of dissimilar laser lap joint between CoCrFeMnNi-high entropy alloy and duplex stainless steel[J]. Materials Letters, 2021, 288: 129354.
- [38] 刘玉林, 罗永春, 赵丹, 等. 高熵合金(CoCrFeMnNi)/铜真空扩散连接的界面行为及接头性能研究[J]. 机械工程学报, 2017, 53(2): 84-91.
LIU Y L, LUO Y C, ZHAO D, et al. Study on interface behavior and joint properties of (CoCrFeMnNi)/copper vacuum diffusion bonding[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2017, 53(2): 84-91.
- [39] 刘玉林, 罗永春, 石彦彦. 高熵合金 CoCrFeMnNi/不锈钢真空扩散焊[J]. 电焊机, 2016, 46(12): 122-127.
LIU Y L, LUO Y C, SHI Y Y, et al. Vacuum diffusion welding of high entropy alloy CoCrFeMnNi/stainless steel [J]. Electric Welding Machine, 2016, 46(12): 122-127.
- [40] 刘玉林. 高熵合金与铝、铜及不锈钢异种材料扩散焊研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2016.
LIU Y L. Study on diffusion welding of high entropy alloy with dissimilar materials of aluminum, copper and stainless steel[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2016.
- [41] 唐顺利. CoCrFeMnNi 高熵合金/铝熔体界面反应及其 CMT 熔钎焊[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2016.
TANG S L. Interfacial reaction of CoCrFeMnNi high entropy alloy/aluminum melt and its CMT brazing [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2016.
- [42] 赵丹. 铜与高熵合金电子束焊接接头微观组织与接头性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2017.
ZHAO D. Study on Microstructure and properties of electron beam welded joint between copper and high entropy alloy[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2017.
- [43] DU Y J, XIONG J T, JIN F, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of diffusion bonding $Al_5(TiZrHfNb)_{95}$ refractory high entropy alloy to Ti_2AlNb alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 802: 140610.
- [44] 李娟, 赵宏龙, 周念, 等. CoCrFeNiCu 高熵合金与 304 不锈钢真空扩散焊研究[J]. 金属学报, 2021, 57(12): 1567-1578.
LI J, ZHAO H L, ZHOU N, et al. Study on vacuum diffusion welding of CoCrFeNiCu high entropy alloy and 304 stainless steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(12): 1567-1578.
- [45] PENG Y, LI J, SHI J, et al. Microstructure and mechanical properties of diffusion bonded joints of high-entropy alloy $Al_5(HfNbTiZr)_{95}$ and TC4 titanium alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 11: 1741-1752.
- [46] 吴小盼, 张伟强, 付华萌, 等. 异种高熵合金 CuCoCrFeNi 和 AlCoCrFeNi 的激光焊接头组织和性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2017, 25(4): 25-30.
WU X P, ZHANG W Q, FU H M, et al. Study on Microstructure and properties of laser welded joints of dissimilar high entropy alloys CuCoCrFeNi and AlCoCrFeNi [J]. Materials Science and Technology, 2017, 25(4): 25-30.
- [47] LI S, LI J, SHI J, et al. Microstructure and mechanical properties of the brazed region in the AlCoCrFeNi high-entropy alloy and FGH98 superalloy joint[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 804: 140714.
- [48] SOKKALINGAM R, MUTHUPANDI V, SIVAPRASAD K, et al. Dissimilar welding of Al0.1CoCrFeNi high-entropy alloy and AISI304 stainless steel[J]. Journal of Materials Research, 2019, 34(15): 2683-2694.
- [49] DING W, LIU N, FAN J, et al. Diffusion bonding of copper to titanium using CoCrFeMnNi high-entropy alloy interlayer[J]. Intermetallics, 2021, 129: 107027.
- [50] 丁文, 王小京, 刘宁, 等. CoCrFeMnNi 高熵合金作为中间层的 Cu/304 不锈钢扩散连接研究[J]. 金属学报, 2020, 56(8): 1084-1090.
DING W, WANG X J, LIU N, et al. Diffusion bonding of Cu/304 stainless steel with CoCrFeMnNi high entropy alloy as interlayer[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(8): 1084-1090.
- [51] 郭嘉宝. 应用高熵效应电阻点焊钛/钢板的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2015.
GUO J B. Study on resistance spot welding of titanium/steel plate with high entropy effect[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2015.
- [52] ZHANG L X, SHI J M, LI H W, et al. Interfacial microstructure and mechanical properties of ZrB_2SiCC ceramic and GH99 superalloy joints brazed with a Ti-modified FeCoNi CrCu high-entropy alloy[J]. Materials & Design, 2016, 97: 230-238.
- [53] LIU D, GUO R, HU Y, et al. Dissimilar metal joining of 304 stainless steel to SMA₄₉₀BW steel using the filler metal powders with a high-entropy design[J]. Metals and Materials International, 2020, 26(6): 854-866.
- [54] LIU D, GUO R, HU Y, et al. Effects of the elemental com-

- position of high-entropy filler metals on the mechanical properties of dissimilar metal joints between stainless steel and low carbon steel[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(5): 11453–11463.
- [55] LIU D, WANG J, XU M, et al. Evaluation of dissimilar metal joining of aluminum alloy to stainless steel using the filler metals with a high-entropy design[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 58: 500–509.
- [56] LIU D, WANG W, ZHA X, et al. Experimental investigation of butt welded Ti/steel bimetallic sheets by using multi-principal powders as a single filler metal[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 15: 1499–1512.
- [57] BRIDGES D, ZHANG S, LANG S, et al. Laser brazing of a nickel-based superalloy using a Ni-Mn-Fe-Co-Cu high entropy alloy filler metal[J]. *Materials Letters*, 2018, 215: 11–14.
- [58] AZHARI S H, SARKARI K M, NADEMI B A, et al. Dissimilar resistance spot welding of 6061-T6 aluminum alloy/St-12 carbon steel using a high entropy alloy interlayer[J]. *Intermetallics*, 2020, 124: 106876.
- [59] YANG Y, WANG G, HE R, et al. Microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC/Nb joints brazed with CoFeNiCrCuTi_x high entropy alloy filler[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, 104(7): 2992–3003.
- [60] LIU D, WANG W, ZHA X, et al. Effects of groove on the microstructure and mechanical properties of dissimilar steel welded joints by using high-entropy filler metals[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 13: 173–183.
- [61] HAO X, DONG H, XIA Y, et al. Microstructure and mechanical properties of laser welded TC₄ titanium alloy/304 stainless steel joint with (CoCrFeNi)_{100-x}Cu_x high-entropy alloy interlayer[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 803: 649–657.
- [62] 贾晨. 焊接铝/铜用高熵合金的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2012.
JIA C. Study on high entropy alloy for welding aluminum/copper[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2012.
- [63] VOICULESCU I, GEANTA V, VASILE I M, et al. Characterisation of weld deposits using as filler metal a high entropy alloy[J]. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2013, 15(7): 650–654.
- [64] NAM H, PARK S, PARK N, et al. Weldability of cast CoCr-FeMnNi high-entropy alloys using various filler metals for cryogenic applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819: 153278.
- [65] NAM H, PARK S, CHUN E J, et al. Laser dissimilar weldability of cast and rolled CoCrFeMnNi high-entropy alloys for cryogenic applications[J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2020, 25(2): 127–134.
- [66] FAN Y, LI P, CHEN K, et al. Effect of fiber laser welding on solute segregation and properties of CoCrCuFeNi high entropy alloy[J]. *Journal of Laser Applications*, 2020, 32(2): 022005.
- [67] QIN X, XU Y, SUN Y, et al. Effect of process parameters on microstructure and mechanical properties of friction stir welded CoCrFeNi high entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 782: 139277.
- [68] 吴小盼, 张伟强, 付华萌. CuCoCrFeNi 高熵合金薄板脉冲激光焊接接头裂纹分析[J]. *热加工工艺*, 2017(9): 234–237.
WU X P, ZHANG W Q, FU H M, et al. Crack analysis of pulse laser welded joint of CuCoCrFeNi high entropy alloy sheet[J]. *Hot Working Technology*, 2017(9): 234–237.
- [69] NAM H, PARK C, MOOM J, et al. Laser weldability of cast and rolled high-entropy alloys for cryogenic applications [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 742: 224–230.
- [70] SHAYSULTANOV D, STEPANOV N, MALOPHEYEV S, et al. Friction stir welding of a Carbon-doped CoCrFeNiMn high-entropy alloy[J]. *Materials Characterization*, 2018, 145: 353–361.



第一作者: 刘德佳(1984—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为高熵化焊接及接头抗腐蚀性能研究。E-mail: ldj515@126.com。

(责任编辑: 姜红贵)