82

纳米材料增强复合钎料的研究进展

王泽宇,霸金,马蔷,亓钧雷,曹健,冯吉才

(哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室,哈尔滨 150001)

摘要:综合评述了纳米材料增强复合钎料的研究与应用现状。首先介绍了纳米材料增强复合钎料的制备方法,讨论了机械混合法与原位合成法的工艺及特点,然后分别从金属颗粒、氧化物或其他化合物及碳纳米 材料 3 个方面来介绍纳米材料对复合钎料微观组织及性能的影响。重点指出了具有优异性能的碳纳米管与 石墨烯材料增强复合钎料的研究进展,并对其发展趋势进行分析和展望。

关键词:纳米材料;复合钎料;性能;碳纳米管;石墨烯

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2018.01.010

中图分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 1674-6457(2018)01-0082-09

Research Progress on Nanomaterial Reinforced Composite Brazing Filler

WANG Ze-yu, BA Jin, MA Qiang, QI Jun-lei, CAO Jian, FENG Ji-cai

(State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: Investigation and application of nanomaterial reinforced composite brazing filler were synthetically reviewed. Firstly, preparation of nanomaterial reinforced composite brazing filler was introduced, including the process and characteristics of the mechanical mixing method and the in-situ synthesis method. Then, effects of nanomaterial on microstructure and properties of composite brazing filler metal were discussed from three aspects: metal particles, oxides or compounds and carbon nanomaterials. In addition, the research progress of carbon nanotubes and graphene materials with excellent properties in the composite brazing filler metal were pointed out. Furthermore, the development trend of nanomaterial reinforced composite brazing filler was analyzed and forecasted.

KEY WORDS: nanomaterials; composite brazing filler; properties; carbon nanotubes; graphene

将复合钎料应用于钎焊的概念萌芽于 20 世纪 30 年代,即在普通的合金钎料中添入适当体积分数或质 量分数的金属颗粒、金属间化合物颗粒、陶瓷颗粒或 碳材料等材料,作为增强体来强化钎料的性能。通过 在钎料基体中添加适当的增强体材料,可以起到降低 钎料熔点和热膨胀系数、提高钎料润湿性及机械性能 等作用,有效提升接头的可靠性。当前,工业的快速 发展对材料连接工艺提出了越来越高的要求,制备及 应用高性能复合钎料迫在眉睫。传统的增强相材料由 于平均尺寸较大,使其在钎缝中难以密集且均匀的分 布,此外,还容易在其与钎料基体的界面处产生一定 的应力集中,因此,设计和研究更小尺寸材料增强复 合钎料十分必要^[1]。近年来,有关纳米材料的科学研 究发展迅速,由于纳米材料具有尺寸小、比表面积大、 表面能高等特点,使其具有很多独特的纳米效应,成 为了理想的复合钎料增强体材料^[2]。随着人们对复合 钎料增强机制、复合效应的不断深入研究,使纳米材 料在复合钎料领域得到了更广泛的应用。

收稿日期: 2017-11-16

基金项目:国家自然科学基金(U1537206,51575135,51622503)

作者简介:王泽宇(1990-),男,博士,主要研究方向为石墨烯微连接、新材料及异种材料连接。

1 纳米材料增强复合钎料的制备方法

1.1 机械混合法

机械混合法是一种向钎料基体(合金或金属钎料 粉末、焊膏或熔融钎料)中,直接添入增强体材料颗 粒并充分搅拌,获得复合钎料的方法。在机械混合法 中,复合钎料中的增强体材料对钎料基体的强化机制 一般为细晶强化、位错强化及第二相弥散强化。Rao 等^[3]将预称量的质量分数为 1%的纳米 Mo 颗粒与 Sn-3.8Ag-0.7Cu 钎料粉末, 在单锥鼓式搅拌机中充分 混合,然后将混合粉末进行球磨并烧结获得复合钎料 棒,有效提高了复合钎料的加工硬化指数和屈服强 度。Lin 等^[4]将具有一定亲水性的松香助焊剂与 63Sn-37Pb 焊锡粉及尺寸约为 100 nm 的纳米 Cu 粉在 陶瓷坩埚中机械搅拌 30 min, 然后将混合物在氩气气 氛下烧结得到复合钎料,其硬度是钎料基体的近 1.4 倍。Song 等^[5]将 Ti-Zr-Ni-Cu 粉末与尺寸仅为 20~30 nm的多壁碳纳米管(mCNTs)在质量浓度为1g/L的二 甲基甲酰胺溶液中机械搅拌 30 min, 然后将混合粉末 球磨并干燥获得复合钎料, mCNTs 的添加量对钎焊 接头的力学性能影响较大。Zhao 等^[6]将纳米 Si₃N₄颗 粒、Ti 粉及 Ag-Cu 共晶粉末机械搅拌混合后,将混 合粉末球磨2h后,在惰性气体保护气氛下烧结制得 复合钎料。Fouzder 等^[7]预称量质量分数为 0.5%的纳 米 SrTiO₃颗粒,将其与松香助焊剂及 Sn-3.0Ag-0.5Cu 合金粉末机械搅拌 0.5 h 以上得到复合钎料。Kao 等^[8] 及 Lee 等^[9]将纳米 Cu₆Sn₅及 Ni₃Sn₄颗粒与 Sn 粉、Ag 粉混合后,再将松香助焊剂添加到复合钎料粉末中进 行充分搅拌,得到膏状复合钎料。Liu 等^[10]将纳米 SiC 颗粒和 Sn-Ag-Cu 焊膏充分机械搅拌混合得到膏状复 合钎料。Shen 等^[11]将装有纳米 ZrO2颗粒和 Sn-Ag 钎 料铸锭的氧化铝坩埚放入盒形电弧熔炼炉中,在 250 ℃及氩气保护下, 对熔融的纳米 ZrO2 增强 Sn-Ag 复合钎料进行充分磁力搅拌混合,再将熔融钎料冷凝 后得到复合钎料。

1.2 原位合成法

原位合成法,即钎料自身析出或向钎料中添加增强相后在钎料基体中析出某些增强相的复合钎料制备技术。原位合成法一般结合热轧和冲压技术、快速凝固技术或利用元素间化学反应在钎缝中直接原位生成增强体材料。在复合钎料中析出的增强相对钎料基体的强化机制一般为析出强化、位错强化、细晶强化与第二相弥散强化。Lee 等^[12]将涂覆有活性松香的Cu粉加入到Sn-Ag 钎料中后,将复合钎料加热融化并对熔融钎料进行机械搅拌,然后在搅拌过程中继续

升温,使 Sn 元素与 Cu 元素充分反应形成纳米尺度 的 Cu₆Sn₅ 增强体。待熔融钎料冷凝后将其轧制成薄 片状并采用冲压技术获得圆片状复合钎料。Wang 等 ^[13]将氩气保护下熔融的纯 Sn, Ag 和 Cu 锭浇注于钢模 中,再采用轧制并冲压的方式获得了纳米金属间化合 物增强的复合钎料片,如图 1 所示。



图 1 轧制工艺制备复合钎料 Fig.1 Rolling process of composite solder

Shen 等^[14]将纯 Sn, Ag 在真空电弧炉中反复加热 熔化 4 次,随后采用水冷铜制模具将熔融钎料快速冷 却,获得了纳米 Ag₃Sn 颗粒增强的棒状 Sn-Ag 复合 钎料。Yang 等^[15]采用 Ag-Cu 共晶钎料钎焊 ZrB₂-SiC 复合材料与 TC4 合金,研究得出,2Ti+ZrB₂→2TiB+Zr 满足反应可发生的热力学条件。此外,研究结果还说 明,在钎焊过程中,TC4 合金中的活性 Ti 元素向复 合材料侧发生扩散,与 ZrB₂中的 B 元素发生反应, 在复合材料表面原位制备获得了纳米尺寸的 TiB 晶 须,如图 2 所示。

与机械混合法相比,原位合成法获得的复合钎料 增强体往往颗粒尺寸更小,热力学性质更加稳定,与 钎料基体的润湿性更好且结合强度高。目前制备复合 钎料的原位合成工艺和原位反应体系尚处于试验与 开发研究阶段,还存在许多问题,具体表现在可选择 的元素体系有限、反应物产量和配比对反应速度有较 大影响且较难控制、反应产物致密度不高、反应难以 控制等方面^[16—17]。

2 复合钎料中纳米材料增强体的分类

2.1 金属颗粒

在钎焊过程中,复合钎料中的纳米金属颗粒一般 不熔于钎料,钉扎在晶界处阻碍晶粒粗化。也有部分 纳米金属颗粒在钎焊过程中与体系中的其他元素发 生反应形成新的增强相,从而对钎焊接头起到有效的 强化作用。



图 2 复合材料表面生长的 TiB 晶须的微观形貌 Fig.2 Morphology of aligned TiB whiskers growing on the ZS

Tai 等^[18]制备得到纳米 Ag 颗粒增强 Sn-0.7Cu 复 合钎料。研究得出,纳米 Ag 颗粒添入后,使钎料的 抗蠕变性能和润湿性得到显著增强,但其添加量过大 时,由于纳米颗粒发生团聚阻碍了钎料流动,使复合 钎料的润湿性反而变差。Gain 等^[19]也采用纳米 Ag 颗 粒作为增强材料, 添入 Sn-9Zn 基体中得到复合钎料, 并将其与 Al₂O₃进行回流焊接。研究发现纳米 Ag 颗 粒的添入与回流焊次数的增大,均可有效提高钎焊接 头的剪切强度。邰枫等^[20-21]制备获得了纳米 Ag 颗粒 增强 Sn-Cu 复合钎料,发现在不同的温度和应力条件 下,纳米 Ag 颗粒均会增大位错的移动路径,从而提 高接头的蠕变激活能,即提高钎焊接头的抗蠕变性 能。Bukat 等^[22]研究了不同尺寸纳米 Ag 颗粒对复合 钎料(钎料基体为 Sn-Ag-Cu)润湿性及接头微观组 织的影响。研究发现,颗粒尺寸越小,钎缝组织的平 均粒径越小, 钎料对母材的润湿性也越好。

Gain 等^[23]制备得到纳米 Al 颗粒增强 Sn-Ag-Cu 复合钎料连接 Au/Ni/Cu。研究发现,纳米 Al 颗粒会 使钎料发生反应,在钎料与母材界面处的 Sn-Ni-Cu 反应层表面再生成一层 Sn-Al-Ag 金属间化合物,提 高了钎料与母材的结合强度,使钎焊接头的剪切强度 得到显著提升。该学者还制备获得了纳米 Al/Ni 颗粒 增强 Sn-Ag-Cu 复合钎料^[24]。研究发现,这两种纳米 颗粒的添入,有效抑制了母材与钎料界面处金属间化 合物的生长,并提高了钎焊接头的硬度。张亮等^[25-26] 将制备了纳米 Al 颗粒增强 Sn-3.8Ag-0.7Cu 复合钎料, 发现纳米 Al 颗粒显著提高了钎料在 Cu 表面的润湿 性,并有效抑制了 Cu₆Sn₅ 与 Cu₃Sn 的晶粒粗化,此 外还对钎缝组织起到晶粒细化的作用,显著提高了钎 焊接头的蠕变断裂寿命的同时,还较好地缓解了钎焊 接头的残余应力。

Rao 等^[3]对纳米 Mo 颗粒增强 Sn-Ag-Cu 复合钎料

的力学性能进行研究,发现纳米 Mo 颗粒的引入,有效提高了复合钎料的屈服应力。Arafat 等^[27]同样制备获得了纳米 Mo 颗粒增强 Sn-Ag-Cu 钎料粉末混合制得复合钎料,对钎焊过程中的冶金反应进行研究,发现纳米 Mo 颗粒的引入并不会改变复合钎料的熔点。随着纳米 Mo 颗粒含量的提高,Cu 基底向钎料中溶解的现象得到有效缓解。此外,纳米 Mo 颗粒还有效抑制了复合钎料与母材基底界面反应物的晶粒粗化。

Haseeb 等^[28]采用机械混合法制备了纳米 Co 颗粒 增强 Sn-Ag-Cu 复合钎料。研究发现纳米 Co 颗粒的 添入,会影响复合钎料与基体间的界面产物在回流焊 和高温时效过程中的生长行为,有效阻碍 Cu, Sn 两 种元素的扩散。

刘晓英等^[29]将不同质量分数的纳米 Fe 颗粒添入 Sn-Ag-Cu 钎料中获得复合钎料,研究发现,随着纳 米 Fe 颗粒在复合钎料中质量分数的提高,钎焊接头 的剪切强度逐步提高,当添加颗粒的质量分数为 0.5%时,钎焊接头的剪切强度提高 18%,当添加颗粒 的质量分数为 1%时,钎焊接头的剪切强度提高了 39%。

Xiang 等^[30]将纳米 Mn 颗粒加入到 Sn-Ag-Cu 钎 料中获得复合钎料。研究发现,纳米 Mn 颗粒几乎没 有改变基体 Sn-Ag-Cu 的熔点,但随着纳米 Mn 颗粒 添入量的增大,复合钎料在 Cu 基底表面的润湿角逐 渐减小,铺展面积也逐渐减小,即润湿性逐渐变差, 但纳米 Mn 颗粒的存在有效抑制了复合钎料与 Cu 基 体界面处金属间化合物的生长。

黄文超等^[31]将质量分数为0.1%的纳米Ni颗粒加 入Sn-0.65Ag亚共晶钎料中,有效提高了复合钎料的 润湿性。当纳米Ni颗粒的质量分数进一步增加时, 复合钎料的润湿性有所降低,这是由于Ni添加量的 增加,熔融钎料的表面膜增加导致的。 第10卷 第1期

2.2 氧化物及其它化合物

金属颗粒的添加往往会参与影响钎缝中元素之间的化学反应。相比而言,氧化物颗粒的物理及化学性质相对稳定,在钎焊过程中往往不发生反应。一些含 Ti, Si 等元素的化合物纳米材料也具有优异的物理性能及较为稳定的化学性质,在钎焊过程中可以设计将这些纳米增强相与母材及钎料元素间发生置换反应,来获得所需的增强材料,从而提高钎焊接头的性能。

Tsao 等^[32]将纳米 TiO₂颗粒加入到 Sn-Ag-Cu 钎 料中得到复合钎料,研究了不同纳米 TiO,颗粒质量 分数对复合钎料微观组织与力学性能的影响。结果得 出,纳米 TiO₂颗粒能够对钎焊过程中的产物 Ag₃Sn 起到晶粒细化的作用。此外,纳米 TiO2颗粒质量分 数越大,复合钎料的抗拉强度、屈服强度和显微硬度 越高,但延展性却越差。Mavoori等^[33]将纳米 Al₂O₃ 颗粒和纳米 TiO₂颗粒加入 Sn-37Pb 钎料中,发现这 些纳米增强相并不与 Sn-37Pb 基体反应, 且在钎焊过 程中并不发生晶粒粗化,并有效阻碍位错运动与晶界 滑移,有效提高了钎料的力学性能。此外,该学者还 对比了复合钎料与 Sn-Au 的抗蠕变能力,研究发现纳 米 Al₂O₃ 颗粒和纳米 TiO₂ 颗粒能够大幅提高复合钎 料的性能。方喜波等^[34]也将纳米 Al₂O₃ 颗粒和纳米 TiO2颗粒作为增强体添入到 Sn-Ag-Cu 钎料当中。研 究发现随着纳米颗粒的添入,复合钎料在母材表面的 润湿性提高,同时也出现了晶粒细化的现象。

Zhang 等^[35]将纳米 La₂O₃颗粒添入 Sn-Ag-Cu 钎 料当中。研究发现,纳米 La₂O₃颗粒主要集中在 Cn₆Sn₅ 的晶界处,有效增强了 Cu 元素的扩散并抑制了 Cn₆Sn₅的生长。

Tsao 等^[36]将不同质量分数的纳米 Al₂O₃ 颗粒加 入 Sn-Ag-Cu 钎料中获得复合钎料,研究发现纳米 Al₂O₃颗粒的引入能够显著增强复合钎料的硬度,并 明显抑制金属间化合物 Ag_3Sn 及 β -Sn 相的晶粒粗化。 当添入增强相的质量分数小于 1.0%时,随着添入纳 米颗粒质量分数的增大,复合钎料在母材表面的润湿 性逐渐提高,但当添入增强相的质量分数大于 1.0% 时, 添入纳米颗粒质量分数越大, 钎料在母材表面的 润湿性越差。Zhou 等^[37]将纳米 Al₂O₃ 颗粒与 AgCu 共晶粉末及 Ti 粉充分混合均匀, 获得复合钎料钎焊 C/C 复合材料与 Ti-6Al-4V 合金。研究发现, 在钎焊 过程中,纳米 Al₂O₃颗粒并未与基底材料中的元素发 生反应,其添入充分降低了钎缝的线膨胀系数,并有 效提高了复合钎料的弹性模量,此外还较好地抑制了 钎焊中脆性 Ti-Cu 金属间化合物的晶粒长大,如图 3 所示。纳米 Al₂O₃颗粒的引入大幅提高了钎焊接头的 剪切强度,达到 27.8 MPa。



图 3 复合钎料的微观形貌 Fig.3 Microstructure of the composite brazing filler

Shen 等^[11]将纳米 ZrO₂颗粒添入 Sn-6.5Ag 无铅钎 料合金中,发现这些纳米颗粒吸附于钎料基体表面, 充分降低了产物 Ag₃Sn 的表面能,有效抑制了其生 长,使得 Ag₃Sn 晶粒细化并在复合钎料中分散更加均 匀。Gain 等^[38]将质量分数为 1%的纳米 ZrO₂颗粒加 入到 Sn-Ag-Cu 钎料当中,研究发现,纳米 ZrO₂颗粒 的引入使产物 Ag₃Sn 与 Cu₆Sn₅发生晶粒细化,还显 著提高了这两种金属间化合物的激活能。此外,复合 钎料的显微硬度也高于基体 Sn-Ag-Cu 钎料。

Yang 等^[39]将质量分数为 1%的纳米 BaTiO₃颗粒 添加到 Sn-58Bi 钎料当中,显著提高了复合钎料的润 湿性,并将复合钎料的抗拉强度提高了 32.2%。

Babaghorbani 等^[40]将不同质量分数的纳米 SnO₂ 颗粒添入 Sn-3.5Ag 钎料中发现,少量纳米增强相的 引入就可以显著提高复合钎料的机械性能。当纳米 SnO₂颗粒的质量分数为 0.7%时,复合钎料的最大拉 应力和屈服应力都达到最大值,但继续添加纳米 SnO₂颗粒则反而会降低钎料的性能。

Fouzder 等^[7]在 Sn-Ag-Cu 钎料中引入纳米 SrTiO₃ 颗粒,发现钎料基体的力学性能大幅提高。在热循环和时效过程中,复合钎料的焊球剪切强度始终较高且数据方差很小。

刘彬等^[41]将一种化学改性的纳米 SiO₂ 颗粒(纳 米 POSS 颗粒)添入到 Sn-3.5Ag 钎料当中,研究发 现纳米 POSS 颗粒的添入,可以一定程度抑制钎焊接 头界面中金属间化合物的生长。此外,钎焊接头在 150℃下时效 1000 h 后,仍然保持很高的强度。此外, 纳米 POSS 颗粒还可以对钎料组织起到晶粒细化的作 用。当纳米 POSS 颗粒添加量过大时,颗粒的团聚会 降低复合钎料的硬度。

El-Daly 等^[42]在 Sn-Ag-Cu 钎料中引入纳米 SiC 颗粒,发现纳米增强相的引入对钎料基体中的 β-Sn 亚晶粒起到了显著的晶粒细化作用。随着纳米 SiC 颗粒质量分数的提高,钎焊接头的抗蠕变性能大幅提高。当纳米 SiC 颗粒质量分数过大时,纳米 SiC 颗粒

的团聚使其与钎料基体的结合变差,弱化了其增强效 果,使复合钎料的性能降低。Liu等^[43]也将质量分数 为 0.05%的纳米 SiC 颗粒作为增强体添加到 Sn-3.8Ag-0.7Cu钎料中形成复合钎料。研究发现,纳 米 SiC 颗粒有效抑制了 β-Sn 相的晶粒粗化,并将复 合钎料的硬度提高了近 44%,其原因归结为纳米 SiC 颗粒高比表面积带来的强吸附效应和高表面能。

Zhao 等^[44]将纳米 Si₃N₄颗粒、微米级的 Ti 颗粒 添加到 Ag-Cu 共晶钎料中,采用机械搅拌法制备获 得复合钎料,实现了 TC4 合金与 Si₃N₄的钎焊连接。 研究发现钎缝处获得了 TC4/Ti-Cu 金属间化合物层/ 纳米颗粒增强 Ag 基复合材料/TiN+Ti₅Si₃ 反应层 /Si₃N₄的接头结构。纳米 Si₃N₄颗粒的引入有效抑制 了钎缝中金属间化合物的晶粒粗化,此外,在钎焊过 程中,纳米 Si₃N₄颗粒增强体与钎料及母材中的 Ti 元素发生反应,形成了纳米级的 Ti₅Si₃和 TiN 颗粒, 同样对钎缝起到了降低线膨胀系数、提高接头连接质 量的作用,如图 4 所示。



图 4 钎缝中 Ti₅Si₃相及 TiN 相的 TEM 照片 Fig.4 TEM image of Ti₅Si₃ phase and TiN phase in brazing seam

陈珍珍等^[45]将纳米 TiC 粉末与 Ag-Cu-Ti 合金粉 末混合,制备成复合钎料钎焊立方氮化硼(CBN)和 AISI 1045 钢,对 CBN 与复合钎料之间的润湿界面微 结构和反应产物以及复合钎焊耐磨性进行研究。结果 表明,纳米 TiC 在复合钎料中分布较为均匀,且能够 对 Ag-Cu-Ti 钎料基体起到显著的晶粒细化作用,并 有效抑制 CBN 与钎料之间的剧烈反应;此外,CBN 与钎料间界面反应层均匀致密,且复合钎料与两侧母 材间润湿性较好,结合强度高。

2.3 碳纳米材料

与传统增强体材料相比,以碳纳米管、石墨烯、 富勒烯及纳米碳纤维为主的新型碳纳米材料具有极 为优异的物理及化学性能^[46-47]。近年来,石墨烯及 碳纳米管的相关研究十分火热。在钎焊领域,也有 大量学者将这两种材料作为增强体引入到钎料当中 来制备复合钎料。大量的研究均发现少量石墨烯或 碳纳米管的添入就可以十分显著提高复合钎料的多 种性能^[47]。

Kumar 等^[48-49]采用单壁碳纳米管(SWCNTs)材 料作为填料,分别与 Sn-7Pb 与 Sn-3.8Ag-0.7Cu 钎料 混合制备复合钎料。研究发现,随着 SWCNTs 在复 合钎料中质量分数的增加,复合钎料中的晶粒细化现 象越来越明显,而复合钎料的显微硬度与抗拉强度也 不断提高,但复合钎料在基底表面的润湿性逐渐变 差。此外,研究还发现具有高表面能 SWCNTs 材料 的添加,降低了复合钎料的熔点。安晶^[50]将质量分数 为 0.03%的 mCNTs 与 Sn-58Bi 钎料球磨混合后,低 温冶炼获得复合钎料,研究发现,mCNTs 在钎焊过 程中保持高度稳定,并未与钎料中的元素发生反应。 研究结果表明, mCNTs 对复合钎料起到了位错强化、 晶粒细化和第二相强化的作用,在一定程度提高了复 合钎料弯曲强度的同时,还将其伸长率提高了近 50%。Nai 等^[51-53]采用不同质量分数的 mCNTs 增强 Sn-3.5Ag-0.7Cu 钎料, 研究 mCNTs 对复合钎料的强 化作用。结果得出, mCNTs 的存在会使得复合钎料 中存在一定分布均匀的热应力,对位错具有钉扎作 用。对 mCNTs 增强 Sn-3.5Ag-0.7Cu 复合钎料的抗蠕 变性能进行研究发现,复合钎料的蠕变失效时间明显 增加,即抗蠕变能力提高。此外,该研究组还将 TiB2 颗粒与 mCNTs 同时加入 Sn-3.5Ag-0.7Cu 钎料得到复 合钎料,研究发现少量 TiB2颗粒与 mCNTs 的引入就可 以显著提高复合钎料在母材表面的润湿性。韩永典[54] 采用粉末冶金法成功制备了具有 Ni 涂层的 CNTs(Ni-CNTs)增强 Sn-Ag-Cu 复合钎料,研究了复 合钎料的微观组织及物理性质。结果发现, 当添加的 质量分数小于 0.1%时, Ni-CNTs 的加入降低了复合 钎料的整体密度和线膨胀系数,并提高了其润湿性。 此外,复合钎料的蠕变性能和显微硬度也随着 Ni-CNTs 的加入而增大。Song 等^[5,53]分别将质量分数 为 1.0%的 mCNTs、石墨烯纳米片(GNPs)粉末作为增 强体与 Ti-23Cu-11Zr-9Ni 钎料充分混合后制备成复 合钎料,用于钎料 C/C 复合材料与 Ti6Al4V 合金, 如图 5 所示。研究发现。mCNTs 和 GNPs 对钎料基 体直接起到细晶强化、位错强化和第二相强化的作 用,此外还有效降低了复合钎料的线膨胀系数,一定 程度地缓解了钎焊接头残余应力,提高了钎焊接头连 接质量。此外,由于采用的 mCNTs 与 GNPs 粉末材 料表面含有大量不稳定的缺陷,因此在钎焊过程中, 这两种碳纳米材料还会和钎料及母材中的 Ti 元素发 生反应形成 TiC 颗粒,也对钎焊接头起到一定的强化 作用。当添加增强体的质量分数超过 1.0%时,纳米 材料会发生严重团聚,造成应力集中的同时也阻碍了 钎料的流动,使钎缝中出现孔洞等缺陷,降低了接头 连接质量。



图 5 复合钎料中多壁碳纳米管的 SEM 照片 Fig.5 SEM image of MWCNTs in composite brazing filler

Liu 等^[54]将氧化还原法制备出的石墨烯片(rGO) 混合到 Sn-Ag-Cu 钎料中从而制备出复合钎料。经研 究发现, rGO 的添加不但可以提高复合钎料对铜基底 的润湿能力,还对复合钎料整体的热膨胀系数具有调 节效果。另外,复合钎料整体的机械性能也得到一定 的改良。Hu等人^[55]将GNPs片机械混合在Sn-8Zn-3Bi 钎料中,再利用获得的 GNPs 增强复合钎料软钎焊铜 导线。实验结果显示,在所获得的接头中,原子迁移 速度加快,硬度和剪切强度大幅度提升,焊点可靠性 显著提高。另外文章指出, GNPs 的存在可以延缓 Cu₅Zn₈金属间化合物层的生成,其原因在于 GNPs 可 以阻碍金属原子的扩散作用。Xu 等^[56]采用 GNPs 增 强 Sn-3Ag-0.5Cu 钎料,研究发现, GNPs 以其优异的 化学稳定性及独特的二维平面结构成为阻碍氧元素 扩散的有效屏障, 显著提高了复合钎料的耐蚀性, 此 外,还对钎料组织起到细晶强化的作用。

笔者所在研究组结合化学气相沉积等金属基复 合材料的相关制备方法,对石墨烯及碳纳米管增强复 合钎料的制备及钎焊特性进行了大量的研究工作。

Qi 等^[57]采用等离子体增强化学气相沉积法 (PECVD)在 Ni(NO₃)₂-TiH₂ 粉末表面成功原位生长了 宏量的高质量 CNTs,然后将 Ni(NO₃)₂-TiH₂/CNTs 复 合粉末与 Ni 粉机械搅拌均匀获得 CNTs 增强 TiNi 复 合高温钎料,用于钎焊 SiO₂-BN 与 Nb,如图 6 所示。 研究发现,在钎焊过程中,CNTs 保持稳定并未被 Ti 元素消耗。此外,CNTs 的引人有助于 Nb 元素向钎 缝中的溶解和扩散,能够促进更多的 TiNi(Nb,Ti)共晶 组织出现在钎缝当中。此外,CNTs 的存在有效降低 了钎缝的线膨胀系数,缓解了焊后接头中的残余应 力,使得钎焊接头的室温平均剪切应力及 800 ℃下的 高温平均剪切应力分别提高了近 70%和 210%。这些 结果表明,CNTs 材料的确在缓解钎焊接头的残余应 力和增强材料的室温和高温力学性能方面起着关键 作用。





图 6 CNTs/TiH₂复合粉末的 SEM 照片 Fig.6 SEM image of CNTs/TiH₂ composite powder

Cu 颗粒表面原位制备了少层高质量石墨烯,获得石墨 烯包覆铜颗粒复合钎料,用以钎焊 6061 铝合金^[58]。由 于在高温下Al与Cu间发生反应生成脆性的金属间化 合物 Al₂Cu 且反应难以控制,从而弱化接头,但通过 在 Cu 颗粒表面原位制备高质量石墨烯,可以十分显 著地抑制 Al 与 Cu 之间剧烈反应的发生,并对接头界 面组织起到晶粒细化和位错强化的作用,因此可以有 效提高钎焊接头的强度。钎焊接头的室温剪切强度由 52 MPa 提高至 74 MPa。Wang 等^[59]同样采用化学气 相沉积方法(CVD), 以 0.3 mm 厚的多孔泡沫铜材料 为催化基底,在其表面原位生长了少层高质量石墨 烯,然后将石墨烯包覆泡沫铜复合材料,同时作为中 间层和增强体材料辅助钎焊 C/C 复合材料与 Nb。研 究发现,由于采用 CVD 法原位制备了高质量石墨烯, 这种石墨烯表面缺陷少、晶化程度高,并具有较高的 反应激活能,能够在钎焊过程中保持自身结构的同时 有效阻碍钎缝中元素扩散穿过其基面,因此石墨烯很 好地保护了泡沫铜基体不受钎料侵蚀而坍塌。泡沫铜 材料则以其独特的多孔骨架所具有的优异应变容纳 能力及铜材料自身良好的塑性,充分缓解了钎焊接头 在降温过程中产生的残余应力,显著提高了接头的剪 切强度。钎焊接头的室温剪切强度达到 43 MPa。以



图 7 钎料与 Cu 基体界面处稳定存在的石墨烯 Fig.7 TEM image of grapheme barrier at the interface between brazing filler and Cu substrate

上研究结果充分说明,石墨烯独特且优异的物理化学 性能可以对钎料基本性能起到显著的强化作用,在复 合钎料领域具有广阔的应用前景。

3 结论

随着纳米材料的快速发展,纳米尺度的增强体已 经成为了复合钎料领域的重要研究热点,针对纳米尺 度材料增强复合钎料的研究在国内外也已经有了丰 富的研究成果。学者们主要将金属、氧化物或化合物 纳米颗粒以及新型碳纳米材料添入到传统钎料基体 中,获得复合钎料来改善钎料基体的微观组织及性 能。大量研究指出,纳米材料增强体在复合钎料中可 以显著改善钎料的密度、电导率、热膨胀系数、熔点、 润湿性,并以其高表面能有效抑制脆性金属间化合物 的生长。此外,这些纳米增强相还对钎料组织起到细 晶强化、第二相颗粒弥散强化、位错强化等重要作用, 有效提高了钎焊接头的力学性能。目前研究结果也表 明,纳米材料在复合材料中添加量受限,当添加量较 大时极易团聚而失去其优异的本征特性,严重弱化了 其对钎焊接头的增强效果。通过在多孔的软性金属表 面原位制备高性能碳纳米材料,可以高效地向钎缝中 引入宏量且均匀分散的增强体,但该方法是否适用于 高温钎焊有待验证。此外,仅仅通过引入纳米增强相 来提高复合钎料的性能具有严重的局限性,需要在制 备高质量复合钎料的基础上,通过合适的搭配钎剂和 镀层来充分提高焊接接头的连接质量。最后,纳米增 强相尤其是碳纳米材料具有极为优异的物理化学性 能,其作为复合钎料增强体方面的研究和应用具有广 阔的前景,但其对复合钎料的增强机制尚未研究透 彻,需要进一步深入挖掘。

参考文献:

- 赵一璇,于静泊,杜正勇,等.复合钎料的研究进展[J]. 河北科技大学学报,2015,36(4):368—375.
 ZHAO Yi-xuan, YU Jing-bo, DU Zheng-yong, et al. Research Progress of Composite Fillers[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2015, 36(4): 368—375.
- [2] 张力德. 纳米材料和纳米结构[J]. 中国科学院院刊, 2001, 16(6): 444—445.
 ZHANG Li-de. Nanomaterials and Nanostructures[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2001, 16(6): 444—445.
- [3] RAO B S S C, KUMAR K M, KRIPESH V, et al. Tensile Deformation Behavior of Nano-sized Mo Particles Reinforced SnAgCu Solders[J]. Materials Science & Engineering A, 2011, 528(12): 4166–4172.

- [4] LIN D, WANG G X, SRIVATSAN T S, et al. The Influence of Copper Nanopowderson Microstructure and Hardness of Lead-tin Solder[J]. Materials Letters, 2002, 53: 333–338.
- [5] SONG X R, LI H J, ZENG X R, et al. Brazing of C/C Composites to Ti6Al4V Using Multiwall Carbon Nanotubes Reinforced TiCuZrNi Brazing Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 664: 175–180.
- [6] ZHAO Y X, WANG M R, CAO J, et al. Brazing TC4 Alloy to Si3N4Ceramic Using Nano-Si3N4Reinforced AgCu Composite Filler[J]. Materials and Design, 2015, 76: 40–46.
- [7] FOUZDER T, SHAFIQ I, CHAN Y C, et al. Influence of SrTiO₃Nano-particles on the Microstructure and Shear Strength of Sn-Ag-Cu Solder on Au-Ni Metalized Cu Pads[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(5): 1885—1892.
- [8] KAO S T, LIN Y C, DUH J G. Controlling Intermetallic Compound Growth in SnAgCu/Ni-P Solder Joints by Nanosized Cu₆Sn₅ Addition[J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35: 486—493.
- [9] LEE H Y, DUH J G. Influence of Ni Concentration and Ni₃Sn₄ Nanoparticles on Morphology of Sn-Ag-Ni Solders by Mechanical Alloying[J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(3): 494—503.
- [10] LIU P, YAO P, LIU J. Effect of SiC Nanoparticle Additions on Microstructure and Microhardness of Sn-Ag-Cu Solder Alloy[J]. Journal of Electronic Materials, 2008, 37(6): 874—879.
- [11] SHEN J, LIU Y C, HAN Y J, et al. Strengthening Effects of ZrO₂ Nanoparticles on the Microstructure and Microhardness of Sn-3.5Ag Lead-free Solder[J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35: 1672–1679.
- [12] LEE J H, PARK D J, HEO J N, et al. Reflow Characteristics of Sn-Ag Matrix In-situ Composite Solders[J]. Scripta Materialia, 2000, 42: 827–831.
- [13] HWANG S Y, LEE J W, LEE Z H. Microstructure of a Lead-free Composite Solder Produced by an In-Situ Process[J]. Journal of Electronic Materials, 2002, 31(11): 1304—1308.
- [14] SHEN J, LIU Y C, GAO H X, et al. In Situ Nanoparticulate-reinforced Lead-free Sn-Ag Composite Prepared by Rapid Solidification[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2007, 18: 463—468.
- [15] YANG W Q, LIN T S, HE P, et al. Microstructural Evolution and Growth Behavior of In Situ TiB Whisker Array in ZrB₂-SiC/Ti₆Al₄V Brazing Joints[J]. Journal of American Ceramic Society, 2013, 96(12): 3712–3719.
- [16] 蔡利芳, 张永忠, 席明哲, 等. 原位合成法在材料制备 中的应用及进展[J]. 金属热处理, 2005, 15: 1—6. CAI Li-fang, ZHANG Yong-zhong, XI Ming-zhe, et al. Applications and Development of In-situ Synthesis for Materials Preparation[J]. Heat Treatment of Metals, 2005, 15: 1—6.
- [17] 李奎, 汤爱涛, 潘复生. 金属基复合材料原位反应合成

技术现状与展望[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2002, 25(9): 155—160.

LI Kui, TANG Ai-tao, PAN Fu-sheng. Present Statue and Future of the In-situ Reaction Synthesis Technology for Metal Matrix Composites Fabricated[J]. Journal of Chongqing University, 2002, 25(9): 155—160.

- [18] TAI F, GUO F, XIA Z D, et al. Processing and Creep Properties of Sn-Cu Composite Solders with Small Amounts of Nanosized Ag Reinforcement Additions[J]. Journal of Electronic Materials, 2005, 34(11): 1357– 1419.
- [19] GAIN A K, CHAN Y C, WONG N B, et al. Interfacial Microstructure and Shear Strength of Ag Nano-particle Doped Sn-9Zn Solder in Ball Grid Array Package[J]. Microelectronics Reliability, 2009, 49: 746–753.
- [20] 邰枫, 郭福, 申灏, 等. 纳米 Ag 颗粒增强复合钎料蠕变性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(6): 1005—1008.
 TAI Feng, GUO Fu, SHEN Hao, et al. Creep Properties of Ag Nanoparticle Reinforced Sn-Cu Composite Solders[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(6): 1005—1008.
- [21] 邰枫, 郭福, 夏志东, 等. 新型纳米结构颗粒增强无铅 复合钎料性能[J]. 复合材料学, 2010, 27(1): 144—149. TAI Feng, GUO Fu, XIA Zhi-dong, et al. Properties of New Nano-structured Particles Reinforced Lead-free Composite Solders[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(1): 144—149.
- [22] BUKAT K, KOŚCIELSKI M M, SITEK J, et al. Silver Nanoparticles Effect on the Wettability of Sn-Ag-Cu Solder Pastes and Solder Joints Microstructure on Copper[J]. Soldering & Surface Mount Technology, 2011, 31: 160–210.
- [23] GAIN A K, FOUZDER T, CHAN Y C, et al. The Influence of Addition of Al Nano-particles on the Microstructure and Shear Strength of Eutectic Sn-Ag-Cu Solder on Au-Ni Metallized Cu Pads[J]. Journal of Alloy and Compound, 2010, 505: 216—223.
- [24] GAIN A K, CHAN Y C. The Influence of a Small Amount of Al and Ni Nano-particles on the Microstructure, Kinetics and Hardness of Sn-Ag-Cu Solder on OSP-Cu Pads[J]. Intermetallics, 2012, 29: 48–55.
- [25] 张亮,韩继光,何成文,等. 热循环对 SnAgCu(纳米 Al)/Cu 焊点界面与性能影响[J]. 材料工程, 2014(3): 55—59.
 ZHANG Laing, HAN Ji-guang, HE Cheng-wen, et al. Effect of Thermal Cycles on the Interface and Property of SnAgCu(nano-Al)/Cu Solder Joints[J]. Journal of Materials Engineering, 2014(3): 55—59.
- [26] 张亮,韩继光,郭永环,等. 含纳米铝颗粒 SnAgCu 钎 料组织与性能[J]. 焊接学报, 2013, 34: 65—68. ZHANG Liang, HAN Ji-guang, GUO Yong-huang, et al. Microstructure and Property of SnAgCu Solder Containing Nano Al Particles[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34: 65—68.

- [27] ARAFAT M M, HASEEB A, RAFIE J M. Interfacial Reaction and Dissolution Behavior of Cu Substrate in Molten Sn-3.8Ag-0.7Cu in the Presence of Mo Nanoparticles[J]. Soldering & Surface Mount Technology, 2011, 23(3): 140–149.
- [28] HASEEB A, LENG T S. Effects of Co Nanoparticle Addition to Sn-3.8Ag-0.7Cu Solder on Interfacial Structure after Reflow and Ageing[J]. Intermetallics, 2011, 19(5): 707–712.
- [29] 刘晓英,马海涛,罗忠兵,等. Fe 粉对 Sn-3Ag-0.5Cu 复合针料组织及性能的影响[J].中国有色金属学报, 2012, 22(4): 1169—1176.
 LIU Xiao-ying, MA Hai-tao, LUO Zhong-bing, et al. Effect of Fe Particles on Microstructures and Properties of Sn-3Ag-0.5Cu Lead-free Solder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(4): 1169—1176.
- [30] XIANG K K, HASEEB A, ARAFAT M M, et al. Effects of Mn Nanoparticles on Wettability and Intermetallic Compounds in Between Sn-3.8Ag-0.7Cu and Cu Substrate During Multiple Reflow[C]// 4th Asia Symposium on Quality Electronic Design. Penang, 2012: 297–301.
- [31] 黄文超,甘贵生,唐明,等. 纳米 Ni 颗粒对 Sn0.65Cu 亚晶粒钎料润湿性和抗氧化性的影响[J]. 精密成形工 程, 2013, 5(1): 16—19.
 HUANG Wen-chao, GAN Gui-sheng, TANG Ming, et al. The Effect of Nano-Ni Particles on the Wettability and Oxidation Resistance of Sn0.65Cu Hypoeutectic Solder[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2013, 5(1): 16—19.
- [32] TSAO L C. An Investigation of Microstructure and Mechanical Properties of Novel Sn3.5Ag0.5Cu-xTiO2 Composite Solders as Functions of Alloy Composition and Cooling Rate[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 529: 41–48.
- [33] MAVOORI H, JIN S. New, Creep-resistant, Low Melting Point Solders with Ultrafine Oxide Dispersions[J]. Journal of Electronic Materials, 1998, 27(11): 1216—1222.
- [34] 方喜波,梁静珊. 纳米氧化物颗粒掺杂对 SnAgCu 无铅
 钎料性能的影响[J]. 热加工工艺, 2013, 42(13): 156—
 458.
 FANG Xi-bo, LAING Jing-shan. Effect on Nano Oxide

Particles Doping on Properties of SnAgCu Lead-free Solder[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(13): 156—158.

- [35] ZHANG L, GAO L L. Interfacial Compounds Growth of SnAgCu (Nano La₂O₃)/Cu Solder Joints Based on Experiments and FEM[J]. Journal of Alloy and Compounds, 2009, 477: 552—559.
- [36] TSAO L C, CHANG S Y, LEE C I, et al. Effects of Nano-Al₂O₃Additions on Microstructure Development and Hardness of Sn3.5Ag0.5Cu Solder[J]. Materials & Design, 2010, 31(10): 4831—4835.
- [37] ZHOU Y H, LIU D, NIU H W, et al. Vacuum Brazing of C/C Composite to TC4 Alloy Using Nano-Al2O3 Strengthened AgCuTi Composite Filler[J]. Materials and

Design, 2016, 93: 347-356.

- [38] GAIN A K, FOUZDER T, CHAN Y C, et al. Microstructure, Kinetic Analysis and Hardness of Sn-Ag-Cu-1wt.% Nano-ZrO₂ Composite Solder on OSP-Cu Pads[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 3319—3325.
- [39] YANG L, DAI J, ZHANG Y C, et al. Influence of Ba-TiO₃ Nanoparticle Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Sn-58Bi Solder[J]. Journal of Electronic Materials, 2015, 44: 2473—2478.
- [40] BABAGHORBANI P, NAI S M L, GUPTA M. Development of Lead-free Sn-3.5Ag/SnO2 Nanocomposite Solders[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2009, 20(6): 571–576.
- [41] 刘彬, 邰枫, 郭福, 等. 纳米结构强化无铅焊点的力学 性能[J]. 复合材料学报, 2009, 26(2): 11—17.
 LIU Bin, TAI Feng, GUO Fu, et al. Mechanical Properties of Lead-free Solder Joint Containing Nano-structured Reinforcements[J]. Acta Material Composite Sinica, 2009, 26(2): 11—17.
- [42] EL-DALY A A, AL-GANAINY G S, FAWZY A, et al. Structural Characterization and Creep Resistance of Nano-silicon Carbide Reinforced Sn-1.0Ag-0.5Cu Lead-free Solder Alloy[J]. Materials & Design, 2014, 55: 837—845.
- [43] 陈珍珍, 徐九华, 丁文锋, 等. 纳米 TiC 粉末改性钎料 钎焊 CBN 磨粒的结合界面和磨损特性[J]. 南京航空航 天大学学报, 2010, 27(3): 232—238. CHEN Zhen-zhen, XU Jiu-hua, DING Wen-feng, et al. Bonding Interface and Wear Behavior of CBN Grains Brazed Using Nano-Tic Powder Modified Filler[J]. Transactions of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2010, 27(3): 232—238.
- [44] HU Z, TONG G, LIN D, et al. Graphene-reinforced Metal Matrix Nanocomposites-a Review[J]. Materials Science and Technology, 2016, 32(9): 930–951.
- [45] FENG W, QIN M M, FENG Y Y. Toward Highly Thermally Conductive All-carbon Composites: Structure Control[J]. Carbon, 2016, 109: 575–597.
- [46] KUMAR K M, KRIPESH V, SHEN L, et al. Study on the Microstructure and Mechanical Properties of a Novel SWCNT-reinforced Solder Alloy for Ultra-fine Pitch Applications[J]. Thin Solid Films, 2006, 504(1): 371—378.
- [47] KUMAR K M, KRIPESH V, TAY A A O. Single-wall Carbon Nanotube (SWCNT) Functionalized Sn-Ag-Cu Lead-free Composite Solders[J]. Journal of Alloys Compounds, 2006, 450(1/2): 229—237.
- [48] 安晶. 含碳纳米管的 Sn-58Bi 无铅钎料的制备及其性能

研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.

AN Jing. Investigation on the Preparation Method and Properties of Sn-58Bi Lead-free Solder with Carbon Nanotubes[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.

- [49] NAI S M L, WEI J, GUPTA M. Lead-free Solder Reinforced with Multiwalled Carbon Nanotubes[J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(7): 1518–1522.
- [50] NAI S M L, WEI J, GUPTA M. Using Carbon Nanotubes to Enhance Creep Performance of Lead Free Solder[J]. Materials Science and Technology, 2008, 24(4): 443—448.
- [51] NAI S M L, WEI J, GUPTA M. Influence of Ceramic Reinforcements on the Wettability and Mechanical Properties of Navel Lead-free Solder Composites[J]. Thin Solid Films, 2006, 504(1/2): 401–404.
- [52] 韩永典. Ni 涂层碳纳米管增强 Sn-Ag-Cu 无铅钎料的可 靠性研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
 HAN Yong-dian. Reliability Study on a Sn-Ag-Cu Lead-free Solder Reinforced with Ni Coated Carbon Nanotubes[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [53] SONG X R, LI H J, ZENG X R, et al. Brazing of C/C Composites to Ti6Al4V Using Grapheme Nanoplatelets Reinforced TiCuZrNi Brazing Alloy[J]. Materials Letters, 2016, 183: 232–235.
- [54] LIU X D, HAN Y D, JING H Y, et al. Effect of Grapheme Nanosheets Reinforcement on the Performance of Sn-Ag-Cu Lead-free Solder[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 562: 25–32.
- [55] HU X, CHAN Y C, ZHANG K, et al. Effect of Graphene Doping on Microstructural and Mechanical Properties of Sn-8Zn-3Bi Solder Joints Together with Electromigration Analysis[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 580: 162—171.
- [56] XU L Y, ZHANG Z K, JING H Y, et al. Effect of Grapheme Nanosheets on the Corrosion Behavior of Sn-Ag-Cu Solders[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015, 26: 5625—5634.
- [57] QI J L, LIN J H, WAN Y H, etal. Joining of SiO₂-BN Ceramic to Nb Using a CNT-reinforced Brazing Alloy[J]. RSC Advanced, 2014, 4: 64238–64243.
- [58] QI J L, WANG Z Y, LIN J H, et al. Graphene-enhanced Cu Composite Interlayer for Contact Reaction Brazing Aluminum Alloy 6061[J]. Vacuum, 2017, 136: 142—145.
- [59] WANGZY, WANG G, LI M N, et al. Three-dimensional Graphene-reinforced Cu Foam Interlayer for Brazing C/C Composites and Nb[J]. Carbon, 2017, 118: 723—730.