碳纳米管对 Ag-Cu-Ti 焊料组织与性能的影响

张　亮[1,2]，龙伟民[1]，钟素娟[1]，李志豪[2]，李木兰[2]

(1. 郑州机械研究所有限公司，河南 郑州 450001)

(2. 江苏师范大学 机电工程学院，江苏 徐州 221116)

摘　要：Ag-Cu-Ti 合金作为活性焊料可以实现金属-陶瓷连接，选择碳纳米管作为添加材料，以 Ag-26.7Cu-4.5Ti 作为基体材料，在 Ag-Cu-Ti 焊料中添加碳纳米管，研究了不同含量的碳纳米管（CNTs）对 Ag-Cu-Ti 焊料组织和性能的影响。结果表明：添加碳纳米管可以明显降低焊料在钢基板表面的润湿铺展面积，焊料的熔化温度可以提高约 9 ℃，显著提高焊点的抗剪切强度，当纳米管添加质量分数为 0.2%时，抗剪切强度达到最大值，提高幅度达 49.3%。对 Ag-Cu-Ti-*x*CNTs(*x*=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 质量分数，%，下同)焊料组织 SEM 分析，发现适量碳纳米管(≤0.1%)显著细化焊料基体组织，过量的碳纳米管导致焊料组织明显粗化。对 Ag-Cu-Ti-*x*CNTs 焊点断口形貌进行分析表明，Ag-Cu-Ti- *x*CNTs(*x*=0.05, 0.1, 0.2, 0.5)焊点呈现明显的韧性断裂特征，Ag-Cu-Ti 和 Ag-Cu-Ti-1.0CNTs 焊点则表现出明显的混合断裂特征。

关键词：Ag-Cu-Ti；熔化温度；剪切强度；韧性断裂

中图法分类号：TG454　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1002-185X(2022)09-3492-05

Ag 基焊接材料因其良好的加工性能和力学性能成为硬钎焊主要连接材料之一，广泛的应用于紫铜、黄铜、碳钢、不锈钢以及镍合金等金属材料焊接，表现出较好的流动性，接头强度高，焊缝表面光泽性较好。为了满足 Ag 基钎料在陶瓷、金刚石和石墨等材料的润湿与焊接，业界选择在 Ag-Cu 焊料中添加活性元素 Ti，形成 Ag-Cu-Ti 焊料，Ti 与 C 等元素反应形成界面金属间化合物层，实现冶金连接[1,2]。为了实现 Ag-Cu-Ti 焊料性能的进一步提升，国际研究学者采用了合金化和颗粒增强的方式开发了系列的新型 Ag-Cu-Ti 焊料，因此如何选择合适的合金元素及颗粒成为研究 Ag-Cu-Ti 焊料的重要研究课题。

稀土元素被称为金属材料的“维他命”[3]，即微量的稀土元素即可实现金属材料的改性。杨长勇[4]选择在 Ag-Cu-Ti 焊料中添加稀土元素 Ce，稀土 Ce 可以显著提高焊料在碳钢基板上的润湿性，Ce 的最优添加量为 0.25%~0.5%。李秀秀[5]选择在 Ag-Cu-Ti 焊料中添加 Zr 元素，Zr 对焊料熔化温度影响较小，细化基体及金属间化合物颗粒尺寸，提高焊点的硬度和抗剪切强度。Yang 等[6]尝试在 Ag-Cu-Ti 焊料中添加 W 颗粒，实现 Al_2O_3/TiAl 焊接，20%W 可以使焊点抗剪切强度达到最大值 148 MPa，过量的 W 添加会恶化焊点的抗剪切强度。Guo 等[7]采用添加石墨烯纳米片（GNP）强化 Ag-Cu-Ti 焊料，实现 C/C 复合材料和 Ti_3Al 合金的焊接，GNP 可以降低 TiC 层的厚度，抑制 TiCu 层的生长，0.1%GNP 可以显著提高焊点抗剪切强度。另外 TiB_2、TiN 和 TiC 颗粒增强 Ag-Cu-Ti 可以实现 CBN 的焊接，使抗压缩强度明显提高[8]。SiC 颗粒作为增强颗粒，5%SiC（体积分数）可以将 Si_3N_4/Ag-Cu-Ti/Si_3N_4 焊点抗弯曲强度提高 37.4%[9]。

本研究选择碳纳米管作为添加材料，以 Ag-26.7Cu-4.5Ti 作为基体材料，在 Ag-Cu-Ti 焊料中添加碳纳米管，研究不同含量的碳纳米管对 Ag-Cu-Ti 焊料润湿性、熔化特性和焊点力学性能的影响，同时分析不同含量的碳纳米管对 Ag-Cu-Ti 焊料微观组织和焊点断口形貌的影响，为 Ag-Cu-Ti 基焊料的研究提供数据支撑。

1　实　验

制备的焊料成分如表 1 所示，选择鲁科斯市售的 Ag-Cu-Ti 焊膏，以及不同成分的碳纳米管，充分混合搅拌，制备成不同成分的 Ag-Cu-Ti-*x*CNTs（*x*=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 质量分数，%，下同）焊料。

收稿日期：2021-09-26

基金项目：河南省特聘研究员项目

作者简介：张　亮，男，1984 年生，博士，教授，江苏师范大学机电工程学院，江苏 徐州 221116，电话：0516-83500680，E-mail: zhangliang@ jsnu.edu.cn

表 1　Ag-Cu-Ti-*x*CNTs 焊料合金成分

Table 1　Composition of Ag-Cu-Ti-*x*CNTs filler metals (mass fraction)

Sample No.	Ag-26.7Cu-4.5Ti	CNTs content, *x*
1	100	0
2	Bal.	0.05
3	Bal.	0.1
4	Bal.	0.2
5	Bal.	0.5
6	Bal.	1.0

采用 DTA 技术分析 Ag-Cu-Ti-*x*CNTs 焊料的固、液相线温度。获得碳纳米管对焊料熔化温度的影响。根据国家标准 GB/T113634-2008《焊料润湿性试验方法》，将膏状 Ag-Cu-Ti-*x*CNTs 焊料涂在 Q235 钢基板（40 mm×40 mm×3 mm）表面，980 ℃加热 2 min，固化形成铺展面积，将样品拍照输入电脑，采用 Image 软件计算 Ag-Cu-Ti-*x*CNTs 焊料固化后的润湿铺展面积。

根据国家标准 GB/T 11363-2008《钎焊接头强度试验方法》对搭接 Ag-Cu-Ti-*x*CNTs 焊点试验进行剪切测试，剪切样品采用 980 ℃真空炉制备搭接样品，采用 SANS UTM 型万能试验机进行剪切测试。对拉伸断口形貌采用扫描电子显微镜（SEM）观察，分析焊点剪切断裂机制。为进一步分析不同碳纳米管含量对 Ag-Cu-Ti 焊料内部组织的影响，取固化焊料样品经过剖面、打磨、抛光等程序制样，采用$(NH_4)_2S_2O_8+H_2O$溶液进行腐蚀，采用 SEM 显微镜分析焊料组织，并进行 EDS 分析。

2　结果与讨论

2.1　润湿性

对于钎焊材料而言，熔融焊料的润湿铺展能力直接决定了固化后焊点的形态，对焊点力学性能和服役期间可靠性也有直接的影响，因此研究润湿性能成为评价钎焊材料的一项重要工作[10,11]。碳纳米管对 Ag-Cu-Ti 焊料润湿铺展面积的影响如图 1 所示，由图 1 可以看出碳纳米管对 Ag-Cu-Ti 焊料铺展面积的影响规律为“先增加-后减小”，但是增加幅度较小，添加 0.05%CNTs 可使 Ag-Cu-Ti 焊料铺展面积提高 5.7%，进一步增加碳纳米管的含量，润湿铺展面积明显下降，对于 Ag-Cu-Ti-0.1CNTs 焊料润湿铺展面积相对 Ag-Cu-Ti 焊料降低 3.8%，Ag-Cu-Ti-0.2CNTs 焊料润湿铺展面积下降 12.2%，Ag-Cu-Ti-0.5CNTs 焊料润湿铺展面积下降 24.9%，Ag-Cu-Ti-1.0CNTs 焊料铺展面积下降 47.5%。因此说明添加微量的碳纳米管可以改善 Ag-Cu-Ti 焊料的润湿性，但是促进作用较小。在含碳纳米管 Sn-0.7Cu 焊料润湿性研究中发现了碳纳米管的促进作用[12]，当碳纳米管添加量为 0.05%

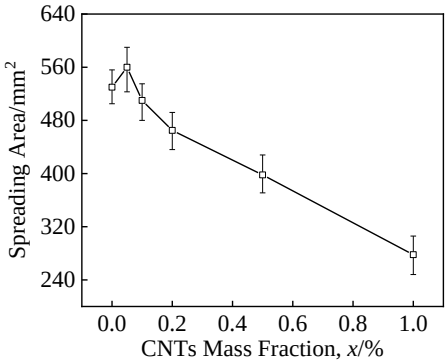

图 1　碳纳米管含量对 Ag-Cu-Ti 焊料润湿铺展面积的影响

Fig.1　Effect of CNTs contents on the spreading area of Ag-Cu-Ti filler metal

时，焊料润湿铺展面积提高 26.5%。碳纳米管含量超过 0.05%，润湿铺展面积明显下降，也进一步说明碳纳米管的添加量应该控制在痕量范围。

通过 Ag-Cu-Ti-*x*CNTs 焊料润湿性研究，证实痕量的碳纳米管会有明显的促进作用。根据 Young 方程，如式(1)所示，添加痕量碳纳米管可以明显降低液态 Ag-Cu-Ti 焊料的表面张力，即 γ_{gl}，根据方程(1)可以得到 θ 值的降低，焊料和基板之间的润湿角的减小说明焊料的润湿铺展面积增加，焊料的润湿性能得到提高。但是当进一步提高碳纳米管的含量，会出现碳纳米管的团聚，阻碍熔融焊料的流动，降低焊料的润湿铺展性能。

$$\gamma_{gs}=\gamma_{ls}+\gamma_{gl}\cos\theta \tag{1}$$

式中，γ_{ls} 表示液-固表面张力，γ_{gs} 表示气-固表面张力，γ_{gl} 表示气-液表面张力。

2.2　熔化温度

焊料的熔化温度的高低直接决定了焊接温度，因此需要探讨 Ag-Cu-Ti-*x*CNTs 焊料的熔化温度。图 2 为

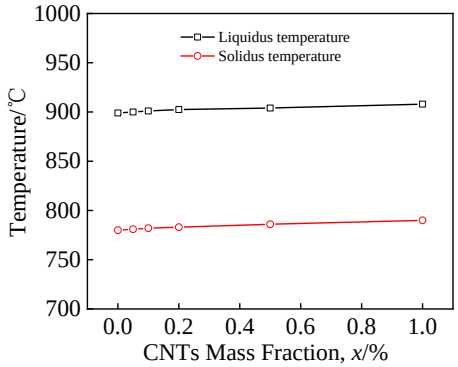

图 2　碳纳米管含量对 Ag-Cu-Ti 焊料熔化温度的影响

Fig.2　Effect of CNTs contents on the melting temperature of Ag-Cu-Ti filler metal

Ag-Cu-Ti-*x*CNTs 焊料固、液相线温度数据。可以看出随碳纳米管含量的增加，Ag-Cu-Ti 焊料固、液相线温度有一定的增加，增加量较小，变化幅度在约 9 ℃范围之内，因此在 Ag-Cu-Ti-*x*CNTs 焊料焊接时，可以采用与 Ag-Cu-Ti 焊料相同的焊接温度曲线。

2.3　力学性能

焊料的开发是为了满足母材的焊接，焊点的力学性能也是评价焊料的重要指标。本研究选择 Q235 钢/Ag-Cu-Ti-*x*CNTs/Q235 钢搭接焊点进行剪切测试，抗剪切强度数据如图 3 所示，可以看出微量的碳纳米管可以显著提高 Ag-Cu-Ti 焊点的抗剪切强度，当碳纳米管的含量逐渐增加时，焊点抗剪切强度明显增加，当碳纳米管含量达到 0.2%时，焊点抗剪切强度达到最大值，相对 Ag-Cu-Ti 焊点，Ag-Cu-Ti-0.2CNTs 焊点抗剪切强度提高幅度为 49.3%。当碳纳米管添加量继续增加，焊点抗剪切强度明显下降，当碳纳米管含量达到 1.0%时，焊点抗剪切强度达到最小值，明显低于 Ag-Cu-Ti 焊点，下降幅度为 6.7%。

为了更好地分析碳纳米管对 Ag-Cu-Ti 抗剪切强度的影响机制，对焊点断口形貌进行 SEM 分析，图 4 为 Ag-Cu-Ti-*x*CNTs 焊点断口形貌。可以看出 Ag-Cu-Ti 焊点表面有一定的韧窝存在，断口表面也存在一定撕裂棱，部分区域存在沿晶断裂区域，说明 Ag-Cu-Ti 焊点在拉伸测试后呈现韧性-脆性混合断裂模式。添加微量的 0.05%碳纳米管后，焊点断口的撕裂棱和韧窝的数量明显增加，说明焊点断裂模式向韧性断裂转变，进一步增加碳纳米管的含量，特别是当碳纳米管的含量达到 0.2%时，断口韧窝和撕裂棱的数量达到最大，呈现明显的韧性断裂机制。当碳纳米管的含量为 0.5%时，断口表面的韧窝和撕裂棱的数量明显减小，当碳纳米管的含量为 1.0%时，焊点断口又呈现明显的混合断裂模式。焊点断口形貌的转变主要和碳纳米管的添加量有密切关系，微量的碳纳米管在焊点内部扮演者“第二相颗粒强化”作用，增加焊

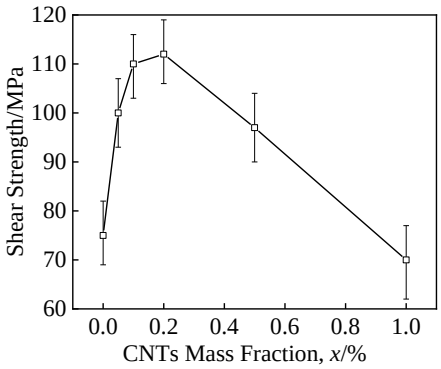

图 3　碳纳米管含量对 Ag-Cu-Ti 接头抗剪切强度的影响

Fig.3　Effect of CNTs contents on the shear strength of Ag-Cu-Ti brazed joints

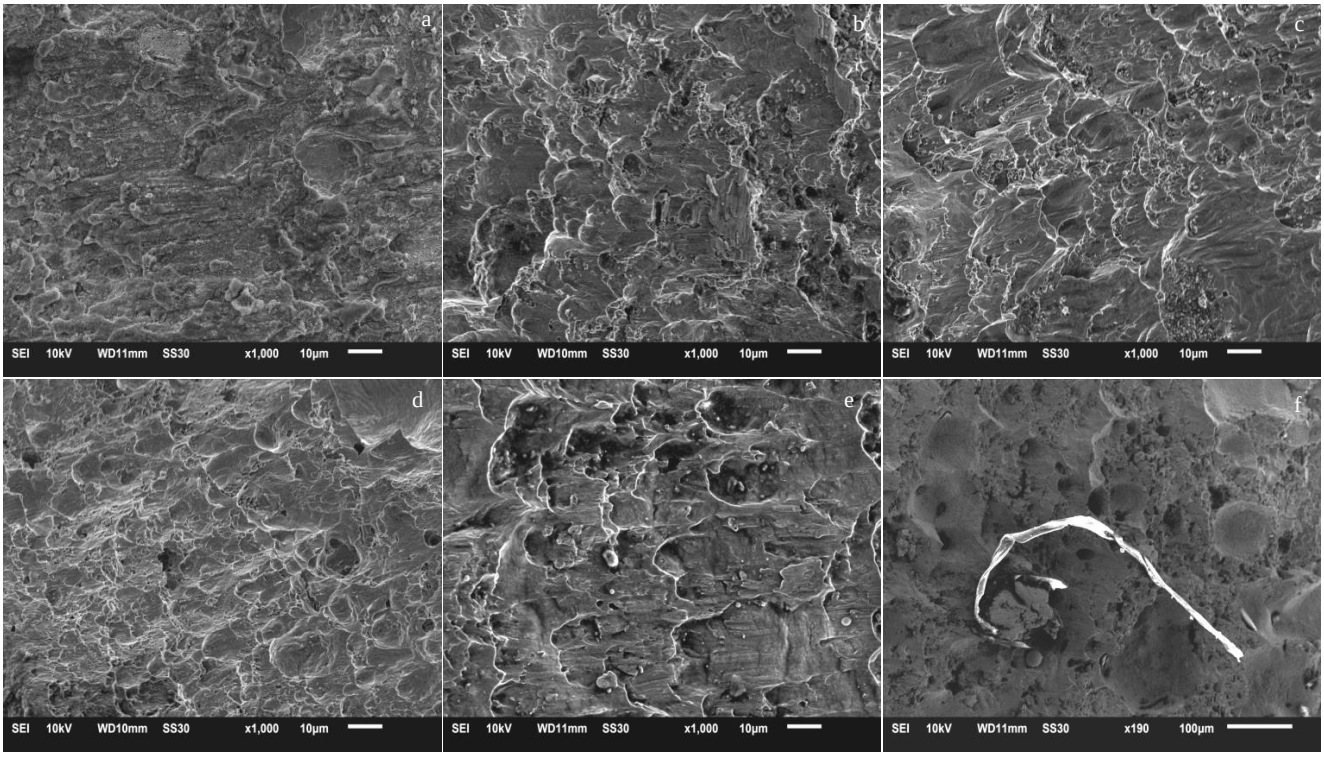

图 4　Ag-Cu-Ti-*x*CNTs 焊点断口形貌

Fig.4　Fracture morphologies of Ag-Cu-Ti-*x*CNTs brazed joints: (a) *x*=0, (b) *x*=0.05, (c) *x*=0.1, (d) *x*=0.2, (e) *x*=0.5, and (f) *x*=1.0

点的强度，但是当碳纳米管的添加过量时，由于碳纳米管的团聚现象，导致碳纳米管的改善作用明显减弱。另外，在 Ag-Cu-Ti-1.0CNTs 焊点断口表面存在明显碳纳米管的富集，即图中的白色相。

2.4　微观组织

为了更好地分析碳纳米管的影响机制，选取 Ag-Cu-Ti-*x*CNTs 焊料内部组织进行分析，如图 5 所示，Ag-Cu-Ti 焊料主要由 Ag 基固溶体、Cu 基固溶体和 Cu-Ti 金属间化合物颗粒组成。根据 Ag-Cu-Ti 相图[13]，可以看出 Ti 含量较小，靠近 Cu 侧的 Cu-Ti 金属间化合物为 Cu_4Ti 相，Ag-28Cu-2Ti 焊料的组织研究中也发现了 Cu_4Ti 相[14]。金属间化合物为硬脆相，因为材料线膨胀系数的失配，在服役期间容易成为焊点的应力集中区[15]。随着碳纳米管的添加，发现 Ag-Cu-Ti 焊料微观组织得到一定的细化，特别是组织中的 Cu_4Ti 金属间化合物尺寸得到明显减小。说明由于微量的碳纳米管的存在，担当形核质点的作用，当碳纳米管含量进一步在增加时，为 0.1%时，Ag-Cu-Ti 组织达到最大程度的细化，当碳纳米管含量为 0.2%时，组织和 Ag-Cu-Ti-0.1CNTs 焊料极为相似，但会发现部分略为增加的物相，进一步增加碳纳米管的含量，焊料组织明显粗化，当碳纳米管的含量为 1.0%时，焊料组织达到最大程度的粗化，组织和原始 Ag-Cu-Ti 焊料组织极为相似，另外，由于碳纳米管的过量添加，焊料内部会出现碳纳米管的富集，部分富集的碳纳米管也会与基体中的 Ti 形成 TiC 相。这也说明，在 Ag-Cu-Ti 焊料中添加碳纳米管需要控制其添加量在微量的范围。在 Sn 中添加碳纳米管也发现类似的规律[16]，碳纳米管的最优含量为 0.075%，过量的碳纳米管会导致钎料性能和焊点性能的降低。

由于微量碳纳米管的添加，Ag-Cu-Ti 焊料的组织发生明显的细化，内部颗粒尺寸得到明显的减小。根据绝材料临界剪切应力与第二相颗粒尺寸遵循公式（2）关系[17]，碳纳米管导致第二相颗粒减小，即颗粒半径 r 会明显减小，会导致临界剪切应力 $\Delta\tau$ 的增加。因此在理论上说明了碳纳米管的添加会提高 Ag-Cu-Ti 的力学性能。但是，当碳纳米管添加过量时，团聚的碳纳米管诱使组织粗化，第二相颗粒半径 r 明显增加，会导致临界剪切应力 $\Delta\tau$ 明显减小，也符合图 3 焊点剪切强度的变化规律。

$$\Delta\tau \propto \frac{Gbf^{\frac{1}{2}}}{r}\ln\left(\frac{2r}{r_0}\right) \approx af^{\frac{1}{2}}r^{-1} \tag{2}$$

式中，$\Delta\tau$ 为临界剪切应力，G 为切变模量，b 为柏氏矢量，f 为颗粒体积分数，a 为材料常数，r 为颗粒半径，r_0 为位错核半径。

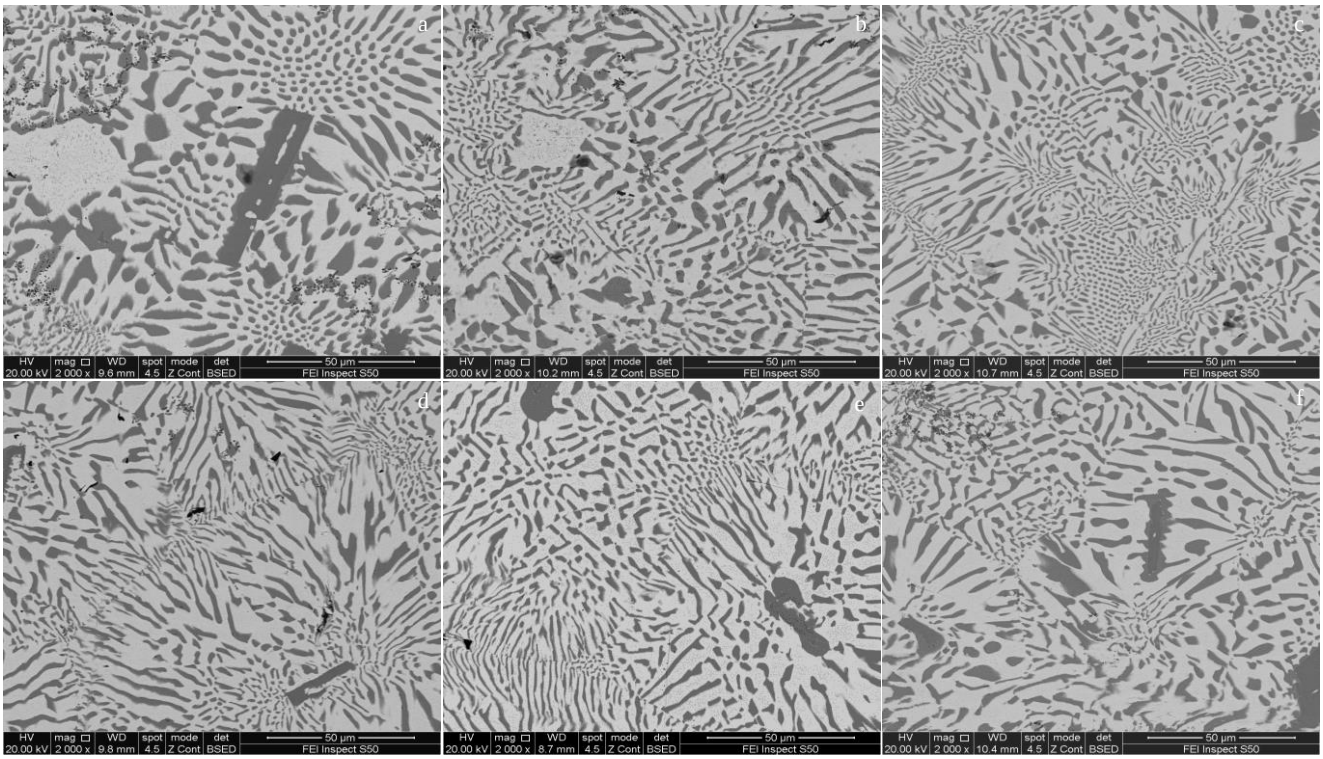

图 5　Ag-Cu-Ti-*x*CNTs 焊料微观组织

Fig.5　Microstructures of Ag-Cu-Ti-*x*CNTs brazed joints: (a) *x*=0, (b) *x*=0.05, (c) *x*=0.1, (d) *x*=0.2, (e) *x*=0.5, and (f) *x*=1.0

3 结 论

1) 微量的碳纳米管可以提高Ag-Cu-Ti焊料的润湿铺展面积，碳纳米管含量为0.05%时，润湿铺展面积提高5.7%，进一步增加碳纳米管的含量，润湿铺展面积明显减小。

2) Ag-Cu-Ti-*x*CNTs（*x*=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 质量分数，%）焊料的固、液相线温度增加幅度在约 9 ℃范围之内。碳纳米管可以显著提高 Ag-Cu-Ti 焊点抗剪切强度，提高最大幅度为 49.3%，过量的碳纳米管会降低焊点的抗剪切强度。

3) 微量的碳纳米管会使焊点的断口形貌从混合断裂转为韧性断裂，过量的碳纳米管会导致焊点的断口形貌进一步转为混合断裂。适量碳纳米管（≤0.1%）的添加会细化 Ag-Cu-Ti 焊料的微观组织。

参考文献 References

[1] Zhang L. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2021, 66: 651

[2] Deng J L, Li H, Deng M J *et al*. *Materials Today Communications*[J], 2021, 28: 102 544

[3] Xiong M Y, Zhang L. *Journal of Materials Science*[J], 2019, 54(2): 1741

[4] Yang C Y, Xu J H, Ding W F *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2009, 27(6): 1051

[5] Li Xiuxiu(李秀秀), Xiao Daihong(肖代红), Shen Tingting(申婷婷) *et al*. *Materials Science and Engineering of Power Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2013, 18(2): 191

[6] Yang Z W, Lin J M, Wang Y *et al. Vacuum*[J], 2017, 143: 294

[7] Guo W, Zhang H Q, Yuan W Q *et al. Ceramics International*[J], 2019, 45: 8783

[8] Miao Q, Ding W F, Zhu Y J *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42: 13 723

[9] He Y M, Zhang J, Liu C F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527: 2819

[10] Zhang Liang(张 亮), Long Weimin(龙伟民), He Peng(何 鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4336

[11] Jiang Nan(姜 楠), Zhang Liang(张 亮), Xu Kaikai(徐恺恺) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2293

[12] Mao J, Yang W C, Song Q Q *et al*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2021, 32: 10 843

[13] Materials Science International Team. *Ternary Alloy Systems -Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data*[M]. Stuttgart: Springer, 2018: 63

[14] Mukhopadhyay P, Ghosh A. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 72: 236

[15] Zhang L, Long W M, Zhong S J. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*[J], 2021, 34(1): 115

[16] Xu K K, Zhang L, Sun L *et al. Materials Transactions*[J], 2020, 61(4): 718

[17] Zhang Liang(张 亮). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011

Effect of CNTs on Microstructure and Properties of Ag-Cu-Ti Filler Metal

Zhang Liang[1,2], Long Weimin[1], Zhong Sujuan[1], Li Zhihao[2], Li Mulan[2]

(1. Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering Co., Ltd, Zhengzhou 450001, China)

(2. School of Mechatronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Ag-Cu-Ti alloy can be used as active filler metal to achieve metal-ceramic bonding. Carbon nanotubes (CNTs) were selected as the additive material and Ag-26.7Cu-4.5Ti was used as the matrix material. The effect of CNTs content on the microstructure and properties of Ag-Cu-Ti filler metal was investigated. The results indicate that CNTs can reduce the wetting spreading area of filler metal on the surface of steel substrate, and increase the melting temperature by ~9 °C, and obviously increase the shear strength of brazed joint. When the content of CNTs is 0.2%, the shear strength reaches the maximum value, and the increase range is 49.3%. Moreover, SEM analysis indicates that the addition of CNTs can refine the microstructure of filler metal, but excessive CNTs would coarsen the microstructure of Ag-Cu-Ti. For the fracture morphologies of Ag-Cu-Ti-*x*CNTs (*x*=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, wt%) brazed joints, obvious ductile fracture mode can be observed on the fracture surface of Ag-Cu-Ti-*x*CNTs (*x*=0.05, 0.1, 0.2, 0.5) brazed joints. However, the fracture mechanism of Ag-Cu-Ti and Ag-Cu-Ti-1.0CNTs brazed joints shows obvious mixed fracture mode.

Key words: Ag-Cu-Ti; melting temperature; shear strength; fracture mode

Corresponding author: Zhang Liang, Ph. D., Professor, School of Mechatronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-83500680, E-mail: zhangliang@jsnu.edu.cn