

doi: 10.11918/j.issn.0367-6234.2016.11.010

# 交变电场下 SiC/Ti 扩散连接过程中原子扩散和界面反应

孙东立, 张宁波, 王清, 李其海, 韩秀丽

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150090)

**摘要:** 为研究交变电场对界面处原子扩散行为及界面反应的影响, 将交变电场引入 SiC 与 Ti 的扩散连接过程, 采用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、X 射线衍射 (XRD) 及剪切性能测试等手段研究了交 (直) 流电场及电场强度对 SiC/Ti 扩散连接界面结构、原子扩散、剪切强度的影响, 探讨了电场辅助扩散连接的物理机制. 研究表明: 在空洞闭合阶段, 电压会使得界面处产生极大的镜像吸附力, 使两个表面结合更加紧密, 界面吸附力随着外加电压的增大和界面间距的减小而增大; 在扩散反应阶段, 施加电压会使界面处原子扩散通量增加, 即外电压会促进 SiC 和 Ti 扩散连接界面处原子的扩散, 电压越大, 促进作用越明显. 直流电压作用下扩散连接界面有正负极效应, 而交流电压作用下无此效应. 在 950 °C/1.5 h/7.5 MPa 条件下施加 400 V 交流电压扩散连接接头强度达到 63.8±9.4 MPa, 界面反应层的相结构为 SiC/TiC/TiC+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Ti. 电场可在一定程度上促进界面原子的扩散, 提高连接效率.

**关键词:** 扩散连接; SiC; Ti; 界面; 电场

**中图分类号:** TG453+9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0367-6234(2016)11-0061-08

## Atomic diffusion and interface reaction during diffusion bonding of SiC/Ti under alternating electric field

SUN Dongli, ZHANG Ningbo, WANG Qing, LI Qihai, HAN Xiuli

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** In order to obtain the influence of electronic on the diffusion behavior of atoms and interfacial reaction, diffusion bonding between SiC and Ti under alternating electric field was carried out. The influence of the intensity of AC (DC) electric field on the interfacial microstructure, atomic diffusion and shear strength were characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), energy disperse spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and shear test. The mechanism of diffusion bonding under electric field was also discussed. The results showed that in the stage of pore closure interfaces contact tightly because of the great image interaction. Image interaction increased obviously with the increase of voltage and decrease of interface distance. In diffusion reaction stage, the atom diffusion flux increased by applying voltage, illustrating that the applied voltage promoted the diffusion of the atom at SiC/Ti interface. The promoting effect was more obvious as the voltage increased. Electrodes effects existed in DC electric field while no electrodes effects existed in AC electric field. Under conditions 950 °C/1.5 h/7.5 MPa/400 V (AC), bonding strength reached 63.8±9.4 MPa, and the order of structure of interface was SiC/TiC/TiC+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Ti. Electric field promoted atomic diffusion to a certain extent and improved the efficiency of diffusion bonding.

**Keywords:** diffusion bonding; SiC; Ti; interface; electric field

工程领域常用到陶瓷与金属等异种材料连接形成的构件, 此类构件可以发挥陶瓷、金属材料的优良性能, 以满足特殊服役环境的需要. 固相扩散连接和钎焊是目前最常用的方法, 前者相较于后者具有

连接接头质量稳定、耐腐蚀性能好、可获得耐高温接头等优点, 但也存在连接温度高、扩散时间长、设备要求高等不足<sup>[1-3]</sup>. 研究表明, 电场可明显增加金属内部空位浓度<sup>[4]</sup>, 提高空位迁移率<sup>[5]</sup>, 降低铝合金中的相变激活能<sup>[6]</sup>. Garay 等<sup>[7]</sup>利用正电子湮灭法研究了电场对 Ni<sub>3</sub>Ti 合成过程中点缺陷运动的影响, 结果表明在电场作用下, 空位浓度增加且扩散激活能降低 24%. Pomeranze 等<sup>[1]</sup>发现金属与电解质性质的无机材料在电场中具有热扩散接合的现象,

收稿日期: 2016-01-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51172051)

作者简介: 孙东立 (1958—) 女, 教授, 博士生导师

通信作者: 孙东立, sundl1958@hit.edu.cn

称之为电场辅助扩散连接. Park<sup>[8]</sup> 和 Xing<sup>[9]</sup> 等对 Al/玻璃电场辅助扩散连接进行了研究,发现电场使界面处生成大量的树枝状纳米晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,并提高了接头的弯曲断裂强度. 采用电场辅助扩散连接的方法,可加快界面原子扩散、促进界面反应、加速连接过程,从而降低连接温度、缩短连接时间、提高效率,同时对于改善接头组织、提高接头性能等均有所帮助<sup>[10-13]</sup>. 本文作者前期研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$  在电场作用下扩散连接过程中的界面反应和接头的力学性能,结果表明,电场辅助扩散连接接头的剪切强度比普通接头提高 50% 以上<sup>[14]</sup>.

以往电场辅助扩散连接的研究大多局限于离子导体材料,能否将该方法扩展到在较低温度下不形成离子导电的 SiC 陶瓷,目前还没有报道. 作者在以前的研究中发现直流电场对扩散连接界面反应和元素扩散的影响存在正负极效应,不同极性的反应层厚度和结构不同. 交流电场可加速扩散和点缺陷的迁移<sup>[7]</sup>,消除正负极效应. 本文在 SiC 与 Ti 的连接过程中施加直流和交流电场,研究电场作用下 SiC/Ti 扩散连接接头的界面组织结构,探讨电场作用下扩散连接过程中原子扩散行为及界面反应机理,开发扩散连接新工艺技术,并运用此工艺方法提高扩散连接的效率和接头质量.

## 1 试 验

采用纯度为 96.78 % 常压烧结 SiC 作为被连接陶瓷,80  $\mu\text{m}$  厚的工业纯钛为中间层,以氩气为保护气氛. 将陶瓷切割成 5 mm×5 mm×3 mm 的小块(5 mm×5 mm 的面为被连接面),依次经过打磨、抛光、清洗处理后与 Ti 箔组合成待焊件,扩散连接在自主组装的扩散连接炉中进行. 试样叠合、装卡示意图和正负极反应层示意图如图 1 所示.

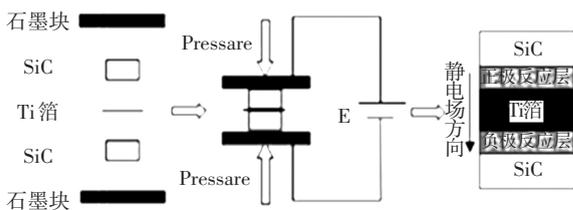


图 1 试样装卡及接头正负极反应层示意图

Fig.1 Schematic diagram of welding and reaction layer

装卡好待焊件,施加电压  $U$ ,以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至 700  $^{\circ}\text{C}$  保温 20 min,再以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  加热至连接温度  $T$ ,保温相应时间  $t$ . 降温时先以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度降到 400  $^{\circ}\text{C}$ ,随后将焊接件随炉冷却. 根据

试样装卡方法存在两个界面,以静电场方向定义正、负极界面反应层,如图 1 所示.

为研究电场对扩散连接界面组织结构及力学性能的影响,在扩散连接温度/时间/压力为 950  $^{\circ}\text{C}/1.5 \text{ h}/7.5 \text{ MPa}$  条件下,分别施加 0 V 电压、400 V 直流电压、200、400、800、1 000 V 交流电压(频率为 50 Hz);为验证电场对界面原子扩散动力学的影响,将电压/时间固定为 7.5 MPa/2 h,连接温度选取 950、1 000  $^{\circ}\text{C}$ ,直流电压分别选取 0、200、300、400 V.

剪切强度测试在 Instron-5569R 型电子万能试验机上进行,接头放入特制的剪切夹具中,控制压头下降速度为 0.5 mm/s,每个工艺下的剪切强度取 3 个试件的平均值. 利用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射分析仪对试样进行 XRD 分析. 仪器测试参数为: Cu 靶,特征波长约为 0.154 059 8 nm,施加电压、电流分别为 40 kV、40 mA,衍射角范围 20 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ ,聚焦宽度为 300  $\mu\text{m}$ . 剥层时 X 射线衍射分析测试条件为: Cu 靶,施加电压、电流分别为 40 kV、40 mA,掠入射角  $\alpha$  选取为 5 $^{\circ}$ . 采用 Quanta200FEG 扫描电子显微镜(SEM)观察接头处界面组织形貌,并采用附带的能谱分析仪(EDS)分析界面附近元素分布情况.

## 2 结果与分析

### 2.1 直流电场和交流电场对扩散连接界面组织结构的影响

950  $^{\circ}\text{C}/1.5 \text{ h}/7.5 \text{ MPa}$  条件下,在扩散连接过程中分别施加不同电压获得的接头形貌及元素分布情况如图 2 所示. 在 SiC(暗区域)和 Ti(亮区域)之间存在较薄的反应层,连接的界面平直,空洞闭合情况较好.

依据图 2 测定不同电压下接头的反应层厚度及元素扩散距离,见表 1. 对比分析可知,电场对扩散连接过程中元素扩散及反应层形成存在影响. 与不施加电压的扩散连接接头相比,施加 400 V 交流电压使反应层厚度、元素扩散距离均有所增加,且正、负极反应层厚度大致相等;施加 400 V 直流电压促进负极界面元素扩散和反应层增厚,且效果大于施加同样大小的交流电压,而正极界面反应层厚度和元素扩散表现出抑制作用,正、负界面的反应层厚度和元素扩散距离不等. 交流电压值增至 800 V 和 1000 V,元素扩散距离和反应层厚度进一步增加. 这表明,交流电场强度增大,可促进界面原子扩散和界面反应,直流电场作用下设定连接工艺参数时必须考虑电场方向.

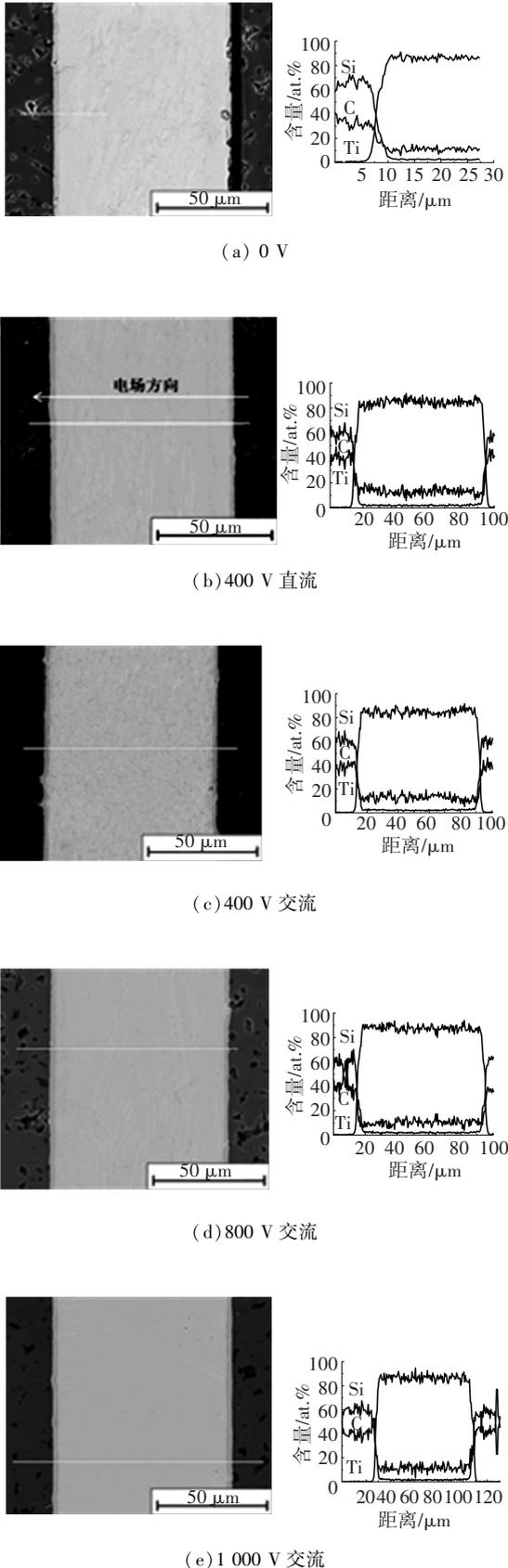


图 2 不同电压下获得接头形貌及元素分布 (950 °C/1.5 h/7.5 MPa)

Fig.2 Morphologies and element distribution of bonding joints under different voltage (950 °C/1.5 h/7.5 MPa)

表 1 不同电压条件下获得接头的元素扩散情况及反应层厚度 (950 °C/1.5 h/7.5 MPa)

Tab.1 Diffusion distance and reaction layer thickness under different voltage (950 °C/1.5 h/7.5 MPa)

电压/V	元素扩散距离/ $\mu\text{m}$				反应层厚度/ $\mu\text{m}$	
	负极反应层		正极反应层		负极	正极
	Ti	Si	Ti	Si		
0	5.5	4.68	—	—	2.27	—
400(直流)	6.85	6.85	5.8	5.3	2.70	1.84
400(交流)	6.32	5.79	6.32	5.26	2.40	2.39
800(交流)	7.37	7.31	7.37	7.30	2.59	2.51
1 000(交流)	8.22	7.54	8.90	8.22	2.65	2.62

采用剥层法对 950 °C/1.5 h/7.5 MPa/400 V(交流) 参数下连接接头进行 X 射线衍射分析, 从 SiC 一侧距离界面一定距离开始剥层, 剥层过程中部分 XRD 结果如图 3 所示. 测试结果显示反应层第一层结构为 TiC (PDF 卡片编号 71-0298); 随着剥层的进行 SiC 衍射峰减弱 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (PDF 卡片编号 89-3721) 衍射峰出现, 直到剥层结束, 未检测到 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 单相层的存在. 据此推断, 界面层的相结构依次为 SiC/TiC/TiC+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Ti.

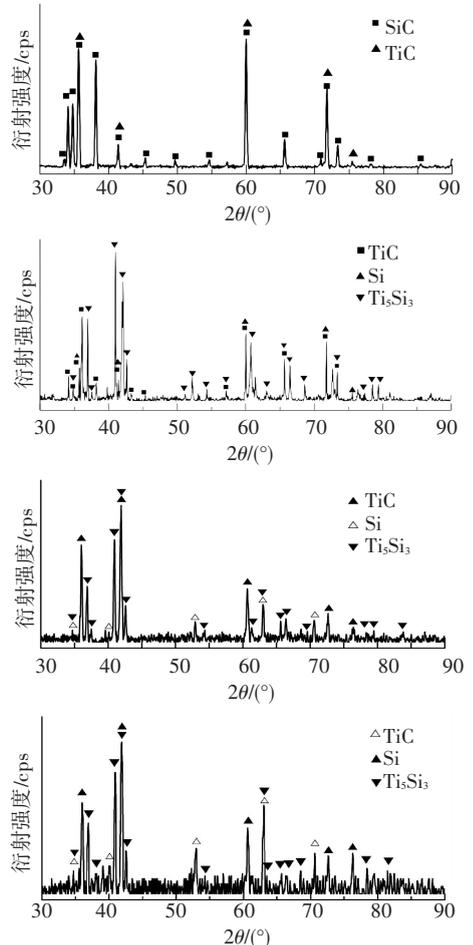


图 3 接头界面反应层 X 射线衍射结果 (950 °C/1.5 h/7.5 MPa/400 V(交流))

Fig.3 XRD analysis of interfacial reaction layer (950 °C/1.5 h/7.5 MPa/400 V(AC))

### 2.2 电场作用下扩散连接界面反应层形成过程

为了研究接头反应层的形成过程,进行 8 组试验. 均施加 300 V 交流电压和 7.5 MPa 压力,扩散连接工艺曲线及每个试样的取样阶段见图 4,具体试验参数见表 2.

不同试验条件下界面组织形貌如图 5 所示. 图 5(a)可以观察到在升温的初期,接头存在少量未闭合的空洞,扩散连接处于空洞闭合阶段,随着温度的升高,原子通过体扩散、界面扩散、表面扩散使得剩余的空洞逐渐闭合<sup>[15-16]</sup>. 当温度升至 1 000 °C 时空洞近乎完全闭合,并形成较薄的反应层(见图 5(b)),之后扩散连接进入扩散反应阶段. 当 1 000 °C 保温时

间由 30 min 延长至 210 min 时,界面反应层厚度不断增加(见图 5(c)~(f)).

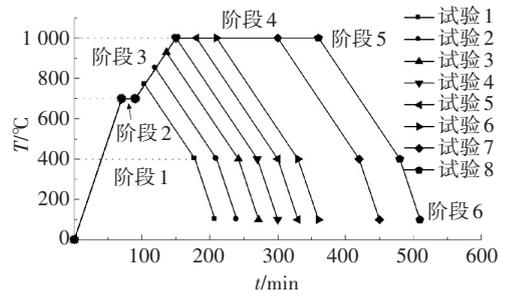


图 4 扩散连接工艺曲线及取样阶段示意图

Fig.4 Process curve of different bonding joints

表 2 扩散连接不同阶段取样的工艺参数

Tab.2 Process parameters of different bonding joints

阶段	1 升温阶段 速率 10 °C/min	2 保温阶段	3 升温阶段 速率 5 °C/min	4 扩散连接阶段	5 降温阶段 速率 5 °C/min	6 降温阶段
试样 1			持续 14 min	持续 0 min	持续 74 min	
试样 2			持续 30 min	持续 0 min	持续 90 min	
试样 3			持续 46 min	持续 0 min	持续 106 min	
试样 4			持续 60 min	持续 0 min	持续 120 min	
试样 5	持续 70 min	持续 20 min	持续 60 min	持续 30 min	持续 120 min	炉冷至室温
试样 6			持续 60 min	持续 60 min	持续 120 min	
试样 7			持续 60 min	持续 150 min	持续 120 min	
试样 8			持续 60 min	持续 210 min	持续 120 min	

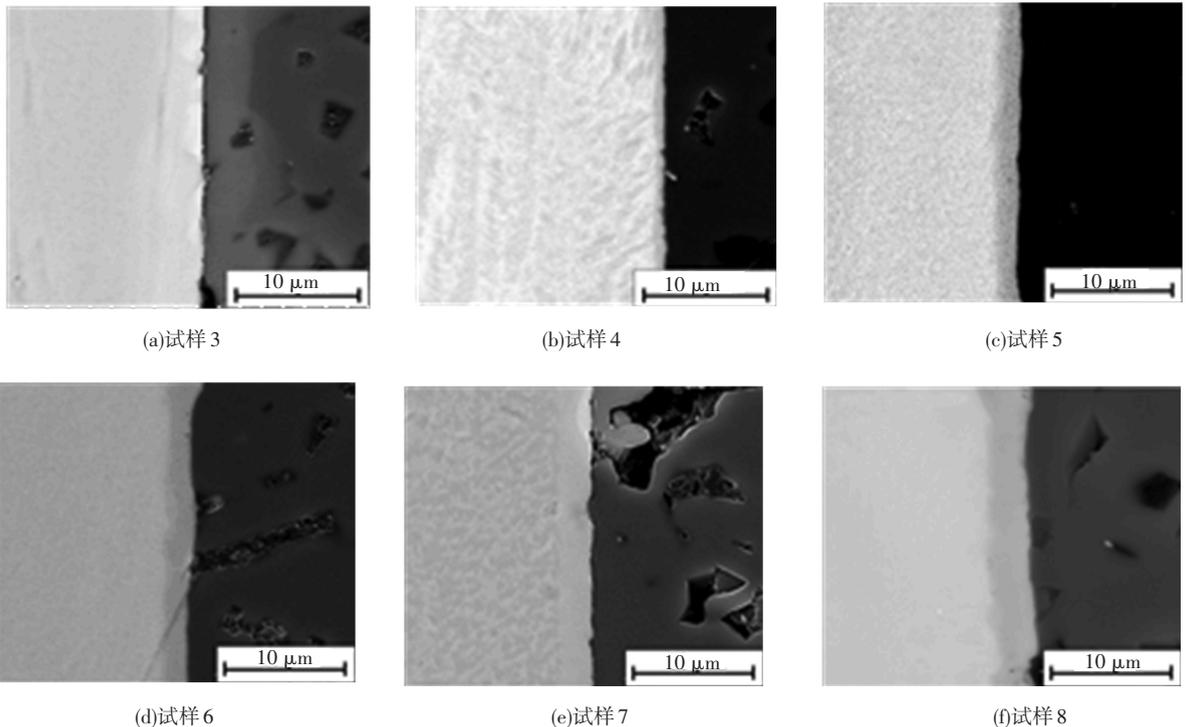


图 5 不同试验条件下扩散连接接头形貌(试样编号见表 2)

Fig.5 Interfacial morphologies under different process parameters (specimen number shown in Tab.2)

试样 1 和 2 接头连接强度较低,在打磨过程中发生断裂,对断面进行 XRD 分析,没有观察到明显的生成物衍射峰. 试样 3 和 4 界面反应区的 XRD 分析结

果分别见图 6(a)、(b). 对于试样 3,除基体的衍射峰外只检测到少量的 TiC 衍射峰,说明首先生成的产物为 TiC. 对于试样 4,连接接头反应产物除了 TiC 以

外,还检测到  $Ti_5Si_3$ 。随着扩散连接阶段持续时间的延长,试样 5-8 界面反应区获得的物相与试样 4 相同,均为 TiC 和  $Ti_5Si_3$ 。结合对接头界面结构的分析,可将接头反应层的形成分为以下几个过程:

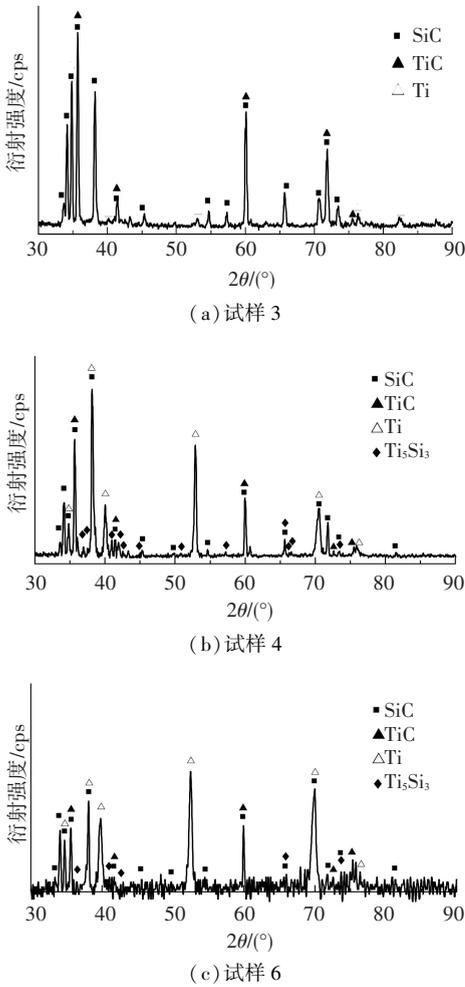


图 6 界面反应区 XRD 衍射谱线

Fig.6 XRD analysis of different joints

1) TiC 层的形成. 接触区域两侧的原子层形成紧密物理接触后,反应主要集中在 SiC/Ti 界面. Ti 首先与 SiC 中电负性较大的 C 反应生成 TiC 层(Ti、C、Si 的电负性分别为 1.54、2.55、1.90). 之后 Ti 原子通过 TiC 层扩散至 SiC/TiC 界面与 SiC 反应使 TiC 层厚度不断增加.

2) TiC+ $Ti_5Si_3$ 层的形成. Ti 原子通过 TiC 扩散至 SiC/TiC 界面的同时,Si 和 C 原子通过 TiC 层扩散至 TiC/Ti 界面,与 Ti 反应形成 TiC+ $Ti_5Si_3$ 层.

3) 反应层生长. 当反应层初步形成 SiC/TiC/TiC+ $Ti_5Si_3$ /Ti 的结构后,Ti 原子依次通过 TiC+ $Ti_5Si_3$ 层、TiC 层扩散到 SiC/TiC 界面处与 SiC 反应使 TiC 层生长,同时 Si、C 原子沿相反的方向扩散,在 TiC+ $Ti_5Si_3$ /Ti 界面与 Ti 发生反应使 TiC+ $Ti_5Si_3$ 层厚度增加.

### 2.3 电场对扩散连接接头强度的影响

950℃/1.5 h/7.5 MPa 条件下,接头的剪切强度

与施加交流电压大小的关系曲线如图 7 所示. 随着交变电场场强的增加,接头的剪切强度呈现先增后减的趋势. 交流电压为 400 V 时,剪切强度达到  $63.8 \pm 9.4$  MPa. 结合反应层厚度与交流电压大小的关系可知,一定条件下接头强度随着反应层厚度的增加而增加,当反应层厚度达到一定值时,随着反应层厚度的增加接头的强度急剧下降.

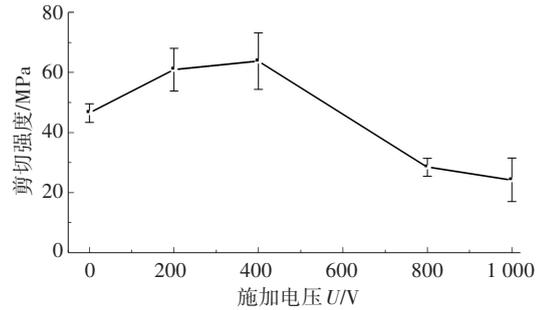
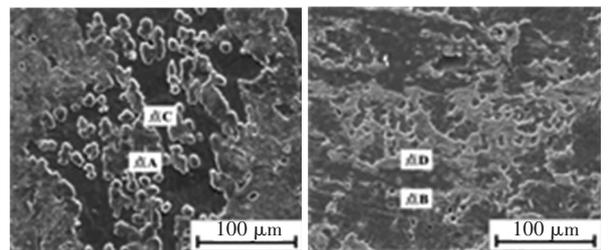


图 7 交变电场场强对接头强度的影响(950℃/1.5 h/7.5 MPa)

Fig.7 Joint strength under different AC electric field intensity (950℃/1.5 h/7.5 MPa)

950℃/1.5 h/7.5 MPa/400 V 交流条件下获得接头的断口形貌如图 8 所示,可以观察到断裂面存在凹凸不同的区域. 由 XRD 分析结果得到靠近 Ti 的断面不存在 SiC,而靠近 SiC 的断面未检测到 Ti 的存在. 利用 EDS 测定图 8 中特征点的元素含量及结合 XRD 结果推测特征点所含的物相见表 3. 分析可知,靠近 Ti 的凸起区域 A 与靠近 SiC 的凹下区域 B 断裂于 TiC+ $Ti_5Si_3$ 层,靠近 Ti 的凹下区域 C 与靠近 SiC 的凸起区域 D 同样断裂于 TiC+ $Ti_5Si_3$ 层,所以断裂的位置主要位于 TiC+ $Ti_5Si_3$ 反应层附近.



(a) 靠近 Ti (b) 靠近 SiC

图 8 950℃/1.5 h/7.5 MPa/400 V 交流条件下断口形貌

Fig.8 Fracture morphology under parameter of 950℃/1.5 h/7.5 MPa/400 V (AC)

表 3 图 8 中特征点元素含量及可能物相

Tab.3 Element contents and possible phases of feature points in Fig.8

特征点	化学成分 (at.%)			可能物相
	C	Si	Ti	
A (Ti 侧)	20.6	20.4	59.0	TiC+ $Ti_5Si_3$
B (SiC 侧)	36.7	49.3	14.0	SiC+TiC+ $Ti_5Si_3$
C (Ti 侧)	11.1	1.5	87.4	TiC+ $Ti_5Si_3$ +Ti
D (SiC 侧)	18.7	24.8	56.5	TiC+ $Ti_5Si_3$

试样 1-8 的剪切强度如图 9 所示. 结合接头反应层的形成过程可知, TiC 层增厚接头的强度增加, 而 TiC+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>层厚度增加对于接头强度不利. 试样 1-3 的 TiC 层厚度依次增加, 接头连接强度提高; 试样 4-6 的 TiC 层和 TiC+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>层厚度同时增加, 接头的剪切强度也随之增加; 当 TiC+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>层厚度到达一定值以后, TiC+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>层厚度的增加使得接头的剪切强度快速降低 (试样 6-8), 试样 6 的剪切强度最高.

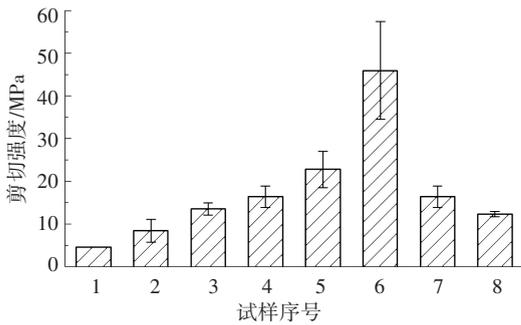


图 9 扩散连接不同阶段接头力学性能 (试样序号见表 2)

Fig. 9 Joint strength under different process parameters (specimen number shown in Tab.2)

## 2.4 电场作用下的界面吸附

金属与陶瓷相互靠拢时, 紧密接触的两个界面由于导电粒子向界面处靠近而产生相互吸引的镜像作用<sup>[17-18]</sup>. 在金属/陶瓷两端施加电压, 若金属端接正极, 由于陶瓷和金属两种材料介电常数差异很大, 陶瓷内部的导电缺陷在电场作用下发生电离, 负电荷逐步迁移到界面处, 而界面处金属侧带正电荷, 从而产生镜像作用使得附着力增加.

设两种材料的介电常数分别为  $\varepsilon_1$  和  $\varepsilon_2$ , 则由镜像作用产生的附加界面能为

$$E = \left( \frac{Q^2}{4\varepsilon_1 a} \right) \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right). \quad (1)$$

式中:  $Q$  为陶瓷界面带电量, C;  $a$  为电荷距界面距离, m. 式(1)中能量对距离求偏导数, 即为作用力, 即

$$F = - \frac{Q^2}{4\varepsilon_1 a^2} \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right). \quad (2)$$

负号表面镜像力为两者之间的相互吸引力. 可见, 镜像力与带电量平方成正比, 与距离平方成反比.

当两带电体带不同种电荷时, 将产生相互吸引作用. 将两端视为无限大平行电容板, 电容板上所带电量为  $Q$ , 则两带电体之间库仑力大小为

$$F = - \frac{1}{2} QE = - \frac{1}{2} \cdot Q \frac{U}{d} = - \frac{1}{2} \cdot \frac{Q^2}{Cd}. \quad (3)$$

式中:  $U$  为两端电压, V;  $d$  为两接触界面间隙, m. 可见吸附力  $F$  与  $Q^2$  成正比, 与  $d$  成反比. 由于本试验中保持两端电压不变, 因此式(3)与式(2)略有差

异. 将式(3)继续化简, 则

$$F = - \frac{1}{2} \cdot \frac{Q^2}{Cd} = - \frac{1}{2} \cdot \frac{CU^2}{d} = - \frac{1}{2} \cdot \frac{U^2}{d^2} \cdot \frac{\varepsilon_r S}{4\pi k} = - \frac{1}{8} \frac{U^2 \varepsilon_r S}{\pi k d^2}.$$

式中:  $k$  为库仑常数;  $\varepsilon_r$  为介质的相对介电常数, 在本实验中为氩气相对介电常数.

两极板间的相互吸引力  $F$  与  $U^2$  成正比, 与面积  $S$  成正比. 则界面吸附力的附加压强为

$$P = \frac{1}{8} \frac{U^2 \varepsilon_r}{\pi k d^2}.$$

SiC 与 Ti 扩散连接时, 设 SiC/Ti 间隙  $d = 0.1 \mu\text{m}$ , 取  $k = 9.0 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$ ,  $\varepsilon_r = 1.00056$ , 则  $U = 300 \text{ V}$  时的静电吸附力 40 MPa. 可见, 在 SiC 与 Ti 的扩散连接过程中, 电场的施加会引起界面处产生附加吸附力, 此吸附力比外加机械压力还大, 这使得两个界面结合更加紧密. 界面吸附力随着外加电压的增大和界面间距的减小而增大. 此外, 此吸附力作用范围仅限于界面附近, 不仅确保了界面紧密结合, 还避免了在高温时由于施加较大的外力所导致的金属的宏观变形或陶瓷内部的微裂纹, 提高了连接接头质量.

## 2.5 电场作用下界面原子扩散动力学

在本试验中, SiC/Ti 接头的扩散层厚度仅为几微米, 远小于基体尺寸, 因此可以将之视为半无限大平板的扩散模型. 电场作用下 SiC/Ti 扩散连接时, 界面处的原子将受到电场、化学势场的作用, 并向能量较低的方向扩散. 其中, 化学势扩散力为

$$f_1 = - \frac{1}{N} \cdot \frac{\partial u}{\partial x}.$$

式中:  $N$  为阿伏伽德罗常数,  $\mu$  为原子化学势. 设界面处各点的电场强度均为  $E$ , 原子的带电量为  $q$ , 则受到的电场力为

$$f_2 = qE.$$

界面处原子在  $f_1, f_2$  两个力共同作用下扩散. 由两个力单独作用造成的扩散通量分别为  $J_1, J_2$ , 其中  $J_1$  为

$$J_1 = - D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x},$$

其中  $D$  为原子扩散系数. 在电场作用下, 设载流子迁移率为  $\mu$ , 原子的迁移速度为

$$v = \mu E,$$

因此

$$J_2 = c\mu E,$$

扩散的总通量为

$$J = J_1 + J_2 = - D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} + c\mu E. \quad (4)$$

可见, 电场作用下界面原子扩散通量较不施加电场时增大了  $J_2$ , 即施加电场时单位时间通过单位截面积的原子数增多了  $J_2$ . 将式(4)带入菲克第二定律

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

得到

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} + c\mu E \right). \quad (5)$$

设  $D$ 、 $E$  与扩散距离  $x$  无关, 则式(5)化简为

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - E \frac{\partial \mu c(x,t)}{\partial x},$$

其中  $D$  满足阿伦尼乌斯关系. 可得到

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} - E \frac{\partial \mu c(x,t)}{\partial x}.$$

可见, 界面元素的扩散速率与温度  $T$ 、原子迁移率  $\mu$  以及电场强度  $E$  有关. 由于浓度对距离的偏导数为负值, 因此温度  $T$  越高、电场强度  $E$  越大, 界面扩散层原子浓度变化越快, 即在相同时间内, 扩散距离越大.

表 4 为 7.5 MPa/2 h 不同温度条件下施加不同直流电压时, 接头负极界面 Ti 元素的扩散距离. 从表 4 可知, 同一温度下, 负极界面 Ti 元素的扩散距离随着直流电压的升高逐渐增大, 这与理论分析结果相吻合. 所以, SiC 与 Ti 扩散连接过程中施加静电场, 会促进界面处原子的扩散, 提高连接效率.

直流电场作用可归因于原子(空位)在电场作用下的定向迁移即电迁移机制, 而对于交流电场来说, 其方向不断变化, 因此排除电迁移的作用机制. 就目前交变电场在材料科学领域中应用的研究结果, 仅将交变电场对扩散连接的作用机制归结于空位浓度及迁移率的提高、扩散激活能的降低等<sup>[7,19]</sup>仍过于粗糙, 其作用机理有待于进一步的探究.

表 4 不同直流电压、温度下负极界面 Ti 元素的扩散距离 (2h/7.5 MPa)

Tab.4 Diffusion distance of Ti in cathodic interface under different DC electric field intensity and temperature (2 h/7.5 MPa)

直流电压/V	扩散距离/ $\mu\text{m}$	
	950 °C	1 000 °C
0	—	12.31
200	6.67	16.22
300	7.67	23.74
400	9.43	21.24

### 3 结 论

1) 在 950 °C/1.5 h/7.5 MPa 条件下扩散连接时施加交变电场和特定方向的静电场可在一定程度上加速金属/陶瓷界面处的原子扩散, 400 V 交流时接头界面反应层的相结构依次为 SiC/TiC/TiC+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Ti.

2) 连接接头的形成分为空洞闭合和扩散反应两个阶段. 扩散反应阶段, 接头先形成较薄的 TiC 层, 同时 Si、C 原子通过 TiC 层扩散, 与 Ti 反应形成 TiC 与 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>共存的反应层. 最后, Ti 与 Si、C 原子沿相反的方向扩散, 使 TiC 层和 TiC+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>层同时增厚.

3) 950 °C/1.5 h/7.5 MPa 条件下, 当交流电压达到 400 V 时接头的室温剪切强度达到最大值 63.8±9.4 MPa. 接头的剪切强度随着反应层的增厚先增加后减小, 反应层需达到适当厚度才能获得性能良好的接头, 而 TiC+Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>层厚度的增加对接头性能不利.

4) 在 SiC 与 Ti 扩散连接过程中, 外加静电场会促使界面处产生很大的吸附力, 使得界面结合紧密. 静电场产生的界面吸附力随着外加电压的增大和结合界面间距的减小而增大. 动力学分析表明, 外加静电场会促进界面处原子的扩散, 电压越大, 促进作用越明显.

### 参 考 文 献

- [1] 孟庆森. 固体电解质陶瓷(玻璃)与金属的场致扩散连接结合机理研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2002.  
MENG Qingsen. Joining mechanism of field-assisted diffusion bonding solid electrolytes ceramics and glass to metals[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2002.
- [2] YAN Jiuchun, XU Zhiwu, WU Gaohui, et al. Interface structure and mechanical performance of TLP bonded joints of Al2O3p/6061Al composites using Cu/Ni composite interlayer[J]. Scripta Materialia, 2004, 51(2): 147-150. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.03.036.
- [3] 李卓然, 樊建新, 冯吉才. 氧化铝陶瓷与金属连接的研究现状[J]. 宇航材料工艺, 2008, 38(4): 6-10. DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2008.04.002.  
LI Zhuoran, FAN Jianxin, FENG Jicai. Progress in joining of alumina ceramics to metal[J]. Aerospace Materials & Technology, 2008, 38(4): 6-10. DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2008.04.002.
- [4] ASOKA-KUMAR P, O'BRIEN K, LYNN KG, et al. Detection of current-induced vacancies in thin aluminum-copper lines using positrons[J]. Applied Physics Letters, 1996, 68(3): 406-408. DOI: 10.1063/1.116700.
- [5] 孟庆森, 陈少平, 刘奋军, 等. AZ31B/Al 电场固相扩散界面结构及性能分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(Z3): 191-195. DOI: 10.3321/j.issn:1002-185X.2009.z3.042.  
MENG Qingsen, CHEN Shaoping, LIU Fenjun, et al. Microstructure and properties of AZ31B/Al powder interface prepared by field-active diffusion bonding process[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(Z3): 191-195. DOI: 10.3321/j.issn:1002-185X.

- 2009.z3.042.
- [6] 周明哲, 易丹青, 尹德艳, 等. 电场对 2E12 铝合金中 S 相析出动力学的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(7): 1290-1295. ZHOUMingzhe, YI Danqing, YIN Deyan, et al. Effect of electric field on kinetics of formation of S phase in 2E12 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(7): 1290-1295.
- [7] GARAY J E, GLADE S C, ANSELMI-TAMBURINI U. et al. Electric current enhanced defect Mobility in Ni3Ti intermetallics[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85: 573-575. DOI: 10.1063/1.1774268.
- [8] PARK J K, OH Y J. Interfacial microstructures and glass strengthening in anodic-bonded Al sheet/glass and sputtered Al film/glass[J]. Microelectronics Reliability, 2014, 54(3): 641-647. DOI: 10.1016/j.microrel.2013.11.001.
- [9] XING Qingfeng, SASAKI G. Nanostructured gamma-alumina formed during anodic bonding of Al/Glass[J]. Solid State Ionics, 2007, 178(3): 179-185. DOI: 10.1016/j.ssi.2006.12.012.
- [10] XIONG Dehua, LI Hong, CHENG Jinshu. Surface and interface characterization of oxygen plasma activated anodic bonding of glass-ceramics to stainless steel[J]. Microelectronics Reliability, 2012, 52(7): 1367-1372. DOI: 10.1016/j.microrel.2012.02.008.
- [11] 潘瑞, 王清, 孙东立. 陶瓷与金属扩散连接和场致扩散连接研究现状和进展[J]. 焊接, 2012(9): 13-16. DOI: 10.3969/j.issn.1001-1382.2012.09.002. PANRui, WANG Qing, SUN Dongli, et al. Progress in diffusion bonding and field-assisted diffusion bonding of ceramics to metal[J]. Welding & Joining, 2012(9): 13-16. DOI: 10.3969/j.issn.1001-1382.2012.09.002.
- [12] MROZEKP. Glass-to-glass anodic bonding using TiNx interlayers for fully transparent device applications[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2012, 174: 139-143. DOI: 10.1016/j.sna.2011.12.012.
- [13] BERTOLINON, GARAY J, ANSELMI-TAMBURINI U, et al. Electromigration effects in Al-Au multilayers[J]. Scripta Materialia, 2001, 44(5): 737-742. DOI: 10.1016/S1359-6462(00)00669-2.
- [14] PANRui, WANG Qing, SUN Dongli, et al. Effects of electric field on interfacial microstructure and shear strength of diffusion bonded  $\alpha$ -Al2O3/Ti joints[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(1): 219-226. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.025.
- [15] 郭伟, 赵熹华, 宋敏霞. 扩散连接界面理论的现状与发展[J]. 航天制造技术, 2004(5): 36-39. GUOWei, ZHAO Xihua, SONG Minxia. Status and development of theory about interface of diffusion welding[J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2004(5): 36-39.
- [16] 张九海, 何鹏. 扩散连接接头行为数值模拟的发展现状[J]. 焊接学报, 2000, 21(4): 84-91. DOI: 10.3321/j.issn:0253-360X.2000.04.022. ZHANGJiuhai, HE Peng. Numeric simulation for diffusion bonding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2000, 21(4): 84-91. DOI: 10.3321/j.issn:0253-360X.2000.04.022.
- [17] 陈铮, 刘兵, 王永欣, 等. 电场处理的强化晶界效应与唯象理论[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(5): 331-334. DOI: 10.3321/j.issn:1002-185X.2001.05.003. CHENZheng, LIU Bing, WANG Yongxin, et al. Effect and phenomenological theory of electric field treatment on grain boundary strengthening[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30(5): 331-334. DOI: 10.3321/j.issn:1002-185X.2001.05.003.
- [18] 挥正中, 王恩信. 表面与界面物理[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1993: 76-79. YUNZhengzhong, WANG Enxin. Surface and interface physics[M]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology Press, 1993: 76-79.
- [19] BRAUNOVIC M, ALEXANDROV N. Intermetallic compounds at aluminum-to-copper electrical interfaces: effect of temperature and electric current[J]. IEEE Transactions on Components Packaging & Manufacturing Technology Part A, 1994, 17(1): 78-85. DOI: 10.1109/95.296372.

(编辑 王小唯 苗秀芝)