

文章编号: 1004 - 0609(2004)03 - 0455 - 05

## 用 Ti/Ag 粉坯连接的 SiC 陶瓷界面<sup>①</sup>

张建军<sup>1</sup>, 李树杰<sup>1</sup>, 张 艳<sup>2</sup>

(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;  
2. 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 以 Ti、Ag 金属粉末压坯做焊料, 采用热压反应烧结连接工艺连接再结晶 SiC 陶瓷。当焊接温度为 1 030 °C, 接头抗弯强度最高达 116.8 MPa, 为母材强度的 73.4%。显微分析表明: 在焊料产物层与 SiC 陶瓷母材之间形成一个反应层, 焊接温度的变化对反应层的厚度有明显影响; 反应层主要由 TiC、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 组成, 且 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 紧邻母材 SiC, 而 TiC 则靠近焊料产物层一侧。SEM 分析表明: 焊料产物层为黑白相间的复相区, 白色相主要是 AgTi, 黑色相主要由 Ti 和 AgTi<sub>3</sub> 组成。

**关键词:** 陶瓷/金属; 界面结构; SiC 陶瓷

中图分类号: TG 142.12

文献标识码: A

## Interface of SiC joints welded by hot pressing joining process with Ti and Ag

ZHANG Jiarr jun<sup>1</sup>, LI Shur jie<sup>1</sup>, ZHANG Yan<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering,  
Beijing Aeronautics and Astronautics University, Beijing 100083, China;  
2. State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials,  
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The joining of recrystallized SiC ceramics was achieved by hot pressing reaction welding using particulate filler composed of Ti/Ag/Ti. When the welding temperature was 1 030 °C, the maximum bending strength was obtained to be 116.8 MPa, equal to 73.4% of the strength of the SiC ceramic matrix. SEM studies reveal that a reaction layer forms between the filler layer and the SiC ceramic, the thickness of the reaction layer is remarkably affected by the welding temperature. The results of EDX and XRD analyses indicate that the reaction layer is mainly composed of TiC, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, among which Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> is neighbouring with the SiC ceramic, and TiC is neighbouring with the filler layer. The filler layer consists of a white phase accompanied by a black phase. The white phase is mainly composed of AgTi, and the black phase includes Ti and AgTi<sub>3</sub>.

**Key words:** ceramic/metal; interfacial structure; SiC ceramic

SiC 陶瓷由于具有良好的高温强度、硬度、耐磨损以及耐腐蚀性, 是一种用途广泛的高温结构材料。但由于陶瓷的致命弱点, 如脆性、不易于加工成形状复杂的零部件等, 所以迫切需要实现陶瓷材

料自身的可靠连接。从研究陶瓷连接开始至今, 相继开发出了多种陶瓷连接方法, 除传统的扩散焊及钎焊以外<sup>[1-5]</sup>, 还有超声波连接、局部过渡液相连接、热压反应烧结连接、微波连接等方法<sup>[6-9]</sup>。热

① 基金项目: 中国航空基础科学基金资助项目(03H51024)和国家自然科学基金资助项目(50271003)

收稿日期: 2003-06-11; 修订日期: 2003-11-07

作者简介: 张建军(1973-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 李树杰, 教授; 电话: 010-82317121; E-mail: shujieli@public.bj.cninfo.net

压反应烧结连接工艺是利用粉末材料作为焊料，通过热压使焊料与母材在界面处发生互扩散和界面反应，实现界面的冶金结合，同时焊料本身也实现致密化，或兼发生化学反应，从而达到连接母材的目的。热压反应烧结连接与热压扩散焊的工艺过程类似，主要区别在于所用焊料不同，另外二者连接机理稍有差异，在热压反应烧结连接中，焊料本身有一个烧结致密化过程，通常还会发生化学反应。

本文作者以金属压坯 Ti/Ag/Ti 做焊料，进行 SiC 陶瓷的热压反应烧结连接。重点研究了连接件焊接部位界面反应产物及界面微观形貌。一方面，由于银熔点低、塑性好，在连接温度大于 961 °C 时即出现液相，能缓解焊接过程中产生的热应力；另一方面，活性金属钛不仅能改善液相银与 SiC 之间的润湿性，还能与 SiC 发生界面反应，促进界面结合；此外，连接过程中银、钛间也会发生化学反应生成金属间化合物，有利于提高接头的焊接强度和工作温度。

### 1 实验

连接母材为再结晶 SiC，密度为 2.65 g/cm<sup>3</sup>，显气孔率为 15%~16%，SiC 含量大于 99%，其室温三点抗弯强度为 159.2 MPa。将直径为 10 mm 的 SiC 棒切割成高度为 25 mm 的圆棒，连接前对陶瓷的受焊端面进行研磨抛光，并将试件放在酒精溶液中超声波清洗 20 min，晾干后备用。所用金属粉末及其纯度分别如下：钛粉，99.23%；银粉，99.95%；平均粒径为 74 μm。实验前，分别称取不同质量的钛粉和银粉，使用压片机在室温压制成粉坯备用。

由于 SiC 陶瓷自身不导电，连接前将 SiC 陶瓷母材、金属压坯按 SiC/Ti/Ag/Ti/SiC 顺序放入石墨模具中，然后用 Gleeble 1500 热模拟机以自阻加热方式进行焊接。图 1 所示为焊接工艺示意图，文中将第 1 次保温时的温度定义为焊接温度。连接过程为：首先在焊接温度(1 030~1 100 °C)下进行短时间的保温，以利于钛与 SiC 母材之间发生适度的界面反应，促进界面结合，同时液相银的出现将显著缓解焊接应力；随后在 970 °C 保温较长时间，由于保温温度低，能够减缓钛与 SiC 之间的界面反应，减小反应层的厚度，同时也有利于钛与银之间继续发生反应生成金属间化合物。

焊后在室温测定连接件的三点弯曲抗弯强度。用 SEM 观察焊接区域的微观形貌，用 EDX 和 XRD

分析界面区域的元素分布、界面扩散及界面反应产物的相组成。

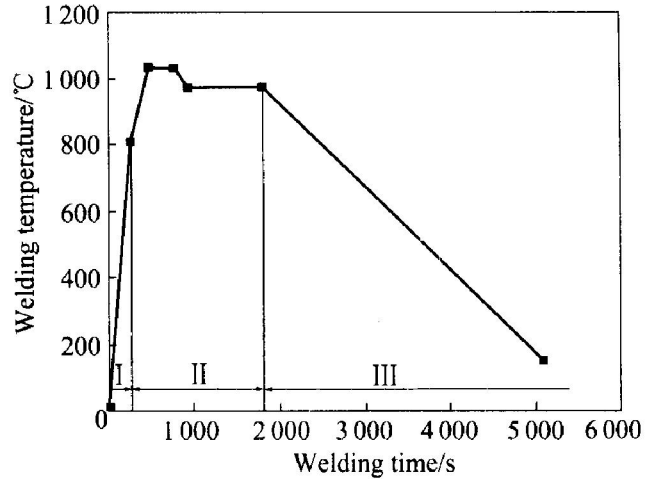


图 1 焊接工艺示意图

Fig. 1 Schematic of welding process

### 2 结果与讨论

#### 2.1 焊接温度对抗弯强度的影响

图 2 所示为焊接温度与连接件抗弯强度的关系。由图 2 可以清晰看出，焊接温度对抗弯强度的影响比较显著。在 1 000 °C 焊接时，抗弯强度偏低；当焊接温度为 1 030 °C，抗弯强度达到最高值，为 116.8 MPa，是陶瓷母材 (159.2 MPa) 的 73.4%；随着焊接温度的继续升高，焊接强度逐步减小。观察断裂试样的断口发现，1 000 °C 焊接得到的试样，断裂部位位于母材与焊料界面处。这是因为焊接温度低，焊料与 SiC 不能发生适度的界面反应，界面结合强度低造成的。随着焊接温度的升高，断裂位置

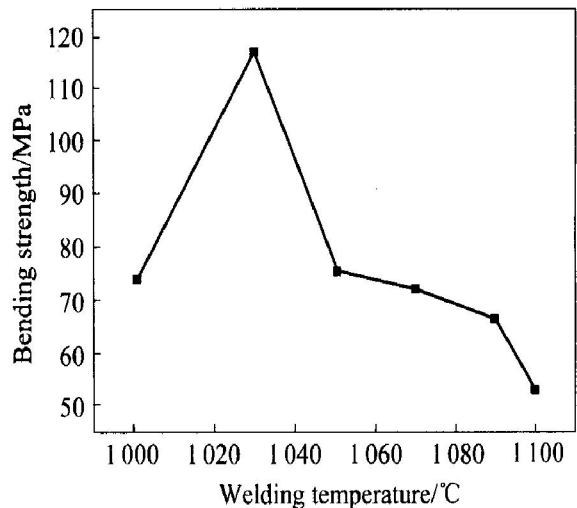


图 2 连接件抗弯强度与焊接温度的关系

Fig. 2 Relationship between bending strength of joints and welding temperature

转移到 SiC 陶瓷内部, 但断口形貌随焊接温度不同出现一些差异, 1 030 °C 焊接得到的试样, 断口平齐, 当焊接温度高于 1 030 °C 时, 得到的断口形貌为典型的杯状断口。断口形貌主要与接头部位残余应力大小有关, 接头应力越大, 越易出现杯状断口。

### 2.2 界面微观形貌及界面结构

图 3 所示为不同焊接温度下得到的连接件的界面处的电镜扫描像, 其中黑色相和白色相相间的区域是焊料产物层。从该图可以看出, 尽管连接温度不同, 但所形成的界面微观结构是相似的, 即在 SiC 和焊料产物之间都有反应层生成, 所不同的是随着焊接温度的升高, 反应层增厚。表 1 所列为图 3(a) 中不同部位的 EDX 分析结果。由表中所列分

析结果可知, 反应层 A 点含碳、硅、银、钛 4 种元素, 表明 SiC 陶瓷母材中的碳、硅元素和焊料中的银、钛元素发生了互扩散。计算焊料产物层中的白色相 B 点处银、钛两种元素的摩尔比发现:  $x(\text{Ag}) : x(\text{Ti}) = 0.95$ , 很接近于 1, 结合 Ag-Ti 二元系相图<sup>[10]</sup>, 可以推测, 该白色相主要是具有有序面心正方结构的 AgTi 金属间化合物, 并溶有部分碳和微量的硅; 而黑色相主要是一种富钛相。

表 1 图 3(a) 所示连接件界面区域各点的 EDX 分析结果

Table 1 EDX analyses at various positions as shown in Fig. 3(a) (mole fraction, %)

Position	C	Si	Ag	Ti
A	10.66	19.09	5.18	65.07
B	12.35	0.48	42.39	44.78
C	6.74	0.29	0.81	92.16
D	6.53	0.31	10.91	82.25

为了进一步确定连接件界面反应区域的物相成分, 采用逐层剥离法并逐层进行 XRD 物相分析。图 4 所示为逐层剥离法物相分析的分析位置示意图, 1 为 SiC/反应层界面, 2 为焊料产物层, 3 为反应层/焊料产物层界面。图 5 为 1、2、3 不同分析位置的 XRD 物相分析结果。

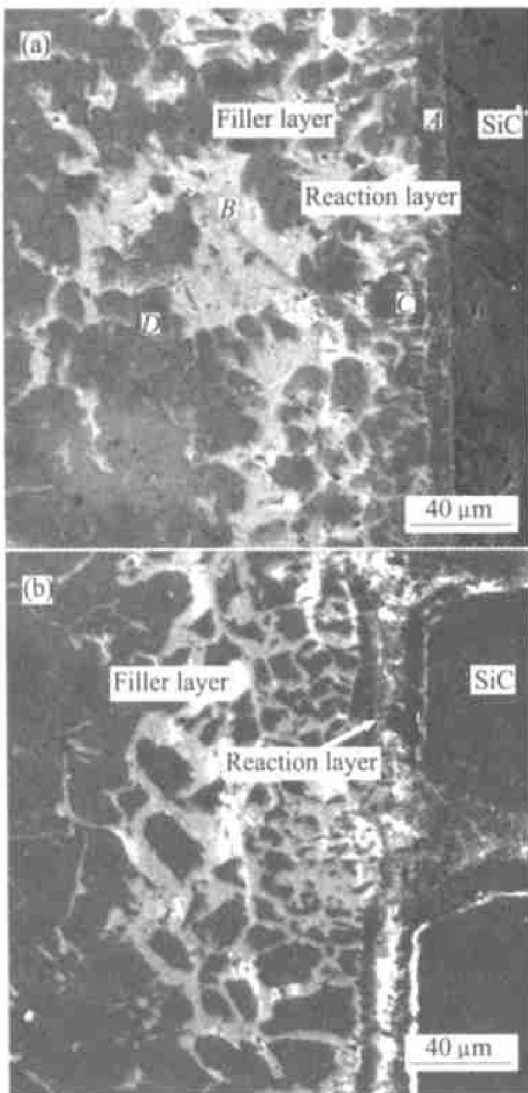


图 3 不同连接温度下获得的接头界面的微观形貌

Fig. 3 Micrographs of interfaces of SiC/Ti/Ag/Ti/SiC system welded at various welding temperatures (a) -1 030 °C; (b) -1 100 °C

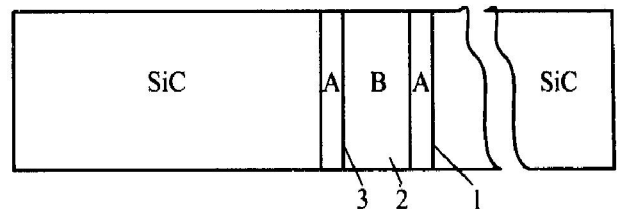


图 4 SiC 连接试样 XRD 物相分析位置示意图

Fig. 4 Schematic of XRD phase analysis positions of SiC joints A—Reaction layer; B—Filler layer

由于反应层较薄, 且 X 射线具有一定的穿透深度, 因而 1 层检测到的相中可能含有 2 层中的相。同样, 依据实验中采用的取层方式使得在 3 层中检测到的相也可能含有 2 层中的相。由图 5 所示 XRD 物相分析结果可知, 1 层上检测到的相有 AgTi、SiC、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, 而在 1 层被剥离掉以后, 在露出的 2 层上检测到的相有 AgTi、Ti、AgTi<sub>3</sub>, 这说明 1 层至少包含 SiC、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相。同理, 当在 2 层被剥离掉以后, 在露出的 3 层上进行 X 射线衍射分析时, 检测到有 AgTi、SiC、Ti、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、

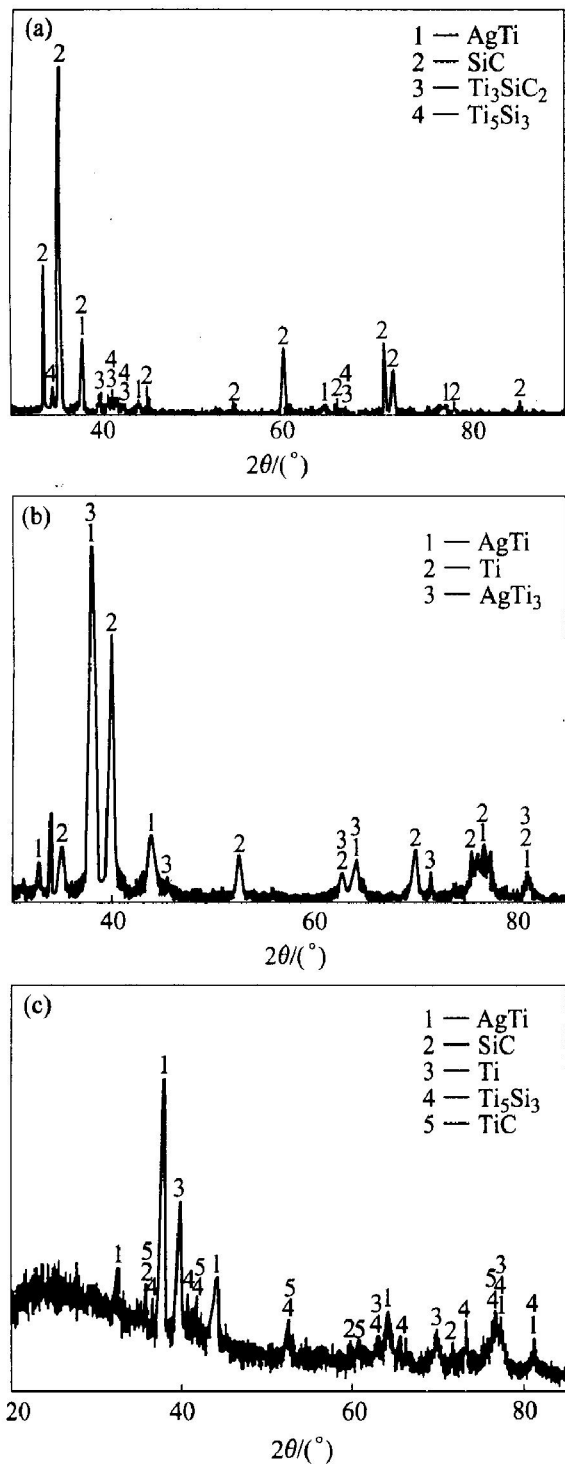


图5 图4中SiC/Ti/Ag/Ti/SiC接头不同位置XRD分析结果

Fig. 5 Phase analyses of SiC/Ti/Ag/Ti/SiC joints at various positions as shown in Fig. 4

- (a) —Position 1 as shown in Fig. 4;
- (b) —Position 2 as shown in Fig. 4;
- (c) —Position 3 as shown in Fig. 4

TiC, 说明3层至少包含SiC、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、TiC相。通过上述分析结果可以断定, 2层即焊料产物层由Ti、AgTi、AgTi<sub>3</sub>组成, 而反应层肯定含有SiC、TiC、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>等相, 并且根据物相分析位置, 可

以推断反应层中的SiC主要来源于两条途径, 一是母材, 二是界面反应。此外, 依据XRD样品取层位置及XRD物相分析结果可知, 反应层中的Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>紧邻SiC陶瓷母材, 而TiC则紧邻焊料产物层, 这一结果与文献[11, 12]的分析结果是一致的。对于焊料产物层, 结合表1中对应焊料层的EDX点分析结果, 进一步证实其中的白色相就是AgTi化合物, 并溶有少量的碳, 而黑色相为Ti和AgTi<sub>3</sub>的混合物, 其中也溶有少量的碳。

在所实验的焊接温度下, 据文献[11, 12], 可知反应层应主要由Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>和少量细晶TiC构成, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>的生成量极少。因为反应层较薄, 在SEM的检测范围内, 这3相的分布状况不能被严格辨别。由于界面区域反应产物相同且界面微观结构相似, 可以推断SiC/Ti/Ag/Ti/SiC接头的强度和断裂部位的变化主要是由反应层厚度变化所引起的接头内部残余应力变化所致。由于反应层中的Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>热膨胀系数较大( $9.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>, 是SiC的2倍, 易于在界面处形成大的热应力, 当在1030℃进行焊接时, 因反应层厚度适中, 接头内部残余应力较小, 所以于该温度下焊接得到的连接件具有较高的抗弯强度, 达到了母材抗弯强度的73.4%。相比之下, 在1100℃下焊接得到的接头由于反应层厚, 接头内部残余应力大, 抗弯强度较低。

### 3 结论

1) 以Ti/Ag/Ti金属粉制压坯作连接层连接再结晶SiC陶瓷, 在实验范围内, 随焊接温度的升高, 焊接强度呈现先升高后降低的趋势。当焊接温度为1030℃时, 焊接强度达到最大值116.8MPa, 为母材强度的73.4%。

2) 焊接温度的变化对反应层的厚度有显著影响。在实验范围内, 连接件界面区域反应产物相同且界面微观结构相似。SEM分析显示, 焊料产物层为黑白相间的复相区。经EDX分析证实, 焊料产物层由Ti、AgTi、AgTi<sub>3</sub>组成, 其中白色相主要是AgTi化合物, 并溶有少量的碳, 而黑色相为Ti和AgTi<sub>3</sub>的混合物。界面反应层含SiC、TiC、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>等相。

3) 在1030℃焊接时, 反应层较薄, 接头内部残余应力较小, 获得了本实验范围内的最高焊接强度。

## REFERENCES

- [1] Naka M, Taniguchi H, Okamoto I. Heat-resistant brazing of ceramics (report 1)-brazing of SiC using Ni-Ti filler metals[J]. Transactions of JWRI, 1990, 19(1): 25 - 31.
- [2] Chaumat G, Drevet B, Vernier L. Reactive brazing study of silicon nitride to metal joining[J]. J Europ Ceram Soc, 1997, 17: 1925 - 1927.
- [3] Kang S, Kim H J. Design of high-temperature brazing alloys for ceramic-metal joints[J]. Welding J, 1995, 74(9): 289 - 295.
- [4] Naka M, Saito T, Okamoto I. Bonding behavior between niobium and reaction-sintered SiC[J]. Transactions of JWRI, 1988, 17(2): 67 - 71.
- [5] Zhu Sheng, Wladyslaw, Wlosinski. Joining of AlN ceramic to metals using sputtered Al or Ti film[J]. J Materials Processing Technology, 2001, 109: 277 - 282.
- [6] Ahmed A E. Microwave joining of 48% alumina-32% zirconia-20% silica ceramics[J]. J Mater Proc Tech, 2001, 118(1-3): 88 - 95.
- [7] Locatelli M R, Tomsia A P, Nakashima K, et al. New strategies for joining ceramics for high-temperature applications[J]. Key Eng Mater, 1995, 111 - 112: 157 - 189.
- [8] 段辉平, 李树杰, 刘登科, 等. SiC 陶瓷与 GH128 镍基高温合金反应连接研究[J]. 航空学报, 2000, 21: 72 - 75.
- DUAN Hui-ping, LI Shu-jie, LIU Deng-ke, et al. Investigation on the reaction joining of SiC ceramic to GH128 Ni-based superalloy[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2000, 21: 72 - 75.
- [9] 李小路, 周 健. 微波焊接进展[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(S2): 16 - 20.
- LI Xiao-lu, ZHOU Jian. Overview of microwave joining[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(S2): 16 - 20.
- [10] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 等. 二元合金状态图集[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983. 126.
- YU Jue-qi, YI Wen-zhi, CHEN Bang-di, et al. Binary Alloy Phase Diagram[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1983. 126.
- [11] Martineau P. SiC filament/titanium matrix composites regarded as model composites[J]. J Mater Sci, 1984, 19: 2749 - 2770.
- [12] Choi S K, Chandrasekaran M, Barbers M. Interaction between titanium and SiC[J]. J Mater Sci, 1990, 25: 1957 - 1964.

(编辑 黄劲松)