

# ZrB<sub>2</sub>-SiC 钎焊接头界面产物及反应层生长规律

Interfacial Product of ZrB<sub>2</sub>-SiC Brazing Joint and Growth Kinetics of Reaction Layer

李卓然, 徐晓龙, 王征征

(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)

LI Zhuo-ran, XU Xiao-long, WANG Zheng-zheng

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

**摘要:** 采用 TiZrNiCu 非晶活性钎料进行 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合陶瓷的真空钎焊连接, 通过电子扫描显微镜、能谱分析仪及 X 射线衍射分析仪, 分析钎焊过程接头界面反应产物, 阐述产物形成机理。利用扩散理论, 结合 Ti 元素在固溶体层的扩散行为, 对界面中复合材料侧形成的 Zr(s,s) 固溶体层进行动力学分析, 得到了描述 Zr(s,s) 固溶体层生长行为的动力学方程。

**关键词:** 钎焊; 界面; 固溶体层; 动力学

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.12.008

中图分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2013)12-0044-05

**Abstract:** The ZrB<sub>2</sub>-SiC (ZS) ceramic composite was brazed in vacuum using TiZrNiCu amorphous active filler. Combined with the brazing process in each stage, the interfacial reaction product and the forming mechanism were analyzed by SEM, EDS and XRD. Ti atom is the most active element in the filler metal. Its reaction product distributes along the joint, which having significant effect on microstructure and mechanical property of the joint. Based on diffusion theory and the diffusion of Ti atom in the solid solution layer, the growth behavior of the Zr(s,s) solid solution layer is described and the dynamic equations for growth behavior of zirconia solid solution layer are obtained.

**Key words:** brazing; interface; solid solution layer; kinetics

随着超高速飞行器的发展, 人们在追求飞行器速度的同时, 也相应地对飞行器的使用材料提出了要求; 飞行器的锐形前缘结构包括发动机罩的进气室, 机翼的鼻锥和引擎等, 都要求设计出能应用在 2270 ~ 2670K 环境下的高温耐热材料, 以保证飞行器在大气中的重复使用。ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷复合材料在高温环境下具有较好的抗氧化抗烧蚀性、良好的化学和结构稳定性, 且密度较低, 被广泛认为可能应用于 2100 ~ 2700K 的温度环境中, 是最有潜力的超高温材料之一<sup>[1-4]</sup>。然而, ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷复合材料因材料硬度高、脆性大、加工成型性差, 从而限制该种材料的实际应用<sup>[5-11]</sup>。可靠连接结合技术的发展, 决定着高温陶瓷复合材料在先进超高速飞行器高温部件上的应用。从已报导的文献来看, 其涉及的连接方法有钎焊<sup>[12-16]</sup>、扩散焊<sup>[17]</sup>、玻璃中间层法<sup>[18]</sup>、反应成型法<sup>[19,20]</sup>、先驱体法<sup>[21]</sup>及自蔓延高温合成连接法<sup>[22]</sup>。其中, 钎焊方法具有连接性能稳定、可靠性高、适用面广等优点, 是主

要的连接方法之一。Ti 元素作为钎料中活性最强的元素, 其反应产物分布于整个接头中, 对钎焊过程中接头界面结构的形成及接头性能有重要影响。因此本工作着重分析钎料钎焊过程中接头复合材料侧扩散层形成机理及其形成的动力学因素。

## 1 实验方法

实验所采用的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷复合材料(以下简称 ZS)中含有体积分数为 20% 的 SiC。对 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷进行了组织分析, 母材的微观形态如图 1 所示。其中的灰白色相为 ZrB<sub>2</sub>, 黑色增强相为 SiC。

选用的钎料为 TiZrNiCu 非晶活性钎料, 其成分为 Ti35Zr15Ni15Cu(质量分数/%)。实验中所使用的钎焊设备为 Centorr 6-1650-15T 真空热压炉; 使用电子扫描显微镜(SEM)对接头的微观组织形貌进行观察, 确定界面中各生成物的形态和分布; 利用能谱分析

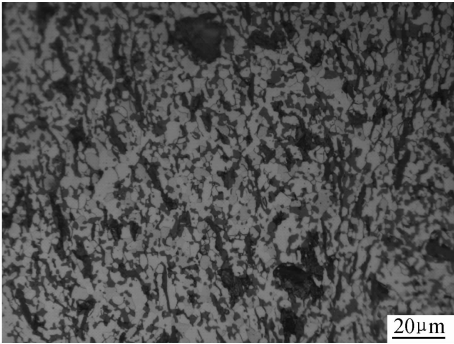


图 1 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷复合材料微观组织

Fig. 1 The microstructure of ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics composite

仪(EDS)进行成分分析,确定界面中各元素的分布情况以及各生成产物的成分;采用 X 射线衍射分析仪(XRD)对接头界面进行物相分析。

2 钎焊界面产物形成机制

接头的界面结构直接影响着接头的力学性能,为了得到性能优异的钎焊接头就需要对界面反应过程和界面的形成机理进行分析,以达到通过控制界面反应过程来进一步改善接头力学性能的目的。图 2 为钎焊温度 920℃、保温时间 10min 的 ZS/TiZrNiCu/ZS 接头界面组织形貌。图 2 中各成分点能谱分析结果如表 1 所示。采用逐层剥离的方法,对钎焊接头界面进行 XRD 衍射分析,钎缝中间层衍射 XRD 结果如图 3 所示。

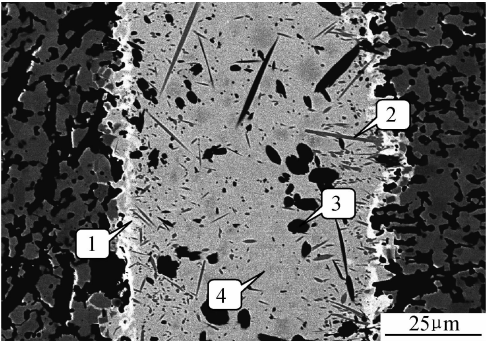


图 2 钎焊温度 920℃、保温时间 10min 的 ZS/TiZrNiCu/ZS 接头界面组织形貌

Fig. 2 The morphology of ZS/TiZrNiCu/ZS brazed joint at 920°C for 10min

表 1 ZS/TiZrNiCu/ZS 接头能谱  
平均化学成分(原子分数/%)

Table 1 Average chemical compositions of ZS/TiZrNiCu/ZS joint by EDS (atom fraction/%)

Phase	B	C	Si	Zr	Ti	Ni	Cu
1	0.0	0.0	4.8	63.8	16.7	7.7	7.0
2	4.4	19.8	27.2	23.8	23.5	0.7	0.6
3	69.6	15.5	0.1	1.2	13.3	0.1	0.2
4	1.0	1.8	1.1	32.8	34.6	16.6	13.1

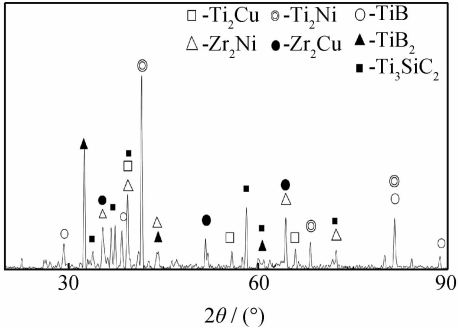


图 3 界面 XRD 衍射分析结果

Fig. 3 Result of XRD analysis for the interface

根据表 1 的能谱分析可知 1 相区相为 Zr(s,s)。XRD 衍射分析可确定:2 相区相为(Ti,Zr)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>2</sub>;3 相区相为 TiB<sub>w</sub>;4 相区相为(Ti,Zr)<sub>2</sub>(Ni,Cu)。

首先在加热阶段,钎料未熔化,与母材间为物理接触,在压力下发生塑性变形,钎料与母材紧密接触,为钎料与母材的互扩散提供条件。

当温度升高到钎料熔点时,钎料熔化并在母材表面润湿铺展,钎料中的 Ti 元素首先与界面处 SiC 发生反应,即:Ti(l)+SiC(s)→Ti<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>C<sub>z</sub>(s)。随着母材中 SiC 的不断溶解,三元化合物陶瓷相不断生成。

钎料中的剩余 Ti 接着与界面处 ZrB<sub>2</sub> 基体相反应,即:Ti(l)+B(s)→TiB<sub>2</sub>(s)(ΔG≈-300kJ/mol),其自由能较低,故界面处首先生成 TiB<sub>2</sub>。随后在钎缝中 Ti 含量足够的情况下,TiB<sub>2</sub> 将与 Ti 发生反应,Ti(l)+TiB<sub>2</sub>(s)→TiB(s)。文献[23]中的研究表明,TiB 沿晶向[010]的成长速度要比(001),(010)和(100)晶面快很多,因此 TiB 呈条状,在生成时主要沿晶向[010]生长。但受反应时间的限制,接头中仅有少量 TiB 生成。由于 Ti 与 Zr 间可实现无限固溶,基体相 ZrB<sub>2</sub> 与 Ti 反应后生成的 Zr,以 Zr(s,s)固溶体的形式存在于复合材料表面,即复合材料侧界面的亮白色反应层。当钎焊温度达到最大,进入保温阶段。随着保温时间的延长,接头中各反应产物继续增加。Ti 和 ZrB<sub>2</sub> 反应生成的 TiB<sub>w</sub> 量继续增加,分布范围不断扩大。在 Ti 元素的作用下,反应生的 TiB<sub>w</sub> 不断向条状的 TiB 相转变,在界面中体现为黑色条状相的体积和含量都在增加。随着 Ti 与 ZrB<sub>2</sub> 不断反应,Zr(s,s)固溶体的生成量不断增加,沿复合材料表面的分布逐渐连续,反应层的厚度也有所增加。固溶体层厚度的增加阻碍了 Ti 元素向复合材料表面的扩散及母材中的 ZrB<sub>2</sub> 和 SiC 向钎料中的溶解,所以接头各相的反应速率变慢。

保温阶段结束,进入冷却阶段。随着温度的降低,钎料中的 Ti 元素活性降低,与复合材料间的反应逐渐

放慢直至停止,接头中的  $\text{TiB}_w$  和  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_2$  的生成量达到最大,复合材料侧界面的  $\text{Zr}(\text{s},\text{s})$  固溶体层的厚度也达到最大。随着温度的降低,Cu 和 Ni 在 Ti 中的溶解度降低,逐渐达到二者的极限固溶度,发生以下共晶反应: $\text{L} \rightarrow \text{Ti}(\text{s},\text{s}) + \text{Ti}_2(\text{Cu},\text{Ni}) + \text{Zr}_2(\text{Ni},\text{Cu})$ 。而 Cu, Ni 原子含量低于三元共晶 Ti-10.2Cu-20.1Ni(质量分数/%)所需的元素含量,故形成的是过共晶组织。当温度降到室温后,钎缝中心完全凝固,形成稳定的界面结构。

### 3 接头界面 $\text{Zr}(\text{s},\text{s})$ 反应层生长规律

通过以上分析,不难发现  $\text{Zr}(\text{s},\text{s})$  固溶体层的形成对 Ti 元素向复合材料侧扩散,从而与增强相 SiC 和基体相  $\text{ZrB}_2$  反应形成接头各产物有很大影响。此外,该反应层的厚度和连续性对接头的性能有着重要的影响。因此,若能合理地控制其厚度及形貌,使 Ti 元素与两侧母材生成适量的、组织均匀的接头相,会很大程度地提高接头强度。这里借助动力学分析手段,建立  $\text{Zr}(\text{s},\text{s})$  固溶体层生长规律的动力学模型,获取相应的固溶体层生长的动力学参数,建立起固溶体厚度与钎焊温度和保温时间的关系式。

$\text{Zr}(\text{s},\text{s})$  固溶体层的形成和生长取决于 Ti 元素的扩散以及与复合材料间的反应。首先, Ti 原子要扩散到母材表面,并与母材发生化学吸附。其次, Ti 元素能够与或经过固溶体层扩散至复合材料侧并与其发生反应。其中,化学吸附与化学反应两个过程进行的很迅速,而 Ti 元素的扩散过程则相对较慢,需要在一定的时间内才能完成。因此, Ti 原子在固溶体层中的扩散速率是固溶体层生长的控制步骤。基于此,建立固溶体生长的数学模型。

#### 3.1 动力学数学模型的建立

固溶体层的成长分为开始形成、快速生长和缓慢生长至停止 3 个阶段。设加热升温阶段固溶体层厚度为  $d_1$ ,保温阶段固溶体层厚度为  $d_i$ ,降温阶段固溶体层厚度为  $d_2$ 。则固溶体层的总厚度  $d$  可表示为  $d = d_1 + d_i + d_2$ 。若钎焊温度、升温速率和降温速率保持不变,则在升温 and 降温阶段固溶体的厚度  $d_1$  与  $d_2$  在本实验钎焊工艺过程中受钎焊保温时间影响较小,可认为是一定的,那么,固溶体层的总厚度  $d$  可表示为  $d = d_0 + d_i$ ,其中  $d_0$  为升温 and 降温阶段固溶体的厚度值。图 4 为 Ti 原子在固溶体两侧的浓度变化示意图。C 为 Ti 原子的摩尔浓度; $C_0$  为 Ti 原子在钎料中的初始浓度; $C_1$  为 Ti 原子在钎料与固溶体界面处的浓度; $C_2$  为 Ti 原子在复合材料与固溶体界面处的浓度; $C_3$

为在 Ti 原子复合材料中浓度; $t$  为时间(s); $x$  为离钎料层的距离; $x_A$  和  $x_B$  分别为固溶体左侧(A)和右侧(B)界面。

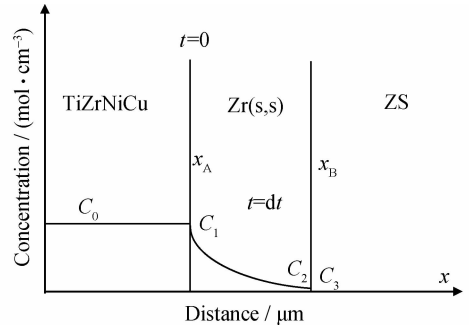


图 4 Ti 原子在固溶体两侧的浓度变化示意图

Fig. 4 The scheme of concentration variation of Ti atom at two sides of solid solution layer

由菲克第一定律  $J = -D \frac{dC}{dx}$  [24], 可知, 固溶体层两侧物质的量变化分别为

$$(C_3 - C_2) \frac{dx_B}{dt} = (-D_2 \frac{dC}{dx})_{x=B+} - (-D_1 \frac{dC}{dx})_{x=B-} \quad (1)$$

$$(C_1 - C_0) \frac{dx_A}{dt} = (-D_1 \frac{dC}{dx})_{x=A+} - (-D_0 \frac{dC}{dx})_{x=A-} \quad (2)$$

式中: $D$  为扩散系数; $C$  为原子摩尔浓度; $x$  为离钎料层的距离。 $D_0, D_1, D_2$  分别为 Ti 原子在钎料、固溶体层和复合材料中的扩散系数; $A+$  表示固溶体层左侧远离钎料位置; $A-$  表示固溶体层左侧靠近钎料位置; $B+$  表示固溶体层右侧靠近复合材料位置; $B-$  表示固溶体层右侧远离复合材料位置, 这里假设 Ti 原子的浓度和扩散系数只与钎焊温度有关。

由菲克第二定律  $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  [25], 采用其误差解的形式

$$C = a + b \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3)$$

式中:  $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$  为高斯误差函数; $a$  和  $b$  为常数。

$$\text{设 } y = \frac{x}{\sqrt{4Dt}}, \text{ 则 } \frac{dC}{dx} = \frac{1}{\sqrt{4Dt}} \frac{dC}{dy} \quad (4)$$

由图 4 可知, Ti 原子在固溶体两侧界面处的分布有如下特点,

$$(-D_0 \frac{dC}{dx})_{x=A-0} \approx 0 \quad (5)$$

$$(-D_2 \frac{dC}{dx})_{x=B+0} \approx 0 \quad (6)$$

将式(4),(5),(6)代入(1)和(2)中,化简得

$$(C_1 - C_0) \frac{dx_A}{dt} = -\sqrt{\frac{D_1}{4t}} \left( \frac{dC}{dy} \right)_{x=A+0} \quad (7)$$

$$(C_3 - C_2) \frac{dx_B}{dt} = \sqrt{\frac{D_1}{4t}} \left( \frac{dC}{dy} \right)_{x=B-0} \quad (8)$$

当钎焊温度一定时,固溶体两侧界面  $x_A$  和  $x_B$  处的 Ti 元素浓度梯度应该为常数  $k$ ,即

$$\left( \frac{dC}{dy} \right)_{x=A+0} = k_1 \quad (9)$$

$$\left( \frac{dC}{dy} \right)_{x=B-0} = k_2 \quad (10)$$

将式(9),(10)代入式(7)和式(8),可得

$$(C_1 - C_0) \frac{dx_A}{dt} = -k_1 \sqrt{\frac{D_1}{4t}} \quad (11)$$

$$(C_3 - C_2) \frac{dx_B}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{D_1}{4t}} \quad (12)$$

对以上两式进行积分,初始条件为  $t=0, x_A = x_B = 0$ ,可得钎焊保温时间阶段固溶体层的厚度为

$$d_t = x_A - x_B = \left( \frac{k_1 \sqrt{D_1}}{(C_1 - C_0)} + \frac{k_2 \sqrt{D_1}}{(C_3 - C_2)} \right) \sqrt{t} \quad (13)$$

如前假设,钎焊温度一定时,扩散系数  $D_1$  为常数,所以,  $\frac{k_1 \sqrt{D_1}}{(C_1 - C_0)} + \frac{k_2 \sqrt{D_1}}{(C_3 - C_2)} = k_T$  也为常数。因此,整个钎焊过程中形成的 Zr(s,s) 固溶体层的总厚度可表示为

$$d = d_0 + d_t = d_0 + k_T \sqrt{t} \quad (14)$$

### 3.2 Zr(s,s)固溶体层生长的动力学参数

由阿累尼乌斯方程可知,扩散系数  $k_T$  与钎焊温度  $T$  的关系

$$k_T = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (15)$$

式中: $k_0$  为与材料相关的常数; $Q$  为 Ti 元素的表观激活能(kJ/mol); $R$  为普氏气体常数( $R=8.314\text{J/mol} \cdot \text{K}$ ); $T$  为绝对温度(K)。

将式(15)代入式(14)中,得到固溶体层的总厚度与钎焊温度和保温时间之间的数学表达式

$$d = d_0 + k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \sqrt{t} \quad (16)$$

对式(15)两边取对数可得:

$$\ln k_T = \ln k_0 - \frac{Q}{RT} \quad (17)$$

因此,只要得到  $T_1$  温度下的扩散系数  $k_{T_1}$  和  $T_2$  温度下的扩散系数  $k_{T_2}$ ,代入式(17)中,就可得到  $Q$  和  $k_0$ :

$$Q = \frac{RT_1 T_2 \ln k_{T_2} / k_{T_1}}{T_2 - T_1} \quad (18)$$

$$\ln k_0 = \ln k_{T_1} + \frac{Q}{RT_1} \quad (19)$$

### 3.3 模型中具体参数求解

为了得到固溶体层生长模型的具体表达式,需要利用实验所得数据来确定模型中的未知参数。分别对钎焊温度为  $920^\circ\text{C}$  和  $970^\circ\text{C}$  时,不同保温时间的接头界面中 Zr(s,s) 固溶体层厚度进行测量,所得数据如表 2 所示。

表 2 不同钎焊参数下的 Zr(s,s) 反应层厚度( $\mu\text{m}$ )  
Table 2 The thickness of Zr(s,s) reaction layer with different parameters( $\mu\text{m}$ )

Temperature/ $^\circ\text{C}$	Time/min				
	1	5	10	15	30
920	0.9	1.2	1.6	2.2	2.7
970	1.1	1.5	2.1	2.6	3.3

由式(14)可知,固溶体层厚度与保温时间的平方根呈线性关系,因此利用  $920, 970^\circ\text{C}$  温度下,不同保温时间时的固溶体层的厚度值,在 origin 软件中进行线性拟合,即可求得未知量  $d_0$  和  $k_T$ ,拟合结果: $T=920^\circ\text{C}$  时,  $d_0 = 0.37519\mu\text{m}$ ,  $k_T = 0.05513\mu\text{m} \cdot \text{s}^{1/2}$ ;  $T=970^\circ\text{C}$  时,  $d_0 = 0.50201\mu\text{m}$ ,  $k_T = 0.06633\mu\text{m} \cdot \text{s}^{1/2}$ 。

将以上结果代入式(16),(17)中,即可得出常数  $k_0 = 5.473\mu\text{m} \cdot \text{s}^{1/2}$ , 激活能  $Q = 45.582\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。将  $d_0, Q$  和  $k_0$  的数值代入式(16)中,即可得到 Zr(s,s) 固溶体层生长的动力学方程:

(1)  $T=920^\circ\text{C}$  时,

$$d = 0.37519 + 5.473 \exp\left(\frac{-45582}{RT}\right) t^{1/2} \quad (20)$$

(2)  $T=960^\circ\text{C}$  时,

$$d = 0.50201 + 5.473 \exp\left(\frac{-45582}{RT}\right) t^{1/2} \quad (21)$$

至此,建立了固溶体层的总厚度与钎焊温度和钎焊保温时间的数学表达式。固溶体层厚度随钎焊温度和保温时间的增加而呈指数增加。

## 4 结论

(1) 结合钎焊过程的加热、保温、冷却 3 个阶段,分析了接头界面产物的形成机制。界面反应相主要为 Zr(s,s),  $(\text{Ti}, \text{Zr})_x \text{Si}_y \text{C}_z$ ,  $\text{TiB}_w$  及  $(\text{Ti}, \text{Zr})_2 (\text{Ni}, \text{Cu})$ 。

(2) Ti 元素在钎焊接头形成中起到主导作用,陶瓷相及硼化物以及 Zr(s,s) 固溶体层的形成和生长是通过 Ti 元素与复合材料母材发生反应实现的。

(3) Zr(s,s) 固溶体层厚度与钎焊温度和保温时间

的数学表达式:  $d = d_0 + k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \sqrt{t}$ 。

### 参考文献

- [1] LI Z R, WANG Z Z, WU G D, et al. Microstructure and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC ultrahigh-temperature ceramic composites joint using TiZrNiCu filler[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2011, 16(8): 697-700.
- [2] REAIE A, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC[J]. J Mater Sci, 2007, 42(3): 2735-2744.
- [3] 韩杰才, 李金平, 孟松鹤, 等. 金属添加对 ZrB<sub>2</sub>/ZrC/SiC 超高温陶瓷性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(2): 102-103.  
HAN J C, LI J P, MENG S H, et al. Effect of metal addition on properties of ZrB<sub>2</sub>/ZrC/SiC ultrahigh temperature ceramic[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2005, 15(2): 102-103.
- [4] ZHANG P, HU P, ZHANG X H. Processing and characterization of ZrB<sub>2</sub>-SiC<sub>w</sub> ultra-high temperature ceramics[J]. J Alloy Compd, 2009, 472(2): 358-362.
- [5] FAHRENHOLTZ W G, HILMSINNA G E, TALMY G. Refractory diborides of zirconium and hafnium[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(5): 1347-1364.
- [6] SCITI D, BELLOSI A, ESPOSYIO L. Bonding of zirconia to super alloy with the active brazing technique[J]. J Euro Ceram Soc, 2001, 21(1): 45-52.
- [7] LIPPMANN W, KNORR J, WOLF R. Laser joining of silicon carbide—a new technology for ultra-high temperature resistant joints[J]. Nuclear Engineering and Design, 2004, 231(2): 151-161.
- [8] FERRARIS M, SALVO M, ISOLA C, et al. Glass-ceramic joining and coating of SiC/SiC for fusion applications[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 258-263: 1546-1550.
- [9] KATOH Y, SINGH M. Joining of sintered silicon carbide ceramics for high-temperature applications[J]. J Mater Sci Lett, 1998, 17(6): 459-461.
- [10] COLOMBO P, SGLAVO V, PIPEL E, et al. Joining of reaction-bonded silicon carbide using a preceramic polymer[J]. J Mater Sci, 1998, 33(9): 2405-2412.
- [11] SAMSONOV G V, SHARKIN O P, PANASYUK A D, et al. Electron microprobe investigations of interfacial reactions in systems composed of a refractory compound and a liquid metal[J]. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1974, 13(7): 570-573.
- [12] MUOLO M L, FERRERA E. Wettability of zirconium diboride ceramics by Ag, Cu and their alloys with Zr[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(2): 191-196.
- [13] MUOLO M L, FERRERA E, PASSERONE A. Wetting and spreading of liquid metals on ZrB<sub>2</sub>-based ceramics[J]. J Mater Sci, 2005, 40(4): 2295-2300.
- [14] PASSERONE A. Liquid metal/ceramic interaction in the (Cu, Ag, Au)/ZrB<sub>2</sub> systems[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(6): 3277-3285.
- [15] ASTHANAA R, SINGH M. Joining of ZrB<sub>2</sub>-base ultra-high-temperature ceramic composites using Pd-based braze alloys[J]. Scripta Materialia, 2009, 61(6): 257-260.
- [16] ASTHANAA R, SINGH M. Joining and integration of ZrB<sub>2</sub>-based ultra-high temperature ceramic composites using advanced brazing technology[J]. J Mater Sci, 2010, 45(6): 4308-4320.
- [17] YUAN B, ZHANG G J. Microstructure and shear strength of self-joined ZrB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub>-SiC with pure Ni[J]. Scripta Materialia, 2011, 64(9): 17-20.
- [18] SINGH M, ASTHANAA R. Joining of zirconium diboride-based ultra high temperature ceramic composites using metallic glass interlayers[J]. Materials Science and Engineering, 2007, 23(10): 153-162.
- [19] 李卓然, 顾伟, 冯吉才. 陶瓷/AgCuTi/不锈钢钎焊连接界面组织与结构[J]. 焊接学报, 2009, 30(7): 14-19.  
LI Zhuo-ran, GU Wei, FENG Ji-cai. Interface structure of ceramic/AgCuTi/stainless steel brazed joint[J]. Transaction of the China Welding Institution, 2009, 30(7): 14-19.
- [20] 李卓然, 王征征, 吴广东, 等. ZrB<sub>2</sub> 高温陶瓷钎焊接头的界面组织和性能[J]. 材料工程, 2010, (10): 73-76.  
LI Zhuo-ran, WANG Zheng-zheng, WU Guang-dong, et al. The microstructure and mechanical property of the ZrB<sub>2</sub> based ultra high temperature ceramic composites joints[J]. Journal of Materials Engineering, 2010, (10): 73-76.
- [21] PIPEL E, OLTERSDORF J W, COLOMBO P, et al. Structure and composition of interlayer in joints between SiC bodies[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17(2): 1259-1265.
- [22] 段辉平, 李树杰, 刘登科. SiC 陶瓷与 GH128 镍基高温合金反应连接研究[J]. 航空学报, 2000, 21(3): 72-75.  
DUAN Hui-ping, LI Shu-jie, LIU Deng-ke. Investigation on the reaction joining of SiC ceramic to Ni-based superalloy[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2000, 21(3): 72-75.
- [23] FENG H B, ZHOU Y, JIA D C, et al. Stacking faults formation mechanism of in situ synthesized TiB whiskers[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(7): 667-670.
- [24] 徐瑞, 荆天辅. 材料热力学与动力学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2003. 217-221.
- [25] 赖和怡, 刘国勋. 合金扩散和热力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51075101)

收稿日期: 2012-12-08; 修订日期: 2013-07-27

作者简介: 李卓然(1971—), 男, 副教授, 博士, 主要从事陶瓷、复合材料及金属的真空钎焊扩散焊及自蔓延焊接方面的研究, 联系地址: 哈尔滨市南岗区西大直街 92 号哈尔滨工业大学材料科学与过程学院先进焊接与连接国家重点实验室 516(150001), E-mail: lizr@hit.edu.cn