



## بررسی استحکام برشی و ریزساختار اتصال نامتجانس فولاد زنگ نزن به سرامیک زیرکونیا با پرکننده فاقد عناصر فعال

سپهر پورمراد کلبی<sup>1</sup>، حمید خرسند<sup>2\*</sup>

1- دانشجوی دکتری، مواد پیشرفته، دانشگاه صنعتی خواجه‌نصیرالدین طوسی، تهران

2- دانشیار، دانشکده مهندسی و علم‌مواد، دانشگاه صنعتی خواجه‌نصیرالدین طوسی، تهران

\* تهران، صندوق پستی 19919-43344، khkorsand@kntu.ac.ir

### اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 26 فروردین 1400

داوری اولیه: 6 اردیبهشت 1400

پذیرش: 16 تیر 1400

### کلیدواژگان:

لحیم‌کاری سخت

آنالیز ریزساختار

آزمون برشی

### چکیده

در این پژوهش اتصال سرامیک زیرکونیا به S.S310S با استفاده از فرایند لحیم‌کاری سخت کوره‌ای تحت اتمسفر گاز آرگون صورت گرفت. آلیاژ پرکننده استفاده شده در این فرایند، پایه نقره بوده که فاقد عناصر فعال در ترکیب شیمیایی خود است. با توجه به این موضوع که برخلاف S.S310S، سرامیک‌های اکسیدی از ترشوندگی کمی در برابر پرکننده‌های آلیاژی برخوردارند، لذا جهت فعال نمودن سطح زیرکونیا از پوشش خالص Ti استفاده شد. ضخامت بهینه لایه پوششی 200nm تعیین شد. هدف از پوشش‌دهی کاهش مسیر نفوذ عنصر Ti در سطح نمونه سرامیکی و ایجاد لایه واکنشی TiO<sub>2</sub> در آن منطقه می‌باشد. نمونه‌ها از طریق فرایند لحیم‌کاری سخت به مدت یک ساعت در دو دمای 1000 و 1100°C اتصال یافتند. نمونه‌های اتصال‌دهی شده با فرایند لحیم‌کاری سخت در دو دمای 1000 و 1100°C با زمان نگهداری یک ساعت صورت گرفتند. نتایج بدست آمده از آزمون برشی نمونه‌های لحیم‌کاری شده استحکام بالای نمونه‌های با دمای 1000°C به مقدار متوسط 117MPa را نشان داد که در مقایسه با نمونه‌های لحیم‌کاری شده در دمای 1100°C (96 MPa) افزایش 21 MPa را داشتند. برای آنالیز ریزساختاری و متالوگرافی به ترتیب از SEM و میکروسکوپ نوری استفاده شد. نتایج آنالیز عنصری و خطی بدست آمده از آن ناحیه نشان داد کاهش استحکام علاوه بر افزایش دما به دلیل نفوذ بیش از حد اجزای ماده‌لحیم و همچنین تشکیل لایه واکنشی غیریکنواخت (کمانی شکل) در سطح زیرکونیا می‌باشد. لایه‌های واکنشی تشکیل شده در این فرایند شامل: ترکیبات Cu<sub>57</sub>Zr<sub>4</sub> و TiO<sub>2</sub> (زیرکونیا) و ترکیبات FeAg و FeCrNi (S.S310S) و فاز AgCu در ناحیه لحیم می‌باشد.

## Investigation the shear strength and the microstructure of the dissimilar joint of S.S310S to zirconia ceramic using filler without active elements

Sepehr Pourmorad kaleybar, Hamid Khorsand\*

Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

\* P.O.B. 19919-43344 Tehran, Iran, khkorsand@kntu.ac.ir

### Article Information

Original Research Paper

Received: 15 April 2021

First Decision: 26 April 2021

Accepted: 7 July 2021

### Keywords:

Brazing

Microstructure analysis

Shear strength test

### Abstract

In this study, zirconia is joined to S.S310S using a brazing in a furnace under the argon atmosphere. The filler used in this process is a silver-based-alloy which has no active elements in its chemical composition. According to the fact that, unlike S.S310S, oxide ceramics have low wettability compared to alloy fillers, to activate the surface of zirconia with pure Ti-coating. The optimum thickness coating layer was determined to be 200nm. The purpose of surface coating is to reduce the penetration of the Ti-element on the surface of the ceramic sample and to create a TiO<sub>2</sub> reaction layer in that area. The samples were joined by a brazing process for one hr. The results obtained from the shear test of brazed specimens showed high strength of specimens with a temperature of 1000°C at an average of 117 MPa that compared to brazed samples at 1100°C (96MPa), they had an increase of 21MPa. Then, for microstructural analysis and metallography of the joint area the SEM and OM, were performed. The results of elemental and linear analysis obtained from that area showed the reason for the decrease in strength with increasing temperature is due to excessive penetration of filler components then the formation of non-uniform reaction layer on the zirconia surface. The reaction layers formed in the process include Cu<sub>57</sub>Zr<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub>(zirconia) and FeAg and FeCrNi (S.S310S) and AgCu phase in braze zone.

### 1- مقدمه

ماده به صورت یکپارچه افزایش چشمگیری داشته است. از این رو محققان و مهندسان حوزه اتصالات، پژوهش‌های متعددی را جهت برقراری و بهبود پارامترهای اتصال برای این دو ماده با فرایندهای گوناگون، در نظر گرفته‌اند. در بین سرامیک‌های

سرامیک‌های اکسیدی و فولادهای زنگ‌نزن به دلیل خواصی که دارند از پرکاربردترین مواد موجود در صنعت می‌باشند. در چند دهه اخیر با پیشرفت سریع علم و تکنولوژی، استفاده از این دو

Please cite this article using:

S. Pourmorad kaleybar, H. Khorsand, Investigation the shear strength and the microstructure of the dissimilar joint of S.S310S to zirconia ceramic using filler without active elements, Iranian Journal of Manufacturing Engineering, Vol. 8, No. 5, pp. 1- 13, 2021 (in Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

سرامیک زیرکونیا به آلیاژ پایه آهنی با استفاده از آلیاژ پرکننده Ticusil انجام شد.

بررسی خواص مکانیکی و لایه‌های تشکیلی در فرایند اتصال دهی زیرکونیا به فولاد زنگ‌نزن با استفاده از پرکننده فعال Ag-Cu-Ti توسط لین و همکاران [9-11] انجام شد. استحکام برشی بدست آمده از این اتصال بین 16/7 و 40/2 MPa گزارش شد. در بررسی لایه‌های واکنشی بوجود آمده در فرایند لحیم‌کاری مذکور، اتم‌های تیتانیوم در دو سطح ماده پایه با ترکیبات شیمیایی  $Fe_2Ti_4O$  (در سطح فلز) و  $Ti_2O_3$  (در سطح سرامیک) مشاهده شد. در این روش عدم قابلیت کنترل نفوذ اتم‌های تیتانیوم در ناحیه لحیم به‌خصوص سطح فولاد زنگ‌نزن و همچنین عدم امکان جلوگیری از تشکیل لایه اکسیدی ذکر شده ( $Fe_2Ti_4O$ )، سبب شده است تا مقدار اتم‌های تیتانیوم نفوذی در سطح زیرکونیا کاهش یافته و در نتیجه ترشوندگی در آن منطقه از حالت بهینه خارج شود. حضور اتم‌های تیتانیوم در سطح ماده پایه فلزی به دلیل قابلیت ترشوندگی بالایی که دارد، الزامی نداشته و مکانیزمی غیرترجیحی است. در ادامه این پژوهش لحیم‌کاری با استفاده از دو آلیاژ پرکننده Ag-Cu-Pd و Au-Ni-V برای دو ماده فوق انجام شد، اما نتایج بدست‌آمده نشان داد استحکام برشی نسبت به آلیاژ پرکننده قبلی کاهش یافته و لایه‌های واکنشی به صورت غیریکنواختی در سطح ماده پایه تشکیل شده‌اند.

طبق مطالعات متعدد صورت گرفته، حضور عنصر یا عناصر فعال در آلیاژ پرکننده باعث افزایش ترشوندگی سطحی در مواد سرامیکی به ویژه سرامیک‌های اکسیدی می‌شود. لذا وجود عناصر فعالی مانند Ti در ناحیه لحیم، به دلیل سرعت نفوذ و واکنش‌پذیری که دارند، به سرعت با اجزای تشکیل‌دهنده موجود در دو سطح ماده پایه واکنش داده و منجر به افزایش ترشوندگی واکنشی در سطح آن می‌شوند؛ از این رو ليو و همکاران [12] با استفاده از خمیر  $TiH_2$  سطح سرامیک زیرکونیا را پوشش داده، سپس با استفاده از پرکننده آلیاژی Ag-Cu لحیم‌کاری‌سخت بدون فشار بین قطعه سرامیکی زیرکونیا و فولاد زنگ‌نزن را ایجاد نمودند. لایه واکنشی بدست آمده در نزدیکی سطح سرامیک مذکور شامل ترکیبات  $Ti_3Cu_3O$ ،  $CuTi_3$  بوده که میانگین استحکام برشی بدست‌آمده از این اتصال تقریباً 90 MPa است. این روش به دلیل استفاده کردن از حالت هیدراته تیتانیوم بسیار گران است [8، 13، 14].

باتوجه به موارد ذکر شده نخستین هدف از این پژوهش در واقع بهینه نمودن مقدار عنصر فعال شرکت کننده در فرایند

اکسیدی، سرامیک زیرکونیا پایداری شده با ایترا به دلیل نوع ساختاری که دارد، دارای خواص مناسبی از جمله: چقرمگی، استحکام فشاری، مقاومت به سایش و پایداری حرارتی بالایی در مقایسه با سایر سرامیک‌ها و همچنین فلزات است. مجموعه این خواص و ویژگی‌ها سبب شده تا کاربردهای این نوع سرامیک در صنعت رو به افزایش باشد. علارغم تمامی موارد ذکر شده، در برخی از کاربردها به دلیل انعطاف‌پذیری و چقرمگی کمی که در مقایسه با فلزات و آلیاژهای پایه آهنی دارد، این امر سبب شده تا استفاده از این سرامیک‌ها به صورت انفرادی در صنایع مختلف محدود شود. با در نظر گرفتن این موضوع که اتصال دو ماده سرامیکی و فلزی باعث بهبود خواص شده، لذا با اتصال آن‌ها به هم، باعث افزایش کاربردشان در صنایع مختلفی مانند: صنایع هوافضا (اتصال نازل‌های سرامیکی به بدنه فلزی در موشک‌ها)، صنایع الکتریکی (پیل‌های سوختی اکسید جامد<sup>1</sup>)، صنایع نفتی و پالایشگاه‌ها (سطح‌سنگ‌های مخازن) و قطعات نامتجانس در صنایع هسته‌ای شده است [1-3].

با آگاهی به این موضوع که ساختار شبکه اتمی بین فلزات و سرامیک‌ها کاملاً متفاوت بوده و فلزات نسبت به سرامیک‌ها از انرژی سطحی فعال‌تری برخوردار هستند، لذا اتصال این دو ماده همواره شامل چالش‌های اساسی می‌باشد [4].

باتوجه به متنوع بودن فرایندهای اتصال دهی مواد نامتجانس در جهان، در بیشتر مواقع از دو فرایند لحیم‌کاری و فاز مایع گذرا<sup>2</sup> (TLP) جهت اتصال سرامیک‌ها به فلزها استفاده شده است. فرایند لحیم‌کاری سخت نسبت به فرایند TLP ناحیه اتصال یکنواخت‌تری داشته و ماده پایه دچار آسیب کمتری شده و این امکان وجود دارد که بعد از شکست از ناحیه لحیم، مجدداً فرایند اتصال دهی روی قطعه صورت پذیرد. در واقع هدف از لحیم‌کاری در اتصالات مواد نامتجانس، کنترل هرچه بیشتر فازهای بین‌فلزی و واکنشی تشکیل شده در ناحیه لحیم می‌باشد، که باید طوری در نظر گرفته شود تا علاوه بر برقراری اتصال با استحکام بالا، لایه‌های واکنشی ایجاد شده در سطح ماده پایه نیز از یکنواختی بیشتری برخوردار باشند، به عبارتی با کنترل شرایط و پارامترهای لحیم‌کاری نظیر: دما، زمان نگه‌داری، آلیاژ پرکننده و استفاده از فرایندهای جانبی این امر امکان‌پذیر خواهد شد [5-7].

در پژوهش فنوئل و همکاران [8] بررسی و مقایسه بین دو فرایند جوشکاری نفوذی و لحیم‌کاری سخت جهت اتصال

<sup>1</sup> Solid Oxide Fuel Cells

<sup>2</sup> TLP: Transient-Liquid-Phase

مخلوط شد. لازم به ذکر است که نسبت چسب به پودر 1 به 20 درصد وزنی در نظر گرفته شد. هدف از استفاده این چسب در پودر سرامیکی، به دلیل پخش شدن یکنواخت پودر در قالب است و همچنین باعث می‌شود تا استحکام خام مناسبی به نمونه‌های سرامیکی حین خروج از قالب را دهد [15-17]. مقدار 10g از پودر زیرکونیا فراوری شده را در قالب فولادی با ابعاد  $4 \times 1 \times 0.5 \text{ cm}^3$  پخش کرده، سپس تحت فشار 8 ton به صورت ایزواستاتیک قرار داده شدند. قطعات خام خارج شده از قالب جهت خروج چسب و همچنین افزایش استحکام اولیه درون کوره خشک‌کن با دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت 1 ساعت قرار گرفتند. در ادامه نمونه‌های زیرکونیا خارج شده از خشک‌کن در کوره‌ای در دمای  $1700^\circ\text{C}$  به مدت 6 ساعت تحت فرایند پخت قرار گرفتند [18]. بعد از پایان زمان پخت و آماده شدن سرامیک زیرکونیا، نمونه‌ها در راستای طولی با استفاده از دستگاه برش تیغ الماسی به دونیم تقسیم شده و نمونه‌هایی با ابعاد  $2 \times 1 \times 0.4 \text{ cm}^3$  را تشکیل دادند. ویژگی‌های نمونه‌های زیرکونیای ساخته شده به شرح جدول 2 می‌باشد.

جدول 2 ویژگی‌های نمونه‌های زیرکونیا ساخته شده

واحد	مقدار	خواص
$\text{g/cm}^3$	6/13	دانسیتته
%	~1	تخلخل
MPa	~2000	استحکام فشاری
$\text{Kg/mm}^2$	1350	سختی ویکرز
	1500	بالاترین دمای کاری

## 2-2- فعال‌سازی سطحی زیرکونیا

دومین مرحله بعد از نمونه‌سازی، آماده‌سازی سطحی زیرکونیا جهت انجام فرایند لحیم‌کاری سخت فعال است. در این مرحله نمونه‌های تهیه شده از فولاد زنگ‌نزن 310S تحت عملیات پرداخت سطحی قرار گرفته تا به سطوحی صاف و یکنواخت دست‌یابند. در ادامه نمونه‌های فولادی پرداخت شده درون ظرفی حاوی استون قرار گرفته و سپس ظرف مذکور درون دستگاه التراسونیک در شرایط دمای  $40^\circ\text{C}$  به مدت 20 دقیقه قرار داده شد. هدف از این فرایند زدودن هرگونه آلودگی ناشی از عوامل بیرونی از سطح قطعات فولادی است [19].

قطعات سرامیکی نیز همانند قطعات فولادی تحت عملیات آلودگی‌زدایی با استفاده از دستگاه التراسونیک قرار گرفتند. با اتمام عملیات فوق، سطح سرامیک زیرکونیا با استفاده از دستگاه

لحیم‌کاری سخت زیرکونیا به فولاد زنگ‌نزن با استفاده از پوشش عنصر فعال و همچنین ایجاد شرایطی جهت کاهش مسیر نفوذ Ti در سطح سرامیک زیرکونیا و تشکیل لایه واکنشی  $\text{TiO}_2$  در آن منطقه است. در این پژوهش سعی شده تا با استفاده از فرایند پوشش‌دهی کندوپاش<sup>1</sup>، عنصر فعال تیتانیومی در سطح سرامیک زیرکونیا لایه نشانی شود و سپس با استفاده از آلیاژ پرکننده پایه نقره رایج در بازار با کد Ag25Cd(DIN0513 L) ایجاد ناحیه لحیم مناسب بین دو قطعه زیرکونیا و فولاد زنگ‌نزن 310 S نماید. علاوه براین با تغییر پارامترهای لحیم‌کاری سخت مانند: دما و زمان لحیم‌کاری باعث افزایش استحکام اتصال شود. در همین راستا با استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی<sup>2</sup> و میکروسکوپ نوری<sup>3</sup>، ناحیه اتصال نمونه‌های لحیم‌کاری شده در دماها و زمان‌های مختلف لحیم‌کاری تحت آنالیزهای ریزساختاری و متالوگرافی قرار گرفتند که جهت بررسی کیفی استحکام ناحیه اتصال نمونه‌های لحیم‌کاری شده، با استفاده از آزمون استحکام برشی ارزیابی شدند.

## 2- مواد و روش تحقیق

### 1-2- آماده‌سازی نمونه‌ها

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل سرامیک زیرکونیا پایدار شده با ایتریا به همراه فولاد زنگ‌نزن 310S و پرکننده آلیاژی پایه نقره با کد استاندارد Ag25Cd(DIN0513 L) می‌باشند که اجزای تشکیل‌دهنده ترکیب شیمیایی هر یک از آن‌ها در جدول 1 مشخص شده است.

جدول 1 مواد اولیه مورد استفاده در فرایند لحیم‌کاری

مواد اولیه	اجزای تشکیل‌دهنده (درصد وزنی)
فولاد زنگ‌نزن 310S	26Cr - 22Ni - 0/08C - 2Mn - 0/045P-0/03S - 1/5Si
زیرکونیا پایدار شده	$\text{ZrO}_2 \cdot 4 \text{ Y}_2\text{O}_3$
آلیاژ پرکننده	45Ag- 15Cu- 16Zn- 24Cd

ورق فولاد زنگ‌نزن 310 S تهیه‌شده به ضخامت 3 mm، در ابعاد  $2 \times 1 \text{ cm}$  با استفاده از دستگاه واترجت برش داده شد. سپس برای تهیه نمونه‌های سرامیکی زیرکونیا در ابعاد استاندارد، ابتدا پودر ماده مذکور (Merck با کد 464228) طبق ترکیبات مشخص شده تهیه و با چسب آلی حاوی کربوکسی متیل سلولز

<sup>1</sup> Magnetron Sputtering Deposition

<sup>2</sup> Scanning Electron Microscopy (SEM)

<sup>3</sup> Optical Microscopy (OM)



Fig. 1 Schematic of assembling the brazing parts in the furnace.

شکل 1 شماتیکی از قرار گرفتن قطعات در کوره.



Fig. 2 The vacuum-furnace brazing process.

شکل 2 فرایند لحیم‌کای سخت تحت کوره خلا.

در این پژوهش چون فرایند اتصال‌دهی، از نوع لحیم‌کاری سخت فعال می‌باشد؛ لذا اتمسفر کوره تحت گاز خنثی آرگون با خلوص 99/99% قرار گرفته تا عنصر تیتانیوم پوشش داده شده در سطح زیرکونیا، در اثر واکنش با اکسیژن یا سایر گازهای محیط قرار نگیرد و فرایند لحیم‌کاری سخت فعال دچار مشکل نگردد.

بعد از قرار گرفتن نمونه‌ها در منطقه گرمایی<sup>1</sup> کوره و کنترل اتمسفر، دمای لحیم‌کاری و زمان نگهداری کوره به ترتیبی که در جدول 4 مشخص شده تنظیم شد؛ سپس با تعیین نرخ افزایش دما به 15°C/min کوره در چندین دما و زمان مختلف تا زمان برقراری اتصال فعال شد. پارامترهای لحیم‌کاری جهت اتصال مناسب نمونه‌ها، دماهای 1000 و 1100°C در زمان یک ساعت تعیین شدند. از هر پارامتر اتصال موفق، 10 نمونه دیگر نیز تحت لحیم‌کاری با همان شرایط تعیین شده آماده شد، تا از صحت دما و زمان لحیم‌کاری اطمینان حاصل شود. نمونه‌هایی با اتصال موفق جهت انجام آنالیزها و آزمون‌های مختلف به ترتیب کد S.Z.1 و S.Z.2 برای دماهای 1000 و 1100°C در زمان یک ساعت طبق جدول 5 (جهت نام‌گذاری نمونه‌ها) تعیین شد.

## 2-5- آزمون استحکام برشی

نمونه‌هایی با کد Sh. S.Z.1 و Sh. S.Z.2 تحت آزمون برشی قرار گرفتند. آزمون برشی نمونه‌های مذکور توسط دستگاه آزمون کشش الکترو هیدرولیکی Instron8502 انجام شد. جهت انجام

پوشش‌دهی کندوپاش لایه نازکی به ضخامت 200nm از عنصر تیتانیوم طبق پارامترهای مشخص شده در جدول 3 پوشانده شد. اساس اندازه‌گیری ضخامت در این روش، توسط ضخامت‌سنج کریستالی یا اصطلاحاً QCM صورت می‌گیرد که در آن از پارامتر تغییر جرم برای ضخامت‌سنجی استفاده شده و به‌وسیله آن می‌توان ضخامت لایه و آهنگ انباشت لایه را کنترل کرد.

جدول 3 پارامترهای لایه‌نشانی 200 nm (عنصر Ti)

Table 3 Parameters of 200 nm deposition (Ti element)

پارامتر	مقدار
مقدار خلاء در فرآیند لایه نشانی (mbar)	$10^{-5}$
دمای محفظه در حین فرایند (°C)	150
زمان کار (ساعت)	1/5

## 2-3- آنالیز حرارتی افتراقی ماده پرکننده

جهت بررسی تغییرات و نحوه رفتار آلیاژ پرکننده در دماهای مختلف به ویژه دمای لحیم‌کاری، این ماده تحت آنالیز حرارتی افتراقی توسط دستگاه STA مدل Shimadzu DTG-60H ساخت کشور ژاپن قرار گرفت. پارامترهای در نظر گرفته شده آنالیز فوق دمای 800 °C و نرخ 20 °C/min تحت اتمسفر خنثی تعیین شد. نتایج بدست‌آمده از دستگاه STA شامل دو آنالیز مجزا TG و DTA است. مهم‌ترین نتایج بدست آمده از این آنالیز تعیین دمای لیکوئیدوس و انجماد آلیاژ پرکننده و در راستای آن پیش‌بینی دمای لحیم‌کاری است.

## 2-4- طراحی فرایند لحیم‌کاری

قطعات فولادی و سرامیکی و همچنین آلیاژ پرکننده جهت انجام فرایند لحیم‌کاری به صورت شکل 1 بر روی هم قرار گرفتند. نمونه‌ها و آلیاژ پرکننده تا آخرین لحظه قبل از فرایند لحیم‌کاری سخت درون شیشه‌ای حاوی استون قرار می‌گیرند. علت این کار جلوگیری از اشاعه کمترین آلودگی ناشی از محیط اطراف به نمونه‌ها بوده، زیرا وجود این آلودگی‌ها در سطح باعث تشکیل فازهای ناخواسته حین لحیم‌کاری می‌شود. برای ایجاد اتصال و نفوذ بهتر عناصر آلیاژی پرکننده در نمونه‌ها و همچنین جلوگیری از لغزش نمونه‌ها بر روی هم در حین لحیم‌کاری، فشاری معادل 0/04 MPa بر روی آن‌ها اعمال شد.

بعد از طراحی هندسه اتصال، نمونه‌ها درون قایقک سرامیکی قرار گرفته و سپس وارد کوره شدند. کوره از نوع لوله‌ای (شکل 2) بوده که قابلیت افزایش دما تا 1400°C با نرخ حرارتی متغیر 5-25 °C/min را دارا می‌باشد.

<sup>1</sup> Hot zone

نمونه‌ها با استفاده از محلول اچ<sup>1</sup> کرول<sup>2</sup> که ترکیبات آن در جدول 6 مشخص شده [20]، تحت عملیات حکاک‌شیمیایی<sup>3</sup> قرار گرفتند. جهت مشاهده و بررسی فازهای نمایان شده حاصل از واکنش محلول اچ با ناحیه اتصال نمونه‌ها از میکروسکوپ نوری مدل IMI-420 استفاده شد.

برای آنالیز ریزساختار، شناسایی و نحوه توزیع عنصری ناحیه لحیم‌کاری نمونه‌ها، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA/TESCAN که به طیف‌سنج تفکیک انرژی جهت آنالیز شیمیایی مجهز است، استفاده شد.

Table 5 Chemical compositions of Kroll solution [20]

جدول 6 اجزای شیمیایی تشکیل‌دهنده محلول کرول [20]	
اجزا	مقدار (ml)
HF	3
HNO <sub>3</sub>	6
H <sub>2</sub> O	100

### 3- نتایج و بحث

#### 3-1- بررسی سطح فعال شده زیرکونیا

سطوح قطعات زیرکونیا لایه نشانی‌شده با عنصر تیتانیوم با استفاده از میکروسکوپ نوری با قابلیت استفاده از نرم افزار Motic Images Advanced مورد مطالعه قرار گرفت. هدف از این مطالعه بررسی اثر پوشش تیتانیومی روی سطح زیرکونیا است. سطح زیرکونیا با توجه به ساختاری که دارد همان‌گونه که در شکل 4- الف مشاهده می‌شود، حاوی تخلخل‌های زیادی در سطح می‌باشند که باعث بروز دو مشکل اساسی حین فرایند لحیم‌کاری می‌شود. وجود تخلخل‌ها در این نواحی باعث شده تا مقدار قابل توجهی از اجزای آلیاژ پرکننده در آن نفوذ کرده و اتصال در ناحیه میانی بین دو ماده پایه به دلیل کاهش مقدار ماده پرکننده آلیاژی، در سطح صورت نپذیرد و از طرفی مانع تماس بهینه بین دو ماده پایه در فرایند اتصال‌دهی شود [21].

با توجه به موارد ذکر شده، داشتن سطحی بدون تخلخل در سرامیک‌ها معمولاً اجتناب‌ناپذیر بوده [22]، لذا طبق تجربه صورت گرفته میزان این تخلخل‌ها در سطح در صورت داشتن مقدار بیشینه از اتصال موفق جلوگیری می‌کند. بنابراین با اندازه‌گیری مقدار این تخلخل‌ها با استفاده از نرم‌افزار Motic Images Advanced به بررسی مقدار تخلخل‌های سطحی این نمونه‌ها نسبت به مقدار ضخامت‌های متفاوت پوشش‌های

آزمون برشی، نمونه‌ها توسط گیره‌ای شامل دو فک متحرک در راستای محور عمودی طوری کشیده شدند که نیروی کششی دستگاه به محور برشی ناحیه اتصال منتقل شد (شکل 3). نرخ بارگذاری دستگاه در این آزمون 0/5 mm/min در نظر گرفته شد.

جدول 4 پارامترهای دما و زمان جهت اتصال نمونه‌ها

Table 4 The temperature and time parameters for joining specimens

دما (°C)	1100	1000	900	800	زمان (min)
30	عدم موفقیت	عدم موفقیت	عدم موفقیت	عدم موفقیت	30
45	اتصال ضعیف	عدم موفقیت	عدم موفقیت	عدم موفقیت	45
60	اتصال مناسب	اتصال مناسب	عدم موفقیت	عدم موفقیت	60

جدول 5 کدگذاری نمونه‌ها

Table 5 The code of specimens

نمونه	آنالیز ریزساختار SEM,OM	آزمون برشی
S.Z.1	SO. S.Z.1	Sh. S.Z.1
S.Z.2	SO. S.Z.2	Sh. S.Z.2



Fig. 3 The prepared fixture for shear strength test.

شکل 3 گیره ساخته شده جهت آزمون استحکام برشی.

#### 2-6- متالوگرافی و آنالیز ریزساختار ناحیه اتصال

نمونه‌های SO.S.Z.1 و SO.S.Z.2 جهت متالوگرافی و آنالیز ریزساختار از ناحیه اتصال مقطع زده شد و تحت عملیات سمباده‌زنی و پولیش قرار گرفتند. لایه نازک برآقی که از لحیم آلیاژ پرکننده بین دو قطعه سرامیکی و فولادی نمایان شد، بیانگر ناحیه لحیم‌کاری است؛ در ادامه جهت آنالیز ریزساختار و پیش‌بینی فازهای تشکیل شده در ناحیه اتصال (لحیم‌کاری)

<sup>1</sup> Etchan solution

<sup>2</sup> Kroll

<sup>3</sup> Etching

تیتانیومی پرداخته شد.

نتایج آنالیز سطحی بدست‌آمده از این نرم افزار نشان داد، که بهینه‌ترین اندازه ضخامت جهت پوشش‌دهی سطح زیرکونیا مقدار 200nm است. با مشاهده شکل‌های 4- ب و ج این موضوع نمایان است که با افزایش ضخامت پوشش از 100 به 200nm میزان دانسیته تخلخل‌ها در سطح کاهش یافته‌است. میزان تخلخل‌ها در سطح قطعه زیرکونیا بدون پوشش تقریباً 49% اندازه کل سطح را در بر گرفته که در صورت پوشش‌دهی آن به میزان قابل توجهی که در جدول 7 ذکر شده کاهش یافته است. در شکل 4 د به صورت شماتیک اثر مقدار ضخامت پوشش بر روی تخلخل‌های سطحی در نمونه سرامیک زیرکونیا نمایش داده شده‌است.

و لحیم‌کاری، به تحلیل نتایج حاصل از آنالیز حرارتی نیاز بود که به‌وسیله دستگاه<sup>1</sup> STA صورت پذیرفت. اطلاعات بدست‌آمده از دستگاه STA شامل تغییرات ولتاژ حرارتی بر حسب تغییرات دمایی (DTA<sup>2</sup>) می‌باشد [23].

در شکل 5 تغییرات منحنی نمودار حاصل از آنالیز DTA مشاهده می‌شود. اطلاعات بدست آمده از آلیاژ پرکننده مذکور شامل سه قسمت اصلی بوده که در منحنی نمودار به ترتیب با سه رنگ زرد (A)، قرمز (B) و زرشکی (C) علامت‌گذاری شده است. هریک از این قسمت‌ها بیان‌گر تغییرات حرارتی آلیاژ پرکننده نسبت به دماهای مختلف می‌باشد.

ناحیه علامت‌گذاری شده با رنگ زرد (A) مرحله ابتدایی از تغییرات حرارتی آلیاژ پرکننده پایه نقره را نشان می‌دهد. با دقت به قسمت بالایی نمودار در شکل 5 مشاهده شد که قسمت A کاملاً زیر خط نمودار افقی (ولتاژ حرارتی) بوده که این پدیده بیان‌گر گرماگیر بودن واکنش در این گستره دمایی می‌باشد. علت طولانی بودن بازه دمایی در این قسمت، به دلیل وجود محدوده دمایی ذوب آلیاژ پرکننده می‌باشد. بعد از پایان این قسمت مشاهده شد که ناحیه 1 از خط افقی نمودار خارج شده که بیان‌گر گرمازا بودن واکنش است. علت رخ دادن این پدیده را می‌توان ناشی از بالا رفتن دمای نمونه به نزدیکی دمای ذوبش و در نتیجه تابش حرارتی از سطح آن دانست که منجر به آزاد شدن حرارت و تغییر پیک در منحنی نمودار شده است [24].

بعد از ناحیه 1 افت شدیدی در منحنی نمودار مشاهده شد که بیان‌گر گرماگیر بودن واکنش در قسمت B می‌باشد. این شدت از افت نزولی منحنی در این قسمت از نمودار، نشان‌دهنده تغییر حالت فیزیکی آلیاژ پرکننده می‌باشد که به نوعی نشان‌دهنده تبدیل حالت جامد به مذاب است. نقطه 2 بیان‌گر شروع حالت مذاب آلیاژ پرکننده می‌باشد. همان‌گونه که در قسمت B مشاهده شد بعد از شروع حالت مذاب، یک پیک با عرض کم حاصل شده که نشان‌دهنده حالت میانی بین لیکوئیدوس و حالت جامدی هست (در انتهای پیک با شماره 3 مشخص شد). این نقطه در واقع موقعیتی است که نمونه در حالت جامد بوده و دمای پایان فرایند ذوب شدن در آنجا رخ داده‌است. نقاط تعیین شده در نمودار در جدول 8 به صورت کامل آورده شده است.

قسمت C همان‌طور که در شکل 5 مشاهده می‌شود، نشان از تغییر ناگهانی دمایی نسبت به مناطق قبلی (B) داشته که این

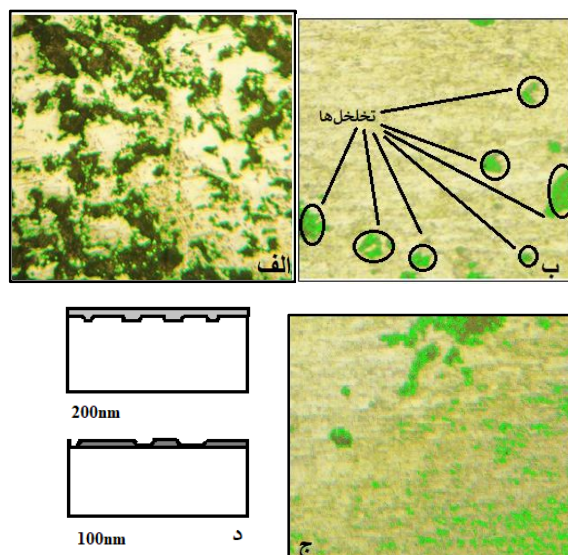


Fig. 4 Surface images of zirconia: a) Ti Uncoated b) Ti Coating 200nm c) Ti Coating 100 nm by Motic Images Advanced software at 200X magnification d) Schematic of the effect of the size of the thickness of the coating layers of the zirconia surface.

شکل 4 تصاویر سطحی زیرکونیا: الف) بدون پوشش تیتانیومی ب) پوشش تیتانیومی 200nm ج) پوشش تیتانیومی 100 nm توسط نرم‌افزار Motic Images Advanced در بزرگنمایی 200X د) شماتیک اثر اندازه ضخامت لایه‌های پوششی تیتانیومی در سطح زیرکونیا.

جدول 7 مقدار درصد حفرات در سطح نمونه‌های زیرکونیا

نمونه	درصد تخلخل سطحی %
بدون پوشش Ti	49
با پوشش Ti: 100 nm	23
با پوشش Ti: 200 nm	5

### 3-2- آنالیز حرارتی آلیاژ پرکننده مصرفی

برای بررسی رفتار حرارتی آلیاژ پرکننده مانند دمای لیکوئیدوس

<sup>1</sup> Simultaneous thermal analysis

<sup>2</sup> Differential thermal analysis

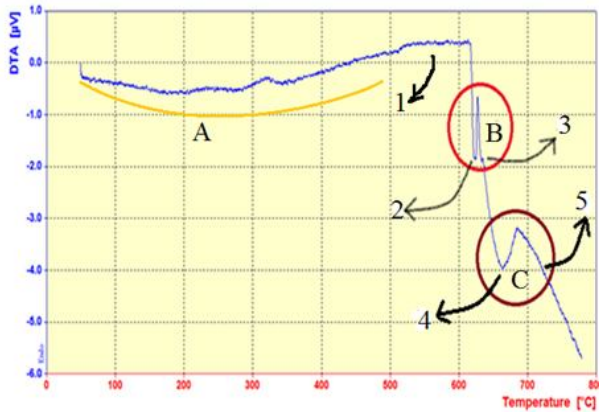


Fig. 5 The differential thermal analysis curve of silver base filler alloy.  
شکل 5 نمودار آنالیز حرارتی افتراقی آلیاژ پرکننده پایه نقره.

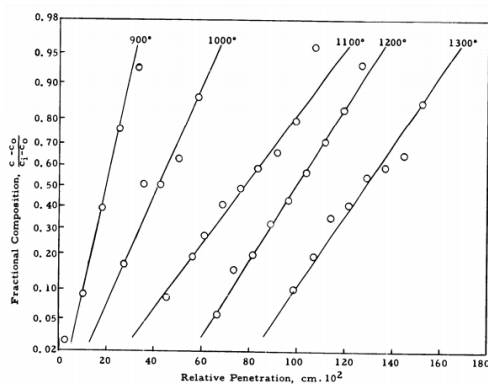


Fig. 6 The curve of surface penetration of titanium atoms at different temperatures [28].

شکل 6 نمودار نفوذ سطحی اتم‌های تیتانیوم در دماهای مختلف [28].

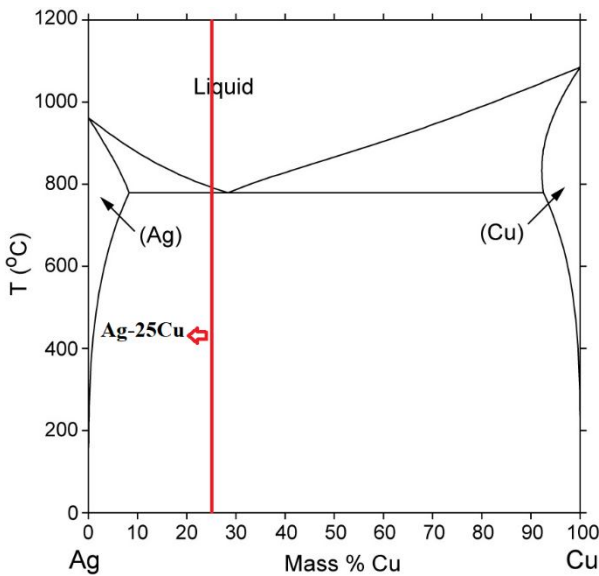


Fig. 7 The Ag-Cu diagram [29].

شکل 7 دیاگرام آلیاژ نقره - مس [29].

### 3-3- نتایج آزمون استحکام برشی نمونه‌های لحیم‌کاری

نتایج آزمون استحکام برشی نمونه‌های SOSZ1 و SOSZ2 به شرح جدول 9 می‌باشد. نتایج بدست‌آمده نشان داد که افزایش

موضوع بیانگر تغییر حالت سوم ماده یعنی گاز می‌باشد که نقطه شروع این تغییر حالت است و نقطه شماره 5 پایان تغییر حالت مایع-گاز می‌باشد. اما این تغییر حالت رخ داده را نمی‌توان به کل اجزای آلیاژ فلزی پرکننده نسبت داد، زیرا عمده جز تشکیل‌دهنده آلیاژ پرکننده مذکور شامل عنصر نقره بوده و دمای تبخیر این عنصر حتی در حالت آلیاژی بیشتر از دمای نشان داده شده در دو نقطه 4 و 5 می‌باشد. باتوجه به جدول 8 و نقطه جوش عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژ پرکننده، به یقین جز تبخیری، عنصر کادمیوم با نقطه جوش  $766^{\circ}\text{C}$  است.

طبق نتایج بدست‌آمده و مطالعات صورت گرفته [25] دمای لحیم‌کاری سخت این آلیاژ پرکننده، دمایی بین  $650^{\circ}\text{C}$  -  $670^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. با توجه به تعیین دمای لحیم‌کاری این آلیاژ پرکننده، باید به این نکته توجه داشت که دمای مذکور دمای لحیم‌کاری سخت فعال نمی‌باشد و به دلیل استفاده از عنصر فعال تیتانیومی در سطح سرامیک به عنوان عامل اصلی افزایش ترشوندگی و اتصال بین دو ماده فلزی و سرامیکی، این دما تا بالای دمای فعال شدن تیتانیوم که دمایی حدود  $1000^{\circ}\text{C}$  است، قابل افزایش می‌باشد باتوجه به اینکه مقدار اتم‌های تیتانیومی شرکت‌کننده نسبت به سایر اجزای درگیر در ناحیه اتصال کمتر بوده، لذا طبق اصل ضریب نفوذ درهم بیشترین سرعت را در حرکت اتمی و تشکیل لایه واکنشی ( $\text{TiO}_2$ ) دارد. باتوجه به اینکه پرکننده پایه نقره به تنهایی قابلیت ترک کردن سطح سرامیک را ندارد، لذا با بررسی مقدار نفوذ تیتانیوم در سطح زیرکونیا در بازه دمایی بین  $800^{\circ}\text{C}$  تا  $1100^{\circ}\text{C}$  در زمان‌های مختلف، بهینه‌ترین پارامترهای لحیم‌کاری سخت اتصال مذکور (جدول 4) تعیین شد (شکل 6) [26-28].

باتوجه به جدول 4 دماهای مناسب بدست‌آمده جهت انجام فرایند لحیم‌کاری، دماهایی بالاتر از  $900^{\circ}\text{C}$  بوده، لذا علاوه بر عنصر کادمیوم ( $T_v = 766^{\circ}\text{C}$ ) عنصر روی ( $T_v = 907^{\circ}\text{C}$ ) نیز از ترکیب آلیاژی پرکننده مورد استفاده خارج شده و تشکیل لایه میانی AgCu طبق شکل 7 در دمایی بالاتر از جدول 8 حاصل می‌شود [29].

جدول 8 نقاط حرارتی مختلف آلیاژ پرکننده Ag25Cd(DIN0513 L)

T (°C)	حالات دمایی
621	دمای پایان حالت جامد
632	دمای شروع حالت لیکوئید
664	دمای نقطه 4
773	دمای نقطه 5

تشکیل دهنده آلیاژ فلزی پرکننده در نظر گرفت. مهم‌ترین عامل اتصال بین دو قطعه فولادی و سرامیکی مذکور مربوط به همین لایه میانی تشکیل شده می‌باشد [14، 15].

این لایه‌های میانی که به لایه‌های واکنشی معروف هستند به دلیل داشتن ترکیباتی اکسیدی و بین فلزی به ترتیب نظیر اکسید تیتانیوم و AgCu از مناطق مؤثری در استحکام اتصال دو ماده شناخته می‌شوند. ضخامت و پیوستگی این لایه‌ها، در استحکام و کیفیت اتصال بسیار مهم هستند. افزایش ضخامت لایه واکنشی بیش از حد بهینه باعث ایجاد شکست ترد در ناحیه اتصال می‌شود. اثر ضخامت لایه واکنشی به استحکام اتصال، کاملاً وابسته به ابعاد نمونه، نوع مواد شرکت کننده در فرایند لحیم‌کاری و نوع تنش اعمالی می‌باشد [31، 32].

همان‌طور که در شکل 9- الف مشاهده می‌شود در ناحیه اتصال بین فولاد زنگ‌نزن 310S و آلیاژ فلزی پرکننده یک لایه ضخیم تیره رنگ تشکیل شده که با فاصله گرفتن از آلیاژ پرکننده و نزدیک شدن به فولاد زنگ‌نزن 310S از تیرگی آن کاسته شده و رو به روشنی میل نموده‌است. این لایه در واقع در اثر افزایش دما و در نتیجه افزایش نفوذ عناصر آلیاژی در حین لحیم‌کاری سخت فعال صورت گرفته که در اثر سرد شدن بعد از پایان زمان لحیم‌کاری، شروع به انجماد نموده و لایه‌های مذکور را تشکیل داده است. لایه واکنشی بوجود آمده در ناحیه بین فولاد زنگ‌نزن و آلیاژ پرکننده به دلیل ترشوندگی بالا فولاد زنگ‌نزن 310S در دمای کمتر از دمای لحیم‌کاری سخت فعال (1000) رخ می‌دهد. لذا افزایش دمای بیشتر باعث نفوذ بیشتر عناصر آلیاژی بین ماده پرکننده و فولاد زنگ‌نزن شده که در حین انجماد باعث پس‌زدگی عناصر در روبروی جبهه انجماد در چند لایه متعدد گشته که باعث بوجود آمدن حالت موجود در لایه‌ها شده است [33].

در نمونه SOSZ2 نیز همانند نمونه قبلی در ناحیه لحیم‌کاری سیستم یوتکتیکی با همان ویژگی یعنی محاصره جزایر روشن توسط نواحی نارنجی رنگ مشاهده شد (شکل 9- ب). این نمونه به دلیل بالا بودن دمای لحیم‌کاری در آن، از ضخامت لایه واکنشی بیشتری در ناحیه بین ماده پرکننده و سرامیک برخوردار شده که نشان‌دهنده نفوذ بیشتر آلیاژ پرکننده در قطعه سرامیکی زیرکونیا می‌باشد. همان‌طور که در شکل 9- ب مشاهده می‌شود، در قسمت بالای ناحیه لحیم‌کاری یعنی بین سطوح سرامیک و آلیاژ پرکننده یک قوس یا انحنا به سمت صورت کمانی در آن ناحیه بوجود آید که نشان‌دهنده نفوذ

دما لحیم‌کاری تا 1100°C نسبت به دمای 1000°C باعث کاهش محسوس استحکام برشی نمونه‌ها شده که علت آن را می‌توان به عدم یکنواختی لایه‌های واکنشی تشکیلی در دمای 1100°C به دلیل نفوذ بیش از حد تیتانیوم نسبت داد. به عبارتی افزایش دما باعث شده تا نفوذ عناصر مواد پرکننده در سرامیک زیرکونیا در موضعی بیشتر بوده و در نتیجه باعث تشکیل لایه واکنشی کمانی شکل گردد (شکل 9- ب). نتایج بدست‌آمده از استحکام برشی این نمونه‌ها در مقایسه با پژوهش‌های صورت گرفته با استفاده از مواد پرکننده فعال (90 MPa) نشان داد که استحکام برشی به مقدار متوسط MPa 27 در نمونه‌های SOSZ1 بهبود یافته‌است. شکل 8 نمودار نیرو - جابه‌جایی اتصال دو نمونه لحیم‌کاری را نشان می‌دهد [12، 30].

جدول 9 استحکام برشی نمونه‌های لحیم‌کاری شده

Table 8 Shear strength of brazed specimens

نمونه	استحکام برشی MPa			
	4	3	2	1
SOSZ1	117/3	108/8	115/3	125/6
SOSZ2	96/35	96/3	88/6	95/4

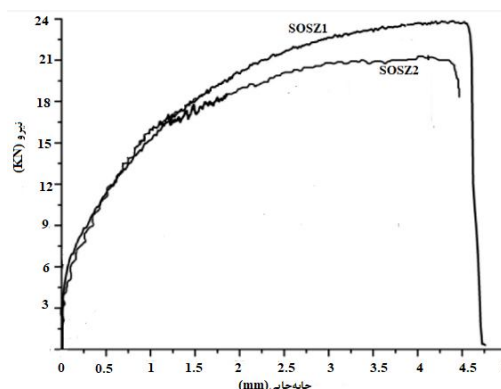


Fig. 8 Force – displacement curves for the specimens brazed.

شکل 8 نمودارهای نیرو - جابه‌جایی نمونه‌های لحیم‌کاری شده.

### 3-4- ریزساختار ناحیه لحیم‌کاری

ریزساختار ناحیه لحیم‌کاری حاصل از متالوگرافی نمونه‌های SOSZ1 و SOSZ2 در شکل 9 مشاهده می‌شود. نواحی لحیم‌کاری به صورت سیستم یوتکتیکی شامل مناطق جزیره‌ای روشن (فازهای غنی از نقره) در میان مناطق نارنجی رنگ (فازهای غنی از مس) است. بین سطوح زیرکونیا و ماده پرکننده لایه میانی ممتدی مشاهده می‌شود که می‌توان آن را حاصل از واکنش بین پوشش اتم‌های تیتانیومی سطح زیرکونیا با عناصر



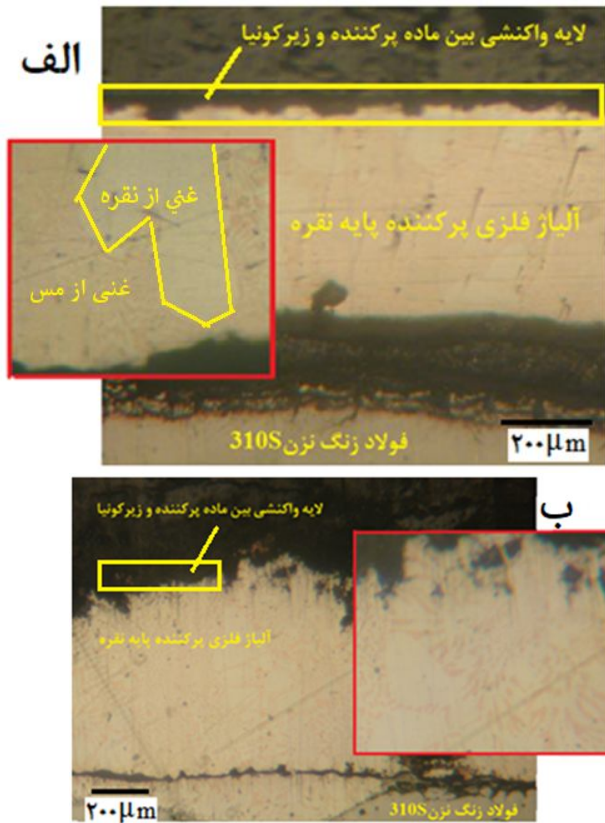


Fig. 9 The Metallographic images of specimens: A) SOSZ1 and B) SOSZ2.

شکل 9 تصاویر متالوگرافی نمونه‌های الف: SOSZ1 و ب: SOSZ2.

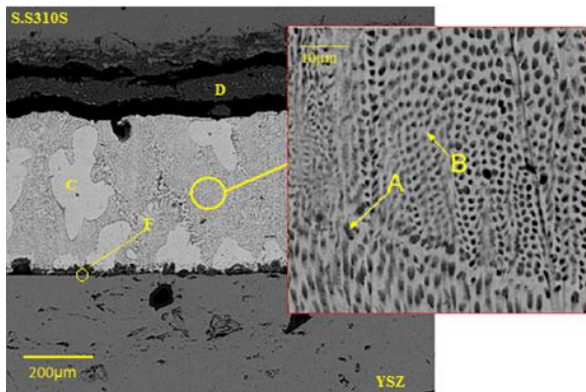


Fig. 10 The SEM image: transverse cross section of the interface of the brazed joint with EDX/SEM (Specimen: SOSZ1)

شکل 10 تصویر SEM: سطح مقطع عرضی از اتصال لحیم با آنالیز نقطه‌ای (نمونه: SOSZ1).

جدول 10 آنالیز EDS از مناطق A, B, C, D در شکل 7

Table 9 EDS analysis of regions A, B, D, C in Fig 7

منطقه	عناصر تشکیل‌دهنده						
	Ag	Cu	Fe	O	Ti	Zr	Y
A	5/64	94/36	-	-	-	-	-
B	96/63	3/37	-	-	-	-	-
C	97/43	2/57	-	-	-	-	-
D	43/56	-	56/44	-	-	-	-
F	2/64	37/43	-	33/41	1/02	23/32	1/82

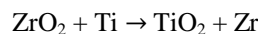
غیرمتناوب عناصر ماده پرکننده در سطح سرامیک زیرکونیا می‌باشد. این عدم یکنواختی در آن ناحیه، کاملاً بر روی کیفیت اتصال بین دو قطعه اثرگذار می‌باشد.

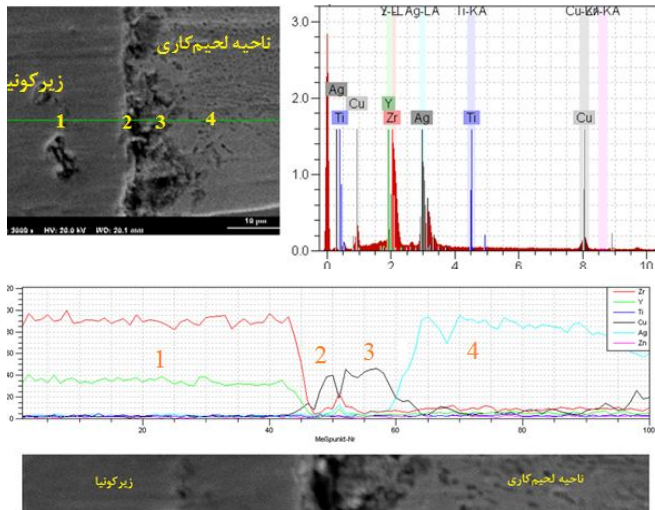
نتایج بدست‌آمده از آنالیز نقطه‌ای مناطق A, B, C و شکل 10 در جدول 10 ذکر شده‌است. منطقه A و B به صورت فاز پیوسته تیره رنگی هستند که به ترتیب وجود عناصر مس و نقره را گواهی می‌دهند. فاز تشکیل شده از نقاط A و B در واقع سیستم یوتکتیک نقره-مس می‌باشد. منطقه بعدی که به صورت جزیره‌ای روشن (C) در میان سیستم یوتکتیکی نقره-مس تشکیل شده، در واقع مناطق غنی از نقره است که شکل این منطقه کاملاً وابسته به گرادیان حرارتی و نحوه سرمایش بوده و می‌تواند با تغییر شیب حرارتی اشکال متفاوتی را به خود بگیرد [34].

علت بوجود آمدن مناطق A, B, C به دلیل انجماد آهسته و ترکیب شیمیایی ماده پرکننده در ناحیه لحیم‌کاری می‌باشد. هنگام انجماد ماده پرکننده مذاب، ابتدا عنصر نقره که دمای ذوب کمتری دارد شروع به منجمد شدن نموده و در مقابل جبهه انجماد مذکور شروع به پس زدن عنصر مس می‌نماید. ادامه این عملکرد در انجماد باعث می‌شود تا مناطق غنی از مس (B, A) در کنار مناطق غنی از نقره C تشکیل شوند.

با توجه به درصد نقره موجود در ماده پرکننده مورد استفاده در فرایند لحیم‌کاری، می‌توان ناحیه حاصل از انجماد محلول مذاب نقره و مس را بر اساس ترکیب شیمیایی ماده پرکننده تا ناحیه زیر خط یوتکتیک تا دمای نزدیک به دمای محیط سرد نمود. نتیجه حاصل، وجود سیستم یوتکتیک را نشان می‌دهد [35].

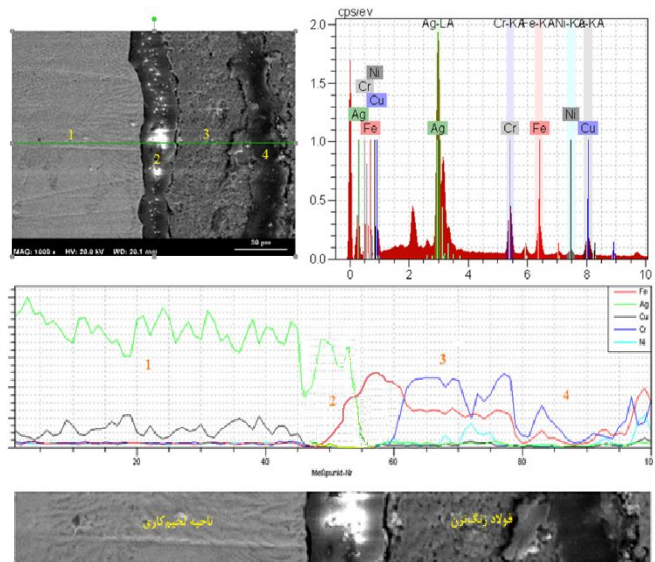
ناحیه تماس بین ماده پایه فولادی و ماده پرکننده که با نقطه D مشخص شده، با توجه به جدول 10 به وضوح ترشوندگی عنصر نقره در آن ناحیه را نشان داده که عامل اتصال در فولاد می‌باشد. منطقه‌ای که با حرف F علامت‌گذاری شده، لایه واکنشی بین سرامیک زیرکونیا و ماده پرکننده می‌باشد که با توجه به عنصر فعال Ti موجود (جدول 10) در آن ناحیه، نوع واکنش‌های صورت گرفته این لایه‌ها غالباً از جنس ترکیبات اکسیدی بوده، لذا فازهای بوجود آمده در آن منطقه به دلیل برخی واکنش‌هایی مانند اکسیژن زیرکونیا با سایر عناصر فلزی ایجاد نوعی ترکیبات اکسیدی و ... می‌کنند. در ادامه برخی از این واکنش‌هایی (1) را که احتمال رخ دادنشان زیاد است، ذکر شده است [36].





**Fig. 11** Line scan analysis of the joining zone between the filler and zirconia in the SOSZ1 specimen.

شکل 11 آنالیز خطی از ناحیه اتصال بین ماده پرکننده و زیرکونیا در نمونه SOSZ1.



**Fig. 12** Line scan analysis of the joining zone between the filler and 310 S stainless steel in SOSZ1 specimen.

شکل 12 آنالیز خطی از ناحیه اتصال بین ماده پرکننده و فولاد زنگ‌نزن 310S در نمونه SOSZ1.

### 3-5- مکانیزم تشکیل فازهای واکنشی

جهت ارزیابی بهتر نحوه تشکیل فازهای واکنشی و سازوکار اتصال، در شکل 13 شماتیکی از نواحی مختلف نمونه لحیم‌کاری شده مشاهده می‌شود. باتوجه به آنالیزهای عنصری نقطه‌ای و خطی که در بخش قبلی به آن اشاره شد، ناحیه تماس بین سرامیک زیرکونیا و S.S310S قبل از شروع فرایند لحیم‌کاری سخت شامل دو منطقه مجزا شامل پوشش تیتانیومی و پرکننده پایه نقره می‌باشد (شکل 13- الف) که بعد از اتمام فرایند لحیم‌کاری و تشکیل لایه‌های واکنشی، ناحیه لحیم به 5

در راستای بررسی ناحیه لحیم‌کاری، در اقدامی دیگر به مطالعه مناطق واکنشی بین ماده پرکننده و دو سطح اتصالی قطعات فولادی و سرامیکی پرداخته شد. شکل 11 نشان‌دهنده آنالیز خطی بین دو ناحیه لحیم‌کاری و زیرکونیا می‌باشد که عامل اتصال بین آن دو یک لایه واکنشی تشکیل شده است که این ناحیه طبق آنالیز خطی صورت گرفته حاوی مقادیر عمده‌ای از مس بوده که در کنار سایر عناصر شیمیایی موجود در زیرکونیا و ماده پرکننده واکنش نموده است. همان‌طور که در شکل 11 از نتایج آنالیز خطی مشخص شد، قسمت تعیین شده با شماره 2 در آن شکل، نشان‌دهنده منطقه‌ای حاوی مقدار قابل توجهی از عناصر زیرکونیا و مس می‌باشد و سایر عناصر فلزی مانند تیتانیوم به مقدار کمی در این منطقه وجود دارند که باعث بوجود آمدن لایه‌های واکنشی از جنس سرامیک اکسیدی  $TiO_2$  شده که این لایه عامل اصلی اتصال بین ماده پرکننده و سرامیک زیرکونیا می‌باشد. علت تجمع عناصر مس، نقره، زیرکونیا و تیتانیوم در قسمت 2 و 3 میل به واکنش حاصل از نفوذ این عناصر جهت تشکیل لایه واکنشی می‌باشد که باعث تشکیل لایه‌ای با ترکیبات بین‌فلز از خانواده AgCu در کنار لایه واکنشی  $TiO_2$  شده است [34-36].

این لایه دارای ترکیباتی حاوی عناصر Ti و O بوده که در اثر نیرو محرکه ناشی از دما و اتمسفر خنثی، اکسیژن از زیرکونیا جدا شده و با سایر عناصر موجود در ترکیب شیمیایی ماده پرکننده و همچنین تیتانیوم واکنش می‌دهد. لازم به ذکر است که عامل اصلی جدایش تیتانیوم در این شرایط وجود اتمسفر خنثی در کنار دمای بالا کوره می‌باشد، زیرا در صورت خنثی نبودن اتمسفر کوره، عناصر فعالی مانند تیتانیوم به شدت آماده اکسایش با اکسیژن می‌باشند [37, 38].

ناحیه دیگر مورد بررسی قسمت اتصال بین ماده پرکننده و فولاد زنگ‌نزن 310S می‌باشد. این ناحیه به دلیل وجود مقدار زیادی از عنصر نیکل در ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن 310S از خاصیت ترشوندگی بالایی برخوردار است. ناحیه مذکور همان‌طور که در شکل 12 مشاهده می‌شود، به چهار بخش اصلی تقسیم شده که در بخش شماره 1 ناحیه لحیم، شماره 2 ناحیه واکنشی بین ماده پرکننده و فولاد و شماره 3 و 4 نواحی مختلف از قطعه فولاد زنگ‌نزن را نشان می‌دهند. از لحاظ مورفولوژی ظاهری ترکیب FeAg و FeCr کمی شبیه به هم بوده که با دقت به شکل 12 در قسمت‌های 2 و 4 اثر وجود نقره در منطقه 2 به صورت مناطقی براق کاملاً مشهود می‌باشد.

اتم‌های نقره با سرعت بیشتری در مناطق مختلفی از ناحیه لحیم حرکت کرده و با سطح S.S310S که مستعدترین سطح واکنشی را نسبت به سطح زیرکونیا دارد، واکنش داده و تر نموده‌است. با رخ دادن این پدیده، مسیر حرکت اتم‌های مس به سمت S.S310S کاهش یافته و لایه‌های تشکیل شده توسط اتم‌های نقره با سایر اتم‌های اجزای تشکیل‌دهنده ناحیه لحیم، مانع از نفوذ گسترده اتم‌های مس به آن منطقه می‌شود، لذا اتم‌های مس با اتم‌های موجود در سطح زیرکونیا واکنش داده و لایه‌های واکنشی مناطق 1 و 2 را تشکیل می‌دهند (شکل 13-ب) [44].

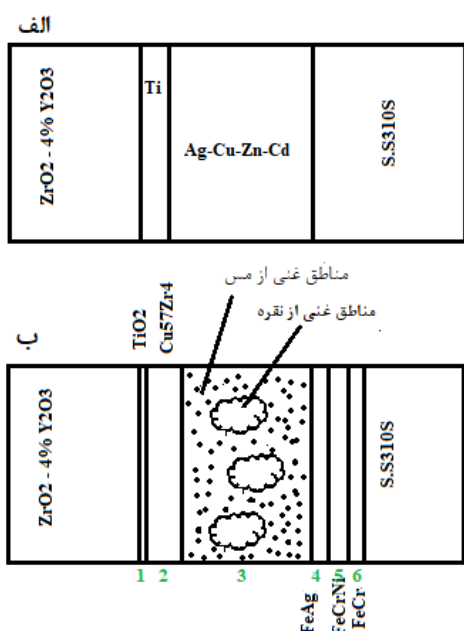


Fig. 13 Schematic stages of the formation mechanism of the joint: A) Before the brazing process and B) after the brazing process

شکل 13 شماتیکی از مکانیزم اتصال: الف) قبل از فرایند لحیم‌کاری سخت (ب) بعد از فرایند لحیم‌کاری سخت

#### 4- نتیجه‌گیری

- هدف از پژوهش پیش‌رو، اتصال دوماه نامتجانس، شامل زیرکونیا پایدار شده به فولاد زنگ‌نزن S310S با استفاده از فرایند لحیم‌کاری سخت فعال بوسیله ماده پرکننده پایه نقره فاقد عناصر فعال می‌باشد. به دلیل غیرفعال بودن سطح سرامیک مذکور و همچنین استفاده از پرکننده فاقد عناصر فعال، ناحیه تماسی بین مواد پرکننده و سرامیک مذکور با پوشش تیتانیومی با ضخامت بهینه 200 nm پوشانده شد. این پوشش باعث افزایش ترشوندگی واکنشی و در راستای آن تشکیل لایه واکنشی بین ماده پرکننده و سرامیک زیرکونیا می‌شود.

- پارامترهای مشخص شده برای فرایند لحیم‌کاری فوق شامل: دما و زمان بهینه به ترتیب 1000°C و یک ساعت

منطقه پیوسته به هم تبدیل شد (شکل 13-ب).

تشکیل مناطق مختلف در ناحیه لحیم در واقع متأثر از ترمودینامیک و سینتیک واکنش‌های بین اجزای تشکیل‌دهنده دو ماده پایه و ماده پرکننده می‌باشد. باتوجه به این موضوع که واکنش‌های صورت گرفته کاملاً متأثر از نفوذ اتم‌های موجود در ناحیه لحیم می‌باشد، لذا با در نظر گرفتن معادله آرنیوس (2) می‌توان سرعت نفوذ هریک از اجزای تشکیل‌دهنده ناحیه لحیم و اثر آن‌ها بر لایه‌های تشکیل شده را پیش‌بینی نمود [39، 40].

$$D = D^0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

طبق معادله آرنیوس ضریب نفوذ ماده‌ای بیشتر بوده که دمای ذوب کمتری دارد؛ لذا باتوجه به اینکه لحیم‌کاری در دماهای 1000 و 1100°C انجام می‌شود، ضریب نفوذ نقره بیشتر از مس می‌باشد [41]. به عبارتی در دماهای بالا اتم‌های نقره با سرعت بیشتری نسبت به اتم‌های مس به سمت مرجح‌ترین ناحیه نفوذ که ساختار سطحی S.S310S می‌باشد، حرکت می‌کنند. در نزدیکی دمای لحیم‌کاری اتم‌های موجود در سطح S.S310S با اتم‌های ماده پرکننده شروع به برقراری پیوند می‌نمایند. حاصل واکنش‌های صورت گرفته در این منطقه تشکیل سه لایه واکنشی می‌باشد.

سه لایه واکنشی تشکیل شده در سطح S.S310S شامل FeCr، Fe<sub>2</sub>CrNi، FeAg می‌باشد که در شکل 13-ب به صورت شماتیک مشاهده می‌شوند. لایه‌های واکنشی Fe<sub>2</sub>CrNi، FeAg و FeCr به ترتیب شامل مناطق 5، 4 و 6 در شکل 13-ب می‌باشند. باتوجه به اینکه در نزدیک دمای ذوب ( $T=0/7T_m$ ) لایه نازکی از سطح فلزات حالت مذاب به خود می‌گیرد، لذا در دمای لحیم با مواجهه اتم‌های نقره با سطح S.S310S یک واکنش منوتکتیک بین اتم‌های نقره و اتم‌های آهن موجود در سطح S.S310S رخ می‌دهد که با کاهش دما به زیر 960°C فاز Fe(γ)+Ag طی واکنشی یوتکتیک تشکیل می‌شود. در ادامه با کاهش دمای سیستم به دمای محیط، طی یک واکنش یوتکتوئیدی فاز Fe(α)+Ag بوجود می‌آید [41، 42]. لایه واکنشی Fe<sub>2</sub>CrNi در دمای 650°C تشکیل می‌شود [43]. چون لایه یوتکتیکی Fe(γ)+Ag در دمایی بالاتر از لایه Fe<sub>2</sub>CrNi تشکیل شده، لذا به عنوان سدی مقابل نفوذ عناصر آلیاژی نیکل و کروم از فولاد زنگ‌نزن به ناحیه لحیم عمل می‌کند.

در سوی دیگری از ناحیه لحیم یعنی بین سطح زیرکونیا و ماده پرکننده، لایه‌های واکنشی TiO<sub>2</sub> و Cu<sub>57</sub>Zr<sub>4</sub> تشکیل شده‌اند. علت حرکت اتم‌های مس به سمت زیرکونیا به دلیل سرعت یا ضریب نفوذ کم این عنصر نسبت به نقره می‌باشد. زیرا

- matrix composite and yttria stabilized zirconia. *Journal of Manufacturing Processes*, 45, pp. 557-570. 2019.
- [9] Lin, K.L., Singh, M. and Asthana, R. Characterization of yttria-stabilized-zirconia/stainless steel joint interfaces with gold-based interlayers for solid oxide fuel cell applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(2), pp. 355-372. 2014.
- [10] Lin, K.L., Singh, M. and Asthana, R. Effect of short-term aging on interfacial and mechanical properties of yttria stabilized zirconia (YSZ)/stainless steel joints. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(3), pp. 1041-1053. 2015.
- [11] Lin, K.L., Singh, M. and Asthana, R. TEM characterization of Au-based alloys to join YSZ to steel for SOFC applications. *Materials characterization*, 63, pp. 105-111. 2012.
- [12] G.W. Liu, G.J. Qiao, H.J. Wang, J.F. Yang, T.J. Lu, Pressureless brazing of zirconia to stainless steel with Ag-Cu filler metal and TiH<sub>2</sub> powder, *J Eur Ceram Soc*, 28, pp. 2701-2708, 2008.
- [13] Triantafyllou, G. and Irvine, J.T.S. Wetting and interactions of Ag-Cu-Ti and Ag-Cu-Ni alloys with ceramic and steel substrates for use as sealing materials in a DCFC stack. *Journal of Materials Science*, 51(4), pp.1766-1778. 2016.
- [14] Eustathopoulos, N. and Voytovych, R. The role of reactivity in wetting by liquid metals: a review. *Journal of materials science*, 51(1), pp. 425-437. 2016.
- [15] Klishin, A.P., Ghyngazov, S.A., Rudnev, S.V., Zakutaev, A.N. and Golovanova, O.A. Fabrication of zirconia ceramics by sintering in a magnetic field. *Ceramics International*, 47(5), pp. 6955-6964. 2021.
- [16] Wu, H., Liu, W., He, R., Wu, Z., Jiang, Q., Song, X., Chen, Y., Cheng, L. and Wu, S. Fabrication of dense zirconia-toughened alumina ceramics through a stereolithography-based additive manufacturing. *Ceramics International*, 43(1), pp. 968-972. 2017.
- [17] Rogalski, G., Landowski, M., Świerczyńska, A., Łabanowski, J. and Tomków, J. Qualification of brazing procedure for furnace brazing of austenitic steel according to requirements of the ASME BPVC section IX. *Welding Technology Review*, 91(9), pp.13-24. 2019.
- [18] Warlimont, H. *Ceramics*. In *Springer Handbook of Materials Data* (pp. 445-488). Springer, Cham. 2018.
- [19] Mason, T.J. Ultrasonic cleaning: An historical perspective. *Ultrasonics sonochemistry*, 29, pp. 519-523. 2016.
- [20] Zhao, W., Zhang, S., Yang, J., Lin, T., Sekulic, D.P. and He, P. Wetting and brazing of YIG ceramics using Ag-CuO-TiO<sub>2</sub> metal filler. *Journal of Materials Research and Technology*, 10, pp. 1158-1168. 2021.
- [21] Jing, Y., Xiong, H., Shang, Y., Wang, J., Cheng, Y. and Jiang, J. Design TiZrCuNi filler materials for vacuum brazing TA15 alloy. *Journal of*
- می‌باشد که در اتمسفری خنثی صورت گرفت.  
- میانگین استحکام برشی بدست آمده در دما و زمان بهینه فرایند لحیم کاری 117 MPa می‌باشد.  
- نتایج نشان داد که افزایش دما از 1000 به 1100 °C باعث افزایش استحکام ناحیه اتصال نمی‌شود، زیرا لایه واکنشی بوجود آمده که اصلی‌ترین عامل اتصال می‌باشد به صورت کاملاً غیریکنواخت و کمانی شکل در سطح زیرکونیا تشکیل شده بود.  
- ناحیه لحیم به صورت سیستم یوتکتیکی نقره-مس می‌باشد که در آن نواحی روشن غنی از نقره در میان نواحی تیره غنی از مس قرار گرفته‌اند.  
- وجود برخی فضاهای خالی در ناحیه لحیم در اثر تبخیر عناصر کادمیوم در حین فرایند لحیم کاری می‌باشد.  
- لایه‌های واکنشی و میانی بوجود آمده به ترتیب شامل ترکیب اکسید تیتانیوم و AgCu می‌باشد.

## 5- مراجع

- [1] N.Wang D.P.Wang Z.W.Yang, Zirconia ceramic and Nb joints brazed with Mo-particle-reinforced Ag-Cu-Ti composite fillers: Interfacial microstructure and formation mechanism, *Ceramics International*, Vol. 43, pp. 9636-9643, 2017.
- [2] Tietz F, Nikolopoulos P. Metal/ceramic interface properties and their effects on SOFC development. *Fuel Cells*.; 9(6):867-872. 2009.
- [3] M.B. Ahmad-Fauzi M.N, Alias Mohd Noor and Srithar Rajoo, Current Issues and Problems in the Joining of Ceramic to Metal, *Joining Technologies*, No. 8, pp. 159-160, 2016.
- [4] A.Tontisakis.W.Simpson.J.Lincoln.R.Dhawan.M.Opl iger. Evaluation of surface finish technology in the manufacture of Oxide-Oxide ceramic matrix composites, *Ceramics International*, Vol. 47, pp. 5347-5363, 2021.
- [5] B. Benita, D.S. Samuvel Prem Kumar, R. Pravin, N.Samuel Dinesh Hynes and J.Angela Jennifa Sujana, Simulation of Transient Liquid Phase Bonding Process and the Influence of Interlayer Thickness, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 923, 2020.
- [6] S. Mishra· A. Sharma· D. H. Jung· J. P. Jung, Recent Advances in Active Metal Brazing of Ceramics and Process, *Metals and Materials International*, pp. 1087-1098, 2019.
- [7] Nengmei Deng , Jun Zhao, Lilin Yang and Zhiqin Zheng, Effects of Brazing Technology on Hermeticity of Alumina Ceramic-Metal Joint Used in Nuclear Power Plants, *Frontiers in Materials*, pp. 377, 2020.
- [8] Avettand-Fènoël, M.N., Naji, K. and Pouligny. Brazing vs. diffusion welding of graded Fe based

- presence of tungsten carbide. *Acta Materialia*, 144, pp. 459-469. 2018.
- [34] Ganjeh, E., Sarkhosh, H., Khorsand, H., Sabet, H., Dehkordi, E.H. and Ghaffari, M. Evaluate of braze joint strength and microstructure characterize of titanium-CP with Ag-based filler alloy. *Materials & Design*, 39, pp. 33-41. 2012.
- [35] Singh, M., Shpargel, T.P. and Asthana, R. Brazing of Stainless Steel to YSZ Using Silver-Base Brazes. *Advances in Ceramic Coatings and Ceramic-Metal Systems: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 26, pp. 383-390. 2005.
- [36] Voytovych, R., Robaut, F. and Eustathopoulos, N. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system. *Acta materialia*, 54(8), pp. 2205-2214. 2006.
- [37] M. Sadegi Nasab, M.R. Khanzadeh Gharahshiran, A. saadat, Effect of Titanium Element on Microstructure and Mechanical Properties of Fe-Ni-C-W powder hardfacing coating, *Iranian Journal of Manufacturing Engineering*, Vol. 6, No. 1, pp. 12-23, 2019 (in Persian)
- [38] Bright, M.A. Dissolution and diffusion characteristics of 316L stainless steel in molten zinc containing variable concentrations of aluminum. 2007.
- [39] Lin, K.L. and Lin, C.C. Reaction between titanium and zirconia powders during sintering at 1500 C. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(7), pp. 2220-2225. 2007.
- [40] Paidar, M., Ravikumar, M.M., Ojo, O.O., Mehrez, S., Mohanavel, V. and Ravichandran, R. Diffusion brazing of 321 stainless steel to IN738 using 54Ag-40Cu-5.0 Zn-1.0 Ni powder-mixture interlayer. *Materials Letters*, p. 129919. 2021.
- [41] L. J. Swartzendruber. The Ag-Fe (Silver-Iron) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 5, pp. 560-564. 1984.
- [42] H. A. Wriedt, W. B. Morrison, and W. E. Cole, "The Solubility of Silver in Gamma-Iron", *Metall. Trans.*, 4, 1453-1456. 1973.
- [43] Wróbel, J.S., Nguyen-Manh, D., Lavrentiev, M.Y., Muzyk, M. and Dudarev, S.L. Phase stability of ternary fcc and bcc Fe-Cr-Ni alloys. *Physical Review B*, 91(2), p. 024108. 2015.
- [44] Guo, W., Xue, H., Wei, X. and Zhang, X.,. Study on the interfacial properties of active Ti element/ZrO<sub>2</sub> by using first principle calculation. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17(3), pp. 1286-1292. 2020.
- Manufacturing Processes*, 53, pp. 328-335. 2020.
- [22] Doi, T., Uhlmann, E. and Marinescu, I.D. eds. *Handbook of ceramics grinding and polishing*. William Andrew. 2015.
- [23] S. Delsante, G. Borzone, R. Novakovic, D. Piazza, G. Pigozzi, J. Janczak-Rusch, Synthesis and thermodynamics of Ag-Cu nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, pp. 2-18, 2015.
- [24] D.F. Shriver, P. W. Atkins, Shriver & Atkins *Inorganic Chemistry*, 4th edition, Oxford University Press, Oxford, pp. 189-190, 2006.
- [25] W. Zhu, H. Zhang, Ch. Guo, Y. Liu, Xu. Ran, Wetting and brazing characteristic of high nitrogen austenitic stainless steel and 316L austenitic stainless steel by Ag-Cu filler, *Vacuum*, pp. 97-106, 2019.
- [26] Lu, J.R., Zhou, Y., Zheng, Y., Li, H.Y. and Li, S.B. Interface structure and wetting behaviour of Cu/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> system. *Advances in Applied Ceramics*, 114(1), pp. 39-44. 2015.
- [27] Dezellus, O., Arroyave, R. and Fries, S.G. Thermodynamic modelling of the Ag-Cu-Ti ternary system. *International Journal of Materials Research*, 102(3), pp. 286-297. 2011.
- [28] Mishra, S., Sharma, A., Jung, D.H. and Jung, J.P.,. Recent advances in active metal brazing of ceramics and process. *Metals and Materials International*, pp.1-12. 2019.
- [29] Brillo, J., Arato, E., Giuranno, D., Kobatake, H., Maran, C., Novakovic, R., Ricci, E. and Rosello, D. Viscosity of liquid Ag-Cu alloys and the competition between kinetics and thermodynamics. *High Temperatures--High Pressures*, 47(5). 2018.
- [30] Liu, G.W., Li, W., Qiao, G.J., Wang, H.J., Yang, J.F. and Lu, T.J. Microstructures and interfacial behavior of zirconia/stainless steel joint prepared by pressureless active brazing. *Journal of Alloys and Compounds*, 470(1-2), pp. 163-167. 2009.
- [31] Fernandez, J.M., Asthana, R., Singh, M. and Valera, F.M. Active metal brazing of silicon nitride ceramics using a Cu-based alloy and refractory metal interlayers. *Ceramics International*, 42(4), pp. 5447-5454. 2016.
- [32] Lin, K.L., Singh, M., Asthana, R. and Lin, C.H. Interfacial and mechanical characterization of yttria-stabilized zirconia (YSZ) to stainless steel joints fabricated using Ag-Cu-Ti interlayers. *Ceramics International*, 40(1), pp. 2063-2071. 2014.
- [33] Ray, N., Froyen, L., Vanmeensel, K. and Vleugels, J. Wetting and solidification of silver alloys in the