

Het diffusielassen van
 Si_3N_4 met een
Ni-tussenlaag

T.C. Bor

Het diffusielassen van Si_3N_4 met een Ni-tussenlaag

T.C. Bor

Afstudeerverslag

TU Delft

Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde

Sectie Lastechnologie en Niet-Destructief Onderzoek

Augustus 1994

Afstudeerhoogleraar:

Prof.Dr. G. den Ouden

Afstudeerbegeleider:

Drs. W.J.P. Vink

Samenvatting

Er zijn tegenwoordig keramische materialen verkrijgbaar, zoals Si_3N_4 , die op hoge temperatuur voor structurele toepassingen gebruikt kunnen worden. Deze materialen bezitten in het algemeen een grote sterkte, hoge elasticiteitsmodulus, kleine uitzettingscoëfficiënt en een grote weerstand tegen erosie en corrosie bij hoge temperaturen, maar zijn echter ook bros. Dit betekent dat het nog niet mogelijk is constructies volledig uit keramiek op te bouwen.

Een oplossing voor dit probleem is om naast de (brosse) keramische onderdelen ook (relatief taaie) metalen onderdelen toe te passen. Dit betekent echter wel dat deze materialen onderling verbonden moeten kunnen worden.

Eén van de methoden waarmee metalen aan keramische materialen kunnen worden verbonden, is diffusielassen, waarbij de te verbinden materialen in de vaste fase blijven.

In dit onderzoek is gekeken naar de mogelijkheden en beperkingen van het diffusielassen van Si_3N_4 met een Ni-tussenlaag. Het is daarbij gebleken dat binnen een ruim gebied van diffusielastemperaturen ($850\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$), diffusielastijden (22,5 minuten - 24 uur) en dikten van de Ni-tussenlaag ($5\text{ }\mu\text{m}$ - $750\text{ }\mu\text{m}$) permanente verbindingen tussen Si_3N_4 en Ni kunnen worden gemaakt, waarbij afschuifsterktes tot 125 MPa zijn waargenomen. De kwaliteit van de verbinding bleek echter sterk gevoelig te zijn voor wijzigingen in de diffusielasopstelling.

Aan beide Si_3N_4 -Ni-grensvlakken vindt tijdens het diffusielasproces op hoge temperatuur onder invloed van Ni een ontledingsreactie van Si_3N_4 plaats, waarbij silicium en stikstof vrijkomen. Aan het grensvlak worden geen reactieproducten gevonden, maar een vaste oplossing van Si in Ni. Aangezien stikstof slechts zeer beperkt oplosbaar is in Ni, verdwijnt het grootste gedeelte ervan in moleculaire vorm, waardoor aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak een poreuze zone ontstaat. Deze poreuze zone is de zwakste plaats van de verbinding, aangezien bij de mechanische beproeving steeds door deze zone breuk optreedt.

Met behulp van een opgesteld thermodynamisch model kan worden verklaard waarom de ontledingsreactie aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak plaatsvindt en waarom daarbij geen reactieproducten ontstaan, maar een vaste oplossing van Si in Ni. Hierbij speelt de stikstofdruk aan het grensvlak een grote rol. Daarnaast geeft het model inzicht in het ontstaan en de ontwikkeling van de poreuze zone in de loop van het diffusielasproces op hoge temperatuur.

Summary

Nowadays ceramic materials, like Si_3N_4 , that can be used for structural applications at high temperatures are available. Common properties of these materials are high strength, high Young's modulus, small expansion coefficient and high resistance to erosion and corrosion at high temperatures. A typical drawback of these materials is their brittleness. This means that it is still not possible to build fully ceramic constructions.

A possible solution of this problem is the use of both (brittle) ceramic components and (relatively tough) metal components. The joining of these components is thus very important.

One of the methods to join ceramics to metals is diffusion bonding in which the materials to be joined remain in the solid state during the complete time of the bonding process.

The purpose of this work was to investigate the possibilities and the limitations of diffusion bonding of Si_3N_4 with a Ni-interlayer. Permanent joints could be made within a large window of diffusion bonding temperature (850 °C - 1100 °C), diffusion bonding time (22.5 minutes - 24 hour) and thickness of the Ni-interlayer (5 μm - 750 μm). Shear strength values up to 125 MPa were measured. However the quality of the joint turned out to be very sensitive to changes in the diffusion bonding equipment.

At both Si_3N_4 -Ni-interfaces a dissociation reaction of Si_3N_4 under the influence of Ni occurred, releasing silicon and atomic nitrogen. A solid solution of Si in Ni is formed at the interface instead of reaction products. Because of the very small solubility of nitrogen in Ni, the larger part of nitrogen disappears as molecular nitrogen, forming a porous zone at the interface. The weakest link of the joint is this porous zone as fracture always takes place in this zone during mechanical testing.

A thermodynamic model was developed explaining why Si_3N_4 dissociates at the interface and why a solid solution of Si in Ni is formed instead of reaction products. The nitrogen partial pressure at the interface plays a very important role in the observed phenomena. The model also provides a better understanding of the initiation and the development of the porous zone during the diffusion bonding process at high temperatures.

Inhoudsopgave

samenvatting	I
summary	II
inhoudsopgave	III
 1 Inleiding	 1
2 Theoretische achtergrond	3
2.1 Inleiding	3
2.2 Diffusie in de vaste stof	4
2.3 Vervormingsmechanismen aan het grensvlak	6
2.3.1 Inleiding	6
2.3.2 Metaal-metaal diffusielasverbindingen	6
2.3.3 Metaal-keramiek diffusielasverbindingen	8
2.4 Ontstaan van reactieproducten	9
2.4.1 Thermodynamica	9
2.4.2 Morfologie; kinetiek van de vorming	11
2.5 Thermische spanningen	13
2.5.1 De afkoelfase	13
2.5.2 Breuk	14
2.5.3 Toepassen van tussenlagen	15
2.6 Keuze van de tussenlaag	16
2.7 Het diffusiellassen van Si_3N_4 aan Ni	17
 3 Meetmethode en meetopstelling	 19
3.1 Meetmethode	19
3.2 Meetopstelling	20
3.2.1 Materialen	20
3.2.2 De diffusielasoven	21
3.2.3 Mechanische beproeving	22
3.2.4 Optische microscopie	23
3.2.5 Röntgenmicro-analyse	23
 4 Resultaten en discussie	 25
4.1 Inleiding	25
4.2 Oriënterende proeven	25
4.2.1 Problemen bij uitvoering van diffusielasproeven	25

4.2.2 Resultaten afschuifproeven	27
4.2.3 Invloed diffusielasopstelling op behaalde resultaten	27
4.3 Verbeteringen aan de diffusielasopstelling (I)	28
4.3.1 Oorzaken problemen aan de diffusielasopstelling	28
4.3.2 Verbeterde diffusielasopstelling	29
4.4 Diffusielasexperimenten met de temperatuur als variabele	30
4.4.1 Uitvoering proeven	30
4.4.2 Resultaten afschuifproeven	30
4.4.3 Bepaling van de optimale diffusielastemperatuur	30
4.5 Diffusielasexperimenten met de tijd als variabele	32
4.5.1 Resultaten afschuifproeven	32
4.5.2 Bepaling van de optimale diffusielaastijd	32
4.6 Verbeteringen aan de diffusielasopstelling (II)	33
4.7 Diffusielasexperimenten met de Ni-tussenlaagdikte als variabele	34
4.7.1 Resultaten afschuifproeven	34
4.7.2 Bepaling van de optimale tussenlaagdikte	34
4.8 Optische microscopie	35
4.8.1 Breukoppervlakken	35
4.8.2 Dwarsdoorsneden	36
4.9 Röntgenmicro-analyse	37
4.9.1 Uitvoering analyses	37
4.9.2 Resultaten	38
4.9.3 Vergelijking met model Backhaus-Ricoult	39
4.9.4 Bepaling activeringsenergie	42
5 Model voor binding van Si_3N_4 aan Ni	43
5.1 Reacties aan het grensvlak	43
5.2 Breukmechanische aspecten van Si_3N_4 -Ni- Si_3N_4 -verbindingen	47
6 Conclusies en aanbevelingen voor verder onderzoek	49
6.1 Mechanische beproeving	49
6.2 Vorming van Si_3N_4 -Ni-grensvlak	50
Literatuurlijst	51
Bijlagen	
I Multicomponentdiffusie aan metaal-keramiekgrensvlakken	57
II Resultaten röntgenmicro-analyse	62
III N_2 -evenwichtsdruk aan Si_3N_4 -Ni-grensvlak	73

1 Inleiding

Een groot deel van onze moderne samenleving is volledig gericht op het gebruik van metalen in hoog-technologische toepassingen, zoals bijvoorbeeld de automobiel-, vliegtuig- en energie-opwekkingsindustrie.

De voordelen van metalen zijn de grote vervormbaarheid, de makkelijke bewerkbaarheid, de grote taaiheid en sterkte. Deze zijn echter steeds meer onder druk komen te staan van de nadelen die deze groep materialen ondervindt bij gebruik op hoge temperaturen: beperkte corrosie- en erosiebestendigheid, lage sterkte, lage E-modulus en dientengevolge een grote kruip.

In het hoge-temperatuurgebied kunnen echter ook bepaalde keramische materialen toegepast worden, door de uitstekende hoge-temperatuur eigenschappen, zoals de goede corrosie- en erosiebestendigheid, hoge sterkte en E-modulus. Deze zogenaamde structurele keramieken worden in hoofdzaak gemaakt uit elementen als Si, Al, O, N, C; elementen die in ruim voldoende mate aanwezig zijn in onze aardkorst of dampkring, dit in tegenstelling tot metalen (behalve Al).

Het schept niet veel verbazing dat keramische materialen (met name SiC en Si₃N₄) dan ook sterk in de belangstelling staan, juist voor structurele toepassingen.

Er dient zich bij het gebruik van deze materialen echter een nadeel aan: de grote brosheid van keramiek: het onvermogen om energie op te nemen boven de rekgrens.

Dit is een belangrijke oorzaak gebleken van de trage opkomst van keramiek als structureel materiaal.

Een oplossing hiervoor zou kunnen zijn om de gunstige eigenschappen van metalen en keramiek te combineren. Dit leidt in vele gevallen tot plaatsen in een constructie, waar keramiek aan metaal of keramiek verbonden moet worden.

Eén van de methoden om keramiek aan keramiek te verbinden is het diffusiëren, waarbij de deelnemende materialen in de vaste toestand blijven. Het direct verbinden van deze materialen met behulp van deze methode is pas mogelijk bij zeer hoge temperaturen. Wanneer echter metallische tussenlagen worden gebruikt, wordt verwacht ook bij lagere temperaturen een sterke en betrouwbare verbinding te kunnen maken.

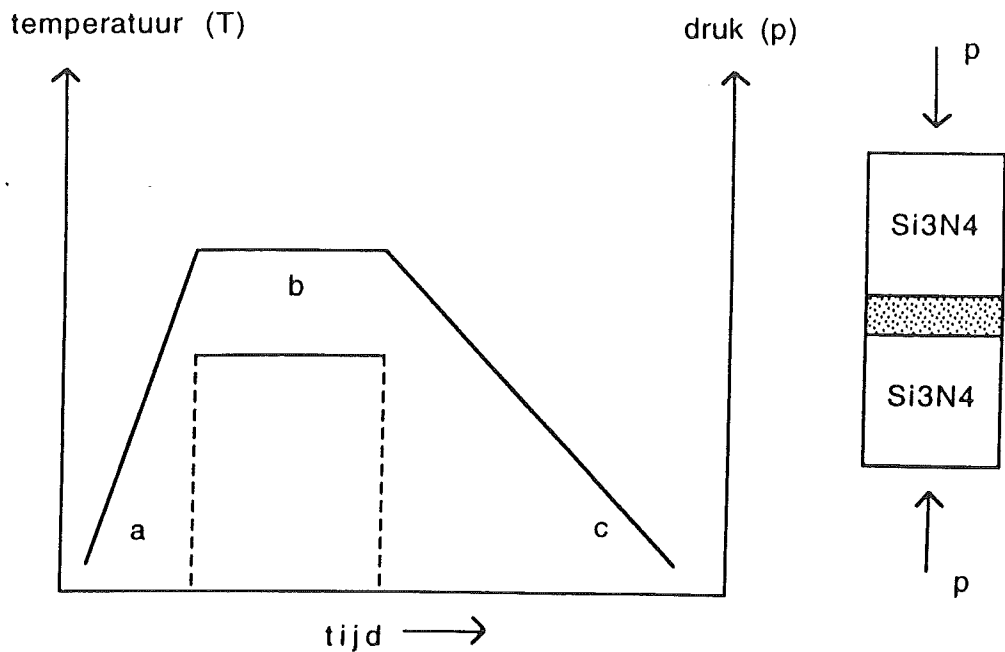
Het doel van dit onderzoek is om na te gaan wat de mogelijkheden en beperkingen zijn bij het diffusiëren van Si₃N₄ met een Ni-tussenlaag. Hiertoe zijn diffusiërexperimenten uitgevoerd bij verschillende diffusiëstemperaturen en -tijden, om zo de optimale lasomstandigheden te kunnen bepalen. Tevens is de dikte van de Ni-tussenlaag gevarieerd om de invloed hiervan op de sterkte van de verbinding te kunnen bepalen.

Het bovenstaande experimentele werk is beschreven in hoofdstuk 3, terwijl de resultaten ervan in hoofdstuk 4 zijn weergegeven. In hoofdstuk 5 zal een model worden gepresenteerd, waarmee de gevonden resultaten grotendeels kunnen worden verklaard.

Dit leidt tenslotte tot een aantal conclusies en aanbevelingen voor verder onderzoek die in hoofdstuk 6 zijn vermeld.

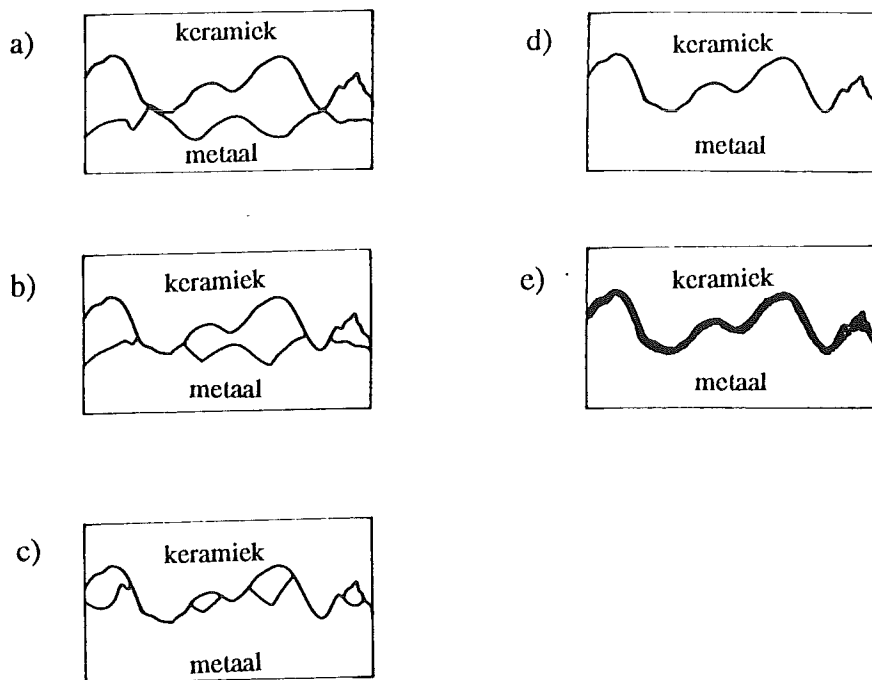
In het volgende hoofdstuk zal echter eerst de theoretische achtergrond van het diffusiëren beschreven worden en zal de keuze voor Ni als metallische tussenlaag worden toegelicht.

Dit onderzoek is uitgevoerd als afstudeeronderzoek in de sectie Lastechnologie en Niet-Destructief Onderzoek. Deze sectie is een onderdeel van de vakgroep Toepassingen van Materialen in Constructies van de faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde van de Technische Universiteit Delft.



Figuur 1: Schematische weergave van het verloop van de temperatuur en de druk van het diffusielasproces:

a: opwarmperiode; b: houdperiode op diffusielastransporttemperatuur;
c: afkoelperiode.



Figuur 2: Verloop van metaal-keramiek diffusielasan [1,3]:

- Onvolledig grensvlak; keramiek en metaal raken elkaar op de toppen van de oppervlakteruwheid.
- Plaatselijk vervormt metaal door de hoge spanningen veroorzaakt door de ruwheidstoppen.
- Verdere deformatie vooral in metaal, gekoppeld aan materiediffusie, dat leidt tot het slinken van de grensvlakholten.
- Vorming van verbinding.
- Ontstaan van mogelijke reactieproducten.

2 Theoretische achtergrond

2.1 Inleiding

Door Derby [1] is de volgende definitie van diffusielassen gegeven:

"Diffusielassen is een vaste-stofverbindingsmethode, waarbij twee "vlakke" oppervlakken op elkaar gedrukt worden bij verhoogde temperatuur gedurende een bepaalde tijd, totdat een sterke verbinding is gevormd".

Uit deze definitie volgen de drie belangrijkste procesparameters voor het diffusielassen: temperatuur, druk en tijd. Deze zijn schematisch weergegeven in figuur 1 voor een algemeen diffusielasproces. Het temperatuurverloop kent drie gebieden: opwarmen, houdperiode en afkoelen. Tijdens de houdperiode op de verbindingstemperatuur vindt het feitelijke verbindingsproces plaats. De temperatuur bedraagt dan meestal 0.5 tot 0.9 T_m , met T_m het smeltpunt van de laagstsmeltende fase in Kelvin.

Een groot voordeel van diffusielassen is dat alle fasen in de vaste toestand blijven. Hierdoor kunnen onderdelen binnen nauwe tolerantiegrenzen verbonden worden. Daarnaast kunnen in één processtap meerdere verbindingen tegelijk gemaakt worden, kunnen dunne en dikke onderdelen zonder problemen verbonden worden en kan over een groot oppervlak eenvoudig een verbinding worden verkregen.

Daartegenover staan enkele nadelen, zoals de lange duur van het verbindingsproces, de hoge kosten van de apparatuur (hoge temperatuur, vacuüm) en de speciale voorbehandeling van de te verbinden oppervlakken [2].

In het algemeen kunnen in het verbindingsproces twee stappen onderscheiden worden die na elkaar optreden. De eerste stap is het verkrijgen van een goed contact op het grensvlak. De te verbinden materialen worden met hun geprepareerde oppervlakken tegen elkaar gedrukt, maar zijn niet zuiver vlak en ze bezitten altijd een zekere mate van oppervlakteruwheid, zoals bijvoorbeeld in figuur 2 [1,3] is te zien. Dit betekent dat er aanvankelijk geen volledig contact is tussen beide materialen: slechts op de "toppen" van de oppervlakteruwheid raken zij elkaar. In paragraaf 2.3 worden enkele mechanismen besproken die bepalend zijn voor het verbeteren van het contact tussen de te verbinden materialen (figuur 2). Dit is noodzakelijk, omdat een groter effectief verbonden oppervlak een grotere sterkte geeft aan de verbinding. Slechts daar waar de beide materialen elkaar raken, kan een adhesieproces optreden dat sterkte geeft aan de verbinding. De thermodynamische drijvende kracht voor de vorming van zo'n nieuw grensvlak via het adhesieproces, is de adhesie-arbeid W_{ad} :

$$W_{ad} = \gamma_{m1} + \gamma_{m2} - \gamma_{m1m2}, \quad (1)$$

waarin γ_{m1} de oppervlakte-energie van materiaal 1 (J/m^2), γ_{m2} de oppervlakte-energie van materiaal 2 (J/m^2) en γ_{m1m2} de oppervlakte-energie van het grensvlak tussen beide materialen is (J/m^2). Een positieve waarde van W_{ad} is nodig om tot binding te komen.

Dit adhesieproces is de tweede stap in het verbindingsproces. Een mogelijke derde stap is de vorming van reactieproducten. In paragraaf 2.4 zal hierop nader worden ingegaan, maar de vorming van deze producten is vaak ongewenst.

Bij de hierboven genoemde vervormingsmechanismen, maar ook bij het ontstaan van reactieproducten speelt diffusie van atomen een grote en vaak beslissende rol. In de volgende paragraaf zal daarom eerst dieper worden ingegaan op de verschillende diffusiemechanismen die kunnen optreden.

Nadat het verbindingsproces op hoge temperatuur is voltooid, koelt de verbinding af tot kamertemperatuur, zoals in figuur 1 schematisch is te zien. Tijdens deze afkoelfase ontstaan aan het grensvlak tussen het metaal en de keramiek vaak spanningen, daar beide materialen een verschillend krimpgedrag vertonen. Hierdoor kan al tijdens het afkoelen breuk optreden, zoals in paragraaf 2.5 naar voren komt.

Op basis van de theorie die in de paragrafen 2.3 tot en met 2.5 besproken wordt, zal in paragraaf 2.6 een keuze gemaakt worden voor een tussenlaag waarmee de diffusielas-experimenten worden uitgevoerd.

In paragraaf 2.7 tenslotte zal nader worden ingegaan op de eigenschappen van deze tussenlaag bij het diffusielassen met Si_3N_4 , waarbij met name aandacht zal worden besteed aan de thermodynamica op het metaal-keramiekgrensvlak.

2.2 Diffusie in de vaste stof

Aan het grensvlak van twee materialen vindt diffusie plaats, omdat hierdoor de thermodynamische potentiaal van het systeem wordt verlaagd [4]. Atomen bewegen van een plaats met hoge naar een plaats met lage thermodynamische potentiaal. In het algemeen is deze beweging in de richting van de afnemende concentratie van de atomen. Hierdoor kan de drijvende kracht voor diffusie uitgedrukt worden in een concentratiegradiënt. Dit leidt tot de eerste wet van Fick. In één dimensie luidt deze:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (2)$$

Hierin is de flux J de massa (kg) van de atomen die per seconde door een oppervlak van 1 m^2 stroomt, c de concentratie (kg/m^3) van het diffunderende atoom op de plaats x (m), $\partial c / \partial x$ de concentratiegradiënt (kg/m^4) en D de diffusiecoëfficiënt (m^2/s).

Wanneer stoftransport plaatsvindt, dan verandert in het algemeen de concentratie van de beschreven stof op een bepaalde plaats met de tijd t (s). Dit wordt beschreven door de tweede wet van Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (3)$$

In beide wetten komt de diffusiecoëfficiënt D voor. Deze wordt beïnvloed door de temperatuur, omdat diffusie een thermisch geactiveerd proces is [4]. Dit komt tot uitdrukking in:

$$D = D_0 e^{\frac{-Q}{RT}}. \quad (4)$$

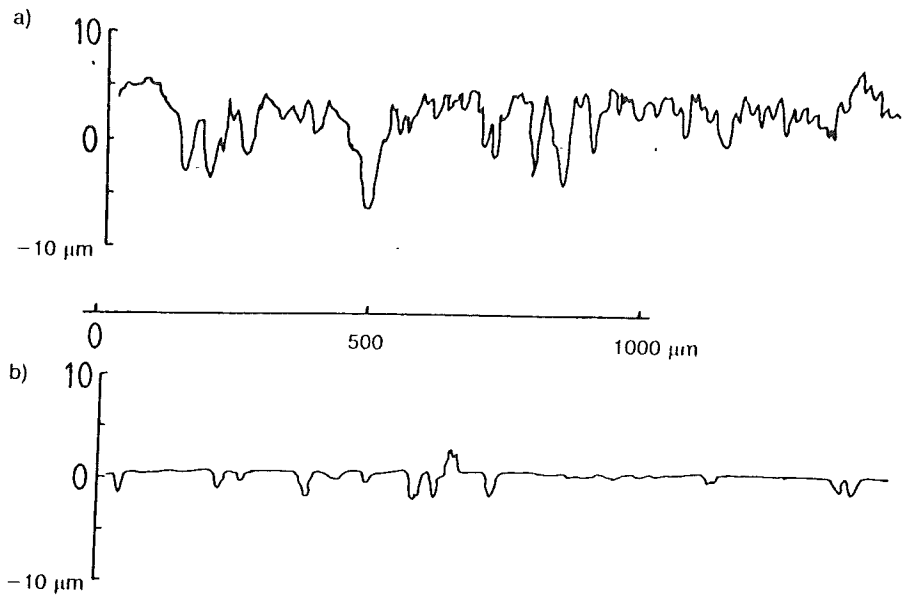
Hierin is D_0 een pre-exponentiële factor (m^2/s), R de gasconstante ($J/mol \cdot K$) T de temperatuur (K) en Q de activeringsenergie (J/mol). De pre-exponentiële factor D_0 wordt bepaald door de kristalstructuur, de activeringsentropie en de vibratiefrequentie van de atomen [4].

Diffusie van atomen door een vaste stof kan via verschillende mechanismen plaatsvinden. Wanneer diffusie plaatsvindt door het kristalrooster, dan spreekt men van bulk- of volumediffusie. Afhankelijk van het rooster en de wijze waarop de deeltjes diffunderen, is bulkdiffusie nog te onderscheiden in substitutionele en interstitiële diffusie.

Diffusie van atomen is echter ook mogelijk langs korrelgrenzen, langs grensvlakken of over vrije oppervlakken. De activeringsenergie voor deze mechanismen is kleiner dan voor bulkdiffusie, waardoor ze al bij lagere temperaturen optreden. Hieruit volgt dan ook, dat:

$$D_{opp} > D_{kor} > D_{bulk} \quad (5)$$

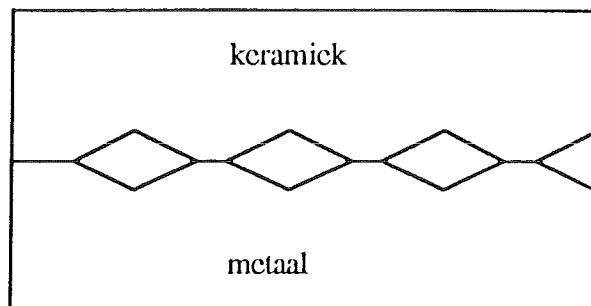
De activeringsenergie van een diffusiemechanisme hangt echter ook af van het bindingstype van het materiaal waarin diffusie plaatsvindt. In metalen worden de positieve metaalionen bijgehouden door vrij bewegende valentie-elektronen. Deze zogenaamde metaalbinding laat een grote bewegingsvrijheid van de metaalatonen toe. In keramische materialen treedt vaak een ionogene of covalente binding op. Wanneer een elektron van het ene atoom naar het andere wordt overgedragen, ontstaan twee ionen die elkaar aantrekken: de ionbinding. Wanneer twee atomen een elektron delen ontstaat een gemeenschappelijk elektronenpaar: de covalente binding. In beide gevallen is de beweeglijkheid van de valentie-elektronen sterkt beperkt tot de plaats van de binding en dit beperkt ook de bewegingsvrijheid van de ionen of atomen waaruit de keramiek is opgebouwd.



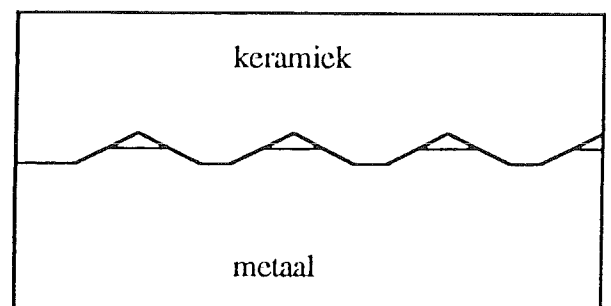
Figuur 3: Twee ruwheidsprofielen bij Al_2O_3 [1]:

a) na sinteren;

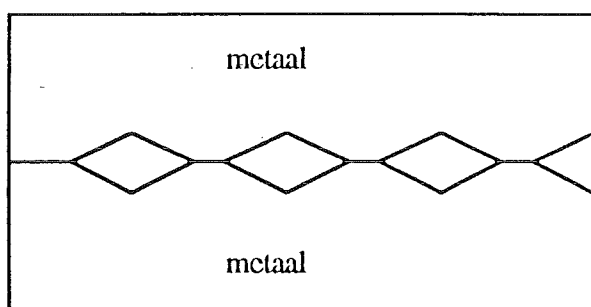
b) na sinteren en polijsten.



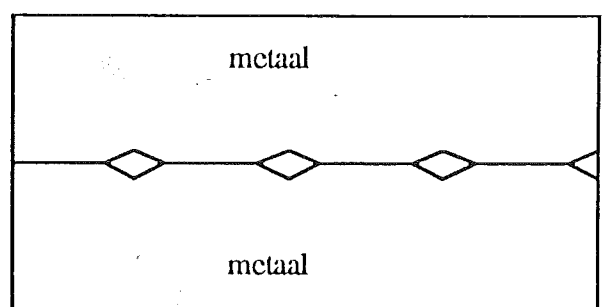
a)



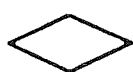
b)



c)



d)



= holte aan grensvlak veroorzaakt door oppervlakteruwheid

Figuur 4: Vervorming aan [5]:

a, b) metaal-metaalgrensvlak: beide metalen vervormen;

c, d) metaal-keramiekgrensvlak: alleen metaal vervormt, keramiek blijft hard en onvervormbaar.

2.3 Vervormingsmechanismen aan het grensvlak

2.3.1 Inleiding

Bij het diffusiëren worden twee materialen op elkaar geplaatst. Er wordt hierbij een nog onvolledig grensvlak gevormd, omdat beide oppervlakken een zekere mate van oppervlakteruwheid hebben, zie bijvoorbeeld figuur 2. Deze ruwheid hangt af van de voorbereidingen die men heeft getroffen. Figuur 3 laat bijvoorbeeld twee ruwheidsprofielen zien voor Al_2O_3 -oppervlakken na sinteren (3a) en na sinteren en polijsten (3b) [1]. Tijdens het verbindingsproces ontstaat een goed contact aan het grensvlak door een aantal vervormingsmechanismen. Deze zijn mogelijk door de hoge temperatuur en de (relatief kleine) mechanisch aangebrachte druk tijdens de houdperiode. De vervormingen die hierbij optreden veroorzaken een nogal gecompliceerd grensvlak van beide te verbinden materialen dat echter tussen twee uitersten moet liggen.

Wanneer één van beide materialen stijf en onvervormbaar is, dan zal de vervorming volledig plaatsvinden in het zachtere materiaal, zoals in figuren 4a en 4b is zien [5]. Dit treedt bijvoorbeeld op wanneer een keramiek met hoog smeltpunt en hoge stijfheid verbonden wordt aan een laagsmeltend metaal.

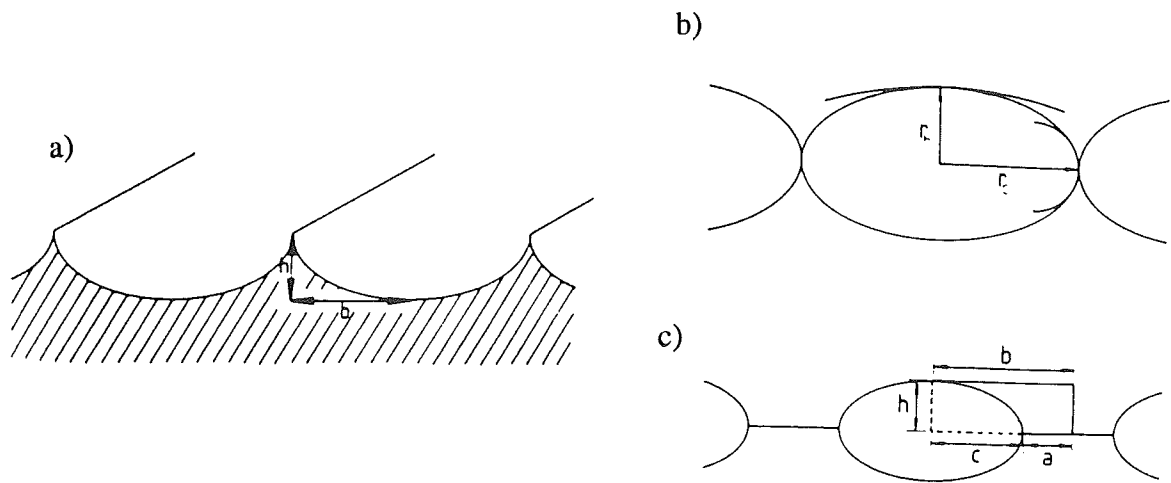
Wanneer beide materialen echter vervormen, zoals bij het diffusiëren van twee metalen, dan komt het grensvlak min of meer in het midden te liggen, zoals uit figuren 4c en 4d blijkt.

Op het diffusiëren van twee metalen wordt nu nader ingegaan. Niet alleen is dit proces al veel beter begrepen, maar het vormt ook vaak een basis voor het begrip van de verschijnselen die optreden bij keramiek-metaalverbindingen. Een van de meest recente modellen op dit gebied is dat van Hill en Wallach [6].

2.3.2 Metaal-metaal diffusiëlasverbindingen

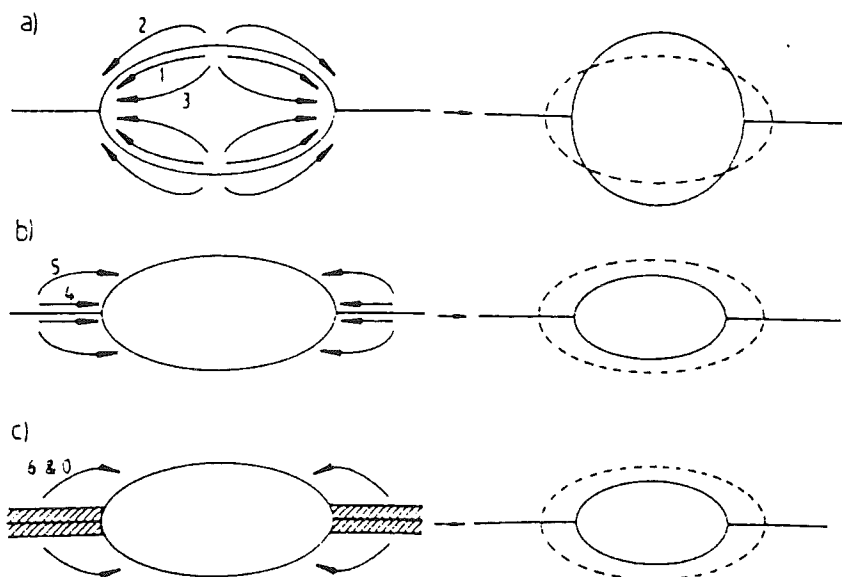
Hill en Wallach gaan uit van geschuurde metaaloppervlakken (figuur 5a) die met de toppen van de oppervlakteruwheid op elkaar worden gezet (figuur 5b), waardoor lange parallelle ellipsvormige holtes ontstaan.

Tijdens de eerste fase, wanneer op de diffusiëlastemperatuur de mechanische druk wordt aangebracht, zal er direct (lokaal) plastische deformatie optreden. Dit deformatieproces gaat door, totdat het contactoppervlak zo groot is, dat de lokale spanning gelijk is geworden aan de vloeispanning van het metaal bij de diffusiëlastemperatuur (figuur 5c). Na dit tijdsafhankelijk veronderstelde proces worden tijdens de tweede fase enkele tijdsafhankelijke mechanismen actief, die de holtes aan het grensvlak doen sluiten en daardoor het effectief contact tussen beide materialen vergroten. In figuur 6 zijn deze



Figuur 5: Model van Hill en Wallach [6].

- a) Modeloppervlak: lange parallelle ruwheidstoppen veroorzaakt door schuren.
- b) Aanvang diffusielasproces met oorspronkelijke grootte van de modelmatige ellips. De stralen r_h en r_c geven de minimale en maximale oppervlaktekromming aan.
- c) Tijdens het diffusielasproces neemt de grootte van de holtes af en het werkelijk verbonden oppervlak toe.



Figuur 6: Diffusieprocessen tijdens het diffusiellassen [6].

- a) Materiaaltransport van oppervlak van de holte naar het grensvlak tussen beide materialen (de nek).
- b) Materiaaltransport van het grensvlak naar de nek op het oppervlak van de holte.
- c) Plastische deformatie van de ruwheidstoppen door vloeï of kruip.

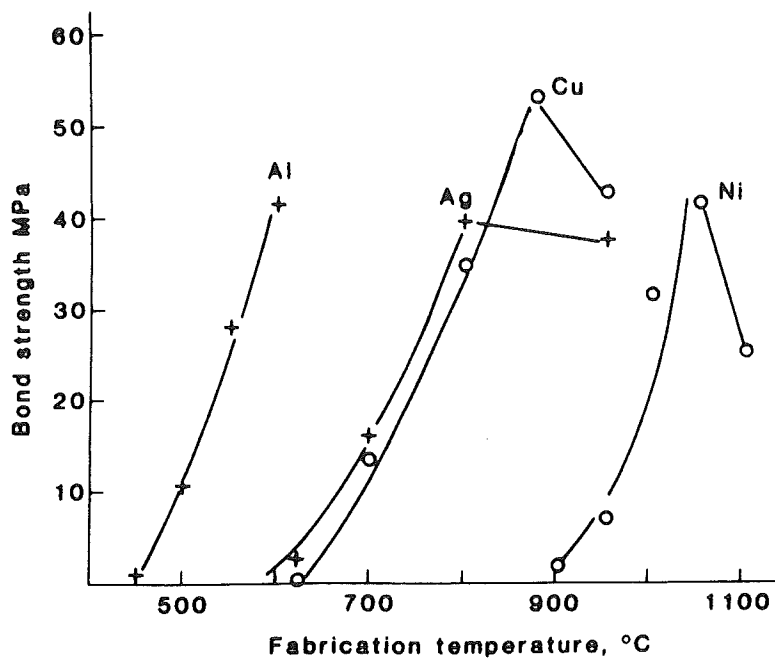
mechanismen, gerangschikt in drie groepen, te zien met daarbij het effect dat zij hebben op de grootte en vorm van de holte.

- a) Materiaaltransport van het oppervlak van de holte naar het grensvlak tussen beide materialen (de nek), door oppervlaktediffusie, bulkdifusie en via de dampfase. (figuur 6a). De drijvende kracht is het verschil in oppervlaktekromming langs het oppervlak van de holte of in de nek. Aangezien slechts materiaal van de buitenzijde van de holte naar de nek wordt getransporteerd, zal dit mechanisme wel bijdragen tot een beter contact tussen de materialen, maar niet tot een afname van de grootte van de holte.
- b) Materiaaltransport van het grensvlak naar de groeiende nek op het oppervlak van de holte, door diffusie langs het grensvlak of door bulkdifusie door de verbonden materialen (figuur 6b). De drijvende kracht is de gradiënt van de chemische potentiaal langs het grensvlak. Deze wordt veroorzaakt door de aandrukkracht en oppervlakte-energie effecten. De grootte van de holte neemt af.
- c) Plastische deformatie van de toppen van de oppervlakteruwheid door vloeï of kruip (figuur 6c). De drijvende kracht is nu de uitwendig aangebrachte druk op beide te verbinden delen. De grootte van de holte neemt ook in dit geval af.

Welk mechanisme de grootste bijdrage zal leveren aan het bindingsproces, hangt af van de bindingstemperatuur, de mechanisch aangebrachte druk, het materiaal en de oppervlakte-ruwheid.

Volgens Hill en Wallach en eerder ook Derby [1] wordt het complete bindingsproces nu beschreven door de bijdrage van de drie mechanismen te sommeren, waarbij onderlinge interacties worden verwaarloosd. Andere publicaties laten echter zien, dat deze aanname niet altijd juist is en dat er wel degelijk interactie bestaat. Uit de vorm van de holte in de buurt van de nek, het contactpunt tussen beide materialen bij de holte, is op te maken welke mechanismen actief zijn en op welke wijze [7].

Om bij het diffusiëren van twee metalen een verbinding te krijgen, moeten twee stappen optreden: het verkrijgen van een goed contact op het grensvlak en een adhesieproces. Voor metaal-metaal verbindingen is het verkrijgen van een optimaal grensvlak (zonder porositeit) de snelheidsbepalende stap, want het adhesieproces verloopt zeer snel. Dit betekent dat er een relatie bestaat tussen het effectief verbonden oppervlak en de sterkte [1].



Figuur 7: Het effect van de verbindingstemperatuur op de sterkte van Al_2O_3 -proefstukken verbonden met Al-, Ag-, Cu- of Ni-tussenlagen. De verbindingsdruk en -tijd waren 50 MPa en 30 minuten [8].

2.3.3 Metaal-keramiek diffusielasverbindingen

Metaal-keramiek verbindingen treden op bij het direkt verbinden van keramiek aan metaal en bij het verbinden van keramiek aan metaal, of keramiek aan keramiek met een metallische tussenlaag.

Voor het modelleren van metaal/keramiek verbindingen gaat Derby [1] opnieuw uit van de drie mechanismen zoals die optreden bij het metaal-metaal verbinden (zie figuur 6). De situatie aan het grensvlak is nu anders, omdat nu alleen vervorming plaatsvindt in het metaal aan het grensvlak, zoals in figuren 4a en 4b is te zien.

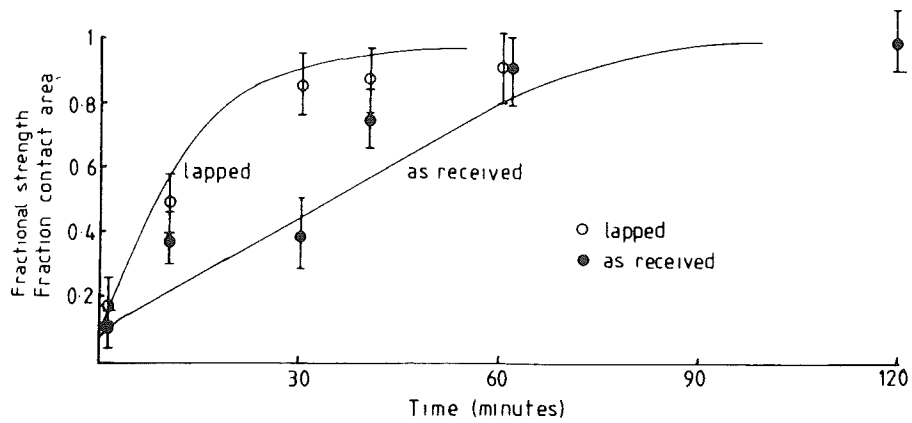
Er zijn echter nog meer verschillen.

Bij het diffusiellassen van metalen blijkt het vormen van een goed contact door het verdwijnen van holtes op het grensvlak de snelheidsbepalende stap te zijn, zoals hierboven ter sprake is gekomen.

Bij het verbinden van metaal aan keramiek, is onduidelijk wat precies de snelheidsbepalende stap is. De snelheid waarmee de holtes verdwijnen, is zeker belangrijk, maar niet meer bepalend, want binding treedt pas op boven een bepaalde kritische temperatuur, zoals bijvoorbeeld bij de volgende systemen (figuur 7): Al-Al₂O₃: 450 °C, Ag-Al₂O₃: 600 °C, Cu-Al₂O₃: 700 °C, Ni-Al₂O₃: 900 °C [8] en Pd-ZrO₂: 1100 °C [9]. Beneden deze temperatuur is wel een afdruk van de keramiek op het metaal te herkennen. Het adhesieproces tussen metaal en keramiek is belangrijk, maar helaas nog niet helemaal begrepen [1].

Zoals hierboven reeds vermeld is, spelen drie mechanismen een belangrijke rol bij het vervormingsproces aan het grensvlak van metaal-keramiek verbindingen. Er kunnen zich bij deze verbindingen echter enige complicaties voordoen, doordat de thermodynamica en de chemie aan het grensvlak ingewikkelder zijn dan bij metaal-metaal verbindingen. Enkele mogelijke effecten zijn:

- Het grensvlak is niet stabiel (zie ook paragraaf 2.4), waardoor het z'n oorspronkelijk vlakke vorm verliest.
- Het Kirkendal effect kan optreden [1]. Dit wordt veroorzaakt doordat materietransport van materiaal 1 naar materiaal 2 over het grensvlak sneller is dan transport van materiaal 2 naar materiaal 1. Het grensvlak beweegt zich nu vanaf de oorspronkelijke plaats in de richting van het snelst diffunderende materiaal (materiaal 1) aangezien de totale hoeveelheid materiaal behouden blijft. De holtes blijven echter op hun plaats en worden dus geïsoleerd van het grensvlak en komen in de bulk van de korrels te liggen. Zoals in paragraaf 2.2 is besproken neemt de diffusiesnelheid nu af, daar deze bepaald wordt door bulkdifusie in plaats van korrelgrensdifusie.
- In de uitvoerig onderzochte combinatie Nb-Al₂O₃ [1] valt bij hoge temperatuur het Al₂O₃ uiteen en lossen zowel Al als O op in het Nb. Tijdens het afkoelen nemen de



Figuur 8: Voorspellingen van diffusielasverbindingen met Al-Al₂O₃. De lijnen geven het voorspelde werkelijk verbonden oppervlak als functie van de tijd op 600 °C en 50 MPa druk voor de twee oppervlakken van figuur 3. De experimentele punten tonen de sterkte van de verbinding als een fractie van de maximum sterkte verkregen na diffusilassen gedurende enkele uren op de lastemperatuur [10].

oplosbaarheden van zowel Al als O af in het Nb, waardoor het Nb oververzadigd raakt. Er vindt precipitatie van Al_2O_3 plaats langs de korrelgrenzen van Nb, maar ook in de holtes aan het grensvlak, zodat dit als een extra bijdrage van het massatransport van Al_2O_3 kan worden beschouwd, die niet in een van de mechanismen van Derby is meegenomen.

Het is duidelijk dat het modelleren van het diffusiëren van keramiek aan metaal een intrinsiek zeer complex probleem is. Er zijn hier slechts enkele mogelijke effecten aangegeven die in het model van Derby niet zijn meegenomen.

Voor een eenvoudig systeem als Al- Al_2O_3 is echter een simpel model toepasbaar dat bemoedigende resultaten oplevert, zoals in figuur 8 is te zien [10].

Het hierboven gepresenteerde model van Derby is slechts een onderdeel van het totale bindingsproces. Minstens twee belangrijke onderdelen zijn niet in Derby's beschouwing opgenomen.

Allereerst kunnen tijdens het diffusieproces reactieproducten gevormd worden. In de volgende paragraaf zal dieper worden ingegaan op de vorming van reactieproducten aan de hand van de thermodynamica. Het tweede probleem ontstaat tijdens het afkoelen. De op hoge temperatuur verbonden materialen hebben vaak een ander krimpgedrag, waardoor aan het grensvlak spanningen ontstaan, die zo hoog kunnen oplopen, dat breuk optreedt. In paragraaf 2.5 zal de rol van de tussenlaag hierbij worden besproken.

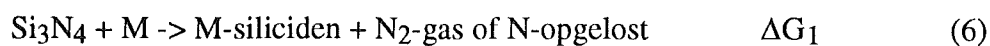
2.4 Ontstaan van reactieproducten

2.4.1 Thermodynamica

In de vorige paragraaf is de vorming van een grensvlak bij een metaal-keramiekverbinding ter sprake gekomen. Diffusie, kruip en plastische vervorming spelen hierbij een grote rol.

De drijvende kracht voor de vorming van een grensvlak is in de inleiding gegeven als de adhesie-arbeid W_{ad} (formule 1). Indien W_{ad} positief is, wordt een grensvlak gevormd; de vrije enthalpie G neemt af. Deze kan nog verder afnemen als er chemische reacties optreden aan het grensvlak tussen de te verbinden materialen (zie ook figuur 2e). Dit betekent, dat de totale drijvende kracht voor de vorming van een verbinding gegeven wordt door de som van formule 1 en de mogelijk chemische reacties.

De verschillende reactieproducten die kunnen ontstaan bij het verbinden van Si_3N_4 aan een metaal kunnen worden onderverdeeld in:



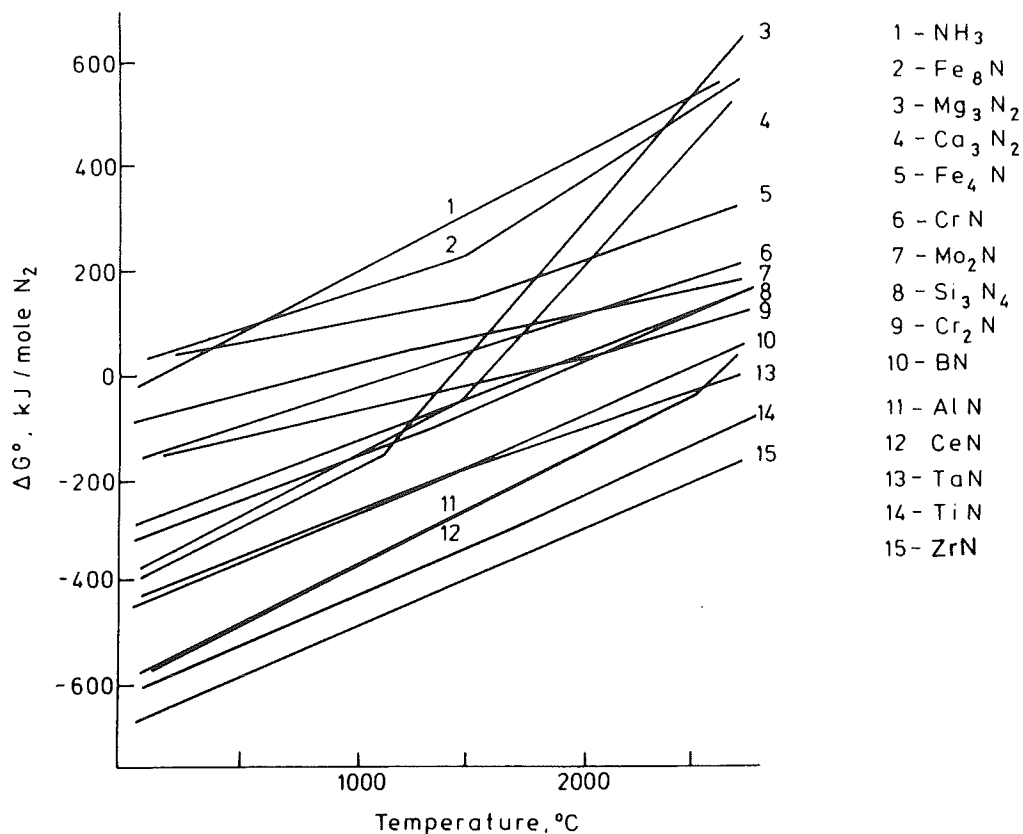
Het is mogelijk het ontstaan van reactieproducten te voorspellen aan de hand van een thermodynamische beschouwing. Dit is in de literatuur gedaan voor een eenvoudig systeem: zuiver Si_3N_4 in contact met een zuiver metaal.

Okamoto [11] onderscheidde hierbij bovenstaande drie reacties.

Voor de eerste reactie (6) heeft hij in figuur 9 de verandering van de vrije enthalpie ΔG gegeven per halve mol Si_3N_4 als functie van de temperatuur. Wanneer de temperatuur boven een bepaalde minimum waarde komt te liggen ($\Delta G_1 \leq 0$), treedt deze reactie op en wordt een intermetallische siliciumverbinding gevormd. De vrije stikstof die bij deze reactie wordt gevormd, diffundeert in het metaal uit de omgeving van de verbinding weg (als N) wanneer het metaal een voldoende grote oplosbaarheid heeft voor stikstof, of blijft gevangen in holtes aan het grensvlak als N_2 . In tabel 1 is de oplosbaarheid van stikstof in een aantal metalen gegeven bij 1200 K [12-15].

De vrije enthalpieverandering voor de vorming van nitriden (7) per mol N_2 -gas is gegeven in het Ellingham diagram van figuur 10 [16]. Er is te zien dat de meeste lijnen min of meer evenwijdig lopen aan lijn nummer acht, de vrije enthalpieverandering voor de vorming van Si_3N_4 uit Si en N_2 . Dit rechtvaardigt de opmerking van Okamoto dat de vrije enthalpie voor de vorming van metaalnitriden uit Si_3N_4 bijna onafhankelijk van de temperatuur is. Uit figuur 10 volgt dat de vorming van ZrN en TiN energetisch gunstiger is dan de vorming van Si_3N_4 , waardoor Si_3N_4 uiteenvalt wanneer het in contact wordt gebracht met Zr of Ti. Nb en V vertonen een overeenkomstig gedrag[11]. Andere metalen, zoals Fe en Cr, hebben een lagere vormingsenthalpie voor nitriden, net als Ni, Mo, Co en W en zullen in contact met Si_3N_4 dus geen nitriden vormen.

Schuster et al. [17] hebben een vergelijkbaar onderzoek gedaan aan de hand van ternaire fasesdiagrammen (Si-N-M) door naar de fasen te kijken die bij hoge temperatuur thermodynamisch stabiel zijn. Zij kwamen tot gelijklopende resultaten als Okamoto, maar ze gingen een stap verder. Op basis van de gegevens bij 1273K werd bekeken welke metalen pas bij hogere temperatuur reageerden met Si_3N_4 . Deze metalen kunnen dan in principe in aanmerking komen om verbonden te worden met Si_3N_4 voor hoge-temperatuur gebruik (boven 1000 °C). Het resultaat hiervan is in tabel 2 weergegeven. Het betreft in het algemeen metalen die geen nitriden vormen. Hoe de binding op het grensvlak metaal-keramiek in deze gevallen tot stand komt, is nog niet geheel duidelijk.



Figuur 10: De vrije enthalpie voor de vorming van nitriden per mol N_2 -gas als functie van de temperatuur [16].

Tabel 2: Si_3N_4 -metaal combinaties chemisch inert bij 1273 K in Ar [17].

Diffusiekoppel	Maximale temperatuur (K)	Reactie
$Si_3N_4 + W$	1398	vorming W_5Si_3, N_2
$Si_3N_4 + Re$	$1273 < T < 1473$	vorming $Re_{17}Si_9, N_2$
$Si_3N_4 + Fe$	1393	vorming $Fe(vo)^*, Fe_3Si, N_2$
$Si_3N_4 + Ru$	1483	vorming Ru_4Si_3, N_2
$Si_3N_4 + Co$	1423	vorming $Co(vo)^*, Co_2Si, N_2$
$Si_3N_4 + Ni$	1443	vorming $Ni(vo)^*, Ni_3Si, N_2$
$Si_3N_4 + Cu$	1358	smelt

* = vorming van een vaste oplossing van Si in het metaal

Tot nu toe zijn eenvoudige systemen beschouwd, waarbij van zuiver Si_3N_4 en metaal gebruik gemaakt is.

Het Si_3N_4 dat in de praktijk gebruikt wordt, is echter nooit volledig zuiver. De zuiverheid hangt sterk af van de produktiewijze. Zo worden vaak sinterhulpmiddelen als Y_2O_3 , CaO of MgO toegevoegd, die de neiging kunnen hebben zich tijdens het diffusielasproces te concentreren aan het metaal-keramiekgrensvlak [11].

Daarnaast bevat het metaal vaak verontreinigingen of betreft het een legering, waarin de elementen elkaar onderling beïnvloeden, waardoor vaak ander reactieproducten worden gevormd dan in geval van een zuiver metaal [9].

Ook de (gas)omgeving (vacuüm, Ar , N_2) waarin het verbindingsproces wordt uitgevoerd, speelt een belangrijke rol bij het diffusielassen. Niet alleen bevat deze soms een kleine hoeveelheid zuurstof, dat oxydatie aan het grensvlak kan veroorzaken [18], maar bij de metalen die geen nitriden vormen heeft de partiële stikstofdruk een grote invloed op de vorming en vormingssnelheid van reactieproducten. In paragraaf 2.7 zal hiervan een voorbeeld worden gegeven.

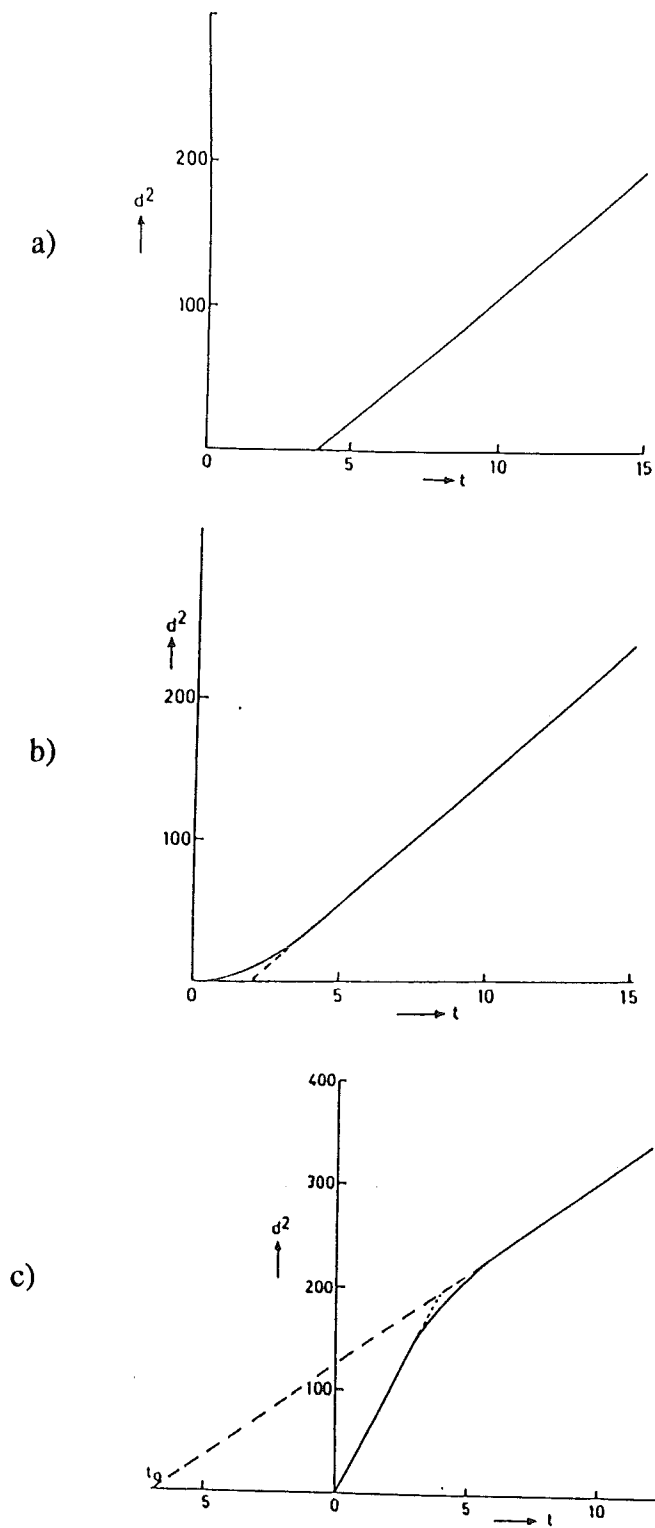
2.4.2 Morfologie: kinetiek van de vorming

Wanneer een diffusielasexperiment op hoge temperatuur wordt uitgevoerd, is het niet alleen belangrijk te weten of het ontstaan van reactieproducten mogelijk is (thermodynamica), maar vooral ook of dat werkelijk gebeurt (kinetiek). M. Backhaus-Ricoult heeft op dit gebied belangrijk werk gedaan [19]. De meeste modellen voor vastestofreacties gaan uit van diffusie-beheerste processen in (quasi)binair systemen. In zulke systemen kunnen transportprocessen in één dimensie bij constante temperatuur eenvoudig beschreven worden daar het systeem volledig door de thermodynamica is bepaald (fasediagram). Dit volgt direct uit de faseregels van Gibbs:

$$F = k - p. \tag{9}$$

Het aantal vrijheidsgraden (F) bij constante temperatuur en druk is het aantal onafhankelijke componenten (k) min het aantal gelijktijdig bestaande fasen (p). Wanneer deze regel wordt toegepast op een grensvlak ($p = 2$) van een gesloten binair systeem ($k = 2$), dan is het vasthouden van druk en temperatuur voldoende om dit systeem thermodynamisch vast te leggen ($F = 0$). Dit betekent dat diffusieprofielen en reactielaagdikten eenvoudig berekend kunnen worden. Een vlak grensvlak blijft vlak.

Voor de meeste metaal-keramieksystemen is het aantal componenten groter dan twee: bijvoorbeeld Si_3N_4 -M heeft 3 componenten. Wanneer in dit geval de faseregels van Gibbs wordt toegepast blijft één vrijheidsgraad over ($F = 1$). Het ternaire fasediagram geeft echter alleen aan welke reactieproducten kunnen ontstaan, maar niet hoe waarschijnlijk



Figuur 11: Afwijkingen van de parabolische groeiwet bij een diffusiekoppel bestaande uit meerdere fasen ten gevolge van [20]:
a) incubatietijd voordat diffusieproces begint;
b) reactie aanvankelijk snelheidsbepalend (d evenredig met t in plaats van $\sqrt{t}$);
c) korrelgrensdiffusie aan het begin van het diffusieproces.

het is dat bepaalde produkten zullen worden gevormd tijdens een diffusielasproces. Dit betekent dat de samenstelling van een grensvlak mede wordt bepaald door de diffusie- en reactiekinetiek. In dit soort gevallen kunnen niet-vlakke grensvlakken ontstaan [19]. In deze ternaire of hogere-orde systemen is de verdeling van reactieprodukten niet bekend. Een bandenstructuur, waarbij de fasen in lagen naast elkaar liggen evenwijdig aan het oorspronkelijk metaal-keramiekgrensvlak, is zeldzaam; de nieuwe fasen komen eerder voor als precipitaten, lamellen (lagen loodrecht op het metaal-keramiekgrensvlak) of andere structuren.

Het model van Backhaus-Ricoult zal hier niet besproken worden, maar één opmerkelijk resultaat zal wel gegeven worden: wanneer bij de groei van reactieprodukten bulkdiffusie de snelheidsbepalende stap is, zal ook bij multi-componentsystemen een parabolische groeiwet optreden.

Voor binaire systemen kan deze groeiwet, wanneer bulkdiffusie snelheidsbepalend is, als volgt worden geschreven [15]:

$$d^2 = 2k_p t \quad (10)$$

met d de dikte van de reactielaag (m), t de tijd (s) en k_p de parabolische snelheidsconstante (m^2/s).

De parabolische snelheidsconstante k_p kan geschreven worden als:

$$k_p = k_0 e^{-\frac{Q_{act}}{RT}}, \quad (11)$$

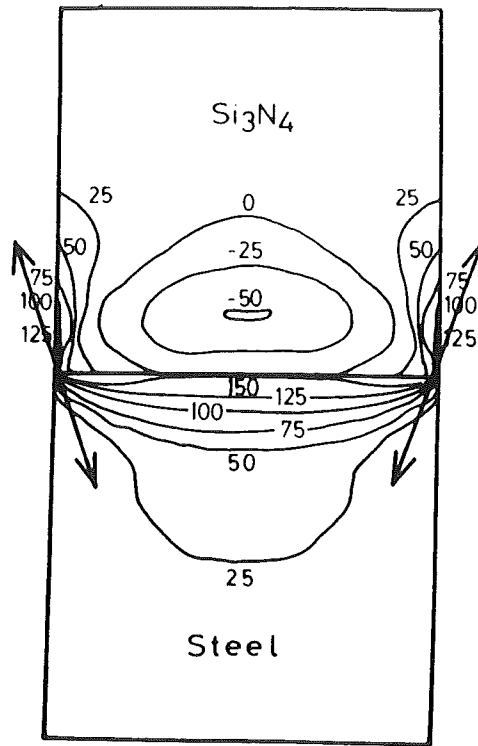
met k_0 een pre-exponentiële factor (m^2/s), Q_{act} de activeringsenergie (J/mol), R de gasconstante (J/mol·K) en T de absolute temperatuur (K).

Door $\ln(d^2/2t)$ uit te zetten tegen $1/T$ is het mogelijk uit de richtingscoëfficiënt van de lijn de activeringsenergie voor de vorming van de reactielaag te bepalen.

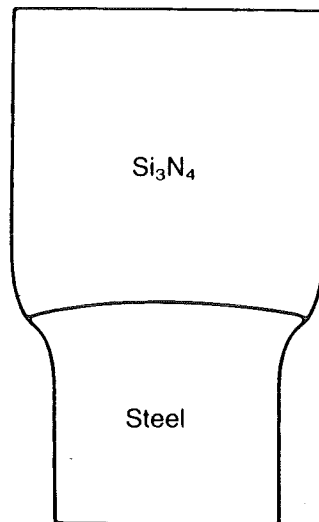
Afwijkingen treden op wanneer er een laag, bijvoorbeeld een oxydelaag, op het grensvlak aanwezig is, die als diffusiebarrière dienst doet. Er kan dan een incubatietijd zijn, voordat bulkdiffusie op gang komt (figuur 11a).

De reactie tussen de elementen kan aanvankelijk snelheidsbepalend zijn, waardoor er een lineair verband tussen laagdikte en tijd bestaat. Vanaf een bepaalde laagdikte wordt bulkdiffusie de traagste stap (figuur 11b). Echter, volgens Van Loo [20] bestaan er geen duidelijke voorbeelden van deze laaggroei, behalve bij poreuze reactielagen.

Bij veel diffusiekoppels is de laaggroei aanvankelijk sneller vanwege korrelgrensdiffusie ten gevolge van kleine korrels, terwijl later als korrelgroei is opgetreden (figuur 11c) bulk-diffusie snelheidsbepalend wordt.



Figuur 12: Inwendige spanningen in een Si_3N_4 -staalverbinding berekend via een eindige-elementen methode bij de aanname van volledig elastisch gedrag en temperatuurverschil van 975 K tussen verbindingstemperatuur en kamertemperatuur. De pijlen geven de maximale trekspanning aan in het Si_3N_4 . De getallen moeten met tien vermenigvuldigd worden om spanningen in megapascals te krijgen [21].



Figuur 13: Vervorming van een Si_3N_4 -staal-verbinding afgekoeld vanaf de verbindingstemperatuur van 1000 °C tot kamertemperatuur. De deformatie is vermenigvuldigd met een factor 25 [21].

2.5 Thermische spanningen

2.5.1 De afkoelfase

In de paragrafen 2.3 en 2.4 zijn aan de orde gekomen de mechanismen en processen die optreden tijdens de houdperiode op de diffusielastemperatuur. Een wezenlijk onderdeel van het verbindingsproces is de afkoelfase vanaf de lastemperatuur tot kamertemperatuur. Reeds in deze fase zal de verbinding mechanisch belast kunnen worden, doordat metaal en keramiek meestal een verschillend krimpgedrag vertonen.

Si_3N_4 bijvoorbeeld heeft een uitzettingscoëfficiënt α van ongeveer $3 \cdot 10^{-6} / \text{K}$, terwijl staal een α van $14 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ heeft. Dit betekent dat het staal tijdens het afkoelen veel meer krimpt dan het Si_3N_4 , zodat het Si_3N_4 aan het grensvlak met het staal onder druk komt te staan. De spanningsverdeling is echter nogal complex, zoals blijkt uit figuur 12 [21]. In deze figuur worden de inwendige spanningen getoond die berekend zijn via een eindige-elementen methode voor volledig elastisch verondersteld gedrag. Opmerkelijk in deze figuur is de trekspanning op de buitenzijde van het Si_3N_4 in de buurt van het grensvlak. Juist dit gebied is nu erg gevoelig voor scheurvorming en het is onder andere de taak van de tussenlagen deze spanning zo laag mogelijk te houden. Figuur 13 laat de vervorming zien voor deze situatie.

De spanningen (σ in N/m^2) op het grensvlak van de verbonden materialen worden door Ning et al. [22] ruwweg uitgedrukt door:

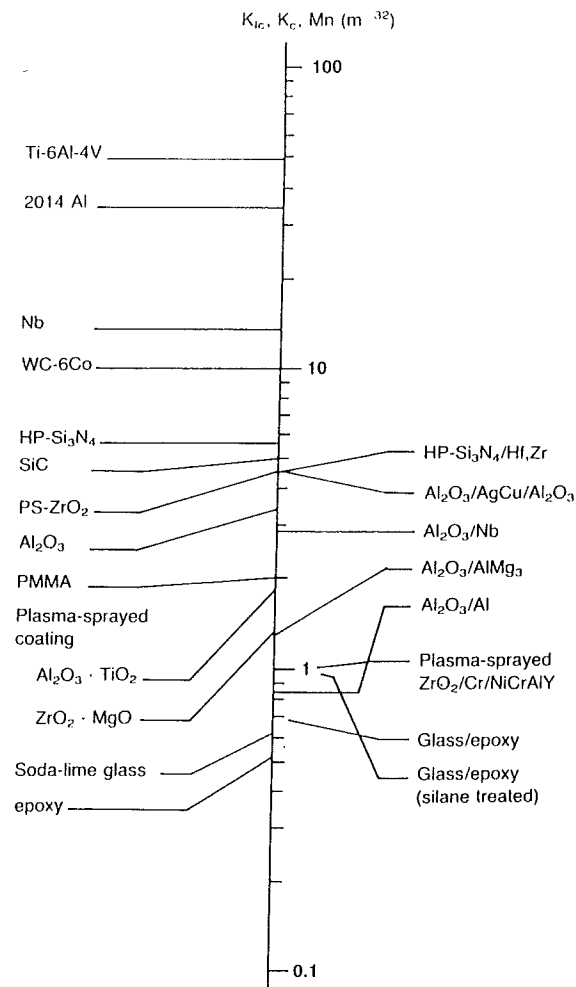
$$\sigma_i = -\sigma_j = \frac{E_i E_j}{E_i + E_j} (\alpha_i - \alpha_j) \Delta T, \quad (12)$$

met E de elasticiteitsmodulus (N/m^2), ΔT het temperatuurtraject waarover afgekoeld wordt (K) en i en j de beide verbonden materialen.

Volgens deze formule neemt de op het grensvlak door de materialen ondervonden spanning σ toe met $\Delta\alpha$ en ΔT . Wanneer deze formule gebruikt wordt bij bovenstaand voorbeeld met Si_3N_4 en staal dan volgt hieruit met $E(\text{reactiegebonden } \text{Si}_3\text{N}_4) = 176 \text{ GPa}$ en $E(\text{Fe}) = 211 \text{ GPa}$ [23] voor de spanning op het grensvlak $\sigma(\text{staal}) = -\sigma(\text{Si}_3\text{N}_4) = 1050 \text{ MPa}$.

Deze waarde heeft echter geen fysische betekenis, omdat reeds lang voordat dit spanningsniveau is bereikt plastische deformatie in het staal optreedt, dan wel scheurvorming ontstaat in het Si_3N_4 of aan het grensvlak van het Si_3N_4 met het staal.

Plastische deformatie in het metaal is mogelijk als de door krimpverschillen veroorzaakte spanning groter is dan de vloeispanning van het betreffende metaal. Echter, doordat bij dalende temperatuur de vloeispanning langzaam stijgt, betekent dit dat de uiteindelijke



Figuur 14: Spanningsintensiteitsfactoren K voor enkele technische materialen en materiaalcombinaties [21].

spanning aan het keramiek-metaal grensvlak van de orde van de vloeispanning van het gedeformeerde metaal zal zijn [24].

Scheurvorming zal in de volgende paragraaf besproken worden.

2.5.2 Breuk

Wanneer tijdens het afkoelen de spanningsopbouw aan het grensvlak onvoldoende beperkt wordt of wanneer tijdens beproeving of gebruik de spanning boven een bepaalde waarde komt, dan treedt breuk op. Dit kan optreden in de keramiek, in het metaal of in de grenslaag.

Een algehele breukmechanische beschouwing van het breukproces bij een metaal-keramiek-diffusielasverbinding zal hier niet gegeven worden. Daarvoor wordt verwezen naar de betreffende literatuur [25].

Eén aspect zal hier echter wel besproken worden aangezien hierbij het sterke verschil tussen twee materiaalklassen naar voren komt.

In de breukmechanica worden breukprocessen onder andere beschreven met behulp van de spanningsintensiteitsfactor K ($\text{Pa}\sqrt{\text{m}}$) [25]. Deze wordt gehanteerd in situaties, waarbij een scheur van een bepaalde grootte a (m) wordt belast met een aangelegde spanning σ (N/m^2). K wordt uitgedrukt door:

$$K = \sigma \sqrt{\pi a} \cdot F \quad (13)$$

met F een geometrische factor.

De scheur zal zich uitbreiden, wanneer de spanningsintensiteitsfactor K een bepaalde kritische waarde K_c heeft overschreden, dus als:

$$K \geq K_c \quad (14)$$

Bij een metaal-keramiekverbinding zal tijdens het afkoelen een bepaalde spanningstoestand opgebouwd worden in beide materialen ten gevolge van de verschillende krimpeigenschappen. De waarde van K_c is dan bepalend voor wat betreft de bijbehorende grootte van de kritische scheurlengte a_c . Wanneer nu de waarde van K_c van verschillende materialen wordt vergeleken, dan is uit figuur 14 [21] te zien dat keramische materialen een zeer lage K_c -waarde (maximaal $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) hebben in vergelijking met veel hogere waarden voor metalen en legeringen. Hieruit volgt het brosse karakter van keramiek. Wanneer keramiek toch toegepast moet worden dan is duidelijk dat het zoveel mogelijk defectvrij en met reproduceerbare (mechanische) eigenschappen gemaakt moet worden. Dit is tegenwoordig echter nog niet altijd mogelijk.

Tabel 3: Uitzettingscoëfficiëntsverschil, $\Delta\alpha$ tussen Si_3N_4 en metalen, metaalnitriden en metaalsiliciden, berekend met $\alpha_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3.2 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (kamertemperatuur tot 1200 K) [17].

Metaal	$\Delta\alpha \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$			
	M- Si_3N_4	$\text{M}_3\text{Si-Si}_3\text{N}_4$	$\text{M}_5\text{Si}_3(\text{N})\text{-Si}_3\text{N}_4$	Nitride- Si_3N_4
Ti	8,3	-	7,8	6,2
V	5,1 ^a	7,0	6,8	4,9
Cr	8,6	7,3	7,9	6,2
Mo	3,0	3,8	3,5	3,0
W	2,0	-	-	-
Re	3,5	-	-	-
Fe	8,5 ^a	7,8 ^b	-	-
Co	13,1	13,4 ^b	-	-
Ni	10,1 ^a	11,6 ^b	-	-

a = waarde bij kamertemperatuur.

b = waarde bij hoge temperatuur.

Tabel 4: Enkele eigenschappen van vaak als tussenlaag gebruikte metalen [23].

	smelpunt	dichtheid	uitzettings- coëfficiënt	sterkte	elasticiteits- modulus
	°C	10^6g/m^3	$\times 10^{-6}/\text{K}$	MPa	GPa
Ag	962	10,5	19,1	172	83
Al	660	2,7	23,5	55	71
Cu	1083	9,0	17,0	216	130
Fe	1535	7,9	12,1		211
Mo	2615	10,2	5,1	435	325
Nb	2467	8,6	7,2	240	105
Ni	1455	8,9	13,3	310	199
W	3387	19,3	4,5	550	411

De reactieproducten die in paragraaf 2.4 zijn besproken, hebben vaak een grote invloed op de mechanische eigenschappen van de verbinding. Op elke plaats waar verschillende materialen elkaar ontmoeten, kunnen volgens formule 12 weer verhoogde spanningsniveaus ontstaan tijdens afkoelen, testen en/of gebruik. Schuster laat in een artikel [17] zien dat het uitzettingscoëfficiëntverschil $\Delta\alpha$ (silicide-Si₃N₄) of $\Delta\alpha$ (nitride-Si₃N₄) van dezelfde orde van grootte is als $\Delta\alpha$ (M-Si₃N₄), tabel 3. Dit betekent, dat de sterkte van de Si₃N₄-M-verbinding niet erg temperatuurgevoelig is voor de vorming van deze reactieproducten. De brosheid van de binaire of ternaire fasen die zijn ontstaan, is echter groter dan die van de zuivere metalen. De inwendige spanningen die ontstaan door verschillend krimpgedrag kunnen nu niet opgevangen worden door plastische deformatie van de intermetallische fasen. De sterkte van verbindingen in systemen waarbij Si₃N₄ reageert met het metaal onder vorming van binaire of ternaire intermetallische fasen kan dus zeer beperkt zijn.

2.5.3 Toepassen van tussenlagen

In de literatuur wordt een aantal methoden gegeven, waarmee spanningen in metaal-keramiek-verbindingen beperkt kunnen worden.

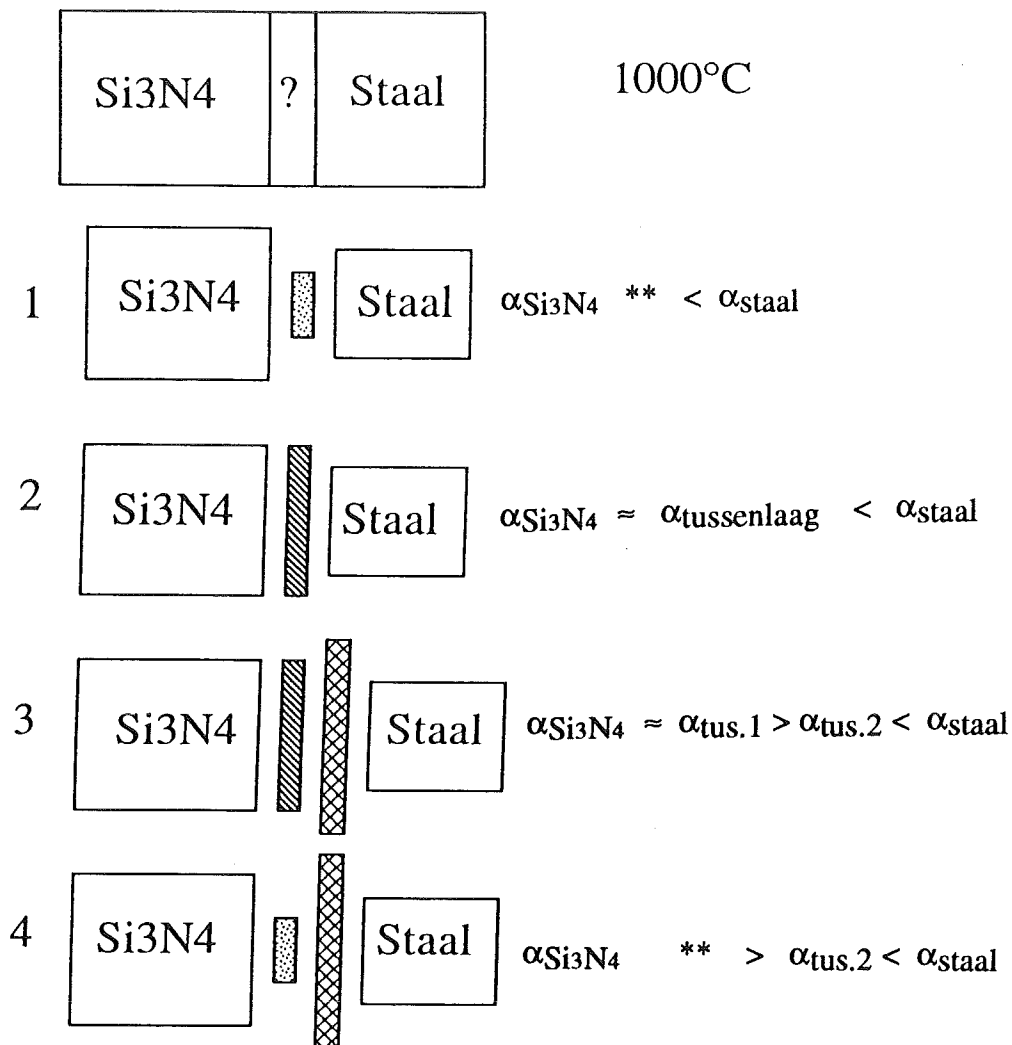
Wanneer materialen met een gelijke uitzettingscoëfficiënt α over het gehele afkoeltraject van las- tot kamertemperatuur worden gebruikt, worden afkoelspanningen voorkomen. Voor verbindingen met Si₃N₄ is dit niet mogelijk, daar er geen metalen zijn die een vergelijkbaar kleine uitzettingscoëfficiënt ($\alpha = 3 \cdot 10^{-6}/K$) hebben.

Enkele metalen met een uitzettingscoëfficiënt weinig groter dan die van Si₃N₄ zijn onder andere W, Mo, Re en V. Deze hebben een hoog smeltpunt en een hoge vloeigrens bij kamertemperatuur ("hard metals"), zoals in tabel 4 [23] is te zien. Vooral W en Mo zijn in dit verband gunstig, omdat de verschillen met Si₃N₄ klein zijn.

Een tweede groep metalen die toegepast kan worden, bezit weliswaar een grote uitzettingscoëfficiënt, maar de vloeigrens is zo laag, dat plastische deformatie optreedt tijdens het afkoelen, waardoor het spanningsniveau op het grensvlak beperkt wordt gehouden [24, 26]. Voorbeelden van deze "soft metals" zijn Al, Ag, Cu, Ni, Fe en Nb.

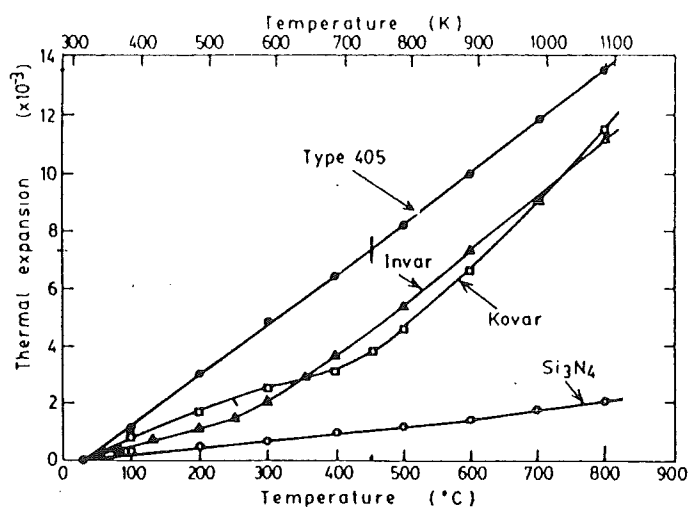
In de literatuur wordt ook het gebruik van gelamineerde tussenlagen gemeld, bestaande uit combinaties van bovenstaande twee groepen metalen. Figuur 15 laat schematisch de mogelijke tussenlaagconfiguraties zien voor het verbinden van Si₃N₄ aan staal.

Daarnaast bestaan er ook legeringen met een zeer kleine uitzettingscoëfficiënt, zoals invar (Fe-Ni 36 w/o) en kovar (Fe-Ni 29 w/o-Co 17 w/o). Invar heeft bij kamertemperatuur een α van $1,4 \cdot 10^{-6}/K$, maar boven de curietemperatuur stijgt α snel tot het gewogen gemiddelde van Fe en Ni [27]. Kovar vertoont een vergelijkbaar gedrag, zoals in figuur 16 is te zien. Beide legeringen hebben bovendien een lage vloeigrens over een groot temperatuurgebied, hetgeen mede de spanningsopbouw helpt te beperken. Deze



** = $\alpha_{\text{tussenlaag}}$ niet belangrijk

Figuur 15: Theoretische mogelijkheden om afkoelspanningen (1 t/m 4 bij 25 °C) met behulp van tussenlagen te beperken bij Si₃N₄-staalverbindingen.



Figuur 16: Thermische uitzetting van invar en kovar als functie van de temperatuur vergeleken met Si₃N₄ en een roestvast staal, type AISI 405 [27].

tussenlagen combineren de goede eigenschappen van de "hard metals" (de kleine α) en die van de "soft metals" (de lage vloeigrens) en zijn daarmee uitermate geschikt om met Si_3N_4 verbonden te worden.

2.6 Keuze van de tussenlaag

Het verbinden van Si_3N_4 aan zichzelf zonder tussenlaag is mogelijk bij hoge temperaturen (1400 tot 1600 °C), waarbij de glasachtige korrelgrensfase die als sinterhulpmiddel tijdens de productie is toegevoegd, voor binding op het grensvlak zorgt [28]. Om echter ook bij lagere temperaturen in relatief korte tijd en bij relatief lage mechanische druk een voldoende sterke verbinding te maken, wordt meestal van metallische tussenlagen gebruik gemaakt.

In paragrafen 2.3 tot en met 2.5 zijn verschillende processen en mechanismen besproken die optreden tijdens het uitvoeren van diffusielasexperimenten van keramiek aan metaal. Op basis daarvan kunnen de volgende eisen worden gesteld aan een tussenlaag [29]:

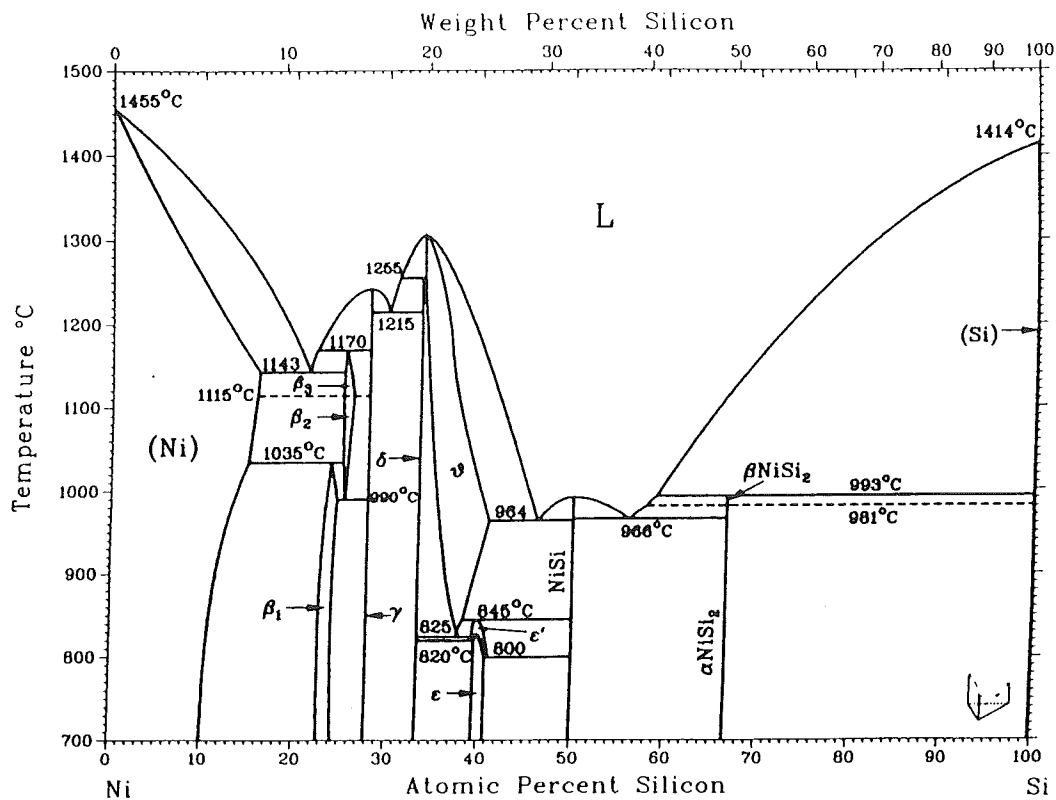
- 1) lage vloeispanning; de tussenlaag kan zich gemakkelijk aanpassen aan de oppervlakteruwheid van de keramiek;
- 2) geen vorming van brosse reactieproducten en goede hechting op metaal-keramiek grensvlak;
- 3) uitzettingscoëfficiënt en elasticiteitsmodulus moeten passen bij de keramiek om hoge spanningen tijdens afkoelen of gebruik te voorkomen;
- 4) voldoende hoog smeltpunt van tussenlaagmateriaal en eventuele reactieproducten.

Er is geen enkel metaal dat aan al deze eisen voldoet.

Een eerste selectie voor een zo goed mogelijk compromis is mogelijk met behulp van tabel 2, waarin de tussenlaagmetalen zijn vermeld die bij 1273 K in argon chemisch inert zijn ten opzichte van Si_3N_4 . Van deze metalen vallen de refractaire metalen af, aangezien deze een hoge vloeispanning hebben en bovendien gevoelig zijn voor oxydatie op hoge temperatuur. Cu is niet reactief en is gemakkelijk vervormbaar, maar door het lage smeltpunt is het niet geschikt voor hoge-temperatuur doeleinden.

Ni en Fe zijn goed toepasbaar, omdat er een vaste oplossing van Si in Ni of Fe ontstaat aan het grensvlak tijdens verbindingsexperimenten en beide metalen een lage vloeigrens hebben.

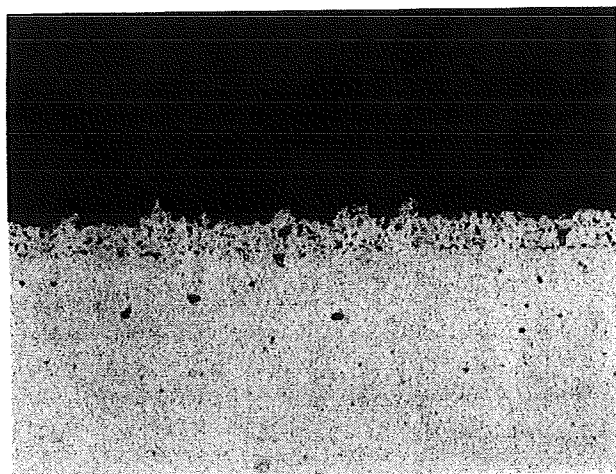
Legeringen met Ni en Fe, invar en kovar, lijken de beste kandidaten als tussenlaagmateriaal, omdat ze een kleine α bij lage temperaturen (tot 350 °C) combineren met een goede vervormbaarheid over het hele temperatuurgebied. Desondanks is in het hier beschreven onderzoek gekozen voor Ni als tussenlaag. Het is namelijk eenvoudiger de



Figuur 17: Het Ni-Si-fasediagram [13].

Tabel 5: Vormingsenthalpie ΔH_0 (kJ/mol atoom) bij 298 K van Ni-siliciden.

silicide	Miedema [31]	Barin [32]	Murarka [33]	Elliot [34]
Ni ₅ Si	< -31			
Ni ₃ Si	-36		-35.1	-37.1
Ni ₅ Si ₂	-42			-43.0
Ni ₂ Si	-48		-49.3	-43.9
Ni ₃ Si ₂	-46			-44.8
NiSi	-45	-42.7	-42.8	-42.9
NiSi ₂	-31	-29.3	-29.1	-28.9



Figuur 18 Poreuze zone aan het grensvlak tussen Si₃N₄ en Ni in een verbinding tussen heet-geperst Si₃N₄ en roestvast staal met een Ni-tussenlaag. Vergroting 500 x [29].

invloed van de tussenlaagdikte op de vorming van reactieproducten te bestuderen met een zuiver metaal dan met een legering (faseregel van Gibbs, formule 9). Ni is dan te verkiezen boven Fe, omdat met behulp van Ni als tussenlaag betere resultaten zijn behaald dan met Fe, zoals bijvoorbeeld blijkt uit het proefschrift van Stoop [29].

2.7 Het diffusiëren van Si₃N₄ aan Ni

Si₃N₄ is een keramisch materiaal, dat de hexagonale structuur bezit. Het is opgebouwd uit SiN₄-tetraëders, waarbij de covalent gebonden stikstofatomen de hoekpunten vormen. De tetraëders zijn op deze hoekpunten met elkaar verbonden, waarbij elk N-atoom steeds een onderdeel is van in totaal drie tetraëders. Si₃N₄ komt in twee modificaties (α en β) voor afhankelijk van de stapeling van de tetraëders [30].

Wanneer Si₃N₄ in contact wordt gebracht met Ni, treedt de volgende ontledingsreactie op:



waarbij zowel Si als N oplossen in Ni. Beide elementen diffunderen van het Ni-Si₃N₄-grensvlak weg volgens de wetten van Fick (formules 2 en 3).

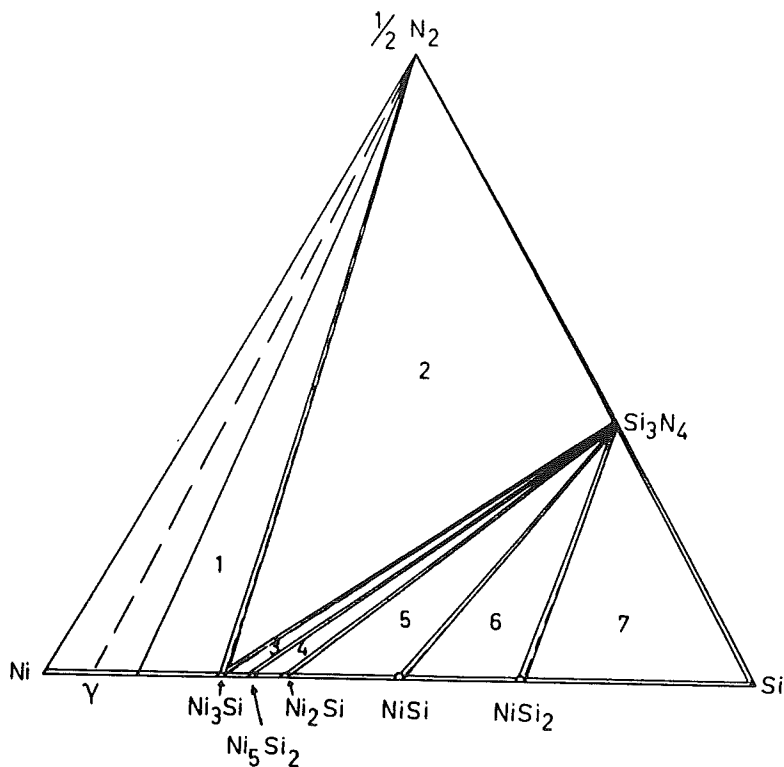
De maximale oplosbaarheid van Si in Ni is 15,8 % bij 1143 °C, zoals blijkt uit het Ni-Si-fasediagram (figuur 17) [13]. Bij een groter Si-gehalte ontstaat de intermetallische verbinding Ni₃Si, die verschillende modificaties (β₁, β₂ en β₃) kent. Daarnaast ontstaan bij hogere Si-concentraties andere siliciden. De vormingsenthalpieën van de siliciden zijn in tabel 5 weergegeven [31-34].

De N die bij bovenstaande reactie vrijkomt, lost slechts gedeeltelijk op in het Ni, omdat de oplosbaarheid van N in Ni zeer laag is: 0.01 w/o bij 600 °C [13]. Dit betekent dat de Ni-matrix oververzadigd raakt met opgelost N en er porositeit ontstaat als de opgeloste stikstof wordt omgezet in moleculair stikstof, volgens:

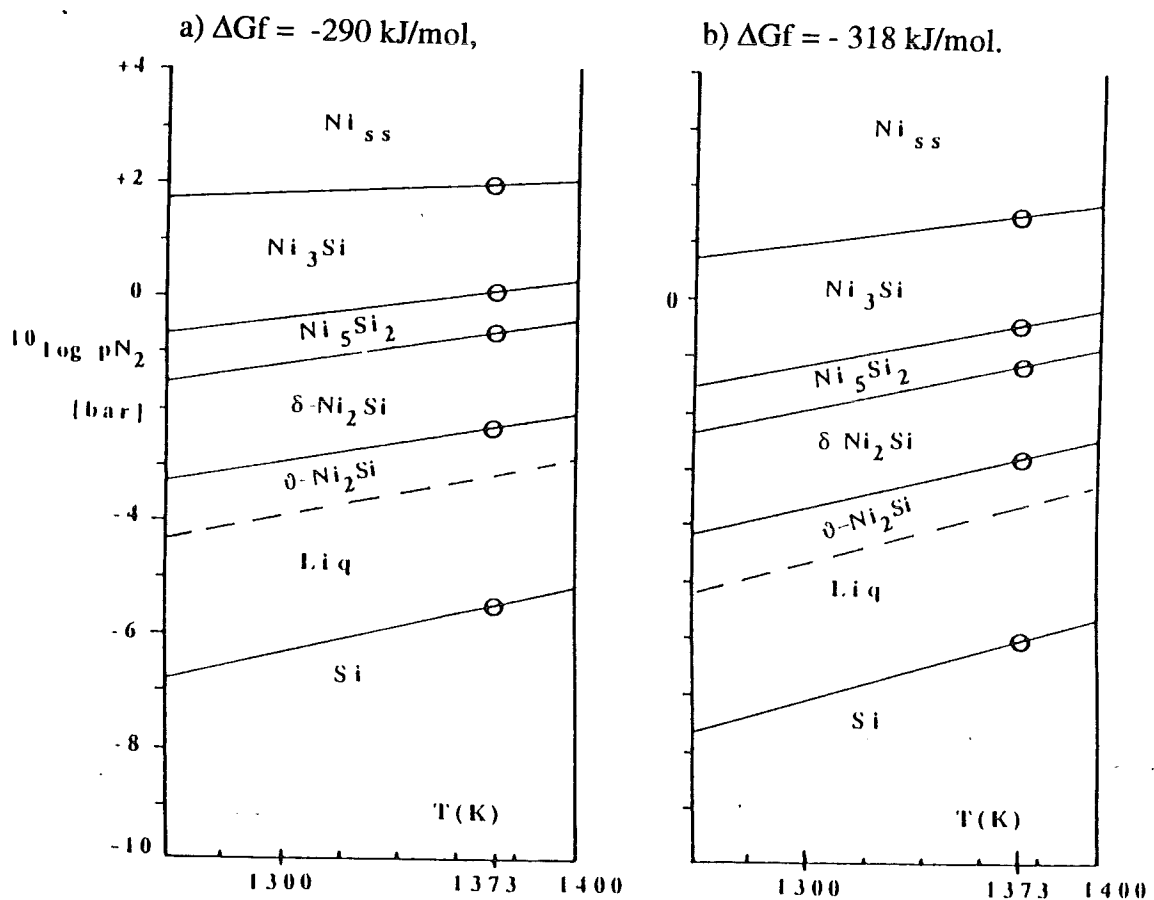


Een voorbeeld van zo'n poreuze structuur aan het grensvlak is in figuur 18 te zien.

Een isotherm gedeelte van het ternaire fasediagram van Si, Ni en N is in figuur 19 weergegeven bij 1237 K en 1 atmosfeer druk [35]. Er worden geen ternaire fasen gevonden, maar er bestaat een groot aantal gebieden, waarbij drie fasen met elkaar in evenwicht zijn (1 t/m 7). De stikstof is in dit diagram in moleculaire vorm (N₂) aanwezig, waardoor de evenwichten (en dus het ternaire diagram) ook afhangt van de partiële stikstofdruk.

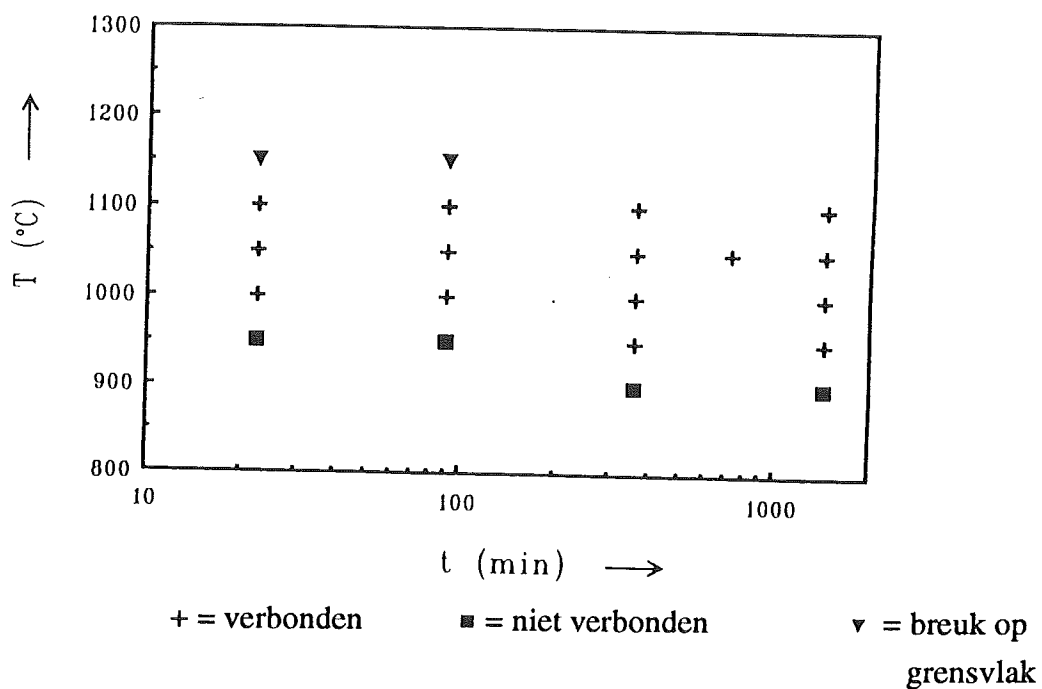


Figuur 19: Het ternaire fase-diagram Ni-Si-N bij 1237 K en een druk van 1 atm [35].
De getallen geven de verschillende drie-fasen-gebieden aan.

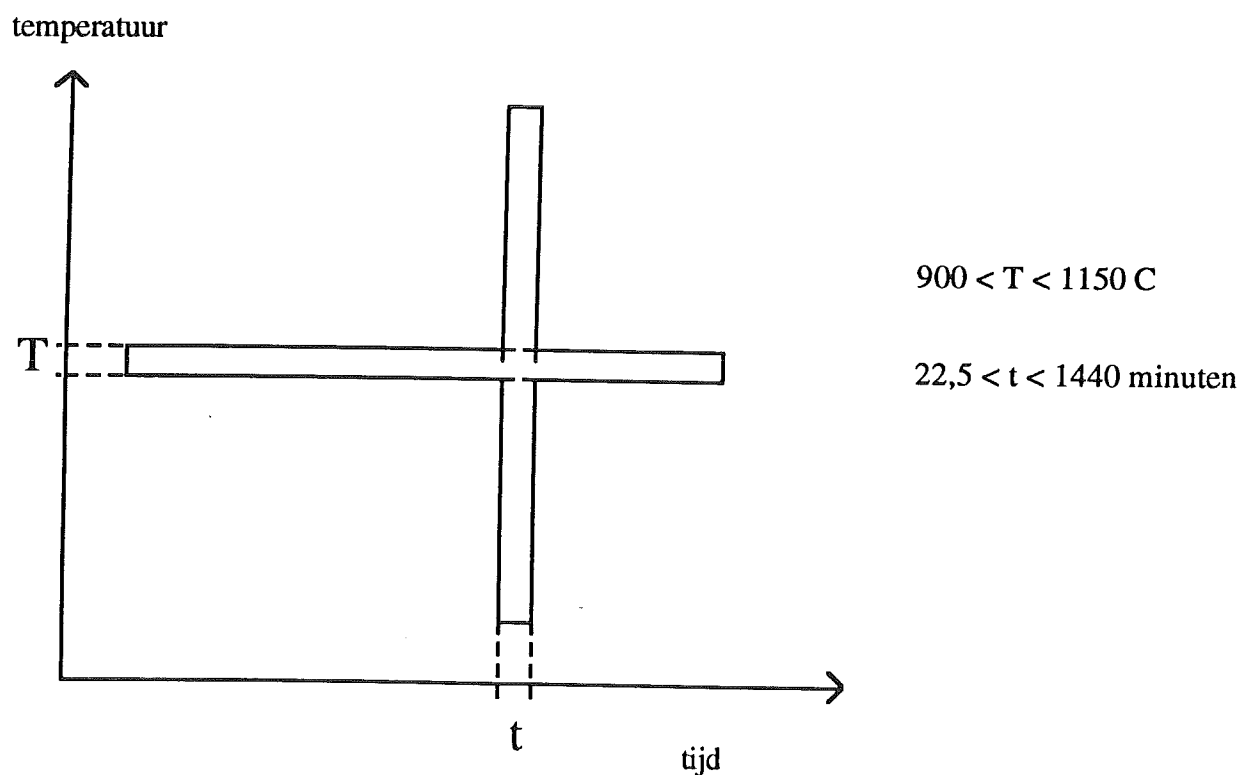


Figuur 20: Vaste fasen in evenwicht met vast Si_3N_4 in het Ni-Si-N systeem als functie van de temperatuur en de partiële stikstofdruk voor twee verschillende waarden van de vormingsenthalpie van Si_3N_4 [36].

Heikinheimo et al.[36] hebben deze invloed berekend en figuur 20a/b laat zien welke fasen met Si_3N_4 in evenwicht zijn als functie van de temperatuur en de partiële stikstofdruk. Figuren 20a en 20b verschillen alleen in de waarde die voor de vormingsenthalpie ΔG_f voor Si_3N_4 is gebruikt. Bij relatief hoge N_2 -druk is er blijkbaar ook een evenwicht tussen Si_3N_4 , Ni en $1/2\text{N}_2$, terwijl dit niet in het ternaire diagram (figuur 19) is aangegeven. Bij deze berekeningen is men uitgegaan van een reguliere oplossing van Si in Ni bij de maximale oplosbaarheid van Si in Ni, die afhangt van de temperatuur, zoals blijkt uit het Ni-Si-fasediagram (figuur 17).



Figuur 21: Resultaten van Stoop [29] bij verbindingsexperimenten met heet-geperst Si_3N_4 en roestvast staal met Ni als tussenlaag in een tijd-temperatuur-diagram.



Figuur 22: Schematische weergave van uitgevoerde experimenten in een tijd-temperatuurdiagram.

3 Meetmethode en meetopstelling

3.1 Meetmethode

Voor het vaststellen van de optimale lasomstandigheden bij het diffusielassen van Si_3N_4 aan zichzelf met Ni als tussenlaag is een aantal experimenten uitgevoerd. Optimale lasomstandigheden zijn die omstandigheden waarbij in een korte tijd, bij een lage temperatuur en druk een zo hoog en betrouwbaar mogelijke sterkte van de verbinding ontstaat en bovendien leiden tot een goede microstructuur van het materiaal in de omgeving van het Si_3N_4 -Ni-grensvlak. Daarbij dient de voorbereiding aan de te verbinden oppervlakken minimaal te zijn en de ovenomgeving zo eenvoudig mogelijk.

Uit deze globale omschrijving volgen de drie belangrijkste procesparameters tijd, temperatuur en mechanische druk. Om het aantal experimenten beperkt te houden, worden slechts tijd en temperatuur gevarieerd en wordt de mechanische druk constant gehouden. De waarde van de druk is gekozen op basis van de resultaten van Stoop [29]. Hij verbond Si_3N_4 aan roestvast staal (AISI 316) met onder andere Ni als tussenlaag bij een mechanische druk van 7 MPa. Om te kunnen vergelijken met de resultaten van zijn onderzoek, wordt dezelfde mechanische druk aangehouden.

In figuur 21 is bijvoorbeeld te zien bij welke temperatuur en tijd verbindingen ontstaan tussen Si_3N_4 , Ni en roestvast staal. Er is te zien dat over een groot temperatuur- en tijdgebied verbindingen kunnen worden gemaakt.

Om het aantal experimenten verder te beperken, maar toch een goede indruk te krijgen van de invloed van temperatuur en tijd, wordt een drietal proevenseries uitgevoerd, waarbij òf de diffusielastijd òf de diffusielastemperatuur constant wordt gehouden. Dit leidt tot een kruis in het temperatuur-tijd diagram, zoals in figuur 22 is te zien.

De eerste serie betreft proeven bij een constante diffusielastijd van 90 minuten en verschillende temperaturen van respectievelijk 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C en 1150 °C. De diffusielasverbindingen worden daarna mechanisch beproefd (paragraaf 3.2.3) en microscopisch onderzocht (paragrafen 3.2.4 en 3.2.5).

De tweede serie proeven wordt uitgevoerd bij de optimale temperatuur, bepaald in de eerste serie, gedurende verschillende tijden van respectievelijk 22,5 minuten, 90 minuten, 360 minuten en 1440 minuten. De lastijden nemen steeds met een factor vier toe. Volgens formule 10 neemt daardoor de corresponderende indringdiepte of reactielaagdikte steeds met een factor twee toe. Deze verbindingen worden ook mechanisch beproefd en microscopisch onderzocht om zo de optimale diffusielastijd te kunnen bepalen.

Tijdens beide proevenseries wordt dezelfde Ni-tussenlaagdikte van 250 μm gebruikt.

In de derde proevenserie wordt de invloed van deze tussenlaagdikte onderzocht bij de optimale lastemperatuur- en tijd. De gebruikte tussenlaagdicken zijn 5 μm , 30 μm , 120 μm , 250 μm en 750 μm .

Door de ontleding van Si_3N_4 tijdens het diffusiëren (paragraaf 2.7) zal Si vanaf beide Si_3N_4 -Ni-grensvlakken het Ni indiffunderen. Bij de zeer dunne tussenlagen zullen beide indringfronten van diffunderend Si elkaar tijdens het diffusiële proces ontmoeten, waarbij de Si-concentratie ter plaatse oploopt. Het is interessant om te weten of er nu wel reactieproducten ontstaan, omdat dit meer inzicht verschaft over de optredende mechanismen aan het Ni- Si_3N_4 -grensvlak. Bij de dikkere tussenlagen zullen de indringfronten elkaar pas bij langere tijden ontmoeten. Volgens formule 10 neemt de indringdiepte met de wortel van de tijd toe, zodat effecten die bij de zeer dunne tussenlagen relatief snel optreden bij de dikkere tussenlagen pas na langdurig diffusiëren of bij langdurig gebruik in de praktijk zullen optreden. Dit betekent dat het gedrag van zeer dunne tussenlagen waarschijnlijk model kan staan voor het lange-duur gedrag van dikkere.

Elke proef wordt driemaal uitgevoerd om een idee van de betrouwbaarheid van de verbindingen te krijgen.

3.2 Meetopstelling

3.2.1 Materialen

Voor dit onderzoek is gebruik gemaakt van heet-isostatisch geperst (HIP) Si_3N_4 . Het wordt geleverd in de vorm van 150 mm lange staven met een diameter van 10 mm.

Diffusiële experimenten zijn uitgevoerd met 5 mm hoge Si_3N_4 -schijfjes. Deze zijn met een diamantzaag uit de lange staaf gezaagd en vervolgens geschuurd en aan één zijde gepolijst met 1 μm diamantpasta. De gepolijste oppervlakken bezitten nu een maximale oppervlakteruwheid (R_a) van 0,04 μm . De Si_3N_4 -schijfjes zitten met dubbelzijdige plakband vastgeplakt op karton, waardoor de niet-gepolijste zijde eerst met behulp van aceton van lijmresten ontdaan moet worden. Vervolgens worden de schijfjes ultrasoon gereinigd in alcohol en isopropanol en met een föhn drooggeblazen.

Het Ni is in folies aangeleverd in dikten van respectievelijk 5 μm , 30 μm en 250 μm . Uit folies met een dikte van 5 μm en 30 μm zijn tussenlagen geknipt die iets groter zijn dan de Si_3N_4 -schijfjes ($\varnothing$ 10 mm).

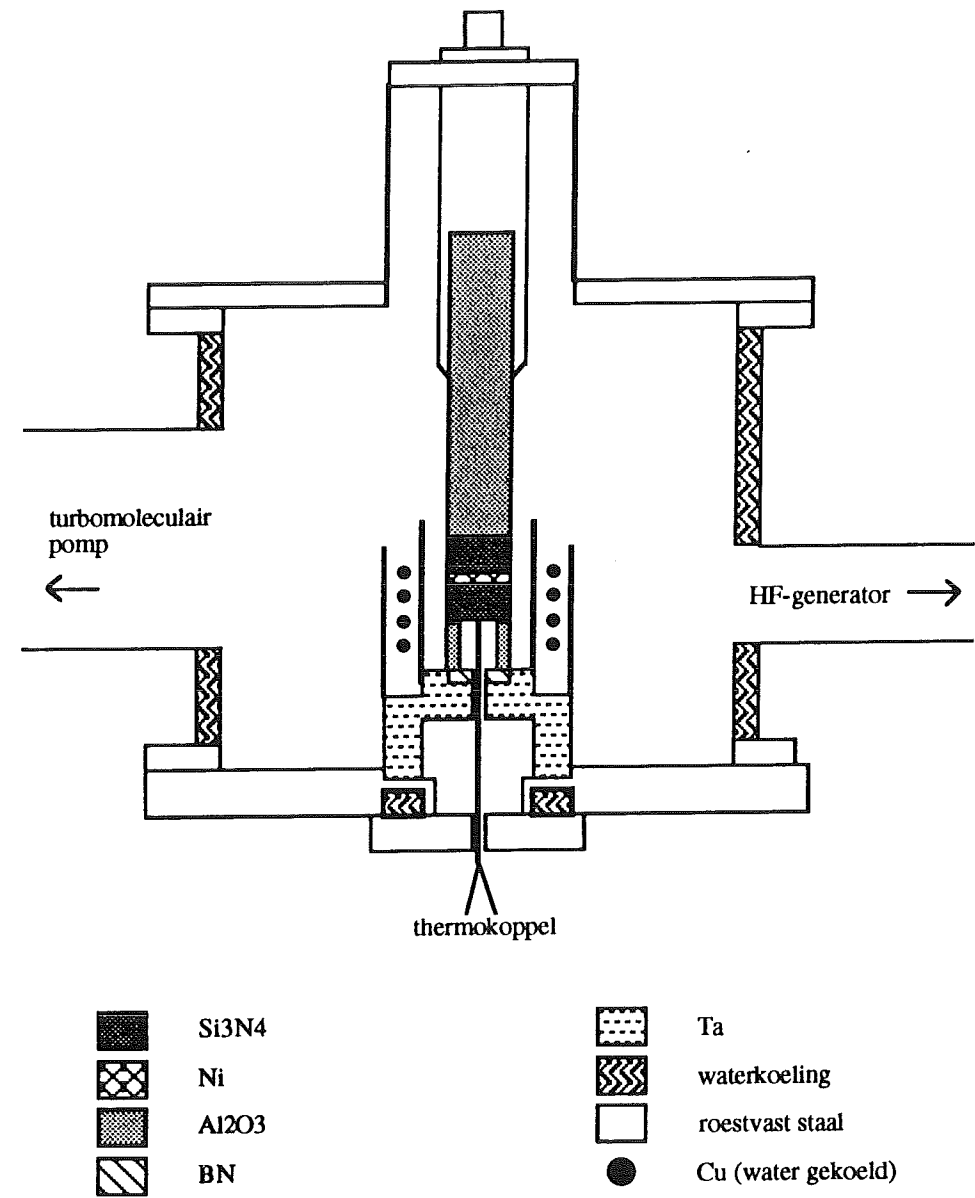
Het 250 μm dikke folie wordt warmgewalst geleverd en een gedeelte ervan wordt koud uitgewalst tot 120 μm dikte. Met behulp van een centerloze pons worden tussenlagen verkregen met een diameter van 10 mm. Deze worden vervolgens met aceton ontvet en ultrasoon gereinigd in alcohol en isopropanol en met een föhn drooggeblazen.

Tabel 6: Chemische samenstelling van het gebruikte Si₃N₄ (w/o).

element	Si	N	Mg	O	Fe	Ca	Al	Y	C
w/o	58,16	37	0.7	3.3	< 0.1	< 0.05	< 0.2	< 0.1	< 0.35

Tabel 7: Chemische samenstelling van de gebruikte tussenlagen (w/o x 1000).

tussenlaag	Mg	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co
30 µm	< 0.5	4	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
250 µm	< 0.5	8	< 0.5	4.4	5.1	< 0.5	< 0.5	150	30	< 0.5



Figuur 23: Hoog-frequent-vacuüm diffusielasoven.

Tussenlagen met een dikte van 750 μm bestaan uit drie op elkaar gestapelde plaatjes van 250 μm dikte.

In tabel 6 is de samenstelling weergegeven van het heet-isostatische geperst Si_3N_4 . De concentratie van de vijf eerstgenoemde elementen (Si, N, Mg, O en Fe) is bepaald met behulp van röntgenmicroanalyse, terwijl de gegevens van de andere elementen afkomstig zijn van de fabrikant van de keramiek. Uit de samenstelling van het Si_3N_4 volgt dat MgO is gebruikt als sinterhulpmiddel tijdens de fabricage.

De samenstelling van de Ni-folies is onderzocht met behulp van röntgenfluorescentie-apparatuur. Aangezien de folies eigenlijk te dun zijn voor deze techniek, is een semi-kwantitatieve meting uitgevoerd met het zogenaamde "UniQuant"-programma. Daarbij zijn alleen de folies met een dikte van 30 μm en 250 μm onderzocht. De resultaten hiervan zijn weergegeven in tabel 7, waaruit blijkt dat beide folies weinig verontreinigingen bevatten.

3.2.2 De diffusielasoven

In figuur 23 is de opstelling te zien, waarmee de experimenten zijn uitgevoerd. In het midden bevinden zich de beide te verbinden Si_3N_4 -proefstukken met daarboven een massieve Al_2O_3 -staaf, waarmee de mechanische druk wordt aangebracht. Deze staaf is verbonden met een pneumatische cilinder, waarmee een mechanische druk tot 30 MPa (gebaseerd op 10 mm proefstukdoorsnede) kan worden ingesteld. Aan de onderzijde steunen de proefstukken op een Al_2O_3 -buis die op een Ta-tafel is geplaatst. Het dunne BN-plaatje voorkomt dat dit Al_2O_3 met het Ta reageert en beperkt bovendien de warmte-afvoer naar de tafel.

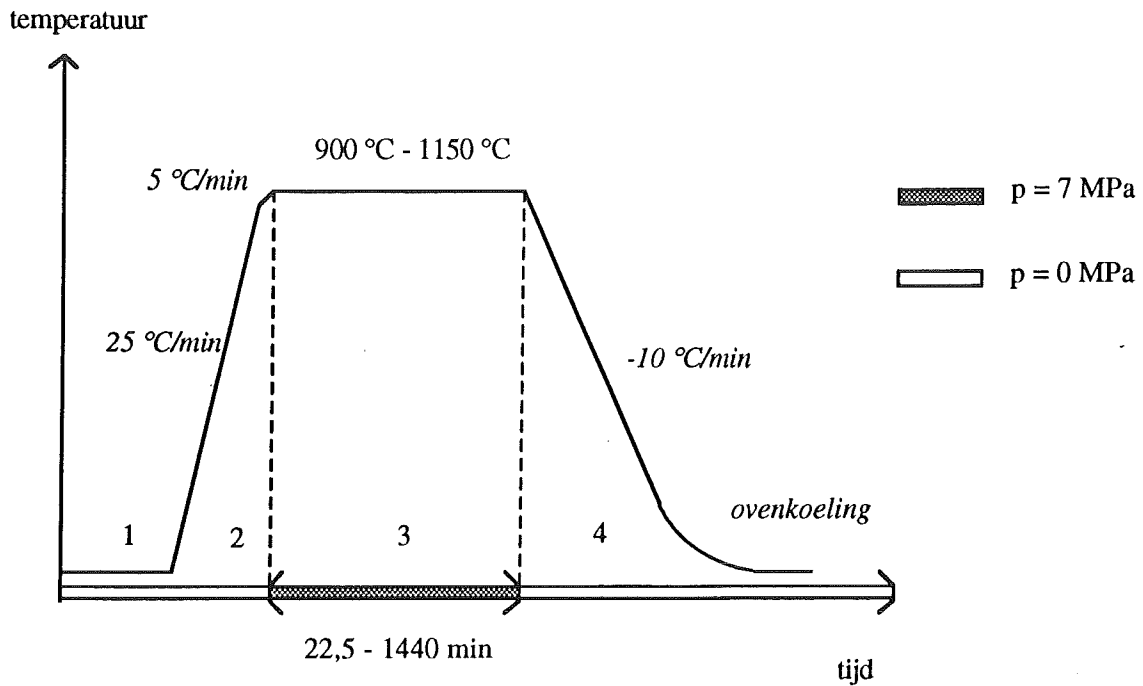
De proefstukken worden verwarmd door een Ta-susceptor, waaromheen een watergekoelde koperen spoel is aangebracht. Deze spoel is verbonden met een 8 kW 1 MHz hoog-frequent generator die met behulp van een thermostaat wordt gestuurd. Rondom de spoel en de susceptor is tevens een Mo-hitteschild aangebracht.

De temperatuur wordt gemeten met een WRe5-WRe26-thermokoppel dat raakt aan het onderste Si_3N_4 -schijfje. Dit koppel fungeert als meet- en regelkoppel voor de thermostaat en is geschikt voor het meten van hoge temperaturen (tot 3000°C). De thermostaat is uitgerust met een inwendige koude-lascompensatie.

Het vacuüm in de oven wordt verzorgd door een rotatiepomp in combinatie met een turbo-moleculairpomp.

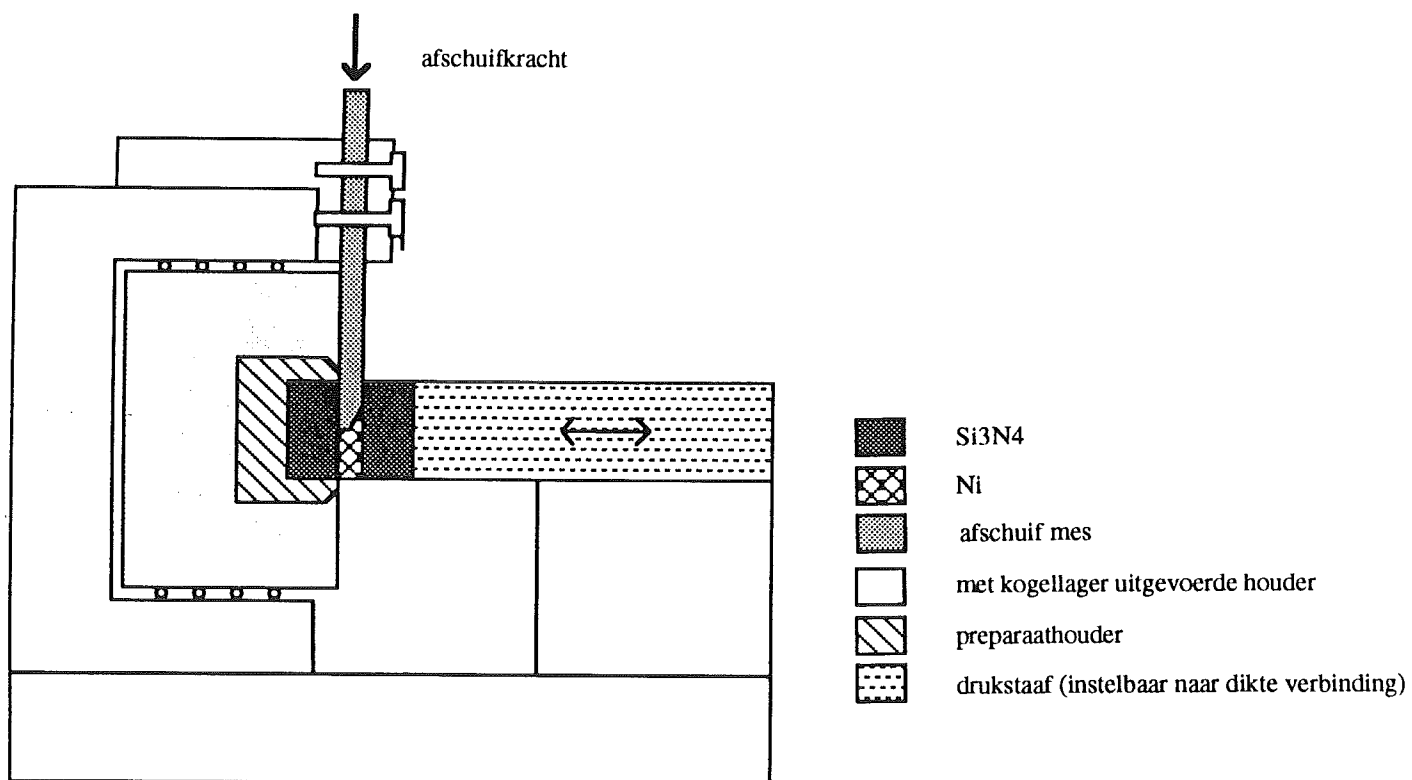
In figuur 24 is aangegeven hoe de temperatuur tijdens de diffusielasexperimenten verloopt.

Als de proefstukken zijn geplaatst, wordt tijdens het sluiten van de oven droog N_2 -gas doorgeleid om het zuurstofgehalte in de oven te verlagen. Nadat de oven volledig is



- 1) vacuüm pompen (60 minuten)
- 2) opwarmperiode (25 °C/min tot 25 °C onder diffusielastemperatuur, dan 5 °C/min)
- 3) diffusielasperiode (900 °C tot 1150 °C gedurende 22,5 tot 1440 minuten)
- 4) afkoelperiode (-10 °C/min tot 250 °C, dan natuurlijke afkoeling in de oven)

Figuur 24: Verloop temperatuur en druk tijdens de uitgevoerde diffusielas-experimenten.



Figuur 25: Opstelling waarmee afschuifproeven zijn uitgevoerd.

gesloten, wordt gedurende 60 minuten vacuüm gezogen, totdat het drukniveau ongeveer $1 \cdot 10^{-2}$ Pa is geworden.

Het opwarmen verloopt met een opwarmsnelheid van $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ tot $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ onder de diffusielastemperatuur. De laatste $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ wordt met $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ opgewarmd om doorschieten van de temperatuur tijdens de overgang van de opwarm- naar de houdperiode te voorkomen. Wanneer de diffusielastemperatuur is bereikt, wordt de mechanische druk aangebracht en begint de diffusielasperiode. Tijdens dit onderzoek bleek het echter beter te zijn de druk al vanaf het begin van de opwarmperiode aan te brengen, omdat hierdoor de temperatuur van de proefstukken nauwkeuriger kon worden gemeten. In hoofdstuk 4 zal hierop nader worden ingegaan.

Het afkoelen gebeurt met een afkoelsnelheid van $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, totdat een temperatuur van $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ is bereikt, waarna de oven verder op natuurlijke wijze afkoelt tot ongeveer $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dan wordt de pomp afgezet en droog N_2 -gas de oven ingeleid, zodat de oven kan worden geopend.

3.2.3 Mechanische beproeving

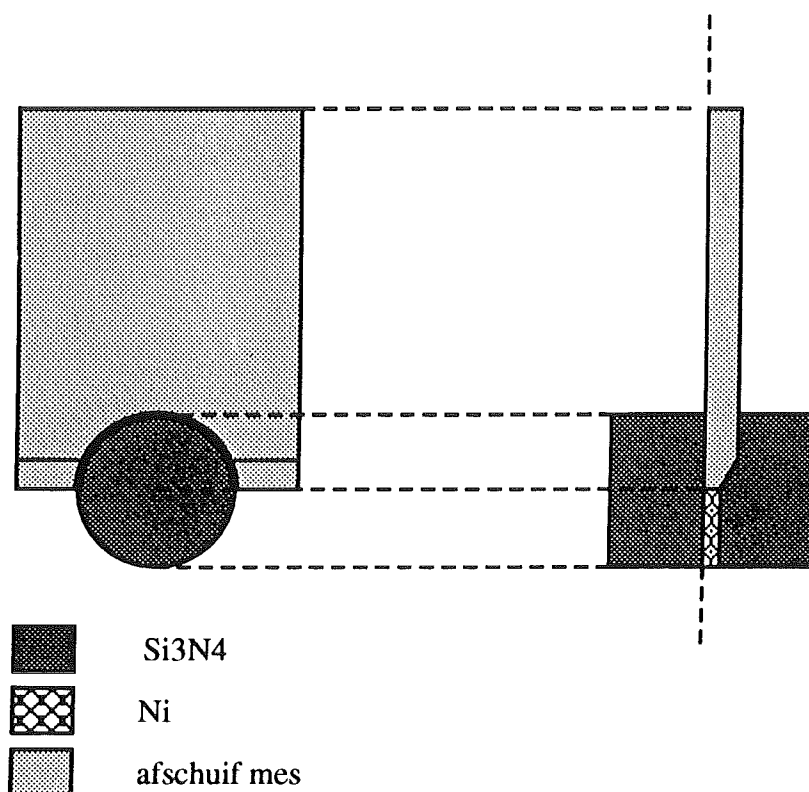
De verbonden Si_3N_4 -proefstukken zijn mechanisch beproefd door bij kamertemperatuur een afschuifproef uit te voeren. Deze beproevingswijze wordt niet veel toegepast in de literatuur, aangezien het beproeven met behulp van een drie- of vierpuntsbuigproef gebruikelijker is, alhoewel er geen internationaal geaccepteerde normen bestaan op dit gebied. Voor deze buigproeven moeten echter eerst speciale buigstaven gezaagd worden uit de verbinding, waardoor volgens Elssner [21] niet op geheel juiste wijze de sterkte van de verbinding wordt bepaald. De cilindrische preparaten die tijdens dit onderzoek zijn gebruikt, kunnen gemakkelijk direct beproefd worden zonder speciale voorbereiding.

In figuur 25 is de opstelling weergegeven, waarmee de afschuifproeven worden uitgevoerd. Eén van beide Si_3N_4 -proefstukken wordt ingeklemd in een roteerbare houder. Tegen het andere proefstuk wordt een staaf geplaatst om doorbuigen van de verbinding te voorkomen en geen extra buigcomponent te introduceren.

Een voorgevormd mes, dat het cilindrische preparaat gedeeltelijk omsluit, wordt zodanig aan de bovenzijde gepositioneerd, dat de afschuifkracht zo nauwkeurig mogelijk aangrijpt op het Si_3N_4 -Ni-grensvlak. In figuur 26 is dit in detail te zien.

De complete afschuifopstelling wordt in een drukbank (Tira Test 2300) geplaatst, die met een snelheid van $0,2\text{ mm}/\text{min}$ de Si_3N_4 -proefstukken langs elkaar duwt. De kracht die hiervoor nodig is, wordt met een krachtopnemer gemeten en met behulp van een schrijver geregistreerd.

De breukvlakken die na het afschuiven zijn ontstaan, worden met een microscoop bestudeerd. Het blijkt dat er vaak geen binding over het gehele oppervlak is geweest, waardoor het werkelijk verbonden oppervlak $A\text{ (m}^2\text{)}$, kleiner is dan de grootte van het



Figuur 26: Detail van afschuifopstelling van figuur 25.

Tabel 8: Gebruikte etsmiddelen voor Si_3N_4 -Ni-verbindingen

5 % HCl-oplossing:	korrelgrenzen, reactieproducten		
10 % HCl-oplossing:	"	,	"
30 % HNO_3 + 70 % ijsazijn:	"	,	"

cirkelvormige Ni-Si₃N₄-grensvlak A₀ (m²). Het werkelijk verbonden oppervlak wordt bepaald met behulp van beeldanalyse-apparatuur. Door contrastverschil tussen breukoppervlakken en ongebonden gebieden kan de grootte van het verbonden oppervlak bepaald worden. Het werkelijk verbonden oppervlak wordt dan gebruikt om de breuksterkte σ_{bw} (N/m²) te berekenen met behulp van de vergelijking:

$$\sigma_{bw} = \frac{F_{breuk}}{A}, \quad (17)$$

waarin F_{breuk} (N) de kracht bij breuk is. Daarnaast wordt bij de behandeling van de resultaten in hoofdstuk 4 ook de breukspanning σ_{bt} (N/m²) gebruikt. Deze wordt berekend door de breukkracht te delen door de grootte van het (totale) oorspronkelijk oppervlak:

$$\sigma_{bt} = \frac{F_{breuk}}{A_0}. \quad (18)$$

3.2.4 Optische microscopie

Met behulp van optische microscopie worden de breukvlakken onderzocht die bij de mechanische beproeving ontstaan zijn. Optische microscopie geeft daarbij informatie over welke gebieden op het breukvlak verbonden zijn geweest en of er mogelijk reactieproducten zijn gevormd.

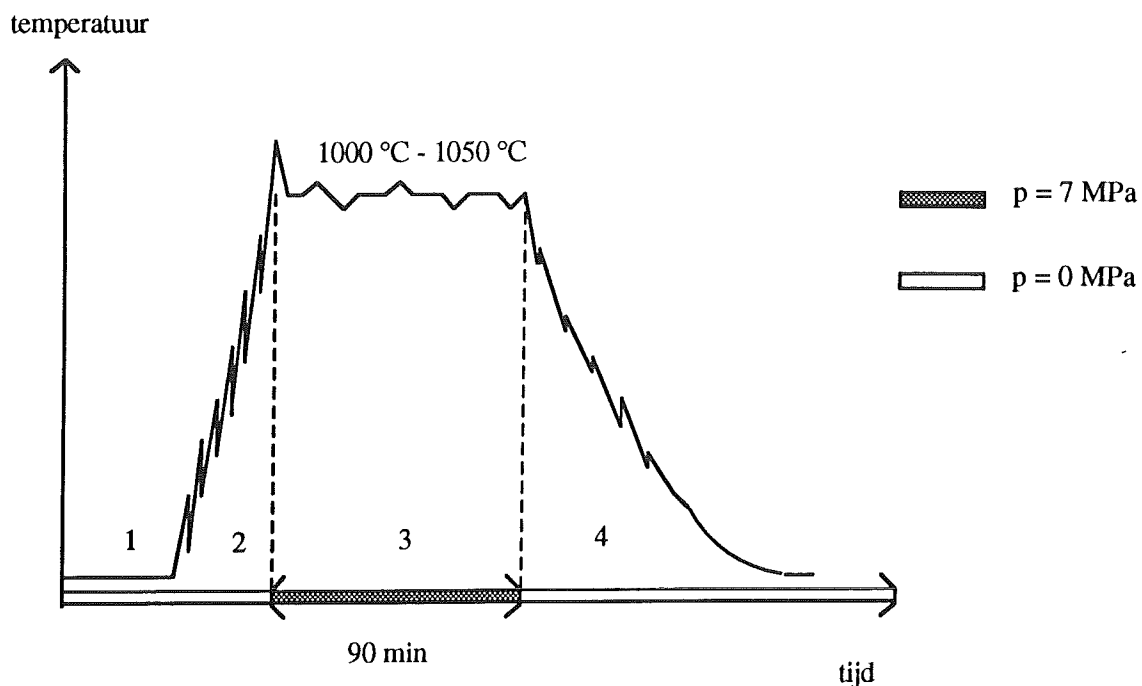
Daarnaast worden ook dwarsdoorsneden bekeken, waarbij met name aandacht wordt besteed aan de structuur van het materiaal in de omgeving van de Ni-Si₃N₄-grenslaag. Daartoe worden enkele preparaten, die na het afschuiven gebroken zijn, doorgezaagd en ingebed of ingeklemd (ten behoeve van röntgenmicroanalyse, paragraaf 3.2.5). Vervolgens wordt via schuren tot en met grit 600 (SiC) en polijsten tot 3 of 1 μ m diamantpasta en ultrasoon reinigen in alcohol een geprepareerd oppervlak verkregen. De grensvlakstructuur wordt bekeken bij verschillende vergrotingen (tot 1000 x) met behulp van een Leitz Neophot metallografische microscoop bij helder veld of scheef veld. De Ni-laag wordt in enkele gevallen aangeëtst om zo de indringdiepte van Si in Ni te bepalen en te kijken of er reactieproducten zijn gevormd. In tabel 5 zijn de gebruikte etsmiddelen weergegeven.

3.2.5 Röntgenmicroanalyse

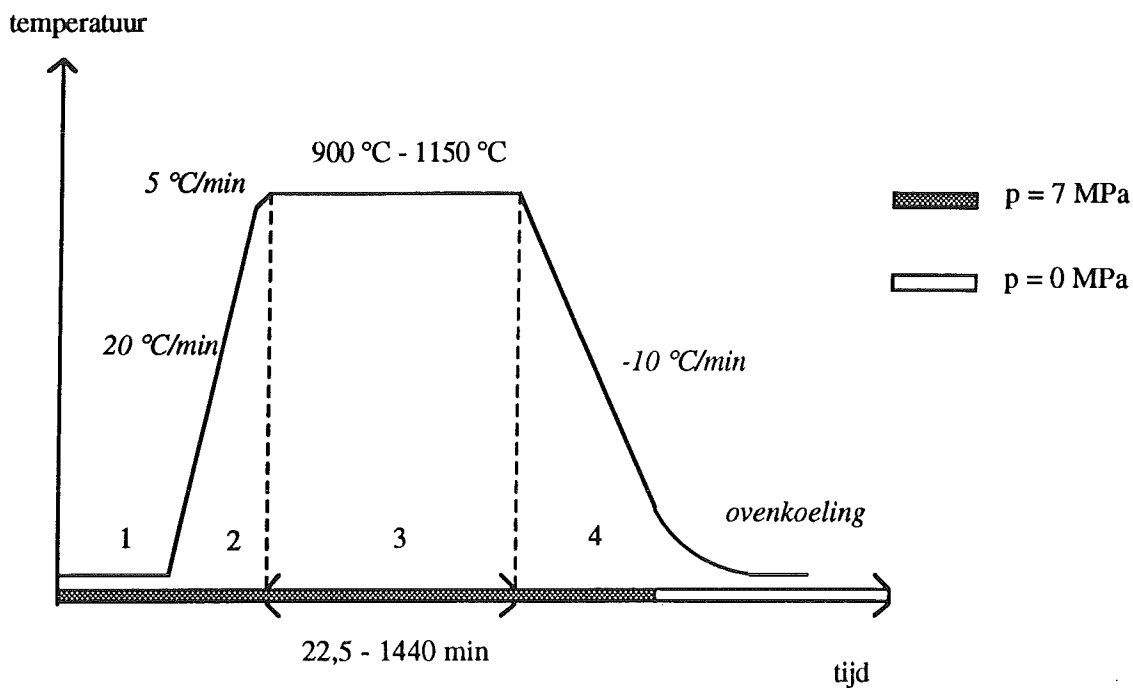
De chemische samenstelling in de nabijheid van het Ni-Si₃N₄-grensvlak is bepaald met behulp van röntgenmicroanalyse. Hiermee kan nauwkeurig lokale informatie worden

verkregen, zoals de indringdiepte van Si in Ni en de Si-concentratie aan het Ni-Si₃N₄-grensvlak. Hiervoor worden op enkele plaatsen op een geprepareerde dwarsdoorsnede van een verbinding kwantitatieve linescans uitgevoerd.

De analyses worden uitgevoerd met een Jeol JXA 733 Electron Probe X-ray Microanalyser. Dit apparaat is voorzien van vier golflengte dispersieve spectrometers en een energie-dispersieve spectrometer en is volledig geautomatiseerd met Tracer Northern systemen TN 5500 en TN 5600.



Figuur 27: Schematisch verloop van de temperatuur tijdens oriënterende proeven.



- 1) vacuüm pompen (60 minuten)
- 2) opwarmperiode (20 °C/min tot 25 °C onder diffusielastemperatuur, dan 5 °C/min)
- 3) diffusielasperiode (900 °C tot 1150 °C gedurende 22,5 tot 1440 minuten)
- 4) afkoelperiode (-10 °C/min tot 250 °C, dan natuurlijke afkoeling in de oven)

Figuur 28: Verloop temperatuur en druk tijdens het vervolg van het onderzoek na het verbeteren van de opstelling.

4 Resultaten en discussie

4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de resultaten gepresenteerd van de uitgevoerde diffusielas-experimenten en zullen deze resultaten tevens worden besproken.

Dit onderzoek is begonnen met het uitvoeren van enkele oriënterende diffusielasproeven bij verschillende diffusielastemperaturen. De resultaten van deze proeven zijn in de volgende paragraaf weergegeven en leiden tot enkele noodzakelijke verbeteringen aan de diffusielasopstelling, die in paragraaf 4.3 zullen worden besproken.

Vervolgens zijn met de verbeterde opstelling experimenten uitgevoerd bij verschillende diffusielastemperaturen (proevenserie 1) en diffusielastijden (proevenserie 2). De resultaten van beide series komen in respectievelijk paragraaf 4.4 en paragraaf 4.5 aan bod en maken opnieuw enkele verbeteringen aan de diffusielasopstelling noodzakelijk, die in paragraaf 4.6 kort zullen worden besproken.

In paragraaf 4.7 volgen dan de resultaten van de diffusielasexperimenten die zijn uitgevoerd met verschillende Ni-tussenlaagdicken (proevenserie 3).

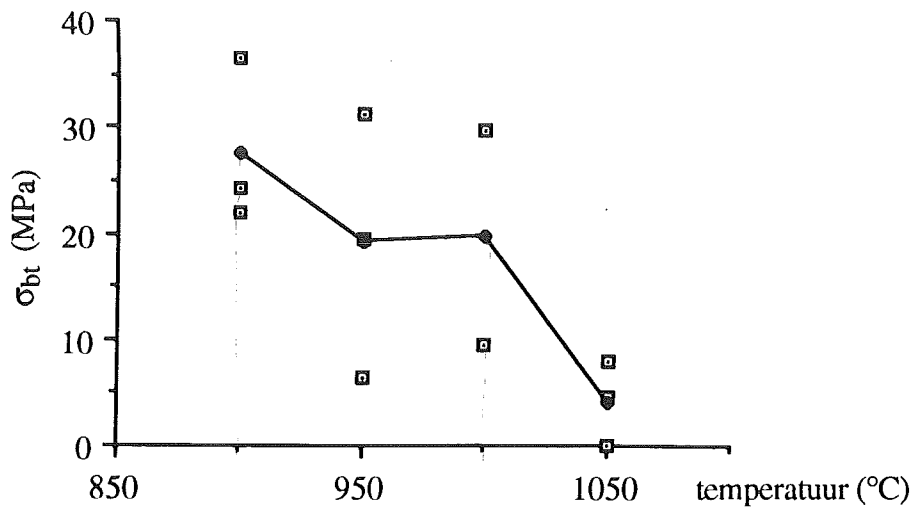
In paragraaf 4.8 komen de resultaten van optische microscopie aan breukoppervlakken en dwarsdoorsneden naar voren en in paragraaf 4.9, tenslotte, worden de resultaten gepresenteerd van röntgenmicroanalyse aan dwarsdoorsneden van Si_3N_4 -Ni-verbindingen.

4.2 Oriënterende proeven

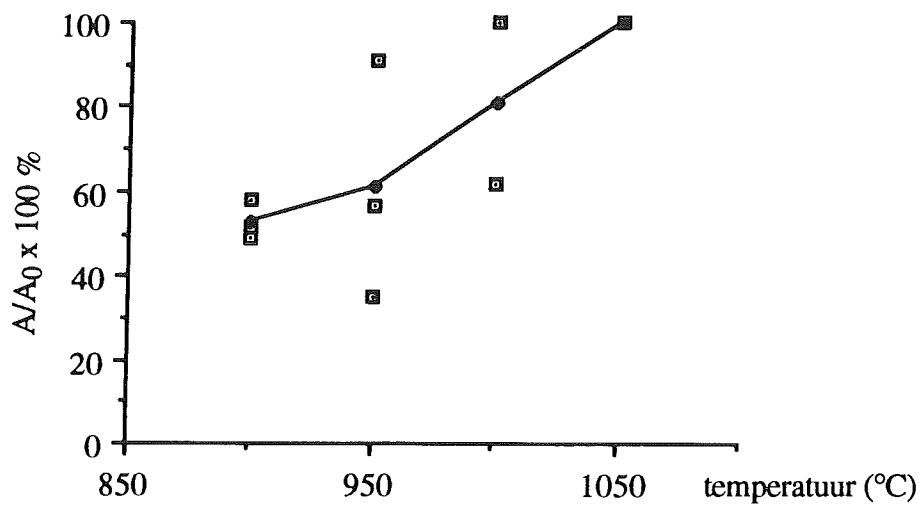
4.2.1 Problemen bij uitvoering van diffusielasproeven

Als voorbereiding op de diffusielasexperimenten die in paragrafen 4.4, 4.5 en 4.7 worden beschreven, is een aantal diffusielasproeven uitgevoerd bij 900 °C, 950 °C, 1000 °C en 1050 °C gedurende 90 minuten met een Ni-tussenlaag van 250 µm dik.

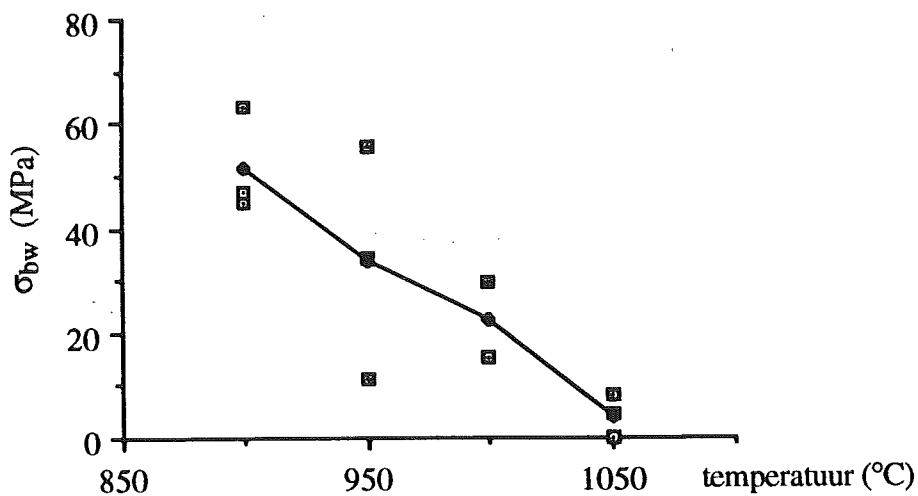
Er is begonnen met het uitvoeren van proeven bij 1000 °C en 1050 °C. Het temperatuurverloop tijdens deze proeven werd in het algemeen gekenmerkt door grote fluktuaties, met name tijdens de opwarmfase, waarbij onverwachte temperatuurstijgingen tot 200 °C zijn waargenomen. Ook het aanbrengen van de mechanische druk op het moment dat de diffusielastemperatuur was bereikt, leidde tot een piek in het temperatuurverloop (figuur 27). In enkele gevallen lijkt het toegevoerd vermogen van de hoog-frequent generator echter onvoldoende te zijn om het juiste temperatuurniveau te bereiken. Door de instelling van de thermostaat te wijzigen is dit vermogen nog wel te verhogen, maar dit is tijdens de houdperiode in principe ongewenst.



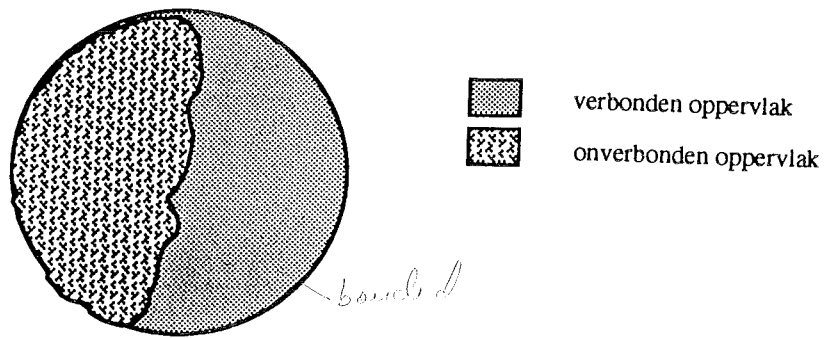
Figuur 29: Breukspanning σ_{bt} als functie van de temperatuur met $t = 90$ minuten en $d_{Ni} = 250 \mu\text{m}$. De gemiddelde waarden zijn met een lijn verbonden.



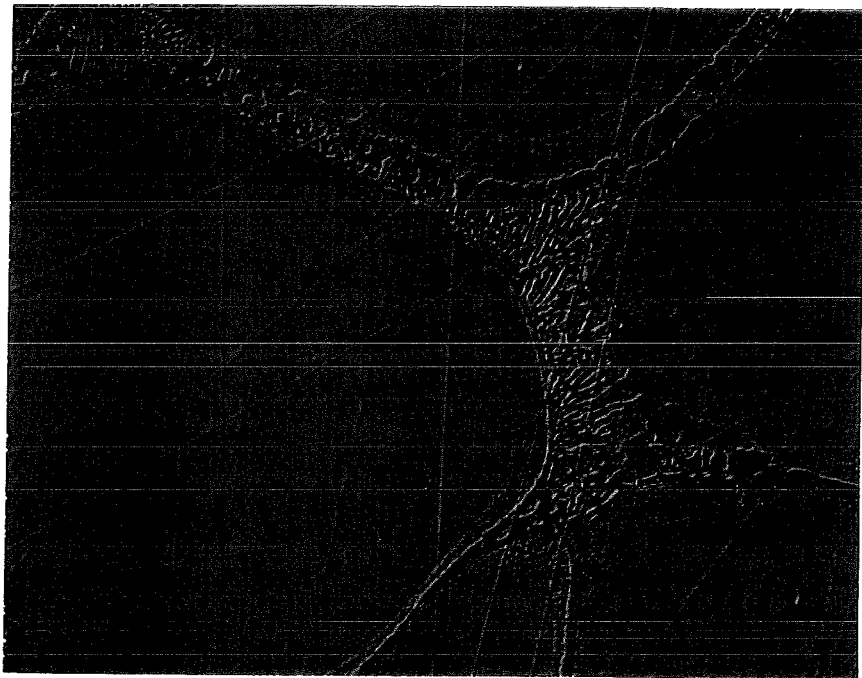
Figuur 30: Relatief verbonden oppervlak als functie van de temperatuur met $t = 90$ minuten en $d_{Ni} = 250 \mu\text{m}$. De gemiddelde waarden zijn met een lijn verbonden.



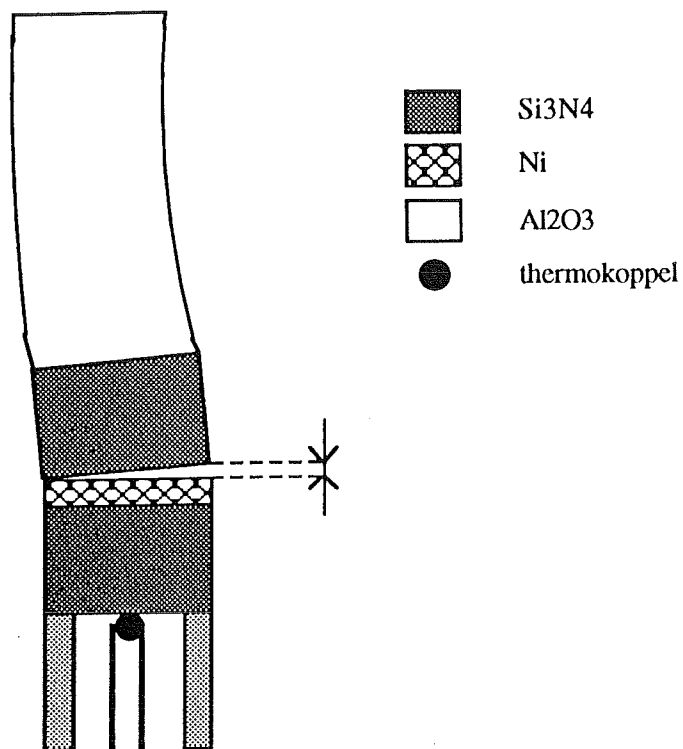
Figuur 31: Breukspanning σ_{bw} als functie van de temperatuur met $t = 90$ minuten en $d_{Ni} = 250 \mu\text{m}$. De gemiddelde waarden zijn met een lijn verbonden.



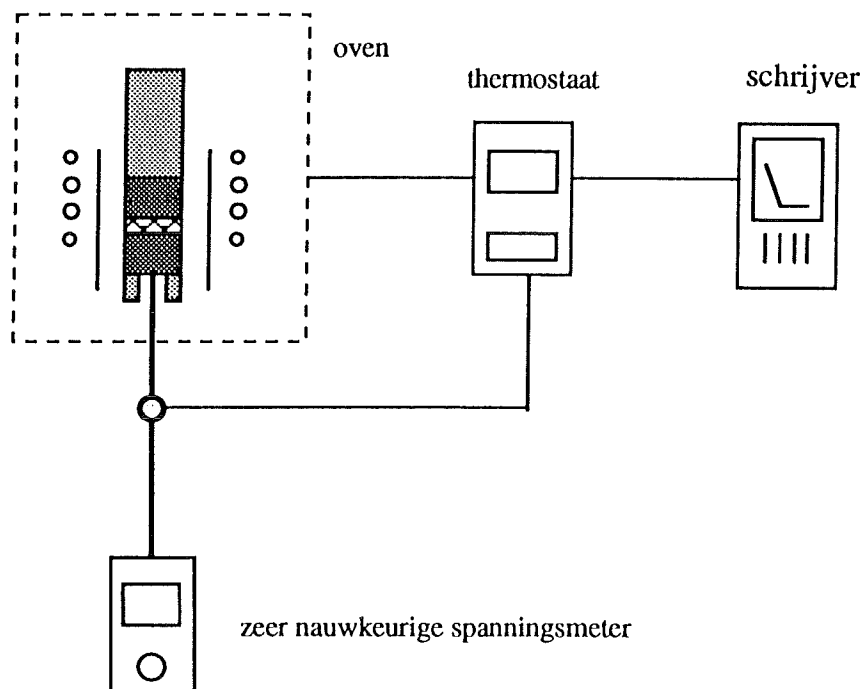
Figuur 32: Schematische weergave van een breukoppervlak.



Figuur 33: Structuur van een bolvormige Ni-druppel, die tijdens het diffusiëren is ontstaan. Vergroting 500 x, interferentiecontrast.



Figuur 34: Een kromme Al₂O₃-drukstaaf veroorzaakt een beperkt verbonden oppervlak.



Figuur 35: Spanningsmeting met nauwkeurige Keithley spanningsmeter parallel geplaatst aan thermostaat.

Om het temperatuurverloop beter te controleren, wordt de opwarmingsnelheid verlaagd tot 20 °C/min en de mechanische druk aangebracht vanaf het begin van de opwarmfase. Hierdoor wordt de temperatuurpiek na het aanbrengen van de mechanische druk voorkomen, omdat gedurende de gehele opwarmperiode een goed (warmte)contact mogelijk is tussen de proefstukken, de Al₂O₃-drukstaaf aan de bovenzijde en de Al₂O₃-buis aan de onderzijde. Tijdens het vervolg van dit onderzoek is deze druk dan ook steeds vanaf het begin van de proef aangebracht en wordt deze aangehouden, totdat de temperatuur tijdens het afkoelen is gezakt tot 250 °C, zoals in figuur 28 is te zien. De proeven die daarna bij 900 °C en 950 °C zijn uitgevoerd laten een stabiel verloop zien tijdens de houdperiode, maar er treden nog steeds fluktuaties op tijdens het opwarmen en afkoelen.

4.2.2 Resultaten afschuifproeven

In de figuren 29, 30 en 31 zijn de resultaten weergegeven van de afschuifproeven die zijn uitgevoerd met de opstelling die is beschreven in paragraaf 3.2.3. In alle gevallen vond breuk plaats langs één van beide Ni-Si₃N₄-grensvlakken.

In figuur 29 is de breukspanning σ_{bt} , gedefinieerd als de breukkracht gedeeld door de grootte van het oorspronkelijk oppervlak (formule 18), uitgezet als functie van de temperatuur. Er is duidelijk te zien dat de breukspanning afneemt met toenemende temperatuur. De spreiding in de breukspanning van de proeven die bij gelijke temperatuur zijn uitgevoerd, is echter relatief groot.

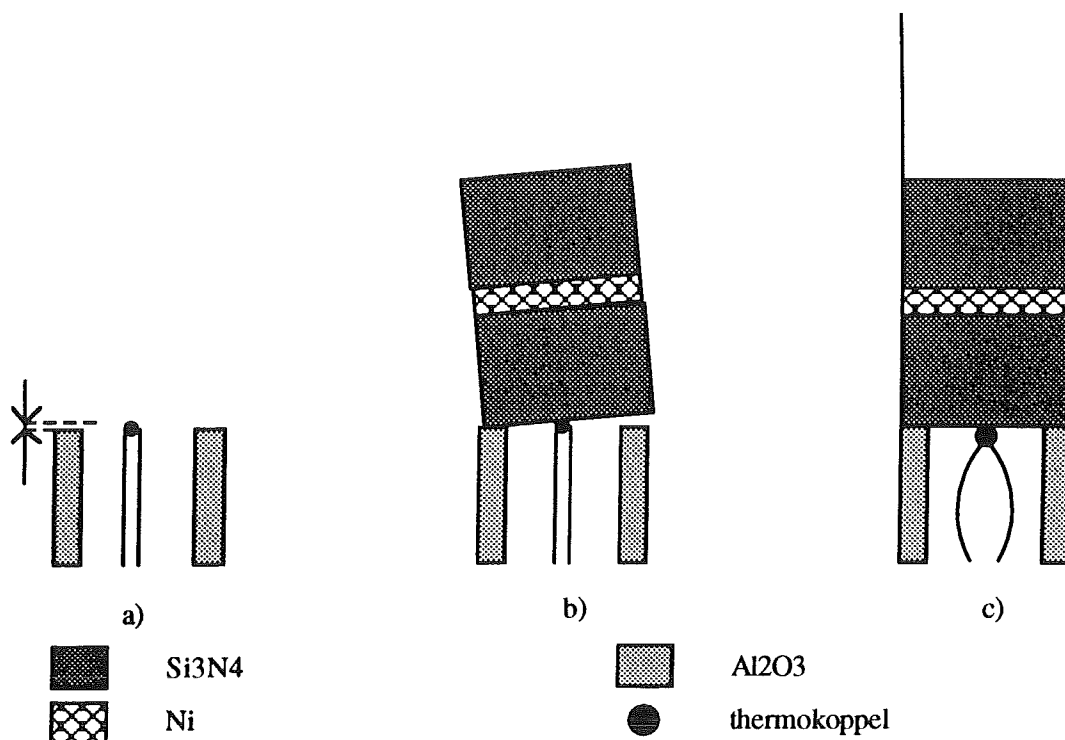
In figuur 30 is het relatief verbonden oppervlak ($A/A_0 \cdot 100\%$) uitgezet als functie van de temperatuur. De grootte van het oppervlak neemt toe met toenemende temperatuur, maar ook hier is de spreiding in de resultaten groot.

In figuur 31 tenslotte is de breukspanning σ_{bw} , gedefinieerd als de breukkracht gedeeld door de grootte van het verbonden oppervlak (formule 17), weergegeven als functie van de temperatuur. Ook deze spanning neemt af bij toenemende temperatuur.

4.2.3 Invloed diffusielasopstelling op behaalde resultaten

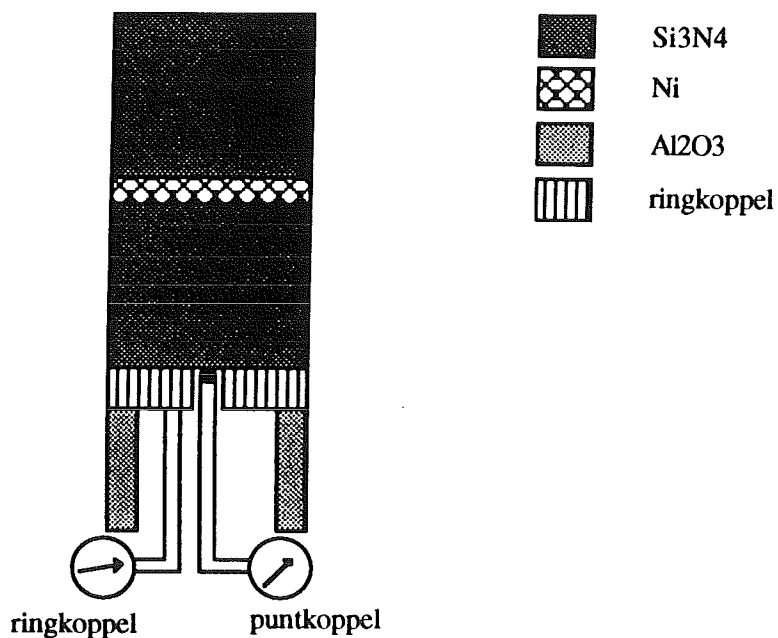
Aan de hand van de resultaten van de afschuifproeven lijkt er een optimale diffusielas temperatuur te zijn die in de buurt ligt van 900 °C. Er zijn echter twee redenen om te twijfelen aan de waarde van deze uitspraak.

Ten eerste is de grootte van het verbonden oppervlak bij 900 °C ongeveer 50 tot 60 % van het totaal mogelijke, hetgeen betekent dat er een relatief groot ongebonden gebied voorkomt. Dit gebied bevindt zich vaak aan één kant van het grensvlak, zoals in figuur 32 schematisch is te zien. Dit wijst erop dat de mechanische druk tijdens het uitvoeren van de diffusielasproeven niet op de juiste wijze is aangebracht.



Figuur 36: Sluiten van de diffusielasoven:

- het thermokoppel steekt iets boven de Al_2O_3 -buis uit;
- de Si_3N_4 -schijven staan nu scheef op de Al_2O_3 -buis;
- door het aanbrengen van de mechanische druk wordt het thermokoppel tegen de onderste Si_3N_4 -schijf gedrukt.



Figuur 37: Dubbele temperatuurmeting met ringvormig thermokoppel en puntvormig thermokoppel.

Ten tweede zijn er bolvormige Ni-resten aangetroffen op de bodem van de oven na diffusielasproeven bij 1050 °C gedurende 90 minuten. Uit de structuur van de Ni-tussenlaag en de Ni-resten blijkt dat de temperatuur tijdens het diffusiellen zo hoog moet zijn geweest, dat vloeibaar materiaal uit de tussenlaag is gedruppeld. In figuur 33 is de inwendige structuur van zo'n bolvormige Ni-druppel weergegeven en de aanwezigheid van Ni_3Si wijst volgens het Ni-Si-fasediagram (figuur 17) op een diffusielaistemperatuur van tenminste 1143 °C, de stoltemperatuur van het eutecticum aan de Ni-rijke zijde van dit diagram. Dit betekent dat de temperatuur die de thermostaat aangaf tijdens de houdperiode in grote mate verschilt van de werkelijke waarde en dat het verschil bij de proeven op 1050 °C opliep tot tenminste 100 °C.

4.3 Verbeteringen aan de diffusielasopstelling (I)

4.3.1 Oorzaken van de problemen aan de diffusielasopstelling

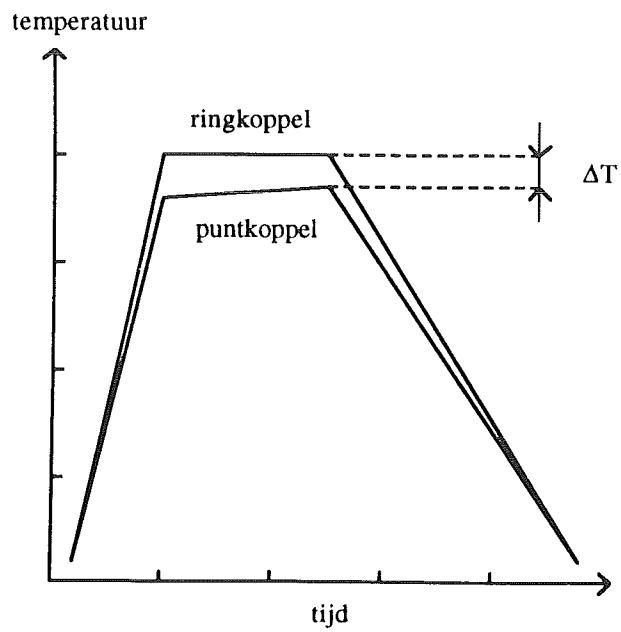
De diffusielasresultaten gegeven in paragraaf 4.1 laten duidelijk twee problemen zien: geen 100 % verbonden oppervlak bij lagere temperaturen (900 °C - 1000 °C) en grote afwijkingen bij de meting van de temperatuur met behulp van het thermokoppel.

Het eerste probleem wordt veroorzaakt door een kromgetrokken Al_2O_3 -drukstaaf, zodat er slechts over een beperkt gebied contact is tussen het Si_3N_4 en het Ni, zoals in figuur 34 is te zien. Aangezien bij hogere temperaturen het Ni gemakkelijker vervormt onder invloed van de mechanische druk zal het verbonden oppervlak groter zijn naarmate de diffusielaistemperatuur hoger is geweest. Dit blijkt ook uit figuur 29, waarin het relatief verbonden oppervlak als functie van de temperatuur is weergegeven. Om dit probleem op te lossen is de kromme staaf vervangen voor een nieuwe (rechte) Al_2O_3 -staaf.

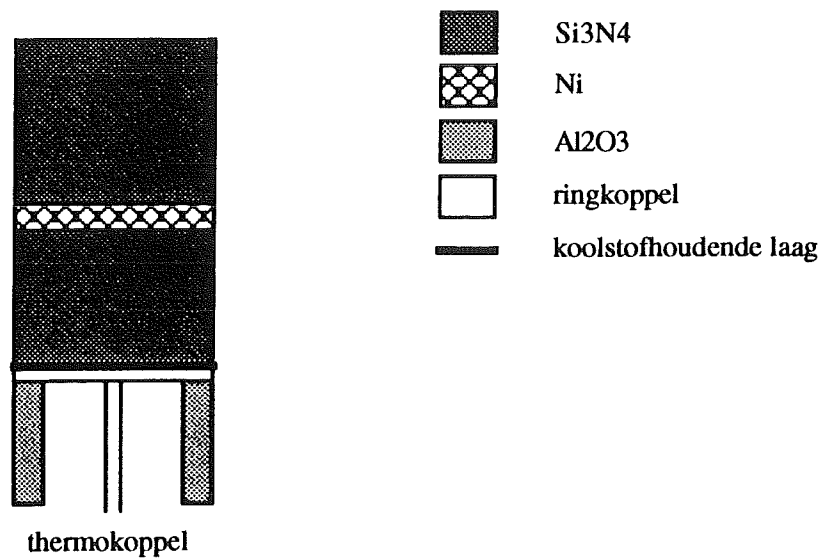
Voor het oplossen van het tweede probleem is op twee plaatsen een aantal metingen uitgevoerd.

Ten eerste is gecontroleerd of de door de thermostaat aangegeven temperatuur overeenkomt met de geregistreerde temperatuur door het thermokoppel. Daartoe is een zeer nauwkeurige spanningsmeter met hoge inwendige weerstand, Keithley 192 Programmable DMM, parallel geplaatst aan de thermostaat, zoals in figuur 35 is te zien. Het blijkt dat de thermostaat systematisch een te hoge temperatuur aangeeft van ongeveer 10 °C, maar dit verschil is onvoldoende om de problemen met de temperatuurmeting te verklaren.

Een tweede serie metingen is uitgevoerd op de plaats waar de onderste Si_3N_4 -schijf wordt geraakt door het thermokoppel. Dit koppel bestaat uit twee aan elkaar gelaste WRe5-WRe26-draadjes met verschillende samenstelling. Door het lassen ontstaat een bolvormige kop met een diameter van ongeveer 0,2 mm.



Figuur 38: Schematisch verloop van de temperatuur van ringvormig thermokoppel en puntvormig thermokoppel.



Figuur 39: Detail van verbeterde temperatuurmeting met behulp van Mo-plaatje en vloeipapier.

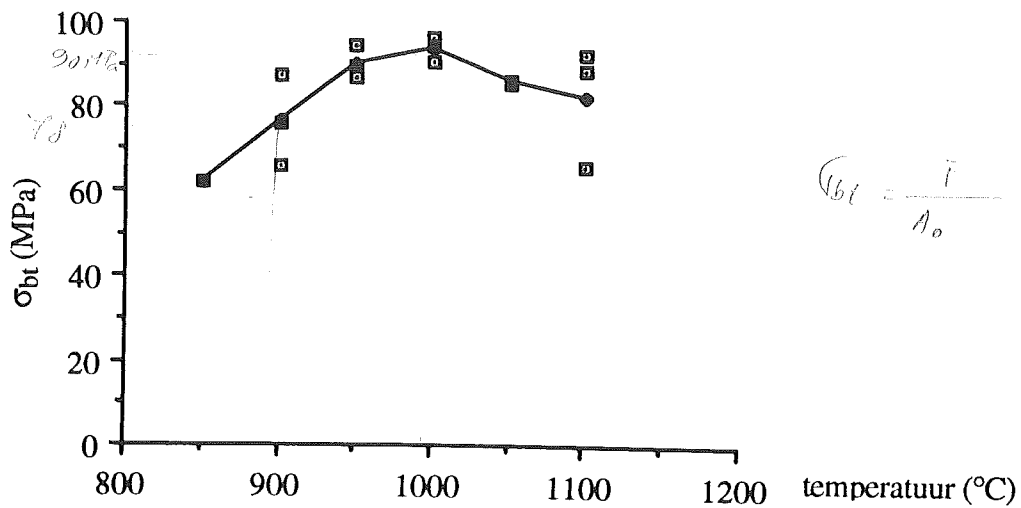
In figuur 36 is aangegeven hoe tijdens het inbrengen van de proefstukken en het sluiten van de oven mechanisch contact tot stand komt tussen het Si_3N_4 en het thermokoppel. Het is daarbij noodzakelijk dat het thermokoppel iets boven de Al_2O_3 -buis uitsteekt, zoals in figuur 36a is te zien.

Om te controleren of er ook een goed thermisch contact ontstaan is, is tussen de Al_2O_3 -buis en de onderste Si_3N_4 -schijf een Ni-ring aangebracht waaraan een WRe5-WRe26-thermokoppel is gelast, zoals in figuur 37 is te zien. Omdat de Ni-ring over een groot oppervlak contact maakt met het Si_3N_4 (behalve in het midden waar het oorspronkelijk (punt)koppel het Si_3N_4 moet raken) en door de mechanische druk tevens tegen het Si_3N_4 wordt geduwd, wordt aangenomen dat met deze ring nauwkeurig en reproduceerbaar de temperatuur kan worden gemeten. Hierbij wordt de invloed van de ring op de temperatuurmeting met het puntkoppel verwaarloosd en wordt ook geen rekening gehouden met de eventueel gewijzigde warmte-afvoer via de Al_2O_3 -buis.

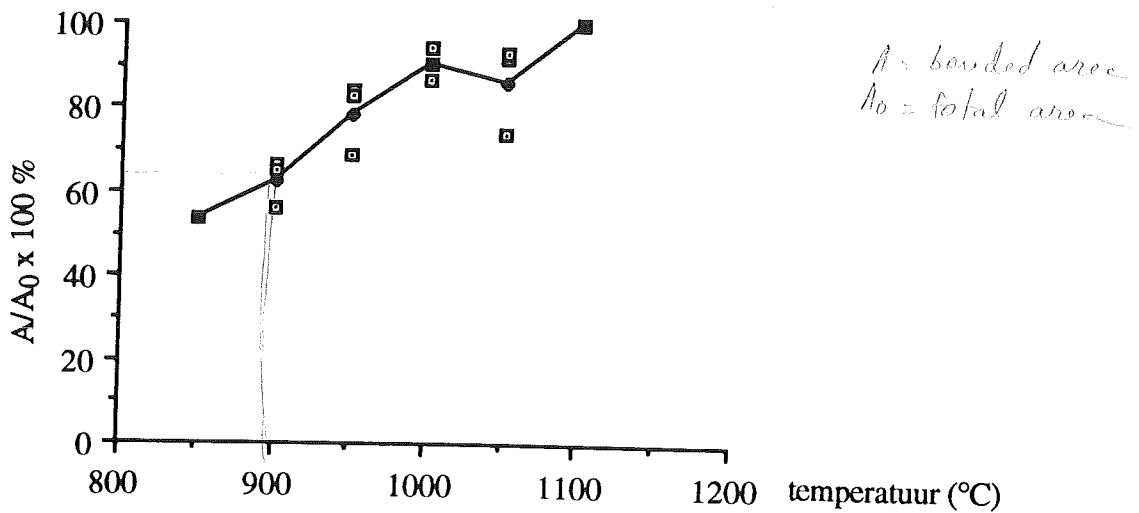
In figuur 38 is schematisch weergegeven hoe de temperatuur van beide koppels verloopt met de tijd. Het blijkt dat de temperatuur van het puntkoppel tijdens het opwarmen steeds meer gaat verschillen van die van het ringkoppel. Tijdens de houdperiode is deze laatste constant, omdat de thermostaat op het ringkoppel is aangesloten. Het puntkoppel warmt in deze periode nog iets op, maar het verschil tussen beide koppels blijft meer dan 100 °C. Hiermee wordt verklaard, waarom bij 1050 °C de vloeibare fase is waargenomen. De oorzaak van dit probleem is het slechte warmtecontact tussen het Si_3N_4 en het puntkoppel. Dit contact hangt onder meer af van de grootte van het contactoppervlak, de oppervlakteruwheid en de kracht waarmee het koppel op het Si_3N_4 wordt gedrukt [37]. Aangezien deze factoren bij het puntkoppel per proef anders zijn, heeft dit niet alleen tot gevolg dat proeven in werkelijkheid bij een te hoge temperatuur zijn uitgevoerd, maar ook dat dat niet altijd reproduceerbaar is gebeurd. Dit laatste kan tevens de spreiding in het relatief verbonden oppervlak als functie van de temperatuur verklaren (figuur 29).

4.3.2 Verbeterde diffusielasopstelling

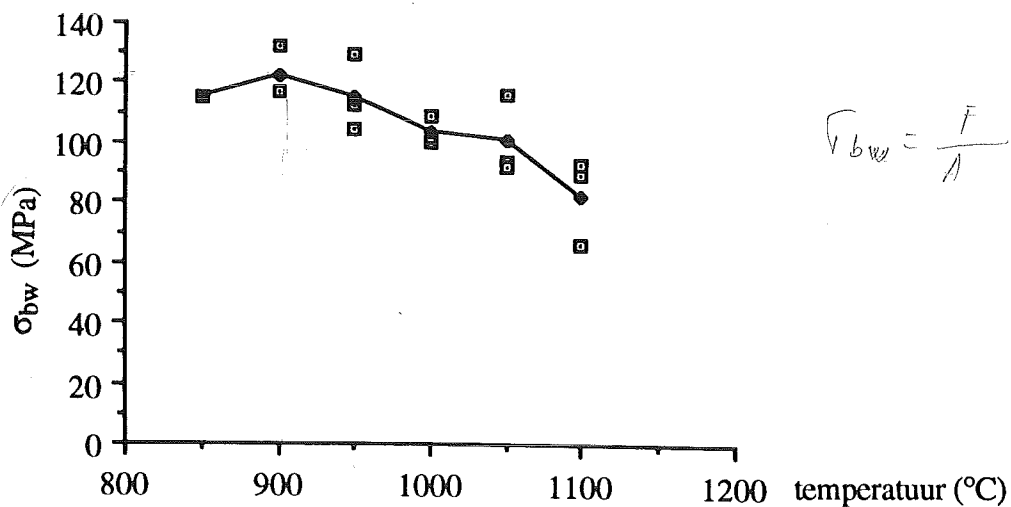
In figuur 39 is aangegeven hoe de temperatuur in het vervolg van dit onderzoek is gemeten. Het puntkoppel is vervangen door een ring (Mo, dikte 0,2 mm, $\varnothing$ 10 mm), waaraan een WRe5-WRe26-thermokoppel is gelast. Om te voorkomen dat Mo met Si_3N_4 reageert, is vloeipapier aangebracht, dat tijdens de opwarmfase ontleedt ($\approx$ 400 °C), waardoor een beschermende koolstoflaag achterblijft tussen de onderste Si_3N_4 -schijf en de Mo-ring. Andere oplossingen, zoals een ductiele Cu-folie op Mo of een TiN-laag op Mo bleken niet toepasbaar te zijn, daar een verbinding ontstaat tussen het Si_3N_4 en het ringkoppel.



Figuur 40: Breukspanning σ_{bt} als functie van de temperatuur met $t = 90$ minuten en $d_{Ni} = 250 \mu m$. De gemiddelde waarden zijn met een lijn verbonden.



Figuur 41: Relatief verbonden oppervlak als functie van de temperatuur met $t = 90$ minuten en $d_{Ni} = 250 \mu m$. De gemiddelde waarden zijn met een lijn verbonden.



Figuur 42: Breukspanning σ_{bw} als functie van de temperatuur met $t = 90$ minuten en $d_{Ni} = 250 \mu m$. De gemiddelde waarden zijn met een lijn verbonden.

4.4 Diffusielasexperimenten met de temperatuur als variabele

(Proevenserie 1)

4.4.1 Uitvoering proeven

Met de verbeterde opstelling zijn bij 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C en 1100 °C diffusielasexperimenten in drievoud uitgevoerd bij 7 MPa mechanische druk gedurende 90 minuten. Tevens is één experiment bij 850 °C uitgevoerd onder verder vergelijkbare omstandigheden. In alle gevallen is een permanente verbinding ontstaan.

Het verloop van de temperatuur met de tijd is nu vergelijkbaar met figuur 28, dus zonder fluctuaties tijdens de opwarm- of afkoelfase.

4.4.2 Resultaten afschuifproeven

In figuur 40, 41 en 42 zijn de resultaten van de afschuifproeven gegeven als functie van de diffusielastemperatuur. In alle gevallen trad breuk op langs één van beide Ni-Si₃N₄-grensvlakken.

In figuur 40 is de breukspanning σ_{bt} te zien en deze is vergeleken met de resultaten van paragraaf 4.1 (figuur 29). Het algehele sterkteniveau is hoger en de spreiding in de sterktewaarden kleiner. Uit de gemiddelde waarden is een optimumwaarde af te lezen bij 1000 °C.

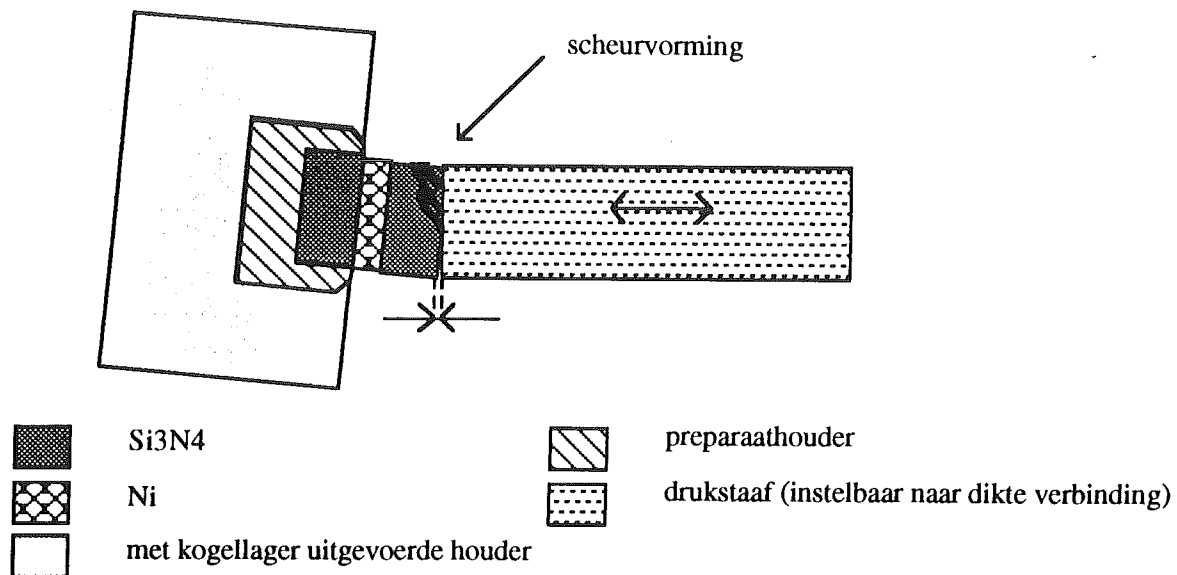
Figuur 41 toont het relatief verbonden oppervlak bij verschillende temperaturen. Ook hier is de spreiding kleiner dan in figuur 30, maar de grootte van het verbonden oppervlak is nog steeds klein bij lagere temperaturen.

De breukspanning σ_{bw} is in figuur 42 uitgezet en deze vertoont een hoog sterkteniveau met een optimumwaarde bij 900 °C.

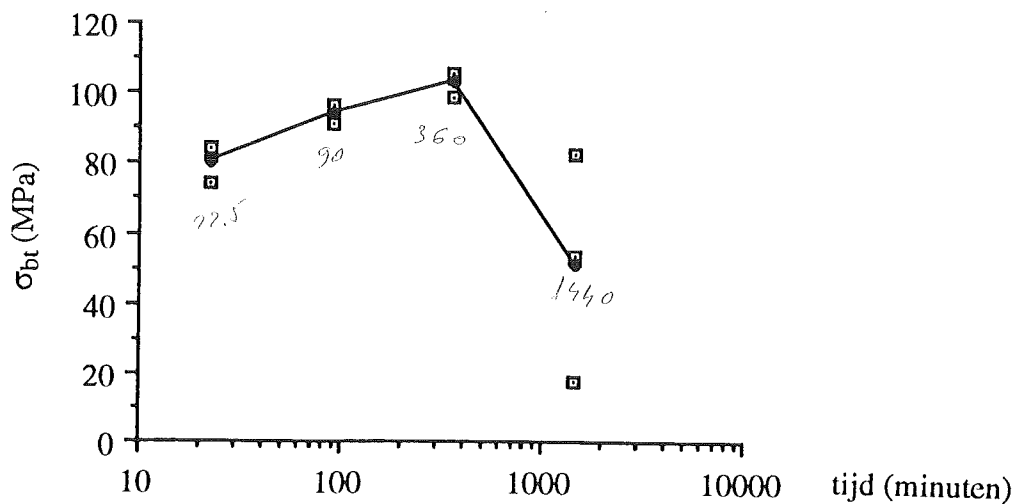
Tijdens de afschuifproeven trad ook scheurvorming op in één van beide Si₃N₄-schijven, zoals in figuur 43 is te zien. De aangebrachte drukstaaf moet voorkomen dat de verbinding ten gevolge van de afschuifkracht doorbuigt. De roteerbare houder waarin de verbinding is geklemd, is echter niet stijf genoeg geconstrueerd in het lager, zodat de houder met de verbinding tijdens het beproeven scheef wordt gedrukt. Er ontstaan nu hoge contactspanningen op de plaats waar de Si₃N₄-schijf en de drukstaaf elkaar raken, hetgeen leidt tot scheurvorming in het Si₃N₄ (figuur 43). De scheuren bereiken het Ni-Si₃N₄-grensvlak niet, maar de meetresultaten worden hierdoor waarschijnlijk wel beïnvloed.

4.4.3 Bepaling van de optimale diffusielastemperatuur

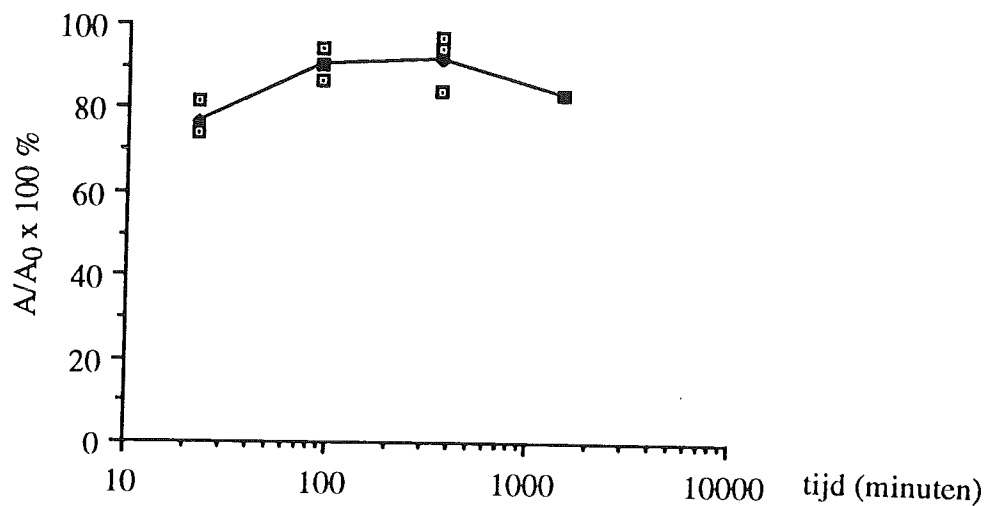
Wanneer de optimale diffusielastemperatuur bepaald wordt met behulp van de breukspanning, betrokken op het verbonden oppervlak (σ_{bw}), dan volgt uit figuur 42 dat



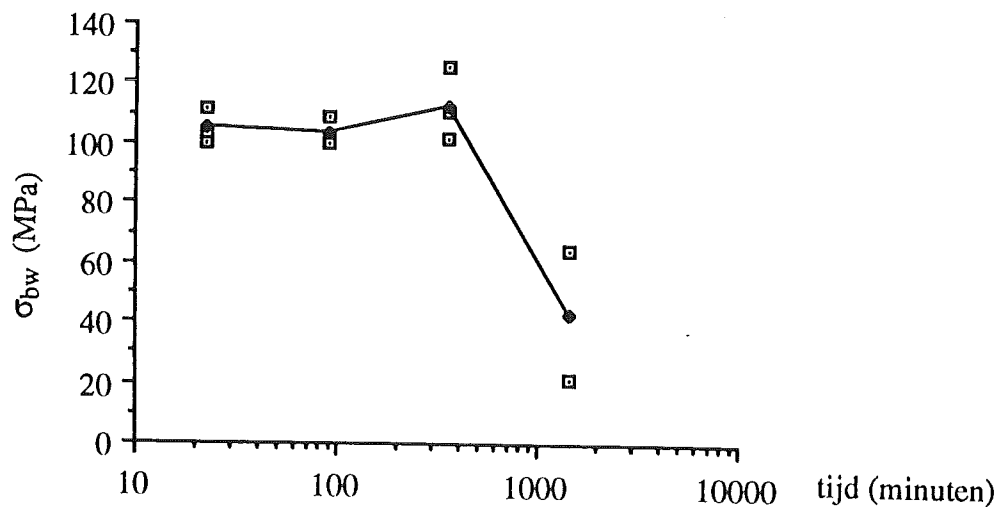
Figuur 43: Scheurvorming tijdens mechanische beproeving in Si_3N_4 -schijf ten gevolge van verbuigen afschuifopstelling.



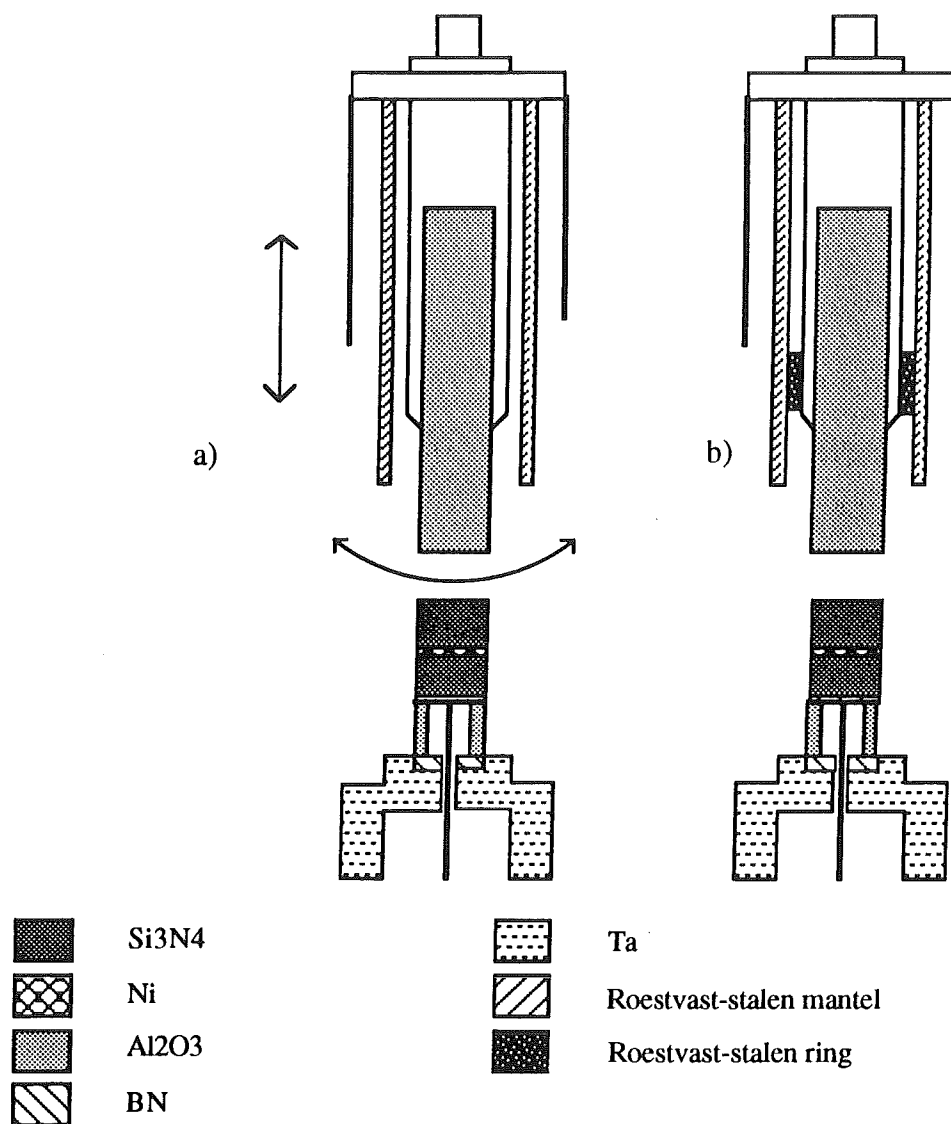
Figuur 44: Breukspanning σ_{bt} als functie van de tijd bij de optimale diffusielaastemperatuur (1000 °C) en $d_{Ni} = 250 \mu m$. De gemiddelde waarden zijn met een lijn verbonden.



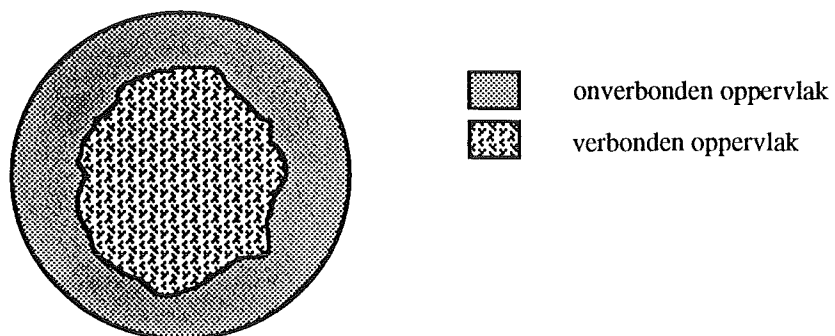
Figuur 45: Relatief verbonden oppervlak als functie van de tijd bij de optimale diffusielaastemperatuur (1000 °C) en $d_{Ni} = 250 \mu m$. De gemiddelde waarden zijn met een lijn verbonden.



Figuur 46: Breukspanning σ_{bw} als functie van de tijd bij de optimale diffusielaastemperatuur (1000 °C) en $d_{Ni} = 250 \mu m$. De gemiddelde waarden zijn met een lijn verbonden.



Figuur 47: a) Speling in de vacuümdoorvoer voor de mechanische druk.
b) Roestvaststalen ring geplaatst in vacuümdoorvoer moet speling voorkomen.



Figuur 48: Schematische weergave van het breukoppervlak na verbeteringen aan de opstelling.

dit 900 °C is. Desondanks is de volgende serie proeven uitgevoerd bij 1000 °C, de optimale temperatuur bepaald met behulp van de breukspanning betrokken op het totale oppervlak (σ_{bt}) (zie figuur 40).

De reden hiervoor is dat het werkelijk verbonden oppervlak tijdens de diffusielasproeven niet constant is, omdat ook in dit geval de aandrukstaaf de proefstukken scheef heeft belast. De grootte van het verbonden gebied is aanvankelijk beperkt bij het begin van de houdperiode, maar deze neemt toe tot een waarde die groter is naarmate de diffusielastransporttemperatuur hoger is geweest (volgt uit figuur 41). Hierdoor is de op het verbonden oppervlak ondervonden belasting bij constante mechanische druk tijdsafhankelijk en is de diffusielastransporttijdsduur plaatsafhankelijk geworden. Dit betekent dat niet zonder meer de breukspanning σ_{bw} mag worden bepaald door te delen door het verbonden oppervlak. Vandaar dat een andere parameter, de breukkracht, is gekozen om een optimale diffusielastransporttemperatuur te bepalen. Uit figuur 40 volgt dan een optimale temperatuur van 1000 °C.

4.5 Diffusielasproeven met de tijd als variabele

(Proevenserie 2)

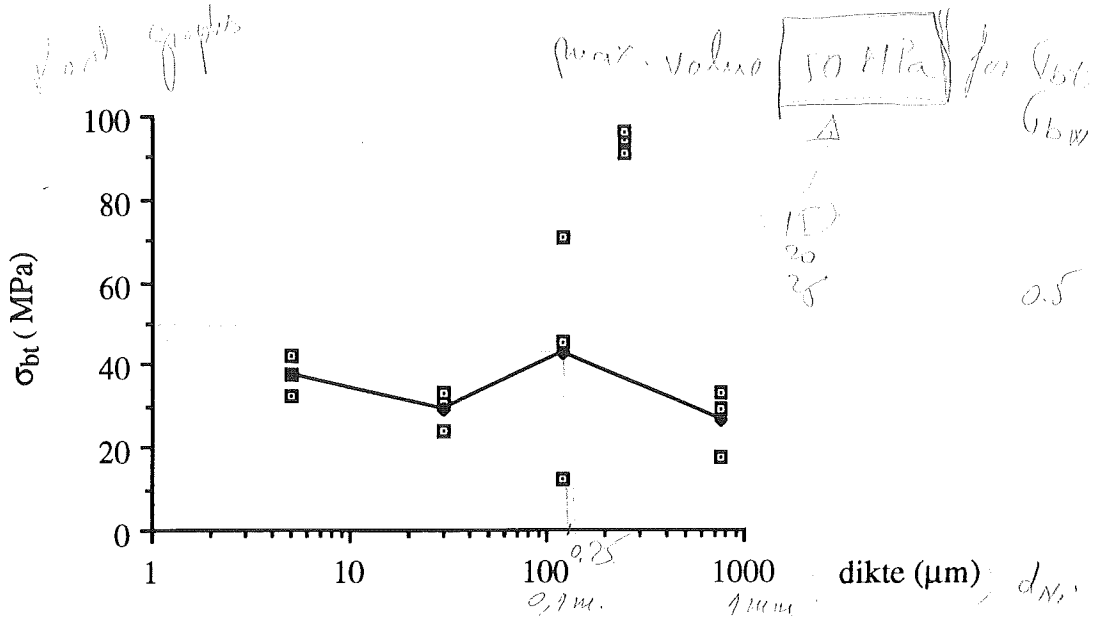
4.5.1 Resultaten afschuifproeven

Bij de optimale lastemperatuur (1000 °C, zie vorige paragraaf) zijn diffusielasproeven uitgevoerd bij 22,5 minuten, 360 minuten (6 uur) en 1440 minuten (24 uur). In alle gevallen onstonden permanente verbindingen die daarna op afschuiving zijn belast. De resultaten van de mechanische beproeving zijn in figuur 44, 45 en 46 weergegeven, waarbij de waarden bij 90 minuten ook in de vorige paragraaf zijn vermeld.

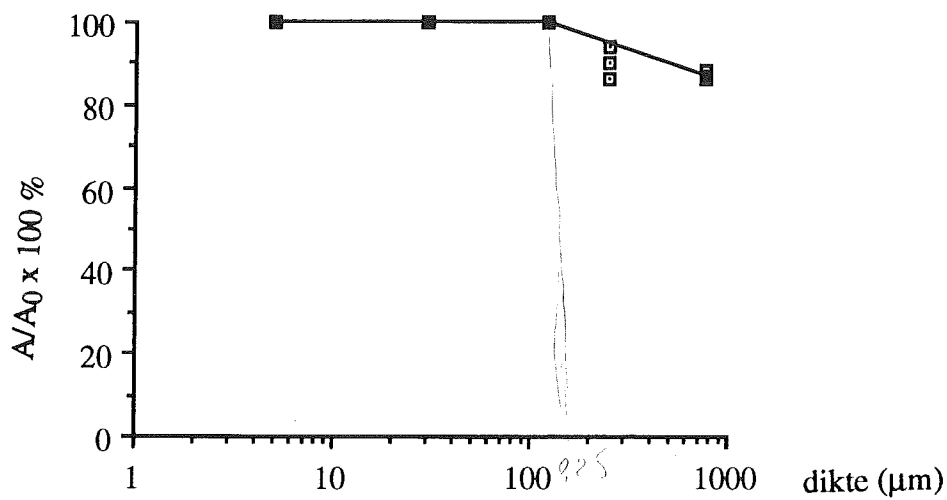
Uit figuur 44 blijkt dat de breukspanning σ_{bt} toeneemt tot een maximumwaarde bij 360 minuten en daarna afneemt. Het verbonden oppervlak dat in figuur 45 is uitgezet, neemt echter ook toe in de loop van de tijd, alhoewel de waarden bij 24 uur lager liggen dan bij 6 uur. Dit laatste werd voornamelijk veroorzaakt, doordat de hartlijnen van de Si_3N_4 -schijven iets ten opzichte van elkaar verschoven waren. Dit soort verschuivingen kunnen optreden tijdens het sluiten van de oven en/of het aanbrengen van de Al_2O_3 -drukstaaf. In figuur 46 is de ware breukspanning σ_{bw} te zien als functie van de tijd. Het verloop van deze figuur verschilt weinig van die van figuur 44.

4.5.2 Bepaling van de optimale diffusielastransporttijd

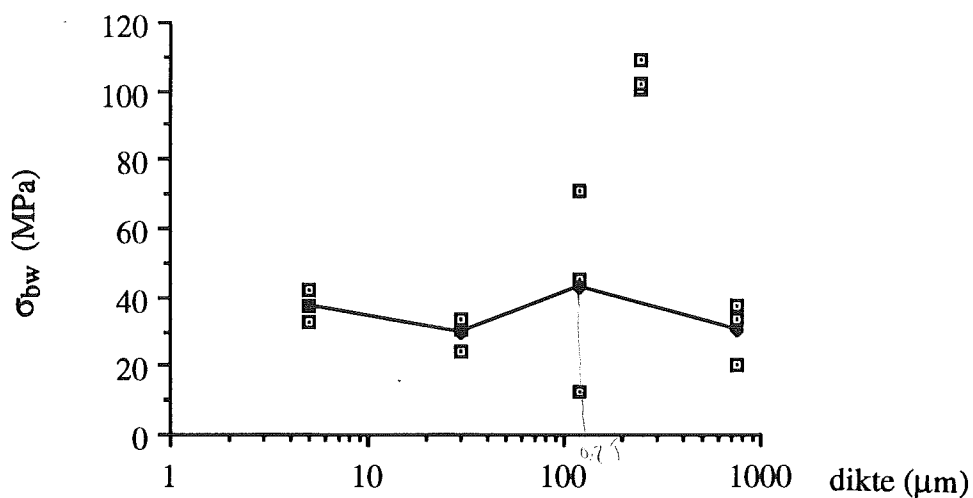
Uit de resultaten van de afschuifproeven volgt dat de hoogste sterkte (σ_{bt}) wordt waargenomen bij 360 minuten, maar het verbonden oppervlak neemt toe met de tijd (figuur 45). Figuur 46 suggereert dat de breuksterkte σ_{bw} (betrokken op het werkelijk verbonden oppervlak) weinig afhangt van de diffusielastransporttijd (met uitzondering van de



Figuur 49: Breukspanning σ_{bt} als functie van de tussenlaagdikte bij de optimale diffusielaastemperatuur (1000 °C) en -tijd (90 minuten). De gemiddelde waarden zijn met een lijn verbonden.



Figuur 50: Relatief verbonden oppervlak als functie van de tussenlaagdikte bij de optimale diffusielaastemperatuur (1000 °C) en -tijd (90 minuten). De gemiddelde waarden zijn met een lijn verbonden.



Figuur 51: Breukspanning σ_{bw} als functie van de tussenlaagdikte bij de optimale diffusielaastemperatuur (1000 °C) en -tijd (90 minuten). De gemiddelde waarden zijn met een lijn verbonden.

waarde bij 24 uur), zodat de toenemende sterkte σ_{bt} uit figuur 44 volledig door de toenemende grootte van het verbonden oppervlak kan worden verklaard. In hoofdstuk 5 zal hierop nader worden ingegaan.

Voor het vervolg van dit onderzoek is om praktische redenen gekozen voor proeven gedurende 90 minuten in plaats van 360 minuten, omdat dan de totale procestijd per proef binnen redelijke grenzen blijft en voldoende proeven kunnen worden uitgevoerd binnen de beschikbare onderzoekstijd.

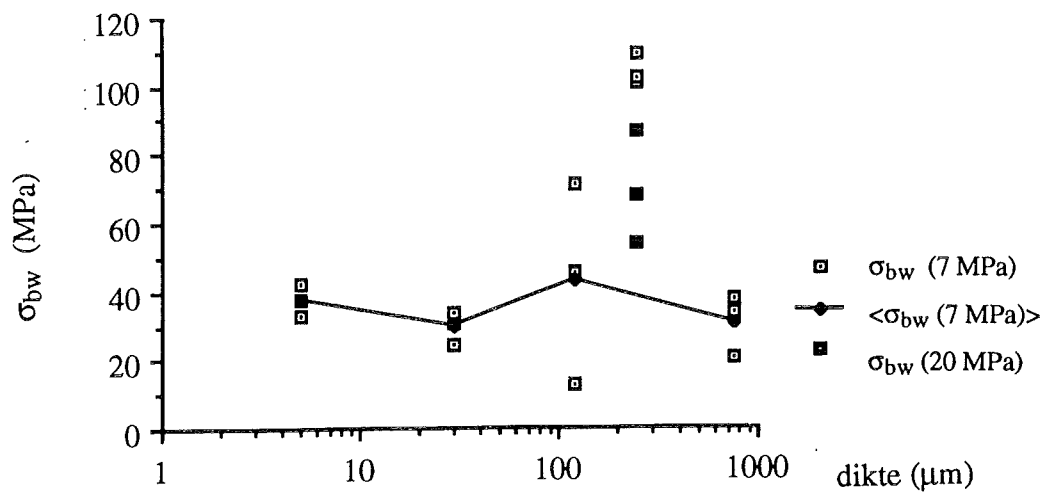
In zowel deze als de vorige paragraaf is duidelijk naar voren gekomen dat de Al_2O_3 -drukstaaf niet op de juiste wijze de mechanische druk aanbrengt. Daarom zijn nog enkele verbeteringen aangebracht die in de volgende paragraaf zullen worden besproken.

4.6 Verbeteringen aan de diffusielasopstelling (II)

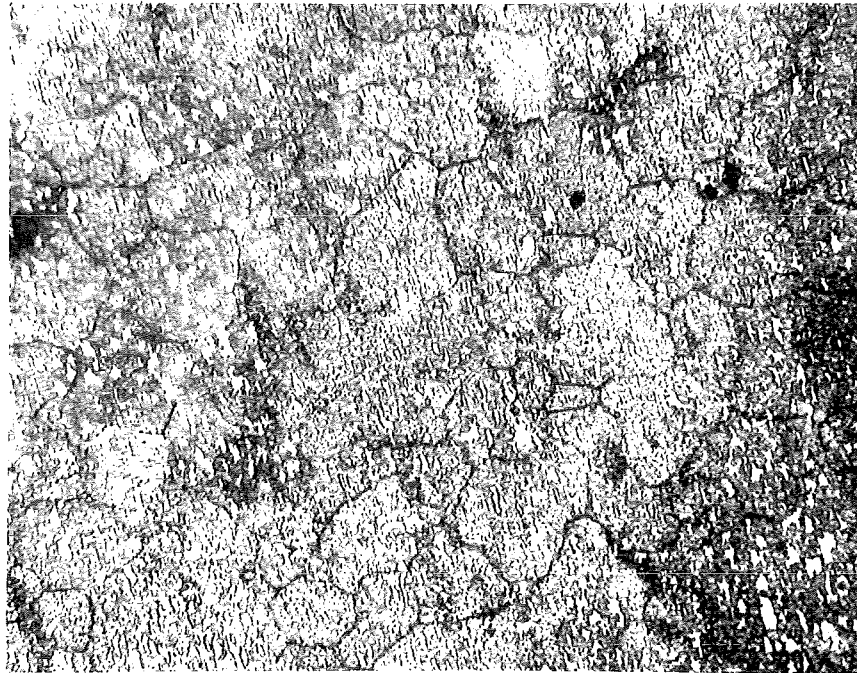
Uit de beide vorige paragrafen is gebleken dat de Al_2O_3 -drukstaaf opnieuw onjuist uitgelijnd was. Hierdoor wordt de grootte van het verbonden oppervlak na het diffusiëren een functie van de diffusietijd en -temperatuur. Bij demontage van de oven bleek deze drukstaaf opnieuw kromgetrokken te zijn en bovendien bleek er speling te zijn ontstaan in de bevestiging van de vacuümdoorvoer. Deze doorvoer is nodig om de mechanische druk van de buiten de oven geplaatste pneumatische cilinder door te geven aan de Al_2O_3 -drukstaaf (zie ook figuur 23). Hiervoor is een verticale beweging vereist, maar er bleek bovendien een horizontale beweging mogelijk te zijn (figuur 47a)

Wanneer de Si_3N_4 -schijven niet precies onder de Al_2O_3 -staaf geplaatst worden en/of de Al_2O_3 -staaf inhomogeen van samenstelling is, is het mogelijk dat de Si_3N_4 -schijven scheef belast worden en de staaf door kruip langzaam krom wordt. Om dit soort problemen bij de uitvoering van de laatste proevenserie te voorkomen, is in de drukdoorvoer een ring geplaatst, die nu de horizontale beweging moet voorkomen, zoals in figuur 47b is te zien. De Al_2O_3 -staaf is vervangen door een Si_3N_4 -staaf die bovendien aan de onderzijde is afgerond. Deze afronding zorgt ervoor dat de mechanische druk altijd verticaal op de bovenste Si_3N_4 -schijf wordt aangebracht.

Met deze nieuwe opstelling is een diffusielasproef bij 900 °C gedurende 90 minuten uitgevoerd. In het midden van de bovenste Si_3N_4 -schijf is een afdruk van de aandrukstaaf te zien. Daarnaast blijkt na mechanische beproeving het verbonden gebied voornamelijk in het midden van $Ni-Si_3N_4$ -grensvlak te liggen zoals schematisch in figuur 48 is te zien. Het is echter opvallend dat de grootte van de breukspanning σ_{bw} nu duidelijk lager is dan bij de proeven uit proevenserie 1 van paragraaf 4.3. Uit figuur 42 blijkt namelijk dat bij 900 °C en gedurende 90 minuten een gemiddelde sterkte van 122 MPa is bereikt met een relatief verbonden oppervlak van 62 %, terwijl nu slechts een sterkte van 78 MPa is ontstaan bij een relatief verbonden oppervlak van 55 %. Een



Figuur 52: Breukspanning σ_{bw} als functie van de tussenlaagdikte bij de optimale diffusielastemperatuur (1000 °C) en -tijd (90 minuten) en mechanische druk van 7 MPa. Tevens zijn aangegeven de resultaten bij 1000 °C, 90 minuten, 250 μm en 20 MPa mechanische druk. De gemiddelde waarden zijn met een lijn verbonden.



Figuur 53: Ni-zijde van het breukoppervlak van een verbinding gemaakt bij $T = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 250 \text{ }\mu\text{m}$. Vergroting: 100 x.

mogelijke verklaring hiervoor zal in paragraaf 5.2 worden gegeven, maar ook in de volgende paragraaf zal blijken dat het gemiddelde sterkteniveau met de verbeterde opstelling lager ligt dan verwacht.

4.7 Diffusielasexperimenten met de Ni-tussenlaagdikte als variabele

(Proevenserie 3)

4.7.1 Resultaten afschuifproeven

Bij de optimale lastemperatuur (1000 °C) en gedurende de optimale lastijd (90 minuten) is een aantal proeven in drievoud uitgevoerd met een dikte van de Ni-tussenlaag van respectievelijk 5 µm, 30 µm, 120 µm en 750 µm. In alle gevallen ontstonden permanente verbindingen.

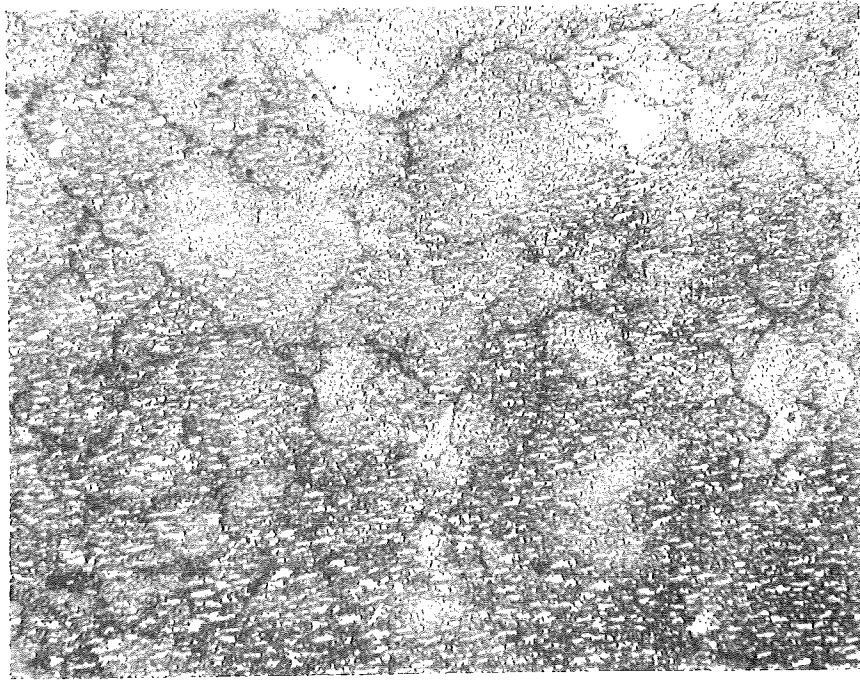
De resultaten van de afschuifproeven zijn in figuur 49, 50 en 51 te zien. Tevens zijn in de figuren de resultaten van de proeven weergegeven die in paragraaf 4.3 zijn uitgevoerd bij 1000 °C, gedurende 90 minuten met een 250 µm dikke Ni-tussenlaag, waarbij nog geen extra ring in de drukdoorvoer was aangebracht. Uit figuur 49 blijkt dat de breukspanning σ_{bt} bij zeer dunne (5 µm en 30 µm) en dikke (750 µm) tussenlagen veel lager is dan bij tussenlagen van 250 µm en in mindere mate van 120 µm. Deze laatste vertoont een ongewoon grote spreiding vergeleken met de andere resultaten.

Figuur 50 toont het relatief verbonden oppervlak als functie van de tussenlaagdikte. Bij de dunne (120 µm) en zeer dunne (5 µm en 30 µm) tussenlagen is er over het gehele oppervlak interactie opgetreden terwijl bij dikkere (250 µm en 750 µm) dit gebied kleiner is.

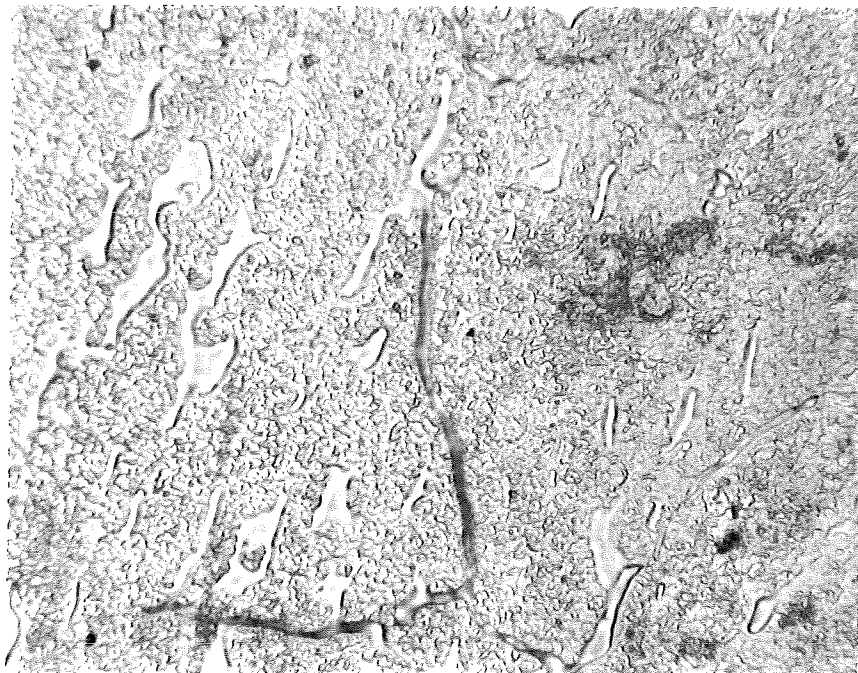
In figuur 51 tenslotte is de breukspanning σ_{bw} uitgezet tegen de tussenlaagdikte, maar deze figuur verschilt weinig van figuur 49.

4.7.2 Bepaling van de optimale tussenlaagdikte

Het blijkt dat de resultaten van de mechanische beproevingen erg gevoelig zijn voor veranderingen aan de opstelling in de diffusielasoven. Met name het aanbrengen van een ring in de drukdoorvoer en het vervangen van de Al₂O₃-staaf door een Si₃N₄-exemplaar doet het sterkteniveau dalen, zoals in figuur 51 is te zien. Een mogelijke verklaring hiervoor is de gunstige uitwerking van de hoge mechanische druk die bij het begin van de diffusielasproef op een beperkt gedeelte van het Si₃N₄-Ni-grensvlak optreedt door de scheve stand van de Al₂O₃-aandrukstaaf. Na verloop van tijd neemt het oppervlak waarover de door de pneumatische cilinder aangebrachte druk wordt verdeeld toe, waardoor de effectieve, op het contactoppervlak ondervonden, mechanische druk afneemt tot een uiteindelijke waarde van 7 MPa. Met de verbeterde opstelling is zo'n scheve stand



Figuur 54: Si_3N_4 -zijde van het breukoppervlak van een verbinding gemaakt bij $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 250\text{ }\mu\text{m}$. Vergroting 100 x.



Figuur 55: Ni-zijde van het breukoppervlak van een verbinding gemaakt bij $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 750\text{ }\mu\text{m}$. Vergroting: 500 x.

van de aandrukstaaf niet mogelijk en blijft de mechanische druk op een vrijwel constant laag niveau van 7 MPa.

Om te controleren of een hogere mechanische druk inderdaad leidt tot een hogere sterkte is een drietal proeven uitgevoerd bij $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90$ minuten, $d_{\text{Ni}} = 250\text{ }\mu\text{m}$ en een mechanisch aangebrachte druk van 20 MPa. In figuur 52 is hiervan het resultaat te zien: de sterkte is nu inderdaad hoger dan bij een druk van 7 MPa, maar het gemiddelde niveau is nog steeds lager dan dat van de opstelling zonder extra aangebrachte ring.

Verder onderzoek moet uitwijzen wat de invloed van de mechanische druk is op de mechanische sterkte en met name op de ontwikkeling van de poreuze zone aan het grensvlak.

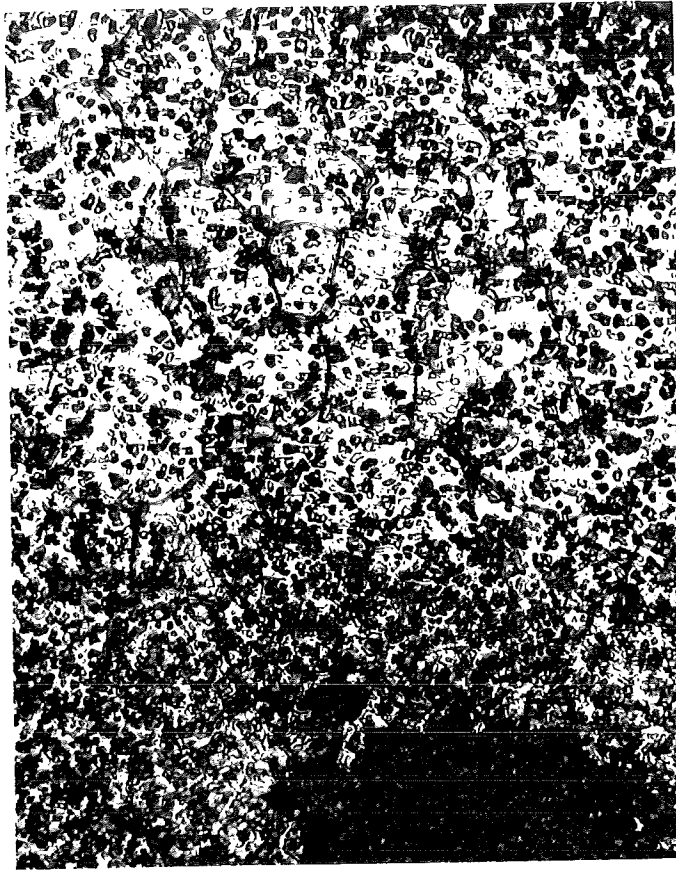
4.8 Optische microscopie

4.8.1 Breukoppervlakken

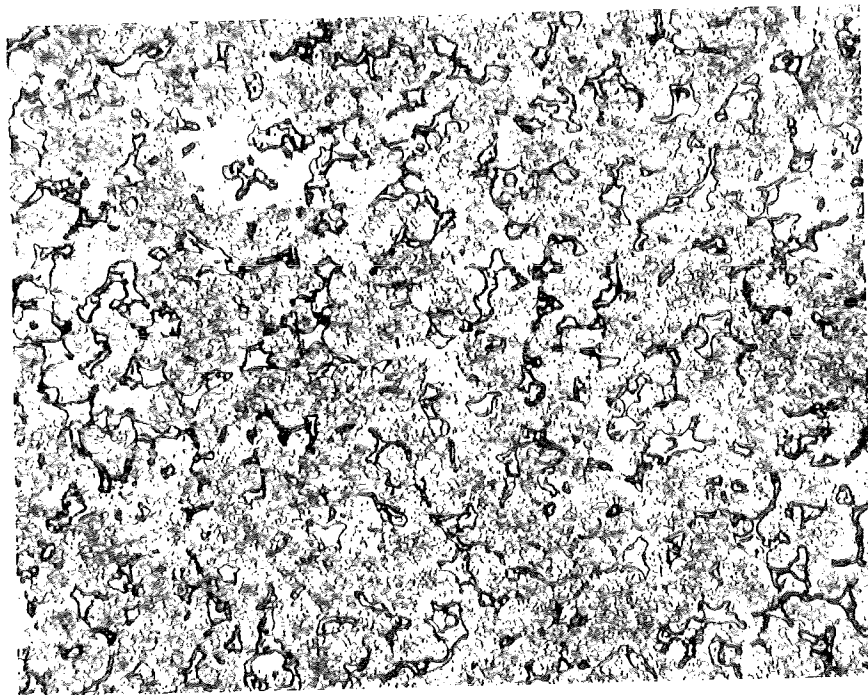
Bij de bespreking van de afschuifproeven is duidelijk naar voren gekomen dat het Ni-Si₃N₄-grensvlak de zwakste plaats is van de verbinding. Scheurvorming trad steeds op langs dit grensvlak. Het breukoppervlak is bestudeerd met behulp van optische microscopie om zo de grootte van het verbonden oppervlak te bepalen. Daarnaast kan uit de microstructuur van de breukoppervlakken aanvullende informatie worden verkregen.

Elk breukoppervlak is uniek, maar er is een aantal overeenkomsten tussen deze oppervlakken aan te geven. Deze worden beschreven aan de hand van de figuren 53 en 54, waarin de breukoppervlakken zijn te zien van een verbinding gemaakt bij 900 °C gedurende 90 minuten met een Ni-tussenlaag van 250 μm dik. In figuur 53 zijn op het breukoppervlak aan de Ni-zijde korrels te zien, gescheiden door dikke, donkere korrelgrenzen. Er wordt aangenomen, dat deze korrelstructuur overeenkomt met de werkelijke microstructuur van de Ni-tussenlaag. Dit betekent, dat de waargenomen korrelstructuur ook te zien zou zijn als het oppervlak op passende wijze geprepareerd en geëtst zou zijn. De korrelstructuur is in figuur 54 ook op de Si₃N₄-zijde van het breukoppervlak waar te nemen en dit geeft aan dat er aan het grensvlak interactie moet zijn geweest.

Op beide oppervlakken komen in de korrels witte, vaak langwerpig gevormde gebieden voor die bovendien in een bepaalde voorkeursrichting liggen. Deze richting komt niet overeen met de afschuifrichting tijdens de mechanische beproeving van de verbinding, maar met de walsrichting van de Ni-tussenlagen. De Ni-korrels hebben deze voorkeursoriëntatie niet, omdat door de hoge temperatuur van de diffusielasproef rekristallisatie is opgetreden. Op het oppervlak van de Ni-folies met een dikte van 250 μm , is de walsrichting duidelijk te zien.



Figuur 56: Ni-zijde van het breukoppervlak van een verbinding gemaakt bij $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 250\text{ }\mu\text{m}$. Vergroting: 100 x.



Figuur 57: Ni-zijde van het breukoppervlak van een verbinding gemaakt bij $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 30\text{ }\mu\text{m}$. Vergroting: 200 x.

In figuur 55 is een vergroting van een korrelgrenszone te zien op de Ni-zijde van een breukoppervlak. Door de scherpstelling van de microscoop te variëren, blijkt dat de korrelgrenzen tot op zekere diepte "open" zijn, net als de witte langwerpige gebieden die ook op deze foto zijn te zien. Enkele van deze gebieden zijn verbonden met de open korrelgrenzen. Het is opvallend hoe vloeiend de diepte van de bodem van de putvormige gebieden verloopt tussen de rand en het midden: de bodem lijkt afgerond te zijn.

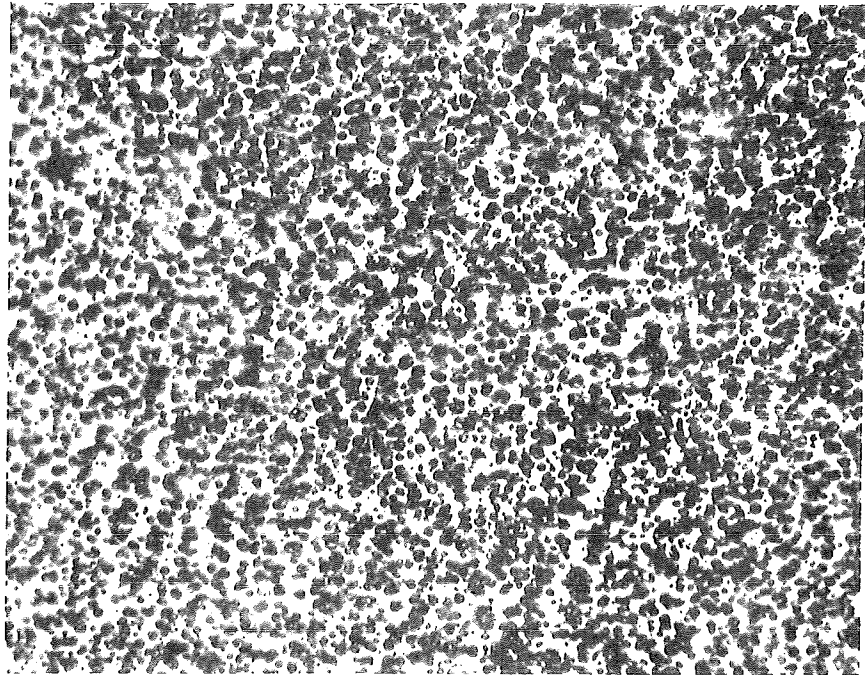
Wanneer de witte gebieden van de Si_3N_4 -zijde van het breukoppervlak bij grotere vergroting worden bekeken, dan blijkt dat er daar geen reactie is geweest: het uiterlijk is gelijk aan dat van een gepolijst Si_3N_4 -oppervlak, voordat dit bij diffusielasproeven is gebruikt. Bovendien liggen deze gebieden iets hoger dan hun omgeving die wel gereageerd heeft met het Ni. Dit hoogteverschil is echter kleiner dan de diepte van de bodem van de hierboven genoemde gebieden.

De hier beschreven oppervlakstructuur is niet bij alle preparaten even duidelijk waarneembaar. Vooral bij breukoppervlakken van preparaten die bij hoge temperatuur ($1000\text{ }^\circ\text{C}$ - $1100\text{ }^\circ\text{C}$) zijn verbonden (paragraaf 4.3) lijkt slechts bij grote vergroting een korrelgrensstructuur aanwezig te zijn, wanneer een vergelijkbaar deel van het breukoppervlak wordt bekeken. Een ander gedeelte van zo'n oppervlak laat wel duidelijk korrelgrenzen zien, zoals blijkt uit figuur 56. In de korrels die door de sterk geopende korrelgrenzen (zelfde vergroting als bij de figuren 53 en 54) worden omsloten, is een poreusachtige structuur te ontdekken. Bij verdere vergroting blijkt deze uit "diepe putten" en "hoge toppen" te bestaan. Het breukoppervlak aan de Si_3N_4 -zijde vertoont op die plaats een gelijksoortige, maar complementaire structuur. Aan de rechter onderzijde van figuur 56 is de korrelstructuur nauwelijks waarneembaar en deze oppervlaktestructuur beslaat het grootste deel van het breukoppervlak van dit preparaat. Bij grote vergroting is een hoogteverschil tussen beide structuren waar te nemen, waarbij de zone met korrelgrenzen en porositeit iets lager ligt dan de bijna egaal donkergrijze zone. Waarschijnlijk is er onder deze egaal donkergrijze zone die verbonden is geweest met Si_3N_4 , ook een poreus gebied aanwezig.

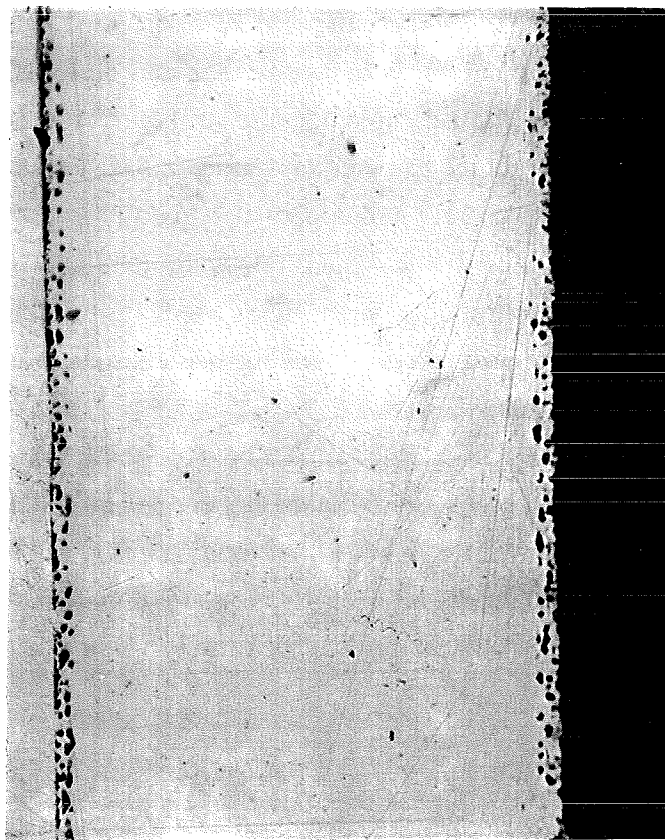
In de figuren 57 en 58 is de structuur van het breukoppervlak te zien van een verbinding gemaakt bij $1000\text{ }^\circ\text{C}$ gedurende 90 minuten met een $30\text{ }\mu\text{m}$ dikke tussenlaag. Opvallend aan beide figuren is het ontbreken van korrelgrenzen, terwijl in beide gevallen wel witte gebieden zijn te zien, die nu echter geen voorkeursrichting kennen. In dit geval zijn deze gebieden echter meer met elkaar verbonden (figuur 57) of vormen een aaneengesloten netwerk (figuur 58).

4.8.2 Dwarsdoorsneden

De geprepareerde dwarsdoorsneden die gebruikt zijn voor röntgenmicroanalyse (paragraaf 4.9) zijn eerst optisch onderzocht. De resultaten hiervan kunnen beschreven



Figuur 58: Si_3N_4 -zijde van het breukoppervlak van een verbinding gemaakt bij $T = 1000^\circ\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 30\ \mu\text{m}$. Vergroting: 100 x.



$\times 1000$
 $1\text{ mm} \rightarrow 1\ \mu\text{m}$
 $\times 250$
 $1\text{ mm} \rightarrow \frac{1}{250} = 4\ \mu\text{m}$

$\approx 12\ \mu\text{m}$

Figuur 59: Dwarsdoorsnede van een verbinding gemaakt bij $T = 1100^\circ\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 250\ \mu\text{m}$. Vergroting: 250 x.

worden aan de hand van figuur 59. In deze figuur is een dwarsdoorsnede te zien van een verbinding gemaakt bij 1100 °C gedurende 90 minuten. De tussenlaag is 250 µm dik en deze bevindt zich in het midden. Rechts van de tussenlaag is Si₃N₄ (donkergrijs) te zien, waarin zich zwarte stippen bevinden. Dit kan wijzen op porositeit ten gevolge van de fabricage, maar is wellicht ook veroorzaakt door het prepareren van het oppervlak. Aan de linkerzijde is geen Si₃N₄ aanwezig, aangezien dit preparaat mechanisch is beproefd. In de Ni-tussenlaag zijn twee poreuze zones te zien langs het grensvlak met het Si₃N₄. Dit grensvlak is aan de rechterzijde onregelmatig van vorm. De twee poreuze zones zijn ongeveer even dik, hetgeen betekent dat breuk heeft plaatsgevonden zo dicht mogelijk langs het Si₃N₄-grensvlak.

De dikte van de poreuze zone hangt af van de diffusielastemperatuur en -tijd, maar bovendien van de plaats langs het grensvlak. Dit blijkt bijvoorbeeld uit figuur 60, waar het grensvlak uit figuur 59 op een andere plaats is te zien en bij grotere vergroting. Het grensvlak tussen het Ni en het Si₃N₄ is ook hier sterk onregelmatig van vorm, maar de poreuze zone en de poriën zelf zijn beduidend kleiner. Bij enkele preparaten komen zelfs rechte grensvlakken voor, waar geen interactie schijnt te zijn opgetreden, afgewisseld door poreuze gebieden. Bij andere preparaten zijn de poreuze zones aan weerszijden van de tussenlaag niet even dik. In alle gevallen is echter, wanneer een poreuze zone is ontstaan, het grensvlak onregelmatig van vorm.

Met de etsmiddelen, opgenomen in tabel 8, zijn enkele preparaten aangeëtst. Hierdoor werden de korrelgrenzen van het Ni duidelijk zichtbaar, maar eventuele reactieproducten konden niet worden aangetoond. Het bleek niet mogelijk te zijn de indringdiepte van Si te bepalen met deze etsmiddelen. Waarschijnlijk is de Si-concentratie te klein om een verschil in chemische aantasting te krijgen. Dit is ook gerapporteerd door Stoop [29] die een groter aantal etsmiddelen heeft gebruikt, maar hiermee ook geen indringdiepte kon bepalen.

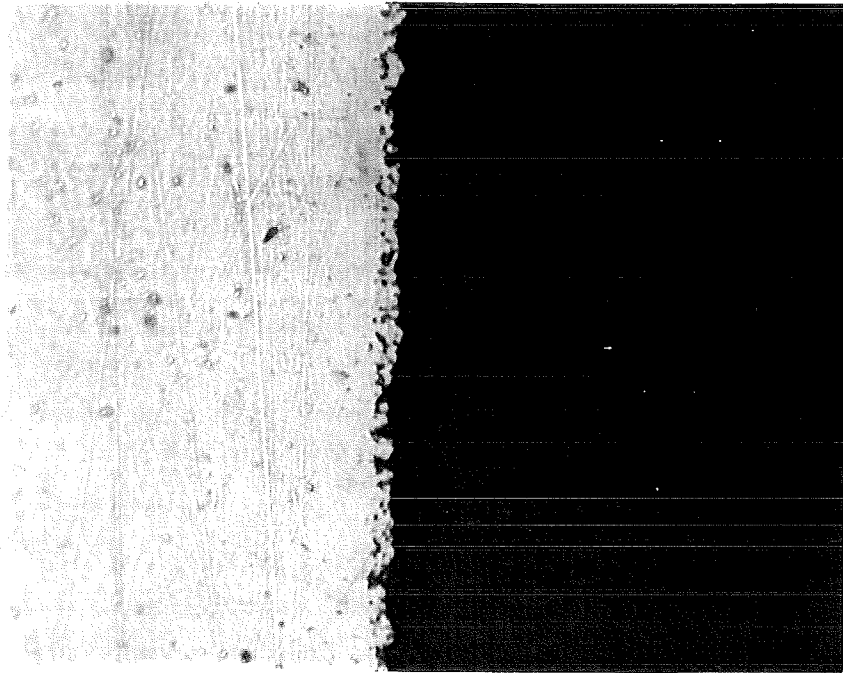
4.9 Röntgenmicroanalyse

4.9.1 Uitvoering analyses

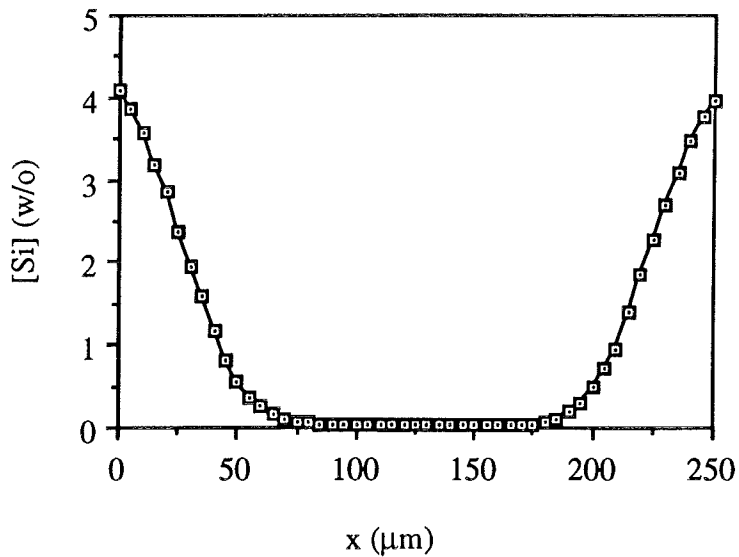
Met behulp van röntgenmicroanalyse is een groot aantal preparaten onderzocht om de Si-concentratie in de Ni-tussenlaag te meten en eventuele reactieproducten op te sporen. Deze techniek is hiervoor meer geschikt dan optische microscopie.

Voor deze metingen zijn preparaten gemaakt van verbindingen die mechanisch zijn beproefd. Hiertoe is op een geschikte plaats het Si₃N₄ met daarop de Ni-tussenlaag doorgezaagd en geprepareerd, zoals is beschreven in paragraaf 3.2.4.

De röntgenmicroanalyse-metingen zijn in twee series uitgevoerd. Bij de eerste serie, waarin preparaten van proevenserie 1 en proevenserie 2 zijn onderzocht, zijn per



Figuur 60: Dwarsdoorsnede van een verbinding gemaakt bij $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 250\text{ }\mu\text{m}$. Vergroting: 800 x.



Handwritten notes:
 $1.25 \mu\text{m}$
 $\frac{1.25}{3} = 0.416 \mu\text{m}$
 $3.75 \mu\text{m}$

Figuur 61: Diffusieprofiel van Si gemeten in een lijn loodrecht op het Si_3N_4 -Ni-grensvlak van een verbinding gemaakt bij $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 250\text{ }\mu\text{m}$.

preparaat steeds twee metingen langs een voorgeschreven lijn in een richting loodrecht op het Si_3N_4 -Ni-grensvlak (linescan) uitgevoerd met stappen van $2\text{ }\mu\text{m}$ of $5\text{ }\mu\text{m}$, waarbij in de meeste gevallen slechts in de buurt van het Si_3N_4 -Ni-grensvlak is gemeten. De keuze van de plaats waar de meting is uitgevoerd, hangt nauw samen met de waarnemingen beschreven in de vorige paragraaf. Daar bleek namelijk, dat de poriën en de poreuze zone langs het grensvlak niet overal even groot zijn en om dit te kunnen verklaren is per preparaat steeds één linescan uitgevoerd op een plaats waar de poreuze zone dik is, terwijl de andere is uitgevoerd daar waar deze zone dunner is of zelfs ontbreekt. Aan één preparaat ($1100\text{ }^\circ\text{C}$, 90 minuten en $250\text{ }\mu\text{m}$) is tevens een meting uitgevoerd evenwijdig aan en zo dicht mogelijk bij het Si_3N_4 -Ni-grensvlak.

Bij de tweede serie metingen met preparaten uit proevenserie 3 is steeds slechts langs één lijn gemeten met stappen van $1\text{ }\mu\text{m}$ of $5\text{ }\mu\text{m}$ en dan nog voornamelijk in de buurt van het Si_3N_4 -Ni-grensvlak. In één geval (Ni-tussenlaagdikte van $5\text{ }\mu\text{m}$) is in de tussenlaag langs een lijn gemeten evenwijdig aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak. De meting zijn steeds uitgevoerd op een plaats waar de poreuze zone dik is.

De Ni- en Si-concentratie zijn bij beide series metingen op kwantitatieve wijze bepaald.

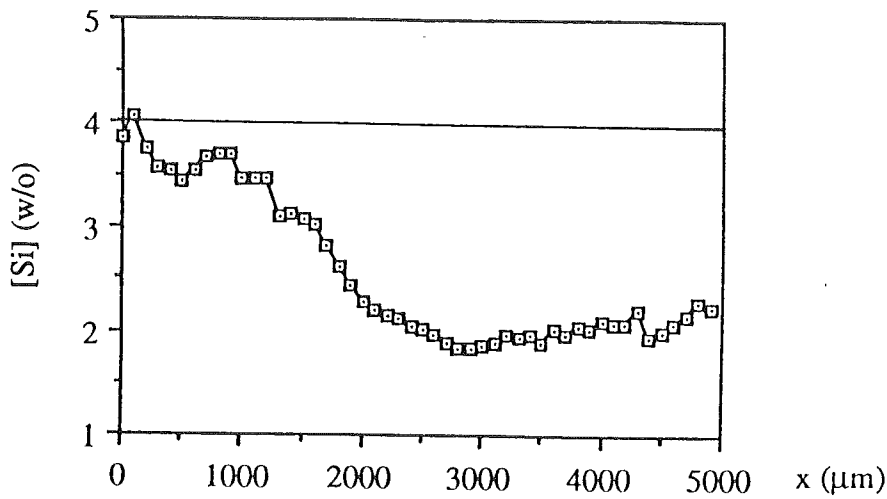
4.9.2 Resultaten

De resultaten van de röntgenmicroanalyse zijn opgenomen in bijlage II, waarbij is aangegeven waar de linescans zijn uitgevoerd.

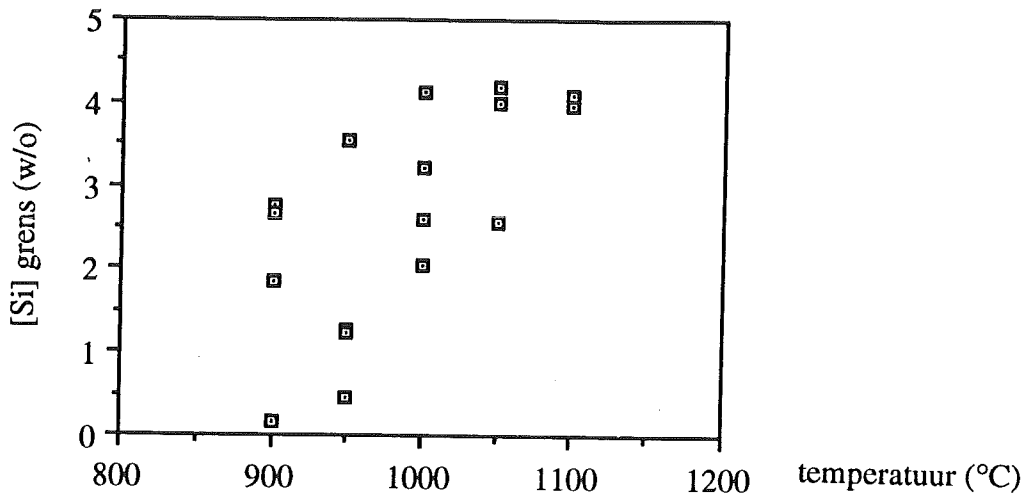
Een voorbeeld van een linescan die over de gehele Ni-tussenlaag is uitgevoerd, is weergegeven in figuur 61. Dit betreft een Si_3N_4 -Ni-verbinding gemaakt bij $1100\text{ }^\circ\text{C}$ gedurende 90 minuten met een $250\text{ }\mu\text{m}$ dikke Ni-tussenlaag. Uit deze figuur blijkt duidelijk dat Si vanaf beide Si_3N_4 -Ni-grensvlakken naar binnen diffundeert en dat de afstand waarover dit is gebeurd, de indringdiepte, ongeveer $60\text{ }\mu\text{m}$ bedraagt. De grensvlakconcentratie is voor beide grensvlakken iets meer dan 4 w/o . Er zijn geen gebieden aan te wijzen waar de Si-concentratie een constante waarde heeft, hetgeen zou kunnen duiden op de aanwezigheid van reactieproducten. Daarom wordt aangenomen dat een vaste oplossing van Si in Ni is ontstaan, hetgeen ook in de literatuur is vastgesteld door onder andere Stoop [29], Heikinheimo [36] en Brito [38] voor vergelijkbare Si_3N_4 -Ni-grensvlakken.

Figuur 61 laat duidelijk zien dat de indringdiepte en de grensvlakconcentratie voor beide grensvlakken gelijk zijn. Uit de bijlage blijkt, dat in de meeste gevallen de indringdiepte per preparaat ongeveer gelijk is, terwijl de gemeten grensvlakconcentraties soms sterk variëren.

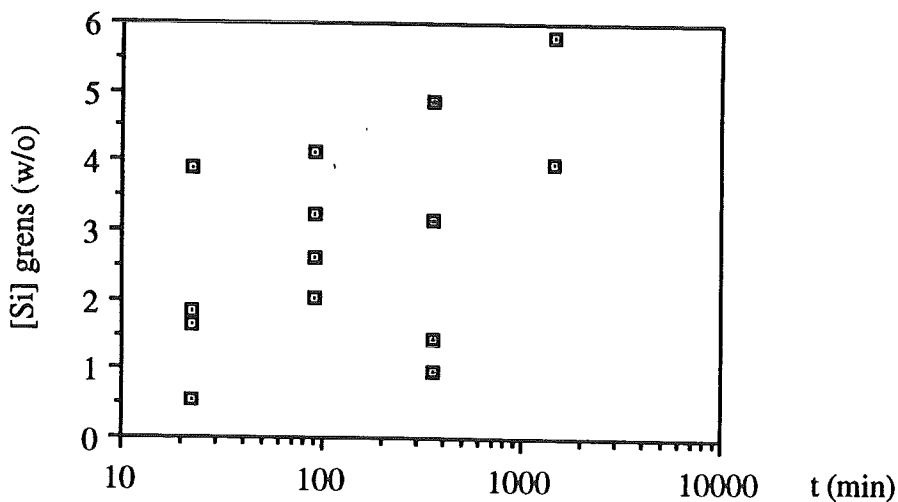
Er is een tweetal oorzaken voor eventuele verschillen in de indringdiepte per preparaat aan te wijzen. Ten eerste is in paragraaf 4.3, 4.4 en 4.6 gebleken dat het relatief verbonden oppervlak niet altijd constant is, maar toe kan nemen gedurende het diffusielasproces. Dit



Figuur 62: Diffusieprofiel van Si gemeten in een lijn evenwijdig aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak van een verbinding gemaakt bij $T = 1100^\circ\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 250\ \mu\text{m}$. Tevens is het concentratieprofiel aangegeven dat mag worden verwacht, wanneer de omstandigheden aan het grensvlak overal gelijk zouden zijn.



Figuur 63: Gemeten Si-concentratie in de buurt van het Si_3N_4 -Ni-grensvlak als functie van de diffusielastemperatuur van verbindingen gemaakt bij $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 250\ \mu\text{m}$.



Figuur 64: Gemeten Si-concentratie in de buurt van het Si_3N_4 -Ni-grensvlak als functie van de diffusielastijd van verbindingen gemaakt bij $T = 1000^\circ\text{C}$ en $d_{\text{Ni}} = 250\ \mu\text{m}$.

betekent, dat interactie tussen Si_3N_4 en Ni niet op elke plaats op hetzelfde tijdstip is begonnen. Dit leidt volgens formule 10 tot verschillen in de indringdiepte.

Ten tweede zijn de metingen in de Ni-tussenlaag uitgevoerd aan zowel de met Si_3N_4 -verbonden zijde als aan de breukvlakzijde. Tijdens de mechanische beproeving is het mogelijk dat bijvoorbeeld breuk plaatsvindt door de poreuze zone net naast het Si_3N_4 -Ni-grensvlak, zodat een gedeelte van de tussenlaag achterblijft op het afgebroken stuk Si_3N_4 . Hierdoor is de gemeten indringdiepte kleiner dan de werkelijke waarde.

Ook voor de verschillen in de grensvlakconcentratie per preparaat is een aantal mogelijke oorzaken aan te wijzen.

Ten eerste speelt ook in dit geval het hierboven genoemde verschil tussen verbonden en gebroken Si_3N_4 -Ni-grensvlakken een rol. Aangezien de hoogste Si-concentratie steeds aan het grensvlak is gemeten, zal deze concentratie bij gelijke omstandigheden aan de verbonden zijde hoger zijn dan aan de gebroken zijde.

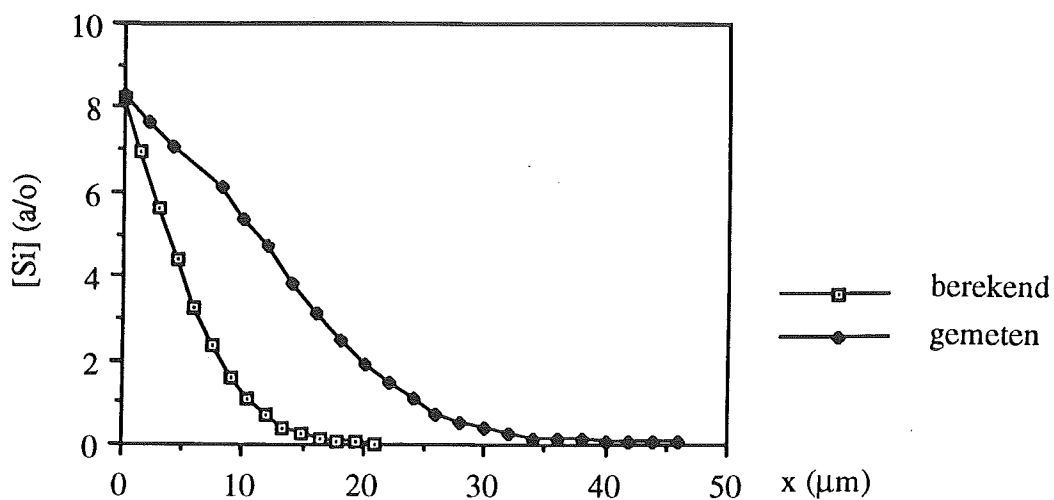
Ten tweede ontstaan er vaak problemen bij het meten aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak door de gevormde poreuze zone, eventueel aanwezige scheuren of hoogteverschillen die zijn ontstaan door het prepareren van de dwarsdoorsnede (tijdens de polijststap wordt namelijk meer van het zachte Ni weggenomen dan van het zeer harde Si_3N_4). Hierdoor is het vaak moeilijker de grensvlakconcentratie nauwkeurig te meten.

Ten derde kunnen lokale verschillen in de partiële stikstofdruk aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak leiden tot verschillen in de grensvlakconcentratie. In hoofdstuk 5 zal hierop nader worden ingegaan, maar figuur 62 laat een voorbeeld zien, waarbij dit naar voren komt. Wanneer de ontleding van Si_3N_4 en de diffusie van de hierbij vrijkomende Si in de Ni-tussenlaag op elke plaats aan het grensvlak gelijk zou zijn, dan is op constante afstand van het grensvlak een constante Si-concentratie te verwachten. In werkelijkheid is dit niet het geval, zoals in figuur 62 is aangegeven, want de Si-concentratie neemt van links naar rechts af. Dit betekent dat de omstandigheden aan het grensvlak tijdens het uitvoeren van de diffusielasproeven niet op elke plaats gelijk kunnen zijn geweest.

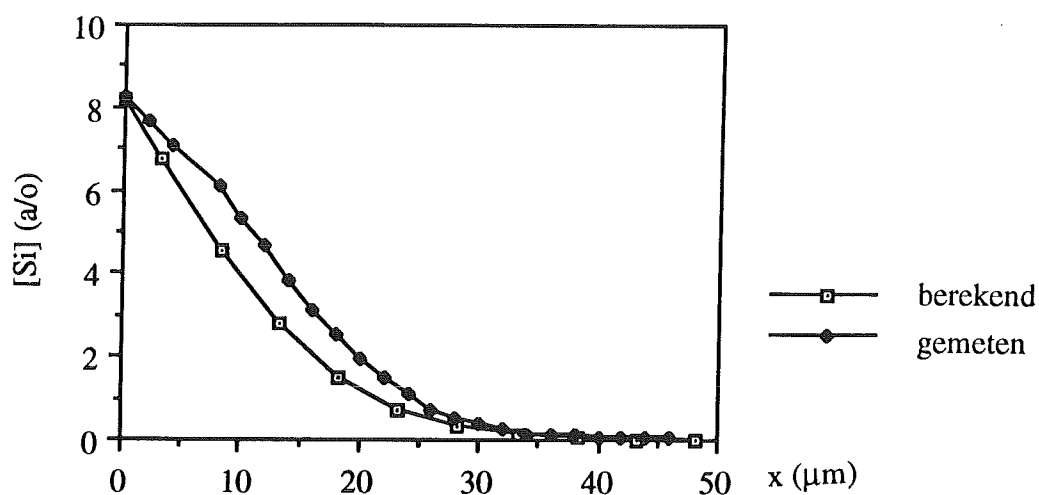
In figuur 63 zijn de gemeten grensvlakconcentraties als functie van de temperatuur uitgezet, terwijl in figuur 64 de gemeten grensvlakconcentratie als functie van de tijd is weergegeven. Uit beide figuren blijkt, dat er geen duidelijk verband bestaat tussen de gemeten grensvlakconcentratie en de diffusielastijd of -temperatuur.

4.9.3 Vergelijking met model Backhaus-Ricoult

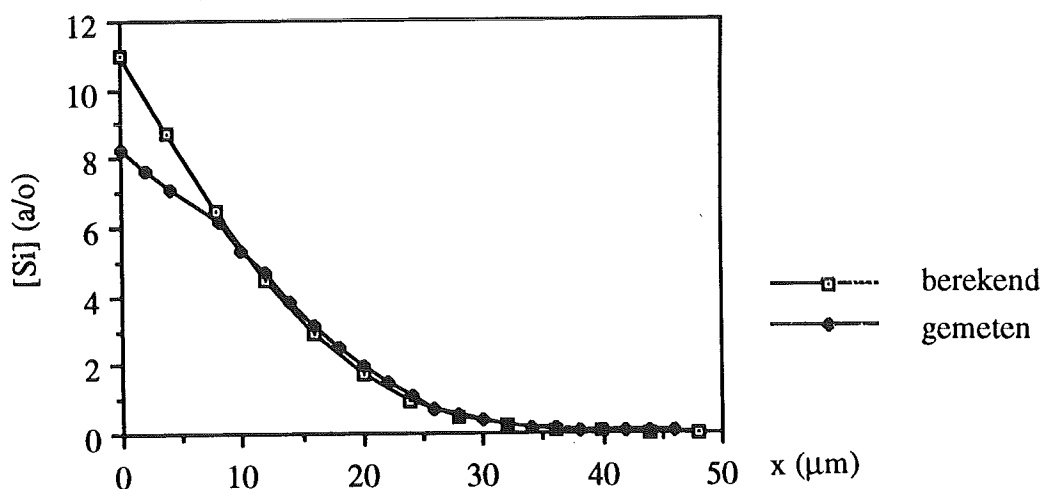
Wanneer de röntgenmicroanalyse-resultaten van proevenserie 1 (bijlage II.1 - II.6) en proevenserie 2 (bijlage II.7 - II.9) worden bekeken, dan is te zien dat de indringdiepte toeneemt met de diffusielastemperatuur (proevenserie 1) en de diffusielastijd (proevenserie 2). Voordat met deze gegevens de activeringsenergie van het diffusielasproces wordt bepaald, is de gemeten indringdiepte eerst vergeleken met de berekende



Figuur 65: Gemeten en berekende diffusieprofielen van Si in Ni van verbindingen gemaakt bij $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 30\text{ }\mu\text{m}$.



Figuur 66: Gemeten en berekende diffusieprofielen van Si in Ni van verbindingen gemaakt bij $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 30\text{ }\mu\text{m}$, waarbij de berekeningen met een vier maal zo grote diffusiecoëfficiënt zijn uitgevoerd.



Figuur 67: Gemeten en berekende diffusieprofielen van Si in Ni van verbindingen gemaakt bij $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 30\text{ }\mu\text{m}$, waarbij de berekeningen zijn uitgevoerd met een vier maal zo grote diffusiecoëfficiënt en tevens is gecorrigeerd voor de grensvlakconcentratie.

indringdiepte. De berekeningen zijn uitgevoerd met het model van Backhaus-Ricoult en de numerieke methode die beide zijn besproken in bijlage I.

Met behulp van dit model en gebruik makend van de diffusiecoëfficiënt voor de bulkdifusie van Si in Ni ($D_0=1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ en $Q_{\text{act}}=258,4 \text{ kJ/mol}$ [29]; formule 4) is het diffusieprofiel van Si in Ni berekend. Het resultaat van zo'n berekening bij $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{\text{Ni}} = 250 \text{ }\mu\text{m}$ is weergegeven in figuur 65, samen met het gemeten diffusieprofiel.

Er blijkt een duidelijk verschil te zijn tussen beide profielen, waarbij de gemeten indringdiepte groter is dan de berekende.

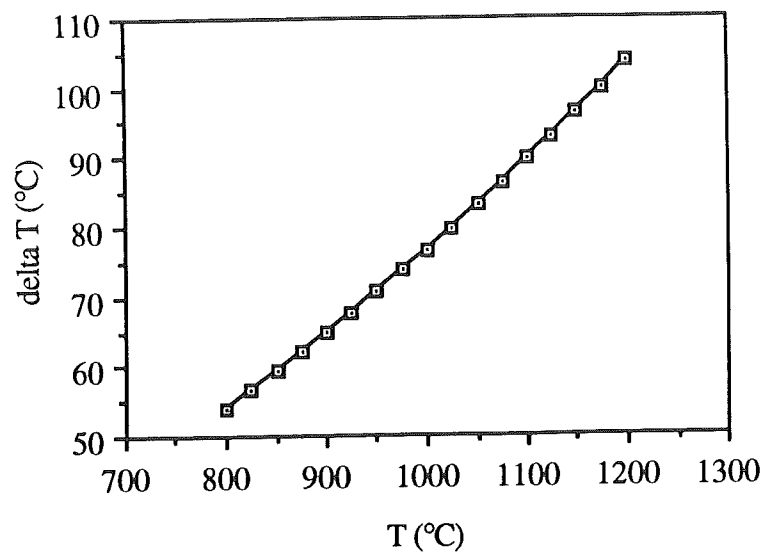
Het verschil in de gemeten en de berekende profielen kan onder andere verklaard worden door te veronderstellen dat tijdens het uitvoeren van de diffusielasproeven de werkelijke diffusielastemperatuur hoger was dan de door de thermostaat aangegeven waarde.

Door berekeningen uit te voeren met diffusiecoëfficiënten die horen bij hogere temperaturen, is het mogelijk de berekende en gemeten profielen te laten samenvallen. Er blijkt dan een factor vier grotere diffusiecoëfficiënt nodig te zijn om dit te bereiken.

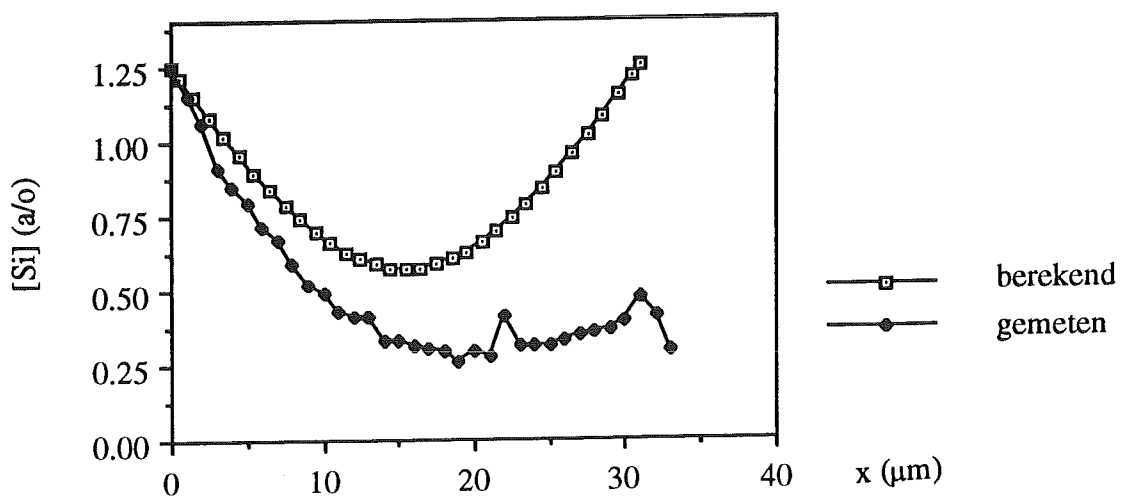
In figuur 66 zijn de gemeten en de met de grotere diffusiecoëfficiënt berekende concentratieprofielen te zien. Beide profielen volgen hetzelfde verloop, maar het gemeten profiel vertoont een afwijking bij kleine waarden van x . Dit is een voorbeeld van één van de problemen die ontstaan bij het meten van de concentratie dichtbij een Si_3N_4 -Ni-grensvlak. Wordt het diffusieprofiel opnieuw berekend met een hogere grensvlakconcentratie dan blijken beide profielen praktisch samen te vallen, zoals in figuur 67 is te zien.

Wanneer ook berekeningen worden gemaakt bij andere diffusielastemperaturen en -tijden, dan blijkt er steeds een factor 4 nodig te zijn om de berekende en gemeten diffusieprofielen overeen te laten komen. Hiervoor moet wel steeds per preparaat de linescan worden gekozen met de grootste indringdiepte (overeenkomend met de grootste interactietijd).

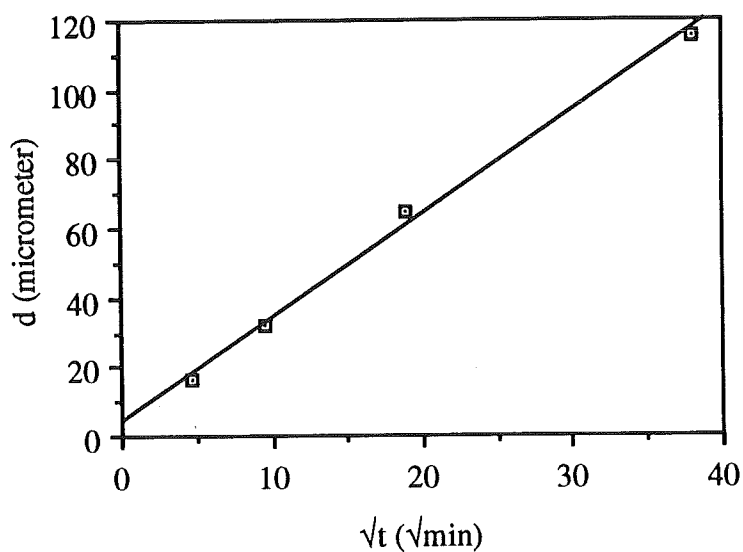
Wanneer wordt aangenomen dat nergens in het preparaat de indringdiepte groter is dan de grootste gemeten diepte en eventuele interactie tussen de Si_3N_4 -delen en de Ni-tussenlaag tijdens het opwarmen en afkoelen mag worden verwaarloosd, kan het temperatuurverschil tussen de aangegeven waarde van de thermostaat en de werkelijke waarde aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak worden bepaald. Hiervoor moet gebruik gemaakt worden van formule 4, waarin de diffusiecoëfficiënt D als functie van de temperatuur is gegeven. Er geldt nu dat een vier maal zo grote diffusiecoëfficiënt bij (thermostaat)temperatuur T gelijk is aan de diffusiecoëfficiënt bij (tussenlaag)temperatuur $T + \Delta T$:



Figuur 68: Temperatuurverschil ΔT ($T_{\text{werkelijk}} - T_{\text{thermostaat}}$) als functie van de thermostaattemperatuur T .



Figuur 69: Gemeten en berekende diffusieprofielen van Si in Ni van verbindingen gemaakt bij $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90\text{ minuten}$ en $d_{\text{Ni}} = 30\text{ }\mu\text{m}$.



Figuur 70: Indringdiepte d als functie van $\sqrt{t}$ van verbindingen gemaakt bij $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en $d_{\text{Ni}} = 250\text{ }\mu\text{m}$.

$$4D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} = D_0 e^{-\frac{Q}{R(T+\Delta T)}} \quad (19)$$

waarbij ΔT het temperatuurverschil is. Omwerken van bovenstaande vergelijking leidt tot:

$$\Delta T = \frac{RT^2 \ln(4)}{Q - RT \ln(4)} \quad (20)$$

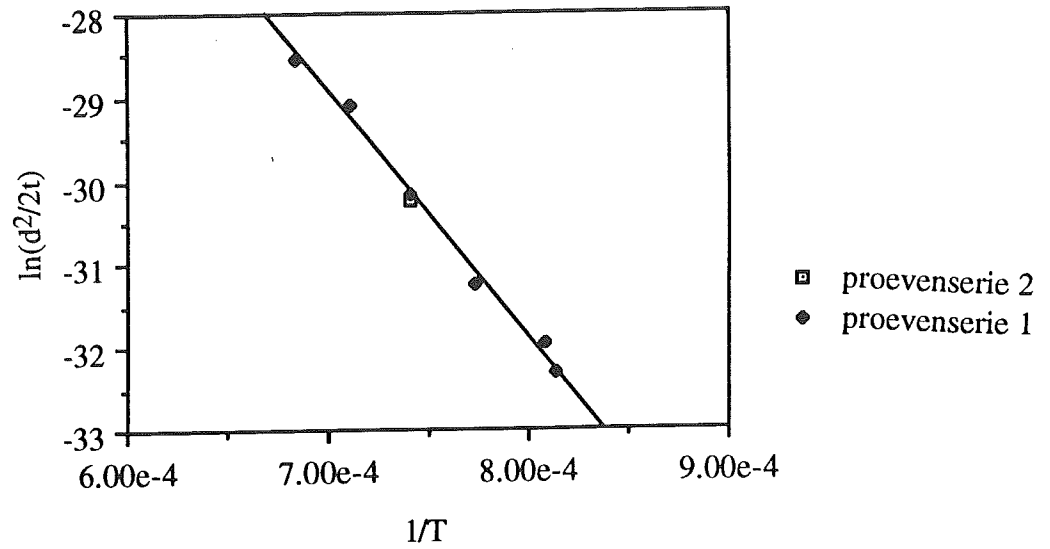
In figuur 68 is het temperatuurverschil ΔT te zien als functie van de thermostaattemperatuur T . Deze figuur kan tevens dienen als ijklijn voor de diffusielasoven.

Een belangrijke oorzaak voor het ontstaan van het temperatuurverschil tussen de tussenlaag en het Mo-plaatje waarmee de temperatuur wordt gemeten, kan de dunne koolstofhoudende laag zijn die is aangebracht (zie ook figuur 39). Deze laag voorkomt het ontstaan van een verbinding tussen het Mo-plaatje en de onderste Si_3N_4 -schijf, maar beïnvloedt ook de warmte-afvoer vanuit deze Si_3N_4 -schijf naar het Mo-plaatje, waardoor een relatief grote temperatuurgradiënt over de laag kan ontstaan. Hierdoor is de door het Mo-plaatje gemeten temperatuur lager dan de werkelijke temperatuur aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak.

Een andere oorzaak voor het verschil tussen het gemeten en berekende diffusieprofiel van figuur 65 is mogelijk de gebruikte literatuurwaarde voor de diffusiecoëfficiënt. De opgegeven waarden voor de pre-exponentiële factor D_0 en de activeringsenergie Q voor de bulkdiffusie van Si in Ni (vorige bladzijde) zijn geldig voor het temperatuurgebied van 1120 °C tot 1400 °C, waarbij de Si-concentratie in het Ni nergens groter is dan 1 at.%. De berekeningen zijn echter uitgevoerd bij 1000 °C, terwijl de Si-concentratie aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak in de meeste gevallen boven de 1 at.% ligt. Dit betekent, dat de literatuurgegevens slechts met voorzichtigheid mogen worden gebruikt en mogelijk verantwoordelijk zijn voor de afwijkende resultaten van de berekeningen.

In figuur 69 is het gemeten en berekende diffusieprofiel te zien van het preparaat met een tussenlaag van 30 μm dikte. Bij dit preparaat is duidelijk een verschil tussen het berekende en het gemeten profiel waar te nemen. Zeer waarschijnlijk is de interactietijd van het Ni met het Si_3N_4 op deze plaats aan het grensvlak kleiner geweest dan de diffusielastijd.

Wanneer het diffusieprofiel van een 5 μm dikke Ni-tussenlaag wordt berekend, dan blijkt een constante concentratie in de tussenlaag te ontstaan, gelijk aan de gemiddelde gemeten concentratie van 3.78 w.%. Uit deze berekeningen blijkt tevens, dat wanneer de concentratieverschillen in de Ni-tussenlaag (praktisch) zijn verdwenen, de Si_3N_4 -Ni-grensvlakken zich niet meer verplaatsen en de ontledingsreacties van Si_3N_4 stopt.



Figuur 71: $\ln(d^2/2t)$ uitgezet tegen $1/T$ voor verbindingen uit proevenserie 1 ($T = 900\text{ }^{\circ}\text{C} - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90$ minuten en $d_{Ni} = 250\text{ }\mu\text{m}$) en proevenserie 2 ($T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 22,5\text{ min} - 1440\text{ min}$, $d_{Ni} = 250\text{ }\mu\text{m}$).

In beide gevallen is er geen indringdiepte te bepalen, daar de Si-diffusiefronten elkaar tijdens het diffusielasproces hebben bereikt. Het is opvallend, dat de Si-concentraties in beide Ni-tussenlagen lager zijn dan de maximale oplosbaarheid bij kamertemperatuur ($T = 25\text{ °C} \rightarrow [\text{Si}]_{\text{Ni,max}} = 10\text{ at\%}$), zoals volgt uit figuur 17.

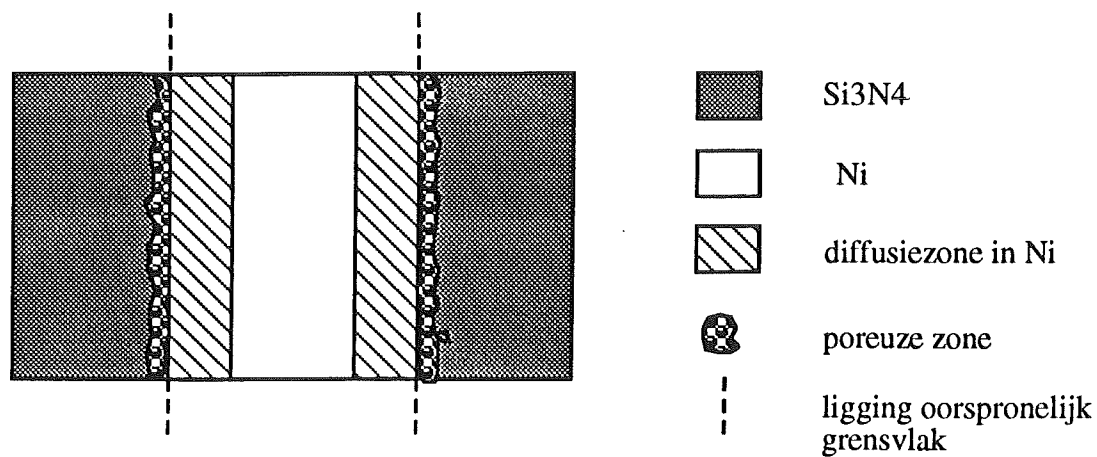
Het gemeten profiel bij $d_{\text{Ni}} = 30\text{ }\mu\text{m}$ en de gemeten gemiddelde concentratie bij $d_{\text{Ni}} = 5\text{ }\mu\text{m}$ laten zien dat de Si-concentratie in het Ni tijdens het diffusielasproces niet hoger kan zijn geweest dan $4\text{ w\%}$ ($5\text{ }\mu\text{m}$) of $1,5\text{ w\%}$ ($30\text{ }\mu\text{m}$). De Si-concentratie loopt dus niet op naar een waarde groter dan de maximale oplosbaarheid van Si in Ni bij 1000 °C , wanneer de diffusieprofielen elkaar bereiken. Hierdoor zou op de diffusielastemperatuur of tijdens het afkoelen Ni_3Si kunnen ontstaan.

4.9.4 Bepaling activeringsenergie

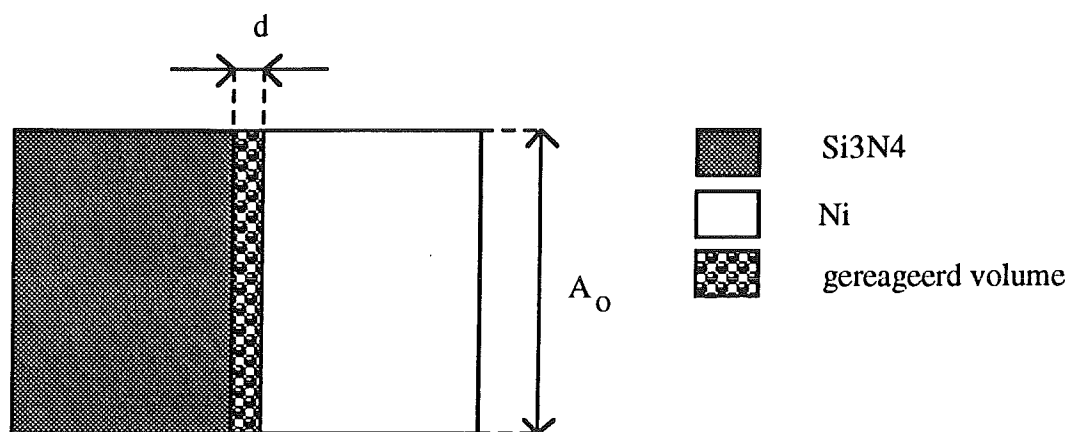
In figuur 70 is de indringdiepte d als functie van $\sqrt{t}$ uitgezet van de resultaten van proevenserie 2, uitgevoerd bij 1000 °C (1077 °C gecorrigeerd), gedurende 90 minuten met een $250\text{ }\mu\text{m}$ dikke Ni-tussenlaag. De meetpunten liggen op een rechte lijn, waarmee de parabolische snelheidsconstante k_p is te bepalen: $k_p = 7.35 \cdot 10^{-14}\text{ m}^2/\text{s}$.

De lijn gaat niet door het nulpunt, maar snijdt de d -as ter hoogte van $d = 5\text{ }\mu\text{m}$, hetgeen volgens figuur 11c betekent dat korrelgrensdiffusie aanvankelijk snelheidsbepalend zou kunnen zijn geweest. De spreiding in de gemeten indringdiepte is echter te groot om dit met zekerheid te kunnen zeggen en bovendien is tijdens de uitvoering van de diffusielasproeven de mechanische druk steeds vanaf het begin van de opwarmperiode aangebracht. Dit betekent dat het diffusielasproces in principe al kan beginnen, voordat de diffusielastemperatuur is bereikt. Hierdoor is de relatieve fout in de indringdiepte bij korte tijden het grootst, zodat moeilijk is vast te stellen of korrelgrensdiffusie aanvankelijk de snelheidsbepalende stap is geweest.

In figuur 71 is $\ln(d^2/2t)$ uitgezet als functie van $1/(T + \Delta T)$ van de resultaten van proevenserie 1, uitgevoerd gedurende 90 minuten bij verschillende temperaturen met een $250\text{ }\mu\text{m}$ dikke Ni-tussenlaag. In deze figuur zijn ook de resultaten van figuur 70 opgenomen. Er blijkt een rechtlijnig verband te bestaan tussen $\ln(d^2/2t)$ en $1/T$, waaruit met behulp van de richtingscoëfficiënt van de lijn de activeringsenergie voor de vorming van de diffusiezone via bulkdifusie is te bepalen. Deze berekening levert op $Q_{\text{act}, T+\Delta T} = 246\text{ kJ/mol}$. Wanneer de hierboven (paragraaf 4.8.3) berekende correctie niet wordt toegepast, ontstaat eveneens een rechtlijnig verband, met $Q_{\text{act}, T} = 251\text{ kJ/mol}$.



Figuur 72: Schematische weergave van de vorming van een poreuze zone aan beide Si₃N₄-Ni-grensvlakken en de diffusiezones in de Ni-tussenlaag.



Figuur 73: Berekening van de stikstofdruk aan een Si₃N₄-Ni-grensvlak, wanneer alle stikstof in moleculaire vorm in de buurt van het grensvlak blijft.

5 Model voor binding van Si₃N₄ aan Ni

5.1 Reacties aan het grensvlak

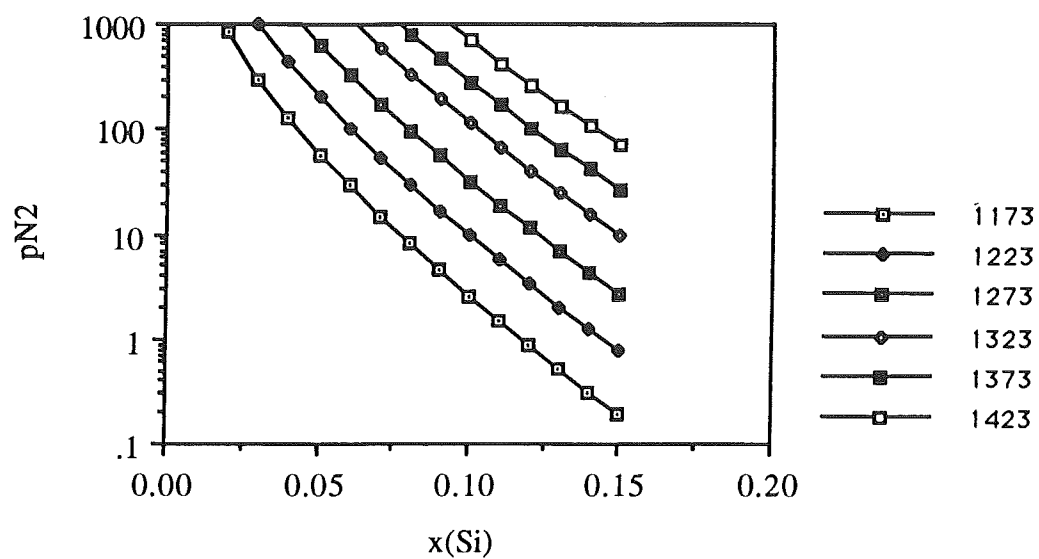
Uit de resultaten van de optische microscopie en röntgenmicroanalyse is naar voren gekomen, dat er tijdens de houdperiode op de diffusielastemperatuur aan het Si₃N₄-Ni-grensvlak een ontledingsreactie van Si₃N₄ plaatsvindt. Dit valt af te leiden uit de vorming van een poreuze zone aan dit grensvlak en een Si-diffusiezone in de Ni-tussenlaag, zoals schematisch in figuur 72 is weergegeven. De Si kan alleen zijn vrijgekomen door ontleding van Si₃N₄, waardoor ook vrije stikstof ontstaat. Een gedeelte van deze stikstof lost op in het Ni en diffundeert volgens de wetten van Fick (formules 2 en 3) van het grensvlak weg. De oplosbaarheid van N in Ni is echter zeer laag (paragraaf 2.7), waardoor de Ni-matrix oververzadigd raakt en er vervolgens moleculaire stikstof (N₂) wordt gevormd.

Het is interessant om te weten hoeveel stikstof nu precies vrijkomt en tot welke druk dit zou leiden wanneer alle stikstof in moleculaire vorm aan het grensvlak aanwezig zou blijven. Daartoe wordt het volgende gedachte-experiment uitgevoerd, dat schematisch in figuur 73 is weergegeven.

Stel dat over een bepaalde afstand d het Si₃N₄ door interactie met Ni ontleedt, waarbij Si en N₂ vrijkomen. Wanneer de dichtheid $\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ en de molmassa $M_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ bekend zijn, dan volgt hieruit dat $d \cdot A_0 \cdot \rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} / M_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ mol Si₃N₄ heeft gereageerd. Hierbij worden eventuele porositeit en aanwezigheid van sinterhulpmiddelen verwaarloosd. Bij de ontleding van 1 mol Si₃N₄ komen volgens formules (15) en (16) 3 mol Si en 2 mol N₂ vrij. Wanneer tevens de ideale gaswet toegepast mag worden, dan volgt hieruit de N₂-druk aan het grensvlak als het volume en de temperatuur gegeven zijn. Wanneer alle moleculaire stikstof in het gereageerd volume achterblijft, ontstaat in het volume $d \cdot A_0$ bij 1000 °C een druk van $p = 4,8 \cdot 10^4$ bar, aannemende dat $\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3,19 \cdot 10^3$ kg/m³ [30] en $M_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 140,3$ g/mol [39].

Afgezien van de vragen of de ideale gaswet nog toepasbaar is bij deze druk en of het gekozen door N₂ ingenomen volume te groot is (daar hier in werkelijkheid een poreuze zone ontstaat), is deze waarde van de druk onrealistisch hoog. Dit is zeker het geval wanneer deze druk wordt vergeleken met de mechanisch aangebrachte druk via de drukstaaf ($\sigma = 7$ MPa = 70 bar). Stoop die deze berekening in gewijzigde vorm uitvoerde, kwam eveneens tot onrealistisch hoge waarden van de druk [29].

De conclusie van dit gedachte-experiment is, dat de meeste N₂ niet aan het Si₃N₄-Ni-grensvlak achterblijft, maar langs het grensvlak de diffusielasoven instroomt en daar door de vacuümpomp wordt afgezogen.



Figuur 74: Evenwichtsdruck p_{N_2} als functie van de grensvlakconcentratie van Si in Ni (x_{Si}) met de temperatuur als parameter.

Een eerste schatting van het drukniveau aan het grensvlak kan worden gemaakt met behulp van figuur 20a/b in paragraaf 2.7 en met de waarnemingen uit paragrafen 4.7 en 4.8. In figuur 20a/b staan de fasen uitgezet die in thermodynamisch evenwicht zijn met Si_3N_4 als functie van de temperatuur bij een bepaalde partiële stikstofdruk.

Het blijkt dat de in dit onderzoek waargenomen vaste oplossing van Si in Ni (Ni_{ss}) aan het grensvlak in evenwicht kan zijn met Si_3N_4 als de partiële stikstofdruk tenminste 20 tot 90 bar bedraagt bij 1100 °C, afhankelijk van de gebruikte literatuurgegevens. Dit volgt uit het diagram door bij 1373 K de partiële druk af te lezen bij de lijn die het evenwicht tussen Ni_{ss} en Ni_3Si aangeeft.

Volgens het Ni-Si-fasediagram, weergegeven in figuur 17, is er bij deze temperatuur evenwicht tussen Ni_{ss} en Ni_3Si bij een Si-concentratie in Ni van ongeveer 15,8 at.%, hetgeen overeenkomt met 8,2 w/o. In paragraaf 4.8 bleek de Si-concentratie aan het grensvlak echter maximaal 4 w/o te bedragen bij 1100 °C (bijlage I.5). Dit betekent volgens figuur 20a/b dat de evenwichtsdruk aan het Si_3N_4 - Ni_{ss} -grensvlak hoger moet zijn geweest dan 20 (figuur 20a) of 90 bar (figuur 20b).

Het is mogelijk een schatting van de partiële stikstofdruk te maken bij Si-concentraties lager dan 15,8 at.%, wanneer aangenomen wordt dat de Ni-Si-legering zich als een reguliere oplossing gedraagt. In bijlage III is de hiervoor noodzakelijk thermodynamische theorie besproken. Het resultaat van deze theorie is samengevat in de volgende formule, waarin de partiële evenwichtsdruk p_{N_2} is gegeven als functie van de temperatuur en de activiteit a_{Si} van in Ni opgelost Si:

$$p_{\text{N}_2} = \sqrt{\left(\frac{e^{\frac{-\Delta G}{RT}}}{a_{\text{Si}}^3} \right)}, \quad (19)$$

met ΔG de dissociatie-enthalpie (J/mol) van Si_3N_4 .

Wanneer de partiële evenwichtsdruk p_{N_2} als functie van de molfractie x_{Si} wordt uitgezet met de temperatuur als parameter, dan volgt hieruit figuur 74.

Aangezien de literatuurgegevens voor de vormingsenthalpie van Si_3N_4 en Ni_3Si niet met grote nauwkeurigheid bekend zijn, kan deze figuur hoogstens een kwalitatief beeld geven van het verband tussen de evenwichtsdruk van N_2 en de grensvlakconcentratie van Si, regulier opgelost in Ni.

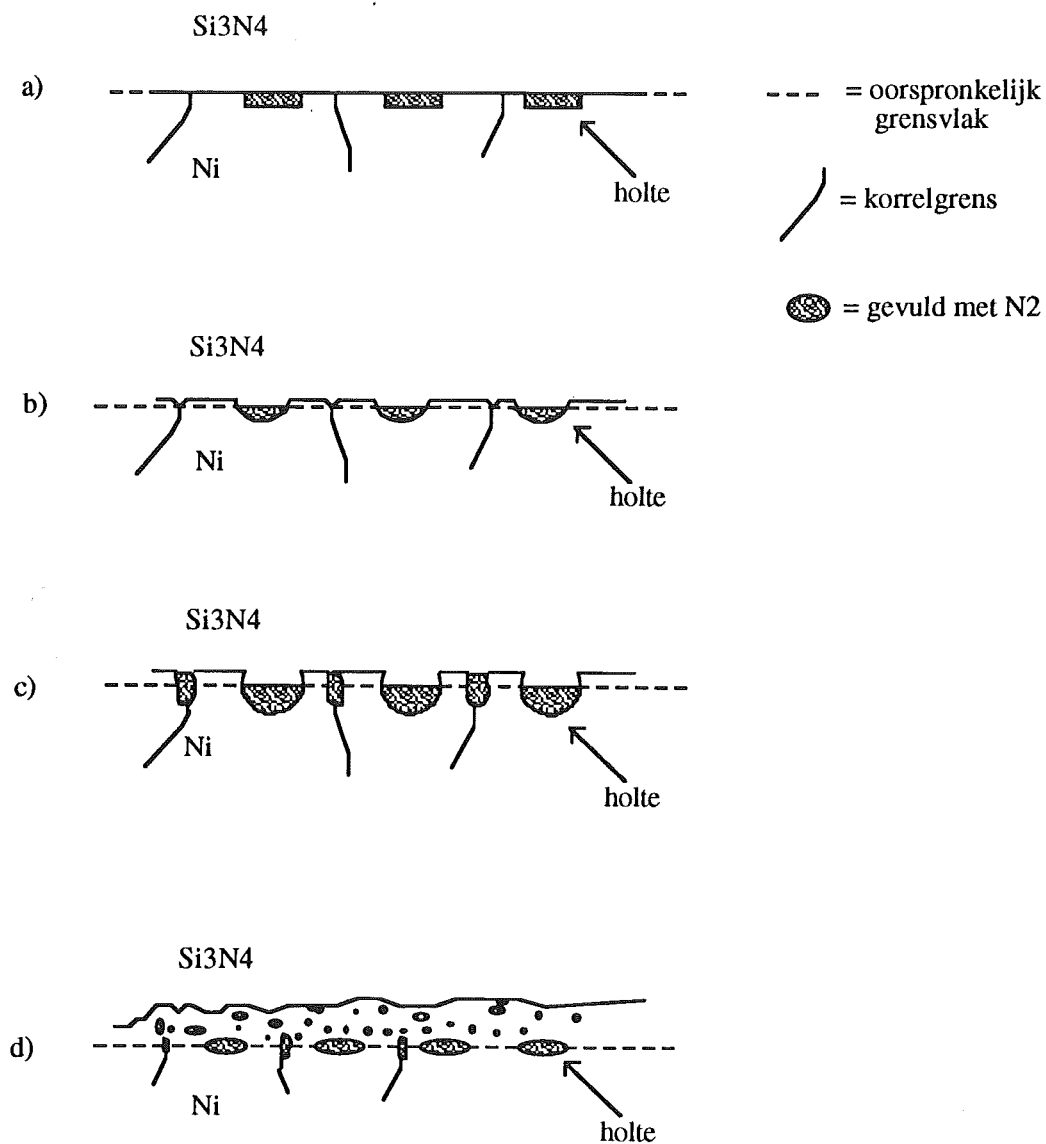
Met behulp van figuur 74 is het mogelijk een modelmatige verklaring te geven voor een aantal verschijnselen, als wordt aangenomen dat er tijdens het diffusielasproces steeds lokaal thermodynamisch evenwicht bestaat aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak.

Wanneer Si_3N_4 in contact wordt gebracht met de Ni-tussenlaag op een bepaalde diffusielaastemperatuur dan is er alleen evenwicht wanneer een zeer hoge partiële N_2 -druk (p_{N_2}) aanwezig is: x_{Si} is immers nul. Aangezien bij aanvang van het diffusielasproces een vacuüm van ongeveer 10^{-3} Pa heerst in de oven, is niet aan deze voorwaarde voldaan en Si_3N_4 begint te ontleden, waardoor silicium en stikstof vrijkomen (formule 15). Het Si diffundeert in het Ni van het grensvlak weg, terwijl de meeste stikstof in moleculaire vorm vrijkomt als de Ni-matrix oververzadigd raakt met atomaire stikstof. Het model is nu gebaseerd op de aanname dat het moleculaire N_2 maar moeilijk langs het grensvlak naar het vacuümsysteem kan worden afgevoerd, waardoor (lokaal) aan het grensvlak een stikstofdruk (p_{N_2}) wordt opgebouwd.

Op een bepaald moment is aan het grensvlak een (dynamisch) evenwicht ontstaan bij de diffusielaastemperatuur tussen de p_{N_2} en de grensvlakconcentratie van Si in Ni (x_{Si}). Het Si diffundeert echter van dit grensvlak weg volgens de wetten van Fick, zodat voortdurend Si_3N_4 moet ontleden, waardoor ook voortdurend vrijkomend N_2 afgevoerd moet worden langs het grensvlak. Wanneer dit laatste niet voldoende gebeurt, loopt de N_2 -druk aan het grensvlak op tot boven de evenwichtsdruk en ontleedt Si_3N_4 pas weer wanneer de Si-concentratie aan het grensvlak en/of de p_{N_2} voldoende gedaald zijn. Wanneer N_2 echter gemakkelijker afgevoerd wordt dan zal de evenwichtsdruk aan het grensvlak lager zijn en de bijbehorende grensvlakconcentratie van Si hoger. Wanneer de p_{N_2} voldoende laag is, kunnen volgens figuur 20a/b zelfs siliciden gevormd worden, zoals Ni_3Si . Dit laatste is ook door Heikinheimo et al.[36] waargenomen bij het diffusiellassen met poreus reactiegebonden Si_3N_4 . De N_2 kan gemakkelijk door het poreuze Si_3N_4 ontsnappen, waardoor geen drukopbouw van N_2 plaatsvindt en zodoende siliciden ontstaan.

→ Uit het bovenstaande kan de conclusie getrokken worden, dat de afvoer van N_2 langs het grensvlak en de daarmee samenhangende drukopbouw aan dit grensvlak bepalend zijn voor de structuur en de samenstelling van het Si_3N_4 -Ni-grensvlak. De N_2 -druk die aan het grensvlak ontstaat, bepaalt dus de evenwichtsconcentratie van Si in Ni. Si diffundeert echter substitutioneel van het grensvlak weg volgens de wetten van Fick. De activeringsenergie voor dit diffusieproces is in paragraaf 4.9.4 bepaald en komt binnen experimentele onnauwkeurigheden overeen met de literatuurwaarde 258,4 kJ/mol. Dit is ook niet verwonderlijk gezien de gevolgde procedure voor de bepaling van de activeringsenergie (zie paragraaf 4.9.3). Beide waarden verschillen echter aanzienlijk van de door Stoop bepaalde activeringsenergie: (348 ± 14) kJ/mol.

Een mogelijke verklaring voor dit verschil is de warmtebehandeling die de Si_3N_4 -preparaten van Stoop hebben ondergaan. Voordat deze bij diffusielasexperimenten zijn gebruikt, zijn ze gedurende 30 minuten op 500 °C in lucht verwarmd om koolwater-



Figuur 75: Si_3N_4 -Ni-grensvlak. Vorming van poreuze zone en onregelmatig grensvlak in de loop van de tijd:

- aanvang diffusielasproces;
- na enige tijd op hoge temperatuur;
- na geruime tijd op hoge temperatuur;
- aan het eind van de diffusielastijd (bij kleinere vergroting).

stoffen en andere verontreinigingen te verwijderen. Hierbij kan echter wel een oxydelaag gevormd zijn die het latere diffusielasproces kan hebben beïnvloed.

Uit het reeds eerder genoemde artikel van Heikinheimo et al. blijkt dat de aanwezigheid van oxyden, zoals bijvoorbeeld SiO_2 , de evenwichtsdruk aan het grensvlak tussen Si_3N_4 en Ni_{ss} (weergegeven in figuur 20a/b) kan beïnvloeden. De precieze rol van deze oxyden aan het grensvlak is echter nog niet geheel duidelijk.

Het is belangrijk na te gaan hoe de bij de ontledingsreactie vrijgekomen stikstof langs het grensvlak naar "buiten" wordt getransporteerd. In paragraaf 4.7.1 zijn daarvoor enkele aanwijzingen gevonden bij het bestuderen van de breukoppervlakken.

Op deze oppervlakken werden op de Ni-zijde korrelgrenzen met een open "structuur" aangetroffen en witte gebieden met diepe afgeronde bodems, terwijl op de Si_3N_4 -zijde een vergelijkbare korrelstructuur is te zien en eveneens witte gebieden zijn waargenomen, die hoger liggen dan het eromheen gelegen materiaal. Het ontstaan van de "getrapte" structuur van het breukvlak is nu aan de hand van figuur 75 als volgt te verklaren.

In figuur 75a is het Si_3N_4 -Ni-grensvlak te zien met aan de Ni-zijde enkele korrelgrenzen en oneffenheden ten gevolge van het walsproces. Door het op elkaar plaatsen van het Si_3N_4 en het Ni ontstaan nu ter plaatse kleine holtes.

Volgens het hierboven beschreven model ontleedt Si_3N_4 alleen daar waar het het Ni raakt. De stikstof die hierbij vrijkomt, wordt in twee stappen afgevoerd. Eerst vindt interstitiële diffusie plaats van atomair opgelost stikstof, maar door de kleine oplosbaarheid hiervan zal de Ni-matrix snel oververzadigd raken. Op energetisch gunstige plaatsen, zoals korrelgrenzen en de aan het grensvlak aanwezige (wals)holtes zal daardoor moleculair stikstof ontstaan (figuur 75b). Aangezien het ontledingsproces blijft doorgaan, zal de stikstofdruk in de holtes en aan de korrelgrenzen stijgen. Deze druk wordt zelfs zo groot, dat plastische deformatie in de Ni-tussenlaag optreedt (figuur 75c). Dit verklaart de ronde bodem in de witte gebieden op de Ni-zijde van het breukoppervlak en de open structuur van de korrelgrenzen in de Ni-tussenlaag. Door deze open structuur is het mogelijk dat het moleculaire stikstof zich een weg baant naar "buiten". Uiteindelijk ontstaat een poreuze zone aan het onregelmatig gevormde Si_3N_4 -Ni-grensvlak, zoals in figuur 75d (kleinere vergroting dan 75a-c) is te zien.

Het is niet uitgesloten dat de stikstofdruk niet op elke plaats aan het grensvlak gelijk is. Drukverschillen leiden tot verschillen in de waargenomen Si-grensvlakconcentratie, wanneer lokaal evenwicht wordt verondersteld. Zulke concentratieverschillen zijn ook waargenomen en het beste voorbeeld hiervan is figuur 62, waarin een concentratieprofiel langs het Si_3N_4 -Ni-grensvlak is opgenomen. Er is duidelijk een verschil te zien tussen dit profiel en de constante concentratie die verwacht mag worden bij gelijke omstandigheden aan het grensvlak. Het contactvlak tussen Si_3N_4 en Ni neemt tijdens de uitvoering van

deze diffusielasproef toe, hetgeen betekent dat de interactietijd niet op elke plaats aan het Si_3N_4 -Ni grensvlak gelijk is geweest en de poreuze zone zich dus niet op elke plaats even sterk heeft kunnen ontwikkelen. Wanneer wordt aangenomen dat de N_2 -afvoer gemakkelijker is bij een zich verder in de tijd ontwikkelde poreuze zone, waardoor de p_{N_2} ter plaatse lager zal zijn, dan is met behulp van figuur 74 te verklaren waarom de gemeten grensvlakconcentraties toenemen.

Uit het voorgaande blijkt dat het gedrag aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak in hoge mate wordt bepaald door de opbouw van een stikstofdruk en de ontwikkeling van een kanalsysteem in de loop van de tijd. Dit proces is ook afhankelijk van de temperatuur, zoals in figuur 63 is te zien, waar de waargenomen grensvlakconcentraties als functie van de temperatuur zijn uitgezet. Bij toenemende temperatuur zijn de waargenomen grensvlakconcentraties in het algemeen hoger. Hierbij spelen de vloeigrens van het Ni, de hoeveelheden vrijkomend N_2 en de ligging van het evenwicht tussen p_{N_2} en x_{Si} een grote rol, die alle van de temperatuur afhangen.

Op de breukoppervlakken van proefstukken met een 5 μm en 30 μm dikke Ni-tussenlaag zijn geen duidelijke walslijnen zichtbaar. Hierdoor ontstaan tijdens het diffusielassen ook geen witte gebieden in een bepaalde voorkeursrichting. In figuur 57 is tevens te zien dat ook geen open korrelgrenzen aanwezig zijn op dit breukoppervlak. In plaats daarvan zijn op een groot aantal (energetisch gunstige) plaatsen bolvormige poriën ontstaan die elkaar gedeeltelijk overlappen (vooral duidelijk te zien op figuur 58, de Si_3N_4 -zijde van het breukoppervlak). De reden van de afwezigheid van de open korrelgrenzen is nog onduidelijk, maar de overige waarnemingen van dit breukoppervlak zijn in overeenstemming met de hierboven gegeven modelmatige beschrijving.

5.2 Breukmechanische aspecten van Si_3N_4 -Ni- Si_3N_4 -verbindingen

In de paragrafen 4.1 tot en met 4.6 zijn de resultaten beschreven van de diffusielas-experimenten die zijn uitgevoerd bij verschillende diffusielastemperaturen, gedurende verschillende diffusielastijden en met verschillende dikten van de Ni-tussenlaag. In alle gevallen is een verbinding ontstaan tussen beide Si_3N_4 -delen en de Ni-tussenlaag, hetgeen betekent dat het verbinden van Si_3N_4 met een dunne Ni-tussenlaag binnen een groot temperatuur- en tijdgebied mogelijk is.

Alle verbindingen zijn mechanisch beproefd en in alle gevallen bleek één van beide Si_3N_4 -Ni-grensvlakken de zwakste plaats van de verbinding te zijn. Breuk trad daarbij op langs het Si_3N_4 -Ni-grensvlak, door de poreuze zone aan het grensvlak of gedeeltelijk langs het grensvlak en gedeeltelijk door de poreuze zone. Van dit laatste is in figuur 56 een voorbeeld te zien.

Het optreden van scheurvorming in de omgeving van het Si_3N_4 -Ni-grensvlak is te begrijpen met de theorie besproken in paragraaf 2.5. Tijdens het afkoelen ontstaan aan de Si_3N_4 -Ni-grensvlakken thermische spanningen door verschillen in uitzettingscoëfficiënten van Si_3N_4 en Ni. Daarnaast treden bij de mechanische beproeving spanningsconcentraties op aan het grensvlak en in de poreuze zone in de Ni-tussenlaag door verschillen in elastische en plastische eigenschappen. Deze plaatsen zijn daarom gevoeliger voor scheurvorming.

De resultaten van de uitgevoerde mechanische beproevingen laten zien dat de spreiding in de sterkte waarden voor elk in drievoud uitgevoerd experiment in het algemeen relatief klein is voor deze metaal-keramiekverbindingen. Tevens bleek, dat de sterkte slechts beperkt afhankelijk is van de diffusielastemperatuur, diffusielastijd en de Ni-tussenlaagdikte. De belangrijkste reden hiervoor is het niet ontstaan van reactieproducten aan het grensvlak. Klomp [39] heeft in dit verband aangegeven, dat het ontstaan van een vaste oplossing aan een metaal-keramiek grensvlak gunstig is voor de mechanische eigenschappen. Daarnaast speelt hierbij waarschijnlijk ook de goede vervormbaarheid van de dunne Ni-tussenlaag een rol.

Een bijzondere situatie doet zich voor bij de verbindingen gemaakt bij $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ met $t = 24$ uur en $d_{\text{Ni}} = 250\text{ }\mu\text{m}$. De resultaten van de mechanische beproeving van deze verbindingen zijn in figuur 46 te zien. De sterktes van deze verbindingen zijn veel lager dan op grond van het verloop van de sterkte als functie van de tijd mag worden verwacht. Op het breukoppervlak van deze verbindingen is een witachtige laag waargenomen. Dit zou MgO kunnen zijn, het (inerte) sinterhulpmiddel dat bij de fabricage van Si_3N_4 is gebruikt en dat tijdens het diffusielasproces accumuleert aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak als het Si_3N_4 ontleedt. De invloed van dit sinterhulpmiddel wordt blijkbaar pas merkbaar na langdurig diffusielassen op hoge temperatuur.

6 Conclusies en aanbevelingen voor verder onderzoek

In hoofdstuk 4 zijn de resultaten weergegeven van de uitgevoerde experimenten en in hoofdstuk 5 is een model opgesteld, waarmee deze resultaten grotendeels kunnen worden verklaard. Op basis van beide hoofdstukken zal in dit hoofdstuk een aantal conclusies worden getrokken. Daarbij is onderscheid gemaakt tussen de resultaten van de mechanische beproeving (4.1 - 4.7, 5.2) en de resultaten van de optische microscopie en röntgenmicroanalyse (4.8, 4.9 en 5.1) die de verschijnselen aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak beschrijven.

6.1 Mechanische beproeving

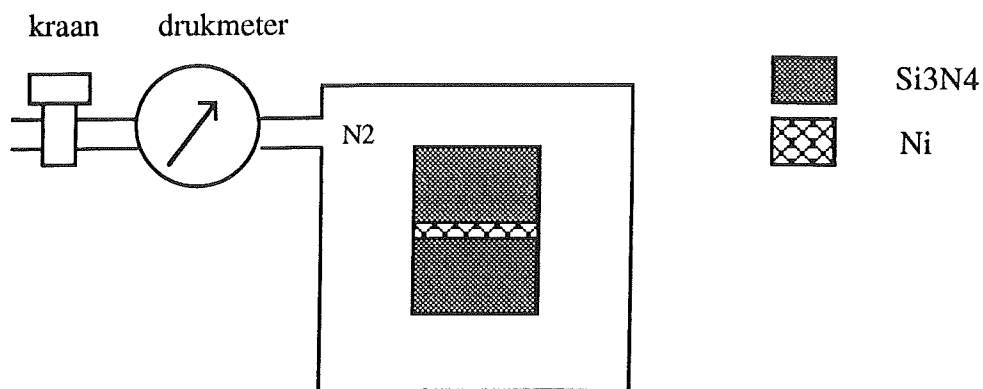
De diffusielasexperimenten die in hoofdstuk 4 zijn uitgevoerd hebben in alle gevallen geleid tot een verbinding tussen Si_3N_4 en Ni. Dit betekent dat het mogelijk is met diffusielassen binnen een groot temperatuur-, tijd- en tussenlaagdiktegebied een verbinding te maken tussen Si_3N_4 -onderdelen door middel van een Ni-tussenlaag.

Het Si_3N_4 -Ni-grensvlak is echter de zwakste plaats van de diffusielasverbinding, aangezien in alle gevallen breuk is opgetreden langs dit grensvlak.

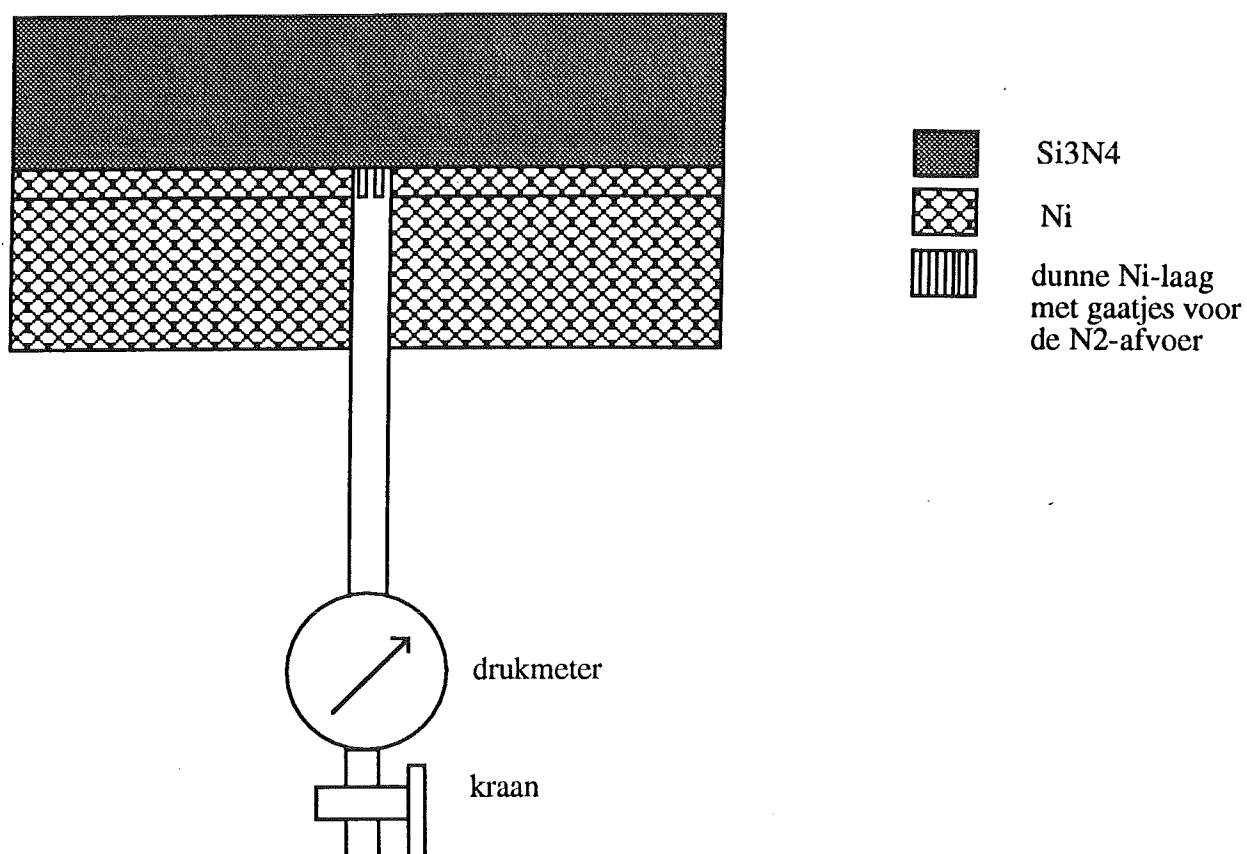
Het temperatuurgebied waarbinnen een permanente verbinding ontstaan is tussen Si_3N_4 en Ni, strekt zich uit van 910 °C tot 1190 °C bij een diffusielastijd van 90 minuten en een Ni-tussenlaagdikte van 250 μm . In dit onderzoek is geen ondergrens van de temperatuur voor het verbindingsproces gevonden. Er is wel een duidelijke bovengrens aan te geven van 1100 °C, bepaald door het ontstaan van een vloeibare fase aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak.

Het tijdgebied waarbinnen permanente verbindingen kunnen worden gemaakt, beslaat in ieder geval het gebied van 22,5 minuten tot 1440 minuten. Verder onderzoek moet uitwijzen of ook bij kortere diffusielastijden verbindingen kunnen worden gemaakt en wat er precies gebeurt tijdens langdurige diffusielasproeven, aangezien nog niet geheel duidelijk is waardoor de sterkte van diffusielasverbindingen afneemt na tenminste 6 uur diffusielassen op 1000 °C. Dit laatste is met name belangrijk voor eventuele hoge-temperatuurtoepassingen van Si_3N_4 -Ni-verbindingen.

Diffusielasverbindingen zijn gemaakt met een Ni-tussenlaag variërend in dikte van 5 μm tot 750 μm . Er kan geen conclusie getrokken worden over wat precies de invloed van de tussenlaagdikte is op de sterkte en betrouwbaarheid van de verbindingen, aangezien deze experimenten niet onder gelijke experimentele omstandigheden zijn uitgevoerd. Wel kan worden gesteld dat de resultaten van de mechanische beproeving zeer gevoelig zijn voor



Figuur 76: Schematische weergave van het meten van de druk van vrijkomende moleculaire stikstof in een bepaalde afgesloten ruimte (in de oven).



Figuur 77: Schematische weergave van het meten van de druk van lokaal aan het grensvlak vrijkomende moleculaire stikstof.

de uitlijning van de opstelling en daarmee voor de grootte van de aangebrachte mechanische druk op het contactvlak aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak.

Het is dan ook wenselijk diffusielasexperimenten uit te voeren met de mechanisch aangebrachte druk als variabele, waarbij hogere drukken dan 7 MPa moeten worden toegepast. Daarbij is het noodzakelijk de gebruikte afschuifopstelling te verbeteren om te voorkomen dat de te beproeven verbinding ook op buiging wordt belast.

6.2 Vorming van Si_3N_4 -Ni-grensvlak

Aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak vindt een ontledingsreactie van Si_3N_4 plaats onder invloed van Ni. De hierbij vrijgekomen silicium en stikstof diffunderen respectievelijk substitutioneel en interstitieel in het Ni van het grensvlak weg. Door de beperkte oplosbaarheid van atomaire stikstof in Ni zal de Ni-matrix oververzadigd raken, waardoor moleculair stikstof (N_2) ontstaat. Wanneer deze stikstof moeilijk afgevoerd kan worden langs het grensvlak ontstaat lokaal een verhoging van de stikstofdruk. Als er thermodynamisch evenwicht op het grensvlak bestaat, voorkomt de opgebouwde stikstofdruk de vorming van reactieproducten ten gunste van een vaste oplossing van Si in Ni.

Ook wat betreft de vorming van het grensvlak is het interessant de invloed van de uitwendig aangebrachte mechanische druk te bestuderen, daar deze druk ongetwijfeld de vorming en ontwikkeling van de poreuze zone aan het grensvlak zal beïnvloeden. Daarnaast is met name voor hoge-temperatuurtoepassingen ook van belang hoe de poreuze zone zich ontwikkelt bij een reeds gelaste verbinding op hoge temperatuur onder invloed van een uitwendig aangebrachte (druk, schuif, trek)belasting.

Het gepresenteerde grensvlakmodel is onder andere gebaseerd op de opbouw van een stikstofdruk aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak. In de figuren 76 en 77 zijn schematisch twee mogelijke opstellingen weergegeven, waarmee de stikstofdruk aan het grensvlak gemeten kan worden en/of de invloed van eventueel uitwendig aangebrachte N_2 -druk op de vorming en ontwikkeling van het grensvlak kan worden bepaald.

Met de opstelling van figuur 76, waarbij een Si_3N_4 -Ni- Si_3N_4 -preparaat in een bepaalde afgesloten ruimte is geplaatst, is het mogelijk de druk van de uit het grensvlak stromende moleculaire stikstof te meten met behulp van de drukmeter en/of te beïnvloeden door het openen of sluiten van de kraan. Dit is ook mogelijk met de opstelling die schematisch is weergegeven in figuur 77, maar in deze situatie wordt de druk lokaal aan het Si_3N_4 -Ni-grensvlak gemeten.

Literatuurlijst

- 1 ✓ B. Derby,
Diffusion bonding: hoofdstuk 6 uit:
Joining of ceramics,
M.G. Nicholas.
Chapman and Hall, London, 1990.
- 2 ✓ O.M. Akselsen,
Diffusion bonding of ceramics.
Journal of Materials Science 27 (1992), 569 - 579.
- 3 M.G. Nicholas,
Joining Structural Ceramics.
In: Designing Interfaces for Technological Applications: Ceramic - Ceramic,
Ceramic - Metal Joining.
Petten, 20 - 21 April, 1988, 49 - 76.
- 4 D.A. Porter and K.E. Easterling,
Phase transformations in metals and alloys.
Van Nostrand Reinhold (Int) Co. Ltd, Wokingham, 1988.
- 5 ✓ B. Derby,
The formation of metal/ceramic interfaces by diffusion bonding.
In: Proceedings International Workshop on Metal-Ceramic Interfaces
Santa Barbara, California (USA), 16 - 18 January 1989, 161 - 167.
- 6 ✓ A. Hill, E.R. Wallach,
Modelling solid-state diffusion bonding.
Acta Metallurgica Materialia vol. 37 (1989), 2425 - 2437.
- 7 Y. Takahashi, K. Inoue,
Recent void shrinkage models and their applicability to diffusion bonding.
Materials Science and Technology vol. 8 (1992), 953 - 964.
- 8 M.G. Nicholas,
Diffusion bonding ceramics with ductile metal interlayers.
Brazing & Soldering 10 (1986), 11 - 13.

- 9 B. Derby,
Zirconia/metal diffusion bonds.
In: Proceedings International Conference on Diffusion Bonding.
Cranfield, 7 - 8 July 1987, 195 - 201.
- 10 ✓ B. Derby,
The influence of surface roughness on interface formation in metal/ceramic diffusion bonds.
In: Proceedings of 22nd University Conference on Ceramics,
Berkeley, California (USA), 28 - 31 July, 1986, 319 - 328.
- 11 T. Okamoto,
Interfacial structure of metal-ceramic joints.
ISIJ International vol. 30, 12 (1990), 1033 - 1040.
- 12 A.E. Vol,
Handbook of binary metallic systems.
Institute of Metallurgy of the Academy of Sciences of USSR, Moscow, 1959.
- 13 T.B. Massalski,
Binary Alloy Phase Diagrams
A.S.M., 1986.
- 14 M. Hansen,
Constitution of binary alloys.
McGraw-Hill, 1958.
- 15 R.P. Elliott,
Constitution of binary alloys; first supplement.
McGraw-Hill, 1965.
- 16 ✓ J.T. Klomp,
Physiochemical aspects of ceramic - metal joining; Hoofdstuk 7 uit:
Joining of Ceramics,
M.G. Nicholas.
Chapman and Hall, London, 1990.

- 17 J.C. Schuster, F. Weitzer, J. Bauer, H. Nowotny,
Joining of silicon nitride ceramics to metals: the phase diagram base.
Materials Science and Engineering A105/106 (1988), 201 - 206.

- 18 ✓ K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi, M. Shimada,
Joining of silicon nitride to silicon nitride and to invar alloy using an aluminium interlayer.
Journal of Materials Science 22 (1987), 1359 - 1364.

- 19 ✓ M. Backhaus-Ricoult,
Physiochemical processes at metal-ceramic interfaces.
In: Proceedings International Workshop on Metal-Ceramic Interfaces,
Santa Barbara, California (USA), 16 - 18 January 1989, 161 - 167.

- 20 F.J.J. van Loo,
Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems.
Progress in Solid State Chemistry 20 (1990), 47 - 99.

- 21 ✓ G. Elssner,
Bond strength of ceramic-metal joints; hoofdstuk 8 uit:
Joining of Ceramics,
M.G. Nicholas.
Chapman and Hall, London, 1990.

- 22 X.S. Ning, T. Okamoto, Y. Miyamoto, A. Koreeda, K.Suganuma,
Effect of oxide additive in silicon nitride on interfacial structure and strength of silicon nitride joints brazed with aluminium.
Journal of Materials Science 24 (1989), 2865 - 2870.

- 23 M.G. Nicholas,
Overview; hoofdstuk 1 uit:
Joining of Ceramics,
M.G. Nicholas.
Chapman and Hall, London, 1990.

- 24 M.G. Nicholas,
Diffusion bonding ceramics with ductile metal interlayers.
Brazing & Soldering 10 (1986), 11 - 13.

- 25 H.L. Ewalds, R.J.H. Wanhill,
Fracture Mechanics.
Delftse Uitgevers Maatschappij, Delft, 1989.
- 26 K. Suganuma,
Joining silicon nitride to metals; hoofdstuk 10 uit:
Joining of Ceramics,
M.G. Nicholas.
Chapman and Hall, London, 1990.
- 27 K. Suganuma, T. Okamoto, M. Shimada, M. Koizumi,
Acoustic emission from ceramic/metal joints on cooling.
American Ceramic Society Bulletin 65 (7) (1986), 1060 - 1064.
- 28 H. Tabata, S. Kanzaki, M. Nakamura,
Solid state joining of silicon nitride ceramics.
In: Proceedings of International Symposium on Ceramic Components for
Engines,
Hakone (Japan), 17 - 19 October, 1983.
- 29 ✓ B.T.J. Stoop,
Diffusion bonding of silicon nitride to austenitic stainless steel.
proefschrift TU Delft, 1992.
- 30 S. Hampshire,
Nitride Ceramics; hoofdstuk 3 uit:
Structure and Properties of Ceramics; volume 11 of:
Materials Science and Technology, VCH, Weinheim 1994.
- 31 F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen,
Cohesion in Metals, Vol. 1, Cohesion and Structure,
North Holland P.C. , Amsterdam, 1988.
- 32 I. Barin,
Thermochemical Data of Pure Substances,
VCH Weinheim, 1989.

- 33 S.P. Murarka,
Silicides for VLSI applications,
Academic Press, Orlando, 1983.

- 34 J.F. Elliot, M. Gleiser,
Thermochemistry for Steelmaking, vol. 1.
Addison-Wesley Publishing Company Inc., Reading, 1960.

- 35 R.C.J. Schiepers,
The interaction of SiC with Fe, Ni and their alloys.
proefschrift TU Eindhoven, 1991.

- 36 ✓ E. Heikinheimo, A. Kodentsov, J.A. van Beek, J.T. Klomp, F.J.J. van Loo,
Reactions in the systems Mo-Si₃N₄ and Ni-Si₃N₄.
Acta metallurgica materialia 40 (1992), S111 - S119.

- 37 L. Körtevélyessy,
Thermoelement Praxis.
Vulkan-Verlag, Essen, 1981.

- 38 M.E. Brito, H. Yokoyama, Y. Hirotsu, Y. Mutoh,
High resolution and analytical electron microscopy study of Si₃N₄-Ni bonded
interfaces.
ISIJ International 29 (1989), 253 - 258.

- 39 R.C. Weast,
Handbook of chemistry and physics.
CRC Press Inc, Boca Raton, 1987.

- 40 J. Crank,
The mathematics of diffusion.
Clarendon Press, Oxford, 1979.

- 41 A. Hendry,
In: Proceedings of the 11th Risø international symposium on Metallurgy and
Materials Science,
Roskilde (Denmark), 1991.

- 42 M.J.P. Engelvaart,
High temperature reactions of silicon nitride with Fe-Cr alloys.
afstudeerverslag TU Delft, 1993.

Bijlage 1

Multicomponentdiffusie aan metaal-keramiekgrensvlakken

1.1 Multicomponent diffusie: Het model van Backhaus-Ricoult

In deze bijlage zal het model van Backhaus-Ricoult [19] besproken worden, waarmee op theoretische wijze multicomponentdiffusie wordt beschreven. Het model is opgezet voor een één-dimensionaal geval, waarbij bekend is of er reactieprodukten ontstaan. Als deze ontstaan, wordt verondersteld, dat de reacties door bulkdiffusie worden gestuurd en leiden tot een bandvormige structuur, waarbij er in de bulk en aan elk grensvlak lokaal evenwicht zal zijn.

In elke fase kunnen de individuele fluxen, J_i , van alle diffunderende deeltjes i geschreven worden als een functie van de drijvende kracht, welke evenredig is met de chemische potentiaal μ_j van alle deeltjes:

$$J_i = \sum_j L_{ij} \nabla \mu_j \quad (1.1)$$

In deze formule is L_{ij} de transportcoëfficiënt en $\nabla \mu_j$ de gradiënt in de chemische potentiaal van de deeltjes j . In dit geval is de Onsagerrelatie $L_{ij} = L_{ji}$ geldig. In elke fase moeten de verschillende fluxen aan een aantal voorwaarden voldoen, zoals electroneutraliteit, plaatsbehoud van het subrooster, evenwicht van puntdefecten en thermodynamisch evenwicht wat betreft de vorming van reactieprodukten. Voor sommige componenten kunnen nog andere aannames worden gemaakt, zoals een ideale oplossing of immobiliteit van bepaalde deeltjes.

De beschreven voorwaarden samen met de fluxen van de diffunderende deeltjes voor elke fase van een n -component systeem leiden tot $n-1$ onderling afhankelijke componentfluxen van het type:

$$J_i = -\sum_j D_{ij} \nabla C_j, \quad (1.2)$$

met D_{ij} de chemische diffusiecoëfficiënten en ∇C_j de concentratiegradiënt van de componenten.

De diffusievergelijking voor elke fase kan nu geschreven worden als een massa-balans:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla J_i^{\text{diffusie}} - \nabla(u^{\text{drift}} C_i). \quad (1.3)$$

De verandering van de concentratie in de tijd wordt berekend met de diffusieflux J_i en een term die de verplaatsing van het gehele volume van de fase beschrijft, $(u^{\text{drift}} C_i)$. De driftsnelheid u^{drift} wordt berekend ten opzichte van een vast punt met behulp van de grensvlaksnelheid ξ^* en het verschil in dichtheden ρ' en ρ'' van de naast elkaar liggende fasen:

$$u = \xi^* \left(1 - \frac{\rho'}{\rho''}\right). \quad (1.4)$$

Naast de bovenstaande vergelijkingen is nog een aantal rand- en beginvoorwaarden noodzakelijk:

- Op tijd $t = 0$ is de concentratie in het metaal en keramiek homogeen:

$$C_I(t = 0) = C_I^0 \quad i = A, B \dots N-1. \quad (1.5)$$

- Tijdens het diffusieproces blijven de concentraties ver weg van het grensvlak onveranderd:

$$C_I(t, \xi \rightarrow \pm \infty) = C_I^0. \quad (1.6)$$

- Op de grensvlakken met coördinaten ξ^{*k} ($k = 1, \dots$) bestaan speciale grensvlakconcentraties:

$$C_I(t, \xi^{*k}) = C_I^{*k} \quad (1.7)$$

- Op de grensvlakken is de chemische potentiaal van de componenten continu:

$$\mu_I^k(\xi^{*k}, t) = \mu_I^{k+1}(\xi^{*k}, t) \quad (1.8)$$

- Op elk grensvlak moet aan de lokale continuïteitsvergelijking zijn voldaan, wat betekent dat de grensvlaksnelheid is gegeven door de verhouding tussen het verschil van de componentfluxen aan het grensvlak in de twee fasen en het verschil in de grensvlakconcentraties:

$$\xi^{*k} = \frac{J_I^{(k)}(\xi^{*k}, t) - J_I^{(k+1)}(\xi^{*k}, t)}{C_I^{*k(k)} - C_I^{*k(k+1)}}. \quad (1.9)$$

De vergelijkingen (1.3) - (1.9) beschrijven het diffusieprobleem voor n-componentsysteem met k+1 fasen (weergegeven met $^{(k)}$) en k grensvlakken ξ^{*k} , $k=1, \dots, N-1$.

Een algemene analytische oplossing van de vergelijkingen is onmogelijk, tenzij een aantal vereenvoudigingen wordt aangebracht, zoals het constant veronderstellen van de chemische diffusiecoëfficiënten en het molair volume en het verwaarlozen van de grensvlakenergietermen. In zo'n geval blijkt, dat zelfs voor multifase multicomponent systemen de parabolische groeiwet (formule 10) kan worden toegepast als bulk-diffusie de snelheidsbepalende stap is. Hiervoor wordt verwezen naar Backhaus-Ricoult [19].

1.2 Toepassen model BR op Si_3N_4 -Ni-grensvlak

De diffusievergelijkingen die in 1.1 zijn beschreven, kunnen worden opgelost met behulp van een numerieke methode die gebruik maakt van een expliciet eindig-differentie schema [40]. Dit betekent, dat zowel de plaats- als de tijdvariabele wordt opgedeeld in een eindig aantal intervallen met stapgrootte δx (plaats) en δt (tijd). De concentratie op een bepaalde plaats ($i\delta x$) en op een bepaald tijdstip ($j\delta t$) wordt dan aangegeven met $C_{i,j}$.

Met behulp van een Taylorreeks in de tijdvariabele t , met x constant, volgt nu:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{i,j} = \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\delta t} + O(\delta t) \quad (1.10)$$

waar $O(\delta t)$ aangeeft, dat de fout van de orde δt is.

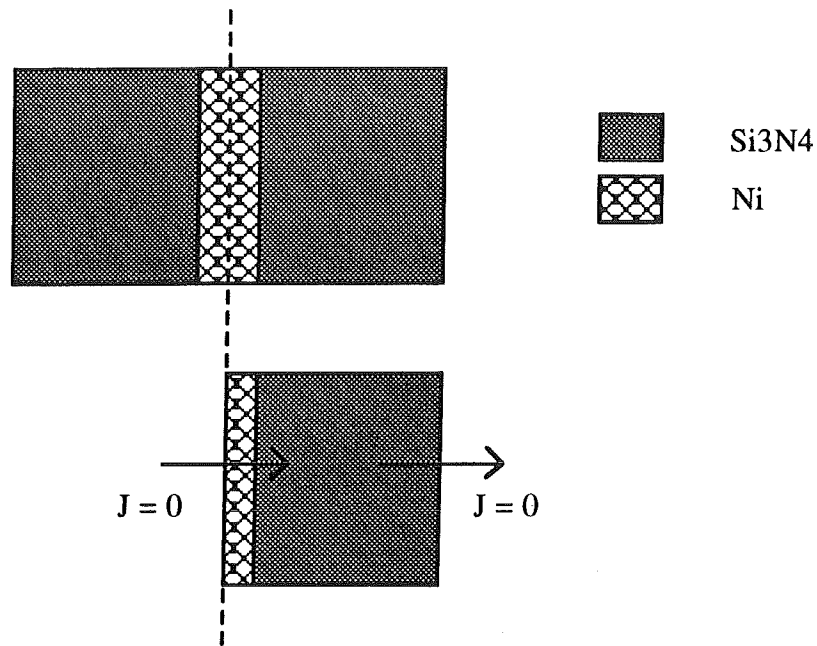
Wanneer de Taylorreeks wordt toegepast op de plaatsvariabele x , met t constant, volgt er:

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_{i,j} = \frac{C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j}}{(\delta x)^2} + O(\delta x)^2 \quad (1.11)$$

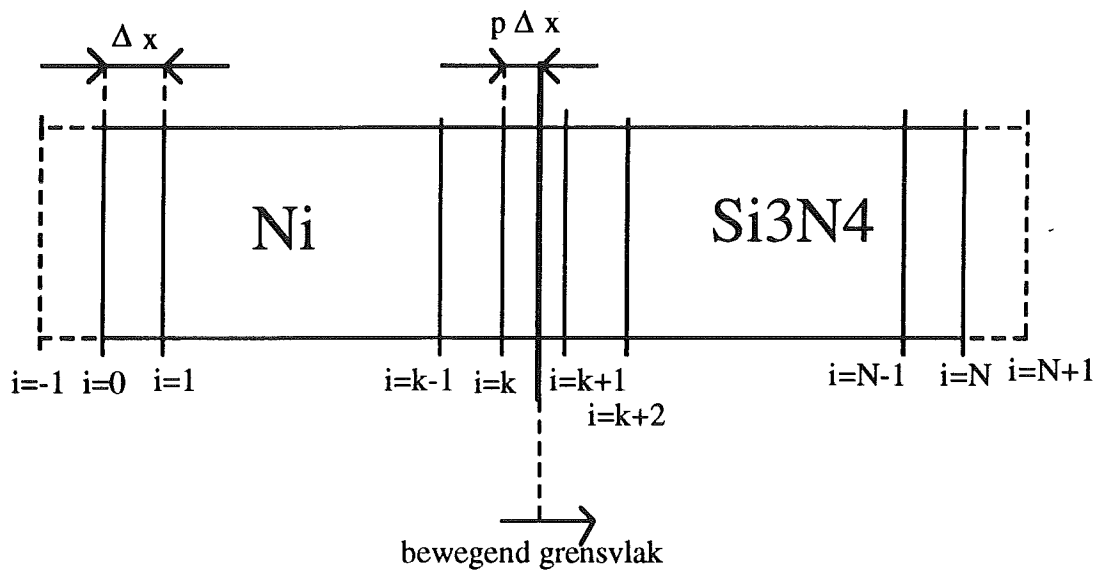
waarbij de fout nu van de orde $(\delta x)^2$ is.

Uit vergelijkingen (1.2), (1.10) en (1.11) volgt nu:

$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + \frac{D\delta t}{(\delta x)^2} (C_{i-1,j} - 2C_{i,j} + C_{i+1,j}) \quad (1.12)$$



Figuur 1.1 Si en N-diffusie is berekend in rechterdeel van Si_3N_4 -Ni- Si_3N_4 -verbinding.



Figuur 1.2 Het discrete rooster aan de beide randvlakken en aan het (bewegend) Si_3N_4 -Ni-grensvlak.

Uit deze formule volgt dat de nieuwe concentratie op nieuwe tijdstip $(j+1)\delta t$ op plaats $i\delta x$ (expliciet) berekend wordt uit de concentraties op de plaatsen $(i-1)\delta x$, $i\delta x$ en $(i+1)\delta x$ op het oude tijdstip $j\delta t$.

Een nadeel van de expliciete methode is, dat aan een stabiliteitscriterium moet zijn voldaan om oscillaties in de oplossing te voorkomen. In dit geval betekent dit:

$$\frac{D\delta t}{(\delta x)^2} = 0.5. \quad (1.13)$$

Formule (1.12) maakt het mogelijk de concentratie te berekenen in de bulk van het Ni en het Si_3N_4 . Aan de randen en grensvlakken zijn echter speciale voorwaarden noodzakelijk.

De berekeningen zijn uitgevoerd aan één Si_3N_4 -Ni-grensvlak. Aangezien in werkelijkheid diffusie heeft plaatsgevonden aan beide grensvlakken, is het model zo aangepast dat de berekeningen voor beide grensvlakken geldig zijn. Daarom is slechts de helft van de Ni-tussenlaag meegenomen in de berekeningen, zoals in figuur 1.1 is te zien.

Aan de randen van het proefstuk is zowel aan de Ni- als de Si_3N_4 -zijde de flux van diffunderende deeltjes nul (figuur 1.1). Voor de Ni-zijde volgt dit uit de symmetrie van het probleem. Dit betekent dat op $i = 0$ en $i = N$ geldt:

$$\frac{\partial C_{i,j}}{\partial x} = 0 \quad (1.14)$$

Aan de randen van het proefstuk zijn op $i = -1$ en $i = N+1$ nu extra roosterpunten ingevoerd, (zoals in figuur 1.2 is te zien), waardoor de randvoorwaarde samen met vergelijking (1.12) leiden tot:

$$C_{0,j+1} = C_{0,j} - \frac{D\delta t}{\delta x^2} (2C_{0,j} - 2C_{1,j}) \quad (1.15)$$

$$C_{N,j+1} = C_{N,j} - \frac{D\delta t}{\delta x^2} (2C_{N-1,j} - 2C_{N,j}) \quad (1.16)$$

Aangezien het grensvlak tussen Si_3N_4 en Ni beweegt tijdens het diffusielasproces, betekent dit in het algemeen dat het grensvlak tussen twee roosterpunten in ligt, zoals in figuur 1.2 is aangegeven. De stapgrootte is voor dit geval niet meer constant, maar varieert tijdens de berekening als het grensvlak opschuift. Met behulp van Lagrange-

interpolatie is het mogelijk (1.10) en (1.11) aan te passen voor deze ongelijke stapgrootte [40]. Dit leidt tot onderstaande formules.

Aan de linkerzijde van het grensvlak:

$$\frac{\partial^2 C_{k,j}}{\partial x^2} = \frac{2}{(\partial x)^2} \left(\frac{C_{k-1,j}}{p+1} - \frac{C_{k,j}}{p} + \frac{C_g^{Ni}}{p(p+1)} \right), \quad (1.17)$$

$$\frac{\partial C_{k,j}}{\partial x} = \frac{1}{\partial x} \left(\frac{pC_{k-1,j}}{p+1} - \frac{(p+1)C_{k,j}}{p} + \frac{(2p+1)C_g^{Ni}}{p(p+1)} \right), \quad (1.18)$$

en aan de rechterzijde van het grensvlak:

$$\frac{\partial^2 C_{k+1,j}}{\partial x^2} = \frac{2}{(\partial x)^2} \left(\frac{C_g^{Si_3N_4}}{(1-p)(2-p)} - \frac{C_{k+1,j}}{1-p} + \frac{C_{k+2,j}}{2-p} \right), \quad (1.19)$$

$$\frac{\partial C_{k+1,j}}{\partial x} = \frac{1}{\partial x} \left(\frac{(2p-3)C_g^{Si_3N_4}}{(1-p)(2-p)} + \frac{(2-p)C_{k,j}}{1-p} - \frac{(1-p)C_{k+2,j}}{2-p} \right). \quad (1.20)$$

De numerieke berekeningen zijn als volgt uitgevoerd.

- De nieuwe concentraties op het volgende tijdstip worden berekend met behulp van formules (1.12), (1.15), (1.16), (1.17) en (1.19) waarbij op $t=0$ de aanvangsconcentraties homogeen zijn volgens (1.5) en de grensvlakconcentraties zich instantaan instellen volgens (1.7). De Si- en N-concentratie aan dit grensvlak aan de Si-zijde zijn constant verondersteld tijdens het diffusieproces.
- Na elke stap wordt het grensvlak verplaatst volgens formules (1.9), (1.18) en (1.20).

Bijlage 2

Resultaten röntgenmicroanalyse

Proevenserie 1 ($t = 90$ minuten, $d_{Ni} = 250 \mu m$)

- 2.1: $T = 900 \text{ }^{\circ}C$
- 2.2: $T = 950 \text{ }^{\circ}C$
- 2.3: $T = 1000 \text{ }^{\circ}C$
- 2.4: $T = 1050 \text{ }^{\circ}C$
- 2.5: $T = 1100 \text{ }^{\circ}C$

Proevenserie 2 ($T = 1000 \text{ }^{\circ}C$, $d_{Ni} = 250 \mu m$)

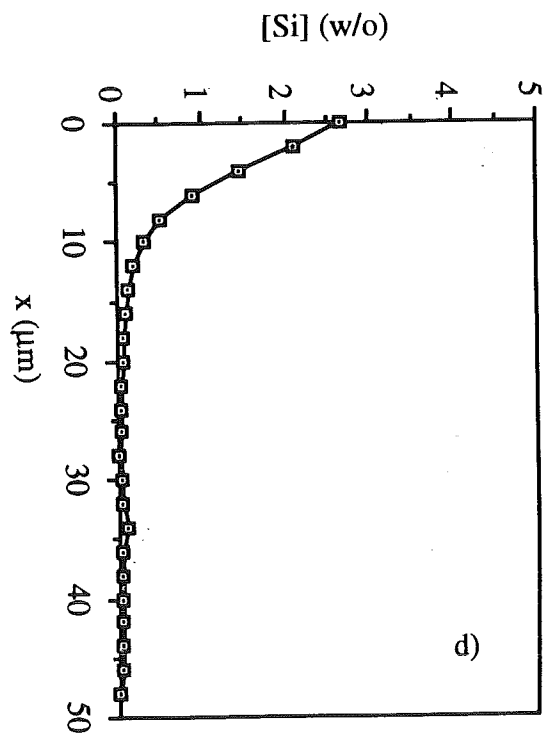
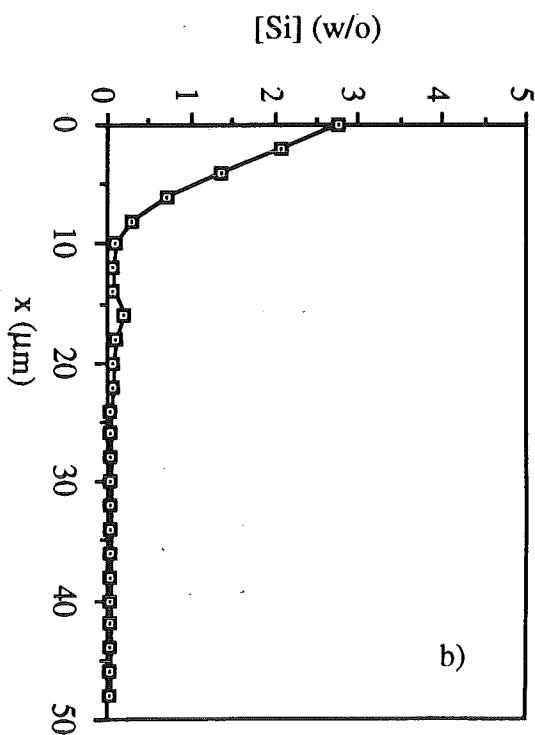
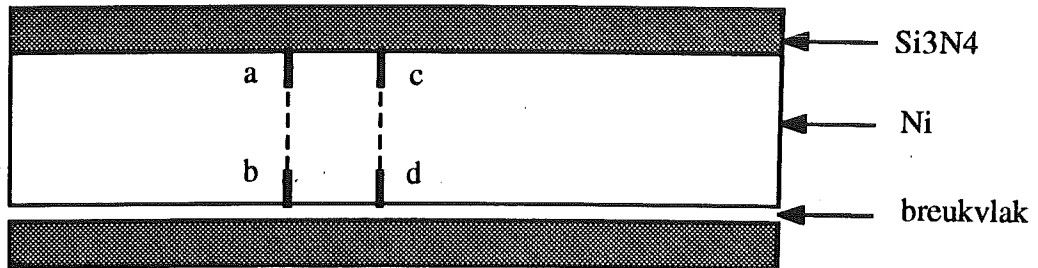
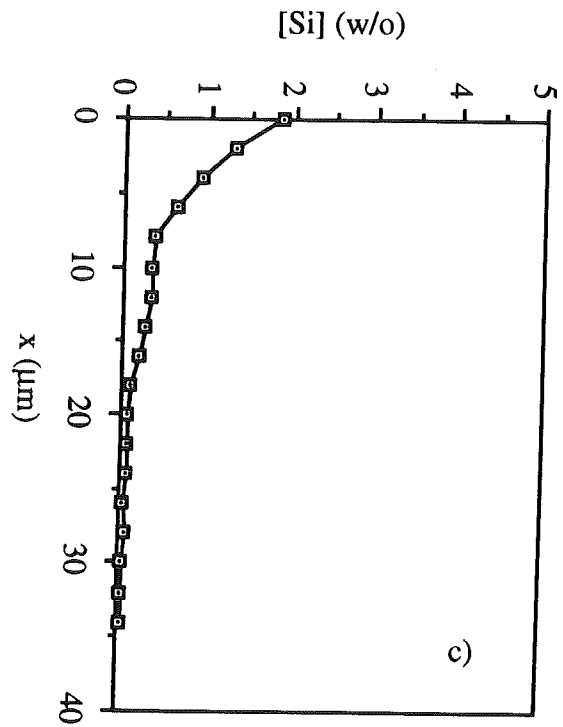
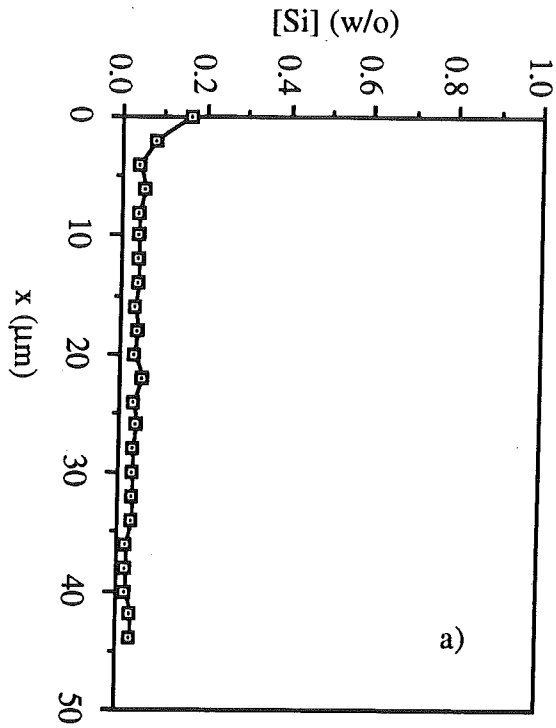
- 2.6: $t = 22,5$ minuten
- 2.7: $t = 360$ minuten
- 2.8: $t = 1440$ minuten

Proevenserie 3 ($T = 1000 \text{ }^{\circ}C$, $t = 90$ minuten)

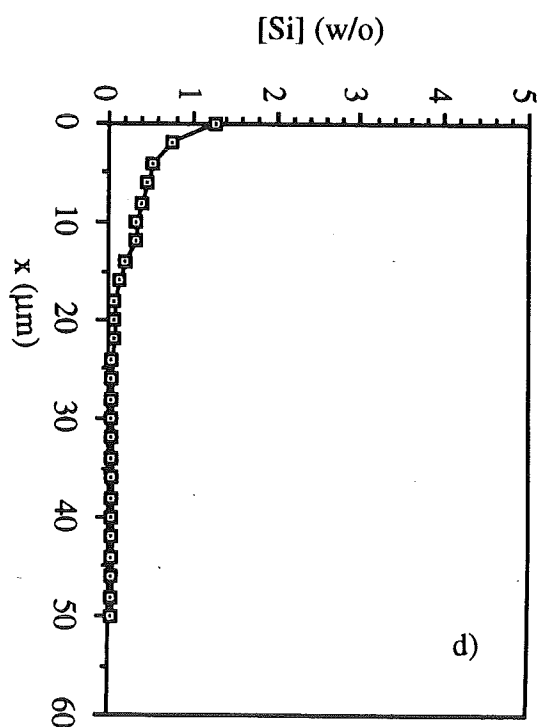
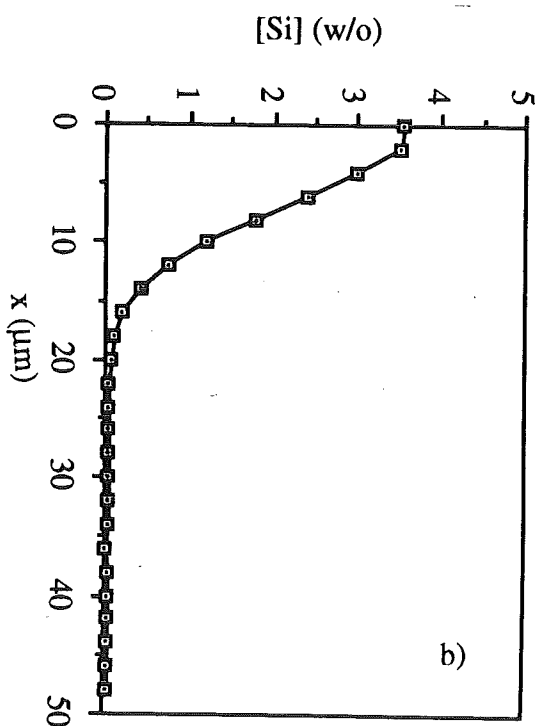
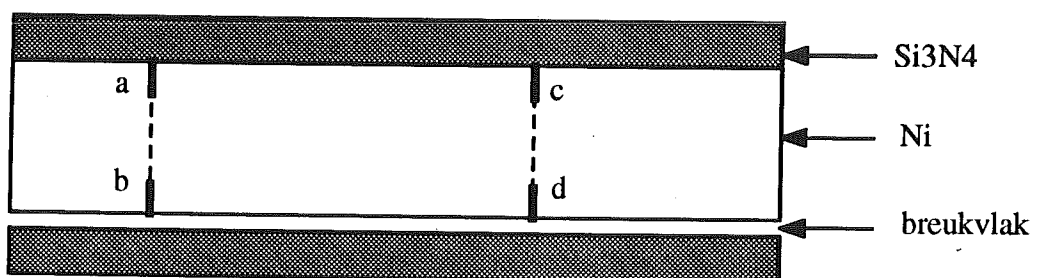
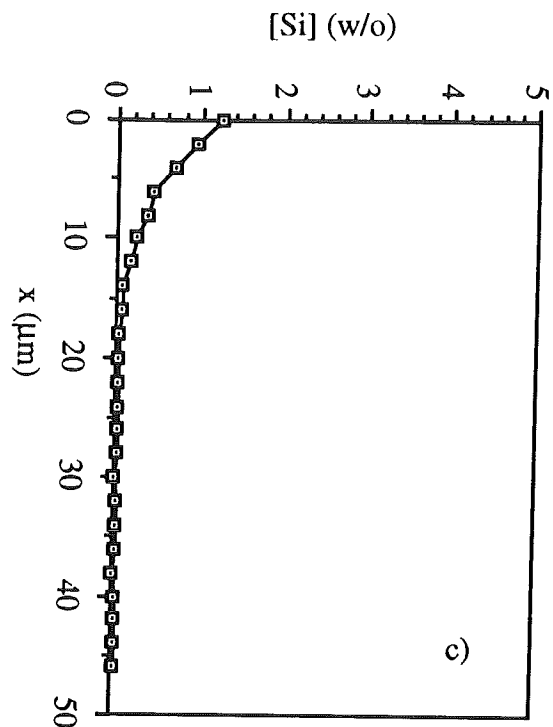
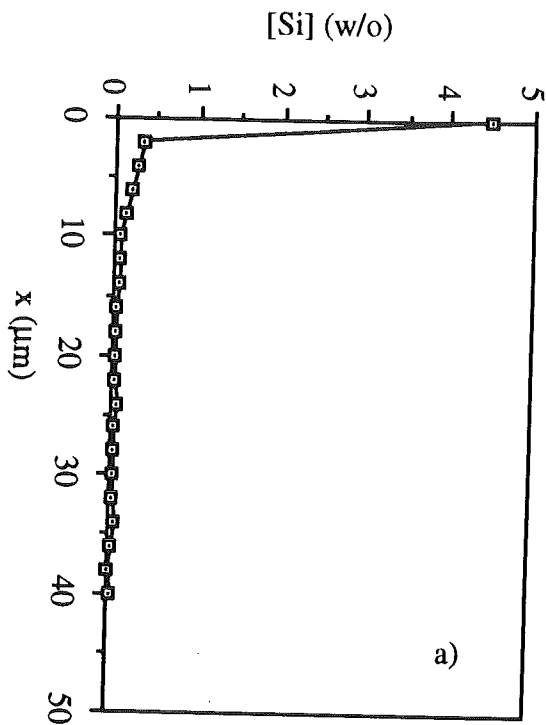
- 2.9: $d = 5 \mu m$
- 2.10: $d = 30 \mu m$
- 2.11: $d = 120 \mu m$
- 2.12: $d = 750 \mu m$

- 2.13: $d = 250 \mu m$, $p = 20 \text{ MPa}$

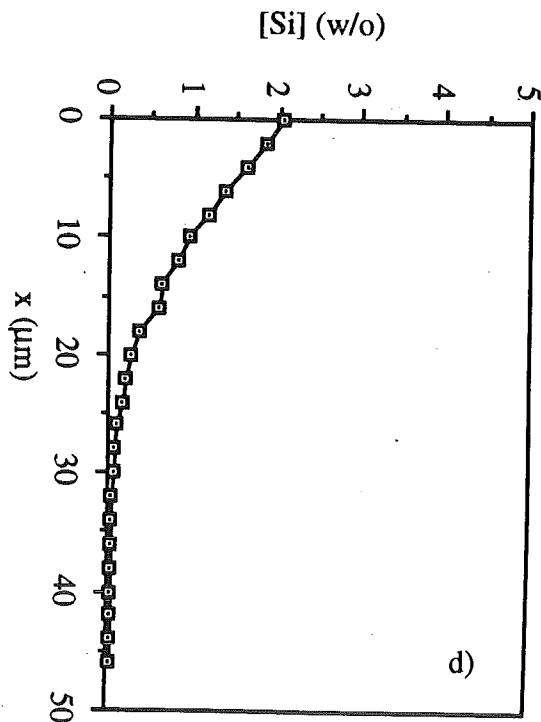
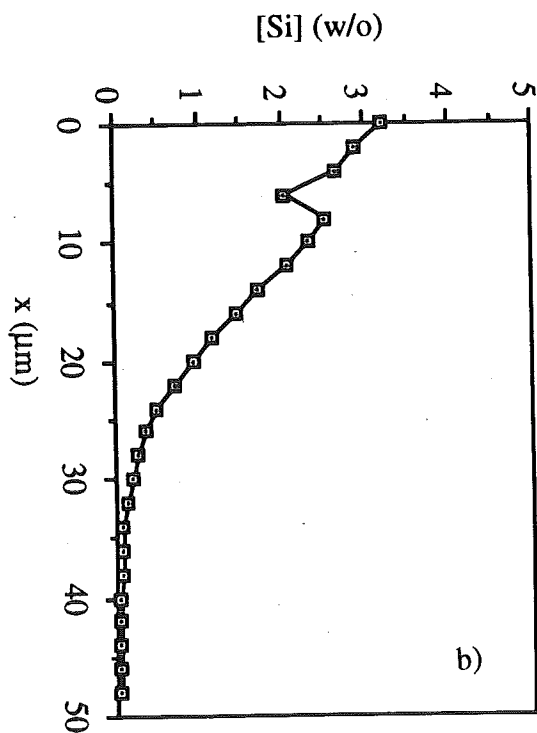
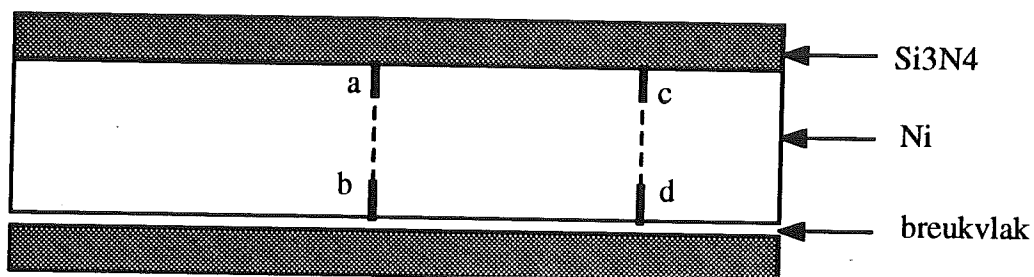
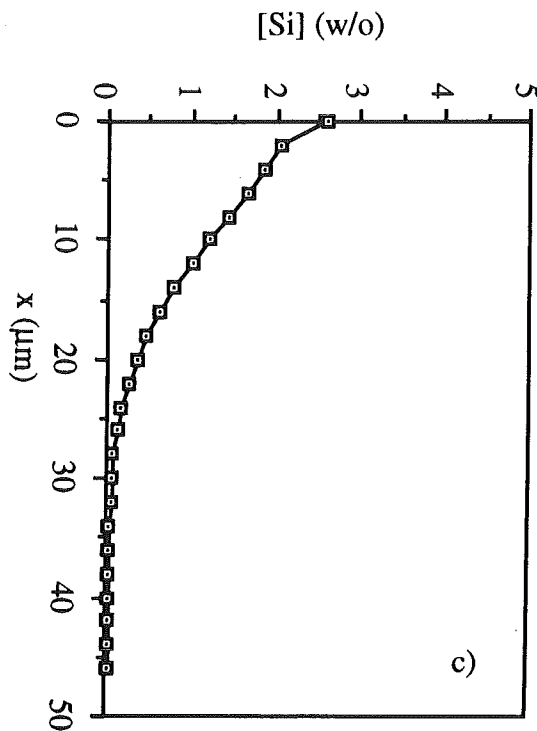
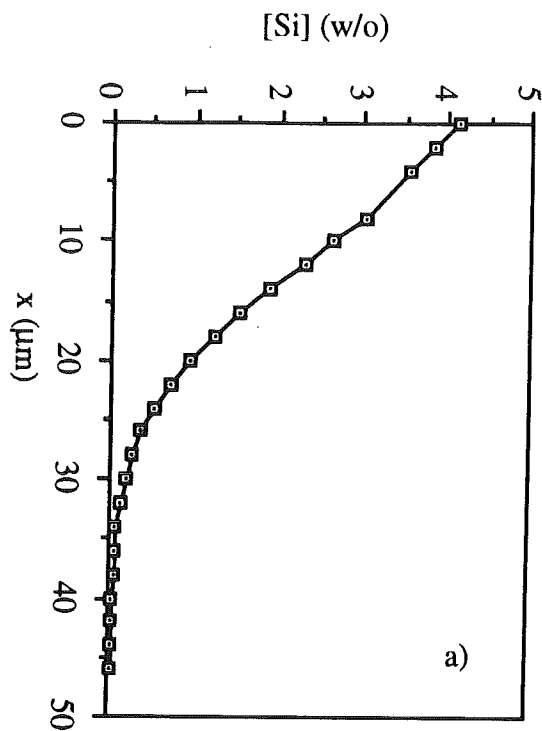
2.1 Proevenserie 1: $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90\text{ min}$, $d\text{Ni} = 250\text{ }\mu\text{m}$



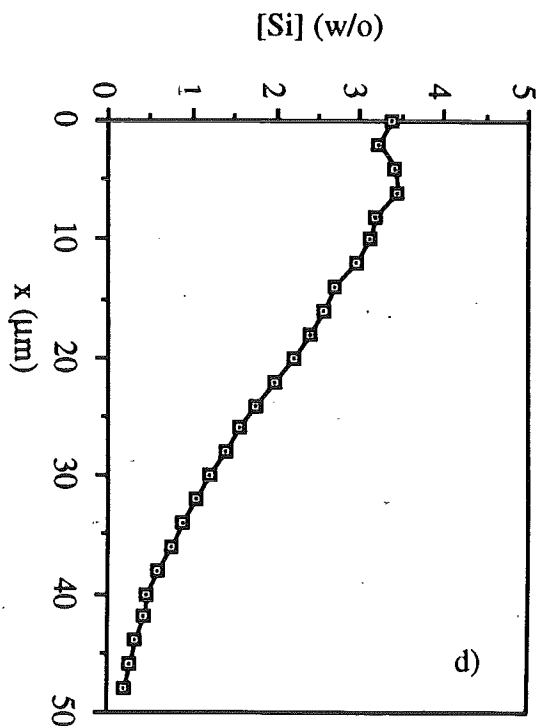
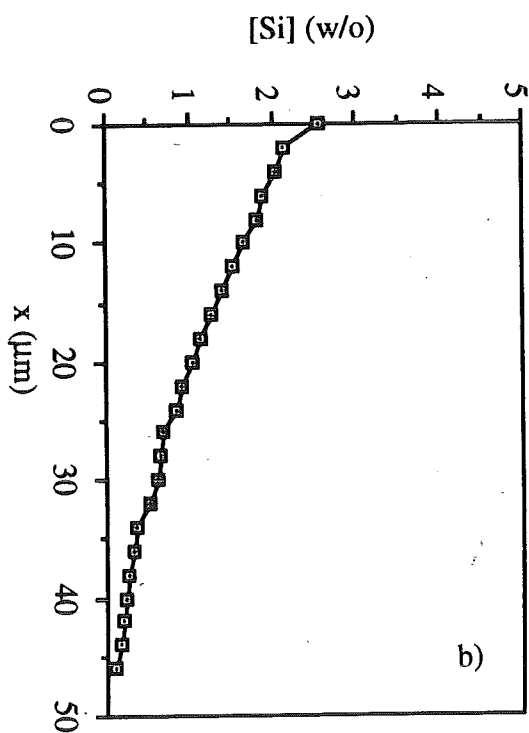
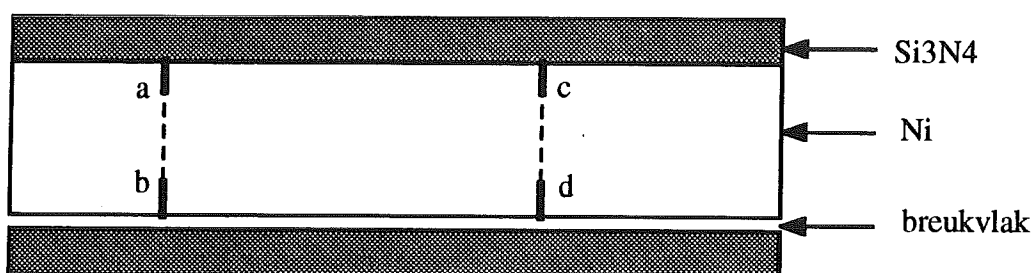
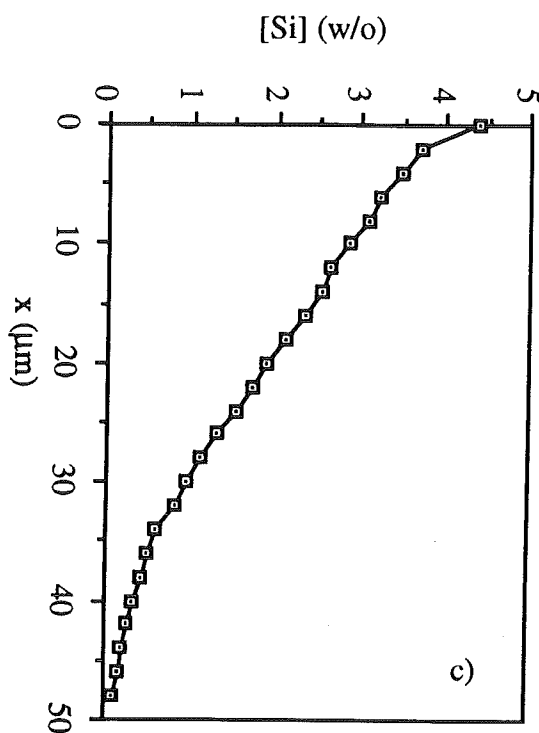
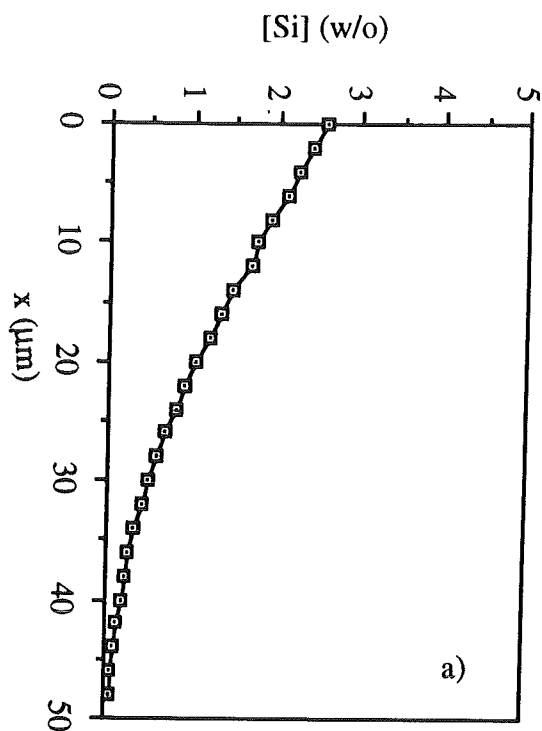
2.2 Proevenserie 1: $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90\text{ min}$, $d\text{Ni} = 250\text{ }\mu\text{m}$



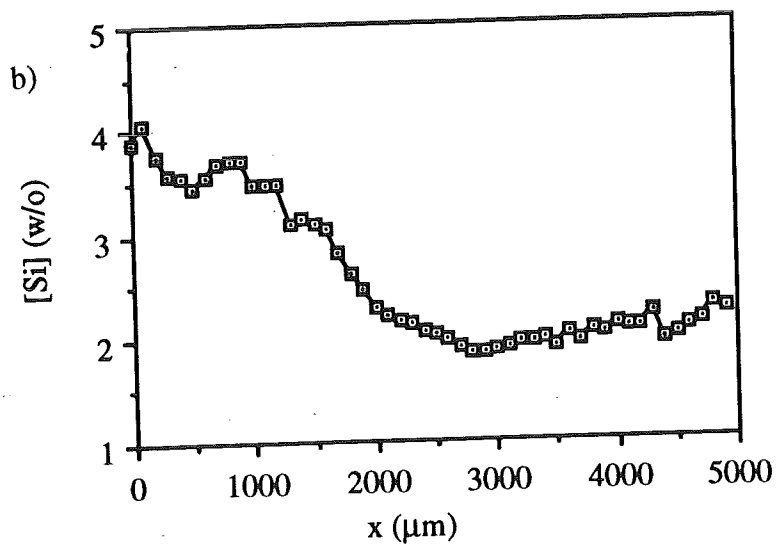
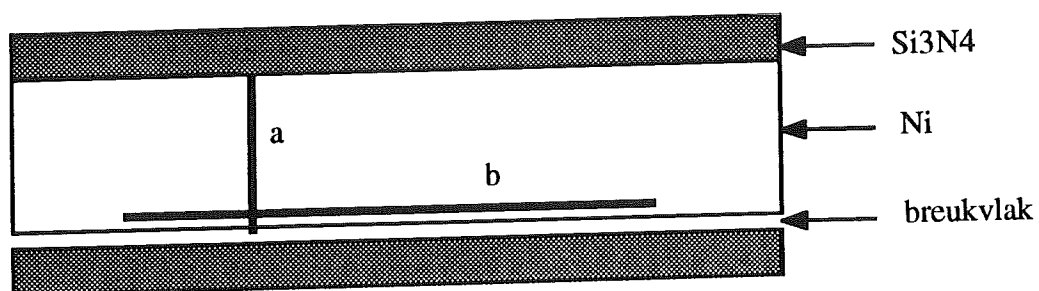
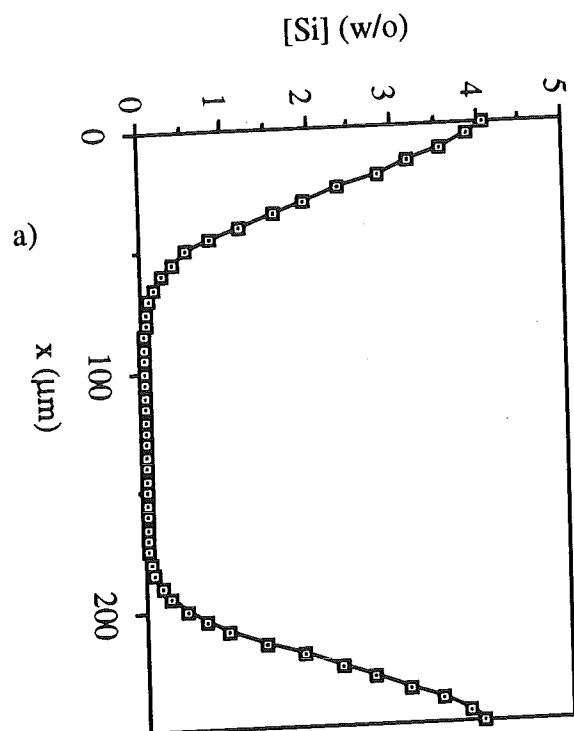
2.3 Proevenserie 1: $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90\text{ min}$, $d_{Ni} = 250\text{ }\mu\text{m}$



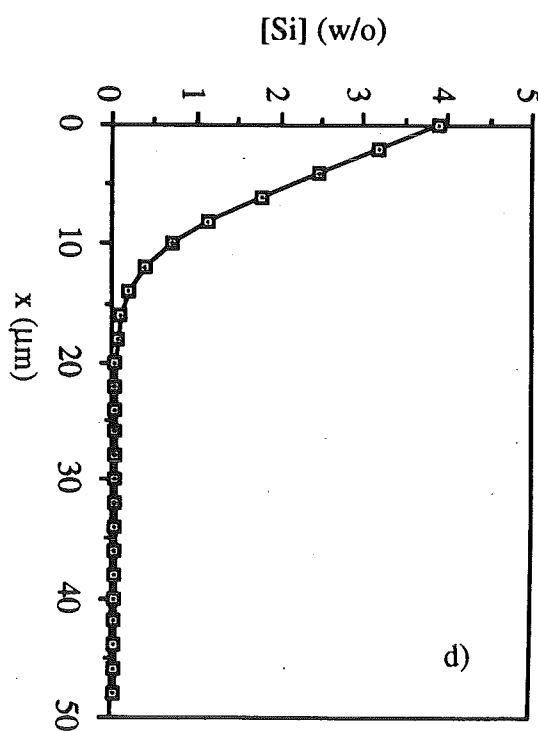
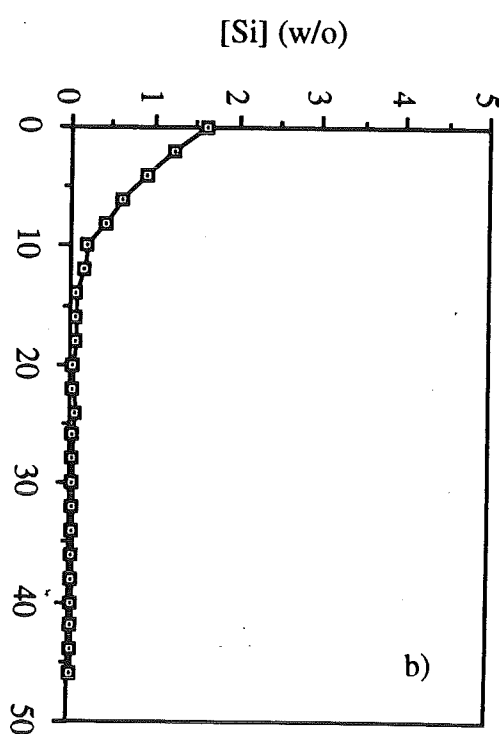
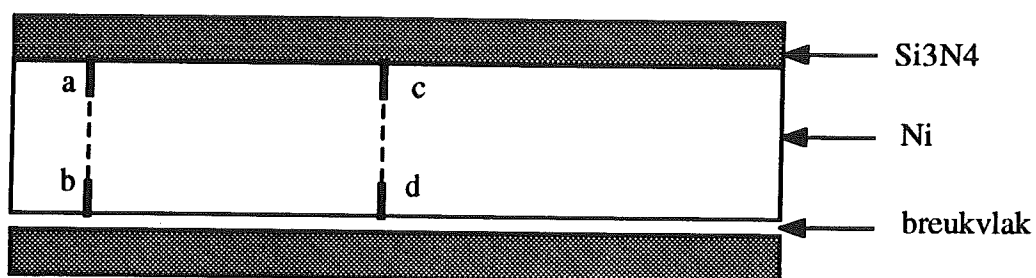
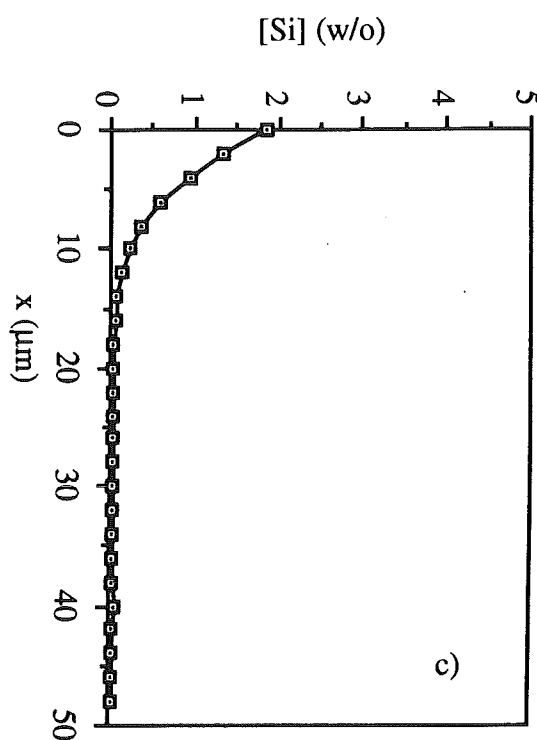
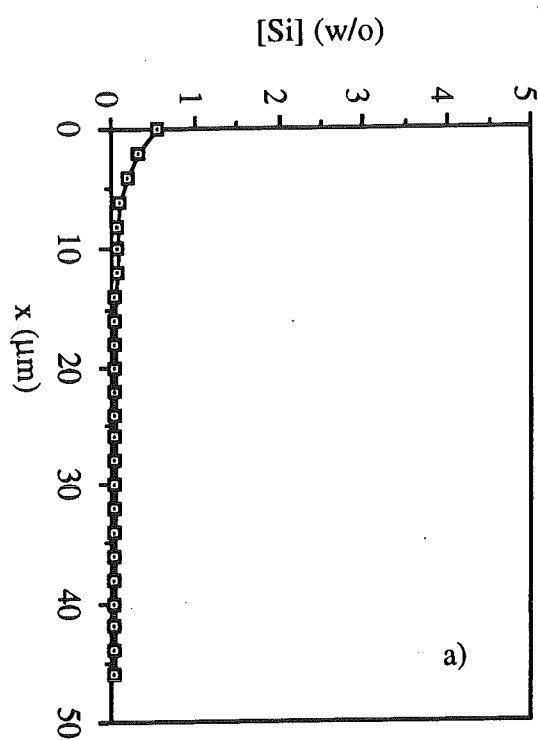
2.4 Proevenserie 1: $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90\text{ min}$, $d\text{Ni} = 250\text{ }\mu\text{m}$



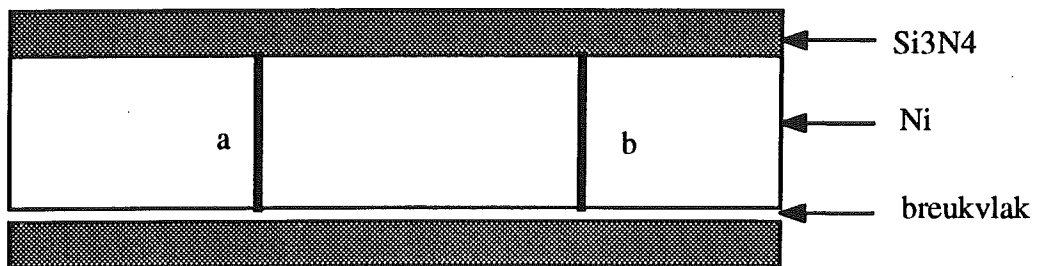
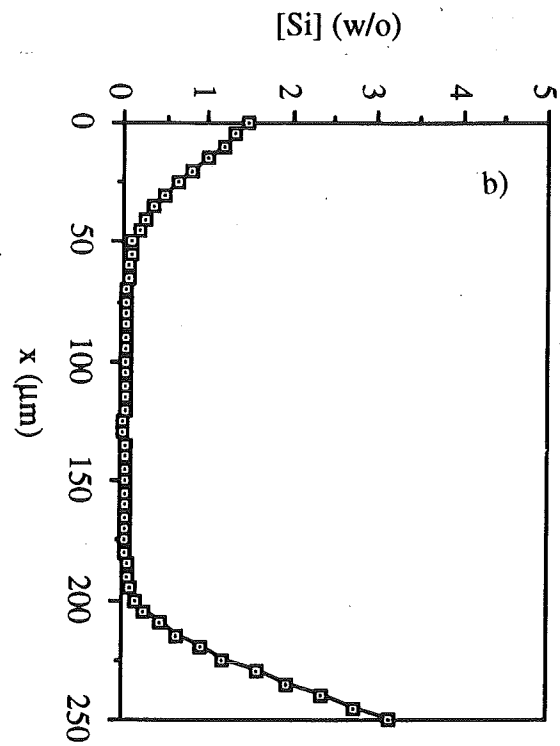
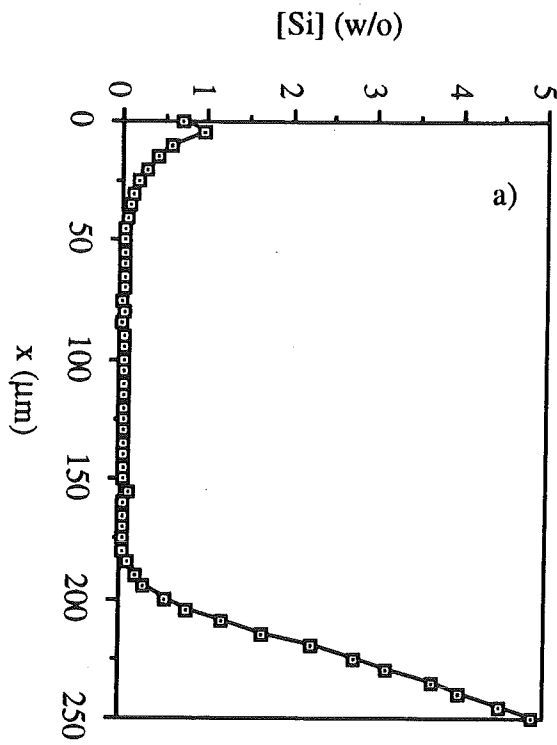
2.5 Proevenserie 1: $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90\text{ min}$, $d\text{Ni} = 250\text{ }\mu\text{m}$



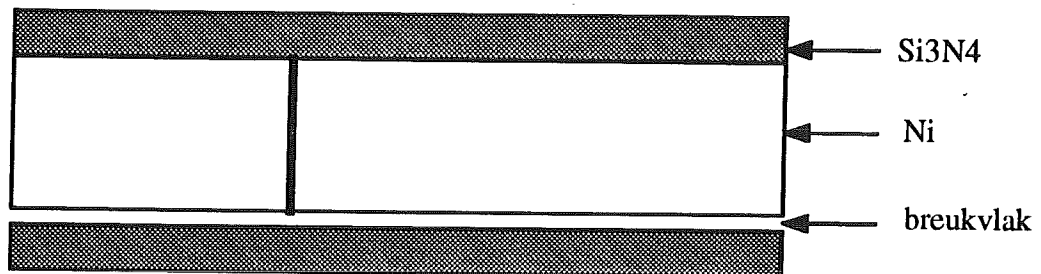
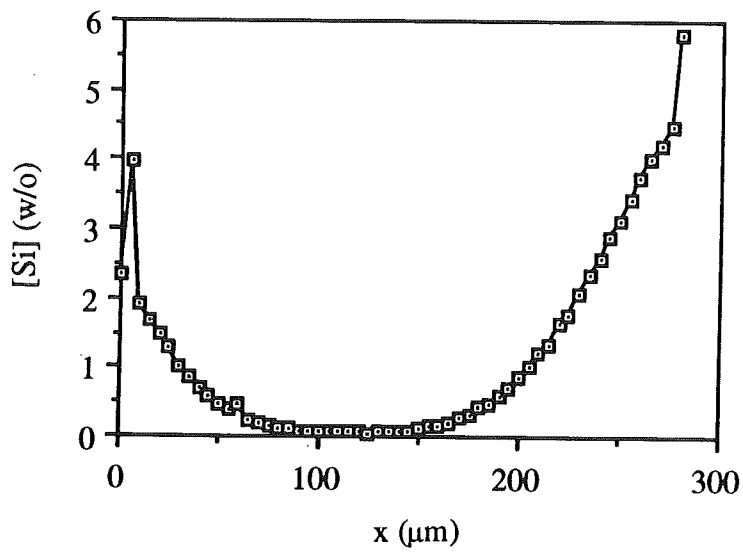
2.6 Proevenserie 2: $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 22,5\text{ min}$, $d\text{Ni} = 250\text{ }\mu\text{m}$



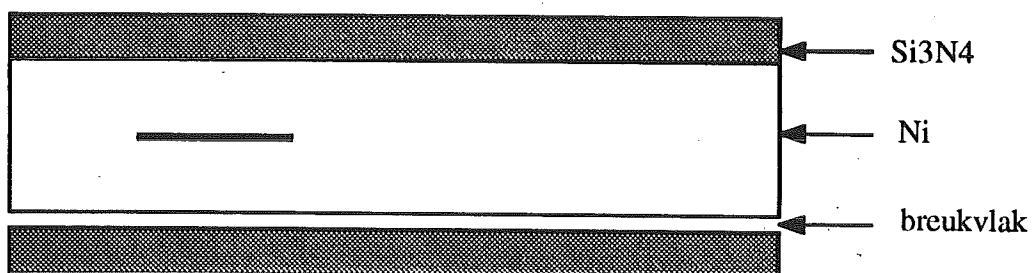
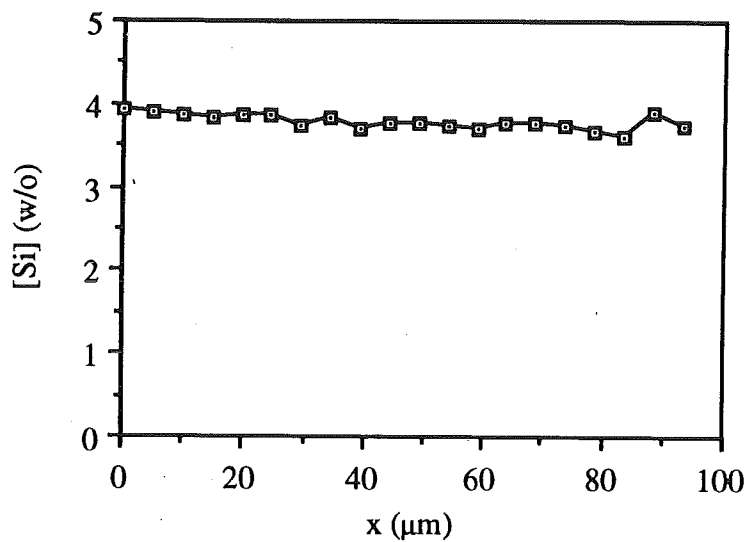
2.7 Proevenserie 2: $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 360\text{ min}$, $d_{\text{Ni}} = 250\text{ }\mu\text{m}$



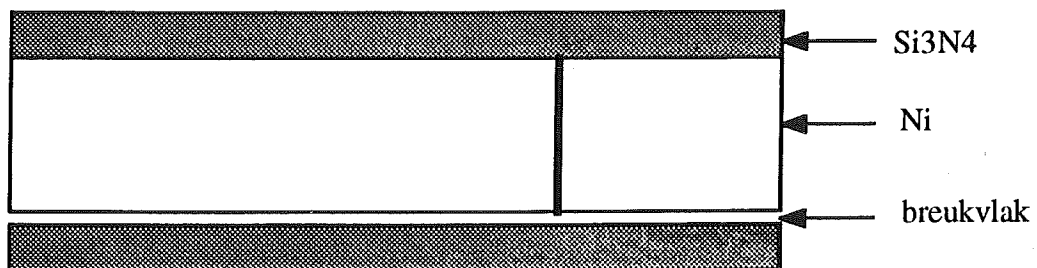
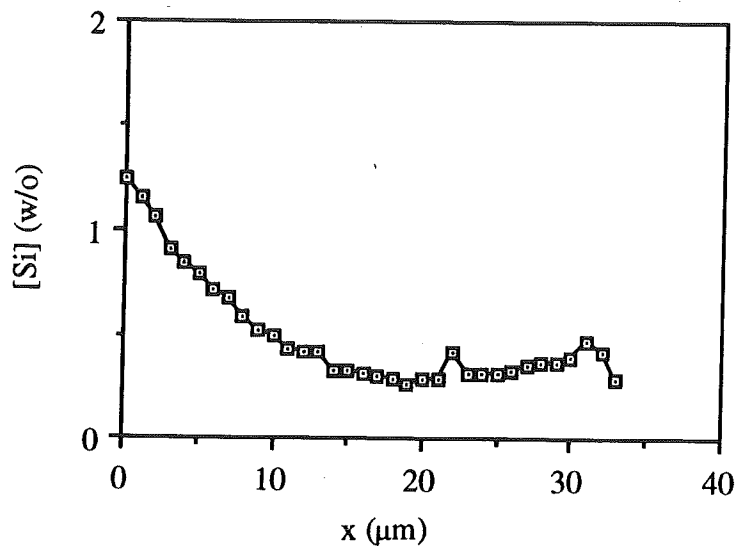
2.8 Proevenserie 2: $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1440\text{ min}$, $d_{\text{Ni}} = 250\text{ }\mu\text{m}$



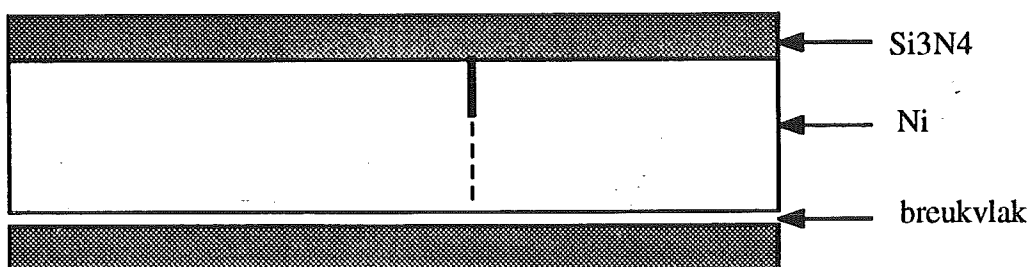
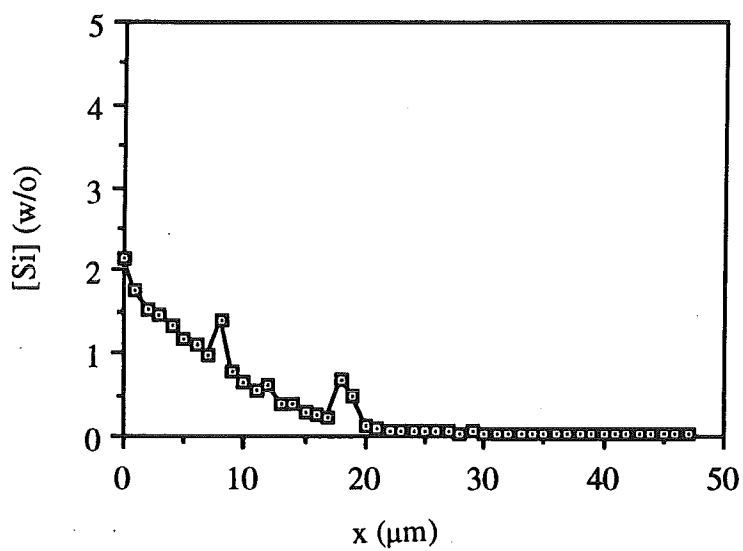
2.9 Proevenserie 3: $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90\text{ min}$, $d_{\text{Ni}} = 5\text{ }\mu\text{m}$



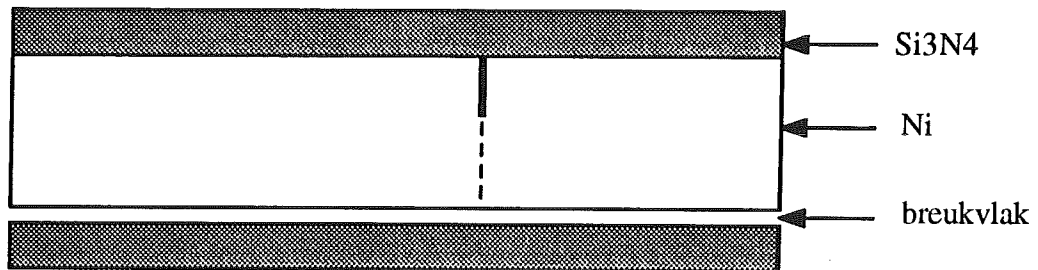
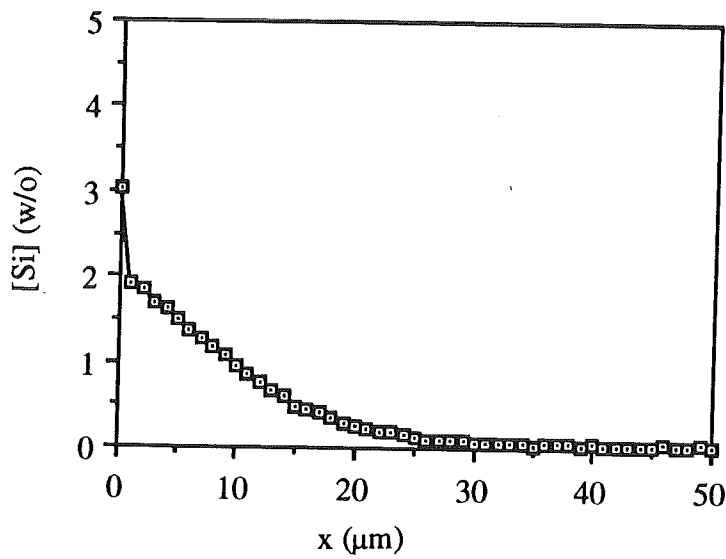
2.10 Proevenserie 3: $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90\text{ min}$, $d_{\text{Ni}} = 30\text{ }\mu\text{m}$



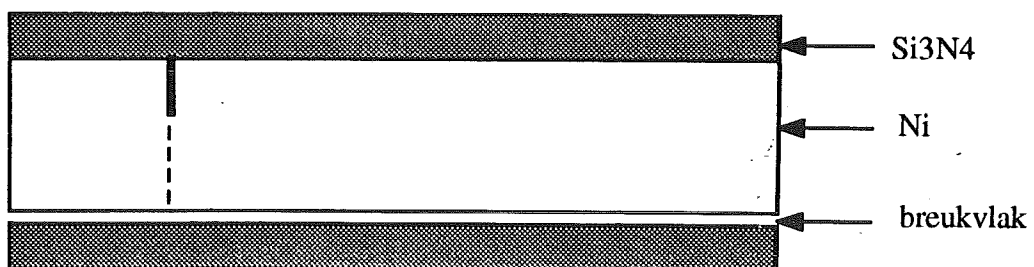
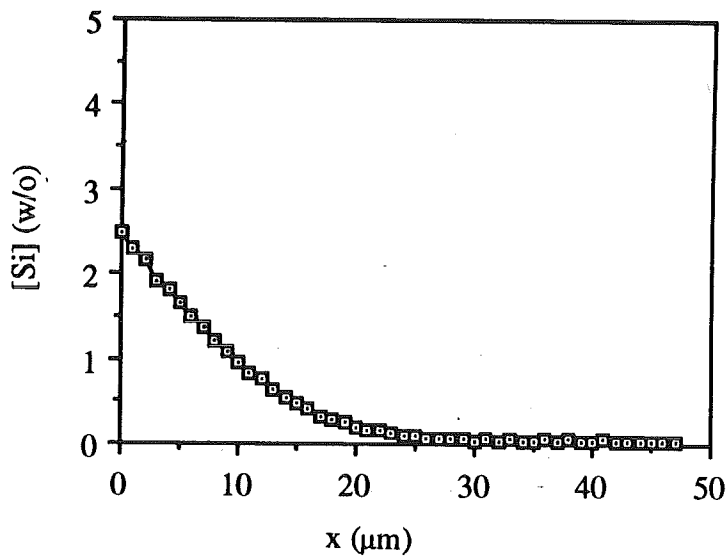
2.11 Proevenserie 3: $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90\text{ min}$, $d_{\text{Ni}} = 120\text{ }\mu\text{m}$



2.12 Proevenserie 3: $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90\text{ min}$, $d_{\text{Ni}} = 750\text{ }\mu\text{m}$



2.13 Extra proef: $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 90\text{ min}$, $d_{\text{Ni}} = 250\text{ }\mu\text{m}$, $p = 20\text{ MPa}$



Bijlage 3

N₂-evenwichtsdruck aan Si₃N₄-Ni-grensvlak

Aan het Si-Ni-grensvlak is na diffusiëren op hoge temperatuur en afkoelen tot kamertemperatuur een vaste oplossing van Si in Ni ontstaan. Het is mogelijk deze vaste oplossing te beschrijven als een regulier vaste oplossing. In dat geval kan de activiteit van Ni en Si (a_A) in deze oplossing berekend worden met:

$$\ln(a_A) = \ln(x_A) + \Omega(1 - x_A)^2 / RT, \quad (3.1)$$

waarin x_A de molfractie Ni of Si is [4]. Ω is één van de parameters die de mengenthalpie bepaald (J/mol), R de gasconstante (J/mol·K) en T de absolute temperatuur (K). Wanneer Ω bekend is, kunnen de activiteiten van Si en Ni in principe berekend worden bij elke temperatuur en elke molfractie. In het Ni-Si-fasediagram (figuur 17) is te zien dat er tot 1143 °C een evenwicht bestaat tussen een vaste oplossing van Si in Ni en Ni₃Si. Dit betekent dat er dan een gelijke activiteit van Si is in de vaste oplossing en in Ni₃Si.

De vorming van Ni₃Si verloopt via de volgende reactie:



waarbij de evenwichtsconstante K gelijk is aan:

$$K_{\text{Ni}_3\text{Si}} = \frac{a_{\text{Ni}_3\text{Si}}}{a_{\text{Ni}}^3 a_{\text{Si}}}. \quad (3.3)$$

Er geldt verder ook:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad (3.4)$$

waarbij ΔG° in dit geval gelijk is aan de vrije enthalpie voor de vorming van Ni₃Si ($\Delta G_{\text{Ni}}^\circ = \Delta G_{\text{Si}}^\circ = 0$, zuivere elementen).

Als formule (3.4) in (3.3) wordt ingevuld, volgt daaruit:

$$3 \ln(a_{\text{Ni}}) + \ln(a_{\text{Si}}) = \frac{\Delta G_{\text{Ni}_3\text{Si}}^\circ}{RT} \quad (3.5)$$

met $a_{\text{Ni}_3\text{Si}} = 1$ (zuivere vaste stof).

In het Ni-Si-fasediagram is te zien dat bij 1237 K de maximale oplosbaarheid van Si in Ni ongeveer 13 at% bedraagt. Deze waarden ingevuld in (3.1) leveren een tweetal vergelijkingen op: $a_{Si}(\Omega)$ en $a_{Ni}(\Omega)$ en wanneer beide in (3.5) worden ingevuld bij deze temperatuur, volgt hieruit: $\Omega = -150,5$ kJ/mol met $\Delta G_{Ni_3Si} = -36,7$ kJ/mol atoom). Nu Ω bekend is, kan a_{Si} berekend worden als functie van de temperatuur (T) en de molfractie (x_{Si}).

Aan het metaal-keramiekgrensvlak valt bij de diffusietemperatuur Si_3N_4 uiteen volgens:



waardoor de evenwichtsconstante K nu gelijk is aan:

$$K_{Si_3N_4} = \frac{a_{Si}^3 P_{N_2}^2}{a_{Si_3N_4}}. \quad (3.7)$$

Dit leidt met (3.4) en met $a_{Si_3N_4} = 1$ (zuivere vaste stof) tot de volgende formule waarmee de evenwichtsdruck van N_2 aan een Si_3N_4 -Ni-grensvlak kan worden berekend:

$$P_{N_2} = \sqrt{\frac{e^{-\frac{\Delta G^d}{RT}}}{a_{Si}^3}}, \quad (3.8)$$

waarbij ΔG^d de vrije enthalpie voor de dissociatie van Si_3N_4 is. Deze is volgens Hendry [41] gelijk aan:

$$\Delta G_{diss}(\beta-Si_3N_4) = (936 - 0.45 \cdot T) \text{ kJ/mol}. \quad (3.9)$$

De a_{Si} uit (3.8) kan berekend worden met behulp van (3.1) en de bepaalde waarde van Ω .

De hier gevolgde procedure om de evenwichtsdruck te berekenen komt overeen met die van Engelvaart [42], maar wijkt sterk af van die van Stoop [29].

