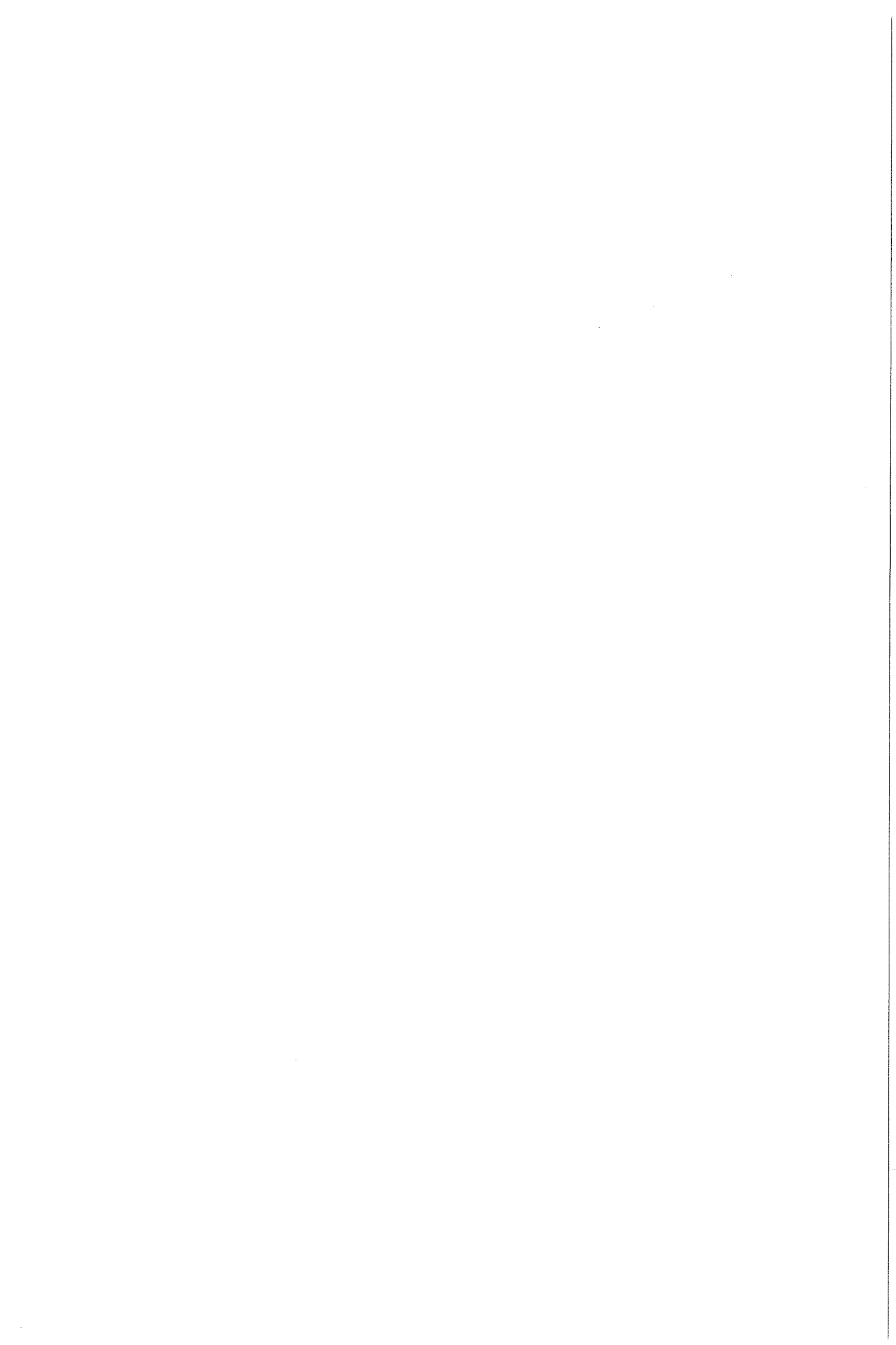
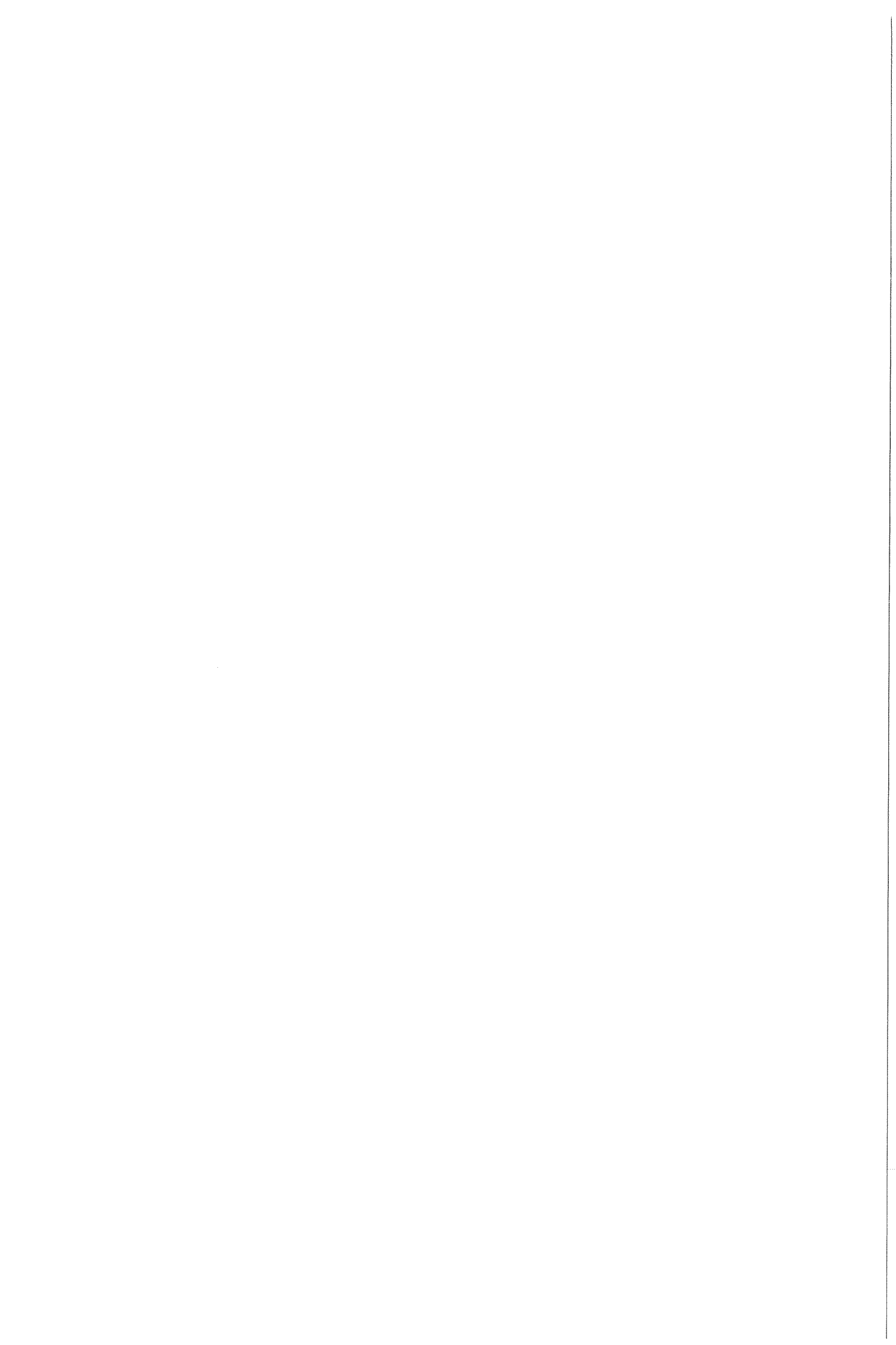


Het diffusielassen van  
siliciumcarbide aan  
austenitisch roestvast staal

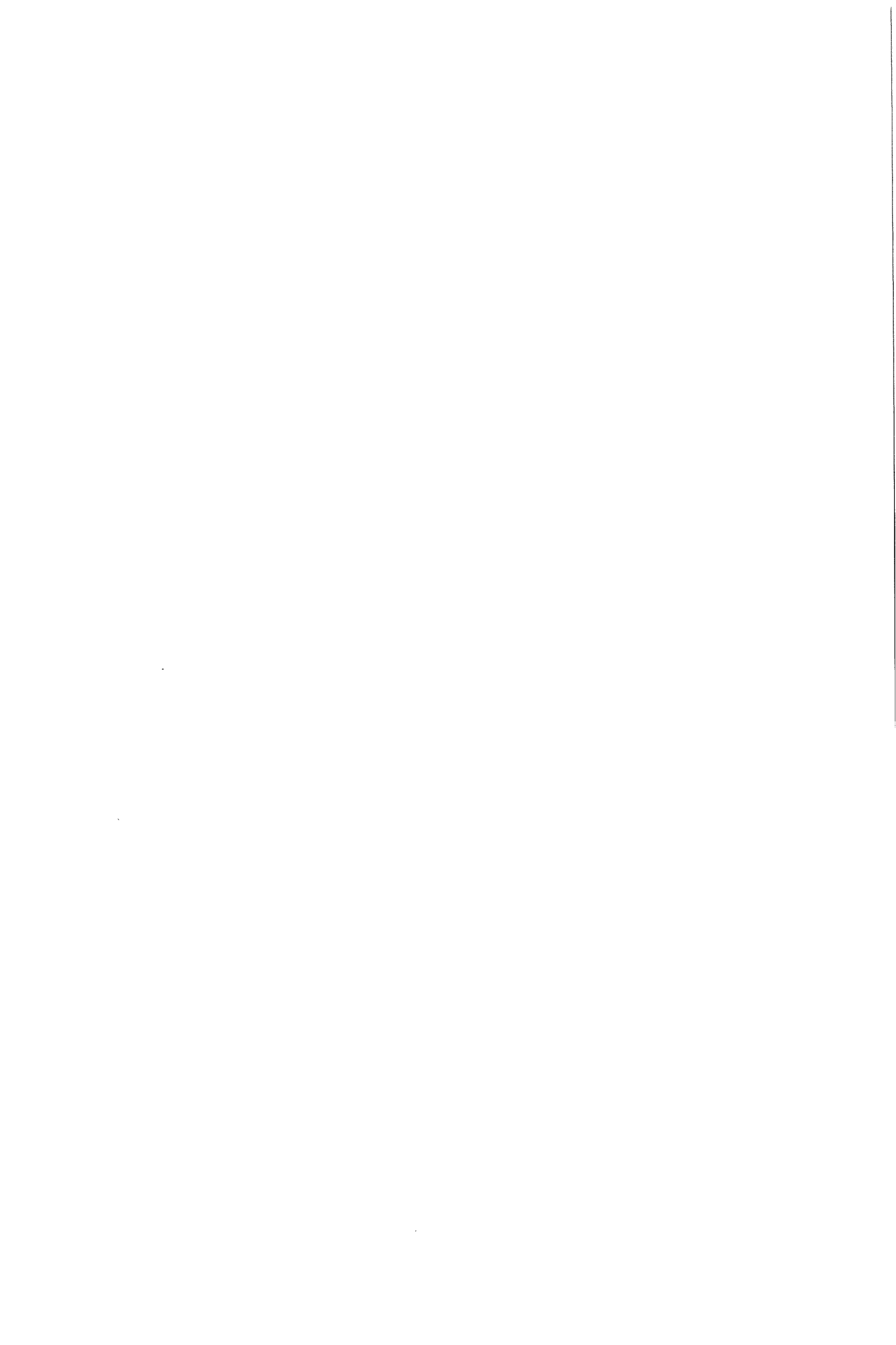
G. J. de Jonge











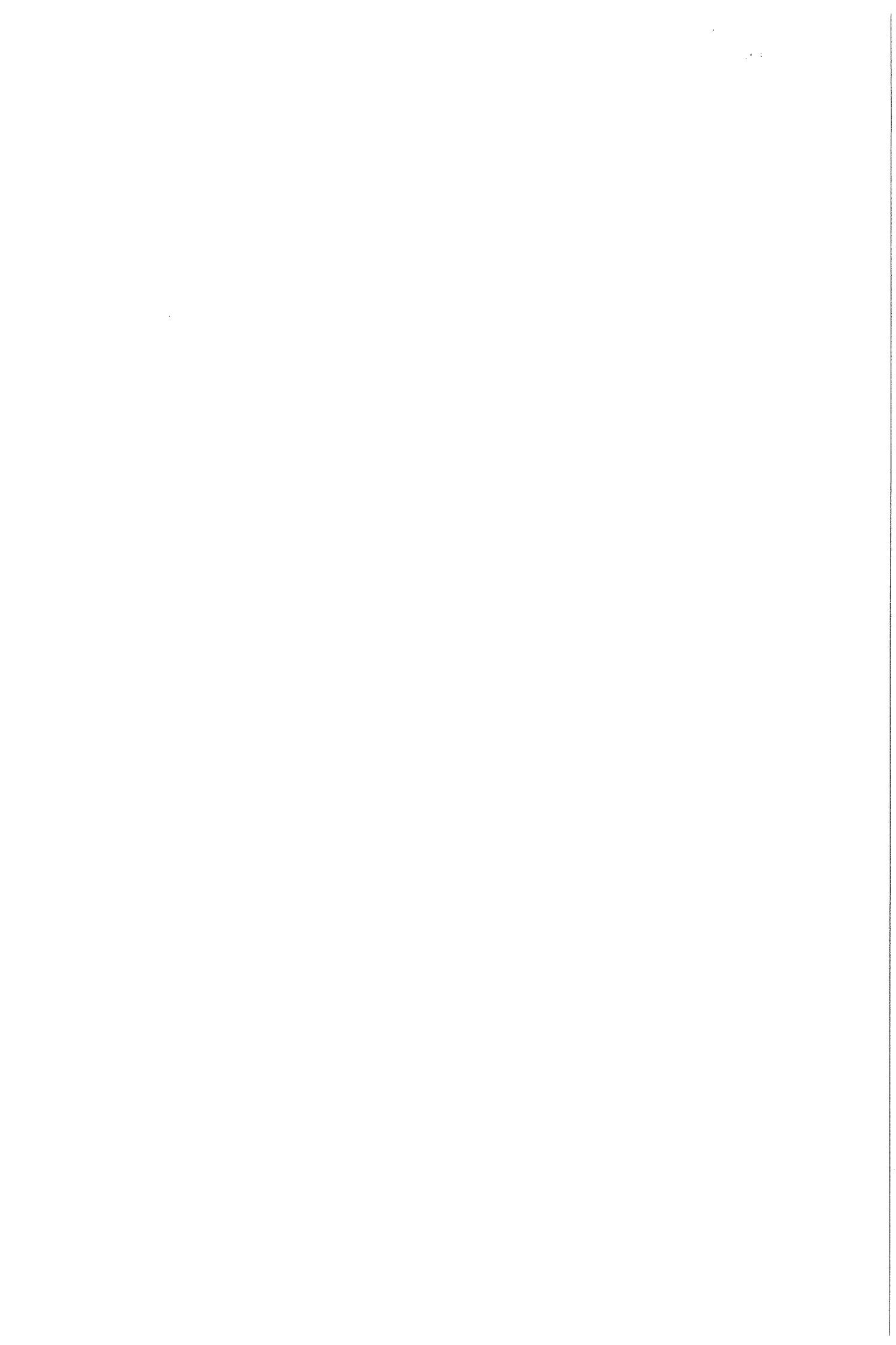
Het diffusielassen van  
siliciumcarbide  
aan  
austenitisch roestvast staal

Afstudeerverslag van Garnt de Jonge

Begeleider: Drs. J.P. Krugers

Afstudeerhoogleraar: Prof. Dr. G. den Ouden

Technische Universiteit Delft  
Faculteit der Scheikundige Technologie  
en der Materiaalkunde.  
Sectie Lasttechnologie en NDO.  
Maart 1989.

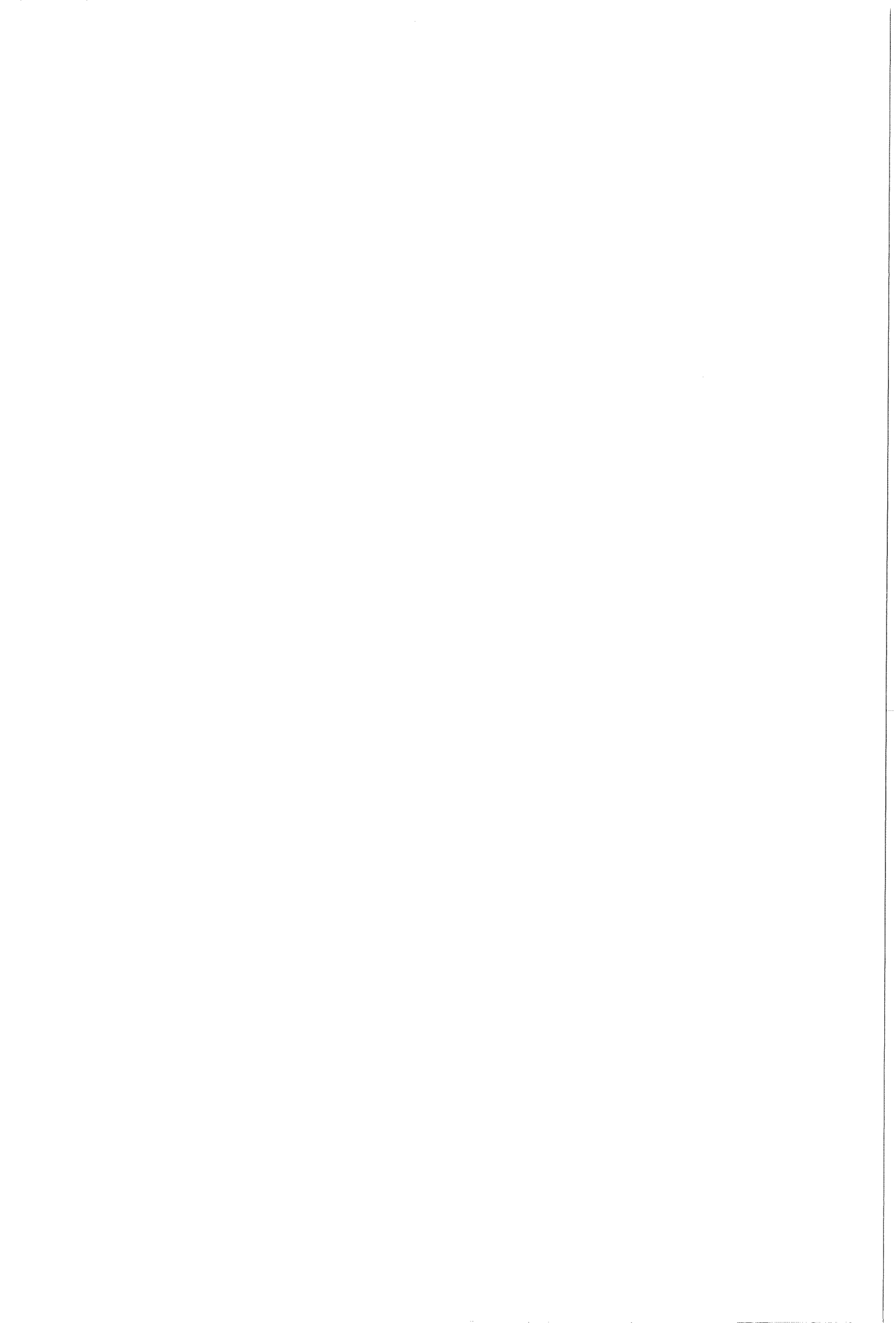




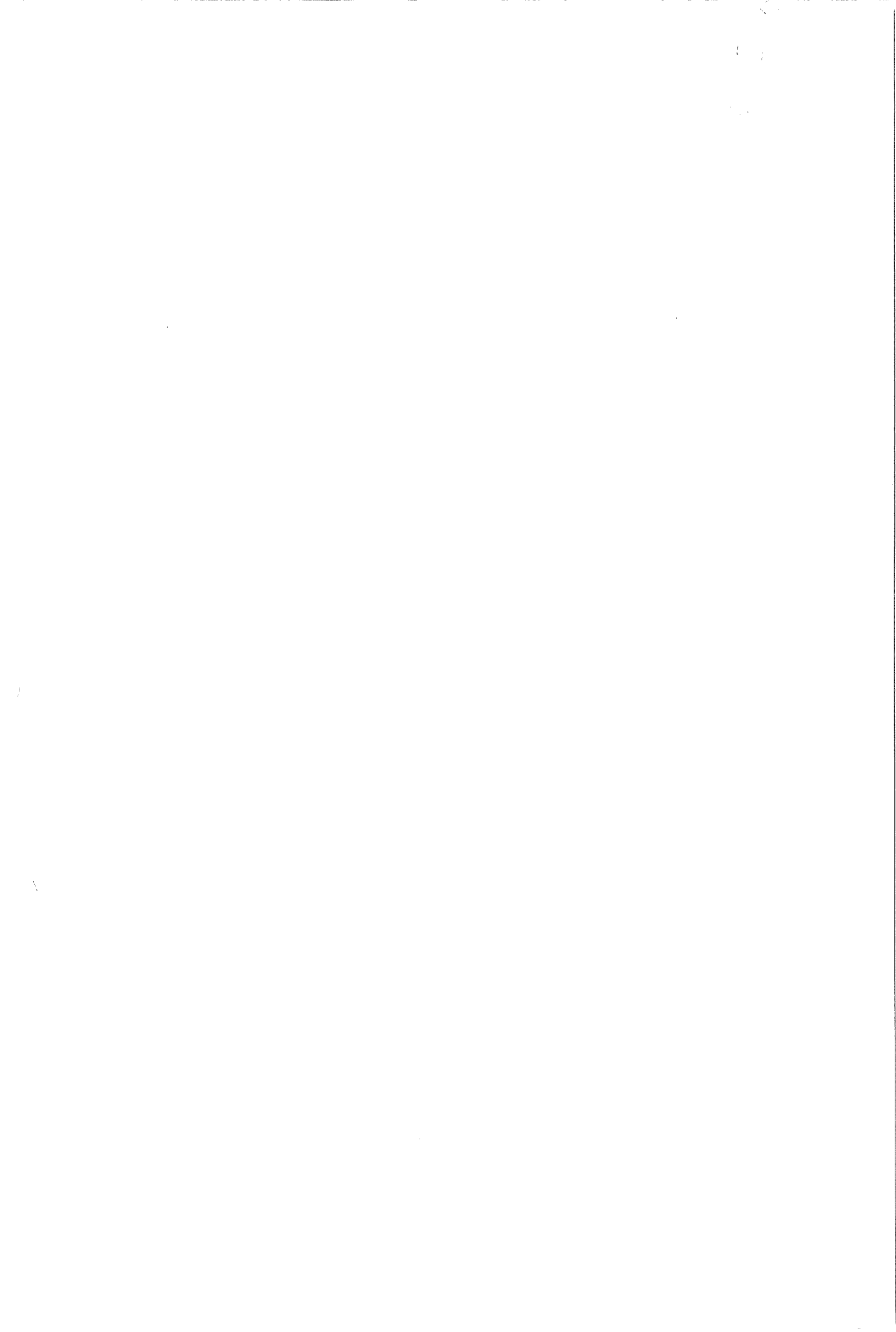
## Errata

- pag. 6, r. 5 De heren Sloof en Nelemans ....  
Moet worden: De heren W.G. Sloof en D.P. Nelemans ....
- pag. 6, r. 6 De heer Colijn ....  
Moet worden: De heer P.F. Colijn ....
- pag. 6, r. 7 - 8 De heer Bakker ....  
Moet worden: De heer A.M.J.W. Bakker ....
- pag. 8, form.(2a) evenredigheidsteken ontbreekt.
- pag. 9, r. 20 .... moet zijn dat het diffusieproces ....  
Moet worden: .... moet zijn dat het diffusieproces ....
- tabel 2 Dichtheid  $3,10 \text{ g/cm}^3$  ( bij HPSiC  $3,10 \text{ g/cm}^2$  )  
Moet worden:  $3,10 \cdot 10^9 \text{ kg/m}^3$
- pag. 15, r. 24 Vanwege de beperkte tijd ....  
Moet worden: Vanwege de beperkte tijd die voor het afstuderen beschikbaar was ....
- pag. 18, r. 8 e.v. Om .... bepaald.  
Moet worden:

Om analyse mogelijk te maken door middel van RMA, werden de delen van de ( in vrijwel alle gevallen gebroken ) verbindingen weer precies passend op elkaar gelijmd met cyanoacrylaatlijm. De verbindingen werden op dezelfde manier gezaagd als eerder beschreven. Vervolgens werden de dwars doorgezaagde verbindingen in ijzer bevattend geleidend materiaal ingebed. Het SiC - gedeelte van de preparaten werd gelept met  $9 \mu\text{m}$  diamantslurrie en het staalgedeelte vervolgens gepolijst tot  $1 \mu\text{m}$ . Na iedere processtap werden de preparaten minimaal 15 minuten ultrasoon getrild in alcohol. Voor het bepalen van de samenstelling van de gevormde reactielagen met behulp van röntgenmicro - analyse werd gebruik gemaakt van een Jeol JxA 733 "Electronprobe X - ray microanalyzer" uitgevoerd met 4 kristalspectrometers, een energie dispersieve detector en een volledig geautomatiseerd analyse systeem ( Tracor Northern TN 5500 en TN 5600 ). Eerst werden digitaal (  $256 \times 256$  pixels ) elektronenreflectiebeelden opgenomen met een resolutie van 256 grijstinten. Aan de hand van deze beelden ( met het bijbehorende spectrum van grijstinten ) werden de verschillende fasen van elkaar onderscheiden. Vervolgens werden de beelden zodanig vertaald dat aan iedere fase een kleur werd toegekend. Van iedere fase werd afzonderlijk kwantitatief de samenstelling bepaald. Met een gefocuseerde elektronenbundel (  $12 \text{ keV}$  ) werden de verschillende fasen geanalyseerd. De intensiteit van  $\text{C}_{k\alpha}$  -,  $\text{Si}_{k\alpha}$  -,  $\text{Fe}_{k\alpha}$  -,  $\text{Cr}_{k\alpha}$  -,  $\text{Ni}_{k\alpha}$  -,  $\text{Cu}_{k\alpha}$  - en  $\text{Mo}_{k\alpha}$  - röntgenstraling afkomstig van een preparaat en van bijbehorende standaarden werden gemeten. Uit de verhouding tussen de intensiteiten gemeten aan het preparaat en de standaarden werd na correctie voor atoomnummer, absorptie en fluorescentie de samenstelling van de betreffende fase bepaald.

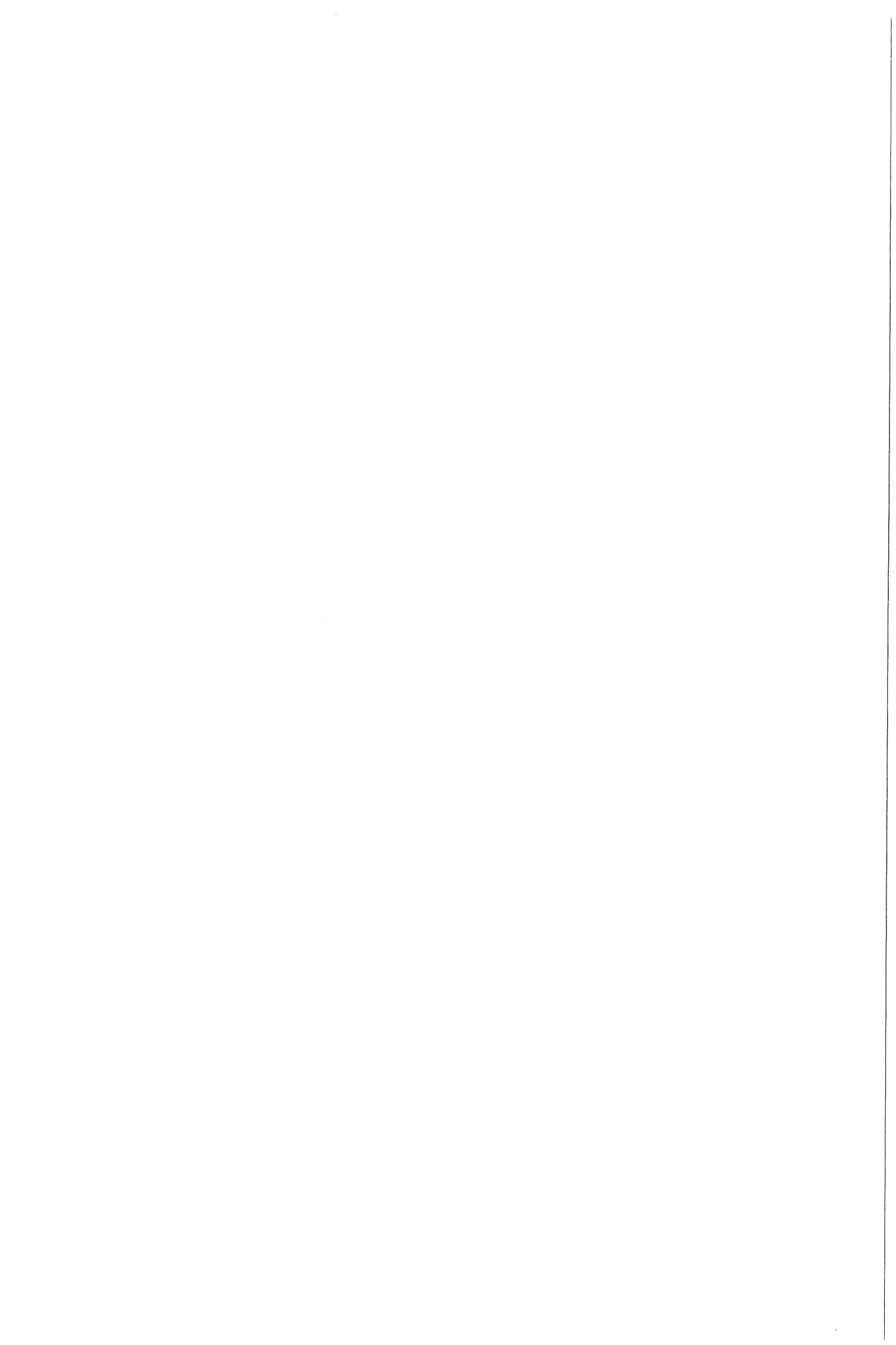


- pag. 19 e.v.            onstane, ontstaan, onstond  
Moet worden: ontstane, ontstaan, ontstond
- fig. 58                    Onderschrift: De reactielaag die ontstaan was ....  
Moet worden: De reactielaag die ontstaan was ....
- pag. 70, laatste  
regel                    .... HPSiC is nauwelijks vrij Si in de keramiek aanwezig.  
Moet worden:.... HPSiC is nauwelijks vrij Si in de keramiek  
aanwezig.
- pag. 74, r. 12            .... De Fe en Cr gehalten ....  
Moet worden: .... De Fe - en Cr - gehalten ....
- pag. 74, r. 20            .... een stijging van het Si, Mo en Cr - gehalte ....  
Moet worden: .... een stijging van het Si -, Mo - en Cr - gehalte
- pag. 75, r. 23            .... in een meefasen systeem ....  
Moet worden: .... in een meefasensysteem ....
- pag. 76, r. 3             .... indiffundeert ....  
Moet worden: .... in diffundeert ....
- pag. 78, r. 9             .... Helaas kon het gehalte aan koolstof niet voldoende  
nauwkeurig bepaald worden ....  
Moet worden:... Helaas is het gehalte aan koolstof niet  
voldoende nauwkeurig bepaald ....
- pag. 82, r. 29            .... waarin koolstof voorkomt ....  
Moet worden: .... waarin koolstof voor komt ....
- pag. 85, r. 15            .... een dunne reactielaaglaag.  
Moet worden: .... een dunne reactielaag.
- pag. 86, r. 4             .... er geen carbidevorming plaatsheeft in het staal.  
Moet worden: .... er geen carbidevorming plaats heeft in het staal.

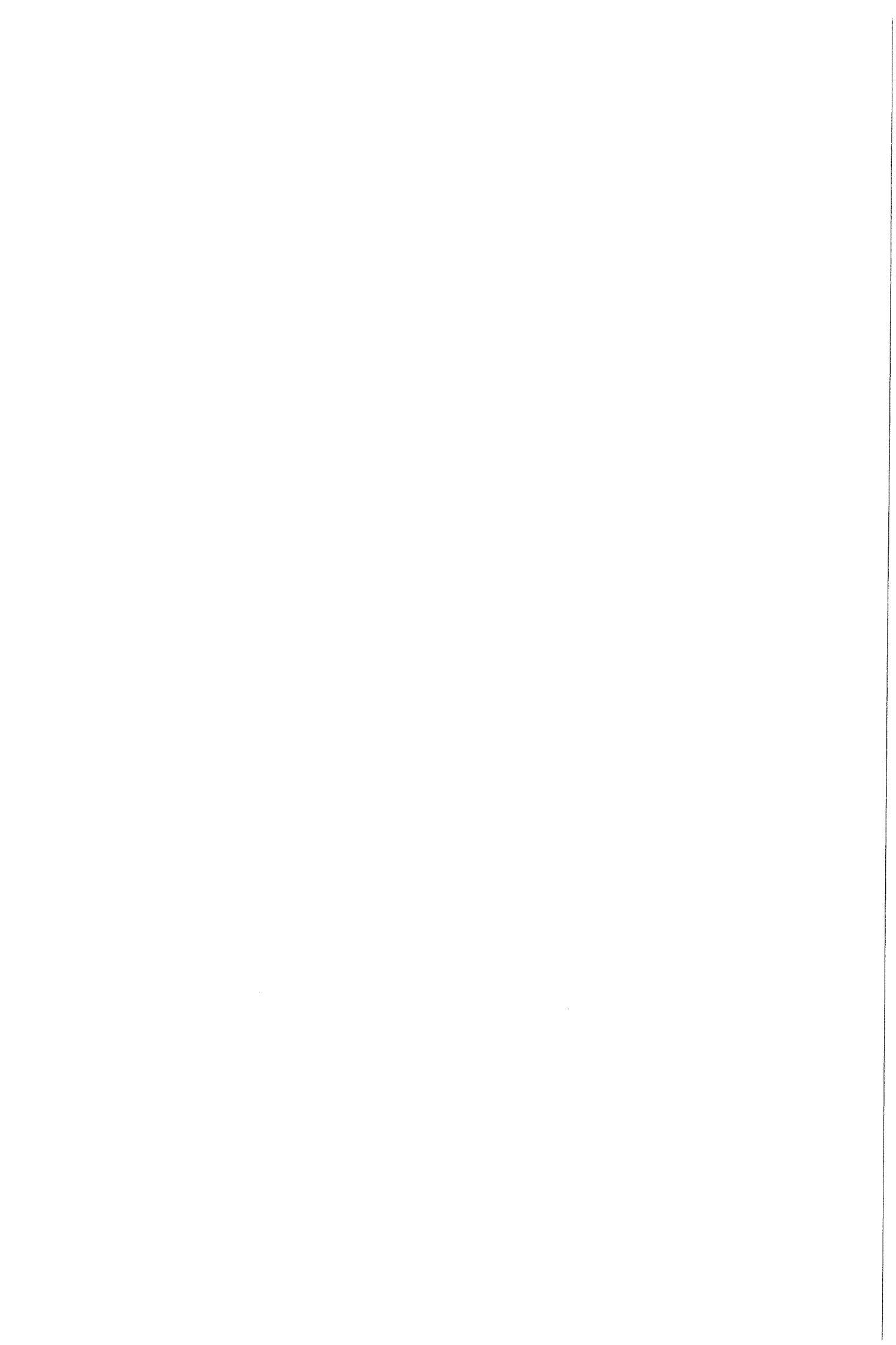


## Inhoudsopgave

	pagina
<u>Samenvatting</u>	4
<u>Summary</u>	5
<u>Voorwoord</u>	6
<u>Hoofdstuk 1</u>	<u>Inleiding</u> 7 - 10
1.1	Algemeen 7
1.2	Diffusielassen 7
1.3	Tussenlagen 10
<u>Hoofdstuk 2</u>	<u>Experimentele gegevens</u> 11 - 18
2.1	Materialen 11
2.1.1	Keuze materialen 11
2.1.2	Chemische samenstellingen en structuur van de materialen 12
2.2	Opstelling 13
2.3	Uitvoering experimenten 14
2.3.1	Preparaatvoorbereiding 14
2.3.2	Keuze procesparameters 15
2.3.3	Experimentele uitvoering 16
2.3.4	Afschuifproeven 17
2.3.5	Analyses 17
<u>Hoofdstuk 3</u>	<u>Resultaten experimenten zonder tussenlaag</u> 19 - 46
3.1	RBSiC - RVS 316 19
3.1.1	Resultaten experimenten 19
3.1.2	Resultaten röntgenmicro - analyses 21
3.1.3	Resultaten optische microscopie 31
3.2	HPSiC - RVS 316 35
3.2.1	Resultaten experimenten 35
3.2.2	Resultaten röntgenmicro - analyses 36
3.2.3	Resultaten optische microscopie 44



		pagina
<u>Hoofdstuk 4</u>	<u>Resultaten experimenten met een nikkeltussenlaag</u>	47 - 56
	4.1 RBSiC - Ni - RVS 316	47
	4.1.1 Resultaten experimenten	47
	4.1.2 Resultaten röntgenmicro - analyse	49
	4.2 HPSiC - Ni - RVS 316	52
	4.2.1 Resultaten experimenten	52
	4.2.2 Resultaten röntgenmicro - analyse	54
<u>Hoofdstuk 5</u>	<u>Resultaten experimenten met een kopertussenlaag</u>	57 - 65
	5.1 RBSiC - Cu - RVS 316	57
	5.1.1 Resultaten experimenten	57
	5.1.2 Resultaat mechanische beproeving	59
	5.1.3 Resultaten röntgenmicro - analyse	60
	5.2 HPSiC - Cu - RVS 316	62
	5.2.1 Resultaten experimenten	62
	5.2.2 Resultaat mechanische beproeving	63
	5.2.3 Resultaten röntgenmicro - analyse	64
<u>Hoofdstuk 6</u>	<u>Resultaten experimenten met een gecombineerde nikkel - en kopertussenlaag</u>	66 - 68
	6.1 RBSiC - Ni - Cu - RVS 316	66
	6.1.1 Resultaat experiment	66
	6.2 RBSiC - Cu - Ni - RVS 316	67
	6.2.1 Resultaat experiment	67
	6.2.2 Resultaat mechanische beproeving	67
<u>Hoofdstuk 7</u>	<u>Bespreking resultaten</u>	69 - 86
	7.1 Diffusielasexperimenten zonder tussenlaag	69
	7.1.1 Bepaling diffusieparameters	69
	7.1.2 Model voor het beschrijven van het diffusie - lassen van siliciumcarbide aan RVS 316	70
	7.1.3 Discussie over het model	75
	7.2 Diffusielasexperimenten met tussenlaag	81
	7.2.1 Diffusielasexperimenten met een nikkel - tussenlaag	81
	7.2.2 Diffusielasexperimenten met een koper - tussenlaag	84
<u>Hoofdstuk 8</u>	<u>Conclusies en aanbevelingen</u>	87 - 88
<u>Referenties</u>		89 - 91
<u>Bijlagen</u>		



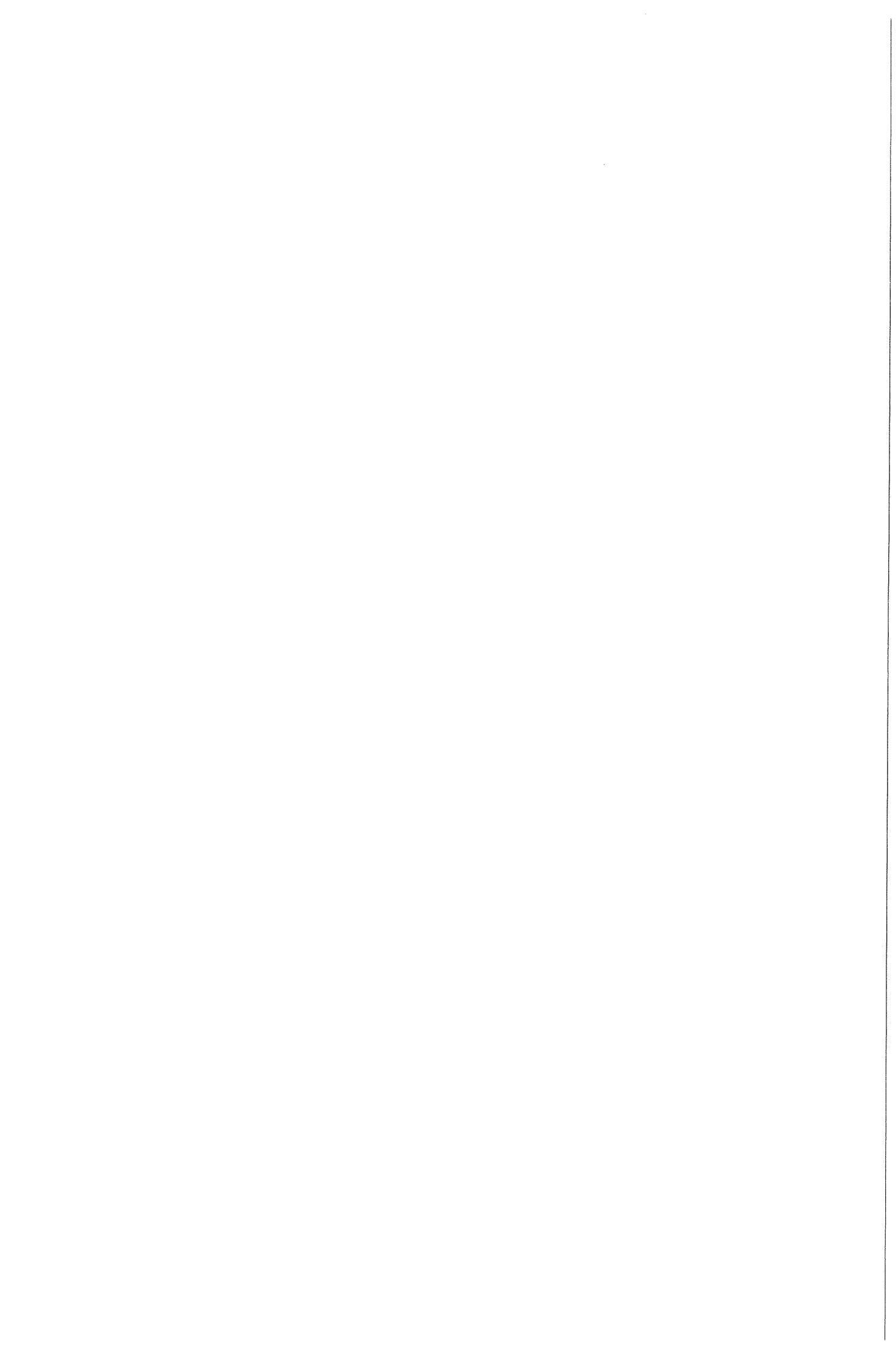


## Samenvatting

In dit onderzoek is bekeken in hoeverre het mogelijk is om siliciumcarbide met austenitisch roestvast staal ( AISI 316 ) te verbinden door middel van diffusielassen. Hiertoe zijn experimenten uitgevoerd met twee typen siliciumcarbide ( heetgeperst en reactiegebonden ). De invloed van de parameters lastijd en lastemperatuur is onderzocht. Er wordt een model voorgesteld om de reacties die optreden bij het direct verbinden te beschrijven. Ook de invloed van een tussenlaag op de reacties tijdens het lasproces is onderzocht. Als tussenlaagmaterialen zijn nikkel en koper gebruikt.

Het blijkt niet mogelijk te zijn de twee typen siliciumcarbide aan RVS 316 te diffusielassen zonder dat er een tussenlaag toegepast wordt. In het staal ontstaat een brede siliciumrijke reactiezone waarin mengcarbiden van het type  $M_{23}C_6$  en  $M_6C$  voorkomen. Verder komen in deze zone intermetallische uitscheidingen voor met de samenstelling  $(Fe,Ni)_{62}Cr_{20}(Mo,Si)_{20}$ . Deze precipitaten ontstaan veelal in de vorm van kolommen. In de keramiek worden een aantal reactielagen bestaande uit mengsiliciden gevormd. Direct naast het staal ontstaat een  $(Fe,Ni)_2Si$  laag. Dichter bij de keramiek wordt  $(Fe,Cr,Ni)Si$  gevormd. Door thermische spanningen tijdens afkoelen in combinatie met de door de ontstane fasen veroorzaakte vermindering van de mechanische eigenschappen, breekt de verbinding in de silicidelagen of in  $M_6C$  - banden in de reactiezone in het staal. De tijdens het lasproces optredende reacties worden bij het direct verbinden voor lastijden tot 6 uur beheerst door diffusie. De effectieve diffusiecoëfficiënt voor de diffusie in staal bedraagt voor de combinatie HPSiC / RVS  $5,9 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s en voor RBSiC / RVS  $3,9 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s. De activeringsenergie bedraagt in dit laatste geval 372 kJ/mol.

Het toepassen van een nikkeltussenlaag zorgt niet voor een verbetering. De diffusielassen breken ( scheuren ) tijdens afkoelen. In het geval van HPSiC ontstaan in het staal dezelfde fasen als bij het direct verbinden. In de keramiek worden banden bestaande uit  $(Ni,Fe)_2Si$  en  $(Ni,Fe)_2Si + C$  gevormd. Voor RBSiC zijn onvoldoende gegevens bekend om de reacties te verklaren. Door het toepassen van een kopertussenlaag kunnen zwakke diffusielasverbindingen verkregen worden. De maximale afschuifsterkte die bereikt wordt, bedraagt 2,6 N/mm<sup>2</sup>. Koper is geen geschikt tussenlaagmateriaal als in de keramiek vrij Si aanwezig is. Een combinatie van nikkel en koper in één tussenlaag levert de sterkste verbindingen op. De afschuifsterkte bedraagt in dit geval 5,5 N/mm<sup>2</sup>.

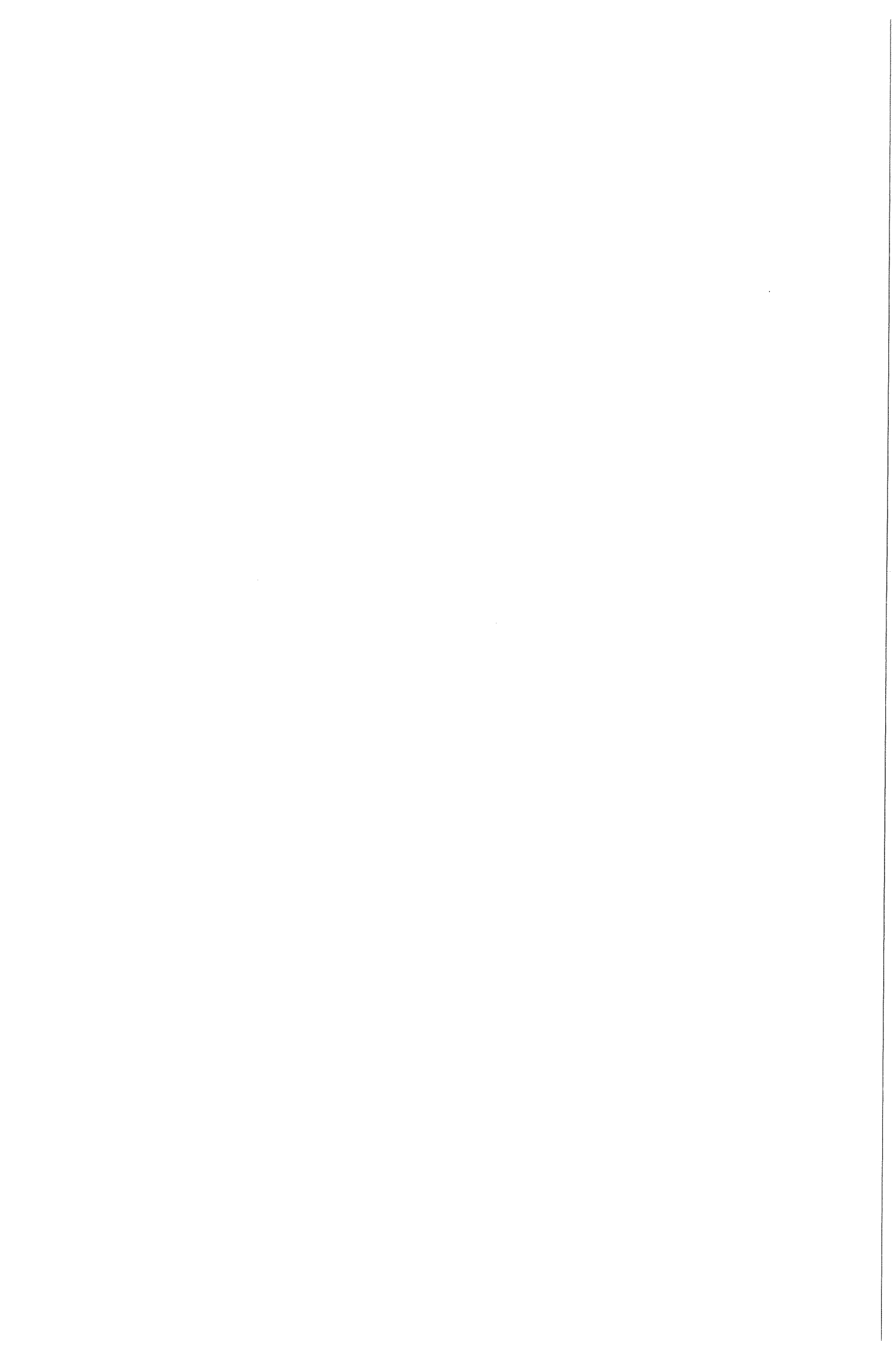


## Summary

The aim of this work is to determine whether it is possible to use diffusion welding as a method to obtain bonding between silicon carbide and austenitic steel ( type AISI 316 ). In the experiments two types of silicon carbide are used ( reaction - bonded and hot - pressed ). The influence of the welding parameters time and temperature is determined. A model is proposed to describe the direct bonding process. The effects of interlayers ( nickel and copper ) are determined.

Bonding can not be achieved between the two types of silicon carbide and steel without the use of an interlayer. A reaction layer develops in the steel. This Si - enriched zone consists of  $M_{23}C_6$  and  $M_6C$  type carbides. Intermetallic precipitates with a composition of  $(Fe,Ni)_{62}Cr_{20}(Mo,Si)_{20}$  are also found within this zone. In the ceramic silicide layers are formed. Next to the steel a  $(Fe,Ni)_2Si$  type silicide is found, while close to the ceramic  $(Fe,Cr,Ni)Si$  is formed. Due to thermal stresses and a deterioration of the mechanical properties the bonds break during cooling. For welding times up to 6 hours the reactions during the bonding process are diffusion controlled. The effective diffusion coefficients for the diffusion in steel are for HPSiC / RVS  $5,9 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s and for RBSiC / RVS  $3,9 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s. The activation energy for diffusion in the latter case is 372 kJ/mol.

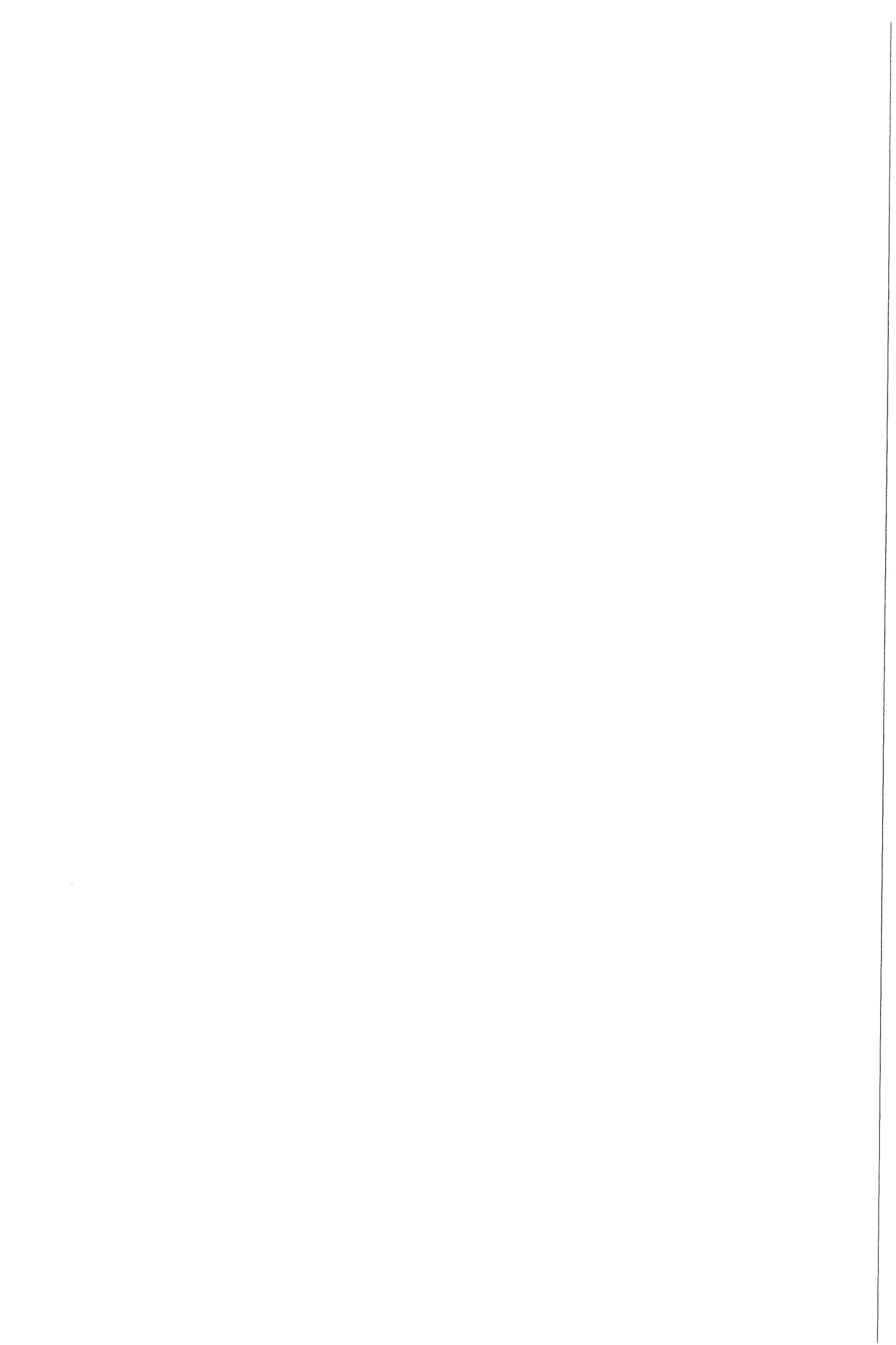
The use of a nickel interlayer does not lead to an improvement. The bonds break during cooling. In the case of HPSiC the reaction products in the steel are similar to the ones that were formed during the direct bonding process. On the ceramic side bands consisting of  $(Ni,Fe)_2Si$  and  $(Ni,Fe)_2Si + C$  are formed. The reactions with RBSiC can at present not be explained. Weak bonds are obtained when a copper interlayer is used. The maximum shear strength is 2.6 N/mm<sup>2</sup>. Copper is unsuitable as an interlayer material when free silicon is present in the ceramic. A combination of nickel and copper in one interlayer produces stronger bonds. In this case the shear strength is 5.5 N/mm<sup>2</sup>.



## Voorwoord

Dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van het promotie - onderzoek van J.P. Krugers in de sectie Lastechnologie en Niet - Destructief Onderzoek.

Hierbij wil ik iedereen bedanken die mij bij mijn afstuderen behulpzaam is geweest. In eerste instantie natuurlijk iedereen binnen de sectie Lastechnologie. De heren Sloof en Nelemans ben ik dank verschuldigd voor de analyses die ze voor mij hebben uitgevoerd. De heer Colijn heeft de preparaten voor me gelep en is mij behulpzaam geweest bij het prepareren en fotograferen van de verbindingen. De heer Bakker heeft het fotowerk verzorgd.



# Hoofdstuk 1

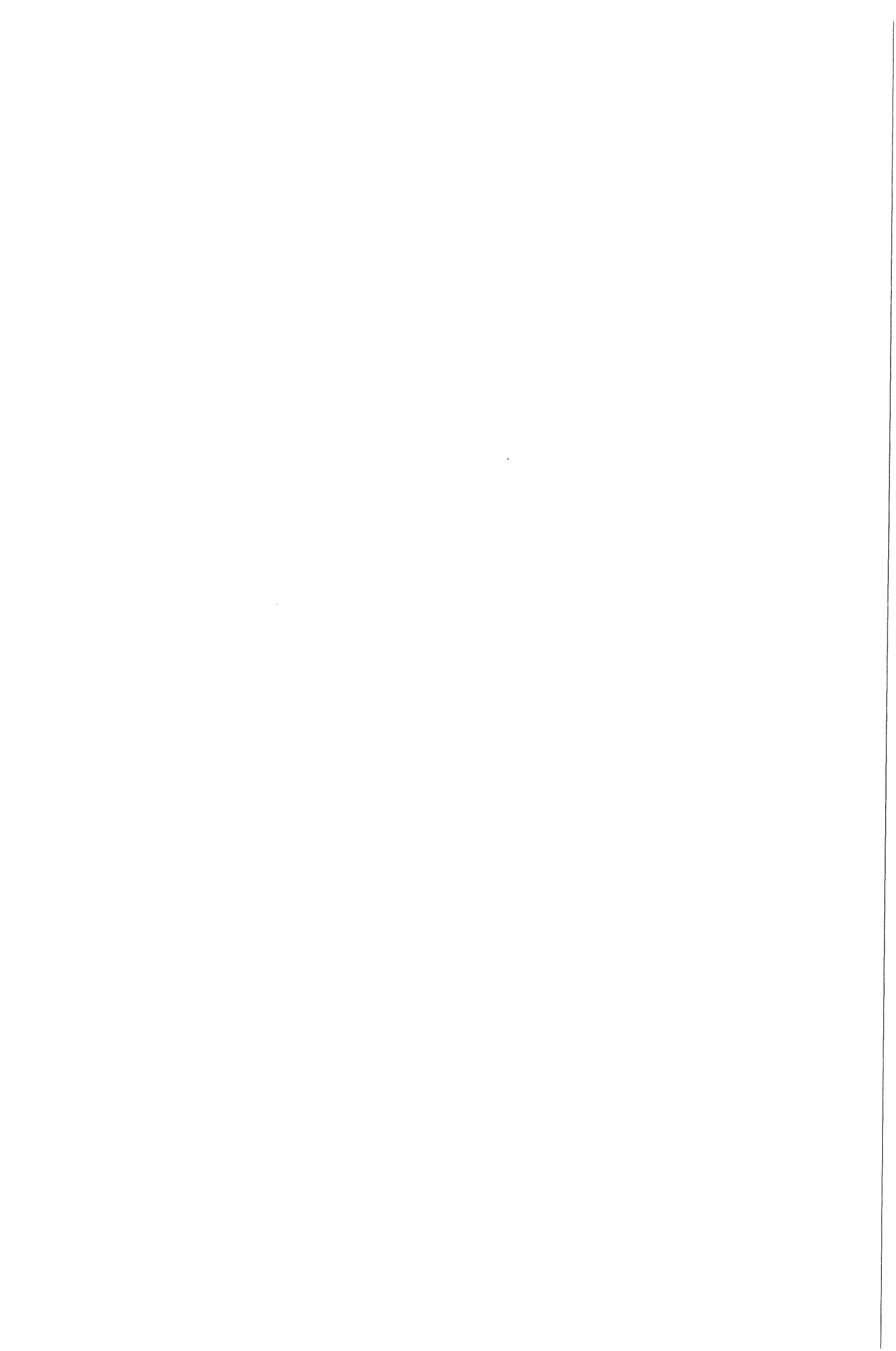
## Inleiding

### 1.1 Algemeen

In een poging tot een verhoging van het rendement te komen, wordt er in de moderne procestechnologie gestreefd naar hogere procestemperaturen dan tot nu toe gebruikelijk. Om deze hogere temperaturen toe te kunnen passen, moeten er materialen of materiaalcombinaties ontwikkeld worden die bestand zijn tegen de dan optredende extreme condities. De nu reeds toegepaste hogetemperatuurmaterialen zoals speciale staalsoorten en superlegeringen, kunnen aan deze nieuwe eis niet volledig voldoen. Een groep materialen die hier wel aan kan voldoen is de groep van de keramieken. Keramieken zijn bestand tegen zeer hoge temperaturen ( tot circa 1400 °C ) en dan nog voldoende chemisch inert. Een nadeel van deze groep materialen is echter het feit dat ze bros, moeilijk te bewerken en nog duur zijn. Een betrouwbare combinatie van een nu al toegepast relatief goedkoop materiaal als staal met zijn grote taaiheid, bewerkbaarheid en sterkte en een keramiek zou een technologisch zeer bruikbaar materiaal opleveren voor gebruik onder extreme omstandigheden, dat in de toekomst economisch gezien mogelijk kan concurreren met bestaande materialen. Het is om deze reden dat dit onderzoek verricht is.

### 1.2 Diffusielassen

Om een metaal aan een keramiek te verbinden kan gebruik gemaakt worden van een verscheidenheid aan technieken waarvan hogetemperatuursolderen, lijmen en diffusielassen er enkele zijn. Diffusielassen heeft enkele eigenschappen die het tot een interessante techniek maken voor het verbinden van een staal aan een keramiek. In tegenstelling tot bijvoorbeeld hogetemperatuursolderen wordt geen ( laag ) smeltende fase gebruikt zodat de verbinding blootgesteld kan worden aan een hogere gebruikstemperatuur. Het ontbreken van een lasmetaal dat op het werkstuk neergesmolten wordt heeft tot gevolg dat er geen gewichtstoename plaatsvindt. Er ontstaat verder geen warmte - beïnvloede zone in het werkstuk en er kunnen met behulp van diffusielassen vacuümdichte verbindingen gevormd worden. Een nadeel van het diffusielassen als techniek voor het verbinden van een metaal aan een keramiek is echter het feit dat er nog nauwelijks fundamenteel onderzoek gedaan is aan dit onderwerp, zodat optimale lasparameters vaak gevonden moeten worden





langs empirische weg. Verder is diffusielassen door de vaak lange procestijden ( tot 24 uur ) een dure techniek, waarbij er ook nog beperkingen zijn aan de werkstukafmetingen.

Diffusielassen is een verbindingstechniek waarbij materialen bij hoge temperatuur en relatief lage aandrukkracht ( plastische vervorming < 5 % ) aan elkaar worden verbonden. De bindingen worden gevormd tussen atomen van de te verbinden materialen via diffusie over het grensvlak. Diffusie is een fysisch verschijnsel waarbij atomen van een stof zich, in hun streven naar een verlaging van de Gibbs vrije energie, verplaatsen van een gebied waar ze zich in een hoge concentratie bevinden naar een gebied met een lagere concentratie. De concentratie van een bepaald element in een materiaal varieert meestal met de tijd en de plaats. De optredende diffusie wordt beschreven met de tweede wet van Fick, die luidt [1]:

$$\frac{dc}{dt} = -D \frac{d^2c}{dx^2} \quad ( 1 )$$

met  $c$  = concentratie ( mol/m<sup>3</sup> )  
 $t$  = tijd ( s )  
 $D$  = diffusiecoëfficiënt ( cm<sup>2</sup>/s )  
 $x$  = afstand ( cm )

Deze wet geldt onder de veronderstelling dat  $D$  constant is.

Bij diffusie geldt verder dat de indringdiepte  $d$  van de diffunderende atomen evenredig is met de wortel uit de tijd [1]:

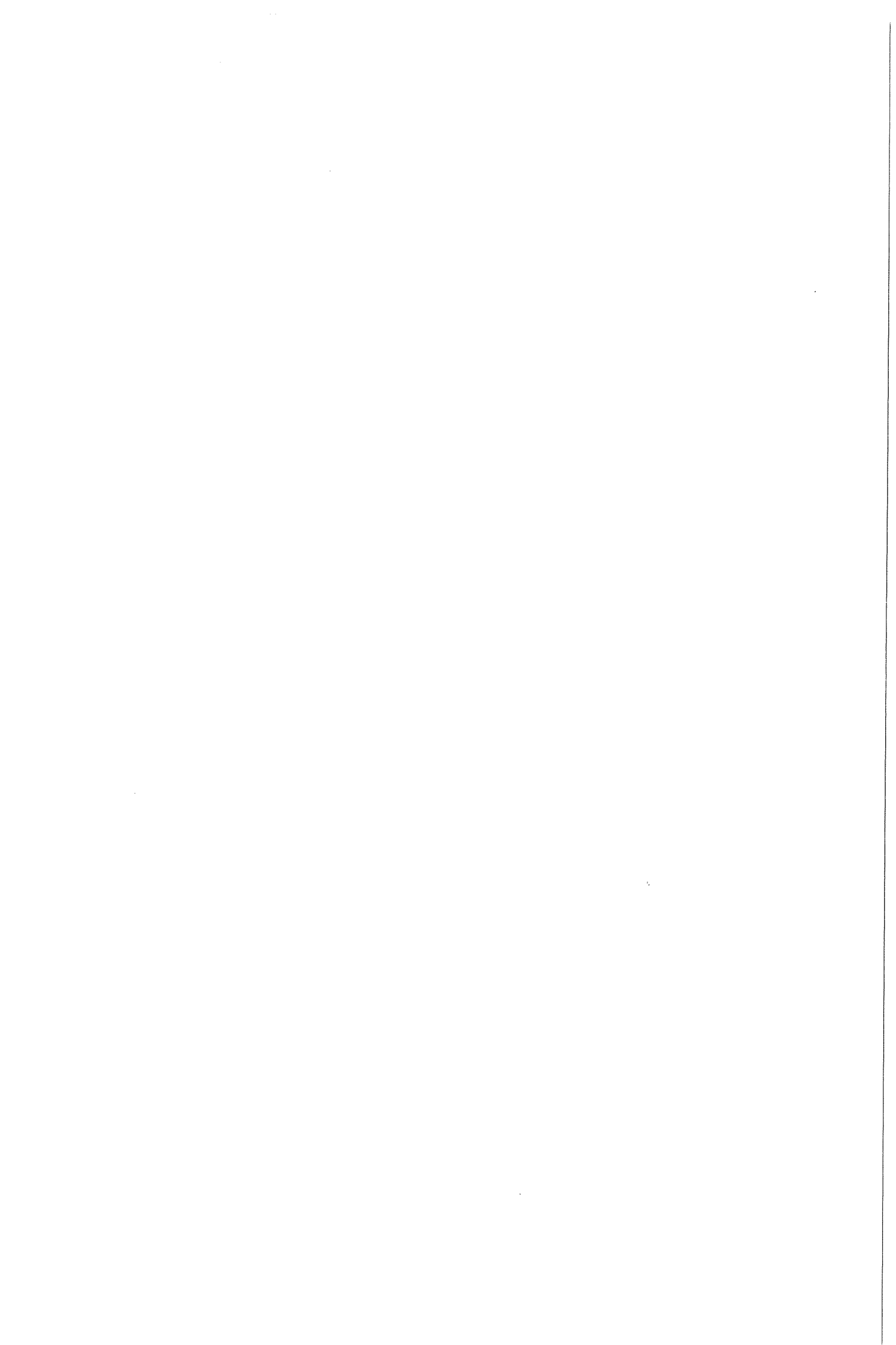
$$d = \sqrt{Dt} \quad ( 2a )$$

met  $d$  = indringdiepte ( cm )  
 $D$  = diffusiecoëfficiënt ( cm<sup>2</sup>/s )  
 $t$  = tijd ( s )

Voor diffusie in een halfoneindig medium wordt dit volgens de penetratietheorie:

$$d = \sqrt{\pi Dt} \quad ( 2b )$$

De diffusiecoëfficiënt  $D$  is een functie van de temperatuur. De relatie tussen  $D$  en



de temperatuur T kan beschreven worden door een Arrheniusvergelijking van de vorm:

$$D = D_0 \exp ( - Q/RT ) \quad ( 3 )$$

met  $D_0$  = frequentiefactor (  $\text{cm}^2/\text{s}$  )  
 $Q$  = activeringsenergie voor diffusie (  $\text{J/mol}$  )  
 $R$  = gasconstante (  $8,31 \text{ J/mol K}$  )  
 $T$  = temperatuur (  $\text{K}$  )

Substitutie van ( 3 ) in ( 2b ) en omrekenen levert:

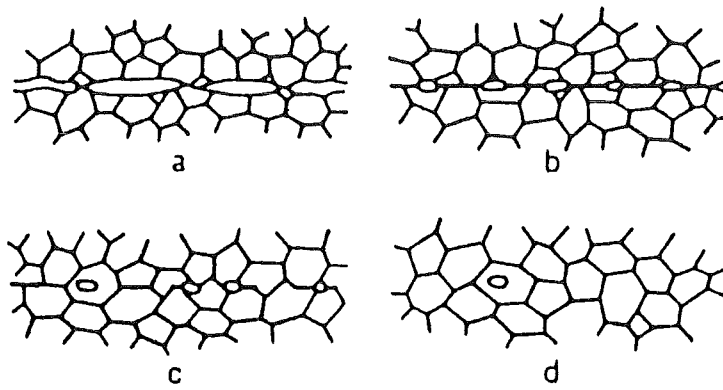
$$( d^2/\pi t ) = D_0 \exp ( -Q/RT ) \quad ( 4 )$$

Of:

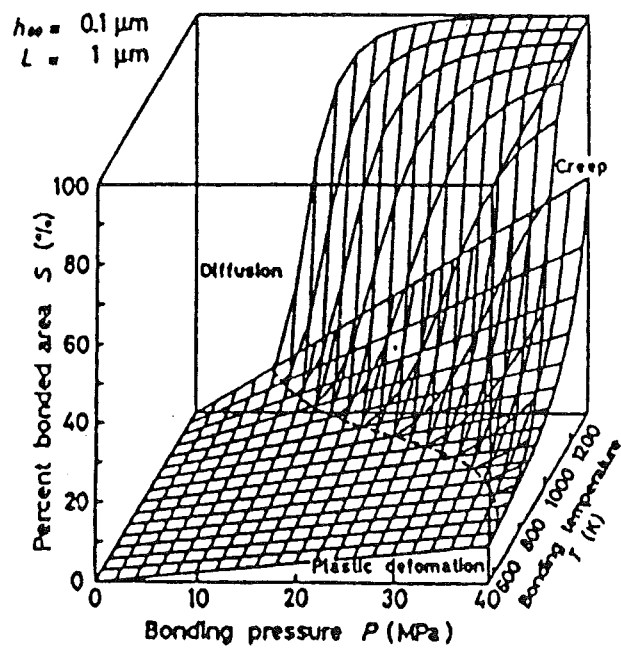
$$\ln ( d^2/\pi t ) = \ln D_0 - Q/RT \quad ( 5 )$$

Bij het diffusiëren is de diffusie een functie van de aandrukkracht, de procestemperatuur, de tijd, de oppervlaktegesteldheid van de te verbinden materialen en het milieu. Deze procesparameters moeten voldoen aan bepaalde eisen om een diffusiële proces goed te laten plaatsvinden. De aandrukkracht moet een stevig contact tussen de ( gladgemaakte ) delen bewerkstelligen waarbij de plastische deformatie beperkt blijft. De procestemperatuur wordt meestal tussen de 70 % en 98 % van de smelttemperatuur in Kelvin van het laagstsmeltende materiaal gekozen. Verder geldt voor de lastijd dat deze bij een gekozen temperatuur en druk zó lang moet zijn dat het diffusieproces voldoende heeft plaatsgevonden en er een porievrije verbinding is ontstaan. De oppervlaktegesteldheid moet een goed contact tussen de te verbinden delen mogelijk maken. Om contaminatie van het grensvlak te voorkomen vindt het lasproces plaats in vacuüm of in een beschermende gasomgeving [2].

Het ontstaan van een verbinding tijdens het diffusiële proces kan grofweg in drie stadia verdeeld worden [3] ( zie figuur 1 ). In het eerste stadium ontstaat door plastische deformatie en kruip over een groot oppervlak een hecht contact ( figuur 1 a-b ). In het daaropvolgende stadium wordt door korrelgrensdiffusie het volume van de nog aanwezige holten op het grensvlak verkleind. De korrelgrenzen



Figuur 1 a - d: Verschillende stadia tijdens het diffusiëren [3].



Figuur 2: Afhankelijkheid van temperatuur en aandrukkraft van het bindingsmechanisme tijdens het diffusiëren [4].

verschuiven naar hun evenwichtsposities waardoor de overgebleven holten veelal binnen de korrels komen te liggen ( figuur 1 c ). In het derde stadium tenslotte zullen de overgebleven holten door volumediffusie verdwijnen ( figuur 1 d ). De hier gegeven beschrijving van het diffusielasproces is opgesteld voor het diffusielassen van metalen. In hoeverre deze theorie van toepassing is op het diffusielassen van metalen aan keramieken is nog onbekend. Vooralsnog is het echter één van de weinige voorgestelde theorieën om het diffusielasproces te beschrijven ( zie ook [4, 17] ).

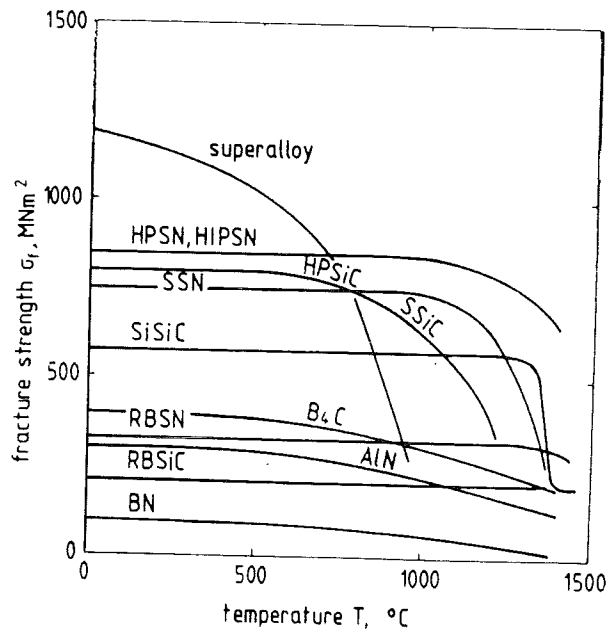
De drie in bovenstaande theorie optredende mechanismen, te weten korrelgrens - en volumediffusie, kruip en plastische deformatie, kunnen al dan niet gelijktijdig optreden. Welk mechanisme de overhand heeft hangt af van de procestemperatuur en aandrukkracht. Bij hoge temperatuur en druk bijvoorbeeld is kruip het overheersende mechanisme, terwijl dit bij lage druk en hoge temperatuur diffusie is [4]. Een en ander is geïllustreerd in figuur 2. Bij de in dit onderzoek toegepaste lage drukken mag verwacht worden dat diffusie het overheersende mechanisme is.

### 1.3 Tussenlagen

Bij het diffusielassen van een metaal aan een keramiek wordt vaak gebruik gemaakt van tussenlagen. Hiervoor zijn twee belangrijke redenen. De eerste is dat de tussenlaag kan dienen als diffusiebarrière ( voor een bepaald soort atomen ), bijvoorbeeld om te voorkomen dat er een brosse fase ontstaat aan het grensvlak. Een tweede belangrijke reden voor het toepassen van een tussenlaag is dat de tussenlaag het verschil in thermische uitzettingscoëfficiënt tussen het metaal en de keramiek kan opvangen. Om dit te bereiken wordt meestal een metaal gekozen met een waarde voor de thermische uitzettingscoëfficiënt die tussen die van de te verbinden delen inligt en dat voldoende ductiel is om door plastische deformatie de spanningen die tijdens het afkoelen optreden te verlagen.

Tabel 1: Enkele fysische eigenschappen van AISI 316 staal [8].

Dichtheid	7,90 - 8,08 g/cm <sup>3</sup>
Thermische uitzettingscoëfficiënt	18 E-6 / °C
Smeltraject	1388 - 1416 °C
E - modulus	200 GN/m <sup>2</sup>
Treksterkte	552 - 621 MN/m <sup>2</sup>



Figuur 3: De temperatuurafhankelijkheid van de sterkte van enige niet oxydische keramische materialen [14].

Tabel 2: Enkele fysische eigenschappen van reactiegebonden - en heetgeperst siliciumcarbide [10,11]

	RBSiC [10]	HPSiC [11]
Dichtheid	3,10 g/cm <sup>3</sup>	3,10 g/cm <sup>3</sup>
Thermische uitzettingscoëfficiënt	4,3.10 <sup>-6</sup> .°C <sup>-1</sup>	4,02.10 <sup>-6</sup> .°C <sup>-1</sup>
E-modulus	413 GN/m <sup>2</sup>	410 GN/m <sup>2</sup>
Maximale gebruikstemperatuur	1400 °C	1650 °C
Poisson constante	0,24	0,14
Gemiddelde buigsterkte	400 MPa	3-punts: 550 MPa 4-punts: 460 MPa
Druksterkte	-	3900 MPa

## Hoofdstuk 2

### Experimentele gegevens

#### 2.1 Materialen

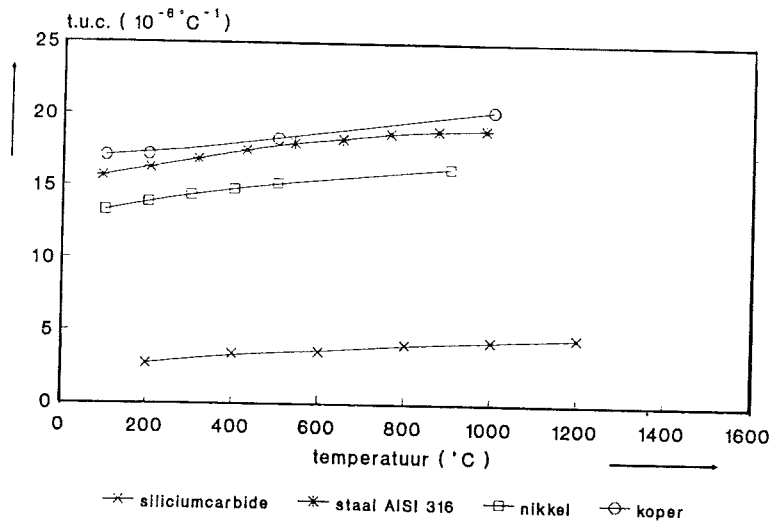
##### 2.1.1 Keuze materialen

Het gebruikte staal was een austenitisch roestvast staal van het type AISI 316. Dit molybdeen bevattend staal heeft een goede sterkte en corrosiebestendigheid bij hoge temperaturen en wordt in de industrie al veel toegepast. De belangrijkste fysische eigenschappen van staal AISI 316 staan vermeld in tabel 1.

Voor het keramische materiaal viel de keuze op de niet-oxydische keramiek siliciumcarbide. SiC bezit een goede slijtvastheid en corrosiebestendigheid en is bestand tegen zeer hoge temperaturen ( tot 1400 °C ). Er werden experimenten gedaan met twee soorten SiC, namelijk heetgeperst en reactiegebonden SiC. Heetgeperst siliciumcarbide ontstaat door het siliciumcarbidepoeder bij hoge temperatuur en onder uni-axiale druk te sinteren. Zo wordt een dicht en sterk materiaal verkregen dat nauwelijks vrij silicium bevat. Reactiegebonden siliciumcarbide ontstaat door een mengsel van geperst siliciumcarbide en grafietpoeder een hogetemperatuur - behandeling te geven waarbij het geïnfiltreerd wordt met Si - damp of vloeibaar Si. Reactiegebonden siliciumcarbide bevat daardoor een percentage vrij silicium ( 8 - 12 m/o ). De sterkte is lager dan van heetgeperst siliciumcarbide maar blijft wel tot op hoge temperatuur behouden ( zie figuur 3 [14] ). In deze figuur is verder te zien hoe een superlegering ( op NiCr basis ) zijn sterkte op 1000 °C al kwijt is terwijl de keramische materialen nog sterk zijn. De belangrijkste fysische eigenschappen van de twee soorten SiC worden gegeven in tabel 2.

Bij die experimenten waarbij een tussenlaag gebruikt werd, werd in eerste instantie gekozen voor het toepassen van een nikkeltussenlaag. De keuze viel op nikkel omdat het een thermische uitzettingscoëfficiënt heeft die tussen die van het staal en die van het siliciumcarbide in ligt ( zie figuur 4 ). Verder is nikkel een relatief zacht metaal dat goed plastisch vervormbaar is. In de literatuur worden bovendien positieve resultaten gemeld als het gaat om het diffusielassen van nikkel of nikkellegeringen aan SiC en het gebruik van nikkel tussenlagen [5,6,7].

Figuur 4: De thermische uitzettingscoëfficiënt van siliciumcarbide en enkele metalen [16].



Tabel 3: Enkele fysische eigenschappen van koper en nikkel [15,16].

	koper	Nikkel 200
Dichtheid	8.96 g/cm <sup>3</sup>	8.88 g/cm <sup>3</sup>
Thermische uitzettingscoëfficiënt	(17-20) · 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> (0-1000 °C)	13 · 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> (0-700 °C)
E-modulus	130 GN/m <sup>2</sup>	207 GN/m <sup>2</sup>
Smeltpunt (traject)	1083.4 °C	1452-1462 °C

Tabel 4: De chemische samenstelling van AISI 316 staal [8]. Concentraties in massaprocenten.

C	0,08 max.
Mn	2,00 max.
P	0,046 max.
S	0,030 max.
Si	1,00 max.
Cr	16,00 - 18,00
Ni	10,00 - 14,00
Mo	2 - 3
Fe	rest



Een ander metaal dat als tussenlaag werd gebruikt was koper. Koper heeft een thermische uitzettingscoëfficiënt die in de buurt van die van het staal ligt ( zie figuur 4 ). Het is evenals nikkel een relatief zacht metaal. In de literatuur wordt melding gemaakt van succesvolle diffusielasexperimenten waarbij gebruik werd gemaakt van een kopertussenlaag [5]. Enkele fysische constanten van nikkel en koper worden vermeld in tabel 3.

## 2.1.2 Chemische samenstellingen en structuur van de materialen

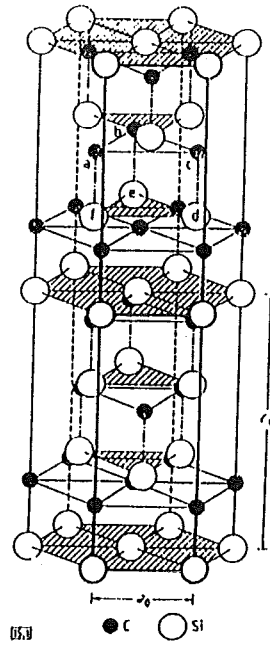
### Staal

Met behulp van röntgenfluorescentie werd de chemische samenstelling van het staal bepaald. Het staal voldeed aan de norm voor het type AISI 316 volgens [8] en bevatte 2,22 % Mo. De chemische samenstelling van het staal staat weergegeven in tabel 4.

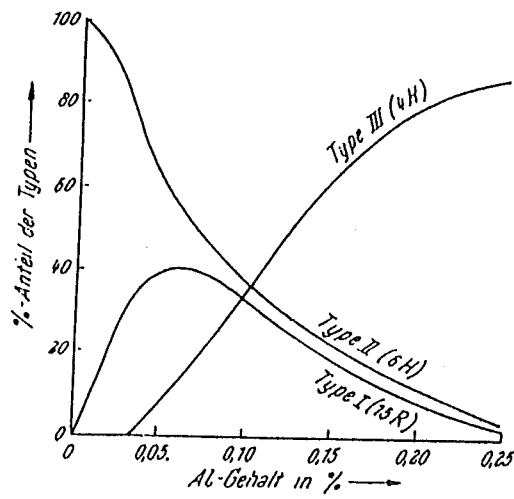
### Siliciumcarbide

Siliciumcarbide komt voor in twee modificaties: de  $\alpha$  - SiC - modificatie met een hexagonale of rhomboëdrische structuur en de  $\beta$  - SiC - modificatie met een kubische structuur. De beide typen siliciumcarbide die hier gebruikt zijn hebben de  $\alpha$  - modificatie. De basis van het  $\alpha$  - SiC is een tetraeder waarvan afhankelijk van het voorkomende polytype de roosterconstanten  $a_0$  en  $c_0$  kunnen variëren ( zie figuur 5 ). De meest voorkomende polytypen zijn de polytypen 15 R(homboëdrisch), 6 H(exagonaal) en 4 H(exagonaal). Eén van de factoren die van grote invloed is op het ontstaan van een bepaald polytype, is de chemische samenstelling van de uitgangsmaterialen. Met name het aluminiumgehalte in de keramiek heeft een grote invloed op de verdeling van de polytypen in het  $\alpha$  - SiC [12] ( zie figuur 6 ).

Door middel van röntgenmicro - analyse ( RMA ) werd de chemische samenstelling van de twee typen siliciumcarbide bepaald. Dit gebeurde voor de elementen Mg, Al, Y, P en Fe op de volgende wijze [19]: met een elektronenbundel ( spanning 15 keV, stroom circa 25 nA ) werden de RBSiC - en HPSiC - preparaten afgetast over een lengte van ongeveer 100  $\mu\text{m}$ . De röntgenintensiteiten werden gemeten. Dit werd 100 maal herhaald waarbij er 50  $\mu\text{m}$  afstand tussen ieder baantje gehouden werd. Uit deze metingen werden gemiddelde intensiteiten per element bepaald, die vergeleken werden met intensiteiten gemeten aan standaarden. Het gehalte aan Si en C in de preparaten werd bepaald door op 10 plaatsen met een gefocusseerde



Figuur 5: De kristalstructuur van  $\alpha$  - siliciumcarbide [12].



Figuur 6: Het verband tussen het aluminiumgehalte in  $\alpha$  - siliciumcarbide en de polytypenverdeling [12].

elektronenbundel ( spanning 10 keV, stroom circa 50 nA, bundeldiameter circa 10  $\mu\text{m}$  ) te meten. Hieruit werden per element gemiddelde röntgenintensiteiten bepaald. Deze intensiteiten werden vergeleken met de intensiteiten van standaarden.

De gevonden concentraties in atoom - en massaprocenten staan weergegeven in tabel 5 met daarbij vermeld de relatieve standaardafwijkingen in de verschillende metingen. Op de foto's in bijlage 1 zijn enkele elektronen - en emissiebeelden te zien. Plaatselijk is het materiaal erg inhomogeen, zoals ondermeer blijkt uit het elektronenbeeld van een ijzerinsluitel in bijlage 1. De grote standaardafwijking in de meting van ijzer bij het heetgeperste materiaal kan hierdoor verklaard worden. Het Al gehalte van 0,05 m/o in het RBSiC geeft aan dat hier waarschijnlijk de polytypen 6 H en in mindere mate 15 R preferent voor zullen komen ( zie figuur 6 ). De geschatte polytypenverdeling in dit materiaal is ongeveer 60 % 6 H, 35 % 15 R en 5 % 4 H. De grootte van het Al - gehalte in het HPSiC geeft aan dat het belangrijkste polytype hier waarschijnlijk het type 6 H zal zijn ( geschatte samenstelling ongeveer 90 % 6 H en 10 % 15 R ).

### Tussenlagen

Het gebruikte nikkel was van het type Nickel 200. Het nikkelgehalte werd met behulp van röntgenfluorescentie bepaald en bedroeg 99,95 m/o. De chemische samenstelling van Nickel 200 volgens [15] staat weergegeven in tabel 6. Het kopergehalte van de gebruikte koperfolie werd elektrolytisch bepaald. De toegepaste folie bevatte 99,93 m/o koper.

## **2.2 De opstelling**

De experimenten werden uitgevoerd in een verticale laboratoriumoven ( type ROS 3\20 ) met een gesignaliseerd grafietelement. De ovenmantel was gevuld met isolatiemateriaal om het warmteverlies zo veel mogelijk te beperken. Binnen het grafietelement werd een aluminiumoxyde ovenbuis ( type alsint ) geplaatst waardoor een menggas ( 95 vol% Ar / 5 vol% H<sub>2</sub> ) geblazen werd. In deze ovenbuis en in het hart van de oven vonden de diffusielasexperimenten plaats. Uitgelijnd in de ovenbuis werd een aluminiumoxyde staaf geplaatst waarop met ludox een eveneens aluminiumoxyde preparaathouder bevestigd was. Door middel van een tweede aluminiumoxyde staaf werd via een hefboomconstructie die zich buiten de oven bevond een druk van circa 0,7 MPa op de zich in de preparaathouder bevindende preparaten uitgeoefend. De aluminiumoxyde staven werden in de ovenbuis uitgelijnd

Tabel 5: De chemische samenstellingen van de gebruikte typen siliciumcarbide

element	RBSiC			HPSiC		
	m/o	a/o	$\sigma_r$	m/o	a/o	$\sigma_r$
Si	71,2	54,0	4,5	67,2	49,4	2,7
C	25,9	45,9	13,9	29,4	50,5	3,6
Mg	<0,02	-	-	<0,02	-	-
Al	0,05	0,04	4,7	0,01	0,01	-
Y	0,05	0,01	9,0	0,13	0,03	11,5
P	0,03	0,02	11,3	0,06	0,04	13,0
Fe	0,11	0,04	18,1	0,09	0,03	50,0

$\sigma_r$ : relatieve standaardafwijking in procenten.

Tabel 6: De chemische samenstelling van Nickel 200 [15]. Concentraties in massaprocenten.

Ni	99,95
Cu	0,25 max.
Fe	0,40 max.
Mn	0,35 max.
Si	0,35 max.
C	0,16 max.
S	0,01 max.

door een tweetal steunen aan het begin en aan het einde van de ovenbuis. Een en ander is geïllustreerd in figuren 7a, b en c.

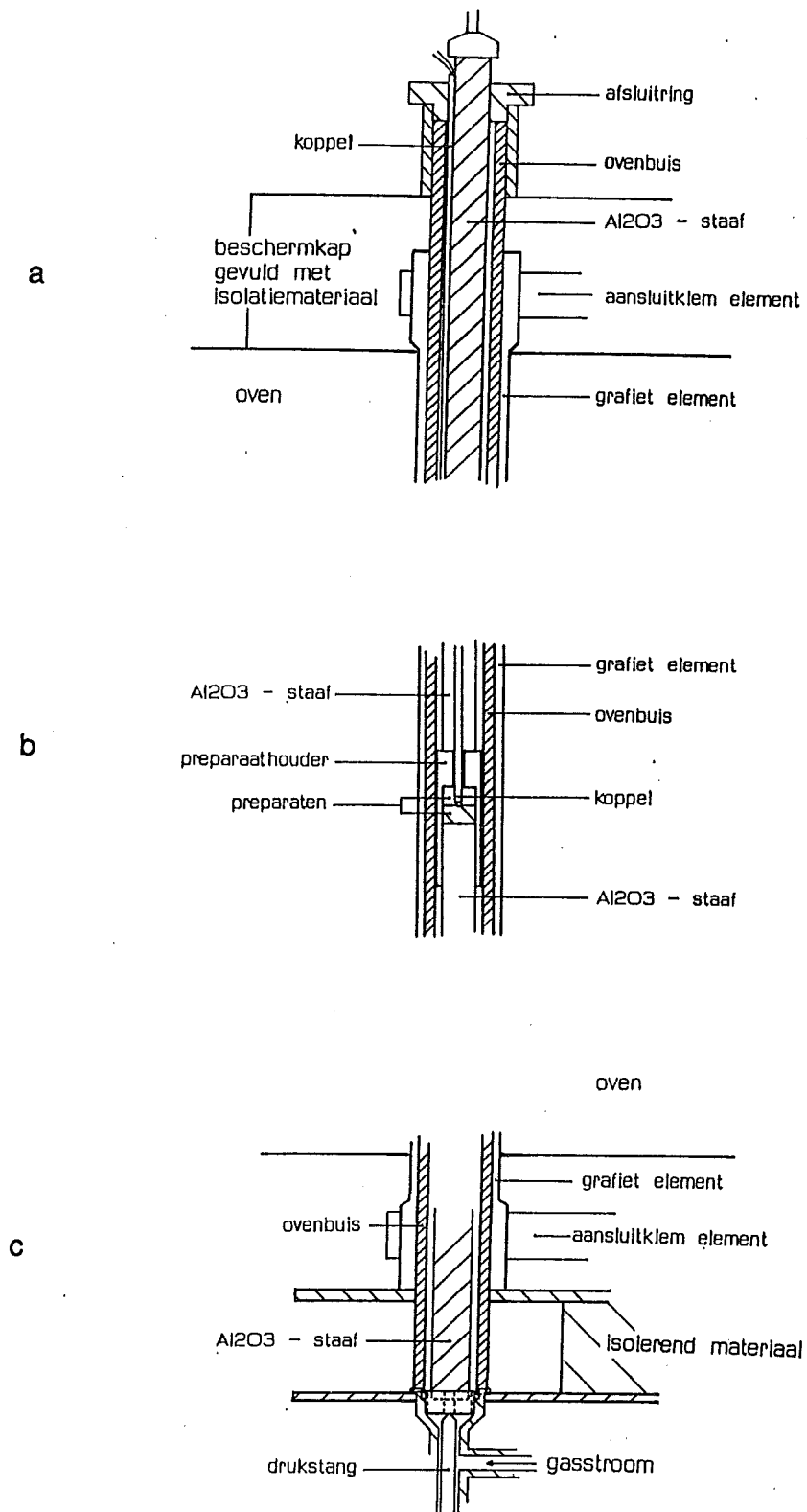
In figuur 8 staat de opstelling weergegeven. De gebruikte meet- en regelkoppels waren respectievelijk van het type chromel-alumel en platina-platina/rhodium 13 %. Het meetkoppel bevond zich in de ovenbuis vlakbij het grensvlak tussen het metaal en de keramiek. Het regelkoppel bevond zich tegen het grafietelement aan. Bij langere procestijden bedroeg het geregistreerde temperatuurverschil tussen meet- en regelkoppel niet meer dan 10 °C. In eerste instantie werd voor beide thermokoppels een koppel van het type platina - platina/rhodium 13 % gekozen, maar vanwege de verbrossing bij hoge temperatuur die bij het meetkoppel optrad door de zich in het beschermgas bevindende waterstof, werd voor dit koppel overgegaan op het type chromel - alumel. Voor beide koppels werd een koudelas van 50 °C als referentietemperatuur gebruikt. De gemeten thermospanningen van meet - en regelkoppel werden geregistreerd met behulp van een schrijver. De gebruikte serieschakeling tussen regelkoppel van de oven, triangelgenerator en een proportionele regelaar gaf de mogelijkheid gecontroleerd op te warmen en af te koelen. Een vermogensregelaar maakte het mogelijk de sterkte van de ovenstroom, die afgelezen kon worden op een ampèremeter, te variëren.

## **2.3 Uitvoering experimenten**

### **2.3.1 Preparaatvoorbereiding**

#### Siliciumcarbide

De preparaatvoorbereiding was voor het heetgeperst en het reactiegebonden siliciumcarbide hetzelfde. De keramiek werd aangeleverd in staven met een diameter van 10 mm en een lengte van circa 20 cm. Met behulp van een diamantzaag werden hieruit preparaten met een dikte van 5 mm gezaagd. Deze preparaten werden vervolgens gepolijst tot 1 µm. Om vuil op het oppervlak en eventuele verontreinigingen die zich zouden kunnen bevinden in de poriën van de keramiek te verwijderen, werden de preparaten 15 minuten ultrasoon getrild in alcohol en vervolgens op 500 °C gedurende 30 minuten in lucht uitgestookt. De preparaten werden bewaard in een exsiccator.



Figuur 7 a - c:

Schematische weergave van de gebruikte ovenopstelling:

a: De bovenkant van de oven

b: De preparaathouder

c: De onderkant van de oven.

## Staal

De staalpreparaten werden verkregen door op een draaibank uit een staaf preparaten met dezelfde afmetingen als het siliciumcarbide te vervaardigen. Deze preparaten werden geschuurd tot grit 600 papier en vervolgens gepolijst tot 1  $\mu\text{m}$ . Na 15 minuten ultrasoon trillen in alcohol werden ook deze preparaten bewaard in een exsiccator.

## Nikkel

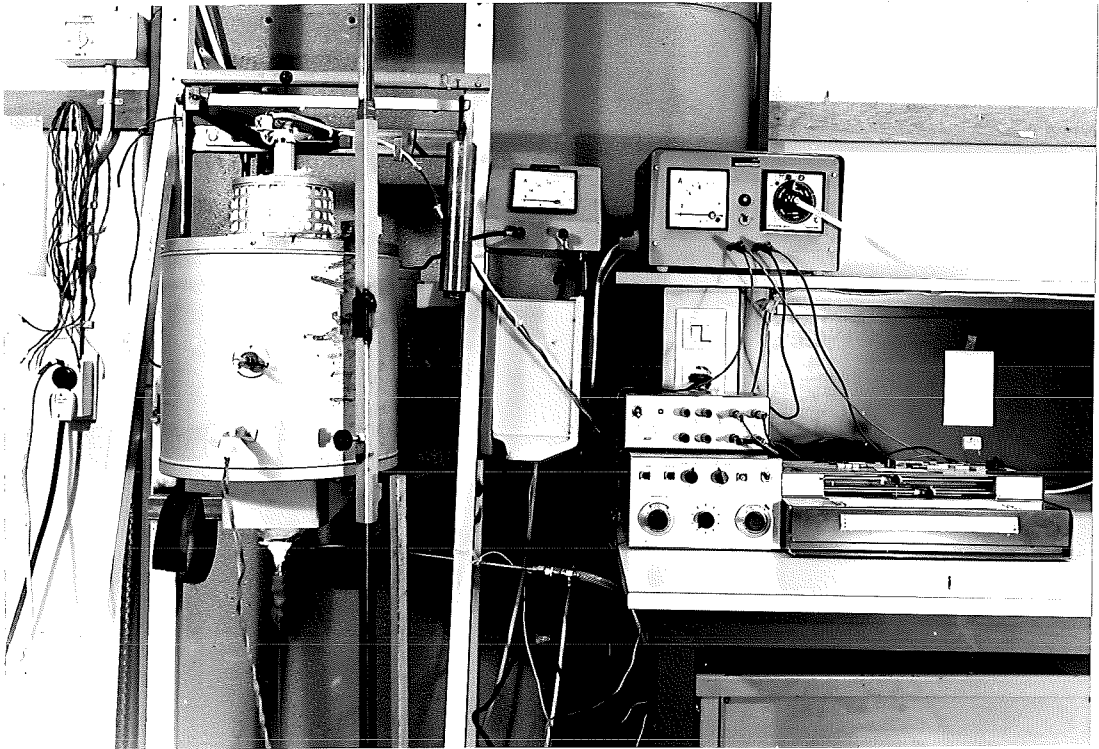
Uit een nikkelfolie ( 99,95 m/o Ni ) met een dikte van 0,2 mm werden met behulp van een centerloze pons schijfjes met een diameter van 10 mm geponst. Deze schijfjes ( 60 in één keer ) werden geplet in een drukbank onder een druk van 250 ton. De verandering in dikte die de schijfjes hierdoor ondergingen was te verwaarlozen. Bij de experimenten waarbij voor de tussenlaag gebruik werd gemaakt van een combinatie van een nikkelfolie en een koperfolie, werden de nikkelschijfjes bovendien nog aangeëetst in een 5 % verdunde zoutzuuroplossing. Vervolgens werden de nikkelschijfjes gedurende 15 minuten ultrasoon getrild in een universeel ontvettingsmiddel en bewaard in een exsiccator.

## Koper

Uit een 0,1 mm dik koperfolie ( 99,93 m/o Cu ) werden met behulp van een centerloze pons schijfjes met een diameter van 10 mm geponst. Voor gebruik werden bramen verwijderd met fijn schuurpapier. De schijfjes werden gedurende 15 minuten ultrasoon getrild in een universeel ontvettingsmiddel.

### **2.3.2 Keuze procesparameters**

Zoals in de inleiding is gesteld, zijn de bij het diffusielassen relevante procesparameters de lastemperatuur, de lasdruk, de lastijd, het milieu en de oppervlaktegesteldheid van de preparaten. Gekozen werd voor het variëren van de lastemperatuur en de lastijd. Door de beperkingen van de opstelling was de maximale aandrukkracht die te bereiken was zó laag dat het niet zinvol was deze te variëren. Vanwege de beperkte tijd was het onmogelijk de oppervlaktegesteldheid en het milieu te veranderen. Voor het milieu werd een licht reducerend menggas met de samenstelling 95 vol% Ar/ 5 vol% H<sub>2</sub> gekozen. De via de hefboomconstructie op de preparaten uitgeoefende druk bedroeg circa 0,7 MPa. Voor de oppervlakteruwheid



Figuur 8: De experimentele opstelling



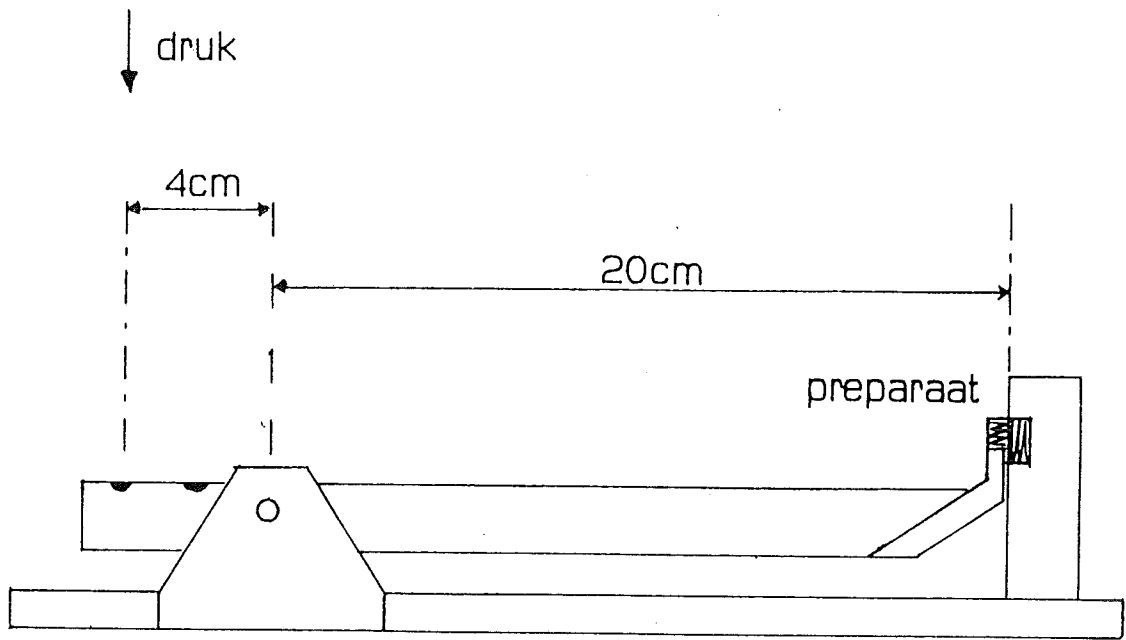
van de preparaten gold een  $Ra \leq 0,05 \mu\text{m}$ .

Bij het direct verbinden van staal 316 aan siliciumcarbide werd gewerkt met procestemperaturen tussen 850 °C en 1150 °C. Gekozen werd voor het variëren van de temperatuur in dit werkgebied in stappen van 50 °C. Bij het gebruik van een nikkeltussenlaag werd in hetzelfde temperatuurgebied gewerkt. Door het toepassen van een kopertussenlaag werd het werkgebied beperkt door het voorkomen van een eutecticum in het Cu-Si fasendiagram bij 30 a/o Si en een temperatuur van 802 °C [9]. Met name in het geval van RBSiC, waarin vrij silicium voorkomt, was dit een beperkende factor. Gekozen werd voor een werkgebied tussen 700 °C en 800 °C. Ook hier werd de temperatuur gevarieerd in stappen van 50 °C. In het geval van HPSiC werd gewerkt in een temperatuurgebied van 700 °C tot 1000 °C. De stapgrootte was wederom 50 °C. Bij het toepassen van een combinatie van nikkel en koper werd de lastemperatuur voor elk experiment bepaald aan de hand van de resultaten van de experimenten met een enkele tussenlaag. Hierbij was vooral bepalend welk metaalfolie in direct contact stond met de keramiek.

Uitgaande van de in hoofdstuk 1 gegeven relatie (2a) werden de procestijden steeds een factor vier verschillend genomen. De gekozen procestijden bedroegen 22,5, 90, 360 en 1440 minuten.

### 2.3.3 Experimentele uitvoering

Door middel van de drukstang ( zie figuur 7c ) werd de preparaathouder tot buiten de oven gebracht. Met behulp van een pincet werden de preparaten in de preparaathouder geplaatst, waarna de bovenste aluminiumoxyde staaf op zijn plaats gebracht werd. Na controle van de juiste positie van de preparaten, werden deze in het hart van de oven geplaatst. Aan de bovenkant van de ovenbuis werd een metalen sluitring aangebracht die als afsluiting diende en tegelijkertijd de bovenste aluminiumoxyde staaf gecentreerd hield. Aan de onderkant werd de oven met behulp van plasticine gasdicht gemaakt. Alvorens met opwarmen te beginnen, werd de oven eerst gedurende 15 minuten doorgeblazen met het menggas ( gasstroom 1 l/min ). In 1 uur werd de oven op de gewenste temperatuur gebracht waarna gewacht werd tot de temperatuur zich stabiliseerde. Vervolgens werd de aandrukkracht op de preparaten uitgeoefend en werd er gelast gedurende de gekozen tijd. Tijdens het hele lasproces werd de temperatuur op het grensvlak tussen de te verbinden delen door de schrijver geregistreerd. Als de afwijking van de ingestelde procestemperatuur



Figuur 9: De afschuifopstelling [18].

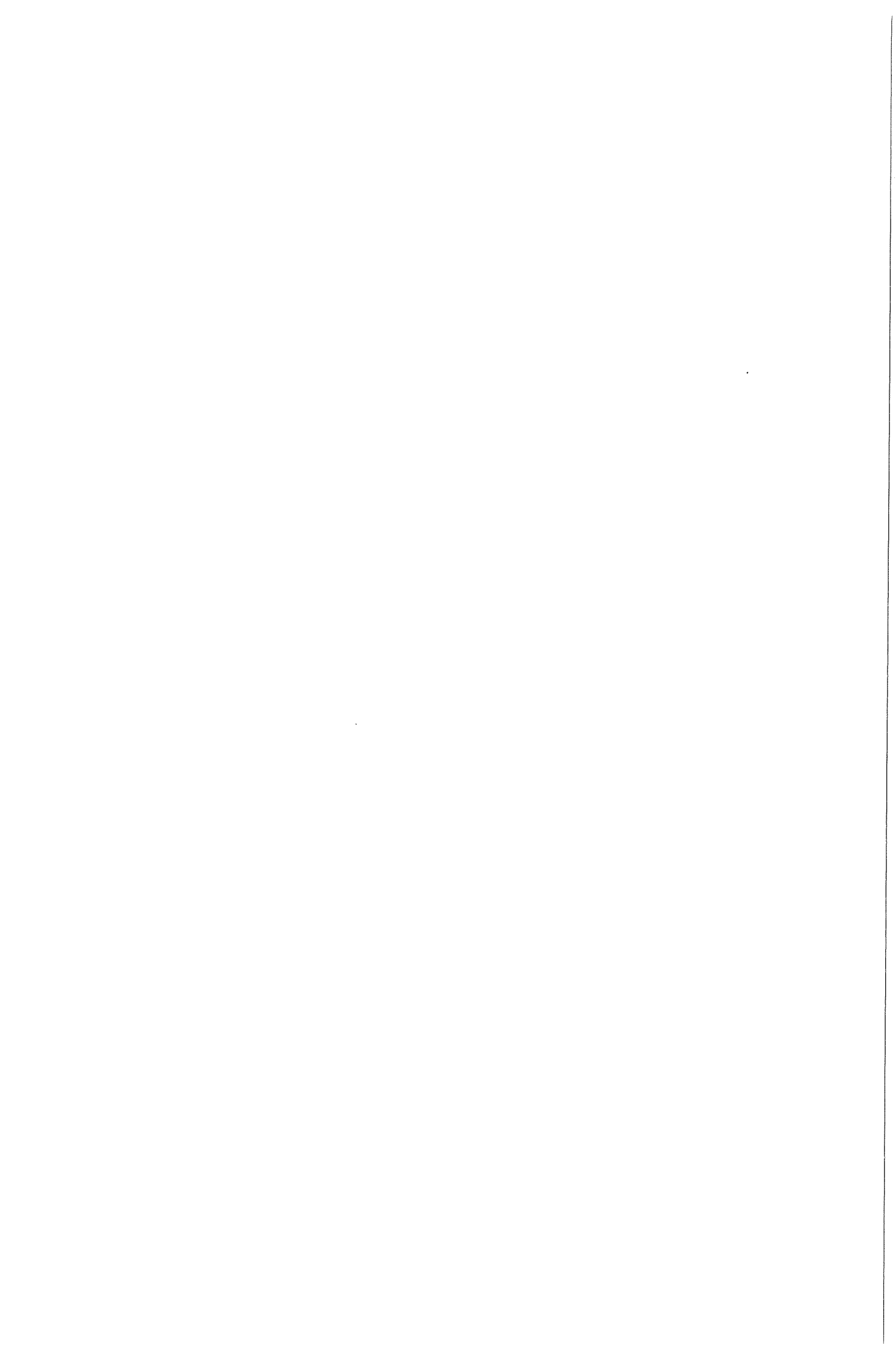
geregeld dat de temperatuur aan het grensvlak op de gewenste waarde bleef. Na het verstrijken van de lastijd werd de last verwijderd en werd gecontroleerd ( lineair ) afgekoeld in 5 uur tot circa 400 °C. Beneden 400 °C was de afkoelsnelheid niet meer te regelen met behulp van een triangelgenerator en werden de preparaten via natuurlijke afkoeling op een temperatuur van 150 °C gebracht. Gedurende het hele lasproces was de gasstroom door de oven 1 l/min. Bij een temperatuur van ongeveer 150 °C werden de afsluitring, de plasticine en de bovenste staaf verwijderd en de preparaathouder tot buiten de ovenbuis gebracht. Vervolgens werd de gasstroom gestopt en werden de preparaten met een pincet uit de preparaathouder verwijderd.

### **2.3.4 Afschuifproeven**

Om een indicatie te krijgen van de bindingssterkte van de verkregen lasverbindingen werden deze op afschuiving belast op een manier zoals in figuur 9 aangegeven is. Het in deze figuur weergegeven apparaat werd in een drukbank gemonteerd, waarna druk op de korte arm werd uitgeoefend. Er kon door middel van de aangegeven verhoudingen in de afmetingen van de hefboom een relatief kleine kracht op de lasverbinding worden uitgeoefend. Het is bij het mechanisch beproeven van een metaal-keramiek verbinding van belang de sterkte van de verbinding te bepalen en niet ongewild de afschuifsterkte van de keramiek te bepalen. Het aangrijppunt van de op het grensvlak uitgeoefende kracht moest daarom met uiterste zorg gekozen worden. Om aan deze eis tegemoet te komen werden stelschroeven aangebracht die het mogelijk maakten het te beproeven preparaat zó in de preparaathouder te plaatsen dat het mes ( zie figuur 9 ) precies op het grensvlak tussen het metaal en de keramiek aangreep. De benodigde kracht om de verbinding af te schuiven en de verplaatsing van de meetkop konden op de drukbank afgelezen worden. Bij het bepalen van de sterkte van de verbinding werd rekening gehouden met de oppervlakte waarover een verbinding gevormd was. De gevonden waarden voor de afschuifsterkte werden hiermee gecorrigeerd.

### **2.3.5 Analyses**

Na het lasproces werden de preparaten bestudeerd met behulp van microscopie en chemische analyse. Er werden foto's genomen van ontstane reactielagen aan de verschillende oppervlakken. De invloed van de tijd en de temperatuur op de vorming van de reactielagen werd bepaald aan de hand van foto's van dwarsdoorsnedes van de diffusielassen. Hiervoor werden de losgebroken delen van de verbindingen aan



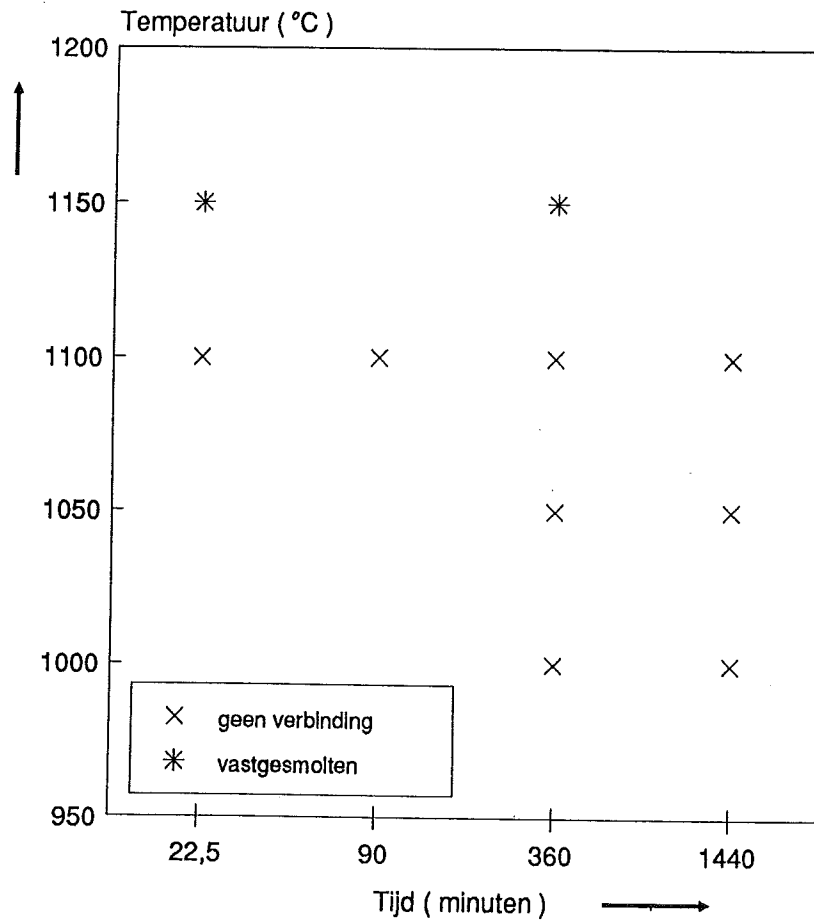
elkaar gelijmd met cyanoacrylaatlijm. Op circa 1 mm vanaf de bindingszone werd de verbinding in het staal evenwijdig aan het grensvlak doorgezaagd. Vervolgens werden ze dwars doorgezaagd met behulp van een diamantzaag. De verbindingen werden ingebed, gepolijst tot op 1  $\mu\text{m}$  en geëtst met Kalling.

Van het brosse materiaal uit de reactiezone werden poeders gemaakt die door middel van röntgendiffractie geanalyseerd werden.

Om analyse mogelijk te maken werden de delen van de ( in vrijwel alle gevallen gebroken ) verbindingen weer precies passend op elkaar gelijmd met cyanoacrylaatlijm. De verbindingen werden op dezelfde manier gezaagd als eerder beschreven. Vervolgens werden de dwars doorgezaagde verbindingen in ( ijzer bevattend ) geleidend materiaal ingebed. Het SiC - gedeelte van de preparaten werd geëpt tot 1  $\mu\text{m}$  en het staalgedeelte werd vervolgens gepolijst tot eveneens 1  $\mu\text{m}$ . Na iedere processtap werden de preparaten minimaal 15 minuten ultrasoon getrid in alcohol. Met behulp van RMA werden de samenstellingen van de onstane reactielagen bepaald. Gekeken werd naar de gehalten van de elementen Fe, Cr, Ni, Mo, Si, C en Cu. De analyses vonden plaats in een Jeol JxA - 50 A. Van een gedeelte van de bindingszone werd een elektronenreflectiebeeld bepaald. Dit beeld werd opgebouwd uit een aantal grijstinten ( uit een totaal van 256 mogelijke grijstinten ) die ieder een verschillende fase aangaven. Vervolgens werden de intensiteiten van de verschillende reflecties gemeten. Aan de pieken in het spectrum dat hierdoor verkregen werd, werden kleuren gegeven. Dit betekende dat het elektronenreflectiebeeld "vertaald" was in een beeld dat opgebouwd was uit 16 kleuren die de belangrijkste fasen weergaven. Van de fasen die door deze kleuren weergegeven werden, werden de samenstellingen bepaald.

# RBSiC-RVS 316

Druk op preparaten: 0,7 MPa  
Milieu: 95 vol% Argon / 5 vol% H<sub>2</sub>



Figuur 10: Overzicht van de resultaten van de diffusielasexperimenten met RBSiC en RVS 316.

## Hoofdstuk 3

### Resultaten experimenten zonder tussenlaag

#### 3.1 RBSiC - RVS 316

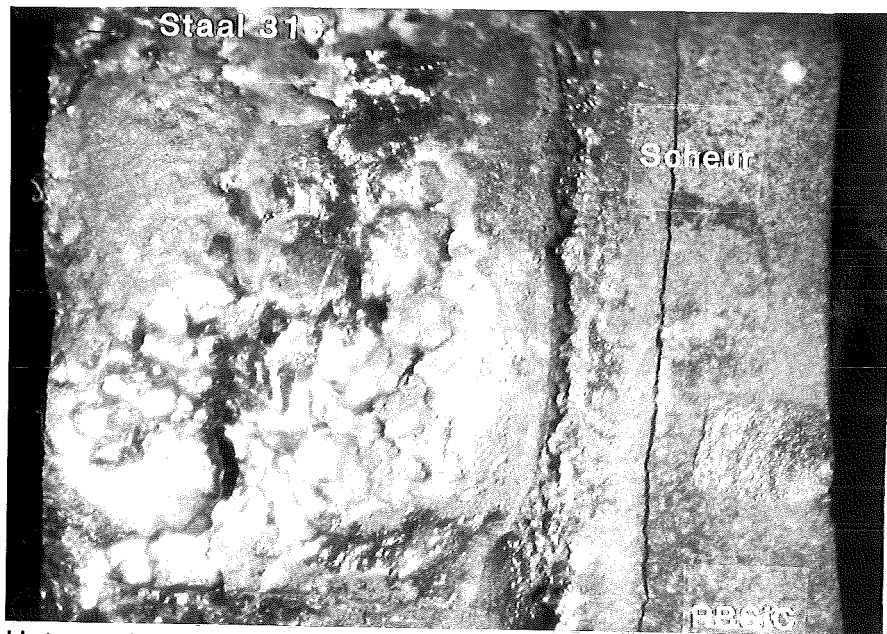
##### 3.1.1 Resultaten experimenten

De resultaten van de uitgevoerde diffusielasexperimenten zonder tussenlaag met reactiegebonden siliciumcarbide en staal 316 staan weergegeven in figuur 10. Het bleek niet mogelijk RBSiC direct aan staal 316 te diffusielassen. Bij alle onderzochte temperaturen en tijden vonden reacties plaats aan het grensvlak tussen de te verbinden delen, maar de onstane verbindingen waren niet sterk genoeg om de optredende spanningen tijdens afkoeling tot kamertemperatuur te weerstaan. Bovendien ontstonden er brosse lagen in de bindingszone. De maximaal toepasbare lastemperatuur bedroeg 1100 °C. Bij hogere procestemperaturen vond smelten plaats van in de reactiezone onstane fasen.

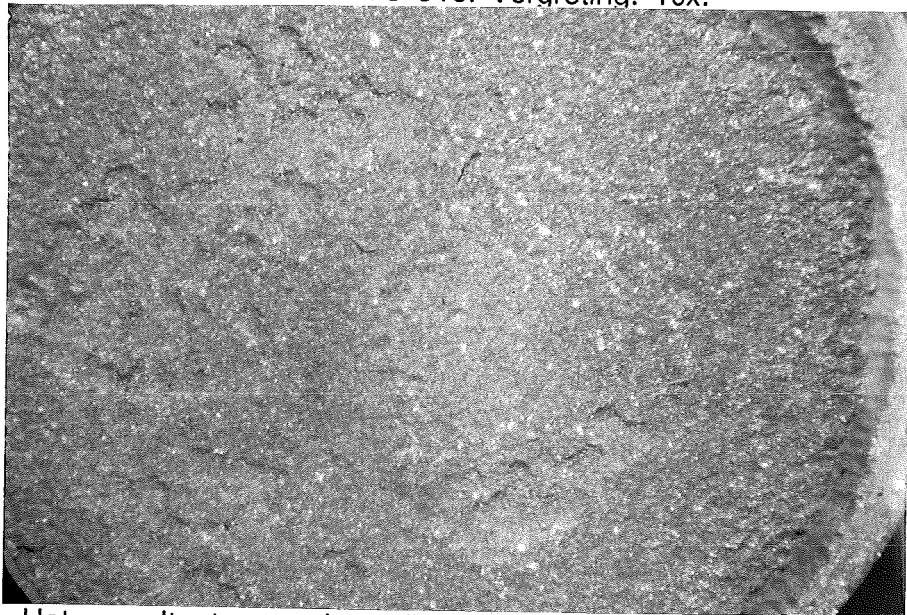
In figuur 11 is een verbinding te zien na 6 uur lassen op een temperatuur van 1150 °C. Het kraterachtige oppervlak van het staal wijst op de hevigheid van de opgetreden reacties. Te zien is dat het RBSiC rechts in de foto vastgesmolten is aan het staal en dat tijdens afkoelen een scheur is ontstaan in de keramiek.

Röntgendiffractie analyse van een fijngestampt poeder van de gestolde fasen toonde aan dat er voornamelijk ijzersilicide was ontstaan. Mogelijk waren er in de reactiezone ook andere fasen ontstaan. Deze konden echter aan de hand van het verkregen diffractiepatroon niet geïdentificeerd worden.

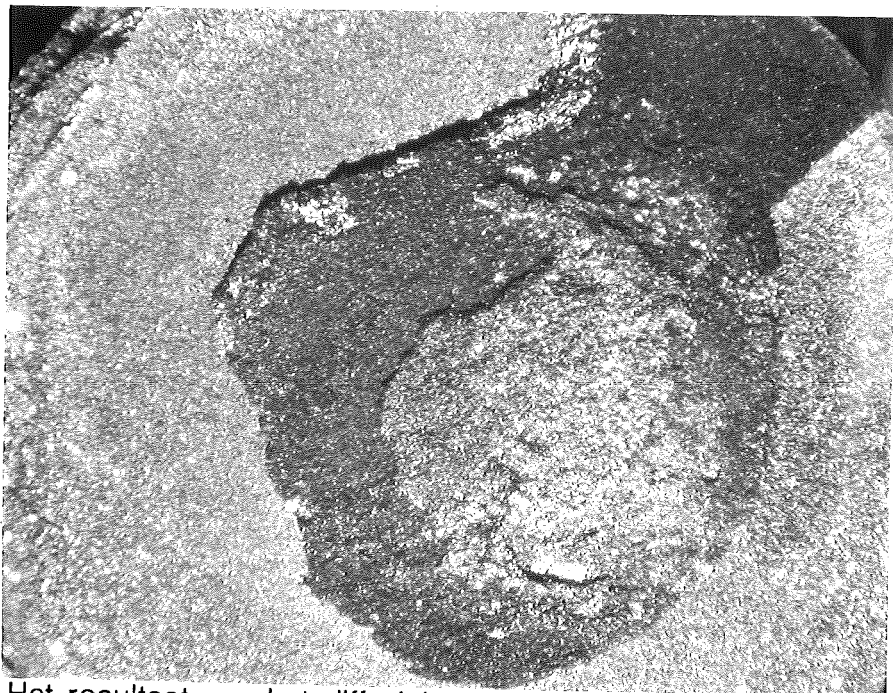
In de figuren 12 en 13 zijn oppervlakken te zien van preparaten die gelast werden bij een temperatuur van 1100 °C. Het bleek dat al bij korte tijden ( 22,5 minuten ) over het hele oppervlak van de te verbinden delen een reactie plaatsvond. De hierbij ontstane lasverbinding was echter niet sterk genoeg om de optredende spanningen tijdens afkoelen te weerstaan en de verbinding scheurde los op het grensvlak ( zie figuur 12 ). Bij langere lastijden op deze temperatuur bleef deze situatie hetzelfde. In figuur 13 is het RBSiC - oppervlak te zien na een lastijd van 6 uur. Ook hier scheurde de verbinding tijdens afkoelen los langs het grensvlak. In het centrum was de verbinding tussen RBSiC en staal sterker dan de keramiek. Het resultaat van het



Figuur 11: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 6 uur op een temperatuur van 1150 °C. RBSiC - RVS 316. Vergroting: 10x.



Figuur 12: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 22,5 min. op een temperatuur van 1100 °C. RBSiC - RVS 316. Reactielaag aan het staaloppervlak. Vergroting: 12,5x.

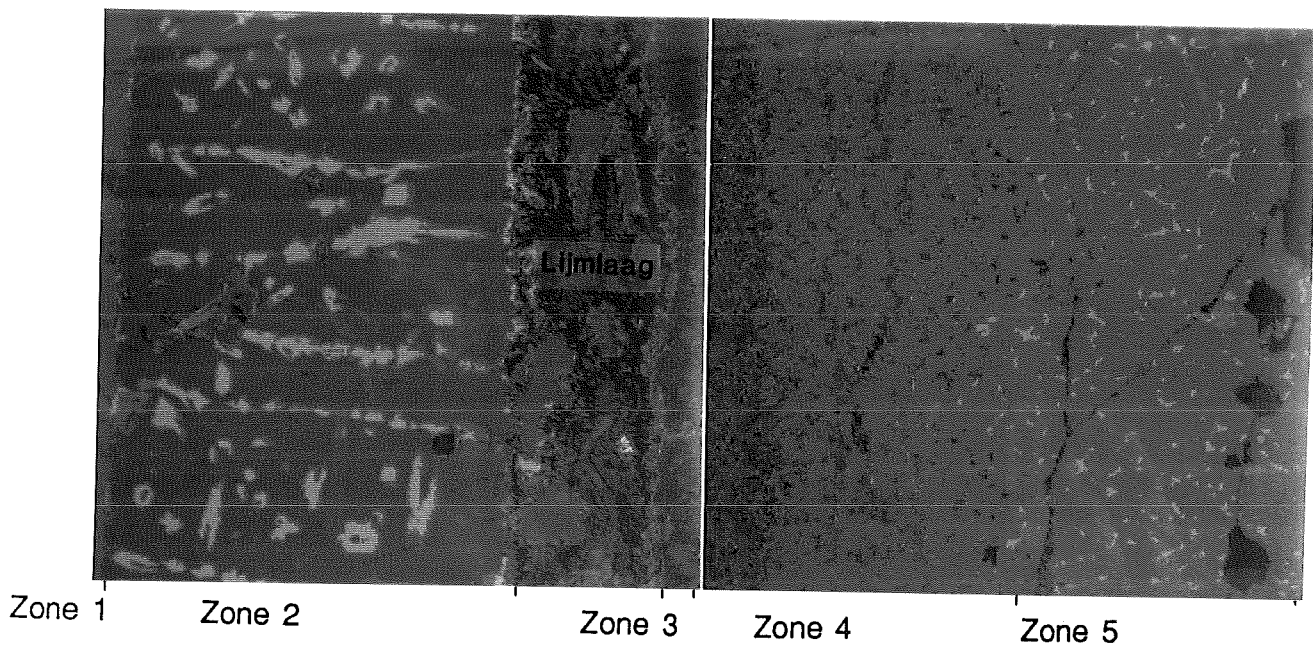


Figuur 13: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 6 uur op een temperatuur van 1100 °C. RBSiC - RVS 316. Reactielaag aan het siliciumcarbide - oppervlak. Vergroting: 12,5x.



experiment gedurende 24 uur op deze temperatuur vertoonde weer hetzelfde beeld als dat van 22,5 minuten.

De preparaten die gelast waren op een temperatuur lager dan 1100 °C hadden over een gedeelte van het oppervlak ( aan de rand van de preparaten ) nog niet gereageerd.



Figuur 14: Het elektronenreflectiebeeld van de diffusielas die verkregen werd bij het experiment van 24 uur op een temperatuur van 1100 °C. RBSiC - RVS 316.

### 3.1.2 Resultaten röntgenmicro - analyses

De bindingszones van de diffusielasexperimenten met als lasparameters achtereenvolgens 1100 °C en 24 uur, 1100 °C en 6 uur en 1050 °C en 24 uur werden geanalyseerd met behulp van RMA. Dit gebeurde op de manier zoals beschreven in 2.3.5..

Bij de beschrijving van de resultaten van de röntgenmicro - analyses zal steeds de volgende werkwijze gevolgd worden. De bindingszone wordt opgedeeld in een aantal genummerde zones. Van de verschillende fasen in iedere zone wordt een beschrijving gegeven. De samenstellingen van de verschillende fasen in de zones worden gegeven in de bijbehorende tabellen. Lage koolstofgehalten konden niet nauwkeurig genoeg bepaald worden. Deze worden dan ook niet in de tabellen vermeld. De bij de beschrijving gegeven samenstellingen van de fasen zijn gemiddelden van de waarden in de tabellen.

Het elektronenreflectiebeeld van de diffusielas die verkregen werd bij het experiment gedurende 24 uur op een temperatuur van 1100 °C, staat in figuur 14 weergegeven. De indeling in zones is aangegeven. In tabel 7 staat vermeld wat de samenstelling van de afzonderlijke fasen is.

#### Zone 1 Fase A

Omschrijving: Matrix RVS 316

Samenstelling: 0,7 m/o Si, 2,3 m/o Mo, 16,7 m/o Cr, 69,1 m/o Fe, 11,0 m/o Ni.

De elementen zijn in concentraties aanwezig die voldoen aan de norm voor staal van het type AISI 316 volgens [8]. Tot diep in het staal zijn op de korrelgrenzen uitscheidingen te zien.

#### Fase B

Omschrijving: Uitscheidingen op de korrelgrenzen in het staal

Samenstelling: 5,2 m/o C, 0,1 m/o Si, 8,9 m/o Mo, 56,1 m/o Cr, 27,6 m/o Fe, 2,2 m/o Ni

De uitscheidingen op de korrelgrenzen bevatten een hoog percentage Cr, Mo, Fe, en C. De gehalten aan Ni en Si zijn laag. Vermoedelijk is er een

Tabel 7: De chemische samenstellingen van de fasen in figuur 14.  
RBSiC - RVS 316. Lastemperatuur: 1100 °C, lastijd: 24 uur.

				Samenstelling ( m/o )					
fase	kleur	omschrijving	C	Si	Mo	Cr	Fe	Ni	
Zone 1	A	roze matrix RVS 316	---	0,7	2,4	16,5	69,6	10,6	
			---	0,8	2,2	17,7	68,2	11,0	
			---	0,7	2,4	15,9	69,5	11,3	
	B	donker uitscheidingen roze op korrel- grenzen in het staal	5,2	---	8,8	56,1	27,7	2,2	
			5,1	0,1	8,8	56,3	27,6	2,2	
			5,2	0,1	9,0	55,9	27,5	2,3	
Zone 2	C	wit uitscheidingen in banden	2,4	7,6	28,0	27,5	18,7	15,9	
			2,5	8,0	25,0	29,3	18,2	17,1	
			2,5	8,0	27,5	27,7	18,5	15,8	
	D	wit uitscheidingen in kolommen en in de bulk	---	8,3	10,8	19,1	52,9	8,8	
			---	8,6	11,9	18,8	52,0	8,7	
			---	8,9	10,1	19,2	52,6	9,1	
E	donker matrix reactie roze laag in het staal	---	7,0	0,3	15,4	69,2	8,0		
		---	6,7	0,4	15,3	69,8	7,7		
		---	6,7	0,8	15,9	68,2	8,3		
Zone 3	F	paars reactielaag direct na de lijmlaag	---	20,9	---	2,3	52,8	24,0	
			---	20,6	---	2,5	52,9	23,8	
Zone 4	G	donker tweede roze reactielaag in de keramiek	1,0	24,1	0,2	13,6	55,2	5,9	
			0,7	24,9	---	12,4	55,8	6,2	
Zone 5	H	oranje silicium- carbide	28,7	70,7	---	---	0,4	0,1	
			28,5	71,1	0,1	---	0,1	0,1	
			29,8	70,2	---	---	0,1	---	
	I	blauw silicium	---	99,8	---	---	0,1	0,1	
			---	99,9	---	---	0,1	---	
			0,7	99,2	---	---	0,1	---	

mengcarbide van het type  $M_{23}C_6$  gevormd. Gedeeltelijk is het chroom in dit  $M_{23}C_6$  - carbide vervangen door ijzer en molybdeen.

## Zone 2 Fase C

Omschrijving: Uitscheidingen op de overgang tussen zone 1 en zone 2 en tussen zone 2 en zone 3.

Samenstelling: 2,5 m/o C, 7,9 m/o Si, 26,8 m/o Mo, 28,2 m/o Cr, 18,5 m/o Fe, 16,3 m/o Ni.

In zone 2 komt een type uitscheiding voor dat zich in banden bevindt die min of meer evenwijdig met het oorspronkelijke grensvlak lopen. Deze banden hebben zich gevormd op de overgang tussen zone 1 en zone 2 en op de overgang tussen zone 2 en zone 3 ( zie figuur 14 ). Er wordt vermoed dat er zich een mengcarbide van het type  $M_6C$  gevormd heeft. Bij een laag uitscheidingen van dit type op de overgang tussen zone 2 en zone 3 is de verbinding gebroken.

## Fase D

Omschrijving: Uitscheidingen in "kolommen" en in de bulk van zone 2

Samenstelling: 8,6 m/o Si, 10,9 m/o Mo, 19,0 m/o Cr, 52,6 m/o Fe, 8,7 m/o Ni.

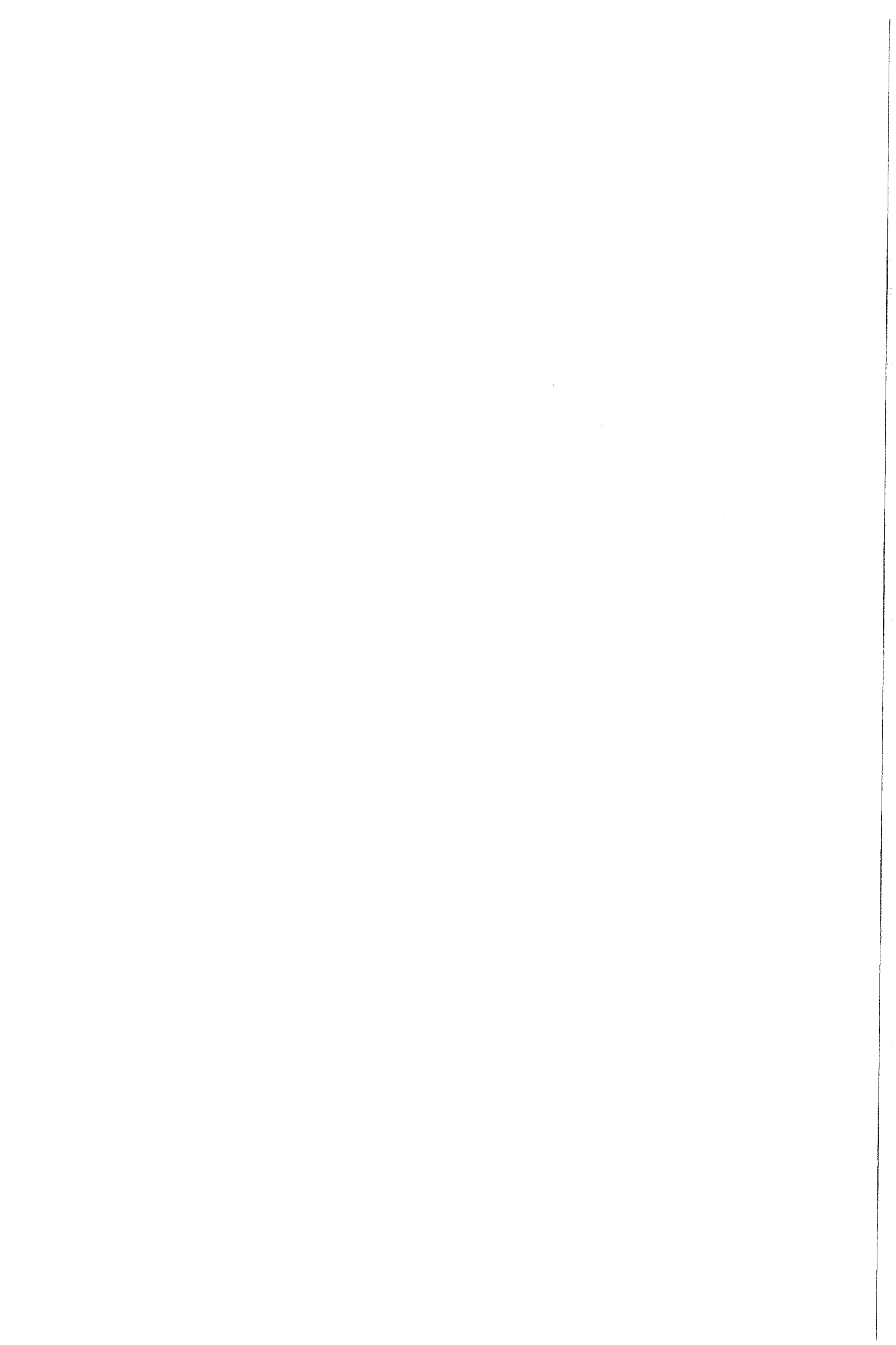
Het tweede type uitscheiding in zone 2 bevat een laag ( niet te bepalen ) percentage koolstof. Deze uitscheidingen zijn geen carbiden. Dit type precipitaten bevat circa drie maal zo veel ijzer als het type van fase C. Het gehalte aan silicium is iets hoger. De gehalten aan de andere elementen zijn allemaal lager dan bij het eerste type uitscheiding. Waarschijnlijk is er een soort intermetallische verbinding gevormd.

## Fase E

Omschrijving: Matrix reactielaag

Samenstelling: 6,8 m/o Si, 0,5 m/o Mo, 15,5 m/o Cr, 69,1 m/o Fe, 8,0 m/o Ni.

De matrix van zone 2 is vooral rijk aan silicium. Het gehalte aan Si is ongeveer 10 maal zo hoog als in het uitgangsmateriaal ( RVS 316 ). De gehalten aan Mo, Cr en Ni zijn lager dan in het staal 316. Het gehalte aan



Fe is ongeveer gelijk aan dat in het staal. De dikte van zone 2 is maximaal ongeveer 400  $\mu\text{m}$ .

Zone 3 Fase F

Omschrijving: Eerste reactielaag na de lijmlaag

Samenstelling: 20,8 m/o Si, 2,4 m/o Cr, 52,9 m/o Fe, 23,9 m/o Ni.

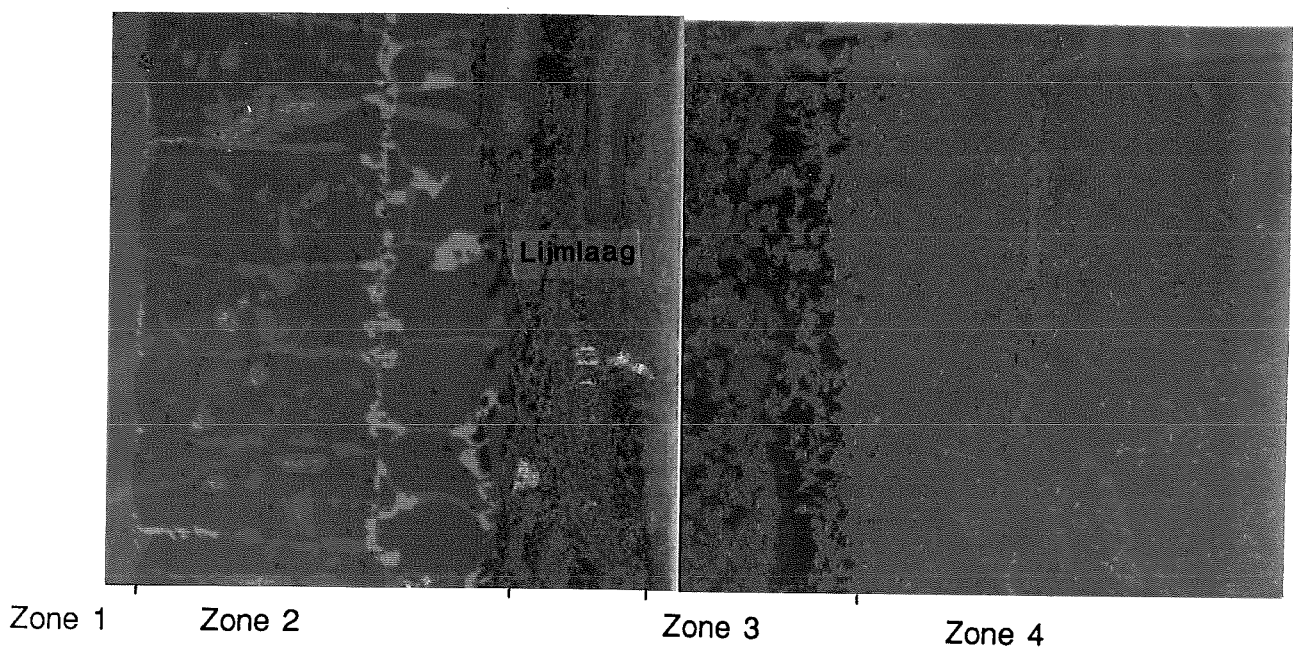
Op de overgang van zone 2 en zone 3 is de verbinding tijdens afkoelen gebroken. Of deze zones direct aan elkaar hebben gegrensd of dat er nog een dunne reactielaag in het staal tussen heeft gezeten is niet helemaal duidelijk. Fase F bestaat voor meer dan de helft uit ijzer. Verder worden hoge percentages Si en Ni in de laag gevonden. Het gehalte aan Cr is laag. Vermoed wordt dat er een ijzer/nikkel - mengsilicide is ontstaan. De dikte van de laag bedraagt ongeveer 35  $\mu\text{m}$ .

Zone 4 Fase G

Omschrijving: Tweede reactielaag na de lijmlaag.

Samenstelling: 0,9 m/o C, 24,5 m/o Si, 0,1 m/o Mo, 13,0 m/o Cr, 55,5 m/o Fe, 6,1 m/o Ni.

Deze fase bevat meer Si, C, Cr, Mo en Fe dan de voorgaande. Vooral het Cr - gehalte is sterk toegenomen. De toename bedraagt ongeveer 10,6 m/o. Het gehalte aan Ni is een factor 4 lager dan in zone 3. Fase F komt in deze zone ook nog voor. Vermoedelijk is er een ijzersilicide ontstaan waarin Cr en Ni opgelost zijn. De overgang tussen deze reactielaag en de keramiek is erg onregelmatig. Plaatselijk zijn uitlopers te zien van de bij de reacties gevormde fasen die omringd worden door keramiek dat nog niet gereageerd heeft. Op plaatsen waar in zone 5 het vrije Si gevonden wordt, wordt in deze zone het gevormde reactieproduct gevonden. De dikte van de laag is door de onregelmatige overgang moeilijk te schatten. De dikte van het gebied waar deze fase het meest voorkomt is ongeveer 35  $\mu\text{m}$ . Tot op zo'n 120  $\mu\text{m}$  verder wordt deze fase nog plaatselijk in de keramiek gevonden.



Figuur 15: Het elektronenreflectiebeeld van de diffusielas die verkregen werd bij het experiment van 6 uur op een temperatuur van 1100 °C. RBSiC - RVS 316.



Zone 5 Fase H

Omschrijving: Siliciumcarbide

Samenstelling: 29,0 m/o C, 70,7 m/o Si, 0,2 m/o Fe, 0,1 m/o Ni.

In het siliciumcarbide worden lage concentraties aan Fe en Ni gevonden.

Fase I

Omschrijving: Vrij silicium

Samenstelling: 0,2 m/o C, 99,6 m/o Si, 0,1 m/o Fe,

In het vrije silicium dat in het keramische materiaal aanwezig is worden lage concentraties Fe en C gevonden.

In figuur 15 wordt het elektronenreflectiebeeld weergegeven van de diffusielas die ontstaan was op een temperatuur van 1100 °C en een lastijd van 6 uur. In tabel 8 wordt de samenstelling van de verschillende fasen gegeven.

Zone 1 Fase A

Omschrijving: Matrix RVS 316

Samenstelling: 0,6 m/o Si, 2,5 m/o Mo, 17,4 m/o Cr, 68,0 m/o Fe, 11,2 m/o Ni.

De samenstelling van het staal voldoet aan de norm voor AISI 316 volgens [8]. Tot diep in het staal worden op de korrelgrenzen uitscheidingen gevonden.

Fase B

Omschrijving: Uitscheidingen op de korrelgrenzen in het staal

Samenstelling: 5,1 m/o C, 9,8 m/o Mo, 52,6 m/o Cr, 30,3 m/o Fe, 2,2 m/o Ni.

De uitscheidingen die op de korrelgrenzen voorkomen zijn waarschijnlijk mengcarbiden van het type  $M_{23}C_6$ . In vergelijking met het experiment van 24 uur zijn de gehalten aan Mo en Fe in de mengcarbiden hoger. Het ijzergehalte is het meest gestegen ( 4,2 m/o ). Het gehalte aan Cr is ongeveer 3,5 m/o lager dan bij het experiment van 24 uur. Bij dit experiment komt in de uitscheidingen geen Si voor.

Tabel 8: De chemische samenstellingen van de fasen in figuur 15.  
RBSiC - RVS 316. Lastemperatuur: 1100 °C, lastijd: 6 uur.

Zone	fase	kleur	omschrijving	Samenstelling ( m/o )					
				C	Si	Mo	Cr	Fe	Ni
Zone 1	A	rose	matrix	---	0,6	2,6	17,4	67,9	11,2
			RVS 316	---	0,6	2,5	17,4	67,9	11,3
				---	0,7	2,5	17,4	68,1	11,1
	B	donker roze	uitscheidingen	5,2	---	9,9	52,7	29,9	2,3
			op de korrel -	5,1	---	10,1	52,3	30,1	2,3
			grenzen in het staal	5,0	---	9,3	52,8	30,8	2,1
Zone 2	C	wit	uitscheidingen	2,6	7,7	28,9	27,3	18,5	15,1
			op overgang	2,8	7,9	24,2	29,9	17,6	17,7
			naar zone 2	2,7	7,7	25,4	29,4	17,4	17,3
	D	roze	uitscheidingen	---	5,7	0,7	16,2	69,2	8,0
			in zone 2	---	6,0	0,4	16,4	69,2	8,0
				---	6,5	0,7	16,7	68,2	7,9
E	donker roze	matrix	---	5,7	0,7	16,2	69,2	8,0	
		reactielaag	---	6,0	0,4	16,4	69,2	8,0	
			---	6,5	0,7	16,6	68,2	7,9	
Zone 3	F	paars	reactielaag	---	18,1	0,1	1,2	54,2	25,3
	G	oranje	SiC-brokkjes	29,6	68,9	0,1	0,1	1,1	0,2
			in zone 3	28,2	69,6	---	0,1	1,8	0,4
				28,4	70,5	---	0,1	0,9	0,2
	H	donker roze	fase in	---	22,3	---	5,3	65,2	6,8
			zone 3	---	22,8	1,7	11,8	57,8	5,1
			---	22,3	---	3,4	66,2	7,8	
I	paars	fase in	---	19,9	---	1,8	57,2	21,0	
		zone 3	---	18,1	---	1,7	58,3	21,8	
			---	18,6	---	1,7	58,2	21,4	
J	donker paars	fase in	---	32,5	---	2,1	59,5	5,7	
		zone 3	---	33,1	---	1,7	60,0	5,1	
		in contact met keramiek	---	31,9	0,1	1,8	60,5	5,6	
Zone 4	K	oranje	silicium-	28,9	70,8	---	---	0,1	0,2
			carbide	29,5	70,4	---	---	---	0,1
				29,3	70,6	---	---	---	---
	L	blauw	vrij silicium	---	99,5	---	---	---	0,1
			---	99,7	---	---	---	---	
			---	99,5	0,2	---	---	---	

## Zone 2 Fase C

- Omschrijving: Uitscheidingen in een band op de overgang van zone 1 naar zone 2
- Samenstelling: 2,7 m/o C, 7,8 m/o Si, 26,2 m/o Mo, 28,9 m/o Cr, 17,8 m/o Fe, 16,7 m/o Ni.

Op de overgang tussen zone 1 en zone 2 komt dit type uitscheiding voor in de vorm van een band evenwijdig aan het grensvlak. In vergelijking met het voorgaande experiment bevatten de precipitaten iets meer C en minder Mo, Fe en Ni. Er komen minder uitscheidingen van dit type voor dan bij het vorige experiment. Aangenomen wordt dat er weer een  $M_6C$  - mengcarbide is ontstaan. In de bulk van zone 2 komt een band voor met uitscheidingen van hetzelfde type. De precipitaten daar bevatten meer Cr en Fe en iets minder Mo.

## Fase D

- Omschrijving: Uitscheidingen in "kolommen" en in de bulk van zone 2.
- Samenstelling: 8,2 m/o Si, 10,0 m/o Mo, 19,8 m/o Cr, 52,7 m/o Fe, 9,2 m/o Ni.

Dit type uitscheiding komt voor in "kolommen" en in de bulk van de reactielaag. De samenstelling van de uitscheidingen wijkt nauwelijks af van wat eerder gevonden werd bij het experiment van 24 uur. Het Mo - gehalte in de uitscheidingen is iets gestegen. Er is vermoedelijk weer een soort intermetallische verbinding ontstaan.

## Fase E

- Omschrijving: Matrix reactielaag
- Samenstelling: 6,1 m/o Si, 0,6 m/o Mo, 16,4 m/o Cr, 68,9 m/o Fe, 8,0 m/o Ni.

De matrix van zone 2 is rijk aan Si. Het percentage aan Si is ten opzichte van het uitgangsmateriaal vertienvoudigd. Het Si - gehalte is ongeveer 0,7 m/o lager dan in de reactielaag bij het vorige experiment. Het Cr - gehalte is iets gestegen ten opzichte van dit experiment. De reactielaag is ongeveer 190  $\mu\text{m}$  dik.



### Zone 3 Fase F

Omschrijving: Fase in de reactielaag die is ingebed in de lijmlaag  
Samenstelling: 18,1 m/o Si, 0,1 m/o Mo, 1,2 m/o Cr, 54,2 m/o Fe,  
25,3 m/o Ni.

In de reactielaag die is ingebed in de lijmlaag wordt deze fase aangetroffen. Fase F bevat veel Si, Fe en Ni. Deze fase is waarschijnlijk een ijzer/nikkel - mengsilicide.

### Fase G

Omschrijving: SiC - eilandjes omringd door ontstane reactieproducten  
Samenstelling: 28,7 m/o C, 69,7 m/o Si, 0,1 m/o Cr, 1,3 m/o Fe, 0,3  
m/o Ni.

In de reactiezone die in de keramiek is ontstaan is nog keramiek terug te vinden dat niet gereageerd heeft. De samenstelling van dit SiC is bijna onveranderd. Plaatselijk wordt in de keramiek een verrijking aan Fe, Cr en Ni geconstateerd. Het SiC bevat vooral Fe als verontreiniging.

### Fase H

Omschrijving: Gevormde fase in de keramiek  
Samenstelling: 22,5 m/o Si, 4,4 m/o Cr, 65,7 m/o Fe, 7,3 m/o Ni

In de reactiezone die in de keramiek ontstaan is komen, naast SiC, 3 verschillende fasen voor. Eén van deze fasen heeft bovenstaande samenstelling. Deze fase is niet homogeen. Plaatselijk wordt een hoger percentage Cr gevonden dan wat boven vermeld staat. Op deze plaatsen komt verder Mo voor. De stijging in de concentraties van deze elementen gaat gepaard met een daling in de Fe - en Ni - gehalten. Deze fase bestaat waarschijnlijk uit een ijzersilicide met lage gehalten aan Ni en Cr. Deze fase komt vooral voor in een band met een dikte van circa 30 µm.



#### Fase I

Omschrijving: Gevormde fase in de keramiek  
Samenstelling: 18,9 m/o Si, 1,7 m/o Cr, 57,9 m/o Fe, 21,4 m/o Ni.

Een tweede fase die in de keramiek ontstaan is, bevat veel meer nikkel. Het gehalte aan Ni is met een factor 4 toegenomen. De gehalten aan Si en Fe zijn gedaald. Deze fase is waarschijnlijk een ijzer/nikkel mengsilicide.

#### Fase J

Omschrijving: Gevormde fase in de keramiek.  
Samenstelling: 32,5 m/o Si, 1,9 m/o Cr, 60,0 m/o Fe, 5,5 m/o Ni.

De fase die in contact staat met het SiC - uitgangsmateriaal bevat meer Si dan de twee voorgaande fasen. Het Si - gehalte in deze fase is met circa 14 m/o gestegen. Het Fe - gehalte in deze fase is hoger dan in fase I. Het nikkelgehalte is weer terug op het niveau van fase H. Dit is waarschijnlijk een Fe - silicide waarin lage concentraties aan Cr en Ni voorkomen. Deze fase komt vooral voor in een circa 40 µm dikke band die grenst aan de keramiek.

#### Zone 4 Fase K

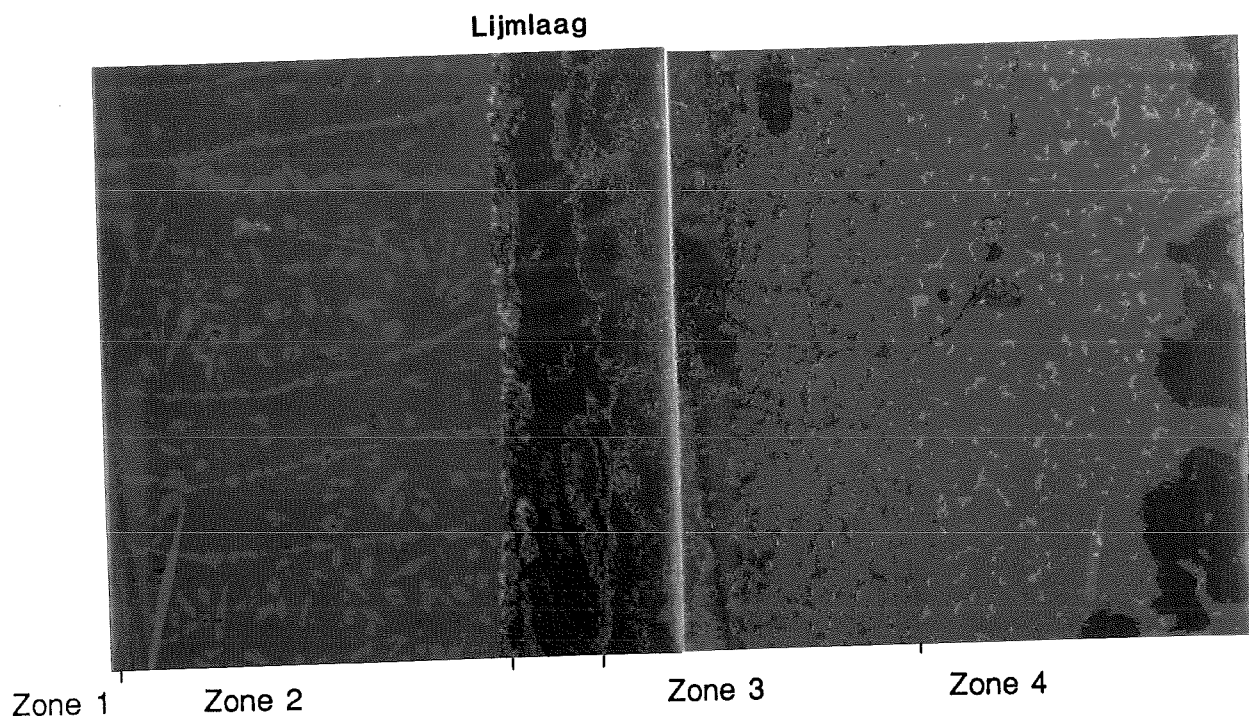
Omschrijving: Siliciumcarbide  
Samenstelling: 29,2 m/o C, 70,6 m/o Si, 0,1 m/o Ni.

De samenstelling van deze fase is vrijwel gelijk aan die van fase G in zone 3. In fase G komt ( een laag percentage ) ijzer voor, dat in fase K ontbreekt.

#### Fase L

Omschrijving: Vrij silicium  
Samenstelling: 99,6 m/o Si.

In de keramiek wordt vrij silicium gevonden. In het Si zijn lage concentraties aan Mo, Fe en Ni opgelost.



Figuur 16: Het elektronenreflectiebeeld van de diffusielas die verkregen werd bij het experiment van 24 uur op een temperatuur van 1050 °C.  
RBSiC - RVS 316.



De derde verbinding die geanalyseerd werd met behulp van RMA was de diffusielas die verkregen werd bij het experiment van 24 uur op een lastemperatuur van 1050 °C. Het elektronenreflectiebeeld van deze analyse is weergegeven in figuur 16. Tabel 9 geeft de samenstellingen van de verschillende fasen in de zones.

Zone 1 Fase A

Omschrijving: Matrix RVS 316  
Samenstelling: 0,6 m/o Si, 2,1 m/o Mo, 16,0 m/o Cr, 70,0 m/o Fe, 11,1 m/o Ni.

Het staal voldoet wat de samenstelling betreft aan de norm voor AISI 316 staal volgens [8]. In het staal worden uitscheidingen op de korrelgrenzen gevonden.

Zone 2 Fase B

Omschrijving: Uitscheidingen in de reactielaag in het staal  
Samenstelling: 8,0 m/o Si, 9,6 m/o Mo, 19,9 m/o Cr, 53,1 m/o Fe, 9,3 m/o Ni.

In het staal is bij dit experiment weer één reactielaag ontstaan. In deze reactielaag komen de bekende in kolommen gevormde uitscheidingen voor. Deze fase lijkt erg op fase D ( 1100 °C, 24 uur ). De precipitaten in deze laag bevatten minder Si. Het Mo - gehalte is licht gedaald. De gehalten aan Cr, Fe, en Ni zijn iets gestegen. In de bulk van de reactielaag komen uitscheidingen met dezelfde samenstelling voor. Waarschijnlijk is deze fase een soort intermetallische verbinding.

Fase C

Omschrijving: Matrix reactielaag  
Samenstelling: 5,7 m/o Si, 0,7 m/o Mo, 15,7 m/o Cr, 69,8 m/o Fe, 8,0 m/o Ni.

In de reactielaag komt circa 6 maal zoveel Si voor als in het uitgangsmateriaal. De gehalten aan Mo en Ni zijn gedaald. Het Mo - gehalte is met een factor 3 afgenomen. Fase C lijkt erg op fase E ( 1100 °C, 24 uur ). Het percentage aan Si is iets gedaald. In tegenstelling tot de twee vorige experimenten worden er in de reactielaag nauwelijks uitscheidingen van het tweede type ( mengcarbide type  $M_6C$  )

Tabel 9: De chemische samenstellingen van de fasen in figuur 16  
RBSiC - RVS 316. Lastemperatuur: 1050 °C, lastijd: 24 uur.

				Samenstelling ( m/o )					
zone	fase	kleur	omschrijving	C	Si	Mo	Cr	Fe	Ni
Zone 1	A	roze	matrix RVS 316	---	0,6	1,7	15,0	71,3	11,2
				---	0,6	2,2	15,8	70,2	11,1
				---	0,6	2,3	17,3	68,6	10,9
Zone 2	B	roze	uitscheidingen in de reactie- laag in het staal	---	8,0	9,6	20,0	53,0	9,4
				---	7,9	11,3	19,5	52,4	8,8
				---	8,2	7,8	20,3	54,0	9,6
	C	donker roze	matrix reactielaag in het staal	---	5,8	0,6	16,0	69,2	8,3
				---	5,4	0,2	15,2	71,6	7,5
				---	6,0	1,3	16,0	68,5	8,1
Zone 3	D	paars	fase in de reactielaag	3,5	10,5	1,8	44,0	32,5	7,8
				3,5	10,7	2,0	45,4	31,5	6,9
				3,7	11,0	1,0	42,0	36,6	5,8
	E	donker paars	fase in de reactielaag	---	23,9	0,2	16,9	53,3	4,9
				---	20,1	0,1	3,9	69,1	6,7
				---	14,8	0,1	2,8	78,2	4,0
	F	paars	reactielaag	---	20,4	---	3,8	54,2	21,5
				---	20,4	---	3,1	54,8	21,5
				---	20,5	---	3,5	55,4	20,6
Zone 4	G	oranje	silicium- carbide	28,0	71,2	---	---	0,6	0,1
				28,2	71,1	---	---	0,5	0,2
				28,5	71,0	0,1	---	0,4	0,1
	H	blauw	vrij silicium	---	99,3	---	---	0,2	0,1
				---	99,1	0,1	---	0,1	0,1
				---	99,3	0,1	---	---	---

gevonden. Op de overgang naar zone 3 ( daar waar breuk is opgetreden ) is welliswaar een dunne band van ( vermoedelijk ) dit type precipitaat te zien, maar de concentratie aan deze uitscheidingen is zo laag dat de samenstelling niet gecontroleerd kon worden. De totale breedte van de reactielaag bedraagt ongeveer 300 µm.

#### Zone 3 Fase D

Omschrijving: Fase in zone 3

Samenstelling: 3,6 m/o C, 10,7 m/o Si, 1,6 m/o Mo, 43,8 m/o Cr, 33,5 m/o Fe, 6,8 m/o Ni.

Direct grenzend aan het staal komt een zone in de keramiek voor die bestaat uit twee fasen. Eén van deze fasen heeft een samenstelling als boven gegeven wordt. Zone 3 bestaat voor 90 % uit deze fase. Deze laag bevat een hoog percentage aan koolstof en bestaat verder voornamelijk uit Si, Cr en Fe. De gehalten aan Mo en Ni zijn laag. Een fase met een soortgelijke samenstelling is nog niet eerder gevonden. Niet duidelijk is om wat voor een fase het hier gaat.

#### Fase E

Omschrijving: Fase in zone 3

Samenstelling: Niet homogeen

Een tweede fase die in zone 3 voorkomt is niet homogeen van samenstelling. Met name de gehalten aan Si, Cr en Fe variëren sterk. Wel is duidelijk uit de röntgenmicro - analyse dat deze laag voornamelijk uit Fe ( gehalten tussen 53 en 78 m/o ), Si ( gehalten tussen 24 en 15 m/o ) en Cr bestaat ( gehalten tussen 17 en 3 m/o ). In tegenstelling tot de vorige fase bevat deze fase geen koolstof.

#### Fase F

Omschrijving: Fase in zone 3, direct grenzend aan de keramiek

Samenstelling: 20,4 m/o Si, 3,5 m/o Cr, 54,8 m/o Fe, 21,2 m/o Ni.

Grenzend aan de keramiek komt een fase voor die voornamelijk uit Si, Fe en Ni bestaat. Waarschijnlijk gaat het hier om een ijzer/nikkel - mengsilicide met daarin een lage concentratie aan Cr. Deze laag lijkt wat de samenstelling betreft erg op fase F ( zone 3 ) bij het experiment van



24 uur op een temperatuur van 1100 °C. Het gehalte aan Fe is in dit geval iets hoger. Opvallend is wel dat in het geval van de proef bij 1100 °C een laag met deze samenstelling direct naast het staal gevonden werd en niet zoals hier in contact met de keramiek. Tot op circa 100 µm na de reactielaag wordt deze fase nog plaatselijk in de keramiek gevonden.

Zone 4 Fase G

Omschrijving: Siliciumcarbide

Samenstelling: 28,2 m/o C, 71,1 m/o Si, 0,5 m/o Fe, 0,1 m/o Ni.

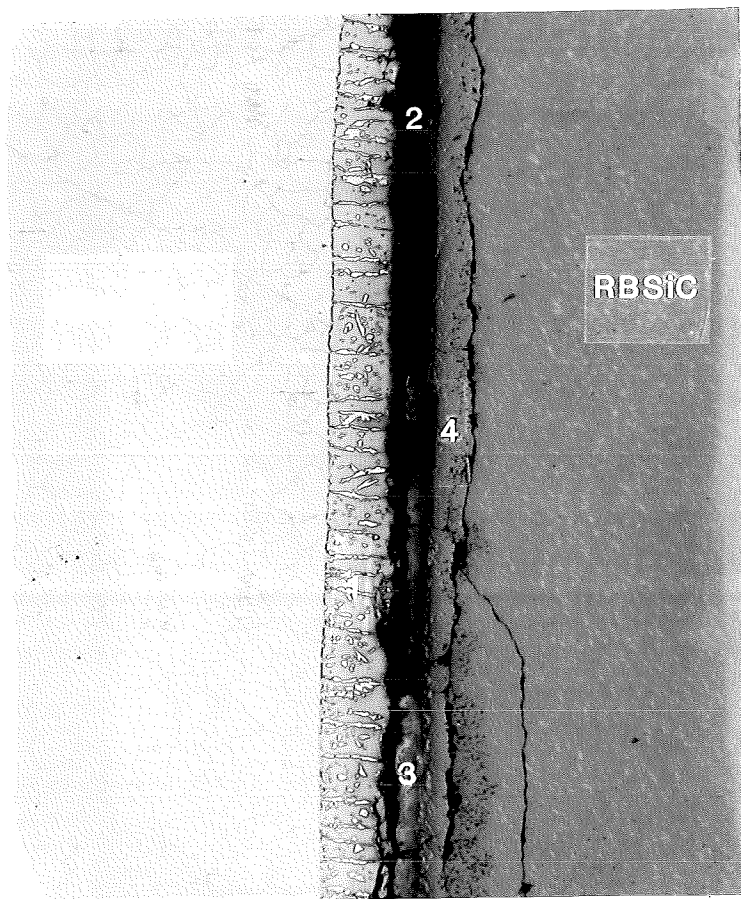
In de keramiek wordt een lichte verrijking aan ijzer en nikkel geconstateerd.

Fase H

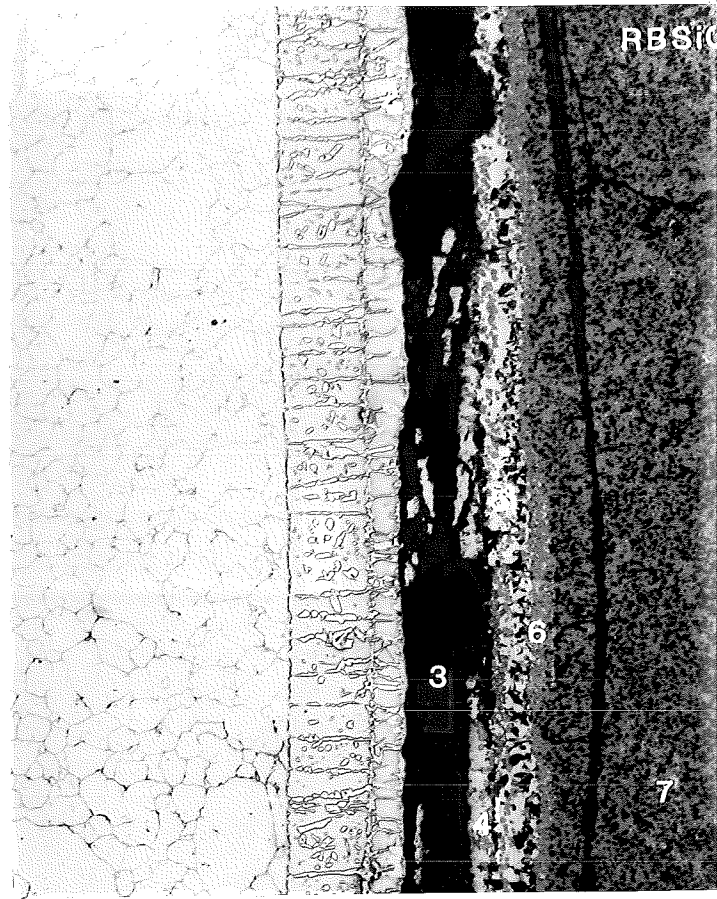
Omschrijving: Vrij silicium

Samenstelling: 99,2 m/o Si, 0,1 m/o Mo, 0,1 m/o Fe, 0,1 m/o Ni.

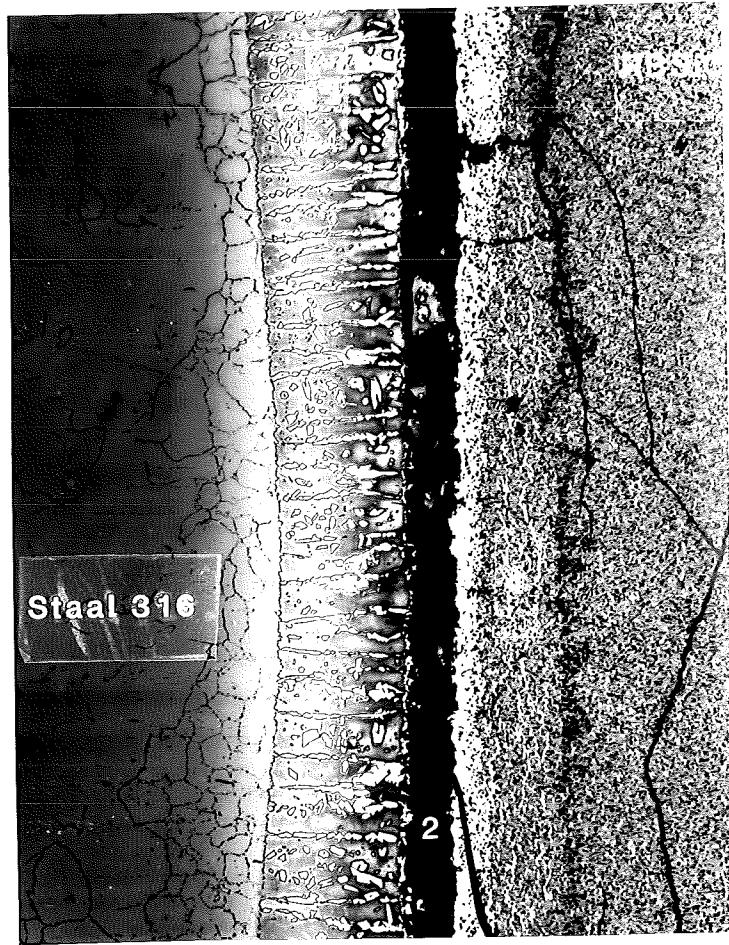
In het vrije silicium dat in het keramische materiaal voorkomt zijn lage concentraties aan Mo, Fe en Ni opgelost.



a



b



c

Figuur 17 a - c: De invloed van de lastijd op de reacties bij het diffusielassen van RBSiC aan RVS 316. Vergroting: 50x. Etsmiddel: Kalling.

a:	T: 1100 °C	t: 90 minuten
b:	T: 1100 °C	t: 6 uur
c:	T: 1100 °C	t: 24 uur

### 3.1.3 Resultaten optische microscopie

Om de invloed van de lastijd en de lastemperatuur op de reacties in de bindingszone te bepalen, werd een aantal foto's genomen. De invloed van de lastijd werd bepaald aan de hand van foto's van resultaten van experimenten met dezelfde lastemperatuur ( 1100 °C ) en lastijden van 90 minuten, 6 uur en 24 uur. De invloed van de temperatuur werd bepaald aan de hand van foto's van diffusielassen met een lastijd van 24 uur en temperaturen van achtereenvolgens 1000 °C, 1050 °C en 1100 °C.

#### De invloed van de lastijd

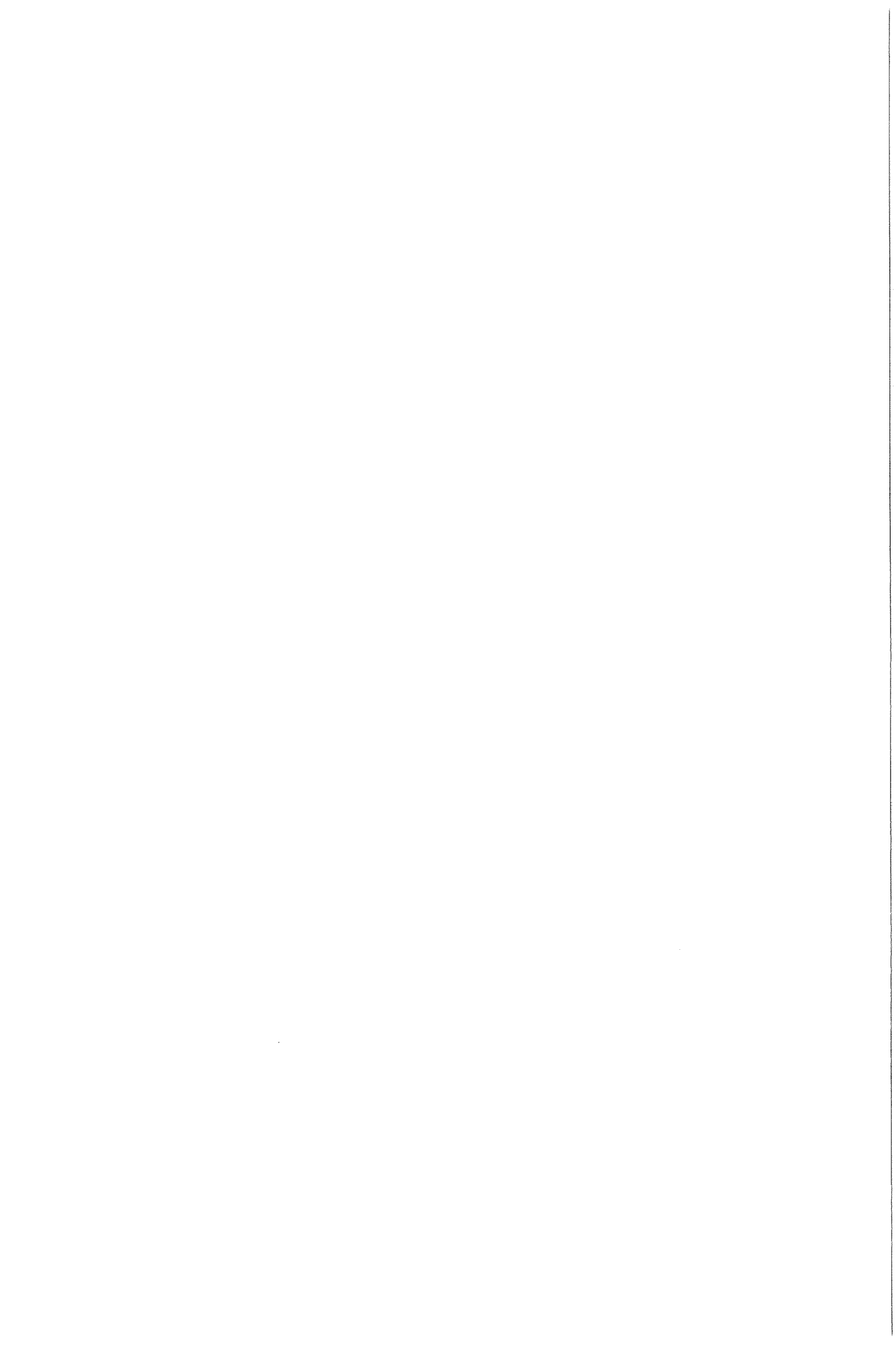
In figuren 17 a - c zijn de doorsneden van de bindingszones te zien van de experimenten bij een lastemperatuur van 1100 °C.

#### 1100 °C, 90 minuten ( zie figuur 17a )

In het staal worden over de hele breedte van het staalgedeelte uitscheidingen op de korrelgrenzen aangetroffen. In het staal wordt één reactielaag aangetroffen (1). De dikte van deze laag is ongeveer 130 µm. In de reactielaag zijn twee typen uitscheidingen gevormd. Een soort dat in de vorm van kolommen voorkomt ( waar - schijnlijk een intermetallische verbinding ) en een soort dat in banden voorkomt. Deze laatste soort uitscheiding is een  $M_6C$  - type carbide. De gemiddelde grootte van de precipitaten is klein. De las is gebroken op de overgang van deze reactielaag naar de volgende (3). Het lijkt erop dat dit in de laag uitscheidingen van het type  $M_6C$  is gebeurd. De zwarte band is de lijmlaag (2). Rechts naast de lijmlaag is een reactielaag te zien (3). Deze laag komt alleen voor in het hart van de preparaten. De dikte hiervan bedraagt circa 35 µm. De daarop volgende laag (4) wordt aan de rechterkant begrensd door een gebied met poriën waardoor een scheur loopt. De dikte van laag (4) is ongeveer 50 - 60 µm.

#### 1100 °C, 6 uur ( zie figuur 17b )

Over de hele breedte van het staalgedeelte komen uitscheidingen voor op de korrelgrenzen. De gemiddelde korrelgrootte in het staal is ongeveer even groot als bij het experiment van 90 minuten. In de reactielaag wordt een band gevonden met uitscheidingen van het type  $M_6C$ . In deze band is ook een aantal gaten te zien

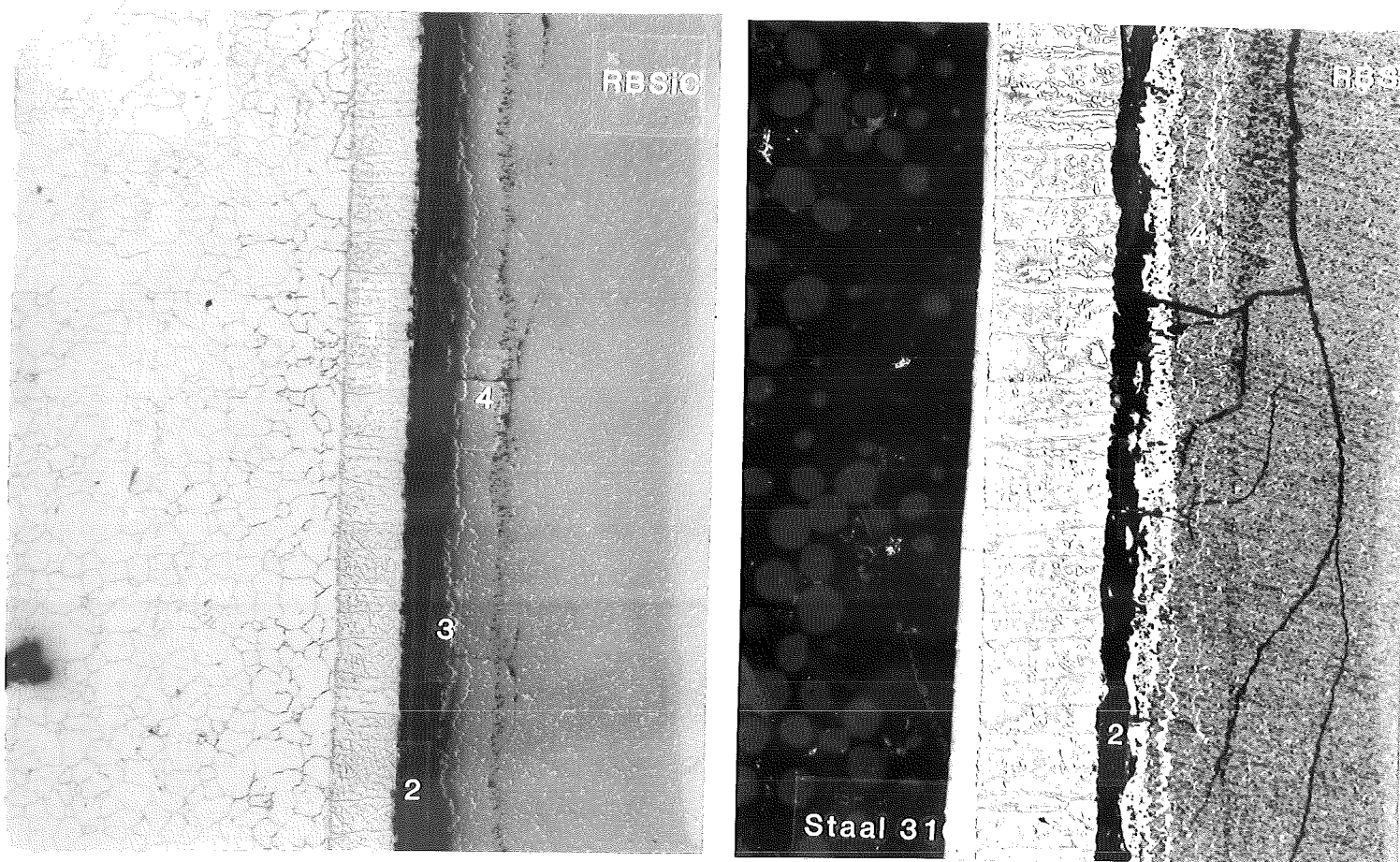




( zwarte gebieden in de band ). De dikte van de eerste reactielaag (1) is vrij constant en bedraagt ongeveer 190  $\mu\text{m}$ . De dikte van de tweede reactielaag (2) verschilt plaatselijk nogal en is maximaal ongeveer 100  $\mu\text{m}$ . De uitscheidingen in deze reactielagen zijn gemiddeld groter dan bij het experiment van 90 minuten. In de bulk van reactielaag (2) komen buiten de "kolommen" minder uitscheidingen voor dan in reactielaag (1). Aan de randen van deze zones komen weer uitscheidingen van het type  $\text{M}_6\text{C}$  voor. Het lijkt erop dat de diffusielas voor het grootste gedeelte gebroken is in de band met uitscheidingen van type  $\text{M}_6\text{C}$  op de overgang tussen de lagen (2) en (4). De brede zwarte band (3) op de foto is de lijmlaag. Rechts hiervan is een circa 100  $\mu\text{m}$  brede reactielaag ontstaan (4). Deze laag komt alleen voor in het hart van de preparaten en ontbreekt aan de rand. Hierop volgt een lichter gekleurde reactielaag (5) van onregelmatige dikte. Gemiddeld is deze laag 100  $\mu\text{m}$  dik. Aan de rand van de preparaten, waar reactielaag (4) ontbreekt, is deze laag 200  $\mu\text{m}$  dik. Naast deze laag wordt een grijs gekleurde laag gevonden met een dikte van ongeveer 50  $\mu\text{m}$  (6). Een brede band met poriën waarin een groot aantal scheuren loopt is als laatste te zien (7). De dikte van deze laag is ongeveer 400  $\mu\text{m}$ .

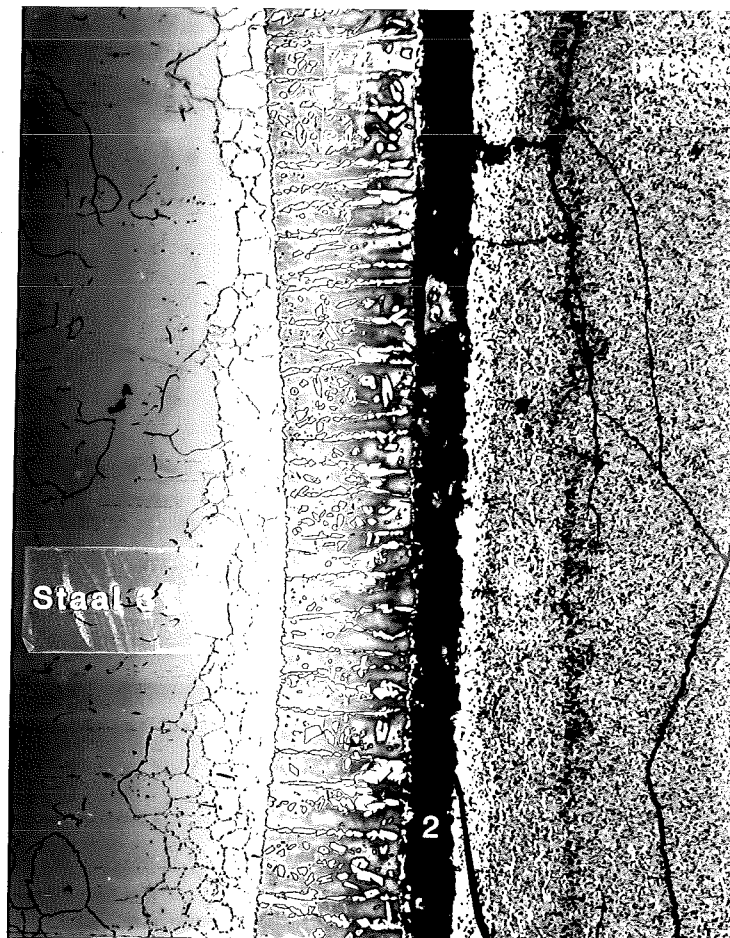
1100 °C, 24 uur ( zie figuur 17c )

Over de hele breedte van het staalgedeelte worden uitscheidingen op de korrelgrenzen aangetroffen. De hoeveelheid uitscheidingen op de korrelgrenzen is duidelijk meer dan bij het experiment van 90 minuten. De hoeveelheid uitscheidingen is het grootst in de buurt van de bindingszone. In het staal zijn plaatselijk zeer grote korrels te zien. In het staal komt verder een brede reactiezone (1) voor met een maximale dikte van ongeveer 400  $\mu\text{m}$ . Naar de randen toe neemt de dikte van deze zone af tot nul. In de reactielaag en op de randen van deze reactielaag zijn uitscheidingen te zien. De precipitaten van type D ( zie 3.1.2 ) die in "kolommen" gevormd zijn, zijn plaatselijk sterk uitgegroeid. De verbinding is gebroken op de overgang tussen deze reactielaag en de volgende. Het lijkt erop dat dit grotendeels in de band met uitscheidingen van het type  $\text{M}_6\text{C}$  is gebeurd. De zwarte band op de foto is de lijmlaag (2). In deze band komen plaatselijk stukjes voor met dezelfde samenstelling als de reactielaag in het staal. Dit zou erop kunnen wijzen dat een tweede reactielaag in het staal bij het breken is verdwenen. Direct naast deze lijmlaag komt een circa 80  $\mu\text{m}$  dikke reactielaag voor (3). Uit de röntgenmicro - analyse is bekend dat deze laag uit twee fasen bestaat. Zo'n 120  $\mu\text{m}$  verder komen de in deze laag gevormde fasen nog plaatselijk in de keramiek voor. Dit is te zien in het elektronenreflectiebeeld ( zie 3.1.2, figuur 14 ). Op de foto zijn dit de laagjes in



a

b



c

Figuur 18 a - c: De invloed van de lastemperatuur op de reacties bij het diffusielassen van RBSiC aan RVS 316. Vergroting: 50x. Etsmiddel: Kalling.

a: T: 1000 °C	t: 24 uur
b: T: 1050 °C	t: 24 uur
c: T: 1100 °C	t: 24 uur

de keramiek (4). In de keramiek zijn scheuren en gaten te zien. De zwarte vlekken die op de foto in de keramiek te zien zijn, zijn kleine poriën.

#### De invloed van de lastemperatuur

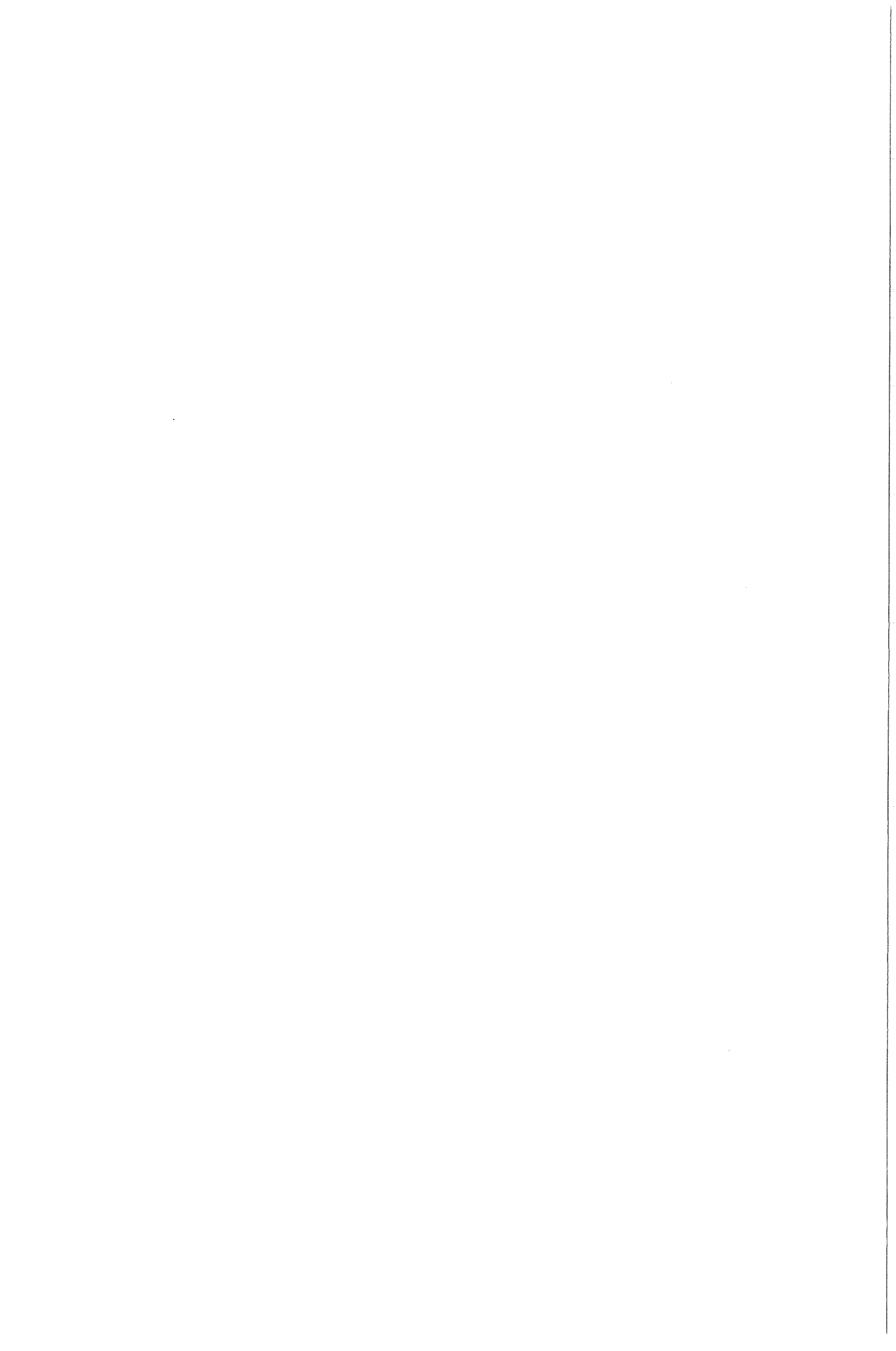
De invloed van de lastemperatuur werd bepaald aan de hand van de foto's die hiernaast gegeven worden als figuur 18 a - c.

#### 1000 °C, 24 uur ( zie figuur 18a )

Op de korrelgrenzen in het staal komen uitscheidingen voor. De concentratie aan uitscheidingen is het grootst in de buurt van de bindingszone. De gemiddelde korrelgrootte van het staal is vrij klein. De dikte van reactielaag (1) is ongeveer 170  $\mu\text{m}$ . In deze reactielaag komen uitscheidingen voor. De afmetingen van deze precipitaten zijn klein. De diffusielas is gebroken op de overgang tussen zone (1) en zone (3). De donkere band (2) is de lijmlaag. Rechts van de lijmlaag worden twee reactielagen gevonden. De eerste zone (3) is maximaal 100  $\mu\text{m}$  dik. De tweede zone (4) is ongeveer 80  $\mu\text{m}$  dik en wordt begrensd door een laag poriën. In deze laag poriën loopt een grote scheur.

#### 1050 °C, 24 uur ( zie figuur 18b )

Op de foto van dit experiment is te zien dat nog maar een klein gedeelte van het staal aanwezig is. Op de korrelgrenzen in het staal zijn uitscheidingen te zien. De gemiddelde korrelgrootte van het staal is ongeveer even groot als bij het experiment op 1000 °C. De reactielaag (1) in het staal is ongeveer 300  $\mu\text{m}$  dik. In deze laag worden weer twee typen uitscheidingen gevonden. De gemiddelde grootte van deze precipitaten is groter dan bij het experiment op 1000 °C. In de matrix van deze reactielaag komen in vergelijking met dit experiment ongeveer evenveel uitscheidingen voor. De verbinding is weer gebroken op de overgang tussen zone (1) en zone (3). De donkere band (2) op de foto is de lijmlaag. Rechts daarvan worden twee reactielagen gevonden. De eerste laag (3) is maximaal 40  $\mu\text{m}$  dik. De tweede laag is ongeveer 110  $\mu\text{m}$  dik en wordt aan de rechterkant begrensd door een dunne band poriën (4). In de keramiek is een grote scheur te zien.

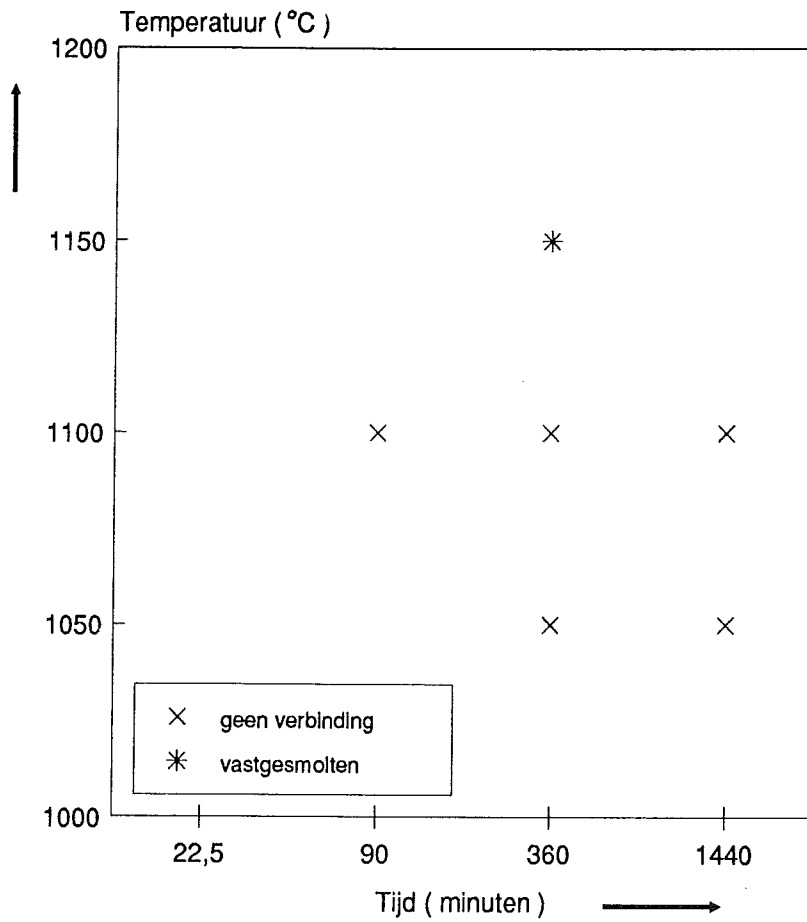


1100 °C, 24 uur ( zie figuur 18c )

Voor een uitgebreide beschrijving van dit preparaat wordt verwezen naar de bespreking bij de bepaling van de invloed van de lastijd.

# HPSiC-RVS 316

Druk op preparaten: 0,7 MPa  
Milieu: 95 vol% Argon / 5 vol% H<sub>2</sub>



Figuur 19: Overzicht van de resultaten van de diffusielasexperimenten met HPSiC en RVS 316.

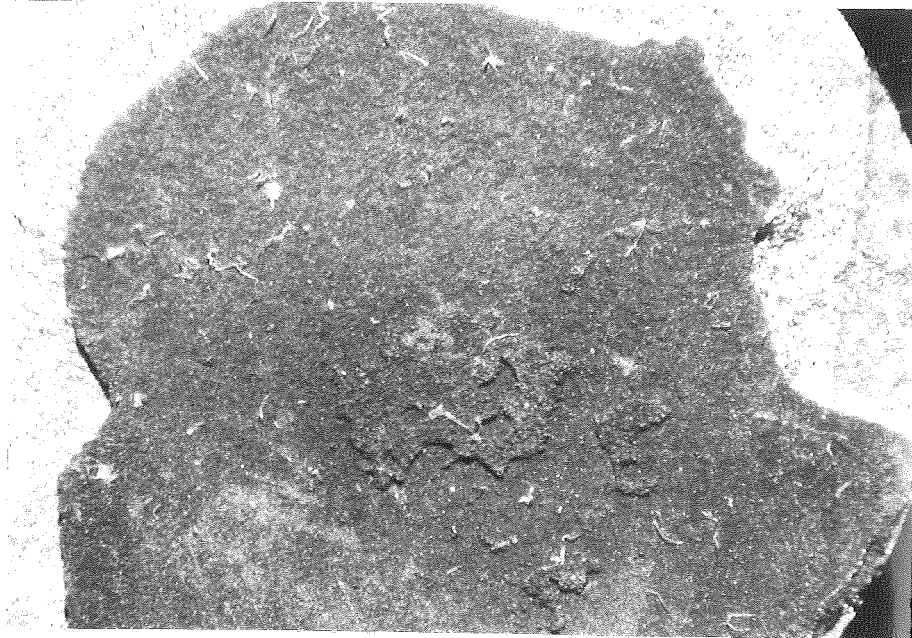
## 3.2 HPSiC - RVS 316

### 3.2.1 Resultaten experimenten

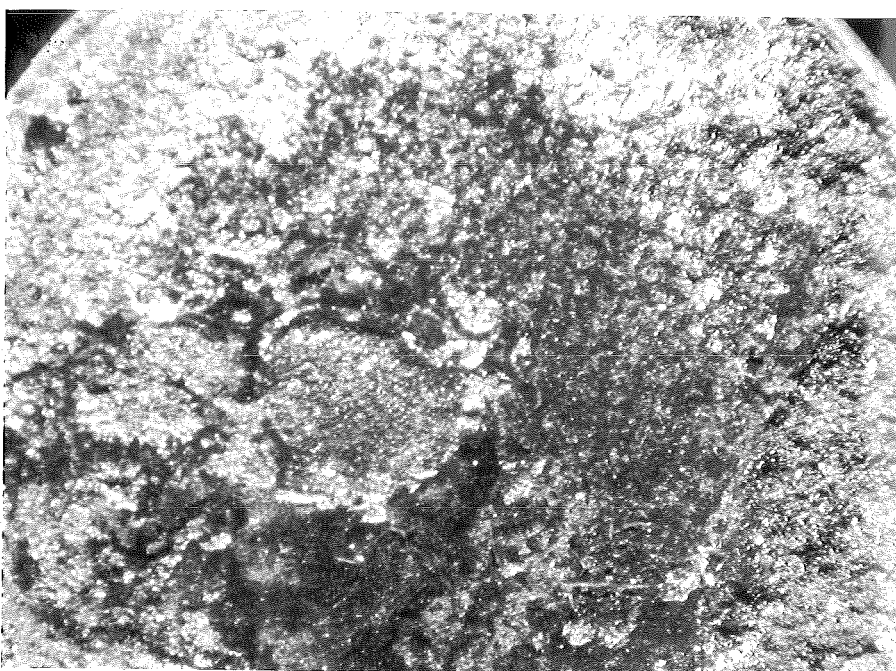
Figuur 19 toont de resultaten van de uitgevoerde experimenten met HPSiC en RVS 316. Het bleek niet mogelijk HPSiC zonder tussenlaag aan RVS 316 te verbinden. De maximaal toepasbare procestemperatuur was 1100 °C, daarboven trad smelten op. Röntgendiffractie - analyse aan een poeder van de vloeibare fasen die ontstonden op deze temperatuur toonde aan dat er voornamelijk ijzersilicide gevormd was. In het spectrum waren verder nog enkele zwakke lijnen te zien die niet geïdentificeerd konden worden.

In figuur 20 is de reactielaag aan het staaloppervlak te zien die ontstaan is bij het diffusielasexperiment gedurende 6 uur op een temperatuur van 1100 °C. Er was een verbinding ontstaan die ongeveer even sterk was als het siliciumcarbide in de reactiezone. De verbinding scheurde dan ook half op het grensvlak, half in de keramiek. Een langere reactietijd op deze temperatuur had een zodanige verbrossing van de bindingszone tot gevolg dat bij het losscheuren van de verbinding het materiaal uit de reactiezone als kleine schilfertjes van de preparaten sprong. Figuur 21 toont het oppervlak van het staalpreparaat dat gedurende 24 uur in contact was met HPSiC op een temperatuur van 1100 °C. Op de foto is te zien dat het oppervlak erg is verbrokken en dat kleine schilfertjes nog aan het staal vastzitten. De reactiezone aan de HPSiC - kant van het grensvlak was in kleine schilfertjes verbrokken.

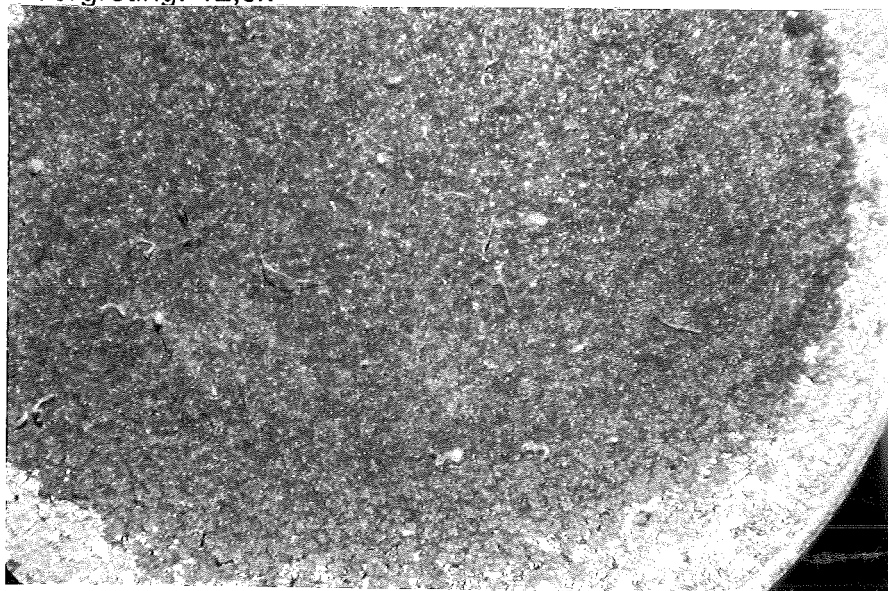
Figuur 22 toont de reactielaag aan het RVS 316 oppervlak die ontstaan was tijdens het diffusielasexperiment gedurende 24 uur op een temperatuur van 1050 °C. De opgetreden reactie vond plaats over vrijwel het hele oppervlak. Alleen aan de rand van de preparaten is een gebied te zien waar nog geen reactie heeft plaatsgevonden. Er was nog geen verbinding gevormd.



Figuur 20: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 6 uur op een temperatuur van 1100 °C. HPSiC - RVS 316. Reactielaag aan het staaloppervlak. Vergroting: 12,5x.



Figuur 21: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 24 uur op een temperatuur van 1100 °C. HPSiC - RVS 316. Reactielaag aan het staaloppervlak. Vergroting: 12,5x



Figuur 22: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 24 uur op een temperatuur van 1050 °C. HPSiC - RVS 316. Reactielaag aan het staaloppervlak. Vergroting: 12,5x.



### 3.2.2 Resultaten röntgenmicro - analyses

De reactiezones van de diffusielasexperimenten met als lasparameters respectievelijk 1100 ° C en 24 uur, 1100 ° C en 6 uur en 1050 ° C en 24 uur werden geanalyseerd met behulp van RMA op een manier zoals beschreven in 2.3.5. Alleen in het geval van het experiment bij een lastemperatuur van 1050 ° C werden de losgebroken delen van de verbinding aan elkaar gelijmd. Bij de andere experimenten was er van de reactiezones in de keramiek niets meer over omdat deze verbrokken waren. De beschrijving van de resultaten van de analyses wordt op dezelfde manier gedaan als in 3.1.2..

Het elektronenreflectiebeeld van de bindingszone van het diffusielasexperiment gedurende 24 uur op een lastemperatuur van 1100 ° C staat gegeven in figuur 23. In tabel 10 is de samenstelling van de verschillende fasen vermeld.

#### Zone 1 Fase A

Omschrijving: Matrix RVS 316

Samenstelling: 0,6 m/o Si, 2,3 m/o Mo, 15,3 m/o Cr, 71,0 m/o Fe,  
10,5 m/o Ni

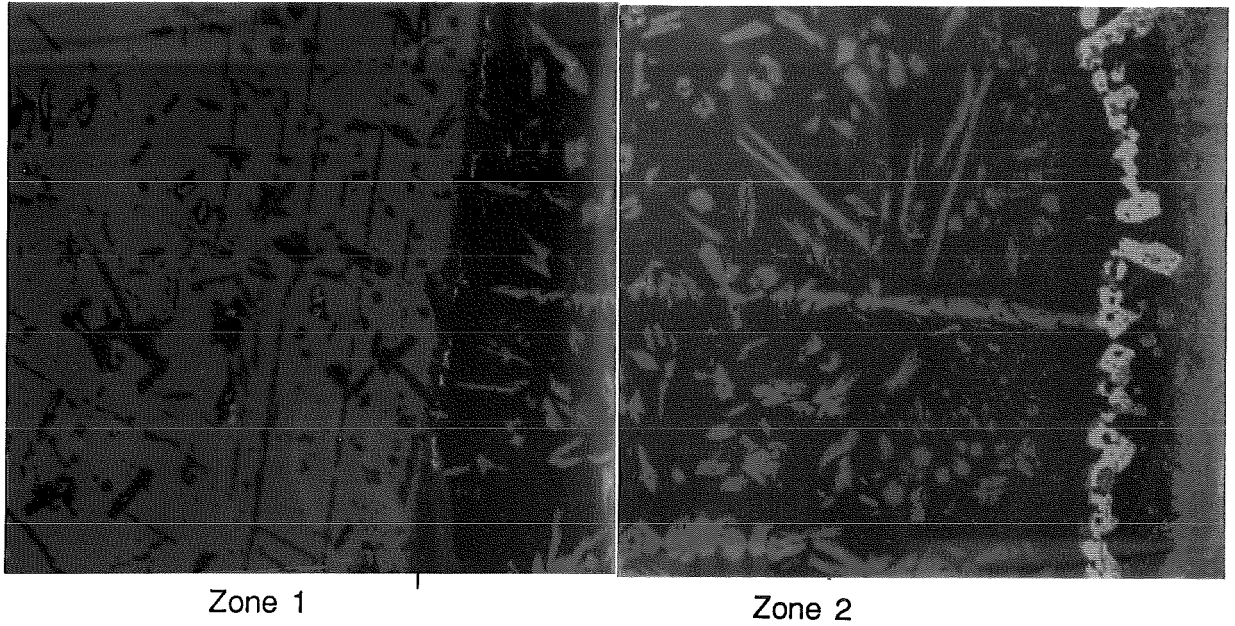
Met uitzondering van het gehalte aan Cr voldoen de concentraties waarin de elementen gevonden worden aan de norm voor staal AISI 316 volgens [8]. Het gehalte aan Cr is te laag. Dit gehalte moet minimaal 16 m/o zijn in staal 316. In het staal komen uitscheidingen voor. Deze precipitaten komen niet alleen voor op de korrelgrenzen, maar ook in de staalkorrels.

#### Fase B

Omschrijving: Uitscheidingen in het staal

Samenstelling: 4,6 m/o C, 8,6 m/o Mo, 49,7 m/o Cr, 35,4 m/o Fe, 2,0  
m/o Ni.

Op de korrelgrenzen en in de staalkorrels komen uitscheidingen voor. Vermoed wordt dat het hier net als bij de experimenten met RBSiC en RVS 316 gaat om een mengcarbide van het type  $M_{23}C_6$ .



Figuur 23: Het elektronenreflectiebeeld van de diffusielas die verkregen werd bij het experiment van 24 uur op een temperatuur van 1100 °C. HPSiC - RVS 316.

## Zone 2 Fase C

Omschrijving: Uitscheidingen in de vorm van een band in zone 2  
Samenstelling: 2,8 m/o C, 6,8 m/o Si, 29,9 m/o Mo, 25,9 m/o Cr, 22,0 m/o Fe, 12,6 m/o Ni.

In de bulk van de reactielaag in het staal komt een band met dit type uitscheiding voor. Vermoed wordt dat dit type uitscheiding ook voorkomt op de overgang naar de keramiek, maar door afronding aan de rand van het ingebedde preparaat kon de samenstelling daar niet bepaald worden. In het elektronenreflectiebeeld is op deze plek een groene band te zien. Deze precipitaten zijn waarschijnlijk mengcarbiden van het type  $M_6C$ .

## Fase D

Omschrijving: Uitscheidingen in kolommen in de reactielaag  
Samenstelling: 7,7 m/o Si, 8,8 m/o Mo, 19,6 m/o Cr, 54,1 m/o Fe, 9,5 m/o Ni.

In de reactielaag komen uitscheidingen van dit type voor in "kolommen" en in de matrix. Vermoedelijk gaat het om een soort intermetallische verbinding. De vorm van de uitscheidingen is niet regelmatig.

## Fase E

Omschrijving: Matrix reactielaag  
Samenstelling: 6,1 m/o Si, 0,8 m/o Mo, 15,3 m/o Cr, 69,6 m/o Fe, 8,0 m/o Ni.

In de reactielaag komt veel meer Si voor dan in het uitgangsmateriaal. Het Si - gehalte is met een factor 10 gestegen. Het gehalte aan Fe en Ni is ten opzichte van het staal 316 iets gedaald. De reactielaag is ongeveer 555  $\mu\text{m}$  dik.

Tabel 10: De chemische samenstellingen van de fasen in figuur 23.  
 HPSiC - RVS 316. Lastemperatuur: 1100 °C, lastijd: 24 uur.

			Samenstelling ( m/o )						
fase	kleur	omschrijving	C	Si	Mo	Cr	Fe	Ni	
Zone 1	A	donker matrix	---	0,5	2,3	15,6	71,1	10,1	
		roze RVS 316	---	0,6	2,2	15,5	70,8	10,5	
			---	0,7	2,5	14,7	71,0	10,8	
B	paars	uitscheidingen in het staal	4,6	---	8,3	50,0	35,1	2,0	
			4,6	---	8,8	49,7	35,5	2,0	
			4,5	---	8,6	49,5	35,5	1,9	
Zone 2	C	wit	uitscheidingen in de vorm van een band	2,7	6,5	32,0	25,0	21,7	12,1
				2,9	6,8	29,1	26,5	22,1	12,6
				2,9	7,0	28,7	26,1	22,1	13,2
D	roze	uitscheidingen in de reactielaag	---	7,9	7,0	20,0	55,2	9,6	
			---	7,7	8,9	19,7	53,7	9,6	
			---	7,5	10,6	19,2	53,5	9,0	
E	paars	matrix reactielaag	---	6,0	0,9	15,3	69,8	7,8	
			---	5,8	0,8	15,4	69,6	8,0	
			---	6,5	0,6	15,3	69,4	8,1	
F	paars	fase in de matrix van de reactielaag dicht bij de keramiek	3,8	6,5	6,6	39,8	38,8	4,4	
			3,9	6,6	8,3	39,5	37,4	4,3	
			4,1	6,5	6,6	39,8	38,6	4,4	

#### Fase F

- Omschrijving: Fase in de matrix van de reactielaag dicht bij de keramiek
- Samenstelling: 3,9 m/o C, 6,5 m/o Si, 7,2 m/o Mo, 39,7 m/o Cr, 38,3 m/o Fe, 4,4 m/o Ni.

De samenstelling dit deel van de reactielaag verschilt van de rest. De gehalten aan Fe en Ni zijn bijna gehalveerd ten opzichte van fase E. Het gehalte aan Cr is praktisch verdubbeld. Het Mo - gehalte is met een factor 8 toegenomen. Deze laag bevat ook een aanzienlijk gehalte aan koolstof. Vanwege de afronding van dit deel van het preparaat zijn de gevonden gehalten niet zo erg betrouwbaar.

De resultaten van de röntgenmicro - analyse van de diffusielaag van het experiment van 6 uur op een temperatuur van 1100 °C, staan weergegeven in figuur 24. In tabel 11 staan de samenstellingen van de fasen in de diverse zones.

#### Zone 1 Fase A

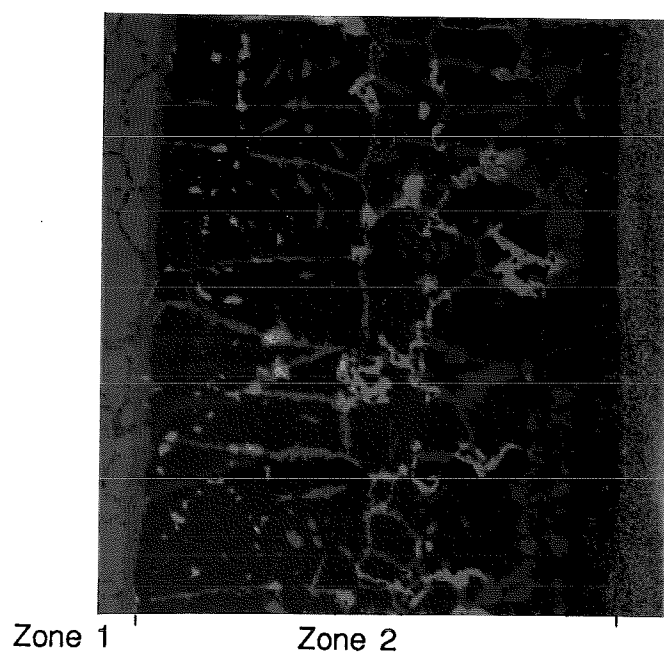
- Omschrijving: Matrix RVS 316
- Samenstelling: 0,8 m/o Si, 1,9 m/o Mo, 15,7 m/o Cr, 70,5 m/o Fe, 11,0 m/o Ni.

Het staal bevat iets te weinig chroom om aan de norm voor AISI 316 staal te voldoen. De concentraties waarin de andere elementen in het staal voorkomen voldoen wel aan de norm volgens [8]. In het staal komen tot op grote afstand van de bindingszone uitscheidingen op de korrelgrenzen voor.

#### Fase B

- Omschrijving: Uitscheidingen op de korrelgrenzen in het staal.
- Samenstelling: 4,5 m/o C, 8,2 m/o Mo, 52,9 m/o Cr, 32,3 m/o Fe, 2,3 m/o Ni.

Op de korrelgrenzen komt weer een type uitscheiding voor als al gevonden werd bij het experiment van 24 uur op deze temperatuur. In dit geval bevatten de precipitaten iets meer Cr ( 3,2 m/o ) en iets minder Fe. Er



Figuur 24: Het elektronenreflectiebeeld van de diffusielas die verkregen werd bij het experiment van 6 uur op een temperatuur van 1100 °C. HPSiC - RVS 316.

wordt aangenomen dat er weer mengcarbiden van het type  $M_{23}C_6$  ontstaan zijn.

#### Zone 2 Fase C

Omschrijving: Uitscheidingen in de reactielaag in het staal.

Samenstelling: 2,5 m/o C, 7,6 m/o Si, 27,8 m/o Mo, 26,4 m/o Cr, 20,3 m/o Fe, 15,6 m/o Ni.

In de reactielaag die in het staal ontstaan is, is een drietal verschillende typen uitscheidingen te herkennen. Het eerste type heeft een samenstelling als hierboven gegeven staat. Vermoedelijk gaat het hier om mengcarbiden van het type  $M_6C$ . In vergelijking met het experiment van 24 uur op deze lastemperatuur valt op dat de samenstelling van de uitscheidingen bij het experiment van 6 uur minder homogeen is. Vooral de Mo - en Ni - gehalten verschillen plaatselijk nog al ( zie tabel 11 ). Verder is het Si - gehalte in de precipitaten bij het experiment van 6 uur hoger. In tegenstelling tot wat tot nu toe gevonden was komen deze uitscheidingen bij dit experiment niet zo zeer op de overgang tussen staal en reactielaag voor, maar in de bulk van de reactielaag.

#### Fase D

Omschrijving: Uitscheidingen in de reactiezone in het staal

Samenstelling: 8,0 m/o Si, 2,2 m/o Mo, 20,0 m/o Cr, 56,8 m/o Fe, 11,8 m/o Ni.

Een tweede type uitscheiding in deze reactielaag heeft een totaal andere samenstelling. Deze uitscheidingen komen vooral voor in dat deel van de reactielaag dat dicht bij het staal ligt. De samenstelling van de precipitaten lijkt wel wat op die van fase D bij het vorige experiment. Er zijn echter een paar verschillen. De Fe - en Ni - gehalten zijn in dit geval iets hoger. Het gehalte aan Mo in de uitscheidingen is ten opzichte van het experiment van 24 uur op 1100 °C sterk gedaald ( met een factor 4 afgenomen ).

Tabel 11: De chemische samenstellingen van de fasen in figuur 24.  
 HPSiC - RVS 316. Lastemperatuur: 1100 °C, lastijd 6 uur.

Zone	fase	kleur	omschrijving	C	Samenstelling ( m/o )				
					Si	Mo	Cr	Fe	Ni
Zone 1	A	roze	matrix	---	1,0	1,8	15,2	70,6	11,2
			RVS 316	---	0,6	2,4	17,5	68,6	10,7
				---	0,7	1,6	14,3	72,3	11,0
B	donker roze	uitscheidingen op de korrel grenzen in het staal	4,5	---	7,6	52,9	32,8	2,3	
			4,5	---	8,7	52,9	31,7	2,2	
Zone 2	C	wit	uitscheidingen	2,5	7,8	23,7	28,4	20,0	17,7
			in de reactie-	2,4	7,3	31,8	24,4	20,5	13,5
			laag in het staal						
D	roze	uitscheidingen in de reactie- laag in het staal	---	8,0	1,0	18,8	60,4	11,6	
			---	9,1	2,7	20,6	54,9	12,6	
			---	8,9	2,8	20,6	55,2	12,3	
E	donker roze	uitscheidingen in de reactie- laag in het staal	---	10,7	1,2	17,7	55,3	15,0	
			---	10,1	1,6	18,3	55,6	14,3	
			---	10,4	1,3	18,5	55,2	14,4	
F	paars	matrix	---	6,6	0,7	14,8	69,6	9,3	
		reactielaag	---	6,8	0,6	14,7	68,8	8,9	
		in het staal	---	7,1	0,8	14,9	67,0	10,2	



#### Fase E

Omschrijving: Uitscheiding in de reactielaag in het staal  
Samenstelling: 10,4 m/o Si, 1,4 m/o Mo, 18,2 m/o Cr, 55,4 m/o Fe,  
14,6 m/o Ni.

In het deel van de reactielaag dat grenst aan de keramiek, komt een derde type uitscheiding voor met een samenstelling die lijkt op die van fase D. Er zijn een paar kleine verschillen in samenstelling tussen fase D en fase E. De gehalten aan Si en Ni zijn gestegen. De gehalten aan Cr, Mo en Fe zijn daarentegen licht gedaald.

#### Fase F

Omschrijving: Matrix reactielaag  
Samenstelling: 6,8 m/o Si, 0,7 m/o Mo, 14,8 m/o Cr, 68,1 m/o Fe, 9,5  
m/o Ni.

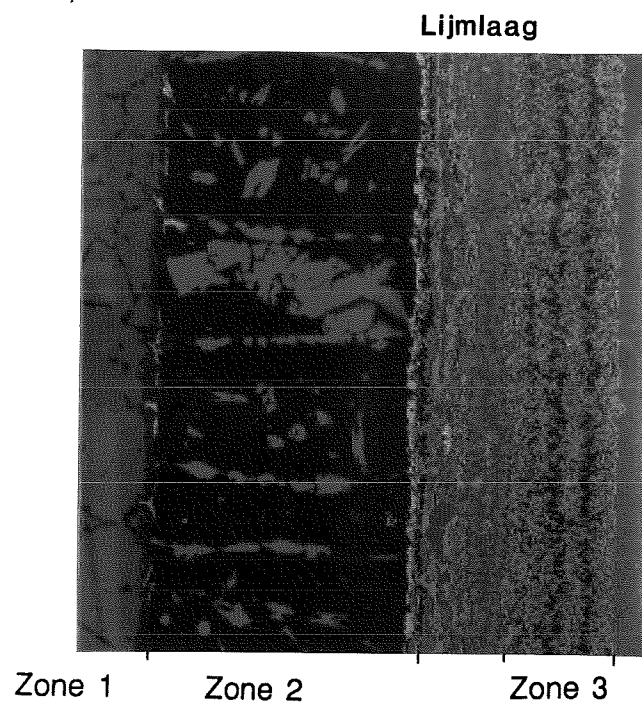
De matrix van de reactielaag is vooral verrijkt aan Si. De stijging in het Si - gehalte ten opzichte van het RVS 316 bedraagt 6 m/o. De gehalten aan de andere elementen zijn licht gedaald. Het gehalte aan Mo is het sterkst gedaald ten opzichte van het uitgangsmateriaal. Het Si - gehalte is iets gestegen in vergelijking met fase E ( 1100 °C, 24 uur ). De dikte van de reactielaag bedraagt ongeveer 355 µm.

De resultaten van de röntgenmicro - analyse van de diffusielas die verkregen werd bij het experiment van 24 uur op een temperatuur van 1050 °C zijn weergegeven in figuur 25. In de bijbehorende tabel 12 staan de samenstellingen van de verschillende fasen vermeld.

#### Zone 1 Fase A

Omschrijving: Matrix RVS 316  
Samenstelling: 0,7 m/o Si, 2,2 m/o Mo, 16,0 m/o Cr, 70,4 m/o Fe,  
10,4 m/o Ni.

De concentraties waarin de elementen in het staal voorkomen voldoen aan de norm voor staal 316 [8]. Op de korrelgrenzen in het staal komen uitscheidingen voor.



Figuur 25: Het elektronenreflectiebeeld van de diffusielas die verkregen werd bij het experiment van 24 uur op een temperatuur van 1050 °C. HPSiC - RVS 316.

### Fase B

Omschrijving: Uitscheidingen op de korrelgrenzen in het staal

Samenstelling: 4,5 m/o C, 9,3 m/o Mo, 53,0 m/o Cr, 31,2 m/o Fe, 2,0 m/o Ni.

Op de korrelgrenzen zijn chroomcarbiden ontstaan van het type  $M_{23}C_6$  waarin een gedeelte van het chroom vervangen is door ijzer en molybdeen. In vergelijking met het experiment van 24 uur op een lastemperatuur van 1100 °C bevatten de uitscheidingen meer Cr ( 3,3 m/o en minder Fe ( 4,2 m/o ). Deze mengcarbiden komen tot op grote diepte in het staal voor.

### Zone 2 Fase C

Omschrijving: Uitscheidingen op de overgang naar de reactielaag in het staal

Samenstelling: 2,3 m/o C, 7,5 m/o Si, 30,2 m/o Mo, 26,2 m/o Cr, 18,5 m/o Fe, 15,4 m/o Ni.

Op de overgang tussen het staal 316 en de reactielaag die erin ontstaan is, komen mengcarbides van het type  $M_6C$  voor. Deze precipitaten bevatten minder C en Fe dan in het geval van het experiment van 1100 °C en 24 uur. De gehalten aan Si, Cr en Ni zijn daarentegen hoger. De stijging in het Ni - gehalte is het sterkst.

### Fase D

Omschrijving: Uitscheidingen in "kolommen" en in de bulk van de reactielaag in het staal

Samenstelling: 8,1 m/o Si, 11,4 m/o Mo, 18,5 m/o Cr, 53,0 m/o Fe, 8,6 m/o Ni.

Deze uitscheidingen bevatten bijna geen koolstof. Wel bevatten ze een hoog gehalte aan Fe ( circa 53 m/o ) naast Si, Cr, Mo en Ni. Waarschijnlijk is er een soort intermetallische verbinding gevormd. De samenstelling van de precipitaten lijkt op die van fase D bij het experiment van 24 uur en 1100 °C. De uitscheidingen bevatten hier iets meer Mo en iets minder Cr, Fe en Ni.

Tabel 12: De chemische samenstellingen van de fasen in figuur 25.  
HPSiC - RVS 316. Lastemperatuur: 1050 °C, lastijd: 24 uur.

			Samenstelling ( m/o )					
fase	kleur	omschrijving	C	Si	Mo	Cr	Fe	Ni
Zone 1	A	donker matrix	---	0,7	2,0	14,8	71,4	10,8
		roze RVS 316	---	0,7	2,3	17,4	69,5	9,8
			---	0,7	2,2	15,9	70,4	10,6
B	paars	uitscheidingen	4,4	---	9,3	53,0	31,3	2,0
		op korrelgrenzen	4,5	---	8,9	53,7	30,8	2,1
		in het staal	4,5	---	9,7	52,2	31,6	2,0
Zone 2	C	uitscheidingen	2,2	7,4	27,6	27,8	18,5	16,5
		op de overgang	2,4	7,3	34,2	23,3	19,2	13,6
		RVS/reactielaag	2,4	7,7	28,7	27,4	17,7	16,2
D	roze	uitscheidingen	---	7,8	11,2	18,9	53,1	8,7
		in kolommen en	---	8,3	12,3	18,0	52,5	8,6
		in de bulk	---	8,3	10,8	18,7	53,4	8,6
E	paars	matrix reactie-	---	6,2	0,9	15,2	69,5	7,9
		laag in het	---	6,0	0,8	15,0	69,9	8,1
		staal	---	6,4	1,0	15,2	69,0	8,2
F	wit	uitscheidingen	2,5	7,8	34,9	22,7	19,5	12,8
		op de overgang	2,5	7,8	36,0	22,4	18,7	12,7
		naar zone 3	2,7	7,7	30,2	25,4	21,2	12,8
G	paars	uitscheidingen	3,3	8,9	6,0	40,0	36,8	5,1
		op de overgang	3,0	8,6	9,7	37,6	36,8	4,3
H	paars	uitscheidingen	4,0	10,6	2,9	44,2	30,8	7,6
		donker op de overgang	3,7	10,5	2,1	42,9	34,1	6,8
		naar zone 3	3,8	11,5	1,7	42,7	33,1	7,2
Zone 3	I	paars band in zone 3	---	21,5	---	2,5	53,7	21,9
			---	20,5	---	2,0	52,8	24,3
			---	20,8	---	2,1	52,8	23,9
J	paars	band in zone 3	28,5	71,2	0,1	---	0,1	---
		donker	28,1	71,8	0,1	---	---	---
			31,3	68,7	0,0	---	---	---

#### Fase E

Omschrijving: Matrix reactielaag

Samenstelling: 6,2 m/o Si, 0,9 m/o Mo, 15,1 m/o Cr, 69,5 m/o Fe, 8,1 m/o Ni.

De reactielaag die in het staal gevormd is, bevat vooral meer Si dan het uitgangsmateriaal ( RVS 316 ). Het Si - gehalte is met een factor 9 toegenomen. Het gehalte aan Mo in de laag is ten opzichte van het staal 316 gehalveerd. Het Ni - gehalte is met ongeveer 2 m/o gedaald. De samenstelling van deze laag is vrijwel gelijk aan die van de brede reactielaag bij het experiment van 24 uur en 1100 °C ( Fase E ). De dikte van de reactielaag is ongeveer 210 µm.

#### Fase F

Omschrijving: Uitscheidingen op de overgang naar zone 3

Samenstelling: 2,6 m/o C, 7,8 m/o Si, 33,7 m/o Mo, 23,5 m/o Cr, 19,8 m/o Fe, 12,8 m/o Ni.

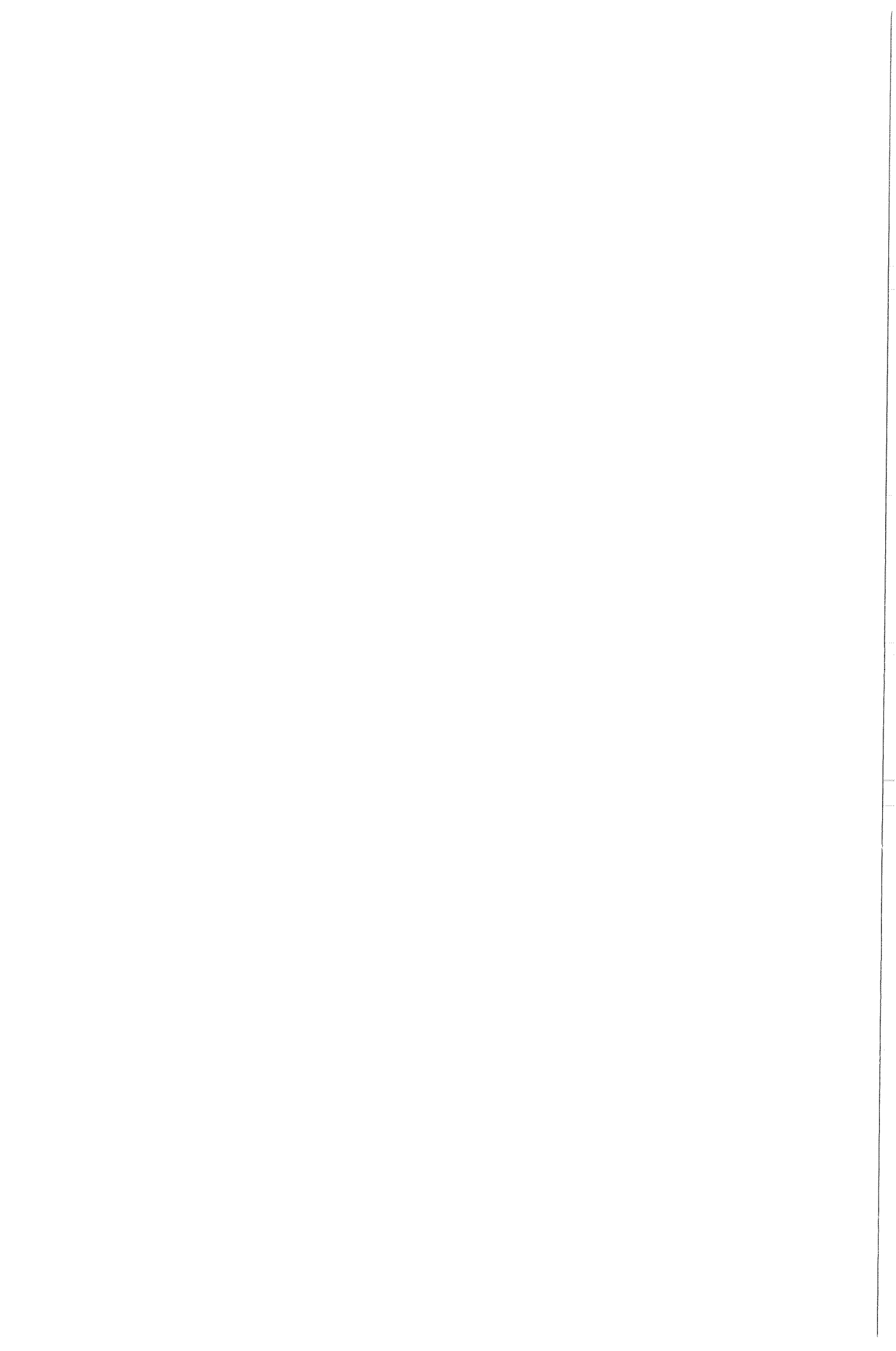
Op de overgang naar zone 3 komen een drietal fasen voor waarvan één in de vorm van een band uitscheidingen. De samenstelling van deze precipitaten lijkt erg op die van fase C. De gehalten aan C, Si, Mo en Fe zijn iets hoger in deze uitscheidingen. De gehalten aan Cr en Ni zijn iets lager. Waarschijnlijk zijn deze uitscheidingen mengcarbiden van het type  $M_6C$ .

#### Fase G

Omschrijving: Fase op de overgang naar zone 3

Samenstelling: 3,2 m/o C, 8,8 m/o Si, 7,9 m/o Mo, 38,8 m/o Cr, 36,8 m/o Fe, 4,7 m/o Ni.

Op deze overgang komt een tweede fase voor die wat de samenstelling betreft niet homogeen is. De gehalten aan Mo en C zijn plaatselijk veel lager dan de hier boven vermelde waarden. Waarschijnlijk bestaat deze fase uit mengcarbiden van het type  $M_6C$  met een andere samenstelling als onder F. Dit type bevat meer Cr en Fe en minder Mo en Ni.



#### Fase H

Omschrijving: Fase op de overgang naar zone 3

Samenstelling: 3,8 m/o C, 10,9 m/o Si, 2,2 m/o Mo, 43,3 m/o Cr, 32,7 m/o Fe, 7,2 m/o Ni.

Een derde fase die op de overgang naar zone 3 voorkomt is fase H. Deze fase bevat meer C, Si, Ni en Cr dan fase G en minder Mo en Fe. Waarschijnlijk bestaat fase H uit eenzelfde type mengcarbide als fase G maar met iets andere atoomverhoudingen.

#### Zone 3 Fase I

Omschrijving: Fase in banden in reactiezone 3

Samenstelling: 20,9 m/o Si, 2,2 m/o Cr, 53,1 m/o Fe, 23,4 m/o Ni.

In de reactiezone die grenst aan de keramiek komen banden voor waarin twee fasen voorkomen. Eén van deze fasen heeft een samenstelling als boven gegeven wordt. Waarschijnlijk is deze fase een ijzer/nikkel - mengsilicide waarin een laag gehalte aan Cr voorkomt.

#### Fase J

Omschrijving: Fase in banden in zone 3

Samenstelling: 29,3 m/o C, 70,6 m/o Si.

De tweede fase die in de banden voorkomt is SiC.

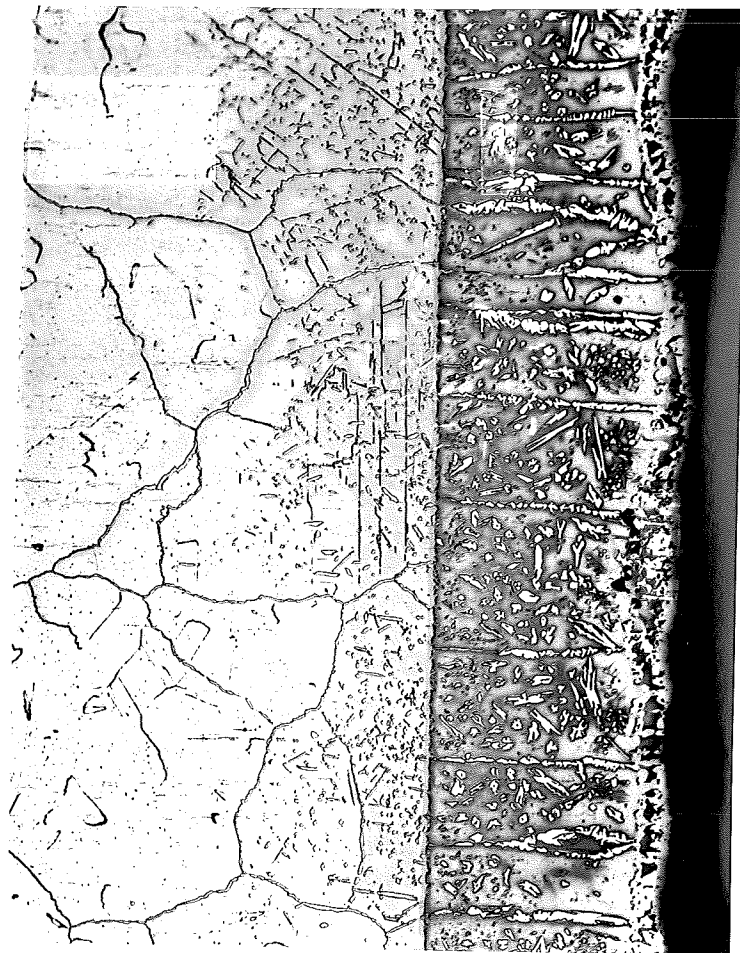
De samenstelling van de blauw / groene fase die in zone 3 voorkomt, is niet bepaald.



a



b



c

Figuur 26 a - c: De invloed van de lastijd op de reacties bij het diffusielassen van HPSiC aan RVS 316. Vergroting: 50x. Etsmiddel: Kalling.

a:	T: 1100 °C	t: 90 minuten
b:	T: 1100 °C	t: 6 uur
c:	T: 1100 °C	t: 24 uur.



### 3.2.3 Resultaten optische microscopie

Net als bij de experimenten met RBSiC en RVS 316 werd de invloed van de procesparameters lastijd en lastemperatuur op de reacties, bepaald aan de hand van foto's van dwarsdoorsneden van de diffusiellenen onder de lichtmicroscopie. Omdat van de reactiezones aan de keramiekzijde door het kapotspringen tijdens afkoelen weinig of niets meer over was, werden de delen van de verbindingen niet aan elkaar gelijmd. Slechts in één geval werd de verbinding wel gelijmd ( 1050 °C, 24 uur ). De foto's tonen dan ook, met uitzondering van de foto van dit preparaat, alleen de staalkanten van de diffusiellenen. De invloed van de lastijd werd bekeken aan de hand van foto's van de diffusiellenen van de experimenten bij 1100 °C en tijden van achtereenvolgens 90 minuten, 6 uur en 24 uur. De effecten van een verschil in lastemperatuur werden beschreven met behulp van foto's van de experimenten van 24 uur en lastemperaturen van respectievelijk 1050 °C en 1100 °C.

#### De invloed van de lastijd

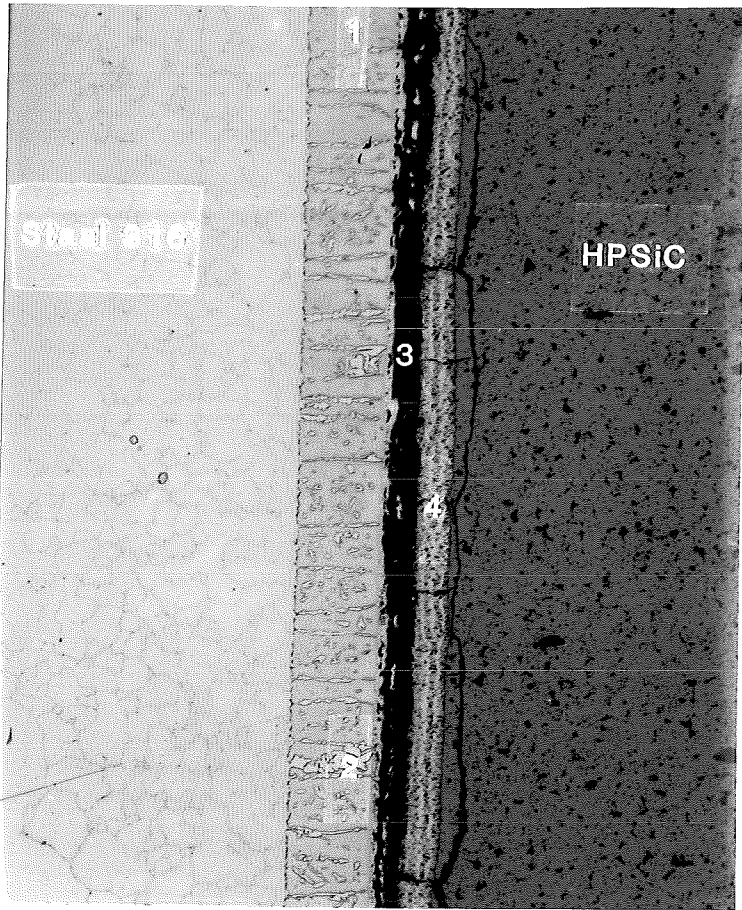
De foto's van de experimenten met dezelfde lastemperatuur ( 1100 °C ) en verschillende lastijden zijn gegeven in figuur 26 a - c.

#### 1100 °C, 90 minuten ( zie figuur 26a )

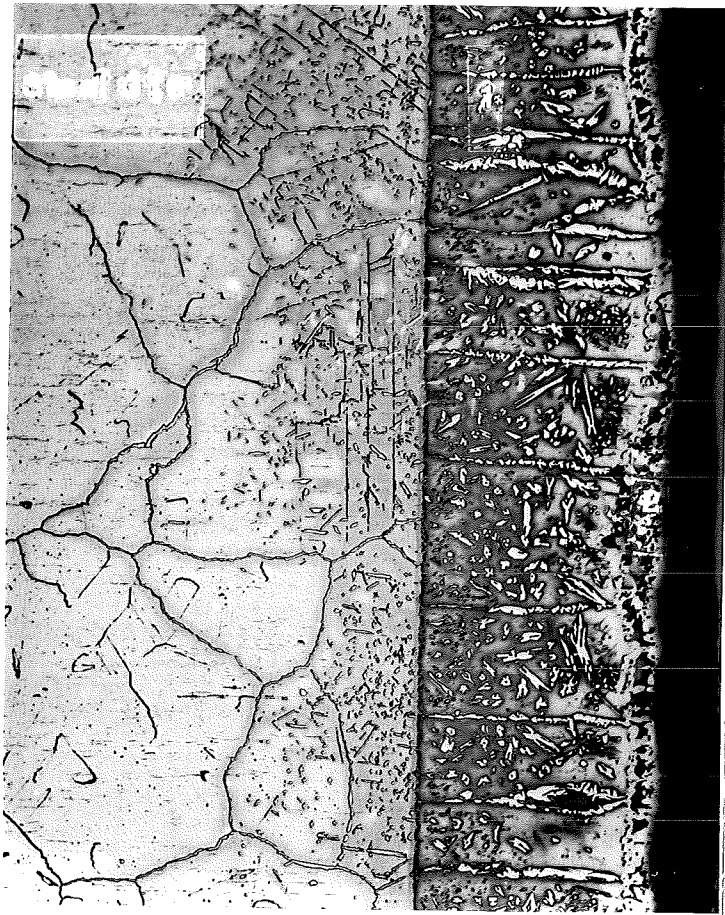
Tot op 1,2 mm voorbij de gevormde reactielaag komen er op de korrelgrenzen uitscheidingen voor. De uitscheidingen komen vooral voor onder de reactielaag. In het staal komen plaatselijk grote korrels voor. Er is in het staal één reactielaag (1) ontstaan met een dikte die nogal varieert. De maximale dikte bedraagt ongeveer 160 µm. In deze laag komen weer uitscheidingen voor. Dit zijn weer de twee typen uitscheidingen die al eerder gevonden werden. De precipitaten van het type  $M_6C$  komen slechts weinig voor.

#### 1100 °C, 6 uur ( zie figuur 26b )

Tot op 2,1 mm na de reactielagen in het staal komen er op de korrelgrenzen uitscheidingen voor. De korrelgrootte in het staal is ongeveer even groot als bij het experiment van 90 minuten. In het staal zijn, in tegenstelling tot dit experiment van 90 minuten, twee reactielagen gevormd. De eerste reactielaag (1) is ongeveer 150 µm dik en bevat weer uitscheidingen in de vorm zoals al eerder gevonden werd. Een band met kleine precipitaten scheidt deze laag van de volgende (2). In deze



a



b

Figuur 27 a - b: De invloed van de lastemperatuur op het diffusielassen van HPSiC aan RVS 316. Vergroting: 50x. Etsmiddel: Kalling

a: T: 1050 °C t: 24 uur

b: T: 1100 °C t: 24 uur

band komen ook gaten voor. De tweede reactielaag is ongeveer 165  $\mu\text{m}$  dik. In deze laag komt een wirwar van door elkaar gegroeide uitscheidingen voor. Na deze reactielagen wordt een laagje (3) gevonden met een sterk wisselende dikte. Op de overgang tussen deze reactielagen en de volgende ( kapotgesprongen ) laag is de diffusielas gebroken.

1100 °C, 24 uur ( zie figuur 26c )

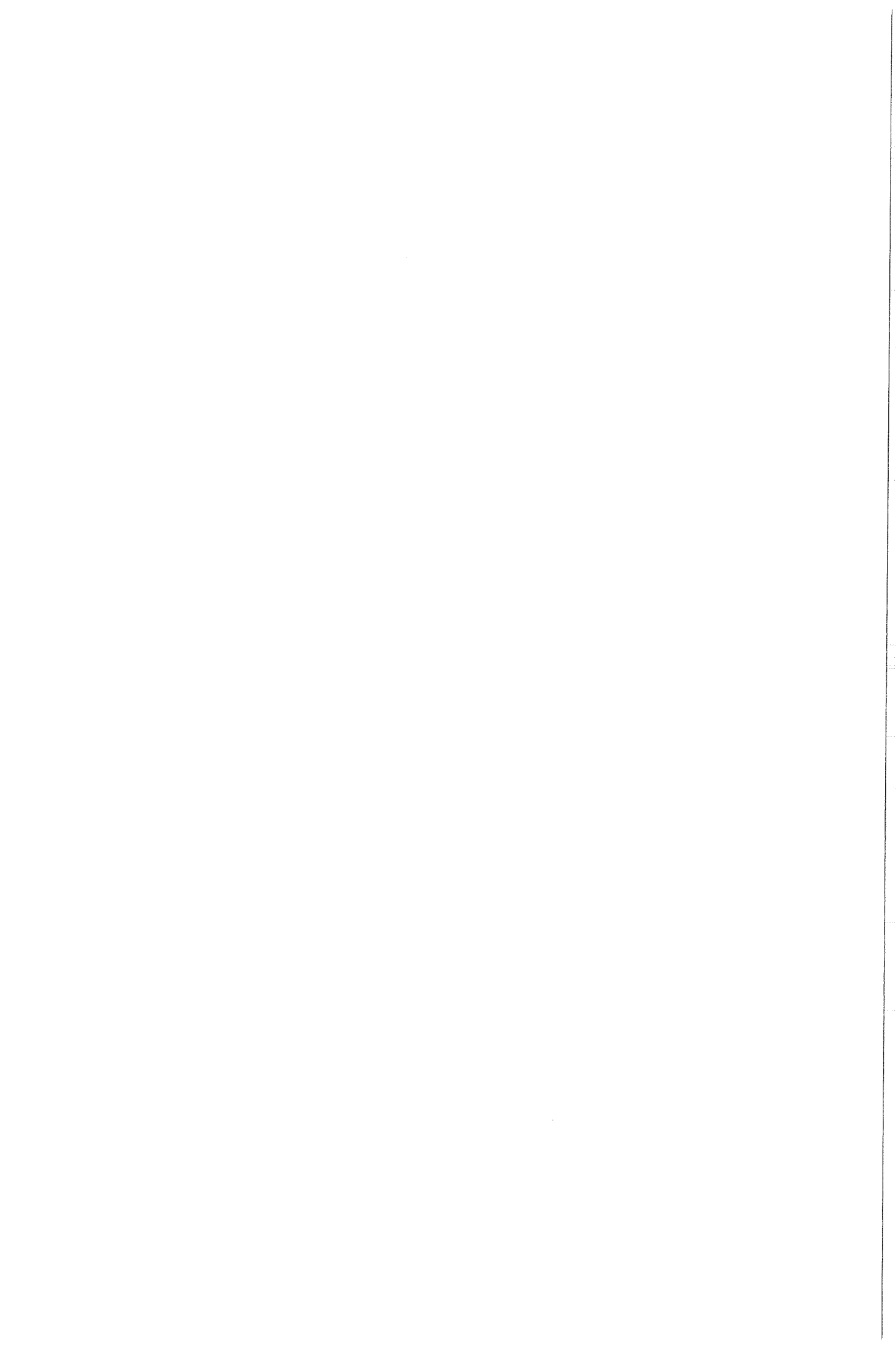
Tot op ongeveer 2,5 mm na de reactielagen in het staal komen uitscheidingen op de korrelgrenzen voor. De korrels van het staal zijn plaatselijk erg groot geworden. Vlak onder de reactielagen die in het staal gevormd zijn, zijn ook in de staalkorrels zeer fijne uitscheidingen te zien. In het staal zijn twee reactielagen ontstaan. De grootste reactielaag (1) heeft een dikte van ongeveer 465  $\mu\text{m}$ . In deze reactielaag zijn uitscheidingen te zien ( type D, zie 3.2.2 ) die hier en daar vrij groot zijn. De uitscheidingen in de bulk van de laag zijn dicht bij het staal 316 kleiner dan in de buurt van reactiezone (2). De overgang tussen de twee reactiezones bestaat uit een band uitscheidingen ( type  $\text{M}_6\text{C}$  ) met een andere samenstelling als die van het vorige type ( zie 3.2.2 ). Op deze overgang zijn ook gaten te zien. De dikte van deze laag varieert nogal. De geschatte dikte is circa 65  $\mu\text{m}$ . Op de overgang naar waar zich de volgende reactiezone heeft bevonden, bevindt zich een laag uitscheidingen. De samenstelling hiervan was niet na te gaan, maar vermoed wordt dat deze precipitaten van hetzelfde type  $\text{M}_6\text{C}$  zijn. Het is op de overgang tussen deze band en de daarop volgende reactielaag dat de diffusielas gebroken is.

#### De invloed van de lastemperatuur

De foto's van de diffusielasexperimenten gedurende 24 uur op lastemperaturen van 1050 °C en 1100 °C staan hiernaast weergegeven als figuur 27 a - b.

1050 °C, 24 uur ( zie figuur 27a )

Bij dit preparaat is het keramische gedeelte nog wel aanwezig. In het staal worden weer uitscheidingen op de korrelgrenzen aangetroffen. In het staal wordt één reactielaag (1) gevonden met een dikte van ongeveer 210  $\mu\text{m}$ . In deze laag bevinden zich uitscheidingen waarvan de grootte niet veel afwijkt van wat eerder gevonden werd. Plaatselijk zijn de precipitaten erg groot (2). Het lijkt er op dat de las gebroken is op de overgang tussen de eerste reactielaag en de nu grotendeels verdwenen tweede reactielaag. Op deze overgang bevindt zich weer een band met



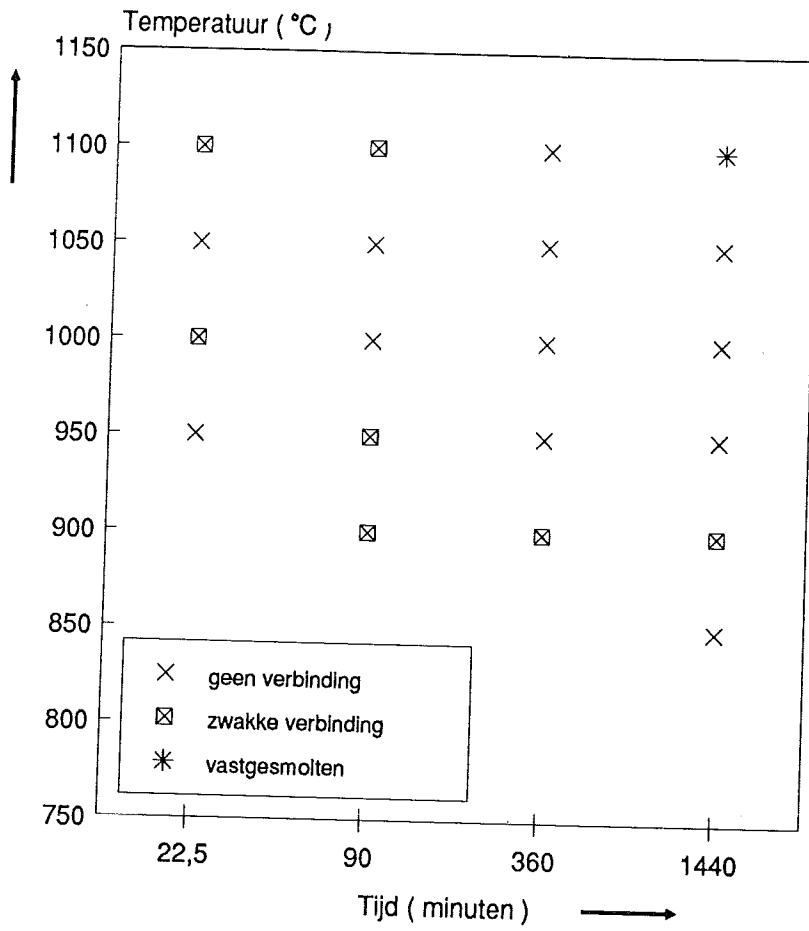
uitscheidingen. De zwarte band op de foto is de lijmlaag (3). In de keramiek wordt een reactielaag gevonden met een maximale dikte van circa 75  $\mu\text{m}$  (4). In de keramiek komt een groot aantal scheuren voor.

1100 °C, 24 uur ( zie figuur 27b )

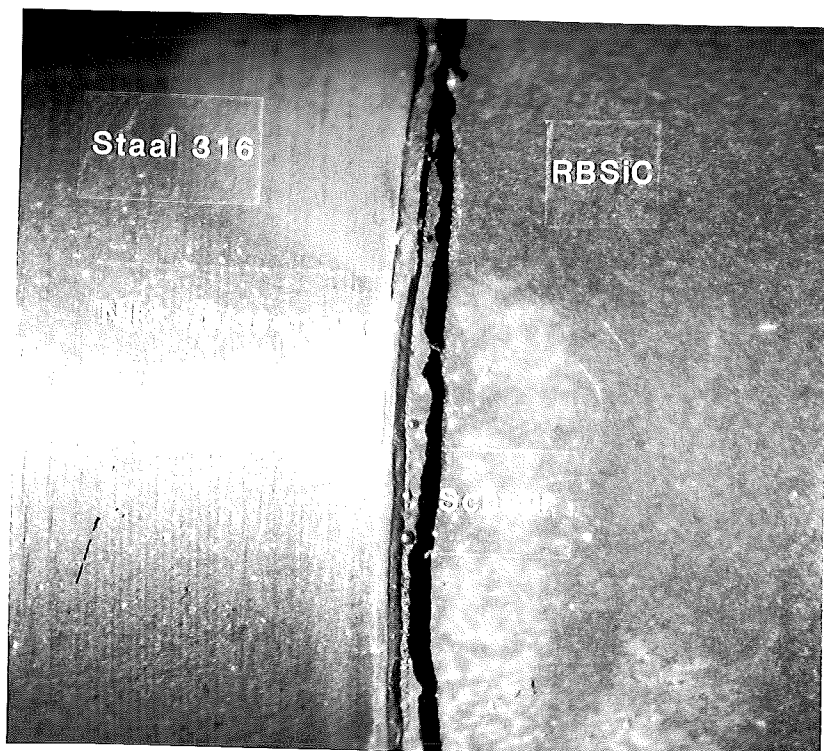
Voor een uitgebreide beschrijving van dit preparaat wordt verwezen naar de beschrijving bij de bespreking van de invloed van de lastijd.

# RBSiC-Ni(0,2 mm)-RVS 316

Druk op preparaten: 0,7 MPa  
Milieu: 95 vol% Argon / 5 vol% H<sub>2</sub>



Figuur 28: Overzicht van de resultaten van de diffusielasexperimenten met RBSiC en RVS 316 waarbij gebruik werd gemaakt van een nikkeltussenlaag.



Figuur 29: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 22,5 min. op een temperatuur van 1100 °C. RBSiC - Ni - RVS 316. Vergroting: 10x

## Hoofdstuk 4

### Resultaten experimenten met een nikkeltussenlaag

#### 4.1 RBSiC - Ni ( 0,2 mm ) - RVS 316

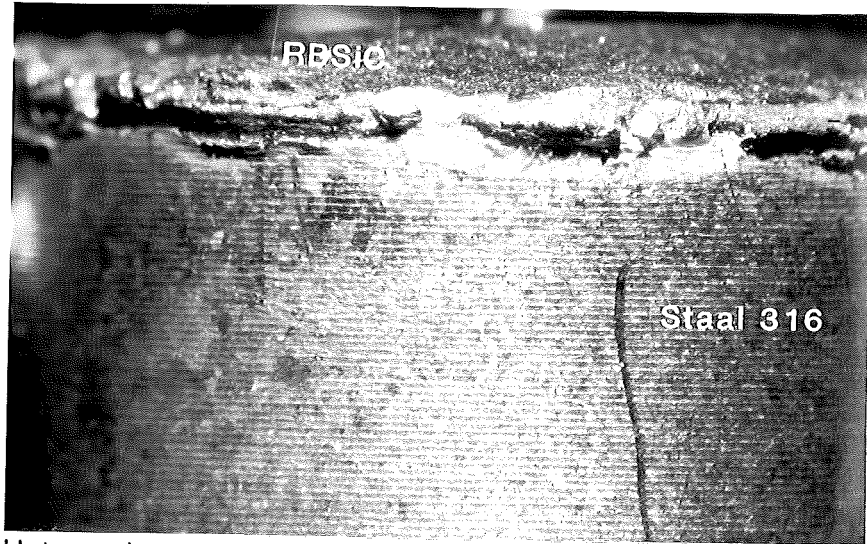
##### 4.1.1 Resultaten experimenten

In figuur 28 staat weergegeven welke diffusielasexperimenten uitgevoerd zijn met RBSiC en RVS 316 waarbij gebruik werd gemaakt van een nikkeltussenlaag. Bij de in het overzicht aangegeven combinaties van lastemperatuur en lastijd werden zwakke verbindingen verkregen. Een afgebakend temperatuur / tijd - gebied waarin bindingen verkregen werden, kon niet aangegeven worden.

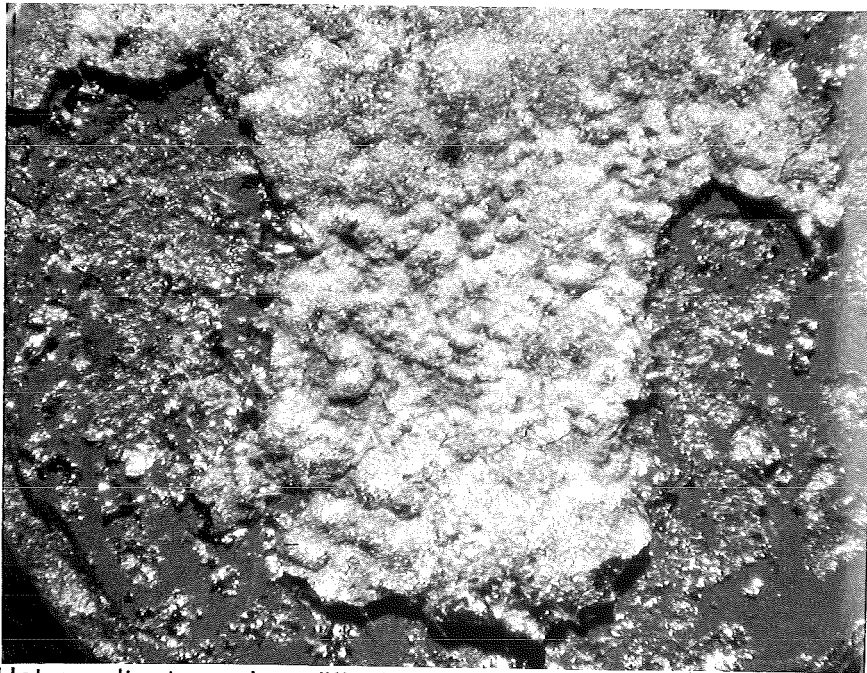
In figuur 29 wordt een voorbeeld getoond van wat wordt verstaan onder een zwakke verbinding. Deze figuur toont de verbinding die verkregen werd bij het diffusielasexperiment met een lastemperatuur van 1100 °C en een lastijd van 22,5 minuten. Op de foto is te zien dat op het grensvlak tussen de reactiezone en de keramiek een scheur is ontstaan die nog niet zover gegroeid is dat de verbinding los is gebroken. Bij dit experiment waren langs het oppervlak van de reactiezone enkele kleine druppeltjes ontstaan. Bij het diffusielasexperiment van 6 uur op een lastemperatuur van 1100 °C was de verbinding gebroken in de keramiek ( zie figuur 30 ). De gevormde diffusielasverbinding bleek hier sterker dan de keramiek. De tijdens afkoelen optredende thermische spanningen hadden het siliciumcarbide doen scheuren. Tijdens het experiment gedurende 24 uur bij 1100 °C was er sprake van het smelten van de in de reactiezone ontsane fasen. Het smelten ging vooral ten koste van de keramiek.

In figuur 31 is de reactielaag te zien die onstond aan het SiC - oppervlak bij het diffusielasexperiment gedurende 24 uur op een lastemperatuur van 1050 °C. Bij dit experiment waren de preparaten losgebroken in de sterk verbroste reactiezone die ontstaan was op de plek waar zich de nikkeltussenlaag had bevonden. Op een gedeelte van het oppervlak is nog een metaallaagje te zien dat aan de keramiek vast zit. Over een klein gedeelte van het SiC - oppervlak had nog geen reactie plaatsgevonden. Bij deze lastemperatuur werden geen aanwijzingen voor het ontstaan van vloeibare fasen tijdens het diffusielassen gevonden.

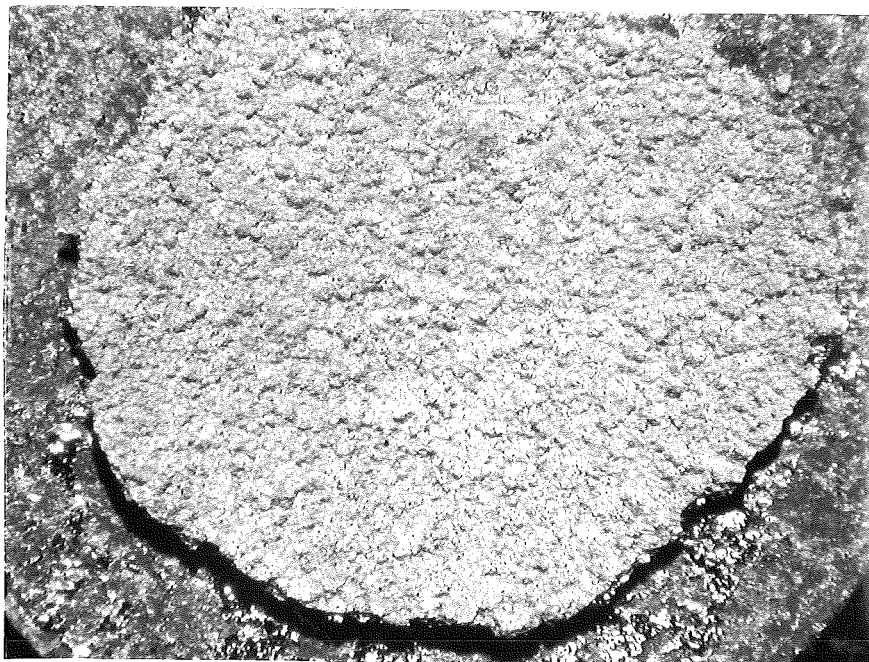
Röntgendiffractie - analyse van een poeder uit deze reactiezone toonde aan dat er



Figuur 30: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 6 uur op een temperatuur van 1100 °C. RBSiC - Ni - RVS 316. Vergroting: 12,5x.



Figuur 31: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 24 uur op een temperatuur van 1050 °C. RBSiC - Ni - RVS 316. Reactielaag aan het siliciumcarbide - oppervlak. Vergroting: 12,5x.

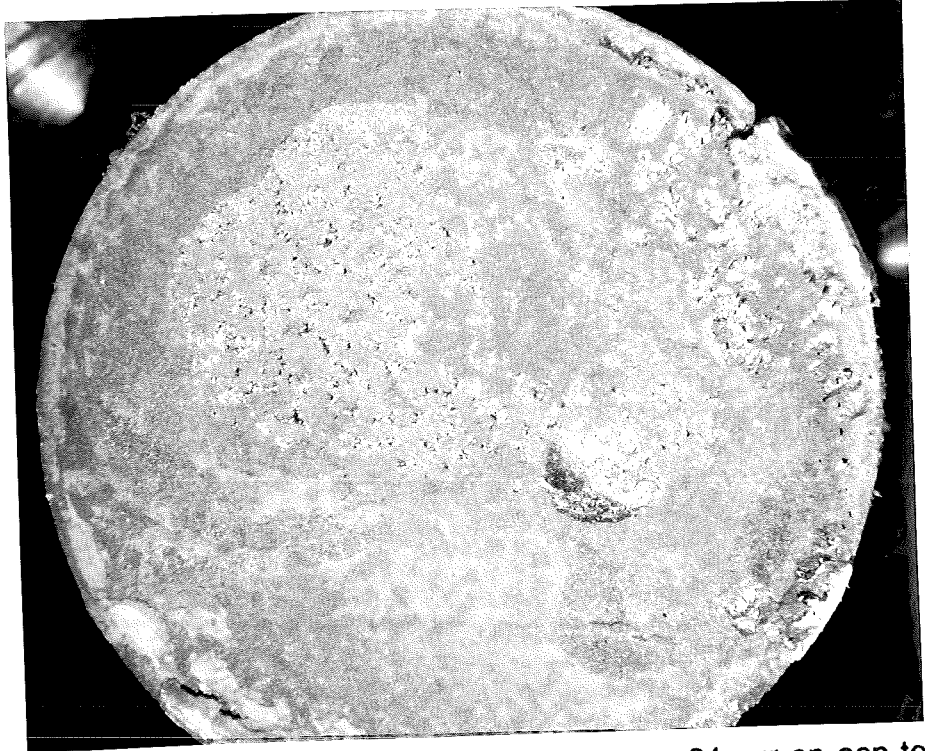


Figuur 32: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 90 min. op een temperatuur van 1000 °C. RBSiC - Ni - RVS 316. Reactielaag aan het siliciumcarbide - oppervlak. Vergroting: 12,5x.

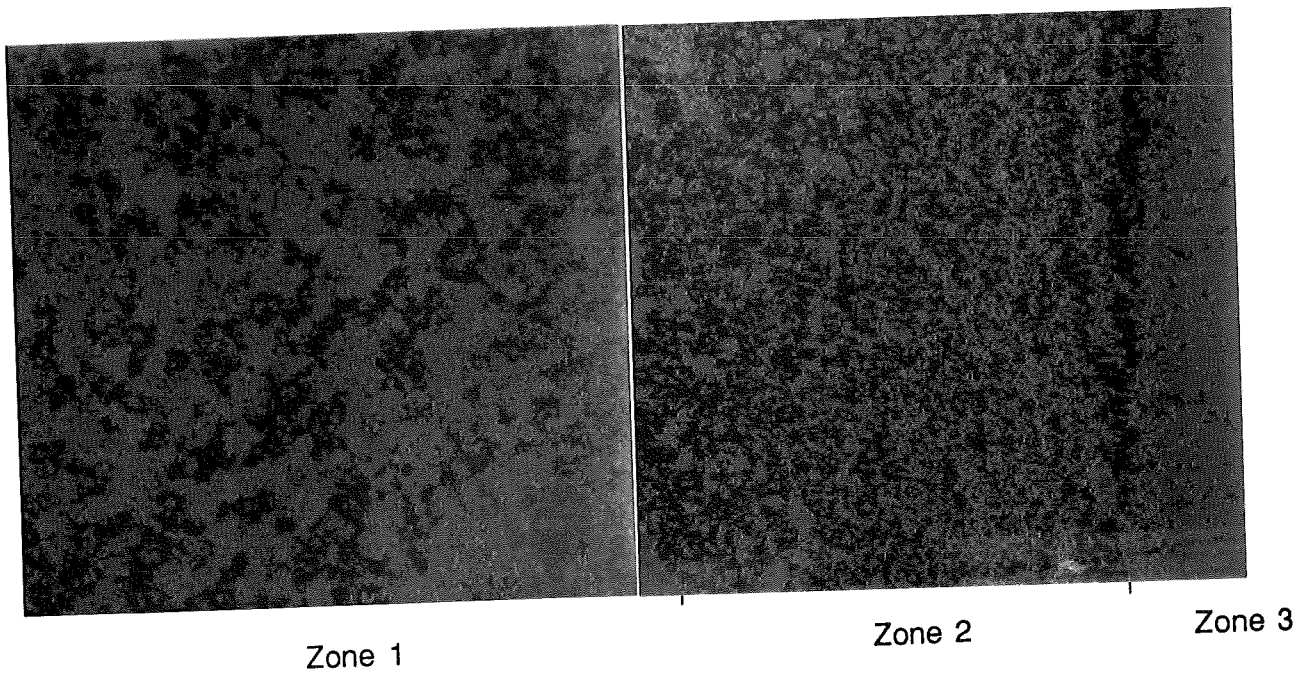


zich ijzersilicide gevormd had.

De figuren 32 en 33 tonen de reactielagen op de SiC - oppervlakken van de preparaten die gediffusielast zijn op een lastemperatuur van 1000 °C met lastijden van respectievelijk 90 minuten en 24 uur. Bij het experiment met een lastijd van 90 minuten zat een gedeelte van de broos geworden nikkellaag vast aan het siliciumcarbide, de rest zat vast aan het staal. Een gedeelte van de sterk aangetaste nikkellaag kan nog op de foto teruggevonden worden. Bij het experiment gedurende 24 uur op deze temperatuur ( 1000 °C ) waren de reacties zo ver gevorderd dat er sprake was van een reactiezone waarin de nikkellaag niet meer terug gevonden kon worden.



Figuur 33: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 24 uur op een temperatuur van 1000 °C. RBSiC - Ni - RVS 316. Reactielaag aan het siliciumcarbide - oppervlak. Vergroting 10x.



Figuur 34: Het elektronenreflectiebeeld van de diffusielas die verkregen werd bij het experiment van 24 uur op een temperatuur van 1100 °C. RBSiC - Ni - RVS 316.

#### 4.1.2 Resultaten röntgenmicro - analyse

De bindingszone van het diffusielasexperiment gedurende 24 uur bij een lastemperatuur van 1100 °C werd op dezelfde manier als al eerder beschreven geanalyseerd met behulp van RMA. De resultaten van deze analyse zijn weergegeven in figuur 34. Een foto van de diffusielas is te zien in figuur 35. In tabel 13 staan de samenstellingen van de verschillende fasen vermeld.

##### Zone 1 Fase A

Omschrijving: Fase in de reactielaag in het staal

Samenstelling: 14,8 m/o Si, 0,1 m/o Mo, 6,2 m/o Cr, 71,6 m/o Fe,  
7,0 m/o Ni.

In het staal is een brede reactielaag ontstaan die meer dan 3 mm dik is. In deze reactielaag komt een aantal verschillende fasen voor die geen van alle homogeen van samenstelling zijn. Fase A bestaat voor het grootste gedeelte uit Fe en Si. Plaatselijk komt veel minder Fe voor dan de 71,6 m/o die boven gegeven wordt ( zie tabel 13 ). Op de plekken waar dit het geval is neemt het Ni - gehalte sterk toe ( van circa 7 m/o tot 30 m/o ) en het Fe - gehalte met circa 25 m/o af. Deze fase komt in het staal voor op grote afstand van de bindingszone aan de rand van de reactielaag in het staal.

##### Fase B

Omschrijving: Fase in de reactielaag in het staal

Samenstelling: 3,5 m/o C, 10,0 m/o Si, 5,6 m/o Mo, 36,5 m/o Cr,  
37,1 m/o Fe, 7,3 m/o Ni.

De samenstelling van de tweede fase die in de reactielaag in het staal voorkomt is ook niet homogeen. Deze fase bevat veel meer koolstof dan de vorige. De gehalten aan Mo en Cr zijn sterk gestegen. Het gehalte aan Mo is met een factor 50 toegenomen en het gehalte aan Cr met een factor 6. Dit is vooral ten koste gegaan van het Fe - gehalte. De concentratie aan Si is iets afgenomen. Plaatselijk wordt in deze fase veel meer Ni ( 20 m/o meer ), Fe ( 12 m/o meer ) en Si ( 8 m/o meer ) gevonden. Dit gaat dan ten koste van de Mo, C en Cr gehalten. Deze samenstelling lijkt erg op de afwijkende samenstelling die in fase A voorkomt. Deze fase komt ook voor op grote afstand van de



Figuur 35: Dwarsdoorsnede van de diffusielasverbinding die verkregen werd bij het experiment van 24 uur op een temperatuur van 1100 °C. RBSiC - Ni - RVS 316. Vergroting: 50x.

Tabel 13: De chemische samenstellingen van de fasen in figuur 34. RBSiC - Ni - RVS 316. Lastemperatuur: 1100 °C, lastijd: 24 uur.

			Omschrijving ( m/o )					
zone	fase	kleur omschrijving	C	Si	Mo	Cr	Fe	Ni
Zone 1	A	paars fase in reactielaag	---	14,2	0,1	6,7	71,7	6,9
			---	14,5	---	6,7	71,4	7,1
			---	15,7	0,3	5,1	49,7	28,9
	B	groen fase in reactielaag	3,6	10,0	5,9	36,5	36,9	7,1
			0,3	18,32	0,9	5,6	48,9	26,1
			3,5	10,0	5,2	36,5	37,3	7,4
C	bruin	fase in reactielaag	waarschijnlijk poriën gevuld met vuil, bestaande uit koolstof met lage concentraties aan andere elementen daarin					
Zone 2	D	groen/paars fase halverwege in de reactielaag	---	18,2	0,3	4,1	56,7	20,5
			---	18,9	0,1	3,4	54,5	22,9
	E	groen	fase in laag dicht bij de keramiek	---	17,5	0,2	3,2	54,7
			6,8	16,7	0,1	2,7	58,0	15,9
			14,9	16,0	0,1	4,4	54,7	10,0
Zone 3	F	oranje silicium - carbide	27,5	71,1	0,2	---	0,6	0,5
			3,1	31,5	0,1	1,2	30,4	33,7
			33,0	66,4	---	---	0,3	0,4

bindingszone in het staal.

#### Fase C

Omschrijving: Fase in de reactiezone in het staal  
Samenstelling: Niet na te gaan

Van een derde fase die in het staal voorkomt is de samenstelling niet exact te bepalen. Waarschijnlijk gaat het hier om poriën gevuld met grafiet en/of andere elementen. Gedacht kan worden aan diamantpasta en vuil dat zich heeft verzameld in de poriën tijdens het polijsten en dat ondanks langdurig ultrasoon trillen niet verwijderd is.

#### Zone 2

##### Fase D

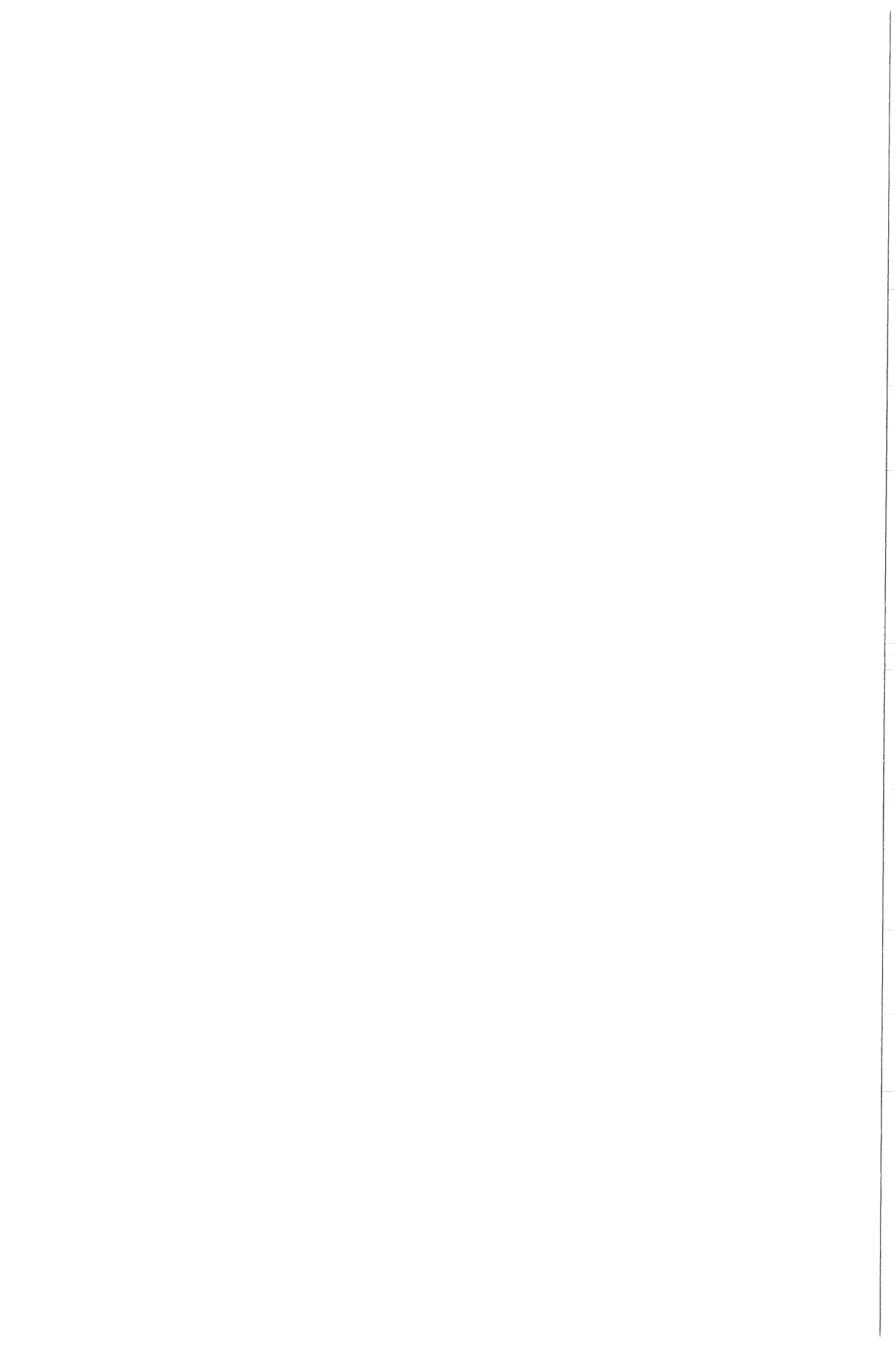
Omschrijving: Fase halverwege de brede reactielaag  
Samenstelling: 18,6 m/o Si, 0,2 m/o Mo, 3,9 m/o Cr, 55,6 m/o Fe, 21,7 m/o Ni.

Ongeveer in het centrum van de brede reactielaag komt een fase voor met bovenstaande samenstelling. Het blijkt dat het Si - gehalte hier, dichterbij de keramiek, bijna verdubbeld is ten opzichte van fase B. De Fe en Ni - gehalten zijn fors gestegen. In deze fase zijn de gehalten aan C, Mo en Cr laag.

##### Fase E

Omschrijving: Fase in de reactielaag grenzend aan de keramiek.  
Samenstelling: 7,2 m/o C, 16,7 m/o Si, 0,1 m/o Mo, 3,4 m/o Cr, 55,8 m/o Fe, 16,7 m/o Ni.

Grenzend aan de keramiek komt een band voor waarvan fase E het belangrijkste bestanddeel is. Deze fase bevat veel C, Si, Fe en Ni en weinig Mo en Cr. De samenstelling van deze fase lijkt op die van fase D. Fase D bevat echter geen koolstof. Het gehalte aan koolstof varieert sterk.



Zone 3

Fase F

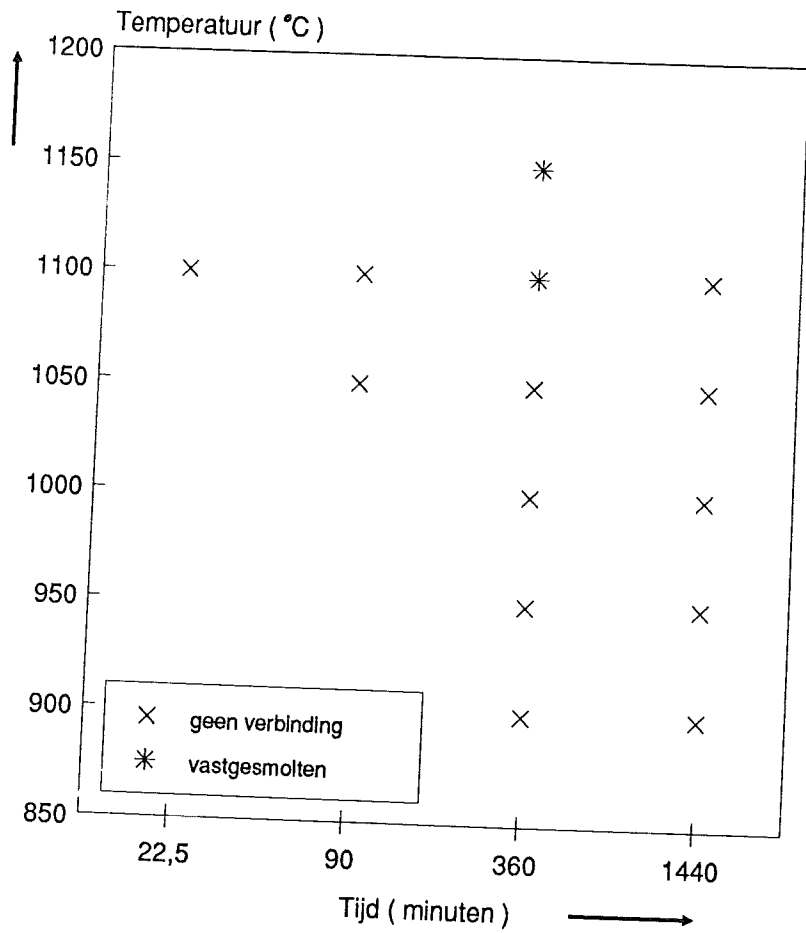
Omschrijving: Siliciumcarbide

Samenstelling: 30,3 m/o C, 68,8 m/o Si, 0,5 m/o Fe, 0,5 m/o Ni

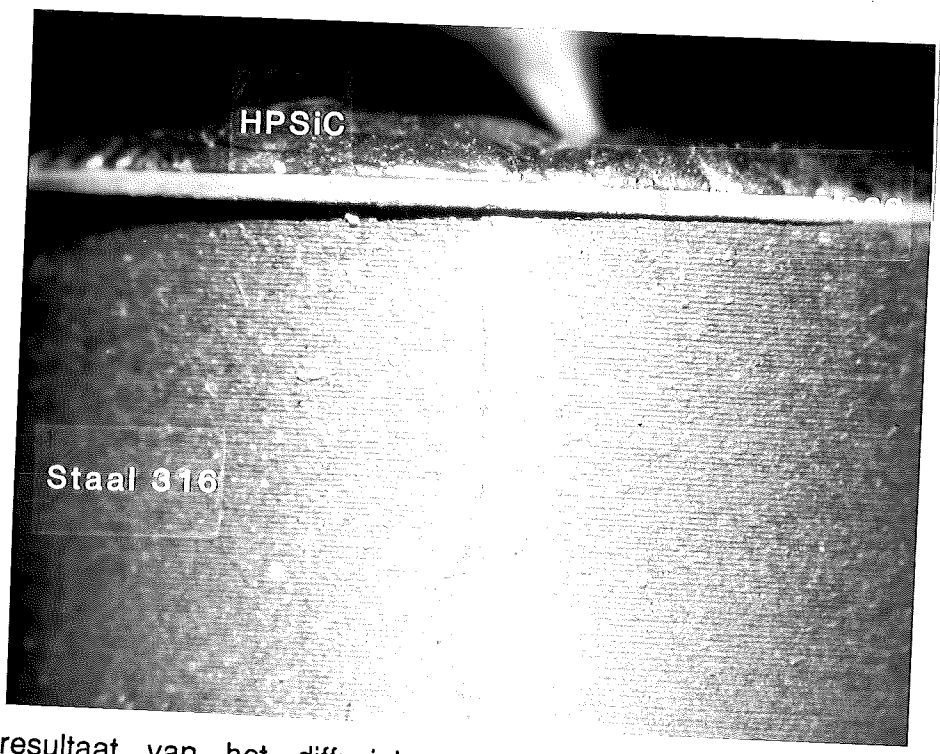
Vermoed wordt dat fase F SiC is. Plaatselijk is deze fase echter erg inhomogeen. De gehalten aan C en Si dalen dan sterk terwijl de Fe en Ni gehalten toenemen. Er wordt aangenomen dat er zich op die plaatsen in de keramiek een fase bevindt die dezelfde reflectie van de elektronen veroorzaakt als het SiC. In de keramiek zijn lage gehalten aan Fe en Ni opgelost.

# HPSiC-Ni(0,2 mm)-RVS 316

Druk op preparaten: 0,7 MPa  
Milieu: 95 vol% Argon / 5 vol% H<sub>2</sub>



Figuur 36: Overzicht van de resultaten van de diffusielasexperimenten met HPSiC en RVS 316 waarbij gebruik werd gemaakt van een nikkeltussenlaag.



Figuur 37: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 22,5 min. op een temperatuur van 1100 °C. HPSiC - Ni - RVS 316. Staalkant. Vergroting: 12,5x



## 4.2 HPSiC - Ni ( 0,2 mm ) - RVS 316

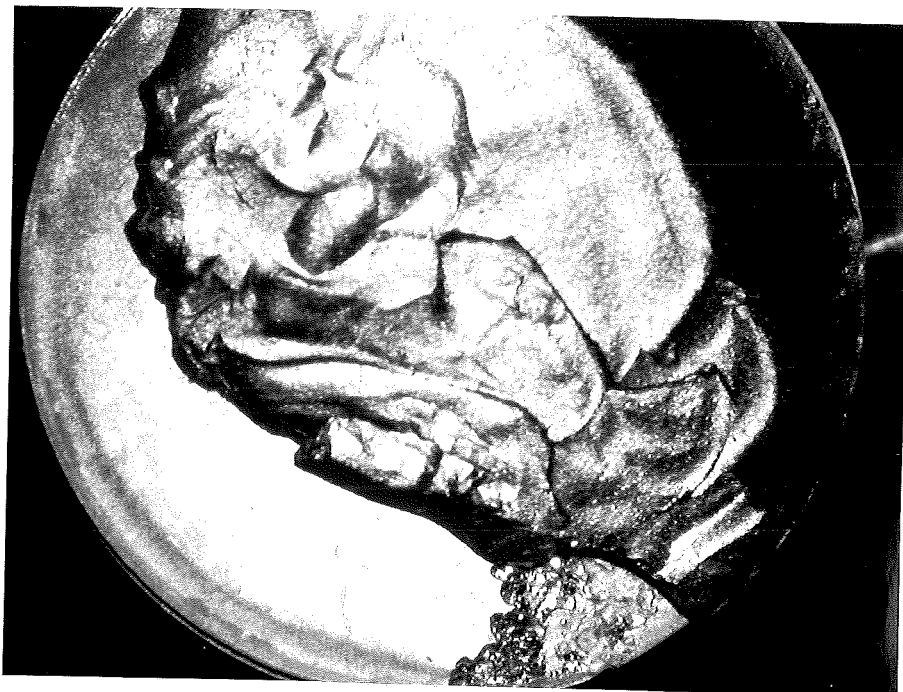
### 4.2.1 Resultaten experimenten

Figuur 36 geeft een overzicht van de resultaten van de diffusielasexperimenten met HPSiC en RVS 316 waarbij gebruik werd gemaakt van een nikkeltussenlaag. In twee gevallen werd smelten van in de reactiezone onstane fasen geconstateerd. Bij het experiment met een lastemperatuur van 1150 °C trad smelten op evenals bij het experiment gedurende 6 uur op een lastemperatuur van 1100 °C. Bij een vier maal zo lange lastijd op deze temperatuur vond echter geen smelten plaats. Bij alle experimenten met lastemperaturen van 1000 °C of hoger gingen de gevormde verbindingen kapot door thermische spanningen tijdens afkoelen en door verregaande verbrossing van de bindingszone. Bij proeven uitgevoerd bij lastemperaturen van 950 °C en lager, waren de bindingsreacties nog niet ver genoeg gevorderd om lasverbindingen tussen staal en keramiek op te leveren.

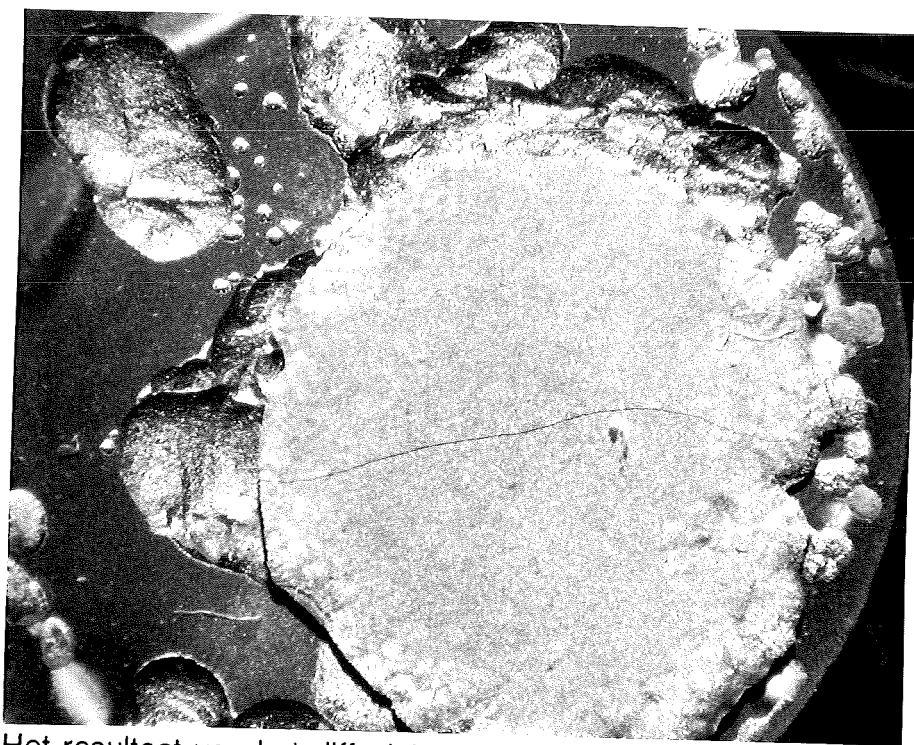
Figuur 37 toont het zijaanzicht van de staalkant van de kapotgescheurde diffusielasverbinding die ontstaan was bij het experiment gedurende 22,5 minuten op een lastemperatuur van 1100 °C. Het nikkeltussenlaagje zat stevig vast aan het staal. Op het nikkeloppervlak is een gedeelte van het siliciumcarbide te zien. De verbinding is tijdens afkoelen kapot gescheurd in de keramiek. In figuur 38 is het resultaat te zien van het diffusielasexperiment met een lastijd van 90 minuten en een lastemperatuur van 1100 °C. Er is een diffusielasverbinding ontstaan die voor het grootste gedeelte in de keramiek kapot scheurde. Figuur 38 toont het staalgedeelte van de losgescheurde verbinding. Over een groot gedeelte van het oppervlak zat een stuk keramiek vast aan de nikkellaag. Een klein gedeelte van de nikkellaag zat aan het siliciumcarbide oppervlak vast. Over een klein gedeelte van het oppervlak had nog geen reactie plaatsgevonden.

Bij het lasexperiment gedurende 24 uur op een lastemperatuur van 1050 °C had over het hele oppervlak een reactie plaatsgevonden. Tijdens het afkoelen was de verbinding in de keramiek kapot gescheurd, waarbij het verbrossende materiaal in de reactiezone uiteen was gevallen.

De schilfertjes uit deze reactiezone werden verzameld en fijngestampt in een mortier. Door middel van röntgendiffractie - analyse werd nagegaan welke fasen ontstaan waren. Naast  $\alpha$  - SiC werd er  $\delta$  - Ni<sub>2</sub>Si in de reactielaag gevonden. In het spectrum waren ook enkele zwakke extra lijnen te zien die niet geïdentificeerd



Figuur 38: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 90 min. op een temperatuur van 1100 °C. HPSiC - Ni - RVS 316. Reactielaag aan het staaloppervlak. Vergroting: 10x.

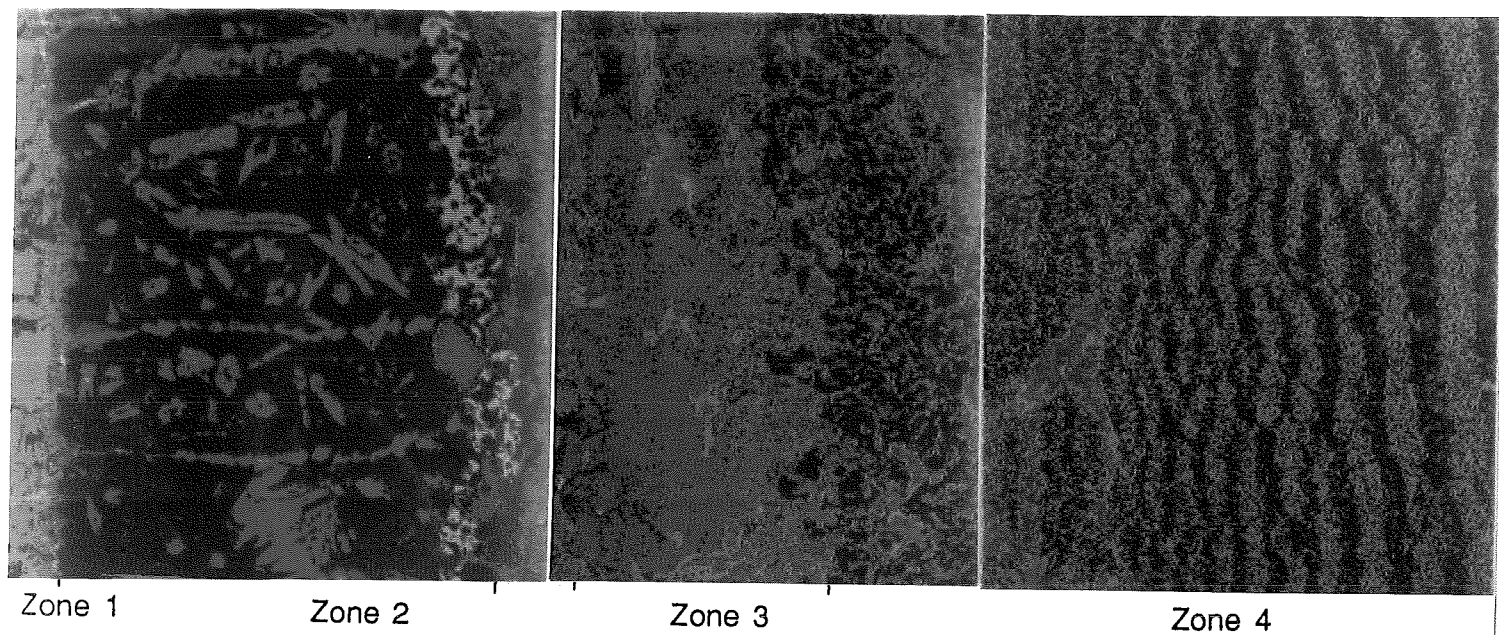


Figuur 39: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 24 uur op een temperatuur van 950 °C. HPSiC - Ni - RVS 316. Reactielaag aan het siliciumcarbide - oppervlak. Vergroting: 12,5x.

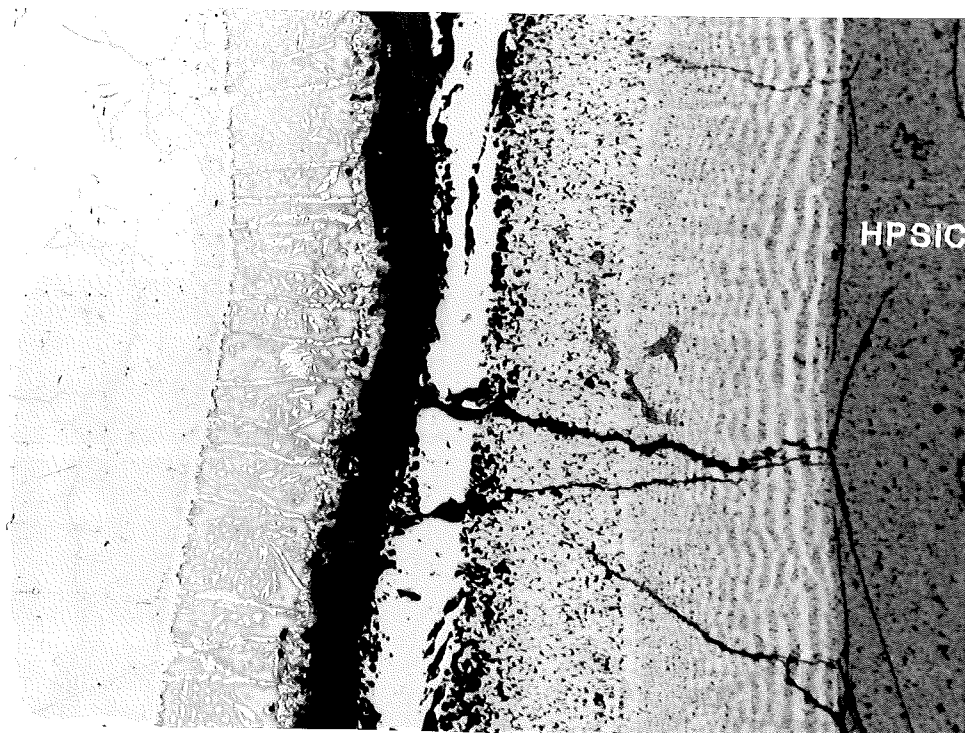
konden worden.

Het SiC - oppervlak ( 950 °C, 24 uur ), is te zien in figuur 39. De nikkeltussenlaag zat vast aan het staal, maar tussen de keramiek en het nikkel was nog geen verbinding ontstaan. Er had wel een reactie plaatsgevonden aan het nikkel/keramiek - grensvlak. Een gedeelte van de tijdens het lasproces ontstane brosse fasen zat nog vast aan de keramiek. Over een gedeelte van het oppervlak tussen de te verbinden delen had nog geen reactie plaatsgevonden.

### Lijmlaag



Figuur 40: Het elektronenreflectiebeeld van de diffusielasverbinding die verkregen werd bij het experiment van 24 uur op een temperatuur van 1100 °C. HPSiC - Ni - RVS 316.



Figuur 41: Dwarsdoorsnede van de diffusielasverbinding die verkregen werd bij het experiment van 24 uur op een temperatuur van 1100 °C. HPSiC - Ni - RVS 316. Vergroting: 50x. Etsmiddel: Kalling.

#### 4.2.2 Resultaten röntgenmicro - analyse

De diffusielas die verkregen werd bij het experiment met een lastijd van 24 uur en een lastemperatuur van 1100 °C werd geanalyseerd met behulp van RMA. Dit gebeurde op de manier zoals beschreven staat in 2.3.5.. De resultaten van de analyse zijn gegeven in figuur 40. Een foto van de las is te zien in figuur 41. In tabel 14 staan de samenstellingen van de verschillende fasen vermeld.

Zone 1      Fase A  
Omschrijving:      Matrix RVS 316  
Samenstelling:      0,7 m/o Si, 1,9 m/o Mo, 14,7 m/o Cr, 71,4 m/o Fe,  
10,9 m/o Ni.

De samenstelling van het staal is veranderd. Het Cr - gehalte is te laag om aan de 316 - norm te voldoen [8].

Fase B  
Omschrijving:      Precipitaten op de korrelgrenzen in het staal  
Samenstelling:      4,0 m/o C, 8,0 m/o Mo, 50,0 m/o Cr, 36,0 m/o Fe,  
2,1 m/o Ni.

De uitscheidingen die op de korrelgrenzen in het staal voorkomen bevatten veel C, Mo, Cr en Fe. Waarschijnlijk zijn het chroomcarbiden van het type  $M_{23}C_6$  waarin chroom gedeeltelijk vervangen is door ijzer en molybdeen.

Zone 2      Fase C  
Omschrijving:      Band uitscheidingen in de reactielaag  
Samenstelling:      2,7 m/o C, 7,1 m/o Si, 30,8 m/o Mo, 25,3 m/o Cr,  
19,3 m/o Fe, 14,8 m/o Ni.

In zone 2 komt een band met uitscheidingen voor die ongeveer evenwijdig loopt aan het grensvlak. De precipitaten in deze band zijn waarschijnlijk mengcarbiden van het type  $M_6C$ . Rond deze band is de verbinding gebroken. Het lijkt erop dat dit vlak na deze band in een tweede reactielaag in het staal is gebeurd. Van deze tweede reactielaag is nog nauwelijks iets over.

Tabel 14: De chemische samenstellingen van de fasen in figuur 40.  
 HPSiC - Ni - RVS 316. Lastemperatuur: 1100 °C, lastijd 24 uur.

				Samenstelling ( m/o )					
	fase	kleur	omschrijving	C	Si	Mo	Cr	Fe	Ni
Zone 1	A	roze	matrix	---	0,6	2,2	16,1	70,1	10,6
			RVS 316	---	0,7	1,7	14,1	72,2	11,0
				---	0,7	1,9	13,9	72,0	11,2
	B	donker-uitscheidingen	4,0	---	7,5	49,4	37,1	2,1	
			roze/ op korrel- 4,0	---	9,0	50,4	34,6	2,0	
			paars grenzen in het 4,0	---	7,5	50,1	36,2	2,1	
Zone 2	C	wit	band in de	2,7	7,4	32,2	24,3	18,5	15,0
			reactielaag	2,7	6,9	29,3	26,4	19,7	15,0
			in het staal	2,7	7,0	31,0	25,2	19,7	14,5
	D	roze	uitscheidingen	---	7,8	10,5	19,4	52,0	10,1
			in de reactie -	---	8,2	10,2	19,4	50,9	11,5
			laag in het	---	8,7	6,0	20,6	53,0	11,5
E	paars	matrix	---	6,1	0,8	16,4	68,1	8,4	
		reactielaag	---	6,0	0,8	16,1	67,5	9,5	
			---	6,3	0,6	15,5	68,1	9,4	
Zone 3	F	groen	reactielaag	3,4	9,7	3,8	42,1	31,8	9,3
				3,5	10,2	3,1	33,2	39,7	10,4
				3,4	10,2	3,2	35,8	37,2	10,2
Zone 4	G	paars	banden in de	---	19,7	0,1	2,3	41,4	36,3
			reactielaag	---	19,2	0,2	2,2	41,7	36,6
			naast de	---	19,6	0,1	2,2	41,2	36,7
Zone 5	H	oranje	silicium -	29,5	70,3	0,1	---	0,1	0,1
			carbide	29,3	70,6	---	---	---	---
				29,5	70,5	---	---	---	---

#### Fase D

Omschrijving: Uitscheidingen in "kolommen" en in de bulk van zone 2.

Samenstelling: 8,2 m/o Si, 8,9 m/o Mo, 19,8 m/o Cr, 52,0 m/o Fe, 11,0 m/o Ni.

Een tweede soort precipitaten in de reactielaag is het type met de bovenstaande samenstelling. Deze uitscheidingen bevatten geen koolstof en bestaan voornamelijk uit Fe en Cr met daarnaast lage concentraties aan Ni en Si. Dit type precipitaten is waarschijnlijk een soort intermetallische verbinding.

#### Fase E

Omschrijving: Matrix reactielaag

Samenstelling: 6,1 m/o Si, 0,7 m/o Mo, 16,0 m/o Cr, 67,9 m/o Fe, 9,1 m/o Ni.

De matrix van de reactielaag bevat een hoog percentage Si. Ten opzichte van het staal 316 is het Si - gehalte met een factor 10 toegenomen. De gehalten aan molybdeen, ijzer en nikkel zijn licht gedaald ten opzichte van het uitgangsmateriaal. Het Cr - gehalte is in deze reactielaag hoger dan in het staal 316. De laag is ongeveer 250  $\mu\text{m}$  dik.

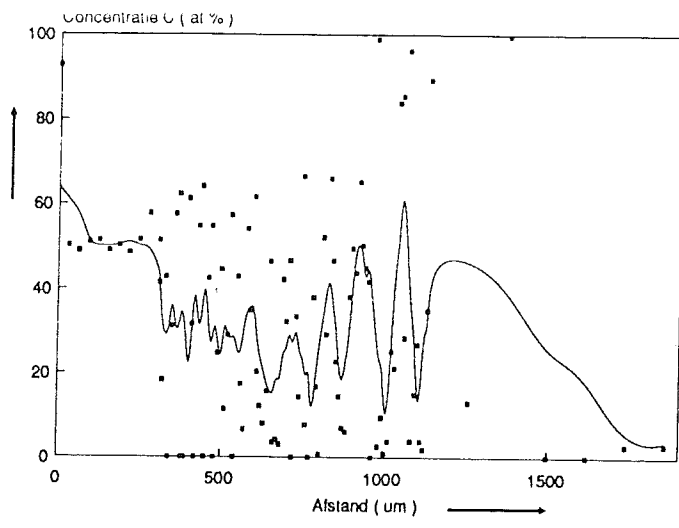
### Zone 3

#### Fase F

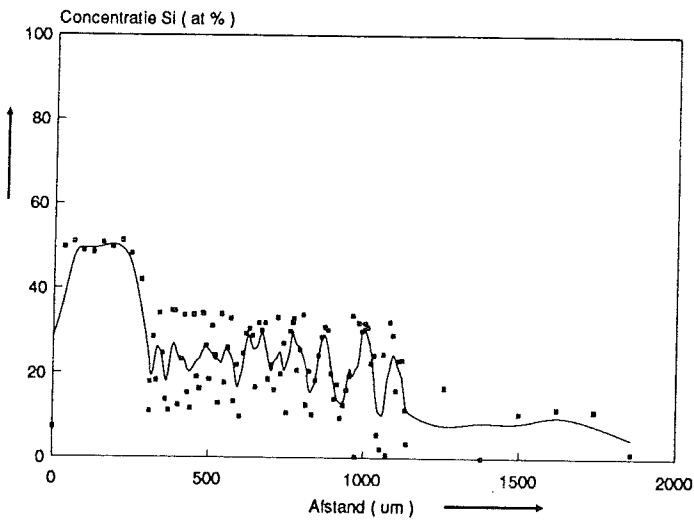
Omschrijving: Reactielaag

Samenstelling: 3,4 m/o C, 10,0 m/o Si, 3,3 m/o Mo, 37,0 m/o Cr, 36,2 m/o Fe, 10,0 m/o Ni.

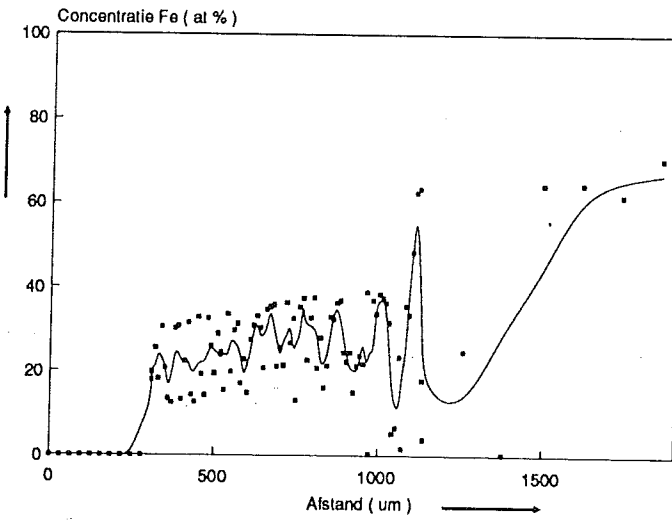
De reactielaag waaruit zone 3 bestaat bevat een hoog percentage koolstof. De laag bevat verder voornamelijk Fe en Cr. Ongeveer 10 m/o is er van de elementen Si en Ni in de laag aanwezig. De dikte van deze reactielaag is ongeveer 85  $\mu\text{m}$ .



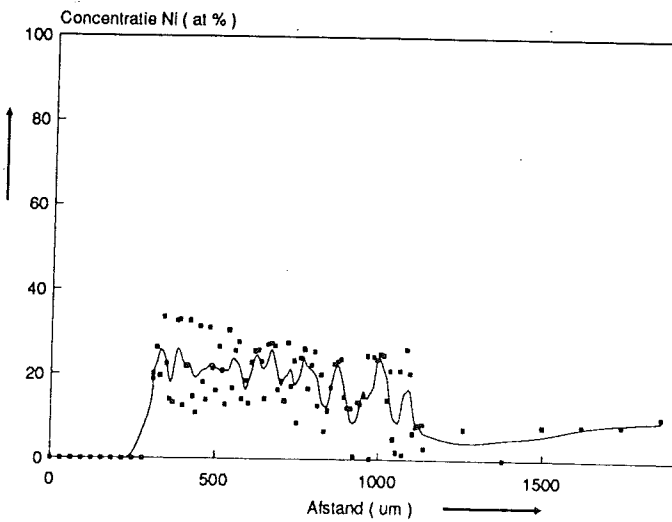
a: C - linescan



b: Si - linescan



c: Fe - linescan



d: Ni - linescan

Figuur 42 a - d: RMA linescans over de bindingszone van het experiment van 24 uur op een temperatuur van 1100 °C. HPSiC - Ni - RVS 316.



Zone 4	Fase G	
	Omschrijving:	Paarsgekleurde banden in zone 4 vlak bij de keramiek
	Samenstelling:	19,5 m/o Si, 0,1 m/o Mo, 2,2 m/o Cr, 41,5 m/o Fe, 36,5 m/o Ni.

Fase G bestaat voornamelijk uit Si, Fe en Ni. Waarschijnlijk is deze fase een ijzer/nikkel - mengsilicide waarin lage concentraties Cr en Mo opgelost zijn. Deze banden worden afgewisseld door een tweede soort met een inhomogene samenstelling. Hiervan kon de samenstelling niet goed bepaald worden. Dicht bij de keramiek is de dikte van de banden groter dan verder daarvan verwijderd. De totale dikte van de laag waarin de banden voorkomen wordt op ongeveer 460  $\mu\text{m}$  geschat.

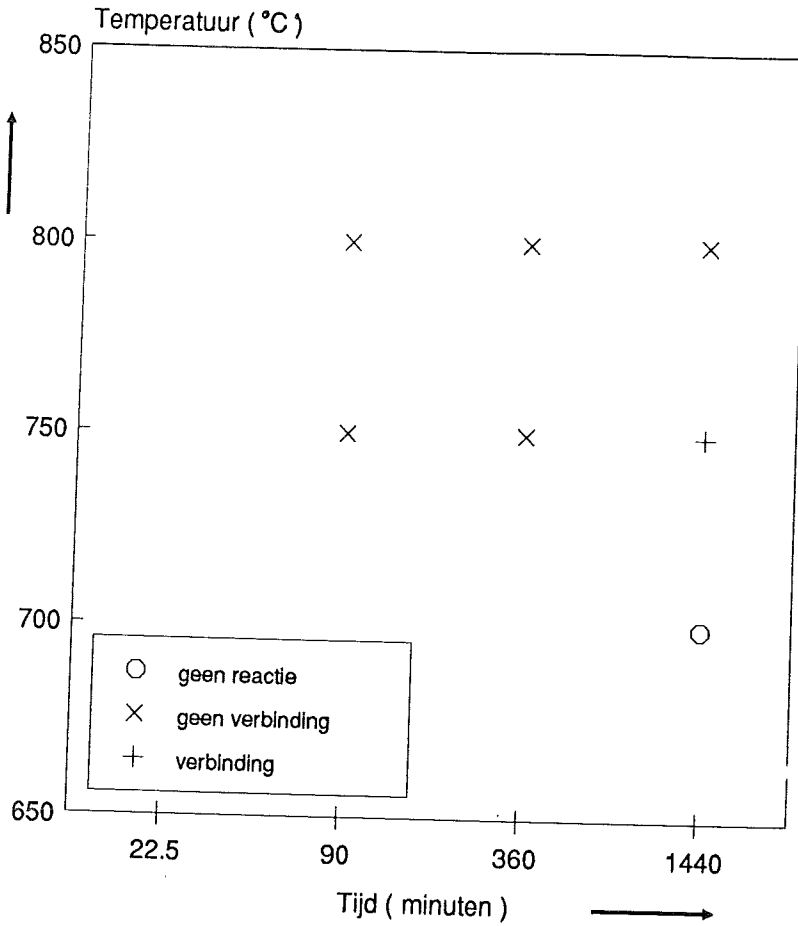
Zone 5	Fase H	
	Omschrijving:	Siliciumcarbide
	Samenstelling:	29,4 m/o C, 70,5 m/o Si.

Aan de samenstelling van het keramische materiaal is niets veranderd.

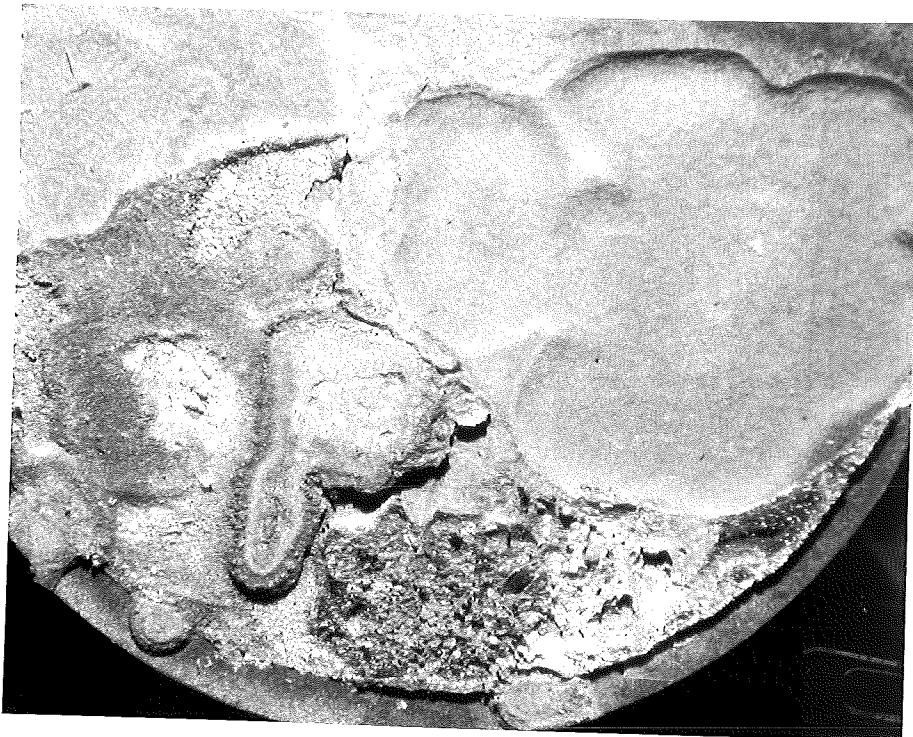
Om meer te weten te komen over de samenstelling van de reactielaag vlak bij de keramiek waarin de banden voorkomen, werd een lijnscan gemaakt over dit gebied. In figuur 42 a - d worden de concentratieprofielen getoond van de elementen C, Si, Fe en Ni. Het gebied met de banden ligt tussen de waarden 300  $\mu\text{m}$  en 800  $\mu\text{m}$  op de horizontale as. De punten in deze figuren geven de gemeten concentraties aan. De lijnen geven de "moving averages" aan. Het verloop van deze krommen is berekend door het gemiddelde te bepalen van drie op elkaar volgende meetpunten. Op plaatsen waar de Si -, Fe - en Ni - concentraties stijgen, daalt de C - concentratie. Waar de koolstofgehalten toenemen, dalen de andere concentraties. Dit wijst erop dat de banden bestaan uit afwisselend mengsiliciden en mengsiliciden + koolstof.

# RBSiC-Cu(0,1 mm)-RVS 316

Druk op preparaten: 0,7 MPa  
Milieu: 95 vol% Argon / 5 vol% H<sub>2</sub>



Figuur 43: Overzicht van de resultaten van de diffusielasexperimenten met RBSiC en RVS 316 waarbij gebruik is gemaakt van een kopertussenlaag.



Figuur 44: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 24 uur op een temperatuur van 800 °C. RBSiC - Cu - RVS 316. Reactielaag aan het staaloppervlak. Vergroting: 12,5x.

## Hoofdstuk 5

### Resultaten experimenten met een kopertussenlaag

#### 5.1 RBSiC - Cu ( 0,1 mm ) - RVS 316

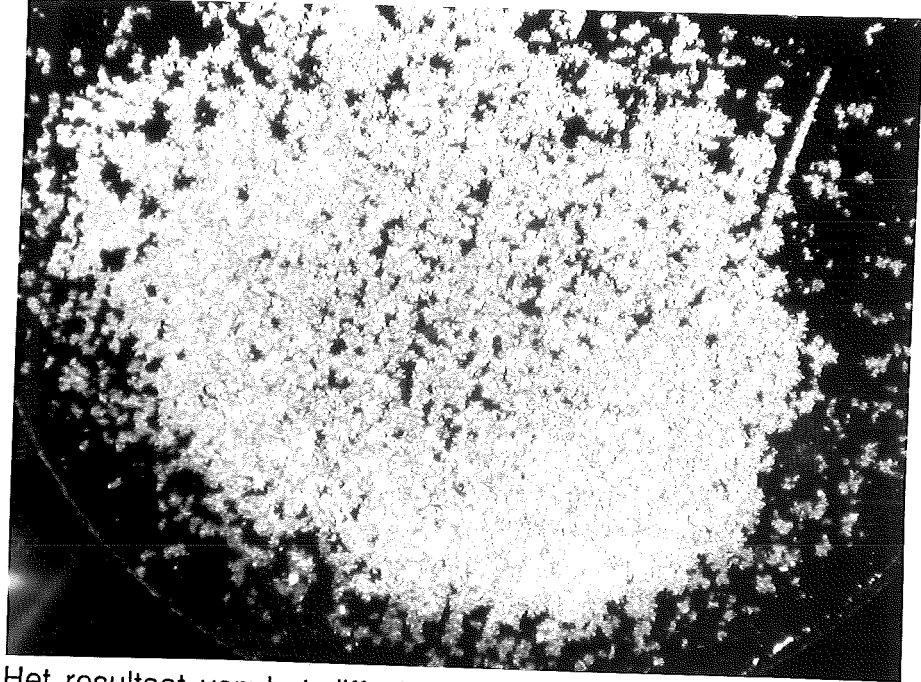
##### 5.1.1 Resultaten experimenten

De resultaten van de experimenten waarbij een kopertussenlaag werd gebruikt bij het diffusielassen van RBSiC aan RVS 316 staan vermeld in figuur 43. In één geval werd een diffusielasverbinding verkregen. Bij een procestemperatuur van 700 °C vonden geen reacties plaats op het grensvlak tussen de te verbinden delen. Op een lastemperatuur van 800 °C waren de optredende reacties zó hevig dat van de kopertussenlaag na afloop van het diffusielasexperiment slechts weinig teruggevonden werd.

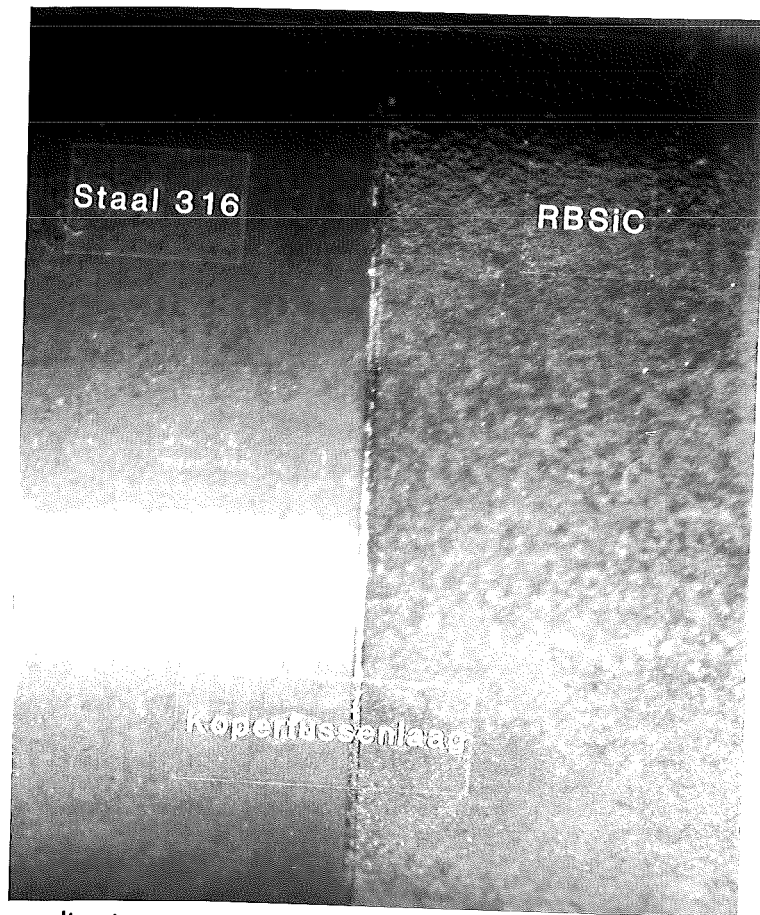
De heftigheid van de optredende reacties bij het toepassen van een procestemperatuur van 800 °C blijkt duidelijk uit de reactielaag aan het RVS - oppervlak die getoond wordt in figuur 44. De lastijd voor dit experiment was 24 uur. Aan het oppervlak is nog een gedeelte van de kopertussenlaag te herkennen. De rest van de tussenlaag was niet meer terug te vinden. In plaats hiervan was er een brosse reactielaag ontstaan op het grensvlak tussen de te verbinden delen. Kleine stukjes hiervan waren te zien in de reactielaag aan het siliciumcarbide - oppervlak. Dit oppervlak was minder sterk aangetast dan het oppervlak van het staalpreparaat.

Door middel van röntgendiffractie - analyse werd de samenstelling van de brosse reactiezone bepaald. De reactielaag bleek voornamelijk te bestaan uit FeSi en metallisch koper. Mogelijk was er ook kopersilicide ontstaan. Dit kon echter aan de hand van het spectrum niet met zekerheid worden vastgesteld.

Bij het toepassen van een lastemperatuur van 750 °C waren de optredende reacties duidelijk minder hevig. Het resultaat van het diffusielasexperiment met een lastijd van 6 uur en een lastemperatuur van 750 °C is te zien in figuur 45. Na afloop van het diffusielasproces zat de kopertussenlaag vast aan het staal. De reacties aan het koper - siliciumcarbide - grensvlak waren nog niet ver genoeg gevorderd om een verbinding te doen ontstaan. Op de foto is aan het oppervlak een gebied te zien waar een reactie heeft plaatsgevonden, naast een gebied waar de te



Figuur 45: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 6 uur op een temperatuur van 750 °C. RBSiC - Cu - RVS 316. Reactielaag aan het siliciumcarbide - oppervlak. Vergroting: 12,5x.

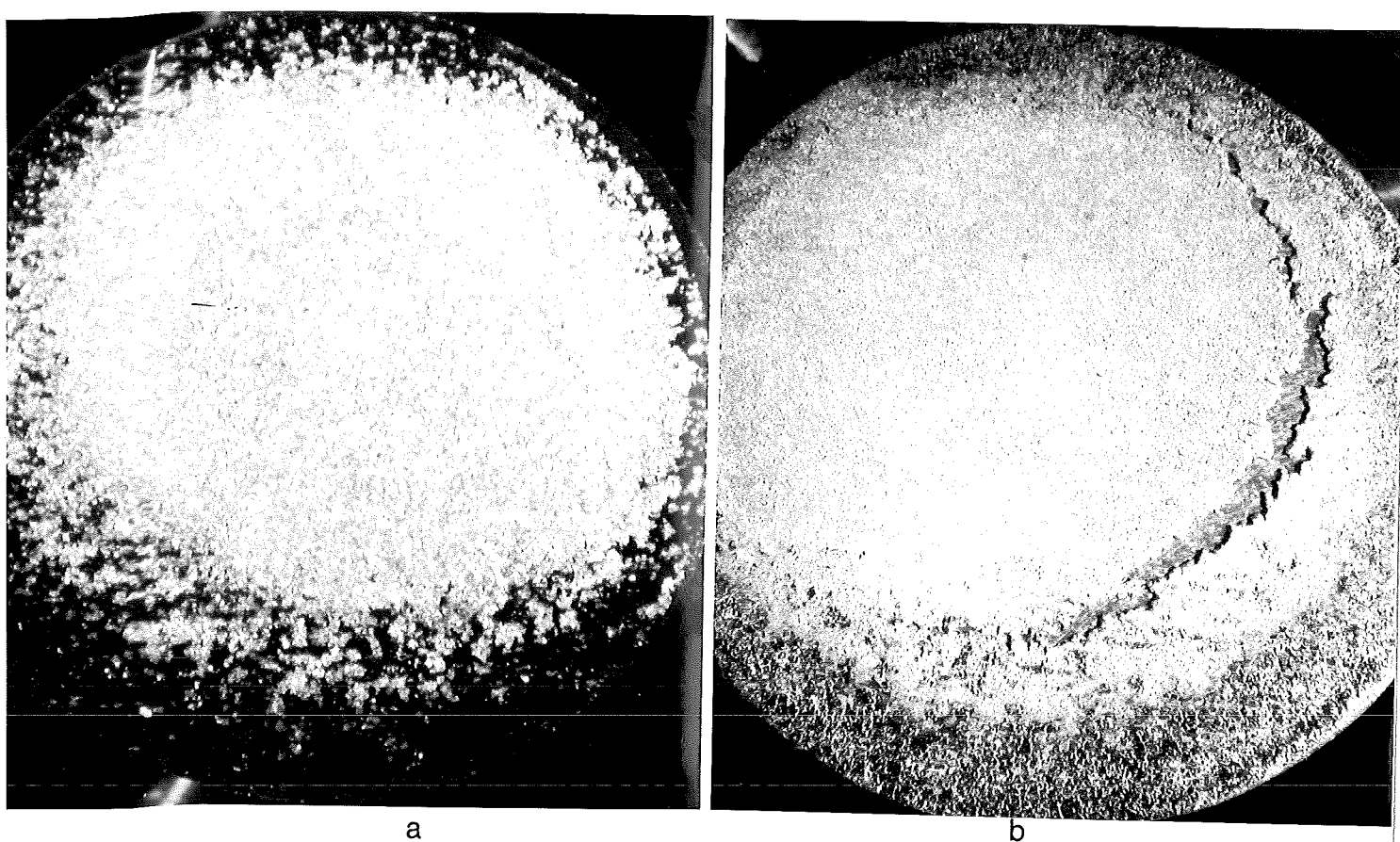


Figuur 46: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 24 uur op een lastemperatuur van 750 °C. Diffusielas. Vergroting: 10x.

verbinden delen nog niet met elkaar hebben gereageerd.

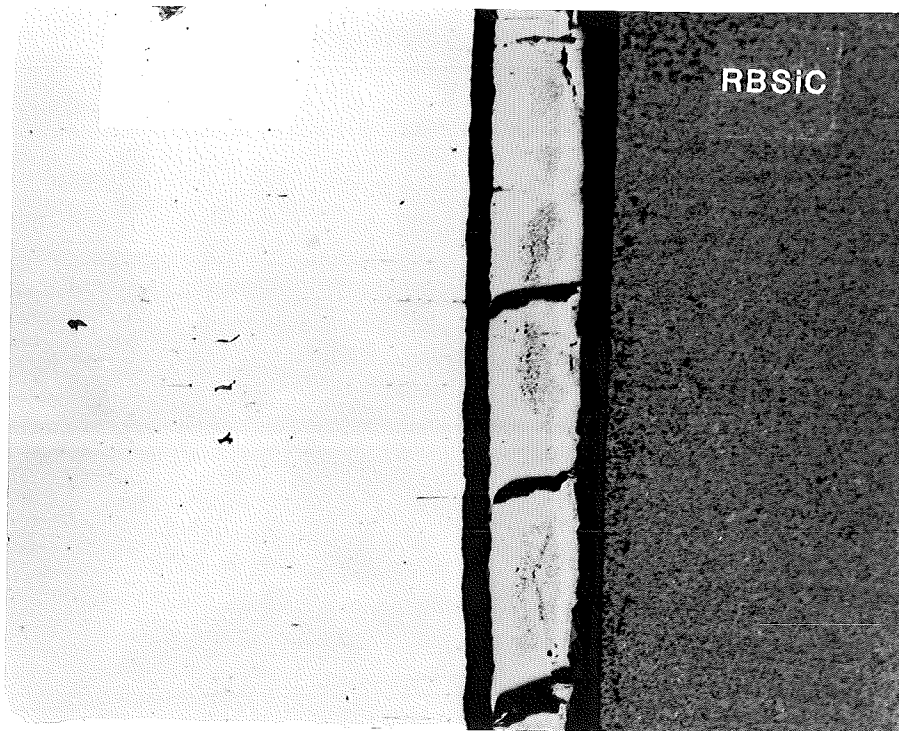
Het bleek mogelijk om RBSiC aan RVS 316 te verbinden als voor de lastijd 24 uur en als lastemperatuur 750 °C gekozen werd. De verkregen diffusielasverbinding is afgebeeld in figuur 46.

Na afloop van het experiment van 24 uur op een lastemperatuur van 700 °C bleek dat er op het grensvlak tussen de te verbinden delen geen reacties hadden plaatsgevonden. Bij nadere bestudering van het siliciumcarbide - oppervlak door middel van optische microscopie ( vergroting > 500 x ) bleek dat een gedeelte van de poriën aan het oppervlak van de keramiek ( waarschijnlijk ontstaan bij het uitstoken van de SiC - preparaten ) gevuld was met koper.



Figuur 47 a - b: Reactielagen aan de oppervlakken zoals te zien na bepaling van de afschuifsterkte. RBSiC - Cu - RVS 316. Lastemperatuur: 750 °C, lastijd: 24 uur. Vergroting: 10x

- a: Reactielaag aan het siliciumcarbide - oppervlak.
- b: Reactielaag aan het staaloppervlak.



Figuur 48: Dwarsdoorsnede van de diffusielasverbinding die verkregen werd bij het experiment van 24 uur op een temperatuur van 750 °C. RBSiC - Cu - RVS 316. Vergroting: 50x. Etsmiddel: Kalling.

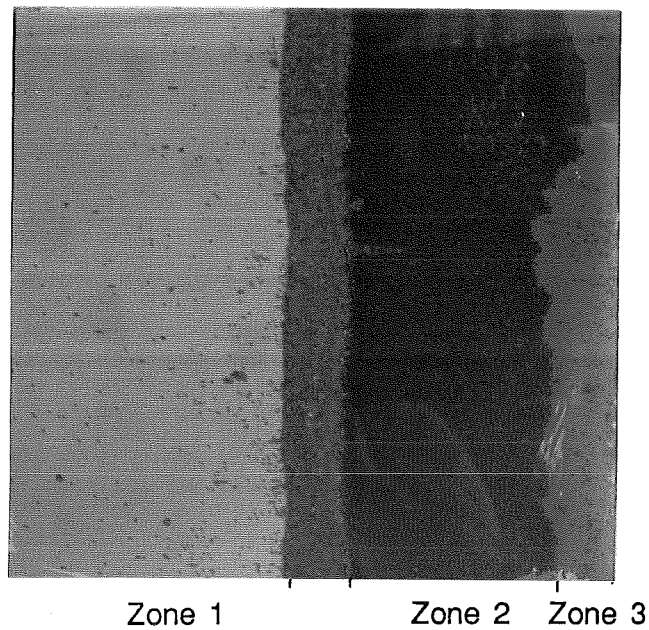
### 5.1.2 Resultaten mechanische beproeving

Om de sterkte van de verkregen diffusielasverbinding te bepalen werd de las op afschuiving belast op een manier zoals beschreven in 2.3.4. De maximale kracht die op de verbinding tussen koperlaag en keramiek uitgeoefend kon worden bleek 132,6 N te zijn. Het percentage van het oppervlak dat verbonden was geweest werd geschat op de in 2.3.4 beschreven manier en bedroeg circa 65 %. Dit leverde voor de diffusielasverbinding een afschuifsterkte van ongeveer 2,6 N/mm<sup>2</sup>.

Na afloop van de afschuifproef werden de delen van de verbinding gefotografeerd. Deze staan weergegeven als figuur 47 a en b. De aan het staal vastzittende kopertussenlaag was gescheurd. Of dit tijdens het afschuiven of tijdens het diffusielassen was gebeurd, is niet duidelijk.

Om na te kunnen gaan of het mogelijk was om deze diffusielas te reproduceren, werd de proef herhaald met dezelfde lasparameters. Het bleek mogelijk weer een verbinding te verkrijgen. Wel was de mate van reageren aan het grensvlak verschillend. Bij het tweede experiment was er van de kopertussenlaag minder terug te vinden.

### Lijmlaag



Figuur 49: Het elektronenreflectiebeeld van de diffusielasverbinding die verkregen werd bij het experiment van 24 uur op een temperatuur van 750 °C. RBSiC - Cu - RVS 316.

Tabel 15: De chemische samenstellingen van de fasen in figuur 49. RBSiC - Cu - RVS 316. Lastemperatuur: 750 °C, lastijd: 24 uur.

fase	kleur	omschrijving	Samenstelling ( m/o )						
			C	Si	Mo	Cr	Fe	Ni	Cu
Zone 1 A	wit	matrix	---	0,8	2,7	16,7	67,9	10,1	---
		RVS 316	---	0,8	3,2	17,4	66,0	10,5	---
Zone 2 B	paars	reactielaag	---	33,6	2,3	12,1	46,3	5,5	0,2
			---	35,9	3,6	16,5	36,5	6,1	1,0
			---	35,3	1,1	9,8	43,5	7,8	2,2
Zone 3 C	groen	reactielaag	---	37,3	0,3	4,7	49,4	6,6	1,4
			---	45,4	5,6	33,9	9,0	0,2	2,5
			---	48,8	1,0	5,5	43,8	0,1	0,5
Zone 4 D	oranje	silicium - carbide	29,0	69,4	---	---	0,3	---	1,4
			29,2	69,6	---	---	---	0,1	1,1



### 5.1.3 Resultaten röntgenmicro - analyse

Door middel van RMA werd de diffusielasverbinding die verkregen was bij 750 °C na 24 uur lassen geanalyseerd. Dit gebeurde op dezelfde wijze als al eerder beschreven ( zie 2.3.5 ). Een foto van de verbinding is weergegeven in figuur 48, terwijl het elektronenreflectiebeeld gegeven is in figuur 49. Tabel 15 vermeldt de samenstellingen van de verschillende fasen.

Zone 1      Fase A  
Omschrijving:      Matrix RVS 316  
Samenstelling:      0,8 m/o Si, 3,0 m/o Mo, 17,1 m/o Cr, 67,0 m/o Fe,  
10,3 m/o Ni.

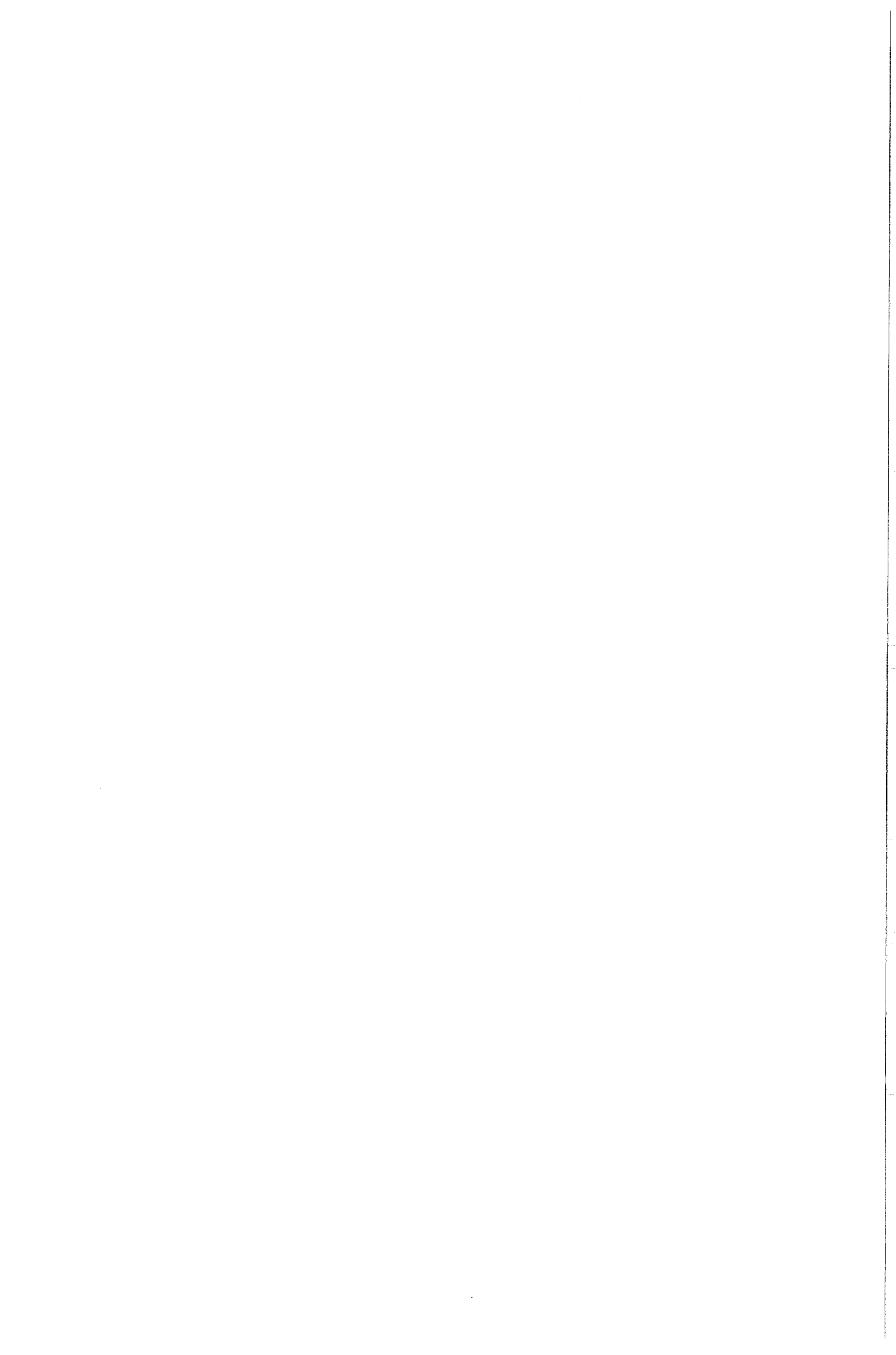
De gehalten waarin de elementen voorkomen in het staal voldoen aan de norm voor staal 316 volgens [8].

Zone 2      Fase B  
Omschrijving:      Reactielaag  
Samenstelling:      34,9 m/o Si, 2,3 m/o Mo, 12,8 m/o Cr, 42,1 m/o Fe,  
6,5 m/o Ni, 1,1 m/o Cu.

Deze reactielaag is inhomogeen. Met name de ijzer - en chroom - gehalten variëren nogal ( zie tabel 15 ). Deze laag bestaat voornamelijk uit Si ( circa 35 m/o ) en Fe ( circa 42 m/o ) en Cr ( circa 13 m/o ). Verder komen er in deze laag nog lage concentraties aan Ni, Mo en Cu voor. Waarschijnlijk bestaat de laag uit een ( Fe, Cr, Ni ) - mengsilicide waarin zich lage concentraties aan Mo en Cu bevinden. De dikte van deze zone is ongeveer 135 µm.

Zone 3      Fase C  
Omschrijving:      Reactielaag  
Samenstelling:      Inhomogeen

Deze reactielaag is erg inhomogeen. Plaatselijk verschillen de gemeten concentraties aan met name Mo, Cr, Fe en Ni sterk ( zie tabel 15 ). Deze reactielaag bevat meer Si dan de voorgaande. Het gehalte aan Cr en Ni in deze zone is lager. Waarschijnlijk bestaat deze laag uit een mengsel van ijzersilicide en chroomsilicide waarin lage gehalten Mo en



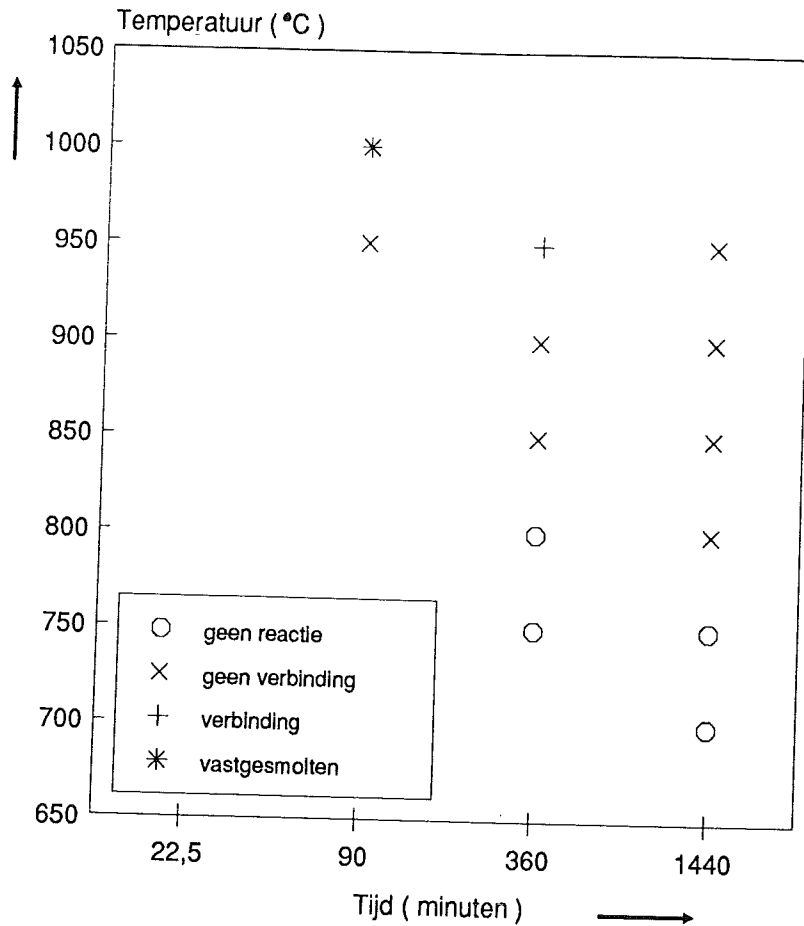
Ni voorkomen. IJzersilicide is de voornaamste component in deze zone. De dikte van deze laag bedraagt ongeveer 35  $\mu\text{m}$ .

Zone 4 Fase D ( niet te zien in figuur 49 )  
Omschrijving: Siliciumcarbide  
Samenstelling: 29,1 m/o C, 69,5 m/o Si, 0,2 m/o Fe, 0,1 m/o Ni,  
1,3 m/o Cu.

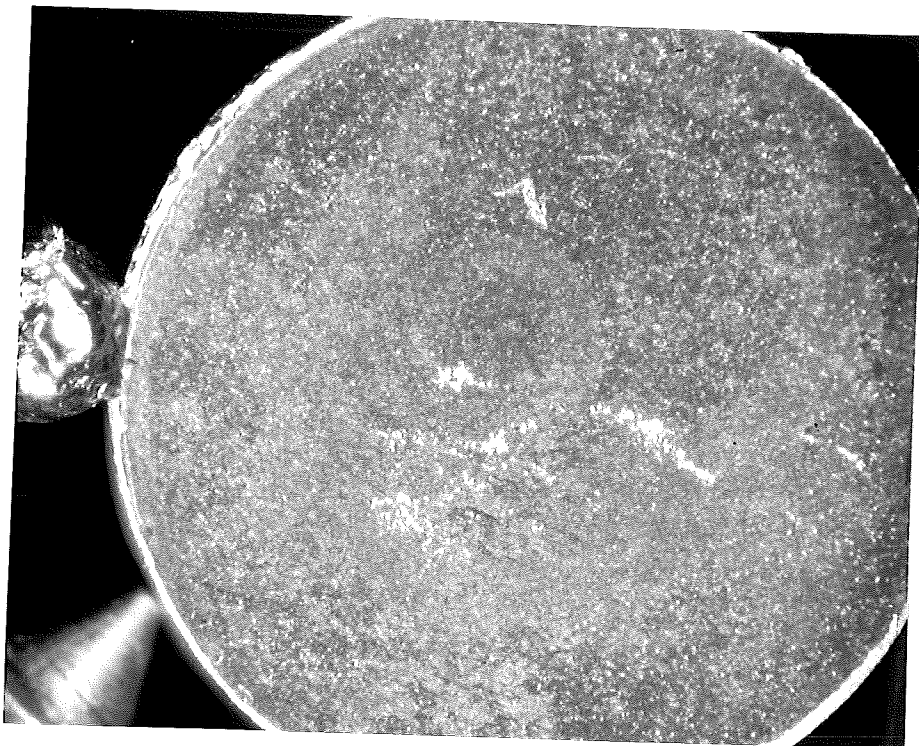
Fase D bestaat voornamelijk uit SiC met daarin opgelost lage concentraties aan Fe, Ni en Cu. Koper komt van deze drie in de hoogste gehalten voor in de keramiek. Plaatselijk verschilt de samenstelling van de keramiek. Het gehalte aan Cu neemt dan toe terwijl het C - gehalte iets daalt.

# HPSiC-Cu(0,1 mm)-RVS 316

Druk op preparaten: 0,7 MPa  
Milieu: 95 vol% Ar / 5 vol% H<sub>2</sub>



Figuur 50: Overzicht van de resultaten van de diffusielasexperimenten met HPSiC en RVS 316 waarbij gebruik werd gemaakt van een kopertussenlaag.



Figuur 51: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 24 uur op een temperatuur van 1000 °C. HPSiC - Cu - RVS 316. Reactielaag aan het staaloppervlak. Vergroting: 10x.

## 5.2 HPSiC - Cu ( 0,1 mm ) - RVS 316

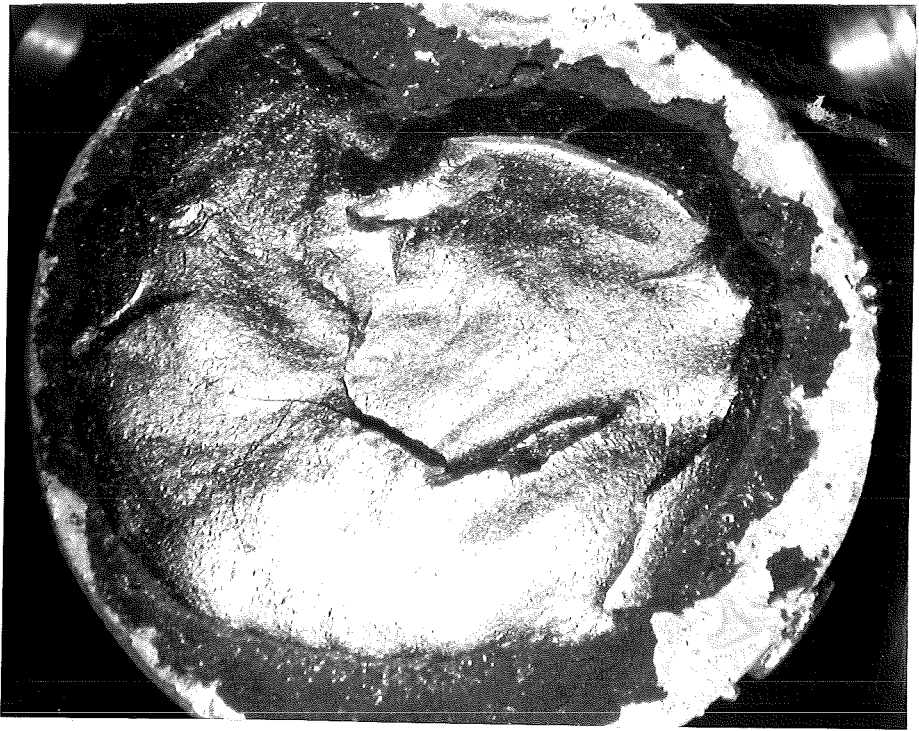
### 5.2.1 Resultaten experimenten

Het overzicht dat in figuur 50 te zien is geeft aan welke combinaties van lastijd en lastemperatuur uitgetoet werden om HPSiC via een kopertussenlaag aan RVS 316 te diffusiëren. In één geval ( temperatuur 950 °C, tijd 6 uur ) werd een diffusiële verbinding verkregen. Bij een lastemperatuur van 1000 °C smolt de tussenlaag. Bij lagere lastemperaturen werden aan het grensvlak tussen de te verbinden delen geen reacties waargenomen.

Bij het experiment met als waarden voor de parameters lastijd 1,5 uur en lastemperatuur 1000 °C, werd smelten geconstateerd. Figuur 51 toont de staalkant van de kapotgebroken diffusiële verbinding. De koperlaag reageerde heftig met de keramiek. Een grote druppel van de hierbij gevormde fase was gestold aan de rand van het preparaat, zoals te zien is in figuur 51. Op het grensvlak met de siliciumcarbide had zich een zwarte reactielaag gevormd. Hierin was de verbinding gebroken tijdens afkoelen ( zie figuur 51 ). De lichte plekken op het oppervlak zijn het gevolg van beschadigingen tijdens het fotograferen.

Het experiment dat een verbinding opleverde was het diffusiële experiment van 6 uur op een temperatuur van 950 °C. Bij experiment gedurende 24 uur op 950 °C was de bindingsreactie ver gevorderd. Over vrijwel het gehele oppervlak was de keramiek via de kopertussenlaag verbonden aan het staal. Tijdens het afkoelen tot kamertemperatuur scheurde de verbinding echter kapot in de keramiek ( zie figuur 52 ).

In figuur 50 staat weergegeven wanneer er op het grensvlak tussen de te verbinden delen geen zichtbare reacties hadden plaatsgevonden. De kopertussenlaag was in deze gevallen zwak verbonden aan het staal. Een gedeelte van de poriën in de keramiek was, daar waar er nauw contact bestond tussen de tussenlaag en de keramiek, gevuld met koper.



Figuur 52: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 24 uur op 950 °C. HPSiC - Cu - RVS 316. Reactielaag aan het koperoppervlak. Vergroting: 10x.

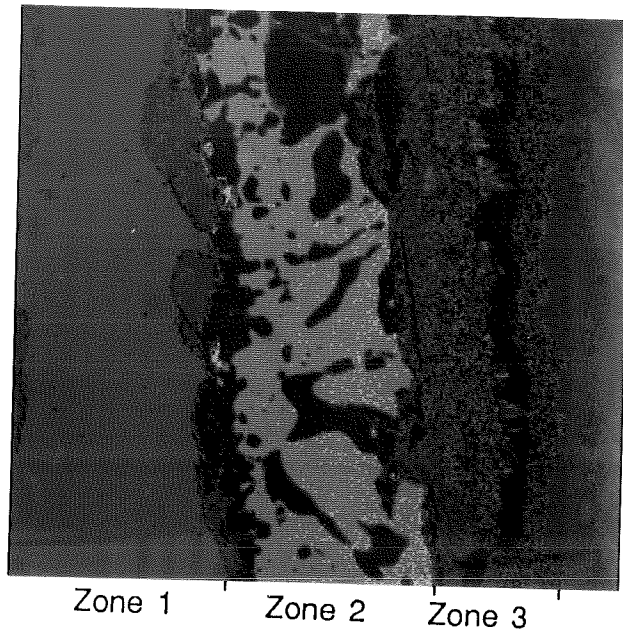


Figuur 53: De reactielaag aan het koperoppervlak van de diffusielasverbinding na het bepalen van de afschuifsterkte. HPSiC - Cu - RVS 316. Lastemperatuur: 950 °C, lastijd: 24 uur.

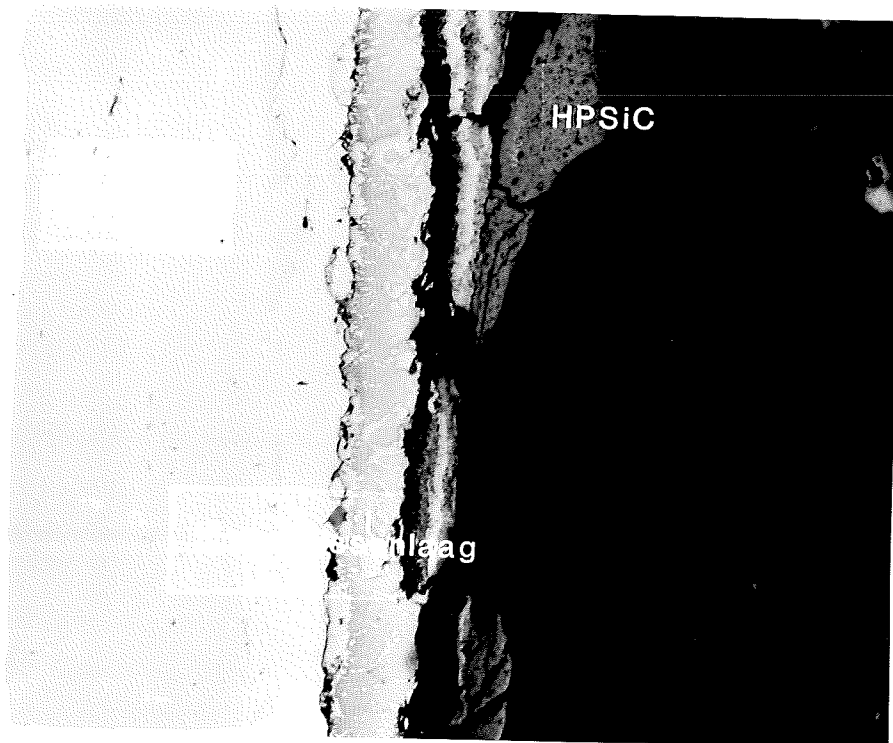
### 5.2.2 Resultaat mechanische beproeving

Ook in dit geval werd, teneinde de sterkte te bepalen, de diffusielasverbinding ( 950 °C, 6 uur ) op afschuiving belast met behulp van het apparaat weergegeven in figuur 9. De benodigde kracht om de verbinding tussen koperlaag en keramiek af te schuiven was 32,5 N. Het percentage van het oppervlak waarover een verbinding tot stand gekomen was werd geschat op ongeveer 53 %. Dit leverde voor de afschuifsterkte van deze verbinding een waarde van 0,7 N/mm<sup>2</sup>.

In figuur 53 is het oppervlak van de kopertussenlaag te zien na afloop van de afschuifproef. De koperlaag zat stevig vast aan het staal. Er is op de foto een gebied te zien waar de tussenlaag verbonden was geweest aan de keramiek. Daarnaast bevindt zich een gebied waar tijdens het experiment wel een reactie plaatsvond, maar waar de delen niet waren verbonden. Aan de rand van de preparaten is een gebied te zien waar geen reactie had plaatsgevonden.



Figuur 54: Het elektronenreflectiebeeld van de diffusielas die verkregen werd bij het experiment van 24 uur op een temperatuur van 950 °C. HPSiC - Cu - RVS 316.



Figuur 55: Dwarsdoorsnede van de diffusielas die verkregen was bij het experiment van 24 uur op een temperatuur van 950 °C. Vergroting: 50x. Etsmiddel: Kalling



### 5.2.3 Resultaten röntgenmicro - analyse

De diffusielas die ontstaan was bij het experiment van 24 uur en een lastemperatuur van 950 °C werd op de eerder beschreven wijze geanalyseerd door middel van RMA. Het elektronenreflectiebeeld van de bindingszone is weergegeven in figuur 54. Figuur 55 toont het beeld van de bindingszone onder de microscoop. In de bijbehorende tabel 16 staan de samenstellingen van de verschillende fasen vermeld.

Zone 1	Fase A
	Omschrijving: Matrix RVS 316
	Samenstelling: 0,6 m/o Si, 2,6 m/o Mo, 17,5 m/o Cr, 68,4 m/o Fe, 10,8 m/o Ni.

De samenstelling van het staal voldoet aan de norm voor AISI 316 staal [8].

	Fase B
	Omschrijving: Donkere gebieden in het staal
	Samenstelling: 6,1 m/o Si, 0,5 m/o Mo, 13,9 m/o Cr, 70,9 m/o Fe, 6,9 m/o Ni, 1,3 m/o Cu.

In het staal worden vlak naast de gevormde reactielaag enkele gebieden gevonden waarin een andere fase is ontstaan. De samenstelling in deze gebieden wijkt nogal af van die van het omringende staal 316. Het Si - gehalte is met een factor 10 toegenomen. De gehalten aan Mo, Cr en Ni zijn afgenomen ten opzichte van het uitgangsmateriaal. Het Fe - gehalte is iets gestegen. In deze gebiedjes komt plaatselijk een laag percentage Cu voor. De samenstelling van deze fase is niet homogeen, vooral het gehalte aan Cu varieert nogal. Direct naast de tussenlaag bevatten deze gebiedjes iets meer Si en Mo en iets minder Cu.

Zone 2	Fase C
	Omschrijving: Donkere velden in de koperlaag
	Samenstelling: 14,7 m/o Si, 0,1 m/o Mo, 9,7 m/o Cr, 69,6 m/o Fe, 4,9 m/o Ni, 0,6 m/o Cu.

In de kopertussenlaag is een fase ontstaan die zich in de vorm van

Tabel 16: De chemische samenstellingen van de fasen in figuur 54.  
 HPSiC - Cu - RVS 316. Lastemperatuur: 950 °C, lastijd: 24 uur.

				Samenstelling ( m/o )					
	fase	kleur	omschrijving	Si	Mo	Cr	Fe	Ni	Cu
Zone 1	A	roze	matrix RVS 316	0,6	2,7	17,6	68,2	10,7	---
				0,6	2,8	17,5	68,0	10,9	---
				0,6	2,4	17,4	68,6	10,8	---
Zone 1	B	donker roze	gebiedjes in het staal	6,2	0,7	14,2	70,8	7,2	---
				6,0	0,4	13,5	70,3	7,0	2,6
				6,1	0,3	13,9	71,6	6,6	1,4
Zone 2	C	paars	donkere velden in de koperlaag	14,5	0,1	10,1	70,4	4,7	---
				14,8	---	9,7	69,6	4,9	0,8
				14,9	0,2	9,4	68,8	5,0	0,3
Zone 2	D	wit	matrix koperlaag	2,2	---	0,2	1,8	1,0	93,5
				2,4	---	---	0,9	0,8	95,0
				2,3	0,1	0,1	0,8	0,9	94,9
Zone 3	E	paars	reactielaag	14,0	---	3,3	77,7	4,8	---
				14,3	---	3,1	77,6	4,7	---
				14,5	0,1	3,2	76,9	4,8	0,3
Zone 3	F	roze/ wit	fase in E	19,9	0,1	2,5	50,3	25,9	1,0
				20,2	---	2,6	51,0	21,7	4,3
				19,0	---	2,6	52,7	23,7	1,6

grote uitscheidingen in de laag bevindt. Deze fase bestaat vooral uit Fe, Si en Cr. Verder bevat deze fase lage gehalten aan Mo, Ni en Cu. De Cu - gehalten variëren nogal.

#### Fase D

Omschrijving: Matrix kopertussenlaag  
Samenstelling: 2,3 m/o Si, 0,1 m/o Cr, 1,2 m/o Fe, 0,9 m/o Ni,  
94,5 m/o Cu.

In het koper zijn lage concentraties aan Si, Cr, Fe en Ni opgelost. Silicium is het belangrijkste vreemde element.

### Zone 3

#### Fase E

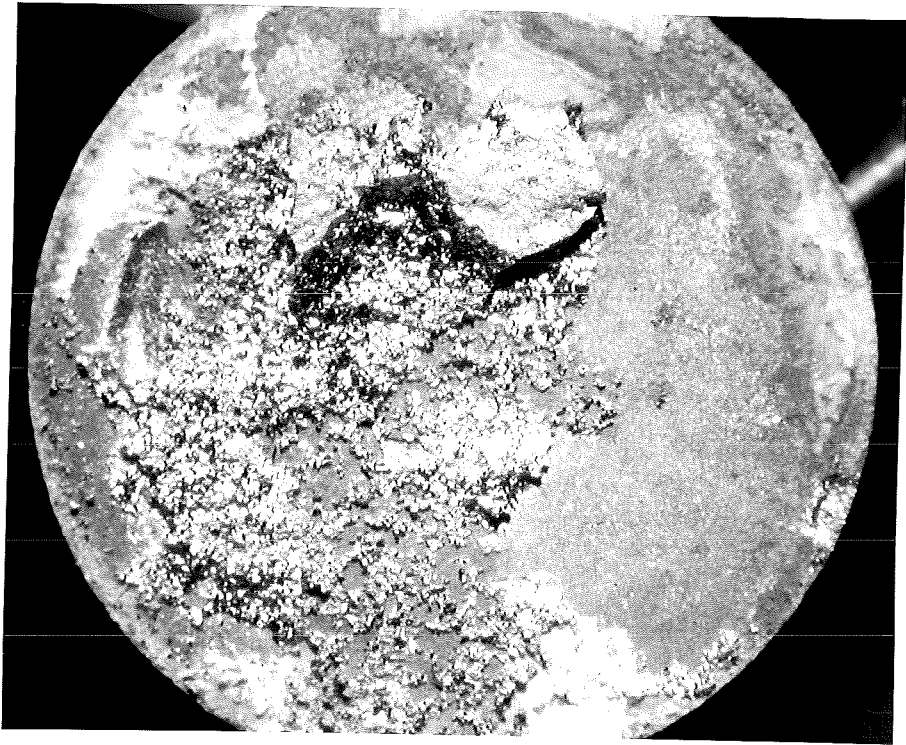
Omschrijving: Reactielaag  
Samenstelling: 14,3 m/o Si, 3,2 m/o Cr, 77,4 m/o Fe, 4,8 m/o Ni,  
0,1 m/o Cu.

Los van de rest van de verbinding wordt een dunne reactielaag gevonden. Deze laag bestaat voor het grootste gedeelte uit ijzer. In deze fase bevindt zich verder nog een hoog percentage aan Si ( circa 14,3 m/o ). De gehalten aan Cr en Ni zijn laag in deze zone. Op het gehalte aan Cr na lijkt deze fase op fase C. Het Cr - gehalte in fase F is ten opzichte van deze fase met een factor 3 gedaald.

#### Fase F

Omschrijving: Gebieden in fase E  
Samenstelling 19,7 m/o Si, 2,6 m/o Mo, 51,3 m/o Fe, 23,8 m/o Ni,  
2,3 m/o Cu.

In de reactielaag van zone 3 komen aan de staalkant gebieden voor die een andere samenstelling hebben als het omringende materiaal. In deze gebieden is een hoog gehalte aan Ni aanwezig. Ten opzichte van het omringende materiaal in zone 3 is het Ni - gehalte met een factor 6 gestegen. Het Si - gehalte is in deze fase hoger ( circa 5 m/o ) en het Fe - gehalte lager ( ongeveer 25 m/o ). In deze fase komt een laag percentage Cu voor.



Figuur 56: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 6 uur op een temperatuur van 950 °C. RBSiC - Ni - Cu - RVS 316. Reactielaag aan het siliciumcarbide - oppervlak. Vergroting: 10x.

## Hoofdstuk 6

### Resultaten bindingsexperimenten met een gecombineerde nikkel - en kopertussenlaag

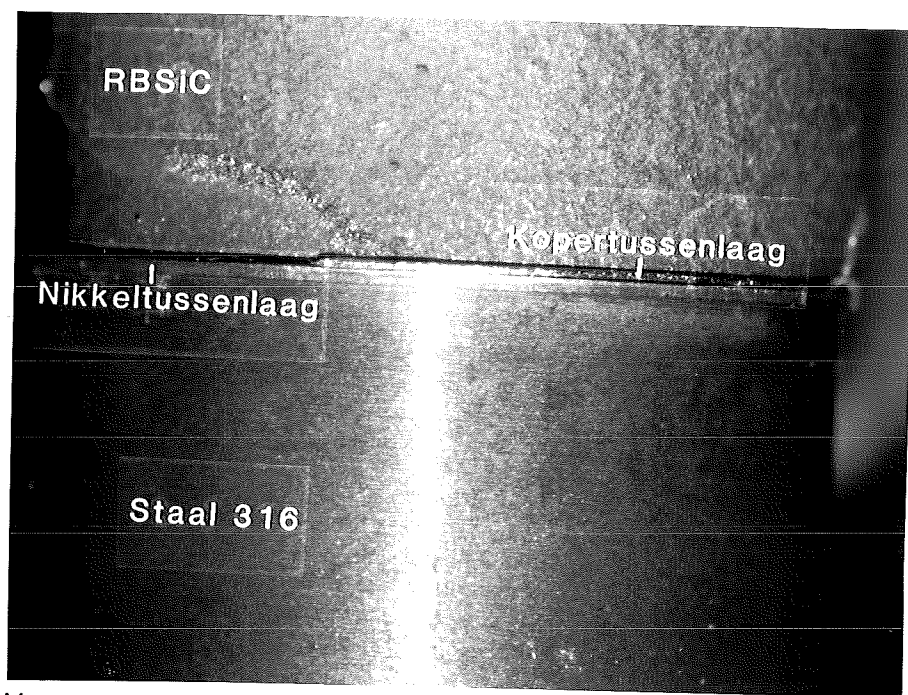
Als vervolg op de experimenten waarbij gebruik werd gemaakt van één tussenlaagmateriaal, werden twee experimenten uitgevoerd waarbij een tussenlaag bestaande uit een nikkel - en een koperfolie toegepast werd. Omdat bij het gebruik van een kopertussenlaag de sterkste verbinding verkregen werd bij de experimenten met reactiegebonden siliciumcarbide werd bij deze experimenten als keramisch materiaal RBSiC gekozen.

#### 6.1 RBSiC - Ni - Cu - RVS 316

##### 6.1.1 Resultaat experiment

In eerste instantie werd voor een volgorde van de tussenlaagmaterialen gekozen als werd gebruikt door Yamada e.a. [5]. Een sandwich bestaande uit een 5 mm dik staalpreparaat met daarop een 0,1 mm dik koperfolie, een 0,2 mm dik nikkelfolie en tenslotte een 5 mm dik RBSiC - preparaat, werd in de preparaathouder gebracht. De voorbehandeling van de preparaten en de tussenlagen was hetzelfde als bij de eerder beschreven proeven, met dit verschil dat de nikkeltussenlaag aangeëtst werd met een 5 % verdunde zoutzuuroplossing. De gekozen lastemperatuur was 950 °C en de lastijd bedroeg 6 uur. De druk die op de te verbinden delen werd uitgeoefend bedroeg circa 0,7 MPa. De gasstroom was ongeveer 1 l/min..

Er werd een zwakke diffusielasverbinding verkregen die bij het uit de preparaathouder halen brak. De reacties aan het grensvlak tussen de keramiek en de nikkellaag waren zodanig dat er een brede brosse reactielaag onstond. Hierin werden met behulp van een microscoop geen sporen van de koperfolie gevonden worden. In figuur 56 is de reactielaag aan het siliciumcarbide - oppervlak te zien. Uit deze figuur blijkt dat over een groot gedeelte van het oppervlak een reactie heeft plaatsgevonden. Door thermische spanningen bij het afkoelen en door de vorming van brosse fasen is de verbinding gescheurd. Op het oppervlak van het RBSiC - preparaat is nog een gedeelte van de reactielaag te zien. De rest van de reactielaag is bij het kapotbreken van de verbinding van de keramiek gesprongen.



Figuur 57: Het resultaat van het diffusielasexperiment van 6 uur op een temperatuur van 750 °C. RBSiC - Cu - Ni - RVS 316. Diffusielasverbinding. Vergroting: 10x.

De schilfers materiaal uit de reactiezone werden verzameld en fijngestampt tot een poeder in een mortier. Door middel van röntgendiffractie werd onderzocht welke fasen ontstaan waren. Het bleek dat voornamelijk FeSi gevormd was. Van het koper of van een kopersilicide werd geen spoor gevonden.

## **6.2 RBSiC - Cu - Ni - RVS 316**

### **6.2.1 Resultaat experiment**

Bij een tweede experiment werd de volgorde van de nikkel - en de koperfolie in de sandwich omgedraaid. De sandwich bestond nu dus uit een 5 mm dik staalpreparaat met daarop een 0,2 mm dik nikkelfolie, daarbovenop een 0,1 mm dik koperfolie en tenslotte een 5 mm dik RBSiC - preparaat. Uitgaande van de resultaten van de experimenten met alleen een kopertussenlaag werden de procesparameters als volgt gekozen. Voor de lastemperatuur werd een waarde van 750 °C genomen. De tijd dat de preparaten op deze temperatuur werden gehouden bedroeg 6 uur. Gezien de mate van reageren aan het grensvlak Cu - RBSiC bij het experiment waarbij dezelfde waarden voor de procesparameters gekozen waren, werd besloten de aandrukkracht op de te verbinden delen te vergroten. De druk die nu op de preparaten werd uitgeoefend bedroeg circa 1,1 MPa. In tegenstelling tot de voorgaande experimenten werd de aandrukkracht ook tijdens afkoelen op de preparaten uitgeoefend. De gasstroom bedroeg weer circa 1 l/min. De uitvoering van het experiment was verder als beschreven onder 2.3.3.. In figuur 57 is het resultaat van dit experiment te zien. Er is een diffusielasverbinding ontstaan tussen het RBSiC en het staal. Op de foto zijn de twee metaalfolies waaruit de tussenlaag is opgebouwd nog te herkennen. Een gedeelte van de koperfolie is door een reactie met de keramiek verdwenen. Daar waar dit is gebeurd is op de foto een brede spleet te zien.

### **6.2.2 Resultaat mechanische beproeving**

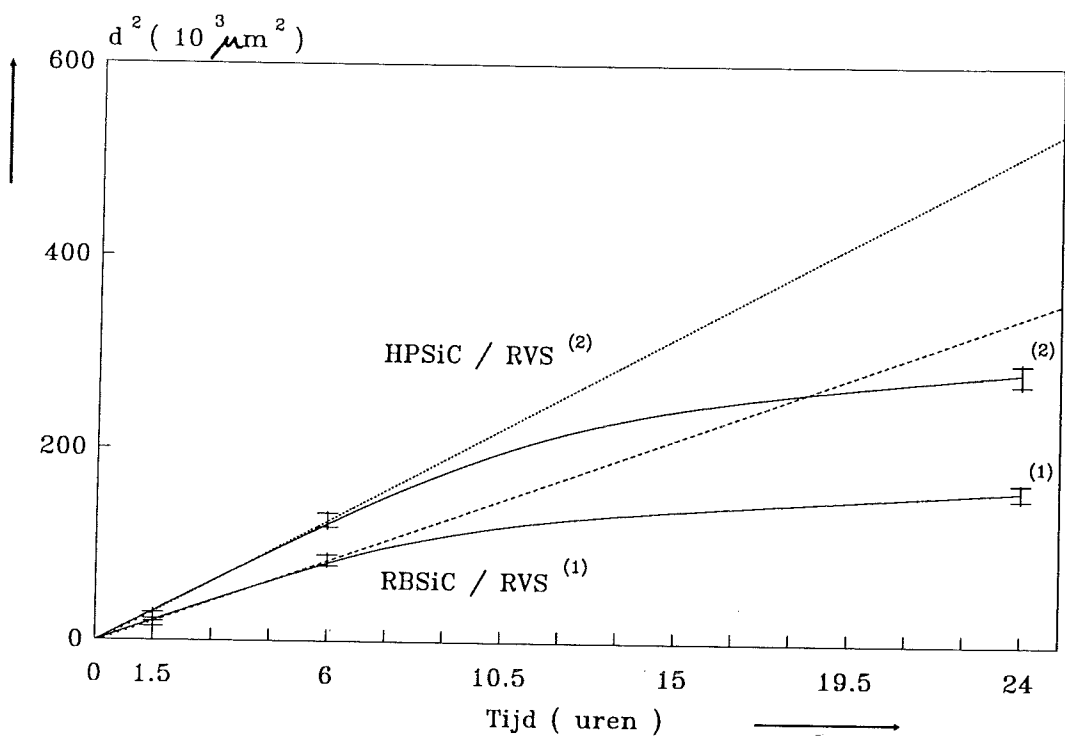
De sterkte van deze diffusielasverbinding werd bepaald op de in 2.3.4 beschreven manier. De maximale kracht die op de verbinding uitgeoefend kon worden was 386,3 N. In figuur 58 is een deel van de kapotgebroken verbinding te zien na afloop van de afschuifproef. Het bleek dat de nikkelfolie voor een gedeelte van de daaronder liggende koperfolie, die sterk gereageerd had met de keramiek, was " gestroopt ". De verbinding brak doordat de diffusielas tussen het staal en de nikkelfolie bezweek. Door de manier waarop de diffusielasverbinding tijdens afschuiven was gebroken,



Figuur 58: De diffusielas die ontstaan was bij het experiment van 24 uur op een temperatuur van 750 °C na afschuiven. SiC - gedeelte. Vergroting: 10x.



was moeilijk te schatten over welk gedeelte van het oppervlak een verbinding gevormd was. Geschat werd dat dat over circa 90 % van het oppervlak het geval was geweest. Dit leverde voor de afschuifsterkte een waarde van 5,5 N/mm<sup>2</sup>.



Figuur 59: Het verband tussen het kwadraat van de totale reactielaagdikte in het staal en de lastijd. Meetnauwkeurigheid in de bepaling van de laagdikten:  $\pm 10 \mu\text{m}$ .

## Hoofdstuk 7

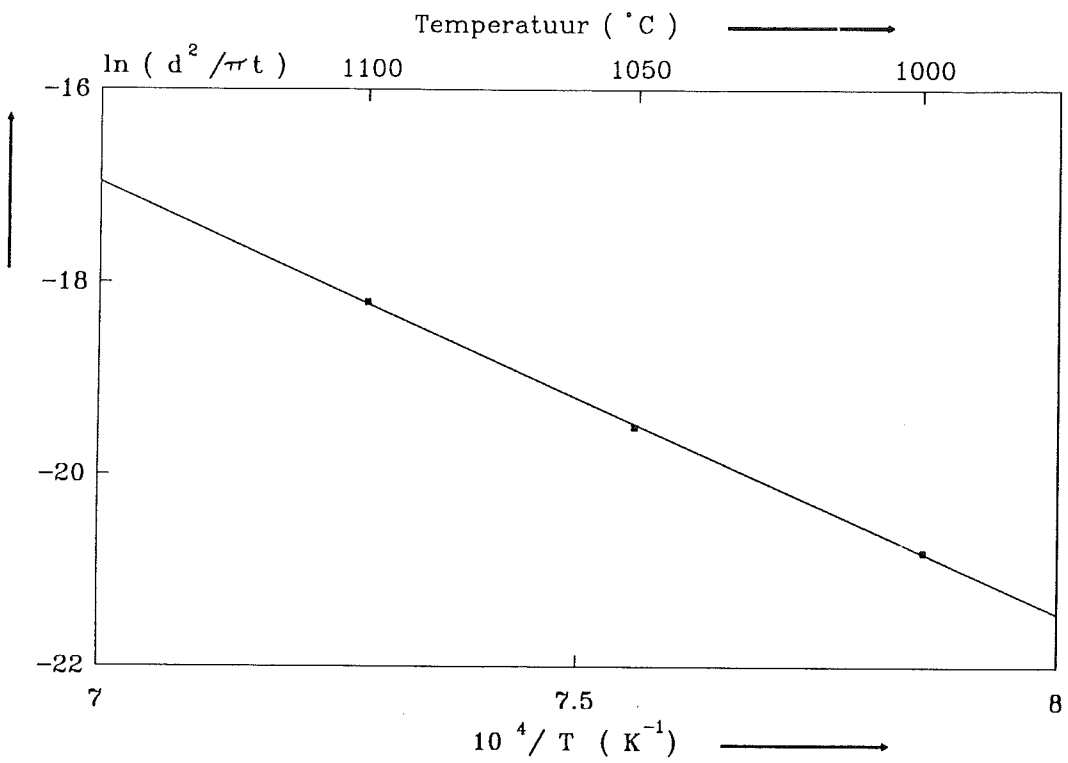
### Bespreking resultaten

#### 7.1 Diffusielasexperimenten zonder tussenlaag

##### 7.1.1 Bepaling diffusieparameters

In 1.2 is gesteld dat de indringdiepte van diffunderende atomen bij een door diffusie gecontroleerd proces evenredig is met  $\sqrt{t}$  ( formule ( 2a ) ). Er is nagegaan of dit bij het diffusielassen van SiC aan staal het geval is. Hiervoor is de totale reactielaagdikte ( d ) in het staal bepaald voor de combinaties RBSiC / RVS en HPSiC / RVS na de experimenten op 1100 °C met lastijden van 24, 6 en 1,5 uur. In figuur 59 staat het verband weergegeven tussen  $d^2$  en de lastijd t. Omdat bij het breken van de lassen vooral de reactielagen aan de keramische zijde van het grensvlak verbrokkeld zijn en bovendien de reactielaagdikte in de keramiek door de onregelmatige overgang tussen reactielagen en keramiek moeilijk te bepalen is, wordt in figuur 59 gerekend met de reactielaagdikte in het staal. Bij lastijden korter dan 6 uur neemt de reactielaagdikte parabolisch toe met de tijd. Dit geldt voor zowel RBSiC / RVS als voor HPSiC / RVS. Aangenomen mag worden dat bij deze lastijden de groei van de reactielagen in het staal beheerst wordt door diffusie. Bij lastijden langer dan 6 uur daalt de groeisnelheid van de reactielagen zodanig dat niet meer aan formule ( 2a ) voldaan wordt. Een verklaring voor deze afwijking kan zijn dat de banden met uitscheidingen van het type  $M_6C$ , die vooral bij lastijden langer dan 6 uur gevormd worden, de diffusie vanuit en naar het staal grotendeels blokkeren. Aangenomen mag worden dat dit de groeisnelheid van de reactielagen in de keramiek eveneens af doet nemen. Een gedeelte van de afwijking kan verder verklaard worden door het feit dat ook een deel van de reactielagen in het staal bij breken verdwenen is, zodat de werkelijke totale reactielaagdikte iets groter is. Dit kan vooral in het geval van RBSiC / RVS een deel van de afwijking verklaren.

Uit het lineaire deel van de krommen in figuur 59 is een effectieve diffusiecoëfficiënt  $D_{\text{eff}}$  te bepalen die een indicatie geeft van de diffusiesnelheid van de in het staal diffunderende elementen in het systeem siliciumcarbide / austenitisch staal. Voor de combinatie HPSiC / RVS wordt een  $D_{\text{eff}}$  gevonden van  $5,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Voor RBSiC / RVS is de  $D_{\text{eff}}$   $3,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ .



Figuur 60: Het verband tussen  $\ln(d^2/\pi t)$  en de reciproke absolute temperatuur  $1/T$ .

Uit figuur 59 volgt dat de groeisnelheid van de reactielagen in het staal voor de combinatie HPSiC / RVS groter is dan voor RBSiC / RVS. Dit wil echter niet zeggen dat de reactiviteit van HPSiC groter is dan die van RBSiC. Uit de experimenten blijkt dat RBSiC sterker reageert met staal dan HPSiC. De totale dikte van de reactielagen ( in staal plus keramiek ) is bij het diffusielassen van RBSiC / RVS groter dan bij HPSiC / RVS. Bij de experimenten van 24 uur op een temperatuur van 1050 °C bijvoorbeeld is de totale dikte van de reactiezone voor de combinatie RBSiC / RVS circa 355 µm terwijl dit voor HPSiC / RVS 285 µm is.

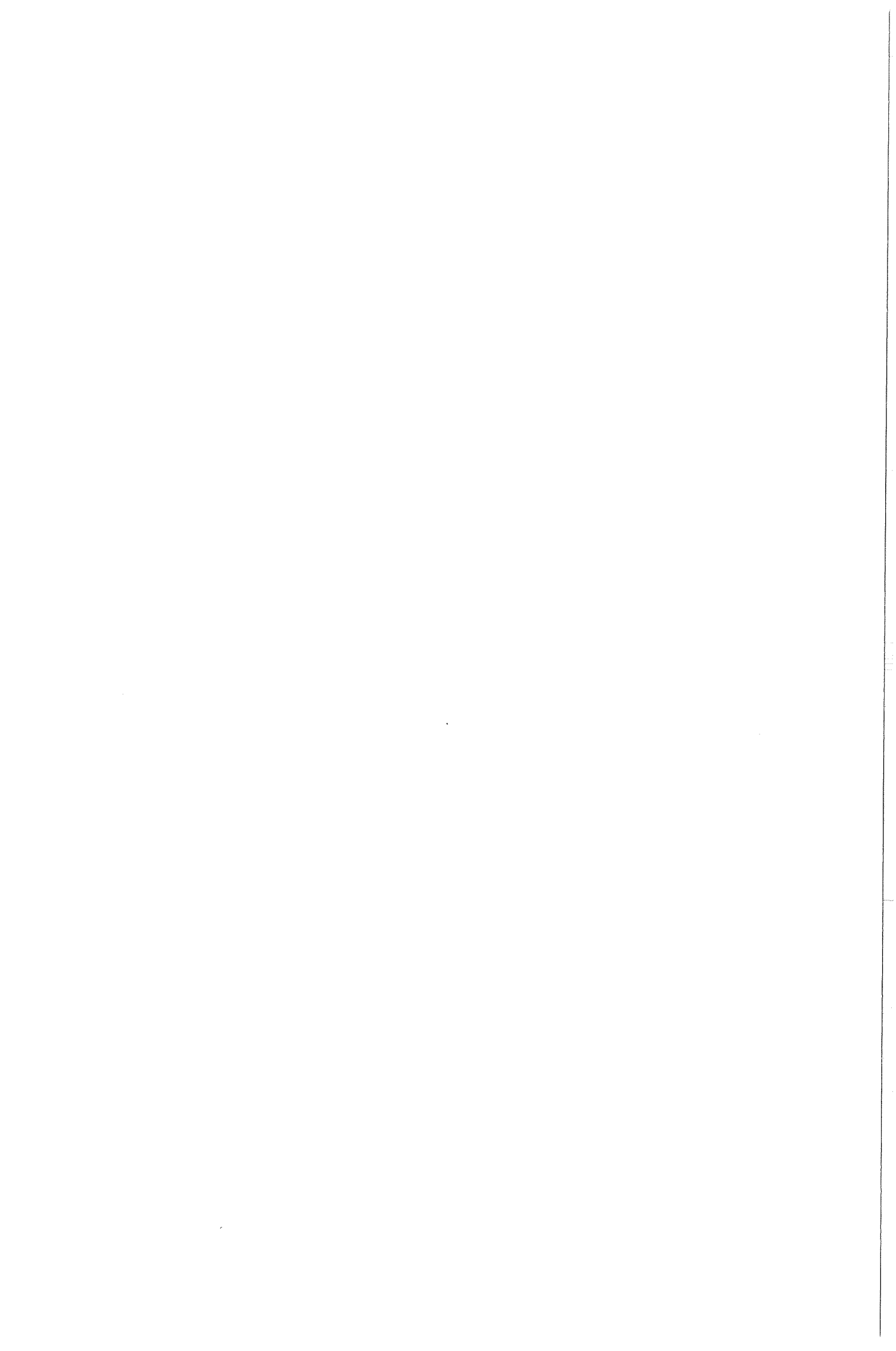
Het verband tussen  $\ln ( d^2/\pi t )$  en  $1/T$  kan gebruikt worden om  $Q$ , de activeringsenergie voor diffusie, van een door diffusie beheerst proces te bepalen ( zie formule 5 in 2.1 ). Om deze activeringsenergie voor diffusie in staal te berekenen voor het systeem RBSiC / RVS wordt in figuur 60 het verband tussen  $\ln ( d^2/\pi t )$  en  $1/T$  gegeven voor de diffusielasexperimenten van 6 uur op lastemperaturen van 1100 °C, 1050 °C en 1000 °C. De uit deze figuur berekende activeringsenergie bedraagt 372 kJ/mol.

### **7.1.2 Model voor de beschrijving van het diffusielassen van siliciumcarbide aan RVS 316**

Bij het diffusielassen van siliciumcarbide aan roestvast staal diffunderen een groot aantal elementen uit beide materialen over het grensvlak. Uit de keramiek diffunderen Si en C naar het staal terwijl Fe, Ni en Cr in omgekeerde richting bewegen. Het molybdeen dat in het staal aanwezig is, is relatief immobiel. Er zal geprobeerd worden een model op te stellen dat de optredende processen tijdens het diffusielassen van siliciumcarbide aan staal AISI 316 beschrijft. Voor de duidelijkheid zal de beschrijving opgesplitst worden in twee delen, een deel dat de reacties aan de staalkant van het grensvlak probeert te verklaren en een deel dat hetzelfde doet voor de reacties aan de keramiekzijde van het grensvlak. Het breken van de diffusielas zal aan de hand van de resultaten van het model verklaard worden. De invloed van de lasparameters tijd en temperatuur op de samenstelling van de ontstane fasen zal beproven worden. Vervolgens zullen enkele kanttekeningen bij het hier voorgestelde model geplaatst worden.

#### De reacties aan de staalzijde van het grensvlak

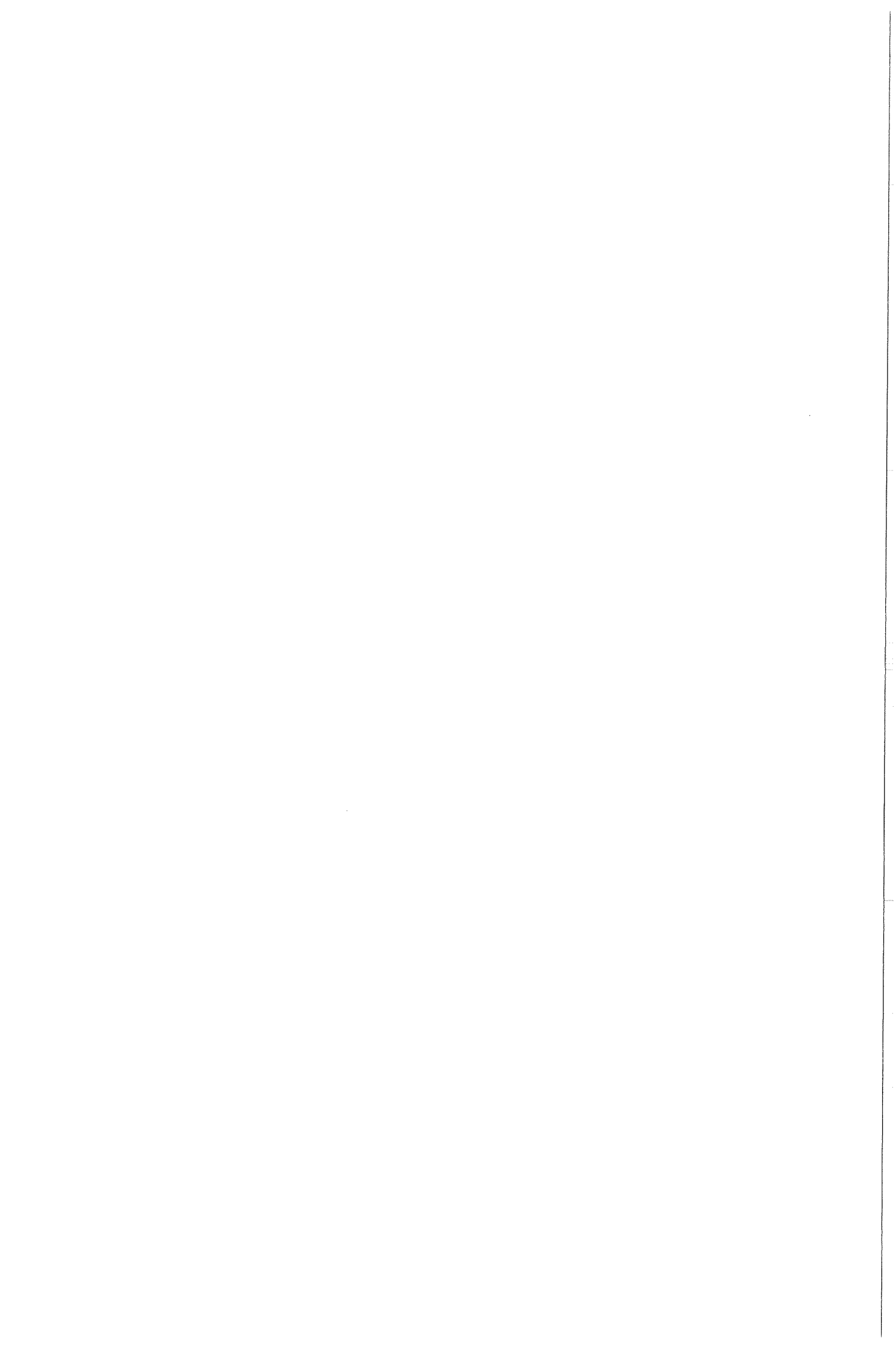
De elementen Si en C diffunderen uit de keramiek het staal in. In het geval van HPSiC is nauwelijks vrij Si in de keramiek aanwezig. In beide keramische materialen



is de aanwezige koolstof voor het grootste gedeelte sterk covalent gebonden. Omdat in alle gevallen diffusie van deze elementen geconstateerd wordt, moet eerst ( on - gebonden Si en C ontstaan. Eén mogelijkheid hiervoor is een silicide vormende reactie waarbij koolstof vrijgemaakt wordt. IJzer en nikkel zijn sterke silicidevormers die mogelijk in aanmerking komen. Een andere mogelijkheid is een reactie tussen koolstof en een sterke carbidevormer zoals Cr waarbij vrij Si ontstaat.

Koolstof diffundeert in het eerste stadium van het diffusielasproces veel sneller het staal in dan Si. Al na korte lastijden en bij voor dit onderzoek lage lastemperaturen ( 1000 °C ) worden tot op grote diepte op de korrelgrenzen in het staal mengcarbiden aangetroffen van het type  $M_{23}C_6$ . Dit zijn  $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$  - carbiden. De diepte tot waarop in het staal een verrijking aan Si geconstateerd wordt, is veel minder. De snelle diffusie van koolstof in het eerste stadium van het diffusielasproces heeft een paar oorzaken. Koolstofatomen hebben een kleinere atoomstraal dan siliciumatomen waardoor ze sneller door het staal kunnen diffunderen dan Si. Bovendien blijkt uit bestudering van dwarsdoorsneden van bindingszones bij verschillende lastijden en temperaturen dat koolstof voornamelijk via de korrelgrenzen het staal in diffundeert en Si dit via de bulk van de korrels doet. Verder heeft het Si - gehalte in het staal invloed op de diffusiesnelheid van C: lage gehalten aan Si verhogen de diffusiesnelheid, terwijl hoge Si - gehalten deze verlagen. Wanneer eenmaal tijdens het diffusielasproces een siliciumrijke reactielaag in het staal ontstaan is, daalt de diffusiesnelheid van koolstof drastisch. De tijdens het lasproces over het grensvlak diffunderende koolstof hoopt zich op in de siliciumrijke reactielaag die in het staal gevormd wordt. Daar vindt een reactie plaats met de zich in het staal bevindende sterke carbidevormers Cr en Mo. Hierbij worden mengcarbiden van het type  $M_6C$  gevormd waarin atomen van de belangrijkste aanwezige elementen voorkomen. De vorming van de carbiden kan nog bevorderd worden ( alhoewel Cr een tegengesteld effect heeft ) door het feit dat Si en Ni de activiteit van C doen stijgen [25]. De uitscheidingen van het type  $M_{23}C_6$  die in eerste instantie gevormd waren op de plaats waar nu de reactielaag te vinden is, worden omgezet in  $M_6C$  - carbiden. Een gedeelte van de  $M_6C$  - carbiden kan al ontstaan zijn in het beginstadium van het lasproces tijdens de reacties waarbij silicium vrijgemaakt werd. Deze in de vorm van banden voorkomende uitscheidingen zijn bij lastijden langer dan 6 uur zo'n barrière voor de diffunderende atomen dat de reacties in het staal niet meer door diffusie beheerst worden.

In de reactielaag wordt een intermetallische verbinding uitgescheiden. Deze precipitaten bevatten een groot aantal verschillende elementen uit het staal en

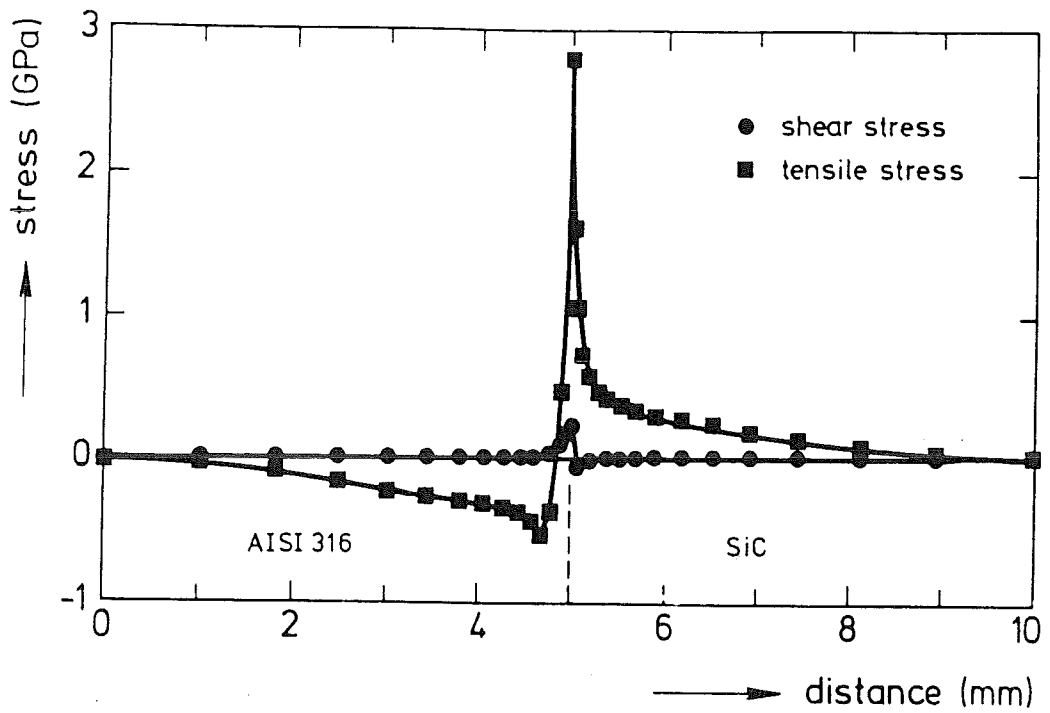




komen vooral voor in de vorm van kolommen. Binnen een reactiezone verschilt de samenstelling van deze uitscheidingen soms nog afhankelijk van de plaats van de precipitaten. Dichter bij de keramiek bevatten deze precipitaten meer silicium en nikkel en minder chroom ( zie bijvoorbeeld figuur 24 en tabel 11 ). Waarschijnlijk gaat het hier om intermetallische verbindingen van het  $\chi$  - type. Dit zijn intermetallische verbindingen met een  $(\text{Fe,Ni})_x(\text{Cr,Mo})_y$  - stoichiometrie. Door de plaatselijk hoge concentraties aan legeringselementen in het staal worden deze precipitaten uitgescheiden op korrelgrenzen. Een axiale temperatuurgradiënt over de preparaten is er mogelijk de oorzaak van dat een gedeelte van de precipitaten uitgroeit tot kolommen. Deze gradiënt zou het gevolg kunnen zijn van het feit dat bij het plaatsen van de preparaten in de oven aangenomen is dat de hoogste temperatuur in het hart van de oven heerst. Door het doorblazen met menggas hoeft dit niet het geval te zijn. Een tweede verklaring voor de kolomvorm zou de aanwezigheid van een concentratiegradiënt kunnen zijn.

#### De reacties aan de keramiekzijde van het grensvlak

Uit het staal diffunderen de elementen Fe, Ni en Cr naar de keramiek. In het geval van RBSiC vindt de diffusie in de keramiek vooral plaats via de met vrij silicium gevulde poriën. In de keramiek is dan ook een netwerk van met reactieproducten gevulde poriën te zien die omringd worden door SiC. In het geval van HPSiC vindt de diffusie van de elementen uit het staal de keramiek in via de bulk plaats. In de keramiek treedt een reactie op tussen de uit het metaal afkomstige atomen en de daar aanwezige Si en C. De sterke silicidevormers Fe en Ni reageren vooral met het Si. Chroom reageert ( aan het siliciumcarbide - oppervlak ) in eerste instantie vooral met de aanwezige koolstof tot chroomcarbiden ( die op de overgang tussen staal en keramiek in de vorm van een band te vinden zijn ) en pas in een later stadium tijdens het diffusielasproces met silicium. Een gedeelte van de bij deze reacties vrijkomende Si en C dat niet direct weer gebonden wordt, diffundeert over het grensvlak naar het staal. In de keramiek ontstaat een aantal onregelmatig gevormde reactiezones die bestaan uit een aantal verschillende fasen. Deze fasen zijn verschillende soorten metaalsiliciden. De reactielaag die ontstaat direct naast het staal bestaat uit een Fe/Ni - mengsilicide van het type  $(\text{Fe,Ni})_2\text{Si}$ . Hiernaast komt een zone voor die bestaat uit een mengsel van  $(\text{Fe,Ni})_2\text{Si}$  en een ijzersilicide van het type  $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Si}$  waarin naast Fe lage concentraties Cr en Ni voorkomen. In deze zone wordt verder nog SiC gevonden. Grenzend aan de keramiek wordt een laag gevormd die uit  $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Si}$  bestaat. In de keramiek tenslotte worden lage gehalten aan Fe en Ni gevonden. De diffusie van Fe in de keramiek verloopt sneller dan die



Figuur 61: Het berekende spanningsverloop over het grensvlak van een SiC - RVS diffusielasverbinding na afkoeling tot kamertemperatuur vanaf 1000 °C [29].

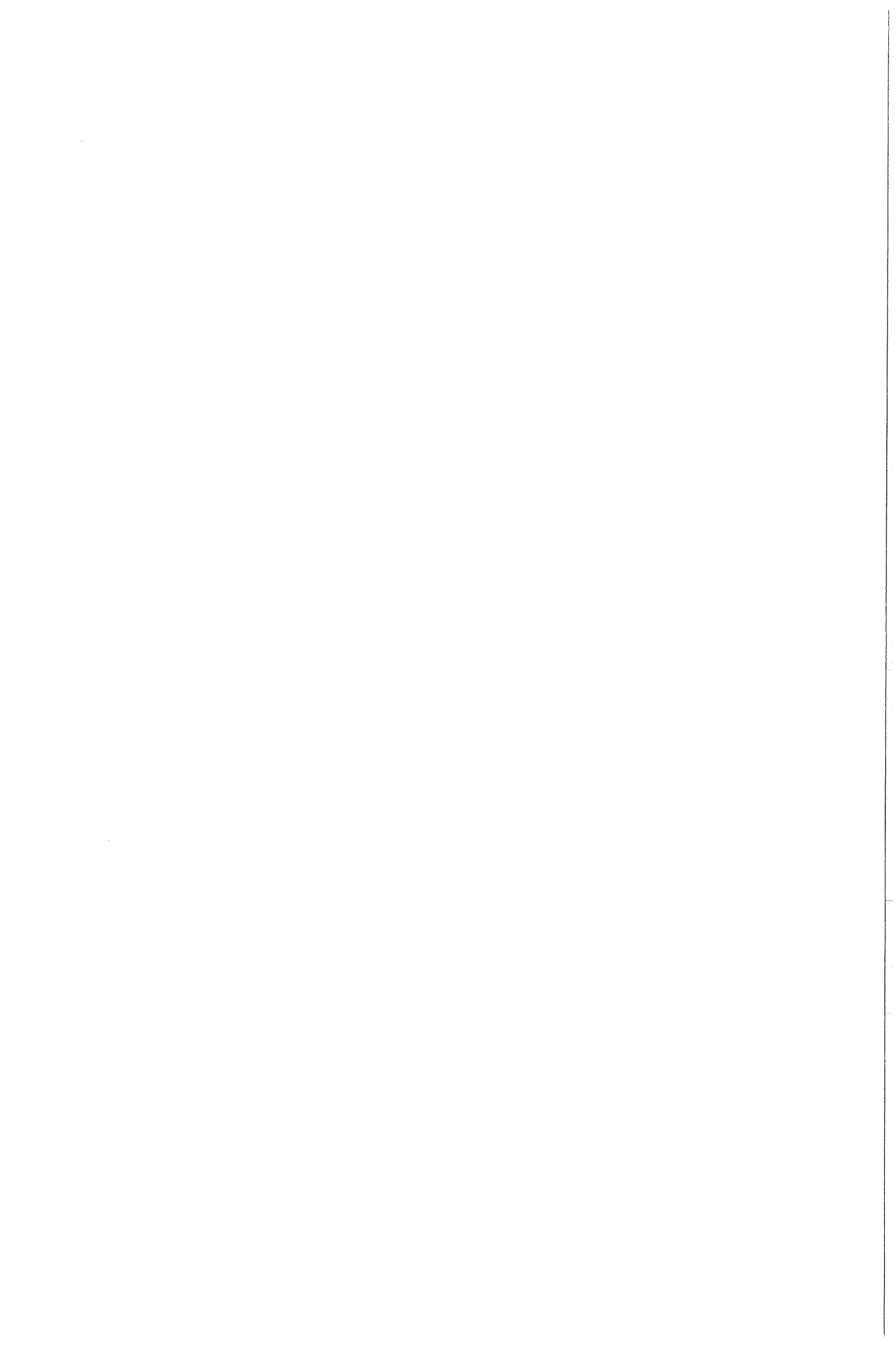
van de elementen Ni en Cr. Door de vorming van de banden met carbiden van het type  $M_6C$  wordt in een later stadium tijdens het diffusielasproces de diffusie van elementen uit het staal naar de keramiek zodanig bemoeilijkt, dat de groei van de reactielagen niet meer parabolisch in de tijd verloopt.

### Het bezwijken van de diffusielasverbinding

Het bezwijken van de gevormde diffusielassen wordt veroorzaakt door de thermische spanningen die optreden tijdens afkoeling van de procestemperatuur tot kamertemperatuur. Het grote verschil in thermische uitzettingscoëfficiënt tussen staal en keramiek is de oorzaak van deze thermische spanningen. Figuur 61 geeft het berekende spanningsverloop weer over het oppervlak van een siliciumcarbide / RVS diffusielas na afkoeling van 1000 °C tot kamertemperatuur [29]. Het blijkt dat er aan het oppervlak van het staal drukspanningen heersen en aan het oppervlak van de keramiek trekspanningen. Bovendien heersen er op het grensvlak tussen metaal en keramiek schuifspanningen. De berekende trekspanningen in de keramiek zijn maximaal in de buurt van het grensvlak en daar hoger dan de treksterkte.

De bij de reacties gevormde fasen hebben een zodanige verslechtering van de mechanische eigenschappen van de materialen tot gevolg in de zone waar de hoogste spanningen heersen, dat breuk optreedt. Wat het staal betreft is deze verslechtering van de mechanische eigenschappen vooral het gevolg van de precipitaten die in de reactielaag ontstaan. Met name de banden met uitscheidingen van het type  $M_6C$  die evenwijdig aan het grensvlak ontstaan zijn, zijn zwakke plekken. De hardheid van deze precipitaten varieert tussen 1600 en 1730 HV. De reactielagen worden verder nog verzwakt door de iets minder harde ( 1100 HV ) in kolommen gelegen uitscheidingen. Aan de keramiekzijde zijn de gevormde silicidelagen de zwakke plek. De hardheid van deze zones is van dezelfde orde grootte als van de banden in het staal ( circa 1700 HV ).

De breuk treedt op in de banden en/of in de silicidelagen. De wijze van breken is voor de twee typen keramiek nog verschillend. In het geval van RBSiC liggen de reactielagen in de keramiek min of meer "verankerd" door de eerder vermelde uitlopers van reactieproducten in de poriën. De combinatie RBSiC / RVS breekt bij voorkeur kapot in de  $M_6C$  - banden. De reactielagen in de keramiek zijn na de breuk nog grotendeels aanwezig. Bij HPSiC zijn de reactielagen ontstaan op de keramiek. De diffusielassen tussen HPSiC en RVS breken vooral in de brosse silicidelagen. Als breuk optreedt, springen de brosse lagen kapot en breken ze los van de keramiek.



Na afloop van het diffusieproces worden er van de reactielagen in de keramiek alleen kleine losgebroken stukjes gevonden.

### De invloed van de lasparameters tijd en temperatuur

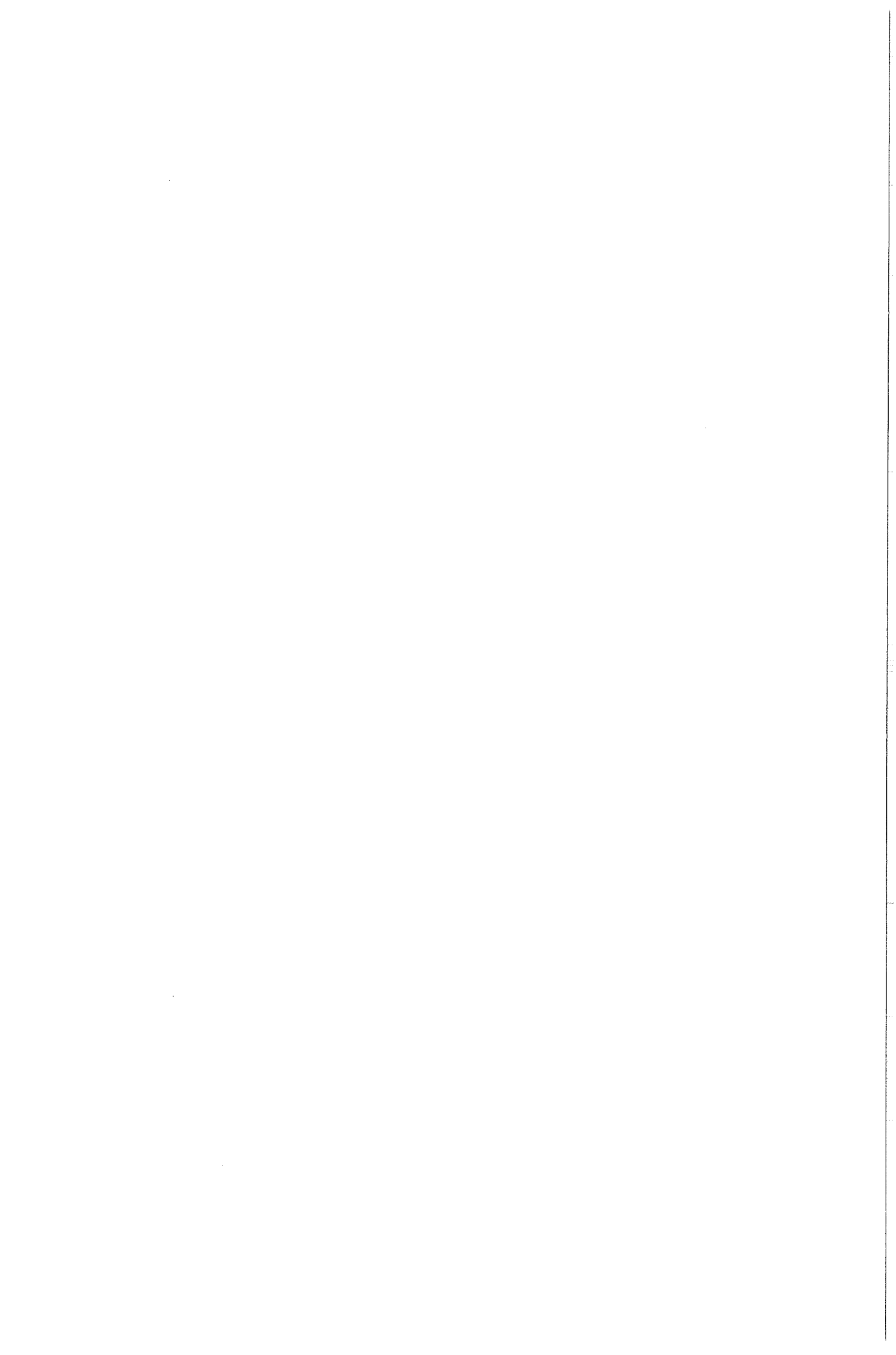
#### Lastijd

De invloed van de lastijd op de groei van de reactielagen is al aan de orde gekomen bij de bepaling van de diffusiecoëfficiënten in hoofdstuk 7.1.1.. De dikte van de reactielagen neemt toe met een toenemende lastijd. Aangenomen wordt dat wat daar gesteld is voor de reactielagen in het staal ook geldt voor de reactielagen in de keramiek. Het is onwaarschijnlijk dat de diffusie van de legeringselementen uit het staal niet gehinderd zou worden door de  $M_6C$  - banden en de Si en C - diffusie wel. Bij lastijden langer dan 6 uur wordt de groei van deze lagen niet meer door diffusie bepaald.

In het algemeen worden bij een verandering van de lastijd dezelfde fasen gevormd, alleen zijn de samenstellingen iets anders. De Fe en Cr gehalten van de uitscheidingen op de korrelgrenzen veranderen bij een verandering van de lastijd. Het gehalte aan Cr stijgt ten koste van het Fe - gehalte als de lastijd toeneemt. In de reactielagen in het staal neemt het gehalte aan Si in het algemeen toe met een toenemende lastijd. De uitscheidingen van het type  $M_6C$  bevatten naarmate de lastijd toeneemt steeds meer Mo en het Cr - gehalte neemt af. De samenstellingen van de in kolommen gevormde uitscheidingen verschillen bij de afzonderlijke experimenten dermate dat niet goed vast te stellen is wat de invloed van de lastijd is. Het lijkt erop dat een langere lastijd een stijging van het Si, Mo en Cr - gehalte in de uitscheidingen tot gevolg heeft en een verlaging van het ijzergehalte.

Omdat bij de experimenten met HPSiC / RVS nog maar in één geval een reactielaag aan de keramische zijde van het grensvlak aanwezig is, is alleen over de invloed van de lastijd op de samenstelling van deze reactielagen bij de combinatie RBSiC / RVS iets te zeggen. De  $(Fe,Ni)_2Si$  laag bevat bij een lange lastijd meer Si. De  $(Fe,Ni,Cr)Si$  laag bevat bij een langere lastijd minder Si en Fe, maar meer Cr. De lagen die de overgang tussen deze twee lagen vormen hebben een zodanige inhomogene samenstelling dat over de invloed van de lastijd weinig te zeggen is.

Naast de samenstellingen verandert ook de gemiddelde grootte van de precipitaten. Een toename van de lastijd heeft een vergroting van de precipitaten tot gevolg.



## Lastemperatuur

Een verhoging van de lastemperatuur heeft een toename van het Fe - en het Mo - gehalte in de uitscheidingen op de korrelgrenzen tot gevolg. Het Cr - gehalte daalt. Een hogere lastemperatuur betekent verder een stijging van het Si - gehalte in de reactielaag in het staal. De precipitaten van het type  $M_6C$  bevatten meer Si en Fe en minder Ni als de lastemperatuur toeneemt. De kolomvormige uitscheidingen bevatten naarmate de lastemperatuur toeneemt minder Mo en meer Ni.

In de reactielagen in de keramiek wordt in het algemeen meer van de elementen uit het staal aangetroffen naarmate de lastemperatuur hoger is. Door het ontbreken van de reactiezones in de keramiek bij een gedeelte van de preparaten is vergelijking niet goed mogelijk. Bovendien wijkt bij een van de proeven de samenstelling van de bindingszone onbegrijpelijk veel af van die bij de andere experimenten ( RBSiC / RVS 1050 °C, 24 uur ). Het lijkt er echter op dat vooral de diffusie van Cr beïnvloed wordt door een verandering van lastemperatuur. Het gehalte aan Cr in de reactielagen in de keramiek neemt toe als de procestemperatuur stijgt.

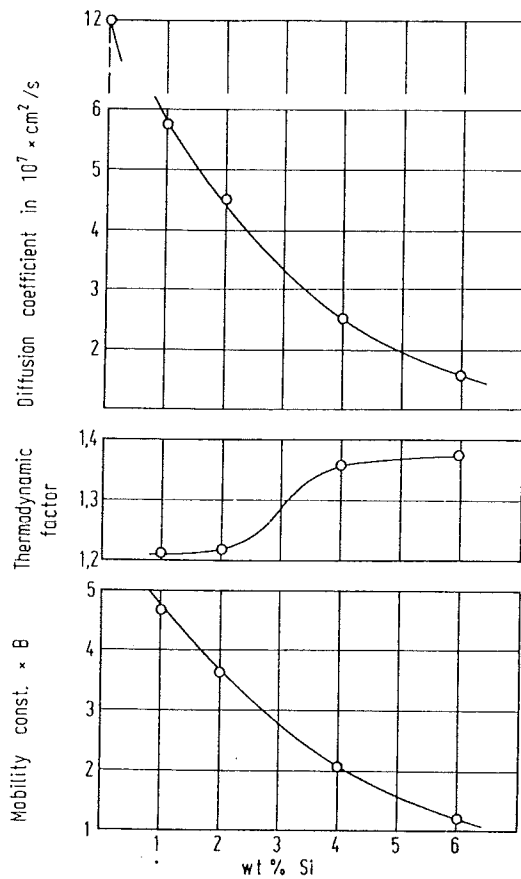
Een hogere lastemperatuur heeft tot gevolg dat er minder precipitaten gevormd worden. De gemiddelde grootte van de uitscheidingen neemt echter toe. Misschien is dit een gevolg van coalescentie van precipitaten.

### **7.1.3 Discussie over het model**

Door de complexiteit van het systeem siliciumcarbide / RVS en het grote aantal elementen dat bij de reacties betrokken is, is het erg moeilijk de waargenomen verschijnselen tijdens het diffusielassen met één model te verklaren. De beschrijving die gegeven is, kan dan ook niet alle resultaten die verkregen zijn, verklaren. Om dit mogelijk te maken moet verder onderzoek verricht worden naar de invloed die verschillende elementen in een meefasen systeem op elkaars diffusiegedrag uitoefenen. Geprobeerd is een beschrijving te geven die de waargenomen resultaten zo goed mogelijk verklaart, en die onderbouwd kan worden met feiten die in de literatuur over dit onderwerp te vinden zijn.

### De reacties aan de staalzijde van het grensvlak

Het feit dat Si uit de keramiek het staal in diffundeert, is uit de literatuur bekend.



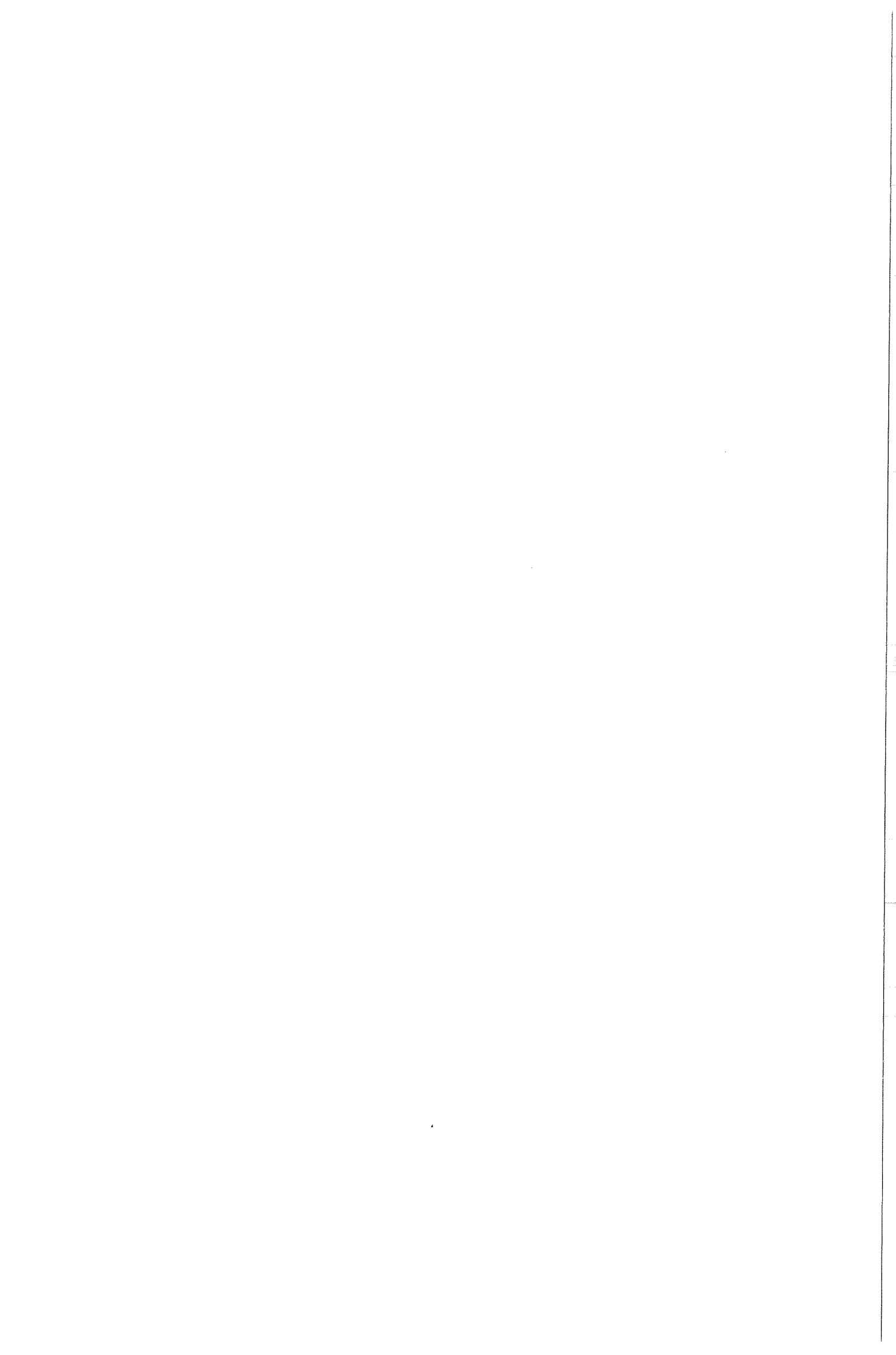
Figuur 62: De invloed van het Si - gehalte op de diffusiecoëfficiënt van koolstof in staal [25].



Mehan e.a. [6] concluderen in hun onderzoek dat Si uit reactiegebonden SiC tot op grote diepte in een NiCrAl - legering doordringt. Müller - Zell [22] constateert eveneens dat Si uit drukgesinterd SiC staal indiffundeert tijdens het diffusiëren. De invloed van Si op de diffusie van C in austenitisch staal en in een austenitische Fe - Si - C legering wordt beschreven door ondermeer Darken [23], Kristhal [24] en Roy e.a. [25]. Uit door hen verricht onderzoek is gebleken dat de aanwezigheid van Si een duidelijk effect heeft op de diffusie van koolstof in austenitisch staal. De aanwezigheid van een laag gehalte aan Si heeft een positieve invloed op de diffusiesnelheid van C in staal bij lage temperaturen [24]. Bij een stijging van de siliciumconcentratie in het staal neemt echter de diffusiesnelheid van C drastisch af [23,25]. Gesuggereerd wordt dat deze effecten bij het diffusiëren ook een rol spelen. Het uitgangsmateriaal staal AISI 316 bevat circa 0,6 m/o Si. Bij deze lage concentraties heeft Si nog een positieve invloed op de diffusie van C in het staal. De diffusiesnelheid is relatief hoog. Naarmate meer Si het staal indiffundeert en het Si - gehalte stijgt, daalt de diffusiesnelheid van C in het staal. De Si - rijke reactielaag die in het staal ontstaat bevat ongeveer 6 m/o Si. In figuur 62 is te zien hoe een toename van het Si gehalte van 0,6 m/o tot 6 m/o de diffusiecoëfficiënt van C in staal met een factor 6 doet dalen. Het is dus goed mogelijk dat de siliciumrijke reactielaag een barrière vormt voor de koolstofatomen.

De precipitaten die op de korrelgrenzen gevormd worden, zijn mengcarbiden van het type  $(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$ . Naarmate de lastijd toeneemt stijgt het gehalte Cr in de carbiden ten koste van het Fe - gehalte. Dit kan verklaard worden uit het feit dat Cr een sterkere carbidevormer is dan Fe. Bij langere lastijden wordt Fe uit het carbide verdrongen door het Cr. Bij een stijging van de procestemperatuur wordt het voor het Cr in het staal beter mogelijk naar de keramiek te diffunderen zodat dan de gehalten aan Mo en Fe in de carbiden stijgen ten opzichte van het Cr - gehalte

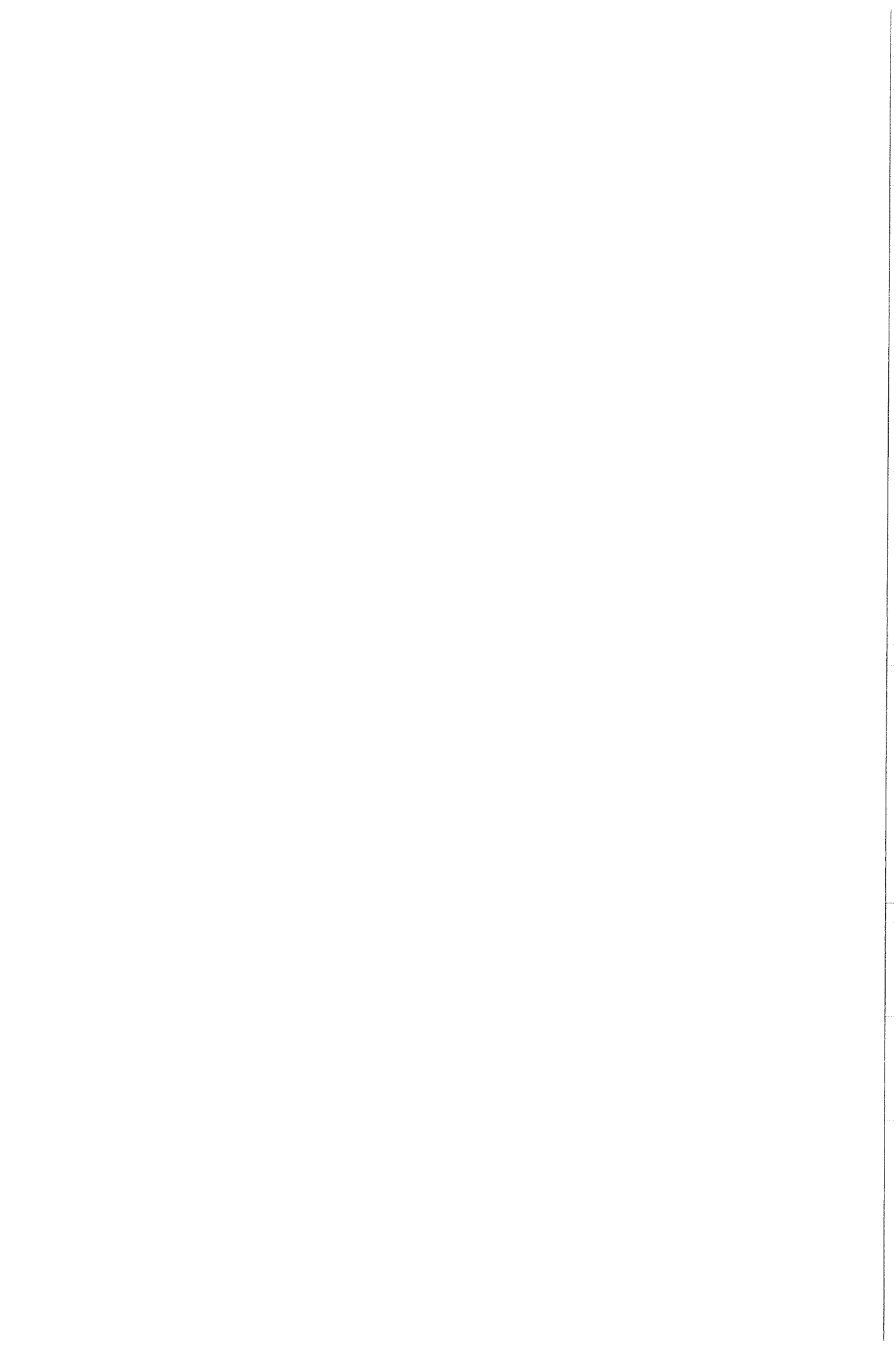
De carbiden die in banden voorkomen zijn van het type  $M_6C$ . Hoewel de verhouding tussen metaal - en koolstofatomen in de buurt van de 9 ligt, wordt toch geconcludeerd dat er carbiden van het  $M_6C$  - type gevormd zijn. Het is uit de literatuur bekend dat de verhouding tussen de koolstof - en metaalatomen in carbiden van het type  $M_6C$  sterk kan variëren. Verhoudingen van  $M_3C$  tot  $M_{13}C$  worden gemeld [21]. De metaalatomen kunnen in het carbide verdeeld zijn in de verhouding  $A_5BC$ . Hierin staat A voor de atomen Fe, Cr, Ni en Si en B voor Mo. Het gehalte aan Mo neemt toe als de lastijd toeneemt. Het Cr - gehalte daalt. Omdat het Cr - gehalte in het andere type carbide in deze gevallen stijgt lijkt het erop dat Cr zich bij voorkeur verzamelt in de carbiden van het type  $M_{23}C_6$ . De hogere gehalten



aan Si en Fe in de  $M_6C$  carbiden bij een toenemende lastemperatuur zijn te verklaren door de betere diffusie die optreedt als de temperatuur toeneemt. Meer Si uit de keramiek is in staat het staal in te diffunderen. Omgekeerd kan meer Cr naar de keramiek diffunderen. Dit zorgt ervoor dat de gehalten aan Fe en Si in de carbiden stijgt.

De constatering dat carbiden van het type  $M_{23}C_6$  en  $M_6C$  ontstaan, wordt ondersteund door eerder onderzoek [21,30,31,32]. Aydin [21] beschrijft dat carbiden van het type  $M_6C$  voorkomen in molybdeen bevattende stalen op plaatsen waar het rooster verstoord is of op korrelgrenzen. De overgang tussen twee verschillende fasen of tussen een reactiezone en een gebied waar geen reactie heeft plaatsgehad, zijn plaatsen waar deze precipitaten gevormd kunnen worden. Volgens [21] bevorderen Mo en Si de uitscheiding van  $M_6C$ . Beide elementen zijn in RVS 316 aanwezig. In een chroom - nikkel staal met circa 0,37 m/o C en 1,5 m/o Si vindt Aydin naast  $M_6C$  en  $M_{23}C_6$  ook kleine concentraties  $M_7C_3$ . Dat dit in het materiaal hier niet het geval is kan verklaard worden door het feit dat  $M_7C_3$  instabiel is tussen 600 °C en 1100 °C en door de lange procestijden omgezet wordt in  $M_{23}C_6$ . Bij langere tijden ontstaat hier weer  $M_6C$  uit. In de andere onderzoeken [30,31,32] wordt eveneens de vorming van  $M_{23}C_6$  - en  $M_6C$  - carbiden gemeld.

De intermetallische uitscheidingen die in de reactielagen in het staal gevonden worden, bevatten vrij hoge percentages van vrijwel alle diffunderende elementen met uitzondering van koolstof. Uit de literatuur is bekend dat op hoge temperaturen in austenitische stalen naast carbiden ook intermetallische uitscheidingen kunnen ontstaan [30,31,32]. Weiss e.a. [31] concluderen in hun onderzoek dat bij temperaturen tussen 1090 °C en 1260 °C in eerste instantie naast  $M_{23}C_6$ , Laves fasen en intermetallische fasen van het  $\chi$  - type in staal 316 ontstaan. Deze laatst - genoemde uitscheidingen zijn intermetallische verbindingen met een bcc - structuur. De stoichiometrie van deze fasen kan variëren tussen ruime grenzen. Een in [31] voorgestelde structuur is  $(FeNi)_{56}Cr_{21}Mo_{22}$ . Uit eerder onderzoek [33] wordt een structuur als  $(FeNi)_{36}Cr_{18}Mo_4$  gemeld. Pas na zeer lange tijden worden er andere intermetallische verbindingen (  $\sigma$  - fasen ) gevormd. De aanwezigheid van Mo is een voorwaarde voor de vorming van  $\chi$  - precipitaten [32]. Volgens [31] heeft een stijging van het koolstofgehalte een vertraging van de  $\sigma$  - fase uitscheiding tot gevolg terwijl de  $\chi$  - fase uitscheiding in veel mindere mate vertraagd wordt. In [31] wordt gemeld dat intermetallische precipitaten van het  $\chi$  - type bij voorkeur op kristalgrenzen en op incoherente tweelinggrenzen ontstaan. Na langere tijden op hoge temperatuur worden uitscheidingen van dit type ook intergranulair gevormd. De vorm van de

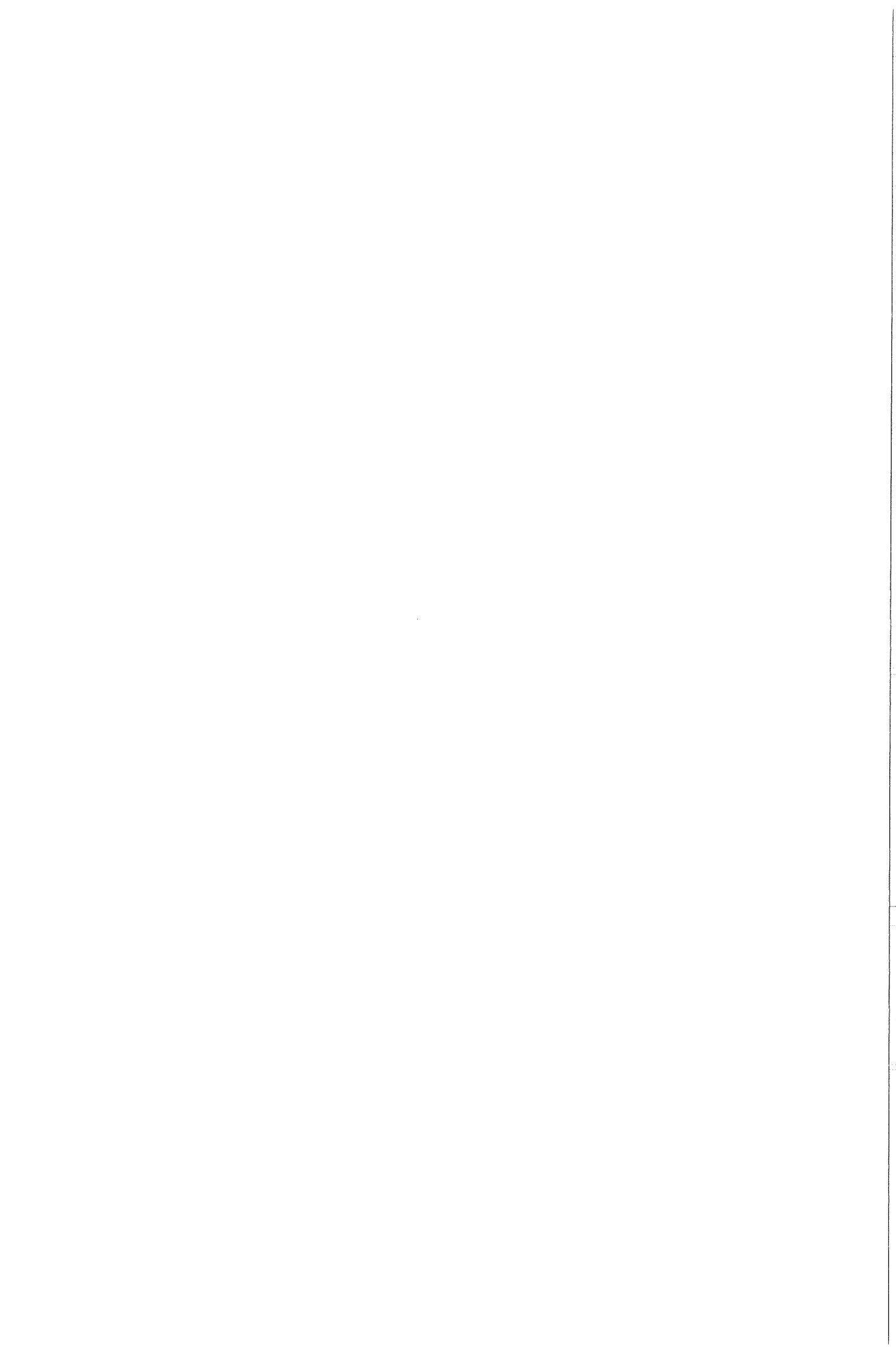


precipitaten is in eerste instantie naald - of staafvormig en wordt later globulair.

Naar aanleiding van het bovenstaande kan voor de in dit onderzoek beschreven experimenten worden geconcludeerd dat het onwaarschijnlijk is dat de intermetallische precipitaten van het  $\sigma$  - type zijn. Het koolstofgehalte in de reactielaag in het staal is, door de diffusie van koolstof uit de keramiek het staal in, zó hoog dat de vorming van dit type precipitaat pas na zeer lange procestijden ( > 1000 uur ) te verwachten is. Omdat  $\chi$  - precipitaten een laag gehalte aan koolstof op kunnen lossen, is het gestegen koolstofgehalte geen probleem voor de vorming van deze uitscheidingen. Helaas kon het gehalte aan koolstof in de precipitaten niet voldoende nauwkeurig bepaald worden om na te gaan of er inderdaad lage concentraties koolstof aanwezig zijn. Het gehalte aan Mo is hoog genoeg om de vorming van  $\chi$  - precipitaten plaats te doen vinden.

Een verschil met de experimenten in de eerder beschreven onderzoeken [30,31,32] is het feit dat bij het diffusielassen van SiC aan RVS ook de diffusie van silicium een rol speelt. Gezien het grote vermogen van uitscheidingen van het  $\chi$  - type om vreemde metaalatomen op te nemen in het rooster, lijkt dit geen beletsel voor de vorming van deze precipitaten [31]. Er wordt aangenomen dat de Si - atomen in het rooster ingebouwd worden. Het is mogelijk dat deze atomen op Mo - plaatsen in het bcc - rooster worden ingepast. Omdat de atoomstraal van de Mo - atomen groter is dan die van de Si - atomen kunnen de aanwezige vacatures makkelijk door de siliciumatomen opgevuld worden. De voorgestelde structuur voor deze precipitaten wordt dan  $(\text{Fe,Ni})_{62}\text{Cr}_{20}(\text{Mo,Si})_{20}$ . Bij de diffusielasexperimenten van 6 uur op een temperatuur van 1100 °C wijkt bij beide typen keramiek de samenstelling van de intermetallische fasen af. De uitgescheiden intermetallische fasen bevatten dan veel minder Mo. De stoichiometrie van de intermetallische fase is wel ongeveer hetzelfde gebleven. Niet duidelijk is waarom het Mo - gehalte zo afwijkt.

Opvallend is de typische kolomstructuur waarin een groot gedeelte van de  $\chi$  - fasen in de reactielaag te vinden is. De spanningen die in het materiaal heersen zijn op de temperaturen waarop de precipitaten gevormd worden ( tussen circa 1000 °C en 1250 °C ) nog zó laag dat het onwaarschijnlijk is dat de typische uitscheidingsvorm hierdoor veroorzaakt wordt. Een mogelijke verklaring zou kunnen zijn dat er tijdens de experimenten een axiale temperatuurgradiënt in de preparaten aanwezig was die de groei van de uitscheidingen heeft beïnvloed. Hierbij wordt verondersteld dat de temperatuur in de oven maximaal was ter hoogte van het staalpreparaat op een zekere afstand van het grensvlak tussen staal en keramiek. Aangenomen wordt dat



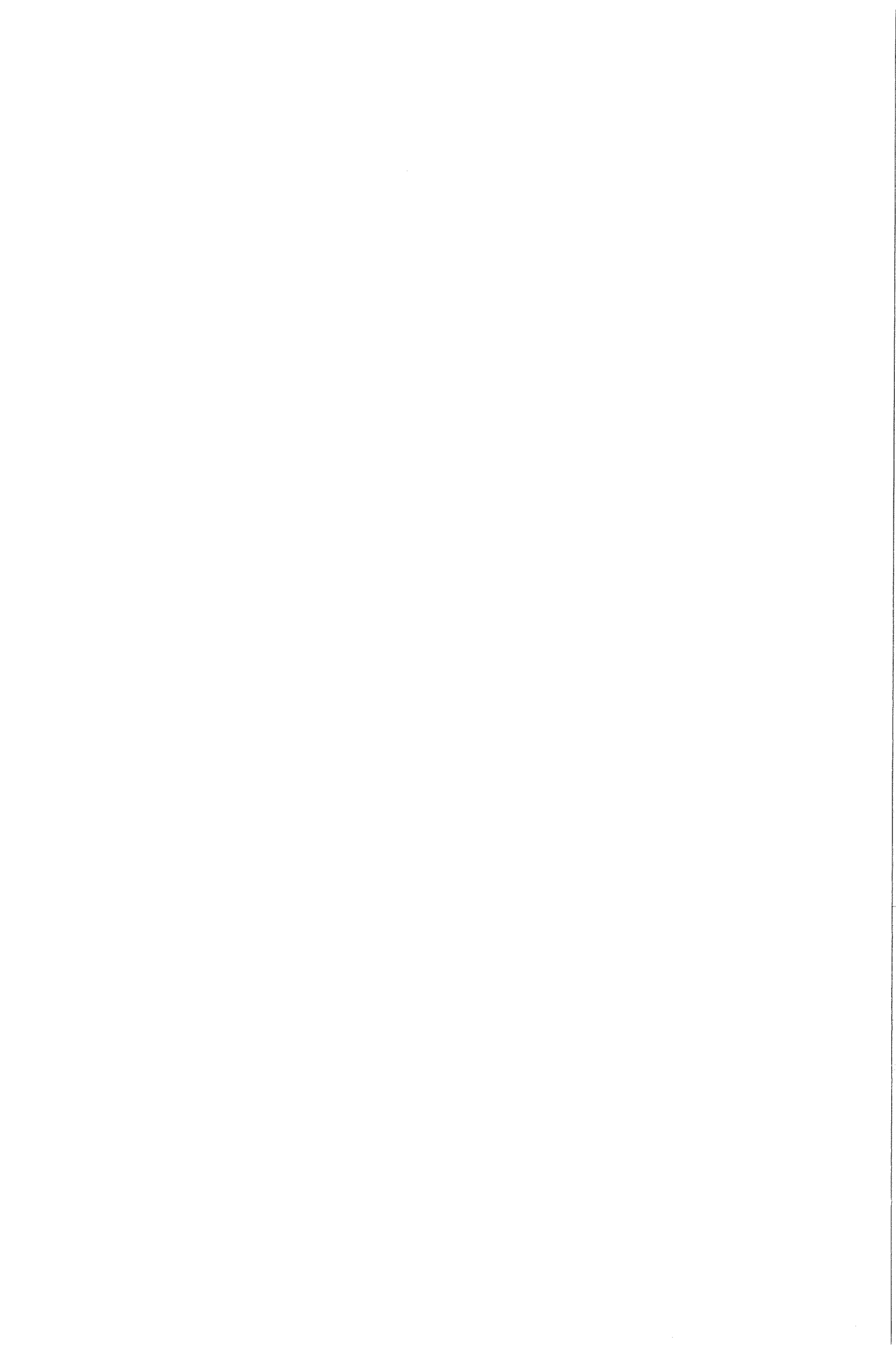
de groei van de naaldvormige precipitaten door volumediffusie gecontroleerd wordt en dat de groei van de uitscheidingen onafhankelijk van elkaar verloopt. In dat geval is de groeisnelheid van de precipitaten een functie van de diffusiecoëfficiënt [2]. Omdat de diffusie naar de tip van het groeiende precipitaat sneller verloopt naarmate de temperatuur hoger is, groeien de precipitaten het snelst in de richting van de maximale temperatuur. Dit kan resulteren in een kolomvormige structuur. In hoeverre de aannamen gerechtvaardigd zijn, is niet bekend. Waarschijnlijk wordt de groei van de precipitaten wel door volumediffusie bepaald. Gezien het grote aantal precipitaten zal de groei van de uitscheidingen niet geheel onafhankelijk van elkaar verlopen.

#### De reacties aan de keramiekzijde van het grensvlak

In de reactielagen in de keramiek wordt ( van de drie diffunderende elementen uit het staal ) vooral Fe gevonden. Uit de literatuur [26] is bekend dat Fe ongeveer 3 maal zo snel door Si diffundeert als Ni. Cr diffundeert circa 2 maal zo snel als Fe door zuiver Si. De diffusie van Cr wordt echter vertraagd door de reacties met koolstof. In het geval van RBSiC, waarin de diffusie voor een gedeelte plaatsheeft door de met vrij Si gevulde poriën, kunnen deze verhoudingen tussen de diffusiesnelheden mogelijk gehanteerd worden om de verschillen in concentratie en in indringdiepte te verklaren. Hoe de verhoudingen in deze diffusiesnelheden zijn in een systeem waarin naast Si ook C, siliciden en SiC voorkomen, is niet bekend.

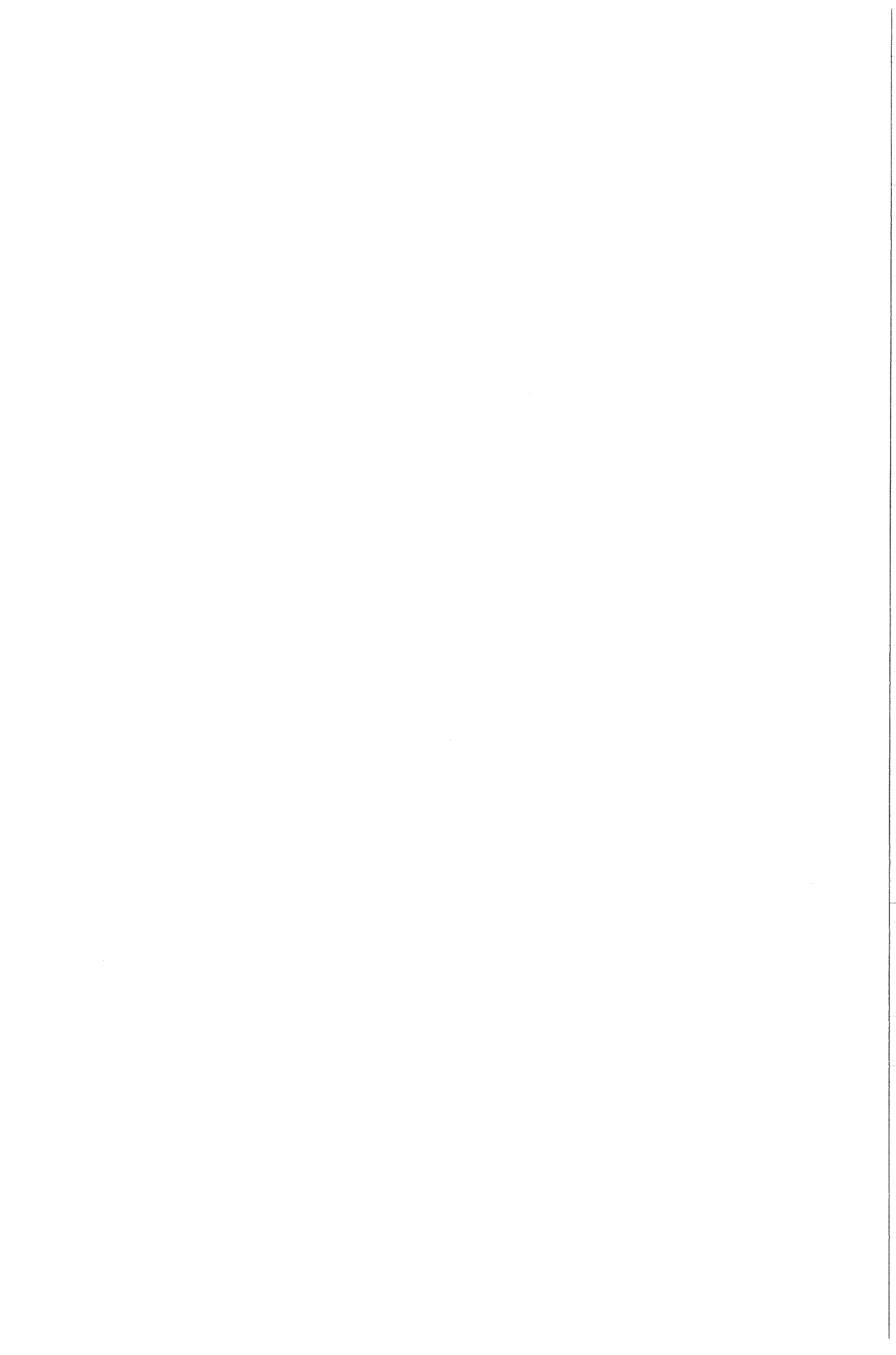
De lage concentraties aan Cr in de reactielagen in de keramiek hangen samen met het feit dat bij de optredende reacties Cr voornamelijk met C reageert tot carbiden. Uit onderzoek [27] is verder gebleken dat in een meerfasensysteem waarin naast Cr ook Si voorkomt het Cr zich voornamelijk in aparte fasen bevindt en maar een lichte neiging tot silicidevorming vertoont. Dit zou ook de verklaring kunnen zijn voor het feit dat een verandering in procestemperatuur en tijd een relatief grote invloed op het voorkomen van Cr in de reactielagen in de keramiek uitoefent.

De gevonden reactielagen, achtereenvolgens een vaste oplossing van Si in austenitisch staal,  $(\text{Fe,Ni})_2\text{Si}$ , een mengsel van  $(\text{Fe,Ni})_2\text{Si}$  en  $(\text{Fe,Ni,Cr})\text{Si}$  en tenslotte  $(\text{Fe,Ni,Cr})\text{Si}$ , zijn kwalitatief grotendeels in overeenstemming met de fasen aanwezig in het Fe - Ni - Si -fasendiagram zoals voorgesteld door Schiepers e.a. [28]. Hierbij moet echter wel in gedachten gehouden worden dat in [28] sprake is van een ternair systeem. Bovendien worden in [28] isotherme doorsneden van het ternaire Fe - Ni - Si fasendiagram bepaald door afschikking van de procestemperatuur ( 850 °C ) tot kamertemperatuur. In ons onderzoek vindt de afkoeling zeer langzaam plaats. Het





toevoegen van een vierde element heeft klaarblijkelijk geen groot effect op de stabiliteit van de fasen. Het nieuwe element ( Cr ) wordt ingebouwd in de fasen die ook al in het ternaire systeem stabiel zijn. Verder wordt in het onderzoek dat in [28] beschreven wordt ook een quaternaire fase  $\tau$  en een  $M_5Si_2$  - type silicide gevonden. Het lijkt er op dat in het meefasensysteem waarvan bij ons onderzoek sprake is een rechtstreekse overgang mogelijk is van het fasegebied waarin een vaste oplossing van Si in austenitische staal stabiel is naar het  $(Fe,Ni)_2Si$  - gebied zonder dat eerst een  $\tau$  - gebied en een  $M_5Si_2$  - gebied doorlopen moet worden. Een andere mogelijkheid is dat de  $\tau$  - en de  $M_5Si_2$  - fase alleen stabiel zijn in een beperkt temperatuurgebied en bij afkoeling omgezet worden in de door ons gevonden fasen. In het door ons onderzochte systeem vormen Fe en Ni mengsiliciden



## 7.2 Diffusielasexperimenten met tussenlagen

### 7.2.1 Diffusielasexperimenten met een nikkeltussenlaag

Bij de diffusielasexperimenten met SiC en staal waarbij een nikkeltussenlaag is gebruikt, is er sprake van een groot verschil in de manier van reageren van de twee typen SiC. Het HPSiC reageert bij een variatie van de verschillende lasparameters op min of meer dezelfde manier zodat het mogelijk is om een model op te stellen dat de reacties beschrijft. In het geval van RBSiC zijn de reacties per experiment zó verschillend dat dit niet goed mogelijk is. Bovendien leveren de resultaten van de röntgenmicro - analyse weinig zinvolle informatie. Dit is een gevolg van het feit dat er tijdens het lassen smelten heeft plaatsgevonden. De reactiezone die hierbij ontstaat, is niet meer representatief voor het diffusielasproces. Voor de experimenten met RBSiC zal dan ook volstaan worden met enkele algemene opmerkingen.

#### RBSiC - Ni - RVS

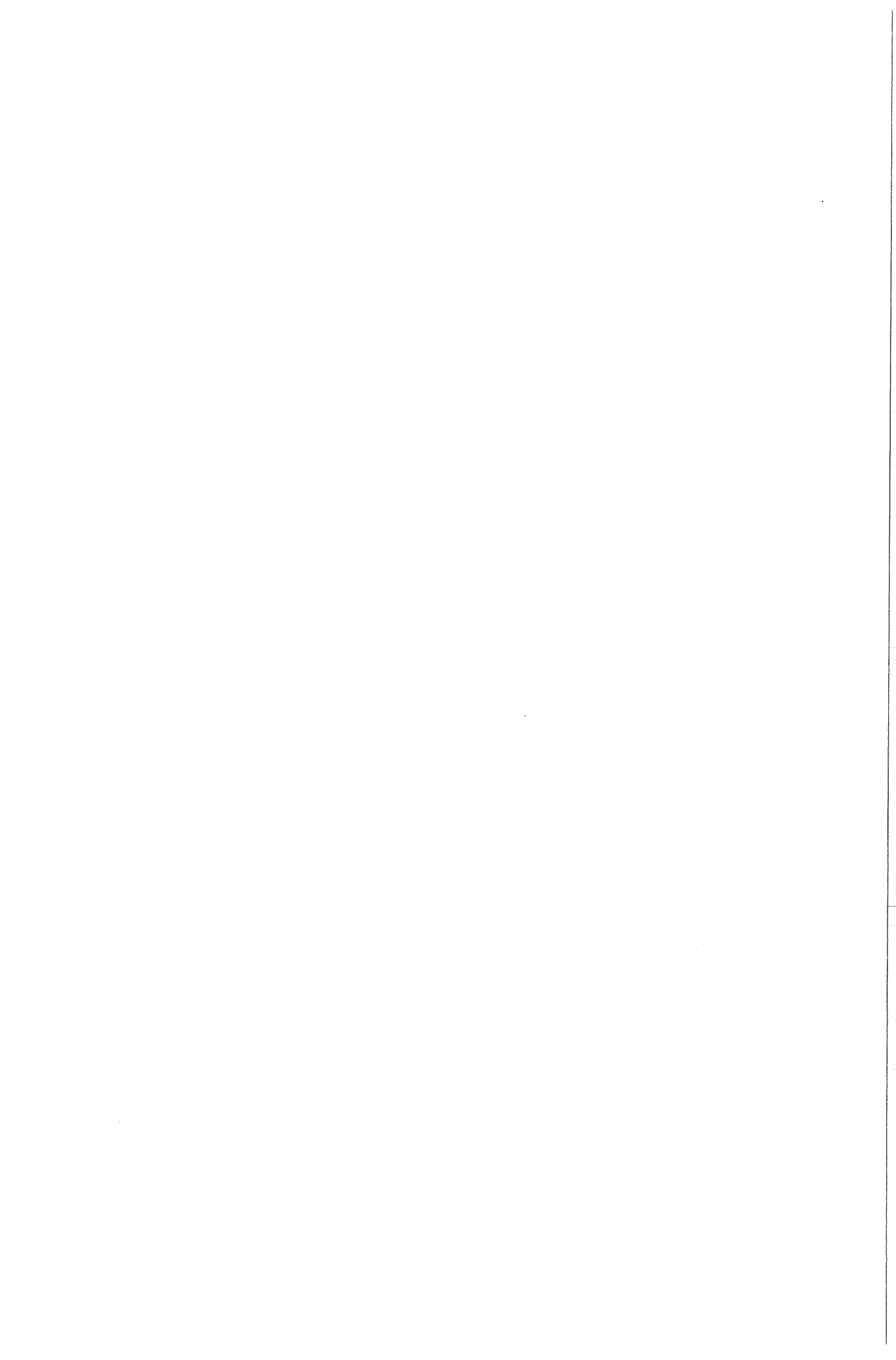
Bij het diffusielassen van RBSiC blijkt de aanwezigheid van vrij Si van grote invloed op het verloop van de reacties. Door een hevige reactie tussen het nikkel uit de tussenlaag en het vrije silicium wordt de tussenlaag geheel omgezet in een silicide. Dit is waarschijnlijk een Ni/Fe - mengsilicide. In het staal ontstaat een reactiezone waarin uitscheidingen te zien zijn. Deze precipitaten komen nu niet voor in de vorm van kolommen zoals bij de diffusielasexperimenten zonder tussenlaag. Niet duidelijk is wat de samenstelling van deze uitscheidingen is. De las breekt in de silicidelag die ontstaat op de plaats van de nikkeltussenlaag. Bij een te hoge procestemperatuur ( > 1100 °C ) treedt smelten op. In dat geval ontstaat er een brede reactiezone van een inhomogene samenstelling. Vooral de keramiek wordt door de dan optredende reacties aangetast.

#### HPSiC - Ni - RVS

#### Reacties aan de staalzijde van het grensvlak

Het verloop van de reacties in het staal is ongeveer hetzelfde als bij het direct verbinden. In het staal worden dezelfde fasen gevormd die ook al bij het direct verbinden gevonden werden.

De nikkeltussenlaag vormt klaarblijkelijk geen barrière voor de diffusie van silicium



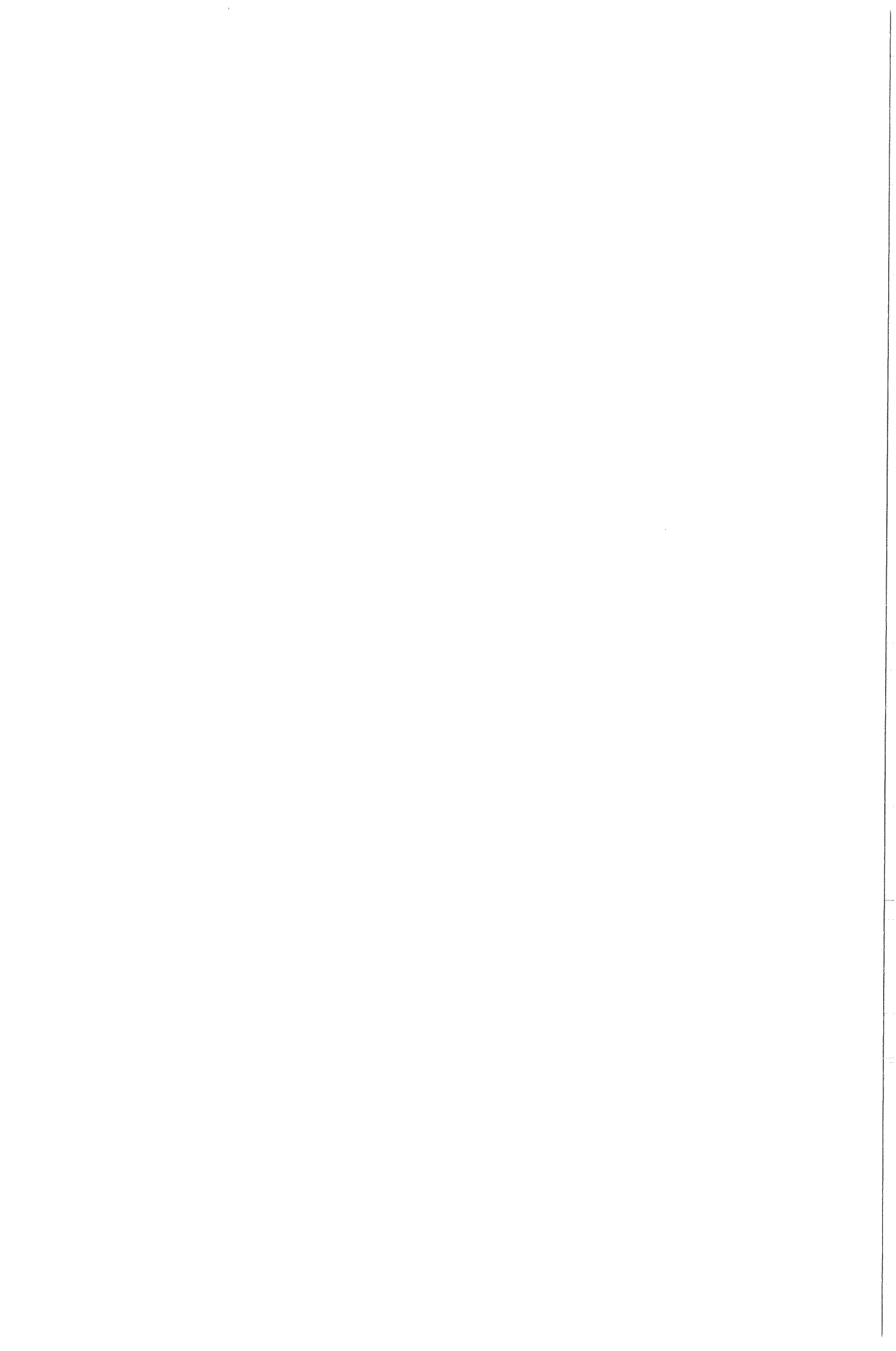
en koolstof. Naarmate het lasproces vordert, wordt door de optredende reacties de nikkellaag dermate aangetast dat de diffusie vanuit en naar het staal dan helemaal niet meer wordt gehinderd. Naast de elementen Si en C diffundeert nikkel uit de tussenlaag voor een klein gedeelte het staal in. Dit veroorzaakt ten opzichte van de experimenten zonder tussenlaag een lichte stijging van het Ni - gehalte in de matrix van de reactielaag. De samenstellingen van de andere fasen zijn niet wezenlijk anders.

#### Reacties aan de keramische zijde van het grensvlak

Het verloop van de reacties in de keramiek is wel duidelijk anders dan bij het direct verbinden. Grenzend aan de reactiezones in het staal wordt een tweetal brede reactiezones gevonden dat uit een groot aantal elementen bestaat. Deze lagen worden gevolgd door een zone waarin een typische bandenstructuur aangetroffen wordt. Hierin wisselen banden met en banden zonder koolstof elkaar af. Om het verloop van de reacties te verklaren wordt het volgende model gesuggereerd.

In eerste instantie diffunderen Fe en Cr uit het staal en Si en C uit de keramiek door de nikkelfolie. Het nikkel zelf diffundeert voornamelijk naar de keramiek en slechts in veel mindere mate naar het staal. In het begin van het lasproces reageert de nikkel met de aanwezige SiC tot een nikkelsilicide. Hierbij komt koolstof vrij dat naar het staal diffundeert. Silicium wordt vrijgemaakt door een carbidevormende reactie tussen Cr en C. Een reactielaag bestaande uit deze chroomcarbiden ( waar - schijnlijk van het type  $M_6C$  ) en een mengsel van verschillende metaalsiliciden ontstaat op de plaats waar eerst de nikkeltussenlaag zich bevond. De exacte samenstelling van deze reactielaag is niet goed te bepalen.

Deze zone wordt gevolgd door een zone die waarschijnlijk bestaat uit een mengsel van  $(Ni,Fe)_2Si$  en  $(Ni,Fe)_2Si + C$ . Dit gebied wordt gevolgd door een gebied waarin dezelfde fasen voorkomen, maar nu in een regelmatig bandenpatroon. Banden bestaande uit  $(Ni,Fe)_2Si$  en banden met  $(Ni,Fe)_2Si + C$  wisselen elkaar af waarbij de bandbreedte toeneemt naarmate men dichter bij de keramiek komt. In de mengsiliciden worden nog lage concentraties aan Cr gevonden. Mogelijk zijn er in de banden waarin koolstof voorkomt chroomcarbiden gevormd. De diffusie van Cr wordt door de optredende reacties met koolstof in de eerste reactielaag in de keramiek dermate vertraagd dat het gehalte aan Cr in deze twee zones laag is. Een mogelijke verklaring voor het ontstaan van de banden is de volgende: de diffunderende Fe - en Ni - atomen reageren met het Si uit de keramiek tot  $(Ni,Fe)_2Si$ . De koolstof die



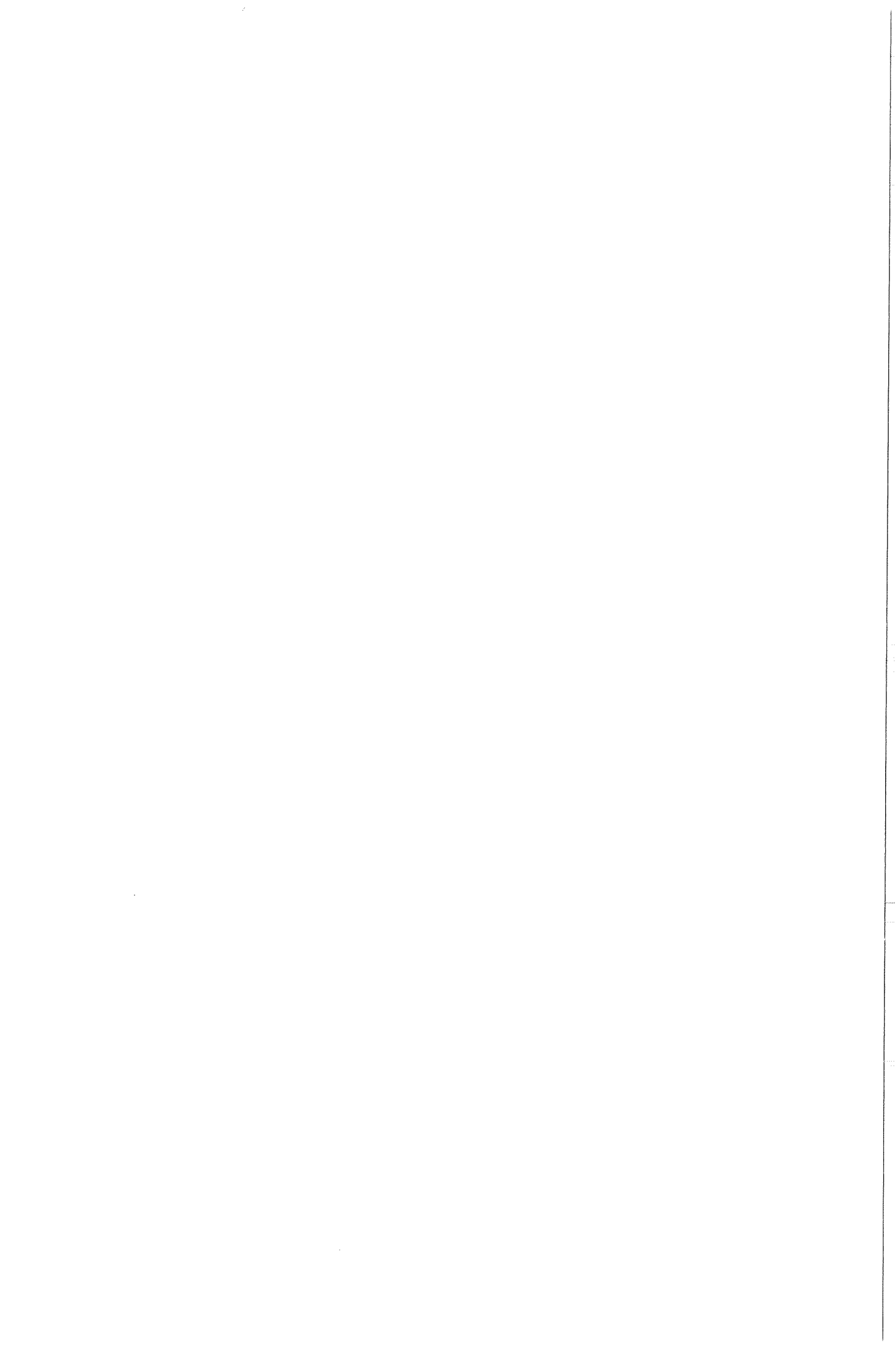
hierbij vrijkomt, hoopt zich op in de vorm van een band naast de in dikte groeiende silicidelaag. Op een zeker ogenblik vormt de koolstofband ( met daarin een laag gehalte aan siliciden die ontstaan door een optredende reactie tussen door de band diffunderende elementen ) een zodanige barrière voor de diffusie van de atomen dat in plaats van een verdere toename in dikte van de silicideband er een nieuwe groeit naast de koolstoflaag. De cyclus herhaalt zich daarop.

### Discussie over het model

De bandenstructuur die gevonden wordt, is uit de literatuur bekend. Jackson e.a. [5] vonden een soortgelijke structuur bij het diffusiëren van SiC aan een NiCr - legering. Zij concluderen dat de banden bestaan uit afwisselend  $\delta$  - Ni<sub>2</sub>Si en  $\delta$  - Ni<sub>2</sub>Si + C. Ook Schiepers e.a. [28] vinden een bandenstructuur bij het diffusiëren van SiC aan Ni. Grenzend aan de keramiek vinden zij Ni<sub>2</sub>Si banden afgewisseld door banden met koolstof. Mehan e.a [7] vinden eveneens de  $\delta$  - Ni<sub>2</sub>Si banden bij het diffusiëren van een nikkel superlegering aan SiC. Zij concluderen dat uit de keramiek Si en C naar de legering diffunderen en de legeringselementen in omgekeerde richting. Ni is volgens hen het element dat het snelste diffundeert. Dit komt ongeveer overeen met de resultaten van ons onderzoek. De diffusiesnelheid van het nikkel wordt in de experimenten hier geëvenaard door die van het ijzer.

De toenemende dikte van de banden in de buurt van de keramiek geeft aan dat de gevormde koolstofbanden een grotere barrière vormen voor het Si dan voor de Fe - of Ni - atomen. Als de diffusie van Fe en Ni sterk geremd wordt mag verwacht worden dat vlak bij de keramiek banden met weinig Fe en Ni en veel Si ontstaan. De dikte van de silicidelagen in dit gebied zal dan klein zijn. Dicht bij het staal zullen dan, gezien de hoge concentraties aan Fe en Ni, die daar aanwezig zijn, brede silicidebanden ontstaan. Aangezien het omgekeerde het geval is lijkt het erop dat de Si - diffusie vooral bemoeilijkt wordt door de koolstofbanden.

Omdat ijzer en nikkel makkelijk mengsiliciden vormen is het niet vreemd dat bij de experimenten hier banden bestaande uit een Ni/Fe - mengsilicide gevormd worden. De vorming van vooral een mengsilicide van het type Ni<sub>2</sub>Si is in overeenstemming met gegevens zoals die in de literatuur te vinden zijn. Uit eerder onderzoek wordt in [26] gemeld dat de vorming van Ni<sub>2</sub>Si als eerste plaatsheeft bij een reactie tussen Ni en Si. Later kan dit omgezet worden in andere typen nikkelsilicide zoals bijvoorbeeld NiSi. Het is mogelijk dat een gedeelte van deze omzetting al in de banden heeft plaatsgehad. Dit is niet met zekerheid vast te stellen.





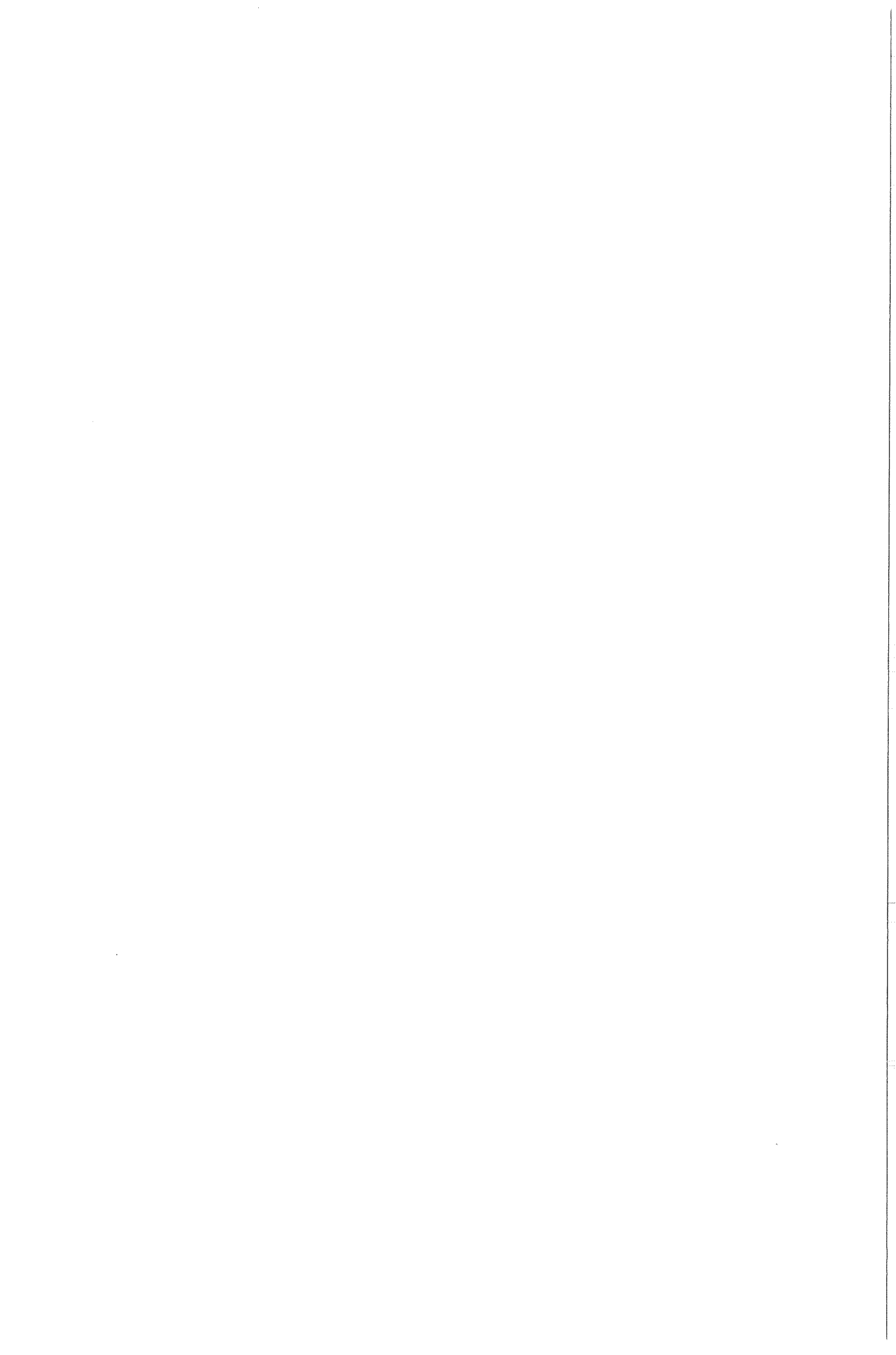
Bij het gebruik van een Ni - tussenlaag is niet te voorkomen dat er carbiden gevormd worden in het staal. Er ontstaat bovendien een brede reactielaag waarin naast carbiden ook nog brosse siliciden voorkomen. Dit heeft tot gevolg dat er geen verbetering is bereikt ten opzichte van het direct verbinden van staal aan keramiek. Ook als gebruik wordt gemaakt van een Ni - tussenlaag breekt ( scheurt ) de verbinding door thermische spanningen tijdens afkoelen. Dit leidt tot de conclusie dat Ni niet voldoet als tussenlaagmateriaal. Gezocht moet worden naar een materiaal dat een zodanige barrière vormt voor koolstof dat er in het staal geen carbiden gevormd worden. Bovendien moet de mate van reageren van het tussenlaagmateriaal en de keramiek zodanig zijn dat er wel een verbinding ontstaat maar dat er geen brede lagen siliciden ontstaan. In hoeverre dit laatste voorkomen kan worden door de lasparameterkeuze, moet door verder onderzoek bepaald worden.

### **7.2.2 Diffusielasexperimenten met een kopertussenlaag**

Wanneer gebruik wordt gemaakt van een kopertussenlaag verschilt het verloop van het diffusielasproces totaal van wat eerder beschreven is. Dit is een gevolg van het feit dat koper een barrière vormt voor koolstof. In het staal worden dan ook geen carbiden gevormd. Ook de diffusie van Si naar het staal wordt door de koperlaag sterk vertraagd. Er is in het staal nauwelijks sprake van een reactie. De mate waarin de koperlaag reageert is sterk afhankelijk van het gehalte aan vrij Si dat in de keramiek voorkomt. Er is een duidelijk verschil in de manier van reageren van de twee typen SiC.

#### RBSiC - Cu - RVS

In het RBSiC is al bij het begin van de reactie vrij Si aanwezig. Aan het grensvlak tussen Cu - laag en SiC treedt hierdoor al in het begin van het lasproces een reactie op waarbij kopersilicide gevormd wordt. Uit het staal diffunderen Fe en in mindere mate Ni en Cr in de richting van de keramiek. De reactielaag groeit vooral in de richting van de keramiek. De samenstelling van het staal verandert niet noemenswaardig. De gehele tussenlaag wordt omgezet in reactieproducten. Er ontstaat een tweetal brede reactielagen in de keramiek die bestaan uit ( een mengsel van ) metaalsilicide(n) en koolstof. De samenstelling van de lagen is nogal inhomogeen. De reactielagen bestaan voornamelijk uit een Fe - mengsilicide. Hierin bevinden zich naast Fe ook nog Cr en Ni en mogelijk Cu. Of de koper in de vorm van een apart kopersilicide (  $Cu_3Si$  ) in de lagen aanwezig is of dat het in het



mengsilicide is opgenomen, is niet duidelijk. Plaatselijk wordt in de keramiek een verrijking aan koper gevonden.

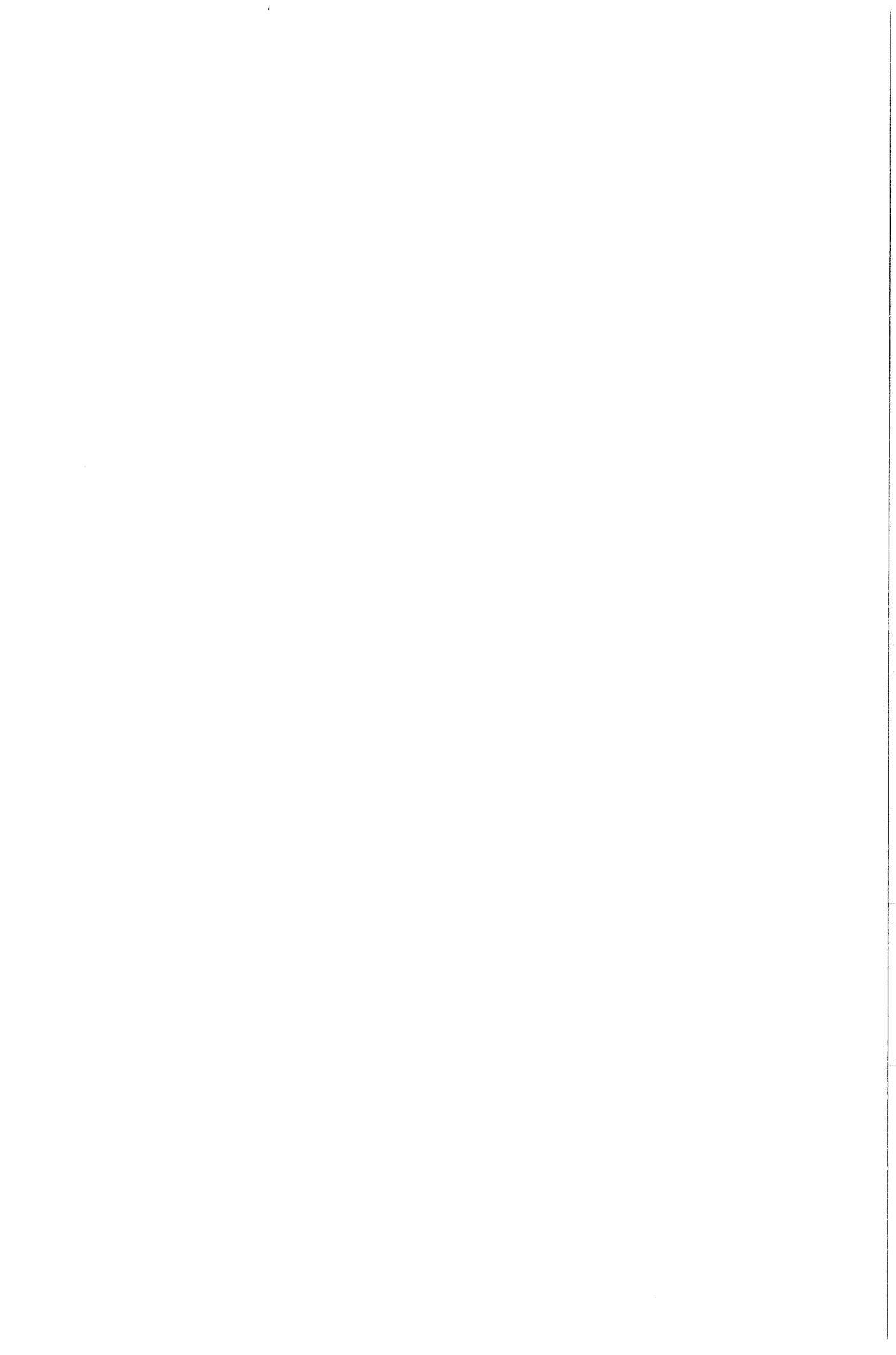
De hechting tussen de verschillende lagen is zodanig dat er zwakke verbindingen verkregen worden. Bij een te hoge lastemperatuur ( > 750 °C ) zijn de optredende reacties zó ver gevorderd dat de bindingszone te zeer is verbrost om de verbinding tijdens afkoelen te behouden.

### HPSiC - Cu - RVS

In het HPSiC is nauwelijks vrij Si aanwezig. Dit heeft tot gevolg dat de reacties veel minder heftig zijn dan bij de experimenten met RBSiC. De kopertussenlaag is na afloop van het diffusielasproces dan ook nog aanwezig. Uit het staal diffunderen weer Fe, Cr en Ni in de richting van de keramiek. Omgekeerd diffundeert Si, nadat het is vrijgemaakt door een carbidevormende reactie tussen Cr en C, naar het staal. In de koperlaag treedt een reactie op waarbij een mengsilicide ontstaat. Vermoedelijk is dit een  $(\text{Fe,Cr,Ni})_3\text{Si}$  - type silicide. Velden bestaande uit deze fase bevinden zich in de bulk van de koperlaag. Grenzend aan de tussenlaag ontstaat aan de keramische zijde van het grensvlak een dunne reactielaaglaag. De dunne band bestaat uit een mengsel van metaalsiliciden. De bulk van de laag bestaat uit hetzelfde type silicide als in de koperlaag wordt aangetroffen. In deze  $(\text{Fe,Ni,Cr})_3\text{Si}$  - laag worden naaldvormige gebieden gevonden die bestaan uit  $(\text{Fe,Ni})_2\text{Si}$  waarin lage gehalten aan Cr en Cu voorkomen. De koolstof die niet deelneemt aan de reacties hoopt zich op aan de rand van de bindingszone. De verbinding breekt tijdens afkoelen in de silicidelaag of in de koolstoflaag. In één geval werd een zwakke verbinding verkregen.

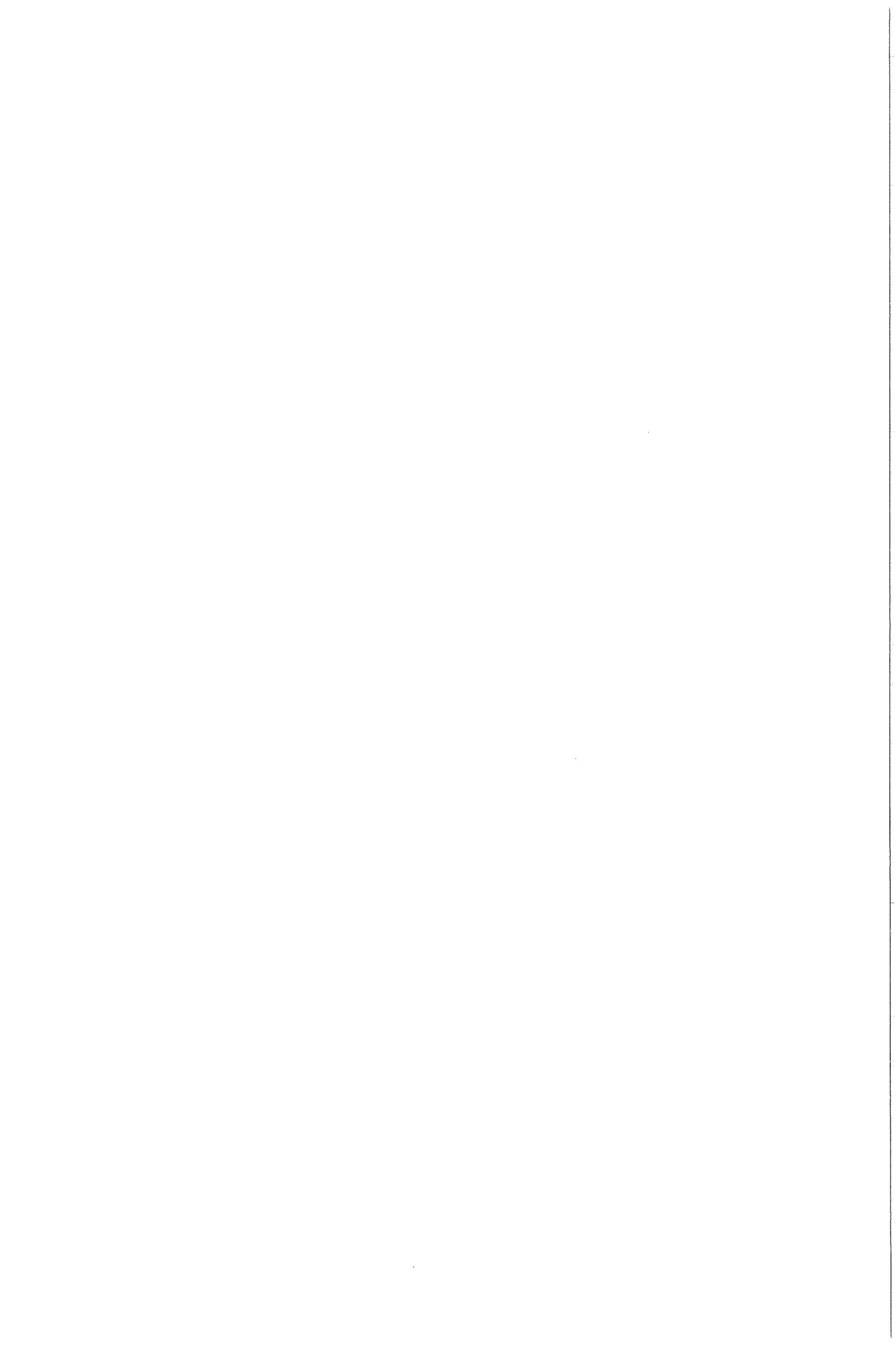
### Discussie

Het gehalte aan vrij Si in de keramiek heeft een grote invloed op het verloop van de reacties tijdens het lasproces. Naarmate er meer vrij Si aanwezig is, neemt de heftigheid van de reacties toe. In HPSiC, waarin geen vrij Si voorkomt, zijn de reacties niet erg heftig. Het soort silicide dat in het eerste stadium van het diffusielasproces gevormd wordt, is waarschijnlijk  $\text{Cu}_3\text{Si}$ . In [20] wordt gemeld dat dit type silicide als eerste ontstaat bij een reactie tussen koper en silicium. Het feit dat er in het staal nauwelijks een reactie plaatsvindt en dat de reactielagen groeien in de richting van de keramiek wijst erop dat de diffusie door koper van de elementen uit het staal sneller verloopt dan de diffusie van Si in omgekeerde richting. Uit de



literatuur is bekend dat Ni de diffusie van Si door koper vertraagt [33]. Dit zou hiervoor een mogelijke verklaring kunnen zijn. De reactie tussen koper en silicium vertraagt de diffusie van silicium verder. Het is bekend dat koper een diffusiebarrière is voor koolstof zodat er geen carbidevorming plaatsheeft in het staal. De koolstof die niet door de tussenlaag kan diffunderen hoopt zich op aan de rand van de reactiezone. Na het breken van de diffusielassen werd op de breukvlakken in enkele gevallen een zwarte laag koolstof gevonden ( zie bijvoorbeeld figuur 51 ). Dit leidt tot de conclusie dat de laag koolstof een zwakke plek in de verbinding kan vormen.

Het feit dat er bij het gebruik van een kopertussenlaag geen brosse zones in het staal ontstaan waarin carbiden voorkomen, is een voordeel. Aan het gebruik van koper als tussenlaagmateriaal zijn echter een paar nadelen verbonden. Allereerst is het zo dat de aanwezigheid van vrij Si het gebruik van koper bij hoge temperaturen uitsluit. De optredende reacties, waarbij silicide gevormd wordt, zijn dan zó heftig dat het proces niet in de hand gehouden kan worden. Een tweede nadeel van koper is het feit dat koper een relatief laag smeltpunt heeft ( 1083 °C ). Het op hoge temperaturen toepassen van een diffusielasverbinding tussen een staal en een keramiek waarbij koper gebruikt wordt als tussenlaagmateriaal is dus niet mogelijk. Tenslotte is het zo dat de opeenhoping van koolstof uit het siliciumcarbide aan de rand van de bindingszone een zwakke plek veroorzaakt in de verbinding.



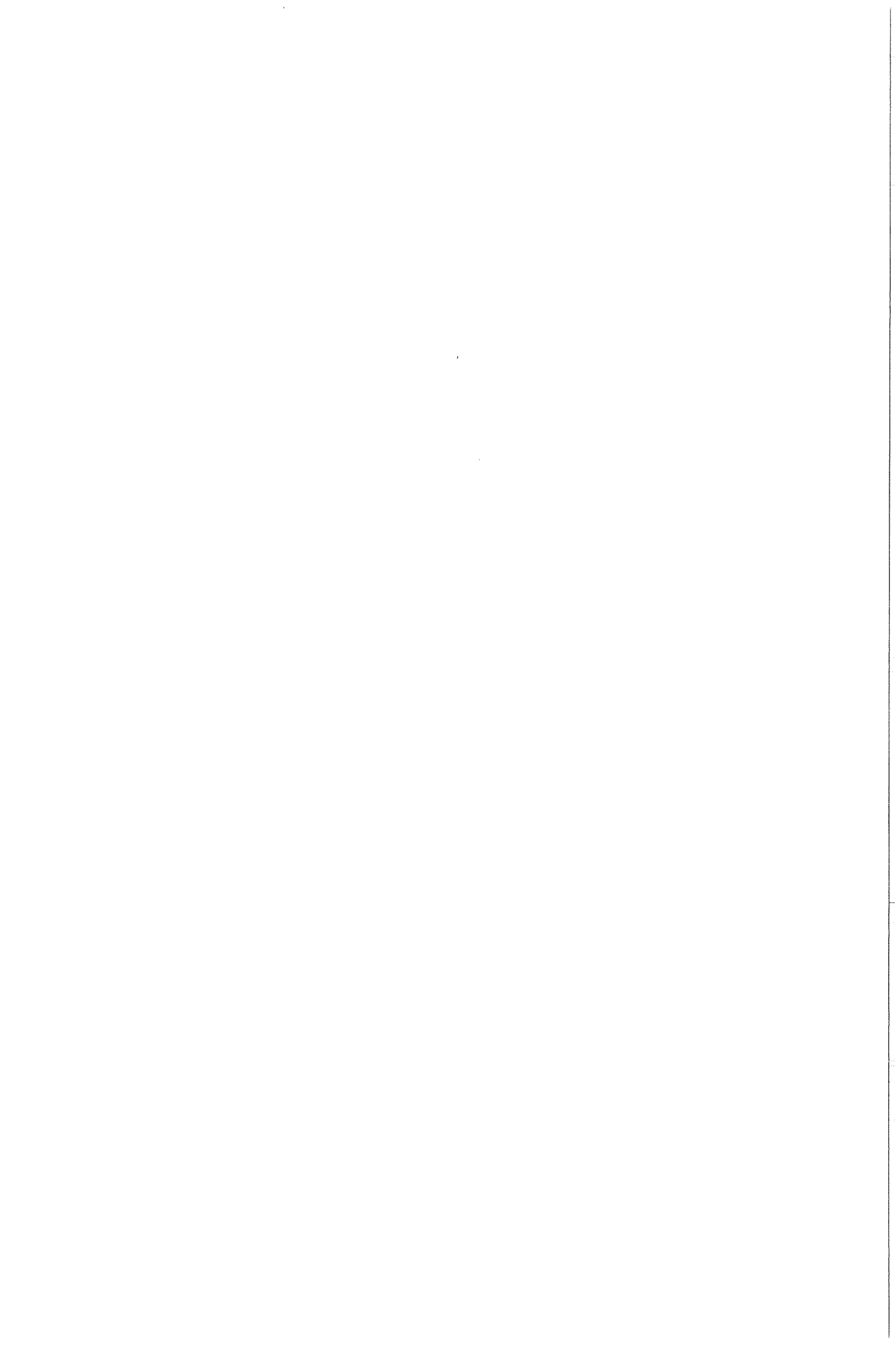
## Hoofdstuk 8

### Conclusies en aanbevelingen

Uit het onderzoek kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

#### Experimenten zonder tussenlaag

- Het is niet mogelijk RBSiC en HPSiC aan RVS 316 te lassen zonder dat een tussenlaag gebruikt wordt.
- Tijdens het diffusielasproces worden de optredende reacties bij lastijden tot 6 uur beheerst door diffusie. De effectieve diffusiecoëfficiënten voor de diffusie in staal bedragen in dat geval voor de combinatie RBSiC / RVS  $3,9 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s. en voor HPSiC / RVS  $5,9 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s. De activeringsenergie voor diffusie in staal bedraagt voor de combinatie RBSiC / RVS 372 kJ/mol.
- Uit het staal diffunderen voornamelijk de elementen ijzer, chroom en nikkel naar de keramiek. In omgekeerde richting diffunderen de elementen silicium en koolstof. De in het staal aanwezige molybdeen is relatief immobiel.
- In het staal ontstaat een brede reactiezone. In deze zone bevinden zich, naast  $M_{23}C_6$  - en  $M_6C$  - carbiden, intermetallische uitscheidingen van het  $\chi$  - type. In een deel van deze zone wordt een verrijking aan silicium geconstateerd.
- In de keramiek ontstaat een reactiezone die bestaat uit een mengsel van metaalsiliciden. Hierbij gaat het om  $(Fe,Ni)_2Si$  en  $(Fe,Cr,Ni)Si$ . Het gehalte aan Si in het gevormde silicide stijgt naarmate men dichter bij de keramiek komt. In het geval van RBSiC liggen de silicidelagen verankerd in de keramiek. Bij HPSiC liggen de lagen op de keramiek.
- De chemische samenstelling en de structuur van de keramiek hebben een grote invloed op het verloop van de reacties. Om experimenten goed te kunnen reproduceren is het nodig dat het keramische materiaal wat samenstelling en wat structuur betreft homogeen is ( geen grote insluitsels of concentratiegradiënten in het materiaal ). Dit is voor de in dit onderzoek gebruikte typen siliciumcarbide nog niet voldoende het geval.



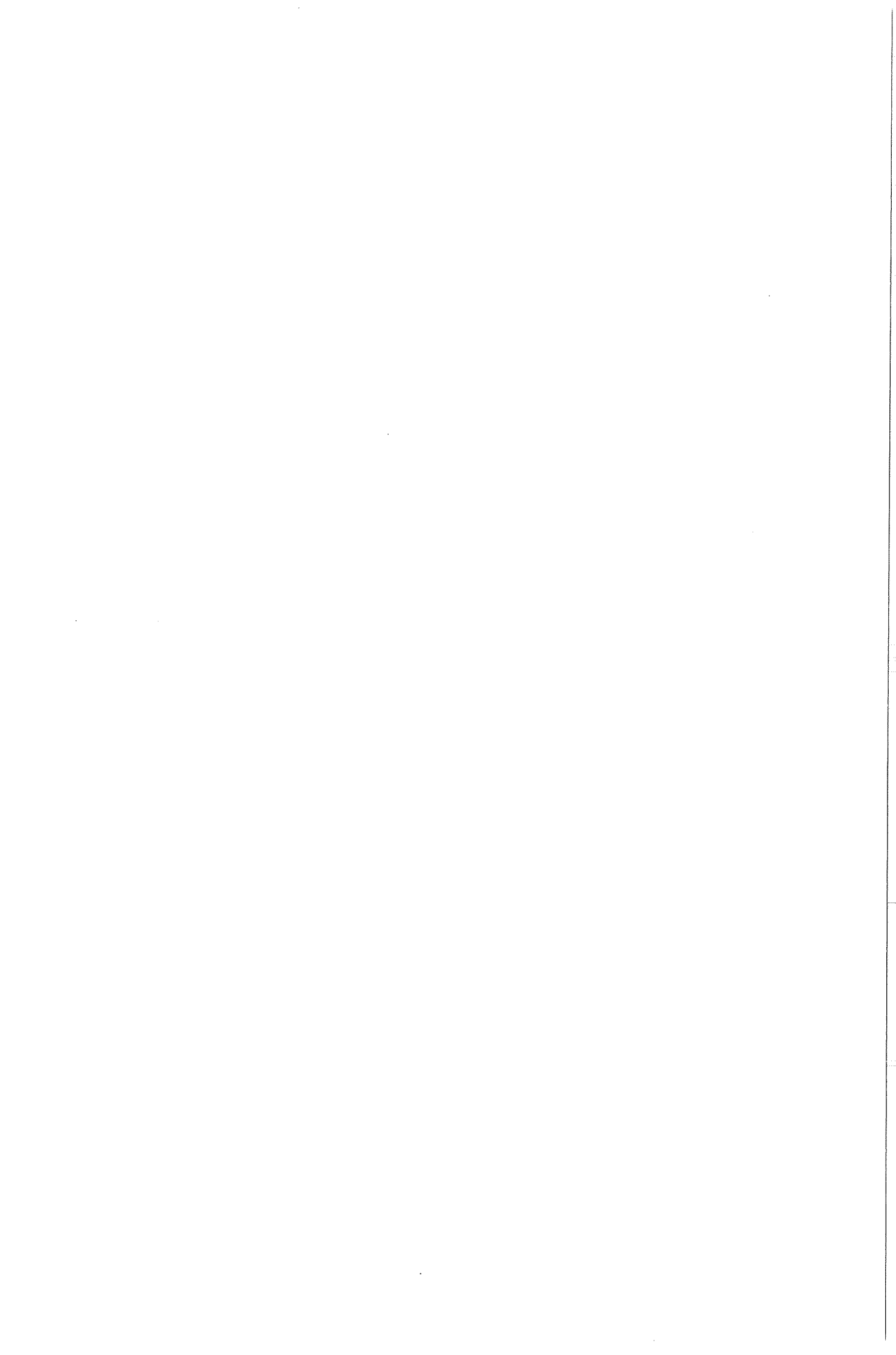


## Experimenten met een tussenlaag

- Nikkel is geen geschikt tussenlaagmateriaal voor het diffusielassen van SiC aan RVS 316 onder de condities zoals in dit onderzoek gebruikt zijn.
- Het toepassen van een kopertussenlaag levert zwakke diffusielasverbindingen. Indien er vrij silicium in de keramiek aanwezig is, is koper maar beperkt toepasbaar als tussenlaagmateriaal.
- Een combinatie van een nikkel - en een kopertussenlaag levert bij de in dit onderzoek gebruikte condities de sterkste verbindingen.

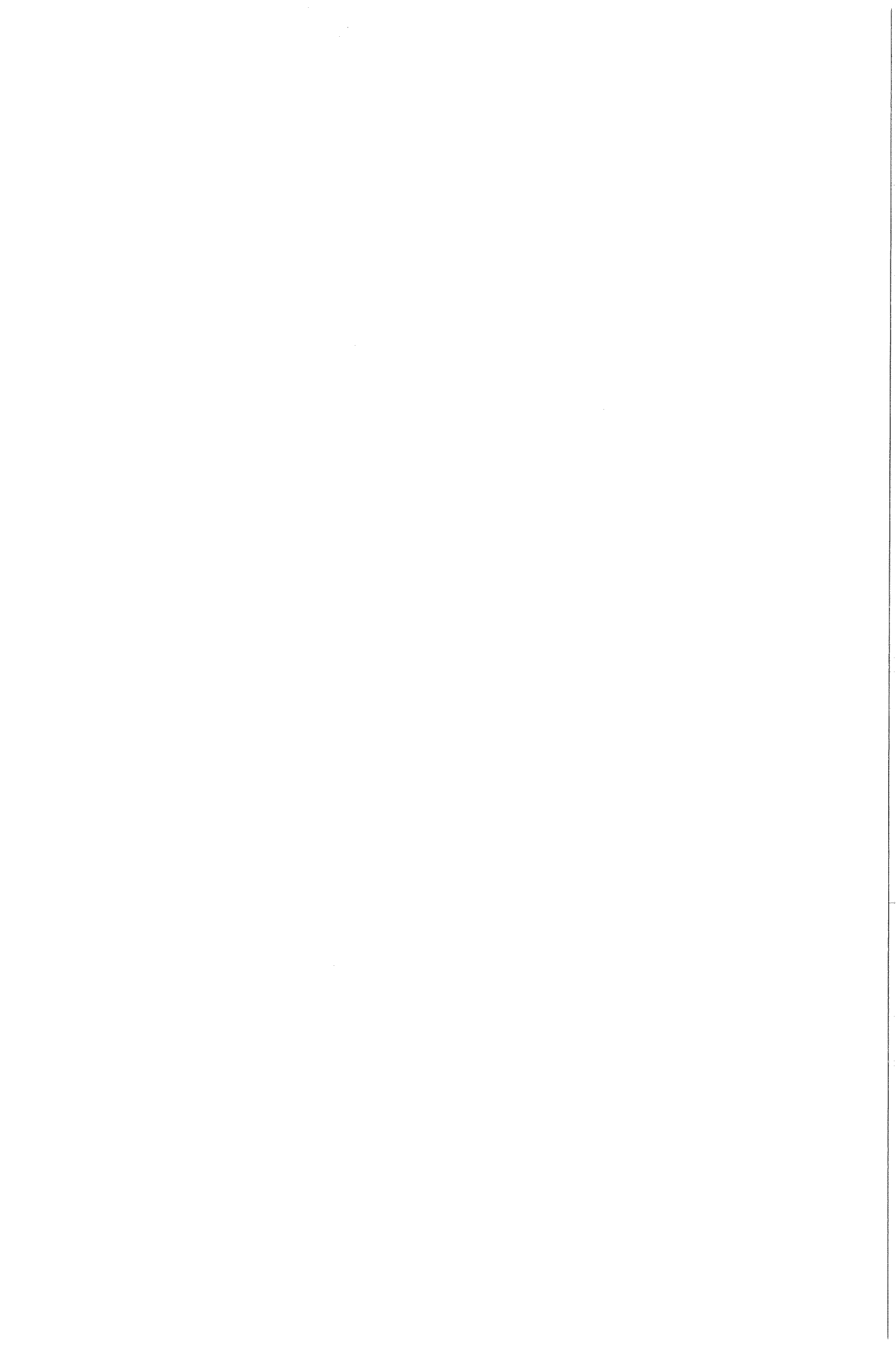
De volgende aanbevelingen kunnen worden gedaan:

- Om de reacties die optreden beter te kunnen verklaren, moet meer onderzoek gedaan worden aan de diffusie in meerfasensystemen.
- Voor verder onderzoek wordt aangeraden een type keramiek te gebruiken dat een homogener samenstelling heeft dan de soorten die nu toegepast zijn.
- Om de invloed van de lasparameters te kunnen bepalen in het geval dat een tussenlaagmateriaal met een hoger smeltpunt dan koper en nikkel gebruikt wordt, moeten de lasparameters tussen ruimere grenzen gevarieerd kunnen worden dan wat nu mogelijk is. Met name de aandrukkracht en de lastemperatuur ( boven - grens nu circa 1200 °C ) kunnen nog niet voldoende gevarieerd worden.
- Voor vervolgonderzoek kan bij de keuze van de tussenlaag gedacht worden aan combinaties van verschillende metaalfolies. De eerste experimenten met een combinatie van nikkel en koper zijn wat dit betreft hoopgevend.



## Referenties

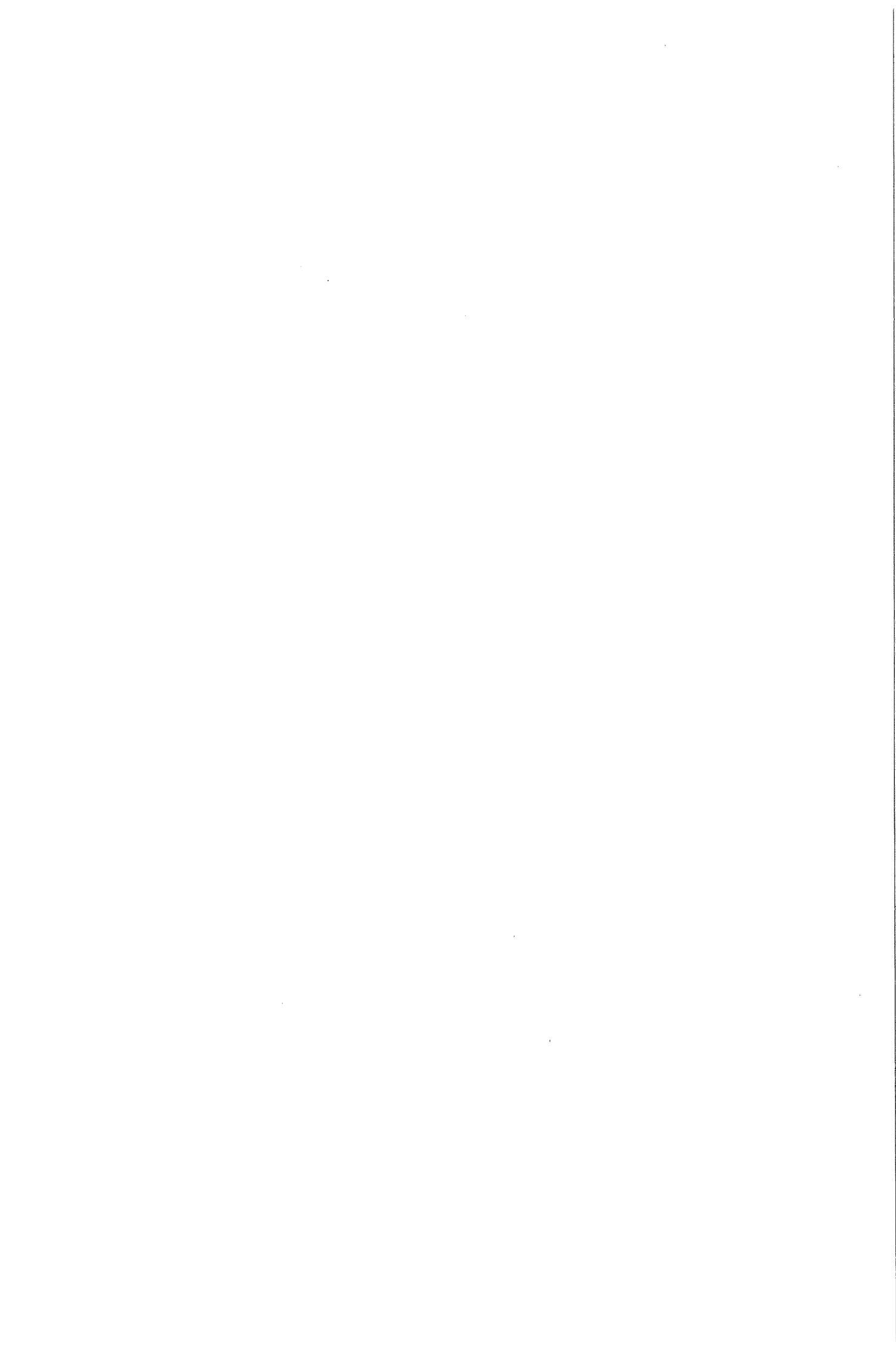
- [1] N.F. Kazakov - An outline of diffusion bonding in vacuum. Diffusion bonding of Materials. Pergamon Press, Oxford 1981.
- [2] D.A. Porter, K.E. Easterling - Phase Transformations in Metals and Alloys. Van Nostrand Reinhold, 1982.
- [3] G. den Ouden, B. Stoop, J. P. Krugers - Het verbinden van keramiek aan een metaal door middel van diffusielassen. Klei Glas Keramiek, no.6, 1987, blz. 114 - 116.
- [4] K. Nishiguchi, Y. Takahashi - Fundamental study of solid state bonding. Annual Assembly of the IIW, Tokyo Japan, July 12-19 1986. Doc I-815-86/OE.
- [5] T. Yamada, H. Sekiguchi e.a. - Diffusion bonding of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to Nimonic 80 A. Nippon Kokan Technical Report, Overseas no. 48, 1987, blz. 67 - 74.
- [6] M.R. Jackson, R.L. Mehan, A.M. Davis, E.L. Hall - Solid state SiC / Ni - alloy reaction. Metall. Trans. A, Vol. 14 A, March 1983, blz. 355 - 364.
- [7] R.L. Mehan, R.B. Bolon - Interaction between siliconcarbide and a nickelbased superalloy at elevated temperatures. Journal of Mat. Sci., 14 (1979), blz. 2471 - 2481.
- [8] N.N - Alloy Digest. Published by Engineering Alloy Digest Inc., Upper Monclair, New Jersey, February 1961.
- [9] M. Hansen - Constitution of Binary Alloys. Second edition, McGraw - Hill, 1958.
- [10] N.N. - Refel Silicon Carbide. BNFL news sheet. Physical and Mechanical Properties of SiC.
- [11] N.N. - Soho Engineering Materials Company. Physical Properties of Hexoloy SiC.
- [12] P. Laurijsen - Siliciumcarbide, produktiemethode, kristalstructuur en eigenschappen. Klei Glas Keramiek, no.4, 1985, blz. 90 - 94.
- [13] F. Blömer - Siliciumcarbide: produktiemethoden en eigenschappen. Materialen, no.6, 1988. blz. 39 - 41.
- [14] J. Heinrich - Heet isostatisch persen van niet oxidische keramische materialen. Klei Glas Keramiek, no.6, 1985, blz. 137 - 142.
- [15] N.N. - Alloy Digest. Published by Engineering Alloy Digest Inc., Upper Monclair, New Jersey, October 1962.
- [16] N.N. - Metals Reference Book. C.J. Smithells editor. 5th. edition, Butterworths, 1976.
- [17] B. Derby, E.R. Wallach - Theoretical model for diffusion bonding. Metal Science. Vol. 16, January 1982, blz. 49 - 56.



- [18] R. Nühn - Het diffusielassen van siliciumnitride aan roestvast austenitisch staal. Afstudeerverslag. Afdeling der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde, vakgroep Lasttechnologie en Niet Destructief Onderzoek. Juni 1989.
- [19] W. Sloof, D. Nelemans - Intern rapport nr 2374/2407.
- [20] J.G.M. Becht - The influence of phosphorus on the solid state reaction between copper and silicon or germanium. Proefschrift. Technische Universiteit Eindhoven. 1987.
- [21] Y. Aydin - Ausscheidungsverhalten einiger hitzebeständiger, chromhaltiger Gußlegierungen auf Eisen - und Nickelbasis. Proefschrift. Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen. Technische Hochschule Aachen. 1982.
- [22] A. Müller - Zell - Fügetechnik von Siliziumnitrid und Siliziumcarbid in Mischung und/oder in Kontakt mit hochschmelzenden Metallen und Legierungen. Proefschrift. Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenbau. Technischen Universität Clausthal. 1980
- [23] L.S. Darken - Diffusion of carbon in austenite with a discontinuity in composition. Trans. AIME 180, 1949, blz. 430 - 438.
- [24] M.A. Krystal - Fiz. Metall. 9, 1960 , blz. 317 - 319.
- [25] S.K. Roy, H.J. Grabke, W. Wepner - Diffusivity of carbon in austenitic Fe - Si - C alloys. Arch. Eisenhüttenwesen 51, 1980, No.3, blz. 91 - 96.
- [26] S.P. Murarka - Silicides for VLSI applications. Academic Press 1983.
- [27] H. Gupta, H. Nowotny - Iron - base superalloys - a phase analysis of the multicomponent system ( Fe - Mn - Cr - Mo - Nb - Al - Si - C ). Journ. Mat. Sci. 23, 1988, blz. 3113 - 3119.
- [28] R.C.J. Schiepers, J.A. Van Beek, E. De Giacomoni, B. Valla, F.J.J. Van Loo, G. De With - The interaction between SiC and Ni or Fe and their alloys. Proceedings of the conference on: Bonding, Structure and Mechanical Properties of Metal / Ceramic Interfaces. Santa Barbara, Jan. 16 - 18, 1989. To be published.
- [29] B. Stoop, G. den Ouden - Calculation of thermal stresses in ceramic - metal joints. Proceedings of the Third International Conference on Joining Ceramics, Glass and Metal. Bad Nauheim, April 26 - 28, 1989. To be published.
- [30] K.C. Russell, H.I. Aaronson ( editors ) - Precipitation processes in solids. Proceedings of of the 1976 TMS Fall Meeting. Niagara Falls, September 20-21, 1976. The Metallurgical Society of AIME.
- [31] B. Weiss, R. Stickler - Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. Met. Trans. Vol. 3, April 1972, blz. 851 - 866.
- [32] H. Wiegand, M. Doruk - Einfluß von Kohlenstoff und Molybdän auf die Ausscheidungsvorgänge, besonders die Bildung intermetallischer Phasen in austenitischen Chrom - Nickel - Stählen. Archiv. Eisenh. Heft 8 , Aug. 1962, blz. 559 - 566.

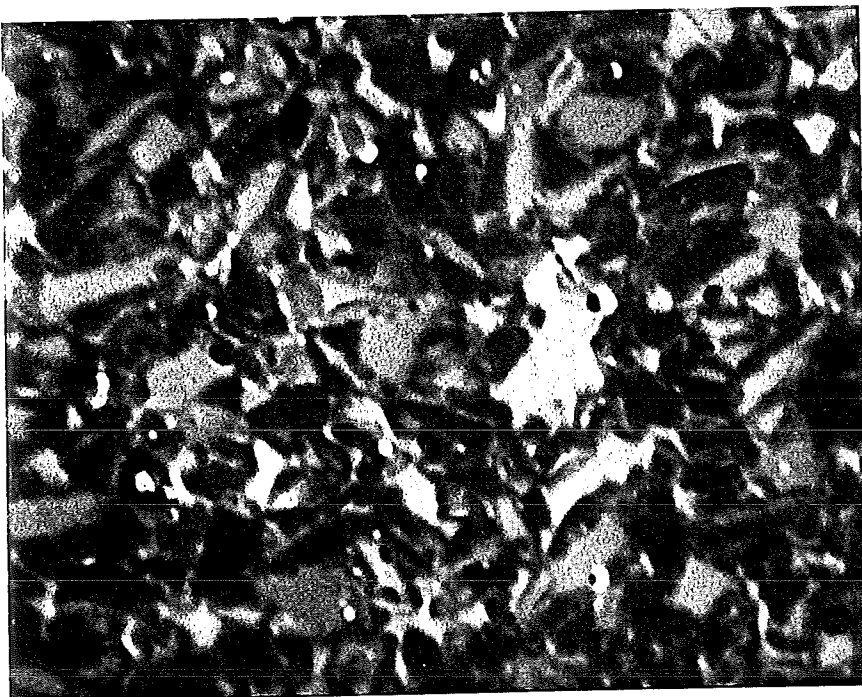


- [33] D. Butrymowicz, J.R. Manning, M.E. Read - Diffusion rate data and mass transport phenomena for copper systems. Diffusion in Metals Data Center, Metallurgy Division, Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington D.C., 20234 July 1977. blz 206.

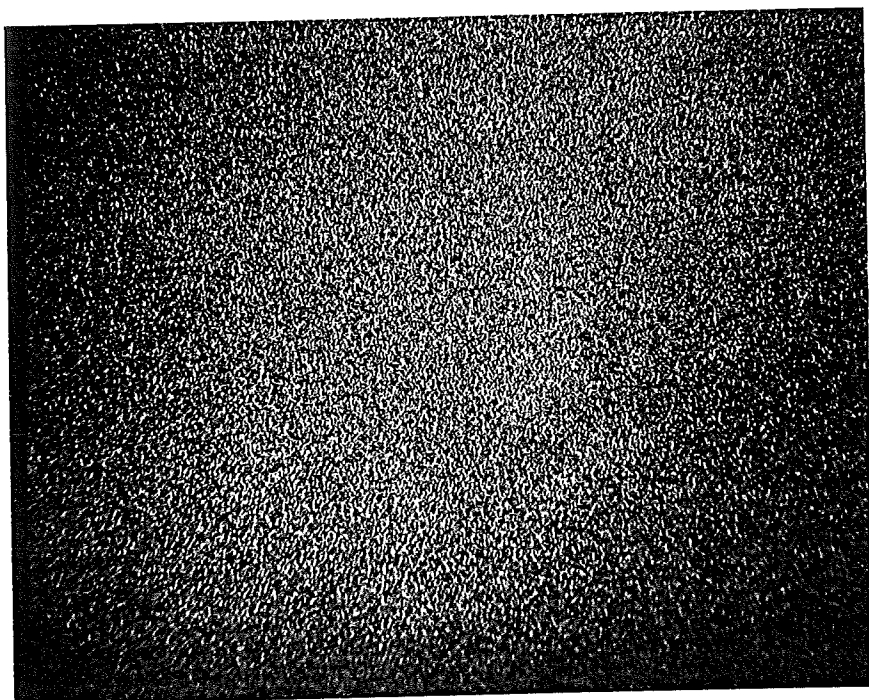




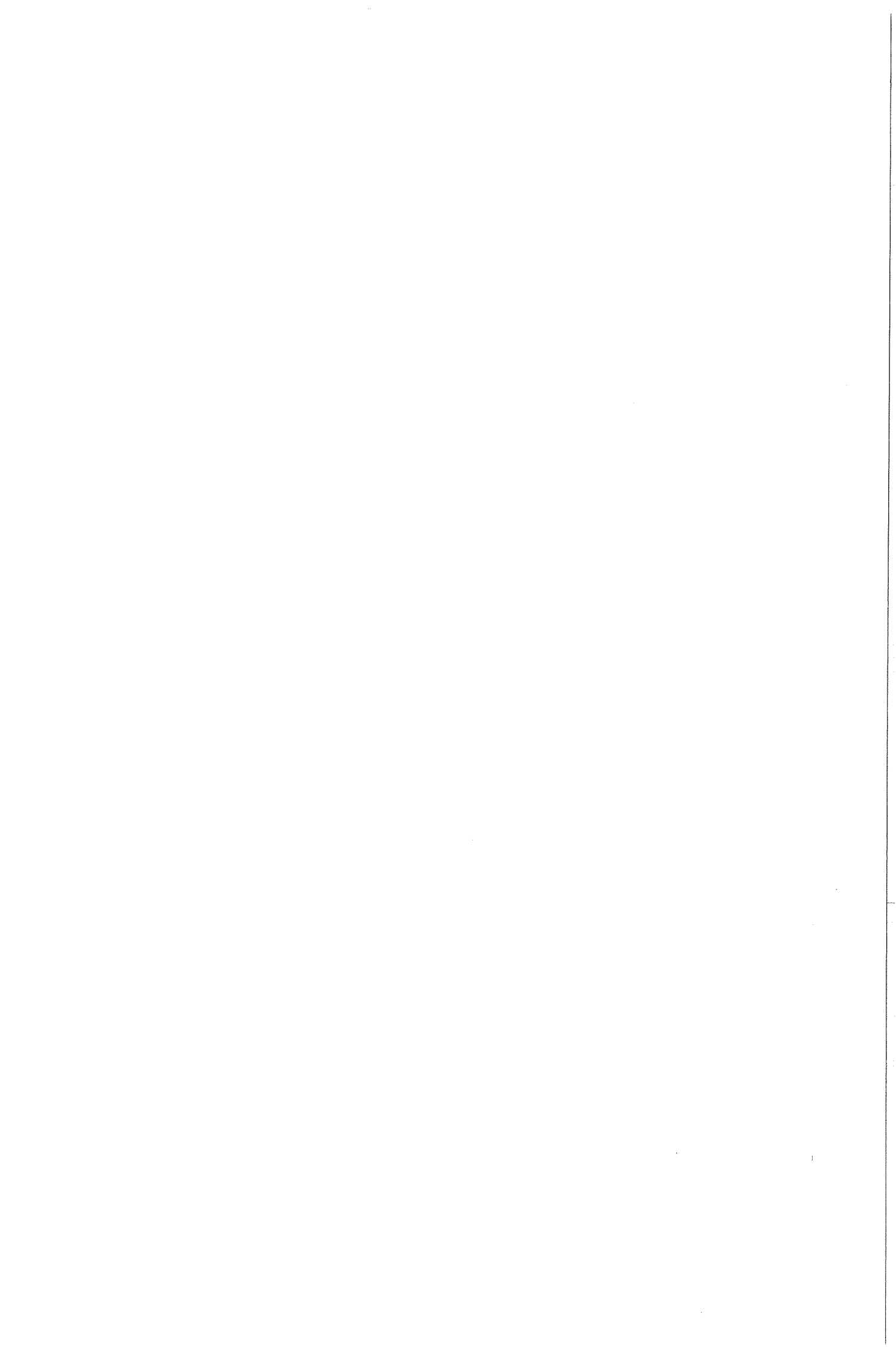
Preparaat RBSiC



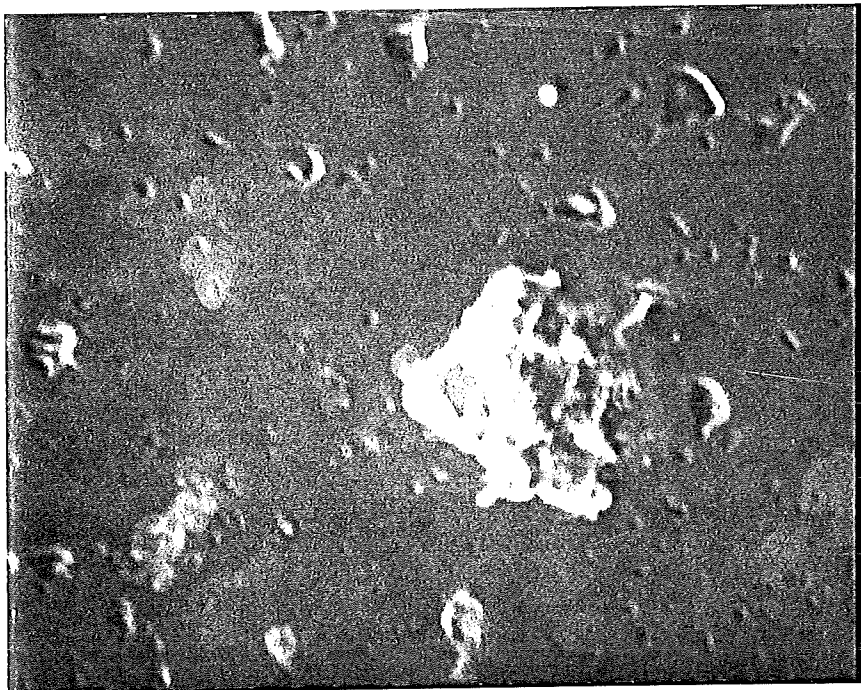
Elektronenbeeld



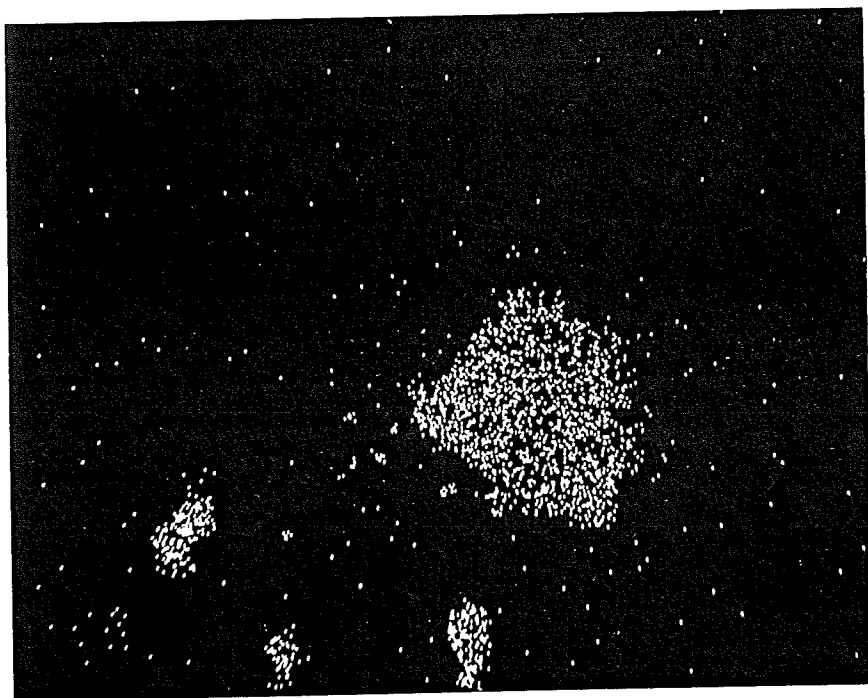
Si<sub>kα</sub> - emissiebeeld



Preparaat HPSiC



Elektronenbeeld



$\text{Fe}_{k\alpha}$  - emissiebeeld

Vergroting 1000x

