

**Diffusielassen van
siliciumcarbide aan
austenitisch roestvast staal
met behulp van
Cu-Ni tussenlagen**

M.C.B. van Vliet

Afstudeerverslag

TU Delft

Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde

Sectie Lastechnologie en NDO

Februari 1991

Begeleider: Drs. J.P. Krugers

Afstudeerhoogleraar: Prof. Dr. G. den Ouden

"Probeer het eens met lijm"
(W.A.J. Brabander, 1990)

SAMENVATTING

In dit onderzoek zijn de mogelijkheden en de beperkingen onderzocht van het diffusiëren van HIP-SiC (Heet Isostatisch Geperst Siliciumcarbide) aan austenitisch roestvast staal (AISI-316) met behulp van koper/nikkel legeringen (met oplopend nikkel gehalte) als tussenlaag. De proeven zijn uitgevoerd in een hoogvacuümoven waarbij op de preparaten een uniaxiale druk van 5 MPa werd uitgeoefend. Er is gekeken naar de sterkte als functie van zowel de lastijd als de lastemperatuur. Tevens wordt in dit verslag een modelmatige beschrijving van het bindingsproces gegeven.

Uit het onderzoek komt naar voren dat het diffusiëren van HIP-SiC aan AISI-316 met koper/nikkel folie als tussenlaag mogelijk is. De sterkte van de verbindingen is sterk afhankelijk van de lastijd, de lastemperatuur en het percentage nikkel in de koper/nikkel folie. De beste resultaten werden verkregen met tussenlagen die 5% of 10% nikkel bevatten. De afschuifsterkte van de verbindingen gemaakt met behulp van deze tussenlagen kan oplopen tot 60 N/mm².

Tijdens het diffusiëren speelt een aantal processen een rol: de ontledingsreactie van SiC in silicium en koolstof door de aanwezigheid van nikkel, de diffusie van silicium in de koper/nikkel tussenlaag, de diffusie van nikkel naar het SiC. Dit resulteert in een reactielaag die aanwezig is tussen het SiC, de koper/nikkel folie, en een "diffusielaag" in de koper/nikkel folie waar, buiten koper en nikkel, ook silicium aangetroffen wordt. Deze reactielaag en diffusielaag zijn dikker naarmate de lastemperatuur hoger is of de lastijd langer.

Uit metingen van de penetratiediepte van Si in de tussenlaag kunnen parabolische groeiconstanten en aktiveringsenergieën bepaald worden. Uit deze bepalingen blijkt dat het nikkelpercentage van de tussenlaag een grote invloed heeft op zowel de parabolische groeiconstante als de aktiveringsenergie van het bindingsproces.

SUMMARY

The purpose of this research was to investigate the possibilities of making bonds between HIP-SiC (Hot Isostatically Pressed Silicon Carbide) and austenitic stainless steel (AISI-316) with copper/nickel interlayers. Diffusion welding, used as the bonding process, in a vacuum environment was carried out and a pressure of 5 N/mm² was applied. The influence of the welding parameters time and temperature and the influence of the interlayer composition on the bonding strength were examined.

It was found that with copper/nickel interlayers containing 5% or 10% nickel it is possible to obtain good bonding between HIP-SiC and AISI-316. The shear strength of the bonds is strongly dependent of the welding time, welding temperature and the composition of the interlayer. With interlayers containing 5% or 10% nickel, a shear strength of 60 N/mm² can be obtained.

During diffusion welding of HIP-SiC to AISI-316 with copper/nickel interlayers several processes can play a role: the decomposition of SiC in silicon and carbon because of the reaction of nickel with SiC, the diffusion of silicon into the copper/nickel interlayer, the diffusion of nickel from the copper/nickel interlayer to the SiC. This results in a reaction layer between the HIP-SiC and the copper/nickel interlayer and a diffusion layer in the copper/nickel foil containing copper, nickel and silicon. The reaction layer and the diffusion layer increase in thickness with higher welding temperature and/or longer welding time.

From penetration depth measurements of silicon in the copper/nickel foil parabolic growth constants and activation energies can be determined. The nickel percentage of the copper/nickel foil has a great influence on the parabolic growth constant and the activation energy of the bonding process.

1SAMENVATTING	iii
SUMMARY	iv
INHOUDSOPGAVE	v
1. INLEIDING	1
2. THEORIE	3
2.1 Inleiding	3
2.2 Diffusielassen van metaal aan metaal	5
2.3 Diffusielassen van keramiek aan metaal	6
2.4 Kinetiek van het diffusielassen	9
2.5 Thermodynamische beschouwingen	11
2.5.1 <i>Het Cu-Ni-Si fasediagram</i>	12
2.5.2 <i>Het Ni-Si-C fasediagram</i>	13
2.5.3 <i>Het Fe-Cu-Ni fasediagram</i>	13
2.6 Karakterisering van de gebruikte materialen	14
2.6.1 <i>Siliciumcarbide</i>	14
2.6.2 <i>Koper-nikkel</i>	15
2.6.3 <i>Austenitisch roestvast staal</i>	17
3. EXPERIMENTELE OPZET	20
3.1 Preparaatbereiding	20
3.1.1 <i>Siliciumcarbide</i>	20
3.1.2 <i>Austenitisch roestvast staal</i>	20
3.1.3 <i>Koper-nikkel</i>	20
3.2 Opstelling	21
3.3 Lascyclus	22
3.4 Mechanisch beproeven	23
3.4.1 <i>Opstelling</i>	23
3.4.2 <i>Berekeningsprocedure</i>	24
3.5 Lichtmicroscopisch onderzoek	24
3.6 Röntgendiffractie onderzoek	24
3.7 Röntgenmicroanalyse	25
4. RESULTATEN EN DISCUSSIE	27
4.1 Resultaten bindingsproeven	27
4.2 Mechanische sterkte	28
4.3 Lichtmicroscopisch onderzoek	31
4.4 Röntgendiffractie onderzoek	36
4.5 Röntgenmicroanalyse	37
4.6 Verbinden van koper/nikkel folie aan AISI-316	40
5. BINDINGSMODEL	41
6. CONCLUSIES	43
7. AANBEVELINGEN	45
LITERATUUR	46
DANKWOORD	51

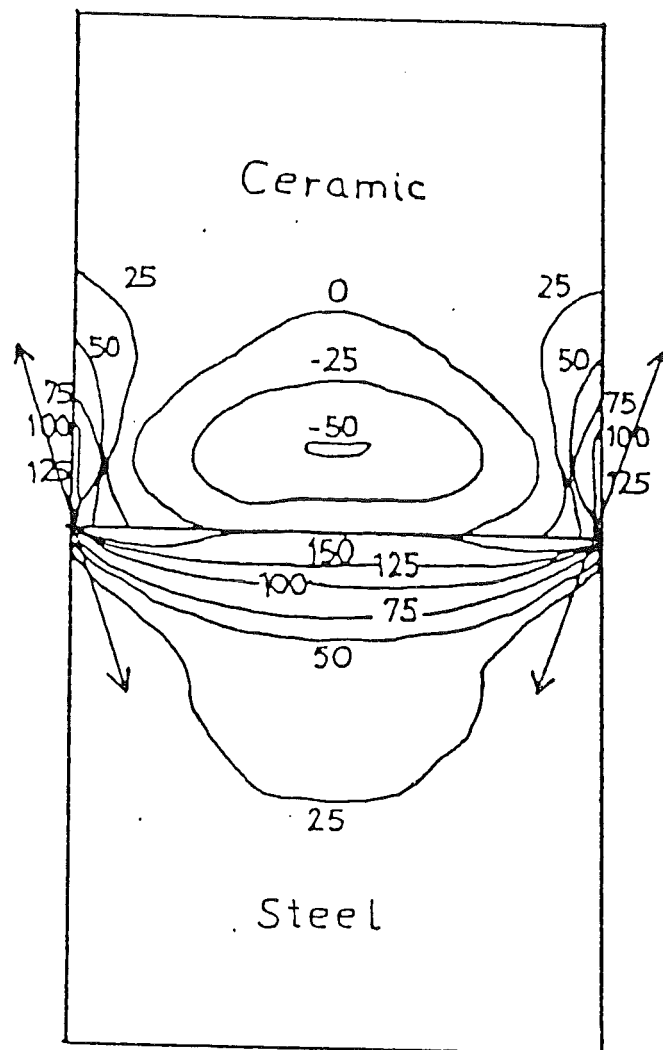
1. INLEIDING

Al eeuwenlang wordt er keramiek door mensen gebruikt, waarbij onderscheid wordt gemaakt tussen grofkeramiek (bakstenen, vuurvaste bekleding voor ovens) enerzijds en fijnkeramiek (aardewerk, porcelein) anderzijds. Sinds deze eeuw is daar de elektrokeramiek of functionele keramiek bijgekomen. Dit soort keramiek is afkomstig uit de elektrotechnische industrie en de elektronica-industrie, en wordt gebruikt om haar elektrisch isolerende eigenschappen. De laatste decennia begint technische of structurele keramiek in opkomst te komen. Dit komt door haar belangrijke goede eigenschappen zoals: grote mechanische sterkte, behoud van sterkte bij hoge temperatuur, hoog smeltpunt, hoge corrosiebestendigheid, dimensionele stabiliteit en lage soortelijke massa; een belangrijk nadeel is het brosse karakter. Tot dit type keramiek behoren de oxydische en niet-oxydische keramieken zoals: Al_2O_3 , ZrO_2 , Sialon, SiC , Si_3N_4 , TiC , TiN etc. Dankzij hun goede eigenschappen beginnen deze keramieken een grote rol te spelen in de toepassing van allerlei hoogwaardige constructies en men verwacht dat deze rol in de toekomst alleen maar groter zal worden. Hierbij moet voornamelijk gedacht worden aan toepassingen op het gebied van energie-opwekking en warmteoverdracht; voorts wordt structurele keramiek vaak toegepast in bewerkingsgereedschappen, afdichtingen en dergelijke. Constructies geheel opgebouwd uit keramiek lijken nog een utopie, daar keramiek bijvoorbeeld slecht bestand is tegen thermische en mechanische schokbelasting, zodat de combinatie van metaal en keramiek een veel toegepaste zal zijn. Het verbinden van metaal aan keramiek is veelal een moeilijke zaak en men is meestal genoodzaakt om de verbinding door middel van een tussenlaag tot stand te brengen.

In dit verslag wordt het onderzoek beschreven dat is gericht op het verbinden van HIPSiC ('Hot Isostatically Pressed', heet isostatisch geperst SiC) aan austenitisch roestvast staal (AISI 316) met behulp van het diffusielasproces in vacuüm. Bij het diffusielasproces wordt gebruik gemaakt van Cu-Ni-legeringen (met oplopend Ni gehalte) als tussenlaagmateriaal.

Het doel van dit onderzoek is om de optimale procesparameters (lastemperatuur en lastijd) te vinden voor het verbinden van HIPSic aan RVS-316 met behulp van Cu-Ni tussenlagen. De verbindingen worden onderzocht op structuur en sterkte met behulp van lichtmicroscopie, röntgenmicroanalyse, röntgendiffractie en mechanische beproeving.

De resultaten van het onderzoek zijn verwerkt in een modelmatige beschrijving van het verbindingsproces.



Figuur 1 Berekende restspanningsverdeling ten gevolge van het afkoelen van een gediffusielaste Si_3N_4 /staal verbinding van 1000 naar 25°C . De positieve getallen geven de waarden aan van de plaatselijk heersende trekspanningen in N/mm^2 . De negatieve getallen geven de waarden aan van de drukspanningen. De plaatsen waar de maximale trekspanningen aanwezig zijn, zijn met pijlen aangegeven.

2. THEORIE

2.1 Inleiding

Er zijn verschillende soorten verbindingstechnieken voor het verbinden van keramiek aan metaal zoals: diffusilassen, solderen, lijmen, verbinden met behulp van glas en mechanisch verbinden. In dit onderzoek is voor het diffusielasproces als verbindingsmethode gekozen. Het diffusielasproces heeft als voordelen dat de materialen in de vaste fase blijven en er verbindingen gemaakt kunnen worden met materialen die toepasbaar zijn bij hoge temperaturen. Als nadelen heeft het proces dat het tijdrovend is, er kostbare apparatuur nodig is en dat te verbinden objecten een speciale voorbehandeling moeten ondergaan.

Het verbinden van keramiek aan metaal brengt een aantal moeilijkheden met zich mee. Na het verbinden bij hoge temperaturen treden tijdens het afkoelen restspanningen op in de verbinding. Deze spanningen ontstaan doordat de keramiek en het metaal een verschillende lineaire thermische uitzettingscoëfficiënt hebben. In de keramiek heersen na het afkoelen trekspanningen in de oppervlaktelaag en drukspanningen in de "bulk". In het metaal is het precies omgekeerd en heersen na afkoelen drukspanningen in de oppervlaktelaag en trekspanningen in de "bulk". Dit heeft een grote invloed op de sterkte van de verbinding. Keramiek heeft de eigenschap dat de treksterkte veel lager is dan de druksterkte en de maximale trekspanningen treden op aan het grensvlak van het metaal/keramiek en het vrije oppervlak (Figuur 1 [1]).

Tevens kan het verschil in bindingstype van de keramiek en het metaal moeilijkheden opleveren. In keramiek zijn de bindingen veelal covalent (hierbij is de binding tussen twee atomen tot stand gebracht doordat een valentie elektronenpaar door twee atomen gedeeld wordt) of ionogeen (hierbij komt de binding van twee atomen aan elkaar tot stand doordat het ene atoom een valentie elektron doneert aan het tweede atoom, waarna de atomen door elektrostatische krachten aan elkaar verbonden zijn) van karakter. In metalen daarentegen zijn de atomen gebonden door middel van zogenaamde metaalbindingen. Hierbij wordt de binding gevormd door gedelokaliseerde valentie elektronen die de positieve metaalionen bij elkaar houden.

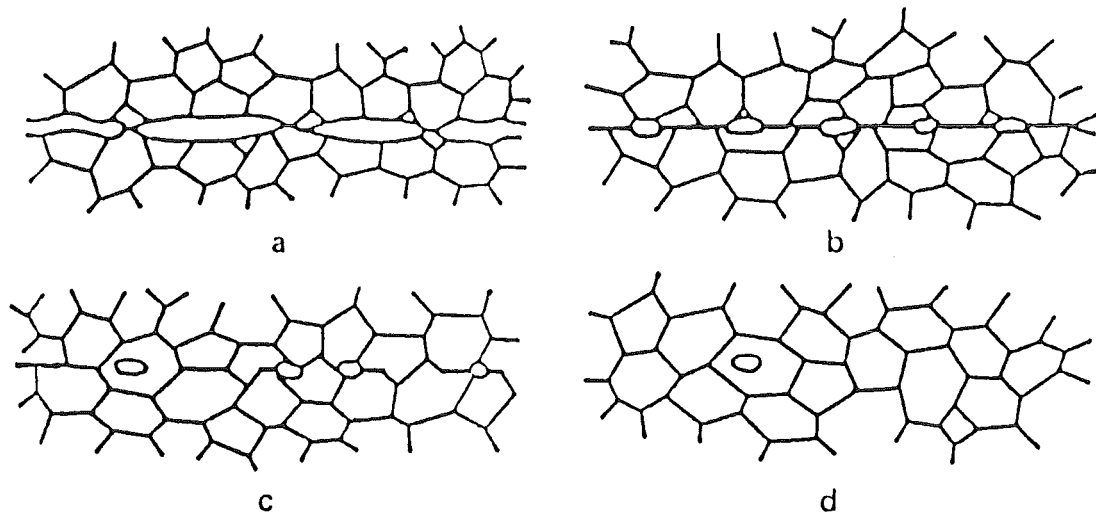
Om een binding tussen metaal en keramiek tot stand te brengen met behulp van diffusielassen zal veelal gebruik worden gemaakt van een tussenlaagmateriaal. Dit tussenlaagmateriaal moet aan een aantal voorwaarden voldoen.

- 1 De lineaire thermische uitzettingscoëfficiënt van het tussenlaagmateriaal moet tussen die van de keramiek en het metaal in liggen.
- 2 Het tussenlaagmateriaal moet ductiel zijn.
- 3 Het kan nodig zijn dat het tussenlaagmateriaal een diffusiebarrière is voor bepaalde elementen.
- 4 De tussenlaag moet met het metaal en de keramiek verbonden kunnen worden.

Voorwaarden 1 en 2 dienen om de restspanningen na afkoelen te minimaliseren. Voorwaarde 3 dient om vorming van fasen die nadelig zijn voor de sterkte van de verbinding tegen te gaan.

Als van een metallische tussenlaag gebruik wordt gemaakt, dan wordt gezocht naar een tussenlaagmateriaal dat op één van de volgende manieren aan het keramiek verbonden kan worden.

- 1 Het keramisch materiaal en de tussenlaag reageren met elkaar zodat door de vorming van een reactielaag een verbinding tot stand komt.
- 2 De roosterparameters van het keramisch materiaal en het verbindingsmateriaal verschillen erg weinig van elkaar zodat de mispassing van de kristalroosters minimaal is en een verbinding door middel van fysische interactie tot stand komt.
- 3 Een combinatie van 1 en 2: het keramisch materiaal en de tussenlaag reageren met elkaar en de roosterparameter van de reactielaag ligt tussen die van het metaal en de keramiek in.



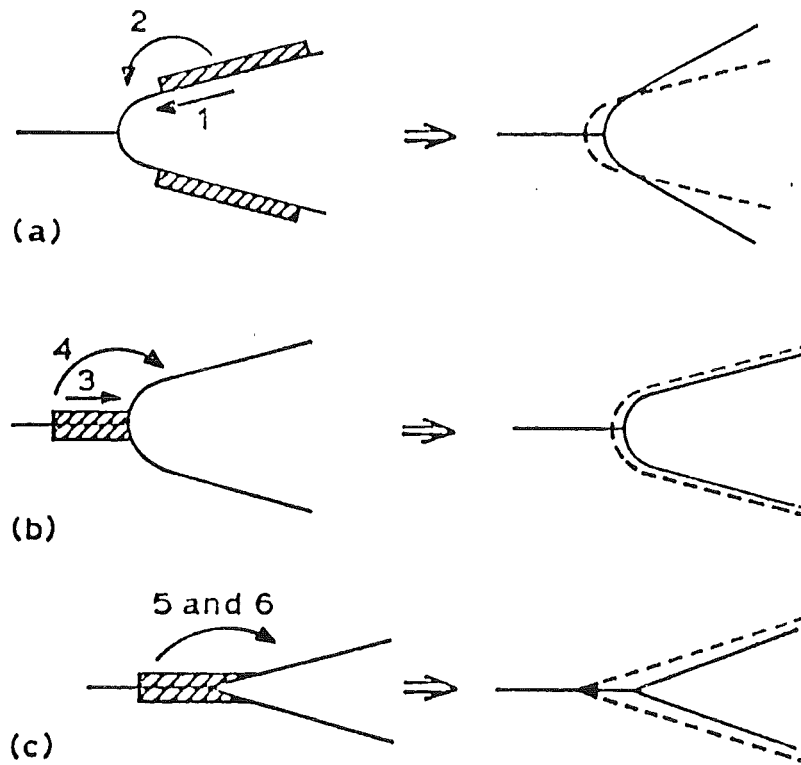
Figuur 2 Verschillende stadia bij het diffusiëren.

2.2 Diffusielassen van metaal aan metaal

Tijdens het diffusielassen van twee metalen komt een verbinding tot stand door diffusie van atomen over de grenslaag van de te verbinden delen heen. Den Ouden [2] laat in Figuur 2 [2] op schematische wijze zien hoe een diffusielas verbinding tot stand komt.

Hierbij worden verschillende stadia onderscheiden, die elkaar gedeeltelijk overlappen. In het eerste stadium ontstaat door middel van plastische deformatie en kruip over een groot deel van het oppervlak een hecht contact tussen de beide materialen. De situatie is weergegeven in Figuur 2b: de verbinding bestaat uit min of meer rechte korrelgrenzen, afgewisseld door holtes. In het tweede stadium speelt korrelgrensdifusie de belangrijkste rol. Hierdoor zal het volume van de holtes worden verkleind, terwijl een deel van de holtes zelfs zal verdwijnen. Daarnaast zullen de korrelgrenzen naar hun evenwichtsposities verschuiven, waardoor de overgebleven holtes grotendeels binnen de korrels komen te liggen (Figuur 2c). In het derde stadium zullen de overgebleven holtes door volumedifusie worden geëlimineerd en zal een situatie ontstaan, waarin het oorspronkelijke grensvlak niet of nauwelijks meer te herkennen is (Figuur 2d).

Volgens N. Kazakov [3] zijn de belangrijkste parameters hierbij: de temperatuur, de aandrukkracht en de verblijftijd op verhoogde temperatuur. De temperatuur is belangrijk omdat het hier om een diffusieproces gaat. Bij diffusie gaat het om het verplaatsen van atomen in een kristalrooster. Telkens als een atoom zich verplaatst, moet het een potentiaalbergje overwinnen. Hoe hoger nu de inwendige energie (temperatuur) van het atoom hoe makkelijker het over het potentiaalbergje heenkomt. De aandrukkracht is belangrijk omdat hier diffusie moet plaatsvinden over het grensvlak van de verbinding heen. Aangezien de atomen alleen sprongetjes kunnen maken in de ordegrootte van de roosterafstand, moeten de te verbinden oppervlakken zo dicht mogelijk bij elkaar gebracht worden. Hieruit volgt dat de oppervlakken met een aanzienlijke kracht op elkaar gedrukt moeten worden. Tevens volgt hieruit dat de oppervlakken zeer schoon en zeer vlak moeten zijn. De verblijftijd op verhoogde temperatuur en druk is belangrijk omdat hoe langer de verblijftijd is hoe meer sprongetjes de atomen kunnen maken. Er wordt bij hoge temperaturen gewerkt zodat meestal een vacuüm of soms een inerte (beschermgas) omgeving nodig is om onder andere ongewenste oxydatie van de te verbinden oppervlakken te voorkomen. De temperatuur waarbij gelast wordt, wordt bij het diffusielassen van metaal aan metaal meestal gehouden op $0,7-0,9 T_s$ (smelttemperatuur van het metaal met het laagste smeltpunt in Kelvin)



Figuur 3 Verschillende massatransport mechanismen die een rol spelen bij het diffusiëren.

2.3 Diffusielassen van keramiek aan metaal

Volgens B. Derby [4, 5] is de snelheidsbepalende stap bij het diffusielassen van metaal aan metaal, het bereiken van volledig contact tussen de beschikbare oppervlakken op atomair niveau. Hij neemt aan dat dit ook geldt voor het diffusielassen van metaal aan keramiek. Voor het verbinden van metaal aan metaal zijn er zes diffusie- en deformatiemechanismen gevonden die een bijdrage leveren aan de totstandkoming van dit volledige contact. Er wordt onderzocht of het verbinden van metaal aan keramiek kan worden beschreven middels deze zes mechanismen. Uitgegaan wordt van het thermodynamische criterium voor overgangsadhesie dat wordt gegeven door de Young-Dupre relatie voor adhesiearbeid (W_a):

$$W_a = \gamma_{s_1} + \gamma_{s_2} - \gamma_{s_1s_2} \quad (2.1)$$

γ_{s_1} = oppervlakte-energie van materiaal 1

γ_{s_2} = oppervlakte-energie van materiaal 2

$\gamma_{s_1s_2}$ = oppervlakte-energie van het grensvlak tussen de beide materialen

Een positieve waarde voor de adhesiearbeid is nodig om een stabiele tussenfase te kunnen vormen. Bij metaal/keramiek combinaties waarbij de bindingstemperatuur kritisch is, kan het zijn dat de adhesiearbeid sterk afhankelijk is van de temperatuur. Deze temperatuursafhankelijkheid is te wijten aan lokale chemische eigenschappen aan het metaal/keramiek grensvlak.

De zes voorgestelde reactiemechanismen voor massatransport staan als drie groepen weergegeven in Figuur 3 [4].

- Groep 1 staat voor het massatransport van het oppervlak van de holte naar het contactoppervlak tussen de beide materialen (de nek). Dit kan door middel van diffusie langs het oppervlak van de holte, diffusie door de bulk en dampfase transport.
- Groep 2 staat voor het massatransport van het verbonden oppervlak naar de nek. Dit kan door middel van diffusie langs het grensvlak of door bulkdifusie door één of beide uitgangsmaterialen.
- Groep 3 staat voor plastische deformatie van de toppen van het "ruwe" oppervlak door middel van vloeien of kruipen.

Aangenomen wordt dat deze mechanismen onafhankelijk van elkaar plaatsvinden en dat het totale mechanisme de som is van de bijdragen van de afzonderlijke mechanismen. Welk mechanisme in welke mate plaatsvindt in beide te verbinden materialen is afhankelijk van de aandrukkracht, de temperatuur en de oppervlakteruwheid.

De drijvende kracht voor het tot stand brengen van een diffusieverbinding is de verlaging van de thermodynamische potentiaal. De drie groepen hebben elk hun eigen mechanismen die voor de verlaging van de thermodynamische potentiaal zorgen.

- De mechanismen die optreden aan het oppervlak van een holte zorgen er niet voor dat de oppervlakken van beide materialen dichter bij elkaar komen. Daarom zijn bij deze mechanismen alleen lokale verschillen in oppervlaktekromming van belang.
- De grensvlakmechanismen worden gedreven door lokale chemische potentiaalverschillen, die in dit geval veroorzaakt worden door effecten aan het oppervlak van een holte en door de aandrukkracht.
- De mechanismen waarbij plastische deformatie optreedt zijn voornamelijk afhankelijk van de druk. De aandrukkracht is gedurende het gehele proces constant. Dit heeft tot gevolg dat in de beginfase van het bindingsproces de druk groot is vanwege het kleine contactoppervlak.

Uit berekeningen volgt dat alle voorgestelde mechanismen, bij het diffusiëren van metaal aan keramiek, een rol kunnen spelen. Er moet echter wel rekening gehouden worden met het feit dat als belangrijkste aanname geldt dat alle voorgestelde mechanismen onafhankelijk van elkaar plaatsvinden. Als dit zo is, is het mogelijk om het verloop van het bindingsproces te berekenen. Dit kan door de bindingssnelheden van de verschillende mechanismen te bepalen en te stellen dat de totale bindingssnelheid de som is van alle bindingssnelheden.

In deze beschouwing wordt verondersteld dat de binding tussen het metaal en de keramiek alleen tot stand komt door het verdwijnen van vakatures aan het metaal/keramiek grensvlak. Echter bij het diffusiëren van metaal aan keramiek treden over het algemeen ook chemische reacties op en wordt er een reactielaag gevormd. Deze beschouwing van Derby kan gezien worden als een onderdeel van het totale bindingsproces waarbij opgemerkt moet worden dat de aanname dat de verdwijning van de vakatures op het metaal/keramiek grensvlak de

snelheidsbepalende stap van het bindingsproces is, niet waar hoeft te zijn. Het is heel goed mogelijk dat bepaalde chemische reacties of de diffusie van een bepaald element de snelheidsbepalende stap in het bindingsproces is.

Tijdens en na het verdwijnen van de vakatures van het metaal/keramiek grensvlak, kunnen vele andere processen een rol in het bindingsproces gaan spelen. M. Backhaus-Ricoult [6] meldt bijvoorbeeld dat een van oorsprong vlak metaal/keramiek grensvlak bij het diffusielasproces helemaal niet vlak hoeft te blijven. Dit wordt verklaard met behulp van de faseregels van Gibbs die luidt:

$$F = k - P \quad (2.2)$$

F = aantal vrijheidsgraden bij bepaalde druk en temperatuur

k = aantal onafhankelijke componenten

P = aantal aanwezige fasen

Hieruit volgt dat voor een gesloten binair systeem ($k = 2$) bij vaste waarden voor druk en temperatuur het systeem thermodynamisch volledig gedefinieerd is. Bij ternaire of hogere orde systemen ($k \geq 3$) blijven dan één of meer vrijheidsgraden over. Dit heeft tot gevolg dat kinetiek een belangrijke rol kan gaan spelen, wat er toe kan leiden dat niet vlakke (grillig gevormde) grensvlakken gevormd kunnen worden.

Tevens rapporteert M. Backhaus-Ricoult [7] welke fasen gevormd kunnen worden als SiC verbonden wordt aan overgangsmetalen via het diffusielasproces. De tendens bestaat dat de eerste overgangsmetalen (bijvoorbeeld V, Ti en Cr) carbidevormers zijn en dat de laatste overgangsmetalen (bijvoorbeeld Ni en Co) silicidevormers zijn. De verklaring hiervoor is dat er verschillen in bindingstype bestaan door verschillend gevulde d-schillen. Bij verschillende diffusielascombinaties van SiC met overgangsmaterialen, is gevonden dat er meerdere soorten van metaalcarbides of -silicides gevormd kunnen worden. Het soort metaalcarbide of -silicide dat gevormd wordt, kan afhankelijk zijn van de afstand tot het metaal/SiC grensvlak. Als voorbeeld kan gegeven worden de resultaten van F. van Loo et al [8] verkregen bij het diffusiellassen van SiC aan nikkel. Hierbij is gevonden dat na diffusiellassen de volgende fasen worden aangetroffen. Het dichtst bij het SiC wordt Ni_2Si en koolstof gevonden vervolgens wordt een laag met Ni_5Si_2 en koolstof gevonden. Tenslotte bevindt zich tegen het

pure nikkel nog een laag met Ni_3Si . Hieruit volgt dat nikkel een silicidevormer is en dat het soort nikkelsilicide dat wordt gevormd afhankelijk is van de diffusieafstand van silicium.

2.4 Kinetiek van het diffusielassen

Porter en Easterling [9] beschrijven de theoretische achtergronden van het diffusieproces. Diffusie is een thermodynamisch proces dat plaatsvindt teneinde de Gibbs vrije energie (G) te verlagen. Dit resulteert in het verlagen van de chemische potentiaal (μ). Atomen verplaatsen zich van een plek met een hoge chemische potentiaal naar een plek met een lage chemische potentiaal. De snelheid waarmee dit gebeurt, wordt bepaald door de diffusiecoëfficiënt die in de 2^e wet van Fick als volgt in de vergelijking is opgenomen,

- c = concentratie (mol/mm^3)
- t = tijd (s)
- D = diffusiecoëfficiënt (mm^2/s)
- x = afstand (mm).

De diffusiecoëfficiënt kan beschreven worden door de vergelijking volgens Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \frac{-Q}{RT} \quad (2.4)$$

- D = diffusiecoëfficiënt (mm^2/s)
- D_0 = frequentiefactor (mm^2/s)
- Q = activeringsenergie (J/mol)
- R = gasconstante (J/mol K)
- T = temperatuur (K).

De frequentiefactor is een entropieterm die onder andere afhankelijk is van het type rooster en de vibratiefrequentie van de atomen. Uit de penetratietheorie (J.M. Smith et al. [10]) volgt dat de indringdiepte bij het diffusieproces (eenzijdige indringing in een halfoneindig medium) beschreven kan worden volgens de vergelijking:

$$d^2 = \pi Dt \quad (2.5)$$

d = indringdiepte (mm)

D = diffusiecoëfficiënt (mm²/s)

t = procestijd (s).

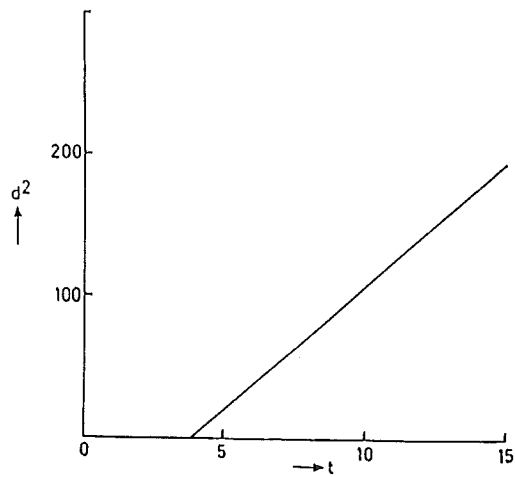
Als men nu formule 2.5 in formule 2.4 substitueert en van beide termen de natuurlijke logaritme neemt, dan volgt hieruit de formule:

$$\ln \frac{d^2}{\pi t} = \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (2.6)$$

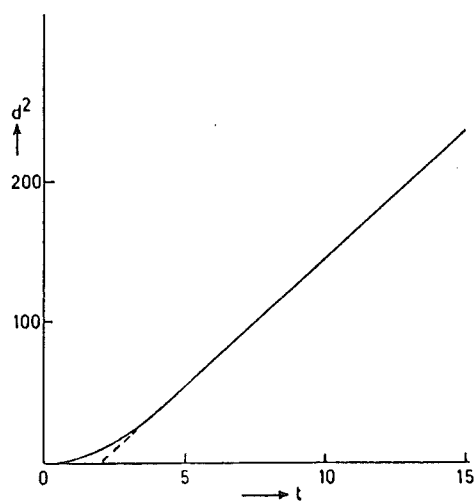
waarmee men een activeringsenergie van het diffusieproces kan bepalen.

Hieruit volgt dat de procestemperatuur en de procestijd de belangrijkste procesparameters zijn. Dit komt overeen met wat Kazakov [3] beweerd heeft. Dat de aandrukkracht waar Kazakov het over had hier niet expliciet wordt genoemd, komt omdat bij deze theoretische beschouwing verondersteld wordt dat er ideaal contact is tussen de te diffusiëren objecten. Daar dit in de praktijk niet het geval is omdat de oppervlakken van de te verbinden objecten altijd een zekere oppervlakteruwheid, geen perfecte planparalleliteit en een bol of hol oppervlak hebben, is de druk wel van belang om de te verbinden oppervlakken zo dicht mogelijk bij elkaar te brengen.

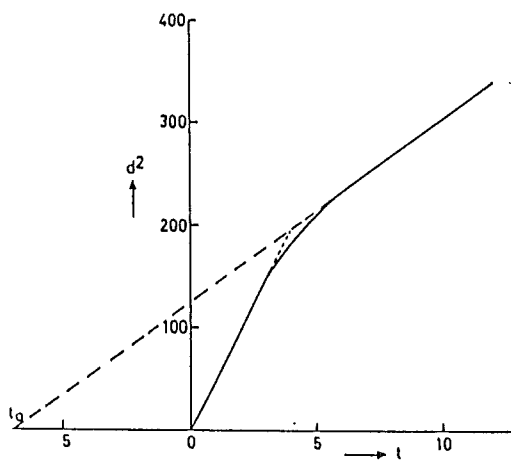
Bij bestuderen van vergelijking 2.5 lijkt het er op dat op een eenvoudige manier diffusiecoëfficiënten te bepalen zijn. Door diffusielasexperimenten uit te voeren bij een bepaalde temperatuur en bij verschillende tijden, kan dan door penetratiedieptes te bepalen, deze te kwadrateren en uit te zetten in een grafiek tegen de tijd en de helling van deze grafiek te bepalen, de diffusiecoëfficiënt bepaald worden. Gedurende het bindingsproces kunnen echter verschillende soorten diffusie en diffusie van meerdere elementen optreden. Het is niet mogelijk



Figuur 4 Schematische tekening van een d^2 versus tijd grafiek als er sprake is van een incubatietijd voordat het gewone diffusieproces begint bij een diffusiekoppel dat bestaat uit meerdere fasen.



Figuur 5 Schematische tekening van een d^2 versus tijd grafiek als er sprake is van een reactie als snelheidsbepalende stap aan het begin van het diffusieproces bij een diffusiekoppel dat bestaat uit meerdere fasen.



Figuur 6 Schematische tekening van een d^2 versus tijd grafiek als er sprake is van korrelgrensdiffusie aan het begin van het diffusieproces bij een diffusiekoppel dat bestaat uit meerdere fasen.

om op een eenvoudige wijze de diffusiecoëfficiënt te bepalen (met behulp van formule 2.5 is in dit geval niet de diffusiecoëfficiënt van één bepaald element te bepalen). Wel is het mogelijk om te controleren of diffusie de snelheidsbepalende stap van het bindingsproces is.

F. van Loo [11] spreekt van een parabolische groeiconstante k_p .

$$d^2 = 2k_p t \quad (2.7)$$

d = indringdiepte (mm)

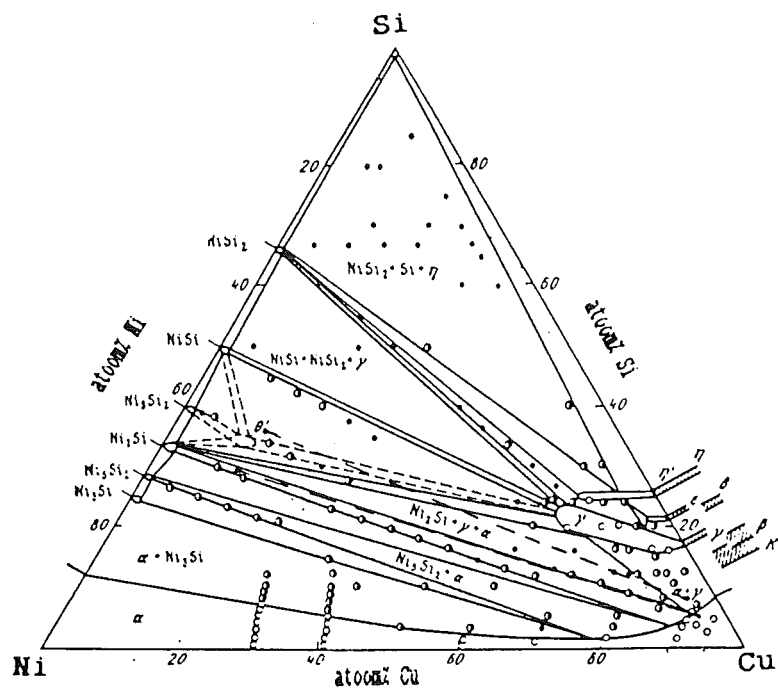
k_p = parabolische groeiconstante (mm^2/s)

t = procestijd (s)

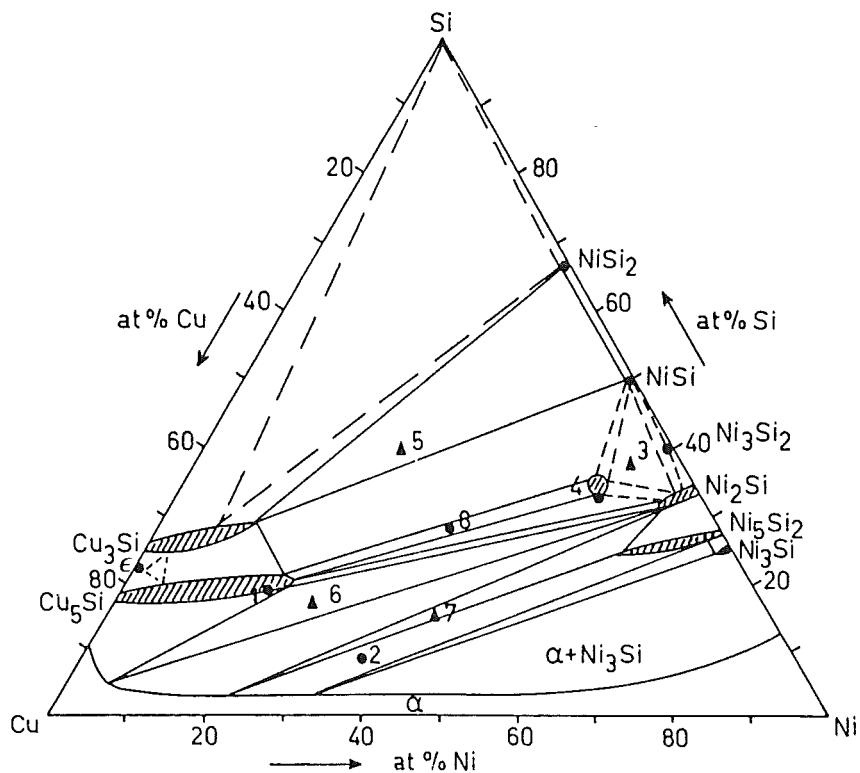
De waarde van k_p zegt iets over de snelheid waarmee het diffusielasproces plaatsvindt (het is een soort gecombineerde diffusiecoëfficiënt). Het verloop van de grafiek van d^2 tegen t zegt iets over de snelheidsbepalende mechanismen die optreden bij het diffusielassen. Het optreden van een incubatietijd (een tijdsperiode waarin, na het aanbrengen van de uniaxiale belasting, nog geen bindingsreacties worden waargenomen) wordt gekenmerkt door het doorsnijden van de tijdas in d^2 versus t grafiek (Figuur 4 [11]). Een chemische reactie als snelheidsbepalende stap aan het begin van het bindingsproces wordt gekenmerkt door een niet lineair verloop van de d^2 versus t grafiek bij korte tijden (Figuur 5 [11]). Het na elkaar optreden van verschillende diffusiemechanismen (korrelgrensdiffusie of bulkdiffusie) als snelheidsbepalende stap van het bindingsproces wordt gekenmerkt door een knik in het verloop van de d^2 versus t grafiek (Figuur 6 [11]).

2.5 Thermodynamische beschouwingen

Het diffusielassen van keramiek aan metaal gebeurt bij dermate hoge temperaturen dat buiten diffusie er ook nog vaste-stof-reacties plaats kunnen vinden. Om te kijken welke reacties wel en niet mogelijk zijn bij bepaalde temperaturen en chemische samenstellingen, wordt gebruik gemaakt van fasediagrammen. De meeste fasediagrammen zijn gemaakt voor twee-componenten systemen. Via deze binaire fasediagrammen is heel snel te zien



Figuur 7 Het ternaire fasesdiagram Cu-Ni-Si, geldend bij 500°C.



Figuur 8 Het ternaire fasesdiagram Cu-Ni-Si, geldend bij 775°C.

welke fasen kunnen bestaan bij een bepaalde chemische samenstelling en temperatuur. Ook bestaan er fasediagrammen voor systemen met drie componenten. Deze ternaire fasediagrammen hebben als nadeel dat elk diagram maar geldig is voor één bepaalde temperatuur. Bij het diffusiëren van siliciumcarbide aan roestvast staal met behulp van koper-nikkel tussenlagen zijn meer dan drie componenten aanwezig. Aan de keramiekzijde van het systeem vindt men silicium, koolstof, koper en nikkel, aan de roestvast staalzijde van het systeem vindt men o.a. koper, nikkel, ijzer en chroom als belangrijkste componenten. Voor deze vier componenten systemen zouden eigenlijk quaternaire fasediagrammen geraadpleegd moeten worden om te kijken wat voor reacties en welke fasen een rol kunnen spelen in het bindingsproces. Daar er maar weinig quaternaire fasediagrammen bestaan en ze tevens vrij lastig te lezen zijn, zal in deze thermodynamische beschouwing naar ternaire fasediagrammen gekeken worden om te kijken wat voor reacties en welke fasen een rol kunnen spelen in het bindingsproces.

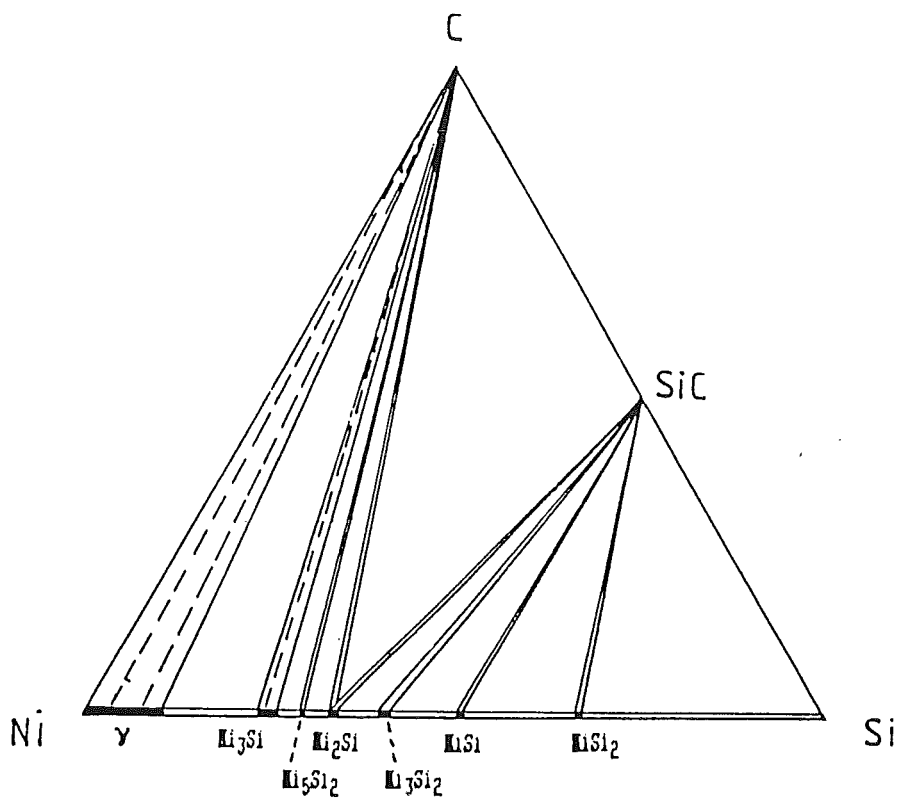
2.5.1 Het Cu-Ni-Si fasediagram

Koper is een diffusiebarrière voor koolstof. Hierdoor is het mogelijk dat koolstof een ondergeschikte rol speelt in de thermodynamica van het bindingsproces en zal het Cu-Ni-Si diagram een belangrijke rol kunnen spelen bij de beschrijving van het bindingsproces. Figuren 7 [12] en 8 [13] tonen twee van deze ternaire fasediagrammen bij respectievelijk 500 en 775 °C.

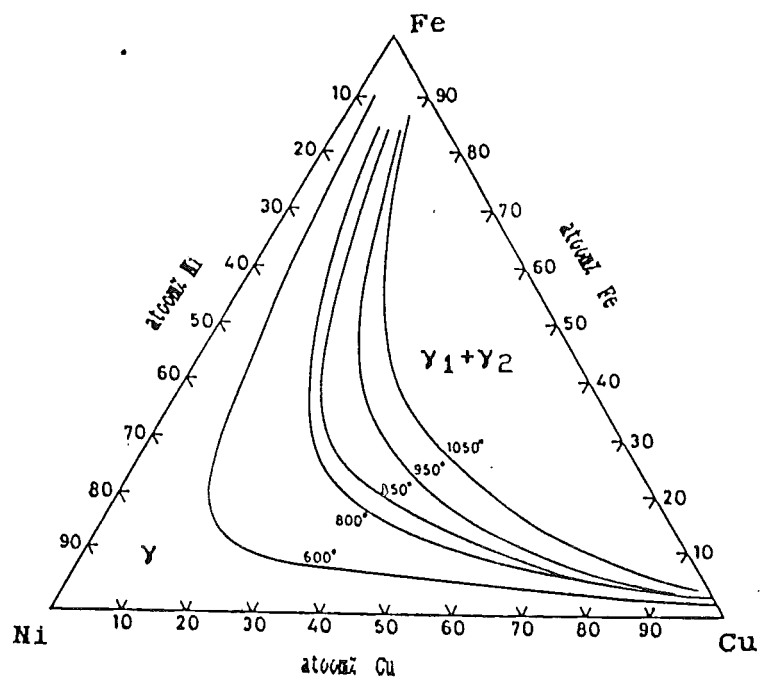
In Figuur 8 worden de volgende fasen gevonden:

- 1: $(\text{Cu}_3\text{Si} + 18 \text{ at\% Ni}) + \text{Cu}_{93}\text{Ni}_2\text{Si}_5$
- 2: $(\text{Ni}_5\text{Si}_2 + 3 \text{ at\% Cu}) + \text{Cu}_{67}\text{Ni}_{29}\text{Si}_4$
- 3: $\text{Cu}_{17}\text{Ni}_{51}\text{Si}_{32} + \text{NiSi} + (\text{Ni}_2\text{Si} + 4 \text{ at\% Cu})$
- 4: $\text{Cu}_{17}\text{Ni}_{51}\text{Si}_{32} + (\text{Cu}_3\text{Si} + 18 \text{ at\% Ni})$
- 5: $\text{NiSi} + \text{NiSi}_2 + (\text{Cu}_3\text{Si} + 18 \text{ at\% Ni})$
- 6: $(\text{Cu}_5\text{Si} + 20 \text{ at\% Ni}) + (\text{Ni}_2\text{Si} + 9 \text{ at\% Cu}) + \text{Cu}_{95}\text{Ni}_2\text{Si}_3$
- 7: $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{25}\text{Si}_5 + (\text{Ni}_5\text{Si}_2 + 20 \text{ at\% Cu}) + (\text{Ni}_2\text{Si} + 9 \text{ at\% Cu})$
- 8: $(\text{Cu}_5\text{Si} + 20 \text{ at\% Ni}) + \text{Cu}_{13}\text{Ni}_{50}\text{Si}_{17}$

De koperrijke hoek van deze fasediagrammen zal hier het meest van belang zijn omdat er gewerkt is met tussenlagen die maximaal 15% Ni bevatten. In beide ternaire fasediagrammen is te zien dat silicium oplosbaar is in Cu-Ni legeringen



Figuur 9 Het ternaire fasesdiagram Ni-Si-C, geldend bij 850°C.



Figuur 10 Het ternaire fasesdiagram Fe-Cu-Ni, geldend bij verschillende temperaturen.

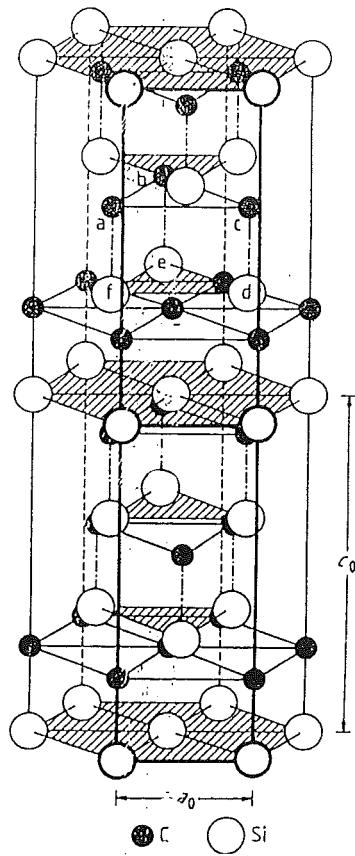
(α -fase). Bij 5, 10 en 15 at% Ni ($\approx$ wt%) is de oplosbaarheid van silicium bij 500 °C respectievelijk 5, 3 en 1.5 at%. Bij 775 °C is de oplosbaarheid respectievelijk 5, 3.5 en 3 at%. Tevens volgt uit het fasediagram bij 775 °C dat bij minder dan 5 at% Ni er Cu_5Si gevormd wordt, bij het overschrijden van de maximale oplosbaarheid van silicium. Tussen de 5 en 23 at% Ni wordt bij overschrijden van de maximale oplosbaarheid van silicium, Ni_2Si gevormd. Bij 500 °C ziet het ternaire fasediagram er iets anders uit. Als de maximale oplosbaarheid van silicium bij 500 °C wordt overschreden, kunnen de volgende fasen worden gevormd. Bij minder dan 5 at% Ni: γ -fase, tussen de 5 en 9 at% Ni: Ni_2Si en tussen de 9 en 20 at% Ni: Ni_5Si_2 . Volgens D. Lüdecke [14] die een binair koper/silicium fasediagram opgesteld heeft, bestaat de γ -fase uit $\text{Cu}_{56}\text{Si}_{11}$. Dit komt vrijwel overeen met met de samenstelling die wordt gegeven door R. Schiepers in Figuur 8. Tevens blijkt uit het koper/silicium fasediagram, dat kopersilicides al vanaf ± 800 °C kunnen smelten.

2.5.2 Het Ni-Si-C fasediagram

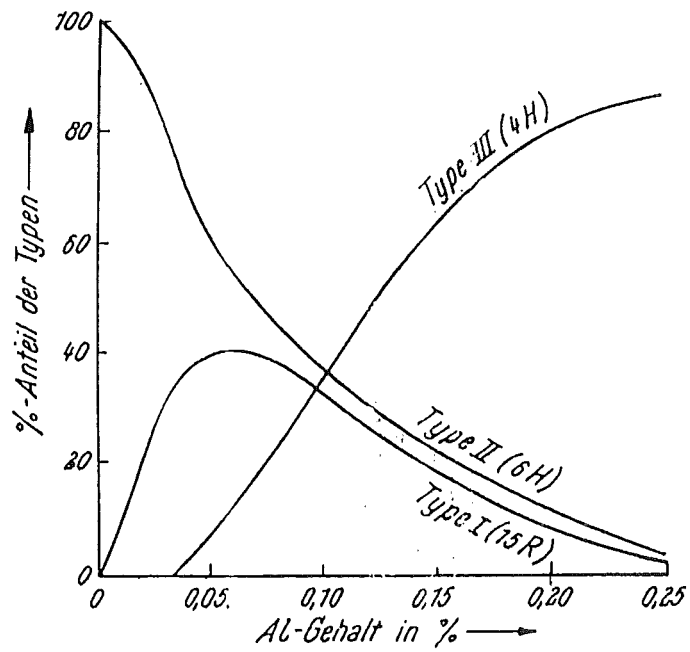
Uit het Ni-Si-C fasediagram (Figuur 9 [8]) blijkt kijkende vanuit het punt waar de samenstelling gelijk is aan die van SiC, bij een oplopend nikkelgehalte, er een evenwicht bestaat tussen de fasen SiC, C en Ni_2Si . Als SiC in aanraking komt met nikkel bij 850°C kan er Ni_2Si gevormd worden. Een belangrijke voorwaarde is echter wel dat er geen overmaat aan silicium in het SiC aanwezig mag zijn. Als dit wel het geval is dan kunnen afhankelijk van de grootte van de overmaat silicium, vele andere nikkelsilicides gevormd worden.

2.5.3 Het Fe-Cu-Ni fasediagram

In Figuur 10 [15] is het Fe-Cu-Ni diagram te zien voor verschillende temperaturen. Dit diagram is van belang voor het overgangsgebied van RVS-316 naar Cu-Ni folie. Opvallend aan dit diagram is dat koper en nikkel volledig mengbaar zijn en dat ijzer en nikkel ook volledig mengbaar zijn. Koper en ijzer zijn slechts beperkt in elkaar oplosbaar. Dit heeft tot gevolg dat er een groot één fase gebied is in de nikkelrijke hoek en dat er een tweefasen gebied is tussen de koperrijke en de ijzerrijke hoek in. Tevens is te zien dat de wederzijdse oplosbaarheid van ijzer en koper afneemt met afnemende temperatuur.



Figuur 11 Kristalstructuur van α -SiC.



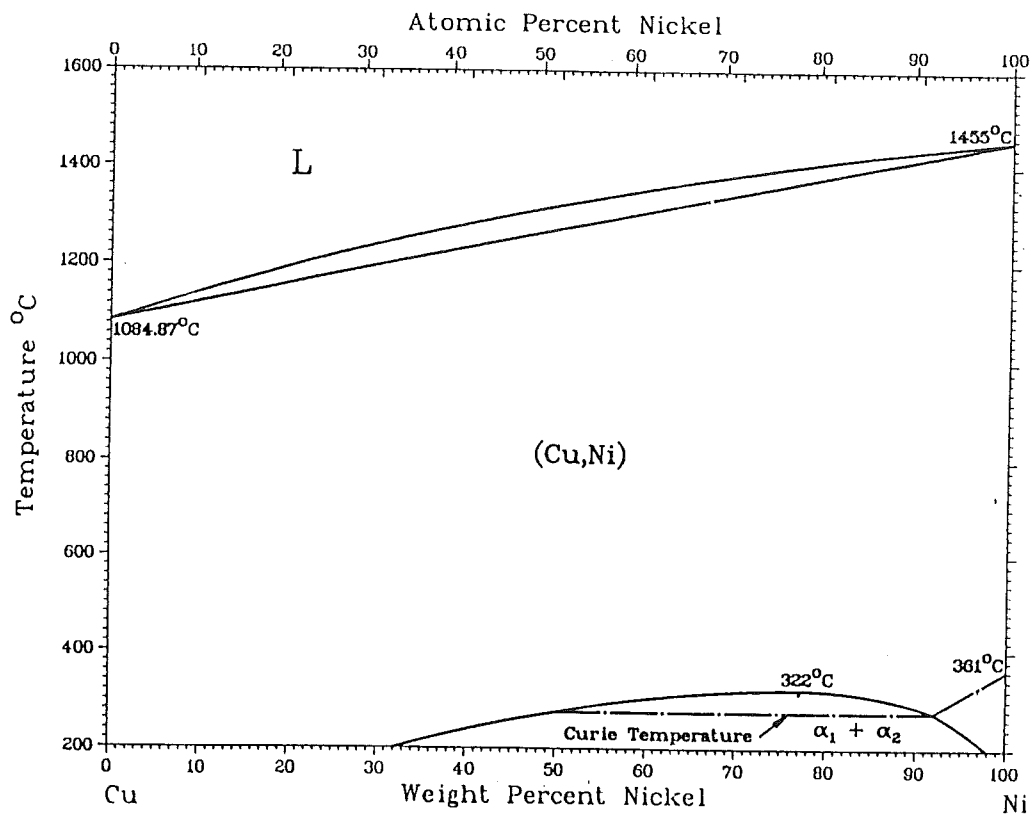
Figuur 12 Invloed van het aluminiumgehalte op de verdeling van de polytypen in α -SiC.

2.6 Karakterisering van de gebruikte materialen

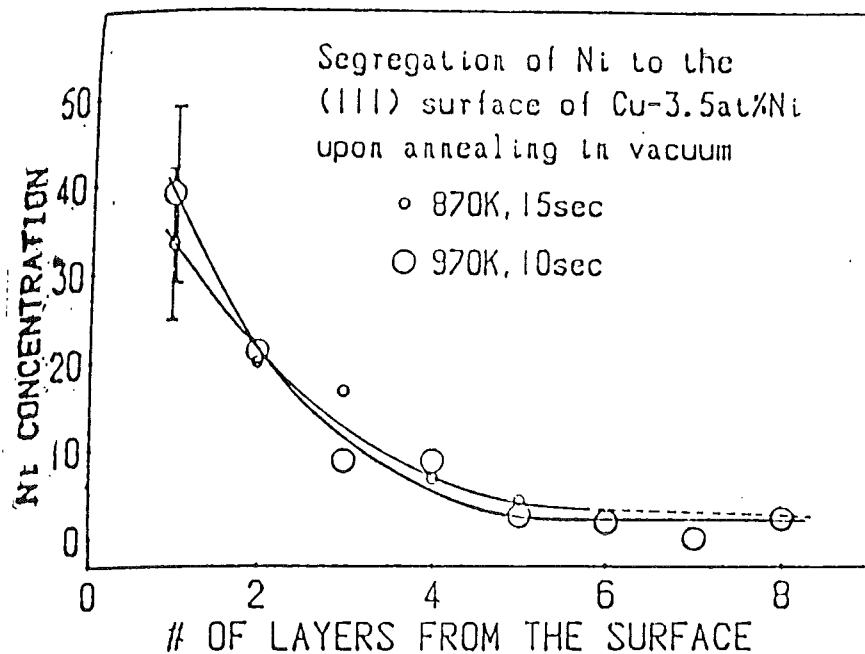
2.6.1 Siliciumcarbide

Siliciumcarbide heeft dankzij zijn hoge sterkte, specifieke sterkte, stijfheid, hardheid, grote weerstand tegen slijtage en een ontledingstemperatuur van 2600°C, goede mogelijkheden om gebruikt te worden voor hoge-temperatuur toepassingen. Grof ingedeeld kan bij SiC een α -fase en een β -fase worden onderscheiden. Onder de α -fase (Figuur 11 [17]) worden alle hexagonale en rhomboëdrische modificaties van SiC verstaan en onder de β -fase de kubische modificatie. Deze indeling is grof omdat SiC vele modificaties of polytypen kent. Ramsdell (M. Dobson [16]) heeft in 1947 een eenvoudige notatiewijze geïntroduceerd die erg veel gebruikt wordt. De Ramsdell notatie bestaat uit een cijfer en een letter. Het cijfer geeft het aantal lagen aan binnen een eenheidscel waarvan de unieke rangschikking van de dichtstgestapelde vlakken zich herhaalt in de richting loodrecht op deze stapeling. De letter geeft de soort structuur aan: kubisch (C), hexagonaal (H) of rhomboëdrisch (R). Het soort polytype (of de polytypenverdeling) dat wordt gevormd tijdens de bereiding, is afhankelijk van de procestemperatuur en de soort en hoeveelheid sinterhulpmiddel (met name aluminium (Figuur 12 [17]) en in mindere mate stikstof hebben een invloed op de polytypenverdeling). Als geen verontreinigingen in het SiC aanwezig zijn, dan is het polytype 6H de meest stabiele vorm waarin SiC zich kan bevinden. Zeer kleine percentages aluminium zorgen er al voor dat het polytype 4H gestabiliseerd wordt. Stikstof heeft een veel minder sterke invloed dan aluminium op de vorming van een bepaalde polytype. Echter bij hoge temperaturen en onder een hoge stikstofdruk wordt het polytype 3C gestabiliseerd.

Bij dit onderzoek is gebruik gemaakt van HIPSic (heet isostatisch geperst siliciumcarbide) dat volgens de fabrikant met 0,2% Al gedoteerd is.



Figuur 13 Het binaire fasediagram Cu-Ni.



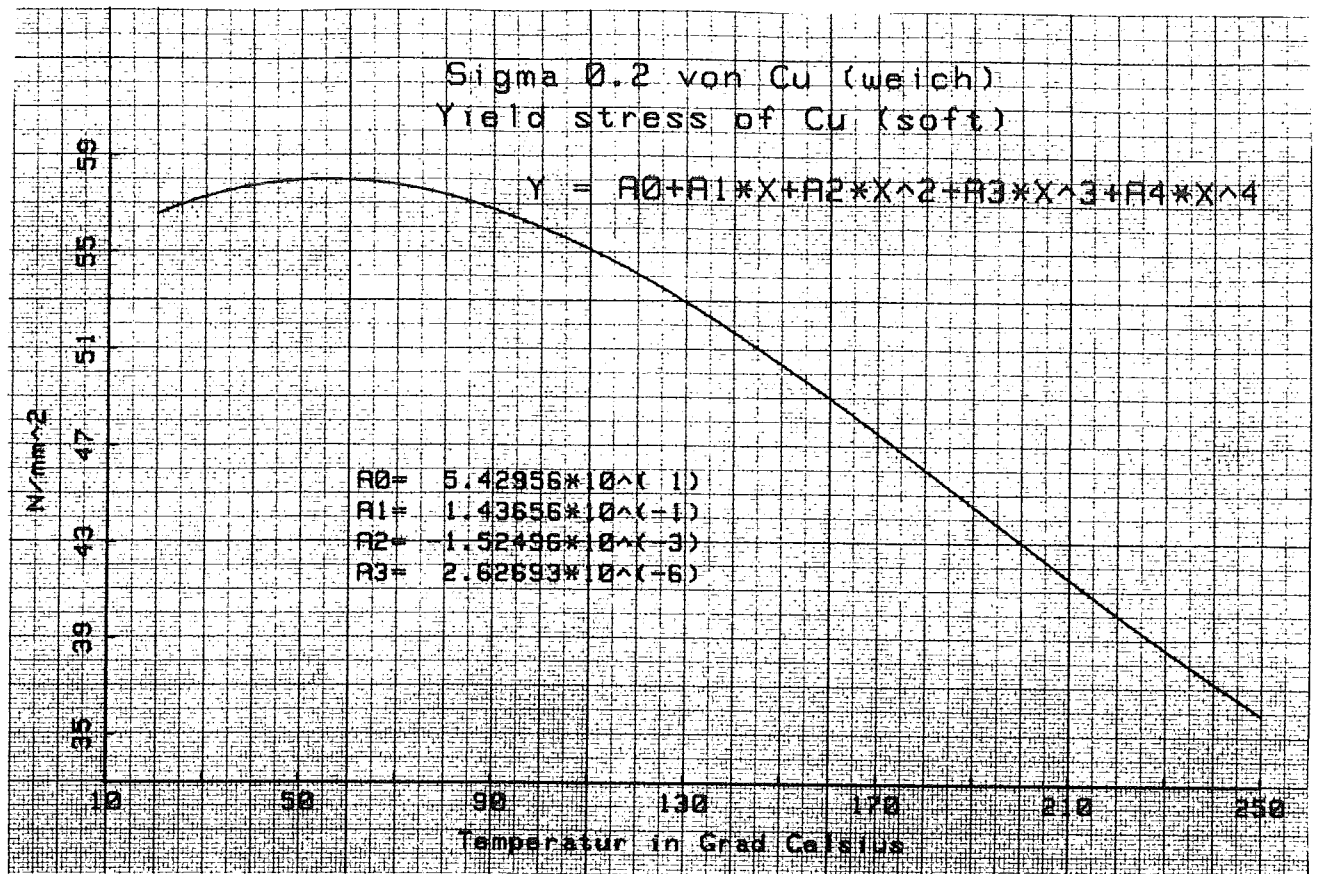
Figuur 14 De diepte afhankelijkheid van het nikkel percentage in een Cu-3,5% Ni legering ten gevolge van oppervlaktesegregatie.

Voor HIPSiC is gekozen omdat:

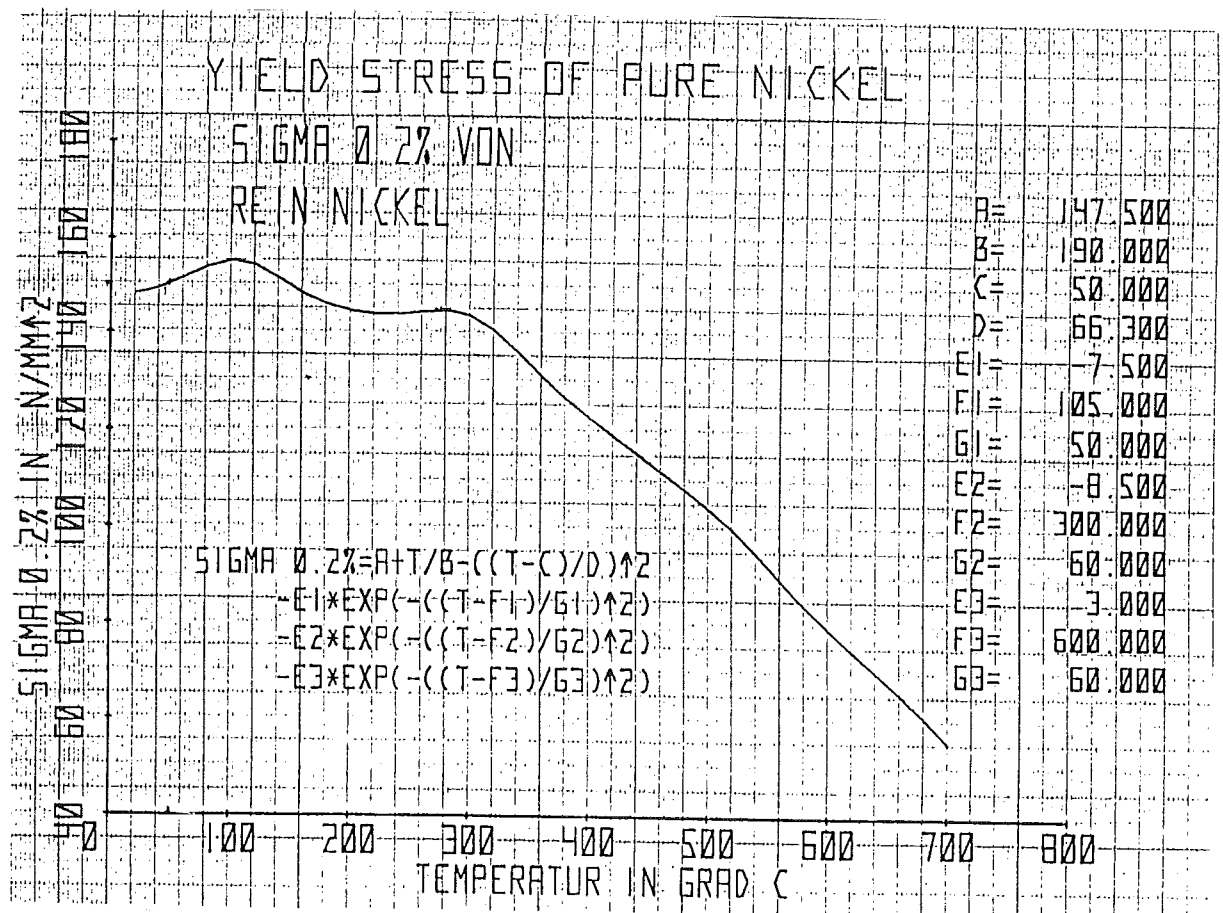
- het materiaal uit erg zuiver submicron SiC poeder vervaardigd is;
- het materiaal zeer homogeen van samenstelling is;
- aan de TU Eindhoven met hetzelfde materiaal ook onderzoek gedaan wordt zodat de resultaten met elkaar vergeleken kunnen worden;
- het materiaal met een constante kwaliteit te vervaardigen is.

2.6.2 *Koper-nikkel*

Er is gekozen voor Cu-Ni folie als tussenlaag materiaal omdat uit het onderzoek van G.J. de Jonge [27] is gebleken dat RBSiC en HPSiC niet zonder tussenlaag aan RVS-316 verbonden kunnen worden. Tevens is gebleken dat zuiver koper ondanks zijn gunstige eigenschappen (diffusiebarrière voor koolstof, hoge ductiliteit) nauwelijks interactie vertoont met SiC en derhalve geen sterke verbindingen vormt. Zuiver nikkel is ook geen goed tussenlaag materiaal omdat dit te heftig met het SiC reageert (onder vorming van intermetallische verbindingen en grafiet) waardoor geen sterke verbindingen kunnen worden gevormd. Een combinatie van koper en nikkel lijkt dan een goede kandidaat om als tussenlaag gebruikt te kunnen worden. Verwacht wordt dat met een combinatie van deze beide metalen de positieve eigenschappen gebundeld worden en dat dit resulteert in sterke verbindingen. R. Schiepers [13] heeft berekend dat de nikkelaktiviteit die nodig is om bij 850 °C een reactie te laten verlopen met SiC, minstens 0,038 moet zijn. Uit diagrammen voor de aktiviteit van nikkel in koper volgt dan dat 1% Ni in een kopermatrix voldoende moet zijn om een reactie met SiC te laten verlopen. Om een voldoende aanvoer van nikkel te waarborgen stelt Schiepers dat het nikkelpercentage in ieder geval hoger moet zijn dan deze 1%.



Figuur 15 Vloeigrens van koper bij verschillende temperaturen.

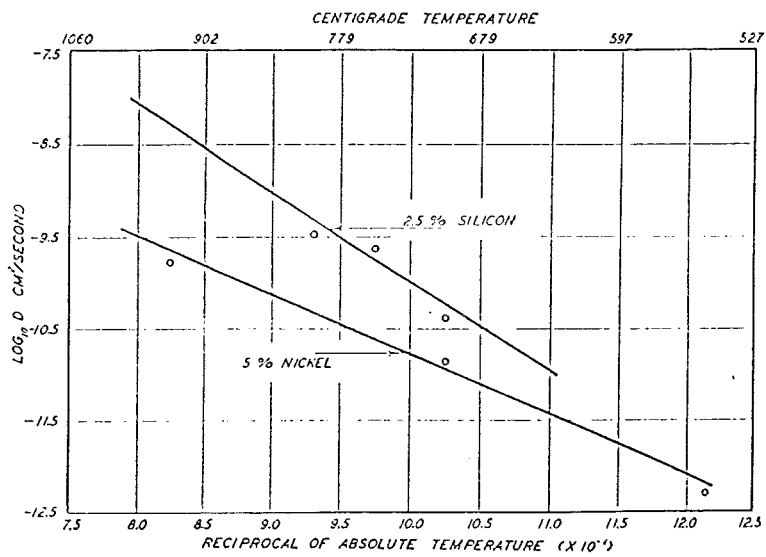


Figuur 16 Vloeigrens van nikkel bij verschillende temperaturen.

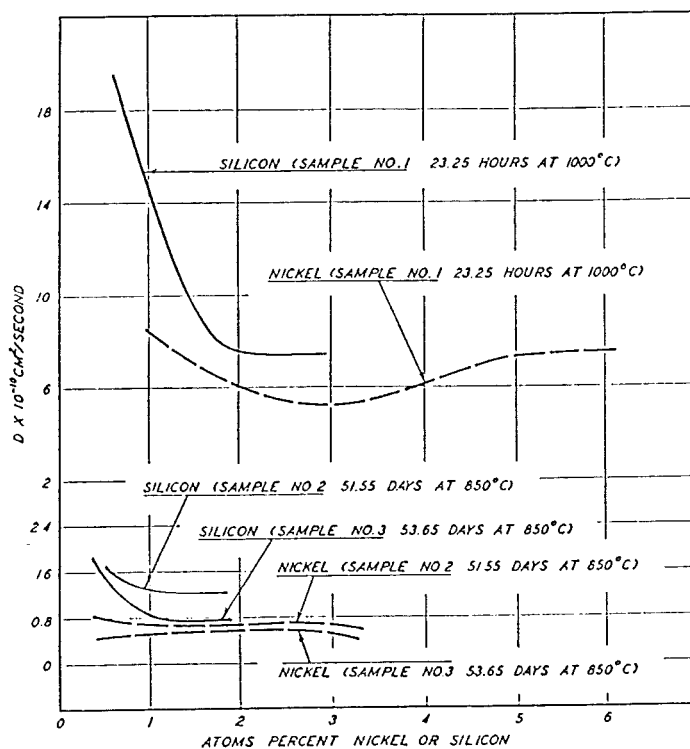
Koper en nikkel zijn volgens het fasediagram (Figuur 13 [18]) bij alle samenstellingen en temperaturen boven 322°C volledig in elkaar oplosbaar. Echter, verscheidene auteurs [19, 20, en 21] rapporteren dat in vacuüm, bij binaire koper/nikkel legeringen met een laag Ni gehalte (tot 16%), Ni naar het oppervlak segregert. Deze verrijking van Ni vindt plaats aan het oppervlak, en na een paar atoomlagen vindt men al weer de bulksamenstelling. T. Hashizume [20] heeft bijvoorbeeld gevonden dat voor een Cu-3,5at%Ni legering, bij verwarmen in vacuüm tot 870K en 970K gedurende respectievelijk 15 en 10 s, de buitenste atoomlaag wordt verrijkt met Ni tot een concentratie van 35 à 40%. Deze verrijking neemt in de volgende atoomlagen drastisch af en is bij de vijfde atoomlaag al verdwenen (zie Figuur 14 [20]). Buiten deze oppervlakesegregatie kan er volgens T.J.A. Aalders [22] en J. Vrijen [23] ook nog klustering in Cu-Ni legeringen optreden. Hierbij is het zo dat boven een bepaalde temperatuur ontmenging in de legering optreedt. Deze ontmenging resulteert in korte-afstand coalëscentie van gelijksoortige atomen.

Zoals hierboven vermeld, zijn koper en nikkel volledig in elkaar oplosbaar. Dit veroorzaakt volgens van Vlack [24] oplosharding. Deze oplosharding heeft tot gevolg dat dislocaties moeilijker door het materiaal kunnen lopen waardoor het materiaal moeilijker plastisch vervormt. Als indicatie voor de vloeispanning als functie van de temperatuur zijn Figuren 15 en 16 [25] opgenomen. Bij Cu-legeringen met een oplopend Ni-gehalte zal een toename in de vloeigrens te constateren zijn. Verwacht wordt dat deze toename niet al te groot zal zijn omdat de atoomstralen van koper en nikkel vrijwel gelijk zijn en de atoombouw van koper en nikkel atomen niet veel van elkaar verschilt.

Nikkel heeft niet alleen invloed op de oplosbaarheid van silicium in koper, maar volgens R. Mehl [26] heeft nikkel ook invloed op de diffusiesnelheid van silicium in koper. Hiervoor zijn proeven verricht bij verschillende nikkel en silicium percentages in koper. In Figuur 17 is te zien hoe de diffusiecoëfficiënten van 2,5 at% Si in koper en 5 at% Ni in koper afhangen van de temperatuur als alleen silicium of alleen nikkel in koper aanwezig is. Vervolgens zijn proeven gedaan om de diffusiecoëfficiënten van Ni en Si in Cu te bepalen bij gelijktijdige diffusie. De atoomverhouding van nikkel en silicium bedroeg twee. De resultaten van dit onderzoek zijn te zien in Figuur 18. Hieruit volgt dat bij toenemend nikkel (en toenemend silicium) gehalte, de diffusiecoëfficiënt van silicium drastisch afneemt en dat de diffusiecoëfficiënt van nikkel nauwelijks verandert. Bij hogere nikkel- en siliciumgehalten bereiken de diffusiecoëfficiënten van silicium en nikkel bij gelijktijdige diffusie in koper dezelfde waarde. Mehl geeft hier de volgende



Figuur 17 De temperatuurafhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt van 5% nikkel in koper en van 2,5% silicium in koper.



Figuur 18 Grafiek van de variatie van de diffusiecoëfficiënt met de concentratie voor gelijktijdige diffusie van nikkel en silicium van een vaste oplossing van Ni_2Si in koper naar zuiver koper.

verklaring voor. Als silicium- en nikkel atomen zich dicht genoeg bij elkaar bevinden vormen ze tijdelijk een sterke binding waardoor de diffusie van de snelle silicium atomen wordt afgeremd. Hoe meer silicium en nikkel atomen in koper aanwezig zijn, hoe vaker deze bindingen op zullen treden en hoe duidelijker valt waar te nemen dat de waarde van de diffusiecoëfficiënt van silicium nadert naar die van nikkel.

2.6.3 Austenitisch roestvast staal

Het in dit onderzoek gebruikte austenitisch roestvast staal is van het type AISI 316. De chemische samenstelling van dit staal wordt gegeven in Tabel 1.

De fysische en mechanische eigenschappen zijn gegeven in Tabel 2. Volgens Korevaar [28] wordt staal van het type AISI 316 veel toegepast in constructies voor industriële processen waarin de omgeving zware eisen stelt aan de eigenschappen van het materiaal (b.v. in warme corrosieve omgevingen). De staalsoort kan daarom geschikt zijn om, verbonden aan keramiek, op hoge temperaturen te worden toegepast in agressieve omgevingen. Dankzij de keramiek treedt er minder slijtage op aan een onderdeel zodat dit onderdeel minder vaak vervangen of gerepareerd hoeft te worden. Dit kan een aanzienlijke kosten- en tijdbesparing opleveren.

Tabel 1 Samenstelling van austenitisch
roestvast staal type AISI 316

element	samenstelling volgens norm (wt%)	XRFS analyse (wt%)
C	< 0.08	0,076*
Mn	< 2.00	1,08
P	< 0.045	0,084**
S	< 0.030	0,02*
Si	< 1.00	0,49
Cr	16.00-18.00	16,14
Ni	10.00-14.00	10,2
Mo	2.00-3.00	2,2
Cu		0,28
V		0,06

XRFS = Röntgenfluorescentie

* = bepaald met de
verbrandingsmethode

** = nat chemisch bepaald

Tabel 2 Mechanische en fysische eigenschappen van
AISI 316, Cu-10% Ni en HIP-SiC

	AISI-316	Cu-10% Ni	HIP-SiC
Dichtheid (10 ³ kg/m ³)	7,8 - 8,1	9,0	3,2
E-modulus (GPa)	193 - 207	132	450
L.T.U.C. (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	18,2	16,0	5,5
Smelttemp. (°C)	1371 - 1399	1120-1140	
Ontledingstemp. (°C)			± 2900
Treksterkte (MPa)	515	412	
4-punts buigsterkte (MPa)			640
L.T.U.C. :	Lineaire temperatuurs uitzettingscoëfficiënt		

3. EXPERIMENTELE OPZET

3.1 Preparaatbereiding

3.1.1 *Siliciumcarbide*

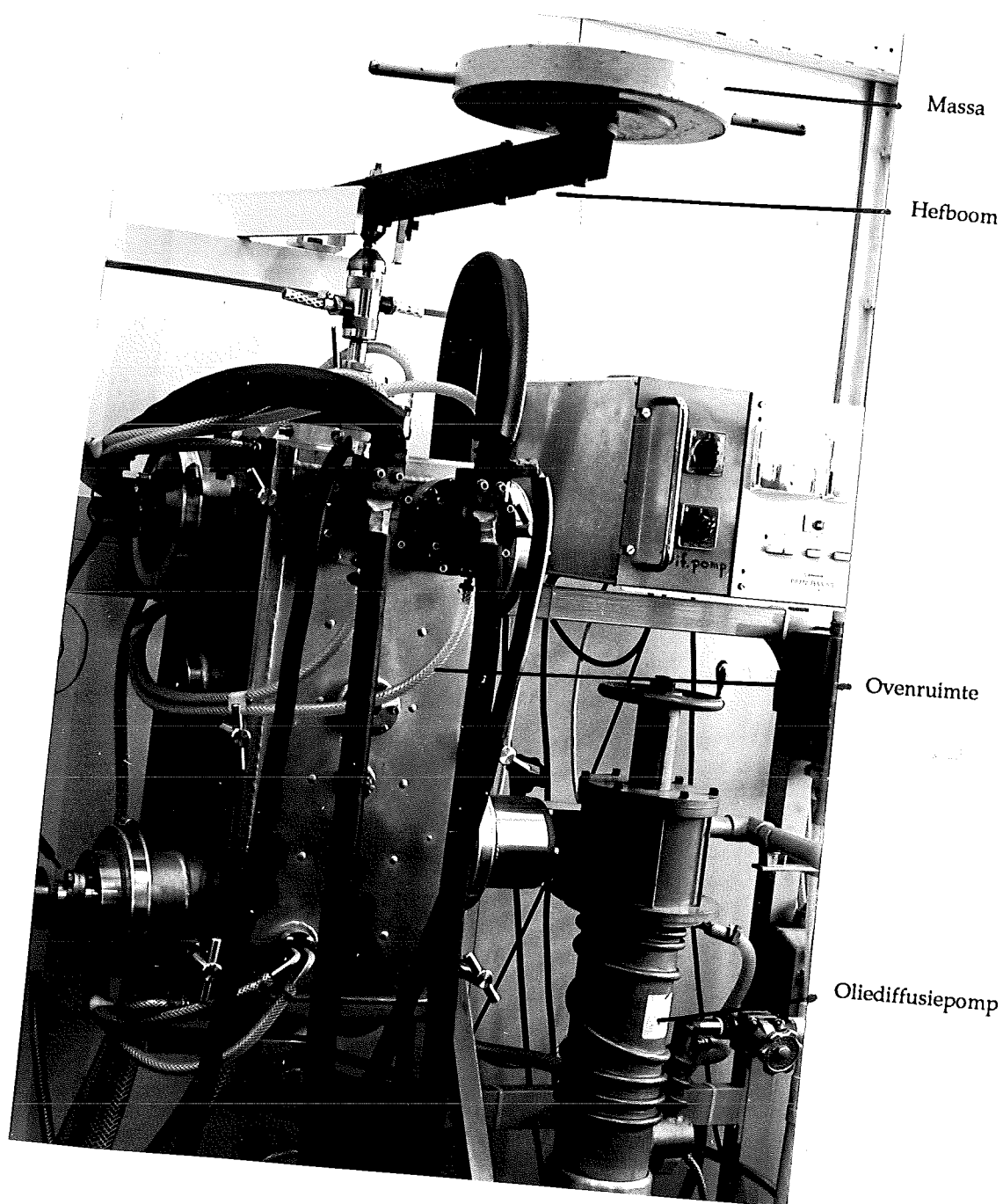
Het HIPSIC is geleverd als staven van 10 cm lang en met een doorsnede van 10 mm. Van deze staven werden met behulp van een diamantzaag schijfjes van 5 mm dikte vervaardigd waarbij planparalleliteit van de zaagvlakken nagestreeft werd. Deze schijfjes zijn door de optische slijperij van de afdeling Technische Natuurkunde geslepen en aan één zijde gepolijst tot $1\text{ }\mu\text{m}$ waarna het geslepen oppervlak een maximale oppervlakteruwheid (R_A) van $0,04\text{ }\mu\text{m}$ heeft. Vervolgens zijn de schijfjes ultrasoon gereinigd in aceton en gedurende 30 minuten uitgestookt bij $500\text{ }^\circ\text{C}$ in lucht om restanten bijenwas afkomstig van het polijsten en eventueel aanwezige koolwaterstoffen te verwijderen.

3.1.2 *Austenitisch roestvast staal*

Het in dit onderzoek gebruikte roestvast staal (AISI 316) is geleverd in de vorm van staven met een diameter van 10 mm. Hier werden schijfjes van vervaardigd van 5 mm dikte die aan één zijde werden geschuurd en met diamantpasta met een korrelgrootte tot $1\text{ }\mu\text{m}$ gepolijst. Ten slotte werden de schijfjes ultrasoon gereinigd in aceton.

3.1.3 *Koper-nikkel*

Tijdens dit onderzoek is als tussenlaagmateriaal gebruik gemaakt van koper-nikkel folie. Er zijn 5 verschillende folies gebruikt met nikkel gehaltes van 1, 3, 5, 10 en 15 wt%. Het koper-nikkel folie is geleverd in de vorm van gewalste plaatjes van 0.2 mm dikte. Uit deze plaatjes werden schijfjes met een diameter van 10 mm geponst, die vervolgens tussen twee geslepen platen weer vlak geperst zijn. Tenslotte zijn de plaatjes ultrasoon gereinigd in aceton.



Figuur 19 Ovenopstelling met hefboomsysteem.

3.2 Opstelling

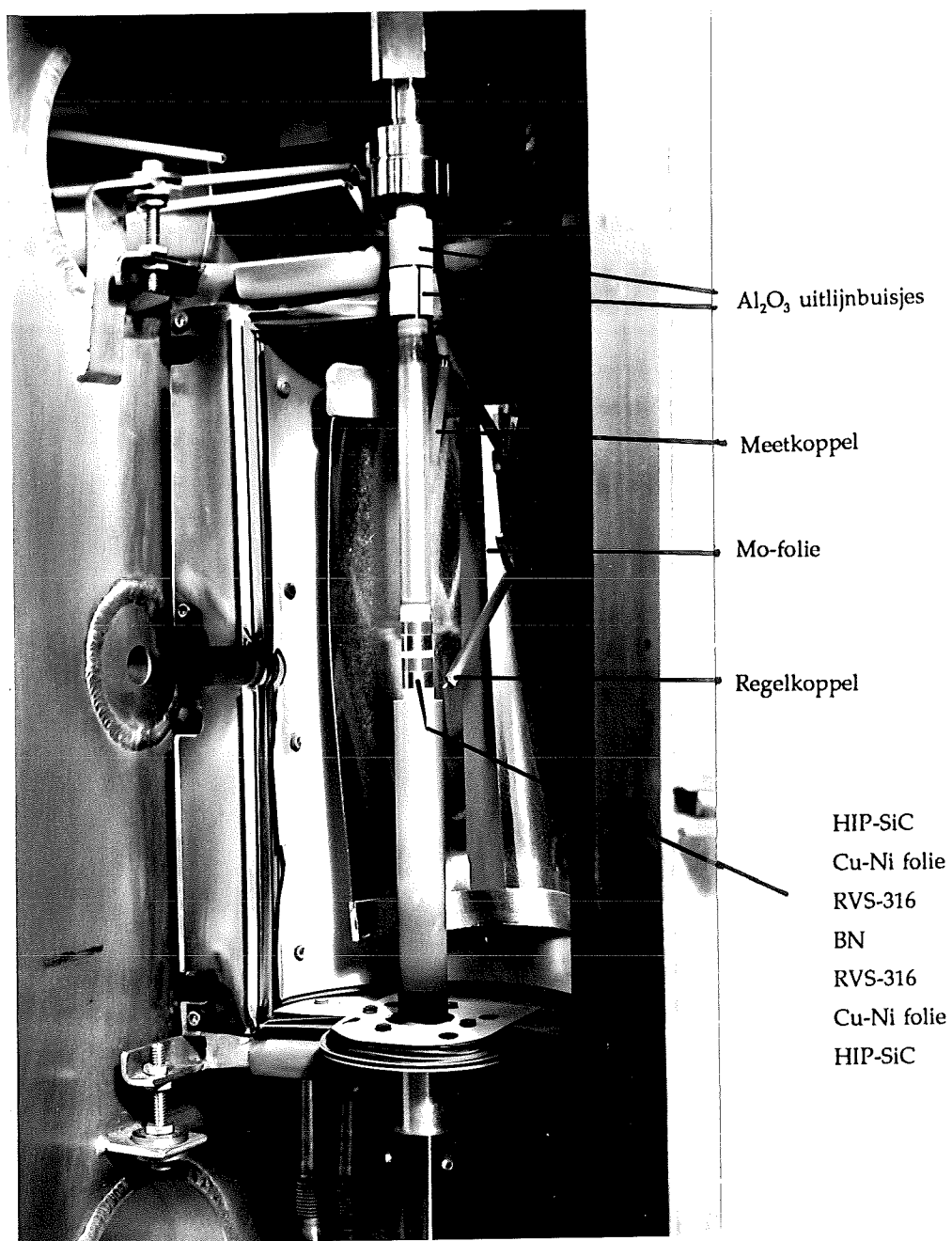
De voor dit onderzoek gebruikte diffusielasoven (Figuren 19 en 20 [29]) is een hoogvacuüm oven en wordt met behulp van 4 U-vormige verwarmingsschildjes, vervaardigd van molybdeen, verhit. In de oven bevinden zich twee staven. Eén staaf, vervaardigd van molybdeen, in het onderste gedeelte van de oven en één staaf, vervaardigd van Al_2O_3 in het bovenste gedeelte van de oven. De onderste staaf staat vast en de bovenste staaf is beweegbaar en steekt door de ovenwand heen via een hoogvacuümdoorvoer zodat van buiten de oven een kracht via deze staaf uitgeoefend kan worden. Tussen deze twee staven worden de te verbinden proefstukjes geklemd en om het stapeltje proefstukjes op de juiste plaats te houden wordt gebruik gemaakt van Al_2O_3 uitlijnbuisjes

De temperatuur wordt geregeld met behulp van een temperatuurregelaar. Hiervoor is een platina-platina/rhodium 13% thermokoppel in de oven aanwezig. Dit regelthermokoppel wordt zo in de oven geplaatst dat de las zich zo dicht mogelijk bij de proefstukjes bevindt. Er bevindt zich ook nog een tweede thermokoppel in de oven dat is aangesloten op een voltmeter zodat de oventemperatuur in de gaten gehouden kan worden.

Het vacuüm in de oven wordt verzorgd door een oliediffusiepomp in combinatie met een 2-traps rotatiepomp. De rotatiepomp brengt de restdruk in de oven op 0,1 Pa (wat gecontroleerd wordt met een Pirani meter) waarna de oliediffusiepomp de druk tot maximaal $3 \cdot 10^{-3}$ Pa brengt (wat gecontroleerd wordt met een Penning).

De aandrukkracht wordt aangebracht met behulp van een hefboomsysteem. De krachtoverbreningsverhouding is 1:4. Op de hefboom wordt een massa van 10 kg geplaatst waardoor een kracht van 400 N op de zich in de oven bevindende proefstukjes uitgeoefend wordt.

De te verbinden preparaten worden op de volgende wijze in de oven geplaatst. Onderop een schijfje SiC met het gepolijste oppervlak naar boven. Hierop komt een schijfje Cu-Ni folie en vervolgens een schijfje RVS met het gepolijste oppervlak naar beneden. Dan komt er een schijfje boornitride dat moet verhinderen dat het volgende schijfje RVS (met het gepolijste oppervlak naar boven) aan het eerste schijfje RVS verbonden wordt. Vervolgens komt er dan weer een schijfje Cu-Ni folie met daarop een schijfje SiC met het gepolijste oppervlak naar beneden. Hieromheen zitten twee Al_2O_3 uitlijnbuisjes om alles netjes recht boven elkaar te houden. Tenslotte worden de twee thermokoppels zodanig in de oven gepositioneerd dat de lassen zich zo dicht mogelijk bij de te verbinden oppervlakken bevinden



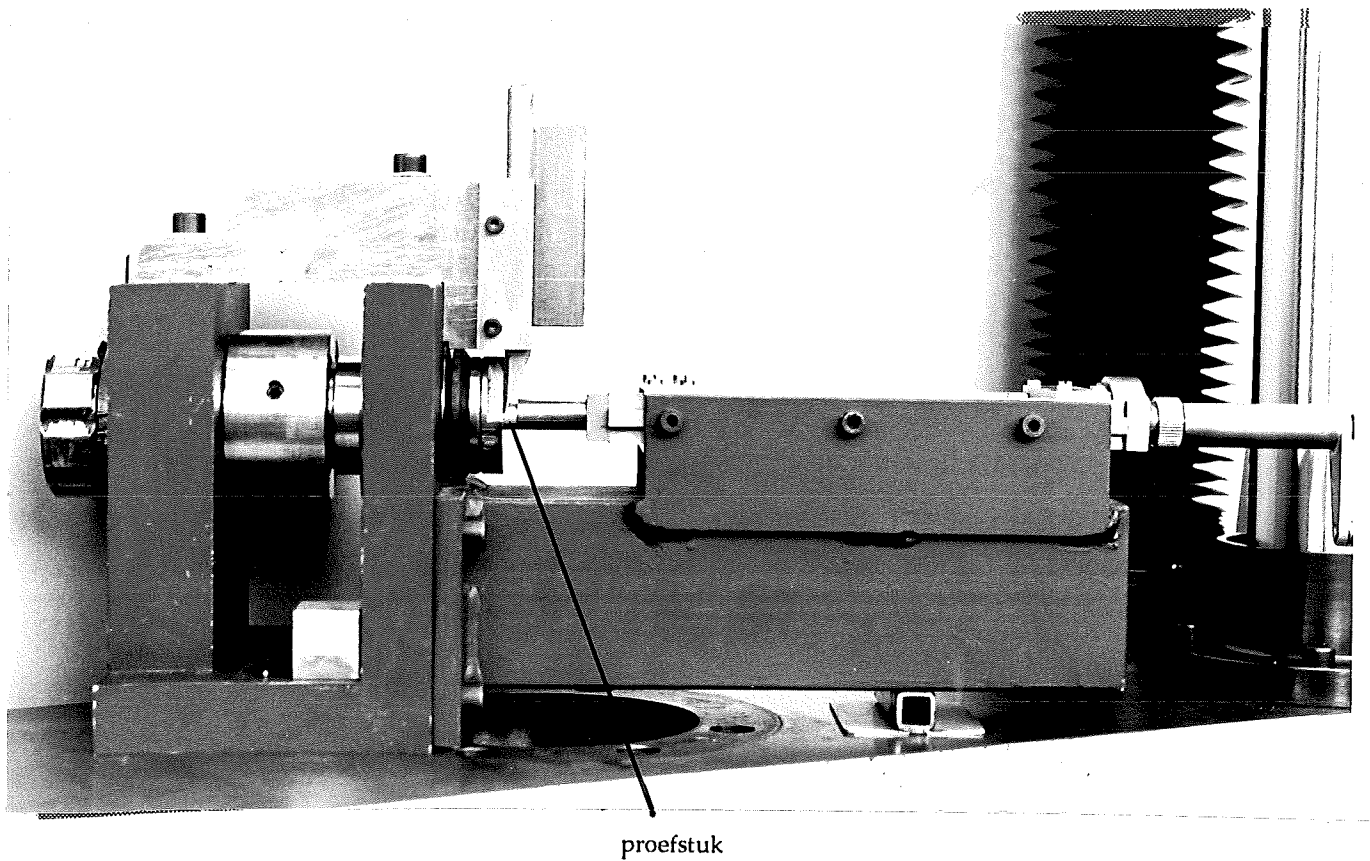
Figuur 20 Binnenzijde van de diffusielasoven.

3.3 Lascyclus

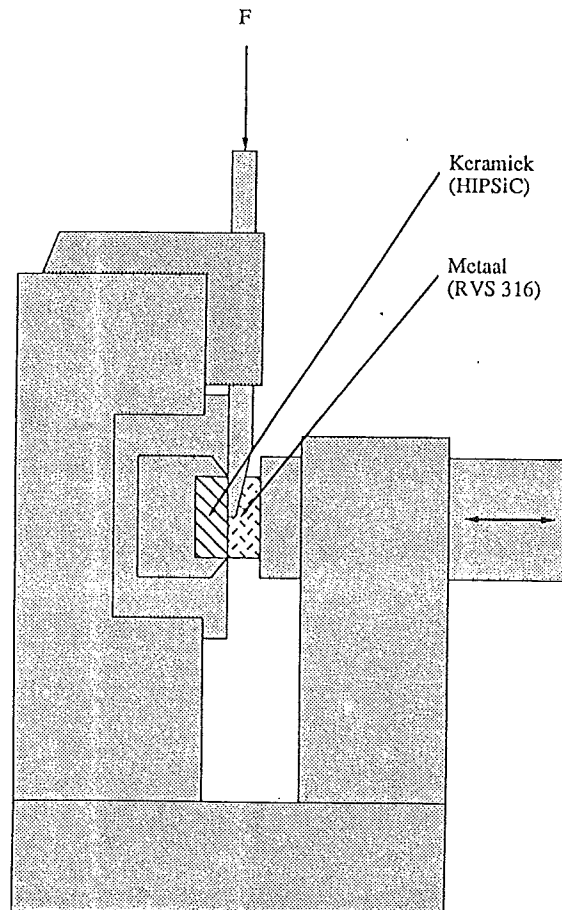
Na het sluiten van de oven wordt deze vacuüm gepompt tot een druk van maximaal $3 \cdot 10^{-3}$ Pa.

De verwarming van kamertemperatuur tot 500°C geschiedt door het vermogen van de oven handmatig op te voeren. Als de oven de temperatuur van 500°C bereikt heeft wordt met behulp van een triangelgenerator in één uur tijd de oven op de gewenste temperatuur gebracht. Met behulp van het hefboommechanisme wordt een druk van 5 MPa op de te verbinden schijfjes uitgeoefend. Deze druk blijft gedurende 22,5, 90, 360 of 1440 minuten aanwezig. Deze tijden zijn gekozen om te controleren of diffusie de snelheidsbepalende stap van het bindingsproces is. Als de lastijd is verstreken, wordt de belasting verwijderd en wordt de oven in twee uur gecontroleerd lineair afgekoeld tot 500°C . Tenslotte wordt het vermogen uitgeschakeld en wordt de oven door natuurlijke afkoeling op kamertemperatuur gebracht.

De experimenten zijn als volgt uitgevoerd. De eerste serie experimenten is uitgevoerd met tussenlagen die bestaan uit Cu met 3% Ni en Cu met 5% Ni. Hierbij bevonden de preparaten met 3% Ni zich onder en de preparaten met 5% Ni zich boven in het stapeltje. De tweede serie bestond uit Cu met 1% Ni en Cu met 5% Ni als tussenlagen, waarbij de tussenlaag met 5% Ni weer voor de bovenste preparaten gebruikt werd. De derde serie bestond uit duplo proeven met tussenlagen van Cu met 10% Ni, deze tussenlagen zaten dus onder en boven. Als laatste serie zijn nog experimenten uitgevoerd met tussenlagen van Cu met 15% Ni. Hiervan zijn een paar duplo proeven uitgevoerd totdat bleek dat de sterkte van deze verbindingen erg tegenviel en werd overgestapt op enkelvoudige proeven.



Figuur 21 Opstelling voor de afschuifproeven.



Figuur 22 Schematische tekening van het afschuifapparaat.

3.4 Mechanisch beproeven

3.4.1 Opstelling

De preparaten die na het diffusiëren een permanente verbinding hebben gevormd (verbindingen die niet met handkracht te verbreken zijn) werden mechanisch beproefd. Er is gekozen voor een afschuifproef.

Voor de afschuifproef is gekozen omdat de beproevingswijze eenvoudig is en de geometrie van de preparaten een aantal problemen oplevert, namelijk:

- de preparaten zijn vanwege hun geometrie en grootte moeilijk in te klemmen;
- de uitlijning van de preparaten is vaak niet perfect;
- de schijfjes RVS en SiC zijn niet altijd precies even groot, wat weer inspanproblemen geeft;
- er is geen internationaal geaccepteerde norm om metaal/keramiek verbindingen mechanisch te beproeven.

Voor de afschuifproeven wordt gebruik gemaakt van de opstelling weergegeven in Figuren 21 [29] en 22 [30]. De te beproeven verbinding wordt met de keramische helft ingespannen in de houder, en wel zodanig dat bij beproeven de diffusielaas tussen de keramiek en de Cu-Ni tussenlaag het zwaarst belast wordt. Het mes wordt op de verbinding geplaatst zodanig dat er voornamelijk een éénassige afschuifspanning op de las wordt aangebracht. Om doorbuigen van de metalen helft zo veel mogelijk te voorkomen en het introduceren van een buigingscomponent tot een minimum te beperken wordt een staaf voorzichtig tegen het RVS schijfje gedraaid. De opstelling wordt geplaatst in een drukbank (Tira test 2300). Hiermee worden de schijfjes van elkaar geschoven met een snelheid van 0,2 mm/min. De kracht die hiervoor nodig is, wordt gemeten met een drukopnemer en geregistreerd met behulp van een schrijver.

3.4.2 Berekeningsprocedure

Het is gebleken dat niet alle preparaten over het gehele oppervlak verbonden waren. Om toch de werkelijke afschuifsterkte van de verbindingen te kunnen bepalen is de volgende procedure gevolgd. De preparaten zijn met een lichtmicroscop (macro instelling en donker veld) bekeken en het verbindingsoppervlak is geprojecteerd op kalkpapier. Het werkelijk verbonden oppervlak is overgetrokken op dit kalkpapier. Deze oppervlakken zijn uitgeknipt en gewogen. Tevens is van het gehele beschikbare oppervlak een tekening gemaakt, is dit uitgeknipt en vervolgens gewogen. Uit de massa's van de papieren oppervlakken kan dan op eenvoudige wijze het werkelijke verbonden oppervlak berekend worden. De werkelijke afschuifsterkte kan vervolgens berekend worden uit het werkelijk verbonden oppervlak en de maximale beproevingsbelasting.

3.5 Lichtmicroscopisch onderzoek

De preparaten die met RMA werden onderzocht, zijn eerst met de lichtmicroscop bekeken. Bij een vergroting van 1000X met helderveld opnamen zijn de reactielagen bekeken en opgemeten. Na de RMA analyses zijn de preparaten gedurende 15 s geëetst met geconcentreerd ammonia. Hierbij wordt het koper weggeëetst en kan de penetratiediepte van silicium in de koper/nikkel tussenlaag gemeten worden.

3.6 Röntgendiffractie onderzoek

Met behulp van röntgendiffractie onderzoek is het HIPSIC op de polytypeverdeling geanalyseerd en is tevens gekeken welke reactieproducten er bij het bindingsproces zijn ontstaan. De preparaten die hiervoor zijn gebruikt, bestonden uit één schijfje HIPSIC dat volledig voorbehandeld is en de resten van een verbinding die mechanisch beproefd is.

De metingen zijn verricht met een Siemens D500 diffractometer. Hierbij is gemeten met kobalt K- α straling waarbij de versnelspanning 45 kV en de stroom 25 mA was. De divergentie van de bundel bedroeg $0,3^\circ$ en er is gemeten met een plaatsgevoelige teller die 4° per keer bestrijkt.

3.7 Röntgenmicroanalyse

De preparaten die gebruikt zijn voor de röntgenmicroanalyse (RMA) zijn na mechanische beproeving ingeklemd tussen twee messing plaatjes en overlangs doorgezaagd (loodrecht op het verbindingsvlak). Vervolgens werden deze preparaten geschuurd op schuurpapier (SiC) tot en met grit 600 waarna eerst gepolijst werd op een poolloze doek met diamantpasta met een gemiddelde korrelgrootte van 6 μm en daarna op een doek met pool en diamantpasta van 1 μm . Tenslotte werden de preparaten grondig ultrasoon gereinigd in ethanol.

Van elk preparaat is de samenstelling bepaald via drie "linescans".

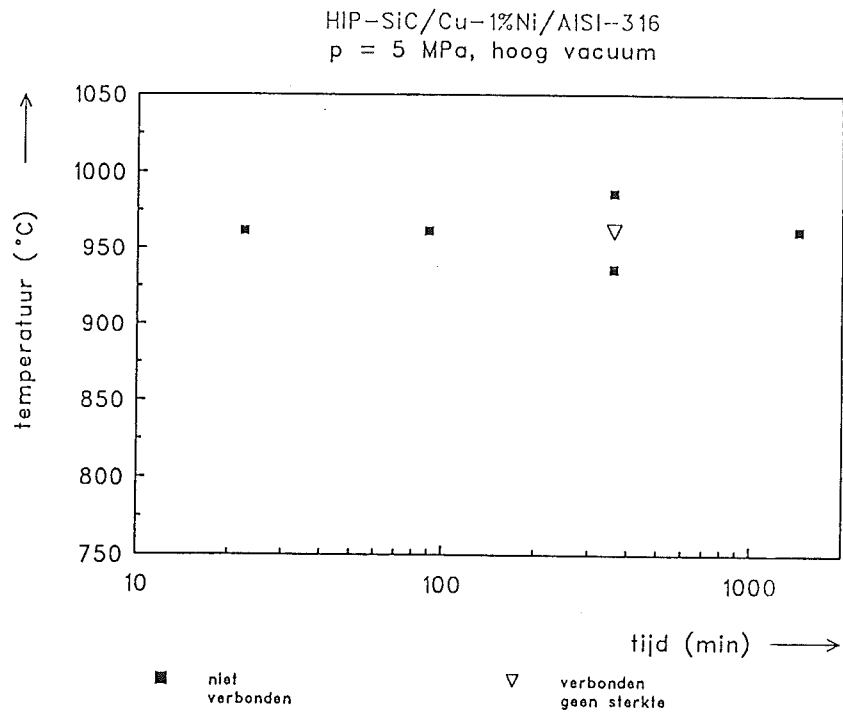
- scan 1: Deze scan is gemaakt over de reactielaag tussen het SiC en de Cu-Ni tussenlaag heen, onder een hoek van 30° met het grensvlak over een afstand van 21 μm en met een stapgrootte van 1 μm .
- scan 2: Deze scan is gemaakt loodrecht op de reactielaag tussen het SiC en de Cu-Ni tussenlaag, over een afstand van 200 μm en met een stapgrootte van 5 μm .
- scan 3: Deze scan is gemaakt loodrecht op de verbindingslaag tussen het RVS en de Cu-Ni tussenlaag, over een afstand van 600 μm met een stapgrootte van 20 μm .

De preparaten zijn onderzocht met behulp van een Jeol JXA 733 "Electron Probe X-Ray microanalyser" uitgevoerd met 4 golflengte-dispersieve spectrometers en één energie-dispersieve spectrometer volledig geautomatiseerd met Tracor Northern systemen TN 5500 en TN 5600.

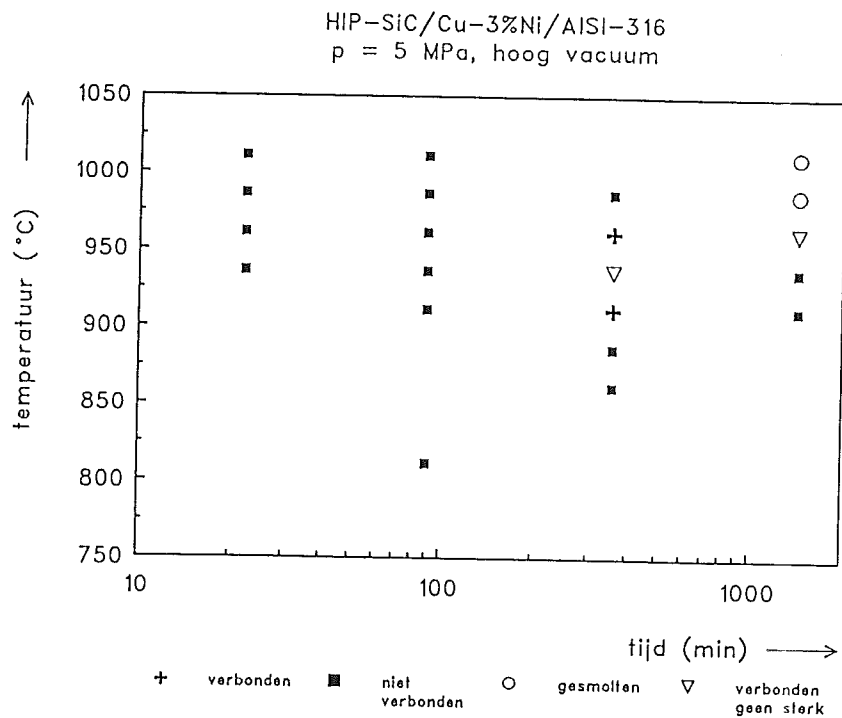
De preparaten werden geanalyseerd op de aanwezigheid van silicium, ijzer, chroom, koolstof, mangaan, molybdeen, nikkel en koper. Hiervoor werden de intensiteiten van de $\text{Si}_{K\alpha^-}$, $\text{Fe}_{K\alpha^-}$, $\text{Cr}_{K\alpha^-}$, $\text{C}_{K\alpha^-}$, $\text{Mn}_{K\alpha^-}$, $\text{Mo}_{L\alpha^-}$, $\text{Ni}_{K\alpha^-}$ en $\text{Cu}_{K\alpha^-}$ röntgenstraling gemeten. Uit de verhouding tussen de netto intensiteiten gemeten aan de preparaten en aan standaarden werd de massapercentageverdeling bepaald. Waarbij de resultaten gecorrigeerd zijn door middel van een correctiefactor die rekening houdt met het atoomnummer, adsorptie- en fluorescentie verschijnselen volgens de $\phi(\rho z)$ methode (zie G.F. Bastin et al. [31]). Tevens zijn de resultaten genormeerd zodat de som van de massapercentages 100 is. De röntgenstraling die gemeten wordt, komt vrij doordat een gefocusseerde

elektronenbundel (met een versnelspanning van 15 kV en een bundelstroom van 10 nA) het preparaat treft. De betreffende straling is via de golflengte dispersieve spektrometers onder een hoek van 40° ten opzichte van het preparaatoppervlak gemeten. Om de invloed van koolstofcontaminatie op de meetresultaten te minimaliseren is voorafgaand aan iedere meting van een punt in de "linescan" het preparaatoppervlak gedecontamineerd gedurende 60 seconden. Dit decontamineren vond plaats door lucht over het oppervlak te blazen terwijl de elektronenbundel het preparaat treft.

Tevens zijn er twee röntgenemissiebeelden opgenomen over een oppervlak van $30 \times 30 \mu\text{m}$ om de verdeling van de elementen Ni, Cu, Si en C in de reactielaag te bepalen. De intensiteiten van Ni, Cu en Si zijn gemeten met een energie-dispersieve spectrometer, waarbij gecorrigeerd is voor achtergrondstraling. De C is gemeten met een golflengte-dispersieve spectrometer waarbij niet voor de achtergrondstraling gecorrigeerd kon worden. Deze röntgenemissiebeelden zijn opgenomen met een versnelspanning van 12 kV en een bundelstroom van 50 nA. De resolutie van deze beelden bedraagt 64×64 pixels.



Figuur 23 Resultaten van de bindingsexperimenten van het systeem HIP-SiC/Cu-1% Ni/AISI-316.



Figuur 24 Resultaten van de bindingsexperimenten van het systeem HIP-SiC/Cu-3% Ni/AISI-316.

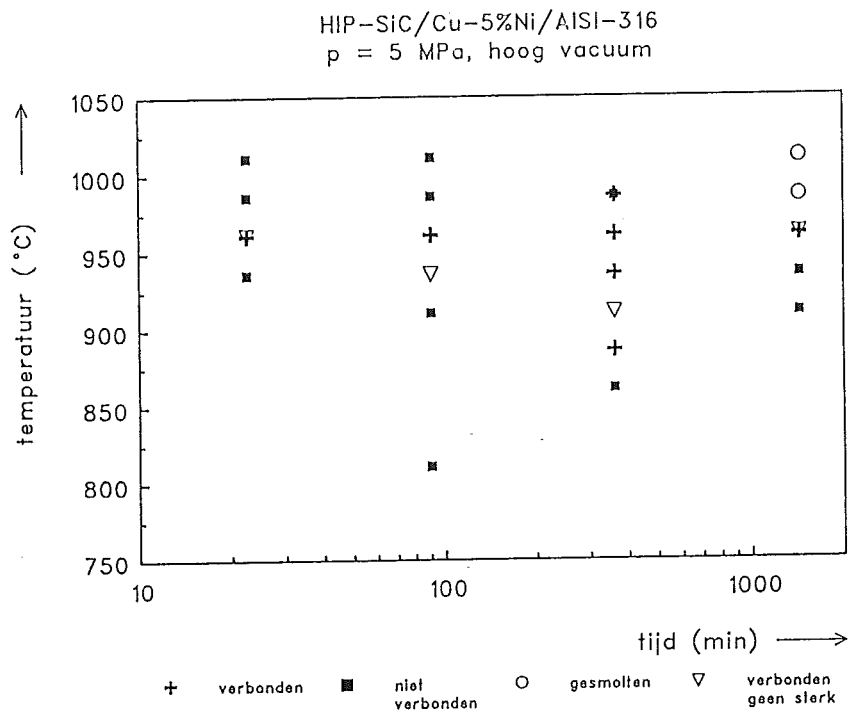
4. RESULTATEN EN DISCUSSIE

4.1 Resultaten bindingsproeven

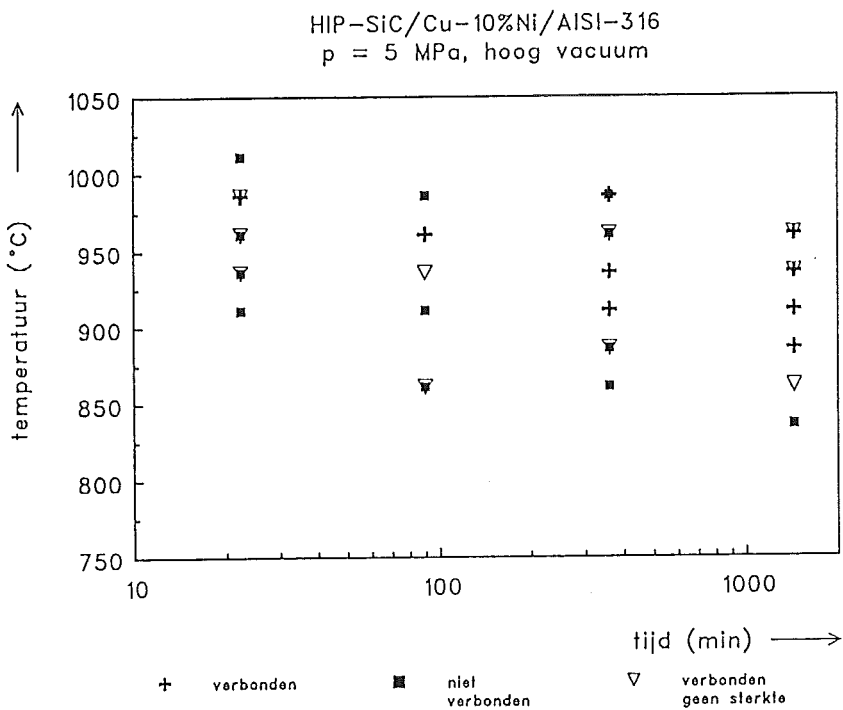
De resultaten van de bindingsproeven zijn te zien in Figuren 23 t/m 27. In deze figuren zijn weergegeven de procesparameters waarbij de proeven zijn uitgevoerd en de kwalitatieve resultaten die deze proeven hebben opgeleverd. Deze kwalitatieve resultaten zijn in drie categorieën ingedeeld:

- 1 Verbindingen die nadat ze uit de oven kwamen niet met handkracht te verbreken waren en die zo sterk waren dat ze mechanisch beproefd konden worden. Deze verbindingen krijgen het predikaat "verbonden".
- 2 Verbindingen die nadat ze uit de oven kwamen niet met handkracht te verbreken waren, maar die toch niet zo sterk waren dat ze mechanisch beproefd konden worden doordat ze bezweken bij het inspannen in het afschuifapparaat, bezweken zodra het mes van het afschuifapparaat op de verbinding werd gezet of spontaan bezweken in de tijd die zat tussen het uit de oven halen van de verbinding en het mechanisch beproeven. Deze verbindingen krijgen het predikaat "verbonden geen sterkte".
- 3 Verbindingen die niet verbonden waren toen ze uit de oven kwamen en verbindingen die zo zwak waren dat ze met handkracht te verbreken waren. Deze verbindingen krijgen het predikaat "niet verbonden".

Tevens moet opgemerkt worden dat bij visuele inspectie van het breukvlak het bleek dat de "niet verbonden" verbindingen bij lage temperaturen over het algemeen weinig of geen chemische interactie vertoonden. Bij de hogere temperaturen leek het er evenwel op dat er ondanks het feit dat er geen blijvende verbinding is ontstaan, er toch chemische interactie heeft plaatsgevonden. Uit de Figuren 23 en 24 volgt dat de tussenlagen met 1% en 3% nikkel niet geschikt zijn om verbindingen tussen HIPSic en RVS-316 tot stand te brengen. Bij de tussenlagen met 5 en 10% Ni is het wel mogelijk om permanente verbindingen tot stand te brengen. Zoals uit Figuren 25 en 26 blijkt is een duidelijk gebied, in het



Figuur 25 Resultaten van de bindingsexperimenten van het systeem HIP-SiC/Cu-5% Ni/AISI-316.



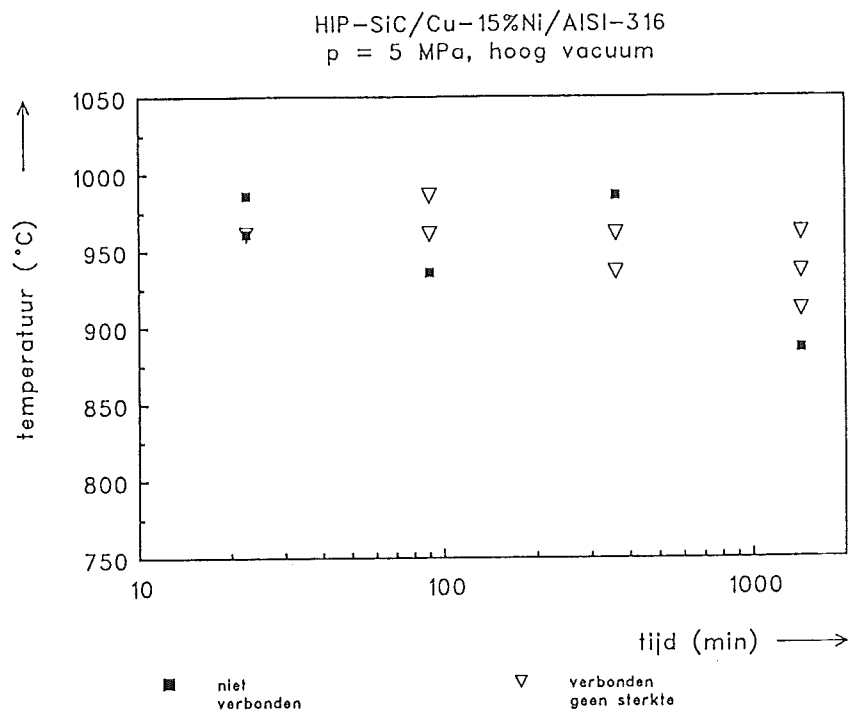
Figuur 26 Resultaten van de bindingsexperimenten van het systeem HIP-SiC/Cu-10% Ni/AISI-316.

temperatuur-tijd diagram aan te geven bij welke procesparameters permanente verbindingen gemaakt kunnen worden. De trend in deze diagrammen is dat het "bindingsgebied" bij langere tijden naar lagere temperaturen verschuift. Bij het verbinden van SiC aan RVS-316 met behulp van een tussenlaag van Cu met 15% Ni (Figuur 27) blijkt dat er wel verbindingen kunnen worden gevormd, maar dat de sterkte nihil is. Hieruit volgt dat het optimale nikkel percentage in een kopermatrix ergens tussen de 3 en 15% ligt.

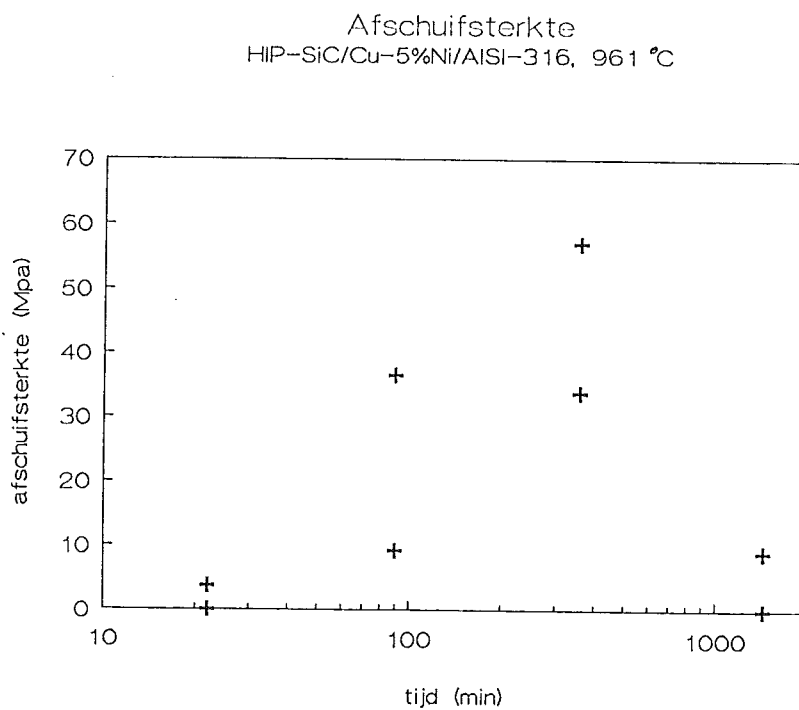
4.2 Mechanische sterkte

De resultaten van het mechanisch beproeven, van de bepaling van de verbonden oppervlakken en van de bepaling van de bindingssterkte zijn te zien in tabellen 3,4 en 5.

Uit deze tabellen en Figuren 28, 29, 30 en 31 volgt dat de hoogste sterktes bereikt worden met behulp van tussenlagen van Cu met 5 en 10% Ni. Tevens blijkt dat bij toenemende temperatuur binnen het gebied waar verbindingen kunnen worden gemaakt, de sterkte toeneemt. Uit de experimenten met een tussenlaag van Cu met 5% Ni blijkt dat bij toenemende tijd de sterkte toeneemt, door een maximum gaat en dan weer afneemt. Bij de experimenten met een tussenlaag met 10% Ni blijkt dat bij één en dezelfde temperatuur de sterkte tot een procestijd van 24 uur blijft toenemen. Tevens lijkt het er op dat bij verbindingen met niet al te hoge sterktes (tot $\pm 30 \text{ N/mm}^2$) de resultaten van in duplo uitgevoerde verbindingen goed met elkaar overeen komen. Bij de zeer hoge afschuifsterktes blijkt dat dubbel uitgevoerde proeven grote verschillen in sterkte opleveren, namelijk of een hele hoge sterkte of totaal geen sterkte.



Figuur 27 Resultaten van de bindingsexperimenten van het systeem HIP-SiC/Cu-15% Ni/AISI-316.



Figuur 28 De afschuifsterkte als functie van de verbindingstijd bij een procestemperatuur van 961°C voor het systeem HIP-SiC/Cu-5% Ni/AISI-316.

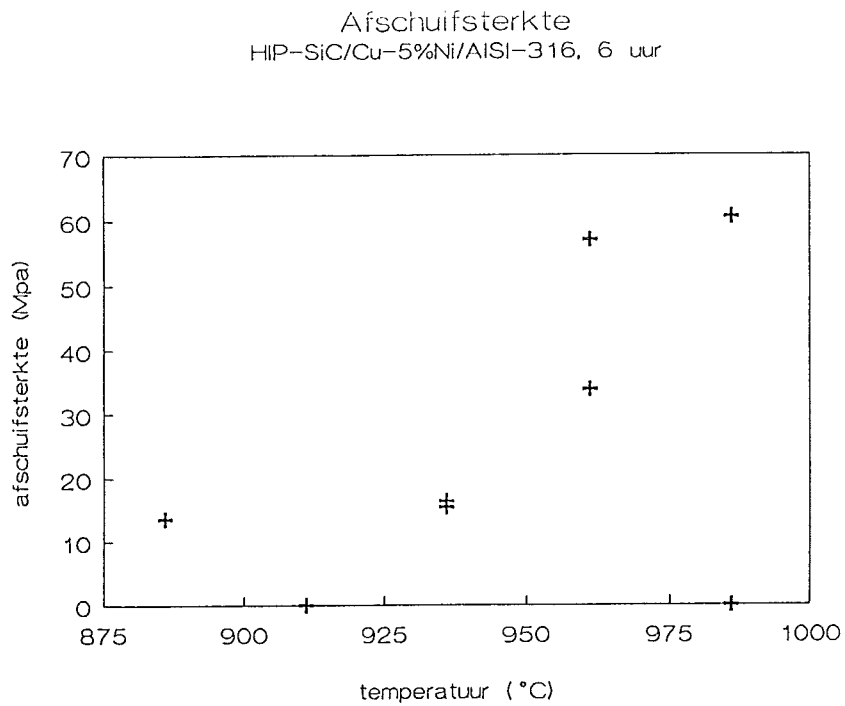
Tabel 3 Verbonden oppervlakken en afschuifsterktes van
SiC/Cu-3%Ni/AISI-316.

temp. °C	tijd min	verb. opp. % mm ²	max.bel. N	sterkte N/mm ²
961	360	93,7 73,6	125	1,7
911	360	90,8 71,3	1390	19,5

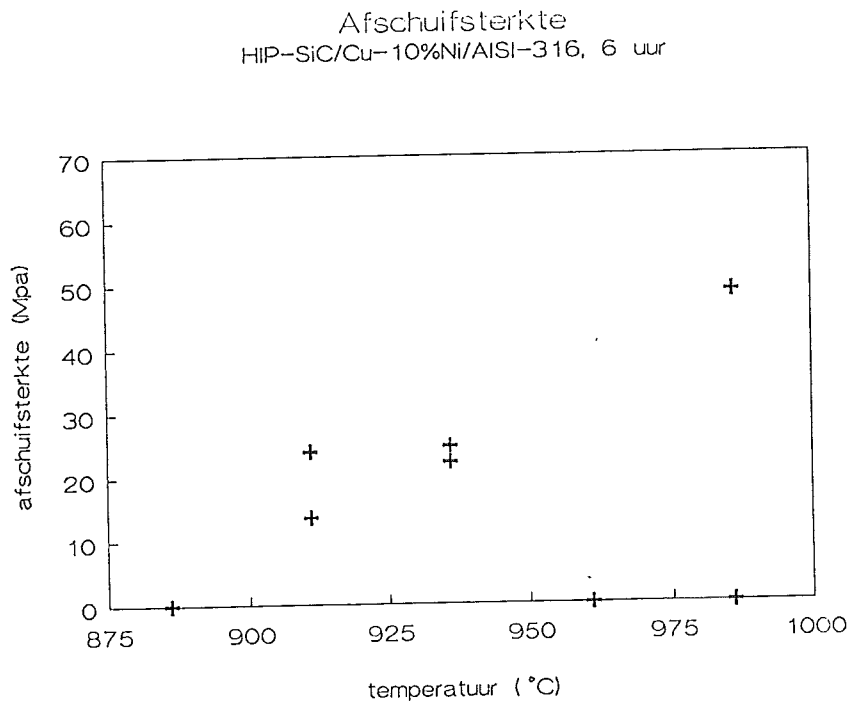
Tabel 4 Verbonden oppervlakken en afschuifsterktes van
SiC/Cu-5%Ni/AISI-316.

temp. °C	tijd min	verb. opp. % mm ²	max. bel. N	sterkte N/mm ²
961	22,5	83,2 65,3	240	3,7
961	90	74,4 58,4	2130	36,5
961	90	86,5 67,9	625	9,2
986	360	100* 78,5	4750	60,5
961	360	96,6 75,8	4320	57,0
961	360	90,8 71,3	2410	33,8
936	360	100 78,5	1210	15,4
936	360	76,6 60,1	980	16,3
886	360	88,9 69,8	950	13,6
961	1440	98,7 77,5	700	9,0

* verbinding na mechanisch beproeven nog niet totaal verbroken



Figuur 29 De afschuifsterkte als functie van de procestemperatuur bij een verbindingstijd van 6 uur voor het systeem HIP-SiC/Cu-5% Ni/AISI-316.

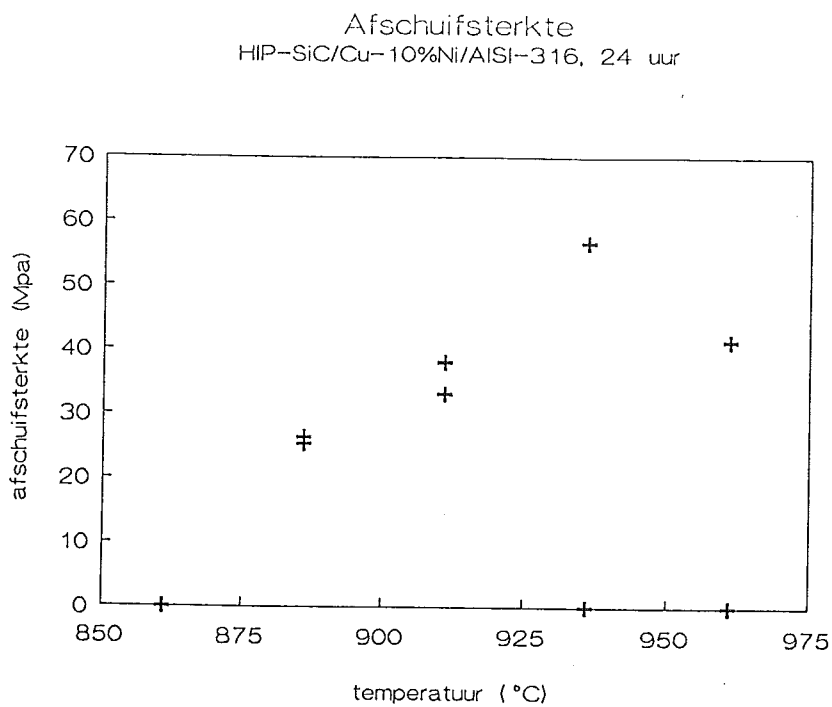


Figuur 30 De afschuifsterkte als functie van de procestemperatuur bij een verbindingstijd van 6 uur voor het systeem HIP-SiC/Cu-10% Ni/AISI-316.

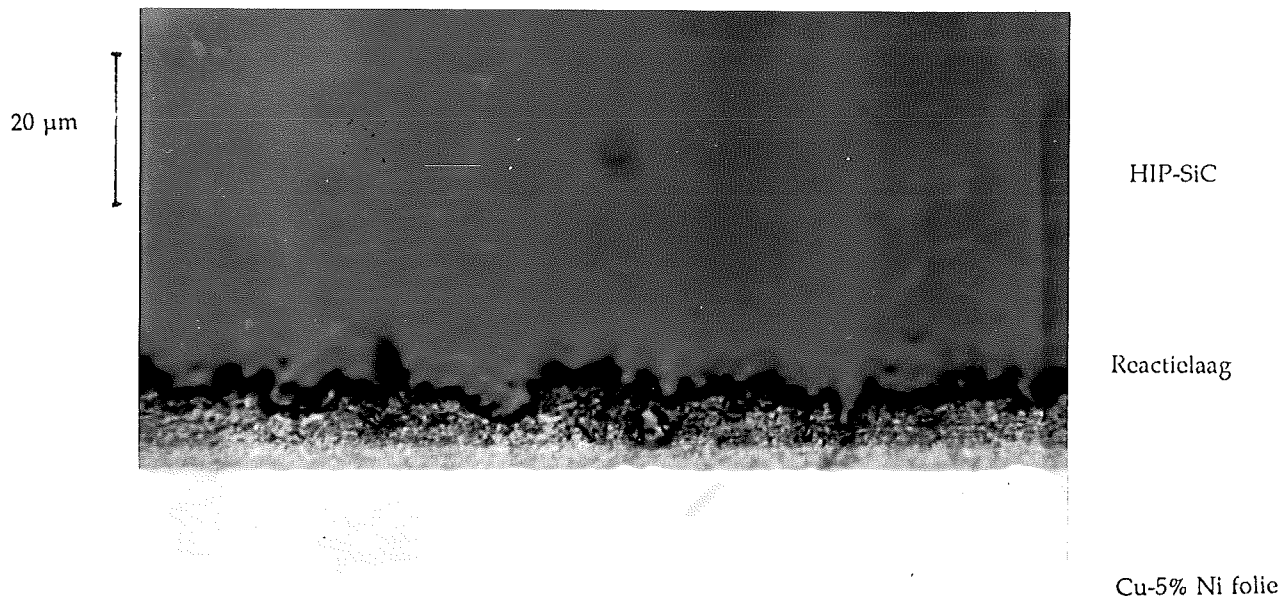
Tabel 5 Verbonden oppervlakken en afschuifsterktes van
SiC/Cu-10%Ni/AISI-316.

temp. °C	tijd min	verb. opp. %	mm ²	max. bel. N	sterkte N/mm ²
986	22,5	81,3	63,8	920	14,4
961	90	94,6	74,3	1900	25,6
961	90	95,4	74,9	1200	16,0
986	360	97,7	76,7	3730	48,6
936	360	95,5	75,0	1850	24,7
936	360	89,7	70,4	1560	22,2
911	360	94,9	74,5	1790	24,0
911	360	93,5	73,4	1000	13,6
961	1440	90,1	70,7	2930	41,4
936	1440	97,7	76,7	4350	56,7
911	1440	99,8	78,3	2600	33,2
911	1440	100*	78,5	2990	38,1
886	1440	86,7	68,1	1800	26,4
886	1440	86,1	67,6	1720	25,4

* verbinding na mechanisch beproeven nog niet totaal verbroken



Figuur 31 De afschuifsterkte als functie van de procestemperatuur bij een verbindingstijd van 24 uur voor het systeem HIP-SiC/Cu-10% Ni/AISI-316.



Figuur 32 Foto van ongeëtst preparaat met een Cu-5% Ni tussenlaag dat is verbonden bij een temperatuur van 936°C en een verbindingstijd van 6 uur waarop de reactielaag erg goed te zien is.

4.3 Lichtmicroscopisch onderzoek

De resultaten van het bepalen van de verbonden oppervlakken zijn weergegeven in tabellen 3,4 en 5.

Bij het bekijken van de preparaten die gebruikt worden voor de RMA is gebleken dat er bij het bindingsproces een reactielaag wordt gevormd. Tevens is gebleken dat de breuk ten gevolge van het mechanisch beproeven voornamelijk door deze reactielaag heeft plaatsgevonden. In enkele gevallen was er echter sprake van breuk in de keramiek. De reactielaag is alleen waar te nemen op plaatsen waar de breuk optrad in de keramiek, op plaatsen waar de breuk heeft plaatsgevonden in de reactielaag, is de reactielaag niet meer te zien. Dit wijst er op dat de reactielaag bros is. Onder de reactielaag wordt de laag verstaan die zich bevindt tussen het voormalige metaal/keramiek grensvlak en de keramiek. Een laag in het koper/nikkel folie waarin precipitaten te zien zijn (zie verder) wordt niet tot de reactielaag gerekend. De overgang van reactielaag (zie Figuur 32) naar SiC is grillig van vorm. Aan de Cu-5%Ni zijde van de verbinding daarentegen is de overgang van reactielaag naar folie mooi vlak. Dit wijst er op dat aan de SiC zijde van de verbinding een ontledingsreactie heeft plaatsgevonden. Deze reactielagen worden dikker bij langere tijden en bij hogere temperaturen (Tabel 6). Bij verbindingen gemaakt met een tussenlaag van Cu-10%Ni wordt een soortgelijke reactielaag gevonden. Helaas hadden maar weinig preparaten na mechanisch beproeven nog een stukje reactielaag dat intact was, zoals in Tabel 6 te zien is.

Nadat de preparaten met ammonia geëtst zijn, zijn ze weer met de lichtmicroscop bekeken. Zoals in Figuren 33 en 34 te zien is, is met deze methode nauwkeurig te bepalen hoe diep silicium in de koper/nikkel folie is gediffundeerd. Hierbij moet dan wel aangenomen worden dat de precipitaten de uiterste grens aangeven tot waar het silicium gediffundeerd is. In Figuur 33 zijn de precipitaatjes in de Cu-5%Ni folie duidelijk te zien, zowel binnen de korrels als op de korrelgrenzen. Vlak naast de korrelgrenzen zijn precipitaat vrije zones te zien. Volgens het ternaire fasesdiagram (Figuur 8) zouden deze precipitaten uit Ni_2Si moeten bestaan. In Figuur 34 zijn ook duidelijk precipitaten in de Cu-10%Ni folie te zien. Naast precipitaten bevinden zich dicht bij de reactielaag ook nog uitscheidingen die vele malen groter zijn dan de precipitaten. Dieper in de Cu-10%Ni tussenlaag worden alleen precipitaten gevonden die qua vorm en grootte lijken op de precipitaten in de Cu-5%Ni tussenlaag. De grote uitscheidingen zijn waarschijnlijk al ontstaan voordat er afgekoeld werd. Het hoge

4.3 Lichtmicroscopisch onderzoek

De resultaten van het bepalen van de verbonden oppervlakken zijn weergegeven in tabellen 3,4 en 5.

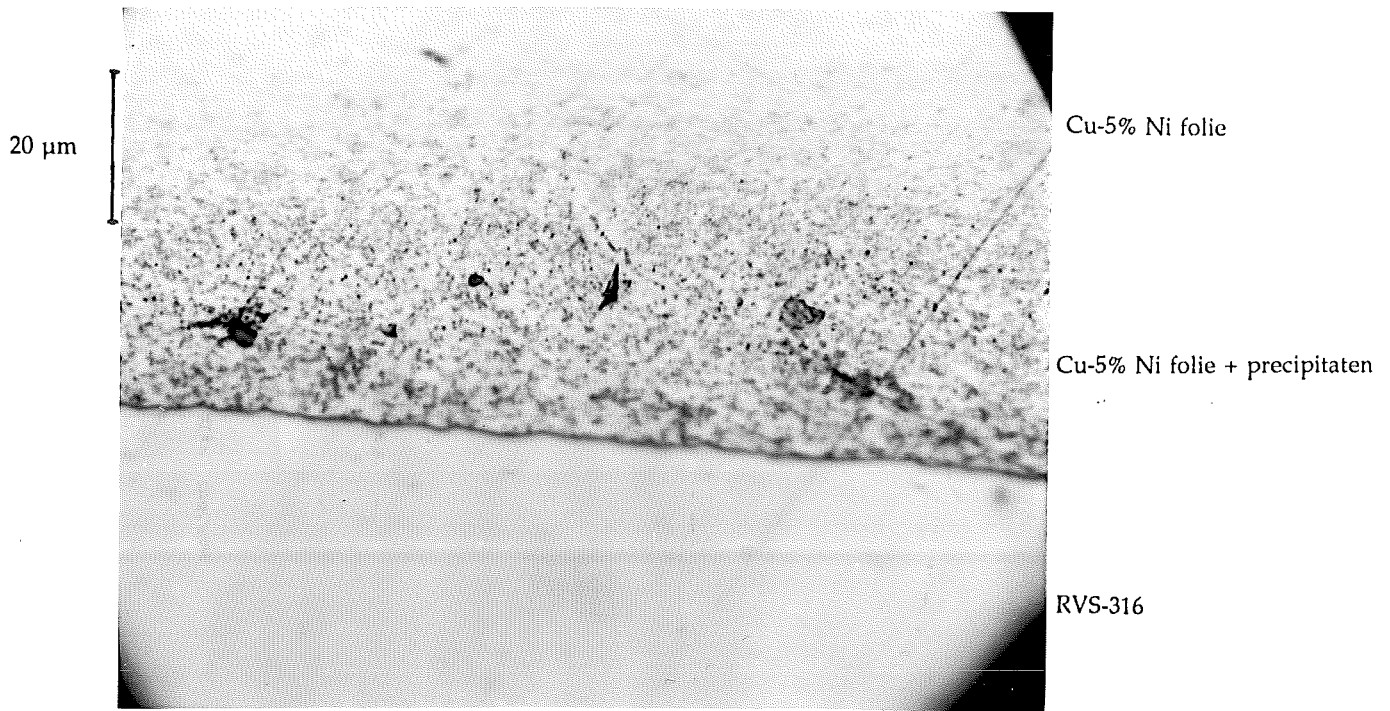
Bij het bekijken van de preparaten die gebruikt worden voor de RMA is gebleken dat er bij het bindingsproces een reactielaag wordt gevormd. Tevens is gebleken dat de breuk ten gevolge van het mechanisch beproeven voornamelijk door deze reactielaag heeft plaatsgevonden. In enkele gevallen was er echter sprake van breuk in de keramiek. De reactielaag is alleen waar te nemen op plaatsen waar de breuk optrad in de keramiek, op plaatsen waar de breuk heeft plaatsgevonden in de reactielaag, is de reactielaag niet meer te zien. Dit wijst er op dat de reactielaag bros is. Onder de reactielaag wordt de laag verstaan die zich bevindt tussen het voormalige metaal/keramiek grensvlak en de keramiek. Een laag in het koper/nikkel folie waarin precipitaten te zien zijn (zie verder) wordt niet tot de reactielaag gerekend. De overgang van reactielaag (zie Figuur 32) naar SiC is grillig van vorm. Aan de Cu-5%Ni zijde van de verbinding daarentegen is de overgang van reactielaag naar folie mooi vlak. Dit wijst er op dat aan de SiC zijde van de verbinding een ontledingsreactie heeft plaatsgevonden. Deze reactielagen worden dikker bij langere tijden en bij hogere temperaturen (Tabel 6). Bij verbindingen gemaakt met een tussenlaag van Cu-10%Ni wordt een soortgelijke reactielaag gevonden. Helaas hadden maar weinig preparaten na mechanisch beproeven nog een stukje reactielaag dat intact was, zoals in Tabel 6 te zien is.

Nadat de preparaten met ammonia geëetst zijn, zijn ze weer met de lichtmicroscop bekeken. Zoals in Figuren 33 en 34 te zien is, is met deze methode nauwkeurig te bepalen hoe diep silicium in de koper/nikkel folie is gediffundeerd. Hierbij moet dan wel aangenomen worden dat de precipitaten de uiterste grens aangeven tot waar het silicium gediffundeerd is. In Figuur 33 zijn de precipitaatjes in de Cu-5%Ni folie duidelijk te zien, zowel binnen de korrels als op de korrelgrenzen. Vlak naast de korrelgrenzen zijn precipitaat vrije zones te zien. Volgens het ternaire fasesdiagram (Figuur 8) zouden deze precipitaten uit Ni_2Si moeten bestaan. In Figuur 34 zijn ook duidelijk precipitaten in de Cu-10%Ni folie te zien. Naast precipitaten bevinden zich dicht bij de reactielaag ook nog uitscheidingen die vele malen groter zijn dan de precipitaten. Dieper in de Cu-10%Ni tussenlaag worden alleen precipitaten gevonden die qua vorm en grootte lijken op de precipitaten in de Cu-5%Ni tussenlaag. De grote uitscheidingen zijn waarschijnlijk al ontstaan voordat er afgekoeld werd. Het hoge

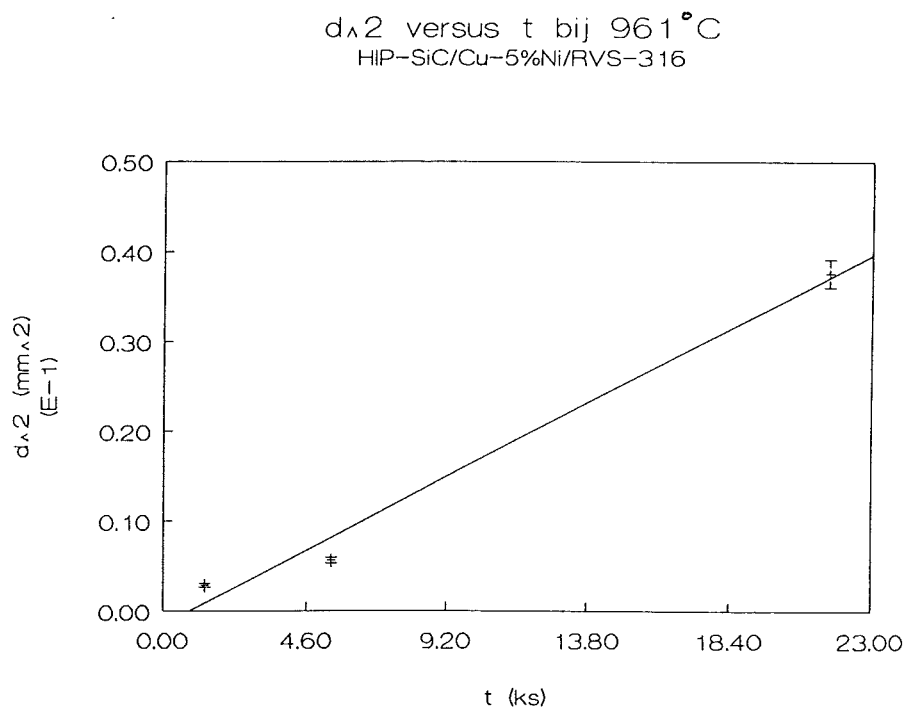
Tabel 6 Reactielaagdiktes bij
Cu-5%Ni en Cu-10%Ni
tussenlagen, afhankelijk van
tijd en temperatuur.

tijd	temp.	r.l.dikte 5%Ni	r.l.dikte 10%Ni
min.	°C	µm	µm
22,5	961	3,5 ± 1,5	
90	961	7,5 ± 1,5	
360	961		22 ± 8
360	936	8 ± 2	
360	911	6 ± 2	
360	886	4 ± 2	
1440	936		13 ± 5

nikkel gehalte zorgt er voor (§ 2.6.2) dat de diffusiecoëfficiënt van silicium wordt verlaagd. Hierdoor zal al vrij snel de maximale oplosbaarheid van silicium in de koper/nikkel folie overschreden worden. Tevens diffundeert nikkel naar het siliciumcarbide waardoor het percentage nikkel ten opzichte van het uitgangsmateriaal, lager dan 10% wordt. Als vervolgens naar Figuur 8 gekeken wordt dan zullen de grote uitscheidingen waarschijnlijk bestaan uit Ni_2Si . De kleine precipitaatjes die in beide folies aangetroffen worden, zijn waarschijnlijk ontstaan tijdens het afkoelen van de verbindingen en bestaan vermoedelijk ook uit Ni_2Si . Als gekeken wordt naar Figuur 7 dan is dit op eenvoudige wijze te zien. Bij de Cu-5% Ni folie zou dit vermoeden nog op enkele bezwaren kunnen stuiten omdat ten gevolge van nikkeldiffusie het nikkelpercentage in de folie afneemt. Aangezien nikkel in een kopermatrix de neiging heeft om bij hogere temperaturen klusters te vormen, zal lokaal ten gevolge van die nikkelklusters het nikkelpercentage in de folie hoog genoeg zijn om Ni_2Si te kunnen vormen. Tevens worden in beide folies kleine bolvormige precipitaatjes aan de roestvast staal zijde gevonden (Figuur 35). Als gekeken wordt naar het Fe-Cu-Ni fasediagram (Figuur 10) dan zijn hier waarschijnlijk de fasen γ_1 en γ_2 aanwezig. Met behulp van gelijksoortige foto's zijn de penetratiedieptes bepaald van verbindingen die bij verschillende tijden en temperaturen gemaakt zijn. In tabel 7 worden de penetratiedieptes, van silicium in koper/nikkel, van verschillende preparaten gegeven.



Figuur 35 Foto van een geëtst preparaat met een Cu-5% Ni tussenlaag dat is verbonden bij een temperatuur van 936°C en een verbindingstijd van 6 uur waarop de precipitaten in de koper/nikkel folie aan de RVS zijde goed te zien zijn.

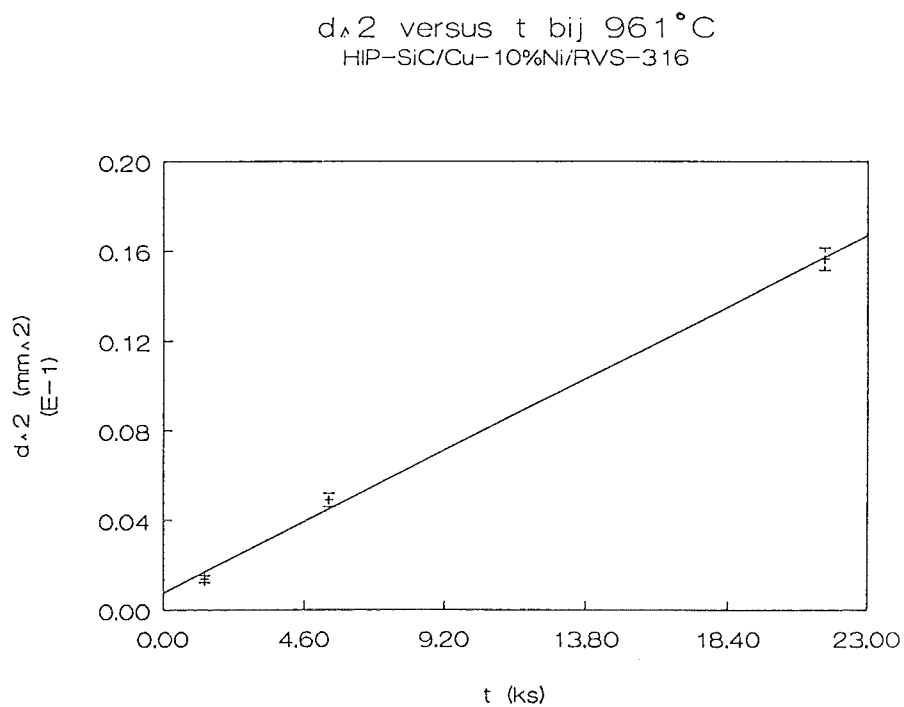


Figuur 36 Grafiek van d_2 tegen t bij 961°C voor het systeem HIP-SiC/Cu-5% Ni/AISI-316 waaruit de k_p waarde bepaald wordt.

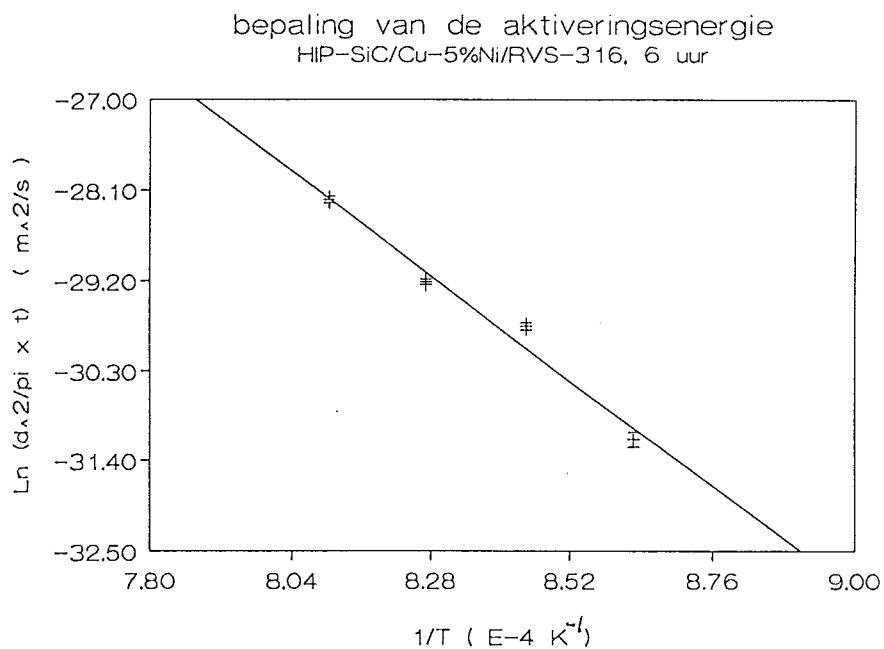
Tabel 7 Penetratiedieptes van Si in
Cu-Ni tussenlagen bij
verschillende tijden en
temperaturen

tijd	temp.	penetr.diepte	
min	°C	5%Ni µm	10%Ni µm
22,5	961	53,5 ± 2	37 ± 2
90	961	75 ± 2	70 ± 2
360	986		143 ± 2
360	961	194 ± 4	125 ± 2
360	936	118 ± 2	99 ± 2
360	911	90 ± 2	82 ± 2
360	886	44 ± 2	47,5 ± 2
1440	961		208 ± 3
1440	936		185 ± 3
1440	911		142 ± 2
1440	886		113 ± 2
1440	861		75 ± 2

Door de penetratiedieptes bij een bepaalde temperatuur uit te zetten tegen de wortel uit de tijd, zoals in Figuren 36 en 37 is gedaan, kan de parabolische snelheidsconstante bepaald worden. Uit de penetratiedieptes van verbindingen die gemaakt zijn bij dezelfde tijd en bij verschillende temperaturen kan de aktiveringsenergie bepaald worden. Dit gebeurt door $\ln(d^2/\pi t)$ uit te zetten tegen $1/T$; uit de helling $(-Q/R)$ kan dan de activeringsenergie bepaald worden. Dit is gedaan in Figuren 38, 39 en 40.



Figuur 37 Grafiek van d^2 tegen t bij 961°C voor het systeem HIP-SiC/Cu-10% Ni/AISI-316 waaruit de k_p waarde bepaald wordt.



Figuur 38 Grafiek van $\text{Ln}(d^2/\pi t)$ tegen $1/T$ bij een procestijd van 6 uur voor het systeem HIP-SiC/Cu-5% Ni/AISI-316 waaruit de aktiveringsenergie bepaald wordt.

Uit Figuren 36 t/m 40 blijkt dat de parabolische snelheidsconstanten en de aktiveringsenergieën de volgende waarden hebben:

$$k_{p, \text{Cu-5\%Ni}} = 8,95 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$k_{p, \text{Cu-10\%Ni}} = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$Q_{\text{aktivering, Cu-5\%Ni}} = 446 \text{ kJ/mol}$$

$$Q_{\text{aktivering, Cu-10\%Ni}} = 214 \pm 24 \text{ kJ/mol}$$

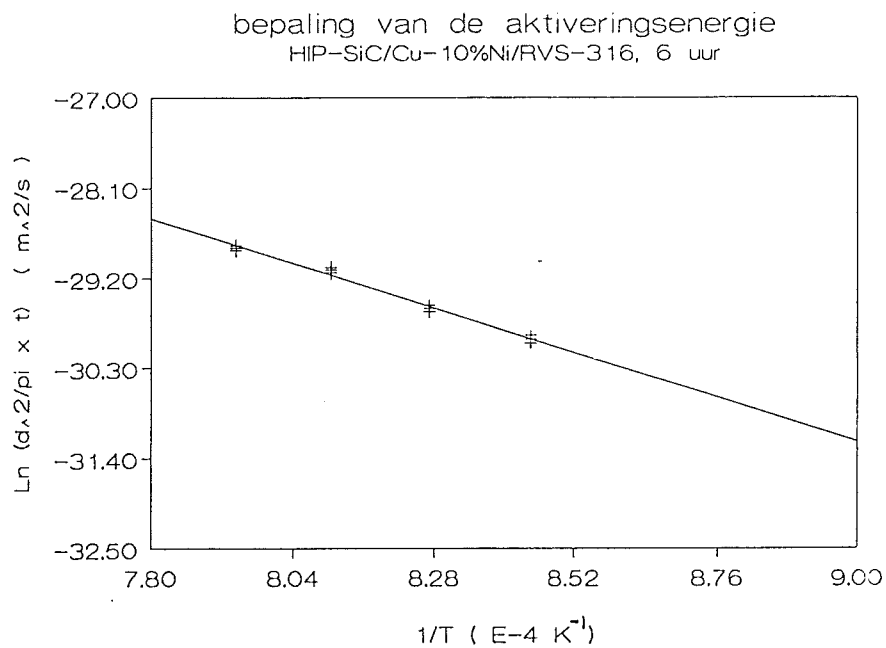
Uit de bepaling van de k_p waarden volgt dat bij verhoging van het nikkelgehalte het diffusieproces langzamer gaat verlopen. Dit zelfde feit kan ook geconstateerd worden als naar de penetratiedieptes van de beide folies bij dezelfde procesomstandigheden wordt gekeken. De twee bepaalde k_p waarden zijn overigens niet erg betrouwbaar omdat de lijnen waarvan de helling is bepaald, maar door drie punten getrokken zijn en bij de Cu-5% Ni folie was na 6 uur de penetratiediepte van het silicium gelijk aan de foliedikte.

Met betrekking tot de vorm van de Figuren 36 en 37 vallen geen harde uitspraken te doen omtrent de snelheidsbepalende stap op een bepaald moment van het bindingsproces. Hiervoor zijn veel meer experimenten nodig bij verschillende procestijden.

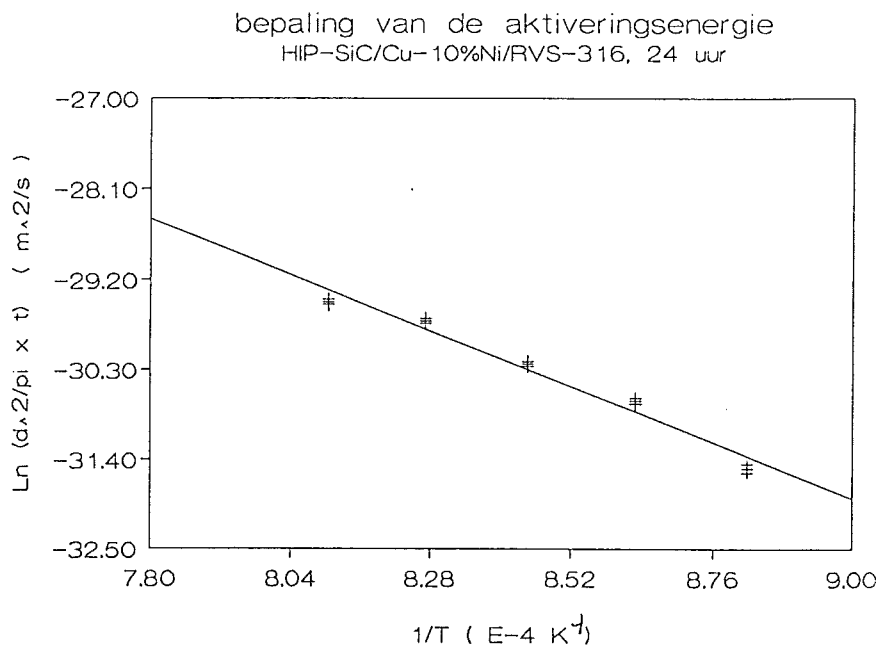
Aan het begin van het bindingsproces kan er een incubatietijd optreden. Tijdens deze incubatietijd worden dan oxydelaagjes verbroken. Op het HIP-SiC zit zeker een oxydelaagje omdat dit uitgestookt is bij 500°C in lucht. Op het koper/nikkel folie kan een oxydelaagje aanwezig zijn omdat er een bepaalde tijd zit tussen het schoonmaken van het folie en het gebruik ervan. Gedurende deze tijd is er geen beschermend olie- of vetlaagje op de folie aanwezig dat oxydevorming tegengaat. Echter het eventuele oxydehuidje op de koper/nikkel folie zal snel breken doordat de folie makkelijk plastisch deformeert bij de hoge procestemperaturen ($\pm 0,9 T_s$, koper/nikkel folie) die heersten bij de uitgevoerde experimenten.

Er zijn drie deelprocessen die de snelheid van het totale bindingsproces kunnen bepalen.

- Als eerste deelproces is er de ontleding van siliciumcarbide in silicium en koolstof ten gevolge van de aanwezigheid van nikkel bij de beschouwde procestemperaturen.
- Als tweede deelproces kan gezien worden de diffusie van bepaalde elementen (b.v. nikkel en silicium) langs de korrelgrenzen van de koper/nikkel folie. Dit is versnelde diffusie ten opzichte van bulkdifusie.



Figuur 39 Grafiek van $\ln(d^2/\pi t)$ tegen $1/T$ bij een procestijd van 6 uur voor het systeem HIP-SiC/Cu-10% Ni/AISI-316 waaruit de aktiveringsenergie bepaald wordt.



Figuur 40 Grafiek van $\ln(d^2/\pi t)$ tegen $1/T$ bij een procestijd van 24 uur voor het systeem HIP-SiC/Cu-10% Ni/AISI-316 waaruit de aktiveringsenergie bepaald wordt.

- Als derde deelproces kan gezien worden de diffusie van bepaalde elementen in de korrels van de koper/nikkel folie. Dit heet bulkdiffusie en de diffusiecoëfficiënten die hierbij gelden zijn lager dan die van de hierboven besproken korrelgrensdiffusie.

Bij voldoende hoge temperaturen zal deelproces 1 waarschijnlijk niet de snelheidsbepalende stap zijn omdat bij aanwezigheid van nikkel de ontledingsreactie van siliciumcarbide erg snel verloopt. Het is waarschijnlijker dat de aanvoer van nikkel naar het siliciumcarbide (en de eventuele afvoer van reactieproducten, b.v. silicium, naar de koper/nikkel folie) de snelheidsbepalende stap in het bindingsproces is. Hierbij zal het bindingsproces aan het begin voornamelijk beheerst worden door de "snelle" korrelgrensdiffusie en na verloop van tijd door de "langzamere" bulkdiffusie.

De bepalingen van de ("over all") aktiveringsenergieën zijn heel wat betrouwbaarder dan die van de k_p waarden omdat bij alle bepalingen minstens vier meetpunten zijn gebruikt. Tevens kunnen door de meetpunten rechte lijnen getrokken worden waarbij de lijnen binnen de meeste foutengebieden van de meetpunten liggen. Er wordt een significant verschil gevonden tussen de aktiveringsenergie bij een tussenlaag van Cu-5%Ni en een tussenlaag van Cu-10%Ni.

Jackson et al. [32] en Yamada et al. [33] rapporteren een aktiveringsenergie voor het verbinden van SiC aan zuiver nikkel van respectievelijk 184 en 180 kJ/mol.

Als deze waarden voor de aktiveringsenergie met elkaar vergeleken worden dan kan geconcludeerd worden dat de aktiveringsenergie van het bindingsproces voornamelijk bepaald wordt door de aanwezige hoeveelheid nikkel. Tevens kan hier uit afgeleid worden dat voor het verkrijgen van een goede diffusielasverbinding minimaal 5% nikkel in de tussenlaag van koper aanwezig moet zijn omdat anders de aktiveringsenergie voor het bindingsproces waarschijnlijk te hoog is.

SPECIMEN : HIP-SiC

RFL: SCAN

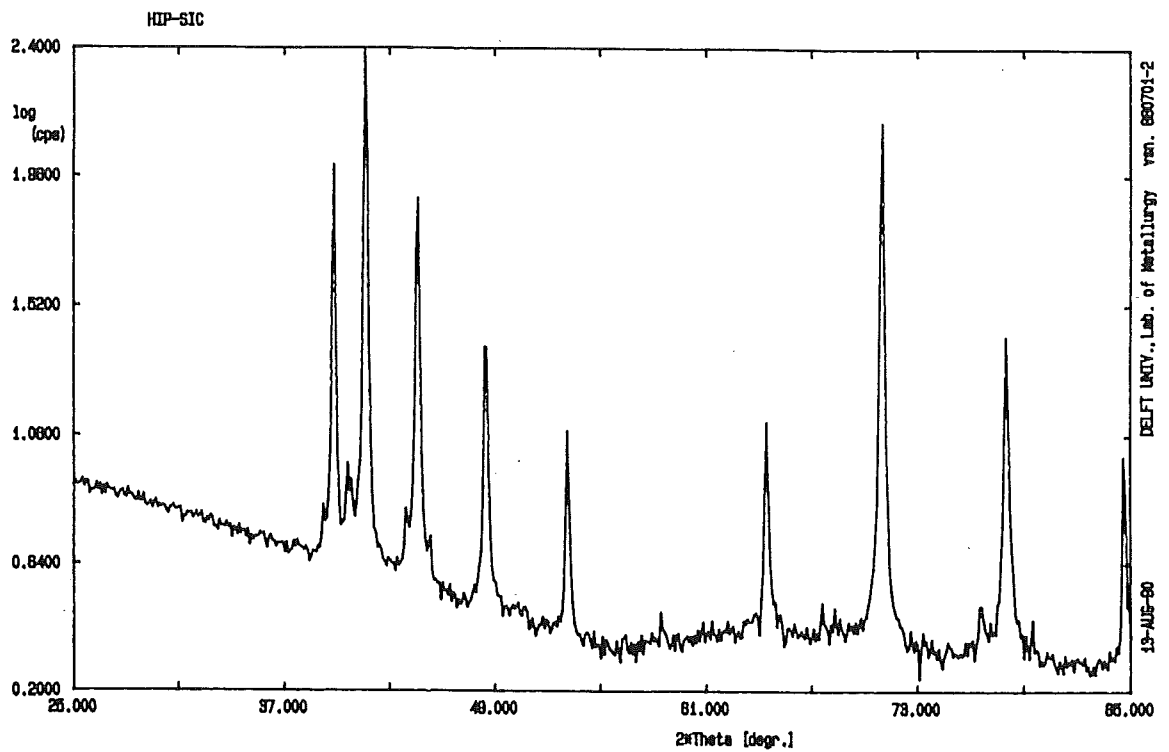
ANODE: Co

SPINNING SAMPLE

OMEGA [degr.]: 0.0000

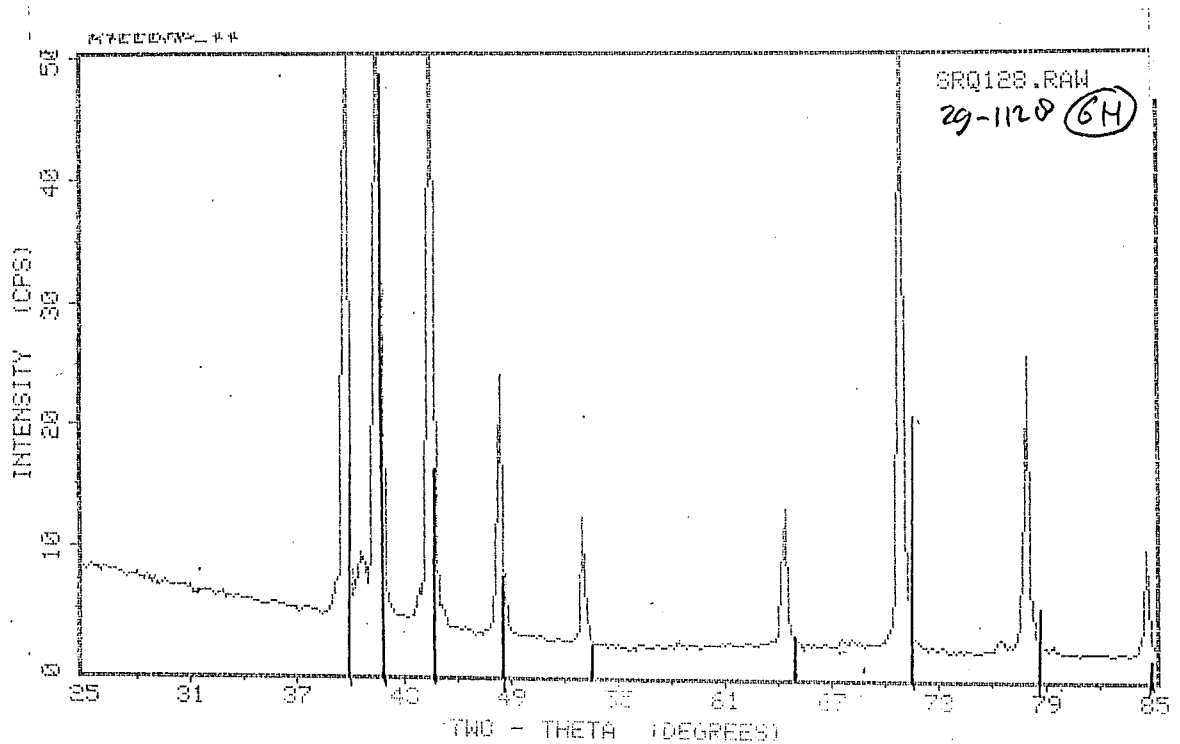
CNT.TIME [s]: 180.00

FILE: SRQ128



Figuur 41

Röntgendiffractieopname van het HIP-SiC uitgangsmateriaal.



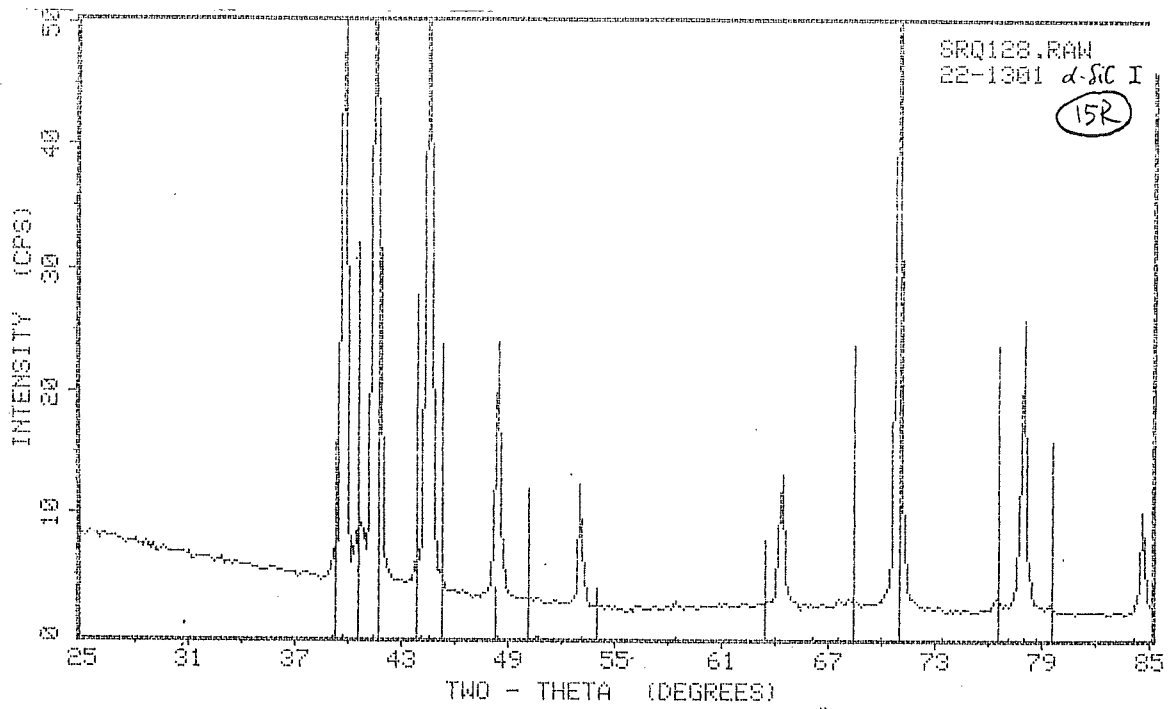
Figuur 42

Röntgendiffractieopname van het SiC polytype 6H.

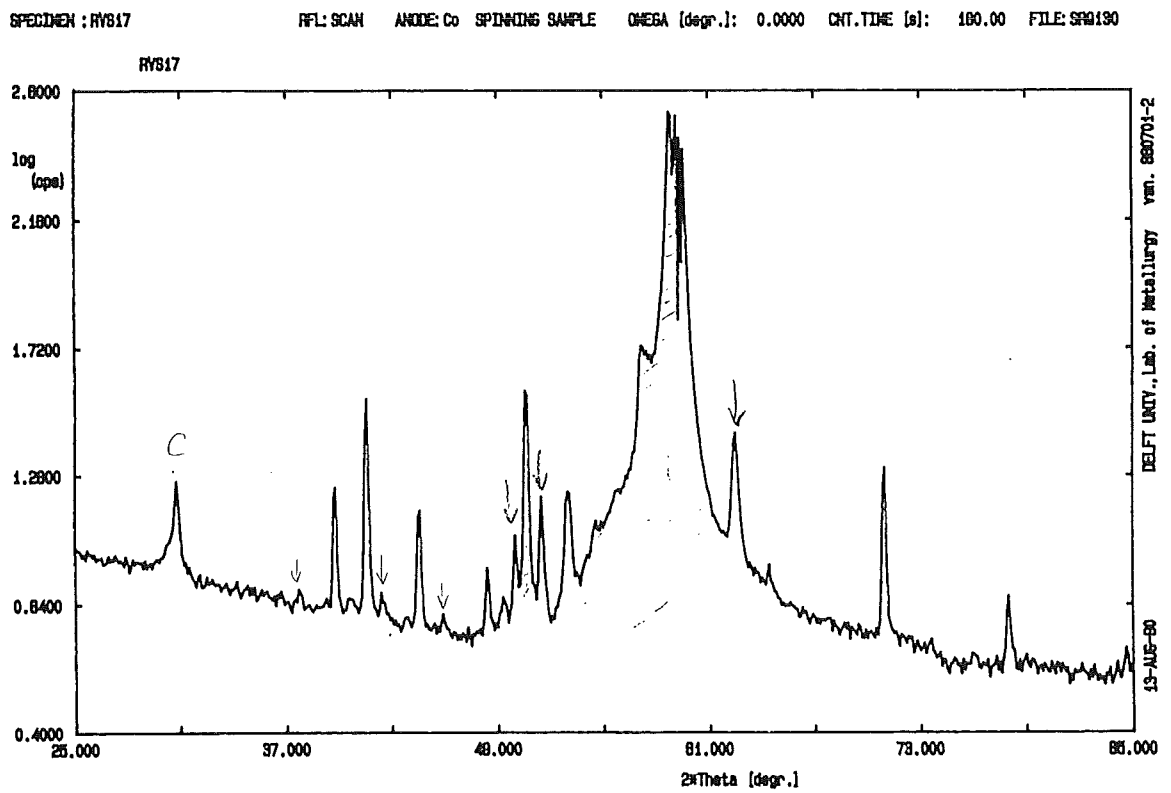
4.4 Röntgendiffractie onderzoek

Het resultaat van de meting aan het HIPSic is te zien in Figuur 41. Opvallend aan deze figuur zijn de scherpe pieken hetgeen duidt op een homogeen materiaal met weinig verontreinigingen. Uit de plaats van de pieken en de hoogte ervan (de intensiteit is logaritmisch uitgezet) en uit Figuren 42 en 43 valt af te leiden dat de structuur voornamelijk bestaat uit het polytype 6H en voor een klein gedeelte uit 15R. Dit komt niet overeen met wat er in de literatuur te vinden is. Laurijsen [17] vindt namelijk dat Al een grote invloed heeft op de polytypeverdeling. Aangezien volgens de fabrikant het gebruikte HIP-SiC 0,2% Al moet bevatten, moet volgens Laurijsen voornamelijk de polytypen 4H en een beetje 6H gevonden worden. Hieruit blijkt dat het gebruikte HIP-SiC waarschijnlijk minder dan 0,2% Al bevat.

Voor het onderzoek naar de gevormde reactieproducten is gebruik gemaakt van een verbinding die gevormd is met behulp van een Cu-5%Ni tussenlaag gedurende 24 uur bij 961°C. Hiervoor is gekozen omdat aangenomen werd dat bij deze procesomstandigheden een zo breed mogelijke reactiezone zou zijn gevormd. De resultaten van dit onderzoek zijn weergegeven in Figuren 44 en 45. Uit deze figuren blijkt dat er een aanzienlijke hoeveelheid C op het onderzochte oppervlak aanwezig is. Dit is te zien aan de voor C zeer sterke reflectiepiek bij ca. 31° (2θ). Verder zijn de pieken die behoren bij SiC (6H) ook weer te zien. Bij beide preparaten zijn tevens twee sterke en redelijk brede pieken bij ca. 50° en 60° (2θ) te zien die behoren bij Cu-Ni. De lijnen (pieken) van zuiver Cu en zuiver Ni liggen vrij dicht bij elkaar. De lijnen van een zeer homogene Cu-Ni legering zouden een smalle piek moeten geven die tussen de pieken van zuiver Cu en zuiver Ni in ligt. Hier is dat niet helemaal het geval, de lijnen liggen wel tussen die van Cu en Ni in maar zijn niet erg smal. Dit kan wijzen op een niet homogene verdeling van het Ni in de Cu matrix of op de aanwezigheid van reactieproducten. Dan resteren nog enkele kleine piekjes in beide figuren. Deze kleine piekjes zijn vergeleken met de pieken van een aantal verschillende koper- en nikkelsilicides en koperoxydes. Hieruit volgde dat er hier in ieder geval geen nikkelsilicides konden worden aangetoond. De aanwezigheid van $\text{Cu}_{0,83}\text{Si}_{0,17}$ en/of Cu_2O is mogelijk, maar niet waarschijnlijk. De piekjes komen het best overeen met de pieken van CuO . Een duidelijk reactieproduct is met dit onderzoek niet aangetoond, omdat de CuO vermoedelijk al op het CuNi oppervlak heeft gezeten voordat de verbinding gemaakt is. Dat bij dit onderzoek geen silicides gevonden zijn, hoeft niet te betekenen dat er geen silicides worden gevormd (als er een blijvende verbinding wordt gemaakt). Het kan zijn dat de gevormde silicides in



Figuur 43 Röntgendiffractieopname van het SiC polytype 15R.



Figuur 44 Röntgendiffractieopname van de koper/nikkel folie zijde van het breukvlak.

zulke kleine klustertjes voorkomen dat ze met röntgendiffractie niet aan te tonen zijn. Het kan zijn dat de silicides niet aan het SiC/CuNi oppervlak gevormd worden, maar in de CuNi tussenlaag zodat ze ook niet aangetoond kunnen worden. Het is echter ook mogelijk dat de preparaatkeuze niet goed is geweest. Bij dit preparaat waren namelijk smeltverschijnselen van de tussenlaag waargenomen, en de sterkte van deze verbinding was ook niet zo hoog.

4.5 Röntgenmicroanalyse

Van zes preparaten is het verloop van de samenstelling in de gediffusielaste verbinding bepaald. Deze preparaten hadden alle een tussenlaag van Cu-5%Ni. De preparaten zijn bij de volgende procesparameters verbonden: (22,5 min, 961°C), (90 min, 961°C), (6 uur, 961°C), (6 uur, 936°C), (6 uur, 911°C) en (6 uur, 886°C). Bij het bekijken van het verloop van de resultaten van de line-scans over het SiC, de reactielaag en het Cu-5%Ni folie is een aantal trends waar te nemen (Figuur 46):

- 1 Op de punten waar het koolstofpercentage nul wordt, is het koperpercentage gelijk aan het oorspronkelijke koperpercentage van de tussenlaag.
- 2 Als in Figuur 46 gekeken wordt naar het verloop van het koolstofpercentage, dan zou geconcludeerd kunnen worden dat het koolstof enigszins het koper/nikkel-folie in gediffundeerd is. Maar als rekening wordt gehouden met het feit dat de resultaten zijn gegeven in massapercentages en dat er grote verschillen zijn in atoommassa's van de beschouwde elementen, dan kan geconcludeerd worden dat het koolstof zich totaal niet door het koper/nikkel-folie verplaatst gedurende het bindingsproces.
- 3 Op punten waar een verhoogd nikkelpercentage wordt waargenomen, wordt ook een verhoogd siliciumpercentage waargenomen. In de reactielaag is de atoomverhouding Ni/Si : 1,5 wat wijst op de aanwezigheid van Ni_3Si_2 . In de koper/nikkel folie wordt een atoomverhouding Ni/Si van 2,0 gevonden, wat wijst op de aanwezigheid van Ni_2Si .

SPECIMEN : HIP-SiC17

RFL: SCAN

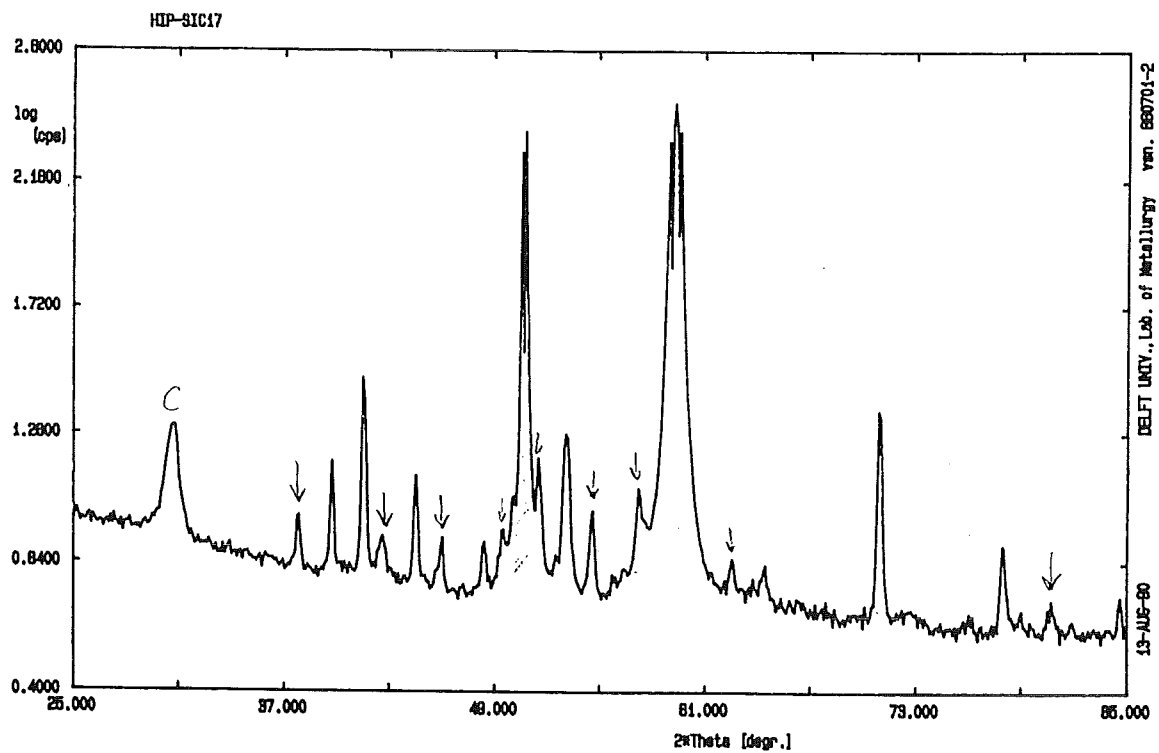
ANODE: Co

SPINNING SAMPLE

OMEGA [degr.]: 0.0000

CNT.TIME [s]: 180.00

FILE: SFB128



Figuur 45

Röntgendiffractieopname van de HIP-SiC zijde van het breukvlak.

Röntgen-emissiebeelden zijn gemaakt van het preparaat met een tussenlaag van Cu-5%Ni dat in 6 uur verbonden is op een temperatuur van 936°C. De resultaten van één van deze "maps" zijn te zien in Figuur 47. Bij het bekijken van Figuur 47 valt het volgende waar te nemen:

- 1 Op plekken waar relatief veel nikkel zit, zit relatief weinig koper en waar relatief veel koper zit, zit relatief weinig nikkel.
- 2 Iets buiten de reactielaag, in de Cu-5%Ni folie, lijkt het er op dat het nikkel zich in kleine klustertjes bevindt.
- 3 Het nikkel dat zich in de reactielaag bevindt, zit in veel grotere clusters dan het nikkel dat aanwezig is in de koper/nikkel folie. Het nikkelpercentage van de reactielaag is ook hoger dan het nikkelpercentage van de folie.
- 4 In de reactielaag en in de folie is op plaatsen waar zich een relatief hoog percentage nikkel bevindt, ook silicium te vinden.
- 5 Er is geen koolstof intensiteitsverschil te zien tussen de reactielaag en het SiC; er is alleen wel te zien waar het SiC ophoudt en de reactielaag begint. Dit is in het plaatje te zien als een witte lijn.

Uit deze resultaten volgt dat het nikkel een belangrijke rol speelt in het bindingsproces. Het zorgt er voor dat het SiC ontleedt en het bindt het silicium aan zich.

Het lijkt er op dat op de plekken waar nikkel en silicium te vinden zijn, dit in de vorm is van Ni_2Si . Dit vermoeden berust op de volgende argumenten:

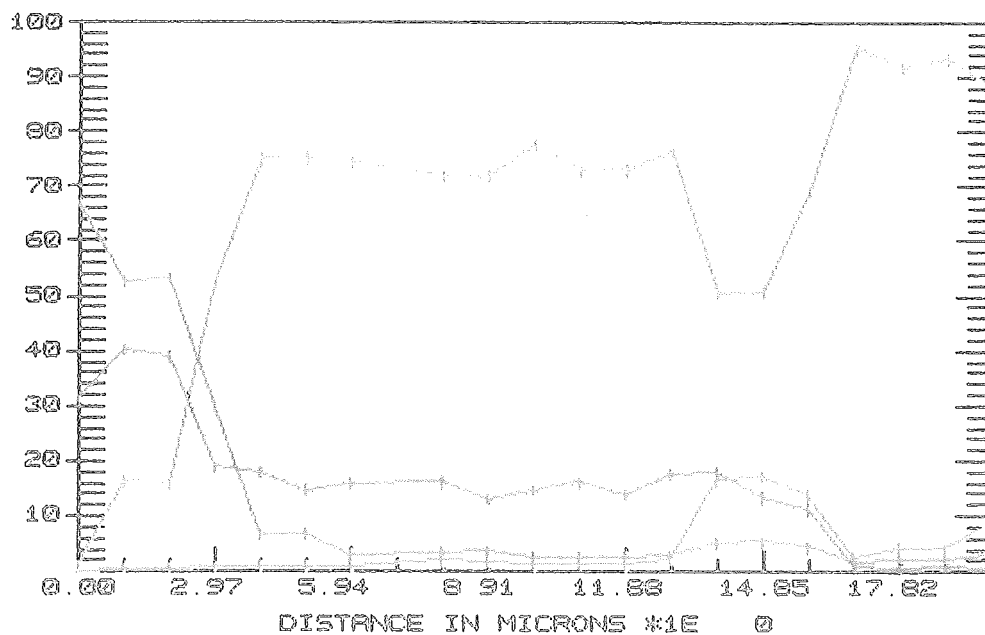
- Uit de line-scans is gebleken dat op de plekken waar een verhoogd nikkel- en siliciumpercentage aanwezig is, de massapercentages (Ni : Si) zich verhouden als 4:1, en aangezien de molmassa's zich verhouden als 2:1 lijkt het er op dat er Ni_2Si op deze plekken aanwezig is.
- Uit Figuur 8 blijkt dat bij het verrijken van een Cu-5%Ni legering met silicium de eerste fase die uitgescheiden wordt bij het overschrijden van het maximale oplosbaarheidspercentage Ni_2Si is.

De witte lijn in het koolstofplaatje hoeft er niet op te wijzen dat er zich geen koolstof bevindt op de grens tussen SiC en reactielaag. Dat hier geen koolstof gemeten wordt, kan het gevolg zijn van hoogteverschillen aan het oppervlak van het preparaat. Het SiC is veel harder dan het folie en de reactielaag. Bij polijsten zal minder materiaal van het SiC worden weggehaald dan van de reactielaag en de folie. Hierdoor zal dus na het polijsten een abrupt hoogteverschil ontstaan op de overgang van SiC naar reactielaag. Als de stralingsdetector zich nu aan de SiC

DATE: 901008

SAMPLE #: 27A

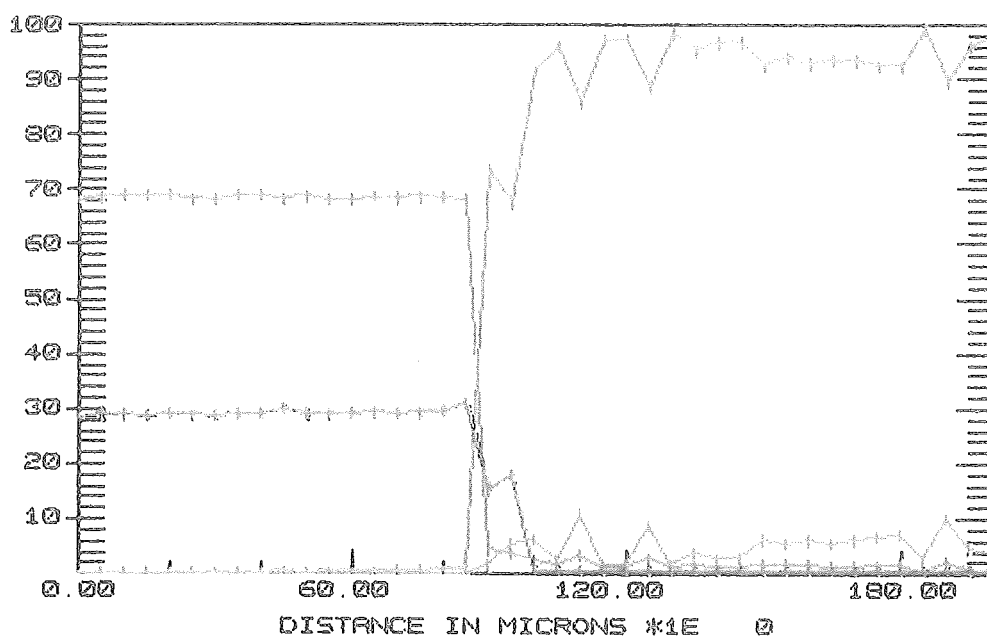
LABEL: 2746/241

SI
C
NI
CUW
E
I
G
H
T
%

DATE: 901008

SAMPLE #: 27B

LABEL: 2746/242

SI
C
NI
CUW
E
I
G
H
T
%

Figuur 46

Resultaten van twee "linescans" die gemaakt zijn onder een hoek van 30° en loodrecht over het HIP-SiC/Cu-5% Ni grensvlak. De verbinding was gemaakt bij een procestijd van 6 uur en een temperatuur van 936°C.

kant bevindt kan het zijn dat bij meten van het koolstof op deze overgang de straling die vrijkomt een langere weg door het SiC moet afleggen en wordt geabsorbeerd zodat er geen koolstof gemeten wordt

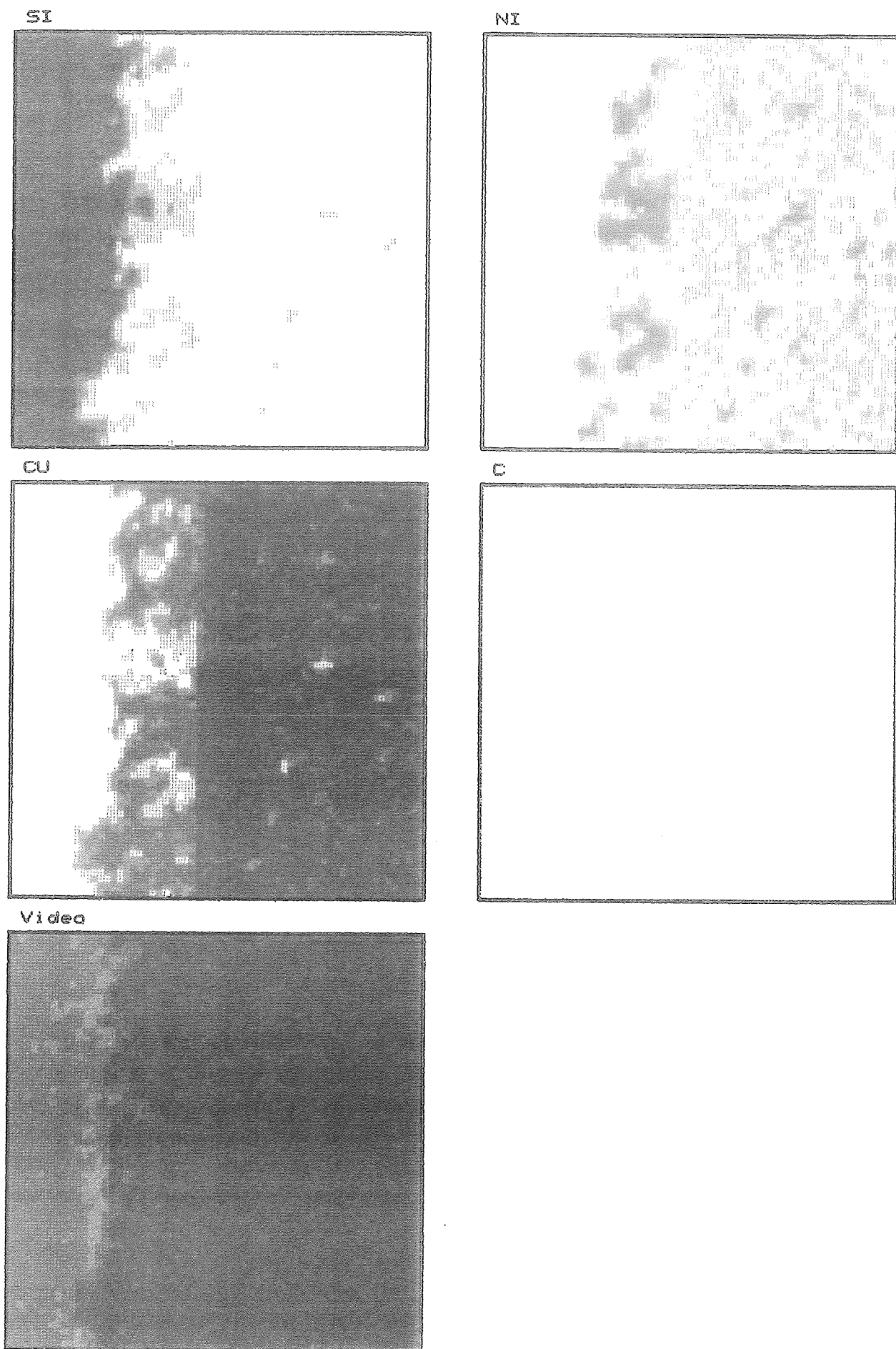
Uit het koolstofplaatje kan tevens het voormalige SiC/Cu-5%Ni folie grensvlak bepaald worden. Dit kan omdat het koolstof niet het koper/nikkel-folie in diffundeert en dus nog steeds op dezelfde plek zit van voor het verbinden.

Uit de samenstellingsgrafieken over het Cu-5%Ni folie/RVS-316 grensvlak blijkt dat alleen Fe uit het RVS in geringe mate het folie in diffundeert. Aangezien het om lage concentraties Fe gaat, en met een stapgrootte van 20 μm gemeten is, is het moeilijk om precieze indringdieptes te bepalen. In tabel 8 zijn deze indringdieptes en hun geschatte fout gegeven.

Tabel 8 Penetratiediepte van Fe in Cu-5% Ni.

tijd min	temp °C	penetratiediepte $\pm 20 \mu\text{m}$
22,5	961	40
90	961	50
360	961	100
360	936	60
360	911	40
360	886	40

Uit tabel 8 volgt dat de penetratiediepte van Fe in de Cu-5%Ni folie toeneemt met de verbindingstijd en met de temperatuur. Tevens valt op te merken dat uit deze gegevens geen nauwkeurige bepaling mogelijk is van de parabolische groeiconstante (k_p) en van de aktiveringsenergie (Q) omdat de penetratiedieptes niet met voldoende nauwkeurigheid bekend zijn



Figuur 47

Resultaten van een "map" die gemaakt is van hetzelfde preparaat waarvan de "linescans" in Figuur 46 te zien zijn.

Bij het interpreteren van de resultaten moet wel rekening gehouden worden met neveneffecten zoals bijvoorbeeld secundaire fluorescentie. In principe wordt bij ieder meetpunt een bolletje materiaal van ongeveer 1 μm doorsnede bekeken dat zich vlak onder het materiaal oppervlak bevindt. Stel een koper atoom wordt door de elektronenbundel aangeslagen, bij terugval van een elektron in zijn grondtoestand levert dit röntgenstraling op met een energie van circa 8 keV. Deze straling wordt niet alleen in de richting van de spectrometers uitgezonden, maar straalt ook het materiaal in en kan daar bijvoorbeeld een siliciumatoom in de aangeslagen toestand brengen omdat hier maar 1,7 keV voor nodig is. Als op de plek van de meting nu veel koper aanwezig is en weinig silicium, maar op een paar μm afstand van de meetplek is wel een grote hoeveelheid silicium aanwezig (zoals in de hier onderzochte preparaten (zie Figuur 46)) dan kan dit een systematische fout voor het silicium gehalte opleveren.

4.6 Verbinden van koper/nikkel folie aan AISI-316

Het verbinden van koper/nikkel folie aan austenitisch roestvaststaal blijkt geen problemen op te leveren. Het model van den Ouden uit § 2.2 lijkt te voldoen. De procestemperaturen liggen rond de 0,9 T_m van het materiaal met de laagste smelttemperatuur (koper/nikkel folie). Dit is voor het diffusiëren van metaal aan metaal zelfs aan de hoge kant. Bij het microscopisch onderzoek waren geen holtes op het grensvlak tussen de koper/nikkel folie en het RVS waar te nemen. Hier volgt uit dat de hechting tussen de folie en het RVS volledig is.

Uit het RMA onderzoek is gebleken dat alleen Fe atomen over het grensvlak heen de koper/nikkel folie in diffunderen. Uit het Cu-Ni-Fe fasediagram (Figuur 10) blijkt dat ijzer beperkt oplosbaar is in een koper/nikkel matrix. De oplosbaarheid van ijzer neemt tevens af met afnemende temperatuur waardoor een ijzerrijke fase gevormd kan worden. Uit lichtmicroscopisch onderzoek aan geëtste preparaten blijkt dat er in de koper/nikkel folie nabij het folie/RVS grensvlak precipitaten te vinden zijn (Figuren 34 en 35). Deze precipitaten bestaan waarschijnlijk uit de ijzerrijke fase waarvan in Figuur 10 sprake is.

5. BINDINGSMODEL

Op basis van de resultaten van dit onderzoek kan het volgende bindingsmodel opgesteld worden. Er wordt aangenomen dat het bindingsproces pas begint als de te verbinden materialen op de gewenste temperatuur zijn en de belasting is aangebracht.

Als eerste stap in het bindingsproces kan worden gezien het verdwijnen van poriën aan het SiC/Cu-Ni grensvlak. Deze poriën verdwijnen door grensvlakdiffusie van vakatures waarbij het verlagen van de oppervlaktespanning de drijvende kracht is. In paragraaf 2.3 wordt een beschrijving gegeven van dit proces. Dit proces zal erg snel verlopen omdat de vloeigrens van de koper/nikkel folies bij de in dit onderzoek gebruikte lastemperaturen, erg laag is.

Als tweede stap kan gezien worden het afbreken van oxydehuidjes aan beide zijden van het grensvlak. Op het SiC zit vrijwel zeker een dun oxydehuidje omdat dit uitgestookt is op 500°C in lucht gedurende een half uur. Op het koper/nikkel folie kunnen ook oxydes aanwezig zijn omdat er vaak een aanzienlijke tijd zit tussen het schoonmaken van deze tussenlagen en het gebruik er van.

De eerste twee stappen kunnen gelijktijdig optreden en zijn de oorzaak van een eventuele incubatietijd. Of deze incubatietijd ook inderdaad optreedt en hoe groot deze is, kon niet bepaald worden omdat hiervoor te weinig metingen zijn verricht. Naar aanleiding van de resultaten in dit onderzoek bestaat het vermoeden dat deze eventuele incubatietijd erg kort zal zijn.

Het eigenlijke bindingsproces begint met de derde stap. Het nikkel dat gedurende het opwarmen tot de procestemperatuur naar het oppervlak is gesegregeerd zorgt er voor dat het SiC ontleedt. Het silicium diffundeert de tussenlaag in en de vakatures in het SiC worden ingenomen door koper en nikkel atomen. Vermoed wordt dat het koolstof door de aanwezigheid van koper nauwelijks mobiel is en derhalve hooguit zeer kleine koolstofklustertjes kan vormen. Aanwijzingen hiervoor zijn dat uit het RMA onderzoek is gebleken dat het atoompercentage koolstof in de reactielaag ongeveer gelijk is aan het atoompercentage in het SiC. Tevens is bij de "map" te zien dat de abrupte overgang van koolstof naar koper/nikkel folie over een vlak front plaatsvindt.

Als laatste argument kan aangevoerd worden dat koper een diffusiebarrière is voor koolstof, dus als koper de plaats inneemt van silicium (in de reactielaag) dan

wordt de mobiliteit van het koolstof nul en kunnen er dus nooit grote klusters van koolstof gevormd worden. Het silicium dat het koper/nikkel-folie in gediffundeerd is, gaat daar in vaste oplossing.

Het ontstaan van nikkelsilicides kan als vierde stap beschouwd worden. Deze stap treedt alleen op als de oplosbaarheid van silicium in koper/nikkel wordt overschreden. Het overschrijden van de oplosbaarheid kan gebeuren bij hogere nikkelgehaltes in de tussenlaag. Het effect van een hoger nikkelgehalte is tweeledig.

Ten eerste zorgt een verhoging van het nikkelgehalte voor een verlaging van de aktiveringsenergie, ofwel voor een versnelling van de ontledingsreactie van het SiC.

Ten tweede zorgt een verhoging van het nikkelgehalte voor een verlaging van de diffusiesnelheid van silicium in koper/nikkel.

Kortom een hoger nikkelgehalte zorgt voor een grotere aanvoer van silicium naar de tussenlaag, en een lagere diffusiesnelheid van silicium in de tussenlaag. Dit heeft tot gevolg dat bij hogere nikkelgehaltes sneller de maximale oplosbaarheid van silicium in koper/nikkel wordt overschreden en er nikkelsilicides worden uitgescheiden.

De vijfde en laatste stap vindt plaats tijdens het afkoelen. Bij lagere temperaturen neemt de oplosbaarheid van silicium in koper/nikkel af hetgeen tot gevolg heeft dat er nikkelsiliciden uitgescheiden worden. De meest favoriete plekken hiervoor zijn de korrelgrenzen in de koper/nikkel tussenlaag. Maar omdat door de afname van de temperatuur ook de mobiliteit afneemt, precipiteren nikkelsiliciden ook uit in de korrels. Dit heeft tot gevolg dat er langs de korrelgrenzen precipitaatvrije zones verschijnen.

6. CONCLUSIES

De volgende conclusies kunnen uit dit onderzoek getrokken worden.

Het is mogelijk om met behulp van het diffusielasproces permanente verbindingen te maken tussen HIP-SiC en austenitisch roestvast staal met koper/nikkel tussenlagen.

De afschuifsterkte van de verbindingen kan oplopen, bij toenemende lastijd en/of lastemperatuur, tot een maximale waarde die tussen de 50 en 60 N/mm² ligt. Vervolgens neemt bij verdere toename van de lastijd en/of lastemperatuur de afschuifsterkte abrupt af.

De maximaal bereikte afschuifsterkte bij gebruik van een Cu-5%Ni tussenlaag bedroeg 60 N/mm². Deze verbinding was tot stand gekomen bij een temperatuur van 986°C en een procestijd van 6 uur.

De maximaal bereikte afschuifsterkte bij gebruik van een Cu-10%Ni tussenlaag bedroeg 57 N/mm². Deze verbinding was tot stand gekomen bij een temperatuur van 936°C en een procestijd van 24 uur.

Aangezien het nikkelpercentage van de tussenlaag een grote invloed heeft op de aktiveringsenergie van het bindingsproces is het noodzakelijk dat het nikkelpercentage van de koper/nikkel tussenlaag tussen de 5 en 10 wt% ligt. Als het nikkelpercentage in de koper/nikkel tussenlaag lager dan 5 wt% is, dan is de aktiveringsenergie te hoog om een goede verbinding te verkrijgen. Als het nikkelpercentage hoger dan 10 wt% is, dan is de aktiveringsenergie zo laag dat de ontledingsreactie van SiC te heftig zal verlopen.

Het nikkel uit de tussenlaag zorgt er voor dat het HIP-SiC bij temperaturen boven de $\pm 825^{\circ}\text{C}$ ontleedt in silicium en koolstof. Het koper uit de tussenlaag verhindert het diffunderen van koolstof in de richting van het RVS-316. Het koolstof is ten gevolge van de aanwezigheid van koper weinig mobiel zodat hooguit kleine koolstof klustertjes gevormd kunnen worden. Het silicium diffundeert de koper/nikkel tussenlaag in waarbij de penetratiediepte groter

wordt bij toenemende temperatuur en/of procestijd. Bij overschrijden van de maximale oplosbaarheid van silicium in de koper/nikkel matrix wordt Ni_2Si gevormd. Bij de Cu-5%Ni tussenlagen wordt de maximale oplosbaarheid van silicium in koper/nikkel pas bij het afkoelen overschreden. Als gevolg hiervan worden kleine Ni_2Si precipitaatjes gevormd. Bij Cu-10%Ni tussenlagen wordt de maximale oplosbaarheid van silicium al bij de procestemperatuur overschreden zodat hier buiten de kleine precipitaatjes ook grotere Ni_2Si precipitaten worden gevormd.

7. AANBEVELINGEN

Dit onderzoek heeft als belangrijkste resultaat opgeleverd dat het verbinden van SiC aan RVS met behulp van koper/nikkel tussenlagen mogelijk is. Naast dit resultaat zijn op een aantal vragen de antwoorden gevonden. Toch heeft dit onderzoek ook weer nieuwe vragen opgeleverd, hetgeen leidt tot de volgende aanbevelingen.

Er zijn tijdens dit onderzoek vele experimenten bij verschillende procesparameters verricht. Het verdient de aanbeveling om een flink aantal experimenten te verrichten bij gelijkblijvende procesomstandigheden teneinde de reproduceerbaarheid van het bindingsproces te onderzoeken.

Tijdens dit onderzoek zijn koper/nikkel folies van 0,2 mm dikte als tussenlaag gebruikt. Dit had tot gevolg dat bij sommige procesparameters het silicium uit het SiC tot aan het RVS-316 kon diffunderen. Experimenten met dikkere tussenlagen lijken mij dan ook wenselijk. Iets dikkere tussenlagen kunnen tevens een gunstige invloed hebben op het vermogen van de tussenlaag om spanningen, ten gevolge van het verschil in thermische uitzettingscoëfficiënt van de te verbinden materialen, op te vangen.

LITERATUUR

- [1] K. Suganuma, T. Okamoto,
"Interlayer bonding methods for ceramic/metal systems
with thermal expansion mismatches".
In Proceedings of "Seiken International Symposium on structure,
properties and diffusion bonding",
Seiken, 1987, 71-88.

- [2] G. den Ouden,
"Lasttechnologie".
Delftse Uitgevers Maatschappij b.v., 1987.

- [3] N.F. Kazakov,
"Diffusion bonding of materials".
Mir Publishers, Moscow, 1985.

- [4] B. Derby en E.R. Wallach,
"Theoretical model for diffusion bonding".
Metal Science 16 (1982), 49-56.

- [5] B. Derby,
"The formation of metal/ceramic interfaces by diffusion bonding".
In Proceedings of an Int. Works. "Metal-Ceramic Interfaces",
Santa Barbara, Januari 1989, 161-167.

- [6] M. Backhaus-Ricoult,
"Diffusion processes and interphase boundary morphology in ternary metal-
ceramic systems".
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90 (1986), 684-690.

- [7] M. Backhaus-Ricoult,
"Solid state reactions between silicon carbide and various transition metals".
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 93 (1989), 1277-1281.
- [8] R.C.J. Schiepers, F.J.J. van Loo en G. de With,
"Reaction between α -silicon carbide ceramic and nickel or iron".
J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988), c-284-c-287.
- [9] D.A. Porter en K.E. Easterling,
Phase transformations in metals and alloys".
Van Nostrand Reinhold, 1982.
- [10] J.M. Smith, E. Stammers en L.P.B.M. Janssen,
"Fysische transportverschijnselen I".
Delftsche Uitgevers Maatschappij b.v., 1989.
- [11] F.J.J. van Loo,
"Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems".
Progress in solid state chemistry 20 (1990), 47-99.
- [12] E.M. Sokolovskaya, O.I. Cherchernikova, E.i. Gladyshevskiy en E.I. Bodak,
"The Ni-Cu-Si system".
Russian Metallurgy 6 (1973), 114-118.
- [13] R. Schiepers,
"The interaction of SiC with Fe, Ni and their alloys".
Proefschrift TU Eindhoven, 1991
- [14] D. Lüdecke,
"A thermodynamic assessment of the Cu-Si system".
Calphad 11 (1987), 135-142.
- [15] K.P. Gupta, S.B. Rajendraprasad en A.K. Jena,
"The copper-iron-nickel system".
J. Alloy Phase Diagrams 3 (1987), 116-127.

- [16] M.M Dobson,
"Silicon carbide alloys".
The Parthenon Press, 1986.

- [17] P. Laurijsen,
"Siliciumcarbide, produktiemethode, kristalstructuur en eigenschappen".
Klei/Glas/Keramiek 4 (1985), 90-94.

- [18] T.B. Massalski,
"Binary alloy phase diagrams".
William W. Scott jr, 1986.

- [19] T. Sakurai, T. Hashizume, A. Kobayashi, A. Sakai, S. Hyodo, Y. Kuk en
H.W. Pickering,
"Surface segregation of Ni-Cu binary alloys studied by an atom probe".
Physical review 34 (1986), 8379-8390.

- [20] T. Hashizume, A. Jimbo, T. Sakurai,
"Summary abstract: surface segregation of Cu-Ni alloys".
Journal of vacuum science technology 3 (1985), 818-819.

- [21] M. Grunze, H.J. Kreuzer, J.J. Weimer,
"The influence of segregation on the formation of Cu/Ni alloy films by
means of evaporation".
In Proceedings of a Workshop. "Diffusion at interfaces: Microscopic
concepts",
Campobello Island, Canada, Augustus 1987, 121-131.

- [22] T.J.A. Aalders,
"Short-range clustering and decompositon in copper-nickel and
copper-nickel-iron alloys".
Proefschrift RU Utrecht, 1982.

- [23] J. Vrijen,
"A diffuse neutron scattering study of clustering in copper-nickel alloys".
Proefschrift RU Utrecht, 1977.
- [24] H. van Vlack,
"Elements of materials science & engineering".
Addison-Wesley publishing company, 1980.
- [25] Dr. J. Friedrich Stelzer,
"Physical property algorithms"
Karl Thiemig AG, München, 1984
- [26] R.F. Mehl en F.N. Rhines,
"Simultaneous diffusion of nickel and silicon in solid copper".
Trans. of the Am. Inst. of Min. and Met. Eng. 137 (1940), 301-312.
- [27] G.J. de Jonge,
"Het diffusiëren van siliciumcarbide aan austenitisch roestvast staal".
Afstudeerverslag TU Delft, 1989.
- [28] B. Korevaar en B. Pennekamp,
"Gelegeerd staal".
Kollegediktaat Metaalkunde, TH Delft 1976.
- [29] C.M.E. van Thoor,
"Diffusiëren van Si_3N_4 aan austenitisch roestvast staal met behulp van
Ni, Fe of invar als tussenlaagmateriaal".
Afstudeerverslag TU Delft, 1990.
- [30] B.T.J. Stoop,
Nog te publiceren werk, 1991.
- [31] G.F. Bastin, H.J.M. Heijligers en F.J.J. van Loo,
Scanning 6 (1984), 58.

- [32] M. Jackson, R. Mehan, A. Davies en E. Hall,
"Solid state SiC/Ni alloy reaction".
Metal. Trans. A. 14A (1983), 355-364.
- [33] T. Yamada, H. Sekiguchi, H. Okamoto, S. Azuma en A. Kitamura,
"Diffusion bonding of SiC or Si₃N₄ to metal".
Proc. 2nd Int. Symp. "Ceramic Materials and Components for Engines",
Lübeck-Travemünde, West-Duitsland (1986).

DANKWOORD

Aan het slot van dit verslag is een woord van dank op zijn plaats.

Ten eerste wil ik mijn begeleider J.P. Krugers bedanken. Mede dankzij de prettige samenwerking met hem en de vele verhelderende gesprekken die we gevoerd hebben, is mijn afstudeerfase een fijne en leerzame tijd van mijn studie geweest.

Tevens wil ik alle leden van de vakgroep danken voor alle keren dat men voor mij klaar stond met raad en daad of met een grap en een grol.

Met name wil ik de heren N. v.d. Pers en P. Colijn bedanken voor de uitgevoerde analyses en de nuttige tips.

In het bijzonder wil ik de heer W.G. Sloof bedanken voor de vele röntgenmicroanalyses die hij voor mij uitgevoerd heeft. Zonder deze analyses had dit verslag niet in deze vorm geschreven kunnen worden.

Tenslotte wil ik mijn vrouw en onze families bedanken voor de steun die ik van hen ondervonden heb.

