

SNOEK-DEMPING IN Fe-N EN Fe-C LEGERINGEN

Verslag van het afstudeerwerk van L.J. de Ridder,
verricht op de Tussenafdeling der Metaalkunde,
in de fysisch-chemische vakgroep, onder leiding
van prof.dr. J.L. Meijering.

Delft, januari 1974.

1. INLEIDING	1
2. THEORIE VAN DE SNOEK-DEMPING	2
3. EXPERIMENTELE TECHNIEKEN	4
3.1. MATERIAAL	4
3.2. NITREREN	4
3.3. CARBONEREN	4
3.4. GLOEIBEHANDELING VOLGEND OP HET NITREREN OF CARBONEREN	4
3.5. DEMPINGSMETINGEN	5
3.6. ALTERNATIEVE MEETMETHODE	6
3.7. MEETFOUTEN	6
4. HET DOOR VAN OOIJ GEVONDEN EFFECT	7
4.1. INLEIDING	7
4.2. RESULTATEN	7
4.3. DISCUSSIE	7
4.4. CONCLUSIES	8
5. HET DOOR COLLETTE GEVONDEN EFFECT	9
5.1. INLEIDING	9
5.1.1. <i>Isotherme precipitatie na afschrikken van hoge temperatuur</i>	9
5.2. RESULTATEN MET Fe-C LEGERINGEN	10
5.2.1. <i>Afschriksnelheid</i>	10
5.2.2. <i>Verouderingstemperatuur</i>	10
5.2.3. <i>Afschriktemperatuur</i>	11
5.3. RESULTATEN MET FeNiC EN Fe-N LEGERINGEN	11
5.3.1. <i>FeNiC legeringen</i>	11
5.3.2. <i>Fe-N legeringen</i>	11
5.4. MICROSCOPISCH ONDERZOEK	12
5.5. CONCLUSIES	12
6. SUMMARY	14
7. LITERATUURLIJST	15
8. APPENDIX	17
FIGUREN	

1. INLEIDING

Snoekdempingsmetingen zijn verricht om de volgende twee verschijnselen te onderzoeken:

Van Ooij ¹⁾ onderzocht legeringen binnen het systeem FeNiN met behulp van inwendige demping. Bij het bepalen van de dempingskromme bij constante frequentie -door achtereenvolgens op te warmen van -30°C tot $+100^{\circ}\text{C}$ en daarna af te koelen tot circa $+10^{\circ}\text{C}$ - verschoof de piektemperatuur (d.i. de temperatuur, waarbij de demping maximaal is) telkens naar een 2° - 4°C lagere waarde (figuur 1). Een bevredigende verklaring werd hiervoor niet gevonden; de oorzaak werd gezocht in het precipitatiegedrag van FeNiN legeringen.

Collette ²⁾ onderzocht de afschrikveroudering in ferriet met ongeveer 0.01% C na homogenisatie op 750°C . Na afschrikken werd het verloop van de precipitatie (niet ver boven kamertemperatuur) gevolgd met behulp van Snoek-dempingsmetingen. De amplitude hiervan is een maat voor de nog in oplossing zijnde koolstof. Hij constateerde, dat de demping, als functie van de tijd, door een minimum en een maximum ging (figuur 2). Collette verklaart dit reversieverschijnsel door aan te nemen, dat tijdens of direct na het afschrikken een metastabiel precipitaat wordt gevormd, dat na verloop van tijd weer oplost, ten gunste van een stabiel precipitaat (cementiet).

Daar het eerstgenoemde verschijnsel in korte tijd kon worden verklaard, hebben wij ons voornamelijk op het onderzoek van het door Collette beschreven effect gericht. Met behulp van een vereenvoudigd model werd tenslotte rekenkundig nagegaan of het laatstgenoemde effect ook theoretisch aan te tonen is.

2. THEORIE VAN DE SNOEK-DEMPING

De theorie van de Snoek-demping is reeds op vele plaatsen uitvoerig beschreven: zie b.v. Fast ³⁾, Veldkamp ⁴⁾. Daarom zal hier worden volstaan met het geven van een kort overzicht van enkele belangrijke begrippen.

Inwendige demping wordt gedefinieerd als het vermogen van een metaal of legering om trillingsenergie om te zetten in andere vormen van energie. We spreken van Snoek-demping als deze omzetting wordt gerealiseerd in een b.c.c.-rooster met behulp van interstitieel opgeloste atomen. We nemen aan, dat deze opgeloste atomen willekeurig over de octaëdrische holtes - ook wel x, y en z plaatsen genoemd - van het rooster verdeeld zitten.

Als het rooster elastisch wordt vervormd zullen bepaalde holtes energetisch gunstiger worden, waardoor diffusie optreedt van de atomen uit de energetisch ongunstige holtes naar de energetisch gunstige holtes. Dit sprongproces, wat tijd kost, veroorzaakt een anelastische rek. Het verschijnsel heet rek-relaxatie. Als het rooster nu periodiek wordt vervormd zal door deze nawerking energie gedissipeerd worden, wat zich uit in een afname van de trillingsamplitude.

Een maat voor deze amplitude-afname is het logaritmisch decrement δ , waarbij

$$\delta = \frac{1}{n} \ln \frac{a_0}{a_n}$$

n is het aantal trillingen, a_0 en a_n zijn de bijbehorende amplitudes van de trilling. De demping wordt vaak uitgedrukt in het kwaliteitsgetal Q^{-1} , waarbij

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi}$$

Het volgende verband ³⁾ bestaat tussen Q^{-1} , het kwaliteitsgetal.

τ , de relaxatietijd van het sprongproces [s].

ω , de cirkelfrequentie van de trilling [rad/s]:

$$Q^{-1} = Q_{\max}^{-1} \frac{2\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}$$

Hierbij geldt: $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$ met:

Q = de activeringsenergie van het sprongproces [cal/mol].

T = de absolute temperatuur [K].

R = de gasconstante [cal/graad mol].

τ_0 = een constante [s].

Maximale demping treedt dus op als $\omega\tau = 1$.

Men kan de volgende gegevens verzamelen uit de (Q^{-1}, T) -plot:

1. De diffusiecoëfficiënt D van het interstitieel opgeloste atoom; immers $D = b^2/6\tau$, waarin b de sprongafstand is tussen twee 'snoekse' plaatsen.
2. Het percentage vrije, opgeloste atomen; hiervoor is de maximale piekhoogte een maat (b.v. $\% C = k_c \cdot Q_{\max}^{-1}$).
3. Het precipitatiegedrag en de veroudering als functie van de tijd, b.v. bij constante temperatuur.
4. Het relaxatiemechanisme uit de halfwaardebreedte (d.i. het ΔT -interval op halve hoogte van Q_{\max}^{-1}) van de (Q^{-1}, T) -plot.
5. De activeringsenergie Q van het sprongproces; hiervoor is de ligging van de piektemperatuur T_{\max} een ruwe maat.

Opmerking:

Om experimentele redenen voert men de dempingsmetingen doorgaans uit bij constante frequentie en oplopende temperatuur. In de gebruikte temperatuurintervallen is de experimenteel bepaalde (Q^{-1}, T) -plot vaak breder dan de theoretisch berekende kromme. Men wijt dit aan fouten en verstoringen van het rooster ¹⁶⁾, en aan verontreinigingen ¹⁷⁾. Ook de afwijkingen van de temperatuur in vooral de uiteinden van de draad worden als reden opgegeven ¹⁷⁾ (figuur 3).

3. EXPERIMENTELE TECHNIEKEN

3.1. MATERIAAL

Voor de bestudering van het "Van Ooij-effect" is gebruik gemaakt van *genitreerd* Fe en Fe + 4% Ni. Voor het "Collette-effect" is *gecarboneerd* Fe en Fe + 4% Ni gebruikt. De uitgangsmaterialen waren afkomstig van het Natuurkundig Laboratorium van Philips B.V. te Eindhoven.

Alle uitgangsmaterialen werden op 1400°C gedurende 24 uur gehomogeniseerd in met argon gevulde kwartscapsules. Na afschrikken in water (20°C) werd het materiaal koudgetrokken tot ronde draad ($\phi = 1$ mm). De effectieve lengte van de dempingsdraden bedroeg 200 mm. Om het materiaal zoveel mogelijk fijnkorrelig te maken en om de textuur te verwijderen werden de draden vóór het nitreren en carboneren gedurende 1 uur op 850°C gegloeid in met argon gevulde kwartscapsules. Daarna werd afgeschrikt in water (20°C).

3.2. NITREREN

Het nitreren werd uitgevoerd in een horizontale buisoven (550°C) waardoorheen een NH_3/H_2 -gasmengsel (circa 1 atm) stroomde. Om te kunnen nitreren in N_2 -gas zijn hogere temperaturen (en/of hogere drukken) nodig; het proces kan versneld worden door H_2 bij te mengen. Enkele draden werden op deze wijze genitreerd op 950°C.

3.3. CARBONEREN

Nitreren en carboneren zijn twee nauwverwante technieken; in het laatste geval kunnen de experimenten worden uitgevoerd door te gloeien in een CH_4/H_2 -gasmengsel. Voor het onderzoek naar het "Collette-effect" is dit gedaan door gedurende korte tijden (conc. < 0,02% C) op 710°C te verhitten.

3.4. GLOEIBEHANDELING VOLGEND OP HET NITREREN EN CARBONEREN

Zowel de genitreeerde als de gecarboneerde draden werden gedurende 24 uur gehomogeniseerd op 850°C in met argon gevulde kwartscapsules. Voor de bestudering van het "Van Ooij-effect" werden de genitreeerde draden afgeschrikt in

water (20°C) en direct gedempt. Voor de bestudering van het "Collette-effect" werden de gecarboneerde draden, na afschrikken in water (20°C), nogmaals gegloeid op 550°, 720°, 750° of 1000°C. Na afschrikken in water werd wederom direct gedempt.

3.5. DEMPINGSMETINGEN

Alle dempingsmetingen werden uitgevoerd in een torsiependule van het type, beschreven door Kê¹³⁾. De werking van de apparatuur is in het afstudeerverslag van Van Ooij¹⁾ reeds uitvoerig beschreven. De door hem toegepaste methode van registratie van de amplitude-afname -door middel van vibrogrammen, opgenomen door een Sefram-recorder- is ook hier gehanteerd. De frequentie bedraagt in de meeste gevallen ongeveer 1Hz.

De temperatuur in de pendule wordt doorgaans continu gevarieerd in het traject van -30° tot +100°C. Isotherme proeven blijken alleen bij niet te hoge temperatuur (T < 50°C) mogelijk te zijn. Met behulp van 3 koper-constantaan thermokoppels wordt de temperatuur gemeten. Deze koppels bevinden zich in de dempingskamer van de pendule op ongeveer 5 mm van de proefdraad; gemeten wordt dus eigenlijk niet precies de temperatuur van de draad, maar van zijn omgeving.

Voor de meting van het "Van Ooij-effect" werd, tijdens continu opwarmen en afkoelen, om de 1°-4°C een vibrogram opgenomen.

Voor de meting van het "Collette-effect" werd de apparatuur 15 uur voor het monteren van de draad op de gewenste temperatuur gebracht (circa 35°C). Op die manier was het mogelijk de temperatuur goed constant te houden. Direct na het afschrikken en het monteren van de draad -hiervoor was ongeveer 5 minuten nodig- werd begonnen met het opnemen van de vibrogrammen. Naar aanleiding van de resultaten van Collette²⁾ met Fe-C legeringen leek het meest zinvol de volgende parameters te variëren:

1. *De afschriksnelheid.*

Afgeschrikt werd vanaf 750°C in water van 20°, 60° en 80°C.

2. *De verouderingstemperatuur*

Verouderd werd bij 28°, 35° en 46°C.

3. *De afschriktemperatuur.*

Afgeschrikt werd van 550°, 720°, 750° en 1000°C in water (20°C).

Behalve het isotherm reversie-onderzoek aan Fe-C legeringen werden nog enkele proeven gedaan aan FeNiC en Fe-N legeringen. De demping werd berekend aan de hand van de formule: $Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi} = \frac{1}{n\pi} \ln \frac{a_0}{a_n}$, waarbij voor $n = 50$ genomen werd. Na opmeting van 2 desbetreffende amplitudes kan Q^{-1} snel worden berekend via een programma op de rekenautomaat.

3.6. ALTERNATIEVE MEETMETHODE

Door Van Essen et al ¹⁴⁾ is een elektronische schakeling geconstrueerd, waarmee de demping op alternatieve wijze kan worden gemeten. Het principe berust erop, dat in plaats van de bepaling van de demping door bij een *constant aantal trillingen* (b.v. $n = 50$) de amplitudes te meten, deze bepaald wordt door bij een *constant amplitudeverschil* het aantal tussenliggende trillingen te meten. Metingen door ons volgens dit principe verricht, gaven dempingswaarden die 99% nauwkeurig overeenkwamen met de waarden, die met de vibrogrammen werden verkregen ¹⁴⁾.

3.7. MEETFOUTEN

Zoals Van Ooij ¹⁾ vermeldt treden de volgende fouten op bij de door hem toegepaste methode ter bepaling van Q^{-1} :

1. De fotocel van de Sefram-recorder vertoont aan de beide uiteinden een zekere traagheid; dit uit zich in een fout in de productie van de vibrogrammen.
2. De relatieve opmeetfout wordt des te groter naarmate de amplitude kleiner is.
3. Bij de bepaling van (Q^{-1}, T) -plot is de temperatuur tijdens het opnemen van elk vibrogram afzonderlijk niet constant. Bij een frequentie van 1Hz en een opwarmsnelheid van 0,25°C/min bedraagt de verandering in temperatuur na 60 trillingen dus 0,25°C. Voor $n = 50$ is dit nog minder. Bij isotherme proeven vervalt dit probleem uiteraard.

Rekening houdend met de punten 1, 2 en 3 is de schatting van de procentuele fouten:

$$Q^{-1} = (0-100) \cdot 10^{-4} \quad : \text{maximaal } 1,0\%.$$

$$Q^{-1} = (100-200) \cdot 10^{-4} \quad : \text{maximaal } 1,5\%.$$

4. HET DOOR VAN OOIJ GEVONDEN EFFECT

4.1. INLEIDING

Een literatuuronderzoek naar verschijnselen analoog aan het "Van Ooij-effect" leverde in eerste instantie niets op. Het effect werd door Van Ooij verklaard door aan te nemen, dat tijdens het opwarmen van de FeNiN legering, tussennitrideprecipitaten werden gevormd, met mogelijke samenstelling $(\text{Fe, Ni})_{16}\text{N}_2$. De verblijftijd van de N-atomen rond deze precipitaten zou kleiner zijn dan rond de Fe-atomen van de matrix, waardoor de piektemperatuur bij afkoelen naar een lagere waarde kan verschuiven. In een later stadium van het onderhavige onderzoek werd de aandacht gevestigd op een artikel van Ritchie en Rawlings⁵⁾, waarin een soortgelijk effect wordt beschreven (figuur 4). De oorzaak van hun effect blijkt vrij triviaal en is gelegen in warmtetransport van de omgeving naar de draad (naijlen). Dit bleek een bevestiging van onze bevindingen te zijn.

4.2. RESULTATEN

Het "Van Ooij-effect" in de betreffende FeNiN legering (4% Ni) bleek in eerste instantie te reproduceren. Nadat aanvankelijk was geprobeerd om via veranderingen in het percentage stikstof en nikkel een wijziging in het effect teweeg te brengen (hetgeen overigens niet lukte: zie figuur 5), is meer aandacht besteed aan de opwarm- en afkoelsnelheid. Een verlaging van de snelheid van de gebruikelijke $1^\circ\text{C}/\text{min}$ tot $0.25^\circ\text{C}/\text{min}$ deed het "Van Ooij-effect" verdwijnen (figuur 7). Bij een verhoging van deze snelheid treedt duidelijk een extra verbreding van de "temperature gap" op (figuur 6).

4.3. DISCUSSIE

Het lijkt aannemelijk dat het "Van Ooij-effect" wordt veroorzaakt door het *naijlen* van de temperatuur in de draad op de temperatuur van de omgeving. Of de aanwezigheid van tussennitrideprecipitaten -zoals door Van Ooij¹⁾ gesuggereerd- een soortgelijke invloed kan hebben op de inwendige demping zou zeker de moeite waard zijn om aan een grondige studie te onderwerpen.

4.4. CONCLUSIES

De resultaten van de dempingsmetingen betreffende het "Van Ooij-effect" zijn vrij eenvoudig te interpreteren. We hebben hier te maken met een temperatuureffect, dat wordt veroorzaakt door een gebrekkig warmtetransport in de pendule. Doordat slechts de temperatuur van de *omgeving* van de draad, en niet van de draad zelf, kan worden gemeten zullen we steeds met een naijlen van de draadtemperatuur rekening moeten houden. Het is aanbevelenswaardig om bij het uitvoeren van dempingsmetingen, de temperatuur intermitterend te variëren, zodat steeds bij een zo constant mogelijke temperatuur vibrogrammen kunnen worden opgenomen.

5. HET DOOR COLLETTE GEVONDEN EFFECT

5.1. INLEIDING

Geen bevestiging van het effect, zoals beschreven door Collette ²⁾, kan in de literatuur worden gevonden. Slechts in een later artikel ⁶⁾ beschrijft dezelfde auteur een dergelijk reversieverschijnsel ook in Fe-N legeringen (bij ongeveer +100°C), hoewel de vermelde gegevens erg summier zijn (figuur 8). Het verschijnsel wordt in beide gevallen verklaard door aan te nemen, dat metastabiele precipitaten worden gevormd tijdens of direct na het afschrikken uit het α -gebied. Deze metastabiele precipitaten lossen na enige tijd weer op, terwijl een stabielere fase ontstaat. Dit oplossen zal steeds sneller gaan, naarmate de metastabiele deeltjes een kritische grootte bereiken. De concentratie aan b.v. vrije, opgeloste koolstof en dus ook de inwendige demping kunnen hierdoor tijdelijk stijgen. Deze verklaring is consistent met de bevinding, dat wanneer vanuit het (α +Fe₃C)-gebied werd afschrikt geen reversie werd waargenomen. Er zouden dan al direct na het afschrikken genoeg stabielere kiemen zijn, waarop de koolstof kan precipiteren.

5.1.1. Isotherme precipitatie na afschrikken van hoge temperatuur

Dijkstra ¹⁵⁾ bestudeerde het precipitatiegedrag van Fe-N legeringen bij hoge temperatuur (250°C) met behulp van inwendige demping. Hij vond 2 plateaus in de (Q^{-1} , t)-plot, waaruit hij concludeerde, dat er vóór het Fe₄N eerst een ander nitride ontstaat, dat later als Fe₁₆N₂ werd gedetermineerd. Ook in Fe-C legeringen is in het eerste stadium van veroudering bij 36°C een plateau waargenomen ¹⁰⁾ (figuur 9). Een dergelijk plateau maakt de vorming van een metastabiel precipitaat plausibel.

Het is niet met zekerheid te zeggen welk metastabiel precipitaat wordt gevormd. De deeltjes zijn zeer fijn verdeeld in de matrix, waardoor ze moeilijk te onderzoeken zijn. Pas na enkele dagen worden de deeltjes zichtbaar onder de elektronenmicroscop ⁸⁾, echter men neemt dan in feite de stabielere deeltjes waar. Johnson ¹¹⁾ wijst erop, dat in het eerste stadium van de precipitatie in Fe-C legeringen, *clustervorming* kan optreden. Deze clusters zouden structurele overeenkomst vertonen met Fe₁₆N₂ en ze zouden de samenstelling Fe₁₆C₂ hebben. Ze ontstaan bij voorkeur op dislocaties in de vorm van plaatjes op de {100}-vlakken. In een later stadium zouden ze overgaan in een stabielere

precipitaat. Hij bevestigt hiermee eerder vermelde suggesties ^{12) 7)}. Wat betreft het stabielere precipitaat is volgens recente onderzoeken ⁹⁾ aangetoond, dat de zg. χ -fase bij temperaturen lager dan ongeveer 230°C stabiel is dan cementiet. Deze χ -fase heeft een monocliene structuur en is isomorf met Mn_5C_2 . Bij hogere temperaturen (450°C) is het na langdurig gloeien weer om te zetten in cementiet. Of inderdaad deze χ -fase ontstaat na afschrikverouderen is nog de vraag; de meningen hierover zijn in de literatuur erg verdeeld.

5.2. RESULTATEN MET Fe-C LEGERINGEN

Met de Fe-C legering (circa 0,01% C), die ons ter beschikking stond, kon het verschijnsel, door Collette ²⁾ gevonden, eenvoudig gereproduceerd worden. Hierna werden de eerder (zie 3.5) genoemde parameters veranderd. In de (Q^{-1}, t) -plot is het eerste gedeelte gestippeld, dit in verband met het feit, dat de draad na aanbrengen in de pendule enige tijd nodig zal hebben om de temperatuur van de omgeving aan te nemen, en hierdoor de demping te laag zal zijn.

5.2.1. Afschriksnelheid

Daar alle proefdraden in met argon gevulde kwartscapsules werden gegloeid, werd het warmtetransport van de proefdraad naar het afschrikmedium vertraagd. Hierdoor kon de *afschriksnelheid* slechts in een beperkte "range" worden gevarieerd. Het reversieverschijnsel wordt door de afschriksnelheid in zoverre beïnvloed, dat de *ligging* van het reversie*maximum* verandert (figuren 10, 11, 12). In de (Q^{-1}, t) -plot verschuift het maximum telkens naar kleinere t-waarden als de afschriksnelheid wordt vergroot. Dit kan erop wijzen, dat de kiemvorming van de stabielere deeltjes dan kennelijk wordt vergemakkelijkt.

5.2.2. Verouderingstemperatuur

De meeste metingen werden uitgevoerd bij 35°C. Verouderingstemperaturen boven circa 50°C konden niet worden toegepast, omdat de temperatuur in de pendule dan niet goed constant te houden is gedurende langere tijd.

Een verhoging van de verouderingstemperatuur tot 46°C deed de reversie verdwijnen (figuur 13). Vermoedelijk lossen de metastabiele deeltjes bij deze temperatuur te snel op, om nog een reversieverschijnsel te kunnen meten, of groeien de stabielere deeltjes te snel aan. Een verlaging van de verouderingstemperatuur veroorzaakt een verschuiving van het reversiemaximum in de (Q^{-1}, t) -plot naar grotere t -waarden (figuur 14), zoals men ook wel zou verwachten.

5.2.3. Afschriktemperatuur

Evenals bij Collette ²⁾ manifesteert het effect zich het sterkst na afschrikken van een hoge temperatuur in het α -gebied in water: b.v. 750°C \rightarrow 20°C (figuur 10). Schrikken we af van een lagere temperatuur in het α -gebied (720°C), dan is de reversie geringer (figuur 15). Het effect treedt na afschrikken vanuit het $(\alpha+Fe_3C)$ -gebied (550°C) niet meer op (figuur 16). Een reversieverschijnsel à la Collette treedt ook op na afschrikken vanuit het γ -gebied (1000°C, figuur 17). De ligging van het reversiemaximum in de (Q^{-1}, t) -plot wordt eveneens door de afschriktemperatuur beïnvloed. Bij afschrikken van hogere temperaturen verschuift dit maximum telkens naar kleinere t -waarden (figuren 10, 15, 17).

5.3. RESULTATEN MET FeNiC EN FeN LEGERINGEN

5.3.1. FeNiC legeringen

De invloed van Ni op het reversieverschijnsel werd onderzocht. Het effect bleek ook in aanwezigheid van Ni (4%) op te treden en was analoog aan het reeds besproken effect voor Fe-C legeringen (figuur 18).

5.3.2. Fe-N legeringen

Daar F en C in Fe veelal een identiek gedrag vertonen, is het optreden van een reversieverschijnsel ook in Fe-N legeringen niet ondenkbaar. De temperatuur waarbij de oplosbaarheid in α -Fe maximaal is, ligt voor Fe-N legeringen lager dan voor Fe-C legeringen (nl. 590°C); ook de piektemperatuur in de (Q^{-1}, T) -plot ligt voor Fe-N legeringen lager dan voor Fe-C legeringen. Afschrikken hoog vanuit het α -gebied (630°C) gaf echter geen "Collette-effect" (figuur 19). Een plateau zoals door Dijkstra ¹⁵⁾ is gevonden, overeenkomend met

de vorming van $Fe_{16}N_2$, kan overigens wél worden waargenomen.

Collette et al ⁶⁾ rapporteren wel degelijk een reversieverschijnsel in Fe-N legeringen, echter pas bij hogere verouderingstemperaturen ($+100^{\circ}C$) en bij een N-gehalte van 60 ppm (figuur 8). Meer onderzoek aan Fe-N legeringen bij deze temperatuur ($> 90^{\circ}C$) verdient daarom aanbeveling.

5.4. MICROSCOPISCH ONDERZOEK

Zoals eerder vermeld (zie 5.1.1.) wordt het onderzoek naar de microstructuur tijdens de veroudering ernstig bemoeilijkt door de fijnheid van het metastabiele precipitaat in de bulk van het materiaal. Daar de proefdraad na afschrikken eerst voor het lichtmicroscopisch onderzoek moest worden geprepareerd, wat ongeveer 1 uur duurde, werd het onderzoek naar de metastabiele precipitaten ook hierdoor ernstig bemoeilijkt. Na 3 maanden verouderen op kamertemperatuur konden bij een vergroting van ruim 2000x slechts korrelgrensprecipitaten worden waargenomen (zie foto 1). Welke precipitaten hierbij zijn ontstaan is niet met zekerheid te zeggen.

5.5. CONCLUSIES

Dempingsmetingen ter bestudering van het afschrikverouderen van Fe-C legeringen leiden tot de volgende conclusies:

1. Een reversieverschijnsel kan bij de betreffende Fe-C legeringen (conc. $< 0.02\% C$) worden aangetoond na afschrikken vanuit het α -gebied óf het γ -gebied.
2. Direct na of tijdens het afschrikken gevormde metastabiele deeltjes lossen weer op ten gevolge van de vorming van stabielere precipitaten. Dit oplossen gaat steeds sneller naarmate de metastabiele deeltjes kleiner worden, en omdat de stabielere precipitaten gewoon blijven aangroeien, kan het gehalte aan vrije koolstof tijdelijk toenemen, om na verloop van enige tijd continu te dalen. Als de stabiele precipitatie te snel verloopt, zal het oplossen van metastabiele deeltjes dit niet meer kunnen compenseren, hierdoor zal dan geen reversie-effect optreden.
3. De tijdelijke verhoging van de demping à la Collette blijkt afhankelijk van de warmtebehandeling van de proefdraad. De afschriksnelheid veroorzaakt een geringe verschuiving: een kleinere snelheid verschuift het reversie-

maximum in de (Q^{-1}, t) -plot naar grotere t -waarden. Dit kan wijzen op kiemvormingsmoeilijkheden, waardoor de vorming van het stabielere precipitaat min of meer vertraagd wordt. Verhoging van de verouderings-temperatuur verschuift het reversiemaximum in de (Q^{-1}, t) -plot naar kleinere t -waarden. Bij een bepaalde temperatuur verdwijnt het maximum. De stabielere precipitatie verloopt dan kennelijk te snel.

4. Het metastabiele precipitaat is moeilijk te determineren. Men neemt aan, dat in het eerste stadium van de veroudering clustervorming optreedt ¹¹⁾, deze clusters zouden overeenkomst vertonen met $Fe_{16}N_2$, structureel zowel wat betreft de samenstelling $(Fe_{16}C_2)$ ^{11) 12)}. Welk stabiel precipitaat ontstaat is ook niet met zekerheid te zeggen, recente onderzoeken ⁹⁾ hebben aangetoond, dat de zg. χ -fase stabiel is dan cementiet bij temperaturen lager dan $230^{\circ}C$. Meer studie lijkt noodzakelijk om vast te stellen of deze χ -fase inderdaad na afschrikverouderen kan ontstaan.
5. Met behulp van een eenvoudig model is rekenkundig aangetoond, dat op theoretische gronden een tijdelijke toename in de concentratie van het opgeloste element mogelijk is (zie 8. Appendix).

6. SUMMARY

SNOEKDAMPING IN Fe-N AND Fe-C ALLOYS

The precipitation in Fe-N and Fe-C alloys was investigated by measurements of the internal friction.

A phenomenon, first noticed by Van Ooij¹⁾ in FeNiN alloys, was studied more extensively in both FeNiN and Fe-N alloys. This consisted of a shift in the peaktemperature in the (Q^{-1}, T) -plot to lower values on subsequent heating the dampingwire to +100°C and cooling to +10°C. It appeared that this peculiarity in damping was caused by a temperature difference between the wire and the surrounding air, the temperature of the latter being measured.

When studying the quench-aging of Fe-C alloys (conc. < 0,02% C) with internal friction, Collette²⁾ found a reversion phenomenon after quenching from temperatures within the α -area (690° - 750°C). After experiments to reproduce this effect, it was concluded -on the analogy of the explanation by Collette- that it may be caused by the subsequent formation and re-resolution of metastable precipitates in the early stages of aging; the re-resolution being caused by the formation of more stable carbides. It is generally agreed that the metastable phase forms platelets which consist of a clustering of carbon atoms; their structure is similar to that of $Fe_{16}N_2$. It was not possible to study these clusters with electron transmission methods⁸⁾. In literature there is no agreement about the nature of the stable carbide. It is assumed that the χ -phase is more stable than cementite at temperatures below 230°C.

Finally, calculations were made to show that a temporary increase in the concentration of a dissolved element could be possible.

7. LITERATUURLIJST

- 1) N. van Ooij
Afstudeerverslag, Afdeling Metaalkunde, TH Delft (juni 1972).
- 2) G. Collette
Compt. Rend. 251 (1960) 2930.
- 3) J. Fast
Interaction between metals and gases, vol. 2.
Philips Technical Library (1971).
- 4) J. Veldkamp
Afstudeerverslag, Afdeling Metaalkunde, TH Delft (september 1967).
- 5) I.G. Ritchie, R. Rawlings
J. Sci. Instr. 44 (1967) 810.
- 6) G. Collette, C. Roederer, C. Crussard
Mém. Sci. Rev. Mét. 1 (1961) 61.
- 7) W.C. Leslie
Acta Met. 9 (1961) 1004.
- 8) K.F. Hale, D. McLean
J. Iron Steel Inst. 201 (1963) 337.
- 9) J. Chipman
Met. Trans. 3 (1972) 55.
- 10) J.P. Villain, J. de Fouquet
Mém. Sci. Rev. Mét. 10 (1963) 676.
- 11) R.A. Johnson
Acta Met. 15 (1967) 513.

- 12) R.H. Doremus, E.F. Koch
Trans. AIME 218 (1960) 591.
- 13) T.S. Kê
Phys. Rev. 71 (1947) 533.
- 14) R. van Essen, A.G. Dirks, L.J. de Ridder
Submitted for publication in J. Phys. E.: Sci. Instr.
- 15) L.J. Dijkstra
Trans. AIME 185 (1949) 252.
- 16) H. Kleemola
Scand. J. Met. 1 (1972) 285.
- 17) H. Ino, Y. Inokuti
Acta Met. 20 (1972) 157.

8. APPENDIX*

Met behulp van een vereenvoudigd model werd nagegaan of het in hoofdstuk 5 vermelde reversieverschijnsel inderdaad theoretisch is te verklaren.

Hiertoe werden een aantal aannamen gemaakt:

1. De lineaire groei van de *metastabiele* deeltjes -die allemaal even groot verondersteld worden- is afhankelijk van de radius r .
2. De groei van de *stabiele* deeltjes is *onafhankelijk* van de radius.
Gedacht kan worden aan een betrekkelijk klein aantal grove deeltjes naast véél fijne metastabiele deeltjes.
3. De diffusie is snel genoeg om de concentratie in het ferriet overal gelijk te houden; deze is dus slechts een functie van de tijd.

Indien $\frac{\Delta x}{x} = \frac{2\gamma V}{rRT}$ (Gibbs-Thomson) met:

x = de bulkoplosbaarheid

γ = de oppervlaktespanning

V = het molaire volume

r = de radius

R = de gasconstante

T = de temperatuur,

van toepassing is op de metastabiele deeltjes, kunnen we de volgende differentiaalvergelijking (D.V.) opstellen voor de lineaire groei van deze deeltjes:

$$\frac{dr}{dt} = k\left(w - \frac{b}{r}\right) \quad (1)$$

met (zie figuur 21)

* De hier volgende beschouwing is gebaseerd op niet-gepubliceerde berekeningen van J.L. Meijering.

w = de concentratie c in het ferriet minus de bulkoplosbaarheid van de *metastabiele* fase.

$$b = \frac{2\gamma V}{RT} \cdot (\text{bulkoplosbaarheid } x).$$

t = de tijd.

k = een constante.

De hoeveelheid stabiele fase als functie van de tijd wordt gegeven door:

$$\frac{dy}{dt} = K(w + a) \tag{2}$$

met (zie figuur 21):

y = de hoeveelheid stabiele fase.

a = het verschil in oplosbaarheid van de stabiele en de metastabiele fase.

K = een constante.

De derde vergelijking volgt uit de eis, dat de totale hoeveelheid koolstof in de stabiele en metastabiele fase een constante grootte is; hierbij is aangenomen dat de diffusie snel genoeg is:

$$1/3 nr^3 + y + w = \text{constant}^*$$

Differentiatie naar de tijd geeft:

$$nr^2 \frac{dr}{dt} + \frac{dy}{dt} + \frac{dw}{dt} = 0$$

Bij substitutie van (1) en (2) volgt:

$$\frac{dw}{dt} = -K(w + a) - nkr^2(w - \frac{b}{r})$$

Hieruit kan de tijd geëlimineerd worden bij deling door $\frac{dr}{dt}$:

$$\frac{dw}{dr} = - \frac{K(w + a)}{k(w - \frac{b}{r})} - nr^2$$

* In deze vergelijking is een factor 4π in de constante n opgenomen.

Nemen we voor $\frac{r}{b} = \rho$, dan resulteert dit in:

$$-\frac{dw}{d\rho} = A \frac{w + a}{w - 1/\rho} + B\rho^2 \quad (3)$$

Hierin zijn alle variabelen en parameters dimensieloos. De parameters A, B en a hangen ten dele van de proefomstandigheden af. De waarschijnlijk meest in aanmerking komende waarden van A en B liggen tussen respectievelijk:

$$A = 10^{-5} \text{ en } 10^{-11}$$

$$B = 10^{-11} \text{ en } 10^{-16}$$

Bij de computerberekeningen werden de volgende waarden gehanteerd:

$$A = 10^{-9}$$

$$B = 10^{-14}$$

De factor a^* werd 10^{-3} genomen (d.w.z. 0.1 at.% verschil in bulkoplosbaarheid tussen de stabiele en de metastabiele fase). We kunnen nu van (3) de grenskrommes bepalen:

$$\frac{dw}{d\rho} = \infty, \text{ dit geldt op de hyperbool } w = 1/\rho.$$

$$\frac{dw}{d\rho} = 0, \text{ dit geldt op de kromme } w = \frac{B\rho - Aa}{B\rho^2 + A}.$$

In figuur 20 zijn deze grenskrommes weergegeven. Uitgaande van discrete waarden van b.v. ρ , kan men met (3) de bijbehorende w-waarden (concentraties) berekenen. Op deze wijze krijgen we krommes die het verband aangeven tussen metastabiele deeltjesgrootte en hoeveelheid opgeloste atomen. Er bestaat een oneindig aantal van dit soort krommes, die slechts één van de grenskrommes of beide grenskrommes snijden. In figuur 20 zijn er 2 weergegeven, zoals ze met de computer berekend zijn. De (w. ρ)-krommes zijn onder te verdelen in 2 soorten:

1. (w. ρ)-krommes, die *alléén* de hyperbool $w = 1/\rho$ snijden.
2. (w. ρ)-krommes, die *beide* grenskrommes snijden.

* Beschouwt men slechts één soort precipitaat, dat uit deeltjes met twee verschillende groottes bestaat, dan is (3) nog steeds toepasbaar indien men $a = 0$ substitueert.

ad 1. De grenskrommes verdelen het (w,ρ)-vlak in 3 gebieden nl. het gebied boven de hyperbool, hier is $\frac{dw}{d\rho} < 0$; het gebied tussen de beide grenskrommes, hier is $\frac{dw}{d\rho} > 0$; en het gebied onder de kromme $w = \frac{B\rho - Aa}{B\rho^2 + A}$, waar geldt $\frac{dw}{d\rho} < 0$.

De (w,ρ)-krommes die alleen de hyperbool snijden, zullen dus monotoon dalen, de concentratie neemt monotoon af bij afnemende radius. Hier is dus geen Collette-effect mogelijk.

ad 2. De (w,ρ)-krommes die beide grenskrommes snijden vertonen echter nadat ze de lijn $w = \frac{B\rho - Aa}{B\rho^2 + A}$ hebben gesneden, een toename in de concentratie w bij een afnemende radius ρ. In dit geval wordt het precipiteren van interstitieel opgeloste atomen op de stabiele deeltjes overgecompenseerd door het oplossen van de metastabiele deeltjes, dat steeds sneller gaat naarmate ρ afneemt.

Ondanks de grote onzekerheid in de waarden A, B en a kan op deze wijze met een vereenvoudigd model theoretisch worden aangetoond, dat een verschijnsel -zoals door Collette in Fe-C legeringen is gevonden- inderdaad mogelijk is.

GASNITR 550°C NH ₄ H ₂ FeN ₄				
Q ₁ [J/g]	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]	T [sec]	No
149	265	30	0.95	1
72	22	29	0.95	2

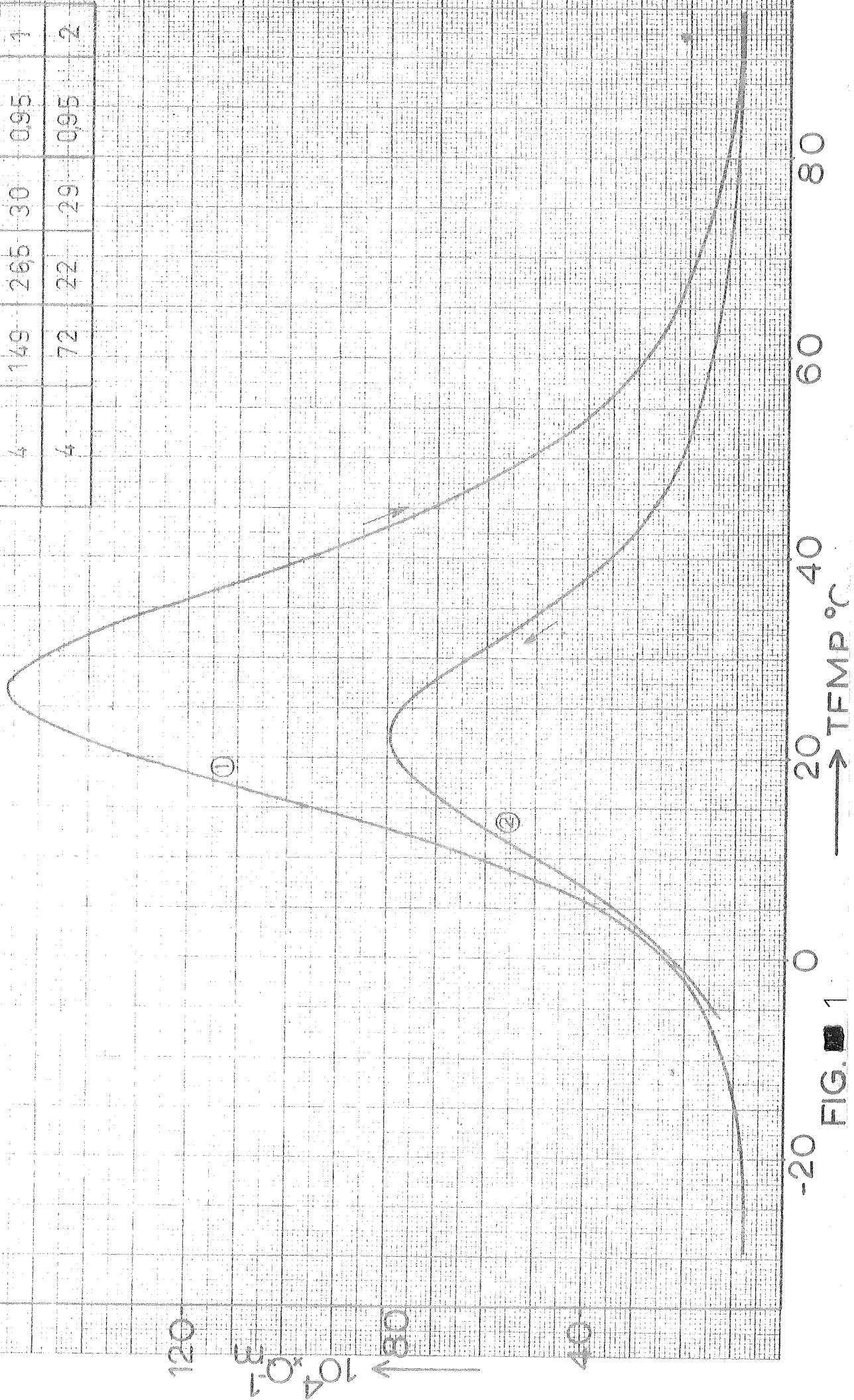


FIG. 1

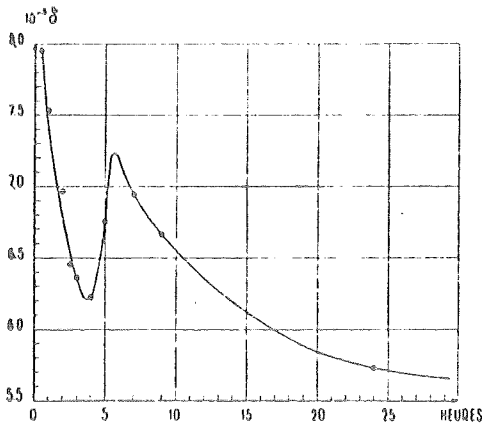


Fig. 1.

Fig. 1. — Fe-C C = 0,0092 %. 15 h à 750° C sous vide + trempe eau glacée. Essais à 27,5° C.

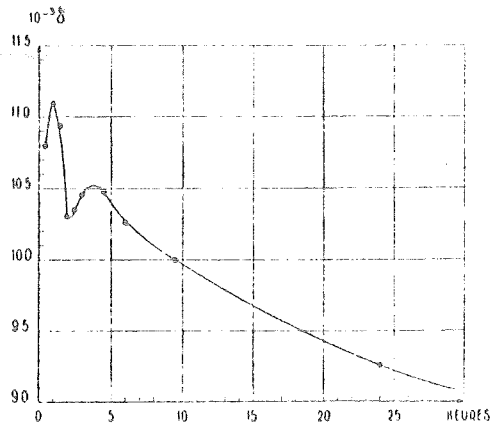


Fig. 2.

Fig. 2. — Fe-C C = 0,0092 %. 15 h à 750° C sous vide + 24 h à 625° C sous vide + trempe eau glacée. Essais à 27,5° C.

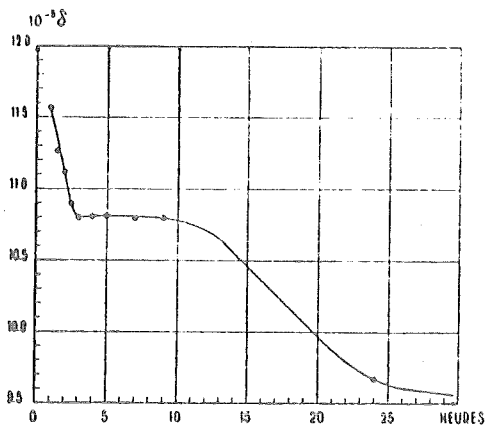


Fig. 3.

Fig. 3. — Fe-C C = 0,0092 %. 15 h à 750° C sous vide + 24 h à 600° C sous vide + trempe eau glacée. Essais à 27,5° C.

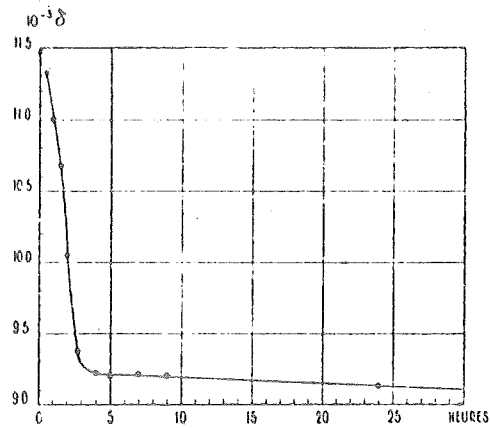


Fig. 4.

Fig. 4. — Fe-C C = 0,0092 %. 15 h à 750° C sous vide + 24 h à 575° C sous vide + trempe eau glacée. Essais à 27,5° C.

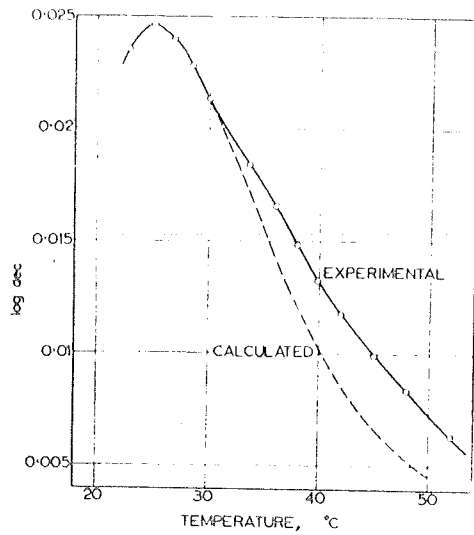


fig. 3

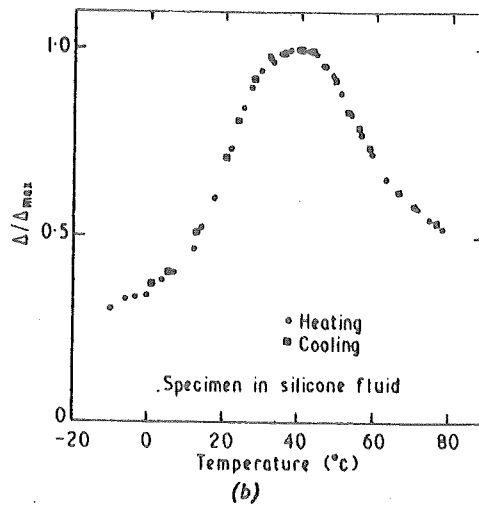
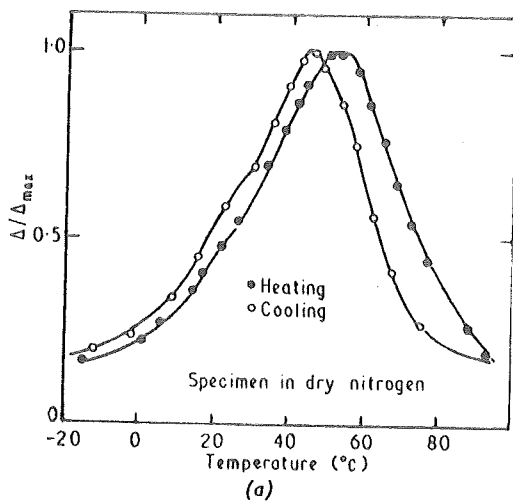


fig. 4

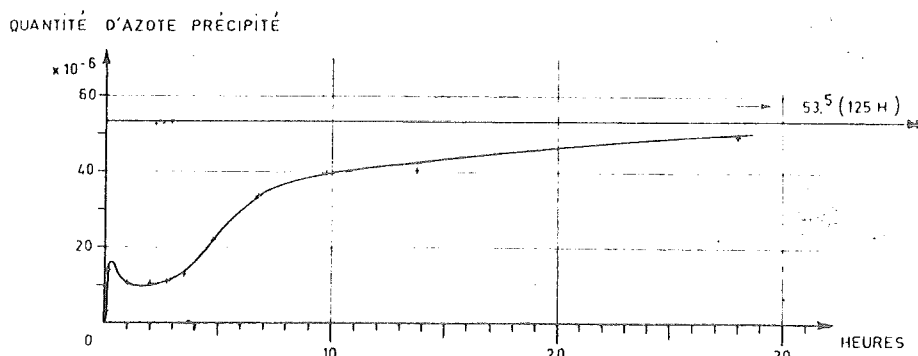
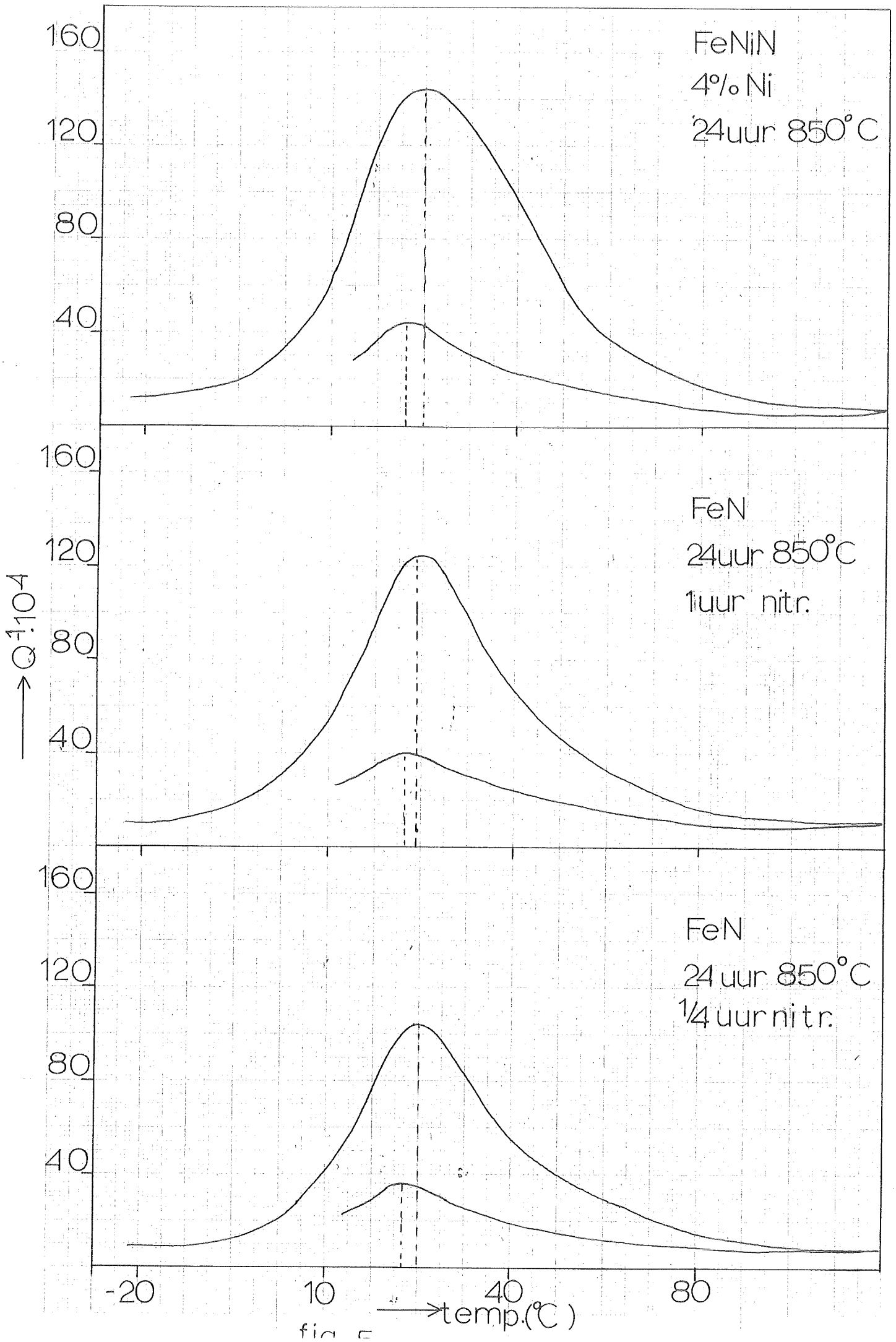


Fig. 5. — Précipitation à 100°C, de l'azote dans un fer à 60×10^{-6} d'azote.

fig. 8



FeNiN
24uur 850°C
3°C/min.

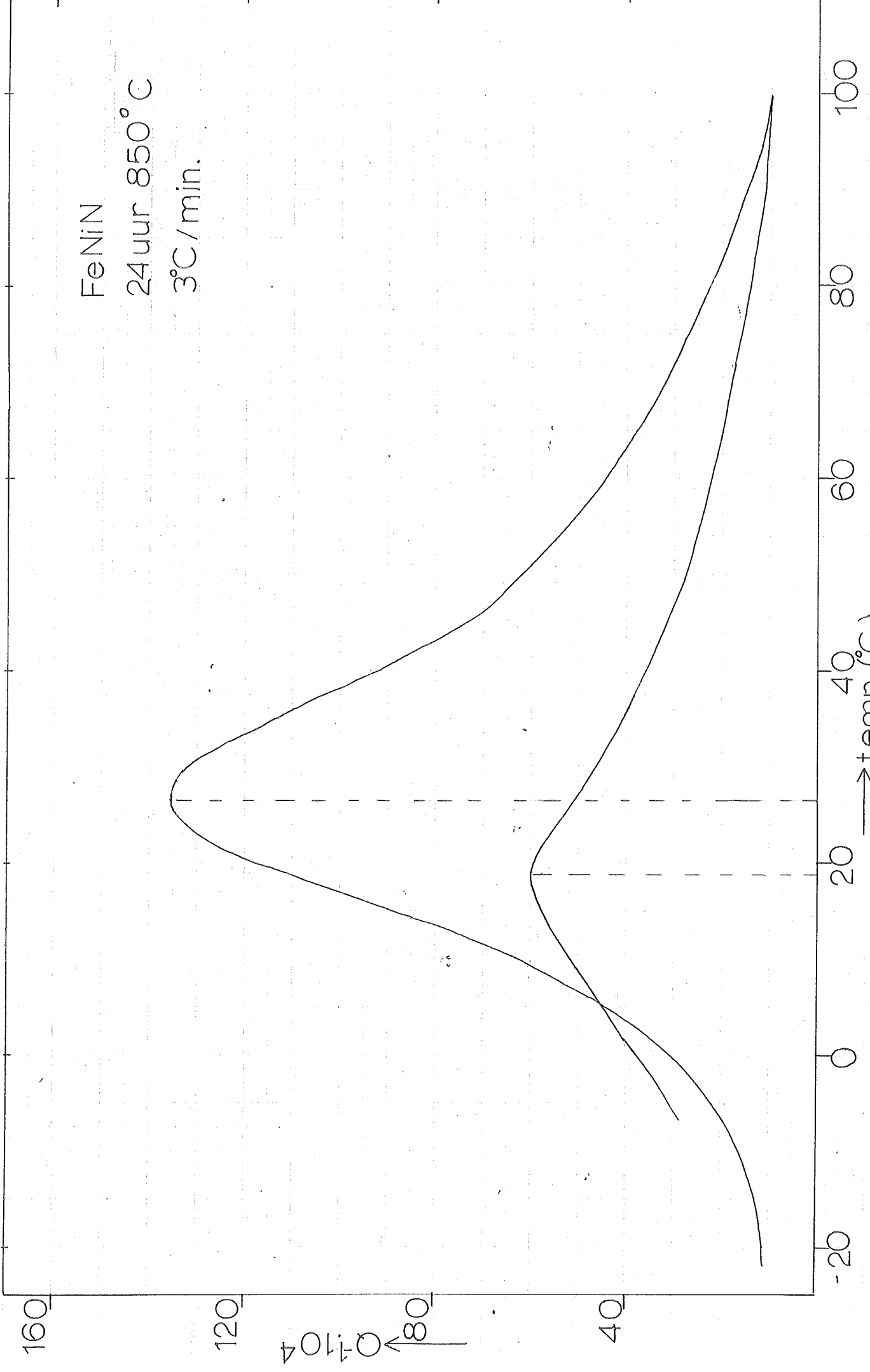


fig. 6

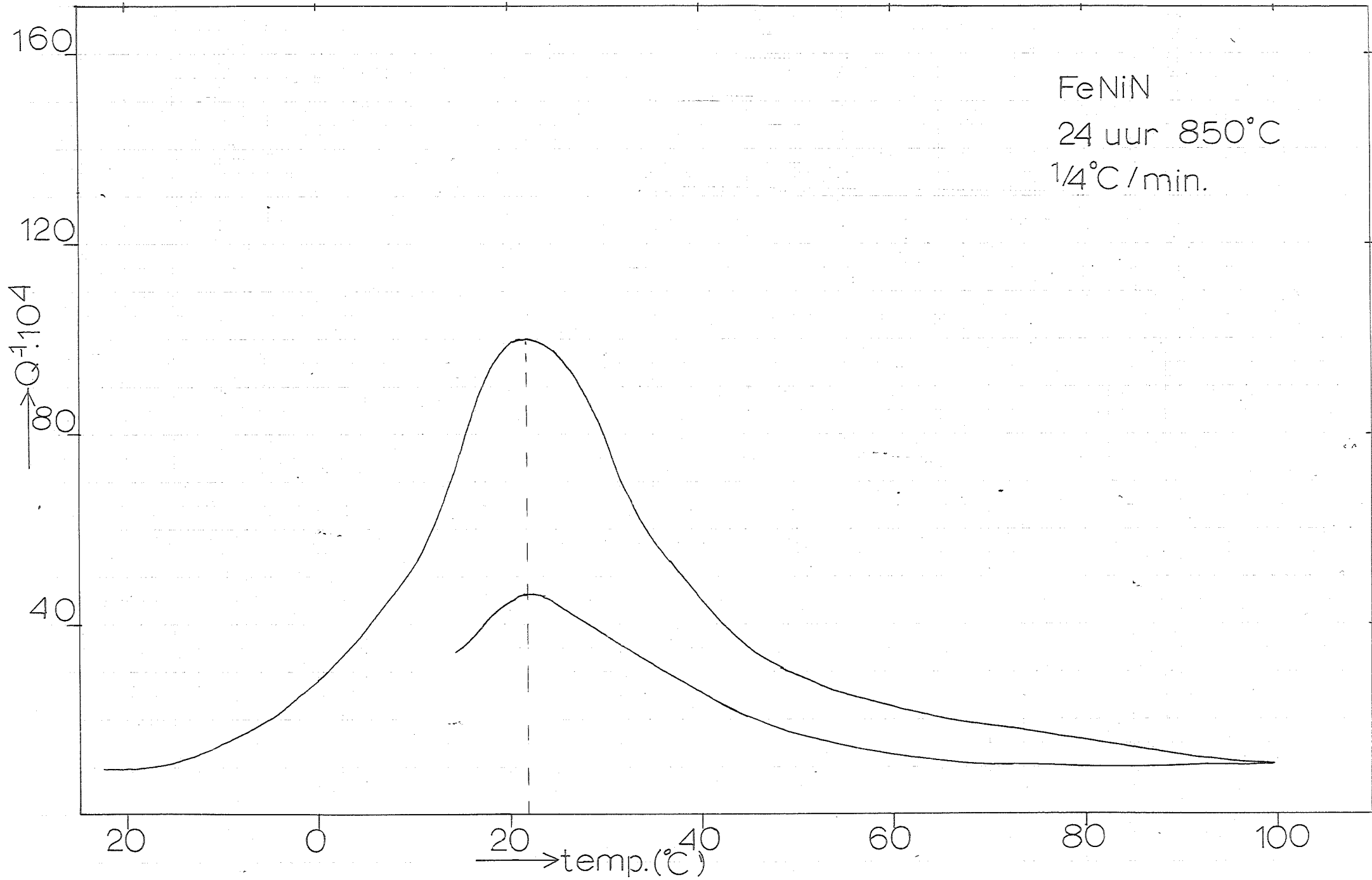


fig. 7

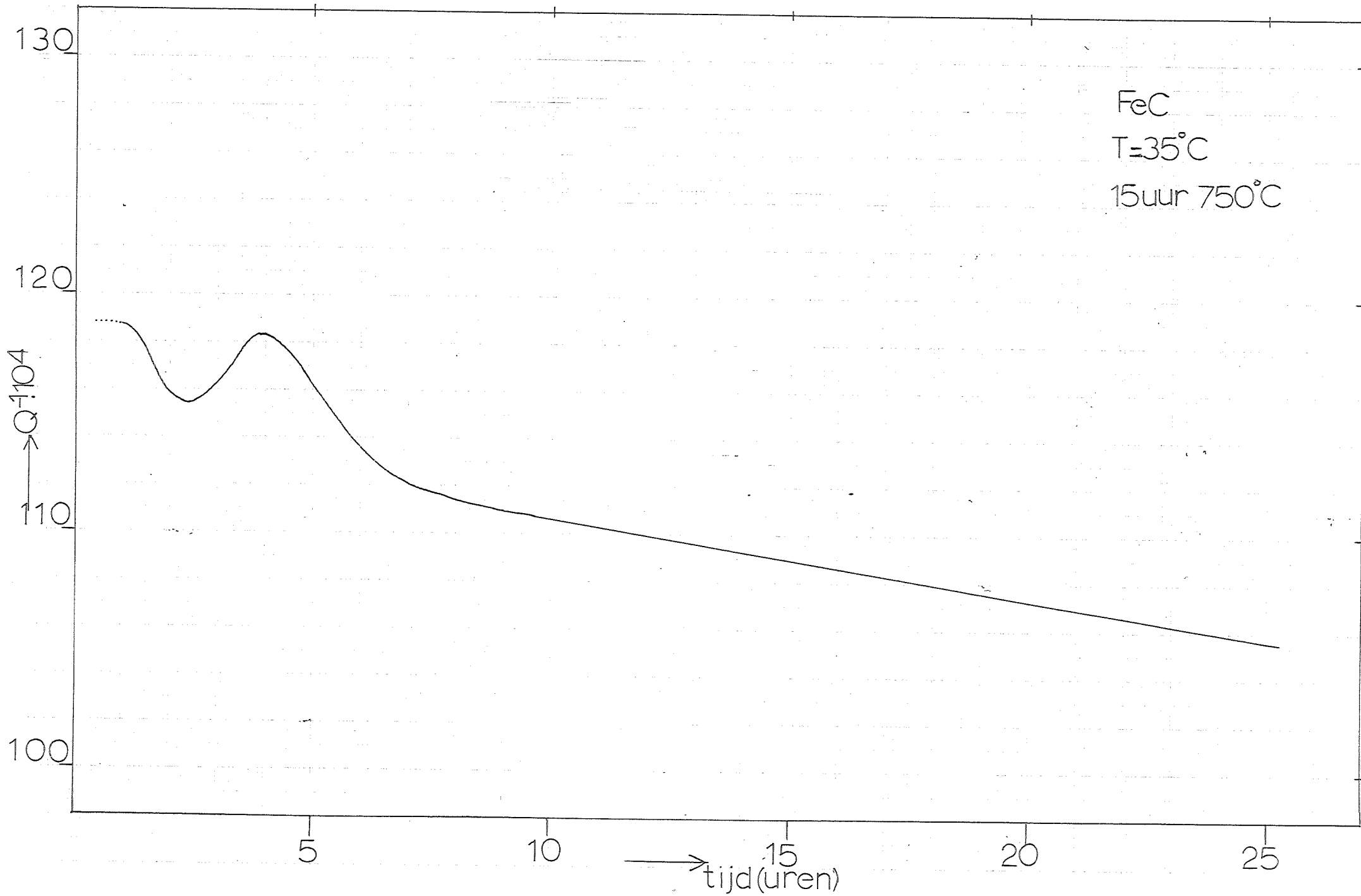


fig.10

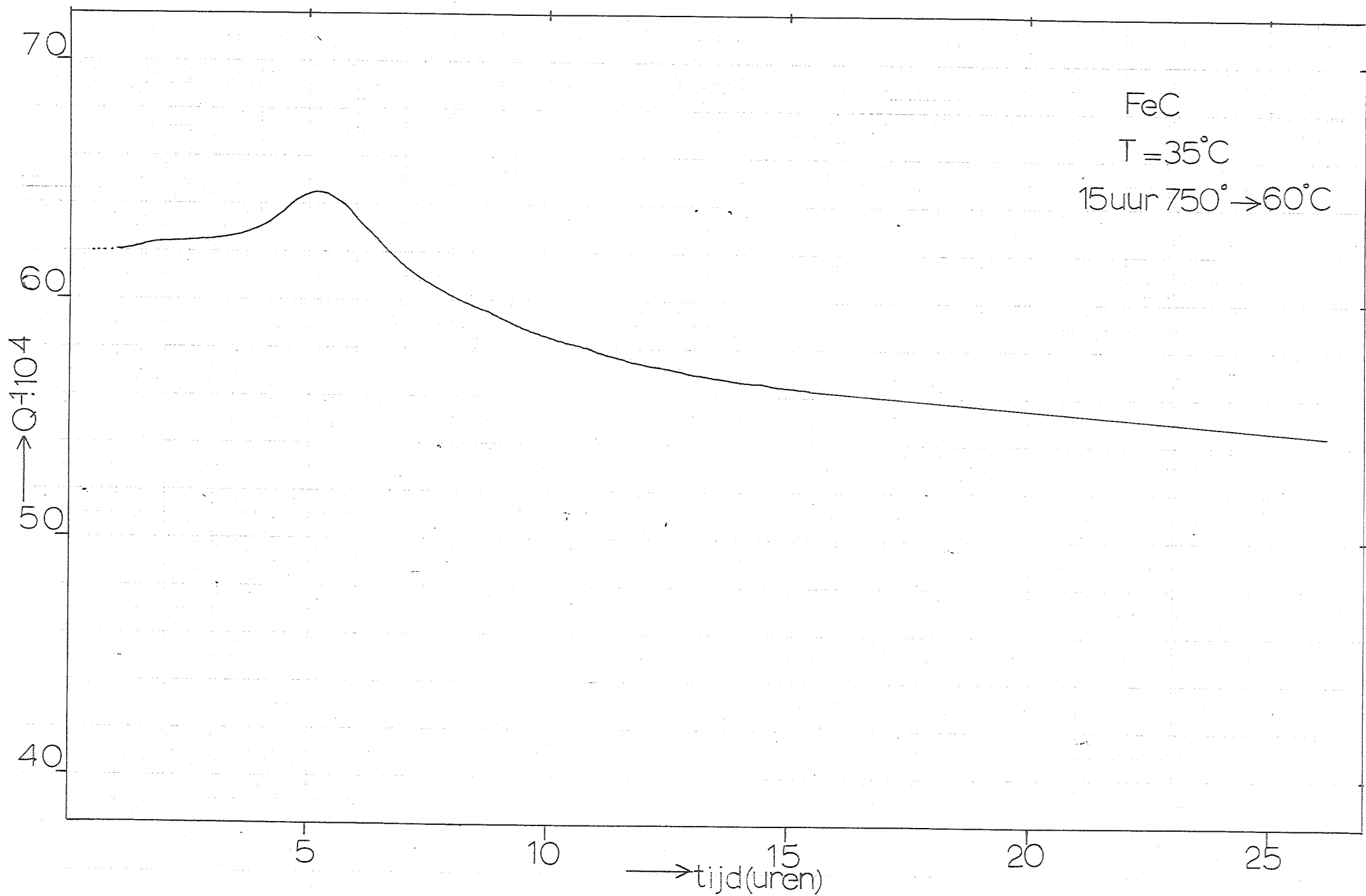


fig.11

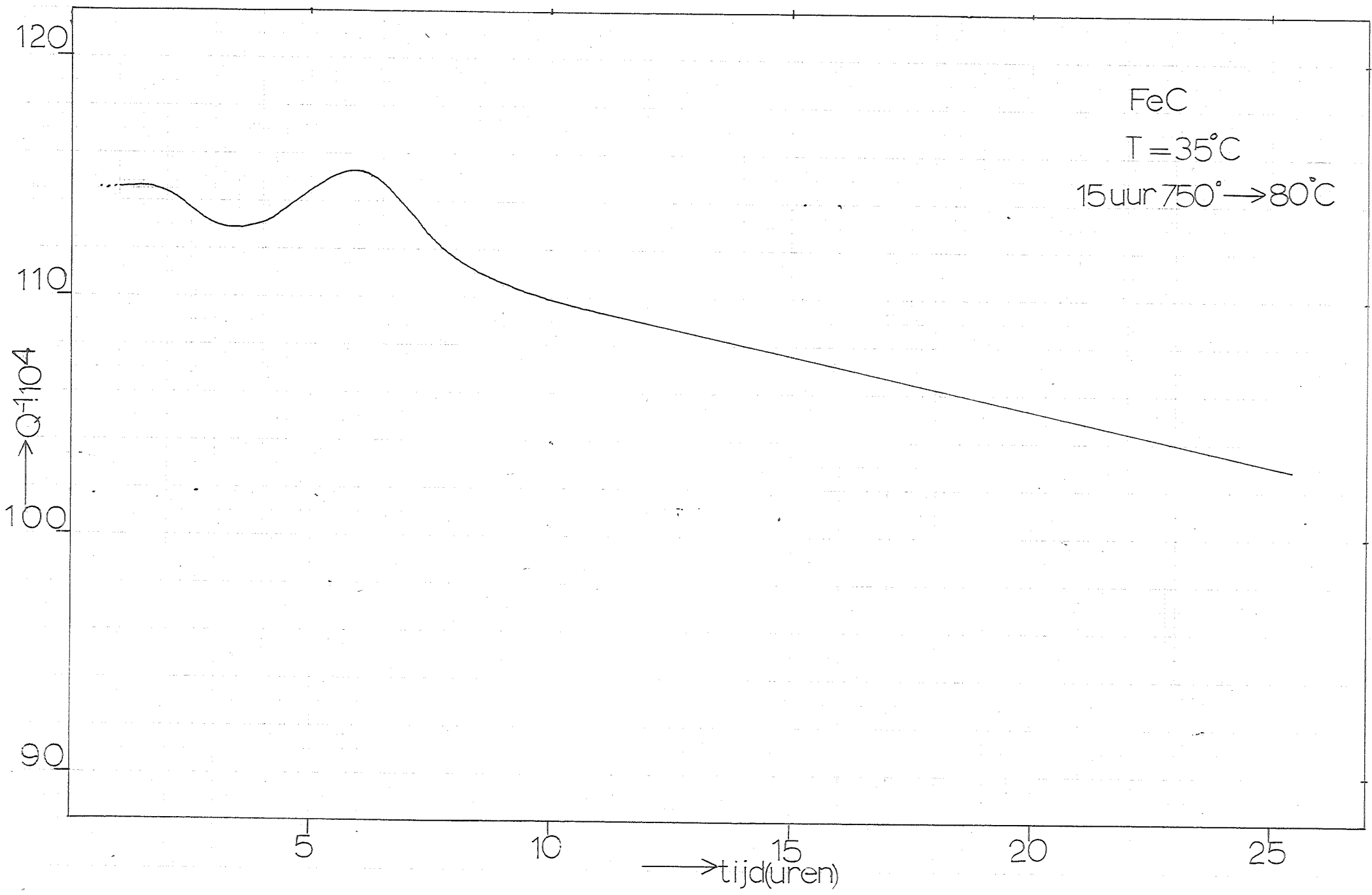


fig. 12

FeC

T = 46°C

15 uur 750°C

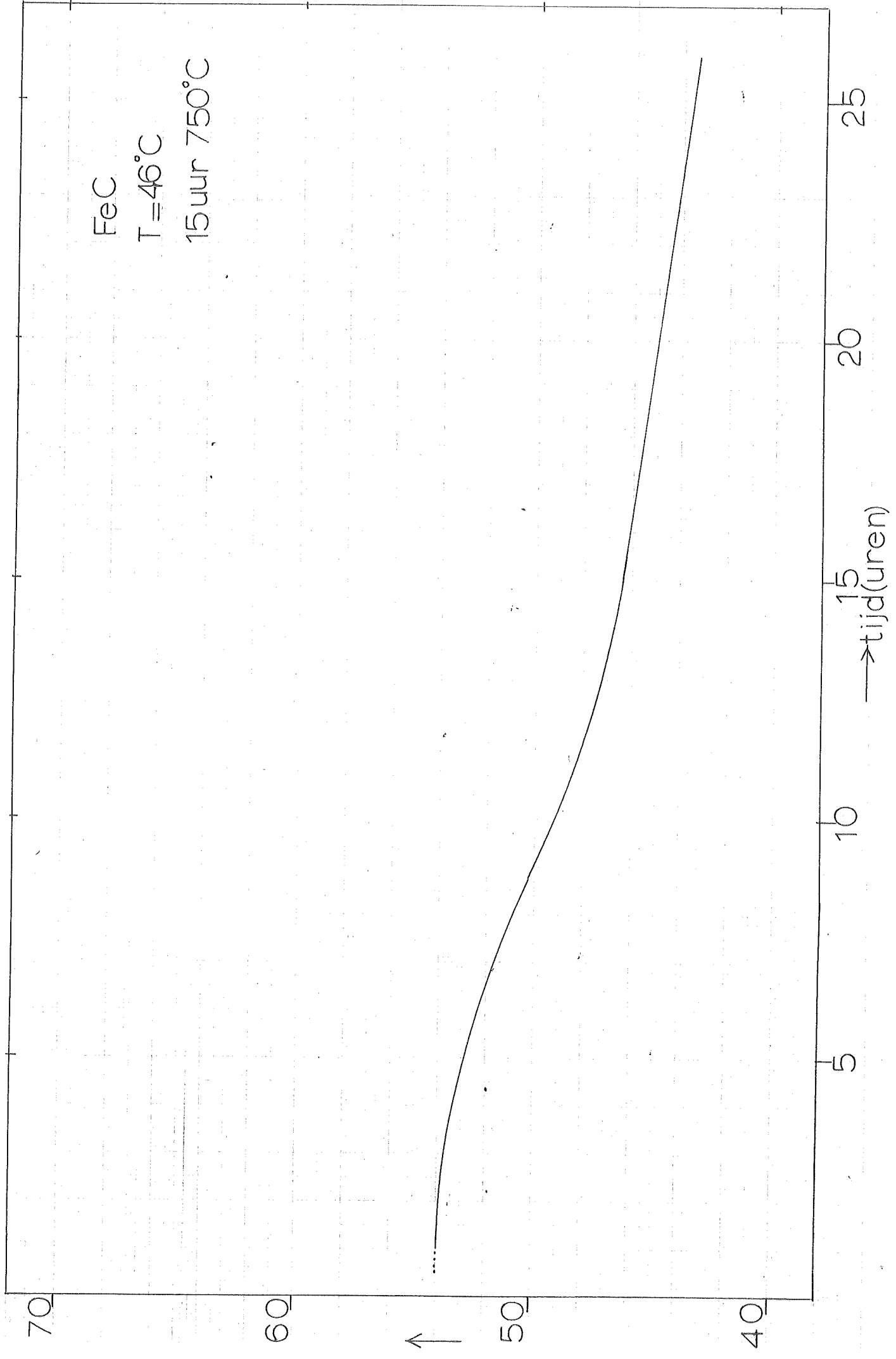


fig. 13

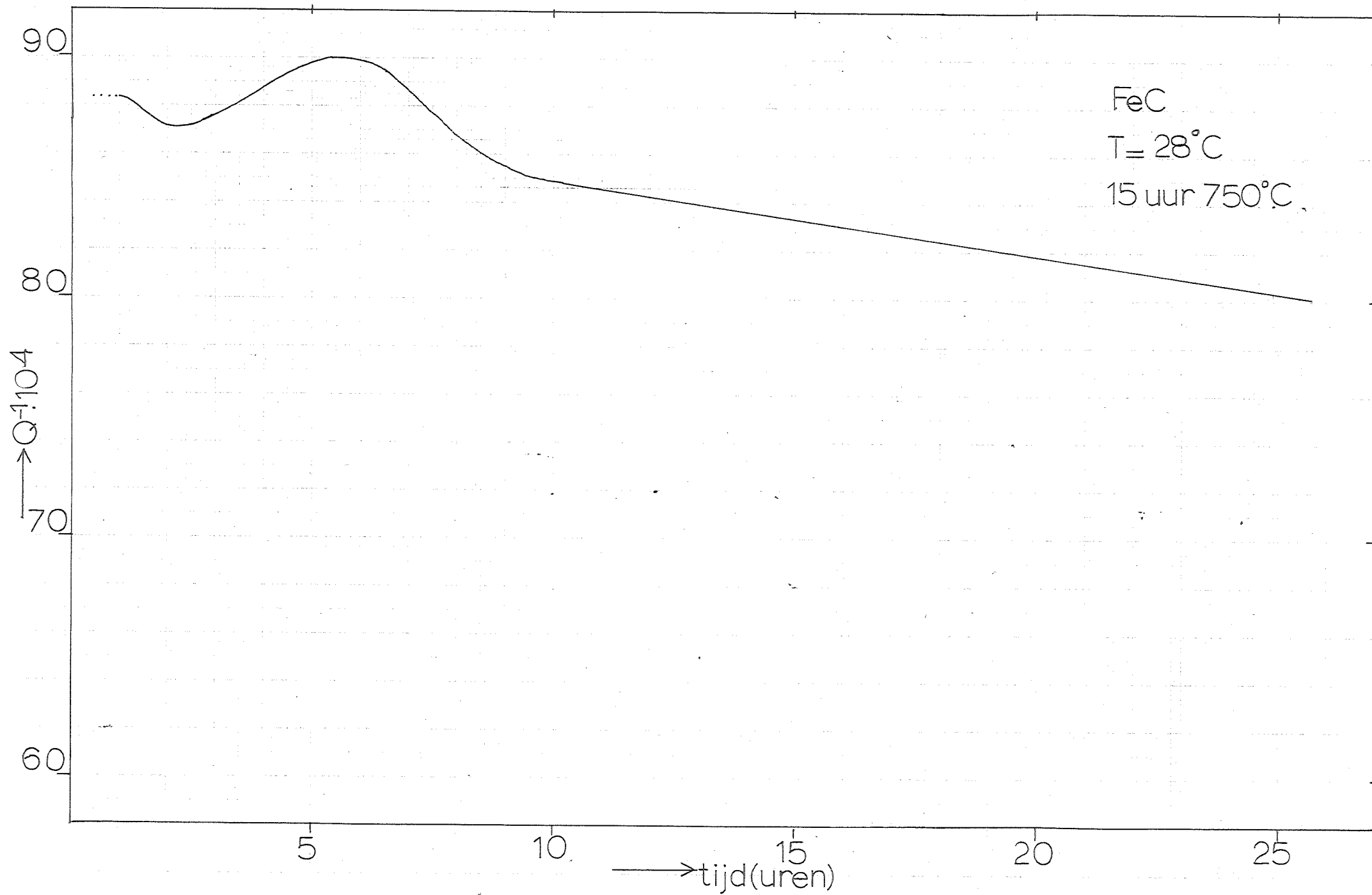


fig. 14



fig.15

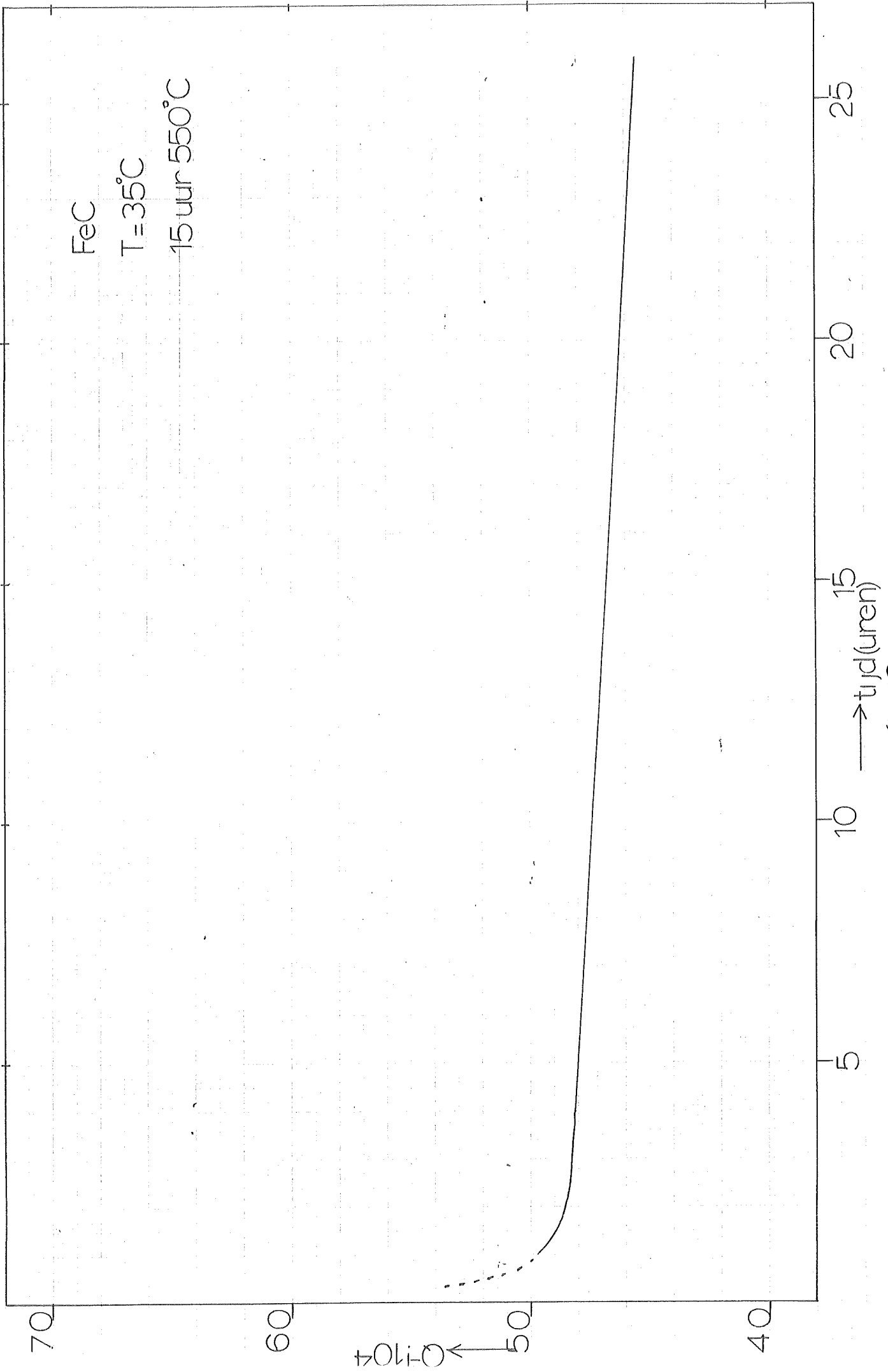


fig. 16

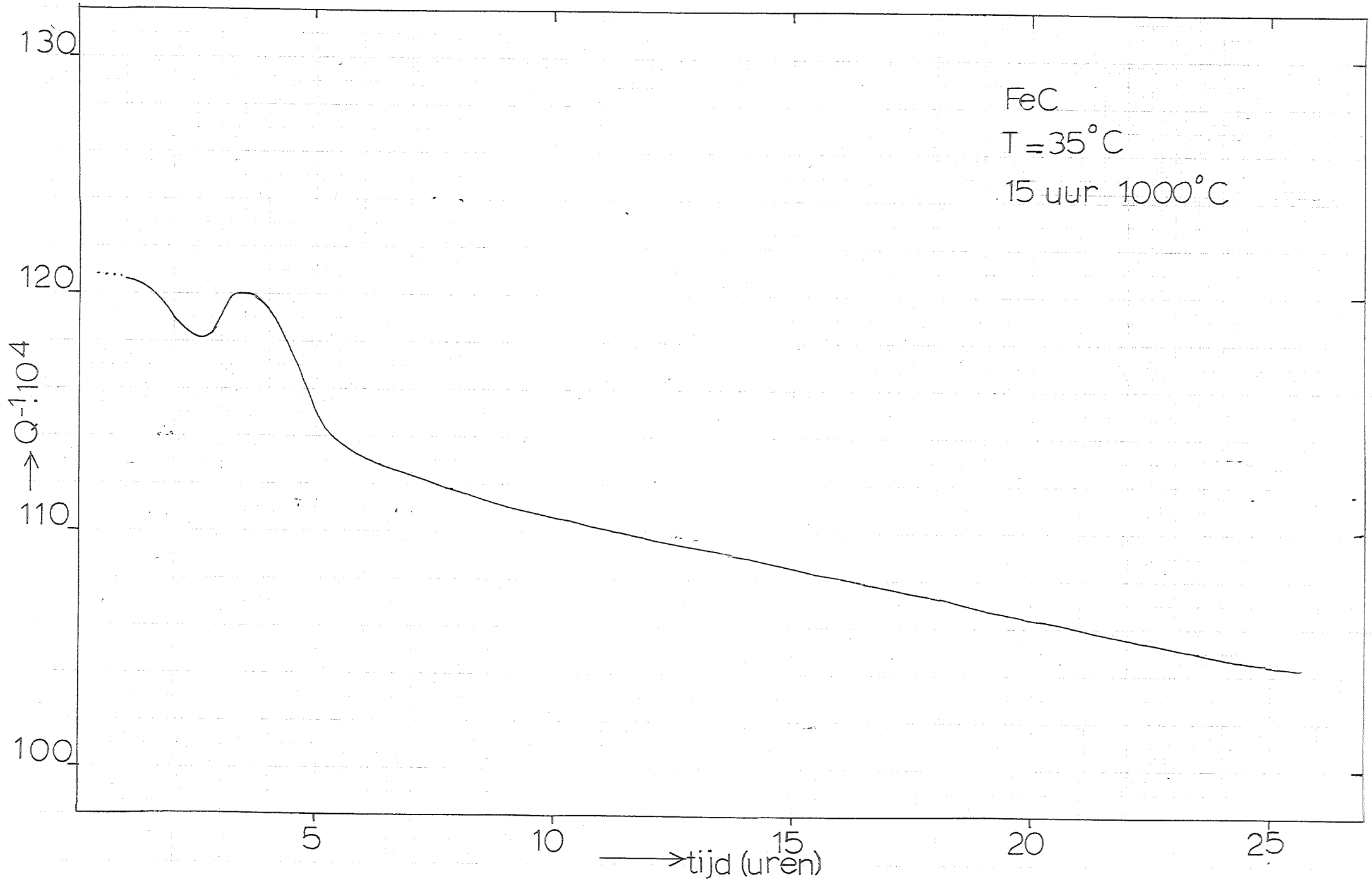
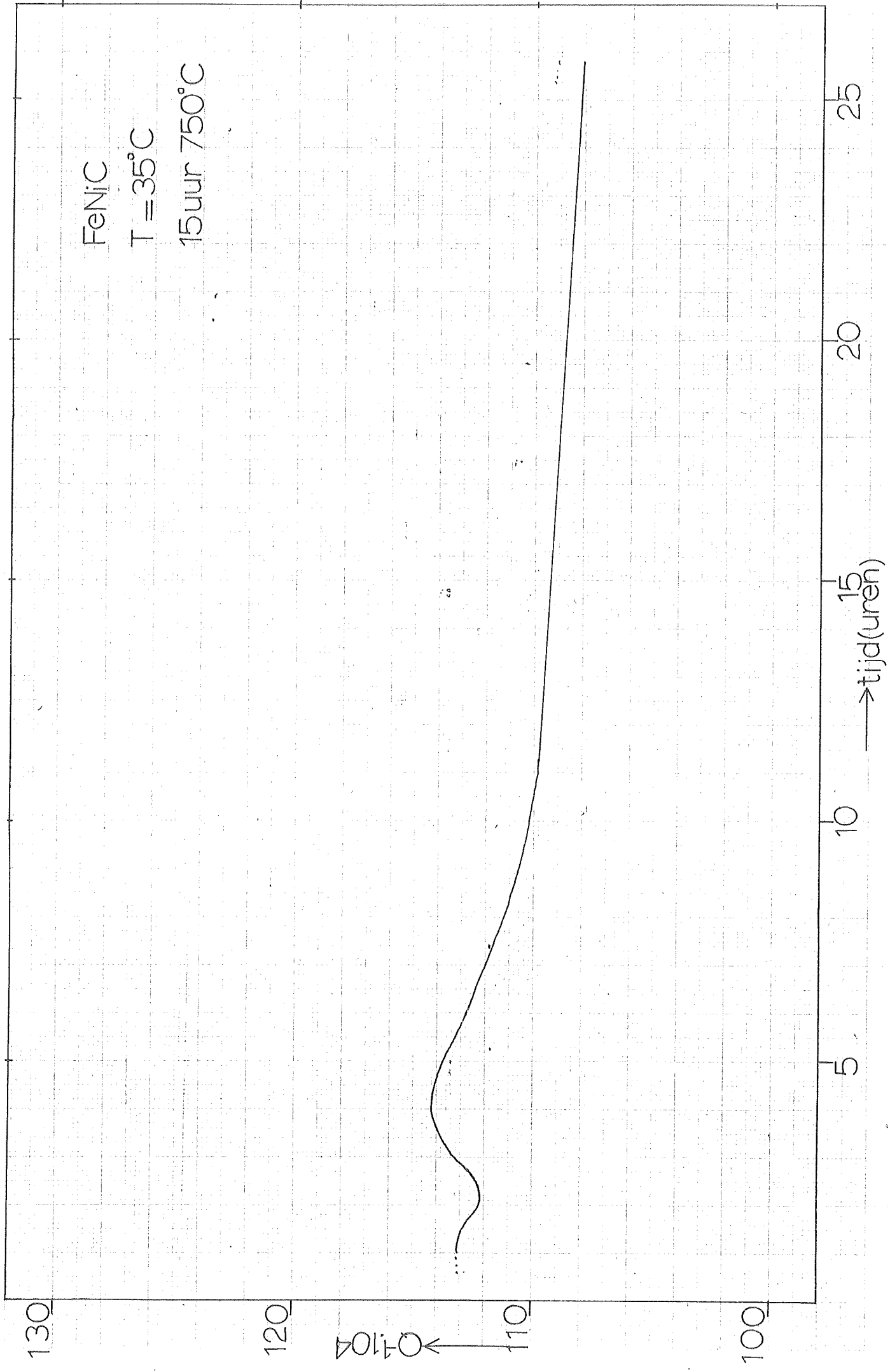


fig. 17



FeNiC

T = 35°C

15uur 750°C

fig. 18

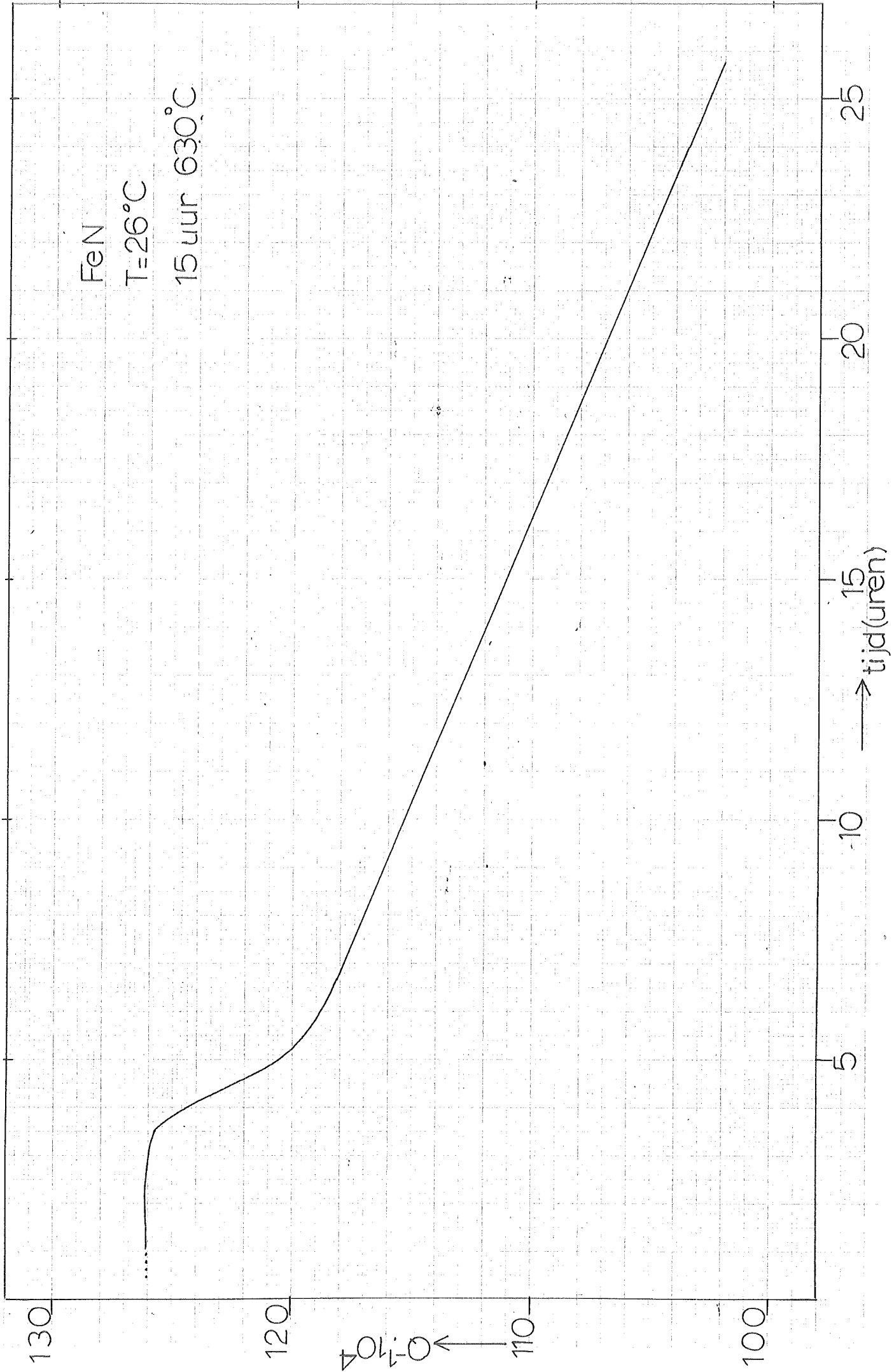


fig. 19

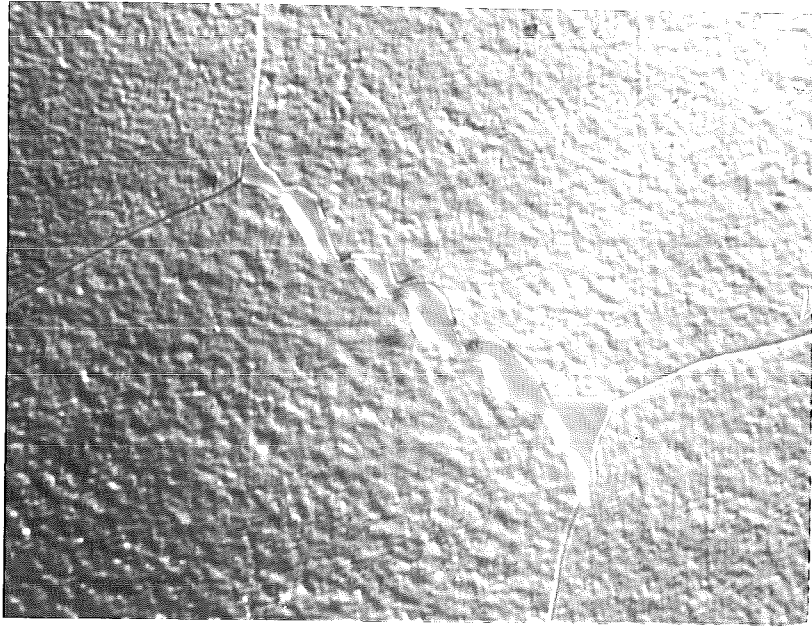


foto 1 (2000X)

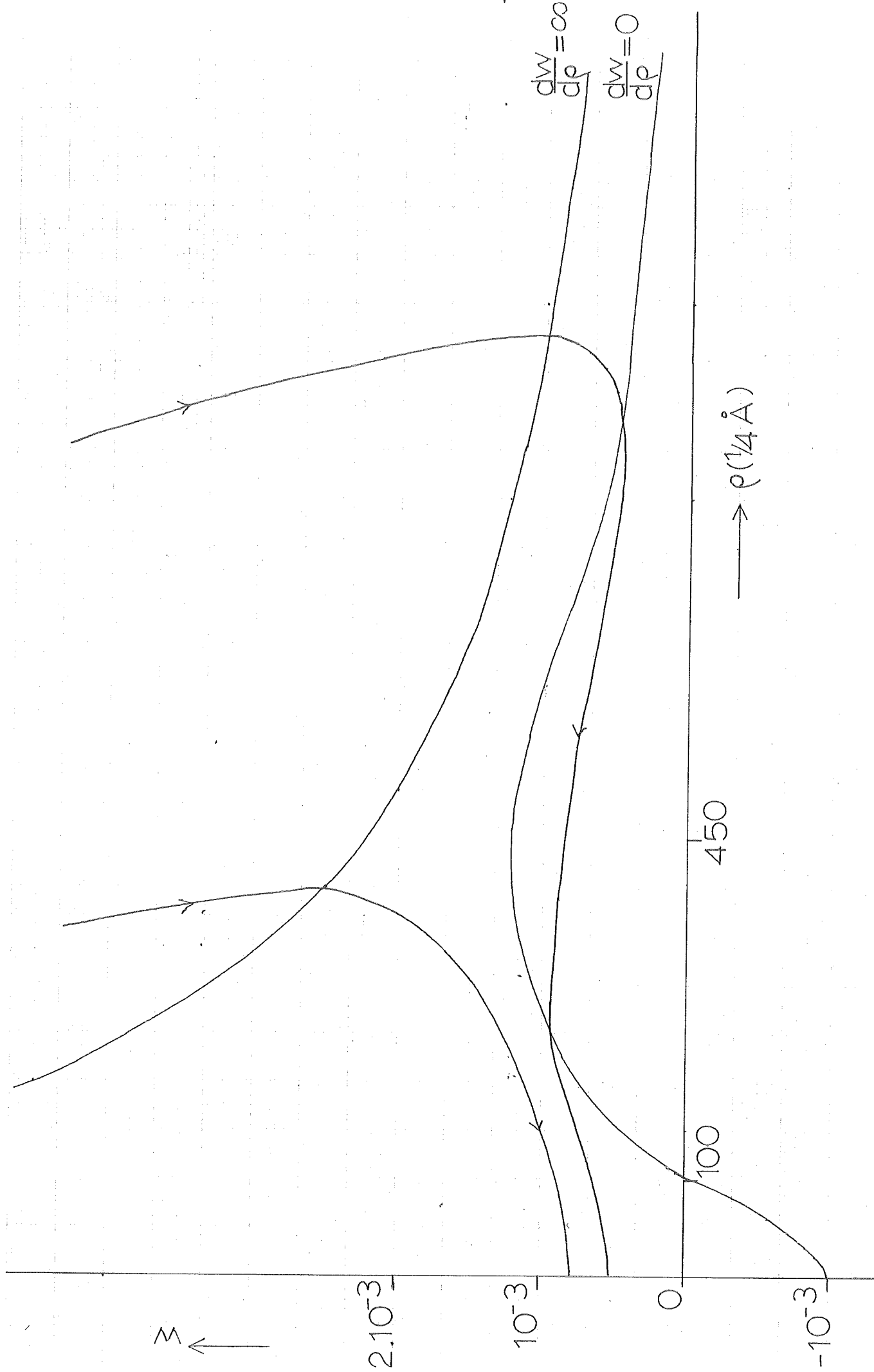


fig. 20

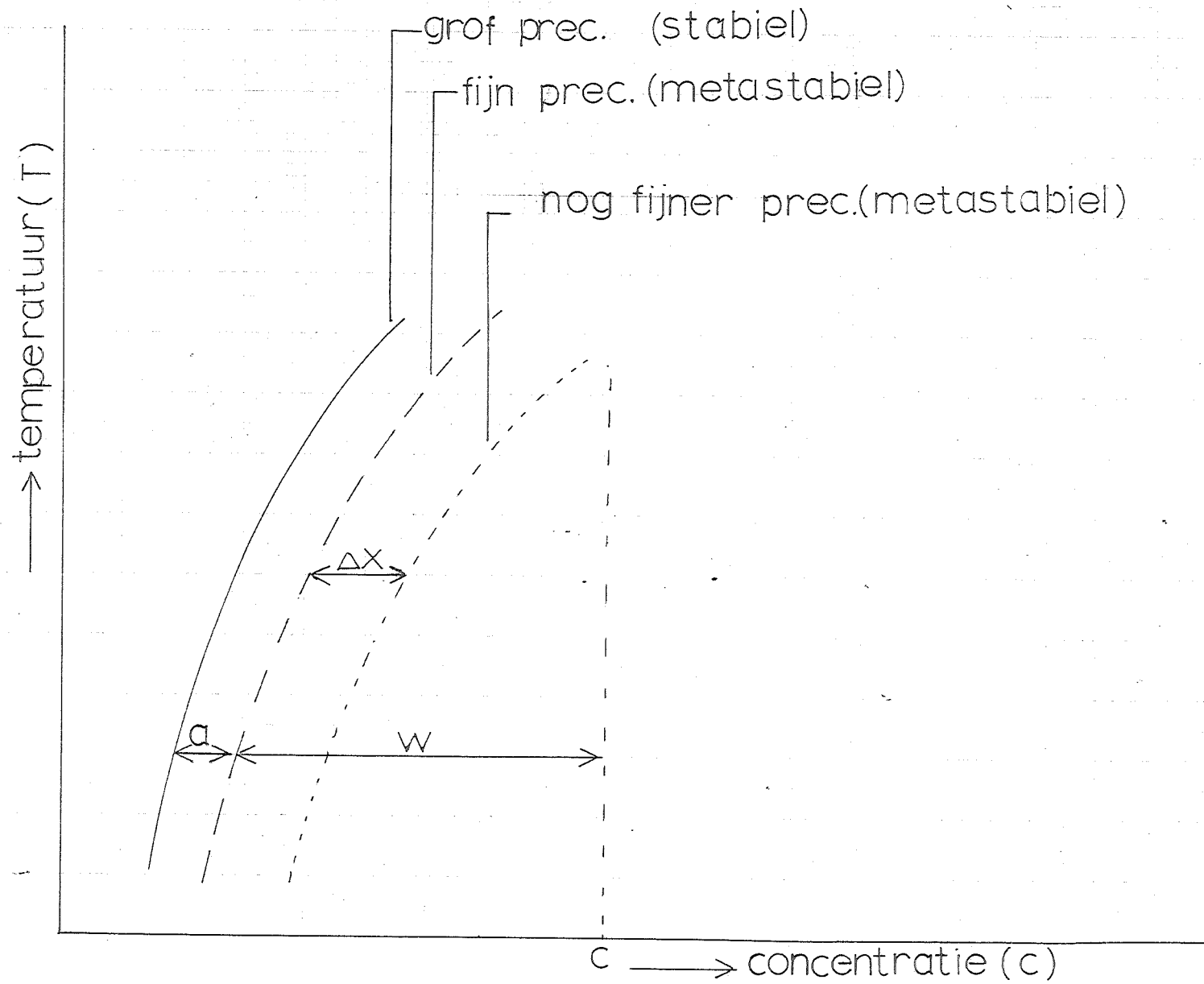


fig. 21