

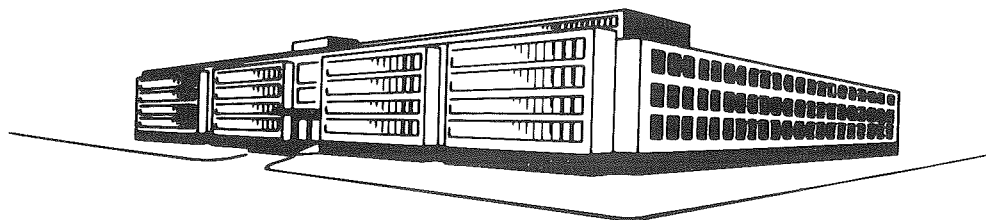
TECHNISCHE HOGESCHOOL DELFT

Het magnetisch gedrag van het CuMn systeem na herstel

J.T. van Konijnenburg

AFSTUDEERVERSLAG

juni 1969



LABORATORIUM VOOR TECHNISCHE NATUURKUNDE

LORENTZWEG

DELFT

HET MAGNETISCH GEDRAG VAN HET CuMn SYSTEEM NA HERSTEL

Verslag van het afstudeerwerk verricht onder
leiding van Prof.dr.ir. P. Penning

Delft, 24 juni 1969

J.T. van Konijnenburg

Delft University of Technology - Applied Physics Department

Workgroup: Metal Physics

Lorentzweg 1, Delft, The Netherlands

Summary of the report: Het magnetische gedrag van het CuMn systeem na herstel.

Author : J.T. van Konijnenburg

Date of obtaining final degree "Natuurkundig Ingenieur": 24 juni 1969

In this report some information is given about the magnetic behaviour of CuMn alloys, after aging at temperatures between 100°C en 500°C. Four different alloys weremade, Cu (17.4 at%Mn), Cu (24.0 at%Mn), Cu (24.5 at%Mn) and Cu (29.8 at%Mn). The purity of the first two alloys is less than of the other two. The results of the 17.4 and 24.0 at%Mn alloys differ from those of the 24.5 and the 29.8 at%Mn alloys. Purity seems to be an important factor in the magnetic behaviour of the alloy.

The temperature dependence of the susceptibility was measured in a constant magnetic field. The measurements took place within a temperature range from 100K to 320K. The alloys show a weak ferromagnetic behaviour with a Curiepoint at about 100K. Between 100K and 300K the $1/X-T$ curve follows the Curie-Weiss law. When the alloy is aged the Curieconstant and the Curietemperature change. An explanation for this behaviour is offered.

X-rays investigations and the electron-microscope did not give a clear picture of the process, which is taking place during ageing. From the experimental results and the classic Weiss theory, we were able to draw the following conclusions:

- The changes of the Curieconstant and the Curietemperature between 500°C and 350°C and the electron-microscope results indicate, that there occurs precipitation within this temperature range. A semi-coherent Mn precipitate is formed, within a matrix containing less Mn than before.
- The behaviour of the Curieconstant and the Curietemperature below 300°C indicate, that a short range ordered matrix is formed.

Lijst van fysische grootheden en symbolen.

In dit verslag is zoveel mogelijk in MKSA eenheden gewerkt, waar dit niet het geval is, wordt het vermeld.

a	- rooster parameter	$[10^{-10}\text{m}] = [\text{\AA}]$
α	- $\frac{MH}{kT}$ variabele van Langevin	-
B	- magnetische inductie	$[\text{Wb}/\text{m}^2]$
c	- concentratie	at%
c_p	- warmte capaciteit	-
d	- spacing of vlakkenafstand	$[\text{\AA}]$
D	- diffusiecoëfficiënt	$[\text{m}^2/\text{sec}]$
e	- lading van het elektron = 16.0×10^{-20}	$[\text{C}]$
F	- kracht	$[\text{N}]$
F_s, F_b	- structuurfactoren	-
f_A, f_B	- atoomverstrooiingsfactoren	-
g	- factor van Landé	-
h	- constante van Planck = 6.63×10^{-34}	$[\text{J} \cdot \text{s}]$
\hbar	- $h/2\pi$	-
H	- magnetische veldsterkte	$[\text{A}/\text{m}]$
i	- elektrische stroom	$[\text{A}]$
I	- magnetisatie	$[\text{Wb}/\text{m}^2]$
J	- totale quantum getal	-
k	- konstante van Boltzmann = 1.380×10^{-23}	$[\text{J}/\text{K}]$
$L(\alpha)$	- functie van Langevin	-
M	- magnetische moment	$[\text{Wb} \cdot \text{m}]$
m	- massa van een electron	$[\text{Kg}]$
μ_0	- permeabiliteit van lucht = $4\pi \times 10^{-7}$	$[\text{H}/\text{m}]$
μ	- absorptie coëfficiënt	-
μ_B	- Bohrmagneton = 1.165×10^{-29}	$[\text{Wb} \cdot \text{m}]$
N	- aantal atomen per volume-eenheid	$[\text{m}^{-3}]$
p	- aantal Bohrmagnetonen	-
Q	- activeringsenergie	$[\text{J}/\text{atoom}]$
R	- deeltjes straal	$[\text{\AA}]$
ρ	- electronen dichtheid	-
s	- spinquantum getal	-
T	- absolute temperatuur	$[\text{K}]$
T_{herst}	- hersteltemperatuur	$[\text{°C}]$
T_C	- Curietemperatuur	$[\text{K}]$
T_N	- Néeltemperatuur	$[\text{K}]$
U	- energie	$[\text{J}]$
V	- bindingsenergie	$[\text{J}]$
V'	- preparaat volume	$[\text{m}^3]$
w	- moleculaire veldfactor	-
χ	- susceptibiliteit	$[\text{H}/\text{m}]$
$\bar{\chi}$	- relatieve susceptibiliteit	-
z	- kristalfactor	-

INHOUD

blz.

Summary

Symbolenlijst

Inhoud

Hoofdstuk I	Literatuuroverzicht	-1-
I.1.	Inleiding	-1-
I.2.	Het fasendiagram	-1-
I.3.	De roosterconstante	-4-
I.4.	Neutronendiffractie	-7-
I.5.	Magnetische onderzoeken	-7-
I.6.	Enkele andere onderzoeken	-16-
Hoofdstuk II	Experimentele methoden	-18-
II.1.	Het bereiden van de legeringen	-18-
II.2.	De warmtebehandeling der preparaten	-20-
II.3.	De susceptibiliteitsmeting	-20-
II.4.	De gebruikte röntgentechnieken	-23-
II.5.	De elektronenmicroscopie	-26-
II.6.	De lichtmicroscopie	-27-
Hoofdstuk III	De meetresultaten	-28-
III.1.	Inleiding	-28-
III.2.	De magnetische meetresultaten	-28-
III.3.	De röntgen meetresultaten	-38-
III.4.	De elektronenmicroscopie opnamen	-46-
III.5.	De microscopische opnamen	-48-
Hoofdstuk IV	Discussie	-51-
IV.1.	Inleiding	-51-
IV.2.	Vergelijking van de resultaten met waarden uit de literatuur	-51-
IV.3.	Theoretische benadering	-53-
IV.4.	Enkele suggesties voor verder onderzoek	-62-
Bijlage A	De theorie van magnetisme en een literatuuroverzicht (kort) van aanverwante legeringen	-A.1-
Bijlage B	De microscan analyses	-B.1-
Bijlage C	Berekeningen van de elektronen diffractie opnamen + ijkgrafiek	-C.1-
Literatuurlijst		

Hoofdstuk I. Literatuuroverzicht

I.1. Inleiding

Het doel van dit onderzoek is het bestuderen van het magnetisch gedrag van enkele CuMn legeringen na herstel bij verschillende temperaturen. Aan de hand van de literatuur en de meetresultaten van dit onderzoek is getracht een verklaring voor de magnetische verschijnselen te vinden.

Uit de literatuur blijkt, dat over het verloop van het fasediagram enig verschil van mening bestaat. Voor legeringen met een samenstelling van ongeveer 25 at%Mn is het niet duidelijk, of er bij lage temperatuur al een uitscheiding van Mn optreedt, of dat er tevens een ordening voorkomt.

Met dit onderzoek is getracht een antwoord te geven op de vraag of er ordening dan wel precipitatie of zelfs beide optreedt. In hoofdstuk I zullen de verschillende onderzoeken over het CuMn systeem worden besproken. Hierbij wordt achtereenvolgens aandacht besteed aan de bepaling van het fasediagram, het roosterparameterverloop, de magnetische gedragingen en nog enkele andere onderzoeken. In hoofdstuk II worden de experimentele methoden besproken. Hoofdstuk III geeft een overzicht van de verschillende meetresultaten, terwijl in hoofdstuk IV de meetresultaten geïnterpreteerd worden.

I.2. Het fasediagram

De eerste pogingen om een fasediagram op te stellen zijn van Ishiwara (1) en Persson (2).

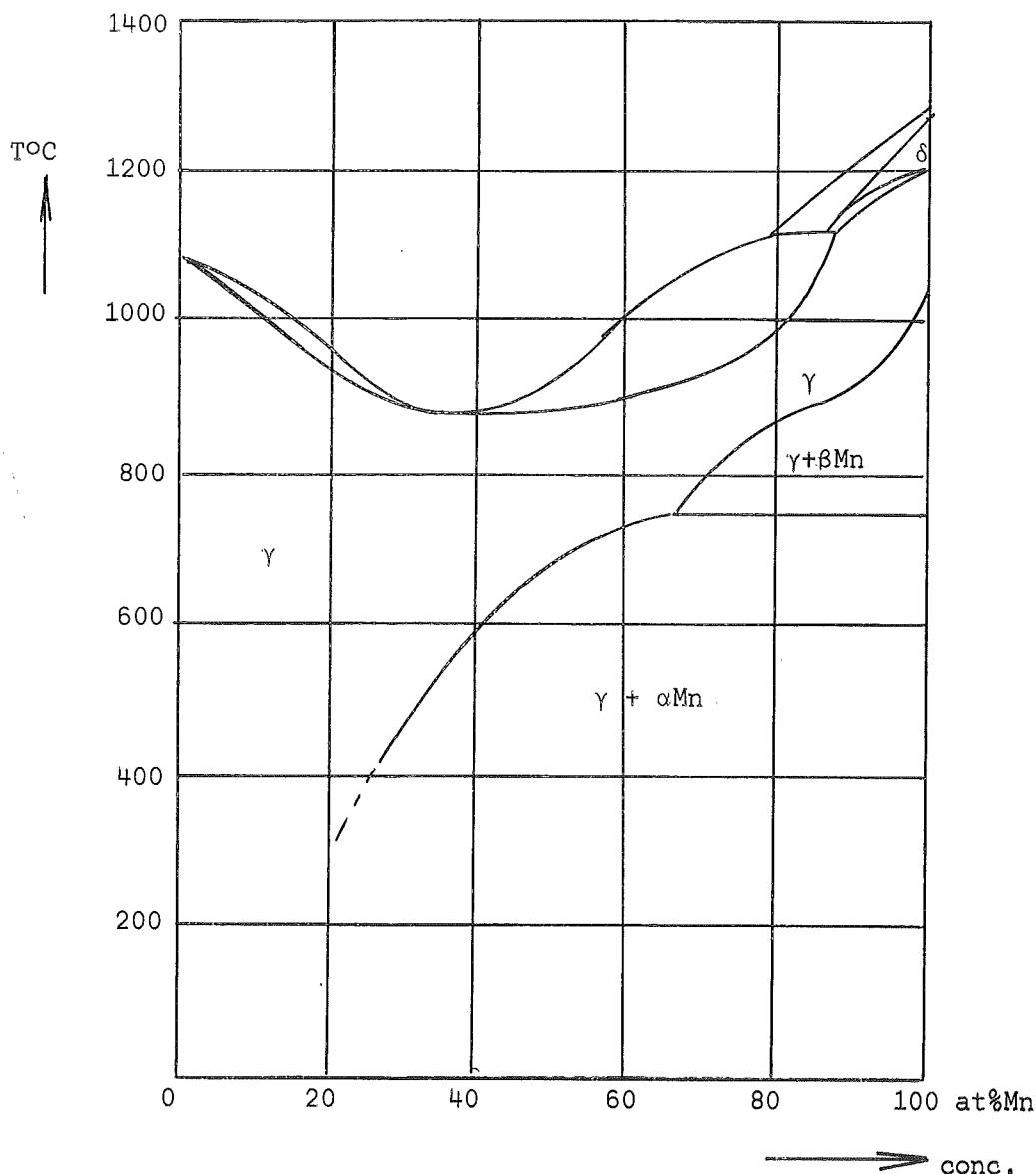
In 1939 publiceert Grube (3) e.a. een artikel, waarin zij het fasediagram geven aan de hand van hardheids-, weerstands- en röntgenmetingen. Door hen wordt de smeltlus nauwkeurig bepaald met behulp van thermische analyse. In de vaste fasen zijn weerstands- en hardheidsmetingen uitgevoerd vooral aan de Mn-rijke zijde. De metingen aan de Mn-rijke zijde geven een beeld van het verloop van de $\gamma + \alpha\text{Mn}$ en $\gamma + \beta\text{Mn}$ tweefasen gebieden. Voor ons onderzoek is de bepaling van de tweefasenlijn van γ naar $\gamma + \alpha\text{Mn}$ vooral van belang. Het tweefasen gebied bij lagere concentraties γ (homogeen CuMn) - αMn wordt door Grube aangetoond met behulp van de microscoop. Hierbij worden preparaten lang gegloeid (800°C) en daarna zeer langzaam afgekoeld tot kamertemperatuur (in 20 dagen!). Dit levert voor preparaten van meer dan 45 at%Mn beelden met naaldvormige gebiedjes, welke aan Mn worden toegeschreven.

Bij een 35 at%Mn preparaat zijn de naaldjes niet meer te zien. Op de röntgenmetingen zal in par. I.3 nader worden ingegaan.

Het fasediagram, zoals dit nu bekend is uit Hansen (4), is uitgebreid onderzocht door Dean e.a. (5) (6) in 1945. In fig. I.1 wordt het fasediagram weergegeven zoals dit door Dean is bepaald.

De tweefasenlijn is bepaald met behulp van 1e weerstandsmetingen, 2e röntgenmetingen, 3e microscopische metingen en 4e dempingsmetingen. De metingen van Dean strekken zich uit van ca. 30 at%Mn tot 100 at%Mn. Voor lagere concentraties wordt de overgangslijn dan ook gestippeld gegeven. Bij de verschillende meetmethoden is telkens als overgang aangenomen die temperatuur, waarbij het te meten effect specifieke veranderingen ondergaat. Een gemiddelde waarde van die verschillende temperaturen geeft dan een overgangstemperatuur. Uit de artikelen van Dean wordt niet duidelijk of er ooit αMn bij de röntgendiffractie-

metingen is aangetoond. Ook wordt niet verklaard hoe het ontmenggebied dan is bepaald met behulp van röntgendiffractie.



Figuur I.1. Het fasediagram naar Dean e.a. (5).

Het meest recente onderzoek dat zich speciaal met de opbouw van het fasediagram bezig houdt, is dat van Kawasaki e.a. (7) (1951). Bij dit onderzoek wordt de tweefaselijne in het voor ons belangrijke gebied bepaald met behulp van hardheidsmetingen en een microscopisch onderzoek; daarnaast zijn enige dilatometer- en weerstandsmetingen verricht. Hij heeft 4 legeringen met samenstellingen tussen 26 at% en 65 at%Mn gebruikt; deze zijn vervormd en daarna enige dagen hersteld bij constante temperatuur, waarna ze zijn afgeschrikt in water. Na 3 dagen herstellen bij 600°C is de hardheid sterk toegenomen, terwijl gloeien bij 700°C geen verandering geeft. Voor een 30 at% legering is b.v. een dergelijk verschil gemeten tussen gloeien bij 600°C en 500°C. Analoog aan de hardheidsmetingen geven volgens Kawasaki ook de microscoopbeelden veranderingen in de microstructuur. Door met verschillende etsmiddelen achtereenvolgens het preparaat te behandelen laat hij zien, dat bepaalde gedeelten van het preparaat worden aangeëtsd en andere niet.

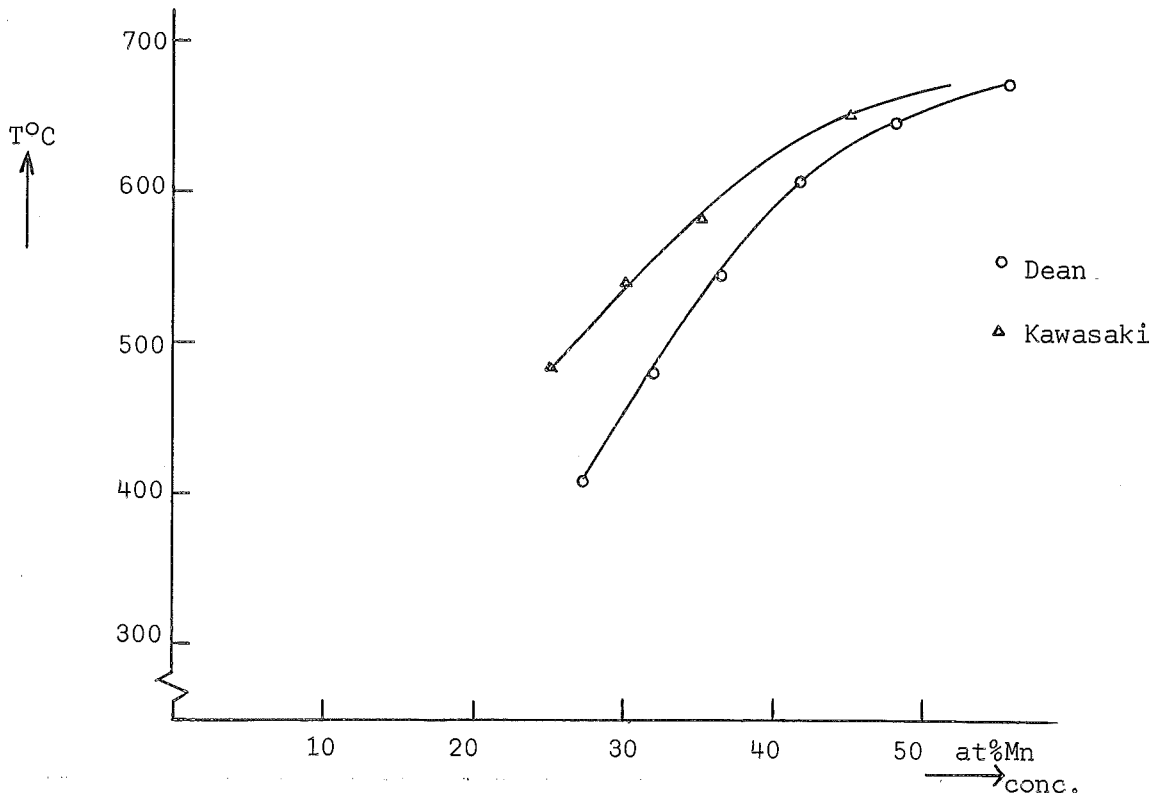
Een vergelijkbare opname van een homogeen preparaat ontbreekt echter. Hij stelt dat dit preferent aanetsen voor b.v. het 30 at%Mn preparaat bij die temperatuur begint, waar ook de hardheid begint toe te nemen.

De dilatatie metingen zijn gedaan aan legeringen van 7 at% tot 40 at%Mn, met een opwarmingsnelheid van 2-3°C/min. tot een temperatuur van 550°C; deze metingen geven vrijwel geen effect. Ook de weerstandsmetingen geven weinig specifieke resultaten.

Uit boven beschreven experimenten trekt Kawasaki de volgende conclusie:

Er bestaat een redelijke overeenkomst tussen Grubes metingen en de zijne; voor lagere Mn concentraties ontstaat een kleine afwijking in de gevonden overgangstemperaturen (ook met Dean!).

In fig. I.2 wordt de overgangslijn, zoals die door Dean is bepaald en de overgangslijn, zoals Kawasaki deze vindt, gegeven.



Figuur I.2. Vergelijking overgangslijn Dean (5), Kawasaki (7).

Helaas wordt door de tot nu toe besproken auteurs weinig aandacht besteed aan de bereiding van de legeringen. Alleen Dean (5) vertelt, dat hij electrolytisch Mn en zuiver Cu heeft gebruikt. De andere auteurs geven geen enkele aanwijzing betreffende de zuiverheid van hun uitgangsmateriaal.

Tot slot van deze paragraaf wordt de tweefaselijne voor lage concentraties ge-extrapolleerd met behulp van de Bragg-Williams benadering. Hierbij worden de gegevens van Dean en Kawasaki vergeleken. Bij deze benadering wordt uitgegaan van een binaire legering met een symmetrisch tweefasengebied. Dit is voor CuMn niet het geval. De extrapolatie, die hier gemaakt wordt, kan dan ook alleen dienen om bij de interpretatie van de metingen enige indicatie te geven. Een afleiding van de Bragg-Williams benadering is te vinden in Cottrell (8). De Bragg-Williams benadering geeft het volgende verband tussen de concentratie en de temperatuur:

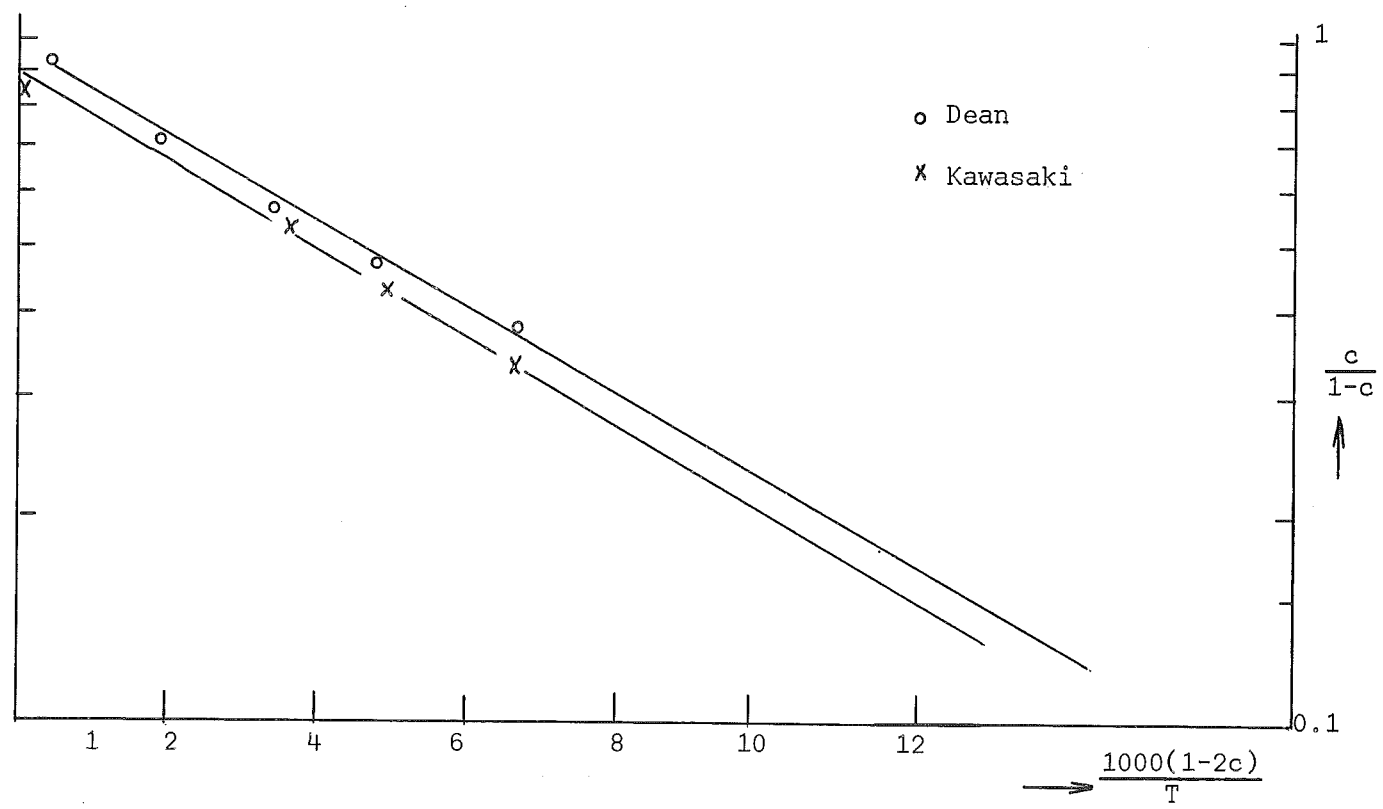
$$\frac{c}{1-c} = \exp \left| \frac{-zV(1-2c)}{kT} \right| \quad (1)$$

waarin: c = concentratie
 z - coördinatiegetal
 V - bindingsenergie
 k - constante van Boltzmann
 T - absolute temperatuur

Met de bekende waarden van c en T kan een extrapolatie worden gemaakt, door een rechte te trekken door de bekende punten op half log papier, waarop

$\frac{(1-2c)1000}{T}$ lineair is uitgezet en $\frac{c}{1-c}$ logaritmisch.

Figuur I.3 brengt dit in beeld.



Figuur I.3. Extrapolatie van de overgangslijn.

Tabel I

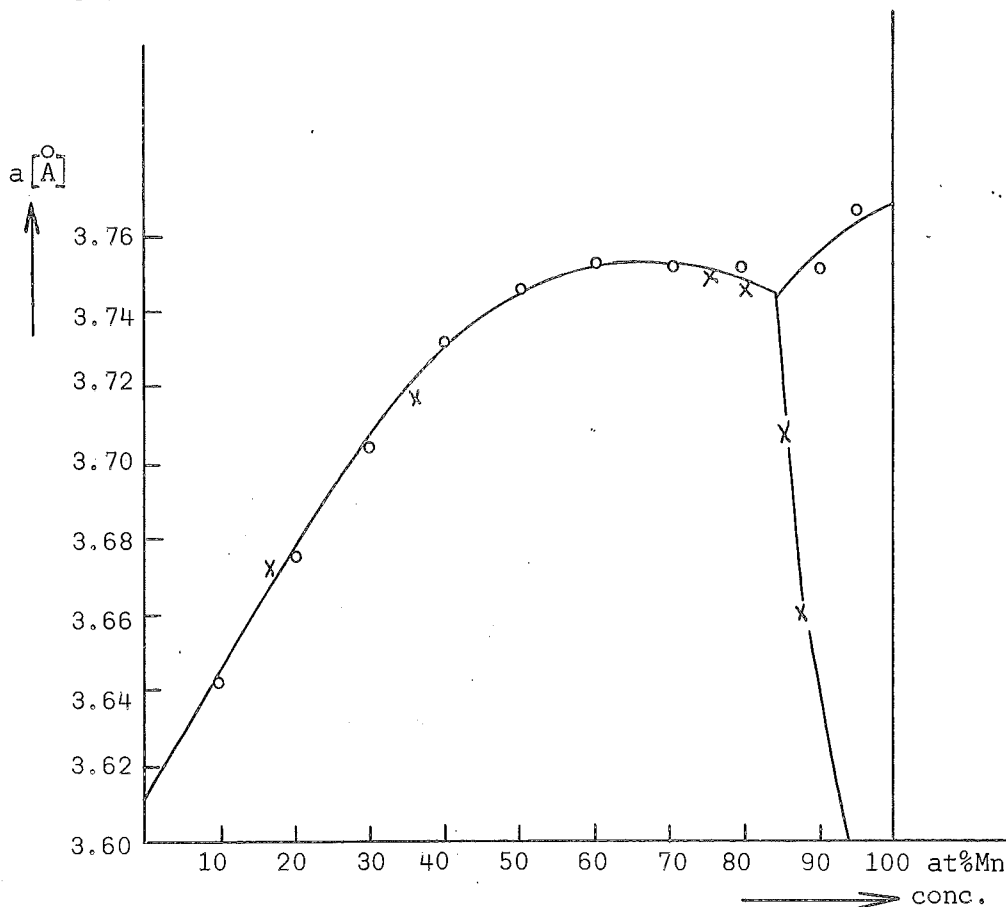
conc. at%Mn	geëxtrapoleerde waarden	
	T _{Dean}	T _{Kawasaki}
17.4	350°C	393°C
24.5	394°C	482°C
29.8	413°C	540°C

Voor de door ons gebruikte samenstellingen zijn nu bijbehorende overgangstemperaturen te vinden. Deze zijn in de tabel I gegeven.

I.3. De roosterparameter

De γ fase van de legering is kubisch vlakken gecentreerd. Het roosterparameter-

verloop als functie van de concentratie is o.a. door Valentiner en Becker (9) en Grube e.a. (3) gemeten. Zij hebben legeringen van ca. 750°C afgeschrikt, en daarna de roosterparameter bepaald. Voor beide onderzoeken zijn de resultaten in fig. I.4 weergegeven.



Figuur I.4. Roosterparameter $a = f(\text{conc.})$.

o Grube

x Valentiner

Grube heeft ook de roosterparameter bepaald na zeer langzaam afkoelen (afkoel periode 20 dagen). Hierbij verandert de roosterparameter niet meer boven de 50 at%Mn. Ook zijn de diffractielijnen van af 40 at%Mn minder scherp voor de langzaam afgekoelde preparaten. Uit deze beide verschijnselen leidt Grube af, dat voor legeringen van 40 at%Mn en hoger er bij langzaam afkoelen precipitatie gaat optreden van αMn uit het rooster, waardoor de roosterparameter minder stijgt dan bij de afgeschrikte preparaten. Figuur I.5 geeft een beeld van het roosterparameterverloop als functie van de concentratie voor afschrikken en langzaam afkoelen.

Aan de Mn-rijke zijde van het fasediagram in het γ -fase gebied is een structuurovergang van K.V.G. naar T.R.G. gevonden. Tussen deze twee gedeelten zijn geen tussenvormen gevonden; daarom wordt dit in het fasediagram ook niet aangegeven. Boven de 87 at%Mn gaat de verhouding c/a (a - ribbegrondvlak; c - hoogte cel) steeds meer van 1 afwijken.

Het röntgenonderzoek van Dean (5) (6) stemt zeer goed overeen met de door Grube en Valentiner gegeven waarden.

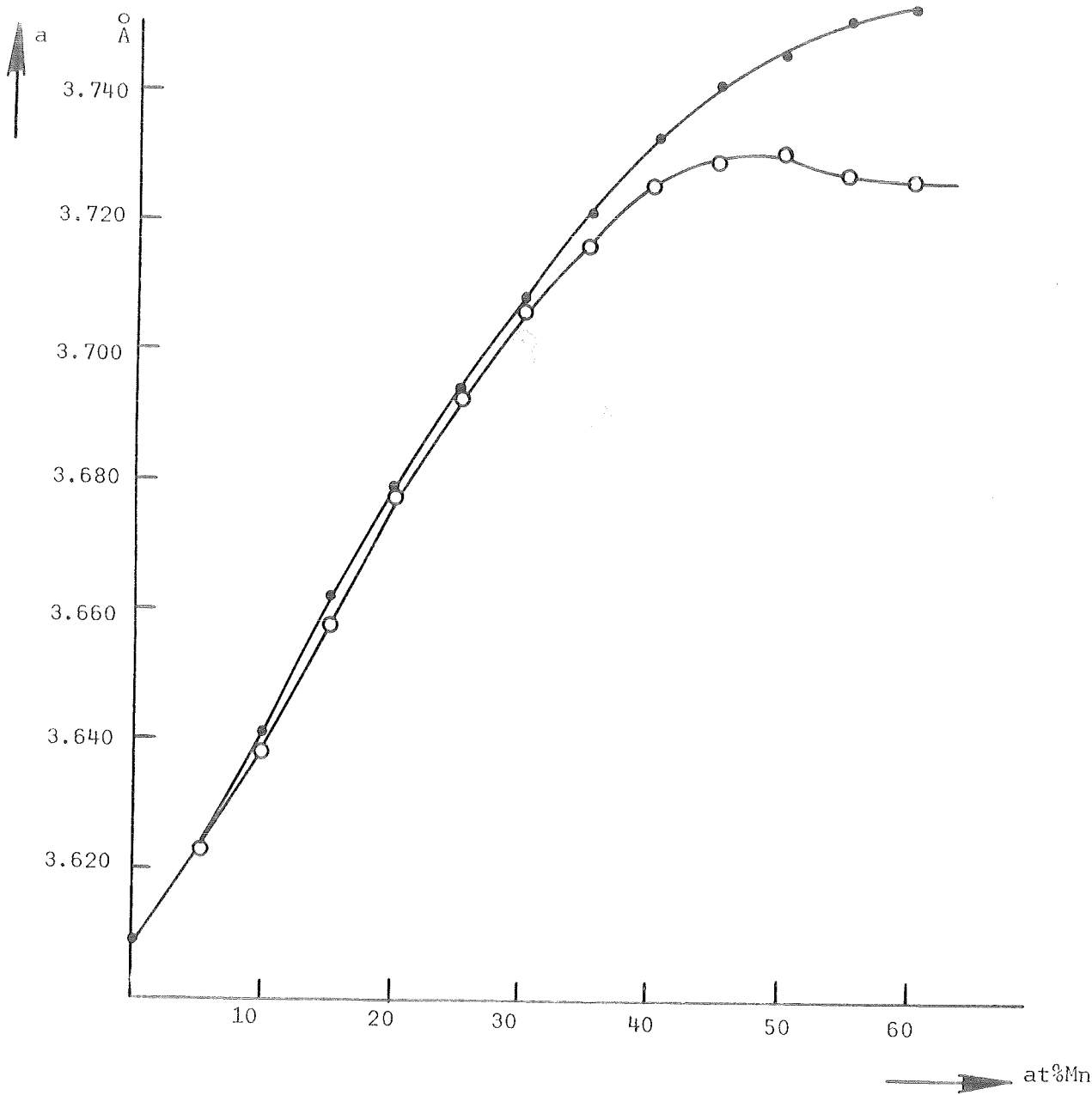


Fig. I.5. Roosterparameter a Å als functie van de concentratie.
• afgeschrokken (naar Grube)
○ langzaam afgekoeld

Volledigheidshalve worden hier nog de 3 modificaties van Mn gegeven.

- a. de α -fase. In deze fase is het Mn gekristalliseerd in een K.R.G. rooster met 58 atomen per cel. De roosterparameter $a = 8,89 \text{ \AA}$. Deze fase is stabiel tot 742°C .
- b. de β -fase. De fase is T.R.G. met een complex rooster $a/c = 0,93$. Deze fase is stabiel tussen 742°C en 1191°C .
- c. de γ -fase. Deze fase heeft een enkelvoudig kubische structuur en is stabiel van 1191°C tot het smeltpunt 1244°C .

Voor verdere gegevens wordt verwezen naar Pearson (12).

I.4. Neutronen diffractie

Neutronendiffractie-onderzoeken zijn gedaan door Meneghetti en Sidhu (10), Arrot (11) (zijn metingen worden hier niet besproken) en Street (28). Het meest uitgebreide onderzoek is van Meneghetti en Sidhu. Het door hen gevonden roosterparameterverloop komt goed overeen met dat van de röntgenonderzoeken. Bij het neutronenonderzoek van Meneghetti is het optreden van verboden reflecties waargenomen. Waargenomen zijn de (100), (110) en de (201) reflecties. Opvallend is, dat de verzwakking van de (100) reflectie ten gevolge van verhitting groter is, dan de verzwakking van de geoorloofde (111) reflectie. Dit wordt aan ontordering van atomaire- of magnetische orde toegeschreven.

Röntgenmetingen van Meneghetti en Sidhu met $\text{FeK}\alpha$ straling geven ook na zeer lange belichtingstijden geen (100) reflectie te zien. Dit betekent, dat er geen lange afstandsorde optreedt. Om nu het verschil tussen magnetische orde en atomaire korte afstandsorde aan te tonen, is de (001) en (100) splitsing van het T.R.G. mengkristal (boven de 85 at%Mn) bestudeerd. Zonder duidelijke verklaring besluiten zij dan tot een magnetische ordening.

Náást een belangrijk magnetisch onderzoek heeft Street (28) enige neutronendiffractiemetingen verricht in het Mn-rijke gebied. Uit zijn meetresultaten blijkt volgens hem, dat er beneden de 75 at%Mn geen lange afstand magnetische ordening meer bestaat. Dit is in tegenspraak met de conclusie van Meneghetti en Sidhu!

I.5. De magnetische onderzoekingen

Er is veel magnetisch onderzoek aan het CuMn systeem gedaan. Bij dit systeem heeft men te maken met een diamagnetische Cu matrix, met daarin opgelost paramagnetische Mn ionen. Zuiver Mn is een antiferromagneet met een Neél-punt bij ongeveer 100K. Alvorens de belangrijkste magnetische onderzoekingen te bespreken, zullen enige magnetische begrippen nader worden toegelicht.

De magnetisatie (I) van een stof is gedefinieerd als het magnetisch moment per volume-eenheid. Het verband tussen magnetisatie en veldsterkte wordt gegeven met de susceptibiliteit (χ) bij $H = 0$.

$$\chi = I/H \quad [H/m] \quad (2)$$

waarin

$$I = \text{magnetisatie} \quad [Wb/m^2]$$

$$H = \text{veldsterkte} \quad [A/m]$$

In het MKSA stelsel is het gebruikelijk de susceptibiliteit als een dimensieloze grootheid $\bar{\chi}$ op te geven; dan wordt (2):

$$\underline{I} = \bar{\chi} \mu_0 \underline{H} \quad (2a)$$

met

$$\mu_0 = \text{permeabiliteit van vacuüm} \quad 4\pi \times 10^{-7} \quad [H/m]$$

In de hier te bespreken onderzoekingen is sprake van paramagnetische-, ferromagnetische-, antiferromagnetische- of daaraan verwante effecten.

Stoffen met een positieve magnetische susceptibiliteit, zijn paramagnetische stoffen. Voor een medium met N atomen per volume-eenheid met een magnetisch moment M wordt de magnetisatie geschreven met behulp van de formule van Langevin:

$$L(\alpha) = \coth \alpha - 1/\alpha \tag{3}$$

met $\alpha = \frac{MH}{kT}$
 en

$$I = NML(\alpha) \tag{4}$$

waarin: M - $p\mu_B$ magnetisch moment van een deeltje
 p - aantal Bohrmagnetonen
 μ_B - Bohrmagneton - $\mu_0 \hbar e/2m = 1.165 \times 10^{-29}$ (Wb/m)
 k - constante van Boltzmann
 T - absolute temperatuur

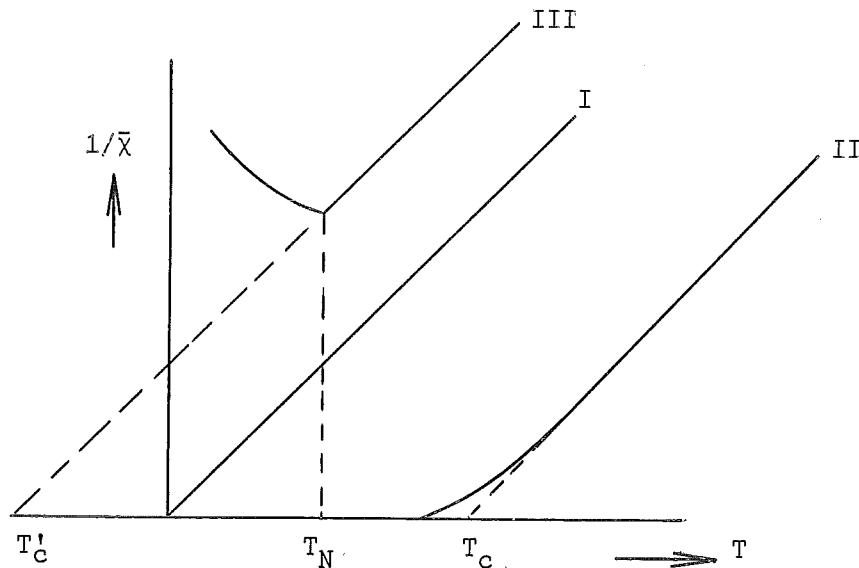
Uit formule (4) volgt, dat het verloop van $1/\chi$ lineair is met de temperatuur als $\alpha \ll 1$.

Ferromagneten en antiferromagneten bezitten beneden een zekere temperatuur (de Curietemperatuur (T_C) resp. Néeltemperatuur (T_N)) een spontane magnetische ordening. Bij een ferromagneet zijn de magnetische momenten parallel gericht, bij antiferromagneten juist antiparallel. Boven de overgangstemperatuur verdwijnt de spontane magnetische orde. Boven die temperatuur gedraagt het materiaal zich paramagnetisch. Voor dat gebied is ook weer voor zowel de ferromagnetische- als de antiferromagnetische stof een lineair verband af te leiden. Dit zijn de z.g. Curie-Weisswetten voor ferromagneten en antiferromagneten. Algemeen luidt deze:

$$\chi = \frac{NM^2}{3k(T-T_C)} \tag{5}$$

met T_C - Curietemperatuur (deze is positief voor een ferromagneet en negatief voor een antiferromagneet).

De 3 vormen van de $1/\chi$ curve worden gegeven in fig. I.6. Voor een verdere behandeling van het magnetisch gedrag wordt verwezen naar bijlage A en de handboeken.



Figuur I.6. $1/\bar{\chi} = f(T)$
 I - paramagneet
 II - ferromagneet
 III - antiferromagneet

De eerste susceptibiliteitsmetingen aan CuMn legeringen zijn van Valentiner en Becker (9). Zij vinden uit χ metingen bij kamertemperatuur een maximum χ in de buurt van 25 at%Mn. Ook wordt χ als functie van de temperatuur gemeten, waarbij van 90 K naar kamertemperatuur is opgewarmd in een constant magneetveld. Het verloop van de $1/\chi = f(T)$ lijkt dan sterk op een ferromagnetische Curie-Weiss curve, al wijkt de lijn al ver boven de, hieruit geëxtrapoleerde, T_C af van de rechte lijn. Over zuiverheden is weinig te vinden in dit artikel. Wel wordt opgemerkt, dat oxidatie en nitride vorming voorkomen dient te worden, daar MnO en MnN antiferromagnetische deeltjes vormen. Ochsenfeld (13) toonde het antiferromagnetische gedrag van MnN in 1932 aan.

Door Owen e.a. (14) is een eerste poging gedaan om de magnetische verschijnselen van het CuMn systeem theoretisch te verklaren. Dit gebeurt aan de hand van susceptibiliteitsmetingen ($\chi = f(T)$), E.S.R. en N.M.R. metingen. De $1/\chi = f(T)$ curve voldoet boven een zekere temperatuur aan een Curie-Weisswet. Hieruit wordt afgeleid, dat er een zekere ferromagnetische wisselwerking moet bestaan tussen de d electronen van de Mn atomen. De interactie zou veroorzaakt worden door een uitwisselingsinteractie van de Mn d electronen met de s geleidings-electronen van het Cu. Deze veronderstelling wordt geverifieerd met behulp van de E.S.R. en N.M.R. metingen. Aan de hand van onderstaande veronderstellingen wordt een model voor de resonantieverschijnselen opgebouwd volgens het Heitler-Teller-Korringa mechanisme. Hiertoe wordt verondersteld, dat

- de geleidingsband van Cu een eenvoudige structuur heeft. De 4s electronen zijn ongeveer als vrije elektronen op te vatten;
- er een ferromagnetische koppeling tussen de Mn ionen bestaat, door indirecte verwisselingsinteractie via de Cu geleidings-electronen (s-d wisselwerking);
- het Mn ion een half gevulde 3d schil bezit. Susceptibiliteitsmetingen bij lage Mn gehalten zijn hiervoor een aanwijzing.

Volgens de auteurs geven hun meetresultaten aan, dat de s-d interactie in de orde van 1/5%, die van de voorspelde waarde, is. Dit resultaat wijst op een antiferromagnetische koppeling tussen de Mn-Mn naaste burens en een ferromagnetische koppeling van de Mn atomen, die verder van elkaar liggen. Ook de χ metingen ondersteunen deze conclusie. Er wordt namelijk verondersteld, dat de temperatuur waar bij de $1/\chi$ curve van de rechte lijn gaat afwijken een T_N is. Beneden die temperatuur wordt de antiferromagnetische koppeling sterker dan de ferromagnetische. Het bestaan van een positieve T_C en een T_N wijst op de aanwezigheid van beide soorten magnetische koppelingen.

Een jaar later wordt door Owen e.a. (15) een vervolg op boven beschreven onderzoek gepubliceerd. Dit onderzoek geeft een meer gedetailleerde beschouwing van het magnetisch gedrag in het CuMn systeem in een samenstellingsgebied van 0.03 tot 11.1 at%Mn. De metingen strekken zich uit over temperaturen tussen 2K en 400K. Er zijn susceptibiliteitsmetingen (m.b.v. Gouy balans), ferromagnetische metingen van remanent magnetisme en E.S.R. metingen gedaan.

De χ metingen geven de volgende resultaten:

Voor het temperatuurgebied tussen 100K en 400K voldoet de χ aan een Curie-Weiss-wet en geeft een positieve T_C . Deze neemt toe met de concentratie. De Curie-Weiss-wet geschreven als $\chi = C/(T-T_C)$ geeft de constante van Curie C. De afwijking van de C is nu berekend met de C_0 , welke de Curie constante voor een vrij Mn^{2+} ion is.

$$C_0 = Ng^2\mu_B^2 S(S+1)/3k \quad (\text{zie ook bijlage A})$$

waarin

$$\left. \begin{array}{l} g = 2 \\ S = 5/2 \end{array} \right\} \text{dit zijn de aannamen uit (14).}$$

Tabel II geeft een overzicht van de C/C_0 en T_C en T_N van 4 CuMn legeringen.

Tabel II

at%Mn	C/C_0 (C gemeten)	T_C	T_N
11.1	0.62 ± 0.02	$100 \pm 10K$	80-120K
5.6	0.77 ± 0.02	$37 \pm 2K$	30-60 K
1.4	0.73 ± 0.02	$7 \pm 1K$	10-15 K
0.029	0.70 ± 0.04	$0 \pm 0.5K$	< 4 K

De metingen voor het remanent magnetisme zijn voor een 1.4 en 5.6 at%Mn legering gedaan.

- Bij koeling in een veld $H = 0$ van 77K naar 4K blijkt wanneer men een veld van 5k gauss aanbrengt, $M = \alpha H$ te zijn, waarin α overeenkomt met de χ gemeten met de balans. Gaat het veld naar 0, dan blijft er een magnetisatie over van $0.01 \mu_B$ per Mn atoom.
- De zelfde proef met koeling in een magneetveld van 5k gauss levert $M = \mu + \chi H$ waarin μ een t.o.v. χH grote constante waarde is; $\mu = 0.025 \mu_B$ per Mn atoom van 1.4 at%Mn. $\mu = 0.07 \mu_B$ per Mn atoom voor 5.6 at%Mn.
- Bij opwarmen verdwijnt dit effect bij de antiferromagnetische overgangstemperatuur.

Voor de zeer uitgebreide E.S.R. beschouwingen wordt verwezen naar het artikel zelf. Hier zal worden volstaan met het geven van enige resultaten en enkele conclusies.

- Bij temperaturen boven T_N laten E.S.R. metingen zien, dat er ééne enkele absorptielijn optreedt vlak bij de, voor een g waarde = 2.0, verwachte plaats.
- Bij temperaturen $T \ll T_N$ verschuift de resonantiepiek naar veel lager liggende velden, die overeenkomen met typische antiferromagnetische effecten.

De conclusies van de verschillende metingen zijn als volgt samen te vatten.

- De temperatuurafhankelijkheid van de lijn breedte suggereert een spin-roosterrelaxatietijd, die veel korter is dan men zou verwachten voor een Mn^{2+} ion in een ionen kristal.
- Ook uit andere beschouwingen blijkt de aanname van een "opgelost" Mn^{2+} ion te eenvoudig te zijn.
- Het mechanisme van de s-d koppeling is gecompliceerder, dan eerder is verondersteld.
- E.S.R. metingen bij $T \ll T_N$ leveren een s-d koppeling van 1/10 maal de verwachte waarde. Voor de legering van 0,03 at%Mn wordt dit zelfs 1/50.

Ongeveer gelijk met bovenstaand artikel publiceren Scheil en Wachtel (16) een onderzoek aan CuMn. Zij gaan bij hun metingen uit van het fasediagram van Kawasaki (7) en de magnetische metingen van Valentiner en Becker (9). Zij gebruiken CuMn legeringen met samenstellingen tussen 10 en 70 at%Mn, vervaardigd uit electrolytisch Cu en electrolytisch Mn. De bestanddelen zijn hoogfrequent gesmolten en onder vacuüm in een kokille gegoten. Daarna zijn er preparaten van gemaakt, die in geëvacueerde kwartsbuisjes gedurende enkele dagen bij 800°C zijn gehomogeniseerd en dan afgeschrikt. De auteurs doen voornamelijk susceptibiliteitsmetingen, waarbij de preparaten worden hersteld, of gestuikt en hersteld, of onder spanning hersteld, bij verschillende temperaturen tussen 100°C en 500°C. Daarnaast worden enige weerstands- en dempingsmetingen gedaan. De resultaten worden als volgt samengevat:

- Als functie van de concentratie wordt onafhankelijk van de voorbehandeling een maximum in de susceptibiliteit gevonden tussen de 15 en 25 at%Mn. Uit de grafieken blijkt dit bij ca. 22.5 at%Mn te zijn. In fig. I.7 wordt $\chi = f(c)$ bij kamertemperatuur gegeven.
- Bij herstel na afschrikken van 800°C neemt de evenwichts χ af bij hersteltemperaturen tussen 500°C en 275°C. Voor lagere hersteltemperaturen stijgt de χ

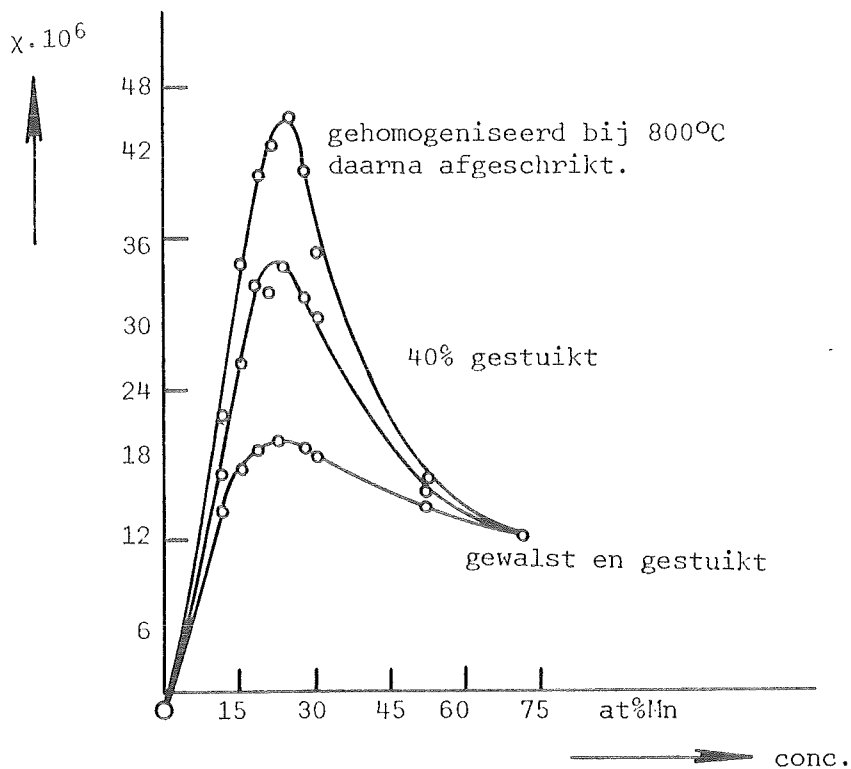


Fig. I.7. Massasusceptibiliteit als functie van de concentratie na afschrikken en na stuiken volgens Scheil en Wachtel (16) (gemeten bij 20°C).

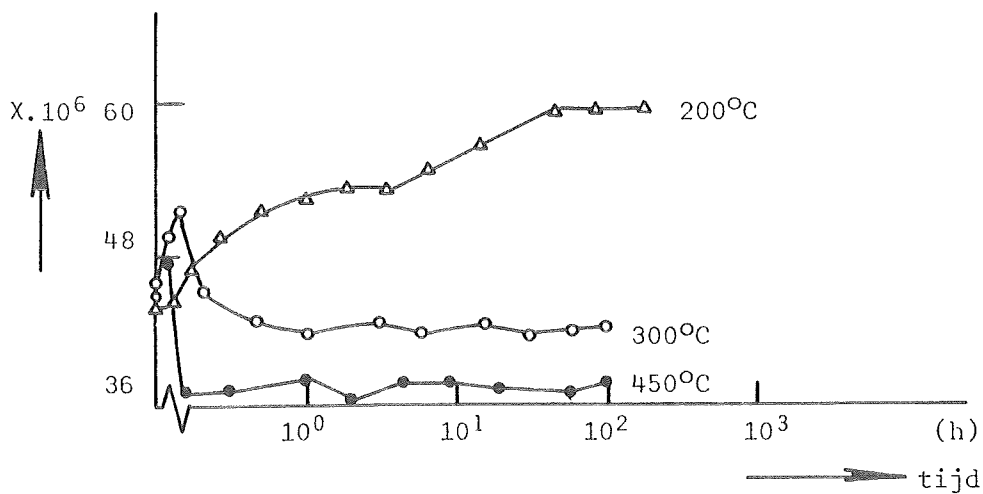
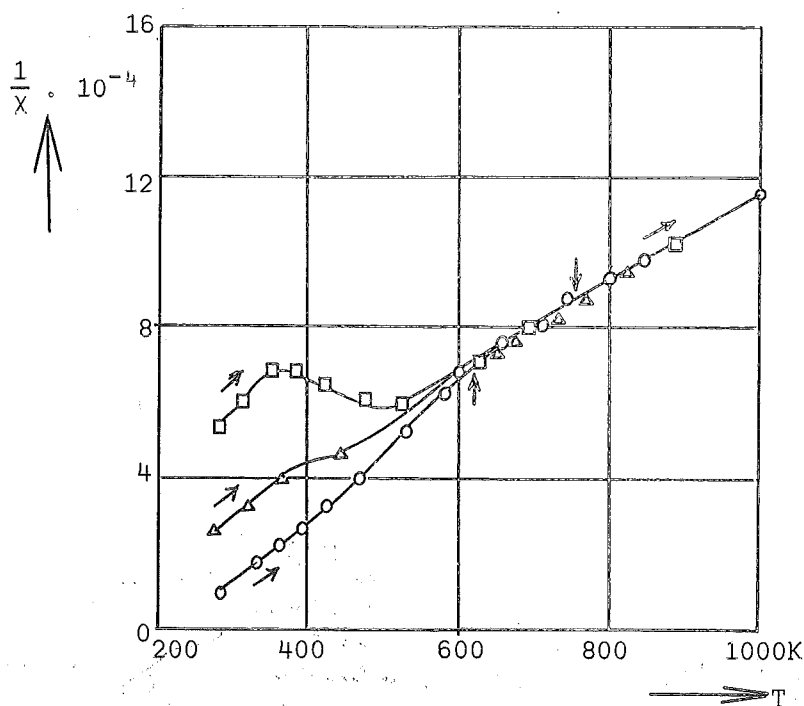


Fig. I.8. Massasusceptibiliteit = f(herstel tijd) naar Scheil en Wachtel (16) voor een legering met 22.5 at%Mn gemeten bij 20°C.

sterk voor de preparaten tot 30 at%Mn. Fig. I.8 geeft het verloop van $\chi = f$ (hersteltijd) voor een 22.5 at%Mn legering. Opvallend is dat het evenwicht zich al snel instelt.

Ook is een $1/\chi$ -T curve opgenomen tussen 200K en 1000K. Hieruit blijkt de $1/\chi$ curve een overgang te vertonen. Voor de 22.5 at%Mn (zie fig. I.9) legering is de overgang voor onvervormde preparaten tussen 630K en 760K. De vervormde preparaten vertonen een veel gecompliceerder beeld. Uit de curven zijn voor het gedeelte boven de 760K T_c 's bepaald, die negatief zijn en beneden de 630K T_c 's die positief zijn. Voor beide gevallen is de p_{eff} berekend uit de helling van de $1/\chi$ curve.



Figuur I.9. $1/\chi$ -T curven voor 22.5 at%Mn (χ is hier de massa susceptibiliteit) naar Scheil en Wachtel (16)

- o bij 200°C hersteld
- △ bij 450°C hersteld
- plastisch gedeformeerd

Bij de interpretatie van dit onderzoek wordt ook gebruik gemaakt van de inzichten van Owen (14) over de koppelingen der Mn atomen. Het snelle instellen van het evenwicht bij de χ metingen en de stijging van de χ bij lage hersteltemperaturen duidt volgens de auteurs op een soort ordening van het materiaal. Voor precipitatie verloopt het χ effect te snel.

Een analoog onderzoek is door Scheil en Wachtel (17) gedaan aan het AgMn systeem. Hoewel de χ veranderingen hier iets trager verlopen bij herstel, stelt zich ook bij 200°C na ongeveer 300 uur een evenwicht in, waarbij de χ aanmerkelijk is gestegen. Dit is weer aanleiding voor de auteurs om een zekere mate van ordening te veronderstellen. In dit onderzoek wordt helemaal niet ingegaan op het fasediagram, zoals dit door Raub en Engel (19) is beschreven. Raub en Engel geven in onderzoek aan, dat in de buurt van de 25 at%Mn met behulp van röntgen geen superstructuurlijnen zijn waargenomen.

Wollenberger (18) geeft een soortgelijk χ onderzoek als Scheil en Wachtel (17),

en combineert dit met C_p -T metingen. Ook voor CuMn legeringen is dit gedaan (20). Hierop wordt later ingegaan. Ook Wollenberger komt tot de conclusie, dat de snelheid waarmee zich de X verandering bij lage temperatuur voltrekt, uitscheiding onwaarschijnlijk maakt. Hij zegt echter, dat het wel een soortgelijk effect moet zijn. Hij geeft verder de $X = f$ (hersteltemperatuur), zie fig. I.10. Voor verschillende samenstellingen blijkt het begin van deze kuil noch het diepste punt overeen te komen met de overgangswaarden uit het fasediagram.

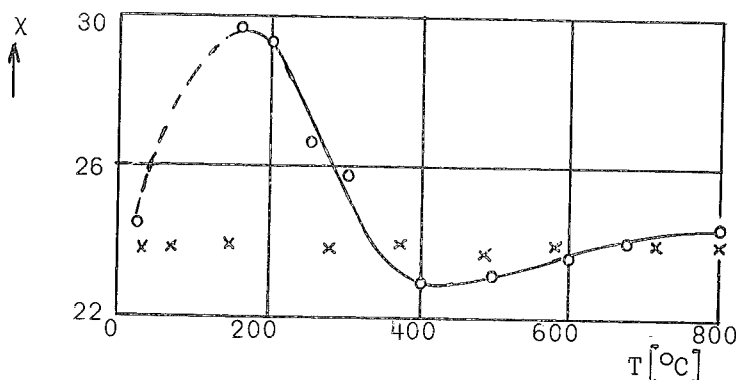


Fig. I.10. X bij kamertemperatuur als functie van de hersteltemperatuur van Ag (17.8%Mn)
 x evenwichtswaarde bij 800° afschrikken

In de dissertatie van Wollenberger (20) worden metingen gegeven aan CuMn, AgMn en enkele voor ons niet interessante legeringen. Naast de susceptibiliteitsmetingen heeft hij zich voornamelijk met warmtecapaciteit (c_p) metingen bezig gehouden. Voor zijn experimenten heeft hij legeringen tussen 7.2 en 50%Mn gebruikt. De c_p -T curve, welke is opgenomen na herstel bij 200°C, laat afwijkingen zien van de berekende curve, o.a. bij 270°C en 400°C. De c_p -T curven lijken veel op de curven, welke door Hardy en Heal (21) voor AlCu, AlAg en AlMn worden gegeven. Bij deze legeringen is ontmenging in G.P. (Guinier Preston) zones waargenomen. Volledige overeenkomst bestaat er echter niet. Het verloop van de c_p -T curve is volgens Wollenberger ook niet specifiek voor lange afstandsorde. De susceptibiliteitsmetingen wijzen wel enigszins in die richting. Tot slot komt Wollenberger tot de conclusie, dat er geen bewijs is gevonden voor lange afstandsorde in CuMn, maar dat een zekere mate van ontmenging waarschijnlijk is, al lijkt het idee van Meneghetti (10), om een zekere magnetische ordening aan te nemen, niet ongegrond.

Een effect, dat eigenlijk al door Owen (15) is genoemd, is door Kouvel (22) uitgebreid onderzocht, namelijk magnetische anisotropie in Cu (24.1 at%Mn) en Ag (23.7 at%Mn). Alle metingen zijn gedaan aan legeringen, die van 800°C afgeschikt zijn.

-Hij heeft nu de hysteresis van beide legeringen bepaald bij 4.2K na afkoelen in een veld 0 en in velden van 5kOe en 10kOe. Voor beide legeringen blijkt dan geen hysteresis op te treden bij het afkoelen in veld 0, maar er treedt een verschuiving op en een lichte hysteresis bij afkoeling in een veld (zie fig. I.11). Bij CuMn blijkt een maximum hysteresis op te treden bij ongeveer 60K en bij AgMn is dit bij 40K.

-Ook heeft Kouvel de $1/X = f(T)$ curve opgenomen voor beide legeringen en vindt daarbij een knik in de kromme; voor CuMn ligt de knik bij 320K, voor AgMn bij

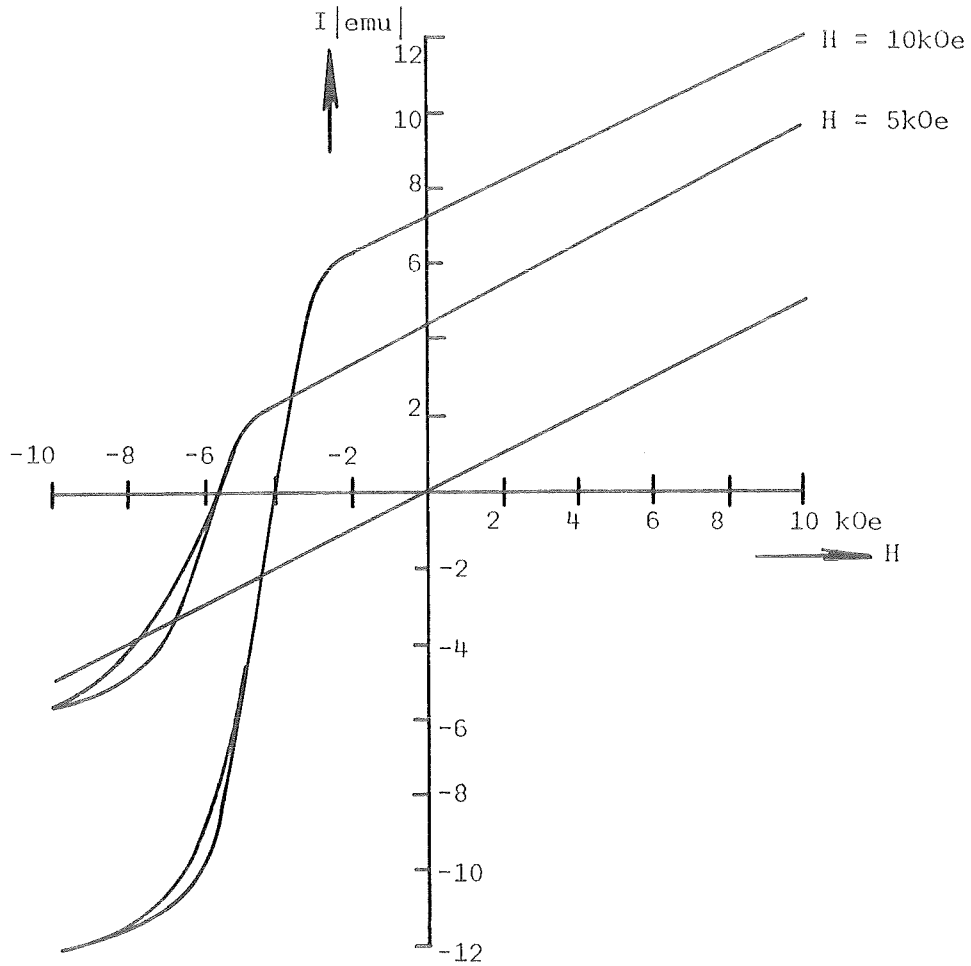


Fig. I.11. Hysteresusgedrag bij lage temperatuur (4.2K) van Cu (24.1 at%Mn) naar Kouvel (22).

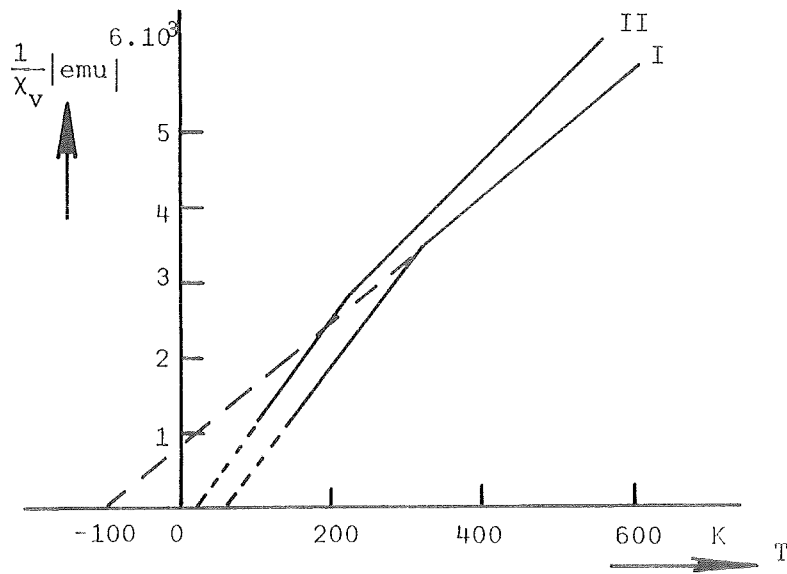


Fig. I.12. $1/\chi_v$ -T curve naar Kouvel (22)
I Cu(24.1 at%Mn)
II Ag(23.7 at%Mn).

220°K (zie fig. I.12). Op dezelfde manier als Scheil en Wachtel dit deden zijn de p_{eff} 's berekend van de verschillende gevallen. Tabel III geeft een overzicht.

Tabel III

prep.	temp. gebied	T_c	p_{eff}	$C(\text{c.g.s.})$
Cu (24.1 at%Mn)	150-320K	60K	4.2	0.071
"	>320K	-100K	5.4	0.117
Ag (23.7 at%Mn)	150-220K	35K	4.6	0.062
"	>220K	-40K	5.5	0.088

Het anisotropie effect wordt verklaard met behulp van een tweedimensionaal rooster met 50x50 roosterpunten, waarvan 30% bezet is met Mn atomen. Neemt men weer aan dat de naaste Mn buren antiferromagnetisch- en de andere ferromagnetisch gekoppeld zijn, dan kan men het totale magnetische moment van dit vierkant bepalen. In het gebruikte voorbeeld is de atoomverdeling geheel willekeurig gekozen; dit houdt in dat er zich op het 50x50 rooster enige Mn clusters bevinden. In zo'n cluster is de magnetische koppeling bij lage temperatuur antiferromagnetisch. De clusters onderling kunnen zich als superparamagnetische deeltjes gedragen. Wordt het materiaal nu in een veld 0 afgekoeld en daarna gemagnetiseerd, dan zullen alleende "vrije" momenten zich richten. Is het materiaal in een veld afgekoeld, dan zal de magnetisatie-richting van de clusters bij lage temperatuur de anisotropie veroorzaken. Door hun sterke binding bij lage temperatuur zijn zij niet door een tegengesteld magneetveld om te keren.

-Er wordt erop gewezen dat de T_c voor het lage temperatuurgebied vrijwel samenvalt met de temperatuur van de maximum hysteresis. Samen met de opgebouwde anisotropie theorie zou dat erop wijzen, dat T_c een maat is voor de kracht, die de momenten van de verschillende Mn groepen probeert te stabiliseren. Deze groepen zouden zich als superparamagneten kunnen gedragen (voor superparamagnetisme zie bijlage A).

De knik in de $1/X$ curve zou aangeven waar de antiferromagnetische koppeling in de Mn groepen verbroken wordt en wordt daarom een Néelpunt genoemd.

Znamenskiy en Fakidov (23 t/m 27) brengen in hun werk ook de gedachte van superparamagnetische Mn groepen naar voren. Zij berekenen, dat de diameter der Mn groepen ongeveer 30-40Å kan zijn. Door deze auteurs zijn een grote reeks metingen verricht aan Cu (22.8 at%Mn). De susceptibiliteit voor deze stof is gemeten en de $1/X(T)$ curve is uitgezet. Dit levert een $T_c = 153\text{K}$ en de volgens de methode van Scheil en Wachtel berekende $p_{\text{eff}} = 3.75$. De $1/X(T)$ meting loopt tot ca. 400K. Ook zij vinden geen hysteresis verschijnselen en ontdekken, dat de magnetisatie-curve gemeten bij 77K voor afgeschrikte preparaten precies voldoet aan de Langevin vergelijking voor superparamagnetische materialen (zie bijlage A). Een verza-diging in de magnetisatie ($I \approx 17 \text{ G/g}$) wordt gemeten bij een veld van 200kOe. Naast deze metingen zijn nog enkele andere metingen gedaan.

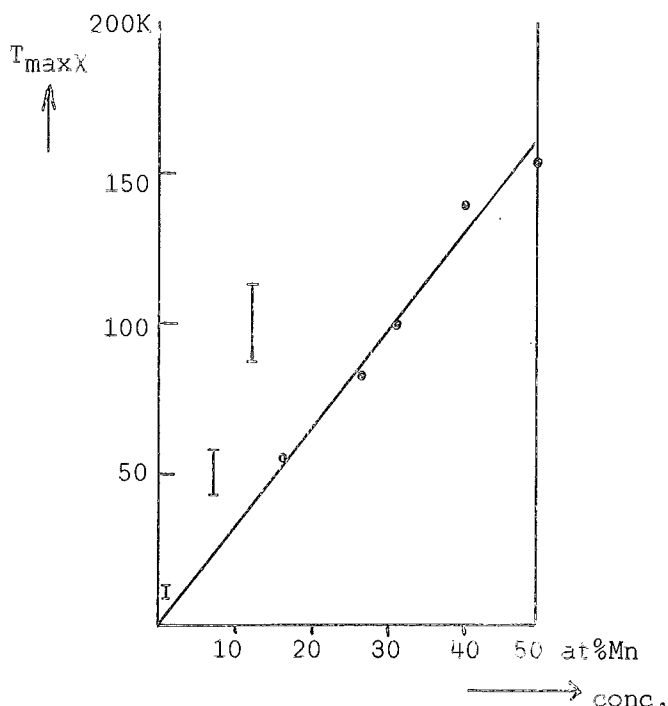
In artikel (27) wordt aangetoond, dat na herstel van het preparaat bij lage temperatuur er bij 77K hysteresis begint te ontstaan. Het materiaal wordt dan van superparamagnetisch ferromagnetisch, d.w.z. de Mn groepen worden nu zo groot, dat zij geen ééndomein deeltjes meer kunnen zijn!

Ook zijn metingen gedaan van legeringen met samenstellingen tussen 2.4 at%Mn en 7.5 at%Mn. Deze geven echter geen bijzonder nieuw gedrag te zien. Het materiaal blijft na afschrikken superparamagnetisch reageren.

X metingen van Street (28) aan een Cu (40 at%Mn) legering tonen aan, dat het anisotropie effect, zoals door Kouvel gevonden, in de buurt van de positieve T_c verdwijnt. De magnetisatie in dit gebied (78K) vertoont een zekere kruip. Volgens

de auteur wijst dat op een competitie tussen de magnetische krachten en de thermische agitatie krachten.

Voor een legeringengroep tussen 15 at%Mn en 50 at%Mn zijn ook χ metingen gedaan. In fig. I.13 worden de verschillende gemeten T_c 's gegeven, met de waarden welke door Owen (15) zijn gegeven.



Figuur I.13. De temperatuurverandering van het χ maximum als functie van de concentratie
 o naar Street (28)
 I naar Owen (15)

I.6. Nog enkele andere onderzoeken

Howling (29) en Lumpkin (30) geven enkele beschouwingen over het gevaar van inwendige oxidatie bij CuMn legeringen. Beiden vinden bij niet zorgvuldige behandeling der preparaten uit NMR resonantie piekverschuivingen, dat er snel inwendige oxidatie optreedt. Howling heeft dit onderzoek nog uitgebreid met een röntgenonderzoek, waarbij hij ook naast de CuMn matrix de MnO lijnen in het diffractiepatroon aantoonde.

Beiden concluderen, dat warmtebehandeling in een vacuüm systeem de aangewezen methode is, om inwendige oxidatie te voorkomen.

Hedley (31) en Goodwin (32) geven resultaten van dempingsmetingen aan CuMn bij hoge Mn concentraties (tussen de 50 en 75 at%Mn). Hierop zal niet worden ingegaan. Wel op de röntgen diffractie (FeK α) metingen, die Hedley bij zijn onderzoek heeft gedaan en zijn elektronenmicroscopie onderzoek.

Bij het röntgenonderzoek is geen α Mn aangetoond. Herstel is echter bestudeerd aan de hand van de overgang van TRG naar KVG (zie ook I.3). Uit de mate van tetragonaliteit is de mate van precipitatie bepaald. Dit is vooral met behulp van de (220) reflectie gedaan.

De elektronenmicroscopie laat bij herstel bij 450°C z.g. tweed patrons zien, waarbij de α Mn precipitaten zich langs de kristalgrenzen vormen.

Het overzicht gegeven in dit hoofdstuk toont duidelijk aan, dat de vraag of CuMn bij 25 at%Mn precipitatie vertoont, dan wel ordening, nog geenszins is opgelost. Ook de verschillende magnetische beschouwingen sluiten niet geheel bij elkaar aan. Wel lijkt het erg belangrijk goed gedefinieerd uitgangsmateriaal te gebruiken.

Aan het eind van bijlage A zal nog een literatuurlijst worden gegeven van aanverwante legeringen, zoals AuMn en NiMn.

Hoofdstuk II. Experimentele methoden

II.1. Het bereiden der legeringen

Voor het maken van de verschillende legeringen zijn 3 technieken toegepast, die hierna worden besproken.

De 24 at%Mn en de 17.4 at%Mn legering zijn gesmolten in de hoogfrequent smeltoven. Hierbij zijn Cu (99,99%) en Mn (99,98%) gebruikt. Voor het smelten is de oven geëvacueerd; wanneer het smelten begint wordt Argon ingelaten om het verdampen van Mn tegen te gaan. Toch is gebleken, dat op deze wijze het Mn gehalte moeilijk in de hand te houden is. Microscopische en microscan analyses hebben aangetoond, dat deze legeringen kleine gebiedjes vertonen met een sterk verhoogd Mn gehalte. Met behulp van de microscan is aangetoond, dat deze gebiedjes verder Si en S bevatten (voor het microscan analyserapport, zie bijlage B).

Om de vorming van deze insluitsels tegen te gaan, is voor de andere legeringen Mn (99,99%) gebruikt. Verder is getracht het Mn gehalte beter onder controle te houden.

Dit laatste is in eerste instantie geprobeerd, door de elementen Cu en Mn in de juiste verhouding in te smelten in een kwartsbuisje. Hierbij is het buisje vacuüm gezogen en voor het afsmelten zijn de metalen nog uitgestookt op 200°C, zodat de in de metalen aanwezige gasresten kunnen verdwijnen. Na afsmelten is de druk in de capsule ca. 10^{-5} mm Hg. De capsule wordt dan in een oven verhit tot het smeltpunt. Om nu bellenvorming in de gesmolten legering tegen te gaan, wordt de capsule met behulp van een triltafel flink geschud. Ook tijdens het afkoelen blijft men schudden tot de hele metaalmassa gestold is. Deze methode kon toch niet voorkomen, dat er bij het stollen enige gietgallen ontstonden.

Daarom is overgegaan op het smelten met een kleine hoogfrequent installatie (Philips). Hierbij wordt het materiaal in een allundum smeltkroesje geplaatst in een koolstofblok, dat als verhittingselement dient. De warmte wordt opgewekt door de hier omheen geplaatste hoogfrequent wikkeling. Het smeltkroesje met het koolstofblok is van de buitenlucht gescheiden door een kwartsbuis, die aan boven- en onderzijde is afgesloten door metalen deksels met doorvoeren. Via de doorvoeren is het mogelijk de smeltruimte te evacueren.

Tijdens het smelten wordt eerst de ruimte met behulp van een voorvacuümpomp geëvacueerd; dan wordt de smeltkroes tot ca. 500°C verhit, zodat de gassen, welke zich in de materialen van de smeltruimte bevinden, kunnen verdwijnen; waarna Argon in de ruimte wordt gelaten. De Argon voorkomt, dat Mn verdampt tijdens het smelten. De Argon wordt voor het inlaten grondig gezuiverd met behulp van magnesiumkrullen, die op ca. 400°C worden gehouden. Op deze manier wordt tevens voorkomen, dat er oxidatie van het materiaal optreedt. De zo juist beschreven methode is het meest bevredigend gebleken van de 3 methoden.

Na het smelten en stollen van de legeringen zijn zij gedurende 24 uur bij ca. 800°C gehomogeniseerd; hierna zijn er preparaten van gedraaid en gewalst. Voor de magnetische metingen zijn cilindres gedraaid van 3.5 mm ϕ x 6 mm. Voor röntgen- en electronenmicroscopie zijn resp. draden van 0.3 mm ϕ getrokken en folies van 0.1 mm gewalst.

Na het homogeniseren zijn de preparaten chemisch geanalyseerd. Dit leverde de volgende waarden:

- | | |
|---------------|--|
| a) 17.4 at%Mn | } volgens de eerste methode |
| b) 24.0 at%Mn | |
| c) 24.5 at%Mn | } volgens de tweede methode |
| d) 29.8 at%Mn | } volgens de derde methode. |

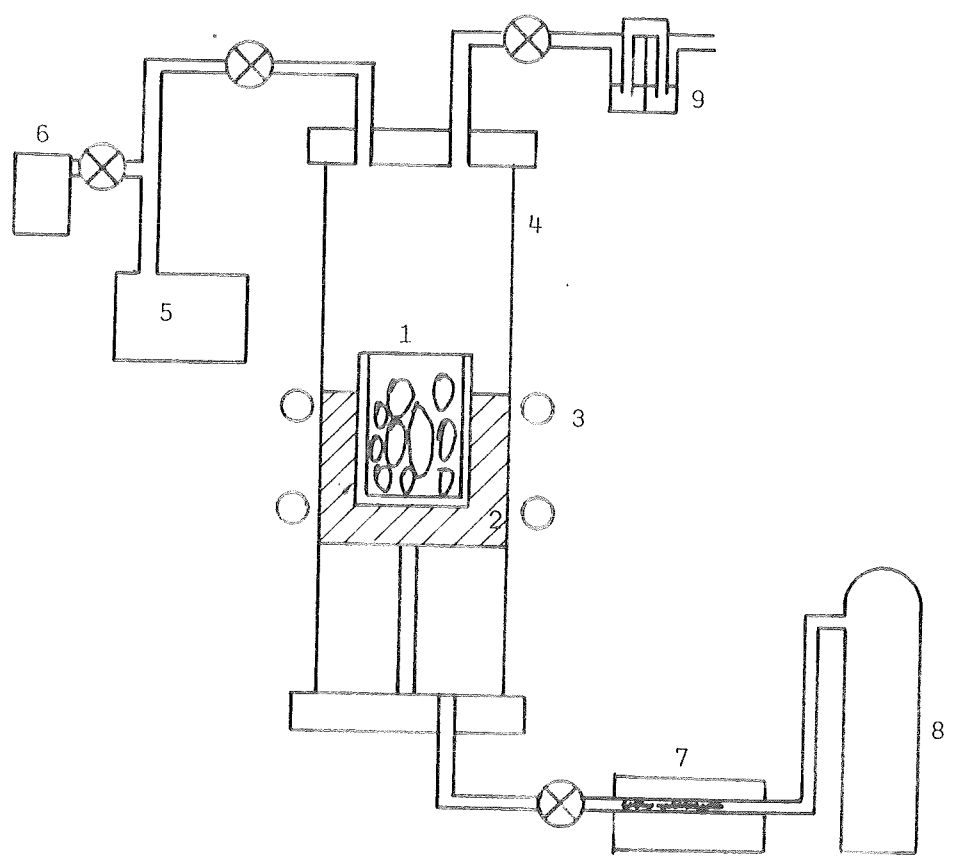


Fig. II.1. Schematisch overzicht van de smeltopstelling.
1. Alundum smeltkroes.
2. Koolstofprop.
3. Hoogfrequent windingen.
4. Vacuümruimte.
5. Voorvacuümpomp.
6. Manometer.
7. Oven met magnesiumkrullen.
8. Argonfles met reduceerfentiel.

II.2. De warmtebehandeling der preparaten

Bij de warmtebehandelingen der preparaten is het zeer belangrijk, dat deze niet door O_2 en N_2 worden aangetast (zie hiervoor ook hoofdstuk I.5 en I.6 en het kandidaatsverslag (33)). Daarom zijn alle warmtebehandelingen uitgevoerd in een speciaal ontworpen vacuümoven. In deze oven is het mogelijk de preparaten af te schrikken; dit gebeurt in een water gekoeld bakje met vacuümolie. De druk in de oven is ca. 10^{-6} mm Hg. Voor een uitgebreide beschrijving van dit toestel wordt verwezen naar het kandidaatsverslag (33). Fig. II.2 geeft een schematisch beeld van de opbouw van de oven.

Voor dit onderzoek heeft de oven nog een kleine uitbreiding ondergaan. Het preparaat is nl. zodanig bevestigd, dat het pas in het verwarmingselement zelf wordt gebracht, wanneer deze al op temperatuur is en het vacuüm voldoende goed is. Dit is bereikt door de preparaathouden aan een lange gepolijste stang te bevestigen, welke via een O-ringdoorvoer op en neer bewogen kan worden. Bij het inzetten wordt de stang door middel van een klem zo geplaatst, dat het preparaat zich ter hoogte van de vacuümklokdeksel bevindt. In deze deksel zit een koeling, waardoor het preparaat op kamertemperatuur blijft, ook wanneer de oven wordt opgewärmd. Is de oven op temperatuur, dan laat men de stang naar beneden glijden, waardoor het preparaat precies midden in het verwarmingselement komt te hangen. De ophanging van het preparaat wordt verzorgd door 2 draden, die met doorvoeren in de stang zijn gemonteerd. De draden zijn onderling geïsoleerd door ze in een dubbelgoots Pythagorasbuis te brengen. Het preparaat hangt aan een dun draadje tussen beide ophangdraden; door een spanning op de draden te zetten wordt de dunne draad doorgesmolten en valt het preparaat in de afschrikvloei-stof.

II.3. De susceptibiliteitsmeting

De susceptibiliteitsmeting gebeurt met behulp van een verticale balans, welke naar een voorbeeld van Jongenburger (34) door de Kock (35) in dit laboratorium is gebouwd. In figuur II.3 is een principe schets van deze veerbalans gegeven. Voor details wordt verwezen naar het verslag van de Kock (35) en het kandidaatsverslag (33).

Hier zal nog wel kort de theoretische achtergrond van het apparaat worden gegeven. Het preparaat bevindt zich in een inhomogeen magneetveld. (De veldrichting is de x richting. De veldgradiënt in de x richting is in goede benadering lineair). De kracht, welke het veld op het preparaat uitoefent, wordt gegeven door:

$$F_x = M_x \left(\frac{\partial H_x}{\partial x} \right) \quad (6)$$

waarin

M_x = magnetisch moment in de x richting.

$\frac{\partial H_x}{\partial x}$ = de gradiënt van de x component van de veldsterkte

Deze kracht (F_x) wordt gecompenseerd met een stroom i_2 door een spoel rond het preparaat (meetspoel). De kracht op de spoel is gelijk aan:

$$F_x = M \left(\frac{\partial H}{\partial x} \right) \quad (7)$$

Hierin stelt M het magnetisch moment voor van de spoel in de x richting.

$$M = \mu_0 i_2 \sum_{p=1}^n A_p \quad (8)$$

$\sum A_p$ = totale windingsoppervlak van de meetspoel

μ_0 = permeabiliteit van lucht

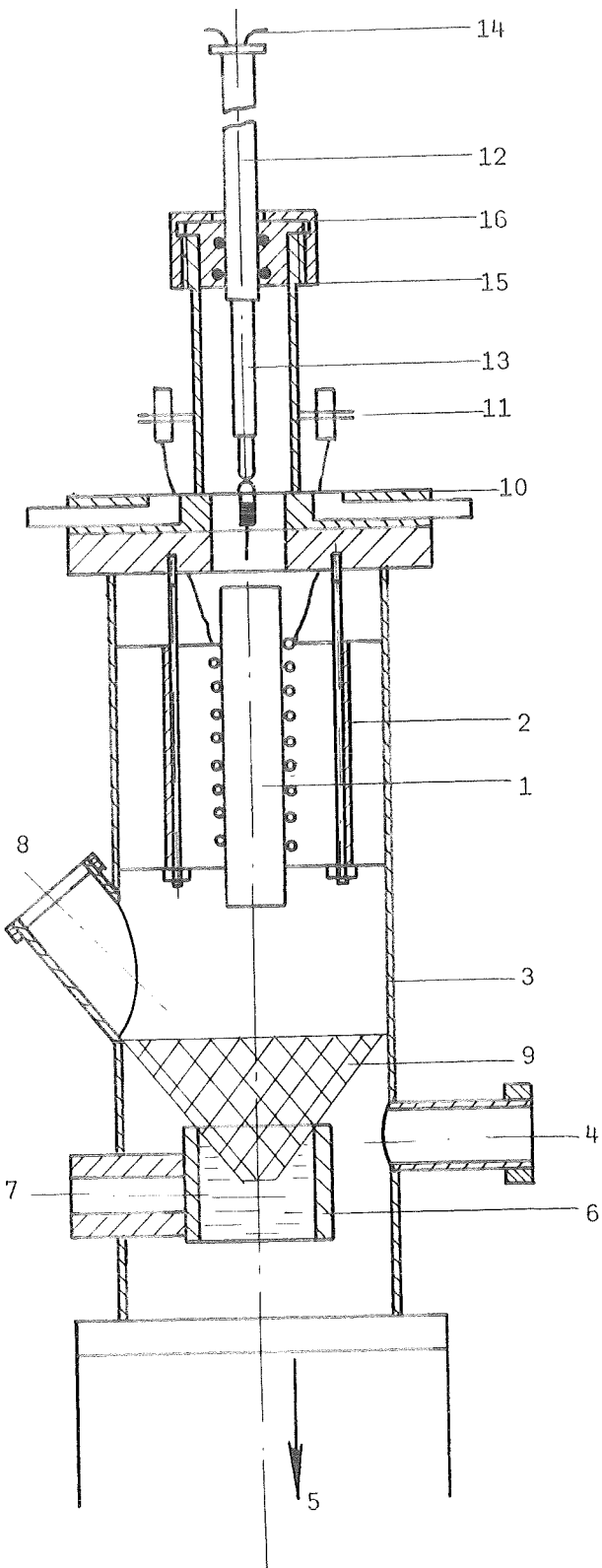


Fig. II.2.

1. Oven.
2. Hitteschild.
3. Vacuüm klok.
4. Aanluiting voor manometers en voerpomp.
5. Klep + baffle + diffusiepomp.
6. Afschrikkakje en siliconeolie.
7. Waterkoeling voor het afschrikkakje.
8. Opening om het preparaat uit het afschrikkakje te halen.
9. Opvanggasje.
10. Bovendecksel met stroom- en thermokoppel-doorvoeren en waterkoeling.
11. Krans van stekkerbuizen.
12. Gepolijste stang waaraan de preparaat houder is bevestigd.
13. Preparaat houder.
14. Doorvoeren voor doorsmelten van preparaat ophanging.
15. Afsluitdop met 2 afsluitende en geleidende O-ringen.
16. Overwerpmoer.

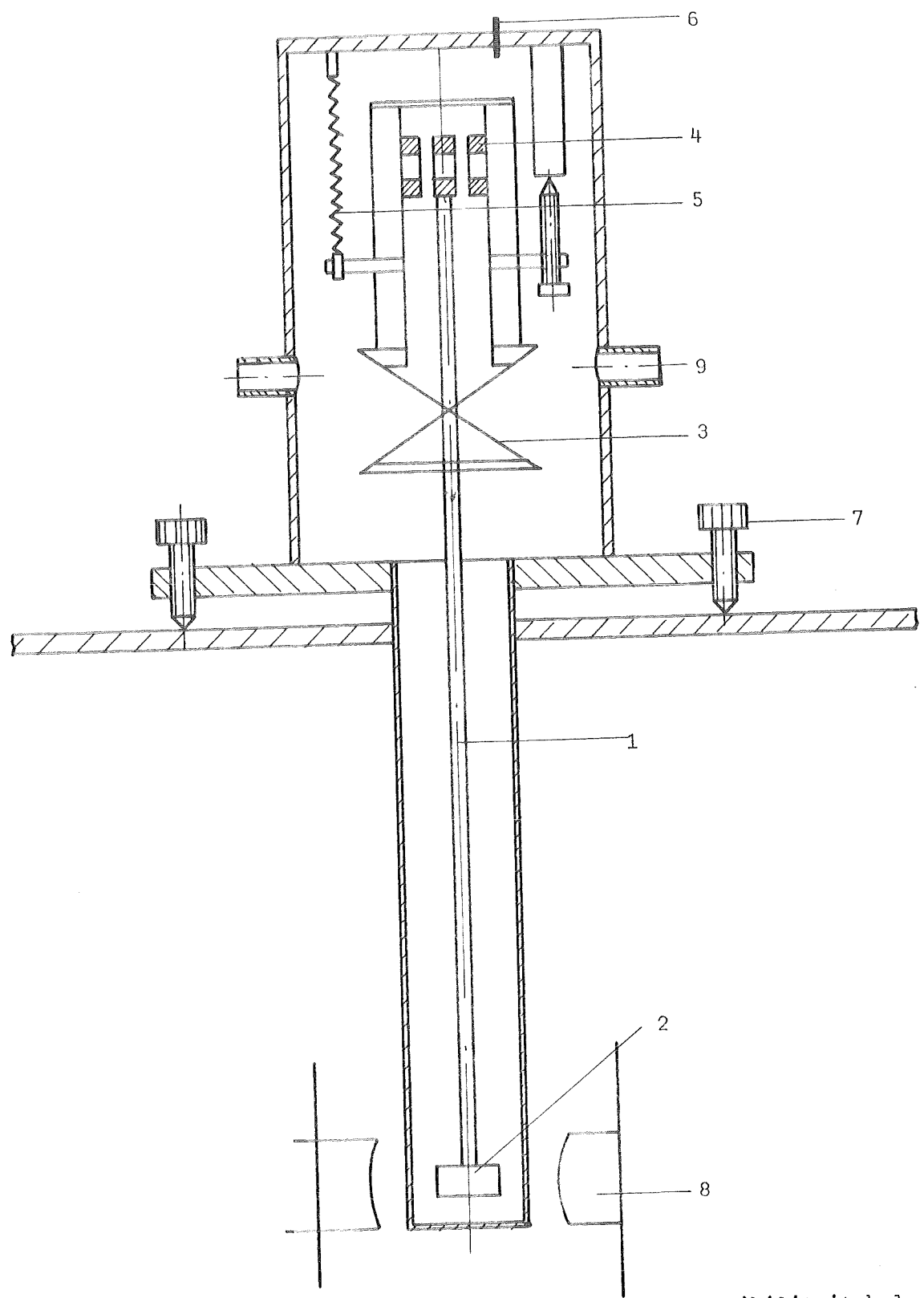


Fig. II.3. Schematische weergave van de susceptibiliteitsbalans.
1. Balansarm. 7. Stel schroeven.
2. Preparaathouder met meetspoel. 8. Magneetpolen.
3. Veren van de balansophanging. 9. Vacuümpompaansluiting en gasinlaat.
4. Verplaatsingsmeter opname spoelen.
5. Nulinstellingen en ophanging.
6. Doorvoeren voor aanluitdraden.

Is het preparaat nu in de spoel geplaatst en wordt de stroom door de spoel nu zo geregeld, dat de krachten op het preparaat en op de spoel samen nul zijn, dan geldt:

$$M_x \left(\frac{\partial H_x}{\partial x} \right) = M \left(\frac{\partial H_x}{\partial x} \right)$$

Bedenkt men, dat voor M_x geldt $M_x = IV'$; met V' = volume van het preparaat en I de magnetisatie van het preparaat; dan geldt:

$$I = \frac{4\pi I_0}{V'} \sum_{p=1}^n A_p \left[\frac{Wb}{m} \right] \quad (9)$$

met voor ons geval $\sum_{p=1}^n A_p = 80 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ($\sum A_p$ is uit ijking bepaald).

De temperatuur van het preparaat is regelbaar van ca. 100K tot 320K. Dit is mogelijk gemaakt door een metalen dewarvat om de balans te bouwen. In fig. II.4 wordt de principe schets gegeven. Om de balansarm is een buis (2) aangebracht, welke vacuümdicht is verbonden met de balanskop (1). Deze buis bestaat uit een roestvrij stalen pijp naar de balanskop en een messing pijp (6) naar het preparaat. Om het scheidingsvlak van beide pijpen is een koperen prop (5) gemonteerd, die de basis van het stikstofvat (4) vormt. Tussen de balansbuis en het stikstofvat is nog een isolerende vacuümmantel aangebracht. De messing buis naar het preparaat hangt geheel vrij in de vacuümmantel van het stikstofvat. Hierdoor wordt een grote warmte weerstand naar de omgeving verkregen. Warmte uitwisseling van het vat naar het preparaat wordt verzorgd door H_2 gas in de binnenbuis (2). Om de messing pijp ter hoogte van het preparaat is een bifilair gewikkelde stookspiraal (7) aangebracht. Hiermee kan de temperatuur van ca. 100K tot kamertemperatuur worden opgevoerd. Tevens is een regelkoppel aangebracht, zodat ook een constante temperatuur kan worden ingesteld. Voor meer gedetailleerde gegevens wordt verwezen naar het kandidaatsverslag (33).

Tijdens het opwarmen wordt de temperatuur van het preparaat gemeten met behulp van de weerstand van de meetspoel met een compensator. De ijkgrafiek $R_{sp} = f(T)$ wordt gegeven in bijlage C.

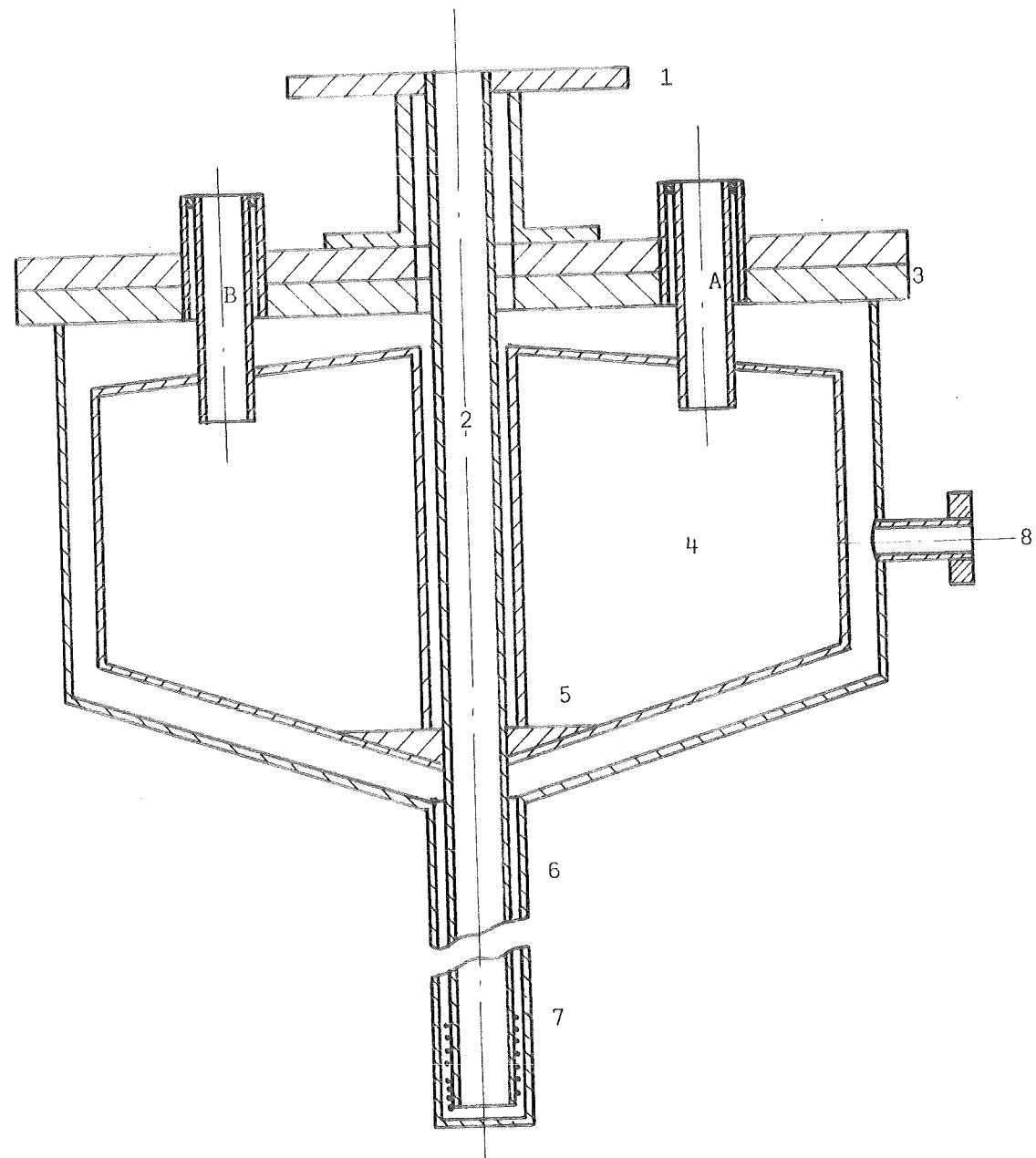
II.4. De gebruikte röntgentechnieken

Bij dit onderzoek is getracht uit te maken of er een precipitatieproces, dan wel een ordeningsproces plaats vindt. Voor de röntgenmetingen geeft dit de volgende eisen:

- om bij precipitatie zoveel mogelijk precipitaatdeeltjes aan de diffractie te laten deel nemen, moet de indringdiepte van de straling zo groot mogelijk zijn;
- voor goede detectie moet de achtergrondstraling zo laag mogelijk zijn;
- om bij ordening eventuele superstructuurlijnen waar te kunnen nemen, moeten de verstrooiende vermogens van beide legeringselementen voldoende verschillen.

ad a) De indringdiepte is afhankelijk van de absorptiecoëfficiënt μ van het materiaal voor de gebruikte straling. Er moet daarom getracht worden de straling zo te kiezen, dat de absorptiecoëfficiënt zowel voor Mn als Cu zo klein mogelijk is. Een goede keuze zou $MoK\alpha$ zijn (zie ook Tabel V).

ad b) Een belangrijke achtergrondstraling is de fluorescentie straling; deze kan verminderd worden door straling van een lagere golflengte dan de absorptiekanten van het preparaat te gebruiken. Voor de overige achtergrondstraling geldt, wanneer μ kleiner wordt zal ook de achtergrondstraling verminderen.



Figuur II.4. Schematische voorstelling van de preparaatkoeling.
1. Aansluit flens aan het balanshuis.
2. Buis, waarin de balans aanhangt (deze buis kan geëvacueerd worden).
3. Bovenplaat Dewarvat met daarin gietopeningen (A en B) en elektrische doorvoeren (4 stuks).
4. Stikstofvat (+ 3 liter).
5. Koperen geleidingsblok.
6. Messing geleidingsbuis.
7. Stookwikkelingen (bifilair gewikkeld).
8. Aansluiting voor pompinstallatie.

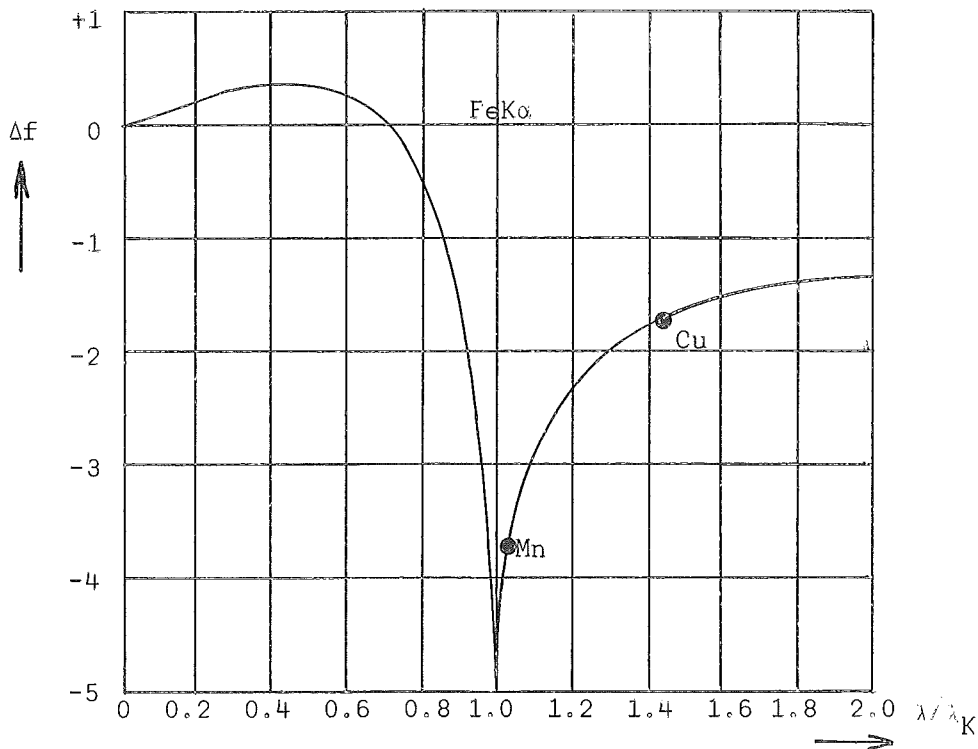
ad c) Als de atomen van de legering in het periodiek systeem dicht bij elkaar staan, zullen de verstrooiingsfactoren (f) der atomen weinig verschillen, omdat f evenredig is met de electronendichtheid (ρ). Om bij ordening de superstructuurlijnen (verklaring van superstructuur zie Elcock (36) en Cullity (37) e.a.) waar te kunnen nemen, moet er een duidelijk verschil in de verstrooiende vermogens van de atomen A en B zijn. Voor een geordende KVG legering A_xB (x geeft de samenstelling) wordt de verhouding van de intensiteit der superstructuurlijnen tot de basislijnen gegeven door:

$$\frac{I_{sup}}{I_{bas}} = \frac{|F_s|^2}{|F_b|^2} = \frac{(f_A - f_B)^2}{(f_A + x f_B)^2} \quad (10)$$

waarin:

- I_{sup} = intensiteit superstructuurlijn
- I_{bas} = intensiteit van een der basislijnen
- F = structuurfactor
- f = verstrooiingsfactor van een atoom

Door geschikte keuze van de straling kan het verschil tussen f_A en f_B relatief worden vergroot. Wordt straling gebruikt met een golflengte (λ) vlak bij de absorptiekant λ_K van één van beide legeringselementen, dan wordt het verschil toch weer groter (een soort anonale verstrooiing). Voor $\lambda/\lambda_K = 1$ geeft dit zeer grote veranderingen (zie voor de theorie Cullity (37) en de handboeken). In fig. II.5 is de verstrooiingsverandering Δf uitgezet als functie van λ/λ_K voor een constante $\sin \theta/\lambda$.



Figuur II.5. Variatie van Δf met λ/λ_K voor Fe straling.

Tabel IV geeft de golflengten van 3 veel voorkomende stralingsbronnen en de absorptiekanten van Mn en Cu. Tabel V geeft μ/ρ en $(f_{\text{Cu}}-f_{\text{Mn}})^2$ voor die stoffen.

Tabel IV

straling	$\lambda_{\text{K}\alpha}$ [Å]	absorptiekant (λ_{K}) [Å]
Mo	0.702	Mn - 1.896
Cu	1.542	Cu - 1.380
Fe	1.937	

Tabel V

μ/ρ	Mo	Cu	Fe
Mn	33.5	284.0	63.6
Cu	49.7	52.7	98.8
$(f_{\text{Cu}}-f_{\text{Mn}})^2$	16	4.4	36

(berekend uit gegevens van Cullity (37))

De tabellen tonen aan, dat Fe straling veel voordelen biedt, terijl ook Cu nog wel te gebruiken is.

Voor de theorie wordt verwezen naar Cullity (37) en Guinier (38). Een praktische samenvatting van de meest gebruikte technieken vindt men in Kealble (39).

Voor polykristallijne materialen, zoals CuMn, is het gebruik van de Debye-Scherrer diffractietechniek zeer voor de hand liggend, zodat deze techniek dan ook bij een belangrijk deel van dit onderzoek is toegepast. Om meer informatie te krijgen over lijnvormen en eventuele roosterparameterveranderingen nauwkeuriger te kunnen detecteren, is ook gebruik gemaakt van een diffractometer (Siemers). Bij de Debye-Scherrer opname is $\text{FeK}\alpha$ straling gebruikt met draadvormige preparaten (0.3 mm diam).

De diffractometer metingen zijn gedaan met $\text{CuK}\alpha$ straling, met dunne folies CuMn als preparaten. Om te zorgen dat deze folies bij elke meting op dezelfde wijze in het apparaat worden geplaatst, zijn zij op glasplaatjes geplakt.

Voor dit onderzoek zijn de opmerkingen en suggesties van ir. Th.H. de Keijser en ir. R. Delhez zeer waardevol geweest.

II.5. De electronenmicroscopie

Bij het electronenmicroscopisch onderzoek zijn altijd doorstraal opnamen gemaakt van dunne CuMn folies. Bij dit onderzoek is voornamelijk aandacht besteed aan het gedrag van de 29.8 at%Mn legering.

Alle opnamen zijn gemaakt met de Hitachi (HU-11A) electronenmicroscop. Voor de opnamen moeten de metaalfolies circa 1000 Å dik zijn. Dit is bereikt door het materiaal eerst koud te walsen tot ca. 0.1 mm, daarna zijn de folies gehomogeniseerd bij 660°C in de vacuüm oven, waarna de gewenste warmtebehandeling is gegeven. De zo verkregen preparaten worden dan electrolytisch gepolijst bij lage temperatuur (-55°C) om oxidatie tijdens het polijsten te voorkomen. Als polijstmiddel is gebruikt een mengsel van 1 deel gec. HNO_3 + 2 delen Methanol. Voor goede polijstkwaliteit is de lage temperatuur essentieel. Ook moet na het polijsten het preparaat grondig in gekoelde methanol worden nagespoeld.

Dit onderzoek is gedaan onder leiding van ir. J.B. Nuyten. Zijn hulp en suggesties bij het bestuderen en interpreteren der resultaten zijn zeer waardevol geweest voor dit onderzoek.

II.6. Optische microscopie

Met behulp van de optische microscoop zijn enige aanvullende opnamen gemaakt. Hierbij is de donkerveld- en interferentie contrasttechniek gebruikt. De opnamen zijn gemaakt door de Heer Colijn van het Laboratorium voor Metaalkunde.

Hoofdstuk III. De meetresultaten

III.1. Inleiding

In dit hoofdstuk zullen de meetresultaten worden gegeven. Verder worden enige berekeningen uitgevoerd in een vorm, die een vergelijking met de literatuur mogelijk maakt. Nadere discussie wordt in hoofdstuk IV gegeven.

III.2. De magnetische meetresultaten

Magnetische metingen zijn verricht aan alle 4 legeringen. Hierbij is de magnetisatie als functie van de temperatuur gemeten, bij een constant veld ($H = 358.5 \left[\frac{A}{m} \right]$).

Er zijn metingen gedaan aan van $660^{\circ}C$ afgeschrikte preparaten en aan langdurig herstellende preparaten. De hersteltemperaturen liggen tussen $500^{\circ}C$ en $150^{\circ}C$; ook van die hersteltemperaturen is afgeschrikt. Tussen het herstellen bij verschillende temperaturen is gegloeid bij $660^{\circ}C$. Voor het herstel bij een temperatuur is de uitgangs $\bar{\chi}$ gelijk. De $\bar{\chi}$ is berekend met behulp van formule (9).

Het volume van het preparaat is bepaald door de massa te delen door de soortelijke massa. Deze methode biedt voordelen boven b.v. de volume bepaling met een pyknometer, omdat daarmee inwendige holten niet worden gevonden. De soortelijke massa is berekend uit de samenstelling en het aantal atomen per m^3 . Het aantal atomen per m^3 is berekend uit de roosterparameter (par. I.2) van het KVG γ fase kristal. Tabel VI geeft het aantal Mn atomen per m^3 (N), de s.m. en het volume van de 4 preparaten. N is berekend met

$$N = \frac{4xc}{(a)^3} [m^{-3}] \quad (11)$$

waarin

- 4 = aantal atomen per eenheidsceel
- a = roosterparameter [m]
- c = concentratie Mn

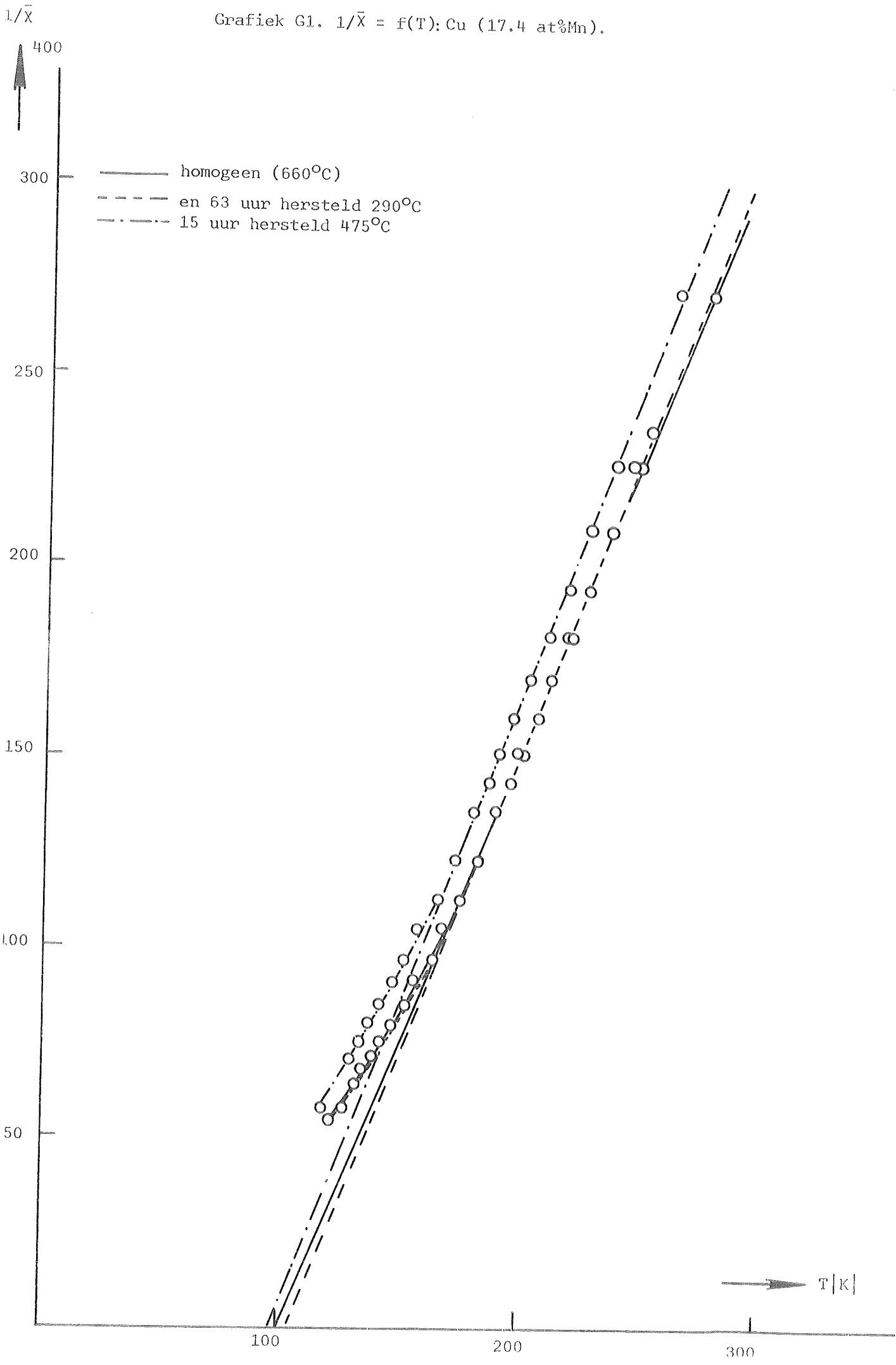
Tabel VI

samenstelling	N(aantal Mn atomen)	s.m.	volume
17.4 at%Mn	$1.370 \cdot 10^{28} \left[m^{-3} \right]$	$8.43 \times 10^3 \left[\frac{kg}{m^3} \right]$	$60.3 \times 10^{-9} \left[m^3 \right]$
24.0 "	$1.906 \cdot 10^{28} "$	$8.13 \times 10^3 "$	$58.1 \times 10^{-9} "$
24.5 "	$1.906 \cdot 10^{28} "$	$8.12 \times 10^3 "$	$55.9 \times 10^{-9} "$
29.8 "	$2.347 \cdot 10^{28} "$	$7.95 \times 10^3 "$	$58.1 \times 10^{-9} "$

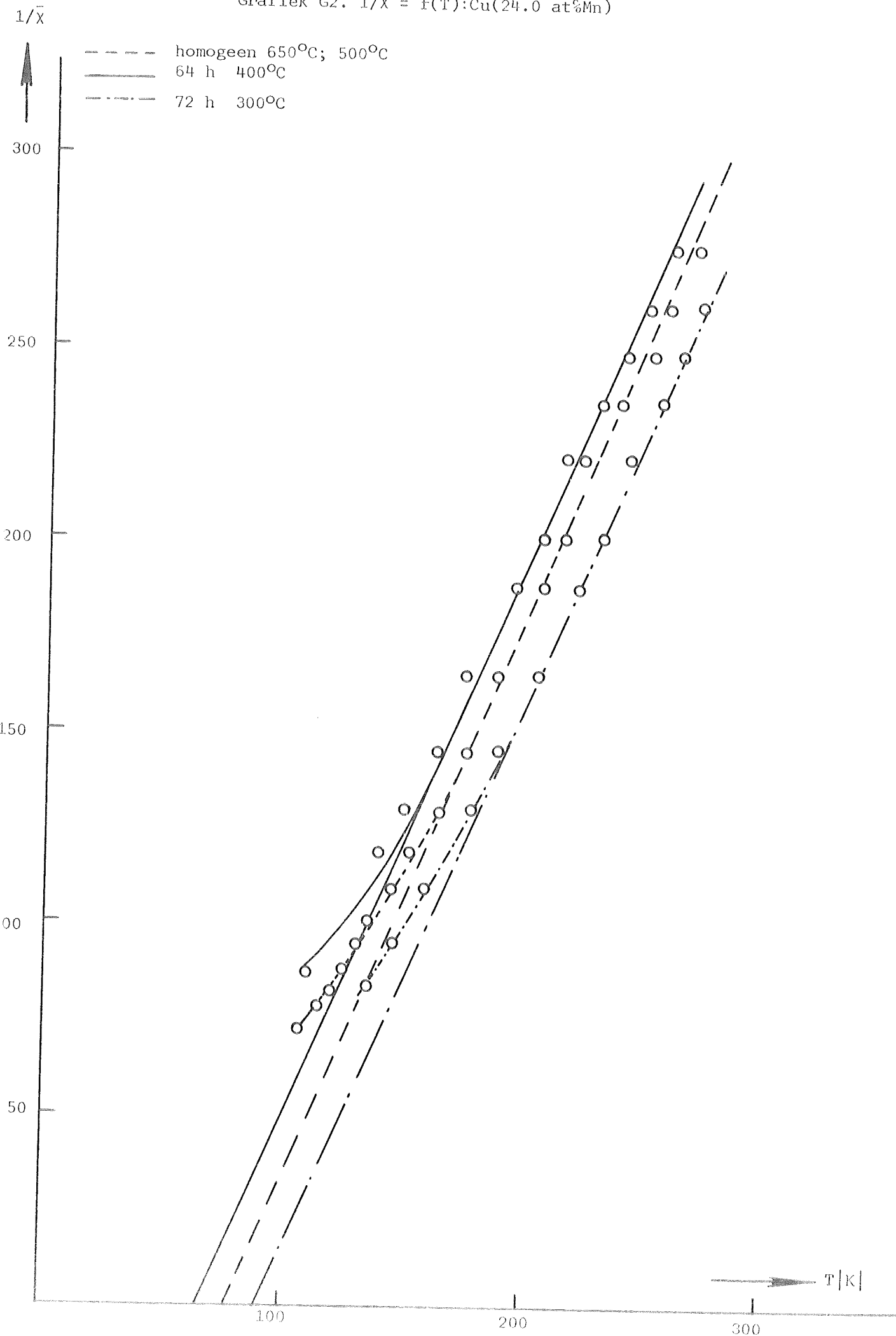
In navolging van o.a. Scheil en Wachtel (16) en Kouvel (22) is de $1/\bar{\chi} = f(T)$ curve bepaald. De metingen geschieden bij temperaturen tussen 100K en 320K. De grafieken G1, G2, G3 en G4 geven resp. het verloop voor de 17.4, 24.0, 24.5 en 29.8 at%Mn legering. Naast het verloop van $1/\bar{\chi} - T$ voor de "homogene" legering, zijn in iedere grafiek nog twee $1/\bar{\chi} - T$ curven gegeven, bij 2 verschillende hersteltemperaturen. De herstelltijden zijn gekozen aan de hand van de gegevens van Scheil en Wachtel (fig. I.8) en wel zodanig, dat na nog langer herstel de $\bar{\chi}$ niet meer merkbaar verandert. Dit is voor enkele gevallen gecontroleerd; hierbij is gebleken dat de grafiek van Scheil en Wachtel goed bruikbaar is. Om de overzichtelijkheid te bevorderen zijn de curven van metingen bij andere hersteltemperaturen weggelaten.

Om een indruk te krijgen van het verloop van $\bar{\chi} = f(T_{\text{herst}})$ in het meetgebied

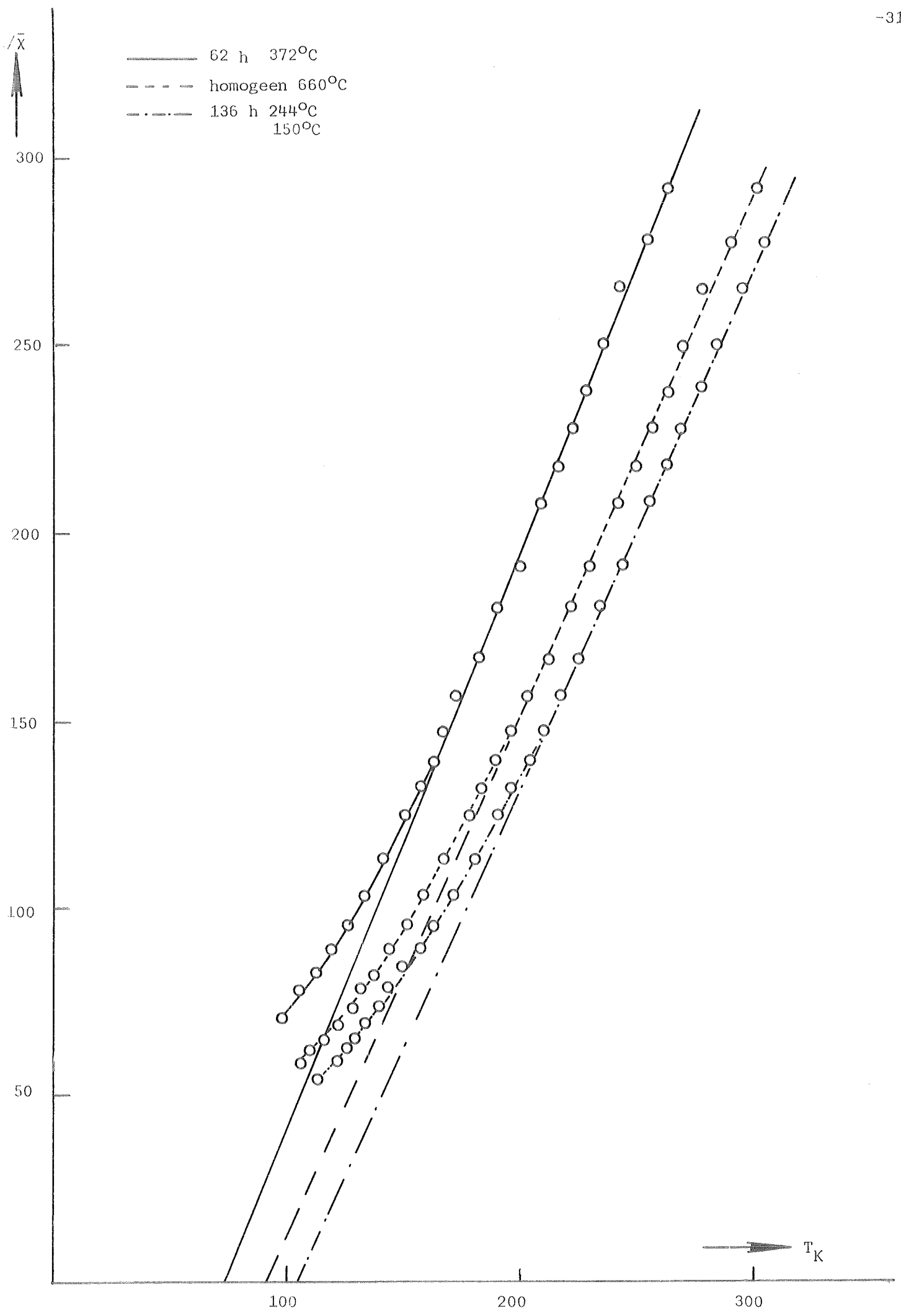
Grafiek G1. $1/\bar{\chi} = f(T)$; Cu (17.4 at%Mn).



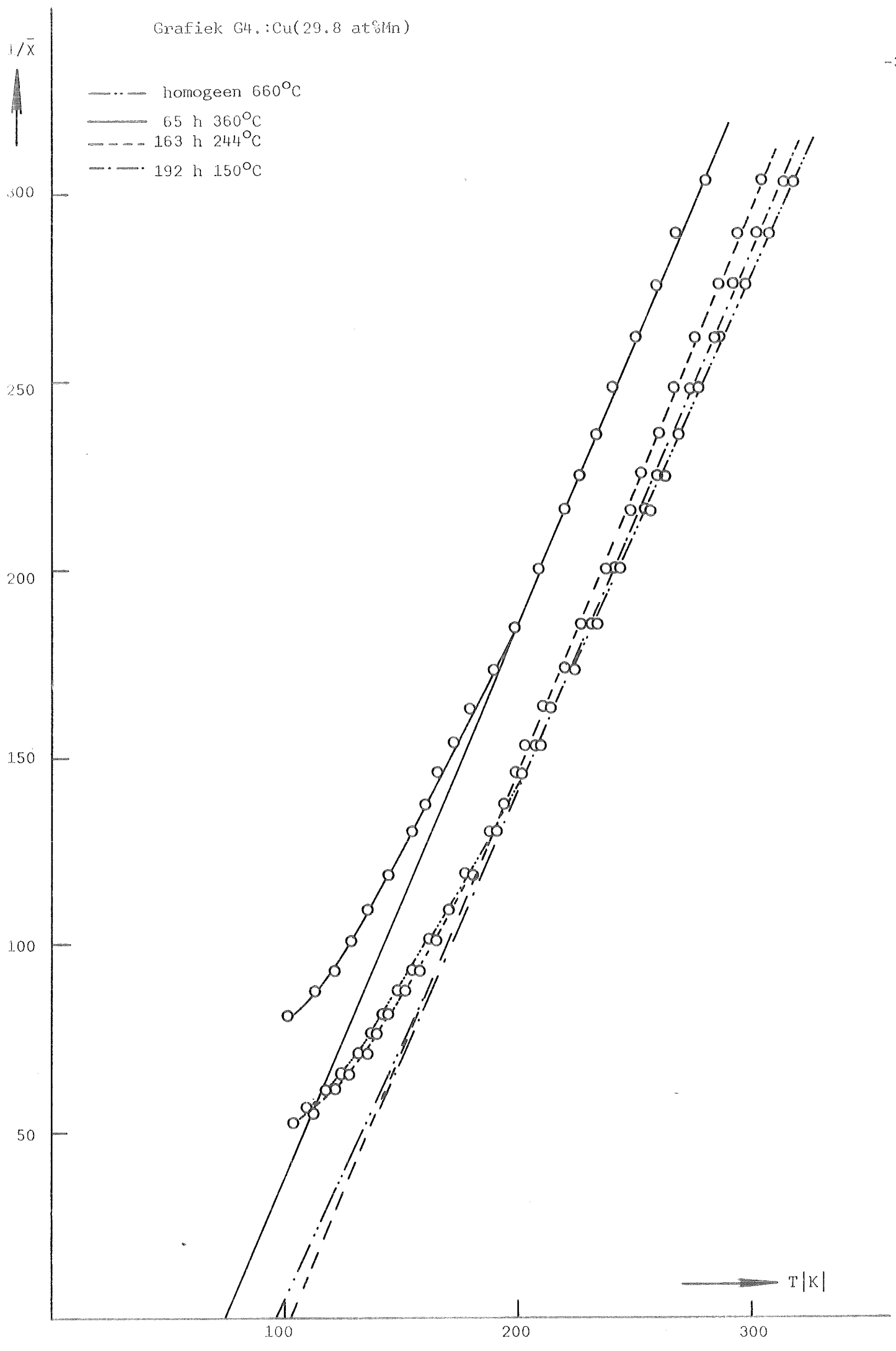
Grafiek G2. $1/\bar{X} = f(T):Cu(24.0 \text{ at\%Mn})$



Grafiek G3. $1/\bar{X} = f(T)$; Cu(24.5 at%Mn)



Grafiek G4.:Cu(29.8 at%Mn)

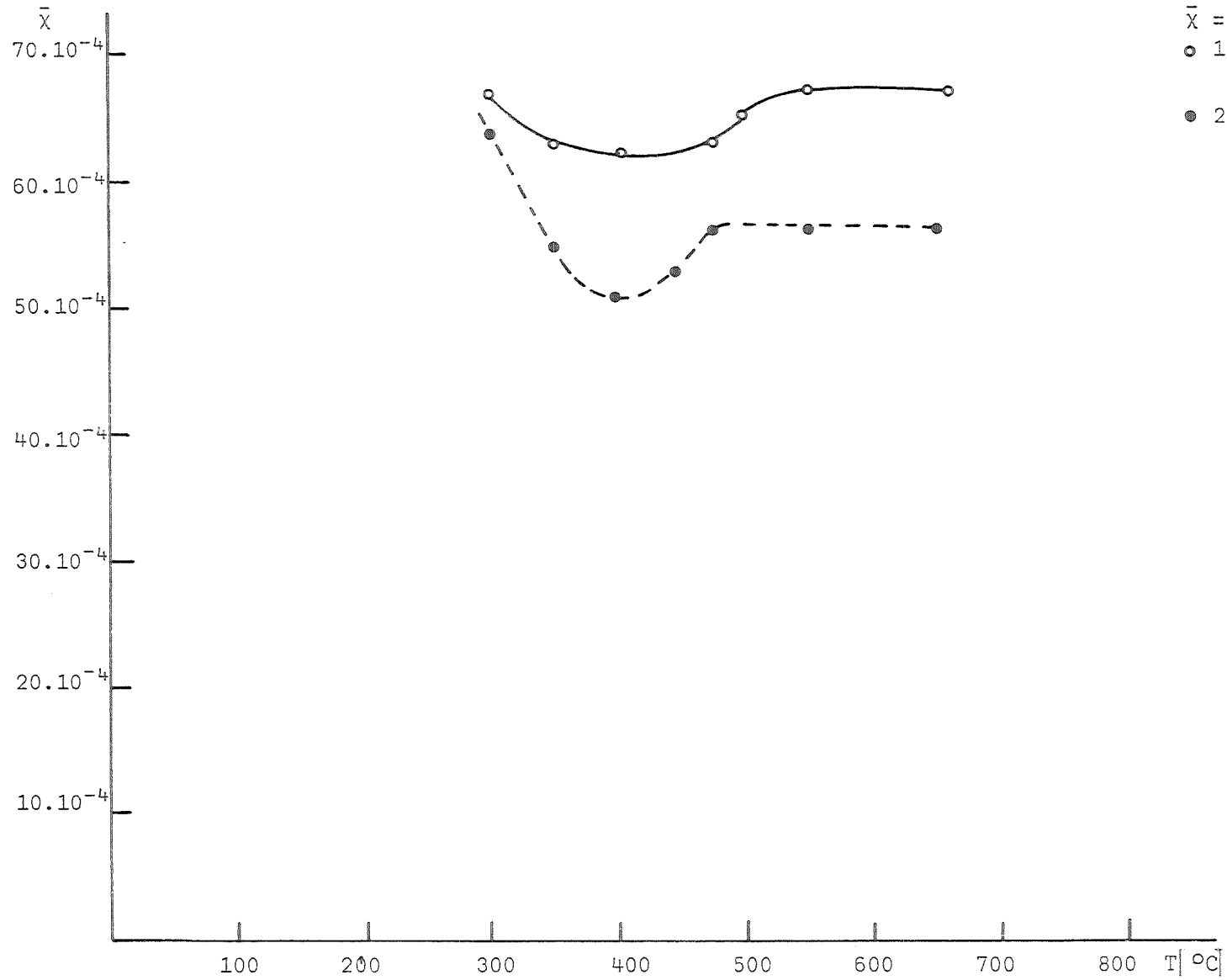


Grafiek G5.

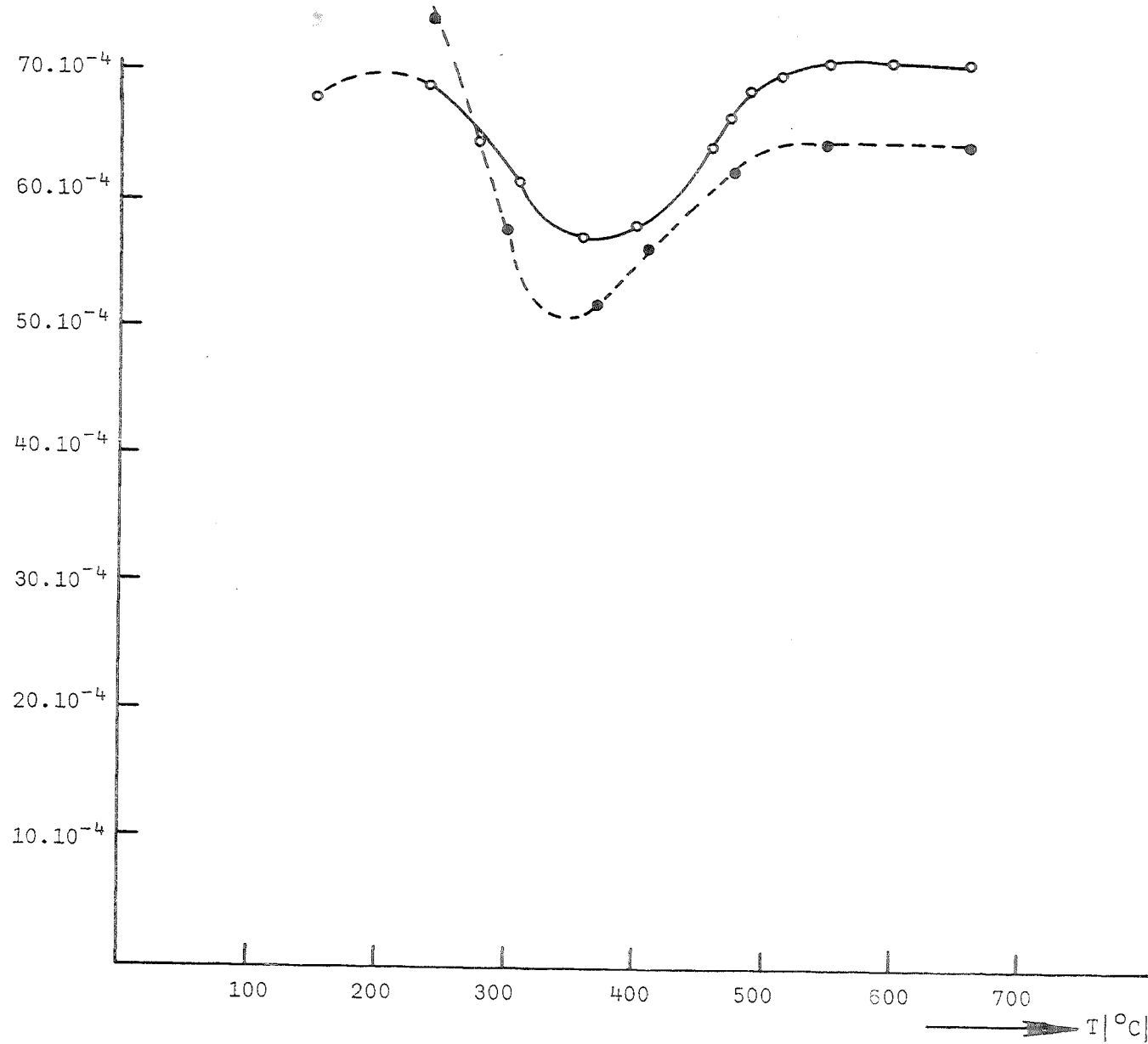
$\bar{\chi} = f(T_{\text{herst}}) T_{\text{ref}} = 200\text{K}$

○ 17.4 at%Mn

● 24.0 at%Mn



\bar{X}



Grafiek G6.
 $\bar{X} = f(T_{\text{herst}})$
referentietemperatuur = 200K

○ 29.8 at%Mn

● 24.5 at%Mn

is het verloop bij 200K uitgezet in grafiek G5 voor de 17.4 en 24.0 at%Mn legering en in grafiek G6 voor 24.5 en 29.8 at%Mn. Deze scheiding is gemaakt, omdat bij de microscan analyse beide eerst genoemde legeringen minder zuiver zijn gebleken (zie ook II.1 en bijlage B). Bij de vergelijking van $\bar{\chi}$ - T_{herst} curven is opvallend, dat behalve bij de 24 at.%Mn legering, de daling in $\bar{\chi}$ (van de "homogene" kant gezien) bij alle samenstellingen begint bij ca. 500°C. De plaatsen van de minima vertonen wel enige verschuiving.

In de grafieken G7a en G7b is resp. $\bar{\chi} = f(\text{conc})$ en $T_c = f(\text{conc})$ gegeven voor de van 660°C afgeschrikte legeringen.

In het nu volgende gedeelte zal de Curie-constante (C) en het aantal effectieve Bohr magnetonen (p_{eff}) worden berekend uit de grafieken. C en p_{eff} worden berekend uit:

$$\bar{\chi} = \frac{NM^2}{3k(T-T_c)\mu_0} \quad (5)$$

waarin:

$$\frac{NM^2}{3k} = C = \frac{Np_{\text{eff}}^2 \mu_B^2}{3k} = \bar{\chi}(T-T_c)\mu_0 \quad (12)$$

Het effectieve aantal Bohr magnetonen is uit de grafieken te berekenen met:

$$p_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{\mu_0 3k(T-T_c)\bar{\chi}}{N}} \frac{1}{\mu_B} \quad (13)$$

waarin:

$$\begin{aligned} \mu_B &= 1.165 \times 10^{-29} && [\text{Wb}\cdot\text{m}] \\ k &= 1.380 \times 10^{-23} && [\text{J}/\text{K}] \\ \mu_0 &= 4\pi \times 10^{-7} && [\text{H}/\text{m}] \\ N &= \text{aantal Mn atomen per volume-eenheid} && [\text{m}^{-3}] \end{aligned}$$

In tabel VII zijn C, p_{eff} en T_c gegeven voor de 4 samenstellingen voor afgeschrikte preparaten (van 660°C)

Tabel VII

samenstelling	C ($\pm 0.4 \times 10^{-8}$)	p_{eff} (± 0.04)	T_c ($\pm 3\text{K}$)
Cu(17.4 at%Mn)	(84.4 $\times 10^{-8}$)	4.30	99 K
Cu(24.0 at%Mn)	(87.5 $\times 10^{-8}$)	3.80	78 "
Cu(24.5 at%Mn)	(90.7 $\times 10^{-8}$)	3.87	90 "
Cu(29.8 at%Mn)	(91.7 $\times 10^{-8}$)	3.45	96 "

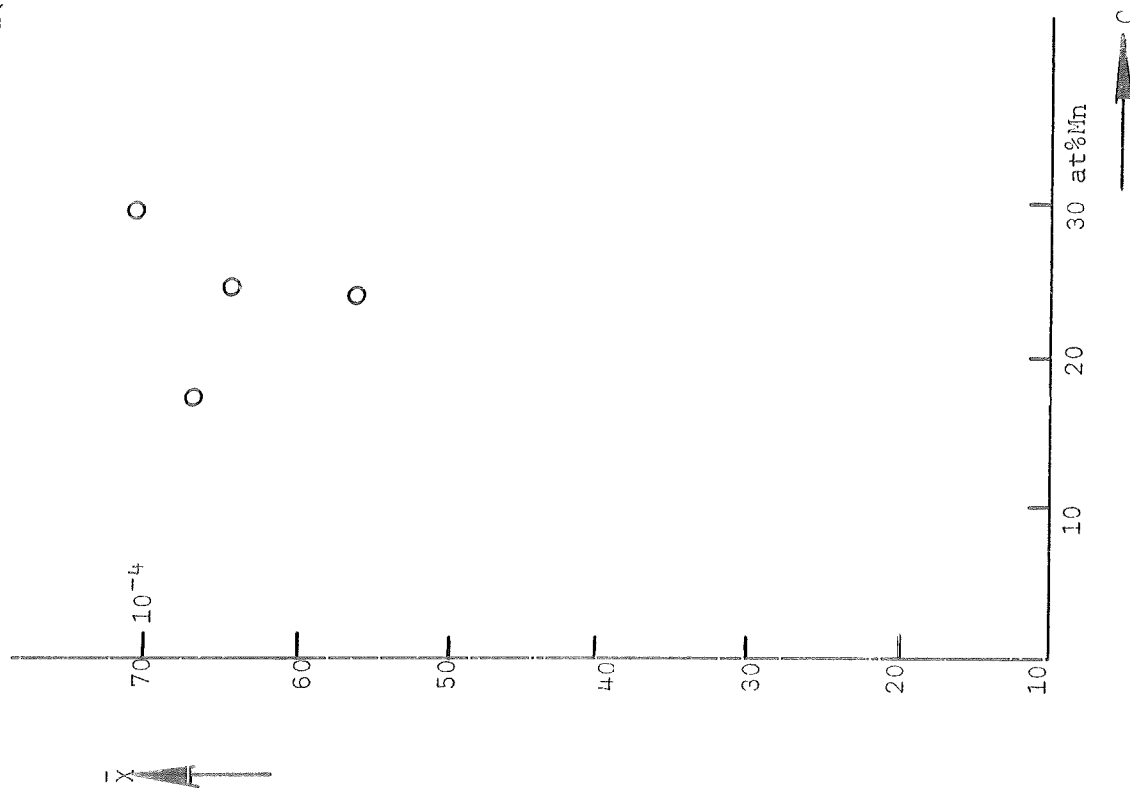
Grafiek G8 geeft het verloop van p_{eff} als functie van de concentratie.

In tabel VIII worden de C, de p_{eff} en de T_c berekend voor enkele gevallen van herstellende preparaten. Hierbij wordt meer aandacht besteed aan de 2 "zuivere" legeringen (24.5 en 29.8 at%Mn).

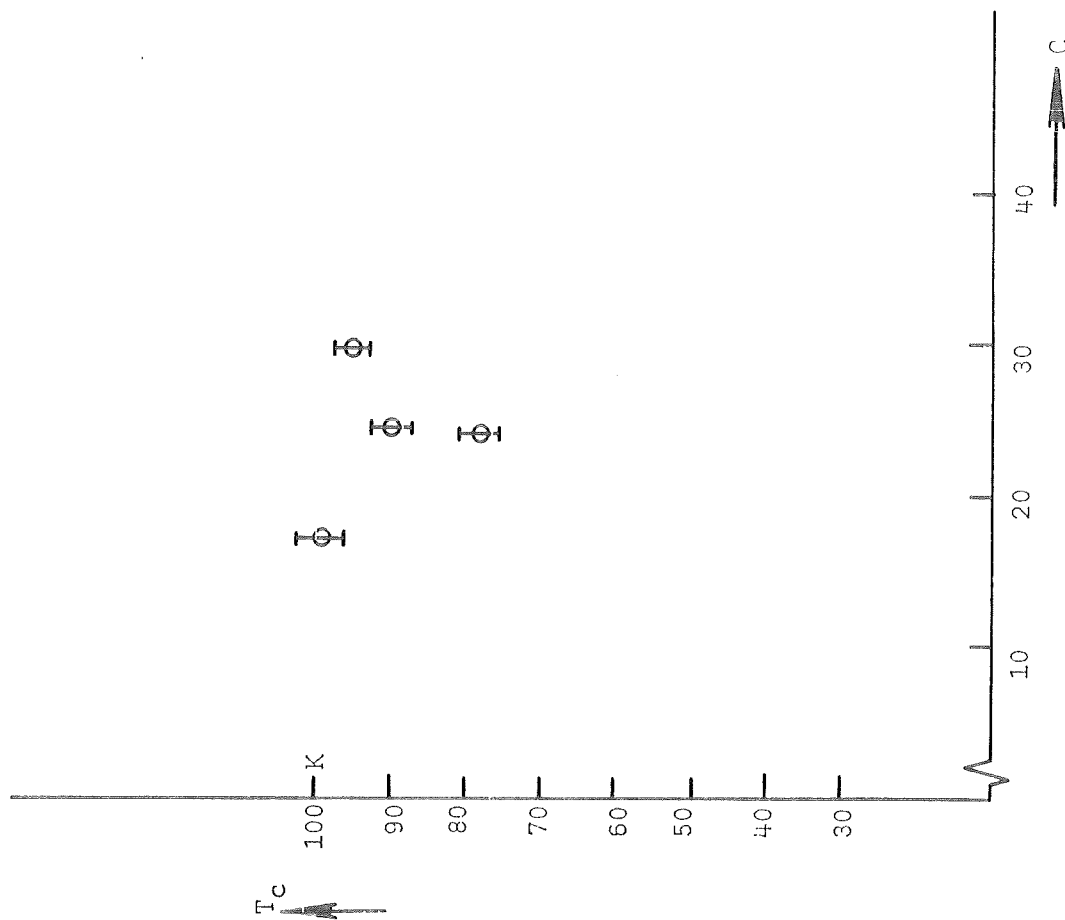
De gegevens van de tabellen VII en VIII laten zien, dat de C met de concentratie toename stijgt voor de "homogene" legeringen (grafiek G8b), terwijl p_{eff} juist daalt (grafiek G8a). Extrapolatie van p_{eff} naar de concentratie 0 geeft $p_{\text{eff}} \approx 5$, hetgeen in goede overeenstemming is met de verwachting voor een vrij Mn^{3+} ion ($p_{\text{eff}} = 4.9$).

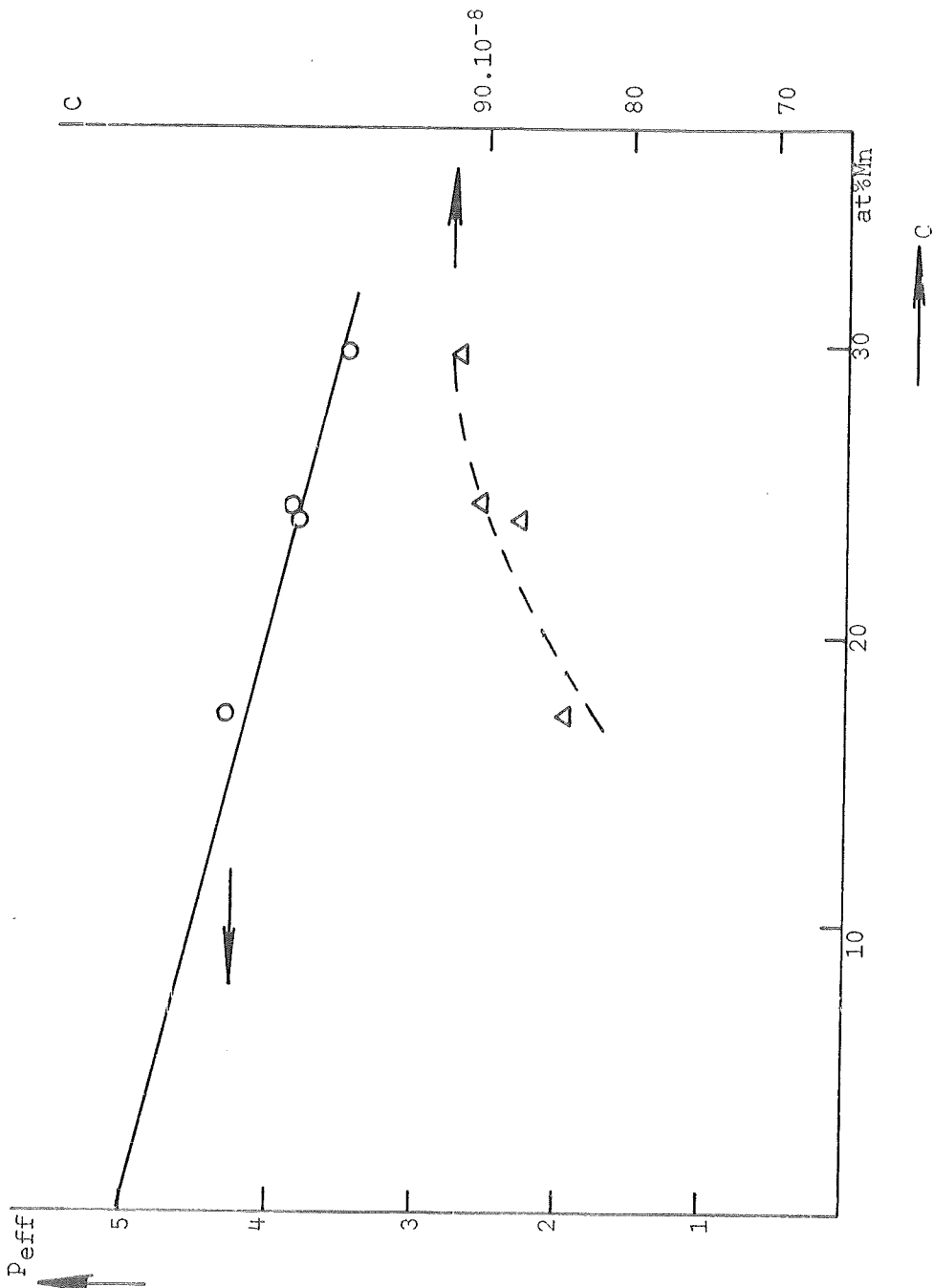
Een verband tussen C of p_{eff} en de hersteltemperatuur is moeilijk te geven.

$\bar{X} = f(c)$



$T_c = f(c)$





Grafiek G8. a) $P_{eff} = f(\text{concentratie})$ \circ
 P_{eff} bepaald in het temperatuurgebied (100K-300K)
b) $C = f(\text{concentratie})$ Δ

Tabel VIII

samenstelling	Therst	hersteltijd	C ($\pm 0.4 \times 10^{-8}$)	P _{eff} (± 0.04)	T _c ($\pm 3K$)
Cu(17.4 at%Mn) x)	660°C	15 h	84.4x10 ⁻⁸	4.30	99 K
	475°C	15 h	80.3x10 ⁻⁸	4.22	96 "
	290°C	63 h	79.7x10 ⁻⁸	4.20	104 "
Cu(24.0 at%Mn)	650°C	15 h	87.5x10 ⁻⁸	3.80	78 K
	400°C	64 h	87.5x10 ⁻⁸	3.80	68 "
	300°C	72 h	88.1x10 ⁻⁸	3.82	91 "
Cu(24.5 at%Mn)	660°C	15 h	90.7x10 ⁻⁸	3.87	90 K
	372°C	62 h	82.7x10 ⁻⁸	3.70	72 "
	244°C	136 h	91.1x10 ⁻⁸	3.88	104 "
	150°C	240 h	91.1x10 ⁻⁸	3.88	104 "
Cu(29.8 at%Mn)	660°C	15 h	91.7x10 ⁻⁸	3.45	97 K
	360°C	65 h	85.6x10 ⁻⁸	3.33	74 "
	244°C	136 h	87.0x10 ⁻⁸	3.36	102 "
	146°C	192 h	83.7x10 ⁻⁸	3.30	102 "

x) deze waarde is overgenomen uit het werk van Nieuwland (40).

Tot slot van deze paragraaf wordt kort nagegaan, welke fouten de verschillende gemeten en berekende waarden hebben.

Hier worden enige relatieve fouten opgegeven voor:

$$\text{volume } \frac{\Delta V}{V} = 0.05\% \text{ (voornamelijk afkomstig van segregatie)} \quad (1)$$

$$\text{stroom } \frac{\Delta i_2}{i_2} = 0,4\% \text{ (dit is een gemiddelde waarde)} \quad (2)$$

$$\text{veld } \frac{\Delta H}{H} \approx 1\% \quad (3)$$

$$\text{windingsoppervlak } \frac{\Delta \Sigma A_p}{\Sigma A_p} = 1\% \quad (4)$$

Uit (1), (2), (3) en (4) is een gemiddelde relatieve fout voor $\bar{\chi}$ te vinden, deze is

$$\frac{\Delta \bar{\chi}}{\bar{\chi}} \approx 2,5\% \quad (5)$$

Bij de temperatuurmeting is de absolute fout $\Delta T = \pm 1K$. Dit levert een gemiddelde relatieve fout van

$$\frac{\Delta T}{T} \approx 0,5\%$$

Uit de grafieken blijkt de absolute fout in T_c ongeveer $\Delta T_c = \pm 3K$. Dit levert met (4) een relatieve fout in de Curieconstante:

$$\frac{\Delta C}{C} = 4\%$$

De absolute fout in de P_{eff} is dan bij benadering $\Delta P_{eff} = 0.04$. De relatieve fout is dan

$$\frac{\Delta P_{eff}}{P_{eff}} \approx 1.5\%$$

III.3. De röntgen meetresultaten

Zoals bekend is, wordt de roosterparameter (a) van polykristallijne stoffen bepaald met behulp van de wet van Bragg, welke luidt:

$$2d_{\text{HKL}} \sin \theta = \lambda \tag{14}$$

waarin: d_{HKL} = vlakkenafstand (spacing) $[\text{Å}] [=10^{-10}\text{m}]$
 θ = glanshoek
 λ = golflengte $[\text{Å}] [=10^{-10}\text{m}]$

Deze formule kan iets anders worden geschreven:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{\text{HKL}}} \tag{15}$$

hierin is:

$$d_{\text{HKL}} = \frac{a}{\sqrt{H^2+K^2+L^2}} \tag{16}$$

met a = roosterparameter $[\text{Å}]$

H, K, L zijn Laue indices

De wortelvorm wordt voor kubische materialen meestal weergegeven door

$$\sqrt{2}H^2$$

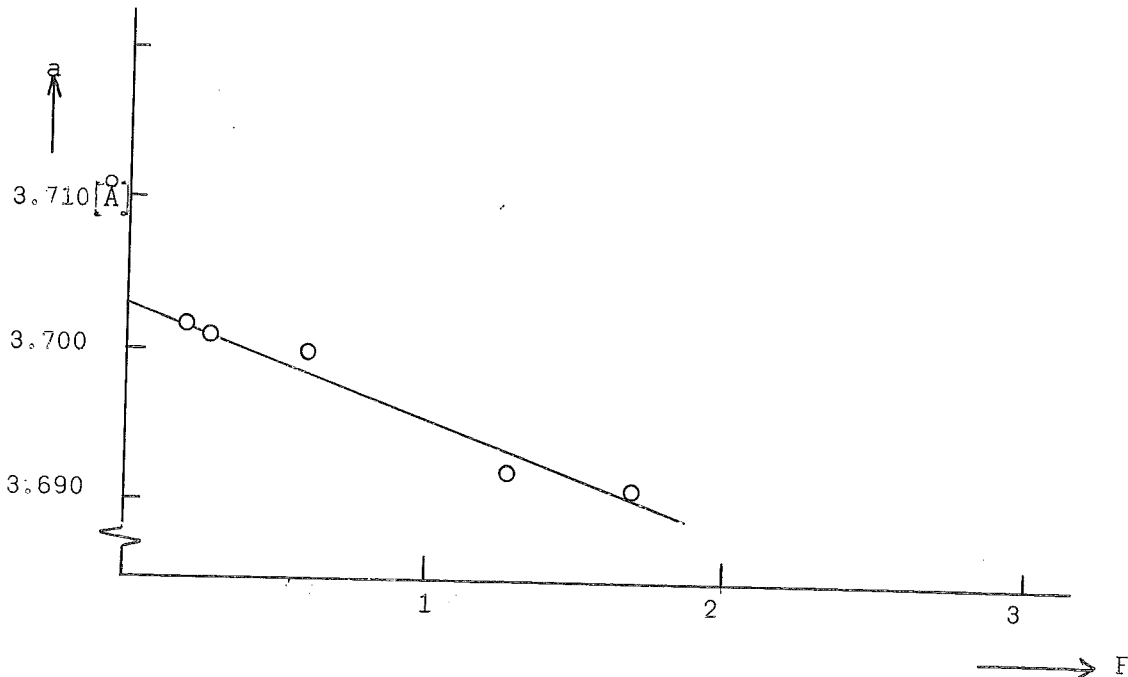
Formule (15) gaat dan over in:

$$\sin \theta = \frac{\lambda\sqrt{2}H^2}{2a} \tag{15a}$$

Zijn de indices bekend, dan is a direct uit (15a) te berekenen. Bij dit onderzoek is meestal eerst de d_{HKL} (formule (15)) bepaald met behulp van de spacing-tabellen uit "Data for X-Ray analysis (41)". Daarna is met behulp van (16) de roosterparameter berekend.

Bij het nauwkeurig bepalen van de roosterparameter is, zowel voor de diffractometeruitkomsten, als de Debye-Scherrer meetresultaten, een grafische extrapolatie methode toegepast. Een nauwkeurig resultaat wordt bereikt door

$a = f \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \right\}$ uit te zetten, en dan naar $\theta = 90^\circ$ te extrapoleren. Immers de grootste nauwkeurigheid bij beide methoden wordt bereikt bij $\theta = 90^\circ$. De absolute fout in de roosterparameter is dan ongeveer 0.002 Å. Voor één geval is de extrapolatie uitgevoerd in grafiek G9. Voor de verdere theoretische achtergronden wordt verwezen naar o.a. Cullity (37).



Grafiek G9. $a = f \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \right\} = F$ voor homogeen Cu(29.8 at%Mn).

Eerst zullen nu de resultaten van het diffractometeronderzoek worden weergegeven. Dit onderzoek heeft zich beperkt tot één legering, nl. die met 29.8 at%Mn. Voor deze experimenten is een plaatje gewalst van 2x2x0,1 cm. Dit is eerst gehomogeniseerd bij 660°C en daarna afgeschrikt. Vervolgens is het bij 400°C hersteld tot maximaal 216 uur. Bij dit onderzoek is er vooral opgelet of door verlenging van de herstelltijd veranderingen zijn opgetreden.

Bij het diffractogram is daarom speciaal gelet op:

- verschijnen van extra reflectiepieken;
- piekverbreding (ook verbreding van de "voet"; B = piekbreedte);
- piekverschuiving;
- eventuele relatieve intensiteitsveranderingen.

Een overzicht van de belangrijkste resultaten wordt gegeven in Tabel IX. De gebruikte straling is $\text{CuK}\alpha$. Het diffractogram is opgenomen met een proportionele teller, waarvoor een Ni filter is geplaatst. Spleetbreedte en telsnelheid zijn zo goed mogelijk geoptimaliseerd. Er is zoveel mogelijk onder gelijke condities gewerkt. Voor de meeste gevallen heeft de walsrichting van het plaatje loodrecht (||) op de bundel gestaan. Ter vergelijking is in 3 gevallen het preparaat 90° gedraaid (=). In de tabel is dit aangegeven.

Tabel IX

hersteltemperatuur	tijd	a [Å] (°)	d(331)	d(402)	B		B voet	
					(331)	(402)	(331)	(402)
660°C	15h	3.707	0.8505	0.8290	0.45°	0.55°	1.7°	2.5°
660°C =	15h	3.707	0.8505	0.8290	0.50°	0.55°	1.8°	2.5°
400°C =	30h	3.706	0.8497	0.8283	0.60°	0.70°	2.1°	3.3°
400°C	118h	3.709	0.8509	0.8291	0.55°	0.80°	3.1°	5.4°
400°C =	118h	3.709	0.8509	0.8286	0.50°	0.75°	2.8°	4.7°
400°C	214h	3.707	0.8502	0.8285	0.60°	0.75°	3.1°	5.5°

o) na extrapolatie

In tabel IX zijn alleen de (331) en de (402) spacingwaarden opgenomen, omdat deze door hun hoge θ waarde de grootste variaties te zien geven. Ter illustratie van de tabel zijn voor 5 van de 6 gegeven gevallen de diffractogrammen van de (331) en de (402) reflecties op de foto's 1a t/m e weergegeven. Uit de diffractogrammen blijkt, dat de $\text{CuK}\alpha_1 - \text{K}\alpha_2$ splitsing, zoals die bij het homogene preparaat aanwezig is, bij herstel bij 400°C verdwijnt en na zeer lang gloeien weer beter zichtbaar wordt. Hierdoor is het meten van de halfwaardebreedte (B) een dubieuze zaak; daarom is voor beide reflecties ook de breedte van de voet opgenomen. Onder de voet wordt verstaan, de afstand tussen het verschijnen van de piek boven het ruisniveau tot het weer verdwijnen ervan. In grafiek G10 is het verloop van de voetbreedte als functie van de herstelltijd uitgezet. Tijdens het herstel blijkt de maximale spacingverschuiving (Δd) voor beide reflecties op te treden. Na 30 uur herstel voor de (331) en (402) reflecties is $\Delta d = 0.001$. Boven-genoemde veranderingen geven aanleiding tot de conclusie, dat in de roosterparameter kleine veranderingen optreden; waardoor deze worden veroorzaakt is moeilijk te bepalen. Deze veranderingen kunnen veroorzaakt worden door b.v. coherente precipitatie. Een uitgebreid artikel over de invloed hiervan op de diffractiebeelden, wordt gegeven door Imura e.a. (65), met betrekking tot AlCu.

Naast het diffractometer onderzoek is aan een Cu(29.8 at%Mn) draadje een dergelijk onderzoek gedaan met behulp van de Debye - Scherrer camera en $\text{FeK}\alpha$ straling (hierbij is een Mn filter gebruikt). De volgende resultaten zijn bereikt:

Foto 1a *660* ||

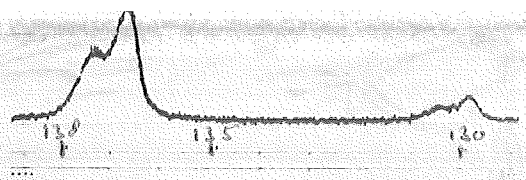


Foto 1b *W00* =

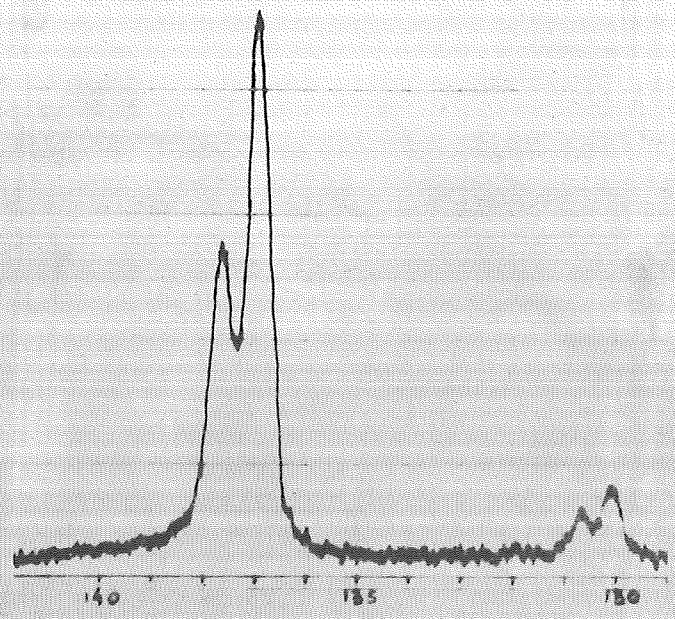


Foto 1c *W00* =

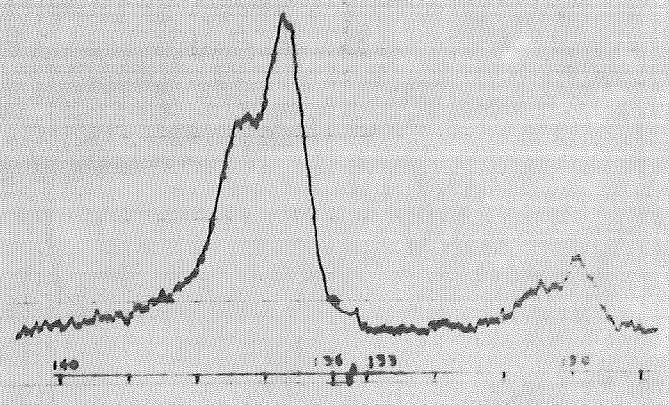


Foto 1d *W00* ||

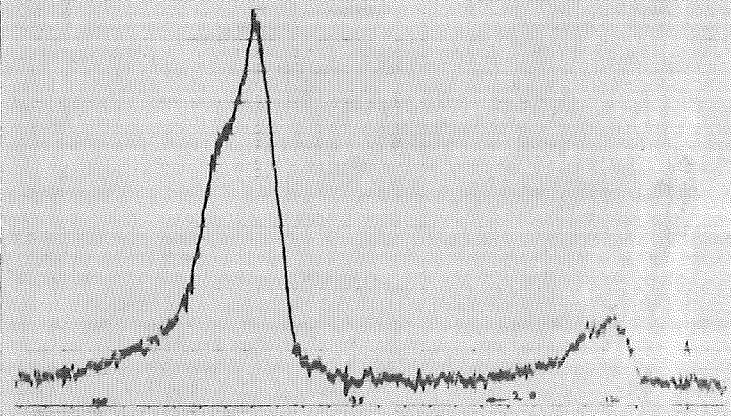
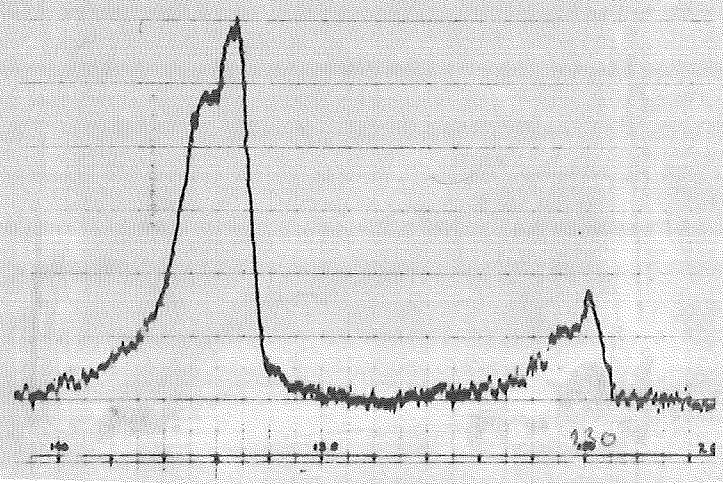
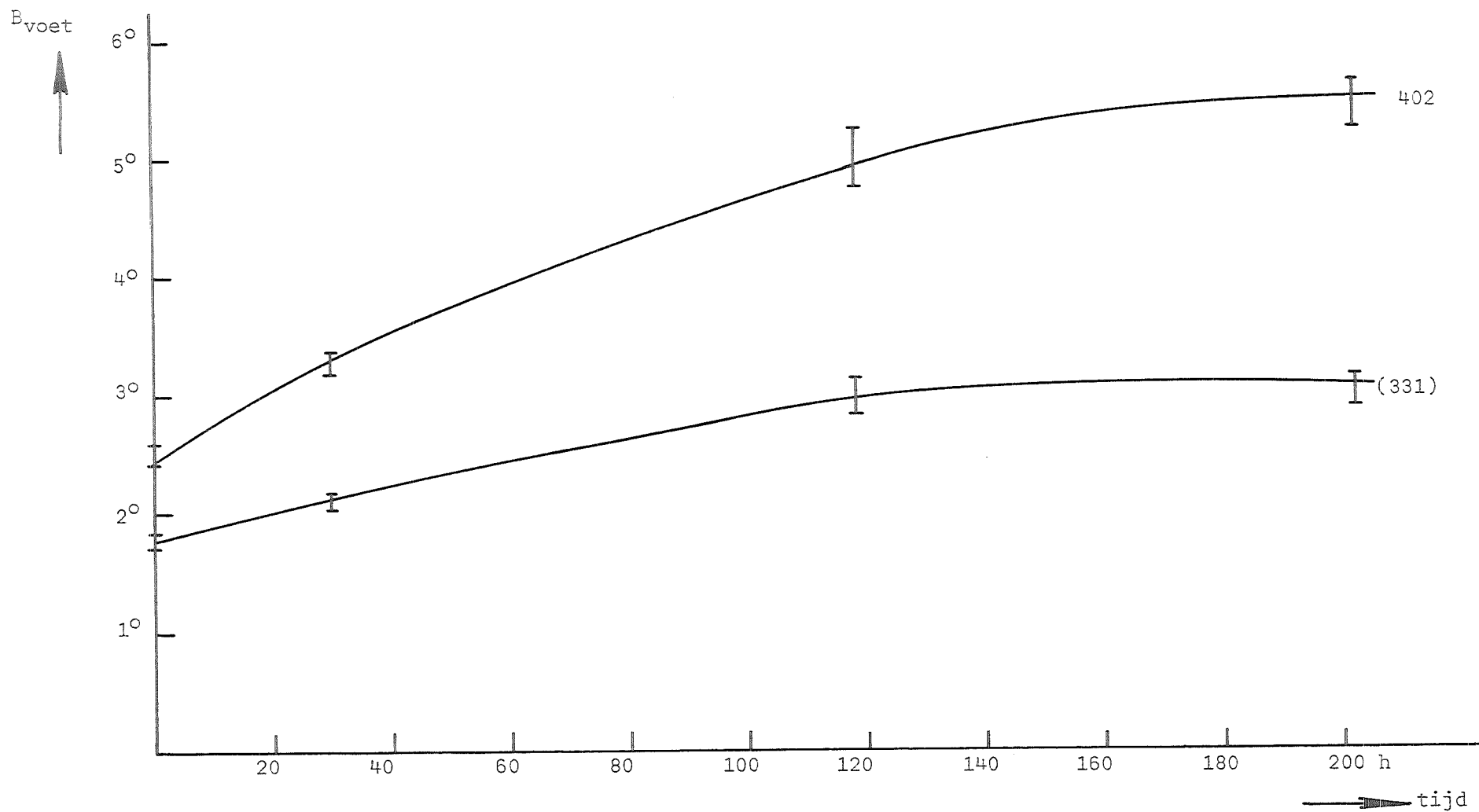


Foto 1e ||



Grafiek G10.



- a) van 660°C afgeschrikt $a = 3.706 \overset{\circ}{\text{Å}}$
 b) 40 uur bij 400°C $a = 3.708 \overset{\circ}{\text{Å}}$ } in beide gevallen is de α_1 - α_2 splitsing sterk vervaagd
 c) 90 uur bij 400°C $a = 3.706 \overset{\circ}{\text{Å}}$
 d) 192 uur bij 150°C $a = 3.709 \overset{\circ}{\text{Å}}$ (niet aan hetzelfde draadje als a, b en c. De α_1 - α_2 splitsing is goed zichtbaar).

In geen van boven genoemde gevallen zijn extra lijnen waargenomen. De belichtingstijden zijn speciaal lang gekozen (ca. 15 uur), om eventuele extra lijnen zichtbaar te maken. Langs deze weg is geen α Mn of een andere Mn configuratie aangetoond. Ook zijn geen superstructuurlijnen waargenomen. (Gezien de stralingskeuze zijn bij lange afstandsorde zeker superstructuurlijnen te verwachten). Met behulp van $\text{CuK}\alpha$ straling is ook het verloop van de roosterparameter van de minder zuivere Cu (24.0 at%Mn) nagegaan met behulp van de Debye-Scherrer techniek. Dit geeft na herstel enkele bijzonderheden te zien. Tabel X en de foto's 2a, b en c geven hiervan een beeld.

Tabel X

Herst	tijd	$a \overset{\circ}{\text{Å}}$	extra a
650°C	4h	3.704	-
400°C	20h	3.697	-
400°C	98h	3.697	$3.684 \overset{\circ}{\text{Å}}$
350°C	1000h	3.700	$3.683 \overset{\circ}{\text{Å}}$

Uit de foto's blijkt, dat na langdurig herstel er extralijnen zichtbaar worden. Na berekening blijken deze als nieuwe kubische reflecties geïndiceerd te kunnen worden. Uit foto 2c blijkt tevens, dat tijdens het herstel bij 350°C rekristallisatie heeft plaats gevonden. Omdat de Cu (24.0 at%Mn) legering minder zuiver is, is dit onderzoek herhaald met de Cu (24.5 at%Mn). Na herstel bij 400°C zijn hierbij geen extra lijnen te zien.

Ook herstel bij 150°C geeft geen extra lijnen, ook geen superstructuurlijnen. Er is slechts geringe spanning in het materiaal, de $\text{FeK}\alpha_1$ en $\text{K}\alpha_2$ splitsingen zijn goed zichtbaar.

Dit leidt tot de conclusie, dat de extra lijnen, welke zijn waargenomen bij de 24 at%Mn legering een gevolg van de verontreinigingen zijn.

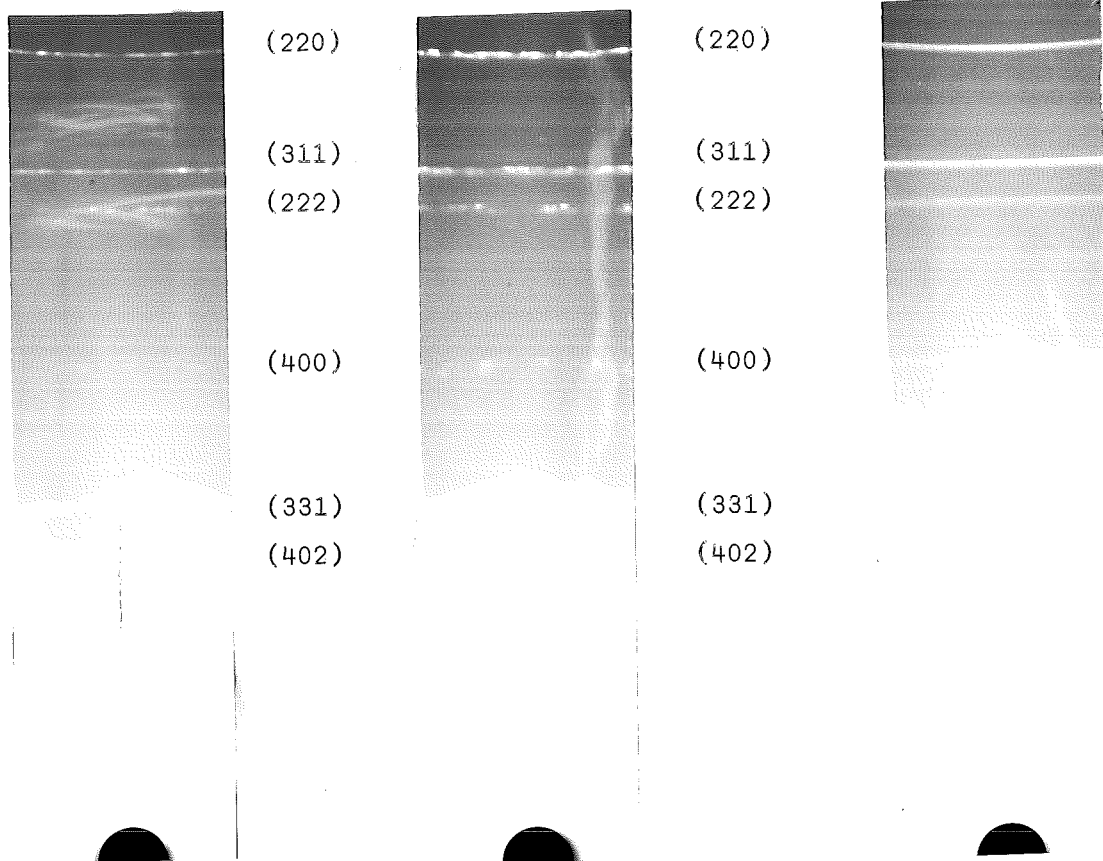


Foto 2a...
van 660°C afgeschrikt

Foto 2b
100h bij 400°C hersteld

Foto 2c
1000h bij 350°C hersteld

Foto 2. Verloop van de roosterparameter bij herstel van de Cu (24.0 at%Mn) legering.

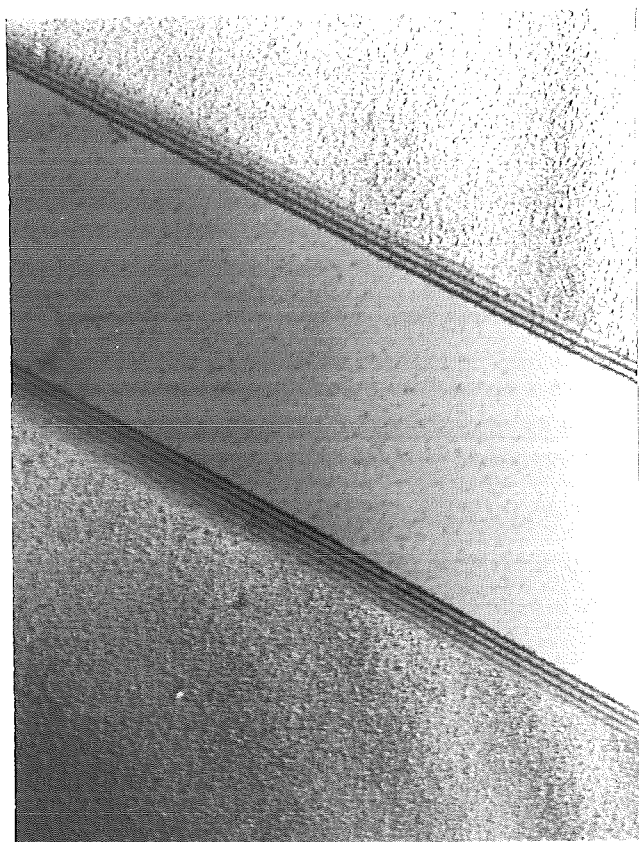
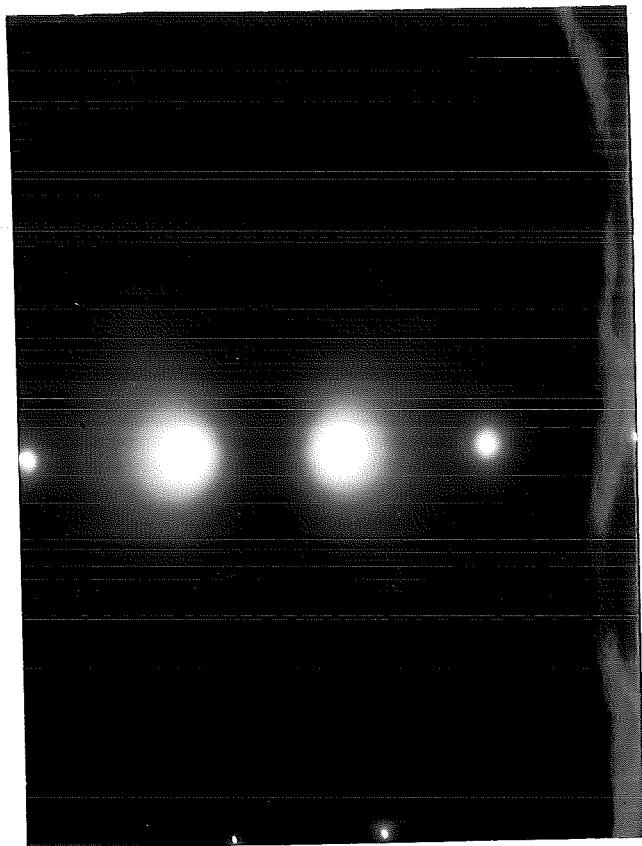


Foto 3a en 3b. Electronenbeelden van Cu (29.8 at%Mn) van 660°C afgeschikt. Vergroting helderveldbeeld 12000x.^{x)}



Foto 4a. Hersteld 400°C gedurende 118 h. Vergroting 16000x.^{x)}

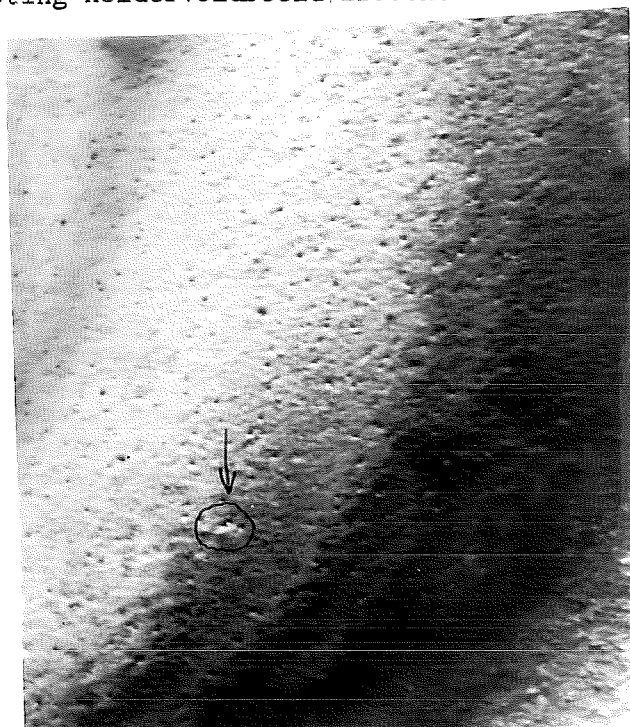


Foto 4b. Hersteld 400°C gedurende 118h. Vergroting 22000x.^{x)}

^{x)} De vergroting van de hier afgedrukte foto's is nog 1,5x de oorspronkelijke vergroting.

III.4. Het elektronenmicroscopisch onderzoek

Ook het elektronenmicroscopisch onderzoek heeft zich voornamelijk beperkt tot de bestudering van de 29,8 at%Mn legering. Hierbij is gebruik gemaakt van de gegevens, die uit het röntgenonderzoek zijn verkregen.

Voor het elektronenmicroscopisch onderzoek zijn de dun gewalste folies eerst gehomogeniseerd bij 660°C en daarna afgeschrikt. Van een dergelijk folie is een preparaat gemaakt. Foto's 3a en 3b geven resp. een helder-veldbeeld (12000x) en een diffractiepatroon. Zoals uit het helder-veldbeeld blijkt zijn de kristalgrenzen glad. Het oppervlak van het preparaat lijkt echter toch niet geheel gelijkmatig te zijn; misschien door het polijsten. Het diffractiepatroon is afkomstig van een kristal in (110) stand. Het geeft geen andere stippen te zien, dan die der matrix. (Voor indicering wordt verwezen naar bijlage C).

De foto's 4a en 4b geven helder-veldopnamen van een gehomogeniseerd en daarna gedurende 118h bij 400°C hersteld preparaat. Foto 4a geeft een vergroting van 16.000x, foto 4b van 22000x. Het oneffen beeld van het afgeschrikte preparaat is ook hier waar te nemen, echter is de "korreligheid" grover. Over het hele preparaat genomen zijn de korrelgrenzen weer glad. Zo er sprake kan zijn van afzonderlijke "deeltjes" in het preparaat (o.a. bij pijl in 4b), hebben deze "deeltjes" ongeveer een diam. van 200 Å. Foto 5 geeft een diffractiepatroon van dit preparaat. Ook hier zijn alleen matrix stippen aanwezig.

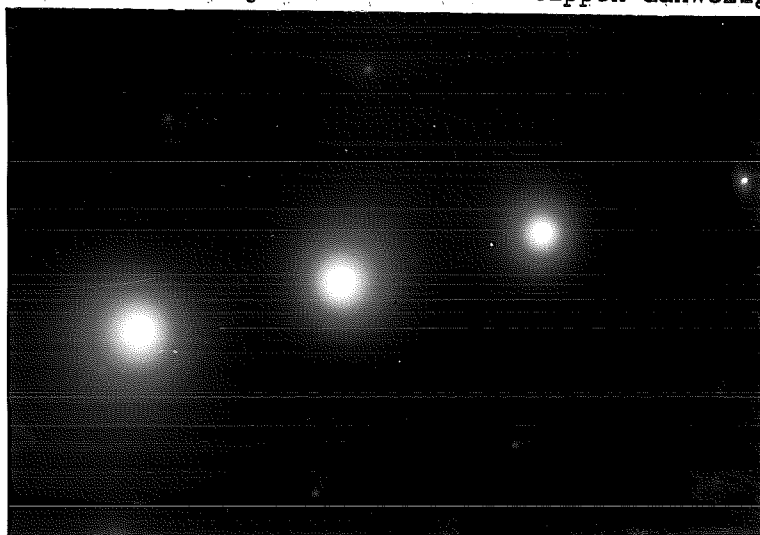


Foto 5.

De foto's 6a en 6b geven helderveldbeelden van een preparaat, dat 125 uur bij 400°C is hersteld. Deze beelden vertonen veel overeenkomst met 4a en 4b, al is de verdeling der "korrels" hier iets egaler. Foto 6b geeft een pileup van dislocaties.

De foto's 7a en 7b geven respectievelijk een helderveldopname en een diffractiebeeld (kubusstand; zie ook bijlage C). De vergroting van de helderveldopname is 15.500x. Dit preparaat is gedurende 192 uur bij 150°C hersteld. Het vertoont duidelijk afzonderlijke "deeltjes", die homogeen over het hele preparaat verspreid zitten, met inbegrip van de kristalgrenzen. In vrijwel iedere stand van het preparaat ten opzichte van de elektronenbundel zijn deze "deeltjes" duidelijk zichtbaar. Opvallend is dat de achtergrond veel egaler is dan bij alle voorgaande preparaten. De "deeltjes" hebben ongeveer een diameter van 600 Å. Om het gedrag van deze deeltjes te bestuderen is het preparaat nog 40h bij 300°C hersteld. De opnamen van dit preparaat geven een beeld, zoals dat van foto 4a en zijn daarom hier niet opgenomen. Alle "grote" deeltjes zijn weer verdwenen. De diffractie-

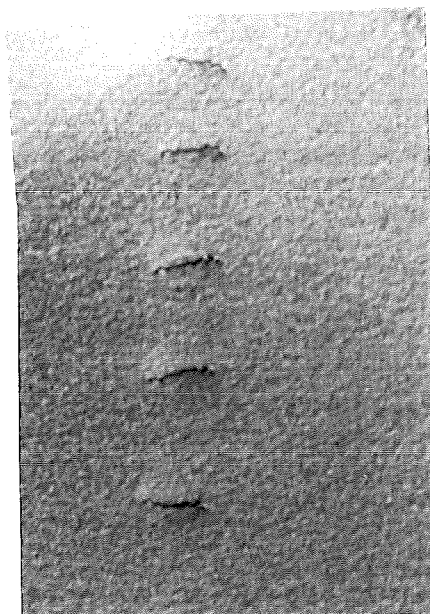
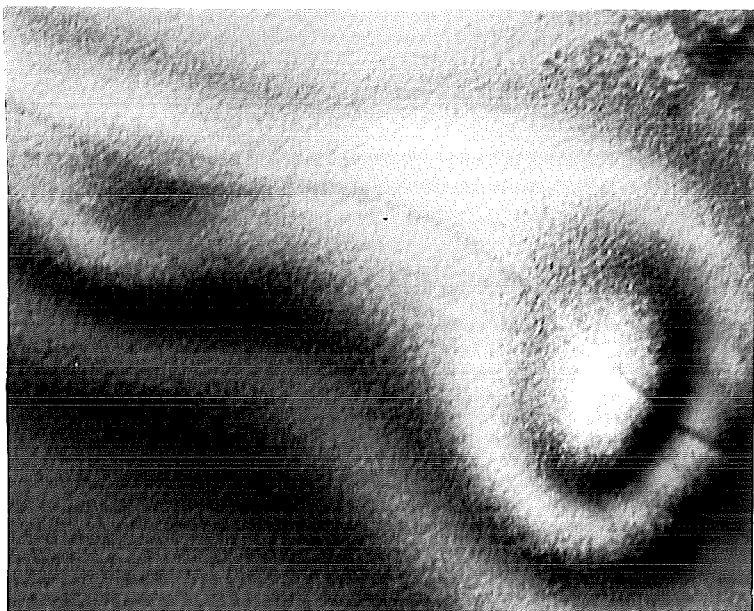


Foto 6a. Vergroting 16000x.^{x)}
Gedurende 125 uur hersteld bij 400°C.

Foto 6b. Vergroting 19000x.^{x)}

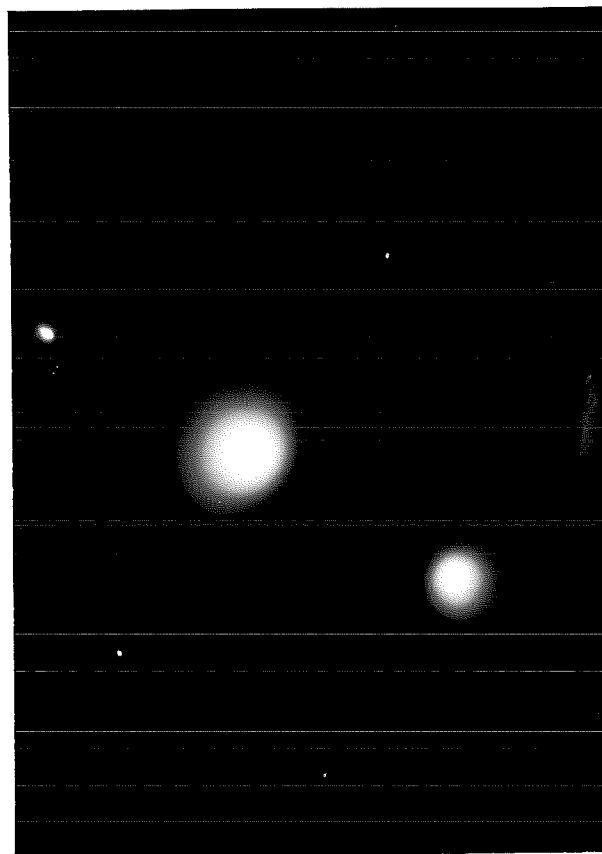
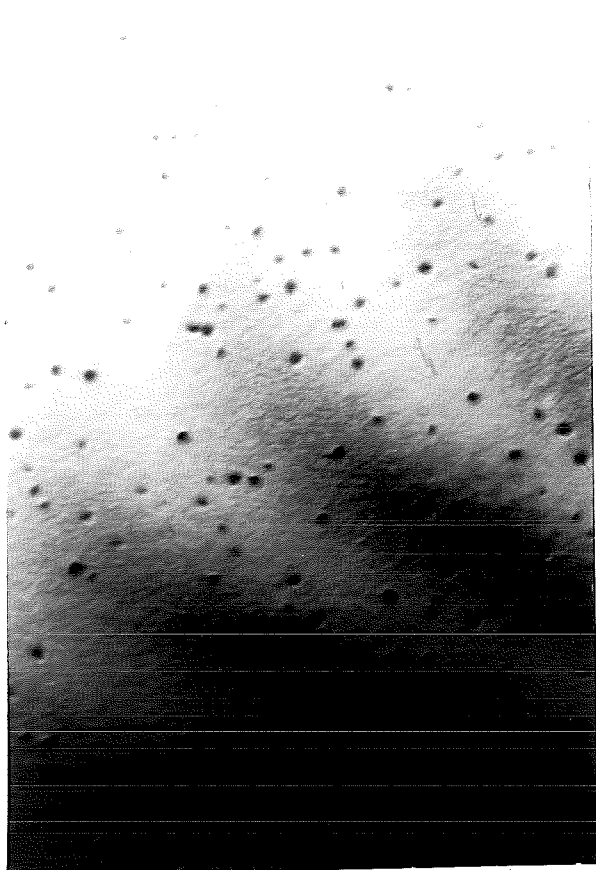


Foto 7a. Vergroting 15500x.^{x)}
Gedurende 192 uur bij 150°C hersteld.

Foto 7b. Diffractiepatroon in kubusstand.

^{x)} De vergroting van de hier afgedrukte foto's is nog 1,5x de oorspronkelijke vergroting.

opname 7b van het bij 150°C herstellde preparaat, geeft geen extra diffractiestippen; hiervoor is het aantal deeltjes waarschijnlijk te klein. Er is nog getracht een dergelijk beeld te krijgen van een preparaat met 24.5 at%Mn, dat ook bij 150°C is hersteld gedurende 285 uur. Het beeld van dit preparaat geeft geen uitgesproken korrels te zien, zoals deze bij de 29.8 at%Mn legering zichtbaar zijn. Het preparaat lijkt homogeen.

Het electronenmicroscoponderzoek is als volgt samen te vatten:

- Tussen het bij 660°C afgeschrikte materiaal en het langdurig bij 400°C herstellde materiaal is weinig verschil.
 - Het bij 400°C herstellde (Cu(29.8 at%Mn)) materiaal geeft een iets korreliger beeld te zien, dat iets lijkt op G.P. zōnes. Dergelijke beelden zijn gegeven door Kelly (42) voor AlCu legeringen. Wanneer de korrels, zoals die bij dit onderzoek zijn waargenomen, werkelijk precipitaten zijn, is het waarschijnlijk dat het bolvormige deeltjes zijn, omdat in het geheel geen diffractiebeeld van deze deeltjes is te verkrijgen. Hornbogen (44) laat zien, dat van bolvormige deeltjes ook geen diffractie te verwachten is.
 - Het is echter ook mogelijk, dat de "korrels" alleen een gevolg zijn van ongelijk polijsten door het polijstmiddel. Dit is b.v. denkbaar, wanneer er zich spanningen in het materiaal bevinden.
- In dit geval lijkt het "samentrekken" van deze spanningsvelden in het geval van de bij 150°C herstellde (29.8 at%Mn) legering vreemd. Vooral omdat bij dat preparaat de rest van het materiaal een veel gladder uiterlijk heeft.
- Bij het onderzoek aan de diffractiepatronen zijn nooit superstructuurstippen waargenomen, zodat lange afstandsorde zeer waarschijnlijk niet optreedt. Er zijn echter ook geen enkele maal extra stippen ten gevolge van precipitatie waargenomen.

III.5. Het microscopisch onderzoek

In eerste instantie zijn de 4 legeringen met behulp van de microscoop onderzocht op onzuiverheden en mogelijke segregatie. Enige segregatie is in alle preparaten waargenomen. Hoeveel deze segregatie bedraagt, is met behulp van de Microscan nagegaan; hiervoor wordt verwezen naar bijlage B. Door wit licht van een kwiklamp op het preparaat te laten vallen is het mogelijk onzuiverheden zoals b.v. zwaveldeeltjes te laten fluoresceren. Op deze manier is aangetoond, dat de 17.4 at%Mn en de 24.0 at%Mn legeringen enige onzuiverheden bevatten. Dit is later bevestigd door de microscan analyse (zie weer bijlage B).

Met behulp van de microscoop is voor de 29.8 at%Mn en 24.5 at%Mn legeringen nagegaan, wat de invloed van herstel bij 400°C gedurende 100 uur op het microscopbeeld is. De preparaten zijn gewalste plaatjes. Hiertoe is eerst van beide het van 660°C afgeschrikte materiaal bekeken. Na mechanisch polijsten is geëtst met gec. HNO₃ gedurende ± 1s.

Foto 8 en foto 9 geven de beelden voor resp. 29.8 at%Mn en 24.5 at%Mn. Foto 8 is genomen met interferentie contrast; de vergroting is 600x. Foto 9 is een donkerveldopname met een vergroting van 1060x. Met dezelfde vergrotingen en dezelfde belichtingstechnieken zijn vervolgens foto's gemaakt van 2 herstellde preparaten. De resultaten worden weergegeven door foto 10 en foto 11.

Vergelijkt men de beide opnamen van de 29.8 at%Mn legering, dan blijkt dat het afgeschrikte preparaat een redelijk vlak oppervlak laat zien. Enkele kristallen bezitten een gegolfd oppervlak, dit is te wijten aan walstextuur in het materiaal. Er is niet lang genoeg gehomogeniseerd, om dit geheel weg te krijgen.



Foto 8. Cu (29.8 at%Mn) v = 600x.

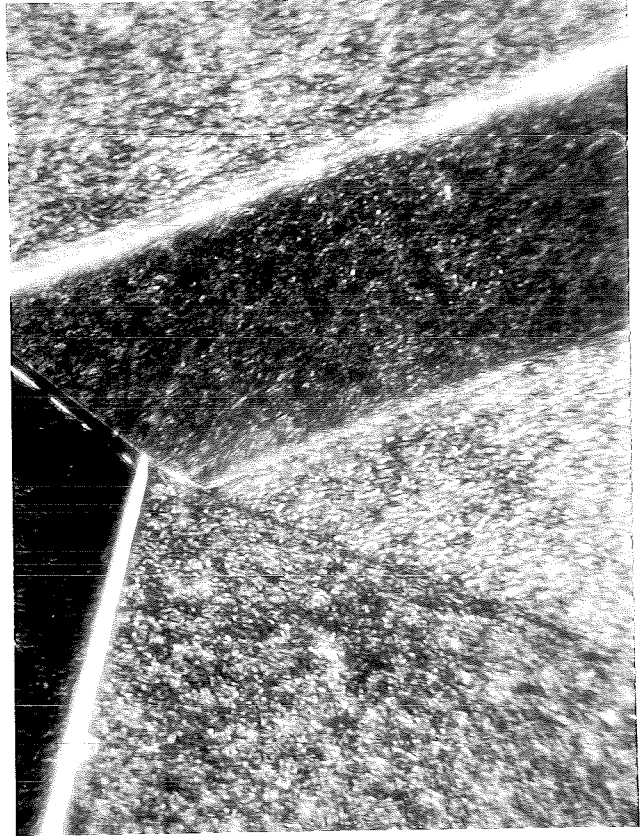


Foto 9. Cu (24.5 at%Mn) v = 1060x.
Van 660°C afgeschrikt.

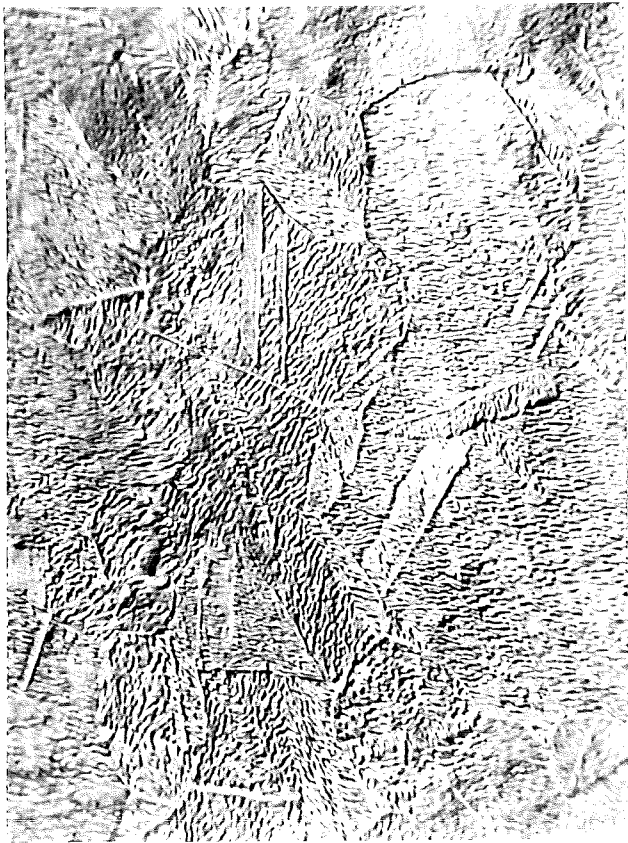


Foto 10. Cu (29.8 at%Mn) v = 600x.

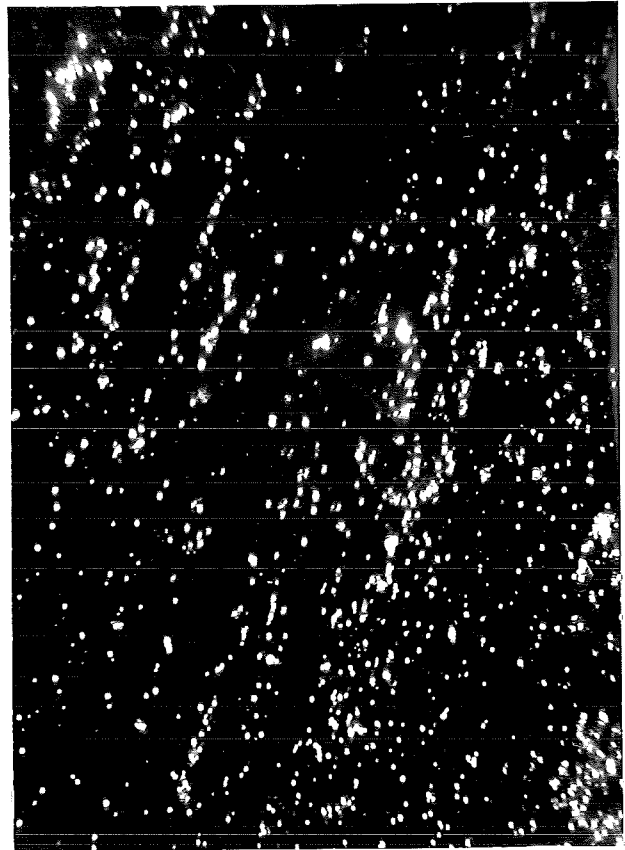


Foto 11. Cu (24,5 at%Mn) v = 1060x.
100h bij 400°C herstelt.

Het herstelde preparaat vertoont over het hele oppervlak deze golvingen. Het lijkt er op, dat er meer textuur is ontstaan. Dit is echter niet het geval; er is wel veel meer spanning in het materiaal gekomen, waardoor het etsmiddel onregelmatiger het oppervlak heeft aangetast. (De etscondities zijn voor beide gevallen gelijk geweest).

Bij de 24.5 at%Mn preparaten is het verschil veel minder duidelijk. Bij donker-
veldbelichting is echter wel enig verschil waarneembaar. Van het afgeschrikte
preparaat laat foto 10 een aantal kristallen zien. Hiervan is te zien, dat deze
5 verschillend georiënteerde kristallen allen op dezelfde wijze zijn aangetast
door het etsmiddel.

Bij het herstelde preparaat blijken er op de deformatiebanden (ontstaan door
het walsen) in de verschillende kristallen kleine etsputjes te zitten. Hier is
materiaal preferent weggeëtst. Dit kan duiden op spanningsconcentraties of ma-
teriaalophoping.

Hoofdstuk IV. Discussie

IV.1. Inleiding

Eerst zullen de verschillende resultaten van dit onderzoek onderling worden vergeleken. In IV.2 worden de resultaten vergeleken met de literatuur. Par. IV.3 geeft dan een meer theoretische benadering van het probleem.

a) Invloed van de zuiverheid

De invloed van de zuiverheid op de meetresultaten wordt nagegaan door vergelijking van de 24.0 en de 24.5 at%Mn legeringen. Zoals reeds eerder is aangegeven, hebben het microscopisch onderzoek en de microscan analyse aangetoond, dat de 24.0 at%Mn legering naast de normale segregatie (kleiner dan 1 at%Mn voor zowel 24.0 als 24.5 at%Mn) gedeelten bevat, met een sterk verhoogde Mn concentratie. Op die plaatsen zijn ook merkbare concentraties van S en van Si aangetoond. Bij de 24.5 at%Mn legering zijn dergelijke gebiedjes niet te vinden.

Neemt men aan, dat beide legeringen even zuiver zijn, dan is er slechts een gering verschil in het magnetisch gedrag te verwachten. Er zijn echter opvallende verschillen, hierbij wordt vooral gewezen op het gedrag van $\bar{\chi} = f(T_{\text{herst}})$ (zie grafiek G5 en G6), waarbij opvalt dat de kuil bij de 24.0 at%Mn legering is verschoven. Ook is er een groot verschil in $\bar{\chi}_{200K}$ en T_c voor de van 660°C afgeschrikte legering (zie grafiek G7a en G7b).

Op de verschillen bij het röntgengedrag is al ingegaan. Een en ander leidt tot de conclusie, dat de zuiverheid bij de bestudering van het CuMn systeem van groot belang is. In het vervolg worden alleen de 24.5 en de 29.8 at%Mn als bruikbare legeringen beschouwd.

b) Röntgen- en electronenmicroscopisch- en lichtmicroscoponderzoek

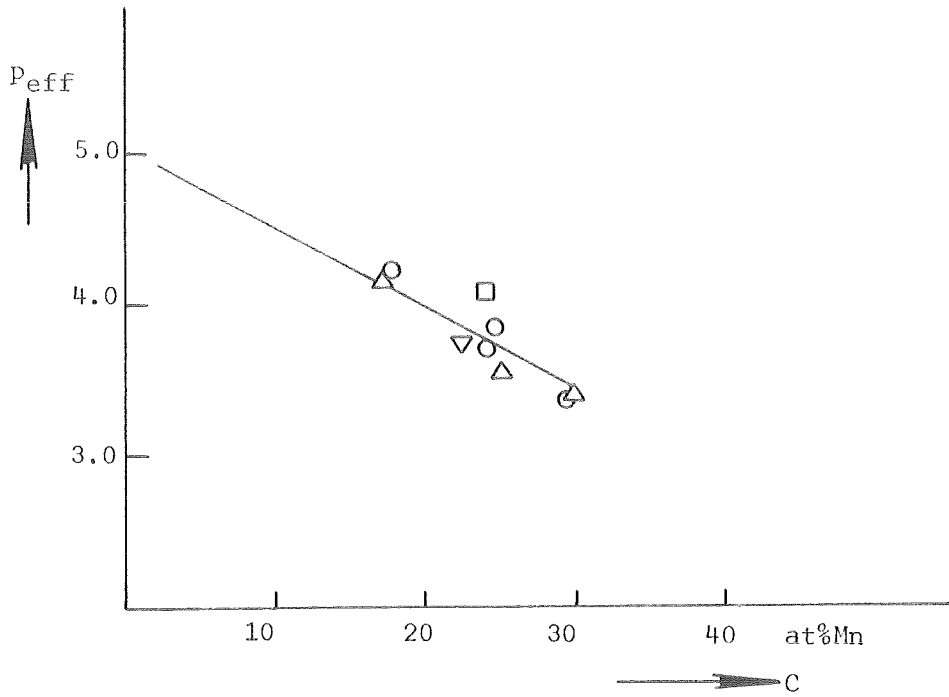
De röntgen-, electronenmicroscopische- en microscopische metingen geven geen eenduidig antwoord op de vraag, of er ordening dan wel precipitatie optreedt. Wel is het duidelijk, dat zo er ordening optreedt dit geen lange afstandsorde kan zijn, omdat dan met het röntgenonderzoek superstructuurlijnen moeten worden gevonden. Het is echter ook niet mogelijk gebleken α Mn precipitaten direct aan te tonen, al lijkt het aannemelijk uit het electronenmicroscopisch- en röntgenonderzoek, dat er een zekere mate van clustering optreedt.

Echter kan noch uit de röntgen experimenten noch uit het electronenmicroscoponderzoek worden bepaald, wat de samenstelling der deeltjes is.

IV.2. Vergelijking van de resultaten met waarden uit de literatuur

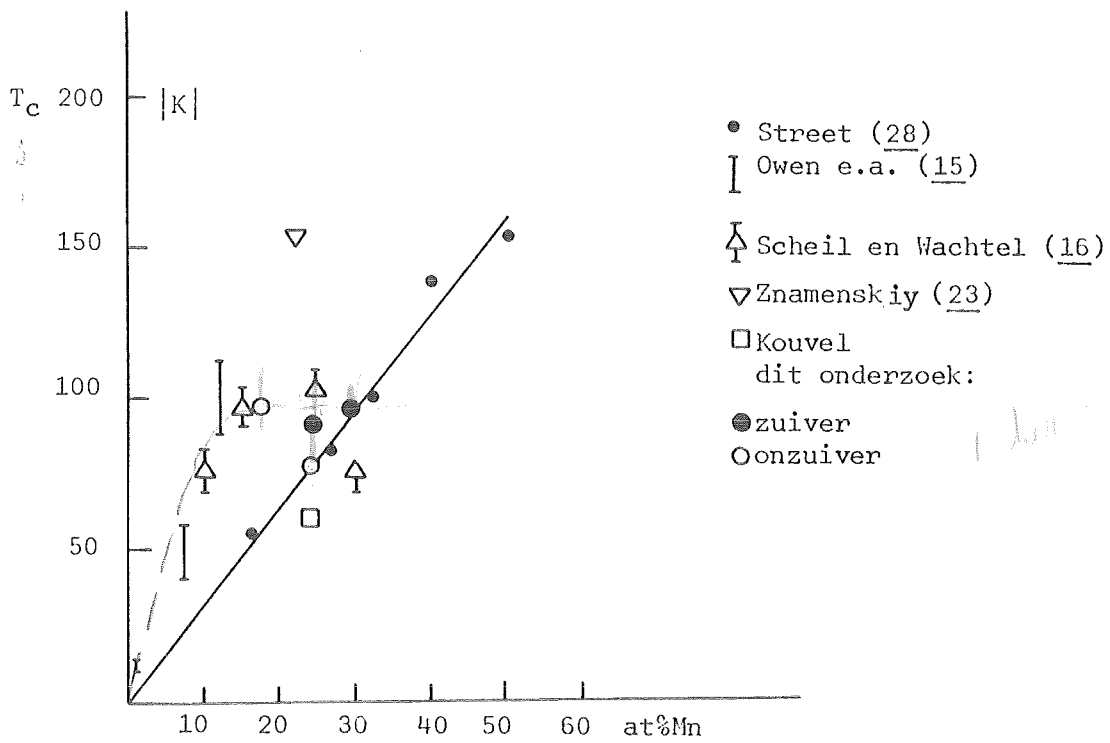
In deze paragraaf zullen alle waarden van andere onderzoekers worden omgerekend in M.K.S.A. eenheden, zodat deze direct vergelijkbaar worden met de uit dit onderzoek berekende waarden.

Uit de resultaten van dit onderzoek blijkt, dat de susceptibiliteit en de T_c (verschil tussen "homogeen" 24.0 en "homogeen" 24.5 at%Mn is 12 K) zeer gevoelig zijn voor verontreinigingen (zie par. IV.1a). Uit de grafieken G8a en G8b blijkt, dat de p_{eff} en de Curieconstante hiervoor veel minder gevoelig zijn. Het is daarom zinnig eerst de p_{eff} uit dit onderzoek te vergelijken met die van andere onderzoekers. Scheil en Wachtel (16) geven aan, dat het afschrikken bij hun onderzoek niet snel genoeg is geweest. Zij nemen aan, dat de gemeten waarden pas beneden de 470°C betrouwbaar worden; daarom is in grafiek G11 het p_{eff} verloop uitgezet,

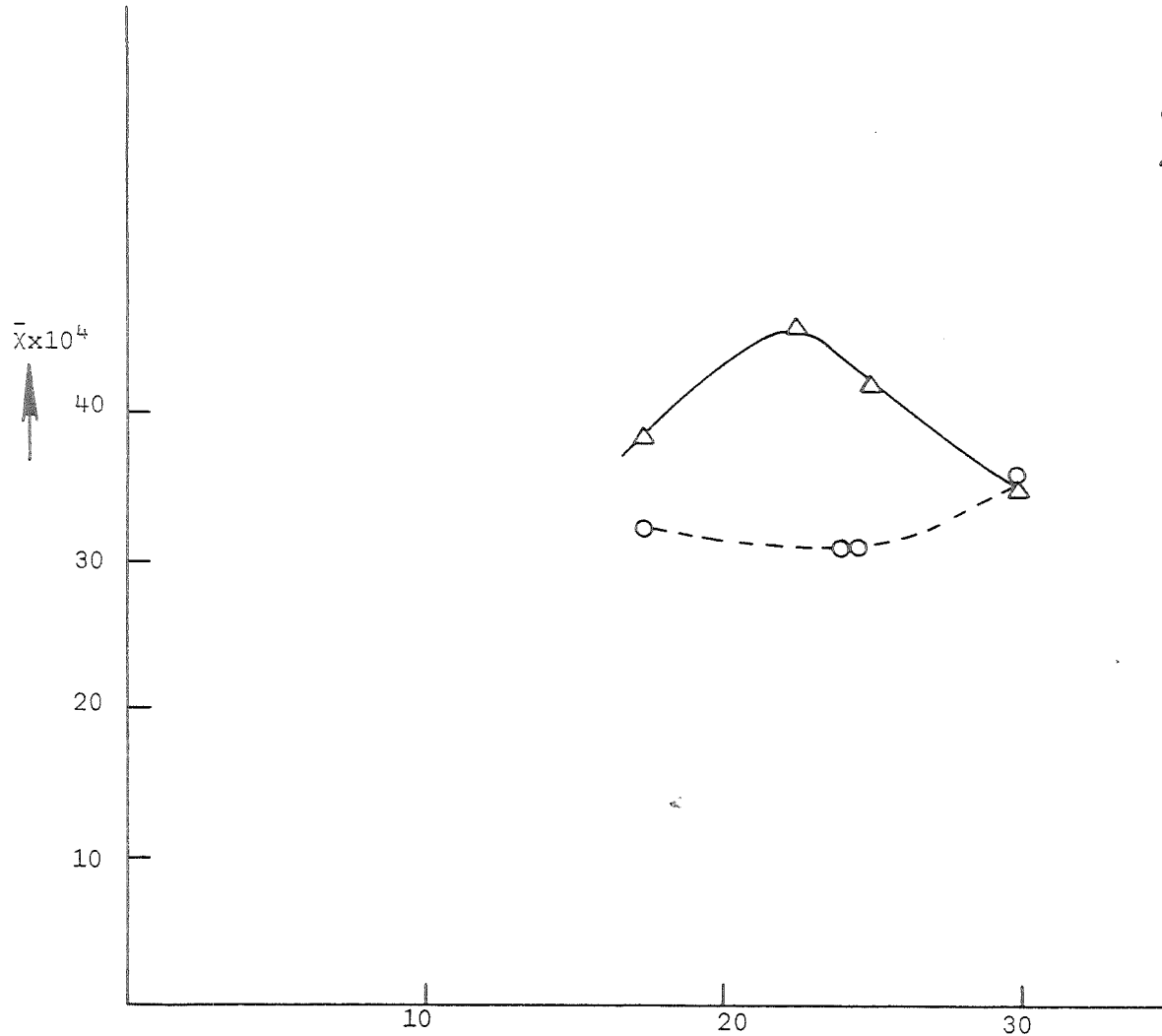


Grafiek G11. $P_{eff} = f(c)$ gemeten uit gebied (150-300K)

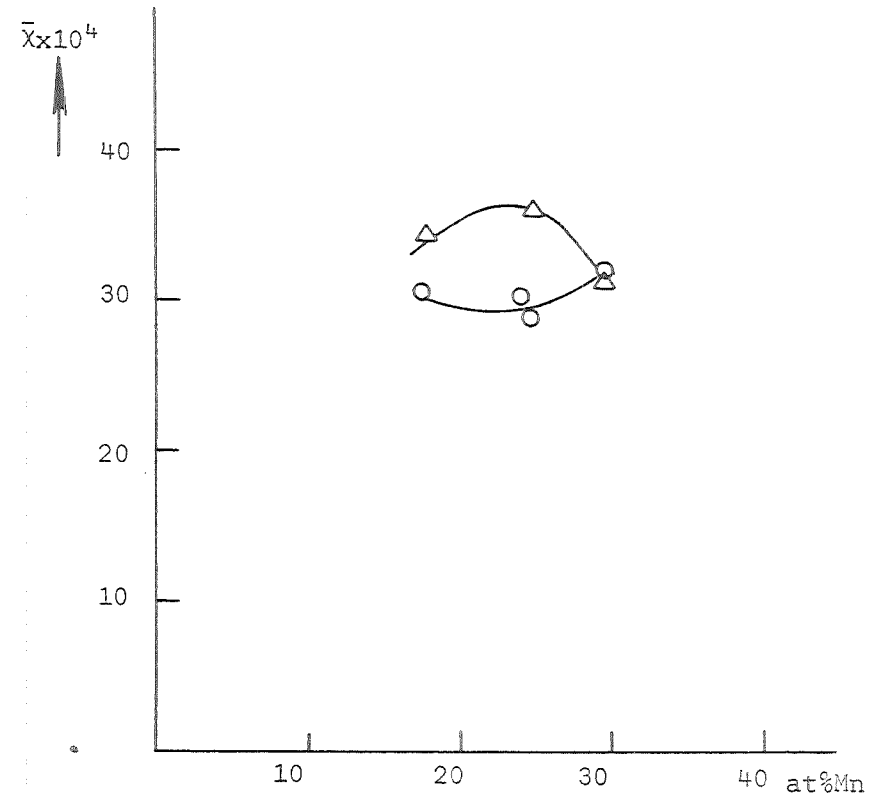
- dit onderzoek
- △ Scheil en Wachtel (16) hersteldt bij 450°C
- Kouvel (22)
- ▽ Znamenskiy (23)



Grafiek G12. $T_c = f(c)$ gevonden door verschillende onderzoekers.



Grafiek G13a. $\bar{X} = f(c)$ voor afgeschrokken materiaal
 afschriktemp. = 660°C
 referentietemp. = 300K.



Grafiek G13b. $\bar{X} = f(c)$ bij herstelltemp. 450°C
 referentietemp. = 300K.

zoals die door Scheil en Wachtel is gemeten aan preparaten, die bij 450°C hersteld zijn. Daarnaast zijn de waarden van dit onderzoek voor hetzelfde geval opgenomen. De p_{eff} 's berekend door Kouvel (22) en Znamenskiy (23) zijn afkomstig van preparaten, die van hoge temperatuur zijn afgeschrikt. De waarde voor 24.1 at%Mn, welke gevonden is door Kouvel (22) wijkt nogal van de andere waarden af. De spreiding in de p_{eff} waarden is vrij gering, waaruit blijkt dat p_{eff} niet erg gevoelig voor verontreinigingen is.

De vergelijking van de T_c waarden laat een zeer grote spreiding zien. Grafiek G12 geeft hiervan een beeld; zoals hierboven reeds werd opgemerkt kan deze grote spreiding voornamelijk aan onzuiverheid van de legeringen worden geweten. Uit Tabel VIII blijkt echter, dat ook herstel een sterke invloed op de T_c heeft, zodat kan worden aangenomen dat een langzaam afgeschrikt preparaat een andere T_c zal geven, dan een snel afgeschrikt preparaat.

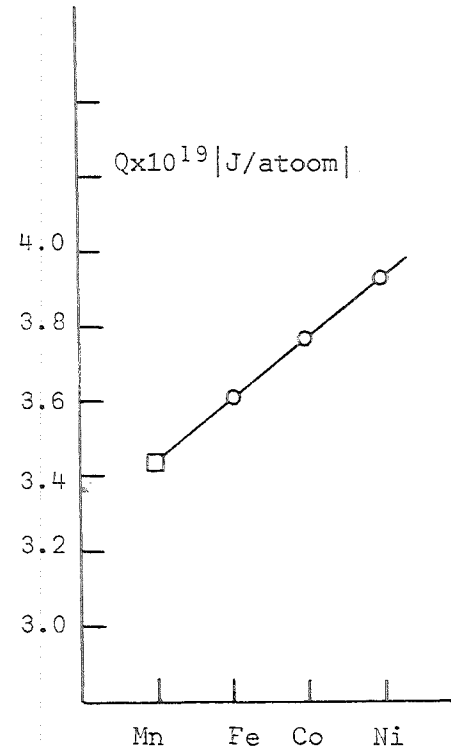
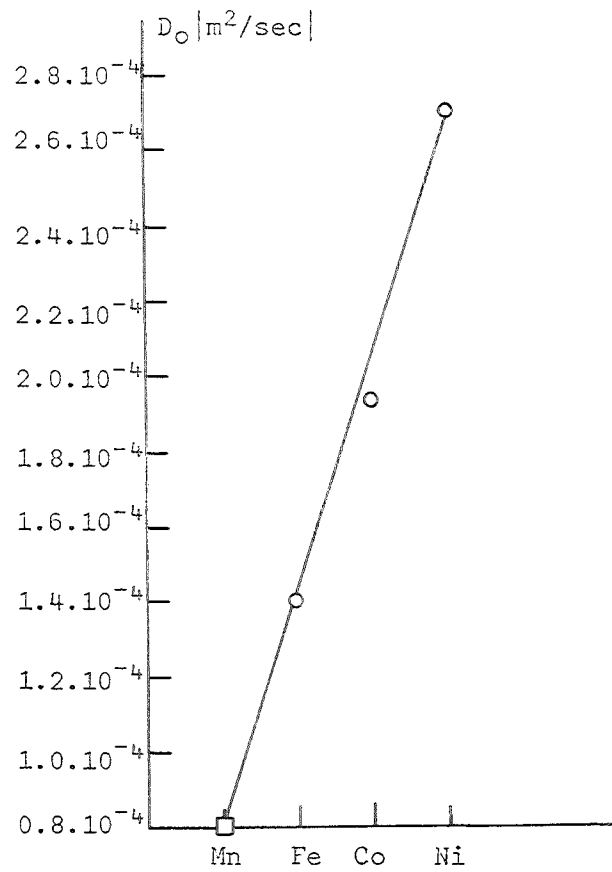
Om de χ waarden van dit onderzoek te kunnen vergelijken met de waarden van Scheil en Wachtel (16), moeten de door hen gemeten waarden worden omgerekend. Zij hebben de χ in c.g.s. gemeten en betrokken op de massa. χ wordt dan gevonden door χ_{SW} te vermenigvuldigen met de soortelijke massa en 4π . (Zie ook Chikazumi (47)). In grafiek G13a zijn de χ waarden van afgeschrikte preparaten van dit onderzoek en van het onderzoek van Scheil en Wachtel (16) uitgezet. Opvallend is, dat de metingen van Scheil en Wachtel een maximum vertonen, dat bij de hier beschreven metingen niet te vinden is. Wanneer dit in eerste instantie wordt geweten aan de gebruikte afschrikmethodes, dan moet worden verwacht dat de waarden van de bij 450°C herstellende preparaten veel meer overeenkomst moeten vertonen. Uit grafiek G13b is te zien, dat dit niet het geval is. De verschillen kunnen zonder verdere informatie moeilijk verklaard worden. Al lijkt het aannemelijk, dat ook hier de zuiverheid van de preparaten weer een grote rol speelt. Uit het artikel van Scheil en Wachtel blijkt ook niet in wat voor atmosfeer hersteld is. In het kandidaatsverslag (33) is aangetoond, dat oxidatie de χ waarden sterk kan beïnvloeden.

Zowel Scheil en Wachtel (16) als Kouvel (22) vinden een overgang van "ferromagnetisch" gedrag naar "antiferromagnetisch" gedrag in hun $1/\chi$ curve. Kouvel vindt een scherpe overgang bij ca. 300K. Scheil en Wachtel vinden een overgangsgedebied tussen 500K en 600K. Onze metingen met $T < 320\text{K}$ geven nog geen aanwijzing, dat er een richtingsverandering in de $1/\chi$ curve is bij ca. 300K. Het is echter niet uitgesloten, dat dit bij hoger temperaturen wel het geval zal zijn. Znamenskiy (23) vindt echter ook geen knik in zijn $1/\chi$ curve; hij meet tot 400K.

Door Kawasaki (7) wordt gesteld, dat de microscoopbeelden van bij 400°C herstellende Cu (30 at%Mn) preparaten, αMn precipitaat langs de kristalgrenzen laten zien. Gezien de resultaten van het in dit verslag beschreven röntgen-, electronenmicroscopisch en microscopisch onderzoek, lijkt het waarschijnlijk dat de door Kawasaki getrokken conclusie onjuist is. Bij het hier verrichte microscopische onderzoek heeft één preparaat eenzelfde etsbehandeling ondergaan als door Kawasaki is beschreven. Het preparaat bleek toen sterk te oxideren, hetgeen vooral langs de kristalgrenzen goed zichtbaar was. Hieruit is geconcludeerd dat de door Kawasaki waargenomen deeltjes een gevolg van het etsproces moeten zijn.

IV.3. Theoretische benadering

Een der meest opvallende resultaten van dit onderzoek is, dat geen maximum susceptibiliteit in de buurt van de 25 at%Mn gevonden wordt, zoals dit is gevonden door Valentiner en Becker (9), Scheil en Wachtel (16) en anderen. Dit onderzoek geeft



Grafiek G14. Extrapolatie van activeringsenergie en diffusiesnelheid m.b.v. nabijgelegen elementen.

$$D_O = 0.8 \cdot 10^{-4} \text{ [m}^2/\text{sec]}$$

$$Q = 3.44 \cdot 10^{-19} \text{ [J]}$$

daarom geen ondersteuning van de gedachte voor ordening, zoals die door Scheil en Wachtel (18) en Wollenberger (20) naar voren wordt gebracht. Wanneer de gedachte aan ordening wordt verlaten is het merkwaardig, dat de magnetische veranderingen zich tijdens herstel zo snel instellen. Vooral daar de diffusiesnelheid bij lage temperatuur slechts gering is. De werkelijke waarde van de diffusiecoëfficiënt is niet goed bekend, maar er kan een schatting gemaakt worden door gebruik te maken van de bekende waarden van Fe, Co, en Ni in Cu. Door vanuit deze waarden te extrapoleren is een waarde voor Mn in Cu te vinden. De numerieke waarden voor de activeringsenergie (Q) en de diffusiecoëfficiënt (D_0) zijn ontleent aan Lazarus (43). In grafiek G14 zijn de extrapolaties uitgevoerd. Voor de diffusiecoëfficiënt geldt:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \quad (17)$$

De extrapolaties geven: $Q = 3.44 \times 10^{-19}$ [J]
 en $D_0 = 0.8 \times 10^{-4}$ [m^2/sec]

Met behulp van (17) zijn middelbare diffusie-afstanden van Mn in Cu te vinden voor verschillende temperaturen (met $x^2 = Dt$). Neemt men b.v. 100h bij 180°C (volgens Wollenberger in het orderingsgebied (20)), dan wordt $x = 0.17\text{\AA}$.

Deze middelbare diffusie-afstand laat zien, dat nog niet alle atomen 1 maal gesprongen hebben. Deze diffusie-afstand zal dan in eerste benadering wel voldoende zijn om een zekere orde te bewerkstelligen, maar voor de vorming van precipitaten lijkt hij erg klein. Door zuivere diffusie zijn deeltjes met ca. 13 atomen te verwachten wanneer één sprong per atoom wordt aangenomen. (Dit is in te zien met behulp van een schillen model voor naaste burenen. Verder is een samenstelling 25 at%Mn aangenomen).

Aan de hand van het fasediagram, zoals Dean (5) en Kawasaki (7) dat hebben gegeven, moet alleen precipitatie worden verwacht van α Mn in het boven genoemde temperatuurgebied. Bij alle herstelexperimenten is afgeschrikt van ca. 700°C. Dit betekent dat het materiaal een vacatureconcentratie van ca. 10^{-5} bezit. Wanneer de levensduur op 10^8 sprongen wordt gesteld, dan geeft dit 10^3 sprongen per atoom. De gemiddelde diffusie-afstand is dan $\sqrt{10^3} = 30$ atoomafstanden. Met behulp van dit resultaat zal nogmaals de afmeting van een bolvormig precipitaatdeeltje worden geschat voor boven genoemde temperatuur. In par. III.4 is reeds aangegeven, waarom de deeltjes als bolvormig worden verondersteld.

Voor de berekening van een precipitaatdiameter wordt weer uitgegaan van een 25 at%Mn legering, die bij 200°C wordt hersteld. Bij 100°C is de oplosbaarheid van Mn in Cu ongeveer 10 at%Mn (zie extrapolatie van de overgangslijn in par. I.2). Er kan zich dan 15 at%Mn uitscheiden. Een bolvormig deeltje bevat $(4/3 \pi R^3 / \text{volume-atoom})$ atomen, (waarin R = straal van het precipitaatdeeltje). Het atoomvolume is ongeveer 11\AA^3 . Voor dit geval moeten om een precipitaat te vormen $(\pi R^3 / 11)$ Mn atomen worden aangevoerd uit een bol rond het deeltje. De straal van deze bol wordt A \AA gesteld. Deze bol levert dan

$$\frac{15}{100} \cdot \frac{4\pi A^3}{33} \text{ atomen.}$$

Dit geeft $A \approx 1,7R$. Met behulp van de beschouwing over de diffusie via ingevroren vacatures, wordt de gemiddelde diffusie-afstand ongeveer gelijk aan R gesteld, zodat het precipitaat een diameter van ca. 60 atomen of ca. 150 \AA kan bezitten. Deze waarde is in goede overeenstemming met de schatting uit de electronenmicroscopische metingen.

De diffusie beschouwing laat zien, dat zowel ordening als een geringe mate van precipitatie mogelijk is; daarom zal in de navolgende magnetische beschouwingen met beide mogelijkheden rekening gehouden worden. Eerst wordt nagegaan wat het gevolg van ordening op het magnetische gedrag kan zijn, daarna wat de invloed van precipitatie is, en tot slot wordt aangegeven wat het gevolg is als beide effecten tegelijkertijd optreden.

Eerst worden nog enige aannamen gedaan betreffende het magnetische gedrag van de legering in het temperatuurgebied van 100K tot 300K.

- 1) In dit gebied wordt aangenomen, dat de naaste Mn buren antiferromagnetisch zijn gekoppeld, terwijl de bindingen met verder gelegen Mn atomen ferromagnetisch is.
- 2) De antiferromagnetische koppeling is nul voor $T \geq 300K$. Dit naar aanleiding van de metingen van Kouvel (22).
- 3) Ondanks het antiferromagnetische gedrag op atomaire schaal is het gedrag van het homogene mengkristal in het meetgebied zwak ferromagnetisch. Het meetgebied ligt boven de Curietemperatuur.
- 4) In dit gebied geldt de Curie-Weisswet (uit de grafieken is te zien, dat tussen 200K en 300K het verband tussen $1/\chi$ en T zeker lineair is).

Met behulp van de eenvoudige Weisstheorie (zie bijlage A) wordt nu nagegaan, wat het magnetisch gedrag is bij ordening. De susceptibiliteit wordt gegeven door formule (6):

$$\chi = \frac{NM^2}{3k(T-T_c)} \quad (6)$$

waarin T_c kan worden geschreven als:

$$T_c = \frac{N \cdot M^2 \cdot w}{3k} \quad (A.14)$$

waarin w = de moleculaire veldfactor (zie verder bijlage A).

De moleculaire veldfactor is verschillend voor ferromagnetische en antiferromagnetische koppelingen. Voor het laatste geval is hij negatief (immers T_c is dan negatief).

De antiferromagnetische Mn koppelingen worden nu $w = -w_0$ gesteld en de ferromagnetische noemt men $w = w_1$. Dan kan formule (6) voor het homogene materiaal in het 25 at%Mn geval worden geschreven als:

$$\chi_{\text{hom}} = \frac{NM^2}{3kT - NM^2(-\frac{1}{4}w_0 + \frac{3}{4}w_1)} \quad (18)$$

Om een ideale ordening van Cu_3Mn te krijgen is het KVG rooster in 4 enkelvoudig kubische subroosters te verdelen; bij volkomen orde is dan 1 subrooster bezet met Mn atomen, de andere 3 met Cu atomen. In het geval van ideale ordening zal er geen enkele antiferromagnetische koppeling meer bestaan, daar er dan geen naaste Mn buren meer zijn. Dan gaat (18) over in:

$$\chi = \frac{NM^2}{3kT - NM^2w_1} \quad (19)$$

Uit dit geïdealiseerde geval blijkt, dat de T_c moet stijgen bij ordening. Wanneer de orde niet volmaakt is, zal T_c minder stijgen.

Deze beschouwing noopt ons echter na te gaan, hoe een Cu_3Mn ordening in het fasediagram gerealiseerd kan worden. Hierbij moet ten alle tijde aan de faseregels voldaan zijn. Deze luidt

$$v = n - r + 1 \quad (20)$$

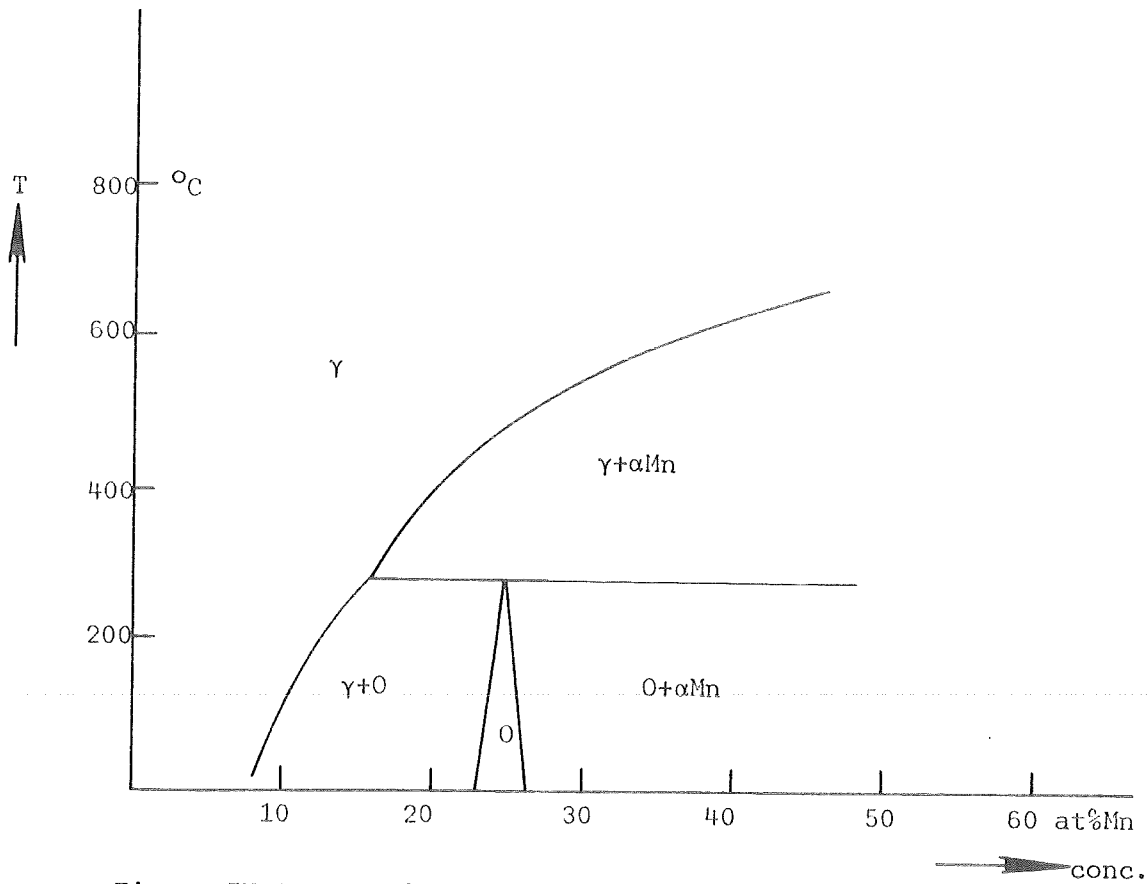
waarin :

v = aantal vrijheidsgraden

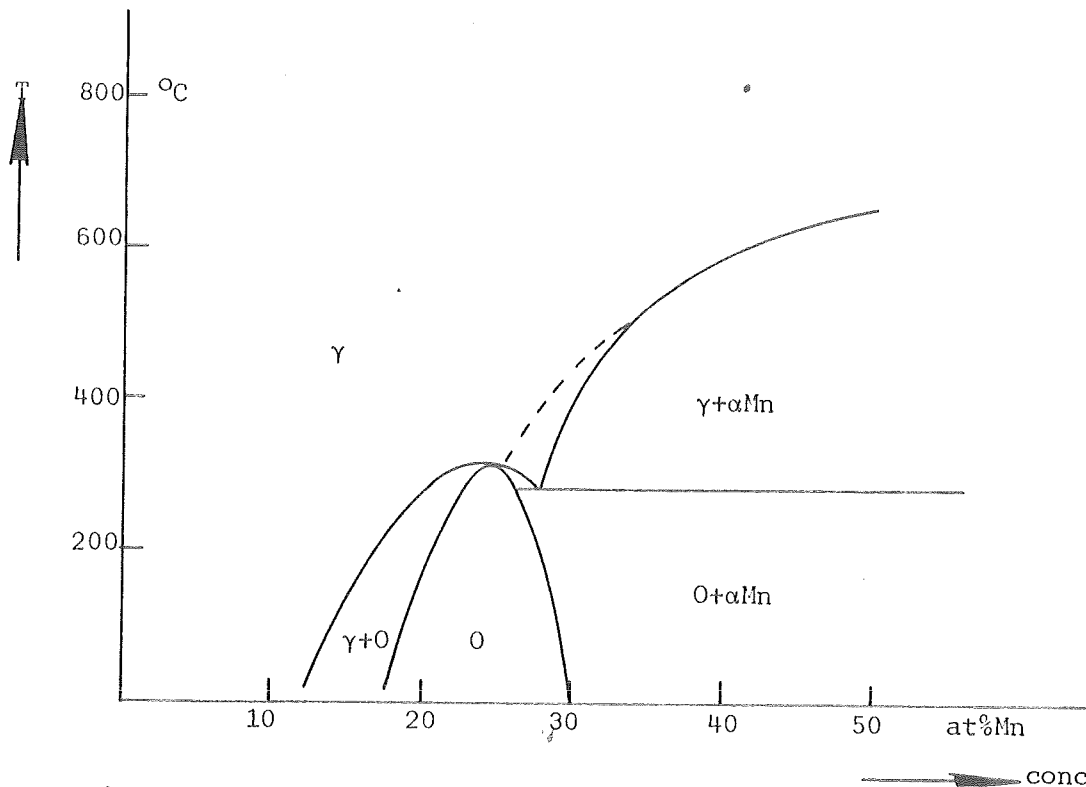
n = aantal componenten

r = aantal fasen (voor de afleiding wordt verwezen naar de handboeken, zie o.a. Cottrell (8)).

Uitgaande van het fasediagram van fig. I.1 en vrije energie-overwegingen geeft dit twee mogelijke configuraties, welke gegeven zijn in de figuren IV.1 en IV.2. In beide gevallen is als kritische ordeningstemperatuur 270°C aangenomen. Deze temperatuur is afkomstig van de c_p -T waarnemingen van Wollenberger (20). De c_p -T curve vertoont bij 270°C juist het gedrag, dat men bij de kritische temperatuur kan verwachten.



Figuur IV.1. Fasediagram-schets met mogelijke ordening uitgaande van de overgangslijn van Kawasaki (7).



Figuur IV.2. Het fasediagram met mogelijke ordening, uitgaande van de overgangslijn van Dean (5).

In figuur IV.1 is een mogelijke configuratie weergegeven, welke voldoet aan de faseregels en ook voor enkele andere legeringen is gevonden. De configuratie welke in figuur IV.2 wordt gegeven, voldoet ook aan de faseregels, en is ook voor verschillende andere legeringen te vinden. De gestippelde tweefaselijnen is de door Dean (5) gemeten curve.

Wanneer er alleen precipitatie optreedt, kan de volgende beschouwing worden gegeven. Hierbij worden de volgende aannamen gedaan:

- 1) Er treedt semicoherente precipitatie op met bolvormige deeltjes.
- 2) Deze deeltjes zullen zich als magnetische reuzendeeltjes gedragen. De Mn atomen in de deeltjes zijn onderling antiferromagnetisch gekoppeld. Aan het oppervlak zullen enkele magnetische momenten ongecompenseerd zijn. Deze ongecompenseerde momenten geven het uitwendig magnetisch moment van het deeltje.
- 3) De precipitaatdeeltjes hebben geen onderlinge interactie.
- 4) De Curietemperatuur van de homogene legering verandert slechts weinig met de concentratie in het gebied waarin is gemeten. Bij lager wordende concentraties neemt T_c van de homogene legering iets af.
- 5) De precipitaatdeeltjes zijn in een ferromagnetische wisselwerking met de matrix, beneden de Curietemperatuur.

Met behulp van deze 5 uitgangspunten is het volgende model op te bouwen. Voor de homogene legering geldt weer formule (6). Bij precipitatie moet deze opnieuw worden opgebouwd en wel uit een gedeelte ten gevolge van het Mn precipitaat en een gedeelte ten gevolge van de matrix. De susceptibiliteit van de matrix blijkt nu in het algemeen te schrijven te zijn als:

$$\chi_{\text{matrix}} = \frac{(N - N'N_{\text{pr}})M'^2}{3k(T - T_c')} \quad (21)$$

waarin:

N' = aantal precipitaatdeeltjes.

M' = het magnetische moment van de matrix van de evenwichtstoestand bij die temperatuur.

T_c' = de bijbehorende Curietemperatuur (lager dan de T_c in het homogene uitgangsmateriaal).

Voor de precipitaatdeeltjes is de susceptibiliteit:

$$\chi_{\text{pr}} = \frac{N'M_{\text{pr}}^2}{3k(T - T_c')} \quad (22)$$

waarin:

$M_{\text{pr}} = p_{\text{eff}} \mu_B$ = moment van het precipitaat

p_{eff} = aantal Bohrmagnetonen van het deeltje.

De totale volumesusceptibiliteit wordt nu geschreven als:

$$\chi = \chi_{\text{matrix}} + \chi_{\text{pr}} = \frac{N'M_{\text{pr}}^2 + (N - N'N_{\text{pr}})M'^2}{3k(T - T_c')} \quad (23)$$

Deze χ bezit een Curieconstante =

$$\frac{N'M_{\text{pr}}^2 + (N - N'N_{\text{pr}})M'^2}{3k} = C \quad (24)$$

Deze Curieconstante is nu een maat voor de precipitatie. Dit model wordt op de volgende wijze geverifieerd:

de C van de 24,5 at%Mn legering en van de 29,8 at%Mn legering kunnen uit grafieken worden bepaald. In dit geval zijn de C 's bepaald van de bij 400°C herstelde preparaten. De gemeten Curieconstante voor de 24,5 at%Mn legering is $C = 85,9 \times 10^{-8}$, voor de 29,8 at%Mn is $C = 93,0 \times 10^{-8}$. Voor het voorbeeld is 400°C gekozen, omdat dan mag worden aangenomen, dat er nog geen ordening optreedt (kritische temperatuur ca. 270°C).

Uit de door Kawasaki (7) bepaalde tweefaselijnen, is te vinden, dat bij 400°C ongeveer 20 at%Mn oplost in het koper. De hoeveelheid precipitaat voor 24,5 at%Mn

(ronden dit af op 25 at%Mn) is dan 5 at%Mn, de hoeveelheid precipitaat voor 29.8 at%Mn (ronden dit af op 30 at%Mn) wordt dan 10 at%Mn. Uit het electronen-microscoponderzoek is gebleken, dat de deeltjesdiameter bij 400°C herstel ongeveer 200 Å is voor beide legeringen. Hiermee is het aantal atomen per deeltje en het aantal deeltjes te berekenen.

Het aantal Mn atomen in een precipitaatdeeltje is:

$$N_{pr} = \frac{4\pi R^3}{33} = \frac{4\pi(100)^3}{33} = 0.38 \times 10^6 \text{ atomen}$$

Daarvoor beide gevallen dezelfde deeltjesdiameter is gekozen betekent dit, dat voor beide gevallen de p_{eff} uit formule (22) gelijk moet zijn. Immers p_{eff} is alleen afhankelijk van de deeltjesdiameter. De berekening wordt nu voortgezet voor de 25 at%Mn.

Het aantal precipitaatdeeltjes is:

$$N' = \frac{1/5 \times 1.906 \times 10^{28}}{0.38 \times 10^6} = 1.03 \times 10^{22}$$

Het aantal atomen in de matrix is nu:

$$(N - N'N_{pr}) = \frac{4}{5} \times 1.906 \times 10^{28} = 1.52 \times 10^{28}$$

Uit grafiek G8a wordt nu de p_{eff} bepaald van het 20 at%Mn homogene mengkristal.

Dit is: $p_{eff} = 4.02$.

Nu is $(N - N'N_{pr})M'^2$ uit formule (23) te berekenen

$$(N - N'N_{pr})M'^2 = 33.3 \times 10^{-30}$$

dan is:

$$N'M_{pr}^2 = C.3k - (N - N'N_{pr})M'^2 = 2.2 \times 10^{-30}$$

$$\sqrt{M_{pr}^2} = 1.48 \times 10^{-26}$$

$$p_{eff}' = \frac{1.48 \times 10^{-26}}{1.165 \times 10^{-29}} = \underline{1.285 \times 10^3}$$

De berekening voor 30 at%Mn verloopt geheel analoog en levert:

$$N' = \frac{1/3 \times 2.347 \times 10^{28}}{0.38 \times 10^6} = 2.06 \times 10^{22}$$

$$(N - N'N_{pr}) = 1.562 \times 10^{28}$$

$$(N - N'N_{pr})M_{pr}^2 = 34.3 \times 10^{-30}$$

$$N'M_{pr}^2 = C.3k - (N - N'N_{pr})M'^2 = 4.2 \times 10^{-30}$$

$$\sqrt{M_{pr}^2} = 1.38 \times 10^{-26}$$

$$p_{eff}' = \underline{1.18 \times 10^3}$$

Het verschil tussen beide uitkomsten is ca. 7%, hetgeen een zeer bevredigend resultaat is, wanneer men de verschillende fouten in aanmerking neemt.

Uit dit resultaat kan geconcludeerd worden, dat bij 400°C er alleen precipitatie van Mn atomen optreedt. Ook lijkt de aanname van bolvormige deeltjes gerechtvaardigd.

Dezelfde berekening kan nu herhaald worden bij 244°C. Voor de 25 at%Mn legering is de $C = 91.1 \times 10^{-8}$, voor de 30 at%Mn legering $C = 87.0 \times 10^{-8}$. Gezien de electronen-microscopresultaten kan weer een deeltjesdiameter van 200 Å worden aangenomen (onderzoek aan de 30 at%Mn legering). Dit wordt weer voor beide legeringen aangenomen. In dit geval kan resp. 9 at%Mn en 14 at%Mn precipiteren.

$$\text{Voor 25 at\%Mn wordt gevonden: } p_{eff}' = \underline{1.88 \times 10^3}$$

$$\text{Voor 30 at\%Mn wordt gevonden: } p_{eff}' = \underline{1.18 \times 10^3}$$

Het verschil bij deze uitkomst is ongeveer 27%, terwijl de p_{eff}' van de 30 at%Mn legering nog geheel overeenstemt met de bovenberekende waarde. De p_{eff}' van de 25 at%Mn geeft nu niet meer een precipitaat weer. Dit leidt tot de veronderstelling, dat er beneden een zekere temperatuur ordening gaat optreden in een matrix

van Cu_3Mn . De 25 at%Mn legering is dan bij 244°C al zo ver als mogelijk geordend. Dit is in te zien, door de $1/\bar{\chi}$ curve van herstel bij 150°C en 244°C te vergelijken (zij vallen geheel samen!). De ordening welke ontstaat kan alleen korte afstandsorde zijn, want anders had het röntgenonderzoek met behulp van $\text{FeK}\alpha$ straling superstructuurlijnen moeten geven. Deze zijn echter nooit waargenomen.

Nu wordt aangenomen, dat de 25 at%Mn legering vanaf 244°C een stabiele korte afstandsorde bezit en geen precipitaat. De bijbehorende C waarde is: $C = 91.1 \times 10^{-8}$. Ten opzichte van deze waarde is nu, na herstel van de 30 at%Mn legering bij 244°C , een p_{eff} te berekenen voor de met de electronenmicroscopie waargenomen deeltjes van 200 \AA diam. De Curieconstante voor deze legering is nu te schrijven als:

$$C = \frac{N' M_{\text{pr}}^2}{3k} + c C_0 \quad (25)$$

waarin:

c = volumefractie van de geordende matrix

C_0 = Curieconstante van de geordende matrix = 91.1×10^{-8} .

In het geval van herstel bij 244°C is $c = 0.9385$; zodat $c C_0 = 85.5 \times 10^{-8}$.

$$N' = 1.47 \times 10^{22}$$

Dan wordt:

$$N' M_{\text{pr}}^2 = 5.6 \times 10^{-30} \text{ en}$$

$$M_{\text{pr}} = 1.26 \times 10^{-26} \text{ waaruit volgt } p_{\text{eff}} = 1.08 \times 10^3$$

Het verschil met de oorspronkelijke waarde is 5.5%, hetgeen een zeer goede benadering is, gezien de gemaakte meet- en afrondingsfouten.

Ook voor herstel bij 150°C is een dergelijke beschouwing te houden. Gezien de electronenmicroscopie resultaten moet nu echter gerekend worden met een deeltjesdiameter van ca. 600 \AA . Dan wordt:

$$N' = 3.76 \times 10^{-20} \text{ en } p_{\text{eff}} = 6.21 \times 10^3$$

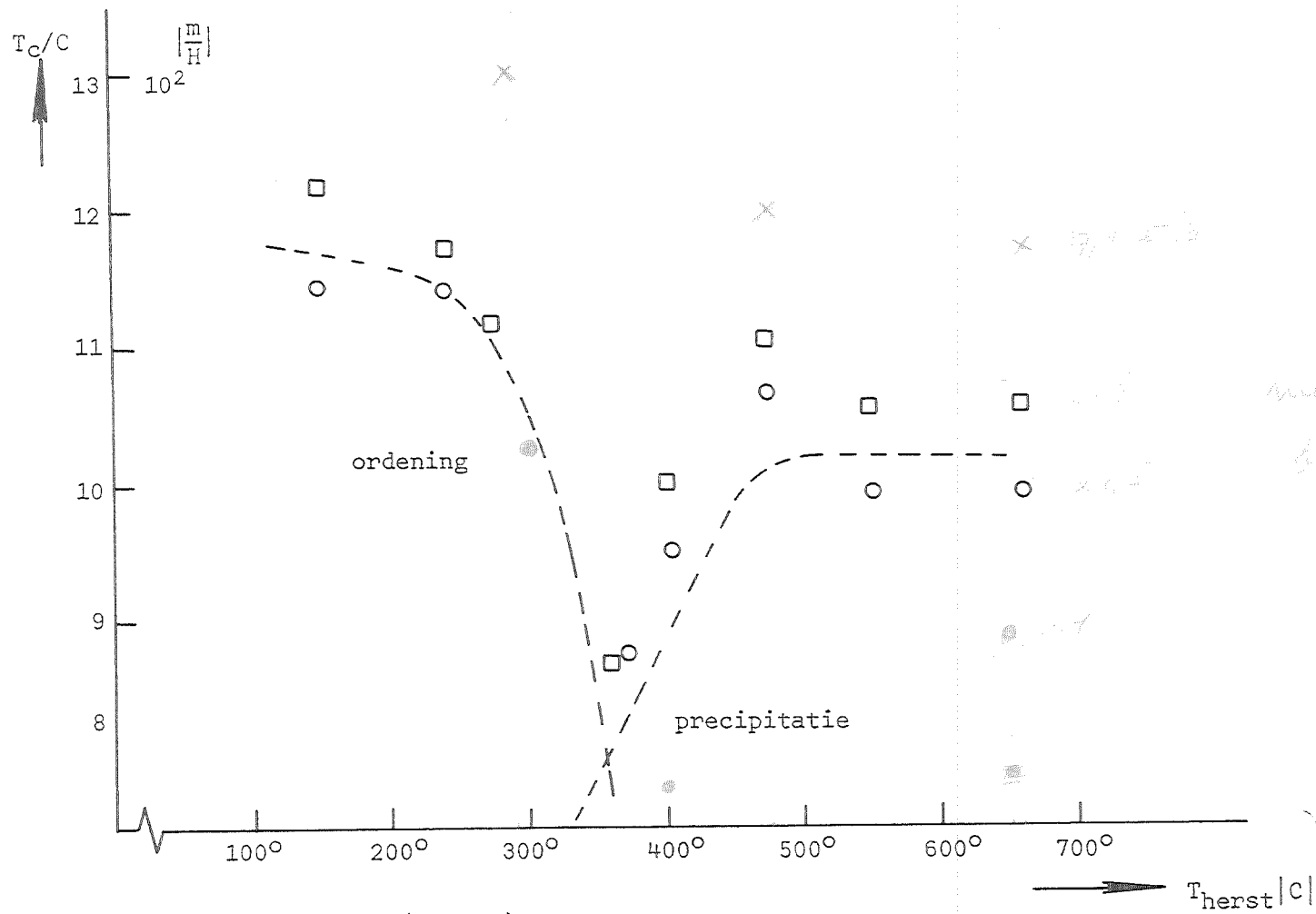
Gezien het grotere volume van het deeltje (straal is 3x zo groot) zullen er meer ongecompenseerde momenten aan het oppervlak zijn, dit is echter niet evenredig met de oppervlaktetoename. In dat geval zou $p_{\text{eff}} \approx 10.6 \cdot 10^3$ zijn. Het is daarom niet verwonderlijk, dat p_{eff} kleiner is, dan de laatstgenoemde waarde.

Uit bovenstaande beschouwingen zijn nu de volgende conclusies te trekken.

- 1) Tussen ongeveer 500°C en ca. 350°C treedt precipitatie op.
- 2) Beneden ongeveer 350°C begint dan in de matrix een korte afstandsordering van Cu_3Mn .
- 3) Voor legeringen vlak bij 25 at%Mn is deze ordening volledig bij ca. 250°C .
- 4) Voor legeringen met concentraties > 25 at%Mn treedt naast ordening precipitatie op van Mn.

Tot slot zullen deze conclusies nog getoetst worden aan het verloop van T_c als functie van de hersteltemperatuur. In bovengegeven beschouwingen is al opgemerkt, dat het verloop van T_c o.a. wordt bepaald door de moleculaire veldfactor w uit formule (A.16). Deze factor is opgebouwd uit een antiferromagnetisch- en een ferromagnetisch deel; in de bovenstaande beschouwingen weergegeven als: $(-w_0 + w_1)$. Wordt T_c gedeeld door de bijbehorende Curieconstante, dan blijft alleen de moleculaire veldfactor over

$$\left(\text{immers } \frac{T_c}{C} = \frac{\frac{NM^2}{3k} (-w_0 + w_1)}{\frac{NM^2}{3k}} = (-w_0 + w_1) \right). \text{ Zie ook Chikazumi (47)}$$



Grafiek G15. $T_c/C = f(T_{herst})$
 o: 24.5 at%Mn
 □: 29.8 at%Mn

In Tabel XI zijn de T_c/C waarden voor de 24.5 en de 29.8 at%Mn legeringen voor verschillende hersteltemperaturen gegeven. Daarnaast zijn ze nog eens uitgezet in grafiek G15.

Tabel XI

concentratie (at%Mn)	T_{herst}	T_c/C
24.5	660°C/550°C	992
	475°C	1065
	408°C	950
	372°C	871
	244°C/150°C	1142
29.8	660°C/550°C	1058
	475°C	1105
	360°C	868
	275°C	1118
	244°C	1172
	146°C	1219

In het hier gebruikte model is $-w_0+w_1$ afhankelijk van het aantal antiferromagnetische en ferromagnetische koppelingen, dat er per volume-eenheid in het materiaal aanwezig is. Beide zijn in dezelfde mate een fractie van de concentratie, zodat verondersteld mag worden, dat bij afnemende Mn concentratie ook de hele factor $(-w_0+w_1)$ zal afnemen. De onderlinge verhouding blijft in eerste benadering constant. Bij precipitatie zal de T_c dientengevolge gaan dalen. In deze beschouwing wordt weer de eventuele bijdrage van de precipitaten verwaarloosd. Dat dit een geoorloofde aanname is laten de $1/\bar{X}$ curven van grafiek G4 zien voor herstel bij 244°C en 150°C; deze hebben namelijk een gelijke T_c maar een verschillende helling. Hieruit blijkt, dat $(-w_0+w_1)$ slechts weinig is veranderd, terwijl C nog wel verandert, omdat de precipitaatdeeltjes zijn uitgegroeid. Treedt er nu beneden een zekere temperatuur korte afstandsorde op, dan zal de factor $(-w_0+w_1)$ niet meer verder dalen, maar kan weer gaan stijgen, omdat dan de invloed van de ordening op de matrix merkbaar wordt. Het aantal antiferromagnetische koppelingen wordt minder, waardoor $-w_0$ naar 0 toe gaat, maar deze nu wegvallende antiferromagnetische koppelingen gaan een bijdrage leveren aan w_1 , waardoor $(-w_0+w_1)$ kan stijgen. Beziet men nu grafiek G15, dan zijn beide bovengenoemde gevallen te onderscheiden, al is het verloop niet zeer duidelijk. Vooral het verloop bij hogere temperatuur is niet helemaal betrouwbaar. Dit is waarschijnlijk te wijten aan een te lage afschrik-snelheid, die een gevolg is van het preparaatvolume. Gezien de bovengevonden resultaten kan geconcludeerd worden, dat een fasediagram, zoals dat is geschetst in figuur IV.1, goed voldoet.

IV.4. Enkele suggesties voor verder onderzoek

Het in par. IV.3 gegeven model is nog slechts een ruwe schets van het gedrag van het CuMn systeem bij lage temperatuur. Om een vollediger beeld te krijgen van de verschillende mechanismen moeten nog andere metingen worden verricht. Deze zijn onder te verdelen in drie groepen. Een eerst groep moet gericht zijn op het verkrijgen van meer inzicht in het magnetische gedrag van de legering. Daartoe kunnen de volgende onderzoeken worden gedaan.

- Susceptibiliteitsmetingen bij hogere temperatuur, zoals door Kouvel (22) en Scheil en Wachtel (16) zijn gedaan. Nu echter als functie van de hersteltemperatuur. Speciaal het gedrag van de knik lijkt interessant.
- Hoe verandert de magnetische anomalie bij lage temperatuur na herstel (verschoven hysteresis van Kouvel (22)).

- c) Hoe verloopt T_c nu werkelijk als functie van de concentratie?
- d) Is er spontane magnetisatie beneden de T_c te meten?

Een tweede groep metingen kan de mechanische en warmte eigenschappen van het materiaal bestuderen. Daartoe kunnen de volgende onderzoeken worden gedaan.

- a) Wellicht kunnen ΔG en ΔE effectmetingen meer informatie geven.
- b) Een hernieuwd onderzoek naar het verloop van c_p als functie van T kan informatie geven over de kritische ordeningstemperatuur en kan de metingen van Wollenberger verifiëren.

Een laatste groep onderzoekingen kan zich bezighouden met meer directe meetmethoden.

- a) Een röntgenonderzoek aan éénkristallen kan wellicht belangrijke gegevens verstrekken. Gezien de ervaringen bij het maken van de legeringen (grote kristallen worden bij het stollen gevormd), lijkt het maken van éénkristallen goed mogelijk.
- b) Een neutronendiffractie-onderzoek is in staat om ook de korte afstandsorde te detecteren.

Bijlage AEnige magnetische beschouwingena) Paramagnetisme

Paramagnetisme treedt op in materialen, waarin de atomen of moleculen een permanent magnetisch moment bezitten. De χ is positief en temperatuursafhankelijk. Het paramagnetisme wordt hier behandeld aan de hand van de Langevin theorie. Veronderstel, dat ieder magnetisch moment in een paramagnetische stof veroorzaakt wordt door p parallel gerichte spins. Dan is het magnetisch moment van ieder atoom:

$$M = p\mu_B \quad (\text{A.1})$$

Verder wordt verondersteld, dat de magnetische momenten geen onderlinge interactie bezitten. Wordt een magneetveld H op zo'n systeem aangelegd, dan ontstaat er een koppel op ieder der momenten en wel gelijk aan $-MH \sin \theta$, waarbij θ de hoek tussen de veldrichting en de richting van het atoommoment is. De potentiële energie U_H veroorzaakt door het veld, is dan

$$U_H = -MH \cos \theta \quad (\text{A.2})$$

Om de magnetisatie van een paramagnetische stof te bepalen nemen we aan dat het systeem N atomaire momenten bevat. Is $n(\theta) d\theta$ het aantal momenten die een hoek θ en $\theta+d\theta$ met het veld maken, dan moet dit aantal evenredig zijn met $2\pi \sin\theta d\theta$ en de Boltzmannfactor $= \exp\{MH \cos\theta/kT\}$.

Het totaal aantal deeltjes wordt dan beschreven met:

$$N = 2\pi n_0 \int_0^\pi e^{MH \cos\theta/kT} \sin\theta d\theta \quad (\text{A.3})$$

$n_0 =$ proportionaliteitsfactor.

De magnetisatie wordt gegeven door:

$$I = \int_0^\pi M \cos\theta n(\theta) d\theta \quad (\text{A.4})$$

Combinatie van (A.3) en (A.4) levert na enig rekenwerk:

$$I = NM \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (\text{A.5})$$

waarin

$$\alpha = \frac{MH}{kT}$$

De functie tussen haakjes is de z.g. Langevin functie $L(\alpha) = \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right)$, welke kan worden benaderd door:

$$L(\alpha) = \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^2}{45} + \dots \quad (\text{A.6})$$

Een eerste orde benadering voor de magnetisatie geeft dan:

$$I = \frac{NM^2}{3kT} H \quad (\text{A.7})$$

Omdat $I = \chi H$ is, kan hieruit direct de susceptibiliteitsafhankelijkheid van T worden gevonden. Deze is:

$$\chi = \frac{I}{H} = \frac{NM^2}{3kT} \quad (\text{A.7a})$$

Dit is de bekende wet van Curie.

b) De Weisstheorie voor ferromagnetisme

Bij een ferromagneet bestaat er een sterke interactie tussen de atomaire magnetische momenten. Deze is zo sterk, dat de momenten evenwijdig gericht

zullen worden. Bij enkele ferromagneten is deze gelijkrichtende kracht bij kamertemperatuur nog sterker dan de thermische agitatie. Het effect van een uitwendig magneetveld is dan alleen het veranderen van de richting der spontane magnetisatie. Weiss veronderstelt nu: Wanneer een atoom uit het rooster wordt verwijderd, dan moet op die plaats parallel aan de magnetisatie een z.g. molair veld aantoonbaar zijn ter grootte van

$$H_m = wI \quad (A.8)$$

w = moleculaire veldfactor.

Wordt nu een magneetveld H aangelegd, dan wordt de potentiële energie van een individueel atoommoment

$$U_H = -M(H-wI) \cos \theta \quad (A.9)$$

Ook hier is de waarschijnlijkheid van een atoom om de energie (A.9) te bezitten weer evenredig met de Boltzmannfactor, zodat de gemiddelde magnetisatie gegeven kan worden door:

$$I = NML\left(M \frac{H+wI}{kT}\right) \quad (A.10)$$

$L\left(M \frac{H+wI}{kT}\right)$ is hierin weer de Langevinfunctie. Wordt deze weer geschreven met

$$\alpha = \frac{MH}{kT}, \text{ dan gaat (A.10) over in:}$$

$$I = NML(\alpha) \quad (A.11)$$

(A.11) en (A.10) geven:

$$I = \frac{\alpha kT}{Mw} - \frac{H}{w} \quad (A.12)$$

Hoe is nu de temperatuursafhankelijkheid der magnetisatie?

Voor $T \rightarrow 0$ geldt dat $\alpha \rightarrow \infty$ en $L(\alpha) \rightarrow 1$. Uit (A.11) blijkt dan $I = NM$, hetgeen betekent dat al de atoommomenten perfect parallel gericht zijn. Dit noemt men

$$I_0 = NM \text{ de verzadigingsmagnetisatie.} \quad (A.13)$$

Bij toenemende T zal I nu dalen, de temperatuur waarbij $I=0$ wordt heet de Curie-temperatuur (T_c). Deze wordt bepaald door de magnetisatie naar α te differentiëren.

$$\frac{\partial I}{\partial \alpha} = \frac{kT_c}{Mw} \text{ enig rekenwerk levert dan:}$$

$$T_c = \frac{NM^2 w}{3k} \quad (A.14)$$

Boven de Curietemperatuur kan nu weer een verband tussen de susceptibiliteit en T worden afgeleid. Omdat de magnetisatie klein zal zijn ten opzichte van I_0 wordt in (A.10) alleen de eerste term van de Langevinreeks gebruikt, zodat:

$$I = \frac{NM^2}{3kT} (H+wI) \quad (A.15)$$

Oplossen naar I met behulp van (A.14) levert:

$$I = \frac{NM^2 H}{3kT - NM^2 w} = \frac{NM^2 H}{3k(T - T_c)} \quad (A.16)$$

zodat de susceptibiliteit wordt:

$$\chi = \frac{NM^2}{3k(T - T_c)} \quad (A.17) \quad (6)$$

Dit is de z.g. Curie-Weisswet. De factor $\frac{NM^2}{3k}$ wordt zowel bij paramagneten als bij ferromagneten de Curieconstante (C) genoemd.

De boven-beschreven theorie is uitgegaan van klassieke uitgangspunten. Een meer quantum mechanische benadering wordt verkregen door het totale quantumgetal J in de beschouwing op te nemen. De Langevinfunctie $L(\alpha)$ gaat dan over in $B_j(\alpha)$. Het aantal Bohr magnetonen p wordt dan beschreven met de factor van Landé

$$(g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)})$$

en het totaal moment J door:

$$p = g [J(J+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.18})$$

Een uitgebreid overzicht van de verschillende quantum mechanische benaderingen van magnetisme wordt gegeven door Smart (45).

Zoals Bloch heeft aangetoond, blijkt in een ferromagneet niet alle momenten gelijk gericht te zijn, maar is het materiaal verdeeld in allemaal kleine gebiedjes, waarin de momenten evenwijdig gericht zijn. Dit zijn de z.g. Weiss-gebiedjes of domeinen. Deze gebiedjes zijn gescheiden door z.g. Bloch wanden. Worden deze gebiedjes door een uitwendig magneetveld parallel gericht en daarna door het veranderen van het veld weer anders gericht, dan zal dit moeilijk gaan, waardoor hysteresis verschijnselen gaan optreden. Dit wil zeggen, de magnetisatieverandering blijft achter bij de veldverandering.

c) Superparamagnetisme

Superparamagnetisme kan optreden wanneer kleine magnetische deeltjes opgelost zijn in een niet-magnetisch materiaal.

Superparamagnetische deeltjes zijn ferromagnetische èndomeindeeltjes, die zo klein zijn dat hun spontane magnetisatie door thermische agitatie fluctueert. Voor dergelijke deeltjes geldt, dat de magnetisatie als functie van de veldsterkte aan de functie van Langevin voldoet, welke geschreven kan worden uitgaande van (A.5) en (A.13) als:

$$\frac{I}{I_0} = \coth \frac{MH}{kT} - \frac{kT}{MH} \quad (\text{A.19})$$

waarin:

M = het magnetisch moment van het deeltje ($M = I_{sp}V$)

I_{sp} = de spontane magnetisatie

V = volume van het deeltje.

Wanneer geldt

$$\frac{MH}{kT} \ll 1, \text{ gaat (A.19) over in: } I = I_0 \frac{MH}{kT}$$

en wanneer $\frac{MH}{kT} \gg 1$, geldt: $I = I_0 \left(1 - \frac{kT}{MH}\right)$

Dit geldt alleen wanneer de deeltjes geen anisotropie vertonen, omdat door anisotropie de thermische fluctuatie van M wordt gehinderd. De gemeten magnetisatiekromme is in het algemeen een sommatie van de magnetisatiekrommen der afzonderlijke deeltjes. Met behulp van superparamagnetisme zijn de deeltjesvolumina te bepalen. Een voorbeeld van superparamagnetische deeltjes zijn de Co precipitaten in CuCo. Voor uitgebreide beschouwingen wordt verwezen naar het afstudeerverslag van de Kock (35) en Knappwost en Rust (46), die nog een correctie op bovenbeschreven theorie geven.

d) Antiferromagnetisme

Bij een antiferromagneet zijn de atomaire magnetische momenten spontaan antiparallel gericht bij $T = 0K$. Met een soortgelijke theorie als de Weiss-theorie voor ferromagneten is hier een verband van I met de temperatuur te geven. Hiertoe verdeelt men het rooster in 2 subroosters A en B, waarop de momenten juist parallel gericht zijn. Er moeten dan ook meer proportionaliteitsfactoren worden ingevoerd, nl. w_{AA} voor subrooster A, en w_{BB} voor subrooster B en dan nog w_{AB} en w_{BA} voor de onderlinge wisselwerkingen. In de eenvoudige theorie worden dan $w_{AA} = w_{BB} = w_1$ en $w_{AB} = w_{BA} = w_2$.

Dit leidt tot een magnetisatie voor subroosters A en B van

$$I_A = \frac{NM}{2} L\left(\frac{M(w_1 - w_2)I_A}{kT}\right) \quad (\text{A.20})$$

$$\text{en } I_B = \frac{NM}{2} L\left(\frac{M(w_1 - w_2)I_B}{kT}\right) \quad (\text{A.21})$$

Hieruit kan ook weer worden afgeleid bij welke temperatuur $I_A = I_B = 0$ wordt. Dit is de z.g. Néel temperatuur (T_N):

$$T_N = \frac{NM^2(w_1 - w_2)}{6k} \quad (\text{A.22})$$

Ook is weer een Curie-Weisswet af te leiden, welke luidt:

$$\chi = \frac{NM^2}{3k(T - T_C)} \quad (\text{A.23})$$

waarin $T_C =$ een negatieve Curietemperatuur.

Voor een uitgebreid overzicht der magnetische beschouwingen wordt verwezen naar Chikazumi (47), Bozorth (48), Kittel (49) en meer theoretische Smart (45).

e) Overzicht van aanverwante artikelen betreffend Mn legeringen

In dit overzicht beperken we ons tot rubriceren van enige groepen onderzoekingen en het vermelden van het onderwerp van het artikel. Nog enkele artikelen over het CuMn systeem zijn afkomstig van:

-Overhauser (50), waarin de beschouwingen van Owen (15) theoretisch verder worden ontwikkeld.

-Vögt en Hildebrand (51), enige magnetische metingen aan CuMn, waarbij een maximum in de susceptibiliteit wordt gevonden, hetgeen geweten wordt aan ordening.

-Köster en Rave (52), die de geleidbaarheid en de Hallconstante van α CuMn en α AgMn hebben bepaald.

-Köster en Heusler (53), geven een overzichtsartikel van de verschillende CuMn onderzoeken.

-Hurd (54), berekend nog eens de p_{eff} voor zeer verdunde legeringen CuMn, AgMn en AuMn.

Ook aan AuMn legeringen is veel onderzoek gedaan. Vooral is hierbij veel werk verricht aan het structuuronderzoek, waarbij rondom de Au_3Mn samenstelling verschillende orderingsgebieden zijn gevonden. Enkele onderzoekers zijn Morris en Hughes (55) (56), Humble (57) en Gaunt en Eden (58).

De door Kouvel gemeten magnetische anisotropie van CuMn en AgMn bij lage temperatuur, is ook gemeten aan geoxideerde Co deeltjes (Meiklejohn en Bean (59)); NMn (Lin en Kaufman (60)); NiMn in een gebied van 20 tot 30 at%Mn (Kouvel en Graham (61) (62)); FeAl bij 30 at%Al (Kouvel (63)) en CoMn tussen 25 en 35 at%Mn (Kouvel (64)).

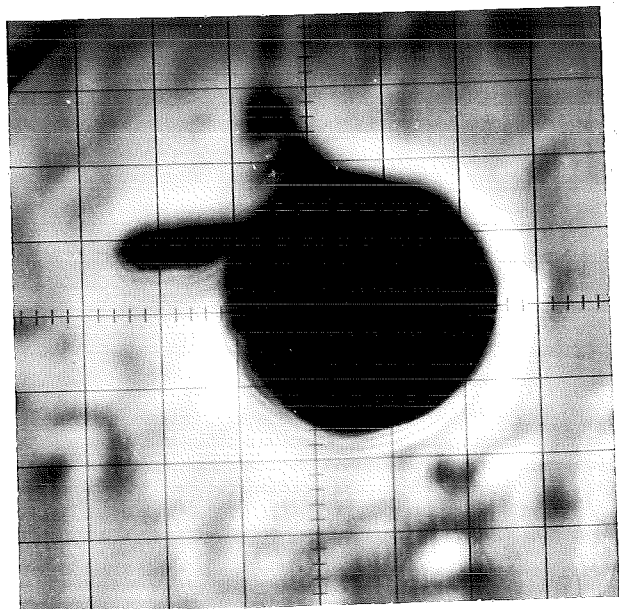
Bijlage B

De Microscan analyse

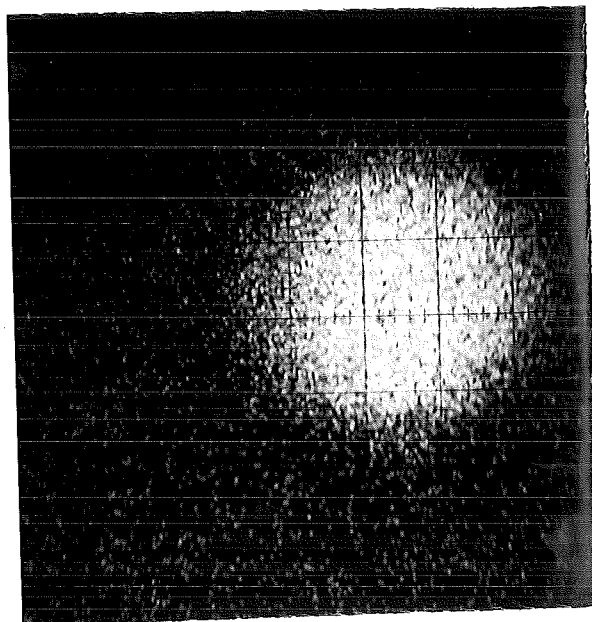
De werking van de microscan berust op het aanslaan van K electronen van atomen in het preparaatoppervlak, met behulp van snelle electronen. De aangeslagen electronen zullen dan terug vallen naar de K schil onder uitstraling van de voor hen karakteristieke röntgenstraling. Door de electronenbundel zeer fijn te maken is het mogelijk gebiedjes van ca. 1μ van het preparaat te bestralen. Door van zo'n gebiedje de röntgenstraling te meten is de samenstelling van het gebiedje na te gaan. Door de electronenbundel in lijnen over het preparaat te trekken, is de samenstelling van het hele preparaatoppervlak te bepalen.

Op deze wijze is de segregatie van alle 4 de preparaten bepaald; deze is maximaal 1 at%Mn. De fotobladen B1 en B2 tonen analyses van de 24.0 at%Mn en de 17.4 at%Mn legering.

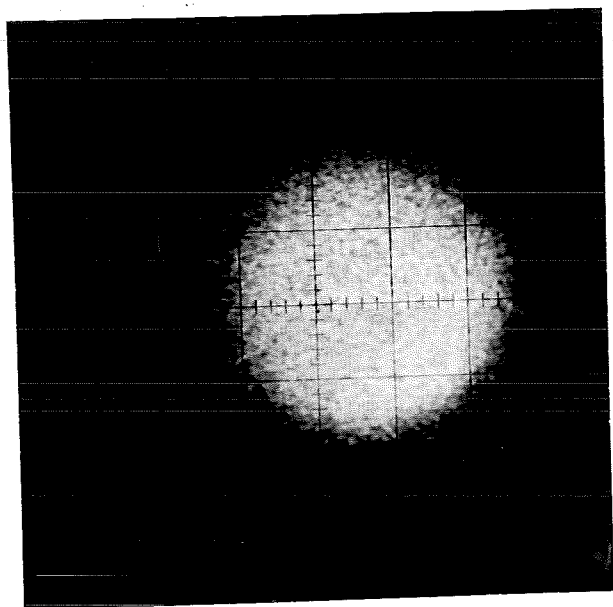
Voor beide legeringen geldt, dat er gebieden zijn met een sterk verhoogde Mn concentratie. In deze gebieden bevindt zich ook zwavel en silicium. O_2 en N_2 konden niet worden aangetoond. De beelden tonen slechts één of enkele Mn-rijke gebiedjes. De diameter van zo'n gebiedje is ca. 1μ .



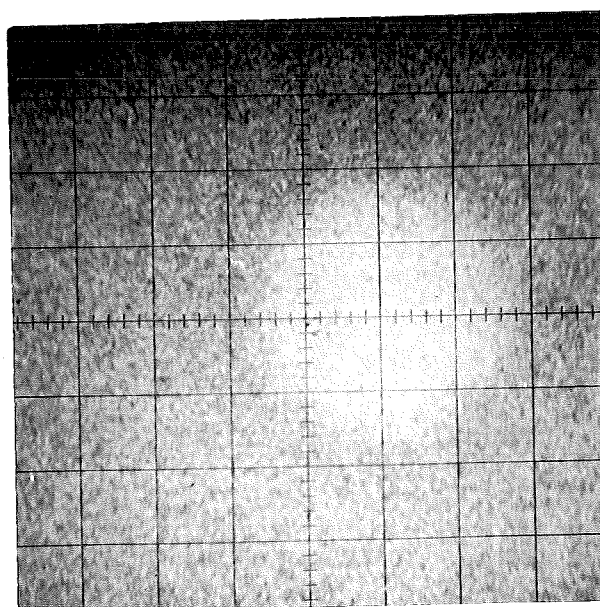
Electr. beeld



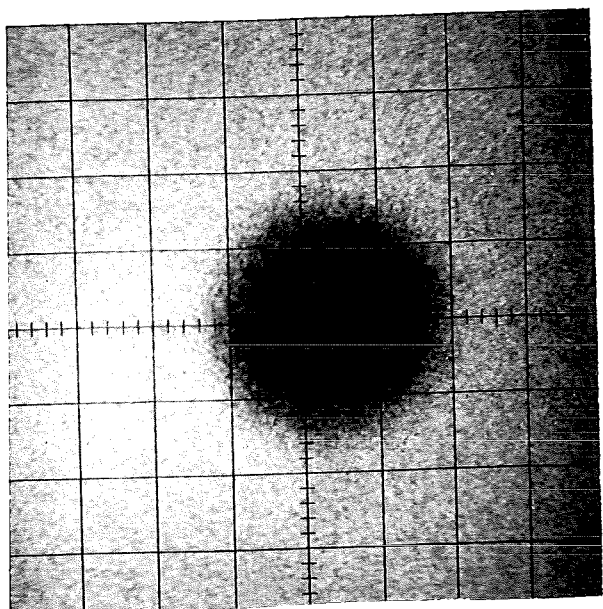
Si-K α emissiebeeld



S-K α emissiebeeld



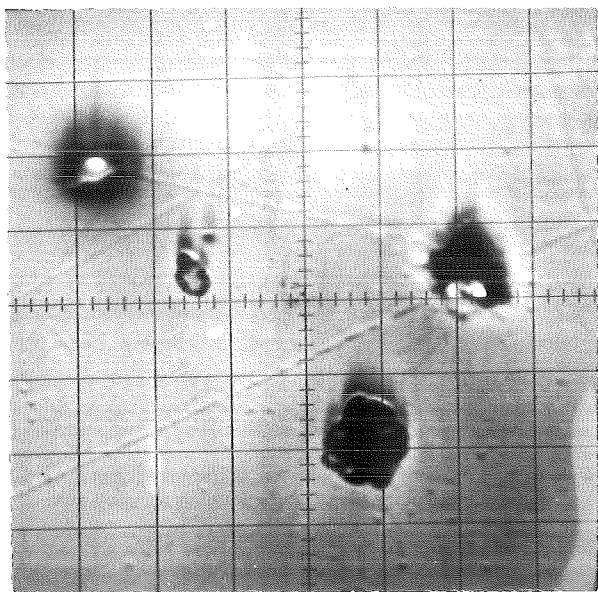
Mn-K α emissiebeeld



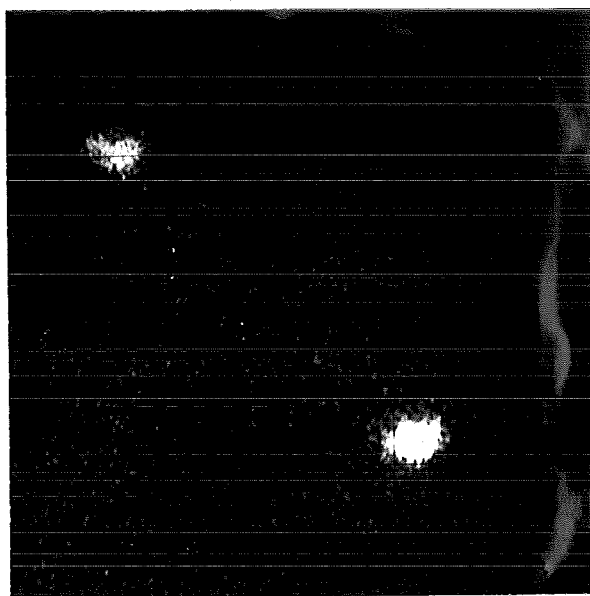
Cu-K α emissiebeeld

O₂ nauwelijks waarneembaar

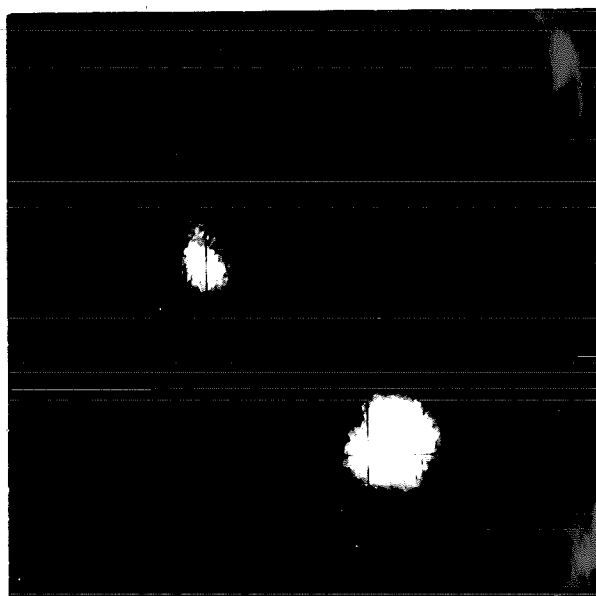
v = 6000x



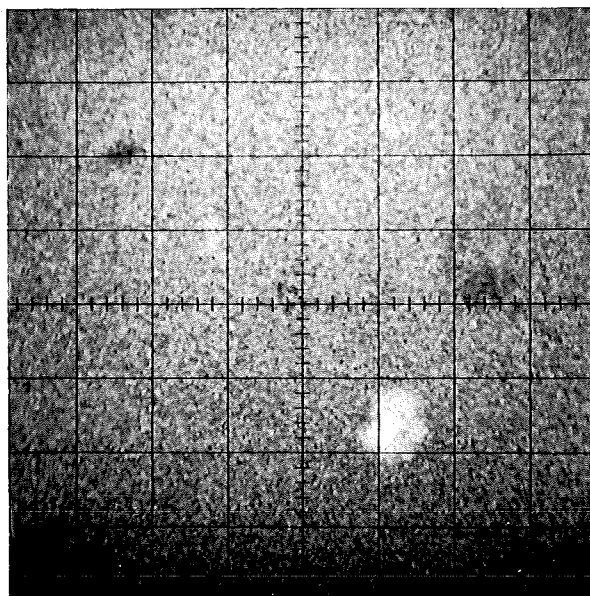
Electr. beeld



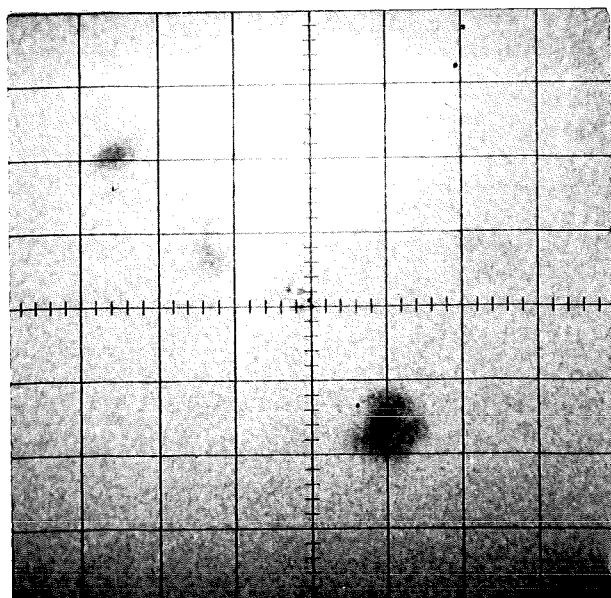
Si-K α emissiebeeld



S-K α emissiebeeld



Mn-K α emissiebeeld



Cu-K α emissiebeeld

O₂ nauwelijks waarneembaar

v = 1600x

Bijlage C

Interpretatie van de electronen diffractie-opnamen en een temperatuur ijkgrafiek

De electronen diffractie-opnamen van een kristallijne stof geeft de vlakkenafstand d_{HKL} van het kristalrooster. De afstand D van de rechtdoorgaande bundel tot een reflectie stip is een maat voor de vlakkenafstand d . Het verband is $d \cdot D = C$, waarin C een constante is, afhankelijk van de afstand preparaat-foto, de gebruikte golflengte en de vergroting.

Voor de reflecties van een K.V.G. materiaal moet gelden:

a) $D(111) : D(200) : D(220) : D(311) = \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{8} : \sqrt{11} \dots$

b) $d_{HKL} \cdot D_{HKL} = C$

Uit het röntgenonderzoek is de roosterparameter bekend, zodat de verschillende d_{HKL} waarden berekend kunnen worden. Met behulp van de uit de opnamen gemeten D waarden zijn de diffractie stippen nu te indiceren.

Fig. C1 geeft het diffractiepatroon van foto 3a met daarin de indiceringen. Het diffractiepatroon is van een kristal in een (110) oriëntatie.

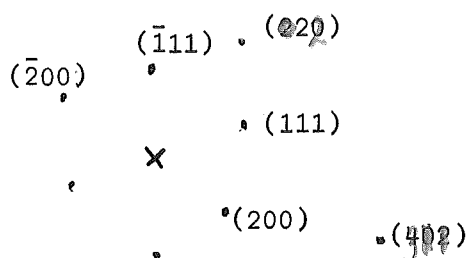


Fig. C1. x is doorgaande bundel.

Fig. C2, idem voor foto 5. Ook hier is de oriëntatie (110).

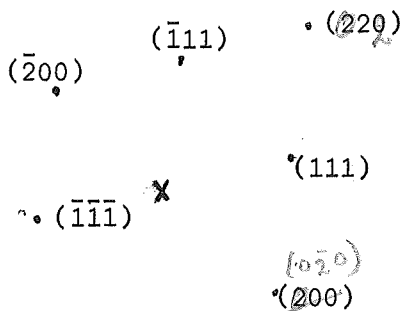


Fig. C2.

Fig. C3, idem voor foto 7a. Hier is de kristaloriëntatie in kubusstand.

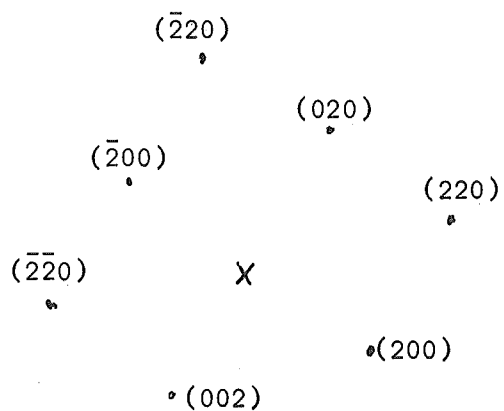


Fig. C3.

Ook alle in deze figuren niet aangegeven diffractiestippen zijn te indiceren als diffractiestippen, die van de matrix afkomstig zijn.

Grafiek C1. IJkgrafiek R meetspoel = f(T).

$R_{sp}(\Omega)$

20

18

16

14

12

10

8

6

100

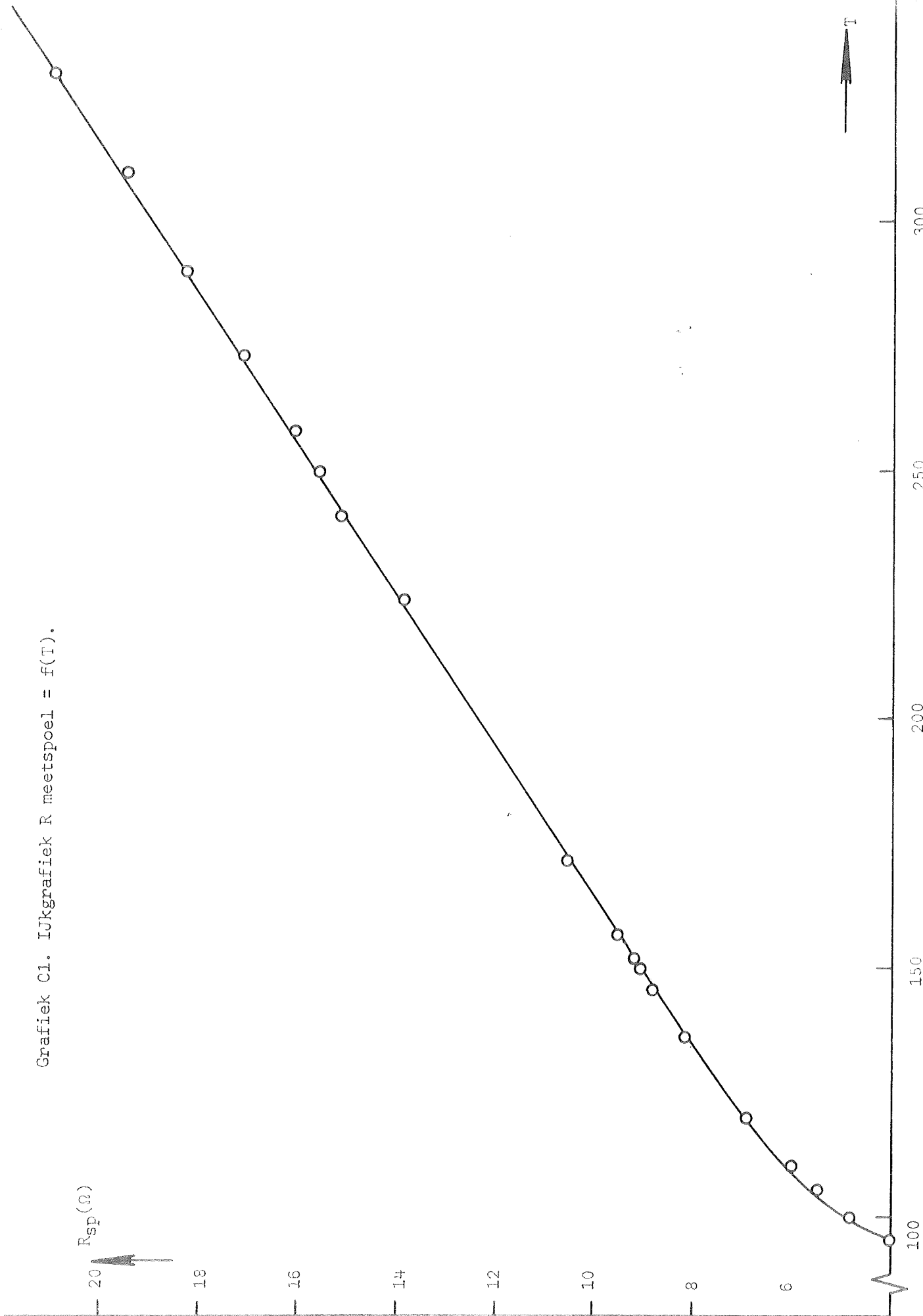
150

200

250

300

350 [K] C.31



- (41) W. Parish, M. Mack
- (42) A. Kelly
- (43) D. Lazarus
- (44) E. Hornbogen
- (45) J.S. Smart
- (46) A. Knappwost, G. Rust
- (47) S. Chikazumi
- (48) R.M. Bozorth
- (49) C. Kittel
- (50) A.W. Overhauser
- (51) E. Vogt, E. Hildebrand
- (52) W. Köster, H.P. Rave
- (53) W. Köster, J. Heusler
- (54) C.M. Hurd
- (55) H. Morris, J.L. Hughes
- (56) H. Morris, J.L. Hughes
- (57) S.G. Humble
- (58) P. Gaunt, A. Eden
- (59) W.H. Meiklejohn, C.P. Dean
- (60) S.T. Lin, A.R. Kaufman
- (61) J.S. Kouvel, C.D. Graham, J.S. Jacobs
- (62) J.S. Kouvel, C.D. Graham
- (63) J.S. Kouvel
- (64) J.S. Kouvel
- (65) I. Imura, S. Weissmann, J.I. Slade
- Data for X-ray analyses
 Philips Technical Library 1963.
 Progress in material science (10)
 Chalmers (1963).
 Solid state physics v.10 (1960).
 Z. Metallk. 56 (1965), 133.
 Effective field theories of magnetism
 Saunders Co. London (1966).
 Z. Electr. Chem. 63 (1959), 701.
 Physics of magnetism
 J. Wiley London (1964).
 Ferromagnetism
 Nostrand Comp. Inc. New Jersey (1963).
 Introduction to solid state physics
 Wiley London (1967).
 J. Phys. Chem Solids 13 (1960), 71.
 Ann. Phys. 80 (1933), 735.
 Z. Metallk. 52 (1961), 161.
 Z. Metallk. 57 (1963), 853.
 J. Phys. Chem. Solids 30 (1969), 539.
 Acta Crist. 15 (1962), 1062.
 Acta Crist. 17 (1964), 209.
 Acta Crist. 17 (1964), 1485.
 Acta Crist. 19 (1965), 476.
 Phys. Rev. 102 (1956), 1413.
 Phys. Rev. 108 (1957), 1171.
 J. Phys. Radium 20 (1959), 198.
 J. Appl. Phys. 30 (1959), 312S.
 J. Appl. Phys. 30 (1959), 313S.
 J. Phys. Chem. Sol. 16 (1960), 107.
 Acta Crist. 15 (1962), 786.