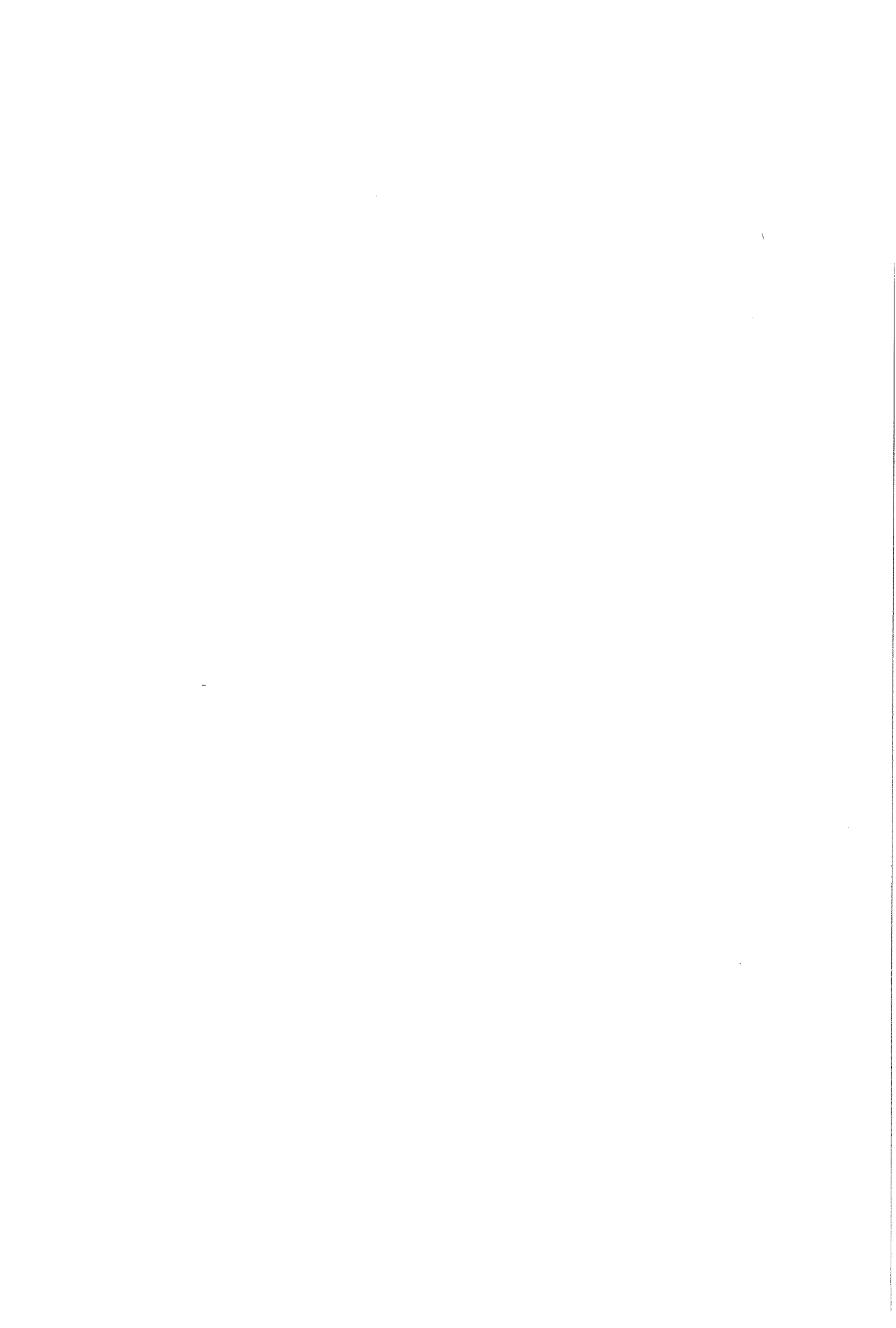


Kinetiek van de nitrideprecipitatie tijdens het inwendig nitreren van Fe-2at.%Al onderzocht met behulp van "twee-trappen" experimenten

Jurriaan Steenaert
afstudeerverslag
oktober 1994

Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde
vakgroep : Fysisch Chemische Materiaalkunde
sectie : Fysische Chemie van de Vaste Stof
docent : prof. dr. ir. E.J. Mittemeijer
begeleider : ir. M.H. Biglari



In de herinnering aan mijn moeder,
Géraldine

Er ligt in elk ding schuilend fijne essance
Van and're dingen....

Herman Gorter, *Mei*

Dit verslag is het tastbare product dat de voltooiing van mijn studie Materiaalkunde markeert. Vele mensen hebben hier hun steentje aan bijgedragen. Aan hen wil ik op deze plaats mijn dank overbrengen; in het bijzonder aan mijn immer klaarstaande begeleider Mohammad. Veel meer dan dank alleen ben ik verschuldigd aan twee bijzondere mensen, mijn moeder Géraldine en mijn goede vriend Ton. Zij hebben het, beiden op geheel eigen wijze en totaal verschillende terreinen, mogelijk gemaakt dat ik de Materiaalkunde-studie heb weten te volbrengen. Dit verslag is voor mij daarom een symbool van waardering en dank voor alles wat Géraldine en Ton tijdens deze periode in mijn leven voor mij betekend hebben.

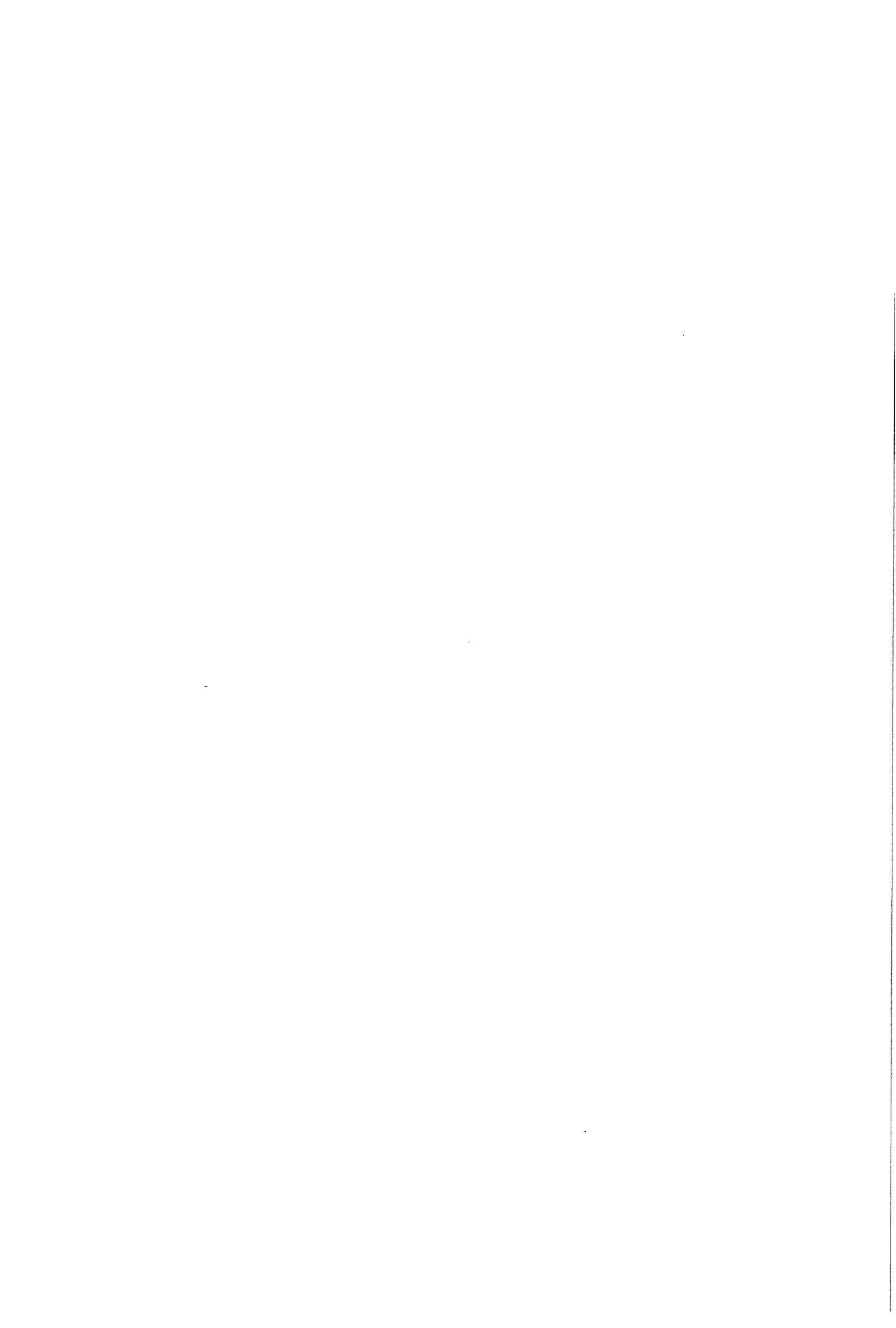
Oktober, 1994

Jurriaan Steenaert

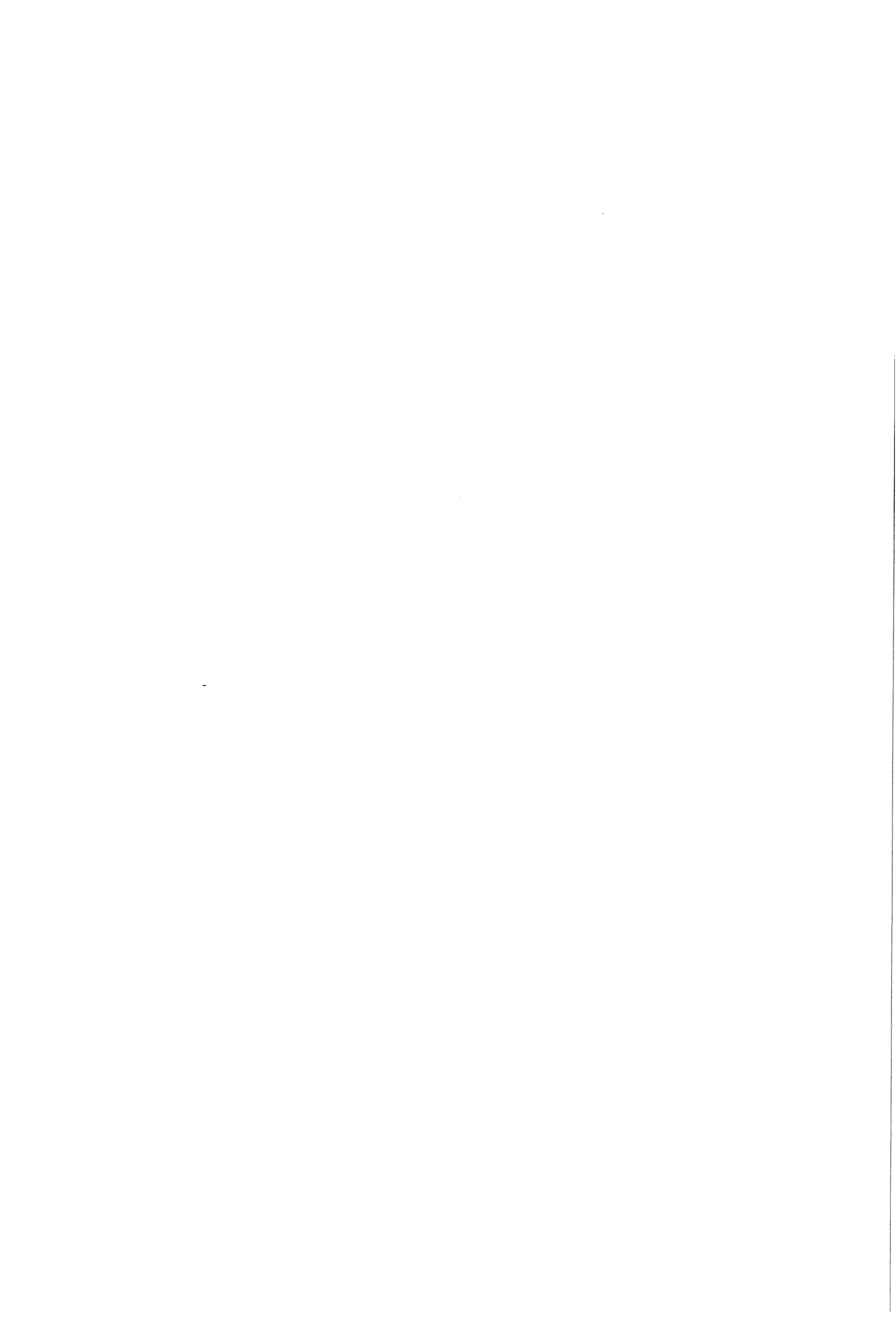


INHOUDSOPGAVE

	<u>pagina</u>
Symbolenlijst	xi
1 Inleiding	1
2 Theoretische achtergrond	5
2.1 Kinetische aspecten van het inwendig nitreren	5
2.1.1 Kieming van AlN in de ferriet-matrix	7
2.1.2 Overgang van een atoom uit de matrix naar een deeltje (van kritische afmetingen)	9
2.1.3 Substitutionele diffusie van Al in α -Fe	11
2.2 Methoden van kinetische analyse	11
2.2.1 Berekening van een effectieve activeringsenergie	13
2.2.2 Activeringsenergie voor de precipitatie van AlN in α -Fe	17
2.2.3 Effecten van de micro-structuur op het precipitatie-proces van AlN in α -Fe	19
2.3 "Twee-trappen" experimenten en de kinetiek van het inwendig nitreren	21
3 Experimentele aspecten	25
3.1 Preparaat voorbereiding	25
3.1.1 Bereiding van de legering	25
3.1.2 Samenstelling van de legering	25
3.1.3 Verwerking tot dunne plaat	25
3.1.4 Vervaardigen van preparaten	27
3.1.5 Hardheidsmeting	27
3.2 Nitreeerbehandelingen	29
3.2.1 De nitreeer-experimenten	29
3.2.2 Instrumentele effecten	31
3.3 Bewerking van de TGA-data	33



	<u>Pagina</u>
4 Resultaten	35
4.1 Koud gedeformeerd materiaal	35
Intermezzo: Berekening van de fractie van transformatie	39
4.2 Gerekristalliseerd materiaal	47
5 Discussie	55
5.1 Koud gedeformeerd materiaal	55
5.1.1 Discussie TGA-resultaten	55
5.1.2 Hardheidsmetingen	59
5.2 Gerekristalliseerd materiaal	59
5.2.1 Discussie TGA-resultaten	59
5.2.2 Hardheidsmetingen	63
5.3 Effecten van de dislocatie-dichtheid op het precipitatie-gedrag van AlN in Fe-2at.%Al	65
5.3.1 'Excess' stikstof	65
5.3.2 Mechanismen van transformatie	65
5.3.3 Hardheid	67
6 Conclusies	69
7 Aanbevelingen/Opmerkingen	71
Samenvatting	75
Summary	79
Appendix 1 Bepalen van de matrixverzadiging	83
Referenties	85



INHOUDSOPGAVE BIJLAGEN

Pagina

Bijlagen A

A-1	Tabellen Experimenteel	B- 1
A-2	Data-verwerking	B- 5

Bijlagen B

B-1	Fit-constanten CR en geschiedenis calibratie preparaten REC	B-13
B-2	Ongecorrigeerde en gecorrigeerde "stikstof-curven"	B-15
B-3	Methoden om de fractie van transformatie te berekenen	B-23
B-4	Het effect van de positie op de T ₂ -curve op E	B-27
B-5	Onnauwkeurigheid in de berekening van E	B-30



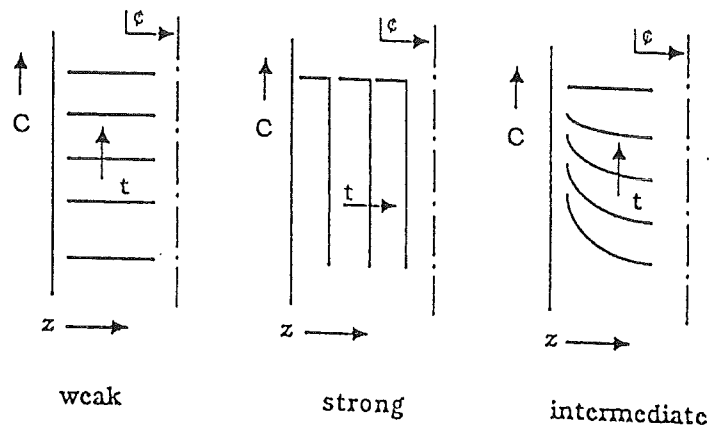
SYMBOLENLIJST

	<u>Eenheden</u>
$a_{\alpha\text{-Fe}}$: rooster-parameter van $\alpha\text{-Fe}$ ($a = 2.8664 \text{ \AA}$)	(m)
$Al_{\alpha\text{-Fe}}$: aluminium opgelost in ferriet (substitutioneel)	
β : toestandsvariabele, bepaald door $T(t)$	
D^x : diffusiecoëfficiënt van element x in $\alpha\text{-Fe}$	($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
E : effectieve activeringsenergie	(J mol^{-1})
E^* : activeringsenergie voor de vorming van een kritische kiem	(J)
E_A : activeringsenergie voor de overgang van een Al atoom uit de matrix naar een kritische kiem	(J)
E_D : activeringsenergie voor een diffusie-sprong van één Al atoom naar een dichtstbijzijnde substitutionele vacature	(J)
f : fractie ($0 \leq f \leq 1$)	
f_s : "sprong-fractie", fractie van transformatie op het moment van de temperatuur-sprong	
F : functie die de relatie tussen f en β beschrijft, verder niet gedefinieerd	
g : niet nader gespecificeerde functie van β ($g(\beta) = \frac{dF(\beta)}{d\beta}$)	
ΔG : verandering van de Gibbs vrije energie van het systeem	(J)
ΔG^* : activeringsenergie voor de vorming van een kiem van kritische afmetingen	(J)
ΔG_a : activeringsenergie voor de overgang van een atoom naar een toestand van lagere energie (bijv. van de α -fase naar de β -fase)	(J)
ΔG_d : afname van de dislocatie-lijn energie t.g.v. kieming op/langs dislocaties	(J)
ΔG_e : Gibbs vrije energie verandering t.g.v. de elastische rek door de misfit tussen precipitaat en matrix	(J)
ΔG_i : interactie energie van de precipitaat/matrix en dislocatie spanningsvelden	(J)
ΔG_s : oppervlakte energie van het precipitaat/matrix grensvlak	(J)
ΔG_v : Gibbs vrije energie verandering t.g.v. de vorming van AlN	(J)
$\frac{di}{dt}$: frequentie waarmee de overgang van een atoom vanuit de matrix (α -fase) naar een deeltje van de β -fase plaatsvindt	(s^{-1})
J : kiemsnelheid	(s^{-1})
k of K : snelheidsconstante voor de transformatie	
k_0 of K_0 : pre-exponentiële factor in de beschrijving van k of K	
k_B : Boltzmann constante ($1.38 * 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)	(J K^{-1})
n : JMA-exponent	
N_A : getal van Avogadro ($6.02 * 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)	(mol^{-1})
$N_{\alpha\text{-Fe}}$: stikstof opgelost in ferriet (interstitieel)	
N_e : aantal kritische kiemen per volume-eenheid in metastabiel evenwicht	(m^{-3})
N_v : aantal atomen per volume-eenheid	(m^{-3})



Eenheden

$[N]$: aantal stikstof atomen per 100 Fe-atomen	
$[N]_{\alpha}$: matrix capaciteit α -Fe voor stikstof-opname, uitgedrukt in $[N]$	
$[N]_{\alpha}^{T_j}$: matrix capaciteit α -Fe voor stikstof-opname bij de heersende temperatuur ($j=1,2$), uitgedrukt in $[N]$	
$[N]_{rest}$: hoeveelheid bij voltooide transformatie opgenomen stikstof na aftrek van de matrix-verzadiging met stikstof, uitgedrukt in $[N]$ ($[N]_{rest} = [N]_{tot} - [N]_{\alpha}$)	
$[N]_t$: op tijdstip t opgenomen hoeveelheid stikstof, uitgedrukt in $[N]$	
$[N]_{tot}$: totaal opgenomen hoeveelheid stikstof na afloop van een experiment op basis van Mettler-weging, uitgedrukt in $[N]$	
ν_0	: vibratie-frequentie van atomen (in de vaste stof $\nu_0 \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$)	(s^{-1})
p	: tijdens transformatie-proces gemeten fysische grootte	
p_0	: waarde van p bij aanvang van transformatie	
p_1	: waarde van p na voltooien van transformatie	
$P_{(H_2)}$: partiële waterstofdruk	(Pa)
$P_{(NH_3)}$: partiële ammoniakdruk	(Pa)
Q	: effectieve activeringsenergie	(J mol^{-1})
r	: kiemstraal	(m)
r^*	: straal van een kritische kiem	(m)
r_N	: nitreerpotentiaal ($r_N = (P_{NH_3}) / (P_{H_2})^{3/2}$)	($\text{Pa}^{-1/2}$)
R	: gasconstante (= $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
$\rho_{disl.}$: dislocatie-dichtheid	(m^{-2})
s	: aantal atomen dat grenst aan een β -deeltje	
s^*	: als s , maar voor een kritische kiem	
t	: tijd	(s)
T	: absolute temperatuur	(K)
V	: volume ($V = V^{\alpha} + V^{\beta}$)	(m^3)
V^{α}	: ongetransformeerd volume	(m^3)
V^{β}	: getransformeerd volume	(m^3)
χ	: quotiënt van de transformatie-snelheden op het sprongmoment	
Z	: Zeldovich-factor ($Z \approx 0.05$)	



Figuur 1.1 Verschillende typen van interactie zoals deze tussen stikstof en legeringselementen (M) kunnen optreden tijdens het nitreren van een Fe-M legering. C, t en z representeren respectievelijk de stikstof concentratie, nitreer-tijd en de indring-diepte vanaf het oppervlak gemeten [8].

1 INLEIDING

Nitreren van staal is een warmtebehandelingsproces dat wordt toegepast ter verbetering van enkele specifieke materiaaleigenschappen. Hierbij wordt het uit ijzer en legerings-elementen (bijv. Al, Cr, Ti, V) opgebouwde staal in een stikstofrijke omgeving op verhoogde temperatuur (750-900 K) gebracht, waarbij nitriden gevormd kunnen worden door reactie van de aanwezige legeringselementen met de beschikbare atomaire stikstof. In de loop der tijd zijn een aantal verschillende nitreerprocessen ontwikkeld die worden onderscheiden naar de omgeving waarin het nitreerproces plaatsvindt. Bijvoorbeeld gas-nitreren in een ammoniak (NH_3) waterstof (H_2) mengsel, zoutbad-nitreren en plasma-nitreren. Tijdens dit onderzoek is gebruik gemaakt van het gas-nitreerproces.

De affiniteit met stikstof van de verschillende elementen varieert en is afhankelijk van de partiële stikstofdruk en de temperatuur. Door deze omgevingsfactoren te manipuleren is het mogelijk om de vorming van ijzer-nitriden aan het oppervlak van het materiaal volledig te onderdrukken terwijl naar binnen diffunderende stikstof atomen kunnen reageren met de daar aanwezige legeringselementen. Bij dit inwendig nitreren worden zeer kleine nitride precipitaten (< 5 nm) gevormd die micro-spanningen in de zogenaamde diffusie-zone veroorzaken [1], waardoor materiaaleigenschappen als de weerstand tegen vermoeiing en de slijtvastheid verbeterd worden.

Bij het inwendig nitreren wordt afhankelijk van de sterkte van de interactie van stikstof met de substitutioneel opgeloste legeringselementen onderscheid gemaakt tussen drie soorten interactie: sterk, 'intermediate' en zwak. Bij sterke interactie (bijv. Fe-Ti, Fe-V) is er sprake van een scherpe overgang van de diffusie-zone (met stikstof) naar de kern waar nog geen stikstof heeft kunnen doordringen. Bij zwakke interactie (bijv. (Fe-Al, Fe-Si) verloopt de nitride-precipitatie op iedere diepte in het materiaal gelijkmatig, een stikstofgradiënt over de diepte in het preparaat is schijnbaar afwezig (Fig. 1.1).

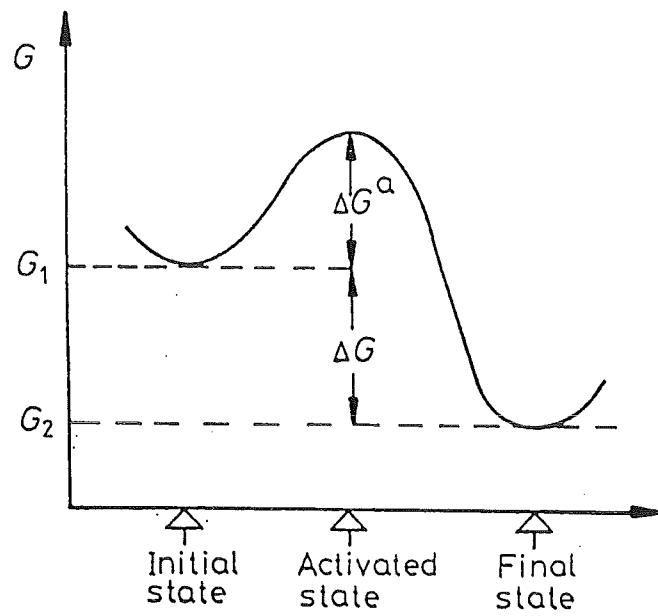
Het geval van sterke interactie is reeds uitvoerig bestudeerd, met name de vorming van chroom-nitride in ijzer-chroom legeringen [bijv. 2-4], en wordt vrij goed begrepen, terwijl aan zwakke interactie veel minder werk is gedaan. Het zwakke nitreergedrag van ijzerlegeringen en staal met aluminium als voornaamste legeringselement is gecompliceerd en de rol van het aluminium in de nitridevorming is niet voldoende duidelijk [5-9].

Getracht is een bijdrage te leveren aan het inzicht in de rol van zwakke interactie vertonende nitride vormers op de eigenschappen na het nitreren, door de kinetiek van de microstructurele veranderingen in de diffusie-zone te bestuderen. Hiertoe is gekeken naar de kinetiek van de precipitatie van AlN tijdens het inwendig nitreren van een modellegering, Fe-2at.%Al.

De precipitatie van AlN in α -Fe is te beschouwen als een thermisch geactiveerde fase-transformatie in de vaste stof [8,9]. De kinetiek van vaste stof transformaties kan bestudeerd worden door een fysische eigenschap (bijv. hardheid, elektrische geleiding, massa) van het onderzochte materiaal te meten als functie van tijd en temperatuur. In geval van AlN precipitatie zal de massa toenemen naarmate het proces vordert (stikstof-opname), de gevormde AlN precipitaten veroorzaken micro-spanningen die de hardheid doen toenemen en de elektrische weerstand van het materiaal verandert ten gevolge van het verdwijnen van Al uit de vaste oplossing in de α -Fe matrix en de vorming van de AlN precipitaten. In dit onderzoek is gebruik gemaakt van de massa-verandering als functie van nitreertijd en temperatuur; ter ondersteuning zijn hardheidsmetingen uitgevoerd nadat de transformatie voltooid is.

De kinetiek van een proces wordt gekenmerkt door een *effectieve* activeringsenergie, wat een maat is voor de som van de te overwinnen energie-barrières van de verschillende mechanismen in dat proces, wil het proces kunnen verlopen (zie Appendix 2 in Ref. [10]). Het bepalen van een effectieve activeringsenergie is mogelijk indien de verandering in de transformatie-snelheid ten gevolge van een plotselinge temperatuur-verandering in een gefixeerd stadium van transformatie bekend is [10-12]. Ter bepaling van de verandering in de transformatie-snelheid bij een plotselinge verandering van temperatuur, zijn thermogravimetrische experimenten uitgevoerd aan dunne platte preparaten. Ieder datapunt representeert de totale stikstof-opname van het preparaat, dat wil zeggen de gemiddelde stikstof-opname over de gehele dikte van dat preparaat. De fout die door deze middeling ontstaat is verwaarloosbaar vanwege de zwakke interactie in het beschouwde temperatuur-tijd interval [8]. Na een isotherme periode wordt de temperatuur, in een vrij te kiezen stadium van de transformatie, plotseling verhoogd, waarna de transformatie op deze hogere temperatuur wordt voltooid. Op basis van deze zogenaamde "twee-trappen" experimenten kan dan het verloop van de effectieve activeringsenergie als functie van het stadium van transformatie worden bepaald. In het verleden is deze techniek met succes toegepast voor de carbide-vorming in ijzer [13,14].

Tot slot is de rol van dislocaties (zeer gunstige kiemplaatsen [9,15,16]) in het precipitatieproces bestudeerd door gebruik te maken van twee, bij aanvang van het nitreerproces, sterk verschillende micro-structuren: koud gedefformeerd en gerekristalliseerd materiaal. Gebleken is dat de initiële dislocatie-dichtheid, naast een te verwachten verschil in transformatie-snelheid, grote invloed heeft op de transformatie-mechanismen.



Figuur 2.1 Overgang van een begin-toestand (G_1) naar een eind-toestand (G_2) via een geactiveerde toestand van hogere Gibbs vrije energie [17].

2 THEORETISCHE ACHTERGROND

De precipitatie van AlN in α -Fe is een thermisch geactiveerde fase-transformatie in de vaste stof. De drijvende kracht voor dit proces is verlaging van de Gibbs vrije energie van het systeem. Een atoom zal voordat het een toestand van lagere Gibbs vrije energie kan bereiken eerst een zogenaamde geactiveerde toestand met een verhoogde Gibbs vrije energie, ΔG_a , moeten passeren. In figuur 2.1 zijn gemiddelde Gibbs vrije energieën geassocieerd met een groot aantal atomen weergegeven. De 'random' thermische beweging van de atomen heeft tot gevolg dat de energie van een willekeurig atoom varieert in de tijd, waardoor zo nu en dan de energie van een atoom groot genoeg kan zijn om de geactiveerde toestand te bereiken [17]. Dit proces wordt *thermische activering* genoemd. De snelheid waarmee een transformatie kan plaatsvinden is afhankelijk van de frequentie waarmee atomen de geactiveerde toestand bereiken. Volgens de kinetische theorie wordt de waarschijnlijkheid dat een atoom de geactiveerde toestand bereikt gegeven door: $\exp(-\Delta G_a / k_B T)$, met k_B de Boltzmann constante en T de absolute temperatuur. De transformatie-snelheid is hiermee evenredig [bijv. 17].

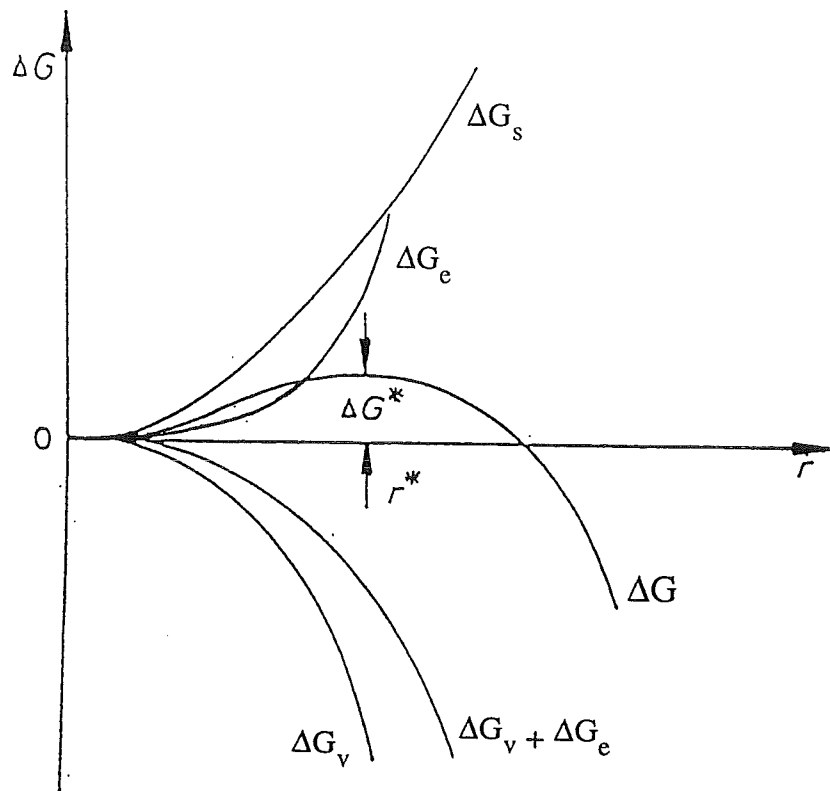
Alvorens uiteengezet wordt hoe kinetische analyse kan geschieden wordt vermeld welke mechanismen een rol spelen in de precipitatie van AlN in α -Fe en waarom slechts een beperkt aantal daarvan verder van belang is. Vervolgens wordt geschetst hoe een effectieve activeringsenergie kan worden berekend en worden de te verwachten verschillen in het precipitatiegedrag van de beide micro-structuren kort belicht. Tot slot volgt een opsomming van een aantal specifieke aspecten van de "twee-trappen" techniek.

2.1 Kinetische aspecten van het inwendig nitreren

Het inwendig gas-nitreren van de Fe-2at.%Al legering is een proces dat in een aantal stappen kan worden gesplitst:

1. Diffusie van NH_3 in de gasfase.
2. Dissociatie van NH_3 aan het oppervlak ($\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N} + 3/2 \text{H}_2$).
3. Interstitiële diffusie van in de ferriet-matrix opgeloste stikstof.
4. Kieming van AlN in de ferriet-matrix ($\text{Al}_{\alpha\text{-Fe}} + \text{N}_{\alpha\text{-Fe}} \rightleftharpoons (\text{AlN})_{\alpha\text{-Fe}}$).
5. Overgang van een atoom (Al) vanuit de matrix naar een deeltje (van kritische afmetingen).
6. Substitutionele diffusie van in de ferriet-matrix opgeloste aluminium.

De snelheid waarmee een proces verloopt wordt bepaald door som van de te overwinnen energie-barrières van de verschillende mechanismen in dat proces. Diffusie in de gasfase (1) zal ten opzichte van de diffusie-processen in de vaste stof in het algemeen snel verlopen



Figuur 2.2 De verandering van de Gibbs vrije energie ΔG als functie van de bolstraal r voor een homogeen kiemend bolsymmetrisch deeltje. De kiem-barrière heeft grootte ΔG^* , met kritische kiemstraal r^* . De absolute waarde van de Gibbs vrije vormingsenergie ΔG_v is veel groter dan de waarde van de rekterm ΔG_e .

en wordt gekenmerkt door een geringe energie-barrière. Dissociatie van NH_3 (2) en interstitiële diffusie van stikstof (3) als mogelijke snelheidsbepalende stap worden besproken door Lankreijer [18]. Eerdere analyse heeft aangetoond dat het gedrag van Fe-2at.%Al in zowel koud gedeformeerde (CR) als gerekristalliseerde (REC) toestand voor een preparaat-dikte $\leq 100 \mu\text{m}$ in de 'temperatuur-range' tussen 803 K en 853 K als "ideaal-zwak" beschouwd mag worden [8]. Dat wil zeggen dat de ferriet-matrix verzadigd is met stikstof voordat de precipitatie begint en dit tijdens de gehele transformatie blijft. Dus in geval van zwakke interactie is de diffusie van stikstof in de ferriet-matrix niet snelheidsbepalend voor de precipitatie van AlN in $\alpha\text{-Fe}$. De transformatie-snelheid wordt, indien de toestand als "ideaal-zwak" beschouwd kan worden, volledig bepaald door de kiemsnelheid (4 en 5) en/of de Al-diffusie (6).

2.1.1 Kieming van AlN in de ferriet-matrix

De drijvende kracht voor de precipitatie van AlN is, zoals gezegd, verlaging van de Gibbs vrije energie van het systeem. Indien er sprake is van homogene (= zonder voorkeursposities) kiemvorming in de vaste stof, wordt de verandering van de Gibbs vrije energie (ΔG) bepaald door de volgende componenten:

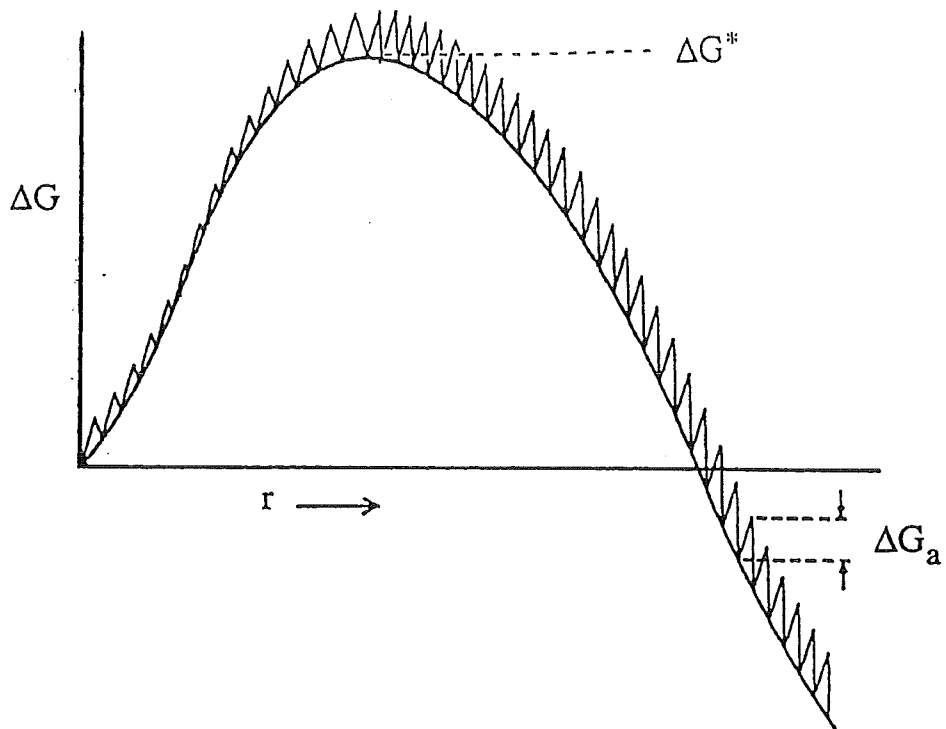
- verlaging van de Gibbs vrije energie t.g.v. de vorming van het precipitaat (ΔG_v)
- verhoging van de Gibbs vrije energie t.g.v. het nieuw te vormen oppervlak (ΔG_s)
- een rek-energie t.g.v. de misfit tussen de beide fasen, dit is een energie verhogend effect (ΔG_e).

In algemene termen beschreven:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_e \quad (2.1)$$

Zoals figuur 2.2 laat zien is er in eerste instantie sprake van een toename van de Gibbs vrije energie tot een maximum, ΔG^* , de activeringsenergie voor de vorming van een kritische kiem of kiem-barrière, waarna de Gibbs vrije energie kan afnemen. Een (bolsymmetrisch) deeltje met straal r^* wordt een kritische kiem genoemd.

Bij kiemvorming in de vaste stof is er echter zelden of nooit sprake van een volledig willekeurig verlopend proces. De altijd aanwezige fouten in het rooster verstoren de regelmaat van de structuur en veroorzaken zo een (lokale) verhoging van de Gibbs vrije energie. Van dislocaties is zowel theoretisch [9,15,16,19-22], als experimenteel [20,22,23] aangetoond dat het zeer gunstige kiemplaatsen zijn. De aanwezigheid van een grote dislocatie-lijnlengte per volume-eenheid biedt een groot aantal gunstige kiemplaatsen; de benodigde activeringsenergie voor de vorming van stabiele kiemen is op deze plaatsen sterk verlaagd en kan zelfs geheel verdwijnen [9,15,16,19]!



Figuur 2.3 De Gibbs vrije energie als functie van de afmetingen van een deeltje (bolsymmetrisch verondersteld), dat bij $\Delta G = \Delta G^*$ een kiem van kritische afmetingen vormt. Daarop gesuperponeerd de activeringsenergie voor een atoom om vanuit de matrix over te gaan naar het deeltje, ΔG_a [11].

De verandering van de Gibbs vrije energie wordt in het geval van heterogene kieming op/langs dislocaties beschreven door vergelijking (2.1) aangevuld met twee termen die de met deze specifieke kiemplaatsen samenhangende energieverandering beschrijven.

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_e + \Delta G_d + \Delta G_i \quad (2.2)$$

met ΔG_d de afname van de dislocatie-lijn energie en ΔG_i een interactie energie van de precipitaat/matrix- en dislocatie-spanningsvelden. De beide dislocatie-termen veroorzaken een extra afname van de totale Gibbs vrije energie, wat tot een lagere activeringsenergie voor de vorming van een kritische kiem leidt. Voor een volledige uiteenzetting en afleiding van de effecten op de kritische kiemgrootte voor zowel coherent als incoherent op/langs dislocaties precipiterende complexen wordt verwezen naar Ref. [16 en 24].

De vorming van stabiele AlN kiemen wordt dus gecontroleerd door de kiem-barrière. Zolang het adsorberen van een nieuw atoom aan een op zeker tijdstip gevormd AlN deeltje tot een verhoging van de Gibbs vrije energie leidt is het deeltje labiel; indien een kritische kiem is gevormd leidt adsorptie van een atoom tot een verlaging van de Gibbs vrije energie, zie figuren 2.2 en 2.3.

2.1.2 Overgang van een atoom uit de matrix naar een deeltje (van kritische afmetingen)

De overgang van een (Al) atoom vanuit de matrix naar een AlN-deeltje is een door het gehele precipitatie proces lopende stap. Deze stap speelt een significante rol in de kiemsnelheid doordat hierdoor de frequentie waarmee een (Al) atoom adsorbeert aan een kiem van *kritische* afmetingen wordt bepaald [11,25]. Bij een kiem van kritische afmetingen, welke een toename van de Gibbs vrije energie ter grootte van de kiem-barrière ΔG^* veroorzaakt, heeft zowel adsorptie als desorptie van een atoom een afname van de Gibbs vrije energie tot gevolg, zie figuur 2.3. De frequentie waarmee de fase-overgang van een atoom kan plaatsvinden is afhankelijk van de vibratie-frequentie van de atomen (ν_0) en het aantal atomen in de matrix dat grenst aan de β -fase (s) en kan als volgt beschreven worden [11]:

$$\frac{di}{dt} = s\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

waarin ΔG_a de activeringsenergie voor de overgang van een atoom (Al) van de α -fase naar de β -fase, k_B de Boltzmann constante en T de absolute temperatuur is. Het aantal kritische kiemen per volume-eenheid in metastabiel evenwicht (N_e) wordt beschreven door [bijv. 11,25]:

$$N_e = N_v \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

met N_v het aantal atomen per volume-eenheid. De kiemsnelheid wordt nu bepaald door het product van het aantal kritische kiemen per volume-eenheid en het aantal succesvolle sprongen per tijdseenheid voor een kritische kiem ($s = s^*$) [bijv. 11,25,26]:

$$J = Z s^* v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{k_B T}\right) N_v \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

waarin Z de Zeldovich-factor is ($Z \approx 0.05$) [26].

2.1.3 Substitutionele diffusie van Al in α -Fe

De diffusie van aluminium in de ferriet-matrix verloopt in het algemeen veel moeizamer dan het interstitiële transport van stikstof ($D_{803K}^N \approx 6.0 * 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ {gemiddelde op basis van informatie uit [27,28,29]}; $D_{803K}^{Al} \approx 9.4 * 10^{-17} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [30]). Dit wordt veroorzaakt door het verschil in afmetingen tussen de beide atomen. De Al-atomen zijn genooddaakt zich voor een belangrijk deel te verplaatsen via lege roosterplaatsen (vacatures) in het Fe-rooster, zogenaamde substitutionele bulk-diffusie. Snelle diffusiepaden als dislocaties (pijpdiffusie) en korrelgrenzen kunnen, indien in voldoende mate aanwezig, bij relatief lage temperatuur een substantiële versnelling van het Al-transport veroorzaken [31]. Het aanbod van Al-atomen bij bestaande stabiele kiemen bepaalt dus de groei-snelheid van zo'n kiem, stikstof is immers steeds in voldoende mate voorhanden.

2.2 Methoden van kinetische analyse

Nu bekend is welke aspecten de kieming en groei van de thermisch geactiveerde precipitatie van AlN in α -Fe controleren wordt een tweetal methoden om de kinetiek van een dergelijk precipitatie proces te analyseren beschreven. Het precipitatie proces van AlN is bestudeerd tijdens isotherm verlopende transformaties.

Analyse van de kinetiek van een isotherm transformatie proces in de vaste stof kan geschieden door het stadium waarin de transformatie verkeert als functie van de "transformatie-tijd" bij verschillende temperaturen te volgen. Het verloop van een transformatie proces kan beschreven worden op basis van het per tijdseenheid transformerende volume. In geval van een zogenaamde homogene transformatie-reactie is de kans om in een gegeven tijdsinterval te transformeren voor ieder willekeurig klein volume elementje in het ongetransformeerde volume gelijk [12]. Dit leidt tot een eerste orde proces, wat gekenmerkt wordt door een continu afnemende transformatie-snelheid. Stel nu

dat het totale volume gelijk is aan V en het getransformeerde volume op ieder willekeurig tijdstip V^β , dan volgt [12]:

$$\frac{dV^\beta}{dt} = K (V - V^\beta) \quad \text{of} \quad \frac{V^\beta}{V} = 1 - \exp(-Kt) \quad (2.6)$$

De constante K wordt de reactie-snelheidsconstante genoemd. Indien de oorspronkelijk aanwezige fase α (volume V^α) volledig naar de β -fase kan transformeren, kan de verhouding van V^β/V tussen 0 en 1 variëren, deze verhouding wordt de fractie van transformatie, f , genoemd. De waarde van f is dus een maat voor het stadium waarin de transformatie zich bevindt.

In de vaste stof is een homogene transformatie-reactie een zeldzaam verschijnsel (zie 2.1.1), bij de daar gebruikelijke transformatie-reacties op basis van kiemvorming en groei is de situatie complexer. Af te leiden is dat onder bepaalde, stringente voorwaarden de mate waarin de transformatie is voltooid voor een door kiemvorming en groei gecontroleerd proces te beschrijven is met behulp van het Johnson-Mehl-Avrami (JMA) formalisme [12]:

$$f = 1 - \exp(-Kt^n) \quad 0 \leq f \leq 1 \quad (2.7-a)$$

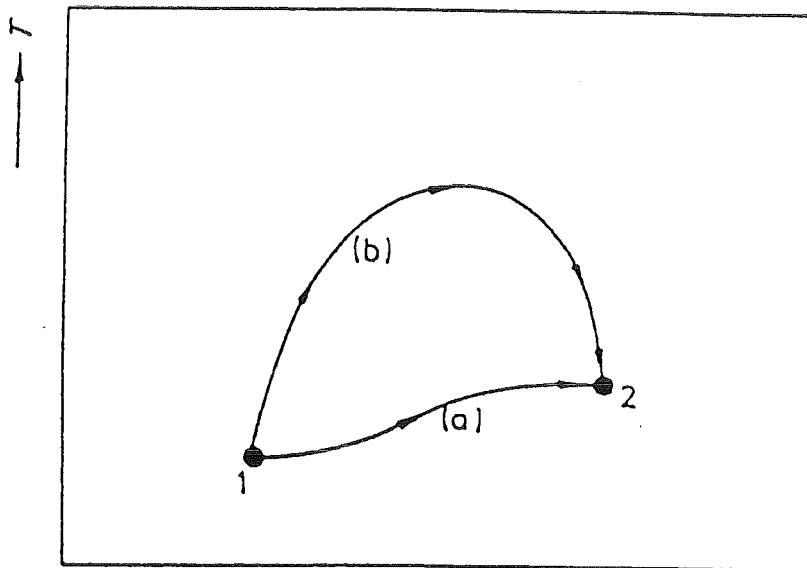
waarin n de zogenaamde JMA-exponent is, en K beschreven kan worden door een Arrhenius-type vergelijking:

$$K = \bar{K}_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.7-b)$$

met K_0 een pre-exponentiële factor, Q een effectieve activeringsenergie (zie Appendix 2 van Ref. [10]), R de gasconstante en T de absolute temperatuur. De waarde van n geeft informatie over de heterogeniteit van een transformatie proces [12].

2.2.1 Berekening van een effectieve activeringsenergie

De hieronder uiteengezette analysemethode maakt gebruik van de zogenaamde "twee-trappen" techniek. Normaalgesproken wordt deze analysemethode toegepast in combinatie met een specifiek model voor de kinetiek van het beschouwde transformatie proces, zoals het JMA-formalisme [11,12], om een maximale hoeveelheid informatie omtrent de aard van het snelheidsbepalende proces te verkrijgen. Deze benadering is in het verleden succesvol toegepast om een effectieve activeringsenergie te bepalen voor de carbide precipitatie in ijzer als functie van de graad van transformatie [13,14]. Aangetoond wordt dat gebruik van deze zogenaamde 'Activation Energy Determination' (AED) analyse een effectieve activeringsenergie oplevert zonder dat een specifiek kinetisch model hoeft te worden "omarmt". De AED-analyse is zodoende breder toepasbaar dan de JMA-analyse omdat geen



Figuur 2.4 Temperatuur (T) - tijd (t) diagram. Een thermisch geactiveerde fasetransformatie van "toestand 1 (t_1, T_1)" naar "toestand 2 (t_2, T_2)" verloopt via "route" (a) dan wel "route" (b). De fractie van transformatie in "toestand 2" is afhankelijk van de gevolgde "route". In het algemeen zijn t en T dus geen toestandsvariabelen om het stadium van transformatie mee te beschrijven [10].

specifieke beschrijving wordt aangenomen voor de afhankelijkheid van de graad van transformatie van tijd en temperatuur.

De mate waarin de transformatie is voltooid kan worden bepaald door tijdens het transformatie-proces een fysische grootte te meten als functie van tijd en temperatuur en is dan als volgt te definiëren [10]:

$$f = (p - p_0)/(p_1 - p_0) \quad 0 \leq f \leq 1 \quad (2.8)$$

waarin p de tijdens het transformatie-proces gemeten fysische grootte is en p_0 en p_1 de waarden van p bij het begin respectievelijk de voltooiing van de transformatie zijn. Voor thermisch geactiveerde transformaties wordt het stadium van transformatie volledig bepaald door de thermische geschiedenis van een preparaat, dat wil zeggen de gevolgde route in het temperatuur-tijd (T - t) diagram (zie figuur 2.4), en kan beschreven worden door een toestandsvariabele β : $T(t)$ bepaalt β [10]. Dus

$$f = F(\beta) \quad (2.9)$$

Deze vergelijking beschrijft slechts dat indien de gevolgde route in het T - t diagram bekend is ook f bekend is. De relatie tussen f en β , (F), is niet gespecificeerd.

Als het transformatie mechanisme onveranderlijk is in de beschouwde regio van het T - t diagram is het aanlokkelijk β te interpreteren als het aantal atomaire sprongen. Immers T bepaalt de beweeglijkheid van de atomen en t de duur van het beschouwde proces.

Daarmee wordt voor een isotherme transformatie gesuggereerd dat de toestandsvariabele β het product is van een snelheidsconstante k en de duur van het proces t [10]:

$$\beta = k(T) t \quad (2.10-a)$$

waarin de snelheidsconstante k door een Arrhenius-type vergelijking wordt beschreven:

$$k(T) = k_0 \exp \left[\frac{-E}{RT} \right] \quad (2.10-b)$$

met dezelfde betekenis voor de symbolen als in vergelijking (2.7-b).

De transformatie-snelheid volgt uit (2.9):

$$\frac{df}{dt} = \frac{dF(\beta)}{d\beta} \frac{d\beta}{dt} \quad (2.11)$$

Combineren van de vergelijkingen (2.10) en (2.11) levert:

$$\frac{df}{dt} = k(T) \cdot \frac{dF(\beta)}{d\beta} = k(T) \cdot g(\beta) \quad (2.12)$$

Dus, bij substitutie van vergelijking (2.10-b) in vergelijking (2.12) resulteert, indien $\beta = \beta'$ = constant (wat overeenkomt met $f = f' = \text{constant}$, vergelijk vgl.(2.9)):

$$\left. \frac{df}{dt} \right|_{f=f'} = \ln k_0 - \frac{E}{RT} + \ln g(\beta') \quad (2.13)$$

Dan is, bij de bepaling van $\left. \frac{df}{dt} \right|_{f=f'}$ voor twee temperaturen, T_1 en T_2 , berekening van een effectieve activeringsenergie mogelijk volgens:

$$E = \frac{R \ln \chi}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (2.14)$$

waarin:

$$\chi = \frac{\left[\frac{df}{dt} \right]_{f=f'}(T_2)}{\left[\frac{df}{dt} \right]_{f=f'}(T_1)} \quad (2.15)$$

De bovenstaande AED-analysemethode maakt het mogelijk veranderingen in de effectieve activeringsenergie te bepalen bij voortschrijdende transformatie door een serie van toenemende f -waarden te kiezen.

Onderling vergelijken van de uitdrukkingen (2.7) en (2.10) laat zien dat tussen de effectieve activeringsenergieën zoals deze zijn gedefinieerd voor de JMA-analyse, Q , respectievelijk de AED-analyse, E , het volgende verband kan worden bepaald (zie Appendix 2 van Ref. [10]):

$$Q = n \cdot E \quad (2.16)$$

Bovenstaande relatie (2.16) tussen de experimentele waarden van Q en E is slechts toepasbaar indien de JMA-vergelijking een bevredigende beschrijving van de kinetiek van het beschouwde proces levert.

2.2.2 Activeringsenergie voor de precipitatie van AlN in α -Fe

Het transformatie-proces van Al in vaste oplossing naar AlN gaat gepaard met een activeringsenergie voor dit proces. De activeringsenergie van het proces kan beschouwd worden als de som van de activeringsenergieën van de afzonderlijke stappen in dat proces.

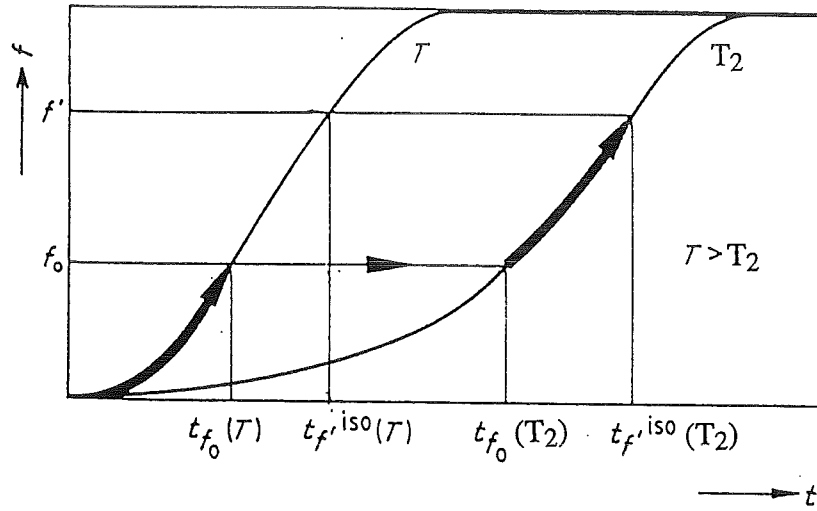
In geval van de precipitatie van AlN in α -Fe zijn er drie stappen die een significante rol kunnen spelen (zie 2.1); kieming, transport door het grensvlak van matrix en kritische kiem en groei. De effectieve activeringsenergie Q voor de transformatie kan dan beschreven worden door [9]:

$$Q = (N_A \cdot E^* + N_A \cdot E_A) + \frac{3}{2} N_A \cdot E_D \quad (2.17)$$

waarin N_A het getal van Avogadro, E^* de op te brengen activeringsenergie voor de vorming van een (AlN) kiem van kritische afmetingen, E_A de benodigde activeringsenergie om een opgelost atoom (Al) door het grensvlak tussen matrix en precipitaat van kritische afmetingen te laten springen en E_D de activeringsenergie voor een diffusie-sprong naar de dichtstbijzijnde substitutionele vacature van één opgelost (Al) atoom is [9,25]. In de hier gevolgde benadering wordt aangenomen dat geldt: $N_A E_D = N_A E_A = 196 \text{ kJ mol}^{-1}$ [30]. De eerste twee termen in het rechterlid controleren de kiem-snelheid, de derde term controleert de groei-snelheid. De factor $3/2$ geeft aan dat drie dimensionale groei wordt verondersteld met een radiale groei van het precipitaat evenredig met de vierkantswortel van de diffusie-coëfficiënt van Al in α -Fe [12].

2.2.3 Effecten van de micro-structuur op het precipitatie proces van AlN in α -Fe

Dislocaties hebben een gunstig effect op de kiemvorming doordat ze de kiem-barrière verlagen (2.1.1) en kunnen daardoor als een "katalysator" voor de precipitatie-reactie fungeren. Het 60% koud gedeformeerde materiaal bezit een zeer grote dislocatie-dichtheid (10^{15} - 10^{16} m^{-2} [9]), dit in tegenstelling tot het gerekristalliseerde materiaal waar de dislocatie-dichtheid ten gevolge van het rekristalliseren juist laag is (10^{10} - 10^{12} m^{-2} [12]). Dit grote verschil in dislocatie-dichtheid heeft tot gevolg dat de activeringsenergie voor de vorming van een kritische kiem in de beide structuren sterk verschilt. Recent onderzoek naar de kristalstructuur van AlN precipitaten in genitreerd Fe-2at.%Al heeft aangetoond dat deze sterk afhankelijk is van de dislocatie-dichtheid van het uitgangsmateriaal [32]. In koud gedeformeerd materiaal hebben de gevormde AlN precipitaten een kubische structuur (NaCl type). In het gerekristalliseerde materiaal zijn de AlN precipitaten overwegend van de hexagonale (thermodynamisch stabiele) wurtziet structuur (ZnS type). Deze verschillen in kristalstructuur zijn waarschijnlijk gerelateerd aan de verschillen in het kiem-gedrag. Thermodynamische berekeningen laten zien dat AlN met een kubische structuur en een coherent grensvlak kan precipiteren op dislocaties zonder kiem-barrière ($\Delta G < 0$ voor alle precipitaat-afmetingen), terwijl bij de afwezigheid van dislocaties (REC-materiaal) de laagste kiem-barrière (een minimale kritische kiemstraal bij gelijke ΔG^*) is berekend voor incoherente AlN precipitaten met een hexagonale kristalstructuur [9]. Deze verschillen in kiem-barrière en dislocatie-dichtheid beïnvloeden het verloop van de precipitatie-reactie en



Figuur 2.5 Illustratie van het "additiviteits principe". De totaal benodigde tijd t_f , om een fractie getransformeerd ter grootte f' te bereiken, bij eerst verouderen op een temperatuur T , gedurende t_{f_0} en dan op temperatuur T_2 , wordt beschreven door (zie de figuur) [10]: $t_f = t_{f_0}(T) + [t_{f'}^{iso}(T_2) - t_{f_0}(T_2)]$.

zullen hun weerslag vinden in de parameters van de JMA-vergelijkingen waarmee de transformatie-kinetiek voor beide materialen beschreven kan worden. Het verschil in dislocatie-dichtheid zal gezien de sterk verlaagde kiem-barrière voor kieming op dislocaties zeer waarschijnlijk resulteren in een verschillend aantal AlN precipitaten per volume-eenheid. De precipitatie van AlN in α -Fe veroorzaakt micro-spanningen in de ferriet matrix. Lokale micro-spanningsvelden verhogen de hardheid van het materiaal vanwege hun interactie met de spanningsvelden van door plastische deformatie geïnduceerde dislocaties [1] (d.w.z. weerstand tegen plastische deformatie neemt toe door het "pinnen" van dislocaties; vergelijk het Orowan mechanisme (bijv. [33])). Meten van de micro-hardheid geeft dus een indicatie van de weerstand tegen plastische vervorming en is een relatieve maat voor de in het materiaal aanwezige micro-spanningen. Vergroving van gedispergeerde deeltjes, bijvoorbeeld precipitaten, heeft een lagere gemiddelde micro-rek en een lagere hardheid tot gevolg [1]. Het is zodoende, afgezien van verschillen in de kristalstructuur van de AlN precipitaten, te verwachten dat de toename van de hardheid van het gerekristalliseerde materiaal na het nitreren lager zal zijn dan die van het koud gedeformeerde materiaal.

2.3 "Twee-trappen" experimenten en de kinetiek van het inwendig nitreren

In het bovenstaande is de toestandsvariabele β geïntroduceerd waarmee de fractie van transformatie volledig kan worden beschreven. De uitdrukking voor de transformatiesnelheid die hieruit volgt (2.11) laat zien dat β , of f , en T toestandsvariabelen zijn voor de snelheid van transformatie. Deze constatering introduceert het idee van "additiviteit": nadat de transformatie bij een temperatuur die verschilt van temperatuur T_2 een transformatiegraad f_0 heeft bereikt, is de "route" in het verdere verloop van de transformatie bij temperatuur T_2 identiek aan de gevolgde "route" in geval de graad van transformatie f_0 bij isotherme transformatie op temperatuur T_2 bereikt zou zijn (Fig. 2.5). Dit betekent dat de transformatie-snelheid bij temperatuur T_2 , zoals deze bepaald wordt in een "twee-trappen" experiment identiek is aan de transformatie-snelheid in dat stadium van transformatie indien dit bereikt zou zijn via een isotherm bij T_2 verlopen transformatie.

Essentiële voorwaarde bij het gebruik van de "twee-trappen" techniek is dat het mechanisme van transformatie niet verandert binnen het doorlopen temperatuur-interval (in het gegeven stadium van de transformatie) [10]. Dit is te controleren door een op "conventionele" wijze¹ uit isotherme experimenten bepaalde effectieve activeringsenergie te

¹ Een effectieve activeringsenergie wordt veelal bepaald door de benodigde tijd voor een isotherme transformatie tussen twee gefixeerde stadia van transformatie (f_1 en f_2) te bepalen. Uitgaande van vergelijking (2.9) is een effectieve activeringsenergie te bepalen als de helling van een curve van de benodigde tijd als functie van de temperatuur om van f_1 tot f_2 te komen $\{\ln(t_{f_2} - t_{f_1})$ versus $1/T\}$ [10].

vergelijken met een uit "twee-trappen" experimenten berekende effectieve activeringsenergie in hetzelfde stadium van de transformatie. Of de effectieve activeringsenergie binnen een bepaald temperatuur-traject verandert kan goed onderzocht worden met behulp van afzonderlijke "twee-trappen" experimenten. Hierbij wordt de T_2 -temperatuur gevarieerd in afzonderlijke, verder identieke, experimenten. Indien een in het doorlopen temperatuur-interval (als functie van de temperatuur) constant blijvende effectieve activeringsenergie wordt gevonden, kan het verloop van de effectieve activeringsenergie als functie van de fractie van transformatie binnen dit temperatuur-interval bepaald worden met behulp van "twee-trappen" experimenten.

Behalve stikstof die wordt opgenomen om met aluminium te reageren tot AlN, wordt in de ferriet-matrix ook een zekere hoeveelheid stikstof interstitieel opgelost. De α -Fe matrix heeft een bepaalde stikstof-opname capaciteit die afhankelijk is van de temperatuur en de nitreerpotentiaal, r_N , dit wordt de matrix-verzadiging (van α -Fe met stikstof) genoemd. De nitreerpotentiaal is als volgt gedefinieerd [bijv. 8,9]:

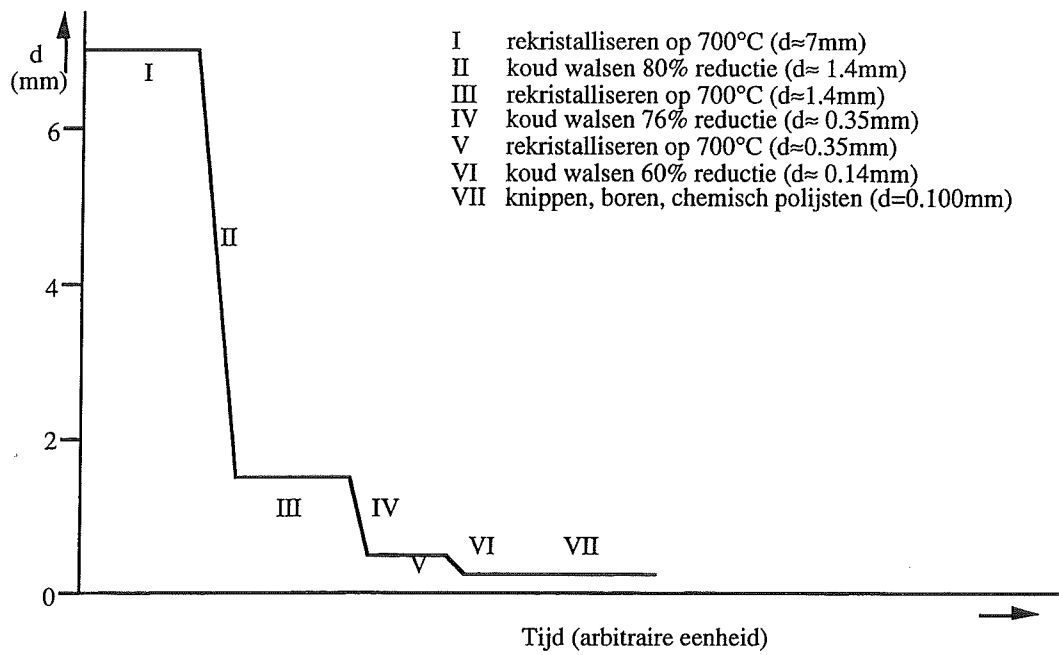
$$r_N = \frac{P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{H}_2})^{3/2}} \quad (2.18)$$

met P_{NH_3} en P_{H_2} de partiële drukken van ammoniak en waterstof. De grootte orde van het effect van de temperatuur op de stikstof-opname capaciteit van de α -Fe matrix kan bepaald worden door het materiaal bij verschillende temperaturen te nitreren [6].

De α -Fe matrix wordt bij geringe preparaat-dikte ($\leq 100 \mu\text{m}$) snel met stikstof verzadigd (≈ 1 uur) en blijft dit tijdens de gehele precipitatie; het nitreergedrag van Fe-2at.%Al is immers "ideaal zwak" [8].

Bij een isotherme transformatie is de capaciteit van de matrix voor stikstof-opname tijdens de gehele transformatie, afgezien van veranderingen door de vorming van precipitaten, even groot. Als eventuele precipitaat-invloeden evenredig zijn met de graad van transformatie wordt het verloop van de curve die de massa-toename beschrijft hier niet door beïnvloed.

Het verschil in stikstof-opname capaciteit van de ferriet-matrix bij de beide temperaturen van "twee-trappen" experimenten beïnvloedt het verloop van de curve enigszins. Het lijkt gezien de zwakke interactie realistisch om aan te nemen dat ook in "twee-trappen" experimenten de ferriet-matrix tijdens de transformatie, effectief gezien, voortdurend met stikstof verzadigd is. Dit betekent dat de curve op de temperatuur-sprong in tweeën gesplitst kan worden. Van dit principe wordt gebruik gemaakt bij de verwerking van de data.



Figuur 3.1 Schematische weergave van de verschillende stappen in de dikte reductie, met daartussen de rekristallisatie behandelingen (horizontale delen).

3 EXPERIMENTELE ASPECTEN

In dit hoofdstuk wordt onderscheid gemaakt tussen de preparaat voorbereiding en de nitreer-experimenten met de rol van instrumentele beperkingen op de experimentele resultaten. Ten gevolge van die instrumentele beperkingen is een vrij uitgebreide bewerking van de resultaten noodzakelijk. Hoe die is uitgevoerd wordt aan het einde van dit hoofdstuk beknopt uiteengezet.

3.1 Preparaat voorbereiding

3.1.1 Bereiding van de legering

De legering is vervaardigd door ijzer en aluminium poeder onder een H₂-'flow' te smelten in een gesinterde Al₂O₃ kroes. De smelt is in vacuüm (10⁻⁴ Torr) gebracht en onder Ar schermgas uitgegoten in een Al₂O₃ gietvorm (Ø 20 mm). Na stralen met Al₂O₃ is het materiaal koud gewalst tot plakken van 7 mm dikte en weer gestraald met Al₂O₃ [18].

Deze walsplakken zijn het uitgangsmateriaal voor de verdere bewerking tot preparaten.

3.1.2 Samenstelling van de legering

De samenstelling van de aldus vervaardigde legering is geanalyseerd met behulp van Röntgen Fluorescentie (RF) spectrometrie en nat-chemische analysemethoden. Naast bulkanalyse is de homogeniteit van de legering over de dikte geanalyseerd met behulp van electron-probe micro-analysis (EPMA). De resultaten tonen aan dat de aluminium concentratie als constant verondersteld mag worden over de preparaatdikte [18]. In Tabel 3.1 zijn de resultaten van de bulkanalyses weergegeven [18].

Tabel 3.1 Resultaten van de samenstellingsanalyse van de legering verkregen met behulp van chemische analysemethoden [18].

Al (at.%)	N (at.%)	C (at.%)	O (at.%)	Fe
2.05	4·10 ⁻⁴	6·10 ⁻³	6·10 ⁻³	rest

3.1.3 Verwerking tot dunne plaat

Het tot 7 mm dikte koud gewalste materiaal wordt in drie stappen verwerkt tot dunne plaat met een dikte van 0.14 ± 0.05 mm. Het proces is schematisch weergegeven in figuur 3.1, de gloeitijden, diktereductie en deformatiegraad zijn vermeld in Tabel A1, Bijlage A. Er is voor de experimenten gebruik gemaakt van twee 'wals-batches', 'batch' I en 'batch' II. Hierbij zijn enkele verschillen in de behandeling tussen het rekristalliseren en de walsstep

geslopen. Indien een behandeling slechts bij één van beide 'batches' is uitgevoerd is dit aangegeven met (I) of (II). Voor iedere walsstap is het materiaal gerekristalliseerd op een temperatuur van 973 K, waarna het om oxides te verwijderen geschuurd is (I) of gebeitst wordt in een 50% HCl-oplossing bij een temperatuur tussen de 333 K en 343 K (II). Rekristalliseren vindt plaats in een roestvast stalen zak die na spoelen met argon (I) of stikstof (II) zorgvuldig is dichtgevouwen. De dikte van het materiaal wordt bepaald met behulp van een micrometer. De bewerkingsvolgorde voor een stukje materiaal is als volgt:

- Schuren en beitsen totdat het materiaal blank is
- Rekristalliseren gedurende 60 minuten op 973 K
- Koud walsen tot een diktereductie van circa 80% is bereikt
- Rekristalliseren gedurende 45 minuten op 973 K
- Koud walsen tot een diktereductie van circa 76% is bereikt
- Rekristalliseren gedurende 70 minuten op 973 K
- Koud walsen tot de gewenste dikte met een diktereductie van 60%

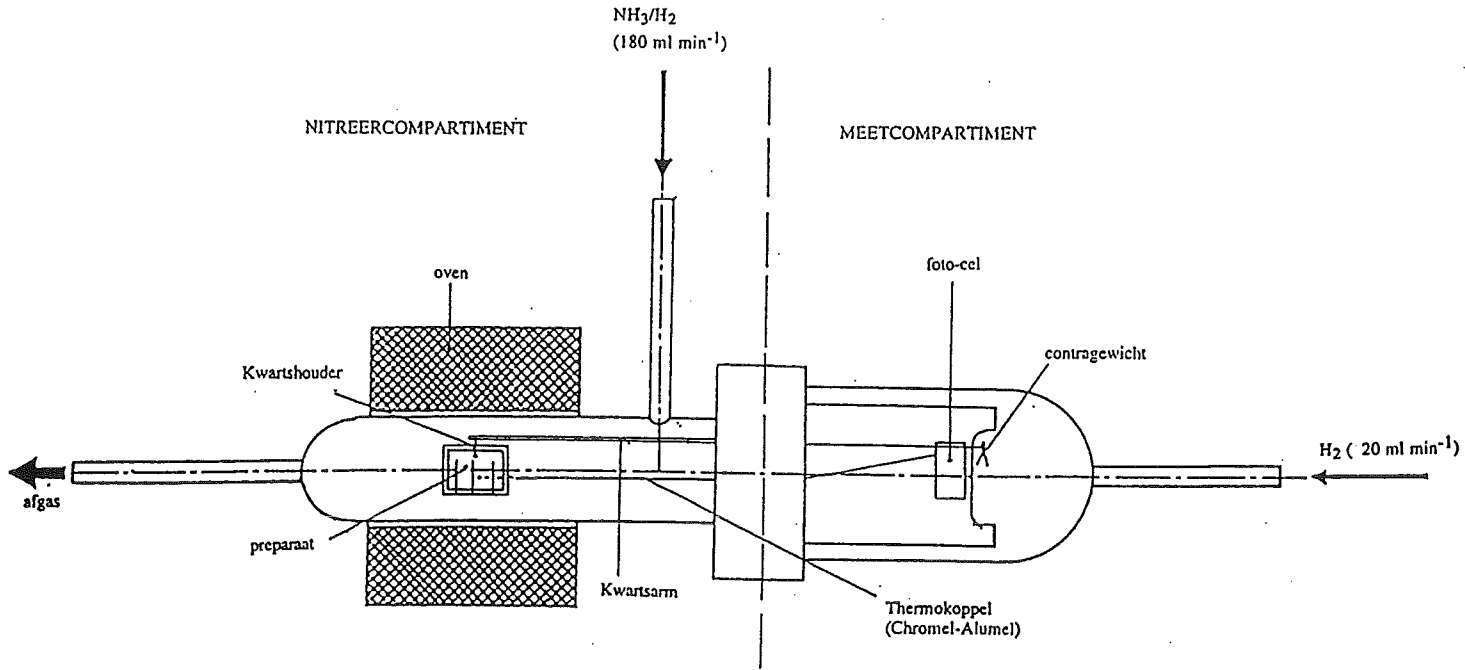
De verschillende "rekristallisatie-tijden" berusten op externe factoren tijdens de bereiding van 'batch' I. Bij de bereiding van 'batch' II is, met het oog op de zoveel mogelijk identieke behandeling, met dezelfde "rekristallisatie-tijden" gewerkt. Het nu verkregen folie wordt verder verwerkt tot preparaten voor de nitreer-experimenten.

3.1.4 Vervaardigen van preparaten

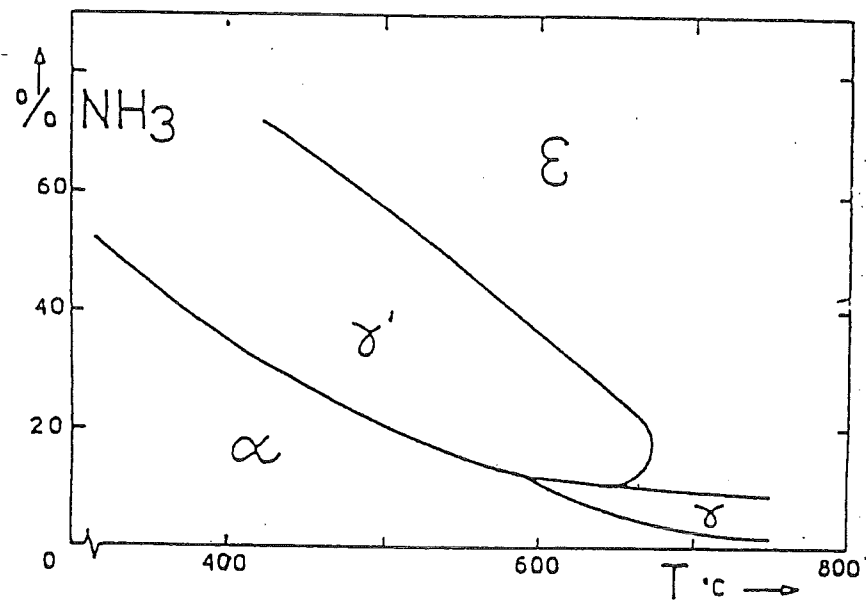
Uit het na behandeling volgens 3.1.3 ontstane folie worden preparaten geknipt (afmetingen circa $10 \times 15 \times 0.14 \text{ mm}^3$). Vervolgens is een gat geboord van 1 à 1,2 mm. Voordat de preparaten met behulp van een Kawamura-oplossing [34] chemisch gepolijst worden tot een dikte van $100 \pm 5 \text{ }\mu\text{m}$, zijn ze ultrasoon gereinigd. Diktemeting vindt plaats met behulp van een micrometer (nauwkeurigheid $\pm 2 \text{ }\mu\text{m}$) op 10 plaatsen op het oppervlak. De nu verkregen preparaten zijn geschikt voor experimenteel gebruik. Lengte en breedte zijn bepaald met behulp van een digitale schuifmaat (nauwkeurigheid 0.1 mm) uit de gemiddelde waarden van 2 metingen op de korte en 3 metingen op de lange zijde van het preparaat. De gegevens omtrent dikte en afmetingen van de preparaten zijn verzameld in de Tabellen A2 in Bijlage A.

3.1.5 Hardheidsmeting

De micro-hardheid (diepteprofiel) wordt bepaald over een dwarsdoorsnede van het preparaat haaks op de walsrichting met behulp van een Leitz Durimet micro-Vickers hardheidsmeter (belasting 25 g. of 50 g.). De gemiddelde hardheid en de bijbehorende standaardafwijking worden berekend op basis van 10 meetpunten.



Figuur 3.2 Schematische weergave van de thermobalans [18].



Figuur 3.3 Lehrer-diagram [36].

3.2 Nitreerbehandelingen

3.2.1 De nitreer-experimenten

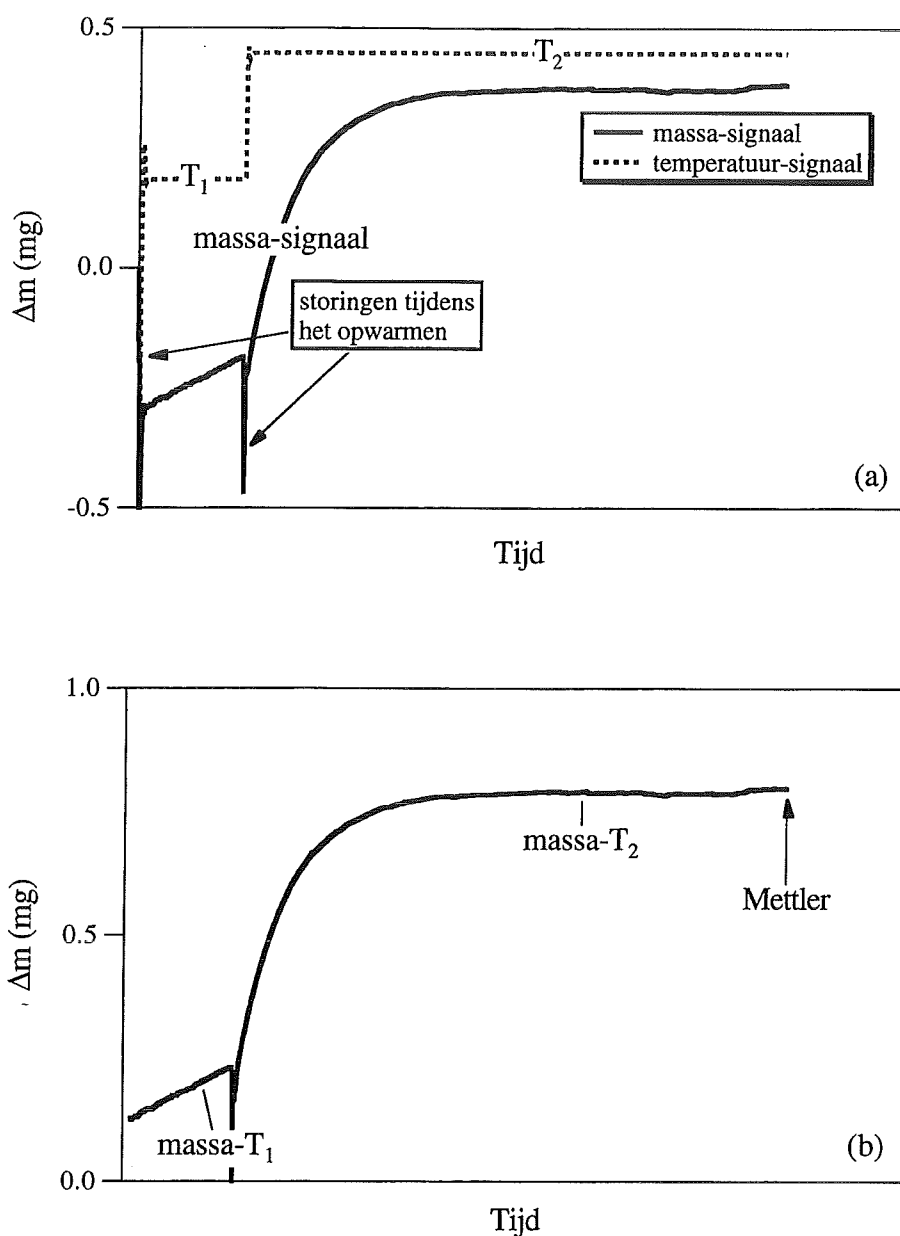
Nitren van de preparaten vindt plaats in een Thermo Gravimetrische Analysebalans (TGA) (Du Pont 951, TGA III, gevoeligheid ongeveer 5 μg) waarbij de massa en temperatuur als functie van de tijd worden geregistreerd. Een schetsmatige weergave van het apparaat is gegeven in figuur 3.2.

De nitreeratmosfeer bestaat uit een mengsel van NH_3 (minimaal 99.9 vol.% zuiver) en H_2 (minimaal 99.95 vol.% zuiver), de volumeverhouding van de gassen wordt met behulp van een gasstroomregelaar (Brooks model 5850TRC) ingesteld op de gewenste waarde (zie Tabel A3, Bijlage A). Voor toevoer aan de oven worden de gassen over een actief Cu-bed geleid en daarna door een moleculair filter om O_2 en eventuele andere verontreinigingen te verwijderen tot een concentratie van 10^{-4} vol.%. Calibratie van de gasstroomregelaars heeft plaatsgehad met behulp van een volumeter [35].

De volumeverhouding $\text{NH}_3:\text{H}_2$ bedraagt bij alle experimenten 7:93 vol.%, overeenkomend met een nitreerpotentiaal $r_N (= (P_{\text{NH}_3})/(P_{\text{H}_2})^{3/2})$ van $2.45 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1/2}$ en een lineaire gasstroomsnelheid van 10.1 mm s^{-1} (dit komt overeen met een gasdebiet van 200 ml min^{-1}). De nitreerpotentiaal is zo gekozen dat de vorming van ijzer-nitriden (γ') bij de gebruikte temperaturen niet kan optreden volgens het Lehrdiagram, zie figuur 3.3.

Ter verwijdering van de in de TGA aanwezige lucht en het voorkomen van oxidatie wordt na het inhangen van het preparaat ten minste een half uur op kamertemperatuur met H_2 -gas voorgespoeld (lineaire gasstroomsnelheid 23.1 mm s^{-1}).

Er wordt onderscheid gemaakt tussen experimenten met koud gedeformeerd materiaal (CR) en gerekristalliseerd materiaal (REC). Bij het koud gedeformeerde materiaal wordt na het voorspoelen de gewenste 'gasflow' ingesteld, vervolgens wordt de massaregistratie getarreed (op nul gesteld) en het experiment gestart. Gerekristalliseerd materiaal wordt verkregen door het koud gedeformeerde uitgangsmateriaal gedurende 60 minuten in een H_2 -atmosfeer in de TGA te laten verblijven bij een temperatuur van 973 K (lineaire gasstroomsnelheid 9.4 mm s^{-1}). Voorafgegaan door eenzelfde voorspoelbehandeling met H_2 -gas ter verwijdering van de lucht. Bij het gerekristalliseerde materiaal wordt na voorspoelen en tarreren eerst opgewarmd tot de temperatuur is gestabiliseerd op de nitreertemperatuur ($T = T_{\text{nitr.}} \pm 0.1\text{K}$), alvorens de NH_3 -kraan wordt geopend. Het opwarmen en goed stabiliseren duurt ongeveer 25 minuten. Dit verschil in behandeling is een gevolg van de verschillende uitgangsstructuren. Indien bij het koud gedeformeerde materiaal eerst zou worden opgewarmd tot de nitreer-temperatuur en er vervolgens pas stikstof wordt aangeboden (als bij het gerekristalliseerde materiaal) zal de microstructuur inmiddels zijn veranderd. Dit beïnvloedt het precipitatie-proces van het koud gedeformeerde



Figuur 3.4 Verzameling van vijf figuren (a t/m e), waarin de verschillende stappen van de data bewerking, in voor het CR-materiaal kenmerkende curven, worden geïllustreerd. Figuur (a) laat de oorspronkelijk gemeten signalen van massa en temperatuur zien. Figuur (b) toont de op basis van de Mettler-weging verschoven massacurve. Figuur (c) bevat tevens de calibratie punten, terwijl de verstoorde data zijn verwijderd. Figuur (d) laat zien hoe het bepalen van de tijdstippen waartussen het massa-sigitaal verstoord is met behulp van de curven geschiedt. Figuur (e) tenslotte toont de volledig gecorrigeerde massa-curve, het T_1 -deel is op de calibratie punten gebracht.

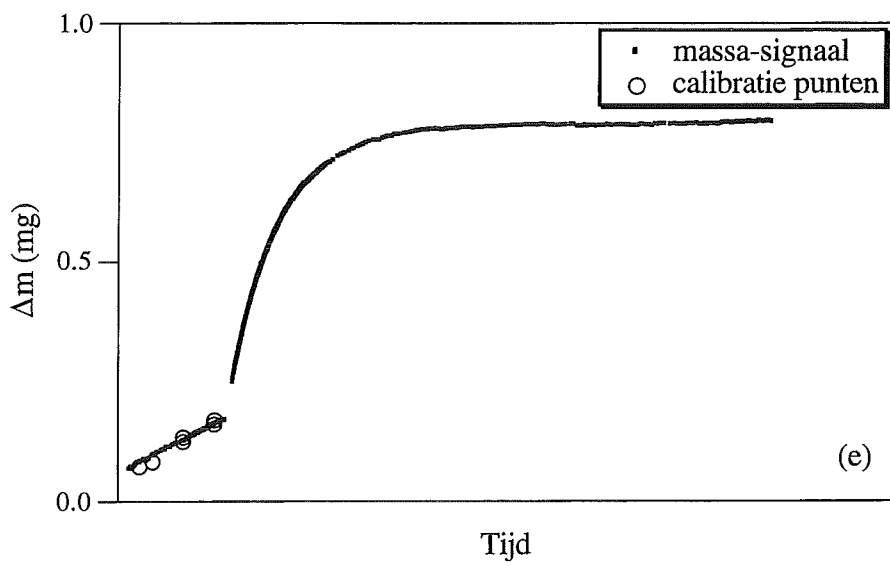
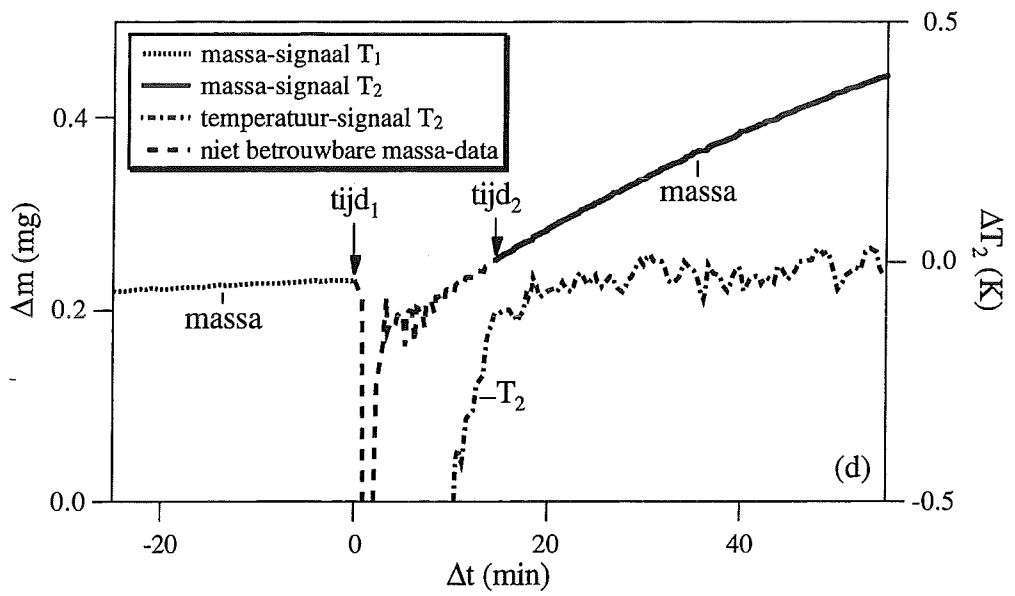
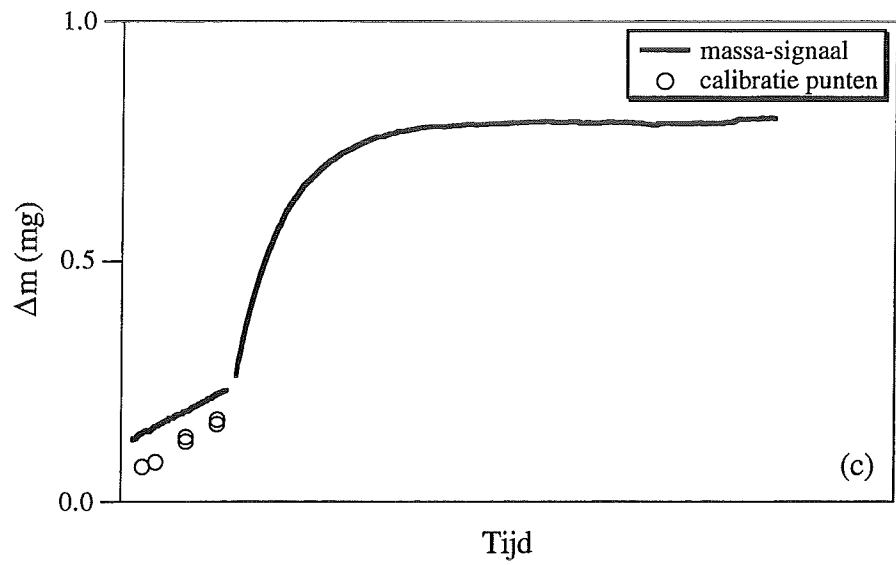
materiaal en kan tot een minimum beperkt worden door van meet af aan stikstof aan te bieden. In het gerekristalliseerde materiaal treedt geen verandering op in de micro-structuur tijdens opwarmen en stabiliseren op de nitreer-temperatuur; het is immers reeds een uur bij hoge temperatuur gegloeid.

Er is genitreerd met behulp van de zogenaamde "twee-trappen" techniek, waarbij de T_1 -temperatuur ($T_1=803$ K) na een bepaalde nitreertijd, waarin een zekere fractie van de opgeloste Al precipiteert tot AlN, verhoogd wordt naar temperatuur T_2 (=818, 833 of 853 K). In het koud gedeformeerde materiaal is zowel de invloed van de T_2 -temperatuur als van de "sprong-fractie" (= de fractie van transformatie waarbij de temperatuur verhoogd wordt) op de effectieve activeringsenergie van het precipitatie proces van AlN in α -Fe bestudeerd. Bij het gerekristalliseerde materiaal is met name gekeken naar de invloed van de "sprong-fractie".

3.2.2 Instrumentele effecten

Het opwarmen van kamertemperatuur tot een temperatuur van 803 K duurt ongeveer 6 minuten (opwarmsnelheid is ± 100 K min^{-1}), gevolgd door een 'overshoot' van ongeveer 12°K en stabilisatie op de ingestelde temperatuur (± 0.1 K) in een dempings-trilling die ongeveer 20 minuten duurt. Het is mogelijk om de 'overshoot' van de temperatuur te beperken door de apparatuur op het moment dat de ingestelde temperatuur wordt bereikt handmatig door te schakelen naar het volgende segment (dit is het isotherme traject bij de ingestelde temperatuur) in het te doorlopen experimentele programma. Bij deze stap in het programma wordt overgegaan van het oven-thermokoppel naar het sample-thermokoppel, dit laatste reageert minder traag (kleine massa t.o.v. de ovenwand), wat resulteert in een kleinere 'overshoot'. Hier is echter bewust vanaf gezien omdat dit de planning van experimenten moeilijk, zo niet onmogelijk, zou hebben gemaakt in verband met de overgang naar de tweede trap.

In de gebruikte thermobalans (DuPont TGA 951) wordt gebruik gemaakt van inductieve verhitting, de wisselende magnetische flux binnen de inductiespoel veroorzaakt een Lorentzkracht op het ferromagnetische preparaat. Dit heeft tot gevolg dat het preparaat een veranderende kracht op de balansarm uitoefent, waardoor de benodigde compensatie-spanning fluctueert. Dit resulteert in een verstoord massa-sigitaal gedurende het opwarmen aan het begin van een experiment en tijdens de temperatuurverhoging van T_1 naar T_2 (voor "twee-trappen" experimenten). De massa kan hierdoor naar een schijnbaar negatieve waarde verschuiven, veronderstellend dat massa = 0 overeenkomt met het massa-sigitaal vóór aanvang van het opwarmen. Tijdens de isotherme trajecten is er uiteraard ook sprake van temperatuur-regeling en dus van een inductieveld, maar de spanningsveranderingen in



Figuur 3.4 (vervolg)

de spoel zijn slechts zeer gering, zodat een zeer klein effect optreedt. Indien slechts een deel van de datapunten wordt meegenomen voor de verwerking is de schommeling ten gevolge van het inductieveld niet langer waarneembaar. Een kenmerkende *niet gecorrigeerde* TGA-curve voor "twee-trappen" experimenten is weergegeven in figuur (3.4^a). De getrokken lijn representeert het massa-sigitaal, de streep-lijn geeft het temperatuur-sigitaal weer.

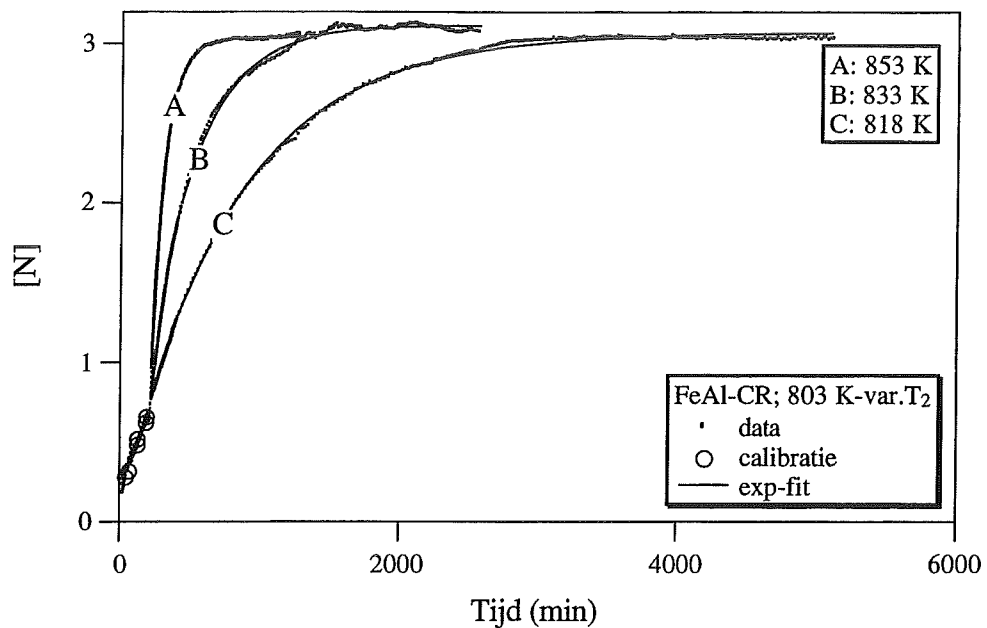
Een kwantitatieve bepaling van de massaverandering tijdens het experiment wordt verkregen door het preparaat voor aanvang en na afloop te wegen in een Mettler-balans (type M5 SA), aflezing $\pm 1 \mu\text{g}$. De preparaatmassa bedraagt ruwweg 100 mg; de massa-verandering ten gevolge van de stikstof-opname bij verzadiging $\pm 0.8 \text{ mg}$.

De geregistreerde data kunnen in tweeën gedeeld worden om de storingen in het massa-sigitaal tijdens het opwarmen van T_1 naar T_2 te verwijderen, zie 3.3. Het T_1 -deel bevat het massa-sigitaal vanaf het begin van het experiment tot het moment dat de verhoging van temperatuur T_1 naar temperatuur T_2 wordt ingezet. Het T_2 -deel bevat de geregistreerde data van het verdere experiment.

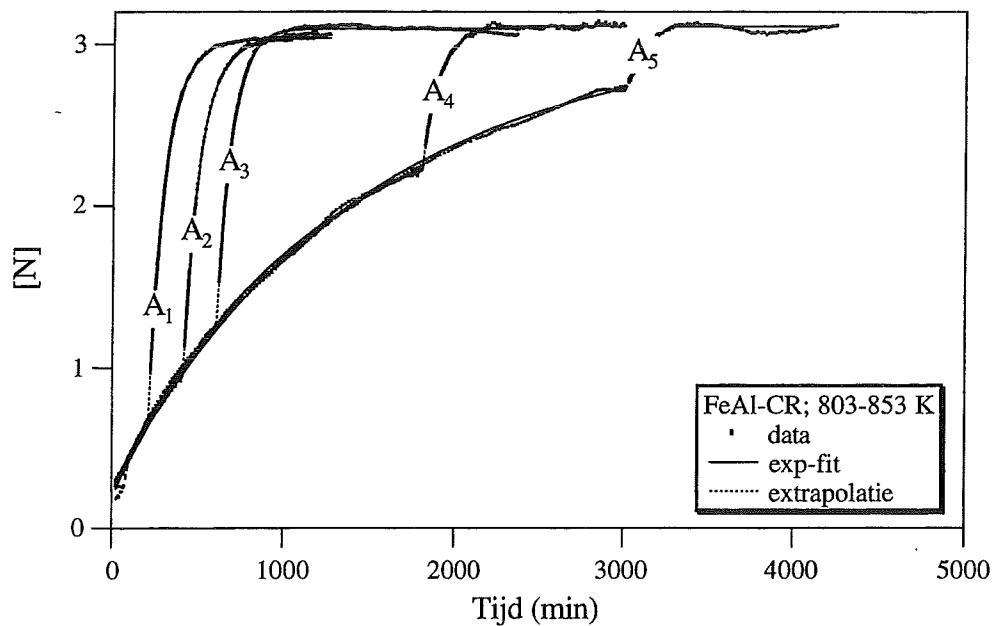
3.3 Bewerking van de TGA-data

Verwerking van de *niet gecorrigeerde* TGA-data (Fig.3.4^a) tot een geheel waaruit direct informatie omtrent de transformatie-snelheden bij T_1 en T_2 op het sprongmoment verkregen kan worden verloopt gefaseerd. De verschillende stappen worden in deze paragraaf beknopt uiteengezet en geïllustreerd met kenmerkende figuren. Een volledige beschrijving is opgenomen in de Bijlage Data-verwerking.

Het massa-sigitaal van het T_2 -deel kan goed gepositioneerd worden met behulp van de Mettler-weging. Dit is weergegeven in figuur (3.4^b). De temperatuur-verhoging van T_1 naar T_2 veroorzaakt dat het massa-sigitaal van het T_1 -deel niet correct is gepositioneerd ten opzichte van het T_2 -deel. Om de correcte positie van het T_1 -deel te kunnen bepalen zijn een aantal afzonderlijke calibratie-experimenten uitgevoerd. De zo verkregen calibratie punten zijn in figuur (3.4^c) aangegeven. Tevens zijn in figuur (3.4^c) de ten gevolge van het opwarmen van T_1 naar T_2 niet betrouwbare data verwijderd. De periode waarin de data niet betrouwbaar zijn is in figuur (3.4^d) gemarkeerd door "tijd₁" en "tijd₂". Het tijdstip "tijd₁" is goed te bepalen uit de temperatuur-data van de TGA apparatuur, terwijl de stabilisatie van het temperatuur-sigitaal op temperatuur T_2 tijd kost. Als criterium voor het op T_2 gestabiliseerde temperatuur-sigitaal wordt een fluctuatie van minder dan 0.2 K aangehouden. Het tijdstip "tijd₂" dat volgens dit criterium wordt bepaald is in figuur (3.4^d) als zodanig gemarkeerd. Nu wordt aan het massa-sigitaal van het T_1 -deel een zodanige 'shift' gegeven dat dit op de calibratie punten komt te liggen, zoals in figuur (3.4^e) is weergegeven. De curve in figuur (3.4^e) wordt de *gecorrigeerde* TGA-curve genoemd. Alle data van "twee-trappen" experimenten zijn op bovengenoemde wijze gecorrigeerd.



Figuur 4.1 Resultaten van de "CR-experimenten" met een variërende T_2 -temperatuur, zoals deze na correctie verkregen zijn. De getrokken lijnen in de figuur zijn exponentiële fits door de data (zie Bijlage B-1). Curve A: 803-853 K; curve B: 803-833 K; curve C: 803-818 K.



Figuur 4.2 Resultaten van de "CR-experimenten" als functie van de "sprong-fractie" (803-853 K), zoals deze na correctie verkregen zijn. De getrokken lijnen in de figuur zijn exponentiële fits door de data (zie Bijlage B-1), de stippellijntjes een extrapolatie van de respectieve T_2 -fits. De temperatuur-sprong heeft plaatsgevonden na een isotherme periode van: 200 (A_1), 400 (A_2), 600 (A_3), 1800 (A_4) en 3000 (A_5) minuten op 803 K.

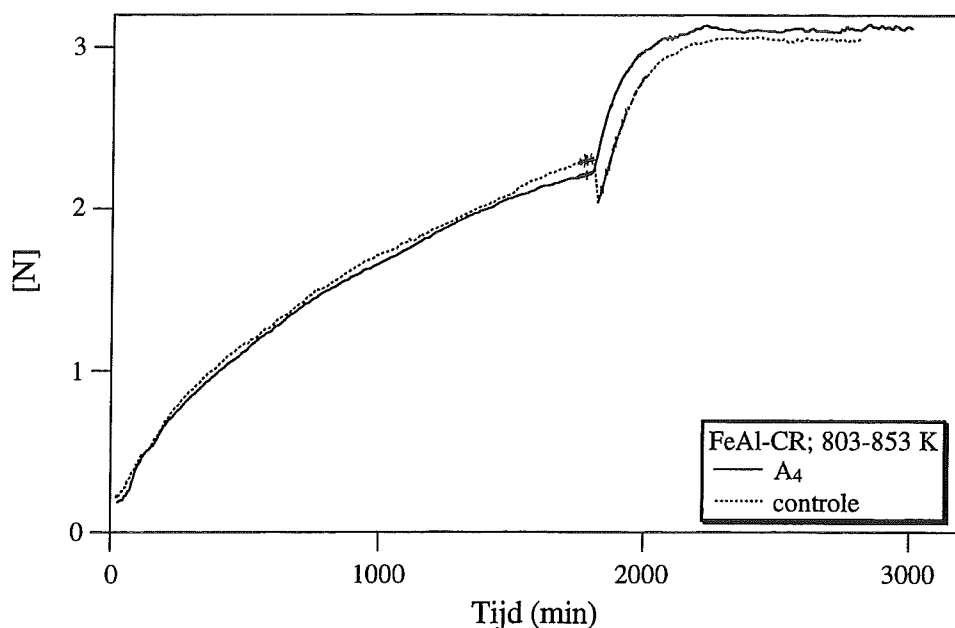
4 RESULTATEN

De resultaten van de "twee-trappen" experimenten in de TGA en de micro-hardheidsmetingen worden in dit hoofdstuk gepresenteerd. Hierbij is onderscheid gemaakt op basis van de beide onderzochte micro-structuren: koud gedeformeerd (CR) en gerekristalliseerd (REC). De experimenten met het koud gedeformeerde materiaal zijn uitgevoerd met behulp van preparaten afkomstig uit 'wals-batch' I, die met het gerekristalliseerde materiaal met behulp van preparaten afkomstig uit 'wals-batch' II, tenzij anders vermeld.

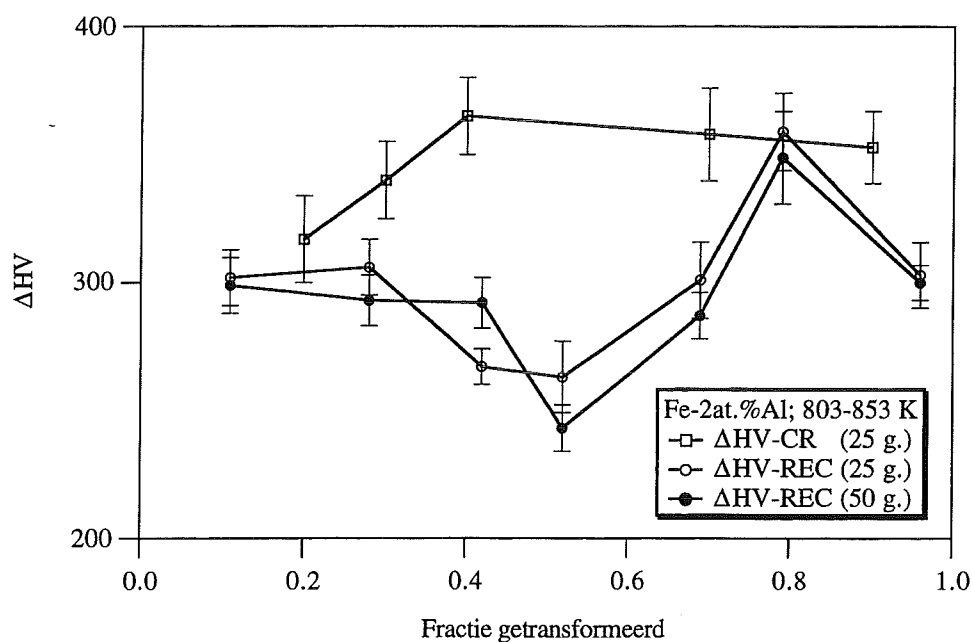
4.1 Koud gedeformeerd materiaal

De TGA-resultaten van de "CR-experimenten" zijn, na bewerking van de experimentele TGA-data volgens de in 3.3 vermelde procedure, samengebracht in de figuren 4.1 en 4.2. In deze figuren zijn tevens exponentieel gefitte curven weergegeven, voor de berekening van de fitconstanten zie Bijlage B-1. Voordat fit-constanten berekend zijn worden instrumentele storingen die niet worden meegenomen met de in 3.3 geschetste bewerkings-procedure (o.a. variatie in netspanning) gecorrigeerd, zie voor de verschillen Bijlage B-2, figuur B1-B7. In figuur 4.1 zijn de resultaten van de TGA-experimenten, die beginnen met een isotherme periode van 200 minuten op 803 K, gevolgd door een plotselinge temperatuurverhoging naar respectievelijk 818 K, 833 K en 853 K weergegeven. De in figuur 4.2 verzamelde experimentele TGA-resultaten worden gekenmerkt door een *variërende* nitreertijd op temperatuur- T_1 (803 K), gevolgd door plotselinge temperatuurverhoging naar 853 K. De calibratie punten, die nodig zijn om het T_1 -deel van de curven correct te kunnen positioneren, zijn ook in figuur 4.1 gebracht. Merk op dat voor ieder calibratie punt een afzonderlijk experiment is uitgevoerd in een identieke nitreer-atmosfeer als bij de hier besproken TGA-experimenten.

Uit de TGA-resultaten in de figuren 4.1 en 4.2 blijkt dat bij verhoging van de temperatuur een toename van de stikstof-opname snelheid optreedt. Dit wordt gemarkeerd door de knik in de curven en is tijdens het gehele beschouwde deel van de transformatie significant (Fig.4.2). Tevens blijkt dat een hogere T_2 -temperatuur een verdere verhoging van de stikstof-opnamesnelheid tot gevolg heeft en dientengevolge tot een snellere voltooiing van de transformatie leidt (Fig.4.1). Dit vormt een indicatie dat de precipitatie van AlN in α -Fe inderdaad een thermisch geactiveerd proces is. De vorm van de verschillende curve-delen duidt op een eerste orde reactie [12], d.w.z. de snelheid van de massa-toename begint met een maximum en neemt voor iedere isotherm continu af totdat deze nul is geworden na voltooiing van de transformatie. De overeenkomst in de vorm van de bij T_1 en bij constante



Figuur 4.3 Curven ter controle van de reproduceerbaarheid van de experimenten met het CR-materiaal. Opgemerkt dient te worden dat de "controle" curve het resultaat is van een experiment met een preparaat uit 'wals-batch' II.



Figuur 4.4 De toename van de micro-hardheden (Vickers) als functie van de "sprong-fractie", voor zowel CR-materiaal als het REC-materiaal, bepaald met 10 meetpunten in een dwarsdoorsnede van de preparaten, nadat deze tot verzadiging zijn genitreerd. De gebruikte belasting bedraagt 25 g. voor CR- en REC-materiaal; ter controle is bij het REC-materiaal tevens een meetserie gedaan met een belasting van 50 g..

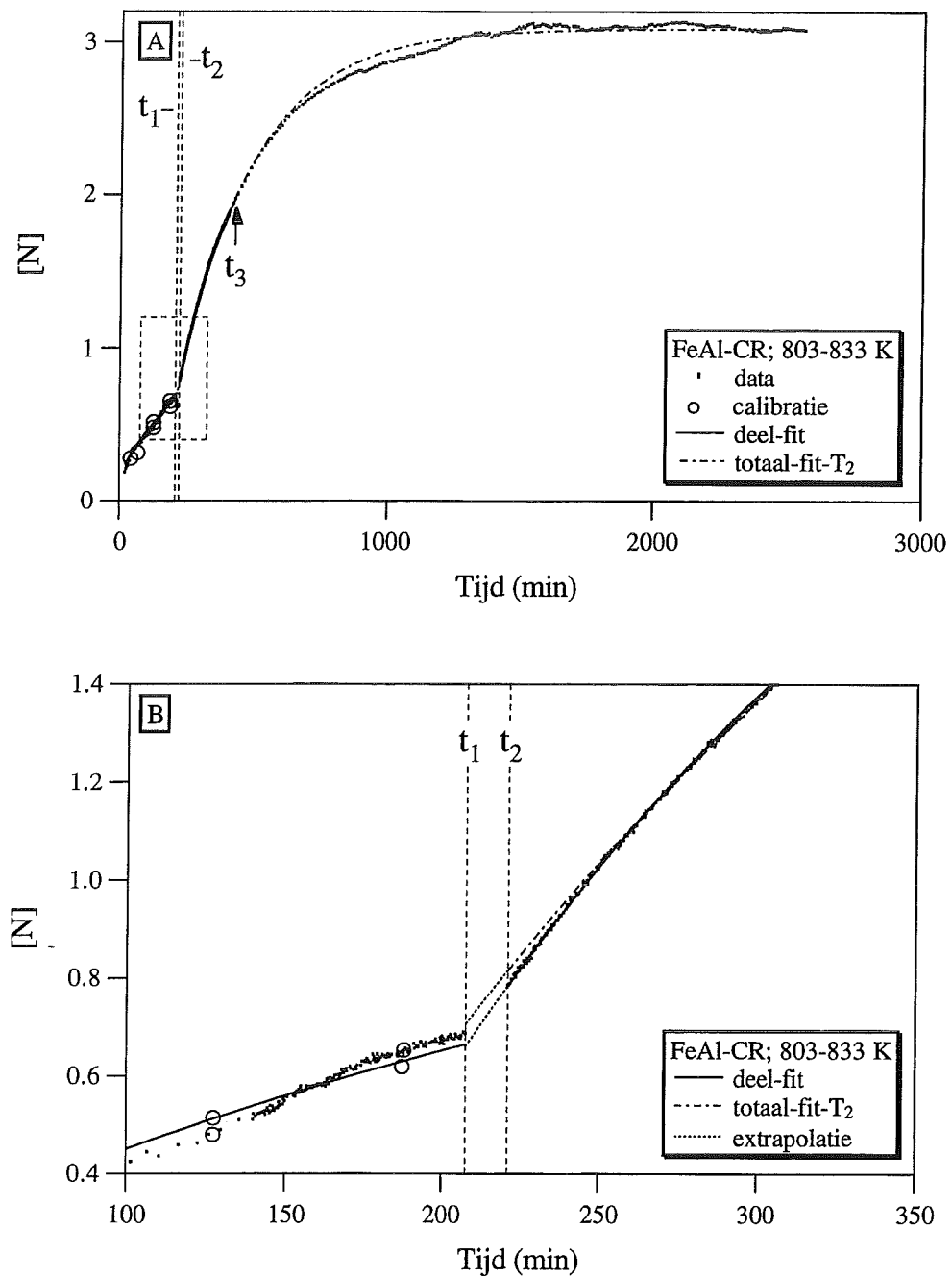
T_2 (Fig.4.2) geregistreerde massaverandering voor de verschillende preparaten vormt, evenals de ligging van de calibratie punten, een sterke aanwijzing dat de reproduceerbaarheid van de experimenten als goed kan worden aangemerkt. Ter controle van de reproduceerbaarheid is het experiment A_4 (Fig.4.2) nogmaals uitgevoerd. De gecombineerde resultaten zijn (na bewerking) weergegeven in figuur 4.3. De gelijkvormigheid van de beide curven is goed, temeer daar de preparaten afkomstig zijn uit een verschillende 'wals-batch' (A_4 : 'batch' I; controle: 'batch' II). Er wordt tenslotte opgemerkt dat het verschil in de stikstof-opname snelheden bij T_1 (=803 K) en een T_2 van 818 K vrij klein is (Fig. 4.1).

Getalsinformatie omtrent de isotherme periode bij T_1 (=803 K), de T_2 -temperatuur en de totale stikstof-opname op basis van de Mettler-wegingen is verzameld in Tabel 4.1. Deze tabel bevat tevens de berekende waarden voor de bij T_2 opgenomen hoeveelheid stikstof bij verzadiging van de ferriet matrix, $[N]_{\alpha}$, en de toename van de hardheid van de preparaten na het voltooiën van de transformatie. Voor de berekening van $[N]_{\alpha}$ is gebruik gemaakt van de door Podgurski en Knechtel op basis van experimentele data afgeleide vergelijkingen [6] (zie ook Appendix 1). De toename van de hardheid na volledige transformatie is als functie van de fractie van transformatie bij de temperatuur-sprong weergegeven in figuur 4.4.

Tabel 4.1 De isotherme periode op T_1 (t_{T_1}), de T_2 -temperaturen, de totale stikstof-opname, $[N]_{\text{tot}}$, berekend uit de massaveranderingen zoals bepaald met behulp van de Mettler-balans, de waarden van $[N]_{\alpha}$ (voor berekening zie Appendix 1) en de som van $[N]_{\text{tot}} - [N]_{\alpha} = [N]_{\text{rest}}$ uitgedrukt in N/100 at. Fe. Verder de hardheidstoename (ΔHV) na volledige transformatie, de uitgangshardheid bedraagt 225 ± 10 HV.

experiment	t_{T_1} (min)	T_2 (K)	$[N]_{\text{tot}}$	$[N]_{\alpha}$	$[N]_{\text{rest}}$	ΔHV
C	200	818	3.05	0.107	2.94	341 ± 17
B	200	833	3.08	0.132	2.95	310 ± 15
$A=A_1$	200	853	3.06	0.172	2.89	317 ± 17
A_2	400	853	3.07	0.172	2.90	340 ± 15
A_3	600	853	3.06	0.172	2.89	365 ± 15
A_4	1800	853	3.12	0.172	2.95	358 ± 18
A_5	3000	853	3.07	0.172	2.90	353 ± 14

Om de precipitatie-snelheid zo nauwkeurig mogelijk te kunnen bepalen zijn de T_2 -data veelal in twee afzonderlijke delen gefit. In figuur 4.5, is te zien dat een exponentiële fit vanaf tijdstip t_2 tot het met een pijltje gemarkeerde tijdstip t_3 (getrokken lijn) de experimentele data beter beschrijft dan een "totaal-fit" door alle experimentele data vanaf tijdstip t_2 (streep-stippellijn). Het verloop van de fit ten opzichte van de datapunten in het deel van de transformatie-curve vanaf het stabilisatie-tijdstip t_2 wordt visueel beoordeeld in



Figuur 4.5 Illustratie van de betere beschrijving van de T_2 -data door een deel-fit, dan door een totale fit (Experiment CR-B). Figuur B is een vergroting van het omkaderde stukje in figuur A.

een vergroting van het bewuste deel van de figuur. Een tevreden stellende fit wordt gekozen; het verloop van de gekozen fits ten opzichte van de experimentele data is in de figuren 4.1 en 4.2 te zien.

De stikstof-opnamesnelheden waarmee uiteindelijk een effectieve activeringsenergie kan worden berekend volgen uit het quotiënt van de hellingen van de fits op het sprongmoment (zie 2.2.1). Voor de kiem-temperatuur T_1 is dit geen enkel probleem, de helling van de fit op tijdstip t_1 is de gezochte stikstof-opnamesnelheid. De 'gap' die optreedt bij de overgang van T_1 naar T_2 (zie 3.3) maakt het bepalen van de stikstof-opnamesnelheid op tijdstip t_1 behorende bij de temperatuur T_2 niet zonder meer mogelijk. Om de transformatie-snelheid bij temperatuur T_2 op het tijdstip t_1 en de ligging van de beide curves ten opzichte van elkaar te kunnen bepalen is de fit door de T_2 -data geëxtrapoleerd tot op tijdstip t_1 . Dit zijn de stippellijnen in figuur 4.2. De extrapolatie is gebaseerd op de fit-constanten die bepaald zijn om het verloop van de massaverandering bij temperatuur T_2 te beschrijven. Voor de invloed op de te berekenen effectieve activeringsenergie van de positie in de 'gap' waar de transformatie-snelheid wordt bepaald wordt verwezen naar Bijlage B-4.

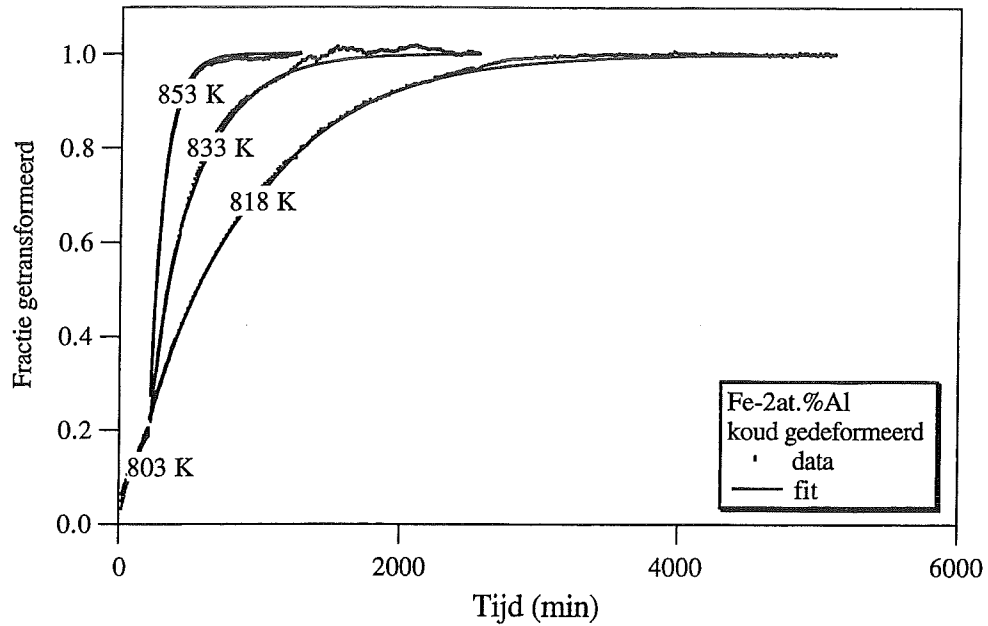
Intermezzo: Berekening van de fractie van transformatie

De belangrijkste criteria waaraan voldaan moet zijn om een effectieve activeringsenergie te kunnen berekenen op basis van vergelijking (2.14) zijn: i) de fractie van transformatie f dient bij beide temperaturen identiek te zijn, ii) het mechanisme van transformatie moet, tenminste voor en na de temperatuur-sprong hetzelfde blijven.

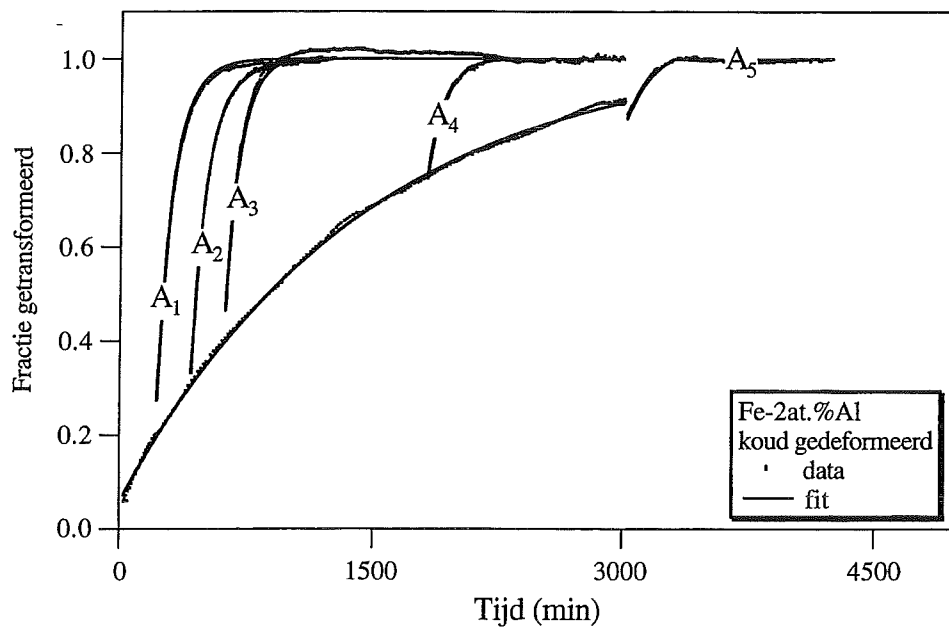
Aannemende dat aan deze voorwaarden is voldaan kan een effectieve activeringsenergie berekend worden door gebruik te maken van de stikstof-opnamesnelheden voor en na de temperatuur-sprong van een "twee-trappen" experiment of twee "één-trap" experimenten bij verschillende temperatuur. Het berekenen van een effectieve activeringsenergie op basis van de stikstof-opnamesnelheden heeft als nadeel dat het stadium van transformatie waarbij dit voor de verschillende experimenten geschiedt niet duidelijk naar voren komt. Dit kan worden opgelost door de "stikstof-curven" om te rekenen naar fractionele curven, waarna onderling vergelijken van de resultaten kan plaatsvinden op basis van de fractie geprecipiteerd AlN. Tevens is dan direct zichtbaar dat de transformatie-snelheid voor beide temperaturen inderdaad in een gefixeerd stadium van transformatie wordt bepaald.

Bij omrekenen naar fractie op basis van de bij voltooide transformatie volgens de Mettler-weging opgenomen hoeveelheid stikstof ($[N]_{\text{tot}}$) is rekening gehouden met de stikstof-opname capaciteit van de α -Fe matrix. Dit resulteert in de volgende uitdrukking voor f :

$$f = \frac{[N]_t - [N]_{\alpha}^{T_j}}{[N]_{\text{tot}} - [N]_{\alpha}^{T_j}} \quad (j=1, 2) \quad (4.1)$$



Figuur 4.6 De naar fractie omgerekende curven (fits en data) van Fig. 4.1; het effect van de (T_2) temperatuur op het verloop van de transformatie is duidelijk waarneembaar. Het afwijkende gedrag van de fit ten opzicht van de 833 K data wordt veroorzaakt door de keuze voor het eindpunt (Mettler-weging) als referentie voor de omrekening naar fractie.



Figuur 4.7 Fractionele curven voor de "CR-experimenten" A₁-A₅. Duidelijk is te zien dat de T_2 -curven goed gelijkvormig zijn, dit duidt erop dat het mechanisme van de transformatie onafhankelijk is van het stadium van de transformatie waarin de temperatuur wordt verhoogd.

met $[N]_t$ het op tijdstip t opgenomen aantal stikstof atomen per 100 Fe-atomen en $[N]_{\alpha}^{T_j}$, de bij verzadiging in de matrix oplosbare hoeveelheid stikstof uitgedrukt in $[N]$. Voor een correcte omrekening van de "stikstof-curven" naar de fractie is het noodzakelijk om gebruik te maken van de bij dat specifieke isotherme traject van de transformatie heersende temperatuur behorende gegevens voor zowel de matrixverzadigingswaarde, $[N]_{\alpha}^{T_j}$, als een $[N]_{\text{tot}}$ die is bepaald op basis van een bij deze temperatuur voltooide transformatie.

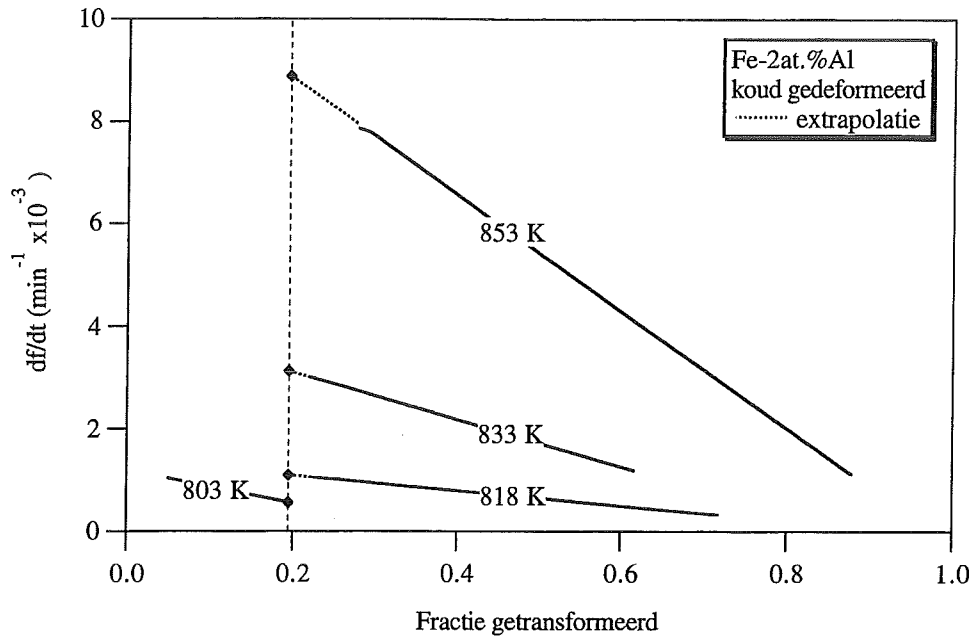
Een vergelijking tussen verschillende methoden om de fractie van transformatie te berekenen en de effecten op de te berekenen effectieve activeringsenergieën is gemaakt in Bijlage B-3. Tevens wordt in Bijlage B-3 aangetoond dat een effectieve activeringsenergie, mits bij *constante fractie* van transformatie bepaald, op basis van de hellingen van de "stikstof-curven" hetzelfde resultaat oplevert. Dit biedt de mogelijkheid relatief snel een redelijke schatting (m.b.v. de massa-opnamesnelheid op tijdstip t_2) van de effectieve activeringsenergie te maken op basis van de "stikstof-curven" (zie Bijlage B-4).

De resulterende curven na omrekenen van de "stikstof-curven" naar fractie zijn weergegeven in de figuren 4.6 en 4.7*. Tenslotte is van de fits in de figuren 4.6 en 4.7 de afgeleide bepaald en uitgezet als functie van f (Fig. 4.8 en Fig. 4.9). De transformatie-snelheden zoals deze uit de figuren 4.8 en 4.9 worden afgelezen, de hieruit volgende quotiënten, χ , en de berekende effectieve activeringsenergieën zijn in Tabel 4.2 verzameld. Voor de methode van fout-schatting in de berekende effectieve activerings-energie en de gebruikte gegevens wordt verwezen naar Bijlage B-5. Het verloop van de effectieve activeringsenergie als functie van de fractie van transformatie ten tijde van de sprong, de "sprong-fractie", is uitgezet in figuur 4.10 (blz. 43).

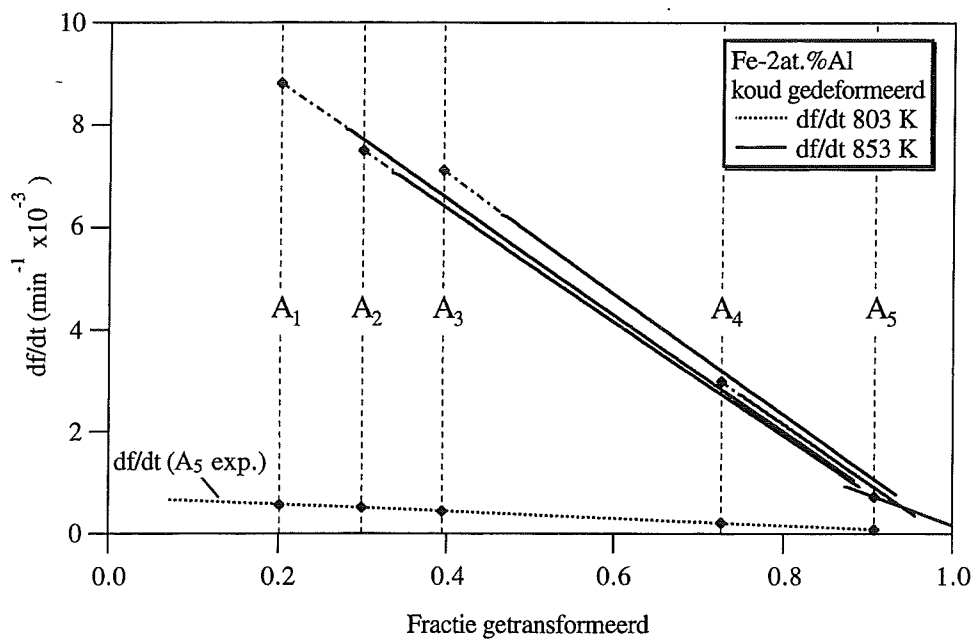
Tabel 4.2 Overzicht van de transformatie-snelheid bij de aangegeven "sprong-fractie" voor CR-materiaal bij temperaturen T_1 en T_2 , zoals bepaald met behulp van de figuren 4.8 en 4.9. Verder zijn vermeld, de verhouding van de berekende snelheden (χ) en de daaruit berekende effectieve activeringsenergie (E).

experiment	T_1 (K)	T_2 (K)	f_{sprong}	$(df/dt)_{T_1}$ (*10 ⁻³)	$(df/dt)_{T_2}$ (*10 ⁻³)	χ	E (kJ mol ⁻¹)
C	803	818	0.19	0.56	1.09	1.94	241 ± 13
B	803	833	0.19	0.56	3.12	5.54	317 ± 5.9
A ₁	803	853	0.19	0.56	8.81	15.7	314 ± 9.1
A ₂	803	853	0.30	0.51	7.49	14.7	306 ± 10
A ₃	803	853	0.39	0.44	7.11	16.1	316 ± 10
A ₄	803	853	0.73	0.21	2.99	14.3	303 ± 12
A ₅	803	853	0.91	0.08	0.73	8.81	248 ± 31

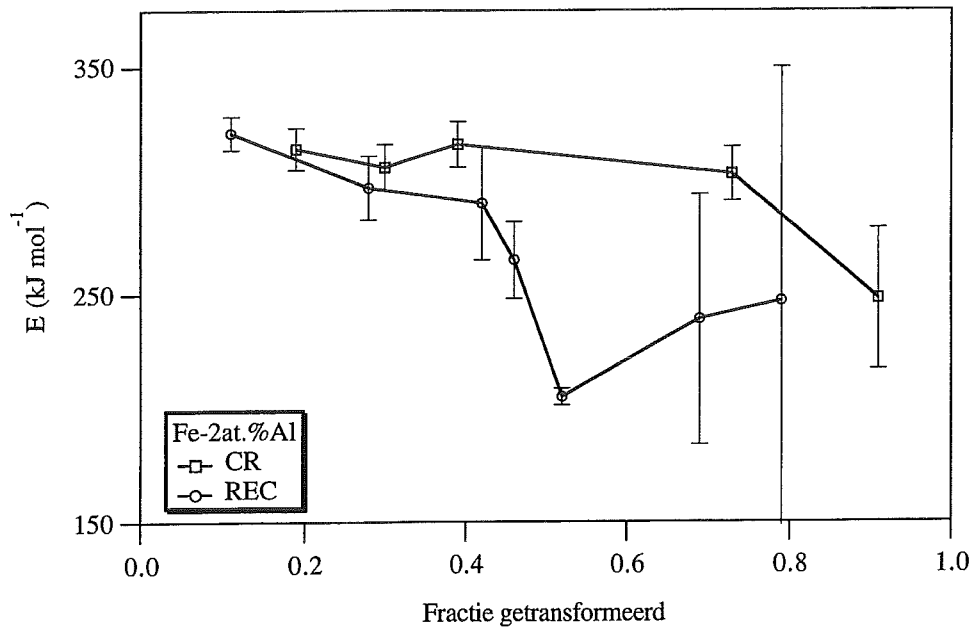
N.B.: De resultaten van de experimenten C en A₅ zijn niet betrouwbaar. Het T_2 -deel van de stikstof-opname curve van het "C"-experiment blijkt na extrapolatie nog boven het T_1 -deel de t_1 -lijn te snijden (Fig. B1, Bijlage B-2). Merk tevens op dat het quotiënt van de transformatie-snelheden klein is met als gevolg een veel grotere relatieve fout in de afgelezen waarden. In experiment A₅ blijkt de toename van de stikstof-opname capaciteit van de matrix groter te zijn dan de tussen t_1 en t_2 opgenomen hoeveelheid stikstof. Dit reduceert de betrouwbaarheid van de gegevens van experiment A₅ sterk.



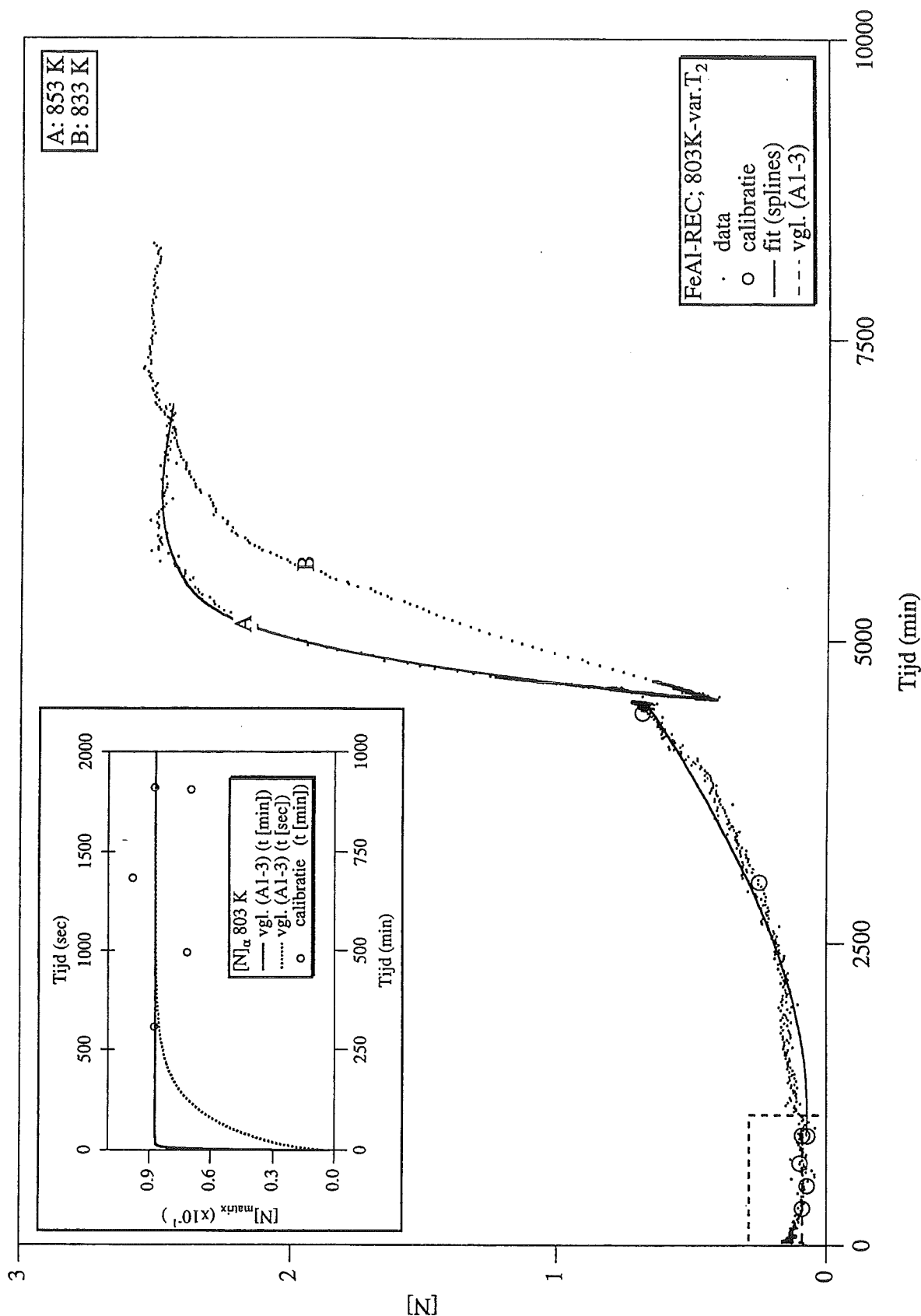
Figuur 4.8 De transformatie-snelheid in het CR-materiaal als functie van de T_2 -temperatuur in een gefixeerd stadium van transformatie. De lijnen representeren de afgeleide van de exponentiële fits door de data van de "CR-experimenten" C, B en A₁. Het quotiënt van de (df/dt)-waarden bij T_1 en T_2 (gemarkeerd door de dikke stippen) op de stippellijn geeft χ .



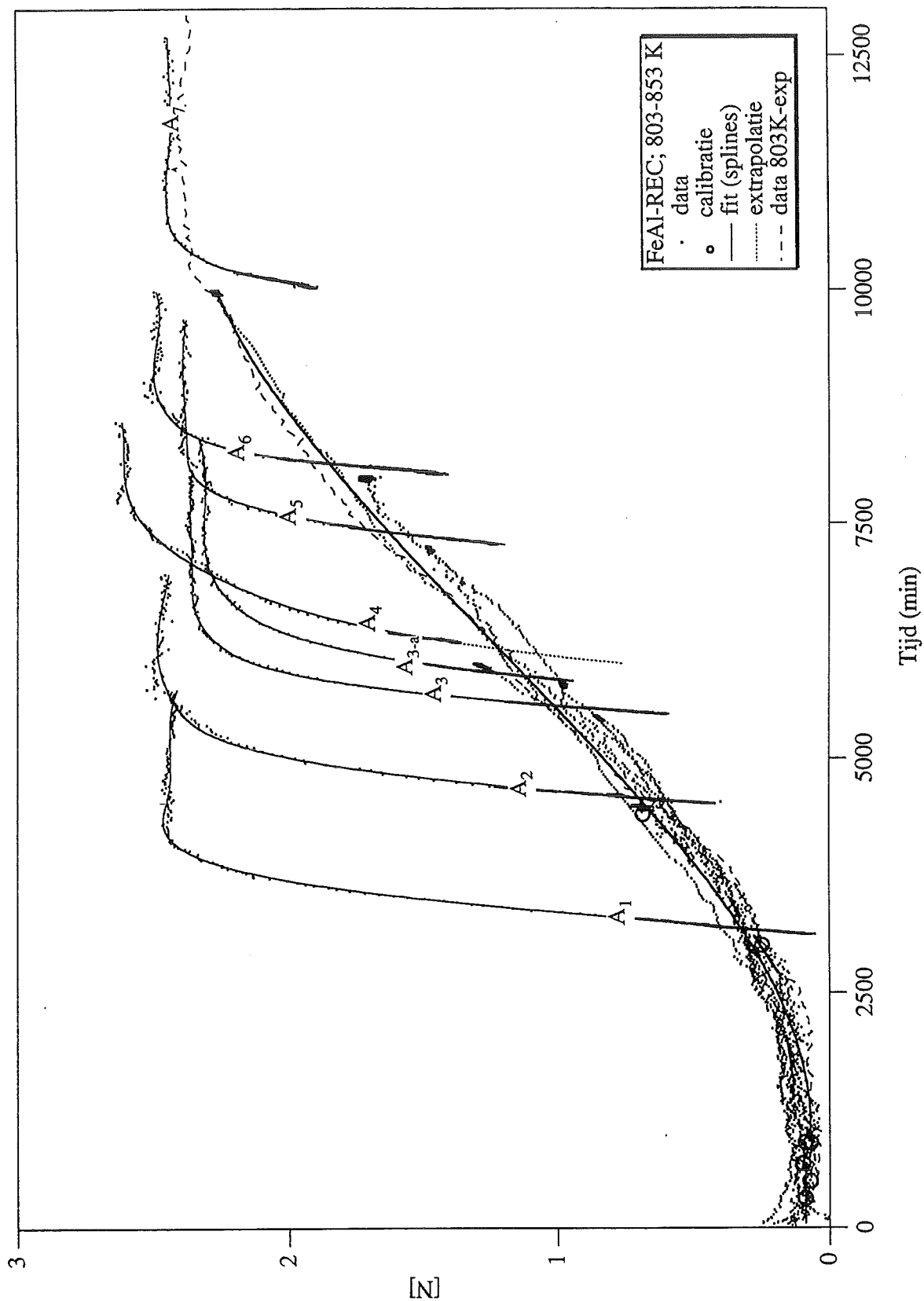
Figuur 4.9 De transformatie-snelheid in het CR-materiaal als functie van de fractie van transformatie op het sprongmoment, bij constante T_2 -temperatuur. De lijnen representeren de afgeleide van de exponentiële fits door de data van de "CR-experimenten" A₁-A₅. De transformatie-snelheid bij de T_2 -temperatuur wordt afgelezen in het snijpunt van de extrapolatie van de lijnen met de stippellijnen (gemarkeerd door de dikke stippen). Het quotiënt van de (df/dt)-waarden bij T_1 en T_2 op de stippellijn geeft χ .



Figuur 4.10 Het verloop van de berekende effectieve activeringsenergie (E) als functie van de fractie van transformatie op het moment van de temperatuur-sprong voor zowel het koud gedeformeerde materiaal, als het gerekristalliseerde materiaal.



Figuur 4.11 Resultaten van de "REC-experimenten" met een variërende T_2 -temperatuur, na doorlopen van de correctie-procedure. Curve A: 803-853 K; curve B: 803-833 K. De getrokken lijnen zijn 'splines'-fits. De inzet toont een vergroting van het met streeplijntjes gemarkeerde hoekje, met daarin de calibratie punten. In de inzet is het door berekening (vgl. (A1-3), Appendix A1) benaderde verloop van de matrix-verzadiging met stikstof bij verhoging van de temperatuur van kamertemperatuur (298 K) (concentratie stikstof ≈ 0 [N]) tot 803 K weergegeven.



Figuur 4.12 Resultaten van de "REC-experimenten" als functie van een variërende "sprong-fractie", verkregen na correctie. Temperatuur-sprong na een isotherme periode van: 3100 (A₁), 4500 (A₂), 5450 (A₃), 5800 (A_{3-a}), 6000 (A₄), 7250 (A₅), 8000 (A₆) en 10000 (A₇) minuten op 803 K. De streep-lijn representeert de data van een volledig bij 803 K verlopen transformatie.

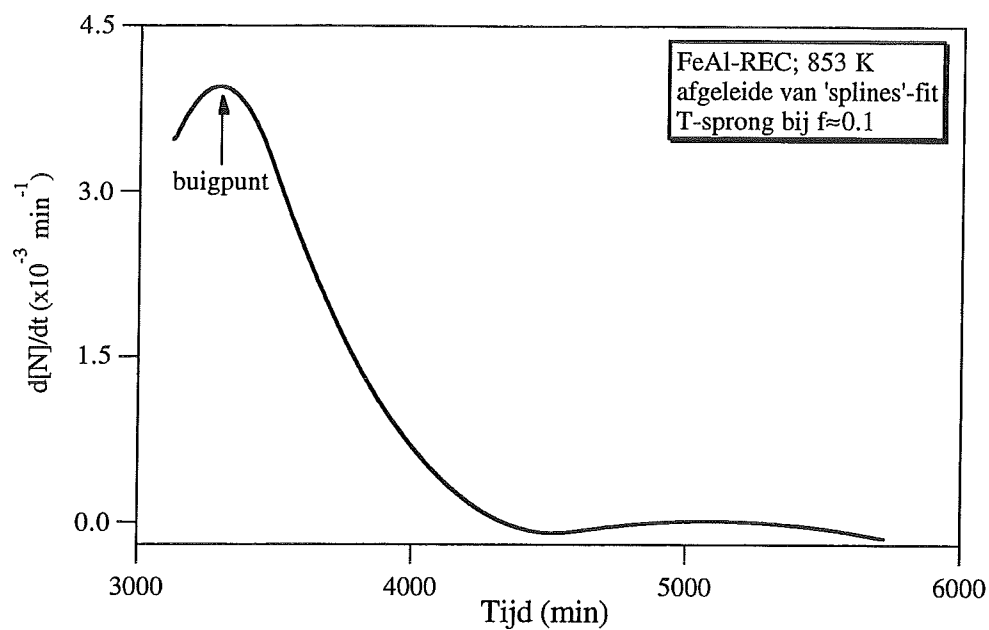
4.2 Gerekristalliseerd materiaal

De TGA-resultaten voor het gerekristalliseerde materiaal zijn (na bewerking volgens 3.3) in de figuren 4.11 en 4.12 samengebracht. In deze figuren zijn tevens gefitte curven, gebruikmakend van een 'splines' procedure, weergegeven [37]. Figuur 4.11 bevat de resultaten van de experimenten waarbij na een isotherme periode van 4500 minuten op 803 K een plotselinge temperatuurverhoging naar 833 K, respectievelijk 853 K heeft plaatsgevonden. In figuur 4.12 zijn de experimenten verzameld waarbij de nitreertijd op temperatuur T_1 (803 K) is gevarieerd, terwijl de T_2 -temperatuur (853 K) constant is gehouden. Enige extra aandacht voor de calibratie punten is op zijn plaats. De tijdens de eerste 1000 minuten van de precipitatie bepaalde calibratie punten komen goed overeen met de berekende stikstof-opname ($[N]_{\alpha}$) voor matrixverzadiging bij 803 K (Fig. 4.11) (zie ook Appendix 1). Vier van de vijf punten in dit tijdsinterval zijn bepaald met één preparaat, dat in vier experimenten genitreerd is gedurende de tijden tussen de calibratie punten. De experimentele geschiedenis van de voor calibratie benutte preparaten is vermeld in Bijlage B-1, Tabel B3.

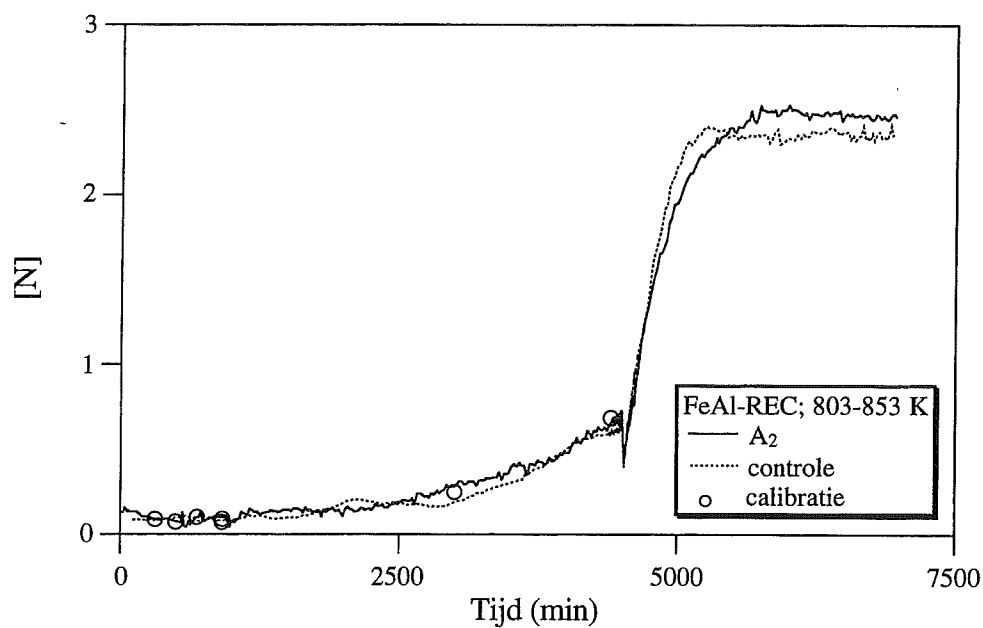
Uit de figuren 4.11 en 4.12 blijkt dat de precipitatie van AlN in het gerekristalliseerde materiaal veel trager op gang komt dan bij het koud gedeformeerde materiaal. Hierbij is een kleine fout gemaakt op de tijd-as, de stabilisatie-periode (± 25 min.) aan het begin van ieder experiment is namelijk *niet* afgetrokken. De stikstof-opnamesnelheid neemt tijdens het eerste deel van de transformatie steeds toe. Verhoging van de temperatuur heeft een toename van de stikstof-opnamesnelheid tot gevolg. Evenals bij het CR-materiaal heeft een hogere T_2 -temperatuur een sterkere verhoging van de stikstof-opnamesnelheid en een snellere voltooiing van de transformatie tot gevolg (Fig.4.11). Dit duidt erop dat de transformatie van Al opgelost in de α -Fe matrix naar AlN ook in gerekristalliseerd materiaal een thermisch geactiveerd proces is. De toename van de stikstof-opnamesnelheid ten gevolge van de temperatuurverhoging is in het bestudeerde deel van de transformatie steeds significant, zie figuur 4.12. Het T_2 -deel van de curven vertoont op het eerste gezicht een continue afname van de stikstof-opnamesnelheid, en lijkt dus een eerste orde reactie te representeren. Nadere bestudering van het T_2 -deel van de A_1 curve laat echter zien dat er

* De noodzaak van het gebruik van specifiek bij de heersende temperatuur behorende waarden voor zowel matrixverzadiging, $[N]_{\alpha, T_j}$, als de eindwaarde bij voltooide transformatie, $[N]_{tot}$, is in een dusdanig laat stadium naar voren gekomen dat gebruik is gemaakt van een voor het T_1 -deel onjuiste benadering. Niet beschikkende over een $[N]_{tot}$ -waarde behorende bij temperatuur T_1 is gebruik gemaakt van de eind-waarde van het desbetreffende experiment bij temperatuur T_2 , waar ter minimalisering van de fout (in de noemer) de bij temperatuur- T_2 behorende matrixverzadigingswaarde van is afgetrokken.

Bij de fit-lijnen is voor $[N]_{tot}$ de waarde genomen van een 'geschikt' fit-punt, omdat wegens afwijkingen tussen het laatste data- en fit-punt bij het omrekenen naar fractie waarden groter dan 1 kunnen ontstaan of kleiner dan 1 blijven.



Figuur 4.13 De afgeleide naar de tijd van de 'splines'-fit door de T_2 -data van het "REC-experiment" A₁. Duidelijk is te zien dat de T_2 -curve een buigpunt vertoont (2^e-afgeleide nul).

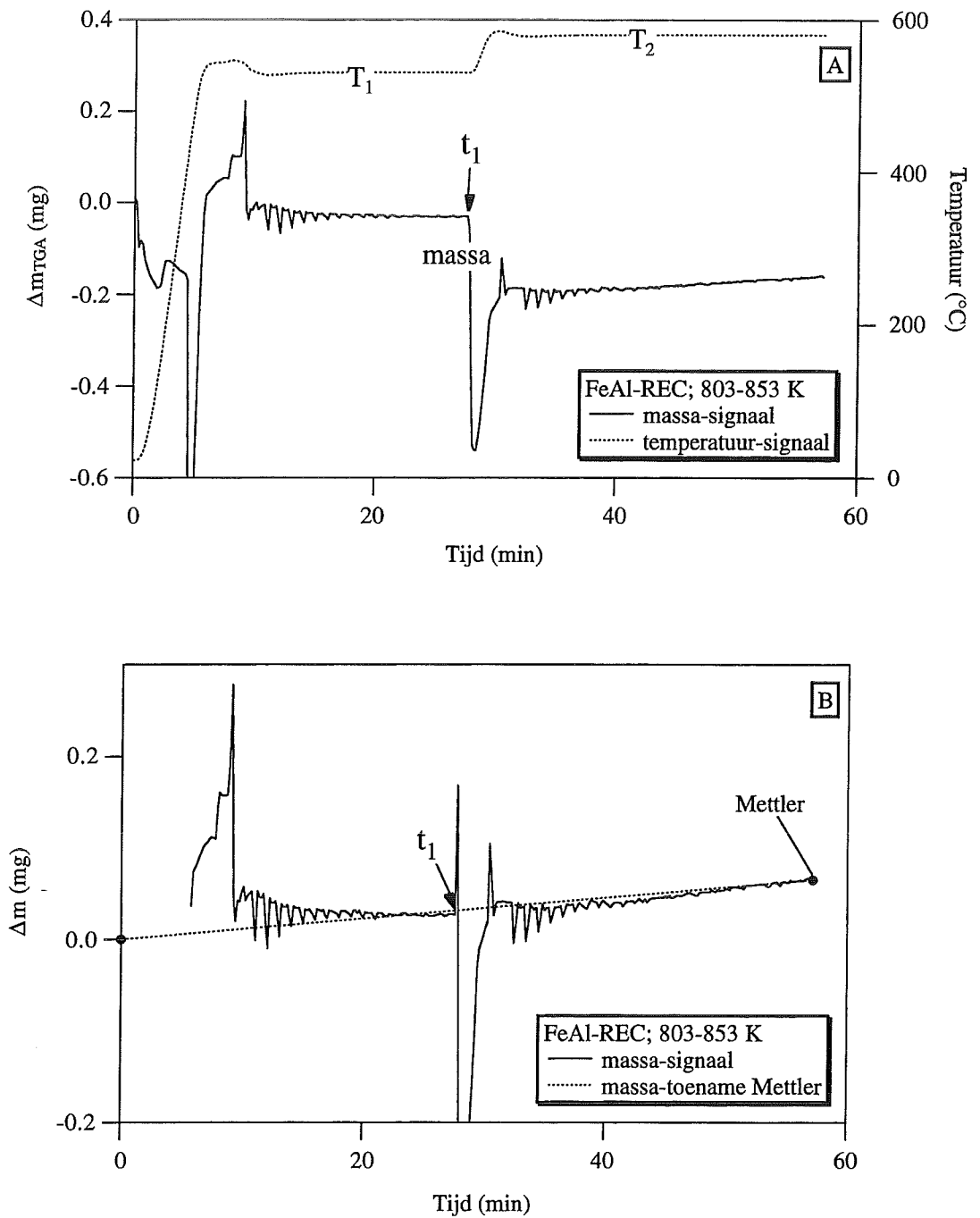


Figuur 4.14 Curven ter controle van de reproduceerbaarheid van de experimenten met het gerekristalliseerde materiaal. Opgemerkt dient te worden dat de "controle" curve het resultaat is van een experiment met een preparaat uit 'wals-batch' I.

wel degelijk een buigpunt aanwezig is in dit deel van de transformatie curve. Na het bepalen van de afgeleide van de 'splines'-fit naar de tijd is duidelijk waarneembaar dat de T_2 -curve een buigpunt bevat, zie figuur 4.13. Bij de overige curven is het buigpunt in het T_2 -gedeelte, indien aanwezig, zozeer in het verloop van de data ondergesneeuwd dat er na fitten geen buigpunt meer is terug te vinden in de (afgeleide van de) fits. Voor verdere analyse wordt verwezen naar de discussie in hoofdstuk 5.

De gelijkvormigheid van de T_1 -curven is goed. Dit vormt, samen met de ligging van de calibratie punten (na 900 min.) een aanwijzing dat de reproduceerbaarheid goed is. Vergelijken van het resultaat van het "A₂"-experiment met een identiek experiment met behulp van een preparaat afkomstig uit 'wals-batch' I laat zien dat de gelijkvormigheid ook hier redelijk goed is (Fig. 4.14). De belangrijke delen van de curven, rond de temperatuursprong, zijn goed gelijkvormig. De gecombineerde "on gecorrigeerde" en gecorrigeerde curven zijn ter vergelijking opgenomen in de Bijlage B-2, figuur B8-B16. Wat opvalt is dat de T_2 -curven (na correctie) nog onder het eindniveau van de bij T_1 bereikte stikstof-opname beginnen. Opgemerkt wordt dat dit voor de A₄-curve niet het geval is, deze curve heeft echter een nogal drastische correctie ondergaan vlak na de sprong, zie Bijlage B-2, figuur B13. Ter controle is een gedurende 5000 minuten genitreerd preparaat in een afzonderlijk experiment opnieuw op de T_1 -temperatuur (803 K) gestabiliseerd (in de nitreer-atmosfeer) gevolgd door de plotselinge temperatuurverhoging en stabilisatie op de T_2 -temperatuur (853 K) waarna de transformatie is afgebroken. Tijdens dit experiment blijkt er volgens de wegingen in de Mettler-balans sprake te zijn geweest van een significante massa-toename. De volgens de TGA-curven gesuggereerde massa-afname ten gevolge van de temperatuursprong (na correctie voor het Lorentz-effect) (Fig. 4.12) is niet in overeenstemming met de resultaten van dit controle-experiment (Fig. 4.15). Uitgaande van de juistheid van de met de Mettler-balans bepaalde massa-veranderingen zouden de bij T_2 geregistreerde delen van de transformatie-curven in dat geval in verticale richting "uitgerekt" zijn. Dit zou een sterke vervorming van de werkelijke curve betekenen, hetgeen niet aannemelijk is. Een verklaring voor de waargenomen overlap ontbreekt, waarop besloten is om voor de experimenten A₁-A₆ een effectieve activeringsenergie te berekenen op basis van de hellingen in het snijpunt van de respectieve T_1 en T_2 curven.

De totale stikstof-opname, $[N]_{\text{tot}}$, berekend uit de massa-veranderingen zoals bepaald met behulp van de Mettler-balans en de hoeveelheid stikstof die nodig is voor verzadiging van de ferriet matrix, $[N]_{\alpha}$, voor de curven B ($T_2 = 833$ K) en A₁-A₇ ($T_2 = 853$ K) zijn verzameld in Tabel 4.3. De toename van de micro-hardheid van de gerekristalliseerde preparaten is na voltooiing van de transformatie in twee onafhankelijke meetseries bepaald en in Tabel 4.3 en figuur 4.4 weergegeven.



Figuur 4.15 Figuur A bevat de door de TGA geregistreerde signalen in het "sprong-controle experiment", terwijl in figuur B het T_2 -deel zo is gepositioneerd dat het verschil tussen begin en eind van het experiment (gemarkeerd met de dikke stippen) in overeenstemming is met de Mettler-wegingen. Door het T_1 -deel op de streeplijn die de Mettler-wegingen verbindt te positioneren is tevens te zien dat de totale massa-toename volgens de TGA van dezelfde grootte orde is als volgens de Mettler-wegingen.

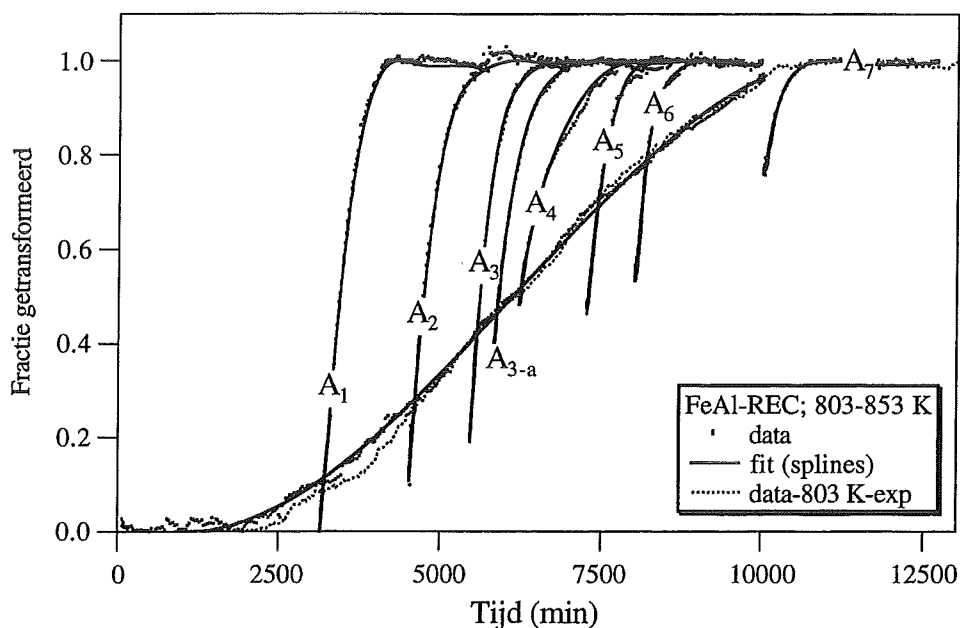
Tabel 4.3 De isotherme periode op T_1 (t_{T_1}), de totale stikstof-opname, $[N]_{\text{tot}}$, berekend uit de massa veranderingen zoals bepaald m.b.v. de Mettler-balans, de waarden van $[N]_{\alpha}$ (voor berekening zie Appendix 1) en de som van $[N]_{\text{tot}} - [N]_{\alpha} = [N]_{\text{rest}}$ uitgedrukt in N/100 at. Fe. Verder de hardheidstoename (ΔHV) na volledige transformatie, de uitgangshardheid bedraagt 140 ± 10 HV.

experiment	t_{T_1} (min)	$[N]_{\text{tot}}$	$[N]_{\alpha}$	$[N]_{\text{rest}}$	ΔHV (25 g)	ΔHV (50 g)
B	4500	2.52	0.132	2.39	296 ± 25	---
A ₁	3100	2.44	0.172	2.27	302 ± 11	299 ± 11
A = A ₂	4500	2.46	0.172	2.29	306 ± 11	293 ± 10
A ₃	5450	2.37	0.172	2.20	267 ± 7	292 ± 10
A _{3-a}	5800	2.32	0.172	2.15	—	—
A ₄	6000	2.64	0.172	2.47	263 ± 14	243 ± 9
A ₅	7250	2.39	0.172	2.22	301 ± 15	287 ± 9
A ₆	8000	2.50	0.172	2.33	359 ± 15	349 ± 18
A ₇	10000	2.45	0.172	2.38	303 ± 13	300 ± 7

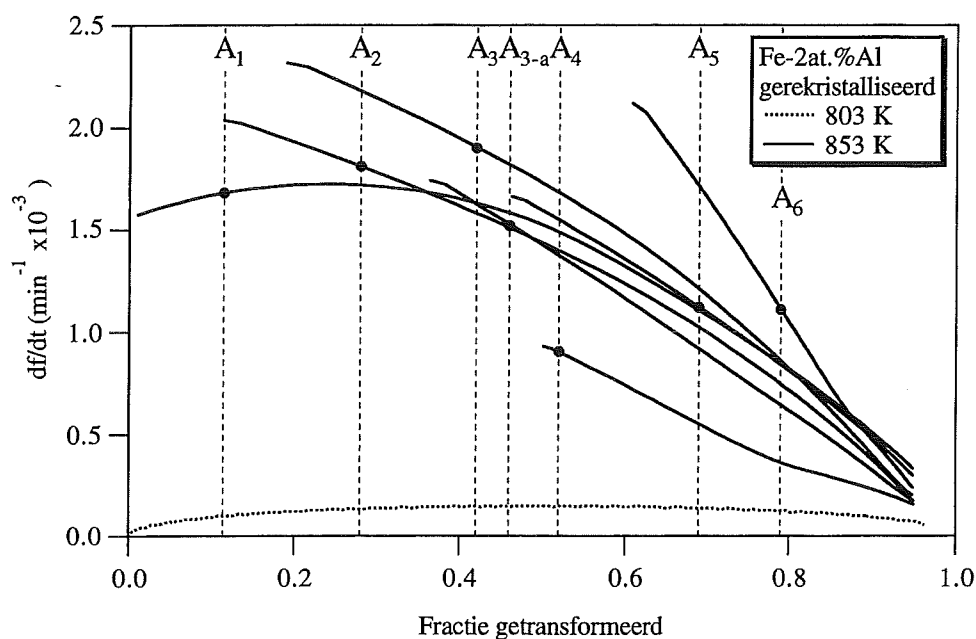
De "stikstof-curven" van de TGA-experimenten voor het gerekristalliseerde materiaal zijn op identieke wijze als bij het koud gedeformeerde materiaal omgerekend naar de fractie van transformatie. Het resultaat voor de experimenten A₁ tot en met A₇ is verzameld in figuur 4.16, waarbij voor het T_1 -deel alleen de curve van het A₇-experiment is weergegeven. Het "B"-experiment is verder buiten beschouwing gelaten. De afgeleiden van 'splines'-fits [37] in figuur 4.16 zijn als functie van de fractie uitgezet in figuur 4.17. De transformatiesnelheden zijn afgelezen in het snijpunt van de T_1 en T_2 curven. Vanwege de grote onnauwkeurigheid in het T_2 -deel van experiment A₇ is dit in figuur 4.17 weggelaten; de 'splines'-fit door de data van het T_1 -deel wordt echter gebruikt om de transformatiesnelheden bij temperatuur T_1 te bepalen².

De transformatiesnelheden zoals deze in figuur 4.17 worden afgelezen, de hieruit volgende quotiënten, χ , en de berekende effectieve activeringsenergieën zijn in Tabel 4.4 verzameld. Voor de berekening van de geschatte fout in de effectieve activeringsenergie wordt verwezen naar Bijlage B-5. Het verloop van de effectieve activeringsenergie zoals die met behulp van vergelijking (2.14) is berekend voor het gerekristalliseerde materiaal als functie van de "sprong-fractie", is uitgezet in figuur 4.10.

²De bepaling van de fractie van transformatie bij temperatuur T_1 is gebaseerd op de waarde van $[N]_{\text{tot}}$ bij temperatuur T_2 van experiment A₇. Dit blijkt toevalligerwijs goed in overeenstemming te zijn met de correct berekende fractionele T_1 -curve (op basis van de $[N]_{\text{tot}}$ van een bij $T_1 = 803$ K tot verzadiging genitreerd preparaat) (zie Fig. 4.16), waardoor de resultaten als "correct" beschouwd kunnen worden.



Figuur 4.16 Fractionele curven voor de "REC-experimenten" met een variërende de "sprong-fractie". Wat opvalt is de afwijkende vorm van de T_2 -curve van experiment A_4 . De stippellijn, welke de data voor een volledig bij 803 K plaatsgevonden transformatie beschrijft, is zeer goed in overeenstemming met de fitlijn voor de T_1 -data van experiment A_7 . De op basis van de afgeleide naar deze T_1 -fit bepaalde transformatie-snelheden zijn zodoende als "correct" aan te merken.

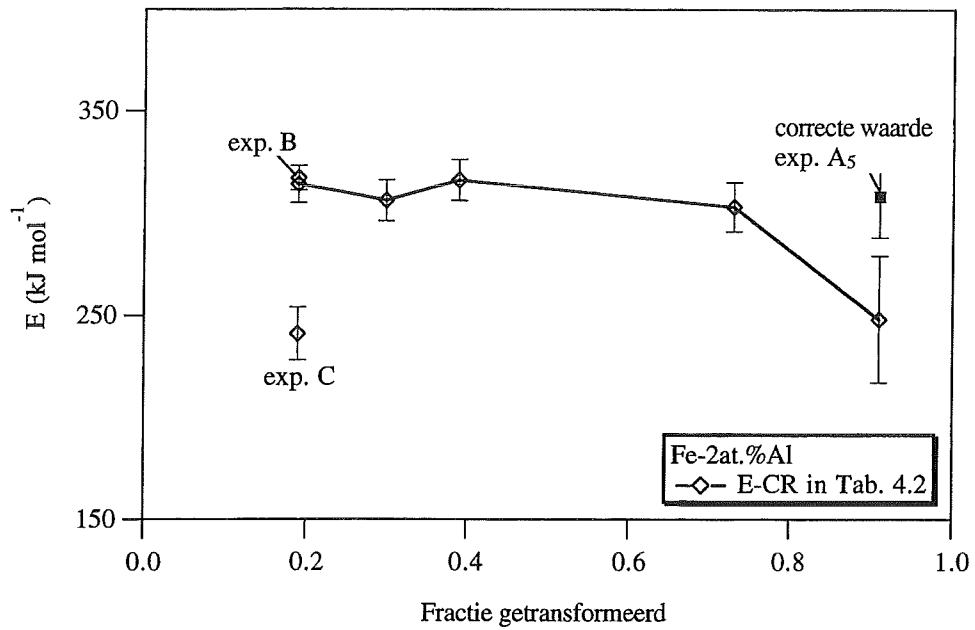


Figuur 4.17 De transformatie-snelheid in het gerekrystalliseerde materiaal als functie van de fractie van transformatie op het sprongmoment, bij constante T_2 -temperatuur. De lijnen representeren de afgeleide van de 'splines'-fits door de data van de "REC-experimenten" A_1 - A_6 . De transformatie-snelheid bij de T_2 -temperatuur wordt afgelezen bij de fractie in het snijpunt van de T_1 en T_2 curven, aangegeven door de stippellijnen. De transformatie-snelheid op T_2 behorende bij de fractie van transformatie in het snijpunt, is gemarkeerd met dikke stippen. Het quotiënt van de (df/dt) -waarden bij T_1 en T_2 op de stippellijn geeft χ .

Tabel 4.4 Overzicht van de transformatie-snelheid bij de aangegeven "sprong-fractie" voor het gerekristalliseerde materiaal (snijpunt T_1 en T_2 curven) bij temperatuur T_1 en temperatuur T_2 , zoals bepaald met behulp van figuur 4.17. Verder zijn vermeld, de verhouding van de berekende snelheden (χ) en de daaruit berekende effectieve activeringsenergie (E).

experiment	T_1 (K)	T_2 (K)	f_{sprong}	$(df/dt)_{T_1}$ (*10 ⁻³)	$(df/dt)_{T_2}$ (*10 ⁻³)	χ	E (kJ mol ⁻¹)
A ₁	803	853	0.11	0.100	1.68	16.8	321 ± 7.4
A ₂	803	853	0.28	0.133	1.81	13.6	297 ± 14
A ₃	803	853	0.42	0.149	1.90	12.8	290 ± 25
A _{3-a}	803	853	0.46	0.149	1.52	10.2	265 ± 17
A ₄	803	853	0.52	0.149	0.90	6.04	205 ± 3.7
A ₅	803	853	0.69	0.138	1.12	8.12	239 ± 55
A ₆	803	853	0.79	0.127	1.11	8.74	247 ±103

N.B.: De vermelde fout voor experiment A₄ is erg klein, die voor de experimenten A₅ en A₆ is veel groter dan wat realistisch lijkt, dit wordt veroorzaakt door de kleine, respectievelijk grote overlap rond de temperatuursprong (Fig. 4.16). Een op basis van de overige experimenten geschatte realistische waarde voor de fout is 20 à 25 kJ mol⁻¹.



Figuur 5.1 Het verloop van de berekende effectieve activeringsenergie (E) als functie van de "sprongfractie" en de variabele temperatuur-sprong voor het koud gedeformeerde materiaal. Tevens is de correct berekende waarde van de effectieve activeringsenergie voor het "A5"-experiment aangegeven.

5 DISCUSSIE

5.1 Koud gedeformeerd materiaal

Uit figuur 5.1 en Tabel 4.2 blijkt dat de effectieve activeringsenergie voor de precipitatie van AlN in α -Fe binnen redelijke grenzen constant is tijdens vrijwel de gehele transformatie ($0.2 < f < 0.9$). Waarbij wordt opgemerkt dat het resultaat van experiment A₅ ten gevolge van het stadium van transformatie waar de temperatuur-sprong heeft plaatsgevonden door de onjuiste berekening van de fractie van transformatie voor het T₁-deel van de curve (zie de berekening van f en bijbehorende voetnoot op blz.47) niet correct is. De correct berekende waarde is 308 kJ mol^{-1} . Dit impliceert dat het snelheidsbepalende mechanisme tijdens het volledige precipitatie-proces van AlN in koud gedeformeerd α -Fe hetzelfde blijft. De lineaire afname van de transformatie-snelheid als functie van de fractie geprecipiteerd AlN bij zowel T₁ (=803 K) als T₂ (=853 K) zoals dit in figuur 4.9 wordt waargenomen ondersteunt het idee dat het (voor het koud gedeformeerde materiaal) mogelijk is om op basis van twee "één-trap" experimenten bij verschillende temperatuur de effectieve activeringsenergie in ieder stadium van de transformatie te bepalen. In dit specifieke geval, waar de transformatie-snelheid voor beide temperaturen een lineair afnemende functie is van de fractie geprecipiteerd AlN blijkt direct dat de verhouding van de transformatie-snelheden (vrijwel) constant is gedurende de transformatie (Fig. 4.9).

De berekende effectieve activeringsenergie voor experiment B (803-833 K) ondersteunt de noodzakelijke voorwaarde dat het mechanisme van transformatie niet verandert in het beschouwde temperatuur-interval. De afwijkende waarde die uit experiment C (803-818 K) volgt (zie Tabel 4.2) is, zoals in het bijschrift onder Tabel 4.2 wordt opgemerkt, minder betrouwbaar en daarom verder buiten beschouwing gelaten.

5.1.1 Discussie TGA-resultaten

Het koud gedeformeerde materiaal wordt gekenmerkt door een zeer grote dislocatiedichtheid. Bij aanvang van het nitreer-proces kan deze zo groot zijn (10^{15} - 10^{16} m^{-2} [9]), dat de gemiddelde afstand tussen de dislocatie-lijnen slechts 10-30 nm bedraagt. De gemiddelde afstand tussen twee Al atomen in de Fe-2at.% Al legering is ongeveer 1 nm^3 . Dientengevolge zal bij de start van het nitreer-proces (ten minste) één van iedere 10-30 Al-atomen aan een dislocatie grenzen (afgezien van eventuele segregatie-verschijnselen).

Op basis van thermodynamische berekeningen is aangetoond dat nucleatie van coherente kubische AlN precipitaten op/langs dislocaties kan plaatsvinden zonder dat er een kiembarrière overwonnen hoeft te worden [9]. Recent onderzoek laat zien dat de AlN

³ De roosterparameter van α -Fe bedraagt 0.28664 nm [38]. Aangenomen wordt dat van iedere 100 Fe atomen er 2 door Al atomen zijn vervangen (Fe-2at.%Al).

precipitaten die zich in de koud gedeformeerde preparaten ontwikkelen inderdaad een kubische kristalstructuur (van het NaCl type) bezitten [32].

Deze situatie, van een overvloed aan potentiële kiemplaatsen waar bovendien géén kiembarrière overwonnen hoeft te worden, rechtvaardigt de veronderstelling dat alle kiemen voor de nitride precipitatie in het koud gedeformeerde materiaal, effectief gezien, reeds bij aanvang van het nitreer-proces aanwezig zijn. Dit impliceert dat de voortgang van de precipitatie-reactie slechts bepaald wordt door de groei van bestaande kiemen. Daar tijdens de transformatie de hoeveelheid in de ferriet matrix opgelost aluminium afneemt en de diffusie-paden langer worden, zal de snelheid waarmee de precipitatie van AlN verloopt (indien slechts bepaald door groei) bij aanvang van het proces maximaal zijn en continu afnemen naarmate de transformatie vordert. Dit beeld is in overeenstemming met de experimentele resultaten en kan beschreven worden met behulp van het Johnson-Mehl-Avrami (JMA) formalisme, met JMA-exponent, n , gelijk aan één, wat identiek is aan de beschrijving voor de reactie-kinetiek van een homogene eerste orde reactie [9,10,12]:

$$f(t) = 1 - \exp(-\beta) \quad (5.1)$$

waarin β beschreven wordt door vergelijking (2.10-a). In geval van drie-dimensionale groei als snelheidsbepalende stap blijft van de uitdrukking voor de effectieve activeringsenergie zoals deze in hoofdstuk 2 is afgeleid (2.17) slechts de groei-term over (hier: $Q = E$):

$$E = \frac{3}{2} N_A E_D \quad (5.2)$$

met E_D de activeringsenergie voor een diffusie-sprong van één Al-atoom naar een dichtstbijzijnde substitutionele vacature in de α -Fe matrix en N_A het getal van Avogadro. Op basis van de experimentele resultaten ($E = 310 \pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$) volgt $N_A E_D \approx 203 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Deze waarde is goed in overeenstemming met de uit de literatuur bekende waarde van de activeringsenergie voor bulk-diffusie van Al in een α -Fe matrix (196 kJ mol^{-1} [30]). Het transformatie-mechanisme in het koud gedeformeerde materiaal is constant gedurende een groot deel van de transformatie en wordt volledig door bulk-diffusie van aluminium bepaald, d.w.z. de groei van AlN precipitaten controleert het precipitatie-proces volledig. Aansluitend op bovenstaande discussie kan geconcludeerd worden, indien het nitreer-proces bij de lage temperatuur T_1 beschreven kan worden op basis van de groei van, effectief bij de start van het nitreer-proces gevormde, AlN kiemen, dat dan tevens te verwachten is dat hetzelfde mechanisme de voorkeur behoudt in gevorderde stadia van de transformatie, onafhankelijk van de tweede nitreer-temperatuur, T_2 .

5.1.2 Hardheidsmetingen

De hardheidsmetingen aan de preparaten van het koud gedeformeerde materiaal na volledige transformatie van de opgeloste Al tot AlN (zie Tabel 4.1 en Fig. 4.4) laten zien dat de toename van de micro-hardheid slechts vrij weinig varieert als functie van de "sprong-fractie". Ook de preparaten van de experimenten B (803-833 K) en C (803-818 K) passen redelijk in dit beeld. Het verloop van de toename van de micro-hardheid kan met enige fantasie als onafhankelijk van de "sprong-fractie" worden gezien. Deze weinig genuanceerde interpretatie is, bij gebrek aan beter, gebaseerd op de door de TGA-resultaten ondersteunde aanname dat alle AlN kiemen in het koud gedeformeerde materiaal, effectief bezien, reeds bij de start van het nitreer-proces aanwezig zijn. Op basis van deze veronderstelling zal het gemiddelde aantal en volume van de AlN precipitaten (per volume-eenheid) na volledige transformatie voor alle "CR-experimenten" ongeveer gelijk zijn. Dit resulteert dan in dezelfde gemiddelde toename van de micro-hardheid ten opzichte van het niet genitreerde materiaal.

5.2 Gerekrystalliseerd materiaal

5.2.1 Discussie TGA-resultaten

Kenmerkend voor een door kiemvorming en groei gecontroleerd transformatie-proces in de vaste stof is de "sigmoïdaal" gevormde curve zoals deze in figuur 4.16 te zien is voor de stikstof-opname in gerekrystalliseerd materiaal als functie van de nitreer-tijd bij constante temperatuur ($T_1 = 803$ K curve in de figuur) [12]. In tegenstelling tot de resultaten bij het koud gedeformeerde materiaal blijkt de voor het gerekrystalliseerde materiaal berekende effectieve activeringsenergie sterk afhankelijk te zijn van het stadium van de transformatie (Fig. 4.10). Dit duidt er op dat het mechanisme van transformatie tijdens het precipitatie-proces in het gerekrystalliseerde materiaal veranderlijk is. Deze constatering is in overeenstemming met de resultaten van "één-trap" experimenten aan gerekrystalliseerd Fe-2at.% Al [9]. Het JMA-formalisme is immers alleen in staat een volledig transformatie proces adequaat te beschrijven indien de kiemvormings en groei-mechanismen min of meer constant blijven tijdens de transformatie. De isotherme transformatie-curve voor het gerekrystalliseerde materiaal blijkt slechts voor $f < 0.4$ ($0 \leq f \leq 1$) op redelijke wijze te kunnen worden beschreven met behulp van het JMA-formalisme voor een heterogene vaste stof transformatie op basis van kiemvorming en groei [10,12]:

$$f(t) = 1 - \exp(-\beta^n) \quad n > 1 \quad (5.3)$$

waarin β gedefinieerd is volgens vergelijking (2.10-a).

Wanneer voor de beschrijving van de op basis van "twee-trappen" experimenten verkregen resultaten toch gebruik wordt gemaakt van het JMA-formalisme, maar nu met E als functie van f , dan kan E beschreven worden door (zie [9], Appendix 2 in [10] en combineer vgl. (2.16) en vgl. (2.17)):

$$E = \frac{1}{n} \left\{ (N_A E^* + N_A E_A) + \frac{3}{2} N_A E_D \right\} \quad (5.4)$$

waarin E^* de te overwinnen energie-barrière voor de vorming van een kritische AlN kiem is. Het lijkt redelijk om te veronderstellen dat $E_A = E_D$ [25], zodat voor (5.4) geschreven kan worden:

$$N_A E^* = n \cdot E - \frac{5}{2} N_A E_D \quad (5.5)$$

Gebruikmakend van de waarde van 196 kJ mol^{-1} voor $N_A E_D$ (= constant) [30] en $n = 3.7$ (bepaald uit isotherme experimenten voor $f < 0.4$ [9]) kan $N_A E^*$ berekend worden met behulp van vergelijking (5.5) en de uit de experimentele resultaten berekende waarden voor E (Tabel 4.4). Dit heeft als resultaat,

$$\text{voor } f = 0.1 : N_A E^* = 698 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{voor } f = 0.5 : N_A E^* = 272 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Kennelijk daalt de Gibbs vrije energie voor de vorming van een kiem van kritische afmetingen, E^* , sterk bij voortschrijdende precipitatie⁴.

Dit resultaat kan als volgt geïnterpreteerd worden. Recent onderzoek heeft aangetoond dat AlN in het gerekristalliseerde materiaal overwegend hexagonaal kiemt met een wurtziet kristalstructuur (ZnS-type) [32]. Hoewel de chemische Gibbs vrije energie voor de vorming van het thermodynamisch stabiele hexagonale AlN groot is (zie Bijlage A, Tabel A4), wordt de precipitatie gehinderd door de grote misfit tussen precipitaat en matrix [9]. Dit heeft tot gevolg dat een aanzienlijke rek-energie wordt opgebouwd, die voor een belangrijk deel kan worden geacomodeerd door plastische vervorming, waarbij misfit-dislocaties worden gegenereerd. Dit ontstaan van misfit-dislocaties wordt onder andere aangetoond in Ref. [6]. De gemiddelde energie-barrière voor de vorming van een kiem van kritische afmetingen neemt af doordat verdergaande precipitatie wordt vergemakkelijkt door

⁴ Het in [9] gepresenteerde resultaat voor E^* moet beschouwd worden als een gemiddelde waarde voor $0 < f < 0.4$. De hier gevonden waarde voor $N_A E^*$ bij $f = 0.1$ zou een schatting voor de Gibbs vrije vormings-energie van kubisch AlN impliceren van -63 kJ mol^{-1} in plaats van -69 kJ mol^{-1} zoals in [9] is gerapporteerd. Dit is een nog groter verschil (minder negatief) met de sterk negatieve waarde voor hexagonaal AlN ($\approx -287 \text{ kJ mol}^{-1}$) [9].

de gegeneerde misfit-dislocaties, die immers gunstige kiemplaatsen zijn. Bij precipitatie op/langs een dislocatie-lijn kan de rek-energie, die in de matrix aanwezig is ten gevolge van de dislocatie, (ten dele) worden geannihileerd [9,16,19-22]. Dientengevolge kan een afname van de (gemiddelde) waarde van $N_A E^*$ optreden, zoals experimenteel wordt waargenomen. Berekeningen van de Gibbs vrije energie zoals die in [9] worden gepresenteerd laten zien dat de precipitatie van AlN op/langs een dislocatie-lijn geassocieerd kan worden met een waarde van E^* die zeer klein (hexagonaal AlN) of gelijk aan nul (kubisch AlN) is. Dus, de dislocaties die worden geproduceerd door de initiële precipitatie van hexagonale AlN deeltjes in de ferriet-matrix veroorzaken een lagere kiem-barrière en daardoor een toename van de transformatie-snelheid (zie bijvoorbeeld de $T_1 = 803$ K curve in figuur 4.16). Het lijkt niet waarschijnlijk dat de dislocatie-dichtheid die bereikt wordt, ten gevolge van de dislocatie-productie door precipiterende hexagonale AlN deeltjes, zo groot is als de oorspronkelijk aanwezige dislocatie-dichtheid in het koud gedeformeerde materiaal. Verwacht wordt dat in een gevorderd stadium van de transformatie onvoldoende dislocatie-lijn lengte beschikbaar is voor de kieming van AlN precipitaten. Een kleine berekening⁵ laat zien dat op bij $f = 0.5$, waar nog slechts 1 at.% Al in de α -Fe matrix is opgelost, het aantal Al atomen (cm^{-2}) ongeveer 2500 maal groter is dan het geschatte aantal aanwezige dislocaties (cm^{-2}). Bovendien kan bij langere nitreer-tijden annihilatie van eerder geproduceerde dislocaties optreden, met name bij de verhoogde temperatuur T_2 . Dit heeft tot gevolg dat de precipitatie van hexagonaal AlN, zoals in de oorspronkelijk "dislocatie-vrije" matrix, weer (meer) dominant wordt en de waarde van $N_A E^*$, en daardoor de waarde van E , toeneemt, hetgeen wordt waargenomen (Fig. 4.10).

5.2.2 Hardheidsmetingen

De micro-hardheidsmetingen aan de tot verzadiging genitreerde preparaten van het gerekristalliseerde materiaal laten een gecompliceerd beeld zien. De resultaten zoals deze in Tabel 4.3 en figuur 4.4 zijn te zien lijken de dip in de berekende effectieve activerings-energieën enigszins te volgen. Dit zou duiden op een gemiddeld kleiner aantal AlN precipitaten per volume-eenheid (van grotere afmetingen) bij toenemende "sprong-fractie" [1]. Dit is in tegenspraak met de hierboven geformuleerde kwalitatieve verklaring voor het gedrag van de berekende effectieve activeringsenergie. De exceptionele toename van de micro-hardheid van het A₆-preparaat (in combinatie met het A₇-preparaat) compliceert het beeld nog verder. Een verklaring voor de waargenomen micro-hardheden in het gerekristalliseerde materiaal ontbreekt.

⁵ Gebruikte gegevens: $a_{\alpha\text{-Fe}} = 0.28664$ nm [38], $\rho_{\text{disl.}} = 5 \cdot 10^9$ cm^{-2} [6].

5.3 Effecten van de dislocatie-dichtheid op het precipitatie-gedrag van AlN in Fe-2at.%Al

5.3.1 'Excess' stikstof

Uit de resultaten (zie Tabellen 4.1 en 4.3) blijkt dat er (na correctie voor de matrix-verzadiging) aanzienlijk meer stikstof wordt opgenomen dan nodig is voor het volledige verbruik van alle in de legering aanwezige Al atomen (2.05 at.% Al ÷ 2.09 Al-atomen per 100 Fe-atomen). Vergelijk (zie Tabellen 4.1 en 4.3): CR: $[N]_{\text{rest}} = \pm 2.9$; REC: $[N]_{\text{rest}} = \pm 2.3$. Deze extra opgenomen hoeveelheid stikstof wordt 'excess' stikstof genoemd. 'Excess' stikstof is de totale hoeveelheid stikstof die gebonden wordt ten gevolge van [8,9]:

- de dilatatie van de matrix ten gevolge van de (gedeeltelijke) elastische accommodatie van de misfit tussen precipitaat en matrix (CR),
- binding van stikstof aan het grensvlak van precipitaat en matrix (CR) en
- stikstof atomen die zijn geassocieerd met dislocaties (CR en REC).

Voor een uitgebreide discussie omtrent 'excess' stikstof zie [8,39,40], waarin wordt getoond en uiteengezet dat de hoeveelheid 'excess' stikstof met name bij het koud gedeformeerde materiaal een significante rol speelt. Bovenstaande opsomming geeft dit al enigszins aan; in het koud gedeformeerde materiaal bevinden zich meer "opslagplaatsen" voor 'excess' stikstof dan in het gerekristalliseerde materiaal. In de bovenstaande discussie omtrent de kinetiek van de nitride precipitatie is het effect van de 'excess' stikstof als evenredig met de momentaan opgenomen hoeveelheid stikstof in de AlN precipitaten verondersteld. Deze aanname heeft tot gevolg dat de 'excess' stikstof geen invloed heeft op de te berekenen fractie geprecipiteerd AlN, zodoende worden ook de berekende effectieve activeringsenergieën niet beïnvloed⁶.

5.3.2 Mechanismen van transformatie

Bij het vergelijken van de belangrijkste resultaten voor de beide micro-structuren, de effectieve activeringsenergie als functie van de "sprong-fractie", vallen twee aspecten op. Ten eerste is er de dip in de berekende effectieve activeringsenergie voor het gerekristalliseerde materiaal, die wordt toegeschreven aan een afname van de kiem-barrière gevolgd door de op basis van uitputting van gunstige kiemplaatsen (dislocaties) kwalitatief verklaarde stijgende tendens. Het mechanisme van transformatie verandert tijdens de precipitatie. Dit in tegenstelling tot het verloop van de voor het koud gedeformeerde materiaal berekende effectieve activeringsenergie als functie van de "sprong-fractie". Deze is constant gedurende de gehele transformatie en komt (in geval van drie-dimensionale

⁶ Indien de effectieve activeringsenergie wordt berekend op basis van de "stikstof-curven" is de eventuele invloed van 'excess' stikstof automatisch verdisconteerd.

groei) goed overeen met de voor bulk-diffusie van Al in α -Fe uit de literatuur bekende activeringsenergie [30]. Ten tweede is er de gelijke grootte orde van de op basis van de AED-analyse berekende effectieve activeringsenergieën voor het koud gedeformeerde en het gerekristalliseerde materiaal bij kleine "sprong-fracties". Deze "gelijkheid", die gezien het grote verschil in precipitatie-gedrag paradoxaal is, kan verklaard worden door het effect van de JMA-exponent op de effectieve activerings-energie (Q) voor de beide uitgangsstructuren met elkaar te vergelijken. Tussen de effectieve activeringsenergieën zoals deze met behulp van de JMA-analyse, Q, respectievelijk de AED-analyse, E, worden berekend bestaat, mits de JMA-vergelijking een bevredigende beschrijving van de kinetiek van de AlN precipitatie levert, het volgende verband:

$$Q = n \cdot E \quad (2.16)$$

Dan volgt voor $f = 0.3$ (waar aan de voorwaarde voor een acceptabele beschrijving door het JMA-formalisme is voldaan [9]):

- CR : $Q = 1.0 \cdot E = 306 \text{ kJ mol}^{-1}$
- REC : $Q = 3.7 \cdot E = 1099 \text{ kJ mol}^{-1}$

Het verschil in reactie-mechanismen in de beide micro-structuren, zoals dat blijkt uit het verloop van de transformatie-curven en de beschrijving met behulp van het JMA-formalisme verdwijnt in de AED-analyse omdat daar geen specifieke beschrijving voor de afhankelijkheid van de graad van transformatie van tijd en temperatuur wordt aangenomen.

5.3.3 Hardheid

De bij de koud gedeformeerde preparaten gemeten toename van de micro-hardheid is groter dan in het gerekristalliseerde materiaal; $\Delta HV_{CR} = 347 \pm 19$, $\Delta HV_{REC} = 297 \pm 30$ (Fig. 4.4). Dit (vrij geringe) verschil in hardheidstoename is zeker gezien het grillige verloop bij het gerekristalliseerde materiaal niet erg overtuigend. Het, op basis van het verschil in dislocatie-dichtheid, te verwachten veel grotere aantal AlN precipitaten per volume-eenheid in het koud gedeformeerde materiaal leidt tot een gemiddeld kleiner precipitaat-volume (steeds dezelfde hoeveelheid Al kan reageren). Indien er géén verschillen in kristalstructuur en/of grensvlak-oriëntatie zijn wordt op basis hiervan in het koud gedeformeerde materiaal een sterker hardingseffect verwacht dan een geringer aantal grotere precipitaten in het gerekristalliseerde materiaal kan veroorzaken [1].

Er is echter sprake van een groot verschil in grensvlak-oriëntatie tussen precipitaat en matrix in de beide micro-structuren; (coherent) kubisch in het koud gedeformeerde materiaal tegenover overwegend incoherente hexagonale AlN precipitaten in het gerekristalliseerde materiaal. Ten gevolge van de verschillen in rek-energie voor accommodatie van de volume-misfit die hier het gevolg van is (zie Ref. [9]) wordt de toename van de hardheid zeker beïnvloed. Dit maakt het trekken van een gefundeerde conclusie met betrekking tot de waargenomen hardheidstoename niet mogelijk.

6 CONCLUSIES

Het is in principe voor iedere vaste stof transformatie, waarbij de transformatie-reactie enkelvoudig is, eenduidig vaststaat en via een continu meetbare fysische grootte kan worden beschreven, mogelijk om met behulp van de "twee-trappen" techniek een effectieve activeringsenergie voor dat proces te bepalen zonder dat een specifiek kinetisch model wordt aangenomen. Een bijkomend praktisch voordeel van de methode is dat door de overgang naar hogere temperatuur (de 2^e trap) het proces sneller wordt voltooid. De verstoorde ligging van twee isotherme deel-curven in een "twee-trappen" experiment kan gecorrigeerd worden met behulp van calibratie experimenten, gebruikmakend van onafhankelijke wegingen in de Mettler-balans.

Gebruikmakend van de "twee-trappen" techniek kan een effectieve activeringsenergie voor de precipitatie van AlN in koud gedeformeerde en gerekristalliseerde Fe-2at.% Al preparaten bepaald worden met behulp van thermo-gravimetrische experimenten. Verschillende precipitatie-mechanismen blijken op te treden voor het koud gedeformeerde en het gerekristalliseerde materiaal.

In het koud gedeformeerde materiaal is het precipitatie mechanisme hetzelfde gedurende het gehele transformatie-proces dat volledig gecontroleerd wordt door drie-dimensionale bulk-diffusie van Al in de α -Fe matrix. Met andere woorden, groei van AlN deeltjes die bij het begin van de nitride precipitatie op/langs dislocaties zijn gekiemd controleert het proces volledig.

In het gerekristalliseerde materiaal verandert de effectieve activeringsenergie voor de precipitatie van AlN gedurende het nitreer-proces, wat impliceert dat het mechanisme van precipitatie verandert tijdens de transformatie. Het precipitatie-proces van (overwegend) hexagonaal AlN wordt gecontroleerd door kiemvorming en groei. De grote kiem-barrière die wordt waargenomen bij kleine fracties van transformatie en de sterke afname ervan voor de stadia halverwege de transformatie wordt toegeschreven aan een verlaging van de kiem-barrière door precipitatie op dislocaties gevormd door de *eerst* geprecipiteerde AlN deeltjes.

7 Aanbevelingen/Opmerkingen

- De overlap rond de temperatuur-sprong in de massaregistratie tijdens de experimenten met het gerekristalliseerde materiaal behoeft nadere bestudering. Is het mogelijk om de spoel te compenseren en daardoor storende effecten op de massa-registratie weg te nemen?
- Wanneer het aantal windingen in de inductie-spoel en de stroomsterkte(variaties) door de spoel tijdens een isotherm traject bepaald worden is waarschijnlijk vrij eenvoudig een schatting te maken van de Lorentz-krachten op het preparaat. Dit kan dan vergeleken worden met de geregistreerde 'shift' tijdens het opwarmen voor een isotherm traject en de op basis van calibratie-experimenten vastgestelde 'shift'. Bij voldoende goede overeenstemming is het (zeker qua tijd) interessant om op basis van een "benaderde" 'shift' te corrigeren in plaats van tijdrovende calibratie experimenten uit te voeren.
- Het massa-sigitaal van de TGA is gevoelig voor de omgevingstemperatuur. De werkelijke schommeling in de temperatuur is vrijwel zeker groter dan wordt geregistreerd.
- Het besturingssysteem van de TGA zelf dient zeker onder de loep genomen te worden, daar ik een aantal malen heb kunnen constateren dat de klok-snelheden van het totale experiment en de segmenten van dat experiment niet gelijk zijn (of blijven) tijdens het experiment. Zozeer zelfs dat bij zeer lange segmenten in het programma de loop-tijd van een segment langer kan worden dan de totaal geregistreerde loop-tijd van een experiment.
- Het is (zeker als voorbereiding op hardheidsmetingen) te verkiezen preparaten te zagen. Bij knippen is er (ook bij zeer dunne preparaten) altijd sprake van enige vervorming van het snijvlak, waardoor dit niet langer vlak is.
- Bij het meten van de micro-hardheid kan ter verkleining van "persoonsinvloeden" op het aflezen bij voorkeur een massa gebruikt worden die indrukkingen van een diameter groter dan 10 μm maakt.
- Bij het nitreren van gerekristalliseerd materiaal is het wenselijk om de ammoniak-kraan na een vast tijd-interval te openen (30 min. na de start van de spoel). Dit voorkomt (geringe) spreiding in het aanvangstijdstip van het nitreerproces, waardoor de tijdschaal voor alle experimenten zonder fout op elkaar gelegd kan worden.
- De verwerkings-tijd van de data van een serie experimenten met de computer (bijv. Igor 'software') kan sterk bekort worden indien gebruik wordt gemaakt van zelfstandig geprogrammeerde (eenvoudige) procedures voor *standaard*-bewerkingen. Voorwaarde is dat van iedere stap het resultaat zichtbaar te maken moet zijn om onduidelijkheden

te voorkomen, zoals het tevens wenselijk is dat de gebruiker weet/kan nazoeken waarom welke stap wordt uitgevoerd.

- De constatering dat in het koud gedeformeerde materiaal slechts groei optreedt kan bevestigd worden indien "twee-trappen" experimenten van hoge naar lage temperatuur dezelfde effectieve activeringsenergieën laten zien. Een mogelijke complicatie is dat bij de hoge begin-temperatuur (bijv. 853 K), effectief gezien, nog steeds alle kiemen reeds bij de start van het nitreer-proces aanwezig moeten zijn.
- De experimentele resultaten voor het gerekristalliseerde materiaal (met een temperatuursprong rond $f = 0.5$) dienen gedupliceerd te worden ter controle van de reproduceerbaarheid. Een meer gedetailleerde studie van dit deel van het AlN precipitatie-proces in Fe-2at.% Al is nodig ter vergroting van de zekerheid en het inzicht in de gevonden resultaten.
- Het is interessant om te bestuderen of uit de literatuur bekende beschrijvingen voor transformatie processen, denk aan Zener [41] en Doremus [42] voor groei, en de benadering van Langer en Schwartz [43] om kieming en groei te beschrijven, in overeenstemming zijn (te brengen) met de op basis van dit onderzoek aangenomen transformatie-mechanismen (zie ook [44]). Kan met behulp van de Langer-Schwartz benadering [43] een semi-quantitatieve verklaring voor het verloop van de effectieve activerings-energie in het gerekristalliseerde materiaal worden geformuleerd?

SAMENVATTING

Het nitreren van staal is een proces dat wordt toegepast om materiaaleigenschappen als de weerstand tegen vermoeiing en de slijtvastheid te verbeteren. De tijdens het nitreren-proces van belang zijnde omgevingsfactoren, partiële stikstofdruk en temperatuur, kunnen zo gemanipuleerd worden dat alleen de in het staal aanwezige legeringselementen met stikstof tot nitriden kunnen reageren.

De affiniteit met stikstof van verschillende legeringselementen in staal als Al, Cr, Ti en V is niet gelijk. Sommige legeringselementen, zoals Cr, Ti en V, zullen direct reageren met ieder beschikbaar stikstof atoom, terwijl anderen, zoals Al, een veel minder sterke (= zwakke) interactie met stikstof atomen vertonen.

Het nitreren-gedrag van de legeringselementen die gekenmerkt worden door een zwakke interactie met stikstof is complex en wordt nog onvoldoende begrepen. Om een beter beeld te verkrijgen van het effect van deze zwakke nitridevormers op de eigenschappen van het materiaal na het nitreren is in dit afstudeer-onderzoek gekeken naar de kinetiek (de snelheid waarmee een proces plaatsvindt) van de micro-structurele veranderingen in de zogenaamde diffusie-zone (zone in het materiaal waar na nitreren stikstof is doorgedrongen).

Omdat een in de praktijk te gebruiken staal altijd een aantal verschillende legeringselementen bevat is gebruik gemaakt van een modellegering, Fe-2at.% Al, zodat slechts de reactie van aluminium met stikstof kan optreden.

De kinetiek van het precipitatie-proces van AlN in α -Fe is bestudeerd door de massa-verandering als functie van tijd en temperatuur te meten. Ter ondersteuning van het hierop gebaseerde beeld is na het voltooiën van de transformatie de hardheid gemeten in een dwarsdoorsnede van de preparaten. De snelheid waarmee de massa van een preparaat, door de opname van stikstof, toeneemt is een maat voor de snelheid van de precipitatie reactie. Een snel verlopende reactie duidt op een gemakkelijk verlopend proces, met andere woorden, er zijn weinig en/of slechts kleine obstakels die de voortgang van het proces hinderen.

Met behulp van de zogenaamde "twee-trappen" techniek kan de snelheid waarmee de transformatie plaatsvindt bepaald worden voor twee verschillende temperaturen in het *zelfde* stadium van de transformatie. Met deze informatie kan een effectieve activerings-energie bepaald worden, hetgeen een maat is voor de totale barrière voor het verlopen van het proces. Om de invloed van de micro-structuur van het materiaal op de kinetiek van het precipitatie-proces te bestuderen zijn twee verschillende uitgangsstructuren onderzocht: koud gedeformeerd (60% dikte reductie) en gerekristalliseerd materiaal. Het koud gedeformeerde materiaal wordt gekenmerkt door een zeer grote dislocatie-

dichtheid, terwijl het gerekristalliseerde materiaal als "dislocatie-vrij" kan worden aangemerkt. Van dislocaties (lijnvormige fouten in de geordende stapeling van de atomen) is bekend dat ze de barrière voor de kieming van een (AlN) deeltje sterk kunnen verlagen.

Op basis van de met behulp van de "twee-trappen" techniek bepaalde resultaten blijkt dat de transformatie in het koud gedeformeerde materiaal analoog aan een homogene eerste orde reactie is, d.w.z. de transformatie-snelheid neemt in een isotherm deel van de transformatie continu af. De berekende effectieve activeringsenergie blijkt tijdens de gehele transformatie binnen redelijke grenzen constant te zijn. Dit is goed te verklaren door groei van, effectief bezien, bij aanvang van het nitreer-proces gevormde AlN kiemen.

Het gerekristalliseerde materiaal vertoont een complexer gedrag. Na een incubatie-tijd komt de transformatie langzaam op gang, neemt toe in snelheid en bereikt een maximale transformatie-snelheid, gevolg door een continu afnemende transformatie-snelheid totdat alle aluminium is geprecipiteerd tot AlN. Het verloop van de berekende effectieve activerings-energieën voor het gerekristalliseerde materiaal varieert sterk met het stadium van transformatie, wat duidt op een veranderend mechanisme van precipitatie. Dit wordt toegeschreven aan de rol van misfit-dislocaties geïnduceerd door de overwegend hexagonaal kiemende AlN precipitaten. Hierdoor neemt de energie-barrière voor de kieming (van AlN) sterk af. De gecreëerde dislocatie-lijnlengthe is echter onvoldoende om alle aluminium met sterk verminderde activeringsenergie te laten kiemen en raakt uitgeput wat resulteert in een toename van de effectieve activeringsenergie. Geconcludeerd kan worden dat het nitreer-proces in het gerekristalliseerde materiaal gecontroleerd wordt door kiemvorming én groei.

SUMMARY

Nitriding of steel is a process which is used to enhance material properties as fatigue resistance and to improve the wear properties. The important environmental aspects during nitriding, partial pressure of nitrogen and temperature, can be manipulated in such a way that only the alloying elements in the steel will react with nitrogen to form nitrides.

The affinity to nitrogen of different alloying elements in steel, e.g. Al, Cr, Ti and V, is not the same. Some alloying elements, like Cr, Ti and V, directly react with any nitrogen atom present, while others, like Al, show a far less strong (= weak) interaction with nitrogen.

The nitriding behaviour of alloying elements which show a weak interaction with nitrogen is complex and yet not satisfactorily understood. During this graduation-research the kinetics (the rate by which processes take place) of micro-structural changes in the so-called diffusion zone (zone of the material that contains nitrogen after nitriding) are studied to get a more detailed view on the effects of elements with a weak nitriding behaviour on the material properties after nitriding.

While in practice usable steel always contains a number of different alloying elements, use has been made of a model system, Fe-2at.% Al, in which only aluminium is present to react with nitrogen.

The kinetics of the precipitation process of AlN in α -Fe are studied by determination of the mass-change as a function of time and temperature. After complete transformation hardness-measurements in a cross-section of the specimens are performed to support the resulting view. The mass-increase rate of a specimen due to the uptake of nitrogen is a measure for the rate of precipitation progress. A high transformation rate is an indication for an easy running process, in other words only a few and/or small obstacles hinder the nitriding process.

By using the so-called "two-step" method the transformation rate at two different temperatures can be determined at the *same* stage of transformation. With the resulting information an effective activation energy can be calculated, which is a measure for the total barrier of the running of the process. To investigate the influence of the micro-structure of the material on the kinetics of the precipitation process two initially different crystal structures have been studied: cold-rolled (60% thickness reduction) and recrystallised. The cold-rolled material is characterised by a very high dislocation density, while the recrystallised material is, effectively, free of dislocations. Dislocations (linear distortions of the ordered stacking of the atoms) are known to reduce the nucleation barrier significantly.

Based on the results obtained by using the "two-step" method the precipitation reaction in the cold-rolled material appears to be a homogeneous first order reaction, i.e. the transformation rate continuously decreases during an isotherm section of transformation. The computed effective activation energy is within reasonable terms constant during the entire transformation. This is well described by the growth of, effectively, at the start of nitriding formed nuclei of AlN.

The behaviour of the recrystallised material is more complex. After an incubation period the transformation slowly begins, followed by an increasing transformation rate, reaching a maximum after which the transformation rate continuously decreases till all aluminium has precipitated in AlN. The computed effective activation energies for the recrystallised material vary strongly as a function of precipitation progress, which indicates a changing mechanism of precipitation. This is subscribed to the formation of misfit-dislocations due to the predominantly hexagonal precipitating AlN particles, however the dislocation line-length formed is insufficient to make nucleation with a strongly reduced energy barrier possible for all aluminium in solid solution. As a consequence dislocations as nucleation site will become depleted which results in an increase of the effective activation energy. It can be concluded that the nitriding process in the recrystallised material is governed by both nucleation and growth.

A1 Bepalen van de matrixverzadiging

Om de bij zekere temperatuur in de matrix oplosbare hoeveelheid stikstof te bepalen is gebruik gemaakt van een op basis van experimentele resultaten (temperatuur-range 673-823K) door Podgurski en Knechtel opgestelde vergelijking [6]:

$$\ln K_p = \frac{-9270}{T} + 10.27 \quad (\text{A1-1})$$

waarin de evenwichtsconstante K_p , die de oplosbaarheid van stikstof in zuiver Fe beschrijft als volgt is gedefinieerd:

$$K_p = (\text{wt}\% \text{ N}) \cdot \frac{(P_{\text{H}_2})^{3/2}}{P_{\text{NH}_3}} \quad (\text{A1-2})$$

Gegeven de nitreer-temperatuur en de inverse nitreerpotentiaal, zijn K_p en het daarbij behorende gewichtspercentage in de ferriet-matrix oplosbare stikstof te berekenen met behulp van de vergelijkingen (A1-1) en (A1-2). Het gewichtspercentage is eenvoudig om te rekenen naar atoomprocenten of aantal stikstof atomen per 100 Fe atomen ($[\text{N}]_\alpha$). De oplosbaarheid van stikstof in Fe-2at.%Al ligt bij 773 K tussen de oplosbaarheid van stikstof in zuiver ijzer en een 10% lagere waarde [6].

Door Crank [45] is een vergelijking afgeleid om uit de massatoename als functie van de tijd (t) de diffusiecoëfficiënt D te berekenen; deze luidt als volgt:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp[-D(2n+1)^2 \pi^2 t / (4l^2)] \quad (\text{A1-3})$$

waarin M_∞ de hoeveelheid stikstof is die overeenkomt met de in evenwicht oplosbare hoeveelheid stikstof in α -Fe (berekend m.b.v. vgl. (A1-2)), M_t de momentaan opgenomen hoeveelheid stikstof en l de halve preparaatdikte is ($l = 0.050$ mm).

De verzadigingswaarde van de matrix bij een bepaalde temperatuur is hier berekend door gebruik te maken van het gemiddelde van een drietal literatuurwaarden voor de diffusiecoëfficiënt [27-29], waarbij is gesommeerd van $n=0$ t/m $n=2$.

REFERENTIES

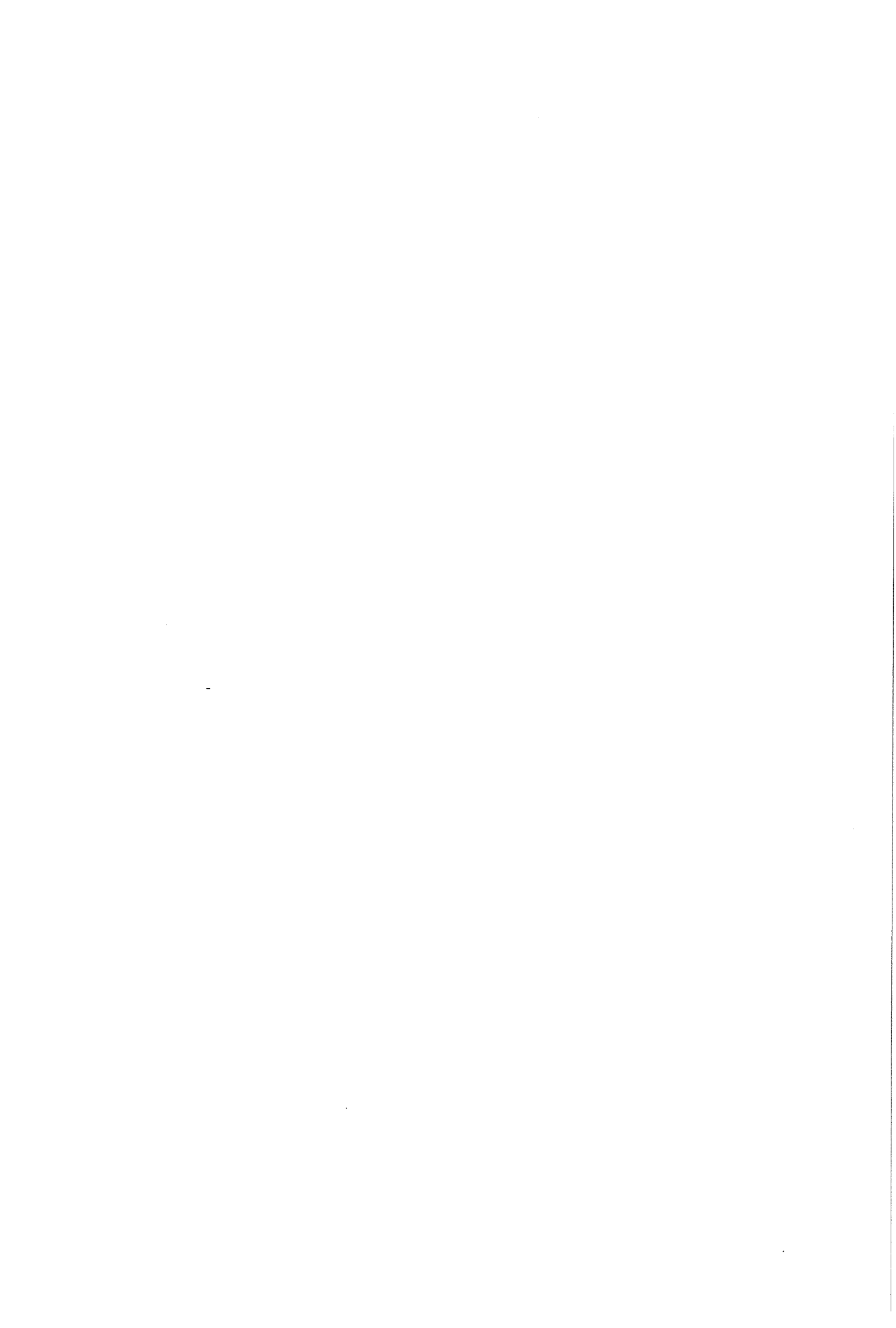
1. E.J. Mittemeijer, in: *Case-Hardened Steels: Microstructural and Residual Stress Effects* (Ed. D.E. Diesburg), p. 161, Warrendale, Pa., USA, TMS-AIME, 1984, zie ook: Härtereit-Tech. Mitt. **39**, (1984) 16.
2. R.E.E. Pulkkinen, *Met. Sci.* **16**, (1982) 37.
3. P.M. Hekker, H.C.F. Rozendaal en E.J. Mittemeijer, *J. Mat. Sci.* **20**, (1985) 718.
4. P.C. van Wiggen, H.C.F. Rozendaal, en E.J. Mittemeijer, *J. Mat. Sci.* **20**, (1985) 4561.
5. K. Bohnenkamp, *Arch. Eisenhüttenwes.* **38**, (1967) 433.
6. H.H. Podgurski en H.E. Knechtel, *Trans. TMS-AIME* **245**, (1969) 1595.
7. H.H. Podgurski, R.A. Oriani en F.N. Davis, *Trans. TMS-AIME* **245**, (1969) 1603.
8. M.H. Biglari, C.M. Brakman, M.A.J. Somers, W.G. Sloof en E.J. Mittemeijer, *Z. Metallkd.* **84**, (1993) 124; zie ook: M.H. Biglari: *Precipitation of AlN in an FeAl Alloy During Internal Nitriding*, dissertatie TUD, hfdst. 2, Delft, 1994.
9. M.H. Biglari, C.M. Brakman, E.J. Mittemeijer en S. van der Zwaag, aangeboden ter publicatie bij *Met. Trans. A*, zie ook: M.H. Biglari: *Precipitation of AlN in an Fe-Al Alloy During Internal Nitriding*, dissertatie TUD, hfdst. 3, Delft, 1994.
10. E.J. Mittemeijer, *J. Mat. Sci.* **27**, (1992) 3977.
11. M.E. Fine: *Introduction to Phase Transformations in Condensed Systems*, 1th ed., MacMillan Co., New York, 1964.
12. J.W. Christian: *The theory of Transformations in Metals and Alloys part I*, 2th ed., Pergamon Press, Oxford, 1975.
13. C.A. Wert, *Phys. Rev.* **79**, (1950) 601.
14. R.H. Doremus, *Acta Metall.* **7**, (1959) 399.
15. J.W. Cahn, *Acta Metall.* **5**, (1957) 169.
16. F.C. Larché: *Dislocations in Solids*, vol. **4**, p. 136, North-Holland Publishing Company, 1979.

17. D.A. Porter en K.E. Easterling: *Phase Transformations in Metals and Alloys*, p.55, Van Nostrand Reinhold Co. Ltd., London, 1988.
18. R.M. Lankreijer: *De kinetiek van de nitrideprecipitatie tijdens het nitreren van Fe-0.95wt%Al en Fe-0.89wt%Si*, afstudeerverslag TUD, Delft, 1986.
19. B.Ya. Lyubov en V.A. Solov'yev, *Phys. Met. Metall.* **19**, (1965) nr. 3, 13.
20. C.C. Dollins, *Acta Metall.* **18**, (1970) 1209.
21. L. Katgerman en J. van Liere, *Acta Metall.* **26**, (1978) 361.
22. P.A. Beaven en E.P. Butler, *Acta Metall.* **28**, (1980) 1349.
23. V. Perovic, Y.J.M. Brechet en G.R. Purdy, *Scripta Metall. Mater.* **26**, (1992) 359.
24. J.S. Steenaert: *Kieming op dislocaties, een literatuurstudie*, literatuurscriptie TUD, Delft, 1993.
25. R. Gómez-Ramírez en G.M. Pound, *Metall. Trans.* **4**, (1973) 1563.
26. H.I. Aaronson en J.K. Lee: *Lectures on the theory of phase transformations*, (Ed. H.I. Aaronson), p. 83, Met. Soc., New York, 1977.
27. C.J. Smithells: *Metals Reference Book*, vol. 2, 5th ed., p.913, Butterworths, London, 1976.
28. P.E. Busby, D.P. Hart en C. Wells, *Trans. AIME* **206** (1956) 686.
29. J.D. Fast, M.B. Verrijp, *J. Iron and Steel Inst.* **176** (1954) 24.
30. M. Gemmaz, M. Afyouni en A. Mosser, *Surf. Sci. Lett.* **227**, (1990) L109.
31. J.J. Hoyt, *Acta Metall. Mater.* **39**, (1991) 2091.
32. M.H. Biglari, C.M. Brakman, E.J. Mittemeijer en S. van der Zwaag, te publiceren; *Precipitation of AlN in an Fe-Al Alloy During Internal Nitriding*, dissertatie TUD, hfdst. 4, Delft, 1994.
33. P. Haasen: *Physical Metallurgy*, p. 248-251, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
34. K.J. Kawamura, *Japan Inst. Metals* **24**, (1960) 710.
35. M.A.J. Somers, N.M. van der Pers, D. Schalkoord en E.J. Mittemeijer, *Metall. Trans. A*, **20A**, (1989) 1533.

36. E. Lehrer, Z. Elektrochem. **36**, (1930), 383.
37. M.A. Hollanders: *Amorphization by interdiffusion in metallic multilayers*, dissertatie TUD, p.174, Delft, 1990.
38. W.B. Pearson: *A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals*, vol 2, p. 908, 1968.
39. M.A.J. Somers, R.M. Lankreijer en E.J. Mittemeijer, Phil. Mag. A **59**, (1989) 353.
40. M.H. Biglari, C.M. Brakman, E.J. Mittemeijer en S. van der Zwaag, in voorbereiding, zie ook: M.H. Biglari: *Precipitation of AlN in an Fe-Al Alloy During Internal Nitriding*, dissertatie TUD, hfdst. 5, Delft, 1994.
41. C. Zener, J. Appl. Phys. **20**, (1949) 950.
42. R.H. Doremus, Acta Metall. **5**, (1957) 393.
43. J.S. Langer en A.J. Schwartz, Phys. Rev. A **21**, (1980) 948.
44. G. Sundar en J.J. Hoyt, J. Phys.: Condens. Matter. **4**, (1992) 4359.
45. J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, p.45, Oxford University Press, London, 1970.



BIJLAGEN



BIJLAGEN A

A-1 Tabellen Experimenteel

Tabel A1 De walshistorie van de beide walsbatches; gloeitijden t , dikte d , reductie in procenten. De gloeitemperatuur bedraagt steeds 973 K; 'batch' I is gegloeid in een Heraeus-oven (type KR170; Pt Rh-Pt), 'batch' II in een Degussa circulatie-oven (type LSU 40/50; T_{\max} : 1023 K).

Batch I				Batch II			
t (min)	d_{voor} (mm)	d_{na} (mm)	red. %	t (min)	d_{voor} (mm)	d_{na} (mm)	red. %
60	7	1.35	80	60	6.94	1.39	80
45	1.35	0.33	76	45	1.17	0.35	70
72	0.33	0.13	60	73	0.35	0.14	60

N.B.: De afgenomen dikte tussen 1^e en 2^e walsstap in 'batch' II is veroorzaakt door een fors uitgevallen beits-procedure.

Tabellen A2 A. Gegevens betreffende de CR-preparaten; B. Gegevens betreffende de REC-preparaten. Beginmassa en massaverandering bepaald met Mettler-balans, het oppervlak en de dikte.

A

nr.	prep.code	m_0 (mg)	Δm (mg)	oppervlak (mm ²)	dikte ($\cdot 10^{-3}$ mm)
C	GNJA931118.01	110.998	0.841	15.1 * 10.0	99.5 \pm 2.2
B	GNJA931207.01	104.322	0.792	15.1 * 10.0	99.8 \pm 1.5
A ₁	GNJA931129.01	104.923	0.797	14.9 * 10.1	100.0 \pm 2.3
A ₂	GNJA940316.02	111.593	0.850	15.1 * 10.3	99.9 \pm 1.3
A ₃	GNJA931130.01	102.396	0.778	15.1 * 9.6	99.9 \pm 2.0
A ₄	GNJA940114.01	107.164	0.829	14.9 * 10.0	100.1 \pm 1.9
A ₅	GNJA940110.01	110.109	0.840	15.1 * 10.2	99.8 \pm 1.1
1	GNJA940419.01	110.837	0.824	15.1 * 10.2	100.0 \pm 0.8
2	GNJA940516.01	113.120	0.857	14.9 * 10.3	101.2 \pm 1.3
Ijkpreparaten					
1	GNJA940106.01	102.679	0.071	14.6 * 9.9	100.1 \pm 1.8
2	GNJA931215.01	112.418	0.088	15.1 * 10.1	101.4 \pm 1.5
3	GNJA931216.01	110.719	0.132	15.3 * 10.1	101.1 \pm 1.4
4	GNJA940105.01	102.486	0.131	14.7 * 9.9	99.5 \pm 1.0
5	GNJA940103.01	109.289	0.168	15.0 * 10.3	98.6 \pm 2.8
6	GNJA940104.01	109.751	0.178	15.3 * 10.0	99.7 \pm 1.5
7	GNJA940202.01	108.552	0.208	15.2 * 10.3	98.6 \pm 2.4
8	GNJA940208.01	110.831	0.219	15.2 * 9.8	100.4 \pm 1.4

B

nr.	prep.code	m_0 (mg)	Δm (mg)	oppervlak (mm ²)	dikte ($\cdot 10^{-3}$ mm)
B	GNJA940506.01	119.612	0.748	15.8 * 10.3	100.4 \pm 1.2
A ₁	GNJA940811.01	109.417	0.664	15.2 * 9.84	100.7 \pm 1.5
A ₂	GNJA940318.01	118.304	0.722	15.6 * 10.2	100.4 \pm 1.2
A ₃	GNJA940718.01	107.932	0.634	15.3 * 9.91	98.6 \pm 1.0
A _{3-A}	GNJA940815.01	111.694	0.643	15.1 * 10.3	100.0 \pm 1.5
A ₄	GNJA940415.01	109.883	0.720	15.6 * 10.0	98.2 \pm 2.4
A ₅	GNJA940725.01	112.433	0.667	15.6 * 9.90	100.2 \pm 1.2
A ₆	GNJA940422.01	115.802	0.718	15.8 * 10.3	99.8 \pm 1.8
A ₇	GNJA940801.01	110.082	0.669	15.2 * 10.2	99.7 \pm 1.2
1	GNJA940523.01	109.432	0.714	15.4 * 10.1	100.2 \pm 2.5
2	GNJA940528.02	112.362	0.684	15.2 * 10.1	99.9 \pm 0.7
Ijkpreparaten					
1	GNJA940323.01*	114.820	0.025	15.5 * 10.1	100.2 \pm 1.2
2	GNJA940406.01	115.446	0.020	15.7 * 9.8	100.2 \pm 1.1
3	GNJA940407.01	113.987	0.070	15.7 * 9.8	100.4 \pm 1.3
4	GNJA940519.01	106.409	0.181	15.1 * 9.9	99.8 \pm 1.5

*: Dit preparaat is een aantal malen genitreerd, zie Bijlage B-1, Tabel B3.

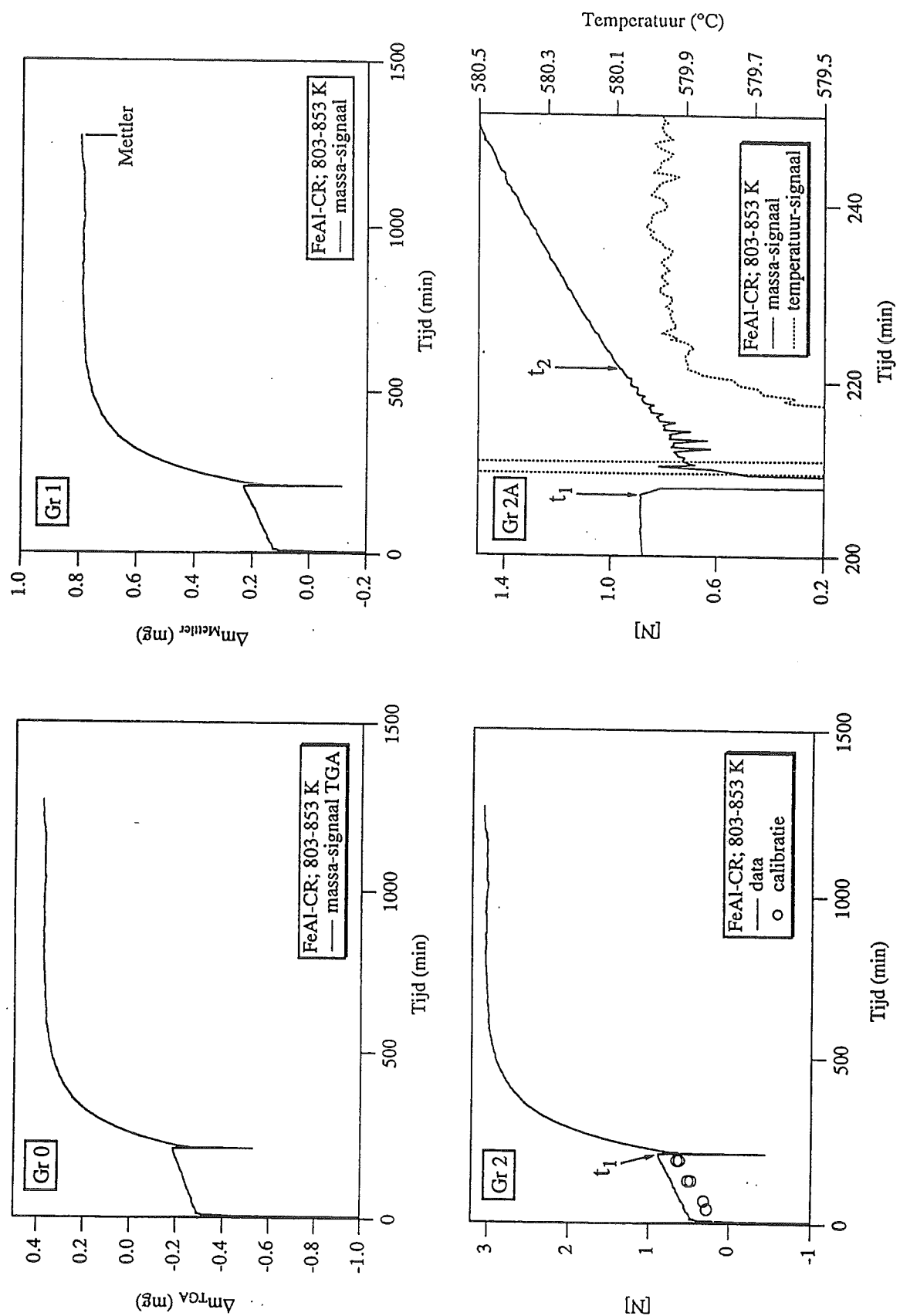
Tabel A3 Volumedebiet van de gasstroomregelaars, gebaseerd op de tijdens calibratie m.b.v. een volumeter afgeleide "calibratie-vergelijkingen". De regelaars 2 en 3 zijn aan de regeling van regelaar 1 gekoppeld (verhoudings-koppeling), zodat de verhouding NH₃:H₂ ten alle tijde gelijk blijft.

regelaar	gas	calibratie vgl.	instelling (vol.%)	volumedebiet (ml min ⁻¹)
1	H ₂ (reactie)	$y = 2.4359 + 2.2143 \cdot x$	76.1 \pm 0.3	170.9 \pm 0.66
2	NH ₃ (reactie)	$y = -6.7817e-2 + 0.2456 \cdot x$	57.5 \pm 0.3	14.05 \pm 0.07
3	H ₂ (spoel)	$y = -5.9804 + 2.3964 \cdot x$	8.7 \pm 0.1	14.87 \pm 0.24

De hier gegeven instellingen zijn gebaseerd op afzonderlijke calibratie van de gasstroomregelaars [35], waarbij een zodanige instelling is verkozen dat de verhouding NH₃:H₂ zo exact mogelijk 7:93 vol.% bedraagt, bij een totaal volumedebiet van 200 ml min⁻¹. Bij maximale 'flow' door de beide H₂-regelaars is er sprake van een volumedebiet van 458 ml min⁻¹.

Tabel A4 De verandering van de Gibbs vrije energie voor de vorming van een mol hexagonaal AlN in α -Fe, $\Delta G_{\text{chem}}^{\text{AlN-hex}}$, als functie van de temperatuur. Voor een uitgebreide afleiding zie Appendix II in Ref. [9].

Temperatuur (K)	$\Delta G_{\text{chem}}^{\text{AlN-hex}}$ (kJ mol ⁻¹)
803	-289
818	-287
833	-288
843	-287
848	-287
853	-286
858	-286

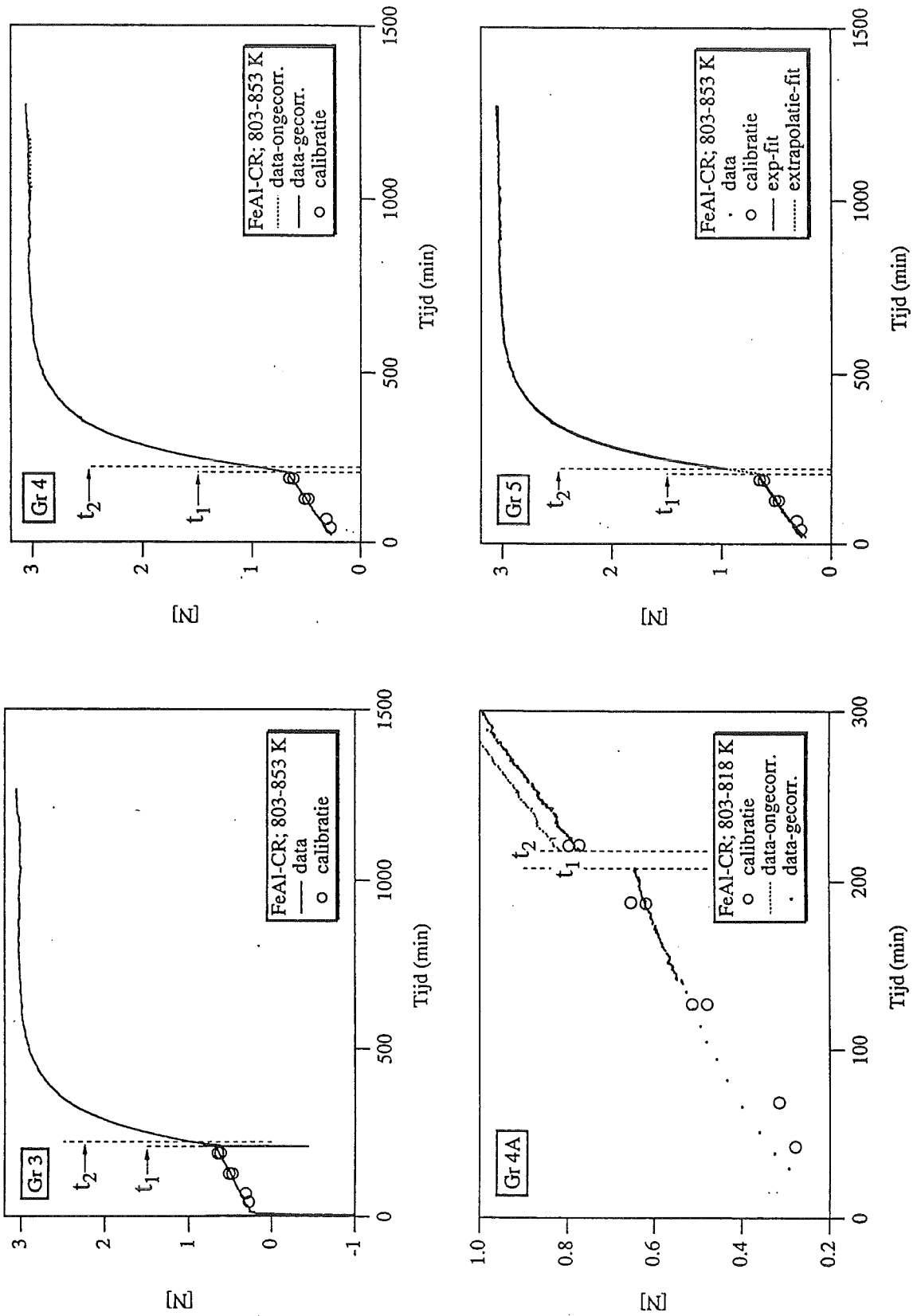


Figuur A1 Verzameling van de figuren (Gr 0 t/m Gr 7) die de verschillende stapjes in het bewerken van de oorspronkelijke TGA-data tot een volledig gecorrigeerde curve illustreren. De gebruikte figuren behoren bij het experiment CR-A₁.

A-2 Data-verwerking

Een volledige beschrijving van de stap voor stap uitgevoerde bewerking op de TGA-data wordt in deze bijlage gegeven. Onderstaande beschrijft de bewerkingen voor het CR-materiaal. De bewerkingen voor het REC-materiaal worden, voor zover verschillend van die voor het CR-materiaal, apart behandeld.

1. Als eerste stap worden twee files met experimentele data gecreëerd, de eerste bevat ongeveer 280 datapunten gelijkmatig verspreid over de gehele duur van het experiment, de tweede bevat alle data in het gebied rond de temperatuursprong (± 60 min. voor tot ± 180 min. na de temperatuurverandering). Van deze beide datafiles is de massaverandering als functie van de tijd uitgezet in een figuur, zie Gr. 0.
2. De verstoring in de massaregistratie (zie 3.2.2) kan voor het tweede deel van het experiment eenvoudig worden gecorrigeerd door voor aanvang en na afloop de massa van het preparaat te wegen in een mechanische balans (Mettler model M5 SA). Het laatste geregistreerde datapunt wordt qua massaverandering in overeenstemming met de balansmeting gebracht. De hiertoe benodigde verschuiving van dit datapunt wordt op alle datapunten toegepast. Dit resulteert in Gr. 1, waarin het laatste datapunt op de balansmeting is gelegd en beide curves als geheel de benodigde 'shift' hebben ondergaan.
3. Om voor de storing in de massaregistratie ten gevolge van de start van het experiment te kunnen corrigeren is een aantal korte experimenten gedaan waarvan de eind-data op dezelfde wijze als in 2 is beschreven zijn vastgelegd; dit zijn de calibratie punten. Het eerste deel van de curve wordt zodanig verschoven dat dit tussen de calibratie punten doorloopt die twee aan twee volgens exact hetzelfde experiment bepaald zijn. Deze correctie geschiedt echter pas nadat een aantal tussenliggende stappen is uitgevoerd.
4. De massaverandering van het preparaat is volledig toe te schrijven aan de opname van stikstof uit het aangeboden gasmengsel. Het aantal Fe-atomen dat het preparaat bevat verandert niet tijdens het experiment en kan dus als referentie dienen. Het aantal stikstof-atomen per 100 Fe-atomen [N] dat door het preparaat is opgenomen kan berekend worden uit de molverhouding van de beide elementen en de gewichts-fractie van ijzer in het uitgangsmateriaal (0.99). Vermenigvuldiging van de geregistreerde massaverandering met de volgende factor; $(402.744/\text{beginmassa (mg)})$ geeft [N]. Het resultaat is weergegeven in Gr. 2. De calibratie punten waar in 3 over gesproken is zijn na dezelfde bewerking ook in de figuur gebracht.
5. Om de grens van het stabiele temperatuurgebied voor en na de sprong goed te kunnen vaststellen wordt de temperatuur als functie van de tijd uitgezet in een aparte figuur, Gr. 2A. Aan deze figuur is tevens de massaverandering als functie van de tijd toegevoegd. Na vaststellen van de nog betrouwbare grensdata worden deze in Gr. 2A gemarkeerd door de pijlen "t₁" en "t₂".



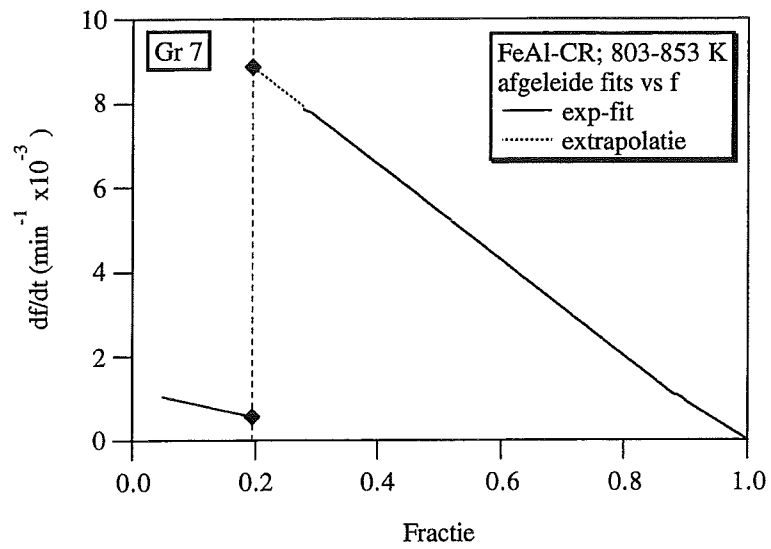
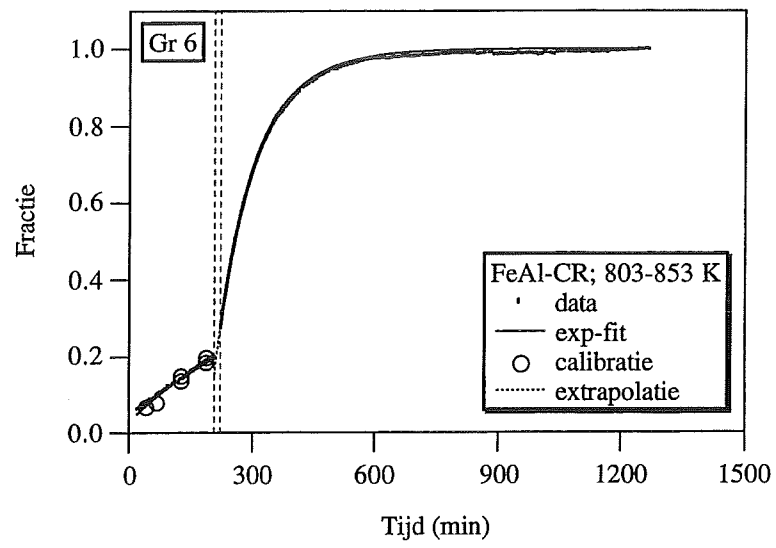
Figuur A1 (vervolg)

6. Tot nog toe zijn alle bewerkingen uitgevoerd op de beide datafiles. De periode van de "totale" datafile die ook is vervat in de file die alle data rond de sprong bevat wordt hierdoor vervangen. Er is nu dus één gecombineerde file ontstaan. Tevens wordt nu de in 3 aangegeven 'shift' voor het eerste deel van de curve vastgesteld en opgelegd, zie Gr. 3. De grootte van de 'shift' is bepaald door het gemiddelde van de afstand tussen de calibratie punten en de T_1 -curve te bepalen op de tijdstippen van de calibratie punten.

7. Zoals aangegeven treden er bij het opwarmen tot en stabiliseren op de ingestelde temperatuur storingen op in de massaregistratie. De datapunten *tussen* de in 5 vastgestelde grensdata en de data totdat $T=T_1 \pm 0.1^\circ\text{K}$ (ongeveer de eerste 20 minuten) worden bij de verdere dataverwerking buiten beschouwing gelaten. Tevens zijn instrumentele storingen gecorrigeerd door verschuiving van data naar de theoretisch ongestoorde lijn. Het resultaat is weergegeven in Gr. 4, waarbij de ongecorrigeerde curve als stippellijn is gehandhaafd.

7a. Naarmate een experiment langer duurt zal drift van de apparatuur zich sterker doen gelden. Dit idee wordt versterkt door de grote massatoename tijdens de temperatuursprong van 803 K naar 818 K, de kleinste temperatuur-verandering, maar het langste "CR-experiment". Ter controle zijn twee deel-experimenten uitgevoerd, waarbij de experimenten kort na stabilisatie op temperatuur T_2 (=818 K) zijn afgebroken. De m.b.v. de Mettler balans vastgestelde massaveranderingen zijn als extra calibratie punten in de figuur gebracht. Het deel van de curve dat is opgenomen bij $T=T_2$ wordt zo verschoven dat de calibratie punten deel uitmaken van de curve. De verhouding tussen de $[N]$ -waarden in het laatste punt van de originele en de verschoven curve vormt een vermenigvuldigingsfactor x . Door de data na een zodanige verschuiving van de curve dat het grenspunt (op $t = t_2$) gelijk aan nul is te vermenigvuldigen met x , wordt de curve zo vervormd dat de extra calibratie punten en het eindpunt deel uitmaken van de bewerkte data. Tot slot wordt de curve teruggeschoven zodat deze door de calibratie punten en het eindpunt loopt, Gr. 4a. Bij de overige experimenten is deze procedure achterwege gelaten. Bij het koud gedeformeerde materiaal is de ligging van de beide curve-delen zodanig dat er geen aanleiding is voor deze stap. Bij het gerekristalliseerde materiaal is er sprake van een overlap die niet verklaard kan worden (zie 4.2); extra calibratie punten bieden hier geen oplossing.

8. De gecorrigeerde data worden exponentieel gefit. Voor de experimenten die, na alle een identiek T_1 -traject te hebben doorlopen, bij verschillende T_2 -temperaturen worden voortgezet is een totaalfit bepaald. De berekening van de activeringsenergie is mede gebaseerd op de helling van deze totaalfit op het sprongmoment, zie ook 2.2.1. Voor de experimenten waarbij de fractie van transformatie waar de overgang van T_1 naar T_2 plaatsvindt de variabele is wordt gebruik gemaakt van een exponentiële fit door de gehele T_1 -curve. Voor de T_2 -curven wordt veelal gebruik gemaakt van een fit in twee delen, waarvan eigenlijk alleen de eerste van belang is. Dit omdat een fit door de volledige T_2 -curve meestal minder



Figuur A1 (vervolg)

goed in overeenstemming is met de experimentele data, zie figuur A2 (blz. B-10). Data en gefitte curven zijn weer-gegeven in Gr. 5.

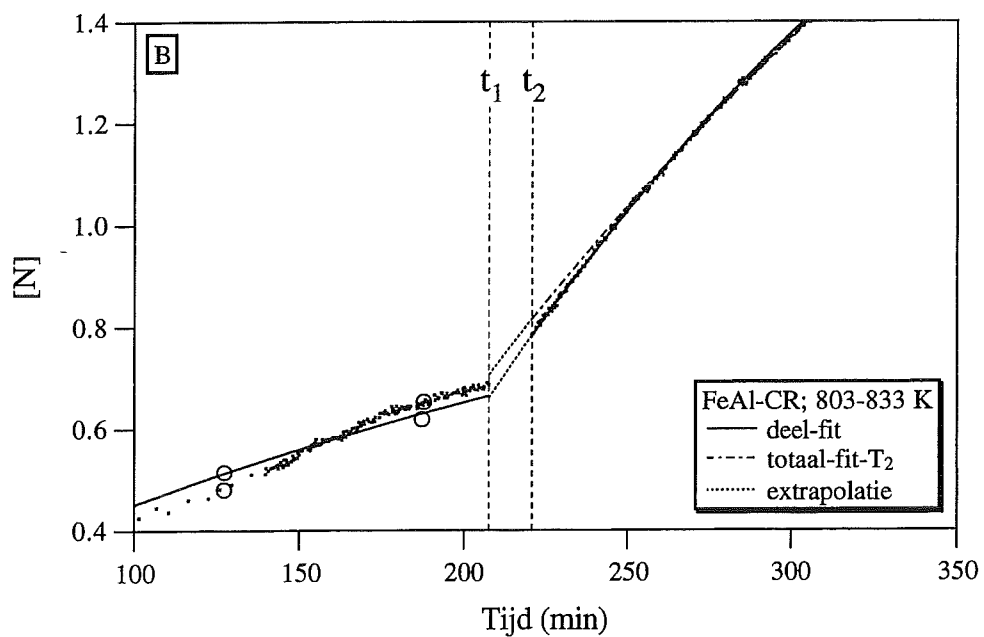
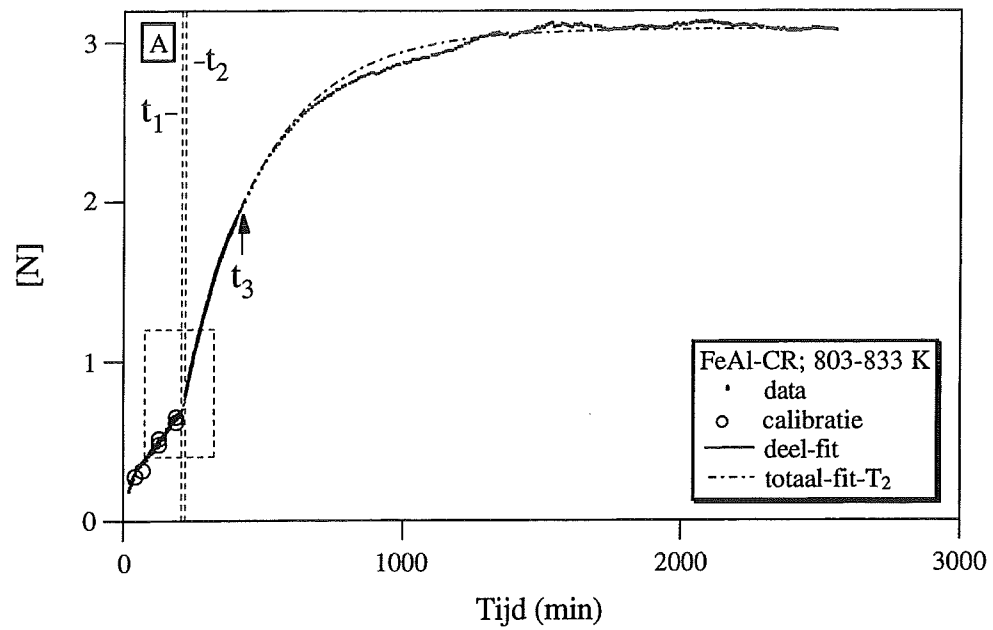
9. Om het verloop van de transformatie onderling (en met het gerekristalliseerde materiaal) te kunnen vergelijken worden de gefitte curves omgerekend naar de fractie van transformatie door de op basis van de Mettler-weging bepaalde eind-waarde, $[N]_{\text{tot}}$, na aftrek van de berekende stikstof capaciteit van de ferriet matrix bij de T_2 -temperatuur, op 1 te stellen. Tegelijkertijd wordt gecorrigeerd voor de matrix-verzadiging met stikstof door de bij de heersende temperatuur behorende stikstof-opname in de matrix af te trekken van $[N]_t$, zie Gr. 6. Voor de berekening zie 4.1: "Intermezzo". Het verschil tussen de afzonderlijke fits op het moment van de sprong wordt veroorzaakt doordat de in de ferriet matrix opgenomen hoeveelheid stikstof bij temperatuur T_2 groter is, de berekende fractie dus kleiner. Dit resulteert in een schijnbare overlap in de fractie van transformatie, die het gevolg is van de fout in de berekening van de fractie voor het T_1 -deel van de transformatie-curve (zie 4.1).

10. Van de nu bepaalde fractionele curven is de afgeleide naar de tijd bepaald (df/dt) ("Passage") en als functie van f weergegeven in Gr. 7. De transformatie-snelheid op het "sprong-moment" volgt direct uit de waarde van df/dt in het laatste punt van de T_1 -curve (= tijdstip t_1). De transformatie-snelheid bij de T_2 -temperatuur is afgelezen in het snijpunt van de (geëxtrapoleerde) T_2 -curve met de " f_s -lijn". De " f_s -lijn" is de in Gr. 7 aangebrachte streep-lijn die door het eindpunt van de T_1 -curve loopt; deze lijn markeert de gefixeerde f waarbij de transformatie-snelheden worden bepaald. Met de nu verkregen transformatie-snelheden wordt een effectieve activeringsenergie berekend.

Specifieke verschil-punten in de bewerking van de REC-data

De stappen 1 t/m 7 zijn identiek, maar het verloop van de curven maakt het bepalen van een acceptabele fit met behulp van "Igor" onmogelijk. Om toch een afgeleide naar de tijd te kunnen bepalen zonder dat de experimentele spreiding in de data tot een onwerkbaar resultaat leidt is gekozen voor het fitten met behulp van het programma "supersp" gebruik makend van 'splines'. Het principe van 'splines' berust op het per stukje fitten van de experimentele data met behulp van een polynoom van lage graad (veelal orde 4 = graad+1). Hierbij wordt bijzondere aandacht besteed aan de grenzen van de afzonderlijke fit-intervallen, breekpunten genaamd, met als doel de overgang van het ene naar het andere interval zo glad mogelijk te laten verlopen zonder de fit-functies te reduceren tot een enkel polynoom [37]. Het programma "supersp" berekend kleinste kwadraten benaderingen van een deel van een data-set gebruikmakend van 'splines'. Zie voor meer informatie [37].

De na fitten verkregen gladde curven worden omgerekend naar de fractie van geprecipiteerd AlN met behulp van de volgende vergelijking:



Figuur A2 Als voorbeeld dienende illustratie van de betere beschrijving van de T_2 -data door een deel-fit, dan door een totale fit (Experiment CR-B, Zie 4.1). Figuur B is een vergroting van het omkaderde stukje in figuur A.

$$f = \frac{[N]_t - [N]_{\alpha}^{T_j}}{[N]_{\text{tot}} - [N]_{\alpha}^{T_j}} \quad (j=1, 2) \quad (\text{A-1})$$

Hierin is $[N]_t$ het aantal stikstof-atomen per 100 Fe atomen op tijdstip t , $[N]_{\alpha}^{T_j}$ de opgenomen hoeveelheid stikstof ten gevolge van de oplosbaarheid van stikstof in de Fe-matrix bij de heersende temperatuur en $[N]_{\text{tot}}$ de totale stikstof-opname gebaseerd op de Mettler-weging. Merk op dat de gebruikte waarden voor $[N]_{\text{tot}}$ bij het omrekenen naar fractie gebaseerd zijn op de Mettler-waarde van het desbetreffende experiment bij temperatuur T_2 . Om de fout die hierdoor voor de berekende fractie bij temperatuur T_1 wordt geïntroduceerd te minimaliseren is er in de noemer van vergelijking (A-1) steeds de verzadigingswaarde van de α -Fe matrix bij temperatuur T_2 afgetrokken. Van de nu resulterende curven is de afgeleide naar de tijd bepaald (df/dt) en uitgezet als functie van f . Een effectieve activeringsenergie wordt bepaald op basis het quotiënt χ van de transformatie-snelheden in het snijpunt van de gefitte curven.

BIJLAGEN B

B-1 Fit-constanten CR en geschiedenis calibratie preparaten REC

De in 3.3 behandelde correctie procedure heeft het naar een ongestoorde curve corrigeren van door instrumentele effecten veroorzaakte storingen, buiten de "temperatuur stabilisatie gebieden", buiten beschouwing gelaten. Niet ieder experiment vertoont in de ruwe TGA data echter al een gladde curve, om te tonen waar bij ieder experiment vanuit gegaan is en wat er van gemaakt is voordat fit-constanten berekend worden zijn de gecombineerde "ongecorrigeerde" en gecorrigeerde curven in Bijlage B-2 bijgevoegd (Fig. B1-B16). Van de volledig gecorrigeerde "CR-experimenten" A, B en C die een identieke T_1 -geschiedenis hebben is een exponentiële fit bepaald door de gezamenlijke op tijd gesorteerde T_1 -data. De vergelijking waarmee de fit-constanten worden bepaald luidt als volgt:

$$y = K_0 + K_1 * \exp(-K_2 * t) \quad (\text{B-1})$$

waarin voor t de tijd (min) en voor y de bij dit tijdstip behorende stikstof-opname wordt ingevuld. De berekende constanten zijn vermeld in de Tabellen B1 en B2.

Bij de overige "CR-experimenten" (A_2 t/m A_5) is een exponentiële fit bepaald door de T_1 -data van ieder experiment afzonderlijk, hetzelfde is gedaan voor alle experimenten met betrekking tot de T_2 -data.

Tabel B1 De constanten zoals deze berekend zijn voor een exponentiële fit door de gecorrigeerde data van de "CR-experimenten" volgens vergelijking (B-1). Het tijdsinterval waarbinnen de fit-constanten zijn berekend is voor alle constanten weergegeven in Tabel B2.

T_1-T_2 (K)	Part I			Part III		
	K_0	K_1	K_2	K_0	K_1	K_2
803-818	1.17328	-1.00185	0.00326609	2.88642	-2.90707	0.00146803
803-833	1.17328	-1.00185	0.00326609	2.7381	-5.38972	0.00459078
803-853#1	1.17328	-1.00185	0.00326609	2.97196	-24.7912	0.0113548
803-853#2	1.6147	-1.38796	0.00180759	2.98735	-198.573	0.0110875
803-853#3	2.08805	-1.87806	0.0013119	3.09195	-2365.84	0.0117723
803-853#4	2.71417	-2.51465	0.00090616	3.07443	-9.06148e8	0.0114952
803-853#5	3.07164	-2.8173	7.00113e-4	3.16107	-4.51554e7	0.00610075

Tabel B2 De tijdsintervallen (in de experimentele "CR-data") zoals deze zijn gebruikt om de fit-constanten te berekenen.

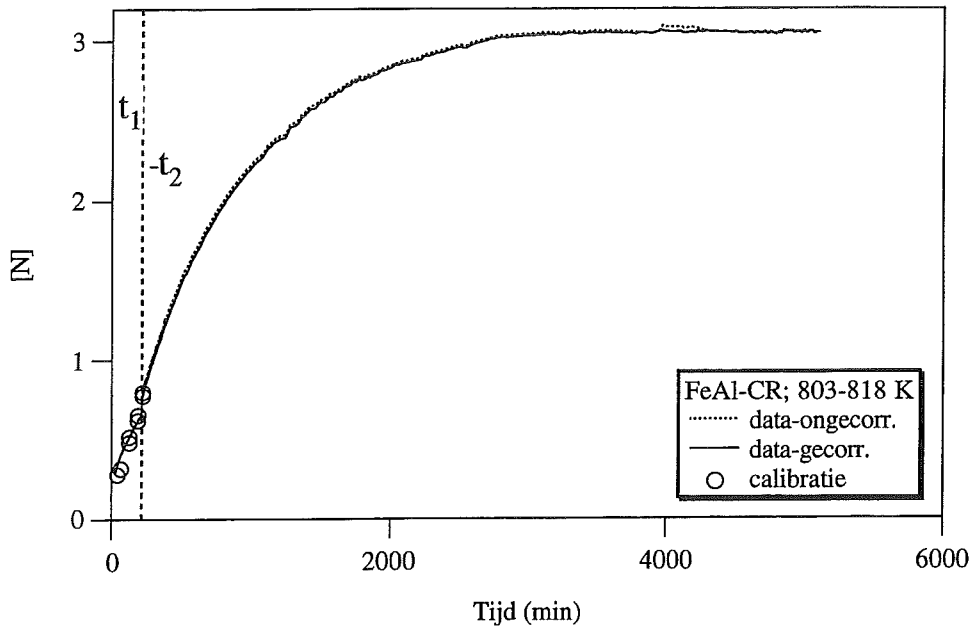
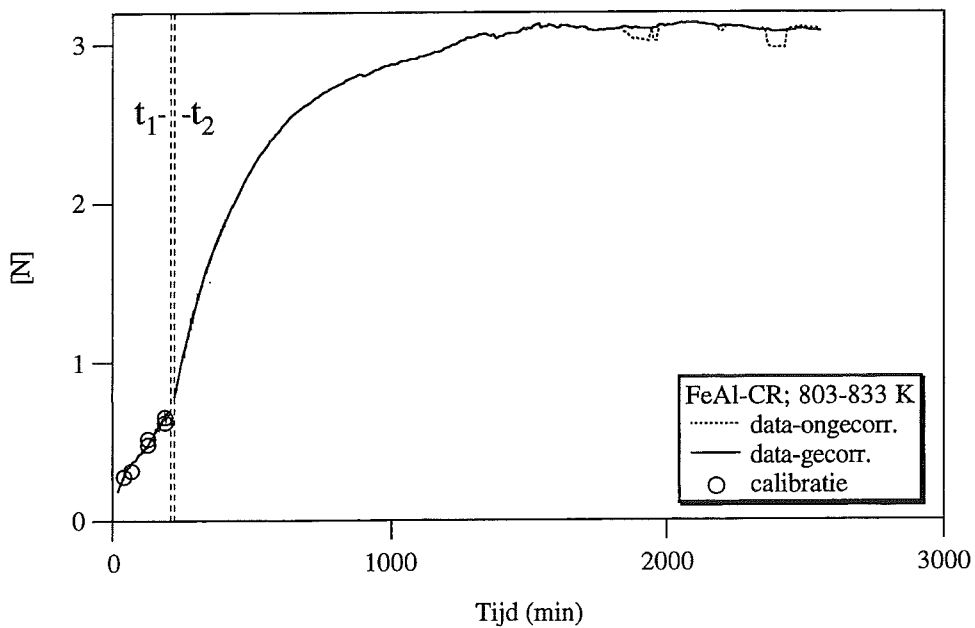
T ₁ -T ₂ (K)	Part I		Part III	
	t _{start} (min)	t _{eind} (min)	t _{start} (min)	t _{eind} (min)
803-818	29.213	207.713	217.88	1018.05
803-833	19.833	207.667	221.00	424.333
803-853#1	20.5	207.01	221.51	399.677
803-853#2	22.333	406.167	421.667	608.833
803-853#3	27.5	606.667	622.167	799.833
803-853#4	26.5	1806	1824.5	2002.75
803-853#5	25.5	3005.58	3020.83	3351.08

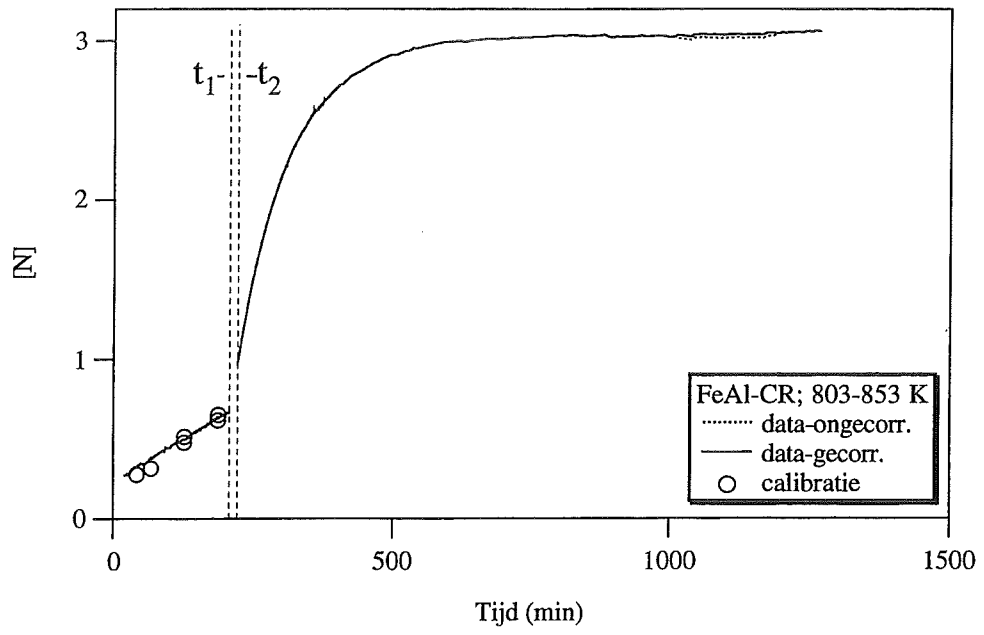
Tabel B3 Experimentele geschiedenis van de preparaten ter bepaling van de calibratie punten bij 803 K voor het gerekristalliseerde materiaal. Indien eenzelfde preparaat meermalen na elkaar is genitreerd is de preparaatcode gemarkeerd met: *. De aangegeven nitreer-tijden (t) behoren bij dat (sub)experiment, evenals de vermelde massaverandering (Δm). Voor het totale effect zijn de sommatie-kolommen (Σt) en ($\Sigma \Delta m$) toegevoegd. Tot slot de (som)hoeveelheid opgenomen stikstof uitgedrukt in [N].

preparaat	m ₀ (mg)	Δm (mg)	t (min)	$\Sigma \Delta m$ (mg)	Σt (min)	[N]
GNJA940323.01*	114.820	0.025	307.333	0.025	307.333	0.0876903
GNJA940324.01*	114.845	-0.005	187	0.020	494.333	0.071522
GNJA940324.02*	114.840	0.008	189.167	0.028	683.5	0.0982131
GNJA940325.01*	114.843	-0.003	228.003	0.025	911.503	0.0876903
GNJA940406.01	115.446	0.020	906.833	-	-	0.0697718
GNJA940407.01	113.987	0.070	3005.17	-	-	0.247327
GNJA940519.01	106.409	0.181	4405.17	-	-	0.6850611

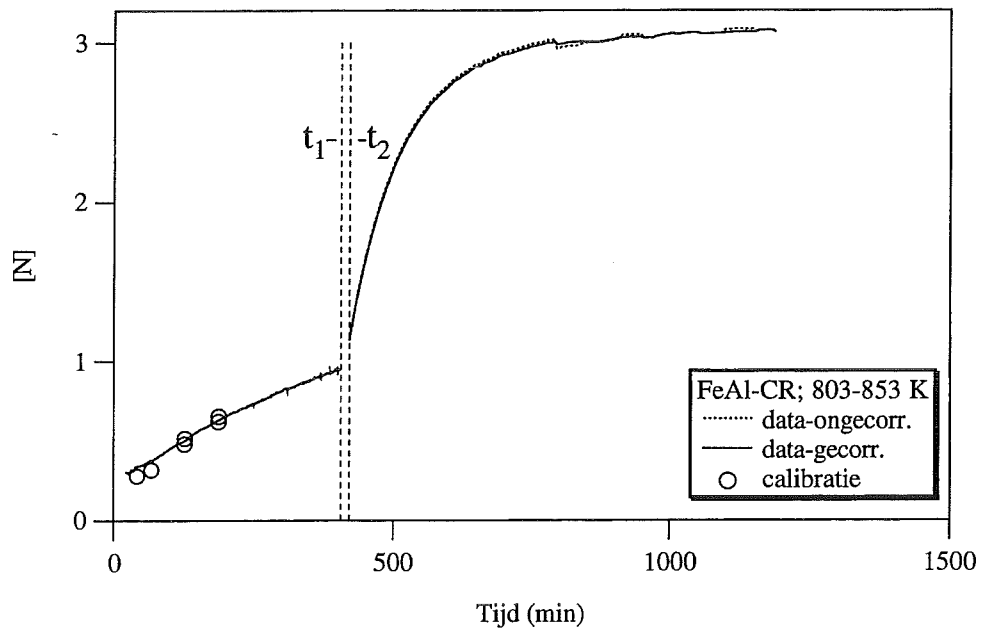
B-2 "Ongecorrigeerde" en gecorrigeerde "stikstof-curven"

Figuur B1-B7 De (nog slechts voor instrumentele storingen) ongecorrigeerde (gestippelde) en volledig gecorrigeerde (getrokken) curven van de "CR-experimenten". Storingen kunnen onder andere veroorzaakt zijn door fluctuaties in de netspanning of een veranderende omgevings-temperatuur.

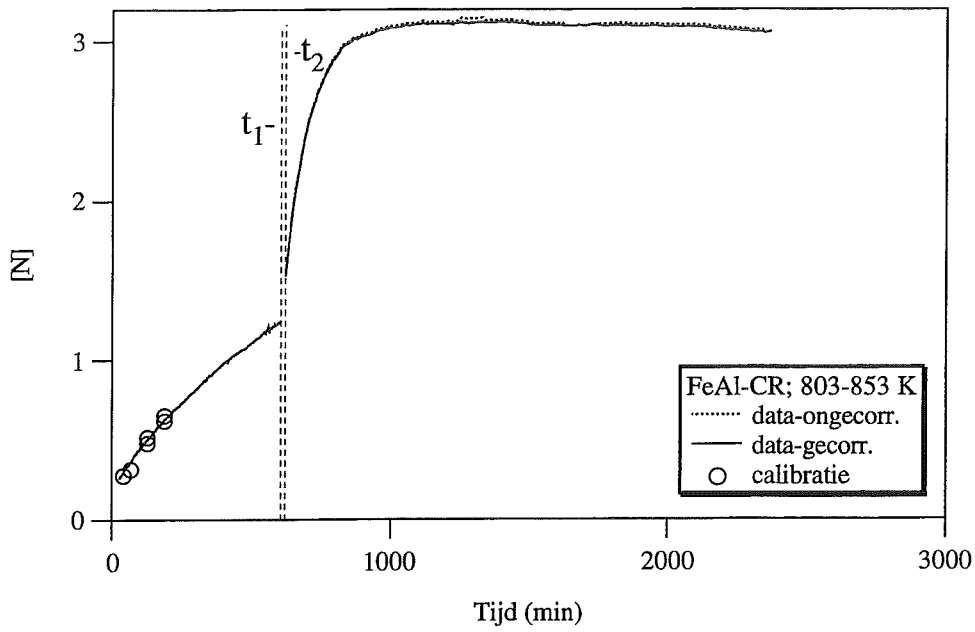
**Figuur B1****Figuur B2**



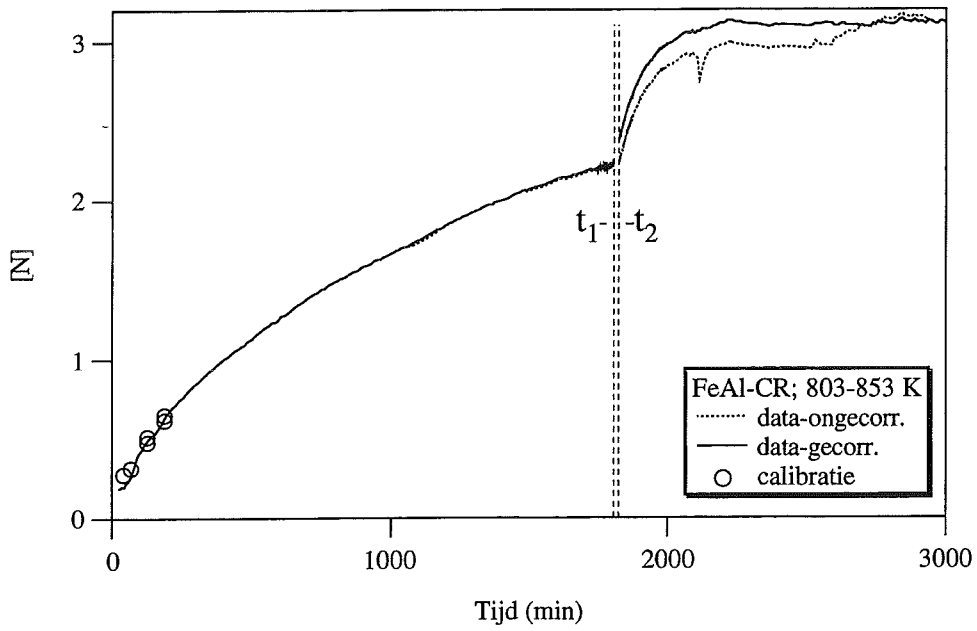
Figuur B3



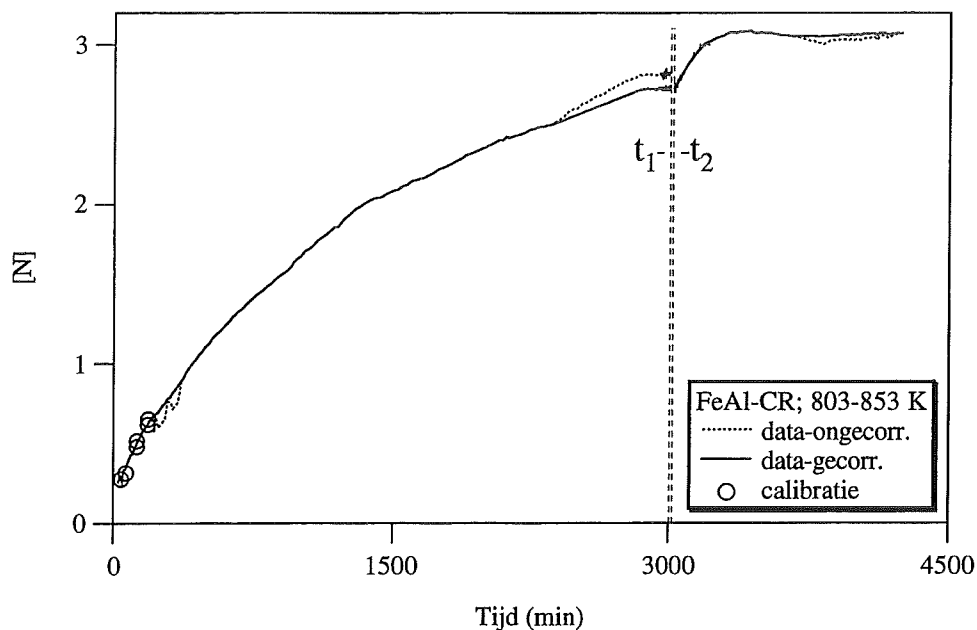
Figuur B4



Figuur B5

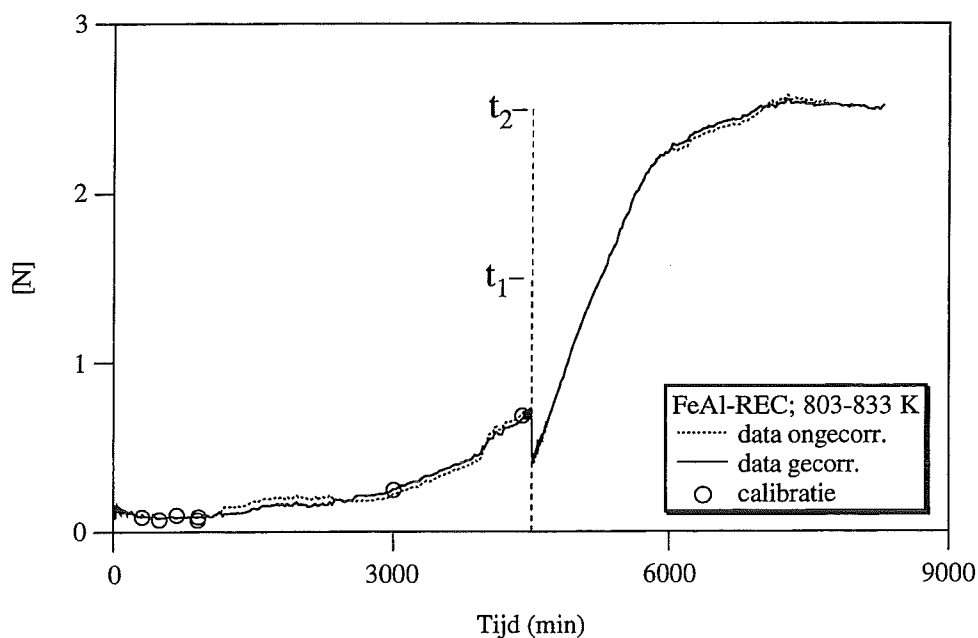


Figuur B6

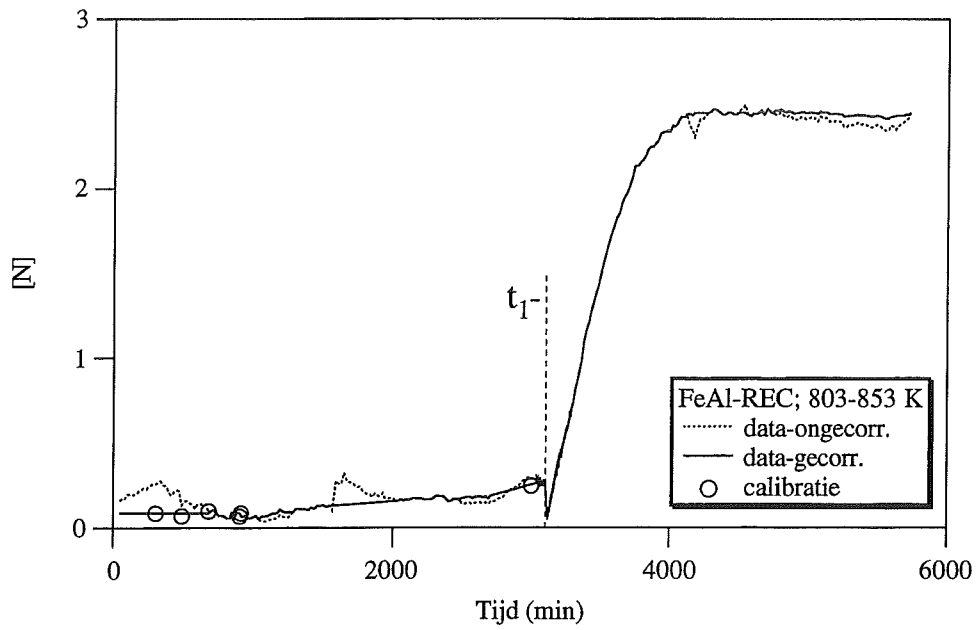


Figuur B7

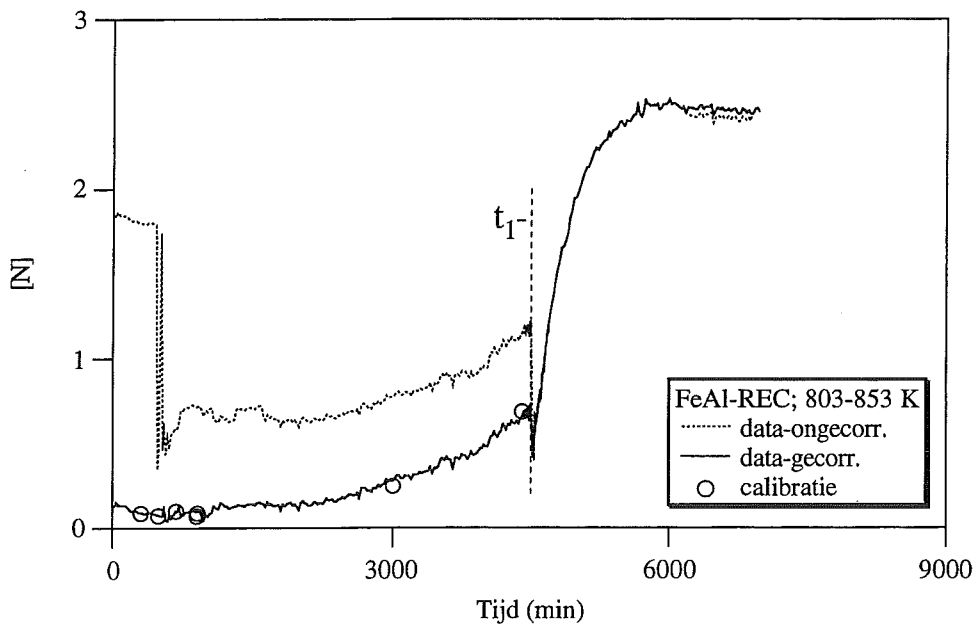
Figuur B8-B16 De (nog slechts voor instrumentele storingen) ongecorrigeerde (gestippelde) en volledig gecorrigeerde (getrokken) curven van de "REC-experimenten". Storingen kunnen onder andere veroorzaakt zijn door fluctuaties in de netspanning of een veranderende omgevings-temperatuur.



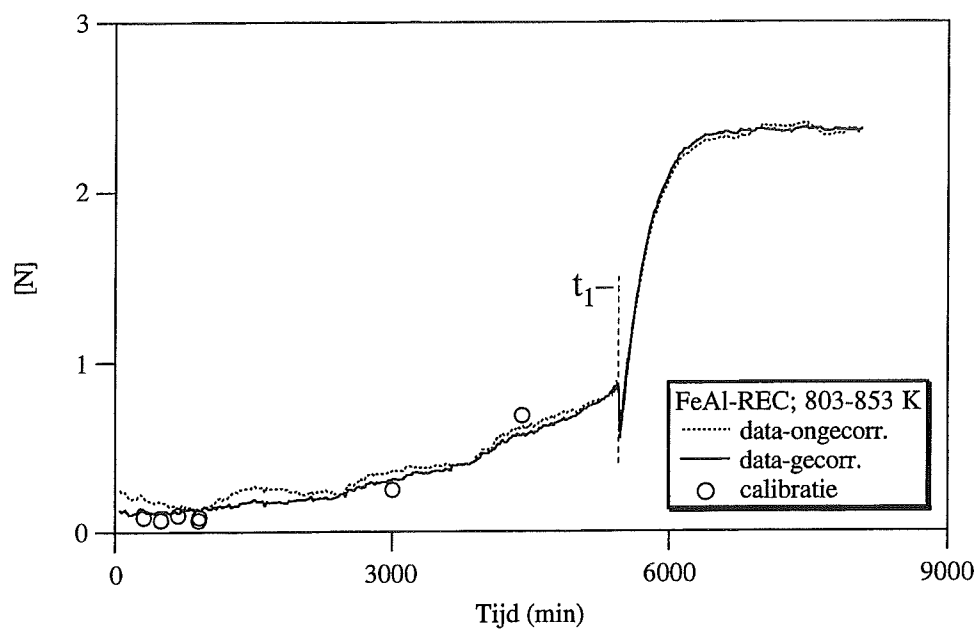
Figuur B8



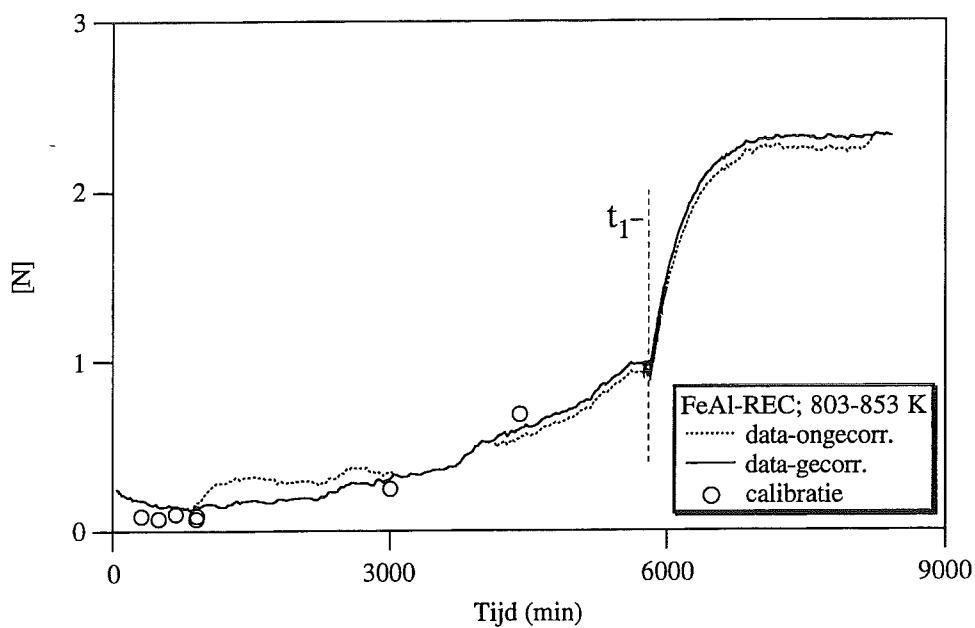
Figuur B9



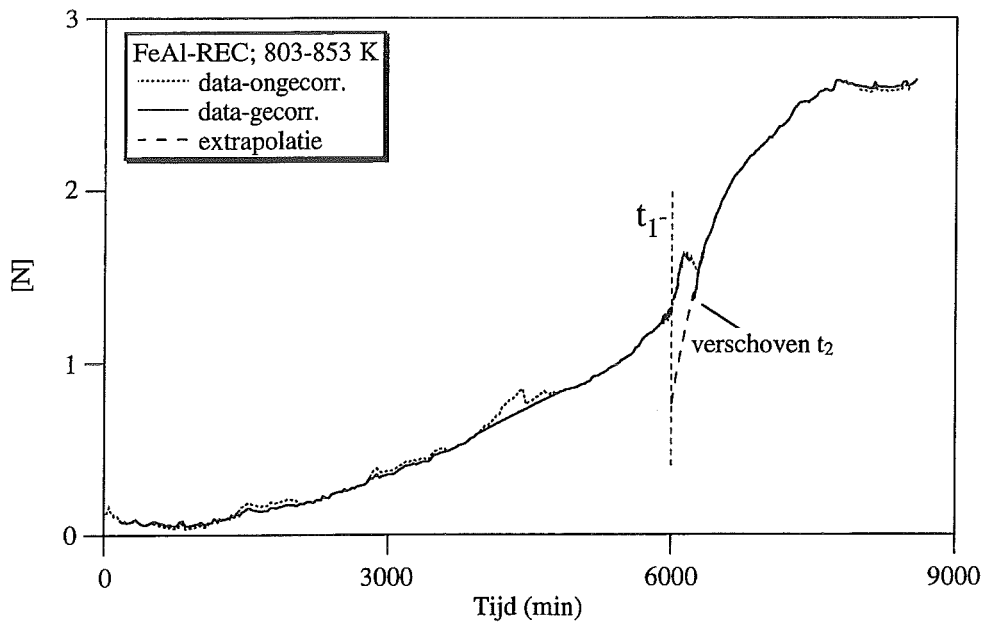
Figuur B10



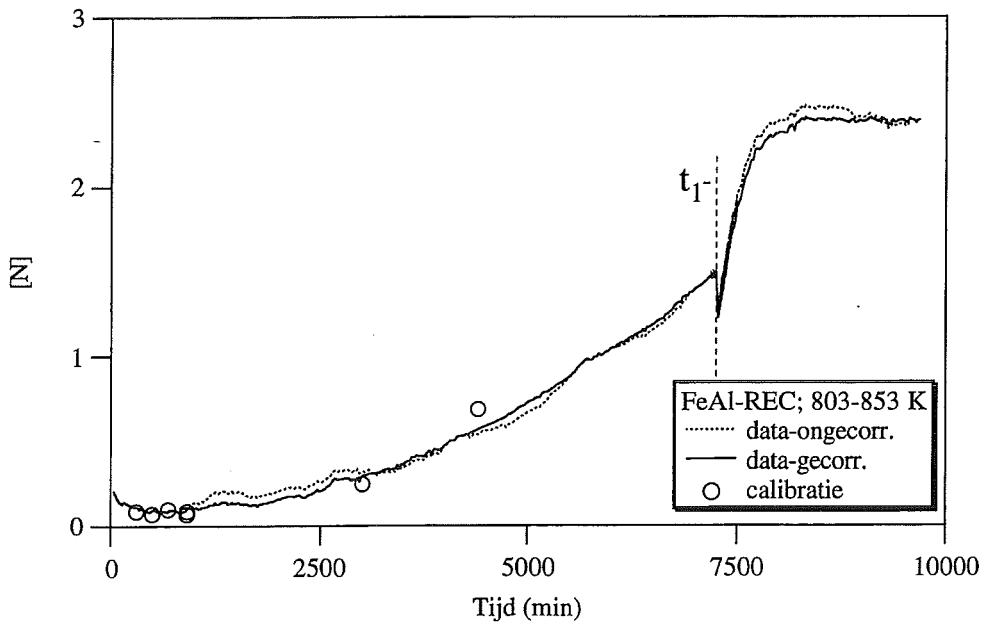
Figuur B11



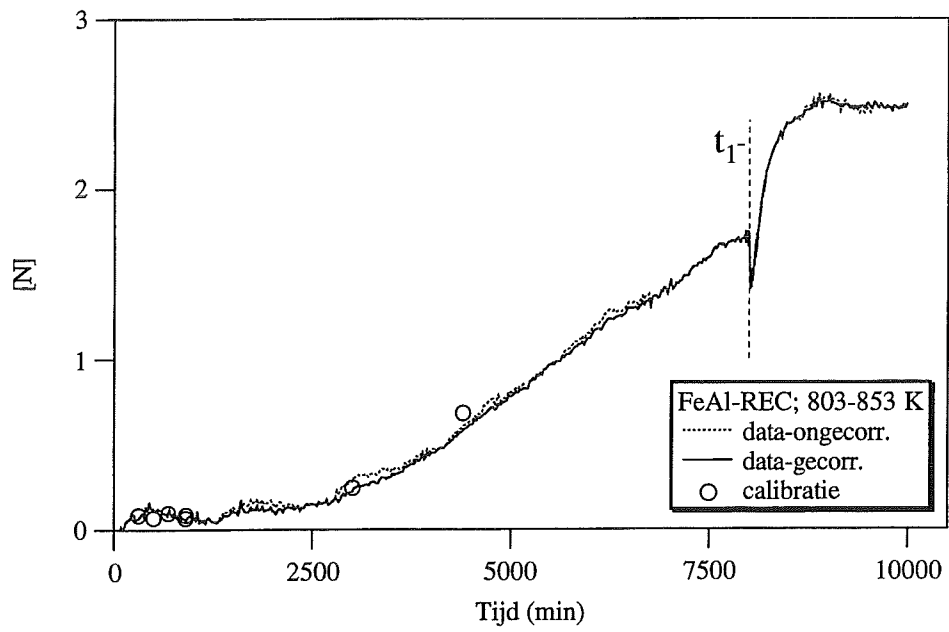
Figuur B12



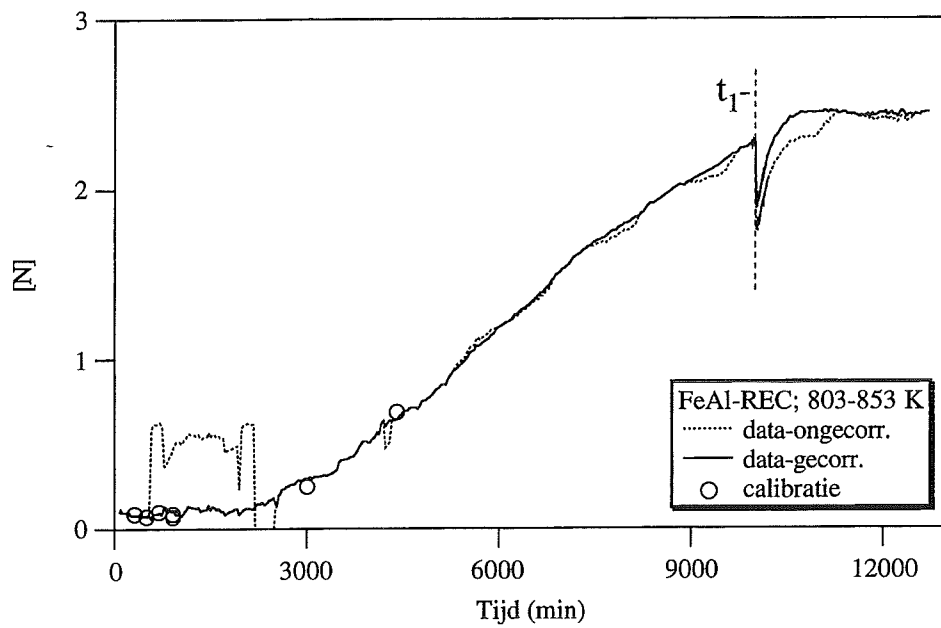
Figuur B13



Figuur B14



Figuur B15



Figuur B16

B-3 Methoden om de fractie van transformatie te berekenen

De fractie van transformatie van Al in AlN tijdens "twee-trappen" experimenten kan op een aantal manieren berekend worden. Het verschil tussen de methoden om de fractie van transformatie te bepalen is gebaseerd op het wel of niet corrigeren voor de matrixverzadiging met stikstof en de wijze waarop dit gebeurt. Niet corrigeren voor de matrixverzadiging introduceert een fout in de berekende f-waarden die groter is voor kleine fracties. In het navolgende worden drie mogelijke methoden besproken; deze methoden zijn als volgt gedefinieerd:

$$A. f = \frac{[N]_t}{[N]_{tot}} \quad (B-2)$$

$$B. f = \frac{[N]_t - [N]_{\alpha}^{T_2}}{[N]_{tot} - [N]_{\alpha}^{T_2}} \quad (B-3)$$

$$C. f = \frac{[N]_t - [N]_{\alpha}^{T_j}}{[N]_{tot} - [N]_{\alpha}^{T_2}} \quad (j=1, 2) \quad (B-4)$$

met $[N]_t$ het op tijdstip t opgenomen aantal stikstof atomen per 100 Fe-atomen en $[N]_{tot}$ de op basis van de Mettler-weging berekende totale stikstof-opname per 100 Fe-atomen bij de temperatuur waarbij de transformatie wordt voltooid^a. Verder is $[N]_{\alpha}^{T_2}$, de bij verzadiging bij T_2 in de matrix oplosbare hoeveelheid stikstof uitgedrukt in $[N]$ en $[N]_{\alpha}^{T_j}$, de bij de op tijdstip t heersende temperatuur (T_1 of T_2) in een verzadigde matrix oplosbare hoeveelheid stikstof ($[N]$).

Het vergelijken van de bovenstaande methoden om de fractie van transformatie te berekenen is van belang, omdat: i) de invloed van de stikstof-opname capaciteit van de α -Fe matrix zichtbaar wordt (verschil methoden A en B); ii) het effect van de temperatuurverandering in "twee-trappen" experimenten op de stikstof-opname capaciteit in α -Fe naar voren komt (verschil methoden B en C).

^a De berekening volgens methode C is volledig correct indien voor zowel $[N]_{tot}$ als $[N]_{\alpha}^{T_j}$ ($j=1,2$) een waarde behorende bij de op tijdstip t heersende temperatuur wordt genomen. Dit is voor de T_1 -delen van de transformatie-curven niet gebeurd; er is alleen een T_1 -waarde gebruikt voor $[N]_{\alpha, T_1}$ in de teller (minimale fout). Bij de fit-lijnen is voor $[N]_{tot}$ de waarde genomen van een 'geschikt' fit-punt, omdat wegens afwijkingen tussen het laatste data- en fit-punt bij het omrekenen naar fractie waarden groter dan 1 kunnen ontstaan of kleiner dan 1 blijven.

Op welke wijze de fractie wordt berekend heeft, zoals hieronder wordt geïllustreerd, *geen* invloed op het quotiënt van de transformatie-snelheden behorende bij dit stadium van de AlN precipitatie, verder aangeduid als χ .

De waarde van χ zoals die volgt uit de stikstof-opname bij T_1 respectievelijk T_2 is als volgt gedefinieerd (zie vgl. (2.15)):

$$\chi_N = \frac{\left| \frac{d[N]_t}{dt} \right|_{T_1}}{\left| \frac{d[N]_t}{dt} \right|_{T_2}} \quad (\text{B-5})$$

De gegeven fractie-berekeningsmethoden bevatten naast de stikstof-opname verder geen tijdsafhankelijke variabelen. De fractie wordt in methode C voor het T_1 -deel en het T_2 -deel van de curve immers onafhankelijk berekend. Afgezien van $[N]_t$ bevat iedere uitdrukking voor f slechts constanten. Uitschrijven van de afgeleiden voor de verschillende methoden geeft het volgende resultaat. Bij gebruik van methode A wordt vergelijking (B-5) vervangen door:

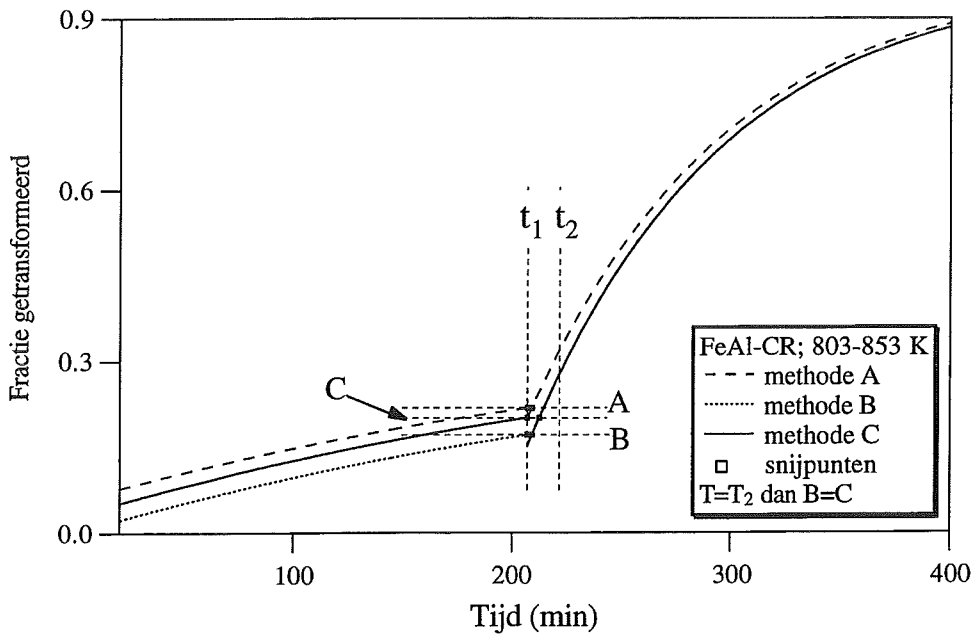
$$\chi_A = \frac{\left| \frac{df}{dt} \right|_{T_1}}{\left| \frac{df}{dt} \right|_{T_2}} = \frac{\left| \frac{1}{[N]_{\text{tot}}} \cdot \frac{d[N]_t}{dt} \right|_{T_1}}{\left| \frac{1}{[N]_{\text{tot}}} \cdot \frac{d[N]_t}{dt} \right|_{T_2}} = \frac{\left| \frac{d[N]_t}{dt} \right|_{T_1}}{\left| \frac{d[N]_t}{dt} \right|_{T_2}} \quad (\text{B-6})$$

methode B levert:

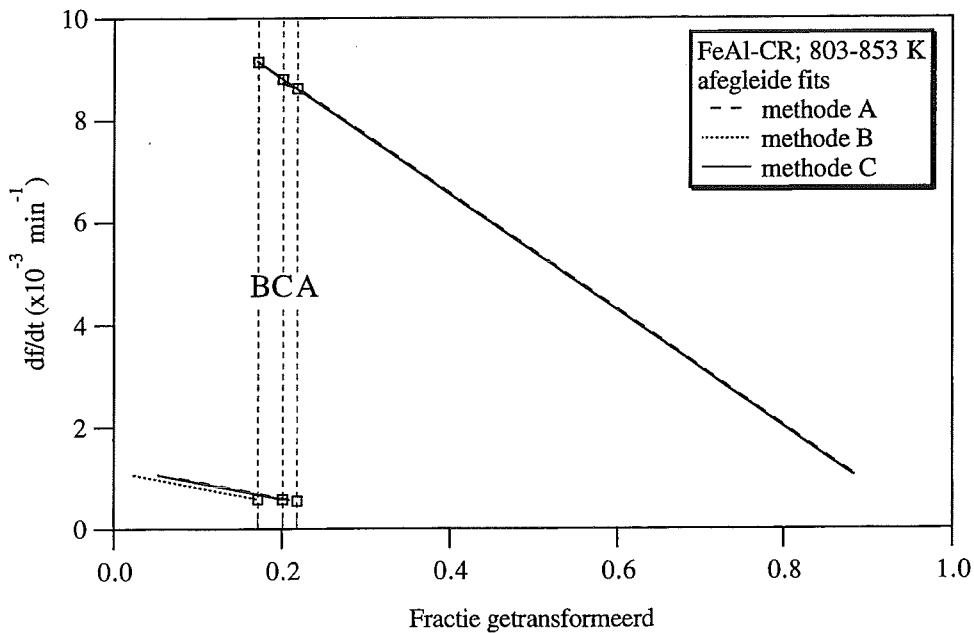
$$\chi_B = \frac{\left| \frac{df}{dt} \right|_{T_1}}{\left| \frac{df}{dt} \right|_{T_2}} = \frac{\left| \frac{1}{[N]_{\text{tot}} - [N]_{\alpha}^{T_2}} \cdot \frac{d([N]_t - [N]_{\alpha}^{T_2})}{dt} \right|_{T_1}}{\left| \frac{1}{[N]_{\text{tot}} - [N]_{\alpha}^{T_2}} \cdot \frac{d([N]_t - [N]_{\alpha}^{T_2})}{dt} \right|_{T_2}} = \frac{\left| \frac{d[N]_t}{dt} \right|_{T_1}}{\left| \frac{d[N]_t}{dt} \right|_{T_2}} \quad (\text{B-7})$$

en methode C levert:

$$\chi_C = \frac{\left| \frac{df}{dt} \right|_{T_1}}{\left| \frac{df}{dt} \right|_{T_2}} = \frac{\left| \frac{1}{[N]_{\text{tot}} - [N]_{\alpha}^{T_2}} \cdot \frac{d([N]_t - [N]_{\alpha}^{T_j})}{dt} \right|_{T_1}}{\left| \frac{1}{[N]_{\text{tot}} - [N]_{\alpha}^{T_2}} \cdot \frac{d([N]_t - [N]_{\alpha}^{T_j})}{dt} \right|_{T_2}} = \frac{\left| \frac{d[N]_t}{dt} \right|_{T_1}}{\left| \frac{d[N]_t}{dt} \right|_{T_2}} \quad (\text{B-8})$$



Figuur B17 De figuur illustreert de invloed op ligging en vorm van de curve bij gebruik van de verschillende methoden om de fractie te berekenen. Bij temperatuur T_1 oogt het alsof de vorm van de curve niet beïnvloed wordt, de fout in de curve volgens methode A is hier echter het grootste, deze neemt af naarmate de waarde van f toeneemt. Immers $f = \frac{A-x}{B-x}$, met x klein t.o.v B , maar bij kleine f zijn A en x van vergelijkbare grootte, waardoor de waarde van f beïnvloed wordt.



Figuur B18 De transformatie-snelheid als functie van de fractie van transformatie, de verschillen tussen de drie methoden zijn klein. Merk op dat de verschillen maximaal zijn in het stadium van de transformatie waar de verandering van de transformatie-snelheid (bij T_2) het grootste is.

Bovenstaande toont aan dat de keuze voor een willekeurige fractie-berekeningsmethode (mits $[N]_t$ de enige tijdsafhankelijke variabele is) geen enkele invloed heeft op het quotiënt van de transformatie-snelheden χ .

Essentieel is dat de transformatie-snelheden op T_1 en T_2 bij dezelfde fractie geprecipiteerd AlN worden bepaald. Dus, mits rekening wordt gehouden met de invloed van de temperatuur op de stikstof-opname capaciteit van de α -Fe matrix, leidt het quotiënt van de stikstof-opname snelheden tot een correcte bepaling van een effectieve activeringsenergie.

Toepassen van de hierboven aangegeven methoden voor Fe-2at.%Al, koud-gedeformeerde preparaten (CR) en nitreer-temperaturen $T_1=803$ K en $T_2=853$ K leidt tot de volgende resultaten: Tabel B4 en de figuren B17 en B18.

Tabel B4 De tabel bevat de sprong-fractie (f_{sprong}), de snelheid van transformatie bij deze specifieke fractie voor beide temperaturen $(df/dt)_{T_1}$, hun quotiënt (χ) en de daaruit berekende effectieve activeringsenergie (E). De gegevens zijn bepaald aan de hand van een exponentiële fit door de datapunten van een 803-853 K experiment met CR-materiaal, zie figuur 4.1, curve A.

methode	f_{sprong}	$(df/dt)_{T_1}$ * 10^{-3} (min $^{-1}$)	$(df/dt)_{T_2}$ * 10^{-3} (min $^{-1}$)	χ	E (kJ mol $^{-1}$)
N	0.664 [#]	1.666	25.25	15.16	309.6
A	0.218	0.548	8.626	15.74	313.9
B	0.172	0.582	9.144	15.71	313.7
C	0.201	0.581	8.807	15.16	309.6

[#]: Dit is geen f -waarde doch de $[N]$ -waarde van de T_1 -fit op het sprongmoment (tijdstip t_1), de overige gegevens in deze rij zijn hierop gebaseerd, waarbij rekening is gehouden met de toegenomen stikstof-opname capaciteit van de Fe-matrix.

Er is gebruik gemaakt van methode C omdat deze methode in afwezigheid van een correcte eindwaarde bij temperatuur T_1 het beste alternatief is. Bij gebruik van de bij de heersende temperatuur behorende waarden voor $[N]_{\text{tot}}$ en $[N]_{\alpha}^{T_j}$ worden correcte fractionele curven berekend, mits de aanname dat de opname van 'excess' stikstof evenredig is met de graad van AlN precipitatie juist is. Voor het bepalen van een correcte effectieve activeringsenergie is het bepalen van de fractie echter *niet* nodig. In Bijlage B-4 wordt geïllustreerd dat hierdoor zeer snel een redelijke schatting gemaakt kan worden van de effectieve activeringsenergie op basis van de "stikstof-curven".

B-4 Het effect van de positie op de T₂-curve op E

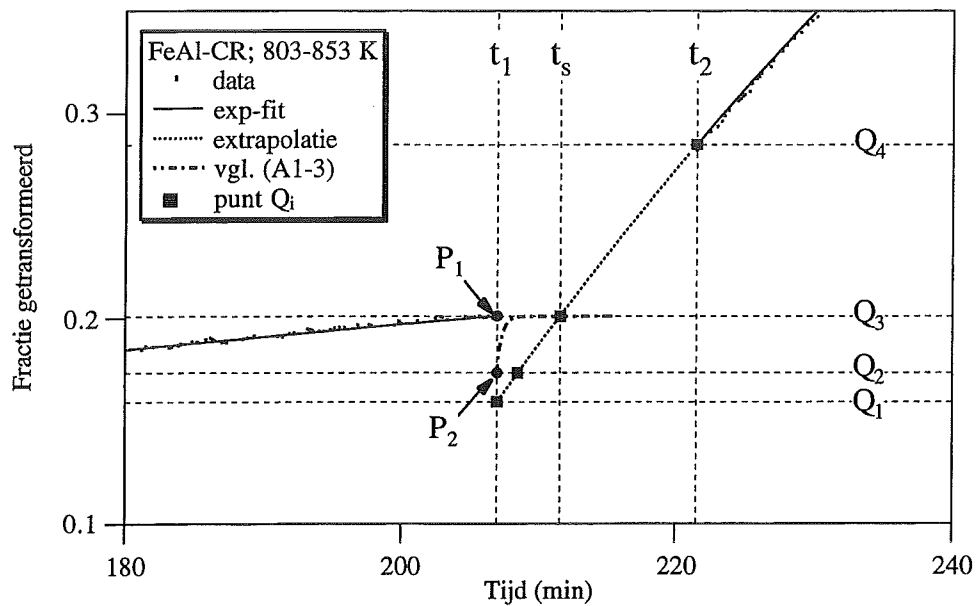
Het praktische probleem van de 'gap' tussen het T₁-deel en het T₂-deel van de curven is in de vergelijking tussen de verschillende fractie-berekeningsmethoden niet aan de orde geweest. Om de transformatie-snelheid op het "sprong-moment" bij de beide temperaturen, T₁ en T₂, bij identieke fractie te kunnen bepalen wordt de fit-curve (indien nodig, zie 4.2) binnen de 'gap' geëxtrapoleerd op basis van de voor de T₂-data berekende fit-constanten.

De extrapolatie in de 'gap' van de fit door de T₂-data maakt een schatting van de transformatie-snelheid op ieder punt binnen de 'gap' mogelijk. De, op basis van bij T₂ bepaalde fit-constanten, geëxtrapoleerde fit komt echter altijd beneden de stikstof-opname van de T₁-fit op tijdstip t₁ uit, de punten P₁ en Q₁ in figuur B19. De werkelijke temperatuur in de 'gap' is gemiddeld lager dan T₂, waardoor de extrapolatie een overschatting is van de transformatie-snelheid binnen de 'gap'. De oplosbaarheid van stikstof in de Fe-matrix bij T₂ is groter dan bij T₁. Dit betekent dat eenzelfde opgenomen hoeveelheid stikstof bij T₂ overeenkomt met een iets vroeger stadium van transformatie (punt Q₂). Omdat de transformatie-snelheid continu afneemt levert de helling in punt Q₁ per definitie een overschatting op van de transformatie-snelheid bij temperatuur T₂, behorende bij de op tijdstip t₁ geprecipiteerde fractie AlN.

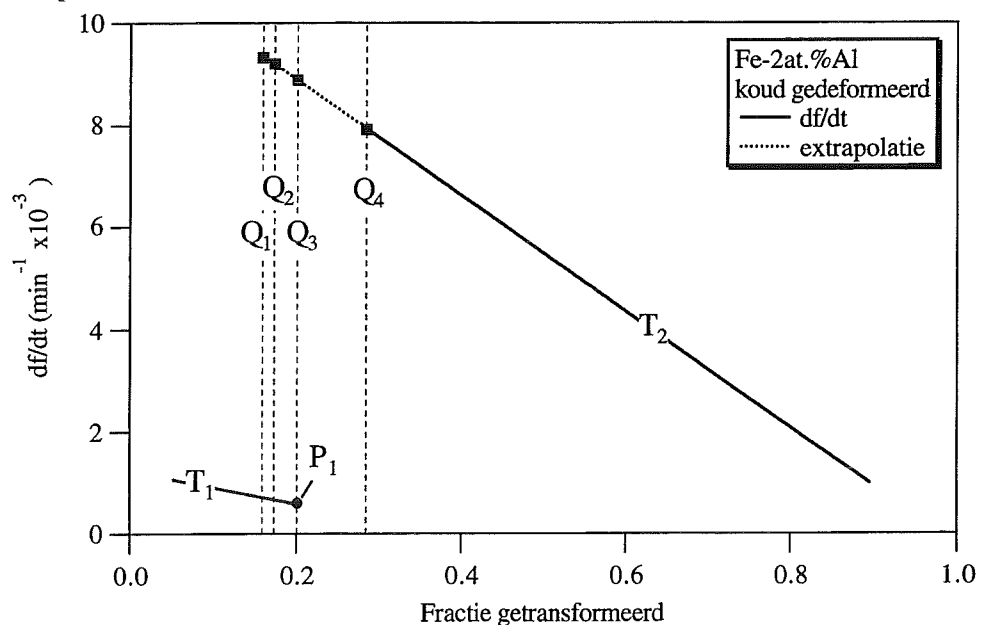
Een tweede herkenbaar punt om de helling van de T₂-fit te bepalen is op tijdstip t₂, punt Q₄ in figuur B19. Mits het verschil in de getransformeerde fractie tussen de punten P₂ en Q₄ groter is dan de schijnbare afname van de fractie van transformatie ten gevolge van de toegenomen stikstof-opname capaciteit van de Fe-matrix, is de transformatie-snelheid in punt Q₄ een onderschatting. De werkelijke transformatie-snelheid bij temperatuur T₂ in het stadium van de transformatie op tijdstip t₁ ligt dan *tussen* de transformatie-snelheden in Q₁ en Q₄. Deze punten markeren in dit geval een boven- en een ondergrens voor de te berekenen effectieve activeringsenergie.

Het belangrijkste punt in figuur B19 is het punt Q₃, waar de fractie van transformatie identiek is aan de bij temperatuur T₁ geprecipiteerde fractie AlN op tijdstip t₁. Bij de berekening van een effectieve activeringsenergie wordt het quotiënt bepaald van de transformatie-snelheden in de punten Q₃ en P₁.

Onderling vergelijken van de activeringsenergieën die met de bovenstaande opties worden berekend laat zien dat alle opties tot activeringsenergieën van dezelfde grootte-orde leiden, zie Tabel B5. Het bepalen van een effectieve activeringsenergie op basis van de transformatie-snelheid op tijdstip t₂ (snel en eenvoudig) leidt tot een redelijke eerste benadering (ook indien van de "stikstof-curven" wordt uitgegaan).



Figuur B19 De figuur bevat een vergroting van het deel rond de temperatuur-sprong van curve A₁ (CR-materiaal) in figuur 4.6. Duidelijk is te zien dat de geëxtrapoleerde fit beneden het eindpunt (punt P₁) van de T₁-fit uitkomt in het punt Q₁. Op tijdstip t₂ (punt Q₄) is de getransformeerde fractie Al duidelijk groter dan bij T₁ op tijdstip t₁. De op basis van de in Appendix 1 benaderde stikstof-opname van de α-Fe matrix ten gevolge van de temperatuurverhoging is (na omrekenen) als streep-stippellijn in de figuur gebracht en levert punt Q₃. Punt Q₂ markeert het tijdstip in de 'gap' waar de stikstof-opname bij de T₂-temperatuur gelijk is aan die bij de T₁-temperatuur op het sprongmoment.



Figuur B20 Het nemen van de afgeleide naar de tijd van de gefitte curven in figuur B19 laat zien dat de afname in de transformatie-snelheid als functie van de opgenomen hoeveelheid stikstof (+ fractie van transformatie) voor CR-materiaal vrijwel lineair verloopt. Het verschil in de transformatie-snelheid van de punten Q₁-Q₃ is (Q₄ uitgezonderd) gering. Dit verschil wordt kleiner naarmate de transformatie verder is gevorderd; de stikstof-opnamesnelheid neemt immers (sterk) af, terwijl het tijdsinterval ongeveer constant is.

Tabel B5 Overzicht van de fractie van transformatie, de transformatie-snelheden (df/dt) en het quotiënt van de stikstof-opname snelheden, χ , bij T₁ op tijdstip t₁ en T₂ op tijdstip t_i in punt Q_i. Verder zijn de bijbehorende effectieve activeringsenergieën (E) zoals deze met de hierboven besproken opties zijn berekend weergegeven. De snelheid van transformatie in het laatste punt (P₁) van de fit door de experimentele T₁-data is $df/dt = 5.81 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, zie figuur B20.

Punt	t (min)	f	df/dt (min ⁻¹) (*10 ⁻³)	χ	E (kJ mol ⁻¹)
Q ₁	207.01	0.159	9.324	15.51	316.1
Q ₂	208.53	0.174	9.199	15.83	314.6
Q ₃	211.59	0.201	8.767	15.09	309.1
Q ₄	221.51	0.285	7.912	13.62	297.4

B-5 Onnauwkeurigheid in de berekening van E

Gebruikmakend van de bepaling van de transformatie-snelheid in het punt Q₃ (Fig. B19) kan een effectieve activeringsenergie berekend worden met behulp van vergelijking (2.14):

$$E = \frac{R \cdot \ln \chi}{(1/T_1) - (1/T_2)} \quad (2.14)$$

waarin χ het quotiënt van de berekende transformatie-snelheden is ($\chi > 1$).

De fout in E die het gevolg is van de instrumentele beperkingen kan eenvoudig uit vergelijking (2.14) worden afgeleid. Omschrijven van vergelijking (2.14) tot:

$$E = \frac{R}{(1/T_1 - 1/T_2)} \ln \chi = C \cdot \ln \chi \quad (B-9)$$

waarbij wordt aangenomen dat de deling een constante (C) is, laat zien dat E slechts een functie is van χ . Voor de fout in E kan dan geschreven worden:

$$\delta E = C \cdot \left| \frac{df(\chi)}{d\chi} \right| \delta \chi = C \cdot \frac{\delta \chi}{\chi} \quad (B-10)$$

Dus uit (B-9) en (B-10) volgt:

$$\frac{\delta E}{E} = \frac{\delta \chi}{\chi \ln \chi} \quad (B-11)$$

waarin χ gedefinieerd is als:

$$\chi = \frac{(d[N]_t / dt)_{T_2}}{(d[N]_t / dt)_{T_1}} \quad (B-12)$$

zodat voor de fout in χ geschreven kan worden:

$$\frac{\delta \chi}{\chi} = \left[\left(\frac{\delta (d[N]_t / dt)}{(d[N]_t / dt)} \right)_{T_2}^2 + \left(\frac{\delta (d[N]_t / dt)}{(d[N]_t / dt)} \right)_{T_1}^2 \right]^{1/2} \quad (B-13)$$

Als nu de relatieve fout in de helling bij T₁ verwaarloosbaar is ten opzichte van de relatieve fout in de transformatie-snelheid bij T₂ - deze is immers "beredeneerd" in het temperatuur stabiliseringsgebied - kan (B-13) met weglating van de T₁-term worden ingevuld in (B-11). Dit levert dan voor de relatieve fout in E:

$$\frac{\delta E}{E} \approx \frac{1}{\ln(\chi)} \left(\frac{\delta (d[N]_t / dt)}{(d[N]_t / dt)} \right)_{T_2} \quad (B-14)$$

Voor het berekenen van de onnauwkeurigheid in de transformatie-snelheid bij temperatuur T_2 (de teller in vergelijking B-14) is een benadering gekozen afhankelijk van de experimentele resultaten van de uitgangsstructuur.

In geval van het koud gedeformeerde materiaal is het gemiddelde van de verschillen in de transformatie-snelheden zoals deze zijn bepaald in de punten Q_1 en Q_3 , respectievelijk Q_3 en Q_4 , genomen (Fig. B19). Dit komt overeen met de fracties van transformatie op de tijdstippen t_1 ($=Q_1$), t_s ($=Q_3$) en t_2 ($=Q_4$). In formule-vorm:

$$\delta \left[\frac{d[N]_t}{dt} \right]_{CR} = \left[\frac{|\{ (df/dt)_{t_1} - (df/dt)_{t_s} \}| + |\{ (df/dt)_{t_s} - (df/dt)_{t_2} \}|}{2} \right] \quad (B-15)$$

Bij het gerekristalliseerde materiaal is er, vanwege de overlap tussen de T_1 en T_2 curven, voor gekozen om het verschil in de transformatie-snelheden op tijdstip t_2 en in het snijpunt (t_s) van de beide deel-curven te bepalen. Dit resulteert in de volgende uitdrukking voor de onnauwkeurigheid in de transformatie-snelheid bij temperatuur T_2 :

$$\delta \left[\frac{d[N]_t}{dt} \right]_{REC} = |(df/dt)_{t_2} - (df/dt)_{t_s}| \quad (B-16)$$

Opgemerkt dient te worden dat bovenstaande benadering een overschatting van de werkelijke relatieve fout in het quotiënt van de snelheden veroorzaakt. Bovendien is de geschatte fout afhankelijk van de mate waarin de transformatie-snelheid per tijdseenheid verandert. De informatie zoals deze uit de experimentele resultaten volgt, gebruik makend van bovenstaande vergelijkingen en invullen in vergelijking (B-14) is bijeengebracht in de Tabellen B6 en B7.

Tabel B6 De transformatie-snelheden bij temperatuur T_2 zoals deze voor het CR-materiaal zijn bepaald op de tijdstippen, t_1 , t_s en t_2 . De op basis hiervan benaderde relatieve fout in het quotiënt van de transformatie-snelheden, de daaruit voortvloeiende relatieve fout in de berekende effectieve activeringsenergie en de fout zelf.

experiment	$(df/dt)_{t_1}$ (*10 ⁻³)	$(df/dt)_{t_s}$ (*10 ⁻³)	$(df/dt)_{t_2}$ (*10 ⁻³)	$\frac{\delta\chi}{\chi}$ (*10 ⁻²)	$\frac{\delta E}{E}$ (*10 ⁻²)	δE (kJ mol ⁻¹)
C*	(1.07)	1.09	1.05	3.67	5.54	13.3
B	3.26	3.12	3.06	3.21	1.88	5.94
A ₁	9.35	8.81	7.94	8.00	2.91	9.13
A ₂	8.43	7.49	7.10	8.88	3.30	10.1
A ₃	7.54	7.11	6.28	8.86	3.19	10.1
A ₄	3.32	2.99	2.69	10.5	3.95	12.0
A ₅ [#]	–	0.73	0.93	27.4	12.6	31.2

*: De extrapolatie komt boven de eind-waarde van de T_1 -fit uit, zodoende is er geen zinvolle t_1 -waarde te geven. Als t_s -waarde is het snijpunt van een extrapolatie van de lineaire fit door de $(df/dt)_{T_2}$ data met de f_s -lijn genomen, zie figuur 4.8.

#: Er bestaat reeds een grote overlap rond f_s , waardoor er voor gekozen is geen t_1 -waarde voor $(df/dt)_{T_2}$ te bepalen, $(df/dt)_{t_s}$ is ten gevolge van de overlap reeds flink kleiner dan de t_2 -waarde van $(df/dt)_{T_2}$, zie figuur 4.9.

Tabel B7 De transformatie-snelheden bij temperatuur T_2 zoals deze voor het REC-materiaal zijn bepaald op de tijdstippen, t_2 en t_s . De op basis hiervan benaderde relatieve fout in het quotiënt van de transformatie-snelheden, de daaruit voortvloeiende relatieve fout in de berekende effectieve activeringsenergie en de fout zelf.

experiment	$(df/dt)_{t_2}$ (*10 ⁻³)	$(df/dt)_{t_s}$ (*10 ⁻³)	$\delta\chi$ (*10 ⁻³)	$\frac{\delta\chi}{\chi}$ (*10 ⁻²)	$\frac{\delta E}{E}$ (*10 ⁻²)	δE (kJ mol ⁻¹)
A ₁	1.57	1.68	0.11	6.55	2.32	7.4
A ₂	2.04	1.81	0.23	12.7	4.87	14
A ₃	2.32	1.90	0.42	22.1	8.67	25
A _{3-a}	1.74	1.52	0.22	14.5	6.24	17
A ₄	0.929	0.90	0.029	3.22	1.79	3.7*
A ₅	1.66	1.12	0.54	48.2	23.0	55
A ₆	2.12	1.11	1.01	90.9	41.9	103

*: De voor experiment A₄ berekende fout is zo klein ten gevolge van de nauwelijks aanwezige overlap en het daarmee samenhangend geringe verschil tussen de transformatie-snelheden in " t_2 " en " t_s " (Fig. 4.16).

N.B.: De grote fout, zoals die wordt berekend voor de experimenten A₅ en A₆ is het gevolg van een grote overlap in combinatie met een relatief snel veranderende snelheid van transformatie in het T_2 -deel van deze curven (Fig. 4.16). Dit resulteert in een groot verschil tussen de transformatie-snelheden op " t_2 " en " t_s ".