

Warmte-effecten bij ordening en ontordering van de goud-koper
legeringen AuCu (25 at % Cu en AuCu (14 at % Cu).

Verslag van afstudeerwerk, verricht onder
leiding van Prof.dr. M.J. Druyvesteyn door

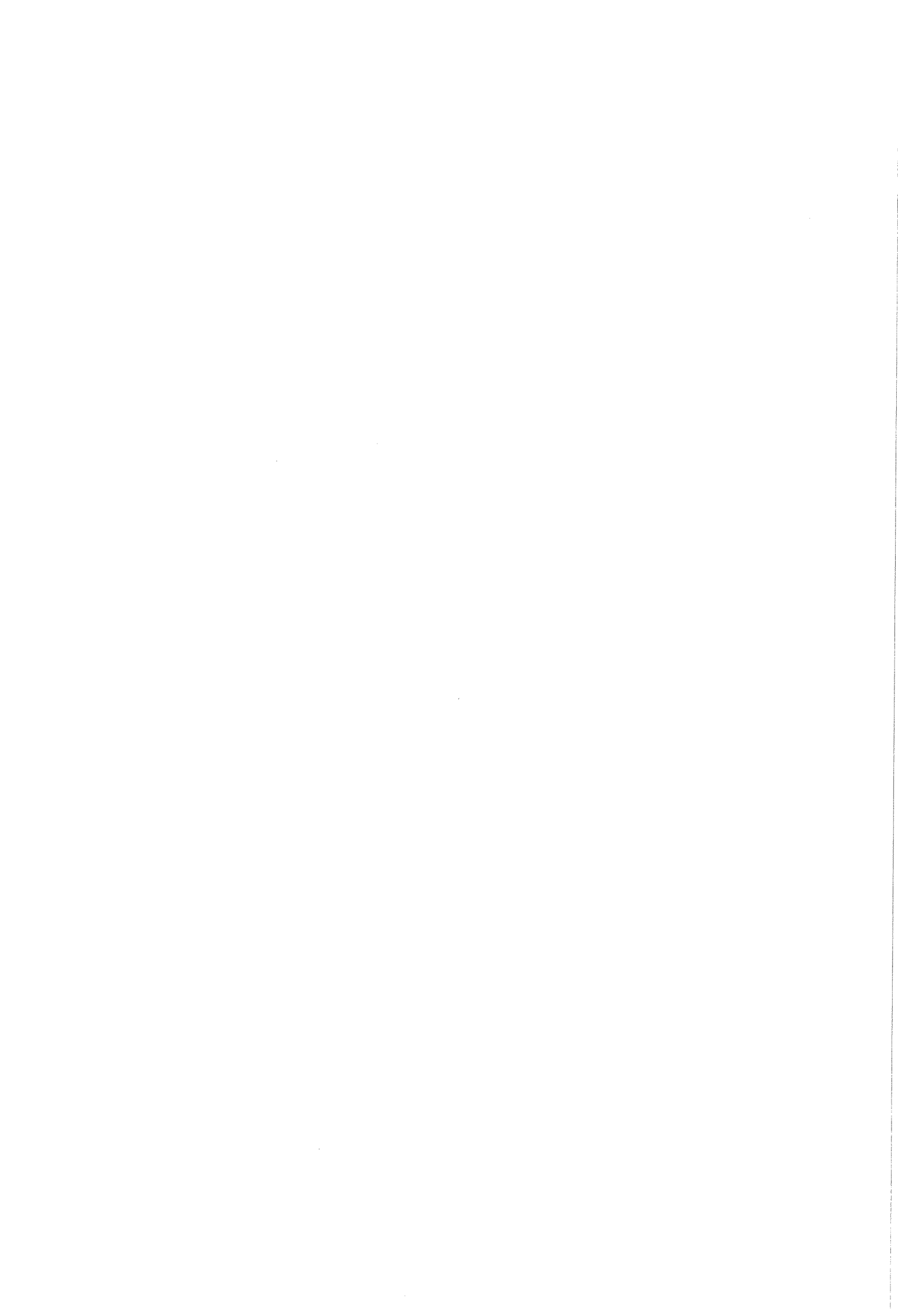
A.P. MATTHIJSEN

T.H. Delft
afdeling der Technische Natuurkunde
werkgroep voor metaalfysica
Laboratorium voor Metaalkunde.

april 1966

Inhoud

	blz.
I <u>Samenvatting</u>	3
II <u>Inleiding</u>	4
A opdracht	
B ordening	
C meetmethode	
III <u>Meetmethode</u>	7
A het apparaat	
B warmtestroommeters	
C meetopstelling	
D verbeteringen	
E werkwijze	
F ijking	
G nauwkeurigheid	
IV <u>Theorie</u>	14
A ordening	
B ordeningskinetiek	
V <u>Meetresultaten en kwalitatieve interpretatie</u>	19
A algemeen	
B verschillende afschriktemperaturen	
C verschillende opwarmsoelheden (AuCu 25 at % Cu)	
D speciale metingen 1,2 en 3	
E meting aan AuCu (Cu 14 at % Cu)	
VI <u>Quantitatieve interpretatie</u>	28
A Vergelijking totale energie-effecten met theoretische waarden.	
1 Theorie Peierls	
2 Theorie Bragg and Williams	
3 Conclusie	
B Vergelijking van vacature concentraties	
VII <u>Summary</u>	34
VIII <u>Literatuur</u>	35



I Samenvatting

Met het doel inzicht te verkrijgen in het ordeningsproces in binaire legeringen zijn met behulp van differentiële thermische analyse de warmte effecten gemeten die optreden bij lineair opwarmen met de tijd van AuCu (25 at % Cu) en AuCu (14 at % Cu). De metingen zijn als volgt uitgevoerd.

- 1^e AuCu (25 at % Cu) is afgeschikt van temperaturen tussen 500°C en 800°C en is opgewarmd met 0,67°C/min van 20°C tot 280°C.
- 2^e AuCu (25 at % Cu) is afgeschikt van 800°C en opgewarmd met snelheden tussen 0,42 en 2,92°C/min van 20°C tot 280°C.
- 3^e AuCu (25 at % Cu) is afgeschikt van 800°C, lineair opgewarmd tot 185°C vervolgens afgekoeld en daarna weer opgewarmd tot 280°C.
- 4^e AuCu (14 at % Cu) is afgeschikt van 800°C en opgewarmd van 20°C tot 200°C.

Er wordt gevonden dat na afschikken eerst warmte vrij komt, overeenkomend met ordening in het materiaal en later warmte wordt opgenomen, overeenkomend met ontordening. Ontordening bereikt een maximum bij een kritieke temperatuur van $198 \pm 2^\circ\text{C}$. Alleen boven de kritieke temperatuur verdwijnen de vacatures, die als gaten in het rooster bij orde sprongen onmisbaar zijn, in merkbare mate. Na afschikken van hoger temperatuur kan evenwichtsorde zich door aanwezigheid van meer vacatures, al bij lager temperatuur instellen (ca 130°C).

Ontordening geschiedt waarschijnlijk niet tot evenwichts korte afstandsorde zich instelt boven de kritieke temperatuur. Bij opwarmen met lager opwarmingssnelheid wordt een duidelijke splitsing van het ordeningsproces in twee pieken gevonden. Bij lager opwarmingssnelheid wordt ook bij ontordening, vlak onder de kritieke temperatuur een tweede piek gevonden. Beide pieken worden toegeschreven aan kinetische effecten. Vergelijking van waargenomen totale warmte-effecten met de theorie leidt tot grote waarschijnlijkheid van de theorie van Peierls.



II Inleiding

A Opdracht

Als afstudeerwerk is verricht een onderzoek naar warmte-effecten die optreden bij ordening en ontordering in goud-koper legeringen. Het doel van dit onderzoek is inzicht te verkrijgen in het ordeningsverschijnsel.

In de eerste plaats diende een meetopstelling te worden gerealiseerd. Hiermee is een reeks metingen verricht die zowel kwalitatief als kwantitatief zo veel mogelijk onthullen.

B Ordening

Onder ordening in een legering wordt verstaan het proces waarbij in een atoomrooster de verschillende atomen van een wanordelijke distributie overgaan in een regelmatige rangschikking.

De beschouwde legeringen AuCu (25 at % Cu), soms aangeduid Au₃Cu, en AuCu (14 at % Cu) hebben de midvlaks gecenterde structuur. In een volmaakt geordende configuratie bezetten de Au atomen de hoekpunt van de eenheidscel de Cu-atomen de midvlakse posities.

Gebaseerd op de voorstelling die er van te maken is onderscheiden we lange afstandsorde (l.a.o) en korte afstandsorde (k.a.o). Deze toestanden worden ook door verschillende ordeparameters het best beschreven.

In het geval van (l.a.o) strekt zich de orde als boven omschreven over grote afstand uit, meestal in domeinen die ca. 50 \AA in grootte zijn; waargenomen in AuCu₃ (Litt 1).

In het geval van (k.a.o) is eerder sprake van een overwegend in elkaars nabijheid zijn van ongelijksoortige atomen.

De mate van ordening in een legering in de evenwichtstoestand wordt bepaald door de vrije energie. $F = U - TS$.

Aangezien bij hoge temperatuur de entropie-term in de uitdrukking voor de vrije energie overheeft zal de legering bij hoge temperatuur in een wanordelijker toestand in evenwicht verkeren dan bij lage temperatuur.

De kinetiek van de ordening wordt bepaald door de mogelijkheid dat atomen van plaats verwisselen. De concentratie van vacatures en de beweeglijkheid van die vacatures geven de mogelijkheid tot ordersprongen. De concentratie van vacatures wordt beschreven met een

vormingsenergie. De beweeglijkheid van vacatures wordt beschreven met activeringsenergie.

In Au_3Cu dat van $800^{\circ}C$ langzaam tot kamertemperatuur wordt afgekoeld treedt aanwijsbare orde pas op na maanden (litt 2).

Indien wordt afgeschrikt van boven $500^{\circ}C$ worden vacatureconcentraties ingevroren welke de ordening bij kamertemperatuur en hoger aanzienlijk kunnen versnellen. (litt 3).

In dit onderzoek is steeds afgeschrikt om met behulp van de ingevroren vacatures in het temperatuursgebied $20^{\circ}C - 200^{\circ}C$ de ordening te bestuderen.

Bij ordening neemt de totale configuratieve inwendige energie af: de atomen nemen energetisch gunstiger posities ten opzichte van elkaar in. De vrijkomende energie wordt als warmte gemeten. Het omgekeerde is het geval bij ontordening.

Inzicht in de ordening en ontordeningskinetiek werd verkregen door de vrijkomende of benodigde warmtestroom te meten bij verschillende opwarmnelheden en constante afschriktemperatuur. Tevens bij constante opwarmnelheid en verschillende afschriktemperatuur.

Interessant is de vergelijking van de gemeten warmte-effecten met theoretisch voorspelde.

C Meetmethode

De warmte-effecten zijn gemeten met de methode van differentieele thermische analyse.

In essentie behelst de methode het opwarmen van een proefstukje dat warmte-effecten vertoort tezamen met een inert proefstukje van gelijke warmte-capaciteit. Het verschil in warmtestroom naar beide proefstukjes komt in grootte overeen met de warmte-effect in het proefstukje. Bij dit onderzoek is steeds lineair opgewarmd zodat "isochroon" de warmtestroom is gemeten.





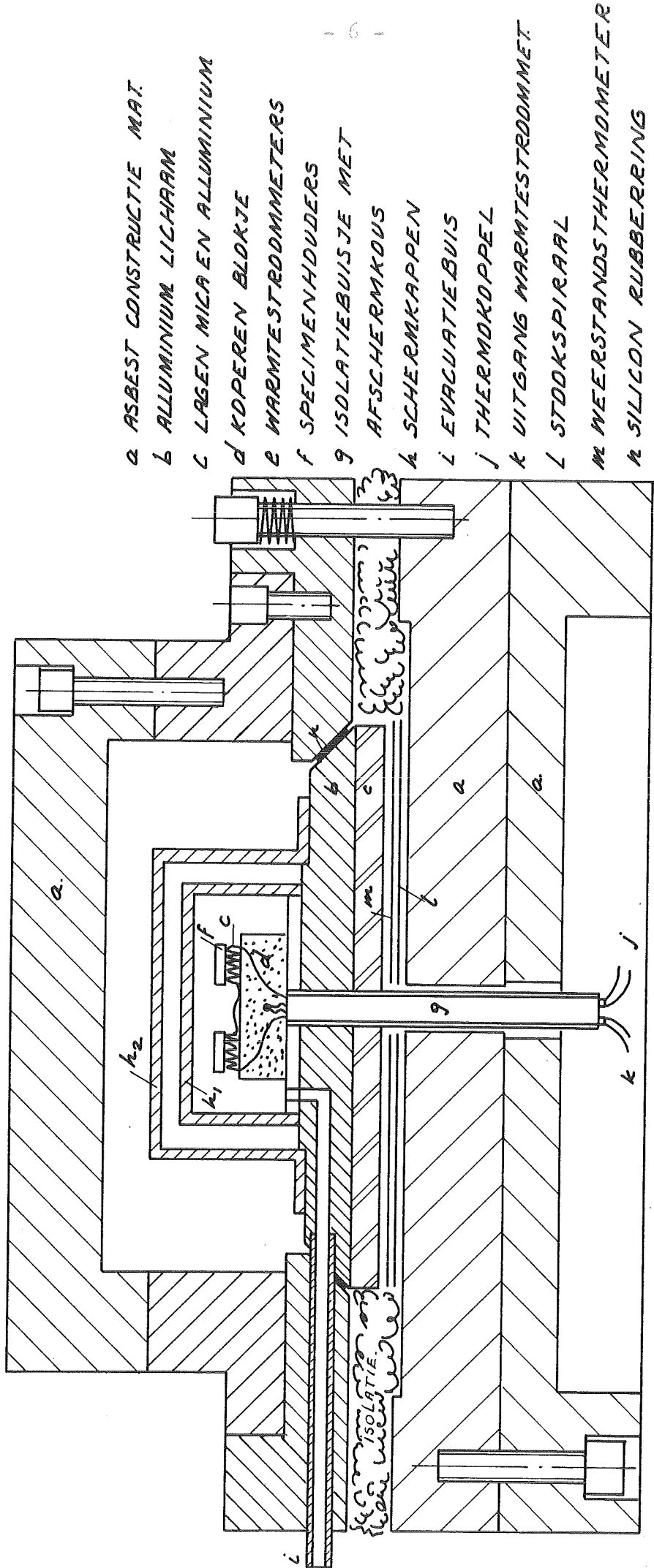


FIG. 1 CALORIMETER 1:1

III Meetmethode

Gemeten is met een apparaat ontwikkeld door de T.P.D. afdeling warmte en glas. Door deze instantie is een apparaat beschikbaar gesteld dat na enige modificatie en verbetering voor het doel geschikt bleek.

Differentiele thermische analyse wordt in deze calorimeter uitgevoerd door de warmtestroom naar proefstukje en dummy rechtstreeks te meten. Een artikel over deze methode en een analoge calorimeter is geschreven door De Waal (litt 4).

A Het apparaat

Fig 1 geeft weer een dwarsdoorsnede van de ronde calorimeter. Ingebouwd in asbest a ter isolatie van de omgeving bevindt zich een aluminium lichaam b hetwelk de warmte van een onderliggende stockmat l door geleiding voert naar een koperen blokje d, waarop de warmtestroommeters (c) gemonteerd zijn.

Bij m bevindt zich boven de stockspiraal een vlakke weerstandsthermometer m gewonden van nikkeldraad, die deel uit maakt van het regelsysteem.

c en c in onderscheiden

9 } De warmteweerstand c is zó gekozen dat goede horizontale temperatuursvereffening plaats vindt, bij nog toelaatbare verticale warmteweerstand. Deze eisen worden gesteld om fluctuaties in de warmteontwikkeling bij f uit te dompen en toch een zo klein mogelijke insteltijd te krijgen voor het lineair met de tijd oplopen van de temperatuur in d, na aanzetten.

D 7

De ruimte binnen h₂ kan worden geëvacueerd en wordt gevuld met stikstof opdat door oxydatie geen warmte-effecten optreden en geen beschadiging van de warmtestroommeters kan plaats vinden. Aan de uitgang i wordt de temperatuur van het koperblok d en daarmee met benadering de temperatuur van de proefstukjes (litt 4) gemeten. Aan de uitgang k wordt de spanning gemeten die het verschil is van de thermospanningen van de twee warmtestroommeters. Deze is een maat voor de warmte-effect in een van de bakjes.

B Warmtestroommeters

De warmtestroommeters, in deze vorm ontworpen door De Jong en Marquenie (litt 5) en gebruikt door ~~van~~ De Van de Beukel (6) en De Waal (4) bestaan uit een spiraal (fig 2) van 50 μ m dun constantaan draad, die op de volgende wijze tot serieschakeling van thermokoppels is gemaakt.

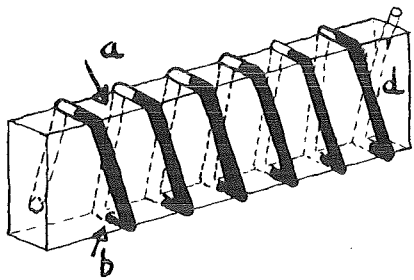


fig. 2 warmtestroommeter
spiraal.

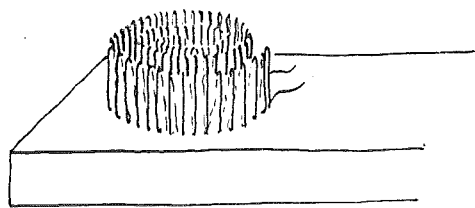


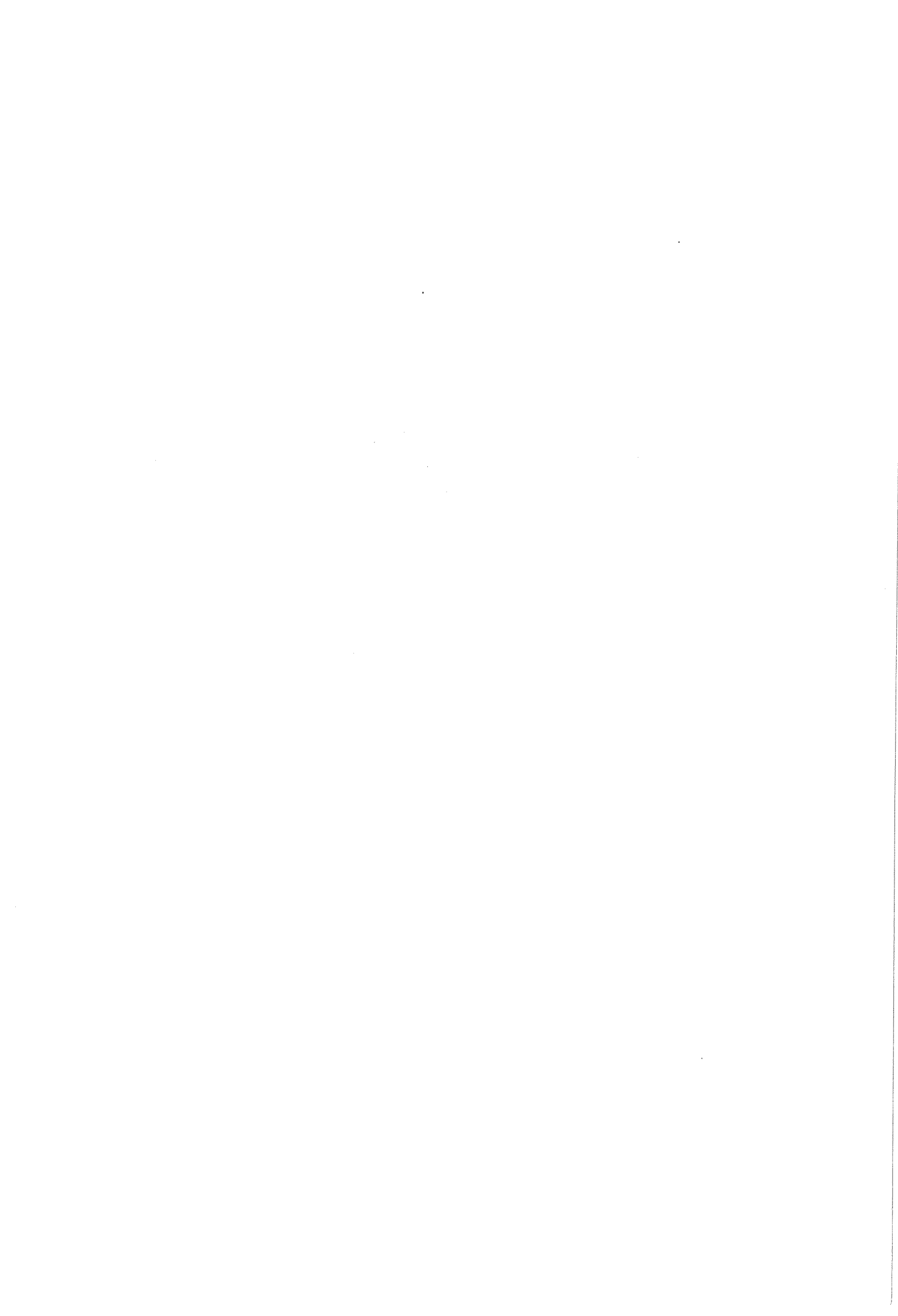
fig. 3 warmtestroom-
meter.

Om een plastic bandje is het constantaan draad gewonden. Vervolgens is aan één van de vlakke zijden het draad verguld, zodat langs de korte zijde a) en b) constantaan-goud contact plaatsen zijn ontstaan. Doewel het "gouden" gedeelte van iedere omgang inwendig is kort gesloten via een constantaan kern resulteert toch een thermospanning indien wij de contactplaatsen a) en b) op een verschillende temperatuur brengen.

Door het bandje op te rollen als in fig. 3 en na montage op het koperen blokje van fig. 1 het plastic te verwijderen met een oplosmiddel, wordt een warmtestroommeter verkregen met ca. 2500 koppels/cm².

Warmtegeleidbaarheid $0,0017 \frac{\text{m}^2 \text{u}^\circ \text{C}}{\text{k cal}}$. Gevoeligheid 0,1 tot 1 V/w.

De gebruikte warmtestroommeter had bij kamertemperatuur een gevoeligheid van 0,088 V/w en vertoonde nog een verrassende daling van de gevoeligheid bij hogere temperatuur.



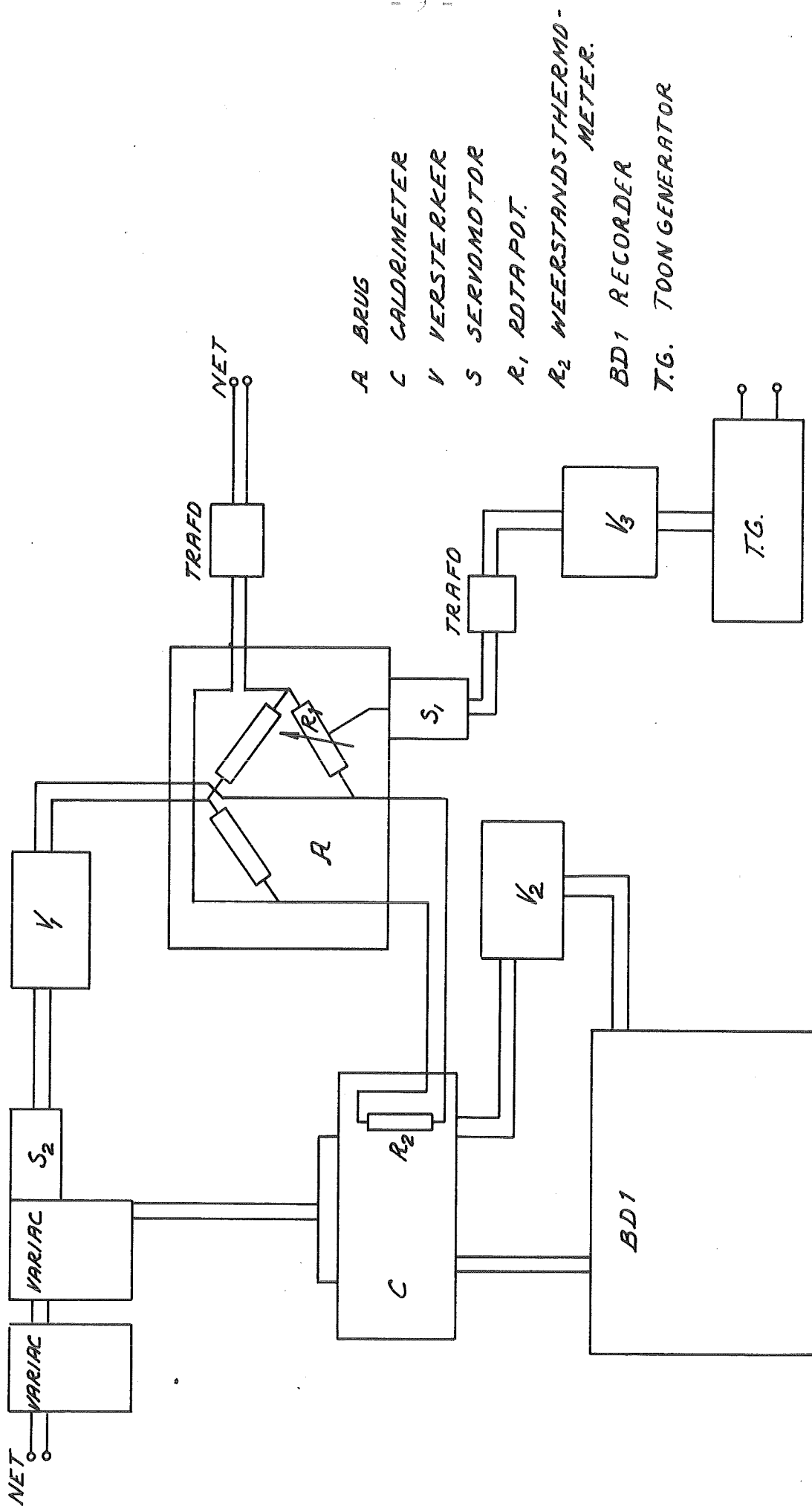


FIG. 4 MEETOPSTELLING

C Meetopstelling

De opstelling waarin de calorimeter is opgenomen wordt weergegeven door het schema van fig.4.

Essentieel zijn twee onderdelen in deze opstelling:

- 1) Het regelsysteem voor opwarming, lineair met de tijd.
- 2) Registratie van temperatuur en gemeten thermo-verschil-spanning.

ad.1 Het regelsysteem werkt aldus:

A is een brug van Wheatstone, gevoed met 6,3 volt wisselspanning. Eén van de vier weerstanden is een precisie draaibare potentio-meter R_1 die met constante omwentelingssnelheid door een synchroonmotor S_1 wordt opgedraaid. De brug raakt bij voortdurende uit balans, het spanningsverschil over de brug wordt versterkt door V_1 en vervoerd naar een servomotor S_2 . S_2 is gemonteerd op een variabele transformator, die de spanning van het gestabiliseerde net tussen 0 en 220 volt kan regelen. Wordt R_1 dus steeds groter dan zal S_2 de variac zodanig opschroeven dat door de stookspiraal meer stroom gaat lopen en de weerstand van de weerstandsthermometer f die als R_2 deel uitmaakt van de brug, zodanig toeneemt dat de brug weer in evenwicht geraakt.

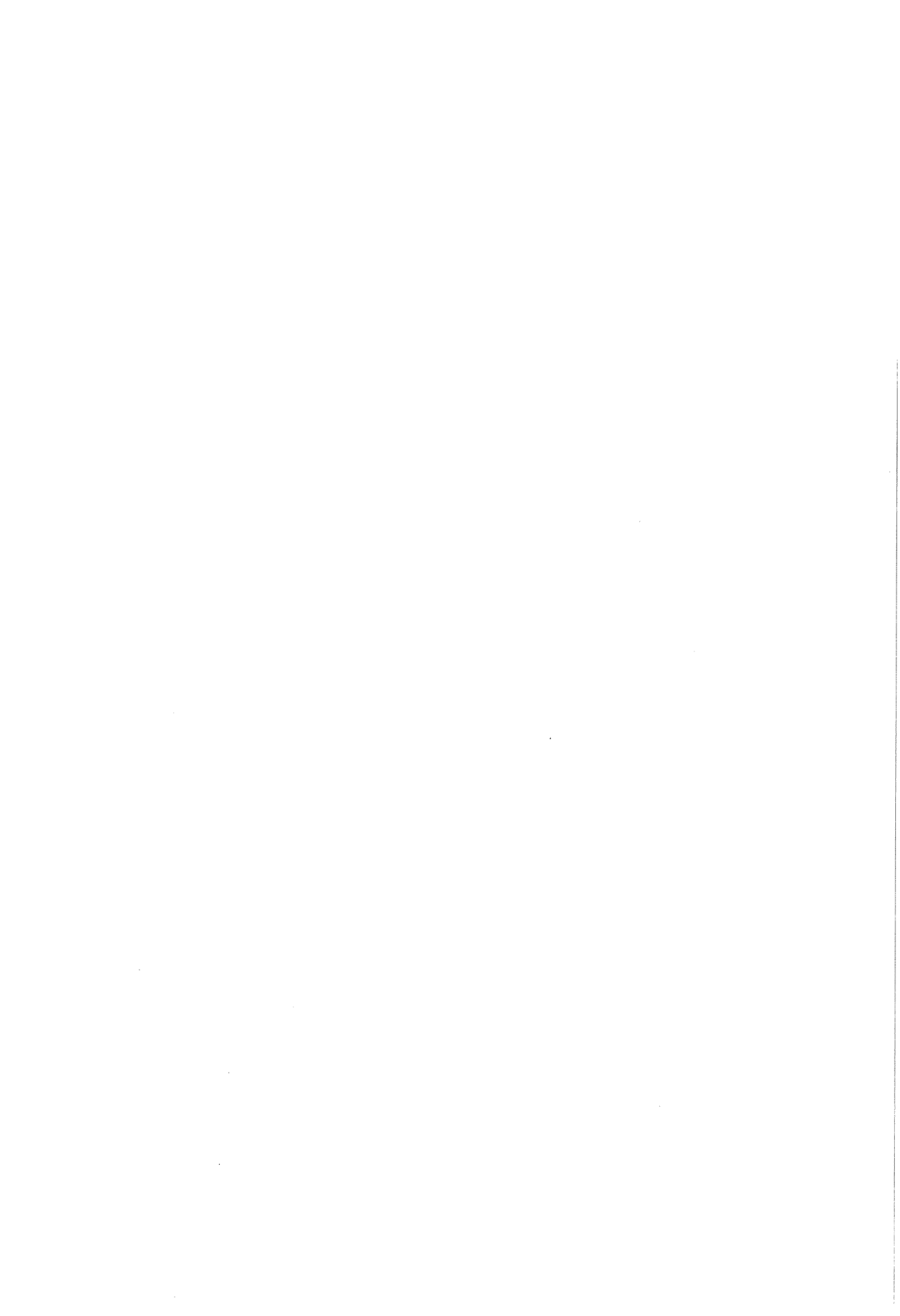
ad.2 Het verschil van de thermospanningen van de twee warmtestroommeters wordt versterkt d.m.v. een gelijkspanningsversterker V_2 , merk Leeds en Northrup, gevoeligste stand 50 μ V volle schaal, en gevoerd naar een kipp schrijvertype BD1.

Een tweede spoor van de schrijver wordt gebruikt om de temperatuur als functie van de tijd te registreren.

Een variabele opwarmingsnelheid werd verkregen door de synchroonmotor S_1 in de brug, die helaas zelf niet regelbaar was, te voeden met een vermogensversterkt en getransformeerd signaal van een toongenerator T . Er werd zo een variatie-mogelijkheid bereikt van 30 - 215 Hz overeenkomend met opwarmingssnelheden van 0,42 - 3^oC/min.

D Verbeteringen

Aan de calorimeter werden de volgende verbeteringen aangebracht:



- 1) De oorspronkelijke platina weestandathermometer die op te grote afstand van de stookspiraal was ingebouwd werd vervangen door weerstandsdraad op vlak micagewonden, direkt boven de stookmat.
- 2) Binnenin werd de thermospanningsleiding volledig afgeschermd om inductie van de stookstroom te voorkomen.
- 3) Ter voorkoming van plotselinge storingen die kennelijk optraden door mechanische spanningen bij opwarmen, werden schroefbouten voorzien van spiraalveer en werden siliconrubber ringen aangebracht.
- 4) Tussen stookspiraal en aluminium lichaam is een warmte-weerstand aangebracht (zie beschrijving apparaat)

N.B. Bij de opstelling dient veel zorg te worden besteed aan elektrische aarding. Zo moet het aluminium lichaam wel geaard, en mag het koperblokje niet geaard worden.

E Werkwijze

1) Proefstukjes.

Proefstukjes werden geknipt uit 0,2 mm dik plaat. Lengte en breedte 7 mm. Drie stukjes per meting, gewicht samen 741,1 mg. Materiaal geleverd door Drijfhout en Zn; zuiverheid 99,95 %.

2) Afschrikken.

Afgeschrikt werd door vrij vallen van 50 cm hoogte in ijswater van 0°C. Voordat werd afgeschrikt werd 20 minuten in gezuiverde stikstof gegloeid en vervolgens langzaam gekoeld tot de afschriktemperatuur.

3) Metten.

In ongeveer 4 minuten kon na afschrikken het proefmateriaal in de calorimeter worden aangebracht en het warmte ontwikkelen bij kamertemperatuur worden gemeten. Na pompen en stikstof inleiden werd na ongeveer 10 minuten de stookmat ingeschakeld. Opwarmen geschiedde dan automatisch.

4) Registratie zie fig. 8

Op de recorder wordt geregistreerd, een warmtestroom als functie van de tijd. (fig 8-a), Gelijktijdig de temperatuur als functie van de tijd, (fig. 8-d), zodat de warmteontwikkeling bij iedere

temperatuur af te leiden is.

Het werkelijke warmte-effect wordt gevonden door van de gemeten kromme a) (fig 8) de z.g. "nullijn" b af te trekken. De nullijn is de opwarmkromme van het proefstukje nadat het primaire effect is uitgewerkt. De nullijn wordt opgenomen meteen na de meetlijn, nadat eerst tot boven 200°C is opgewarmd. De "nullijn" wijkt meestal nog enigszins af van de nullijn, opgenomen met lege bakjes. Dit komt door veranderende soortelijke warmte van de proefstukjes met de temperatuur, of door een resteffect dat ook bij langdurig gloeien niet blijkt te verdwijnen. De totale ontwikkelde warmte en opgenomen warmte, volgen niet direct uit de oppervlakken I en II (fig.8). Nadat de spanningsmetingen bij iedere temperatuur door de ijkwaarden in Volts/Watt gedeeld zijn, volgen zij uit overeenkomstige oppervlakken in de $\text{Watt} = f(t)$ grafieken. In de praktijk is een iets andere procedure gevolgd om de grootte van de ontwikkelde en opgenomen warmte te bepalen.

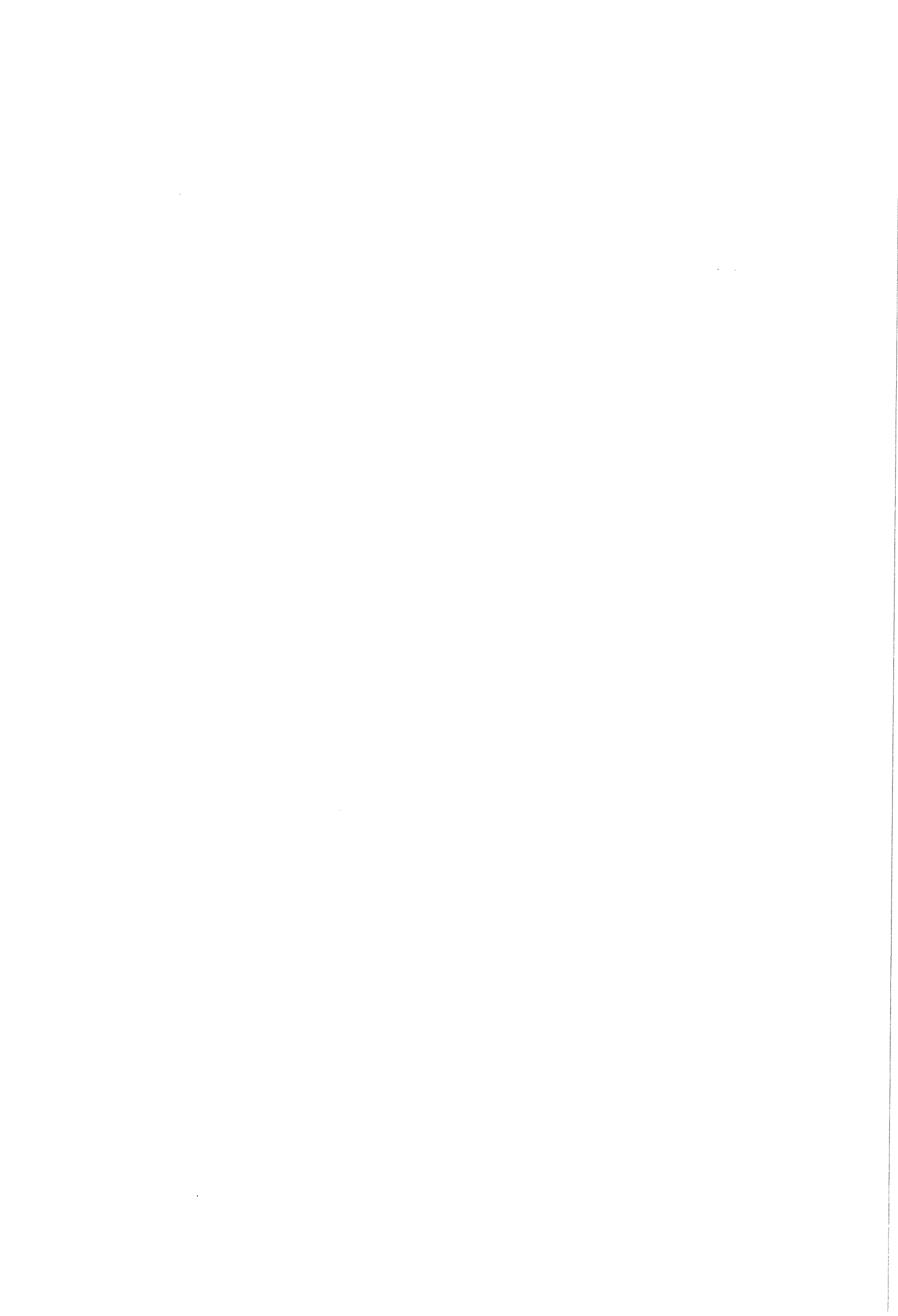
In de figuren 10 t/m 14 is namelijk uitgezet de warmtestroom als functie van de temperatuur. Figuren van dit type geven een duidelijker beeld van het ordeningsproces omdat de ordeningskinetiek zo duidelijk van de temperatuur afhankelijk is. In deze figuren lijken dus de warmte-effecten kleiner naarmate langzamer is opgewarmd.

Worden de uit de figuren 10 t/m 14 berekende oppervlakten echter vermenigvuldigd met het aantal seconden waarin 1°C in temperatuur wordt opgewarmd (uit de opwarmsnelheid af te leiden) dan volgen de ontwikkelde en geabsorbeerde warmtehoeveelheden in Joules.

F Ijking

De ijking van de warmtestroommeters is uitgevoerd door op het bakje waarin de te meten warmte wordt ontwikkeld een hoeveelheid uitgegloeid zilver te leggen en een nullijn b op te nemen (fig.8) Een tweede nullijn wordt opgenomen zonder de stukjes zilver c. De warmtestroom in Watts is bepaald door de warmtecapaciteit van het zilver en de opwarmsnelheid.

De gevoeligheid in V/W is dus bij elke temperatuur te bepalen door het spanningsverschil Δ (fig.8) te delen door de warmtestroom in Watts.



Complicaties doen zich voor door:

- 1) De warmtecapaciteit van het zilver verandert in dit temperatuurgebied volgens de wet van Dulong en Petit.
- 2) onnauwkeurigheid van de metingen.

ad.1 Met de afwijking van de warmtecapaciteit die in het temperatuursgebied $20 - 280^{\circ}\text{C}$ ten hoogste 10% bedraagt (litt.7) is rekening gehouden bij het opstellen van de Watt $\neq f(T)$ curven van (fig 9).

ad.2 De ijkcurve (fig. 9 -5) is bepaald als gemiddelde over een aantal metingen die onder verschillende omstandigheden zijn gedaan en toch hetzelfde resultaat dienen te geven.

- a) bij $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$; nullijn herhaald, 1x met zilver 1 en 2
- b) bij $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$; nullijn met zilver 2x herhaald. 3 en 4.

De ijkcurve toont een vrijwel lineair verloop in het gebied $80 - 200^{\circ}\text{C}$. Naar kamertemperatuur is daarom lineair geëxtrapoleerd.

Bij 220°C worden de ijkwaarden en ook alle andere meetwaarden onnauwkeurig, door niet verklaarde afwijkingen.

G Nauwkeurigheid

Herhaalde metingen bij de ijking (fig.9), bij metingen c en d (zie V) geven aan dat de nauwkeurigheid van de metingen ongeveer 10% bedraagt. In de energiewaarde wordt $2 \times 10\%$ gegeven, éénmaal voor de meetlijn, éénmaal voor de nullijn.

Bij de meting (fig. 12 -1) zijn twee meetlijnen gegeven, die volkomen over elkaar vallen (tot 185°C). Het afschrikken blijkt in het algemeen zeer reproduceerbaar te geschieden, toch kwamen bij de metingen soms vreemde uitschieters voor. De mogelijke fout is groter dan 10%. Grote uitschieters zijn over gemeten.

IV Theorie

A Ordening

Tot de theorie zijn vele op elkaar aansluitende bijdragen geleverd voor allereerst eenvoudige binaire legeringen AB en AB₃. Invloeden van ordening op de elektrische weerstand, de elastische moduli, en calorische grootheden als Cp zijn goeddeels te verklaren. Een behandeling van de orde is in het algemeen gebaseerd op de beschrijving van een orde-parameter.

Bragg en Williams (9) definieerden deze naar hun beeld van orde als volgt:

$$S = \frac{ra - Fa}{1 - Fa}$$

waarin ra = de fractie van het aantal a atomen dat goed zit op het a-deelrooster.

Fa = de fractie a-atomen van het totale aantal.

Met deze parameter kan S als functie van V en T worden beschreven.



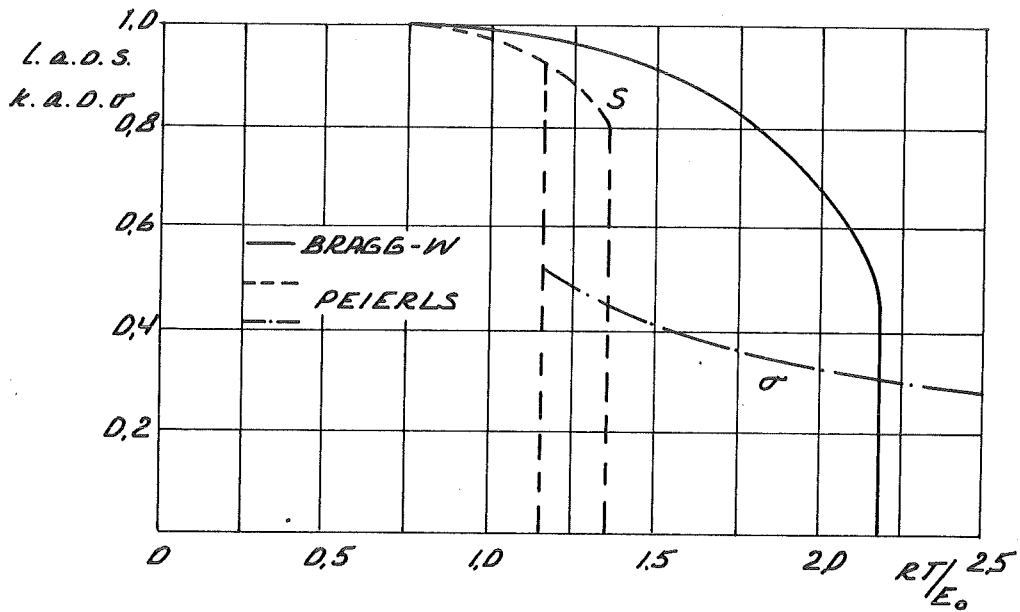


FIG. 5 ORDENINGSPARAMETER TEGEN DE TEMPERATUUR

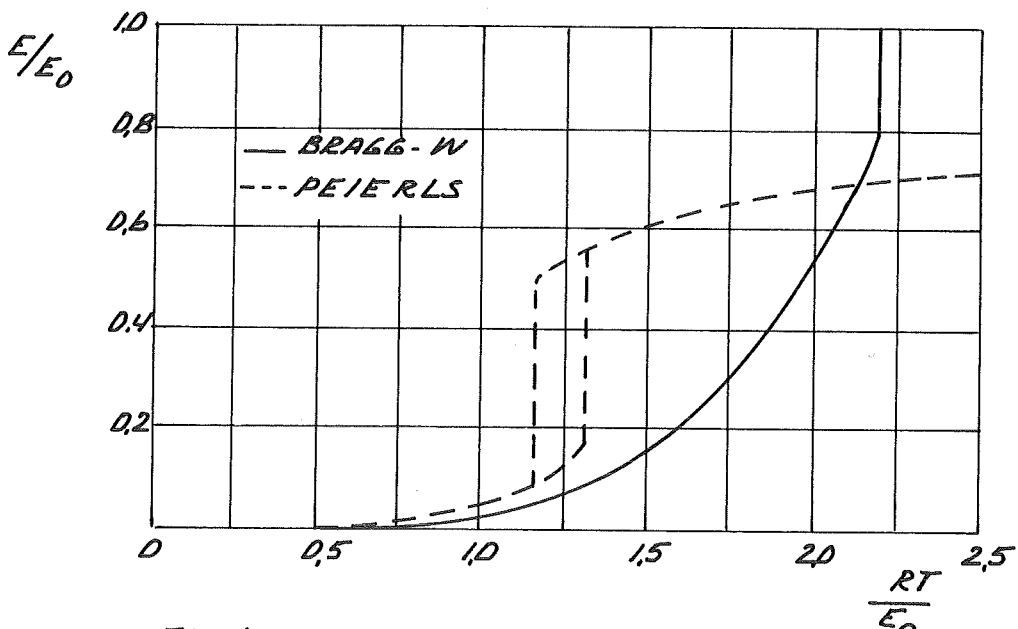


FIG. 6 CONFIGURATONELE ENERGIE TEGEN DE TEMPERATUUR.

uit : Litt. 9.

Een bezwaar van deze theorie is dat hij in zoverre niet reëel is, dat bij atomen veeleer een neiging moet worden verondersteld zich met vreemde naburen te omgeven dan om zich van een juiste plaats op een deelrooster te verzekeren. Een atoom zal immers alleen ten opzichte van zijn na-ste burenen of ten opzichte mede van een sfeer atomen daar buiten, naar een minimum van zijn energie streven. Bethe (10) definieerde daarom een parameter als volgt

$$\sigma = \frac{q - q(\text{rand})}{q(\text{max}) - q(\text{rand})}$$

q is de fractie $\frac{Q_{AB}}{Q}$ waarin:

$Q = \binom{Z}{2} N$ het totaal aantal paren..z is
coord. getal

Q_{AB} = aantal a-b paren = aantal eerste
naburen.

In zijn beschouwing is q rand = q bij wanorde

$v = \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{AB}) - V_{AB}$, de verwisselings-
energie van elke twee atomen in het rooster, een algemene uit-
drukking.

$$E = E_0(1 - \sigma)$$

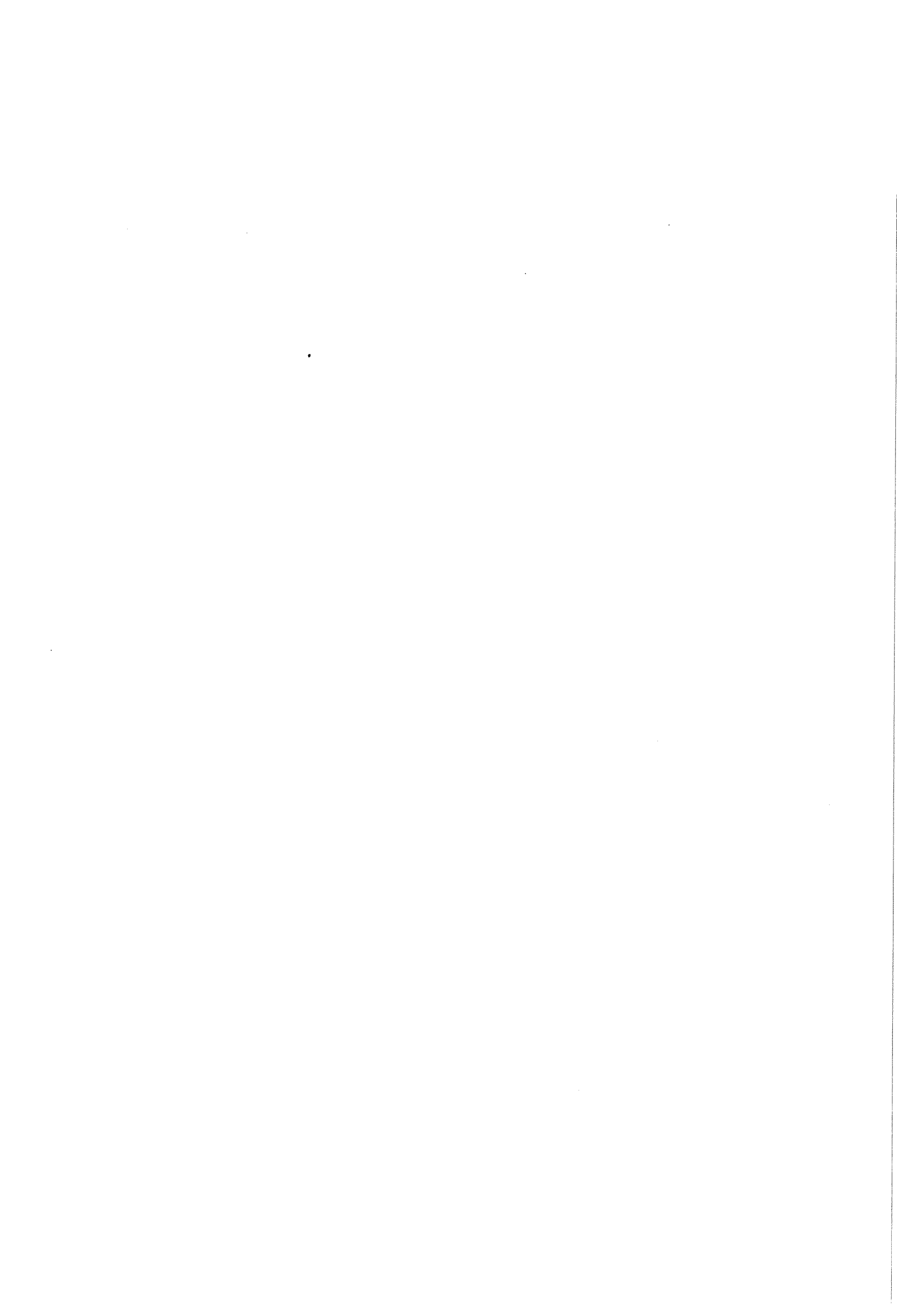
met

$$E_0 = \frac{3Nv}{4} \text{ voor het } AB_3 \text{ geval (door Peierls(11) uitgewerkt)}$$

fig.5 geeft: $\sigma(T)$ en $\frac{E}{E_0}(T)$

Opmerkelijk is dat deze theorie het geconstateerde feit voorspelt dat boven de kritieke temperatuur in het AB_3 geval nog orde overblijft. Ook in het geval dat in een legering goed geordende domeinen ontstaan geeft de parameter van Bethe de toestand beter weer want in dit duidelijke geval van l.a.o is $S = 0$ en σ heeft nog een zekere waarde.

Meer gecompliceerde theorieën werden opgesteld door Cowley en Elcock. Het verband tussen deze theorieën en de twee genoemde is rechtstreeks te vinden, Daar zij niet gebruikt zijn wordt er hier



niet nader op ingegaan.

Om behandeling in hoofdstuk VI te vergemakkelijken volgt hier onder de theoretische energiewaarde gerubriceerd.

AB ₃	Bragg Williams	Bethe-Peierls
E ₀	$3 \frac{NV}{32}^0$	$3 \frac{NV}{4}$
R _{Tc} /E ₀	2,19	1,33
E(Tc-)/E ₀	0,79	0,18
Q/E ₀	0,218	0,36
E(Tc+)/E ₀	1,-	0,54
E _c (σ)	0	0,46
R _{Tc} /E (Tc+)	2,19	2,38

E₀ transformatie-energie van orde tot wanorde per kilo Mol

T_c kritische temperatuur

E(Tc-) configuratie-energie juist onder T_c

E(Tc+) " " " " boven T_c

Q latente warmte bij T_c

E_c(σ) energie van k.a.o boven T_c. R constante van Boltzmann.

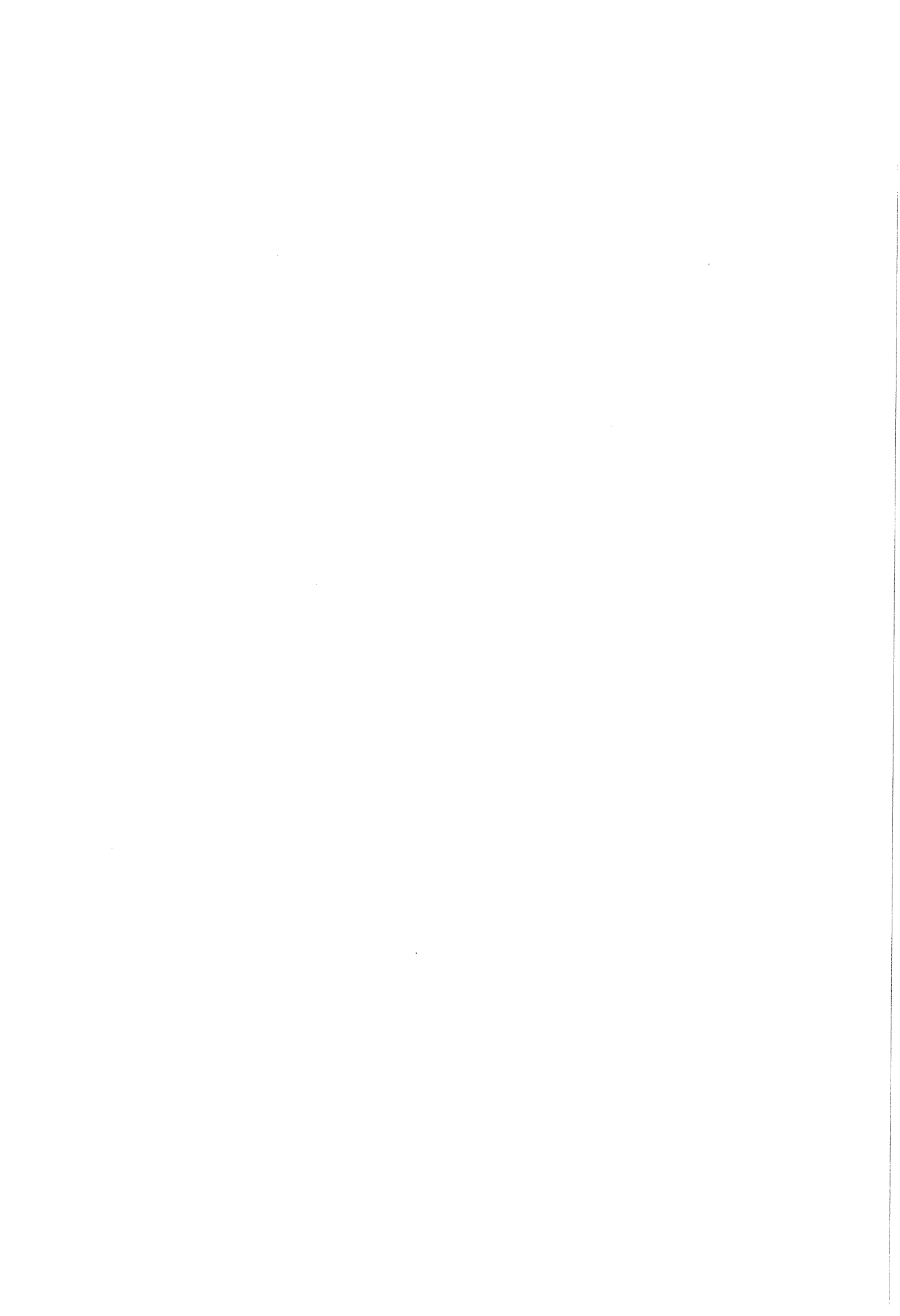
B Orderingskinetiek

Wij nemen aan dat in de beschouwde legeringen alle atoomsprongen mogelijk zijn doordat een atoom in een lege plaats springt en dan een volgend atoom in de opgeschoven lege plaats, enz.

Wij gaan voorbij aan de behandeling van de mogelijkheden door verwisseling van plaats enz.

Het beeld kan worden omgekeerd: Ordening is mogelijk via vacature-sprongen door het rooster.

Bepalend voor de orderingskinetiek zijn dan volgens Koehler (12)



- 1) het aantal aanwezige vacatures
- 2) de sprongsnelheid van een vacature.

Dubbele vacatures en half gebonden vacatures blijven buiten beschouwing omdat voor de gebruikte legeringen geen concentraties te vinden zijn in de literatuur.

ad 1 De evenwichtsconcentratie van vacatures hangt van de temperatuur af volgens:

$$c = \exp - (Q_F - TS_F) / KT = A_{\text{const.}} \exp\left(\frac{-Q_F}{KT} \right)$$

Q_F is de vormingsenergie van een vacature.

Omdat in Au_3Cu de vacature-concentratie in het temperatuursgebied 20 - 200°C gering is (zie Hfdst. VI) zijn vacatures door afschrikken ingevroren.

ad 2 De sprongsnelheid van vacatures is:

$$n = Az\nu \exp\left(- \frac{Q_m}{KT} \right)$$

n aantal sprongen per tijdseenheid

A entropie-factor

z coördinatiegetal

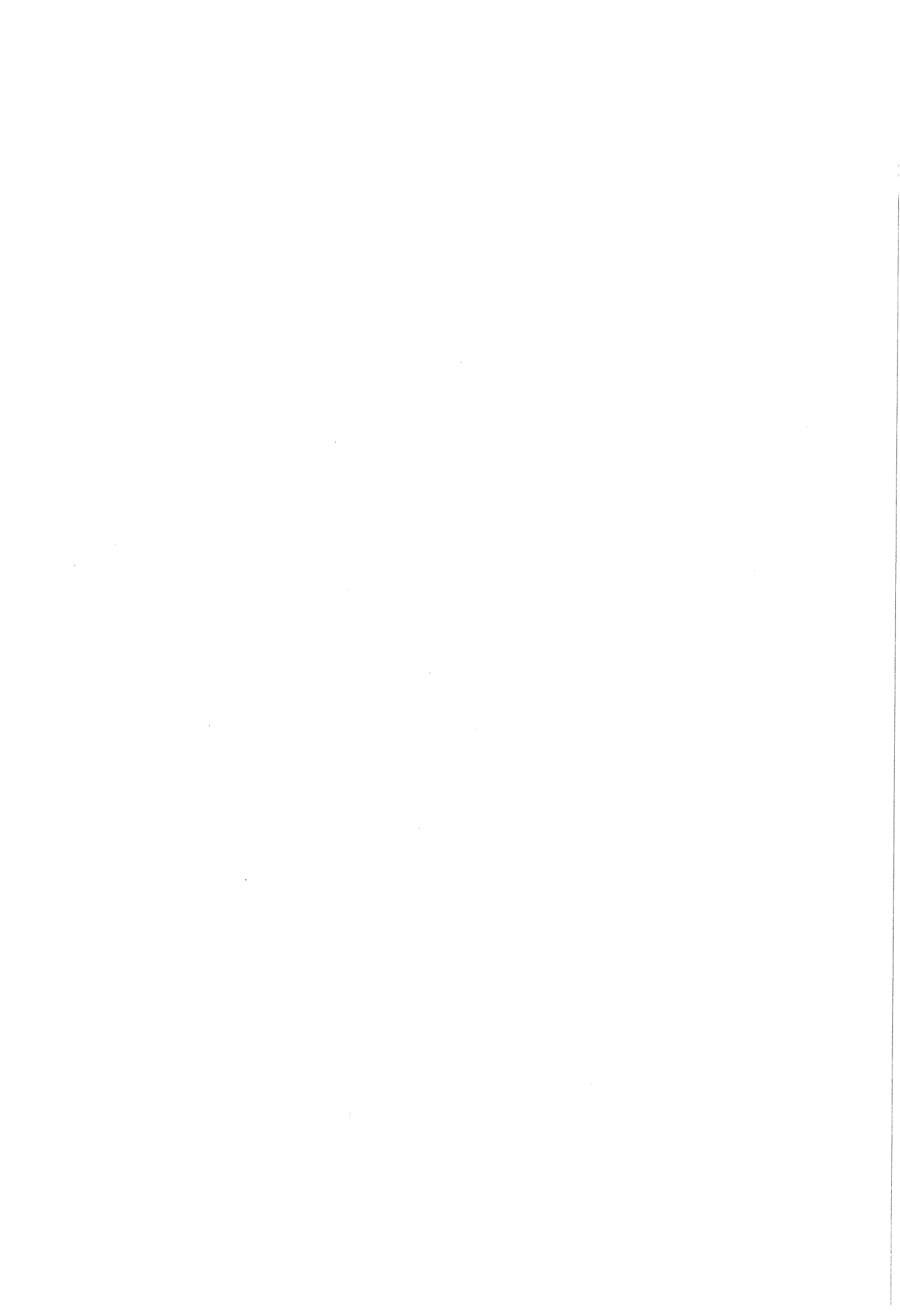
ν Delye-frequentie, Boltzmann-frequentie

Q_m is de bewegingsenergie der vacatures.

Korevaar (3) bepaalde met weerstandsmetingen de vormings- en activeringsenergie.

Tabel II	Vormingsenergie	Activeringsenergie 450°C	na afschrikken van 900°C
Au_3Cu	0,75 ± 0,05	0,78 ± 0,03	
$AuCu_{14\%}$	0,78 ± 0,05	0,69 ± 0,03	0,70 ± 0,03

Deze waarden zijn bepaald in het besef dat de weerstandstoename evenredig blijkt te zijn met het aantal vacaturesprongen. Hiermee is nog niet aangetoond dat de ordening, dus de verandering van ordeparameter evenredig met het aantal vacaturesprongen verloopt.



V Meetresultaten en kwalitatieve interpretatie

A Algemeen

De meetresultaten worden weergegeven in watts als functie van de temperatuur in de figuren 10 t/m 15. Deze manier van uitzetten is gekozen omdat essentieel is bij welke temperatuur een zekere warmtestroom optreedt, dan na hoeveel tijd na het begin van lineair opwarmen, evenwicht zich instelt.

Zo wordt in het hoofdstuk VI bij kwantitatieve berekeningen gebruik gemaakt van de temperatuur waarbij het warmte-effect juist nul is, de z.g. "nul-doorgang". De temperatuur van de nuldoorgang zijn in de tabellen III, IV en V opgenomen.

De totale warmte hoeveelheden die tijdens een lineaire opwarming van 20°C - 280°C worden ontwikkeld en opgenomen zijn in Joules:

$$Q = \int \dot{w} dt = \int \dot{w} \frac{1}{c} dT = \frac{1}{c} \int \dot{w} dT$$

c is de opwarmnelheid in °C per seconde.

$\frac{1}{c}$ is het aantal seconden waarin de temperatuur 1°C stijgt.

De warmte hoeveelheden volgen dus uit de oppervlakte I en II als aangeduidt in fig. 8, door deze te vermenigvuldigen met de reciproke van de opwarmnelheid.

De opwarmnelheden zijn bij de metingen van V-B (fig. 12a en b) verschillend, zodat ook de oppervlakte I (resp. II) verschillend zijn, hoewel ongeveer gelijke warmtehoeveelheden vrijkomen (resp. worden geabsorbeerd).

Om vergelijking met andere literatuur te vergemakkelijken zijn in de tabellen III t/m VI (fig. 7a' en b) de warmte hoeveelheden gegeven in calorieën per gram.

NB De punten in de grafieken 10, 11, 12, 13 en 15 zijn niet significant omdat continu is geregistreerd.

De punten zijn geïntroduceerd bij omrekening van $W = f(t)$ in $W = f(T)$.



B Verschillende afschriktemperaturen

Fig. 10 geeft weer het warmte-effect uitgezet tegen de temperatuur, bij verschillende afschriktemperaturen.

Afschrikken van hoger temperatuur heeft tot gevolg dat een groter aantal vacatures wordt "ingevroren" en bij kan dragen tot de ordening. Het gevolg is dat ordening sneller kan plaatsvinden en evenwichts orde bij lager temperatuur bereikt wordt naar mate van hoger temperatuur is afgeschrikt.

De nuldoorgang verschuift daarom naar lager temperatuur bij hoger afschrik temperatuur (tabel III, fig. 7b).

Tabel III Warmte-effecten bij verschillende afschriktemperatuur, opwarmsnelheid 0,67 °C/min.

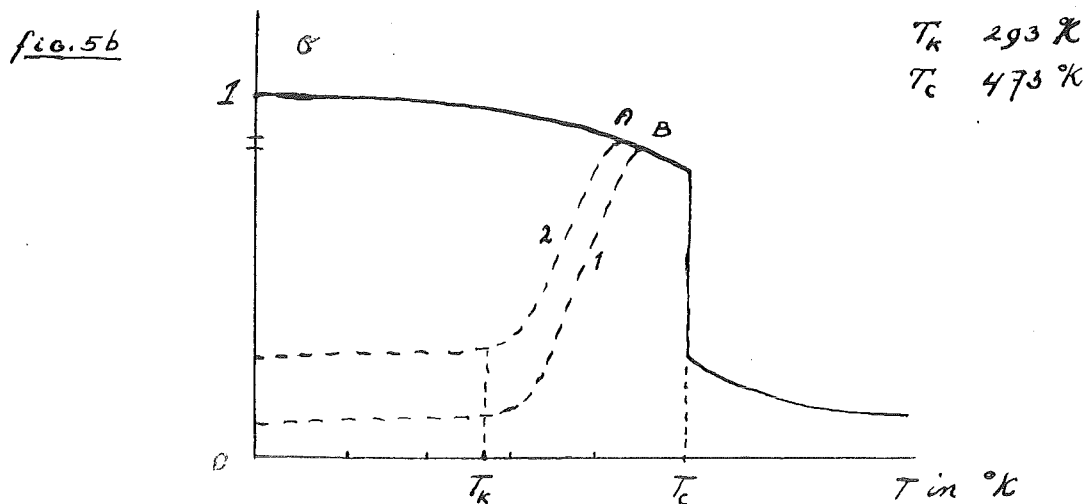
	afgeschrikt van	ontwikkeld	afgestaan	nuldoorgang
fig 10-1	800°C	1,10 ± 0,23 cal/gr	1,48 ± 0,30 cal/gr	130°C
fig 10-2	700°C	1,27 ± 0,25 "	1,25 ± 0,25 "	142°C
fig 10-3	600°C	1,39 ± 0,28 "	1,17 ± 0,22 "	150°C
fig 10-4	500°C	1,11 ± 0,22 "	0,83 ± 0,16 "	163°C

De ontwikkelde warmte vertoont een kleine toename bij lager afschrik temperatuur.

De opgenomen warmte vertoont een daling bij lager afschrik temperatuur.

Een verklaring kan gegeven worden met behulp van fig. 5b.

Het lijkt waarschijnlijk dat de warmte ontwikkeling in hoofdzaak door de k.a.o. parameter bepaald wordt. In fig. 5b is weergegeven het verloop van de evenwichtsorde parameter van Peierls en het waarschijnlijke verloop van σ bij de gedane metingen.





In geval 2 wordt evenwichtsorde bij lager temperatuur bereikt dan in geval 1. In geval 2 komt daarom meer warmte vrij daar de ordeparameter bij A groter is dan bij B.

Het omgekeerde moet ook gelden; om evenwichtsorde met σ_A of te breken is meer warmte nodig dan om evenwichtsorde met σ_B af te breken.

Bovenstaande verklaring zou sluitend zijn als niet de afname van de opgenomen warmte met de afname van de afschriktemperatuur niet zoveel sterker was dan de toename van de vrij komende warmte met de toename van de afschriktemperatuur.

De afwijking komt waarschijnlijk doordat bij afschrikken van hoger temperatuur meer orde wordt "ingevroren" en er dus in de begintoestand meer orde aanwezig is.

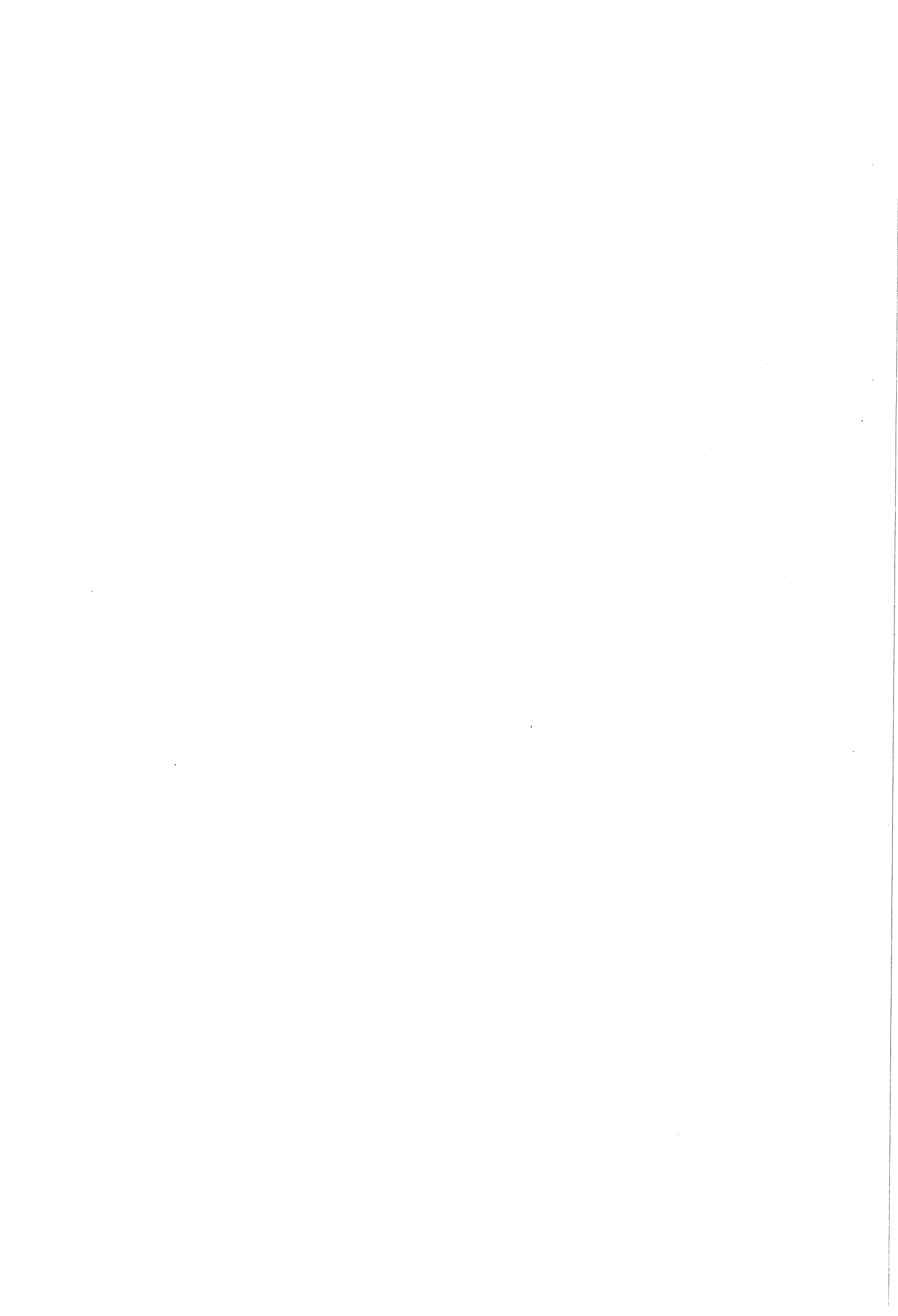
Bij instelling van evenwichtsorde heeft dit tot gevolg dat de bij afschrikken van hoger temperatuur minder warmte vrij komt dan wordt verwacht, wat klopt met de meetresultaten.

In deze verklaring ligt besloten, dat steeds tot een evenwichts toestand van k.a.o. wordt geordend.

Het lijkt echter waarschijnlijk dat bij ontordening niet de evenwichtstoestand boven de kritieke temperatuur wordt bereikt. Er wordt niet volledig ontordend.

Argumenten hiervoor zijn:

- 1) Bij ontordening treedt alleen bij afschrikken van hoge temperatuur en langzaam opwarmen (zie ook fig. 12) een splitsing van de opname van warmte in twee pieken op. Het lijkt aannemelijk te veronderstellen dat duidelijke splitsing in twee pieken alleen kan optreden bij volgen van de evenwichtsorde en niet als de orde achterblijft.
- 2) De vacatures verdwijnen plotseling na het bereiken van de kritieke temperatuur en kunnen waarschijnlijk ontordening van een toestand waarbij de ordeparameter nog hoger is dan de evenwichtswaarde boven T_c , niet afmaken.
- 3) Het verschil in opgenomen energie bij afschrikken van 800°C en 500°C , zijnde $0,83 \text{ cal/gram}$ is wel erg groot om alleen toe te schrijven aan een verschil in ordeningsparameter van hoogstens 10%. Waarschijnlijk wordt bij een gering aantal "ingevroren" vacatures lang niet tot de evenwichtsorde boven T_c ontordend.



De grafiek van de warmte-ontwikkeling vertoont de neiging zich in twee pieken te splitsen; méér naarmate van lager temperatuur is afgeschrikt.

Verklaring:

- 1) De insteltijd van de orde, die lineair van het aantal ingevroren vacatures afhangt wordt bij kleine vacatureconcentratie pas bij 120°C kleiner dan de opwarmingssnelheid. Zo wordt boven 120°C ordening die achterop is geraakt, ingehaald. Dit komt overeen met het eerder beschreven idee dat de evenwichtsorde bij hoger temperatuur bereikt wordt en de nuldoorgang naar rechts verschuift bij lager vacature concentratie.
- 2) De vacatures waaraan meestal een gemiddelde activeringsenergie wordt toegeschreven, bestaan toch duidelijk uit verschillende typen b.v. enkelvacatures, dubbelvacatures, en vacatures gebonden aan verontreinigingen. Elk type zou door een andere gemiddelde activeringsenergie in een ander temperatuursgebied "loskomen".

Tegen verklaring 2 pleit dat de toppen van de pieken niet bij een bepaalde temperatuur liggen, maar mee opschuiven met de nuldoorgang. Verklaring 1 krijgt de voorkeur.

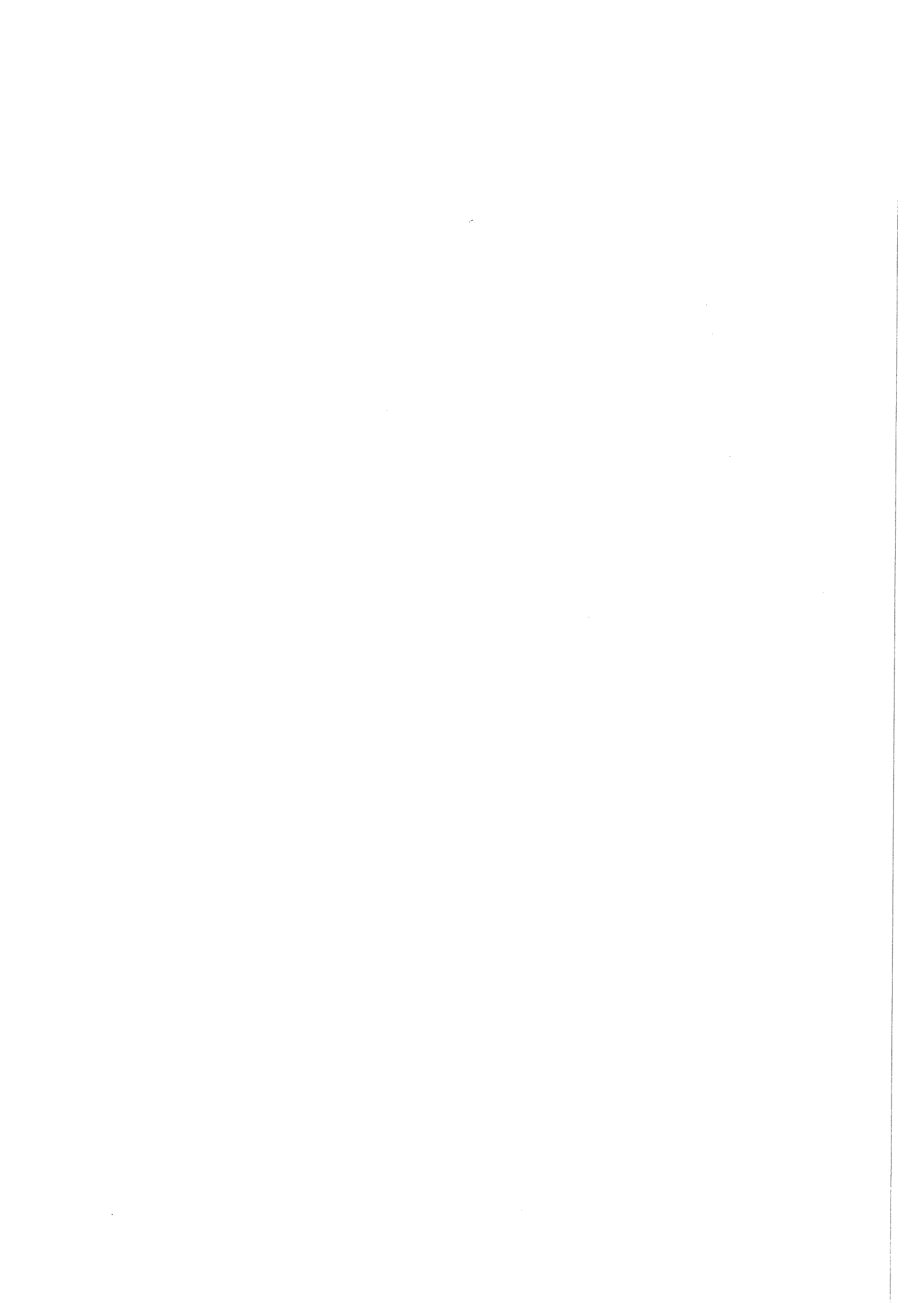
Hoe de kinetiek van ontordening ook moge zijn, duidelijk is het bestaan van een kritieke temperatuur bij $198 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Steeds ligt daar het maximum van de warmte absorptie.

Na opwarmen tot even boven 198°C is het mogelijk de "nullijn" te meten; alle vacatures moeten dus verdwenen zijn na deze behandeling.

Helaas verstoort dit plotselinge verdwijnen het beeld van de kritieke temperatuur bij 198°C want het zou kunnen zijn, dat er een maximum in de warmte absorptie optreedt omdat een verdere stijging abrupt ten einde komt door het immobilisatie proces van de vacatures.

Het onverklaarbare van het plotseling verdwijnen van alle vacatures anders dan via ordesorngen, de grootte van het totale warmte absorptie effect in vergelijking met berekende waarden (Hoofdstuk VI) en waarnemingen van anderen (literatuur 13) doen toch tot een kritieke temperatuur besluiten.



C Verschillende opwarmnelheden.

Steeds na afschrikken van 800°C werden metingen gedaan bij verschillende opwarmnelheden.

De resultaten zijn weergegeven in fig. 11a en b tezamen en in Tabel IV (fig. 7a).

Fig. 11 is in tweeën gesplitst om de figuren overzichtelijk te houden. Wederom is uitgezet de warmtestroom in watts als functie van de temperatuur.

De ontwikkelde warmte ligt rond 1,45 cal/gram.

De opgenomen warmte ligt rond 1,50 cal/gram, maar neemt af met toenemende opwarmnelheid.

Tabel IV Warmte-effecten bij verschillende opwarmnelheden, afschriktemperatuur 800°C.

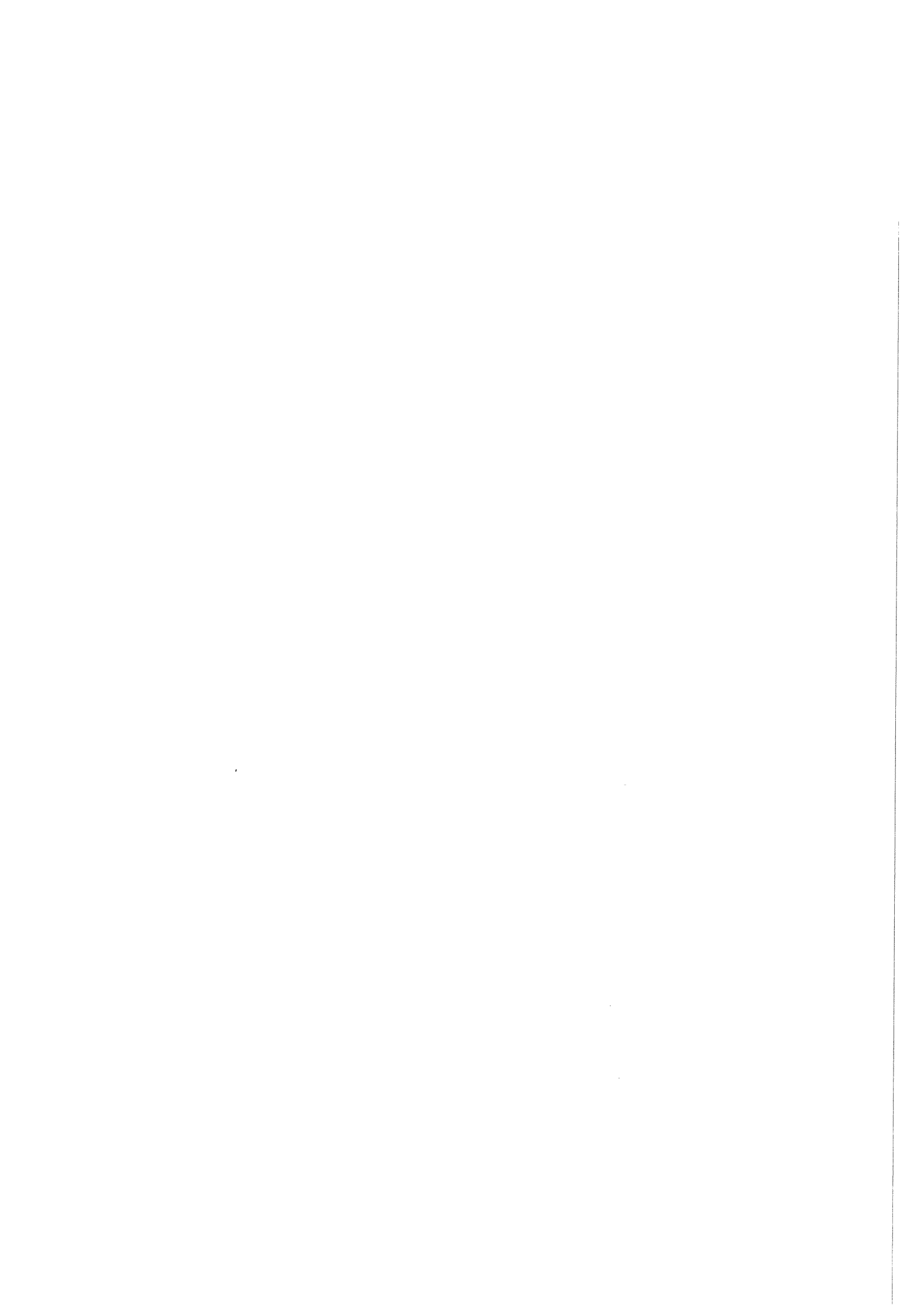
	opwarmnelheid	ontwikkeld	opgenomen	guldoorgang
fig. 11a-1	0,42 °C/min	1,42 ± 0,28 cal/gr	1,68 ± 0,33 cal/gr	134 °C
fig. 10-1	0,67 "	1,40 ± 0,22 "	1,48 ± 0,29 "	131 "
fig. 11b-2	0,91 "	1,46 ± 0,29 "	1,36 ± 0,27 "	142 "
fig. 11a-3	1,35 "	1,54 ± 0,30 "	1,55 ± 0,31 "	145 "
fig. 11b-4	1,88 "	1,57 ± 0,31 "	1,43 ± 0,28 "	145 "
fig. 11a-5	2,33 "	1,51 ± 0,30 "	1,30 ± 0,26 "	148 "
fig. 12-1	2,88 "	1,26 ± 0,25 "	1,43 ± 0,28 "	148 "
fig. 11b-6	2,92 "	1,36 ± 0,28 "	1,56 ± 0,31 "	146 "

Uit deze resultaten volgt:

- 1) Bij groter opwarmnelheid ontstaat een iets groter tweede piek bij de warmte ontwikkeling. Dit geeft steun aan de kinetische verklaring van deze piek.
- 2) In alle gevallen wordt ongeveer gelijke warmte ontwikkeling gevonden. Dit geeft steun aan het idee van instelling van een evenwichtsorde.
- 3) Duidelijke splitsing in twee pieken van het warmte absorptie effect bij lager opwarmnelheid.

In tegenstelling tot de piek bij T_c treedt bij lager opwarmnelheid verschuiving op naar lager temperatuur. Een kinetische verklaring verdient de voorkeur boven een verklaring met verschillende activeringsenergieën.

- 4) Er wordt groter totale warmte absorptie gemeten bij langzamer opwarmen.



De punten 3 en 4 geven steun aan het idee dat ontordening niet volledig kan plaats vinden. Bij een langzame opwarmsnelheid kunnen in totaal meer vacature sprongen worden gemaakt en kan dus meer orde worden afgebroken.

- 5) Een verschuiving van de nuldoorgang naar lager temperaturen bij langzamer opwarmsnelheid. Ook dit is weer verklaarbaar door te stellen dat bij lager opwarmsnelheid meer vacature sprongen kunnen worden gemaakt en evenwichtsorde dus eerder wordt bereikt.
- 6) Kritieke temperatuur bij $198^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Spreiding iets groter.



D Speciale metingen 1, 2 en 3.

Leting 1.

In fig. 12 is weer gegeven het resultaat van de volgende cyclus: Eerst is een normale meting gedaan, afgeschikt van 800°C en opgewarmd met 2,88 °C/min. van 20°C tot 270°C (zie figuur 12-1). Vervolgens is afgekoeld en is het proefstukje opnieuw afgeschikt van 800°C. Opwarmen met 2,88 °C/min. levert precies dezelfde kromme als fig. 12-1. Bij 185°C is echter gestopt en weer zo veel mogelijk lineair afgekoeld. Na afkoelen is weer opgewarmd zonder aan de situatie iets te veranderen en weer met 2,88°C/min. Het resultaat is (fig. 12-2). Duidelijk blijkt dat na opwarmen tot 185°C en vervolgens afkoelen een toestand van grote orde, waarschijnlijk evenwichts orde van 120°C wordt bereikt omdat fig. 12-2 geen positief warmte-effect meer vertoont en bij 120°C warmte gaat opnemen in geval 2.

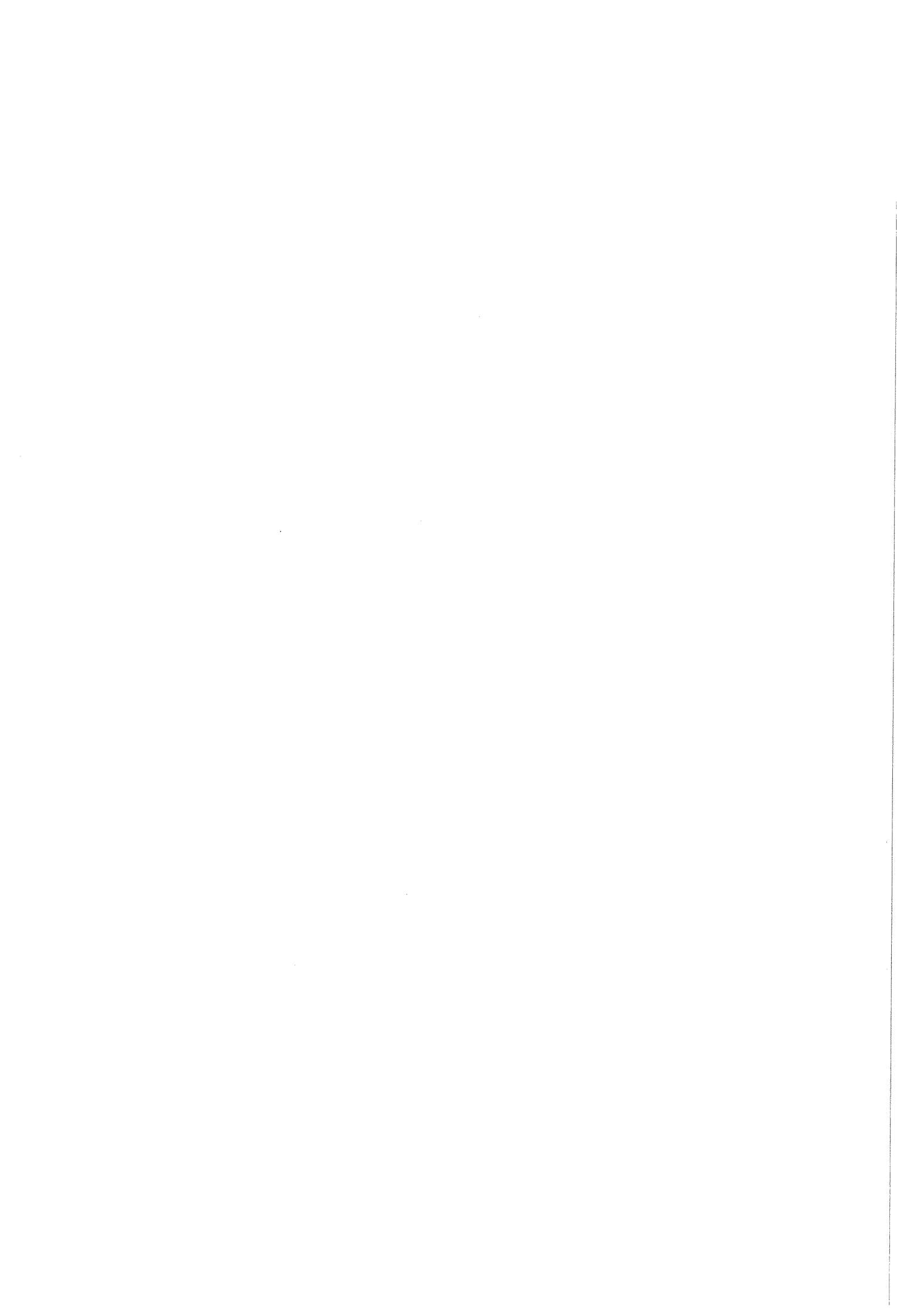
Als we fig. 12-1 volgen wordt bij 148°C evenwichtsorde bereikt waarvan weer iets wordt afgebroken bij doorwarmen tot 185°C. Bij lineaire koelen moet deze orde weer worden opgebouwd tot evenwichtsorde bij 120°C.

Een hier niet weergegeven meetresultaat duidt inderdaad aan, dat de warmte die tussen 148°C en 185°C is geabsorbeerd, minstens weer vrij komt bij lineair afkoelen van 185°C.

Er wordt dus nauwelijks meer een positief warmte-effect gemeten kennelijk blijven de vacatures nog nobiel aanwezig want ontleding begint bij 120°C en de totale geabsorbeerde warmte bereikt 1,9 cal/gram.

Tabel V.

	ontwikkeld	geabsorbeerd	snelheid
fig 12-1	1,26 ± 0,25 cal/gr	1,43 ± 0,28 cal/gr	2,92 °C/min
fig 12-1 tot 185°C	1,26 ± 0,25 "	0,52 ± 0,10 "	" "
fig 12-2	--	1,90 "	" "



De hore waarde van $1,9 \text{ cal/gr}$ wordt om twee mogelijke redenen bereikt.

- a) Afgebroken wordt evenwichtsorde met grote σ_{120} .
- b) Op het traject $120-220^\circ\text{C}$ heeft het materiaal meer tijd om verder te ontorenen.

Toch wordt waarschijnlijk geen evenwichtsontordening bereikt en treedt namelijk geen meetbare splitsing in twee pieken op.

Meting 2.

Fig. 13 geeft het resultaat van 4x herhaald opwarmen tot beneden de kritieke temperatuur (160°C) waarbij tussen de laatste 2, 3 uur bij 160°C is regloeid. Vóór deze metingen is afgeschrikt van 800°C en één maal opgewarmd tot 160°C .

Duidelijk blijkt de reproduceerbaarheid.

Conclusie: De vacatures blijven voor het grootste deel aanwezig. Er is wel enig verschuiven naar rechts van 1 - 4, doch duidelijk is het verschil met opwarmen tot boven 210°C waar alle vacatures verdwijnen.

Meting 3.

Fig. 14 geeft het effect $w = f(t)$, na afschrikken van 800°C , bij kamertemperatuur gemeten. Dubbel logaritmisch uitgezet geeft dit een rechte.

Interpretatie van dit effect is tenslotte niet gelukt.

Globaal is misschien te zeggen dat moet gelden:

$$\ln \frac{0}{w} = -c \ln t + q$$

of $\ln \frac{0}{w} = x$

$$-c \ln t + q = x$$

x zou iets kunnen zijn in de trant van een ordeparameter of de sprongsnelheid van de vacatures.

3 Meting van AuCu - Cu (14 at % Cu).

Fig. 15 1 en 2 geven het resultaat weer van metingen aan AuCu (14 at % Cu).

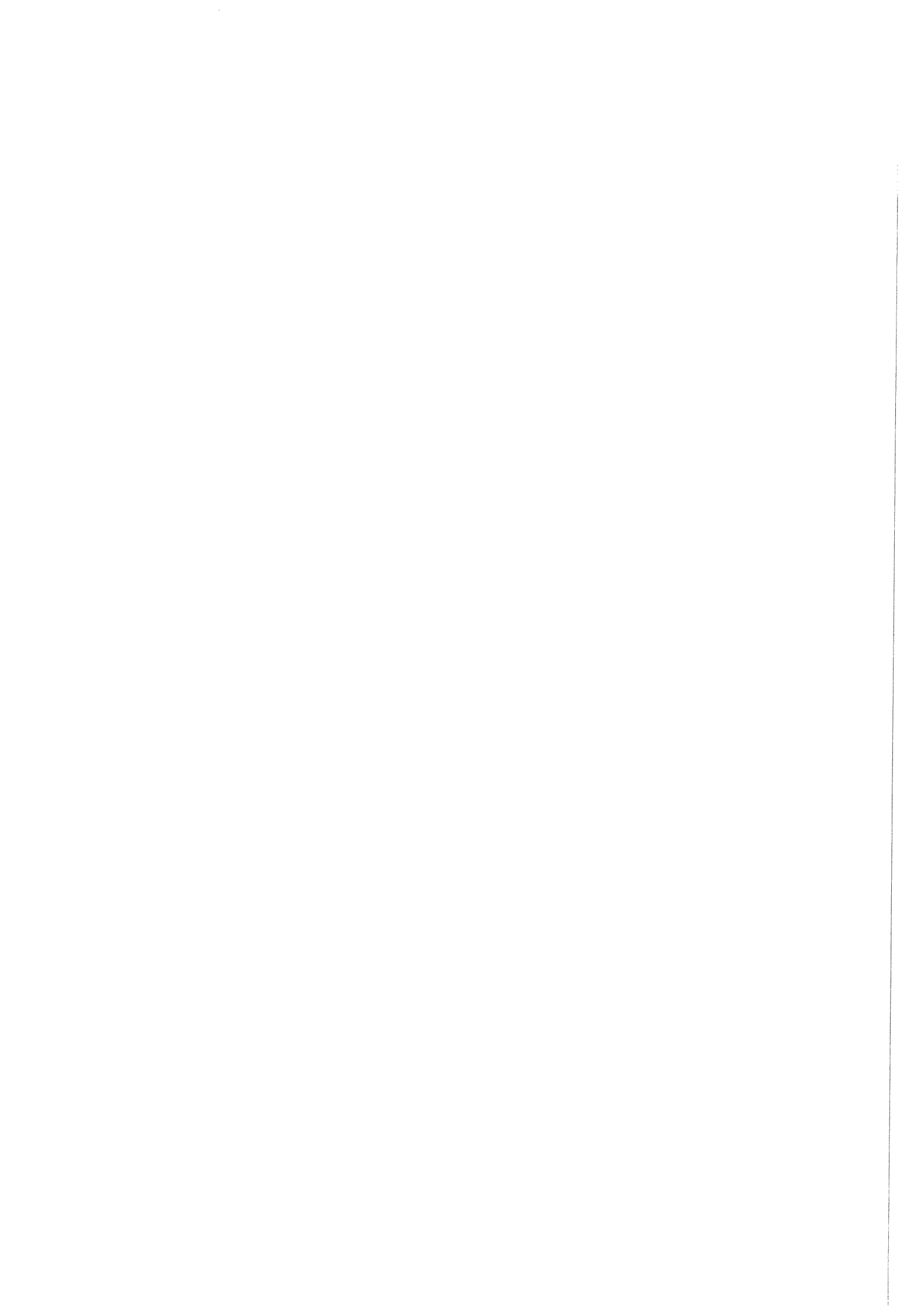
Tabel VI.

	afgeschrikt van	totaal ontwikkeld	opgenomen	snelheid
fig 14-1	800°C	$0,16 \pm 0,03 \text{ cal/gr}$	$0,16 \pm 0,03 \text{ cal/gr}$	$2,96 \text{ }^\circ\text{C/min}$
fig 14-2	800°C	$0,26 \pm 0,06 \text{ "}$	$0,20 \pm 0,04 \text{ "}$	" "



Ordering bereikt bij lage temperatuur evenwicht ca 80°C.
Ontoordening verloopt in verschillende stadia, waarschijnlijk
door activering van verschillende ordeningsmechanismen bij
verschillende temperaturen.

De totale energie-effecten zijn als wordt verwacht, kleiner
dan bij AuCu (25% Cu).



VI Kwantitatieve interpretatie

A Vergelijking totale energie-effecten met theoretische waarden.

1) Theorie Peierls

Volgens Peierls is de energie die nodig is om een volkomen geordend k.v.g. rooster af te breken tot een toestand van k.a.o boven de kritieke temperatuur:

$$E(T_{c+}) = 0,54 \left(\frac{3NV}{4} \right) = E_0 \quad v = \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB}) - V_{AB}$$

De E_0 volgt uit $\frac{RT_v}{E_0} = 1,16 \text{ à } 1,33$ zie(fig.6)

De kritieke temp. is gemeten als 198°C

Gemiddeld atoomgewicht Au_3Cu is 163,7

R is $8,32 \cdot 10^3$

zodat E_0 ligt tussen 4,3 cal/gram en 4,9 cal/gram.

$E(T_{c+})$ is nu $0,54 \times 4,3 = 2,3$ cal/gram

à $0,54 \times 4,9 = 2,6$ cal/gram

De evenwichtsorde is bij 130°C kleiner dan de evenwichtsorde bij kamertemperatuur.

Bij ontordening zal dus niet de volle $E(T_{c+})$ hier vrijkomen.

Maximaal is te verwachten volgens fig (6) een vermindering van 5 à 10% .

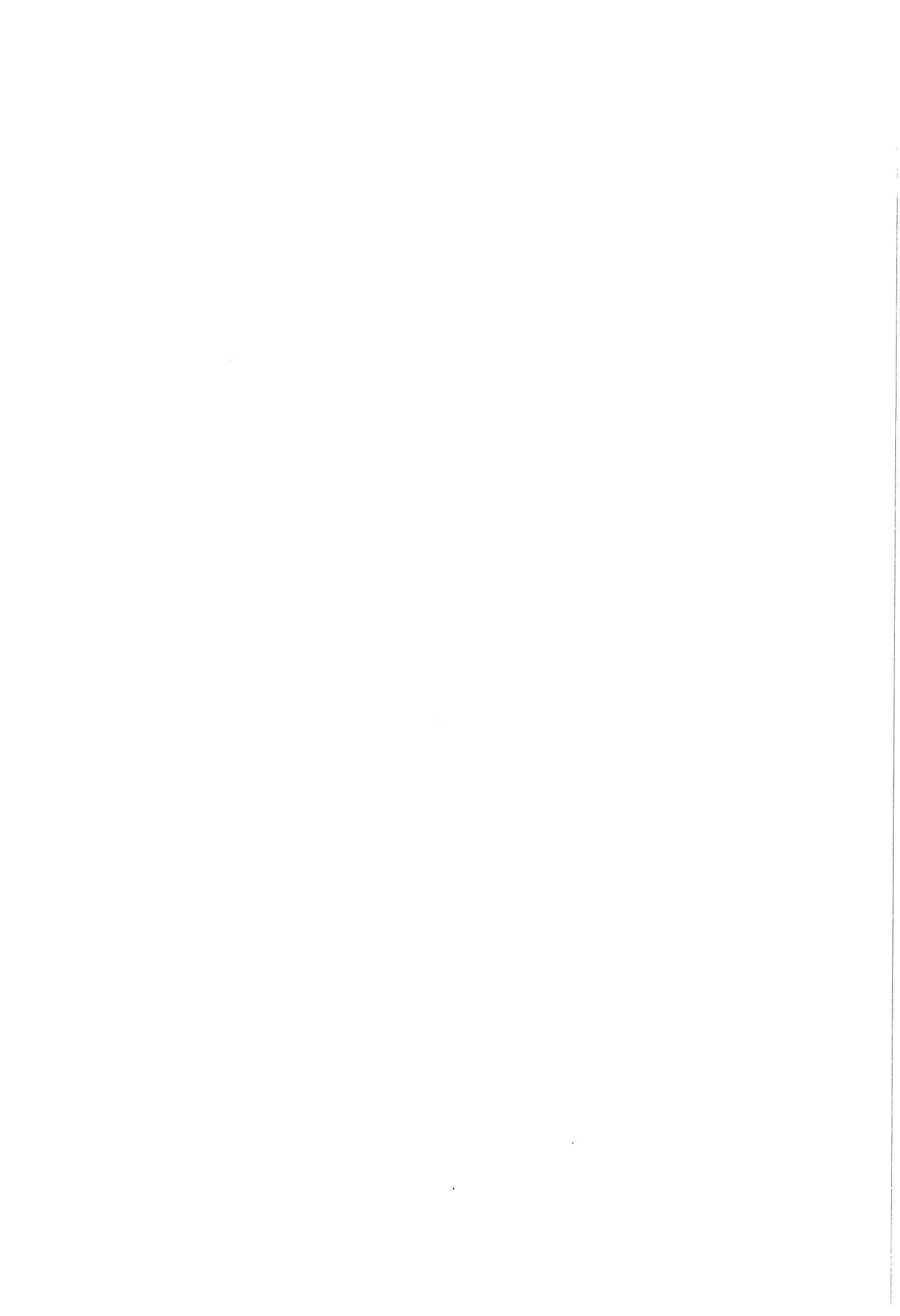
$$2,3 - 5\% \times 2,3 = 2,2 \text{ cal/gram}$$

$$2,6 - 10\% \times 2,6 = 2,3 \text{ cal/gram}$$

Dat er op zijn hoogst 1,9 cal/gram wordt opgenomen duidt er dus op dat niet volledig tot evenwichts k.a.o wordt ontordend. De oorzaak hiervan zal zijn het verdwijnen van vacatures boven de kritieke temperatuur.

Voor het verschil in ordeningsenergie bij 115°C en 145°C vinden we een maximale waarde van $4,5\% \times E_0 = 0,22$ cal/gram (fig.6)

Gemeten is een verschil van $1,90 - 1,43$ cal/gram = 0,47 cal/gram. Waarde kan te hoog zijn doordat meer tijd beschikbaar is voor ontordening.



2) Theorie Bragg and Williams.

Aannemend dat er evenwichts l.a.o optreedt dan zouden de warmtehoeveelheden worden; met

$$E_0 = \frac{3NV_0}{32} \quad \frac{RT}{E_0} = 2,2$$

$$E_0 = 5,75 \text{ cal/gram}$$

Afbraak van evenwichts l.a.o van 130°C zou vergen (fig. 6)

$$0,6 \times E_0 = 3,44 \text{ cal/gram}$$

Opbouw van evenwichts l.a.o van 130°C tot het maximum zou vergen

$$0,4 \times E_0 = 2,30 \text{ cal/gram}$$

Het verschil in ordeningsenergie tussen 115° en 145°C wordt

$$0,154 \times E_0 = 0,88 \text{ cal/gram}$$

3) Conclusie

De waarden volgens Bragg en Williams komen duidelijk te hoog uit, terwijl de gemeten waarde met die van Peierls vergelijkbaar zijn.

Tabel VII

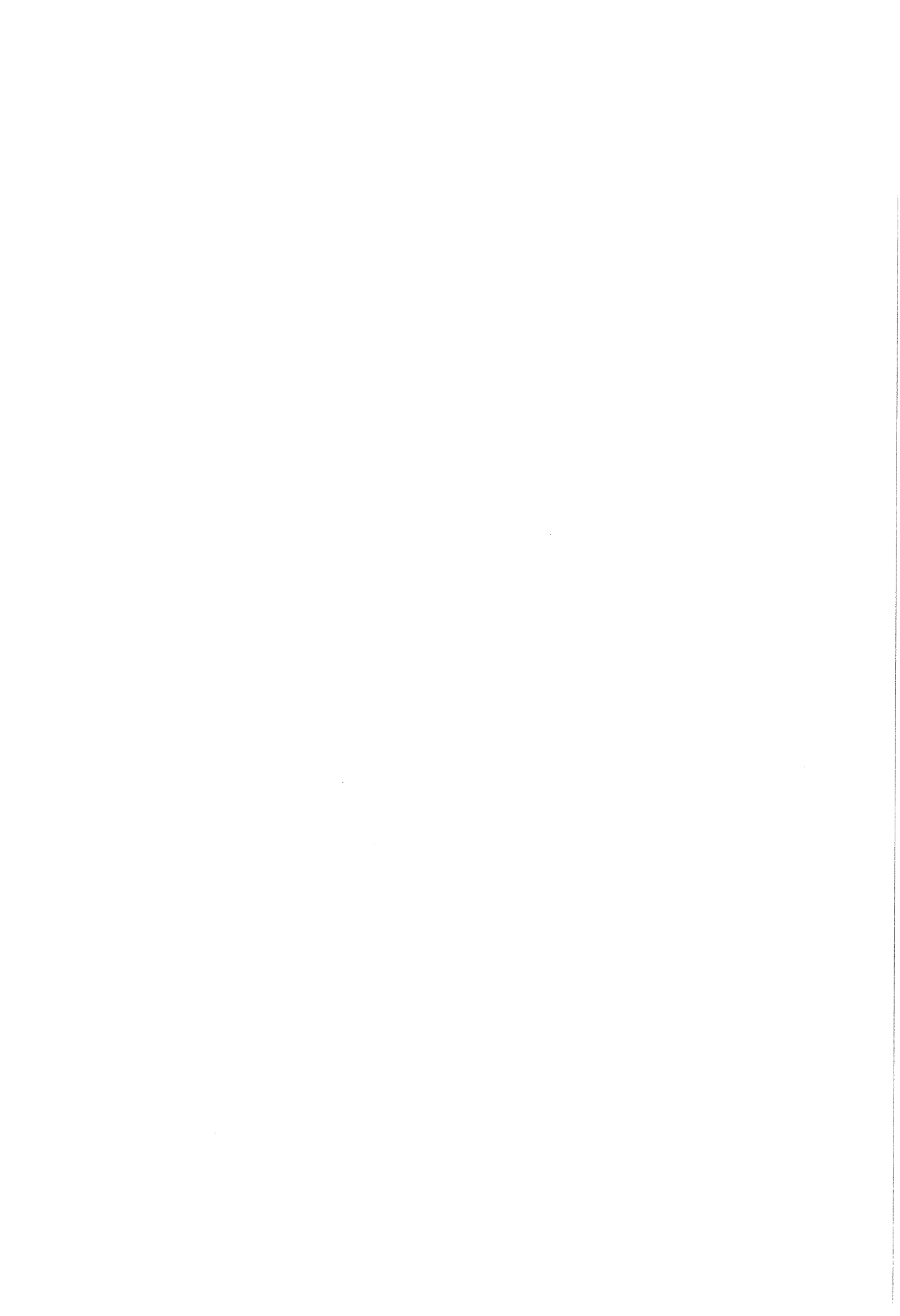
	afgestaan	opgenomen	verschil 115° en 145°C
gemeten gemiddeld	1,5±0,30 cal/gr	1,4±0,28 cal/gr	0,47
Bragg en Williams	3,44	3,44	0,88
Peierls	2,5	2,5	0,22

Vroeger was geconcludeerd dat bij ordening waarschijnlijk er evenwicht wordt bereikt, dan zou dus na afschrikken de ordeparameter van Peierls al aanzienlijk moeten zijn.

$$\text{al ingevroren } 2,5 - 1,5 = 1 \text{ cal/gram}$$

$$E_0 = 4,6 \text{ cal/gram}$$

$$= \frac{1}{4,6} = 0,22 \text{ na afschrikken. } \Rightarrow 24\% \text{ beginorde.}$$



Het lijkt aannemelijk dat dus een k.a.o optreedt die misschien door kiemgroei later tot de l.a.o kan uitgroeien die is aangetoond door Weiszberg en Quimby (14).

Overeenstemming met Hirabajashi (2) is niet groot.

De kritieke temperatuur vond hij bij 240°C voor Au₃Cu.

Hij besluit tot evenwichts-ontordening bij een opwarmingsnelheid van 2°C/min.

Het in fig.5b aangegeven kwalitatieve verloop van σ bij deze metingen is misschien door vergelijking met metingen van het verloop van de elektrische weerstand aan dezelfde legering nauwkeurig te vinden.

B Vergelijking vacature concentraties.

1) Vacature concentratie na afschrikken.

$$c = A \exp\left(-\frac{QF}{KT}\right) \quad A = 1 \text{ à } 10$$

Au ₃ Cu	QF	c
500°C	0,75 eV	1 à 10 x exp (-11,25) = 1,32 10 ⁻⁶ à 10 ⁻⁵
600°C	0,75 eV	1 à 10 x exp (- 9,95) = 4,17 10 ⁻⁶ à 10 ⁻⁵
700°C	0,75 eV	1 à 10 x exp (- 8,93) = 1,33 10 ⁻⁵ à 10 ⁻⁴
800°C	0,75 eV	1 à 10 x exp (- 8,10) = 3,03 10 ⁻⁵ à 10 ⁻⁴

Voor de verhouding van de concentraties bij 800°C en 500°C geldt dus:

$$\frac{c_{800}}{c_{500}} = \frac{3,03}{1,32} \frac{10^{-5}}{10^{-6}} = \underline{23}$$

Het is opvallend hoe een vacature concentratie na afschrikken van 800°C (c = 3 x 10⁻⁵) bij kamertemperatuur een duidelijk kamertemperatuur effect aan warmte doet vrij komen (fir. 10), terwijl na afschrikken van 500°C (c = 1,3 x 10⁻⁶) dit effect niet werd waargenomen.

De concentratie van 10^{-6} à 10^{-5} is dus een kritische of het moest zijn dat bij hoger afschriktemperatuur dubbeltvacatures worden gecreëerd die door lager bewegings-energie bij kamertemperatuur al flink voor ordening kunnen zorgen.

Uit de krommen, meting A (fig.10) is het mogelijk onder de aanname dat bij de "nuldoorgang" evenwichtsorde optreedt, de verhouding tussen de aantallen ingevroren vacatures bij afschrikken van 800°C en bij afschrikken van 500°C uit te rekenen.

We moeten dan ook veronderstellen dat een zelfde aantal vacaturesprongen een zelfde mate van orde bewerkstelligt.

De laatste veronderstelling is alleen juist als ook wordt gesteld: Na afschrikken is de orde in het begin in beide gevallen gelijk zodat de drijvende kracht $(1 - \sigma_{\text{afschrikken}})$ ook gelijk is voor beide processen. Meting (fig.10) waar de vrijgekomen energie steeds ongeveer gelijk is, duiden ook op een gelijke mate van orde na afschrikken.

Uit fig.10 blijkt		en uit fig.5 volgt
afgeschrikt van	geeft nuldoorgang	σ
1) 500°C	162°C	0,92
2) 800°C	130°C	0,96

Voor evenwichtsorde is met 5% nauwkeurigheid het aantal sprongen gelijk.

Het totale aantal vacaturesprongen bij opwarmen van kamertemperatuur is (zie blz. 15).

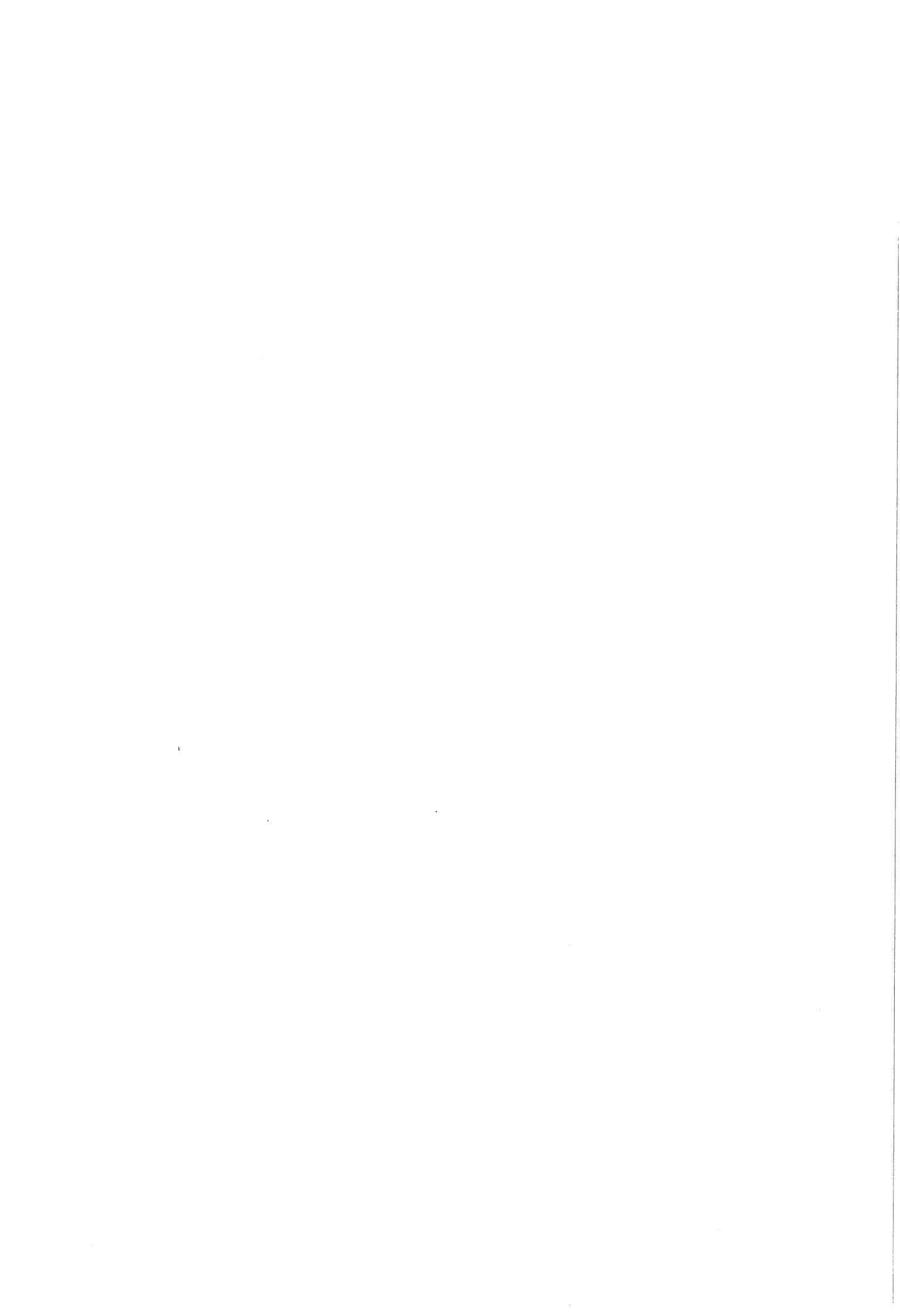
$$n_t = \int_0^t n dt = \int_0^t CAz v \exp\left(-\frac{Q_m}{KT}\right) dt$$

voorts is de opwarmsnelheid bekend.

dus

$$T = 293 + \frac{0,67}{60} t$$

$$dT = \frac{60}{0,67} dt$$



dus
$$n_t = \int_{293}^T C_A z \nu \exp\left(-\frac{Q_m}{KT}\right) \frac{60}{0,67} dT$$

$$n_{t_1} = \int_{293}^{435} \dots \quad n_{t_2} = \int_{293}^{403} \dots$$

$$\frac{n_{t_2}}{n_{t_1}} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 1 \text{ dus moet gelden:}$$

$$\frac{\int_{293}^{403} C_{800} A z \nu \exp\left(-\frac{Q_m}{KT}\right) \frac{60}{0,67} dT}{\int_{293}^{435} C_{500} A z \nu \exp\left(-\frac{Q_m}{KT}\right) \frac{60}{0,67} dT} = 1$$

Berekening (1) is:
$$\frac{\int_{293}^{403} \exp\left(-\frac{Q_m}{KT}\right) d\left(\frac{KT}{Q_m}\right)}{\int_{293}^{435} \exp\left(-\frac{Q_m}{KT}\right) d\left(\frac{KT}{Q_m}\right)} \quad (1)$$

Af te leiden is:

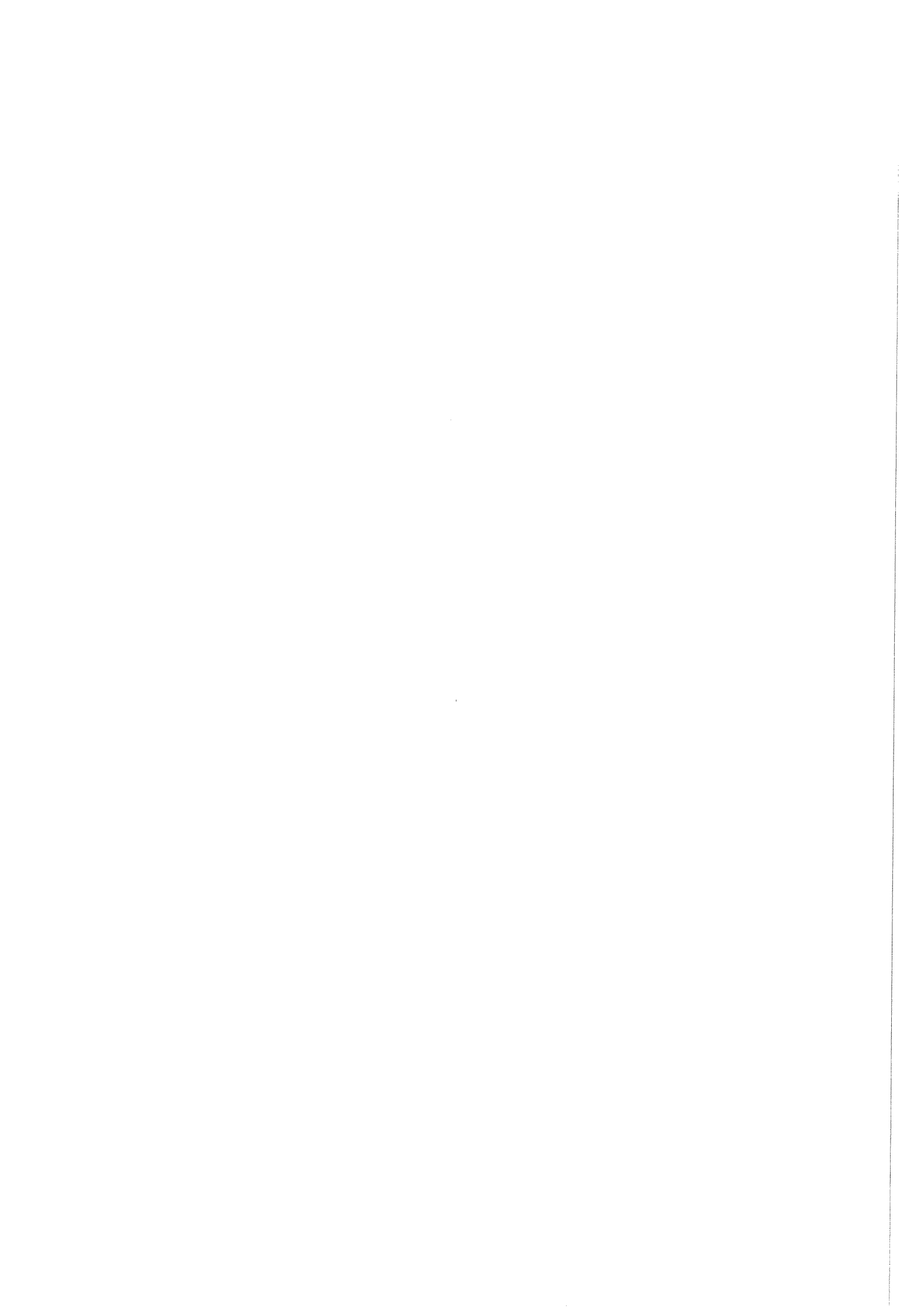
$$e^{-x} d\left(\frac{1}{x}\right) = e^{-x} \left\{ \frac{1}{x^2} - \frac{2}{x^3} + \frac{6}{x^4} - \frac{24}{x^5} \dots \right\} + \text{Restintegraal.}$$

Deze reeks blijkt convergent voor de te substitueren waarde $x = \frac{Q_m}{KT}$ dus de restintegraal mag verwaarloosd worden. Termen van hoger dan 9e orde blijken ook van weinig invloed dus met

$$Q_m = 0,78 = 0,78 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J.}$$

$$K = 1,38 \times 10^{-23}.$$

T	$\frac{Q_m}{KT}$	$\frac{KT}{Q_m}$	$\left(\frac{KT}{Q_m}\right)^2$	$\left(\frac{KT}{Q_m}\right)^3$
403 °C	22,4	4,46 10^{-2}	19,9 10^{-4}	89 10^{-6}
435 "	20,8	4,81 10^{-2}	23,1 10^{-4}	111 10^{-6}
293 "	30,9	3,24 10^{-2}	10,5 10^{-4}	34 10^{-6}



$$\text{Hiermee (1) } \frac{\overset{403}{\cancel{293}}}{\underset{293}{\cancel{435}}} = \frac{\frac{18,2 \cdot 10^{-4}}{e^{22,4}} = \frac{10^{-3}}{e^{30,9}}}{\frac{21 \cdot 10^{-4}}{e^{20,8}} = \frac{10^{-3}}{e^{30,9}}} = \frac{18,2 \cdot e^{8,5} = 10}{21 \cdot 10^{1,1} = 10} = \frac{1}{5,8}$$

Uit dit resultaat blijkt dus dat

- a) òf), bij afschrikken van 800°C worden slechts 5,8 x zoveel vacatures ingevroren als bij afschrikken van 500°C.
- b) of), de aanname van het bereiken van evenwichtsorde en de aanname van gelijke orde na afschrikken zijn onjuist, wat zich uit in een niet vergelijkbare drijvende kracht bij de ordening.

2) Conclusie

Ook hier is weer niet eenduidig een verklaring te geven.

Waarschijnlijk zijn er bij afschrikken van 800°C meer dan 5,8 maal zoveel en minder dan 23 maal zoveel vacatures ingevroren als bij afschrikken van 500°C.

Daarbij kan dan het in **b)** genoemde opgaan.

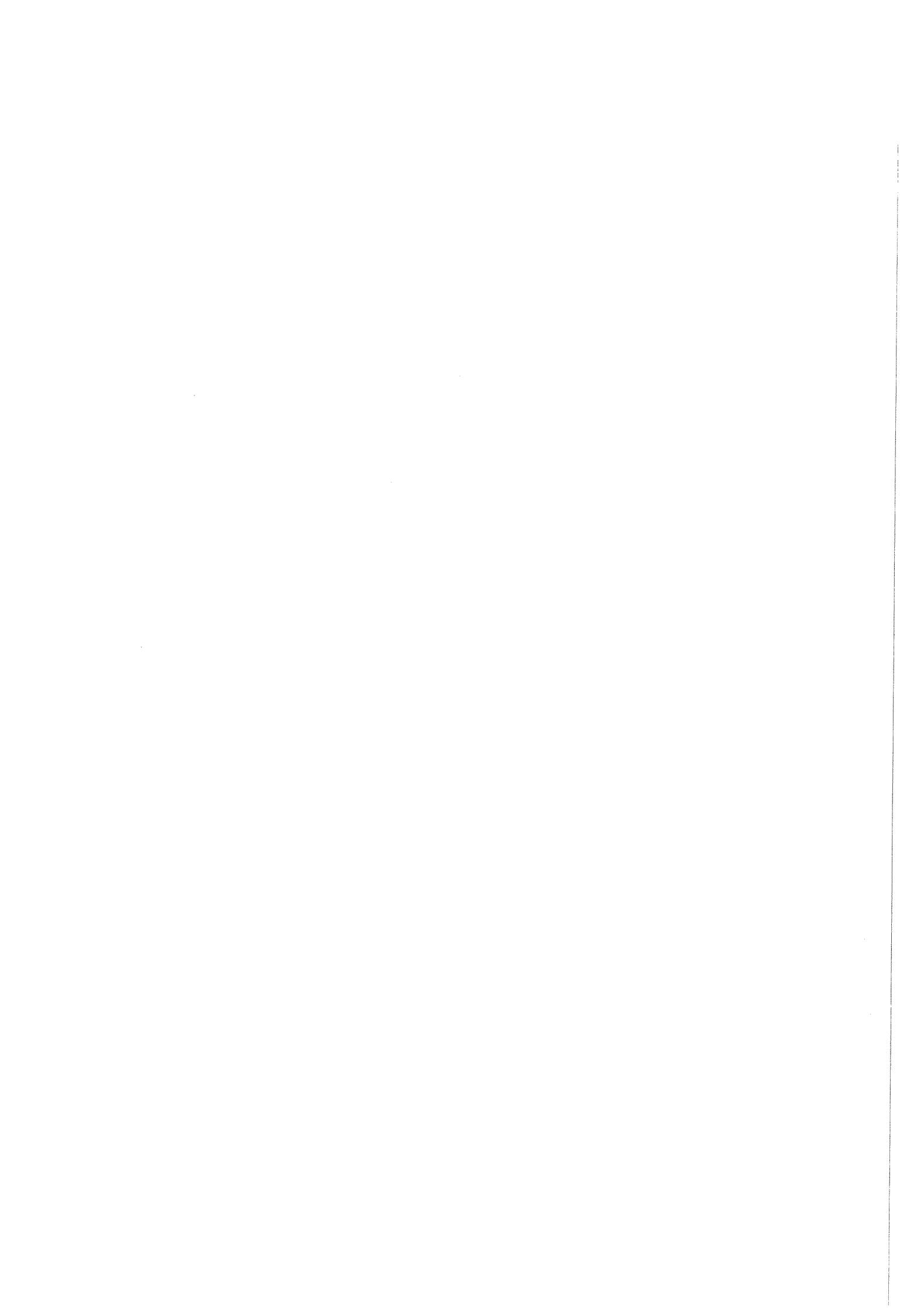


VII Summary

By means of differential thermal analysis a study has been made of the thermal behaviour of gold-copper alloys in heating linearly with temperature after quenching.

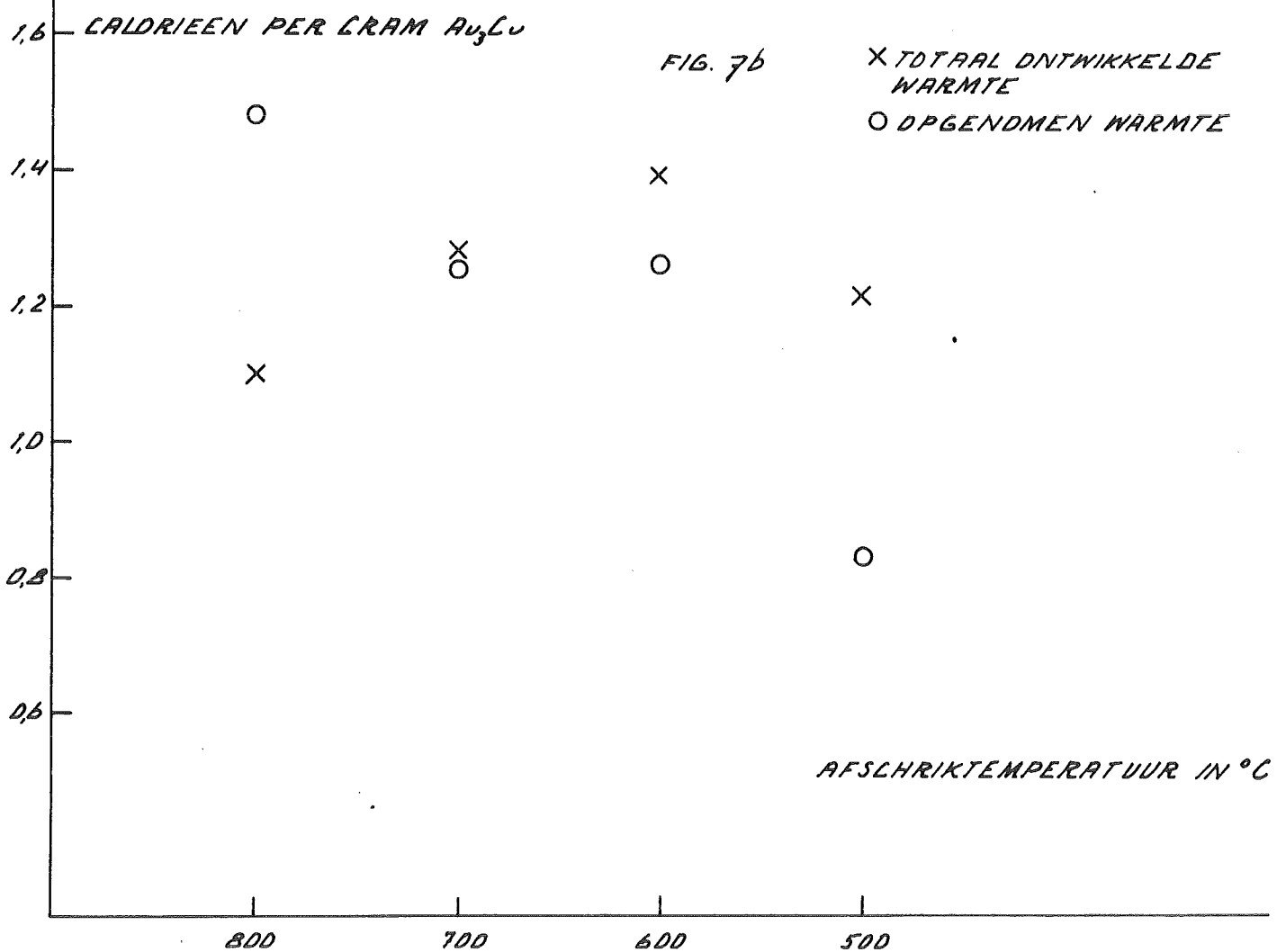
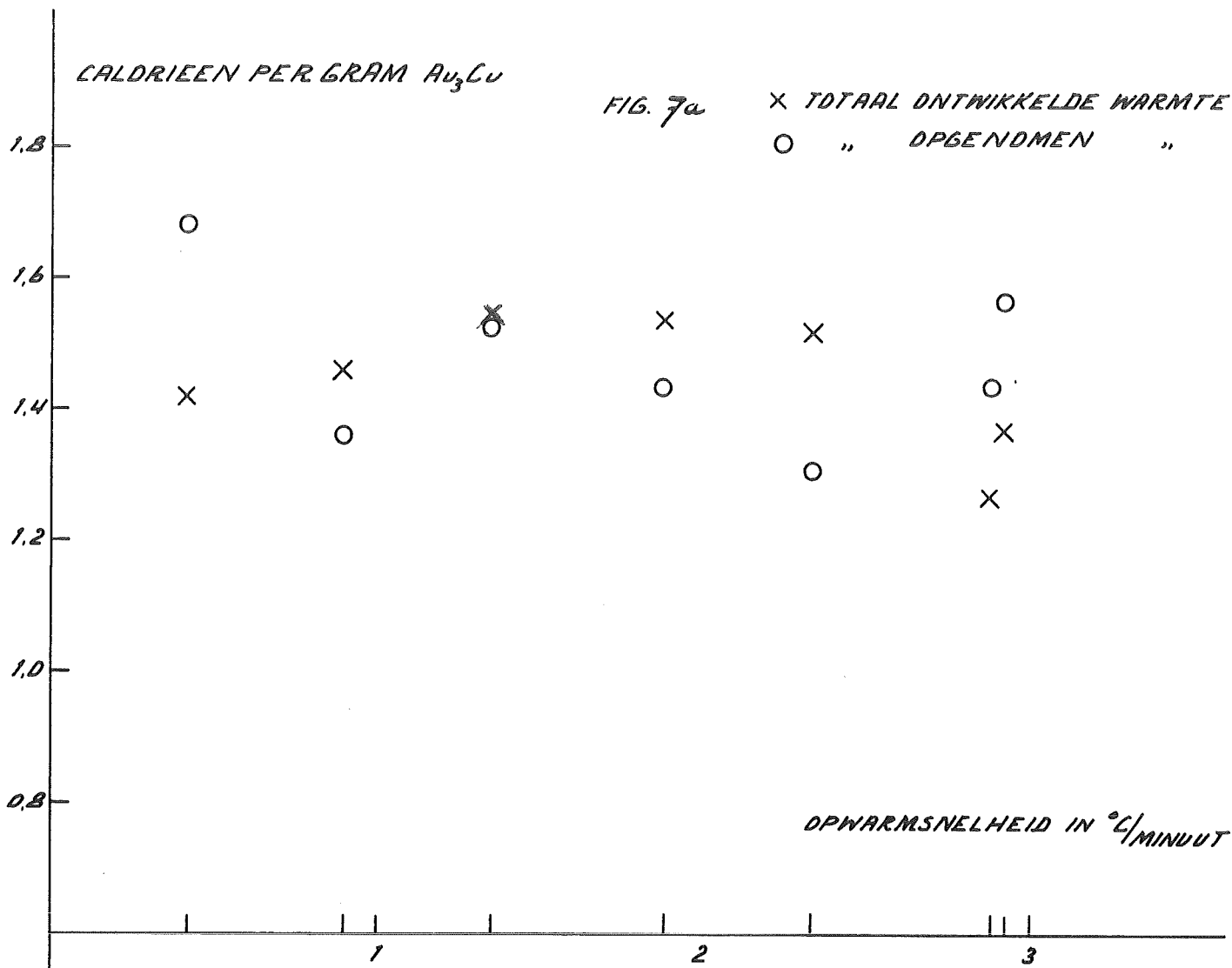
The alloy AuCu (25 at % Cu), when heated in this way shows a marked evolution of energy in the range 20°C up to 130 à 160°C, followed by an abortion of energy when heated up to 200°C. Between 200°C and 280°C no effect is observed. Effects are due to short range ordering.

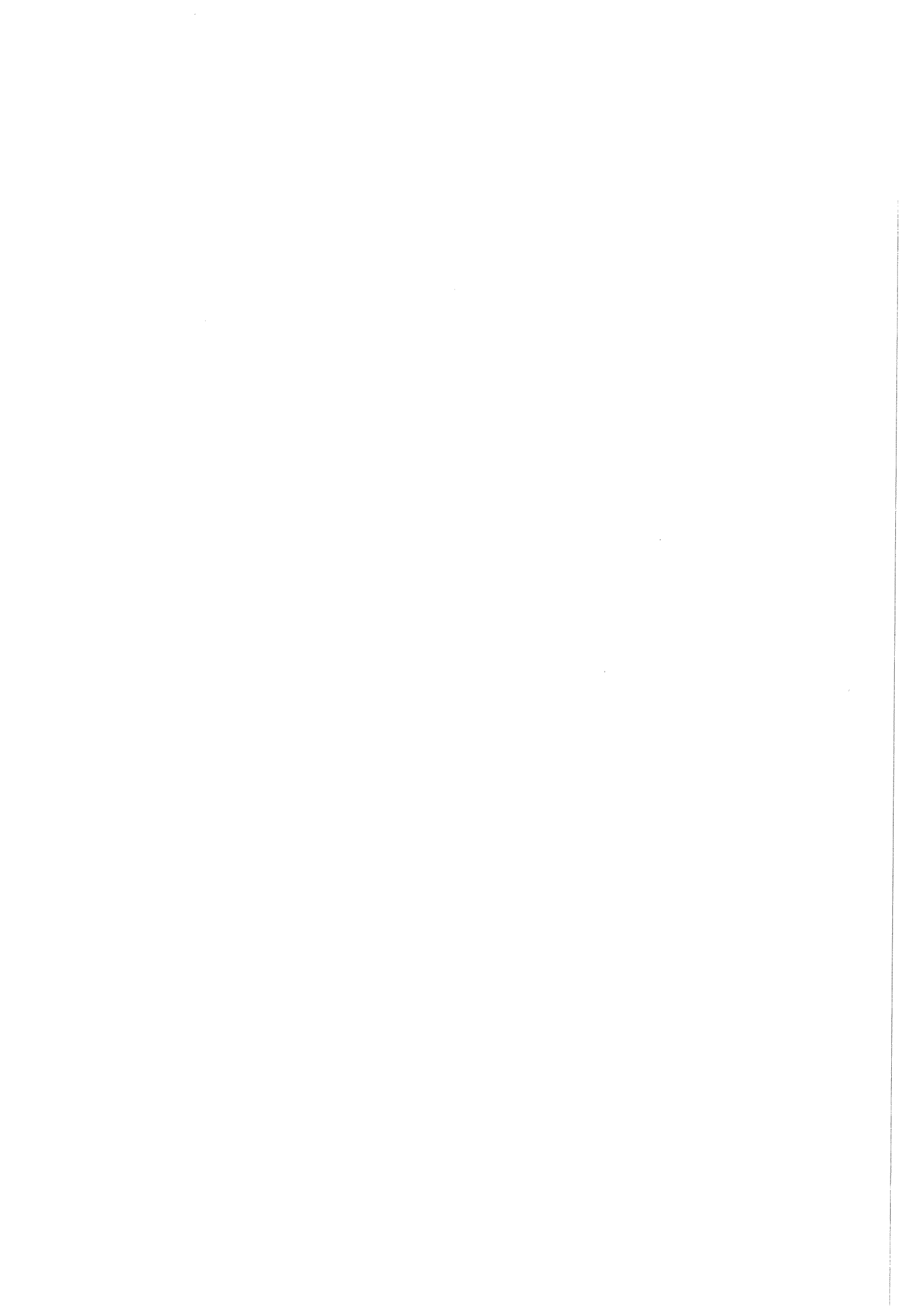
Quenching from the temperatures 500°C, 600°C, 700°C, 800°C successively produced a notable shift of the measured heat flow towards lower temperatures. The same shift is observed on increasing the rate of heating from approx. 0,5 to 3°C/min. An intricate system of qualitative conclusions has been evolved. A chapter on quantitative conclusions has been added although these dynamic measurements provide poor material for straight forward calculations because of the variety of unknown parameters.

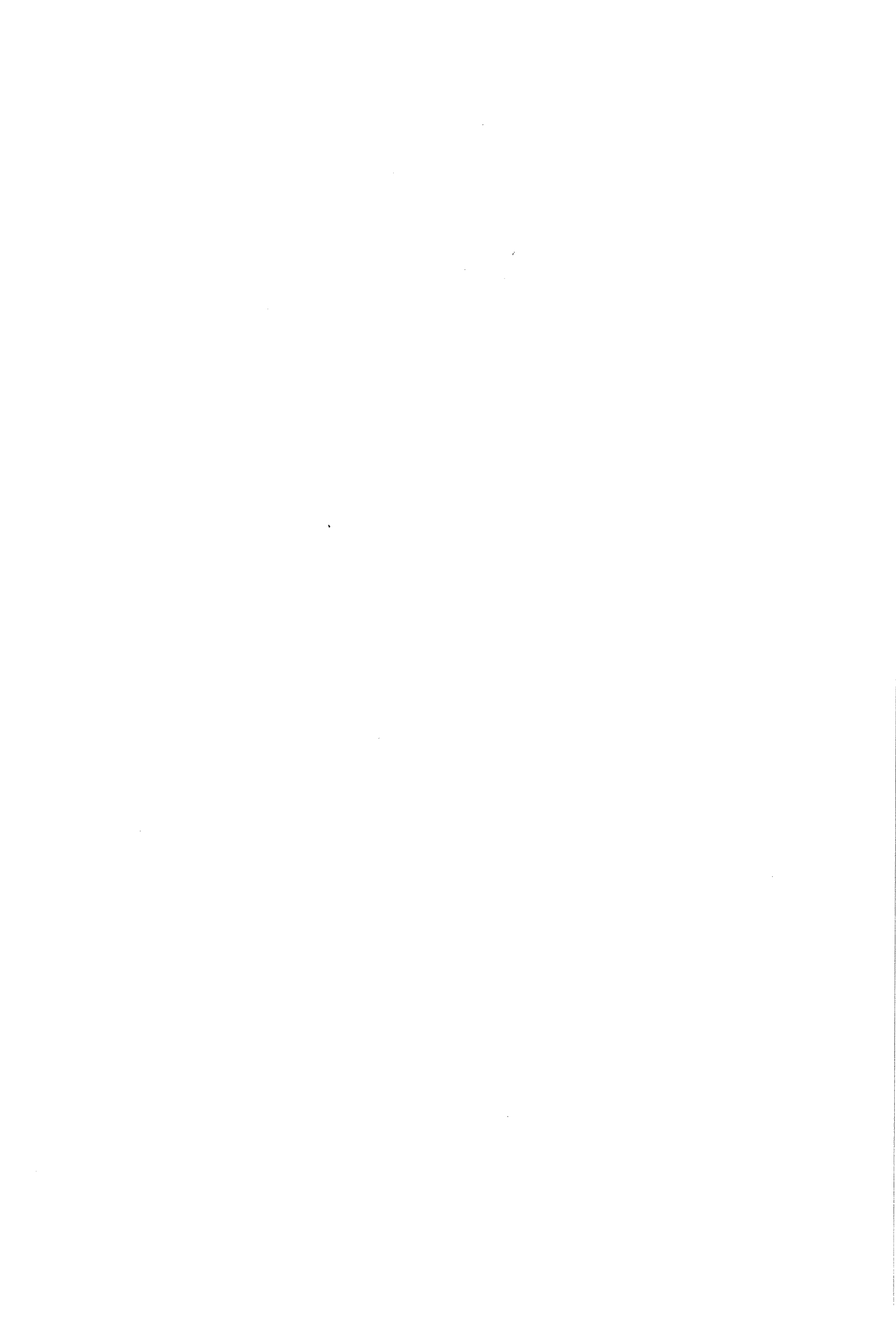


VIII Literatuur.

1. B.W. Batterman J. Appl.Phys. 28 (1952) 36.
2. M.Hirabajaski J. Phys.Soc. Japan 6 (1951) 129
3. B.M. Korevaar Thesis Delft 1960.
4. H. de Waal Instrument practice nov. 1966, 1022.
5. J. de Jong, L. Marquenie Instr. Pract. 16, 1962, 45.
6. A. van der Beukel Thesis Delft, 1962.
7. A. Euchen, Clusius Woitinek Zeit. f. Anorg.Chem. 203 (1932) 39.
8. W.L. Bragg and E.J.Williams Proc. Roy. Soc.London, 145A, 699, 1934.
151A, 540, 1935.
152A, 231, 1935.
9. F.C. Nix, W. Shockley Rev. of Mod.Phys. 10, 1931, T.
10. H.A. Bethe Proc. Roy, Soc. 150A, 552, 1935.
11. R. Peierls Proc. Roy. Soc. 154A, 207, 1936.
12. J.S. Kochler, F. Seitz,
J.E. Bauerle Phys. Rev. 107, 1957, 1499.
13. Gordon en d'Heurle Acta met. 9,1961, 304.
14. L.R. Weisberg, S.L. Quimby J. Phys.Chem.Sol 24(1963) 1251
15. E.W. Elcock Order, disorder phenomena Methuen &
Cy. London.







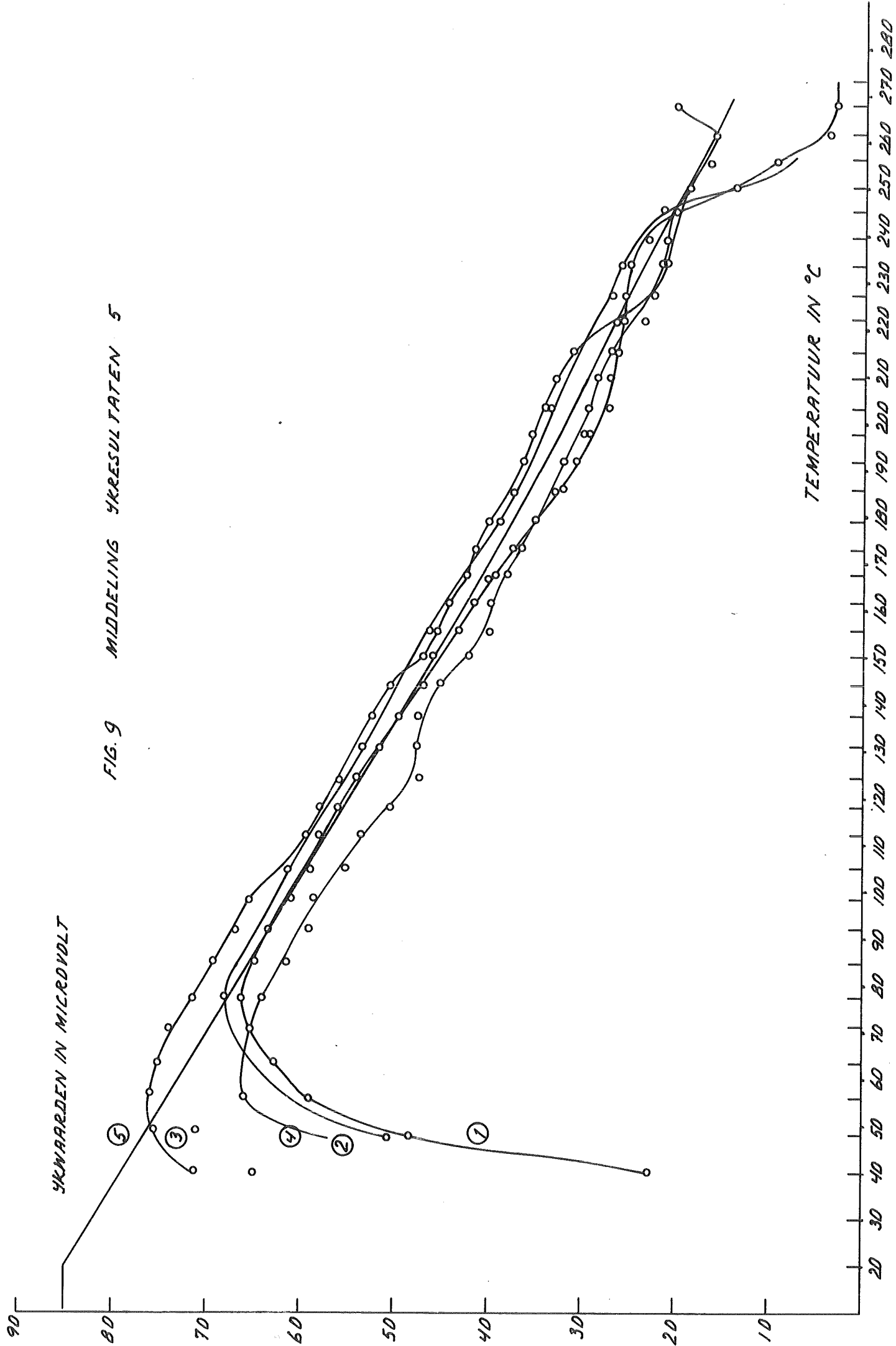
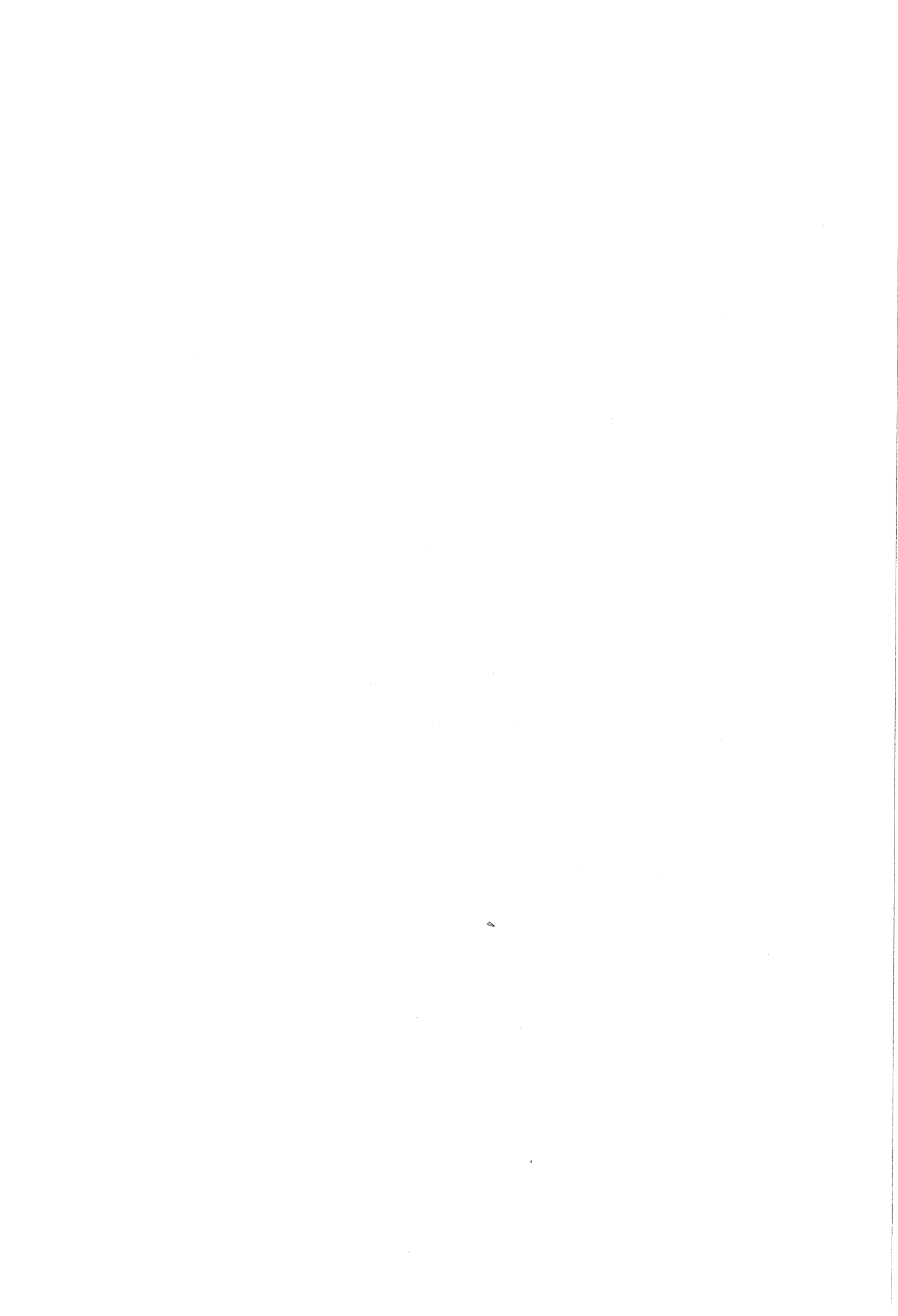


FIG. 9 MIDDELINGSKURVEN 5

SKWARREN IN MICROVOLT

TEMPERATUUR IN °C



MILLIWATTS

FIG. 10

WARMTESTROOM ALS FUNCTIE V.D. TEMPERATUUR

MATERIAAL AuCu (25 at. % Cu)

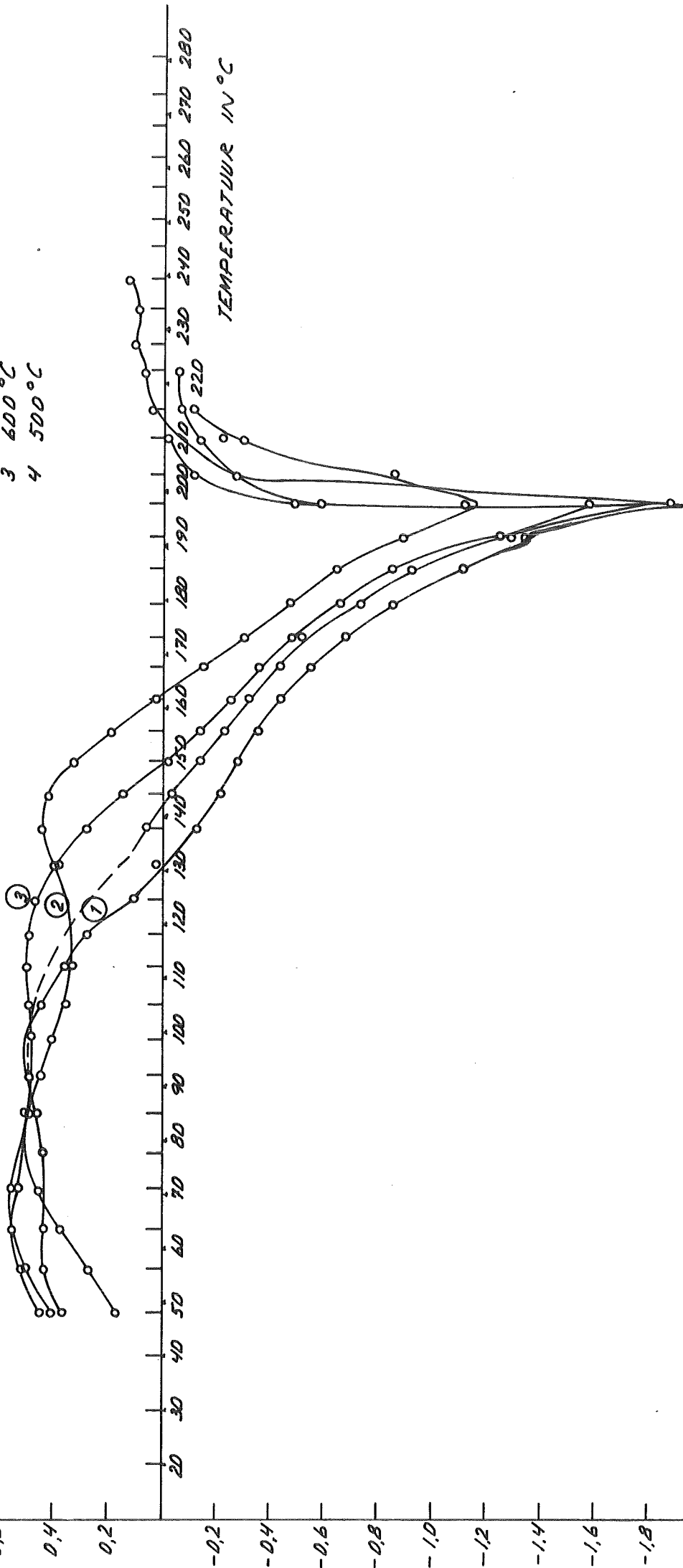
OPWARMSNELHEID 0,67 °C/min

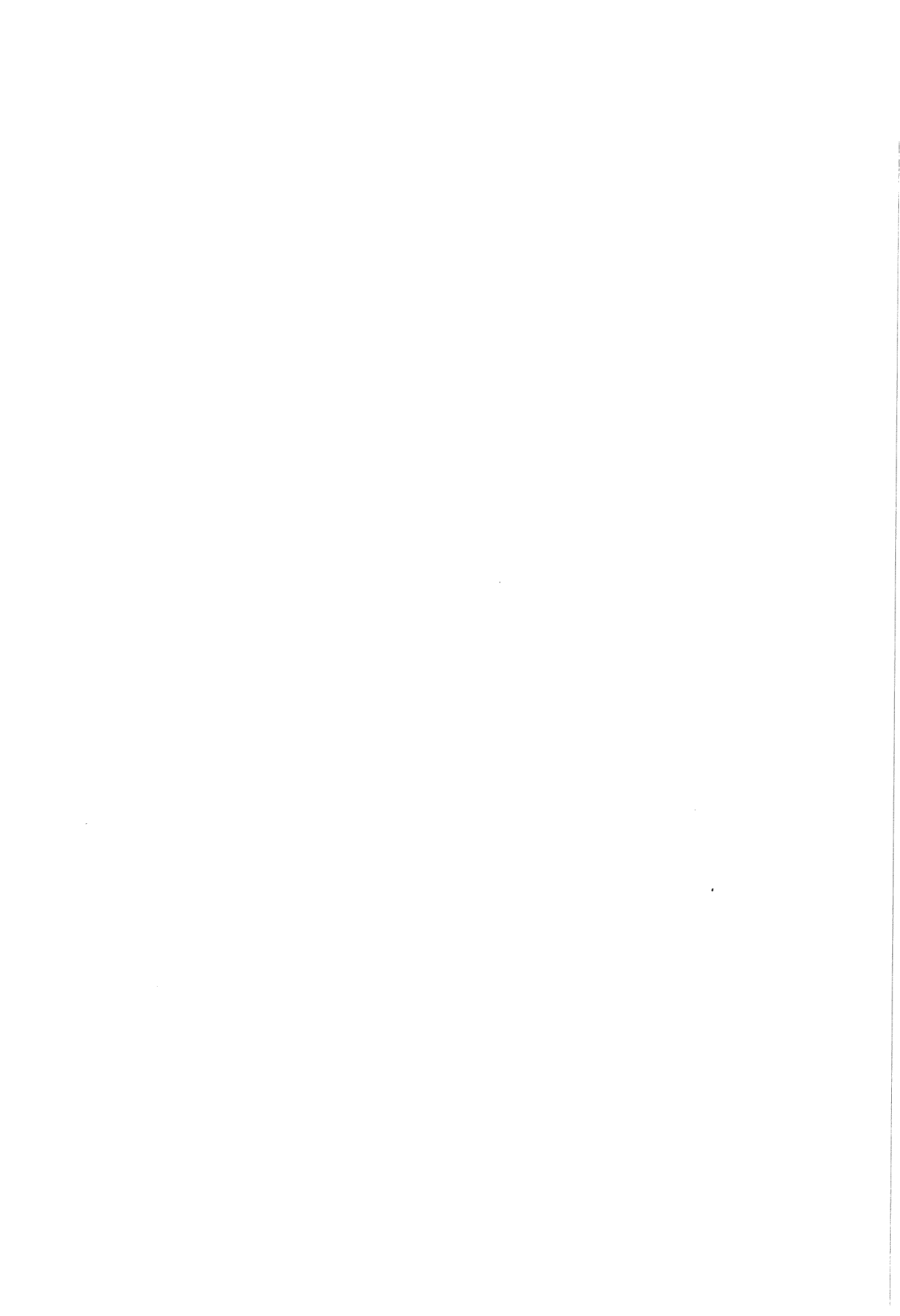
AFGESCHRIJKT VAN 1 800 °C

2 700 °C

3 600 °C

4 500 °C

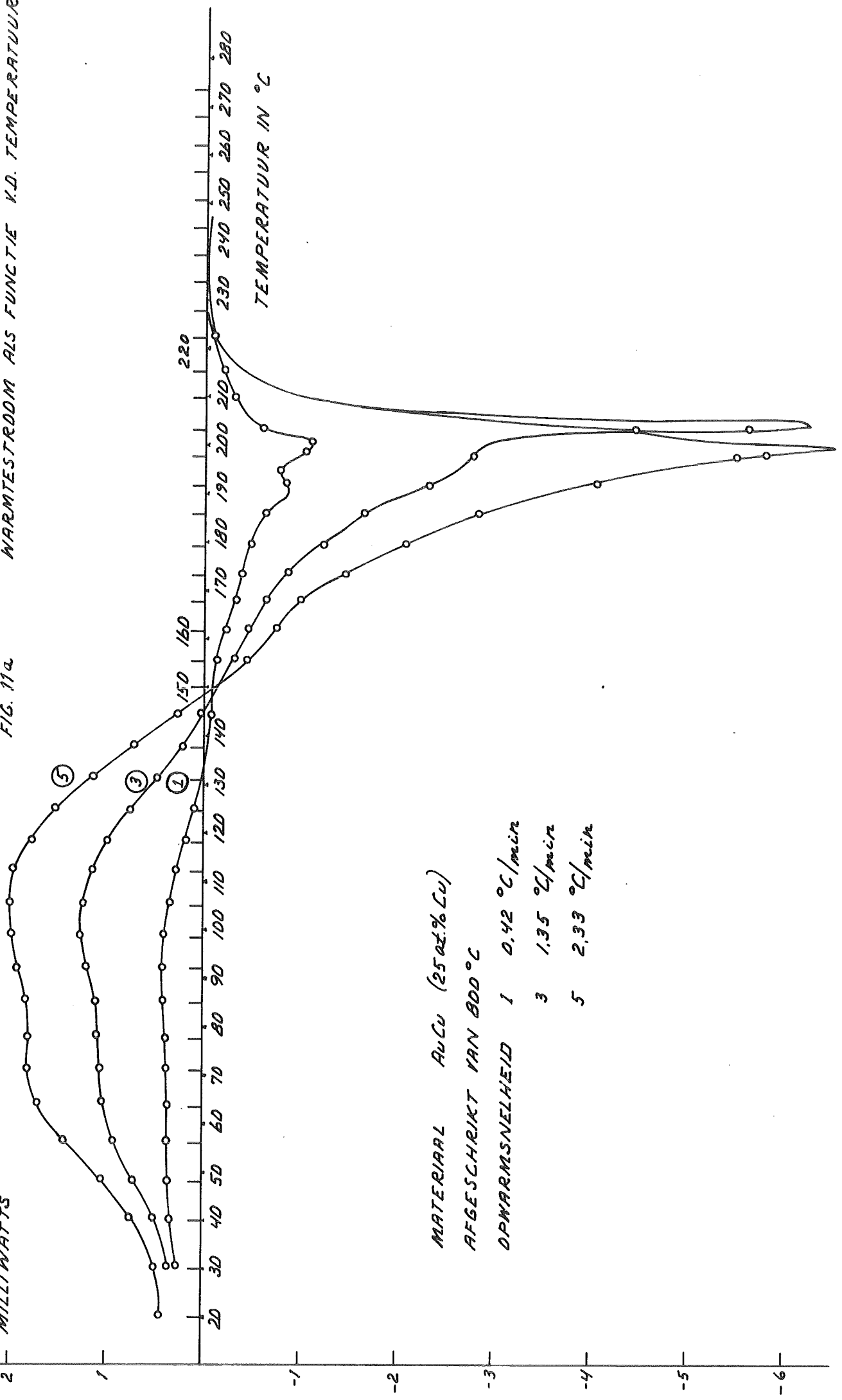




MILLIWATTS

FIG. 112

WARMTESTROOM ALS FUNCTIE V.D. TEMPERATUUR



MATERIAAL AuCu (25 at.% Cu)

AFGESCHRIKT VAN 800 °C

OPWARMSNELHEID 1 0.42 °C/min

3 1.35 °C/min

5 2.33 °C/min

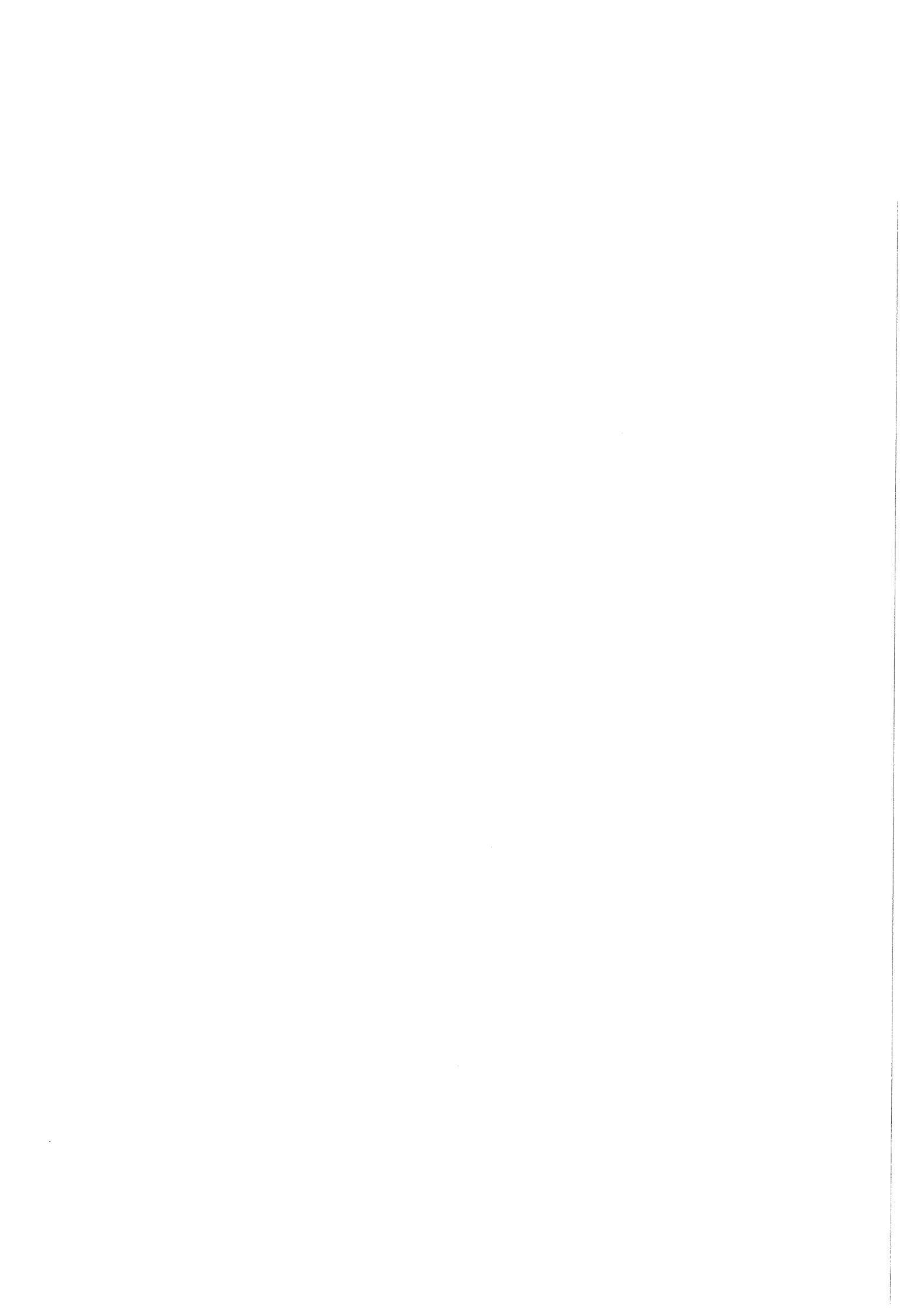
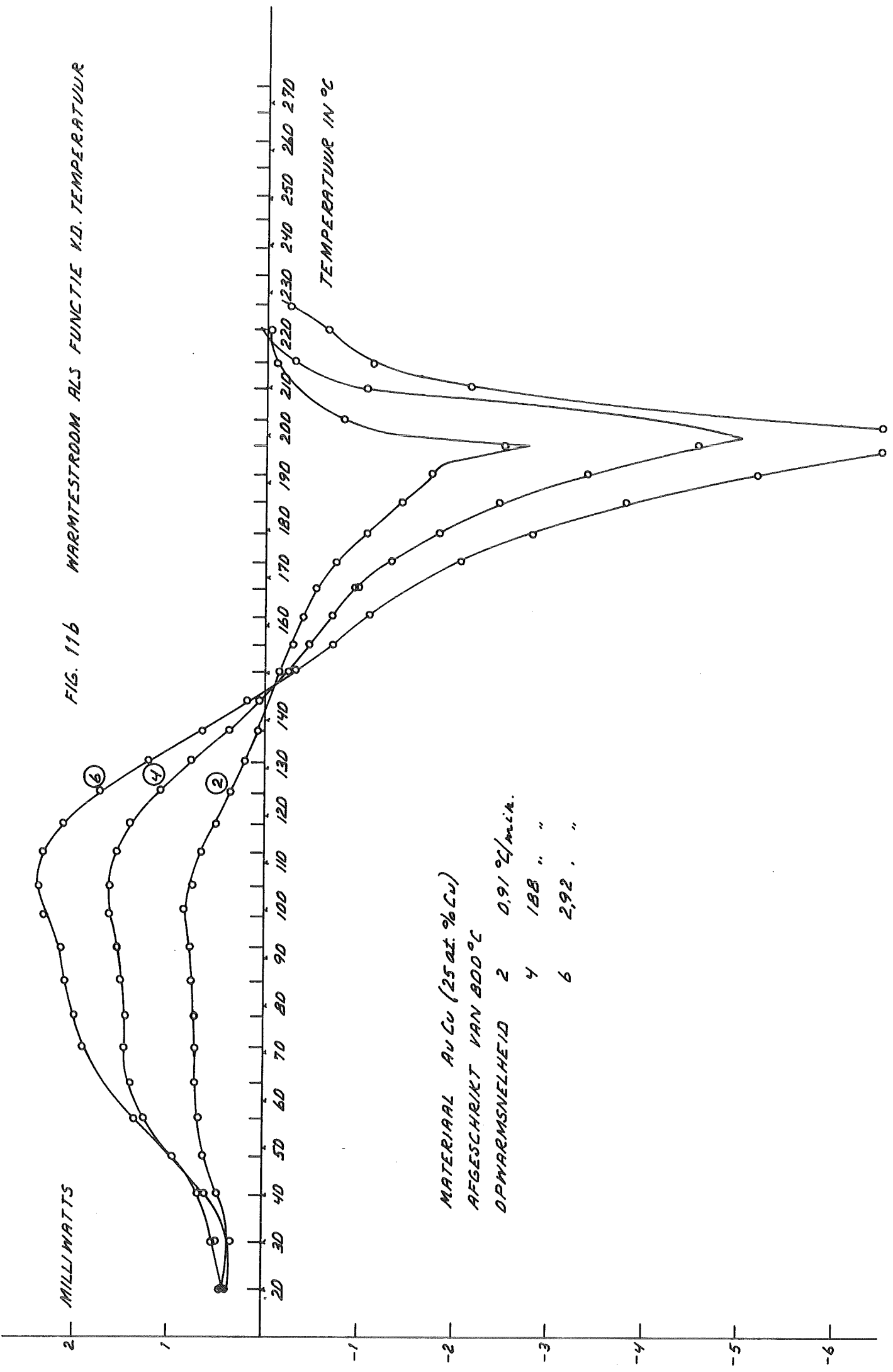


FIG. 116 WARMTESTROOM ALS FUNCTIE V.D. TEMPERATUUR





MILLIWATTS

FIG. 12

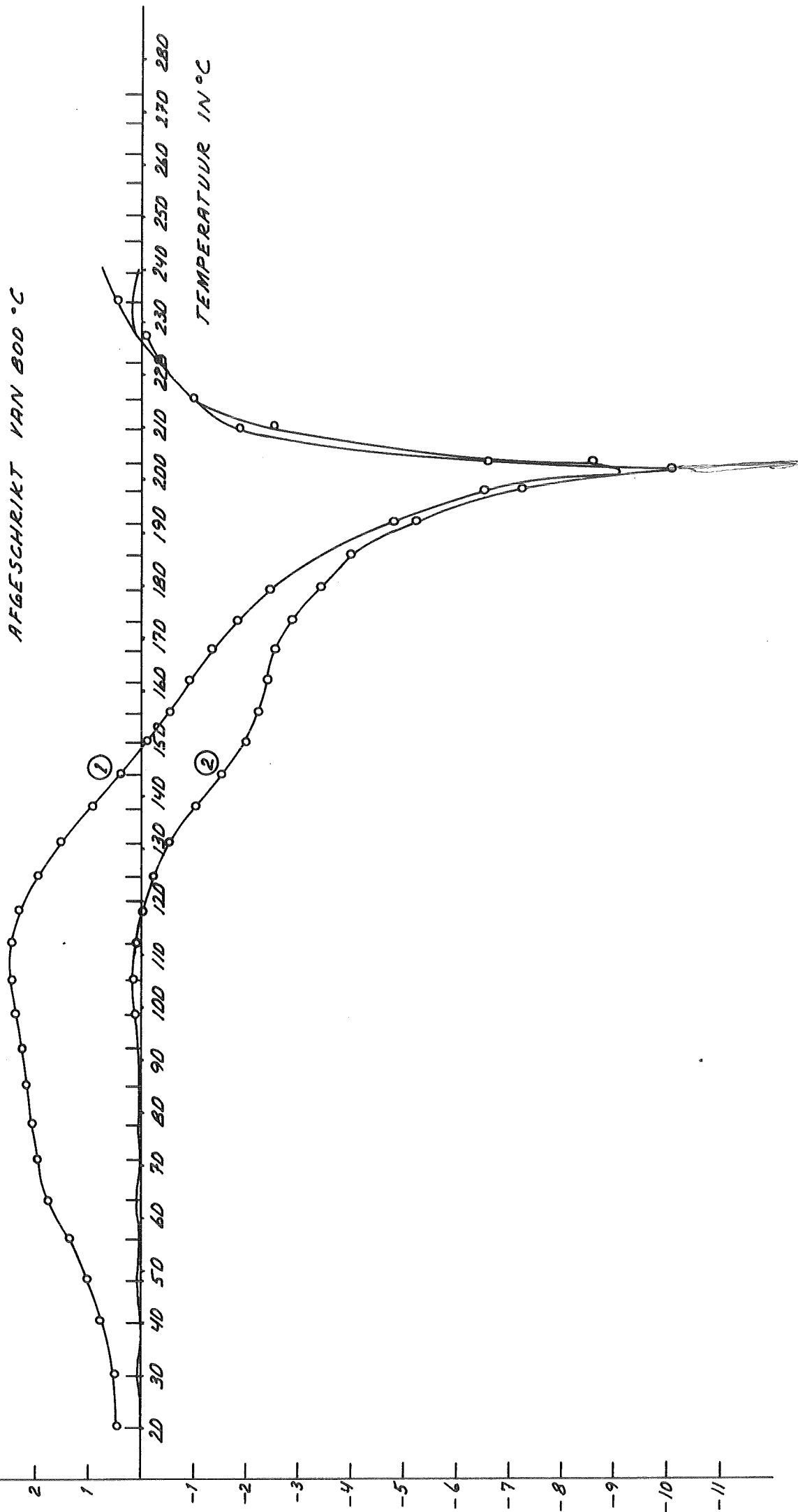
WARMTESTROOM ALS FUNCTIE VD. TEMPERATUUR

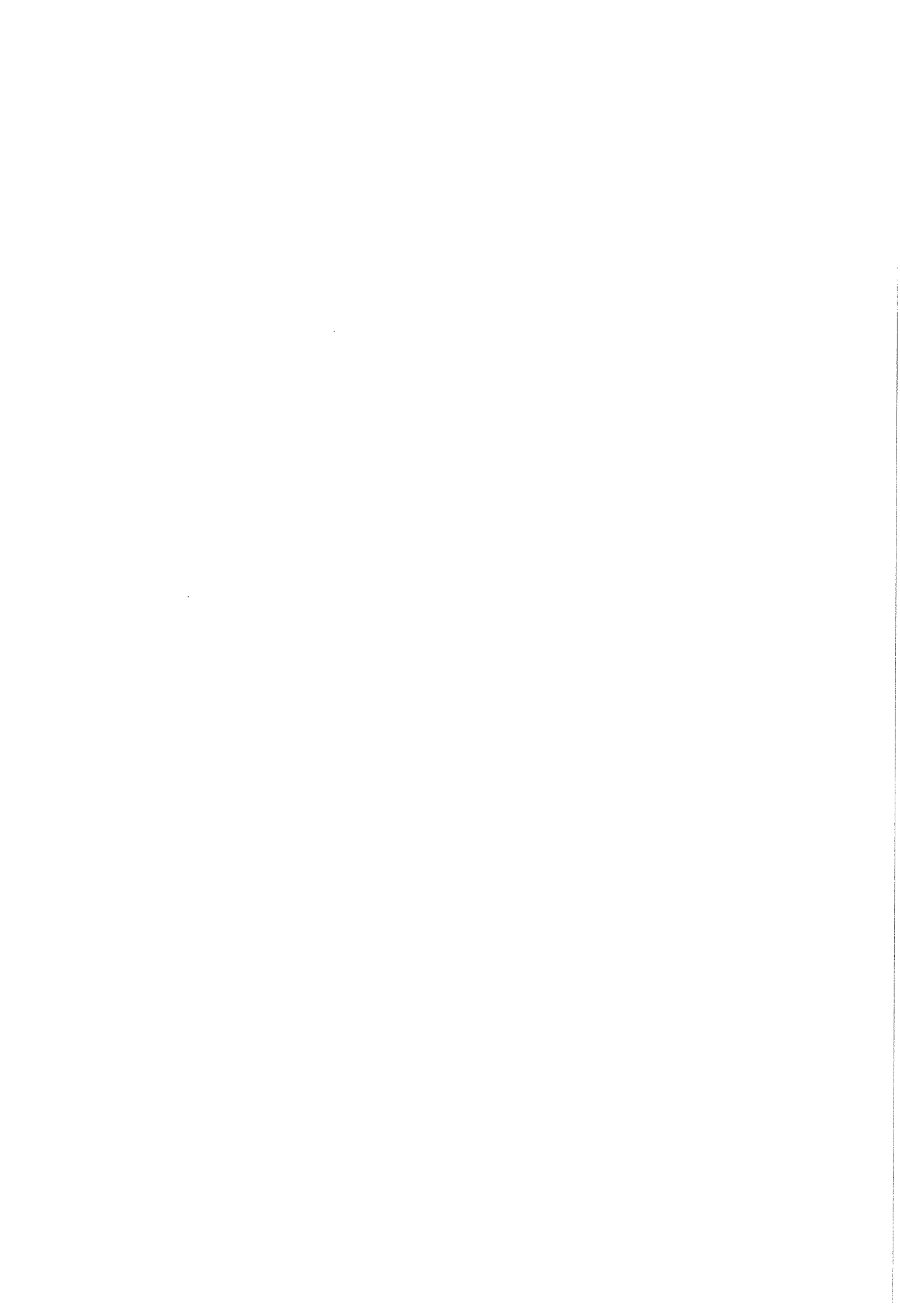
DUBBELE METING

MATERIAAL $Pb_{12}Cu$ (25% Cu)

OPWARMSNELHEID 2,88 °C/min.

AFGESCHRIJKT VAN 800 °C



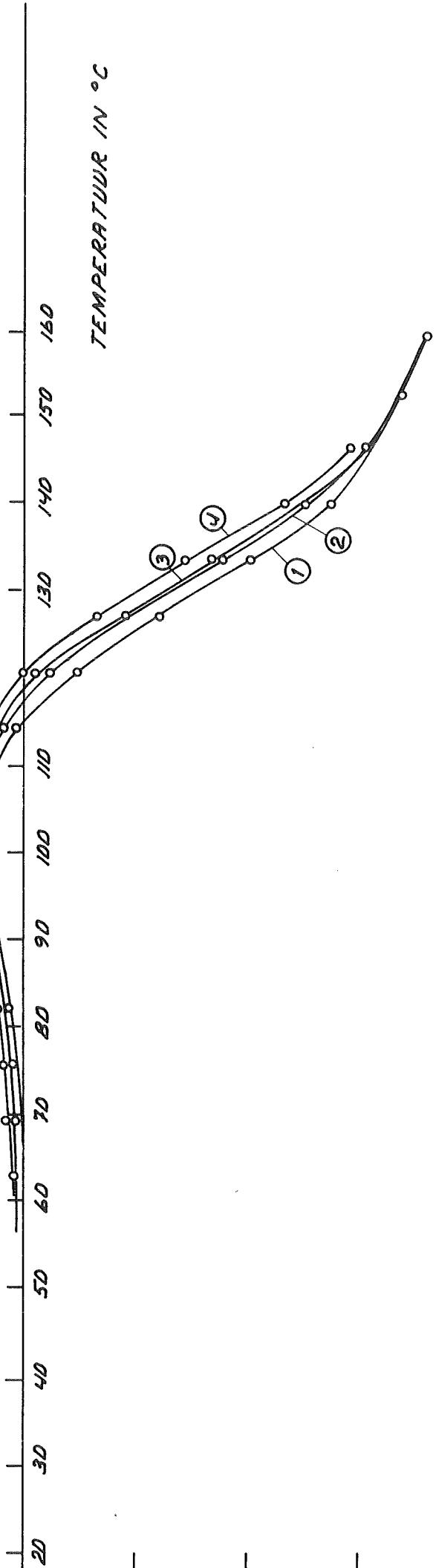


MILLIVOLT

FIG. 13

NULLYNEN NA OPWARMEN TOT 160°C 4*
T.D.V. NULLYN NA GLIDEIEN OP 200°C

0.2
0.1
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4





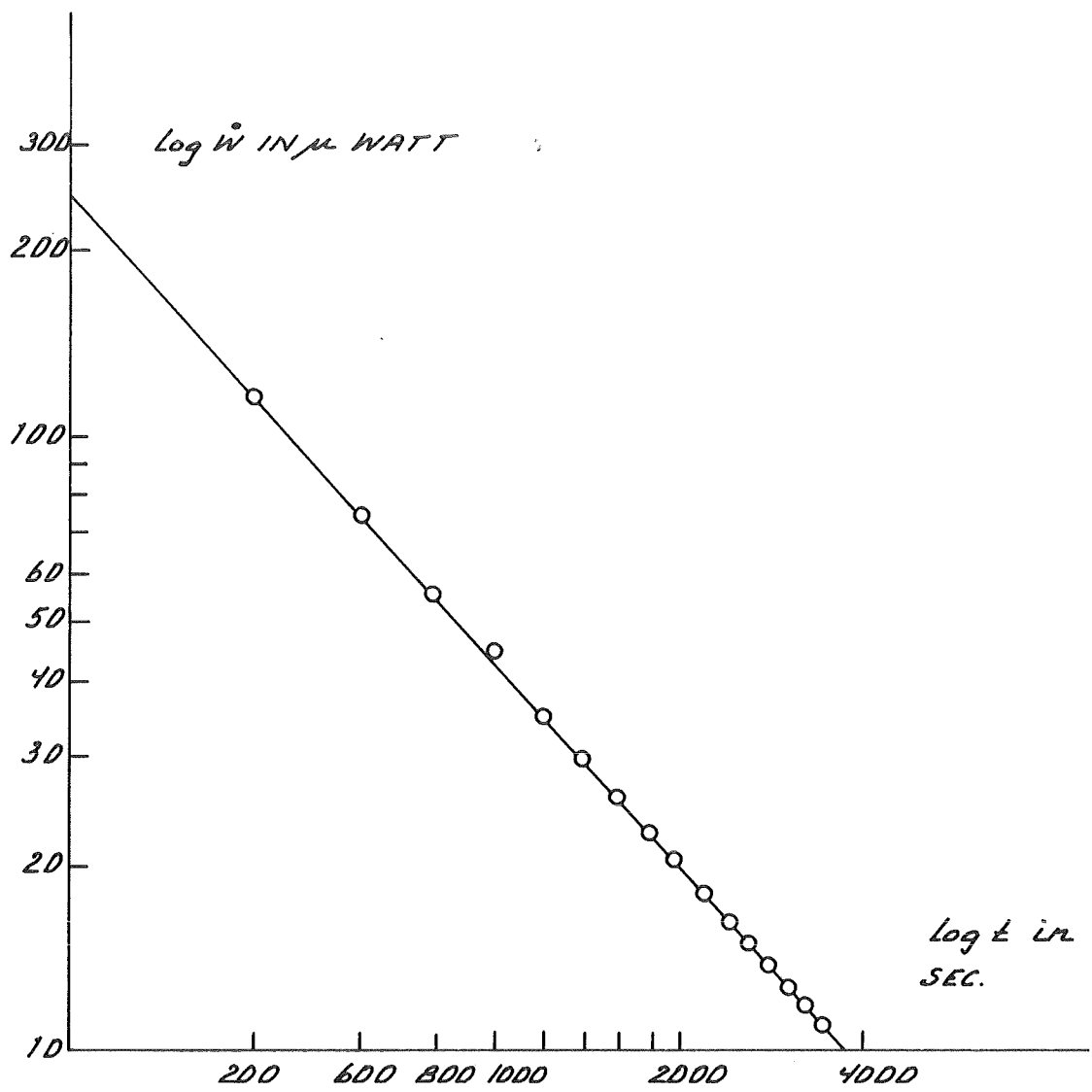


FIG. 14 KAMERTEMPERATUUR EFFECT



MILLIWATTS

FIG. 15

WARMTESTROOM ALS FUNCTIE V.D. TEMPERATUUR 2*

MATERIAAL AuCu (14 at. % Cu)
OPWARMINGSNELHEID 2,96 °C/min.
AFGESCHRIJKT VAN 800 °C

