

MAGNETISCHE METINGEN AAN
DE UITSCHIEDING IN Cu-Co LEGERINGEN.

Verslag over het Afstudeerwerk
verricht onder leiding van
Prof.dr.M.J.Druyvesteyn
door
A.J.R. de Kock.

1257
273
977

Laboratorium voor Metaalkunde,
Afd. Metaalfysica,
Rotterdamseweg 137, Delft.

Delft, Juni 1964.

I N H O U D

	Pag.
Lijst van Symbolen	1
I. Inleiding	2
II. Theorie	2
III. Meetmethode	9
A. Principe	9
IV. Apparatuur.	14
A. De Verplaatsingsmeter	17
B. De Magneet	18
C. Berekening van de poolschoenen	20
V. Metingen	25
A. IJking van het magneetveld	25
B. IJking van de balans	28
C. Metingen aan Cu-Co	31
D. Meetresultaten en discussie	33
VI. Summary	42
VII. Literatuur	43

Lijst van Symbolen

H	=	Magnetische veldsterkte	(Oersted)
I	=	Magnetisatie	(Gauss)
I_{∞}	=	Verzadigingsmagnetisatie	(Gauss)
I_{sp}	=	Spontane magnetisatie van de Co-uitscheidingen	(Gauss)
χ	=	Volume susceptibiliteit	
μ	=	Magnetisch moment van een Co-deeltje	(μ_B)
μ_B	=	Bohrmagneton	($9,27 \cdot 10^{-21} \text{ G.cm}^3$)
T	=	Absolute temperatuur	(gr.Kelvin)
k	=	Constante van Boltzmann	($1,38 \cdot 10^{-16}$)
K	=	Anisotropie constante	
F	=	Kracht	(dyne)
N	=	Getal van Avogadro	($6,06 \cdot 10^{23}$)
i_1	=	Compensatiestroom door de meetspoel	(μA of mA)
i_2	=	Stroom in het magneetcircuit	(A)
V	=	Deeltjesvolume	(cm^3)
V'	=	Volume proefstaafje	(cm^3)

I. Inleiding

Het doel van het in dit verslag te behandelen onderzoek was het bestuderen van de uitscheiding in binaire legeringen. Deze uitscheiding kwam tot stand na een bepaalde warmtebehandeling. Er werden metingen verricht aan een Cu-Co legering. De uitgescheide Co-deeltjes gedragen zich tot een bepaalde grootte superparamagnetisch, hetgeen het mogelijk maakt de volumina ervan te bepalen. Dit werk kwam tot stand in samenwerking met de heer J.H.A.M. Raatschelders. Daar hij vooral belast was met de warmtebehandeling van de te onderzoeken legeringen en het bestuderen van de op dit onderzoek betrekking hebbende literatuur, wordt voor een uitgebreid overzicht hiervan verwezen naar zijn Kandidaatsverslag, Juni 1964.

II. Theorie

Het fenomeen superparamagnetisme treedt o.a. op tijdens de uitscheiding van een ferromagnetisch metaal in een niet-ferromagnetische matrix ¹⁾. Een legering waarbij dit verschijnsel in zeer zuivere vorm optreedt is Cu met enkele procenten Co. Bij Cu met Fe treden allerlei complicaties op, welke de interpretatie van de metingen zeer bemoeilijken. Zo doen zich tijdens de vorming van de Fe precipitaten magnetische effecten voor, die door verschillende onderzoekers worden toegeschreven aan het optreden van anti-ferromagnetisme

in de Fe deeltjes ^{2,3,4,5}). Zekerheid hieromtrent bestaat er echter niet. Dit alles heeft ons doen besluiten Cu-Co als legering te kiezen.

Tijdens de uitscheiding van het Co, bv. wanneer we door temperatuursverlaging de oplosbaarheidslijn passeren, ontstaan kleine Co-deeltjes. Beneden een bepaalde kritische grootte is het energetisch gunstig indien hierin de magnetische atoommomenten allen gelijk gericht zijn. We spreken dan van zg. "single domain particles". In verband met de afwezigheid van Blochwanden kunnen we de deeltjes opvatten als reuzenatomen met zeer groot magnetisch moment, overeenkomstig het aantal Co-atomen per deeltje. Indien de temperatuur hoog genoeg is, kunnen deze momenten, wat hun richting betreft, thermische fluctuaties uitvoeren, geheel overeenkomstig de magnetische atoommomenten van een paramagnetische stof. Bij het aanleggen van een magnetisch veld H kan men de magnetisatie I per volume-eenheid in de richting van H vinden door een middelingsberekening volgens de bekende Langevin theorie toe te passen. Beschouw een deeltje waarvan het magnetisch moment μ een hoek θ maakt met de richting van H . Het koppel door H hierop uitgeoefende bedraagt dan: $\mu H \sin \theta$. De energie overeenkomstig deze oriëntatie is dan $-\mu H \cos \theta$. De verdeling over de verschillende θ waarden wordt nu beschreven door de Boltzmann-factor $\exp(\mu H \cos \theta / kT)$. Het totale magnetische moment krijgen we door sommatie over alle deeltjes. Dit leidt tot:

$$I = \mu (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \dots) = n\mu \overline{\cos \theta} \quad (1)$$

Hierin stelt n het aantal deeltjes per cm^3 voor en $\overline{\cos \theta}$ het gemiddelde van de cosinussen, volgens:

$$\overline{\cos \theta} = \frac{\int_0^\pi \cos \theta \cdot e^{\frac{\mu H}{kT} \cos \theta} \cdot \sin \theta \, d\theta}{\int_0^\pi e^{\frac{\mu H}{kT} \cos \theta} \cdot \sin \theta \, d\theta} \quad (2)$$

Integratie van (2) levert : $\overline{\cos \theta} = \coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \left(\frac{kT}{\mu H}\right) = L\left(\frac{\mu H}{kT}\right)$

Dit is de Langevin-functie.

Invullen in (1) geeft:

$$I = I_\infty \left(\coth\left(\frac{\mu H}{kT}\right) - \left(\frac{kT}{\mu H}\right) \right) \quad (3)$$

met I_∞ : verzadigingsmagnetisatie = $n \mu$.

$$\text{Indien geldt: } \frac{\mu H}{kT} \ll 1 \quad \text{wordt (3) : } I = I_\infty \cdot \frac{\mu H}{3kT} \quad (4)$$

$$\text{en als : } \frac{\mu H}{kT} \gg 1 \quad \text{geldt : } I = I_\infty \left(1 - \frac{kT}{\mu H}\right) \quad (5)$$

De boven vermelde afleiding geldt echter alleen exact indien de deeltjes geen anisotropie vertonen.

Hierdoor wordt namelijk het thermisch fluctuerend gedrag van μ gehinderd. Knappwost en Rust ⁶⁾ hebben een correctie op de Langevin theorie gegeven, waarbij de invloed van de kristalenergie ook in rekening wordt gebracht. Hierdoor gaat (4) over in:

$$I = I_\infty \frac{\mu H}{3kT} \left(1 - \frac{8KV}{15kT} \right) \quad (6)$$

met K : Kristalanisotropieconstante.

V : Volume van een deeltje.

Uit o.a. ferromagnetische resonantie metingen is komen vast te staan dat de Co-deeltjes in het begin van de uitscheiding bolvormig zijn en later tijdens het groter worden meer een ellipsoïdale vorm aannemen.

Becker ⁷⁾ heeft gemeten dat bij kamertemperatuur de precipitaten zich superparamagnetisch blijven gedragen tot een gemiddelde diameter van $140 \text{ \AA}$. Bij grotere deeltjes treden remanentie en coërcitief kracht op. Tengevolge van de ellipsoïdale vorm is KV dan niet meer te verwaarlozen t.o.v. de thermische energie kT zodat μ sterk aan bepaalde voorkeursrichtingen is gebonden.

Bij onze metingen, welke bij kamertemperatuur plaats vonden, werden de deeltjes onderzocht voor diametergrootten kleiner dan $140 \text{ \AA}$, zodat we mogen uitgaan van de formules (3), (4) en (5). Met behulp van de formule (4) is het mogelijk het volume, respectievelijk de straal van de Co-deeltjes te bepalen ⁷⁾. Ze worden over het gehele superparamagnetische gebied als bolvormig gedacht.

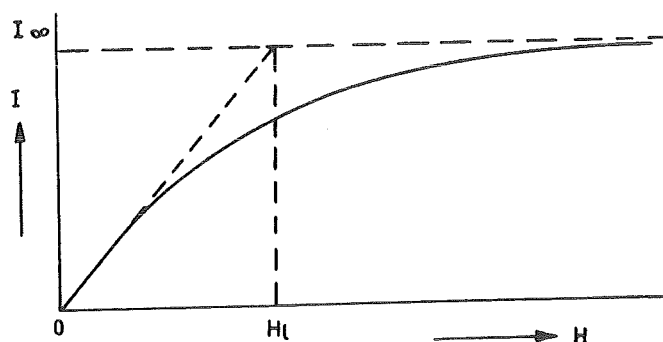


Fig. 1

Stel we meten I als functie van H . Dit resulteert in een verzadigingscurve van de gedaante als in fig.1, is weergegeven. Hij kan met de volgende formule beschreven worden: $I = \chi(H) \times H$, waarin $\chi(H)$ de volume susceptibiliteit voor-

stelt. Voor de volume susceptibiliteit in de oorsprong χ_0 vinden we met formule (4) en fig. 1:

$$\chi_0 = \frac{I_\infty}{H_1} = \frac{I_\infty \mu}{3kT} \quad (7)$$

Voor het magnetisch moment μ kunnen we schrijven:

$\mu = I_{sp} \cdot V$, waarin I_{sp} de spontane magnetisatie van het Co voorstelt. Knappwost ⁸⁾ heeft experimenteel kunnen aantonen dat voor diameters groter dan 30 Å de I_{sp} slechts zeer weinig van de deeltjes grootte afhangt. Hij vindt I_{sp} is 1200 Gauss. Dit is lager dan de gewoonlijk in de literatuur opgegeven waarde van 1400 Gauss. De precipitaten bevatten echter waarschijnlijk 10% Cu, zoals volgt uit het toestands diagram bepaald door Hashimoto ⁹⁾.

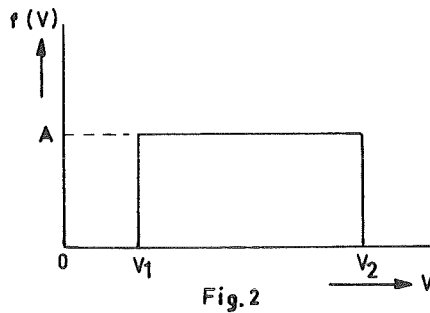
Formule (7) wordt nu:

$$V = \frac{3kT}{I_{sp} H_1} \quad (8)$$

We hebben bij deze beschouwing aangenomen dat alle deeltjes hetzelfde volume V bezitten. Dit is in werkelijkheid niet het geval. Ten gevolge van de aanwezige volumedistributie zal de magnetisatiecurve afwijken van degene, welke volgt uit de Langevin theorie. Indien we de bijdrage van de individuele deeltjes als additief beschouwen is het mogelijk door integratie over de gehele volumedistributiefunctie tot een meer aanvaardbare formule voor $I(H)$ te komen. Het is duidelijk dat de waarde van χ_0 voornamelijk bepaald wordt door de grote deeltjes

daar het magnetisch moment hiervan het gemakkelijkst gericht wordt. De nadering tot het verzadigingsniveau hangt van de kleine deeltjes af.

Veronderstel dat de volume distributie-functie $f(V)$ de gedaante heeft zoals in figuur 2 is weergegeven.



De volume fractie van de deeltjes met volume tussen V en $V + dV$ bedraagt:

$$f(V)dV$$

daar $\int_0^{\infty} f(V)dV=1$ zal $A = \frac{1}{V_2 - V_1}$

Voor deze volume fractie kunnen we voor lage waarden van H (4) toepassen in differentiaal vorm:

$$dI/dI_{\infty} = I_{sp} V \cdot H/3kT \quad (9)$$

waarin :

$$dI_{\infty} = I_{\infty} \cdot f(V)dV$$

Integratie hiervan levert:

$$\frac{I}{I_{\infty}} = \int_{V_1}^V \frac{I_{sp} \cdot V \cdot H}{3 k T} \cdot f(V)dV = \frac{I_{sp} \cdot H}{3 k T} \cdot \frac{V_2 + V_1}{2} \quad (10)$$

Bij hoge waarden van H dienen we (5) toe te passen:

$$\frac{dI}{dI_{\infty}} = 1 - \frac{kT}{I_{sp} \cdot V \cdot H}$$

$$\text{Integreren geeft: } \frac{I}{I_{\infty}} = 1 - \frac{kT}{I_{sp} \cdot H} \cdot \frac{\ln V_2/V_1}{V_2 - V_1} = 1 - \frac{H_h}{H} \quad (11)$$

Hierin is H_h gedefinieerd door fig. 3, waarin I als functie van $1/H$ is weergegeven.

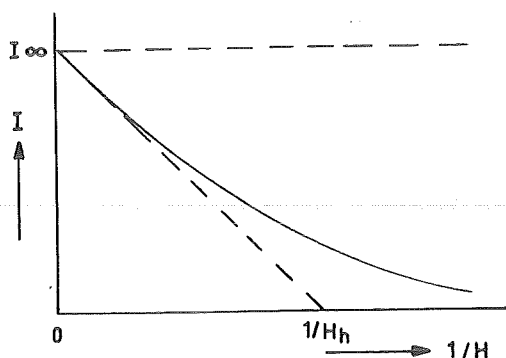


Fig.3

Uit (10) en (11) volgt:

$$H_l = \frac{3kT}{I_{sp}} \cdot \frac{2}{V_2 + V_1} \quad (12)$$

$$H_h = \frac{kT}{I_{sp}} \cdot \frac{\ln.(V_2/V_1)}{V_2 - V_1} \quad (13)$$

Door experimentele bepaling van de grootheden H_l en H_h is het dus mogelijk de waarden van V_1 en V_2 te vinden. De kromme $I(1/H)$ (fig.3) blijkt in de praktijk tot nagenoeg $1/H = 0$ een kromming te vertonen, hetgeen er op wijst dat er steeds een aantal zeer kleine deeltjes voorkomt. We kunnen in formule (12) voor de ondergrens V_1 van de distributie-functie dan ook in goede benadering de waarde nul nemen. Vergelijking van de formules (8) en (12) laat zien dat toepassing van (8) de gemiddelde volume grootte van de deeltjes levert.

Berekeningen, uitgevoerd met andere verdelings-functie, blijken de grootte-orde van bovenvermelde resultaten niet te beïnvloeden. Verder dient nog te worden opgemerkt dat de waarde van de verzadigingsmagnetisatie I_∞ een directe maat voor de totaal uitgescheide hoeveelheid ferromagnetisch materiaal is.

III. Meetmethode

Uit hoofdstuk II komt naar voren dat de bepaling van de precipitaat grootte in een bepaalde uitscheidings-toestand, de meting van I als functie van H vereist. Er bestaan een aantal meetmethodieken waarmee dit te realiseren is. Een zeer bekende methode is de meting van de kracht, op de te onderzoeken stof uitgeoefend, in een inhomogeen magneetveld. Deze kracht bepaling geschiedt dan meestal met behulp van een gevoelige balans, waarvan er een groot aantal uitvoeringsvormen bestaan. Hieruit werd door ons een keuze gemaakt. Aangezien bij de uitscheidings processen, waarbij ferromagnetische legerings-elementen een rol spelen, zeer grote magnetische effecten konden worden verwacht, was het niet zinvol aan de balans abnormaal hoge eisen aangaande de gevoeligheid te stellen.

Door Domenicali ¹⁰⁾ is een bepaald type balans ontwikkeld, welke later door Jongenburger en Berghout ¹¹⁾ verder is geperfectionneerd. Dankzij de medewerking van laatst genoemde, welke enige werktekeningen ter onzer beschikking stelde, was het ons mogelijk in betrekkelijk korte tijd een goed functionerende meetopstelling te bouwen. De balans paart een vrij hoge gevoeligheid aan een zeer robuuste constructie.

A. Principe

Beschouw een magnetische dipool in een inhomogeen magnetisch veld. De componenten van het magnetisch moment in de drie coördinaatrichtingen noemen we μ_x , μ_y ,

en μ_z , die van het magnetisch veld H_x, H_y en H_z .

De x-component van de kracht, uitgeoefend op de dipool door het veld wordt gegeven door ^{11,12)}

$$F_x = \mu_x \frac{\partial H_x}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial H_x}{\partial y} + \mu_z \frac{\partial H_x}{\partial z} \quad (14)$$

F_y, F_z ; cyclisch.

Hierbij moeten de partiële afgeleiden van H_x genomen worden ter plaatse van de dipool. Eenzelfde formule kan men opstellen voor een bv. cilindervormig preparaat, welke opgevat kan worden als een verzameling magnetische dipolen met totaal moment (μ_x, μ_y, μ_z) . In het geval dat $\mu_y = \mu_z = 0$ krijgen we:

$$F_x = \mu_x \frac{\partial H_x}{\partial x} \text{ m.c.} \quad (15)$$

De index m.c. wil zeggen dat de afgeleide genomen moet worden op de plaats van het zg. magnetisch centrum van het preparaat. De plaats van dit centrum wordt in wezen door (15) gedefinieerd. Hij hangt af van de veld-geometrie en is dus geen gefixeerd punt. Stel we hebben een cilinder symmetrisch statisch magneetveld, met de x-as als

van symmetrie (zie fig.4).

De potentiaal V van dit veld kan geschreven worden als een reeks van Legendre polynomen. Bij niet te hoge velden kunnen we met de eerste vier termen van de reeks volstaan.

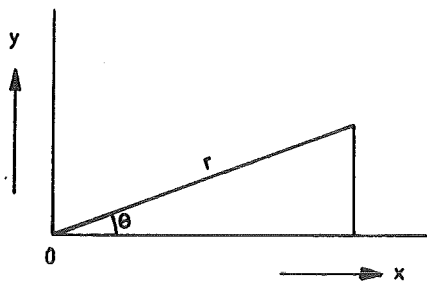


Fig.4

Dit geeft:

$$V = V_0 + A_1 r P_1(\cos\theta) + A_2 r^2 P_2(\cos\theta) + A_3 r^3 P_3(\cos\theta) \quad (16)$$

$$\text{met : } P_1(\cos\theta) = \cos\theta$$

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2\theta - 1)$$

$$P_3(\cos\theta) = \frac{1}{2} (5 \cos^3\theta - 3 \cos\theta)$$

dit ingevuld in (16) :

$$V = V_0 + A_1 x + \frac{1}{2} A_2 (2x^2 - y^2) + \frac{1}{2} A_3 (2x^3 - 3x y^2) \quad (17)$$

Hieruit vinden we door herhaald differentiëren:

$$H_x = \frac{\partial V}{\partial x} = A_1 + 2A_2 x + 3A_3 x^2 - \frac{3}{2} A_3 y^2 \quad (18)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial x} = 2A_2 (1 + 3 \frac{A_3}{A_2} x) \quad (19)$$

$$H_y = - y (A_2 + 3A_3 x). \quad (20)$$

We plaatsen nu een spoel met zijn middelpunt in O en laten zijn symmetrie-as met de voornoemde x-as samen vallen. De dimensies van de spoel zijn: lengte $2l$, inwendige str. $= R$, uitwendige str. aR . Het aantal windingen is n , en de stroom door de spoel noemen we i_1 . De x-component van de kracht op een lengte-eenheid van een wikkeling bedraagt $H_y \cdot i_1$. De totale kracht op de spoel wordt door integratie over alle windingen gevonden:

$$F_x = n \cdot i_1 \cdot \frac{\pi R^2 (a^3 - 1)}{3(a - 1)} \cdot 2 A_2 \quad (21)$$

Het gemiddelde windingsoppervlak van de spoel bedraagt:

$$\frac{1}{R(a-1)} \int_R^{aR} \pi r^2 dr = \frac{\pi R^2 (a^3 - 1)}{3(a-1)} \quad (22)$$

Verder is volgens (19) :

$$2 A_2 = \left(\frac{\partial H_x}{\partial x} \right)_{\text{s.m.}} \quad \text{s.m.} = \text{spoelmiddelpunt.} \quad (23)$$

Met behulp van (22) en (23) vinden we uit (21):

$$F_x = M \left(\frac{\partial H_x}{\partial x} \right)_{s.m.} \quad (24)$$

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

$$M = i_1 \cdot \sum_{p=1}^n A_p$$

waarin A_p het oppervlak van de p^e wikkeling voorstelt.

We plaatsen het cilindervormige preparaat nu in de holle spoel en regelen de stroom, wat richting en grootte betreft, zodanig dat de kracht op de spoel en preparaat tezamen nul zijn. Dan geldt:

$$\mu_x \left(\frac{\partial H_x}{\partial x} \right)_{m.c.} = M \left(\frac{\partial H_x}{\partial x} \right)_{s.m.} \quad (25)$$

Hieruit volgt:

$$\mu_x = M \quad (26)$$

indien:

a) $m.c. = s.m.$

of

b) $\frac{\partial H_x}{\partial x}$ is overal in de beschouwde ruimte constant.

Het is praktisch niet mogelijk bij iedere meting er voor zorg te dragen dat m.c. met s.m. samenvalt, hoewel hun onderlinge afstand, bij kleine afmetingen van spoel en preparaat, gering is. Daarom werd er voor zorg gedragen dat de gradiënt in de meetruimte overal constant was. Dit kon worden gerealiseerd door de poolschoenen van de gebruikte electromagneet een zeer bijzondere vorm te geven (zie Hoofdstuk IV).

De verstoring van het veld t.g.v. de stroom i_1 is gering en wordt verder verwaarloosd. Daar

$M = i_1 \sum_{p=1}^n A_p$ en $\mu_x = I \cdot V'$ (V' = volume van het preparaat) kunnen we (26) als volgt schrijven:

$$i_1 \sum_{p=1}^n A_p = I \cdot V' \quad \text{dus:} \quad (27)$$

$$I = \frac{i_1}{V'} \cdot \sum_{p=1}^n A_p.$$

Indien $\sum_{p=1}^n A_p$ bekend is, kunnen we dus bij iedere H de bijbehorende waarde van I vinden, door de stroomsterkte i_1 te meten, nodig om de totale kracht op de spoel met preparaat nul te maken.

Als tengevolge van bv. magnetische anisotropie van het specimen μ_y respectievelijk μ_z niet nul zijn, leveren deze componenten ook een bijdrage tot F_x . Deze is echter verwaarloosbaar klein ¹¹⁾. De constructie van de balans is zodanig dat eventuele krachten in y en z richting niet worden geregistreerd. Deze krachten zijn overigens altijd zeer klein omdat zowel de componenten H_y en H_z als hun afgeleiden klein zijn.

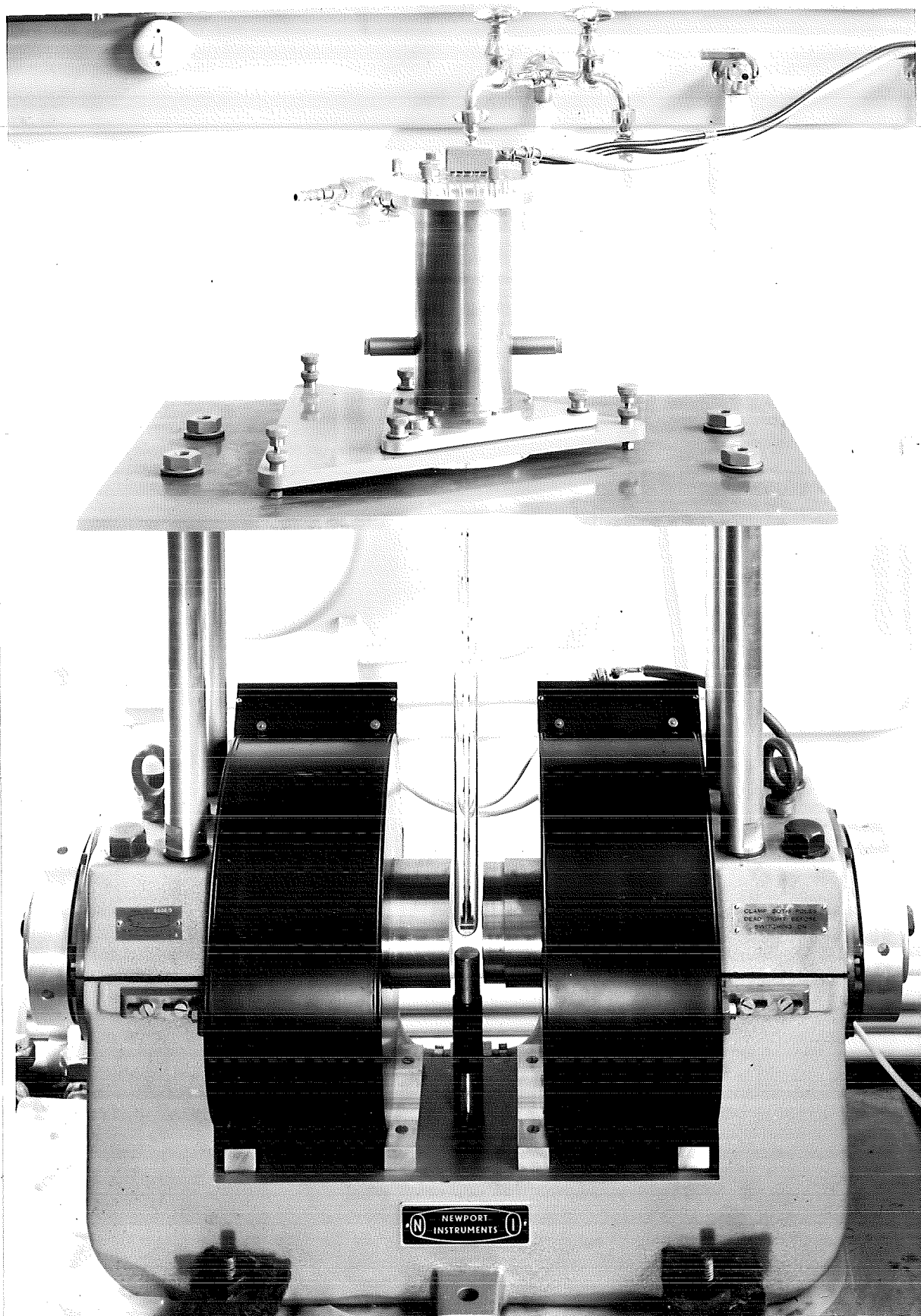


Foto 1.

IV. Apparatuur

Foto no.1, toont ons de balans staande op de draagtafel. Deze draagtafel, heeft een bovenblad vervaardigd van aluminiumplaat. Dit blad rust op vier messingzuilen, welke in het juk van de electromagneet zijn geschroefd. Foto no.2, laat ons de eigenlijke kruisveerbalans zien nadat hij uit het huis is verwijderd. We zullen nu de bouw van de balans behandelen aan de hand van de geschematiseerde afbeelding hiervan in figuur 5.

Het centrale deel wordt gevormd door de uit verschillende delen bestaande verticale staaf (1), welke om het punt A kan draaien. Dit wordt mogelijk gemaakt door de kruisveer (2), welke bestaat uit drie strippen van fosforbrons met een dikte van 0,2 mm (zie ook foto no.2). De strippen zijn enerzijds door middel van het veerblok (3) met staaf (1) verbonden. Anderzijds zijn ze vastgeschroefd aan het vaste veerblok (4).

Aan de andere zijde van staaf (1) bevindt zich de meetspoel (5), waarvan de as samenvalt met die van het cylindersymmetrische magneetveld. De perspex spoelhouder bevat 100 windingen van electrlytisch zuiver koperdraad. Hierdoor is het magnetisch moment van de spoel klein, hetgeen gunstig is daar alle metingen hiervoor gecorrigeerd moeten worden. De te onderzoeken proefstaafjes worden in deze holle spoelhouder geklemd.

Aan de bovenzijde van staaf (1) bevindt zich spoel (6), welke tezamen met de vaste spoelen 6^a en 6^b

deel uitmaakt van de verplaatsingsmeter, waarvan de werking later zal worden behandeld. Al deze spoelen bevatten 1400 windingen. De spoelhouders zijn van perspex.

Het tussenstuk (7) is vervaardigd van koper. Dit tussenstuk bevindt zich tussen twee tegenover elkaar gemonteerde permanente magneetjes (8). Hierdoor wordt de beweging van de balans tengevolge van de optredende wervelstromen in het koper gedempt. Het tussenstuk (9) is van aluminium om het gewicht van de staaf laag te houden. Hetzelfde kan worden gezegd van de 45cm-lange kwartsbuis (10). Deze kan dun gekozen worden want in de meetstand werkt er geen kracht op. Gevaar voor doorbuigen bestaat daardoor niet. Dat we voor dit onderdeel kwarts gekozen hebben, heeft echter nog twee redenen. De magnetische susceptibiliteit van kwarts is namelijk laag (diamagnetisch), zodat de kracht hierop door het magneetveld uitgeoefend gering is. Verder is de warmtegeleiding klein, hetgeen vooral gunstig is voor metingen bij lage temperaturen.

Voor een stabiele instelling is het nodig dat het zwaartepunt van het bewegende deel van de balans onder het draaipunt A ligt. Door middel van het verschuifbare gewichtje (11) wordt ervoor gezorgd, dat het zwaartepunt bij lege meespoel bijna met punt A samenvalt. De invloed van de zwaartekracht op het terugdrijvend moment blijft dan tot het uiterste beperkt, hetgeen vooral in verband met de centrering van belang is. De balans wordt met drie spiraalveren (12) via de drie stelschroeven (13) op de pennen (14)

gedrukt, welke laatste een geheel vormen met de perspex deksel (15).

Het huis (16), de grondplaat (17) en de glazenbuis (18) sluiten het gehele mechanisme van de omgeving af. Hierdoor hebben we geen last van eventuele luchtstromingen. Tevens wordt hierdoor de mogelijkheid geschapen het toestel met een andere atmosfeer, bv. gezuiverd waterstof of stikstof, via de openingen (19) te vullen. Voor metingen bij lage temperatuur is dit namelijk vereist, daar anders storingen optreden door de condensatie van de sterk paramagnetische zuurstof. Tevens zorgt de waterstofatmosfeer voor een goede warmtegeleiding tussen de glazenbuis (8) en de te onderzoeken stof.

Voor het noodzakelijke centreren van de balans hebben we de beschikking over drie instelmechanismen. Een globale verticaal stelling is mogelijk door het verdraaien van de drie stelschroeven (20) in de grondplaat. Hiermede rust de balans op de draagtafel. De grondplaat is voor deze instelling voorzien van een waterpas. Afgezien van de reeds genoemde stelschroeven (13), levert de langwerpige stelschroef (21) nog een centreermogelijkheid. Door verdraaien hiervan, hetgeen mogelijk is met een schroevendraaier door de afsluitbare opening (22) in deksel (14), kan men veerblok (4) de juiste positie geven. Dit veerblok is namelijk flexibel opgehangen m.b.v. de fosforbronze strip (23).

De deksel (14) is verder voorzien van 10 vacuumdichte draadaansluitingen (24) om de spoelen 5, 6, 6^a en 6^b

met de meetapparatuur te verbinden. Twee aansluitingen zijn bestemd voor een te monteren weerstandsthermometer, welke nu nog niet is aangebracht. Om te voorkomen dat de afvoerdraden van de spoelen (5) en (6) de beweging van staaf (1) zouden hinderen, werden de drie banden van de kruisveer tevens als stroomgeleiders gebruikt. Hiertoe werden 2 ervan geïsoleerd van de balans gemonteerd. De derde werd geaard.

De gelijkstroom door de meetspoel wordt geleverd door 2 in serie geschakelde batterijen van ieder 6 volt. De stroom wordt geregeld met een aantal weerstandsbanken. De stroomsterkte werd bepaald door meting van de spanning over een, in het circuit opgenomen, normaalweerstand van 1Ω . Als millivoltmeter gebruikten we een Kipp Microva Al 4.

A. De Verplaatsingsmeter

Hierbij werd gebruik gemaakt van de direct-aanwijzende meetbrug Philips' PR 9300. Dit toestel levert een goed tegen netspanningsvariatiës gestabiliseerde wisselspanning van 2,5 volt met een frequentie van 4000 Hz. Deze wisselspanning wordt toegevoerd aan spoel 6.

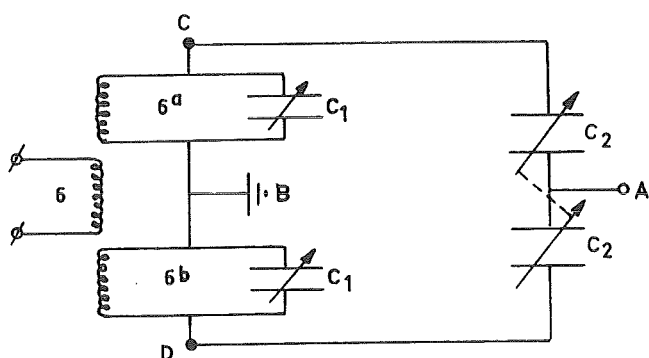


Fig. 6

Het hierdoor ontstane wisselende magneetveld induceert in de aan weerszijde van (6) geplaatste spoelen $6^a, b$ resp. de spanningen V_a en V_b .

Deze twee spoelen maken deel uit van de brugschakeling volgens fig.6. Indien de spoel precies tussen 6^a en 6^b in staat, dus de balans is in evenwicht, zal het spanningsverschil tussen C en D gelijk zijn aan $V_a + V_b = 2V_a$. Met de condensator C_2 kan de brug nu naar amplitude en met C_1 naar fase in evenwicht gebracht worden. Het spanningsverschil V_{AB} is dan nul. Bij verplaatsing van spoel 6 (balans uit evenwicht) treedt ook een verstoring van het brug evenwicht op, want dan geldt: $V_a \neq V_b$. Nu is V_{AB} niet meer gelijk aan nul. Deze spanning doet na versterking en gelijkrichting een gelijkstroom-microampèremeter uitslaan.

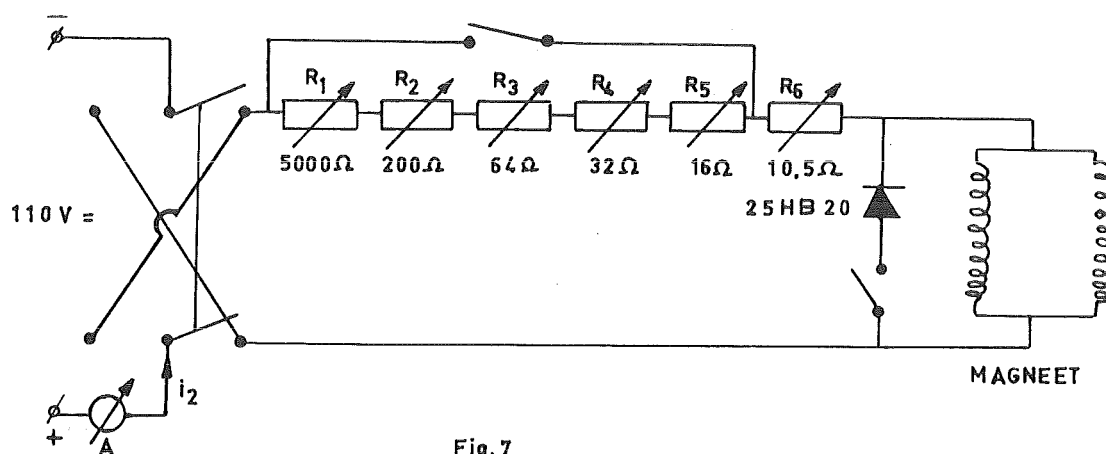


Fig. 7

B. De Magneet

Voor de opstelling maakten we gebruik van een Newport electromagneet type A. De pooldiameter hiervan bedraagt 10 cm. De magneetspoelen hebben ieder 1900 wikkelingen van Cu-strip. De koeling geschiedde met een aan de binnenkant aangebracht buizenstelsel waardoor water werd geleid. De temperatuur van dit water mag bij uittreden niet hoger als 26°C zijn. Een doorstroming van

2.5 liter /min is voldoende bij de maximaal toegestane stroomsterkte (15 A per spoel).

Door de bijzondere eisen, welke wij aan het magneetveld stellen (hoofdstuk II) zijn poolschoenen van bijzondere vorm nodig. Deze poolschoenen zijn ieder met een lange bout aan een cylinder bevestigd, welke zich in het juk van de magneet bevindt. Daar deze cylinders van een schroefdraad zijn voorzien, kan men door draaiing hiervan de gewenste gapbreedte instellen. Het magneet-circuit is in figuur 7 afgebeeld.

De weerstand van een magneetspoel is in koude toestand $4,5\Omega$. Daar we de beschikking hebben over een gelijkspanning van 110 volt was het noodzakelijk om de twee spoelen parallel te schakelen. Door het in de juiste volgorde regelen van 6 schuifweerstanders (R_1 tem. R_6) kon de magneetstroom i_2 geregeld worden van enkele mA tot 24 A. Dit laatste getal geeft namelijk de maximaal toelaatbare stroomsterkte door R_6 weer. Per magneetspoel is dit dus 12 A. Bij de door ons ingestelde gapbreedte van 2,5 cm was bij deze waarde van i_2 de veldsterkte ruim 9000 Oe. Als ampère-meter was een Elavi in het circuit opgenomen. Met behulp van een commutator kon de stroomrichting worden omgekeerd.

Door de grote energie van het magneetveld treden zeer hoge spanningen op bij een plotseling verbreken van het circuit. Daarom werd de magneet beveiligd met een silicium diode 25 HB 20 in sperrichting over de

magneet geschakeld. De sperspanning hiervan bedraagt 200 volt.

De magneet was geplaatst op een houten platform. Dit platform rustte op rubber blokken, hetgeen tot doel had gebouwtrillingen te elimineren. Om dezelfde reden werd ook het blad van de draagtafel door rubberringen ondersteund.

C. Berekening van de poolschoenen

Deze werden vervaardigd van koolstofarm ijzer. Zoals reeds in hoofdstuk II naar voren is gekomen, moet het magneetveld aan bepaalde eisen voldoen. Het moet cilindrisymmetrisch zijn. Verder moet het veld in de richting van de symmetrie-as een constante gradiënt bezitten. Tevens is het gunstig indien deze gradiënt groot is, daar de optredende kracht hiermee evenredig is.

Fereday ¹³⁾ heeft een berekeningsmethode opgesteld, welke ook op dit geval kon worden toegepast. Aan de eis dat het veld cilindrisymmetrie moet bezitten, kan eenvoudig worden voldaan door de poolschoenen, zoals gebruikelijk, de cilindervorm te geven. Door de eindvlakken hiervan juist te kiezen, kan ook aan de andere voorwaarden tegemoet worden gekomen. De nu volgende afleiding geldt alleen als deze vlakken equipotentiaalvlakken zijn, zodat de veldlijnen het oppervlak overal loodrecht verlaten. Dit is het geval bij niet te hoge velden, daar er dan nog geen noemenswaardige verzadiging van het ijzer optreedt. De relatieve permeabiliteit van het ijzer is dan zeer groot ten opzichte

van die van lucht, zodat dan H overal loodrecht op het pooloppervlak staat. Daar we maten bij velden kleiner dan 10 K Oe, was hieraan voldaan.

De potentiaal van een cylindersymmetrisch magneetveld is als volgt te schrijven (zie Hoofdstuk II)

$$V = V_0 + A_1 r P_1(\cos\theta) + A_2 r^2 P_2(\cos\theta) + A_3 r^3 P_3(\cos\theta) + \dots$$

We stellen het magneetveld ter plaatse van het centrum o (fig.4) van de "gap" tussen de poolschoenen H_0 . Op de x-as geldt: $\theta = 0$ resp. $r = x$.

Hierdoor wordt $P_0 = P_1 = \dots = 1$. We vinden nu:

$$V_{as} = V_0 + A_1 x + A_2 x^2 + A_3 x^3 + \dots$$

$$H_x = \frac{\partial V_{as}}{\partial x} = A_1 + 2A_2 x + 3A_3 x^2 + \dots$$

$$= H_0 + 2A_2 x + 3A_3 x^2 + \dots$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial x} = 2A_2 + 6A_3 x + \dots$$

Daar we een constante gradiënt in de x-richting wensen, moet gelden:

$$2A_2 + 6A_3 x + \dots = c \text{ (constant)}$$

dus:

$$2A_2 = c \quad \rightarrow \quad A_2 = c/2$$

en verder:

$$A_3 = A_4 = \dots = 0.$$

Dit geeft:

$$V = V_0 + H_0 r P_1(\cos\theta) + \frac{c}{2} r^2 P_2(\cos\theta)$$

waaruit volgt:

$$\frac{V - V_0}{H_0} = x + \frac{c}{4H_0} (2x^2 - y^2) \quad (28)$$

Stel nu dat het equipotentiaalvlak, waarop de potentiaal V is, de symmetrie-as snijdt in $(X, 0)$, dan kunnen we schrijven:

$$\frac{V - V_0}{H_0} = X + \frac{c}{4H_0} \cdot 2 X^2.$$

Hiermee wordt (28):

$$\frac{c}{2H_0} x^2 + x - \frac{c}{4H_0} y^2 = \frac{c}{2H_0} X^2 + X \quad (29)$$

Met (29) is nu de vorm van de poolschoenen te berekenen. De middelpunten van de oppervlakken hiervan snijden de x -as op resp. X en $-X$ cm van het gapcentrum o . We nemen nu voor de verschillende grootheden de volgende getalwaarden aan:

$$\begin{aligned} H_0 &= 8000 \text{ Oe} \\ \text{gapbreedte} &= 2 X = 3 \text{ cm met } |X| = 1,5 \text{ cm.} \\ \text{Voor de gradiënt } c &\text{ nemen we : } 320 \text{ Oe/cm.} \end{aligned}$$

We berekenen nu eerst het oppervlak waarvoor geldt:

$X = -1,5$ cm. Invullen van alle getalwaarden in (29) levert ons hiervoor de vergelijking:

$$y^2 = 2x^2 + 100x + 145,5 \quad (30)$$

Dit is een hyperbool, waarvan de kromming bij de as zeer klein is. Een grafische analyse toonde aan dat deze hyperbool zeer goed te benaderen was door een cirkel met een straal van 47 cm. Het betreffende pooloppervlak wordt dus een boloppervlak met een kromtestraal $R_1 = 47$ cm. Zoals we

zien uit (30) is het oppervlak hol.

Op geheel analoge wijze verloopt de berekening voor het geval $X = 1,5$ cm. Dit resulteert in een bol boloppervlak met een kromtestraal $R_2 = 53$ cm (zie fig.8)

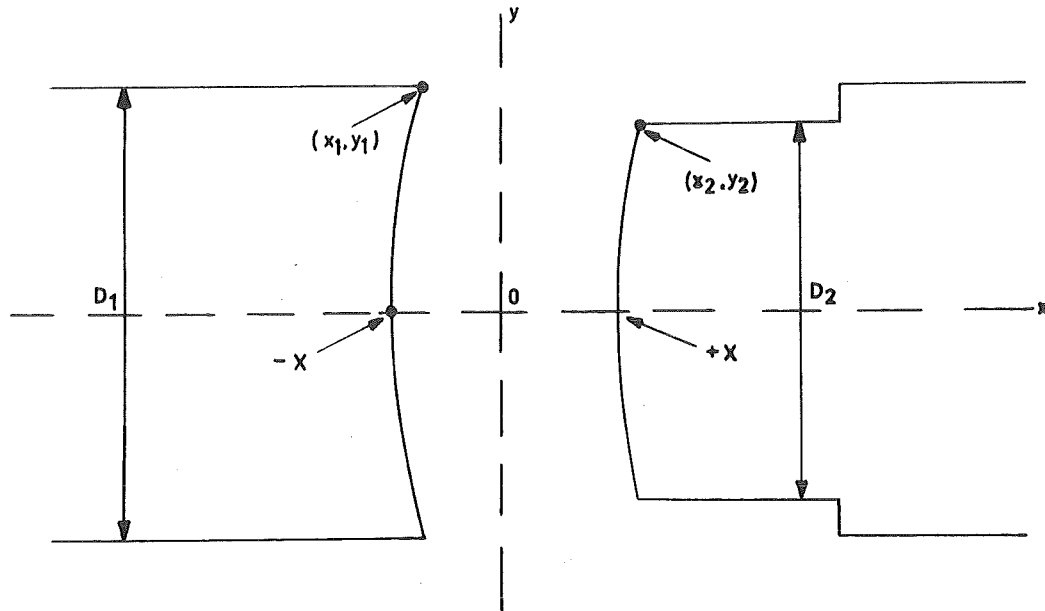


Fig.8

We geven de holle poolschoenen een diameter D_1 van 10 cm, hetgeen voor deze electromagneet ook gewenst is.

De bolle poolschoen zal nu een kleine diameter moeten krijgen, om er voor zorg te dragen dat alle veldlijnen die van het ene poolschoen-oppervlak uitgaan op het andere aankomen. Dit vermindert de kans op hinderlijke strooivelden. Uit formule (29) volgt dat op een equipotentiaalvlak geldt:

$$\frac{dy}{dx} = 2 + \frac{2c}{H_0} \cdot \frac{x}{\frac{cy}{H_0}} = \frac{2H_0 + 2cx}{cy}.$$

De veldlijnen zijn de orthogonale trajectoriën van deze equipotentiaalvlakken. Langs deze lijnen geldt dus:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{-cy}{2H_0 + 2cx}.$$

Integratie hiervan levert ons de vergelijking van deze veldlijnen:

$$y^2 \left(1 + \frac{c}{H_0} x \right) = \text{constant} \quad (31)$$

Beschouw de veldlijn die uitgaat van het punt (x_1, y_1) van de holle poolschoen (fig.8). Deze dient de andere poolschoen te bereiken in het punt (x_2, y_2) . We krijgen nu de volgende betrekking met behulp van (31).

$$\frac{y_1^2}{y_2^2} = \frac{1 + \frac{c}{H_0} x_2}{1 + \frac{c}{H_0} x_1} \quad (32)$$

Hierin kunnen we stellen : $y_1 = 5$ cm en $x_1 = -1,2$ cm hetgeen volgt uit vergelijking (30). Combinatie van de vergelijking van de bolle poolschoen ($y^2 = 2x^2 + 100x - 154,5$) met (32) levert ons de waarden van y_2 en x_2 .
Gevonden is: $y_2 = 4,7$ cm en $x_2 = 1,7$ cm. Dus de diameter D_2 bedraagt 9,4 cm.

Alle dimensies van de poolschoenen zijn nu vastgelegd. De balans, de draagtafel en poolschoenen zijn vervaardigd in de werkplaats van het Laboratorium voor Metaalkunde onder de leiding van de heer Th. J. van Velzen.

V. Metingen

A. IJking van het magneetveld

Voordat de eigenlijke meting van het verband tussen magnetisatie en magnetische veldsterkte plaats kan vinden, dient de balans in evenwicht te worden gebracht bij $H = 0$. Doordat de stroom in het circuit van de electromagneet i_2 geregeld wordt door middel van een aantal in serie staande schuifweerstand, zou het zeer bewerkelijk zijn voor het begin van iedere meting eerst te demagnetiseren. Dit mede door de hoge stroomsterkte tot 24 A.

Eerst is enige tijd de volgende eenvoudige methode om H nul te maken, toegepast. Op het juk van de magneet werd tussen de twee poolschoenen een ronde messingstaaf aangebracht. Hieromheen paste een ijzeren buis met een wanddikte van 1,5 mm. Deze kon in verticale richting over de glazen buis (18) (fig.5) van de balans worden geschoven. (zie ook foto 1). De messingstaaf voorkwam dat de buis tengevolge van het aanwezige remanente-veld tegen een van de poolschoenen werd getrokken. De meetspoel met de te onderzoeken legering bevindt zich nu in een veldvrije ruimte daar alle veldlijnen door de wand van de ijzeren afscherming gaan. Deze methode had echter het nadeel dat de laagste veldsterkte waarbij gemeten kon worden, die van het remanente-veld was. Deze bedroeg ongeveer 200 Oe. Voor de metingen van de volumina van de uitgescheide Co-deeltjes is echter de helling van de magnetisatie kromme bij lage velden van belang. Volgens de Langevin-theorie verloopt

de magnetisatiekromme lineair zolang $\mu H/kT \ll 1$. Bij toenemende deeltjesgrootte, neemt ook μ toe en dienovereenkomstig wordt de maximale H waarvoor nog aan deze voorwaarde is voldaan kleiner. Bij daling hiervan onder de waarde van 200 Oe kan men de helling dus niet nauwkeurig meer bepalen.

Daarom pasten we spoedig een andere methode toe om H nul te maken. We commuteerden de stroom en voerden hem daarna zodanig op dat het remanente veld net werd op geheven, dus $H = 0$. De stroomsterkte hiervoor vereist bleek -260 mA te zijn. Door nu de stroom i_2 te verminderen van -260 mA tot 0 en daarna, na commuteren, weer op te voeren tot 24 A konden we alle veldsterkten tussen 0 en 9150 Oe instellen. Deze waarden gelden ter plaatse van het centrum 0 in figuur 8. Deze waarden zijn de gemiddelde veldsterkten werkzaam op de te onderzoeken stof, daar de gradiënt constant is. Door de, overigens geringe, hysteresis van de magneet moet er op worden gelet dat bij iedere meting het gehele stroomgebied van - 260 mA tot 24 A en terug werd doorlopen. De waarde van het remanente veld en daarmee de stroomsterkte voor $H = 0$ zijn daar zeer goed reproduceerbaar.

Alle metingen aan het magneetveld geschieden met een Siemens Gaussmeter, welke wij leenden van de afdeling electrotechniek. De werking hiervan berust op het Hall-effect. In de grafieken (1) en (2) is het verloop weergegeven van H met de magneetstroom voor waarde tussen

-260 mA en + 24 A, zowel wat opvoeren als verkleinen van i_2 betreft. Het verband $I(H)$ is steeds gemeten bij opvoeren van i_2 .

Afgezien van de grootte van H was ook de gradiënt in de richting van het veld belangrijk. De dimensionering van de poolschoenen, zoals die in hoofdstuk IV behandeld is, is gebaseerd op een veldsterkte H_0 van 8000 Oe en een gapbreedte van 3cm. Daar de metingen, welke in dit verslag behandeld worden, alleen bij kamertemperatuur zijn verricht, verviel de noodzaak van een koelinrichting rond de glazenbuis (18). Hierdoor kan de gapbreedte verkleind worden tot 2,5 cm. Ondanks het feit dat de dimensionering slechts strikt geldt voor zeer bepaalde condities, bleek bij de gekozen gapbreedte de gradiënt ook constant te zijn en wel voor alle waarden van H_0 tot 9150 Oe. Dit wijst er wel op dat de poolschoenvorm niet erg kritisch is. Het verloop van H als functie van de x coördinaat (fig.8) is in grafiek (3) weergegeven, voor $H_0 = 8000$ Oe. De gradiënt bleek 310 Oe/cm te bedragen, dus iets minder als berekend is. I.v.m. de kleinere gapbreedte zou men een iets hogere waarde verwachten. In grafiek (4) is de gradiënt $\partial H_x / \partial x$ uitgezet als functie van H . Zoals we zien geeft dit een nagenoeg lineair verband. Bij meting van H in een richting loodrecht op de x -as bleek de gradiënt verwaarloosbaar klein voor alle waarden van de veldsterkte. We mogen dus concluderen dat het magneetveld voldoet aan de voorheen gestelde eisen.

B. IJking van de balans

Het inhomogene magneetvled oefent behalve op het preparaat ook een kracht uit op de meetspoel. Alle metingen dient men dus voor deze kracht te corrigeren. Zoals in hoofdstuk II is afgeleid, geldt de formule:

$$0,1 i_1 \sum A_p = \chi \cdot H \cdot V'.$$

De factor 0,1 is een eenhedenkwestie. We werken namelijk in het c.g.s. eenhedenstelsel daar dit in de literatuur ook werd gedaan en de meetapparatuur hier ook op betrekking had. De eenheid van stroomsterkte in dit stelsel is de deca-ampère. Door nu in de formule i_1 in ampères uit te drukken, dient men de factor 0,1 in te voeren. Zoals we zien bestaat er een lineair verband tussen i_1 en $I (= \chi H)$. De evenredigheidsfactor is $V'/0,1 \sum A_p$. Om ons een hoop rekenwerk te besparen werd nu niet I tegen H , maar i_1 tegen H uitgezet. Alleen die waarden van I , welke voor de verdere berekeningen van belang waren, hebben we uit i_1 berekend.

In grafiek (5) is i_1 als functie van H weergegeven voor de lege meetspoel. Daar geen hysteresiseffecten werden gemeten, was de curve zeer goed reproduceerbaar. De op het eerste gezicht wat vreemde gedaante van de kromme, kan worden begrepen door hem opgebouwd te denken uit een typisch ferromagnetische verzadigingskromme en een lineair verlopende diamagnetische bijdrage. Opgemerkt zij, dat negatieve waarden van i_1 duiden op een negatieve susceptibiliteit (diamagnetisch) en positieve waarden op

een $\chi > 0$ (para en ferromagnetisch). De verzadigingskromme is toe te schrijven aan de ferromagnetische verontreinigingen van de spoelhouder. Deze zullen zich waarschijnlijk voornamelijk in de gebruikte vacuum kit bevinden, waarmee de spoelhouder aan de kwartsbuis is bevestigd. De aldus gevonden i_1 waarden dient men steeds bij de eigenlijke metingen in rekening te brengen.

Om de evenredigheidsfactor tussen i_1 en I te kunnen bepalen, dient men het totale windingsoppervlak van de meetspoel $\sum_{p=1}^n A_p$ te meten. Deze grootte speelt in de berekening van de deeltjes-grootte overigens geen rol, daar de bepaling van H_1 (formule 8) direct volgt uit $i_1(H)$.

Voor het totale windingsoppervlak geldt:

$$\sum_{p=1}^n A_p = \chi \cdot H \cdot V' / 0,1 i_1$$

Er werden eerst een aantal ijkmetingen verricht met zeer zuivere metalen, te weten Al, Cu, Pb en Zn. Mede doordat de zuiverheid, welke de χ van deze metalen zeer sterk bepaalt, varieert, vertonen de in de literatuur opgegeven waarden van χ een zeer grote spreiding. Zo geeft Landolt Börnstein voor Zn een massa-susceptibiliteit op van $-0,157 \cdot 10^{-6}$ c.q.s. eenheden, terwijl Gorter en Smith daarentegen opgeven: $\chi = -0,175 \cdot 10^{-6}$ c.q.s. eenheden. De gevonden waarden voor $\sum A_p$ variëren dan ook sterk, nl tussen 40 en 50. Beter zou het natuurlijk zijn indien als ijkpreparaat een stof zou worden gekozen met nauwkeurig

bekende en vrij grote χ , zoals bv. Mohr's zout. Door ons werd echter een andere meer indirecte methode gevolgd. Tammann en Oelsen ¹⁴⁾ hebben de oplosbaarheidslijn van Co in Cu tot het percentage van 5% bepaald uit magnetische verzadigingsmetingen (grafiek 6). Daar zij echter werkten in velden van 8300 Oe, was het te verwachten dat kleine precipitaten, welke zich superparamagnetisch gedragen, niet totaal worden gericht wat betreft hun magnetisch moment. De gevonden verzadigingsmagnetisatie is dus kleiner als overeenkomt met de uitgescheide hoeveelheid Co. Hierdoor vinden ze een te grote oplosbaarheid. Livingston ¹⁵⁾ heeft deze metingen herhaald, waarbij hij extrapoleerde naar $H = \infty$. Hij onderzocht alleen het temperatuursgebied tussen 850°C en 550°C. Zijn resultaten (zie grafiek 6) zijn in overeenstemming met de weerstandsmetingen van Knappwost ¹⁶⁾

De bepaling van $\sum_{p=1}^n A_p$ geschiedt nu als volgt:

We laten een legering met een bepaald percentage Co volledig uitscheiden bij een bepaalde temperatuur. Extrapolatie van de magnetisatie-kromme naar $H = \infty$ levert ons de i_1 bij $H = \infty$. Met de uit de metingen van Livingstone volgende waarde voor de verzadigings magnetisatie bij die temperatuur is dan $\sum A_p$ te bepalen. Dit resulteerde in :

$$\sum A_p = 46,2. \text{ We komen hier verderop nog op terug.}$$

De gevoeligheid van de balans werd op de volgende wijze bepaald. Bij $i_2 = 2,0 \text{ A}$ ($H = 1600 \text{ Oe}$) bleek een variatie in i_1 van $20 \mu\text{A}$ nog goed registreerbaar. De gradiënt in dit veld bedraagt volgens grafiek (4) 66 Oe/cm .

Dit betekent dat een kracht variatie van:

$$0,1 \cdot i_1 \cdot \sum A_p \frac{\partial H_x}{\partial x} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ dyne}$$

nog kan worden gedetecteerd.

C. Metingen aan Cu-Co

Warmtebehandeling ¹⁷⁾

De legering werd vervaardigd door het smelten van electrolytisch zuiver koper en cobalt in een midden frequente (4000Hz) inductie-oven, onder vacuum. Na 5 minuten op 1100°C liet men de legering samen met de oven langzaam afkoelen, tot kamertemperatuur. Er werden op deze wijze legeringen vervaardigd met verschillende percentages Co. De metingen werden echter verricht aan een legering met één percentage te weten 1,16% Co. Dit werd via een chemische analyse (de percentages zijn steeds gewichtsprocenten) bepaald.

Uit het gietblok werden kleine cylindertjes gedraaid met een lengte van 1 cm en een diameter van 4.9 mm, welke precies in de meetspoel pasten. Door te etsen in HNO₃ en H Cl verwijderden we de oppervlaktelaag van voornoemde cylindertjes. met de daarin eventueel aanwezige verontreinigingen.

Hierna verhitten we ze tot in het oplosbaarheidsgebied (930°C) gedurende 15 tot 30 minuten. Door van deze temperatuur afschrikken naar - 10°C in een pekelbad werd de homogene toestand ingevroren. Daar bij kamertemperatuur geen uitscheiding plaats heeft, konden de magnetische metingen

bij kamertemperatuur worden uitgevoerd.

De nu homogene legering brachten we daarna op de temperatuur, waarbij we de uitscheiding willen bestuderen. Na zekere tijdsintervallen, waarvan de grootte mede door de uitscheidingstemperatuur werd bepaald, werd de legering afgeschrikt in een pekelpad op kamertemperatuur. Na ieder gewenst tijdsinterval kon op deze wijze de uitscheiding gemeten worden. Zowel het homogeniseren als de precipitatie vond plaats in een zuurstofvrije stikstof-atmosfeer.

De chronologische volgorde van de gehele meet-procedure is nu als volgt. Voordat met de metingen kan worden begonnen, centreren we de balans met de voorheen beschreven instelmogelijkheden. Dit behoeft slechts eenmaal te geschieden. Hierna wordt de balans voorzichtig uit het huis genomen en opgehangen zoals op foto 2 is weer-gegeven. De meetspoel fixeren we nu m.b.v. een aan de muur bevestigde klem. Nadat het gewicht van het te onderzoeken cylindertje is bepaald, wordt dit in de meetspoel aangebracht. (zie foto 3). De balans wordt nu weer in het huis vastgeschroefd, waarna we hem met de meetapparatuur verbinden. Nadat de balans weer bij $H = 0$ in evenwicht is gebracht, kan de meting van i_1 als functie van i_2 plaatsvinden. Met grafiek (1,2) is i_1 als functie van H te bepalen. Een voorbeeld van een dergelijke meting is weer-gegeven in de grafieken (7a,b). Door het trekken van de raaklijn aan de magnetisatiekromme in de oorsprong en het bepalen van het verzadigingsniveau vinden we H_1 en daarmee

via formule (8) het gemiddelde deeltjes-volume. Het verzadigingsniveau vinden we door extrapolatie naar $1/H = 0$ (grafiek 7b). Uit de waarde van i_1 behorend bij dit niveau kunnen we I_∞ bepalen. Deze verzadigingsmagnetisatie tegen de tijd uitgezet geeft dan tevens de toename weer van de totaal uitgescheiden hoeveelheid Co als functie van van de uitscheidingstijd.

D. Meetresultaten en discussie.

De chemische analyse van de onderzochte legering gaf het volgende resultaat: 98,83% Cu, 1,16% Co en 0,01 % verontreinigingen. Eerst onderzochten we van alle proefstaafjes de gehomogeniseerde toestand, om er zeker van te zijn dat tijdens het afschrikken geen uitscheiding heeft plaats gevonden. We maten daartoe $i_1(H)$. We moeten nu hiervoor een lineair verband verwachten. Het Cu-rooster gedraagt zich namelijk diamagnetisch ($X < 0$ en constant) en de opgeloste Co-atomen paramagnetisch ($X > 0$ en constant als de temperatuur constant is). De susceptibiliteit van de legering zal dus ook constant zijn zodat i_1 (ofwel I) evenredig met H is. Dit wordt ook inderdaad gevonden (grafiek 8). We zien dat de legering als geheel zich paramagnetisch gedraagt ($i_1 > 0$) zodat de geringe hoeveelheid Co blijkbaar overheerst. De helling van $i_1(H)$ was voor alle proefstaafjes nagenoeg dezelfde, onafhankelijk ervan of de homogeniseertijd 15 dan wel 30 minuten bedroeg. We berekenen nu het aantal Bohrmagnetonen per Co-atoom in

de homogene toestand. Voor de volumesusceptibiliteit kunnen we schrijven:

$$\chi_{\text{homogene leg.}} = 0,9884 \cdot \chi_{\text{Cu}} + 0,0116 \cdot \chi_{\text{Co}}$$

$\chi_{\text{homogene leg.}}$ volgt direct uit de helling van $i_1(H)$, terwijl χ_{Cu} in de literatuur te vinden is. ($\chi_{\text{Cu}} = -0,086 \cdot 10^{-6}$ c.g.s. eenheden). We vinden op deze wijze χ_{Co} .

Voor een paramagnetische stof geldt voor de susceptibiliteit χ' per gram-at.:

$$\chi' = N^2 \mu^2 / 3RT$$

waarin N het getal van Avogadro voorstelt en μ het magnetisch atoom-moment. We kunnen verder schrijven $N\mu = \alpha \cdot N\mu_B = 5590 \cdot \alpha$, met μ_B het Bohrmagneton en α het aantal Bohr-magnetonen per atoom. Door de gevonden χ_{Co} om te rekenen tot een susceptibiliteit per gram-at Co en dit gelijk te stellen aan $(5590)^2 \cdot \alpha^2 / 3RT$ vinden we α . Bij 1.16 % Co blijkt $\alpha = 2,4$ te zijn.

Ter vergelijking werd ook nog een meting verricht aan een proefstaafje met 0,73% Co. Hiervoor vinden we $\alpha = 2,1$, dus ongeveer 15% lager. Het aantal Bohrmagnetonen per Co-atoom in bulk Co bedraagt 1,72. Bij toevoeging van Cu aan Ni daalt het atoom-moment van het laatst genoemde element. Hoewel er wat dit betreft over Cu met een weinig Co geen gegevens bestaan, mogen we dit ook bij deze legering verwachten. De door ons gevonden waarden zijn dus te hoog en wel des te meer nagelang de concentratie van het Co toeneemt. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat, bij toenemende Co concentratie, er tijdens het afschrikken toch reeds enkele zeer kleine, zich superparamagnetisch

gedragende, precipitaten worden gevormd. Deze doen de helling van $i_1(H)$ sterker stijgen dan men zou verwachten uit de concentratie toename van het Co.

Het verschijnsel dat de rechten niet precies door nul gaan hangt waarschijnlijk samen met een zeer geringe, maar snelle uitscheiding op de korrelgrenzen. Hierbij worden enkele relatief grote deeltjes gevormd. We komen hierop nog uitvoerig terug.

De uitscheiding onderzochten we eerst in het temperatuursgebied van 500 tot 650°C en wel bij drie verschillende temperaturen, te weten: 510°C, 600°C en 650°C. De uitscheiding bij 510°C werd gemeten gedurende een toetaaltijd van 584 min. De uitscheiding verloopt zeer langzaam. Daar gedurende de eerst 50 min. de gevormde deeltjes nog zeer klein waren, was de verzadiging hiervan bij velden tot 9150 Oe niet te verwezelijken. Extrapolatie van $i_1(1/H)$ naar $\frac{1}{H} = 0$ was dan ook niet mogelijk, zodat V niet te berekenen was. Pas na 82 min. kon de eerste volume bepaling plaats vinden. Het gemiddelde deeltjes volume V bedroeg op dat tijdstip $1,42 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$, hetgeen overeenkomt met een straal van $15\text{\AA}$. Met de ons ter beschikking staande veldsterkten is de bepaling van deeltjes met een gemiddelde straal $\bar{R} < 15\text{\AA}$ bij kamertemperatuur niet mogelijk.

Bij $\bar{R} = 15\text{\AA}$ bevatten de deeltjes echter reeds meer dan 3000 atomen, zodat het begin van de uitscheiding niet kan worden gemeten.

De metingen bij 600°C en 650°C verliepen op geheel analoge wijze. De diffusie en daarmee de uitscheiding verloopt bij deze temperaturen echter veel sneller. Hierdoor wordt de gemiddelde deeltjes-grootte na betrekkelijk korte tijd zo groot dat het superparamagnetische gebied wordt gepasseerd. De grens ligt hiervoor bij kamertemperatuur bij $\bar{R} = 70 \text{ \AA}$. De totale uitscheidings-tijden werden dan ook zo gekozen, dat deze waarde niet werd overschreden.

De deeltjesgroei als functie van de tijd bij de drie genoemde temperaturen is in grafiek (9) weergegeven. De resultaten zijn in redelijke overeenstemming met de metingen van Livingston ¹⁵⁾. Tevens is het rechtlijnige verloop in overeenstemming met de door Greenwood ¹⁸⁾ langs theoretische weg gevonden formule, welke een lineair verband beschrijft tussen V en de uitscheidingstijd.

Het verloop voor de verzadigingsmagnetisatie als functie van de tijd bij de drie gemeten temperaturen is afgebeeld in grafiek (10). We zien dat bij 510°C de uitscheiding volledig is na ongeveer 350 minuten. Bij 600°C en 650°C is dit reeds na zeer korte tijd het geval. Nadat I_{∞} zijn verzadigingswaarde heeft bereikt, blijft de totale hoeveelheid uitgescheiden Co dus constant. Desondanks neemt het gemiddelde deeltjes-volume nog steeds toe. Het is dus blijkbaar zo dat de grote deeltjes groeien ten koste van de kleinere.

Uit de metingen bij 650°C bepaalden we het totale

windingsoppervlak van de meetspoel. Volgens 15,16) bedraagt bij deze temperatuur de oplosbaarheid van Co in Cu: 0,50%. Er scheidt dus in onze legering $1,16 - 0,5 = 0,66\%$ Co uit. De verzadigingsmagnetisatie van de Co-uitscheidingen bedraagt 1200 Gauss. De verzadigingsmagnetisatie bij 0,66% Co (per cm^3): $0,66 \times 12 = 7,92$ Gauss. Bij $1/H = 0$ bedraagt i_1 : 302 mA.

We krijgen nu:

$$\Sigma A_p = \frac{I_\infty \cdot V_{\text{cyl}}}{0,1 \cdot i_1} = \frac{7,92 \cdot 0,176}{0,1 \cdot 302 \cdot 10^{-3}} = 46,2 \cdot \text{cm}^2.$$

Door deze waarde toe te passen op de meting bij 600°C wordt een oplosbaarheid gevonden van 0,35 % Co, geheel in overeenstemming met 15,16). De oplosbaarheid bij 510°C bedraagt 0,13%. De bepaling van de nauwkeurigheid van de gevonden gemiddelde deeltjesvolumen is niet door een eenvoudige foutenberekening mogelijk. Daarvoor is de gehele berekeningsmethode te complex. De beste manier om een indruk van de nauwkeurigheid en tevens van de reproduceerbaarheid te verkrijgen, is het herhalen van eenzelfde meting. Dit is gebeurd bij de temperatuur van 650°C . We hebben gedurende 4 minuten op deze temperatuur 3 staafjes verhit. De voor deze 3 gevallen gevonden waarden van V bedroegen respectievelijk:

$$4,47 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$$

$$3,70 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$$

$$4,43 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$$

Als juiste waarde kunnen we hieruit onder enig voorbehoud vinden:

$$V = (4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3.$$

De onnauwkeurigheid bedraagt dus 10%. Deze waarde zal echter niet op alle metingen toepasbaar zijn. Bij het begin van de uitscheiding verloopt de magnetisatiekromme bij lage waarden van H over een groot gebied lineair. De helling van de raaklijn hieraan in de oorsprong is dan ook nauwkeurig te bepalen. Daardoor ook H_1 en hieruit V . Dit wordt minder bij stijging van de deeltjes - grootte, daar het voornoemde lineaire gebied dan kleiner wordt. De gemiddelden straal van de deeltjes bedroeg voor de 3 gevallen : 22,03 Å, 20,67 Å en 21,97 Å. Hieruit vinden we: $\bar{R} = (21,3 \pm 0,6) \text{ Å}$, dus een fout van 3% zoals te verwachten was. Ook de verzadigingsmagnetisatie is drie-maal bepaald. Resultaat : 5,76 G, 6,16 G, 6,02 G, ofwel $I_\infty = (5,9 \pm 0,3) \text{ G}$. Dit komt neer op een fout van 5%.

Bij alle magnetisatiekrommen trad bij lage velden een afwijking op van het volgens de Langevin-theorie te verwachten lineaire verloop. De optredende kromming in dit gebied, welke de raaklijn bepaling vaak bemoeilijkte, was zeer duidelijk waarneembaar bij het begin van de uitscheiding bij 510°C (zie grafiek 11).

Om dit effect, dat wijst op de snelle vorming voor relatief grote deeltjes, gescheiden van de normale uitscheiding te kunnen onderzoeken, werden metingen verricht aan legeringen waarvan de uitscheiding bij lage temperatuur (255°C) had plaats gehad. Door de geringe concentratie van de thermische vacatures zou men bij deze temperatuur eigenlijk nauwelijks uitscheiding verwachten.

Zoals uit grafiek (12) blijkt, trad er echter toch uitscheiding op, welke inderdaad nagenoeg alleen een kromming in het begin veroorzaakte. De uitscheiding voltrekt zich over een groot tijdsverloop. Na ruim 2800 min. is dit echter nagenoeg tot stilstand gekomen. De mogelijkheid dat de bij het afschrikken ingevroren hoge vacatureconcentratie de uitscheiding zou kunnen hebben veroorzaakt, vervalt hiermee. Het surplus aan vacatures is namelijk bij 255°C in enige minuten verdwenen.

De gemeten krommen zijn gesplitst te denken in een zuiver lineair verloop door de oorsprong volgens Langevin en een verzadigingskromme van de gevormde deeltjes. De bepaling van het totaal uitgescheide volume Co na 2815 min. kan uit het verzadigingsniveau hiervan worden bepaald. Gevonden werd dat ongeveer 0,016% Co is uitgescheiden, dus een geringe hoeveelheid.

Prof. Rathenau was van mening dat het verschijnsel waarschijnlijk was toe te schrijven aan uitscheiding op de kristalgrenzen. De diffusie verloopt hier namelijk gemakkelijker ("pipe diffusion").

We hebben daarom metingen uitgevoerd aan preparaten met verschillende kristalgrootten.

Ter verkrijging van grote kristallen homogeniseerden wij een cylindertje gedurende 2 uur op 1025°C. De gemiddelde kristalafmeting werd hierdoor ongeveer 3 maal zo groot. Langer homogeniseren, deed de kristalgrootte nauwelijks meer toenemen. Uit grafiek (13) zien we direct dat de uitscheiding nu aanmerkelijk geringer is als in

grafiek (12). Na ruim 1000 minuten op 255°C heeft zich slechts ongeveer 0,002% Co uitgescheiden.

Om kleine kristallen en daardoor dus een groot kristalgrensooppervlak te maken, hebben we een gehomogeniseerd en afgeschrikt blokje uitgewalst, tot een band met een dikte van ongeveer 0,1 mm. Deze band werd opgerold tot een cylindertje dat in de meetspoel paste. Dit rolletje homogeniseerden we gedurende $1\frac{1}{2}$ min. op 930°C . Korter was niet mogelijk i.v.m. de opwarmtijd van het rolletje. De rekristallisatie verloopt zo snel dat na deze korte homogeniseertijd de kristal grootte nog maar iets kleiner is dan het uitgangsmateriaal. De meetresultaten zijn in grafiek (14) uitgezet. De uitscheiding verloopt nu sneller als in grafiek (12). We zien dus dat bij toename van het totale kristalgrensooppervlak de uitscheiding aanmerkelijk toeneemt. Dit levert een sterke indicatie dat we inderdaad met uitscheiding op de kristalgrenzen te doen hebben.

De geringe kromming voor lage H bij $i_1(H)$ voor de gehomogeniseerde toestand zou kunnen duiden op uitscheiding op de kristalgrenzen tijdens afschrikken. De totale hoeveelheid uitgescheiden Co zou volgens grafiek (8) ongeveer $10^{-4}\%$ bedragen.

Er zijn ook metingen gedaan aan gewalst en daarna opgerold materiaal, dat nadien niet meer is gehomogeniseerd. De uitscheiding verloopt nu 30 maal zo snel als in het uitgangsmateriaal. (vergelijk grafiek (15) met (12)).

Door de sterke deformatie wordt afgezien van het kristalgrensoppervlak ook de dislocatiedichtheid zeer vergroot. De snelle uitscheiding houdt hier waarschijnlijk nauw verband mee. Tenslotte onderzochten we of de kromming zoals deze bv. bij 510°C duidelijk waarneembaar was, inderdaad door de genoemde invloed van de kristalgrenzen werd veroorzaakt. Hiertoe verwarmden we het proefstaafje, dat voorheen reeds 2 uur op 1025°C was gehomogeniseerd, gedurende ruim 7 min. op 510°C . (grafiek 16). De genoemde kromming trad nu inderdaad niet op.

Het verdient aanbeveling de metingen die nu alleen nog bij kamertemperatuur hebben plaats gehad, uit te breiden tot metingen bij lage temperaturen. De apparatuur is hiertoe van een koelinstallatie te voorzien. Metingen bij lage temperatuur bieden namelijk het grote voordeel dat de factor μ^H/kT zeer groot te maken is. Hierdoor zullen kleinere deeltjes als voorheen verzadigd kunnen worden, zodat het allereerste begin van de uitscheiding beter is te onderzoeken. Verder kunnen ook metingen aan andere legeringen worden verricht, indien hierin de uitscheiding met duidelijk waarneembare magnetische effecten gepaard gaat.

Het al dan niet voorkomen van superparamagnetisme kan worden geverifieerd door de magnetisatie bij verschillende temperaturen als functie van H te meten. De curven I als functie van H/T dienen dan volgens de Langevin-theorie allen samen te vallen. De interpretatie van de metingen wordt bij afwezigheid van superparamagnetisch gedrag van de uitscheiding echter moeilijker.

VI. Summary

An apparatus was described by which the precipitation in a Cu - Co alloy with 1,16% Co was investigated. This was done magnetically, by measuring the force executed on a sample in an inhomogeneous magnetic field of special geometry.

With the application of the Langevin¹ theory concerning superparamagnetism it was possible to determine the size of the precipitated particles.

After a number of necessary calibration measurements, we investigated the precipitation at several temperatures. The results for temperatures between 500°C and 650°C were in good agreement with theory.

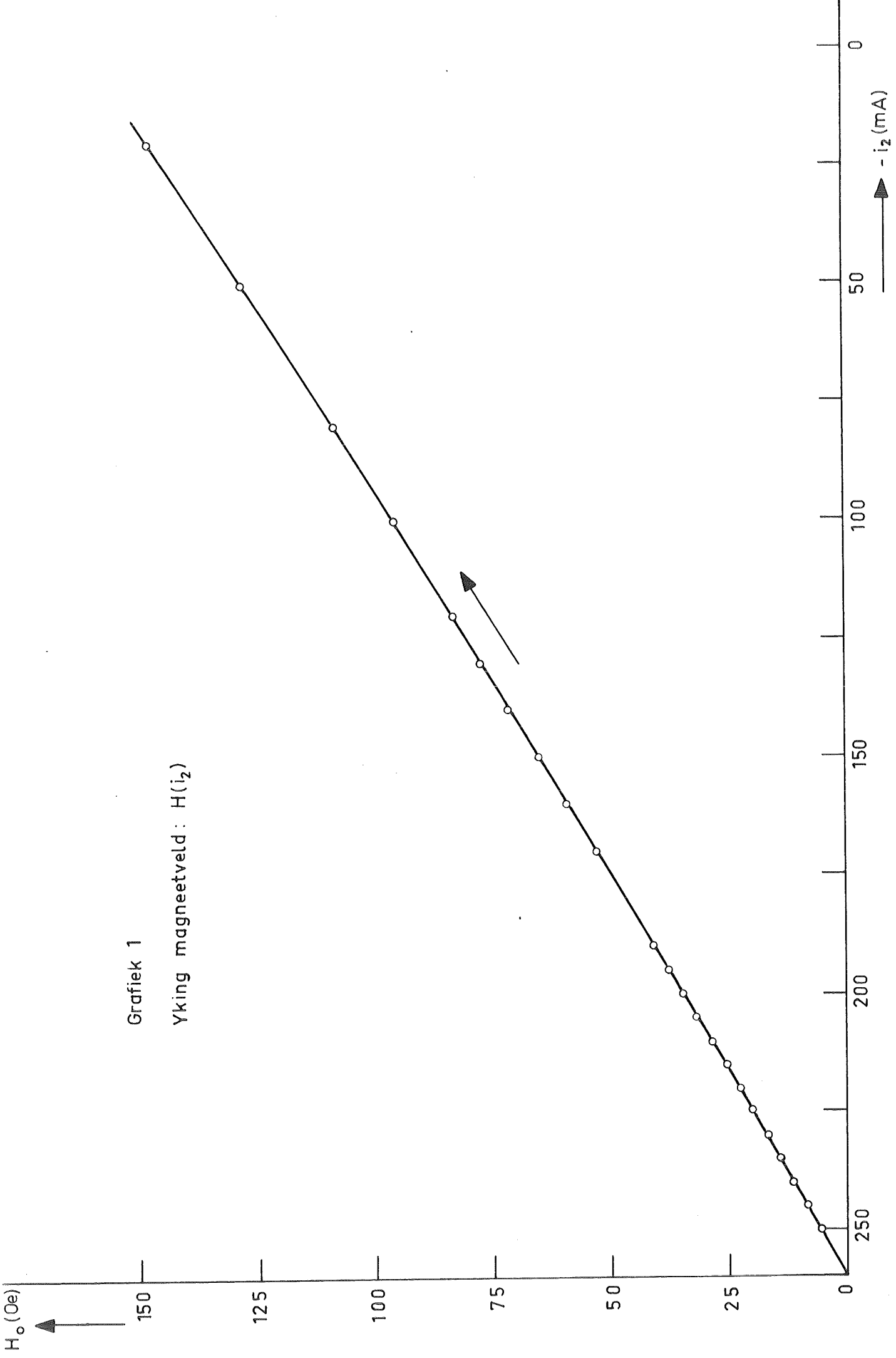
Measurements at a relative low temperature (255°C) show that probably precipitation on the grainboundaries took place first. During this process some large particles were formed.

VII. Literatuur

1. C.P. Bean, J.D. Livingston, J. Appl. Phys. 30, 120S, 1959
2. F. Bitter, A.R. Kaufmann, Phys. Rev. 60, 134, 1941
C. Starr, S.T. Pan,
3. F. Bitter, A.R. Kaufmann, Phys. Rev. 56, 1044, 1939
4. A. Knappwost, G.E. Bockstiegel, Z. Elektrochem. 57, 700, 1953
5. C. Berghout, Z. Metallk. 52, 179, 1961
6. A. Knappwost, G. Rust, Z. Elektrochem. 63, 701, 1959
7. J.J. Becker, Trans. Am. Inst. 209, 59, 1957
Mining. Met. Petrol Engrs.
8. A. Knappwost, Z. Elektrochem. 63, 965, 1959
9. T. Mitui, J. Phys. Soc. Japan 13, 549, 1958
10. C.A. Domenicali, Rev. Sci. Instr. 21, 327, 1950
11. P. Jongenburger, C.W. Berghout, Appl. Sci. Res. 7B, 366, 1959
12. R. Becker, W. Döring, "Ferromagnetismus" 1939
13. R.A. Fereday, Proc. Phys. Soc. 42, 251, 1930
14. G. Tammann, W. Oelsen, Z. anorg. allg. Chem. 186, 257, 1930
15. J.D. Livingston, Trans. Am. Inst. 215, 566, 1959
Mining Met. Petrol Engrs.
16. A. Knappwost, Z. Elektrochem. 63, 278, 1959
17. J.H.A.M. Raatschelders, Kandidaatsverslag Juni 1964
18. G.W. Greenwood, Acta Met. 4, 243, 1956

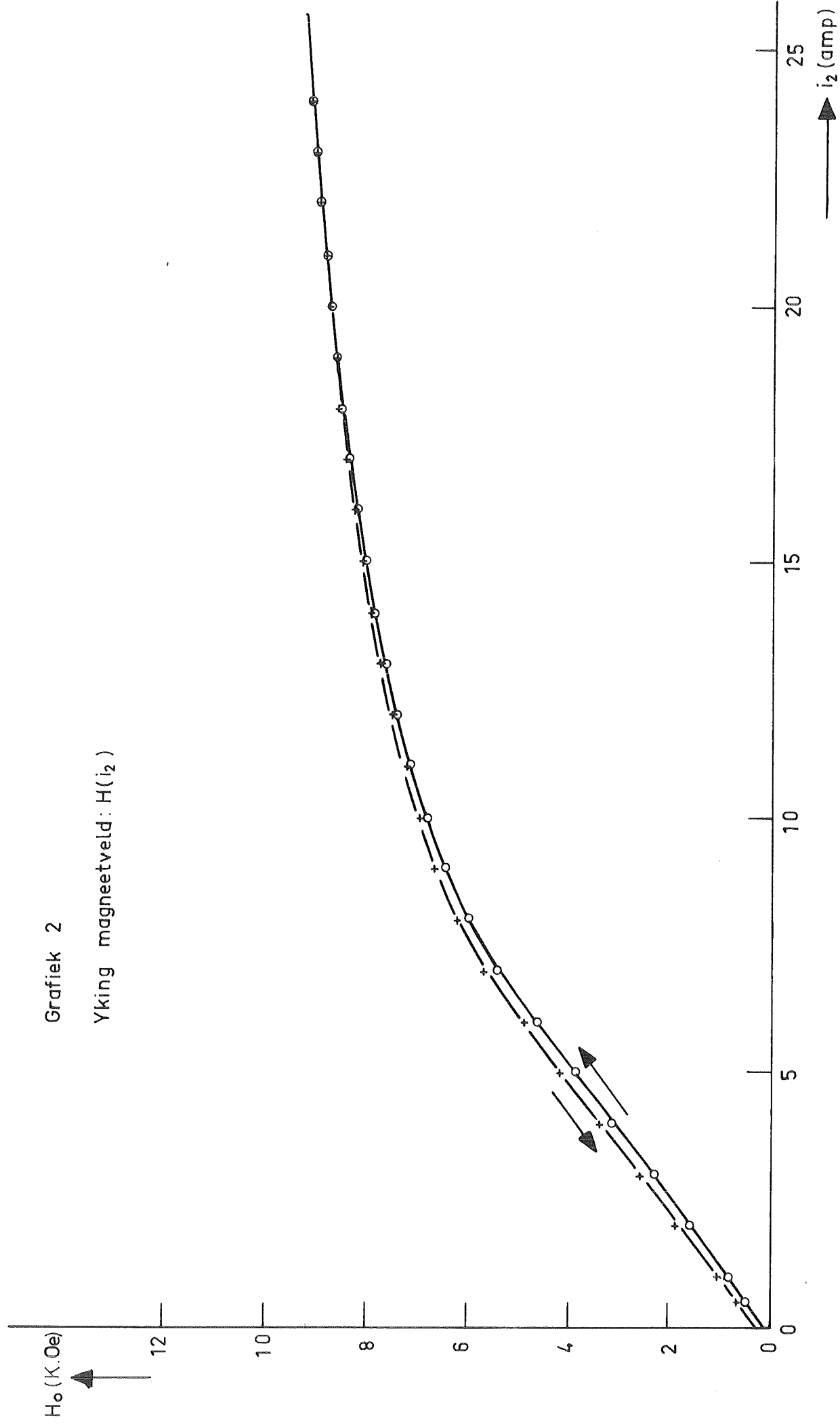
Grafiek 1

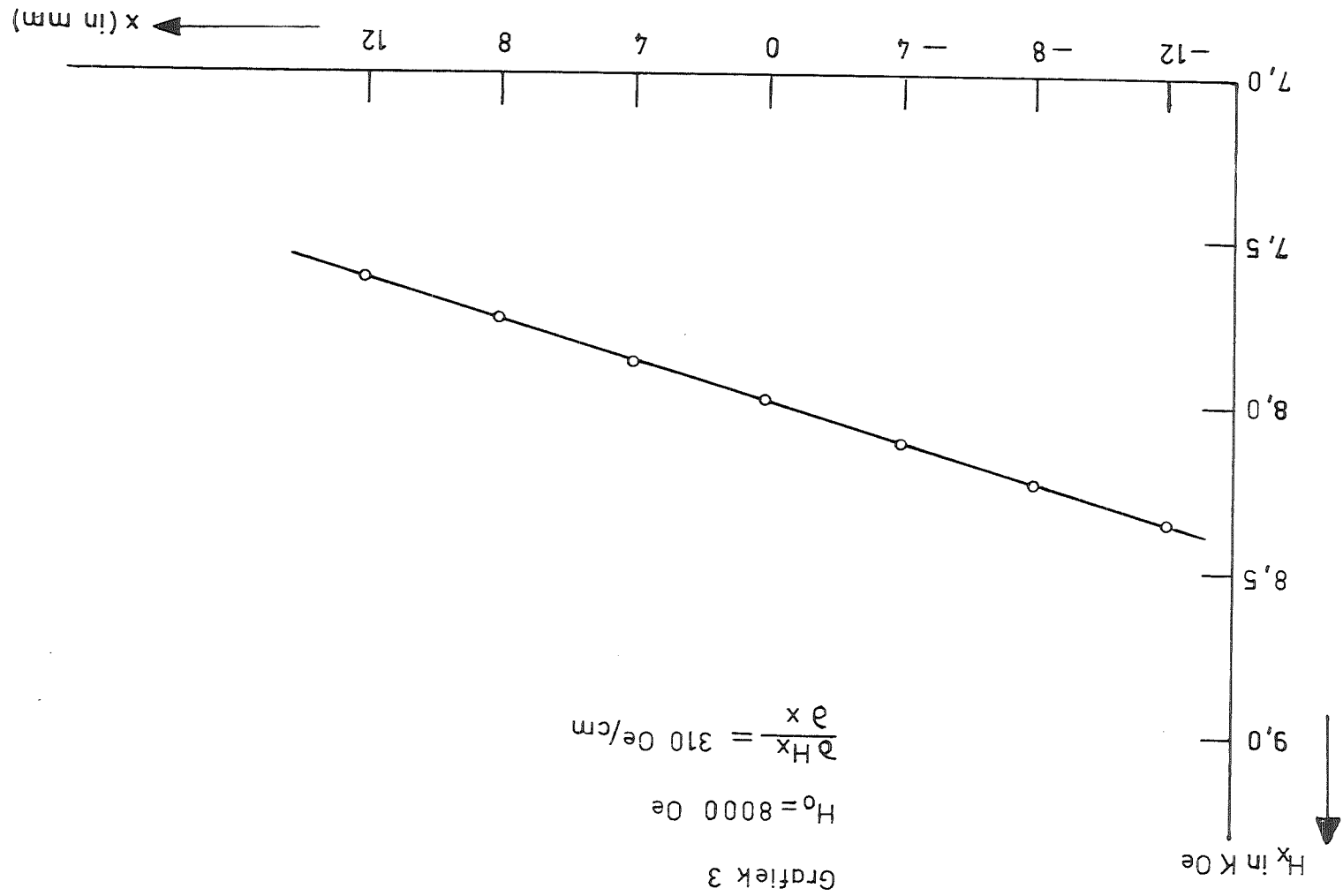
Yking magneetveld: $H(i_2)$

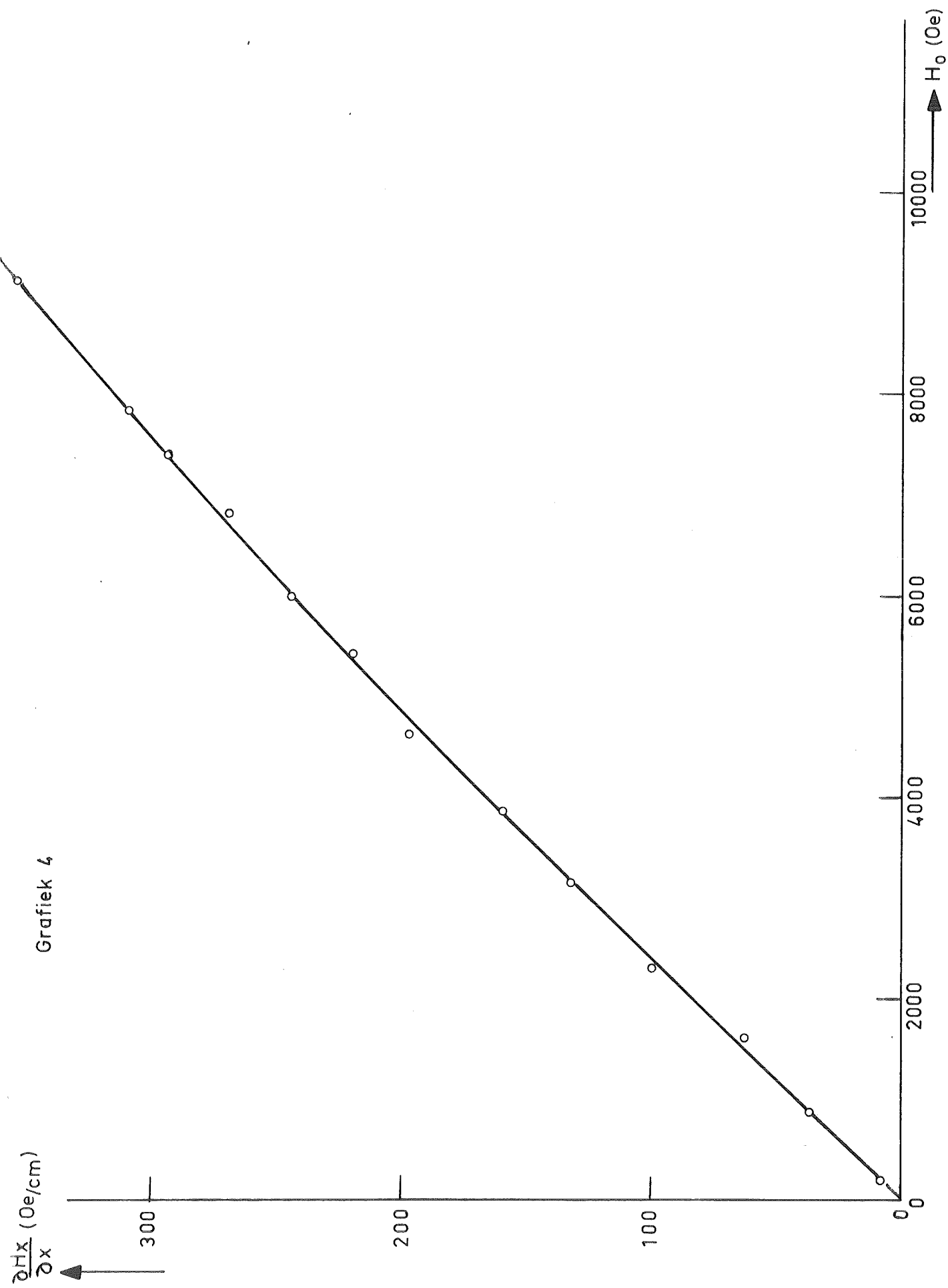


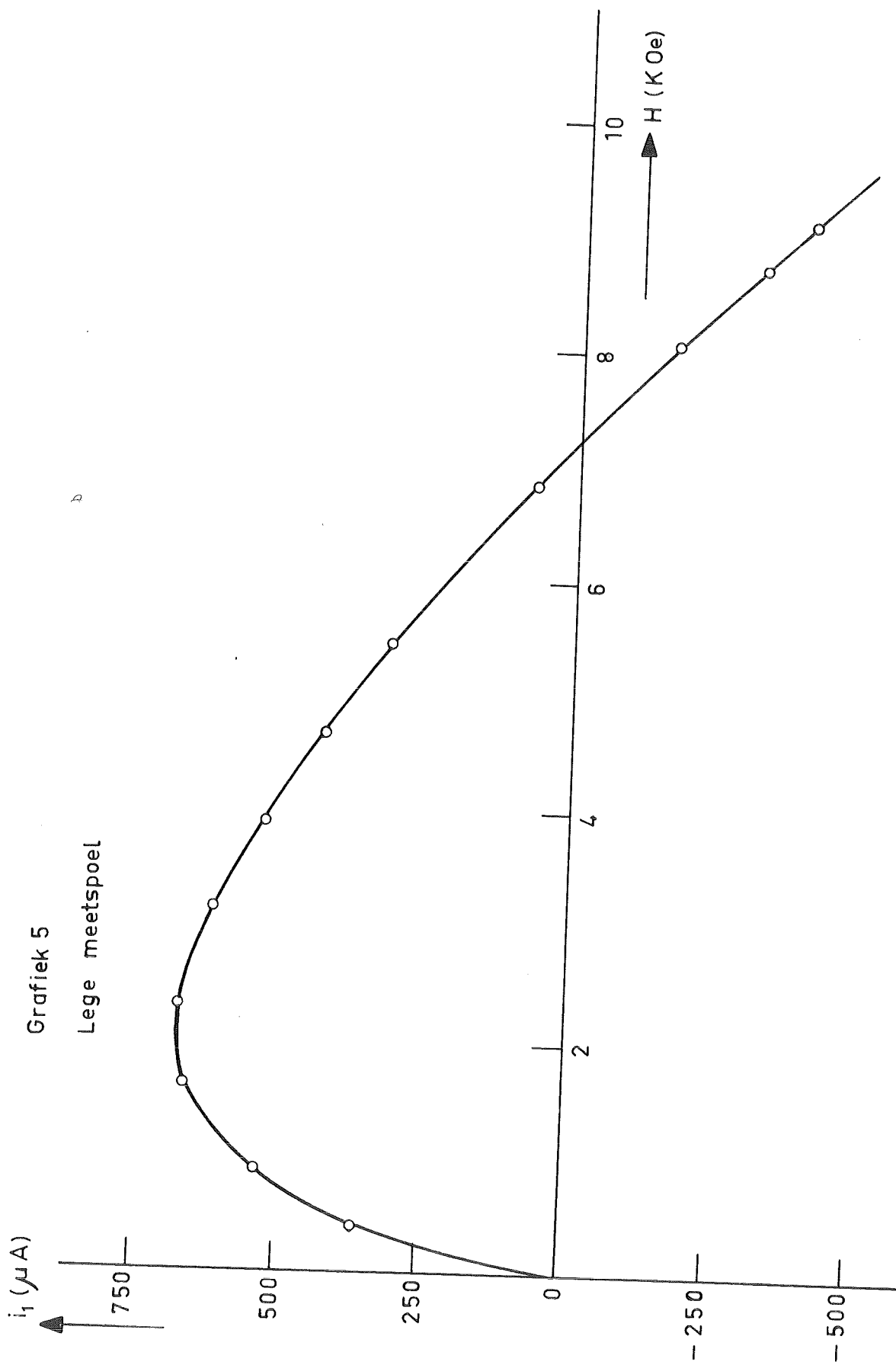
Grafiek 2

Yking magneetveld : $H(i_2)$









° C



1200

1000

800

600

400

0

2

4

6

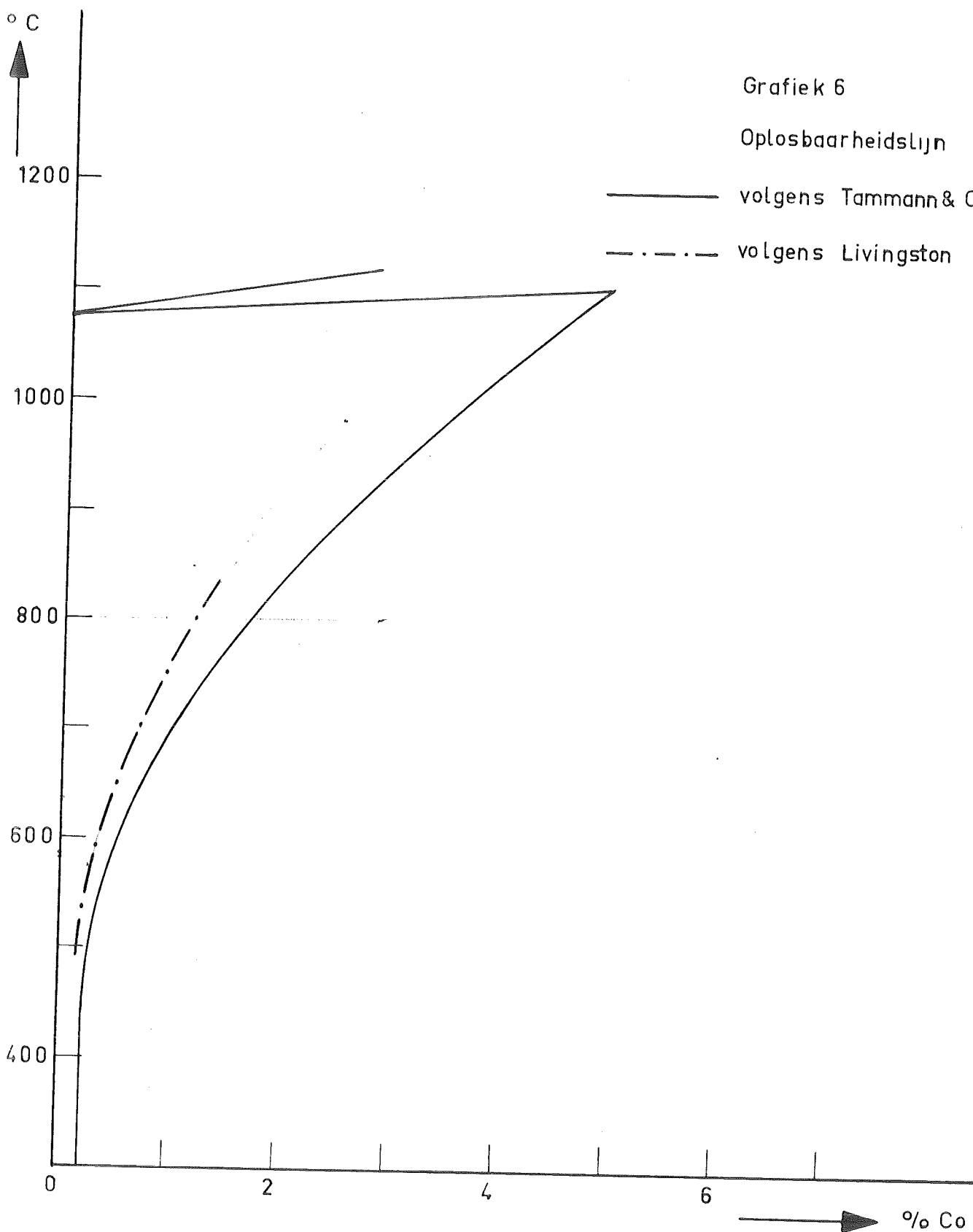
% Co

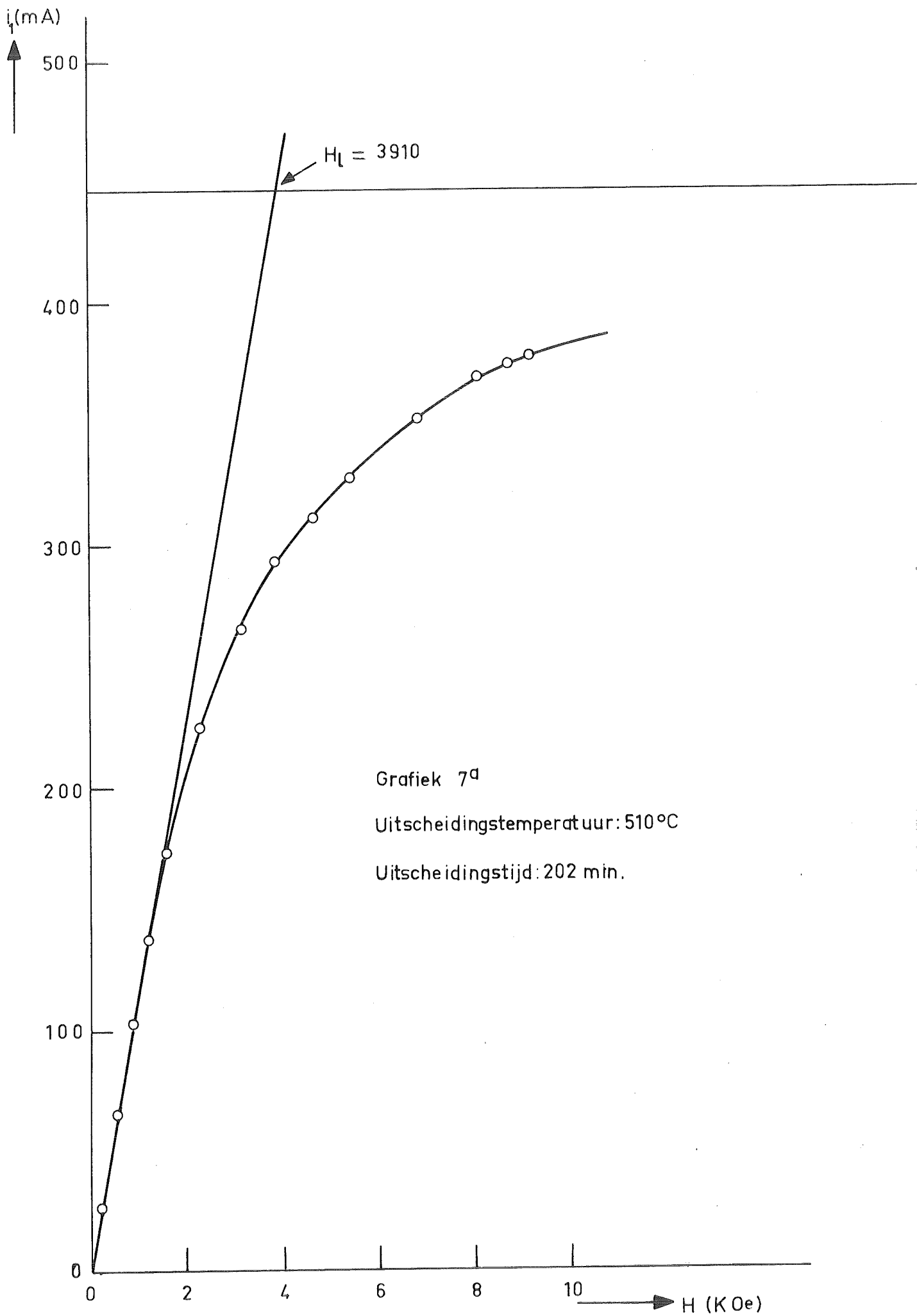
Grafiek 6

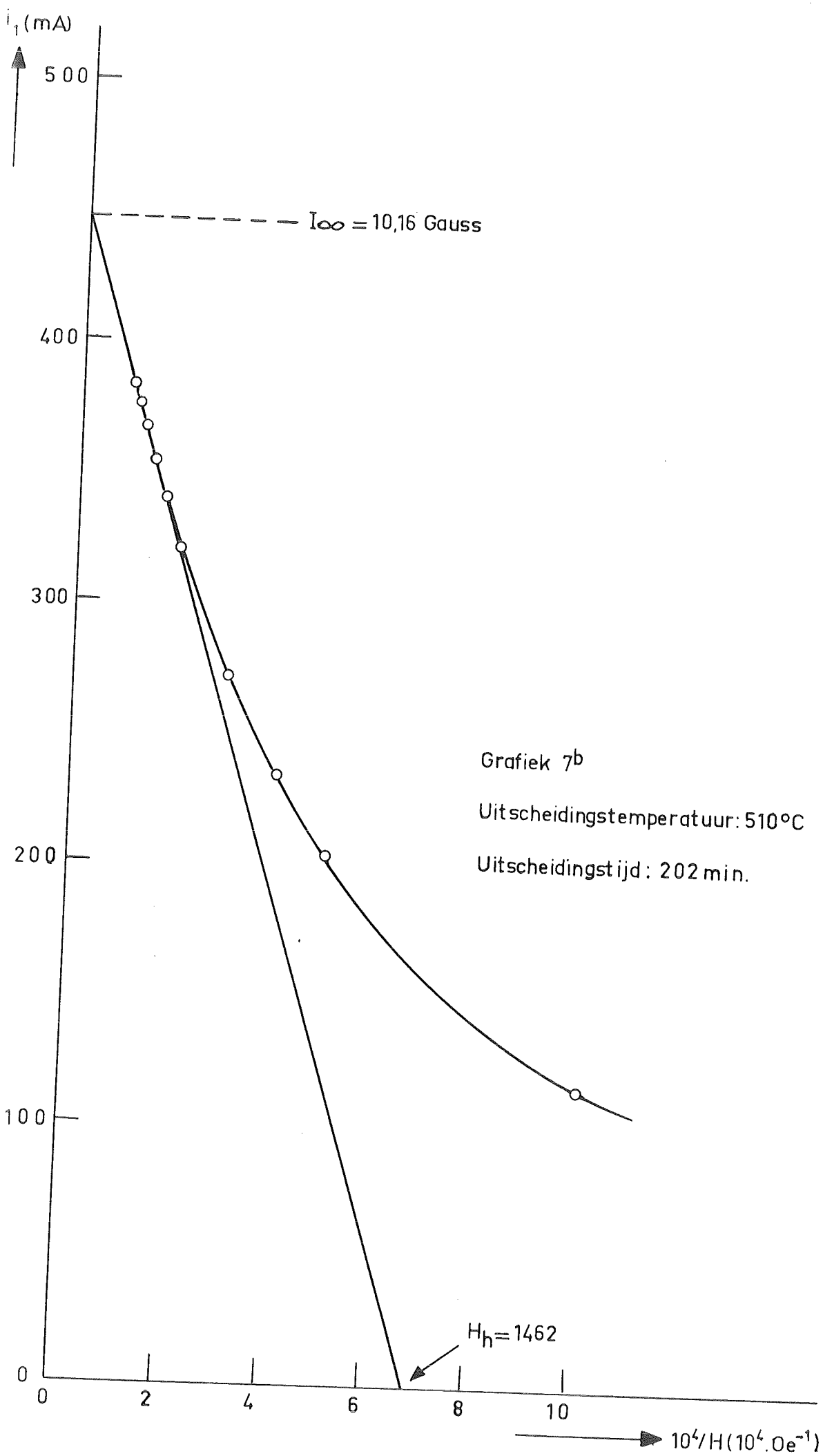
Oplosbaarheidslijn Cu-Co

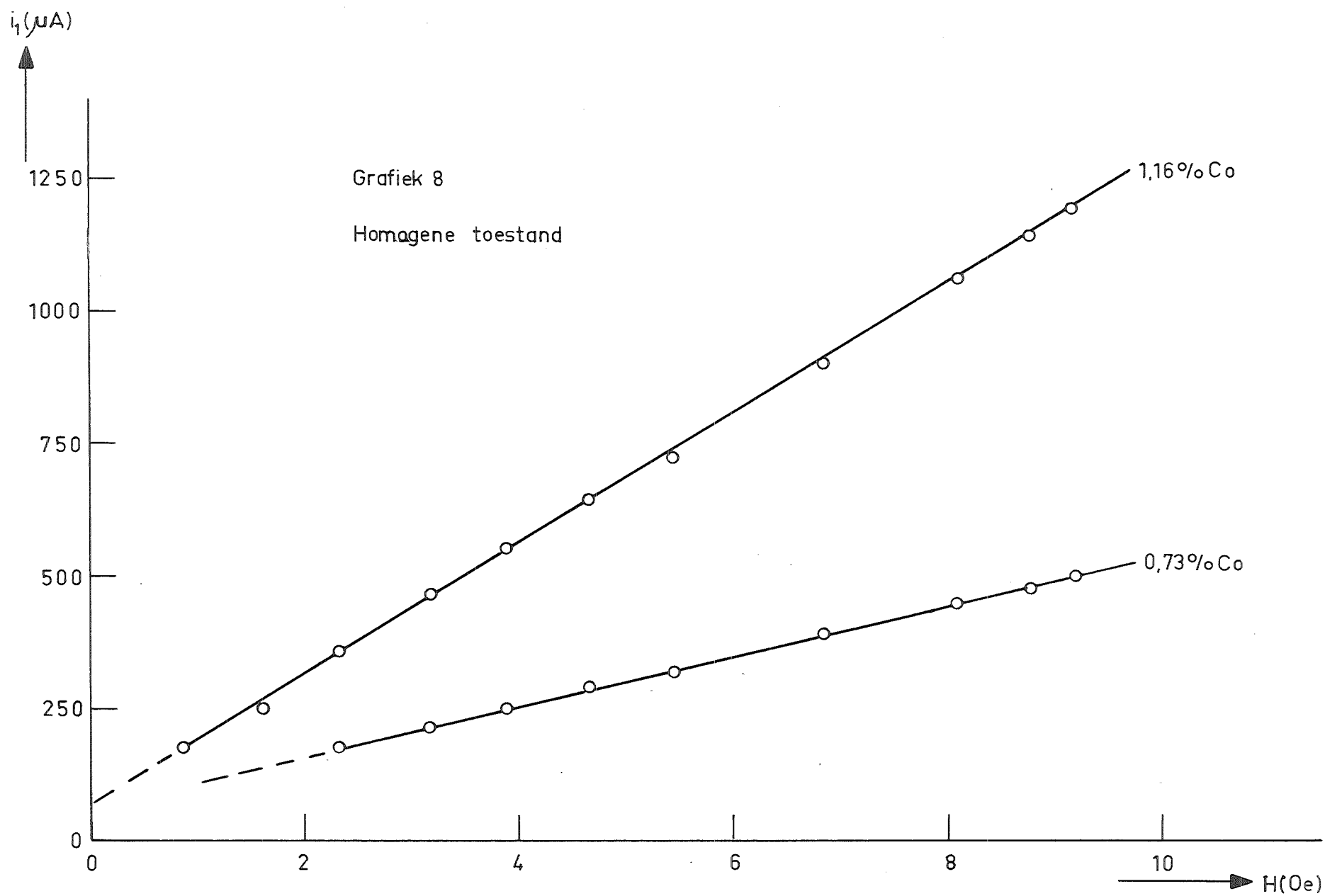
— volgens Tammann & Oelsen

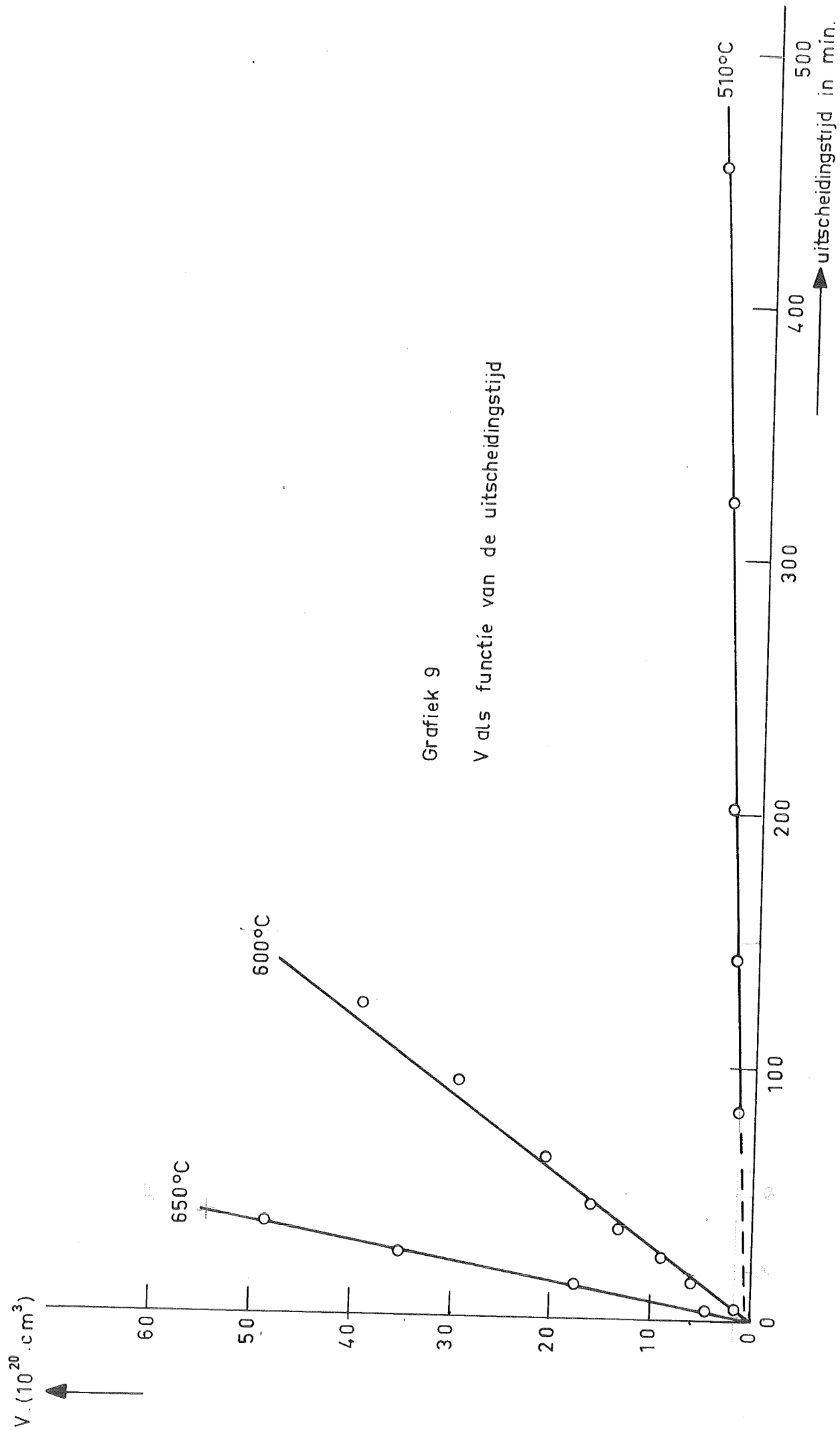
- . - . - volgens Livingston





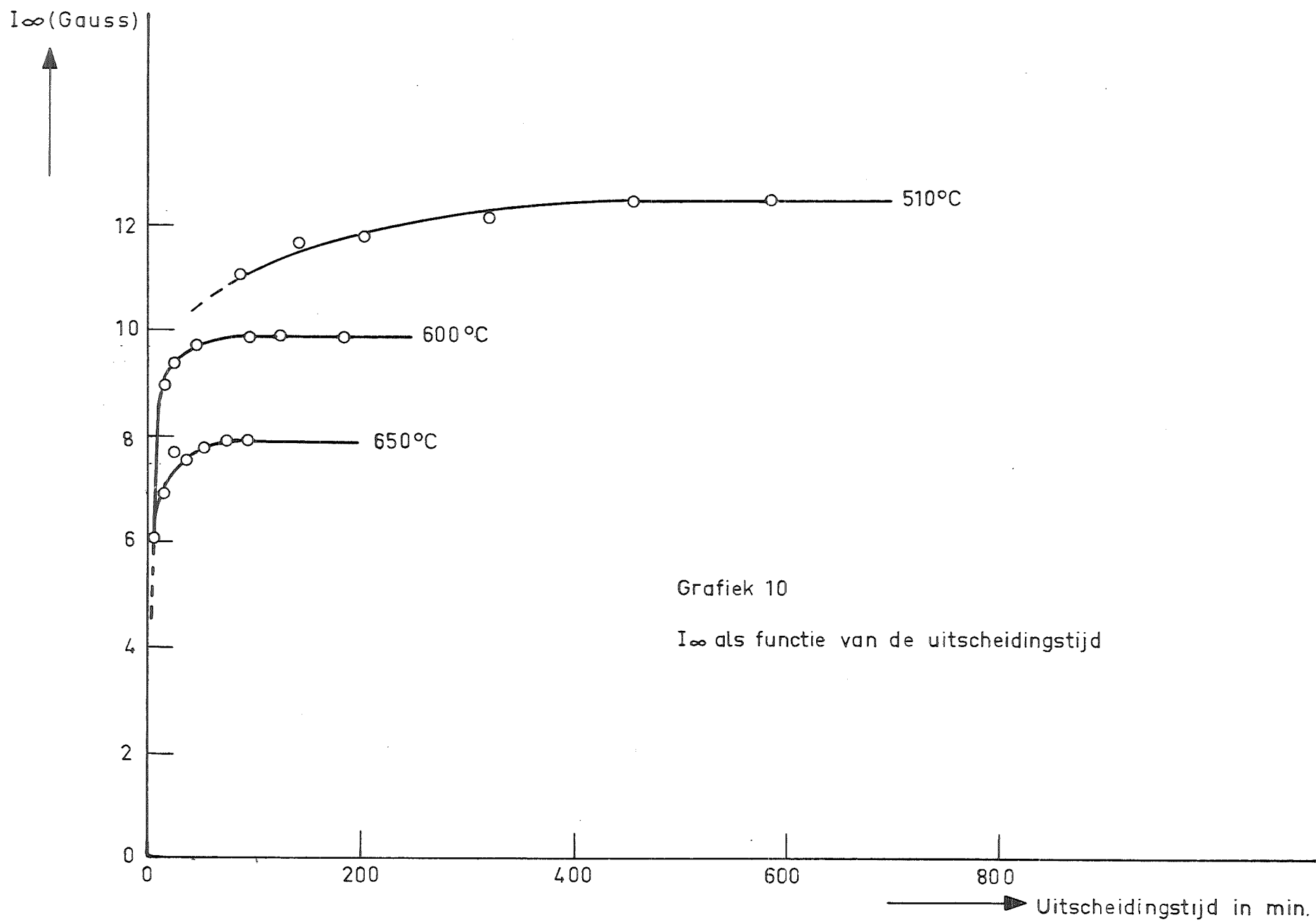


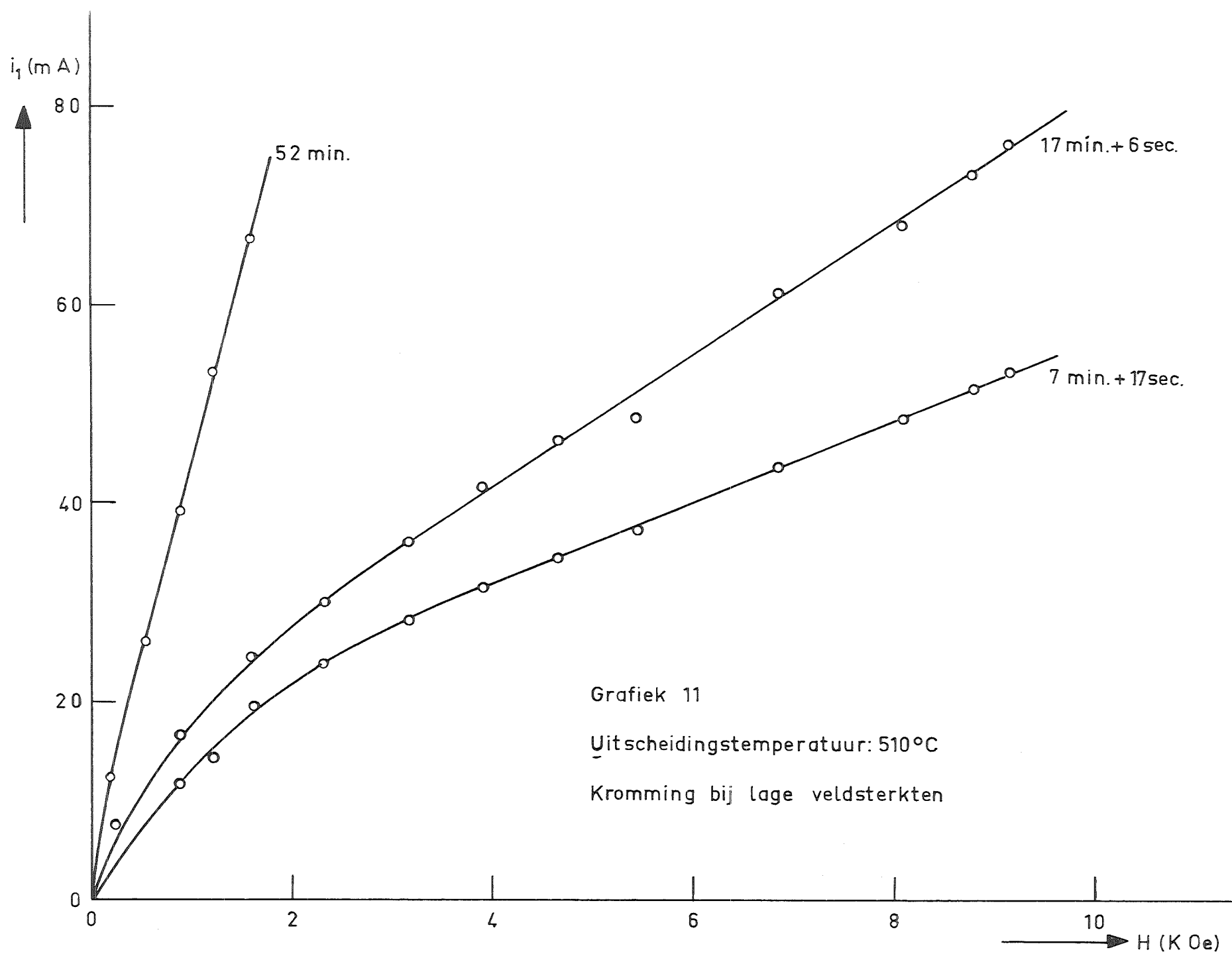


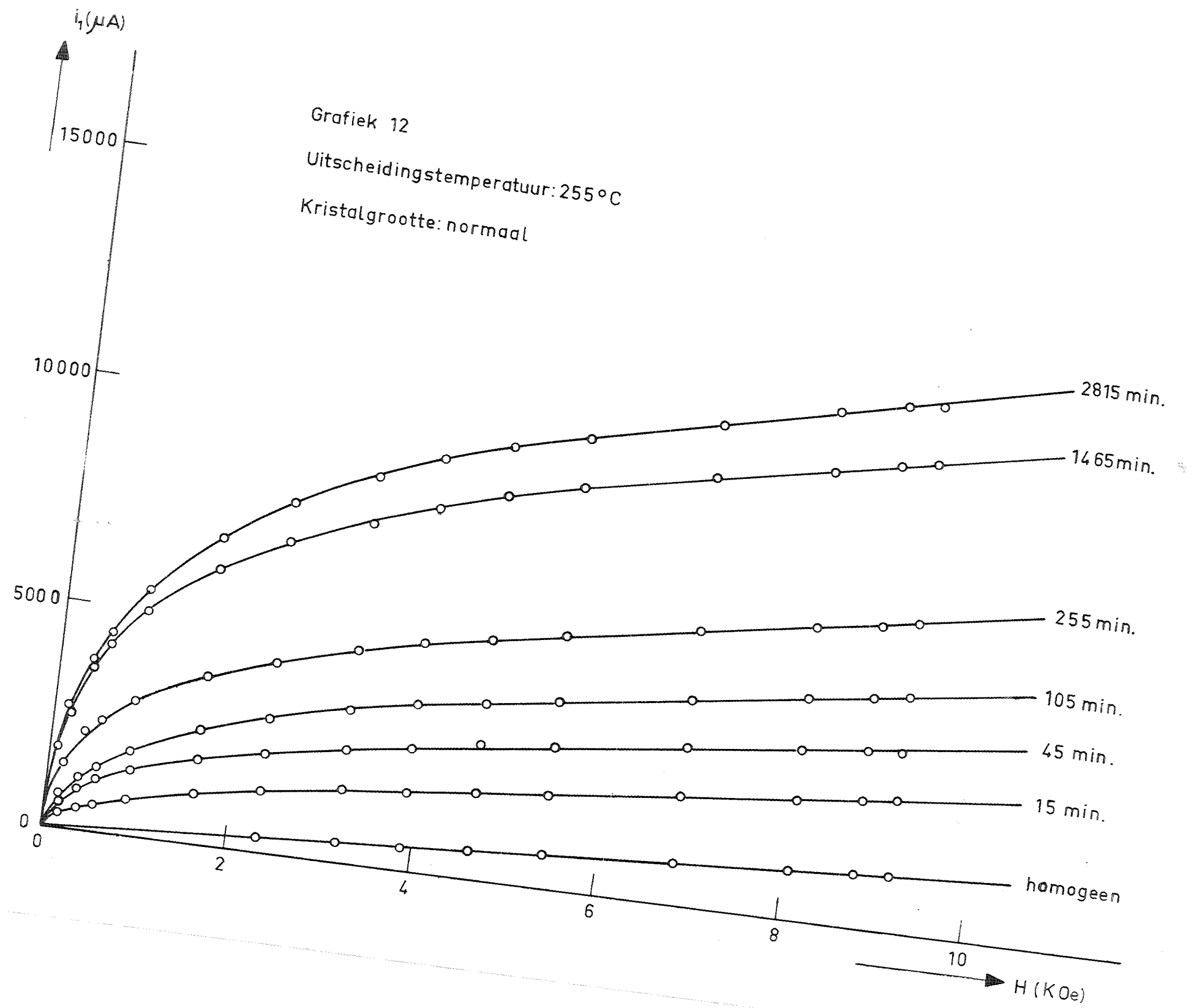


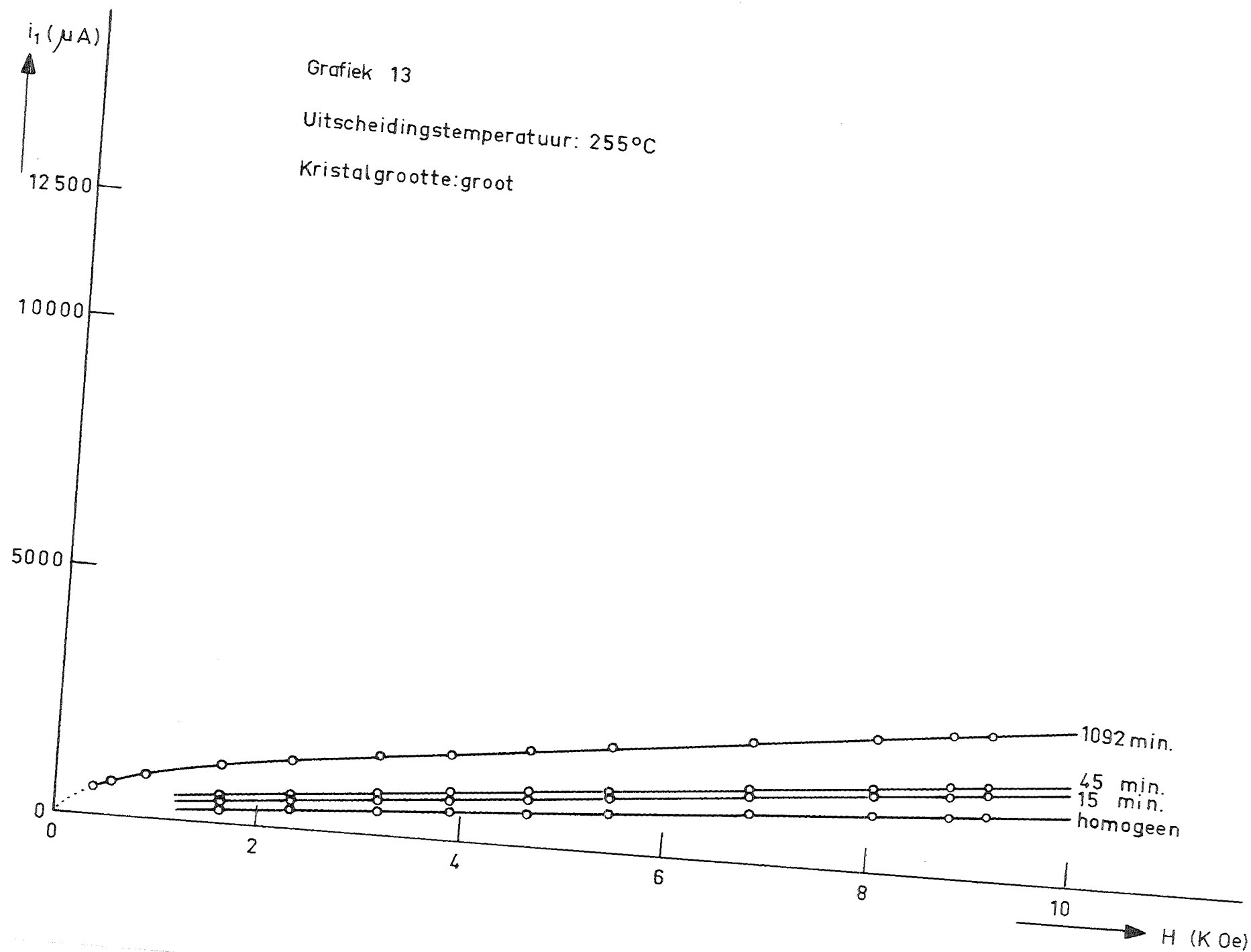
Grafiek 9

V als functie van de uitscheidingstijd









Grafiek 14

Uitscheidings temperatuur: 255°C

Kristal grootte: klein

15000

10000

5000

0

0

2

4

6

8

10

H (K Oe)

241 min.

106 min.

46 min.

15 min.

homogeen

