

**Nitren van ijzervanadium
en karakteriseren van
vanadiumnitride precipitaten**

Antoine Kempen

Afstudeerverslag
november 1997

Begeleiders ir. T.C. Bor
 dr.ir. R. Delhez
 prof.dr.ir. E.J. Mittemeijer

Sectie Fysische en Chemische Materiaalkunde
Laboratorium voor Materiaalkunde
Technische Universiteit Delft

Samenvatting

Het gepresenteerde onderzoek richt zich op het bestuderen van het precipitaat-matrix systeem ijzer met VN-precipitaten. Hierbij is het doel het zo kwantitatief mogelijk bepalen van de grootte(verdeling) en de vorm van de precipitaten, de rekvelden rond de precipitaten en het grensvlak tussen de precipitaten en de matrix. Het grootste deel van het experimentele werk is verricht met de Transmissie Elektronen Microscoop (TEM). Andere technieken die zijn gebruikt zijn microhardheidsmetingen en röntgendiffractie.

De precipitaten in dit systeem zijn gevormd door een ijzervanadiumlegering (1.81 at% vanadium) te nitreren in een waterstof-ammoniak gasmengsel bij de temperaturen 520°C, 580°C en 640°C en de nitreerpotentialen $r_N=0.0102 \text{ atm}^{-1/2}$ en $r_N=0.0540 \text{ atm}^{-1/2}$.

Uit dit onderzoek is gebleken dat, bij de toegepaste nitreerparameters, zeer kleine, coherente, plaatvormige precipitaten ontstaan die zich in Bain-oriëntatierelatie op de ijzer {100} vlakken bevinden. De grootte van de precipitaten is afhankelijk van de nitreertemperatuur en van de nitreerpotentiaal: bij toenemende temperatuur en/of afnemende nitreerpotentiaal neemt de precipitaatgrootte toe.

De grootste gemiddelde precipitaatdiameter is bepaald op 13 nm; de dikte van de precipitaten ligt in de orde van grootte van 2 nm (nitreeromstandigheden 640°C en $r_N=0.0102 \text{ atm}^{-1/2}$). De kleinste afgebeelde precipitaten zijn gemiddeld 4 nm in doorsnede (nitreeromstandigheden 580°C en $r_N=0.0540 \text{ atm}^{-1/2}$). De precipitaten die zijn ontstaan tijdens nitreren op 520°C zijn te klein gebleken om af te beelden.

Uit dit onderzoek is verder gebleken dat de precipitaten een mispassing hebben t.o.v de matrix. Bij grote precipitaten zijn zelfs mispassingsdislocaties afgebeeld.

Met conventionele TEM zijn de door de mispassing veroorzaakte rekvelden rond de precipitaten afgebeeld met (bij benadering) tweestraals helder- en donkerveldcontrast. Deze afbeeldingen worden vervolgens vergeleken met gesimuleerde afbeeldingen om zo de rekvelden kwantitatief te interpreteren. In het gepresenteerde onderzoek spelen verstoringen door de hoge precipitaatdichtheid echter een te grote rol voor nauwkeurige rekveldbepalingen. Desondanks is de overeenstemming tussen beeld en simulatie opvallend goed en daardoor is het mogelijk de rekvelden semi-kwantitatief te interpreteren.

Summary

The microstructure of the precipitate-matrix system consisting of iron with vanadium nitride precipitates is characterized in this study. It focuses on a quantitative analysis of the size(distribution) and shape of the precipitates, the strain fields surrounding the precipitates, and the interface between the iron-matrix and the VN precipitates. This characterization is mainly carried out using the Transmission Electron Microscope (TEM). Other techniques used are microhardnessmeasurements and X-Ray diffraction.

The precipitates are formed by nitriding an iron alloy containing 1.81 at% vanadium in a hydrogen-ammonia gasmixture. Nitriding is carried out at several temperatures 520°C, 580°C and 640° and at two nitriding potentials ($r_N=0.0102 \text{ atm}^{-1/2}$ and $r_N=0.0540 \text{ atm}^{-1/2}$) at the temperatures used.

It is shown that the VN precipitates are platelets coherent with the matrix for the nitriding conditions used. The platelets appear to be in Bain-orientation relation with respect to the iron-matrix and the plates are parallel to the iron {100} planes. The dimensions of the precipitates depend on the nitriding conditions: the precipitate radius is larger after nitriding at higher temperature and/or at lower nitriding potential. The largest mean precipitate radius found is 13 nm (nitriding conditions 640°C and $r_N=0.0102 \text{ atm}^{-1/2}$). The thickness of these precipitates is about 2 nm. The mean diameter of the smallest observed precipitates is 4 nm (nitriding conditions 580°C and $r_N=0.0540 \text{ atm}^{-1/2}$). The precipitates formed at 520°C are too small to be imaged.

Further it is shown that a misfit exists between the precipitates and the iron-matrix. The larger precipitates even showed misfit dislocations.

The strain fields around the precipitates are imaged using conventional TEM with (approximately) two-beam dark field or bright field contrast. Through comparison with simulated pictures it is possible to interpret strainfields quantitatively. Because the density of precipitates is very high, caused by the rather high vanadium concentration used in this study considerable overlap of the strainfields of the precipitates occurs. Nevertheless, the measurements and the simulations are remarkably similar, enabling a semi-quantitative determination of the strain fields of the precipitates.

Inhoudsopgave

	Samenvatting	3
	Summary	5
	Inhoudsopgave	7
	Symbolenlijst	9
1.	Inleiding	11
2.	Theorie	13
	1. nitreren	13
	2. precipitaten & rekvelden	18
	3. hardheidstoename	23
	4. diffractie	23
	5. röntgendiffractie	32
	6. Transmissie Elektronen Microscopie	32
	7. simulatie	38
3.	Meetmethode en meetopstelling	41
	1. nitreren	43
	2. hardheidsmetingen	44
	3. röntgendiffractie	44
	4. Transmissie Elektronen Microscopie	46
	5. simulatie	48
4.	Resultaten & interpretatie	49
	1. massatoename	49
	2. hardheidsmetingen	49
	3. röntgendiffractie	51
	4. Transmissie Elektronen Microscopie	56
	5. simulatie	69
5.	Discussie	79
6.	Conclusies en aanbevelingen	83
	Literatuur	85
	Appendices	
A	toepassing van model Somers op gemeten data	
B	TEM-precipitaatgroottebepaling	
C	programmamodule field.f	
D	meetprotocol röntgendiffractiemeting	
E	röntgendiffractogrammen	
F	simulatietest 1, variatie van b,s,t,positie	
G	simulatietest 2, narekenen literatuur	
H	structuurfoto's	
I	hardheidstoename als functie van nitreerparameters	

Symbolenlijst

$NH_3(g)$	ammoniak in de gasfase
N_{opg}	opgelost stikstof
$H_2(g)$	waterstof in de gasfase
K	evenwichtsconstante ($at\% \cdot atm^{1/2}$)
p_{NH_3}	partiële ammoniakdruk (atm)
$[N_{opg}]$	concentratie opgelost stikstof (at %)
p_{H_2}	partiële waterstofdruk (atm)
r_N	nitreerpotentiaal ($atm^{-1/2}$)
T	(nitreer) temperatuur (K)
α	ferriet
$[N]_{opg}^{ev}$	concentratie opgelost stikstof in ferriet in evenwicht (at %)
x	diepte onder het oppervlak (m)
D	diffusiecoëfficiënt (m^2/s)
t	tijd (s)
$U(x,y,z)$	verplaatsing op positie (x,y,z) (m)
$\epsilon_{hydr.}$	hydrostatische component van de rek
$\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}$	normaalrek
u_x, u_y, u_z	verplaatsing in de richtingen x,y,z (m)
x, y, z	positie x,y,z (m)
y', z'	positie 0,y',z' (m)
r	afstand tussen (x,y,z) en (0,y',z') (m)
b	burgersvector (m)
$dz' dy'$	oppervlakte van dislocatiering (m^2)
ν	dwarscontractiecoëfficiënt
ϕ	hoek tussen diffractievector en burgersvector ($^\circ$)
g	diffractievector
a	roosterparameter (m)
d_{prec}	dikte van precipitaat (m)
λ	golflengte (m)
d	roostervlakafstand (m)
θ	Bragg hoek ($^\circ$)
$ F $	structuurfactor
H	reciproke roostervector
K	eenheidsvector in de richting van de gediffracteerde bundel
K_0	eenheidsvector in de richting van de doorgaande bundel
b_1, b_2, b_3	eenheidsvectoren in het reciproke rooster

h, k, l	coördinaten van vector \mathbf{H}
s	afwijking van de Bragg stand
ϕ_0	amplitude van de doorgaande bundel
ϕ_g	amplitude van de gediffracteerde bundel
z	diepte in TEM folie (m)
ξ_0	extinctieafstand voor doorgaande bundel (m)
ξ_g	extinctieafstand voor gediffracteerde bundel (m)
i	$\sqrt{-1}$
\mathbf{R}	vector die de plaats aangeeft
V_α	eenheidscelvolume van ferriet (m^3)
G	glijdingsmodulus (Pa)
K	elasticiteitsmodulus (Pa)
C	compressibiliteit
ε	lineaire mispassing
β	constante uit wet van Vegard ($\text{at}\%^{-1/2}$)

1. Inleiding

Zeer veel technisch toegepaste materialen danken hun sterkte voor een groot deel aan het feit dat ze bestaan uit meerdere fasen. Inbrengen van kleine deeltjes van een tweede fase in een matrixmateriaal is een veel toegepaste methode voor het verbeteren van de mechanische eigenschappen. Eén manier van toepassen van deze methode is precipitatieharding. Hierbij scheidt de tweede fase zich uit in het matrixmateriaal. Het mechanisme van de verbetering van de mechanische eigenschappen berust op de interactie van dislocaties en de rekvelden rond mispassende precipitaten. Het kunnen kwantificeren van de rekvelden is derhalve belangrijk.

In dit onderzoek is als modelsysteem een ijzervanadiumlegering met 2% vanadium gekozen. Deze legering wordt onder verschillende omstandigheden genitreerd. Met behulp van verschillende technieken, waaronder hardheidsmetingen, röntgendiffractie en met name Transmissie Elektronen Microscopie (TEM), zal het ontstane precipitaat-matrix systeem gekarakteriseerd worden. Hierbij is het doel het zo kwantitatief mogelijk bepalen van de grootte(verdeling) en de vorm van de precipitaten, de rekvelden rond de precipitaten en het grensvlak tussen de precipitaten en de matrix.

Het kwantitatief bepalen van de rekvelden wordt gedaan door het vergelijken van conventionele TEM-afbeeldingen met gesimuleerde afbeeldingen. De simulatie van de afbeeldingen vindt plaats op basis van een model voor het rekveld in de matrix rond een mispassend precipitaat.

2. THEORIE

2.1 Nitreren

Nitreren is een bewerking die wordt toegepast op ijzer en staal om mechanische eigenschappen te verbeteren. Corrosie-, slijtage- en vermoeiingseigenschappen kunnen sterk verbeteren door nitreren.

Nitreren gebeurt door stikstof op het oppervlak van het te nitreren produkt te brengen. Er zijn verschillende methoden om dit te doen. Er kan in een zoutbad dat een stikstofverbinding bevat, in een ammoniak-waterstof gasmengsel, of in een stikstofhoudend plasma genitreerd worden. Bovendien is er onderscheid te maken tussen in- en uitwendig nitreren. Bij inwendig nitreren vormt alleen een legeringselement een nitride. Bij uitwendig nitreren wordt een ijzernitride-oppervlaktelaag gevormd.¹(Somers, hoofdstuk 1)

In dit afstudeeronderzoek wordt ijzer met 1.81 atoomprocent vanadium in een waterstof-ammoniak gasmengsel inwendig genitreerd.

2.1.1 Inwendig nitreren in waterstof-ammoniak gasmengsel

Het nitreren in een waterstof-ammoniak gevulde oven kan op twee manieren gebeuren. Het gasmengsel kan wel of niet ververst worden. Als het gasmengsel niet ververst wordt, zal het mengsel gedurende het nitreren van samenstelling veranderen. Door het gasmengsel te verversen kan dit voorkomen worden. Dit wordt het zogenaamde constante-activiteit-nitreren genoemd. Daarover wordt in de rest van dit afstudeerverslag gesproken.

Het nitreren van ijzer en ijzerlegeringen vindt plaats in een oven waarin het ammoniak (NH_3) aan het te nitreren oppervlak ontleedt volgens:



De stikstof die hierbij vrijkomt lost op in het te nitreren produkt.

De evenwichtsconcentratie van het opgeloste stikstof kan worden weergegeven met de volgende formule:

$$[N_{opg}] = K \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2}}, \quad (2.2)$$

waarbij de evenwichtsconstante K van reactie (2.1) wordt gedefinieerd in termen van drukken en concentraties (2.2). Hierbij is de aanname gedaan dat de fugaciteit van de gassen rechtevenredig is met de druk van die gassen. De verhouding $\frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2}}$ wordt wel de nitreerpotentiaal r_N genoemd.

Om de nitreerpotentiaal constant te houden is het dus van belang dat het gasmengsel voldoende snel ververscht wordt.

De te variëren parameters voor het nitreren zijn dan de nitreerpotentiaal r_N (via de gassamenstelling) en de temperatuur T .

2.1.2 Nitridevormers

Het vormen van de nitride in het ijzer gaat als volgt:



Uitgaande van een substitueel opgelost metaal (M) en interstitieel opgelost stikstof (N_{opg}) wordt een stoichiometrisch nitride (verhouding n) gevormd. De vormingsenthalpie van deze reactie is afhankelijk van de nitridevormer: sommige metalen vormen gemakkelijker een nitride dan andere. Dit wordt uitgedrukt in de sterkte van de nitridevormer; hier wordt dieper op in gegaan aan het eind van deze paragraaf.

In het vervolg van dit verslag zal gesproken worden over het inwendig nitreren van ijzer met als nitridevormer vanadium.

De nitreerparameters worden nu zo gekozen dat het ijzer geen ijzernitride vormt, maar het vanadium wel vanadiumnitride. De eisen aan de nitreerparameters om aan de voorwaarde te voldoen dat ijzer geen ijzernitride vormt, kunnen we aflezen uit een Lehrer-diagram² (figuur 2.1). Hierin staan de te verwachten fasen uit als functie van nitreertemperatuur en -potentiaal. Door deze nitreerparameters zo te kiezen dat de te verwachten fase α -ijzer is, is aan de genoemde voorwaarde voldaan. Hierbij is de aanname gedaan dat het ijzer in de binaire legering hetzelfde nitreergedrag vertoont als zuiver ijzer. Deze aanname wordt getoetst door te controleren of er ijzernitriden ontstaan zijn na het uitvoeren van het nitreerexperiment.

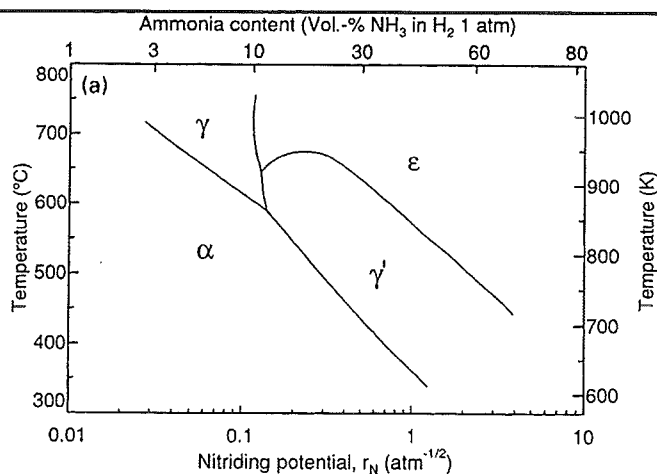


fig.2.1: De te verwachten fasen na nitreren van zuiver ijzer als functie van de toegepaste nitreerpotentiaal r_N en nitreertemperatuur T : Lehrer diagram.

De sterkte van de nitridevormer heeft zijn uitwerking op de kinetiek van inwendig nitreren en op het hardheidsprofiel en/of stikstofconcentratieprofiel over de dikte van het preparaat.

Bij een sterke nitridevormer zal de stikstof die in de ferriet komt direct reageren tot een nitride. De snelheidsbepalende stap is dan de aanvoer van de stikstof in het preparaat. Dit kan de dissociatie van het ammoniak zijn, of de diffusie van stikstof in het ijzer met nitriden. De stikstofconcentratie als functie van de diepte onder het oppervlak zal er schematisch uitzien zoals in figuur 2.2 schematisch is weergegeven.

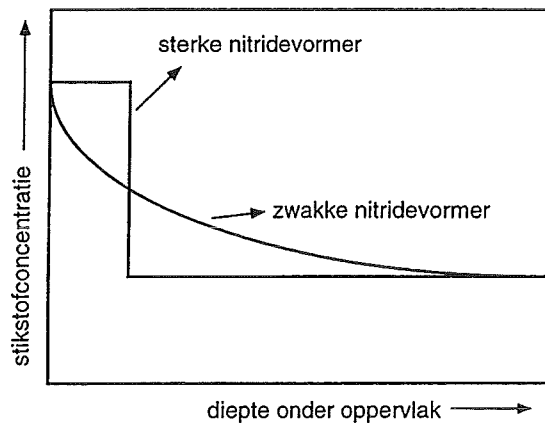


fig. 2.2: Schematische weergave van het effect van de sterkte van de nitridevormer bij niet doornitreren op de stikstofconcentratie als functie van de diepte onder het oppervlak.

Bij een zwakkere nitridevormer zal het nitride zich pas vormen boven een bepaalde concentratie opgeloste stikstof in het ijzer. Hierbij is het onduidelijk wat de snelheidsbepalende stap is.

Bij volledig doornitreren is het resultaat uiteindelijk hetzelfde, namelijk een constante stikstofconcentratie over de dikte van het preparaat.

2.1.3 Volledig doornitreren

Door lang te nitrenen wordt een preparaat doorgenitreerd. Er is evenwicht bereikt in de stikstofopname. In het gehele preparaat is de stikstofconcentratie gelijk. Hierbij gaan we ervan uit dat het gevormde nitride stabiel is.

De stikstof is in de binaire ijzerlegering op 3 verschillende manieren aanwezig:

1. opgenomen in het precipitaat
2. op het grensvlak van precipitaat en matrix,
3. opgelost in het ijzer (in de octaëdrische holten van het ijzer).

Het vanadiumnitride heeft een mispassing ten opzichte van de ijzermatrix. Wanneer aangenomen wordt dat het nitride incompressibel is, betekent dit dat de mispassing volledig in het ijzer geacommodeerd moet worden. Deze accommodatie van de mispassing in de ijzermatrix is (o.a.) de oorzaak van hardheidstoename na nitrenen.

In de literatuur³ is bekend dat in een eindige matrix de misspassende deeltjes zowel een microrek rond de precipitaten veroorzaakt als een macrorek in de gehele matrix. Deze macrorek zorgt voor een afwijking van de hoeveelheid opgeloste stikstof in het ijzer met precipitaten ten opzichte van ijzer zonder precipitaten.

Als ijzervanadium genitreerd wordt, is er dus een overmaat aan stikstof opgenomen ten opzichte van het nitrenen van de losse componenten ijzer en vanadium. Deze bestaat uit de stikstof op het oppervlak van het precipitaat en uit de extra opgeloste stikstof in het ijzer door de rek. Deze overmaat wordt excess-stikstof genoemd.

De hoeveelheden opgeloste stikstof in evenwicht per fase zijn van diverse parameters afhankelijk (vergelijk met de drie manieren van aanwezig zijn van stikstof):

- De in het precipitaat opgenomen hoeveelheid stikstof (1) is afhankelijk van de hoeveelheid nitridevormer en van de (stoechiometrische) verhouding tussen vanadium en het stikstof.
- De misspassing op het grensvlak tussen het precipitaat en de matrix en de manier waarop deze geacommodeerd wordt, is bepalend voor de hoeveelheid stikstof op het precipitaatoppervlak(2).
- De hoeveelheid opgelost stikstof in de ijzermatrix (deel van 3) is afhankelijk van de nitreeromstandigheden: de nitreertemperatuur en -potentiaal (zie formule 2.2 waarin K temperatuursafhankelijk is).
- De hoeveelheid extra opgeloste stikstof in de ijzermatrix is afhankelijk van de macrorek en dus van het deel van de misspassing van de precipitaten t.o.v. de matrix dat elastisch geacommodeerd wordt. Zie hiervoor ook paragraaf 2.2.

2.1.4 Precipitaatgrootte afhankelijk van nitreerparameters

Zoals uit figuur 2.2 blijkt is de aanvoer van stikstof de snelheidsbepalende stap bij inwendig nitrenen. In de rest van deze paragraaf wordt er vanuit gegaan dat de stikstofdifфуsie de snelheidsbepalende stap is.

Het verloop van de stikstofconcentratie⁴ is weergegeven in formule 2.4:

$$[N]_{opg} = [N]_{opg}^{ev} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2.4)$$

hierin is $[N]_{opg}^{ev}$ de evenwichtsconcentratie stikstof opgelost in de ijzermatrix, tevens de hoeveelheid opgelost ijzer aan het preparaatoppervlak, x is de indringdiepte, D is de diffusiecoëfficiënt en t is de tijd, op $t=0$ is er alleen stikstof op het preparaatoppervlak aanwezig. $[N]_{opg}^{ev}$ wordt bepaald door de opgelegde nitreerpotentiaal, en nitreertemperatuur.

In figuur 2.3 is het verloop van de concentratie met de tijd en met de diepte in het preparaat schematisch weergegeven. Uit de eerste wet van Fick is bekend dat de flux evenredig is met de concentratiegradient. Uit deze wet en uit de waarneming dat de concentratiegradient dieper in het preparaat kleiner is dan aan het oppervlak volgt dat de aanvoer van stikstof diep in het preparaat (bij een grote tijd) minder snel verloopt dan dicht bij de rand.

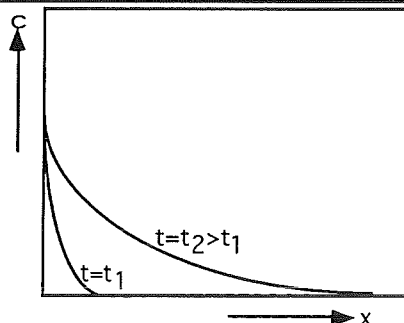


fig 2.3: Schematische weergave van het verloop van de concentratie opgelost stikstof als functie van de tijd en de diepte in de folie.

In figuur 2.3 zijn, daar waar de concentratie opgelost stikstof afwijkt van 0, de VN precipitaten reeds gevormd. Op het moment dat er stikstof in het preparaat komt, zal dit direct ingevangen worden door het vanadium, als aangenomen is, dat het vanadium een oneindig sterke nitridevormer is.

Aangezien de aanvoer van stikstof dieper in het preparaat trager wordt, heeft het vanadium meer tijd om naar de beginnende precipitaten aan het front van de stikstofindringing te diffunderen. Dit betekent dat de precipitaten diep in het preparaat groter zijn dan aan het oppervlak. Deze diepteafhankelijk van de precipitaatgrootte wordt tegengewerkt door vergroving van de kleinste precipitaten die als eerste gevormd zijn, aan de rand van het preparaat. Deze vergroving wordt wel Ostwald-rijping genoemd (⁵).

De diffusiesnelheden van het stikstof en het vanadium, ten opzichte van elkaar spelen een grote rol. De verhouding van de diffusiecoëfficiënten van stikstof en vanadium in ijzer als functie van de temperatuur is afhankelijk van de activeringsenergie van stikstofdifusie en van vanadiumdifusie. Deze zijn bekend uit de literatuur^{6,7}: de activeringsenergie voor stikstofdifusie is 4,35 kJ/mol. De activeringsenergie voor vanadiumdifusie is 241 kJ/mol.

De volgende afhankelijkheden van de precipitaatgrootte als functie van de nitreertijd volgen hieruit.

- Met toenemende temperatuur zal de vanadiummobiliteit meer toenemen dan de stikstofmobiliteit. Hierdoor zullen bij hogere temperatuur de precipitaten groter zijn.
- Bij hogere nitreerpotentiaal zal de evenwichtsconcentratie stikstof in het ijzer hoger zijn. Dit leidt tot een steiler stikstofconcentratieprofiel waardoor de stikstofflux groter is. Dit heeft dus kleinere precipitaten tot gevolg.

In bijlage A zijn de in dit onderzoek uitgevoerde nitreerproeven vergeleken met ijzervanadium nitreerproeven bekend uit de literatuur.

2.2 Precipitaten en rekvelen

Formule 2.3 geeft weer dat het opgeloste stikstof en het legeringselement, vanadium, een verbinding aangaan. Doordat deze verbinding niet oplost in ijzer, zal het MN_x uitscheiden als een precipitaat. Het precipitaat-matrix systeem wordt gekarakteriseerd door eigenschappen van één afzonderlijk precipitaat, eigenschappen van de verzameling van precipitaten en eigenschappen van de relatie tussen precipitaten en ijzermatrix.

2.2.1 eigenschappen van precipitaat-matrix systeem

- Eén precipitaat is te kenmerken door zijn grootte en vorm. Verder is de structuur van het precipitaat te bepalen.
- De eigenschappen van de verzameling van precipitaten zijn statistische grootheden, zoals grootteverdeling en vormverdeling.
- Eigenschappen van precipitaat en matrix zijn de coherentie op het grensvlak, de mispassing, de relatie tussen de kristalrichtingen in beide fasen (=oriëntatierelatie) en de vorm van het precipitaat t.o.v. de ijzermatrix-kristalrichtingen.
- Een derde vorm van eigenschappen van het precipitaat-matrix systeem is de uitwerking van het precipitaat op de matrix: het rekveld rond een precipitaat. Hier komen we in 2.2.3 op terug.

2.2.2 grensvlak

Het grensvlak tussen een precipitaat en de matrix kan coherent, semi-coherent of incoherent zijn. Hiermee wordt bedoeld dat netvlakken kunnen doorlopen zoals in figuur 2.4 a&b, of dat er grensvlakdislocaties aanwezig kunnen zijn (2.4 c) of dat er geen enkele relatie is tussen beide kristallen (2.4 d).

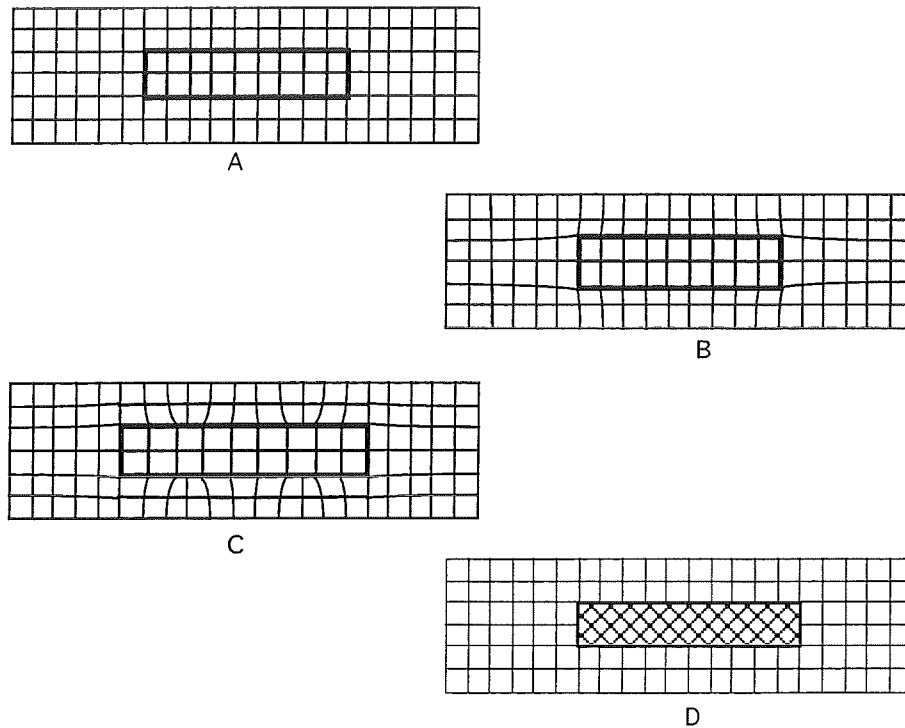


fig. 2.4: Schematische weergave van precipitaat in matrix. In A coherent zonder mispassing, in B coherent met mispassing, in C semi-coherent en in D incoherent zonder mispassing.

2.2.3 rekvelden

De eigenschappen van het materiaal worden sterk beïnvloed door de precipitatie. De grootste invloed van de precipitaten doet zich gelden door de rekvelden rond de precipitaten. De rekvelden kunnen dislocatieloop bemoeilijken en veroorzaken spanningen. Dit zorgt voor een harder materiaal.

Het mispassende precipitaat zorgt voor verplaatsing van de matrixatomen rond het precipitaat ten opzichte van de situatie waarin het precipitaat niet aanwezig is. Deze verplaatsing $U(x,y,z)$ is in de drie onderling loodrechte richtingen x,y,z weer te geven. De rek is gedefinieerd⁸ als de partiële afgeleide van de verplaatsing naar de positie x,y,z . De hydrostatische component van de rek wordt weergegeven door:

$$\varepsilon_{hydr.} \equiv \frac{\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}}{3} \quad (2.5)$$

De hydrostatische component van de rek is een maat de verandering van de roosterparameter van het matrixmateriaal.

In de literatuur zijn modellen bekend voor rekvelden (of verplaatsingsvelden) rond insluitels van verschillende vorm. Voor eenvoudige geometrieën zijn analytisch te berekenen verplaatsingsvelden voorhanden.

Als model voor een plaatvormig precipitaat kunnen we een (rand) dislocatiering nemen. Dit is niets anders dan een extra roostervlak in de matrix. In de literatuur⁹ is bekend wat het verplaatsingsveld van een oneindig kleine dislocatiering is.

De verplaatsing op punt (x,y,z) voor een oneindig kleine (rand)dislocatiering met oppervlakte $dz'dy'$ en burgersvector b op positie $(0,y',z')$ wordt gegeven door:

$$u_x = \frac{bdz' dy'}{8\pi(1-\nu)r^2} \left\{ (1-2\nu) \frac{x}{r} + 3 \frac{x^3}{r^3} \right\}, \quad (2.6a)$$

$$u_y = -\frac{bdz' dy'}{8\pi(1-\nu)r^2} \left\{ (1-2\nu) \frac{(y-y')}{r} + 3 \frac{x^2(y-y')}{r^3} \right\}, \quad (2.6b)$$

$$u_z = -\frac{bdz' dy'}{8\pi(1-\nu)r^2} \left\{ (1-2\nu) \frac{(z-z')}{r} + 3 \frac{x^2(z-z')}{r^3} \right\}, \quad (2.6c)$$

waarbij r wordt gegeven door:

$$r^2 = x^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2. \quad (2.6d)$$

Hierin is ν de dwarscontractiecoëfficiënt.

Als in een matrixmateriaal meer verstoringen een verplaatsingsveld veroorzaken, mogen deze verplaatsingsvelden opgeteld worden, als aan de voorwaarde wordt voldaan dat genoemde verstoringen dezelfde elastische eigenschappen hebben als het matrixmateriaal. Aangezien dit model een éénfasig materiaal representeert, namelijk een matrix met dislocaties wordt aan deze voorwaarde voldaan. Een grote dislocatiering is dus op te bouwen uit kleine dislocatieringen naast elkaar, die dezelfde burgersvector hebben als de burgersvector van de grote dislocatiering, zie figuur 2.5.

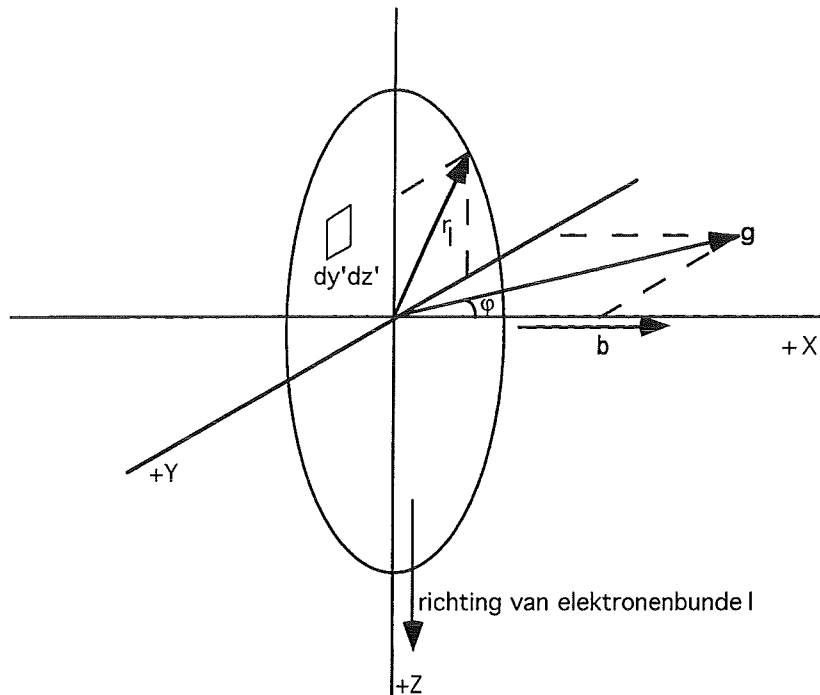


fig. 2.5: Precipitaat met straal r_1 wordt voorgesteld als gesuperponeerde dislocatieringen met oppervlak $dy'dz'$ en burgersvector \mathbf{b} . φ is de hoek tussen de burgersvector en de diffractievector \mathbf{g} .

Dit model kan dus een plaatvormig precipitaat representeren onder de volgende aannamen:

- het precipitaat heeft alleen mispassing loodrecht op het precipitaatoppervlak, want de burgersvector is loodrecht op het oppervlak van de dislocatieringen
- de matrix is vergeleken met het precipitaat zeer groot, want het model gaat uit van een oneindige matrix
- het precipitaat is oneindig dun, alleen de mispassing van het precipitaat wordt zichtbaar gemaakt.

Daarnaast is het belangrijk dat de rek zeer dichtbij het oppervlak van de dislocatieringetjes niet bekeken mag worden met dit model omdat daar de invloed van de afzonderlijke dislocatieringetjes te groot is. (discreet karakter van het rekveld)

De burgersvector in het model wordt in de volgende paragraaf gekoppeld aan de dikte van het precipitaat.

Op grond van geometrische overwegingen zoals in figuur 2.6 weergegeven, verwachten we op het precipitaatoppervlak een positieve hydrostatische rek, als de burgersvector van de dislocatiering positief is. In andere woorden: net boven het oppervlak van een te groot precipitaat zal de matrix ingedrukt zijn. Eveneens is het geloofwaardig dat vlak naast het precipitaat (in het vlak) het teken van de hydrostatische rek positief is.

In figuur 2.6 is dit aannemelijk gemaakt:

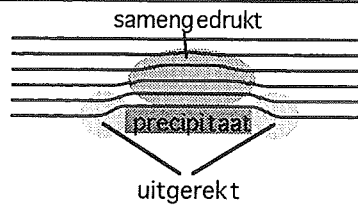


fig. 2.6: Plaatvormig precipitaat met (halve) matrix: Het precipitaat is te groot; het drukt de roostervlakken samen op het precipitaatoppervlak en rekt deze uit aan de randen.

Het voorgestelde model voor een verplaatsingsveld rond een plaatvormig materiaal kan gebruikt worden om de tekens van de hydrostatische component van de rek te berekenen om figuur 2.6 te controleren. Het discrete karakter van het model blijkt roet in het eten te gooien: dicht bij het oppervlak van de dislocaties varieert de hydrostatische component van de rek zeer snel als functie van de positie. Het voorgestelde model voor het verplaatsingsveld rond een plaatvormig precipitaat wordt niet gehanteerd voor het bepalen van het teken van de microrek rond het precipitaat. Het zal wel gebruikt worden voor TEM-simulaties.

Uit het Eshelby-model zoals toegepast door Somers¹ blijkt dat de macrorek (zie paragraaf 2.1.3) positief is als het precipitaat te groot is.

2.2.4 Waarden uit de literatuur voor ijzer-vanadiumnitride

In het verleden is al veel onderzoek gedaan naar het inwendig nitreren van ijzer. Legeringselementen als Ti, Mo, V en Al vormen met stikstof een precipitaat. Uit de literatuur (Biglari¹⁰) blijkt dat VN zich als plaatvormige precipitaten op de (100) roostervlakken uitscheidt. De oriëntatierelatie is de Bain-oriëntatierelatie tussen f.c.c. en b.c.c. materialen. (ook wel de Baker-Nutting oriëntatierelatie genoemd tussen b.c.c. en keuzenzout structuur materialen¹¹). Deze oriëntatierelatie kan als volgt worden weergegeven:

$$\{001\}_{\alpha} // \{001\}_{\text{VN}} ; [100]_{\alpha} // [110]_{\text{VN}}$$

De plaatvorm van het precipitaat volgt uit de waarden van de roosterparameter van de beide fasen en uit de oriëntatierelatie. Hiertoe wordt de mispassing in de verschillende richtingen berekend. Met de roosterparameters van het a-Fe en VN $a_{\alpha}=2.8664\text{\AA}$ en $a_{\text{VN}}=4.13916\text{\AA}$ ¹² volgt voor die mispassingen:

mispassing in het eerste vlak: $\{001\}_{\alpha} // \{001\}_{\text{VN}}$ is gelijk aan: $\frac{|a_{\text{VN}} - a_{\alpha}|}{a_{\alpha}} = 0.44,$

mispassing in de richtingen: $[100]_{\alpha} // [110]_{\text{VN}}$ is gelijk aan: $\frac{|a_{\text{VN}} - \sqrt{2}a_{\alpha}|}{a_{\alpha}} = 0.021.$

De precipitaatgroeirichting zal vooral in de richting van de kleine misfit zijn. In de richting van de grote misfit zal het precipitaat nauwelijks uitgroeien omdat dat energetisch onvoordelig is.

In andere bewoordingen, die meer bij het in de vorige paragrafen voorgestelde model voor plaatvormige precipitaten passen: het precipitaat heeft per eenheidscel VN een mispassing loodrecht op het vlak van het precipitaat van: $|a_{VN} - a_{\alpha}| = 0.6364 \text{ \AA}$.

Hieruit volgt eenvoudig het verband tussen de precipitaatdikte d_{prec} en de burgersvector uit het voorgestelde model:

$$\mathbf{b} = 0.31 d_{prec} \quad (2.7)$$

De mispassing van het precipitaat kan ook plastisch geacomodeerd worden. Dit levert mispassingsdislocaties op aan het precipitaatoppervlak. Deze kunnen ervoor zorgen dat de mispassing in werkelijkheid kleiner is dan uit de precipitaatdikte volgt.

De mispassing in de richting evenwijdig aan het precipitaatoppervlak wordt verwaarloosd in het model; immers deze mispassing is een factor 21 ($=0.44/0.021$) kleiner dan de mispassing loodrecht op het precipitaatoppervlak.

2.3 Hardheidstoename door precipitatie

In bijlage I staat een verband tussen de hardheidstoename en achtereenvolgens de lineaire misfit en de precipitaatgrootte.

Voor het eerste geval blijkt dat de hardheidstoename evenredig is met de lineaire misfit. Voor het tweede geval blijkt de hardheidstoename omgekeerd evenredig is met de precipitaatdikte. Deze afhankelijkheden zijn alleen geldig als de respectievelijke gebruikte parameters de enige zijn. Als andere parameters (of andere processen zoals genoemd in bijlage I) een rol spelen zullen de genoemde verbanden anders zijn.

2.4 Diffractie

Als straling op materie valt, kan interactie plaatsvinden. Ieder atoom kan een deel van de invallende straling verstrooien. Deze verstrooiing kan elastisch of inelastisch zijn. Elastische verstrooiing houdt in dat de straling die verstrooid wordt dezelfde energie heeft voor de verstrooiing als na de verstrooiing. Uitgangspunt is dat ieder atoom in het bulkmateriaal de diffracterende straling in alle richtingen verstrooit.

In het vervolg van deze paragraaf zullen enkele begrippen worden uitgelegd die nodig zijn voor het begrijpen van de rest van dit verslag.

- WET VAN BRAGG

Met de wet van Bragg wordt de verstrooiing beschreven die wordt gebruikt bij beeldvorming in Transmissie Elektronen Microscopie en röntgendiffractie. De verstrooiing kan

vereenvoudigd worden weergegeven door niet verstrooiende atomen, maar verstrooiende roostervlakken te beschrijven, zie figuur 2.7.

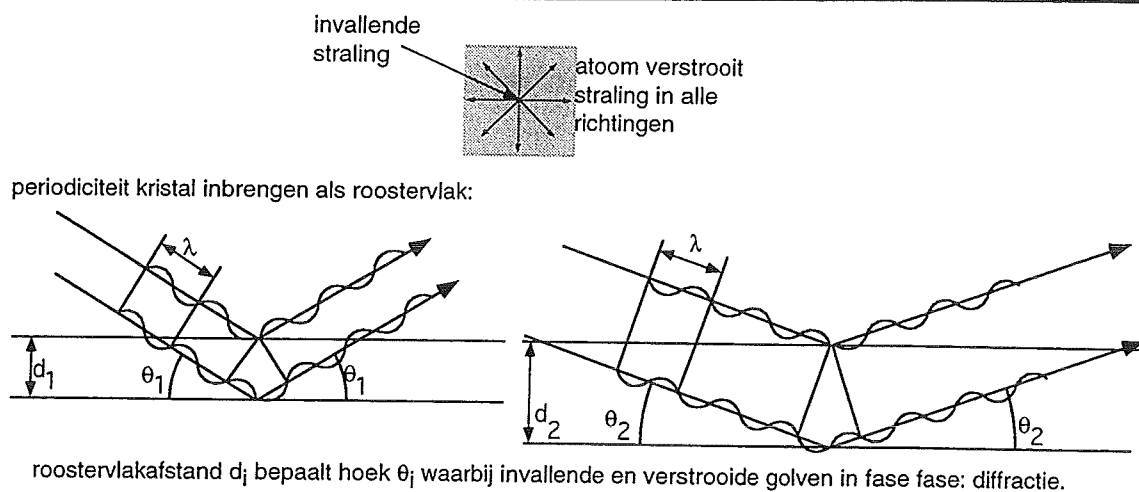


fig. 2.7: De rangschikking van atomen in roostervlakken zorgt voor versterking van verstrooide bundels in bepaalde richtingen en uitdoving van de verstrooide bundels in andere richtingen.

Monochromatische, coherente straling met golflengte λ wordt verstrooid in alle richtingen. De rangschikking van atomen in roostervlakken, zoals weergegeven in figuur 2.7, is er de oorzaak van dat de verstrooide straling in bepaalde richtingen in fase is en in andere richtingen uit fase. In de richtingen waar de straling in fase is, wordt de straling versterkt. In de richtingen waar de straling uit fase is, wordt de straling uitgedoofd. Dit proces staat bekend als diffractie en wordt beschreven met de wet van Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.8)$$

waarin n een geheel getal is, θ de diffractiehoek en d de vlakafstand.

De diffractiehoek θ is oneindig scherp bepaald als de atomen in het kristal perfect periodiek gerangschikt zijn, er alleen sprake is van elastische verstrooiing, het kristal oneindig groot is en de invallende straling coherent is.

In de praktijk zorgen afwijkingen van alle genoemde voorwaarden en apparatuurbependingen voor een eindige scherpheid van de bepaalde diffractiehoek; er wordt diffractie over een bepaald 2θ gebied waargenomen.

• INELASTISCHE VERSTROOIING

Inelastische verstrooiing houdt in dat de straling tijdens de verstrooiing energie verliest. De monochromatische invallende straling heeft na inelastische verstrooiing niet meer precies één golflengte. Dit heeft vooral gevolgen bij TEM, waarbij inelastische verstrooiing tot verstoringen van het contrast kan leiden.

- STRUCTUURFACTOR

Niet alle vlakkenscharen in een kristal diffracteren even sterk. De intensiteit van de gediffracteerde bundel is namelijk afhankelijk van de structuurfactor van de eenheidscel. De absolute waarde van de structuurfactor, $|F|$, is gedefinieerd (bijvoorbeeld Cullity¹³) als een quotiënt van amplitudes:

$$|F| = \frac{\text{amplitude van de door alle atomen in een eenheidscel verstrooide golf}}{\text{amplitude van de door een elektron verstrooide golf}} \quad (2.9)$$

De gediffracteerde bundel die voorspeld wordt door de wet van Bragg heeft een intensiteit die evenredig is met $|F|^2$.

- RECIPROOK ROOSTER

Alhoewel de wet van Bragg een zeer eenvoudige formule is, kan het niet alle diffractieverschijnselen verklaren. Een middel om diffractie beter te kunnen begrijpen is het reciproke rooster, in samenhang met de bol van Ewald, bijvoorbeeld beschreven in Cullity.

In het kort komt het erop neer dat vlakkenscharen kunnen worden gerepresenteerd als vectoren. De richting van deze vector \mathbf{H} is loodrecht op die vlakkenschaar en de lengte is de reciproke roostervlakafstand. Deze vector definieert één punt van het reciproke rooster, uitgaande van de oorsprong. Door voor alle vlakkenscharen een reciprook roosterpunt te creëren ontstaat het reciproke rooster. Een reciprook rooster beschrijft de richting en de spatie van de reële vlakspatie volledig. De omvang van het kristal wordt opgenomen in het reciproke rooster. Het reciproke roosterpunt wordt (in de reciproke ruimte) uitgebreid als het diffracterende kristal (in de reële ruimte) beperkte afmetingen heeft. De uitgebreidheid van het reciproke roosterpunt is het grootst in de richting van de kleinste afmeting van het betreffende kristal. Verder veroorzaakt roosterdeformatie uitgebreidheid van de reciproke roosterpunten.

- BOL VAN EWALD

De voorwaarde dat het weglengteverschil tussen de stralengang van de door twee atomen verstrooide bundels precies $n\lambda$ is, kan ook weergegeven worden met de volgende formule:

$$\frac{\mathbf{K} - \mathbf{K}_0}{\lambda} = \mathbf{H} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3, \quad (2.10)$$

waarin:

\mathbf{K}	eenheidsvector in de richting van de gediffracteerde bundel,
\mathbf{K}_0	eenheidsvector in de richting van de doorgaande bundel,
λ	golflengte van de straling,
\mathbf{H}	vector in het reciproke rooster,
$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$	eenheidsvectoren in het reciproke rooster,
h, k, l	coördinaten van vector \mathbf{H} .

De oorsprong van de vectoren \mathbf{K}/λ en \mathbf{K}_0/λ is het reciproke verstrooiende kristal. De oorsprong van het reciproke rooster is het einde van de vector \mathbf{K}_0/λ . Dit houdt in dat diffractie plaatsvindt als vector $\frac{\mathbf{K} - \mathbf{K}_0}{\lambda}$ eindigt op een reciprook roosterpunt. Door een bol te tekenen met straal $1/\lambda$ met als oorsprong het reciproke verstrooiende kristal wordt de bol van Ewald geconstrueerd. Als de bol van Ewald een reciprook roosterpunt doorsnijdt vindt diffractie plaats.

- TRANSMISSIE ELEKTRONENMICROSCOPIE VERSUS RÖNTGENDIFFRACTIE

In dit afstudeeronderzoek wordt met twee verschillende soorten straling diffractieonderzoek gedaan: Röntgenstraling en elektronstraling. De golflengten van de genoemde stralingen verschillen een factor 78: elektronstraling $\lambda=1.9688 \text{ pm}^{14}$ tegenover $\text{CuK}\alpha_1$ röntgenstraling $\lambda=1.5405 \text{ \AA}^{12}$. Dit resulteert in een veel kleinere straal van de bol van Ewald voor röntgendiffractie.

Een ander verschil tussen röntgendiffractie en elektronendiffractie is de grootte van het preparaat: omdat het TEM-preparaat doorstraald moet kunnen worden is dit zeer dun. Dit zorgt voor uitrekking van reciproke roosterpunten bij TEM, in de richting loodrecht op het preparaat. Bij röntgendiffractie worden op voorhand geen specifieke eisen gesteld aan de grootte van de kristallen. Deze kristallen zullen derhalve normaal gesproken niet zo klein zijn dat ze uitbreiding van de reciproke roosterpunten veroorzaken.

Bij TEM is de straal van de bol van Ewald dus groot en de reciproke roosterpunten zijn uitgerekt in de richting van de invallende bundel. Hierdoor bestaat de doorsnijding van de bol van Ewald en het reciproke rooster uit meerdere punten. Zie figuur 2.8.

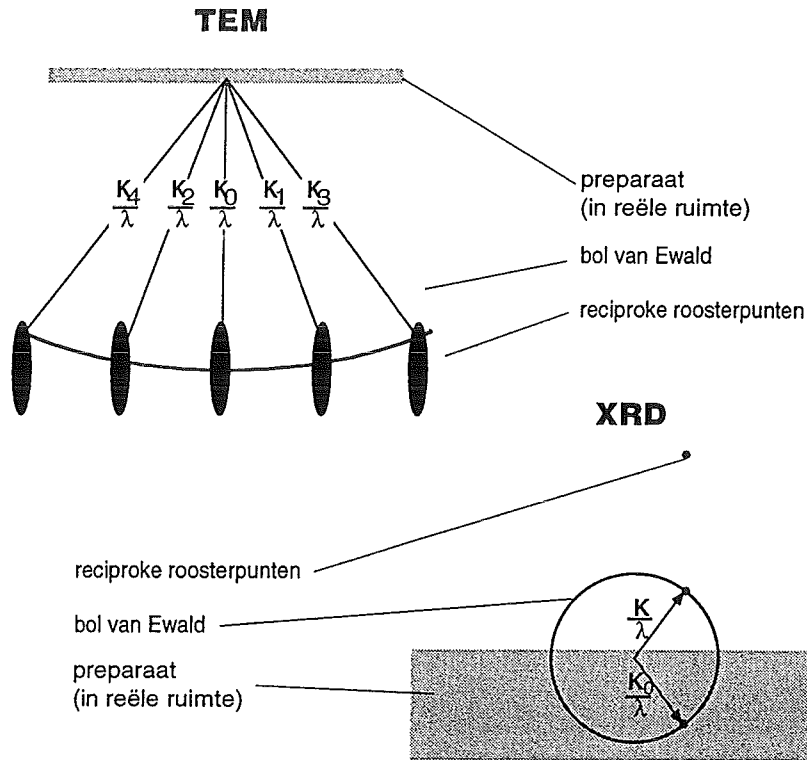


fig. 2.8: De verschillen tussen TEM en *X-Ray Diffraction* uitgedrukt in de geometrie van preparaten, de hieruit volgende omvang van de reciproke roosterpunten en de straal van de bol van Ewald.

Het TEM preparaat is dun waardoor de reciproke roosterpunten zijn uitgerekt. De straal van de bol van Ewald is groot door de toegepaste kleine golflengte. Het XRD preparaat is dik, hierdoor zijn de reciproke roosterpunten klein. De straal van de bol van Ewald is klein. Bovendien zijn de diffracterende vlakken en daarmee de rij afgebeelde reciproke roosterpunten, 90° gedraaid.

In deze figuur is het verschil tussen TEM en Röntgendiffractie uitgedrukt in de omvang van het preparaat, de reciproke roosterpunten en de bol van Ewald.

Duidelijk komt naar voren dat er bij TEM wel tegelijkertijd meerdere diffracterende bundels kunnen zijn, terwijl bij röntgendiffractie maximaal één bundel diffracteert. Het is bovendien moeilijk, door de kleine bol van Ewald en de kleine reciproke roosterpunten, het preparaat precies in die diffractiestand te zetten.

2.4.1 röntgendiffractie

Een röntgendiffractie-experiment vindt plaats door het in diffractiestand zetten van één of meer kristallen. Dit in diffractiestand zetten kan op verschillende manieren plaatsvinden. De hierna beschreven manier is een poederopname in Bragg-Brentano geometrie:

- het preparaat wordt in Bragg-Brentano geometrie aangestraald (invallende en gedetecteerde bundel maken zelfde hoek met preparaatoppervlak),
- een preparaat bestaat uit zeer veel, willekeurig verschillend georiënteerde kristallen (poederopname).

De verschillende oriëntaties van de kristallen en de Bragg-Brentano geometrie zorgen ervoor dat bij bepaalde diffractiehoeken 2θ diffractie aan enkele kristallen plaatsvindt. Deze kristallen hebben dezelfde vlakkenruimte, omdat de diffractiehoek is opgelegd.

2.4.2 TEM

Door de uitgebreidheid van de reciproke roosterpunten is het in TEM mogelijk dat er diffractie plaatsvindt, zonder dat het preparaat precies in diffractiestand staat. De afwijking van de diffractiestand wordt weergegeven met de vector s . Deze vector is evenwijdig aan de invallende bundel, wijst naar de bol van Ewald toe en zijn lengte is gelijk aan de afstand tussen de bol van Ewald en het betreffende reciproke roosterpunt¹⁵. Dit is in figuur 2.9 weergegeven.

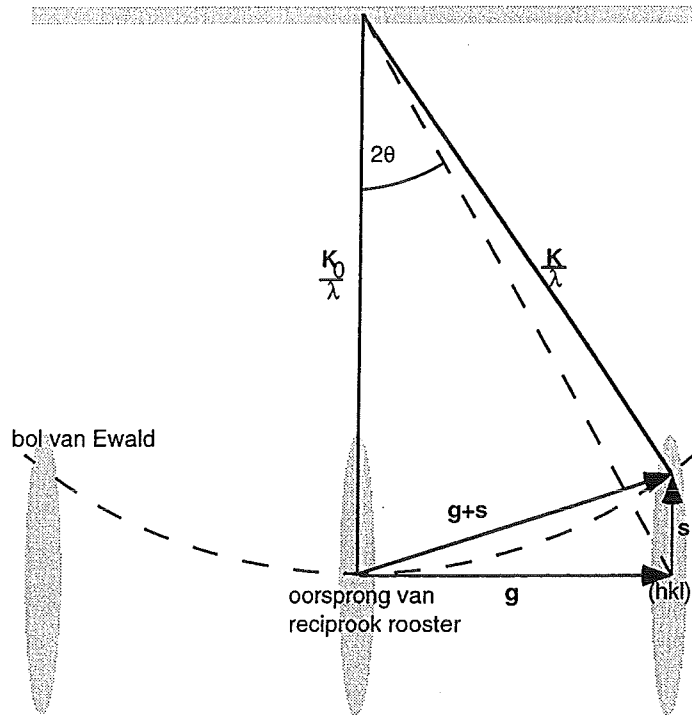


fig. 2.9: Afwijking van Bragg stand.

In de elektronenmicroscop is er naast de gediffracteerde bundel, ook sprake van een doorgaande bundel. In figuur 2.10 is dit weergegeven.

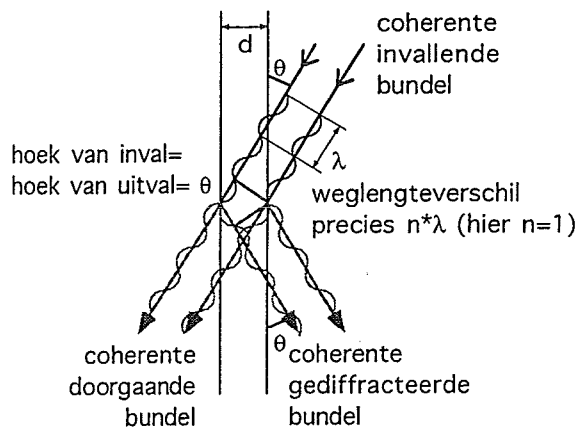


fig. 2.10: Bij TEM is er naast een coherente gediffracteerde bundel, ook een coherente doorgaande bundel waarneembaar welke door het preparaat heen gaat.

2.4.3 de dynamische theorie van contrast

In 1914 heeft Darwin¹⁶ de dynamische theorie van contrast voor röntgendiffractie voor Bragg-Brentano geometrie ontwikkeld. Door onder andere Howie & Whelan is deze theorie toegepast op electronenmicroscopie. De theorie berust op een drietal belangrijke aannamen:

- er is één gediffracteerde bundel (tweestraalsvoorwaarde)
 - er diffracteren elektronen terug van de gediffracteerde naar de doorgaande bundel (refractie)
 - het preparaat bestaat uit onafhankelijk van elkaar diffracterende kolommen.
- Tevens kan absorptie in deze theorie worden opgenomen. Deze voorwaarden zijn gevisualiseerd in figuur 2.11.

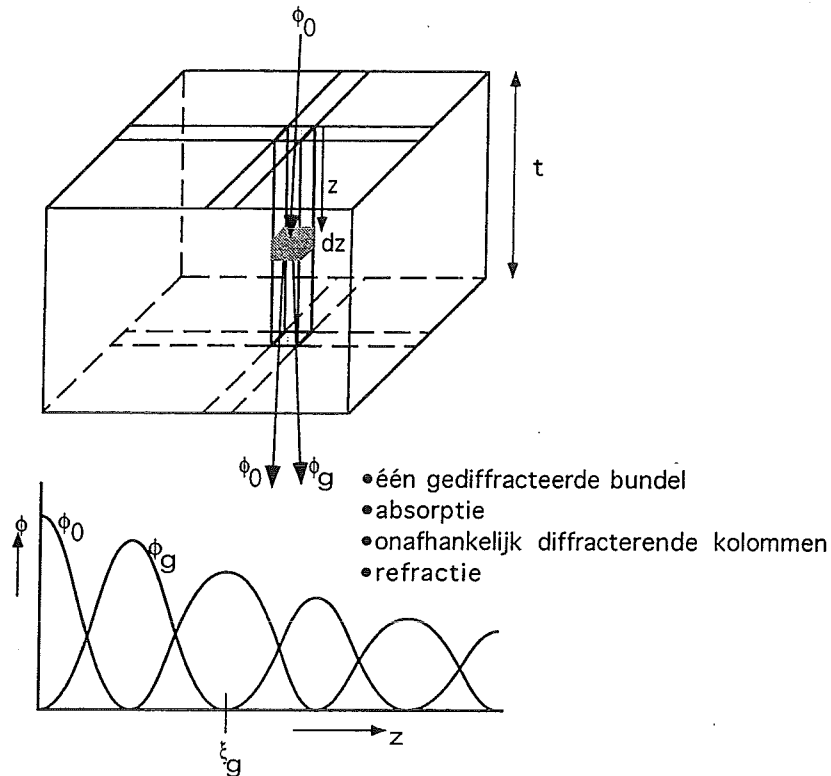


fig 2.11. De dynamische theorie van contrast. Een folie met dikte t is opgedeeld in onafhankelijk diffracterende kolommen. De doorgaande bundel en de enige gediffracteerde bundel worden aangegeven met amplitudes ϕ_0 en ϕ_g . Het verloop van de amplitudes als functie van de diepte in de folie staat weergegeven in het onderste deel van de figuur. Hieruit blijkt dat er refractie en absorptie plaatsvinden.

Howie en Whelan¹⁷ hebben onder deze aannamen de verandering van de amplitude van de beide elektronenbundels ten gevolge van verstrooiing door volume-elementje dz , in een verstoorte matrix afgeleid:

$$\frac{d\phi_0}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_0} \phi_0 + \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_g \exp(2\pi i s z + 2\pi i g \cdot \mathbf{R})$$

$$\frac{d\phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_0} \phi_g + \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_0 \exp(-2\pi i s z - 2\pi i g \cdot \mathbf{R})$$
(2.11)

waarbij

- ϕ_0 amplitude van de doorgaande bundel,
- ϕ_g amplitude van de gediffracteerde bundel,

- z diepte in folie (gemeten in de richting van de invallende bundel),
 ξ_0 extinctieafstand voor doorgaande bundel,
 ξ_g extinctieafstand voor gediffracteerde bundel,
 s afwijking van de Bragg stand,
 i $\sqrt{-1}$,
 \mathbf{R} vector die plaats aangeeft t.g.v. verstoring in de kristalstructuur (zie fig. 2.12),
 \mathbf{g} diffractievector.

De fasefactor in formule 2.11 is tot stand gekomen door correcties voor afwijking van de Bragg stand en voor verplaatsing van volume-elementje dz ten gevolge van een verstoring op te nemen.

De absorptie zoals geschetst in figuur 2.11 wordt in formules 2.11 opgenomen door het complex maken van de extinctieafstand¹⁸

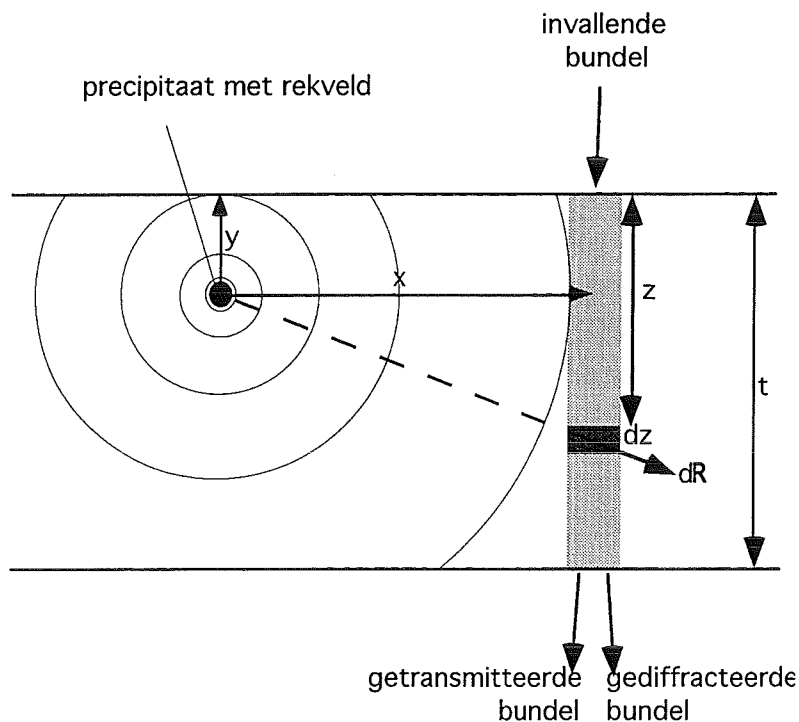


fig. 2.12 verplaatsing \mathbf{R} van volume-element dz op diepte z ten gevolge van rekveld rond mispassend precipitaat. De folie heeft een dikte t .

De amplitudes van de inkomende en de gediffracteerde bundel variëren met de diepte in de folie. In figuur 2.11 staan de amplitudes van de invallende en de gediffracteerde bundel als functie van de diepte in het preparaat weergegeven. De som van de amplitudes van de

gediffracteerde en de doorgaande bundel neemt af t.g.v. absorptie. De extinctieafstand (zie fig 2.11) is de afstand waarin de gediffracteerde en de doorgaande bundel één periode (in amplitude) doorlopen. De extinctieafstand is een zeer belangrijke grootte in de dynamische theorie van contrast, omdat deze gebruikt wordt voor het schalen van afstanden. De extinctieafstand is afhankelijk van de reflectie, van de golflengte van de electronen en de afwijking van de Bragg stand.

2.5 Röntgendiffractie

Een röntgendiffractogram wordt opgebouwd door het aantal gediffracteerde röntgenquanten N (intensiteit) te tellen als functie van de diffractiehoek 2θ . Iedere vlakke schaar heeft een specifieke waarde van de roostervlakafstand. In het diffractogram zien we de vlakke scharen als enkele specifieke waarden van 2θ waar diffractie plaatsvindt. Tussen die intensiteitspieken is de intensiteit zeer laag.

Uit diffractietheorie kunnen we twee verbanden afleiden: De piekpositie is een maat voor de gemiddelde roostervlakafstand. De piekbreedte is een maat voor de korrelgrootte en voor lokale afwijkingen van roostervlakafstanden.

Sterk vereenvoudigd kan dat weergegeven worden door te zeggen dat iedere waargenomen roostervlakafstand in het materiaal terug te vinden is in het diffractogram bij betreffende 2θ waarde. De wet van Bragg wordt dan toegepast op zeer kleine gebieden in één kristal.

2.5.1 Piekverschuiving

De gemiddelde roostervlakafstand is vóór het nitreren de roostervlakafstand van ijzer met 1.81 atoomprocent vanadium. Deze roostervlakafstand kan met de wet van Vegard¹⁹ (formule 2.13) of via gewogen middeling, op basis van atoomfracties, van roosterconstanten bepaald worden.

De gemiddelde roostervlakafstand na het nitreren is beïnvloed door:

-VN_x precipitaten

-N_α opgelost in α-Fe.

Voor beide oorzaken van de verandering van de roostervlakafstand zijn formules voorhanden om deze verandering te berekenen^{1(pag.26)}. In het geval van de VN_x precipitaten is dat formule (2.12):

$$\frac{\Delta V_{\alpha}}{V_{\alpha}} = 4 \frac{G_{\alpha}}{K_{\alpha}} C \frac{\epsilon}{(1 + \epsilon)^3} Y_{VN}^0. \quad (2.12)$$

Hierin is $\frac{\Delta V_\alpha}{V_\alpha}$ de volumeverandering van de eenheidscel van het ijzer, G en K staan voor de glijdings- en elasticiteitsmodulus, $C = 3K_{VN} / (3K_{VN} + 4G_\alpha)$ en ε is de lineaire mispassing. De volumefractie van VN_x deeltjes in het α-Fe is Y_{VN}^0 .

De verandering van de roosterparameter a_α is nu bij benadering $\frac{\Delta V_\alpha}{V_\alpha} \cong 3 \frac{\Delta a_\alpha}{a_\alpha}$.

De tweede oorzaak van de verandering van de roosterparameter van het ijzer, door het interstitieel oplossen van stikstof, kan berekend worden door de wet van Vegard toe te passen:

$$\frac{\Delta a_\alpha}{a_\alpha} \cong \beta [N]_\alpha. \quad (2.13)$$

Hierbij is de waarde van β in de literatuur bekend¹.

Deze beide oorzaken van de verandering van de roosterparameter van ijzer zijn niet onafhankelijk van elkaar. De hoeveelheid interstitieel opgelost stikstof is mede afhankelijk van de door VN_x-precipitaten veroorzaakte macorek.

Alhoewel het optellen van de verandering van de roosterparameter uit de formules 2.13 en (indirect) 2.12 dus tot een te grote verandering van de roosterparameter kan leiden, is dit in hoofdstuk 4 toch toegepast. Het is namelijk niet precies bekend hoe de beide oorzaken van de verandering van de roosterparameter van het ijzer samenhangen.

2.6 TEM

Transmissie Elektronen Microscopie (TEM) is een techniek waarbij een zeer dun preparaat wordt doorstraald met elektronen. De elektronenbundel die door het preparaat gaat, zorgt voor beeldvorming. Dit houdt in dat de verkregen afbeelding een projectie is van een driedimensionaal preparaat op een tweedimensionaal vlak. De gang van de elektronenbundel in de microscoop is schematisch weergegeven in figuur 2.13:

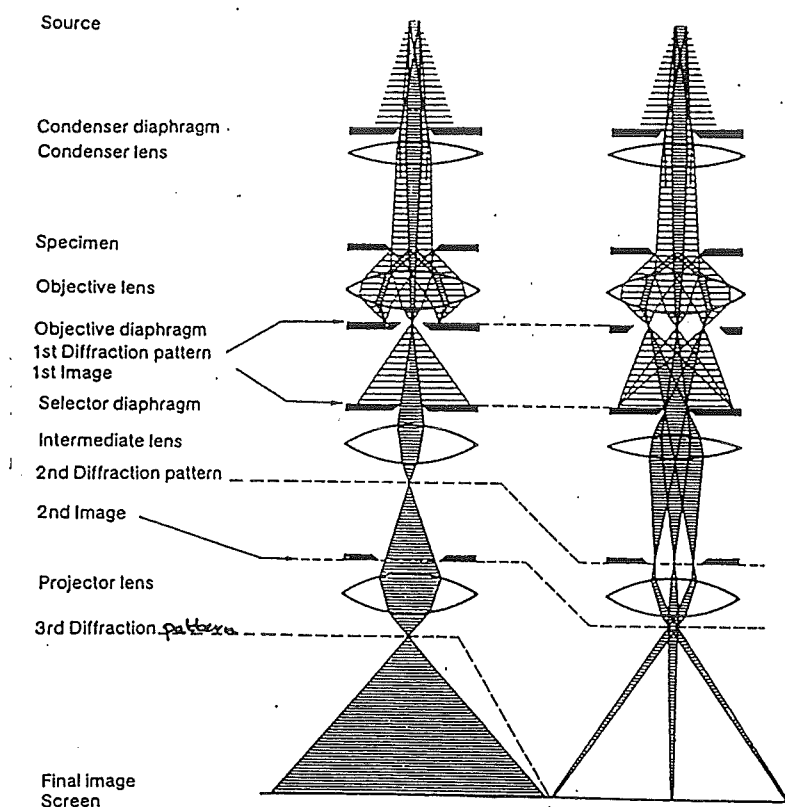


fig. 2.13: Schematische weergave van de stralengang van de elektronenbundel in een transmissie-elektronenmicroscop voor TEM-afbeelding en TEM-diffractie.

De elektronenbundel diffracteert aan het preparaat, dat wil zeggen dat de coherente parallelle elektronenbundel wordt gesplitst. Er ontstaan een doorgaande bundel en één of meer gediffracteerde bundels. Deze bundels zijn in diffractie (rechts in figuur 2.13) af te beelden.

De beeldvorming (links in figuur 2.13) vindt in Conventionele Transmissie Elektronen Microscopie (CTEM) plaats door met het objectiefdiafragma in het diffractiepatroon één of meer bundels te selecteren hetgeen in fig. 2.14 schematisch is weergegeven.

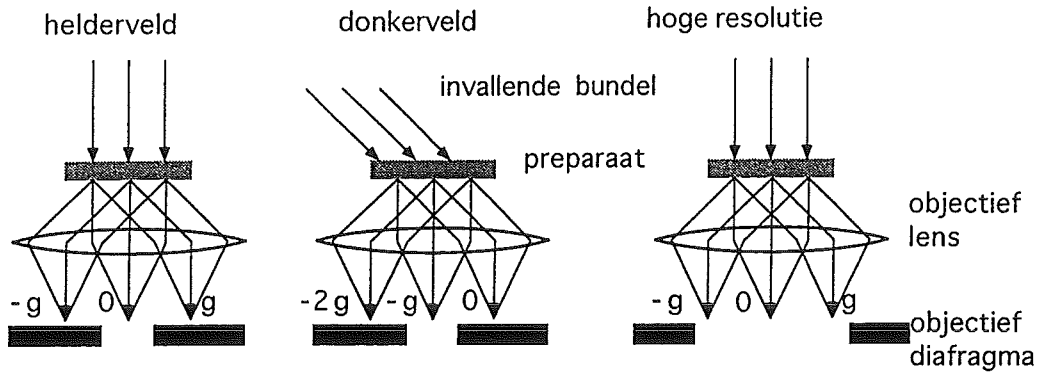


fig. 2.14: Helderveld, donkerveld en hoge resolutie electronenmicroscopie. Welke bundel(s) worden doorgelaten door het objectiefdiafragma maakt het onderscheid tussen de afbeeldingsmodi. Helderveld: alleen de doorgaande bundel wordt doorgelaten. Donkerveld: alleen één gediffracteerde bundel wordt doorgelaten. HREM: twee of meer bundels worden doorgelaten voor beeldvorming.

Het contrast bij CTEM ontstaat door intensiteitsverschillen in de doorgelaten bundel voor verschillende posities in het preparaat. Bij HREM zorgt de interferentie van de doorgelaten bundels voor het contrast.

Voor CTEM is alleen de intensiteit van de doorgelaten bundel van belang voor de beeldvorming. De fase van de doorgelaten bundel is dus niet van invloed op het beeld. Hiervan wordt gebruik gemaakt bij de toepassing van de dynamische theorie van contrast.

2.6.1 Toepassing van de dynamische theorie van contrast

De dynamische theorie van contrast kan gebruikt worden voor simulaties en voor het beschrijven van het diffractieproces op een inzichtelijke manier.

Om het inzicht te vergroten kan het rekveld ook geschreven worden als een lokale variatie van de diffractievector g ¹⁷. We schrijven dan:

$$g' \cdot (z + R) = g \cdot z \quad (2.14)$$

Bovendien geldt voor de lokale g' :

$$g' = g + \Delta g \quad (2.15)$$

Onder de aanname dat $\Delta g \cdot R$ zeer klein is, geldt dan

$$g \cdot R + \Delta g \cdot z = 0 \quad (2.16)$$

Als we de afhankelijkheid van Δg als functie van de plaats in het preparaat uitzetten, dan volgt de volgende formule:

$$s' = s + g \frac{\partial R_g}{\partial z} + \theta \frac{\partial R_g}{\partial x_g} \quad (2.17)$$

hierin is s' de effectieve afwijking van de Bragg stand, R_g is de verplaatsingsvector in de richting van \mathbf{g} , x_g is de coördinaat in de richting van \mathbf{g} .

Doordat de diffractiehoek 2θ zeer klein is, blijkt dat de grootste invloed van het rekveld zich doet gelden door een draaiing van de roostervlakken ($g \frac{\partial R_g}{\partial z}$). Een veel kleinere invloed heeft het samendrukken van de diffracterende vlakken ($\theta \frac{\partial R_g}{\partial x_g}$).

Een andere, veel gebruikte manier van omschrijven van de Howie-Whelan-vergelijkingen is de volgende faseverschuiving¹⁷:

$$\begin{aligned} \phi''_0 &= \phi_0 \exp(-\pi i z / \xi_0) \\ \phi''_g &= \phi_g \exp(2\pi i s z - (\pi i z / \xi_0) + 2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}) \end{aligned} \quad (2.18)$$

De vergelijkingen (2.9) worden dan:

$$\begin{aligned} \frac{d\phi''_0}{dz} &= -\frac{\pi}{\xi'_0} \phi''_0 + \pi \left(\frac{i}{\xi_g} - \frac{1}{\xi'_g} \right) \phi''_g \\ \frac{d\phi''_g}{dz} &= \pi \left(\frac{i}{\xi_g} - \frac{1}{\xi'_g} \right) \phi''_0 + \left(-\frac{\pi}{\xi'_0} + 2\pi i (s + \beta'_g) \right) \phi''_g \end{aligned} \quad (2.19)$$

Hierbij is tevens absorptie ingevoerd door de extinctieafstanden uit (2.7) te schrijven als complexe grootheden: $\frac{1}{\xi_0} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{i}{\xi'_0}$ en $\frac{1}{\xi_g} = \frac{1}{\xi_g} + \frac{i}{\xi'_g}$.

en met β'_g :

$$\beta'_g = \mathbf{g} \frac{d\mathbf{R}}{dz} + \theta |\mathbf{g}| \frac{\partial R_g}{\partial x_g} \quad (2.20)$$

Hierin zien we weer de twee bijdragen van draaiing van de roostervlakken $\mathbf{g} \frac{d\mathbf{R}}{dz}$ en samendrukking van de roostervlakken $\theta |\mathbf{g}| \frac{\partial R_g}{\partial x_g}$. De samendrukking van de roostervlakken

geven een kleine bijdrage aan de β'_g door de vermenigvuldiging met Bragg hoek die in elektronenmicroscopie klein is. Dit is de reden dat deze tweede term meestal kan worden verwaarloosd in numerieke berekeningen.

De laatste transformatie wordt toegepast om de berekeningen sneller te maken. Door de transformatie wordt het rekveld slechts in één van beide delen van de Howie-Whelan vergelijkingen ingevoerd. Het is tevens de transformatie die in dit onderzoek is toegepast voor

simulatie van TEM-beelden, waarbij de term voor de samendrukking van de roostervlakken wordt verwaarloosd.

2.6.2 TEM aan ijzer met vanadiumnitride-precipitaten

De in paragraaf 2.2.4 weergegeven oriëntatierelatie kan ook op de volgende manier worden weergegeven.

$$\begin{aligned} (100)_\alpha // (100)_{VN} \\ (011)_\alpha // (010)_{VN} \\ (011)_\alpha // (001)_{VN} \end{aligned}$$

De precipitaten kunnen op de drie verschillende Fe(100) roostervlakken voorkomen. Dit resulteert in 3 verschillende varianten van bovenstaande oriëntatierelatie. Deze staan in de volgende figuur weergegeven inclusief het bijbehorende theoretische diffractiepatroon:

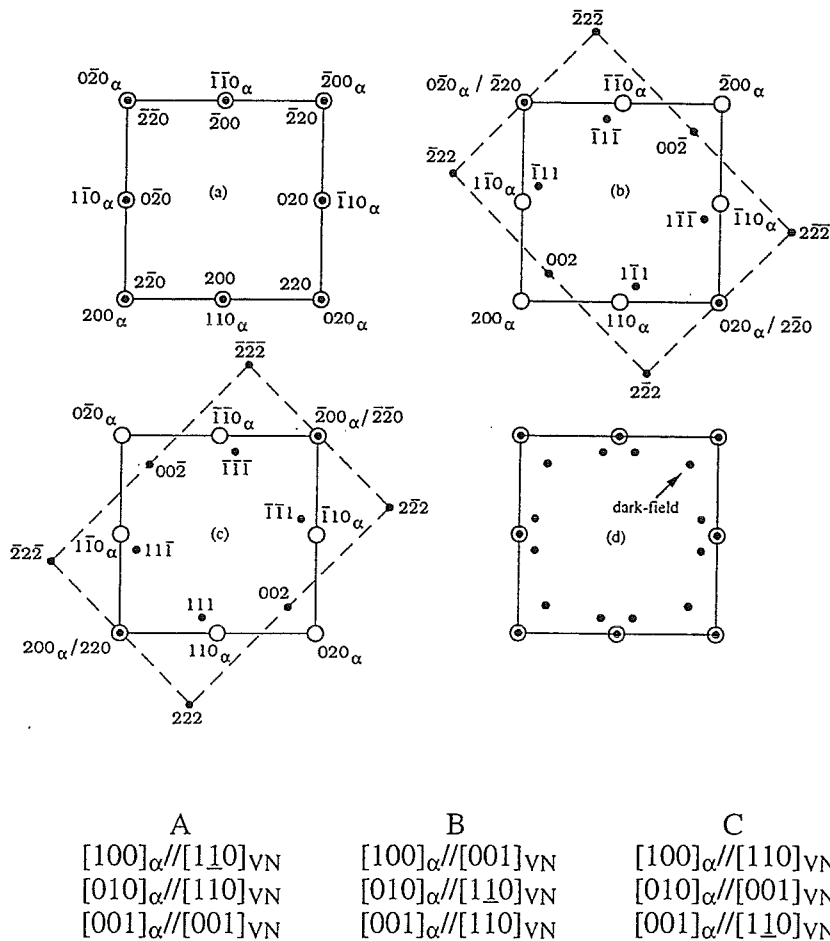


fig. 2.15: Drie verschillende varianten van de Bain-oriëntatierelatie met de diffractiepatronen. De vierde figuur is het uit A, B en C samengestelde diffractiepatroon. Open rondjes, α -Fe stippen, zwarte stippen, VN-stippen. De $[001]_\alpha$ is parallel aan de invallende bundel.¹⁰

De stippen van de VN precipitaten zijn door de vorm van deze precipitaten, dunne plaatjes, uitgerekte stippen in een richting loodrecht op het vlak van de precipitaten. De normaal van

het precipitaat is de in figuur 2.15 aangegeven $\langle 100 \rangle_{VN}$ richting. Hieruit volgt dat alleen de uitgerekte stippen van varianten B en C in het Fe [001] zichtbaar zijn. De precipitaten behorend bij variant A liggen in het vlak van de tekening. Hierdoor zijn de precipitaten moeilijk af te beelden.

2.7 TEM-simulatie

Voor TEM-simulatie gebruiken we de formules 2.19. Hierin zijn de waarden van enkele parameters onbekend. De belangrijkste is het rekveld, in dit geval uitgedrukt in β'_g . Het rekveld rond precipitaten met een zeer eenvoudige geometrie kan analytisch berekend worden. Voor iets minder eenvoudige geometrieën zal er numeriek een rekveld berekend moeten worden. Voor plaatvormige precipitaten kan het in paragraaf 2.2.3 gepresenteerde rekveld voor een randdislocatiering gebruikt worden. De mispassing van het plaatvormige precipitaat is in de richting loodrecht op het precipitaatoppervlak immers groot, en evenwijdig aan het precipitaatoppervlak klein.

Het rekveld wordt ingevoerd met de formules 2.6. De invoer hiervoor is afhankelijk van precipitaat én preparaat geometrie. Verdere invoer welke onbekend is in formule (2.19) is dan nog de afwijking van de Bragg stand. Deze kan bepaald worden voor het waargenomen TEM-beeld.

De gekoppelde differentiaalvergelijking 2.19 is numeriek op te lossen. Het is een *intial value problem*²⁰ en kan met een Euler-integratie-methode opgelost worden. Bij deze methode worden de differentiaalstapjes vervangen door zeer kleine stappen Δ en als deze stappen klein genoeg worden gekozen kan er eenvoudig geïntegreerd worden; doordat de beginwaarden van $\phi''_0(0)$ en $\phi''_g(0)$ bekend zijn (respectievelijk 1 en 0 aan de top van de folie) en de helling van het verloop van ϕ''_0 en ϕ''_g volgen uit 2.19 is de waarde van $\phi''_0(\Delta z)$ en $\phi''_g(\Delta z)$ eenvoudig te berekenen. Deze stappen moeten herhaald worden tot de waarden $\phi''_0(t)$ en $\phi''_g(t)$ (aan de onderzijde van het preparaat) bekend zijn.

In de praktijk wordt er, met het oog op rekentijd, een hogere-orde-integratiemethode gebruikt welke wordt beschreven in het volgende hoofdstuk.

2.7.1 Tests

Voordat er gesimuleerde afbeeldingen en gemeten beelden met elkaar vergeleken worden moet er eerst bepaald worden in hoeverre de gesimuleerde beelden afhankelijk zijn van de invoerparameters. De volgende parameters zijn van invloed op de gesimuleerde afbeelding volgens de dynamische theorie van diffractie en het rekveldmodel. Voor iedere parameter is aangegeven in welke formule deze voorkomt en hoe de waarde bepaald kan worden.

Tabel 2.2: Parameters van invloed op het gesimuleerde beeld, de formule waarin de parameters voorkomen en de manier waarop een waarde kan worden toegekend aan deze parameters.

Parameter	Symbool	formule	waarde toekennen
extinctieafstand	$\xi_0, \xi_g, \xi'_0, \xi'_g$	2.19	literatuur
diffractievector	\mathbf{g}	2.19	meten uit diffractiepatroon
afwijking Bragg stand	s	2.19	schatten/fitten
dwarscontractiecoëfficiënt	ν	2.6	literatuur ²¹
aantal dislocatieringen		integratie 2.6	invoeren
straal precipitaat	r_l	2.6	meten
burgersvector	\mathbf{b}	2.6	fitten
diepte van het precipitaat in de folie	z	integratie 2.6	meten/fitten
dikte van de folie	t	integratie 2.19	meten/fitten

In simulaties kan de variatie van het beeld als functie van de te fitten parameters getoetst worden. In bijlage F staan de uitkomsten van deze tests weergegeven.

Een tweede type test is het narekenen van gevallen die bekend zijn uit de literatuur. In de literatuur hebben Ashby & Brown⁹ gerekend aan hetzelfde rekveldmodel als in dit onderzoek wordt gebruikt. Deze test is uitgevoerd en is in bijlage G weergegeven.

De conclusie is dat dezelfde resultaten worden verkregen als Ashby & Brown⁹. Het belangrijkste verschil tussen de berekeningen van Ashby & Brown⁹ en de in dit verslag gepresenteerde berekeningen is dat er een volledig gesimuleerd TEM beeld wordt verkregen. Dit in tegenstelling tot Ashby & Brown⁹ die slechts het intensiteitverloop over de lijn midden door het precipitaat verkregen.

Dit verschil maakt de vergelijking (op het oog) van de gemeten en de gesimuleerde afbeeldingen gemakkelijker en betrouwbaarder.

Ashby & Brown⁹ berekenden bovendien alleen de helderveldafbeelding, niet de donkerveld.

3 Meetmethode en meetopstelling

In dit onderzoek is er ijzer met vanadium genitreerd en daarna verder verwerkt tot preparaten voor röntgendiffractie-, hardheids- en TEM metingen. In tabel 3.1 staat weergegeven in welke volgorde de prepareerstappen zijn uitgevoerd. In dit hoofdstuk worden de belangrijkste prepareerstappen besproken.

Het materiaal is gemaakt door in een elektrische ontladingsboog ijzer en vanadium in de juiste verhouding te smelten. Hierna wordt er een plak van gegoten. De vervolghandelingen staan vermeld in de volgende tabel:

Tabel 3.1: Gloei- en walsbehandelingen zoals achtereenvolgens toegepast op de gegoten plak. In het gearceerde deel zijn behandelingen aangegeven die ook in figuur 3.1 zijn weergegeven.

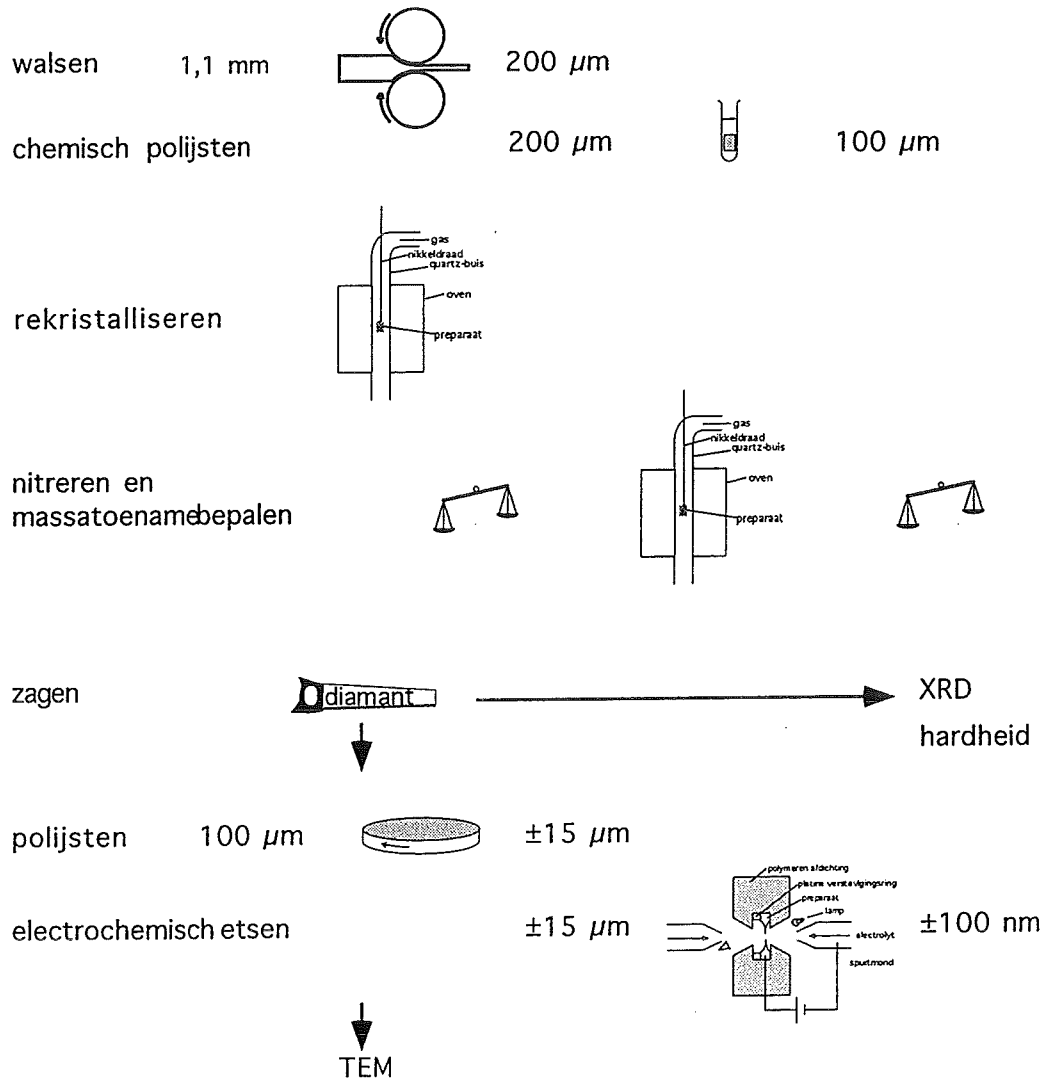
bewerking	temperatuur (°C)	tijd(min)	atmosfeer	begindikte-einddikte (mm)
gloeien	900	30	lucht	±10
warmwalsen	±900			±10 - 3
beitsen & chemisch polijsten (1)				3 - 2.7
gloeien	1225	121 uur	argon	
beitsen & chemisch polijsten				
koudwalsen	±20			2.7 - 1.10
schoonmaken				
gloeien	800	15	argon	
koudwalsen	±20			1.10 - 0.2
chemisch polijsten (2)				0.2 - 0.1
gloeien	650	25	waterstof	
nitreren				

Na de eerste keer beitsen en chemisch polijsten (tijdstip 1 in de tabel) wordt met röntgenfluorescentie (voor meer informatie, zie²²) het vanadiumgehalte bepaald. Hieruit volgt een vanadiumgehalte van 2.20 at%.

Na de tweede keer koudwalsen (tijdstip 2 in de tabel) is met EPMA wederom het vanadiumgehalte bepaald, hieruit volgt 2.17 at% vanadium. Er wordt echter ook 0.36 at% zuurstof aangetoond. Tevens is in de SEM een aantal vanadiumoxide deeltjes zichtbaar. Binnen een vanadiumoxide deeltje blijkt de verhouding V:O ongeveer 1:1 te zijn. Er is voor het nitreren daarom waarschijnlijk minder vanadium beschikbaar dan uit een elementenconcentratiebepaling zou blijken.

Als we de aanname doen dat alle zuurstof opgenomen is in vanadiumoxide deeltjes en dat de verhouding V:O precies 1:1 is, dan is er nog $(2,17 - 0,36 =)$ 1,81 at% vanadium beschikbaar voor het nitreren.

Preparaatvoorbereiding:

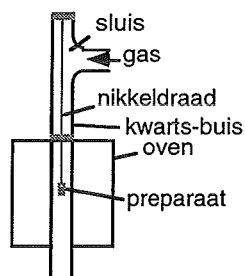


figuur 3.1: De prepareerstappen in sequentiële volgorde schematisch weergegeven, inclusief de dikte van de preparaten na het uitvoeren van de prepareerstappen.

3.1 nitreren

Het nitreren van de FeV-preparaten wordt uitgevoerd in de verticale buisoven VBOII. Hierbij worden de temperatuur, de nitreerpotentiaal en de nitreertijd ingesteld, de massatoename wordt gemeten.

De verticale buisoven (figuur 3.2) bestaat uit een kwartsbuis waardoor het gas wordt geleid en waarin het preparaat hangt. Om deze kwartsbuis is de oven gemonteerd.



figuur 3.2: Schematische weergave van de gebruikte verticale buisoven.

Het preparaat wordt ingesluisd in twee stappen. Eerst wordt de oven gespoeld met het gasmengsel. Vervolgens wordt de sluis met het preparaat gespoeld met het gasmengsel. Hierna gaat de tussenklep tussen de sluis en de oven open en wordt het preparaat in het homogene temperatuurgebied van de oven gehangen. De oven is tot 1°C nauwkeurig in te stellen. Het preparaat hangt aan een nikkelen haakje. Het gebruik van nikkel heeft als voordeel dat er nauwelijks stikstof in nikkel oplost en dat er geen nikkel-stikstof verbinding gevormd wordt.

De doorsnede van de kwartsbuis is 25 mm, de gasstroom is 192 ml/min bij atmosferische druk. Dit betekent een lineaire gasstroomsnelheid van 39 cm/min.

De gasstroom wordt geregeld met twee massa gasflowmeters/regelaars van het merk Brooks, type 5850. Deze gasflowmeters hebben een nauwkeurigheid van 1% van het maximale debiet en zijn door de fabrikant gekalibreerd.

Het waterstofgas heeft een zuiverheid van 99,95% en het ammoniak heeft een zuiverheid van 99,90%.

Het gas wordt gezuiverd met een BTS katalysator en daarna gedroogd met kleikorrels.

Het maximale debiet van de gasflowmeters is 200 ml/min voor de H_2 -gasflowmeter. Het maximale debiet van de NH_3 -gasflowmeter is 30 ml/min. De hoeveelheid ammoniak in het gas is voor de lage nitreerpotentiaal: $1.00 \pm 0.16\%$. Voor de hoge nitreerpotentiaal bevat het gas $4.95 \pm 0.16\%$ ammoniak. De nitreerpotentiaal r_{N} heeft achtereenvolgens de waarden:

$r_{\text{N}} = 0.0102 \pm 0.0016 \text{ atm}^{-1/2}$ en $r_{\text{N}} = 0.0540 \pm 0.0018 \text{ atm}^{-1/2}$.

Het wegen gebeurt met een Mettler 420. De fout in de weging is het 95%-betrouwbaarheidsinterval bepaald na 4x wegen.

3.2 hardheidsmetingen

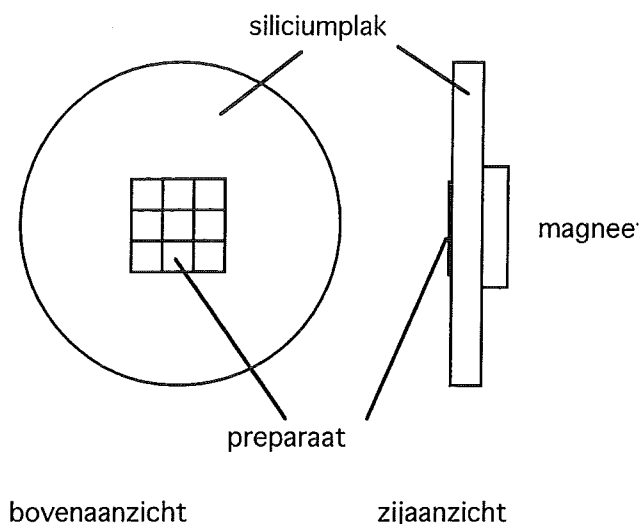
De hardheidsmetingen zijn verricht aan verzaagde preparaten zoals is weergegeven in figuur 3.1. Deze preparaten zijn 3 mm * 3 mm * 100 µm. De gebruikelijke methode van inbedden van het preparaat in een polymeer(warmpersen), is door de brosheid van het materiaal onmogelijk gebleken. De verhoogde druk zorgde voor scheuren in het preparaat. Door het preparaat in te gieten zonder verhoogde druk in een kunsthars op epoxybasis (Jean Wirtz Epoplast) en vervolgens te schuren en te polijsten is het toch mogelijk een ingebed preparaat te vervaardigen. Dit preparaat is geschikt voor het meten van hardheden.

De hardheden worden gemeten met een "Leitz Wetzlar Durimet Kleinhärteprüfer". Hierbij wordt per afstand van de rand van het oppervlak over 10 verschillende hardheidsprikken gemeten. De fout in de hardheidsmeting is het statistisch bepaalde 95%-betrouwbaarheidsinterval.

De afstand tussen de hardheidsprikken bedraagt tenminste drie keer de omvang van de indrukking. Voor de genitreerde preparaten wordt een belasting van 50 gram gebruikt. Voor het gerekristalliseerde, niet genitreerde preparaat is een belasting van 10 gram gebruikt. Van de indrukkingen is slechts één diagonaal opgemeten, tenzij de vorm van de indrukking duidelijk afweek van een vierkant. Dit was sporadisch het geval bij enkele indrukkingen dicht bij de rand van het preparaat.

3.3 röntgendiffractie

De röntgendiffractiepreparaten zijn gemaakt door de verzaagde genitreerde preparaten op een Silicium [510] eenkristal plak te bevestigen met een magneet. Hierbij wordt geen moeite gedaan de oorspronkelijke positie ten opzichte van elkaar, of oriëntatie (voor het zagen) te handhaven.



figuur 3.3 Röntgendiffractiepreparaat zoals gebruikt voor röntgendiffractiemetingen.

De siliciumplak wordt in de Siemens D500B diffractometer gebracht en daar met de volgende instellingen gemeten:

Tabel 3.2: instellingen van D500B diffractometer

D500B Diffractometer	
Straling:	CuK α
Vermogen:	45 kV/30 mA
Divergentie slit (°):	1 (code B-1)
Divergentie scatter slit (°):	1 (code B-1)
Receiving scatter slit (°):	1 (code B-1)
Receiving slit (°2 θ):	0.05 (code A-0.05)
Monochromator:	diffracted beam graphite monochromator
Detector:	scintillatieteller
Reflectie:	scan
Meetrage (°2 θ):	20-165
Stapgrootte (°2 θ):	0,05
Teltijd (s):	28
Rotatie:	ja
ω (°):	0

Verdere instellingen zijn terug te vinden in het meetprotocol (bijlage D)

Om de pieken van de verschillende metingen goed met elkaar te kunnen vergelijken zijn de scans opgedeeld in de verschillende ijzerreflecties. Per ijzerreflectie is de ondergrond

afgetrokken. De ondergrond is hierbij gedefinieerd als de beste rechte-lijn-fit door de uiterste links liggende 5% van de datapunten en de uiterst rechts liggende 5% van de datapunten.

Er is geen $\text{CuK}\alpha_2$ eliminatie toegepast.

Hierna is de piekhoogte genormeerd op 1 en zijn piekbreedte op halve hoogte, integrale piekbreedte (=piekoppervlak gedeeld door piekhoogte) en piekpositie bepaald.

3.4 TEM

3.4.1 preparaatvoorbereiding

Voor Transmissie Elektronen Microscopie moet het preparaat dun gemaakt worden: in de orde grootte van 100 nm. Magnetisch materiaal in de TEM verstoort de elektronenbundel. De invloed hiervan kan verkleind worden door weinig magnetisch materiaal in te brengen. Daarom wordt ook het niet doorstraalbare gebied van het preparaat zeer dun gemaakt: in de orde grootte van 10 μm .

De 100 μm dikke folie wordt na het nitreren verzaagd tot stukjes van 3*3 mm^2 . Van één stukje wordt een TEM-preparaat gemaakt. Drie van zulke preparaten worden op een glasplaatje geplakt (met 10-secondenlijm) en gelijktijdig enkelzijdig mechanisch gedund tot maximaal 20 μm . Ter versteviging wordt een platinaringetje (buitendiameter 3 mm) op ieder TEM-preparaat geplakt. De uitstekende hoekjes worden afgebroken/gesneden. Nadat de TEM-preparaten zijn losgeweekt van het glasplaatje, wordt ieder preparaat elektrolytisch gepolijst. Dit gebeurt in de Struers Tenupol 3. Een schematische afbeelding is weergegeven in figuur 3.4.

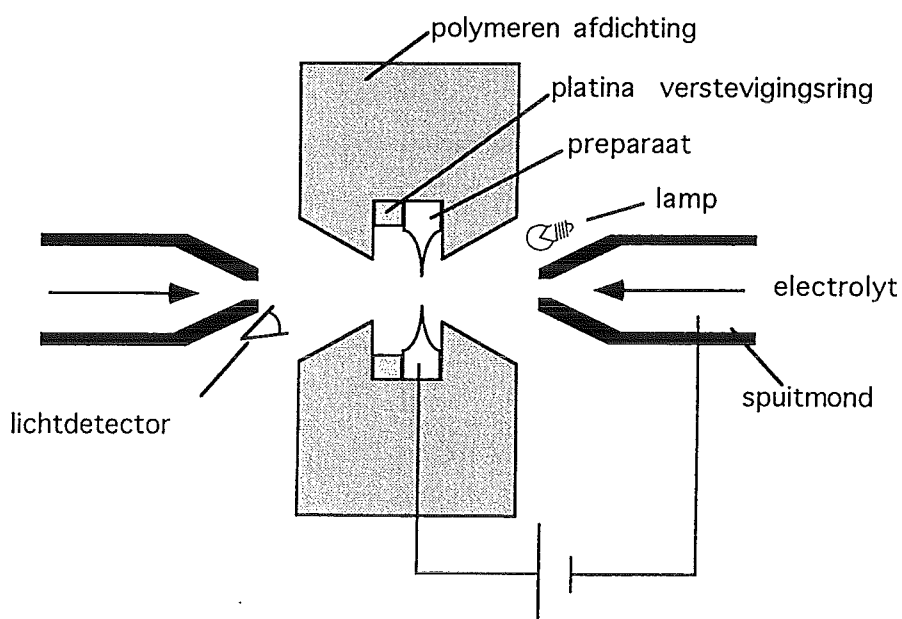


fig. 3.4: schematische weergave van het elektrolytisch polijstapparaat.

De Tenupol spuit van beide kanten electrolyt tegen het preparaat en zet daarbij een spanning over preparaat en electrolyt. Dit doet de Tenupol tot er een gat gedetecteerd is.

Het gebruikte electrolyt is 10 volumeprocent perchloorzuur (70-72%) en 90 volumeprocent azijnzuur (99-100%). De instellingen van de Struers Tenupol-3 bedragen: het aangelegde spanningsverschil is 20-40V, de flowrate is 5 op de schaal van het apparaat, de lichtgevoeligheid is maximaal (10 op de schaal van het apparaat), de temperatuur wordt op 12-14°C gehouden.

De preparaten zijn niet lang houdbaar vanwege oxidatie van het preparaatoppervlak. Deze oxidehuid is te verwijderen door het preparaat ongeveer 10s in met alcohol verdund (verhouding alcohol:zoutzuur 2:1) zoutzuur te houden. Hoe groter de verdunning, hoe langzamer de reactie verloopt en hoe beheersbaarder het proces is. Na deze behandeling moet het preparaat goed gespoeld worden in achtereenvolgens alcohol en aceton.

Er zijn tevens preparaten geïonmild. Ionmilling vindt plaats door het lokaal beschieten van het preparaatoppervlak met argon-ionen. Dit veroorzaakt een gat in het preparaat. Naast een gat veroorzaken de ionen ook spanningen in het materiaal. Voor de spanningsmetingen krijgen de getenupolde preparaten daarom de voorkeur.

Het microscoperen is uitgevoerd met een Philips CM-30 T, bij een versnelspanning van 300kV.

3.4.2 Groottemetingen

De groottemetingen gebeuren uit donkerveld foto's, met als geselecteerde bundel een precipitaatreflectie. Hiervoor wordt de in figuur 2.15 aangegeven stip gebruikt, ook de hiernaast liggende (111) VN-stippen worden meegenomen in hetzelfde diafragma. Hierdoor worden in beeld alleen precipitaten afgebeeld, soms van twee van de drie varianten. De foto's worden eerst optisch vergroot totdat de precipitaten ongeveer 1 cm groot zijn en vervolgens afgedrukt. Hierna worden er tussen de 150 en 400 precipitaten per nitreeromstandigheid opgemeten voor grootteverdelingshistogrammen.

3.4.3 Rekveldmetingen

De rekveldmetingen gebeuren in een benadering van een tweestraalsgeval. Hierbij is er een doorgaande bundel en 2 of 3 gediffracteerde bundels, met de diffractievectoren in dezelfde richting. Het preparaat staat hierbij dichtbij de {001} stand. De gediffracteerde bundels zijn dan de 200, -200, 400 en soms de -400.

3.4.4 HREM

Met de HREM metingen worden de (110) vlakken van het ijzer afgebeeld. Dit gebeurt met de zone-as net afwijkend van de (001). Door deze zone-as te kiezen wordt er 1 set (110) vlakken afgebeeld

3.5 Simulatie

Het simuleren van rekveldcontrast gebeurt volgens de Howie-Whelan vergelijkingen (2.19). De kolombenadering wordt toegepast, hetgeen in de praktijk betekent dat iedere kolom in het preparaat zorgt voor 1 *pixel* in de afbeelding.

De gebruikte software is gebaseerd op het TEM-contrast software pakket SIMCON, dat geschreven is door Janssens²³. Dit pakket heeft de volgende aanpassingen ondergaan:

- de integratie van de Howie-Whelan vergelijkingen gebeurt met een 5^e orde Runge-Kutta methode in plaats van de standaard Bulirsch-Stoer-methode²⁴. De Runge-Kutta methode is iets trager, maar is stabielere dan de Bulirsch-Stoer-integratiemethode.
- de uitvoer van SIMCON is aangepast zodat de uitgevoerde bestanden direct in Matlab gebruikt kunnen worden voor het maken van de figuren.
- het programma kan enkele simulaties automatisch na elkaar afwerken.

Een aantal van de genoemde bewerkingen was noodzakelijk omdat de *share-ware* versie niet werkte. Waarschijnlijk is dit te wijten aan het verschil tussen het platform van Janssens (Sun Solaris) en het gebruikte platform (Linux). Andere aanpassingen zijn gedaan om het programma ons doel beter te laten ondersteunen.

De invoer van het contrastberekeningsprogramma SIMCON bestaat uit materiaaleigenschappen en preparaatgeometrie enerzijds en het verplaatsingsveld anderszijds. Het invoeren van het verplaatsingsveld kan op verschillende manieren. Zo is het programma bijvoorbeeld voorzien van een interface voor koppeling met eindige elementen programma's. In dit onderzoek is gebruik gemaakt van de module waarbij de invoer bestaat uit een analytisch verplaatsingsveld. Door een aanpassing is hierin de numerieke integratie over de dislocaties (zie §2.2.3) opgenomen.

Het aantal dislocaties waaruit een precipitaat wordt opgebouwd ligt tussen de 80 en 300.

4 Resultaten en interpretatie

In dit hoofdstuk worden resultaten van de uitgevoerde experimenten gepresenteerd en de metingen afzonderlijk worden geïnterpreteerd. In het hoofdstuk hierna worden de verschillende metingen met elkaar vergeleken. Daarna worden enkele conclusies getrokken en enkele aanbevelingen gedaan.

4.1 Massatoename door nitreren

Bij het nitreren neemt de massa van de preparaten toe door het opgenomen stikstof. Deze massatoename is door te wegen bepaald en de resultaten van deze bepaling zijn in tabel 4.1 weergegeven.

Tabel 4.1: Relatieve massatoenames ($100\% \cdot \Delta M/M$) in procenten van FeV preparaten, 25 uur genitreerd in de verticale buisoven VBOII, als functie van de nitreertemperatuur T en nitreerpotentiaal r_N

	0.0102 atm ^{-1/2}	0.0540 atm ^{-1/2}
520°C	0.55868±0.00017	0.68453±0.00016
580°C	0.55136±0.00003	0.66714±0.00014
640°C	0.52753±0.00008	0.65358±0.00006

Uit tabel 4.1 volgt dat als functie van de nitreerpotentiaal de massatoename toeneemt. Daarnaast is te zien dat als functie van de nitreertemperatuur de massatoename afneemt.

In bijlage A worden de gemeten massatoenames kwantitatief vergeleken met ijzervanadium nitreerproeven uit de literatuur en wordt het model van Somers¹ toegepast.

4.2 Hardheidsmetingen

De hardheidsmetingen zijn uitgevoerd zoals in het vorige hoofdstuk beschreven. De resultaten staan weergegeven in figuren 4.1 a t/m g.

Uit deze figuren blijkt dat onder alle omstandigheden een volledig doorgenitreerd preparaat is ontstaan: bij alle preparaten is door de meetpunten een horizontale rechte lijn te trekken. De enige punten die nogal eens afwijken zijn de punten vlak bij het oppervlak van het preparaat. Het is waarschijnlijk dat dit een randeffect is. De invloed van de rand van het preparaat is hier te groot om deze datapunten serieus te laten meewegen.

De gemiddelde hardheden van de preparaten staan in figuur 4.1 en in tabel 4.2. De fouten in de hardheden zijn de statistisch bepaalde 95% betrouwbaarheidsintervallen.

Tabel 4.2: Hardheden in microVickers als functie van nitreeromstandigheden nitreerpotentiaal r_N en nitreertemperatuur T. In de gearceerde rij is de hardheid van een niet-genitreerd preparaat aangegeven.

	0.0102 atm ^{-1/2}	0.0540 atm ^{-1/2}
520°C	1002±63	996±72
580°C	835±67	999±83
640°C	664±76	782±91
gerekristalliseerd, niet genitreerd	129±12	

Een tweede waarneming is dat de hardheid van de preparaten door nitreren veel toeneemt. Verder zien we dat de bij lage temperatuur genitreeerde preparaten de hoogste hardheid hebben. Er lijkt een trend te zijn dat de hardheid afneemt met toenemende nitreertemperatuur. Daarnaast lijkt er ook een trend te zijn van de hardheid als functie van de nitreerpotentiaal: de hardheid lijkt als functie van de nitreerpotentiaal toe te nemen.

In paragraaf 2.1.4 is een redenering voorgesteld voor de afhankelijkheid van de precipitaatgrootte als functie van de nitreerparameters. Hieruit werd geconcludeerd dat de precipitaten het grootst zouden zijn bij 640°C en 0.0102 atm^{-1/2} en het kleinst bij 520°C en 0.0540 atm^{-1/2}. Tevens wordt in paragraaf 2.3 gesteld dat een deel hardheidstoename evenredig is met de lineaire mispassing van de precipitaten. De lineaire mispassing is voor alle precipitaten, onafhankelijk van de grootte, uitgaande van dezelfde kristalstructuur, even groot. Het andere deel van de hardheidstoename is omgekeerd evenredig met de precipitaatdikte.

Dit leidt dan tot de verwachting dat de hardheidstoename het grootst is bij 520°C en 0.0540 atm^{-1/2} en het kleinst bij 640°C en 0.0102 atm^{-1/2}. De rest van de hardheidstoename zou hiertussen moeten liggen, waarbij het op voorhand niet duidelijk is welke van de nitreerparameters (nitreertemperatuur of nitreerpotentiaal) een grotere invloed heeft.

In tabel 4.2 is te zien dat de hardheidstoename aan de verwachting voldoen (gezien de foutgebieden is er geen onderscheid te maken tussen de bij 520°C genitreeerde preparaten). Tevens is zichtbaar dat de nitreertemperatuur een grotere invloed heeft op de hardheid dan de nitreerpotentiaal, althans, in het onderzochte bereik van de nitreerparameters.

Nadat de hardheidsmetingen zijn uitgevoerd, zijn de preparaten geëtt in 5% Nital. De korrelgrenzen zijn zichtbaar gemaakt. De betreffende structuurfoto's zijn in bijlage H bijgevoegd. Hieruit kunnen kristalgroottes bepaald worden.

Er is een opmerkelijk verschil in etsgedrag tussen de verschillende genitreeerde preparaten. De preparaten bij 520°C genitreeerd zijn in ongeveer 10 s geëtt. De preparaten bij 640°C zijn ongeveer 1,5 minuut geëtt. De preparaten bij 580°C hebben een etstijd die daar tussenin ligt.

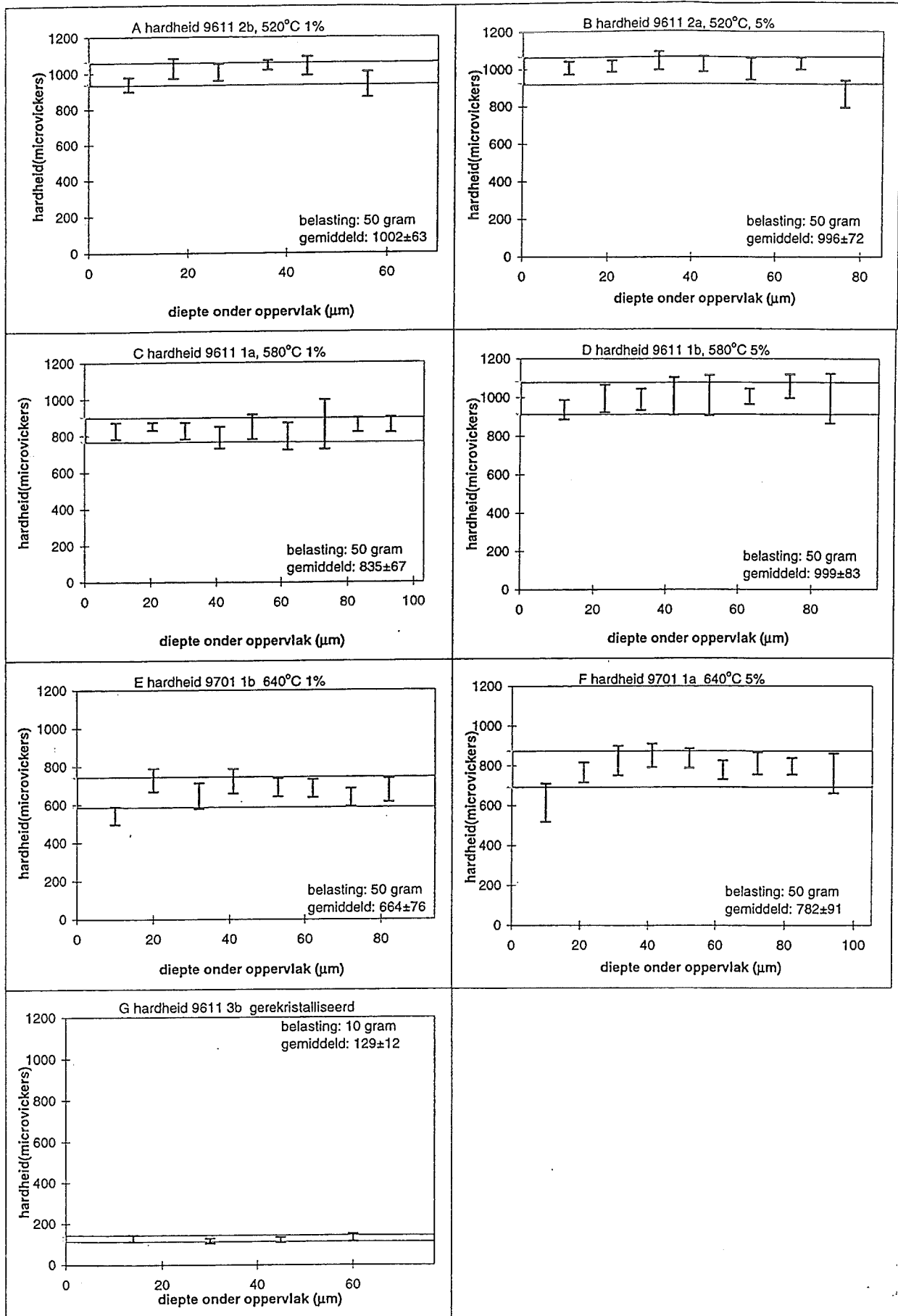


fig. 4.1: Gemeten hardheidsprofielen aan preparaten genitreerd bij 520°C(A&B), bij 580°C(C&D) en 640°C(E&F) en een niet genitreerd-preparaat (G). De hardheidsprofielen zijn uitgezet over de volledige dikte van het preparaat.

Waarschijnlijk zijn de grotere inwendige spanningen die aanwezig zijn in preparaten na nitreren bij 520°C er de oorzaak van dat het etsen veel sneller verloopt dan bij de bij hogere temperatuur genitreeerde preparaten.

4.3 Röntgendiffractie

In bijlage E zijn de gemeten röntgendiffractogrammen weergegeven. Voor ieder preparaat, (zie tabel 4.3), is een röntgendiffractiescan gemaakt van $20^{\circ}2\theta$ tot $165^{\circ}2\theta$. In de figuren van bijlage E zijn deze scans opgedeeld in de verschillende ijzerreflecties.

Tabel 4.3: Röntgendiffractie-preparaatcodes met bijbehorende nitreertemperatuur en nitreerpotentiaal.

preparaatcode	nitreertemperatuur (°C)	nitreerpotentiaal (atm ^{-1/2})
xt000r0	gerekristalliseerd, niet genitreeerd	
xt520r1	520	0.0102
xt520r5	520	0.0540
xt580r1	580	0.0102
xt580r5	580	0.0540
xt640r1	640	0.0102
xt640r5	640	0.0540

De röntgenmetingen worden in de komende tabellen gekenmerkt door de volgende variabelen (per ijzerreflectie):

- piekpositie,
- piekmaximum,
- β (integrale piekbreedte),
- piekbreedte op halve hoogte.

De ondergrond is per reflectie verwijderd; er heeft geen $\text{CuK}\alpha_2$ correctie plaatsgevonden.

Tabel 4.4 piekpositie ($^{\circ}2\theta$) als functie van de ijzerreflectie voor de verschillende preparaten

	{110}	{200}	{211}	{220}	{310}	{222}
T000 R0	44.70	65.00	82.30	98.90	116.30	136.90
T520 R1	44.45	64.60	81.85	98.30	115.30	135.70
T520 R5	44.25	64.25	81.45	98.00	114.70	135.35
T580 R1	44.50	64.70	81.90	98.35	115.55	135.85
T580 R5	44.40	64.50	81.75	98.20	115.25	135.55
T640 R1	44.70	65.05	82.40	99.05	116.50	137.20
T640 R5	44.65	65.05	82.35	99.00	116.45	137.15

Tabel 4.5 piekmaxima (cps) als functie van de ijzerreflectie voor de verschillende preparaten

	{110}	{200}	{211}	{220}	{310}	{222}
T000 R0	849.46	715.68	563.43	49.21	108.82	256.32
T520 R1	906.43	690.11	392.14	53.32	74.04	232.96
T520 R5	1030.15	624.75	212.42	33.54	38.77	200.73
T580 R1	1004.71	491.61	264.46	39.18	67.54	42.93
T580 R5	1659.82	193.93	173.00	51.14	29.75	79.14
T640 R1	530.57	394.36	399.71	23.86	45.43	101.86
T640 R5	630.96	221.18	235.82	28.29	36.75	106.21

Tabel 4.6 Integrale piekbreedte β ($^{\circ}2\theta$) als functie van de ijzerreflectie voor de verschillende preparaten

	{110}	{200}	{211}	{220}	{310}	{222}
T000 R0	0.25	0.41	0.44	0.49	0.79	0.88
T520 R1	0.21	0.36	0.35	0.44	0.97	0.85
T520 R5	0.20	0.66	0.66	0.78	2.21	0.94
T580 R1	0.31	0.63	0.70	1.10	1.77	2.25
T580 R5	0.25	0.88	0.94	0.87	3.34	1.91
T640 R1	0.44	1.00	0.91	1.12	2.04	2.10
T640 R5	0.47	1.02	0.94	1.23	1.92	2.29

Tabel 4.7 piekbreedte op halve hoogte ($^{\circ}2\theta$) als functie van de ijzerreflectie voor de verschillende preparaten

	{110}	{200}	{211}	{220}	{310}	{222}
T000 R0	0.22	0.33	0.40	0.50	0.71	0.94
T520 R1	0.15	0.26	0.33	0.41	0.61	0.83
T520 R5	0.16	0.36	0.41	0.48	1.02	0.85
T580 R1	0.21	0.34	0.42	0.56	0.96	1.23
T580 R5	0.19	0.42	0.50	0.49	2.88	0.96
T640 R1	0.35	0.80	0.72	0.88	1.65	1.67
T640 R5	0.37	0.77	0.72	0.94	1.47	1.71

Voordat er waarnemingen gedaan kunnen worden uit bovenstaande tabellen en de diffractogrammen (bijlage E) moeten eerst enkele kanttekeningen bij de metingen geplaatst worden:

- De oppervlaktes van de diverse preparaten waren niet gelijk (moeilijk vergelijken van de piekhoogte).
- De preparaten waren niet vlak. De preparaten toonden een dikte, gemeten vanaf de siliciumplak, van 40 μm tot 100 μm .
- De preparaten waren relatief grofkristallijn, zie hiervoor ook bijlage H. Dit betekent dat het aantal diffracterende kristallen klein is en dus speelt kristalstatistiek mogelijk een rol.
- De stapgrootte van elke meting is 0.05 $^{\circ}2\theta$.

We kunnen de volgende waarnemingen doen:

- Er zijn geen andere fasen dan ijzer en vanadiumnitride waargenomen.
- De piekverschuiving van de preparaten genitreerd bij 520°C is groter dan die van bij genitreerd 580°C. De preparaten genitreerd bij 640°C vertonen geen piekverschuiving.
- De piekverschuiving is groter bij de preparaten genitreerd met 5% ammoniak dan bij de preparaten genitreerd bij 1% ammoniak. (behalve 640°C)
- Alleen de bij 640°C genitreeerde preparaten tonen een onafhankelijke VN reflectie (fig E3a).
- De preparaten bij genitreerd 520°C en 580°C tonen een staart aan de rechterkant van de ijzerreflectie

• PIEKVERSCHUIVING

In tabel 4.8 staan op twee manieren bepaalde roosterparameters voor het ijzer met precipitaten.

Bij de eerste manier volgt de roosterparameter direct uit de piekpositie van de gemeten reflecties. De piekposities vermeldt in tabel 4.4 kunnen met de wet van Bragg omgerekend worden tot roostervlakafstanden. De roostervlakafstand is met eenvoudige kristalstructuurkennis om te rekenen tot de roosterparameter. Uit iedere reflectie is dit op deze wijze gebeurd en vervolgens zijn deze roosterparameters per preparaat gemiddeld en is hieruit op statistische wijze de fout (95% betrouwbaarheidsinterval) in de gemiddelde roosterparameter bepaald. Hierbij is de aanname gedaan dat het ijzer zich isotroop gedraagt. De tweede manier om de roosterparameter te bepalen is indirecter. Uit het model van Somers¹ (bijlage A) is de samenstelling van het VN_x bepaald. Uit deze samenstelling volgt, via formule A3, de lineaire misfit van de precipitaten. Via formule 2.13 is hieruit de macrolek van de matrix en dus de roosterparameter te berekenen. Tevens is er gecorrigeerd voor het oplossen van stikstof in de matrix door het toepassen van formule 2.13.

Tabel 4.8: Vergelijken van gemeten roosterparameter van het ijzer (a'_α) (gemiddelde van de 6 gemeten reflecties, en het 95% betrouwbaarheidsinterval) met de roosterparameter (a_α) die volgt uit het model van Somers¹.

preparaat	roosterparameter a'_α (Å) uit diffractogram	roosterparameter a_α (Å) uit Somers' model
T000 R0	2.8672±0.0027	2.8693
T520 R1	2.8813±0.0030	2.8738
T520 R5	2.8909±0.0091	2.8756
T580 R1	2.8788±0.0019	2.8733
T580 R5	2.8837±0.0035	2.8744
T640 R1	2.8648±0.0013	2.8725
T640 R5	2.8660±0.0020	2.8729

Aan de verandering van de roosterparameter is meer te zien. Dit is de waargenomen piekverschuiving in bijlage E. De verandering van de roosterparameter ten opzichte van het niet genitreeerde preparaat (T000 R0) per bepalingsmethode is uitgezet in tabel 4.9.

Tabel 4.9: Vergelijken van gemeten roosterparameter van het ijzer (a'_α) (gemiddelde van de 6 gemeten reflecties, en het 95% betrouwbaarheidsinterval) met de roosterparameter (a_α) die volgt uit het model van Somers¹.

preparaat	verandering van de roosterparameter a'_α (Å) uit diffractogram	verandering van de roosterparameter a_α (Å) uit Somers' model
T520 R1	0.0141±0.0040	0.0045
T520 R5	0.0237±0.0095	0.0063
T580 R1	0.0116±0.0033	0.0040
T580 R5	0.0165±0.0044	0.0051
T640 R1	-0.0024±0.0030	0.0032
T640 R5	-0.0012±0.0034	0.0036

Het verschil tussen kolom 2 en 3 is groter dan de fout in de meting. Het model van Somers¹ voldoet dus niet voor het kwantitatief voorspellen van de roosterparameter uit de massatoenamemetingen. Het verloop van de verandering van de roosterparameter met de nitreerparameters wordt overigens kwalitatief wel goed voorspeld.

• ONAFHANKELIJKE VN REFLECTIE

De bij 640°C genitreeerde preparaten laten een onafhankelijke VN-reflectie zien, hetgeen erop duidt dat de VN-precipitaten voldoende groot zijn. Immers, bij de kleine precipitaten zou de verbreding van de VN piek zo groot zijn dat deze niet op de flank van de Fe (100) piek te zien zou zijn.

De waarneming dat de precipitaten in de bij 640°C genitreeerde preparaten groter zijn dan in de bij lagere temperatuur genitreeerde preparaten komt overeen met het verwachte verband voor de grootte van de precipitaten als functie van de nitreerparameters (2.1.4). Hierbij werden de grootste precipitaten bij de hoogste nitreertemperatuur en de laagste nitreerpotentiaal verwacht. Bij het bij 640°C en 5% genitreeerde preparaat zijn de precipitaten blijkbaar zo groot dat een VN-reflectie te onderscheiden valt.

• STAART AAN RECHTERKANT IJZERREFLECTIES

In hoofdstuk 2 is aannemelijk gemaakt dat er twee soorten rek een rol spelen in de genitreeerde preparaten. Dat zijn:

- de macrorek, weergegeven in formule A3, welke ontstaat door een misspassend deeltje in een eindige matrix,
- de microrek, weergegeven in figuur 2.6 welke in de directe omgeving van het precipitaat een rol speelt.

De macrorek heeft voor een precipitaat dat te groot is voor de holte waar deze in zit een positief teken. Het teken van de microrek verschilt van plaats tot plaats.

Als we de aanname doen dat de domeinen met rekken van verschillende grootte en verschillende tekens onafhankelijk van elkaar diffracteren, dan lijkt de volgende verklaring plausibel.

- De macrorek zorgt voor piekverschuiving.
- De microrek zorgt voor een brede piek rond de oorspronkelijke ijzerreflectie.

In figuur 4.2 wordt bovenstaand idee gevisualiseerd:

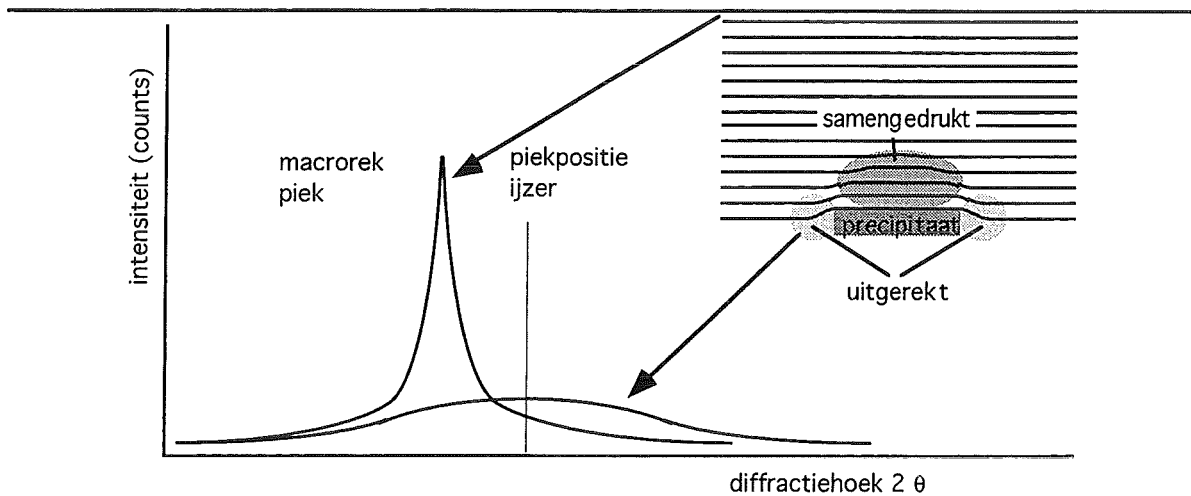


fig. 4.2: Rekverdeling rond een precipitaat en mogelijke consequenties hiervan op het diffractogram. De som van de deelpieken is niet afgebeeld.

Uit de in bijlage E getoonde diffractogrammen blijkt dat de precipitaten bij 640°C geen macrorek (piekverschuiving) vertonen en alleen maar microrek (piekverbreding). Een verklaring hiervoor is dat door het aanwezig zijn van dislocaties aan het grensvlak van precipitaat en matrix de mispassing accommodeert (zie ook paragraaf 4.4.2) en dientengevolge de *long-range-strain* zeer klein is. De microrek bestaat echter juist in extra mate door deze dislocaties. Hierdoor bevinden de pieken van het genitreeerde ijzer zich op de positie van de niet genitreeerde ijzerreflectie en zijn de pieken verbreed.

Bovenstaand mechanisme verklaart ook de zeer lange staart bij de bij 520°C genitreeerde preparaten. De precipitaten zijn klein en volledig coherent en vertonen precies het in figuur 4.2 weergegeven gedrag.

De preparaten bij 580°C genitreeerd beginnen de *long-range-strain*, door mispassingsdislocaties, te verliezen. De staart is minder lang en de macrorek is kleiner. Er is echter nog wel macrorek en ook de (microrek)staart is zichtbaar. (zie ook paragraaf 4.4.2)

Het gemiddelde precipitaatvolume speelt ook een rol. Niet alleen zullen grote precipitaten, zoals hiervoor beschreven, meer mispassingsdislocaties om zich heen hebben, maar ook zal de onderlinge afstand tussen de precipitaten toenemen. Voor een werkelijk kwantitatieve beschrijving van het precipitaatmatrix-systeem zal het noodzakelijk zijn ook de interactie van de rekvelen rond de precipitaten in de beschrijving mee te nemen.

4.4 TEM

Met de TEM zijn verschillende experimenten uitgevoerd. Er zijn donkerveldafbeeldingen gemaakt van de precipitaten waaruit de grootteverdelingen van de precipitaten zijn bepaald. Er zijn helderveld en donkerveld tweestraals (bij benadering) opnamen gemaakt welke gebruikt worden voor de vergelijking met de gesimuleerde afbeeldingen. Verder is bij iedere opname een diffractiepatroon opgenomen.

Er zijn ook HREM opnamen gemaakt. Waarbij de aandacht uitging naar het afbeelden van roostervlakken in zowel de ijzermatrix als in het vanadiumnitride.

4.4.1 Bepaling van de grootteverdeling

Op grond van het beschreven proces van precipitaatvorming bij inwendig nitreren en uitgaande van een homogene uitgangsstructuur (paragraaf 2.1.4) wordt een vrij uniforme grootte van de precipitaten verwacht. De grootte hangt af van de toegepaste nitreerparameters. Daarnaast hangt de grootte wellicht nog af van de afstand tot het preparaatoppervlak. Om deze laatste afhankelijkheid geen rol te laten spelen, worden de TEM-preparaten zoveel mogelijk van dezelfde afstand tot het preparaatoppervlak genomen.

Uit twee TEM-preparaten per nitreeromstandigheid is de grootte van de precipitaten gemeten, behalve bij het preparaat genitreerd bij 640°C en 5% ammoniak, hier is gemeten in twee verschillende korrels in hetzelfde preparaat. De resultaten hiervan staan weergegeven in figuur 4.3. Als de de precipitaatgrootteverdelingen in verschillende korrels sterk verschillend zijn, is van iedere korrel een ongeveer even groot oppervlak gebruikt voor de precipitaatgroottebepaling.

Het gemiddelde en de standaarddeviatie van de grootte van de precipitaten per nitreeromstandigheid zijn weergegeven in tabel 4.10.

Tabel 4.10: Kentallen gemiddelde en standaarddeviatie van de precipitaatgrootte (nm) verdelingen voor de preparaten genitreerd bij 580°C en 640°C en 1% en 5% ammoniak.

	1%		5%	
	gemiddelde	standaarddeviatie	gemiddelde	standaarddeviatie
580	5.1	3.6	3.5	1.1
640	13.1	7.5	6.8	2.8

Uit tabel 4.9 blijkt dat de gemeten grootteverdelingen niet smal zijn: de standaarddeviatie is in orde grootte de helft van het gemeten gemiddelde.

Uit figuur 4.3 blijkt bovendien dat de grootteverdelingen niet symmetrisch zijn om het gemiddelde. Aan de rechterkant zijn alle bepaalde grootteverdelingspieken minder scherp afgekapt dan aan de linkerkant. Dit kan duiden op het feit dat precipitaten met een bepaalde kleine grootte niet meer waargenomen kunnen worden. Het kan ook betekenen dat de grootteverdeling gewoonweg niet symmetrisch is.

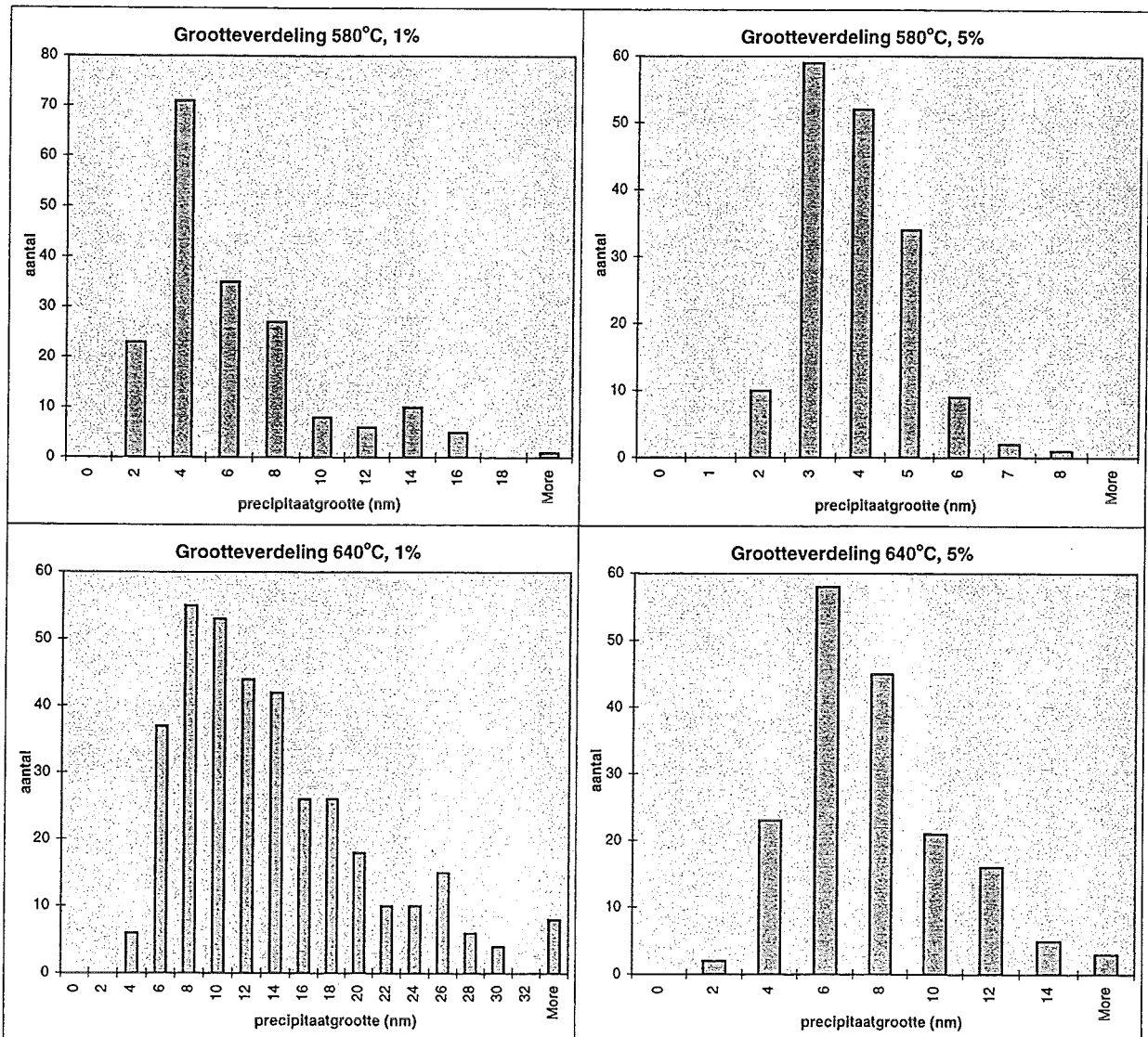


fig. 4.3: Grootteverdelingen voor de bij 580°C en 640°C, 1% en 5% ammoniak genitreeerde preparaten. Uit vergrotingen van foto's uit bijlage B (donkerveldfoto's van precipitaten) zijn de groottes van de precipitaten gemeten. Deze zijn in de histogrammen weergegeven. Op de horizontale assen staan op verschillende schalen de precipitaatgroottes (in nm) uit, op de verticale as staat het aantal precipitaten van betreffende grootte uit.

Verder blijkt dat het verloop van de grootte als functie van de nitreerparameters is zoals verwacht wordt op grond van paragraaf 2.1.4: met toenemende temperatuur en/of afnemende nitreerpotentiaal worden de precipitaten groter.

Over de nauwkeurigheid van de groottebepaling zijn nog enkele opmerkingen te maken. De vergroting van de TEM is in dit geval bekend met een nauwkeurigheid van ongeveer 10%. Verder moet de grootte van de precipitaten op het oog afgeschat worden, waardoor ook een fout van 10% gemaakt kan worden. De eerste fout is per foto systematisch en de tweede waarschijnlijk toevallig.

De onzekerheid in de vergroting zorgt dus (bij gebruik van 1 TEM foto) voor een afwijking in het gemiddelde van de precipitaatgrootte. De fout in de afschatting zorgt voor een toename van de standaarddeviatie.

Verder blijkt dat er per nitreeromstandigheid grote verschillen kunnen zijn. Zie daarvoor de figuren B1a en B1b. Hier is te zien dat, alhoewel de nitreeromstandigheden hetzelfde zijn, de precipitaatgroottes nogal verschillen. In het histogram zien we dit terug als twee gesuperponeerde groottepieken. Een mogelijke verklaring zou kunnen liggen in de diepteafhankelijkheid van de precipitaatgrootte zoals beschreven in 2.1.4. Er zijn echter geen aanwijzingen dat de preparaten uit verschillende diepten van de folie komen.

4.4.2 Hoge Resolutie Elektronen Microscopie

De Philips CM 30T is geschikt voor het afbeelden van roostervlakken met een minimale roostervlakafstand van ongeveer 1.8 Å. Dit betekent dat de ijzer {200} vlakken met een roostervlakafstanden 1.4 Å niet af te beelden zijn. Het {200} vlak is het habitus vlak van de precipitaten. De {110} vlakken van het ijzer zijn wel af te beelden en dat is voor de bij 1% ammoniak genitreerde preparaten gebeurd.

In figuren 4.4 a t/m c zijn roostervlakken van preparaten genitreerd bij respectievelijk 520°C, 580°C en 640°C en 1% ammoniak afgebeeld, met de (001) richting (vrijwel) loodrecht op het vlak van de figuur. Voor de duidelijkheid: de {110} roosterfranjies zijn de horizontale lijnen in deze figuren. In figuur 4.4 b en c, zijn precipitaten zichtbaar door de draaiing van de roosterfranjies. In figuur 4.4 c zijn {111} vlakken van het precipitaat zichtbaar. Het precipitaat ligt evenwijdig aan de (100) roostervlakken van het ijzer.

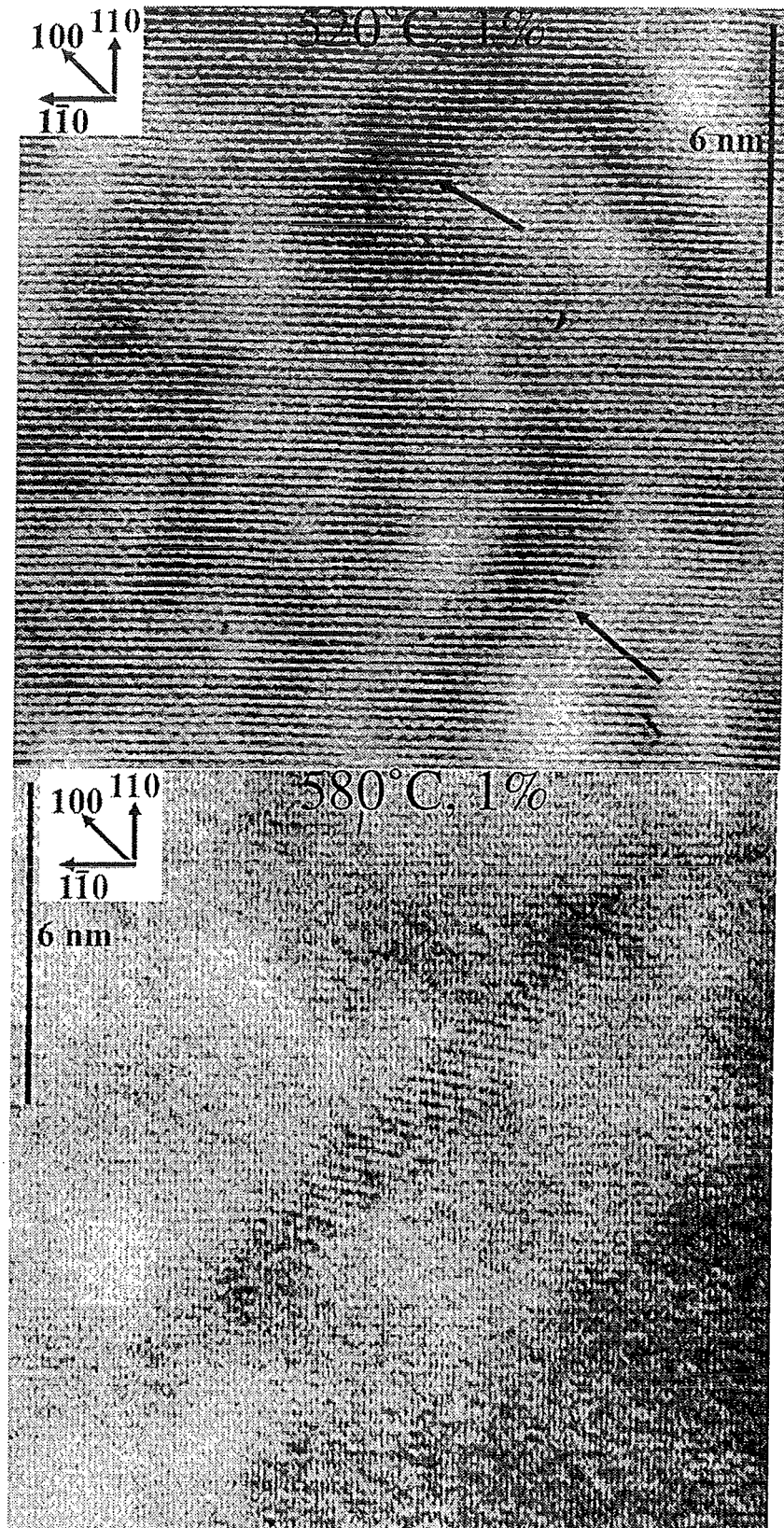


fig.4.4a & b: Hoge resolutie elektronen microscopie opnamen van preparaten genitreerd bij 520°C en 580°C en 1% ammoniak. In beide figuren zijn de ijzerkristalrichtingen aangegeven. De figuren staan net uit de 001 pool. De pijlen in fig. 4.4a geven lokale rotaties van de weergegeven vlakken aan.

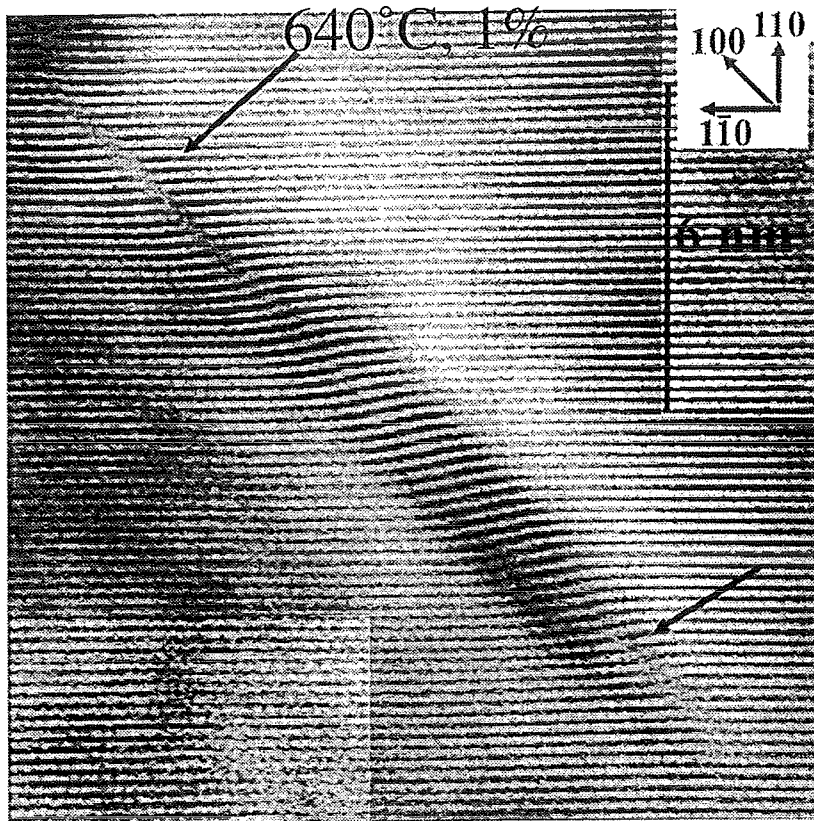


fig. 4.4c: Hoge resolutie elektronen microscopie opname van preparaat genitreerd bij 640°C en 1% ammoniak. Rechtsboven zijn de ijzerkristalrichtingen aangegeven. Het preparaat staat net uit de 001 pool. De pijlen geven mispassingsdislocaties aan.

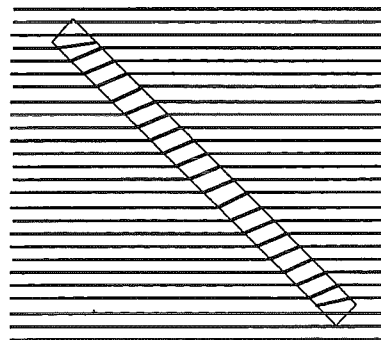


fig. 4.5: Schematische weergave van mispassend precipitaat in matrix, aan de uiteinden van het precipitaat zijn mispassingsdislocaties zichtbaar. Deze figuur is afgeleid van 4.4 c

Verder is in figuur 4.4 c te zien dat de roosterfranjes door het precipitaat heen doorlopen en dat ze gedraaid zijn. Dit is in overeenstemming met de Bain-oriëntatierelatie. In beide fasen, zowel het ijzer als het VN zijn dus de dichtstgepakte vlakken afgebeeld. De vlakkenruimte van de (111) van het VN is op 2.36\AA bepaald. Hierbij is de Fe roostervlakafstand van als inwendige ijkwaarde gebruikt. De waarde uit de literatuur⁹ voor de (111) VN roostervlakafstand is 2.3896\AA . Gezien de fout in de bepaling (ongeveer 1%) van de vlakkenruimte komen de gemeten waarde en de literatuurwaarde goed overeen. De fout in de gemeten bepaling is te groot om conclusies te trekken uit het verschil tussen de gemeten waarde en de literatuurwaarde.

Tevens zijn, met pijlen, enkele dislocaties aangegeven. De (111) roostervlakken van het VN zijn vlak bij de uiteinden minder gedraaid en de mispassing wordt dan dus niet meer opgeheven door een rotatie maar door een dislocatie. In figuur 4.5 staat een schematische weergave van figuur 4.4c. Hierin is het teken van de waargenomen dislocaties weergegeven.

Uit symmetrieoverwegingen worden ook hetzelfde type mispassingsdislocaties bij dit precipitaat verwacht als de 90° gedraaide {110} vlakken worden afgebeeld. Dit betekent dat de resulterende component van de burgersvector van de mispassingsdislocaties in de richting loodrecht op het precipitaatoppervlak gelijk is aan de omvang van 2 monolagen en dus 2.8\AA .

In figuur 4.4b is eenzelfde opname weergegeven als 4.4c, maar nu voor een preparaat genitreerd bij 580°C en 1% ammoniak. Het is hierin (wellicht door de kwaliteit van de opname) niet mogelijk dislocaties te zien.

In figuur 4.4a is een opname als in b en c weergegeven, het betreft hier een preparaat genitreerd bij 520°C en 1% ammoniak. Er zijn geen precipitaten zichtbaar zoals in de figuren b en c, wel is zichtbaar dat bepaalde {110} roosterfranjes niet helemaal recht zijn. De plaatsen waar de roosterfranjes draaien kunnen we beschouwen als de plaatsen waar zeer kleine precipitaten aanwezig zijn. Deze zijn te klein voor contrast zoals dat in 4.4b en 4.4c wordt afgebeeld, maar ze zorgen wel voor de in figuur 4.5 schematisch weergegeven rotatie van roostervlakken.

4.4.3 Diffractiepatronen

Er zijn elektronendiffractiepatronen (afgekort tot SADP: *selected area diffraction pattern*) opgenomen van preparaten onder alle nitreeromstandigheden, dus de temperaturen 520°C , 580°C en 640°C en 1% en 5% ammoniak. Deze staan weergegeven in figuur 4.7.

Figuur 4.6 en figuur 2.15 kunnen helpen bij het verklaren van de diffractiepatronen.

Met de helderheid van de doorgaande bundel is de dikte van de folie te schatten. Uit figuur 4.7 blijkt dat de preparaten bij 520°C genitreerd waarschijnlijk dikker zijn dan de andere. Dit maakt vergelijken moeilijk.

Uit figuur 4.7 kunnen we een aantal dingen waarnemen.

- De *streaks* door de kubusrichtingen (200 stippen) zijn bij de 640°C genitreeerde preparaten niet meer doorgetrokken strepen, maar eerder uitgerekte stippen (dit geldt in sterkere mate voor de 640°C 1% dan voor de 640°C 5%). Dit duidt op grotere VN-precipitaten. Dit komt overeen met het verwachte verband voor precipitaatgrootte als functie van de nitreerparameters.
- De bij 640°C genitreeerde preparaten tonen een ring rond de doorgaande bundel door de Fe 110 stippen en de VN 200 *streak*. Waarschijnlijk is dit een effect afkomstig van het oppervlak van de folie; een amorge/polykristallijne oppervlaktelaag. Er is geen verklaring voor het voorkomen van deze ring bij de bij 640°C genitreeerde preparaten en niet bij de overige preparaten.
- In sommige van de diffractiepatronen komt ook een stip voor op de ijzer (100) positie. Dit is een verboden reflectie (de structuurfactor is nul). De stip is afkomstig van een ijzeroxide op het oppervlak.

In figuur 4.6 is een diffractiepatroon schematisch weergegeven met enkele stippen benoemd.

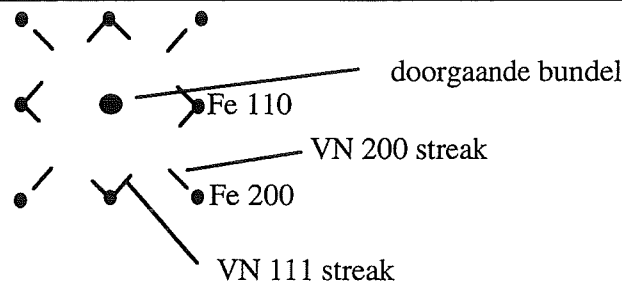


fig 4.6: Benoemen van diffractiestippen.

4.4.4 rekveldopnamen

In de figuren 4.8 t/m 4.11 staan helderveld (a), (ijzer 200) donkerveldopnamen (b) en diffractiepatronen (c) van preparaten genitreeerd bij respectievelijk 580°C 1% ammoniak, 580°C 5% ammoniak, 640°C 1% ammoniak en 640°C 5% ammoniak.

Er is getracht zo goed mogelijk aan de tweestraalsvoorwaarde te voldoen. Dit resulteerde meestal in 3- of 4- straaal gevallen. De opnamen van de bij 580°C genitreeerde preparaten tonen kleine precipitaten. Er is besloten geen rekveldsimulatie te fitten aan deze opnamen vanwege de kwaliteit van de opnamen. De oorzaken van de lage kwaliteit van de opnamen zijn de zeer kleine grootte van de precipitaten, hun zeer grote aantal en dientengevolge hun zeer kleine gemiddelde onderlinge afstand, en het feit dat een magnetisch preparaat (Fe!) in de microscoop bijzonder onhandig is.

Aan de getoonde precipitaten in figuren 4.10 en 4.11 is het wel mogelijk de gesimuleerde beelden te fitten. Bij de opnamen van figuren 4.8 t/m 4.11 is de dikte van de folie niet

gemeten en de afwijking van de Bragg stand kan niet gemeten worden vanwege het ontbreken van Kikuchi-banden (door veel spanning in het materiaal).

De getoonde opnamen in 4.8 t/m 4.11 zijn digitaal bewerkt, waarbij het contrast zo groot mogelijk gemaakt is.

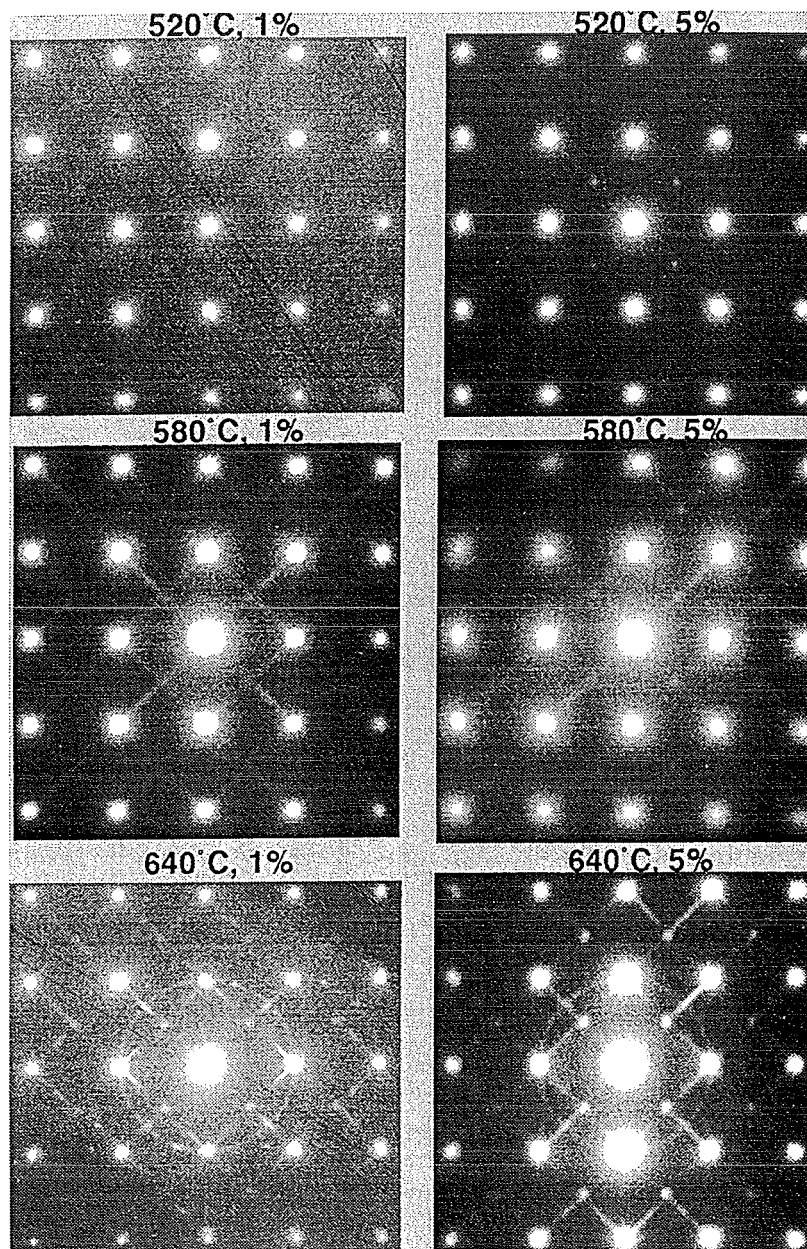


fig. 4.6: *Selected Area* elektronen diffractie patronen met de preparaten zo goed mogelijk in de 001 stand. Zichtbaar zijn 110 en 200 stippen en verder zijn bij de hoge nitreertemperatuur de VN reflecties zichtbaar.

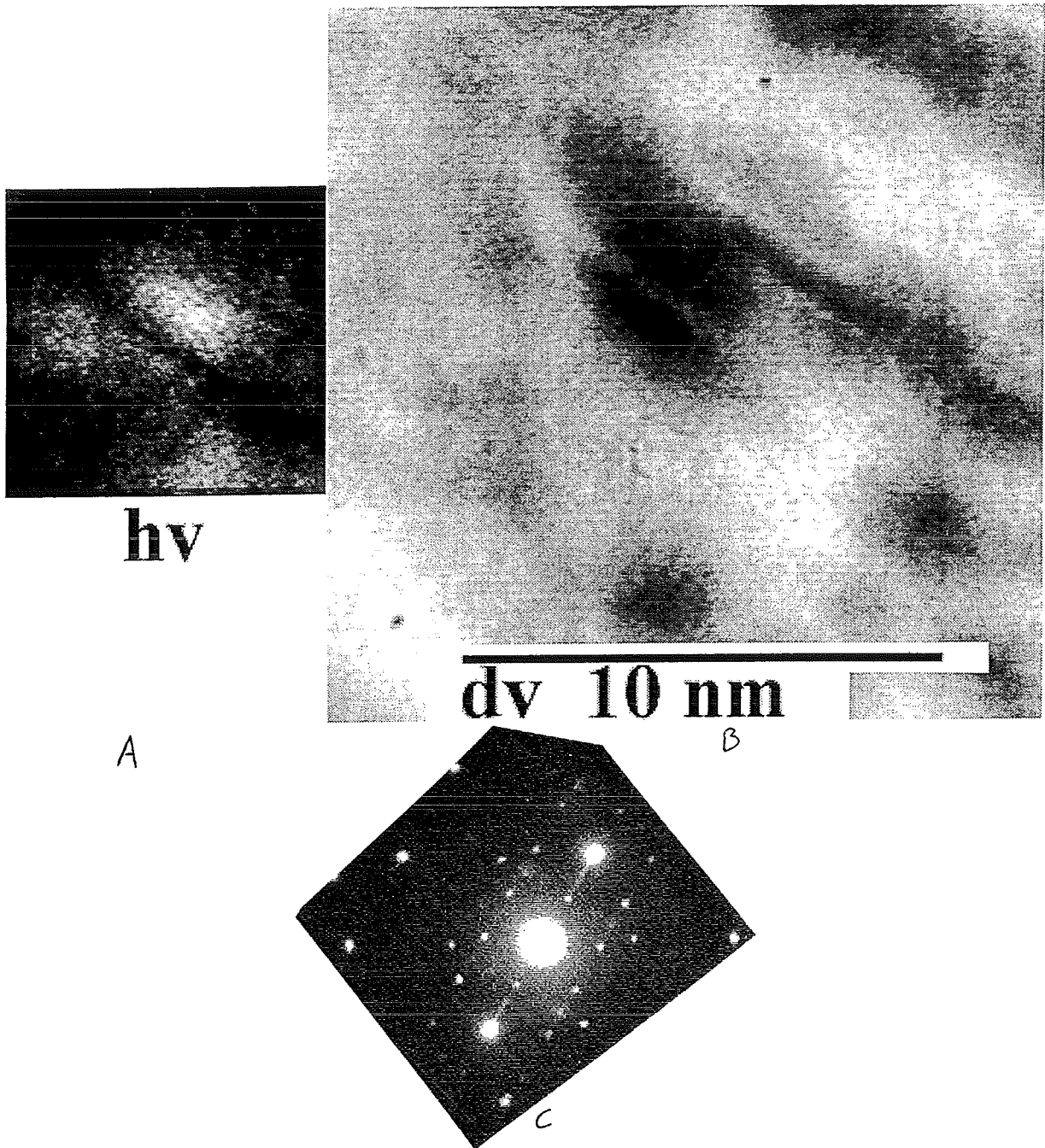


fig. 4.8: Helderveld- (a) en donkerveldopname (b) en diffractiepatroon (c) voor preparaat genitreerd bij 580°C en 1% ammoniak. In a en b wordt de afbeelding van één precipitaat weergegeven.

580 5%

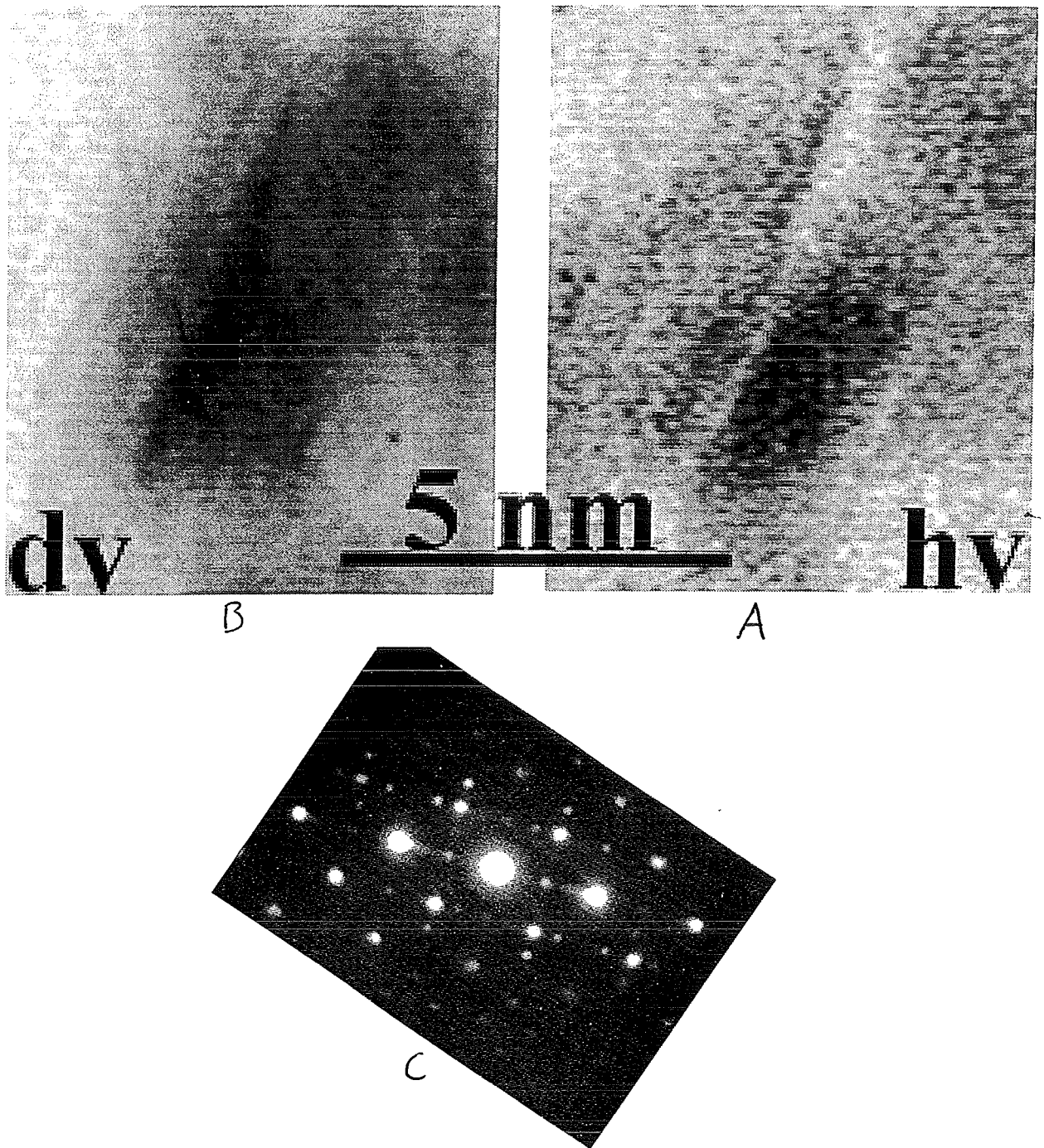


fig. 4.9: Helderveld- (a) en donkerveldopname(b) en diffractiepatroon (c) voor preparaat genitreerd bij 580°C en 5% ammoniak. In a en b wordt de afbeelding van één precipitaat weergegeven.

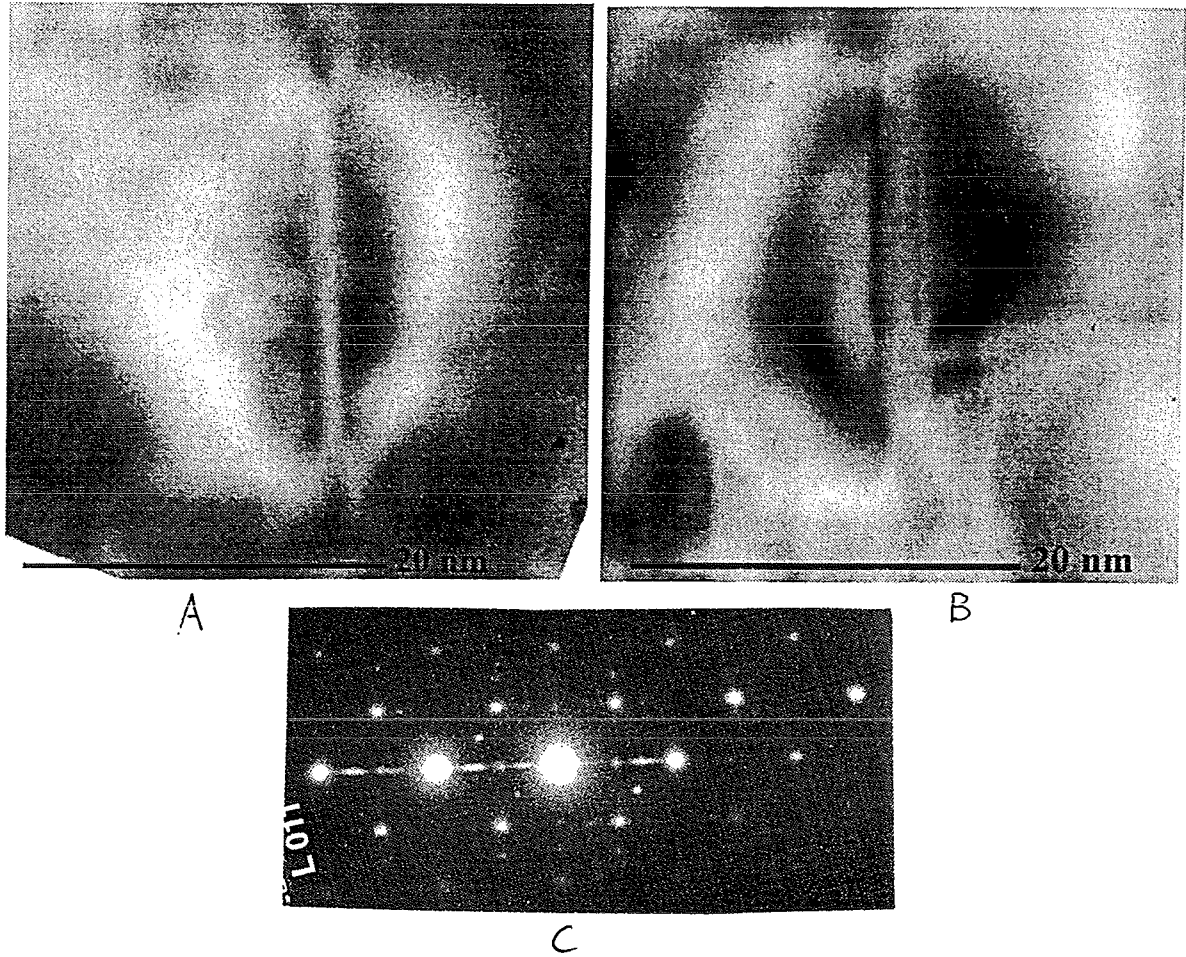


fig. 4.10: Helderveld- (a) en donkerveldopname (b) en diffractiepatroon (c) voor preparaat genitreerd bij 640°C en 1% ammoniak. In a en b wordt de afbeelding van één precipitaat weergegeven.

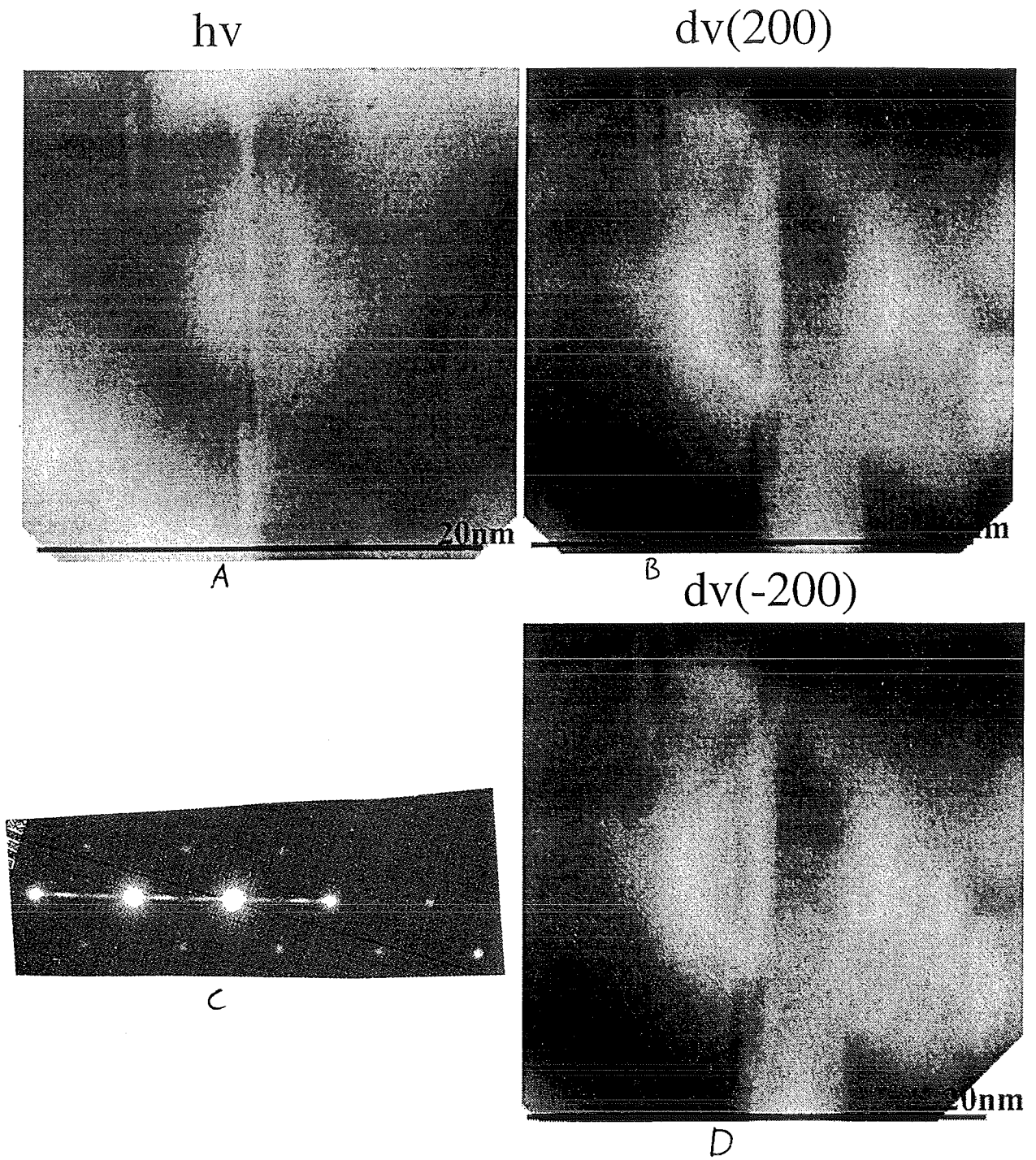


fig. 4.11: Helderveld- (a) en donkerveldopnamen (b en d) en diffractiepatroon (c) voor preparaat genitreerd bij 640°C en 5% ammoniak. In a,b en d wordt de afbeelding van één precipitaat weergegeven.

4.5 Simulatie

De in §4.4.4 getoonde rekvelddopnamen worden in deze paragraaf zo goed mogelijk benaderd met de afbeelding die uit het de simulatie volgt. De te fitten parameters zijn de dikte van de folie, de afwijking van de Bragg stand, de positie van het precipitaat in de folie en de burgersvector van de dislocatieringen uit het model.

De aanname wordt gedaan dat het precipitaat zich in het midden van de folie bevindt. In de simulatietests (bijlage F) is getoond dat de helderveldafbeelding in dit geval symmetrisch is. Dit gaat op voor figuren 4.8 t/m 4.11.

Verder wordt de aanname gedaan dat de afwijking van de Bragg stand klein is omdat de doorgaande bundel en de gediffracteerde bundel (in het diffractiepatroon) weinig in intensiteit verschillen. Deze aanname is getest door ook met grotere afwijking van de Bragg stand te simuleren.

4.5.1 Preparaat genitreerd bij 640°C en 1% ammoniak

In onderstaande tabel is aangegeven met welke waarden van de parameters is gesimuleerd om te komen tot een fit met de Elektronenmicroscopie opnamen uit figuur 4.11. De parameters zijn verkregen zoals is weergegeven in tabel 2.2.

Tabel 4.11: De parameters zoals gebruikt voor het simuleren van rekveldafbeelding uit figuur 4.11. De waarden zijn op de manier zoals aangegeven in tabel 2.2 toegekend aan de parameters.

parameter	waarde
g	(2 0 0)
verhouding tussen imaginair en reëel deel van extinctieafstand:	0.1
afstand tussen de diffracterende vlakken	1.4332 Å
extinctieafstand	593.302 Å
folienormaal	(0 0 1)
breedte van de figuur	300 Å
hoogte van de figuur	300 Å
$w = s\xi_g$	0.1
straal van het precipitaat	100 Å
v	0.3
aantal dislocatieringen	156
burgersvector	gevarieerd
foliedikte	gevarieerd
het precipitaat bevindt zich in het midden van de folie.	

Het contrast is voor twee verschillende diktes van de folie berekend, het contrast van de verschillende instellingen staat in figuur 4.12 en 4.13 weergegeven.

Het contrast in de volgende figuren is gemaximaliseerd.

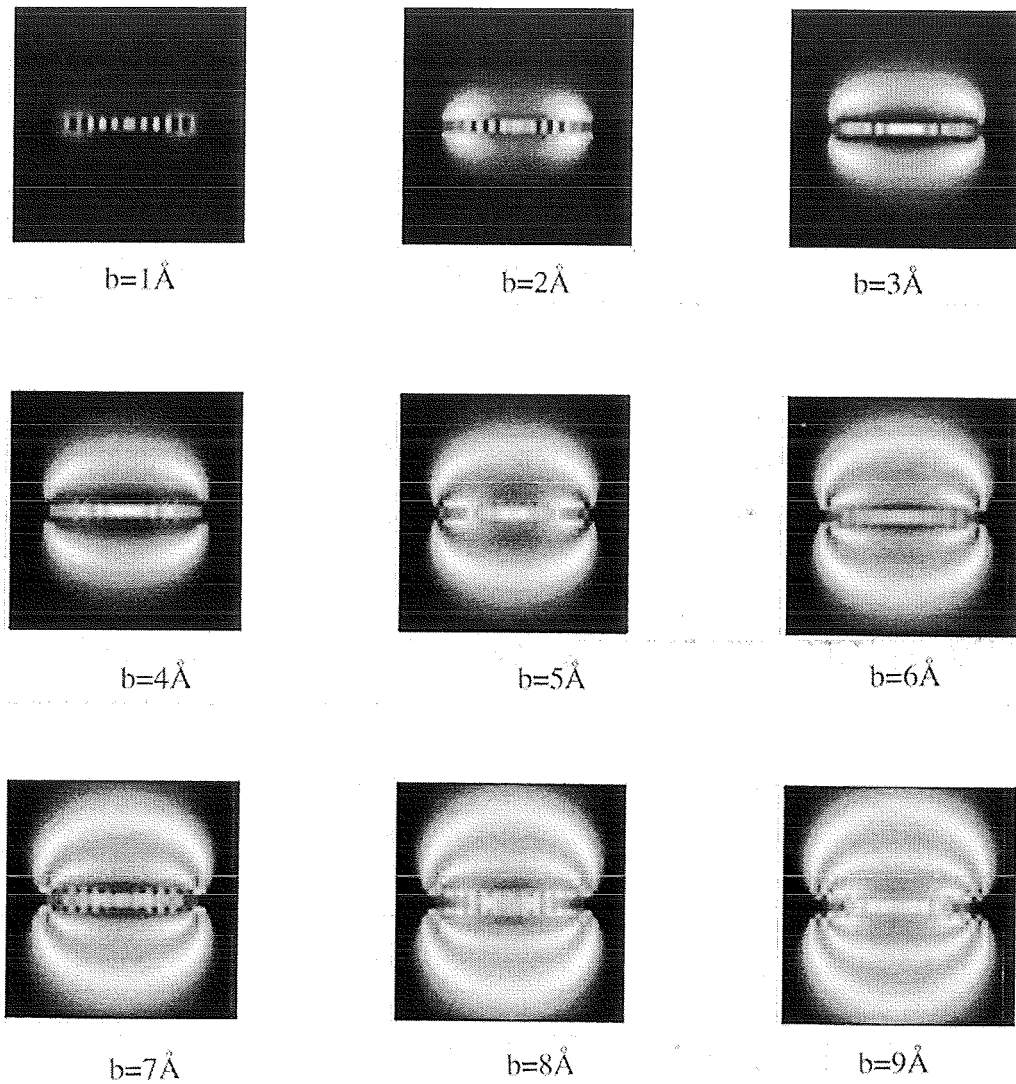


fig. 4.12 a: Gesimuleerde helderveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in tabel 4.11 verwoord en de burgersvector b varieert van 1 \AA t/m 9 \AA . De dikte van de folie is 250 \AA .

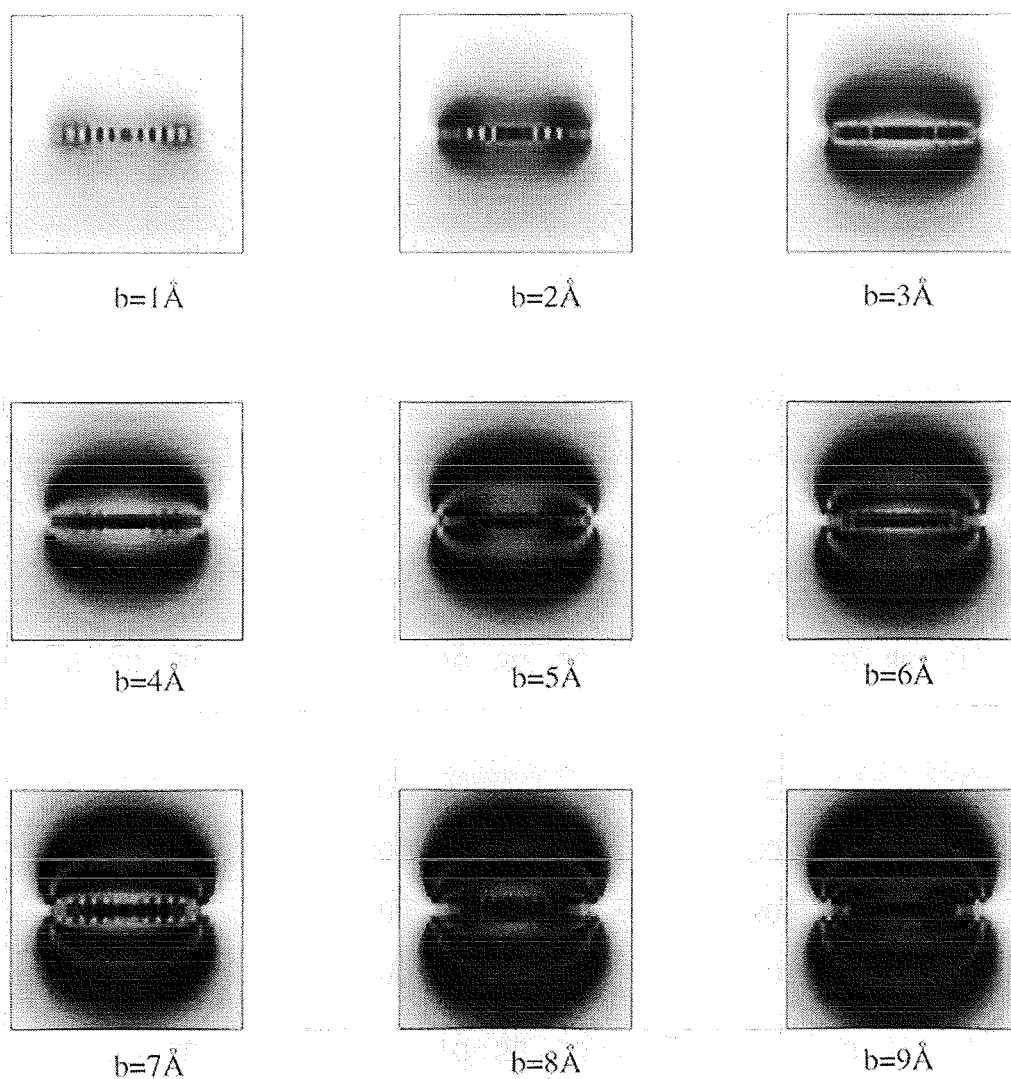


fig. 4.12b: Gesimuleerde donkerveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in tabel 4.11 verwoord en de burgersvector b varieert van 1\AA t/m 9\AA . De dikte van de folie is 250\AA .

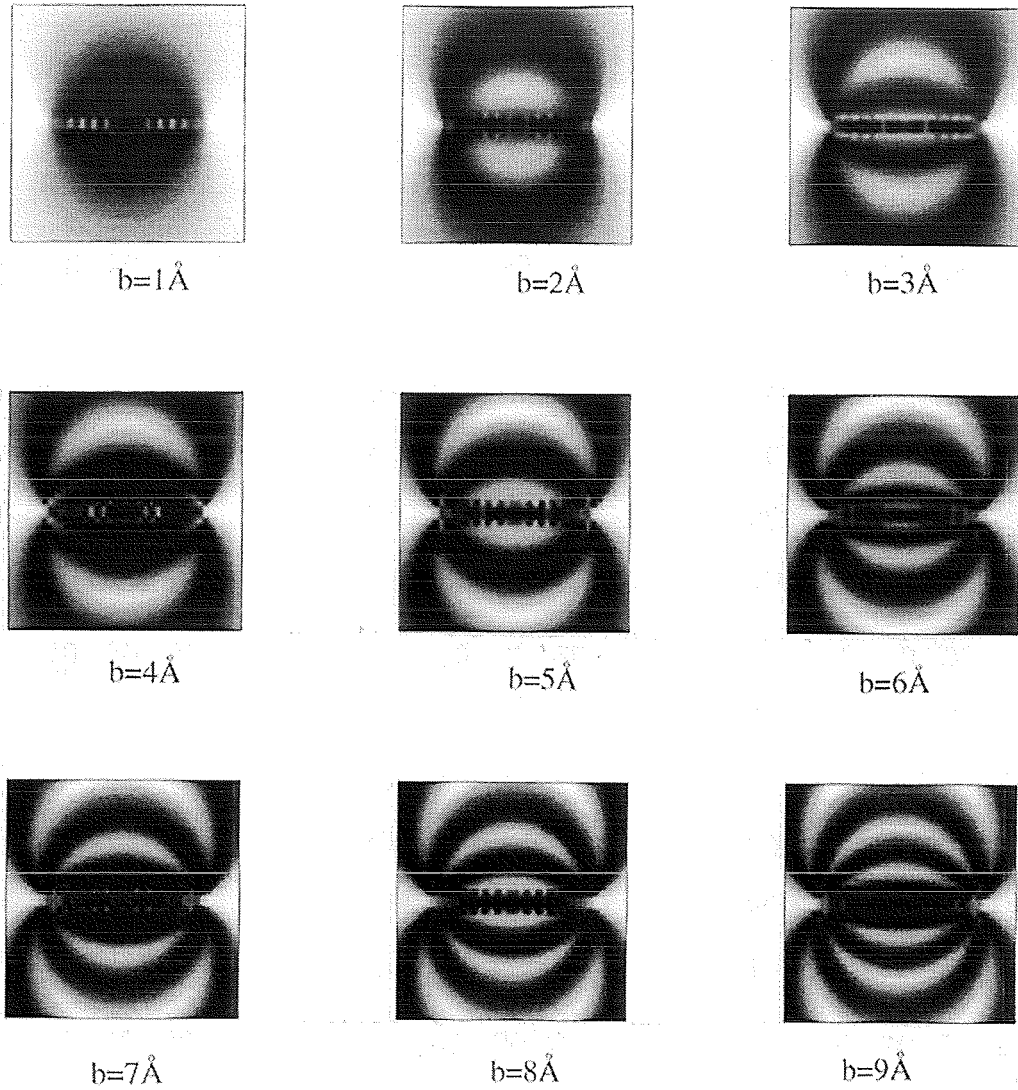


fig. 4.13a: gesimuleerde helderveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in tabel 4.11 verwoord en de burgersvector b varieert van 1\AA t/m 9\AA . De dikte van de folie is 500\AA .

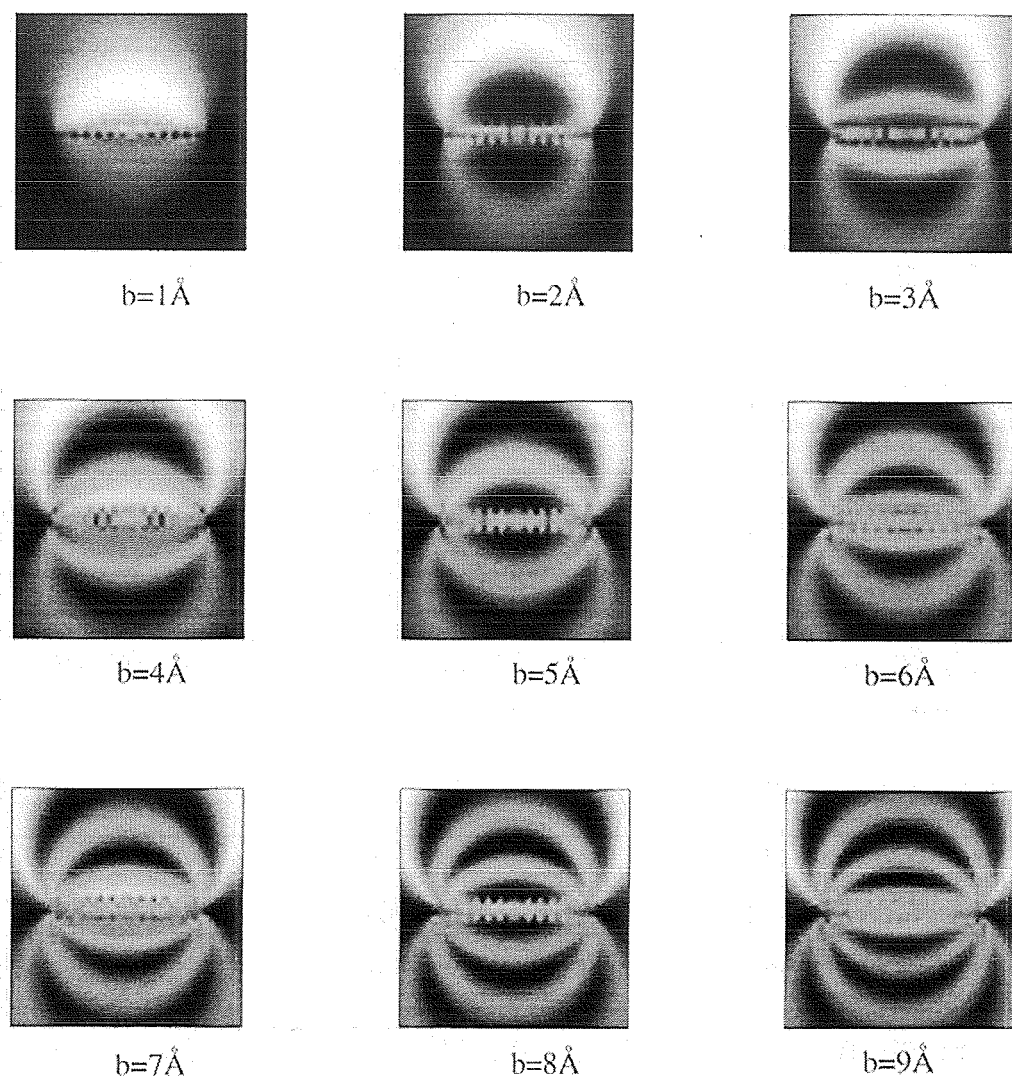


fig. 4.13b: Gesimuleerde donkerveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in tabel 4.11 verwoord en de burgersvector b varieert van 1 \AA t/m 9 \AA . De dikte van de folie is 500 \AA .

Als in de bovenstaande figuren en in figuur 4.10 vooral gelet wordt op het afwisselen van de donkere en de lichte lobben in de richting van de precipitaatnormaal, dan lijken de afbeeldingen uit 4.12 en 4.13, met burgersvector 3 \AA à 4 \AA het meest overeen te komen met figuur 4.10.

Tevens is zichtbaar uit figuren 4.12 en 4.13 dat het makkelijk zo kan zijn dat de burgersvector 1 \AA groter of kleiner is. Dat verschil is in de huidige metingen niet goed aan te geven.

Een burgersvector van 3 \AA à 4 \AA komt overeen met een precipitaatdikte van 10 \AA à 13 \AA . Hierbij is de aanname gedaan dat er geen misspassingsdislocaties zijn.

4.5.2 Preparaat genitreerd bij 640°C en 5% ammoniak

In onderstaande tabel is aangegeven met welke waarden van de parameters is gesimuleerd om te komen tot een fit met de Elektronenmicroscopie opnamen uit figuur 4.12. De parameters zijn verkregen zoals is weergegeven in tabel 2.2.

Tabel 4.12: De parameters zoals gebruikt voor het simuleren van rekveldafbeelding uit figuur 4.11. De waarden zijn op de manier zoals aangegeven in tabel 2.2 toegekend aan de parameters.

parameter	waarde
g	(2 0 0)
verhouding tussen imaginair en reëel deel van extinctieafstand:	0.1
afstand tussen de diffracterende vlakken	1.4332 Å
extinctieafstand	593.302 Å
folienormaal	(0 0 1)
breedte van de figuur	200 Å
hoogte van de figuur	200 Å
$w=s\xi_g$	0.1
straal van het precipitaat	75 Å
v	0.3
aantal dislocaties	156
burgersvector	gevarieerd
foliedikte	gevarieerd
het precipitaat bevindt zich in het midden van de folie.	

Het contrast is voor twee verschillende diktes van de folie berekend, het contrast van de verschillende instellingen staat in figuur 4.14 en 4.15 weergegeven.

Het contrast in de volgende figuren is gemaximaliseerd.

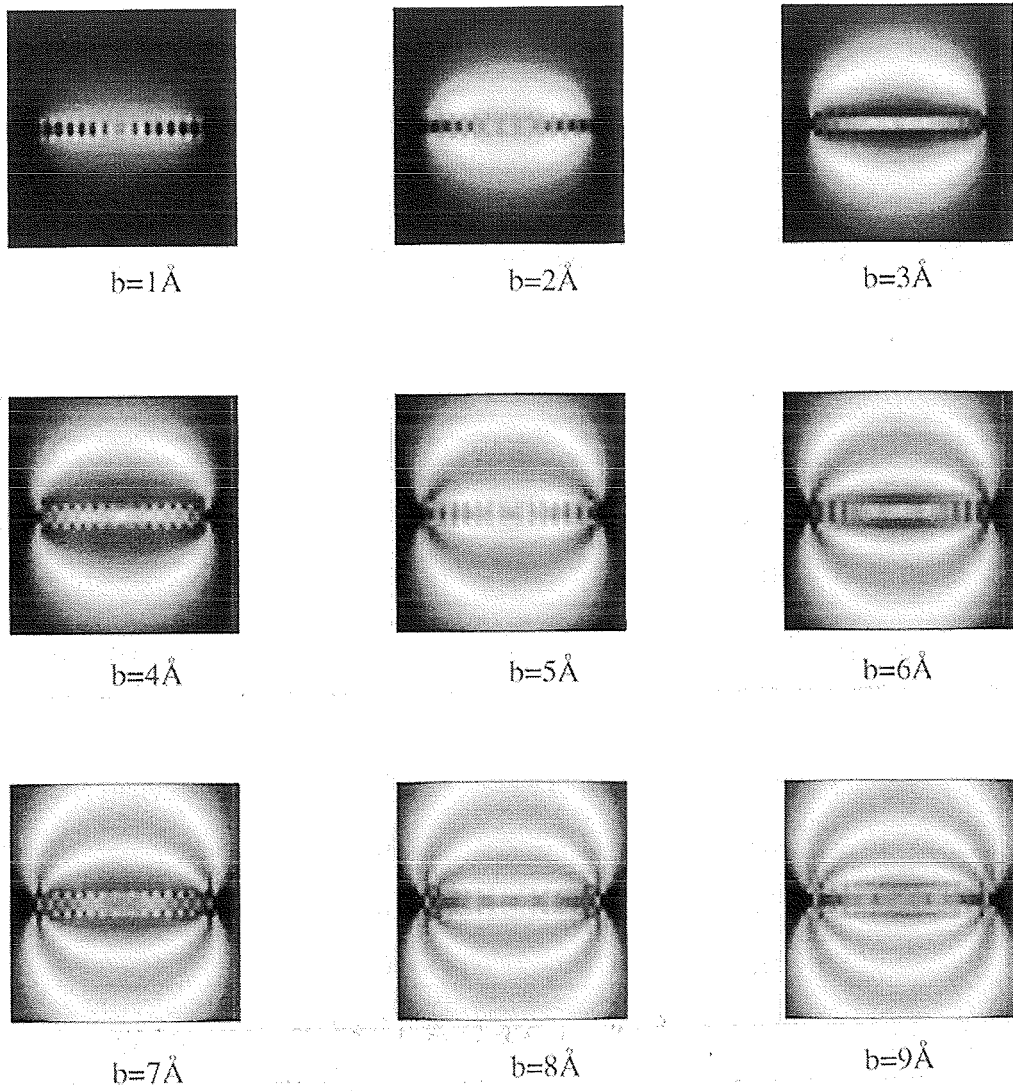


fig. 4.14a: Gesimuleerde helderveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in tabel 4.12 verwoord en de burgersvector b varieert van 1 \AA t/m 9 \AA . De dikte van de folie is 250 \AA .

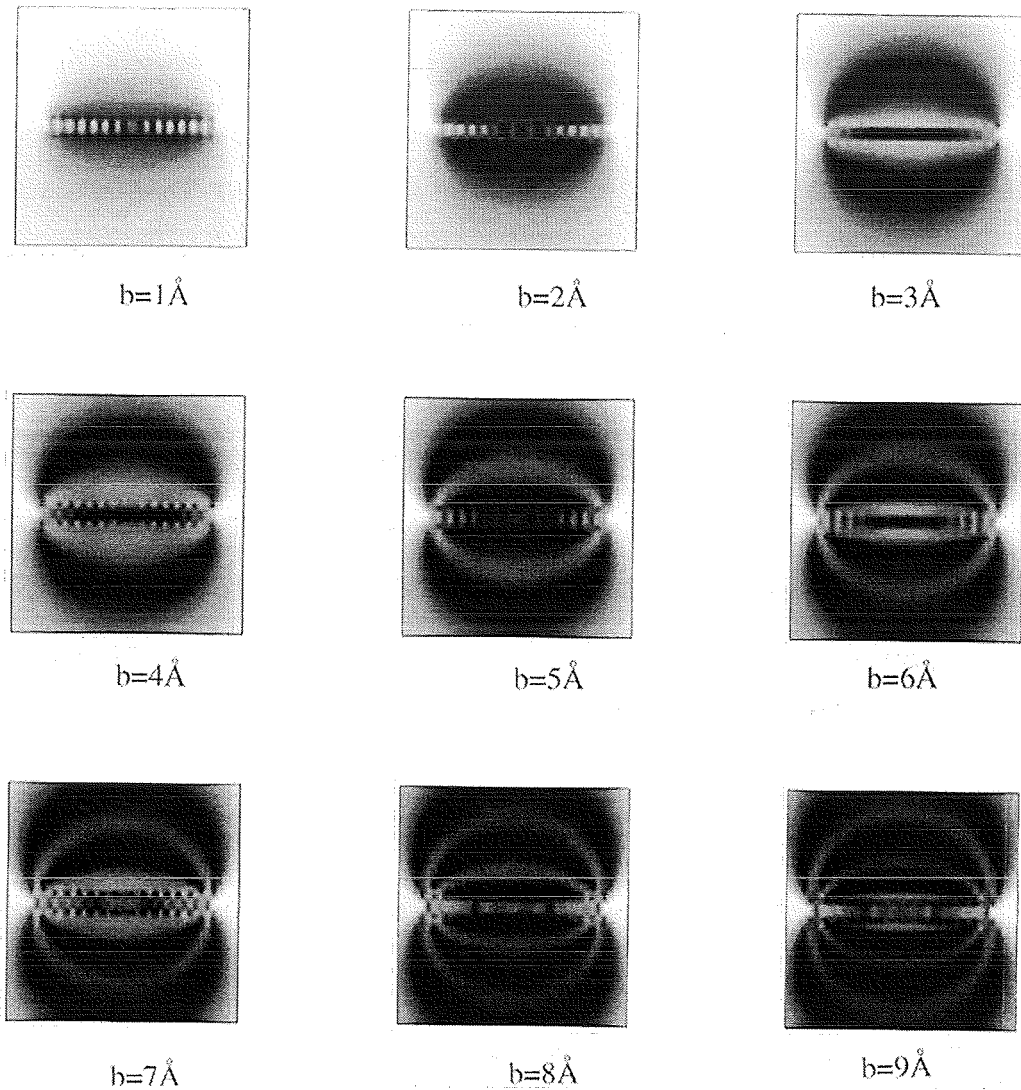


fig. 4.14b: Gesimuleerde donkerveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in tabel 4.12 verwoord en de burgersvector b varieert van 1 \AA t/m 9 \AA . De dikte van de folie is 250 \AA .

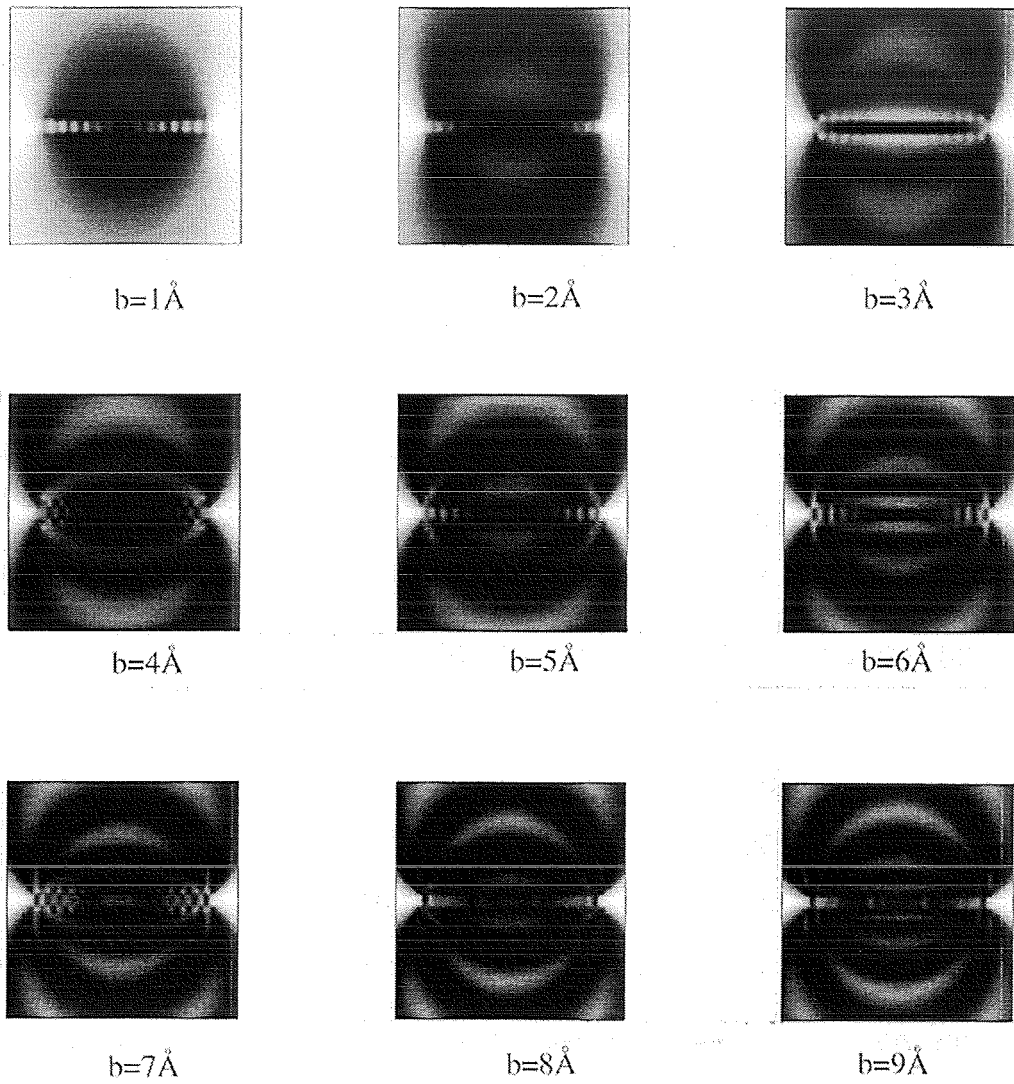


fig. 4.15a: Gesimuleerde helderveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in tabel 4.12 verwoord en de burgersvector b varieert van 1 Å t/m 9 Å. De dikte van de folie is 500 Å.

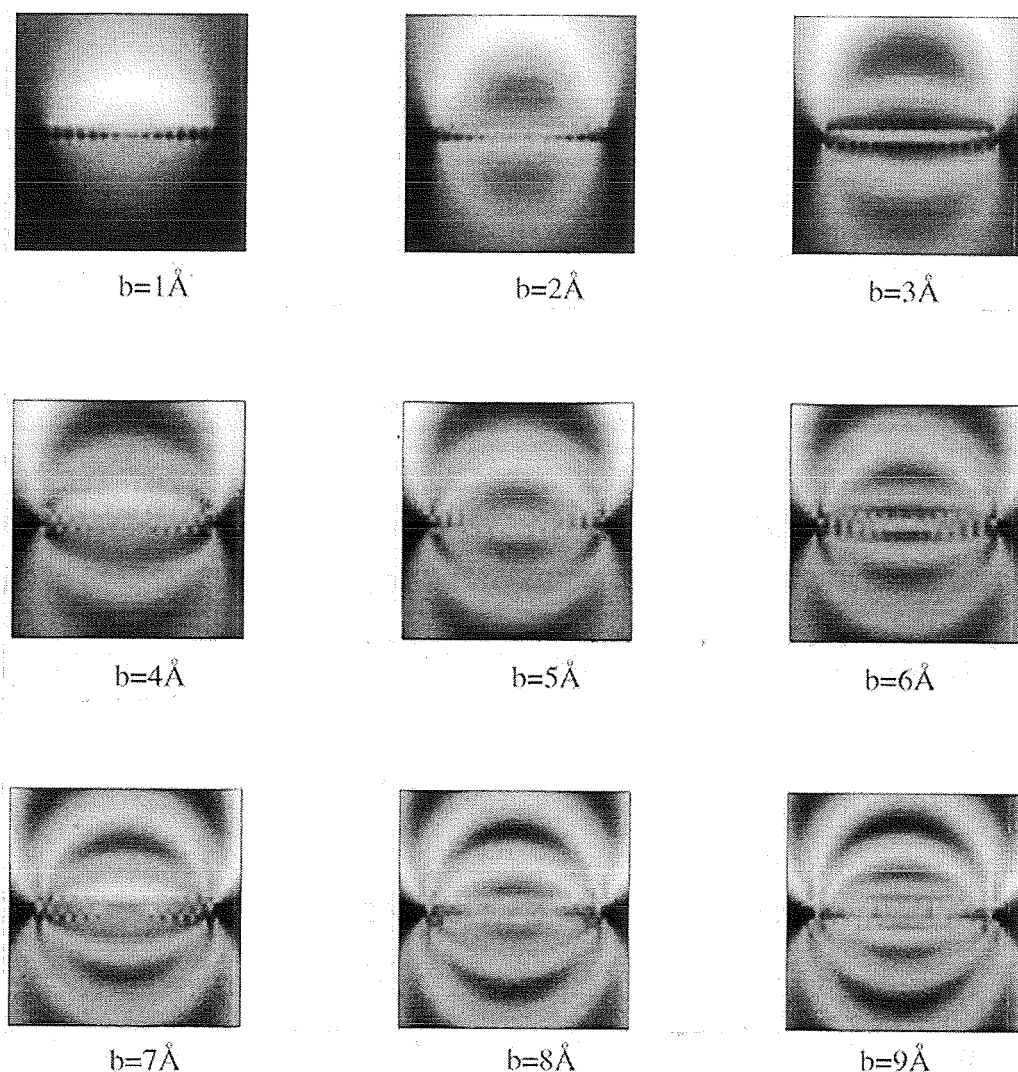


fig. 4.15b: Gesimuleerde donkerveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in tabel 4.12 verwoord en de burgersvector b varieert van 1 \AA t/m 9 \AA . De dikte van de folie is 500 \AA .

Als in deze figuren en in figuur 4.11 vooral gelet wordt op het afwisselen van de donkere en de lichte lobben in de richting van het precipitaat af, dan lijken de afbeeldingen uit 4.14 en 4.15, met burgersvector 1 \AA à 2 \AA het meest overeen te komen.

Een burgersvector van 1 \AA à 2 \AA komt overeen met een precipitaatdikte van 3 \AA à 7 \AA . Hierbij is de aanname gedaan dat er geen mispassingsdislocaties zijn..

5. Discussie

In dit hoofdstuk worden de resultaten zoals in de vorige hoofdstukken gepresenteerd beschreven per bepaalde parameter, niet per gebruikte techniek zoals in hoofdstuk 4.

5.1 precipitaatgrootte als functie van de nitreerparameters.

Volgens de theorie wordt verwacht dat de precipitaatgrootte toeneemt met toenemende nitreertemperatuur en met afnemende nitreerpotentiaal. Over de grootte van de invloed van de nitreertemperatuur ten opzichte van de grootte van de invloed van de nitreerpotentiaal wordt geen voorspelling gedaan.

Uit de metingen, geïnterpreteerd met de theorie, blijkt het volgende verband:

- massatoename

Uitgaande van het model van Somers¹, waarbij de precipitaatgrootte blijkt uit het verschil tussen de bepaalde verhouding tussen vanadium en stikstof (x) en 1. De x wordt geïnterpreteerd als de hoeveelheid stikstof op het precipitaatoppervlak. Hierbij wordt aangenomen dat de excess-stikstof alleen op de oppervlakken van de plaat zit, niet aan de rand van de plaat. Bij $x=1$ is het precipitaat oneindig dik, bij $x=3$ is het precipitaat 1 monolaag dik. De uit dit verband volgende rangschikking van de precipitaatgrootte (dikte) staat in tabel 5.1 uit (hoogste waarde = grootste precipitaat, laagste waarde = kleinste precipitaat).

Tabel 5.1: Rangschikking van precipitaatgrootte zoals bepaald uit de massatoename als functie van de nitreertemperatuur en nitreerpotentiaal. De hoogste waarde geeft het grootste precipitaat weer, de laagste waarde geeft het kleinste precipitaat weer.

	0.102 atm ^{-1/2}	0.540 atm ^{-1/2}
520°C	2	1
580°C	4	3
640°C	6	5

- hardheid

In bijlage I is een verband tussen precipitaatgrootte en hardheid weergegeven. Hieruit volgt dat de hardheid van het preparaat afneemt als de dikte van het precipitaat toeneemt. Hieruit volgt voor de rangschikking van de precipitaatgrootte:

Tabel 5.2: Rangschikking van precipitaatgrootte zoals bepaald uit de hardheidstoename als functie van de nitreertemperatuur en nitreerpotentiaal. De hoogste waarde geeft het grootste precipitaat weer, de laagste waarde geeft het kleinste precipitaat weer.

	0.102 atm ^{-1/2}	0.540 atm ^{-1/2}
520°C	1	1
580°C	4	1
640°C	6	5

- röntgendiffractie

Uit de piekverschuiving van de ijzerreflecties en de staarten aan de rechterkant van de ijzerreflecties en de gegeven verklaring in hoofdstuk 4 volgt de volgende rangschikking van de precipitaatgrootte:

Tabel 5.3: Rangschikking van precipitaatgrootte zoals bepaald uit de röntgendiffractieprofielen als functie van de nitreertemperatuur en nitreerpotentiaal. De hoogste waarde geeft het grootste precipitaat weer, de laagste waarde geeft het kleinste precipitaat weer.

	0.102 atm ^{-1/2}	0.540 atm ^{-1/2}
520°C	2	1
580°C	4	3
640°C	6	5

- TEM

De uitgevoerde TEM donkerveld groottemetingen zijn de meest directe precipitaatgroottemetingen uit dit onderzoek. Het zijn tevens de enige TEM precipitaatgroottemetingen die in dit hoofdstuk getoond worden.

Tabel 5.4: Rangschikking van precipitaatgrootte zoals bepaald uit de donkerveld precipitaatgroottemetingen, als functie van de nitreertemperatuur en nitreerpotentiaal. De hoogste waarde geeft het grootste precipitaat weer, de laagste waarde geeft het kleinste precipitaat weer.

	0.102 atm ^{-1/2}	0.540 atm ^{-1/2}
520°C	2	1
580°C	4	3
640°C	6	5

Tevens suggereert het etsgedrag van de genitreeerde preparaten voor de structuurfoto's, als de inwendige spanning hiervoor bepalend is, dat de precipitaatgrootte toeneemt met toenemende nitreertemperatuur

De bepalingen van de precipitaatgrootte, zowel indirect (volgens de eerste drie tabellen) als direct (laatste tabel) spreken elkaar niet tegen en spreken bovendien het verwachte verband uit de theorie niet tegen.

Er is nu te concluderen dat de precipitaatgrootte toeneemt met de nitreertemperatuur en afneemt met de nitreerpotentiaal. Tevens is het aangetoond dat in de gebruikte bereiken voor de nitreerparameters de invloed van de nitreertemperatuur groter is dan de invloed van de nitreerpotentiaal op de precipitaatgrootte.

5.2 Incoherentie als functie van de nitreerparameters

De coherentie (zie figuur 2.4) van de waargenomen precipitaten is rechtstreeks waargenomen in de HREM opnamen. Hieruit blijkt dat de bij 640°C en 1% ammoniak genitreerde preparaten een minder coherent grensvlak tussen precipitaat en matrix vertonen dan de bij 520°C en 1% ammoniak genitreerde preparaten. Er is immers bij het bij 640°C en 1% ammoniak genitreerde preparaat een mispassingsdislocatie zichtbaar.

Deze waarneming wordt ondersteund door de (kwalitatieve) verklaring van de staart aan de rechterkant van de ijzerreflecties in de röntgendiffractieprofielen. Deze verklaring wijst erop dat de preparaten bij hogere temperatuur genitreerd minder coherente grensvlakken tussen precipitaten en matrix vertonen dan de preparaten bij lagere temperatuur genitreerd.

De verwachting is dat grote precipitaten minder coherentie tussen precipitaat en matrix vertonen dan kleine precipitaten. De twee voorgaande waarnemingen zijn dan niet strijdig met de bepaalde precipitaatgrootte.

5.3 Oriëntatierelatie

Tijdens dit onderzoek is er is niet gepoogd de oriëntatierelatie tussen precipitaat en matrix eenduidig aan te tonen. Geen van de gepresenteerde metingen is strijdig met de in de literatuur gevonden Bain-oriëntatierelatie.

Tevens zijn er uitsluitend precipitaten waargenomen op de {100} ijzervlakken, hetgeen ook in overeenstemming is met de verwachting (§2.2.4)

5.4 Precipitaatmispassing

Er blijkt uit paragraaf 4.4 en 4.5 dat het getoonde precipitaat, behorende bij de nitreertemperatuur 640°C en 1% ammoniak, onder de genoemde aannamen, een dikte heeft van 10 à 13 Å.

Van een ander precipitaat, behorend bij dezelfde nitreeromstandigheden, is een HREM opname getoond en daaruit blijkt een precipitaatdikte van ongeveer 15 Å. Hier is echter ook een mispassingsdislocatie aangetoond. Deze mispassingsdislocatie (samen met de uit symmetrieoverwegingen 90° gedraaide versie van de dislocatie) zou een kleinere dikte in rekveld kunnen tonen, met als verschil twee monolagen: 2.8 Å. (§4.4.2)

De diktebepalingen uit de HREM opname en de rekveldmethode zijn niet aan hetzelfde precipitaat gedaan, het is derhalve niet correct deze metingen te vergelijken.

Voor het vergelijken van de methoden HREM en rekveldcontrast, zouden er rekveld- en hoge resolutieopnamen van 1 precipitaat moeten zijn, of moeten diktes bepaald uit rekvelden en uit hoge resolutieopnamen statistisch verantwoord vergeleken worden.

6. Conclusies en Aanbevelingen

6.1 Conclusies

1. Het gebruikte precipitaat-matrix systeem is wél geschikt voor kwantitatieve bepaling van precipitaatgrootte, precipitaatmorfologie en oriëntatierelatie. Het systeem is niet geschikt voor een kwantitatieve bepaling van het rekveld met CTEM rekveldcontrast.
2. Het model van Somers¹ voor precipitatie, beschrijft inwendig nitreren van ijzer met 1.81% vanadium, bij de toegepaste nitreerparameters kwalitatief goed.
3. Het simuleren van rekveldcontrast in CTEM kan goede resultaten opleveren voor de mispassing van een precipitaat. Hierbij hoeven niet alle afbeeldingscondities nauwkeurig bekend te zijn. Het rekveldmodel van een dislocatiering toegepast op een plaatvormig precipitaat voldoet goed.

6.2 Aanbevelingen

In dit onderzoek zijn veel metingen verricht, die bijna geen van alle zuiver kwantitatieve resultaten hebben opgeleverd. Er wordt een aantal aanbevelingen gedaan voor het beter uitvoeren van de in dit onderzoek gepresenteerde proeven:

1. Nitreer in massabalans
Dit maakt het mogelijk dat de nitreerproef direct beëindigd kan worden als de stikstofopname stopt. Vergroving van precipitaten wordt hiermee voorkomen. Bovendien kunnen gegronde uitspraken gedaan worden over de kinetiek van inwendig nitreren.
2. Verlaag de vanadiumconcentratie
Uit het onderzoek is gebleken dat de gemiddelde afstand tussen de precipitaten te klein is voor de rekveldbepaling. Als de concentratie vanadium verlaagd wordt, zal er minder volume VN in het materiaal aanwezig zijn, dit resulteert in een toename van de gemiddelde afstand tussen de precipitaten, gerelateerd aan de precipitaatgrootte.
3. Verbeter kwaliteit röntgendiffractiepreparaten
Met een kleinere kristalgrootte en een vlakker oppervlak zal de kwaliteit van de diffractogrammen sterk verbeteren.
4. Doe TEM-onderzoek vooral aan niet magnetische materialen.

Er worden ook enkele aanbevelingen gedaan over zaken die in dit onderzoek slechts zijdelings aan bod gekomen zijn:

5. Onderzoek precipitaatgrootte als functie van nitreertijd en afstand tot preparaatoppervlak. Dit kan helderheid verschaffen over het proces van precipitaatvorming tijdens nitreren.
6. Onderzoek precipitaat-matrix systeem eigenschappen ook na denitreren. De stikstof in het ijzer is op meerdere manieren aanwezig (bijlage A). Om de rol van de stikstof te onderzoeken moet op één manier aanwezige stikstof tegelijk onderzocht worden.

Literatuur

- ¹ Somers, M.A.J., proefschrift TU Delft 1989
- ² E.J. Mittemeijer, J.T. Slycke, Surface Engineering 1996 Vol.12 No 2 152.
- ³ Eshelby, J.D., 1956, Solit St. Phys, 3, 79
- ⁴ Atkins, P.W., "Physical Chemistry", Oxford University Press, 1978
- ⁵ Schmalzried, H., "Chemical kinetics of solids", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995
- ⁶ Diffusion Data 1971, 4, 39
- ⁷ Mehl, R.F. Newkirk, J.B., Anderson, W.A., 'Precipitation from solid solution', ASM, 1959, USA
- ⁸ Dieter, G.E., "Mechanical Metallurgy", McGraw & Hill, London, 1988
- ⁹ Ashby, M.F. Brown, L.M., Phil. Mag. 8, 1963, 1083 & 1649
- ¹⁰ Biglari, M.H., proefschrift TU Delft, 1994
- ¹¹ Pope, M. Grieveson, P. Jack, K.H. Scan. J., of Metallurgy 2, 1973, 29-34
- ¹² Powder Diffraction File, 27-1402 from ICDD
- ¹³ Cullity, B.D., "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley Publ. comp. inc., Reading, 1978
- ¹⁴ Stadelmann, P., Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, EMS OnLine, "<http://cimesg1.epfle.ch/EMS/>", 05-09-1997.
- ¹⁵ Edington, J.W. 1975, "Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science", Macmillan, Philips Technical Library
- ¹⁶ Darwin, C.G. (1914) Phil. Mag 27, 315 en 675
- ¹⁷ Howie, A. whelan, M.J.; Proc. Roy.Soc. A, 263, 217, 1961
- ¹⁸ Hirsch, P.B., Howie, A., Nicholson, R.B., Pashley, D.W., "Electron microscopy of thin crystals", Butterworths, London, 1967
- ¹⁹ Pollock, D.D., "Physical Properties for Materials for Engineers", 1993, CRC Press, Londen. .
- ²⁰ Boyce, W.E., DiPrima, R.C.; "Elementary differential Equations and boundary value problems", John Wiley & Sons, Inc, 1992
- ²¹ Smithells, C.J., 'Metals Reference Book', Butterworths, London & Boston, 1976
- ²² Feldman, L.C. Mayer, J.W., "Fundamentals of surface and thin film analysis", Prentice Hall, 1986
- ²³ Janssens, K.G.F., proefschrift, KU Leuven, 1995
- ²⁴ Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P., "Numerical Recipes in Fortran", Cambridge University Press, 1986.
- ²⁵ Yang, M.M., Krawitz, A.D., 1984, Metall. Trans. A., 15A, 1545

Bijlage A: Vergelijking met nitreerproeven uit de literatuur

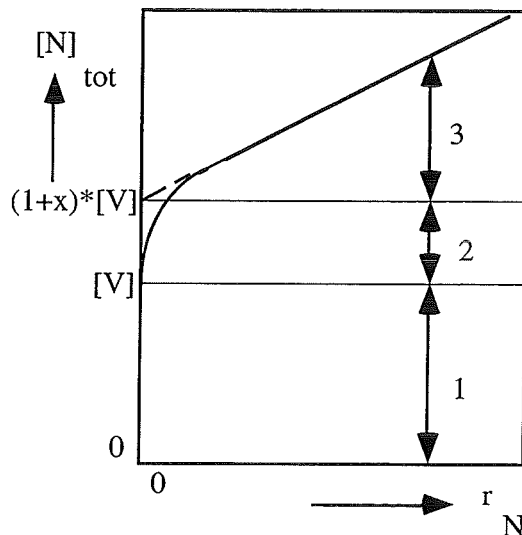
Het model Somers

Het model van Somers gaat uit van drie verschillende plaatsen in het materiaal waar stikstof opgenomen kan worden:

1. opgenomen in het precipitaat,
2. op het grensvlak van precipitaat en matrix,
3. opgelost in de octaëdrische holten van het ijzer.

De excess-stikstof bestaat uit stikstof van het type 2 en de overmaat stikstof in de ijzermatrix ten opzichte van de evenwichtsconcentratie in zuiver ijzer.

Deze drie verschillende soorten stikstof zijn in figuur A.1 weergegeven:



Figuur A.1: Schematische weergave van een absorptie-isotherm: de hoeveelheid opgenomen stikstof uitgezet tegen de nitreerpotentiaal. Er zijn drie verschillende soorten stikstof onderscheidbaar:

1. opgenomen in het precipitaat,
2. op het grensvlak van precipitaat en matrix,
3. opgelost in de octaëdrische holten van het ijzer ($=N_{\alpha}$).

Het door Somers gehanteerde model, gaat uit van elastische mispassing van de ijzermatrix rond het precipitaat. Dit veroorzaakt een macrorek in de eindige ijzermatrix.

De helling in de absorptie-isotherm is gelijk aan $[N]_{\alpha/FN}$. Deze is enerzijds te berekenen volgens het model van Somers:

$$\frac{[N]_{\alpha}}{[N]_{\alpha}^{ref}} = \exp\left\{\frac{\bar{V}_N}{RT}\left[\frac{4\varepsilon G_{\alpha}}{(1+\varepsilon)^3} Y_{VN}^0 - \sigma_{\alpha}^{ref}\right]\right\} \quad (\text{A.1})$$

Waarin:

$$Y_{VN}^0 = \frac{[V](V_{vn} + (x-1)fV_{VN})}{(1-[V])V_{\alpha}^0 + [V](V_{vn} + (x-1)fV_{VN})} \quad (\text{A.2})$$

$$\varepsilon = \frac{[V_{VN} + (x-1)fV_{VN}]^{1/3} - (V_{\alpha}^0)^{1/3}}{(V_{\alpha}^0)^{1/3}} \quad (\text{A.3})$$

$[N]_{\alpha}$	hoeveelheid opgeloste stikstof in het α -ijzer
$[N]_{\alpha}^{ref}$	hoeveelheid opgeloste stikstof in het referentie α -ijzer (uit empirische formule)
\bar{V}_N	molair volume van stikstof
R	gasconstante
T	temperatuur
ε	lineaire misfitparameter
G_{α}	shear modulus van het α -ijzer
Y_{VN}^0	volumefractie precipitaat
σ_{α}^{ref}	hydrostatische spanningscomponent van het referentie α -ijzer
σ_{α}^{ref}	hoeveelheid vanadium in ijzer (atoomprocent)
$[V]$	molair volume van het referentie α -ijzer
V_{α}^0	molair volume van vanadiumnitride
V_{VN}	verhouding tussen stikstof en vanadium in precipitaat én grensvlak
x	mate waarin de mispassing uitwerkt op de rek van de matrix
f	

Anderzijds is de helling van het rechte deel van de absorptie-isotherm ook op een andere wijze, vanuit de meetresultaten, te berekenen. Door de massatoename en het vanadiumpercentage te meten en de x te schatten is de helling te berekenen.

Doordat de x in beide methoden een inputparameter is, kan via een fitprocedure x bepaald worden.

Hierbij worden de volgende waarden gebruikt:

$$[N]_{\alpha}^{ref} = r_N \exp\left(-\frac{9270}{T} + 10,27\right) \quad (\text{A.4})$$

$$\bar{V}_N = 5,12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$G_{\alpha} = 81,6 \text{ GPa}$$

$$\sigma_{\alpha}^{ref} = 0$$

$$V_{\alpha}^0 = 7,092 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{vn} = 10,68 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$f = 1$$

Om dit model te kunnen toepassen moeten de volgende aannamen gedaan worden: de nitreeromstandigheden bevinden zich in het rechte deel van de absorptieisotherm. Dit is voor de toegepaste nitreerpotentialen maar zeer de vraag.

De empirische formule (A.4) voor de referentietoestand is niet geldig bij de hoogste temperatuur, maar is bij gebrek aan beter toch toegepast.

Voor de invloed van incoherentie van het precipitaat (de f in het model) is slechts 1 waarde gebruikt. In het proefschrift van Somers blijkt dat de invloed van deze parameter klein is.

De vergelijking met de literatuurwaarden is weergegeven in tabel A.1.

Kwalitatief zien we dat de waarden voor de door Kempen gefitte stikstof-vanadium verhouding x een verloop vertonen met de temperatuur en met de nitreerpotentiaal dat in overeenstemming is met de literatuurwaarden.

Ook de waarden van de x liggen bijna (alleen de bij zeer hoge temperatuur genitreeerde niet) allemaal binnen de range van waarden zoals bepaald uit de metingen van Yang²⁵ en Pope¹¹

De conclusie die we kunnen trekken is dat het nitreren in het huidige onderzoek, ondanks verschillende nitreeromstandigheden goed vergelijkbaar is met de ijzervanadium nitreerproeven bekend uit de literatuur.

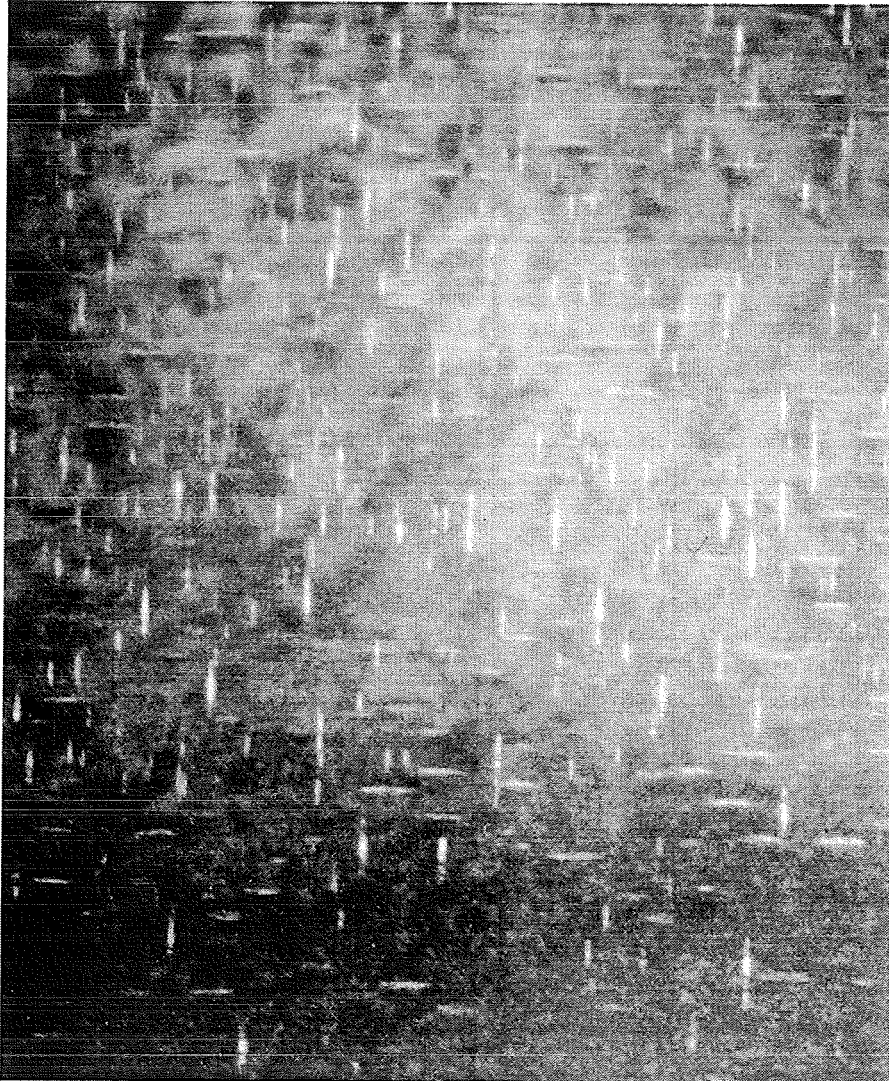
Tabel A.1: Vergelijking van uitgevoerde nitreerexperimenten vermeld in de literatuur met uitgevoerde experiment in dit verslag. Weergegeven zijn het vanadiumgehalte V, de nitreertemperatuur T en de -potentiaal r_N de massatoename $[N_{tot}]$ en de gefitte waarde voor de verhouding tussen stikstof en vanadium: x.

V at%	T(K)	r_N (atm \cdot s ⁻⁵)	$[N_{tot}]$	x	
0.52	843	0.0310	0.70	1.20	Pope
0.52	843	0.1170	1.01	1.34	
1.08	843	0.0310	1.16	1.00	
1.08	843	0.1170	1.65	1.17	
2.26	843	0.0310	2.70	1.12	
2.26	843	0.1170	3.59	1.24	
1.10	773	0.1910	1.50	1.15	Yang
1.10	823	0.0780	1.25	0.98	
1.10	843	0.0780	1.26	0.95	
2.20	773	0.1910	3.25	1.25	
2.20	823	0.0780	2.65	1.07	
2.20	843	0.0780	2.65	1.04	
3.30	773	0.1910	4.82	1.20	
3.30	823	0.0780	4.00	1.07	
3.30	843	0.0780	4.00	1.05	
1.81	793	0.0102	2.23	1.22	Kempen
1.81	793	0.0540	2.73	1.40	
1.81	853	0.0102	2.19	1.18	
1.81	853	0.0540	2.66	1.28	
1.81	913	0.0102	2.10	1.11	
1.81	913	0.0540	2.60	1.14	
0.50	843	0.0310	0.70	1.24	Pope gecorrigeerd
0.50	843	0.1170	1.01	1.39	
0.90	843	0.0310	1.16	1.18	
0.90	843	0.1170	1.65	1.38	
2.12	843	0.0310	2.70	1.19	
2.12	843	0.1170	3.59	1.31	
0.82	773	0.1910	1.50	1.51	Yang gecorrigeerd
0.82	823	0.0780	1.25	1.29	
0.82	843	0.0780	1.26	1.25	
1.80	773	0.1910	3.25	1.49	
1.80	823	0.0780	2.65	1.29	
1.80	843	0.0780	2.65	1.25	
2.68	773	0.1910	4.82	1.43	
2.68	823	0.0780	4.00	1.28	
2.68	843	0.0780	4.00	1.25	
0.75	773	0.1910	1.50	1.64	Yang extra gecorrigeerd
0.75	823	0.0780	1.25	1.41	
0.75	843	0.0780	1.26	1.36	
1.63	773	0.1910	3.25	1.63	
1.63	823	0.0780	2.65	1.40	
1.63	843	0.0780	2.65	1.36	
2.45	773	0.1910	4.82	1.56	
2.45	823	0.0780	4.00	1.40	
2.45	843	0.0780	4.00	1.36	

Bijlage B: foto's gebruikt voor groottebepaling

In deze bijlage staan de foto's die gebruikt zijn voor de bepaling van de grootteverdelingen zoals weergegeven in figuur 4.2 van het bijbehorend afstudeerverslag. Per gebruikte foto is het gebruikte deel (voor de groottebepaling) geselecteerd en afgebeeld. Afhankelijk van de grootte van het gebruikte deel van de foto, en de TEM-vergroting variëren de schalen van de figuren. De diffractiepatronen zijn bijgevoegd.

p 022 dv



100 nm

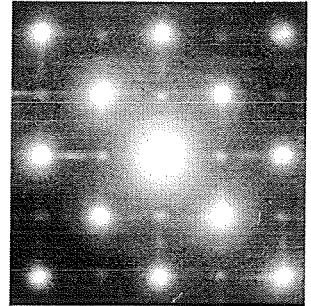


fig. B1a: donkerveldopname voor groottebepaling precipitaten voor het preparaat genitreerd bij 580°C en 1% ammoniak.

m020 (dv), 100 nm

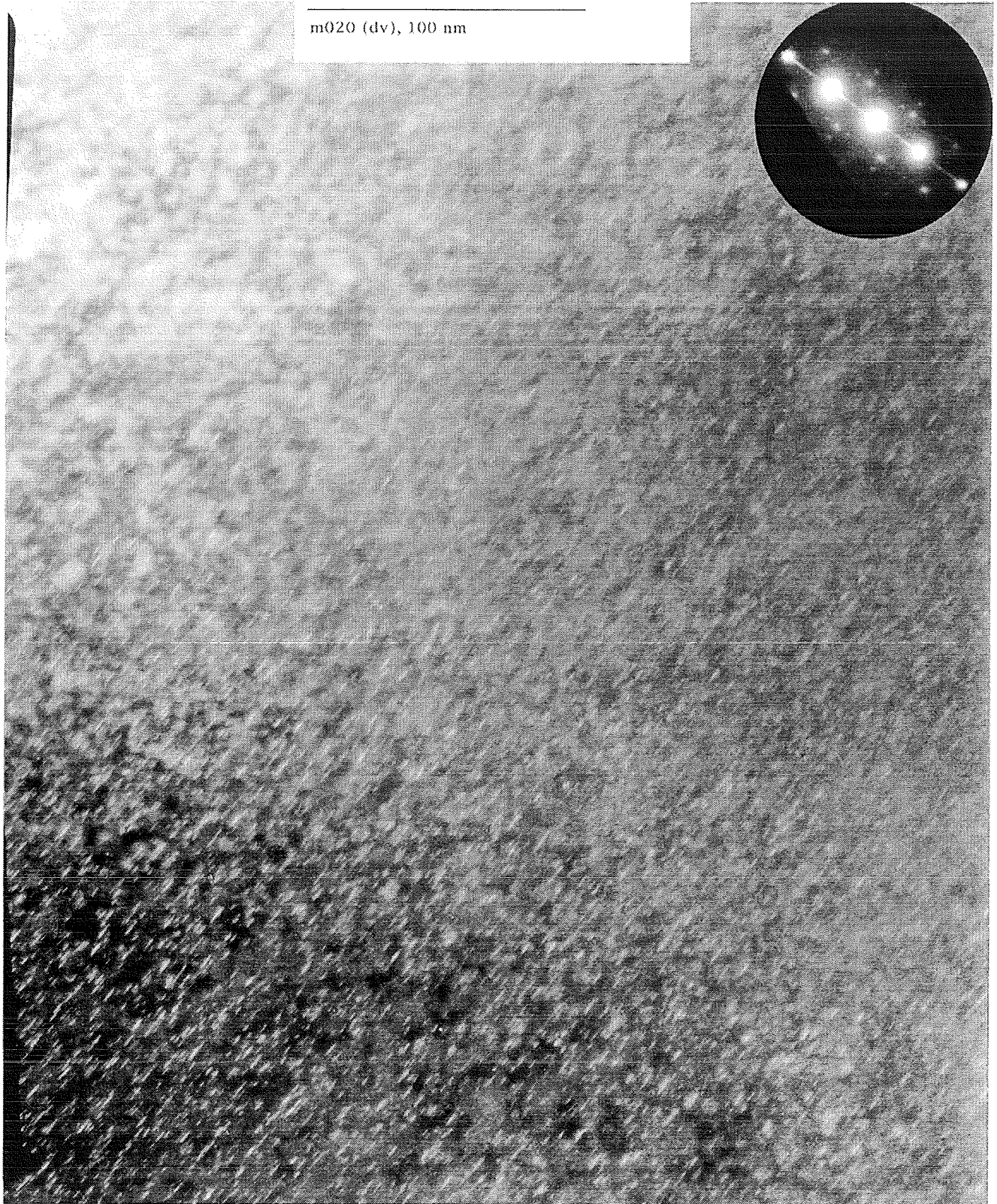
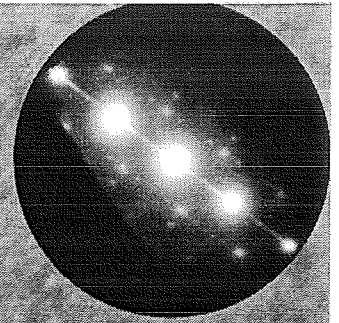


fig. B 1b: donkerveldopname voor groottebepaling precipitaten voor het preparaat genitreed bij 580°C en 1% ammoniak.

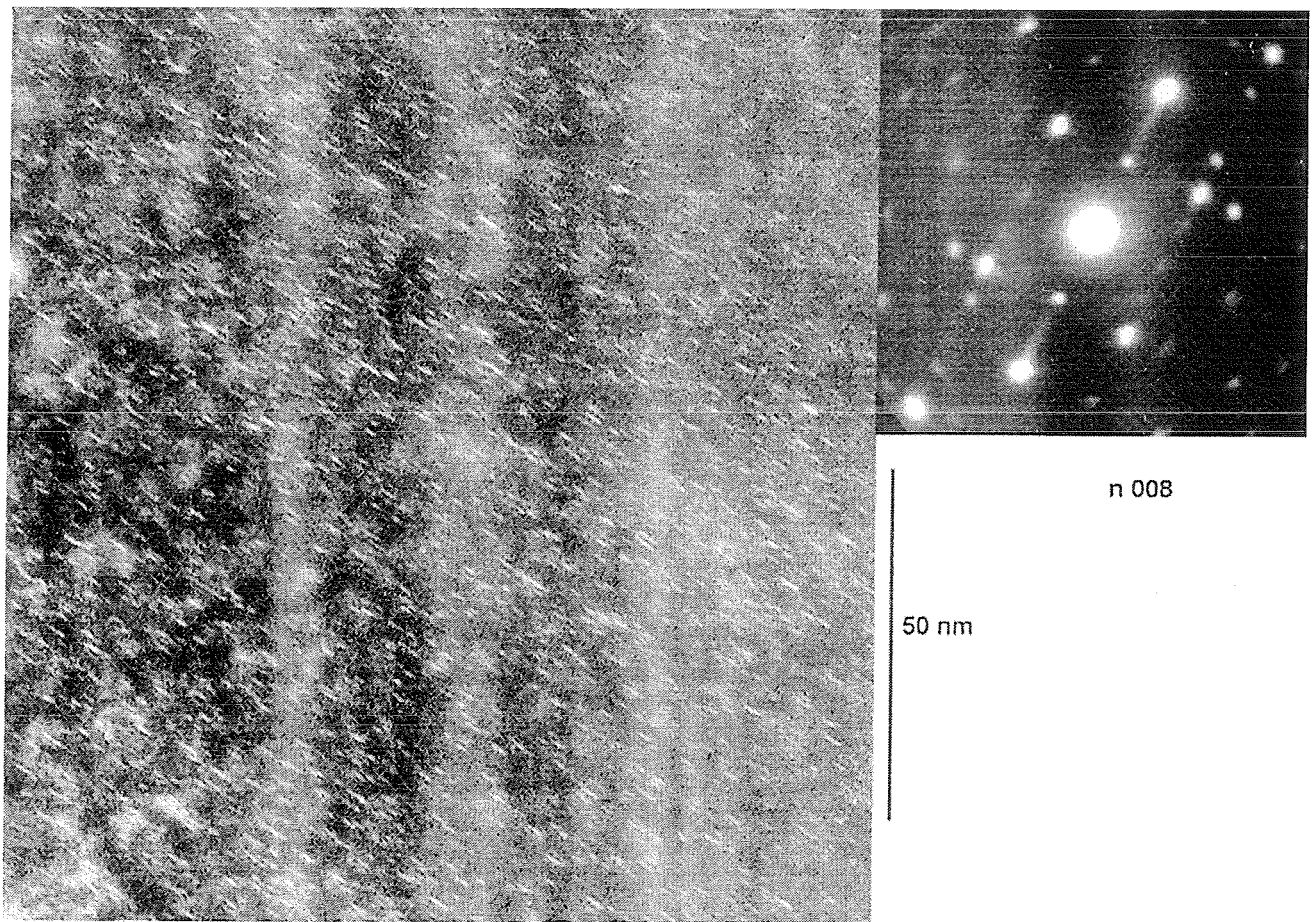
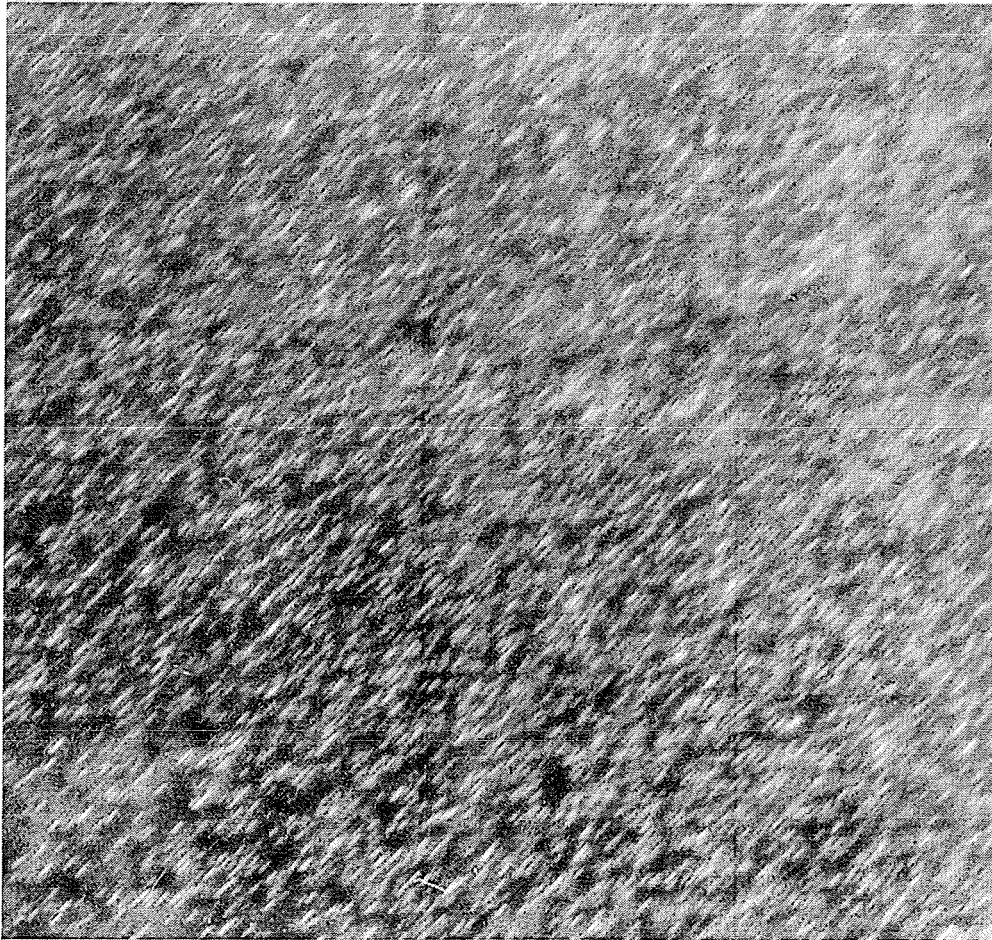


fig. B2a: donkerveldopname voor groottebepaling precipitaten voor het preparaat genitreerd bij 580°C en 5% ammoniak.

a 104 dv



100 nm

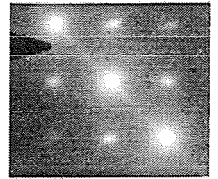


fig. B2b: donkerveldopname voor groottebepaling precipitaten voor het preparaat genitreerd bij 580°C en 5% ammoniak.

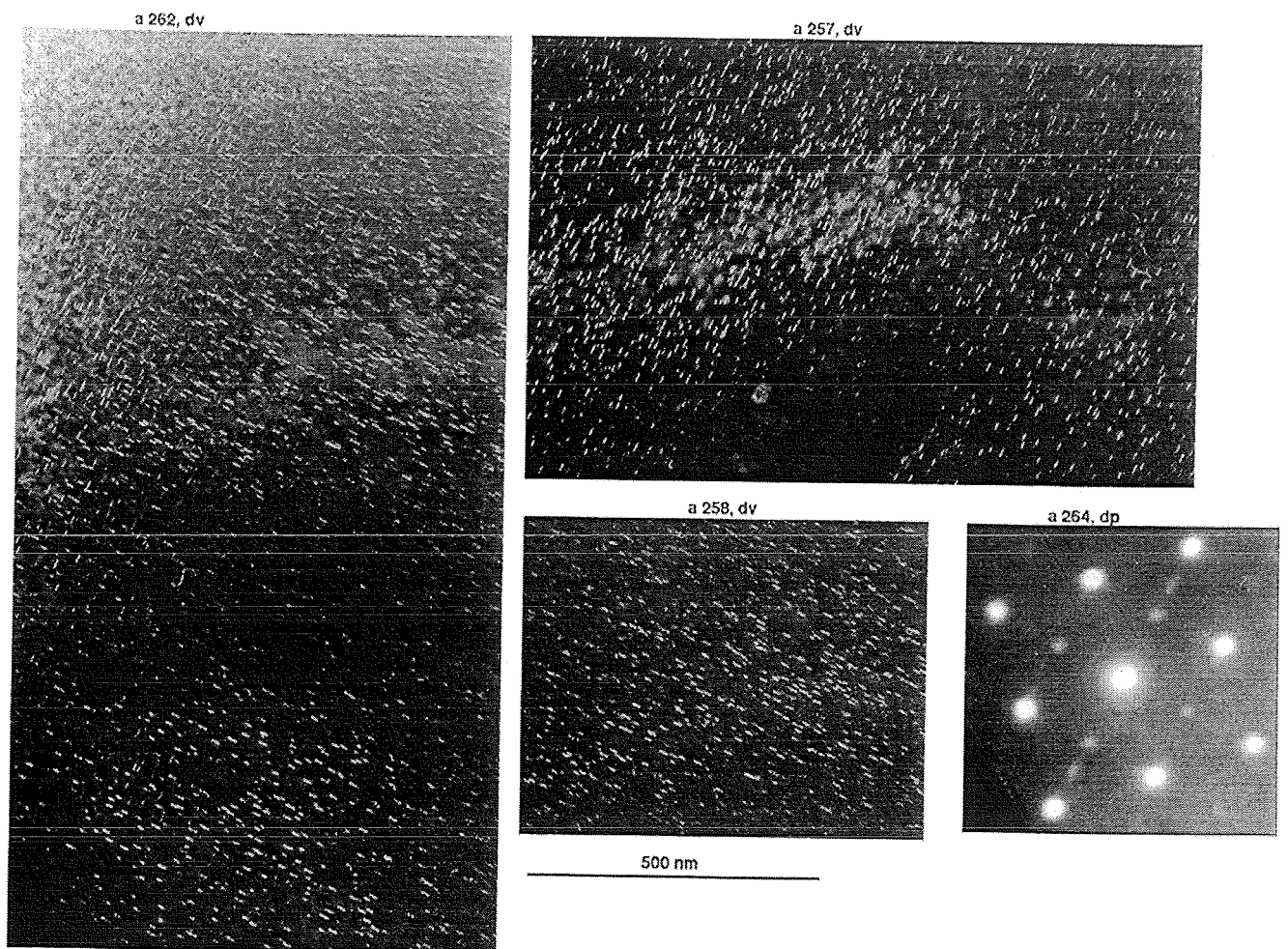


fig. B3a: donkerveldopnamen voor groottebepaling precipitaten voor het preparaat genitreerd bij 640°C en 1% ammoniak.

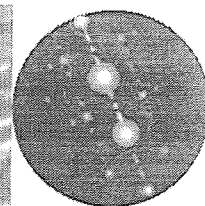
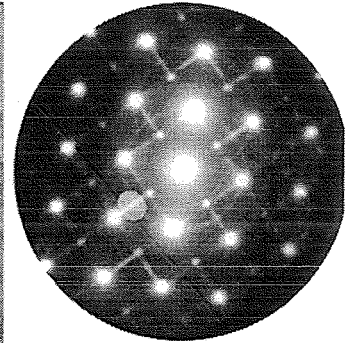
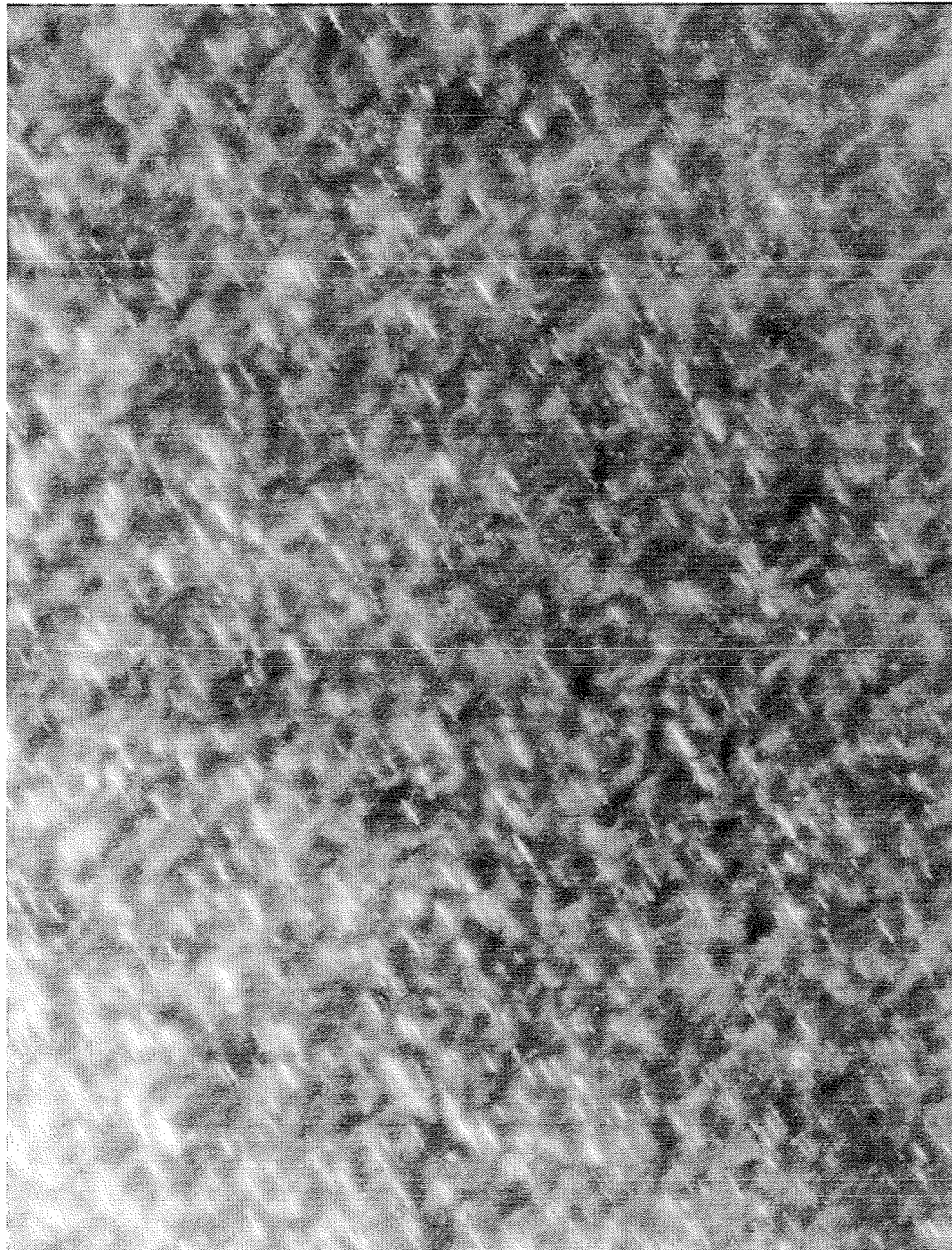


fig. B3b: donkerveldopname voor groottebepaling precipitaten voor het preparaat genitreerd bij 640°C en 1% ammoniak.



100 nm, k005

fig. B4a: donkerveldopname voor groottebepaling precipitaten voor het preparaat genitreerd bij 640°C en 5% ammoniak.

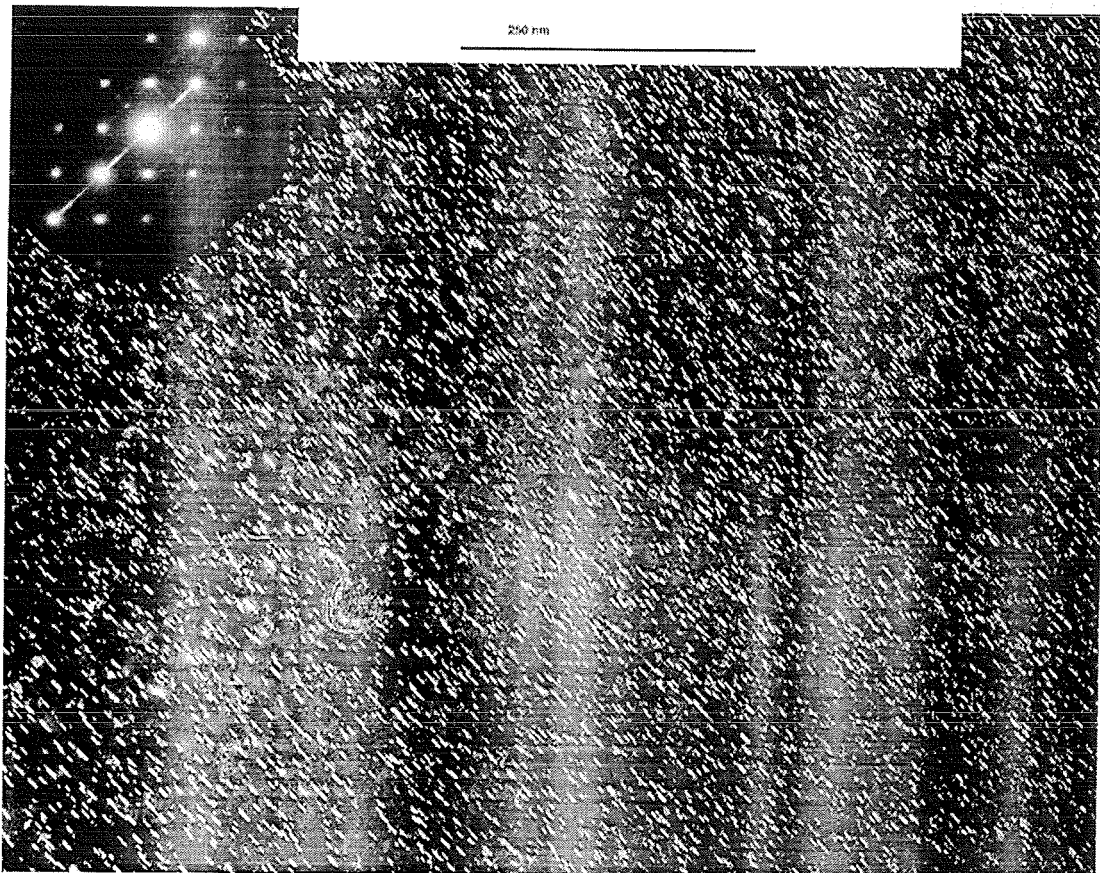


fig. B4b: donkerveldopname voor groottebepaling precipitaten voor het preparaat genitreerd bij 640°C en 5% ammoniak.

Bijlage C: Programmamodules

In deze bijlage is het rekveld als het fortran77 bestand field.f weergegeven. Het programma SIMCON is van het internet (16-09-1997) als share-ware te downloaden (<http://mars.sunmtm.kuleuven.ac.be/~simcon/>).

FIELD.F

```

subroutine field(xyz,u)

implicit none

c General declarations
c =====

c I/O parameters
c -----

integer nout
parameter (nout=6)
real*8 xyz(3),u(3)

c Core correction parameters
c -----

logical disp_correction
integer x,y,maxresx,maxresy
parameter (maxresx=300,maxresy=300)
real*8 mincor(maxresx,maxresy),max_disp_value
common /coreparameters/ x,y,mincor
common /disp_corr_parameters/ max_disp_value,disp_correction

c Temporaries, counters
c -----

integer cnt
real*8 tmp

c External functions
c -----

external dot
real*8 dot
cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc
c To be completed by the simcon_disp interface autoedit ...
real*8 misfit,nu,invoer,particle_radius
real*8 pi,r,y2,z2,numd,k,l,k2,l2,d2,ux,uy,uz,matrix(2*invoer+1,2*invoer+1)
common /fld/ misfit,nu,invoer,particle_radius
cccccccccccccccccc
calculation of u
cccccccccccccccccc

c constants
pi=3.141592d0
numd=0

c calculating position of d's
do 1 k= 1,invoer
do 1 l=1,invoer
if (((l-.5)**2+(k-.5)**2) .le.(invoer)**2) then
numd=numd+4

```

```

        matrix(l,k)=1
        matrix(-l,k)=1
        matrix(l,-k)=1
        matrix(-l,-k)=1
    endif
1    continue

c (re)setting variables
d2=(pi*particle_radius**2)/numd
u(1)=0
u(2)=0
u(3)=0

c calculating U
do 2 l=-invoer,invoer,1
    if (l .gt. .5) l2=l-.5
    if (l .lt. -0.5) l2=l+.5
    y2=l2*sqrt(d2)
    do 2 k=-invoer,invoer,1
        if (matrix(l,k).eq.1) then
            if (k .gt. .5) k2=k-.5
            if (k .lt. -0.5) k2=k+.5
            z2=k2*sqrt(d2)
            r=sqrt(xyz(1)**2 + (xyz(2)-y2)**2 + (xyz(3)-z2)**2)
            ux=misfit*(d2)*((1-2*nu)*(xyz(1)/r)+(3*xyz(1)**3)/r**3)/
c      (8*pi*(1-nu)*r**2)
            uy=-misfit*(d2)*((1-2*nu)*((xyz(2)-y2)/r)-
c      ((3*xyz(1)**2)*(xyz(2)-y2)/r**3))/(8*pi*(1-nu)*r**2)
            uz=-misfit*(d2)*((1-2*nu)*((xyz(3)-z2)/r)-
c      3*((xyz(1)**2)*(xyz(3)-z2)/r**3))/(8*pi*(1-nu)*r**2)

            u(1)=u(1)+ux
            u(2)=u(2)+uy
            u(3)=u(3)+uz
        endif
    2    continue

c Core corrections
c =====

c Overflow correction
c -----
    if (disp_correction) then
        tmp = dsqrt(dot(u,u))
        if (tmp.gt.max_disp_value) then
            tmp = max_disp_value / tmp
            do 3 cnt = 1,3
                u(cnt) = tmp * u(cnt)
            3    continue
        endif
    endif

c Storing distance to trouble points (not in use yet)
c -----

c mincor : distance from Bird's Beak
c      mincor(x,y) = dmin1(mincor(x,y),dsqrt(xz))

    return
end
cccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccccc

```

Bijlage D: Meetprotocol röntgendiffractiemetingen

File: AKA101, Date: 970811, Time: 11:51

LABORATORY OF METALLURGY, DELFT UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
SIEMENS D500 GONIOMETER, nr.B (program version: 850925-6 Wiersma)

DATE : 970402

TIME : 09:56:46

Q 01 CODE SPECIMEN : 97011B

Reflecting-sample spinner : nr.B

Q 03 Specimenholder [code - diameter mask in mm] : C-42

Q 05 Temperature of specimen [C] : 22.7

Q 07 Comments : 13 STUKJES 3*3 MM OP SI<510>

MET MAGNEETJE BEVESTIGD ZONDER VET

Q 09 Measurement made by : AKA

GENERATOR nr.3 : Siemens kristalloflex 710H

Focus : 0.4*8 mm line ; take-off [degr.] : 6 ; tube:69

Q 11 Anode : Cu ; [kV]-[mA] * : 45-30

DIFFRACTOMETER : Siemens D500-B

Alignment with refl.-sample spinner : 960403 BY V.D.PERS

Zero beam at 2*theta [degr.] : 0.000

Specimen displacement [um] : 0

Diffr. beam soller slits ,delta : 0.01765

Height rec.slit [mm]:12.0 ; Diffr. radius [mm]:200.6

Q 13 I Divergence slit [code-degr.] * : B-1

Q II Scatter slit [code-degr.] * : B-1

Q 15 III Rec. Scatter slit [code-degr.] * : B-1

Q IV Receiving slit [code-dgr.2theta] * : A-0.05

Diffr.beam monochromator nr. D : graphite KA1+KA2

DETECTOR nr. E type : scint. ; preamp. : built in
HIGH VOLTAGE Ortec 556 nr. A ; (pos.) : 970 V ; *-----
AMP/PHA Ortec 486 nr. D

(bipolar) (neg.) (window range [V] : 1) *

Gain coarse/fine:128/10;* Window/low.level:.40/.10 V;* *

Discr.mode:differential;* Lower level ref.: internal;*

TIMER COUNTER Ortec 773 nr.B, dead time system [us]:3.5

File name : AKA101

Reflection(s) : SCAN

Start 2*theta range [degr.] : 20.0000

End 2*theta range [degr.] : 165.0000

Step size 2*theta [degr.] : 0.0500

Counting time per step [sec.] (sum of scans) : 28.0000

Specimen rotation : Y

Amplitude of omega oscill. [degr.] : 0.0000

Phi [degr.] : 0.0

Omega [degr.] : 0.0000

Number of scans : 7

Number of data points : 2901

File "DY1:AKA101" contains too many data points (> ***).

Too many points.

Bijlage E: röntgendiffractogrammen

In de hierna volgende figuren zijn de röntgendiffractogrammen weergegeven zoals gemeten tijdens dit onderzoek. De meetopstelling is weergegeven in paragraaf 3.5 van het afstudeerverslag en in bijlage D.

In de figuren zijn meerdere diffractogrammen per ijzerreflectie weergegeven, om de verschillende nitreeromstandigheden te kunnen vergelijken. In iedere figuur is een diffractogram van niet genitreerd ijzer weergegeven.

Per reflectie, is voor ieder diffractogram de ondergrond afgetrokken en de piekhoogte is genormeerd.

In de legenda's staan de nitreeromstandigheden aangegeven. Achter de T staat de nitreertemperatuur in °C en achter de R staat het volume percentage ammoniak tijdens nitreren. Het niet genitreerde preparaat heeft achtereenvolgens de waarden 000 en 0 gekregen.

Boven de figuren is te zien welke ijzerreflectie is afgebeeld.

In sommige figuren is een detail geaccentueerd waarover in de tekst gesproken wordt.

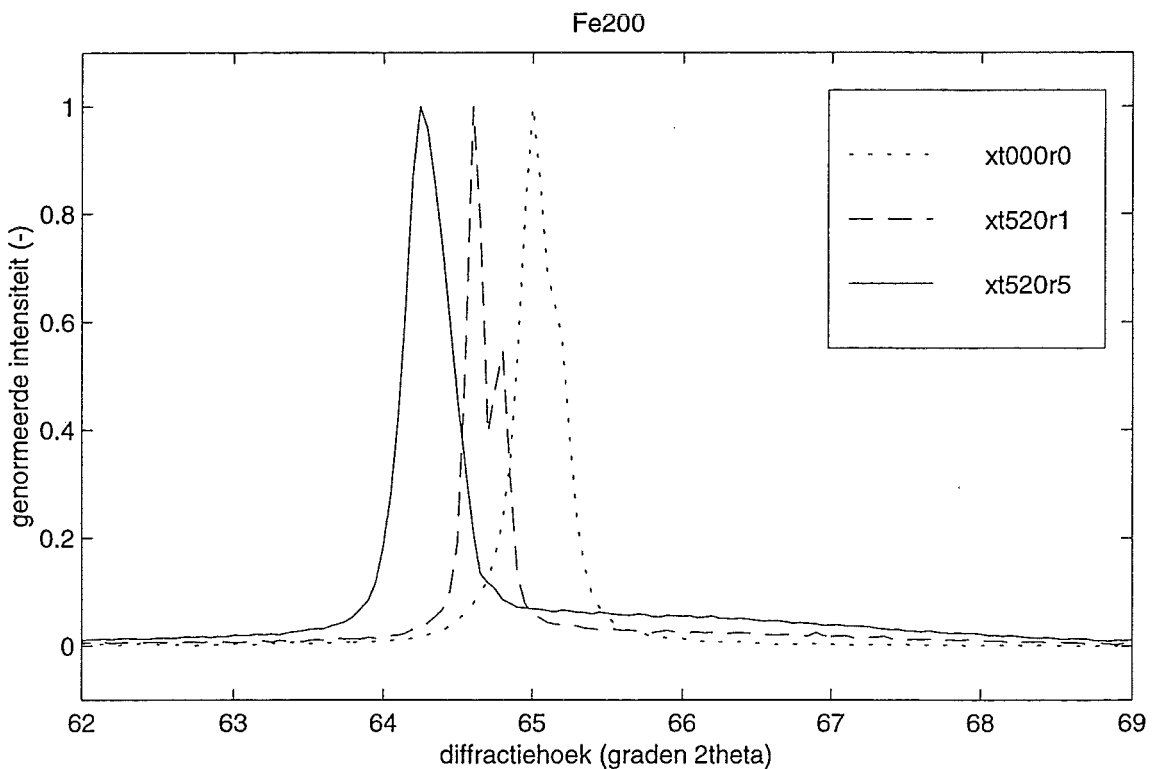
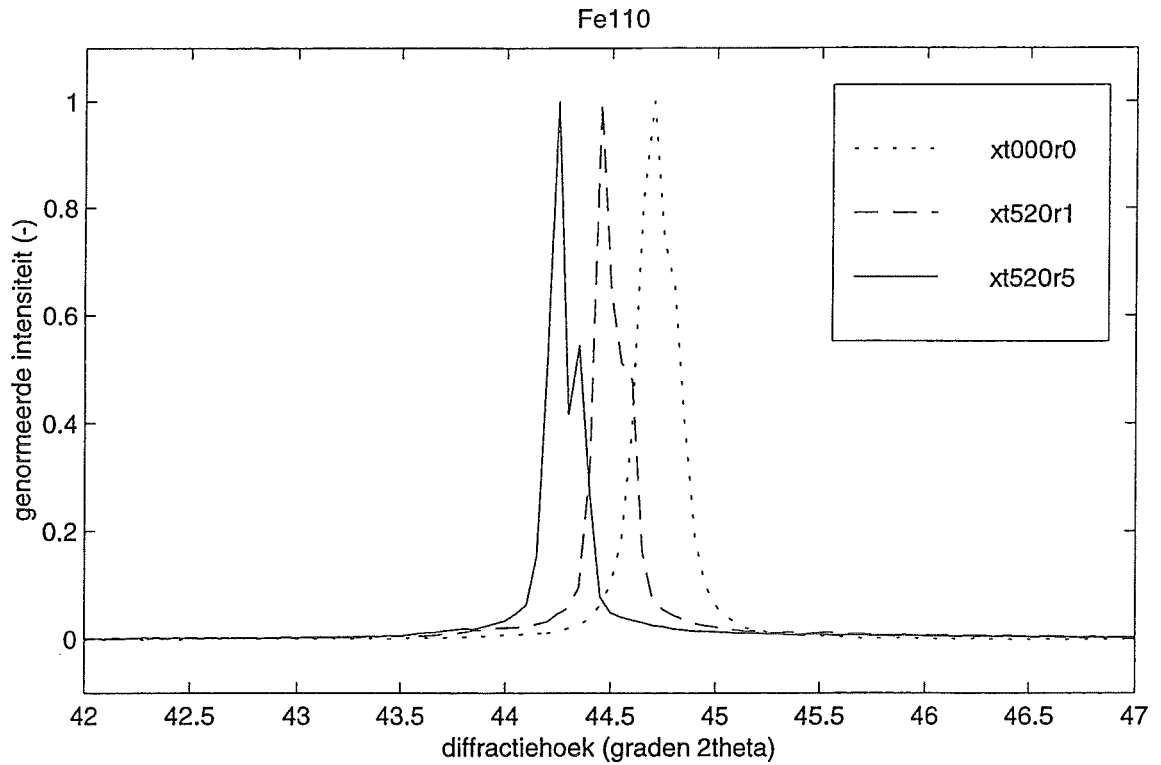


fig. E1a & b: Röntgendiffractogram Fe 110 reflectie(a) en Fe 200 reflectie (b) voor de preparaten genitreerd bij 520°C, 1% en 5% NH₃, en voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeerd.

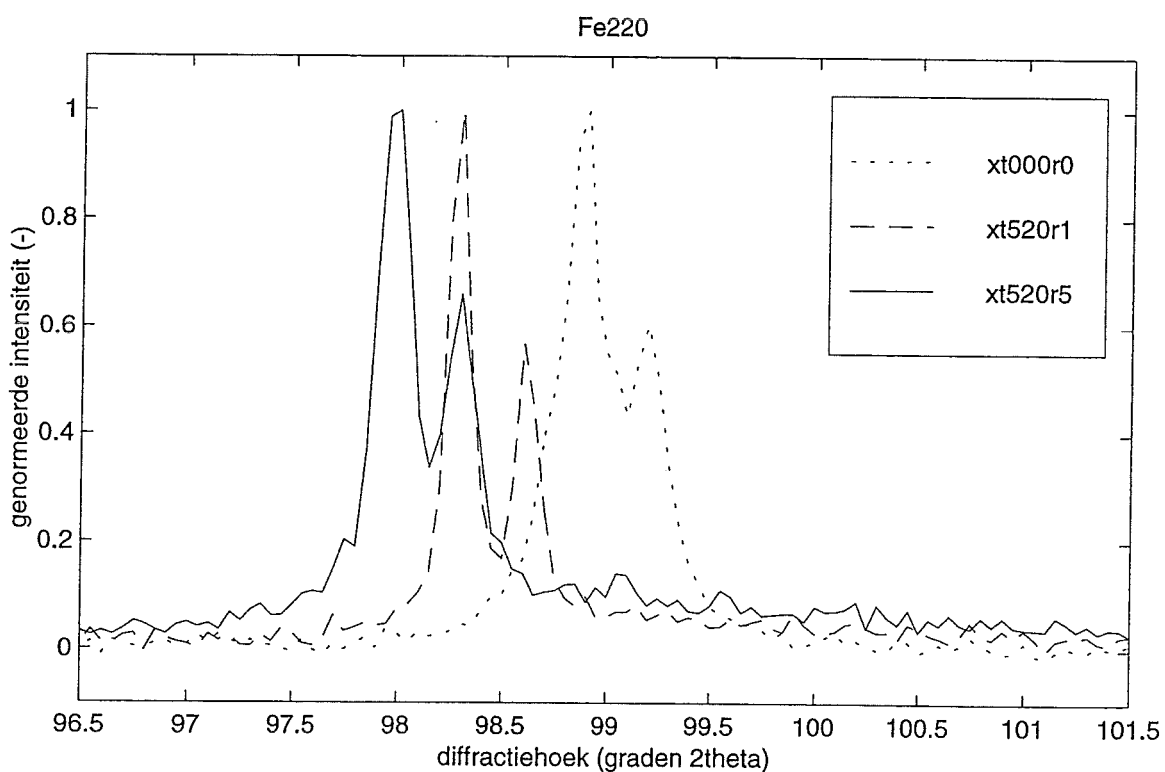
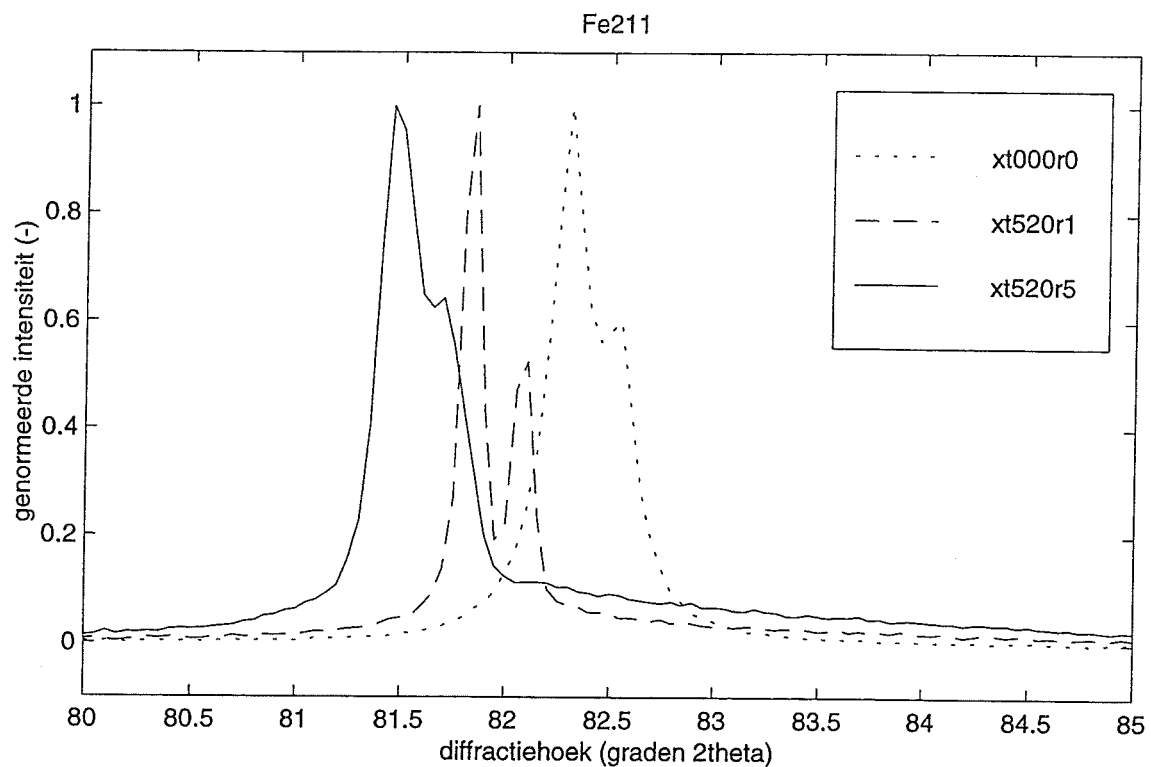


fig. E1c & d: Röntgendiffractogram Fe 211 reflectie(c) en Fe 220 reflectie (d) voor de preparaten genitreerd bij 520°C, 1% en 5% NH₃, en voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeerd.

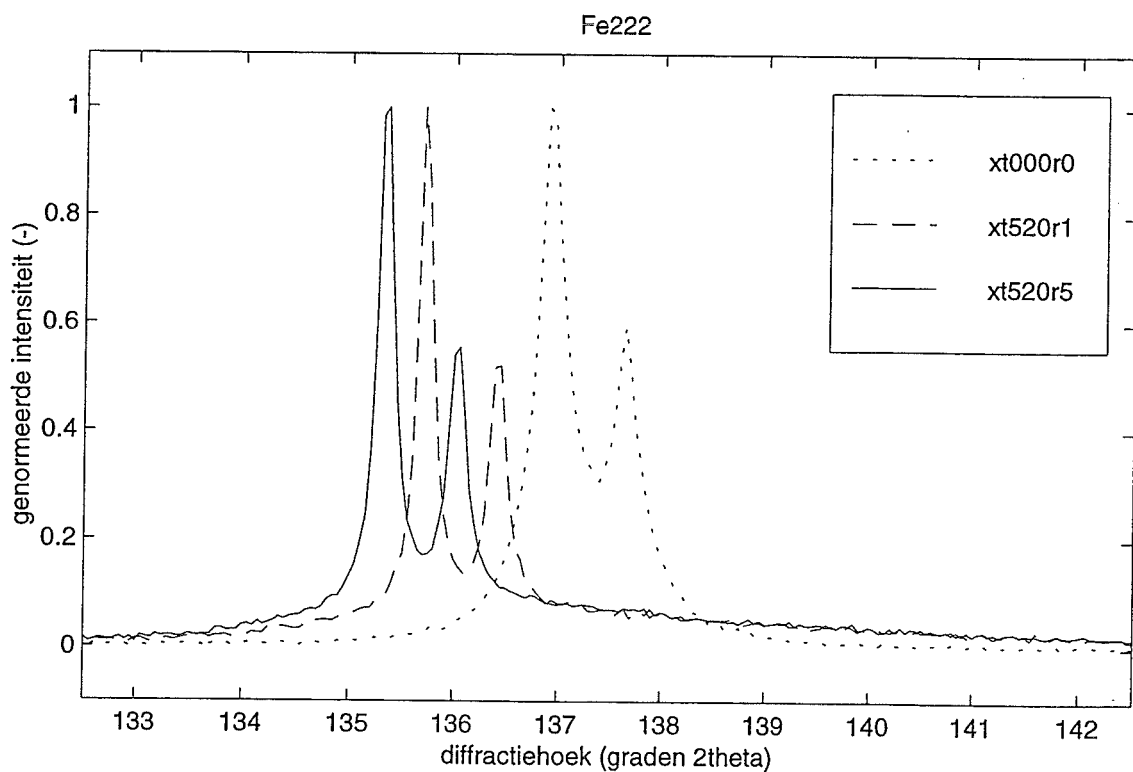
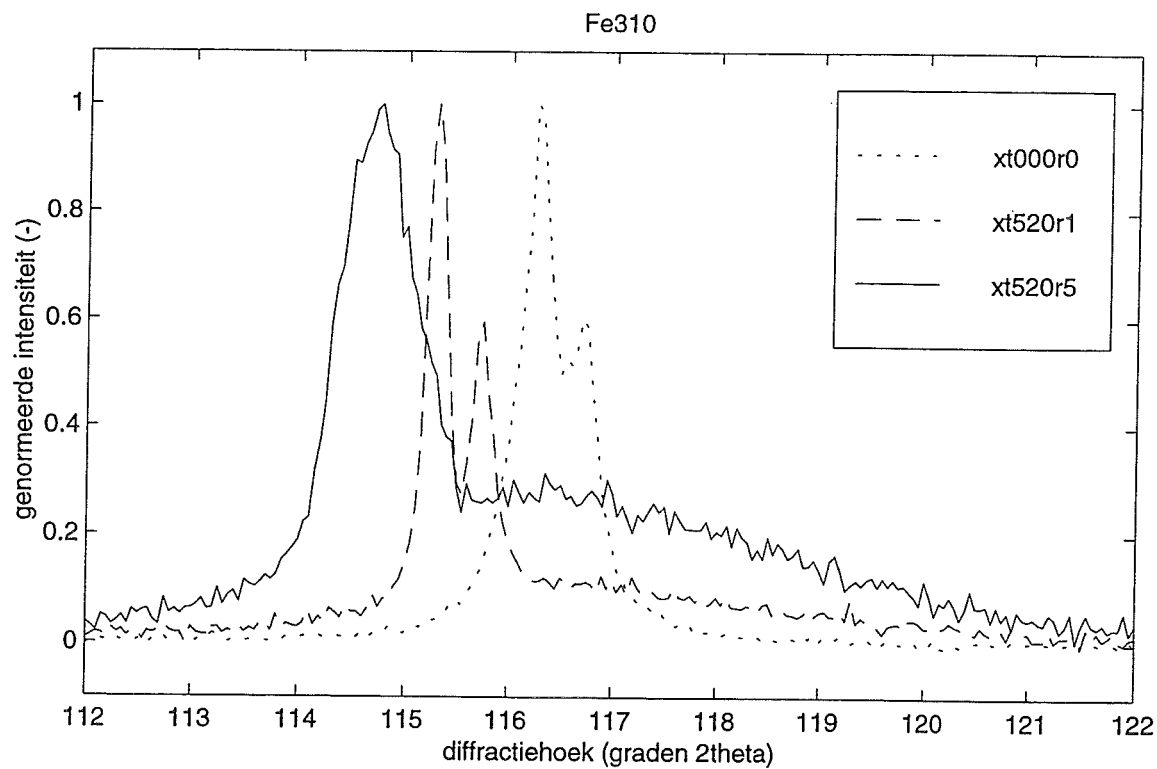


fig. E1e &f: Röntgendiffractogram Fe 310 reflectie(e) en Fe 222 reflectie (f) voor de preparaten genitreerd bij 520°C, 1% en 5% NH₃, en voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeerd.

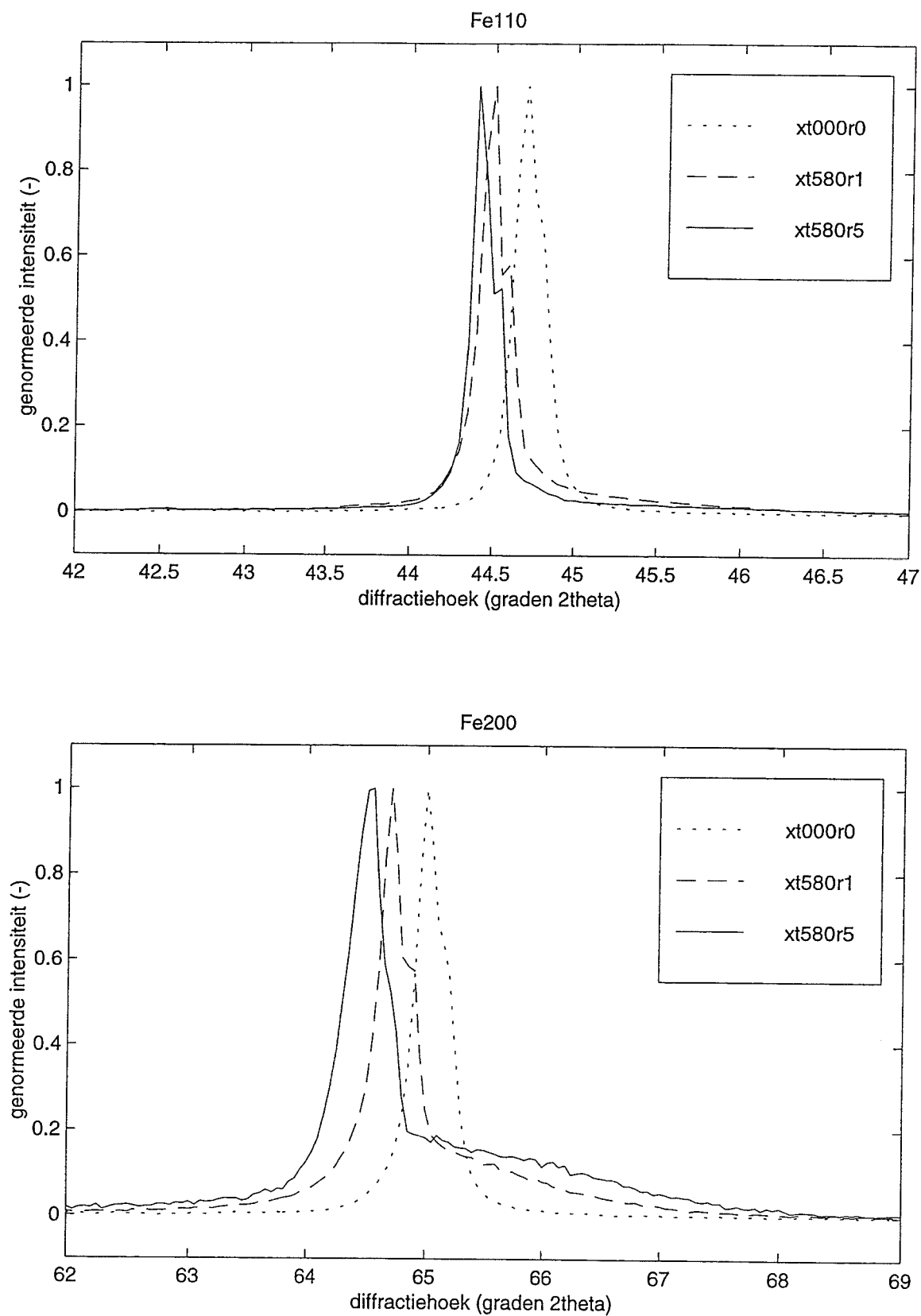


fig. E2a &b: Röntgendiffractogram Fe 110 reflectie(a) en Fe 200 reflectie (b) voor de preparaten genitreerd bij 580°C, 1% en 5% NH₃, en voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeerd.

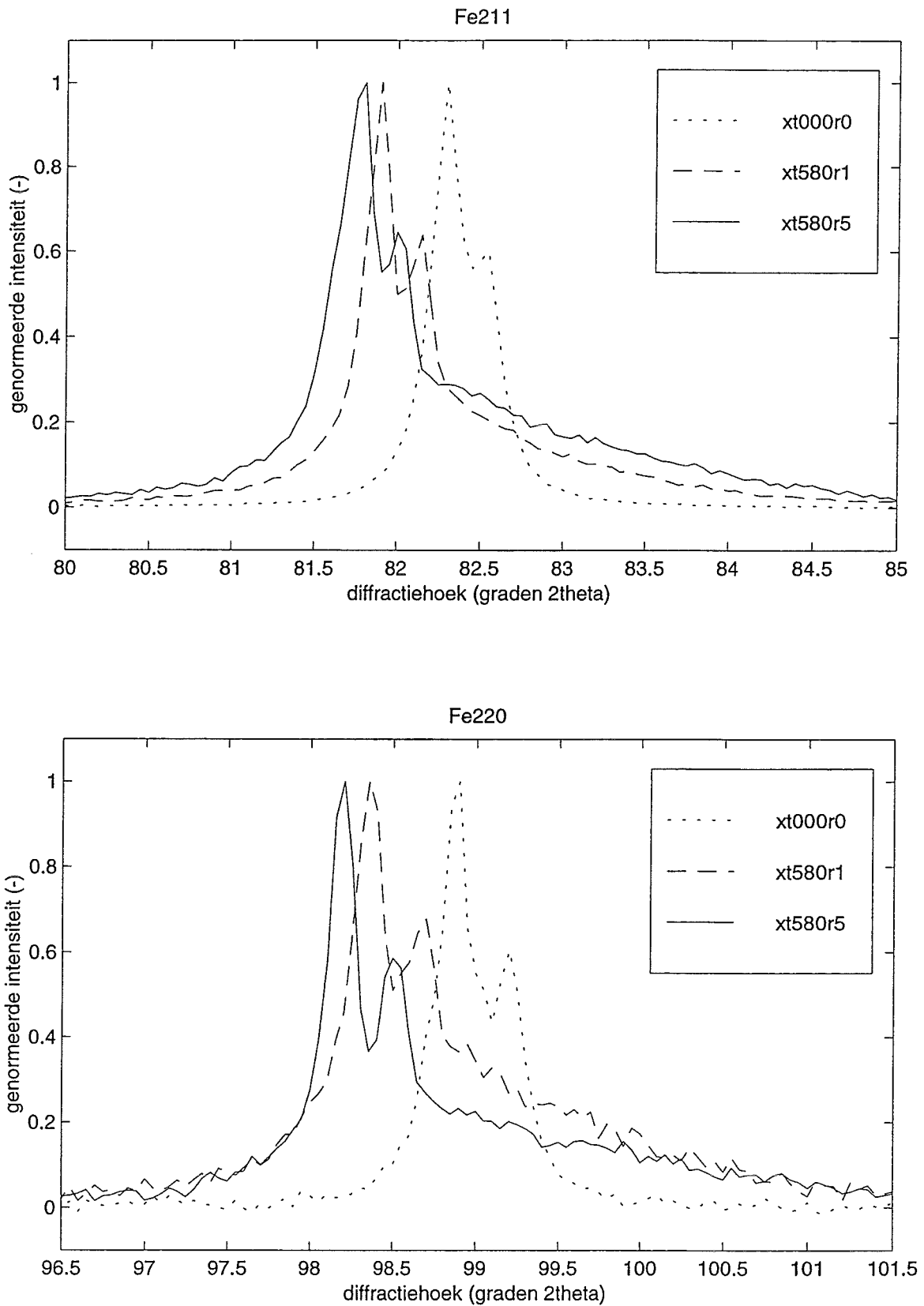


fig. E2c & d: Röntgendiffractogram Fe 211 reflectie(c) en Fe 220 reflectie (d) voor de preparaten genitreerd bij 580°C, 1% en 5% NH₃, en voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeed.

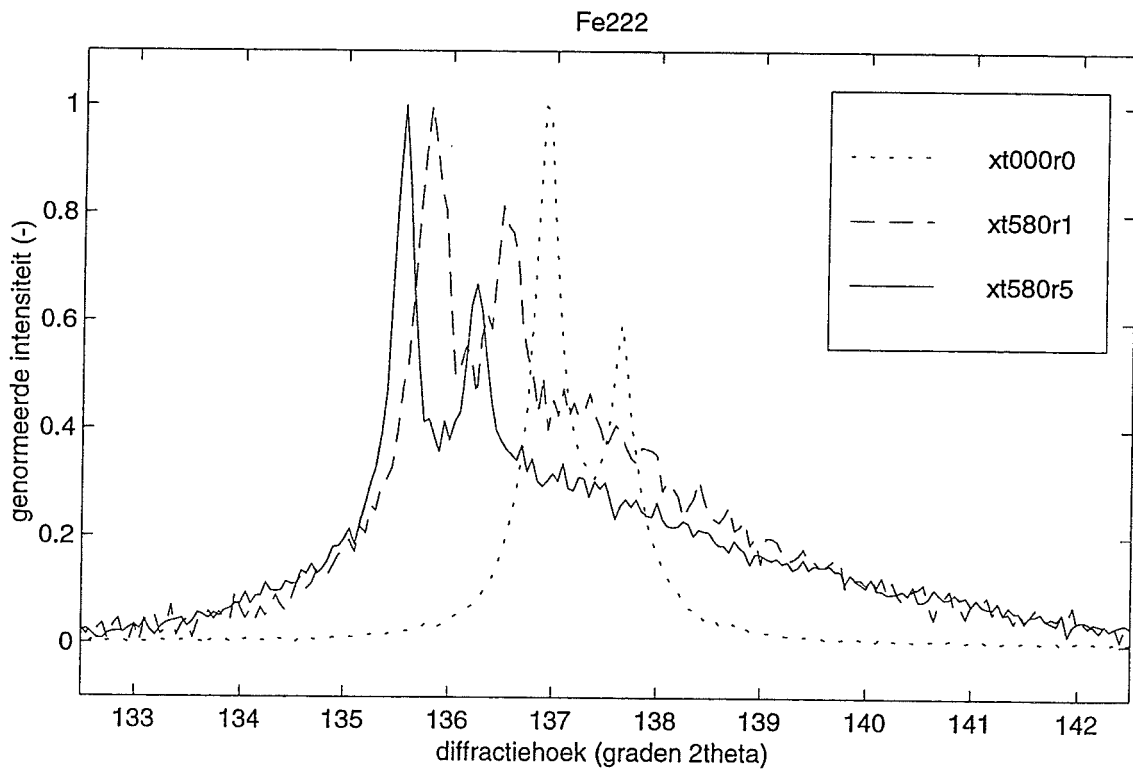
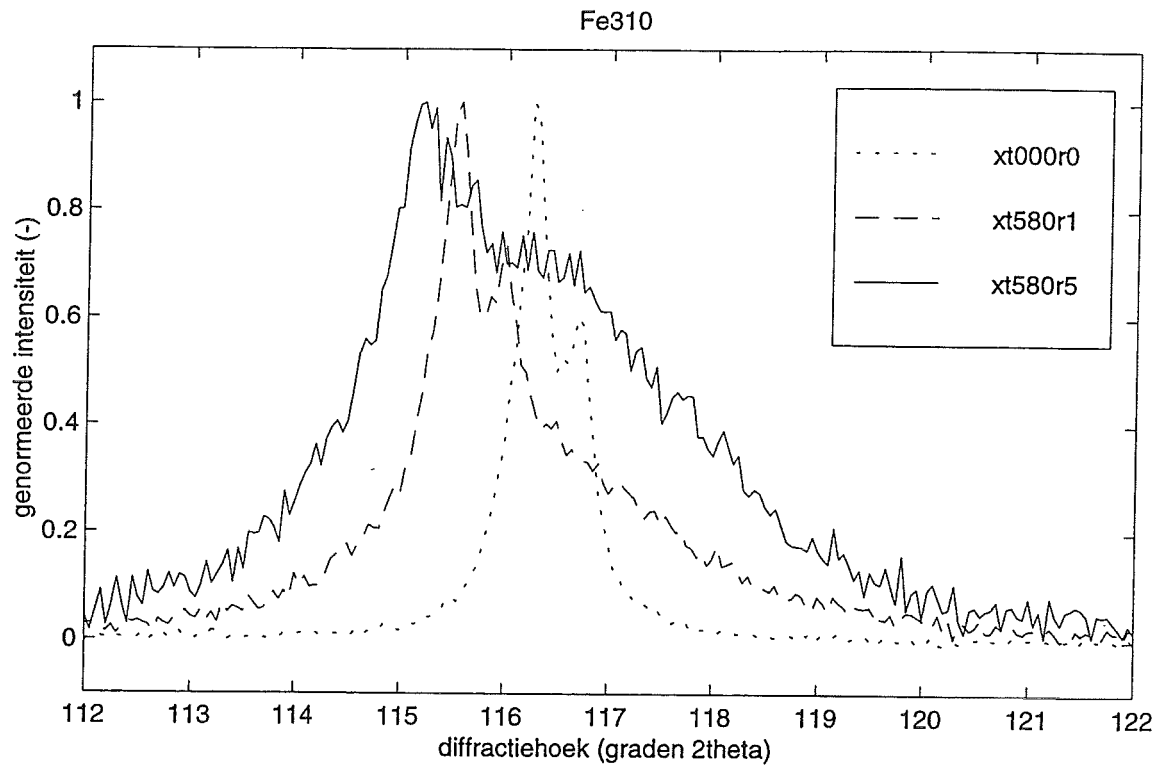


fig. E2e & f: Röntgendiffractogram Fe 310 reflectie(e) en Fe 222 reflectie (f) voor de preparaten genitreerd bij 580°C, 1% en 5% NH₃, en voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeerd.

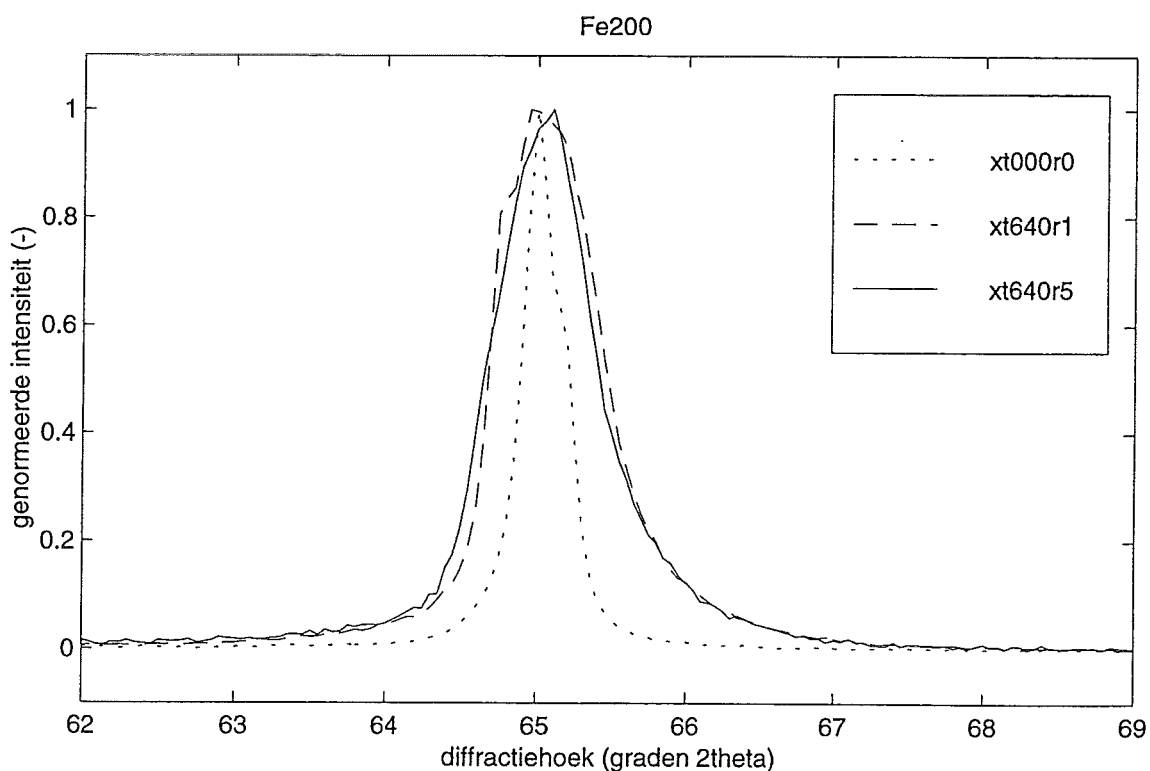
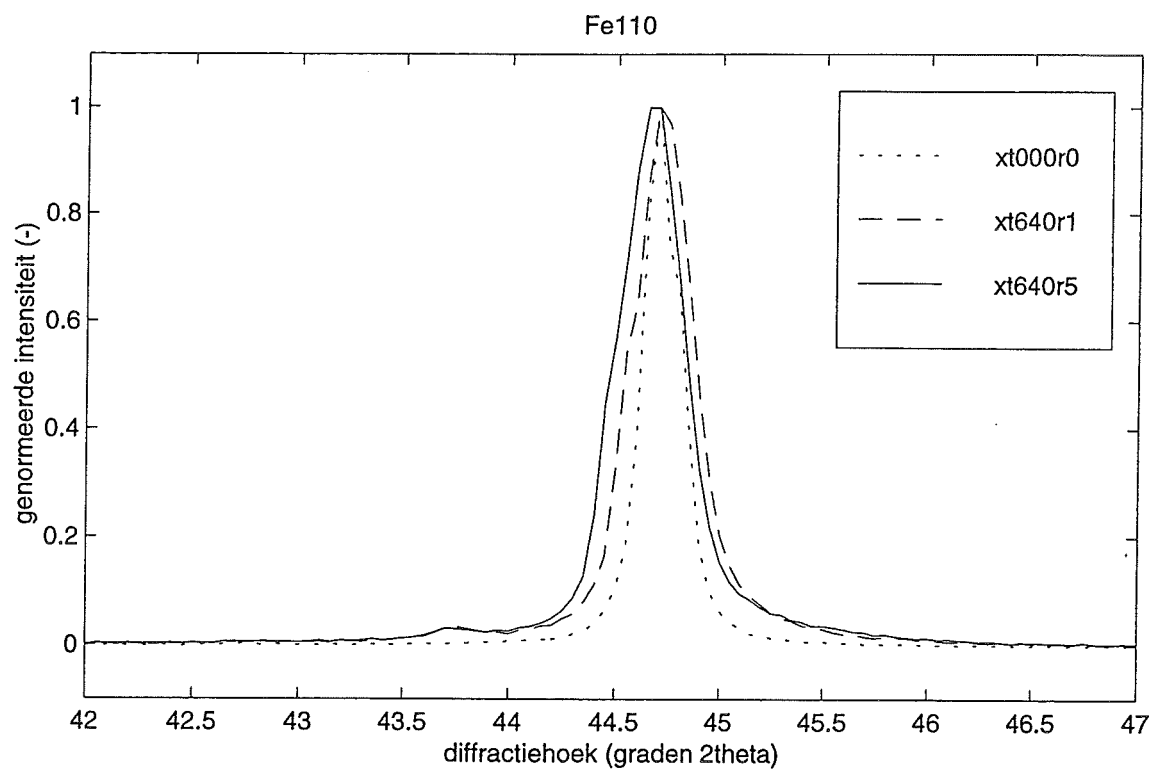


fig. E3a & b: Röntgendiffractogram Fe 110 reflectie(a) en Fe 200 reflectie (b) voor de preparaten genitreerd bij 640°C, 1% en 5% NH₃, en voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeerd.

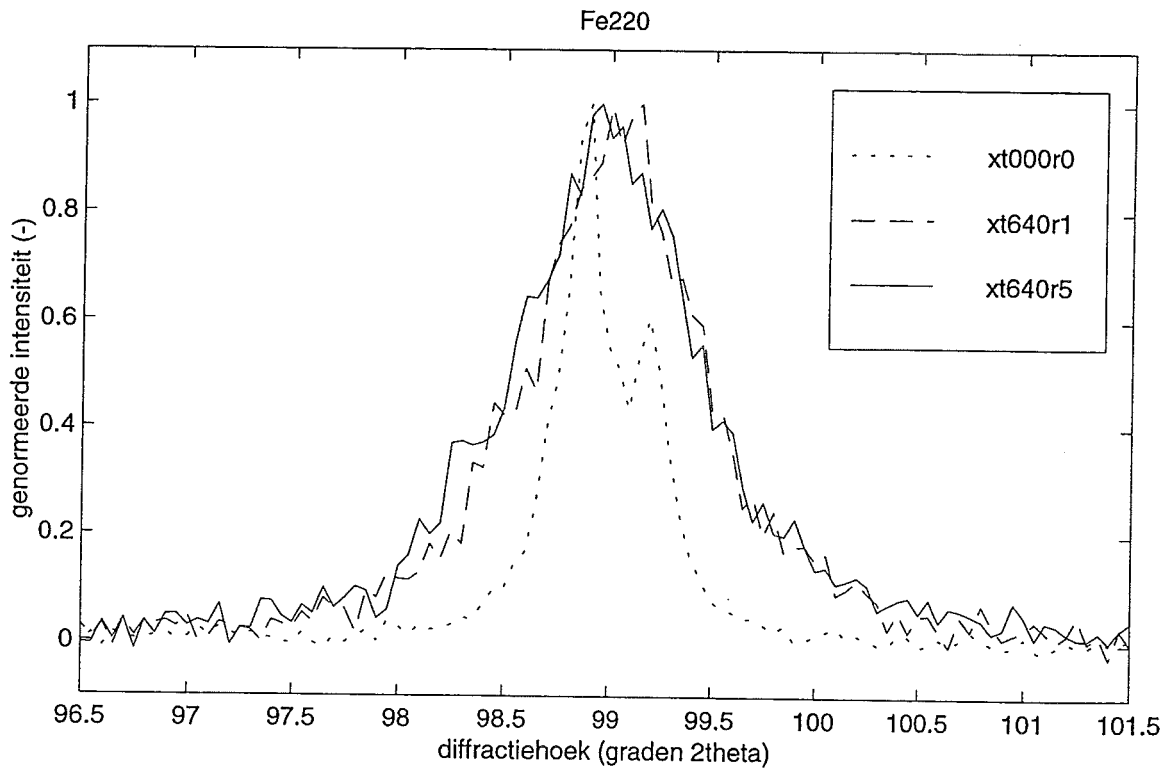
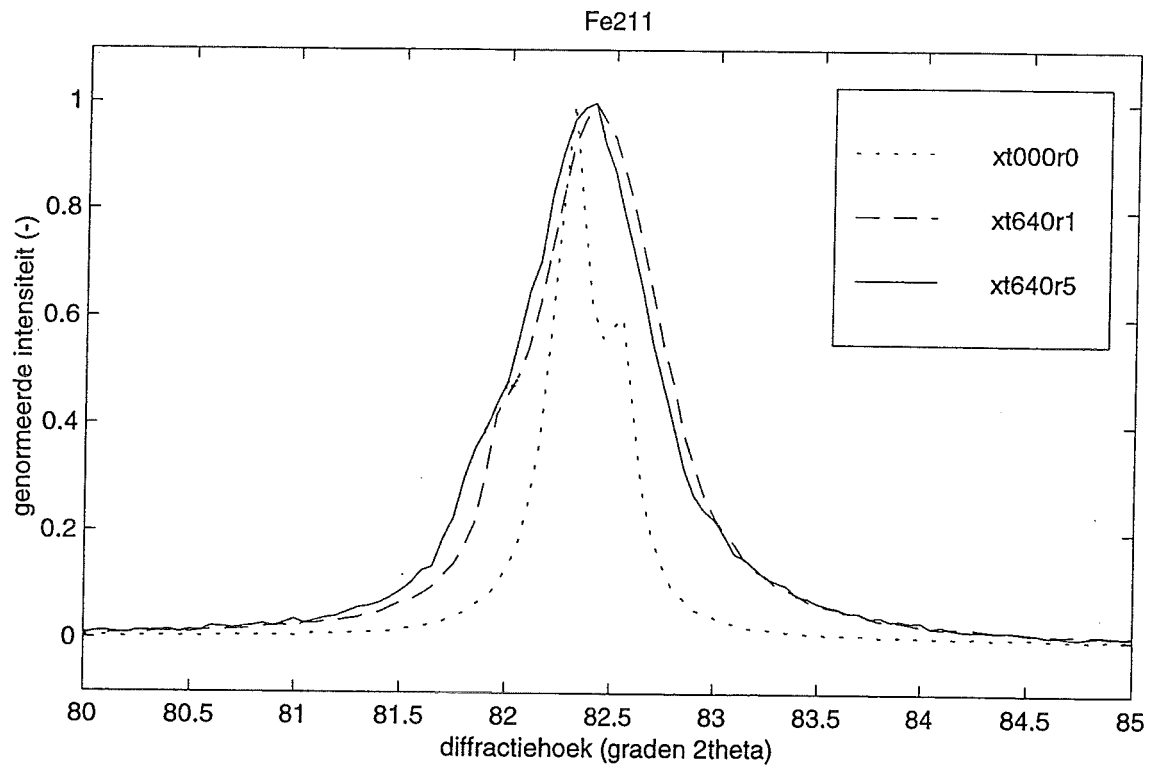


fig. E3c & d: Röntgendiffractogram Fe 211 reflectie(c) en Fe 220 reflectie (d) voor de preparaten genitreerd bij 640°C, 1% en 5% NH₃, en voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeerd.

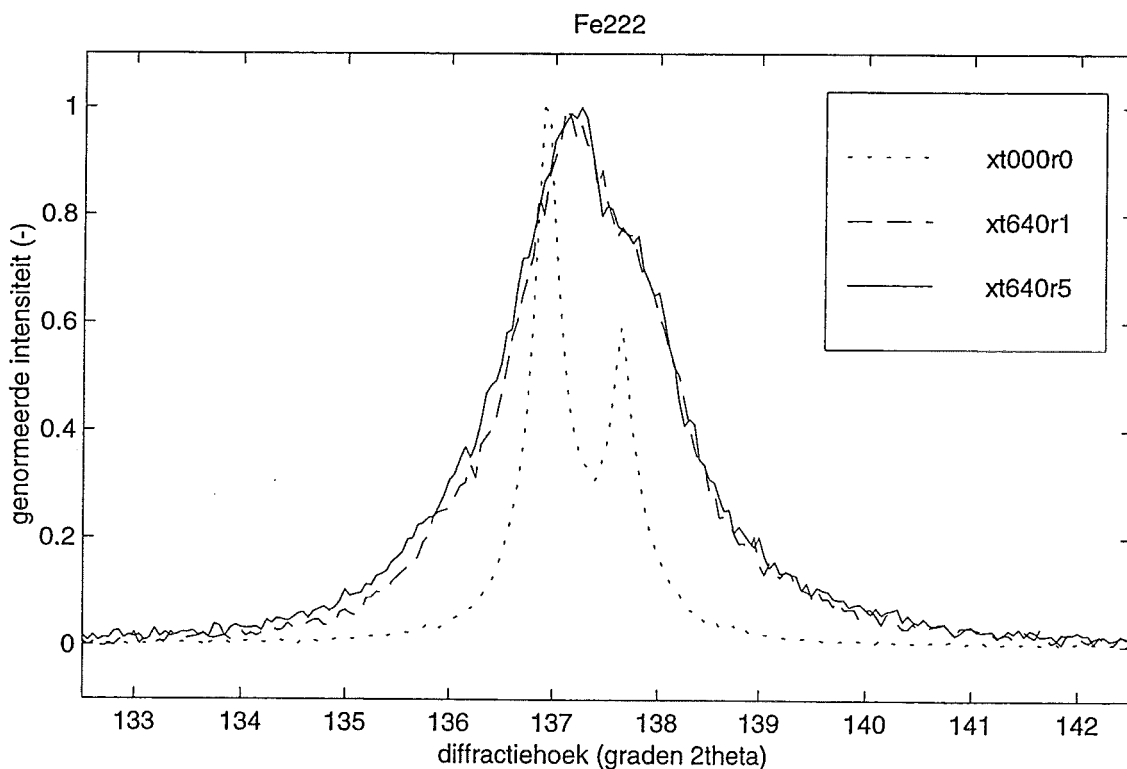
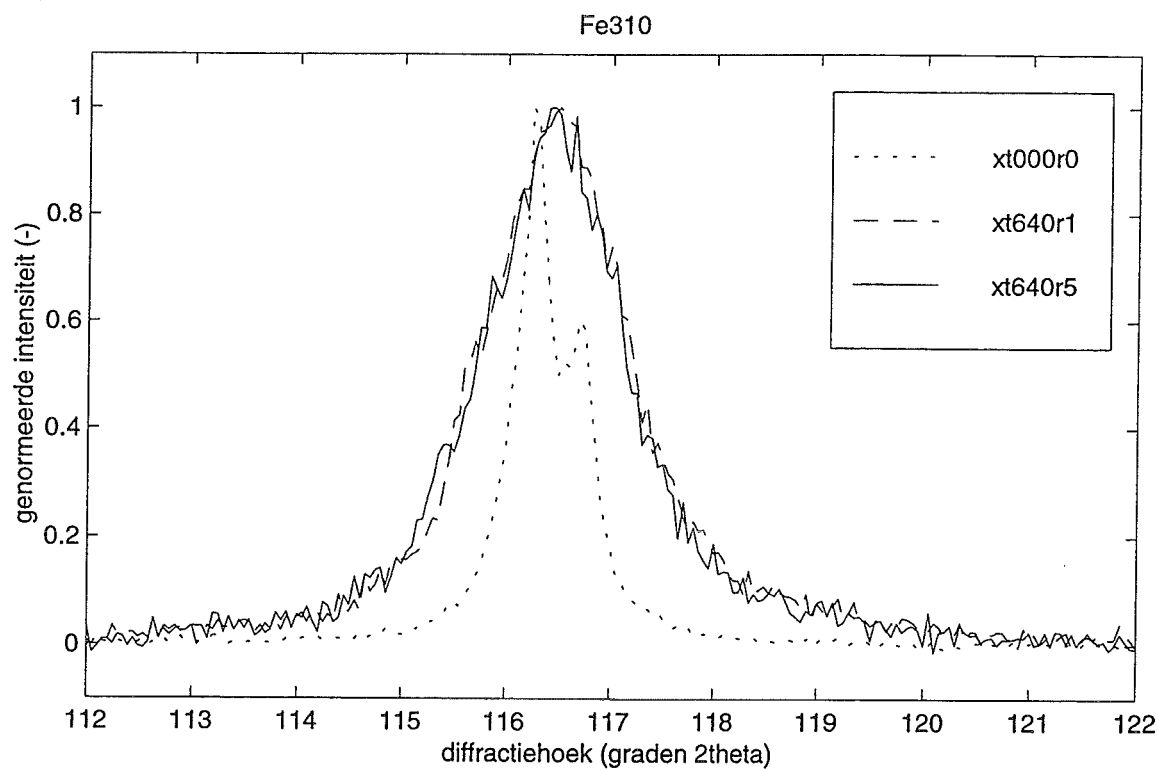


fig. E3e & f: Röntgendiffractogram Fe 310 reflectie(e) en Fe 222 reflectie (f) voor de preparaten genitreerd bij 640°C, 1% en 5% NH₃, en voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeerd.

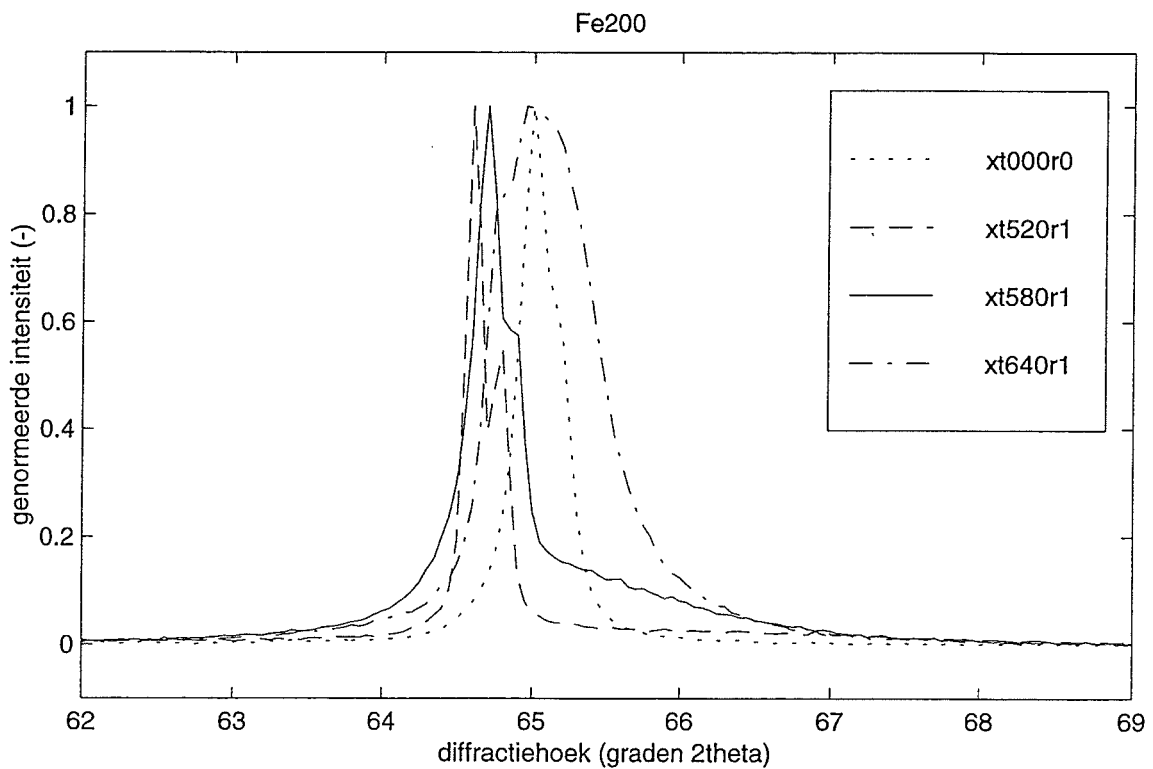
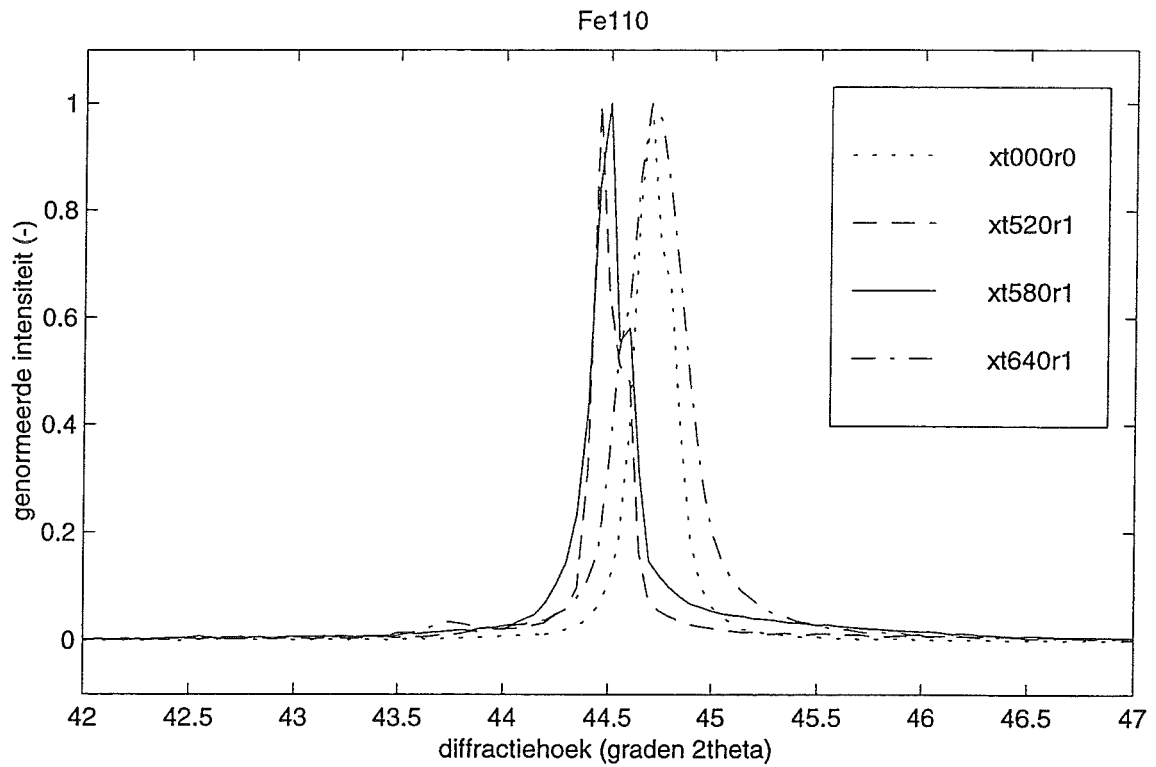


fig. E4a &b: Röntgendiffractogram Fe 110 reflectie(a) en Fe 200 reflectie (b) voor de preparaten genitreerd bij 1% NH₃, 520°C, 580°C en 640°C, én voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeerd.

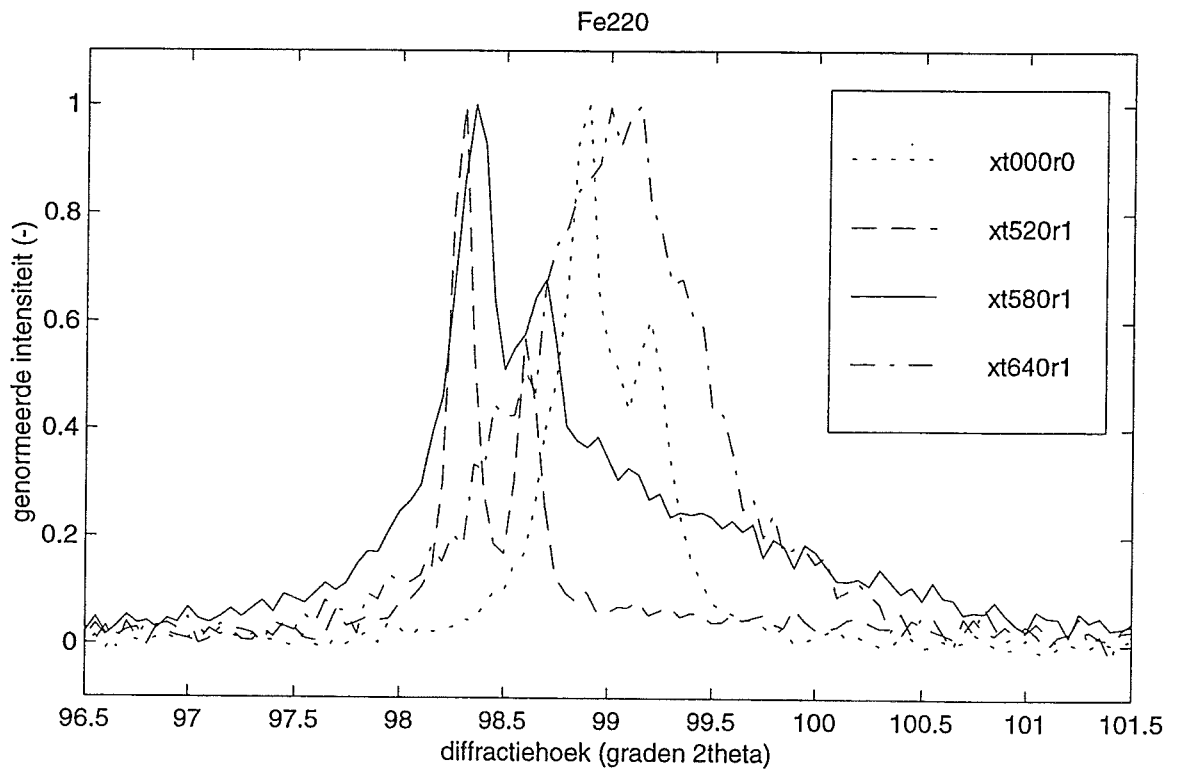
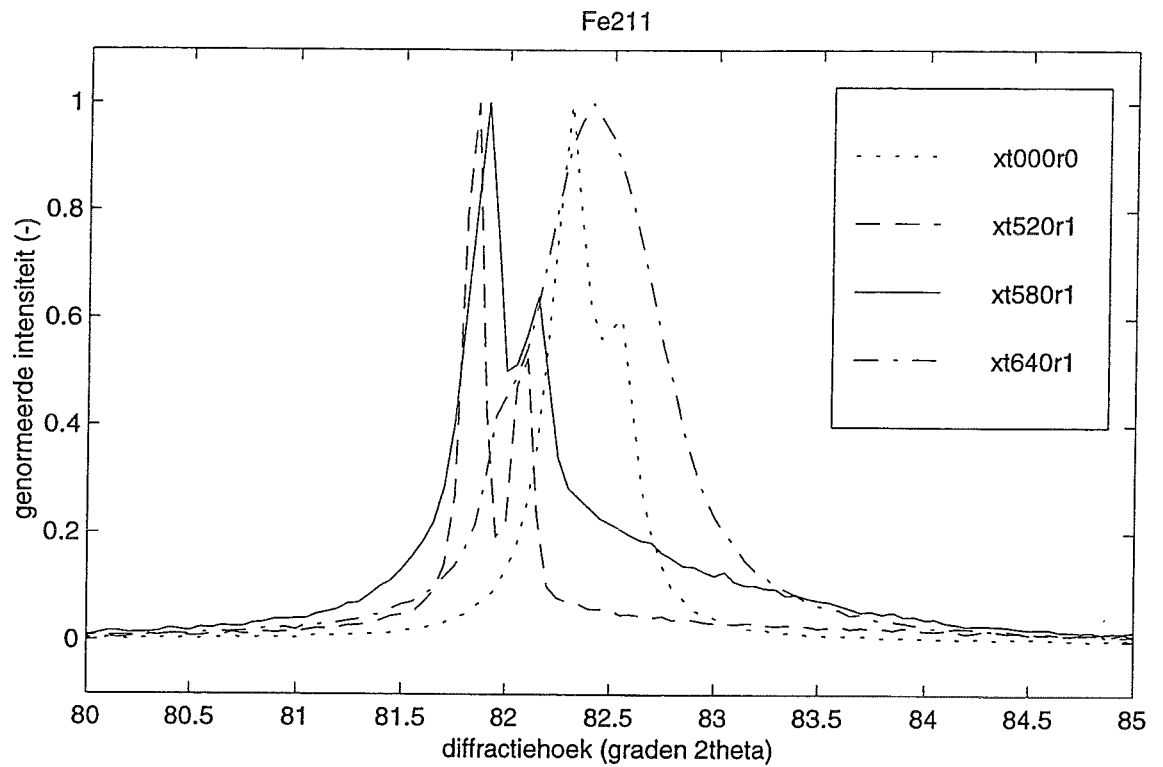


fig. E4c & d: Röntgendiffractogram Fe 211 reflectie(c) en Fe 220 reflectie (d) voor de preparaten genitreerd bij 1% NH₃, 520°C, 580°C en 640°C, én voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeerd.

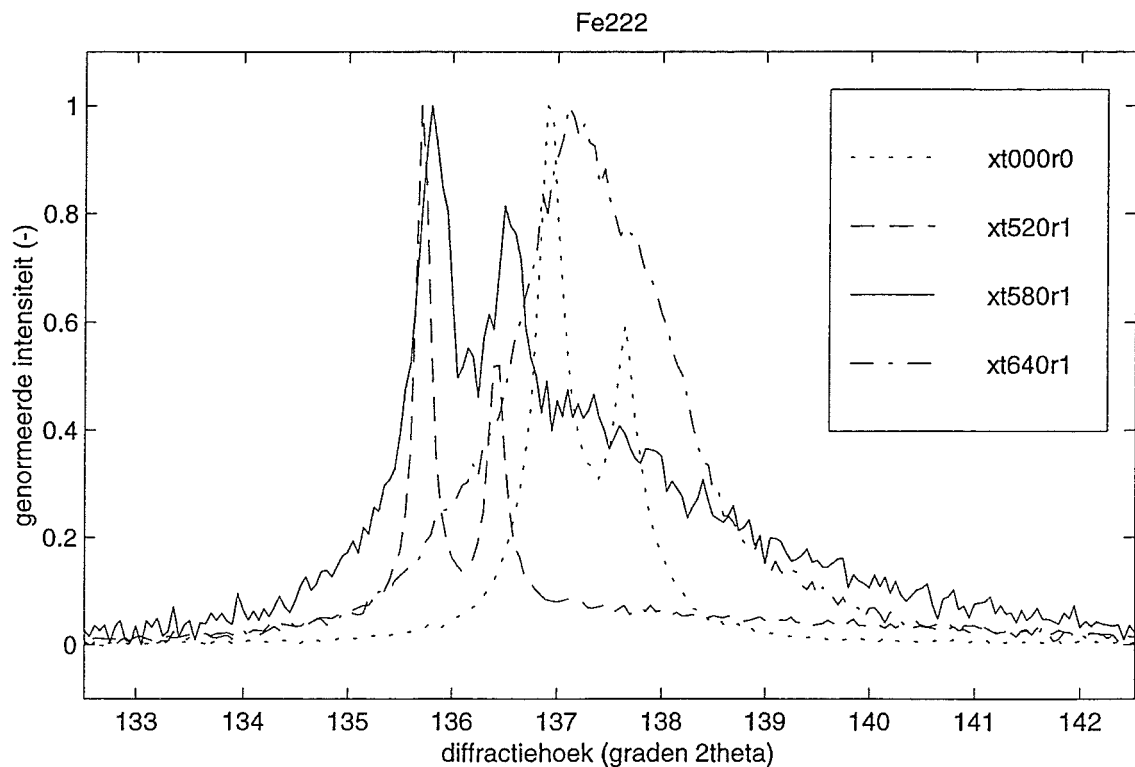
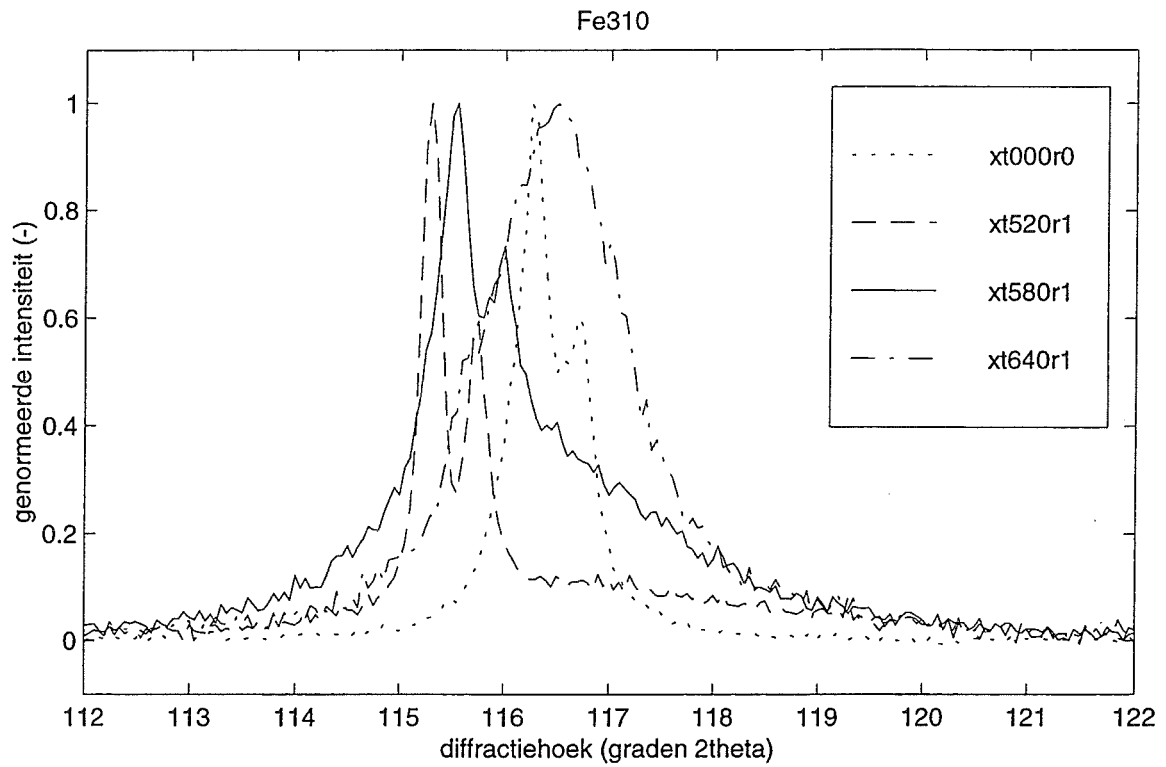


fig. E4e & f: Röntgendiffractogram Fe 310 reflectie(e) en Fe 222 reflectie (f) voor de preparaten genitreerd bij 1% NH₃, 520°C, 580°C en 640°C, én voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeed.

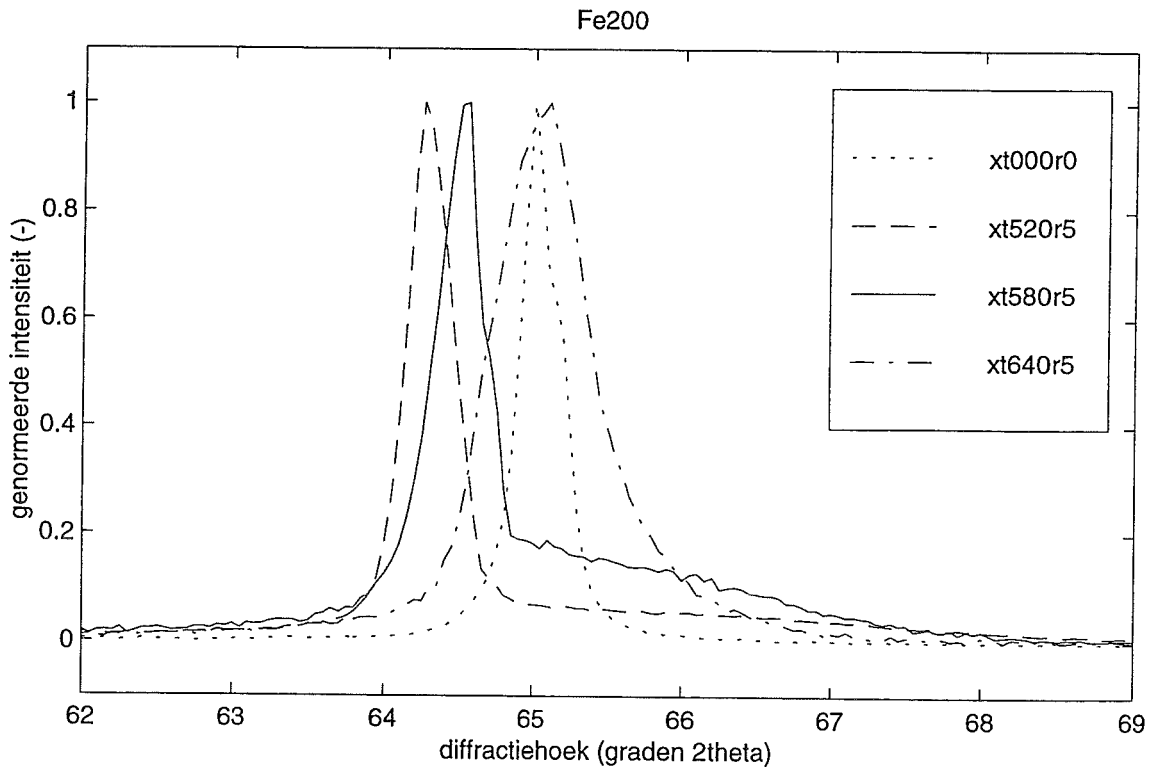
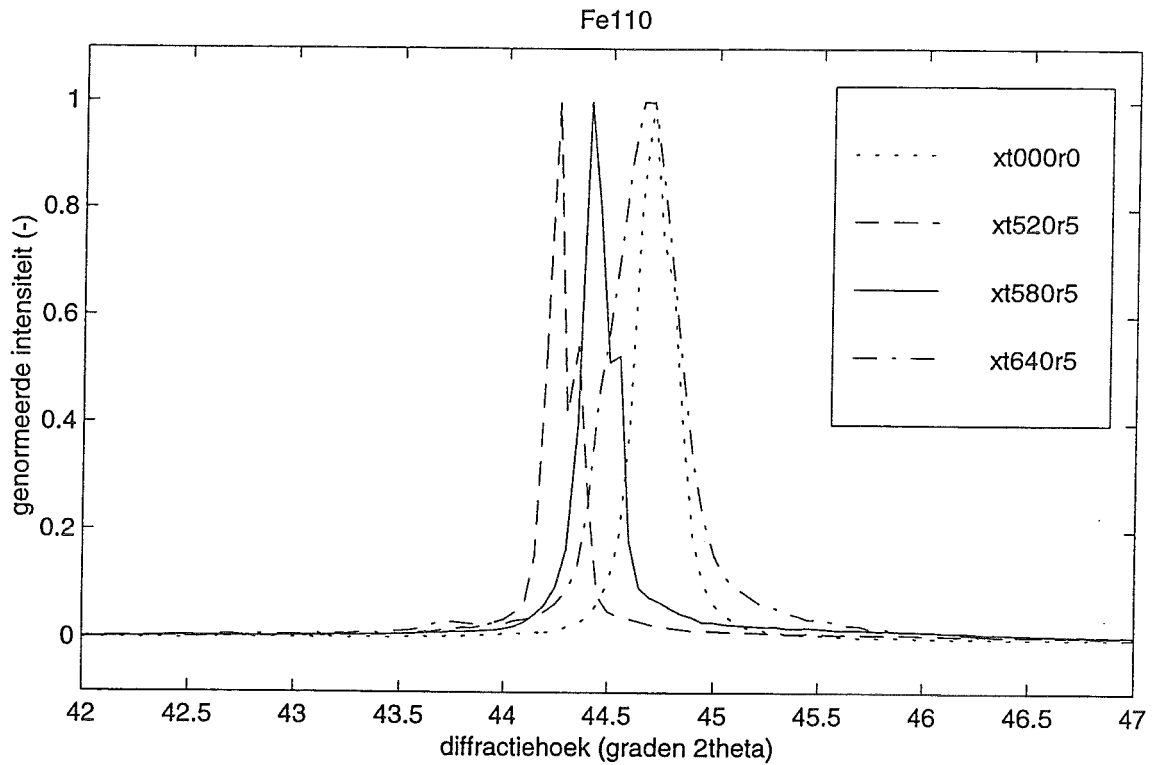


fig. E5a &b: Röntgendiffractogram Fe 110 reflectie(a) en Fe 200 reflectie (b) voor de preparaten genitreerd bij 5% NH₃, 520°C, 580°C en 640°C, én voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeerd.

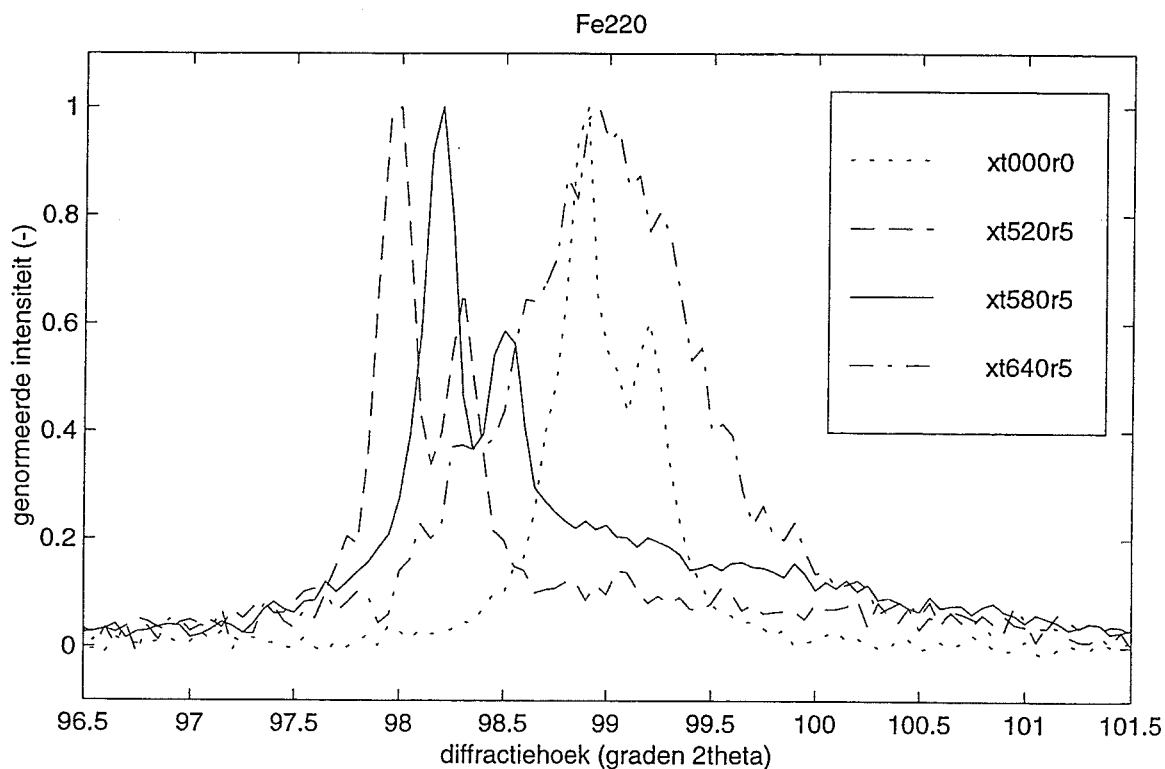
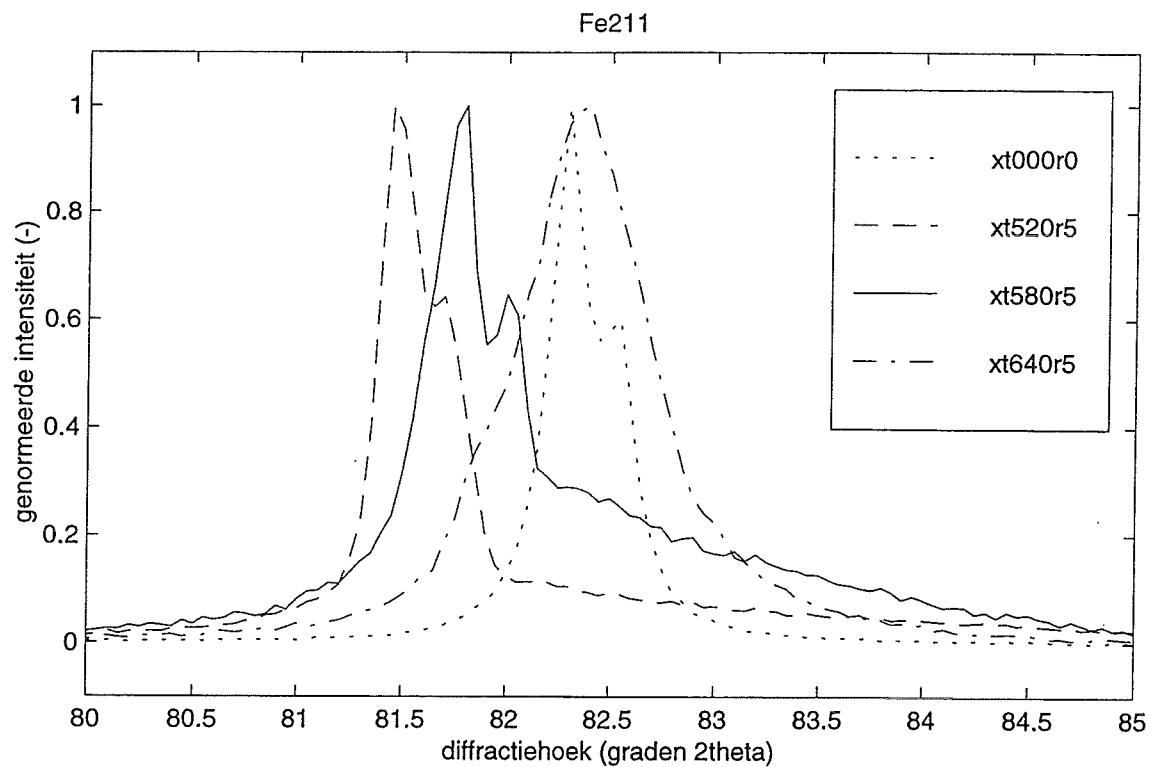


fig. E5c & d: Röntgendiffractogram Fe 211 reflectie(c) en Fe 220 reflectie (d) voor de preparaten genitreerd bij 5% NH₃, 520°C, 580°C en 640°C, én voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeerd.

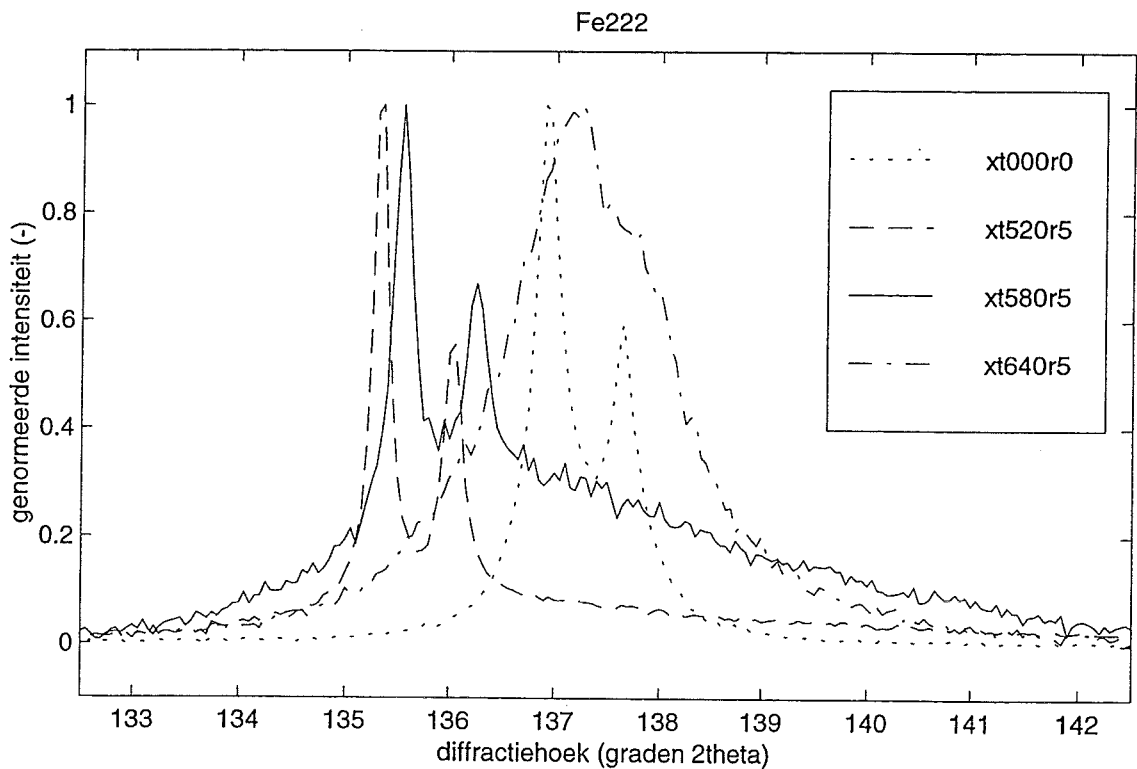
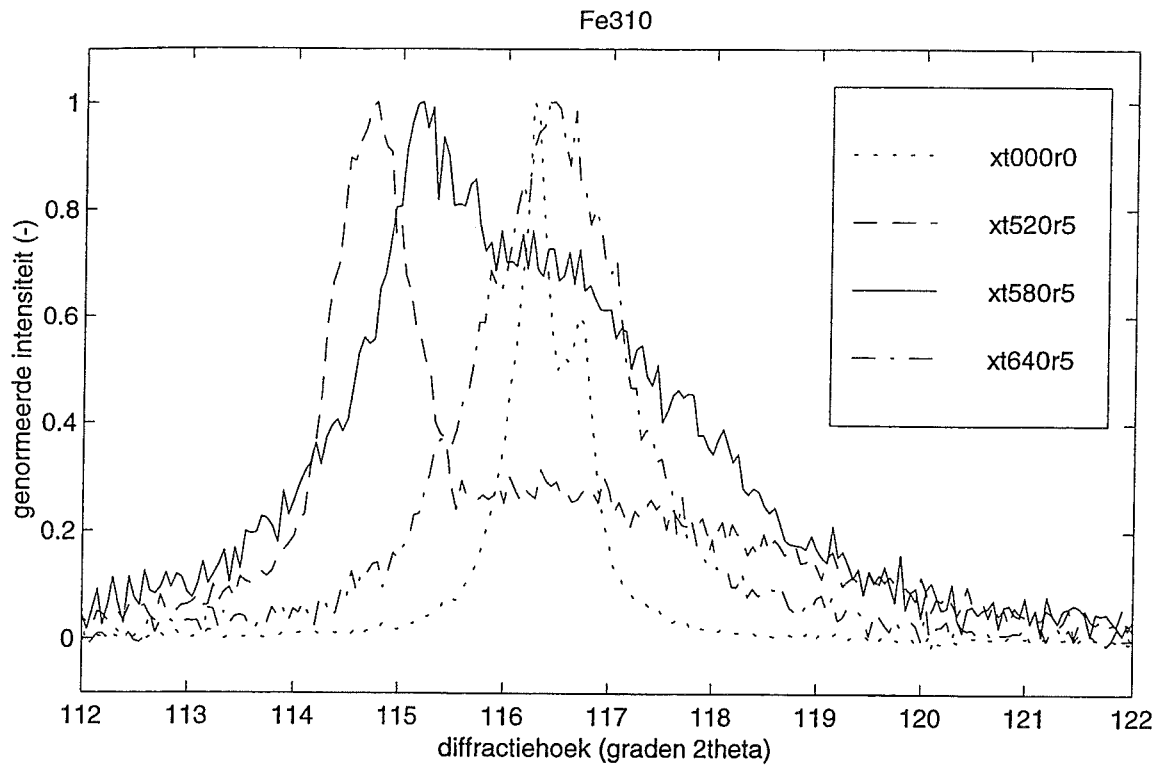


fig. E5e &f: Röntgendiffractogram Fe 310 reflectie(e) en Fe 222 reflectie (f) voor de preparaten genitreerd bij 5% NH₃, 520°C, 580°C en 640°C, én voor niet genitreerd ijzer. De ondergrond is afgetrokken, en de piekhoogte genormeerd.

Bijlage F: simulatie test 1

In deze test zijn de afwijking van de Bragg stand s , de burgersvector \mathbf{b} , de dikte van de folie t en de positie van het precipitaat in de folie gevarieerd; de uitwerking hiervan op het gesimuleerde beeld is bekeken.

Variatie van de afwijking van de Bragg stand

In de figuren F1 tot en met F6 staat het beeld (helderveld en donkerveld) voor verschillende waarden van s . De rest van de parameters is gelijkgebleven en deze hadden de volgende waarden:

\mathbf{g}	(2 0 0)	
verhouding tussen imaginair en reëel deel van extinctieafstand:		0.1
afstand tussen de diffracterende vlakken	1.4332 Å	
extinctieafstand	593.302 Å	
foliedikte	250 Å	
folienormaal	(0 0 1)	
diepte in de folie	125 Å	
breedte van de figuur	500 Å	
hoogte van de figuur	500 Å	
'burgersvector'	4 Å	
straal van het precipitaat	100 Å	
ν	0.3	
aantal dislocatieringen	256	

De positie van het precipitaat in de figuren 2, 3 en 4 is weergegeven in figuur 1:

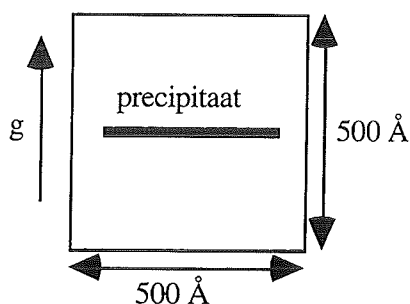


fig F1: geometrie van de gesimuleerde afbeeldingen met afmetingen en karakteristieke richtingen.

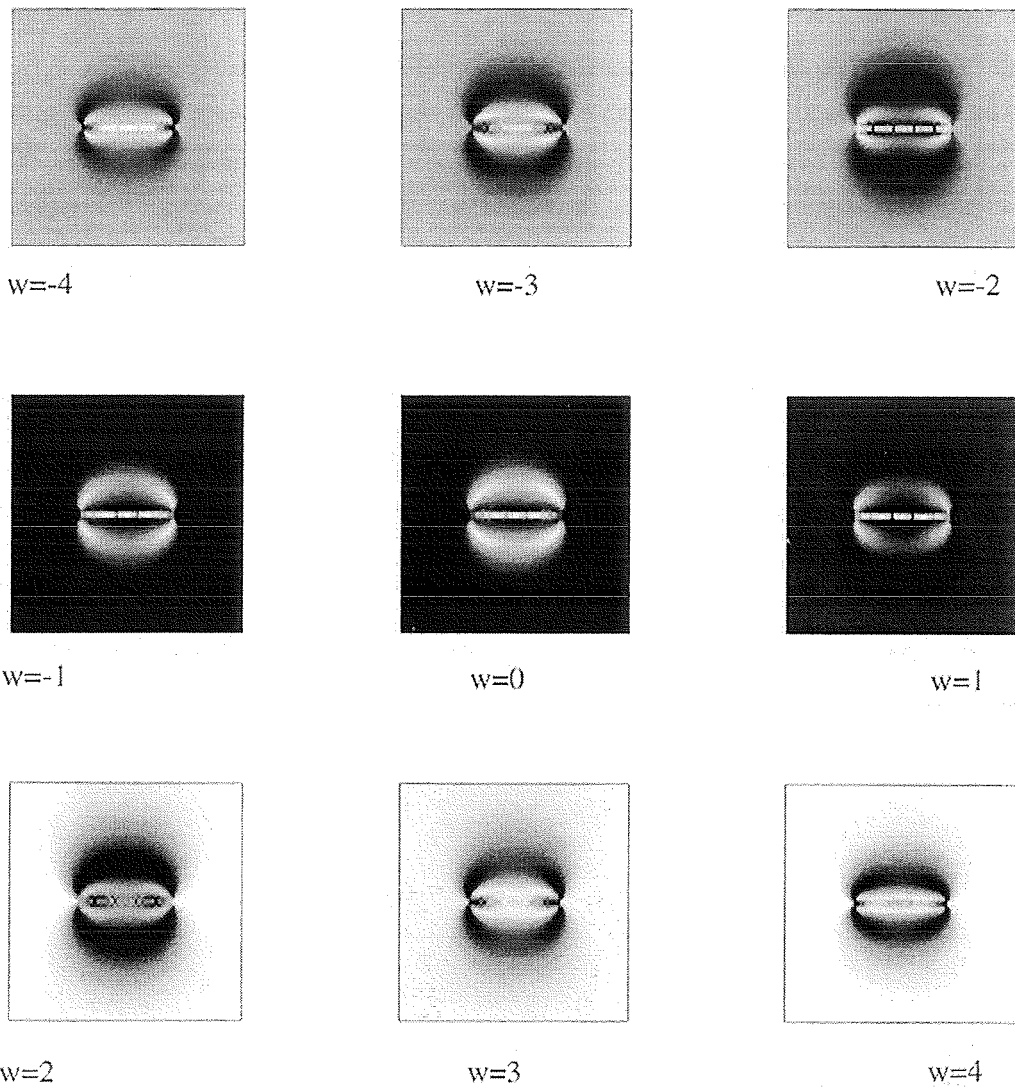
In de figuren F2a (helderveld) en F2b (donkerveld) is een variatie van w van -4 , met stappen van 1 tot 4 .

In de figuren F3a (helderveld) en F3b (donkerveld) is een variatie van w van $-0,4$ met stappen van $0,1$ tot $0,4$.

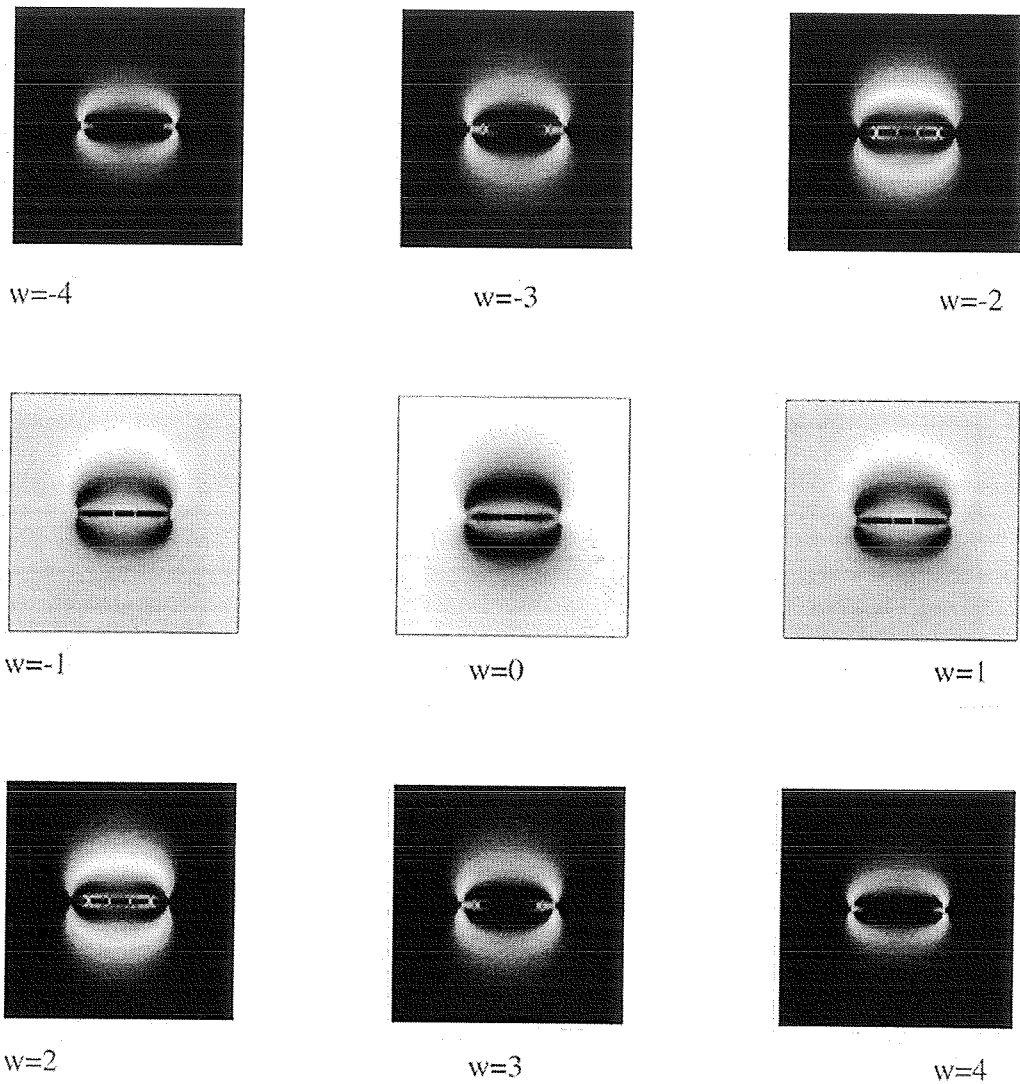
Uit figuur 2 blijkt dat de achtergrond van de donkerveldafbeeldingen met een waarde van w groter dan 1 of kleiner dan -1 donker is. Dit is in tegenstelling tot de waarden van w die daar tussenin liggen. Dit onderscheid is dus te maken.

Uit figuur 3 blijkt dat zeer kleine variatie van w niet uitmaakt voor de beeldvorming.

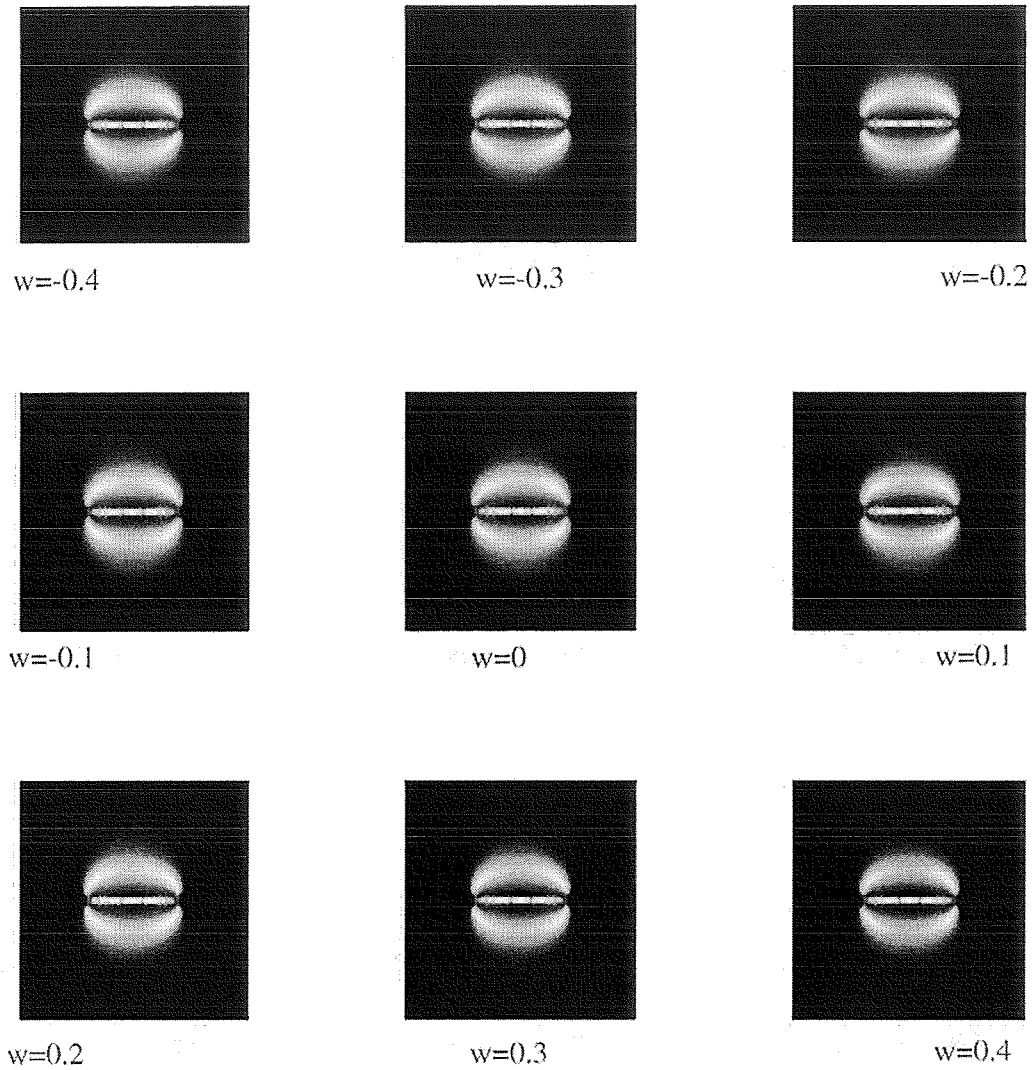
-Het is dus mogelijk op grond van de gemeten afbeeldingen te bekijken in hoeverre er van uit kan worden gegaan dat $s=0$. Dit kan door de achtergrond te vergelijken met het precipitaat, in zowel donker als helderveld.



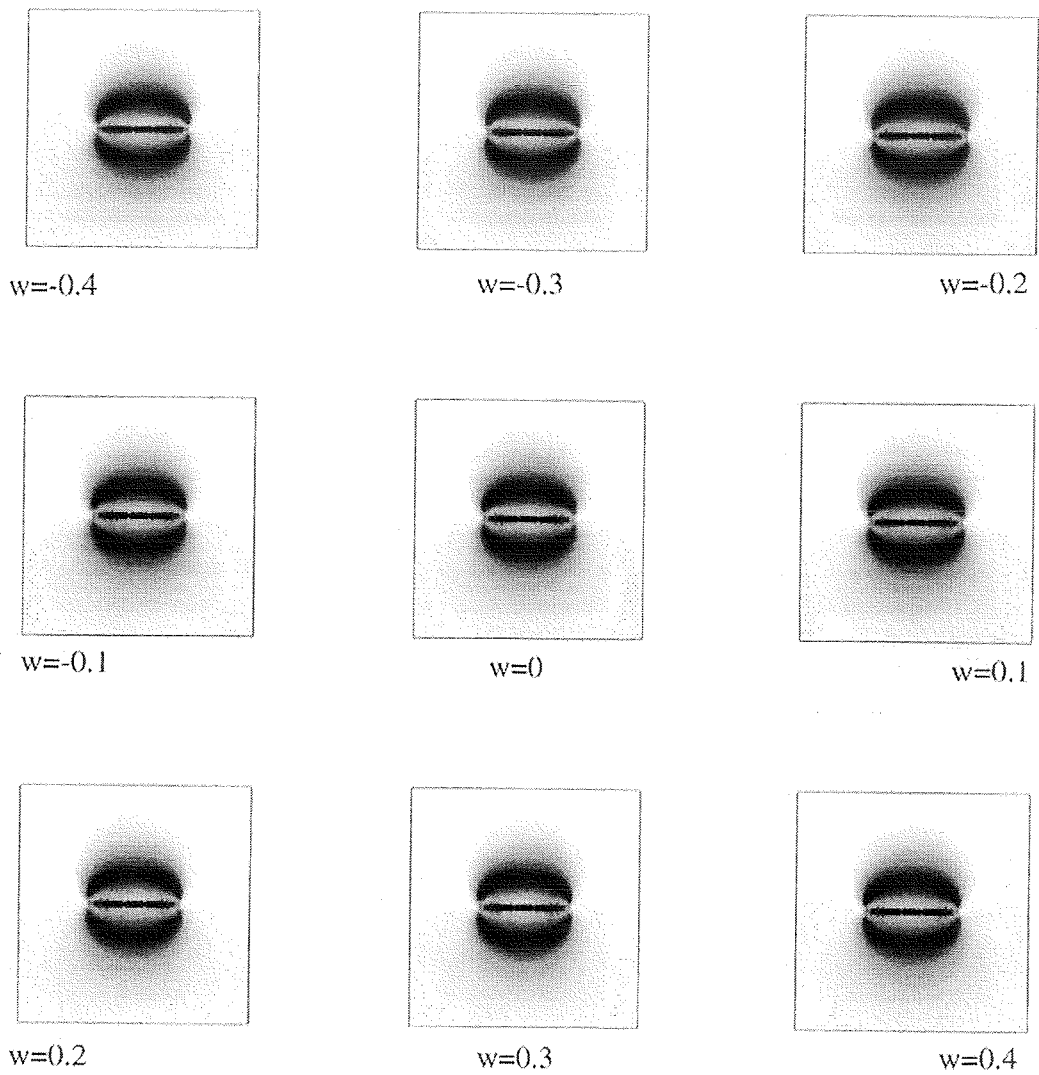
figuur F2a: gesimuleerde helderveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in de tekst verwoord en de afwijking van de braggse stand $s\xi_g=w$ varieert van -4 tot +4.



figuur F2b: gesimuleerde donkerveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in de tekst verwoord en de afwijking van de braggse stand $s\xi_g=w$ varieert van -4 tot +4.



figuur F3a: gesimuleerde helderveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in de tekst verwoord en de afwijking van de braggse stand $s\xi_g = w$ varieert van -0.4 tot +0.4.



figuur F3b: gesimuleerde donkerveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in de tekst verwoord en de afwijking van de braggse stand $s\xi_g=w$ varieert van -0.4 tot 0.4.

Variatie van burgersvector

Uit de methode van vergelijking van gesimuleerde tweestraalsrekveld afbeeldingen met gemeten tweestraalsrekveldafbeeldingen is de mispassing van het precipitaat de parameter welke we willen bepalen. Het is dus van belang om te zien of de methode gevoelig is voor veranderingen van de burgersvector van de dislocatiering.

In figuur F4 staat het gesimuleerde beeld van precipitaat in matrix met verschillende burgersvectoren.

De rest van de parameters had dezelfde waarden als bij de vorige test:

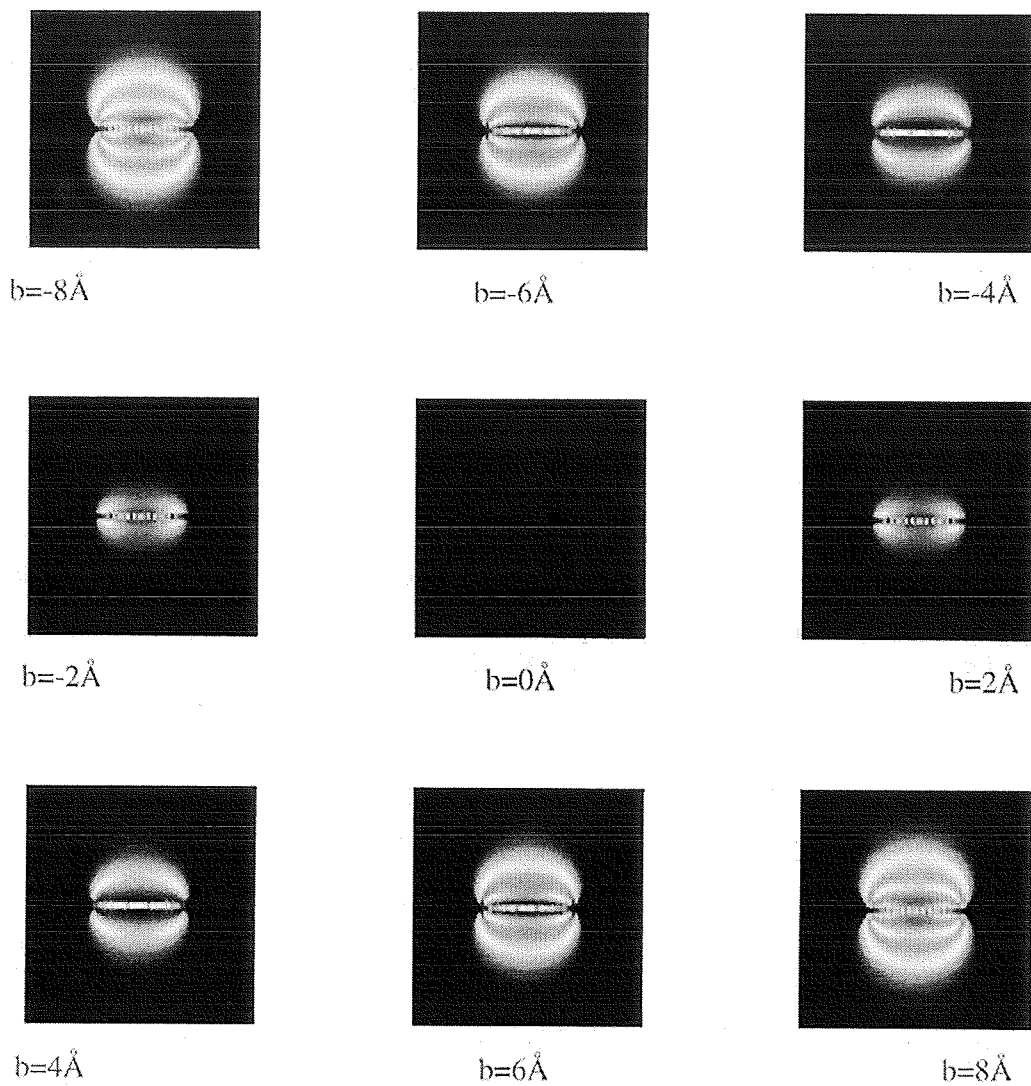
g	(2 0 0)	
verhouding tussen imaginair en reëel deel van extinctieafstand:		0.1
afstand tussen de diffracterende vlakken	1.4332 Å	
extinctieafstand	593.302 Å	
foliedikte	250 Å	
folienormaal	(0 0 1)	
diepte in de folie	125 Å	
breedte van de figuur	500 Å	
hoogte van de figuur	500 Å	
$w=s\xi_g$		0.1
straal van het precipitaat	100 Å	
v	0.3	
aantal dislocatieringen	256	

De geometrie van de figuren is weergegeven in figuur F1. De resultaten van deze test staan in figuur F4a (helderveld) en F4b (donkerveld).

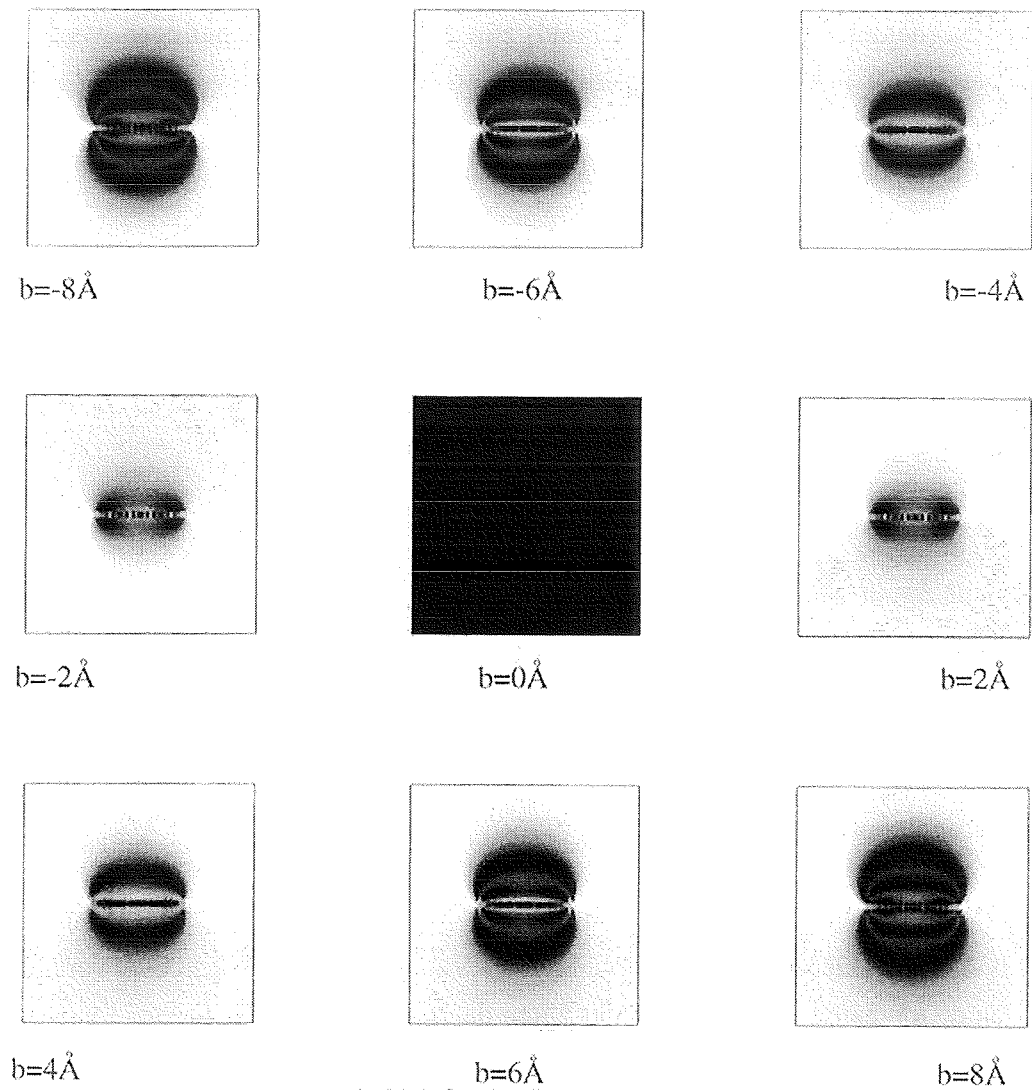
De conclusie die we kunnen trekken is dat de afbeeldingen gevoelig zijn voor de variatie in burgersvector. Niet alleen neemt de omvang van de lobben toe, maar bij grote burgersvector worden periodieke variaties in de lobben zichtbaar.

Tevens is zichtbaar dat er geen onderscheid te maken is tussen een positieve en een negatieve burgersvector in de helderveldafbeelding.

Ook is zichtbaar dat er geen contrast is als de burgersvector nul is.



figuur F4a: gesimuleerde helderveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in de tekst verwoord en de burgersvector varieert van -8\AA tot 8\AA .



figuur F4b: gesimuleerde donkerveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in de tekst verwoord en de burgersvector varieert van -8 \AA tot 8 \AA .

Variatie van de dikte van de folie

De dikte van de folie is een zeer moeilijk te bepalen gegeven bij TEM. Het is daarom belangrijk te zien wat de invloed is van de dikte van de TEM-folie op het beeld.

In figuur F5a (helderveld) en F5b(donkerveld) zijn gesimuleerde afbeeldingen weergegeven van een precipitaat in een matrix, waarbij de dikte van de matrix wordt gevarieerd. Het precipitaat is bij alle figuren in het midden van de folie geplaatst.

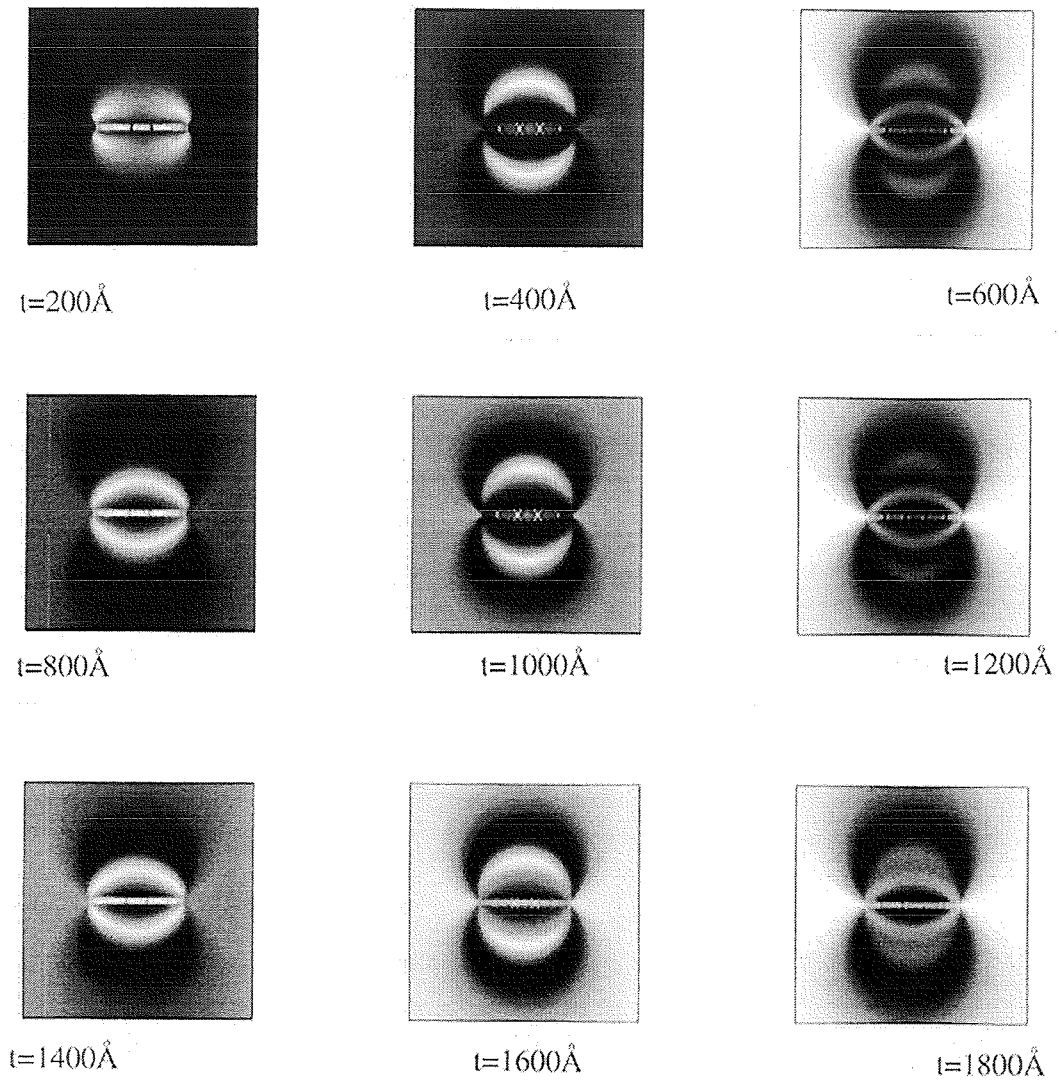
De geometrie van de figuur is weergegeven in figuur F1.

De overige parameters hebben dezelfde waarden als in de vorige tests:

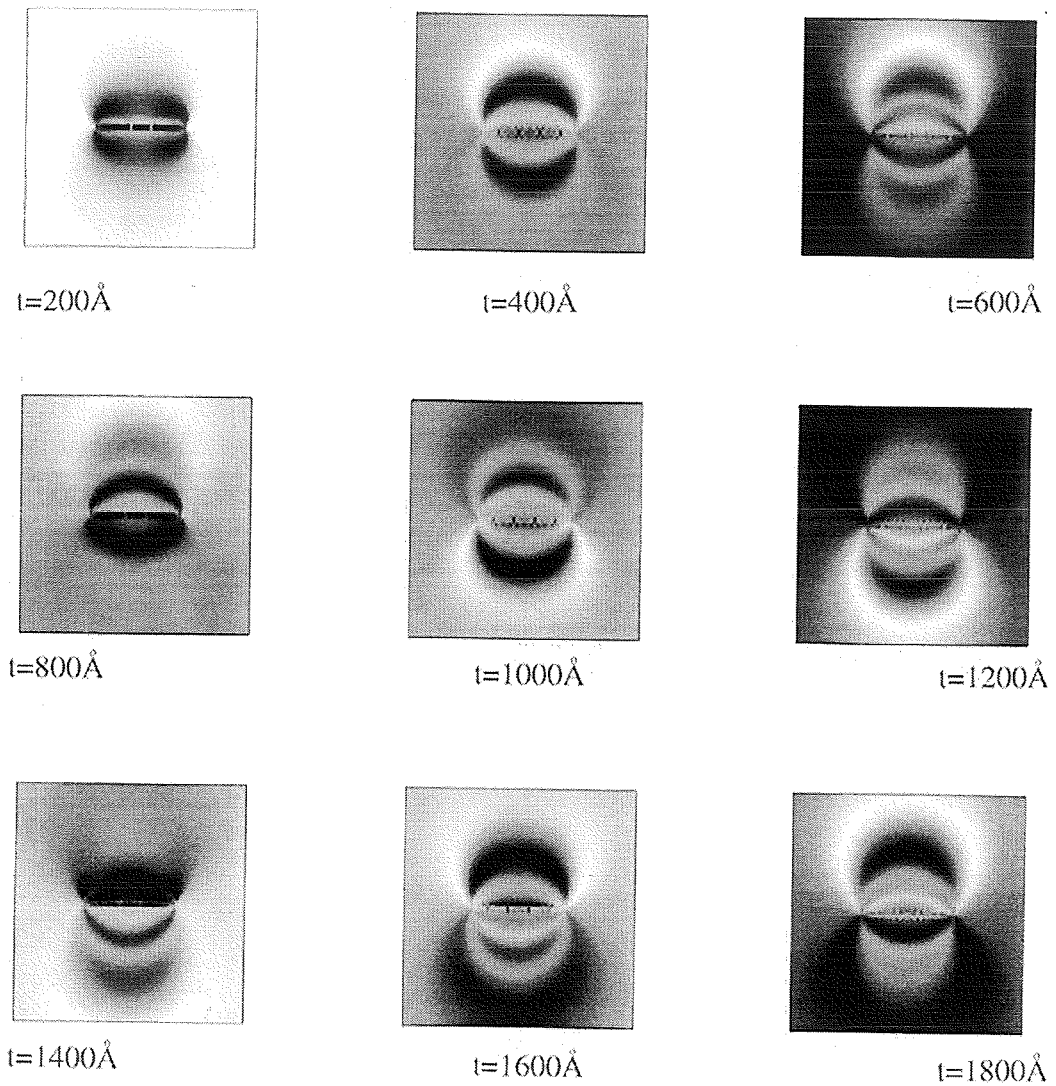
g	(2 0 0)	
verhouding tussen imaginair en reëel deel van extinctieafstand:		0.1
afstand tussen de diffracterende vlakken	1.4332 Å	
extinctieafstand	593.302 Å	
folienormaal	(0 0 1)	
breedte van de figuur	500 Å	
hoogte van de figuur	500 Å	
burgersvector	4 Å	
$w=s\xi_g$	0.1	
straal van het precipitaat	100 Å	
v	0.3	
aantal dislocatieloops	256	

Te zien is dat in helderveld kleine variaties zijn. Vanaf een dikte van 400 Å verandert de grootte van de lob nauwelijks. De variaties zitten daarbij vooral in de helderheid van de witte lob bij het precipitaat.

De donkerveld afbeelding laat zien dat zowel de grootte van de lobben veranderen met de dikte van de folie, als de asymmetrie. Dit houdt in dat uit de donkerveldafbeeldingen alleen geen metingen gedaan kunnen worden. Uit de helderveld en donkerveldmetingen samen kan informatie verkregen worden over zowel de burgersvector, als over de dikte van de folie.



figuur F5a: gesimuleerde helderveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in de tekst verwoord en de dikte van de folie varieert van 200 Å tot 1800 Å.



figuur F5b: gesimuleerde donkerveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in de tekst verwoord en de dikte varieert van 200 Å tot 1800 Å.

Variatie van precipitaatpositie in de folie

De positie van het precipitaat in de richting van de elektronenbundel (=de diepte in de folie) is moeilijk te bepalen. Het is van belang te weten hoe de onzekerheid in de positiebepaling doorwerkt.

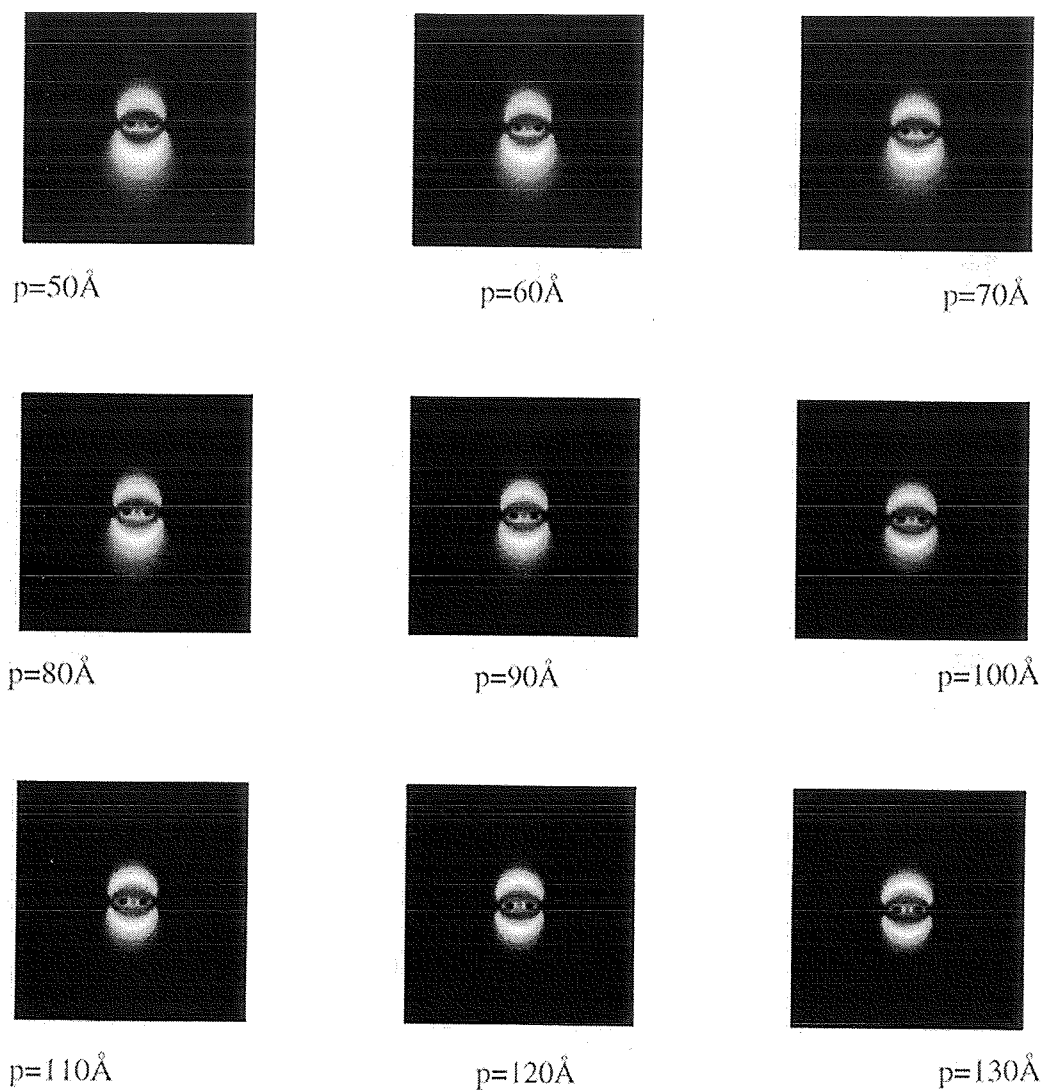
In figuur F6a (helderveld) en F6b(donkerveld) zijn gesimuleerde afbeeldingen weergegeven van een precipitaat in een matrix, waarbij de positie in de folie wordt gevarieerd. Ten opzichte van de vorige tests is er één aanpassing gedaan, de straal van het precipitaat is 50 Å gemaakt om een grotere dieptevariatie mogelijk te maken.

De geometrie van de figuur is weergegeven in figuur F1.

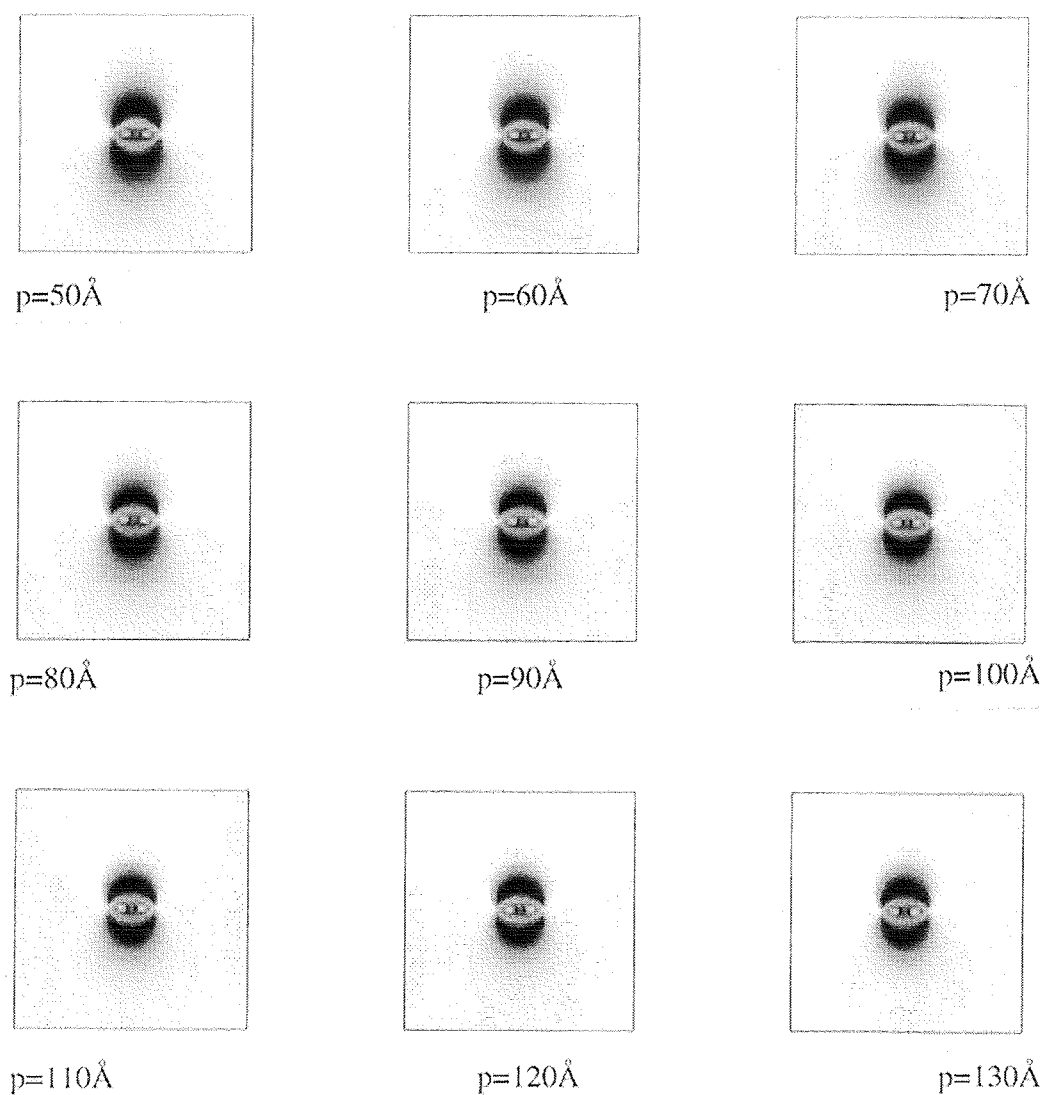
De overige parameters hebben dezelfde waarden als in de vorige tests

g	(2 0 0)	
verhouding tussen imaginair en reëel deel van extinctieafstand:		0.1
afstand tussen de diffracterende vlakken	1.4332 Å	
extinctieafstand	593.302 Å	
folienormaal	(0 0 1)	
breedte van de figuur	500 Å	
hoogte van de figuur	500 Å	
burgersvector	4 Å	
$w=s\xi_g$		0.1
dikte van de folie	250 Å	
straal van het precipitaat	50 Å	
v	0.3	
aantal dislocatieringen	256	
P (=de diepte van het precipitaat in de folie) varieert		

Te zien is dat de helderveldafbeelding symmetrisch is als het precipitaat in het midden van de folie is geplaatst. Naast het midden wordt de afbeelding asymmetrisch, alhoewel het verschil tot een afwijking van 25 Å wel meevalt. De donkerveld afbeelding is asymmetrisch, voor de rest zijn de variaties klein.



figuur F6a: gesimuleerde helderveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in de tekst verwoord en de diepte in de folie varieert van 50 Å tot 130 Å.



figuur F6b: gesimuleerde donkerveld afbeelding van precipitaat in matrix met parameters ingesteld zoals in de tekst verwoord en de diepte in de folie varieert van 25.

Bijlage G: simulatie test 2

Het model voor een plaatvormig precipitaat zoals toegepast in dit onderzoek is door Ashby & Brown⁹ ook al toegepast. Zij berekenden echter niet het contrast van een 'TEM foto' zoals dat hier gebeurt. Toen werd er voor het vlak $Y=0$ (uit figuur 2.3) het verplaatsingsveld berekend. Dit betekent dat zij alleen het intensiteitsverloop over een lijn berekenden (zie figuur G1).

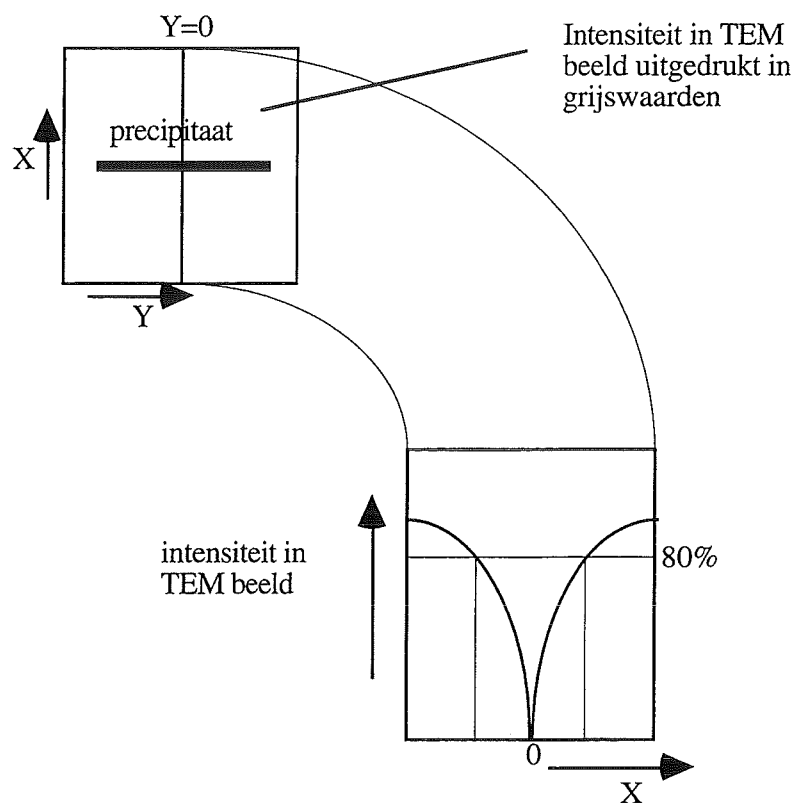


fig G1: De plaatjes zoals berekend in dit onderzoek (linksboven) en de berekening van Ashby & Brown. De tweede methode levert alleen informatie over het verplaatsingsveld in het vlak $Y=0$. Tevens is het 80% zichtbaarheids criterium aangegeven; de grootte van de afbeelding van het precipitaat wordt bepaald door de plaats in de afbeelding waar de intensiteit 20% afwijkt van de intensiteit van de achtergrond.

In deze figuur is tevens het 80% zichtbaarheids criterium uitgelegd. Het precipitaat zorgt voor afwijking van de intensiteit in de TEM-afbeelding. Deze afwijking in intensiteit wordt de afbeelding van het rekveld van het precipitaat genoemd. De rand van de afbeelding van het rekveld van het precipitaat wordt gedefinieerd als de plaats waar de intensiteit in de TEM-

afbeelding 20% afwijkt van de achtergrondintensiteit. Hiermee is dus ook de grootte van afbeelding van het rekveld van het precipitaat vastgelegd.

Voor het plaatvormige precipitaat hebben Ashby & Brown een fitcurve gemaakt waarin horizontaal een eenheidsloze grootte staat die de misfit representeert. Verticaal staat de grootte van de afbeelding (ook dimensieloos weergegeven). Deze curve is weergegeven in figuur G2

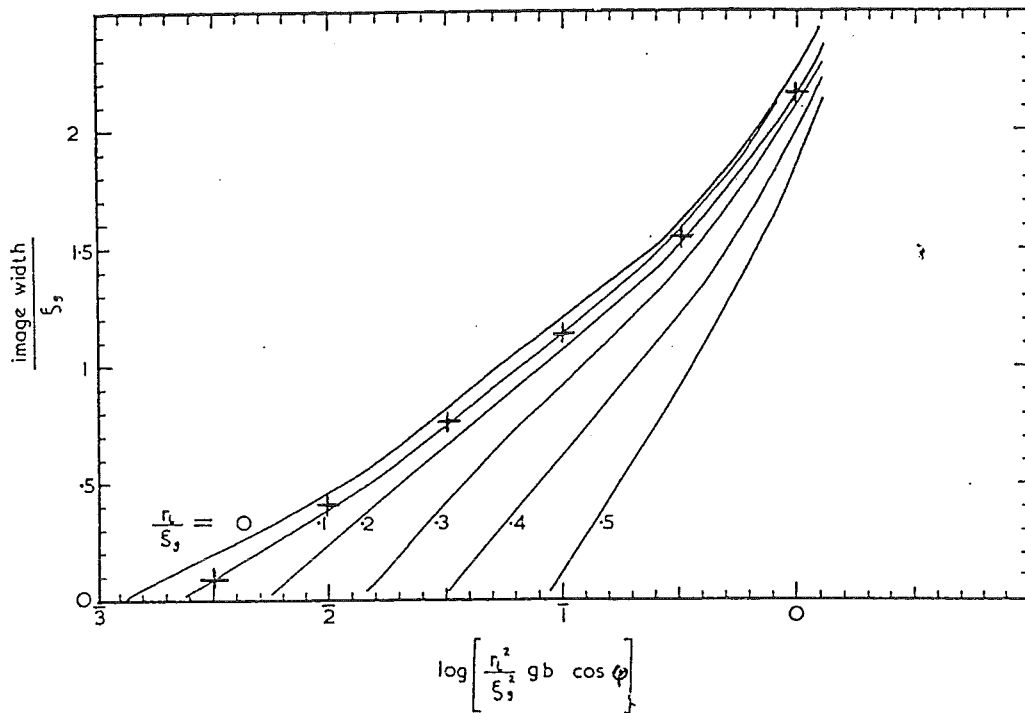


Fig G2 afbeeldingsgrootte van een rekveld rond een precipitaat als functie van de misfit. Beide grootheden zijn dimensieloos weergegeven. De lijnen zijn zoals berekend door Ashby & Brown. De aangegeven punten zijn bepaald met behulp van figuur G3.

In de figuur G2 zijn enkele punten aangegeven. Dit zijn punten zoals bepaald (met het 20% criterium) uit simulaties bij dit onderzoek. Hierbij zijn de volgende waarden gebruikt:

g	(1 0 0)	
verhouding tussen imaginair en reëel deel van extinctieafstand:		0.1
afstand tussen de diffracterende vlakken	1 Å	
extinctieafstand	200 Å	
folienormaal	(0 0 1)	
breedte van de figuur	300 Å	
hoogte van de figuur	300 Å	
w=sξg	0	
dikte van de folie	1000 Å	

diepte in de folie	500 Å
straal van het precipitaat	20 Å
v	0.3
aantal dislocatieloops	80

De burgersvector had de waarde die in de figuur vermeld staan. De 6^e afbeelding in figuur G3 is afgebeeld op een dubbele schaal, hier is de maat van de afbeelding 600 Å bij 600 Å.

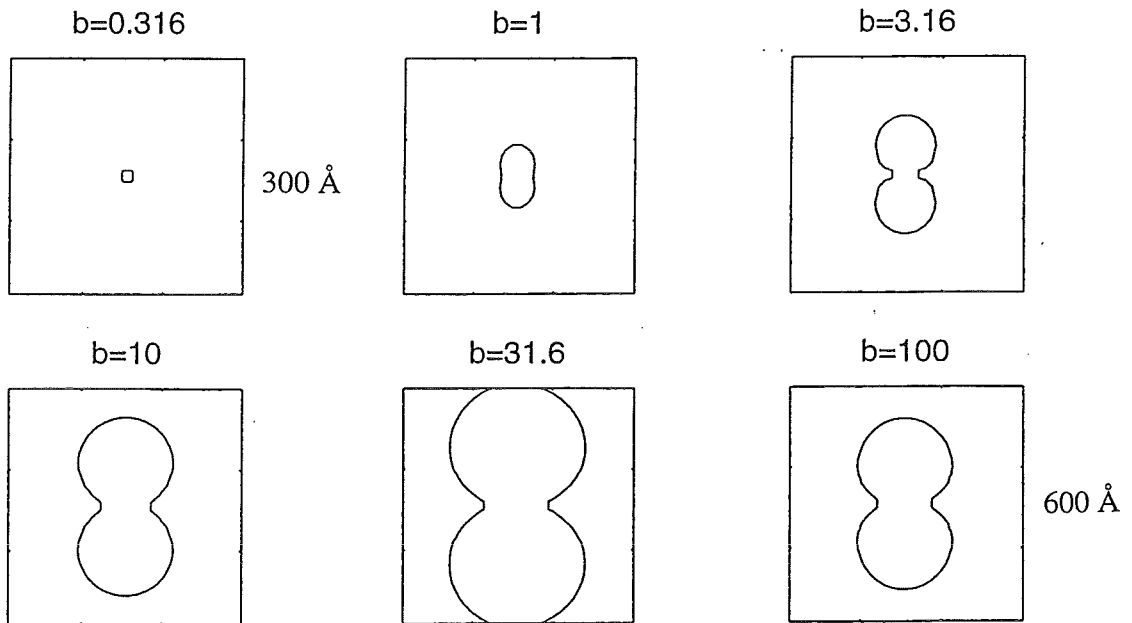


fig G3 80% van achtergrond contour in TEM afbeeldingssimulatie (helderveld) voor verschillende burgersvector en de rest van de parameters zoals in de tekst vermeld. De schaal van de 6^e afbeelding is afwijkend van de andere afbeeldingen, het vierkant stelt 600 Å bij 600 Å voor.

In deze figuur is de grootte van de afbeelding van het rekveld gemeten, na wat rekenwerk zijn deze als de aangegeven punten in figuur G2 gezet.

Zoals te zien is, komen de datapunten goed overeen met de lijn $r_l/\xi_g=0.1$. Alleen bij een zeer grote burgersvector (100 Å) wijken de punten significant af van genoemde lijn. Dit is waarschijnlijk te weten in onnauwkeurig rekenwerk door Ashby & Brown. Door lange rekentijden is er toen veel geïnterpoleerd. Tegenwoordig zijn de rekentijden korter, en worden er meer punten berekend. De afwijking valt bovendien in een gebied van de curve dat fysisch niet interessant is. Het gaat over een burgersvector van 100 Å!

De conclusie van de test is dus dat de resultaten van Ashby & Brown gereproduceerd kunnen worden

Bijlage H: structuurfoto's

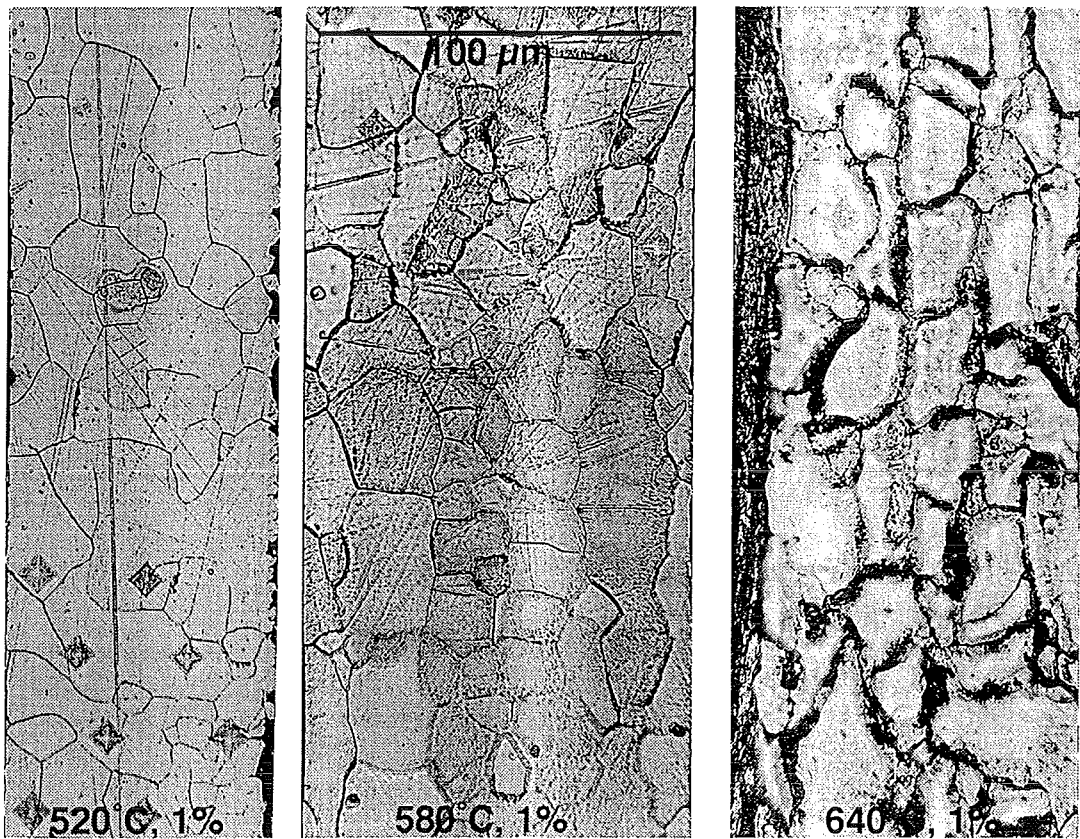


fig G1 A t/m C: Structuurfoto van preparaten, genitreerd 1% ammoniak, en de temperaturen 520°C, 580°C en 640°C. De vergroting is 500x. De korrelgrenzen zijn aangeëtst met 5% nital. Het bij 640°C genitreerde preparaat is zwaarder geëtst. In figuren A en B zijn hardheidsprikken zichtbaar.

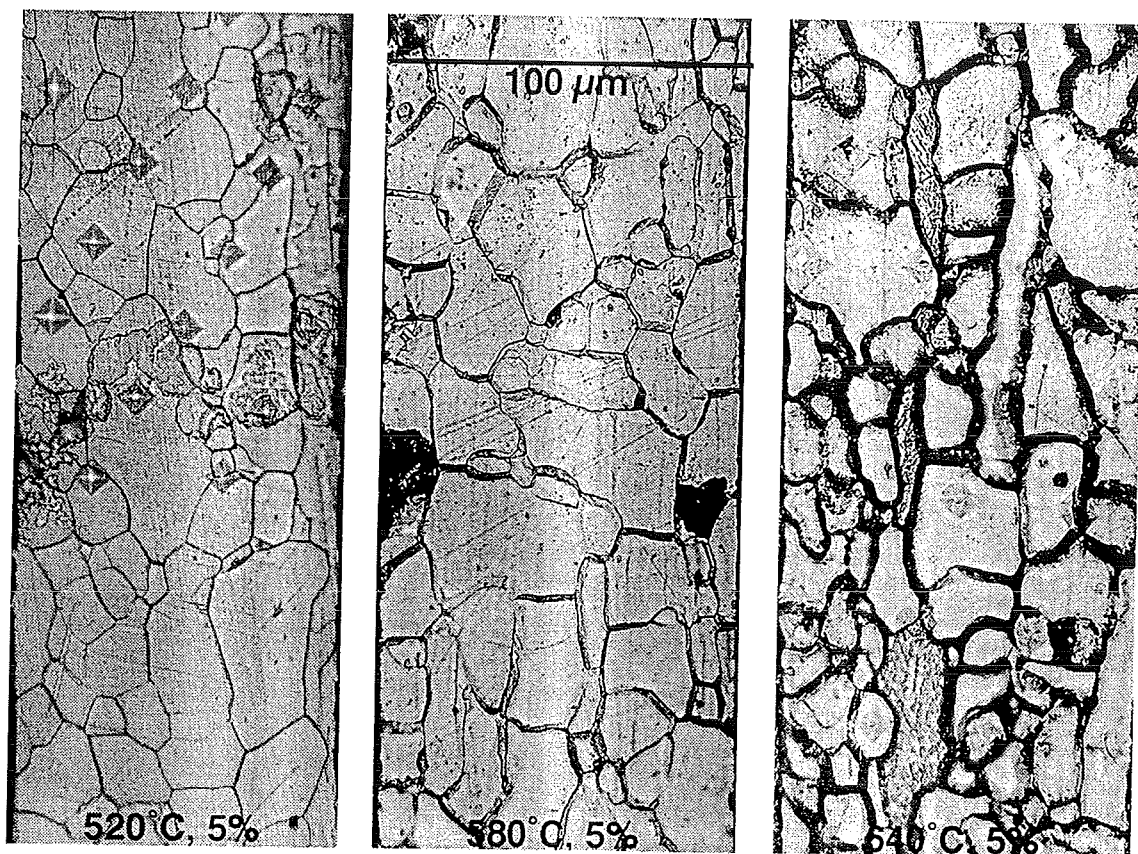


fig G2 A t/m C: Structuurfoto van preparaten, genitreerd 5% ammoniak, en de temperaturen 520°C, 580°C en 640°C. De vergroting is 500x. De korrelgrenzen zijn aangeëtst met 5% nital. Het bij 640°C genitreerde preparaat is zwaarder geëtst. In figuren A en C zijn hardheidsprikken zichtbaar.

Bijlage I Hardheidstoename door precipitatie

Precipitaten kunnen door verschillende mechanismen zorgen voor versteviging van het materiaal. In Dieter worden er 6 genoemd: coherentiespanningen, stapelfoutenergie, geordende structuur, moduluseffect, oppervlakte-energie en -morfologie, roosterspanning.

Voor een betrekkelijk lage concentratie willekeurig verdeelde plaatvormige precipitaten in de matrix zullen voor versteviging vooral de coherentiespanningen en de oppervlakte-energie en -morfologie een rol spelen.

In Dieter wordt voor kleine gedispergeerde deeltjes in een matrix een algemeen verband gegeven voor de toename van de vloeispanning $\Delta\sigma$ ten gevolge van de mispassing:

$$\Delta\sigma \approx 2G\varepsilon f, \quad (\text{I.1})$$

waarin G de *shear modulus* is, ε is mispassing, f is de volumefractie precipitaat.

Voor plaatvormige precipitaten speelt ook de oppervlakte-energie een rol. De versteviging ten gevolge van dit mechanisme kunnen we weergeven met:

$$\Delta\sigma \approx \frac{2\sqrt{6}}{\pi} \gamma_s \frac{f}{r}. \quad (\text{I.2})$$

Waarin γ_s de oppervlakte-energie is van het matrix-precipitaat oppervlak. Deze formule geldt echter voor een bolvormig precipitaat. Er kan gecorrigeerd worden voor een plaatvormig precipitaat. Deze bestaat uit het verschil in oppervlakte tussen een bolvorm en plaatvorm. Als we deze correctie toepassen dan volgt:

$$\Delta\sigma \approx \frac{12\sqrt{6}}{\pi} \gamma_s \frac{f}{a} \quad (\text{I.3})$$

waarin a de gemiddelde dikte van de precipitaten is.

Bij de Vickers hardheidstest wordt een piramidevormige diamant met vierkante basis en een tophoek van 136° met een vastgestelde belasting en een vastgestelde tijd in het te testen materiaal gedrukt. De hardheid is de belasting gedeeld door het oppervlak van de indrukking.

De gemeten hardheid kan via een empirische relatie omgerekend worden tot de 0,2% rekgrens:

$$\sigma_{0,2} = \frac{DPH}{3} (0.1)^{n'-2}. \quad (\text{I.4})$$

Waarbij

$\sigma_{0,2}$ 0.2% rekgrens (kgf mm⁻²),

DPH Vickers hardheid,

n' exponent in Meyers wet.

Zonder verder in te gaan op Meyers wet wordt gemeld dat de exponent in Meyers wet, zoals hierboven is weergegeven een maat is voor de toename van de hardheid door deformatie. In ongerekte materialen heeft n' een waarde van 2.5. In zeer sterk gedeformeerde materialen heeft n' een waarde van 2.

Deze waarde is te bepalen door hardheden bij verschillende belastingen te meten.

Als we de aanname doen dat de hardheid uitsluitend wordt veroorzaakt door de oppervlakteënergie van het matrix-precipitaat oppervlakte wil dat zeggen dat de dikte van de precipitaten omgekeerd evenredig zou zijn met de Vickers-hardheid.

Verstoringen van dit verband zouden gezocht kunnen worden in andere mechanismen voor hardheidstoename door een tweede fase die een rol spelen. Tevens zijn andere roosterfouten een verklaring voor hardheidstoename. Een voor de hand liggende verklaring is het voorkomen van interstitieel opgelost stikstof.