

ONTMENGING VAN GOUD-PLATINA LEGERINGEN

PROEFSCHRIFT

BIBLIOTHEEK
DER
TECHNISCHE HOGESCHOOL
DELFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN
DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN DE TECHNISCHE
HOGESCHOOL TE DELFT, OP GEZAG VAN DE RECTOR
MAGNIFICUS DR. R. KRONIG, HOOGLERAAR IN DE
AFDELING DER TECHNISCHE NATUURKUNDE, VOOR
EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT TE VERDEDIGEN
OP WOENSDAG 9 NOVEMBER 1960
DES NAMIDDAGS OM 4 UUR

DOOR

8349 5058

LAMBERTUS JOSEPH VAN DER TOORN

SCHEIKUNDIG INGENIEUR

GEBOREN TE SCHIEDAM

Bibliotheek TU Delft
P 8349 5058



C

40792



C10004
07922

VERVALLEN

P8349
5058

DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR DE PROMOTOR
PROF. DR. W. G. BURGERS

AAN ANNIE

Dit werk vormt een deel van het onderzoekprogramma van de Werkgemeenschap "Metalen F.O.M. - T.N.O." van de "Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie" (F.O.M.) en werd mede mogelijk gemaakt door geldelijke steun van de "Nederlandse Organisatie voor Zuiver - Wetenschappelijk Onderzoek" (Z.W.O.).

INHOUD

INLEIDING EN MOTIVERING VAN HET ONDERZOEK	7
---	---

Hoofdstuk I KINETIEK VAN DE ONTMENGING

Inleiding	10
A. Fluctuatie-theorie van de precipitatie	10
1. Snelheid van de ontmenging	11
2. Mechanisme van de ontmenging	16
B. Kiemvormings-theorie van de precipitatie	17
C. Andere beschouwingen	21

Hoofdstuk II HET SYSTEEM GOUD-PLATINA

A. Het fasendiagram	25
B. Berekening van de thermodynamische grootheden	27
1. Evenwichtsvoorwaarde voor binaire legeringen	27
2. Bepaling van ΔG als functie van T en x	32
3. Berekening van de constanten in de ΔG -functie	34
4. Bepaling van de spinodale kromme	39
5. Vergelijking met de literatuur	42

Hoofdstuk III PRE-PRECIPITATIE VERSCHIJNSELEN

Inleiding	45
1. Pre-precipitatie in systemen met een groot verschil in roosterconstante der samenstel- lende bestanddelen	45
2. Pre-precipitatie in systemen met een klein verschil in roosterconstante der samenstel- lende bestanddelen	49
3. De "sequence-theorie"	50
4. Het optreden van "geesten"	51

Hoofdstuk IV EXPERIMENTELE METHODIEK

Inleiding	60
A. Bereiding van de preparaten	60
1. Eénkristallijne legeringen	60
2. Polykristallijne legeringen	61
3. Bepaling van de samenstelling	61
B. Uitvoering van de experimenten	63
1. Röntgenopnamen	63
2. Hardheidsmetingen	64
3. Microscopische waarnemingen	65

Hoofdstuk V EXPERIMENTELE RESULTATEN

A. Röntgenopnamen	66
1. Bepaling van een gedeelte van het ontmenggebied	66
2. "Geesten"	66
3. "Vegen" ("non-Laue-streaks")	76
4. Invloed van de spinodale kromme op de snelheid en het mechanisme van de ont- menging	80
B. Hardheidsmetingen	95
1. Inleiding	95
2. Metingen	96
3. Reversie	100
C. Microscopisch onderzoek	100
1. Inleiding	100
2. Waargenomen microstructuren	107

Hoofdstuk VI DISCUSSIE	111
----------------------------------	-----

APPENDIX (1)	115
APPENDIX (2)	117
SAMENVATTING	120
SUMMARY	122
LITERATUUR.	124

INLEIDING EN MOTIVERING VAN HET ONDERZOEK

Het evenwichtsdiagram van een binaire metaallegering toont de grenzen tussen de gebieden van homogeen en heterogeen evenwicht in hun afhankelijkheid van temperatuur en samenstelling. De betekenis van dit diagram is men in het begin van deze eeuw gaan inzien dank zij de ontwikkeling van de thermodynamica. Vooral met behulp van thermische, microscopische en röntgenografische analyse-methoden zijn dergelijke diagrammen voor een groot aantal legeringen opgesteld.

Men verwacht dat in een homogene vaste oplossing, welke tijdens afkoelen een tweefasengrens in het evenwichtsdiagram passeert, uitscheiding zal optreden, waarbij een heterogeen mengsel van twee fasen met verschillende samenstelling gevormd wordt.

Vele onderzoekers onderzochten voornamelijk vaste oplossingen die slechts weinig van de opgeloste stof bevatten. Onder uitscheiding wordt dan meestal verstaan de vorming van een relatief geringe hoeveelheid van een nieuwe fase met een in vele gevallen sterk afwijkende samenstelling, naast de oorspronkelijke vaste oplossing met een geringere concentratie aan opgeloste stof. Bij precipitatie in vaste oplossingen die veel opgeloste stof bevatten en waarbij de hoeveelheden van "uitgescheiden" en "oorspronkelijke" fase van dezelfde orde van grootte zijn, zou men dan eerder van ontmenging moeten spreken. Wij zullen tussen beide begrippen, die in principe hetzelfde proces aanduiden en dan ook nooit scherp begrensd kunnen zijn, geen onderscheid maken.

Het evenwichtsdiagram en de evenwichtstheorie geven geen inlichtingen over het tijdschema en het mechanisme van de precipitatie, maar slechts over de begin- en eindtoestand (evenwichtstoestand) van het proces. De ervaring leert nu dat in de praktijk toegepaste metaallegeringen met-meestal na een bepaalde warmtebehandeling verkregen-technisch gunstige eigenschappen, zelden in de evenwichtstoestand verkeren, maar dat de vereiste hoedanigheden van het materiaal praktisch altijd verbonden zijn met het een of ander tussenstadium in de ontmenging.

Het klassieke voorbeeld, dat tevens de moeilijkheden bij dit soort onderzoekingen illustreert, is de ontdekking der precipitatie-harding in een aluminium-4,5% koper-0,5% magnesium legering in 1903 door Wilm. Wilm had deze legering van een temperatuur van 450 °C afgeschrikt tot kamertemperatuur en direct de hardheid gemeten. Aangezien dit echter op een zaterdagmiddag plaatsvond, werd een tweede hardheidsindruk eerst gemeten op maandagmorgen en deze tweede meting gaf een aanzienlijk hogere waarde voor de hardheid dan de eerste. Wilm (1911) onderzocht dit verschijnsel nader en ontdekte dat de hardheidsstijging inderdaad plaatsvond tijdens het liggen bij kamertemperatuur. Ondanks zeer intensief onderzoek kon hij evenwel geen microscopische veranderingen waarnemen, zodat geen verklaring

voor deze stijging in de hardheid kon worden gegeven. Alhoewel in 1919 reeds door Merica, Waltenberg en Scott (1921) de uitscheiding van een andere fase in de oververzadigde vaste oplossing, tijdens het liggen bij kamertemperatuur, als oorzaak voor de enorme stijging in de hardheid werd aangewezen, heeft het ondanks talrijke en zeer intensieve onderzoeken tot 1938 geduurd, voordat Guinier en Preston onafhankelijk van elkaar aantoonde dat deze harding samenhangt met een tussentoestand in het beginstadium van de ontmenging (zie hoofdstuk IV).

Daar de tussentoestanden thermodynamisch instabiel zijn, is er theoretisch altijd een verval van de met het uitscheidingsproces samenhangende gunstige eigenschappen als functie van de tijd te verwachten. Van groot praktisch belang is de vraag of de natuurlijke leeftijd van een materiaal, dat aan bepaalde eisen moet voldoen, van de orde van grootte van bijvoorbeeld één dag dan wel duizend jaar is. Mede om deze reden is er veel onderzoek verricht over de kinetiek van het precipitatieverschijnsel. Hierbij is vanzelfsprekend een van de meest interessante vragen, of er algemene wetten te vinden zijn die de kinetiek bepalen. Tot heden wordt wel algemeen erkend dat de precipitatie door twee min of meer onafhankelijke processen geleid wordt, nl. de vorming van kiemen van een nieuwe fase en de groei van deze kiemen door diffusie. Bij stijgende temperatuur is er een tendentie voor de groeisnelheid om toe te nemen (tengevolge van de dan grotere diffusiesnelheid der atomen). Verder zijn er aanwijzingen dat de ontmengingsnelheid in zijn geheel daalt in de buurt van de tweefasengrens.

Ofschoon er in de laatste jaren een zeer groot aantal publicaties betreffende de precipitatie in metaallegeringen is verschenen, is de kennis van de fundamentele verschijnselen die hierbij optreden nog steeds zeer onvolledig. Vooral omdat de verrichte onderzoeken meestal slechts op een klein gedeelte van het fasendiagram betrekking hadden, was het vaak onmogelijk na toetsing aan de experimentele resultaten tot een duidelijke uitspraak over de vele naar voren gebrachte theorieën te komen.

Teneinde tot de opvulling van deze leemte bij te dragen zijn de precipitatie-verschijnselen in een aantal goud-platina legeringen van sterk uiteenlopende samenstellingen onderzocht. Dit systeem is gekozen omdat het evenwichtsdiagram over een groot concentratie- en temperatuurtraject een volledig ontmenggebied in de vaste oplossing vertoont. Dientengevolge treden smeltverschijnselen bij de kritische mengtemperatuur nog niet op. Daarnaast zijn beide componenten edele metalen zodat er tijdens het experimentele onderzoek geen extra voorzorgen behoeven te worden genomen om aantasting bij verhoogde temperaturen te voorkomen. Een gunstige omstandigheid is verder dat beide componenten en al hun vaste oplossingen een kubisch vlakken gecenterde structuur bezitten, terwijl de afwijking van de wet van Vegard (lineair verloop van de roosterconstante met de atomaire samenstelling) uiterst gering is. Bovendien was uit ander onderzoek reeds iets bekend over de verschijnselen, die optreden bij de ontmenging (Tiedema, Bouman en Burgers, 1957) en bij de diffusie

(Bolk, 1959) in deze legeringen. Het lag in de bedoeling de precipitatie te bestuderen aan zowel éénkristallijne- als aan polykristallijne legeringen.

Als werkhypothese is tijdens dit onderzoek uitgegaan van de door Borelius ontwikkelde fluctuatie-theorie, welke de precipitatie-verschijnselen in een aantal binaire metaalsystemen redelijk schijnt te verklaren. Deze theorie is in het eerste hoofdstuk nader uitgewerkt terwijl ook enkele andere kiemvormings-theorieën zijn behandeld. In hoofdstuk II zijn de bepaling van het evenwichtsdiagram en de berekening van de voor het onderzoek belangrijke thermodynamische grootheden gegeven. Hoofdstuk III handelt over pre-precipitatie-verschijnselen. In de volgende twee hoofdstukken zijn de experimenten en de daaruit verkregen resultaten beschreven. Hoofdstuk VI bevat een overzicht van de recente opvattingen over de precipitatie; in dit hoofdstuk zijn deze theorieën met de uit het onderzoek verkregen resultaten vergeleken.

HOOFDSTUK I

KINETIEK VAN DE ONTMENGING

Inleiding

In homogene binaire mengkristallen van het substitutionele type zijn in de ongeordende toestand de beide soorten atomen statistisch over de roosterplaatsen verdeeld. Als gevolg van de thermische agitatie zijn de atomen voortdurend in beweging, waarbij plaatselijk gebieden van afwijkende concentratie gevormd worden. Deze zijn evenwel niet stabiel en verdwijnen weer snel terwijl er nieuwe ontstaan, zodat een statistisch evenwicht wordt verkregen. Uitgaande van de formules van Poisson vonden Fink en Smith (1940) voor de waarschijnlijkheid dat er i atomen van de opgeloste stof voorkomen in een groep van totaal n atomen,

$$p_i^n = \frac{\varepsilon^i e^{-\varepsilon}}{i!} \quad (I,1)$$

waarin ε het gemiddelde aantal atomen van de opgeloste stof in een dergelijke groep is. Hieruit volgt dat de waarschijnlijkheid voor de vorming van een groep met een bepaalde van de gemiddelde waarde afwijkende samenstelling zeer snel daalt als de groep groter wordt, of als de samenstelling ervan veel van de gemiddelde samenstelling afwijkt. Alhoewel Mehl en Jetter (1940) erop wezen dat deze vergelijking hoogstens als een ruwe benadering van belang is, aangezien zij slechts voor het ideale geval en voor volmaakte kristallen geldt, zullen zeer zeker dergelijke van de gemiddelde samenstelling afwijkende fluctuaties optreden.

A. FLUCTUATIE - THEORIE VAN DE PRECIPITATIE

Konobejewski (1934) en Borelius (1934 e.v.) hebben op het belang van deze fluctuaties bij de ontmenging gewezen. Vooral Borelius en medewerkers zijn er toe gekomen het optreden van fluctuaties als de doorslag gevende factor bij de aanvang van het precipitatie-proces te beschouwen. Op grond hiervan kwamen zij tot een snelheids-bepalende grootte die geheel afweek van die der andere theorieën. Ook is het mogelijk, en hierop is door Tichelaar (1956) gewezen, uitgaande van deze overwegingen verschillende ontmengmechanismen af te leiden, afhankelijk van de samenstelling van de te ontmengen legering en de temperatuur waarbij dit plaatsvindt.

Met behulp van de in het volgende hoofdstuk nader te preciseren thermodynamische grootheden zullen deze twee aspecten van de fluctuatietheorie worden besproken.

1. Snelheid van de ontmenging

Borelius ging de invloed na van het teken van de tweede afgeleide van de thermodynamische potentiaal naar de samenstelling op de snelheid waarmee de kiemen van een precipitaat gevormd worden. Fig. I, 1a toont het ontmenggebied voor het systeem goud-platina. Het verloop van de verandering van de thermodynamische potentiaal bij de vorming van het mengkristal * is als functie van de samenstelling voor een temperatuur van 650 °C weergegeven in fig. I, 1b. Zoals uit het verloop ervan volgt is deze kromme in drie gebieden te verdelen, namelijk een centraal gebied waarin de tweede afgeleide van de thermodynamische potentiaal naar de samenstelling ** een negatieve waarde heeft ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$) en twee randgebieden waar deze tweede afgeleide een positieve waarde heeft. ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$).

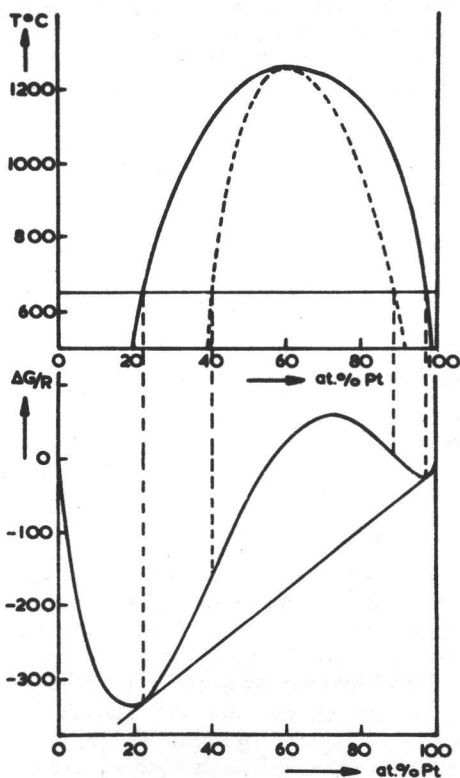


Fig. I, 1a.

Fig. I, 1b.

Fig. I, 1a. Het ontmenggebied ——— (zie fig. II, 1) en de spinodale kromme - - - - - (zie fig. II, 8) van het systeem goud-platina.

Fig. I, 1b. Het verloop van de thermodynamische potentiaal als functie van de samenstelling bij 650 °C.

* in het vervolg kortweg thermodynamische potentiaal genoemd.

** in het vervolg steeds tweede afgeleide genoemd.

We nemen in navolging van Borelius aan dat de precipitatie voorafgegaan wordt door een plaatselijke opeenhoping van een van de twee componenten tengevolge van toevallige fluctuaties in de samenstelling. Beschouwen we nu eerst die fluctuaties waarbij slechts een kleine verandering in de samenstelling optreedt, dus die waarbij het teken van de tweede afgeleide dezelfde blijft (fig. 1, 2). Voor iedere fluctuatie die rijker is aan goud (in het algemeen aan element A) dan de gemiddelde concentratie van de matrix, moet er ook een gebied ontstaan dat rijker is aan platina (in het algemeen aan component B).

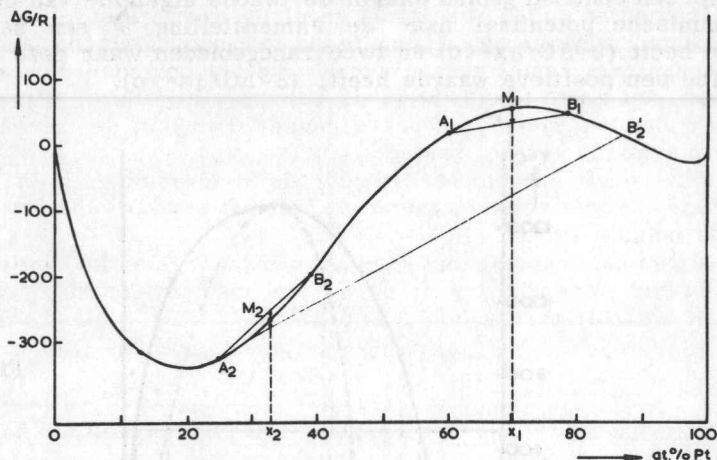


Fig. 1, 2. Het verloop van de thermodynamische potentiaal als functie van de samenstelling bij 650 °C.
Kleine fluctuaties in de samenstelling beneden (x_1) en boven (x_2) de spinodale kromme.

De totale verandering van de thermodynamische potentiaal is dus:

$$\Delta\Delta G = \frac{1}{2} \left\{ \Delta G_{x+\Delta x} + \Delta G_{x-\Delta x} \right\} - \Delta G_x \quad (I, 2)$$

waaruit met de reeksontwikkeling van Taylor volgt:

$$\Delta\Delta G = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x^2} \cdot \Delta x^2 \quad (I, 3)$$

Deze verandering is dus positief indien de tweede afgeleide positief is en negatief als deze grootte kleiner is dan nul. In fig. 1, 2 wordt de tweede mogelijkheid gerealiseerd door het uiteenvallen van een ge-

biedje met de samenstelling $x_1(M_1 \rightarrow A_1 + B_1)$, gelegen tussen de twee buigpunten van de kromme. In dit gebied zal ieder fluctuatie in de samenstelling versterkt worden, aangezien dit proces gepaard gaat met een daling van de thermodynamische potentiaal van het systeem, welke winst uiteindelijk de drijvende kracht voor de precipitatie is. Op deze wijze zal dus een spontane uitscheiding mogelijk zijn welke tenslotte tot een splitsing in de twee evenwichtsfasen zal leiden. Daarentegen zal in het gebied waar de tweede afgeleide een positieve waarde heeft een dergelijke fluctuatie leiden tot een stijging van de thermodynamische potentiaal van het systeem. Dit is in fig. 1, 2 weergegeven voor een legering met samenstelling $x_2.(M_2 \rightarrow A_2 + B_2)$. Kleine fluctuaties zullen dus in dit geval de neiging hebben om weer op te lossen, waarbij de stijging in de thermodynamische potentiaal van het systeem teniet gedaan wordt. Slechts gebieden die ontstaan zijn door een grote fluctuatie in de samenstelling (bijv. B'_2) kunnen groeien onder een daarmee gepaard gaande daling in de thermodynamische potentiaal van het systeem.

Borelius heeft aangetoond dat voor de kiemvorming in dit gebied ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$) een activeringsenergie vereist wordt, welke we op de volgende manier kunnen afleiden.

Stel dat in een legering met samenstelling x_m , één Mol* uiteenvalt in n_1 Mol met samenstelling x_1 en n_2 Mol met samenstelling x_2 (zie fig. 1, 3), waarbij $n_1 + n_2 = 1$. Dan geldt:

$$n_1(x_m - x_1) = n_2(x_2 - x_m) \quad (I, 4)$$

De verandering van de thermodynamische potentiaal van het systeem wordt dan gegeven door:

$$\Delta \Delta G(n_2) = n_2(\Delta G_2 - \Delta G_m) + n_1(\Delta G_1 - \Delta G_m) \quad (I, 5)$$

Aangezien de kiem (n_2) veel kleiner zal zijn dan de in samenstelling veranderde omgeving (n_1), ligt x_1 zeer dicht bij x_m . Hierdoor gaat (I, 5) met behulp van (I, 4) over in:

$$\Delta \Delta G(n_2) = n_2 \left[\Delta G_2 - \left\{ \Delta G_m + (x_2 - x_m) \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x} \right)_{x=x_m} \right\} \right] \quad (I, 6)$$

Dit betekent dat, als in "oneindig veel" Molen van de homogene legering zich één Mol met samenstelling x_2 vormt, $\Delta \Delta G$ gegeven wordt door de afstand tussen de raaklijn aan de ΔG -x curve in x_m en het punt van de curve voor $x = x_2$, zie fig. 1, 3.

De maximale stijging in de thermodynamische potentiaal van het systeem ($\Delta \Delta G^*$) is de vereiste activeringsenergie en wordt gegeven door de afstand tussen de raaklijn in x_m en het punt van de curve, waar de

* Een Mol legering is steeds die hoeveelheid legering, die in totaal N_{Av} (getal van Avogadro) atomen bevat.

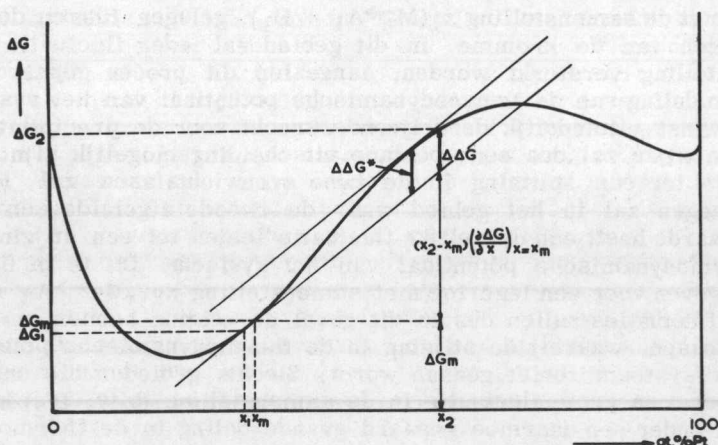


Fig. 1,3. Bepaling van de activeringsenergie volgens vergelijking I,6.

raaklijn evenwijdig is aan de raaklijn in x_m^* . Deze waarde is minimaal (nl. nul) als x_m samenvalt met het buigpunt in de ΔG - x curve en neemt, zoals uit fig. 1,3 is af te leiden, met afnemende oververzadiging toe. De grootste waarde wordt dus bereikt als $x_m - x$ (dichtstbijzijnde evenwichtsfase) oneindig klein is.

Uit het bovenstaande volgt dat in het gebied waar de tweede afgeleide positief is slechts grote fluctuaties in de samenstelling gepaard zullen gaan met een daling in de thermodynamische potentiaal van het systeem. Aangezien de waarschijnlijkheid voor kleine fluctuaties in de samenstelling veel groter is dan voor grote, concludeert Borelius hieruit, dat bij ontmenging van legeringen met dezelfde samenstelling bij verschillende temperaturen een plotselinge afname in de kiemvormingssnelheid zal optreden als we bij verhoging van de temperatuur de spinodale kromme passeren. Ons inziens kan de fluctuatietheorie echter slechts legeringen met een verschil in samenstelling bij dezelfde temperatuur vergelijken. We kunnen dan uit het bovenstaande concluderen, dat er een verandering in de afname der kiemvormingssnelheid zal optreden als we de oververzadiging dusdanig verlagen, dat we het buigpunt in de, bij die temperatuur behorende, ΔG - x curve passeren. Immers de afname in de kiemvormingssnelheid zal vanaf het buigpunt versterkt worden door het optreden van een bij afnemende oververzadiging steeds groter wordende $\Delta\Delta G^*$ term.

* De vergelijking van de raaklijn in x_m aan de curve luidt:

$$\Delta G = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x} \right)_{x=x_m} x + C \quad \text{hierin is } C \text{ een constante.}$$

Uit fig. 1,3 volgt:

$$\Delta\Delta G = \Delta G(x) - \left\{ \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x} \right)_{x=x_m} x + C \right\}$$

$\Delta\Delta G$ is maximaal als de eerste afgeleide hiervan gelijk is aan nul, zodat

$$14 \quad \frac{\partial \Delta G(x)}{\partial x} - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial x} \right)_{x=x_m} = 0$$

Het is interessant om op te merken, dat hetzelfde kwalitatieve resultaat bereikt kan worden als we een andere soms in de literatuur aangegeven redenering toepassen (zie bijv. Hardy en Heal, 1953). Gaan we uit van een homogene legering met een bepaalde samenstelling (bijv. x_m in fig. I,3) en beschouwen we de vorming van kiemen van een bepaalde grootte (n Mol), maar van verschillende concentraties, dan wordt de grootst mogelijke winst aan chemische energie verkregen als we dusdanig grote fluctuaties in de samenstelling aannemen, dat zich gebieden van de evenwichtsfase uitscheiden. Voor kiemen van deze samenstelling is dan bovendien de winst $\Delta\Delta G(n)$ maximaal als de helling van de ΔG - x curve maximaal is, dus als de oververzadiging van de homogene legering zodanig is, dat de samenstelling ervan gelijk is aan de spinodale samenstelling (dit volgt uit fig. I,3). Ook op grond van dit beeld zal dus een verandering in de afname der kiemvormingssnelheid optreden als we de oververzadiging zo verlagen, dat we het buigpunt in de ΔG - x curve passeren, omdat vanaf dat moment de winst in chemische energie afneemt en dientengevolge tot een extra vermindering van de kiemvormingssnelheid leidt. Dit beeld van de gevormde kiem is dan echter niet meer in overeenstemming met dat van Borelius, maar meer met dat van Becker (zie onder B). Bij de Beckerse opvatting moet evenwel eerst nader bezien worden in hoeverre de oppervlakte-energie met de samenstelling varieert.

Teneinde nu het ontmenggebied te verdelen in gebieden waar de tweede afgeleide een positieve waarde heeft en die waarin zij een negatieve waarde heeft, is in fig. I,1a de meetkundige plaats van de buigpunten van de ΔG - x curven als functie van de temperatuur getekend. De aldus ontstane curven vormen de spinodale kromme. Deze verdeelt het ontmenggebied in een labiel gedeelte (binnen de spinodale kromme) en een metastabiel gedeelte (tussen de spinodale kromme en de tweefasengrens).

De verschillen in ontmengsnelheid in de omgeving van de spinodale kromme gevonden met behulp van elektrische weerstandsmetingen in het lood-tin-systeem (Borelius, Larris en Ohlsson, 1944), het goud-platina-systeem (Wictorin, 1938 en 1947) en het aluminium-zinksysteem (Borelius en Larsson, 1948); alsmede de door röntgenografisch onderzoek verkregen resultaten in het lood-tin-systeem (Tiedema en Burgers, 1953) en het goud-platina-systeem (van der Toorn, 1960), waren tezamen met de calorimetrische gegevens in enkele andere systemen (Borelius, 1951), geheel of gedeeltelijk met deze fluctuatietheorie te verklaren*. Ook bleek deze theorie een goede verklaring te geven voor de orde-wanorde transformatie in goud-koper legeringen (Källbäck, Nyström en Borelius, 1941; Rudberg, 1952).

* Voor het niet-metallische systeem NaCl-KCl hebben Geus en van Lent verschillen in de ontmengsnelheid gevonden, die eveneens met behulp van de fluctuatietheorie zijn te verklaren (zie van der Toorn, 1960).

2. Mechanisme van de ontmenging

De hierboven gegeven thermodynamische beschouwingen zijn door Tichelaar (1956) verder uitgewerkt. Op grond hiervan concludeert hij tot een verschil in het mechanisme der precipitatie aan weerszijden van de spinodale kromme, hetgeen we met behulp van fig. I, 4 kunnen aantonen. Als in een legering met samenstelling M_1 ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$) het precipitatie-proces begint, waarbij een A- en een B-rijk gebied worden gevormd (fig. I, 4a), zal het A-rijke gebied door diffusie van A atomen uit de matrix naar dit gebied, dus door uphill-diffusie (diffusie tegende concentratie-gradient in), onder een daarmee gepaard gaande daling in de thermodynamische potentiaal van het systeem, rijker aan A kunnen worden. Hetzelfde geldt voor het B-rijke gebied, dat dus eveneens door uphill-diffusie B rijker wordt. Het gevolg van dit proces is dat een opeenvolging van afwisselend A- en B-rijke gebieden kan worden gevormd, hetgeen tenslotte leidt tot het ontstaan van de beide evenwichtsfasen continu uit de homogene vaste oplossing.

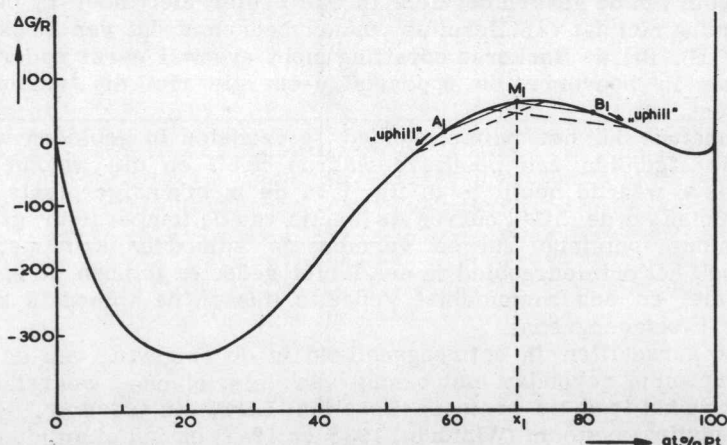


Fig. I, 4a. Mechanisme van de ontmenging in een legering waarvoor $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$ (beneden de spinodale kromme).

Is in een legering met een dusdanige oververzadiging dat $\partial^2 \Delta G / \partial x^2$ positief is (fig. I, 4b, M_2) eenmaal een ten opzichte van de matrix stabiel B-rijk (B_2) gebied gevormd, dan kan dit gebied op de beschreven manier door uphill-diffusie vanuit de matrix rijker aan B worden, waarmee een winst in de thermodynamische potentiaal van het systeem verkregen wordt. Daarentegen zal het tegelijk met het B-rijke gebied gevormde A-rijke gebied (A_2) zijn concentratie-verschil met de matrix (M_2) doen verdwijnen door daarin door downhill-diffusie weer op te lossen, omdat alleen dit proces de thermodynamische potentiaal van het systeem verlaagt. In tegenstelling met het op overeenkomstige wijze ontstaan van beide evenwichtsfasen vanuit de homogene vaste oplossing zoals dit in het labiele gebied te verwachten is, zal

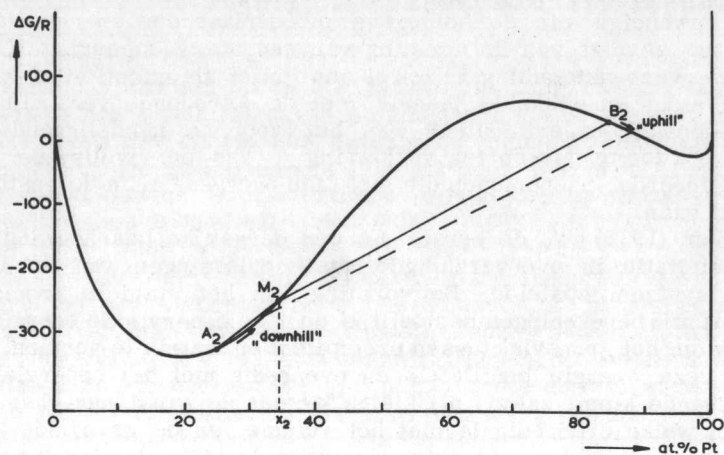


Fig. 1.4b. Mechanisme van de ontmenging in een legering waarvoor $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$ (boven de spinodale kromme).

dus in het metastabiele gebied een uitscheiding moeten optreden van de in samenstelling het meest afwijkende evenwichtsfase, terwijl de matrix zelf continu in de andere evenwichtsfase overgaat. Een dergelijk verschil in ontmengmechanisme is tijdens dit onderzoek (zie hoofdstuk V) duidelijk waargenomen aan de platina-rijke zijde van het systeem goud-platina (zie ook van der Toorn, 1960).

B. KIEMVORMINGSTHEORIE VAN DE PRECIPITATIE

Bij de fluctuatietheorie begint het precipitatieproces met de vorming in de matrix van gebieden met afwijkende samenstelling, welke aanvankelijk alleen in concentratie toenemen. Hierbij worden de oppervlakte- en spanningsenergie in eerste instantie verwaarloosd, hoewel zij een belangrijke invloed uitoefenen op de grootte en de vorm van het precipitaat. In tegenstelling hiermee beschrijft de kiemvormingstheorie een proces waarbij de uitgescheiden gebieden onmiddellijk de evenwichtssamenstelling bezitten, waardoor deze gebieden alleen nog in grootte toenemen.

De grondbeginselen van de klassieke theorie der kiemvorming zijn afkomstig van Gibbs (1906) en Einstein (1910) en verder ontwikkeld door Jones (1913), Jones en Partington (1915), Volmer en Weber (1926), Becker en Döring (1935) en vele anderen**.

** In het afgelopen decennium zijn enkele zeer goede overzichten, die op de kiemvorming en andere aspecten van de precipitatie betrekking hebben, verschenen van de hand van Geisler (1951), Smoluchowski (1951), Hollomon en Turnbull (1953), Hardy en Heal (1954) en Newkirk (1959) (zie ook Burgers, 1951).

Men ging er hierbij van uit dat voor het ontstaan van een nieuwe fase in het inwendige van de homogene moederfase een energie vereist wordt ten gevolge van de vorming van een nieuw oppervlak. Gezien de goede overeenstemming in zowel kwalitatief als quantitatief opzicht van de aldus ontwikkelde theorie met de optredende verschijnselen bij condensatie-experimenten• was het voor de hand liggend deze theorie ook toe te passen ter verklaring van de, weliswaar meer gecompliceerde, fenomenen die met fase overgangen in de vaste stof gepaard gaan.

Becker (1938) was de eerste die een dergelijke beschouwing voor de precipitatie in oververzadigde vaste oplossingen van een binair metaal systeem opstelde. De vorming van het stabiele precipitaat wordt bij zijn berekeningen bemoeilijkt door de oppervlakte energie, die nodig is om het grensvlak tussen precipitaat en matrix te vormen. Aangezien deze energie positief is en evenredig met het oppervlak van de gevormde kiem, zal zij bij kleine kiemen de winst aan chemische energie, welke evenredig is met het volume van de gevormde kiem, overheersen en aldus leiden tot een voor de kiemvorming benodigde activeringsenergie. Deze activeringsenergie (ΔW^*) (zie fig. I, 5), gegeven door het maximum in de curve die de totale verandering der

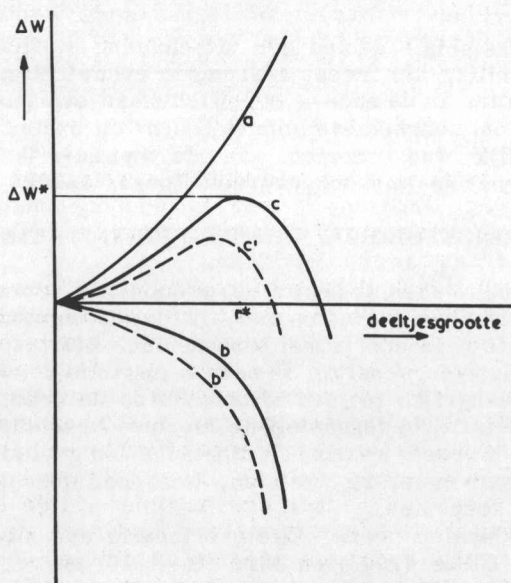


Fig. I, 5. Verandering van de oppervlakte (a)—, chemische (b)— en totale (c) thermodynamische potentiaal als functie van de deeltjesgrootte.

----geldt voor een grotere oververzadiging dan ———

- Turnbull (1952) heeft erop gewezen, dat uit experimenten met fijn verdeelde vloeistof-druppeltjes is gebleken, dat ook voor deze fase-overgangen plaatsen met verhoogde energie, bijv. ten gevolge van de aanwezigheid van "inluitsels", vereist zijn.

thermodynamische potentiaal als functie van de deeltjesgrootte r aangeeft, bepaalt dan tevens de zogenaamde kritische kiemgrootte r^* . Gebieden van de nieuwe fase die de kritische grootte r^* bereikt hebben bevinden zich in een toestand van labiel evenwicht, aangezien zij het volgende ogenblik evenveel kans hebben om te groeien, als om in grootte af te nemen. In het eerste geval spreken we van kiemen, dit in tegenstelling tot gebieden van de nieuwe fase die kleiner zijn dan r^* , welke we embryos noemen. De waarden voor r^* en ΔW^* zijn oneindig groot op de tweefasengrens en nemen snel af, zowel bij grotere onderkoeling bij constante concentratie als bij toenemende oververzadiging bij constante temperatuur, omdat de winst aan chemische energie dan toeneemt (zie fig. I, 5).

Analoog aan de vorming van vloeistofdruppels in een oververzadigde damp wordt dan de kiemvormingssnelheid gegeven door:

$$I = K \cdot e^{-\frac{\Delta W^*}{RT}} \quad (I, 7)$$

waarin ΔW^* de activeringsenergie per Mol kiemen voorstelt. Bij druppelvorming is K een maat voor het aantal gas-kinetische botsingen. Deze factor moet hier vervangen worden door de frequentie waarmee de atomen van plaats verwisselen, waardoor (I, 7) overgaat in:

$$I = C \cdot e^{-\frac{Q + \Delta W^*}{RT}} \quad (I, 7a)$$

C is een constante en Q is de activeringsenergie voor de thermische plaatsverwisseling. Daar ΔW^* met toenemende onderkoeling snel afneemt, zal I als functie van de temperatuur, evenals in de theorie van Borelius, een maximum vertonen.

Een door Becker (1940) uitgevoerde quantitatieve berekening gaf een goede overeenstemming te zien met de experimentele waarden die Johansson en Hagsten (1937), met behulp van elektrische weerstandsmetingen, voor een legering van goud met 30% platina gevonden hadden. Omdat Becker, bij gebrek aan experimentele gegevens, een aantal grootheden bij zijn berekeningen moest aannemen, betreft de overeenstemming tussen de theoretische afleiding en het experimentele voorbeeld feitelijk de waarde van Q . De enige gerechtvaardigde conclusie is dan deze, dat Becker een maximum in de kiemvormingssnelheid beneden de tweefasengrens voorspelde en dat Johansson en Hagsten een dergelijk maximum aantoonde. Bovendien moeten we er op wijzen, dat, gezien de lange ontmengtijden die Johansson en Hagsten bij hun experimenten gebruikten (1-20 uur), hun metingen geen maat zijn voor de kiemvormingssnelheid alleen, maar voor de ontmengsnelheid in zijn geheel.

Een veel belangrijker overweging om aan de beschouwingen van Becker een beperkte waarde toe te kennen is nog, dat uit röntgenonderzoek blijkt, dat het in eerste instantie waarneembare precipitaat in vele gevallen plaatvormig is. Dit is in strijd met de opvatting dat slechts het oppervlak een hindernis voor de kiemvorming is. Het feit

dat het precipitaat afwijkt van de bolvorm vindt zijn oorzaak in de elastische spanningsenergie ten gevolge van het verschil in roosterparameter tussen matrix en precipitaat (Mott en Nabarro, 1940). Desbetreffende berekeningen van Nabarro (1940) gaven een goede overeenstemming met de experimentele gegevens van het systeem aluminium-koper en van het systeem aluminium-zilver, zoals door Nabarro (1947) is aangetoond.

Uit deze berekeningen volgt, dat het aanvankelijk gevormde precipitaat niet direct alle eigenschappen van het uiteindelijke evenwichtsprecipitaat behoeft te hebben; naargelang de grootte van spannings- en oppervlakte-energie is de vorming van een preprecipitaat (al of niet coherent met de matrix) en het optreden van overgangsstructuren waarschijnlijker. Reeds door Dehlinger (1939) is hierop gewezen. Dat de optredende elastische spanningen een extra stijging in de thermodynamische potentiaal van het systeem veroorzaken wordt dan ook algemeen erkend en een hierop betrekking hebbende derde term moet dan ook steeds in rekening worden gebracht.

Een belangrijke bijdrage tot de klassieke kiemvorming is de door Turnbull (1948) voorgestelde "transient nucleation" ter verklaring van de athermische kiemvorming zoals deze bij martensitische transformaties optreedt. In samenwerking met Hollomon en Fisher (Fisher, Hollomon en Turnbull, 1948; Turnbull en Fisher, 1949; Turnbull en Hollomon, 1951) heeft dit geleid tot een kwantitatieve behandeling der kiemvorming voor alle typen van fase overgangen in vaste oplossingen die al of niet isothermisch verlopen. Hierbij wordt de kiemvorming opgevat als een opeenvolging van bimoleculaire reacties, zodat bij iedere onderkoelings temperatuur na voldoende lange tijd een "steady-state" concentratie van embryos gevormd wordt, waarbij de relatieve concentratie van embryos van een zekere grootte gegeven wordt door een Boltzmann-factor, welke bepaald wordt door de corresponderende waarde van de activeringsenergie. Dit betekent dat, als er geen faseovergang plaatsvindt, de "steady-state" concentratie aan embryos gelijk is aan de evenwichtconcentratie. Bij een isothermische kiemvorming zullen de aanwezige kiemen uitgroeien, zodat de snelheid door de aanwezige "steady-state" kiemen wordt bepaald.

Een verklaring voor de vaak optredende incubatie-tijd (het niet direct ontstaan van kiemen) bij verhitten op een bepaalde temperatuur kan dan als volgt worden gegeven. Bij hoge temperatuur wordt de "steady-state" concentratie bijna momentaan bereikt en is de kiemvormingssnelheid constant ("steady-state" isothermische kiemvorming). Bij een lage temperatuur is dit niet het geval, er is dan een zekere tijd nodig alvorens zich deze toestand heeft ingesteld, tengevolge waarvan er een incubatie-tijd optreedt, gedurende welke tijd de kiemvormingssnelheid toeneemt tot de "steady-state" concentratie bereikt wordt ("transient" isothermische kiemvorming).

Dat er beneden de tweefasengrens een maximum in de kiemvormingssnelheid optreedt is ook op grond van de beschouwingen van Turnbull et al. eenvoudig in te zien. Terwijl namelijk de activeringsenergie bij grotere onderkoeling kleiner wordt, vertoont deze grootheid gedeeld door RT bij een bepaalde onderkoelings temperatuur een minimum. Beneden deze temperatuur neemt dus de kiemvormingssnelheid

weer af. Daar bovendien de kritische kiemgrootte bij grotere onderkoeling steeds kleiner wordt, zijn een gedeelte van de bij hogere temperatuur aanwezige embryos bij een lagere temperatuur reeds kiemen. Langs deze weg is de "athermische" kiemvorming, die karakteristiek is voor de martensitische transformaties, te verklaren.

C. ANDERE BESCHOUWINGEN

Nabarro (1947) ziet de activeringsenergie, benodigd in het gebied waar de tweede afgeleide van de thermodynamische potentiaal naar de samenstelling positief is, zoals deze door (I,6) wordt gegeven, als een extra term die aan (I,7a) moet worden toegevoegd

Hobstetter (1949) heeft een poging gedaan om de theorieën van Borelius en Becker te combineren. maar komt daarbij tot de conclusie dat de Beckerse kiem de meest waarschijnlijke is. Zijn berekeningen, die een kiem beschrijven welke zowel in concentratie als in grootte verandert, gelden echter slechts voor een geïdealiseerd geval, dat niet zonder meer toepasselijk is op een reëel systeem.

In een korte kwalitatieve behandeling van dit probleem komen Hardy en Heal (1954) tot de uitspraak dat, al naar gelang de vereiste energie, de eerste uitscheidingsvorm zal bestaan uit gebieden met de structuur van de matrix (zoals aangegeven door Borelius) of uit embryos en kiemen met de rooster-structuur van de nieuwe fase (zoals aangegeven door Becker). Om tot een uitspraak te komen zijn dus nauwkeurige waarden voor de optredende energieën vereist.

Stadelmaier en Hütter (1959) poneren dat het experimenteel geconstateerde optreden van een maximum in de ontmengsnelheid duidt op een precipitatie-proces, dat beter in overeenstemming is met de theorie van Becker dan met die van Borelius. Zij tonen dit aan met behulp van de gegevens over de ontmenging in het systeem natriumchloride-kaliumchloride, verkregen door Scheil en Stadelmaier (1952). Deze onderzoekers namen aan dat de troebeling van de mengkristallen, die zij als functie van de tijd bij verschillende temperaturen en samenstellingen bepaalden, een maat zou zijn voor de hoeveelheid uitgescheiden fasen. Tichelaar (1956) toonde echter aan dat de troebeling van de mengkristallen geen juist criterium is voor de ontmenging. Ook gebruikten Stadelmaier en Hütter de resultaten van Tichelaar (1956), welke betrekking hebben op de ontmengsnelheid van een mengéénkristal van aequimoleculaire samenstelling. Hierbij wordt een maximum in de ontmengsnelheid gevonden, dat aanzienlijk beneden de top van het ontmenggebied ligt. Dit is, zoals door de genoemde auteurs werd aangegeven, te beschouwen als in strijd met de door Borelius gegeven interpretatie van de fluctuatietheorie, volgens welke de maximale ontmengsnelheid op de spinodale kromme zou moeten liggen. Deze valt voor de overeenkomstige samenstelling samen met de top van het ontmenggebied.

Ons inziens is echter het optreden van een maximum in de ontmengsnelheid beneden de top van het ontmenggebied niet in strijd met een fluctuatietheorie, want zoals we gezien hebben kan dit veroor-

zaakt worden door de afname van de winst in de thermodynamische potentiaal bij stijgende temperatuur (zie fig. II, 7). Dit is dan ook een van de redenen dat de fluctuatietheorie feitelijk slechts legeringen kan vergelijken met verschil in samenstelling bij dezelfde temperatuur. We moeten dan ook concluderen dat op grond hiervan op dit punt eerder een overeenstemming met de Beckerse theorie te verwachten is, aangezien in diens berekeningen deze afname van de winst in de thermodynamische potentiaal verrekend is in de toename van ΔW^* met afnemende onderkoeling. Tenslotte willen wij erop wijzen, dat de genoemde metingen geen zuivere maat zijn voor de kiemvormingssnelheid, omdat zij praktisch nooit van de groeiphenomenen te scheiden zijn, zodat het altijd moeilijk zal zijn het juiste maximum in de kiemvormingssnelheid te bepalen.

Dehlinger en Knapp (1952) wijzen op de mogelijkheid, dat de uphill-diffusie, welke volgens de fluctuatietheorie in het labiele gebied continu gepaard gaat met een daling in de thermodynamische potentiaal van het systeem en daardoor kan leiden tot gebieden van afwijkende samenstelling, ook boven de spinodale gerealiseerd kan worden. Dit is het gevolg van door de fluctuaties gevormde zogenaamde "komplexen", die, tengevolge van hun willekeurige verdeling in het rooster, een extra positieve entropieterm veroorzaken en daardoor een verlaging van de thermodynamische potentiaal. Deze complexen zullen slechts een bepaalde maximale afmeting kunnen bereiken, welke afhangt van de temperatuur en de samenstelling van het homogene mengkristal. Bij het overschrijden van deze maximale grootte, die loopt van nul bij de tweefasengrens tot oneindig op de spinodale kromme en daarbeneden, zal de thermodynamische potentiaal weer toenemen. Als gevolg van de bij dit proces optredende spanningen zal echter reeds beneden de tweefasengrens de mogelijkheid voor het optreden van complexen niet meer aanwezig zijn, waardoor een bovenste grenscurve voor het ontstaan van complexen kan worden aangewezen. Deze ligt in het algemeen tussen de spinodale en de evenwichtscurve in. Aan de hand van een berekening betreffende de ligging van een bovenste grenscurve voor het optreden van de "Kaltaushärtung" in het systeem aluminium-zilver tonen Dehlinger en Knapp aan, dat de op grond van bovenstaande overwegingen verkregen resultaten in voldoende overeenstemming zijn met de door Köster en Braumann (1952) langs experimentele weg gevonden curve om deze theorie te bevestigen*. Dehlinger en Franz (1957) wijzen erop, dat ook de verschijnselen, die optreden bij de ontmenging van aluminium-koper-legeringen, waarbij de zogenaamde Guinier-Preston-zones (zie hoofdstuk III) boven de spinodale gevormd worden, op grond van deze overwegingen verklaard kunnen worden. Bovendien heeft Maacks (1958) bij een onderzoek naar de precipitatie in aluminium-zink-legeringen eveneens een overgangsgebied aangetoond, dat in de buurt van de spinodale begint en bij een onder de tweefasengrens gelegen bovenste grenscurve eindigt (zie ook Dahl en Maacks, 1959).

* Hun berekening bevat echter een fout (zie pag. 226), zodat de overeenstemming twijfelachtig is.

Ondanks deze schijnbare bevestiging zijn er voor zover wij dit hebben nagegaan echter zoveel moeilijkheden aan deze theoretische overwegingen verbonden, dat het ons zeer de vraag lijkt in hoeverre deze beschouwingen juist zijn.

Dehlinger en medewerkers wijzen er verder op, dat het op grond van de vorming der complexen optredende metastabiele evenwicht alleen onder de spinodale tot de evenwichtsfasen kan leiden, terwijl wanneer de complexen boven de spinodale een rol spelen dit zich toch alleen kan beperken tot de vorming van het pre-precipitaat. Voor volledige precipitatie is de aanwezigheid van roosterfouten, zoals kristalgrenzen en dislocaties, vereist, waaraan bij de beschouwingen van Borelius, Becker etc. veel te weinig aandacht is geschonken. Naar aanleiding hiervan ontwikkelden Dehlinger en Pfeiderer (1959) een dislocatie-model dat het verloop van de precipitatie in aluminium-koper-legeringen op grond van energetische overwegingen kan verklaren.

Op de rol van dislocaties is ook nadrukkelijk gewezen door Cohen (1958), die aantoonde dat de op grond van gemeten thermodynamische grootheden berekende activeringsenergieën voor verschillende soorten van fase-transformaties, zoals de isothermische martensiet-overgang in een Fe-Ni-Mn-legering en de isothermische precipitatie in een Au-Ni-legering, zeer veel groter zijn dan de overeenkomstige gemeten waarden. Dit heeft ertoe geleid de groei van een kiem in de vaste stof niet langer te zien als een opeenvolging van individuele atoomverplaatsingen, zoals bij de diffusie, maar als het gevolg van het optreden van dislocatie-mechanismen. De op grond hiervan door Cohen voor een aangenomen dislocatie-model berekende activeringsenergieën voor een martensiet-overgang bleken een goede overeenstemming te geven met de experimentele waarden. Als gevolg hiervan kwam hij tot een beeld voor de verandering van de thermodynamische potentiaal van de groeiende kiem, waarbij op de klassieke curve, zoals weergegeven in fig. 1,5, een kartellijn gesuperponeerd is, waarbij een kartel overeenkomt met een groeistap van het dislocatie-mechanisme. Deze kartels zijn niet allen even hoog, zodat de maximale hoogte overeenkomt met de activeringsenergie van de kiemvorming.

Bij toepassing van dit beeld is de groei van een kiem alleen dan mogelijk, indien de klassieke potentiaalberg van fig. 1,5 (ΔW^*) reeds is overschreden. Dit betekent dat de kiemvorming alleen mogelijk is in gebieden met een plaatselijk sterk verhoogde energie, bijvoorbeeld veroorzaakt door een hoge concentratie aan bepaalde dislocaties. Dit leidt tot de vorming van zogenaamde "pre-existing embryos" (Op de aanwezigheid hiervan wordt, zij het in ander verband, ook gewezen door Palatnik en Zorin, 1959).

Een dergelijk beeld van de kiemvorming bij transformaties in de vaste stof is door Verbraak (1959) met succes toegepast ter verklaring van het optreden van de kubustextuur in vlakken-gecentreerde roosters. Het is waarschijnlijk dat ook andere vaste stof reacties, waarbij kiemvorming een rol speelt, op deze manier verklaard kunnen worden.

Met betrekking tot de precipitatie zou dit betekenen dat de beschreven kiemvormingstheorie van Becker, ofschoon aanzienlijk verbeterd door het invoeren van een spanningsterm door Nabarro en anderen en de uitbreiding ervan door Turnbull en medewerkers, alleen nog maar waarde behoudt als klassieke theorie. Bovendien, en hierop is vooral door Verbraak (1960) gewezen, rijst dan de vraag in hoeverre de ligging van de spinodale nog van invloed kan zijn op het precipitatie-proces, wanneer het begin van de ontmenging slechts mogelijk is op plaatsen van sterk verhoogde energie, die dus boven de curve liggen welke het verloop van de thermodynamische potentiaal als functie van de samenstelling weergeeft. Deze curve is immers gebaseerd op experimentele gegevens, zoals het evenwichtsdiagram, de grootte van de mengwarmte etc., welke betrekking hebben op macroscopische hoeveelheden stof, in een veronderstelde evenwichtstoestand. De invloed van gebieden met verhoogde energie ten gevolge van de aanwezigheid van roosterfouten wordt daarbij in het algemeen niet in rekening gebracht. Een berekening van Clemm en Fisher (1955) over de invloed van korrelgrenzen op de kiemvorming toont aan dat de winst aan energie, die wordt verkregen door eliminatie van kristalgrenzen in polykristallijne legeringen, inderdaad een gedeelte van de benodigde activeringsenergie voor de kiemvorming kan leveren, waardoor de korrelgrens-precipitatie bevoordeeld wordt.

Alhoewel wij in hoofdstuk VI nog nader op deze problemen zullen terugkomen willen wij er nu reeds op wijzen dat recente onderzoeken, waarbij gebruikgemaakt werd van de elektronenmicroscop, inderdaad hebben aangetoond dat de uitscheiding, behalve aan slipbanden en kristalgrenzen, bij voorkeur aan dislocaties begint (Ame-linkx, 1958; Thomas en Nutting, 1959; Newkirk, 1959; e.a.).

HOOFDSTUK II

HET SYSTEEM GOUD-PLATINA

A. HET FASENDIAGRAM

Teneinde een geschikt muntmetaal te vinden werd het gedrag van goud-platina legeringen reeds in het begin der negentiende eeuw door Hatchett (1803) onderzocht. Sinds dien zijn er een groot aantal op zichzelf staande gegevens over deze legeringen gepubliceerd, waarover door o.a. Sack (1903) en Howe en Holz (1919) overzichten zijn gegeven.

Beperken wij ons tot de meer systematische onderzoeken die betrekking hebben op het fasendiagram (zie fig. II,1), dan verdient het werk van Prinsep (1828) en Erhard en Schertal (1879) de aandacht. Daar deze onderzoekers de mogelijkheid van gebruik van goud-platina legeringen voor pyrometrische doeleinden wilden onderzoeken, bepaalden zij de smeltpunten van een groot aantal van deze legeringen. Het resultaat van hun metingen was een zwak convexe curve in het temperatuur-samenstelling diagram.

De eerste systematische bepaling van het evenwichtsdiagram is afkomstig van Doerinckel (1907). Uit voornamelijk thermische analyses concludeerde hij dat de legeringen van goud en platina een continue reeks mengkristallen vormen, terwijl de liquidus- en soliduslijn buitengewoon ver uit elkaar liggen.

Op dezelfde manier vond Grigorjew (1929) evenwel een toestandsdiagram dat een peritecticum vertoonde bij ongeveer 1296 °C voor legeringen met 20-60% platina. De resultaten door hem uit hardheidsproeven bij lagere temperaturen verkregen waren, evenals de hardheidsmetingen van Nowack (1930), een aanduiding voor de aanwezigheid van een ontmenggebied in de vaste fase. Grigorjew gaf als grenzen van het ontmenggebied bij 1296 °C: 25 en 80 gew. % platina.

Een uitgebreid onderzoek van Johansson en Linde (1930) m.b.v. röntgendiffractie en andere fysieke methoden zoals metingen van thermokracht, magnetische susceptibiliteit, warmte geleidbaarheid, elektrische weerstand en hardheid, gaf goede overeenstemming met het type diagram als aangegeven door Doerinckel; bovendien vonden zij beneden 1150 °C, in de vaste toestand, een ontmenggebied waarvan de breedte met stijgende temperatuur afnam.

De wederkerige oplosbaarheid van goud en platina werd nogmaals onderzocht door Stenzel en Weerts (1931 en 1932) voor temperaturen tussen 675° en 1108 °C. Zij gaven aan dat de top van het ontmenggebied lag bij ongeveer 1180 °C en ongeveer 60% platina en hun diagram stemde vooral aan de goudrijke kant goed overeen met dat van Johansson en Linde. Ofschoon kleine verschillen de juiste ligging van de

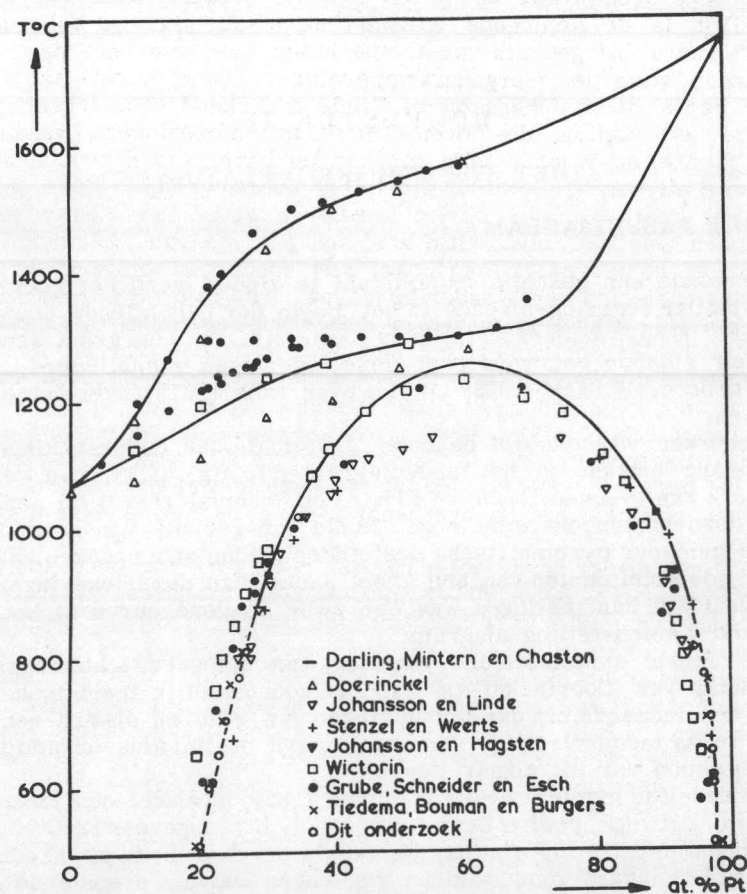


Fig. II,1. Het fasendiagram van het systeem goud-platina.

twefasengrens onzeker maakten, hetgeen ook nog bleek uit onderzoek van Johansson en Hagsten (1937), is het door Johansson en Linde aangegeven ontmenggebied lange tijd als juist aangenomen.

Wictorin (1947 en 1948) evenwel kwam m.b.v. zeer nauwkeurig uitgevoerde temperatuur-weerstand metingen en specifieke weerstand-concentratie curven (fout ± 3 °C) tot geheel andere waarden voor het ontmenggebied, vooral in het midden van het diagram waren de lijnen naar aanzienlijk hogere temperaturen verschoven.

Deze grote verschillen worden op de eerste plaats veroorzaakt door het feit dat de bovengenoemde onderzoekers hun legeringen niet lang genoeg hadden getemperd, met als gevolg dat de evenwichtstoestand zich nog niet had ingesteld. Bovendien zijn de door hen gevonden te lage waarden in het midden van het ontmenggebied een gevolg van de

zeer hoge precipitatie snelheden daar ter plaatse, waardoor het zeer moeilijk is de homogene toestand na afschrikken te behouden. Dit geeft vooral bij gebruik van temperatuur-weerstand metingen te lage waarden voor de overgangstemperaturen. Deze laatste moeilijkheid was reeds door Johansson en Linde onderkend voor legeringen met 40-80 at%-platina die boven 1150 °C gehomogeniseerd werden, terwijl Stenzel en Weerts zelfs dachten legeringen te hebben gehomogeniseerd bij een temperatuur die in het ontmenggebied bleek te liggen. Dat de door Wictorin op de hierboven genoemde manier gevonden waarden voor de solidus-lijn afwijken van die van Doerinckel was te verwachten, aangezien Doerinckel zelf reeds had aangegeven dat zijn metingen slechts een benadering waren, want zijn na - (waarschijnlijk te snelle) - afkoeling verkregen kristallen waren niet homogeen, maar bleken in het centrum rijker aan platina te zijn dan aan de randen.

Gelijktijdig met Wictorin werd het toestandsdiagram ook door Grube, Schneider en Esch (1951) opnieuw bepaald en wel door middel van thermische analyse, elektrische geleidbaarheidsmetingen en röntgenografisch onderzoek. In tegenstelling tot Wictorin vonden zij evenwel bij ongeveer 1300 °C een peritecticum en wel voor legeringen met 21-59% platina, dus in overeenstemming met de waarnemingen van Grigorjew.

Uit het bovenstaande volgt dat tot voor kort nog twee zeer tegenstrijdige meningen over het fundamentele karakter van dit systeem bestonden, namelijk over het al of niet optreden van een peritectische reactie.

Aan deze onzekerheid werd tenslotte door Darling, Mintern en Chaston (1952) een einde gemaakt. Zij maakten naast de gebruikelijke methoden gebruik van een zeer nauwgezet microscopisch onderzoek en bepaalden vele waarden van het ontmenggebied bij hoge temperaturen. In het door hen verkregen evenwichtsdiagram valt op dat er in de solidus-lijn een bijna horizontaal gedeelte voorkomt bij ongeveer 1300 °C. Een peritecticum trad stellig niet op. De top van het ontmenggebied bleek bij 1258 °C te liggen.

Metingen van Raub en Wörwag (1955); Tiedema, Bouman en Burgers (1957) alsmede van Münster en Sagel (1960) aangaande het ontmenggebied stemmen goed overeen met de door Darling et al. gevonden waarden. Raub en Wörwag vonden zelfs precies dezelfde waarden voor de top van het ontmenggebied.

Ook de tijdens dit onderzoek langs röntgenografische weg berekende samenstellingen der evenwichtsfasen zijn in overeenstemming met de door Darling et al. gegeven tweefasengrens (zie hoofdstuk V).

B. BEREKENING VAN DE THERMODYNAMISCHE GROOTHEDEN

1. Evenwichtsvoorwaarde voor binaire legeringen

De algemene voorwaarde voor evenwicht van een systeem bij constante temperatuur en druk is dat de thermodynamische potentiaal of vrije enthalpie (Gibbs' free energy) gedefinieerd door

$$G = U + pV - TS \quad (\text{II}, 1)$$

een minimale waarde heeft. Hierin is U de inwendige energie, p de druk, V het volume, T de absolute temperatuur en S de entropie. De vergelijking kan ook geschreven worden als

$$G = H - TS \quad (\text{II}, 1^1)$$

waarin $H = U + pV$ de enthalpie is.

Nemen we nu een totale hoeveelheid stof van 1 Mol en denken we ons de beide componenten eerst ongemengd en daarna gemengd, dan geldt voor de verandering van de thermodynamische potentiaal die bij de overgang van de eerste toestand naar de tweede toestand optreedt:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II}, 2)$$

waarin ΔH de molaire mengenthalpie en ΔS de molaire mengentropie voorstelt.

Bij ideale menging treedt geen mengwarmte op ($\Delta H=0$) en wordt de molaire mengentropie gegeven door de bekende mengterm van Gibbs, zodat voor dit speciale geval geldt:

$$\Delta G = \Delta G^{\text{id}} = - T\Delta S^{\text{id}} = RT \left\{ (1-x)\ln(1-x) + x\ln x \right\} \quad (\text{II}, 3)$$

Als regel treedt er bij de vorming van een mengkristal wel een mengwarmte op en wijkt de molaire mengentropie af van de mengterm van Gibbs. Geven wij deze afwijking van het ideale geval aan met een extra term voor ΔS en ΔG respectievelijk ΔS^{ex} en ΔG^{ex} zodat:

$$\Delta S = \Delta S^{\text{id}} + \Delta S^{\text{ex}} \quad (\text{II}, 4)$$

$$\text{en} \quad \Delta G = \Delta G^{\text{id}} + \Delta G^{\text{ex}} \quad (\text{II}, 5)$$

dan gaat (II, 2) over in

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S^{\text{id}} - T\Delta S^{\text{ex}} \quad (\text{II}, 6)$$

terwijl we voor de extra verandering van de thermodynamische potentiaal kunnen schrijven:

$$\Delta G^{\text{ex}} = \Delta H - T\Delta S^{\text{ex}} \quad (\text{II}, 7)$$

Is x de fractie van het beschouwde Mol dat als stof B aanwezig is en dus $(1-x)$ die van stof A, dan bedraagt de thermodynamische potentiaal na het mengen:

$$G_{\text{gem}} = (1-x)\mu_A + x\mu_B \quad (\text{II}, 8)$$

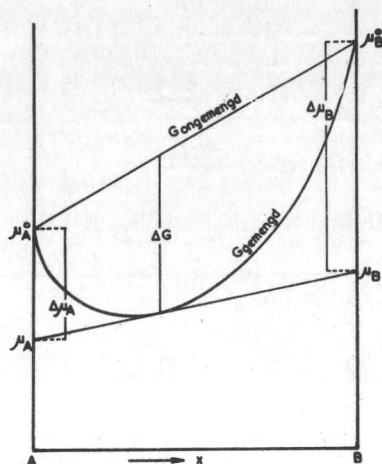


Fig. II, 2. Het verband tussen de in de vergelijkingen II, 8 t/m II, 12 genoemde thermodynamische grootheden.

waarin μ_A en μ_B de molaire thermodynamische potentialen voorstellen van stof A, respectievelijk stof B. Deze grootheden worden gegeven door de stukken, welke de raaklijn aan de G-x-curve van de Gassen afsnijdt, zoals in fig. II, 2 is aangegeven (zie b.v. Scheffer, 1958). Zijn μ_A^0 en μ_B^0 de molaire thermodynamische potentialen der zuivere stoffen A en B, dan wordt de thermodynamische potentiaal vóór het mengen gegeven door:

$$G_{\text{ongem}} = (1-x)\mu_A^0 + x\mu_B^0 \quad (\text{II}, 9)$$

Schrijven we verder voor de verandering der molaire thermodynamische potentialen van de componenten bij het mengen (zie fig. II, 2)

$$\Delta\mu_A = \mu_A - \mu_A^0 \quad (\text{II}, 10a)$$

$$\Delta\mu_B = \mu_B - \mu_B^0 \quad (\text{II}, 10b)$$

dan gaat:

$$\Delta G = G_{\text{gem}} - G_{\text{ongem}} \quad (\text{II}, 11)$$

over in:

$$\Delta G = (1-x)\Delta\mu_A + x\Delta\mu_B \quad (\text{II}, 12)$$

Met toepassing van:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial x} = \Delta \mu_B - \Delta \mu_A^{**} \quad (\text{II}, 13)$$

vinden we uit (II, 12)

$$\Delta \mu_A = \Delta G - x \frac{\partial \Delta G}{\partial x} \quad (\text{II}, 14a)$$

$$\text{en} \quad \Delta \mu_B = \Delta G + (1-x) \frac{\partial \Delta G}{\partial x} \quad (\text{II}, 14b)$$

terwijl analoog aan (II, 5) voor $\Delta \mu_A$ en $\Delta \mu_B$ geldt:

$$\Delta \mu_A = \Delta \mu_A^{\text{id}} + \Delta \mu_A^{\text{ex}} \quad (\text{II}, 15a)$$

$$\Delta \mu_B = \Delta \mu_B^{\text{id}} + \Delta \mu_B^{\text{ex}} \quad (\text{II}, 15b)$$

In fig. II, 3 is de onderlinge samenhang van deze thermodynamische grootheden weergegeven. Ofschoon hieronder pas nader op de extra ΔG -term zal worden ingegaan, zijn in deze figuur twee mogelijke krommen voor ΔG^{ex} getekend, ΔG_1^{ex} en ΔG_2^{ex} . Zoals uit (II, 5) volgt is de totale waarde van ΔG gelijk aan de algebraïsche som van ΔG^{id} en respectievelijk ΔG_1^{ex} en ΔG_2^{ex} en deze som is weergegeven door de krommen ΔG_1 en ΔG_2 . Voor het eerste geval zijn ook de waarden der molaire thermodynamische grootheden in de figuur aangegeven. In de kromme ΔG_2 komen twee minima voor, welke gescheiden zijn door een maximum. Voor de punten $x=x_1$, $x=x_2$, waar de dubbele raaklijn de kromme raakt, geldt:

$$\Delta \mu_{Ax_1} = \Delta \mu_{Ax_2} \quad (\text{II}, 16a)$$

$$\Delta \mu_{Bx_1} = \Delta \mu_{Bx_2} \quad (\text{II}, 16b)$$

waaruit met gebruikmaking van respectievelijk (II, 10a) en (II, 10b) volgt:

$$\mu_{Ax_1} = \mu_{Ax_2} \quad (\text{II}, 17a)$$

$$\mu_{Bx_1} = \mu_{Bx_2} \quad (\text{II}, 17b)$$

** Deze vergelijking volgt uit (II, 12) met gebruikmaking van de relatie van Duhem - Margules:

$$(1-x) \partial \Delta \mu_A + x \partial \Delta \mu_B = 0 \quad (\text{II}, 12^1)$$

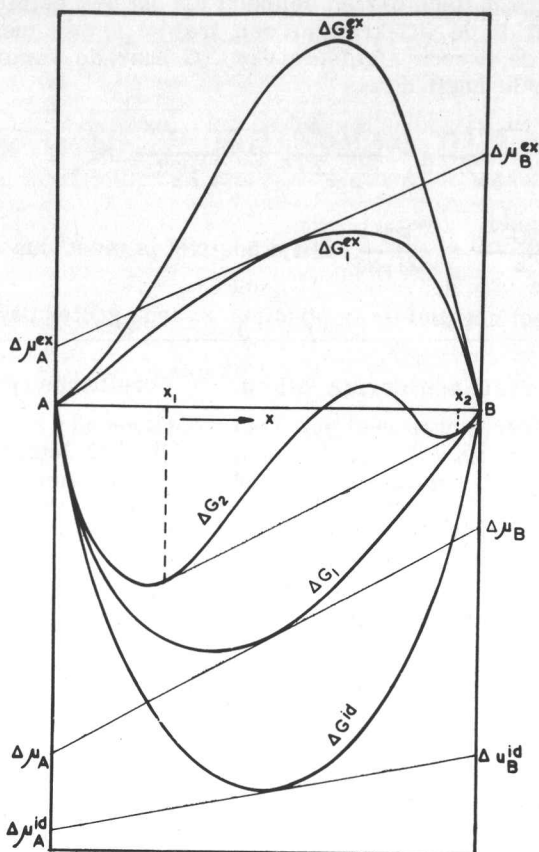


Fig. II, 3. Het verband tussen ΔG^{id} , ΔG^{ex} en ΔG , en de partiele thermodynamische grootheden der componenten voor een binair systeem. Het verloop van ΔG^{ex} en ΔG als functie van de samenstelling is weergegeven voor een temperatuur waarbij geen ontmenging optreedt (1) en voor een temperatuur waarbij dit wel het geval is (2).

Dit betekent dat de molaire thermodynamische potentiaal van ieder der componenten in de fase met de samenstelling $x = x_1$ gelijk is aan die in de fase met de samenstelling $x = x_2$. Deze beide fasen moeten dus met elkaar in evenwicht zijn. Tussenvolgende samenstellingen waarvan de ΔG -waarden door het deel van de kromme tussen de raakpunten der dubbele raaklijn worden aangegeven, kunnen onder daling van de thermodynamische potentiaal overgaan in een mengsel van de beide evenwichtsfasen, immers van dit mengsel ligt de ΔG -waarde op de dubbele raaklijn. Het gedeelte van de kromme tussen de beide raakpunten stelt de ΔG -waarden van de niet stabiele niet ontmengde vaste oplossingen voor.

Zuiver mathematisch gezien betekent dit dat een ontmenggebied zal optreden als er in de ΔG -kromme een traject is (nl. tussen de buigpunten) waar de tweede afgeleide van ΔG naar de samenstelling een negatieve waarde heeft dus:

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \Delta G^{id}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Delta G^{ex}}{\partial x^2} < 0$$

Aangezien $\frac{\partial^2 \Delta G^{id}}{\partial x^2} = \frac{RT}{x(1-x)}$ altijd positief is moet dus $\frac{\partial^2 \Delta G^{ex}}{\partial x^2}$ over een zeker traject negatief en in absolute waarde groter dan $\frac{RT}{x(1-x)}$ zijn.

Stellen we in eerste benadering ΔH en ΔS^{ex} onafhankelijk van de temperatuur en beschouwen we het veel voorkomende geval dat $T\Delta S^{ex}$ overall kleiner is dan ΔH , dan is gemakkelijk af te leiden dat de kans voor het optreden van ontmenging bij stijgende temperatuur kleiner wordt. Treedt er bij een bepaalde temperatuur ontmenging op dan zal het traject waarover ontmenging optreedt bij hogere temperaturen steeds kleiner worden en - mits de solidus-lijn bij voldoende hoge temperaturen ligt- tenslotte geheel verdwijnen. Dit betekent dat het ontmenggebied steeds smaller wordt en zich tenslotte vernauwt tot een enkel punt, de top van het ontmenggebied. Uit het bovenstaande volgt tevens dat de twee buigpunten in de ΔG -kromme bij de temperatuur van de top van het ontmenggebied samenvallen.

In het door ons beschouwde systeem goud-platina komt een ontmenggebied voor in de vaste fase, dat zich beneden de soliduslijn sluit. Dit wil dus zeggen dat bij een bepaalde temperatuur in het ontmenggebied een heterogeen mengsel van de respectievelijk goudrijke en platinarijke evenwichtsfasen een lagere thermodynamische potentiaal heeft dan de homogene mengkristallen met de tussenliggende bruto-samenstelling.

2. Bepaling van ΔG als functie van T en x (Zie ook: van der Toorn en Tiedema, 1960)

Om nu een vergelijking voor ΔG als functie van T en x af te leiden is het nodig om in

$$\Delta G = \Delta G^{ex} + RT \left\{ (1-x) \ln(1-x) + x \ln x \right\} \quad (\text{II}, 5^1)$$

een uitdrukking voor ΔG^{ex} aan te nemen.

Deze functie moet voldoen aan twee voorwaarden nl.

- $\Delta G^{ex} = 0$ voor $x = 0$ en $x = 1$
- Voor deze waarden van x moet de eerste afgeleide van ΔG^{ex} naar de samenstelling een eindige waarde hebben, omdat bij kleine concentraties opgeloste stof de wetten der verdunde oplossing gelden.

Aan deze voorwaarden is voldaan, indien

$$\Delta G^{\text{ex}} = x(1-x)f(x), \quad (\text{II}, 18)$$

waarin $f(x)$ een machtreeks in x voorstelt.

Uit metingen die betrekking hebben op vloeistofmengsels is gebleken dat in het algemeen de experimentele waarden van ΔG^{ex} met voldoende nauwkeurigheid kunnen worden uitgedrukt als drie termen van de machtreeks in rekening worden gebracht. Uitgaande van de veronderstelling dat dit ook van kracht is voor het systeem goud-platina, kunnen we $f(x)$ schrijven als:

$$f(x) = g_0 + g_1 x + g_2 x^2 \quad (\text{II}, 19)$$

Aangezien wij deze functie over een zeker temperatuurtraject willen toepassen lijkt het wenselijk een temperatuur invloed voor de coëfficiënten g_i in rekening te brengen, hetgeen als volgt tot uitdrukking is gebracht

$$g_i = R(h_i - Ts_i) \quad (\text{II}, 20)$$

waarin h_i en s_i constanten zijn.

Vergelijken we deze formule met vergelijking (II, 7) dan betekent dit dus dat we veronderstellen dat voor het temperatuurtraject waarover wij de formule willen toepassen ΔH en ΔS^{ex} onafhankelijk zijn van de temperatuur. Gezien het feit dat in het algemeen, over niet te grote temperatuurtrajecten bij vaste stoffen slechts kleine afwijkingen optreden van de regel van Kopp-Neumann (volgens welke de atoomwarmte van een legering lineair afhangt van de atoomconcentraties), dus dat $\Delta C_p = 0$, lijkt deze veronderstelling wel geoorloofd. Zou ΔC_p niet gelijk zijn aan nul, dan kunnen we $\Delta G(T)$ ontwikkelen in een reeks naar $(T - T_m)$, waar de T_m de gemiddelde waarde is over het beschouwde temperatuurtraject. De eerste orde term in ΔC_p valt dan weg, zodat zelfs met een eindige waarde voor ΔC_p vergelijking (II, 20) gewoonlijk een goede benadering is.

Met toepassing van het bovenstaande gaat (II, 18) over in:

$$\Delta G^{\text{ex}} = x(1-x) R \left\{ h_0 - Ts_0 + (h_1 - Ts_1)x + (h_2 - Ts_2)x^2 \right\} \quad (\text{II}, 21)$$

waardoor tevens uitdrukkingen voor ΔH en ΔS^{ex} worden verkregen namelijk:

$$\Delta H = x(1-x) R (h_0 + h_1 x + h_2 x^2) \quad (\text{II}, 22)$$

$$\text{en} \quad \Delta S^{\text{ex}} = x(1-x) R (s_0 + s_1 x + s_2 x^2) \quad (\text{II}, 23)$$

Voor ΔG vinden we dan met behulp van (II, 5¹) en (II, 21)

$$\Delta G = x(1-x) R \left\{ h_0 - Ts_0 + (h_1 - Ts_1)x + (h_2 - Ts_2)x^2 \right\} + RT \left\{ (1-x) \ln(1-x) + x \ln x \right\} \quad (\text{II, 24})$$

3. Berekening van de constanten in de ΔG -functie.

Om in vergelijking (II, 24) de zes constanten te bepalen zijn zes onafhankelijke vergelijkingen nodig. Deze kunnen verkregen worden door gebruik te maken van de eigenschappen van het ontmenggebied.

a) In de top van het ontmenggebied vallen beide buigpunten van de ΔG -curve samen, zodat in dit punt zowel de tweede als de derde afgeleide van de thermodynamische potentiaal naar de samenstelling nul zijn. Dit resulteert in de vergelijkingen:

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x^2} = 0, \text{ waaruit we met (II, 24) vinden:}$$

$$-2(h_0 - Ts_0) + (2-6x)(h_1 - Ts_1) + (6x-12x^2)(h_2 - Ts_2) + \frac{T}{x(1-x)} = 0 \quad (\text{II, 25})$$

$$\text{en } \frac{\partial^3 \Delta G}{\partial x^3} = 0, \text{ waaruit na substitutie van (II, 24) volgt:}$$

$$-6(h_1 - Ts_1) + (6-24x)(h_2 - Ts_2) + \frac{(2x-1) T}{x^2(1-x)^2} = 0 \quad (\text{II, 26})$$

b) Voor een bepaalde temperatuur in het ontmenggebied gelden voor de twee evenwichtsfasen de vergelijkingen (II, 16a) en (II, 16b). Substitueren we (II, 5¹) en (II, 18) in respectievelijk (II, 14a) en (II, 14b) dan vinden we:

$$\Delta \mu_A = RT \ln(1-x) + x^2 \left\{ f(x) - (1-x) \frac{df(x)}{dx} \right\} \quad (\text{II, 27a})$$

$$\Delta \mu_B = RT \ln x + (1-x)^2 \left\{ f(x) + \frac{x df(x)}{dx} \right\} \quad (\text{II, 27b})$$

(II, 16a), (II, 16b), (II, 27a) en (II, 27b) leveren met (II, 19) en (II, 20) na uitwerken de gelijkheden:

$$\begin{aligned} T \ln(1-x_1) + x_1^2 \left\{ h_0 - Ts_0 + (2x_1-1)(h_1 - Ts_1) + x_1(3x_1-2)(h_2 - Ts_2) \right\} = \\ T \ln(1-x_2) + x_2^2 \left\{ h_0 - Ts_0 + (2x_2-1)(h_1 - Ts_1) + x_2(3x_2-2)(h_2 - Ts_2) \right\} \end{aligned} \quad (\text{II, 28})$$

en

$$\begin{aligned} T \ln x_1 + (1-x_1)^2 \left\{ h_0 - Ts_0 + 2x_1(h_1 - Ts_1) + 3x_1^2(h_2 - Ts_2) \right\} = \\ T \ln x_2 + (1-x_2)^2 \left\{ h_0 - Ts_0 + 2x_2(h_1 - Ts_1) + 3x_2^2(h_2 - Ts_2) \right\} \end{aligned} \quad (\text{II, 29})$$

Teneinde nu de zes constanten te berekenen moeten we naast de waarden voor de top van het ontmenggebied, de gegevens over de evenwichtsfasen bij twee temperaturen gebruiken. De ligging van de top van het ontmenggebied is nauwkeurig bekend uit de metingen van Darling, Mintern en Chaston (1952) en Raub en Wörwag (1955).

Deze waarden:

$$T = 1531 \text{ (}^{\circ}\text{K)} \text{ en} \\ x = 0,592 \text{ (59,2 at\% Pt- 40,8 at\% Au),}$$

substitueren wij in (II,25) en (II,26).

We gebruiken verder de volgende coördinaten van het ontmenggebied:

$$T = 892 \text{ (}^{\circ}\text{K)} \quad x_1 = 0,214 \text{ en dus } (1-x_1) = 0,786 \\ x_2 = 0,973 \text{ en dus } (1-x_2) = 0,027 \\ T = 1156 \text{ (}^{\circ}\text{K)} \quad x_1 = 0,286 \text{ en dus } (1-x_1) = 0,714 \\ x_2 = 0,931 \text{ en dus } (1-x_2) = 0,069$$

Deze getallen volgen uit de grafiek van de door ons bepaalde punten van de tweefasengrens bij temperaturen tussen 510 °C en 1020 °C, welke goed overeenkomen met de waarden gegeven door Tiedema, Bouman en Burgers (1957) en Darling, Mintern en Chaston (1952), zie hiervoor fig.II,1 en hoofdstuk V. Ingevuld in (II,28) en (II,29) levert dit vier nieuwe onafhankelijke vergelijkingen op.

Uit de aldus verkregen zes vergelijkingen met zes onbekenden vinden we op de gebruikelijke manier door eliminatie en substitutie de volgende waarden voor de zes constanten (zie tabel II,1).

TABEL II,1

h_0	$- 2,00.10^3$	s_0	$- 1,53$
h_1	$+ 11,82.10^3$	s_1	$+ 4,53$
h_2	$- 4,73.10^3$	s_2	$- 1,13$

Dit geeft ingevuld in vergelijking (II,7)

$$\Delta G = x(1-x)R \left\{ -2,00.10^3 + 1,53T + x(11,82.10^3 - 4,53T) + \right. \\ \left. + x^2(-4,73.10^3 + 1,13T) \right\} + RT \left\{ (1-x)\ln(1-x) + x\ln x \right\} \quad \text{(II,7a)}$$

In de tabellen II,2 en II,3 en in de figuren II,4; II,5 en II,6 zijn de met deze constanten verkregen resultaten voor een temperatuur van 1000°K weergegeven. De contactpunten van de dubbele raaklijnen aan de in fig.II,7 getekende ΔG -curven (zie tabel II,4) geven voor de

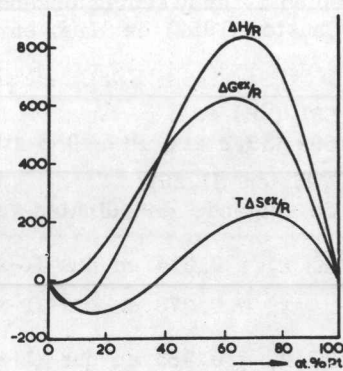


Fig. II, 4. $\Delta H/R$; $T\Delta S^{ex}/R$ en $\Delta G^{ex}/R$ als functie van de samenstelling ($T=1000^\circ K$).

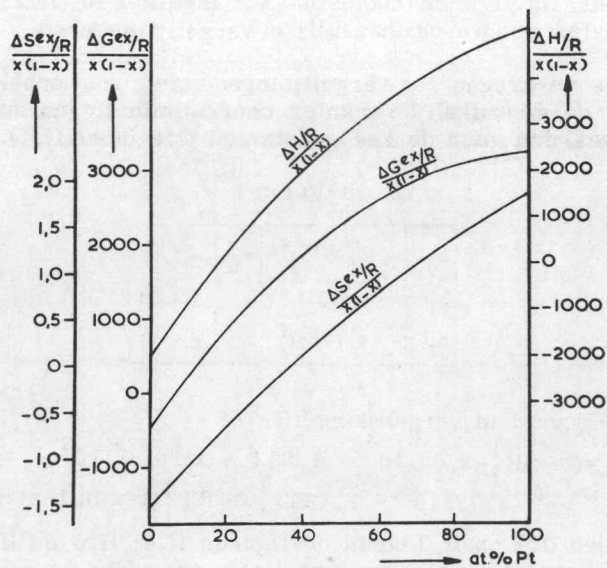


Fig. II, 5. $\frac{\Delta H/R}{x(1-x)}$; $\frac{\Delta S^{ex}/R}{x(1-x)}$ en $\frac{\Delta G^{ex}/R}{x(1-x)}$ als functie van de samenstelling ($T=1000^\circ K$).

TABEL II, 2

$\Delta H/R, \Delta S^{\text{ex}}/R, \Delta G^{\text{ex}}/R, \Delta G^{\text{id}}/R$ en $\Delta G/R$ als functie van de samenstelling x.

x at%-Pt	$\frac{\Delta H}{R}$	$\frac{\Delta S^{\text{ex}}}{R} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta G^{\text{ex}}}{R} (1000^{\circ}\text{K})$	$\frac{\Delta G^{\text{id}}}{R} (1000^{\circ}\text{K})$	$\frac{\Delta G}{R} (1000^{\circ}\text{K})$
0	0	0	0	0	0
5	- 67,4	- 62,2	- 5,2	-198,6	-203,8
10	- 77,6	- 98,2	+ 20,6	-325,2	-304,7
15	- 41,9	-112,1	+ 70,2	-422,8	-352,9
20	+ 28,5	-107,7	+136,2	-500,5	-364,4
25	+123,3	- 88,5	+201,8	-562,4	-349,7
30	+236,0	- 58,1	+294,1	-611,0	-316,9
35	+355,2	- 19,8	+375,0	-647,6	-272,5
40	+474,1	+ 23,2	+450,9	-673,0	-222,1
45	+585,5	+ 67,9	+517,4	-688,2	-170,7
50	+683,0	+111,7	+571,3	-693,2	-121,9
55	+761,1	+151,9	+609,2	-688,2	- 79,0
60	+814,7	+186,0	+628,7	-673,0	- 44,2
65	+839,6	+211,5	+628,1	-647,6	- 19,6
70	+832,1	+226,7	+605,4	-611,0	- 5,6
75	+789,5	+229,4	+560,1	-562,4	- 2,3
80	+709,7	+217,7	+492,0	-500,5	- 8,7
85	+591,2	+190,6	+400,6	-422,8	- 22,2
90	+433,3	+146,0	+287,3	-325,2	- 37,9
95	+236,0	+ 82,8	+153,2	-198,6	- 45,4
97,5	+122,8	+ 44,0	+ 78,8	-116,9	- 38,1
99	+ 51,2	+ 18,2	+ 33,0	- 56,2	- 24,1
100	0	0	0	0	0

TABEL II,3

$\frac{\Delta H/R}{x(1-x)}$, $\frac{\Delta S^{ex}/R}{x(1-x)}$ en $\frac{\Delta G^{ex}/R}{x(1-x)}$ als functie van de samenstelling x.

x at%-Pt	$\frac{\Delta H/R}{x(1-x)}$	$\frac{\Delta S^{ex}/R}{x(1-x)} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta G^{ex}/R}{x(1-x)}$ (1000°K)
0	-1998	-1532	- 465
5	-1418	-1309	- 109
10	- 863	-1090	+ 227
15	- 331	- 879	+ 548
20	+ 178	- 672	+ 850
25	+ 663	- 472	+1135
30	+1124	- 276	+1400
35	+1561	- 87	+1648
40	+1975	+ 96	+1879
45	+2366	+ 275	+2091
50	+2732	+ 447	+2285
55	+3075	+ 614	+2461
60	+3395	+ 775	+2620
65	+3690	+ 931	+2759
70	+3963	+1080	+2882
75	+4211	+1224	+2987
80	+4436	+1362	+3074
85	+4637	+1495	+3142
90	+4815	+1622	+3193
95	+4969	+1743	+3226
97,5	+5037	+1801	+3236
99	+5075	+1836	+3239
100	+5099	+1859	+3240

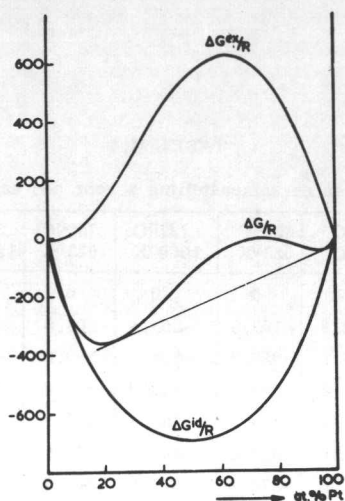


Fig. II, 6. $\Delta G^{\text{id}}/R$; $\Delta G^{\text{ex}}/R$ en $\Delta G/R$ als functie van de samenstelling ($T=1000^{\circ}\text{K}$).

samenstellingen der evenwichtsfasen bij de verschillende temperaturen waarden, die goed overeenstemmen met de punten van de langs experimentele weg gevonden tweefasengrens. Een nauwkeurige berekening is gegeven in appendix (1).

4. Bepaling van de spinodale kromme

De spinodale kromme is de meetkundige plaats van de buigpunten van de ΔG -curven bij de verschillende temperaturen. De kromme wordt dus gevormd door de tussen $x = 0$ en $x = 1$ gelegen wortels van (II, 25) bij verschillende waarden voor de temperatuur T . (II, 25) gaat na omwerken met behulp van de in tabel II, 1 gegeven waarden voor de zes constanten over in een vierdegraads-vergelijking in x , waaruit met de benaderingsmethode van Newton bij een aantal temperaturen de waarden voor de buigpunten x_{s1} en x_{s2} zijn berekend (tabel II, 5). De gehele spinodale kromme is uitgezet in fig. II, 8.

TABEL II, 4

 $\Delta G/R$ als functie van de samenstelling x voor een aantal temperaturen T.

x at%-Pt	500°C 773°K	650°C 923°K	727°C 1000°K	750°C 1023°K	927°C 1200°K	1127°C 1400°K
0	0	0	0	0	0	0
5	-172,8	-193,3	-203,8	-206,9	-231,1	-258,4
10	-253,1	-287,2	-304,7	-309,9	-350,1	-395,5
15	-282,4	-329,0	-352,9	-360,0	-415,1	-477,2
20	-275,2	-334,2	-364,4	-373,5	-443,0	-521,6
25	-242,1	-313,2	-349,7	-360,6	-444,5	-539,3
30	-191,6	-274,3	-316,9	-329,6	-427,5	-538,0
35	-130,0	-224,2	-272,5	-286,9	-398,0	-523,6
40	-64,1	-168,5	-222,1	-238,1	-361,3	-500,6
45	-0,9 ⁶	-112,5	-170,7	-188,1	-321,9	-473,2
50	+60,8	-59,9	-121,9	-140,4	-282,9	-443,8
55	+111,7	-14,3	-79,0	-98,3	-247,0	-415,0
60	+150,7	+21,9	-44,2	-64,0	-216,0	-387,8
65	+175,4	+46,6	-19,6	-39,3	-191,4	-363,2
70	+194,6	+58,9	-5,6	-24,9	-173,2	-340,7
75	+177,5	+58,7	-2,3	-20,5	-160,7	-319,0
80	+154,4	+46,6	-8,7	-25,2	-152,4	-296,1
85	+117,1	+25,1	-22,2	-36,3	-144,9	-267,5
90	+69,1	-1,6	-37,9	-48,7	-132,1	-226,8
95	+18,8	-23,7	-45,4	-51,9	-101,7	-158,0
97,5	-1,6	-26,0	-38,1	-41,8	-70,3	-102,4
99	-7,2	-18,4	-24,1	-25,8	-39,0	-53,8
100	0	0	0	0	0	0

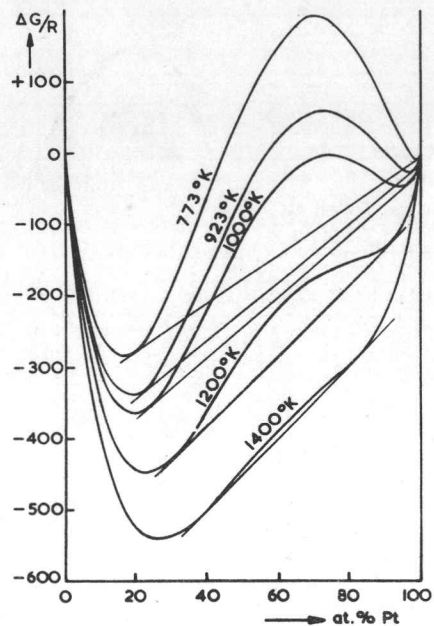


Fig. II, 7. $\Delta G/R$ als functie van de samenstelling bij 773°, 923°, 1000°, 1200° en 1400°K.
De contactpunten van de dubbele raaklijnen aan de curven bepalen de tweefasengrens.

TABEL II, 5

T °K	T° C	x_{s_1}	x_{s_2}
1500	1227	0,537	0,655
1400	1127	0,488	0,726
1300	1027	0,461	0,774
1200	927	0,441	0,811
1100	827	0,426	0,842
1023	750	0,416	0,862
973	700	0,411	0,874
923	650	0,405	0,885
873	600	0,400	0,896
823	550	0,396	0,905 ⁵
773	500	0,392	0,915 ⁵

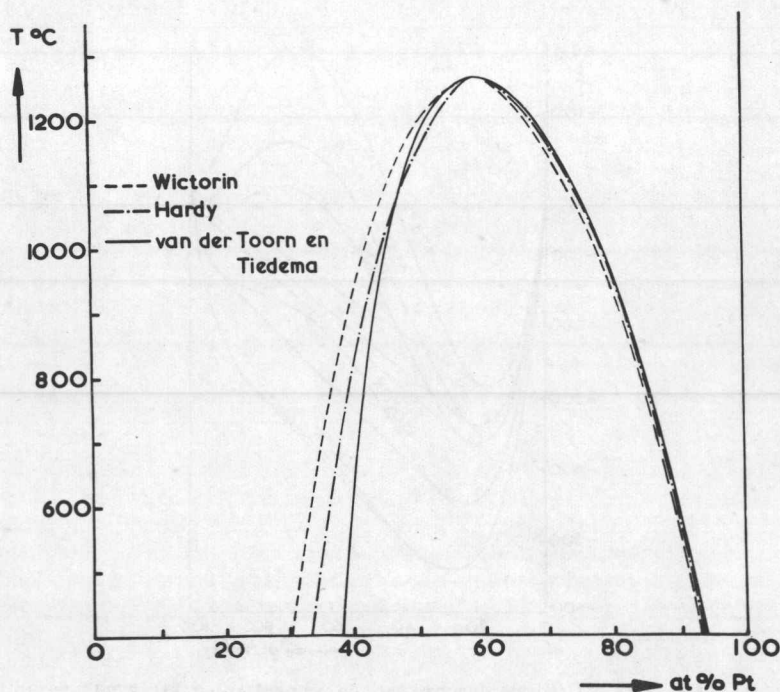


Fig. II, 8. De spinodale kromme in het systeem goud-platina.

5. Vergelijking met de literatuur

Wictorin (1947) heeft in navolging van Borelius (1935) aangenomen dat in vergelijking (II, 2) ΔS gelijk is aan de ideale mengentropie (ΔS^{id}) en dat ΔH gegeven wordt door

$$\Delta H = R \left\{ a_1 x(1-x)^n + a_2 x^2(1-x)^{n-1} + \dots + a_n x^n(1-x) \right\} \quad (\text{II, 30})$$

Hierin wordt dus ook verondersteld dat ΔH onafhankelijk is van de temperatuur ($\Delta C_p = 0$). Borelius heeft redenen aangegeven om $n=3$ te nemen, terwijl Wictorin, teneinde meer mogelijkheden te realiseren, $n=4$ nam, waardoor hij voor ΔG vond:

$$\Delta G = x(1-x)R \left\{ a_1(1-x)^3 + a_2 x(1-x)^2 + a_3 x^2(1-x) + a_4 x^3 \right\} + RT \left\{ (1-x)\ln(1-x) + x\ln x \right\}^* \quad (\text{II, 31})$$

* Vergelijken we deze vergelijking met (II, 18), (II, 19) en (II, 20) dan betekent dit dat:

$$g_0 = a_1$$

$$g_1 = -3a_1 + a_2$$

$$g_2 = 3a_1 - 2a_2 + a_3$$

$$g_3 = -a_1 + a_2 - a_3 + a_4$$

Hoewel gegevens over de evenwichtsfasen bij twee temperaturen reeds voldoende zouden zijn om de vier constanten in deze vergelijking te bepalen **, heeft Wictorin, om een zo goed mogelijke overeenstemming tussen de door hem langs experimentele weg gevonden en de met deze formule te bepalen tweefasengrens te verkrijgen, hiervoor de samenstellingen bij 971 °C, 1082 °C, 1136 °C, 1184 °C en 1215 °C gebruikt.

Met behulp van de methode der kleinste quadraten vond hij uit de aldus verkregen tien vergelijkingen de volgende waarden voor de constanten $a_1=442$; $a_2 = 8065$; $a_3 = 7390$ en $a_4 = 3310$.

De met deze waarden berekende tweefasengrens bleek vooral aan de top nogal van de experimenteel gevonden punten af te wijken, zodat Wictorin, teneinde een betere overeenstemming te verkrijgen, de constanten veranderde tot:

$$a_1 = 475; a_2 = 8065; a_3 = 7390 \text{ en } a_4 = 3350.$$

De met deze constanten verkregen tweefasengrens gaf het door Wictorin experimenteel bepaalde ontmenggebied vrij goed weer.

Uit fig. II, 1 blijkt echter, dat de door Wictorin gevonden tweefasengrens afwijkt van de door Darling c.s.; Tiedema c.s. en door ons zelf langs röntgenografische weg voor hetzelfde temperatuurgebied bepaalde concentraties. Het is ook zeer onwaarschijnlijk dat de constanten in het geheel niet afhankelijk zijn van de temperatuur.

Wij hebben Wictorin's vergelijking toegepast om de samenstellingen der evenwichtsfasen te bepalen bij temperaturen tussen 500 °C en 750 °C, waarbij ons bleek dat deze vergelijking waarden oplevert, die sterk afwijken van die, welke experimenteel zijn gevonden.

Hardy (1952) veronderstelde dat voor dit systeem de door hem gegeven vergelijking voor sub-reguliere oplossingen van toepassing zou zijn, zodat hij voor ΔG^{ex} gaf:

$$\Delta G^{\text{ex}} = x(1-x)(A_0 + A_1 x) \quad (\text{II, 32})$$

waarbij hij geen enkele veronderstelling maakte over de temperatuur afhankelijkheid van de twee constanten, zodat deze bij iedere temperatuur apart berekend moeten worden. Uit de experimenteel bepaalde waarden voor de samenstellingen der evenwichtsfasen bij hoge temperaturen vond Hardy constanten die bij bepaling der spinodale kromme een curve gaven welke vrij goed overeenstemde met die bepaald door Wictorin. De door deze onderzoekers bepaalde spinodale krommen (zie Hardy en Heal, 1954) zijn eveneens getekend in fig. II, 8.

Het is echter in het geheel niet zeker dat met een dergelijke eenvoudige vergelijking (II, 32) kan worden volstaan, vooral niet omdat metingen aan mengsels van vloeistoffen de noodzakelijkheid van een een derde term aantoonde.

** Voor iedere temperatuur staan immers twee onafhankelijke vergelijkingen ter beschikking, die we verkrijgen uit II, 16a en II, 16b met II, 14a en II, 14b.

Tenslotte is er een recente berekening van de thermodynamische potentiaal gegeven door Weiss en Tauer (1958). In de door hem afgeleide formule komen termen voor, die, teneinde de thermodynamische potentiaal te kunnen berekenen, de bekendheid vereisen van de Debye temperatuur θ , de electronen soortelijke warmte γ en de wisselwerkingsenergieën tussen respectievelijk twee A-atomen (V_{AA}), twee B-atomen (V_{BB}) en een A-atoom en een B-atoom (V_{AB}). Aangezien er voor het systeem goud-platina geen gegevens bekend zijn over de verandering van θ en γ met de concentratie x , hebben Weiss en Tauer voor het verloop van deze functies de door Keesom en Kurrelmeyer (1940) voor het systeem koper-nikkel gevonden relaties aangenomen. Bovendien hebben zij, teneinde de -onafhankelijk van de samenstelling gestelde-waarde van $(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB})$ te bepalen, voor de top van het ontmenggebied slechts de tweede afgeleide van de thermodynamische potentiaal naar de samenstelling nul gesteld, terwijl zij niet in aanmerking namen, dat voor dit zogenaamde bovenst kritisch mengpunt ook de derde afgeleide nul moet zijn. Voor de door Weiss en Tauer aangenomen coördinaten van het bovenst kritisch mengpunt blijkt de derde afgeleide dan ook zeer veel van nul te verschillen. Als wij met de door Weiss en Tauer afgeleide formule en de door hun gebruikte grootheden de top van het ontmenggebied bepalen, vinden wij een waarde voor de samenstelling van ongeveer 50 at% platina. Deze wijkt dus ongeveer 10 at% af van de langs experimentele weg gevonden waarde (59,2 at% Pt). Hieruit blijkt dat zolang de experimentele waarden van de in hun vergelijking aanwezige grootheden niet nauwkeurig genoeg bekend zijn, een berekening als door genoemde auteurs uitgevoerd zeker niet de voorkeur verdient boven de volgens de klassieke thermodynamica verkregen resultaten (zie ook Meijering, 1960).

HOOFDSTUK III

PRE-PRECIPITATIE VERSCHIJNSELEN

Inleiding

Een van de belangrijkste verschijnselen bij dit onderzoek was het optreden van anomale verstrooiing van de röntgenstraling, in die zin dat op de röntgenopnamen patronen gevormd worden, die niet door normale interferentie in het homogene mengkristal of in de twee evenwichtsfasen veroorzaakt worden. Deze anomale verstrooiing kan tot verschillende effecten aanleiding geven, zo wordt zij in de in fig. V, 1b en 1c gereproduceerde röntgenfoto's gekarakteriseerd door het optreden van diffuse nevenreflecties aan weerszijden van de hoofdreflecties, terwijl zij in fig. V, 1d vegen in het röntgenpatroon veroorzaken.

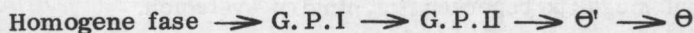
Voor een beter begrip van de bij de ontmenging van Au-Pt legeringen optredende verschijnselen is het nuttig eerst een summier overzicht te geven van enkele andere systemen waarbij diffuse verstrooiing is waargenomen en op grond waarvan men ertoe gekomen is aan te nemen dat in het beginstadium van de ontmenging toestanden kunnen optreden, die afwijken van het echte precipitaat en die met pre-precipitaat worden aangeduid. Deze pre-precipitatieverschijnselen kunnen het best aan de hand van enkele voorbeelden worden toegelicht, waarbij onderscheid gemaakt zal worden tussen enerzijds systemen waarbij de optredende verschillen in roosterconstante groot zijn en anderzijds systemen waarbij deze verschillen klein zijn. Ook zullen we ons zoveel mogelijk beperken tot binaire systemen.

1. Pre-precipitatie in systemen met een groot verschil in roosterconstante der samenstellende bestanddelen

Van dit type zijn de legeringen van Al ($a=4,04 \text{ \AA}$) met circa 4 gew% Cu ($a=3,61 \text{ \AA}$) het meest onderzocht en over dit systeem is dan ook reeds zeer veel bekend. Zoals in de Inleiding is aangestipt, is al in 1903 door Wilm ontdekt dat in legeringen met deze basissamenstelling bij lage temperaturen, waarbij de homogene legering thermodynamisch niet meer stabiel is, een beduidende stijging in de hardheid kan optreden. Dit werd later door vele onderzoekers bevestigd, waarbij ook veranderingen in andere grootheden werden waargenomen, zoals in de trekvastheid, de elektrische geleidbaarheid, de lengte etc. Voor deze verschijnselen kon men tot 1938 geen verklaring geven, aangezien men tot die tijd geen microscopische en röntgenografische veranderingen van het uitgangspatroon had kunnen waarnemen. Wel

was bijv. door Wassermann en Weerts (1935) reeds op grond van duidelijk optredende effecten in het röntgenpatroon en het microscopische beeld aangegeven, dat het uiteindelijk gevormde stabiele tetragonale precipitaat CuAl_2 (verder aangeduid als Θ) wordt voorafgegaan door een met de matrix coherente plaatsjesachtige toestand van dezelfde samenstelling (Θ' genoemd) met een eveneens tetragonale structuur, maar dit werd pas in een vergevorderd stadium van de ontmenging waargenomen. Met behulp van betere technieken, zoals toepassing van zuiver monochromatische röntgenstraling, het gebruik van éénkristallijne legeringen en, vooral in de laatste jaren, een verbetering van de methoden om voor elektronenmicroscopisch-onderzoek geschikte preparaten voor transmissie-opnamen te maken, is men er waarschijnlijk in geslaagd door te dringen tot het eerste stadium van de ontmenging.

Guinier (1938) en Preston (1938) ontdekten onafhankelijk van elkaar, dat de eerste uitscheidingsvorm bij de precipitatie in Al-4% Cu legeringen, welke uitscheiding reeds bij kamertemperatuur plaatsvindt, zich kenmerkt door het ontstaan van "vegen" op de Laue-opnamen. Deze kunnen noch door de homogene matrix, noch door het uiteindelijke precipitaat worden veroorzaakt. In een volgend stadium van de ontmenging ontstaan, zoals het eerst door Guinier (1942) is aangegeven, maxima op deze "vegen", die zich zelfs tot vrij scherpe stippen kunnen ontwikkelen en die eveneens niet door het homogene mengkristal of het stabiele uitscheidingsproduct veroorzaakt worden. Eerst daarna vormt zich de genoemde overgangsstructuur Θ' en vervolgens de stabiele eindfase Θ . Later onderzoek van vooral Guinier (1952a), Silcock, Heal en Hardy (1953), Gerold (1954) e.a. hebben tot een vrij definitief beeld van de tot op heden bekende toestanden in de ontmenging van deze legeringen geleid, waarbij de volgende opeenvolging kan worden doorlopen (zie ook Franz, 1957):



De Guinier-Preston-zones I (G.P.I), zo genoemd naar de ontdekkers ervan, bestaan uit koper-rijke gebieden van plaatjesachtige vorm, die zich op de $\{100\}$ vlakken van het aluminiumrooster hebben gevormd. De diameter van deze zones is afhankelijk van de omstandigheden waarbij ze gevormd worden (vooral van belang zijn de voorhistorie, de temperatuur, de ontmengtijd en de uitgangssamenstelling) en varieert van 50 Å tot 100 Å, terwijl de onderlinge afstand circa 100 Å bedraagt. De dikte van deze zones is slechts één tot enkele atoomlagen. Tengevolge daarvan produceren deze zones diffractie-effecten die karakteristiek zijn voor een tweedimensionaalrooster, nl. "vegen". Deze worden in dit geval veroorzaakt door "stokjes" in het reciproke rooster, welke evenwijdig zijn aan de $\langle 100 \rangle$ richtingen in dit rooster (zie ook fig. V, 5). Weliswaar hebben Jagodzinski en Laves (1949) aangegeven, dat zij ook "vegen" vonden die corresponderen met plaatjes evenwijdig aan de $\{111\}$ vlakken van het aluminiumrooster, maar latere onderzoekers, waarvan we vooral Silcock, Heal en Hardy (1953) willen noemen, die een zeer systema-

tisch röntgenonderzoek over de bij dit systeem optredende verschijnselen hebben verricht, wijzen erop dat zij dit niet konden verifiëren. Waarschijnlijk zijn de door Jagodzinski en Laves gevonden "vegen" verwant met de door thermische beweging veroorzaakte "vegen", welke een ongeveer gelijke richting hebben (zie ook Hardy en Heal, 1953).

Later en vooral bij hogere temperatuur ontstaat de Θ' -fase, welke in navolging van Hardy (1949) meestal G.P.II (Guinier-Preston-zones II) genoemd wordt. Deze zones vertegenwoordigen een soort geordende structuur van het mengkristal met de gemiddelde samenstelling CuAl_2 . Het zijn tetragonale plaatjes, die eveneens coherent zijn op de $\{100\}$ vlakken van het aluminiumrooster. De afmetingen en de c/a-verhouding ervan variëren met de vormingsomstandigheden. De diameter bedraagt tot maximaal 1500 Å, terwijl de dikte ervan meestal niet groter gevonden wordt dan ongeveer 150 Å (Guinier, 1942, toonde G.P.II zones aan, waarvan de plaatjes een dikte hadden van 250 Å).

Alhoewel Hardy en Heal (1953) de mogelijkheid veronderstelden, dat de G.P.I-zones in feite dunne plaatjes van G.P.II-zones zijn, wordt het door Guinier gegeven onderscheid tussen beide soorten zones bevestigd door het feit dat de G.P.II-zones anders gevormd worden wanneer ze ineens als eerste uitscheidingsvorm ontstaan, dan wanneer ze uit (na) de G.P.I-zones ontstaan. Vooral de verandering van de assenverhouding in het laatste geval wijst op een soort ordeningsverschijnsel, dat volgens Dehlinger en Franz (1957) tot een vermindering van de spanningen leidt. Bovendien is de diameter van de G.P.I-zones, zolang deze alleen aanwezig zijn, nagenoeg constant, terwijl de overgang naar de G.P.II-zones gepaard gaat met een plotselinge sterke toename van de diameter.

De Θ' -fase heeft een tetragonale structuur en is coherent met de matrix, ze is als een overgangsstructuur te beschouwen. De door Guinier (1942) en Silcock et al. (1953) gegeven waarden voor de roosterconstanten ($a=4,04$ en $c=5,8$ Å), welke enigszins afwijken van de door Wassermann en Weerts (1935), Preston (1938) en Fink en Smith (1940) gegeven waarden, worden momenteel als juist aangenomen.

De stabiele Θ -fase heeft een tetragonale structuur, met $a=6,066$ Å en $c=4,874$ Å. (Bradley en Jones, 1933).

Met behulp van de electronenmicroscop zijn Castaing (1955), Paganelli en Nogare (1957) en Nicholson en Nutting (1958) (zie ook Nutting, 1959) erin geslaagd "heterogeniteiten" waar te nemen in kort en bij lage temperatuur ontmengde Al-Cu-legeringen, welke zij als Guinier-Preston-zones konden interpreteren. De door genoemde auteurs gevonden afmetingen bleken goed overeen te stemmen met die, welke uit röntgenopnamen waren afgeleid.

Guinier (1956) en Wassermann (1957) wijzen erop, dat ook in andere legeringen van dit type zone-vorming optreedt. In de binaire, kubisch vlakkengecenterde, Cu-Be-legeringen worden volgens Guinier en Jacquet (1943 en 1944) plaatvormige Be-rijke zones op de $\{100\}$ vlakken van de Cu-matrix gevormd. Andere onderzoekers, zoals Dahl, Holm en Masing (1929) en Gruhl en Wassermann (1951) hebben erop gewezen, dat ook in dit systeem een of meer overgangsstructuren op-

treden. Over de mogelijke structuren bestaat evenwel nogal verschil van opvatting (Hardy en Heal, 1953). Waarschijnlijk wordt na de genoemde zones minstens één tussentoestand gevormd met een tetragonale ruimtelijk gecenterde structuur, welke geordend is. Deze gaat dan vervolgens over in het stabiele evenwichtsproduct met de samenstelling CuBe (γ genoemd), welke een kubisch ruimtelijk gecenterde structuur bezit.

Beter onderzocht zijn nog een aantal hardbare ternaire legeringen op aluminium-basis. Zo toonden Guinier en Lambot (1948) en Lambot (1950) aan, dat in Al-Mg-Si-legeringen in het allereerste begin van de ontmenging zones gevormd worden, welke volgens Guinier (1956), evenals in de analoge Al-Ge-Si-legeringen, naaldvormig zijn en in de $\langle 100 \rangle$ richtingen van de matrix lopen. Deze zones zijn enkele honderden Ångström lang en hebben een nog onbekende diameter (Guinier, 1959). Schmalzried en Gerold (1958) vonden dat in Mg-rijke Al-Mg-Zn-legeringen een soort complexen met de samenstelling MgZn worden gevormd, die een geordende structuur bezitten en die een diameter hebben van ongeveer 25 Å. In Mg-arme Al-Mg-Zn-legeringen vormen zich echter volgens Gerold en Haberkorn (1959) ongeveer tweemaal grotere complexen met een geordende structuur van de samenstelling Mg_3Zn_5 .

Thomas en Nutting (1959) hebben met de electronenmicroscopie bolvormige zones, bestaande uit Mg- en Zn-atomen, als pre-precipitaat in Al-Mg-Zn-legeringen waargenomen. Zij vonden, in overeenstemming met de door Graf (1957) langs röntgenografische weg gevonden waarden, zones met een diameter van 30-50 Å. Bij langer ontstaan ontstaan plaatjes van een hexagonale overgangsstructuur langs de $\{111\}$ vlakken van de matrix, die vervolgens transformeren tot de eveneens hexagonale evenwichtsfase van dezelfde samenstelling, MgZn_2 . In andere legeringen met genoemde basissamenstelling waaraan bijmengselen, zoals Cu, Mn, Fe, Si en Cr, waren toegevoegd, werd dezelfde volgorde in de ontmenging waargenomen. De eveneens met de electronenmicroscopie zichtbare bolvormige zones, die naast Zn en Mg nog Cu bevatten, weken alleen in grootte en aantal af van die gevonden in de genoemde ternaire legeringen. Het overgangs- en evenwichtsprecipitaat bleken nu ook weinig van de bijmengselen op te lossen.

Volgens Gerold en Haberkorn worden in Al-Mg-Cu-legeringen twee soorten zones tegelijk gevormd, nl. kleine geordende gebieden (tot circa 16 Å groot) met de samenstelling MgCu , terwijl de overmaat aan Cu-atomen dan Guinier-Preston-zones vormen, analoog aan die in binaire Al-Cu-legeringen (zie ook Lambot, 1950, Bagarjatskii, 1948 en 1950 en Hardy en Heal, 1953). Dit is in overeenstemming met de bevindingen van Silcock (1959), die in Cu-rijke Al-Mg-Cu legeringen een mengsel van G.P.I- (karakteristiek voor Al-Cu) en G.P.B.-zones vond. G.P.B.-zones zijn staafjes evenwijdig aan de $\langle 100 \rangle$ richtingen van de Al-matrix, hebben een lengte welke varieert van 20 tot 100 Å en een diameter van ongeveer 10 atomen. Bij toename van het Mg-gehalte neemt de lengte der G.P.B.-zones af.

2. Pre-precipitatie in systemen met een klein verschil in roosterconstante der samenstellende bestanddelen

Het meest bekende voorbeeld van dit type is het systeem Al-Ag. De beide elementen hiervan hebben een praktisch gelijke grootte, respectievelijk 4,04 en 4,08 Å, maar een groot verschil in verstrooiend vermogen voor röntgenstralen (atoomnummer respectievelijk 13 en 47), hetgeen een voor het onderzoek zeer gunstige omstandigheid is. Op de Laue-opnamen kenmerkt het pre-precipitaat zich door de aanwezigheid van elliptische diffuse vlekken rondom iedere hoofdreflectie-stip. Deze kunnen het best worden onderzocht door middel van verstrooiing over kleine hoeken. Na intensieve onderzoeken door Guinier (1942 en 1952b), Walker en Guinier (1953), Gerold (1955) e.a. is men tot de conclusie gekomen, dat de in dit systeem gevormde zones bolvormig zijn. Deze zones hebben een zeer Ag-rijke kern, welke door een Ag-arme bolschil omgeven wordt. Hierdoor wordt de overmaat aan Ag-atomen in de kern door het tekort aan Ag-atomen in zijn omgeving gecompenseerd. De zones nemen bij langere ontmengtijden en vooral bij hogere temperatuur toe in grootte (van circa 30 Å tot circa 50 Å) en in onderlinge afstand (van ongeveer 70 Å tot ongeveer 200 Å), zodat het totale aantal ervan afneemt (zie ook Geisler, 1951 en Newkirk, 1959). Alhoewel het waarschijnlijk verstandiger is de naam Guinier-Preston-zones voor het speciale geval van de in Al-Cu-legeringen gevormde zones te bewaren, worden ook de in het systeem Al-Ag gevormde zones vaak Guinier-Preston-zones genoemd. Door Nutting (1959) met de electronenmicroscopie waargenomen zones bleken een diameter van ongeveer 50 Å te hebben.

Er zijn aanwijzingen dat ook in dit systeem een soort ordeningsproces leidt tot de vorming van een ander soort zones, die misschien wel plaatvormig zijn (Guinier, 1942), maar hierover is nog zeer weinig bekend.

Na deze zones wordt eerst een overgangsprecipitaat gevormd, dat meestal met γ' wordt aangeduid. Deze fase, met de samenstelling Ag_2Al , heeft een hexagonale structuur en wordt in eerste instantie als plaatjes afgescheiden, welke coherent op de {111} vlakken van de aluminiummatrix aansluiten.

Door een kleine verandering in de a- en de c-parameter ontstaat hieruit het stabiele evenwichtsprecipitaat γ , dat de hexagonale dichtste bolstapeling tot structuur heeft.

In Al-Zn-legeringen zijn door Guinier (1943) en Rudman, Flinn en Averbach (1953) na korte tijd ontmengen bij verhoogde temperaturen en lange tijd ontmengen bij lage temperaturen eveneens diffractie-effecten waargenomen, welke duiden op de aanwezigheid van waarschijnlijk bolvormige Zn-rijke gebieden. Nutting (1959) heeft deze zones met de electronenmicroscopie gezien, de eerst waarneembare zones hadden een diameter van ongeveer 25 Å.

Een opvallende vorm van pre-precipitaat, welke ook bij de ontmenging van Au-Pt-legeringen wordt waargenomen, is die waarbij aan weerszijden van iedere hoofdreflectie diffuse nevenreflecties gevormd

worden. Alvorens wij nader op dit soort zones zullen ingaan, willen we eerst het onderlinge verband tussen de behandelde verschijnselen bespreken.

3. De "sequence-theorie"

Deze vooral door Geisler en Hill (1948) en Geisler (1951) ontwikkelde theorie gaf een geheel andere verklaring voor de gevonden diffractie-effecten. Volgens de "sequence-theorie" zullen slechts kiemen van de uiteindelijke evenwichtsfase(n) gevormd worden, die via een submicroscopische grootte tot een microscopische grootte uitgroeien. De anomale diffractie-effecten konden dan eveneens goed verklaard worden, door aan te nemen dat deze groei in sommige systemen anisotroop plaatsvindt. Het in eerste instantie gevormde precipitaat kan dan in alle richtingen begrensd zijn en vervolgens eerst in één richting tot een naald, daarna in een tweede richting tot een plaatje en tenslotte in de derde dimensie uitgroeien tot een driedimensionaal rooster, dat voldoende uitgebreid is om aan de voor scherpe röntgenreflecties noodzakelijke interferentie voorwaarden te voldoen. Reciprook gezien betekent dit dus, dat het aanvankelijk aanwezige "volume" via een "plaatje" en een "stokje" overgaat in een roosterpunt. De door Barrett en Geisler (1940) en Barrett, Geisler en Mehl (1941) gevonden diffractie-verschijnselen, welke identiek waren met de door Guinier (1942) waargenomen diffuse verstrooiing in Al-Ag-legeringen, konden evenals die in enkele andere systemen (zie Geisler en Hill, 1948 en Geisler, 1951) op deze wijze verklaard worden.

Het optreden van een pre-precipitaat is echter door een aantal feiten gesteund. Met behulp van de electronenmicroscopie is de aanwezigheid van zones in Al-Cu, Al-Zn, Al-Mg-Zn- en Al-Ag-legeringen aangetoond (zie hierboven, onder 2). In het laatste systeem is bovendien op deze wijze vastgesteld dat het groeien van de zones plaatsvindt door een discontinu proces. Hierbij lossen kleine zones op, terwijl er grotere ontstaan, welke dan geringer in aantal zijn. Ook de vorming van de verschillende soorten pre-precipitaat en het optreden van een overgangsstructuur in Al-Cu legeringen blijkt niet aan een "sequence" gebonden te zijn. Meerdere malen is aangetoond (zie bijv. Silcock, Heal en Hardy, 1953), dat ieder der optredende producten als eerste toestand in de ontmengopeenvolging kan optreden, met voorbijgaan van de eraan voorafgaande toestanden. Dit is afhankelijk van de omstandigheden waarbij de ontmenging plaatsvindt, zodat globaal gezegd kan worden, dat er minder toestanden optreden, naarmate de oververzadiging geringer is. Het is ook mogelijk aan de hand van de röntgenopnamen te concluderen of het stabiele eindproduct Θ direct uit de homogene matrix gevormd wordt (bij hogere temperaturen), dan wel ontstaat via de Θ' -fase. De orientatie-relatie met de matrix is in deze beide gevallen verschillend.

Ondanks het bovenstaande willen wij erop wijzen, dat nu niet geconcludeerd mag worden, dat de waargenomen precipitatie toestanden in het geheel niets met elkaar te maken hebben. Weliswaar blijkt het het precipitatieproces niet continu te verlopen, maar toch zullen de

verschillende uitscheidingsvormen een steeds gunstiger omstandigheid induceren voor het optreden van een volgende vorm, waarbij structuur en samenstelling hoe langer hoe meer die van het uiteindelijke stabiele precipitaat benaderen. Vanzelfsprekend zal hierbij ook de thermodynamische potentiaal van het systeem steeds afnemen. De vraag of er een "sequence" optreedt is dus voor wat zijn beantwoording betreft afhankelijk van wat men onder "sequence" verstaat.

4. Het optreden van "geesten"

Tenslotte willen wij wijzen op een speciaal geval van diffuse verstrooiing der röntgenstralen, nl. dat waarbij tengevolge van bepaalde roosterconfiguraties aan weerszijden van de hoofdreflecties nevenreflecties gevormd worden. Deze diffuse diffractie-patternen, die worden aangeduid als "side-bands", "satellieten" of "geesten", zullen door ons steeds met de laatste naam worden betiteld. Het optreden ervan is waarschijnlijk het eerst waargenomen door Bradley (1940). Daniel en Lipson (1943) hebben deze "geesten" voor het eerst nader onderzocht. Zij gebruikten dezelfde legering als Bradley, nl. een Cu-Ni-Fe-legering van de samenstelling Cu_4FeNi_3 . Deze legering, die een kubisch vlakkengecenterde structuur heeft, is boven 800 °C homogeen en valt bij lagere temperaturen uiteen in twee fasen met beide een eveneens kubisch vlakkengecenterde structuur. De ene fase is wat Cu-rijker en de andere is wat Cu-armer dan het homogene mengkristal. Tijdens de ontmenging wordt echter een metastabiele overgangsstructuur gevormd, waarbij naast elkaar twee tetragonale fasen aanwezig zijn, die dezelfde a-parameter hebben als het uitgangspunct. De ene fase is Cu-rijker (c/a iets groter dan één) en de andere fase is Cu-armer (c/a iets kleiner dan één) dan de homogene legering, corresponderende met de overeenkomstige evenwichtsfasen. Bij ontmengtijden, die te kort zijn om deze tetragonale tussentoestand te vormen, worden op de röntgenopnamen "geesten" naast de nog steeds op dezelfde plaats aanwezige scherpe matrix-reflecties waargenomen.

Daniel, en Lipson leidden af, dat de diffractie van een ééndimensionaal rooster, dat een sinusoidale modulatie vertoont, bestaat uit uit de hoofdreflecties van het niet gemoduleerde rooster en satellietreflecties, "geesten", waarvan de intensiteit als volgt gegeven wordt:

a. Indien de modulatie optreedt in het verstrooiend vermogen, gaat iedere hoofdreflectie (orde H , intensiteit één) vergezeld van een paar "geesten" van de orde $H \pm 1/Q$ (Qa is de "golflengte" van de periodieke variatie in het verstrooiend vermogen en a is de roosterconstante) en de relatieve amplitude $\frac{1}{2}A$, waarbij A de amplitude van de genoemde periodieke variatie is.

De intensiteit van de "geesten" is dus onafhankelijk van de orde van de hoofdreflectie.

b. Indien de modulatie optreedt in de roosterconstante, gaat iedere hoofdreflectie (orde H , amplitude $J_0(HQb/a)$) vergezeld van een aantal paren "geesten" van de orde $H \pm n/Q$, met de amplitudes $J_n(HQb/a)$. Hierin is J_n de Bessel-functie van de eerste soort en de orde n (n is een klein geheel getal), b en Q zijn respec-

tievelijk de amplitude en de golflengte van de modulatie en a is de roosterconstante van het oorspronkelijke rooster. Voor $H=0$, is $J_0=1$ en zijn alle andere J 's nul, zodat de nulde orde geen "geesten" heeft.

De amplitude van de "geesten" hangt af van de orde van de hoofdreflectie. Ook neemt de amplitude van de "geesten" snel af als n toeneemt.

Deze tweede mogelijkheid, waarover ook reeds analoge berekeningen waren uitgevoerd door Dehlinger (1927) en Kochendörfer (1939), werd door Daniel en Lipson vereenvoudigd tot die gevallen, waarvoor HQb/a klein is. Als gevolg hiervan is dan $J_0=1$, $J_1=\frac{1}{2}HQb/a$ en zijn alle andere J 's te verwaarlozen klein.

- c. Een derde mogelijkheid werd berekend door Preston (1938) en Hargreaves (1949), voor het geval dat genoemde modulaties beide optreden. Dit resulteert in asymmetrische "geesten".

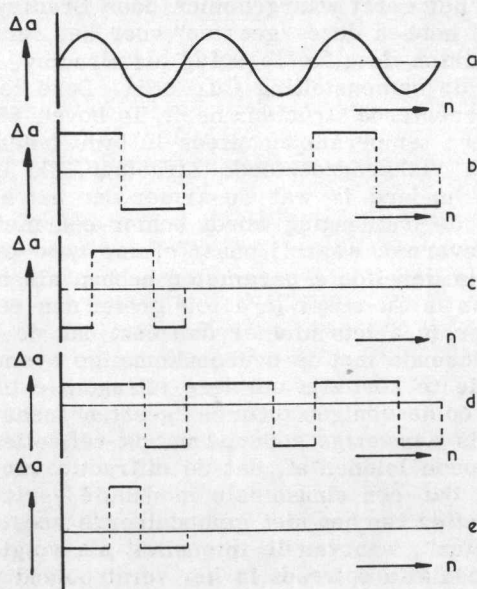


Fig. III, 1. Variatie van de roosterparameter bij de verschillende modellen, als voorgesteld door (zie tekst):

- a. Daniel en Lipson (1943)
- b. Hargreaves (1951)
- c. Guinier (1955)
- d. Tiedema, Bouman en Burgers (1957)
- e. Manenc (1959b)

Daniel en Lipson (1943) schreven het ontstaan van de "geesten" bij Cu-Fe-Ni-legeringen (atoomnummers respectievelijk 29, 26 en 28, dus de verstrooiende vermogens verschillen weinig) toe aan een regelmatige deformatie van het kubische rooster. Deze wordt veroorzaakt door de vorming van op regelmatige afstand verdeelde Cu-rijke en Cu-arme gebieden, waaruit naderhand de tetragonale overgangsstructuren ontstaan. Voor hun berekeningen namen Daniel en Lipson aan, dat het gehele materiaal hierdoor een sinusoidale modulatie in de roosterparameter vertoonde, zie fig. III, 1a. De door hen waargenomen diffractie-effecten waren, wat de positie der "geesten" betreft, goed in overeenstemming met de aan de hand van dit model uitgevoerde berekeningen. De intensiteiten klopten echter niet. Door een nogal arbitraire correctie voor extinctie-effecten in rekening te brengen, slaagden Daniel en Lipson (1944) erin om ook de berekende intensiteiten beter in overeenstemming te brengen met de experimenten. De gevonden "golflengte" van de periodieke modulatie bedroeg gemiddeld 180 Å. Deze waarde werd verkregen met behulp van de door Daniel en Lipson (1943) uit de vergelijking van Bragg afgeleide uitdrukking voor de afstand tussen de hoofdreflecties en bijbehorende "geesten", te weten:

$$\Delta \Theta = \frac{H \operatorname{tg} \Theta}{\Sigma H^2 Q}$$

Hierin is Q het aantal roosterafstanden van één periode van de voorgestelde periodieke modulatie.

Hargreaves (1951), die dit systeem aan een nader onderzoek onderwierp, maakte voornamelijk gebruik van legeringen met de samenstelling $\text{Cu}_{10}\text{Ni}_7\text{Fe}_3$. Hij ging bij zijn berekeningen uit van een iets ander model, nl. door te veronderstellen dat de gemoduleerde structuur bestaat uit een in de kubusrichtingen regelmatige rangschikking van lamellen van een tetragonale overgangsstructuur, die coherent zijn met de matrix. Dit beeld is dus identiek met een periodieke variatie in de roosterconstante, waarvan de golfvorm, in tegenstelling tot die aangenomen door Daniel en Lipson, niet sinusoidaal is, maar rechthoekig. Hargreaves wees er ook op, dat het zeer onwaarschijnlijk is dat deze modulatie zich continu door het gehele rooster voortzet. Hij nam dan ook aan, dat gemoduleerde stukken van bepaalde afmetingen, voor de helft bestaande uit Cu-rijke tetragonale lamellen en voor de andere helft uit Cu-arme tetragonale lamellen, afwisselen met stukken niet-gemoduleerde matrix (zie fig. III, 1b). Door dit laatste maakte hij ook het ontstaan van een periodieke modulatie in de roosterparameter waarschijnlijker.

Binnen de grenzen der mogelijke nauwkeurigheid waren de berekeningen van Hargreaves in kwantitatieve overeenstemming met de door hem gevonden experimentele resultaten, alhoewel hij een niet zo duidelijke verklaring kon geven voor het feit, dat de waargenomen "geesten" aan weerszijden van een bepaalde hoofdreflectie een niet geheel gelijke intensiteit bezaten. Hij nam daarom aan dat de gevonden intensiteiten van de "geesten" evenredig zouden zijn met de hoeveel-

heden gevonden eindfasen, hetgeen in overeenstemming was met de resultaten*. Hargreaves was ook in staat microscopisch een indicatie voor het "geesten"-stadium vast te leggen, nl. een donkere verkleuring van het aangeëtste preparaat-oppervlak. De door Hargreaves gevonden "golflengte" der periodieke modulatie (steeds bestaande uit een gemoduleerd en een niet-gemoduleerd stuk) varieert van 65 Å tot 125 Å.

Bragg (1941) heeft erop gewezen, dat het ontstaan van "geesten" tengevolge van een periodieke verstoring in een kristal ook eenvoudig geïnterpreteerd kan worden met behulp van de reciproke ruimte. Toegepast op dit geval, waarbij een periodieke modulatie van de roosterparameter in de $\langle 100 \rangle$ richtingen van een kubisch kristal optreedt, betekent dit, dat in het algemeen ieder reciprook roosterpunt vergezeld gaat van drie paren satelliet-punten. Zijn één of meer van de drie indices nul, dan hebben de daarmee corresponderende satelliet-punten een intensiteit nul, zodat dan één of meer paren satelliet-punten niet optreden. Als evenwel de periodieke modulatie er een is in het verstrooiend vermogen, heeft ieder reciprook roosterpunt eenzelfde aantal satelliet-punten, onafhankelijk van zijn indices.

Geisler en Newkirk (1949) onderzochten de precipitatieverschijnselen in een analoge eveneens ternaire legering, nl. de onder de naam Cunico bekende legering, welke 50% Cu, 21% Ni en 29% Co (atoomnummer respectievelijk 29, 28 en 27) bevat. Deze legering heeft evenals de besproken Fe-Ni-Cu-legering een pseudo-binair ontmenggebied bij lage temperaturen. Bij ontmenging worden dan uit de kubisch vlakken gecenterde matrix twee eveneens kubisch vlakken gecenterde evenwichtsfasen gevormd, met een respectievelijk iets grotere en iets kleinere roosterconstante. Ook bij deze legering wordt de evenwichtstoestand voorafgegaan door de vorming van twee, op de $\{100\}$ vlakken van de matrix coherente, tetragonale overgangsfasen. Alhoewel Geisler en Newkirk geen "geesten" hebben waargenomen (hun legeringen bevonden zich na afschrikken reeds in de tetragonale tussentoestand), verwerpen zij de opvattingen van Daniel en Lipson over het ontstaan van "geesten". Volgens deze auteurs kan het feit dat iedere hoofdreflectie geflankeerd wordt door nevenreflecties, toegeschreven worden aan het tegelijkertijd aanwezig zijn van zowel de uitgangsfase als de ontledingsproducten (al of niet coherent met de matrix).

Nadat Manenc (1954) in de vaak als "Nimonic-alloy" aangeduide legering (80% Ni-20% Cr-gehard met Al en Ti) eveneens "geesten" in het begin-stadium van de ontmenging had waargenomen, welke hij toeschreef aan een periodieke modulatie van de roosterconstante als voorgesteld door Hargreaves, was het Guinier (1955 en 1956) die erop wees, dat het ontstaan en de waargenomen groei van de periodieke modulatie zeer moeilijk te verklaren zijn als men van deze modellen uitgaat. Guinier gaf aan, dat een dergelijk model voor de verklaring der waargenomen diffractie-verschijnselen niet vereist is en hij stelde dan ook een ander model voor, dat er toegepast op het systeem

* Zie in dit verband ook Biedermann en Kneller (1956) en Biedermann (1960).

Cu-Ni-Fe als volgt uitziet. Er vormen zich zones bestaande uit een Cu-rijker lamel, welke aan beide zijden begrensd wordt door een Cu-armer lamel en wel dusdanig, dat de door de centrale lamel veroorzaakte uitzetting precies door de inkrimping van de twee zij-lamellen gecompenseerd wordt. Deze zones, waarvan het aantal vlakken der twee zij-lamellen gelijk is aan dat van de centrale lamel, hebben de vorm van plaatjes, die coherent zijn met de matrix en evenwijdig aan de $\{100\}$ vlakken. Bovendien nam Guinier aan, dat deze zones willekeurig in de matrix verdeeld zijn (zie fig. III, 1c).

Een benaderde berekening toonde aan, dat de aan de hand van dit model te verwachten diffractie-verschijnselen eveneens in goede overeenstemming zijn met de experimenten. De tijdens het onderzoek waargenomen nadering van de "geesten" tot de hoofdreflecties betekent dan eenvoudig, dat de lamellen in dikte toenemen, want de afstand tussen de hoofdreflecties en de bijbehorende "geesten" is omgekeerd evenredig met het aantal vlakken van de zone. Dit is dus analoog aan de door Daniel en Lipson afgeleide formule (zie pagina 53).

Tiedema, Bouman en Burgers (1957), die voor het eerst "geesten" aantoonde bij de ontmenging van enkel Au-Pt-legeringen, wezen erop, dat het door Guinier voorgestelde model niet van toepassing kan zijn op het systeem Au-Pt, omdat dit tot zeer grote veranderingen in de roosterconstante zou moeten leiden. Bovendien wordt volgens genoemde auteurs de gemoduleerde structuur door uphill diffusie veroorzaakt, hetgeen bij de vorming van de door Guinier voorgestelde zones zonder meer niet mogelijk zou zijn.

Tiedema, Bouman en Burgers gaan uit van het model van Hargreaves, waarbij zij stellen, dat de gemoduleerde structuur bestaat uit lamellen van ongelijke dikte. Hierdoor bestaat hun model uit een opeenvolging van twee soorten plaatvormige gebieden, welke coherent zijn met het rooster van de ongestoorde matrix en die aansluiten op de $\{100\}$ vlakken daarvan (zie fig. III, 1d). Deze plaatvormige gebieden hebben een tetragonale structuur, waarvan de a-dimensie gelijk is aan die van het homogene mengkristal en waarvan de c-as, die in de kubusrichting van het oorspronkelijke rooster ligt, in het ene gebied groter en in het andere gebied kleiner is dan a. Verder wordt gesteld, dat de contractie van het ene gebied precies wordt opgeheven door de expansie van het andere gebied. Dit betekent, dat als p het aantal lagen in het uitgerekte gebied is en q het aantal lagen in het ingedrukte gebied, we voor deze c-dimensie kunnen schrijven:

$$c_1 = c \text{ van het uitgerekte gebied} = a(1 + q\delta)$$

$$c_2 = c \text{ van het ingedrukte gebied} = a(1 - p\delta)$$

Een exacte berekening geeft dan een resultaat, dat zeer goed in staat is een verklaring te geven voor de waargenomen verschijnselen, waarvan vooral belangrijk is, dat de gevormde "geesten" een ongelijke intensiteit bezitten. De door Tiedema, Bouman en Burgers berekende "golflengte" van de periodieke modulatie bedraagt voor een gedurende 15 minuten bij 600 °C ontmengde éénkristallijne legering (20% Au-80% Pt) circa 80 Å, waarbij $\delta = 0,0008$. Deze "golflengte" blijkt zich na ongeveer 60 min. ont mengen verdubbeld te hebben. De groei van de modulatie-periode kon met dit model niet verklaard worden.

Bij alle genoemde berekeningen werd aangenomen, dat het gemiddeld verstrooiend vermogen in de verschillende gebieden aan elkaar gelijk was, hetgeen ook bij het systeem Au-Pt met het oog op het geringe verschil in atoomnummer (respectievelijk 79 en 78) gerechtvaardigd is.

Gerold en Haberkorn (1959) hebben bij ontmenging van Mg-arme Al-Mg-Zn-legeringen (samenstelling ongeveer 3,3 at% Zn, 1,0 at% Mg en 95,7 at% Al) eveneens "geesten" waargenomen. Zij kwamen tot de conclusie, dat deze "geesten" het best verklaard kunnen worden door een model als voorgesteld door Tiedema, Bouman en Burgers, waarbij zij uiteraard niet mogen aannemen, dat het gemiddeld verstrooiend vermogen in beide gebieden aan elkaar gelijk is. Een benaderde berekening, waarin hiervoor een correctie is aangebracht, levert een beeld op, waarbij de perioden bestaan uit enerzijds gebieden van Mg + Zn atomen (samenstelling MgZn) en anderzijds gebieden die slechts Zn-atomen bevatten. De "golflengte" van de door hen voorgestelde modulatie bedraagt slechts vier roostervlakken. Hun (benaderde) berekening geldt echter alleen voor het geval dat de optredende modulatie een grote "golflengte" heeft en is dus op dit systeem niet van toepassing. Bovenstaande resultaten, met behulp van vele aannamen verkregen, zijn dus ook in kwalitatief opzicht nogal twijfelachtig.

Zoals hierboven reeds werd aangegeven, heeft Manenc (1954) "geesten" waargenomen bij de precipitatie in "nimonic"-legeringen, waarbij een kubisch vlakkengecenterde $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ -fase wordt uitgescheiden in een eveneens kubisch vlakkengecenterde matrix. Aan de hand van een nader onderzoek concludeert Manenc (1957a), dat deze "geesten" veroorzaakt worden door de vorming van met de matrix coherente gebieden, waarin de concentratie aan de toegevoegde atomen (Al en Ti) varieert. Deze gebieden transformeren langzaam tot het stabiele eindproduct en breken bij voldoende grootte los van de matrix.

Uitgebreid experimenteel werk van Manenc (1957b en 1959a) toonde aan, dat een tot het ontstaan van "geesten" aanleiding gevend pre-precipitaat optrad in een groot aantal legeringen op Ni-basis (Ni-Al, Ni-Al-Ti, Ni-Cu-Al, Ni-Si, Ni-Cu-Si en Ni-Mo-Si). In al deze legeringen precipiteert een fase met een kubisch vlakkengecenterde structuur in een matrix met een eveneens kubisch vlakkengecenterde structuur, waarbij dezelfde volgorde aan tussenproducten wordt doorlopen, nl. een pre-precipitaat, dat aanleiding geeft tot het ontstaan van "geesten", een enigszins tetragonale overgangsfase en tenslotte het stabiele eindproduct, dat een geordende structuur bezit van de vorm Ni_3Al of Ni_3Si . Manenc onderscheidt aan de hand van de verkregen experimentele resultaten twee soorten legeringen, nl. die, waarbij het verschil in roosterparameter tussen matrix en precipitaat ongeveer 0,001 Å bedraagt en die, waarbij dit verschil groter is. De eerste soort geeft aanleiding tot het ontstaan van "geesten", die soms afwijken van die, welke corresponderen met modulaties volgens de $\langle 100 \rangle$ richtingen van de matrix; het precipitaat bestaat in dit geval uit cubi. De andere legeringen geven "geesten", die, evenals bij de meeste gevallen van de eerste soort, te vergelijken zijn

met die verkregen door Daniel en Lipson en Hargreaves. Het stabiele precipitaat bestaat voor de legeringen van deze tweede soort uit parallellopeda. De uitgescheiden fasen heeft Manenc waargenomen met de electronenmicroscop en deze bleken een duidelijke voorkeur voor kubusrichtingen en kubusvlakken te bezitten.

Alhoewel Manenc zijn keuze niet voldoende argumenteert, geeft hij aan het model van de geïsoleerde willekeurig in de matrix verdeelde zones de voorkeur boven dat, waarbij een periodieke modulatie in de $\langle 100 \rangle$ richtingen in de roosterconstante wordt aangenomen. Hierbij wijst hij allereerst op het optreden van te brede satellieten. Deze zouden volgens het door Tiedema, Bouman en Burgers voorgestelde model een gevolg zouden moeten zijn van een variatie in de "golflengte" van de periodieke modulatie op verschillende plaatsen in het rooster. Op de tweede plaats vestigt Manenc de aandacht op de ondubbelzinnig waargenomen groei van de perioden. Niettegenstaande de door Guinier berekende "geesten" van gelijke intensiteit moeten zijn, wijst Manenc (1959a) erop, dat een exactere berekening op grond van Guinier's model eveneens kan leiden tot een verschil in intensiteit, vooral als daarbij in aanmerking wordt genomen, dat de gebieden een ongelijk gemiddeld verstrooiend vermogen bezitten, zoals in de door hem onderzochte legeringen zeker het geval is. Een laatste argument is het achterwege blijven van hogere orde "geesten", welke in het door Tiedema, Bouman en Burgers en eveneens in het door Hargreaves voorgestelde model zouden moeten optreden. Alhoewel dit achterwege blijven ons inziens, gezien het te berekenen intensiteits-verschil met de eerste orde reflecties, niet zo vreemd is, wijzen ook door Manenc zelf gevonden tweede orde "geesten" in een alliage $\text{Cu}_{40}\text{Ni}_{44} 10\% \text{Cr}$ op het tegendeel, dus op overeenstemming met het optreden van een periodieke modulatie in het rooster.

Tenslotte willen wij wijzen op een onderzoek van Bückle, Genty en Manenc (1959) over de precipitatie van de hexagonale Ni_3Ti -fase in Ni-Ti-legeringen (met 9,26% Ti). Ook in dit systeem worden in het begin-stadium van de ontmenging "geesten" waargenomen, hetgeen volgens de auteurs zowel met het model van een periodieke modulatie als met het model van de willekeurig verdeelde zones verklaard kan worden.

Uit al deze voorbeelden blijkt, dat het theoretisch mogelijk is aan de hand van verschillende modellen een verklaring te geven voor een waargenomen diffractie-effect. Andere methodieken zullen dus toegevoegd moeten worden om een ondubbelzinnige atoomconfiguratie uit een bepaald diffractie-verschijnsel af te leiden en aldus een keuze uit de verschillende modellen mogelijk te maken. Ongetwijfeld zal hierbij rekening gehouden moeten worden met het feit, dat ook andere storingen in het rooster optreden, die het diffractie-patroon beïnvloeden. In dit verband is een recente berekening van Manenc (1959b) belangrijk. Hierin wordt erop gewezen, dat het theoretisch mogelijk moet zijn een keuze tussen het periodieke en het niet-periodieke model te maken, en wel omdat voor dit laatste model een nauwkeurige berekening zonder benaderingen een resultaat geeft, dat afwijkt van dat (langs benaderde weg) gevonden door Guinier (1955). Manenc vindt

namelijk, dat zowel voor het model als weergegeven in fig. III, 1c, als voor dat gegeven in fig. III, 1e, waarbij het aantal vlakken van de centrale lamel afwijkt van de som van die van de beide zijlamellen, de gevormde "geesten" een ongelijke intensiteit hebben en op ongelijke afstand van de ermee corresponderende hoofdreflecties gelegen zijn. Deze verschillen, die voor het in fig. III, 1e gegeven model groter zijn dan voor die in fig. III, 1c, hangen af van de orde van de hoofdreflectie. Een steun voor deze berekening vond Manenc (1959c) bij een onderzoek van Cu-rijke Cu-Ti-legeringen, waarin tengevolge van de uitscheiding van een Cu_3Ti -fase (met een orthorhombische structuur) precipitatie-harding optreedt. In het allereerste begin van de ontmenging worden daarbij op de röntgenfoto's "geesten" waargenomen, die, wat ligging en intensiteit betreffen, goed in overeenstemming zijn met het voor enkele reflecties aan de hand van het in fig. III, 1e gegeven model berekende diffractie-patroon. Daarentegen is door onderzoek van Webb (1959) het optreden van willekeurig in de matrix verspreide zones, welk idee door Guinier (1955) in analogie met de in Al-Ag-legeringen gevonden verschijnselen (zie pag. 49 en 50) was geponoerd, twijfelachtig geworden. Webb toonde namelijk aan dat de in deze legering gevormde Ag-rijke gebieden niet willekeurig in de matrix verspreid liggen, maar juist zeer regelmatig daarin verdeeld zijn, zodat zelfs niet eens van een eigen afgesloten verarmde omgeving per Ag-rijke kern gesproken kan worden.

Voor het systeem Au-Pt, waarvoor de "geesten" equidistant ten opzichte van de bijbehorende hoofdreflectie gelegen zijn (Tiedema et al., 1957 en hoofdstuk V), is het model van de periodieke modulatie het meest waarschijnlijk. Wel lijkt het ons dat de gemoduleerde gebieden niet groot zijn, maar ieder slechts enkele perioden omvatten*. Ook mogen de modulaties stukken ongestoord gebied bevatten, als voorgesteld door Hargreaves. Het is dus mogelijk dat de "geesten" veroorzaakt worden door een storing, die samengesteld kan worden door de van Hargreaves, Tiedema, et al. en Guinier afkomstige modellen te combineren, waarbij dus het periodieke model van asymmetrische vorm, bestaande uit een klein aantal perioden, de hoofdgedachte is. Het optreden van "brede" "geesten" is dan verklaarbaar door de aanwezigheid van modulaties met verschillende "golflengten" aan te nemen. Dit is zeer wel mogelijk, omdat het precipitatie-proces in ieder geval niet op alle plaatsen in het rooster op hetzelfde ogenblik begint en met dezelfde snelheid verloopt, maar afhankelijk is van de locale configuratie van roosterstoringen. Hierbij denken we vooral aan dislocaties; op het belang daarvan bij de ontmenging is vooral gewezen door Cohen (1958) (zie ook pag. 23). Onder invloed van bepaalde dislocaties en de ermee samenhangende spanningsvelden is dan het ontstaan en misschien ook de groei van de "golflengte" in de gemoduleerde gebieden te verklaren. Wat deze groei betreft is er ook een andere mogelijkheid, namelijk via een discontinu proces, waarbij gemoduleerde gebieden met kleine "golflengten" oplossen ten

* Reeds modulaties bestaande uit drie perioden zullen op de röntgenopnamen tot waarneembare "geesten" aanleiding geven (zie Tiedema, et al., 1957).

gunste van gemoduleerde gebieden met grote "golflengten", dus analoog aan de bij Al-Ag-legeringen waargenomen verschijnselen (zie pag. 49 en 50). Dit oplossen en weer ontstaan van nieuwe gebieden is ook waargenomen in Al-Cu-legeringen (Thomas, 1959).*

Een zeer opvallend verschijnsel is verder, dat in practisch alle behandelde voorbeelden het uitscheidingsproces begint met de vorming van een pre-precipitaat, dat evenwijdig is aan de $\{100\}$ vlakken van de matrix. Dit blijkt vooral uit de in het laatste gedeelte behandelde modellen, die het optreden van de waargenomen "geesten" verklaren. Deze modellen hebben alle gemeenschappelijk, dat ze het optreden van uitgestrekte regelmatige verstoringen in de $\langle 100 \rangle$ richtingen van het rooster beschrijven. In het laatste hoofdstuk zullen wij hierop nog terugkomen.

* Gebaseerd op de zogenaamde "zeroth approximation of nearest-neighbor interaction" heeft Hillert (1960) een model voor binaire vaste oplossingen berekend, uitgaande van eendimensionale variaties in de samenstelling. Op grond van thermodynamische evenwichtsbeschouwingen komt hij tot de conclusie, dat in sommige gevallen periodieke variaties in de samenstelling meta-stabiele evenwichtstoestanden vertegenwoordigen en aldus het optreden van een gemoduleerde structuur doen verwachten. Uit kinetische overwegingen volgt in het bijzonder dat de aanwezigheid van zones als voorgesteld door Guinier (1955) (zie fig. III, 1c) direct aanleiding moeten geven tot het ontstaan van periodieke modulaties in de samenstelling. Ook het optreden van willekeurig in de matrix verspreide fluctuaties in het begin-stadium van de ontmenging leidt tot de vorming van gemoduleerde gebieden van verschillende "golflengten", waarvan de gemiddelde "golflengte" als functie van de tijd toeneemt. Aan de hand van een aantal experimenten betrekking hebbende op het "geesten"-stadium in Cu-Ni-Fe-legeringen tonen Hillert, Cohen en Averbach (1960) aan dat de waargenomen verschijnselen goed overeenstemmen met die, welke op grond van dit kinetische model te verwachten zijn. Wat het door Guinier voorgestelde model der willekeurig in de matrix verspreide zones betreft, wijzen deze onderzoekers er evenals Tiedema, Bouman en Burgers (1957) op, dat de vorming ervan beneden de spinodale kromme niet mogelijk is gezien de in dat gebied optredende uphill-diffusie. Dit soort zones zou slechts boven de spinodale gevormd kunnen worden. Het kinetische model daarentegen, dat een periodieke structuur voorspelt met een spectrum van "golflengten", zal aanleiding geven tot een gemoduleerde structuur zolang de ervoor vereiste kiemvormingsenergie nul (beneden de spinodale) of klein is. Dit is volgens de genoemde auteurs voor het quasi-binaire systeem Cu-Ni_{0,7}Fe_{0,3} voor alle samenstellingen het geval. Op grond hiervan concluderen zij dat de spinodale kromme op dit soort door diffusie-gecontroleerde zogenaamde "exchange transformations" geen werkelijke invloed heeft.

HOOFDSTUK IV

EXPERIMENTELE METHODIEK

Inleiding

Teneinde de precipitatie-verschijnselen in goud-platina legeringen te bestuderen zijn zowel éénkristallijne als polykristallijne legeringen ontmengd. Als belangrijkste hulpmiddel is tijdens het onderzoek gebruik gemaakt van de röntgenanalyse, welke de meest geschikte methode is om de verschillende stadia tussen begin- en eindtoestand in de ontmenging vast te leggen, zonder dat het preparaat op welke wijze dan ook wordt aangetast of veranderd. Daarnaast zijn met behulp van microhardheidsmetingen en microscopische onderzoeken nog vele gegevens over het uitscheidingsproces verkregen.

A. BEREIDING VAN DE PREPARATEN

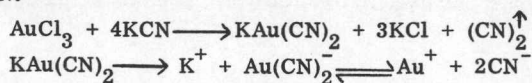
1. Éénkristallijne legeringen (zie Tiedema, Bouman en Burgers, 1957 en van der Toorn, 1960)

Allereerst werden éénkristallen van platina vervaardigd volgens een in hoofdzaak door Kooy (1956) ontwikkelde methode. Hiertoe werden stukken polykristallijne platina draad*, met een lengte van circa 1 dm en een diameter van 0,5 mm, electrisch ontlaten op een temperatuur van 780 à 800 °C en wel, afhankelijk van de gebruikte draad, door middel van één stroomstoot van twee minuten, dan wel twee stroomstoten direct na elkaar van ieder één minuut. Vervolgens werd de draad kritisch gerek (3%) en tenslotte onder invloed van een temperatuurgradient gerekristalliseerd door hem met een snelheid van 48 mm/uur door een buisoventje (lengte 48 mm, inwendige buisdiameter 17 mm) met een centrumtemperatuur van 1050 °C te laten zakken. Het op deze wijze verkregen platina-éénkristal was, zoals ook vaak bij andere metalen werd waargenomen (Holden, 1950), met een polykristallijne huid bedekt, die evenwel bij aanetsen in warm verdund koningswater snel oploste.

De éénkristallen werden in stukjes met een lengte van 20 mm geknipt en, na een intensieve bichromaat-zwavelzuurbehandeling, electrolytisch in een complexe auro-oplossing** bedekt met een 50 µ

* Deze draden hadden een zuiverheid van minstens 99,99% en waren geleverd door Firma Drijfhout, Amsterdam.

** Deze oplossing bevatte 4,2 gr Au/liter en werd bereid uit aurichloride en overmaat KCN.



dik laagje goud, bij een stroomsterkte van $1/3$ Amp/dm². Teneinde nu het goud in het platina te doen diffunderen werden de vergulde stukjes platina-éénkristal gedurende een paar weken in een oven van hoge en constante temperatuur gehangen, waarbij tot op enige afstand van de grens de bij die temperatuur behorende platina-rijke evenwichtsfase werd gevormd. De tegelijkertijd gevormde goud-rijke evenwichtsfase werd, na afschrikken van het preparaat in water van kamertemperatuur, door etsen in kokend koningswater ($4\text{HCl} + 1\text{HNO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$) verwijderd. Hoewel de aldus verkregen éénkristallijne legeringen niet geheel en al dezelfde samenstelling zullen hebben, blijken zij een homogene oppervlakte laag te bezitten, die dikker is dan de penetratiediepte van de bij het onderzoek gebruikte röntgenstraling, zodat deze preparaten voor de precipitatie-experimenten geschikt zijn.

Afhankelijk van de gekozen diffusie-temperatuur (zie fig. II, 1) werden volgens deze methode éénkristallijne legeringen verkregen met samenstellingen, die varieerden van 86 tot 91 at% Pt, hetgeen uit röntgenopnamen werd bepaald.

2. Polykristallijne legeringen

De polykristallijne legeringen werden in de vorm van draden* met een lengte van twee meter en een diameter van 0,5 mm, geleverd door Firma Drijfhout te Amsterdam. Deze draden, die, zoals na homogeniseren uit röntgenopnamen bleek, respectievelijk 31,7; 37,9; 41,8; 62,3; 81,2 en 89,6 at% Pt bevatten, werden eveneens in stukjes met een lengte van ongeveer 20 mm geknipt en als zodanig als preparaat gebruikt.

3. Bepaling van de samenstelling

Van de na homogeniseren bij 1200 °C (behalve de legering met 62,3 at% Pt; deze werd bij 1285 °C gehomogeniseerd) verkregen legeringen werden op de gebruikelijke wijze Debye-Scherreropnamen, dan wel draaikristalopnamen, gemaakt in een grote Philipscamera (film-lengte 360 mm) met behulp van met nikkel gefilterde koper-straling. Uit de berekende roosterparameter (nauwkeurig tot op 0,001 eenheid) werd dan met behulp van de in fig. IV, 1 gegeven grafiek, welke het verband tussen de samenstelling en de roosterparameter geeft, de samenstelling verkregen.

Het is van belang er hier op te wijzen, dat als eenheid van de roosterparameter in deze figuur de kX (1000 X eenheden) is gebruikt, dit in afwijking van de aangegeven Ångström eenheid (Å) door Darling, Mintern en Chaston (1952), waaraan deze grafiek, met omzetting van gewichtspercentage in atoompercentage, is ontleend. Gezien de afwijking tussen deze eenheden ten bedrage van 20/100 (Dumond, 1959) zou een verwisseling van de eenheden in dit systeem leiden tot een fout in de berekende samenstelling van iets meer dan 5% (hetgeen overeenkomt met 0,008 eenheden in de roosterparameter).

* Zuiverheid minstens 99,99%.

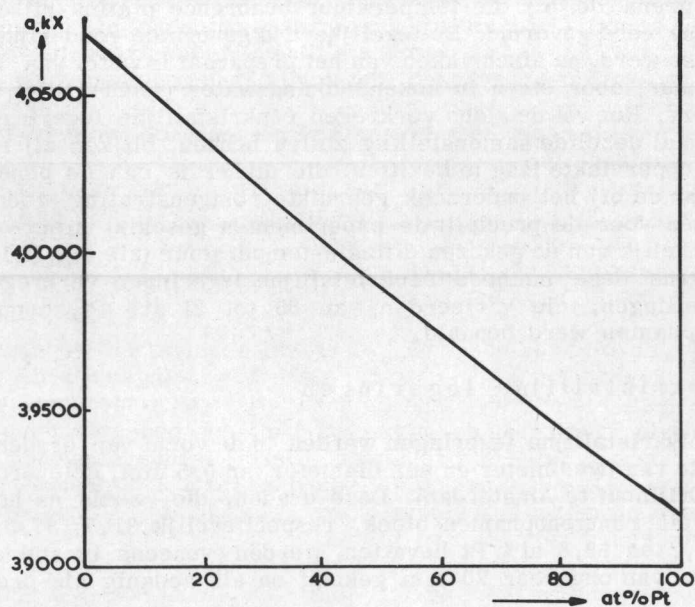


Fig. IV.1. De roosterparameter in het systeem goud-platina als functie van de samenstelling.

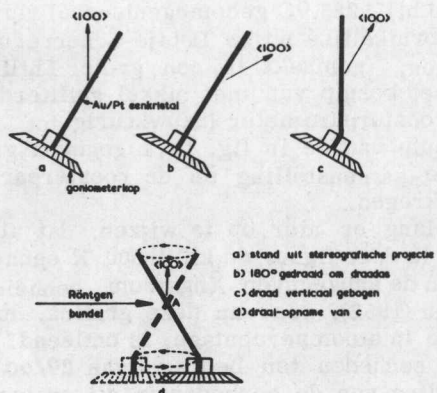


Fig. IV.2. Het evenwijdig stellen van een $\langle 100 \rangle$ richting // draai-as.

B. UITVOERING VAN DE EXPERIMENTEN

1. Röntgenopnamen

Teneinde gegevens te verkrijgen over het precipitatie-proces zijn eerst een aantal éénkristallijne legeringen ontmengd bij temperaturen tussen 500 en 750 °C. De samenstellingen, welke lagen tussen 86 en 91 at% Pt, werden zo gekozen, dat sommige legeringen boven de spinodale kromme werden ontmengd ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$), terwijl voor andere de ontmenging beneden deze kromme plaatsvond. De handelswijze was daarbij als volgt:

Een gehomogeniseerd draadje van bekende samenstelling werd een bepaalde tijd op een bepaalde temperatuur verhit en vervolgens in een fractie van een seconde afgeschrikt in een grote bak met water van kamertemperatuur. Hierna werd van het draadje een draaikristalopname gemaakt in de beschreven camera met door nikkel gefilterde koper-straling. Vervolgens werd hetzelfde draadje weer een bepaalde tijd op dezelfde temperatuur verhit, afgeschrikt en wederom werd een draaikristalopname gemaakt. Deze bewerkingen werden daarna nog vele malen herhaald, zodat op deze wijze een serie draaikristalopnamen als functie van de ontmengtijd bij een bepaalde temperatuur werd verkregen van één preparaat. Hierbij is dus aangenomen, dat na het afschrikken de toestand gefixeerd blijft tot het draadje opnieuw op de hoge ontmengtemperatuur wordt gebracht en dat opeenvolgende ontmengperiodes gesommeerd mogen worden.

Om enkele interessante stadia in het precipitatie-proces beter te kunnen waarnemen zijn een aantal draaikristalopnamen gemaakt met zuiver monochromatische koper-straling, verkregen met behulp van een kwarts-monochromator.

Ook zijn enkele opnamen van gedeeltelijk ontmengde georiënteerde éénkristallijne legeringen gemaakt. Deze georiënteerde preparaten werden verkregen door van een op een goniometerkop gefixeerd draadje met behulp van een Laue-opname de stand van het kristalrooster te bepalen. Vervolgens werd het draadje aan de hand van een stereografische projectie dusdanig verbogen, dat bij het maken van een draaikristalopname een bepaalde kristallografische richting evenwijdig aan de draaias kwam te liggen. Met behulp van een speciaal hulpstuk kon het preparaat dan zo in de Philipscamera geplaatst worden, dat het bij draaiing een kegel-oppervlak beschrijft, waarvan de lengte-as, die samenvalt met de draai-as, de verlangde kristallografische richting is (zie fig. IV, 2). De opstelling was zodanig, dat de "top" A bestraald werd, zodat de verkregen opname wat de richtingen der reflecties betreft identiek is aan een draaikristalopname van een draadje, waarvan de lengte-as samenvalt met de verlangde kristallografische richting.

In aansluiting op de experimenten met éénkristallijne legeringen zijn een aantal polykristallijne legeringen van de reeds aangegeven samenstellingen ontmengd. In afwijking van de hierboven beschreven werkwijze werd nu ieder stukje draad slechts éénmaal gedurende een bepaalde tijd op een bepaalde temperatuur verhit. Om, analoog aan de voor éénkristallijne legeringen beschreven wijze, een serie opna-

men over het verloop van de precipitatie bij een bepaalde temperatuur voor een legering met een bepaalde samenstelling te verkrijgen, werden een aantal gehomogeniseerde stukjes van dezelfde draad na elkaar gedurende een steeds langere tijd ontmengd en daarna afgeschrikt. Het grote voordeel van deze werkwijze is, dat zo enkele series draadjes werden verkregen van dezelfde brutosamenstelling, die evenwel individueel een ander stadium in het precipitatie-proces vertegenwoordigen, waarvan de röntgenografische structuur gefixeerd is. Deze draadjes konden daarna voor hardheidsmetingen en microscopisch onderzoek gebruikt worden.

Op deze manier zijn een aantal platina-rijke en goud-rijke legeringen ontmengd bij enkele temperaturen tussen 500 en 650 °C, eveneens zo, dat sommige ontmengingen boven en sommige ontmengingen beneden de spinodale kromme plaatsvonden.

Ook bij de ontmenging van polykristallijne legeringen zijn, behalve met door nikkel gefilterde koper-straling, enkele opnamen met zuiver monochromatische koper-straling gemaakt. Tenslotte zijn met de 62,3 at% platina-rijke legering nog een aantal ontmengexperimenten gedaan bij hoge temperaturen.

2. Hardheidsmetingen

De gedeeltelijk ontmengde polykristallijne legeringen werden met behulp van een Buehler Specimen Mount pers ingebed in ureumformaldehyde-hars bij een temperatuur van 140 °C en een druk van 260 atm. De aldus verkregen zogenaamde "Schliffs" werden eerst met een aantal soorten schuurpapier van afnemende ruwheid geschuurd en vervolgens met vier in een pasta gesuspendeerde diamantpoeders van afnemende korrelgrootte gepolijst. Hierna werd met behulp van de Leitz-Durimet de Vickers' microhardheid van de ingebedde preparaten bepaald.

Miodownik (1955) toonde aan, dat bij de voor de bepaling van microhardheden gebruikte lage belastingen soms afwijkingen optreden van wat betreft de vereiste onafhankelijkheid van de hardheid van de toegepaste belasting en dat bovendien ook afwijkingen in de gevonden waarden kunnen optreden ten gevolge van kleine onjuistheden in de gebruikte apparatuur, de wijze van uitvoering van de metingen en bepaalde eigenschappen van de preparaten.

Teneinde de hierdoor veroorzaakte beïnvloeding van de resultaten zoveel mogelijk te nivelleren zijn van ieder preparaat minstens zeven hardheids-indrukken opgemeten, terwijl alleen indrukken van de juiste vorm voor de metingen werden gebruikt. Bovendien zijn alle metingen bij dezelfde belasting (100 gram) verricht, door één persoon, terwijl bij ieder preparaat ter controle de hardheid van een referentie-object werd bepaald.

Aldus is van vele polykristallijne preparaten de gemiddelde grootte van de hardheids-putjes bepaald (varierend van circa 20 μ tot circa 35 μ), waaruit dan met behulp van een omrekeningstabel de microhardheden werden gevonden.

Dit geeft voor iedere legering het verloop van de Vickers' microhardheid als functie van de ontmengtijd bij verschillende temperaturen.

3. Microscopische waarnemingen

Van een aantal van de in ureumformaldehyde-hars ingebeddepreparaten zijn met de Leitz'Panphot metaalmicroscop microfoto's gemaakt bij vergrotingen van 415 en 1200 maal. De preparaten werden daartoe eerst geëtsd. Hierbij bleek, dat de goud-rijke legeringen (met respectievelijk 31,7; 37,9 en 41,8 at% Pt) zeer goed aangetast werden door ze 1 tot 5 minuten te etsen met een koningswater van de samenstelling $12\text{HCl} + 1\text{HNO}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$. Voor de andere legeringen was dit etsmiddel niet geschikt. Voor deze legeringen (met respectievelijk 62,3; 81,2 en 89,6 at% Pt) werd dan ook een aantal andere etsmiddelen beproefd. De beste resultaten werden tenslotte verkregen door electrolytisch etsen gedurende ongeveer 5 minuten in een met natriumchloride verzadigde 20%-ige zoutzuur oplossing, bij een stroomsterkte van ongeveer 20 Amp/dm² (wisselstroom). Tijdens het etsen moeten hierbij steeds de gasbelletjes van het preparaat-opervlak verwijderd worden.

HOOFDSTUK V

EXPERIMENTELE RESULTATEN

A. RÖNTGENOPNAMEN

1. Bepaling van een gedeelte van het ontmenggebied

Aangezien de ontmengexperimenten werden uitgevoerd bij temperaturen beneden 1000 °C en de nauwkeurige ligging van de tweefasengrens bij die temperaturen eveneens bekend moest zijn ter bepaling van de thermodynamische grootheden (zie hoofdstuk II), zijn van dit gedeelte van het fasendiagram een aantal punten opnieuw (langs röntgenografische weg) bepaald. Hiertoe werden enkele legeringen bij verschillende temperaturen zolang ontmengd, dat de Debye-Scherrer lijnen van beide evenwichtsfasen zeer scherp op het röntgenpatroon zichtbaar waren. Uit de aldus verkregen opnamen werden vervolgens de roosterparameters berekend, waaruit dan, met behulp van de in fig. IV, 1 gegeven grafiek, de samenstellingen der verschillende evenwichtsfasen werden gevonden. De gemiddelde waarden zijn weergegeven in Tabel V, 1, zij stemmen goed overeen met de door Darling et al. (1952) en Tiedema et al. (1957) gevonden samenstellingen (zie fig. II, 1).

TABEL V, 1

Temperatuur °C	Au-rijke fase at. % Pt	Pt-rijke fase at. % Pt
510	19,4	97,4
600	21,0	97,5
610	21,5	97,4
650	22,2	97,2
705	23,3	97,2
770	25,5	96,2
810	26,7	94,5
930	30,2	91,9
1020	34,6	89,4

2. "Geesten"

Het "algemene" verloop van de ontmenging beneden de spinodale kromme ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$) kan het beste aan de hand van de in fig. V, 1a-f gereproduceerde röntgenfoto's besproken worden. Deze opnamen geven verschillende stadia weer in het ontmengproces van een bij 510 °C ontmengde polykristallijne legering, die 62,3 at% Pt bevat.

Allereerst laat fig. V, 1a een opname zien van de na homogeniseren afgeschrikte legering, hierop zijn alleen de Debije-Scherrer lijnen van het homogene mengkristal zichtbaar. De laatste foto (fig. V, 1f) toont een opname van de legering na een ontmengtijd van 1000 uur, hierop zijn duidelijk de Debije-Scherrer lijnen van de Au- en Pt-rijke fasen zichtbaar, die bij deze temperatuur met elkaar in evenwicht zijn (respectievelijk 19,4 en 97,4 at% Pt bevattend). Op de tussenliggende opnamen zijn van deze beide uiterste toestanden afwijkende verstrooiingseffecten te zien.

Beschouwen we eerst het optreden van "geesten", dan blijkt dat inderdaad in het begin-stadium van de ontmenging iedere hoofdreflectie vergezeld gaat van nevenreflecties, die wel op gelijke afstand van de ermee corresponderende hoofdreflectie gelegen zijn, maar die een ongelijke intensiteit hebben. Gezien de breedte van deze "geesten" is de in hoofdstuk III geopperde mogelijkheid, dat ze veroorzaakt worden door een periodieke modulatie in de roosterconstante, als voorgesteld in fig. III, 1c, waarbij het aantal perioden gering is en op verschillende plaatsen modulaties met verschillende "golflengten" voorkomen, erg waarschijnlijk. Teneinde de gemiddelde "golflengte" van deze storingen te bepalen kunnen we gebruik maken van de door Daniel en Lipson (1943) afgeleide formule voor het aantal roosterafstanden (Q) van de periode van de modulatie.

$$Q = \frac{H \operatorname{tg} \Theta}{\sum H^2 \Delta \Theta} \quad (\text{zie hoofdstuk III})$$

De waarden voor $\Delta \Theta$ werden bepaald uit de zwartingscurven, die met behulp van een "recording photoelectric microphotometer" (merk Hilger) van de röntgenopnamen werden opgenomen. In fig. V, 2a-d zijn deze curven voor de {220} reflecties weergegeven na vier verschillende ontmengtijden, te weten 0, 1, 4 en 7 uur, corresponderende met de respectievelijk in fig. V, 1a, 1b, 1d en 1e gereproduceerde röntgenopnamen. Het verschil in grondzwarting wordt veroorzaakt door het gebruik van monochromatische straling in fig. V, 1b en 1d en gefilterde straling in de beide andere foto's. Deze zwartingskrommen illustreren duidelijk het eveneens in fig. V, 1a-f goed zichtbare naderen van de "geesten" tot de hoofdreflecties bij langer ontmengen. Dit wordt veroorzaakt door een toename van Q , dus een groter worden van de gemiddelde "golflengte" der optredende periodieke modulatie.

Zoals reeds door Daniel en Lipson (1943) is aangegeven volgt uit de formule voor Q , dat een reflectie met drie verschillende indices ook door drie paren "geesten", in verschillende posities, vergezeld zal gaan, corresponderende met de drie waarden voor H, K en L . Bij vele der optredende reflecties zijn de "geesten" evenwel enkelvoudig omdat we dan of gelijke of indices ter waarde nul beschouwen ($\{111\}$, $\{200\}$, $\{220\}$, $\{222\}$, $\{400\}$). Bij de $\{311\}$ en $\{331\}$ reflecties veronderstellen we dat de gevonden waarden voor $4\Delta\Theta$ horen bij de index $H=3$. Immers de afstand van de pieken voor $H=1$ en $H=3$ is vrij groot, zodat de eerstgenoemde praktisch samenvalt met de hoofdreflectie; ter-

wijl bovendien het intensiteitsverschil tussen deze pieken zeer groot is (intensiteit der "geesten" is evenredig met het kwadraat van de index, zie hoofdstuk III). Voor de { 420 } en { 422 } reflecties zijn deze verschillen geringer, waardoor in die gevallen geen scherpe "geesten" aanwezig zijn, maar we eerder te maken hebben met vlakke plateaus. Deze pieken zijn dan ook niet te meten, hetgeen ook blijkt uit de in fig. V, 1a-f waarneembare "breedte" van deze "geesten".

In Tabel V, 2 is de wijze van berekening van de gemiddelde "golf-lengte" weergegeven (in het vervolg zal worden volstaan met de gemiddelde waarden van Q en de daaruit berekende "golf lengten").

TABEL V, 2
Polykristallijne legering met 62,3 at. % Pt, ontmengd bij 510 °C.

			1 uur ontmengd. Fig. V, 1b			4 uur ontmengd. Fig. V, 1d		
HKL	ΣH^2	$\Theta_{\text{reflectie}}$	$4\Delta\Theta$ in mm Fig. V, 2b	$\Delta\Theta$ in rad.	Q	$4\Delta\Theta$ in mm Fig. V, 2c	$\Delta\Theta$ in rad.	Q
111	3	$19^{\circ}42,6'$	64	0,0092	13,00	40	0,0057	20,80
200	4	$22^{\circ}53,1'$	110	0,0158	13,37	80	0,0115	18,38
220	8	$33^{\circ}18,5'$	80	0,0115	14,31	61	0,0088	18,76
311	11	$40^{\circ}2,1'$	108	0,0155	14,78	83	0,0117	19,23
400	16	$50^{\circ}49,4'$	149	0,0214	14,34	104	0,0149	20,55
331	19	$57^{\circ}39,9'$	121	0,0174	14,36	96	0,0138	18,10
			$Q_{\text{gemiddeld}}: \underline{\underline{14,0}}$			$\underline{\underline{19,3}}$		
			7 uur ontmengd. Fig. V, 1e			17 uur ontmengd		
HKL	ΣH^2	$\Theta_{\text{reflectie}}$	$4\Delta\Theta$ in mm Fig. V, 2d	$\Delta\Theta$ in rad.	Q	$4\Delta\Theta$ in mm	$\Delta\Theta$ in rad.	Q
111	3	$19^{\circ}42,6'$	35	0,0050	23,84	--	-----	-----
200	4	$22^{\circ}53,1'$	64	0,0092	23,10	48	0,0069	30,63
220	8	$33^{\circ}18,5'$	50	0,0072	22,90	40	0,0057	28,61
311	11	$40^{\circ}2,1'$	70	0,0100	22,80	52	0,0075	30,70
			$Q_{\text{gemiddeld}}: \underline{\underline{23,2}}$			$\underline{\underline{30,0}}$		

Uit deze tabel volgt, dat de gemiddelde "golf lengte" van de periodieke modulatie als functie van de ontmengtijd bij 510 °C voor deze legering toeneemt van circa 56 Å na 1 uur ontmengen, via ± 77 Å na 4 uur en ± 94 Å na 7 uur, tot ongeveer 120 Å na een ontmengtijd van 17 uur. Maken we bovendien gebruik van de wetenschap (zie hoofdstuk III), dat de periodieke modulaties vanaf drie perioden al duidelijk te

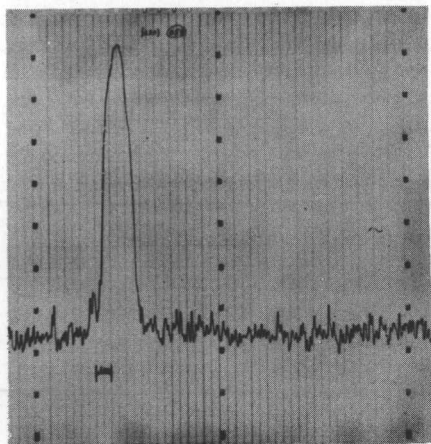
onderkemen "geesten" op het röntgenpatroon veroorzaken, terwijl uit de opnamen inderdaad volgt dat het aantal perioden klein moet zijn, dan betekent dit dat het gehele "geesten"-stadium zich kan afspelen in gebieden van slechts enkele honderden Ångstrom groot. Dit is gezien de waargenomen zones bij de andere legeringen dus zeer wel mogelijk.

Wij willen er hier reeds op wijzen, dat niet alleen "geesten" tussen begin- en eindtoestand worden waargenomen, maar dat tegen het eind van het "geesten"-stadium ook "vegen" op de röntgenfoto's optreden (reeds goed zichtbaar in foto V, 1d), Deze "non-Laue-streaks" wijken af van de door de in gefilterde straling aanwezige polychromatische straling veroorzaakte vegen, welke meestal met "Laue-streaks" worden aangeduid. Op dit fenomeen, dat het beste aan éénkristallijne legeringen kan worden bestudeerd, zullen we op pagina 76 terugkomen.

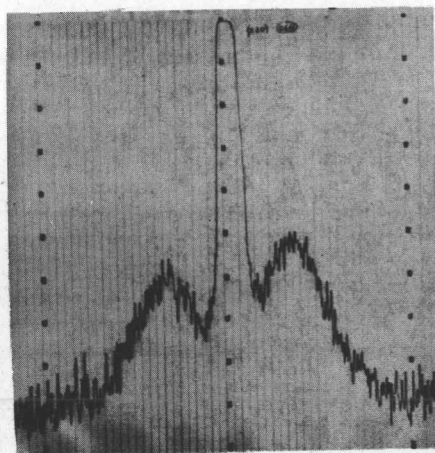
Het hierboven beschreven "algemene" beeld van de precipitatie treedt ook op bij beneden de spinodale kromme ontmengde éénkristallijne legeringen. In verband met hun bereidingsmethode (zie hoofdstuk IV) zijn deze éénkristallijne legeringen vanzelfsprekend Pt-rijk. Als voorbeeld zijn in fig. V, 3a-k een aantal gedeelten van röntgenopnamen gereproduceerd van een bij 600 °C ontmengde 88,5 at.% Pt-legering. Ook nu zijn tussen begintoestand (homogene legering fig. V, 3a) en eindtoestand (twee evenwichtsfasen, die respectievelijk 21,0 en 97,4 at.%Pt bevatten, fig. V, 3j-k) "geesten" en "vegen" waarneembaar. Het naderen van de "geesten" tot de hoofdreflecties wordt door deze foto's fraai geïllustreerd (fig. V, 3b-g), terwijl de "vegen" tegen het eind van het "geesten"-stadium te zien zijn (fig. V, 3f-i). Voor drie ontmengtijden zijn de waarden van Q en de gemiddelde "golflengte" opgegeven in Tabel V,3.

TABEL V,3
Eénkristallijne legering met 88,5 at% Pt, ontmengd bij 600 °C.

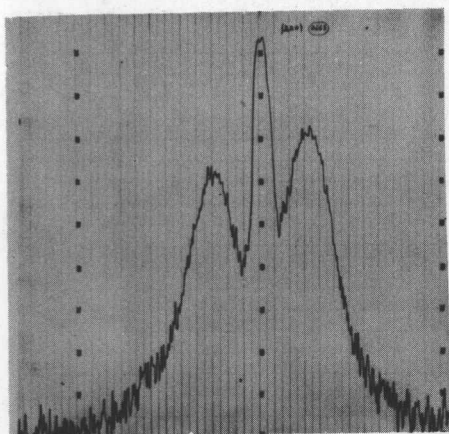
	6 min ontmengd Fig. V, 3c	15 min ontmengd Fig. V, 3d	40 min ontmengd Fig. V, 3e
HKL	Q	Q	Q
200	18,54	22,14	27,47
220	-----	23,16	27,58
400	21,12	24,40	-----
$Q_{\text{gemiddeld}}$	19,8	23,2	27,5
"golflengte" gemiddeld:	$\pm 80 \text{ Å}$	$\pm 93 \text{ Å}$	$\pm 110 \text{ Å}$



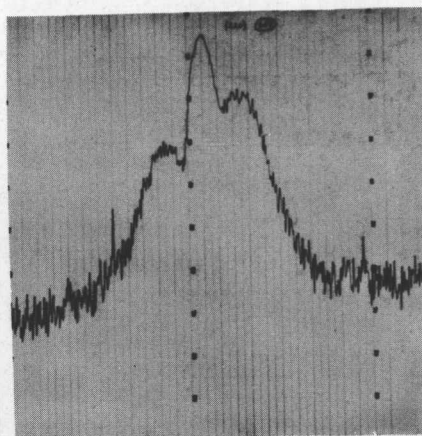
a. homogene legering



b. 1 uur ontmengd bij 510 °C



c. 4 uur ontmengd bij 510 °C



d. 7 uur ontmengd bij 510 °C

Fig. V, 2a-d. Enkele zwartingskrommen van de 220 reflecties en bijbehorende "geesten" in vier stadia van de ontmenging der polykristallijne legering met 62,3 at.% Pt, bij 510 °C. Vergelijk fig. V, 1a, b, d en e en Tabel V, 2.

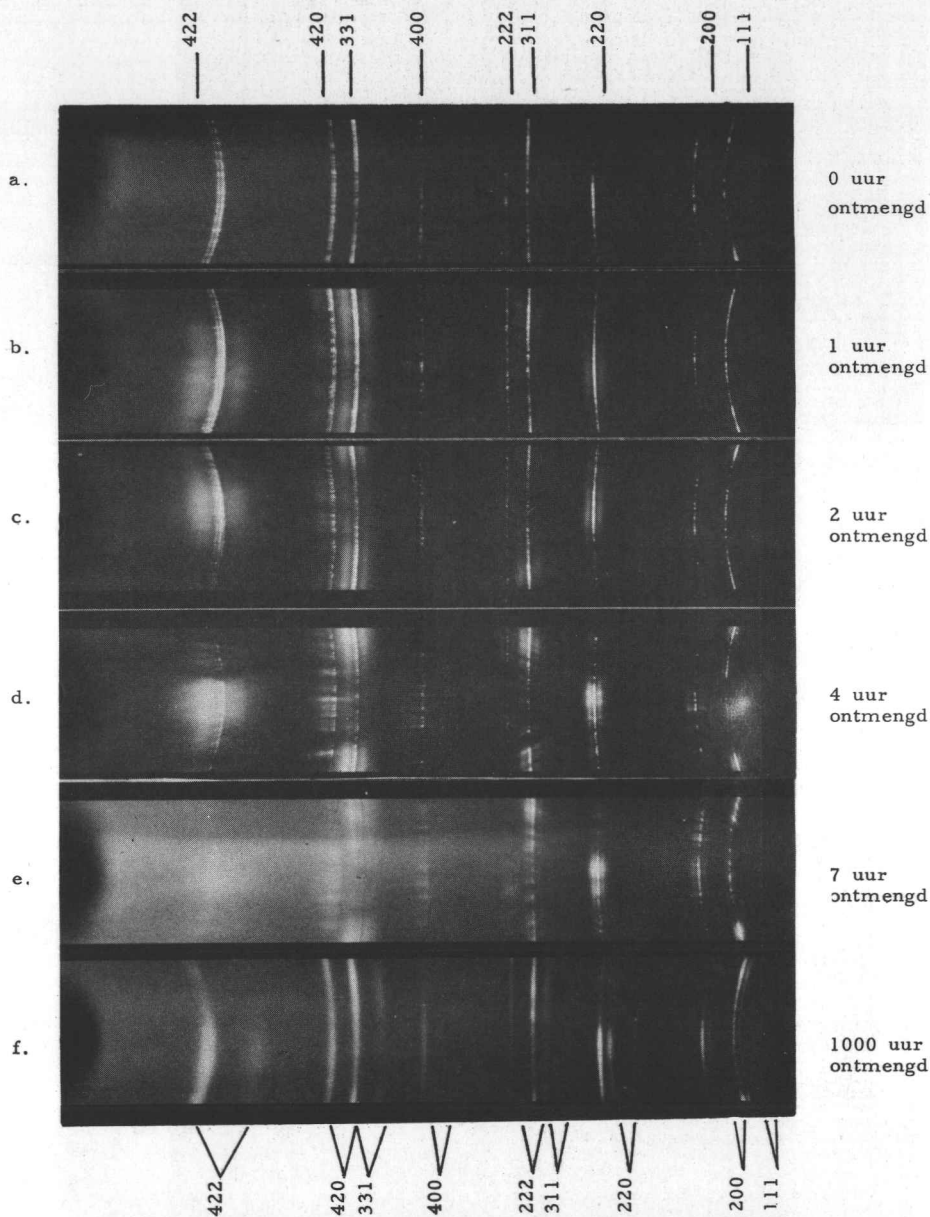


Fig. V, 1a-f. Debye-Scherrer opnamen van de polykristallijne legering met 62,3 at.% Pt, ontmengd bij 510 °C gedurende respectievelijk 0, 1, 2, 4, 7 en 1000 uur ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$). b, c en d genomen met monochromatische $\text{CuK}\alpha$ -straling; a, e en f genomen met gefilterde koper-straling.

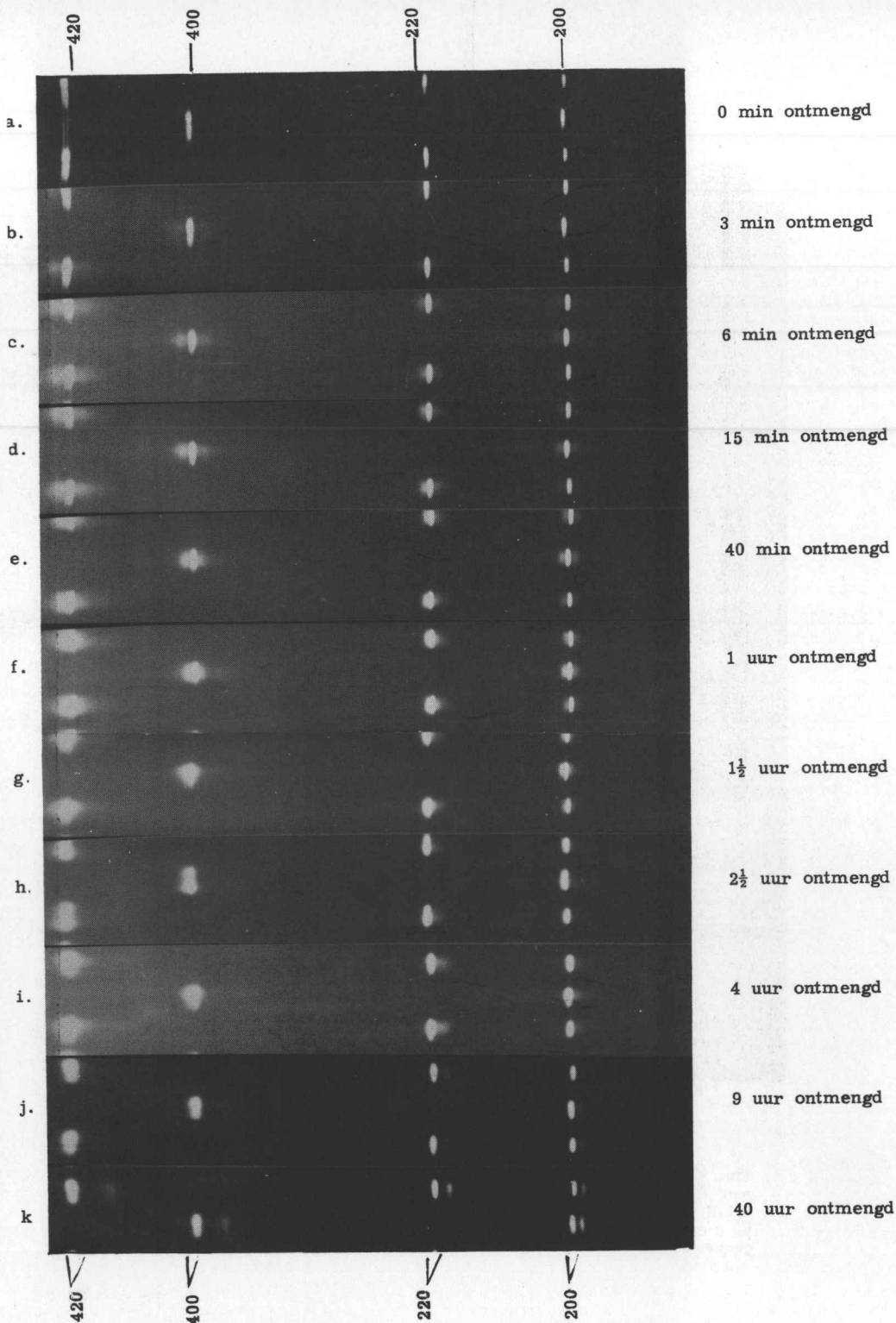


Fig. V, 3a-k. Draaikristalopnamen van de éénkristallijne legering met 62,3 at. % Pt; 0, 3, 6, 15 en 40 min, $1, 1\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2}, 4, 9$ en 40 uur ontmengd bij 600 °C. ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$).

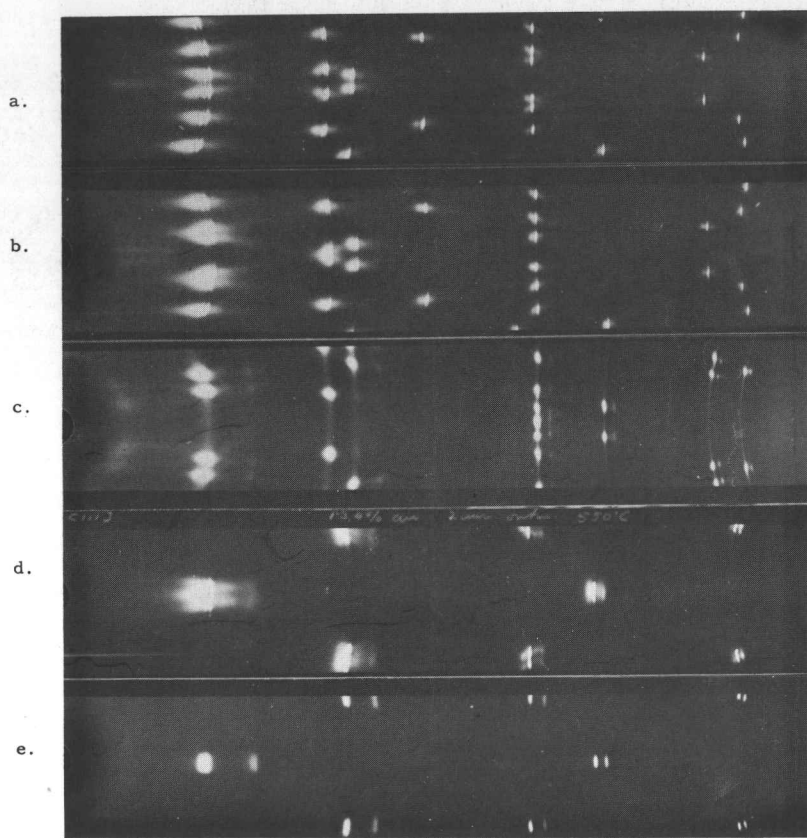


Fig. V, 4a-b. Draaikristalopnamen van een ééncrystallijne legering met 86,8 at.% Pt, genomen met monochromatische $\text{CuK}\alpha$ -straling, na ontmengtijden van respectievelijk 5 en 8 uur bij 550 °C.

Fig. V, 4c. Draaikristalopname van een ééncrystallijne legering met 90,8 at.% Pt, genomen met monochromatische $\text{CuK}\alpha$ -straling, na 3 uur ontmenging bij 650 °C.

Fig. V, 4d-e. Draaikristalopnamen van een ééncrystallijne legering met 86,7 at.% Pt. d is genomen met monochromatische $\text{CuK}\alpha$ -straling na een ontmengtijd van 2 uur bij 550 °C. e is genomen met gefilterde Cu-straling na 3300 uur ontmenging bij 550 °C. Het kristal is gedraaid om een $\langle 111 \rangle$ as.

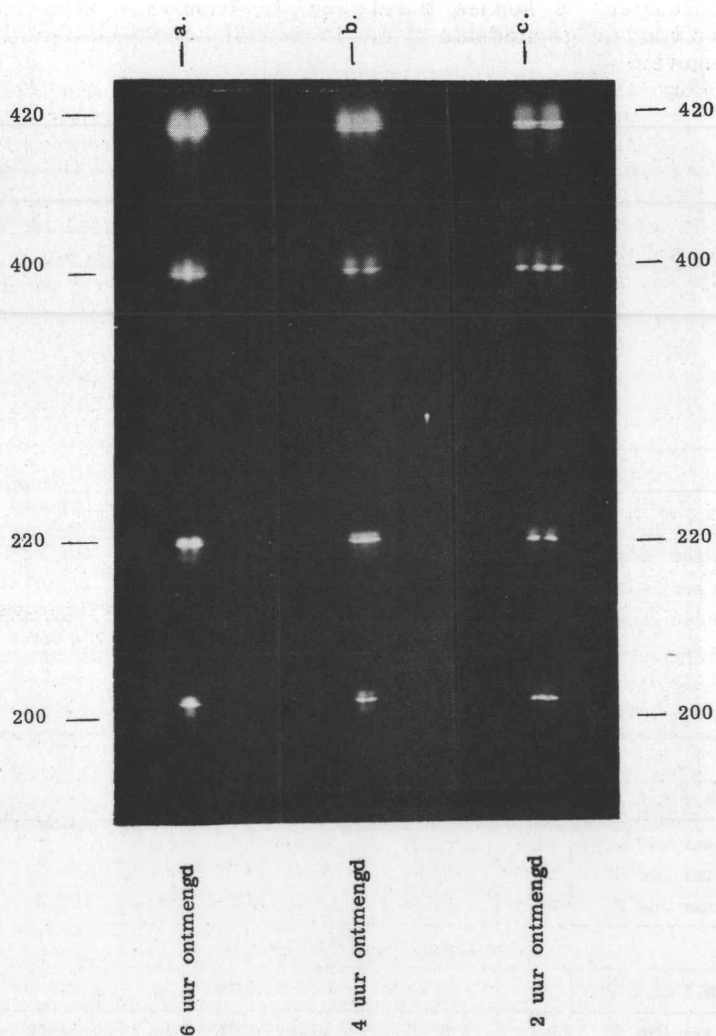


Fig. V, 6a-c. Draaikristalopnamen van de ééncrystallijne legering met 87,2 at. % Pt; 2, 4 en 6 uur ontmengd bij 550 °C. Genomen met monochromatische $\text{CuK}\alpha$ -straling. Het kristal is gedraaid om een $\langle 100 \rangle$ as.

Ook bij vele andere beneden de spinodale kromme ontmengde één-kristallijne en polykristallijne legeringen zijn van de röntgenopnamen zwartingskrommen vervaardigd, teneinde daaruit waarden voor Q en de "golflengten" te kunnen berekenen. In Tabel V,4 zijn een aantal waarden voor de gemiddelde Q en de daaruit berekende "golflengten" weergegeven.

Opmerking: De afstanden zijn alleen gemeten als de "geesten" op de zwartingskrommen nog van de hoofdreflecties gescheiden zijn. De groei van de perioden zet zich daarna nog iets voort, waarschijnlijk tot ongeveer 175 Å

Uit de tabellen blijkt dat de "golflengte" van de periodieke modulatie afhankelijk is van de voorhistorie, de ontmengtemperatuur, de ontmengtijd en de samenstelling. Hogere temperatuur en/of langer ont-

TABEL V,4

Polykristallijne legeringen					
62,3 at. % Pt	Q	"golflengte"	89,6 at. % Pt	Q	"golflengte"
20 sec 940°C	25,3	101 Å	14 uur 510°C	26,1	104 Å
10 sec 1048°C	24,9	100 Å	20 uur 510°C	34,0	136 Å
10 sec 1100°C	22,5	90 Å	81,2 at. % Pt	Q	"golflengte"
10 sec 1150°C	20,2	81 Å			
20 sec 1150°C	33,2	133 Å			
10 sec 1200°C	23,6	94 Å	6 uur 510°C	21,1	84 Å
			12 uur 510°C	29,1	116 Å
Eénkristallijne legeringen					
86,7 at. % Pt.	Q	"golflengte"	88,1 at. % Pt	Q	"golflengte"
2 uur 550°C	16,9	68 Å	3 min 650°C	21,7	87 Å
4 uur 550°C	22,2	89 Å	6 min 650°C	26,6	106 Å
8 uur 550°C	27,0	108 Å	15 min 650°C	31,7	128 Å
1 jaar kamertemperatuur en daarna:					
86,7 at. % Pt	Q	"golflengte"	87,2 at. % Pt	Q	"golflengte"
2 uur 550°C	21,8	87 Å	4 uur 550°C	33,7	135 Å
86,9 at. % Pt	Q	"golflengte"			
3 uur 550°C	23,4	94 Å			

mengen bij constante samenstelling geeft hogere waarden, ditzelfde is het geval voor grotere oververzadiging bij dezelfde temperatuur en/of ontmengtijd. Bovendien worden in lang op kamertemperatuur gehouden homogene legeringen bij ontmengen sneller grotere perioden gevormd. De resultaten zijn zeer goed te reproduceren.

Over de samenstelling van de perioden der gemoduleerde gebieden kunnen we nog opmerken dat de door Tiedema et al. (1957) geopperde suggestie, dat het aantal lagen dat Au-rijk respectievelijk Pt-rijk is bepaald wordt door de hoeveelheden der evenwichtsfasen bij volledige ontmenging, wel ongeveer juist is. Dit blijkt uit het feit dat de meest intensieve "geesten" bij de Au-rijke legeringen aan de lagere orde kant der hoofdreflecties liggen, voor de Pt-rijke legeringen daarentegen aan de hogere orde kant. Afgaande op het gedrag van de 62,3 at% Pt-legering, waarbij het verschil in intensiteit der beide "geesten" nog duidelijk aanwezig is bij ontmengtemperaturen van 500° (zie fig. V,1) tot 1200 °C, is het waarschijnlijk, dat eerst in legeringen met een hogere concentratie aan Au dan die gegeven door het midden van het ontmenggebied, "geesten" van gelijke intensiteit zullen optreden.

Met betrekking tot de waarde van de in hoofdstuk III (pagina 55) genoemde grootheid δ , welke bepalend is voor de verandering der roosterparameter in de gemoduleerde gebieden, kunnen we slechts opmerken dat, gezien het niet bekende verband tussen de gemeten zwartingen en de intensiteit der tot deze zwartingen aanleiding gevende verstrooide röntgenstraling en het ontbreken van geschikte preparaten voor directe intensiteitsmetingen, het niet mogelijk is absolute waarden voor δ te geven. Gezien het intensiteitsverschil en de door Tiedema et al. afgeleide formule voor de intensiteiten der "geesten" zal deze grootheid klein zijn.

Behalve de reeds genoemde verschijnselen, optreden van "geesten" en "vegen" op het röntgenpatroon, blijkt bij de ontmenging van éénkristallijne legeringen, dat de beide evenwichtsfasen eveneens éénkristallijne legeringen zijn met dezelfde oriëntatie als het homogene uitgangskristal. We spreken in dit geval van een evenwijdige uitscheiding (soms wordt een klein percentage polykristallijn materiaal gevormd). Dit is zeer goed zichtbaar in fig. V,3a-k en in fig. V,4c-d-e. De laatste twee opnamen tonen respectievelijk een gedeeltelijk (fig. V,4d) en een geheel ontmengde (fig. V,4e) 86,7 at.% Pt-rijke éénkristallijne legering, welke gedraaid is om een $\langle 111 \rangle$ as.

3. "Vegen" ("non-Laue-streaks").

Vooraf op de röntgenopnamen van gedeeltelijk ontmengde éénkristallijne legeringen is de aanwezigheid van "vegen" zeer duidelijk waargenomen. Teneinde ze beter van de bij gefilterde straling aanwezige Laue-streaks te kunnen onderscheiden, zijn een aantal opnamen gemaakt met zuiver monochromatische röntgenstraling. In fig. V,4a en 4b zijn opnamen van een respectievelijk 5 uur en 8 uur bij 550 °C ontmengde legering met 86,9 at.% Pt gegeven. Fig. V,4c stelt een 90,8 at.% Pt-rijke legering voor, die 3 uur bij 650 °C ontmengd is.

In fig. V, 4d tenslotte zijn, naast stippen van de homogene legering en de evenwichtsfasen, "geesten" en "vegen" zichtbaar in een 86,7 at. % Pt-legering, die, na 1 jaar bewaren bij kamertemperatuur, 2 uur bij 550 °C ontmengd werd. Hieruit blijkt de ook reeds hierboven, onder 2, vermelde grotere snelheid van het precipitatie-proces (vergelijk met fig. V, 4a en 4b), na lange tijd liggen bij kamertemperatuur. Ook in andere, lange tijd bij kamertemperatuur bewaarde, legeringen treedt bij ontmenging een vooral snelle vorming van de evenwichtsfasen op (zie bijvoorbeeld fig. V, 6a-c en fig. V, 7a). Dit duidt op plaatselijk grote verschillen in de ontmengsnelheid en op tweeërlei kiemvorming namelijk één welke aanleiding geeft tot periodieke modulaties en een andere die tot de evenwichtsfasen leidt.

Tenslotte willen wij erop wijzen, dat soms ook bij de ontmenging boven de spinodale kromme, waarbij geen "geesten" worden gevormd, "vegen" zijn waargenomen (zie fig. V, 4c). Zoals uit het hieronder te behandelen volgt betekent dit, dat ook zonder voorafgaand "geesten"-stadium plaatjes van de nieuwe fasen gevormd kunnen worden.

Teneinde tot een oplossing voor het ontstaan van deze "vegen" te komen is het voor de hand liggend gebruik te maken van het reciproke rooster, omdat anomale diffractie verschijnselen met behulp daarvan het gemakkelijkst te verklaren zijn. Zoals bekend wordt iedere schare netvlakken van het kristal in het reciproke rooster weergegeven door een punt, dat op een lijn door de oorsprong evenwijdig aan de normaal op de schare netvlakken gelegen is en wel op een afstand van de oorsprong, die omgekeerd evenredig is met de netvlaksafstand. Als we deze procedure uitvoeren met alle scharen netvlakken van het kristal ontstaat een nieuw rooster, het reciproke rooster. Met behulp van de constructie van Ewald kan dan op eenvoudige wijze worden nagegaan onder welke voorwaarden en in welke richtingen reflecties optreden als een bundel röntgenstralen op het kristal valt. Hiertoe wordt de zogenaamde "bol van Ewald" geconstrueerd met een straal, welke gelijk is aan de reciproke waarde van de gebruikte golflengte der röntgenstraling en waarvan het middelpunt gelegen is op een afstand $1/\lambda$ van de oorsprong van het reciproke rooster in een richting tegengesteld aan die van de invallende bundel. Deze bol gaat dus door de oorsprong. Voor een bepaalde schare netvlakken zal nu reflectie optreden als het ermee corresponderende reciproke roosterpunt op de bol van Ewald ligt, waarbij de richting van de gereflecteerde bundel gevonden wordt door het middelpunt van de bol van Ewald met dit punt te verbinden. Als we te maken hebben met een ideaal oneindig uitgebreid kristalrooster, waarbij de elektronen-verdeling zuiver periodiek is, wordt de intensiteit alleen geconcentreerd in de punten van het reciproke rooster en is nul daarbuiten. Dit nu is niet het geval bij de meeste reële kristallen en de hierna te beschrijven niet in alle dimensies voldoende uitgebreide kristallen.

Als we het reciproke rooster om een verticale as door de oorsprong draaien passeren alle reciproke roosterpunten, die op een bepaalde afstand van de as van draaiing gelegen zijn, de bol van Ewald op een plaats, welke gelegen is op de doorsnijdingskromme van een cylinderoppervlak- waarvan de as samenvalt met de as van draaiing en waar-

van de straal gelijk is aan de genoemde afstand- met de bol van Ewald. Dit soort doorsnijdingskrommen worden "row-lines" genoemd, zie fig. V,5. Ook de reciproke roosterpunten die op een bepaalde afstand van de oorsprong, gemeten evenwijdig aan de draai-as, gelegen zijn, liggen op bepaalde doorsnijdingskrommen met de bol van Ewald, de zogenaamde "layer-lines". In fig. V,7b is een gedeelte van een Bernal (1926)-kaart gereproduceerd. Deze kaart toont de layer- en row-lines na projectie vanuit het middelpunt van de bol van Ewald op een cilindervormige film.

Aangezien de "geesten" veroorzaakt worden door een periodieke modulatie in de roosterparameter in de $\langle 100 \rangle$ richtingen van de matrix en de periode hiervan bij langer ontmengen toeneemt, is nagegaan of de tegen het eind van het "geesten"-stadium optredende "vegen" veroorzaakt worden door plaatjes van de uitgescheiden fasen evenwijdig aan de $\{100\}$ vlakken van het mengkristalrooster. Deze zouden ontstaan kunnen zijn door het losbreken van de door de periodieke modulaties gevormde gebieden tengevolge van de bij grotere "golf-lengten" optredende grote spanningen in het rooster. Deze plaatjes worden dan in het reciproke rooster vertegenwoordigd door "stokjes" in de $\langle 100 \rangle$ richtingen.

Construeren wij voor een dergelijk reciprook rooster bij draaiing om een $\langle 100 \rangle$ richting de doorsnijding van een éénkristallijne legering met de bol van Ewald, dan betekent dit dat de doorsnijdingsfiguur niet bestaat uit stippen, die op de layer- en row-lines gelegen zijn, maar uit lijnstukjes die evenwijdig zijn aan de layer-lines voor stokjes, loodrecht op de draai-as (zie fig. V,5a) en lijnstukjes die evenwijdig zijn aan de row-lines, voor stokjes evenwijdig aan de draai-as (zie fig. V,5b).

Teneinde nu een dergelijke mogelijkheid te verifiëren zijn enkele éénkristallijne legeringen aan de hand van de in fig. IV, 2 gegeven methodiek georiënteerd. Fig. V,6a-c geeft drie stadia in de ontmenging van een éénkristallijne legering met 86,6 at.% Pt weer. De opnamen zijn gemaakt bij draaiing van de legering om een $\langle 100 \rangle$ as, na ontmengen bij 550 °C gedurende respectievelijk 2, 4 en 6 uur. Om meer reflectie-stippen (een extra etage) op de foto te krijgen is van de in fig. V,6c weergegeven toestand in de ontmenging, welke aanleiding geeft tot de aanwezigheid van "vegen" in het röntgenpatroon, een andere opname gemaakt met een "hoge" Debye-Scherrer-camera. Fig. V,7a toont de aldus verkregen opname, terwijl in fig. V, 7b een gedeelte van een Bernal-kaart is afgedrukt, welke aangepast is aan de experimentele omstandigheden van fig. V,7a. De op de röntgenfoto zichtbare "vegen" zijn op deze Bernal-kaart overgenomen en zij blijken de layer- en row-lines precies te volgen. Dit betekent dus, dat de waargenomen "vegen" inderdaad veroorzaakt worden door de aanwezigheid van plaatjes van de uitgescheiden fasen, welke evenwijdig zijn aan de $\{100\}$ vlakken van de matrix.

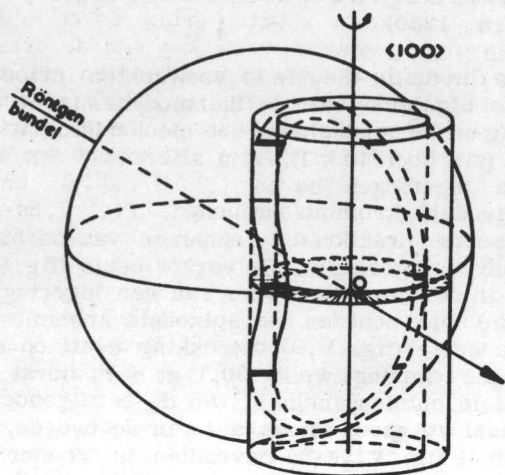


Fig. V, 5a

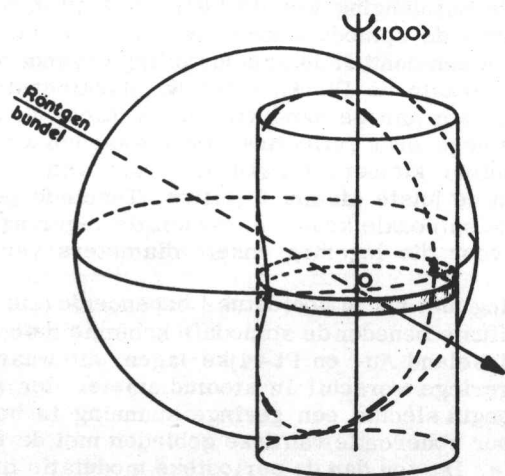


Fig. V, 5b

Fig. V, 5. Doorsnijing van een reciprook rooster, bestaande uit "stokjes" evenwijdig aan de $\langle 100 \rangle$ assen, met de bol van Ewald, bij draaiing om een $\langle 100 \rangle$ richting.

- a. "stokjes" loodrecht op de draai-as.
- b. "stokjes" evenwijdig aan de draai-as.

4. Invloed van de spinodale kromme op de snelheid en het mechanisme van de ontmenging (zie van der Toorn, 1960)

Om de volgens de fluctuatietheorie te verwachten invloed van het teken van de tweede afgeleide van de thermodynamische potentiaal naar de samenstelling op de snelheid en het mechanisme van de ontmenging na te gaan (zie hoofdstuk I), zijn allereerst een aantal Pt-rijke éénkristallijne legeringen boven ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$) en beneden ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$) de spinodale kromme ontmengd. Fig. V, 8a-g en fig. V, 9a-g tonen twee series draaikristal opnamen van de bij 700 °C ontmengde éénkristallijne legeringen. De eerste serie (fig. V, 8) geeft verschillende stadia in de ontmenging weer van een legering die 86,6 at.% Pt bevat en die dus beneden de spinodale kromme ontmengd is, terwijl de andere serie (fig. V, 9) betrekking heeft op een boven de spinodale ontmengde legering, welke 90,1 at.% Pt bevat. Uit deze foto's volgt direct dat de ontmengingsnelheid van de eerstgenoemde legering minstens tien maal zo groot is als die van de tweede, vergelijk hiertoe fig. V, 8c-d met fig. V, 9e-f. Bovendien is zonder meer uit de foto's duidelijk dat het begin van de precipitatie zich beneden de spinodale kromme illustreert door de vorming van "geesten" aan weerszijden van de hoofdreflecties, zie fig. V, 8a-b. Deze "geesten" treden niet op bij de ontmenging van de 90,1 at.% Pt-legering. Bij deze precipitatie boven de spinodale kromme wordt de Au-rijke fase direct uitgescheiden in een continu in samenstelling veranderende matrix, die daardoor langzaam de Pt-rijke evenwichtssamenstelling bereikt. Dit is beter te zien aan de hand van de in Tabel V,5 gegeven diameters van enkele hoge orde reflecties. Deze waarden worden voor de matrix-lijnen continu kleiner, terwijl de lijnen van de Au-rijke evenwichtsfase direct de juiste afstand bezitten. Teneinde een vergelijk met de beneden de spinodale kromme ontmengde legering mogelijk te maken zijn ook voor die legering enkele diameters vermeld (zie Tabel V,5).

In overeenstemming met het in hoofdstuk I behandelde (zie fig. I, 4a) is kennelijk uphill-diffusie beneden de spinodale kromme de oorzaak van het ontstaan van afwisselend Au- en Pt-rijke lagen, die waarschijnlijk tengevolge van het geringe verschil in atoomdiameter der aanwezige componenten in het begin slechts een geringe spanning in het rooster veroorzaken, waardoor coherentie van deze gebieden met de omliggende matrix-mogelijk is. Dit zou dan de periodieke modulatie in de roosterparameter in de $\langle 100 \rangle$ richtingen van het rooster met zich meebrengen, tengevolge waarvan de "geesten" op de röntgenopnamen ontstaan. Voor de boven de spinodale kromme ontmengde legeringen is aan de hand van fig. I, 4b het ontstaan van "geesten" dan ook niet te verwachten, hetgeen in overeenstemming is met de experimenten. Eveneens in overeenstemming daarmee is de uitscheiding van de Au-rijke evenwichtsfase in een continu in samenstelling veranderende matrix, zie Tabel V,5.

Tenslotte willen wij er op wijzen dat ook uit fig. V, 8 en 9 blijkt dat er een evenwijdige uitscheiding optreedt; wel wordt er in de boven de

TABEL V,5

Eénkristallijne legering met 86,6 at. % Pt, ontmengd bij 700°C. $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$				
ontmengtijd	diameter der {422} reflectie		diameter der {331} reflectie	
	Pt-rijke fase	Au-rijke fase	Pt-rijke fase	Au-rijke fase
2 min Fig. V, 8a	67,9mm + g*		126,6mm + g	
4 min Fig. V, 8b	67,9mm + g		126,6mm + g	
7 min	67,9mm + g		126,6mm + g	
15 min Fig. V, 8c	dv + v**		dv + v	
30 min Fig. V, 8d	dv + v		dv + v	
1 uur	dv + v	82,5mm	dv + v	134,5mm
2 uur Fig. V, 8e	64,8mm	82,5mm	124,9mm	134,4mm
4½ uur	64,8mm	82,6mm	124,9mm	134,4mm
10 uur Fig. V, 8f	64,9mm	82,5mm	124,9mm	134,4mm
33 uur	64,8mm	82,5mm	125,0mm	134,5mm
84 uur Fig. V, 8g	64,8mm	82,6mm	124,9mm	134,4mm

* g = "geesten"

** dv + v = diffuse vlekken + "vegen"

Eénkristallijne legering met 90,1 at. % Pt, ontmengd bij 700°C. $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$				
ontmengtijd	diameter der {422} reflectie		diameter der {420} reflectie	
	Pt-rijke fase	Au-rijke fase	Pt-rijke fase	Au-rijke fase
2 min	66,1mm		115,8mm	
4 min Fig. V, 9a	66,1mm		115,8mm	
7 min	66,2mm		115,8mm	
10 min	66,2mm		115,8mm	
15 min	66,1mm		115,7mm	
20 min Fig. V, 9b	66,2mm		115,8mm	
30 min Fig. V, 9c	66,1mm		115,7mm	
1 uur	66,0mm		115,6mm	
1½ uur Fig. V, 9d	66,0mm		115,5mm	
2½ uur	65,9mm		115,3mm	
4 uur Fig. V, 9e	65,8mm	82,4mm	115,3mm	124,9mm
7 uur	65,6mm	82,4mm	115,1mm	125,0mm
12 uur Fig. V, 9f	65,4mm	82,4mm	115,1mm	124,9mm
30 uur	65,0mm	82,3mm	114,9mm	125,0mm
48 uur Fig. V, 9g	64,9mm	82,4mm	114,9mm	125,0mm

spinodale ontmengde legering meer polykristallijn materiaal gevormd dan in de beneden de spinodale ontmengde legering, hetgeen op grond van de verschillen in ontmengmechanismen niet vreemd is.

In aansluiting op deze experimenten met éénkristallijne legeringen, die alleen mogelijk waren met Pt-rijke legeringen, zijn een aantal polykristallijne legeringen ontmengd. Hiervan zijn in de fig. V,10-13 vier series röntgenfoto's gereproduceerd van de volgende bij 600 °C ontmengde zowel Pt-rijke als Au-rijke legeringen.

Fig. V,10a-g; Pt-rijke legering met 81,2 at. % Pt, $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$

Fig. V,11a-g; Pt-rijke legering met 89,6 at. % Pt, $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$

Fig. V,12a-h; Au-rijke legering met 41,8 at. % Pt, $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$

Fig. V,13a-g; Au-rijke legering met 31,7 at. % Pt, $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$

Uit deze opnamen blijkt dat de precipitatie op ongeveer dezelfde wijze plaatsvindt als besproken bij de éénkristallijne legeringen. Ook nu weer is een verschil in ontmengmechanisme waar te nemen, hetgeen zich manifesteert in de aanwezigheid van "geesten" in het beginstadium van de beneden de spinodale kromme ontmengde legeringen (zie fig. V,10 en 12). Ook nu worden weer geen "geesten" bij boven de spinodale kromme ontmengde legeringen waargenomen zoals blijkt uit de fig. V,11 en 13. Dit verschil blijkt bovendien uit de in Tabel V,6 gegeven waarden van enkele diameters der hoge orde reflecties. Aangezien deze legeringen echter niet langer dan 6 uur bij 600 °C werden ontmengd, is het continu veranderen der matrixsamenstelling bij ontmengen boven de spinodale kromme niet zo goed in de in Tabel V,6 gegeven waarden te zien. Daarom zijn in Tabel V,7 de diameters gegeven van enkele lage orde reflecties van de boven de spinodale

TABEL V,6

Polykristallijne legering met 81,2 at. % Pt, ontmengd bij 600°C. $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$				
ontmengtijd	diameter der {422} reflectie		diameter der {420} reflectie	
	Pt-rijke fase	Au-rijke fase	Pt-rijke fase	Au-rijke fase
0 min Fig. V,10a	69,0mm		117,3mm	
1 min Fig. V,10b	69,0mm + g		117,2mm + g	
3 min Fig. V,10c	68,9mm + g		117,3mm + g	
10 min Fig. V,10d	69,0mm + g		117,3mm + g	
23 min Fig. V,10e	69,0mm + g		117,3mm + g	
1 uur Fig. V,10f	dv		dv	
6 uur Fig. V,10g	dv	84,2mm	dv	

Vervolg Tabel V, 6

Polykristallijne legering met 89,6 at. % Pt, ontmengd bij 600°C. $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$				
ontmengtijd	diameter der {422} reflectie		diameter der {420} reflectie	
	Pt-rijke fase	Au-rijke fase	Pt-rijke fase	Au-rijke fase
0 min Fig. V, 11a	66,7mm		116,0mm	
1 min Fig. V, 11b	66,6mm		116,0mm	
3 min Fig. V, 11c	66,6mm		116,1mm	
10 min Fig. V, 11d	66,6mm		116,0mm	
23 min Fig. V, 11e	66,6mm		116,1mm	
1 uur Fig. V, 11f	66,7mm		116,0mm	
6 uur Fig. V, 11g	niet te meten		niet te meten	
Polykristallijne legering met 41,8 at. % Pt, ontmengd bij 600°C. $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$				
ontmengtijd	diameter der {422} reflectie		diameter der {420} reflectie	
	Pt-rijke fase	Au-rijke fase	Pt-rijke fase	Au-rijke fase
0 min Fig. V, 12a		79,3mm		123,4mm
1 min Fig. V, 12b		79,3mm + g		123,4mm + g
3 min Fig. V, 12c		79,3mm + g		123,4mm + g
10 min Fig. V, 12d		79,3mm + g		123,4mm + g
23 min Fig. V, 12e		dv		dv
1 uur Fig. V, 12f		dv		dv
6 uur Fig. V, 12g	64,4mm	84,2mm	114,7mm	126,2mm
675 uur Fig. V, 12h	64,3mm	84,2mm	114,6mm	126,2mm
Polykristallijne legering met 31,7 at. % Pt, ontmengd bij 600°C. $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$				
ontmengtijd	diameter der {422} reflectie		diameter der {420} reflectie	
	Pt-rijke fase	Au-rijke fase	Pt-rijke fase	Au-rijke fase
0 min Fig. V, 13a		81,6mm		124,6mm
1 min Fig. V, 13b		81,6mm		124,6mm
3 min Fig. V, 13c		81,4mm		124,5mm
10 min Fig. V, 13d		81,5mm		124,5mm
23 min Fig. V, 13e		81,7mm		124,7mm
1 uur Fig. V, 13f		82,0mm		124,9mm
6 uur Fig. V, 13g		82,1mm		125,1mm

TABEL V, 7

Polykristallijne legering met 89,6 at. % Pt, ontmengd bij 650°C. $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$				
ontmengtijd	diameter der $\{220\}$ reflectie		diameter der $\{222\}$ reflectie	
	Pt-rijke fase	Au-rijke fase	Pt-rijke fase	Au-rijke fase
0 min	134,7mm		170,7mm	
3 min	134,9mm		171,0mm	
6 min	135,0mm		171,1mm	
20 min	135,1mm		171,2mm	
1 uur	135,2mm		171,4mm	
3 uur	135,4mm	131,3mm	171,7mm	
6 uur	135,5mm	131,3mm	171,8mm	
18 uur	135,7mm	131,5mm	172,0mm	166,2mm
41 uur	135,8mm	131,4mm	172,0mm	166,1mm
72 uur	135,7mm	131,3mm	172,1mm	166,1mm
120 uur	135,6mm	131,4mm	172,0mm	166,2mm

Polykristallijne legering met 31,7 at. % Pt, ontmengd bij 650°C. $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$				
ontmengtijd	diameter de $\{220\}$ reflectie		diameter der $\{222\}$ reflectie	
	Pt-rijke fase	Au-rijke fase	Pt-rijke fase	Au-rijke fase
0 min		132,0mm		166,9mm
3 min		131,8mm		166,7mm
6 min		131,8mm		166,8mm
10 min		131,9mm		166,7mm
20 min		131,8mm		166,7mm
1 uur	135,4mm	131,7mm		166,6mm
3 uur	135,4mm	131,6mm	171,8mm	166,5mm
6 uur	135,5mm	131,5mm	172,0mm	166,3mm
18 uur	135,4mm	131,3mm	171,9mm	166,1mm
42 uur	135,5mm	131,3mm	171,9mm	166,0mm
72 uur	135,5mm	131,3mm	171,9mm	166,0mm

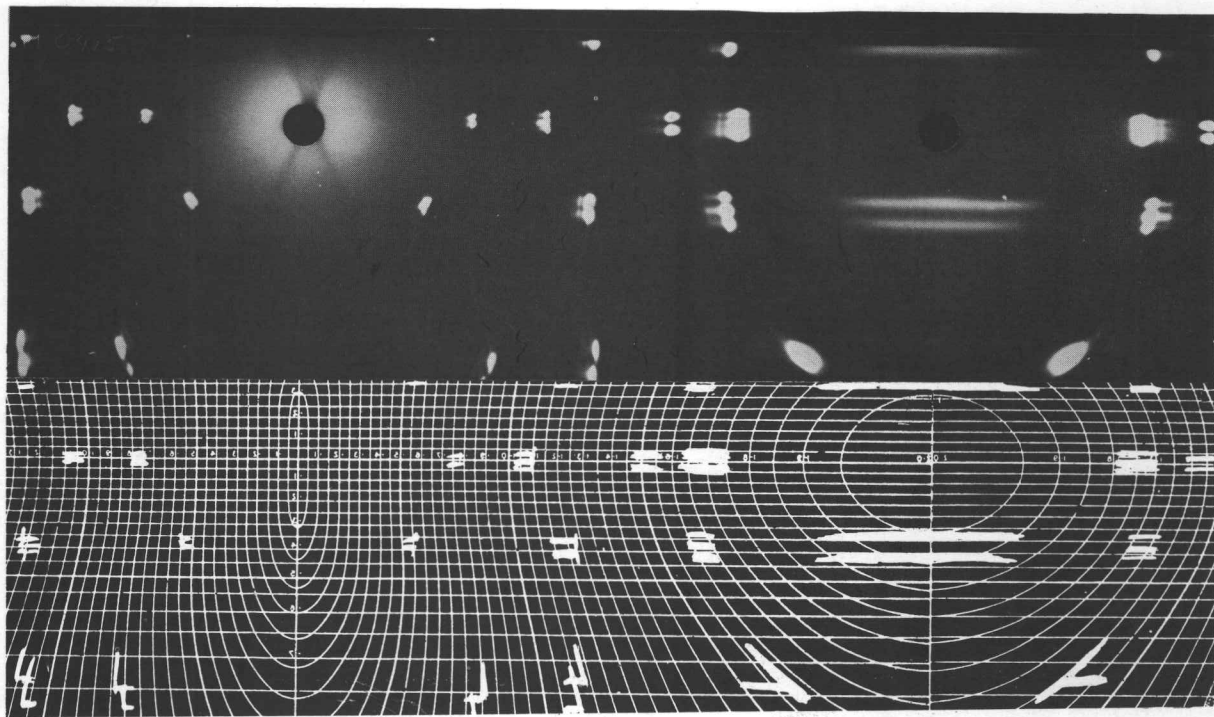


Fig. V, 7a. Draaikristalopname van de ééncrystallijne legering met 87,2 at.% Pt, 6 uur ontmengd bij 550 °C. Het kristal is gedraaid om een $\langle 100 \rangle$ as. Opname genomen met monochromatische $\text{CuK}\alpha$ -straling.

Fig. V, 7b. Gedeelte van een Bernal-kaart, aangepast aan de experimentele omstandigheden van fig. V, 7a. Op de Bernal-kaart zijn de "vegen" van fig. V, 7a aangebracht.

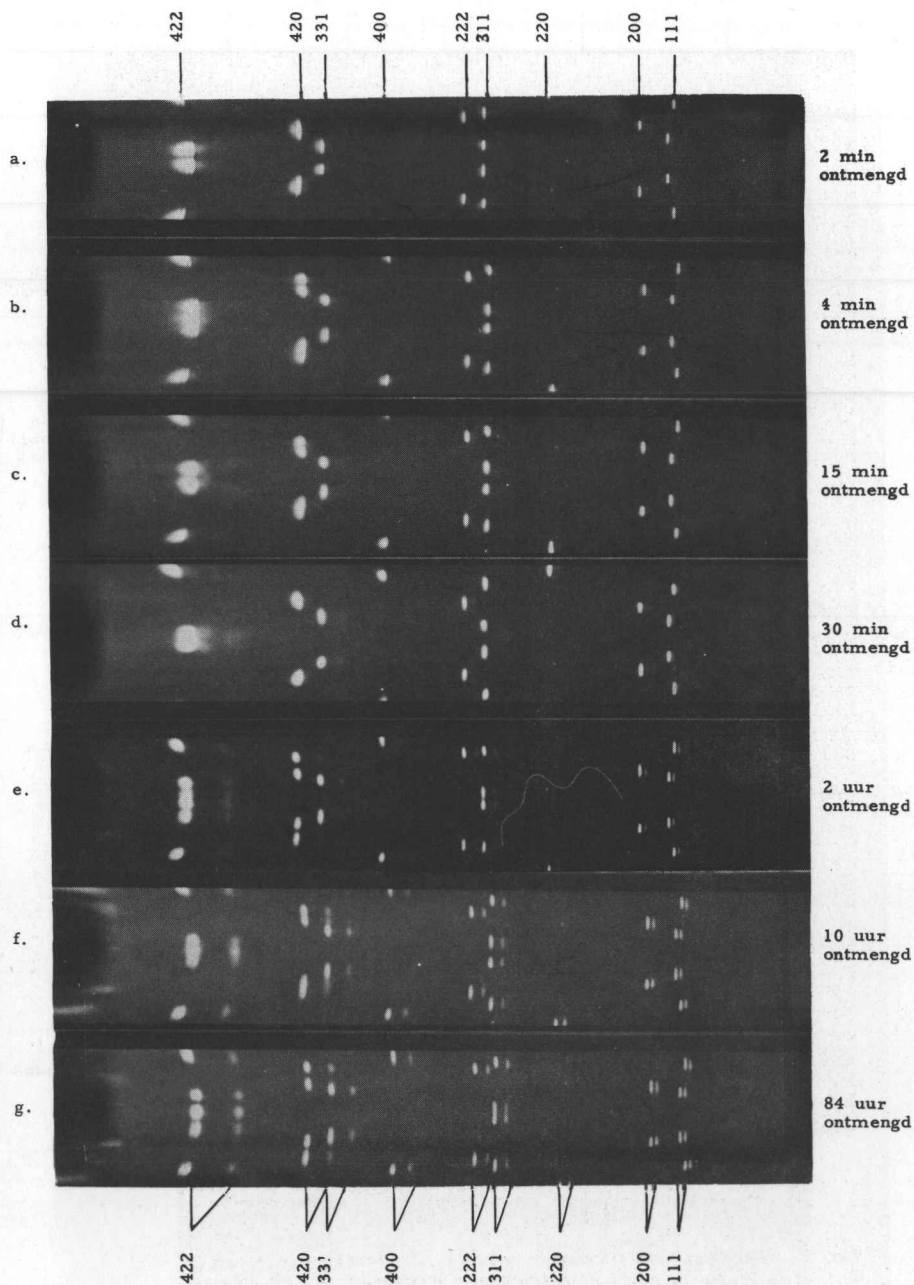


Fig. V, 8a-g. Draaikristalopnamen van de éénkristallijne legering met 86,6 at.% Pt na ontmengen gedurende respectievelijk 2, 4, 15, 30 min, 2, 10 en 84 uur bij 700 °C ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$).

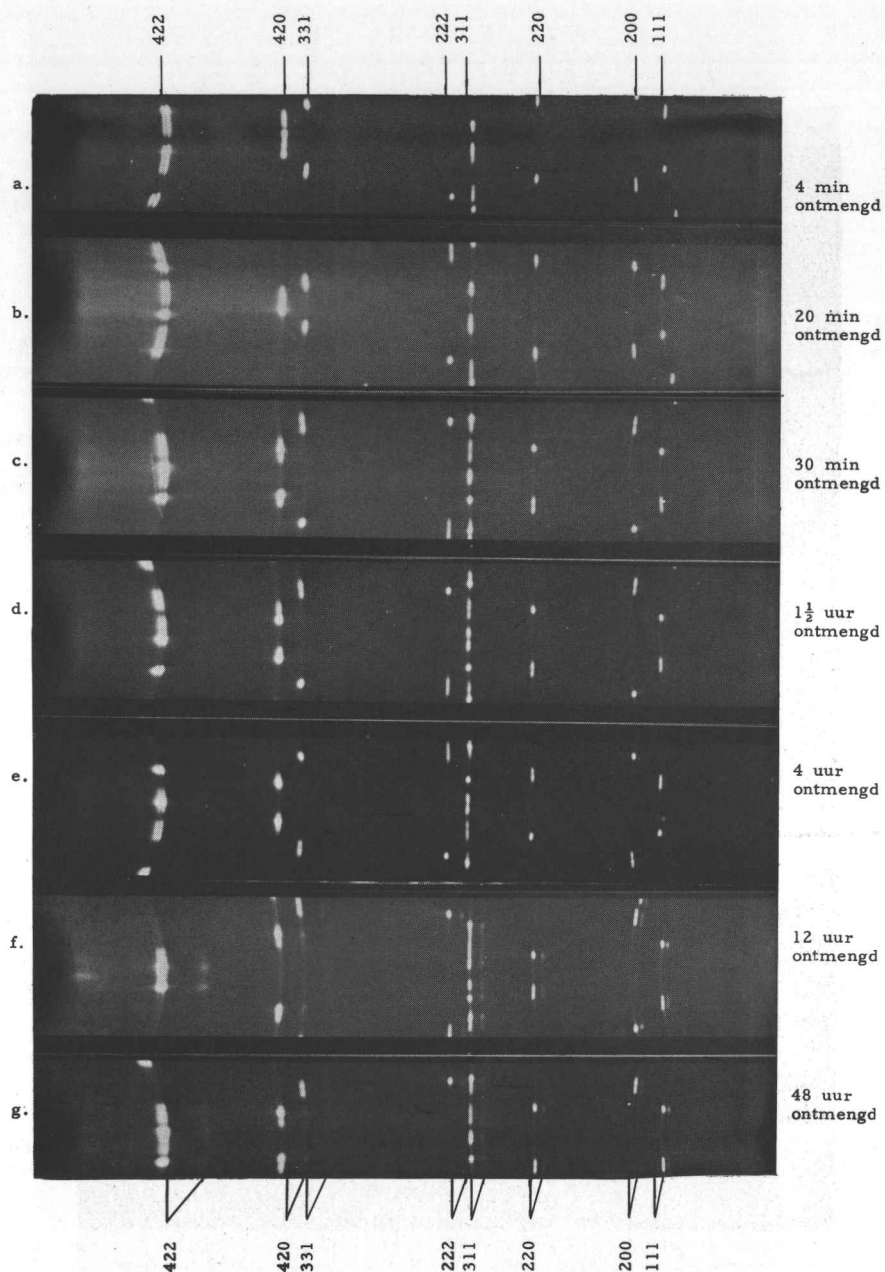


Fig. V, 9a-g. Draaikristalopnamen van de éénkristalijne legering met 90,1 at. % Pt na ontmengen gedurende respectievelijk 4, 20, 30 min, 1½, 4, 12 en 48 uur bij 700 °C ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$).

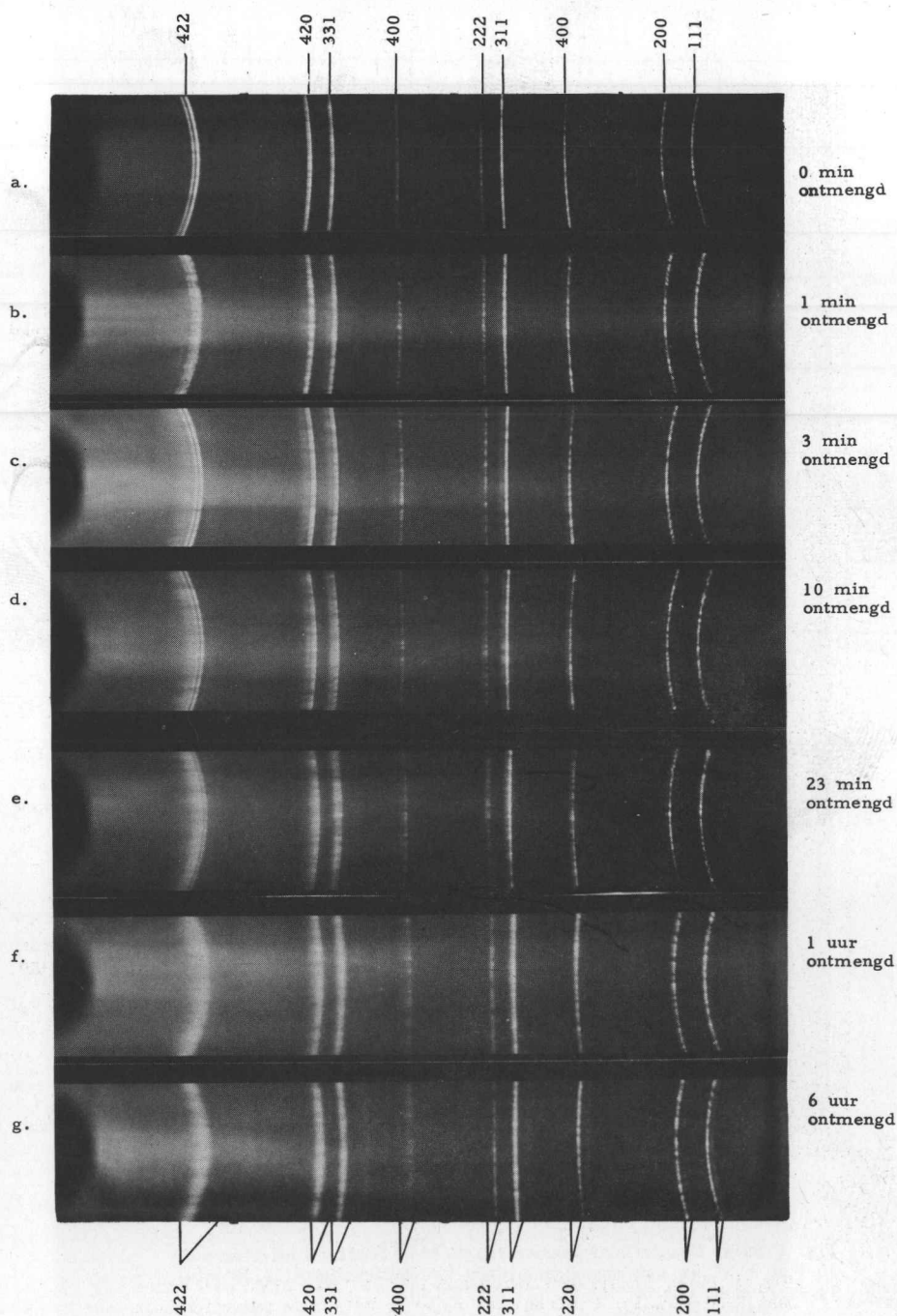


Fig. V, 10a-g. Debye-Scherreropnamen van de polykristallijne legering met 81,2 at.% Pt. Ontmengd bij 600 °C gedurende respectievelijk 0,1,3,10,23 min, 1 en 6 uur. ($\partial^2\Delta G/\partial x^2 < 0$).

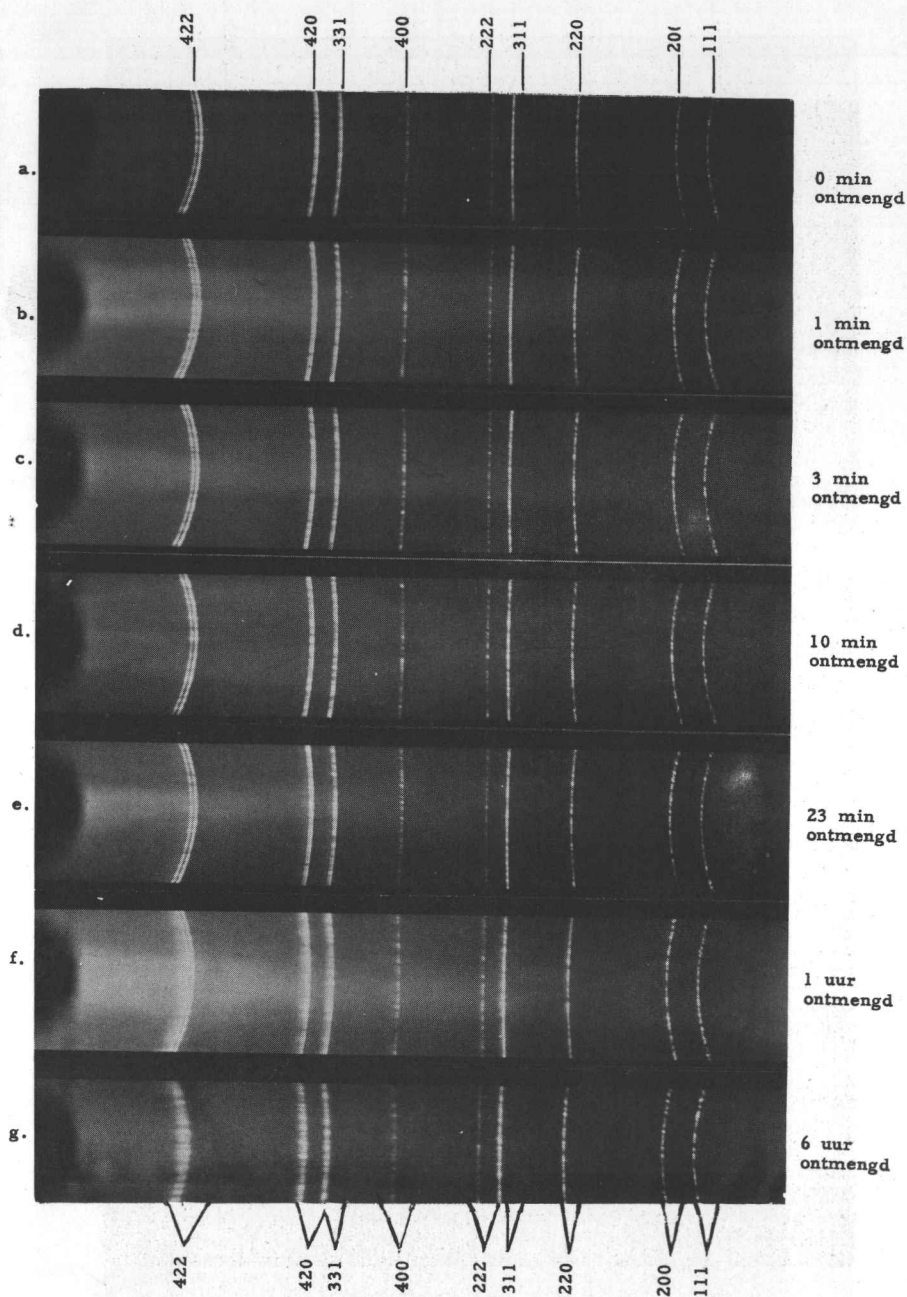
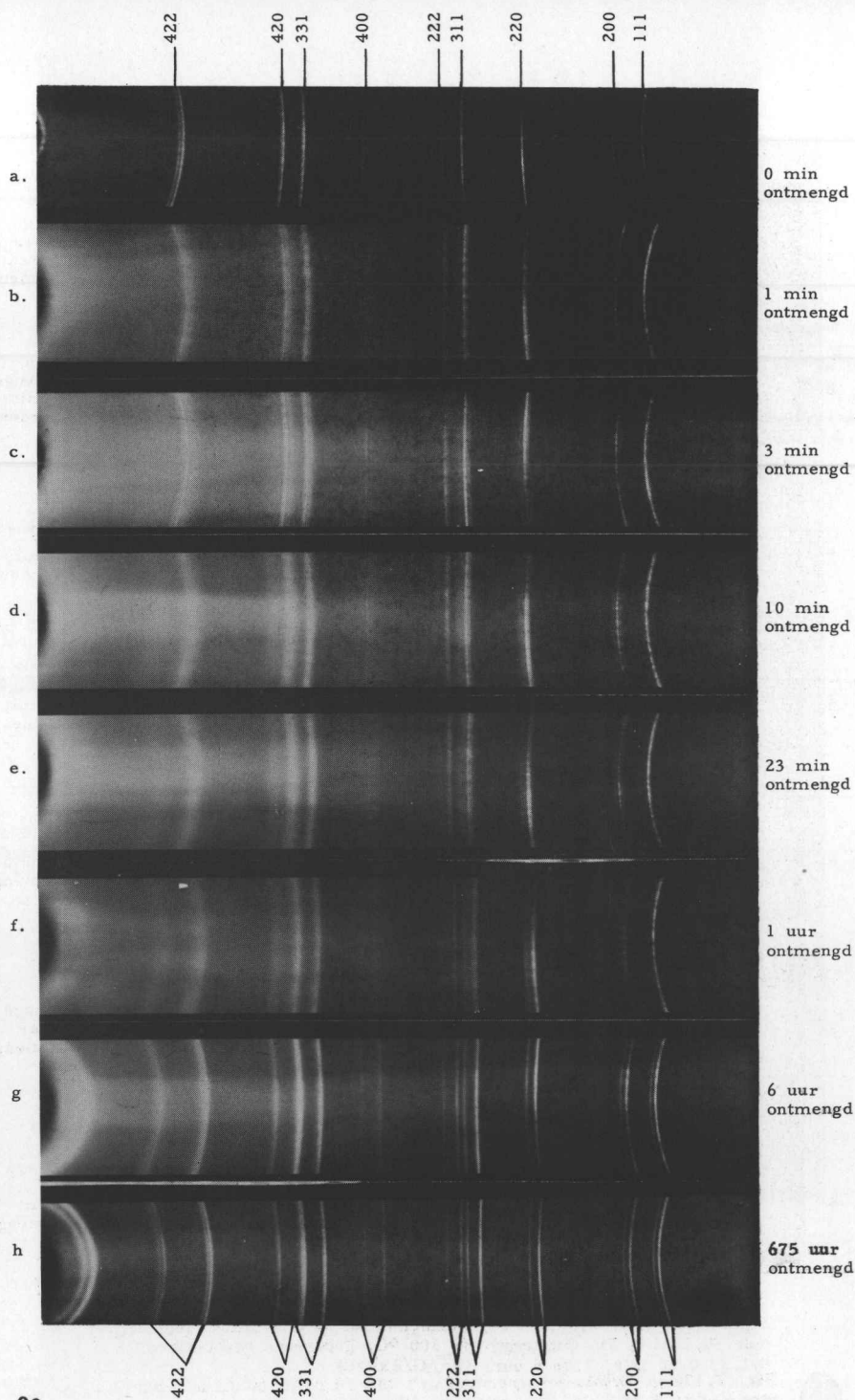


Fig. V, 11a-g. Debye-Scherreropnamen van de polykristallijne legering met 89,6 at.% Pt. Ontmengd bij 600 °C, gedurende respectievelijk 0, 1, 3, 10, 23 min, 1 en 6 uur. ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$).



90

Fig. V, 12a-h. Debye-Scherreropnamen van de polykristallijne legering met 41,8 at.% Pt. Ontmengd bij 600 °C gedurende respectievelijk 0,1,3,10,23 min, 1,6 en 675 uur. ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$).

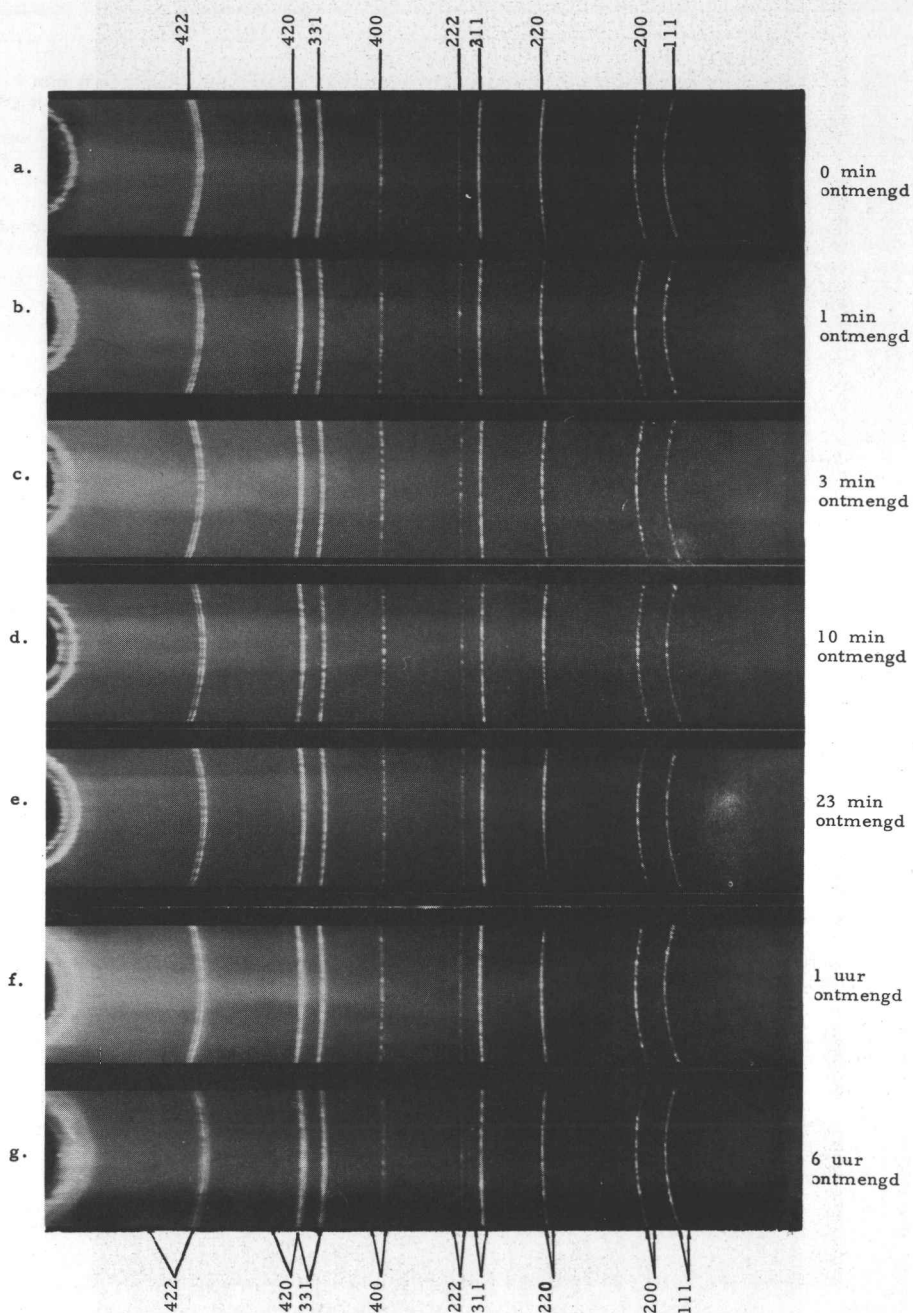


Fig. V.13a-g. Debije-Scherreropnamen van de polykristallijne legering met 31,7 at.% Pt. Ontmengd bij 600 °C gedurende respectievelijk 0,1,3,10,23 min, 1 en 6 uur. ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$).

fig. 14

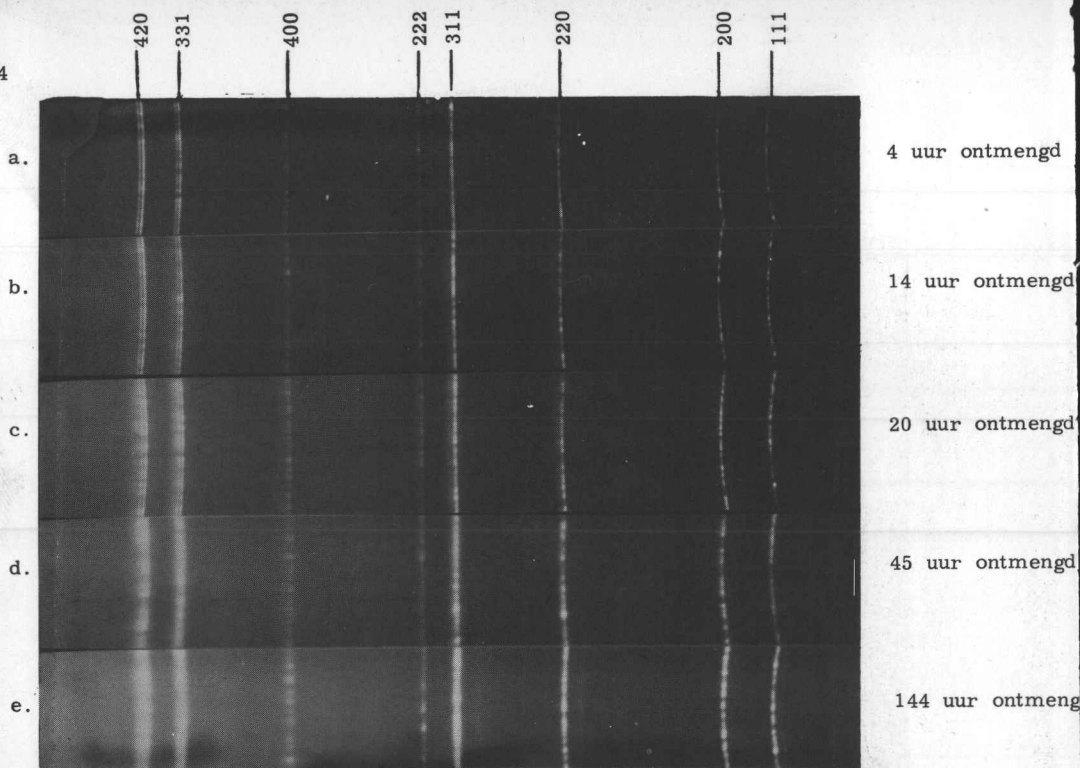
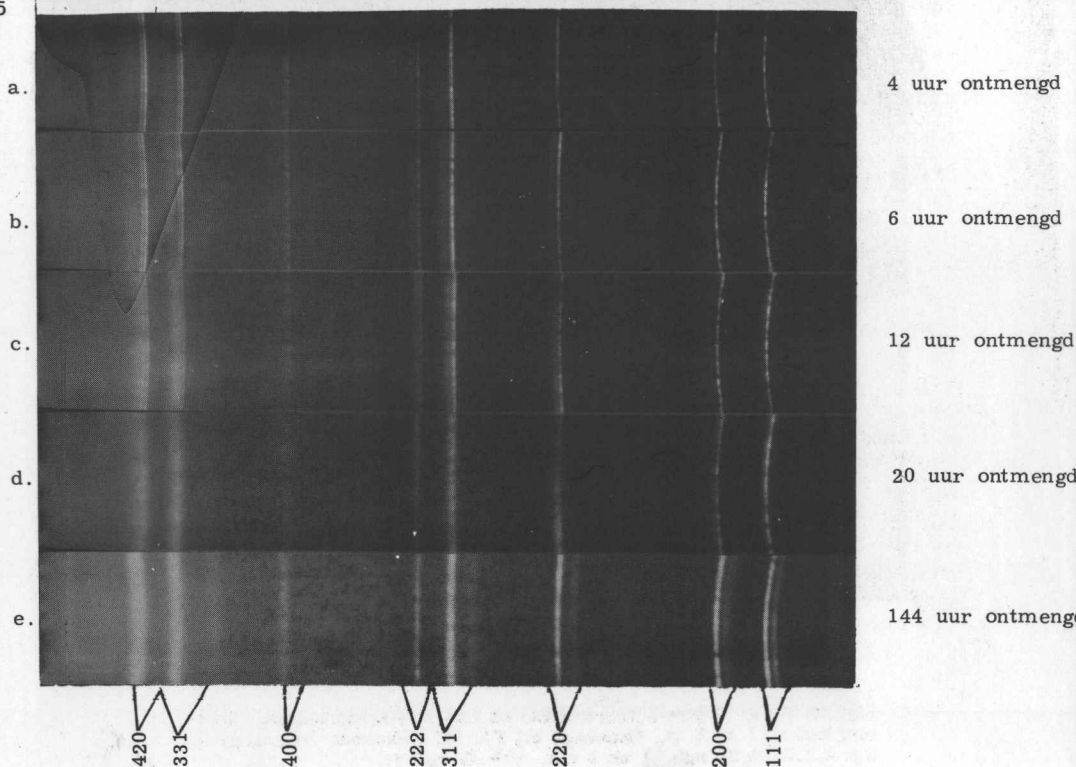


fig. 15



92 Fig. V, 14a-e. Debije-Scherreropnamen van de polykristallijne 89,6 at.% Pt-legering; 4, 14, 20, 45 en 144 uur ontmengd bij 510 °C ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$).

Fig. V, 15a-e. Debije-Scherreropnamen van de polykristallijne 81,2 at.% Pt-legering; 4, 6, 12, 20 en 144 uur ontmengd bij 510 °C ($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$).

dale kromme ontmengde Pt- en Au-rijke legering, respectievelijk 89,6 en 31,7 at. % Pt bevattend. Deze getallen gelden voor een ontmengtemperatuur van 650 °C. In dit geval zijn de lage orde reflecties gegeven, omdat deze nauwkeuriger te meten waren (zie ook fig. V,11f en 11g en fig. V,13f en 13g).

Uit de in de fig. V,10-13 gereproduceerde opnamen volgt ook weer dat de precipitatiesnelheid der beneden de spinodale kromme ontmengde legeringen veel groter is dan voor de erboven ontmengde. Vergelijken we ook de bij 650 °C ontmengde legeringen, waarbij tot langer dan 100 uur ontmengd werd, dan blijkt dat het snelheidsverschil tussen de aan weerszijden van de spinodale kromme ontmengde legeringen aan de Pt-rijke kant van het fasendiagram een factor 30 tot 60 bedraagt, aan de Au-rijke kant ongeveer een factor 10.

Teneinde de invloed van het verschil in samenstelling der vergeleken legeringen op het verschil in ontmengsnelheid na te gaan, zijn de genoemde Pt-rijke legeringen ook ontmengd bij een temperatuur van 510 °C, dus beide beneden de spinodale kromme. Fig. V,14a-e toont enkele opnamen van de legering met 89,6 at. % Pt, fig. V,15a-e geeft die van de 81,2 at. % Pt-legering. Beide series illustreren het optreden van "geesten", zie fig. V,14b-c en V,15a-c. In overeenstemming met de grotere oververzadiging der 81,2 at. % Pt-legering bleek dat deze nu 2 à 3 maal zo snel ontmengde als de 89,6 at. % Pt-legering. Het verschil bij 650 °C bedroeg daarentegen ongeveer een factor 60, zodat het verschil in ontmengsnelheid ten gevolge van het teken van de tweede afgeleide van de thermodynamische potentiaal naar de samenstelling aanzienlijk is.

Ook zijn nog enkele ontmengexperimenten verricht met een Au-rijke legering, die 37,9 at. % Pt bevatte. Deze legering is ontmengd bij zowel 600 °C als 650 °C, met het doel de in hoofdstuk II berekende spinodale dichter te benaderen en aldus enkele experimenten uit te voeren in het gebied tussen de door Wictorin (1947) en de in dit onderzoek berekende spinodale kromme. Bij beide temperaturen vond de ontmenging dus plaats boven de door ons berekende spinodale kromme. Deze experimenten gaven echter een resultaat, dat noch zonder meer overeenkwam met dat van de boven de spinodale ontmengde legeringen, noch met dat van de daarbeneden ontmengde legeringen, dit vooral wat het mechanisme van de ontmenging betrof. Het optreden van "geesten" is, indien aanwezig, dan toch aanvechtbaar, gezien het sterk continue verloop der Debye-Scherrer lijnen. De snelheid van de precipitatie lag tussen die der beide andere Au-rijke legeringen in, zodat daarbij het verschil in oververzadiging een belangrijke rol speelt.

Uit het bovenstaande is dus wel duidelijk, dat de experimenten met Pt-rijke legeringen, zowel was de éénkristallijne als de polykristallijne legeringen betreft, aantonen dat er én in de snelheid én in het mechanisme van de ontmenging een belangrijke verandering optreedt in een strook, die zeer goed samenvalt met de spinodale kromme daar ter plaatse. Zowel de snelheid als het mechanisme der ontmenging zijn in overeenstemming met de op grond van de fluctuatietheorie te verwachten verschijnselen. Beneden de spinodale kromme volgt de

precipitatie kwalitatief het in fig. I, 4a gegeven verloop, terwijl boven de spinodale kromme het in fig. I, 4b gegeven mechanisme wordt gevolgd. Het snelheidsverschil bij de precipitatie is bovendien zeer uitgesproken.

Alhoewel ditzelfde ruwweg ook geldt voor de Au-rijke legeringen, zoals uit fig. V, 12 en 13 en de Tabellen V, 6 en 7 volgt, zijn deze verschillen toch minder markant dan aan de Pt-rijke zijde van het evenwichtsdiagram. Dit wordt vooral duidelijk geïllustreerd door het gedrag van de 37,9 at. % Pt-legering. In dit verband willen wij erop wijzen dat ook de experimenten van Wictorin, die het verloop van de weerstand als maat voor de ontmenging gebruikte, een duidelijk verschil in de weerstandscurve te zien gaven bij ontmenging van een 36 at. % Pt-legering, in vergelijking met de curven voor legeringen met andere samenstelling. Bovendien zijn de door Wictorin gevonden overgangspunten (experimentele punten van de spinodale kromme) aan de Pt-zijde van het fasendiagram goed in overeenstemming met de berekende spinodale punten. Dit is niet het geval voor de punten aan de Au-rijke zijde van het diagram. Waarschijnlijk moet dit verschillend gedrag aan de twee zijden van het fasendiagram toegeschreven worden aan het feit, dat de Au-rijke legeringen meer opgeloste vreemde atomen bevatten dan de Pt-rijke legeringen, waardoor de Au-rijke legeringen meer onderhevig zullen zijn aan spanningen. Deze spanningen zijn bij de beschouwingen van Borelius en Tichelaar buiten beschouwing gelaten. Daarnaast zal ook het verschil in roosterfouten afhankelijk zijn van de concentratie aan opgeloste atomen. Op de invloed hiervan bij de precipitatie is reeds in hoofdstuk I gewezen.

Wij willen er (waarschijnlijk ten overvloede) nog op wijzen, dat de ontmenging in polykristallijne legeringen veel sneller verloopt dan in overeenkomstige éénkristallijne legeringen onder vergelijkbare omstandigheden. Dit blijkt bijvoorbeeld uit de aanwezigheid van "geesten" op de röntgenopnamen en eveneens uit het ontstaan der Debije-Scherrer lijnen of de éénkristalstippen der nieuwe fase. Dit verschil wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van kristalgrenzen in de polykristallijne legeringen, welke in de éénkristallijne legeringen ontbreken (zie bijvoorbeeld Okkerse, 1954). De invloed van korrelgrenzen op de ontmenging wordt in de onder C opgenomen microfoto's duidelijk geïllustreerd.

Tenslotte zijn met de in het midden van het ontmenggebied gelegen polykristallijne 62,3 at. % Pt-legering een aantal experimenten verricht bij hoge temperaturen*. Deze experimenten zouden tesamen met die van Wictorin in dit gebied wellicht kunnen bijdragen tot een oplossing van de geschillen in de opvattingen van Borelius en Becker over de oorzaak van een maximum in de kiemvormingssnelheid als functie van temperatuur en samenstelling (zie hoofdstuk I, pagina 21-22). Gezien de grote snelheid waarmee de precipitatie bij deze hoge temperaturen (940° tot 1200 °C) plaatsvindt, moesten zeer korte ontmengtijden worden toegelaten. Afgezien van de moeilijkheden die dit soort experimenten dan geven met betrekking tot reproduceerbaar-

* Deze experimenten zijn verricht door P. C. Aben en C. A. Boose.

heid en instelnaauwkeurigheid, bleken deze proeven niet erg geschikt om tot een uitspraak te komen. De enige gerechtvaardigde conclusie was, dat de ontmengsnelheid bij 940 °C duidelijk kleiner is dan bij 1048°, 1100°, 1150° en 1200 °C. De verschillen in ontmengsnelheid tussen deze laatste vier temperaturen waren niet te meten. Reeds bij ontmengtijden van 10 sec. waren "geesten" op de röntgenopnamen waarneembaar. Er werd in ieder geval geen aanwijzing gevonden voor een maximum in de ontmengsnelheid beneden de spinodale kromme, al willen we er nogmaals op wijzen (zie pagina 22) dat een maximum in de ontmengsnelheid niet behoeft te betekenen, dat een maximum in de kiemvormingssnelheid optreedt, aangezien het eerste fenomeen niet van de groeiverschijnselen te scheiden is. Ook met behulp van de hardheidsmetingen was er alleen een verschil in snelheid tussen de bij 940 °C ontmengde legering enerzijds en de bij de andere temperaturen ontmengde legeringen anderzijds vast te stellen. Een waargenomen donkere verkleuring in sommige kristallieten is misschien een aanduiding voor het "geesten"-stadium (zie ook Hargreaves, hoofdstuk III), zij kan evenwel ook veroorzaakt worden door algemene precipitatie van sub-microscopische grootte (zie onder C).

B. HARDHEIDSMETINGEN

1. Inleiding

Evenals bijvoorbeeld de elektrische weerstand neemt de hardheid van een metaal bij legeren in het algemeen toe. Bij ontmenging is dus te verwachten dat de hardheid van een vaste oplossing afneemt. In zeer veel legeringen* treedt echter bij de precipitatie aanvankelijk een sterke stijging op in de hardheid, welke afhangt van de ontmengtemperatuur, de samenstelling, de voorhistorie, etc.

De hardheid hangt samen met een aantal gecompliceerde processen. De belangrijkste factor is de weerstand van het materiaal tegen slip of plastische vloeï. Deze plastische vloeï wordt, althans ten dele, veroorzaakt door de beweging van dislocaties, zodat de waargenomen hardheid van een metaal toegeschreven kan worden aan afwijkingen in de ideale structuur van het kristal, waardoor de beweging van de dislocaties gehinderd wordt. De afwijkingen, die als obstakels voor de bewegende dislocaties optreden, kunnen van verschillende aard zijn, zoals al of niet tot clusters verenigde vreemde atomen, korrelgrenzen, andere dislocaties, etc., allen factoren waardoor de ideale continuïteit van het kristalrooster verstoord wordt.

Een de meest eenvoudige reacties van in een metaalrooster aanwezige vreemde atomen met een dislocatie is de tendentie van deze atomen zich in de meer of minder dichtgepakte omgeving ervan op te hopen, al naar gelang de opgeloste atomen kleiner of groter zijn dan die van het oplosmiddel. Een dergelijk proces gaat namelijk gepaard met een daling in de thermodynamische potentiaal van het systeem. De op deze wijze rond de dislocatie gevormde "wolk" van

* Zie de op pagina 17 genoemde overzichtsartikelen.

vreemde atomen, zogenaamde "Cottrell-wolk", is er de oorzaak van dat de dislocatie zich bij relatief lage temperaturen, waar de diffusiesnelheid gering is, moeilijker kan bewegen. In oververzadigde vaste oplossingen zal de tendentie tot wolk-vorming dan ook vaak leiden tot een extra opeenhoping van opgeloste atomen langs de dislocaties, waardoor de met de elektronenmicroscopie vaak waargenomen uitscheiding langs de dislocaties te verklaren is.

Tegenwoordig wordt de eerste sterke stijging in de hardheid vooral toegeschreven aan de vorming van een coherente vorm van uitscheiding, welke meestal een pre-precipitaat of een tussenstructuur bij de ontmenging is (Geisler, Barrett en Mehl, 1943). Geisler (1951) heeft er op gewezen, dat het spanningsveld rond een coherent precipitaat aanzienlijk uitgebreider is dan rond een niet-coherent precipitaat, zodat in het eerste geval de beweging van de dislocaties over een veel groter gebied gehinderd is. Als gevolg hiervan moet de invloed van de "dispersie-harding", welk stadium gebonden is aan een bepaalde kritische grootte van de incoherente precipitaat-deeltjes, op het verloop van de hardheid veel geringer zijn (zie ook Geisler, 1951, fig. 65 en 84). Dit is in overeenstemming met de bij vele systemen gevonden experimentele resultaten. Dit alles betekent dat de optredende hardheid de resulterende is van een aantal verschillende invloeden, waarvan de primaire vorming van een coherent pre-precipitaat wel de belangrijkste is.

2. Metingen

Op grond van het bovenstaande is te verwachten, dat de vorming van het coherente "geesten"-stadium bij de precipitatie in Au-Pt-legeringen gepaard gaat met een aanzienlijke stijging in de hardheid, welke bij de vorming van het echte, dus incoherente evenwichtsprecipitaat weer zal afnemen.

Bekijken we het verloop van de Vickers' microhardheid als functie van de tijd van twee (beneden de spinodale kromme) bij 510 °C ontmengde Pt-rijke legeringen, als weergegeven in fig. V, 16, dan zien we eerst een sterke stijging tot een bepaalde maximale waarde, die afhangt van de samenstelling. Daarna treedt aanvankelijk een snelle, vervolgens een langzamere daling op tot een waarde die, voor zover gemeten, voor de 81,2 at. % Pt-legering ongeveer samenvalt met de uitgangswaarde van de homogene legering, maar voor de 89,6 at. % Pt-legering nog aanzienlijk daarboven ligt.

De eerste stijging wordt blijkbaar veroorzaakt door de vorming van het coherente "geesten"-stadium. De aanvankelijk snelle daling kan toegeschreven worden aan een overgang van de coherente naar de incoherente toestand, gepaard gaande met de minder belangrijke invloed van de "dispersie-harding". De daarna optredende langzamere daling wordt kennelijk veroorzaakt door een groei van deze precipitaat-deeltjes tot grotere afmetingen en het optreden van coalescentie en rekristallisatie. Dit zou tevens het verschil in de snelheid van de hardheidsdaling der twee legeringen verklaren (zie de waarden na een ontmengtijd van 500 uur) omdat de uitscheiding en de rekristallisatie

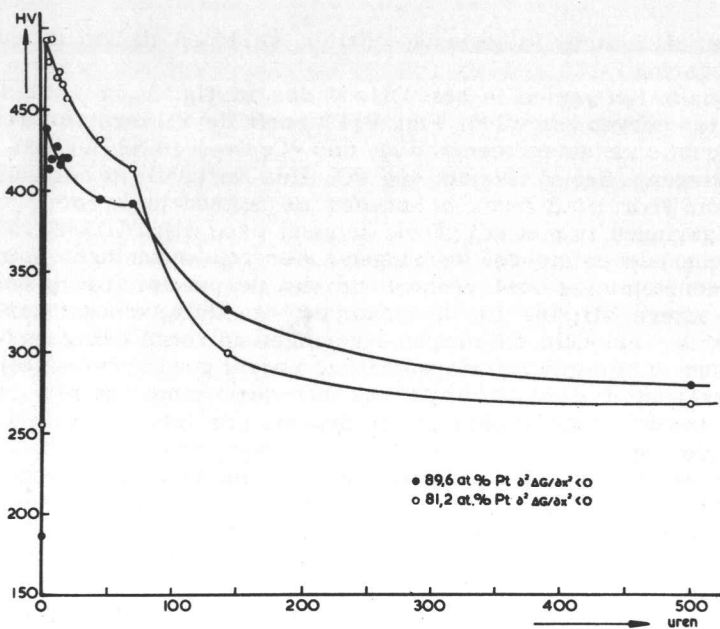


Fig. V.16. Vickers'microhardheid als functie van de ontmengtijd bij 510 °C (belasting 100 gr.).

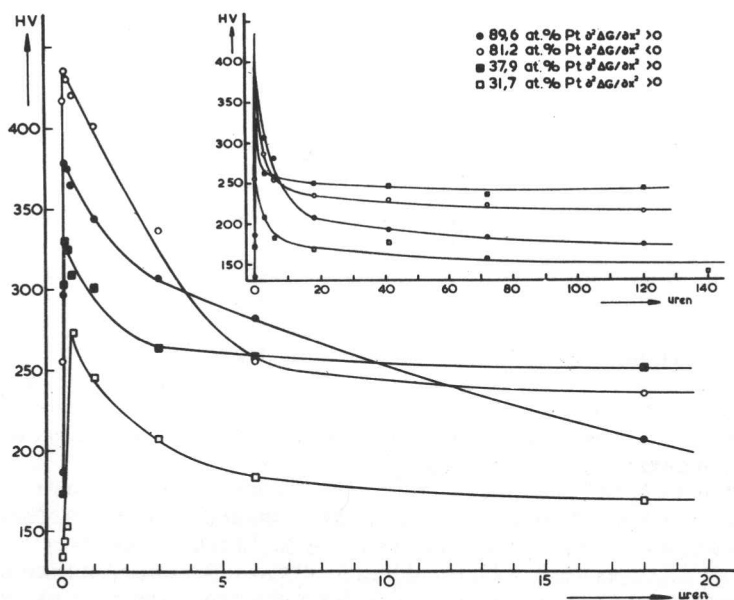


Fig. V.17. Vickers'microhardheid als functie van de ontmengtijd bij 650 °C (belasting 100 gr.).

in de 81,2 at. % Pt-legering sneller verlopen dan in de 89,6 at. % Pt-legering.

Qualitatief gezien is het verloop der in fig. V,17 en V,18 weergegeven curven hetzelfde. Fig. V,17 geeft de Vickers' microhardheid als functie van de ontmengtijd bij 650 °C, voor zowel Au- als Pt-rijke legeringen, fig. V,18 bij 600 °C. Het verschil in het verloop der curven voor de boven en beneden de spinodale kromme ontmengde legeringen is niet erg groot, hetgeen erop wijst dat ook in de boven de spinodale ontmengde legeringen coherentie-spanningen optreden. In overeenstemming met de snelheid van de precipitatie is ook nu een langzamere stijging tot de maximale waarde waarneembaar voor de boven de spinodale ontmengde legeringen in vergelijking met de daar beneden ontmengde legeringen, dit is vooral goed zichtbaar bij 600 °C. Evenals in fig. V,16 blijkt ook bij deze temperaturen de hoogste waarde voor de hardheid op te treden bij precipitatie in de 81,2 at. % Pt-legering.

Teneinde het verloop van de Vickers' microhardheid voor de verschillende legeringen bij de verschillende temperaturen beter met elkaar te kunnen vergelijken zijn in fig. V,19 curven weergegeven, die het verloop van deze grootheid bij korte ontmengtijden (tot 1 uur) tonen voor twee Au-rijke en voor twee Pt-rijke legeringen, bij drie verschillende temperaturen, namelijk 650°, 600° en 560 °C. Deze curven laten zien, dat de maximale waarde van de hardheid afhankelijk is van de samenstelling en van de temperatuur. Bij hogere temperatuur wordt de maximale waarde eerder bereikt, maar is minder hoog naarmate de temperatuur stijgt. Dit is duidelijk te zien in fig. V,20a, waarin alle gevonden maxima bij verschillende temperaturen en samenstellingen zijn uitgezet. Uit fig. V,19 blijkt bij nadere beschouwing ook, dat het maximum beneden de spinodale kromme eerder bereikt wordt dan daarboven. De invloed van de samenstelling blijkt voor alle temperaturen dezelfde te zijn, namelijk een hoogste maximale waarde voor de hardheid voor de 81,2 at. % Pt-legering, een ongeveer gelijk maximum voor de 89,6 at. % Pt- en de 41,8 at. % Pt-legering en een lagere maximale waarde voor de nog Au-rijkere legeringen. Zowel voor de Au-rijke als voor de Pt-rijke legeringen is de maximale waarde groter naarmate de oververzadiging groter is. Hiermede in overeenstemming zijn de hardheden der homogene legeringen, welke eveneens bij grotere oververzadiging hoger liggen. Dit verband tussen de maximale waarde der hardheid en de mate van oververzadiging is nog eens apart uitgezet in fig. V,20b, hierin zijn dezelfde punten weergegeven als in fig. V,20a, alleen nu met de temperatuur als parameter. In deze figuur is bovendien goed zichtbaar dat de maximale waarde van een bepaalde legering bij hogere temperatuur lager komt te liggen.

Resumerend kunnen we dus concluderen, dat de ontmenging bij constante temperatuur een maximale waarde in de hardheid geeft, die hoger is en sneller bereikt wordt naarmate de oververzadiging groter is, terwijl bij ontmenging bij constante samenstelling deze maximale waarde hoger is bij lagere temperatuur en eerder bereikt wordt bij hogere temperatuur. De absolute waarde der hardheidstoename is

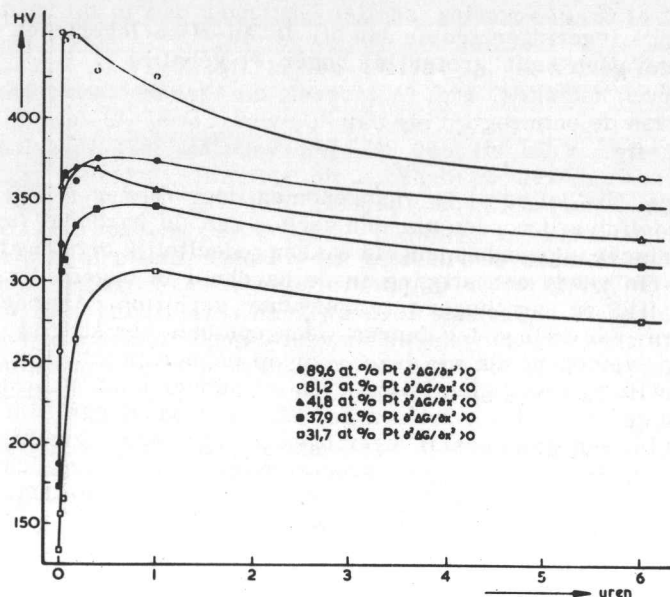


Fig. V.18. Vickers'microhardheid als functie van de ontmengtijd bij 600 °C (belasting 100 gr.).

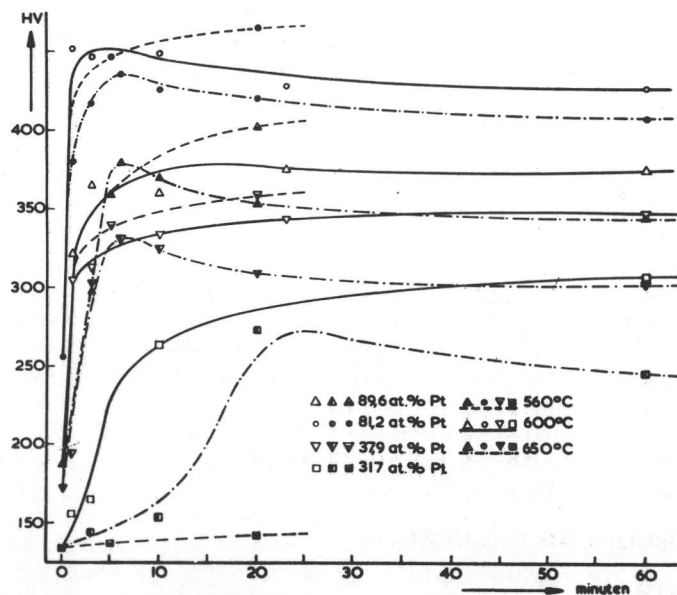


Fig. V.19. Vickers'microhardheid als functie van de ontmengtijd (tot maximaal 1 uur) bij 560°, 600° en 650 °C. (belasting 100 gr.).

bij de Pt-rijke legeringen groter dan bij de Au-rijke legeringen en in de meeste gevallen zelfs groter bij hoger Pt-gehalte.

3. Reversie

Dit proces, dat het eerst is waargenomen door Gayler (1922), kan het beste gedefinieerd worden als een verlies van de hardheid (en andere mechanische eigenschappen) als we eengedeeltelijk ontmengde legering, waarin reeds een stijging in de hardheid is opgetreden, een zeer korte tijd op een hogere temperatuur verhitten. Algemeen is waargenomen, dat de legering daarna weer opnieuw een stijging in de hardheid gaat vertonen, als we deze weer op de oorspronkelijke temperatuur verhitten. De stijging is dan evenwel minder snel, waarschijnlijk tengevolge van het verdwijnen der afschrikspanningen. Dit verschijnsel is bij een groot aantal legeringen waargenomen (zie bijvoorbeeld Hardy en Heal, 1953). Het proces moet worden toegeschreven aan een weer in oplossing gaan van reeds tot clusters verenigde gebieden van uitgescheiden atomen, hetgeen vooral bij Al-Cu- en Al-Ag-legeringen is waargenomen.

Teneinde na te gaan of een dergelijk proces ook optreedt in het systeem Au-Pt zijn hierover een paar experimenten verricht. Daartoe werden een aantal draadjes van de polykristallijne 37,9 at. % Pt-legering gedurende een bepaalde tijd bij 450 °C ontmengd en vervolgens een korte tijd (1 minuut) op 650 °C gebracht. In alle gevallen werd inderdaad een duidelijke teruggang in de hardheid waargenomen, zie fig. V, 21. Waarschijnlijk is de reversietijd van 1 minuut reeds aan de lange kant – de literatuur geeft meestal kortere tijden op – hetgeen blijkt als we de legering daarna nog langer op 650 °C verhitten. In dat geval wordt geen verdere daling, maar juist weereen stijging in de hardheid waargenomen, zie fig. V, 21. Opvallend is dat het verloop bij langer ontmengen op 650 °C binnen de meetnauwkeurigheid identiek is aan dat van de curve bij 650 °C als we de legering direct op deze temperatuur ontmengen. Dit wijst erop dat de toestand, die zich in het begin-stadium van de ontmenging bij 450 °C heeft ingesteld en die mogelijkwerwijs bestaat uit een bepaald netwerk van dislocaties, door verhitten op 650 °C vervangen wordt door de bij deze temperatuur behorende toestand. Deze ontmengtoestand is dus voor de verschillende temperaturen anders en hangt samen met de mate van oververzadiging en waarschijnlijk ook met de hoeveelheid opgeloste vreemde atomen, waardoor het precipitatie-proces klaarblijkelijk in belangrijke mate bepaald wordt.

C. MICROSCOPISCH ONDERZOEK

1. Inleiding

Om de verschillende typen van precipitatie-reacties van elkaar te onderscheiden, worden in navolging van Mehl en Jetter (1940) in prac-

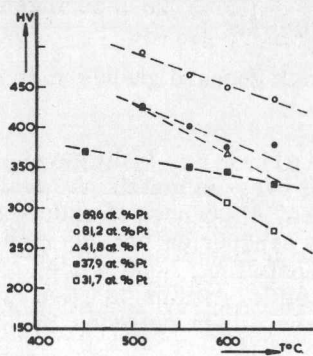


Fig. V, 20a. Maximale waarden der Vickers' microhardheid als functie van de temperatuur voor verschillende legeringen (belasting 100gr.).

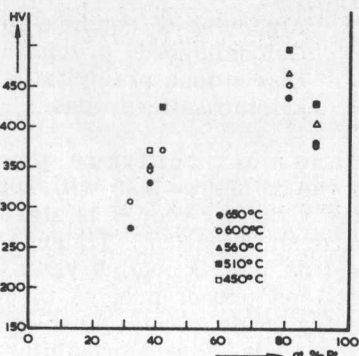


Fig. V, 20b. Maximale waarden der Vickers' microhardheid als functie van de samenstelling bij verschillende temperaturen (belasting 100gr.).

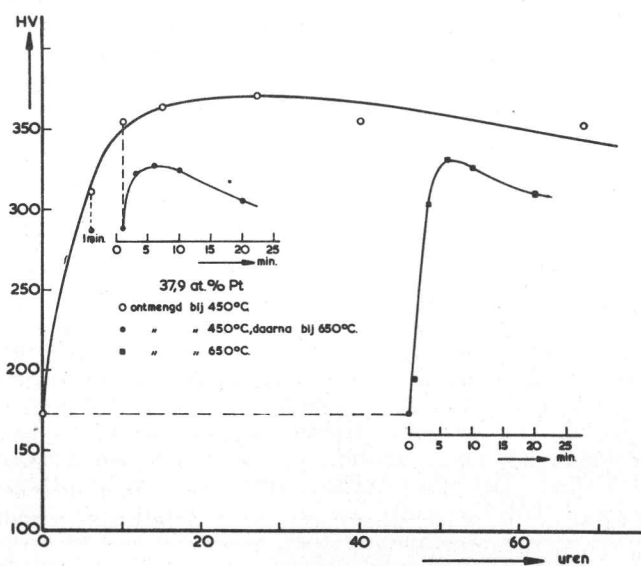


Fig. V, 21. Reversie in een bij 450 °C ontmengde legering met 37,9 at. % Pt. Vickers' microhardheid als functie van de ontmengtijd bij 450 °C en 650 °C (met en zonder voorafgaande gedeeltelijke ontmenging bij 450 °C) (belasting 100 gr.).

tisch alle overzichtsartikelen drie vormen van precipitaat onderscheiden, namelijk:

Algemene of continue precipitatie

Gelocaliseerde precipitatie

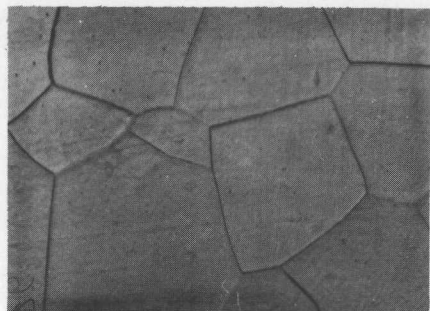
Discontinue precipitatie, vaak gepaard gaande met een rekristallisatie-proces.

Algemene of continue precipitatie. Indit geval zijn de deeltjes van de nieuwe fase willekeurig over de matrix verdeeld, zonder enige voorkeur voor kristalgrenzen, slipbanden of andere kristallijne onregelmatigheden. Tijdens het aangroeien van de nieuwe fase verandert de matrix continu van samenstelling, hoewel niet overal in het kristal het proces precies in hetzelfde stadium is. Een uniforme verandering in de roosterparameter zou alleen optreden in het geval van zogenaamde "ideale precipitatie".

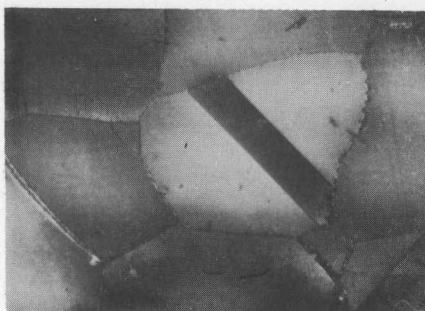
Gelocaliseerde precipitatie. Deze vorm van uitscheiding wordt ook vaak aangeduid met de naam gelocaliseerde continue precipitatie, omdat ook in dit geval de matrix tijdens het aangroeien van de nieuwe fase continu in samenstelling verandert. Als verschil met de algemene precipitatie is nu een duidelijke voorkeur aanwezig voor roosterfouten, waardoor uitscheiding in het begin alleen zichtbaar is aan kristalgrenzen en slipbanden, terwijl eerst daarna algemene precipitatie wordt waargenomen. Deze locale vorming van de nieuwe fase veroorzaakt dikwijls een verarming aan opgeloste atomen in de directe omgeving van deze uitscheiding, het gevolg hiervan is dat de latere vorming van algemene precipitatie in deze gebieden onderdrukt wordt, waardoor soms een microstructuur wordt waargenomen. Gelocaliseerde precipitatie treedt ook vaak op in niet voldoende gehomogeniseerde legeringen, waarbij precipitatie optreedt in gebieden die rijk zijn aan opgeloste stof.

Beide bovengenoemde vormen van uitscheiding geven in een later stadium van de ontmenging vaak een coalescentie of het ontstaan van een Widmannstätten-structuur te zien is.

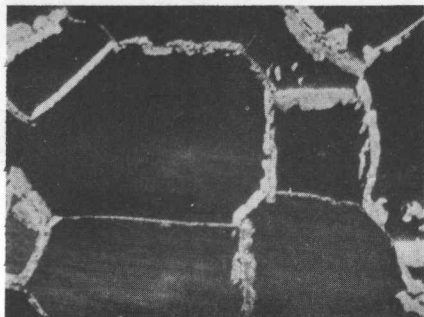
Discontinue precipitatie, ook wel lamellaire precipitatie genoemd, treedt meestal op bij relatief lage temperaturen, waarbij de diffusie-snelheid der opgeloste atomen klein is, zodat moeilijk algemene precipitatie kan optreden. Hierbij worden direct de beide evenwichtsfasen gevormd, zodat de matrix plaatselijk abrupt van samenstelling verandert. De precipitatie begint aan de kristalgrenzen en groeit van daaruit de kristallieten in. In navolging van Smith (1940) wordt deze vorm van uitscheiding toegeschreven aan een rekristallisatie-proces. In eerste instantie worden kleine gebieden van de nieuwe fasen aan de kristalgrenzen gevormd door continue precipitatie. Deze gebieden kunnen evenwel alleen aan de kristalgrenzen groeien tengevolge van de daar relatief snelle korrelgrens-diffusie. De hierdoor veroorzaakte spanningen zijn er de oorzaak van dat in de omgezette gebieden rekristallisatie optreedt waarbij lamelachtige gebieden ontstaan van de nieuwe fase en de gerekristalliseerde verarmde matrix.



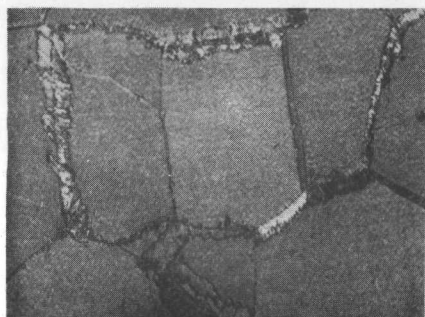
a. 0 uur ontmengd
200 x.



b. 3 min ontmengd
200 x.

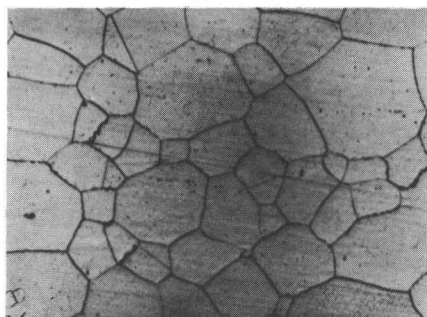


c. 1 uur ontmengd
200 x.

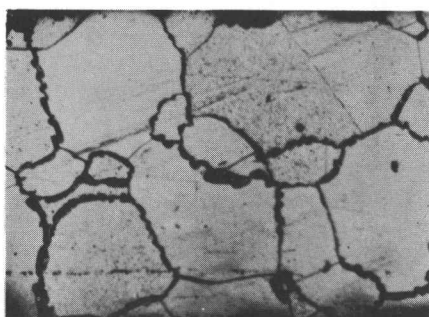


d. 18 uur ontmengd
200 x.

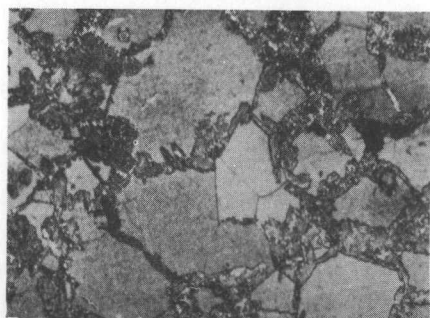
Fig. V, 22a-d. 37,9 at. % Pt-legering, ontmengd bij 650 °C.
($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$).



a. 3 min ontmengd
200 x.



b. 1 uur ontmengd
200 x.



c. 6 uur ontmengd
200 x.

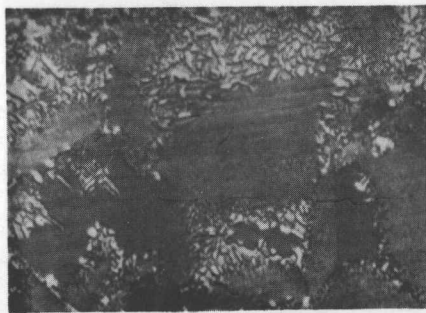


d. 144 uur ontmengd
600 x.

Fig. V, 23a-d. 31,7 at. % Pt-legering, ontmengd bij 650 °C.

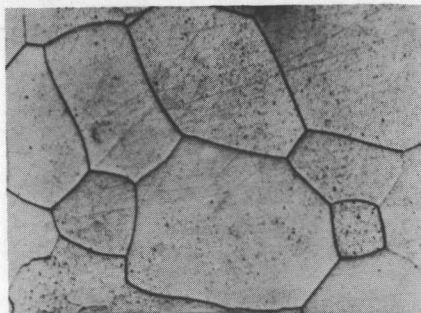


a. 675 uur ontmengd
200 x.



b. 675 uur ontmengd
600 x.

Fig. V. 24a-b. 41,8 at.% Pt-legering, ontmengd bij 600 °C.
($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$).



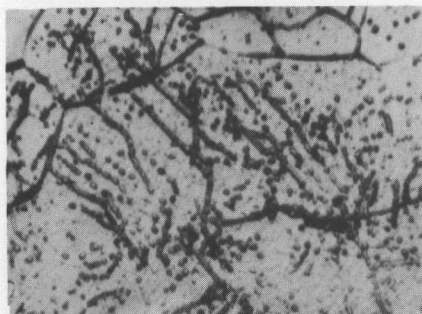
a. 0 uur ontmengd
200 x.



b. 2 uur ontmengd
200 x.



c. detail van b.
600 x.



d. detail van b.
600 x.



e. 17 uur ontmengd
200 x.



f. 1000 uur ontmengd
200 x.

Fig. V. 25a-f. 62,3 at.% Pt-legering, ontmengd bij 570 °C.



a. 1 min ontmengd
600 x.



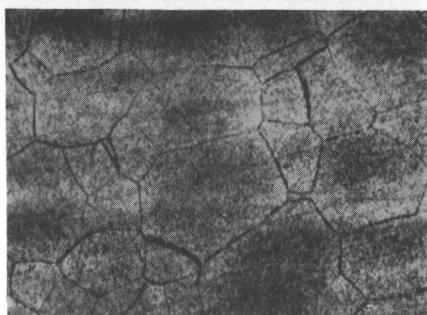
b. 1 min ontmengd
600 x.



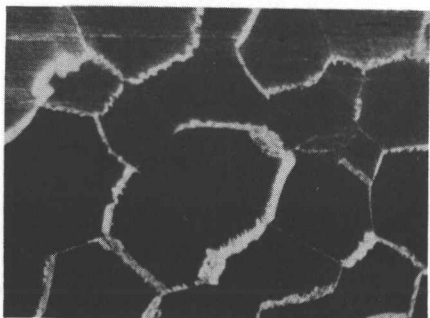
c. 1 min ontmengd
600 x.



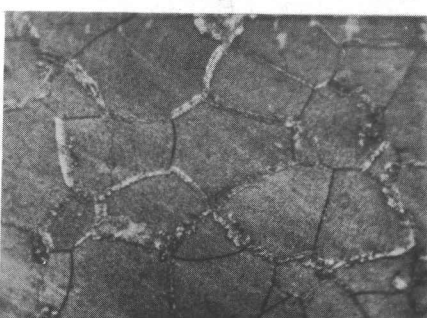
d. 3 min ontmengd
200 x



e. 20 min ontmengd
200 x

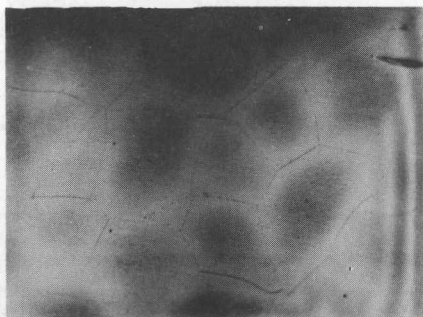


f. 6 uur ontmengd
200 x

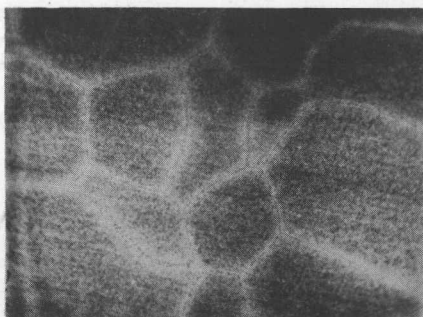


g. 42 uur ontmengd
200 uur

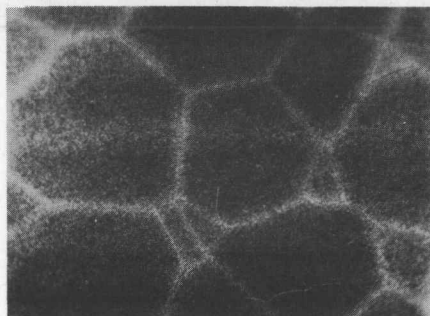
Fig. V, 26a-g. 81,2 at. % Pt-legering, ontmengd bij 650 °C.
($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$).



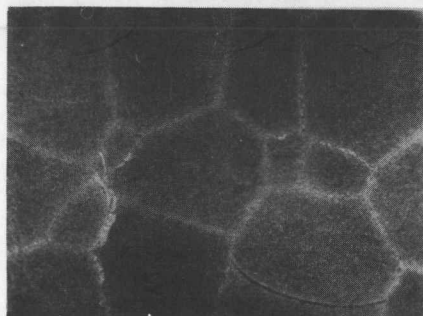
a. 20 min ontmengd.
200 x.



b. 41 uur ontmengd
200 x.



c. 120 uur ontmengd.
200 x.



d. 240 uur ontmengd.
200 x.

Fig. V, 27a-d. 89,6 at. % Pt-legering, ontmengd bij 650 °C
($\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$).

Langs de grenzen van deze lamellen is dan wederom korrelgrens-diffusie mogelijk, waardoor deze gerekristalliseerde gebieden verder de kristallieten in kunnen groeien. Bij deze vorm van uitscheiding wordt dan ook geen Widmannstätten-structuur waargenomen (zie ook Turnbull, 1955). In de gerekristalliseerde toestand zijn de spanningen opgeheven. Op welk moment de rekristallisatie begint hangt af van de betreffende legering, de temperatuur en andere omstandigheden waaronder de ontmenging plaatsvindt. Soms treedt de rekristallisatie op vóór de algemene precipitatie microscopisch is waar te nemen, vaak ook pas daarna. In dit laatste geval is het rekristallisatieproces te volgen (zie hierover Geisler, 1951 en Newkirk, 1959).

2. Waargenomen microstructuren

In de meeste gevallen is bij de uitscheiding in de Au-Pt-legeringen een discontinue precipitatie waargenomen, hetgeen geïllustreerd wordt door de in fig. V, 22a-d afgedrukte microfoto's. Deze zijn genomen van verschillende stadia in de ontmenging van de polykristallijne legering met 37,9 at. % Pt, ontmengd bij 650 °C, na etsen in koningswater (zie hoofdstuk IV). De ontmengingsnelheid is aan de verschillende kristalgrenzen duidelijk verschillend en hangt af van hun onderling oriëntatie-verband. Dit wordt fraai getoond in fig. V, 22b, waarin een tweelinglamel voorkomt, zodat gebieden met en zonder uitscheiding elkaar afwisselen (zie ook Tiedema et al. 1957).

Eveneens zeer goed is het optreden van discontinue precipitatie nog waar te nemen in de 31,7 at. % Pt-legering, ook ontmengd bij 650 °C, zie fig. V, 23a-d. Duidelijk is de voorkeur voor bepaalde kristalgrenzen aanwezig, zoals na een ontmengtijd van 1 uur (fig. V, 23b) en 6 uur (fig. V, 23c) blijkt. Fig. V, 23d is een illustratie van het rekristallisatie-proces, deze microfoto- genomen na een ontmengtijd van 144 uur- is bij een vergroting van ongeveer 600 maal weergegeven, de andere opnamen van deze en de vorige serie bij een vergroting van circa 200 maal.

Een dergelijk beeld van de rekristallisatie is ook weergegeven in fig. V, 24a (vergroting 200 maal) en fig. V, 24b (vergroting 600 maal), beide opnamen zijn genomen van een gedurende 675 uur bij 600 °C ontmengde legering met 41,8 at. % Pt. Ook in deze opnamen is de van de korrelgrenzen afhankelijke discontinue uitscheiding duidelijk waarneembaar.

Een opvallend verschijnsel bij deze (fig. V, 22a-d; 23a-d en 24a-b) met koningswater geëtsde legeringen is het optreden van fraai gekleurde kristallietoppervlakken in het beginstadium van de ontmenging, terwijl naderhand het afgescheiden precipitaat in de kristalgrenzen interferentiekleuren vertoont, welke tenslotte na langere ontmengtijden weer verdwijnen. Deze kleuren (hoofdkleuren rood, blauw en bruin geel in verschillende nuanceringen) zijn op de in fig. V, 22 en 23 afgedrukte microfoto's de oorzaak van de donker gekleurde kristallieten en kristallietdelen. De oorzaak van deze kleuring is niet achterhaald, gedacht wordt aan het optreden van dunne oxyde- of metaalhuidjes. Wel is uit een spectrografische analyse vastgesteld dat in de, met

een "houten"-mesje verwijderde, laagjes relatief veel Au en weinig Pt voorkomt.

Bij deze Au-rijke legeringen is geen verschil in microstructuur waargenomen tussen de boven en de beneden de spinodale kromme ontmengde legeringen.

Merkwaardige etspatronen traden op bij de Pt-rijke legeringen, electrolytisch geëst in een met NaCl verzadigde 20 %-ige zoutzuur oplossing (zie hoofdstuk IV). Fig. V, 25a-f toont enkele opnamen van een bij 510 °C ontmengde legering met 62,3 at.% Pt. De opnamen in fig. V, 25b, c en d tonen de legering na een ontmengtijd van 2 uur, vergelijk de röntgenopname in fig. V, 1c. Opvallend is hierbij het optreden van blijkbaar met het "geesten"-stadium samenhangende fraaie etsfiguren, meestal in de vorm van regelmatige rijen etsputten. Fig. V, 25c en d geven vergrote details weer (vergroting 600 maal) van twee in fig. V, 25b zichtbare gebieden (vergroting 200 maal). Deze regelmatige rijen etsputten duiden waarschijnlijk op de aanwezigheid van door opgeloste atomen omgeven dislocaties, welke zich onder invloed van de in het begin van de uitscheiding opgewekte spanningen tijdelijk verenigen tot regelmatige maar onstabiele groepen, die bij langer ontmengen weer verdwijnen, zoals in fig. 25e, na een ontmengtijd van 17 uur genomen, te zien is (zie ook Schofield en Bacon, 1959). Op de laatstgenoemde foto is nog geen duidelijke aanwijzing voor korrelgrens precipitatie aanwezig, dit is wel het geval na een ontmengtijd van 1000 uur bij deze temperatuur, zie fig. V, 25f. Waarschijnlijk is het etspatroon van fig. V, 25e een aanduiding voor aan de discontinue precipitatie voorafgaande algemene precipitatie.

De voor de 62,3 at.% Pt-legering beschreven verschijnselen treden ook op in de bij 650 °C ontmengde 81,2 at.% Pt-legering. Ook nu treden in het begin-stadium van de ontmenging met het "geesten"-stadium samenhangende fraaie etspatronen op, zoals in de fig. V, 26a, b en c na een ontmengtijd van 1 minuut vergroot is weergegeven (600 maal). Zelfs na 3 minuten zijn deze patronen nog zichtbaar (fig. V, 26d, vergroting 200 maal). Ook na 10 minuten zijn ze nog niet verdwenen; dit is wel het geval na 20 minuten, fig. V, 26e, welke te vergelijken is met fig. V, 25e. Daarna treedt ook in deze legering een duidelijke discontinue precipitatie op met een eveneens uitgesproken voorkeur voor bepaalde grenzen (zie fig. V, 26f en g). De in het begin met deze discontinue uitscheiding samenhangende donkere verkleuring van het kristallietoppervlak (fig. V, 26f) is waarschijnlijk weer een aanduiding voor het optreden van een submicroscopische algemene precipitatie. Deze blijft waarschijnlijk ook later, zij het in veel mindere mate, aanwezig, waardoor na coalescentie de korrels als in fig. V, 26g te zien zijn (fijne gradatie in de kristallieten).

Een afwijkend beeld treedt op bij de ontmenging van de 89,6 at.% Pt-legering, eveneens ontmengd bij 650 °C, waarvan een aantal microfoto's zijn gereproduceerd in fig. V, 27a-d. Het gehele beeld is bij benadering dat van de gelocaliseerde precipitatie, als behandeld op pagina 102. De hierbij besproken verarming in de omgeving

der uitgescheiden fase aan de kristalgrenzen is als een optreden van lichte banden langs de kristalgrenzen zichtbaar (zie fig. V, 27a, b en c). Een coalescentie van de uitgescheiden fase in de kristalgrenzen is in deze figuren duidelijk waarneembaar. Naderhand is een groei van het precipitaat in de kristalgrenzen te zien, waarschijnlijk een gevolg van het grote verschil in diffusie-snelheid in de korrels en de grenzen. Zelfs na een ontmengtijd van 240 uur is uitgesproken uitscheiding langs de grenzen slechts op enkele plaatsen opgetreden, zie fig. V, 27d. Bij deze legering zijn geen "vreemde" etspatronen in het begin-stadium van de ontmenging waargenomen.

Dit verschil t.o.v. de spinodale kromme aan de Pt-rijke zijde van het fasendiagram is in overeenstemming met het verschil in ontmengmechanisme dat we op grond van de fluctuatietheorie zouden verwachten en dat ook langs röntgenografische weg gevonden is. Een discontinue precipitatie geeft naast elkaar de beide evenwichtsfasen in gelocaliseerde gebieden, hetgeen in overeenstemming is met de in de tabellen gegeven waarden van afstanden. Gelocaliseerde precipitatie geeft weliswaar geen uniforme verandering van de roosterparameter, maar laat toch altijd wel een continue verandering van de roosterconstante zien. Het naast elkaar uitscheiden van beide evenwichtsfasen beneden de spinodale kromme wordt dus aan de Pt-rijke kant van het ontmenggebied niet alleen gesteund door de röntgenopnamen, maar ook door de waargenomen microstructuren, terwijl het optreden van "geesten" ook in de microstructuren een aanduiding geeft, welke tevens een rol van dislocaties bij de vorming van deze gemoduleerde gebieden doet vermoeden. Daarnaast zijn bij de ontmenging van de 89,6 at.% Pt-legering noch op de röntgenopnamen, noch op de microfoto's "geesten", dan wel aanwijzingen voor "geesten" waargenomen, terwijl bovendien de uitscheiding van de Au-rijke evenwichtsfase in een continu in samenstelling veranderende matrix op beide wijzen geverifieerd is (zie de tabellen).

De bij de Au-rijke legeringen gevonden verschillen in de röntgenopnamen waren al aanzienlijk minder duidelijk en ook nu werden in de microfoto's geen opvallende verschillen waargenomen. Ook dit doet dus veronderstellen dat inderdaad de hoeveelheid aan vreemde atomen een doorslag gevende rol speelt bij de optredende verschijnselen. Een belangrijk punt is immers dat de boven de spinodale kromme ontmengde legeringen aan de Au-rijke zijde van het fasendiagram nog altijd meer dan 30 at.% aan opgeloste atomen bevatten, terwijl de boven de spinodale kromme ontmengde legeringen aan de Pt-rijke kant van het ontmenggebied slechts ongeveer 10 at.% vreemde atomen bevatten, hetgeen er tevens de oorzaak van is dat deze zo Pt-rijke legeringen toch al moeilijker te etsen zijn.

Wij willen er tenslotte op wijzen, dat de hier afgedrukte microfoto's der Au-rijke legeringen (fig. V, 22 23 en 24) goed overeenstemmen met die verkregen door Tiedema, Bouman en Burgers (1957) voor een eveneens Au-rijke legering met circa 40 at.% Pt. Dit is niet verwonderlijk aangezien in beide gevallen gebruik werd gemaakt van hetzelfde etsmiddel (koningswater). Daarentegen wijken de door genoemde auteurs weergegeven opnamen voor de ongeveer 80 at.%

Pt-legering sterk af van die voor een dergelijke legering gereproduceerde foto's in fig. V, 26. In overeenstemming met het in hoofdstuk IV vermelde, hebben Tiedema et al. er evenwel op gewezen, dat het door hen gebruikte etsmiddel (koningswater) bij deze legering slechte resultaten gaf, zodat practisch geen etsing optrad en zij ook geen uitscheiding konden waarnemen. Hier staat tegenover dat het door ons gebruikte etsmiddel, dat met de 81,2 at.% Pt-legering zulke goede resultaten gaf (fig. V, 26), bij etsing van de 89,6 at.% Pt-legering het hierboven beschreven afwijkende resultaat opleverde. Alhoewel dit in overeenstemming te brengen is met de verwachtingen dat het passeren van de spinodale kromme een verandering in uitscheidingsmechanisme met zich mede brengt, zou het ook wel eens veroorzaakt kunnen zijn door het moeilijk aantasten van deze zeer Pt-rijke legering. Immers de met deze legering gevonden etspatronen (fig. V, 27) tonen in sommige opzichten veel gelijkenis met die door genoemde auteurs verkregen met hun Pt-rijke legering. We moeten er daarom rekening mee houden, dat de aan de hand van de microfoto's af te leiden resultaten niet alleen afhankelijk zijn van de legering als zodanig, maar ook in belangrijke mate bepaald worden door de geschiktheid van het gebruikte etsmiddel.

HOOFDSTUK VI

DISCUSSIE

Uit de in het vorige hoofdstuk besproken experimentele resultaten blijkt, dat we het ontmenggebied in twee gedeelten kunnen splitsen, namelijk een centraal gebied en daarnaast twee randgebieden. Deze twee gedeelten onderscheiden zich, behalve door een verschil in precipitatiesnelheid, door een verschil in het mechanisme van de ontmenging, voornamelijk gekenmerkt door het al of niet optreden van "geesten" op de röntgenopnamen.

In tegenstelling tot de platina-rijke zijde van het ontmenggebied, waar de grens tussen de twee gedeelten samenvalt met de spinodale kromme, treedt deze overgang aan de goud-rijke kant van het ontmenggebied boven de spinodale kromme op. Wij willen er in dit verband nogmaals op wijzen, dat iets dergelijks ook is waargenomen door Wictorin (1947), die de overgangspunten in de ontmengsnelheid met behulp van elektrische weerstandsmetingen bepaalde. Hij vond eveneens aan de platina-rijke zijde van het ontmenggebied een goede overeenstemming met de op grond van de fluctuatietheorie van Borelius te verwachten verschijnselen, namelijk een duidelijke knik in het verloop van de aanvangssnelheid der precipitatie als functie van de temperatuur bij het passeren van de spinodale kromme. Daarentegen bleek ook uit de metingen van Wictorin, dat de overgangspunten voor de goud-rijke legeringen niet samenvielen met de spinodale kromme. Zoals in hoofdstuk II werd aangetoond, wijkt de door Wictorin berekende spinodale kromme aan deze kant van het ontmenggebied bovendien van de door ons bepaalde af, waardoor de verschillen nog groter worden, zodat ook op grond van de door hem uitgevoerde experimenten geconcludeerd kan worden, dat het overgangsgebied aan de goud-rijke kant van het ontmenggebied boven de spinodale kromme ligt.

Nu zijn er in de literatuur verschillende mogelijkheden naar voren gebracht om voor deze afwijking een verklaring te geven, welke in overeenstemming is met de fluctuatietheorie. Zo is er door Scheil en Wegener (1955) op gewezen, dat bij afschrikken van een legering vanaf de homogenisatietemperatuur tot een relatief lage temperatuur, de bij deze temperatuur behorende homogene evenwichtstoestand (metastabiel) zich niet kan instellen, zodat voor deze nieuwe toestand een andere spinodale kromme geldt dan de zogenaamde evenwichtspinodale. Als gevolg hiervan zouden we, in plaats van met een spinodale kromme, te maken hebben met een spinodaal gebied, waarvan de bovenste grens de evenwichtspinodale is. Om deze reden is volgens de genoemde auteurs dan ook geen scherpe overgang te verwachten, hetgeen vooral in tegenspraak is met de bevindingen van Wictorin. Bovendien geven Wictorin's en onze experimenten alleen

aanwijzingen voor een dergelijk overgangsgebied aan de goud-rijke kant van het ontmenggebied, waarbij het zich boven en niet beneden de evenwichts-spinodale uitstrekt.

Een andere mogelijkheid is het optreden van de door Dehlinger en medewerkers aangegeven complexen boven de spinodale-kromme; hierop is al in het eerste hoofdstuk (pagina 22 e.v.) gewezen. Behalve de daar reeds genoemde bezwaren zou ook deze theorie moeilijk in overeenstemming te brengen zijn met de goed met de spinodale samenvallende overgang aan de platina-rijke zijde van het ontmenggebied*.

Een derde mogelijkheid om het verschillend gedrag ten opzichte van de spinodale kromme aan weerszijden van het ontmenggebied te verklaren is gebaseerd op de opvattingen van Cohen (1958) over de kiemvorming en de in aansluiting daarop door Verbraak (1960) geopperde vraag in hoeverre de ligging van de spinodale kromme dan nog van invloed kan zijn op het precipitatie-proces (zie hoofdstuk I, pagina 23 e.v.). Bij berekening van de activeringsenergie voor de "klassieke" kiemvorming in Au-Ni-legeringen vond Cohen immers onwaarschijnlijk hoge waarden, die in het geheel niet in overeenstemming waren met de langs experimentele weg verkregen resultaten**. De door hem getrokken conclusie, dat het beeld van de klassieke kiemvorming -ook wel aangeduid als homogene kiemvorming- niet reëel is, is zeker juist. Analooq aan de kiemvorming van martensiet in Ni-Fe-legeringen neemt Cohen dan ook aan, dat ook voor de ontmenging in Au-Ni-legeringen "pre-existing-embryos" in de vorm van bepaalde dislocatie-configuraties noodzakelijk zijn, teneinde het op de klassieke manier berekende energie-maximum te kunnen passeren. Op een dergelijke analogie tussen deze beide soorten van fasenovergang was ook reeds gewezen door Bowles en Tegart (1955). Ook

* Hillert (1960) heeft met behulp van het door hem aangenomen model (zie noot op pag. 59) berekend dat ook in dit geval de activeringsenergie voor de kiemvorming beneden de spinodale kromme nul is, terwijl deze grootheid in ieder geval vlak boven deze kromme een dusdanig lage waarde heeft, dat er niet van een effectieve barriere voor de kiemvorming gesproken kan worden. Daarom concludeert hij, dat er geen scherpe discontinuïteit in het kinetisch gedrag te verwachten is bij het passeren van de spinodale kromme. Dit is in overeenstemming met de door Hillert, Cohen en Averbach (1960) bij Cu-Ni-Fe-legeringen waargenomen verschijnselen; maar behoeft geen algemene geldigheid te hebben.

** Een analoge berekening voor het systeem Au-Pt gaf eenzelfde resultaat te zien (zie appendix (2)). Zoals uit tabel Ap, 1 is af te leiden bedraagt de kleinste waarde der activeringsenergie -in het midden van het ontmenggebied- rekening houdend met de spanningsterm, nog altijd circa 45.000 eV, en bij verwaarlozing van deze spannings-term circa 4.000 eV, terwijl zeer vlot ontmenging optreedt bij temperaturen waarbij kT nog geen 0,1 eV bedraagt. Eveneens zeer grote getallen vinden we als we naar het aantal atomen per kiem van kritische afmetingen kijken, respectievelijk 10 miljoen en 0,5 miljoen atomen. De door Cohen berekende waarden voor deze grootheden bij Au-Ni-legeringen liggen in dezelfde orde van grootte.

Turnbull (1955a) heeft erop gewezen, dat structurele onregelmatigheden, vooral dislocaties, een belangrijke rol spelen bij de fasenovergangen in de vaste oplossingen. Hierbij hebben zij niet alleen de functie op te treden als plaatsen van verhoogde energie, maar bovendien zullen de ermee samenhangende Cottrell-wolken een begin van de uitscheiding inleiden. Daarnaast zullen de dislocaties nog als hulpmiddel dienen bij de vorming van het oppervlak tussen precipitaat en matrix en kunnen optreden als "tunnel" voor de versnelde diffusie bij de groei van de gevormde kernen.

Een steun voor deze opvattingen voor wat betreft de martensiet-overgang is het door Richman, Cohen en Wilsdorf (1959) met de electronenmicroscopie waargenomen optreden van "pre-existing-embryos", die inderdaad gestabiliseerd bleken te zijn door een netwerk van dislocaties. Daarnaast is in aansluiting op resultaten van stolingsproeven met zeer fijn verdeelde vloeistofdruppeltjes (zie ook noot op pagina 18) door Cech en Turnbull (1958) aangetoond, dat de martensiet-overgang in zeer fijn verdeelde Fe-Ni-legeringen niet optreedt bij een temperatuur waarbij dit met materiaal van grotere afmetingen wel het geval is.

Eveneens bij precipitatie-experimenten is door verschillende onderzoekers een preferente uitscheiding aan dislocaties waargenomen. Hedges en Mitchell (1953), Amelinckx (1958 en 1959) en Bontinck en Dekeyser (1959) maakten hiervan gebruik om dislocatie-netwerken in verschillende zoutkristallen zichtbaar te maken. Dash (1956) nam precipitatie van koper waar aan dislocaties in Si-Cu-legeringen. Thomas en Nutting (1959a) vonden duidelijk uitscheiding aan de randgedeelten van spiraalvormige dislocaties in Al-Cu-legeringen. Vooral dit laatste is in overeenstemming met de te verwachten spanningsafname als opgeloste atomen zich langs deze randgedeelten afzetten en dan misschien als "pre-existing-embryos" optreden.

Ook in het systeem Au-Pt is het zeer goed mogelijk dat de waargenomen verschijnselen worden veroorzaakt onder invloed van dislocaties, zij kunnen immers gemakkelijk de optredende gemoduleerde gebieden, die tot het ontstaan van de "geesten" aanleiding geven, stabiliseren. Op grond hiervan is het dan misschien mogelijk de waargenomen verschillen aan weerszijden van het ontmenggebied te verklaren en wel omdat de "geesten" worden veroorzaakt door modulaties van asymmetrische vorm. Het lijkt ons waarschijnlijk, dat de door de modulaties veroorzaakte spanningsvelden tot een bepaalde mate van asymmetrie door dislocaties kunnen worden opgeheven, terwijl daarboven stabilisatie op deze manier niet meer mogelijk is. Dienengevolge zouden dergelijke modulaties bij een kleine oververzadiging der homogene uitgangslegering niet meer kunnen optreden. Gaan we uit van de door Tiedema, Bouman en Burgers (1957) gegeven interpretatie van de in hoofdstuk V beschreven verschijnselen, namelijk dat de modulaties bestaan uit twee soorten gebieden, waarvan de relatieve grootte gegeven wordt door de concentratie-verhouding van de twee componenten ten opzichte van de grenzen van het ontmenggebied, dan is bij aanname van het bovenstaande te verwachten, dat de overgangsgebieden ongeveer symmetrisch ten opzichte van de tweefasen-

grens zullen liggen. Als dit overgangsgebied dan aan de platina-rijke zijde van het ontmenggebied (toevallig) samenvalt met de spinodale kromme, dan moet het (in overeenstemming met de experimenten) aan de goud-rijke kant van het ontmenggebied, althans voor de temperaturen waarbij de experimenten werden uitgevoerd, boven de spinodale kromme gelegen zijn.

Wij willen tenslotte nog wijzen op een door Baker, Brandon en Nutting (1959) gegeven mechanisme om de vaak waargenomen uitscheiding evenwijdig aan de kubusvlakken (zie hoofdstuk III en V) te verklaren. Deze auteurs gaan er bij het ontstaan van een nieuwe fase in kubisch vlakken gecenterde roosters van uit, dat allereerst een uitscheiding langs de octaëdervlakken optreedt, waarna een relaxatie der opgewekte spanningen plaatsvindt door de vorming van "extrinsieke"- of "intrinsieke" stapelfouten, veroorzaakt door respectievelijk condensatie van interstitiële of vacatures. Hierdoor wordt het precipitaat in eerste instantie begrensd door een $1/3a \langle 111 \rangle$ Frank sessiele dislocatie, waardoor een overgang van coherent naar incoherent wordt ingeleid.

Teneinde nu een uitscheiding evenwijdig aan de kubusvlakken te verklaren gaan Baker, Brandon en Nutting ervan uit, dat de $1/3a [\bar{1}\bar{1}1]$ dislocatie via een $1/6[\bar{1}\bar{1}4]$ dislocatie overgaat in een $a[001]$ dislocatie, tengevolge van een dubbele afschuiving van $1/6a[112]$; of dat de vorming van de $a[001]$ dislocatie plaatsvindt via de reactie van een $1/2a[011]$ dislocatie met een $1/2a[0\bar{1}1]$ dislocatie. De ontstane $a[001]$ dislocatie kan dan naar het kubusvlak klimmen en aldus de evenwijdig aan de kubusvlakken waargenomen uitscheiding stabiliseren.

Ons inziens is een dergelijk verloop niet erg waarschijnlijk. Het lijkt ons veel meer voor de hand liggend, dat de uitscheiding direct plaatsvindt aan dislocaties, die zich eventueel tot een bepaalde configuratie hebben gerangschikt. Nemen we aan dat reeds bestaande dislocaties noodzakelijk zijn bij het ontstaan van de modulaties, dan is het te verwachten, dat de dislocaties die hierbij een rol spelen van het $\langle 100 \rangle$ type zijn. Immers de glijdingsmodulus is in een $\langle 100 \rangle$ richting maximaal en dus zal een gegeven modulatie de elastische energie van een $\langle 100 \rangle$ dislocatie meer doen dalen dan die van een ander type.

APPENDIX (1).

Ter controle van de in hoofdstuk II berekende thermodynamische grootheden zijn daaruit de samenstellingen van de evenwichtsfasen bij verschillende temperaturen berekend, teneinde het ontmenggebied langs theoretische weg te bepalen (zie ook Tichelaar, 1956).

Met behulp van de vergelijkingen II, 14a; II, 14b en II, 7a (zie pagina 35) werden $\Delta\mu_A/R$ ($A=Au$) en $\Delta\mu_B/R$ ($B=Pt$) als functie van x berekend en uitgezet. We krijgen dan krommen van het type als voor een temperatuur van $1000^\circ K (727^\circ C)$ weergegeven in fig. Ap. 1a. Uit deze figuur vinden we een aantal combinaties van samenstellingen $x_{A,1}$, $x_{A,2}$ (curve x_A in fig. Ap. 1b) en $x_{B,1}$, $x_{B,2}$ (curve x_B in fig. Ap. 1b), waarvoor respectievelijk geldt, dat $\Delta\mu_{Ax_{A,1}} = \Delta\mu_{Ax_{A,2}}$

en $\Delta\mu_{Bx_{B,1}} = \Delta\mu_{Bx_{B,2}}$

Bedenken we verder, dat bij iedere temperatuur voor de contactpunten $x=x_1; x=x_2$ van de dubbele raaklijn aan de ΔG -curve (fig. II, 7), welke punten de samenstellingen van de evenwichtsfasen bij de beschouwde temperatuur aanduiden, tegelijkertijd voldaan is aan: $\Delta\mu_{Ax_1} = \Delta\mu_{Ax_2}$ en $\Delta\mu_{Bx_1} = \Delta\mu_{Bx_2}$; dan betekent dit dat we de samenstellingen der evenwichtsfasen bij de temperatuur van $1000^\circ K$ vinden als het snijpunt van de curven x_A en x_B in fig. Ap. 1b.

Deze berekening is voor een tiental temperaturen uitgevoerd en de aldus gevonden samenstellingen der evenwichtsfasen zijn tesamen met het langs experimentele weg bepaalde ontmenggebied weergegeven in fig. Ap. 2. Zoals uit deze figuur blijkt is de overeenstemming bijzonder goed.

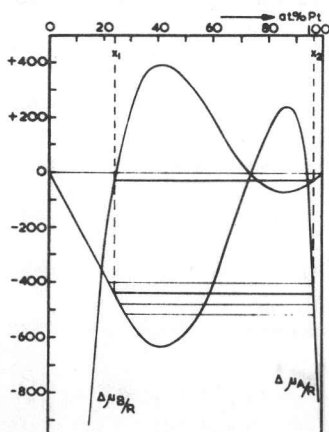


Fig. Ap. 1a.
Het verloop van $\Delta\mu_A/R$ en $\Delta\mu_B/R$ als functie van de samenstelling bij $1000^\circ K$ ($727^\circ C$)

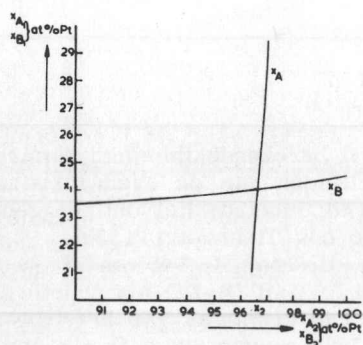


Fig. Ap.1b.
Bepaling van de evenwichts-
samenstellingen x_1 en x_2 bij
1000°K. $\Delta\mu_{Ax_1} = \Delta\mu_{Ax_2}$ en
 $\Delta\mu_{Bx_1} = \Delta\mu_{Bx_2}$

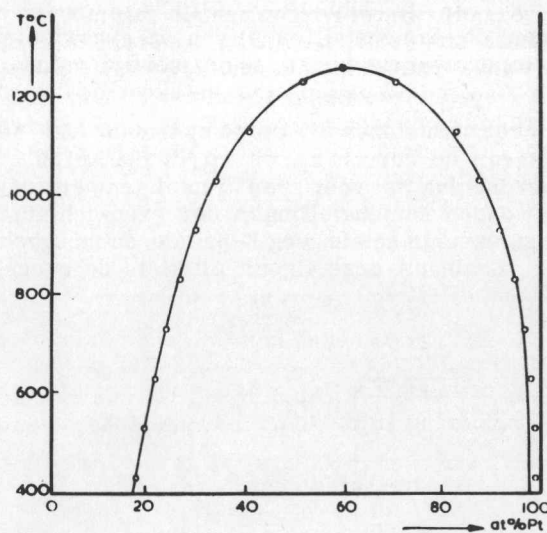


Fig. Ap. 2.
Het ontmenggebied van het systeem goud-
platina (zie fig. II, 1)
o langs thermodynamische weg berekende
punten van het ontmenggebied

APPENDIX (2)

Ter berekening van de activeringsenergie voor de kiemvorming, gebaseerd op de opvattingen van Becker, Nabarro, Turnbull et al. etc. (zie hoofdstuk I, pagina 17 e.v.), kunnen we uitgaan van een kiem, waarvan de vorm dusdanig is dat de gecombineerde spannings- en oppervlakte energie zo gering mogelijk is. In navolging van Cohen (1958) kiezen daarvoor een schijfvormig lichaam in de vorm van een afgeplatte bol met een straal r en een halve dikte c ($c \ll r$), zodat het volume ervan gelijk is aan $4/3\pi r^2 c$ en het oppervlakte gelijkgesteld mag worden aan $2\pi r^2$. De totale verandering van de thermodynamische potentiaal, welke gepaard gaat met de vorming van een dergelijke kiem van de nieuwe fase, wordt dan gegeven door:

$$\Delta W = -\frac{4}{3}\pi r^2 c \Delta\Delta G + 2\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r c^2 A \quad (\text{Ap, 1})$$

Hierin is $\Delta\Delta G$ de winst in chemische thermodynamische potentiaal per cm^3 van de nieuwe fase, σ is de oppervlakte energie per cm^2 en A een elastische constante, in navolging van Cohen zo gedefinieerd, dat cA/r de spanningsenergie-toename is per cm^3 van de nieuwe fase. De kritische waarden voor r (r^*) en c (c^*) vinden we als we vergelijking Ap,1 differentieren naar r en c en deze partiele differentialen gelijk stellen aan nul. Dit geeft

$$r^* = \frac{4A\sigma}{\Delta\Delta G^2} \quad (\text{Ap, 2})$$

$$c^* = \frac{2\sigma}{\Delta\Delta G} \quad (\text{Ap, 3})$$

Substitutie van r^* en c^* in Ap,1 geeft dan de kritische waarde voor de totale verandering in de thermodynamische potentiaal (ΔW^*):

$$\Delta W^* = \frac{32\pi A^2 \sigma^3}{3\Delta\Delta G^4} \quad (\text{Ap, 4})$$

Deze treedt als een energie-barriere op, welke het systeem moet passeren teneinde kernen van de nieuwe fase te verkrijgen.

Voor een temperatuur van 650°C zijn deze grootheden voor het systeem Au-Pt berekend; de belangrijkste waarden zijn weergegeven in Tabel Ap,1. De benodigde termen werden als volgt verkregen: $\Delta\Delta G$ voor de verschillende samenstellingen volgt uit hoofdstuk II (fig. II, 7); σ werd gelijkgesteld aan 1000 erg/cm^2 ; voor A werd gebruik gemaakt van de door Nabarro (1940) voor een dergelijke kiem

TABEL Ap.1

Activeringsenergie en aantal atomen/kiem voor Au-Pt-legeringen bij 650 °C								
x at. % Pt	Incoherente kiem(schijf)oppervl.+spanning				Incoherente kiem(bol)alleen oppervlak			
	$\Delta W^* = \frac{32\pi A^2 \sigma^3}{3\Delta G^4}$			aantal atomen per kiem	$\Delta W^* = \frac{16\pi \sigma^3}{3\Delta G^2}$			aantal atomen per kiem
	erg/kiem	eV/kiem	cal/Mol. kiem		erg/kiem	eV/kiem	cal/Mol. kiem	
25,2	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{10}$	$4,2 \cdot 10^{14}$	$1,9 \cdot 10^{16}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^{10}$
30,2	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^9$	$7,7 \cdot 10^{13}$	$7,4 \cdot 10^{12}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^9$	$3,5 \cdot 10^8$
40,2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^9$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^8$	$5,2 \cdot 10^6$
40,5*	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^6$
50,2	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^5$	$6,5 \cdot 10^9$	$8,1 \cdot 10^7$	$9,8 \cdot 10^{-9}$	$6,1 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^8$	$8,9 \cdot 10^5$
59,7**	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^7$	$6,2 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^3$	$8,9 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^5$
70,2	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^9$	$3,5 \cdot 10^7$	$6,2 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^3$	$8,9 \cdot 10^7$	$4,6 \cdot 10^5$
80,1	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^{10}$	$4,0 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$8,4 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^6$
88,5***	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^7$	$6,4 \cdot 10^{11}$	$1,9 \cdot 10^{10}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^4$	$6,4 \cdot 10^8$	$9,5 \cdot 10^6$
90,1	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^{12}$	$7,4 \cdot 10^{10}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^7$
95,1	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{10}$	$4,5 \cdot 10^{14}$	$8,2 \cdot 10^{13}$	$9,9 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^{10}$	$8,9 \cdot 10^8$

* x₁ spinodale** x_{midden} ontmenggebied*** x₂ spinodale

X
gegeven vergelijking, zodat $A = 21G\delta^2$. Hierin is δ het relatieve verschil in roosterparameter tussen precipitaat en matrix. Aangenomen is dat de gevormde kiem direct incoherent is en dat steeds die evenwichtsfase als uitgescheiden fase ontstaat, die het verst van de homogene uitgangssamenstelling verwijderd is. De glijdingsmodules werd gelijk gesteld aan 10^{12} dyne/cm². Gezien de hoge waarden der verkregen grootheden is de berekening ook uitgevoerd onder aanname, dat we de spanningsterm geheel kunnen verwaarlozen, waardoor de klem bolvormig wordt en ΔW^* gegeven wordt door:

$$\Delta W^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G^2}$$

(Ap,5)

Ook de aldus berekende waarden zijn in de tabel opgenomen.

Wij willen er ten overvloede nog op wijzen, dat deze berekeningen slechts een illustratie zijn van de onwaarschijnlijk hoge waarden die verkregen worden bij toepassing van het klassieke beeld der kiemvorming. Bovendien zijn deze berekeningen sterk benaderd, omdat de ervoor belangrijke grootheden als oppervlakte spanning, elastische constanten etc. voor de door ons onderzochte legeringen voor geen enkele samenstelling bekend zijn. Zij werden dan ook over het gehele gebied als constant aangenomen met getallenwaarden, gebaseerd op een paar schaarse gegevens, die in de desbetreffende handboeken voor de zuivere componenten bij enkele temperaturen gegeven waren. Daarnaast kan, gezien de waargenomen verschijnselen bij de precipitatie in Au-Pt-legeringen, a priori gesteld worden dat de uitgevoerde berekeningen zeker voor dit systeem onjuist zijn. Het staat immers onomstotelijk vast, dat in het midden van het ontmenggebied de eerste vorm van uitscheiding niet bestaat uit incoherente kiemen van de verst verwijderde evenwichtssamenstelling, maar uit een periodieke modulatie van coherente gebieden, die afwisselend iets rijker en iets armer zijn aan de opgeloste stof dan de homogene uitgangslegering, aanleiding gevend tot de in hoofdstuk III en V besproken anomale verstrooiing der röntgenstralen. Wel is het in principe mogelijk voor dergelijke coherente gebieden een berekening voor de benodigde activeringsenergie uit te voeren, waarbij we gebruik kunnen maken van een eveneens door Nabarro (1940) aangegeven wijze om de spanningsenergie te berekenen, maar zelfs een globale berekening-als hierboven uitgevoerd voor incoherente uitscheiding van kiemen van de evenwichtssamenstelling- zou dan in ieder geval de bekendheid vereisen van de juiste samenstelling der coherente lamellen en van hun afmetingen. Daarnaast vereist de door Nabarro aangegeven manier om de spanningsterm te kunnen berekenen de nauwkeurige waarden der drie elasticiteitsmoduli van de verschillende legeringen. Al deze gegevens ontbreken evenwel en maken dus zelfs een enigszins benaderde berekening onmogelijk.

SAMENVATTING

In dit proefschrift wordt nagegaan of de volgens de fluctuatietheorie van de precipitatie te verwachten invloed van de spinodale kromme op de snelheid en het mechanisme van de ontmenging, in het systeem goud-platina optreedt. De keuze van het systeem is in de Inleiding gemotiveerd.

De met behulp van deze fluctuatietheorie af te leiden invloed van het teken van de tweede afgeleide van de thermodynamische potentiaal naar de samenstelling op de precipitatieverschijnselen wordt in het eerste hoofdstuk uiteengezet en vergeleken met de in enkele systemen verkregen resultaten. Vervolgens wordt een overzicht gegeven van de klassieke kiemvormingstheorie en de daarop betrekking hebbende aanvullingen en verbeteringen.

In het tweede hoofdstuk wordt het fasendiagram van het systeem goud-platina, dat een gesloten ontmenggebied bevat in de vaste fase, besproken en worden de voor het onderzoek belangrijke thermodynamische grootheden gedefinieerd. Een vergelijking wordt afgeleid voor de toename van de thermodynamische potentiaal bij menging van een totale hoeveelheid van 1 Mol der beide componenten van een binaire legering als functie van de temperatuur en de samenstelling. De zes constanten, die in deze vergelijking voorkomen, worden voor het systeem goud-platina berekend en met behulp daarvan wordt de spinodale kromme in het ontmenggebied bepaald. Deze spinodale kromme blijkt vooral aan de goud-rijke kant van het ontmenggebied af te wijken van die gevonden door andere onderzoekers. Ter controle van de in dit hoofdstuk uitgevoerde thermodynamische berekeningen is in appendix (1) het ontmenggebied berekend. De overeenstemming met het langs experimentele weg gevonden ontmenggebied is goed.

Naar aanleiding van de in het beginstadium van de ontmenging waargenomen anomale diffractie der röntgenstralen, is in het derde hoofdstuk een overzicht gegeven van pre-precipitatieverschijnselen. Hierbij is onderscheid gemaakt tussen systemen met een groot en die met een klein verschil in roosterconstante der samenstellende bestanddelen. Naast een algemeen overzicht en een vergelijking met de "sequence-theorie" is vooral het optreden van "geesten" nagegaan.

In het vierde hoofdstuk wordt de experimentele methodiek behandeld. Zowel één- als polykristallijne preparaten werden in het onderzoek betrokken. In het bijzonder worden de bereiding der éénkristallijne legeringen en de techniek van de röntgen-opnamen, de hardheidsbepalingen en de microscopische onderzoeken beschreven.

In het vijfde hoofdstuk zijn de uit het onderzoek verkregen resultaten behandeld. De langs röntgenografische weg bepaalde punten van het ontmenggebied bleken goed overeen te stemmen met die van andere onderzoekers.

In het centrale deel van het ontmenggebied worden tussen begin-

toestand (homogene legering) en eindtoestand (twee evenwichtsfasen) "geesten" en "vegen" op de röntgenfoto's waargenomen. Het "geesten"-stadium wordt gekenmerkt door het optreden van nevenreflecties van ongelijke intensiteit aan weerszijden van de hoofdreflecties der homogene legering. Hierbij liggen voor de goud-rijke legeringen de meest intensieve "geesten" aan de lage orde kant, voor de platina-rijke legeringen aan de hoge orde kant. Deze "geesten" worden toegeschreven aan het optreden van periodieke modulaties in de roosterparameter in de $\langle 100 \rangle$ richtingen van de matrix. De "golflengte" der perioden, welke varieert van enkele tientallen tot een paar honderd Ångström, hangt af van de voorhistorie, de ontmengtemperatuur, de ontmengtijd en de samenstelling.

Het "vegen"-stadium werd geïnterpreteerd met behulp van het reciproke rooster, aan de hand van monochromatische röntgenopnamen van gedeeltelijk ontmengde georiënteerde éénkristallijne legeringen. Hieruit bleek dat de "vegen" veroorzaakt worden door plaatjes, evenwijdig aan de $\{100\}$ vlakken van de matrix (voorgesteld door "stokjes" in de $\langle 100 \rangle$ richtingen van het reciproke rooster).

In de uiteindelijke evenwichtstoestand blijkt bij éénkristallijne legeringen evenwijdige uitscheiding te zijn opgetreden.

De platina-rijke legeringen geven een duidelijk verschil in de ontmengsnelheid te zien aan weerszijden van de spinodale kromme. Ook blijkt dat aan deze kant van het ontmenggebied in de legeringen met $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$ de beide evenwichtsfasen door "uphill-diffusie" tegelijkertijd (via het "geesten"-stadium) ontstaan, in tegenstelling met de boven de spinodale kromme ontmengde legeringen. Hierbij treedt geen "geesten"-stadium op en vindt uitscheiding plaats van de in samenstelling het meest afwijkende evenwichtsfase (door uphill-diffusie), terwijl de matrix continu in samenstelling verandert (door downhill-diffusie). Alhoewel deze verschillen, zij het minder duidelijk, ook optraden aan de goud-rijke kant van het ontmenggebied, bleek het overgangsgebied bij deze legeringen af te wijken van de spinodale kromme.

Uit de hardheidsmetingen blijkt dat er in het beginstadium van de ontmenging een sterke stijging in de Vickers' microhardheid optreedt. Bij ontmenging bij constante temperatuur is de maximale waarde hoger en wordt deze eerder bereikt naarmate de oververzadiging groter is. Bij ontmenging bij constante samenstelling is de maximale waarde hoger bij lagere temperatuur. Na het bereiken der maximale waarde treedt aanvankelijk een snelle, vervolgens een langzamere daling op in de Vickers' microhardheid. Ook treedt in deze legeringen reversie op.

Uit de waargenomen microstructuren blijkt, dat in alle goud-rijke legeringen en in beneden de spinodale kromme ontmengde platina-rijke legeringen een korrelgrens precipitatie optreedt. Een boven de spinodale kromme ontmengde platina-rijke legering vertoont een afwijkend beeld.

In het zesde hoofdstuk wordt gewezen op de rol die structurele onregelmatigheden, vooral dislocaties, bij het kiemvormingsproces van fasen-overgangen in de vaste oplossing kunnen spelen.

SUMMARY

This thesis deals with the question whether the influence of the spinodal curve on the rate and the mechanism of the precipitation-process, as can be expected according to the fluctuation-theory, holds for the gold-platinum system.

The influence of the sign of the second derivative of the Gibbs' free energy with respect to composition on the precipitation phenomena has been outlined in the first chapter. The theoretical deductions so derived have been compared with the experimental results of some other metal systems. Further a survey is given of the classical nucleation-theory with later supplements and improvements.

In chapter II the equilibrium-diagram of the gold-platinum system is discussed. This diagram shows a miscibility-gap in the solid state. A thermodynamic expression is derived for the increase in the Gibbs' free energy arising from the mixing of a total amount of 1 mole of the components of a binary system as a function of temperature and composition. The six constants occurring in this expression are calculated for the gold-platinum system. From these the spinodal curve in the solubility-gap is derived. A comparison of the so obtained spinodal curve with those given by other investigators shows a deviation, especially at the gold-rich side of the miscibility-gap. In order to check the thermodynamic calculations carried out in this chapter, the twophase boundary is calculated (appendix (1)) and proves to be in good agreement with the experimentally determined data.

Considering the fact that anomalous X-ray diffraction effects were observed in the beginning of the precipitation-process, chapter III gives a survey of pre-precipitation phenomena. A distinction has been made between systems with a large and with a small difference in lattice parameter. Following a general review and a comparison with the "sequence-theory" attention has been paid in particular to the appearance of "ghosts" on the diffraction-photographs.

Chapter IV deals with experiments. Both single crystals and polycrystalline test-pieces were used. Especially the preparation of the single crystals is discussed and the experimental conditions concerning the X-ray photographs, the hardness-measurements and the microscopic investigation are given.

In chapter V the experimental results are treated. The experimentally determined points of the two-phase boundary are in good agreement with those found by other investigators.

Alloys with a composition in the central part of the solubility-gap show "ghosts" and "non-Laue-streaks" on the X-ray photographs in the beginning of the precipitation-process. The "ghosts", being side-bands accompanying the normal reflections, differ in intensity at both sides of the reflection lines. For the gold-rich alloys they have the greatest intensity on the lower Θ side, for the platinum-

rich alloys on the higher Θ side. The "ghosts" are caused by a periodic modulation in the lattice parameter in the $\langle 100 \rangle$ directions of the matrix. The "wave-length" of the modulation, varying from some tens to some hundreds Ångströms, depends on the history prior to the annealing treatment, the temperature of annealing, the annealing-time and the composition of the original homogeneous alloy.

The "non-Laue-streaks" are treated with the method of the reciprocal lattice. From X-ray photographs (taken with monochromatized radiation) of partly decomposed single crystals it could be concluded that they were caused by platelets, parallel to the cube-planes of the matrix (represented by "rods" in the $\langle 100 \rangle$ directions of the reciprocal lattice).

From the X-ray photographs with single crystals it is apparent that the final gold- and platinum-rich phases both have the same orientation as the original homogeneous solid solution.

The platinum-rich alloys show a distinct difference in the rate and the mechanism of decomposition on both sides of the spinodal curve. For alloys "below" the spinodal curve, that are alloys for which $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$, the decomposition results in the formation of both equilibrium phases directly from the homogeneous solid solution by uphill-diffusion (via the "ghosts"-stage). In alloys decomposing "above" the spinodal curve, that are alloys for which $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$, the "ghosts" are absent and the mechanism of the precipitation-process consists of the segregation, by uphill-diffusion, of the gold-rich phase - i. e. the equilibrium phase most deviating in composition - in a matrix continuously depleting by downhill-diffusion. The same differences - though less clear - occur with the gold-rich alloys. However, at this side of the miscibility-gap the transition does not coincide with the spinodal curve.

From the hardness-measurements it appears that the Vickers' microhardness increases rapidly in the beginning of the precipitation-process. Decomposition at constant temperature gives a maximum value, which is higher and is sooner reached for higher supersaturation. For decomposition at constant composition the maximum value is higher at lower temperatures. On prolonged annealing the hardness shows an at first rapid and then gradual decrease. There also occurs a reversion in these alloys.

As shown by the microphotographs, in all gold-rich alloys and in the platinum-rich alloys with $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 < 0$ the decomposition takes place in a discontinuous way. A platinum-rich alloy with $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 > 0$ shows a different type of precipitation.

In chapter VI it is pointed out that lattice imperfections, especially dislocations, may play an important role during the nucleation of phase-transformations in solid solutions.

LITERATUUR

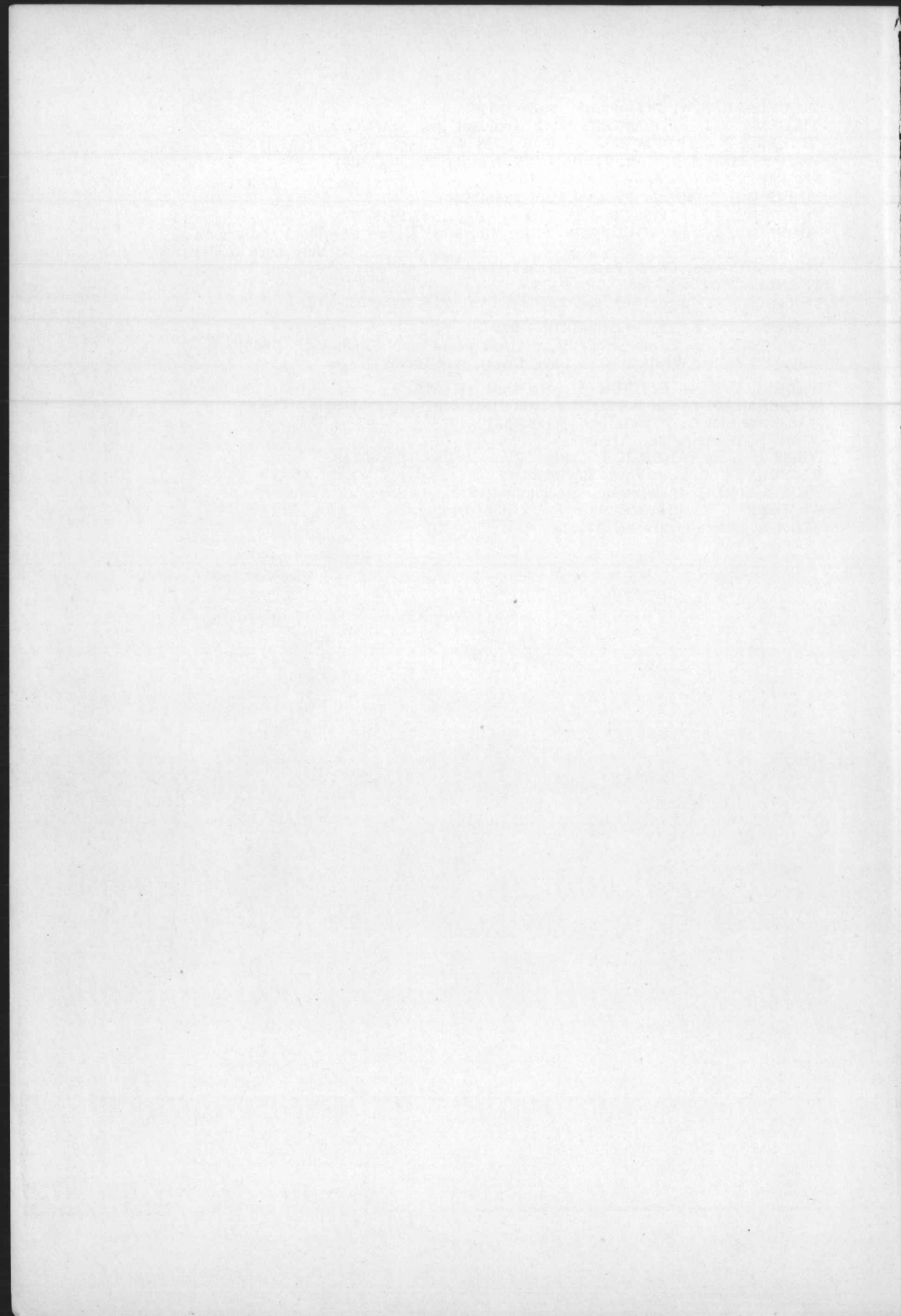
- AMELINCKX S.: Acta Met. 6(1958)34
 AMELINCKX S.: Acta Met. 7(1959)650
 BAKER R.G., BRANDON D.G. en NUTTING J.: Phil. Mag. 4(1959)1339
 BARRETT C.S. en GEISLER A.H.: J. Appl. Phys. 11(1940)733
 BARRETT C.S. en GEISLER A.H.: Metallurgist 3(1941)
 BARRETT C.S., GEISLER A.H. en MEHL R.F.: Trans. A.I.M.E. 143(1941)134
 BAGARJATSKII J.A.: Zj. T.F. 18(1948)827
 BAGARJATSKII J.A.: Zj. T.F. 20(1950)424
 BECKER R. en DÖRING W.: Ann. Phys. 24(1935)719
 BECKER R.: Ann. Phys. 32(1938)128
 BECKER R.: Proc. Phys. Soc. London 52(1940)71
 BERNAL J.D.: Proc. Roy. Soc. London A. 113(1926)117
 BIEDERMANN E. en KNELLER E.: Z. Metallk. 47(1956)289 en 760
 BIEDERMANN E.: Acta Cryst. 13(1960)650
 BONTINCK W. en DEKEYZER W.: Acta Met. 7(1959)389
 BORELIUS G.: Ann. Phys. 20(1934)57 en 650
 BORELIUS G.: Ann. Phys. 24(1935)489
 BORELIUS G.: Ann. Phys. 28(1937)509
 BORELIUS G.: Ann. Phys. 33(1938)517
 BORELIUS G., LARRIS F. en ÖHLSSON E.: Ark. Mat. Astr. Fysik 31A(1944)No 10
 BORELIUS G.: Ark. Mat. Astr. Fysik 32A(1945)No 1
 BORELIUS G. en LARSSON L.E.: Ark. Mat. Astr. Fysik 35A(1948)No 13
 BORELIUS G.: Trans. A.I.M.E. 191(1951)477
 BOWLES J.S. en TEGART W.J. McG.: Acta Met. 3(1955)70
 BRADLEY A.J.: Proc. Phys. Soc. London 52(1940)80
 BRAGG W.L.: Proc. Roy. Soc. London A. 179(1941)61
 BÜCKLE C., GENTY B. en MANENC J.: Rev. Métall. 56(1959)247
 BURGERS W.G.: IXth Solvay Conference, Brussel "The structure of the Solid State" (1951)73

 CASTAING R.: Rev. Métall. 52(1955)669
 CECH R.E. en TURNBULL D.: Trans. A.I.M.E. 212(1958)395
 CLEMM P.C. en FISHER J.C.: Acta Met. 3(1955)70
 COHEN M.: Trans. A.I.M.E. 212(1958)171
 DAHL O., HOLM E. en MASING G.: Wiss. Veroff. Siemens-konzern VIII, 1(1929)154
 DANIEL V. en LIPSON H.: Proc. Roy. Soc. London A. 181(1943)368
 DANIEL V. en LIPSON H.: Proc. Roy. Soc. London A. 182(1944)378
 DARLING A.S., MINTERN R.A. en CHASTON J.C.: J. Inst. Metals 81(1952)125 en 599
 DASH W.C.: J. Appl. Phys. 27(1956)1193
 DEHLINGER U.: Z. Kristall. 65(1927)615
 DEHLINGER U.: Chem. Physik der Metalle und Legierungen, Leipzig (1939)
 DEHLINGER U. en KNAPP H.: Z. Metallk. 43(1952)223
 DEHLINGER U. en FRANZ H.: Z. Metallk. 48(1957)176
 DEHLINGER U. en PFEIDERER H.: Z. Metallk. 50(1959)407
 DOERINCKEL F.: Z. Anorg. Chem. 34(1907)345
 DUMOND J.W.M.: Proc. National Academy of Sciences 45(1959)1052
 DUMOND J.W.M.: Annals of Physics 7(1959)365

- EINSTEIN A. :Ann. Phys. 33(1910)1275
- ERHARD T. en SCHERTAL A. :Jahrb. f. Berg. u. Hüttenw. in Sachsen 154(1879)1052
- FINK W. L. en SMITH D. W. :Trans. A. I. M. E. 137(1940)95
- FISHER J. C., HOLLOMON J. H. en TURNBULL D. :Trans. A. I. M. E. 175(1948)911
- FISHER J. C., HOLLOMON J. H. en TURNBULL D. :J. Appl. Phys. 19(1948)775
- FRANZ H. :Über die Aushärtung von Aluminium-Kupfer-Legierungen, Düsseldorf (1957)
- GAYLER M. L. V. :J. Inst. Metals 28(1922)213
- GEROLD V. :Z. Metallk. 45(1954)593 en 599
- GEROLD V. :Z. Metallk. 46(1955)623
- GEROLD V. en HABERKÖRN H. :Z. Metallk. 50(1959)568
- GEISLER A. H. en HILL J. K. :Acta Cryst. 1(1948)238
- GEISLER A. H. en NEWKIRK J. B. :Trans. A. I. M. E. 180(1949)101
- GEISLER A. H. :Phase Transformations in Solids, London (1951)387
- GEISLER A. H., BARRETT C. S. en MEHL R. F. :Trans. A. I. M. E. 152(1943)182
- GIBBS J. W. :Scientific Papers Vol. 1(1906)314
- GRAF R. :C. R. Acad. Sci. Paris 244(1957)337
- GRIGORJEW A. T. :Z. Anorg. Chem. 178(1929)97
- GRUBE G., SCHNEIDER A. en ESCHÜ. :Heraeus Festschrift (1951)20
- GRUHL W. en WASSERMANN G. :Metall 5 (1951)93 en 141
- GUINIER A. :Nature 142(1938)569
- GUINIER A. :C. R. Acad. Sci. Paris 206(1938)1641
- GUINIER A. :J. Phys. Radium 3(VIII) (1942)124
- GUINIER A. :Metaux et Corrosion 18(1943)209
- GUINIER A. en JACQUET P. :C. R. Acad. Sci. Paris 217(1943)22
- GUINIER A. en JACQUET P. :Rev. Metall. 41(1944)1
- GUINIER A. en LAMBOT H. :C. R. Acad. Sci. Paris 227(1948)74
- GUINIER A. :C. R. Acad. Sci. Paris 231(1950)655
- GUINIER A. :Z. Elektrochem. 56(1952a)468
- GUINIER A. :Z. Metallk. 43(1952b)217
- GUINIER A. :Acta Met. 3(1955)510
- GUINIER A. :J. Metals 8(1956)673
- GUINIER A. :Brit. J. Appl. Phys. 10(1959)438
- HARDY H. K. :J. Inst. Metals 75(1948/49)707
- HARDY H. K. :Acta Met. 1(1953)202
- HARDY H. K. en HEAL T. J. :Progress in Metal Physics, London 5(1954)156
- HARGREAVES M. E. :Acta Cryst. 4(1951)301
- HATCHETT Ch. :Phil. Trans. 93(1803)43
- HEDGES J. M. en MITCHELL J. W. :Phil. Mag. 44(1953)223
- HILLERT M. :Metallurgy Reports 11 (1960)no. 4
- HILLERT M., COHEN M. en AVERBÄCH B. L. :Metallurgy Reports 11 (1960)no. 5
- HOBSTETTER J. N. :Trans. A. I. M. E. 180(1949) 121
- HOLDEN A. N. :Trans. A. S. M. 42(1950)319
- HOLLOMON J. H. en TURNBULL D. :Progress in Metal Physics, London 4(1953)333
- HOWE J. L. en HOLZ H. C. :Bibliography of the metals of the Platinum Group (1919)
- JAGODZINSKI H. en LAVES F. :Z. Metallk. 40(1949)296
- JOHANSSON C. H. en LINDE J. O. :Ann. Phys. 5(1930)762
- JOHANSSON C. H. en HAGSTEN O. :Ann. Phys. 28(1937)520
- JONES W. J. :Ann. Phys. 41(1913)441
- JONES W. J. en PARTINGTON J. R. :Phil. Mag. 29(1915)35
- KÄLLBÄCK O., NYSTRÖM J. en BORELIUS G. :Ingeniorsvetenskapsakademiens Handl. no. 157(1941)
- KEESOM W. H. en KURRELMMEYER B. :Phys. Rev. 57(1940)1068

- KOCHENDÖRFER A.:Z.Kristallgr. 101(1939)149
KONOBJEWSKI S.:Z.Phys.Chem. A171(1934)25
KOOPY C.: niet gepubliceerd werk.
KOSTER W. en BRAUMANN Fr.:Z.Metallk. 43(1952)193
LAMBOT H.:Rev. Métall. 47(1950)709
MANENC J.:C.R.Acad.Sci.Paris 238(1954)116 en 1817
MANENC J.:Rev. Métall. 54(1957a)161
MANENC J.:Rev. Métall. 54(1957b)867
MANENC J.:Acta Met. 7(1959a)124
MANENC J.:C.R.Acad.Sci.Paris 248(1959b)1814
MANENC J.:Acta Met. 7(1959c)807
MEHL R.F. en JETTER L.K.:Age Hardening of Metals A.S.M. (1940)342
MEIJERING J.L.:J.Phys.Chem.Solids (1960), in druk
MERICA P.D., WALTENBERG R.G. en SCOTT H.:U.S.Bur.Stand.Sci.Papers
347(1919)
MERICA P.D., WALTENBERG R.G. en SCOTT H.:Trans.A.I.M.E. 64(1921)41
MIDOWNIK A.P.:J.Inst.Metals 83(1955)258
MOTT N.F. en NABARRO F.R.N.:Proc.Phys.Soc.London 52(1940)86
MÜNSTER A. en SAGEL K.:Z.Physik.Chem.Neue Folge 23(1960)415
NABARRO F.R.N.:Proc.Phys.Soc.London 52(1940)90
NABARRO F.R.N.:Proc.Roy.Soc.London A. 175(1940)519
NABARRO F.R.N.: "Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys",
London (1947)237
NICHOLSON R.B. en NUTTING J.:Phil. Mag. 3(1958)531
NEWKIRK J.B.:Precipitation from Solid Solution A.S.M. (1959)6
NUTTING J.:Brit. J. Appl. Phys. 10(1959)438
NOWACK L.:Z. Metallk. 22(1930)94
PAGANELLI M. en NOGARE E. DALLE: Alluminio 26(1957)51
PALATNIK L.S. en ZORIN W.S.:Dokladi Akad.N.S.S.S.R. 126(1959)1254
PRESTON G.D.:Nature 142(1938)570
PRESTON G.D.:Phil. Mag. 26(1938)855
PRESTON G.D.:Proc.Roy.Soc.London A. 166(1938)72
PRESTON G.D.:Proc.Roy.Soc.London A. 167(1938)526
PRINSEP J.:Phil. Trans. 118(1828)79
RAUB E. en WÖRWAG G.:Z. Metallk. 46(1955)513
RICHMAN H.M., COHEN M. en WILSDÖRF H.G.F.:Acta Met. 7(1959)819
RUDBERG E.:IXth Solvay Conference, Brussel "The Structure of the Solid
State" (1951)167
RUDMAN P.S., FLINN P.A. en AVERBACH B.L.:J. Appl. Phys. 24(1953)365
SACK M.:Z. Anorg. Chem. 35(1903)249
SCHEFFER F.E.C.:Toep. der Thermodynamica op Chem. Processen, Delft(1958)
SCHEIL E. en STADELMAIER H.H.:Z. Metallk. 43(1952)227
SCHMALZRIED H. en GEROLD V.:Z. Metallk. 49(1958)291
SILCOCK J.M., HEAL T.J. en HARDY H.K.:J. Inst. Metals 82(1953/54)239
SILCOCK J.M.:Brit. J. Appl. Phys. 10(1959)439
SMOLUCHOWSKI R.:Phase Transformations in Solids, London (1951)149
SMITH C.S.:Age Hardening of Metals A.S.M. (1940)425
STADELMAIER H.H. en HÜTTER L.J.:Z. Metallk. 50(1959)41
STENZEL W. en WEERTS J.:Siebert Festschrift (1931)300
STENZEL W. en WEERTS J.:Mitt. Material-prüfungsanst.Sonderheft 19(1932)51
THOMAS G. en NUTTING J.:J. Inst. Metals 5(2) (1959)81
THOMAS G. en NUTTING J.:Acta Met. 7(1959a)515
THOMAS G.:Brit. J. Appl. Phys. 10(1959)440

TICHELAAR G.W.:Dissertatie, Delft (1956)
 TIEDEMA T.J. en BURGERS W.G.:Appl.Sci.Res. 4A(1953)243
 TIEDEMA T.J.,BOUMAN J. en BURGERS W.G.:Acta Met. 5(1957)310
 van der TOORN L.J. en TIEDEMA T.J.:Acta Met. 8(1960)
 van der TOORN L.J.:Acta Met. 8(1960)
 TURNBULL D.:Metals Technol.Publ.2365(1948)
 TURNBULL D. en FISHER J.C.:J.Chem.Phys. 17(1949)71
 TURNBULL D. en HOLLOMON J.H.: "Physics of the Powder Metallurgy",
 New York (1951)
 TURNBULL D.:J.Chem.Phys. 20(1952)411
 TURNBULL D.:Acta Met. 3(1955)55
 TURNBULL D.:Impurities and Imperfections A.S.M. (1955a)121
 VERBRAAK C.A.:Dissertatie, Delft (1959)
 VERBRAAK C.A.:Symposium "Reactiviteit vaste stof" Eindhoven, (1960)
 VOLMER M. en WEBER A.:Z.Phys.Chem. 119(1926)277
 WALKER C.B. en GUINIER A.:Acta Met. 1(1953)568
 WASSERMANN G. en WEERTS J.:Metallwirtsch. 14(1935)605
 WASSERMANN G.:Z.Metallk. 48(1957)223
 WEBB M.B.:Acta Met 7(1959)748
 WEISS R.J. en TAUER K.J.:J.Phys.Chem.Solids 7(1958)249
 WICTORIN C.G.:Ann.Phys. 33(1938)509
 WICTORIN C.G.:Dissertatie, Stockholm (1947)
 WICTORIN C.G.:Ark.Mat.Astr.Fysik B36(1948)no.8
 WILM A.: Metallurgie 8(1911)225



STELLINGEN

I

De algemeen gebruikelijke methode om de capaciteit van een biologisch-oxydatieve-zuiveringsinstallatie voor het zuiveren van industrieel afvalwater te berekenen op grond van de inwoner-aequivalentie, zoals deze volgt uit standaard BOD₅-bepalingen van dit afvalwater, is in vele gevallen onjuist.

Imhoff K.: Taschenbuch der Stadtentwässerung, München (1954)

Oberton A. C. E. en Stack V. T.: Sew. and Ind. Wastes 29 (1957)1267

Busch A. W.: Sew. and Ind. Wastes 30 (1958)1336

II

De bewering van Borchers, Jordan en Schwarzwälder, dat de temperatuur waarbij polygonisatie begint, afneemt naarmate de zuiverheid van een metaal groter is, is in haar algemeenheid onjuist.

Borchers H., Jordan H. en Schwarzwälder R.: Metall 13 (1) (1959)12

III

De berekening van het electroforese-effect als weergegeven door Dingemans, suggereert een grotere onnauwkeurigheid dan in werkelijkheid het geval is.

Dingemans P.: Electrochemie, Delft (1955)

IV

In het kader van de theorie van de vervangingswaarde moet bij het bepalen van het nadeel ontstaan door een daling van de vervangingswaarde van een duurzaam slijtend productiemiddel niet alleen de waardedaling daarvan in ogenschouw worden genomen, maar tevens de tegengestelde invloed van het onveranderde fiscale waarderings-systeem.

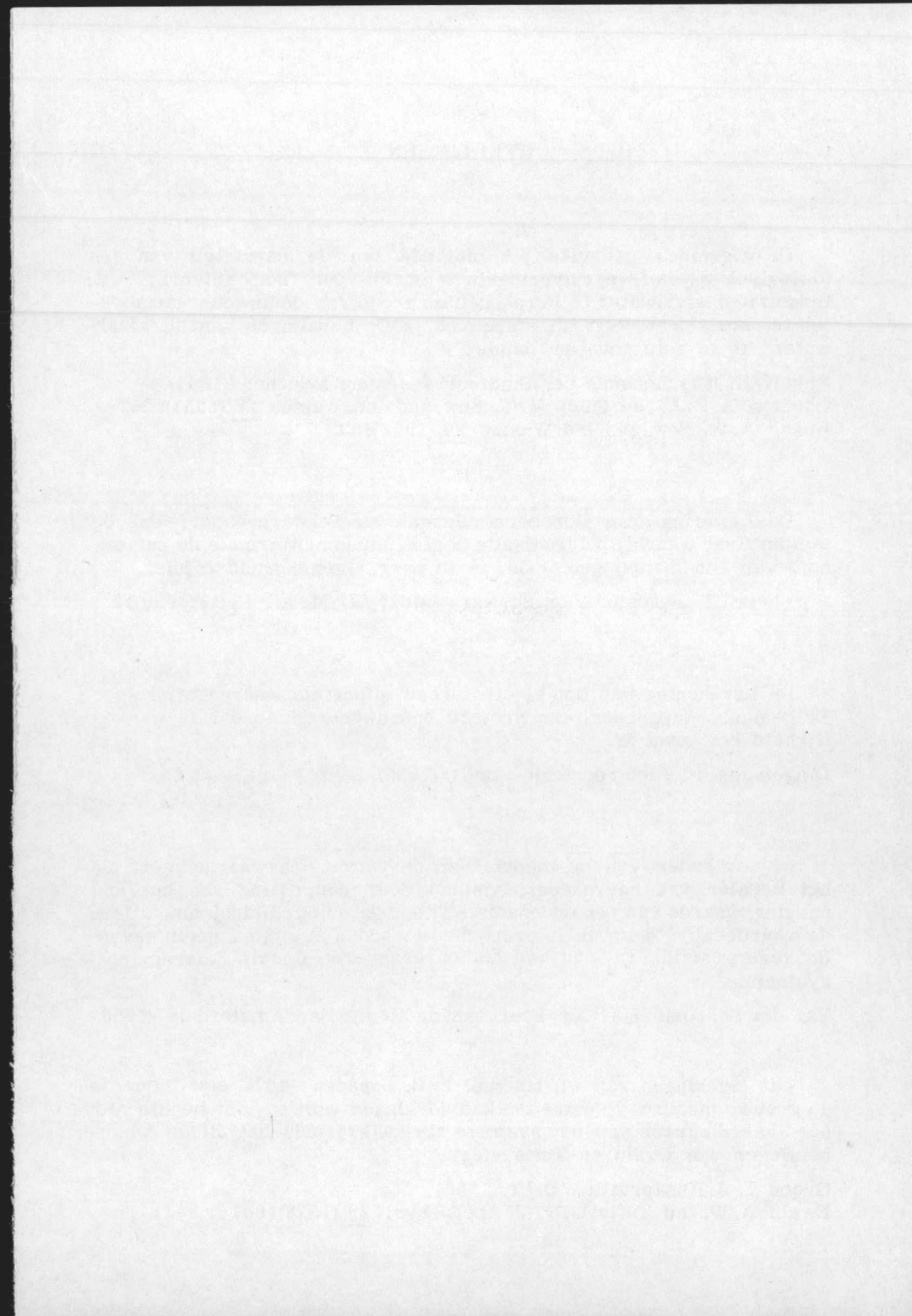
Van der Schroeff H. J. De Leer van de Kostprijs, Amsterdam (1953)

V

Dat legeringen van wit tin met kwik beneden -40°C niet meer in de grauwe modificatie omzetten kan verklaard worden met behulp van het fasendiagram van het systeem tin-kwik, zoals dat uit de waarnemingen van Ewald en Tufte volgt.

Groen L. J.: Dissertatie, Delft (1956)

Ewald A. W. en Tufte O. N.: J. Appl. Phys. 29 (1958)1007



VI

De veronderstelling van Alexander en Moroson, dat door U.V. straling de waterstof-bindingen van desoxyribonucleïne zuur moleculen worden verbroken alvorens de daarin voorkomende pyrimidine moleculen worden aangetast, is onjuist.

Alexander P. van Moroson H.: *Nature* 185 (1960) 678

Shack J. en Thompsett J. M.: *J. Biol. Chem.* 197 (1952) 17

Beukers R., IJlstra J. en Berends W.: *Rec. trav. chim.* 79 (1960) 101

VII

Zolang er op internationaal niveau geen normalisatie heeft plaatsgevonden met betrekking tot de lengte-eenheid der röntgenstraling is het beslist noodzakelijk, dat de in de literatuur gegeven waarden van de erbij behorende eenheid worden voorzien.

Hodgman Ch. D. etc.: *Handbook of Chemistry and Physics* 39 (1957/58)

Taylor A.: *An Introduction to X-ray Metallography*, London (1949)

DuMond J. W. M.: *Proc. Nat. Acad. Sci. (U. S.)* 45 (1959) 1052

VIII

De theorie van McFarlane en Tabor betreffende het verband tussen wrijvingscoëfficiënt en coëfficiënt van adhesie wordt niet bevestigd door hun meetresultaten.

McFarlane J. S. en Tabor D.: *Proc. Roy. Soc. London A.* 202 (1950) 244

IX

Het door Hollomon en Turnbull gegeven verloop van de toename in de thermodynamische potentiaal van een cluster van bepaalde grootte als functie van de samenstelling en de daaruit getrokken conclusies zijn onjuist.

Hollomon J. H. en Turnbull D.: *Progress in Metal Physics* 4 (1953) 333

X

In verband met de toekomstige wetgeving op het lozen van afvalwater verdient het de voorkeur dat de te nemen zuiveringstechnische maatregelen worden voorgeschreven door de beheerders van het oppervlaktewater, bij wie tevens de supervisie op deze lozingen dient te berusten.

XI

De vervanging van de buitenspelregel betreffende het handbalspel als bedoeld in regel 10 van het reglement van 1947, heeft deze sport verarmd en geeft bovendien geen oplossing voor het bestaande probleem van de muurverdediging.

Spelregels van het Handbalspel (11-Handbal) 1947 e. v.