

REACTIEDIFFUSIE IN HET SYSTEEM

NIKKEL-ALUMINIUM

REACTION DIFFUSION IN THE
NICKEL-ALUMINIUM SYSTEM
(WITH SUMMARY IN ENGLISH)

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETENSCHAPPEN
AAN DE TECHNISCHE HOGESCHOOL TE EINDHOVEN
OP GEZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS, Dr. K. POSTHUMUS,
HOOGLERAAR IN DE AFDELING DER SCHEIKUNDIGE TECHNOLOGIE,
VOOR EEN COMMISSIE UIT DE SENAAT
TE VERDEDIGEN OP DINSDAG 22 MAART 1966 TE 16,00 UUR

DOOR

MARTINUS MARIA PETRUS JANSSEN

SCHEIKUNDIG INGENIEUR

GEBOREN TE HEERLEN

OFFSETDR. J. F. GREVE & ZOON
EINDHOVEN

DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR DE PROMOTOR
PROF. DR. G. D. RIECK

aan mijn ouders
aan mijn vrouw

INHOUDSOPGAVE

pag.

hoofdstuk 1: inleiding tot het onderwerp; literatuuroverzicht.

1.1.	fenomenologische diffusietheorie.	9
1.1.1.	de diffusievergelijking.	9
1.1.2.	oplossing van de diffusievergelijking voor een concentratie-onafhankelijke diffusiecoëfficiënt.	11
1.1.3.	oplossing van de diffusievergelijking voor een concentratie-afhankelijke diffusiecoëfficiënt.	13
1.1.4.	over de laagvorming bij diffusie over verscheidene fasen.	16
1.1.5.	kirkendall-effect; intrinsieke diffusiecoëfficiënten.	18
1.1.6.	zelfdiffusie; thermodynamische aktiviteiten.	22
1.1.7.	temperatuur afhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt.	23
1.2.	mechanisme diffusieverschijnselen.	24
1.2.1.	over het diffusietype.	24
1.2.2.	het vacature mechanisme.	24
1.2.3.	enkele modellen.	25
1.3.	het systeem nikkel-aluminium.	28
1.3.1.	het fasesdiagram nikkel-aluminium.	28
1.3.2.	de intermetallische verbindingen.	29
1.3.3.	thermodynamische aktiviteiten in nikkel-aluminium legeringen	32
1.4.	diffusie in het systeem nikkel-aluminium.	33
1.4.1.	vorming van intermetallische verbindingen in laagjes door diffusie.	33
1.4.2.	invloed van de druk op de laagvorming.	34
1.4.3.	(zelf)diffusiemetingen in het systeem nikkel-aluminium.	35
1.5.	overzicht praktische toepassingen.	37
1.5.1.	de intermetallische verbindingen als diffusiecoating.	37
1.5.2.	de intermetallische verbindingen als materiaal.	38
1.6.	analysemethoden van diffusiekoppels.	40
1.7.	voorbeelden van diffusie over verscheidene fasen bij andere systemen.	42
1.8.	principiële aspecten van dit onderzoek.	42

hoofdstuk 2: het experimentele onderzoek.

2.1.	bereiden van de intermetallische verbindingen.	44
2.1.1.	bereiding van de zuivere intermetallische verbindingen door sinteren en homogeen stoken van geperste poedermengsels.	44
2.1.2.	bereiding van de zuivere intermetallische verbindingen door smelten.	46
2.1.3.	de materialen voor diffusiekoppels.	49
2.2.	experimenten aan diffusiekoppels waarbij de vorming van NiAl_3 bestudeerd wordt.	50
2.2.1.	de bereiding van Ni_2Al_3 -Al-diffusiekoppels.	50
2.2.2.	het onderzoek.	51

2.3.	experimenten aan diffusiekoppels waarbij de vorming van Ni_2Al_3 bestudeerd wordt.	52
2.3.1.	de bereiding van NiAl-Al -, $\text{Ni}_3\text{Al-Al}$ - en Ni-Al -diffusiekoppels.	52
2.3.2.	bestudering van de groeikinetika van Ni_2Al_3 .	54
2.3.3.	experimenten met markers in de diffusiezone.	54
2.4.	experimenten aan diffusiekoppels waarbij de vorming van NiAl , Ni_3Al en de homogene oplossing van aluminium in nikkel bestudeerd wordt.	56
2.4.1.	de bereiding van $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Ni}$ -, NiAl-Ni - en $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}$ -diffusiekoppels.	56
2.4.2.	bestudering van de groeikinetika van NiAl , Ni_3Al en de homogene oplossing van aluminium in nikkel.	57
2.4.3.	experimenten met markers in de diffusiezone.	58
2.5.	de analyse van diffusiekoppels met behulp van "electron probe X-ray microanalysis".	58
2.6.	schematisch overzicht van de experimenten aan diffusiekoppels.	61
Fotopagina	1 t/m 8	62-69

hoofdstuk 3: verwerking van het waarnemingsmateriaal.
(uitwerking experimenten, berekeningen, besprekingen, conclusies.)

3.1.	de laagvorming.	70
3.2.	de concentraties aan de fasegrenzen.	80
3.3.	berekening van de diffusiecoëfficiënten voor de verschillende fasen.	83
3.3.1.	de diffusiecoëfficiënt voor de NiAl_3 -fase.	83
3.3.2.	de diffusiecoëfficiënt voor de Ni_2Al_3 -fase.	85
3.3.3.	de diffusiecoëfficiënten voor de NiAl -fase, de Ni_3Al -fase en de homogene oplossing van aluminium in nikkel.	92
3.4.	het waargenomen kirkendall-effect;	96
3.4.1.	het kirkendall-effect bij de vorming van NiAl_3 en Ni_2Al_3 .	96
3.4.2.	Het kirkendall-effect bij de vorming van NiAl , Ni_3Al en de homogene oplossing van aluminium in nikkel.	98
	appendix	102
	literatuuropgave	103
	samenvatting	108
	summary	113
	levensbericht	117

HOOFDSTUK 1

INLEIDING TOT HET ONDERWERP; LITERATUUROVERZICHT

1.1. fenomenologische diffusietheorie.

De onder 1.1. opgenomen stof wordt in meer algemene vorm gegeven door Le Claire¹, Seith², Jost³, Birchenall⁴, Shewmon⁵ en Druyvesteyn⁶.

Er volgt onder 1.1. slechts een korte analyse van de fenomenologische theorie over diffusie in een concentratiegradiënt die gepaard gaat met de vorming van een of meer intermetallische verbindingen. Deze analyse dient tot de definitie van de fundamentele begrippen en tot de afleiding van enkele relaties voor de diffusiecoëfficiënt in systemen met diffusie over verscheidene fasen.

1.1.1. de diffusievergelijking.

In het kader van dit werk kan diffusie gedefinieerd worden als een proces dat leidt tot de vorming van nieuwe fasen en tot concentratievereffening binnen deze fasen. De drijvende kracht van het proces vindt zijn oorsprong in de energetische toestand van het betreffende systeem.

Bij de onderlinge diffusie (interdiffusie) van b.v. nikkel en aluminium ontstaat door chemische reactie een reeks van zeer stabiele intermetallische verbindingen (fasen); met de groei van de laagjes van deze fasen gaat een afname van de concentratiegradiënt binnen deze fasen gepaard (chemische diffusie). Het hier aangeduide proces wordt daarom wel reactiediffusie genoemd (in de engelse literatuur: reaction diffusion of reactive diffusion).

Voor de kwantitatieve beschrijving van de diffusie in een concentratiegradiënt (chemische diffusie) kunnen een aantal diffusiewetten gegeven worden. Deze diffusiewetten (wetten van Fick) brengen de stroomdichtheid van een diffunderende component in een bepaald milieu in verband met de concentratiegradiënt in de diffusiezone. De eerste wet van Fick luidt (voor het eendimensionale geval):

$$J = -D \frac{\delta c}{\delta x} \quad (1)$$

Hierin zijn: J = stroomdichtheid van de diffunderende component

$$\left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}} \right),$$

c = concentratie van de diffunderende component $\left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right)$,

x = longtoparameter diffusierichting (cm),

D = een evenredigheidsconstante = diffusiecoëfficiënt van de diffunderende component $\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right)$.

(1) Is tevens de definitie van de diffusiecoëfficiënt van de diffunderende component in het betreffende medium; het is gebruikelijk om D uit te drukken in $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$.

Het -teken in (1) geeft aan dat de stroom van de diffunderende component tegengesteld is aan de concentratiegradiënt.

M.b.v. (1) kunnen moeilijk diffusiemetingen worden uitgevoerd; toepassing van (1) zou immers een concentratiegradiënt vergen die constant is met de tijd, hetgeen vrijwel nooit het geval is.

Daarom wordt als tweede variabele de tijd t ingevoerd:

De toename aan materiaal in een volume-element met doorsnede 1 cm^2 en dikte Δx bedraagt:

$$(J)_x - (J)_{x+\Delta x} = D \left[\left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)_{x+\Delta x} - \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)_x \right] = D \left[\left(\frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \right)_x \Delta x + \dots \right] (2).$$

Voor $\Delta x \rightarrow 0$ gaat (2) over in de tweede wet van Fick:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \quad (3).$$

In (3) is D onafhankelijk van de concentratie aangenomen; (3) wordt vaak de diffusievergelijking genoemd.

Als D concentratie-afhankelijk wordt aangenomen komt i.p.v. (3):

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D \frac{\delta c}{\delta x} \right) \quad (4).$$

(3) is de basisvergelijking voor de karakterisering van het diffusieproces als de diffusiecoëfficiënt als concentratie-onafhankelijk wordt genomen;

(4) is de basisvergelijking voor het geval dat de diffusiecoëfficiënt als concentratie-afhankelijk wordt genomen.

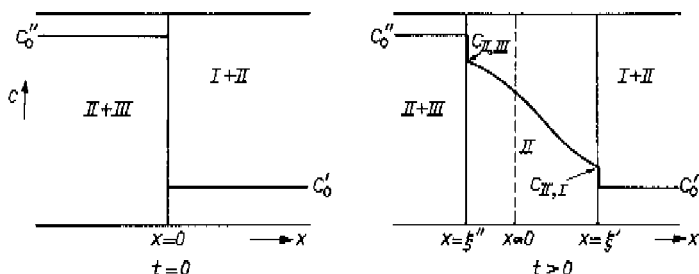
De diffusiecoëfficiënt is vrijwel steeds afhankelijk van de concentratie van de diffunderende component; slechts als diffusie plaats vindt over

zeer kleine concentratieverschillen mag D als onafhankelijk van de concentratie worden beschouwd.

Birchonnall en Mehl⁷ voeren in plaats van de concentratie van de diffunderende component de activiteit van de diffunderende component in; de diffusiecoëfficiënt die gebaseerd is op de activiteitsgradiënt blijkt nu in veel gevallen vrijwel onafhankelijk van de concentratie te zijn. (Zie 1.1.6. voor een meer uitvoerige bespreking).

1.1.2. oplossing van de diffusievergelijking voor een concentratie-onafhankelijke diffusiecoëfficiënt,

Als diffusie zich over verscheidene fasen, elk met een betrekkelijk smal existentiegebied, uitstrekt, is de aanname van een concentratie-onafhankelijke diffusiecoëfficiënt voor één fase in sommige gevallen gerechtvaardigd. Wagner heeft voor deze gevallen van een concentratie-onafhankelijke diffusiecoëfficiënt een aantal oplossingen van (3) gegeven (Jost³). De oplossing van Wagner voor diffusie over 3 fasen wordt hier weergegeven en nader uitgewerkt (zie figuur 1):



figuur 1

Er wordt uitgegaan van de conglomeraten van fasen II + III en I + II; aan het grensvlak van deze fasenconglomeraten gaat zich door diffusie de fase II vormen. Er worden conglomeraten van fasen genomen om c'' en c' constant te houden tot aan het grensvlak, ook na lange diffusietijden; als de conglomeraten voldoende fijn gedispergeerd zijn wordt hieraan voldaan.

De betekenis van het vlak $x=0$ in figuur 1 ($t > 0$) wordt onder 1.1.3 uitvoerig besproken.

De randvoorwaarden voor $t = 0$ luiden: $c = c_0''$ voor $x < 0$,
 $c = c_0'$ voor $x > 0$.

Na een tijd t heeft zich tussen ξ'' en ξ' een gebied met fase II gevormd:
 de diffusie in fase II is gekarakteriseerd door de differentiaalvergelijking:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{II} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \xi'' < x < \xi' \quad (5)$$

hiervoor gelden de randvoorwaarden:

$$c_{\xi'} = 0 = c_{II,I} \quad (6)$$

$$c_{\xi''} = 0 = c_{II,III} \quad (7)$$

Een stofbalans voor het vlak $x = \xi'$ levert:

$$(c_{II,I} - c_0') d\xi' = -D_{II} dt \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\xi'} = 0 \quad (8)$$

Een stofbalans voor het vlak $x = \xi''$ levert:

$$(c_0'' - c_{II,III}) d\xi'' = D_{II} dt \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\xi''} = 0 \quad (9)$$

Wagner neemt aan dat de discontinuïteitsvlakken (fasegrensvlakken)

$$\text{zich evenredig met } \sqrt{t} \text{ verplaatsen: } \xi' = \gamma', 2 \sqrt{D_{II} t} \quad (10)$$

$$\text{en: } \xi'' = \gamma'', 2 \sqrt{D_{II} t} \quad (11)$$

(de combinatie $2 \sqrt{D_{II} t}$ wordt in (10) en (11) gekozen omdat deze combinatie ook in een particuliere oplossing van (5) voorkomt; de bedoelde oplossing is:

$$C = A - B \operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-\eta^2} d\eta \quad \text{en } y = x/2 \sqrt{D_{II} t} \quad (12)$$

$$(\xi'' < x < \xi') \quad).$$

Substitutie van (10), (11) en (12) in (6), (7), (8) en (9) levert als vergelijkingen voor γ' en γ'' :

$$\frac{c_{II,III} - c_{II,I}}{c_0' - c_0''} = \sqrt{\pi} \gamma' \exp(\gamma'^2) [\operatorname{erf}(\gamma') + \operatorname{erf}(\gamma'')] \quad (13)$$

$$\frac{c_{II,III} - c_{II,I}}{c_0'' - c_{II,III}} = -\sqrt{\pi} \gamma'' \exp(\gamma''^2) [\operatorname{erf}(\gamma') + \operatorname{erf}(\gamma'')] \quad (14)$$

(13) en (14) worden nu gecombineerd tot één vergelijking, waaruit D_{II} berekend kan worden na oplossen van ξ' en ξ'' , als c_0' en c_0'' ,

$c_{II,III}$ en $c_{II,I}$ bekend zijn:

$$\frac{(c_0'' - c_{II,III})}{(c_{II,I} - c_0')} = -\frac{\xi'}{\xi''} \exp \left[\frac{\xi'^2 - \xi''^2}{4 D_{II} t} \right] \quad (15)$$

Bij bovenstaande uitwerking, evenals bij de uitwerking onder 1.1.3., wordt aangenomen dat de diffusie de snelheidsbepalende stap van het proces is: reacties aan de grensvlakken worden aangenomen veel sneller te verlopen dan de diffusie.

Een voorwaarde voor de toepassing van de oplossingen onder 1.1.2. en 1.1.3. gegeven is dat alle volumeelementen in de diffusiezone een gelijk aantal atomen bevatten.

1.1.3. oplossing van de diffusievergelijking voor een concentratie-afhankelijke diffusiecoëfficiënt.

Een oplossing van de differentiaalvergelijking (4) werd gegeven door Boltzmann⁸; de oplossing werd het eerst toegepast door Matano⁹ voor het systeem Cu-Ni. Deze methode voor de berekening van een concentratie-afhankelijke diffusiecoëfficiënt wordt daarom de Boltzmann-Matano oplossing genoemd.

Boltzmann toont aan dat de variabelen x en t alleen voorkomen in de combinatie $x/\sqrt{t}$ in de oplossing van (4), welke voldoet aan de randvoorwaarden

$$c = c_0 \quad x < 0 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \quad t = 0$$

$$c = 0 \quad x > 0 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\}$$

Bij substitutie van $\lambda = x/\sqrt{t}$ (16)

gaat (4) over in een niet-lineaire differentiaalvergelijking met λ als variabele:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D(c) \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} + \frac{\delta(D(c))}{\delta c} \left(\frac{\delta c}{\delta x} \right)^2 \quad (4a) \quad (17)$$

$$\frac{d^2 c}{d\lambda^2} + \frac{\lambda}{2D} \frac{dc}{d\lambda} + \frac{D'}{D} \left(\frac{dc}{d\lambda} \right)^2 = 0; \quad D' = \frac{dD}{dc} \quad (18).$$

Deze vergelijking met c als functie van λ en met D als functie van c kan niet algemeen geïntegreerd worden; er kan echter een oplossing voor gegeven worden welke een integraal bevat waarvoor langs grafische weg een numerieke waarde verkregen kan worden:

$$(18) \text{ wordt geschreven als: } \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dc}{d\lambda} \right) = - \frac{\lambda}{2} \frac{dc}{d\lambda} \quad (19),$$

(19) levert na een eerste integratie:

$$D(c) = - \frac{1}{2} \frac{d\lambda}{dc} \int_{c_0}^c \lambda dc \quad (20)$$

$$\text{met als randvoorwaarde} \quad \int_{c_0}^c dc = 0 \quad (21).$$

Metingen worden steeds uitgevoerd na een diffusietijd t (= constant);

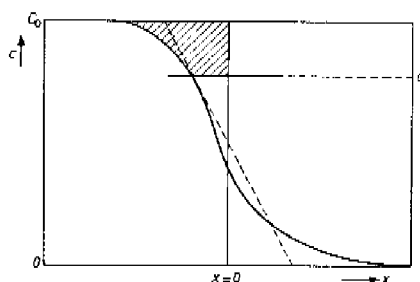
(20) en (21) gaan dan over in:

$$D(c) = - \frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right)_c \int_0^c x dc \quad (22)$$

met als voorwaarde

$$\int_0^{c_0} x dc = 0 \quad (23).$$

De berekening van $D(c)$ volgt nu uit figuur 2 (eenfasediffusie):



figuur 2

In het punt c levert de raaklijn aan de c - x -kromme de factor $\left(\frac{dx}{dc} \right)_c$; de factor $\int_0^c x dc$ wordt grafisch bepaald (gearceerde gebied in fig. 2).

Het punt (vlak) $x = 0$ volgt uit de randvoorwaarde $\int_0^{c_0} x dc = 0$; het vlak dat ligt bij $x = 0$ wordt het matanovlak genoemd.

Een kenmerk van het matanovlak is dat de diffusiestromen er in beide richtingen maximaal en gelijk zijn, waaruit weer volgt dat de concentratie in het matanovlak constant is tijdens het diffusieproces.

Bailly¹⁰ geeft een thermodynamische interpretatie van de eigenschappen van het matanovlak. Diffusie is immers een proces dat samenhangt met de energetische eigenschappen van het beschouwde systeem. Bailly noemt aan dat met de concentratie in het matanovlak een minimum van de thermodynamische potentiaal (G) in het systeem correspondeert; dit betekent dat in het matanovlak de chemische potentialen (μ) van de componenten gelijk zijn.

Bailly bevestigt zijn hypothese als volgt:

Een uitdrukking voor G is:

$$G = \sum n_i (h_i - TS_i) + \sum n_i \Delta G \quad (24)$$

in (24) zijn:

n_i = aantal atomen van de component i ,

h_i = enthalpie van de comp. i in zuivere toestand,

s_i = entropie van de comp. i in zuivere toestand,

$(x_i$ = mol. fractie van component i).

De molaire thermodynamische potentiaal G_m is voor het geval van een systeem met twee componenten gelijk aan $G_m = G/(n_1 + n_2)$;

verder is $x_1 + x_2 = 1$.

G_m is minimaal als $\frac{dG_m}{dx_1} = - \frac{dG_m}{dx_2} = 0$ of

$$h_1 - Ts_1 - (h_2 - Ts_2) + \frac{d\Delta G}{dx_1} = 0 \quad (25)$$

Nu zijn h_1 en s_1 en h_2 en s_2 bekend voor een aantal systemen als functie van T ; verder is ΔG als functie van x_1 bekend voor een aantal systemen, dus ook $\frac{d\Delta G}{dx_1}$.

Met deze gegevens kan x_1 berekend worden zodat aan (25) voldaan is.

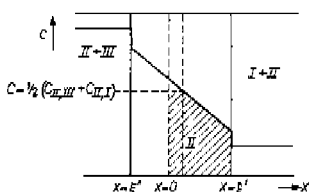
Voor de bovengenoemde systemen berekende Bailly zo x_1 ; deze berekende x_1 werd vergeleken met de waargenomen concentratie aan het matanovlak. De overeenstemming tussen de beide concentraties blijkt zeer goed te zijn, wat een bewijs voor de juistheid van de hypothese is.

Hall¹¹ wijst op een analytische methode om concentratie-afhankelijke diffusiecoëfficiënten te berekenen; bij deze methode wordt de grafische bepaling vermeden.

De methode van Boltzmann-Matano wordt veel toegepast voor de uitwerking van gegevens van diffusie-experimenten aan metaalsystemen die geen intermetallische verbindingen vormen (een-fase diffusie).

Jost¹² wijst er op dat deze methode ook toepasbaar is voor twee- en meer-fasendiffusie, als er aan de voorwaarde voldaan is dat de grensvlakken zich evenredig met $\sqrt{t}$ verplaatsen. Heumann¹³ geeft een toepassing voor het systeem Ag-Zn met 3 intermetallische verbindingen (5 fasen). Het concentratieverloop in de intermetallische verbindingen wordt door Heumann lineair genomen, de concentraties aan de grensvlakken worden afgelezen uit het fasendiagram.

Voor het geval van figuur 1 wordt de diffusiecoëfficiënt van de fase II dan als volgt gevonden (volgens Heumann):



figuur 3

$$D_{II} = \frac{1}{2t} \cdot \frac{d_{II}}{(c_{II,III} - c_{II,I})} \cdot \int_{c_0}^{\frac{1}{2}(c_{II,III} + c_{II,I})} x dx \quad (26)$$

d_{II} = $\xi' - \xi''$ = laagdikte fase II.

(26) Geeft de diffusiecoëfficiënt van de fase II welke geldt (bij benadering) voor de concentratie $c = \frac{1}{2}(c_{II,III} + c_{II,I})$, voor andere concentraties in de fase II wordt deze diffusiecoëfficiënt dan meestal ook aangenomen.

Onder 1.1.2. werd reeds vermeld dat de afgeleide formules voor de diffusiecoëfficiënt slechts toegepast kunnen worden als alle volumeelementen in de diffusie-zône een gelijk aantal atomen bevatten. Indien aan deze voorwaarde niet voldaan is kan in plaats van de lengteparameter x de roosterparameter als afstandsmaat gebruikt worden. Een correctie wordt in dit geval ook verkregen door i.p.v. c (mol/cm³) de absolute concentratie $c = n_1/n_1 + n_2$ in te voeren (Fogel'son¹⁴).

1.1.4. over de laagvorming bij diffusie over verscheidene fasen.

Bij onderlinge diffusie van twee metalen die een aantal intermetallische verbindingen vormen zullen alle verbindingen die stabiel zijn bij de diffusietemperatuur in laagjes evenwijdig aan het oorspronkelijk grensvlak voorkomen. Sommige laagjes zullen mogelijk te dun zijn om waargenomen te kunnen worden. De volgorde van de verschillende laagjes wordt bepaald door de volgorde van de een-fase gebieden in het fasediagram van de twee metalen (figuur 4 geeft dit verband duidelijk weer).

Er komen geen laagjes voor welke in samenstelling overeenkomen met twee-fase gebieden in het fasediagram: een dergelijk systeem waarin diffusie plaats vindt zal alleen de concentratie als vrijheidsgraad hebben, en nu is volgens de faseregels het aantal fasen voor een laagje beperkt tot één. (Rhines¹⁵, Lustman en Mehl¹⁶, Baird¹⁷).

Nadat kiemvorming heeft plaats gevonden wordt de kinetika van de groei van de laagjes beheerst door de parabolische wet:

$$x^2 = k \cdot t \quad (27)$$

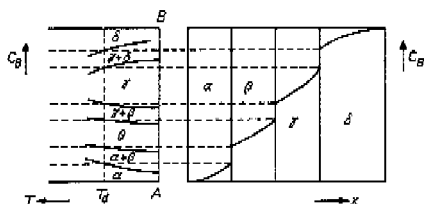
waarin x = laagdikte,
 t = diffusietijd,
 k = groeiconstante of penetratieconstante.

Aan de parabolische wet wordt steeds voldaan als de snelheid van het groeiproces bepaald wordt door volumediffusie (zie 1.2.1.). Een theoretische achtergrond van deze wet kan aangewezen worden in de oplossing

van (4) met behulp van de juist gebleken aanname (16). Bückle^{18, 19} leidt de parabolische wet af voor enkele eenvoudige gevallen met behulp van de oplossing van (3) volgens Wagner. Omgekeerd wordt aan het voldoen van de laaggroei aan de parabolische wet het criterium toegekend dat de snelheid van de laagvorming geheel beheerst wordt door het volumediffusie proces.

Bykhovsky²⁰ geeft een aantal voorbeelden van gevallen waarin de groeikinetika van de laagjes een lineaire en niet de parabolische wet volgt; de reden hiervoor blijkt te liggen in het feit dat hier de diffusiesnelheden in de laagjes relatief hoog zijn zodat het binnentreden van de atomen in de diffusiezone de snelheidsbepalende stap in het groeiproces wordt.

De c-x-kurve die ontstaat bij dit type diffusie zal een aantal concentratiesprongen vertonen; vaak wordt de aanname gedaan dat de concentraties aan de fasegrensvlakken overeen komen met de evenwichtsconcentraties in het fase diagram (figuur 4). Figuur 4 geeft de samenhang van de c-x-kurve met het fase diagram voor een hypothetisch systeem.



figuur 4

Als er verschillende intermetallische verbindingen voorkomen in het fase diagram doet zich de vraag voor welke fase het snelst zal groeien in een diffusiekoppel waarin deze fasen kunnen ontstaan.

Volgens Seith² groeit een laag sneller naarmate

- (a) de diffusiecoëfficiënt in de laag groter is,
- (b) de diffusiecoëfficiënten in de naburige fasen kleiner zijn,
- (c) het homogeniteitsgebied van de fase groter is,
- (d) de concentratiegradiënten in de naburige fasen kleiner zijn.

Volgens de bovenstaande regels van Seith zal van een verbinding met een zeer smal existentiegebied in het fase diagram (z.g. "line compound"), b.v. NiAl_3 , verwacht worden dat deze bij diffusie zal optreden in een zeer smalle laag (Mehl²¹). Dit wordt door Hume Rothery²²

aangetoond voor de vorming van de Mg_2Sn -fase. Dit verschijnen in een zeer smalle laag komt bij line compounds in de praktijk slechts zelden voor; meestal zal de laagdikte van een dergelijke fase aanzienlijk groter zijn dan verwacht wordt volgens de regels van Seith. De reden hiervoor ligt in het feit dat de thermodynamische factor (zie 1.1.6.) in een line compound zeer groot kan worden.

Anderzijds wordt in de diffusie waarbij nieuwe fasen gevormd worden een methode gevonden om fase-diagrammen te bepalen; een voorbeeld wordt gegeven door Clark en Rhines²³ voor het systeem Al-Mg en door Philibert en Adda²⁴ voor het systeem U-Zr.

Het concentratieverloop in een diffusiekoppel levert een horizontale sectie uit het fase-diagram bij de diffusietemperatuur.

Bij deze methode om fase-diagrammen te bepalen is aangenomen dat een volledige evenwichtsinstelling is bereikt tijdens het groeien van de laagjes.

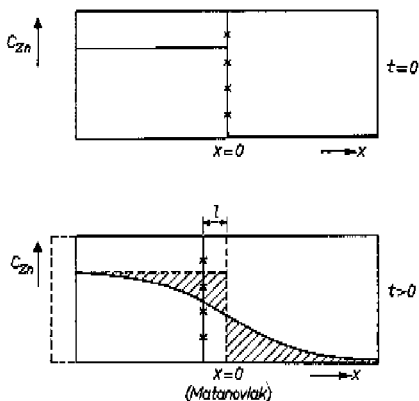
Masing²⁵ toont voor enkele gevallen aan dat er geen sprake is van evenwichtsinstelling aan het fasegrensvlak; figuur 4 is volgens Masing niet van algemene toepassing.

1.1.5. Kirkendall-effect; intrinsieke diffusiecoëfficiënten.

Smigelskas en Kirkendall²⁶ namen een verschuiving waar van het oorspronkelijke grensvlak (gemarkeerd met Mo-draadjes) t.o.v. het matanovlak bij onderlinge diffusie van messing en zuiver koper. (zie figuur 5). Darken²⁷ gaf aan deze waarnemingen de interpretatie, waarbij aan elke atoomsoort een partiële diffusiecoëfficiënt toegekend wordt. Deze partiële diffusiecoëfficiënt is een fundamentele constante van een atoomsoort in een bepaald medium, en wordt daarom ook wel de intrinsieke diffusiecoëfficiënt genoemd.

Darken leidt de volgende relaties af tussen de intrinsieke diffusiecoëfficiënten D_A en D_B van de atoomsoorten A en B en de diffusiecoëfficiënt welke volgt uit (4) (methode van Boltzmann-Matano). De diffusiecoëfficiënt welke volgt uit de uitwerking volgens Boltzmann-Matano wordt gezien als een algemene ("overall") coëfficiënt die de concentratievereffening beheerst; deze D geeft dus het gedrag aan van de beide componenten samen.

Darken beschouwt de materiaalstroombichtheden J_A en J_B door het markervlak; het markervlak verplaatst zich met een snelheid v t.o.v. het matanovlak; de oorsprong van het coördinatenstelsel wordt in het matanovlak gelegd:



figuur 5

$$J_A = -D_A \frac{\delta c_A}{\delta x} + c_A v \quad (28)$$

$$J_B = -D_B \frac{\delta c_B}{\delta x} + c_B v \quad (29)$$

c_A en c_B zijn de concentraties in het markervlak; $c_A + c_B = \text{constant} = c$.

Nu zijn:

$$\left(-\frac{\delta J_A}{\delta x}\right) = \frac{\delta c_A}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D_A \frac{\delta c_A}{\delta x} - c_A v\right) \quad (30)$$

$$\left(-\frac{\delta J_B}{\delta x}\right) = \frac{\delta c_B}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D_B \frac{\delta c_B}{\delta x} - c_B v\right) + \quad (31)$$

$$\frac{\delta}{\delta t} (c_A + c_B) = 0 = \frac{\delta}{\delta x} \left(D_A \frac{\delta c_A}{\delta x} + D_B \frac{\delta c_B}{\delta x} - cv\right) \quad (32)$$

$$\text{Dus } D_A \frac{\delta c_A}{\delta x} + D_B \frac{\delta c_B}{\delta x} - cv = \text{constant} \quad (33)$$

Deze constante blijkt gelijk te zijn aan 0:

$$\text{n.l. voor } x = +\infty \text{ en } x = -\infty \text{ zijn } \frac{\delta c}{\delta x} = 0 \text{ en } v = 0.$$

$$\text{Verder is } \frac{\delta c_B}{\delta x} = -\frac{\delta c_A}{\delta x} \quad (34)$$

(33) wordt nu:

$$(D_A - D_B) \frac{\delta c_A}{\delta x} \cdot \frac{1}{c} = (D_A - D_B) \frac{\delta N_A}{\delta x} = v \quad (35)$$

$N_A = \text{mol. fractie A} = c_A/c$.

(35) in (30) gesubstitueerd levert:

$$\frac{\delta c_A}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D_A \frac{\delta c_A}{\delta x} - c_A D_A \frac{\delta N_A}{\delta x} + c_A D_B \frac{\delta N_A}{\delta x} \right) \quad (36)$$

$$= \frac{\delta}{\delta x} \left(D \frac{\delta c_A}{\delta x} \right) \quad (\text{algemene def. van } D) \quad (37)$$

$$(36) + (37): \frac{\delta}{\delta x} \left(D \frac{\delta c_A}{\delta x} \right) = \frac{\delta}{\delta x} \left\{ \left[D_A (1 - N_A) + D_B N_A \right] \frac{\delta c_A}{\delta x} \right\} \quad (38)$$

$$\text{en dus} \quad D = D_A N_B + D_B N_A \quad (39)$$

Het markervlak verplaatst zich evenredig met $\sqrt{t}$, dus $l = b \sqrt{t}$

$$\text{of} \quad v = \frac{dl}{dt} = \frac{d}{dt} (b\sqrt{t}) = \frac{b}{2\sqrt{t}} = \frac{1}{2t} \quad (40)$$

$$(35) \text{ wordt nu } (D_A - D_B) \frac{\delta N_A}{\delta x} = \frac{1}{2t} \quad (41)$$

(39) en (41) zijn de zogenaamde formules van Darken.

$\frac{\delta N_A}{\delta x}$, N_A en N_B , D_A en D_B , zijn in deze formules de waarden van deze grootheden ter plaatse van het markervlak.

Het kirkendall-effect kan nu gekarakteriseerd worden door de ongelijkheid D_A / D_B .

Enkele complicaties welke vrijwel steeds optreden ten gevolge van of die gepaard gaan met het kirkendall-effect, en waarmee bij de bovenstaande afleidingen geen rekening is gehouden, zijn:

- (a) uitzetting/inkrimping van het rooster t.g.v. verschil in atoomstralen van de componenten;
- (b) porositeit aan de kant van de snelst diffunderende component;
- (c) mechanische spanningen t.g.v. (a) en (b).

Ruth en Powell²⁸ vestigen de aandacht op een methode om intrinsieke diffusiecoëfficiënten te berekenen, waarbij de ligging van het matanovlak niet bekend hoeft te zijn. Op deze methode werd reeds gewezen door Heumann¹³ en Heumann en Kottmann²⁹; Heumann en Lohmann³⁰ geven een toepassing van deze methode op het systeem Ag-Zn. Bij deze analyse wordt het nulpunt van het coördinatenstelsel in het markervlak (oorspronkelijk scheidingsvlak) gelegd. Voorwaarden voor de toepassing van de formules zijn dat de doorsnede van het diffusiekoppel loodrecht op de diffusierichting constant blijft, dat het molaire volume onafhankelijk is van de chemische samenstelling en dat er geen porositeit optreedt.

Volgens de eerste wet van Fick geldt aan het markervlak:

$$J_A = -D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (42)$$

integratie van (42) over de tijd levert:

$$\int_0^t J_A dt = - \int_0^t D_A \frac{\partial c_A}{\partial x} dt \quad (43)$$

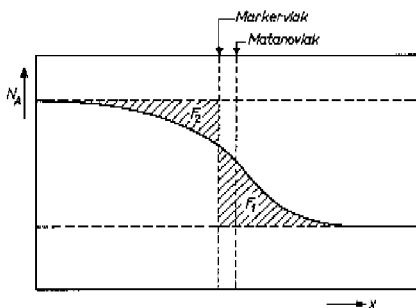
Nu is $c_A = c_A(\lambda)$ en $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$, of

$$\frac{\partial c_A}{\partial x} = \frac{\partial c_A}{\partial \lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dx} = c_A' t^{-\frac{1}{2}} \quad \text{substitutie in (43) levert:}$$

$$\int_0^t J_A dt = - \int_0^t D_A c_A' t^{-\frac{1}{2}} dt \quad (44)$$

(D_A en c_A' constant in markervlak; alleen afhankelijk van c , en constant in markervlak)

$$\int_0^t J_A dt = -2 D_A c_A' \sqrt{t} = -2 D_A t \frac{\partial c_A}{\partial x} \quad (45)$$



figuur 6

$$\int_0^t J_A dt = \text{hoeveelheid A door markervlak per cm}^2 \text{ in de tijd t.}$$

Er ontstaan nu de uitdrukkingen:

$$D_A = - \frac{1}{2t} \frac{1}{\frac{\partial N_A}{\partial x}} F_1 \quad (46)$$

$$D_B = - \frac{1}{2t} \frac{1}{\frac{\partial N_A}{\partial x}} F_2 \quad (47)$$

Hierin zijn F_1 en F_2 de oppervlakten van de gearceerde gebieden in fig. 6.

Om D_A en D_B te weten moesten alleen $\frac{\partial N_A}{\partial x}$, F_1 en F_2 bepaald worden.

De markerverplaatsing in de tijd t hoeft niet opgemeten te worden.

Uit (46) en (47) volgt:

$$D_A : D_B \quad F_1 : F_2 \quad (48)$$

De relatie (48) laat meteen weten of een der componenten eventueel helemaal niet aan het diffusieproces deelneemt.

Een nauwkeurige methode om de intrinsieke diffusiecoëfficiënten te meten en waarbij geen markers toegepast worden, is de methode m.b.v. radioactieve tracers (zie ook 1.1.6.).

1.1.6. zelfdiffusie; thermodynamische aktiviteiten.

Onder diffusie werd tot hier toe alleen diffusie in een concentratiegradiënt verstaan; voor deze diffusie wordt vaak de term "chemische diffusie" gebruikt. Als er bij een metaal of bij een legering een uitwisselingsreactie van atomen optreedt zonder dat er een concentratiegradiënt bestaat, wordt er gesproken van "zelfdiffusie".

Meting van de zelfdiffusie van een metaal vindt vrijwel alleen plaats door radioactieve atomen in een homogeen metaal of in een homogene legering (homogeen wat betreft concentratie) te laten diffunderen.

Tussen de (partiële) chemische diffusiecoëfficiënt D (berekend volgens een methode uit 1.1.5.) en de zelfdiffusiecoëfficiënt D^* kunnen voor een legering met componenten A en B de volgende relaties afgeleid worden (Darken²⁷):

$$D_A = D_A^* \left(1 + \frac{d \log \gamma_A}{d \log N_A}\right) = D_A^* \cdot \frac{d \log a_A}{d \log N_A} \quad (49)$$

$$D_B = D_B^* \left(1 + \frac{d \log \gamma_B}{d \log N_B}\right) = D_B^* \cdot \frac{d \log a_B}{d \log N_B} \quad (50)$$

(49) en (50) kunnen gecombineerd worden tot:

$$D = (D_A^* \cdot N_B + D_B^* \cdot N_A) \left(1 + \frac{d \log \gamma_A}{d \log N_A}\right) \quad (51)$$

De factor $\left(1 + \frac{d \log \gamma_A}{d \log N_A}\right)$ of $\frac{d \log a_A}{d \log N_A}$ wordt de thermodynamische factor genoemd; hierin is γ_A de aktiviteitscoëfficiënt van de atoomsoort A in de legering; γ_A hangt samen met a_A volgens $\gamma_A = \frac{a_A}{N_A}$ (N_A = mol.fractie van A in de legering), waarin a_A de aktiviteit van de atoomsoort A in de legering is.

De aktiviteit a_A wordt gedefinieerd als $d\mu_A = RT d \log a_A$. (52)

(μ_A = thermodynamische potentiaal van A in de legering).

Als (52) geïntegreerd wordt en $\mu_A^0 = 0$ wordt gesteld, gaat (52) over in $\mu_A = RT \log a_A$. (53)

Over de aktiviteiten van de atoomsoorten in legeringen is weinig feitenmateriaal bekend (Birchenall en Mehl⁷); Marineck³¹ wijst op de voordelen van het aktiviteits-toestandsdiagram, aan de hand van het ijzer-grafiet aktiviteits-toestandsdiagram. Steiner en Komarek³² geven de thermodynamische aktiviteiten van Al in vaste nikkel-aluminium legeringen; hierop wordt nader ingegaan onder 1.3.3..

De thermodynamische factor is afhankelijk van de bindings-energie van de legering AB: is hierin de binding A-B sterker dan de bindingen A-A en B-B, dan wordt de thermodynamische factor in (49) en (50) groter dan 1.

Voor een homogeen legering zijn de thermodynamische factoren in (49) en (50) aan elkaar gelijk volgens de relatie van Duhem-Margules; de verhouding D_A/D_B kan dan d.m.v. diffusiemetingen m.b.v. radioactieve isotopen bepaald worden zonder de aktiviteiten te kennen.

Zoals reeds onder 1.1.1. vermeld werd (vooren Birchenall en Mehl⁷ in plaats van de concentratie van de diffunderende component de aktiviteit van de diffunderende component in. De aktiviteit is een belangrijker grootheid dan de concentratie; de diffusiecoëfficiënt welke volgt uit

$$J = - D_i \frac{\delta a}{\delta x} \quad (54)$$

is vrijwel concentratie-onafhankelijk.

De D_i gedefinieerd met behulp van de aktiviteitsgradiënt staat op de volgende wijze in verband met de $D(c)$ verkregen m.b.v. de analyse van Boltzmann-Matano:

$$D_i = \frac{D(c)}{(\gamma_1 + c_1 \frac{\delta \gamma_1}{\delta c_1}) (\gamma_2 + c_2 \frac{\delta \gamma_2}{\delta c_2})} \quad (55)$$

1.1.7. temperatuur afhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt.

De temperatuur afhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt D kan beschreven worden met behulp van een Arrhenius-type vergelijking:

$$D = D_0 \exp (-Q/RT) \quad (55a)$$

Hierin is T de absolute temperatuur, R de gasconstante, Q de aktiverings-energie voor de diffusie en D_0 een constante met de dimensie cm^2/sec ; D_0 wordt ook wel de "frequency factor" genoemd.

De aktiveringsenergie voor de diffusie hangt samen met de atomaire bindingskrachten. Een grove maat voor de atomaire bindingskrachten is de sublimatiowarmte (W). Voor kubische metalen wordt voor de verhouding Q/W een waarde tussen 0,6 en 0,7 gevonden; voor Q is hier de aktiveringsenergie voor de zelfdiffusie genomen.

In de grootte van de aktiveringsenergie wordt ook een aanwijzing gevonden voor het diffusiemechanisme (zie 1.2.2.).

De temperatuur afhankelijkheid die voor de diffusiecoëfficiënt geldt wordt ook voor de penetratieconstante bij de laaggroei gevonden:

$$k = k_0 \exp (-Q/RT) \quad (56b)$$

1.2. mechanisme diffusieverschijnselen.

1.2.1. over het diffusietype.

Van de drie diffusietypen welke kunnen optreden bij het bestaan van een concentratiegradiënt in metalen, oppervlaktediffusie, korrelgrensdiffusie en volumediffusie, wordt bij dit onderzoek alleen volumediffusie beschouwd.

Met oppervlaktediffusie wordt rekening gehouden als tijdens een diffusie-experiment veranderingen aan het oppervlak van een metaal worden bestudeerd. Oppervlaktediffusie vereist een aanzienlijk kleinere aktiveringsenergie dan volumediffusie.

Korrelgrensdiffusie vindt, evenals volumediffusie, plaats binnen het materiaal. Als de korrels van het materiaal voldoende groot zijn, kan de korrelgrensdiffusie bij voldoende hoge temperaturen verwaarloosd worden t.o.v. de volumediffusie. Ook de aktiveringsenergie van de korrelgrensdiffusie is kleiner dan die van de volumediffusie.

Als voorbeeld worden hier de resultaten van de zelfdiffusie van zilver gegeven (Birchall⁴, Le Claire¹):

voor oppervlaktediffusie $D_{\text{opp.}} = 0,16 \exp (-10.300/RT) \text{ cm}^2/\text{sec};$

voor korrelgrensdiffusie $D_{\text{k.g.}} = 0,03 \exp (-20.200/RT) \text{ cm}^2/\text{sec};$

voor volumediffusie $D_{\text{vol.}} = 0,895 \exp (-45.900/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}.$

1.2.2. het vacature mechanisme.

Het mag, na een lange reeks van onderzoeken die hebben plaatsgevonden om de diffusiemechanismen op te helderen, als zeker worden beschouwd dat bij de onderlinge diffusie van metalen en legeringen

het vacature mechanisme in het diffusieproces overweegt. Volgens het vacature mechanisme vindt de uitwisseling van atomen (diffusie) plaats via onbezette roosterplaatsen (vacatures). In een metaal-rooster bevinden zich in de evenwichtstoestand steeds een bepaald aantal vacatures; de verhouding van het aantal vacatures en het aantal bezette roosterplaatsen is een functie van de temperatuur.

De conclusie dat het vacature mechanisme het diffusieproces beheerst volgt in de eerste plaats uit de berekeningen van de aktiveringsenergie voor verschillende mechanismen (ringdiffusie, interstitiële diffusie, vacature diffusie) door o.a. Huntington en Seitz³³ (zelfdiffusie van koper); de aktiveringsenergie van het vacature mechanisme komt het best overeen met de waargenomen aktiveringsenergie.

Slifkin en Tomizuka³⁴ tonen het vacature mechanisme aan in binaire legeringen van het type AB.

De ontdekking van het kirkendall-effect, dat in vrijwel alle metaalsystemen waargenomen kan worden, heeft de mogelijkheid van het ringdiffusie mechanisme uitgeschakeld voor deze systemen. Bij het ringdiffusie mechanisme zijn immers geen ongelijke, aan elkaar in richting tegengestelde, materiaalstromen mogelijk. Verder kunnen novenverschijnselen van het kirkendall-effect als porositeit en dimensieveranderingen, alleen verklaard worden met behulp van het vacature mechanisme.

Porositeit treedt vrijwel steeds op bij de diffusie van twee metalen die in het beschouwde medium ongelijke intrinsieke diffusiecoëfficiënten bezitten; de porositeit wordt gevonden aan de kant van de diffusiezone welke grenst aan het snelst diffunderende metaal. Porositeit wordt gezien als een uitscheiding van vacatures; uitscheiding treedt op als de vacatureconcentratie groter is dan de evenwichtsconcentratie.

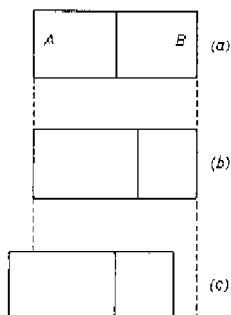
Boik³⁵ geeft een beschouwing over het kirkendall-effect en de daardoor veroorzaakte porositeit in Au-Pt-diffusiekoppels.

Veranderingen van de afmetingen van de preparaten tijdens diffusie worden eveneens verklaard m.b.v. vacature-uitscheiding (Geguzin³⁶, Barnes³⁷). Mukherjee^{38,39} geeft een relatie tussen de aktiveringsenergie voor de vacaturevorming en de absolute smelttemperatuur en de roosterconstante voor fcc-metalen.

1.2.3. enkele modellen.

Heumann⁴⁰ beschouwt de verplaatsing van het gemarkeerde oorspronkelijke grensvlak van twee metalen of legeringen A en B (zie

fig. 7a). Voor de verplaatsing van het oorspronkelijk grensvlak tijdens een diffusie-experiment kunnen 2 modellen gegeven worden (fig. 7b en 7c):



figuur 7

Figuur 7a komt overeen met de begintoeestand; B is de snelst diffunderende component. In het geval van figuur 7b heeft het grensvlak zich verplaatst tijdens de diffusiebehandeling in de richting van de snelst diffunderende component, de uiteinden van het koppel zijn niet van plaats veranderd (eerste model). In het geval van fig. 7c heeft het oorspronkelijk grensvlak zijn plaats behouden; de uiteinden van het koppel zijn verplaatst tijdens het diffusieproces (tweede model).

In het algemeen wordt voor een diffusieproces dat zich afspeelt over één fase (systeem bestaat uit homogene reeks mengkristallen) het eerste model gevonden.

Voor een diffusieproces dat verloopt over een diffusiezone met 3 of meer fasen (systeem met intermetallische verbindingen) wordt het tweede model gevonden.

Om het eerste model te verduidelijken wordt de verdeling van de concentratie van de vacatures over de diffusiezone beschouwd (figuur 8c); 8a geeft de massaströmen, 8b geeft het verschil in strömen.

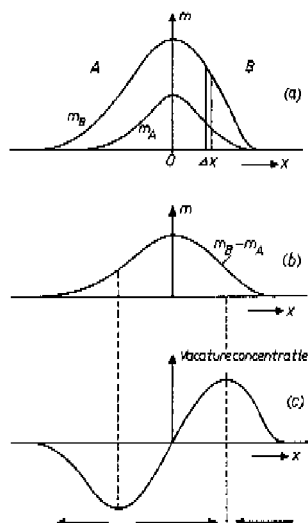
Voor een laagje Δx wordt de uitdrukking beschouwd:

$$\left(\frac{\delta m_B}{\delta x} \right) \Delta x - \left(- \frac{\delta m_A}{\delta x} \right) \Delta x \quad (57)$$

Deze uitdrukking is een maat voor de hoeveelheid stof die per seconde het laagje Δx binnenkomt; (57) is ook een maat voor de vacature-concentratie in het laagje Δx .

Is het teken van (57) positief, dan is er een overmaat aan vacatures; is het teken van (57) negatief, dan is er een tekort aan vacatures in het beschouwde punt; in figuur 8c is de vacatureconcentratie uitgezet.

Links van het vlak $x = 0$ is de vacatureconcentratie kleiner dan de evenwichtsconcentratie; het volume van het materiaal wordt groter door de aanvoer van atomen B (zie pijlen onder figuur 8c). Rechts van het vlak $x = 0$ moeten vacatures verdwijnen; dit resulteert in een contractie van het materiaal of in vorming van poriën.



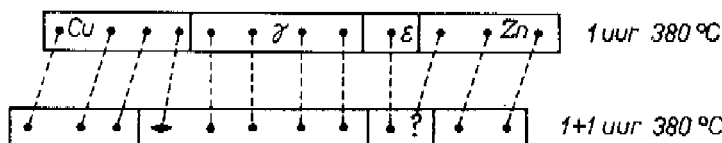
figuur 8

De som van de verplaatsingen in figuur 8c is gelijk aan nul (aangenomen dat in de diffusiezone elk volumeelement een gelijk aantal atomen bevat); de uiteinden van het diffusiekoppel blijven op hun plaats; het oorspronkelijk grensvlak verplaatst zich in de richting van de snelst diffunderende component. De verplaatsing van gemarkeerde vlakken in de diffusiezone beantwoordt voor het systeem zilver-goud aan het boven geschetste eerste model (figuur 7b) (Heumann⁴⁰).

Het model dat in figuur 7c is geschetst (tweede model) wordt door Heumann⁴⁰ en Heumann en Heinemann⁴¹ gedemonstreerd voor het systeem Cu-Sb en door Blöckle⁴² voor het systeem Cu-Zn. Figuur 9 geeft het beeld voor een Cu-Zn-koppel, dat eerst 1 uur bij 380°C gestookt is. Hierbij is een laag γ -fase en een laag ϵ -fase ontstaan. Dit koppel wordt nu voorzien van indenteringen en verder gedurende 1 uur op 380°C gestookt. De verplaatsing van de indenteringen geeft duidelijk het tweede

model aan; de markeringen in de intermetallische fasen blijven op hun plaats.

Heumann voerde een experiment uit, waarbij de intermetallische fase ingeklemd werd: de snelst diffunderende component beweegt zich dan a.h.w. door de intermetallische fase heen.



figuur 9 : (volgens Bückle⁴²) 170 x.

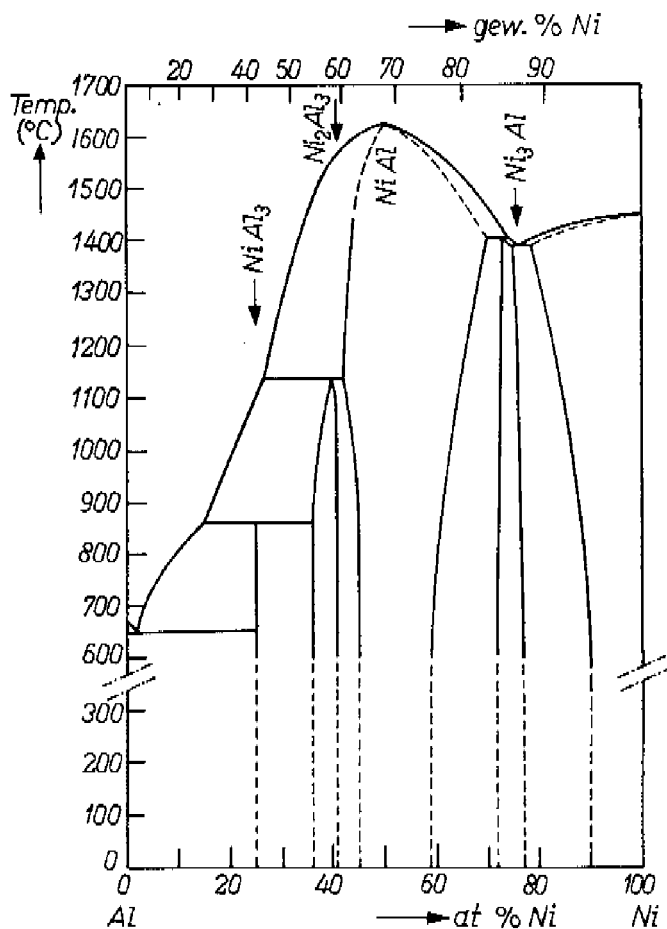
1.3. het systeem nikkel-aluminium.

1.3.1. het fase-diagram nikkel-aluminium.

De eerste uitvoerige onderzoeken aan het fase-diagram nikkel-aluminium dateren uit 1936. Bijna gelijktijdig verschenen toen de resultaten van het onderzoek van het fase-diagram langs röntgenografische weg (Bradley en Taylor^{43,44}) en van het onderzoek door middel van thermische analyse (Alexander en Vaughan⁴⁵). Alexander en Vaughan bevestigden de reeds langer bekende zeer grote warmteontwikkeling bij het bereiden van nikkel-aluminium legeringen met 40-85 gew. % Ni. Reeds eerder publiceerden Fink en Willey⁴⁶ een onderzoek over aluminium-legeringen met een nikkelgehalte van max. 10 at.%; zij bestudeerden voornamelijk de oplosbaarheid van nikkel in aluminium. De NiAl_3 -fase welke bij deze legeringen optreedt werd reeds in 1901 door Brunck⁴⁷ gesynthetiseerd.

Een nauwkeurig onderzoek naar het gecompliceerde deel van het fase-diagram tussen nikkel en NiAl (te beschouwen als deelsysteem Ni- NiAl) werd gepubliceerd door Schramm⁴⁸ in 1941; een aanvulling hierop over de vorming van de Ni_{13}Al -fase verscheen in 1951 (Floyd⁴⁹).

Het fase-diagram nikkel-aluminium is weergegeven in figuur 10 (overgenomen uit Hansen⁵⁰; lineaire schaal voor atoom % Ni). Fink en Willey⁵¹ geven het fase-diagram nikkel-aluminium met een lineaire schaal voor gewichts % Ni.



figuur 10: fasesdiagram systeem nikkel-aluminium.

1.3.2. de intermetallische verbindingen.

Tabel 1 geeft een overzicht van de optredende intermetallische verbindingen in het systeem nikkel-aluminium en hun kristalstructuren; de kristalstructuren werden bepaald door Bradley en Taylor^{13,44}. Verder zijn in tabel 1 ook de vormingswarmten (ΔH_{293}) van de verbindingen vermeld, naar gegevens van Oelsen en Middel⁵².

Pearson⁵³ bericht over een Ni_3Al_2 -fase die mogelijk alleen gevonden wordt bij hoge temperatuur. Deze fase heeft een ruimtelijk gecenterde tetragonale cel; de formule Ni_3Al_2 moet beschouwd worden als $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Ni})$ (afgeleid van NiAl).

Tabel 1

fase	fase	kristalstructuur	roosterconstanten ¹⁾			ΔH_{293} ²⁾	smeltpunt (°C)
			a	b	c		
Al	α	fcc	4,0494				880
NiAl_3	β	rhombisch	6,598	7,352	4,802	- 9,500	854 ³⁾
Ni_2Al_3	γ	hexagonaal	4,028		4,891	-14,400	1132 ³⁾
NiAl	δ	kubisch (CsCl-type)	2,881			-17,000	1640 ⁴⁾
Ni_3Al	ϵ	kubisch (Cu_3Au -type)	3,561			- 9,400	1385 ⁵⁾
Ni	η	fcc	3,5238				1455

1) roosterconstanten van Al en Ni in Å; overige roosterconstanten in kK-eenheden.

2) in cal/mol; de nauwkeurigheid van de waarden bedraagt ± 600 cal/mol.

3) incongruent smeltpunt.

4) voor de samenstelling 60 at. % Ni.

5) eutektische temperatuur.

Guseva en Makarov⁵⁴ vinden bovengenoemde tetragonale structuur voor legeringen die afgeschikt zijn van 1340°C en een nikkelgehalte hebben van 60 - 66,6 at.%; er treedt bovendien een gedeeltelijke ordening op. Na verhitten op lage temperatuur treedt een ontmenging op in de NiAl - en Ni_3Al -fase.

De voorkomende verbindingen zijn alle elektronenverbindingen. Een verbinding is een elektronenverbinding als de structuur ervan zich blijkt aangepast te hebben aan het aantal vrije elektronen in de verbinding. Deze aanpassing vindt plaats als de fermi-bol, waarvan de straal een maat is voor het aantal vrije elektronen in de stof, raakt aan een brillouin-zone (meestal de eerste). De brillouin-zone volgt uit de kristalstructuur. Er is dan een toestand ontstaan waarbij de energie van de verbinding minimaal is. (Beeby⁵⁵, Pick en Blandin⁵⁶).

Voor de verbinding NiAl_3 is geen homogeniteitsgebied in het fasediagram gemeten; het is een z.g. line compound.

Raynor en Waldron⁵⁷ tonen aan dat de verbinding NiAl_3 voldoet aan de eisen waaraan een elektronenverbinding moet voldoen. Zij leiden de brillouin-zone van NiAl_3 af uit de structuurgegevens van Bradley en

Taylor; aan deze brillouin-zône raakt een fermi-bol welke correspondeert met 2,0 vrije electronen per atoom. Dit aantal vrije electronen per atoom komt goed overeen met de theoretische waarde 2,09; deze theoretische waarde volgt uit een beschouwing waarbij aangenomen wordt dat de nikkel-atomen in deze Al-rijke legering 0,61 electronen per atoom absorberen van de 3 vrije electronen per Al-atoom om de orbitals te vullen.

De structuur van de verbinding Ni_2Al_3 kan afgeleid worden uit die van NiAl (Bradley en Taylor⁴⁴); een poederopname van Ni_2Al_3 onderscheidt zich slechts door enkele zwakke extra lijnen van een poederopname van NiAl.

De verbinding Ni_2Al_3 heeft een klein homogeniteitsgebied in het fasediagram.

De verbinding NiAl heeft een zeer hoog smeltpunt en een breed homogeniteitsgebied, en is zo de legering die het fasediagram beheerst. Cooper^{58,59} bereidde een aantal legeringen in het gebied van 48-53 at. % Al; röntgenonderzoek aan deze legeringen bewijst dat de legeringen alle in hoge mate geordend zijn, de ordening is ideaal bij de 50/50 samenstelling.

De roosterconstante bereikt zijn maximum bij $50,76 \pm 0,11$ at. % Al; in legeringen met minder dan 50,00 at. % Al worden de Al-atomen vervangen door kleinere Ni-atomen; in het gebied 50,00-50,76 at. % Al kan een klein aantal Ni-atomen door Al-atomen vervangen worden; bij meer dan 50,76 at. % Al blijven Ni-plaatsen onbezet.

In het CsCl-type legering (β -Hume Rothery fase) wordt aangenomen dat de overgangsmetaal-atomen geen bijdrage leveren in het aantal vrije electronen per cel; het aantal vrije electronen per cel is nu dus 3; het aantal vrije electronen per atoom is nu 1,5. Bij deze verhouding 1,5 raakt de fermi-bol juist de brillouin-zône. Dit verklaart ook waarom de verhouding 1,5 niet overschreden wordt bij groter Al-gehalte, nu treden er immers vacatures op, die in deze verhouding de rol van Ni-atomen vervullen. Deze beschouwing geeft ook een reden voor de ordening van de NiAl-legeringen.

Cooper berekent ook de electronenverdeling in de NiAl-fase. De electro-nendichtheid tussen de Ni- en Al-atomen is uitzonderlijk hoog; de afstand Al-Ni is aanzienlijk kleiner dan de som van de atoomstralen. Dit wijst er op dat de binding Al-Ni bijzonder sterk is.

Mohanty en Wert⁶⁰ geven de resultaten van een röntgenonderzoek aan "cold worked" NiAl; de ordening is hier niet volledig, de

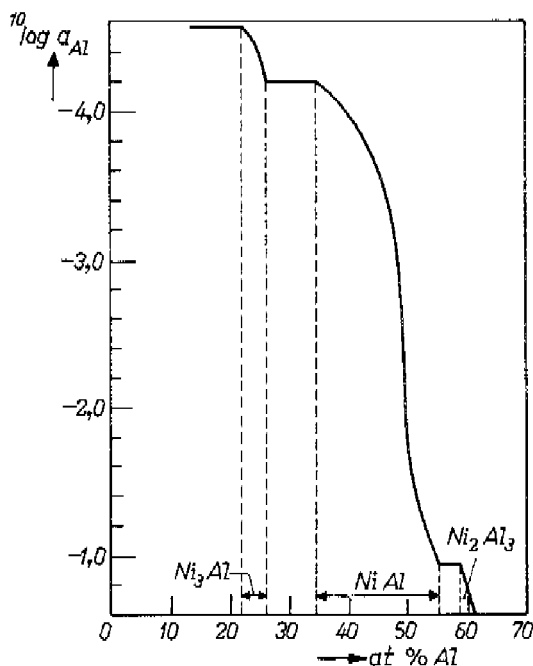
"long range order" parameter wordt berekend.

De verbinding Ni_3Al is in zeer hoge mate geordend; het homogeniteitsgebied van deze fase omvat slechts enkele atoom %.

Guy⁶¹ bericht over een onderzoek aan legeringen met 3-12 at. % Al in Ni. Röntgendiffractie- en elektrische weerstandsmetingen wijzen op een begin van de overgang van "random solid solution" naar "short range order" ("K-state") bij warmtebehandeling van het materiaal.

1.3.3. thermodynamische aktiviteiten in nikkel-aluminium legeringen.

Steiner en Komarek³² bepaalden de aktiviteiten van aluminium in vaste nikkel-aluminium legeringen met 20-60 at. % Al bij 1000°C (zie figuur 11).



figuur 11: experimenteel bepaalde aktiviteiten van Al in Ni-Al-legeringen bij 1000°C (Steiner en Komarek³²).

De toegepaste experimentele techniek berust op het in evenwicht brengen van vaste nikkel-monsters en aluminium-damp. De nikkel-monsters worden in een gesloten geëvacueerd systeem verhit in een temperatuurgradiënt; de aluminium-damp is afkomstig van een hoeveelheid vloeibaar aluminium die op een constante temperatuur is, deze constante temperatuur is lager dan de laagste temperatuur die voorkomt in het nikkel-monster. Na volledige evenwichtsinstelling worden de aluminiumconcentraties in de nikkel-monsters bepaald als functie van de temperatuur. De activiteiten worden berekend uit de dampspanningen van aluminium m.b.v. de relatie:

$$a_{Al} = \frac{P_{Al}}{P_{Al}^*} \quad (58)$$

waarin: P_{Al} = gemeten partiële dampspanning Al van de legering;

P_{Al}^* = dampspanning van zuiver Al bij de temp. v.d. legering.

De activiteit van aluminium vertoont een sterke negatieve afwijking van de wet van Raoult bij lage Al-concentraties; bij hogere Al-concentraties (in de NiAl-fase) neemt de activiteit toe met 3 orden van grootte.

Desré c.s.⁶² bepaalden de activiteiten van aluminium in vloeibare Ni-Al legeringen bij 1600°C. Er werd uitgegaan van legeringen met 0-40 at. % Al; a_{Al} verloopt hierin van 10^{-3} - $2 \cdot 10^{-2}$ met toenemend aluminiumgehalte.

1.4. diffusie in het systeem nikkel-aluminium.

1.4.1. vorming van intermetallische verbindingen in laagjes door diffusie.

Een onderzoek dat voornamelijk over de vorming van de Ni_2Al_3 -fase in laagjes handelt bij temperaturen beneden 640°C, werd gepubliceerd door Castleman en Seigle^{63,64}; de onderzoekers besteden ook enige aandacht aan de vorming van de NiAl₃-fase.

De diffusieproeven werden uitgevoerd met diffusiekoppels welke bestaan uit een plaatje nikkel en een plaatje aluminium die door puntlassen aan elkaar gehecht zijn. Er wordt een uitvoerige studie vermeld van de groeikinetica van de laagjes bij temperaturen van 400°C tot 625°C.

Er wordt steeds gevonden dat de groei verloopt volgens de parabolische wet $x^2 = kt$ voor laagdikten groter dan 0,025 mm; voor kleinere laagdikten geldt deze wet niet. Schrijvers concluderen uit het gehoorzamen aan de

parabolische wet dat de laagvorming beheerst wordt door zuivere volumediffusie. De vorming van de NiAl_3 -fase is onregelmatig maar voldoet ook aan de parabolische wet.

Bij deze experimenten treden de NiAl - en Ni_3Al -fase niet in meetbare laagdikten op; na 340 uur stoken bij 600°C is de laagdikte van deze twee fasen samen ca. 0,002 mm.

Uit de groeikinetische gegevens worden tenslotte de diffusiecoëfficiënt (D) en de aktiveringsenergie voor de diffusie (Q) voor de NiAl_3 - en Ni_2Al_3 -fase berekend:

600°C	NiAl_3 -fase	$D = 1,8 \cdot 10^{-11}$	cm^2/sec ,
		$Q = 27.000$	cal/mol,
600°C	Ni_2Al_3 -fase	$D = 9,1 \cdot 10^{-10}$	cm^2/sec ,
		$Q = 31.000$	cal/mol.

De methode volgens welke deze waarden zijn berekend wordt later in discussie gesteld (3.3.).

Castleman en Seigle bepalen de laagdikten langs microscopische weg.

Door Lublin⁶⁵ werd een methode uitgewerkt om de laagdikten te meten m.b.v. röntgenabsorptie.

Het aanbrengen van indifferente "markers" in de diffusiezone werd alleen door Storchheim c.s.⁶⁶ toegepast. Het oorspronkelijk grensvlak werd hier aangegeven door een stukje dun wolframfolie; schrijvers waren nu in staat om de penetratie van Al in Ni en die van Ni in Al te meten. (Deze penetraties zijn echter ook zonder meer te berekenen uit de stoichiometrie en de celvolumes van Ni, Al, NiAl_3 en Ni_2Al_3).

Castleman en Froot⁶⁷ merken de vorming van de Ni_3Al -fase op bij 600°C als de levering van Al afneemt door scheurtjes aan het Ni_2Al_3 -Al-grensvlak. Castleman en Seigle⁶⁴ tonen de vorming van NiAl aan bij $\text{Ni-Ni}_2\text{Al}_3$ -diffusiekoppels bij temperaturen van 800 - 1150°C .

Angerman⁶⁸ toont de vorming van Ni_2Al_3 en NiAl_3 aan bij U-Ni-Al-diffusiekoppels; hierin is gedacht als een diffusiebarrière.

1.4.2 invloed van de druk op de laagvorming.

Storchheim c.s.⁶⁶ onderzochten de diffusiezone welke optreedt bij het druklassen van nikkel en aluminium (tijden enkele minuten, temperaturen rond 600°C). Hierbij werd vooral gelet op de invloed van de druk tijdens het lassen. Er ontstaat bij lage drukken een laagje Ni_2Al_3 dat zeer hard en bros is; loslating of breuk van de las gebeurt steeds in dit laagje.

Toepassing van hoge drukken dringt de vorming van Ni_2Al_3 terug; bij ca. 30 ton/sq.in. vormt zich geen Ni_2Al_3 meer, de sterkte van de las is hier tot een grote waarde gestegen (ca. 10 maal de waarde bij atmosferische druk).

Bij de vorming van Ni_2Al_3 uit Ni en Al treedt een geringe volumeafname op; deze volumeafname kan slechts stimulerend werken op de vorming van Ni_2Al_3 onder druk. Redenen voor de afname van de laagdikte van de Ni_2Al_3 -fase bij hogere drukken kunnen zijn:

- 1) veranderingen in het fasediagram bij toepassing van hogere druk; de grenslaagcondities kunnen heel anders worden.
- 2) polymorfe overgangen.
- 3) vermindering van het aantal vacatures per bezette rooster-plaats (verlaging vacatureconcentratie); daardoor een verlaging van de diffusiecoëfficiënt.

3) Is in het geval van de Ni_2Al_3 -vorming het meest waarschijnlijk (Castleman⁶⁹); 1) en 2) spelen b.v. een rol bij het systeem U-Al (toename van de laagdikte bij hogere druk). Een onderzoek over de diffusie van U en Al werd uitgevoerd door Le Claire en Bear⁷⁰ en door Bierlein en Green⁷¹.

1.4.3. (zelf)diffusiemetingen in het systeem nikkel-aluminium.

De eerste metingen van de zelfdiffusie van nikkel werden uitgevoerd door Burgess en Smoluchowski⁷². Burgess en Smoluchowski maakten gebruik van de radioactieve isotoop Ni^{63} , waarvan een zeer dunne laag neergeslagen wordt op een nikkeloppervlak; na diffusie bij temperaturen van 250°C tot 1250°C wordt de resterende radioactiviteit aan het Ni-oppervlak gemeten. Bij 1000°C wordt gevonden:

$$D_{\text{Ni}^{63}} = 1,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec},$$

de aktiveringsenergie bedraagt 61.000 - 65.000 cal/mol.

Bij 650°C treedt er een knik op in de $\log D - 1/T$ -kurve; beneden 650°C overheerst korrelgrensdifusie, waarvoor $Q = 10.000 - 15.000$ cal/mol.

Messner, Benson en Dorn⁷³ geven een overzicht van de latere metingen van de zelfdiffusie van nikkel volgens een verbeterde methode.

Nu wordt voor de diffusiecoëfficiënt gevonden:

$$D_{\text{Ni}^{63}} = 0,84 \cdot \exp \left(- (66.300/RT) \right) \text{ cm}^2/\text{sec},$$

(Bij 1000°C: $D_{\text{Ni}^{63}} = 6,25 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$).

Voor metingen aan eenkristallen vinden Messner c.s.:

$$D_{\text{Ni}^{63}} = 5,8 \cdot \exp \left(- (69.700/RT) \right) \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

De meest recente metingen van de diffusie van Ni^{63} in Ni worden gegeven door Shinyacv⁷⁴; de metingen worden uitgevoerd in het temperatuurgebied van 900°C - 1300°C ; het resultaat is als volgt:

$$D_{\text{Ni}^{63}} = 2,59 \cdot \exp - (69.500/RT) \quad \text{cm}^2/\text{sec.}$$

Deze waarde komt zeer goed overeen met die van Mc Ewan c.s.⁷⁵.

Swalin en Martin⁷⁶ bepaalden de diffusie van aluminium in een Ni-1%Al-legering met behulp van een diffusiekoppel-techniek; de diffusiekoppels werden spectrofotometrisch geanalyseerd.

Voor D wordt gevonden:

$$D_{\text{Al} \rightarrow \text{Ni}} = 1,87 \cdot \exp - (64.000/RT) \quad \text{cm}^2/\text{sec.}$$

De waarde van $D_{\text{Al} \rightarrow \text{Ni}}$ blijkt een zeer sterk verband te vertonen met de zelfdiffusiecoëfficiënt van Ni; voor de zelfdiffusiecoëfficiënt van Ni namen Swalin en Martin aan:

$$D_{\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}} = 1,27 \cdot \exp - (66.800/RT) \quad \text{cm}^2/\text{sec.}$$

Allison en Samelson⁷⁷ bepaalden $D_{\text{Al} \rightarrow \text{Ni}}$ in Ni-legeringen met enkele % Al door middel van selectieve oxidatie van Al aan het oppervlak; het resultaat voor $D_{\text{Al} \rightarrow \text{Ni}}$ is:

$$D_{\text{Al} \rightarrow \text{Ni}} = 1,1 \cdot \exp - (59.500/RT) \quad \text{cm}^2/\text{sec.}$$

Bij 1000°C bedraagt $D_{\text{Al} \rightarrow \text{Ni}}$ volgens Swalin en Martin: $1,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ volgens Allison en Samelson: $4,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec.}$

Lundy en Murdock⁷⁸ bepaalden de diffusiecoëfficiënt van Al^{26} in Al (zelfdiffusie van aluminium) in het temperatuurgebied van 450°C - 650°C . Een penetratie-meting techniek levert voor de diffusiecoëfficiënt:

$$D_{\text{Al}^{26}} = 1,71 \cdot \exp - (34.000/RT) \quad \text{cm}^2/\text{sec.}$$

Voor 600°C wordt gevonden:

$$D_{\text{Al}^{26}} = 5,00 \cdot 10^{-9} \quad \text{cm}^2/\text{sec.}$$

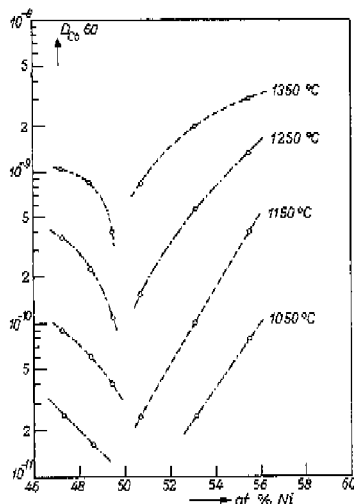
Hirano, Agarwala en Cohen⁷⁹ bepaalden de diffusie van Ni^{63} in Al in het temperatuurgebied van 350°C tot 630°C m.b.v. de meting van de penetratie van Ni^{63} na diffusie in het Al. Het resultaat is:

$$D_{\text{Ni} \rightarrow \text{Al}} = 2,9 \cdot 10^{-8} \cdot \exp - (15.700/RT) \quad \text{cm}^2/\text{sec.}$$

Smoluchowski en Burgess⁸⁰ bestudeerden de invloed van vacatures op de diffusie van Co^{60} in NiAl. Dit werk kan ook gezien worden als een studie van de zelfdiffusie van Ni in NiAl; om praktische redenen werd geen radioactief nikkel gekozen, er wordt aangenomen dat het gedrag van Co^{60} identiek is aan dat van radioactief nikkel. Er werden samenstellingen

van het NiAl gekozen van 48-59 at. % Ni. Wegens de grote brosheid van het materiaal kan geen "sectioning technique" worden toegepast voor de meting van de penetraties van Co^{60} ; in plaats hiervan werd de radioactiviteit aan het oppervlak gemeten met behulp van vooraf uitgevoerde absorptiemetingen aan de legeringen. De diffusiecoëfficiënt van Co^{60} neemt sterk toe met toenemend nikkelgehalte vanaf 50 at. % Ni; voor samenstellingen met minder dan 50 at. % Ni zijn de resultaten niet duidelijk.

Berkowitz, Jaumot en Nix⁸¹ voerden nauwkeurigere metingen uit aan NiAl met samenstellingen van 47,3-55,5 at. % Ni; er werd weer Co^{60} gebruikt. De resultaten zijn weergegeven in figuur 12:



figuur 12: $D_{\text{Co}^{60}}$ als functie van de samenstelling van NiAl (Berkowitz, Jaumot en Nix⁸¹).

1.5. overzicht praktische toepassingen.

1.5.1. de intermetallische verbindingen als diffusiecoating.

Een praktische toepassing welke zeer goed past in het kader van dit onderzoek is de coating van materialen met een van de intermetallische verbindingen uit het systeem nikkel-aluminium.

Rhines¹⁵ geeft een overzicht van diffusiecoatings op metalen; er moet onderscheid gemaakt worden tussen coatings die geheel bestaan uit een intermetallische verbinding (welke intermetallische verbinding ontstaan is door diffusie) en coatings waarbij een mantel van een bepaald materiaal

op een basismetaal wordt gehecht d.m.v. diffusie (de hier voorkomende hechting heet "diffusion bonding"; de techniek wordt vaak "cladding" genoemd), in de cladding-techniek ontstaan bij de hechting vaak laagjes van intermetallische verbindingen. Castleman⁸² geeft uitvoerig de aspecten weer van de "diffusion bonding", vooral met het oog op het bereiden van "clad fuel elements" en hun werking bij hoge temperatuur.

Bückle⁸³ en Bückle en Moisan⁸⁴ berichten over de diffusie-coating van Ni-Cr-legeringen en Ni met NiAl als bescherming van het materiaal tegen de inwerking van hete rookgassen.

Bock⁸⁵ geeft een toepassing van NiAl als coating voor molybdeen voor bescherming tegen oxidatie bij hoge temperatuur. De coatings worden gemaakt door eerst een laag nikkel en daarna een laag aluminium galvanisch op het molybdeen aan te brengen; bij hoge temperatuur vormt zich uit deze twee lagen een hittebestendige legering.

Cough en Connor⁸⁶ beschrijven een zelfde techniek voor het vervaardigen van NiAl-coatings op staal.

Kornilov⁸⁷ bespreekt de calorisatie van bestendige legeringen en stalen met Ni_2Al_3 en NiAl om de hittebestendigheid te verhogen; hierbij wordt het materiaal bij hoge temperatuur ingebed in Ni_2Al_3 - of NiAl-poeder.

Behalve de bestendigheid bij hoge temperatuur zullen de mechanische eigenschappen van de verbindingen (zie 1.5.2.) mogelijk aanleiding geven tot de coating van materialen.

1.5.2. de intermetallische verbindingen als materiaal.

Behalve als coating, waarbij de intermetallische verbindingen voorkomen in relatief dunne lagen en waarbij bepaalde eigenschappen van het basismateriaal verdrongen worden door eigenschappen van de coating, is het ook van belang de intermetallische verbindingen te beschouwen als basis- (resp. constructie-) materiaal.

De zuivere verbindingen NiAl₃ en Ni_2Al_3 hebben weinig belang wegens hun grote brosheid.

De verbinding NiAl₃ wordt gevonden in aluminium-legeringen met geringe percentages nikkel. Uit het eutektisch mengsel van nikkel en aluminium (5,7 gew.% Ni) kan NiAl₃ kristalliseren in de vorm van whiskers die in een grondmassa van aluminium zijn ingebed; de zo verkregen legering heeft gunstige eigenschappen op mechanisch gebied (Worisek⁸⁸).

Hart en Heyduk⁸⁹ voerden een metallografisch onderzoek uit aan Al - 1 gew.% Ni legeringen; de invloed van de uitscheiding van NiAl₃ in 0,005-1 gew. %

Ni legeringen op de hardheid werd bestudeerd door Martinod en Calvet⁹⁰. Libanatie en Walsoë de Reça⁹¹ onderzochten aluminium-legeringen met zeer geringe nikkelgehaltes (minder dan 0,001 gew. % Ni), in deze legeringen scheidt NiAl_3 zich uit langs de korrelgrenzen; deze legeringen blijken een aanzienlijke weerstand tegen corrosie in waterig milieu te hebben. Draley en Kuther⁹² geven een toepassing van aluminium-legeringen met 0,5-2 gew. % Ni voor het bekleden van brandstofelementen in reactoren en voor het maken van koelpijpen; deze toepassing is gebaseerd op de grote corrosieweerstand in waterig milieu van deze legeringen. Harlow en Camba⁹³ bespreken een techniek waarbij U-elementen eerst langs galvanische weg voorzien worden van een nikkel laag (diffusie-barrière), waarna het geheel voorzien wordt van een mantel (clad) van corrosiebestendig aluminium.

De verbindingen NiAl en Ni_3Al zijn meer geschikt voortech-nische toepassingen; deze verbindingen zijn minder hard en bros en bezitten een grote hittebestendigheid.

De verbinding NiAl kan bereid worden door vacuum-smelten van de zuivere metalen, waarna vormgeving kan plaats vinden door extrusie (Wood⁹⁴) of door sinteren van het gemalen materiaal (Fedorchenko en Dmitrieva⁹⁵, Imai en Kumazawa⁹⁶, Eisenkolb en Röllig⁹⁷).

Aan het onderzoek naar de eigenschappen van NiAl wordt veel aandacht besteed:

Guseva en Ovechkin⁹⁸ bepaalden de hardheid en de electrische weerstand van vacuum gesmolten NiAl bij verschillende samenstellingen; een minimum in de waarde van deze grootheden wordt gevonden bij de 50/50 samenstelling.

Grala⁹⁹ voerde ook onderzoek uit naar de treksterkte en ductiliteit van NiAl zowel als Ni_3Al .

Guard en Turkalo¹⁰⁰ onderzochten NiAl en Ni_3Al nadat breuk was opgetreden in deze materialen; de breukvlakken werden electronen-microscopisch onderzocht.

Astrakhtantsev c.s.¹⁰¹ bepaalden de "banding strength" van gesinterde Ni-Al-legeringen bij kamertemperatuur; deze grootheid heeft de grootste waarde in het twee-fasen gebied $\text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al}$.

Petty¹⁰² geeft een onderzoek naar de hardheid van Ni-Al-legeringen bij hoge temperatuur; Kucherenko c.s.¹⁰³ bepaalden de hardheid van NiAl , en van NiAl met geringe toevoegingen van andere elementen, bij temperaturen van 200°C - 800°C.

Westbrook en Wood¹⁰⁴ onderzochten de verhoogde brosheid t.g.v. verontreinigingen aan de korrelgrenzen van NiAl d.m.v. microhardheids-onderzoek; de microhardheid aan de korrelgrenzen kan tot twee maal zo hoog worden als die van het bulk-materiaal.

Benieva¹⁰⁵ geeft een onderzoek naar het effect van de samenstelling op de elastische eigenschappen van NiAl.

Pavlov o.s.¹⁰⁶ onderzochten het mechanisme van de plastische deformatie van NiAl.

Verouderingsverschijnselen bij NiAl en NiAl + Ni₃Al-legeringen werden onderzocht door Williams¹⁰⁷ en Maslenkov en Estulin¹⁰⁸

Guard en Westbrook^{109,110} bepaalden het verloop van de hardheid met de temperatuur voor Ni₃Al; verder werd de invloed van geringe hoeveelheden van andere elementen op de hardheid en de structuur van Ni₃Al onderzocht. De structuur van Ni₃Al werd bepaald m.b.v. röntgendiffractie-metingen bij temperaturen tot 1000°C.

Kurdyumov o.s.¹¹¹ en Pavlov en Pereturina¹¹² onderzochten de mechanische eigenschappen (treksterkte, deformatiesnelheid enz.) van nikkellegeringen met 0,015-8 at. % Al.

Samenvattend kan gezegd worden dat de technische betekenis van dit onderzoek zich uitstrekt naar twee toepassingsgebieden:

- 1° Het (diffusie)coaten van metalen (b.v. Mo, Ni zelf) met een laagje van een Ni-Al-verbinding (verhogen corrosie- en hittebestendigheid of slijtvastheid van het oppervlak).
 - 2° Het verschaffen van gegevens over de snelheid van de groei van intermetallische fasen; dit is o.a. van belang voor reactoren.
- De onderlinge diffusie van U en Al blijkt zeer snel te verlopen; door het U eerst te coaten met een laagje nikkel ontstaat een Al-Ni-U-diffusiesysteem, de onderlinge diffusie van Ni en Al treedt nu op als primair proces dat een belemmering vormt voor de U-Al-diffusie.

1.6. analysemethoden van diffusiekoppels.

Bij diffusie over meerdere fasen kunnen de fasegrensvlakverplaatsingen (resp. de penetraties en de laagdikten) microscopisch gemeten worden nadat de koppels geslepen, gepolijst en geëet zijn in een vlak evenwijdig aan de diffusierichting (metallografisch onderzoek). Behalve de plaats van de fasegrensvlakken (waaruit de penetraties en de laagdikten volgen) levert deze methode weinig verdere informatie. Door toepassing

van speciale ostechieken kunnen in bepaalde gevallen de concentraties benaderend bepaald worden uit het optische beeld van de diffusiezone. Het concentratieverloop in de diffusiezone kan, in koppels welke geprepareerd zijn zoals hierboven is aangegeven, bepaald worden met behulp van microhardheidsmetingen; de microhardheid is namelijk een groothed gebieken die sterk gevoelig is voor concentratieveranderingen.

Hiertoe worden de microhardheden op verschillende plaatsen in de diffusiezone gemeten; uit het gemeten hardheidsverloop wordt het concentratieverloop verkregen m.b.v. een ijkcurve; in deze ijkcurve zijn microhardheidsmetingen aan legingen met bekende samenstelling verwerkt.

Bückle¹¹³ geeft uitvoerig het principe en de voor- en nadelen van deze methode weer; Bückle en Descamps¹¹⁴ geven een toepassing op een meerfasen systeem, n.l. het systeem Al-Be.

Lublin⁶⁵ werkte voor Al-Ni-diffusiekoppels een analyse-methode uit waarbij de concentraties bepaald worden m.b.v. röntgenabsorptie. Hiertoe werden van de koppels slijpplaatjes gemaakt van ca. 0,1 mm dikte; de gebruikte straling was $\text{Cu } K_{\alpha 1}$. Deze methode vereist een zeer moeilijke experimentele techniek om preparaten van uniforme dikte te bereiden; de nauwkeurigheid van de methode blijkt niet erg groot te zijn, de laag van de NiAl_3 -fase van 0,020 mm dikte in Ni-Al-koppels werd b.v. niet geregistreerd.

Een kwantitatieve methode die zeer veel informatie geeft bij de analyse van diffusiekoppels is die m.b.v. de castaing-microprobe (algemeen wordt deze methode genoemd "electron probe X-ray microanalysis"). Op het principe van deze methode wordt hier niet ingegaan; deze methode heeft in korte tijd een zo grote bekendheid gekregen dat dit overbodig geacht wordt.

Philibert en Adda¹¹⁵ geven als een van de eersten een voorbeeld van de analyse van diffusiekoppels m.b.v. deze methode (U-Zr). Birks en Seebold¹¹⁶ onderzochten de onderlinge diffusie van Nb en metalen als Cr, Fe en Ni langs deze weg.

Lamb en Wheeler¹¹⁷ gebruikten deze methode voor de identificatie van intermetallische verbindingen die optreden bij de diffusie van Fe en vloeibaar Al.

Poole en Thomas¹¹⁸ geven een uitvoerige analyse van de correcties die toegepast moeten worden bij de kwantitatieve verwerking van de resultaten die verkregen zijn met de microprobe.

1.7. voorbeelden van diffusie over verscheidene fasen bij andere systemen.

Uitvoerig (diffusie-)onderzoek aan metaalsystemen waarbij zich intermetallische verbindingen vormen bij onderlinge diffusie werd nog aan weinig systemen uitgevoerd.

Er worden hier enige onderzoeken vermeld die verschenen zijn tijdens dit onderzoek aan het systeem nikkel-aluminium:

Starke en Wever¹¹⁹ onderzochten diffusie en kirkendall-effect in intermetallische fasen van het systeem Cu-Sn.

Ivanov c.s.¹²⁰ bestudeerden de reactie van Mo dat ingebed is in poeder-vormig Si.

Kidson en Miller¹²¹ geven de resultaten van het onderzoek van de onderlinge diffusie van Al en Zr.

Asundi en West¹²² bespreken de diffusie in de β -fase van het systeem Cu-Al.

Huet¹²³ beschrijft een onderzoek naar de onderlinge diffusie van Al en Cu.

Hillmann en Hoffmann¹²⁴ voerden diffusie-experimenten uit aan het systeem Cu-Zr; hierbij werd ook het kirkendall-effect onderzocht (W-markers). De optredende intermetallische verbindingen werden geïdentificeerd d. m. v. microprobe-onderzoek.

1.8. principiële aspecten van dit onderzoek.

De mogelijkheid om de onderlinge diffusie van nikkel en aluminium te onderzoeken door het sinterproces van geperste mengsels van de poeders van de zuivere metalen te volgen werd onderzocht.

(Op deze mogelijkheid werd gewezen door Fisher en Rudman^{125,126} voor een binair systeem met volledige mengbaarheid; Fisher en Rudman onderzochten n.l. de onderlinge diffusie van koper en nikkel door het sinterproces van geperste poedermengsels te volgen m.b.v. röntgendiffractie. Na metallografisch onderzoek van de preparaten werd een model aangegeven voor de reactie van koper- en nikkelpoeder. M.b.v. metingen van de lengteveranderingen van de preparaten kan het kirkendall-effect aangetoond worden).

In het systeem nikkel-aluminium komen een aantal zeer stabiele intermetallische verbindingen voor die een zeer grote vormingswarmte hebben. Het blijkt dat het sinterproces door deze grote vormingswarmte moeilijk in de hand gehouden kan worden, terwijl het grote aantal verbindingen het onderzoek m.b.v. röntgendiffractie gecompliceerd maakt.

Voor het onderzoek van de diffusie in het systeem nikkel-aluminium werd

daarom overgestapt op een diffusiekoppel-techniek.

De voor de diffusiekoppels benodigde zuivere verbindingen werden bereid door inductieve hoogfrequent verhitting. Verder werden een aantal andere legeringen uit het systeem nikkel-aluminium gemaakt die alleen gebruikt werden om een indruk te krijgen van de legeringen uit het systeem. De bereide legeringen werden metallografisch onderzocht; aan de hand van slijpplaatjes wordt een indruk van het uiterlijk en de hardheid van de intermetallische verbindingen verkregen; de itseigenschappen geven een indruk van de corrosiebestendigheid van de materialen.

Er werden een aantal typen diffusiekoppels gemaakt waaraan de vorming van NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl , Ni_3Al en de homogene oplossing van aluminium in nikkel (η -fase) bestudeerd werd. Behalve de groeikinetika van de intermetallische verbindingen (d.w.z. het verloop van de laagdikte als functie van de diffusietijd) werden ook experimenten uitgevoerd met markers in de diffusiezone. De gegevens over de groeikinetika van de verbindingen geven inlichtingen over het diffusietype dat het proces beheerst en over de grootte van de diffusiecoëfficiënt van de intermetallische fase. De experimenten met markers in de diffusiezone geven een aanduiding van het diffusiemechanisme en het optredende diffusiemodel.

Uit de verkregen gegevens over de groeikinetika werden de diffusiecoëfficiënten van de zich vormende intermetallische fasen berekend m.b.v. de methoden van Wagner en Boltzmann-Matano. Met behulp van de resultaten van de experimenten met markers in de diffusiezone werd getracht de intrinsieke diffusiecoëfficiënten te berekenen van de afzonderlijke atoomsoorten in de verschillende fasen.

De diffusiekoppels werden o.a. geanalyseerd met behulp van "electron probe X-ray microanalysis"; deze techniek levert betrouwbare gegevens over de concentraties aan de fasegrenzen en over het concentratie-verloop binnen de fasen. Deze gegevens zijn nodig voor bovengenoemde berekeningen.

HOOFDSTUK 2

HET EXPERIMENTELE ONDERZOEK

- 2.1. bereiden van de intermetallische verbindingen.
- 2.1.1. bereiden van de zuivere intermetallische verbindingen door sinteren en homogeen stoken van geperste poedermengsels.

Uitgangsmaterialen:

Al-poeder (zuiverheid $> 99,9\%$): deeltjes plantvormig, 0,050-0,150 mm in doorsnede, dikte enkele 0,001 mm.

Ni-poeder (zuiverheid $> 99,9\%$): deeltjesgrootte 0,0005-0,001 mm.

Er werden poedermengsels bereid met de volgende samenstellingen:

- 1) 9 at.% Ni (komt volgens het fasediagram overeen met een twee-fasen mengsel Al + NiAl_3).
- 2) 25 at.% Ni (komt volgens het fasediagram overeen met NiAl_3 (β -fase)).
- 3) 40 at.% Ni (komt volgens het fasediagram overeen met Ni_2Al_3 (γ -fase)).
- 4) 50 at.% Ni (komt volgens het fasediagram overeen met NiAl (δ -fase)).
- 5) 75 at.% Ni (komt volgens het fasediagram overeen met Ni_3Al (ϵ -fase)).

De poedermengsels werden lange tijd geschud en vervolgens geperst tot staafjes onder een druk van 8 ton/cm² gedurende 10 minuten. De staafjes werden gesinterd en homogeen gestookt in een buisoven in waterstof-atmosfeer: de waterstof was gezuiverd van CO, H₂O en O₂. Er werd waterstof gebruikt om oxidatie van de materialen tegen te gaan; het effect van eventueel oplossen van waterstof in de preparaten is te verwaarlozen bij deze experimenten.

Het sinterproces werd gestart door enige tijd te stoken bij 450°C (eutectikum systeem ligt bij 640°C). Toepassen van hogere temperatuur (b.v. 800°C) aan het begin van het sinterproces leverde bij 2), 3) en 4) ongewenste effecten: de staafjes vervormden zich dan tot een sponsachtige massa, waarschijnlijk ten gevolge van de heftige reactie van aluminium met nikkel bij die temperatuur. In een later stadium van het sinterproces werden hogere temperaturen (tot 1300°C) toegepast, afhankelijk van het smeltpunt van de betreffende verbinding.

Er werden tijdens het stoken van de preparaten van tijd tot tijd monsters genomen. Van deze monsters werd een hoeveelheid gepoe-derd (door vijlen of zagen); deze poeders werden in sommige gevallen gerekristalliseerd (zie tabel 2). Van de poeders werden röntgenopnamen

gemaakt volgens de Debije-Scherrer methode. De resultaten van de poederopnamen werden vergeleken met de resultaten van Bradley en Taylor^{43,44} (De resultaten van Bradley en Taylor zijn verwerkt in het ASTM-kaart-systeem: NiAl_3 kaart no 2-0416, Ni_2Al_3 kaart no 2-1265, NiAl kaart no 2-1261, Ni_3Al kaart no 9-97).

Tabel 2

poedermengsel nr.	sinterproces	voorkomende fasen	opmerkingen
1 (9 at. % Ni)	18 uur 600°C	$\alpha + \beta$	β -fase bevindt zich als korrels van 0,020-0,100 mm in de Al-matrix: geen porositeit
2 (25 at. % Ni)	18 uur 450°C + 18 uur 730°C	$\beta + \text{zeer geringe hoeve. } \gamma$	materiaal is poreus
2	18 uur 450°C + 18 uur 730°C + 18 uur 800°C	$\beta + \gamma$	materiaal is poreus
3 (40 at. % Ni)	18 uur 450°C + 18 uur 730°C	γ	materiaal is poreus
3	18 uur 450°C + 18 uur 730°C + 18 uur 950°C	$\gamma + \delta$	materiaal is poreus
4 (50 at. % Ni)	18 uur 450°C + 4 uur 600°C + 4 uur 1300°C	δ	materiaal is poreus
4	18 uur 450°C + 4 uur 600°C + 24 uur 1300°C	$\delta + \epsilon$	materiaal is poreus
5 (75 at. % Ni)	18 uur 450°C + 4 uur 600°C + 24 uur 1300°C, daarna gepoederd en gerekristall. bij 900°C 5 uur	$\epsilon + \eta$	geen poriën in het materiaal
5	18 uur 450°C + 4 uur 600°C + 24 uur 1300°C	ϵ	geen poriën in het materiaal

Het overblijvende deel van elk monster werd verwerkt tot een slijpplaatje; slijpen vond plaats op slijppapier tot 600grid, polijsten gebeurde met diamantpoeder ($1-1/4 \mu$). De slijpplaatjes werden tenslotte geëtsd (voor etsmiddelen zie de appendix).

Aan de hand van het slijpplaatje werd de homogeniteit van de verbinding vastgesteld (de röntgenopname geeft wat dit betreft meer zekerheid); verder werden er globale microhardheidsmetingen aan het slijpplaatje verricht.

Het slijpplaatje geeft belangrijke inlichtingen over de porositeit van het materiaal.

opmerkingen bij tabel 2:

De preparaten 2), 3) en 4) zijn zeer poreus en daardoor vrij zacht; het is moeilijk om er reproduceerbare microhardheidsmetingen aan te verrichten. De preparaten 1) en 5) vertonen weinig porositeit. Uit hardheidsmetingen kan besloten worden dat alle zuivere verbindingen harder zijn dan de basismaterialen nikkel en aluminium; hierbij komt Ni_2Al_3 naar voren met een meer dan 20 maal zo grote hardheid als aluminium.

Lange tijden stoken bij hoge temperatuur doet vooral bij de preparaten 2), 3) en 4) aluminium verdampen. Het verdampen kan zo sterk zijn dat er een hoeveelheid van de nikkelrijke fase ontstaat naast de zuivere verbinding. Tabel 2 laat zien dat naast de beoogde zuivere verbindingen ook alle twee-fasen combinaties van het systeem zijn ontstaan.

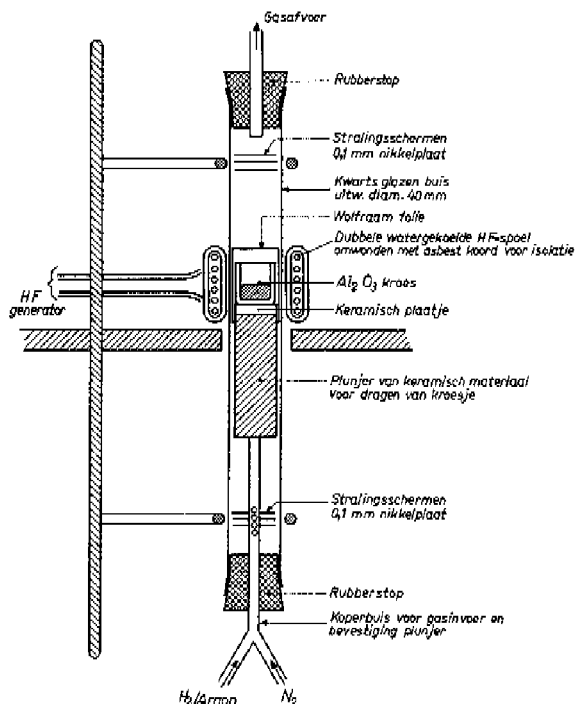
2.1.2. bereiding van de zuivere intermetallische verbindingen door smelten.

De experimenten die onder 2.1.1. genoemd zijn leveren weinig informatie over de onderlinge diffusie van aluminium en nikkel en de nevenverschijnselen die hierbij optreden. Er werd daarom bij het verdere onderzoek gebruik gemaakt van een diffusiekoppel-techniek als informatiebron. De zuivere intermetallische verbindingen die bereid zijn door sinteren en homogeen stoken van geperste poedermengsels zijn vrijwel alle te poreus om te verwerken in diffusiekoppels; de zuivere intermetallische verbindingen werden daarom voor dit doel bereid door smelten.

De legeringen werden gesmolten uit stukjes aluminiumplaat (zuiverheid > 99,99%) en stukjes nikkel draad (zuiverheid > 99,95%) met behulp van inductieve hoogfrequent verhitting. Er werd gebruik gemaakt van een Philips 4 kW hoogfrequent generator, type PH 1004/10. De opstelling voor het smelten is geschetst in figuur 13.

De hoeveelheden smelt die bereid werden verloren van 4 tot 20 g, afhankelijk van het soortelijk gewicht van het materiaal. Bij het smeltpunt van aluminium trad tijdens het opwarmen een zeer heftige exotherme reactie op (bij samenstellingen van 25-75 at. % Ni); na deze reactie is de inhoud van de kroes geheel doorgesmolten en vloeibaar.

De smelt werd daarna gedurende ca. 10 minuten op de hoogst bereikbare temperatuur gehouden (tot ca. 1800°C) voor volledige homogenisering van de smelt. Afkoelen van de smelt gebeurde zeer snel: als de HF-generator uitgeschakeld werd was de smelt na enkele seconden vast. Nikkeirijke smelten die op deze manier in waterstofatmosfeer bereid waren vertoonden na afkoelen soms een grote holte; om dit effect te voorkomen werd dan in argonatmosfeer gesmolten.



figuur 13: opstelling voor hoogfrequent inductief smelten van de legeringen.

Er werden 16 smelten gemaakt waarvan de samenstelling varieert van 0-100 at. % Ni. Aan de hand van slijpplaatjes van deze legeringen werd getracht enig inzicht te krijgen in de eigenschappen en het uiterlijk van de materialen. Van de slijpplaatjes werd na eventueel etsen een microfoto gemaakt; verder werden er microhardheidsmetingen

(volgens de vickers-methode) verricht aan de slijpplaatjes. Aan de hand van de microfotografen werd een indruk verkregen van de reacties welke optreden bij het afkoelen van de smelt; verder konden uit de microfotografen conclusies getrokken worden over de homogeniteit van de verkregen legeringen.

Van elk van de bereide legeringen werd een hoeveelheid aan een warmtebehandeling onderworpen. Er werd gestookt in een buisoven onder H_2 ; het doel van deze behandeling was het bereiken van volledige evenwichtsinstelling bij de stooktemperatuur en eventueel rekristallisatie.

De legeringen werden langzaam afgekoeld na de warmtebehandeling. Van elke legering werd weer een slijpplaatje gemaakt; uit de slijpplaatjes werd de informatie verkregen die reeds hier boven vermeld is.

Tabel 3 geeft een overzicht van de door smelten bereide legeringen en van enkele waarnemingen aan deze legeringen.

Tabel 3

leg. no.	fase	fase	at. % Ni	gram leg.	VPN gekoelde smelt *)	warmtebehandeling		VPN gestookte smelt *)
						T (°C)	tijd (h)	
1	Al	α	0	4	16,5	600	24	18,7
2	Al+NiAl ₃	$\alpha+\beta$	12	4,5	-	-	-	-
3	NiAl ₃	β	25	6,1	717	700	75	717
4	NiAl ₃ +Ni ₂ Al ₃	$\beta+\gamma$	30	4,3	-	700	75	-
5	Ni ₂ Al ₃	γ	37,5	4,2	-	950	48	1016
6	Ni ₂ Al ₃	γ	39	7,9	-	950	48	1004
7	Ni ₂ Al ₃	γ	40,5	7,5	-	950	48	979
8	Ni ₂ Al ₃ +NiAl	$\gamma+\delta$	43	9	-	950	48	-
9	NiAl	δ	46	9,5	824	1300	48	665
10	NiAl	δ	52	8,7	418	1300	48	345
11	NiAl	δ	59	8,5	463	1300	48	454
12	NiAl+Ni ₃ Al	$\delta+\epsilon$	70	9,2	-	1200	48	-
13	Ni ₃ Al	ϵ	75	8,0	-	1200	48	302
14	Ni ₃ Al+Ni	$\epsilon+\eta$	81	15	-	1200	48	275
15	Ni	η	92	13	-	1200	48	276
16	Ni	η	100	16,5	-	1200	48	123

*) belasting 100 g; VPN in kg/mm^2 .

opmerkingen bij tabel 3:

De microhardheden van de zuivere verbindingen zijn als functie van de samenstelling uitgezet in figuur 14a.

De gebruikte etsmiddelen zijn vermeld in de appendix; voor de legeringen 1 t/m 7 is in de meeste gevallen geen etsmiddel nodig, de

in deze legeringen optredende fasen zijn zeer duidelijk kenbaar door grote kleurverschillen.

De zuivere verbindingen NiAl_3 , Ni_2Al_3 en NiAl zijn zeer bros; van de verkregen smelt van deze legeringen werden plaatjes voor het onderzoek gemaakt m.b.v. een watergekoelde snel draaiende slijpschijf. Als slijpschijf werd gebruikt een koperschijf waarin diamantpoeder is ingebed of een bakelietschijf waarin SiC -poeder is ingebed. Het materiaal $\text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al}$ en het zuivere Ni_3Al kunnen eerder taai genoemd worden.

De kleur van het NiAl_3 is wit; de kleur van het Ni_2Al_3 verloopt van blauw tot zilvergrijs met toenemend nikkelgehalte; de kleur van NiAl verloopt van zilvergrijs tot lichtgeel met toenemend nikkelgehalte; de kleur van Ni_3Al is goudgeel.

2.1.3. de materialen voor diffusiekoppels.

Voor het zuivere Ni_3Al voor verwerking in diffusiekoppels werd de legering met de samenstelling 74 at. % Ni gekozen; bij de experimenten genoemd onder 2.1.2. is gebleken dat de legering met 75 at. % Ni moeilijk homogeen te krijgen is. Het materiaal werd bereid door smelten; daarna werd aan het materiaal een warmtebehandeling gegeven die volledige homogenisering tot doel heeft, hiertoe werd het materiaal 64 uur bij 1200°C gestookt.

Het gewichtsverlies tijdens het smelten werd gecontroleerd; er bleek minder dan 0,020 g verloren te gaan bij het smelten van 10 g legering. De microhardheid van het gehomogeniseerde materiaal bedraagt 292 kg/mm^2 (100 g belasting).

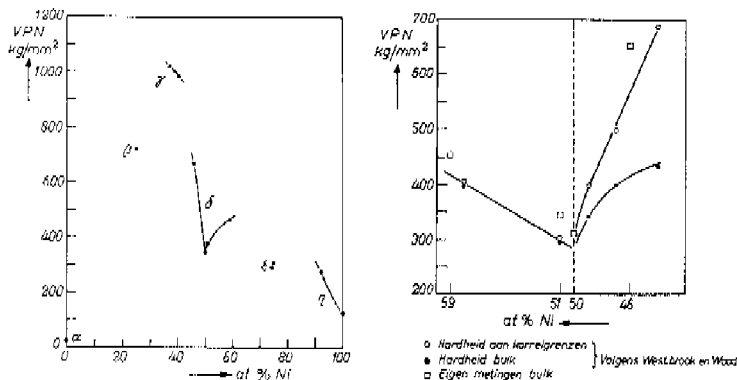
Er werd verder een poederopname van het materiaal gemaakt; de hieruit verkregen roosterconstante werd vergeleken met die welke door Bradley en Taylor^{43, 44} opgegeven is, de overeenkomst bleek goed te zijn. Het materiaal werd voor de bereiding van diffusiekoppels in plaatjes van 0,5 mm dikte gezaagd met een snel draaiende SiC -schijf.

Voor verwerking in diffusiekoppels werd voor NiAl de samenstelling 50 at. % Ni gekozen. Het materiaal werd op dezelfde wijze bereid en behandeld als het Ni_3Al . De hardheid van het materiaal bedraagt 308 kg/mm^2 (100 g belasting); in figuur 14b zijn de waargenomen hardheden van alle bereide NiAl -legeringen uitgezet; ter vergelijking zijn enkele waarden uit de literatuur opgenomen.

Het materiaal Ni_2Al_3 dat door smelten bereid werd was bijzonder poreus; het materiaal was verder moeilijk homogeen te maken door stoken. Door de grote brosheid kon het materiaal moeilijk verwerkt worden in diffusiekoppels. Er werd bij dit onderzoek daarom een techniek gekozen waarbij het Ni_2Al_3 bereid wordt door diffusie in laagjes van enkele 0,1 mm dikte in Ni-Al-koppels.

De voor de koppels gebruikte nikkelplaat werd 64 uur bij 1200°C gestookt voor rekristallisatie.

De kristallietgrootten van de materialen Ni, Ni_3Al en NiAl die in de diffusiekoppels verwerkt worden zijn vrijwel gelijk (grootte-orde 1 mm).



figuur 14a: microhardheden van de bereide zuivere intermetallische verbindingen na homogeen stoken, belasting 100g.

figuur 14b: microhardheden van NiAl als functie van de samenstelling, belasting 10g.

2.2. experimenten aan diffusiekoppels waarbij de vorming van NiAl_3 bestudeerd wordt.

2.2.1. de bereiding van Ni_2Al_3 -Al-diffusiekoppels.

De vorming van NiAl_3 kan verwacht worden in diffusiekoppels waarin de Ni_2Al_3 -fase en zuiver aluminium tegen elkaar gebracht zijn. Het bleek zeer moeilijk te zijn om de Ni_2Al_3 -fase zuiver en zonder porositeit te maken door smelten; zoals reeds onder 2.1.3. gezegd werd, werd deze fase daarom door diffusie bereid:

Er werden Ni-Al-diffusiekoppels gemaakt door 0,1 mm dik nikkelplaat in vloeibaar aluminium te dompen; de techniek die hierbij gevolgd werd is uitvoerig beschreven onder 2.3.1.

Deze koppels werden in een buisoven gestookt onder waterstof bij 610°C . Nadat de koppels een bepaalde tijd gestookt waren vond er een analyse van de koppels plaats langs metallografische weg; hiertoe werden de koppels evenwijdig aan de diffusierichting geslepen en gepolijst (nadat de koppels ingebed waren in polystyreen); de koppels werden bestudeerd onder het metaalmicroscop. Figuur 15 ^{*)} geeft een voorbeeld van een reeks waarnemingen aan dit type diffusiekoppel; er blijkt dat aanvankelijk (d.w.z. zolang als er zuiver nikkel aanwezig is) de Ni_2Al_3 -fase zeer snel groeit, de NiAl_3 -fase groeit tegelijk maar zeer langzaam. Na een bepaalde tijd stoken is al het nikkel omgezet in Ni_2Al_3 . Er is nu een Ni_2Al_3 -aluminium sandwichkoppel verkregen, de groei van de NiAl_3 -fase is nu het beheersende proces tijdens het verdere diffusieverloop.

2.2.2. het onderzoek.

De laagdikte van de NiAl_3 -fase werd langs microscopische weg gemeten; in de gepolijste koppels zijn de fasegrensvlakken zeer duidelijk zichtbaar door de grote kleurverschillen van de diverse fasen. De metingen van de laagdikten van de NiAl_3 -fase zijn uitgezet in figuur 26a; aan elk koppel werd een groot aantal metingen van de laagdikte verricht, deze metingen leidden door middelen tot één waarde. De groei van de NiAl_3 -fase is regelmatig dan Castileman en Seigle ⁶⁴ vermelden, echter minder regelmatig dan de groei van de Ni_2Al_3 -fase.

Ter opheldering van het optredende diffusiemodel werd een experiment uitgevoerd waarvan figuur 16 (fotopagina 1) de illustratie vormt. Een Ni_2Al_3 -Al-diffusiekoppel waarin zich reeds een laag NiAl_3 gevormd had werd geslepen en gepolijst; de diffusiezone werd voorzien van een aantal indenteringen op gelijke afstanden; na een aanvullende tijd stoken werd de verandering van de plaats van de indenteringen beschouwd. Figuur 16 (fotopagina 1) laat zien dat de NiAl_3 -fase zich vormt in kolomachtige kristallieten waarvan de lengterichting evenwijdig aan de diffusierichting ligt; deze kristallieten werden zichtbaar door de thermische etsing welke plaats vond tijdens het aanvullend stoken.

^{*)} De figuren 15, 16, 18, 19a, 19b, 20, 21, 22, 23, 24a, 24b, 24c, 24d, 24e en 24f zijn ondergebracht op de fotopagina's 1 t/m 8 op de pagina's 62 t/m 69.

2.3. experimenten aan diffusiekoppels waarbij de vorming van Ni_2Al_3 bestudeerd wordt.

2.3.1. de bereiding van NiAl-Al-, Ni_3Al -Al- en Ni-Al-diffusiekoppels.

De vorming van Ni_2Al_3 kan verwacht worden in diffusiekoppels waarin Al en Ni, Al en Ni_3Al en Al en NiAl tegen elkaar gebracht zijn.

Het nikkel (in de vorm van cylindertjes en plaat) dat voor het maken van diffusiekoppels gebruikt werd, werd van te voren chemisch gepolijst in een polijstbad voor nikkel (samenstelling en omstandigheden zie de appendix).

Het aluminium (in de vorm van plaat) werd van te voren gereinigd in een 10% NaOH-oplossing (1 minuut).

Er werden 4 typen Ni-Al-koppels gemaakt: cilindrische koppels van 16, 11 en 10 mm diameter en plaatvormige koppels. De cilindrische koppels van 16 en 11 mm diameter werden als volgt gemaakt:

Een cilindrisch staafje nikkel (diameter 10,0 mm, hoogte 20 mm) werd in een kroesje met gesmolten aluminium met een temperatuur van 775°C gebracht (N_2 -atmosfeer). Door het inbrengen van het koude nikkelstaafje werd de aluminiummassa zeer snel vast. Na afkoelen werd het nikkelstaafje met een laag aluminium er om heen afgedraaid tot een diameter van 16, resp. 11 mm. De dikte van de aluminiummantel rond de 16 mm diameter koppels is 3 mm; de dikte van de aluminiummantel rond de 11 mm diameter koppels is 0,5 mm.

De cilindrische koppels van 10 mm diameter werden gemaakt volgens een dompeltechniek ("hot dipping"):

In een kroesje werd een hoeveelheid aluminium gesmolten in N_2 -atmosfeer; de temperatuur van het vloeibare aluminium werd op 775°C gehouden in een kroesoven. Nu werd een nikkelcylindertje in de aluminiumsmelt gebracht. De aluminiummassa werd zeer snel vast om na ca. 30 sec. weer vloeibaar te worden (kroesje blijft in oven). Het nikkelcylindertje werd nu uit de smelt getrokken. Er bleek zich een goed hechtend laagje aluminium rond het cylindertje afgezet te hebben, dat enigszins onregelmatig van dikte was. De dikte van het aluminiumlaagje varieerde van 0,008-0,015 mm.

Verder concentreerde zich het onderzoek op plaatvormige koppels; de metingen aan deze koppels kunnen vergeleken worden met de resultaten van Castleman en Seigle^{63,64}. Het aluminium-nikkel-contactoppervlak is bij deze koppels vlak. (De experimenten aan plaatvormige koppels kunnen

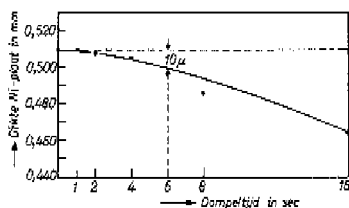
ook gezien worden als uitbreiding van de experimenten met cilindrische koppels: een plaatvormig koppel kan b.v. gezien worden als een cilindrische koppel met een nikkelkern van zeer grote diameter).

De vlakke koppels werden gemaakt volgens de dompeltechniek:

Een stukje nikkelplaat van 0,1 mm of 0,5 mm dikte werd gedurende enige seconden gedompeld in een aluminiumsmelt van 700°C in N_2 -atmosfeer. Aan het nikkel hechtte zich een laagje aluminium van 0,1 tot 0,2 mm dikte. Er bleek steeds een hoeveelheid nikkel op te lossen tijdens het dompelen; in figuur 17 is de resterende dikte van de 0,5 mm nikkelplaat uitgezet als functie van de dompeltijd.

Voor de verwerking in Ni_3Al -Al- en NiAl -Al-diffusiekoppels werden de materialen Ni_3Al en NiAl genomen die onder 2.1.3. genoemd zijn; uit de smolten werden plaatjes van ca. 0,5 mm dikte gezaagd. Deze plaatjes werden geslopen op slijppapier tot 600 grid en vervolgens met alcohol gespoeld en gedroogd. Zonder verdere polijstbehandeling werden deze plaatjes nu door dompelen gecoat met aluminium.

Het contactoppervlak verkregen volgens de boven beschreven methoden mag vrij geacht worden van diffusie-belemmerende oxiden. Eventuele oxiden nog aanwezig op het nikkel, Ni_3Al of NiAl worden opgelost samen met een laagje nikkel, Ni_3Al of NiAl tijdens het contact met het vloeibare aluminium. Het opgeloste nikkel zet zich af als NiAl_3 aan de korrelgrenzen van het vast geworden aluminium; een eventueel effect van de aanwezigheid van NiAl_3 in het aluminium wordt verwaarloosd. Tijdens het dompelen vindt ook reeds de vorming van een zeer dunne laag NiAl_3 en Ni_2Al_3 plaats; bij een dompeltijd van 4 seconden is de totale laagdikte van de intermetallische fasen ongeveer 0,001 mm.



figuur 17: oplossen van nikkelplaat in een aluminiumsmelt van 700°C als functie van de dompeltijd.

2.3.2. bestudering van de groeikinetika van Ni_2Al_3 .

Alle typen Ni-Al-koppels en de Ni_3Al -Al- en NiAl -Al-koppels werden in een buisoven gestookt in waterstofatmosfeer. De Ni-Al-koppels werden bij 550°C en 620°C gestookt, stoektijden 3, 6, 12 uur enz.; aan de Ni-Al-, Ni_3Al -Al- en NiAl -Al-koppels werd een vergelijkend onderzoek uitgevoerd bij één temperatuur, n.l. 610°C . Verder werden NiAl -Al-koppels gestookt bij 3 temperaturen tot 600°C om de aktiveringsenergie van de Ni_2Al_3 -vorming te bepalen.

Voor het onderzoek van de groeikinetika van de Ni_2Al_3 -fase is een meting van de laagdikte van deze fase in de koppels nodig; deze meting vond plaats langs metallografische weg. Hiertoe werden de koppels geslepen loodrecht op het contactoppervlak (evenwijdig aan de diffusierichting); de laagdikten van de intermetallische verbindingen werden gemeten m.b.v. het metaalmicroscop. Er blijkt zich in alle koppels NiAl_3 en Ni_2Al_3 gevormd te hebben: het NiAl_3 vormt zich minder regelmatig en in geringere laagdikten dan het Ni_2Al_3 . De fasen zijn zonder etsen duidelijk te onderscheiden.

De figuren 27a en 27b geven een overzicht van de waarnemingen aan Ni-Al-diffusiekoppels van verschillend type. De waarnemingen van de groeikinetika aan de andere typen koppels zijn verwerkt in de figuren 28 en 29.

2.3.3. experimenten met markers in de diffusiezone.

Deze experimenten werden uitgevoerd om het optredende diffusiemechanisme vast te stellen en om na te gaan aan welk model de onderzochte diffusie voldoet (zie 1.2.3.); verder kunnen m.b.v. markers de penetraties gemeten worden.

Er werd gebruik gemaakt van twee typen markers: wolframdraadjes van 0,010 mm diameter die aangebracht werden in het oorspronkelijk grensvlak van het koppel, en indrukken gemaakt m.b.v. een vickers-diamant (vickers-putjes) met een diagonaal van ca. 0,010 mm die aangebracht werden op de gepolijste doorsnede van het koppel. Experimenten met wolframdraad-markers werden uitgevoerd aan Ni-Al-diffusiekoppels (zie figuur 18, fotopagina 3):

Rond een gepolijst plaatje nikkel van 0,1 mm dikte werd een wolframdraadje gewonden; de draadjes werden voor het gebruik kathodisch ontvet. Het wolframdraad werd vastgehecht aan het nikkel door het plaatje te persen bij een druk van 10 ton/cm^2 . Door het persen werd het plaatje ca.

10% dunner; de wolframdraadjes werden hierbij geheel in het nikkel geperst, het nikkeloppervlak was na het persen vlak. Het nikkelplaatje dat op bovenbeschreven wijze voorzien was van markerdraad werd gedurende 6 seconden gedompeld in gesmolten aluminium van 700°C (N_2 -atmosfeer). Er hechtte zich hierdoor een laagje aluminium van ca. 0,1 mm dikte op het oppervlak van het nikkelplaatje. Bij doorsnijden van het koppel in de richting loodrecht op de markerdraadjes blijkt dat het middelpunt van de markerdraadjes (in deze doorsnede zijn de markerdraadjes cirkelvormig) samenvalt met het grensvlak Ni-Al; bij het dompelen gedurende 6 seconden lost immers ca. 0,005 mm op van de nikkellaag aan beide kanten van het plaatje, zie figuur 17.

Het onderzoek van deze koppels gebeurde langs metallografische weg; er blijkt dat in sommige gevallen zich een geringe porositeit heeft gevormd in de buurt van de markerdraad; ook remt de aanwezigheid van de markerdraad de laaggroei enigszins (figuur 18, fotopagina 2).

Met vickers-putjes als markers werden de volgende experimenten uitgevoerd:

Ni-Al-, Ni_3Al -Al- en NiAl-Al-koppels die nog niet gestookt waren werden geslopen en gepolijst loodrecht op het grensvlak; nu werd het gebied rond het grensvlak voorzien van een rij vickers-putjes evenwijdig aan de diffusierichting (zie figuur 19a op fotopagina 3 voor het geval van een NiAl-Al-koppel). De koppels werden nu gestookt in een buisoven onder H_2 ; afkoelen van de koppels moest plaats vinden onder H_2 om oxidatie van het oppervlak te voorkomen. Na stooktijden van 2, 4, 8 en 16 uur werd de verplaatsing van de vickers-putjes en van de fasegrenzen bestudeerd (figuur 19a (fotopagina 3), verder fig. 30a t/m fig. 30d). Figuur 19b (fotopagina 3) geeft voor het geval van een NiAl-Al-koppel de verplaatsing van de markers t.o.v. hun oorspronkelijke stand in de diffusiezone.

Om het model van de diffusie duidelijk naar voren te laten komen werden een aantal experimenten uitgevoerd waarvan figuur 20 (fotopagina 2) een duidelijke illustratie vormt (het geval van een NiAl-Al-koppel is hier weergegeven; dezelfde experimenten werden ook aan Ni_3Al -Al- en Ni-Al-koppels uitgevoerd, deze experimenten gaven een identiek resultaat.)

2.4. experimenten aan diffusiekoppels waarbij de vorming van NiAl , Ni_3Al en de homogene oplossing van aluminium in nikkel bestudeerd wordt.

2.4.1. de bereiding van Ni_2Al_3 -Ni-, NiAl -Ni- en Ni_3Al -Ni-diffusiekoppels.

Er wordt hier eerst ingegaan op de inleidende proeven die werden uitgevoerd aan Ni-Al- en Ni- Ni_2Al_3 -diffusiekoppels; daarna wordt de bereiding van Ni- NiAl - en Ni- Ni_3Al -koppels besproken.

De NiAl - en Ni_3Al -fasen komen reeds bij de experimenten genoemd onder 2.3. naar voren, n.l. bij de 16 mm diameter cilindrische Ni-Al-koppels na ca. 48 uur stoken bij 550°C .

Metingen van de dikte van de laag $\text{NiAl}+\text{Ni}_3\text{Al}$ werden verricht aan de 10 mm diameter cilindrische Ni-Al-koppels bij diffusieproeven bij 550°C en 600°C (figuren 27a en 27b). De gemeten laagdikten zijn echter zeer gering en het is daarom moeilijk om een uitspraak te doen over de kinetika van de groei; een storende factor hierbij is verder nog dat zich de Ni_2Al_3 -, NiAl - en Ni_3Al -fase hier tegelijk vormen.

Bij de plaatvormige Ni-Al-koppels waren de NiAl - en Ni_3Al -fase niet waar te nemen bij de uitgevoerde experimenten bij 600°C ; de Ni_2Al_3 -fase kan zich hier onbelemmerd vormen en dringt de vorming van de NiAl - en Ni_3Al -fase geheel terug.

Gebaseerd op bovenstaande waarnemingen is de volgende methode uitgewerkt om de NiAl - en Ni_3Al -fase in redelijke laagdikten te verkrijgen: (Deze methode is bovendien in het verdere onderzoek gehandhaafd omdat de Ni_2Al_3 -fase door smelten zeer moeilijk te bereiden was).

Er werd uitgegaan van een Ni-Al-koppel dat enige tijd bij een temperatuur onder het eutektikum (540°C) gestookt was; er heeft zich dan een laagje Ni_2Al_3 en een laagje NiAl in dit koppel gevormd. Het koppel werd afgekoeld en in een 5% HCl-oplossing in water gebracht, het aluminium en het NiAl losten dan volledig op, er bleef een Ni- Ni_2Al_3 -koppel over. Dit Ni- Ni_2Al_3 -koppel werd nu bij een temperatuur niet te ver onder het smeltpunt van Ni_2Al_3 (1132°C) gestookt; de NiAl - en Ni_3Al -fase vormden zich dan binnen redelijke tijden in goed hanteerbare laagdikten tussen de Ni_2Al_3 -fase en het nikkel.

Twee soorten koppels werden gebruikt:

- 1) 10 mm diameter cilindrische koppels; de Ni-Al-koppels werden 1,5 uur bij 600°C gestookt, er had zich dan een laag Ni_2Al_3 van ca. 0,025 mm dikte gevormd.

2) plaatvormige koppels, gemaakt volgens de dompeltechniek. Er werd uitgegaan van nikkelplaat van 0,5 mm dikte. De Ni-Al-koppels werden 18 of 64 uur bij 600°C gestookt, er ontstaat dan een laag Ni_2Al_3 van 0,13 en 0,20 mm dikte. Deze koppels bezitten een laag Ni_2Al_3 aan beide vlakke zijden (z.g. sandwich-koppels).

Bovenstaande verdeling in twee soorten koppels werd niet gemaakt om de invloed van de vorm van het oppervlak op de laagdikte na te gaan zoals bij de Ni_2Al_3 -vorming het geval was. De invloed van de vorm van het oppervlak wordt bij de NiAl- en Ni_3Al -vorming voorlopig als zeer gering aangenomen. De experimenten met plaatvormige koppels (van het type als onder 2) beschreven) werden later uitgevoerd dan de experimenten met cilindrische koppels; de vlakke koppels bleken bij het latere onderzoek betrouwbaarder en gemakkelijker te hantieren.

De Ni-NiAl- en de Ni- Ni_3Al -koppels werden bereid door plaatjes van de materialen NiAl en Ni_3Al te vernikkelen langs galvanische weg. Plaatjes van de materialen NiAl en Ni_3Al (de bereiding en samenstelling van deze materialen is onder 2.1.3. genoemd) werden geslepen op slijppapier tot 600 grid en vervolgens aan een triller in een vernikkelbad gehangen. Als anode werd een nikkelplaat genomen die cilindrisch gebogen was rond het plaatje. Als vernikkelbad werd eerst een z.g. Watts-bad genomen; dit bad bevat o.a. borium in de vorm van boorzuur dat waarschijnlijk de nikkellaag die neer slaat enigszins verontreinigt, het borium als mogelijke verontreiniging blijkt de diffusie van Al in de neergeslagen laag te remmen. Daarom werd overgestapt op een eenvoudig vernikkelbad dat door Chauvin c.s.¹²⁷ wordt gegeven:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{aq.}$	70,4 g/l	(0,5 N)
NH_4Cl	5,4 g/l	(0,1 N)
temperatuur 25°C;	pH 3,5 à 6;	
stroomdichtheid ca.	2 A/dm ² .	

De vernikkeltijd bedraagt 12 tot 24 uur; dit levert een nikkellaag met een dikte van 0,150 tot 0,250 mm die zeer goed hecht en vrij is van poriën.

2.4.2. bestudering van de groeikinetika van NiAl, Ni_3Al en de homogene oplossing van aluminium in nikkel.

De koppels werden gestookt in een buisoven in H_2 -atmosfeer. De laagdikten werden gemeten nadat de koppels geslepen en gepolijst waren evenwijdig aan de diffusierichting; om de fasegrensvlakken duidelijk

zichtbaar te maken werden de gepolijste koppels geëtsd met etsmiddel F. De figuren 31a, 31b en 31c geven de waarnemingen aan de koppels na stoken bij 1000°C, 800°C en 655°C.

Figuur 21 (fotopagina 4) geeft een beeld van de diffusiezone bij de diverse typen koppels: vooral bij de Ni-NiAl-koppels treedt een sterke porositeit op. Figuur 22 (fotopagina 5) geeft de resultaten van een van vele pogingen om in de diffusiekoppels een korrelgrensetsing aan te brengen; deze etsing is zo moeilijk tot stand te brengen omdat de verschillende fasen die voorkomen in een koppel zeer sterk verschillen in bestendigheid tegen etsmiddelen.

2.4.3. experimenten met markers in de diffusiezone.

Experimenten met vickers-putjes zoals vermeld onder 2.3.3. geven hier geen bruikbare resultaten; er treedt bij de hoge stooktemperaturen een zeer sterke thermische etsing op die de putjes volledig doet verdwijnen tijdens het stoken, bij lage stooktemperaturen zijn de gebieden waarover diffusie plaats vindt te gering.

Bij de Ni-NiAl- en de Ni-Ni₃Al-koppels kunnen wel wolframdraadjes aangebracht worden in het oorspronkelijk grensvlak;

Hiertoe werd kathodisch ontvet wolframdraad van 0,010 mm diameter strak gewonden rond een NiAl- of Ni₃Al-plaatje dat enigszins bol geslepen was (hierdoor sluit de draad goed aan tegen het oppervlak van het materiaal). Het plaatje omwonden met draad werd nu vernikkeld volgens de beschreven methode (zie figuur 23, fotopagina 5).

Een groot nadeel van deze methode is dat het wolfram reageert met nikkel, waarschijnlijk onder de vorming van WNi₆; na 8 uur stoken bij 1000°C is al het wolfram reeds omgezet.

2.5. de analyse van diffusiekoppels met behulp van "electron probe X-ray microanalysis".

Dit type analyse wordt in het vervolg verkort aangegeven als EPXM-onderzoek.

Het onderzoek werd uitgevoerd met behulp van een Cambridge Instruments EPXM-apparaat (voor een bespreking van dit apparaat zie o.a. Berge¹²⁸); het metaalinstituut TNO te Delft stelde de apparatuur en haar ervaring ter beschikking van het onderzoek.

Er werden een elftal diffusiekoppels onderzocht:

- 1) Ni-Al-koppel na 16 uur stoken bij 610°C ;
- 2) Ni_3Al -Al-koppel na 16 uur stoken bij 610°C ;
- 3) NiAl-Al-koppel na 16 uur stoken bij 610°C ;
- 4) Ni_2Al_3 -Al-koppel na 48 uur stoken bij 610°C ;
- 5) Ni_2Al_3 -Ni-koppel na 32 uur stoken bij 1000°C ;
- 6) NiAl-Ni-koppel na 32 uur stoken bij 1000°C ;
- 7) Ni_3Al -Ni-koppel na 32 uur stoken bij 1000°C ;
- 8) Ni_2Al_3 -Ni-koppel na 102 uur stoken bij 800°C ;
- 9) NiAl-Ni-koppel na 102 uur stoken bij 800°C ;
- 10) Ni_3Al -Ni-koppel na 102 uur stoken bij 800°C ;
- 11) Ni_2Al_3 -Ni-koppel na 271 uur stoken bij 655°C .

Aan elk koppel werden ultraslowscan-analyses uitgevoerd langs een lijn evenwijdig aan de diffusierichting (bij een ultraslowscan-analyse verplaatst de elektronenbundel zich met zeer geringe snelheid (ca. 0,004 mm/minuut) over het preparaat); achtereenvolgens werd de intensiteit van de $\text{Ni } k_{\alpha}$ - en de $\text{Al } k_{\alpha}$ -straling gemeten. Verder werden van een aantal preparaten de z.g. röntgen- en elektronenbeelden vastgelegd (zie figuur 24a op fotopagina 6 voor het geval van een Ni-Al-koppel). De figuren 24b t/m 24f (fotopagina's 7 en 8) geven het verloop van de intensiteit van de $\text{Ni } k_{\alpha}$ -straling bij het onderzoek van een aantal representatieve koppels.

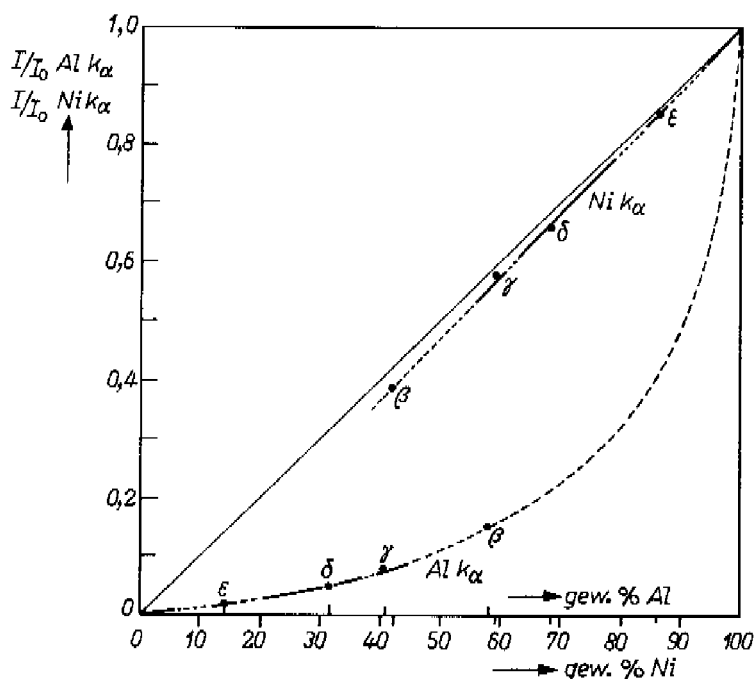
Voor het EPXM-onderzoek werden de te onderzoeken koppels ingebed in een geleidende inbedmassa; deze massa bestaat uit een mengsel van 2 gewichtsdeelen ijzerpoeder en 1 gewichtsdeel polystyreenpoeder. De koppels werden geslepen, gepolijst en eventueel licht geëetst.

Voor de kwantitatieve analyse werden ijkcurven opgesteld (zie figuur 25); de punten in de kurven werden verkregen door pulsteiling aan de zuivere legeringen. Het blijkt dat de $\text{Al } k_{\alpha}$ -straling sterk geabsorbeerd wordt in het preparaat; de $\text{Ni } k_{\alpha}$ -straling daarentegen ondervindt vrijwel geen absorptie, het verloop van de curve voor de $\text{Ni } k_{\alpha}$ -straling is voor een lineaire benadering te beschrijven door:

$$c_{\text{Ni}} = 94,5 \frac{I}{I_0} + 5,5 \quad (59)$$

(c_{Ni} in gewichts % Ni).

Door meting van de intensiteit van de $\text{Ni } k_{\alpha}$ -straling kunnen vrij nauwkeurige concentratiebepalingen gedaan worden.

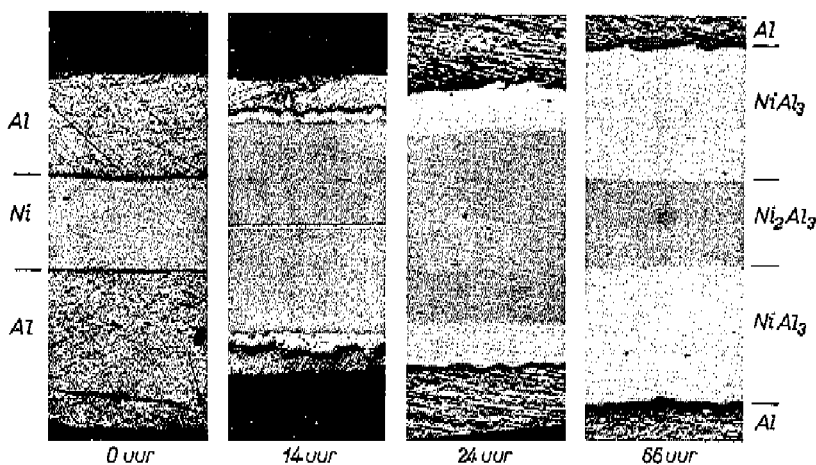


figuur 25: EPXM- onderzoek,
ijkkurven.

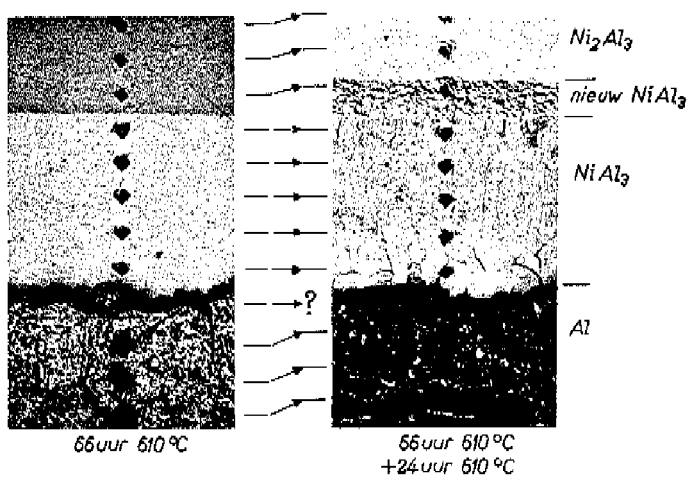
2.6. schematisch overzicht van de experimenten aan diffusiekoppels.

uitgevoerde experimenten	type koppel	basismateriaal	type koppel	uitgevoerde experimenten
geen experimenten; zelfdiffusiecoëfficiënt uit literatuur	(Al-Al *)	Al (99,99%)	Ni-Al	zie Al-Ni
geen experimenten: alleen homogene oplossing van Ni in Al mogelijk tot 0,013 at. % (600 °C).	Al-NiAl ₃	NiAl ₃	Ni-NiAl ₃	geen experimenten
groei kinetika NiAl ₃ bij 610 °C markerexp. met vickers-put- jes, EPXM-onderzoek prep. 4.	Al-Ni ₂ Al ₃	Ni ₂ Al ₃ laag van 0,2 mm ontstaan door diff.	Ni-Ni ₂ Al ₃	groei kinetika NiAl en Ni ₃ Al bij 1000 °C, 800 °C en 655 °C; EPXM-onderzoek prep. 5, 8 en 11.
groei kinetika Ni ₂ Al ₃ 610 °C, markerexp. met vickers-put- jes, EPXM-onderzoek prep. 3	Al-NiAl	NiAl 50/50-legering bereid door smelten	Ni-NiAl	groei kinetika NiAl bij 1000 °C, 800 °C en 655 °C, markerexp. met w-draad, EPXM-onderzoek prep. 6 en 9.
groei kinetika Ni ₂ Al ₃ 610 °C, markerexp. met vickers-put- jes, EPXM-onderzoek prep. 2	Al-Ni ₃ Al	Ni ₃ Al 74/26-legering bereid door smelten	Ni-Ni ₃ Al	groei kinetika η -fase bij 1000 °C, 800 °C en 655 °C, markerexp. met w-draad, EPXM-onderzoek prep. 7 en 10.
groei kinetika Ni ₂ Al ₃ 550 °C en 610 °C, div. typen koppels; markerexp. met w-draad, markerexp. met vickers-put- jes, EPXM-onderzoek prep. 1.	Al-Ni	Ni (99,95%)	(Ni-Ni *)	geen experimenten; zelfdiffusiecoëfficiënt uit literatuur

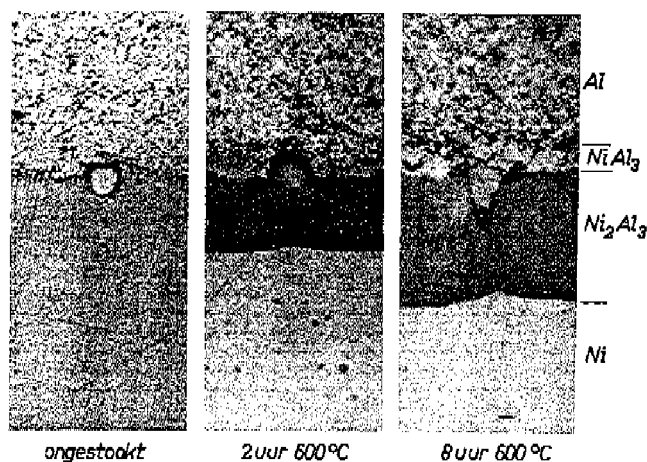
(Voor de uit deze experimenten berekende penetratieconstanten zie tabellen 4 en 5;
voor de uit deze experimenten berekende diffusiecoëfficiënten zie tabellen 8 en 9;
voor de uit deze experimenten berekende activeringsenergieën zie tabel 10).



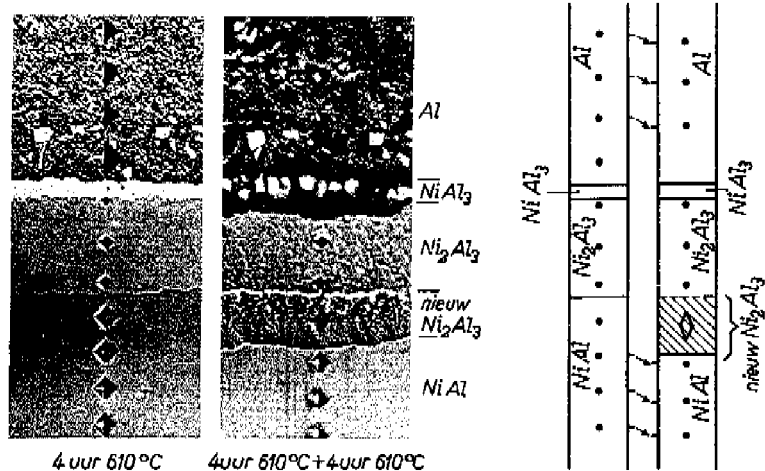
figuur 15: vorming van de NiAl_3 -fase in een 0,1 mm Ni-Al-sandwichkoppel;
temperatuur 610°C ; 150 x.
preparaten niet geëtst.



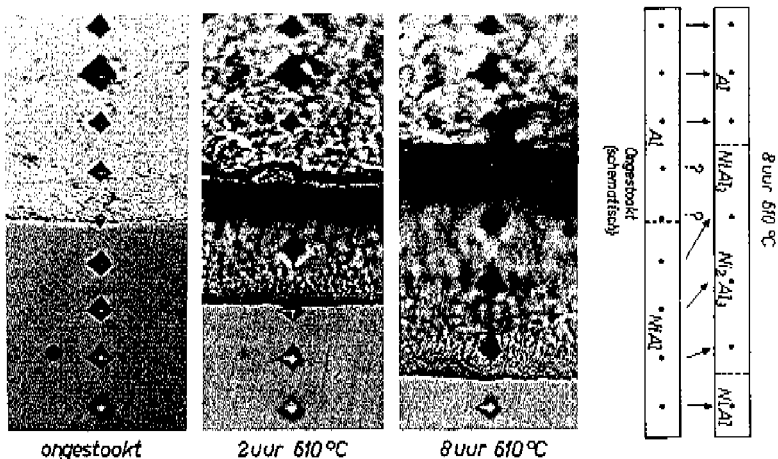
figuur 16: vorming van de NiAl_3 -fase in een Ni_2Al_3 -Al-diffusiekoppel
(oorspronkelijk een 0,1 mm Ni-Al-sandwichkoppel) 225 x.
preparaten niet geëtst.



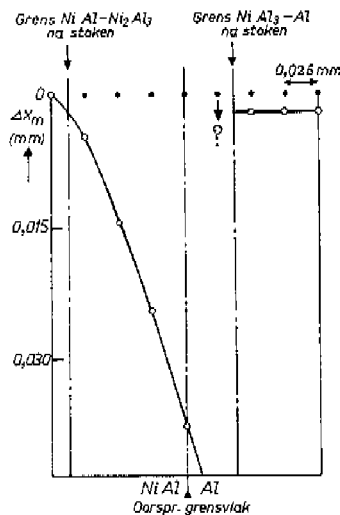
figuur 18: experiment met 0,010 mm diameter wolframdraad-markers aan Ni-Al-koppel; 280 x, preparaten niet geëtst.



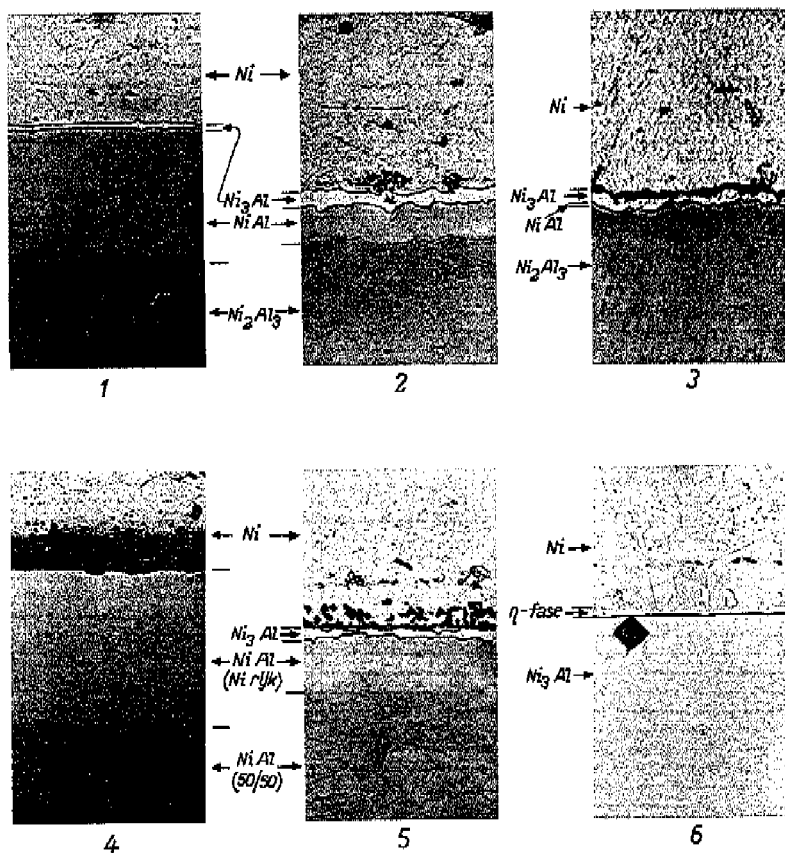
figuur 20: vorming van de Ni_2Al_3 -fase in een NiAl-Al-diffusiekoppel (rechts: schematische voorstelling); 250 x, preparaten niet geëtst.



figuur 19a: experiment met vickers-putjes als markers in een NiAl-Al-diffusiekoppel; 300 x. Preparaten niet geëtst; rechts schematische voorstelling.



figuur 19b: markerverplaatsing bij experiment uit figuur 19a na 8 uur 610 °C.



figuur 21: beeld van de diffusiezones in Ni_2Al_3 -Ni-, $NiAl$ -Ni- en Ni_3Al -Ni-diffusiekoppels na stoken.

alle preparaten zijn geëtst met etsmiddel F.

1 Ni_2Al_3 -Ni-koppel na 32 uur stoken bij $1000^{\circ}C$; 175 x.

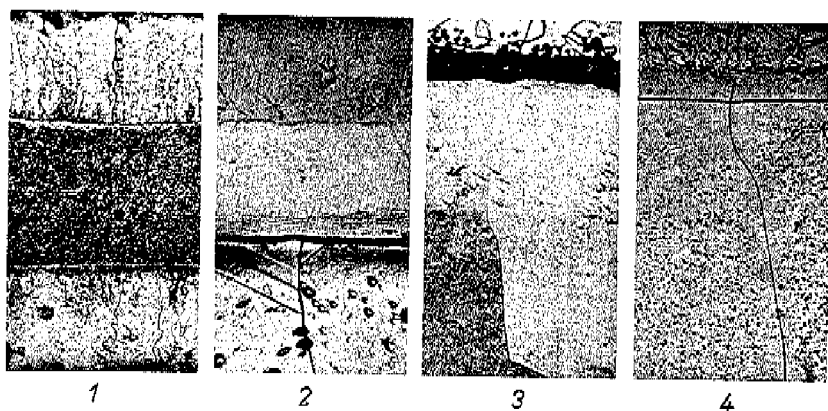
2 Ni_2Al_3 -Ni-koppel na 102 uur stoken bij $800^{\circ}C$; 175 x.

3 Ni_2Al_3 -Ni-koppel na 100 uur stoken bij $655^{\circ}C$; 700 x.

4 $NiAl$ -Ni-koppel na 32 uur stoken bij $1000^{\circ}C$; 175 x.

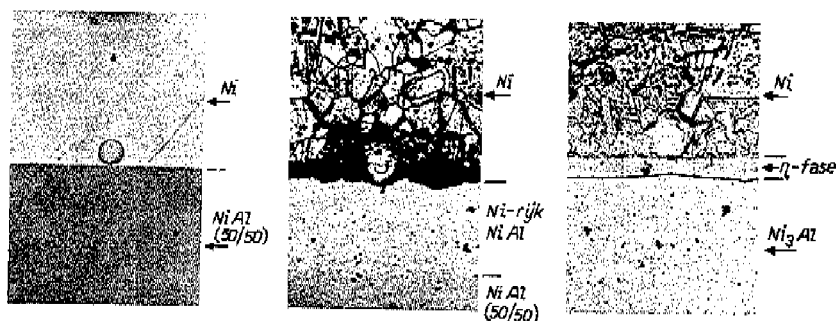
5 $NiAl$ -Ni-koppel na 102 uur stoken bij $800^{\circ}C$; 175 x.

6 Ni_3Al -Ni-koppel na 102 uur stoken bij $800^{\circ}C$; 175 x.



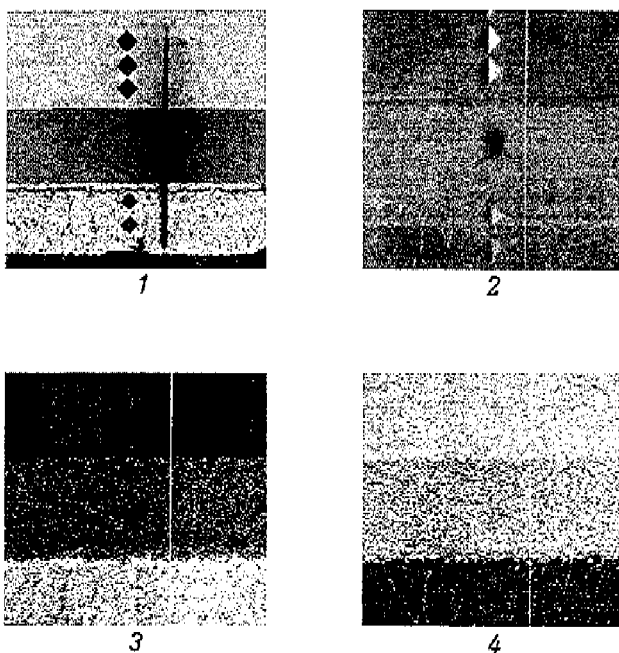
figuur 22: enkele diffusiekoppels waarbij een korrelgrensetsing is verkregen (otsmiddelen D en F); 150 x.

- 1 Ni_2Al_3 -Al-koppel na 88 uur stoken bij 610°C .
- 2 Ni_2Al_3 -Ni-koppel na 32 uur stoken bij 1000°C .
- 3 NiAl-Ni-koppel na 32 uur stoken bij 1000°C .
- 4 Ni_3Al -Ni-koppel na 32 uur stoken bij 1000°C .



figuur 23: experimenten met 0,010 mm diameter wolframdraad-markers aan NiAl-Ni- en Ni_3Al -Ni-koppel; 375 x.

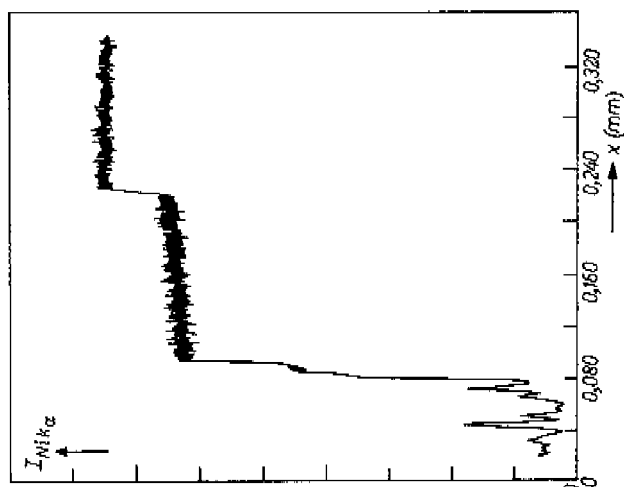
links: ongestookt preparaat,
rechts: preparaten na 8 uur 1000°C
preparaten geëtst met etsmiddel B.



figuur 24a: EPXM-onderzoek.

Ni-Al-diffusiekoppel na 16 uur stoken bij 610° ; 125 x.

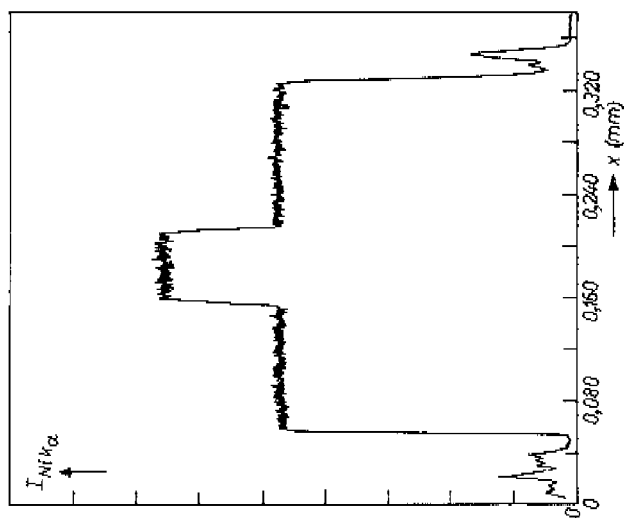
- 1 optisch beeld van het koppel na het onderzoek (ongeëtst);
de ingebrande streep is de lijn waar langs gemeten is;
- 2 electronen beeld;
- 3 Al k_{α} beeld;
- 4 Ni k_{α} beeld.



figuur 24c:

EPXM-onderzoek,

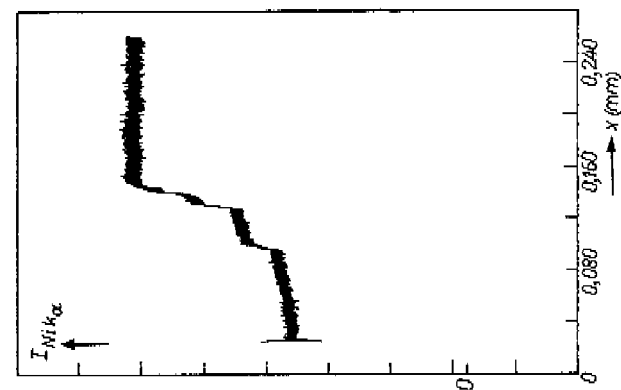
ultraslowscankurve van NiAl-Al-koppel na 16 uur stoken bij 610°C ,
(preparaat 3); gevoeligheid $2 \cdot 10^5$ (0,5 %).



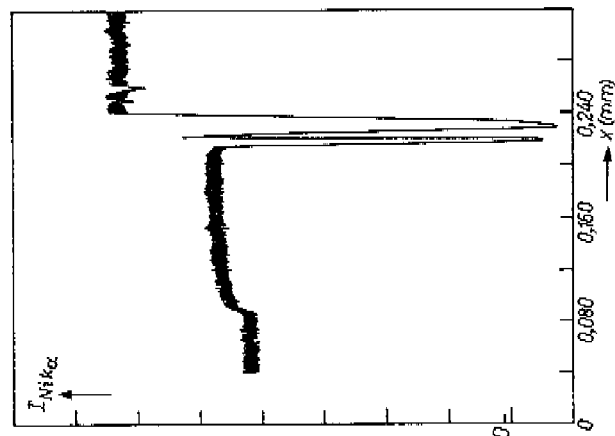
figuur 24b:

EPXM-onderzoek,

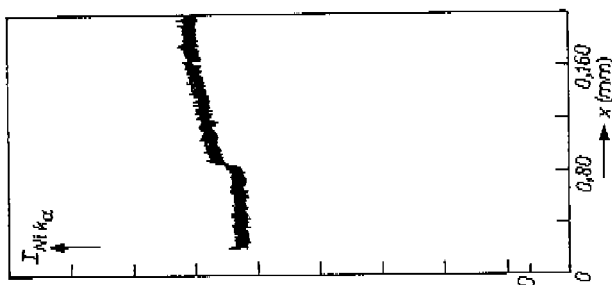
ultraslowscankurve van Ni_2Al_3 -Al-koppel na 48 uur stoken bij 610°C ,
(preparaat 4); gevoeligheid $2 \cdot 10^5$ (1 %).



figuur 24d: EPXM-onderzoek,
ultraslowscankurve van Ni_2Al_3 -Ni-koppel
na 102 uur stoken bij 800°C ,
(preparaat 5);
gevoeligheid $4 \cdot 10^5$ (0, 5 %).



figuur 24e: EPXM-onderzoek,
ultraslowscankurve van NiAl-Ni-koppel
na 32 uur stoken bij 1000°C ,
(preparaat 6);
gevoeligheid $4 \cdot 10^5$ (0, 5 %).



figuur 24f: EPXM-onderzoek,
ultraslowscankurve van Ni_3Al -Ni-koppel
na 32 uur stoken bij 1000°C ,
(preparaat 7);
gevoeligheid $4 \cdot 10^5$ (0, 5 %).

HOOFDSTUK 3

VERWERKING VAN HET WAARNEMINGSMATERIAAL

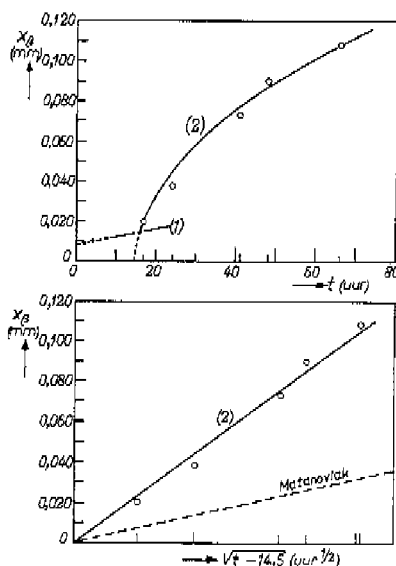
(UITWERKING EXPERIMENTEN, BEREKENINGEN,
BESPREKINGEN, CONCLUSIES).

3.1. de laagvorming.

De NiAl_3 -laagvorming bij 610°C werd bestudeerd aan Ni-Al-sandwichkoppels waarin 0,1 mm dik nikkelplaat verwerkt was; deze koppels zijn na enige tijd stoken omgezet in Ni_2Al_3 -Al-koppels (zie 2.2.2.). In figuur 26a is duidelijk te zien na welke tijd stoken de NiAl_3 -vorming het beheersende proces wordt. Eerst is de groei van de NiAl_3 -fase een nevenproces (kurve (1)); waar de kurven (1) en (2) elkaar snijden is al het nikkel omgezet in Ni_2Al_3 . Kurve (2) heeft de vorm van een parabool, deze parabool snijdt de tijdas bij 14,5 uur; de tijd van 14,5 uur kan gezien worden als incubatietijd voor de NiAl_3 -vorming bij dit type koppel. In figuur 26b is kurve (2) nogmaals weergegeven, maar nu is in plaats van de tijd t uitgezet $\sqrt{t-14,5}$ (fictieve incubatietijd in rekening gebracht); figuur 26b laat nu zien dat de groei van de NiAl_3 -laag in een Ni_2Al_3 -Al-koppel de parabolische wet volgt. Het volgen van deze wet is volgens hetgeen in 1.1.4. vermeld is een criterium er voor dat de snelheid van de NiAl_3 -vorming hier beheerst wordt door zuivere volumediffusie. Voor de penetratieconstante k_β wordt gevonden: $5,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$; k_β is gedefinieerd door $k_\beta = x^2/t$, waarin x de laagdikte van de NiAl_3 -fase is na de tijd t .

De inleidende experimenten om de Ni_2Al_3 -laagvorming te bestuderen (zie 2.3.1.) werden uitgevoerd aan cilindrische en plaatvormige Ni-Al-diffusiekoppels bij 550°C en 620°C (zie de figuren 27a en 27b). De kinetika van de groei van de Ni_2Al_3 -laag voor plaatvormige koppels en voor cilindrische koppels van 11 en 10 mm diameter kan beschreven worden door de parabolische wet (volumediffusie beheerst groeiproces). De exponent 2 in de vergelijking van de parabolische wet wordt gevonden door dubbellogarithmisch uitzetten van de laagdikte x tegen de diffusietijd t ; de helling van de zo verkregen kurve is een maat voor de grootte van de exponent (een voorbeeld van deze wijze van uitzetten is gegeven in figuur 30d). De groeikinetika bij 16 mm diameter cilindrische koppels kan niet beschreven worden door de vergelijking $x^2 = k \cdot t$; voor het eerste stuk van kurve 4 in figuur 27a geldt $x^4 = k \cdot t$.

Na ca. 24 uur stoken treedt er bij de 16 mm diameter cilindrische kop-



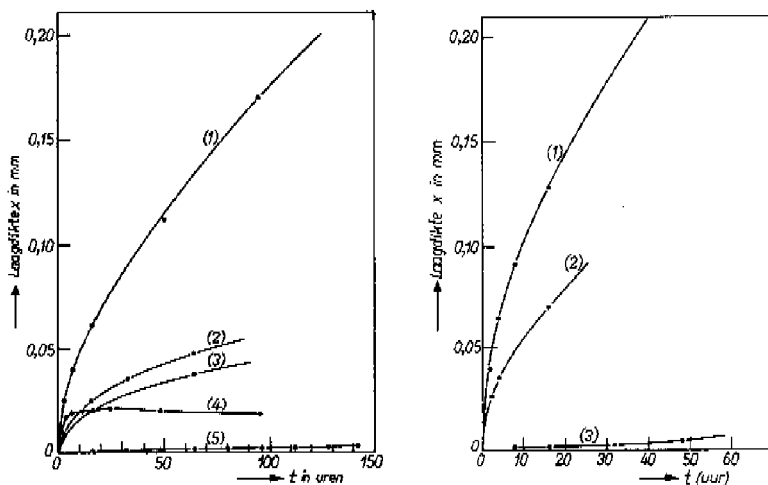
figuur 26a: groei van de NiAl_3 -fase in een Ni_2Al_3 -Al-diffusiekoppel bij 610°C , (boven)

figuur 26b: kurve (2) uit figuur 26a opnieuw uitgezet: nu is de (fictieve) (beneden) incubatietijd van 14,5 uur in rekening gebracht.

pels een afname in de laagdikte op; deze afname in de laagdikte wordt veroorzaakt door een toegenomen porositeit aan het grensvlak NiAl_3 -Al waardoor de levering van Al wordt belemmerd. Verder wordt dan een deel van het Ni_2Al_3 omgezet in NiAl en Ni_3Al ; deze laatste fasen kunnen aangetoond worden door etsen met etsmiddel B of F. Bij de experimenten van Castleman en Seigle⁶⁴ treden deze fasen pas op na 340 uur stoken bij 600°C (plaatvormige koppels).

De penetratieconstante k_γ bij een bepaalde diffusietemperatuur neemt af in de volgorde: plaatvormige koppels - 10 mm diameter cilindrische koppels - 11 mm diameter cilindrische koppels - 16 mm diameter cilindrische koppels. De reden voor deze afname van de constante k_γ moet gezocht worden in een toenemende porositeit aan het grensvlak Al- NiAl_3 in de volgorde van de genoemde diffusiekoppels. Deze porositeit wordt veroorzaakt door:

- 1^o het feit dat de partiële diffusiecoëfficiënt van Al in het Ni_2Al_3 aanzienlijk groter is dan de partiële diffusiecoëfficiënt van Ni in Ni_2Al_3 (zie onder 3.4.1., Kirkendall-effect).
- 2^o spanningen in de aluminiummantel bij cilindrische koppels.
- 3^o losraken van de aluminiummantel van de Ni_2Al_3 -laag door enige volume-afname bij de Ni_2Al_3 -vorming.



figuur 27a: laagdikte x als functie van de tijd stoken bij 550°C.

- 1 laagdikte Ni_2Al_3 -fase voor plaatvormige koppels.
- 2 id. voor cilindrische 10 mm diameter koppels.
- 3 id. voor cilindrische 11 mm diameter koppels.
- 4 id. voor cilindrische 16 mm diameter koppels.
- 5 laagdikte $\text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al}$ voor cilindrische 10 mm diameter koppels.

figuur 27b: laagdikte x als functie van de tijd stoken bij 620°C.

- 1 laagdikte Ni_2Al_3 -fase voor plaatvormige koppels.
- 2 id. voor cilindrische 10 mm diameter koppels.
- 3 laagdikte $\text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al}$ voor cilindrische 10 mm diameter koppels.

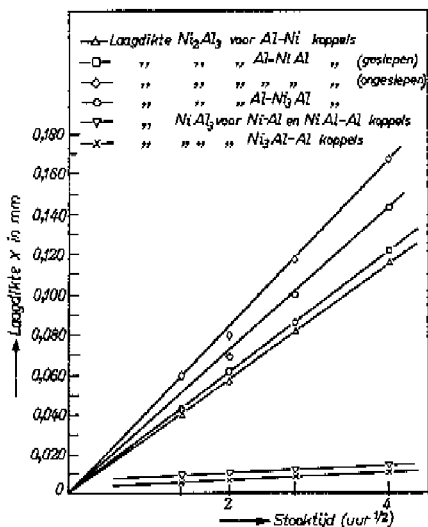
Bij de plaatvormige koppels wordt geen porositeit gevonden. Bij deze koppels kan de aluminiummassa zich als geheel naar het grensvlak verplaatsen; de diffusie van aluminium wordt niet belemmerd door

de cilindrische vorm zoals bij cilindrische koppels.

De verhouding van de penetratieconstanten k_γ voor plaatvormige koppels en 10 mm diameter cilindrische koppels (deze twee typen koppels hebben een zeer dunne aluminiumlaag die vergelijkbaar is van dikte) neemt af met toenemende temperatuur:

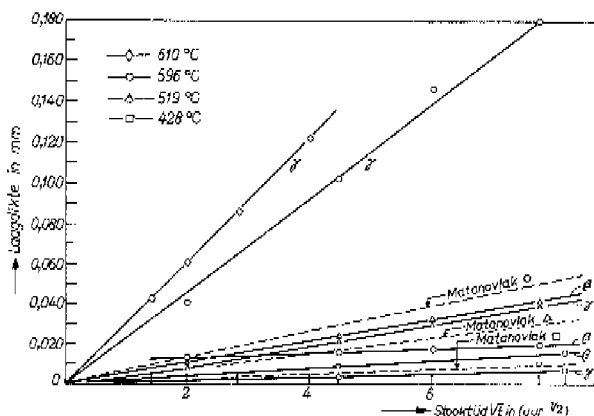
$$\left(\frac{k_{\gamma, \text{plaatvormig koppel}}}{k_{\gamma, 10 \text{ mm cyl. koppel}}} \right)_{550^\circ \text{C}} = 5,6; \left(\frac{k_{\gamma, \text{plaatvormig koppel}}}{k_{\gamma, 10 \text{ mm cyl. koppel}}} \right)_{620^\circ \text{C}} = 2,6$$

Verder komen de waarnemingen aan de plaatvormige koppels nauwkeurig overeen met de waarden volgens Castleman en Seigle.



figuur 28: laagdikte van de Ni_2Al_3 - en NiAl_3 -fase als functie van de tijd stoken bij 610°C .

De groei van de Ni_2Al_3 -laag werd vergeleken aan Ni-Al-, Ni_3Al -Al- en NiAl -Al-diffusiekoppels bij 610°C (figuur 28). De diffusiekoppels werden, voor het stoken, geslepen en gepolijst in een vlak evenwijdig aan de diffusierichting. Na het stoken kan de laagdikte van de Ni_2Al_3 -fase op twee manieren gemeten worden: op de eerste plaats zonder verdere slijp- en polijstbehandeling van het voor het stoken aangeslepen vlak, op de tweede plaats na slijpen en polijsten van het voor het stoken aangeslepen vlak (hierbij wordt 0,1 - 0,2 mm van het materiaal verwijderd). Voor de Ni-Al- en Ni_3Al -Al-koppels wordt geen verschil gevonden in de laagdikten die volgens de twee methoden verkregen zijn; alleen voor de NiAl-Al-koppels treedt een afwijking op. De laagdikten van de Ni_2Al_3 -fase bij na het stoken niet geslepen NiAl-Al-koppels zijn aanmerkelijk groter dan die bij na het stoken geslepen NiAl-Al-koppels, waarschijnlijk tengevolge van oppervlaktediffusie. De penetratieconstanten voor de Ni_2Al_3 -vorming zijn vermeld in tabel 4 (voor NiAl-Al-koppels zijn hierin alleen waarden van na het stoken geslepen koppels gegeven). Als nevenverschijnsel bij de vorming van Ni_2Al_3 bij 610°C treedt een geringe NiAl_3 -vorming op tussen het Ni_2Al_3 en het aluminium; deze NiAl_3 -vorming is vrijwel even sterk voor de drie typen koppels. De groei van de



figuur 29: laagdikte van de NiAl_3 (β)- en de Ni_2Al_3 (γ)-fase in NiAl-Al-koppels als functie van de stoektijd en van de temperatuur.

(Alle koppels werden na het stoken geslepen en gepolijst om de laagdikten op te meten).

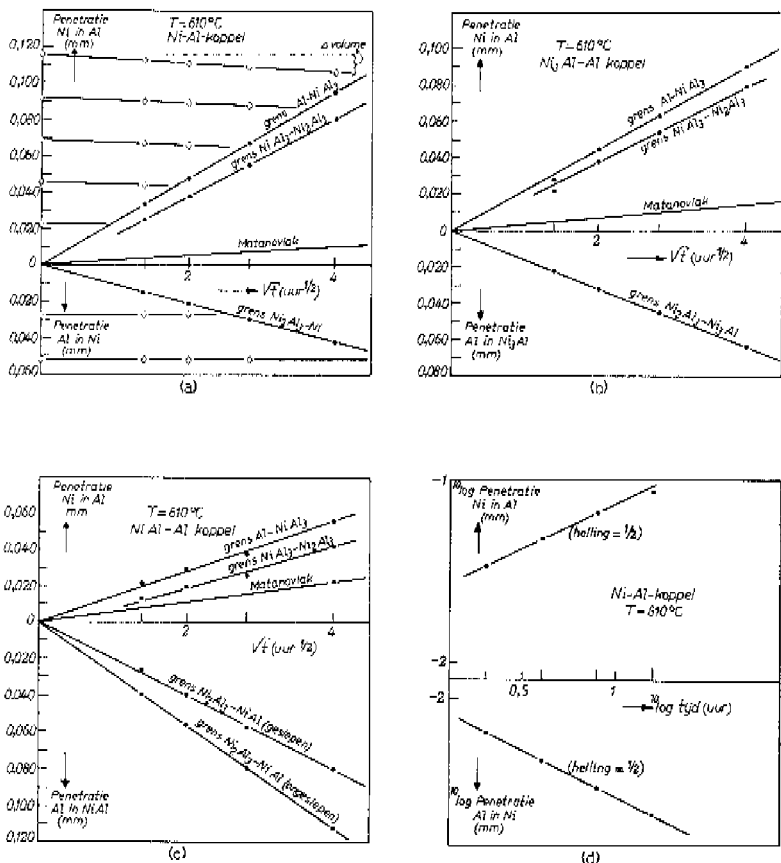
De ligging van het matanovlak is gerekend vanaf de Al-NiAl₃-grens.

Ni_2Al_3 -laag in deze typen koppels voldoet aan de parabolische wet; dit blijkt uit het lineaire verloop van de groeikurven bij uitzetten van de laagdikte x tegen $\sqrt{t}$.

De onderlinge penetraties van nikkel en aluminium bij de Ni_2Al_3 -vorming werden gemeten aan diffusiekoppels die geïndenteerd waren (voor de bereiding en de behandeling van de koppels zie onder 2.3.3.; zie ook figuur 19a, fotopagina 3). In de figuren 30a t/m 30c zijn de penetraties t.o.v. de plaats van het grensvlak op $t=0$ uitgezet; tabel 5 geeft de numerieke waarden van de penetratieverhoudingen (als referentie voor de plaats van het grensvlak op $t=0$ worden de indenteringen in het nikkel, Ni_3Al of NiAl aangehouden). De uit de stoichiometrie en de celvolumes berekende waarden (zie 1.4.1.) in tabel 5 wijken enigszins af van de experimentele waarden; deze afwijkingen moeten gezocht worden in een waarnemingsfout bij het opmeten van het grensvlak NiAl_3 -Al (zie b.v. figuur 19a op fotopagina 3) en in het niet in rekening brengen van de volumeafname bij de Ni_2Al_3 -vorming bij het verwerken van de waargenomen waarden (in figuur 30a is de volumeafname gegeven voor het geval van een Ni-Al-koppel).

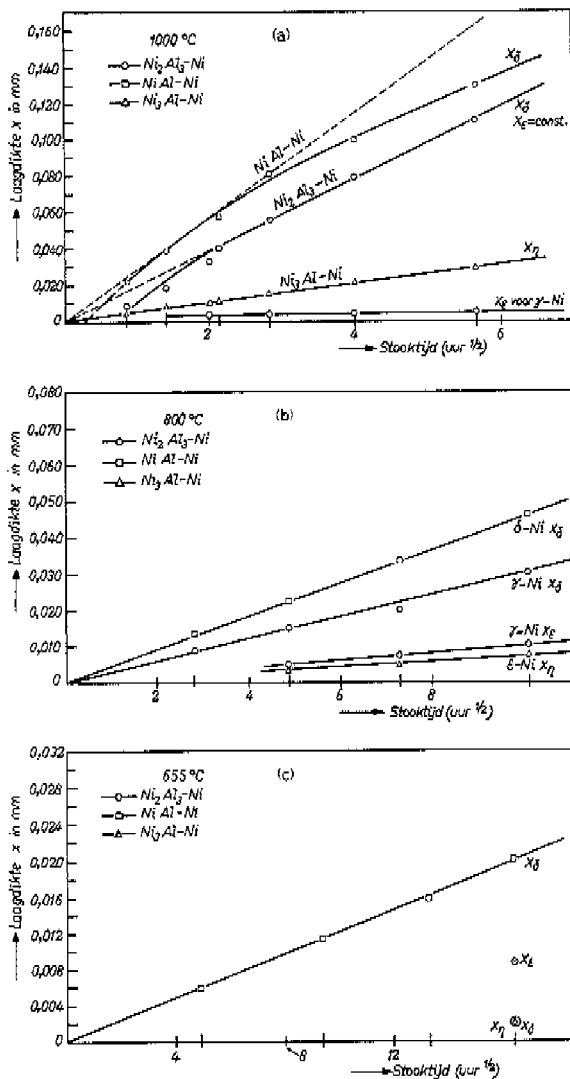
Het is voor de hand liggend om aan te nemen dat de experimenten aan NiAl -Al-diffusiekoppels de meest juiste inlichtingen geven over de Ni_2Al_3 -vorming; in deze diffusiekoppels kunnen zich immers geen NiAl , Ni_3Al of η -fase vormen naast het Ni_2Al_3 . Daarom werden nog een aantal waarnemingen gedaan over de laaggroei aan NiAl -Al-koppels bij andere temperaturen, n.l. 596°C , 519°C en 428°C (zie figuur 29). Het blijkt nu dat bij lagere temperaturen (519°C en 428°C) het NiAl_3 zich in laagdikten gaat vormen die vergelijkbaar zijn met de laagdikten van het Ni_2Al_3 ; de groeikinetika van de NiAl_3 -fase wordt nu ook parabolisch. In tabel 4 zijn de penetratieconstanten voor de NiAl_3 - en de Ni_2Al_3 -groei vermeld, evenals de verhouding k_γ/k_β .

Na de inleidende experimenten aan 10 mm diameter cilindrische Ni_2Al_3 -Ni-koppels werden voor het opmeten van de groei van de NiAl - en Ni_3Al -fasen alleen plaatvormige koppels gebruikt. De figuren 31a t/m 31c geven de waarnemingen van de groei van de verschillende fasen bij Ni_2Al_3 -Ni-, NiAl -Ni- en Ni_3Al -Ni-koppels bij temperaturen van 1000°C , 800°C en 655°C . In tabel 4 zijn de penetratieconstanten en enkele verhoudingen van de penetratieconstanten opgenomen. In vrijwel alle gevallen voldoet de laaggroei aan de parabolische wet (zui-



figuur 30: Ni₂Al₃-vorming in 3 typen koppels; penetraties als functie van de stoekrtijd.

- Ni-Al-koppel. De ruitvormige figuurtjes geven de plaats van de indenteringen aan (ter vergelijking zie fig. 19a, fotopagina 3); uit de verplaatsing van de indenteringen wordt de relatieve volumeafname bij de Ni₂Al₃-vorming bepaald (Δ volume).
- Ni₃Al-Al-koppel.
- NiAl-Al-koppel (zie ook figuur 19a, fotopagina 3).
- id., als 30a, nu zijn de waarnemingspunten dubbellogaritmisch uitgezet.



figuur 31: laagdikten van de NiAl (δ), de Ni_3Al (ϵ) en de η -fase in $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Ni}$ -, NiAl-Ni - en $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}$ -koppels bij 1000°C (fig. 31a), 800°C (fig. 31b) en 655°C (fig. 31c) als functie van de stooktijd,

vere volumediffusie); er treden enkele afwijkingen op die gemakkelijk verklaard kunnen worden: Bij de NiAl-Ni-koppels treedt na ca. 5 uur stoken bij 1000°C een sterke porositeit op (figuur 21 (4), fotopagina 4) die de aanvoer van Ni belemmert; verder vertoont de groei bij 1000°C in twee gevallen een meetbare incubatietijd (figuur 31a).

Bij diffusie bij 1000°C in een NiAl-Ni-koppel wordt geen Ni_3Al verkregen; bij 800°C treedt in een dergelijk koppel Ni_3Al op in een zeer geringe laagdikte (zie figuur 21 (5), fotopagina 4). Er blijkt zich bij deze experimenten alleen nikkelrijk NiAl te vormen; de identiteit van de optredende fasen werd vastgesteld m.b.v. EPXM-onderzoek. Het onderzoek naar de vorming van NiAl in Ni_2Al_3 -Ni-koppels kan niet uitgevoerd worden met markers in de diffusiezone; in de NiAl-Ni-koppels blijkt zich echter ook (nikkelrijk) NiAl te vormen, hierin kunnen wel markers toegepast worden (W-draad). Daarom zijn de experimenten aan NiAl-Ni-koppels toch van belang.

Bij de Ni_2Al_3 -Ni-koppels vormt zich bij 1000°C voornamelijk NiAl, er vormt zich een geringere laag Ni_3Al waarvan de dikte vrijwel niet verandert met de stoektijd. Bij 800°C is de groei van de NiAl-laag in deze koppels sterker dan de groei van de Ni_3Al -laag; beide laagdikten zijn echter van dezelfde orde van grootte. Bij 655°C vormt zich in een Ni_2Al_3 -Ni-koppel voornamelijk Ni_3Al . Aan de microfoto's in figuur 21 (fotopagina 4) kan dit effect goed geconstateerd worden.

Uit hetgeen in deze paragraaf vermeld is kan besloten worden dat de vorming van de laagjes van alle fasen uit het systeem nikkel-aluminium in de verschillende typen diffusiekoppels voldoet aan de parabolische wet; voor enkele optredende afwijkingen van de parabolische wet wordt een eenvoudige verklaring gegeven.

Het voldoen aan de parabolische wet bevestigt (volgens 1.1.4.) de veronderstelling dat de snelheid van de laaggroei in alle hier voorkomende gevallen beheerst wordt door volumediffusie (alleen bij de groei van de Ni_2Al_3 -fase is mogelijk de invloed van de snelheid van een reactie aanwezig; zie de conclusie onder 3.3.)

tabel 4: penetratieconstanten

type diffusie-koppel	stook-temp. (°C)	pen. const. β -fase (cm ² /sec)	pen. const. γ -fase (cm ² /sec)	pen. const. δ -fase (cm ² /sec)	pen. const. ϵ -fase (cm ² /sec)	pen. const. η -fase (cm ² /sec)	verhouding penetratie-constanten
Ni ₂ Al ₃ -Al	610	5, 8, 10 ⁻¹⁰	2, 3, 10 ⁻⁹				$\left. \begin{aligned} k_{\gamma}/k_{\delta} &= 68 \\ k_{\gamma}/k_{\epsilon} &= 0, 89 \\ k_{\gamma}/k_{\eta} &= 0, 17 \\ k_{\delta}/k_{\epsilon} &= 390 \\ k_{\delta}/k_{\eta} &= 9, 2 \\ k_{\epsilon}/k_{\eta} &= 0, 10 \end{aligned} \right\}$
Ni-Al	610		3, 6, 10 ⁻⁹				
Ni ₃ Al-Al	610		2, 6, 10 ⁻⁹				
NiAl-Al	610		1, 5, 10 ⁻⁹				
NiAl-Al	596	2, 2, 10 ⁻¹¹	7, 0, 10 ⁻¹¹				
NiAl-Al	519	7, 9, 10 ⁻¹¹	1, 6, 10 ⁻¹²				
NiAl-Al	428	9, 4, 10 ⁻¹²					
Ni ₂ Al ₃ -Ni	1000			1, 1, 10 ⁻⁹	2, 8, 10 ⁻¹²		
Ni ₂ Al ₃ -Ni	800			2, 5, 10 ⁻¹¹	2, 7, 10 ⁻¹²		
Ni ₂ Al ₃ -Ni	655			1, 0, 10 ⁻¹⁴	1, 0, 10 ⁻¹³		
NiAl-Ni	1000			2, 3, 10 ⁻⁹			
NiAl-Ni	800			5, 8, 10 ⁻¹¹			
NiAl-Ni	655			4, 1, 10 ⁻¹²			
Ni ₃ Al-Ni	1060					7, 7, 10 ⁻¹¹	
Ni ₃ Al-Ni	800					1, 3, 10 ⁻¹²	
Ni ₃ Al-Ni	655					9, 8, 10 ⁻¹³	

Tabel 5: onderlinge penetraties bij de Ni_2Al_3 -vorming

type diffusiekoppel	penetratieverhouding	exper. waarde	berekende waarde uit celvolumes (zie 1.4.1.)
Ni-Al	$\frac{\text{penetratie Ni in Al}}{\text{penetratie Al in Ni}} =$	2,3	2,3
Ni_3Al -Al	$\frac{\text{penetratie Ni in Al}}{\text{penetratie Al in Ni}_3\text{Al}} =$	1,4	1,2
NiAl-Al	$\frac{\text{penetratie Ni in Al}}{\text{penetratie Al in NiAl}} =$	0,51	0,30

3.2. de concentraties aan de fasegrenzen.

Tabel 6 vermeldt de concentraties aan de fasegrenzen zoals deze gevonden zijn in de gepubliceerde fase diagrammen, en de concentraties aan de fasegrenzen die berekend zijn uit EPXM-waarnemingen aan diffusiekoppels bij dit onderzoek.

De fase diagrammen werden overgenomen uit Hansen⁵⁰ en Fink en Willey⁵¹; de overeenstemming tussen de diagrammen van beide auteurs is goed, behalve voor de Ni_3Al -fase, waarvoor een afwijking van ca. 1 % bestaat voor de grensconcentraties van deze fase.

Het EPXM-onderzoek van een diffusiekoppel geeft het concentratieverloop langs een isotherm in het fase diagram (temperatuur = stooktemperatuur van het diffusiekoppel), voor de fasen voor zover deze voorkomen in het diffusiekoppel en indien de aanname geldt volgens welke de fasegrensconcentraties in een diffusiekoppel gelijk zijn aan de grensconcentraties volgens het fase diagram (zie ook figuur 4).

Reeds eerder werd vermeld dat Masing²⁵ deze laatste aanname bestrijdt (1.1.4.).

Nu kunnen volgens de hier toegepaste EPXM-techniek (ultraslowscan-analyse) de concentraties niet nauwkeuriger bepaald worden dan tot op ca. 1 % (in tabel 6 zijn evenwel toch waarden opgenomen die tot 0,1 % nauwkeurig zijn aangegeven; deze waarden zijn berekend uit de afgelezen waarden uit de ultraslowscan-kurven, er is hierbij alleen rekening gehouden met de afleesfout). Voor de fase NiAl blijkt echter wel duidelijk

volgens tabel 6 dat deze fase in een Ni_2Al_3 -Ni-koppel de uiterste grensconcentraties volgens het fasediagram niet bereikt. Deze conclusie wordt nog versterkt door de resultaten van de metingen aan een NiAl (50/50)-Ni-koppel, waarin zich het NiAl (50/50) blijkt om te zetten in Ni-rijker NiAl door diffusie, en waarin het NiAl nu vrijwel de grensconcentratie volgens het fasediagram bereikt (zie tabel 6).

Deze waarneming is een waarschuwing voor het gebruik van de diffusiekoppeltechniek voor het bepalen van fasediagrammen; anderzijds wordt de mening van Masing door deze waarneming versterkt.

Bij het berekenen van de concentraties uit de gegevens van het EPXM-onderzoek worden de ijekurven uit figuur 25 gebruikt; bij voorkeur wordt de $\text{Ni } k_a$ -ultraslowscancurve opgemeten, aangezien de nauwkeurigheid hiervoor het grootst is (formule (59) kan hierbij ook benut worden). In koppels waarin geen zuiver Ni voorkomt moet de I_0 berekend worden uit de intensiteit van de standaardlegeringen NiAl of Ni_3Al die in het koppel verwerkt zijn. Verder vormt, in koppels waarin NiAl_3 voorkomt, de concentratiebepaling van deze fase een goede controle bij het uitwerken van de intensiteitsgegevens (zie tabel 6 voor de concentraties van het NiAl_3).

De gemeten grensconcentraties in de Ni_3Al -fase (tabel 6) wijken vrij sterk af van de grensconcentraties die het fasediagram opgeeft. Aan de concentratiebepaling in de Ni_3Al -fase kan echter niet veel belang gehecht worden aangezien deze bepaling slechts in een geval heeft kunnen plaats vinden (Ni_2Al_3 -Ni-koppel bij 800°C); in dit geval is de dikte van de Ni_3Al -laag bovendien vrij gering.

Verder kan aan de hand van het verloop van de intensiteit van de ultraslowscancurven iets gezegd worden over het concentratieverloop in de laagjes:

Aan figuur 24b (fotopagina 7) is duidelijk te zien dat de concentratie in de NiAl_3 -fase werkelijk constant is; het verloop van de concentratie in de Ni_2Al_3 -laag is lineair (figuur 24c, fotopagina 7). Het concentratieverloop in de NiAl -fase in een Ni_2Al_3 -Ni-koppel na 32 uur bij 1000°C is niet geheel lineair (figuur 24d, fotopagina 8), de concentratie in het NiAl loopt in een NiAl (50/50)-Ni-koppel niet geleidelijk naar 50 at. % Ni maar met een scherpe knik (figuur 24e, fotopagina 8). Het concentratieverloop in de Ni_3Al -fase is lineair voor zover figuur 24d (fotopagina 8) dit duidelijk

aangeeft; in de homogene oplossing van aluminium in nikkel loopt de nikkelconcentratie geleidelijk en bijna lineair naar de grenswaarde (figuur 24f, fotopagina 8).

De concentratiemetingen aan diffusiekoppels waarin zich legeringen uit het systeem nikkel-aluminium bevinden leveren als belangrijkste conclusie dat de fase NiAl de uiterste grensconcentraties volgens het fasediagram niet bereikt in een Ni_2Al_3 -(NiAl)-Ni-diffusiekoppel. De schematische voorstelling van figuur 4 (1.1.4.) mag voor dit koppel dus niet gegeven worden. De fase NiAl onderscheidt zich van de andere fasen uit het systeem nikkel-aluminium (die het genoemde effect niet of niet duidelijk vertonen) door een zeer breed homogeniteitsgebied in het fasediagram en door een sterk verloop van de eigenschappen als functie van de samenstelling (zie o.a. 1.3.2. en 2.1.3.).

tabel 6: de concentraties in de fasen

fase	temp. (°C)	volgens fasediagram		uit EPXM-metingen		
		atoom % Ni	gew. % Ni	uit type diffusiekoppel	gew. % Ni vlg. int. Ni k _a	gew. % Ni vlg. int. Al k _a
NiAl_3 (β)	610	25,0	42,0	Ni_2Al_3 -Al	42,5	
	610			NiAl-Al	42,5	
	610			Ni_3Al -Al	42,5	
Ni_2Al_3 (γ)	610	36,3-40,8	55,3-60,0	NiAl-Al	57,0-60,1	
	610			Ni_3Al -Al	56,4-60,0	
	610			Ni-Al	- *)	
	800	36,3-40,8				
	1000	37,2-40,8				
NiAl (δ)	655	45,0-60,0	64,0-76,5	Ni_2Al_3 -Ni	- *)	- *)
	800	45,0-61,2	64,0-77,4	Ni_2Al_3 -Ni	65,5-70,5	65-70
	1000	44,0-63,5	62,5-79,0	Ni_2Al_3 -Ni	64,0-73,7	64-73
	800		68,4-77,4	NiAl-Ni	72,1-77,1	73-77
			68,4-79,0	NiAl-Ni	72,4-76,9	73-77
	1000					
Ni_3Al (ϵ)	666	72,5-77,0	85,1-87,8	Ni_2Al_3 -Ni	80,0-84,1	81-84
	800	72,8-76,9	85,2-87,5			
	1000	72,8-76,7	85,2-87,3			
Ni (η)	655	89,5-100	94,8-100	Ni_3Al -Ni	- *)	
	800	88,3-100	94,5-100	Ni_3Al -Ni	- *)	
	1000	86,1-100	93,9-100	Ni_3Al -Ni	92,3-100	
	1000			Ni_2Al_3 -Ni	91,9-100	

*) niet met voldoende nauwkeurigheid op te meten.

3.3. berekening van de diffusiecoëfficiënten voor de verschillende fasen.

3.3.1. de diffusiecoëfficiënt voor de NiAl_3 -fase.

Het concentratieverloop in een Ni_2Al_3 -Al-koppel waarin zich een laagje NiAl_3 door diffusie gevormd heeft, is schematisch weergegeven in figuur 32a (figuur 24b op fotopagina 7 geeft het concentratieverloop in een dergelijk koppel zoals het gemeten werd bij EPXM-onderzoek); voor de concentratie in de Ni_2Al_3 -fase werd de grensconcentratie genomen die het fasediagram aangeeft. In figuur 32a is de ligging van het matanovlak aangegeven zoals deze volgt uit een grafische berekening ($F_1 = F_2$); verder is de ligging van het oorspronkelijk grensvlak aangegeven zoals deze afgeleid kan worden uit de conclusies die uit figuur 16 (fotopagina 1) volgen (zeer sterk kirkendall-effect).

In de laag NiAl_3 bestaat geen meetbare concentratiegradiënt; toch treedt er in deze laag diffusie op. Als de diffusie moet voldoen aan de eerste wet van Fick zal er een oneindig grote D_c moeten bestaan. Het is in dit geval waarschijnlijk beter de diffusiecoëfficiënt te baseren op de aktiviteitsgradiënt (zie onder 1.1.6., formule (54)), er zal dan mogelijk een meetbare aktiviteitsgradiënt bestaan in de NiAl_3 -fase, ondanks de niet meetbare concentratiegradiënt. (Er zijn geen gegevens over de aktiviteiten in de NiAl_3 -fase beschikbaar, figuur 11 geeft waarden van de aktiviteiten voor Ni-Al-legeringen met meer dan 40 at. % Ni bij een temperatuur die overigens hoger is dan de smelttemperatuur van NiAl_3).

Toch vinden Castleman en Seigle⁶⁴ voor de NiAl_3 -vorming een diffusiecoëfficiënt die gebaseerd is op de wetten van Fick; zij passen voor het berekenen van een (concentratie-onafhankelijke) diffusiecoëfficiënt voor de NiAl_3 -vorming (D_β) de vergelijking toe (Wagner):

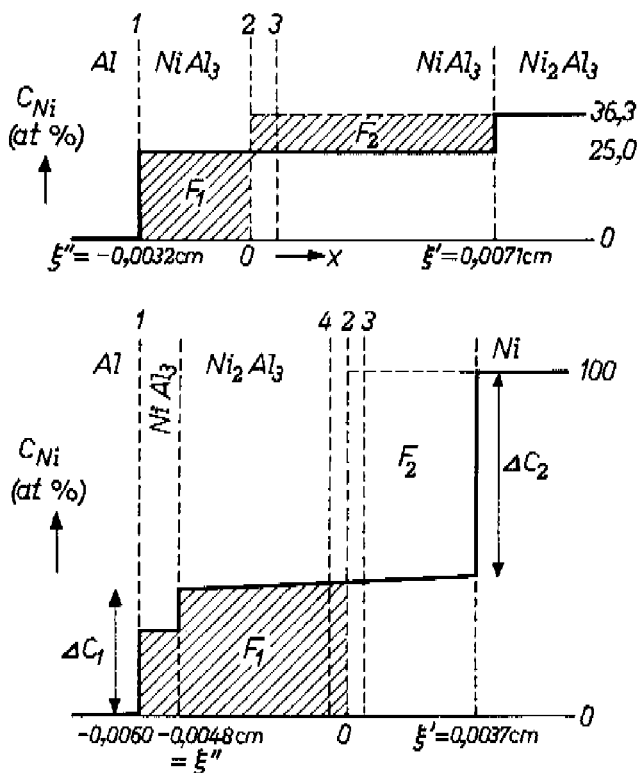
$$-\frac{(c_{\text{NiAl}_3} - c_{\text{Al}})}{(c_{\text{Ni}_2\text{Al}_3} - c_{\text{NiAl}_3})} \cdot \frac{\xi''}{\xi'} = \exp \left[\frac{\xi'^2 - \xi''^2}{4D_\beta t} \right] \quad (60)$$

(zie (15) in 1.1.2.)

Met $(c_{\text{NiAl}_3} - c_{\text{Al}})$ wordt de concentratiesprong aan het grensvlak Al- NiAl_3 bedoeld, met $(c_{\text{Ni}_2\text{Al}_3} - c_{\text{NiAl}_3})$ wordt de concentratiesprong aan het grensvlak NiAl_3 - Ni_2Al_3 bedoeld; deze concentratiesprongen worden in het vervolg als Δc_1 resp. Δc_2 aangegeven.

M.b.v. (60) berekenen genoemde auteurs een waarde voor D_β bij 600°C: $1,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (1.4.1.). Dat bovenstaande vergelijking bij Castleman

en Seigle een eindige waarde voor D_δ oplevert volgt uit de ligging van het matanovlak die zij aannemen (zie figuur 32a); deze ligging wijkt af van de grafische bepaalde ligging. Anderzijds is er geen andere mogelijkheid



figuur 32a: schematisch concentratieverloop in een Ni_2Al_3 -Al-diffusiekoppel na 50 uur 610°C .

- 1 oorspronkelijk grensvlak (markervlak);
- 2 grafisch bepaald matanovlak;
- 3 matanovlak volgens gegevens van Castleman en Seigle.

figuur 32b: schematisch concentratieverloop in een Ni-Al-diffusiekoppel na 8 uur 610°C .

- 1 oorspronkelijk grensvlak (markervlak);
- 2 grafisch bepaald matanovlak voor de laag NiAl_3 en de laag Ni_2Al_3 samen = matanovlak volgens Castleman en Seigle.
- 3 grafisch bepaald matanovlak voor alleen de Ni_2Al_3 -laag.
- 4 midden van de Ni_2Al_3 -laag.

om het matanovlak in dit geval te bepalen dan langs grafische weg, er blijft dus de vraag over hoe Castleman en Seigle aan de ligging van het door hun opgegeven matanovlak komen. Bij de juiste ligging van het matanovlak wordt de linkerterm in (60) gelijk aan F_1/F_2 ; deze verhouding is per definitie gelijk aan 1, D_B wordt oneindig groot.

Uit figuur 16 (fotopagina 1) is gebleken dat de $NiAl_3$ -vorming éénzijdig plaats vindt, toch wordt (60) om deze reden niet ongeldig aangezien de groei ook tweezijdig (ξ' en ξ'' nemen toe) opgevat kan worden (groei t.o.v. het matanovlak).

Vergelijking (60) leidt dus niet tot een eindige waarde van de diffusiecoëfficiënt als de concentratiegradiënt in de betreffende fase gelijk aan nul is. Eveneens wordt geen eindige waarde voor de diffusiecoëfficiënt berekend in het geval waarbij de concentratiesprong aan het linker grensvlak gelijk is aan de concentratiesprong aan het rechter grensvlak en waarbij tevens het c-x-verloop lineair of symmetrisch is; de methode van Boltzmann-Matano kan in dit geval echter uitkomst brengen.

Hoe Castleman en Seigle er toe gekomen zijn om voor de $NiAl_3$ -fase een diffusiecoëfficiënt m.b.v. de wetten van Fick te berekenen blijft dus een vraag; dat deze auteurs een eindige oplossing voor D_B vinden komt voort uit een onjuiste plaatsing van het matanovlak.

Voor de groei van de $NiAl_3$ -fase kan voorlopig dus alleen de penetratieconstante opgegeven worden als betrouwbare maat voor de karakterisering van het diffusieproces.

De waarnemingen over de groei van de $NiAl_3$ -fase geven een indruk van de omvang van het gebied waarop het begrip reactiediffusie betrekking heeft: het is bij de $NiAl_3$ -vorming niet de concentratiegradiënt die tot de beweeglijkheid van de atomen leidt maar eerder de grote stabiliteit van de verbinding en het aktiviteitsverloop van de atoomsoorten in de verbinding.

3.3.2, de diffusiecoëfficiënt voor de Ni_2Al_3 -fase.

Het concentratieverloop in een Ni_2Al_3 -laagje dat ontstaan is door diffusie in een Ni-Al-koppel is schematisch weergegeven in figuur 32b; figuur 24c (fotopagina 7) geeft het experimenteel gemeten verloop van de intensiteit van de $Ni K_\alpha$ -straling van een Ni_2Al_3 -laagje in een NiAl-Al-koppel.

De concentraties aan de grenzen van een Ni_2Al_3 -laagje zijn vermeld in tabel 6; de grensconcentraties die gemeten zijn bij het EPXM-onderzoek liggen dicht bij die welke gevonden zijn bij het onderzoek van het fase-diagram. De waarden die het fase-diagram opgeeft bezitten een grotere nauwkeurigheid dan de waarden die bij het EPXM-onderzoek gevonden zijn; daarom worden voor de berekeningen de grensconcentraties volgens het fase-diagram genomen: 36,3-40,8 at.% Ni (600°C) (deze waarden zijn ook bij figuur 32b aangenomen). Er werd reeds eerder opgemerkt (3.2.) dat het verloop van de concentratie in een Ni_2Al_3 -laagje lineair is. De groei van een Ni_2Al_3 -laagje wordt waargenomen bij diffusie in Ni-Al -, $\text{Ni}_3\text{Al-Al}$ - en NiAl-Al -koppels; in de diffusiezone bij een dergelijk koppel bevindt zich steeds ook een laagje NiAl_3 naast het laagje Ni_2Al_3 , met dit laagje NiAl_3 moet zo mogelijk rekening worden gehouden bij de berekening van de diffusiecoëfficiënt van de Ni_2Al_3 -fase.

In figuur 32b zijn behalve de fasegrensvlakken ook aangegeven: de ligging van het oorspronkelijk grensvlak (zoals deze volgt uit de conclusies van de figuren 18, 19a en 20 op fotopagina 2 en fotopagina 3); de ligging van het matanovlak voor de laagjes NiAl_3 en Ni_2Al_3 samen (gehele diffusiezone dus) en de ligging van het matanovlak voor alleen het laagje Ni_2Al_3 (de aanwezigheid van het laagje NiAl_3 is hierbij niet in rekening gebracht).

In een door diffusie gegroeid laagje Ni_2Al_3 bestaat volgens het voorgaande een concentratiegradiënt; het zal dan waarschijnlijk mogelijk zijn om de groei van de Ni_2Al_3 -fase te correleren met een "overall" diffusiecoëfficiënt voor de Ni_2Al_3 -fase die gebaseerd is op de wetten van Fick (zie ook 3.3.1.). Voor de berekening van de diffusiecoëfficiënt van de Ni_2Al_3 -fase (D_γ) passen Castleman en Seigle een combinatie van vergelijkingen volgens Wagner toe:

$$-\frac{\Delta c_1}{\Delta c_2} = \frac{\xi''}{\xi'} \cdot \exp \left[\frac{\xi'^2 - \xi''^2}{4D_\gamma t} \right] \quad (61)$$

Hierin nemen genoemde auteurs: $\Delta c_1 = c_{1\beta\gamma} - c_{2\beta\gamma} = 11,3 \text{ at.}\%$,
 $\Delta c_2 = c_{1\gamma\delta} - c_{2\gamma\delta} = 9,2 \text{ at.}\%$.

Verder worden ξ' en ξ'' gerekend vanaf het matanovlak (bij de berekening van het matanovlak is ook de NiAl_3 -laag in rekening gebracht, zie vlak 2 in figuur 32b).

Bij nadere beschouwing blijken Δc_1 en Δc_2 welke door Castleman en Seigle worden aangenomen onjuist te zijn; als de afleiding van (61) gevolgd wordt (zie 1.1.2., verg. (15)) zal het duidelijk worden dat voor Δc_1 en Δc_2 resp. genomen moeten worden:

$$\Delta c_1 = c_\gamma - c_{Al} = 36,3 \text{ at. } \%,$$

$$\Delta c_2 = c_{Ni} - c_\gamma = 59,2 \text{ at. } \%.$$

De Ni_2Al_3 -laag grenst n.l. wel aan de $NiAl_3$ - resp. $NiAl$ -laag, maar deze lagen zijn zeer dun en vrijwel constant van dikte als functie van de diffusietijd; bij het opstellen van de stofbalans bij de afleiding van (61) moet daarom de groei van de Ni_2Al_3 -laag opgevat worden alsof deze plaats vindt uit zuiver aluminium en zuiver nikkel. Tabel 7 geeft de resultaten weer van enkele berekeningen van D_γ met behulp van (61).

Voor Ni - Al -koppels wordt, uitgaande van eigen experimenten, voor D_γ een waarde gevonden die overeenkomt met de waarde van D_γ berekend naar gegevens van Castleman en Seigle; i.p.v. de waarde $9,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ die zij opgeven wordt nu m.b.v. de gegevens van deze auteurs en de nieuwe Δc_1 en Δc_2 een waarde $5,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ berekend.

Toch blijkt de bovenstaande interpretatie van de vergelijkingen van Wagner niet juist te zijn: voor de gegevens van eigen experimenten aan Ni_3Al - Al - en $NiAl$ - Al -koppels is de berekening volgens deze methode niet uit te voeren (zie tabel 7: voor b.v. de Ni_2Al_3 -vorming in een Ni_3Al - Al -koppel leidt (61) tot een tegenstrijdigheid ($0,89 = e^{>0}$)). Hierbij wordt nog opgemerkt dat Castleman en Seigle alleen met Ni - Al -koppels werkten.

Er wordt nu getracht een sluitende interpretatie van (61) te geven: Figuur 28 laat zien dat de dikte van de $NiAl_3$ -laag vrijwel constant is met de diffusietijd, verder is voor de drie typen diffusiekoppels de dikte van de $NiAl_3$ -laag even groot; daarom kan de rol van de $NiAl_3$ -laag voorlopig als passief voor het diffusieproces worden beschouwd.

Tabel 8 geeft nu de berekende waarden van ξ' en ξ'' weer voor de Ni_2Al_3 -laag als de dikte van de $NiAl_3$ -laag gelijk aan nul genomen wordt; deze berekening is zo nauwkeurig uitgevoerd omdat het linkerlid van (61) zeer dicht bij 1 ligt. Opgemerkt wordt dat de bepaling van de dikte van de Ni_2Al_3 -laag niet nauwkeuriger is dan $\pm 0,0001 \text{ cm}$; de verdeling van deze totaal dikte over ξ' en ξ'' (resp. de verhouding ξ'/ξ'') via een berekening is echter zeer kritisch, zodat voor ξ' en ξ'' een decimaal meer genomen wordt. Voor Δc_1 en Δc_2 worden weer de waarden volgens

tabel 7 genomen. Nu levert de berekening wel een waarde voor D_γ op in alle gevallen (tabel 8).

Vervolgens wordt een berekening van D_γ uitgevoerd waarin de aanwezigheid van de NiAl_3 -laag nu wel betrokken wordt; hiervoor wordt de methode van Boltzmann-Matano genomen.

De volgens deze methode verkregen D_γ is in principe concentratie-afhankelijk (in tegenstelling tot de D_γ volgens Wagner); voor de berekening wordt de vergelijking volgens Heumann genomen ((26) zie 1, 1, 3.):

$$D_\gamma = \frac{1}{2t} \frac{d_\gamma}{\Delta c_\gamma} \int_0^{c_1/2} xdc \quad (62)$$

hierin zijn: $\Delta c_\gamma = 4,5 \text{ at. \%}$;

$c_{1/2} = \text{concentratie in het midden van de } \text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-laag} =$

$36,5 \text{ at. \% Ni}$;

$\int_0^{c_1/2} xdc = \text{oppervlak } F_1 \text{ in figuur 32b.}$

De waarden van D_γ die (62) oplevert zijn vermeld in tabel 8; de overeenstemming met de waarden verkregen volgens de methode van Wagner is goed, het verwaarlozen van de aanwezigheid van de NiAl_3 -laag heeft bij de toepassing van de methode van Wagner een gunstige uitwerking gehad.

De rol van de NiAl_3 -laag in deze koppels is toch niet steeds te verwaarlozen. Voor de laag NiAl_3 kan geen diffusiecoëfficiënt bepaald worden; tabel 4 laat wel zien dat de penetratieconstante voor de β -fase bij 610°C ca. 4 maal kleiner is dan die voor de γ -fase. Bij lagere temperatuur neemt bij experimenten met NiAl-Al -koppels de penetratieconstante voor de β -fase relatief toe en wordt zelfs groter dan die voor de

γ -fase. De berekende D_γ 's volgens de twee methoden gaan hier ook uiteen lopen (tabel 8). De reden voor deze afname van k_γ/k_β (tabel 4) met afnemende temperatuur ligt waarschijnlijk in het verschil in temperatuur afhankelijkheid van de groei van beide fasen (zie de overeenkomst met de gelijktijdige groei van de NiAl - en Ni_3Al -fase in $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Ni}$ -koppels bij verschillende temperaturen onder 3.3.3.).

Bij de opgave van de diffusiecoëfficiënten worden twee significante cijfers vermeld; opgave van meer significante cijfers zou onjuist zijn in verband met de onnauwkeurigheden in de bepaling van de stoektijd, de stoektemperatuur, de opgemeten laagdikten en de grensconcentraties.

Vergelijking van D_γ voor een reeks waarnemingen aan Ni-Al -, $\text{Ni}_3\text{Al-Al}$ - en NiAl-Al -koppels bij 610°C laat zien dat D_γ voor de NiAl-Al -

koppels ca. 3 maal kleiner is dan die voor de Ni-Al- en Ni_3Al -Al-koppels; voor de Ni-Al- en Ni_3Al -Al-koppels is de D_γ vrijwel gelijk. Deze afwijking komt reeds naar voren bij het opmeten van de penetraties en de laagdikten van de Ni_2Al_3 -fase (fig. 28); de laagdikte van de Ni_2Al_3 -fase zou, bij een even groot transport van Al door deze fase na een bepaalde tijd, bij een NiAl-Al-koppel 3 maal zo groot moeten zijn als bij een Ni-Al-koppel.

De reden voor deze afwijking kan gezocht worden in het verschil in de overgangen Ni_2Al_3 -NiAl en Ni_2Al_3 -Ni (of Ni_3Al), de overgang Al-NiAl $_3$ - Ni_2Al_3 is immers gelijk in alle drie de typen koppels. In een NiAl-Al-koppel wordt aan de eerstgenoemde overgang een bcc (CsCl-type structuur)-materiaal omgezet in Ni_2Al_3 ; in een Ni_3Al -Al- of Ni-Al-koppel wordt een fcc-materiaal omgezet in Ni_2Al_3 . Verder is het NiAl een aanzienlijk stabiel materiaal dan het Ni_3Al of het Ni (de stabiliteit van een materiaal komt o.a. tot uiting in het smeltpunt, het smeltpunt van NiAl is aanzienlijk hoger dan het smeltpunt van Ni_3Al of Ni (Ni_3Al en Ni hebben een vergelijkbaar smeltpunt (zie tabel 1)). Wel moet nog opgemerkt worden dat ondanks deze eventuele invloed van een reactiesnelheid (resp. faseovergang) de groei van de Ni_2Al_3 -laag parabolisch blijft (3.1.).

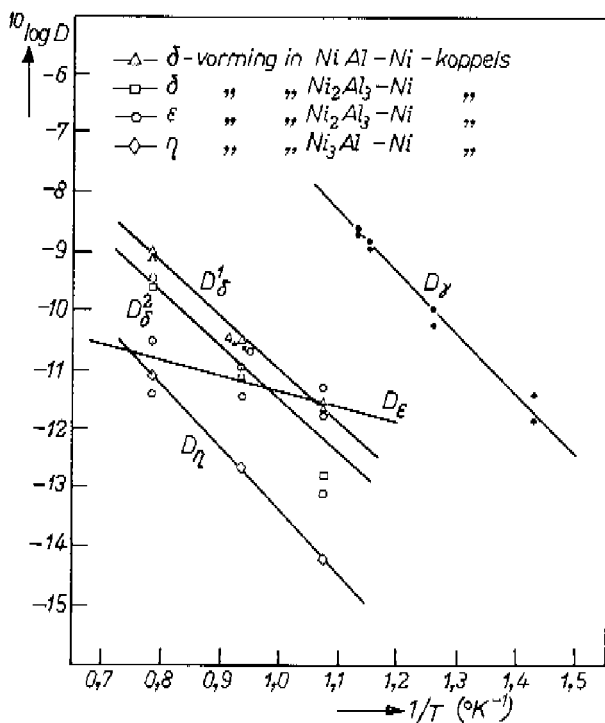
De waarnemingen aan de NiAl-Al-koppels bij vier verschillenden temperaturen geven de mogelijkheid om de aktiveringsenergie voor de diffusie in de Ni_2Al_3 -fase te berekenen voor dit type koppel. In figuur 33 zijn $10 \log D_\gamma$ tegen $1/T$ uitgezet; uit de helling van de verkregen curve wordt de waarde voor Q berekend:

$$Q_\gamma = 47.000 \text{ cal/mol.}$$

De onnauwkeurigheid van deze waarde is ± 1000 cal/mol.

Deze waarde voor Q_γ is aanzienlijk hoger dan de waarde die door Castleman en Seigle opgegeven wordt (31.000 cal/mol); de gevonden Q_γ ligt tussen de waarde voor de aktiveringsenergie voor de zelfdiffusie van Al (34.000 cal/mol, Lundy en Murdock⁷⁸) en de aktiveringsenergie voor de diffusie van Al in zuiver Ni (ca. 60.000 cal/mol, o.a. Allison en Samelson⁷⁷) in (zie 1.4.3.; in de Ni_2Al_3 -fase bewegen zich in deze koppels alleen Al-atomen, zie onder 3.4.1.).

De interpretatie die Castleman en Seigle geven van vergelijking (61) blijkt dus niet te voldoen voor de berekening van D_γ (vergelijk



figuur 33: bepaling aktiveringsenergieën.

tabel 7). Een gewijzigde interpretatie van (61) leidt evenwel tot een reële oplossing voor D_γ in alle gevallen (zie tabel 8); een bewijs voor de juistheid van de laatste interpretatie is dat de waarden van D_γ berekend volgens de methode van Boltzmann-Matano-(Heumann) (vergelijking (62)) goed overeen komen met de waarden van D_γ berekend volgens (61).

tabel 7: berekening van D_{γ} (1)

type koppel	stook- temp. ($^{\circ}\text{C}$)	stook- tijd (uur)	ΔC_1 (at. %)	ΔC_2 (at. %)	ξ'' (cm)	ξ' (cm)	linkerlid verg. (61)	exponent verg. (51) $\times D_{\gamma}$	D_{γ} (cm^2/sec)
Ni-Al ¹⁾	610	16	36,3	59,2	-0,0072	-0,4052	0,85	-1,09,10 ⁻¹⁰	6,7,10 ⁻¹⁰
Ni-Al ²⁾	600	96	36,3	59,2	-0,0177	-0,4133	0,82	-1,00,10 ⁻¹⁰	5,0,10 ⁻¹⁰
Ni ₃ Al-Al	610	16	36,3	33,2	-0,0064	-0,4078	0,89	> 0	-
NiAl-Al	610	16	36,3	9,2	-0,0010	-0,4102	0,78	> 0	-

1) volgens eigen waarnemingen.

2) naar gegevens van Castleman en Seligle.

tabel 8: berekening van D_{γ} (2)

type koppel	stook- temp. ($^{\circ}\text{C}$)	stook- tijd (uur)	ΔC_1 (at. %)	ΔC_2 (at. %)	ξ'' (cm)	ξ' (cm)	linkerlid verg. (61)	exponent rechterlid (61) $\times D_{\gamma}$	D_{γ} (cm^2/sec)	$\frac{1}{Z} \frac{dx}{dc}$ (cm/sec.at. %)	f_{Xds} (cm.at. %)	D_{γ} (cm^2/sec)
Ni-Al	610	16	36,3	59,2	-0,00750	0,00474	0,8772	-0,1503,10 ⁻⁹	6,5,10 ⁻⁹	2,36,10 ⁻⁸	0,300	7,1,10 ⁻⁹
Ni ₃ Al-Al	610	16	36,3	33,2	-0,00685	0,00745	1,805	0,3728,10 ⁻¹⁰	7,4,10 ⁻⁹	2,76,10 ⁻⁸	0,270	7,4,10 ⁻⁹
NiAl-Al	610	16	36,3	9,2	-0,00279	0,00941	1,171	0,3502,10 ⁻⁹	2,2,10 ⁻⁹	2,36,10 ⁻⁸	0,106	2,5,10 ⁻⁹
NiAl-Al	596	86	36,3	9,2	-0,00316	0,01072	1,171	0,2021,10 ⁻⁹	1,3,10 ⁻⁹	1,19,10 ⁻⁸	0,121	1,4,10 ⁻⁹
NiAl-Al	519	60	36,3	9,2	-0,00089	0,00391	1,171	0,964,10 ⁻¹¹	6,0,10 ⁻¹¹	2,0,10 ⁻⁹	0,0542	1,1,10 ⁻¹⁰
NiAl-Al	428	87	36,3	9,2	-0,00015	0,00051	1,171	0,2373,10 ⁻¹²	1,5,10 ⁻¹²	2,98,10 ⁻¹⁰	0,0136	4,1,10 ⁻¹²
berekening volgens vergelijking (61) (Wagner)										berekening volgens vgl. (52) (Boltzmann-Matano-Heumann).		

3.3.3. de diffusiecoëfficiënten voor de NiAl-fase, de Ni_3Al -fase en de homogene oplossing van aluminium in nikkel.

Het onderzoek werd uitgevoerd door diffusiemetingen aan Ni_2Al_3 -Ni-koppels, NiAl-Ni-koppels en Ni_3Al -Ni-koppels bij verschillende temperaturen. De figuren 24d, 24e en 24f (fotopagina 8) geven elk een voorbeeld van het experimenteel bepaalde concentratieverloop (EPXM) in deze typen koppels na een diffusieexperiment. Voor de berekening wordt ook een schematisch concentratieverloop opgesteld (hier niet weergegeven, analoog aan de figuren 32a en 32b); hieruit worden de ligging van het matanovlak en de integraal $\int x dx$ berekend.

Voor de concentraties aan de fasegrenzen bij de berekeningen zijn in de NiAl-Ni-koppels de concentraties genomen zoals deze volgen uit het EPXM-onderzoek (tabel 6). Voor de Ni_2Al_3 -Ni-koppels zijn voor de NiAl-fase eveneens de experimenteel bepaalde concentraties genomen; voor de Ni_3Al -fase in deze koppels zijn de concentraties volgens het fasediagram genomen (de experimenteel bepaalde concentraties wijken hier vrij sterk van af, maar voor de berekening van D_δ blijkt deze afwijking niet veel uit te maken). Voor de berekeningen die uitgevoerd zijn m.b.v. gegevens van Ni_3Al -Ni-koppels zijn de grensconcentraties volgens het fasediagram genomen. De berekeningen van de diffusiecoëfficiënten worden uitgevoerd volgens de methode van Wagner (61) en de methode van Boltzmann-Matano-(Heumann) (62); alleen voor de Ni_3Al -Ni-koppels kan vergelijking (61) niet toegepast worden aangezien in deze koppels slechts één concentratiesprong voorkomt (figuur 24f, fotopagina 8).

Bij de berekeningen volgens Wagner wordt het matanovlak steeds betrokken op één fase (zie ook 3.3.2.).

Tabel 9 geeft het verloop van de berekeningen weer evenals de gevonden waarden voor D_δ , D_ϵ en D_η . De gevonden waarden voor de diffusiecoëfficiënten zijn in figuur 33 uitgezet; uit de hellingen van de lijnen in figuur 33 worden de aktiveringsenergieën berekend (tabel 10).

De waarden van D_δ die berekend zijn uit de gegevens van metingen aan NiAl-Ni-koppels volgens de twee genoemde methoden wijken zeer weinig van elkaar af; dit kan verklaard worden uit het feit dat zich in deze koppels slechts één fase vormt (Ni-rijk NiAl).

De waarden van D_δ die volgen uit berekeningen naar gegevens van metingen aan Ni_2Al_3 -Ni-koppels vertonen voor de twee methoden grotere afwijkingen; in deze koppels vormt zich immers naast NiAl ook Ni_3Al .

Bij de berekeningen van D_δ volgens de methode van Boltzmann-Matano is de gelijktijdige vorming van Ni_3Al in deze koppels in rekening gebracht, de waarden van D_δ verkregen volgens deze methode kunnen dus als het meest betrouwbaar beoordeeld worden. De waarden van D_δ die verkregen zijn uit metingen aan $NiAl$ - Ni -koppels liggen iets hoger dan de waarden van D_δ die verkregen zijn uit metingen aan Ni_2Al_3 - Ni -koppels (figuur 33); de aktiveringsenergieën zijn voor beide gevallen echter vrijwel gelijk.

Zoals uit 3.4.2. zal blijken is de diffusie in de bovengenoemde gevallen alleen aan de Ni -atomen toe te schrijven; de resultaten voor D_δ (chemische diffusie Ni) kunnen dan vergeleken worden met de zelfdiffusie-metingen van Co^{60} in $NiAl$ (Berkowitz, Jaumot en Nix⁸⁰, zie figuur 12) (thermodynamische factoren buiten beschouwing gelaten, zie hiervoor 3.4.2.). Bij de resultaten verkregen uit de laaggroei komt de concentratie-afhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt (figuur 12) in de $NiAl$ -fase niet naar voren. Als de concentratieafhankelijkheid van D_δ blijkt te verlopen als de concentratieafhankelijkheid van $D_{Co^{60}}$ mag de methode van Wagner voor de berekening van D_δ eigenlijk niet toegepast worden.

De gevonden aktiveringsenergie Q_δ ligt tussen de waarde van de aktiveringsenergie voor de zelfdiffusie van nikkel (69.000 cal/mol, zie 1.4.3.) en de waarde van de aktiveringsenergie voor de diffusie van Ni in zuiver Al (15.700 cal/mol, zie 1.4.3.) in; als er voor $NiAl$ een gemiddelde genomen wordt van deze twee waarden uit de literatuur (halve bijdrage zelfdiffusie van Ni , halve bijdrage diffusie van Ni in zuiver Al) wordt gevonden 42.000 cal/mol (de hier beschreven experimenten aan $NiAl$ leveren 41.000 cal/mol (tabel 10)).

Uit de waarden van $D_{Co^{60}}$ in $NiAl$ volgens Berkowitz, Jaumot en Nix⁸⁰ blijkt dat de aktiveringsenergie voor deze diffusie enigermate concentratie afhankelijk is; het gemiddelde van de waarden van $Q_{Co^{60}}$ bedraagt ca. 50.000 cal/mol.

De waarden van D_ϵ (Ni_3Al -vorming, zie tabel 9) vertonen aanzienlijke afwijkingen voor de twee rekenmethoden; de methode van Boltzmann-Matano zal de meest betrouwbare waarden leveren aangezien deze methode de gelijktijdige groei van $NiAl$ en Ni_3Al in rekening brengt in Ni_2Al_3 - Ni -koppels. De aktiveringsenergie van D_ϵ is klein in vergelijking met de aktiveringsenergie van D_δ ; dit verklaart het afnemen van de verhouding k_δ/k_ϵ met afnemende temperatuur (zie tabel 4). Bij temperaturen onder $700^\circ C$ wordt D_ϵ zelfs groter dan D_δ . De aktiveringsenergie van 12.000 cal/mol voor de Ni_3Al -vorming is in

vergelijking met de andere aktiveringsenergieën ook zeer gering; mogelijk is de berekening van D_ϵ door de gelijktijdige groei van Ni_3Al en NiAl nog niet betrouwbaar genoeg.

Bij de onderlinge diffusie van Ni_3Al en zuiver Ni groeit een fase die als η -fase aangeduid wordt; deze fase bestaat uit een homogene oplossing van aluminium in nikkel. Voor de laaggroei van de η -fase wordt een vrij kleine diffusiecoëfficiënt gevonden (tabel 9); de hieruit berekende aktiveringsenergie van D_η (48.000 cal/mol) benadert het meest van de in deze paragraaf genoemde (uit eigen metingen bepaalde) aktiveringsenergieën van de diffusie in intermetallische verbindingen de aktiveringsenergie voor de zelfdiffusie van nikkel (ca. 69.000 cal/mol, zie 1.4.3.). Ook in deze koppels blijken alleen nikkelatomen actief te zijn bij het diffusieproces (zie 3.1.2.).

Samenvattend kan naar aanleiding van hetgeen onder 3.3. vermeld is het volgende gezegd worden:

Onder 1.1.2. en 1.1.3. is gebleken dat als de snelheidsbepalende stap bij de laagvorming bestaat uit het volumediffusieproces in de betreffende laag, en niet uit de reactiesnelheid aan een van de grenslagen, voor de betreffende laag uit de waarnemingen van de groei-kinetika en het concentratieverloop een betrouwbare diffusiecoëfficiënt die gebaseerd is op de wetten van Fick berekend kan worden. Als verder de diffusiecoëfficiënt bekend is bij een aantal verschillende temperaturen kan de aktiveringsenergie voor de diffusie berekend worden (1.1.7.).

Voor de Ni_2Al_3 -, NiAl -, Ni_3Al - en η -fase worden, op grond van de veronderstelling dat volumediffusie het groeiproces van deze fasen beheerst, volgens de onder 1.1.2. en 1.1.3. gegeven methoden de diffusiecoëfficiënten berekend; verder werden een aantal aktiveringsenergieën bepaald. Voor de NiAl_3 -fase kan volgens deze methoden geen diffusiecoëfficiënt berekend worden (3.3.1.), de concentratiegradiënt in een laagje van deze fase blijkt onmeetbaar klein te zijn.

Voor de Ni_2Al_3 -fase blijkt de diffusiecoëfficiënt afhankelijk te zijn van het type koppel waaraan de laaggroei bestudeerd wordt: voor Ni-Al - en $\text{Ni}_3\text{Al-Al}$ -koppels wordt een ongeveer gelijke diffusiecoëfficiënt gevonden, voor NiAl-Al -koppels wordt een aanzienlijk kleinere diffusiecoëfficiënt gevonden (3.3.2.).

Het voldoen van de laaggroei aan de parabolische wet, hetgeen hier voor alle fasen in alle gevallen gevonden werd, blijkt er mogelijk geen voldoende criterium voor te zijn dat het proces van de laaggroei volledig

tabel 8: berekening van D_0 , D_1 en D_2 .

type koppelt	stook temp. ($^{\circ}\text{C}$)	stook tijd (uur)	ΔC_1 (at. %)	ΔC_2 (at. %)	ξ'' (cm)	ξ' (cm)	linkerlid vergl. (81)	exponent rechterlid vergl. (81)	D (cm^2/sec)	$\frac{1}{z} \frac{dx}{dz}$ (cm/sec, at. %)	f_{Xde} (cm, at. %)	D (cm^2/sec)
$\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Ni}$	1000	32	4	44	-0,00940	0,00180	0,475	$-1,85 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	0,4810	$3,6 \cdot 10^{-10}$
$\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Ni}$	800	102	5	45	-0,00256	0,00049	0,522	$-4,29 \cdot 10^{-12}$	$5,6 \cdot 10^{-12}$	$9,2 \cdot 10^{-10}$	0,4940	$3,1 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Ni}$	655	271	5	46	-0,00255	0,00045	0,616	$-1,25 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$	0,4045	$8,5 \cdot 10^{-14}$
NiAl-Ni	1000	8	5,5	36,5	-0,00556	0,00154	0,641	$-3,54 \cdot 10^{-10}$	$8,0 \cdot 10^{-10}$	$1,76 \cdot 10^{-8}$	0,4562	$8,8 \cdot 10^{-10}$
NiAl-Ni	800	102	5,5	36,8	-0,00384	0,00076	0,718	$-9,63 \cdot 10^{-12}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$1,05 \cdot 10^{-9}$	0,4254	$3,1 \cdot 10^{-11}$
NiAl-Ni	655	271	5,5	40,0	-0,00169	0,00031	0,749	$-7,06 \cdot 10^{-13}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$2,28 \cdot 10^{-10}$	0,4124	$2,8 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Ni}$	1000	32	32	23,3	-0,000213	0,000257	1,021	$8,05 \cdot 10^{-14}$	$3,9 \cdot 10^{-12}$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	0,0620	$3,0 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Ni}$	800	102	32	23,1	-0,000426	0,000574	1,029	$1,01 \cdot 10^{-13}$	$3,6 \cdot 10^{-12}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	0,0300	$1,1 \cdot 10^{-11}$
$\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Ni}$	655	271	32	23,0	-0,000383	0,000517	1,033	$3,07 \cdot 10^{-14}$	$5,1 \cdot 10^{-12}$	$1,15 \cdot 10^{-10}$	0,0144	$1,7 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ni}_3\text{Al-Ni}$	1000	32	12,1	0	-0,00078	0,00212	-	-	-	$9,1 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ni}_3\text{Al-Ni}$	800	102	14,3	0	-0,00017	0,00058	-	-	-	$8,7 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ni}_3\text{Al-Ni}$	655	271	15,5	0	-0,00004	0,00015	-	-	-	$9,6 \cdot 10^{-12}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-15}$
berekening volgens vergelijking (61) (Wagner)										berekening volgens vgl. (62) (Boltzmann-Matano-Heumann).		

tabel 10: overzicht van de berekende aktiveringsenergieën

type fase	aard diffusie *)	aktiveringsenergie **)
Ni_2Al_3 -fase	chemische diffusie van Al in Ni_2Al_3	$Q_{\gamma} = 47.000 \text{ cal/mol}$
NiAl -fase	chemische diffusie van Ni in NiAl	$Q_{\delta} = 41.000 \text{ cal/mol}$
Ni_3Al -fase	chemische diffusie van Ni in Ni_3Al	$Q_{\epsilon} = 12.000 \text{ cal/mol}$
Ni-fase	chemische diffusie van Ni in de hom. opl. van Al in Ni	$Q_{\eta} = 48.000 \text{ cal/mol}$

*) zie eventueel onder 3.4. voor verduidelijking

**) $\pm 1000 \text{ cal/mol}$.

beheerst wordt door volumediffusie. Waarschijnlijk treden er in het geval van de Ni_2Al_3 -vorming reacties aan de grensvlakken van de fasen op die de snelheid van de laaggroei beïnvloeden zonder echter afwijkingen te veroorzaken van de parabolische wet.

Voor de NiAl -, Ni_3Al - en η -fase-vorming bestaat op grond van de waarnemingen bij dit onderzoek geen aanleiding om te twijfelen of de snelheidsbepalende stap bij de laagvorming het volumediffusie-proces is.

Onder 3.3.1. werd verondersteld dat de groei van de NiAl_3 -fase gebaseerd is op de aktiviteitsgradiënt in deze fase; voor de diffusie in deze fase kunnen dan een aantal vergelijkingen opgesteld worden die analoog zijn aan de wetten van Fick (zie o.a. (54) onder 1.1.6.). Uit deze wetten kan voor de groei van de NiAl_3 -fase de parabolische wet worden afgeleid.

Het voldoen van de groei van de NiAl_3 -fase aan de parabolische wet, zoals bij dit onderzoek gevonden werd, geeft aanleiding om te veronderstellen dat de groei van de NiAl_3 -fase beheerst wordt door een diffusietype dat overeenkomt met volumediffusie bij diffusie onder invloed van een concentratiegradiënt.

Zoals dus in 1.1.4. vermeld wordt volgt uit zuivere volumediffusie steeds het voldoen van de laaggroei aan de parabolische wet; het bewijs dat het omgekeerde juist is, is echter niet gegeven. (N.B. de conclusie die onder 3.1. gegeven is moet ook in dit licht beschouwd worden).

3.4. het waargenomen kirkendall-effect.

Behalve waarnemingen betreffende het kirkendall-effect komen hier ook met het kirkendall-effect samenhangende verschijnselen als optredend diffusiemechanisme en diffusiemodel ter sprake.

Verder worden in samenhang hiermee enkele opmerkingen gemaakt over thermodynamische factoren.

3.4.1. het kirkendall-effect bij de vorming van NiAl_3 en Ni_2Al_3 .

Voor de nadere beschouwing van de vorming van NiAl_3 in Ni_2Al_3 -Al-koppels werd een experiment met markers in de diffusiezone uitgevoerd. Dit experiment is reeds onder 2.2.2. genoemd; een illustratie van dit experiment wordt in figuur 16 (fotopagina 1) gegeven. Duidelijk volgt uit figuur 16 dat de NiAl_3 -vorming beantwoordt aan het diffusiemodel dat door Büchle⁴² voor de diffusie over verschillende intermetallische fasen

gegeven wordt (zie 1.2.3., figuur 7c en figuur 9). Alleen de aluminium-atomen blijken volgens figuur 16 beweeglijk te zijn in de NiAl_3 -fase in een Ni_2Al_3 -(NiAl_3)-Al-koppel bij 610°C ; er treedt dus een zeer sterk kirken-dall-effect op bij de hier genoemde diffusie.

Voor de vorming van Ni_2Al_3 in NiAl -Al-, Ni_3Al -Al- en Ni -Al-diffusiekoppels werden dezelfde experimenten gedaan als die welke hierboven vermeld zijn voor de vorming van NiAl_3 (zie 2.3.3., figuur 20 op fotopagina 2 (alleen het experiment aan NiAl -Al-koppels is weergegeven)). Ook hier blijkt weer duidelijk dat het diffusiemodel volgens Bückle opgaat, en dat alleen Al-atomen zich bewegen door het Ni_2Al_3 (zeer sterk kirken-dall-effect); verder is in figuur 20 het oprekken van het vickersputje t.g.v. de volumetoename bij de vorming van het nieuwe materiaal goed te zien. Aan de genoemde koppels werden ook experimenten uitgevoerd waarbij de markers aangebracht worden voordat er zich Ni_2Al_3 gevormd heeft (figuur 18 op fotopagina 2 geeft het geval voor een Ni -Al-koppel, figuur 19a (fotopagina 3) geeft het geval voor een NiAl -Al-koppel). Uit beide figuren blijkt ook zeer duidelijk dat alleen de Al-atomen actief aan het diffusie-proces deelnemen:

Bij het toepassen van wolframdraad vormt zich het Ni_2Al_3 geheel aan de nikkelkant van het markervlak (figuur 18); bij het aanbrengen van een reeks vickersputjes verdwijnt het aluminium (samen met de markers) geheel in het Ni_2Al_3 , alleen de markers welke zich aanvankelijk in het NiAl bevonden blijven bestaan, de markerafstand neemt hierbij toe en de putjes worden opgerekt (figuur 19a).

In sommige gevallen wordt aan de fasengrens Al - NiAl_3 in Ni -Al-koppels enige porositeit gevonden, ook dit wijst op de aanwezigheid van het kirken-dall-effect; verder wijst deze porositeit op de toch reeds voorhanden liggende conclusie dat de diffusie in deze koppels plaats vindt via het vacature mechanisme (1.2.2.).

In de figuren 32a en 32b is de ligging van het oorspronkelijk grensvlak aangegeven voor de NiAl_3 -vorming en voor de Ni_2Al_3 -vorming; de ligging van dit vlak volgt uit de hierboven genoemde experimenten. Uit de ligging van het oorspronkelijk grensvlak kan m.b.v. de formules (39) en (41) (Darken) of de formule (48) (Ruth en Powell) (zie 1.1.5.) de verhouding van de intrinsieke diffusiecoëfficiënten $D_{\text{Al}}/D_{\text{Ni}}$ worden berekend.

De verhouding $D_{\text{Al}}/D_{\text{Ni}}$ blijkt een oneindig grote waarde aan te nemen zowel voor de NiAl_3 -vorming als voor de Ni_2Al_3 -vorming. Als voor de

Ni_2Al_3 -vorming D_{Ni} gelijk aan nul gesteld wordt (hetgeen juist is als D_{Ni} vergeleken wordt met D_{Al}), kan met behulp van (39) een waarde voor D_{Al} berekend worden. Voor 610°C wordt dan voor een Ni-Al-koppel gevonden: $D_{\text{Al}} = 1,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (voor de zelfdiffusie van Al bij 600°C wordt opgegeven $D_{\text{Al}} = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (Lundy en Murdock⁷⁸, zie 1.4.3.)).

3.4.2. het kirkendall-effect bij de vorming van NiAl, Ni_3Al en de homogene oplossing van aluminium in nikkel.

De experimenten die beschreven zijn onder 2.4.3. geven voldoende aanwijzingen om aan te nemen dat de diffusie bij 1000°C en 800°C in Ni_2Al_3 -Ni-, NiAl-Ni- en Ni_3Al -Ni-koppels alleen de nikkelatomen actief aan het diffusieproces deelnemen (kirkendall-effect). Figuur 23 (fotopagina 5) illustreert een experiment waarbij wolframdraadjes als markers in het oorspronkelijk grensvlak zijn aangebracht (dit experiment werd alleen uitgevoerd aan NiAl-Ni- en Ni_3Al -Ni-koppels); uit deze waarnemingen volgt dat alleen nikkelatomen uit het zuivere nikkel de markers passeren en dat er geen aluminiumatomen uit de intermetallische verbindingen worden vrijgemaakt om zich langs de markers te bewegen. Het feit dat de wolframdraadjes ten dele oplossen (eigenlijk zet het wolfram zich om in een ander materiaal) doet geen afbreuk aan de juistheid van de conclusie uit deze waarneming; ook als de markers reageren of oplossen behouden deze hun functie (Da Silva en Mehl¹²⁹). Alleen bij Ni_2Al_3 -Ni-koppels kunnen i.v.m. het bereiden van de koppels geen wolframdraadjes in het oorspronkelijk grensvlak aangebracht worden; de waarnemingen waarvan de beschrijving hieronder volgt wijzen echter op een zelfde gedrag van de nikkelatomen bij dit type koppels als bij de NiAl-Ni- en Ni_3Al -Ni-koppels.

Opgemerkt kan nog worden dat in de Ni_2Al_3 -Ni-koppels zich vrijwel alleen NiAl vormt, terwijl deze NiAl-vorming ook geconstateerd wordt aan NiAl(50/50)-Ni-koppels; aan laatstgenoemde koppels konden wel wolframdraadjes aangebracht worden als markers van het oorspronkelijk grensvlak (zie boven). Nu kan aangenomen worden dat de resultaten van de experimenten met wolframdraadjes aan NiAl-Ni-koppels ook gelden voor Ni_2Al_3 -Ni-koppels.

Het voorkomen van porositeit in de nikkeelfase van de hier besproken koppels (zie figuur 21, fotopagina 4) wijst ook op het hierboven

genoemde en omschreven kirkendall-effect; verder levert deze waarneming een bewijs voor de veronderstelling dat de diffusie in deze koppels plaats vindt via het vacature mechanisme.

Ook de waarnemingen aan geëteste koppels (figuur 22, fotopagina 5) leveren een overtuigend bewijs om aan te nemen dat alleen de nikkelatomen zich bewegen in deze koppels: De nikkelatomen dringen het rooster van het Ni_3Al , NiAl of Ni_2Al_3 binnen en veroorzaken daar een chemische reactie of een verandering van samenstelling, de oorspronkelijke korrels van het Ni_3Al , NiAl of Ni_2Al_3 blijven echter bestaan. De korrelgrenzen kunnen wel een verandering van richting (knik) krijgen op het einde van de penetratieafstand van de nikkelatomen.

(Bij de NiAl_3 - en Ni_2Al_3 -vorming in de onder 3.4.1. genoemde koppels treedt dit effect niet op; bij deze fasen treedt kiemvorming op en de korrels groeien dan in de diffusierichting (basaltachtige korrelstructuur van het materiaal, zie fig. 16 op fotopagina 1 en figuur 22 (1) op fotopagina 5)).

Het oorspronkelijk grensvlak (markervlak) ligt dus steeds aan het grensvlak Ni-NiAl , $\text{Ni-Ni}_3\text{Al}$ of $\text{Ni-}\eta$ -fase; uit deze ligging kan de verhouding $D_{\text{Al}}/D_{\text{Ni}}$ berekend worden (1,1.5.). Voor $D_{\text{Al}}/D_{\text{Ni}}$ wordt hier steeds de waarde 0 gevonden (de opgegeven waarden 0 en oneindig (3.4.1.) zijn niet absoluut, er zou een zeer verfijnde meetmethode toegepast moeten worden om hiervoor numerieke waarden op te geven. Het zeer sterk uiteen lopen van de verhouding $D_{\text{Al}}/D_{\text{Ni}}$ voor de verschillende fasen van het systeem nikkel-aluminium kan als een zeer typische eigenschap van dit systeem worden beschouwd. In de literatuur werd dit nog voor geen ander systeem vermeld. Voor bijvoorbeeld het systeem Cu-Sn , waaraan een uitvoerig onderzoek vermeld wordt door Starke en Weyer¹¹⁹, wordt, onafhankelijk van het type koppel en de daarin voorkomende intermetallische verbindingen, koper steeds als de snelst diffunderende component gevonden. Het systeem Cu-Sn bezit minder stabiele intermetallische verbindingen; alle intermetallische verbindingen uit systeem Cu-Sn hebben een lager smeltpunt dan koper.

Een berekening m.b.v. (39) ($D_{\text{Al}} = 0$ genomen) levert als partiële diffusiecoëfficiënt voor de nikkelatomen bij 1000°C : $D_{\text{Ni}} = 7,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (voor de NiAl -vorming in Ni_2Al_3 -Ni-koppels). Voor de tracerdiffusie-coëfficiënt voor nikkel in NiAl bij 1000°C kan aangenomen worden ca. $1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (zie 1.4.3. Berkowitz, Jaumot en Nix⁸¹; er is een gemiddelde genomen over de samenstelling, en het verschil tussen Ni en Co is verwaarloosd). Als thermodynamische factor

$$(D_{\text{Ni partieel}}/D_{\text{Ni-tracer}} = \frac{d \log a_{\text{Ni}}}{d \log N_{\text{Ni}}} (= \frac{d \log a_{\text{Al}}}{d \log N_{\text{Al}}} \text{ volgens Duhem-Margules}))$$

wordt nu een waarde van ca. 70 gevonden (figuur 11 levert voor de thermodynamische factor een waarde van ca. 100 (centrum NiAl-fase)).

Deze grote waarde van de thermodynamische factor wijst op een zeer sterke Ni-Al-binding in de NiAl-fase en is er een duidelijke aanwijzing voor dat hier sprake is van een chemische reactie naast de diffusie onder invloed van een concentratiegradiënt.

Volgens figuur 11 vertoont de curve voor $10 \log a_{\text{Al}}$ als functie van de concentratie een zeer steil stuk in het centrum van het NiAl-gebied (gebied van de grootste reactiviteit); het wordt nu ook duidelijk waarom zich in Ni_2Al_3 -Ni-koppels alleen NiAl vormt waarvan de samenstelling ligt in het centrum-gebied (tabel 6).

(N.B. De sterke stijging van $10 \log a_{\text{Al}}$ met de concentratie in de NiAl-fase (grote thermodynamische factor) komt overeen met een sterke stijging van de thermodynamische potentiaal van de aluminiumatomen in deze fase).

De thermodynamische factor berekend m.b.v. de relatie $D_{\text{partieel}}/D_{\text{tracer}}$ kan hier alleen opgegeven worden voor de NiAl-fase; voor de andere fasen werden nog geen tracerdiffusiecoëfficiënten bepaald. Wel kan uit de helling van de curve in figuur 11 een waarde hiervoor berekend worden (bij 1000°C voor de fase Ni_3Al en voor de fase Ni_2Al_3 gedeeltelijk).

Naar aanleiding van de waarnemingen betreffende het kirkendall-effect in het systeem nikkel-aluminium zoals deze onder 3.4.1. en 2.4.2. vermeld zijn kan als samenvattende conclusie het volgende gegeven worden:

De grote stabiliteit van de intermetallische verbindingen bepaalt volledig het verloop van het optredende kirkendall-effect. De verbindingen Ni_2Al_3 , NiAl en Ni_3Al (aan NiAl₃ werden niet voldoende waarnemingen gedaan) blijken zelfs bij 1000°C geen aluminiumatomen los te laten in Ni_2Al_3 -Ni-, NiAl-Ni- en Ni_3Al -Ni-koppels; de nikkelatomen uit de nikkelmassa blijken alleen te bewegen bij deze hoge temperatuur. Bij lagere temperatuur (600°C) vormt zich NiAl₃ en Ni_2Al_3 in Ni_2Al_3 -Al-, NiAl-Al-, Ni_3Al -Al- en Ni-Al-koppels door de beweeglijkheid van aluminiumatomen die zich los maken uit de zuivere aluminiummassa.

Er kan bij het systeem nikkel-aluminium dus niet gesproken worden van een snel diffunderende atoomsoort en van een minder snel diffunderende atoomsoort; het type koppel (en dus de in dit koppel voorkomende intermetallische verbindingen en zuivere metalen) is bij de vaststelling van de snelst bewegende atoomsoort doorslaggevend.

Deze conclusie mag als specifiek beschouwd worden voor het systeem nikkel-aluminium en voor eventuele andere systemen met zeer stabiele intermetallische verbindingen.

APPENDIX: POLIJST-EN ETSMIDDELEN

polijstmiddel voor nikkel (en eventueel Ni_3Al en NiAl).

30 ml HNO_3 ,

10 ml H_2SO_4 ,

10 ml H_3PO_4 ,

50 ml ijsazijn; 1/2 tot 1 minuut immersie bij $85-95^\circ\text{C}$.

etsmiddelen:

- A) 1 % HF-oplossing in water;
(voor NiAl_3 en $\text{Al} + \text{NiAl}_3$).
- B) 50/50 mengsel HNO_3 /ijsazijn;
eventueel water, alcohol of aceton toevoegen,
(voor alle legeringen met meer dan 25 at. % Ni).
- C) 30 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{aq}$,
2,3 g NH_4Cl ,
3,7 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{aq}$,
100 ml gec. HCl ,
50 ml H_2O ;
eventueel verdunnen met water,
(voor Ni_2Al_3 , NiAl en Ni_3Al).
- D) 2 volume delen C, 1 volume deel 10 % $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - oplossing in water;
(voor NiAl en Ni_3Al).
- E) 20 ml HNO_3 ,
20 ml gec. HF-oplossing,
60 ml glycerine;
(voor aluminium; eventueel ook A te gebruiken).
- F) 1 deel H_2SO_4 ,
1 deel H_3PO_4 ,
1 deel HNO_3 ,
(geeft etsing van de fasegrensvlakken bij diffusiekoppels waarin
 Ni_2Al_3 , NiAl , Ni_3Al en/of nikkel voorkomen).

LITERATUUROPGAVE

- 1 Claire, Le A.D., Progress in Metal Physics, IV, chapter 6, (1953).
- 2 Seith, W., Diffusion in Metallen, Göttingen, (1955).
- 3 Jost, W., Diffusion, Darmstadt (1957).
- 4 Birchenall, C.E., Metallurgical Reviews, 3, 235-277, (1958).
- 5 Shewmon, P.G., Diffusion in Solids, New York, (1963).
- 6 Druyvesteyn, M.J., Ned. T. Natuurkunde, 28, 430-453, (1962).
- 7 Birchenall, C.E. and Mehl, R.F., Trans AIME, 171, 143-165, (1947).
- 8 Boltzmann, L., Ann. der Physik, 53, 959-964, (1894).
- 9 Matano, C., Japan. J. Physics, 8, 109-113, (1933).
- 10 Bailly, F., C.R.Acad.Sc. Paris, 258, groupe 7, 556-558, (1964).
- 11 Hall, J.D., J. Chem. Physics, 21, 87-89, (1953).
- 12 Jost, W., Z. Physik, 127, 163-167, (1953).
- 13 Heumann, Th., Z. Physik. Chemie, 201, 168-189, (1952).
- 14 Fogel'son, R.L., Fiz. Tverdogo Tela, 2, 903-907, (1960).
- 15 Rhines, F.N., ASM Cleveland, 122-156, (1941).
- 16 Lustman, B. and Mehl, R.F., Trans AIME, 147, 365-395, (1942).
- 17 Baird, J.D., J. Nucl. Energy, Part A, 11, 81-88, (1960).
- 18 Bückle, H., Metallforschung, 1, 47-52, (1946).
- 19 Bückle, H., Metallforschung, 1, 175-181, (1947).
- 20 Bykhovsky, A.I., Fiz. Metal. Metalloved, 15, 95-99, (1963).
- 21 Mehl, R.F., Trans AIME, 122, 11-56, (1936).
- 22 Hume Rothery, W., J. Inst. Metals, 127, (1927).
- 23 Clark, J.B. and Rhines, F.N., Trans AIME, 209, 6-7, (1957).
- 24 Philibert, J. et Adda, Y., C.R.Acad.Sc. Paris, 245, 2507, (1957).
- 25 Masling, G., Proc. Int. Symposium on Reactivity of Solids, Gothenburg, 1952, Part II, 941-948.
- 26 Smigelskas, A.D. and Kirkendall, E.O., Trans AIME, 171, 130-142, (1947).
- 27 Darken, L.S., Trans AIME, 175, 184-194, (1948).
- 28 Ruth, V. and Powell, G.W., Acta Met., 12, 264-267, (1964).
- 29 Heumann, Th. und Kottmann, A., Z. Metallkunde, 44, 139-154, (1953).
- 30 Heumann, Th. und Lohmann, P., Z. Elektrochemie, 59, 849, (1955).
- 31 Marincek, B., Z. Metallkunde, 55, 172-174, (1964).
- 32 Steiner, A. and Komarek, K.L., Trans AIME, 230, 786-790, (1964).
- 33 Huntington, H.B. and Seitz, P., Phys. Rev., 61, 315-328, (1942).
- 34 Siffkin, L. and Tomizuka, C.T., Phys. Rev., 104, 1803-1804, (1956).
- 35 Bolz, A., Acta Met., 9, 632-642, (1961).

- 36 Geguzin, Ya. E. and Solunskii, V. I., *Fiz. Tverdogo Tela*, 6, 29, (1964).
- 37 Barnes, R. S., *Proc. Phys. Soc.*, 165 B, 512, (1952).
- 38 Mukherjee, K., *Physics Letters*, 8, 18-19, (1964).
- 39 Mukherjee, K., *J. Physics and Chemistry*, 25, 517, (1964).
- 40 Heumann, Th., *La diffusion dans les métaux*, p. 59 e.v. (1957);
(comptes rendus du colloque tenu à Eindhoven, 1956).
- 41 Heumann, Th. und Heinemann, F., *Z. Elektrochemie*, 60, 1160, (1956).
- 42 Bückle, H., *La diffusion à l'état solide*, 170, (1959);
(comptes rendus du colloque tenu à Saclay, 1958).
- 43 Bradley, A. J. and Taylor, A., *Proc. Roy. Soc.*, A 159, 56-72, (1937).
- 44 Bradley, A. J. and Taylor, A., *Phil. Mag.*, 23, 1049-1067, (1937).
- 45 Alexander, W. O. and Vaughan, N. B., *J. Inst. Metals*, 61, 247-260, (1937).
- 46 Fink, W. L. and Willey, L. A., *Trans AIME*, 111, 293-303, (1934).
- 47 Brunck, O., *Ber. deut. chem. Ges.*, 34, 2374, (1901).
- 48 Schramm, J., *Z. Metallkunde*, 33, 347-355, (1941).
- 49 Floyd, R. W., *J. Inst. Metals*, 80, 551-553, (1951/1952).
- 50 Hansen, W., *Constitution of binary Alloys*, New York, (1958), 118-121.
- 51 Fink, W. L. and Willey, L. A., *Metals Handbook ASM*, (1948), 1164.
- 52 Oelsen, W. und Middel, W., *Mitt. K.W.I. Eisenforschung, Düsseldorf*,
19, 1, (1937).
- 53 Pearson, W. B., *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*,
New York (1958), 377-379.
- 54 Guseva, L. N. and Makarov, E. S., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 77, 615,
(1951).
- 55 Beeby, J. L., *Physical Review*, 135, A130-A143, (1964).
- 56 Pick, R. et Blandin, A., *Phys. Kondens. Materie*, 3, 1-17, (1964).
- 57 Raynor, G. V. and Waldron, M. B., *Phil. Mag.*, 40, 198-205, (1949).
- 58 Cooper, M. J., *Phil. Mag.*, 8, 805-810, (1963).
- 59 Cooper, M. J., *Phil. Mag.*, 8, 811-821, (1963).
- 60 Mohanty, G. P. and Wert, J. J., *Acta Met.*, 11, 217, (1963).
- 61 Guy, A. G., *Am. Soc. Metals, Trans. Quart.*, 55, 736-743, (1962).
- 62 Vachet, F., Desré, P., Bonnier, E., *C.R. Acad. Sc. Paris*, 260, groupe 5,
453-456, (1965).
- 63 Castleman, L. S. and Seigle, L. L., *Journal of Metals*, 209,
1173-1174, (1957).
- 64 Castleman, L. S. and Seigle, L. L., *Trans AIME*, 589-596, (1958).
- 65 Lublin, P., *Proc. Conf. Appl. X-ray Analysis*, 8th, Denver, 1959,
1-10, (1960).
- 66 Storchheim, S., Zambrow, J. L. and Hausner, H. H., *Journal of Metals*,
200, 269-274, (1954).

- 67 Castleman, L.S. and Froot, H.A., Am. Soc. Metals, Trans. Quart., 56, 205-208, (1963).
- 68 Angerman, C.L., Am. Soc. of Metals, Trans. Quart., 54, 260-275, (1961).
- 69 Castleman, L.S., Acta Met., 8, 137-146, (1960).
- 70 Claire, Le A.D. and Bear, I.J., J. Nucl. Energy, 2, 229-242, (1956).
- 71 Bierlein, T.K. and Green, D.R., Nucl. Sci. Eng., 2, 778-786, (1957).
- 72 Burgess, H. and Smoluchowski, R., J. Appl. Phys. USA, 26, 491-492, (1955).
- 73 Messner, A., Benson, R. and Dorn, J.E., Trans ASM, 53, 227-232, (1961).
- 74 Shinyaev, A.Ya., Fiz. Metal Metalloved, 15, 100-104, (1963).
- 75 Ewan, Mc J.R. and Ewan, Mc J.U., Yaffe, L., Can. J. Chem., 37, 1623-1628, (1959).
- 76 Swalin, R.A. and Martin, A., Journal of Metals, 8, 567-572, (1956).
- 77 Allison, H.W. and Samelson, H., J. Appl. Phys., 30, 1419-1424, (1959).
- 78 Lundy, T.S. and Murdock, J.F., J. Appl. Phys., 33, 1671-1673, (1962).
- 79 Hirano, Ken-Ichi, Agarwala, R.P. and Cohen, Morris, Acta Metallurgica, 10, 857-863, (1962).
- 80 Smoluchowski, R. and Burgess, H., Phys. Rev., 76, 309, (1949).
- 81 Berkowitz, A.E., Jaumot, F.E. and Nix, F.C., Phys. Rev., 96, 1185-1189, (1954).
- 82 Castleman, L.S., Nucl. Sci. Eng., 4, 209-226, (1958).
- 83 Bückle, H., Revue de Métallurgie, 54, 16-22, (1957).
- 84 Bückle, H. et Moisan, J., Recherche aéronaut., 64, 27-33, (1958).
- 85 Beck, W., J. Electrochem. Soc., 106, 783-786, (1959).
- 86 Cough, D.E. and Connor, J.H., J. Electrochem. Soc., 107, 172, 176, (1960).
- 87 Kornilov, I.I., Obrabotka Zharoproch. Splavov, Akad. Nauk SSSR, Inst. Machinoved, 5-13, (1960).
- 88 Worisek, VDI-Nachrichten, nr. 42, okt. 1964.
- 89 Hart, R.K. and Heyduk, M.J., US at. Energy Commission, ANL-6144, (1960).
- 90 Martinod, H. et Calvet, J., C.R. Acad. Sci., 247, 1462-1464, (1958).
- 91 Libanati, C.M. et Walsoë de Reca, N.E., Mémoires Sci. Rev. de Mét., 59, 169, (1962).
- 92 Draley, J.E. and Ruther, W.E., US patent 2.871.176.
- 93 Harlow, R.A. and Gamba, O., US at. Energy Comm. (NAA-SR-8387), (1963).
- 94 Wood, D.L., Mechanical Properties of Intermetallic Compounds, Symposium Philadelphia, 161-176, 1959, (publ. 1960).
- 95 Fedorchenko, I.M. and Dmitrieva, M.A., Poroshkovaya Met., Akad. Nauk Ukr. SSSR, 1, 47-51, (1961).

- 96 Imai, Y. and Kumazawa, M., *Sci. Reps. Res. Instit., Tohoku Univ, Ser A* 11, 312-316, (1959).
- 97 Eisenkolb, F. und Röllig, H., *Neue Hütte*, 3, 721-731, (1958).
- 98 Guseva, L.N. and Ovechkin, B.I., *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, 3, 118-119, (1958).
- 99 Grala, E.M., *Mechanical Properties of Intermetallic Compounds, Symposium Philadelphia*, 358-404, 1959, (publ. 1960).
- 100 Guard, R.W. and Turkalo, M.A., *Mech. Prop. Intermet. Compounds, Symposium Philadelphia*, 141-160, 1959, (publ. 1960).
- 101 Astrakhansev, S.M., Mozhukhin, E.I. and Umanskii, Ya.S., *Izvest. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Chern. Met.*, 4, 110-115, (1961).
- 102 Petty, E.R., *J. Inst. Metals*, 89, 343-349, (1961).
- 103 Kucherenko, L.A., Troshkina, V.A., Khomyakov, K.G., *Vestn. Mosk. Univ., Ser II, Khim.*, 1, 53-55, (1964).
- 104 Westbrook, J.H. and Wood, D.L., *J. Inst. Metals*, 91, 174-182, (1962/1963).
- 105 Benieva, T.Ya., *Ukrain. Fiz. Zhur.*, 5, 223-230, (1960).
- 106 Pavlov, V.A., Gaidukov, M.G., Mel'nikova, V.V., *Fiz. Metal i Metalloved*, 14, 175-282, (1962).
- 107 Williams, R.O., *Trans AIME*, 215, 1026-1032, (1959).
- 108 Maslenkov, S.B. and Estulin, G.V., *Sb. Tr. Tsentr. Nauchn. Issled Inst. Chern. Met.*, 27, 149-155, (1962).
- 109 Guard, R.W. and Westbrook, J.H., *Trans AIME*, 215, 807-814, (1959).
- 110 Guard, R.W. and Westbrook, J.H., *Trans AIME*, 215, 871-872, (1959).
- 111 Kurdyumov, G.V., Kritskaya, V.K., Latiko, P.A. and Osip'yan, Yu.A., *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 124, 76-78, (1959).
- 112 Pavlov, V.A. and Pereturina, I.A., *Fiz. Metal Metalloved*, 8, 417-425, (1959).
- 113 Bückle, H., *La diffusion à l'état solide*, pg. 21, (1959),
(Comptes rendus du colloque tenu à Saclay, (1958).
- 114 Bückle, H. et Descamps, J., *Revue de Métallurgie*, 48, 569-578, (1951).
- 115 Philibert, J. et Adda, U., *La diffusion à l'état solide*, 163-175, (1959),
(Comptes rendus du colloque tenu à Saclay, 1958).
- 116 Birks, L.S. and Seebold, R.E., *J. Nuclear Mat.*, 3, 249, (1961).
- 117 Lamb, H.J. and Wheeler, M.J., *J. Inst. Metals*, 92, 150-152, (1963/1964).
- 118 Poole, D.M. and Thomas, P.M., *J. Inst. Metals*, 90, 228-233, (1961/1962).
- 119 Starke, E. und Wever, H., *Z. Metallkunde*, 55, 107-117, (1964).
- 120 Ivanov, V.E., Nechiporenko, E.P. and Zmii, V.I.,
Fiz. Metal Metalloved, 17, 94-99, (1964).
- 121 Kidson, G.V. and Miller, G.D., *J. Nuclear Mat.*, 12, 61-69, (1964).
- 122 Asundi, M.K. and West, D.R.F., *J. Inst. Metals*, 92, 428-430, (1964).
- 123 Huet, J.J., *A.T.B. Métallurgie*, 3, 49-53, (1962).

- 124 Hillmann, G. und Hofmann, W., Z. Metallkunde, 56, 279-286, (1965).
- 125 Fischer, B. and Rudman, P.S., J. Appl. Phys., 32, 1604-1611, (1961).
- 126 Fischer, B. and Rudman, P.S., Acta Met., 10, 37-43, (1962).
- 127 Chauvin, G., Coriou, H. et Hure, J., La diffusion à l'état solide,
119-133, (1959), (Comptes rendus du colloque tenu à Saclay,
1958).
- 128 Berge, S.A., Z. f. Instrumentk. 70, 202, 37, (1962).
- 129 Correa da Silva, L.C. and Mehl, R.F., Trans AIME, 191, 155-173, (1951).

SAMENVATTING

Deze dissertatie beschrijft een onderzoek naar de vorming door diffusie van de fasen die in het systeem nikkel-aluminium voorkomen. Tijdens deze vorming door diffusie treden ook chemische reacties op, daar de verschillende fasen behalve door verschillen in samenstelling zich ook onderscheiden door verschillende kristalstructuren, vormingswarmten, en andere chemische en mechanische eigenschappen.

Voor het onderzoek werd gebruik gemaakt van een diffusiekoppeltechniek waarbij plaatjes van de zuivere metalen en/of plaatjes van de zuivere intermetallische verbindingen met elkaar in contact gebracht worden. In deze plaatvormige diffusiekoppels komen na een diffusie-experiment de nieuw gevormde fasen voor in evenwijdige laagjes.

De laagvorming van de $\text{NiAl}_3(\beta)$ -fase werd bij 610°C onderzocht aan Ni_2Al_3 -Al-koppels: de $\text{Ni}_2\text{Al}_3(\gamma)$ -fase vormt zich zowel in Ni-Al- als in Ni_3Al -Al- en NiAl-Al-koppels, er werden temperaturen gekozen tussen 400°C en 610°C . De NiAl(δ)- en $\text{Ni}_3\text{Al}(\epsilon)$ -fase blijken zich in meetbare laagdikten te vormen in Ni_2Al_3 -Ni- en NiAl(50/50)-Ni-koppels bij temperaturen tussen 800°C en 1000°C . De groei van de laagjes van de homogene oplossing van aluminium in nikkel (η -fase) werd bestudeerd aan Ni_3Al -Ni-koppels bij temperaturen van 800°C en 1000°C .

De laagdikten van de gevormde fasen werden langs metalografische weg bepaald; voor de Ni_2Al_3 -fase werden ook de penetraties van Al in Ni, Ni_3Al en NiAl, en de penetraties van Ni in Al gemeten.

Voor het verband tussen de laagdikte (x) van een fase en de diffusietijd (t) werd in alle gevallen de z.g. parabolische wet gevonden. Uit het voldoen van de laaggroei aan deze wet kan in het algemeen geconcludeerd worden dat de snelheid van de groei van de laagjes beheerst wordt door het proces van volumediffusie. Alleen voor de groei van de Ni_2Al_3 -fase is het niet zeker dat hier de reactiesnelheid geen rol speelt in de snelheid van het groeiproces.

Voor de verschillende laagdiktemetingen werden m.b.v. het parabolische verband $x^2 = k \cdot t$ de penetratieconstanten (k) berekend.

Uit de gegevens die bij de metingen van de laagdikten verkregen zijn worden de diffusiecoëfficiënten van de verschillende fasen berekend volgens methoden die gebaseerd zijn op de vergelijkingen van Wagner en van Boltzmann-Matano. Voor deze berekeningen zijn de waarden van de concentraties aan de grenzen van de fasen en het concentratieverloop in ieder van de fasen nodig.

Deze concentratiemetingen werden uitgevoerd m.b.v. "electron probe X-ray microanalysis"; uit dit onderzoek blijkt o.a. dat de NiAl -fase in een Ni_2Al_3 - Ni -koppel de grensconcentraties die het fasediagram aangeeft niet bereikt.

In een laagje NiAl_3 dat gevormd is door diffusie wordt geen meetbare concentratiegradiënt gevonden (NiAl_3 is een z.g. line compound); toch voldoet de groei van deze fase aan de parabolische wet. Op grond van de wetten die gelden voor concentratiediffusie (wetten van Fick) kan geen eindige diffusiecoëfficiënt voor deze fase berekend worden. Verondersteld wordt dat de groei van deze fase gebaseerd is op de aktiviteitsgradiënt in deze fase, de grote stabiliteit van de verbinding geeft hiertoe aanleiding. Voor de groei die veroorzaakt wordt door een aktiviteitsgradiënt kan worden afgeleid dat hiervoor eveneens de parabolische wet geldt.

Castleman en Seigle vinden voor de NiAl_3 -fase een diffusiecoëfficiënt die gebaseerd is op de wetten van Fick m.b.v. een combinatie van vergelijkingen volgens Wagner; dat deze auteurs een eindige waarde voor D_β vinden komt voort uit een onjuiste plaatsing van het matanovlak.

Voor de groei van de NiAl_3 -fase kan voorlopig alleen de penetratieconstante opgegeven worden als betrouwbare maat voor de karakterisering van het diffusieproces.

Voor de Ni_2Al_3 -laag die gevormd wordt in Ni-Al -, $\text{Ni}_3\text{Al-Al}$ - en NiAl-Al -koppels kan een diffusiecoëfficiënt berekend worden die gebaseerd is op de wetten van Fick aangezien in deze laag een meetbare concentratiegradiënt bestaat. Een combinatie van vergelijkingen volgens Wagner geeft hier voor alle gevallen een oplossing als de randconcentraties juist gekozen worden en als de plaatsing van het matanovlak alleen betrokken wordt op de Ni_2Al_3 -laag. Castleman en Seigle geven ook een interpretatie van bovengenoemde vergelijkingen; deze auteurs werkten alleen met Ni-Al -koppels en pasten onjuiste randconcentraties toe. De vergelijking die Castleman en Seigle geven leidt bij het hier beschreven onderzoek niet voor alle koppels tot een reële waarde van D_γ .

Voor de berekening van de diffusiecoëfficiënt van de Ni_2Al_3 -fase wordt in de verschillende gevallen eveneens gewerkt volgens de methode van Boltzmann-Matano; de overeenkomst tussen de waarden van D_γ die volgens de twee methoden verkregen zijn is goed. Dit is een bewijs ervoor dat de hier gegeven interpretatie van de combinatie van formules volgens Wagner juist is. Er wordt bij dit onderzoek een aanzienlijke afwijking gevonden tussen de D_γ voor NiAl-Al -koppels en de D_γ voor Ni-Al - en $\text{Ni}_3\text{Al-Al}$ -koppels; de verklaring voor deze afwijking wordt gezocht in het feit dat de stabiliteit van het NiAl groot is

vergeleken met de stabiliteit van het Ni_3Al en het Ni .

Aan NiAl-Al -koppels werden waarnemingen gedaan bij vier verschillende temperaturen (428°C - 610°C); uit deze waarnemingen wordt voor de Ni_2Al_3 -fase de aktiveringsenergie voor de diffusie berekend ($Q_\gamma = 47.000 \text{ cal/mol}$).

Voor de NiAl_3 -fase wordt een aktiveringsenergie verwacht die kleiner is dan Q_γ aangezien bij lagere temperaturen (beneden 500°C) de NiAl_3 -laag in NiAl-Al -koppels gaat optreden in dikten die vergelijkbaar zijn met de dikten van de Ni_2Al_3 -laag.

Voor de NiAl - en Ni_3Al -fase worden uit waarnemingen die gedaan zijn aan $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Ni}$ - en $\text{NiAl}(50/50)\text{-Ni}$ -koppels bij temperaturen van 655°C , 800°C en 1000°C volgens de twee bovengenoemde methoden de diffusiecoëfficiënten en de aktiveringsenergieën voor de diffusie berekend. Voor NiAl geven beide methoden goed overeenstemmende waarden voor de diffusiecoëfficiënten; er wordt een aktiveringsenergie voor de diffusie in deze fase gevonden $Q_\delta = 41.000 \text{ cal/mol}$. Voor de Ni_3Al -fase geven beide methoden minder goed overeenstemmende waarden voor de diffusiecoëfficiënten; de waarden die de methode van Boltzmann-Matano levert worden het meest juist geacht gezien zich in de diffusiekoppels naast de Ni_3Al -fase steeds een laag NiAl van niet te verwaarlozen dikte vormt, waarmee bij de berekening volgens Wagner geen rekening is gehouden. Voor de aktiveringsenergie voor de diffusie wordt gevonden $Q_\epsilon = 12.000 \text{ cal/mol}$, deze waarde is laag vergeleken met de waarde van Q_δ ; het grote verschil tussen Q_δ en Q_ϵ geeft een verklaring van het feit dat zich in $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Ni}$ -koppels bij 1000°C vrijwel alleen NiAl vormt, terwijl zich bij 655°C vrijwel alleen Ni_3Al vormt.

Voor de homogene oplossing van aluminium in nikkel wordt uit de waarnemingen aan $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}$ -koppels bij 800°C en 1000°C de diffusiecoëfficiënt berekend volgens de methode van Boltzmann-Matano; voor de aktiveringsenergie voor de diffusie wordt gevonden $Q_\eta = 48.000 \text{ cal/mol}$.

Voor de bestudering van het kirkendall-effect bij de diffusie in de diverse typen koppels werden experimenten uitgevoerd met "markers" in de diffusiezone. Als markers werden gebruikt wolframdraadjes van $0,010 \text{ mm}$ diameter die voor het stoken aangebracht werden in het oorspronkelijk grensvlak, en microhardheidsindrukkingen die aangebracht werden op de doorsneden van de diffusiekoppels.

Uit de experimenten met markers in de diffusiezone blijkt dat bij de vorming van NiAl_3 en Ni_2Al_3 in $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Al}$ -, NiAl-Al -, $\text{Ni}_3\text{Al-Al}$ - en Ni-Al -koppels alleen aluminiumatomen actief aan het diffusieproces deelnemen; de aluminiumatomen bewegen zich door deze fasen op de wijze zoals Bückle geeft in het

diffusiemodel voor diffusie over verscheidene intermetallische fasen.

Uit de ligging van het oorspronkelijk grensvlak na de diffusieexperimenten wordt de verhouding van de intrinsieke diffusiecoëfficiënten D_{Al}/D_{Ni} berekend volgens de relaties van Darken of de relatie van Heumann; voor de verhouding D_{Al}/D_{Ni} wordt voor de vorming van $NiAl_3$ en Ni_2Al_3 in de bovengenoemde koppels een oneindig grote waarde gevonden.

Bij de vorming van de $NiAl$ -, de Ni_3Al - en de γ -fase in Ni_2Al_3 -Ni-, $NiAl$ -Ni- en Ni_3Al -Ni-koppels blijkt uit de experimenten met markers in de diffusiezone dat alleen de nikkelatomen actief zijn bij het diffusieproces. Deze conclusie volgt ook uit de aanzienlijke porositeit die in deze koppels na het stoken in de nikkelfase gevonden wordt; deze porositeit wijst er verder op dat de diffusie in deze gevallen plaats vindt via het vacature mechanisme. Verder leveren de waarnemingen aan na het stoken geëttte koppels er een overtuigend bewijs voor dat in deze gevallen alleen de nikkelatomen zich bewegen in de koppels: de nikkelatomen dringen het Ni_2Al_3 , $NiAl$ of Ni_3Al binnen en veroorzaken daar een chemische reactie of een verandering van samenstelling, de oorspronkelijke korrels van deze materialen blijven echter bestaan. (Dit laatste effect treedt niet op bij de hiervoor genoemde $NiAl_3$ - of Ni_2Al_3 -vorming door de beweeglijkheid van de aluminiumatomen; bij deze fasen treedt kiemvorming op en de korrels van deze materialen groeien in de diffusierichting).

Het oorspronkelijk grensvlak na de diffusie ligt hier dus steeds aan de grens van de diffusiezone met het zuivere nikkel; uit deze ligging wordt voor de verhouding D_{Al}/D_{Ni} de waarde nul gevonden.

Het zeer sterk uiteen lopen van de verhouding D_{Al}/D_{Ni} voor de verschillende fasen resp. de verschillende diffusiekoppels uit het systeem nikkel-aluminium kan als een zeer karakteristieke eigenschap van dit systeem beschouwd worden; de grote stabiliteit van de intermetallische verbindingen bepaalt volledig het verloop van het kirkendall-effect.

De verbindingen Ni_2Al_3 , $NiAl$ en Ni_3Al blijken zelfs bij $1000^\circ C$ geen aluminiumatomen los te laten in Ni_2Al_3 -Ni-, $NiAl$ -Ni- en Ni_3Al -Ni-koppels; de nikkelatomen uit de nikkelmassa blijken alleen door de intermetallische verbindingen te bewegen bij deze hoge temperatuur. Bij lagere temperatuur ($600^\circ C$) vormt zich $NiAl_3$ en Ni_2Al_3 in Ni_2Al_3 -Al-, $NiAl$ -Al-, Ni_3Al -Al- en Ni-Al-koppels door de beweeglijkheid van aluminiumatomen die zich los maken uit de aluminiummassa.

Er kan bij het systeem nikkel-aluminium dus niet gesproken worden van een snel diffunderende atoomsoort en van een minder snel diffunderende

atoomsoort; het type koppel (en dus de in dit koppel voorkomende intermetallische verbindingen en zuivere metalen) is bij de vaststelling van de sneist bewegende atoomsoort doorslaggevend.

SUMMARY

This thesis describes an investigation of the formation by diffusion of the phases that exist in the nickel-aluminium system. During this formation chemical reactions also occur, because the different phases are distinguished not only by differences in composition but also by different crystal structures, heats of formation and other chemical and mechanical properties.

For the investigation a diffusion-couple technique was used in which sheets of the pure metals and/or sheets of the intermetallic compounds were brought into contact with each other. After a diffusion experiment the new-formed phases appear in parallel layers in these diffusion couples.

The layer formation of the NiAl_3 (β)-phase was investigated at 610°C in Ni_2Al_3 -Al couples. The Ni_2Al_3 (γ)-phase forms in Ni-Al as well as Ni_3Al -Al and NiAl-Al couples; temperatures were taken between 400°C and 610°C . The NiAl (δ)-phase and the Ni_3Al (ϵ)-phase form in measurable layer thicknesses in Ni_2Al_3 -Ni and in NiAl(50/50)-Ni couples at temperatures between 600°C and $1,000^\circ\text{C}$. The growth of the layers of the solid solution of aluminium in nickel (η -phase) was studied at Ni_3Al -Ni couples at temperatures of 800°C and $1,000^\circ\text{C}$.

The layer thicknesses of the formed phases were determined in a metallographic way: for the Ni_2Al_3 -phase the penetrations of Al in Ni, Ni_3Al and NiAl, and the penetrations of Ni in Al were also measured. In all cases the relation between the layer thickness (x) of a phase and the diffusion time (t) was found to be what is known as the parabolic law. From the obedience of the layer growth to this law it can generally be concluded that the rate of the layer growth is controlled by volume diffusion. Only in the case of the growth of the Ni_2Al_3 -phase is it not certain that the reaction rate does not play a part in the rate of the process of layer growth.

Penetration constants (k) were calculated for the different layer thickness measurements by means of the parabolic relation $x^2 = k \cdot t$.

For calculating the diffusion coefficients of the different phases from the values obtained from the measurements of the layer thicknesses, use was made of methods based on the equations of Wagner and Boltzmann-Matano. The values of the concentrations at the phase boundaries and the concentration profile in each of the phases are needed for these calculations. These concentration measurements were carried out by electron probe X-ray microanalysis; from

this investigation it appears among other things that the NiAl -phase in a Ni_2Al_3 -Ni couple does not reach the boundary concentrations indicated by the phase diagram.

In a diffusion-grown NiAl_3 -layer no measurable concentration gradient is found (NiAl_3 is what is known as a line compound); the growth of this phase yet obeys the parabolic law. No finite diffusion coefficient for this phase can be calculated based on the laws which are valid for concentration diffusion (Fick's laws). It is assumed that the growth of this phase is based on the activity gradient within this phase; the great stability of this phase leads to this assumption. It can be derived that for the growth of a phase caused by an activity gradient, the parabolic law is also valid.

Castleman and Seigle find a diffusion coefficient for the NiAl_3 -phase based on Fick's laws by means of a combination of equations by Wagner; the fact that these authors find a finite value for D_β originates from incorrect placing of the matano interface.

For the growth of the NiAl_3 -phase only the penetration constant can, for the time being, be given as a reliable measure for the characterisation of the diffusion process.

For the Ni_2Al_3 -layer that is formed in Ni-Al, Ni_3Al -Al and NiAl -Al couples, a diffusion coefficient based on Fick's laws can be calculated since in this layer there is a measurable concentration gradient. A combination of Wagner's equations here gives a solution in all cases if the boundary conditions are selected correctly and if the placing of the matano interface is only related to the Ni_2Al_3 -layer. Castleman and Seigle, too, give an interpretation of the above-mentioned equations; they worked only with Ni-Al couples and applied incorrect boundary conditions. The equation given by Castleman and Seigle does not lead to a real value of D_γ for all couples in the investigation described here. The diffusion coefficient of the Ni_2Al_3 -phase is in the various cases also calculated by means of the method of Boltzmann-Matano; the agreement of the values of D_γ obtained by the two methods is good. It proves that the interpretation of the combination of Wagner's formulae given in this work is right. In the present investigation a considerable deviation is found between the value of D_γ for NiAl -Al couples and the value of D_γ for Ni-Al and Ni_3Al -Al couples; the explanation of this deviation is sought in the fact that the stability of NiAl is great as compared with the stability of Ni_3Al and Ni.

Observations were made at NiAl -Al couples at four different temperatures (428°C - 610°C); from these observations the activation energy for diffusion in the Ni_2Al_3 -phase is calculated ($Q_\gamma = 47,000$ cal/mol).

For the NiAl_3 -phase an activation energy lower than Q_γ is expected since at lower temperatures (below 500°C) the NiAl_3 -layer in NiAl-Al couples appears in thicknesses that are comparable with the thicknesses of the Ni_2Al_3 -layer.

The diffusion coefficients and the activation energies for the diffusion of the NiAl and Ni_3Al -phase were calculated by means of the two above-mentioned methods from the observations made at $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Ni}$ and $\text{NiAl}(50/50)\text{-Ni}$ couples at temperatures of 655°C , 800°C and $1,000^\circ\text{C}$. For NiAl both methods give values of the diffusion coefficient that agree well; in this phase the activation energy of diffusion Q_δ is found to be 41,000 cal/mol. Both methods give values of the diffusion coefficient of the Ni_3Al -phase that agree less well; the values obtained by the method of Boltzmann-Matano are considered the most accurate, since in these diffusion couples a layer of NiAl of considerable thickness always grows besides the Ni_3Al -layer, which is ignored in the calculation by the method of Wagner. For the activation energy of diffusion is found $Q_\epsilon = 12,000$ cal/mol, which value compared with Q_δ is low; the great difference between Q_δ and Q_ϵ gives an explanation of the fact that in $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Ni}$ couples at $1,000^\circ\text{C}$ practically only NiAl is formed, while at 655°C practically only Ni_3Al is formed. From observations at $\text{Ni}_3\text{Al-Ni}$ couples at 800°C and $1,000^\circ\text{C}$ the diffusion coefficient of the solid solution of aluminium in nickel is calculated by means of the method of Boltzmann-Matano; for the activation energy of diffusion is found $Q_\eta = 48,000$ cal/mol.

Experiments with markers in the diffusion zone were carried out for studying the kirkendall-effect during diffusion in the various types of couples. Tungsten wires of 0,010 mm diameter which were fixed at the original interface, and microhardness indentations made on the cross-sections of the diffusion couples, were used as markers.

From the experiments with markers in the diffusion zone it appears that only aluminium atoms take an active part in the diffusion process during the formation of NiAl_3 and Ni_2Al_3 in $\text{Ni}_2\text{Al}_3\text{-Al}$, NiAl-Al , $\text{Ni}_3\text{Al-Al}$ and Ni-Al couples; the aluminium atoms move through these phases in the manner that Bücke describes in the diffusion model representing diffusion over different intermetallic phases.

The ratio of the intrinsic diffusion coefficients $D_{\text{Al}}/D_{\text{Ni}}$ is calculated by means of the relations of Darken or the relation of Heumann from the place of the original interface occupied after the diffusion experiments; for the formation of NiAl_3 and Ni_2Al_3 in the above-mentioned couples an infinite great value of the ratio $D_{\text{Al}}/D_{\text{Ni}}$ is found.

From the experiments with markers in the diffusion zone it appears that only the nickel atoms take an active part in the diffusion process during the formation of the NiAl, the Ni_3Al and the η -phase in Ni_2Al_3 -Ni, NiAl-Ni and Ni_3Al -Ni couples. This conclusion also follows from the considerable porosity that is found in the nickel phase of the couples after annealing; this porosity also points out that in these cases diffusion takes place via the vacancy mechanism. The observations made at couples etched after annealing prove convincingly that in these cases only the nickel atoms move in the couples: the nickel atoms penetrate into the Ni_2Al_3 , NiAl or Ni_3Al and there they cause a chemical reaction or a change in composition; the original grains of these materials, however, survive. (This latter effect does not appear during the above-mentioned NiAl₃ or Ni_2Al_3 -formation caused by the mobility of the aluminium atoms; in these phases germination appears and the grains of these materials grow in the direction of diffusion).

Here the original interface after diffusion is always situated at the boundary between the diffusion zone and the pure nickel; from this place the ratio $D_{\text{Al}}/D_{\text{Ni}}$ is found to be zero.

The great divergence of the ratio $D_{\text{Al}}/D_{\text{Ni}}$ for the different phases and the various diffusion couples of the nickel-aluminium system respectively, can be considered very characteristic of the system; the great stability of the intermetallic compounds completely governs the behaviour of the kirkendall-effect. Even at $1,000^\circ\text{C}$ the compounds Ni_2Al_3 , NiAl and Ni_3Al lose no aluminium atoms in Ni_2Al_3 -Ni, NiAl-Ni and Ni_3Al -Ni couples; only the nickel atoms from the nickel bulk move through the intermetallic compounds at these high temperatures. At lower temperatures (600°C), NiAl₃ and Ni_2Al_3 grow in Ni_2Al_3 -Al, NiAl-Al, Ni_3Al -Al and Ni-Al couples owing to the mobility of aluminium atoms that detach themselves from the aluminium bulk.

Consequently, in the case of the nickel-aluminium system one cannot speak of a fast and a less fast diffusing kind of atoms; the type of couple (and hence the intermetallic compounds and the pure metals present in the couple) is decisive in determining the fastest moving kind of atoms.

LEVENSBERICHT

De schrijver van dit proefschrift werd op 15 april 1940 te Heerlen geboren. Van 1952 tot 1957 volgde hij de HBS-B opleiding aan het St. Michiellyceum te Geleen. In 1957 begon hij aan de ingenieursstudie aan de Technische Hogeschool te Eindhoven.

Zijn afstudeerwerk voerde hij uit onder leiding van prof. dr. G.D. Rieck op het laboratorium voor fysische chemie aan de Technische Hogeschool te Eindhoven, zijn afstuderen vond plaats in 1963.

In november 1963 trad hij in dienst van de Technische Hogeschool te Eindhoven als wetenschappelijk assistent bij de groep fysische chemie, in maart 1965 werd hij benoemd tot wetenschappelijk medewerker.

STELLINGEN

1. Het is onmogelijk om voor een verbinding van twee metalen, die in het fasesdiagram weergegeven wordt door een lijn, een eindige waarde van de diffusiecoëfficiënt die gebaseerd is op de wetten van Fick op te geven. In het bijzonder geldt dit voor de waarde van de diffusiecoëfficiënt van de NiAl_3 -fase die gegeven wordt door Castleman en Seigle.

Castleman, L.S. and Seigle, L.L., Trans AIME, 589-596, (1958).
Dit proefschrift, par. 3.3.1..

2. De waarden van de diffusiecoëfficiënten voor de Ni_2Al_3 -fase die Castleman en Seigle opgeven zijn onjuist; deze onjuistheid berust op de wijze waarop deze auteurs de vergelijkingen van Wagner interpreteren,

Castleman, L.S. and Seigle, L.L., Trans AIME, 589-596, (1958).
Dit proefschrift, par. 3.3.2..

3. Bij het optreden van zeer stabiele intermetallische verbindingen in diffusiekoppels komen de gemeten fasegrensconcentraties in sommige gevallen niet overeen met de evenwichtsconcentraties. Hiermede moet rekening worden gehouden bij het bepalen van fasesdiagrammen met behulp van de diffusiekoppel-techniek.

Masing, G., Proc. Int. Symposium on Reactivity of Solids,
Gothenburg, 1952, Part II, 941-948.
Dit proefschrift, par. 3.2..

4. Hoewel oppervlaktezelfdiffusie waarschijnlijk door geadsorbeerde atomen en niet door oppervlaktevacatures plaats vindt, menen Hobbs en Mason ten onrechte dat men door beschrijving van dit proces met behulp van oppervlaktevacatures niet tot de juiste oplossing kan komen.

Choi, J.Y. and Shewmon, P.G., Trans AIME, 224, 589-599, (1962).
Hobbs, P.V. and Mason, B.J., Phil. Mag., 9, 181-197, (1964).

5. Bij de beschouwing door Johnson en Clarke wordt ten onrechte het eerste stadium van het sinterproces, waarbij geen verdichting optreedt, niet in rekening gebracht.

Johnson, D.L. and Clarke, T.M., Acta Met., 12, 1173-1179, (1964).

6. In verband met het beschermen van pijpleidingen in de bodem tegen corrosie, is de bewering dat steenkoolteerbitumen geen water opneemt en geen wortelingsgroei toelaat, in tegenstelling met aardoliebitumen, onjuist.

Mc Comb, G.B., Petr. Eng. (The Pipeline Engineer),
29, D 38 - D 44, (1957),
Klas, H., G.W.F., 104, 727, (1963).

7. Het proces voor de natte reiniging van H_2S -houdend gas m.b.v. Fe (III)-complexen, dat door Rieve, Pitts en Leum wordt beschreven, is in de praktijk niet uitvoerbaar wegens oxidatie van de complexvormer.

Rieve, R.W., Pitts, P.M. and Leum, L.N., The Oil and Gas Journal,
57, 180-184, (1959)
Germ. Pat. 1.091.696 27 okt, 1961.
Brit. Pat. 855.421 30 nov, 1961.

8. De voor de cyclodextrinen gehanteerde zuiverheidscriteria, oplosbaarheid in water en specifieke rotatie van de waterige oplossing, zijn onvoldoende.

French, D., Levine, M.L., Pazur, J.H. and Norberg, E.,
J. Am. Chem. Soc., 71, 353, (1949).
Cramer, F. und Henglein, F.M., Chem. Ber., 90, 2561, (1957).
Cramer, F. und Henglein, F.M., Chem. Ber., 91, 308, (1958).

9. Bij het toevoegen van methanol aan aardgas ter voorkoming van hydraatvorming in de leidingen, moet rekening worden gehouden met het ontstaan van formaldehyde bij het verbranden van het gas in huishoudelijke apparaten.

10. Het wezenlijke van de fotografie als uitdrukkingsmiddel is het "herkennen", d.w.z. het bekende opnieuw ontdekken, en vervolgens het tot uitdrukking brengen van het "herkende".
In deze zin is de fotografie niet te onderscheiden van andere kunst-uitingen.