

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	481	Mededelingen van verschillende aard	498
Jubileumbijdrage.		Wij ontvingen.	499
Dr. J. L. Meijering, Vijftig jaar metaalkunde.		Vraag en Aanbod.	500
Personalía.	496	Aangeboden betrekkingen.	500
Verenigingsnieuws	497	Gevraagde betrekkingen.	500
Mededelingen van het Secretariaat. — Zomervergadering 1954. — Examens voor Analyst. — Secties.	497	Agenda van vergaderingen	500
Mededelingen van verwante Verenigingen.	498		

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Vijftig jaar metaalkunde

door J. L. Meijering

669.01.,190/195"

Natuurkundig Laboratorium N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

Tot voor zestig jaar berustte de metaaltechniek grotendeels op empirie. Ontwikkelingen op het gebied van fysische chemie en physica (o.a. phasenleer en röntgenografische structuur-bepaling) hebben het ontstaan van de metaalkunde als wetenschap mogelijk gemaakt. Deze is zo snel gegroeid, dat in dit overzichtsartikel veel belangrijke onderwerpen — vooral op technologisch gebied — zelfs niet genoemd kunnen worden. Getracht is een aantal typische punten van fundamenteel belang naar voren te doen komen, waarbij relatief veel aandacht is gewijd aan bijdragen van Nederlandse zijde.

§ 1. Bereiding van zuivere metalen.

Als voorbeeld van een electrolytische methode van metaalbereiding noemen we de raffinage van Al (1932), waarbij de Compagnie d'Alais, Froges et Camargue op bedrijfsschaal een zuiverheidsgraad van 99.996 % bereikt. Van wat recentere datum is de omstreeks 1936 door *Dean* bij het Amerikaanse Bureau of Mines ontwikkelde bereiding van electrolytisch mangaan¹⁾ uit waterige oplossing.

In vele gevallen kan men zeer zuiver metaal maken door ontleding van een gasvormige verbinding. *Koref*²⁾ sloeg wolfram neer op een gloeiende draad uit WCl_6 -damp + H_2 . *Van Arkel*³⁾ liet de waterstof weg: wolframpoeder en wat WCl_6 bevinden zich in een geëvacueerde buis die op $400^\circ C$. verhit is om condensatie van het WCl_6 te verhinderen. Aan de gloeiende draad (ca. $1600^\circ C$) dissocieert WCl_6 , maar het vormt zich weer bij $400^\circ C$ uit het W-poeder en het vrijgekomen chloor. Deze methode werd door *de Boer* en *Fast*⁴⁾ gebruikt om zuiver Ti, Zr en Hf te maken. Omdat de chloriden van deze metalen te stabiel zijn, wordt ZrJ_4 enz. gebruikt als overdrager; door reductie met natrium verkregen ruw zirkoon⁵⁾ is als Zr-bron aanwezig.

De geschetste methode is speciaal voor Ti en Zr belangrijk, omdat ze een zeer grote affiniteit hebben tot O, N (en C) en er veel van in vaste oplossing kunnen opnemen (soms tientallen atoomprocenten); kleine hoeveelheden van deze elementen verlagen de ductiliteit van het metaal al aanzienlijk⁶⁾.

Volgens de beschreven jodide-methode werden Ti en Zr (en ook Hf) dan ook voor het eerst in de vorm van ductiele staven verkregen, welke door walsen, hameren en trekken in dunne plaat en draad konden worden omgezet.

Daarentegen kan men zonder al te veel moeite, door reductie van het oxyde met H_2 , zuiver wolframpoeder maken; hiervan geperste staven kan men door stroomdoorgang sinteren (op ruim $3000^\circ C$) en dan door hameren en trekken tot draad verwerken. Volgens deze door *Coolidge* in de Verenigde Staten in 1909 ontwikkelde methode worden nog steeds de wolframgloeidraden gefabriceerd.

Een andere bereidingsmethode van sommige metalen uit vluchtige verbindingen is het proces van de I.G. Farben (1924), waarmee carbonylijzer gemaakt wordt. Het ruwe ijzer (bijv.) wordt door een behandeling met CO onder 200 atmosfeer bij $210^\circ C$ in

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ omgezet. De damp van dit zeer vluchtige ijzercarbonyl wordt bij 240°C ontleed tot Fe-poeder met een korrelgrootte van ongeveer 2 micron. Wat metallische verontreinigingen betreft is dit zeer zuiver, afgezien eventueel van nikkel (Ni en Co geven namelijk ook vluchtige carbonylen; carbonylnikkelpoeder is dan ook een belangrijk product dat reeds 60 jaar geleden door *Mond* in Engeland gefabriceerd werd uit $\text{Ni}(\text{CO})_4$, dat met CO van normale druk gemaakt kan worden). Wel bevat het C, O en N, maar deze zijn door sinteren in H_2 bijna geheel te verwijderen. Dit kan ook gebeuren door omsmelten (in een MgO kroes bijv.) onder H_2 en dan in vacuüm, gevolgd door gieten in vacuüm⁷⁾. Men kan zo zeer zuiver ijzer krijgen in compacte vorm. Langs de sinterweg raakt men de porositeit pas praktisch kwijt na zeer sterke deformatiegraden, dus bijv. door walsen tot dun blik.

Het bezwaar van de sintermethode, dat men geen grote compacte stukken kan maken, klemt te meer bij metalen als W en Mo, omdat daar het poeder (in tegenstelling met de carbonylpoeders) onder hoge druk geperst moet worden voor de sintering. Ook bij de genoemde fabricage van Ti en Zr uit jodide kan men geen al te dikke staven maken, omdat de stroomsterkte voor de directe verhitting dan buitensporig groot wordt. Aangezien deze hoogsmeltende metalen steeds belangrijker worden op het gebied van kernreactoren (Zr), water- en supersonische vliegtuigen (Ti) en raketten en straalmotoren (Mo), is de mogelijkheid van omsmelten zeer gewenst. Normaal smelten in kroezen is hier echter niet of nauwelijks uitvoerbaar vanwege het hoge smeltpunt (Mo 2600°C , W 3400°C) en de zeer grote reactiviteit van Ti en Zr met vrijwel alle materialen. Daarom zijn de laatste tijd methodes ontwikkeld waarbij metalen in een lichtboog in edelgas afgesmolten worden en in een door water gekoelde kopercoquille neerdruipen. Pionierswerk op dit gebied is gedaan door de Amerikanen *Parke* en *Ham*⁸⁾. Door *Kroll* (uit Luxemburg afkomstig) is voorts voor Ti en Zr een bruikbare methode van smelten ontwikkeld⁸⁾.

De qualificatie „zuiver metaal” is natuurlijk een relatief begrip, en hangt af van de aard der verontreinigingen en van de toepassingen. Een paar duizendste % C in Fe zijn voor vele eigenschappen storender dan 1 % Ni. Tot voor enige jaren was het feit dat „zuiver” zirkoon circa 1 % hafnium bevat (dat Zr in zijn ertsen begeleidt en er erg veel op lijkt) in het geheel niet erg. Bij de toepassing in kernreactoren is dat echter wel het geval. Het Zr is nl. zo geschikt omdat het een grote neutronendoorlaatbaar-

heid heeft, die echter door het verontreinigende Hf in aanzienlijke mate bedorven wordt; bij dergelijke eigenschappen van de atoomkernen vervalt de onderlinge gelijkenis van elementen vlak onder elkaar in een kolom van het Periodiek Systeem. Voor de genoemde toepassing van zirkoon (tot nu toe werd het in de techniek voornamelijk als gasbinder in vacuumbuizen gebruikt) moet het uitgangproduct zo goed mogelijk Hf-vrij gemaakt worden, voor er het metaal uit gefabriceerd wordt.

Buitengewoon hoge zuiverheidsgraden zijn vereist bij het germanium, voor de in 1948 bij de Bell Telephone Co. ontwikkelde transistoren. Het Ge is geen echt metaal, het heeft diamantstructuur met covalente bindingen. Zeer kleine percentages (10^{-8} % kan al merkbaar zijn) van elementen uit de 5e kolom (As bijv.) en uit de 3e kolom (Ga bijv.) geven aanleiding tot geleiding door electronen, resp. electronengaten. We gaan hier niet op in⁹⁾, maar het zal duidelijk zijn dat men de beschikking moet hebben over bijzonder zuiver Ge. Dit wordt verkregen door de „zone-melting” methode van *Pfann*¹⁰⁾. Bij dit proces, een even efficiënte als elegante manier van gefractionneerd kristalliseren, wordt een lange staaf van het onzuivere germanium langzaam door een huis met een aantal vrij smalle temperatuurzones getrokken waarin het smeltpunt overschreden wordt. Elke gesmolten zone veegt een belangrijk deel van die verontreinigingen mee die veel minder in vast Ge oplossen dan in de smelt. Dit is met de meeste elementen (o.a. As en Ga) het geval; niet met Si (dat het smeltpunt van Ge juist verhoogt). Het % Si hoeft echter helemaal niet zo erg laag te zijn, aangezien het ook vierwaardig is (Si zelf vertoont dergelijke elektrische eigenschappen als Ge). Ook hier hangt de qualificatie „zuiver” dus niet af van het aantal negens van het percentage Ge, maar van het percentage der ter zake doende verontreinigingen.

§ 2. Zuivere metalen: enkele eigenschappen; allotropie.

Na de ontdekking van *von Laue* in 1912 werden in een vrij snel tempo de kristalstructuren der belangrijkste metalen bepaald: het eerst Cu in 1914 door *W. L. Bragg*. In 1919 bepaalden *Bijl* en *Kolkmeijer* de kristalstructuren van wit en grauw tin, het eerste metaal waarvan twee structuren gevonden werden. Die van de witte modificatie werd enige jaren later door *van Arkel* gecorrigeerd.

Het zal geen toeval geweest zijn dat de kristalstructuren van Sn juist in Nederland het eerst onderzocht werden, want de allotrope overgang van tin

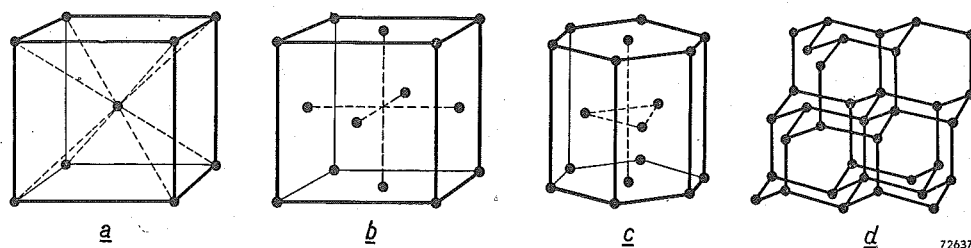


Fig. 1. Vier belangrijke metaalstructuren:

- | | |
|---|--|
| a) kubisch ruimtelijk gecentreerd, o.a. bij α -Fe, β -Ti, β -Zr, Ta, Mo, W, alkalimetalen. | c) hexagonaal dichtst gepakt, o.a. bij α -Ti, α -Zr, Be, Mg, Zn. |
| b) kubisch vlakkegecentreerd = kubisch dichtst gepakt, o.a. bij Cu, Ag, Au, γ -Fe, Ni, Pt, Al, Pb. | d) diamantstructuur, bij Si, Ge, grauw Sn. |

had hier dank zij het werk van *E. Cohen* en zijn medewerkers op het gebied van de „tinpest” grote belangstelling. De vertragende invloed op de omzetting door Pb en vooral Bi, en de versnellende werking van Al zijn dan ook al lang bekend. De laatste jaren is ook een versnellende invloed van Ge naar voren gekomen.

Dat ook nu nog verrassingen mogelijk zijn op het gebied der allotropie van metalen blijkt uit het geval van *mangaan*. Tientallen jaren lang waren hiervan de α , β en γ -modificatie bekend. Tijdens de oorlog is echter in Duitsland een overgangspunt $\gamma \rightarrow \delta$ gevonden, niet ver beneden het smeltpunt. De α - en β -modificaties hebben zeer ingewikkelde kristalstructuren, met resp. 58 en 20 atomen in de cel. De γ -modificatie, die tussen 1095 en 1135° C stabiel is, kan men door snel afschrikken bij kamertemperatuur tijdelijk in handen krijgen. Ze heeft dan een vlakkengecentreerd tetragonale structuur. Volgens recente onderzoekingen¹¹) is het echter waarschijnlijk dat γ -Mn in zijn stabiliteitsgebied gewoon vlakkengecentreerd kubisch is (zie fig. 1b) maar tijdens de afkoeling in de tetragonale modificatie overgaat, die nooit stabiel is, maar veel gemakkelijker uit γ ontstaat (door eenvoudige deformatie van de assen) dan de β - en α -vormen.

Bij *ijzer* is het omgekeerd gegaan. Een halve eeuw geleden „had” men hiervan 4 modificaties: α , β , γ en δ ; nu zijn er nog maar twee: α en γ . Het overgangspunt $\alpha \rightarrow \beta$ bij 770° C is namelijk niets anders dan het Curiepunt: α en β hebben dezelfde kubisch ruimtelijk gecentreerde structuur (fig. 1a). De γ -modificatie (tussen 905 en 1405° C stabiel) is vlakkengecentreerd kubisch, maar δ (stabiel tussen 1405° C en het smeltpunt 1540° C) heeft weer dezelfde structuur als α . We hebben hier het vrijwel unieke geval van een overgang die retrograad is. De vrije enthalpie G van de beide modificaties is in fig. 2 schematisch getekend. Aangezien $d^2G/dT^2 = -c_p/T$, moet α -Fe (gemiddeld) een hogere soortelijke warmte hebben dan γ -Fe. Dit is ook het geval; men kan zelfs a priori uitrekenen dat α -Fe nog beneden het smeltpunt weer het stabielst wordt, nl. uit de overgangswarmte bij 905° C en de soortelijke warmten die als functie van T gemeten zijn. Hierbij moet men dan aannemen dat de c_p van α -Fe, die (na de piek bij het Curiepunt) bij 905° C al een poosje constant is, ook vrijwel constant blijft in het niet te realiseren metastabiele gebied; dit wordt achteraf gesteund door het verloop van c_p boven 1405° C. Natuurlijk zijn de thermische metingen bij deze hoge temperaturen niet nauwkeurig genoeg om het hoogste overgangspunt precies te berekenen.

Deze c_p -metingen zijn o.a. gedaan door *Zuithoff* in Groningen, waar *Jaeger* en medewerkers ook van vele andere metalen c_p tot zeer hoge temperaturen hebben gemeten. Bij lage temperaturen zijn soortelijke warmten van metalen natuurlijk in Leiden gemeten. Volgens *Debye* verloopt c_p hier evenredig met T^3 , hetgeen inderdaad gevonden wordt. Bij zeer lage T , als deze van de atoomvibraties afkomstige soortelijke warmte heel gering geworden is, treedt de soortelijke warmte afkomstig van het electronengas sterk op de voorgrond. Deze is evenredig met T (zie bijv. de metingen van *Kok* en *Keesom*¹²) aan Cu), zoals ook theoretisch uit de *Fermi*-statistiek volgt.

De meest spectaculaire eigenschap van (een aantal) metalen bij lage temperatuur is wel de *supraleiding*,

die — bijna een halve eeuw na de ontdekking — nog steeds niet op bevredigende wijze verklaard is. Het is

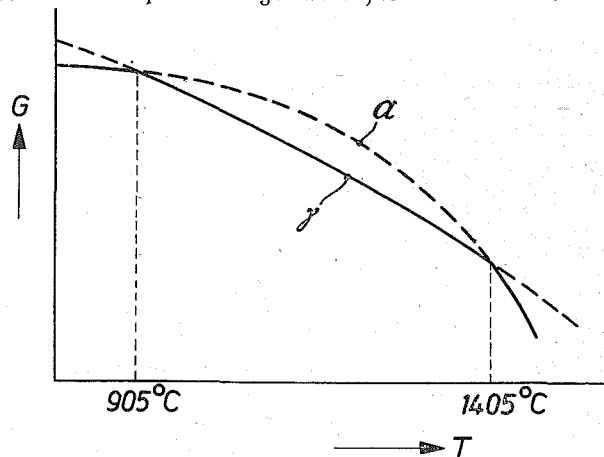


Fig. 2. Schematisch verloop van de vrije enthalpie van de beide modificaties van Fe als functie van de temperatuur.

lang niet algemeen bekend dat dit onverwachte effect het eerst gevonden werd (aan Hg) door *G. Holst*, de latere directeur van het Natuurkundig Laboratorium van Philips in Eindhoven, die toen assistent was van *Kamerlingh Onnes*. Hoewel het aantal metalen waarbij supraleiding is gevonden in de loop der tijd sterk uitgebreid is, ziet het er niet naar uit dat elk metaal bij voldoende lage T dit verschijnsel zou moeten vertonen. Bij Au bijvoorbeeld loopt bij heel lage T de weerstand juist omhoog¹³).

§ 3. Mechanische eigenschappen.

Elastische eigenschappen van polykristallijne metalen (elasticiteitsmodulus, torsiemodulus, compressibiliteit) zijn natuurlijk al heel vroeg gemeten. De anisotropie van deze eigenschappen is echter belangrijk en moet in principe aan één-kristallen bepaald worden. Lange tijd was koper het enige metaal waarvoor dat gedaan was, door *Voigt* in 1888. Na de ontwikkeling van methodes om eenkristallen te maken (vgl. § 4) is dit voor een twintigtal andere metalen gebeurd. Het verdient vermelding dat ook van kubische metalen de elastische moduli anisotroop zijn, in tegenstelling met eigenschappen als elektrische weerstand, diffusie, thermische uitzetting. In vrijwel alle kubische gevallen is de elasticiteitsmodulus E maximaal in de $[111]$ richting en minimaal in de $[100]$ richting. Molybdeen (gemeten door *Druyvesteyn*¹⁴) is tot nu toe het enige bekende voorbeeld waar het anders om is; de anisotropie is hier slechts ca. 20%. Bij wolfram is de anisotropie binnen de meetnauwkeurigheid nul. In het normale geval kunnen de afwijkingen zeer groot zijn: bij Na en K is E_{111}/E_{100} ongeveer 6. De elastische constanten (inclusief anisotropie) van deze beide metalen en van Cu zijn door *Fuchs*¹⁵) quantumtheoretisch berekend in goede overeenstemming met de experimenten.

Bij de — voor de practijk zo veel belangrijkere — *plastische* eigenschappen der metalen zijn we nog lang niet zo ver. Dit hangt hiermee samen dat deze eigenschappen — in tegenstelling met de elastische — zogenaamd „structuurgevoelig” zijn: de voorafgaande warmtebehandeling heeft hier een grote invloed, evenals verontreinigingen. We zullen straks zien dat afwijkingen in de ideale opbouw van het kristalroos-

ter een essentiële rol spelen in de moderne beschouwing over de plastische vervorming van metalen. Aangezien echter de toepassing van die theorie op de verschillende kristalroosters nog nauwelijks begonnen is, zullen we eerst een meer oppervlakkige behandeling geven, waarbij echter de invloed der verschillende kristalstructuren op de voorgrond staat.

Ook wat de plastische eigenschappen betreft zijn zowel niet-kubische als kubische metalen anisotroop. De plastische vervormbaarheid (ductiliteit) hangt ten nauwste samen met de bouw van het kristalrooster. De al of niet kubische, hexagonale, enz. symmetrie op zich zelf is hiervoor niet bepalend: er zijn heel ductiele en heel brosse kubische metalen bijvoorbeeld. Voor de bepaling der structuren met röntgenstralen was dit natuurlijk niet goed te verklaren. Wel werden vele metingen van trekvastheid, breukrek en hardheid gedaan, en niet alleen bij kamertemperatuur. In 1904 deden *Dewar* en *Hadfield* de eerste trekproeven bij de temperatuur van vloeibare lucht. In 1933 toog *Hadfield* met een aantal metalen en legeringen naar Leiden, waar hij met *de Haas* proeven deed bij de temperatuur van vloeibare waterstof¹⁶⁾. Recentere metingen van plastische eigenschappen tot lage temperaturen toe zijn van *Druyvesteyn*¹⁷⁾ en van *Kostenets*¹⁸⁾ in Rusland.

Het is gebleken dat alle vlakkengecentreerd kubische metalen tot op de laagste gemeten temperaturen nog ductiel zijn, ja, de rek bij breuk neemt zelfs (langzaam) toe bij dalende temperatuur! Metalen met andere kristalstructuren schijnen echter bij voldoende lage temperatuur bros te worden. Soms kan deze val in ductiliteit zelfs tamelijk abrupt zijn, bijv. bij α -Fe. Bij kerfslagproeven wordt Fe al bij minder lage T bros dan bij trekproeven; bij torsieproeven gedraagt het zich nog langer ductiel. Dit woord geeft dus niet een ondubbelzinnig gedefinieerde materiaaleigenschap aan.

De genoemde merkwaardige invloed van de kristalstructuur op de vervormbaarheid is in grote lijnen wel te begrijpen. Het is namelijk zo, dat de plastische deformatie meestal voor het belangrijkste deel tot stand komt door afglijding langs bepaalde kristallografische vlakken. De vlakkengecentreerd kubische structuur heeft prachtige glijvlakken, nl. de vier octaedervlakken. Deze zijn evenwijdig aan dichtstgepakte atoomlagen (fig. 3); de onderlinge afstand tussen twee opeenvolgende lagen is dus juist relatief groot, hetgeen gunstig is voor het afglijden. In de ruimtelijk gecentreerd kubische structuur heeft men zulke mooie glijvlakken niet. De hexagonaal dichtstgepakte structuur wèl, maar slechts één (het basisvlak) tegen de kubisch dichtstgepakte vier, hetgeen bij deformatie in een willekeurige richting — of van een aggregaat van kristallen met verschillende oriëntaties — natuurlijk een groot verschil uitmaakt.

Het is plausibel dat de conclusies uit de kristalstructuur getrokken vooral zullen gelden bij lage temperatuur. De ductiliteit van de metalen met minder „gunstige” structuur zal verhoogd worden door de temperatuurbeving der atomen.

Silicium, germanium en grauw tin, die diamantstructuur hebben, zijn erg bros.

Wit tin is niet bros. Het heeft een dichter gepakte structuur dan de uiterst ijle diamantstructuur. Deze laatste is, en door het grote volume en door de brosheid, de oorzaak van het tot poeder uiteenvallen van wit tin bij de overgang in grauw.

Het is moeilijk te zeggen in hoeverre naast de structuur zelf, het daarmee gepaard gaande homopolaire karakter dezer halfmetalen hiervoor verantwoordelijk is. Voorbeelden van zeer brosse metalen zonder homopolair karakter zijn α - en β -mangaan met hun

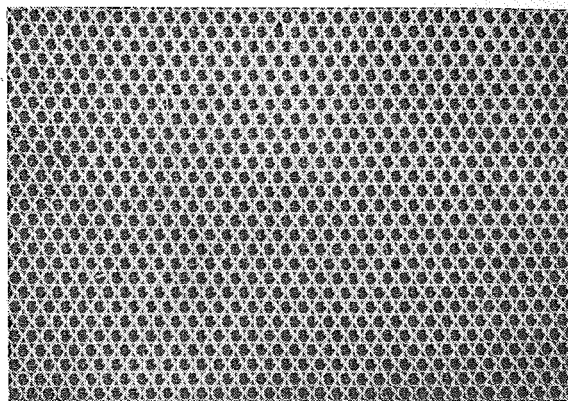


Fig. 3. Een dichtst gepakte laag zeepbelletjes (*Bragg* en *Nye*²⁰⁾). Zie ook fig. 4a. De kristalstructuren in fig. 1b en 1c worden verkregen door deze lagen zo op elkaar te stapelen dat de bolletjes in de kuiltjes van de laag er onder komen. In de hexagonale pakking (fig. 1c) zijn de projecties van 1e, 3e, 5e laag identiek. In de kubische pakking is dat met de 1e, 4e, 7e laag het geval: ze liggen hier langs (111) vlakken (zie fig. 1b).

gecompliceerde structuren (zie vorige §) zonder behoorlijke glijvlakken. Het vlakkengecentreerde γ -Mn is wel ductiel. Dit krijgt men bij de electrolytische bereiding, maar bij kamertemperatuur gaat het langzaam in de brosse α -modificatie over.

Zelfs Si en Ge worden, zoals onlangs gevonden is, enkele honderden graden onder hun smeltpunt enigszins vervormbaar.

Het komt ook nogal eens voor dat een metaal *interkristallijne* brosheid vertoont. In vele — maar waarschijnlijk niet alle — gevallen is dit te wijten aan verontreinigingen op de kristalgrenzen.

In de moderne theorie der metalen spelen *dislocaties* een steeds belangrijker rol. Het begrip *lijndislocatie* (*G. I. Taylor*) is al 20 jaar geleden ingevoerd, en wel om te verklaren dat de *krachten* die nodig zijn om een metaalkristal plastisch te deformereren ca. 100 \times kleiner zijn dan men theoretisch zou voorspellen uit de ideale kristalstructuren. Dat het afschuiven in een foutloze bolstapeling een zeer grote kracht vereist kan men ook wel aan de hand van de 2-dimensionale fig. 3 begrijpen. Willen we de bovenste helft als een star geheel t.o.v. de onderste helft een atoomdiameter naar rechts verschuiven, dan zullen de atomen aan weerszijden van het glijvlak allemaal gelijk de energetisch onvoordeligste positie doorlopen.

Dit is nu niet het geval bij de locale afwijkingen van de strenge periodiciteit veroorzaakt door een lijndislocatie. Deze kunnen we in ons 2-dimensionale geval door fig. 4 weergeven. Men ziet dat rondom het dislocatiecentrum (in 3 dimensies is dat een lijn) de atomen boven wat extra dicht gepakt zijn (er onder minder dicht). Het is duidelijk dat zo'n dislocatie energetisch onvoordelig is. Is ze er eenmaal, dan plant ze zich gemakkelijk onder een kleine schuifspanning voort (bijv. in fig. 4 naar rechts). Hierbij bewegen zich (in de grenslaag) steeds slechts enkele atomen tegelijk, en de hiervoor nodige krachten heffen elkaar nog grotendeels op ook: Atomen 1 en 3

willen naar de dichtstbijzijnde evenwichtspositie; 1 duwt dus naar rechts, maar 3 naar links.

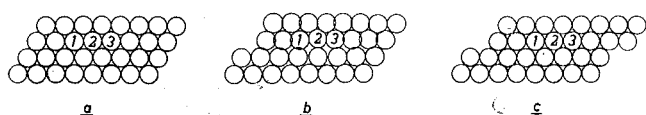


Fig. 4. Schematische voorstelling van het passeren van een dislocatie in een tweedimensionaal dichtst gepakt rooster. Een groep van 32 atomen is getekend; het rooster denken men naar alle zijden voortgezet.

- a: de dislocatie moet nog komen (van links);
 - b: de dislocatie is in de groep aangekomen: het centrum ligt onder atoom 2;
 - c: de dislocatie is (naar rechts) voorbijgegaan, de bovenste 16 atomen zijn t.o.v. de onderste 16 over één atoomafstand afgeschoven. Fig. 4b is een ruwe benadering, maar laat toch zien dat het rooster gecompriëerd is boven en gedilateerd beneden het centrum.
- Deze deformaties sterven vrij snel uit naar boven, resp. beneden, en naar links en rechts.

Voor elke afschuiving van een kristaldeel over één atoomafstand loopt er een dislocatie snel doorheen. Dit is door *Orowan*¹⁹⁾ vergeleken met de telkens herhaalde voortplanting van een vernauwing in een regenworm die door de grond kruipt. Een „ideale” (stokstijve) worm zou niet vooruit kunnen komen.

Bragg en *Nye*²⁰⁾ hebben bolstapelingen gemaakt van zeer uniforme zeepbelletjes. Hierbij bleken inderdaad dislocaties voor te kunnen komen.

Heel dunne kristallen kunnen soms vrij van dislocaties zijn en daardoor de theoretische sterkte benaderen. Dit is gevonden voor de „whiskers”; dit zijn kristallen van ongeveer 1 μ dik en bijv. 1 mm lang die — om een nog onverklaarde reden — vanuit het oppervlak van o.a. electrolytisch neergeslagen Cd, Zn en Sn kunnen groeien²¹⁾.

Naast lijn- (of Taylor-) dislocaties zijn er ook schroef (of Burgers-) dislocaties, genoemd naar *J. M. Burgers*, die zeer veel tot de theorie der dislocaties in het algemeen heeft bijgedragen. Beschrijft men in een atoomvlak een baan rond om de as van een schroef-

dislocatie, dan komt men na 360° niet in het punt van uitgang terug, maar een atoomafstand er boven of beneden. Het vlak vormt dus een soort wenteltrap. *Frank* in Bristol, kwam tot het inzicht dat de groei van kristallen uit zwak oververzadigde damp of oplossing veel gemakkelijker aan een dergelijk vlak zal plaats vinden dan op een plat atoomvlak; in het laatste geval is het eerste atoom van een nieuwe laag bijzonder weinig stabiel gebonden. De bekende groeispiralen, waarvan men tegenwoordig steeds meer voorbeelden te zien krijgt (pas kort geleden ook in metalen) vormen een zeer aanspreekbaar steun van de dislocatietheorie. De argumenten voor het optreden van lijndislocaties zijn meer indirect, maar sinds enkele jaren twifelen toch niet velen meer aan hun realiteit. Dit is voor een groot deel te danken aan het werk van *Mott* en medewerkers in Bristol. Duidelijke korte overzichten van de huidige stand der dislocatietheorie en de daarmee samenhangende experimenten zijn te vinden in⁹⁾ en²²⁾.

§ 4. Rekristallisatie, kristalgroei, herstel.

Door plastische deformatie van een metaal wordt de hardheid (en trekvastheid) groter. Deze zogenaamde *versteving* berust op de zeer sterke toename van het aantal dislocaties tijdens de deformatie, hetgeen tot gevolg heeft dat deze dislocaties elkaar in hun beweging gaan belemmeren. Er ontstaan o.a. opstoppingen van dislocaties, waarmee kromming van glijvlakken gepaard gaat.

Zoals algemeen bekend is, kan men een metaal dat bijv. door koud walsen hard gemaakt is, door verhitten weer zacht maken, „zachtgloeien”. Bij niet te hoge verhitting van niet te sterk gedeformeerd materiaal kan *herstel* optreden; bij verhitting op hogere temperatuur of na sterkere deformatie treedt *rekristallisatie* op.

Bij dit laatste verschijnsel groeien nieuwe „gezonde” kristallen van een aantal kiemen uit, ten koste van de gedeformeerde oude (zie fig. 5). Wordt na een dergelijke primaire rekristallisatie verder verhit, dan

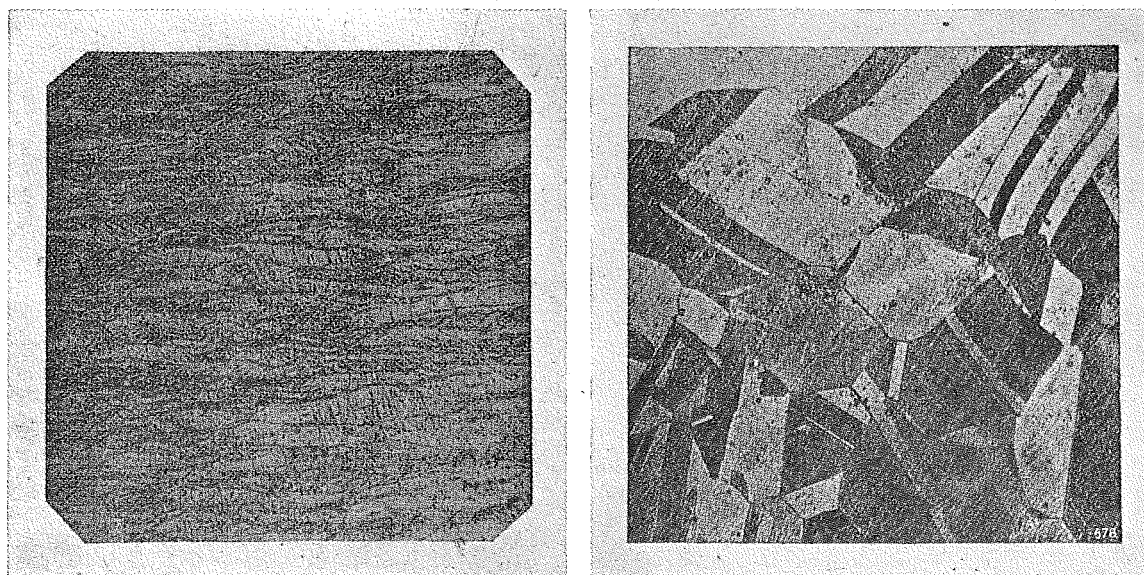


Fig. 5. Rekristallisatie van messing met 20% Zn. Links: koud gewalst. Rechts: daarna gegloeid. De preparaten zijn na polijsten geëtst met $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$. Vergroting 350 \times (Ontleend aan *P. Goerens*, Einführung in die Metallographie, Halle 1932).

kan *kristalgroei* optreden (ook trouwens als niet vooraf gedeformeerd is, dus bijv. in de gegoten toestand).

Hierbij worden — ten minste op het oog — gezonde kristallen door collega's opgegeten. Kennelijk is de tendenz tot vermindering der grensvlakenergie van de kristallen hier de drijvende factor.

Onder bepaalde omstandigheden ontwikkelen zich slechts een of een paar zeer grote kristallen; men spreekt dan van *secundaire rekristallisatie*.

In het boek van *Jeffries* en *Archer* van 1924: „The Science of Metals” staat het volgende uitdagende onderkopje: „*Recrystallization is grain growth*”. Hiermee bedoelden ze ook de primaire rekristallisatie. Pas de laatste jaren gaat men naar deze opvatting overhellen²³). Bij calorimetrisch onderzoek vond de Zweed *Borelius* dat haast alle door de plastische deformatie in het metaal vastgelegde energie weer vrij komt vóór de zichtbare rekristallisatie. Dus ook bij de primaire rekristallisatie zou de kristalgrensenergie bepalend zijn, en niet de groei van een energie-arm kristal ten koste van een energierijk kristal.

Naast de kristalgrootte is vaak van belang de oriëntatie der kristallen. Dikwijls krijgt men door rekristallisatie een min of meer scherpe textuur. Het belangrijkste voorbeeld is de „kubusstand” die men in verschillende vlakkengecentreerd kubische metalen en legeringen kan krijgen door een bepaalde wals- en gloeibehandeling. De kristallen liggen dan allemaal (met een spreiding van bijv. 5°) met een kubusas in de walsrichting en een andere kubusas loodrecht op het oppervlak van de gewalste strip. Behalve deze „pseudo-eenkristallen” kan men ook echte eenkristallen maken door een (kleine) deformatie gevolgd door een geschikte gloeibehandeling.

De belangrijkste andere methode is het maken van eenkristallen uit de smelt, o.a. voor germanium van belang.

Veel van het fundamentele werk op het gebied van rekristallisatie is in Nederland gedaan en wel door *van Arkel* en medewerkers, *W. G. Burgers* en medewerkers (o.a. *Tiedema*), *Rathenau* en *Custers*²⁴).

We gaan niet in op de complicaties die bij het warmwalsen optreden, d.w.z. als gedeformeerd wordt bij een temperatuur waarbij al rekristallisatie kan optreden. Deze en nog andere complicaties treden ook op bij de tegenwoordig zo belangrijke kruip: deformatie (meest bij hoge temperatuur) onder lang aanhoudende belasting. Hiervoor zij verwezen naar ²⁵).

Het in het begin van deze § genoemde *herstel* uit zich normaliter niet op metallografisch duidelijk zichtbare wijze. Vroeger nam men aan dat de door de deformatie geïntroduceerde onregelmatigheden in het rooster bij de verhitting zonder meer weer verdwijnen. Tegenwoordig weet men dat — althans in verschillende gevallen — *polygonisatie* optreedt. Dit verschijnsel kan men als volgt beschrijven: De roostervlakken zijn door de deformatie gegolfd; bij de verhitting trekken ze niet in hun geheel weer recht, maar ze breken in een aantal vlakke facetten. De afmetingen zijn bijv. van de orde van grootte van 10 micron en de onderlinge oriëntatieverschillen van de orde van grootte van bijv. 10 minuten. De polygonisatie²⁶) is langs röntgenografische weg gevonden (*Crussard*, *Guinier*, ca. 1944). *Lacombe*, eveneens in Frankrijk, slaagde er in door een verfijnde etstechniek de polygoongrenzen binnen de kristallen zichtbaar te maken.

Bij een laagsmeltend metaal als Pb kan bij kamer-

temperatuur rekristallisatie optreden; bij bijv. Cu, Ag en Au niet, evenmin herstel. Enkele jaren geleden is echter bij metingen van de elektrische weerstand in het laboratorium van *Druyvesteyn* in Delft gebleken dat er toch merkbare veranderingen in deze metalen kunnen optreden, bij nog lagere temperaturen zelfs. Wordt bijv. een zilverdraad bij -190° C getrokken, dan nemen trekkracht en weerstand toe.

Elke afwijking van de idealiteit van het rooster doet de elektrische weerstand toenemen. In de genoemde gevallen werd de toeneming door *Manintveld* evenredig met de 3/2e macht van de plastische verlenging gevonden, in overeenstemming met een berekening van *van Bueren*, uit de dislocatietheorie. De bij de ontmoeting van dislocaties ontstane „vacatures” (onbezette roosterplaatsen) en interstitiële atomen hebben meer invloed op de weerstand dan de dislocaties zelf.

Terwijl de eerste niet veranderde door een tijdelijke „verhitting” op kamertemperatuur, was dat met de elektrische weerstand wel het geval²⁷). Bij kamertemperatuur verdwijnt de extra-weerstand gedeeltelijk, zelfs al bij ongeveer -100° C! De genoemde roosterfouten diffunderen blijkbaar bij deze temperaturen al merkbaar, waarbij men zich kan voorstellen dat o.a. interstitiële atomen „vacatures” opvullen.

§ 5. *Staalsoorten, gietijzer; vormgeving.*

Vergeleken met de 19e eeuw heeft de eerste helft van de 20e eeuw op het gebied van de *bereiding* van ongelegeerde staalsoorten meer technische vooruitgang dan fundamenteel nieuwe ontwikkelingen gebracht. Als voorbeeld van een gelegeerd staal noemen we de niet-roestende chroom- en chroomnikkelstalen. In 1913 probeerde *Brearly* in Sheffield verschillende nieuwe staalsamenstellingen, o.a. met het oog op militaire toepassingen. De meeste proefstukken kwamen op de afvalhoop terecht. Na enkele maanden liep hij daar langs en zag dat een staalsoort met 14 % Cr nog mooi blank gebleven was, in tegenstelling met de rest. Deze ontdekking van de corrosiewerende eigenschappen van Cr in staal leidde tot de ontwikkeling van de „stainless steels”. Voor de chemische techniek is vooral belangrijk geworden het staal met ca. 18 % Cr en ca. 8 % Ni („18-8”) dat in 1912 door *Strauss* en *Maurer* ontwikkeld werd (*V₂A* van *Krupp*).

Later werd gevonden dat als dit staal een tijdje gegloeid is in het temperatuurgebied rondom 600°, het gevoelig is voor *interkristallijne* corrosie. Een dergelijke langs kristalgrenzen naar binnen dringende aantasting (zie fig. 11) kan — vooral als het metalen onderdeel mechanisch belast is — tot plotselinge onaangename verrassingen aanleiding geven. In het onderhavige geval wordt de gevoeligheid voor interkristallijne corrosie veroorzaakt door koolstof, dat in technisch 18-8 meestal in een concentratie van 0.1 tot 0.2 % aanwezig is, en door stikstof. In het gevaarlijke temperatuurgebied precipiteren Cr-carbide en nitride uit de vaste oplossing, en wel bij voorkeur aan de kristalgrenzen, de hiermee gepaard gaande locale verarming van Cr van de grondmassa wordt meestal verantwoordelijk gesteld voor de interkristallijne corrosie.

De meest voor de hand liggende remedie was het fabriceren van 18-8 dat veel minder C (en N) bevat. Dit is niet economisch; het bleek veel eenvoudiger de C en N vast te leggen door toevoeging van een

element dat er een nog veel grotere affiniteit voor heeft dan Cr. Hiervoor gebruikt men Ti, tegenwoordig ook vaak Nb. Dit zogenaamde „gestabiliseerde” 18-8 is o.a. van belang in die gevallen dat het staal gelast moet kunnen worden; hierbij is het immers niet te vermijden dat er een temperatuurzone omstreeks 600° C optreedt.

Op het gebied van *gietijzer* is er in 1948—1949 een belangrijke ontwikkeling gekomen. In gewoon gietijzer komt het grafiet in de vorm van lamellen voor. Gevonden is nu (in Engeland en de Verenigde Staten), dat kleine toevoegingen van Ce, Mg of nog enkele andere elementen aan de smelt ten gevolge hebben dat de grafiet zich in de vorm van bolletjes afscheidt. In deze vorm heeft het een veel geringere nadelige invloed op de ductiliteit van het gietijzer dan in de vorm van lamellen.

Verschillende mechanische eigenschappen van dit zogenaamde „nodulaire gietijzer” liggen daardoor tussen die van staal en gewoon gietijzer in.

Van de *methodes van vormgeving* noemen we hier alleen het gieten volgens de methode van het verloren wasmodel („precision casting”). Deze methode is niet nieuw: reeds de oude Egyptenaren en in de 16e eeuw *Benvenuto Cellini* gebruikten haar bij het maken van kunstvoorwerpen. Maar afgezien van sieraden en gouden kiezen is pas omstreeks 1940 de methode technisch toegepast, het eerst voor schoepen van gasturbines. Voor een uitvoerige beschrijving zij verwezen naar ²⁸).

In § 1 hebben we het sinteren van metalen genoemd. Zoals van zelf spreekt worden ook vaak legeringen via de sinterweg gemaakt. Van principieel belang is dit in die gevallen dat de samenstellende metalen in de vloeibare toestand vrijwel onmengbaar zijn, bijv. bij wolfram-zilver en wolfram-koper. Deze legeringen kunnen gemaakt worden door gesinterd, sterk poreus, wolfram te impregneren met gesmolten zilver of koper, of door een mengsel van bijv. Ag-poeder en W-poeder te persen en te sinteren boven het smeltpunt van Ag. Ze worden gebruikt als elektrische contacten: het wolfram zorgt voor de stevigheid en het Ag of Cu voor goede elektrische geleiding.

Een ander belangrijk sinterproduct is het zelfsmierend lagerbrons, dat gemaakt wordt uit een poedermengsel van Cu, Sn en grafiet. In tegenstelling met het vorige voorbeeld wordt hier gesinterd bij een temperatuur waarbij de hele massa vast is (het tin smelt even bij het opwarmen, maar lost dan in het koper op). De sintermethode heeft niet alleen tot resultaat dat grafiet (dat niet in gesmolten brons oplost) fijndispers in de legering verdeeld kan worden, maar bovendien kan men een behoorlijk (met het oppervlak in verbinding staand) poriënvolume overhouden dat met olie geïmpregneerd wordt.

§ 6. Phasendiagrammen; metallografie.

In het begin van de 20ste eeuw vormden de phasendiagrammen en wat daar direct aan vast zit wel de hoofdschotel van de metaalkunde. Het werk van *Bakhuis-Roozeboom* zorgde voor de nodige phasentheoretische ondergrond, terwijl op experimenteel gebied de Engelsen *Roberts-Austen*, *Heycock* en *Neville* en de Fransman *Gautier* al in de laatste decade van de vorige eeuw baanbrekend werk verrichtten. Omstreeks 1907 volgden vele onderzoekingen uit Göttingen, van *Tammann* en medewerkers.

Ook nu is de kennis der toestandsdiagrammen zeer belangrijk, en wel vooral de evenwichten met vaste en vloeibare fasen. Verdampingsevenwichten zijn in de metaalkunde van veel minder algemeen belang; het gaat dus om de T—x diagrammen. Dat bijv. Cu en Ni in vaste toestand in alle verhoudingen mengbaar zijn, terwijl Cu en Fe slechts in geringe mate mengkrystalen vormen heeft o.a. ten gevolge dat als men onmagnetisch koperdraad nodig heeft, geringe sporen Fe fnuikend zijn, maar Ni niet. De oplosbaarheid van Bi in vast Cu is uiterst gering, die van As enkele procenten. Daarom is — als het om een hoog elektrisch geleidingsvermogen gaat — Bi als verontreiniging veel minder te vrezen dan As; aan de andere kant geeft bijv. 0,01 % Bi al uiterst ongunstige mechanische eigenschappen, in tegenstelling met As. IJzerlegeringen met een kleine 20 atoom % Cr en/of Al zijn homogeen en goed oxydatiebestendig. Ook Cu met 20 at. % Al is goed tegen oxydatie bestand (vgl. § 11). Met Cr kan men koper echter niet tegen oxydatie bestand maken, omdat de oplosbaarheid van Cr in vast Cu slechts ongeveer 0.1% is; in de heterogene legeringen met meer Cr oxydeert de koperrijke fase dan ook bijna even snel als gewoon koper. Kleine toevoegingen van Cr aan Cu en bijv. Ni aan Ag kunnen daarentegen nuttig zijn om een fijnkristallijn materiaal te krijgen: de kleine beetjes 2e fase belemmeren de kristalgroei. Het al of niet optreden van intermetallische fasen („verbindingen”) is ook van belang, daar deze meestal bros zijn.

Dikwijls komt het vooral aan op de veranderingen in de phasenevenwichten met de temperatuur. De praktisch en theoretisch belangrijke precipitatieharding van o.a. Al + Cu en Cu + Be is slechts mogelijk omdat de oplosbaarheid sterk afneemt bij dalende temperatuur (§ 9). De harding van staal berust in eerste instantie op de allotropie van Fe, waarbij het feit dat koolstof veel beter oplost in γ dan in α (fig. 6) een belangrijke rol speelt.

Aangezien vele technische legeringen — vooral tegenwoordig — uit 3 of meer componenten bestaan (afgezien nog van de verontreinigingen), is het duidelijk dat bijv. het onderzoek van ternaire systemen niet alleen gebeurt omdat het gebied van de binaire systemen afgegraasd begint te raken.

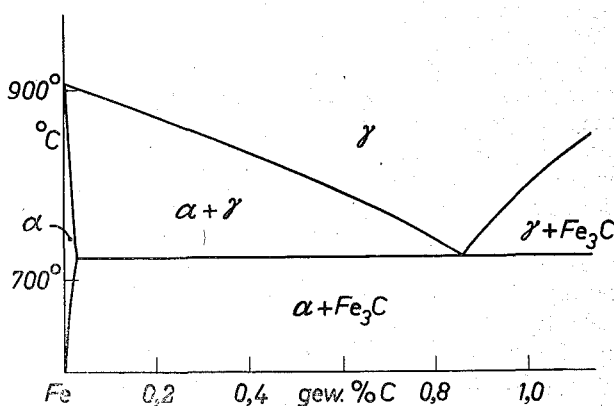


Fig. 6. Deel van het systeem Fe—C beneden 1000° C. Het cementiet (Fe_3C) zelf, met 6.7 % C, valt buiten de figuur.

Over de *methodes* ter bepaling van toestandsdiagrammen het volgende: Afkoelingskrommen (temperatuur-tijd lijnen) zijn vooral van belang bij de evenwichten met de smelt. Aan deze methode is de naam van *Le Chatelier* (Pt/Pt—Rh thermo-element)

verbonden. Bij vele overgangen in de vaste toestand is de bruikbaarheid echter beperkt: gaan we bijv. van een homogeen in een heterogeen gebied over, dan is het warmteeffect niet alleen vrij gering, maar bovendien is de uitscheiding van de 2e phase dikwijls vertraagd.

De klassieke methode van het metallografische onderzoek is dan ook in de meeste gevallen onmisbaar. Deze berust op het polijsten, en meestal etsen, van een doorsnede van een proefstukje van de legering.

Fig. 5 illustreert dat het etsen van homogene legeringen ook zin heeft. Het zichtbaar worden van de kristalstructuur berust op de anisotropie van de chemische aantasting. Het vinden van een geschikt etsmiddel in een bepaald geval berust nog grotendeels op empirie.

De Engelsman *Sorby* paste haar het eerst in 1864 toe. *Osmond* in Frankrijk en *Martens* in Duitsland hebben veel tot haar ontwikkeling bijgedragen. Het zou te ver voeren diep in te gaan op de moderne ontwikkeling van de metallografische techniek. Vermeld zij slechts de toenemende betekenis van het *electrochemische polijsten*²⁹⁾, ook trouwens voor de afwerking van industriële producten.

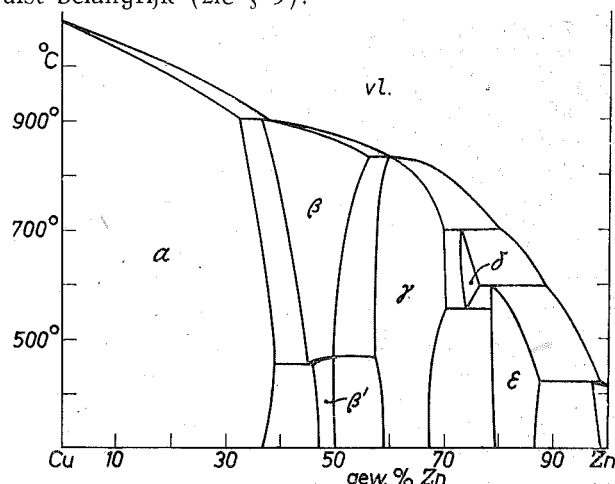
Wat de microscopische techniek zelf betreft, naast het gebruik van gepolariseerd licht, de fasencontrastmethode van *Zernike*, en de interferometrische methodiek van *Tolansky* is vooral het electronenmicroscop belangrijk.

Meer speciaal voor metalen is de electronenoptische afbeelding van de verschillende kristallen waarop Ba of Cs geadsorbeerd is van belang. Deze adsorptie en zeker de hierdoor versterkte emissie der electronen uit het metaal hangt sterk van de oriëntatie af. De afbeelding lijkt daardoor sterk op de lichtoptische afbeelding van een geëtt preparaat, maar het voordeel is dat men allerlei overgangen, rekristallisatie e.d. op de voet kan volgen. Na proeven voor 1939 van *Brüche* en medewerkers in Duitsland en van *W. G. Burgers* en *Ploos van Amstel*, met kleine vergroting, hebben *Rathenau* en *Baas* een emissie-electronenmicroscop gebouwd met een vergroting van ongeveer 1000 maal. Een van de resultaten die hiermee verkregen werden is dat de kristalgroei (van 50 % nikkelijzer, in een niet al te sterk geprononceerde kubusstand-textuur) sterk discontinu blijkt te verlopen: van tijd tot tijd wordt een kristal — meestal door al zijn burens tezamen — opgegeten³⁰⁾.

Metingen van de elektrische weerstand, Curiepunt, microhardheid, enz. enz. worden ook gebruikt als hulpmiddelen bij het onderzoek van toestandsdiagrammen. Röntgendiffractie-onderzoekingen zijn natuurlijk veel belangrijker, zowel voor het identificeren van de fasen als voor het verloop van de roosterparameter in een homogeen mengkristalgebied; in een tweefasengebied in een binair systeem moet de roosterparameter constant blijven.

In fig. 7 is het systeem Cu—Zn afgebeeld, dat we in § 7 iets nader zullen behandelen. Ondanks zijn relatieve gecompliceerdheid was het in 1904 reeds in deze vorm bekend, afgezien van quantitative verschuivingen. Het systeem Fe—C, voor de practijk wel het belangrijkste legeringssysteem, vertoont de eigenaardigheid dat — hoewel Fe₃C (cementiet) altijd metastabiel is t.o.v. ontleding in grafiet plus een ijzerrijke phase (α of γ of de smelt, naar gelang van de temperatuur) — het metastabiele systeem met Fe₃C veel belangrijker is dan het stabiele met grafiet.

Het metallografische onderzoek en de andere genoemde methodes zijn natuurlijk van veel algemener belang dan alleen voor het bepalen van de evenwichtsdiagrammen. Niet-evenwichtstoestanden zijn vaak juist belangrijk (zie § 9).



Fi. 7. Het systeem Cu—Zn.

Zelfs als we een heterogene legering hebben die vrijwel in evenwicht verkeert, dan nog kunnen verschillende eigenschappen niet vastliggen, maar afhangen van de geometrische verdeling der fasen. In sommige staalsoorten, die tegen hitte bestand zijn, ontstaat bijv. na lang gloeien de zogenaamde σ -phase (eenvoudigste voorbeeld: mengkristallen op basis FeCr). Zoals de meeste intermetallische fasen is deze erg bros. Heeft men nu een σ -precipitaat in de vorm van plaatjes of naalden, dan is het staal hinderlijk bros. Bij dezelfde hoeveelheid σ in de vorm van bolletjes is dat niet het geval. Min of meer hetzelfde hebben we al gezien bij lamellair versus globulair grafiet in gietijzer.

Het reeds genoemde verschijnsel dat 0.01 % Bi koper onbewerkbaar maken kan is ook het gevolg van de verdeling van de Bi-phase. Deze bevindt zich namelijk grotendeels op de kristalgrenzen van het koper en vormt zo een bros netwerk.

Bi en Sb hebben een ongunstige kristalstructuur voor plastische deformatie, en zijn dus bros.

Het eutecticum in het systeem Cu—Bi ligt vlak bij het smeltpunt van Bi (270° C); de oplosbaarheid in vast Cu is hier practisch nihil. In het systeem Cu—Pb heeft men hetzelfde, maar hier „bevochtigt” het Pb de kristalgrensvlakken van het koper niet (wel de ribben waar drie kristallen samenkomen). Zoals het woord „bevochtigt” aanduidt, moet men hier aan grensvlakspanningen denken. Als de vrije oppervlakte-energie van het grensvlak Cu-vloeibaar Bi minder dan de helft is van de vrije oppervlakte-energie van de kristalgrens Cu—Cu, dan zal het Bi de kristalgrenzen bevochtigen en na stolling een netwerk blijven vormen. Tweelinggrenzen hebben een zeer lage grensvlakenergie, en worden dan ook niet bevochtigd. Het is vooral de verdienste van *C. S. Smith*³¹⁾ geweest, dat het belang van dit soort beschouwingen duidelijk is geworden. Er zijn nu allerlei grensvlakspanningen vrij nauwkeurig bekend. Een buitengewoon merkwaardig resultaat is het volgende: in de meeste gevallen is de grensvlakspanning tussen twee fasen (α/β) kleiner dan die tussen twee kristallen in elk der beide fasen (α/α en β/β).

De funeste invloed van een gering gehalte aan zwavel (uit het erts) in nikkel en — in mindere mate — ijzerlegeringen berust op sulfidehuidjes langs kristalgrenzen. Daardoor gold „zuiver“ nikkel vroeger als onbewerkbaar (de naam van het element is zo iets als een scheldwoord). Toevoeging van bijv. 1 % Mn (dat een grotere affiniteit voor S heeft) maakt het echter ductiel: het gevormde MnS blijkt in de vorm van bolletjes aanwezig te zijn.

§ 7. Hume-Rothery; intermetallische verbindingen; superstructuren.

Het is nog niet zo ver, dat men kan begrijpen waarom een bepaald toestandsdiagram er nu zo uitziet en niet anders. Slechts enkele grote lijnen zijn door Hume-Rothery duidelijk zichtbaar gemaakt³²⁾. Een voor de hand liggende factor bij het vormen van mengkristallen is het verschil in atoomdiameter van de elementen in kwestie. Als deze meer dan ca. 15 % schelen is in het algemeen de vorming van substitutie-mengkristallen gering.

Interstitiële mengkristallen treft men speciaal aan bij systemen metaal/metalloïd, bijv. Fe—C (zie § 9).

Maar het is niet zo, dat uitgebreide mengkristalvorming verwacht moet worden als dit verschil zeer klein is. Cu en γ -Fe zijn beide vlakkegecentreerd kubisch, met een verschil in roosterparameter van niet meer dan 1 %, maar bij 900° C is hun onderlinge oplosbaarheid slechts een paar %.

Hierbij dient opgemerkt dat in het systeem Cu—Fe geen intermetallische fasen optreden, die de oplosbaarheden zouden verkleinen.

Naast de geometrische factor spreekt Hume-Rothery van een chemische factor. Ook dan ligt de zaak nog niet eenvoudig, hetgeen bijv. blijkt uit het volgende: Cu, Ag en Au zijn chemisch nauw verwant: ze hebben dezelfde kristalstructuur, met roosterparameters 3.615, 4.086 en 4.078 Å. Cu en Au geven (exotherm) mengkristallen in alle verhoudingen, maar de onderlinge oplosbaarheid van Cu en Ag is gering (pas bij 400° C van de orde van grootte van 1 %).

De hoofdverdienste van Hume-Rothery ligt echter op het gebied van de systemen met aan de ene kant Cu, Ag, Au, Mn, Fe, Co of Ni en aan de andere kant meerwaardige elementen als Be, Zn, Al, Ga, Si, Sn e.d. Hij toonde aan dat hier het gemiddelde aantal valentie-electronen per atoom een overheersende rol speelt. Als voornaamste regel zij vermeld dat omstreeks de waarde $3/2$ voor dit gemiddelde de kubisch ruimtelijk gecentreerde β -fase (meestal) optreedt, bij $21/13$ de γ -fase, bij $7/4$ een hexagonaal dichtgepakte fase (ϵ).

De vlakkegecentreerd kubische fase heet α , bijv. α -messing. Er is helaas geen rationale — aan de kristalstructuur gekoppelde — nomenclatuur. De namen α -Fe en γ -Fe zijn te zeer ingeburgerd om nog door β -Fe en α -Fe vervangen te worden.

Bij het toepassen van deze regel dient men de valentie van Mn, Fe, Co, Ni nul te nemen; Cu, Ag en Au zijn eenwaardig. In het systeem Cu—Zn komen de genoemde verhoudingen dus voor bij CuZn, Cu₅Zn₈ en CuZn₃. Gezien het brede homogeniteitsgebied van de γ -fase lijkt de verhouding 21/13 nogal willekeurig. Ze steunt dan ook op de kristalstructuur: de cel bevat 52 atomen, dan bijv. bij Cu₉Al₄. H. Jones heeft een vrij bevredigende verklaring van deze regel van Hume-Rothery gegeven met behulp van de Brillouin-zones van de structuren in kwestie³³⁾.

Er zijn ook vele intermetallische fasen die vrijwel

geen mengkristallen geven, en slechts bij een rationele verhouding der atoomconcentraties voorkomen. Soms kloppen de formules met de valenties, bijv. Mg₂Pb en Mg₃Sb₂. Meestal is dat niet het geval en spelen o.a. geometrische pakkingsfactoren de hoofdrol; deze verbindingen hebben geen homo- of heteropolair karakter, maar zijn echt metallisch evenals de „Hume-Rothery fasen“. Formules als KNa₂, AuFe₃, KZn₁₃³⁴⁾ en Fe₃W₂ zijn heel gewoon.

De vormingswarmte van deze metallische verbindingen is meestal slechts enkele kcal per gramatoom. Er zijn er echter ook bij die sterk exotherm zijn. NiAl bijv. heeft een vormingswarmte die bijna het dubbele is van die van NiS en is toch als een Hume-Rothery-fase β te beschouwen die naar beide kanten een behoorlijk breed homogeniteitsgebied vertoont. Overmaat Ni wordt gewoon opgenomen door substitutie van Ni-atomen op Al-plaatsen. Overmaat Al wordt echter merkwaardigerwijze opgenomen door het optreden van onbezette Ni-plaatsen³⁵⁾.

Zoals het noemen van Al- en Ni-plaatsen al aangeeft, is NiAl geen ongeordend ruimtelijk gecentreerd mengkristal, het heeft CsCl-structuur, evenals de β' -fase in het systeem Cu—Zn. Deze gaat (zie fig. 7) bij 460° C over in de β -fase, waar Cu en Zn vrijwel willekeurig over alle roosterplaatsen verdeeld zijn. Men noemt β' een geordende fase (superstructuur). In het geval van NiAl kan men zeggen dat de ordeningstemperatuur boven het smeltpunt ligt; door de grotere affiniteit komt het hier niet tot een ongeordend ruimtelijk gecentreerd mengkristal. De eerste superstructuren die als zodanig herkend zijn (door extra lijnen in het röntgendiffractiebeeld) zijn CuAu en Cu₃Au³⁶⁾ die in fig. 8 zijn afgebeeld. De laatste

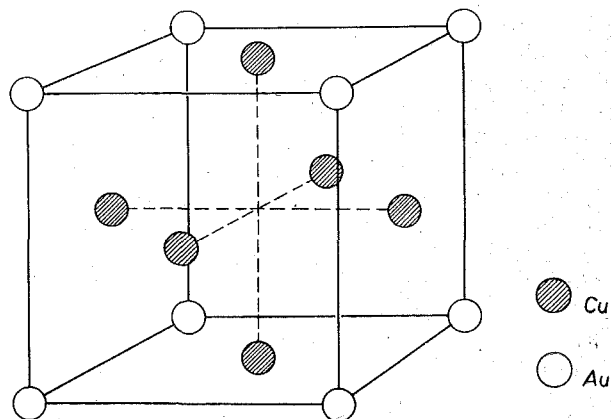


Fig. 8. De superstructuur van Cu₃Au. In de superstructuur CuAu zijn de middens van boven- en ondervlak van de elementaircel door Au i.p.v. Cu ingenomen. De (100) vlakken zijn dan afwisselend met Cu- en Au-atomen bezet, hetgeen ten gevolge heeft dat die structuur tetragonaal is.

is kubisch, maar CuAu is tetragonaal: (100) vlakken zijn hier afwisselend met Cu en Au bezet.

Ruw gesproken kan men zeggen dat een binair mengkristal AB neiging tot ordening vertoont (bij lage T, als de invloed van de mengentropie klein wordt) als A liever B naast zich heeft dan A, dus bij exotherme menging van A en B. Merkwaardig is echter de superstructuur CuPt; hier zijn (111) vlakken (vergelijk fig. 3) afwisselend met Cu en Pt bezet, hetgeen wil zeggen dat elk atoom 6 ongelijke en 6 gelijke burens heeft, zoals in de ongeordende vlakkegecentreerd kubische toestand gemiddeld ook het geval is.

Het is duidelijk dat een superstructuur in de practijk nooit ideaal kan zijn: er zullen bijv. altijd wat Au-atomen op Cu-plaatsen zitten en omgekeerd. Pas bij $T = 0$ zou de ideale toestand stabiel zijn. Gezien de mengwarmte van Ag en Au in de vaste toestand zou men bijv. kunnen voorspellen dat AgAu beneden kamertemperatuur een superstructuur zou moeten hebben. Daar is de diffusie echter al zo langzaam, dat de ongeordende toestand gehandhaafd blijft. Wel is met röntgendiffractie aangetoond³⁷⁾ dat in deze legering een merkbare „short-range order” is: een Ag-atoom heeft gemiddeld meer Au-buren dan Ag-buren maar deze preferentie is niet sterk genoeg om tot „long-range order”, met Ag- en Au-plaatsen, te voeren. „Short-range order” is ook gemeten in Cu_3Au ³⁷⁾³⁸⁾, boven de ordeningstemperatuur 380°C .

B. Strijk en C. H. Mac Gillavry hebben locale ordeningsparameters bepaald beneden de ordeningstemperatuur, in niet in evenwicht verkerend Cu_3Au ³⁹⁾.

Merkwaardigerwijze is deze locale ordening kort geleden ook gevonden (door Oriani) in Au—Ni mengkristallen die vrij sterk endotherm zijn en bij lagere temperatuur ontmengen in twee vlakkengecentreerde kubische fasen. Hier zou men een „negatieve” locale ordening verwacht hebben: preferentie voor gelijke buren. Het onverwachte resultaat hangt waarschijnlijk samen met het relatief aanzienlijke verschil in grootte tussen Au- en Ni-atomen. Daardoor is het mogelijk dat Au en Ni niet graag mengen, maar (als ze toch eenmaal gemengd zijn) elkaars nabijheid prefereren.

In § 12 zullen we nog kort verbindingen als TiN, die metallische eigenschappen hebben, behandelen.

§ 8. Diffusie.

Diffusie in vaste legeringen is belangrijk bij allerlei toestandsveranderingen, oxydatie, enz. De eerste metingen stammen van Roberts-Austen (1896), die de diffusie van Au in Pb mat. Sindsdien zijn diffusiecoëfficiënten D in vele systemen bepaald. Het verloop van D met de absolute temperatuur T wordt vrijwel steeds goed weergegeven door $\log D = A - (Q \log e)/RT$, waarin Q de activeringsenergie voorstelt; deze is in het algemeen des te groter naarmate het smeltpunt van het grondmetaal hoger is. In brede homogeniteitsgebieden is D dan ook in het geheel niet constant: in het systeem Cu—Ni bijv. is de diffusie het snelst in de Cu-rijke legeringen.

Naast de diffusie door het kristalrooster staan de belangrijke verschijnselen oppervlaktediffusie en diffusie langs kristalgrenzen. Deze zijn het eerst onderzocht aan Th in wolfram⁴⁰⁾.

Er is een groot verschil tussen diffusie in substitutie-mengkristallen (als Cu—Ni) en diffusie van interstitieel opgeloste atomen (zoals in Fe—C, Cu—O). Het mechanisme van het laatstgenoemde proces: het springen van bijv. een O-atoom van holte tot holte levert theoretisch geen moeilijkheden op, aangezien slechts een fractie van de holten bezet is. De diffusie in substitutie-mengkristallen — dus bijv. plaatsverwisselingen in een dichtgepakt rooster — levert meer moeilijkheden op voor de theorie, en ook voor de atomen zelf. Het is niet verwonderlijk dat O ongeveer 10^3 maal zo snel door Cu diffundeert als Zn.

Dit wil nog niet zeggen dat de hoeveelheid O die men in Cu kan diffunderen zo groot is: de oplosbaarheid van O is nl. maar zeer klein, en daardoor dus ook de concentratiegradiënt.

Het beeld van directe plaatsverwisseling ziet er minder ongunstig uit als men bijv. 4 atomen cyclisch

laat stuivertje wisselen⁴¹⁾, maar blijft onbevredigend. Theoretische berekeningen hebben waarschijnlijk gemaakt dat de diffusie grotendeels via onbezette roosterplaatsen gaat. Deze „vacatures” wandelen door het rooster rond en geven onderwijl hun achtereenvolgende buuratomen de gelegenheid zich ten opzichte van elkaar te verschuiven. De resulterende diffusiecoëfficiënt is veel kleiner dan die van de vacatures zelf, omdat er hiervan maar zo weinig zijn; de evenwichtsconcentratie neemt natuurlijk sterk toe met de temperatuur, en zal van de orde van grootte van 10^{-3} % zijn bij het smeltpunt.

Een verschijnsel dat met behulp van een dergelijk mechanisme verklaard kan worden maar niet met directe plaatsverwisseling van atomen is het optreden van een massastroom, die aangetoond kan worden door de verplaatsing van inerte markeringsdraadjes tijdens de diffusie. Dit is het Kirkendall-effect⁴²⁾, het eerst aangetoond in de α -phase van Cu—Zn. Op een messingstaaf met 30 % Zn werden dunne molybdeen-draadjes geplaatst, daarna werd de staaf dik verkoperd. Na een paar maanden verhitten op 785°C waren in de ongeveer 5 mm diepe diffusiezone de Mo-draadjes ca. 0.25 mm naar binnen opgeschoven, dus naar de Zn-rijke kant. Slechts 10 % van het effect is triviaal en berust op de vergroting van de roosterparameter van koper door Zn. Het grootste deel blijft dus bestaan als men niet in mm's meet, maar in atoomafstanden. Men kan dit effect verklaren door aan te nemen dat Zn sneller diffundeert dan Cu. De gapingen die hierdoor zouden ontstaan moeten dan worden opgeheven door *en-bloc* verschuivingen in de legering; deze voeren de inerte Mo-draadjes met zich mee.

Het Kirkendall-effect baarde groot opzien en werd in het begin lang niet algemeen aanvaard. Een van de Amerikaanse experts op diffusiegebied, Mehl, begon een breed opgezet onderzoek om aan te tonen dat verdamping van Zn, porositeit van het electrolytisch neergeslagen Cu of zoiets er voor verantwoordelijk zou zijn. Het resultaat⁴³⁾ was echter de best denkbare bevestiging van de realiteit van het effect, voor een groot aantal legeringen. Allerlei markeringsdraden (zelfs langzaam oplossende) verschoven in een bepaald geval evenveel.

Het kan vreemd lijken dat men tot 10 jaar geleden als vanzelfsprekend aannam dat Cu en Zn (bij een bepaalde concentratie) „even snel diffunderen”, terwijl het toch ook de metaalkundigen bekend was dat bijv. Ni en O in NiO ongelijke bewegelijkheden hebben. NiO en α -messing zijn echter niet vergelijkbaar omdat de Ni^{++} - en $\text{O}^{=}$ -ionen niet op dezelfde roosterplaatsen zitten. De beide diffusiecoëfficiënten van Cu en Zn geven overigens samen een gemiddelde effectieve D , waarmee men kan rekenen. De situatie is vergelijkbaar met de diffusie van NaCl in water. Cl^- heeft een grotere bewegelijkheid dan Na^+ , maar de daardoor ontstane diffusiepotentiaal maakt dat de diffusie door één coëfficiënt beschreven kan worden (die natuurlijk wel afhankelijk van de concentratie zal zijn). Bij het Kirkendall-effect wordt de nivellerende rol gespeeld door mechanische spanningen i.p.v. elektrische.

Niet altijd treedt de nodige *en-bloc* verschuiving voor de volle 100 % op, er vormen zich dan microscopisch zichtbare poriën, in het Cu—Zn voorbeeld dus in de Zn-rijke kant van de diffusiezone. Ook bij

oxydatie van legeringen kan diffusieporositeit in het metaal optreden.

Met behulp van kunstmatige radioactieve isotopen zijn tegenwoordig vrij veel zelfdiffusiecoëfficiënten gemeten zowel in zuivere metalen als in legeringen. Reeds in 1925 was — met natuurlijke isotopen — de zelfdiffusie in lood door Hevesy gemeten. Een bijzonder belangrijk onderzoek was dat van W. A. Johnson⁴⁴⁾ aan een ongeveer equiatomaire Ag—Au legering. Hij mat hierin zowel de zelfdiffusie van Ag als van Au, en bovendien de gewone chemische diffusie tussen 45 en 55 at. %. De zelfdiffusie van Ag bleek ruim 3 maal zo snel te zijn als die van Au. Met enkele plausibele onderstellingen over het diffusiemechanisme kan men hieruit het Kirkendall-effect in deze legering quantitatief berekenen, in goede overeenstemming met de directe bepaling⁴⁵⁾.

Johnson's resultaten zijn voor de ontdekking van het Kirkendall-effect verkregen. Daarom is het goed, op te merken dat het bestaan van dit effect niet noodzakelijkerwijs volgt uit de ongelijke zelfdiffusiecoëfficiënten in het geconcentreerde mengkristal, als men het plaatsverwisselingsmechanisme aanneemt met „extra” Ag/Au-verwisselingen.

De chemisch gemeten Ag/Au diffusie was ongeveer dubbel zo groot als men op zijn gunstigst direct berekent uit de zelfdiffusies. Dit is een gevolg van het feit dat een chemische concentratiegradiënt niet alleen bepalend is voor de diffusiestroom: afwijkingen van het ideale gedrag geven een thermodynamische correctie op de zuiver kinetische coëfficiënt die men — met de tracer methode — zonder gradiënt meet. Ag en Au mengen graag en daardoor ook extra snel. In een geval als Au—Ni is de „chemische” D juist kleiner dan de kinetische. De eerste wordt dan negatief bij voldoende lage temperatuur. In dit gebied, waar de homogene oplossing labiel is, kan spontaan ontmenging beginnen, zonder dat daarvoor kiemen nodig zijn, zoals in het metastabiele gebied⁴⁶⁾.

Een zeer belangrijke ontwikkeling op het gebied

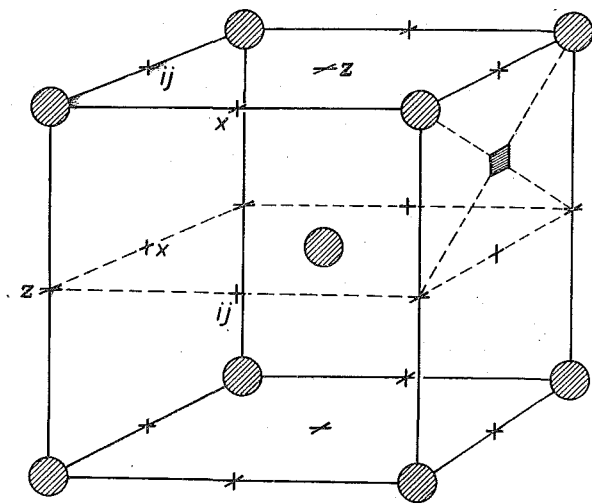


Fig. 9. In α -Fe zitten de C-(of N-)atomen waarschijnlijk niet op de door een vierkantje aangeduide soort plaatsen, maar op (een kleine fractie van) de met kruisjes aangeduide. Middens van de vlakken en van de ribben zijn identiek. De onderscheiding in x-, y- en z-plaatsen is echter van belang.

van de bepaling van diffusiecoëfficiënten van interstitieel opgeloste elementen is de ontdekking van Snoek⁴⁷⁾ dat een bepaalde mechanische demping in α -ijzer veroorzaakt wordt door heen en weer springen van opgeloste koolstof- of stikstof-atomen. Waar-

schijnlijk zitten deze atomen in het rooster (vgl. fig. 1 en 9) in de interstities op de middens der ribben en vlakken. Op deze plaatsen zitten ze tussen 2 Fe-atomen ingeklemd, het rooster wordt daardoor lokaal wat tetragonaal gedeformeerd. Weliswaar hebben ze op de met vierkantjes aangegeven plaatsen meer ruimte („lineair” gezien), maar daar zitten ze 4 atomen dwars i.p.v. 2; volgens een berekening van Zener zijn de eerstgenoemde plaatsen energetisch het voordeligst. De hieronder geschetste beschouwingen van Snoek bevestigen dit trouwens achteraf.

Zoals men uit fig. 9 ziet, zitten de C-atomen in de x-, y- of z-richting klem. De „x, y en z” plaatsen zijn in de ongedeformeerde legering gelijkwaardig en in evenwicht dus ook gelijkelijk bezet. Dit is niet meer het geval als een kristal bijv. in de z-richting elastisch ingedrukt wordt. Dan zullen de C-atomen een lichte preferentie hebben voor de x- en y-plaatsen. De instelling van het nieuwe evenwicht kost enige tijd, nodig voor het verspringen der C-atomen. Het aanleggen van de drukspanning veroorzaakt dientengevolge — na de momentane elastische verkorting — een kleine extra-verkorting die met de tijd tot een eindwaarde nadert (in enkele seconden bij kamertemperatuur).

Beschouwen we nu een elastische trilling, dan geeft deze „elastische nawerking” aanleiding tot arbeidsverliezen, dus tot demping.

Er zijn verschillende andere oorzaken van demping. Zie het boek van Zener⁴⁸⁾.

Deze is maximaal als de trillingsfrequentie ongeveer even groot is als de gemiddelde sprongfrequentie van een C-atoom in het rooster. Is de trilling te langzaam of te snel, dan is het proces minder irreversibel (evenals bij diëlectrische verliezen). Bij heel langzame trillingen kunnen de wisselingen van het evenwicht gemakkelijk gevolgd worden, bij heel snelle staat de evenwichtsinstelling praktisch stop. Uit de proeven van Snoek bleek nu dat C- en N-atomen in α -Fe gemiddeld een sprong per seconde maken bij 25° resp. 10° C. Aangezien het wel zeker lijkt dat een sprong tussen twee buurplaatsen gebeurt, kan men hieruit de diffusiecoëfficiënten berekenen. Deze zijn hier van de orde van grootte van 10^{-15} cm²/sec. Een dergelijke langzame diffusie betekent een gemiddelde verplaatsing van 1/40 mm in een eeuw, en kan dus bezwaarlijk met normale diffusieproeven gemeten worden. Later bleek extrapolatie van bij hoge T bepaalde waarden van D de opvattingen van Snoek geheel te bevestigen.

Snoek gaf ook reeds aan dat de sterkte van het dempingseffect ten naaste bij berekend kan worden met behulp van de tetragonaliteit van martensiet. Hierin zullen de C-atomen op één soort (bijv. z-) plaatsen zitten, zoals uit het in de volgende § geschetste mechanisme van de martensietvorming in staal volgt. Berekeningen van Polder⁴⁹⁾ gaven een mooie overeenstemming tussen berekende en gevonden demping.

Zoals vanzelf spreekt is deze demping evenredig met het aantal opgeloste C-atomen. Bij kamertemperatuur is de oplosbaarheid van C in Fe uiterst gering, maar men kan gemakkelijk oververzadigde oplossingen krijgen met bijv. 0.02 gew. % C. Bij temperaturen van bijv. 300° C en hoger verloopt de precipitatie van Fe₃C merkbaar. Deze precipitatiesnelheden, en ook oplosbaarheden in evenwicht, kunnen bepaald

worden door telkens de demping bij kamertemperatuur te meten. Dit kan het best gebeuren aan torsieslingeringen (periode ca. 1 sec) van een Fe-draad.

Het is wel duidelijk dat de ontdekking van *Snoek*, die helaas in 1950 bij een auto-ongeluk in Amerika is omgekomen, ruime perspectieven heeft geopend voor het fundamentele onderzoek op het gebied van ijzer en staal. Tot nu toe is vooral in Nederland en de Verenigde Staten zijn werk uitgebreid tot gelegerd α -Fe⁵⁰) en tot andere ruimtelijk gecentreerd kubische metalen, als bijv. tantaal⁵¹).

In *substitutionele* oplossingen, als de atomen vrij veel in grootte schelen, bestaat een dempingsmechanisme dat vergelijkbaar is met dat van *Snoek*. Dank zij het feit dat de elastische nawerking metingen van de diffusie bij relatief lage temperaturen mogelijk maakt, kan men tijdelijke afwijkingen meten: *Nowick*⁵²) heeft laten zien dat de diffusie in Ag met 30 at. % Zn enkele orden van grootte versneld is als men het materiaal van hoge temperatuur afgeschrikt heeft. Dit wordt verklaard door de hogere concentratie aan vacatures, die bij lage T slechts vrij langzaam afneemt naar de nieuwe evenwichtconcentratie. De hiermee gepaard gaande afnemning van D kan men experimenteel volgen.

§ 9. Harding van legeringen.

Het is al heel lang bekend dat bijv. zeer zuiver goud veel zachter is dan als het nogal wat koper bevat. Deze eenvoudigste vorm van harding: mengkristalharding, berust op de verstoring der regelmaat van de glijvlakken door vreemde atomen. In 1924 liet *Norbury* zien dat de hardheidsverhoging per at. % opgelost metaal des te groter is naarmate de atoomdiameters van dit metaal en het moedermetaal meer schelen. Wil men echter een zeer grote hardheid bereiken door oplossen van een element met extra grote atomen, dan loopt men vast omdat dan vrijwel geen mengkristallen gevormd kunnen worden. Na het overschrijden van de oplosbaarheids grens neemt de hardheid minder snel toe; exceptioneel grote hardheden kunnen dan alleen verkregen worden als de 2e fase zeer hard is, hetgeen meestal brosheid tengevolge heeft. Het is geen kunst harde brosse metalen te maken: Si, α -Mn (zie § 3), γ -messing met zijn 52 atomen in de cel. Voor de techniek is het echter veelal noodzakelijk dat het materiaal althans in een voorstadium ductiel is, zodat het tot plaat, draad, e.d. verwerkt kan worden; daarna volgt dan de harding.

Vijftig jaar geleden ontdekte *Wilm* in Duitsland een legering van aluminium met ca. 5 gew. % Cu en wat Mg en Si („Duralumin“) die door een bepaalde warmtebehandeling aanzienlijk harder wordt. Na gloeien op 500° C en afschrikken in water is de hardheid 80 kg/mm². Na enige dagen „verouderen“ bij kamertemperatuur (of ook korter bij wat hogere temperatuur) is dit echter 120 kg/mm² geworden.

In 1920 verklaarden *Merica* en medewerkers⁵³) dit verschijnsel uit een precipitatie van submicroscopische deeltjes CuAl₂ uit een oververzadigde oplossing.

In technisch duralumin precipiteert ook Mg₂Si. De verderop vermelde onderzoeken zijn, om deze complicatie te vermijden, met binair Al—Cu gedaan. (De harding bij „verouderen“ op 20° C is dan veel langzamer).

Deze intermetallische fase precipiteert in microscopisch zichtbare deeltjes als bijv. op 300° C nagegloeid wordt. De hardheid is dan *niet* erg hoog. Zij merken op dat een flinke afhankelijkheid van de oplosbaarheid van de temperatuur vereist is voor het verkrijgen van „precipitatieharding“ in een legering. *Jeffries* en *Archer* suggereerden dat de uiterst fijne precipitaat-deeltjes de glijvlakken blokkeren en zo de harding teweeg brengen. Het is niet essentieel dat Al₂Cu een harde intermetallische fase is, Ag met 5 % Cu kan ook aanzienlijke precipitatieharding geven, en hier kan alleen maar vrij zuiver koper precipiteren.

Volgens gelijktijdige röntgenonderzoekingen van *Guinier* in Frankrijk en *Preston* in Engeland⁵⁴) bestaat het precipitaat in Al met Cu trouwens niet uit Al₂Cu, maar — althans onder omstandigheden dat grote harding optreedt — uit Cu-rijke plaatjes met essentieel dezelfde structuur als de Al-moederfase (vlakkengecentreerd kubisch). Ze zijn bijv. slechts enkele atomen dik en 100 × 100 Å lang en breed, maar dat hangt natuurlijk van de gloei-temperatuur en -tijd af. Veel van deze kleine partikeltjes geven een grotere deformatie van het moederrooster dan als ze tot weinige grove deeltjes geconglomereerd zijn. Bij vrij hoge temperatuur doorloopt de hardheid met de tijd dan ook een maximum. Bijv. bij Al met 4.5 gew. % Cu stijgt de hardheid van 70 tot 130 na 2½ dag „verouderen“ op 165° C. Na 100 dagen op 165° C is dit nog maar ruim 80.

Van de tientallen precipitatiehardende legeringen is — naast het duralumin en verwante Al-legeringen — het berylliumkoper (2½ gew. % Be) wel het bekendst.

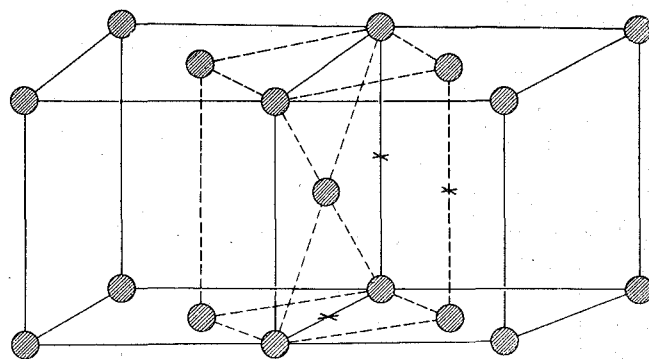


Fig. 10. De vlakkengecentreerd kubische structuur opgevat als tetragonaal ruimtelijk gecentreerd rooster (zie prisma in het midden). Duidelijkheidshalve zijn niet alle Fe-atomen ingetekend. Met kruisjes zijn enkele plaatsen voor interstitiële atomen aangeduid. Deze bevinden zich in de middens van de kubussen en van de ribben van het vlakkengecentreerde rooster.

De *staalharding*, die al eeuwen lang toegepast is, berust op het volgende. In het naar de Engelse metaalkundige *Roberts-Austen* genoemde austeniet, de vlakkengecentreerde kubische γ -fase, zitten de C-atomen interstitieel opgelost, in de octaëdrische holten tussen de Fe-atomen (fig. 10). Bekijken we eenvoudigheidshalve een „eutectoidisch staal“ met 0.86 gew. % C (vgl. fig. 6) dan hoorde dit eigenlijk bij afkoeling beneden 720° C te ontleden in ferriet (α -fase, met 0.02 % C, plus cementiet Fe₃C). Dit eutectoidische mengsel heet perliet. Bij afschrikken in water kan deze ontleding echter onderdrukt worden, en bij

200° begint het onderkoelde austeniet snel om te zetten in het naar de Duitse metaalkundige *Martens* genoemde martensiet. Deze niet-stabiele fase kan men beschrijven als tetragonaal ferriet dat sterk oververzadigd is aan C. In fig. 10 is aangeduid (zie het prisma in het midden) dat austeniet op te vatten is als sterk tetragonaal gedeforméerd ferriet ($c/a = \sqrt{2}$). Bij de $\gamma \rightarrow \alpha$ omzetting in zuiver Fe wordt dit gewoon kubisch ferriet, maar hoe meer C-atomen in het austeniet waren, hoe meer deze in de weg zitten. Vergelijking van fig. 9 en 10 laat zien hoe na de overgang $\gamma \rightarrow \alpha$ alle C-atomen op z-plaatsen komen te zitten. Bij 0.86 gew. % C is c/a van het martensiet 1.04. De grote hardheid van martensiet kunnen we aan de sterke deformatie van het rooster toeschrijven; na de overgang zitten de C-atomen veel meer klem dan in het austeniet. Zo gezien is de martensitische harding eigenlijk een mengkristalharding, waarbij we de reeds genoemde moeilijkheid dat sterk deformerende atomen haast niet oplosbaar zijn (de oplosbaarheid van C in ferriet in maximaal nog geen 0.02 gew. %) omzeilen door langs een omweg een sterk oververzadigde oplossing te maken.

Om de brosheid te verminderen (zij het dan ook ten koste van een gedeelte van de hardheid) wordt na de martensitische harding vaak „ontlaten” op een niet te hoge temperatuur. Tussen de martensitische en de grofperlitische evenwichtsstructuur is een hele reeks tussentoestanden, o.a. „bainiet”, genoemd naar de bekende Amerikaanse metaalkundige *E. C. Bain*, een pionier op het gebied van „isotherm harden”.

Hierbij wordt uitgaande van het austenietgebied naar bijv. 400° C afgeschrikt, en het staal daarop een bepaalde tijd gehouden, waardoor de gewenste tussentoestand verkregen wordt. Op de zeer uitgebreide literatuur hierover⁵⁵⁾ en over de staalharding in het algemeen, gaan we niet in.

Slechts zij vermeld dat de snelheid waarmee afgeschrikt moet worden om vorming van perliet te ontgaan aanzienlijk verkleind kan worden door legeringselementen als Ni, Mn en Cr (de laatste jaren speelt borium vooral in Amerika op dit gebied een grote rol).

Deze verlaging van de kritische afkoelsnelheid is belangrijk bij het harden van dikke werkstukken.

§ 10. Oppervlaktebehandelingen.

Het bedekken van een metaal met een — al of niet metallische — laag is een onderwerp op zich zelf. Het gebeurt op verschillende manieren (electrolytisch, met vloeibaar Sn of Zn e.d., opneming van Cr, Si, C of N uit de gasfase) en met verschillende doeleinden (bescherming tegen corrosie, mooi uiterlijk, hard oppervlak, enz.). We verwijzen wat de eerste twee doeleinden betreft naar een recent artikel in dit tijdschrift⁵⁶⁾, en zullen slechts even ingaan op enkele punten betreffende de hardheid, en het incromeren.

Onder bepaalde omstandigheden electrolytisch neergeslagen metalen en legeringen zijn zeer hard.

Ook van groot belang bij de galvanoplastiek: het langs electrolytische weg maken van matrizen, met een wanddikte van bijv. 5 mm.

Dit wordt vaak toegeschreven aan waterstof in oververzadigde oplossing of aan roosterfouten. Ook organische stoffen uit het bad kunnen in het metaal-rooster opgenomen worden. Interessant is een onder-

zoek van *Raub* en *Engel*⁵⁷⁾, die sterk oververzadigde mengkristallen o.a. van 3 at. % Pb in Cu verkregen, terwijl de oplosbaarheid niet meer dan ongeveer 0.01 at. % is.

Van *Becker*, *Daeves* en *Steinberg*, (Düsseldorf, 1941) stamt het *incromeren*. Bij verhitting van staal op ruim 1000° C in een CrCl₂-houdende atmosfeer krijgt men een uitwisseling tussen Fe en Cr. Er ontstaat een oppervlaktelaag waarin het Cr-gehalte, dat aan het oppervlak ruim 30 % bedraagt, naar binnen afneemt.

Terwijl dit incromeren vooral toegepast wordt om corrosiebestendigheid te verkrijgen, is de bedoeling van het zeer oude *cementeren*: een harde buitenlaag om een minder harde maar taaie kern. De koolstofopneming kan geschieden door verhitting op ruim 900° C in gas, vloeistof (cyanidebaden) of een cementeerpoeder. Daarna wordt gehard door afschrikken.

De *nitreeerharding* is niet gekoppeld aan de martensitische (of bainitische) staalharding. Nitreeerstaal (met bijv. 1 % Al + 1½ % Cr) wordt langdurig op 525° C in NH₃ verhit. Na 90 uur is de geharde laag nog slechts ongeveer ½ mm dik. De hardheid is echter bijzonder groot: 1100 kg/mm². Ze berust gedeeltelijk⁵⁸⁾ op de vorming van submicroscopisch AlN en CrN in het ijzer, tengevolge van het feit dat N sneller naar binnen diffundeert dan Al en Cr naar buiten. Evenals bij de precipitatieharding worden glijvlakken door de gevormde partikeltjes geblokkeerd.

§ 11. Corrosie, oxydatie.

Over de corrosie in de atmosfeer en in waterige oplossingen zullen we kort zijn. We herinneren aan het fundamentele werk van *U. R. Evans* en de omstreeks 30 jaar geleden — eveneens in Engeland — begonnen uitgebreide atmosferische proeven van *Vernon* en *Hudson*. Fig. 11 illustreert de reeds in § 5 genoemde interkristallijne corrosie. We verwijzen verder naar een artikel in dit Weekblad⁵⁹⁾ en bespreken hier alleen de onder chemici minder bekende oxydatie en corrosie bij hoge temperatuur.

Voor de oxydatie van metalen in (droge) lucht is allereerst de 30 jaar geleden gevonden regel van *Pilling* en *Bedworth* belangrijk. Deze zegt dat als het gevormde oxyde een kleiner volume heeft dan het metaal waar het uit ontstaan is, de oxydehuid niet dicht is, en de oxydatie min of meer onbelemmerd lineair met de tijd voortschrijdt. Dit is het geval bij de alkali- en aard-alkalimetalen. Bij de meeste „gewone” metalen neemt het oxyde een groter volume in dan het gewezen metaal, en is dan dicht. De chemische reactie staat dan in serie met een diffusie door de oxydehuid. Bij de in de practijk gebruikte metalen is in het temperatuurgebied boven ca. 500° C (en niet al te korte tijden) de diffusie meestal het langzaamste — en dus bepalende — proces. Normaliter gaat de oxydatie dan volgens $k\sqrt{t}$, waarin t de tijd is. De parameter k hangt af van de eigenschappen van het oxyde. In het algemeen zal een oxyde met een hoog smeltpunt en een geringe afwijking van de stoichiometrie gunstig zijn voor een kleine k .

Meestal zijn in een oxyderooster de O⁼-ionen minder beweeglijk dan de kleine kationen. Volgens de theorie van *Wagner*⁶⁰⁾ spelen de electronen echter ook een rol. Als de totale diffusiestroom electrisch neutraal moet zijn, zal bij oxyden die vooral ionengeleiding vertonen de electronengeleiding

juist belangrijk zijn voor de oxydatiesnelheid, en omgekeerd. In elk geval is het duidelijk dat afwijkingen van de stoichiometrie zoals „FeO” heeft⁶¹) een snelle oxydatie zullen bevorderen. NiO vertoont, in veel mindere mate, hetzelfde: een klein gedeelte van de kationenplaatsen is onbezet of met Ni³⁺ bezet. Als het NiO wat Cr₂O₃ in vaste oplossing bevat, zullen de afwijkingen sterker worden; Li₂O zou het tegengestelde effect hebben. („Geleide valentie”⁷⁰), zie ook⁷³). Hauffe en Pfeifer⁶²) vonden dat Li₂O-rook de oxydatie van nikkel vertraagt. Ni en Li legeren niet; in het eerstgenoemde geval is een overtuigender proef mogelijk: Wagner en Zimens⁶³) vonden inderdaad dat Ni met 3 % Cr ca. 5 maal sneller oxydeert dan Ni zelf. Bij hogere Cr-gehalten neemt de oxydatie steeds sneller af, bij nichroom (20 % Cr) is ze enige orden van grootte kleiner. Dit is het gevolg van oxydehuiden die Cr₂O₃ of NiCr₂O₄ als fase bevatten.

Het hoeft nauwelijks betoog, dat als een oxydehuid geheel of gedeeltelijk gesmolten is de oxydatie relatief zeer snel is. Lustman⁶⁴) vond dat de oxydatiesnelheid van Mo een factor 100 omhoogspringt bij het smeltpunt van MoO₃, 795° C. Ook Mo-houdende chroomnikkelstalen kunnen soms catastrofaal snel oxyderen, zoals door Leslie en Fontana gevonden werd⁶⁵). De door deze auteurs gegeven verklaring (O in statu nascendi uit dissociatie van MoO₃-damp) is echter niet juist. Ook hier bleek de vorming van vloeistof het belangrijke punt⁶⁶), waarbij het smeltpunt van MoO₃ verlaagd kan worden door de andere oxyden: De oxydatie van Cu in contact met MoO₃ maakt een geweldige sprong bij 535° C, en dit bleek de eutectische temperatuur in het systeem MoO₃—Cu₂O te zijn.

Ernstige corrosieverschijnselen bij Dieselmotoren zijn gesignaleerd, die veroorzaakt worden door V₂O₅, dat bij 650° C smelt⁶⁷). (De as van Venezolaanse oliesoorten bevat meer dan 50 % V₂O₅!). Tot nu toe is de beste remedie: toevoegingen als CaO, die hoogsmeltende vanadaten vormen.

Al₂O₃ is een oxyde dat in het algemeen goede bescherming biedt. Aluminium zelf heeft voor vele toepassingen een te laag smeltpunt (660° C); dit brengt namelijk ook met zich mee dat het bij 400° C al heel zacht is. De goede oxydatiebestendigheid van aluminiumbrons (Cu met 7 gew. % of meer Al) berust op een Al₂O₃-rijke oxydehuid. Om het gehalte aan Al₂O₃ tot 100 % te verhogen, hebben Price en Thomas⁶⁸) Cu—Al legeringen voorverhit in vochtige H₂. Hierin kan alleen Al₂O₃ gevormd worden. De zo gevormde Al₂O₃-huid blijkt inderdaad daarna in lucht een verhoogde weerstand tegen oxydatie te veroorzaken. Deze „kunstmatige” huidjes zijn echter erg teer, hetgeen praktische toepassing in de weg staat.

In het genoemde voorbeeld kwam de selectieve oxydatie tot stand door diffusie van Al naar buiten. Bij kleine Al-gehalten en verhitte in lucht (op 950° C bijv.) diffundeert O sneller naar binnen dan Al naar buiten. Er ontstaat dan onder de uitwendige oxydehuid een „subscale” waarin het Cu niet, maar het Al wél geoxydeerd is. Bij zilverlegeringen krijgt men deze „inwendige oxydatie” zonder een oxydehuid buitenop, omdat Ag₂O al bij 200° C een dissociatiedruk van meer dan 1 atmosfeer O₂ heeft. De „subscales” zijn al in 1930 door C. S. Smith ontdekt en later vooral door Rhines onderzocht. Pas later werd

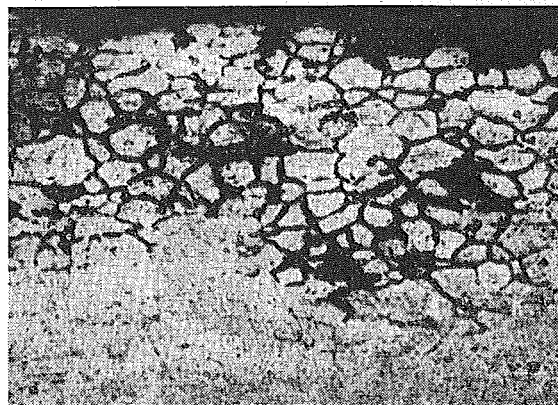


Fig. 11. Interkristallijne corrosie van een Al—Cu legering. Ongeëtsste doorsnede van een draad. Vergroting 160 × (Ontleend aan G. Sachs, Praktische Metallkunde III, Berlin, 1935).

gevonden⁶⁹) dat in verschillende gevallen (o.a. Ag—MgO en Cu—BeO) aanzienlijke harding optreedt, nl. als het oxyde uiterst fijndispers gevormd wordt, hetgeen het geval is bij zeer stabiele oxyden. Dit is dus hetzelfde mechanisme dat ook bij de nitreerharding optreedt (zie slot vorige §).

Wanneer elementen als O, N en H in metalen oplossen gebeurt dit altijd in atomaire vorm. De oplosbaarheid van bijv. O in Ag is dan ook evenredig met de wortel uit de O₂-druk.

Ook verhitten in een onschuldig lijkend gas als H₂ kan onder bepaalde omstandigheden funest zijn. Koper dat wat Cu₂O bevat geeft onder deze omstandigheden „waterstofziekte”. H diffundeert sneller naar binnen dan de zuurstof naar buiten; de gevormde H₂O verzamelt zich o.a. op de kristalgrenzen, hetgeen interkristallijne brosheid tengevolge heeft. Als koper zonder schade een verhitte in H₂ moet kunnen doorstaan is dan ook O.F.H.C. (oxygenfree high-conductivity) koper aangewezen.

§ 12. Magnetische en elektrische eigenschappen; metallische carbiden en nitriden.

Voor een overzicht van de ontwikkeling van de permanent-magnetische materialen verwijzen we naar een recent artikel van Meerkamp van Embden⁷¹); hier stippen we slechts enkele punten aan.

Er bestaat een parallel tussen deze „magnetisch harde” en mechanisch harde legeringen. Vijftig jaar geleden berustten de magneetstalen inderdaad op de staalharding. Bij een aantal modernere materialen speelt precipitatieharding een grote rol, o.a. bij Fe—Ni—Al (Mishima, 1932). De hoogste (BH)_{max} heeft het bij Philips ontwikkelde Ticonal G. Hierbij is een koeling in een magnetisch veld van essentieel belang⁷²).

Bij de genoemde legeringen wordt de magnetische harding verkregen doordat de grenzen tussen de Weiss-gebiedjes (zie de jubileumbijdrage van Jonker⁷³) in hun beweging belemmerd worden door de onregelmatigheden in het rooster. De poedermagneten van Néel bestaan uit Fe of Fe + Co; hier berust de magnetische hardheid op het feit dat elk korreltje (ca. 100 Å) uit één Weiss-gebiedje bestaat en er dus geen verschuifbare wanden zijn.

De laatste tijd zijn oxydische materialen sterk naar

voren gekomen, zowel op het gebied van de magnetisch-harde als van de magnetisch-zachte materialen (zie 73)).

Van de magnetisch-zachte metalen is het bekendste het klassieke transformatorijzer van *Hadfield*: Fe met bijv. 3% Si. Dit heeft een grotere elektrische weerstand dan Fe zelf, hetgeen van belang is met het oog op wervelstroomverliezen. Bovendien vertoont Fe met 3 of meer gew. % Si geen overgangen meer: de α -phase wordt door Si sterker gestabiliseerd dan de γ -phase, waarvan het stabiliteitsgebied afgevoerd wordt (zie fig. 12). Daardoor wordt het verkrijgen van grote kristallen en een voor de zacht-magnetische eigenschappen gunstige textuur niet gestoord.

Wat de elektrische weerstand der legeringen betreft, het is al lang bekend dat een mengkristal slechter geleidt dan het zuivere moedermetaal, en dat dit berust op de verstrooiing van de electronengolven door de vreemde atomen. In overeenstemming met de theorie is het feit dat superstructuren beter geleiden dan de overeenkomstige ongeordende mengkristallen.

Sommige carbiden, nitriden en boriden hebben uitgesproken metallische eigenschappen. Opvallend is bijv. dat TiN beter geleidt dan Ti zelf. NbN heeft zelfs een hoger sprongpunt van de suprageleiding dan welk metaal ook. De metallische carbiden TaC en HfC smelten ongeveer 700° C hoger dan wolfram, het metaal met het hoogste smeltpunt.

Op het gebied van trekstenen (voor draadfabricage) en draaibetels heeft het *Widia* van *Krupp* (1922) een belangrijke ontwikkeling ingeluid. Zeer harde korrels van het wolframcarbide WC zijn hierin met (3 à 13%) cobalt als plastische „binder” aan elkaar gekit, door sinteren boven het smeltpunt van Co.

De mechanische eigenschappen bij hoge temperatuur (kruipvastheid) van dergelijke *ceramisch-metal* lische materialen („cermets”) zijn heel goed. TiC met Ni en Al₂O₃ met Cr zijn typische moderne combi-

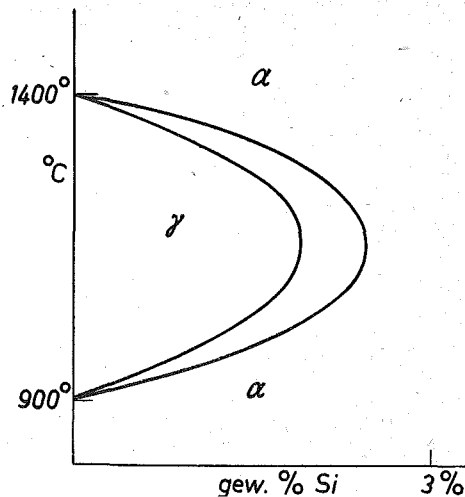


Fig. 12. Deel van het systeem Fe—Si.

naties. Daar hun oxydatiebestendigheid in vele gevallen ook bevredigend is, gaan ze een steeds belangrijker rol spelen op het gebied van straalmotoren, enz. Dit wordt mede veroorzaakt door de omstandigheid dat juist de kruipvaste (hoogsmeltende) metalen als Mo, W, Ta, zo snel oxyderen bij hoge temperatuur; naar verbeteringen door beschermende lagen wordt ijverig gezocht, maar de resultaten laten voor de meeste toepassingen nog veel te wensen over.

Uit deze laatste paragraaf kan men opmaken dat op verschillende speciale toepassingsgebieden de echte metalen zware concurrentie ondervinden. Het gehele terrein van de metalen is echter zo uitgebreid en gevarieerd dat men niet hoeft vrezen dat de groei van de metaalkunde binnen afzienbare tijd over zijn hoogtepunt heen zal zijn.

Eindhoven, Maart 1954.

- 1) Dean, R. S., *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.* **156**, 301 (1944).
- 2) Koref, F., *Z. Elektrochem.* **28**, 511 (1922).
- 3) Arkel, A. E. van, *Physica* **3**, 76 (1923).
- 4) Boer, J. H. de, en Fast, J. D., *Z. anorg. allgem. Chem.* **153**, 1 (1926); **187**, 177, 193 (1930); Fast, J. D., *Z. anorg. allgem. Chem.* **241**, 42 (1939).
- 5) Lely, D., en Hamburger, L., *Z. anorg. Chem.* **87**, 209 (1914).
- 6) Fast, J. D., *Metallwirtschaft* **17**, 459, 641 (1938).
- 7) Fast, J. D., *Stahl u. Eisen* **73**, 1484 (1953).
- 8) Overzicht bij Winkler, O., *Z. Metallkunde* **44**, 333 (1953).
- 9) Kort overzicht bij Shockley, W., *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.* **194**, 829 (1952).
- 10) Pfann, W. G., *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.* **194**, 747 (1952).
- 11) Zwicker, U., *Z. Metallkunde* **42**, 327 (1951).
- 12) Kok, J. A. en Keesom, W. H., *Physica* **3**, 1035 (1936).
- 13) Berg, G. J. van den, *Diss. Leiden*, 1938.
- 14) Druyvesteyn, M. J., *Physica* **8**, 439 (1941).
- 15) Fuchs, K., *Proc. Roy. Soc. A* **151**, 585 (1935); **153**, 622 (1936); **157**, 444 (1936).
- 16) Haas, W. J. de, en Hadfield, R., *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **232**, 297 (1933).
- 17) Druyvesteyn, M. J., *Appl. Sci. Research A* **1**, 66 (1947).
- 18) Kostenets, V. I., *J. tech. Phys. U.S.S.R.* **16**, 515 (1946).
- 19) Fisher, J. C., *Gen. Electric Rev.* **56**, no. 4, p. 15 (1953).
- 20) Bragg, W. L. en Nye, J. F., *Proc. Roy. Soc. A* **190**, 474 (1947).
- 21) Compton, K. G., Mendizza, A. en Arnold, S. M., *Corrosion* **7**, 327 (1951).

- 22) Bueren, H. G. van, *Philips Tech. T.* **15**, 266, 301 (1953).
- 23) Beck, P., *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.* **194**, 979 (1952); „Do Metals Recrystallize?”
- 24) Burgers, W. G., „Rekristallisation, Verformter Zustand und Erholung”, Leipzig, 1941; *Z. Elektrochem.* **56**, 318 (1952).
- 25) Jong, J. J. de, *Ingenieur* **64**, no. 28, O 92 (1952).
- 26) Overzicht: Symposium on Polygonization, *Progr. in Metal Phys.* **2**, 151 (1950).
- 27) Molenaar, J. en Aarts, W. H., *Nature* **166**, 690 (1950); Druyvesteyn, M. J. en Manintveld, J. A., *Nature* **168**, 868 (1951).
- 28) Meerkamp van Embden, H. J., *Philips Tech. T.* **15**, 137 (1953).
- 29) Jacquet, P., *Métaux et corrosion* **13**, 86 (1938).
- 30) Rathenau, G. W. en Baas, G., *Physica* **17**, 117 (1951).
- 31) Smith, C. S., *Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs.* **175**, 15 (1948).
- 32) Hume-Rothery, W., „The Structure of Metals and Alloys”, London, 1936.
- 33) Mott, N. F. en Jones, H., „The Theory of the Properties of Metals and Alloys”, Oxford, 1936.
- 34) Ketelaar, J. A. A., *J. Chem. Phys.* **5**, 668 (1937).
- 35) Bradley, A. J. en Taylor, A., *Proc. Roy. Soc. A* **159**, 56 (1937).
- 36) Johansson, C. H. en Linde, J. O., *Ann. Physik.* **78**, 439 (1925).
- 37) Guinier, A., *Proc. Phys. Soc.* **57**, 310 (1945).
- 38) Wilchinsky, Z. W., *J. Appl. Phys.* **15**, 806 (1944).
- 39) Strijk, B. en Mac Gillavry, C. H., *Physica* **12**, 129 (1946).
- 40) Clausing, P., *Physica* **7**, 193 (1927); Langmuir, I., *J. Franklin Inst.* **217**, 543 (1934).
- 41) Zener, C., *Acta Cryst.* **3**, 346 (1950).

- 42) Smigelskas, A. D. en Kirkendall, E. O., Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. **171**, 130 (1947).
- 43) Silva, L. C. C. da, en Mehl, R. F., Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. **191**, 155 (1951).
- 44) Johnson, W. A., Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. **147**, 331 (1942).
- 45) Seith, W., Heumann, Th. en Kottmann, A., Naturwiss. **39**, 41 (1952).
- 46) Becker, R., Z. Metallkunde **29**, 245 (1937).
- 47) Snoek, J. L., Chem. Weekblad **39**, 454 (1942).
- 48) Zener, C., "Elasticity and Anelasticity of Metals", Chicago, 1948.
- 49) Polder, D., Philips Research Repts. **1**, 5 (1945).
- 50) Fast, J. D. en Dijkstra, L. J., Philips Tech. T. **13**, 172 (1951).
- 51) Ké, T. S., Phys. Rev. **74**, 9 (1948).
- 52) Nowick, A. S., Phys. Rev. **82**, 551 (1951).
- 53) Merica, P. D., Waltenberg, R. G. en Scott, H., Trans. Am. Inst. Mining Engrs. **64**, 41 (1920).
- 54) Guinier, A., Compt. rend. **206**, 1641 (1938); Preston, G. D., Proc. Roy. Soc. A **167**, 526 (1938).
- 55) Bain, E. C., "Alloying Elements in Steel", Am. Soc. Metals, 1939.
- 56) Hoekstra, J., Chem. Weekblad **49**, 213 (1953).
- 57) Raub, E. en Engel, A., Z. Metallkunde **41**, 485 (1950).
- 58) Fisher, M. S. en Shaw, Z., J. Iron Steel Inst. **136**, 143 (1937).
- 59) Lobry de Bruyn, C. A., Chem. Weekblad **46**, 881 (1950).
- 60) Wagner, C., Z. physik. Chem. **B 21**, 25 (1933).
- 61) Zie Arkel, A. E. van, Chem. Weekblad **49**, 957 (1953).
- 62) Hauffe, K. en Pfeifer, H., Z. Elektrochem. **56**, 390 (1952).
- 63) Wagner, C. en Zimens, K. E., Acta Chem. Scand. **1**, 547 (1947).
- 64) Lustman, B., Metal Progress **57**, 629 (1950).
- 65) Leslie, W. C. en Fontana, M. G., Trans. Am. Soc. Metals **41**, 1213 (1949).
- 66) Rathenau, G. W. en Meijering, J. L., Metallurgia **42**, 167 (1950).
- 67) Schläpfer, P., Amgwerd, P. en Preis, H., Schweizer Archiv **15**, 291 (1949).
- 68) Price, L. E. en Thomas, G. J., J. Inst. Metals **63**, 21 (1938).
- 69) Meijering, J. L. en Druyvesteyn, M. J., Philips Research Repts. **2**, 81, 260 (1947).
- 70) Verwey, E. J. W., Haaijman, P. W. en Romeyn, F. C., Philips Tech. T. **9**, 239 (1947).
- 71) Meerkamp van Embden, H. J., Ingenieur **65**, no. 50, E 215 (1953).
- 72) Jonas, B. en Meerkamp van Embden, H. J., Philips Tech. T. **6**, 8 (1941).
- 73) Jonker, G. H., Chem. Weekblad **49**, 932 (1953).