

C. J. M. ROOYMANS  
Natuurkundig Laboratorium  
N.V. Philips Gloeilampenfabrieken  
Eindhoven

## Invloed van de druk op het mechanisme van de vaste stofreactie\*

[541.124-16].034.2

### I. Inleiding

Sinds enkele jaren is de belangstelling voor de chemie bij hoge tot zeer hoge drukken, variërende van enkele tientallen atmosfeer tot in de miljoenen atmosfeer toe, zeer sterk toegenomen. Voor een belangrijk deel is dit een gevolg van het slagen van de diamantsynthese nu circa 10 jaar geleden, ook de resultaten op het gebied van de halfgeleiderchemie, de supergeleiding en, in het technische vlak, de hydrostatische extrusie hebben deze interesse sterk gestimuleerd. Hetzelfde geldt voor de mogelijkheden, die het schokgolfonderzoek biedt.

In het gebied van de statische hoge drukken wordt de technische vooruitgang in de laatste jaren geboekt, weergegeven door de vergelijking van het ter beschikking van het onderzoek staande P.T.-areaal, zoals dit in de figuren 1 en 2 is weergegeven. Het eerste schema geeft de grote vooruitgang weer omstreeks 1955 verwezenlijkt door de nieuwe hogedruk-apparatuur voor de diamantsynthese, zoals deze voornamelijk bij General Electric U.S.A.<sup>1</sup> en de Zweedse A.S.E.A.<sup>2</sup> toentertijd ontwikkeld was. Tot dan toe waren de omstandigheden niet toereikend geweest voor de diamantsynthese. Bridgman<sup>3</sup> en Basset<sup>4</sup> hadden echter reeds veel experimenten ondernomen, ten dele op deze synthese gericht, ten dele echter ook op zeer veel andere elementen en verbindingen.

Het tweede schema laat zien, hoe van 1955 af door het werk van Bundy<sup>5</sup> en Drickamer<sup>6</sup> het P.T.-areaal nog belangrijk kon worden uitgebreid; deze ontwikkeling is nog steeds niet afgesloten. Op het gebied van de dynamische hoge drukken zijn waarden bereikt, die lopen in de miljoenen atmosfeer, vergelijkbaar met de druk heersende in de kern van de aarde.

Over de reactiviteit onder de hoge druk condities is nog betrekkelijk weinig feitenmateriaal bekend. Dit is een gevolg van de hoge drukken zelf, waaronder de reacties verlopen, en waarbij het bijzonder moeilijk is het reactieverloop in situ te bestuderen. Ook moet men voor ogen houden, dat, het vak 'hoge druk chemie' nog maar zeer jong is. De diamantsynthese vond pas plaats na het eerste internationale symposium over de reactiviteit van de vaste stof, gehouden in Parijs in 1948. Een afgeronde beschouwing over dit onderwerp is op dit moment dan ook niet mogelijk. Gepoogd zal worden enkele van de voornaamste factoren te bespreken en waar mogelijk met voorbeelden te illustreren.

Voor een juist inzicht in de invloed van druk op de reactiviteit moet onderscheid worden gemaakt tussen:

- de thermodynamische factoren, zoals de verschuiving van de ligging van het evenwicht onder druk, echter ook de evenwichtsconcentraties aan vacatures.
- de kinetische factoren, diffusie, wrijvingskrachten e.d.

\* Voordracht, gehouden op het seminarium over 'De reactiviteit van de vaste stof' georganiseerd door de Nederlandse Keramische Chemische Vereniging en de Sectie voor Anorganische en Fysische Chemie op 20 en 21 mei 1965, Leiden.

Deze voordracht wordt tevens opgenomen in het aprilnummer van Klei en Keramiek.

### II. Thermodynamische factoren

Bridgman<sup>3</sup> heeft op grond van zijn ervaringen al opgemerkt, dat polymorfie een zeer algemene eigenschap van vele vaste stoffen is. Het zal daarom noodzakelijk zijn allereerst de thermodynamische stabiliteit van een bepaalde fase te kennen. Niet alleen geldt dit voor het geval waar nieuwe, typische hoge druk fasen ontstaan, zoals het coesiet, een hoge druk polymorf van SiO<sub>2</sub>, maar ook waar in een mengkristalreeks een verschuiving van samenstelling kan optreden. Deze fasedisproportionering is voor de reactiviteit van groot belang.

Voor deze gevallen geldt, dat de drijvende kracht, voor zover het de druk betreft, bepaald wordt door de grootte van de volumeverandering gedurende de reactie. De desbetreffende energiebedragen zijn vrij gering, een volumeverandering van 1 % bij een druk van 1000 atm komt

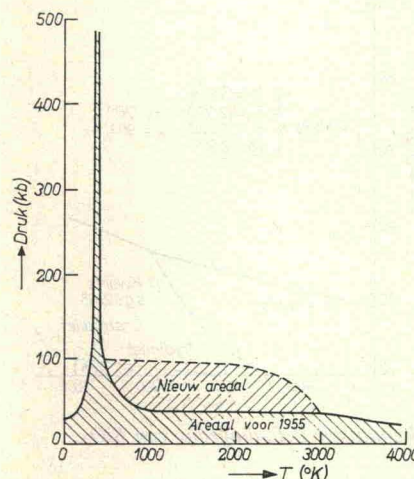


Fig. 1. Druk-temperatuur diagram omstreeks 1955. De druk is in deze en de andere figuren uitgedrukt in Kilobars. (1 kb. = 1019.7 kg/cm<sup>2</sup> = 986.9 atm).

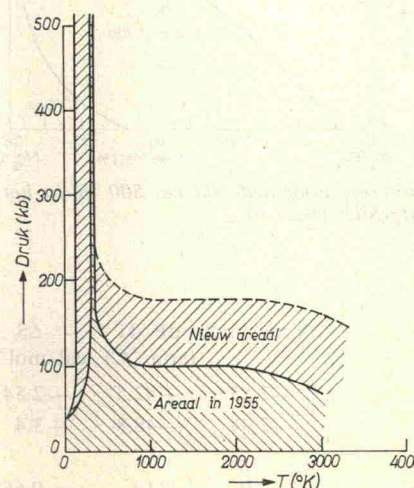


Fig. 2. Druk-temperatuur diagram omstreeks 1965.



ruwweg overeen met  $0.25 \text{ cal/cm}^3$ . Er zijn dus relatief grote drukken nodig om kleine energie-effecten te realiseren. Dit is mede de oorzaak ervan, dat de hoge druk chemie pas zo laat tot enige ontwikkeling is gekomen. Hier staat tegenover dat de voor de faseovergang noodzakelijke energie dikwijls ook zeer gering is, zoals ook uit tabel I blijkt. Bij de berekening van de in deze tabel vermelde waarden, is er van uitgegaan, dat we te doen hebben met 'unaire' systemen, of dat we deze althans als unair mogen beschouwen.

Het verschil in roosterenergie van de twee fasen van de

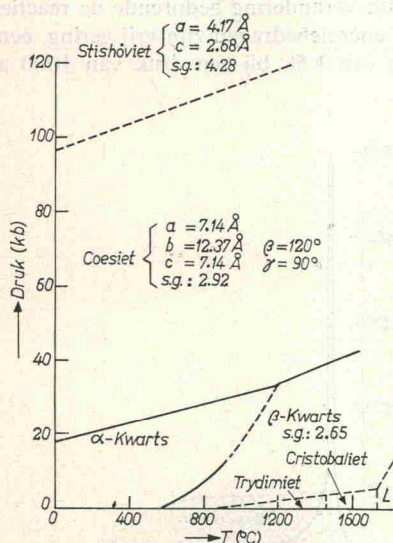


Fig. 3. Schematisch P.T.-diagram van  $\text{SiO}_2$ .

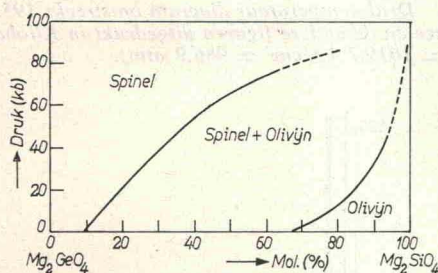


Fig. 4. Isotherme doorsnede bij ca.  $800^\circ\text{K}$  in het systeem  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (naar 9).

desbetreffende stof bedraagt in feite nooit meer dan enkele procenten van deze energie zelf.

In figuur 3 is schematisch weergegeven het P.T.-diagram van  $\text{SiO}_2$ , zoals dit uit de recente onderzoeken van Amerikaanse<sup>7</sup> en Russische laboratoria<sup>8</sup> valt af te leiden.

Zoals al gememoreerd, is de zaak niet altijd zo eenvoudig unair te beschouwen, een voorbeeld van een - als binair op te vatten systeem wordt gegeven door het systeem  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  -  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ <sup>9</sup> (figuur 4), waar de evenwichtsamenstellingen van spinel en olivijn in heterogeen evenwicht niet alleen temperatuur- maar ook druk afhankelijk zijn. De verbinding  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  is ook daarom interessant, daar de spinelmodificatie, die bij kamertemperatuur en 1 atm de thermodynamisch stabiele is, in feite bij het keramische bereidingsproces (ongeveer  $1000^\circ\text{C}$ ) niet ontstaat, maar dat een olivijnstructuur wordt gevormd<sup>10</sup>. De omzettingstemperatuur spinel-olivijn ligt bij 1 atmosfeer bij  $800^\circ\text{C}$ , bij die temperatuur is de reactiviteit van de stof echter zo gering, dat in 'eindige tijden' de reactie van uit het bij  $1000^\circ\text{C}$  gevormde olivijn naar de lage temperatuur modificatie niet meer plaatsvindt. Met behulp van hydrothermale methoden is het wel goed mogelijk het  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  met de spinelstructuur te maken<sup>9</sup>.

Bij  $\text{CdTiO}_3$  is het met behulp van de hogedruk-hydrothermale chemie mogelijk gebleken te bewijzen dat de overgang van ilmeniet naar perovskiet wel degelijk reversibel is<sup>11</sup>, zie figuur 5. Ook hier is de te geringe activiteit bij circa  $900^\circ\text{C}$  er de oorzaak van dat de reactie perovskiet naar ilmeniet niet eerder werd waargenomen. Op de mogelijkheden van de hydrothermale chemie voor het reactiviteitsonderzoek wil ik hier echter niet ingaan.

Een geheel ander voorbeeld van een binair systeem wordt gegeven door de legering Fe-Cr.

Zuiver ijzer gaat bij ca.  $900^\circ\text{C}$  over van de b.c.c.-structuur ( $\alpha$ ) in de f.c.c.-structuur ( $\gamma$ ), bij ca.  $1400^\circ\text{C}$  wordt dan wederom  $\alpha$  gevormd. Beide temperaturen zijn sterk afhankelijk van toevoegingen van andere elementen, als C, Si, maar ook van verwante elementen als Cr en Mn. In figuur 6 is nu de afhankelijkheid van de ' $\gamma$ -lus' van de chroomconcentratie en de druk weergegeven<sup>12</sup>. De  $\gamma$ -lus wordt bij stijgende druk groter, de f.c.c.-structuur heeft een kleiner soortelijk volume dan de b.c.c.-structuur.

De door Kaufman en medewerkers opgezette thermodynamische berekeningen<sup>13</sup> kloppen redelijk met de gevonden experimentele waarden. Op dit systeem wordt nog nader teruggekommen.

| Verbinding                  | $\Delta V \text{ cm}^3/\text{mol}$ | $dP/dT$<br>(atm/ $^\circ\text{C}$ ) | $\Delta S$<br>cal/mol $^\circ\text{C}$ | $P\Delta V$<br>in Kcal/mol bij $300^\circ\text{K}/1 \text{ atm}$ | $T\Delta S$ | $\Delta U$ |
|-----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------|------------|
| ZnO                         | -2.55                              | +42.5                               | -2.54                                  | - 5.4                                                            | -0.8        | + 4.6      |
| $\text{CdTiO}_3$            | -2.94                              | -48.8                               | +3.4                                   | - 2.8                                                            | +1.0        | + 3.8      |
| $\text{SiO}_2$              |                                    |                                     |                                        |                                                                  |             |            |
| ( $\rightarrow$ coesiet)    | -2.0                               | +14                                 | -0.66                                  | - 0.7                                                            | -0.2        | + 0.5      |
| ( $\rightarrow$ stishoviet) | -8.6                               | + 2.0                               | -4.05                                  | -19.1                                                            | -1.2        | +17.9      |

TABEL I



Wanneer  $V$  de partiële molaire volumenverandering voorstelt en  $C_0$  de evenwichtsconcentratie bij 1 atmosfeer, dan kan de evenwichtsconcentratie bij een druk  $P$  weergegeven worden door:

$$C_p = C_o e^{-PV/RT} \quad (1)$$

Dit houdt in, dat als  $T = 500^\circ \text{K}$  en  $V = 5 \text{ cm}^3/\text{mol.}$ , de verhouding  $C_p/C_o$  bij 1000 atm 0.87 is. Bij 100 000 atm echter is deze verhouding:  $4 \times 10^{-6}$ . Deze lage vacature – of algemeen defecten – concentratie zal zeker bij lage temperatuur en voor niet te lange tijd, ook na het aflaten van de druk ingevroren kunnen worden en zo blijven bestaan. Dit effect kan van belang zijn bijv. bij het ouderen van legeringen, waar ‘ingevroren’ vacatures een rol spelen.

Onder dezelfde noemer als de defectenconcentratie zijn voorts te vermelden: aantal korrelgrenzen en dislocaties, grootte van de orde parameters, en bijv. grootte en aantal van 'martensitische embryo's'.

Bij een orde-wanorde overgang, bijv. in  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , zal de ordeningstemperatuur van de druk afhankelijk zijn. De roosterconstanten van geordend en ongeordend  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  zijn niet aan elkaar gelijk.

Van de invloed op martensitische embryo's wordt een mooi voorbeeld gegeven door *Kaufman* en medewerkers<sup>13</sup>. Allereerst is het natuurlijk duidelijk dat bij hogere druk de evenwichtstemperatuur van de  $\alpha$ - $\gamma$ -overgang daalt, zoals ook uit figuur 6 blijkt. De werkelijke overgang vindt echter niet bij deze evenwichtstemperatuur  $T_0$ , plaats, maar zoals bij martensitische transformaties gebruikelijk, met een duidelijke hysteresis, er is te definiëren een temperatuur  $A_s$  (werkelijke overgang van  $\alpha \rightarrow \gamma$ , bij stijgende temperatuur), en een temperatuur  $M_s$  (werkelijke overgang van  $\gamma \rightarrow \alpha$  bij dalende temperatuur). Bij het lager worden van  $T_0$ , onder druk zullen dus  $A_s$ , zowel als  $M_s$ , dalen, de laatste echter sterker als de eerste, t.g.v. het kleiner volume van de f.c.c.-modificatie t.o.v. de b.c.c.-modificatie. Dit wordt weergegeven in figuur 7, voor ijzer met 9.5 % nikkel.

De snelle wijze, waarop martensitische overgangen plaatsvinden, wordt verklaard door aan te nemen de aanwezigheid van kiemen van de niet-stabiele structuur, gekoppeld aan dislocaties of andere defecten in de stabiele structuur. In de f.c.c.-structuur kunnen we derhalve embryo's van de b.c.c.-structuur aannemen. Bij temperatuurdaling zullen deze embryo's groter worden, totdat de temperatuur zo laag is dat verdere groei in eindige tijd niet meer optreedt. De bij deze invriestemperatuur ( $T_i$ ) bereikte grootte moet dan echter groot genoeg zijn, om bij de temperatuur  $M_s$  de omzetting te kunnen initiëren. Bij

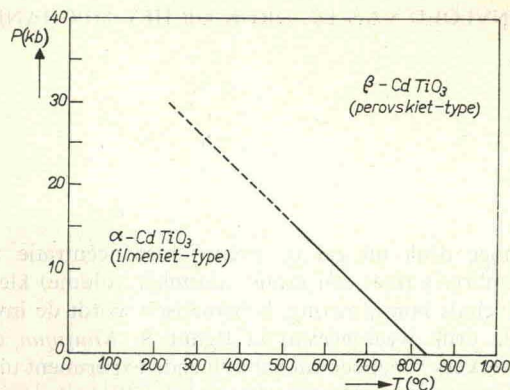


Fig. 5. Schematisch P.T.-diagram van  $\text{CdTiO}_3$  (naar 11).

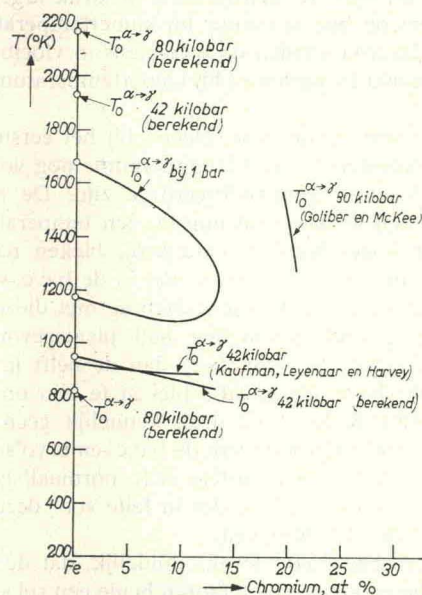


Fig. 6. Het effect van druk op de grootte van de  $\gamma$ -lus in het Fe-Cr systeem (naar 12).

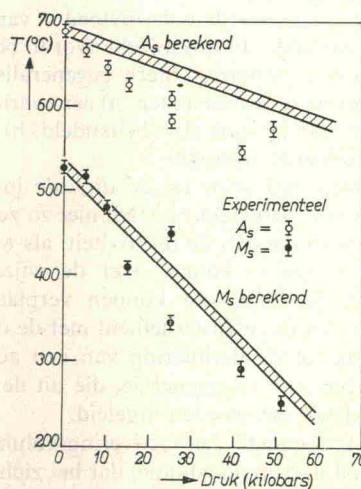


Fig. 7. Het effect van druk op de overgang tussen f.c.c.- en b.c.c.-structuur in ijzer met 9.5 % Ni (naar 12).  $M_s$ : overgang f.c.c. naar b.c.c.;  $A_s$ : overgang b.c.c. naar f.c.c.



hoge druk nu zal de evenwichtsconcentratie van deze embryo's (met een groter soortelijk volume) kleiner zijn, evenals hun afmeting. Schematisch wordt de invloed van de druk weergegeven in figuur 8. Kaufman en medewerkers<sup>13</sup> hebben nu het volgende experiment uitgevoerd. Uitgegaan werd van een samenstelling ijzer met 32 % nikkel. Bij deze samenstelling is  $A_s = 600^\circ\text{K}$ ,  $M_s = 127^\circ\text{K}$  en  $T_0 = 370^\circ\text{K}$ . Monsters van deze samenstelling werden onder een druk van 50 000 atm verhit in het temperatuurgebied tussen  $650^\circ$  en  $1300^\circ\text{K}$ , vervolgens onder druk afgekoeld tot  $400^\circ\text{K}$ , hierna werd de druk afgelaten en de monsters op hun structuur bij kamertemperatuur onderzocht. Daarna werden de specimens in vloeibare stikstof gedompeld en wederom bij kamertemperatuur onderzocht.

Zoals te verwachten was, bleken bij het eerste onderzoek alle monsters bij kamertemperatuur nog volledig in de f.c.c.-structuur gekristalliseerd te zijn. De monsters echter die een drukbehandeling bij een temperatuur van  $800^\circ\text{K}$  of hoger hadden ondergaan, bleken na onderdompeling in vloeibare stikstof niet in de b.c.c.-structuur te zijn overgegaan. Dit in tegenstelling met die monsters waarbij deze drukbehandeling had plaatsgevonden bij  $750^\circ\text{K}$  of lager, die voor meer dan de helft in de lage temperatuur b.c.c.-modificatie bleken te zijn omgeklapt. Beneden  $750^\circ\text{K}$  heeft de druk kennelijk géén invloed meer op aantal en grootte van de b.c.c.-embryo's, hetgeen maakt, dat de laatste monsters zich 'normaal' gedragen. De 'invriestemperatuur' zal dus in feite voor deze samenstelling boven  $750^\circ\text{K}$  liggen.

Dit voorbeeld maakt tevens duidelijk, dat de thermodynamische en kinetische factoren beide een rol spelen bij de invloed van druk op de reactiviteit in de vaste toestand.

### III. Kinetische factoren

Naast de factoren, die betrekking hebben op de verschuiving van de ligging van het evenwicht onder druk, is het ook van belang na te gaan hoe de invloed is van de druk op de wijze waarlangs dit evenwicht wordt bereikt, de invloed dus op de reactieweg. Sterk gegeneraliseerd kan men zich twee processen voorstellen: a) een martensitische overgang, zoals die hiervoor al is behandeld, b) een door diffusie gecontroleerde overgang.

Aan de invloed van druk op de diffusie in de vaste toestand is zeer veel aandacht besteed, niet zo zeer uit het oogpunt van een studie van de reactiviteit, als wel met de opzet meer te weten te komen over de wijze waarop atomen zich in de vaste stof kunnen verplaatsen. De afhankelijkheid van de diffusiesnelheid met de druk geeft direct aanleiding tot de definiëring van een activeringsvolume, naast een activeringsenergie, die uit de temperatuurafhankelijkheid kan worden afgeleid.

Men heeft voorgesteld het activeringsvolume te beschouwen als het maximale volume, dat het zich verplaatende atoom (of ion) nodig heeft om van de ene in de kristalstructuur toegestane positie naar een volgende te migreren.

Hierbij moet dan nog onderscheid worden gemaakt tussen het volume, noodzakelijk voor de vorming van een lege plaats, op het eindpunt van de migratie ( $\Delta V_f$ )\* en het volume, gedurende de beweging van het atoom ( $\Delta V_m$ )\*. Voor een harde bollen model kan men deze volumina voor enkele gevallen eenvoudig afleiden.

Lazarus en Nachtrieb<sup>14</sup> geven hiervoor de in tabel II samengevatte waarden.

Afgaande op deze waarden moet men dus verwachten dat de invloed van druk op de diffusie altijd een vertraging hiervan tot gevolg zal hebben. Verschillende technieken, zoals anelastische en magnetische relaxatie, ionische geleiding en tracermethodes, zijn gebruikt om de waarden van  $\Delta V_f$  en  $\Delta V_m$ , afzonderlijk of totaal, experimenteel te bepalen. In het kader van deze algemene beschouwing zal hier echter niet verder op worden ingegaan. In tabel III zijn enkele gevonden resultaten samengevat.

Uit deze tabel blijkt dat de grootte-orde van de gemeten effecten meestal wel goed is, het aannemen van het harde bollen model voert echter speciaal voor de metalen tot resultaten die ruwweg een factor 2 te laag liggen. De compressibiliteit van de atomen is blijkbaar vrij groot. Op het gebied van de oxiden en aanverwante verbindingen zijn nog praktisch geen activeringsvolumina, uit drukproeven afgeleid, bekend.

Naast het activeringsvolume dat bij de diffusie-processen in een bepaalde kristalstructuur een rol speelt, is eveneens te onderscheiden een activeringsvolume bij de overgang van de ene kristalstructuur in de andere van een element of verbinding onder druk. Hieronder moet dan worden verstaan het maximale volume, dat een stof gedurende de fase-overgang bezit. Wanneer dit volume groter is dan het uitgangsvolume van de stof, zal de reactie bij toenemende druk kinetisch steeds moeilijker gaan verlopen, niettegenstaande de thermodynamische instabiliteit van de uitgangsfase.

Zo hebben al in 1952 Eyring en Cagle<sup>15</sup> een waarde afgeleid voor het activeringsvolume van koolstof, bij de omzetting van grafiet in diamant. Deze waarde was gebaseerd op proeven van Bridgman, die naging in hoeverre de grafitisering van diamant bij hoge temperatuur onder druk werd vertraagd. Berekend werd hieruit een  $\Delta V$  van  $53 \text{ cm}^3/\text{grat.}$ , minimaal zou echter minstens  $10 \text{ cm}^3/\text{grat.}$  moeten worden aangenomen\*\*.

Hall<sup>16</sup> heeft later laten zien, dat bij het aannemen van een  $\Delta V$  van  $10 \text{ cm}^3/\text{grat.}$  en het toentertijd al bekende P.T.-diagram van koolstof, het totaal uitgesloten moest worden geacht, om grafiet rechtstreeks, dus zonder katalysator, in diamant om te zetten.

De recente proeven van Bundy<sup>17</sup> hebben echter laten zien, dat bij ca.  $150 \text{ kb}$  en  $3500^\circ\text{K}$  het wel degelijk mogelijk is de transformatie van grafiet in diamant rechtstreeks te laten verlopen.

\*  $\Delta V_f$  afgekort voor 'volume of formation'

$\Delta V_m$  afgekort voor 'volume of motion'

\*\* Deze waarde moet vergeleken worden met een volume van grafiet:  $5.1 \text{ cm}^3/\text{grat.}$  en van diamant:  $3.4 \text{ cm}^3/\text{grat.}$



De waarde van de berekening van het 'activerings-volume', en de daar eventueel uit voortvloeiende consequenties moet niet worden overschat. Het is namelijk zeer gevaarlijk om de bij 1 atmosfeer berekende waarde voor de atoomstraal, eventueel met een correctie voor de compressibiliteit, te extrapoleren tot in het gebied van de tien-duizenden atmosfeer en daarboven. Vele bij metalen gevonden transformaties, zoals bijv. in Ce, Yb en Ba worden momenteel verklaard door het aannemen van een veranderde bezetting van de elektronenbanen van het atoom. Zo zou bij cerium<sup>18</sup>, evenals bij ytterbium<sup>19</sup> een elektron van de 4f-schil naar de 5d-schil overgaan, bij barium<sup>20</sup> van 6s naar 5d.

Dit gaat gepaard met een abnormaal grote compressibiliteit. De straal van het ceriumatoom verandert bij ca. 10 000 atmosfeer van 1.82 Å in 1.71 Å, bij ytterbium treedt bij 40 000 atmosfeer een verandering op van 1.82 Å naar 1.75 Å.

Er zijn bij de diamantsynthese duidelijke aanwijzingen gevonden, die wijzen op een geladen toestand van de koolstofatomen, gedurende de transformatie<sup>21</sup>. Dit verklaart de discrepantie tussen de berekening van Eyring, Cagle<sup>15</sup> en Hall<sup>16</sup>, en de resultaten van Bundy<sup>17</sup>. Ook het feit dat het activeringsvolume voor koolstof in ijzer gelijk nul is<sup>22</sup>, leidt ertoe ion-toestanden aan te nemen.

Onder hoge druk kan dus 'electronstripping' optreden, hetgeen tot zeer kleine waarden voor het activerings-volume aanleiding kan geven.

Naast diffusie, veelal onder goed gedefinieerde hydrostatische drukken gemeten, moet ook met de *niet-hydrostatische drukcomponent*, die gedurende de gecombineerde druk en temperatuurbehandeling aanwezig is, ernstig rekening worden gehouden. De meeste vaste stof-hoge druk reacties vinden niet plaats onder hydrostatische omstandigheden, maar in betrekkelijk eenvoudige apparatuur van twee stempels die op elkaar drukken, of een combinatie van stempel en cilinder. Een bespreking van deze apparatuur moet hier achterwege blijven, verwezen kan worden naar de vele op dit gebied in de laatste jaren gepubliceerde overzichtsartikelen<sup>23</sup>.

Dachille en Roy<sup>24</sup> hebben aan de normaliter al aanwezige drukgradiënten nog extra afschuivingskrachten toegevoegd, door gedurende de druk-temperatuur behandeling één van de twee op elkaar drukkende stempels,

TABEL II

| Rooster | Diffusie-type   | $\Delta V_r$ | $\Delta V_m$ | $\Delta V_r + \Delta V_m$ |
|---------|-----------------|--------------|--------------|---------------------------|
| f.c.c.  | substitutioneel | 1            | 0.8          | 1.8                       |
|         | interstitieel   | 3            | 0.01         | 3.0                       |
| b.c.c.  | substitutioneel | 1            | 0            | 1.0 *                     |
|         | interstitieel   | Volumen      | 0            | Volumen                   |
|         |                 | interst. at. |              | interst. at.              |

\* Voor het geval van relaxatie rondom de vacature worden de waarden  $\Delta V_r \sim 0.3$ ;  $\Delta V_m \sim 0.7$ .

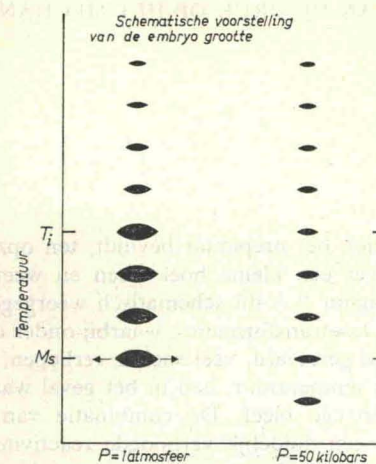


Fig. 8. Effect van de hoge druk behandeling op de grootte van de martensitische embryo's, als functie van de temperatuur, waarbij de drukbehandeling heeft plaats gehad (naar 13).  $T_i$  = invriestemperatuur.

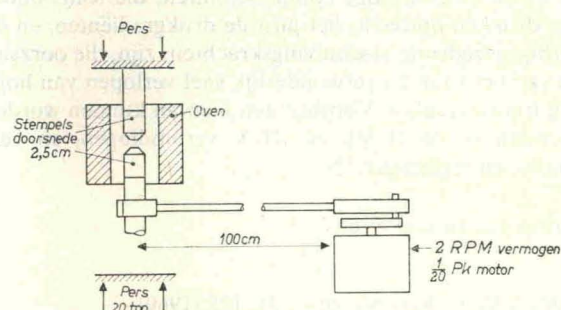


Fig. 9. Schematisch diagram van de uniaxiale hoge druk apparatuur met roterende onderstempel (naar 24).

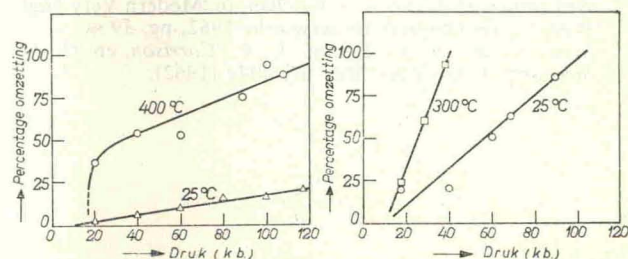


Fig. 10. De hoeveelheid  $PbO_2$  II, uitgaande van  $PbO_2$  I (rutil), als functie van de druk bij verschillende temperaturen. Reactietijd in alle gevallen 10 minuten. Links zonder roterende stempel, rechts met (naar 24).

TABEL III<sup>14</sup>

Activeringsvolume voor diffusie

| Systemen | Structuur | Gemeten grootheid              | $\Delta V_{exp}$ cm <sup>3</sup> /mol. | molair vol. cm <sup>3</sup> /mol. |
|----------|-----------|--------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|
| Li       | b.c.c.    | $\Delta V_r + \Delta V_m$      | 3.4                                    | 13.1 (vol.Li)                     |
| Na       | b.c.c.    | $\Delta V_r + \Delta V_m$      | 12.4                                   | 24 (vol.Na)                       |
| Ag       | f.c.c.    | $\Delta V_r + \Delta V_m$      | 9.2                                    | 10.3 (vol.Ag)                     |
| Pb       | f.c.c.    | $\Delta V_r + \Delta V_m$      | 13.0                                   | 18.2 (vol.Pb)                     |
| V-O      | b.c.c.    | $\Delta V_m - V_{int.}$        | 1.7                                    | 2? (vol.O)                        |
| Fe-C     | b.c.c.    | $\Delta V_m - V_{int.}$        | 0.0                                    | 2? (vol.C)                        |
| AgBr     | NaCl      | $\Delta V_m - \Delta V_{vac.}$ | 7.4                                    | 9 (vol.Ag)                        |



waartussen zich het preparaat bevindt, ten opzichte van de andere over een kleine hoek heen en weer te laten draaien. In figuur 9 is dit schematisch weergegeven. Het bleek nu dat fasetransformaties, waarbij onder druk tegelijkertijd werd geroteerd, veel sneller verliepen, of wel al bij veel lager temperatuur, dan in het geval waarbij deze rotatie achterwege bleef. De combinatie van druk en draaiing had een duidelijk verhoogde reactiviteit tot gevolg. In figuur 10 is dit naast elkaar weergegeven voor de transformatie van het  $\text{PbO}_2$  van de bij 1 atm stabiele rutielstructuur naar de hoge druk modificatie. Uiteraard geldt een en ander alleen binnen het gebied van thermodynamische stabiliteit van de te vormen fase.

Het is waarschijnlijk, dat naast het al vermelde effect van de abnormaal hoge compressibiliteit, die soms onder hoge drukken optreedt, het juist de drukgradiënten, en de daarbij optredende afschuivingskrachten, zijn, die oorzaak zijn van het vaak zo verwonderlijk snel verlopen van hoge druk transformaties. Voorbeelden hiervan kunnen worden gevonden bij de II-VI, en III-V verbindingen, en vele metalen en legeringen<sup>25</sup>.

Eindhoven, 16 juni 1965

- <sup>1</sup> Hall, H. T., Rev. Sci. Instr. **31**, 125 (1960).
- <sup>2</sup> Platen, B. von, in 'Modern Very High Pressure Techniques', Butterworths, London 1962, pg. 118 ss.
- <sup>3</sup> Bridgman, P. W., 'The Physics of High Pressure', G. Bell and Sons, Ltd., London, 1958.
- <sup>4</sup> Basset, J., Soc. Franc. d. Phys. **427**, 9 (1939).
- <sup>5</sup> Bundy, F. P., J. Chem. Phys. **38**, 631 (1963).
- <sup>6</sup> Drickamer, H. G. en A. S. Balchan, in 'Modern Very High Pressure Techniques', Butterworths 1962, pg. 39 ss.
- <sup>7</sup> Sclar, C. B., A. P. Young, L. C. Carrison en C. M. Schwartz, J. Geophys. Res. **67**, 4049 (1962).

- <sup>8</sup> Stishow, S. M. en S. V. Popova, GeoKhimiya **10**, 837 (1961).
- <sup>9</sup> Dachille, F. en R. Roy, Am. J. Sci. **258**, 225 (1960).
- <sup>10</sup> Romeyn, F. C., Dissertatie Leiden 1958.
- <sup>11</sup> Liebertz, J. en C. J. M. Rooymans, Z. Phys. Chem. Neue Folge **44**, 242 (1965).
- <sup>12</sup> Kaufman, L., in 'Solids under Pressure', McGraw Hill 1963, pg. 303 ss.
- <sup>13</sup> Kaufman, L., A. Leyenaar en J. S. Harvey, in 'Progress in Very High Pressure Research', John Wiley & Sons Inc., New York, 1961, pg. 90.
- <sup>14</sup> Lazarus, D. en N. H. Nachtrieb, in 'Solids under Pressure', McGraw Hill, 1963, pg. 43 ss.
- <sup>15</sup> Eyring, H. en F. W. M. Cagle, Z. Elektrochem. **56**, 480 (1952).
- <sup>16</sup> Hall, H. T., in 'Proc. of the Symp. on High Temperature - A tool for the future', Berkeley, Calif.; June 1956, pg. 161 ss.
- <sup>17</sup> Bundy, F. P., J. Chem. Phys. **38**, 1144 (1963).
- <sup>18</sup> Lawson, A. W. en T. Y. Tang, Phys. Rev. **76**, 301 (1949).
- <sup>19</sup> Jayaraman, A., Phys. Rev. **137**, A 179 (1965).
- <sup>20</sup> Hall, H. T., J. D. Barnett, L. Merrill, Science **139** (3550), 111 (1963).
- <sup>21</sup> Alekseev, E. S., Sov. Phys. Solid State **4**, 2688 (1962).
- <sup>22</sup> Cannon, P., J. Am. Chem. Soc. **84**, 4253 (1962).
- <sup>23</sup> Cannon, P. en E. T. Conlin, 'Reactivity of Solids', Proceedings 5th I.S.R.S. München 1964, Elsevier Amsterdam, p. 362 ss.
- <sup>24</sup> Bosman, A. J., P. E. Brommer en G. W. Rathenau, Physica **23**, 1001 (1957).
- <sup>25</sup> Wentorf, R. H., 'Modern Very High Pressure Techniques', Butterworths, London 1962.
- <sup>26</sup> Giardini, A. A. en E. C. Lloyd, 'High-pressure measurement', Butterworths, Washington 1963.
- <sup>27</sup> Gschneider, D. A., H. T. Hepworth en N. A. D. Parlee, 'Metallurgy at high pressures and high temperatures', Gordon and Breach, New York-London 1964.
- <sup>28</sup> Dachille, F. en R. Roy, in 'Proceedings 4th I.S.R.S. Amsterdam 1960', Ed. Elsevier, Amsterdam, pg. 502.
- <sup>29</sup> Rooymans, C. J. M., 'Reactivity of Solids', Proceedings 5th I.S.R.S., München 1964 en de bij deze voordracht gehouden discussie, Elsevier, Amsterdam, p. 100 ss.