

OPLOSBAARHEID VAN KOOLSTOF IN AU-NI EN CU-NI

Verslag van het afstudeerwerk van S.H. van den Brink
verricht op de Tussenafdeling der Metaalkunde,
in de fysisch-chemische vakgroep, onder leiding
van prof. Dr. J.L. Meijering.

Delft, december 1971.

Inhoud

	blz.
Symbolenlijst	2
Uiteenzetting van kader en redenen	3
Theoretische beschouwing	4
Binaire systemen	
Ternaire systemen	
Experimenteel onderzoek	9
Opkolen	
Ontmenggebied	
Diffusie	
Resultaten	13
Discussie	17
Conclusie	20
Summary	21
Literatuur	22
Bijlagen - Figuren 1 t/m 22	
Figuren A t/m I	
Tabel I	
Foto's 1 t/m 4	

Lijst van gebruikte symbolen.

a	activiteit
c	concentratie
c_p	specifieke warmte
C_p	molaire warmtecapaciteit
f	activiteitscoëfficiënt
G	vrije enthalpie
ΔG	vrije vormingsenthalpie
$\bar{\Delta G}$	partiële molaire vrije enthalpie
H	enthalpie
ΔH	vormingsenthalpie
$\bar{\Delta H}$	partiële molaire enthalpie
K	evenwichtsconstante
N	mol fractie
p	partiële dampdruk
R	gasconstante
S	entropie
ΔS	integrale molaire mengentropie
$\bar{\Delta S}$	relatieve partiële molaire mengentropie
t	tijd
T	temperatuur
x, y, z	mol fractie
()	gasfase
{ }	opgelost

Uiteenzetting van kader en redenen

De Keijzer vermeldt in zijn proefschrift (1) het verschil in ontmenggedrag tussen Au-Ni-films en bulk Au-Ni. Zonder in te gaan op het mechanisme van deze ontmenging zijn voor dit verslag de volgende punten van belang:

Au-Ni-films werden verkregen door het gelijktijdig opdampen van goud en nikkel. De laagjes werden homogeen door te verhitten boven de kritische temperatuur van goud-nikkel (812°C) en daarna af te schrikken. Echter niet altijd werden de laagjes homogeen.

Bij verhitting op 850°C bijvoorbeeld bleek soms een ontmenging op te treden. De Keijzer verklaarde dit door aan te nemen, dat koolstof, ontstaan door ontleding van koolwaterstoffen uit het restgas in de vacuumruimte, oploste in de Au-Ni-laagjes, waardoor de kritische temperatuur van het ontmenggebied hoger zou worden.

Immers past men het regeltje van Bancroft en Timmermans toe - de mengbaarheid van twee componenten wordt slechter door toevoeging van een derde, die t.o.v. één van de andere veel slechter mengt - dan is dit duidelijk. Koolstof lost nl. veel beter op in nikkel dan in goud.

Proeven van Fukano (2), Kahn en Francombe (3) aan Au-Ni-films toonden eveneens een ontmenging aan boven het binaire kritische punt.

Teneinde het gedrag van koolstof nader te bestuderen heeft De Keijzer (1) experimenten gedaan aan massieve goud-nikkel-legeringen.

Magnetische metingen toonden aan, dat er ondanks een C-gehalte van 3 at. % in een fifty-fifty Au-Ni-legering in het gebied van 780°C - 900°C geen ontmenging optrad.

Interdiffusie-metingen bij 825°C leverden niet het bewijs dat koolstof het kritische punt van het ontmenggebied van massieve goud-nikkellegeringen verhoogt. Integendeel, de drijvende krachten in Au-Ni-C bleken groter te zijn dan in Au-Ni, m.a.w. de kritische temperatuur zou door koolstof verlaagd worden. In dit verslag zal getracht worden, de invloed van koolstof op Au-Ni-legeringen na te gaan, t.w. - de oplosbaarheid van koolstof boven het kritische punt

- de invloed van koolstof op het kritische punt.

Gezien de overeenkomst in thermodynamische eigenschappen van Cu-Ni en Au-Ni en de verschillen tussen Pd-Au en Pd-Cu enerzijds en Au-Ni anderzijds, zal ook in deze legeringen de koolstofoplosbaarheid bepaald worden.

Tenslotte zullen enige diffusieproeven uitgevoerd worden aan Au-Ni-C koppels.

Theoretische beschouwingen

Om een duidelijk inzicht te krijgen in de oplosbaarheid van koolstof in de genoemde legeringen, is het van belang de volgende binaire systemen te bestuderen:

AuNi, CuNi, PdAu, PdCu,
Ni-C, Au-C, Pd-C, Cu-C.

Daarnaast zal aandacht besteed worden aan de ternaire systemen Au-Ni-C, Cu-Ni-C, Pd-Cu-C en Pd-Au-C.

- Het systeem goud-nikkel -

Het Au-Ni-systeem (fig. 1) vertoont een ontmenggebied met een kritische temperatuur van 812°C bij $x_{\text{Au}} = 0,29$. Boven T_{kr} is er een volledige oplosbaarheid in de vaste toestand.

Het systeem heeft verder een smeltpuntsminimum. Uit het fase-diagram (fig. 1) mag men verwachten dat er een afwijking is van de Wet van Raoult ($f_1 = f_2 = 1$ d.w.z. $a_1 = (1-x)$ en $a_2 = x$), immers de wederzijdse oplosbaarheden van goud en nikkel zijn beneden T_{kr} vrij beperkt. Uit fig. 2 blijkt, dat de afwijkingen positief zijn. Tevens mag men uit het fase-diagram verwachten, dat de mengenthalpieën van Au-Ni positief zullen zijn, d.w.z. warmte wordt geabsorbeerd, als goud en nikkel isotherm gemengd worden. In fig. 3 zijn de relatieve partiële enthalpieën $\Delta\bar{H}_{\text{Ni}}$, $\Delta\bar{H}_{\text{Au}}$ en de integrale molaire enthalpieën ΔH weergegeven. Men merke op, dat de waarden vrij hoog zijn en dat het verloop van de enthalpie niet symmetrisch is. Dit moet verklaard worden uit het feit, dat de atoomgroottes van de zuivere metalen veel verschillen (circa 15%) en dat er een belangrijke interactie is tussen de elektronen van de 6s-band van goud en de niet gevulde 3d-band van nikkel.

In fig. 4 zijn de relatieve partiële en integrale molaire mengentropieën weergegeven. Het verloop is vrij symmetrisch. De excessentropie

$\Delta S_{\text{ex}} = \Delta S_{\text{meng}} - \Delta S_{\text{Gibbs}}$ (1) blijkt vrij behoorlijk te zijn

(900°C , $x_{\text{Ni}} = 0,5$, $\Delta S_{\text{ex}} = 0,47 \text{ cal/mol}^{\circ}\text{C}$).

Voor deze hoge excessentropie zijn wel een aantal oorzaken aan te wijzen:

- de warmtecapaciteit van de oplossing is groter dan de gemiddelde warmtecapaciteit van de componenten, d.w.z. een toename van de vibratie-entropie

$$\int_0^T \Delta C_p \, d \ln T, \text{ waarbij } \Delta C_p \text{ de afwijking van de Kopp-Neumannregel is.}$$

Een dergelijke afwijking kan komen van het grote verschil in atoomgrootte; daardoor is er een roosterverslapping (zie afwijkingen van de Wet van Vegard - fig. 5).

(Verstijving van het rooster geeft een negatieve S_{ex}).

- door afwijking van de randomverdeling is er een negatieve S_{ex} .

- Het systeem koper-nikkel -

Het koper-nikkel-systeem lijkt in vele opzichten op dat van goud-nikkel (fig. 6). Het bezit eveneens een volledige oplosbaarheid (tenminste bij hoge temperatuur). Ook bij Cu-Ni vertoont het activiteitsverloop positieve afwijkingen van de Wet van Raoult (fig. 6.1). De mengenthalpie is positief en flink asymmetrisch (fig. 8); de excess-entropie is negatief (fig. 7). Aangezien de groottes van de Cu en Ni-atomen slechts 2% verschillen en er een geringe afwijking (fig. 9) is van de Wet van Vegard, zal de voornaamste bijdrage aan de excess-entropie komen, van de afwijkingen in de randomverdeling en van de elektroneninteracties.

Wat dit laatste betreft zijn de systemen Au-Ni en Cu-Ni analoog. Legeren heeft hier tot gevolg, dat de elektronen uit de 6s-band van Au en de 4s-band van Cu de 3d-band van nikkel opvullen. De samenstelling, waarbij de 3d-band vol is, is voor beide systemen dezelfde ($x_{Ni} = 0,3$).

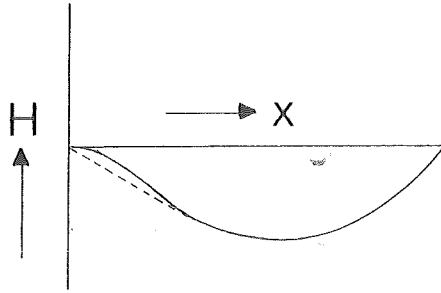
Uit de thermodynamische gegevens en uit metingen aan geleiding en magnetisme van Cu-Ni-legeringen en uit onderzoekingen aan Cu-Ni-X systemen heeft men aanwijzingen, dat Cu-Ni een ontmenggebied bezit van dezelfde vorm als bij Au-Ni met een T_{kr} van circa 300°C. Dat ontmenging niet of nauwelijks optreedt is een kinetische kwestie. De sprongfrequentie zou nl. te laag zijn (1-10/dag).

- Het systeem koper-palladium -

Pd en Cu vormen bij hoge temperaturen een continue reeks van vaste oplossingen. Geordende structuren treden op beneden 883 K (fig. 10) t.w. α' (f.c.c.), α'' (tetr.) en β (b.c.c.).

In fig. 11 zijn de activiteitscurven weergegeven. De activiteiten van Cu hebben een grote negatieve afwijking van de idealiteit. De Pd-activiteiten zijn evenmin ideaal en vertonen aan de Pd-rijke kant zelfs een positieve afwijking van de Wet van Raoult.

Dit merkwaardige verloop wordt meestal veroorzaakt door een negatieve (H-x) curve van de gedaante:



Echter in dit geval verloopt de enthalpie vrij normaal (zie fig. 12) en moet het bovengenoemde gedrag geweten worden aan de indeuking in de S-x-curve (zie fig. 13).

In fig. 13 vindt men de vormingsentropieën. Het verloop is asymmetrisch en de waarden liggen lager dan de ideale, vermoedelijk t.g.v. clustering.

- Het systeem goud-palladium -

Goud en palladium zijn volledig mengbaar. Er zijn geen aanwijzingen voor overgangen in de vaste toestand (zie fig. 14). Er zijn helaas geen uitgebreide thermodynamische gegevens over Au-Pd bekend. Schmahl (10) bepaalde uit evenwichtsmetingen met zuurstof het activiteitsverloop als in fig. 15. Darby (9) bepaalde ΔH bij kamertemperatuur (fig. 16).

- Koolstofoplosbaarheden in Au, Ni, Pd en Cu -

De evenwichtsoplosbaarheid in al deze metalen voldoet aan de Wet van Henry, mede door de geringe concentraties, d.w.z. in evenwicht met grafiet is:

$$\frac{C_c}{1-2C_c} = \exp \left\{ - \frac{\Delta \bar{H}_c}{KT} \right\} \exp \left\{ \frac{\Delta \bar{S}_c}{K} \right\} \quad (\text{lit. 11})$$

waarin C_c = atoomfractie koolstof

$$\overline{\Delta H}_c = H_c - H_{gr}^0 = \text{relatieve partiële enthalpie voor een C-atoom in oplossing}$$

$$\overline{\Delta S}_c = S_c - S_{gr}^0 = \text{relatieve partiële excess-entropie.}$$

$\frac{C_c}{1-2C_c}$ uit gezet tegen $\frac{1}{T}$ voor de genoemde metalen vindt men in de fig. 17,

18, 19 (lit. 12, 13, 14).

Men merke op, dat de C-oplosbaarheid in Pd vrij hoog is, vermoedelijk om dezelfde redenen, als waarom ook de H-oplosbaarheid zo groot is. Volledigheids- halve zijn in tabel I nog de thermodynamische parameters weergegeven van koolstof in de diverse elementen.

- Het systeem goud-nikkel-koolstof-

Koolstofoplosbaarheid in goud-nikkel.

Koolstof lost in Au-Ni interstitieel op (octaëderholten). Men zou kunnen verwachten, dat toevoeging van goud aan nikkel deze oplosbaarheid doet toenemen. Immers door goud wordt de roosterparameter groter. In goud echter bezit koolstof een geringe oplosbaarheid vergeleken bij nikkel, zodat steeds meer interstitiële plaatsen ongunstig worden door een toenemende goud-omringing. Deze twee tegengestelde effecten zouden een maximum in de koolstofoplosbaarheid kunnen geven.

Invloed van C op T_{kr} van Au-Ni.

Zoals in het hoofdstuk "Kader en redenen" vermeld is, geldt vaak voor substitutiële oplossingen het regeltje van Bancroft en Timmermans.

Het is echter de vraag of dit ook op interstitiële oplossingen van toepassing is. Experimenteel is dit voor Au-Ni-C gemakkelijk te verifiëren.

Immers de twee invloeden, die koolstof kan hebben, zijn:

- a. het kritische punt gaat naar hogere temperatuur
- b. het kritische punt gaat naar lagere temperatuur.

Beide mogelijkheden zijn (niet op schaal, en rekening houdend met een evt. verhoogde C-oplosbaarheid) weergegeven in de figuren 20a en b.

Is geval a van toepassing, dan geraakt men door een voldoende hoog C-gehalte in een 3-fasengebied, d.w.z. vrijwel zuivere koolstof, een nikkel-, en een goudrijk precipitaat.

Is geval b juist, dan is het resultaat een 2-fasengebied, dus een Au-Ni-mengkristal, verzadigd aan C, en vrije koolstof.

Door geschikte samenstellingskeuze, gloeiprocessen en microscopisch onderzoek moet het mogelijk zijn uit te maken, welke van deze 2 mogelijkheden juist is.

Het systeem koper-nikkel-koolstof.

Zoals gezegd, lijkt Cu-Ni veel op Au-Ni qua thermodynamische eigenschappen. Echter de roosterparameter verandert niet veel met de samenstelling. Daardoor kan men niet verwachten, dat, als het juist is dat het geometrische effect bij Au-Ni de oorzaak is van de verhoogde oplosbaarheid, ook hier een C-maximum zal optreden. Treedt dit effect wel op, dan is kennelijk onze veronderstelling, wat betreft het geometrische effect, verkeerd of op zichzelf onvoldoende geweest.

De systemen Pd-Au-C en Pd-Cu-C.

Volledigheidshalve is het interessant te bekijken wat het C-verloop is in Pd-Au en Pd-Cu. Deze beide systemen bezitten een negatieve enthalpie, in tegenstelling tot Au-Ni en Cu-Ni. Men mag algemeen verwachten, dat de C-oplosbaarheid ongeveer voldoet aan:

$$\ln x_c = (1-x_2) \ln x_c^{(1)} + x_2 \ln x_c^{(2)} \quad (\text{lit. 15}) \quad (3)$$

waarin x_c = koolstofgehalte in de betreffende legering,

$x_c^{(1)}$ en $x_c^{(2)}$ het C-gehalte is in de zuivere componenten.

Experimenten

- Materiaal -

De zuivere metalen werden betrokken van de firma Drijfhout N.V., t.w.:
99,9% Au, 99,9% Pd, 99,9% Cu, 99,99% Ni.

- Preparaten voor opkolen -

Ter bepaling van de oplosbaarheid van koolstof, werd uitgegaan van legeringen met de volgende samenstellingen:

Ni, Ni + 2, 4, 5, 8, 10, 20, 30, 40^a/o Au

Ni, Ni + 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40^a/o Cu

Pd, Pd + 10, 20, 30, 40^a/o Au

Pd, Pd + 10, 20, 30, 40^a/o Cu

De legeringen werden vervaardigd door de juiste hoeveelheden samen te smelten onder argon, in de boog, getrokken op het z.g. "knoopjesapparaat". Om een homogene legering te verkrijgen werden de "knoopjes" diverse malen omgedraaid en opnieuw gesmolten. De legeringen werden koud uitgewalst, eventueel met tussengloeelingen. Het uiteindelijk resultaat waren plaatjes met een dikte van circa 0,3 mm en een gewicht van 1 gram.

- Gloeien en opkolen -

Homogeengloeien werd op 900^oC uitgevoerd in een argonatmosfeer, in dezelfde oven, als waarin ook de opkoling plaats vond. De gloeitijden bedroegen nooit minder dan 24 uur.

Opkolen vond plaats in een geschikt CH₄/H₂-mengsel. Het mengsel werd gevormd door, via flowmeters, de juiste hoeveelheden van voldoende zuiverheid samen te brengen in een reactievat. Het gas werd daarna met een geschikte stroomsnelheid door de oven geleid. Opkolen via de gasfase heeft als voordeel, dat een geschikte gassamenstelling geen grafiet geeft aan het preparaatoppervlak. Dit in verband met de analyse, die immers alleen de hoeveelheid interstitieel opgeloste koolstof moet geven.

Ter bepaling van een geschikte gassamenstelling gaat men als volgt te werk: Zuivere koolstof reageert met waterstof onder de vorming van methaan volgens de vergelijking:



De evenwichtsconstante voor de reactie is

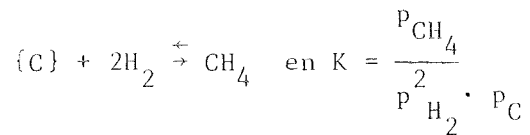
$$K' = K \cdot p_C^o = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2}$$

Voor K' zal de waarde van Richardson (lit. 16) aangehouden worden, t.w.:

$$\log K' = \frac{4711}{T} - 5,719 \quad (6)$$

Komt de koolstof niet vrij voor, maar is deze in het metaal opgelost, dan is zijn dampdruk concentratie-afhankelijk.

Voor de reactie met waterstof geldt nu:



Deling van p_C en p_C^o levert:

$$a_c = \frac{p_C}{p_C^o} = \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2} \cdot K' \quad (7)$$

Bij een bepaalde temperatuur volgt dus de koolstofactiviteit uit de partiële drukken van de gascomponenten. Dit is belangrijk, omdat de CH_4 - H_2 verhouding zo gekozen kan worden, dat $a_c < 1$ is, d.w.z. er is geen roetende werking van het mengsel; het koolstofgehalte in het materiaal stelt zich in behorende bij de gekozen activiteit. In feite bepaalt men dus C-gehalten op equi-activiteitslijnen in het diagram.

Neemt men $a_c = 1$ en $p_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$, dan vindt men bij 800°C 4 vol. % CH_4 en
bij 1000°C 1 vol. % CH_4 .

De eis, dat $a_c < 1$ moet zijn, heeft als nadeel dat de gassamenstelling niet langdurig dezelfde blijft; men moet nl. vrij grote stroomsnelheden voor de waterstof gebruiken, waardoor de druk in de waterstofcilinders tijdens de proef tamelijk snel terug loopt. Alleen achteraf kan dus a_c bepaald worden.

De proeven worden verhoudingsgewijs uitgevoerd, d.w.z. uitgewalste plaatjes van verschillende samenstelling, worden gelijktijdig en op dezelfde plaats in de oven opgekoold.

Nauwlettend werd er op toegezien, dat er door het opkolen geen ontmenging optrad en dat de opkolingstijden voldoende lang waren.

- Analyse -

Gebruik is gemaakt van de gasvolumetrische methode; het materiaal wordt verbrand en uit de verbindingsgassen bepaalt men de hoeveelheid C. De fout in de analyse is vrij groot (5%); dit zal echter gezien de resultaten geen bezwaar blijken te zijn.

- Preparaten ter bepaling van het ontmenggebied van Au-Ni-C -

Uitgegaan werd van knooppjes met de samenstelling Ni + 40 at % Au. In een kwartsbuisje werd hierbij de juiste hoeveelheid grafiet (3 at %) gevoegd. Het buisje werd gevuld met argon en dichtgesmolten. In een oven werd het geheel gedurende 3 uur op 1400°C gehouden. De smelt werd nu afgeschikt, in water, tot kamertemperatuur. De smelttoestand werd a.h.w. ingevroren. De verkregen Au-Ni-C legering werd gedurende 7 dagen onder grafietpoeder gegloeid op 850°C .

Als referentie kreeg een Au-Ni legering met dezelfde Au-Ni verhouding dezelfde smelt- en gloeibehandeling. Aldus kan de invloed van koolstof vastgesteld worden.

Als controle werd nog een tweede weg bewandeld. NiAu30 werd bij 950°C opgekoold tot verzadiging. Daarna werd in dezelfde oven afgekoeld naar 780°C en werd de ovenatmosfeer zo ingesteld dat het mengsel roette.

Op deze temperatuur werd het preparaat 8 dagen gehouden.

Als referentie kreeg een NiAu30 legering dezelfde behandeling, echter in een argonatmosfeer.

- Diffusieproeven -

Interdiffusieproeven zijn gedaan door De Keyzer (lit. 1) aan Au-20 at % Ni/Ni en Au-20 at % Ni/Ni + $\frac{3}{4}$ at % C koppels bij 825^oC. Echter hierbij is alleen het goudgehalte als functie van de afstand bepaald. Het verdient wellicht aanbeveling om de proef te herhalen bij 900^oC en dan vooral op het gedrag van koolstof te letten.

Nu wordt er uitgegaan van Au/Ni +0,15gew % C koppels. De goudlaag werd langs galvanische weg aangebracht (50 μ). Wellen is hier niet zo gewenst, omdat er juist op de fasegrens ontmenging optreedt, waardoor de begintoestand niet precies gedefinieerd is. De koppels werden, onder argon gedurende 6 uur bij 900^oC gegloeid, geprepareerd en op C- en Ni-gehalte gescand.

Resultaten

- Opkoling -

In fig. A zijn weergegeven de equi-activiteits-koolstofgewichtpercentages tegen het initieel goudgehalte bij 875°C en 900°C.

Het verschil in de 2 curven bij 900°C volgt uit de activiteiten, d.w.z. uit

$$\log a_c = \log f_c + \log x_c$$

met $\log f_c = \frac{2622}{T} - 0,1784$ voor C in Ni

(activiteiten in Ni-C voldoen aan de Wet van Henry)

kan men a_c berekenen bij een bepaalde x_c .

Het is duidelijk, dat bij circa 20 at % Au een maximum in de C-oplosbaarheid optreedt. Volledigheidshalve is in fig. B de logaritme van de C-oplosbaarheid uitgezet.

In fig. C is het C-gehalte in Ni-Cu weergegeven. Ook hier treedt een maximum op en wel bij ongeveer 25 at % C. De verhoging is hier weliswaar minder dan bij AuNi, maar het effect is onmiskenbaar (zie ook fig. D).

Fig. E geeft voor Ni-Cu een vergelijking met de literatuurwaarden (lit. 17). Men krijgt de indruk, dat het maximum bij hogere temperaturen naar geringere Cu-gehalten verschuift.

De figuren F en G geven de C-gehaltenes in Pd-Au en Pd-Cu. Hier is een aflopende oplosbaarheid van de Pd-rijke kant naar de Cu-cq Au-rijke kant (zie (3)).

- Ontmenggebied -

- a. De foto's 1 en 2 geven de ongeëtste en geëtste NiAu 38,9 C2,9-legering weer in de toestand verkregen door vanaf 1400°C uit de smelt af te schrikken. In foto 1 zijn duidelijk de grafietlamellen en -nodulen zichtbaar. Foto 2 geeft naast dezelfde grafietverdeling een Ni-rijke fase. Foto 3 geeft het ongeëtste beeld na een gloeiing van 7 dagen op 850°C.

Er is nu meer grafiet zichtbaar; de koolstofoplosbaarheid bij die temperatuur is immers minder dan in de smelt.

Foto 4 geeft hetzelfde beeld als 3, maar dan geëtst. Het geheel is duidelijk 2 fasig, d.w.z. bestaat uit een Au-Ni mengkristal, verzadigd aan C, en vrije koolstof.

- b. Een opgekoold NiAu₃₀ preparaat bleek na 8 dagen gloeien op 780°C geen ontmenging te geven. Een NiAu₃₀ preparaat zonder C gaf reeds na zeer korte tijd op 780°C de bekende discontinue precipitatie te zien.

Concluderende kan men zeggen dat uit a volgt dat T_{kr} omlaag gaat, en dat uit b volgt dat T_{kr} in ieder geval niet omhoog gaat.

- Diffusie -

In fig. 1 is weergegeven het Ni-, C-, en a_c -verloop van een koppel Ni - 0,15 gew. % C/Au na 6 uur gloeien op 900°C.

Het C-verloop is bepaald uit de berekende relatieve intensiteiten voor C- α straling als functie van de Au-Ni-verhouding in Au-Ni-legeringen met 0,2 gew. % C; bij deze berekeningen werden absorptie-effecten (Philibert, lit. 20) en atoomnummereffecten in rekening gebracht.

De pulsopbrengst voor C- α straling voor een legering van zuiver Ni met 0,2 gew. % C werd bepaald uit metingen aan een Fe₃C standaard.

De verhouding $\frac{\text{werkelijke puls opbrengst (voor } x \text{ gew. \% C)}}{\text{berekende puls opbrengst (voor 0,2 gew. \% C)}}$. 0,2 gew. %

bepaalt zodoende x.

In fig. 1 merke men op, dat het C-verloop te hoog ligt t.o.v. de uitgangskoncentratie (0,15 gew. % C).

Oorzaak hiervan is - principieel is het niet juist Fe₃C als referentie te gebruiken.

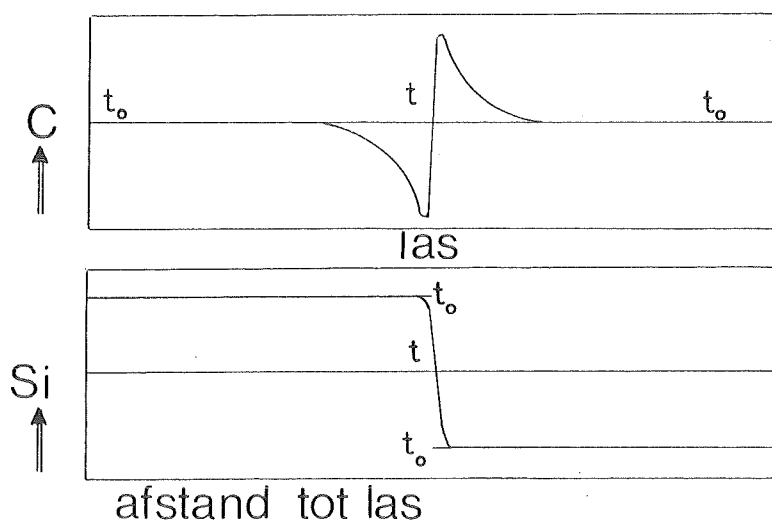
Mogelijke foutenbronnen zijn verder: -de spanning van 20 kV is in feite te hoog voor de koolstofanalyse (20 kV is gebruikt om simultaan met C de Ni-concentratie te bepalen; daardoor wordt het resultaat van de correctieberekening twijfelachtig), - er zijn onvoldoende gegevens bekend over absorptiecoëfficiënten in Au-Ni-C. (Hier is gebruik gemaakt van gegevens uit lit. 21).

Toch zal het koolstofverloop, bij meer betrouwbare analyses kwalitatief hetzelfde blijven; zeker als men uitgaat van relatieve C-gehalten.

Uit fig. I blijkt, dat er een verhoging in de koolstofconcentratie is opgetreden bij circa 12 at. % Au; daarvoor ligt een minimum bij circa 4 at % Au. Kennelijk is het gebied met hoger Au-gehalte thermodynamische zō gunstig, dat koolstof weggezogen wordt uit het gebied ernaast met lager Au-gehalte (vergelijk de oppervlakten). In feite vindt er dus een diffusie plaats van laag C-gehalte naar hoog C-gehalte ("uphill" diffusie).

Dergelijke verschijnselen worden wel meer gevonden, b.v. in Fe-Si-C/Fe-C-koppels, waarbij men gemakshalve het C-gehalte in beide koppelhelften even groot kiest. Het is nl. in het algemeen niet nodig, dat een bepaald element diffundeert naar een gebied met lagere concentratie (lit. 22 en 23). Afwijkingen van de thermodynamische idealiteit kunnen zo groot zijn, dat de concentratiegradiënt en de chemische potentiaalgradiënt of activiteitsgradiënt een verschillend teken hebben, hetgeen kan resulteren in een "uphill" (t.o.v. de concentratie)-diffusie.

In het FeSiC-koppel b.v. trekt de koolstof weg uit gebieden, waar Si zit, om thermodynamische redenen. Daar D_c^{Fe} en D_c^{FeSi} ongeveer 10^5 keer zo groot zijn als D_{Si} , zal de koostof zich anders gaan verdelen, terwijl het Si-gehalte nauwelijks verandert d.w.z.



Iets dergelijks doet zich voor bij Au-Ni-C. Echter hier moet de thermodynamische voorwaarde door het diffunderen van goud en nikkel ontstaan.

De koolstof gaat naar het Ni-Au gedeelte van de koppel toe. Dit proces wordt versneld in het gebied rond 20 at % Au, waardoor bij lagere Au-gehalten een minimum in C ontstaat, doordat de koolstof niet snel genoeg wordt aangevuld uit Ni-C (te lage D_c^{Ni}).

Het maximum in het C-verloop zal echter in de loop van de tijd verlaagd worden, en zal naar lagere goud-gehalten verschuiven. Immers door diffusie wordt het goudrijke deel van het koppel voor koolstof steeds interessanter, deels omdat het nikkelgehalte toeneemt (meer C is oplosbaar), deels omdat het verschil in C tussen het koolstofmaximum en het goudrijke gebied steeds groter dreigt te worden.

De mogelijkheid, dat het C-maximum nog het gebied rond 20 at % Au moet bereiken, is vermoedelijk wel uitgesloten gezien het hoge C-gehalte in het goudrijke koppeldeel.

Discussie

Dat bij Ni-Cu een verhoogde C-oplosbaarheid optreedt duidt er op, dat dit niet het gevolg is van een geometrisch effect.

Wel is de verhoging minder dan bij Au-Ni, zodat vermoedelijk verschillen in roosterparameter wel een rol spelen. Te meer omdat bij Pd-Au het C-verloop aan de Pd-rijke kant veel vlakker verloopt dan bij Pd-Cu.

Immers ook hier wordt de roosterparameter groter als men aan Pd goud toevoegt (zie fig. 21; lit. 18).

Een verklaring voor de bovengenoemde verschijnselen is moeilijk te geven. Kwalitatief zou men het geheel als volgt duidelijk kunnen maken:

- C heeft wisselwerking met Ni en Au.

Aangezien C beter in Ni dan in Au oplost, mag men aannemen, dat C zich bij voorkeur ophoudt in octaëders, die rijk zijn aan Ni.

Omgekeerd zal de vorming van Ni-rijke octaëders bevorderd worden door de aanwezigheid van C, d.w.z. T_{kr} gaat omhoog.

Dit laatste is in tegenspraak met het experiment.

Het verklaart niet dat de C-oplosbaarheid door Au aan Ni toe te voegen (c.q. Cu aan Ni) omhoog gaat.

- Neemt men aan, dat C een belangrijke aantrekkende wisselwerking (positieve interacties) heeft met Au-Ni paren, d.w.z. bekijkt men steeds 3 tallen atomen, dan wordt de vorming van Ni-Au rijke octaëders bevorderd, (het goud-nikkel paar is niet erg sterk gebonden, zodat C-interacties met een Au-Ni-paar gunstig is), d.w.z. T_{kr} gaat omlaag (zie experimenten).

Neemt men tevens aan, dat deze interacties van C met een Au-Ni paar bulkconcentratie afhankelijk is, dan zou het best kunnen zijn, dat hierdoor bij circa 20 at % een maximum in de C-concentratie wordt gevonden (analoog voor 25% Cu in Cu-Ni). De verschuiving van het maximum bij 25% Cu naar 20% Au zou eventueel verklaard kunnen worden uit het geometrische effect.

Dat bij Pd-Au en Pd-Cu geen maximum optreedt, is te wijten aan de negatieve enthalpie. Immers hier komen A-B-interacties over het gehele concentratiegebied voor, zodat C hierop weinig invloed zal hebben.

Over een verschuiving van het kritische punt van Au-Ni door C valt kwalitatief nog wel wat meer te zeggen.

Stelt een z = molfractie koolstof
 x = molfractie Au
 y = molfractie Ni
 $u = y - x$
 $x + y + z = 1$, waarbij $z \ll 1$

dan moet $\frac{\delta^2 G}{\delta u^2} \cdot \frac{\delta^2 G}{\delta z^2} - \left(\frac{\delta^2 G}{\delta z \delta u}\right)^2 > 0$ zijn, als T_{kr} omlaag gaat door C-toevoeging.
 (en < 0 als T_{kr} omhoog gaat).

Nu is $\frac{\delta^2 G}{\delta z^2} = \frac{RT}{z(1-z)}$; voor $z \ll 1$ geeft dit $\left(\frac{\delta^2 G}{\delta z^2}\right) = \frac{RT}{z}$

Verder geldt: $\frac{\delta G}{\delta z} = v_z = RT \ln a_c$

zodat $\frac{\delta^2 G}{\delta z \delta u} = RT \frac{d \ln a}{du}$

Bovendien $\frac{\delta^2 G}{\delta u^2} = \frac{\delta^3 G}{\delta u^2 \delta z} \cdot z = z \cdot \frac{\delta}{\delta u} \left(\frac{\delta^2 G}{\delta u \delta z} \right) = R.T.z. \frac{d^2 \ln a}{du^2}$

Substitutie levert:

$$R.T.z. \frac{d^2 \ln a}{du^2} \cdot \frac{RT}{z} - (RT)^2 \left(\frac{d \ln a}{du}\right)^2 > 0$$

$$\text{of } \frac{d^2 \ln a}{du^2} - \left(\frac{d \ln a}{du}\right)^2 > 0 \quad (9)$$

Men kan deze vergelijking omrekenen naar z ; immers de hellingen

$\frac{d \ln a}{du}$ en $\frac{d \ln z}{du}$ zijn tegengesteld van teken. De krommingen eveneens zodat:

$$\frac{d^2 \ln z}{du^2} + \left(\frac{d \ln z}{du}\right)^2 < 0 \quad (10)$$

In feite moet men nu bij 812°C het verband kennen tussen z en u voor een bepaalde a_c .

Globaal kan men echter zeggen dat z evenredig met T verandert, zodat $z-u$ qua gedaante dezelfde blijft.

Even goed kan men dus de $z-u$ kromme bij 900°C bekijken.

In fig. A staat voor $a_c = 0,45$ de waarde van z voor bepaalde x .

Uitgedrukt in $\ln z$ en u staat het verband in fig. H.

Tussen $u = 0,85$ en $u = 0,45$ is dit verloop nagenoeg parabolisch en wel volgens

$$\ln z = -3,75 u^2 + 4,5 u - 2,60$$

Voor $u = 0,42$ (kritisch punt) geeft dit

$$\frac{d \ln z}{du} = 1,45$$

$$\frac{d^2 \ln z}{du^2} = -7,5$$

zodat $\frac{d^2 \ln z}{du^2} + \left(\frac{d \ln z}{du} \right)^2 < 0$ m.a.w. het kritische punt wordt verlaagd door

koolstof.

In het bovenstaande zijn vereenvoudigingen ingevoerd, met name de overgang van $812^{\circ}\text{C} \rightarrow 900^{\circ}\text{C}$.

Aan de andere kant zal (zie fig. E - C_{\max} verschuift met dalende T naar grotere x_{Cu}) ook voor Au-Ni het C-maximum vermoedelijk wel verschuiven naar grotere x_{Au} , met dalende temperatuur, waardoor $\frac{d \ln z}{du}$ in de richting van 0 gaat

en $\frac{d^2 \ln z}{du^2}$ bepalend is voor het verloop van T_{kr} .

Conclusies

1. Toevoeging van goud resp. koper en nikkel verhoogt de oplosbaarheid van koolstof.

Een maximum in de oplosbaarheid treedt op bij circa 20 at % Au resp. 25 at % Cu bij 900°C.

Toevoegingen van Au of Cu aan Pd doet de oplosbaarheid afnemen.

2. Koolstof doet het kritische punt van goud-nikkel dalen.
3. Deze daling kan duidelijk gemaakt worden aan de hand van de voorwaarde:

$$\frac{d^2 \ln z}{du^2} + \left(\frac{d \ln z}{du}\right)^2 < 0$$

4. In Ni-C/Au koppels treedt "uphill" diffusie op, voorafgegaan aan een minimum in de koolstofgradiënt.
5. Oorzaken voor een verhoogde koolstofoplosbaarheid en berekeningen van diffusiecoëfficiënten zijn vooralsnog niet te geven, door het gebrek aan en van informatie.

Ook de gebruikte interactie modellen (lit. 19) blijken niet in overeenstemming te zijn met bovengenoemde experimenten.

Summary

Recently De Keyzer (lit. 1) has raised surmises about the influence of carbon on bulk and evaporated gold-nickel alloys.

In this paper a comparison is made between the carbon solubilities, not only in Au-Ni, but also in Cu-Ni, Pd-Cu and Pd-Au. A vapor transport method has been used to measure these solubilities of graphite. The measurements indicate, that Au-Ni and Cu-Ni show a maximum in C-solubility at about 20 at % Au, 25 at % Cu resp., at 900°C.

However the solubility of C in Cu-Ni is lower. It follows, that a geometric effect is not a sufficient condition for this increase of C in Au-Ni.

Annealing experiments were performed to obtain more information about influence of carbon on the critical temperature of the miscibility gap of gold-nickel. It is assumed, that carbon lowers the critical point. A simple condition is derived to describe this shift.

Diffusion measurements of C in Ni-C/Au-couples show a "uphill" diffusion in the region of about 12 at % Au, being accompanied with a withdrawal of carbon from Ni-rich parts of the specimen.

The result is a minimum and maximum in the concentration curve of carbon.

Literatuurlijst

1. De Keyzer, A.A.
Proefschrift, Delft 1970.
2. Fukano, IJ.
J. Phys. Soc. Jap, 16 (1961) 1195.
3. Kahn, I.H., M.H. Francombe
J. appl. phys, 36 (1965) 1699.
4. Hultgren, R. Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys, New York, 1963.
5. Sellars, C.M., F. Maak
Trans AIME, 236 (1966) 457.
6. Crawley A.F., D.J. Fabian
J. Inst. Met, 94 (1966) 39.
7. Rapp R.A., F. Maak
Acta Met, 10 (1962) 63
8. Coles B.R.
J. Inst. Met, 84 (1955) 346.
9. Myles, K.M., J.B. Darby
Acta Met, 16 (1968) 485.
10. Schmahl, N.G.
Z. anor. allg. Chemie, 266 (1951) 1
11. McLellan R.B.
Phase Stability in metals and alloys, New York, 1967.
12. Mc. Lellan R.B.
Scripta Met, 3 (1969) 389.
13. Mc. Lellan R.B., W.A. Dates, R.H. Siller
J. Less-Comm. Metals, 16 (1968) 71.
14. Dunn W.W., R.B. Ma Lellan, W.A. Dates
Trans. AIME, 242 (1968) 2129.
15. Wagner, C
Thermodynamics of alloys, London, 1952
16. Richardson,
J. Iron Steel Inst., 160 261.
17. Mc-Lellan R.B., P. Chraska
Mat. Sc. and Eng, 6 (1970) 176.

18. Maeland A, T.B. Flanagan
Can. Journ. of Physics, 42 (1964) 2364.
19. R.B. Mc-Lellan, P. Chraska
Mat. Sc. and Eng, 6 (1970) 176.
20. Philibert
Proc. 3^e Int. Symp in X-ray Optics and X-ray Micro-analysis,
Standford, 1962, Academic Press, New York 1963.
21. R.D. Dewey
Handbook of X-ray and micro-probe data,
Pergamon Press, 1969.
22. L.S. Darken, Trans AIME, 150 (1942) 157.
23. L.S. Darken, Trans AIME, 180 (1949) 430.

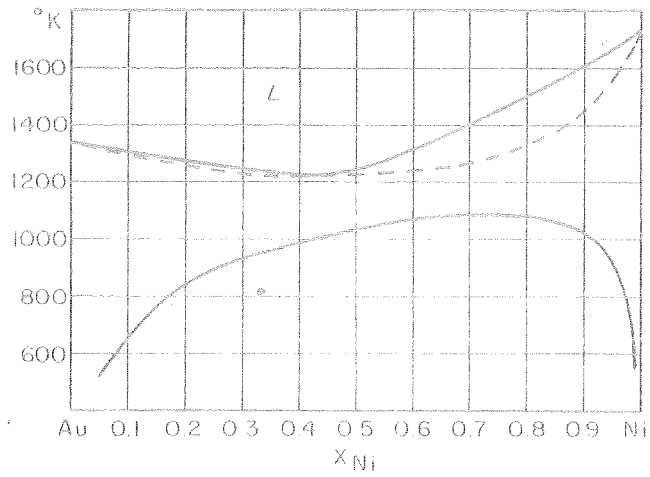


Fig.1. Toestandsdiagram Au-Ni (lit.4).

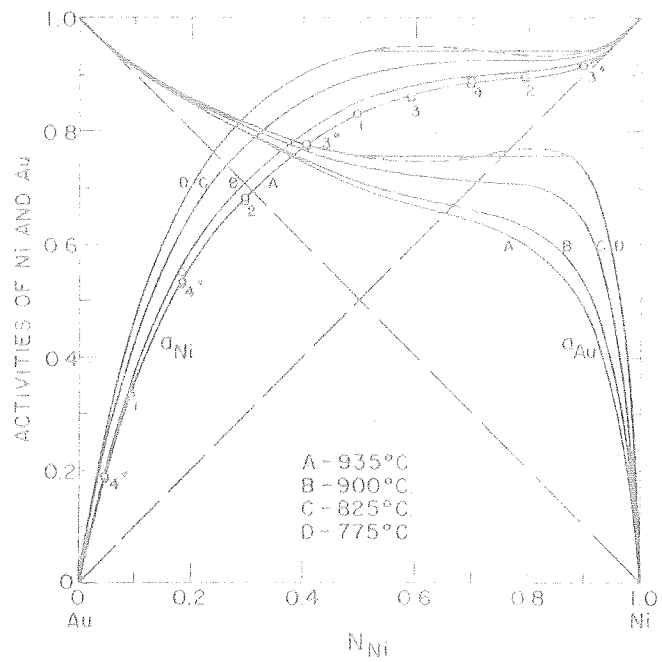


Fig.2. Activiteiten van goud en nikkel in goud-nikkel-legeringen (lit.5).

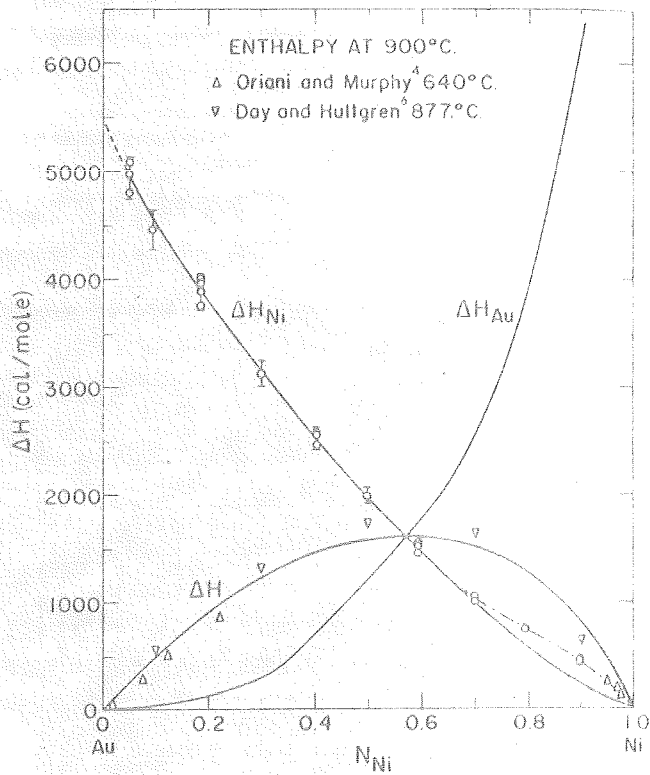


Fig.3. Relatieve partiële en integrale mengenthalpieën in goudnikkel(lit.5)

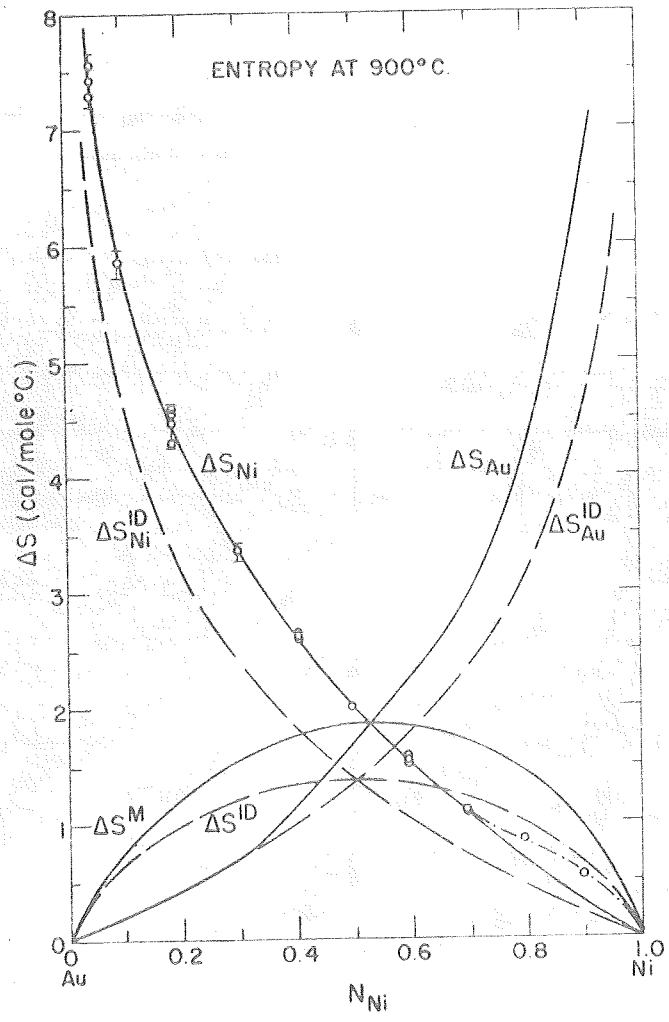


Fig.4. Relatieve partiële en integrale mengentropieën in goud-nikkel(lit.5).

TABLE I			
Lattice Parameters of Gold-Nickel Alloys at 25°C			
Ni, at.-%	a, kX	Ni, at.-%	a, kX
0	4.0702	50	3.8334
5	4.0497	55	3.8093
10	4.0280	60	3.7771
15	4.0080	65	3.7511
20	3.9834	70	3.7215
25	3.9600	75	3.6915
30	3.9347	80	3.6580
35	3.9105	85	3.6287
40	3.8897	90	3.5908
45	3.8593	95	3.5559
		100	3.5168

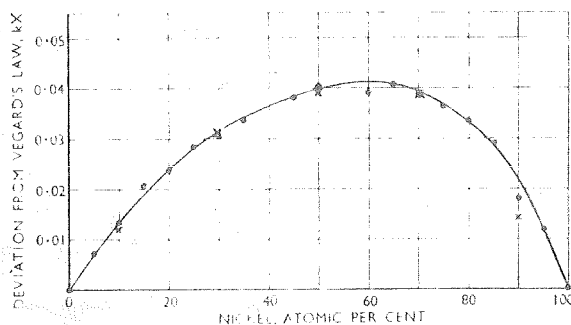


Fig. 1 Deviation from Vegard's law of lattice spacing of gold-nickel alloys at 25°C.
 • Present work - Dav³

Fig. 5. Roosterparameters en afwijkingen van de Wet van Vegard voor goud-nikkel bij 25°C (lit.6).

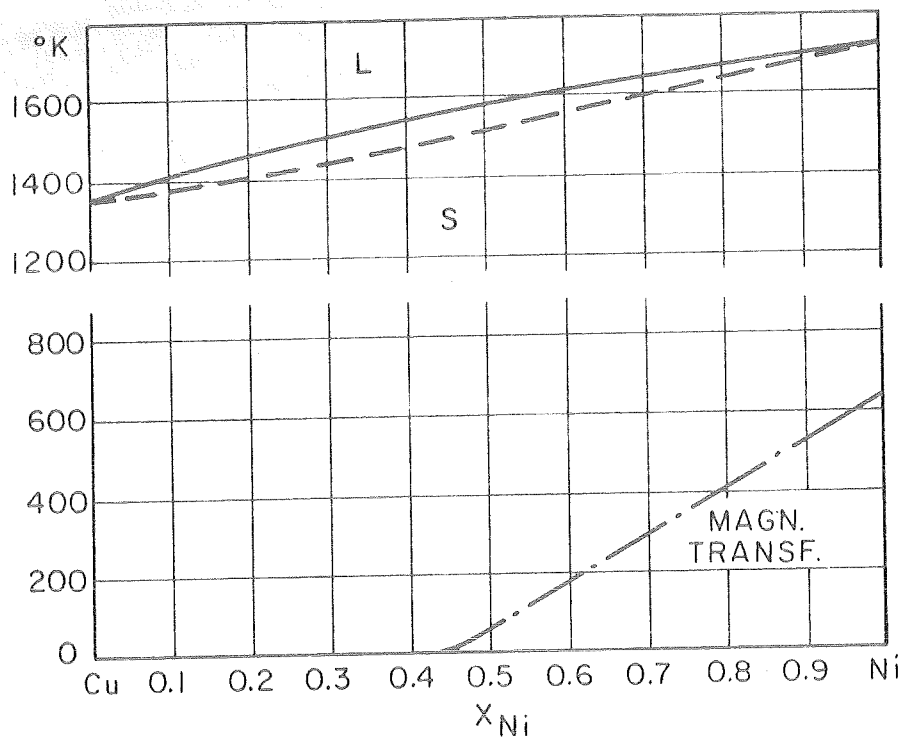


Fig. 6. Toestandsdiagram Cu-Ni (lit.4).

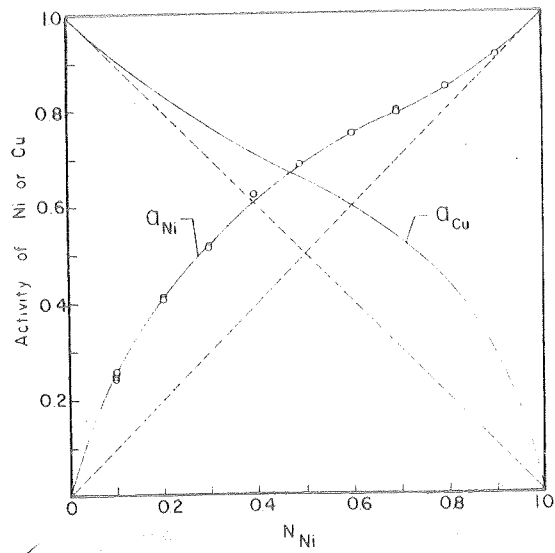


Fig.6.1. Activiteiten in Cu-Ni bij 1000°C (lit.7).

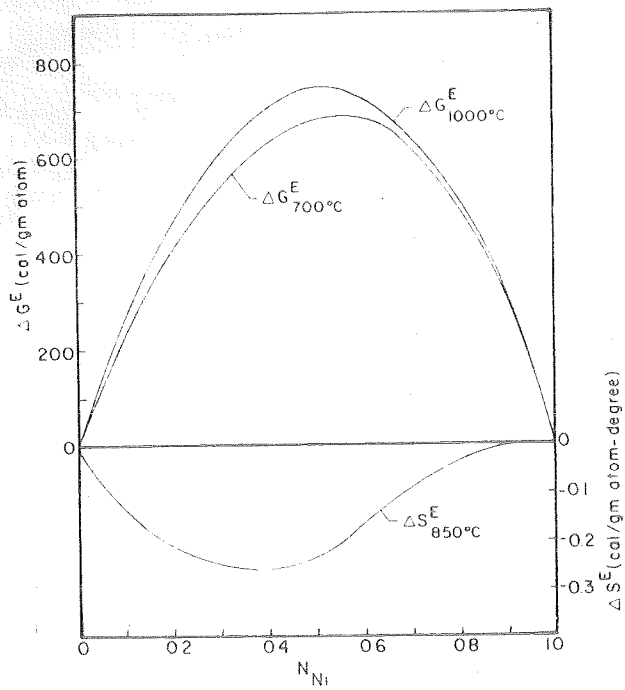


Fig.7. Relatieve integrale vrije excessenthalpie en excessentropie in Cu-Ni (lit.7).

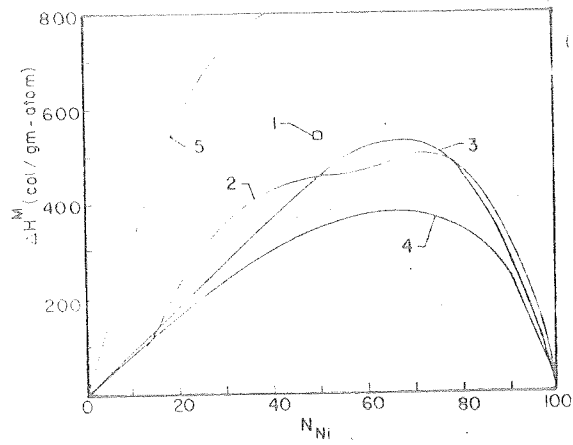


Fig. 8. Relatieve integrale meng-enthalpie voor Cu-Ni(lit.7)
 (1) Rapp en Maak bij 850° C
 (2) Oriani en Murphy bij 640° C

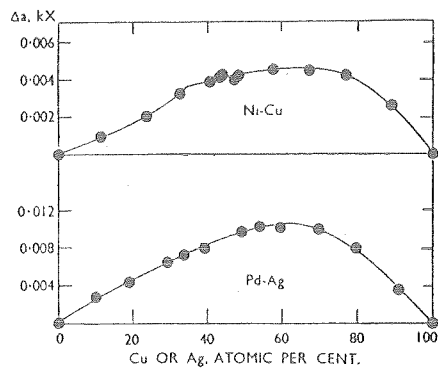
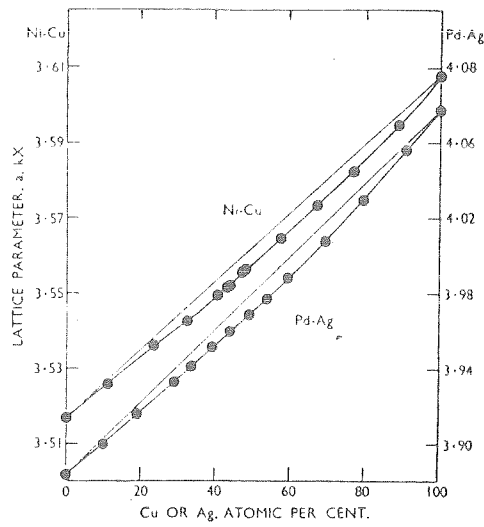


Fig. 9. Roosterparameters en afwijkingen van de Wet van Vegard voor o.a. Cu-Ni(lit.8).

Cu-Pd

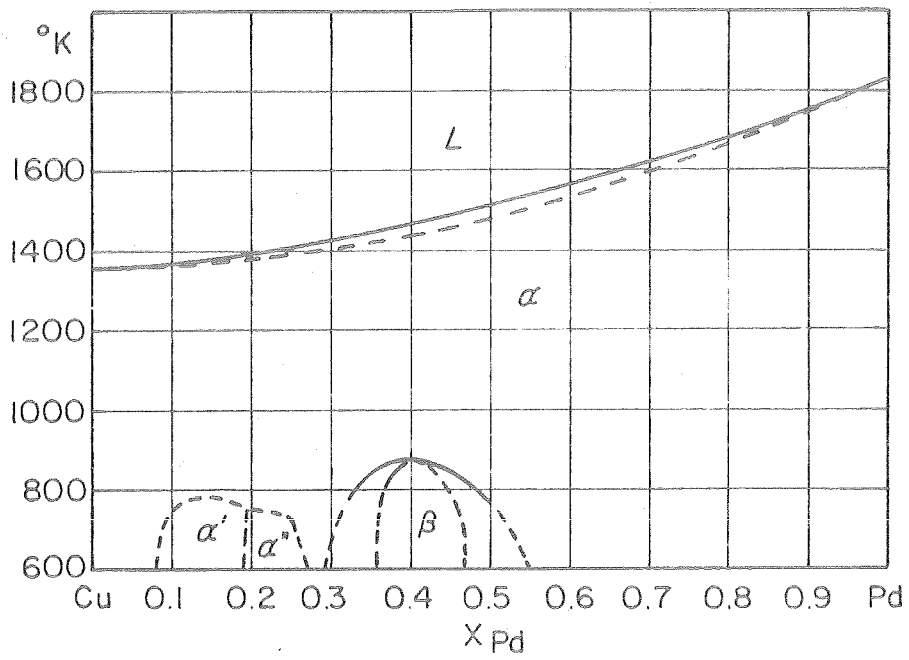


Fig.10. Toestandsdiagram Cu-Pd(lit.4).

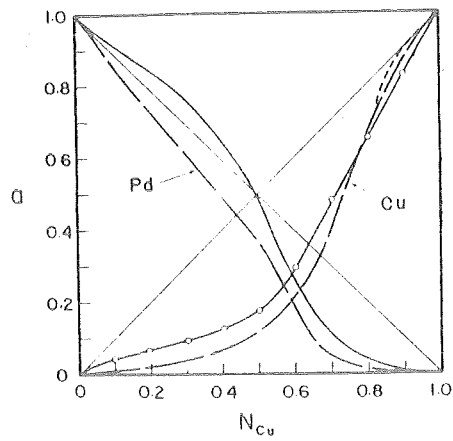


Fig.11. Activiteiten van Pd en Cu in Pd-Cu (lit.9).

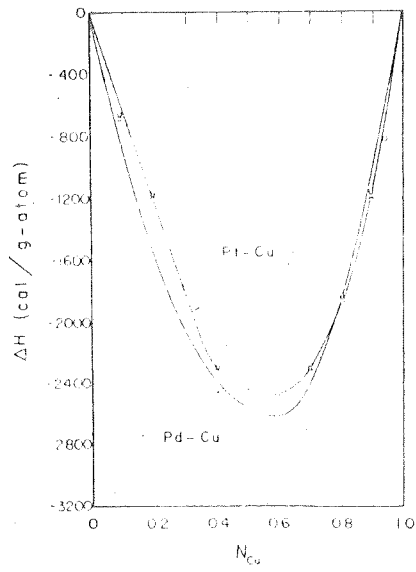


Fig.12. Vormingsenthalpie voor Pd-Cu bij 1000°C (lit.9).

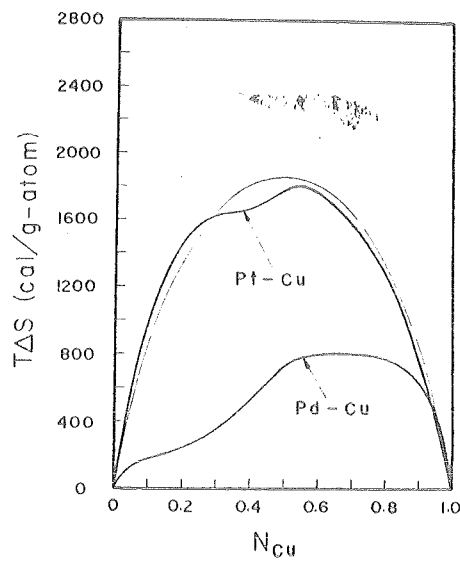


Fig.13. Vormingsentropie van Pd-Cu bij 1350 K (lit.9).
(gebroken lijn is de ideale mengentropie)

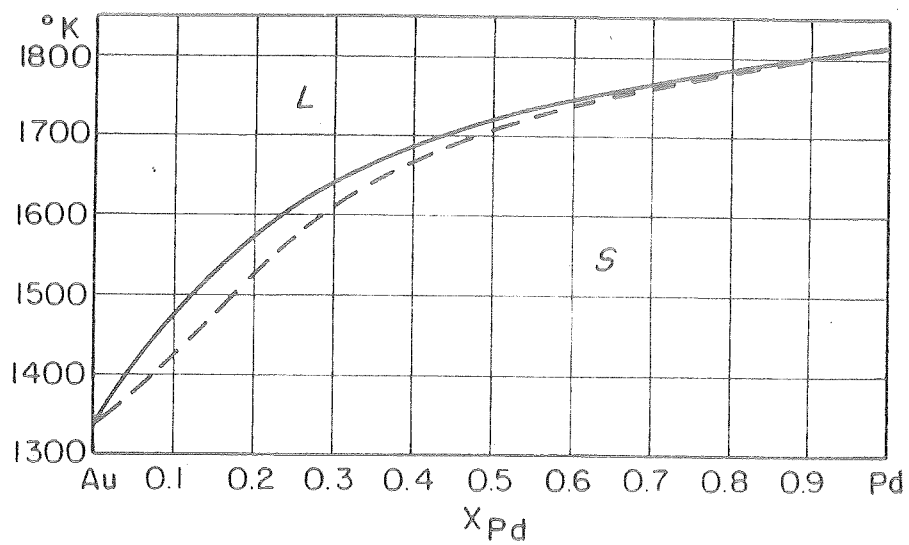


Fig.14. Toestandsdiagram Pd-Au (lit.4).

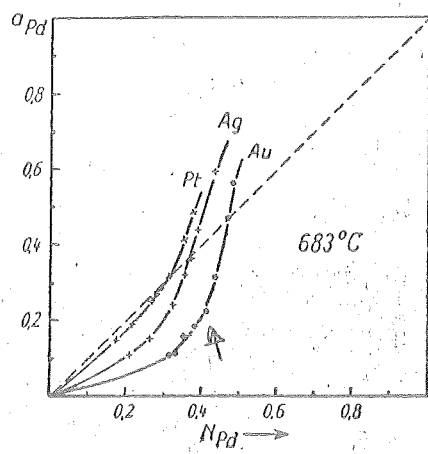


Fig.15. Activiteiten van Pd in Pd-Au, Pd-Ag en Pd-Pt (lit.10).

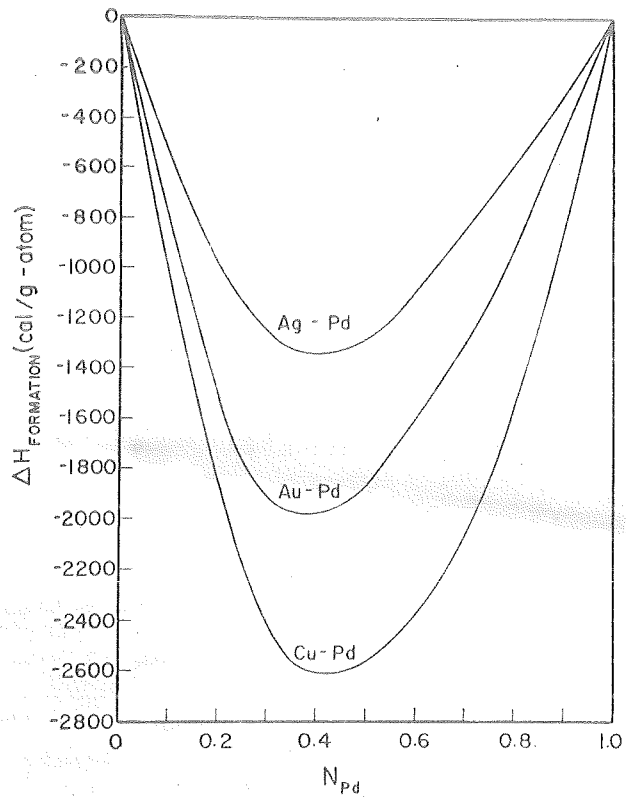


Fig.16. Vormingsenthalpie voor Au-Pd(298 K) en Cu-Pd(1000K) (uit lit.9)

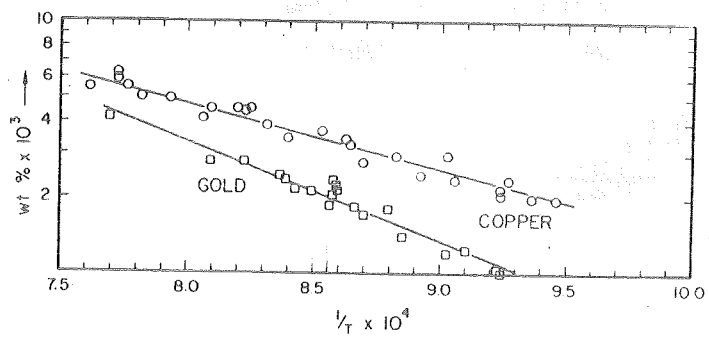


Fig.17. Koolstofoplosbaarheid in goud en koper (lit.12).

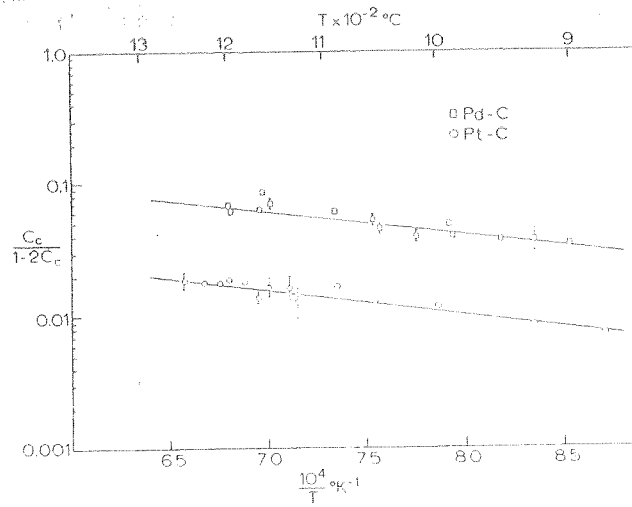


Fig. 1

Fig.18. Koolstofoplosbaarheid in Pd (lit.13).

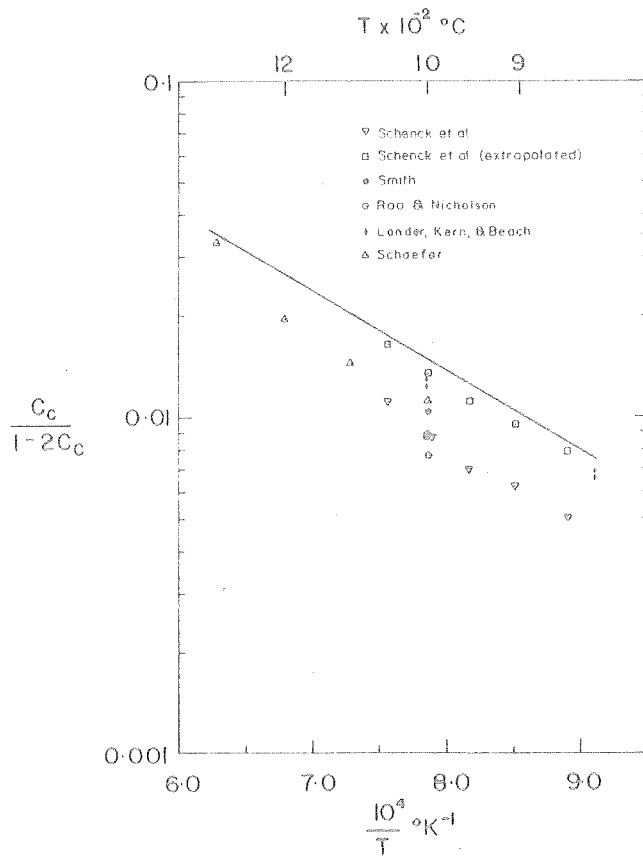


Fig.19. Koolstofoplosbaarheid in Ni (lit.14)

	T- gebied °C	$\Delta \bar{H}_c^0$ kcal/mol	$\Delta \bar{S}_c^0$ kcal/mol	\bar{H}_c^0 kcal/mol	$\frac{\bar{S}_c^0}{R}$
kn	100-1027	20,16	-0,146	-117,71	3,20
bu	735-1041	12,46	-0,098	-215,17	0,17
bl	876-1285	11,24	0,015	-111,65	3,95
pl	908-1327	8,21	0,017	-150,11	2,45

$\Delta \bar{H}_c^0 = \bar{H}_c^0 - H_{cr}^0$ is de relatieve partiele enthalpie van een 2- toon in oplossing.

$\Delta \bar{S}_c^0 = \bar{S}_c^0 - S_{cr}^0$ is de relatieve partiele excess-entropie.

Tabel 1

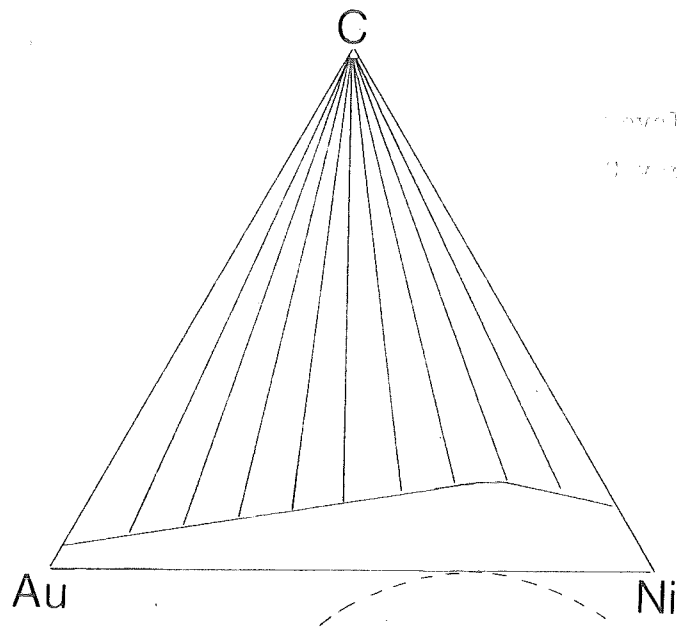
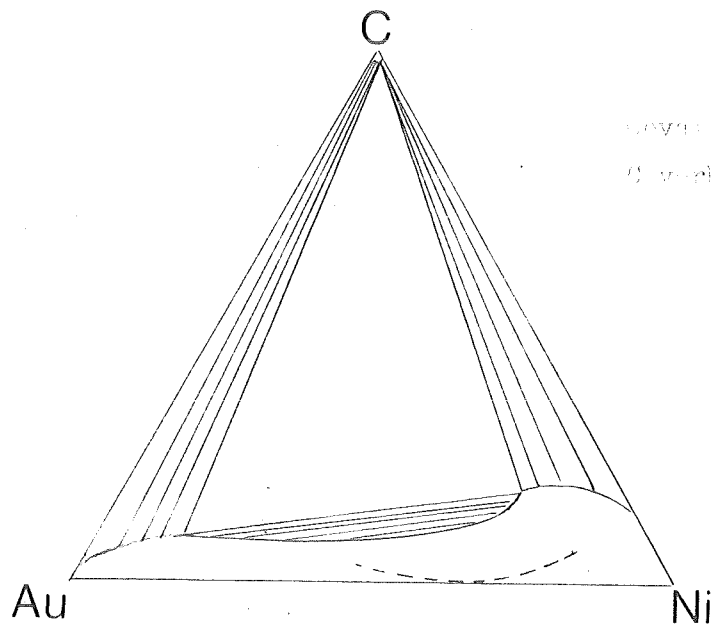


Fig. 20. Isotherme doorsnedes in Au-Ni-C. (niet op schaal)

At. % gold	$a_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$a_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$\Delta a (\text{\AA})$
100	4.0782	4.0782	0.0000
91.29	4.0618	4.0599	0.0019
75.40	4.0318	4.0272	0.0046
66.89	4.0156	4.0113	0.0043
61.76	4.0061	4.0015	0.0046
55.76	3.9948	3.9910	0.0038
44.76	3.9740	3.9715	0.0025
35.07	3.9557	3.9551	0.0006
26.47	3.9395	3.9389	0.0006
18.80	3.9251	3.9251	0.0000
15.26	3.9184	3.9184	0.0000
11.90	3.9120	3.9117	0.0003
8.70	3.9060	3.9063	-0.0003
5.66	3.9003	3.9006	-0.0003
—	3.8896	3.8896	0.0000

Fig.21. Roosterparameters in Pd-Au bij 20° C (lit.18).

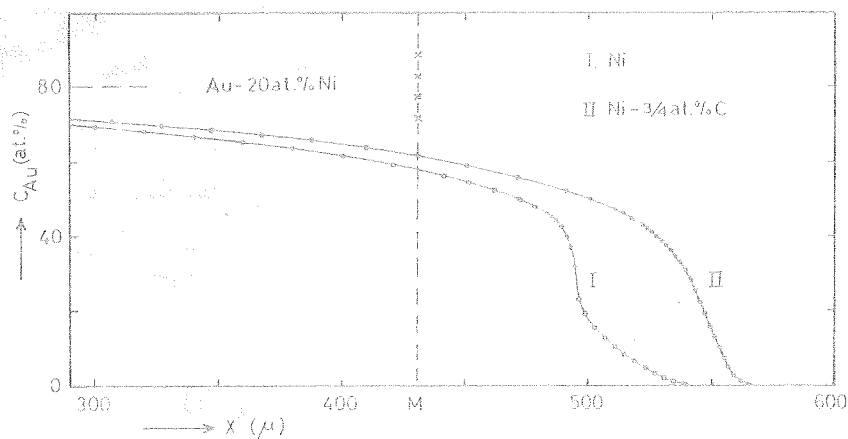


Fig.22. Contratieverloop van Au na 621 uur gloeien op 825° C (lit.1).

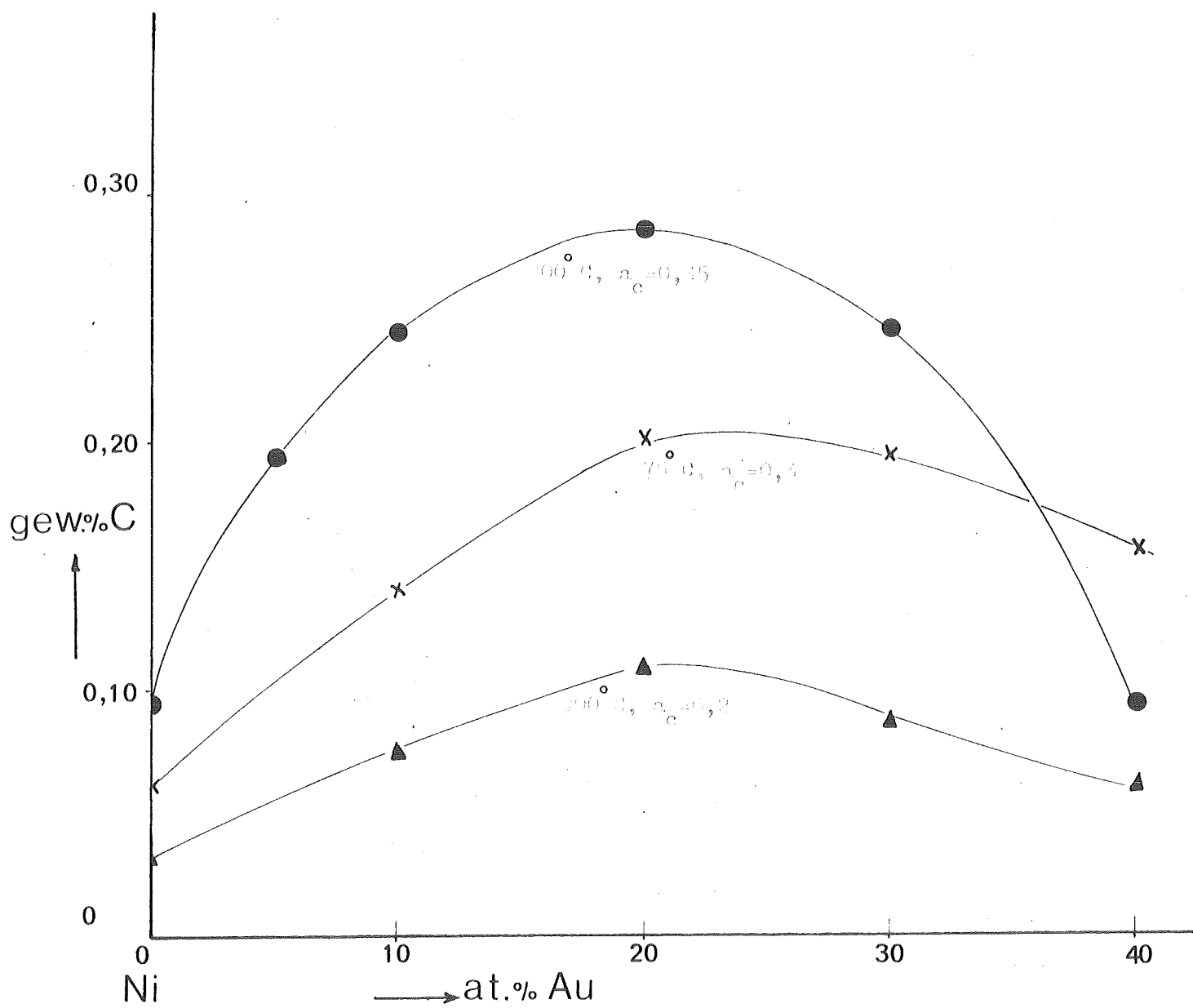


Fig. 5. Koolstofoplosbaarheden in Ni-Au bij verschillende activiteiten en temperaturen.

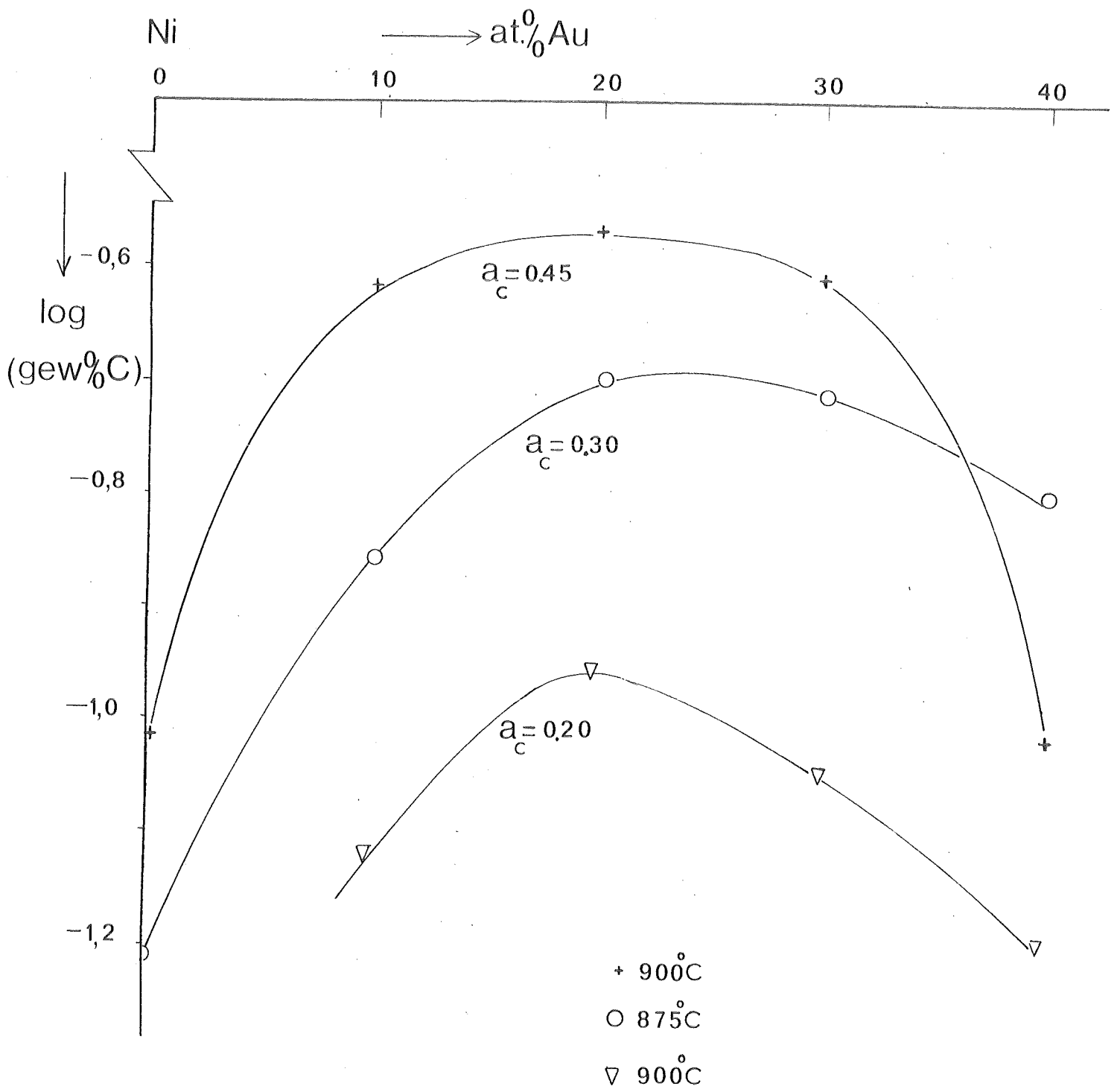


Fig. 1. $\log(\text{gewichtshundertprozentige Kohlenstoff})$ in Ni-Au.

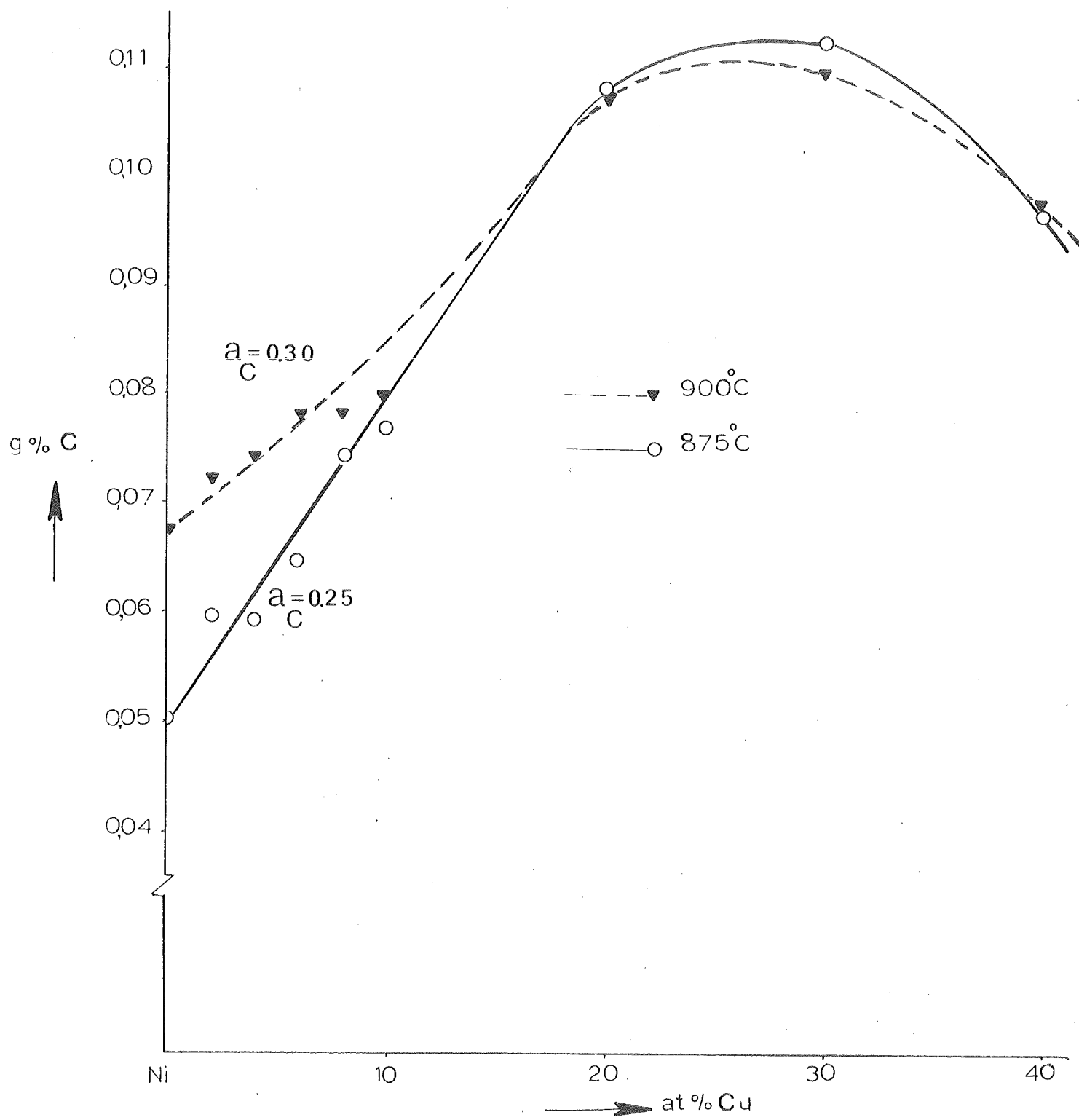


Fig. 4. koolstofoplosbaarheden in Ni-Cu bij verschillende activiteiten en temperaturen.

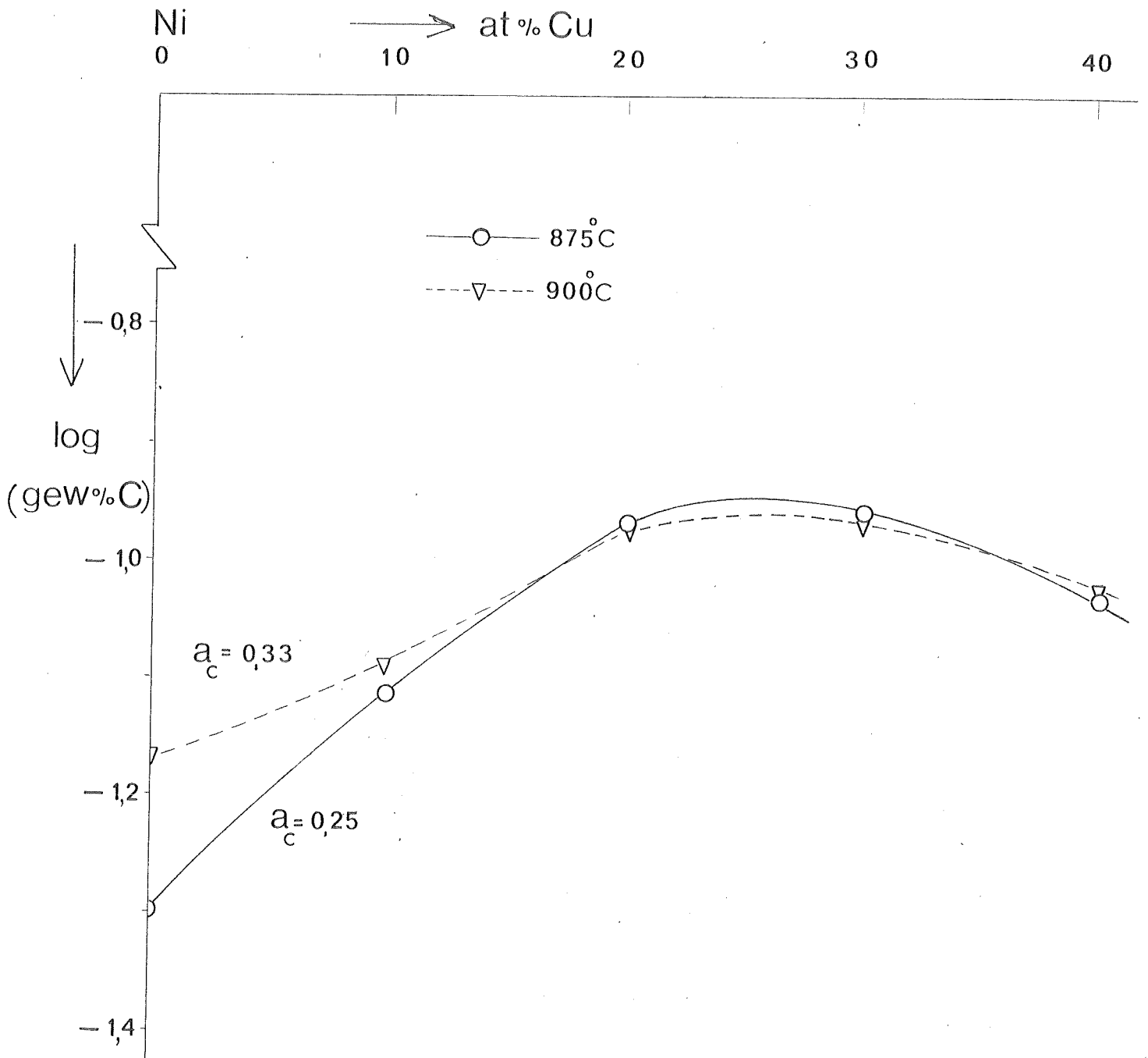


Fig. 1. $\log(\text{gewichtprozentuale Kohlenstoff})$ in Ni-Cu.

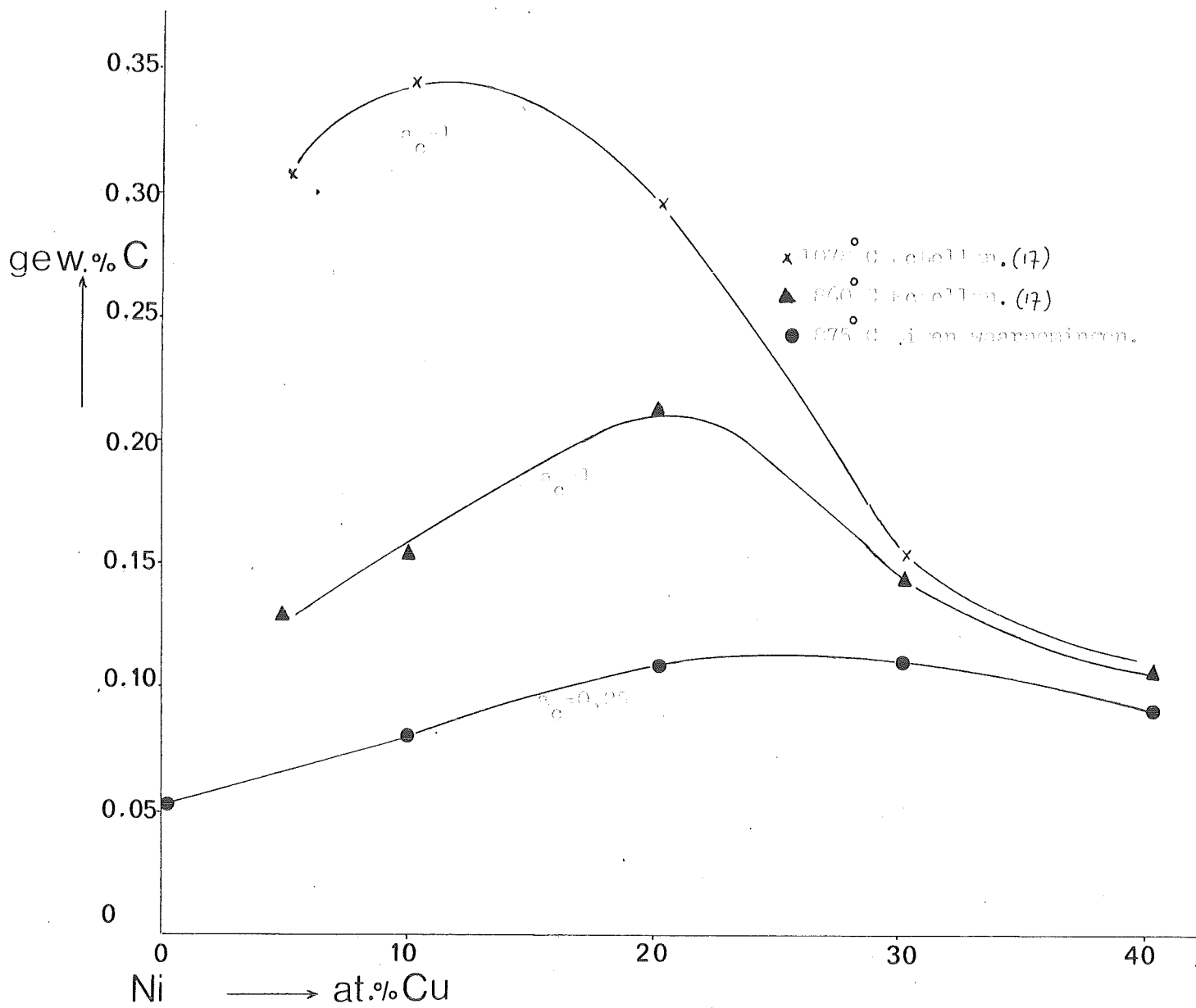


Fig. 4. Löslichkeitsgrenzen in Ni-Cu.

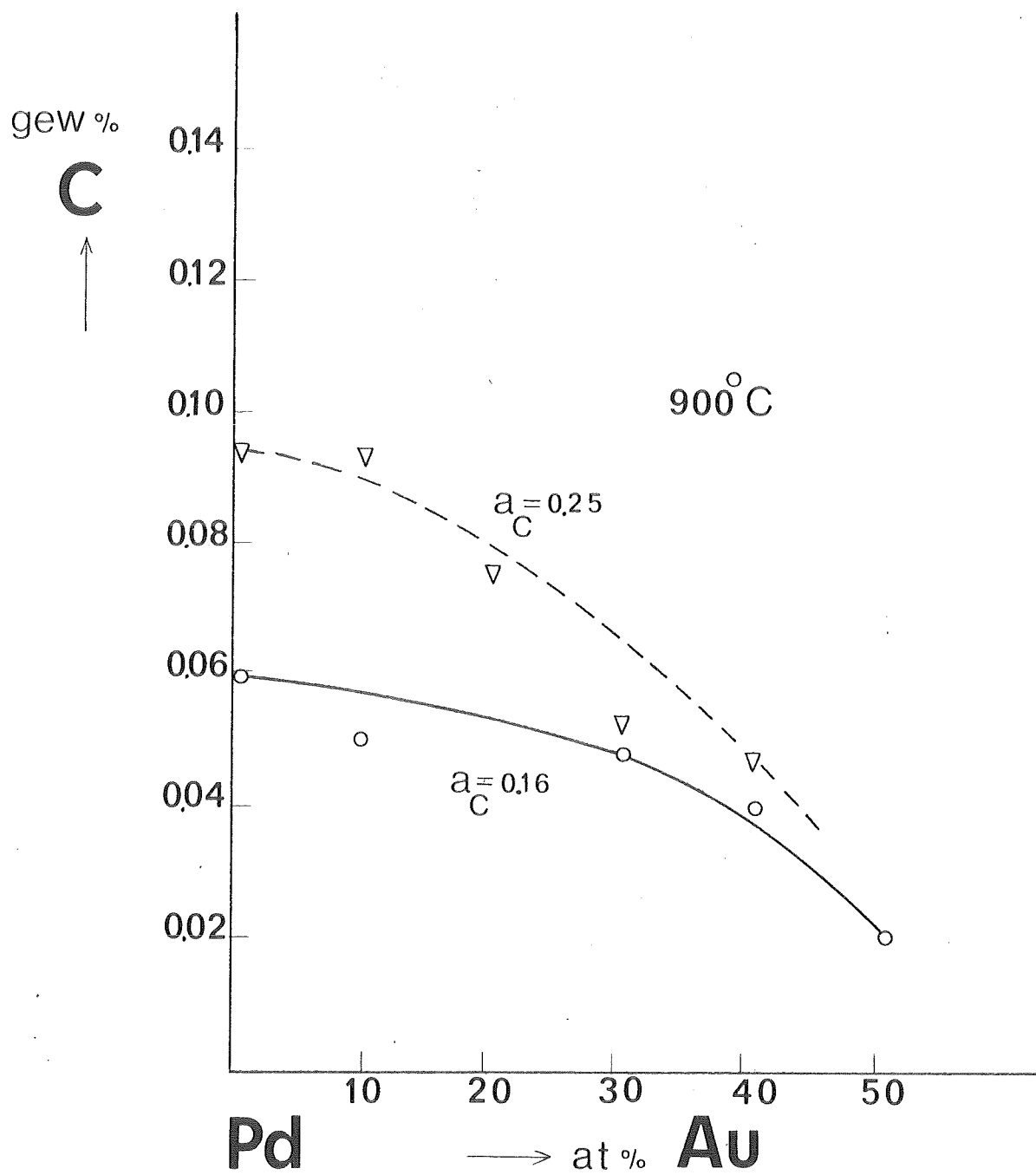


Fig. 4. Equilibrium carbon content in Pd-Au versus different activities, at 900°C.

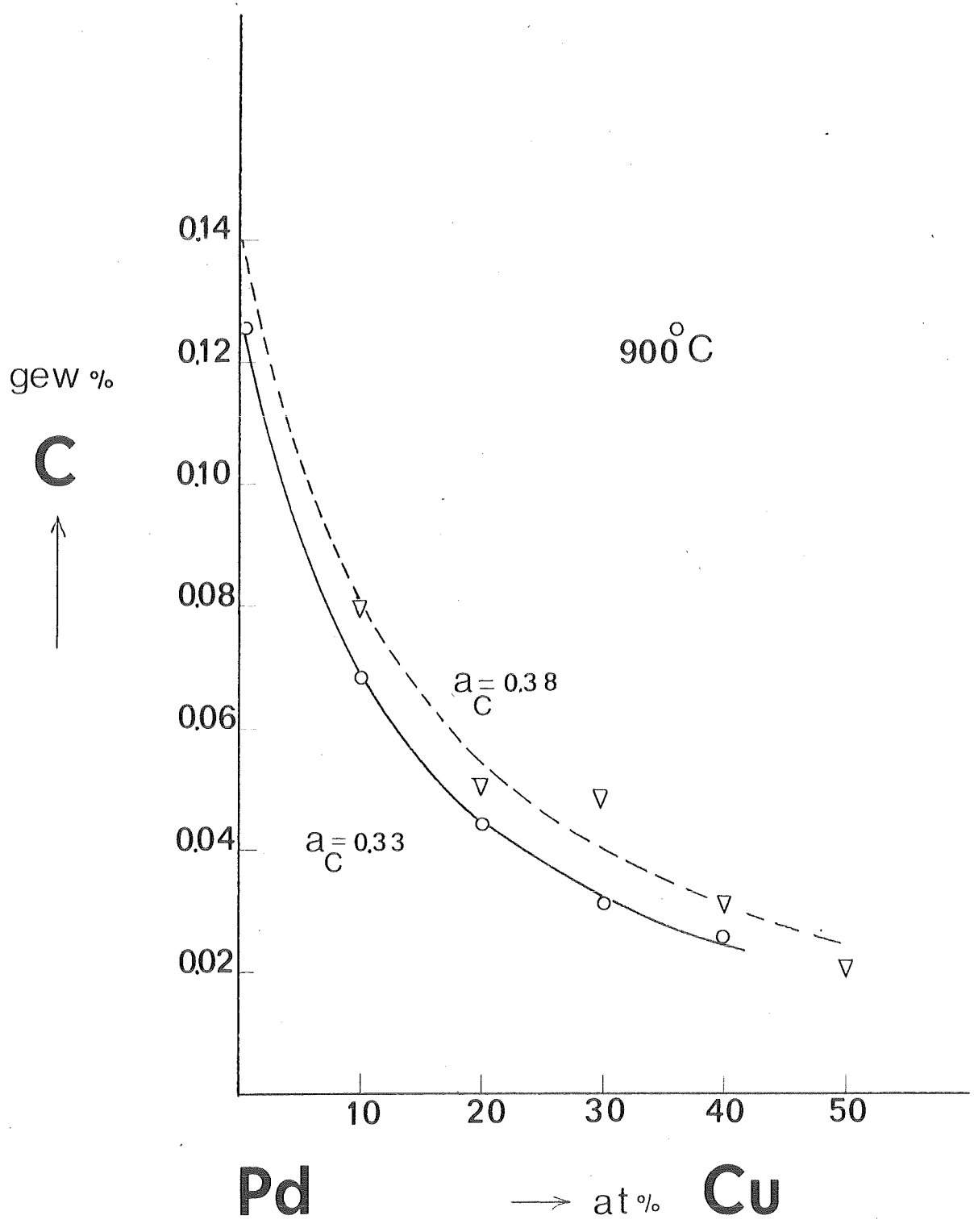
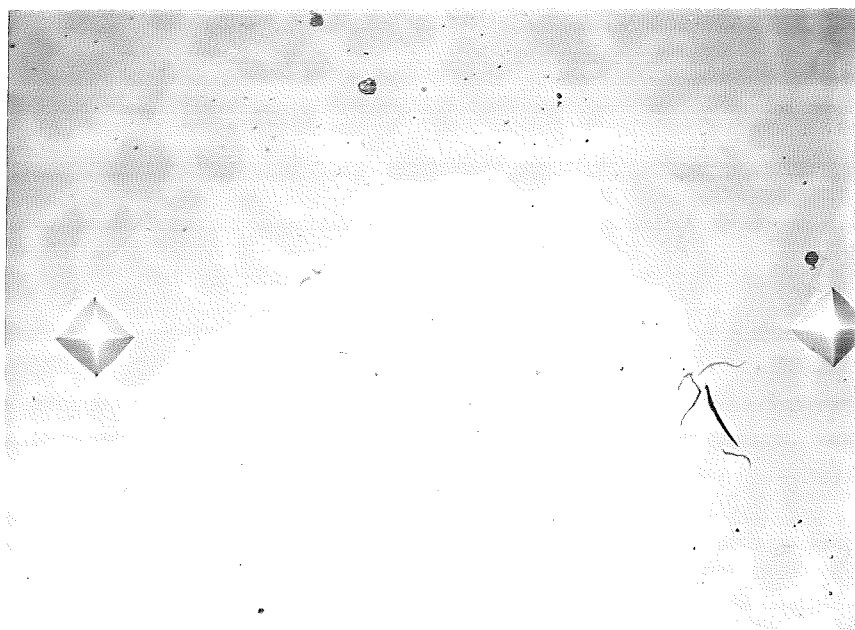
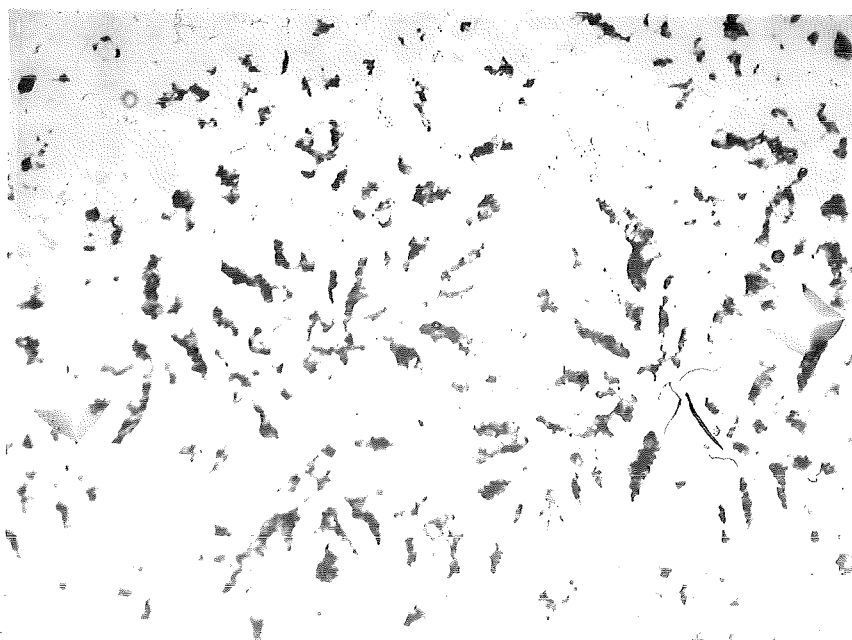


Fig. 1. Kohlenstofflöslichkeitskurven in Pd-Cu bei verschiedenen Aktivitäten, bei 900°C.



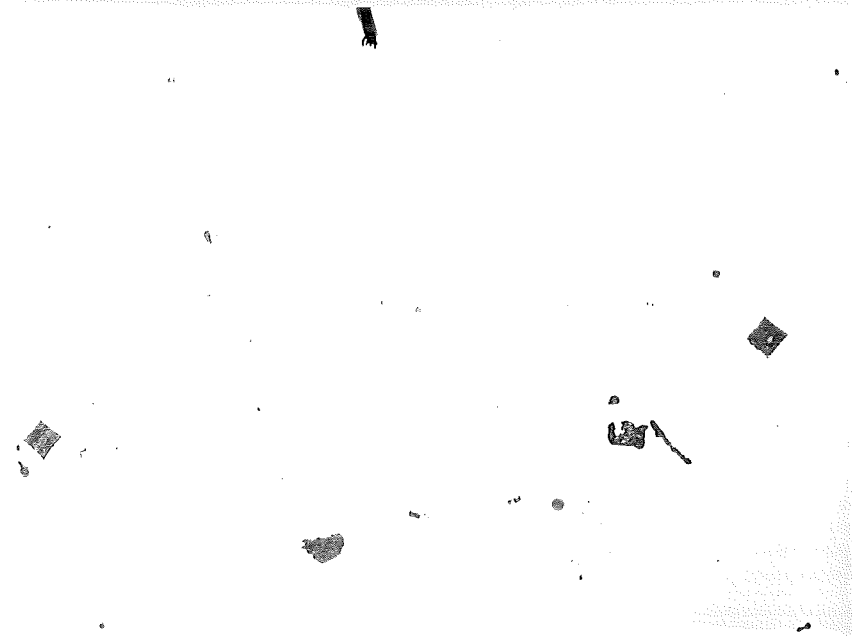
V=500
on shtat

Foto 1. Povrchovú a afektívnu úroveň (1000x)



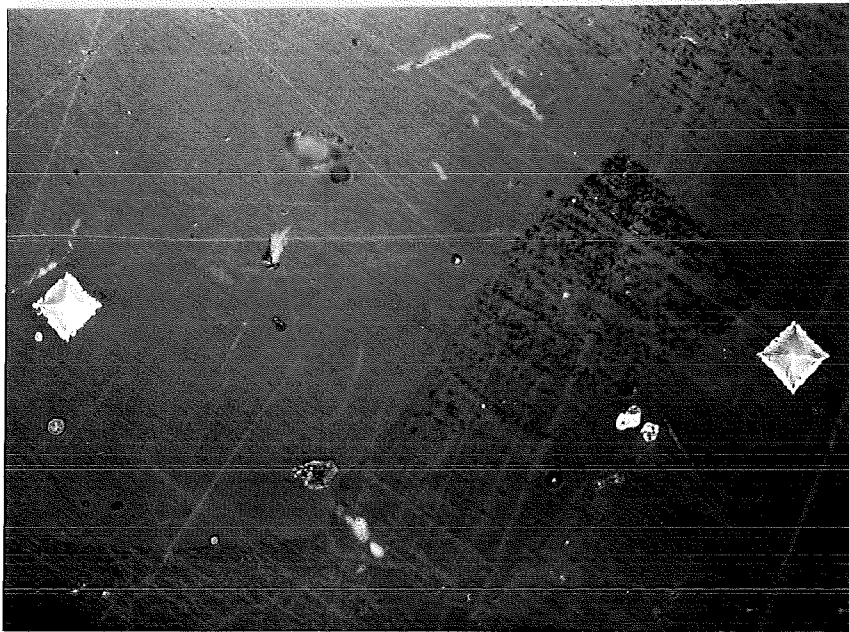
V=500
vzdušnosť

Foto 2. Als foto 1.



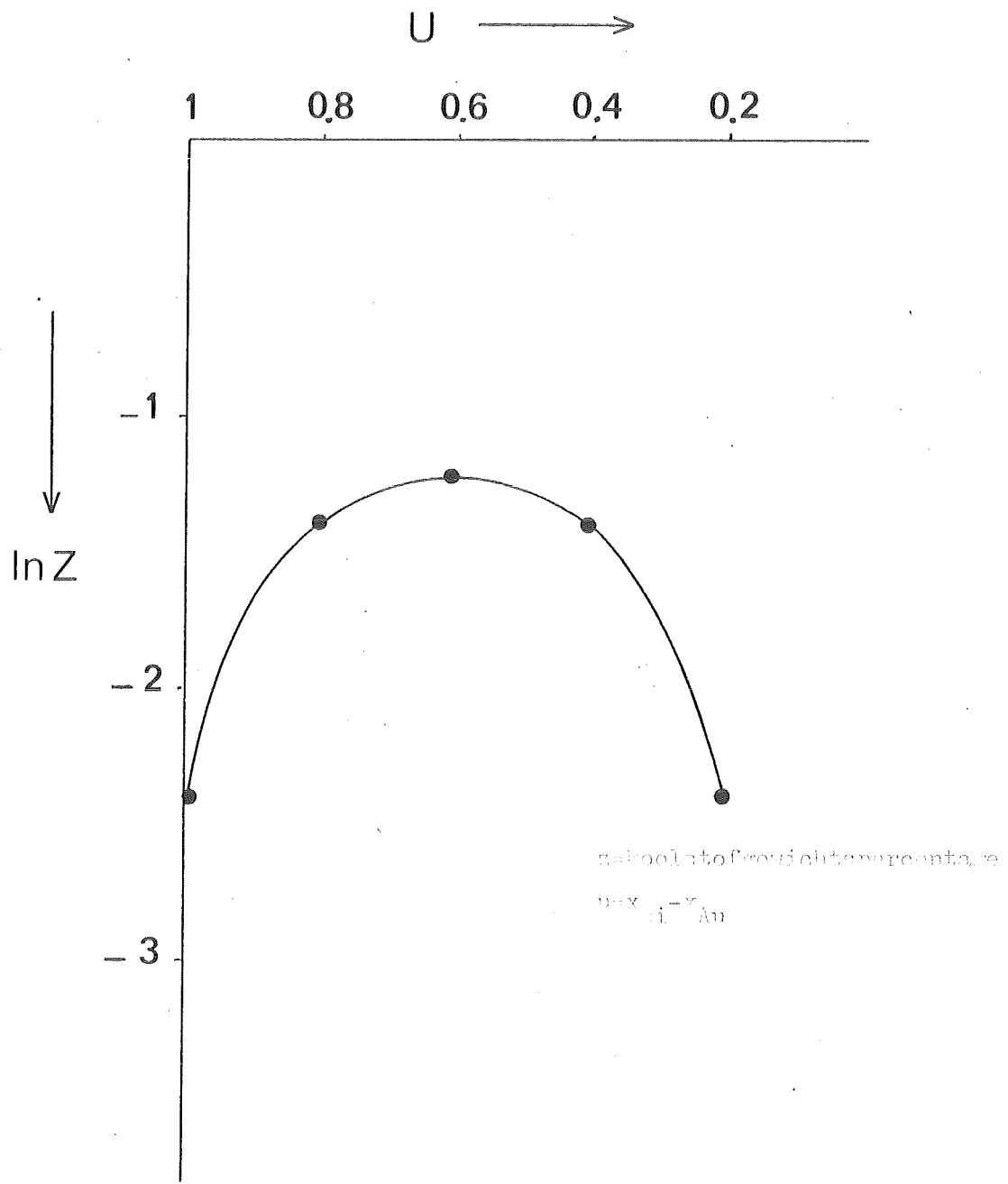
V=500
onreëts

Foto 3. Toestand na 160 min gloeien op 650° C in argon.



V=500
Koningswater.

Foto 4. Als foto 3.



calcolato a temperatura $T = 300$ K
 $\ln Z = \ln \sum_i e^{-\epsilon_i / kT}$

Fig. 1. $\ln Z$ vs U (calcolato).

Ergebnisse der Messungen der Ni- und C-Konzentration in einem Ni-C-Au-System

