

Das Dreistoffsystem Nickel—Chrom—Bor

Von

E. Lugscheider, O. Knotek und H. Reimann

Aus dem Institut für Werkstoffkunde der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule
Aachen, Bundesrepublik Deutschland

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 12. November 1973)

The Ternary System Nickel—Chromium—Boron

The ternary system Ni—Cr—B was established at 1000 °C by X-ray diffraction and metallographic examinations. Binary chromium resp. nickel borides and two ternary borides Cr_3NiB_6 and $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$ were confirmed. Differential thermoanalysis of binary Ni—B-alloys showed the possibility of a metastable solidification according the partial system Ni—Ni₂B up to 19 at% B. The melting temperatures of ternary alloys were established.

Mehrstofflegierungen auf der Basis Ni—Cr—B—Si werden schon seit längerer Zeit als verschleißfeste Auftrag- bzw. Gußlegierungen eingesetzt. Die für eine problemlose Auftragschweißung wichtige Schmelzpunktserniedrigung von Nickel- oder Nickel—Chrom-Werkstoffen durch Bor scheint in jüngster Zeit auch zum erfolgreichen Einsatz solcher Legierungen als Hochtemperaturlotwerkstoffe zu führen. Sowohl für die Entwicklung als auch für die optimale Verarbeitung dieser Legierungen sind genaue Kenntnisse über die Phasenverhältnisse der zugrunde liegenden Mehrstoffsysteme wichtig.

Nickel—Chrom: Das System gilt als geklärt, sowohl das Eutektikum bei 1345 °C als auch die beträchtliche gegenseitige Löslichkeit der beiden Metalle im festen Zustand werden auch durch neuere Untersuchungen¹ bestätigt. Die einzige bisher bekannte intermetallische Verbindung existiert unterhalb 600 °C und besitzt wahrscheinlich geordneten Zustand².

Nickel—Bor: Im System Ni—B ist die Existenz der Boride Ni₃B, Ni₂B, o-Ni₄B₃, m-Ni₄B₃ und NiB gesichert. Nach *Schöbel* und *Stadelmaier*³ existiert ein metastabiles Teilsystem Ni—Ni₂B; mit Ausnahme des NiB, das sich peritektisch aus Schmelze und Bor bildet,

schmelzen alle Boride kongruent und besitzen praktisch keine Homogenitätsbereiche. Die Ergebnisse von ³ stimmen weitgehend mit dem von *Kolomytsev*⁴ untersuchten Teilsystem Ni—Ni₃B überein. *Sobolev* und *Fedorov*⁵ sowie *Portnoi* und Mitarb.⁶ bestätigen die Existenz der bekannten Boride, finden aber zusätzlich als borreichstes Borid NiB₂ bzw. NiB_{~12}. Letztere geben für die Verbindungen o-Ni₄B₃, m-Ni₄B₃ und NiB bedeutend höhere Schmelzpunkte an. *Lundström*⁷ konnte in Legierungen mit 83,5 und 91 At% Bor kein NiB₁₂ beobachten. Er hält dessen Existenz auch auf Grund von Überlegungen bezüglich der Isotypie mit UB₁₂ für nicht wahrscheinlich.

Chrom—Bor: Über das System existiert bereits eine Vielzahl systematischer Untersuchungen⁸⁻¹². Neben den schon länger bekannten Boriden Cr₂B, Cr₅B₃, CrB, Cr₃B₄ und CrB₂ gilt auf Grund neuerer Untersuchungen auch die Verbindung CrB₄ als gesichert¹³. Zweifel bestehen hingegen bezüglich der Existenz von Boriden der Zusammensetzung Cr₄B und CrB₆¹⁴. *Papesch* und Mitarb.¹⁵ berichten über eine Tieftemperaturform des Monoborides CrB mit δ MoB-Struktur. CrB und CrB₂ schmelzen kongruent, die übrigen Boride bilden sich peritektisch, alle besitzen mehr oder weniger ausgeprägte Homogenitätsbereiche.

Nickel—Chrom—Bor: Die erste systematische Untersuchung ternärer Legierungen erfolgte durch *Kolomytsev*¹⁶; dieser beschreibt die Phasenzustände von Legierungen mit 30 bis 50 At% Bor bei 1000 °C. *Post* und Mitarb.¹⁷ berichten über die Existenz einer ternären Verbindung Cr₂NiB₄ mit geordneter Cr₃B₄-Struktur, die Hochtemperaturform der Phase soll mit Cr₃B₄ isotyp sein. Während unsere Untersuchungen fort dauerten, wurde uns eine Arbeit von *Kuz'ma* und Mitarb.¹⁸ über die Phasenzustände von Ni—Cr—B-Legierungen bei 800 °C bekannt. Sie finden im Bereich hoher Borgehalte zwei ternäre Boride der Zusammensetzung Cr₃NiB₆ und Cr₂Ni₃B₆; die Verbindung Cr₂NiB₄ konnten sie nicht bestätigen.

Gitterkonstanten und Strukturen bisher bekannter binärer und ternärer Nickel—Chrom-Boride sind in Tab. 1 angegeben.

Herstellung der Proben und Untersuchungsmethoden

Die Herstellung der Versuchslegierungen erfolgte durch induktives Schmelzen bzw. Sintern von Pulvermischungen in Al₂O₃-Tiegeln unter gereinigter Argonatmosphäre. Die Ausgangsmaterialien sind in Tab. 2 charakterisiert. Probenlagen und Schmelztemperaturen der Versuchslegierungen sind in Abb. 1 dargestellt; Proben, die links der eingezeichneten Grenzlinie liegen, wurden erschmolzen, jene, die rechts liegen, 1 Stde. bei 1700 °C gesintert.

Die Ermittlung der Schmelztemperaturen erfolgte unter gereinigtem Argonschutzgas in einer Differentialthermoanalyseapparatur der Fa.

Tab. 1. *Struktur und Gitterkonstanten binärer und ternärer Nickel—Chrom-Boride*

Phase	System bzw. Strukturtyp	Gitterkonstanten (Å)			c/a	Lit.
		a	b	c		
Ni ₃ B	DO ₁₁	4,389	5,211	6,619		21
	DO ₁₁	4,392	5,223	6,615		22
	DO ₁₁	4,382	5,212	6,607		*
Ni ₂ B	C 16	4,990		4,245	0,85	23, 24
	C 16	4,989		4,246	0,81	21
	C 16	4,970		4,235	0,85	*
o-Ni ₄ B ₃ (Ni-reich)	orthorh.	11,953	2,981	6,569		25
o-Ni ₄ B ₃ (B-reich)	orthorh.	11,973	2,985	6,584		25
m-Ni ₄ B ₃	orthorh.	12,012	2,995	6,598		*
	monoklin	6,430	4,882	7,810	$\beta = 103^\circ 18'$	25
NiB	B _f	2,925	7,396	2,966		26
	B _f	2,928	7,391	2,964		25
	B _f	2,929	7,392	2,961		*
(NiB ₂)	kub.	7,392				27
(NiB ₁₂)	kub.	7,370				6
(Cr ₄ B)	D 1 _f	14,71	7,382	4,262		28
(Cr ₂ B)	C 16	5,185		4,316	0,832	28
Cr ₂ B	orthorh.	14,7	7,34	4,29		29
	D 1 _f	14,71	7,41	4,25		30
	D 1 _f	14,76	7,428	4,287		12
	D 1 _f	14,692	7,399	4,266		*
	D 8 ₁	5,46		10,64	1,949	28
Cr ₃ B ₃	D 8 ₁	5,48		10,10	1,843	12
	D 8 ₁	5,43		10,05	1,851	8
	D 8 ₁	5,468		10,089	1,845	*
	B _f	2,969	7,858	2,932		24
CrB	B _f	2,9685	7,8587	2,928		12
	B _f	2,975	7,866	2,934		*
	δ-MoB	2,94		15,72	5,34	15
CrB (Tieftem- peratur- form)						
Cr ₃ B ₄	D 7 _b	2,986	13,020	2,952		31
	D 7 _b	2,984	13,02	2,953		24
	D 7 _b	2,988	13,01	2,949		12
	D 7 _b	2,946	13,018	2,964		*
CrB ₂	C 32	2,969		3,066	1,03	24
	C 32	2,970		3,074	1,035	32
	C 32	2,972		3,066	1,032	12
	C 32	2,973		3,070	1,032	*
CrB ₄	orthorh.	4,744	5,477	2,866		13

* Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Phase	System bzw. Strukturtyp	Gitterkonstanten (Å)			c/a	Lit.
		a	b	c		
(CrB ₆)	tetragonal	5,469		7,152	1,3077	14
Cr ₂ NiB ₄ (Tieftem- peratur- form)	Cr ₃ B ₄ (geordnet)	6,05	12,67	5,96		17
Cr ₂ NiB ₄ (Hochtem- peratur- form)	Cr ₃ B ₄ (unge- ordnet)					17
Cr ₃ NiB ₆	V ₂ B ₃	3,034	18,11	2,956		18
	V ₂ B ₃	3,008	17,705	2,956		*
Cr ₂ Ni ₃ B ₆	V ₅ B ₆	2,971	20,34	3,011		18
	V ₅ B ₆	2,931	20,631	2,977		*

* Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.

Tabelle 2. Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

	Bezugsfirma	Reinheit Gew%	
Mondnickel	Frank und Schulte	99,97	Pellets 2—8 mm
Elektrolytchrom	Ges. f. Elektrometall., Nürnberg	99,5	Pulver 6—10 µm
Nickelborid	H. C. Starck, Berlin	99,82	
		84,70 Ni	Granulat 0,5—2 mm
		15,12 B	
Chromborid	H. C. Starck, Berlin	99,9	Pulver 45 µm
		95,0 Cr	
		4,9 B	
Chromborid	H. C. Starck, Berlin	99,8	Pulver 3—10 µm
		82,7 Cr	
		17,1 B	
Chromborid	H. C. Starck, Berlin	99,7	Pulver 4—11 µm
		70,2 Cr	
		29,5 B	
Chromborid	H. C. Starck, Berlin	99,8	Pulver 3—10 µm

Netzsch, die Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit betrug 5 °C/min, die max. erreichbare Endtemp. war 1550 °C.

Für die metallographischen und röntgenographischen Untersuchungen wurden die Proben zwischen 20 und 200 Stdn., ebenfalls unter gereinigtem Argon, bei 1000 °C getempert und in Wasser abgeschreckt. Die Untersuchungstemp. sollte im Hinblick auf die Verarbeitungstemp., besonders

nickelreicher technischer Legierungen, möglichst nahe dem Liquidus-, aber noch im Solidusbereich liegen. Für die röntgenographische Identifizierung der einzelnen Phasen dienten Pulveraufnahmen nach dem Debye-Scherrer-Verfahren (Kameradurchmesser 57,3 mm), die Gitterkonstanten der Verbindungen wurden mittels Goniometermessungen wahlweise mit CuK_α - oder CrK_α -Strahlung bestimmt. Eine Reihe von Analysen zeigte, daß die durch die Probenherstellung und Glühung verursachten Borver-

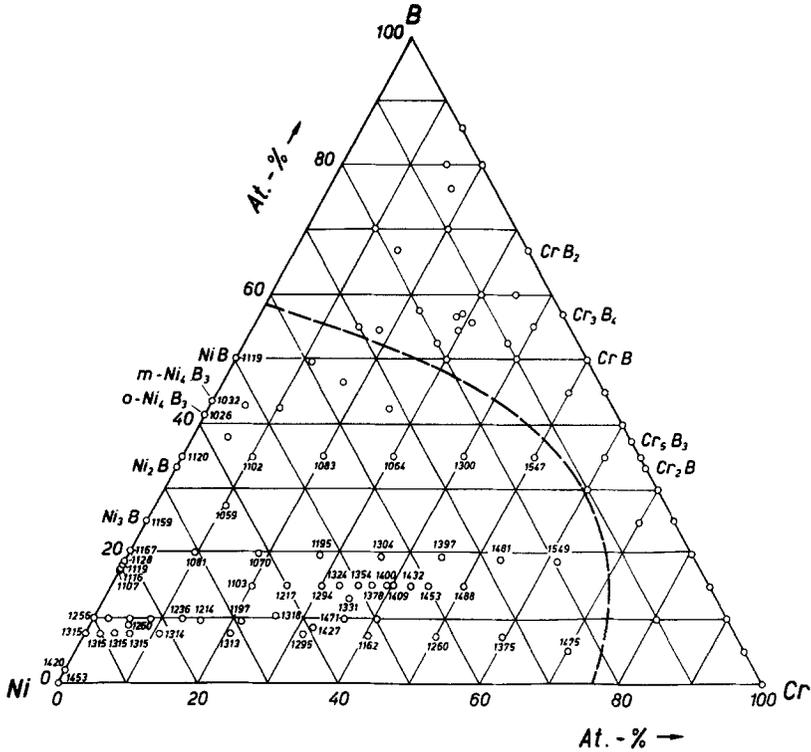


Abb. 1. Probenlagen und Schmelztemperaturen untersuchter Legierungen.
Grenze zwischen schmelz- und sintertechnischer Legierungsherstellung

luste, abhängig vom Bor- bzw. Chromgehalt, 1—5%, bez. auf die Boreinwaage, betragen, weshalb die Probeneinwaagen entsprechend korrigiert wurden. An ausgewählten Versuchslegierungen durchgeführte Stickstoffanalysen zeigten keine Verunreinigung durch das Schutzgas (Nitridbildung).

Ergebnisse der Untersuchungen

Nickel—Bor: Die Röntgenbefunde der im binären System Ni—B erschmolzenen Legierungen bestätigen die Existenz der Phasen Ni_3B , Ni_2B , $\text{o-Ni}_4\text{B}_3$, $\text{m-Ni}_4\text{B}_3$ und NiB . Borreichere Boride konnten nicht beobachtet werden.

Differential-thermoanalytisch ermittelte Schmelztemperaturen stehen in bester Übereinstimmung mit Ergebnissen von *Schöbel* und *Stadelmaier*³ und bestätigen die Existenz des metastabilen Teilsystems Ni—Ni₂B (Abb. 2). Die Unterdrückung der Ni₃B-Kristallisation gelang bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 5 °/min in Legierungen bis etwa 19 At% Bor. Abb. 3 zeigt typische Gefüge bei stabiler und metastabiler Erstarrung. Das Aufschmelzen der Legierungen erfolgt in jedem Fall nach dem stabilen System Ni—Ni₃B. Gitterkonstantenmessungen an Nickelboriden in Ein- und Mehrphasengebieten ließen erkennen, daß diese praktisch keine Homogenitätsbereiche besitzen.

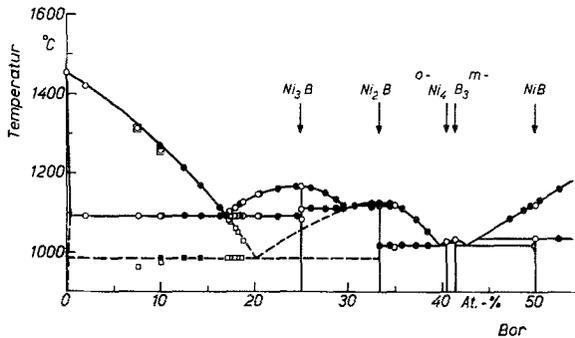


Abb. 2. Das System Nickel—Bor. Aufheizeffekte (●, ○), Abkühleffekte (■, □); kreisförmige Symbole *Schöbel* und *Stadelmaier*³, quadratische Symbole eigene Messungen

Chrom—Bor: Röntgenographische und metallographische Untersuchungen zeigen, daß Cr₂B als chromreichstes Borid anzusehen ist. In Legierungen mit 5 bis 30 At% Bor konnte auch nach Glühbehandlungen von 200 Stdn. ausschließlich das orthorhombische Borid im Gleichgewicht mit Chrommischkristall beobachtet werden. Die Existenz der binären Boride Cr₅B₃, CrB, Cr₃B₄ und CrB₂ wird bestätigt. Bei der gewählten Gleichgewichtstemperatur von 1000 °C konnten wir weder die Tieftemperaturform des Monoborids noch das Borid CrB₄ beobachten; dies steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen anderer Autoren^{15, 19}. Ein Borid der Zusammensetzung CrB₆ konnten wir auch nach Gleichgewichtswärmebehandlung von 200 Stdn. nicht feststellen.

Auf Grund der im Dreistoffsystem festgelegten Phasengrenzlinien ergeben sich für die Boride Cr₂B, Cr₅B₃ und CrB im Randsystem Homogenitätsbereiche von 32,3 bis 34,1, 35,9 bis 37,5 und 47,7 bis 50 At% Bor. Diese Werte stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Ergebnissen von *Shamrai* und *Fedorov*¹⁰.

Nickel—Chrom—Bor: Die Aufteilung der Phasenfelder im Dreistoffsystem bei 1000 °C ist in Abb. 4 dargestellt. Demnach ist die Aufteilung der Phasenfelder bei 800 und 1000 °C praktisch identisch. Auch bei der höheren Temperatur existieren die von *Kuz'ma* und

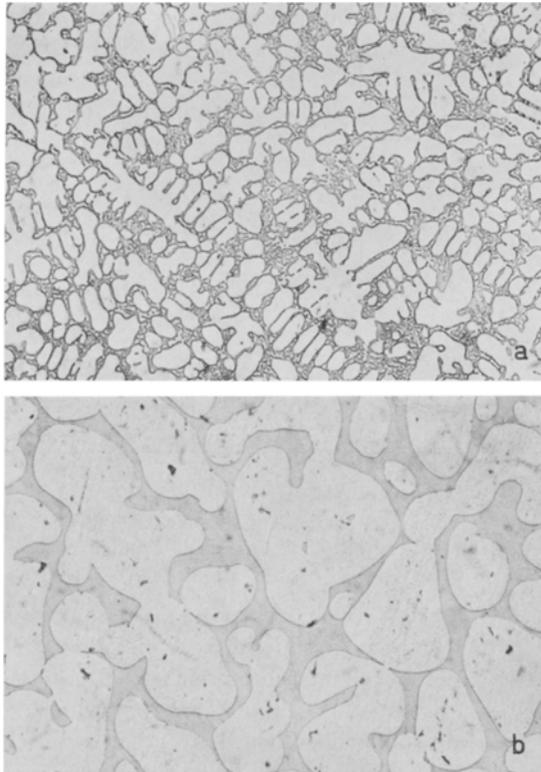


Abb. 3. Gefüge einer Legierung mit 18 At% Bor, Rest Nickel; a) stabile Erstarrung, b) metastabile Erstarrung. $V = 200 : 1$

Mitarb.¹⁸ bei 800 °C beobachteten ternären Boride $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$ und Cr_3NiB_6 . Es wurden mit einem Programm von *Yvon* und Mitarb.²⁰ für die beiden Phasen mit V_5B_6 - und V_2B_3 -Struktur an Hand der von ¹⁸ angegebenen Atomposition die theoretisch möglichen Gitterebenen und Röntgenintensitäten berechnet. Wir fanden gute Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Werten. Die von uns bei den stöchiometrischen Zusammensetzungen der beiden ternären Boride ermittelten Gitterkonstanten sind etwas anders als die in ¹⁸ angegebenen (Tab. 1). Die Unterschiede sind wahrscheinlich auf die

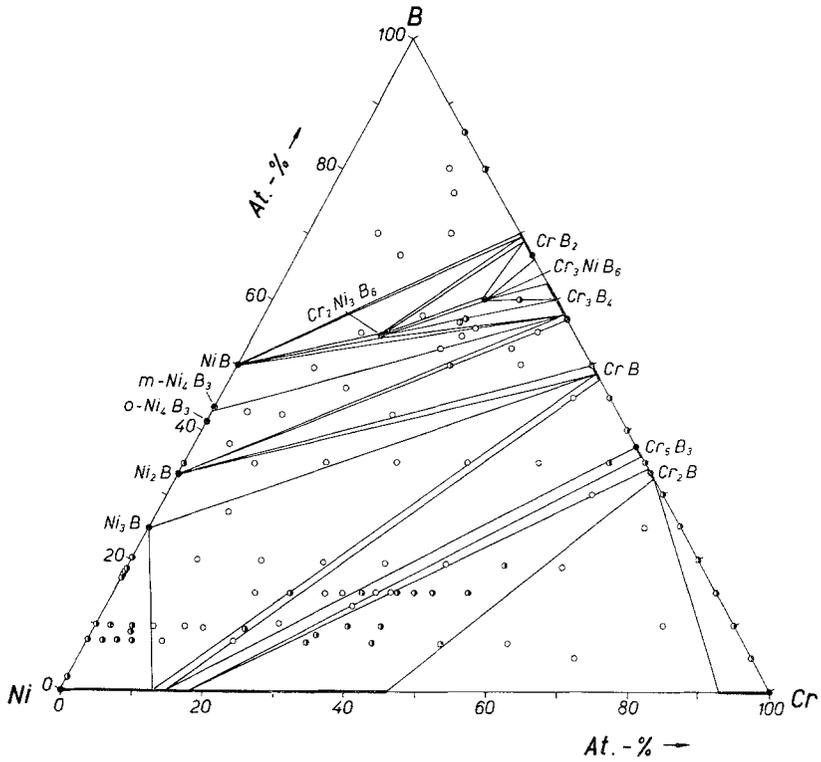


Abb. 4. Aufbau des Systems Ni—Cr—B im Schnitt bei 1000 °C; ● einphasige, ◐ zweiphasige, ○ dreiphasige Legierungen

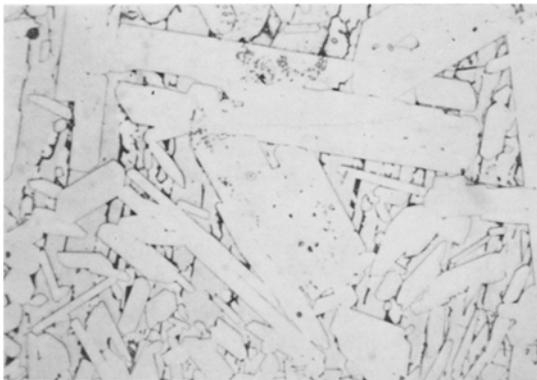


Abb. 5. Gefüge der bei 1700 °C gesinterten und bei 1000 °C homogenisierten Verbindung $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$; $V = 200 : 1$

vorhandenen Homogenitätsbereiche zurückzuführen, welche bei hohen Temperaturen aber deutlich eingengt werden. Das Gefüge der ternären Verbindung $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$ zeigt Abb. 5. Ein ternäres Borid Cr_2NiB_4 mit geordneter Cr_3B_4 -Struktur konnte bei 1000°C nicht beobachtet werden.

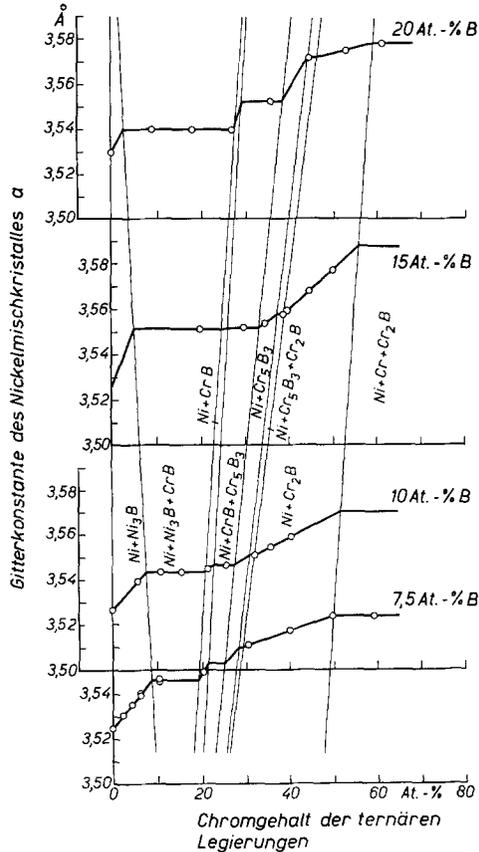


Abb. 6. Gitterkonstanten des Nickelmischkristalls in Abhängigkeit vom Chromgehalt ternärer Legierungen konstanten Borgehaltes von 7,5, 10, 15 bzw. 20 At.% Bor

Die im binären System auftretende Phase $m\text{-Ni}_4\text{B}_3$ ist in ternären Legierungen nicht stabilisierbar.

Anwendungstechnisch von Interesse sind besonders ternäre Legierungen im Bereich hoher Nickelgehalte, weshalb eine möglichst genaue Festlegung der Phasengrenzlinien zwischen Nickelmischkristall und den Boriden Ni_3B , CrB , Cr_5B_3 und Cr_2B notwendig erschien. Abb. 6 zeigt den Verlauf des Gitterparameters des Nickelmischkristalls in

Abhängigkeit vom Chromgehalt ternärer Legierungen bei konstanten Borgehalten von 7,5, 10, 15 und 20 At% Bor. Die Meßergebnisse der Borkonzentrationschnitte ergänzen sich so weit, daß zusammen mit den metallographischen und röntgenographischen Ergebnissen eine genaue Festlegung der Phasengrenzl意思en möglich war. Demnach enthalten an Bor gerade gesättigte Nickel—Chrom-Legierungen bis 13 At% Chrom das Borid Ni_3B , von 13 bis 15 At% Chrom CrB , von 15 bis 18 At% Chrom Cr_5B_3 und über 18 At% Chrom Cr_2B . Die technisch am häufigsten eingesetzten Mehrstofflegierungen liegen somit im Dreiphasengebiet ($Ni + Ni_3B + CrB$). Für ihre hohe Verschleißfestigkeit ist demnach nicht, wie früher vielfach angenommen wurde, das Borid Cr_2B , sondern das wesentlich härtere Monoborid CrB maßgeblich. Da, wie erwähnt, die von uns ermittelten Homogenitätsbereiche der Chromboride Cr_2B , Cr_5B_3 und CrB hervorragend mit den Ergebnissen von *Shamrai* und *Fedorov*¹⁰ übereinstimmen, wurden deren Werte für die Verbindungen Cr_3B_4 und CrB_2 übernommen.

Die im ternären Legierungsbereich durchgeführten Schmelzpunktsbestimmungen reichen nicht aus, die Schmelzflächen des Systems festzulegen, geben aber einen Überblick über Gebiete niedrighschmelzender Legierungen. Technisch von Interesse ist wohl nur der Legierungsbereich im Gebiet hoher Nickelgehalte, da niedrighschmelzende borreiche Legierungen bereits einen zu hohen Anteil an Hartstoffphasen enthalten, ein gewisses plastisches Verhalten technisch nutzbarer Legierungen aber unbedingt notwendig ist.

Wir danken dem Bundesministerium der Verteidigung für die Finanzierung der vorliegenden Arbeit und der Fraunhofergesellschaft für die geleistete Verwaltungshilfe.

Literatur

- ¹ *F. A. Shunk*, Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill. 1969.
- ² *R. P. Elliott*, Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill. 1965.
- ³ *J. D. Schöbel* und *H. H. Stadelmaier*, Z. Metallkde. **56**, 856 (1965).
- ⁴ *P. T. Kolomytsev*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Techn. Nauk, Met. i. Topl. Nr. 3 (1960) 83; engl. Übersetzung: Russian Metallurgy and Fuels Nr. 3 (1960) 80.
- ⁵ *A. S. Sobolev* und *T. F. Fedorov*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat. Bd. **3**, Nr. 4 (1967) 723; engl. Übersetzung: Russ. Inorg. Mat. **3**, 643 (1967).
- ⁶ *K. I. Portnoi*, *V. M. Romashov*, *V. M. Chubarov*, *M. Kh. Levinskaya* und *S. E. Salibekov*, Poroshkovaya Metallurgiya Nr. 2 (1967) 15; engl. Übersetzung: Soviet-Powder Metallurgy Nr. 2 (1967) 99.
- ⁷ *T. Lundström*, Ark. Kemi **31**, 227 (1969).
- ⁸ *H. Nowotny*, *E. Piegger*, *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **89**, 611 (1958).

- ⁹ V. A. Epel'baum, N. G. Sevastyanov, M. A. Gurevich, B. F. Ormont und G. S. Zhadnov, J. Neorg. Khim. **2**, 1848 (1957); **3**, 2545 (1958).
- ¹⁰ F. I. Shamrai und F. F. Fedorov, Issledovaniya Metallov v. Zhidkom i Tverdom Sostoyaniyakh, S. 255. Moscow: Izd. Nauka. 1964.
- ¹¹ J. Binder und D. Moskowitz, in: B. G. Arabeya und V. V. Chekunova, Atomizdat (1965) 144.
- ¹² K. I. Portnoi, V. M. Romashov und I. V. Romanovich, Poroshkovaya Metallurgiya Nr. 4 (1969) 51; engl. Übersetzung: Soviet-Powder Metallurgy Nr. 4 (1969) 298.
- ¹³ S. Andersson, Acta Chem. Scand. **23**, 687 (1969).
- ¹⁴ V. A. Epel'baum, N. G. Sevastjanov, M. A. Gurevic und G. S. Zdanov, Z. Strukt. Khim. **1**, 64 (1960).
- ¹⁵ G. Papesch, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **104**, 933 (1973).
- ¹⁶ P. T. Kolomytsev, Dokl. Akad. Nauk SSSR **144**, 112 (1962).
- ¹⁷ B. Post, E. Pipitz und W. H. Herz, Powder Met. Bull. **7**, 149 (1956).
- ¹⁸ M. V. Chepiga und V. B. Kuz'ma, J. Neorg. Mat. **8**, 1059 (1972).
- ¹⁹ S. A. Andersson und T. Lundström, Acta Chem. Scand. **22**, 3103 (1968).
- ²⁰ K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthé, Fortran IV Program for the Intensity Calculation of Powder Patterns. Univ. of Pennsylvania, Philadelphia (1969).
- ²¹ S. Rundqvist, Acta Chem. Scand. **13**, 1193 (1959).
- ²² R. Fruchart und A. Michel, Bull. Soc. Chim. France **1969**, 422.
- ²³ T. Bjurström, Ark. Kemi, Mineral. Geolog. **11**, 1 (1933).
- ²⁴ R. Kiessling, Acta Chem. Scand. **4**, 209 (1950).
- ²⁵ S. Rundqvist und F. Jellinek, Acta Chem. Scand. **13**, 425 (1959).
- ²⁶ P. Blum, J. phys. radium **13**, 430 (1952).
- ²⁷ K. I. Portnoi, V. M. Chubarov, V. M. Romashov, M. Kh. Levin-skaya und S. E. Salibekov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **169**, 1104 (1966).
- ²⁸ F. Bertaut und P. Blum, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **236**, 1055 (1953).
- ²⁹ L. H. Andersson und R. Kiessling, Acta Chem. Scand. **4**, 160 (1950).
- ³⁰ G. V. Samsonov, Refrakt. Verbindungen (Russ.). Moscow: Metallurgizdat. 1963.
- ³¹ M. Elfström, Acta Chem. Scand. **15**, 1178 (1962).
- ³² V. A. Epel'baum, N. G. Sevastjanov, M. A. Gurevic, B. F. Ormont und G. S. Zdanov, J. Neorg. Khim. **3**, 2545 (1968).

Dr. E. Lugscheider
 Institut für Werkstoffkunde
 Technische Hochschule
 D-5100 Aachen
 Bundesrepublik Deutschland