

Das Dreistoffsystem Nickel—Kupfer—Bor

Von

Erich Lugscheider und Hartwig Reimann

Institut für Werkstoffkunde, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Bundesrepublik Deutschland

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Januar 1977)

The Ternary System Nickel—Copper—Boron

The ternary system nickel—copper—boron was established at 700 °C by means of X-ray diffraction and metallographic examinations. Confirming the well known binary nickel borides no ternary boride was found.

The solubility of boron in the nickel—copper solid solution is very small and has its maximum of about 0.3 at% in the binary system copper—boron.

Differential-thermoanalysis shows a quasibinary eutectic between Ni₃B and copper solid solution.

Im Rahmen der Untersuchungen von Nickel—Metall—Nichtmetall-Mehrstofflegierungen im Hinblick auf ihre Verwendung in der Verschleiß- und Füge­technik, wurde das System Nickel—Kupfer—Bor im Temperaturschnitt von 700 °C röntgenographisch und metallographisch untersucht. Der Schwerpunkt differential-thermoanalytischer Untersuchungen lag, fügetechnisch orientiert, in nickelreichen Gebieten des Dreistoffsystems.

Randsysteme

Im System Nickel—Bor ist die Existenz der Boride Ni₃B, Ni₂B, o-Ni₄B₃, m-Ni₄B₃ und NiB gesichert. Sie besitzen praktisch keine Homogenitätsbereiche und schmelzen mit Ausnahme der borreichsten Verbindung kongruent¹⁻⁷. Erstmals von *Schöbel* und *Stadelmaier*¹ an nickelreichen Legierungen beobachtete thermische Effekte unterhalb 1000 °C werden einem metastabilen Eutektikum Ni—Ni₂B zugeschrieben^{1, 6}.

Über das System Nickel—Kupfer sind eine Vielzahl von Arbeiten bekannt, wonach eine vollständige Mischbarkeit der Komponenten vorliegt⁸⁻¹⁰. Neuere Messungen der Solidus- und Liquidustemperaturen von *Feest* und *Doherty*¹¹ stehen in guter Übereinstimmung mit Rechengenergebnissen von *Elford*, *Müller* und *Kubaschewski*¹², die zudem unterhalb von 322 °C eine Mischungslücke errechneten.

Das System Kupfer—Bor wurde zuletzt von *Rexer* und *Petzow*¹³ mit röntgenographischen, thermischen und mikroskopischen Methoden untersucht. Ihre Werte für das Eutektikum Kupfer—Bor von 1013 °C und 13,3 At% Bor stimmen ungefähr mit Angaben von *Smirjagin* und *Kwurt*¹⁴ sowie, bezüglich der Temperatur, mit denen von *Wald* und *Stormont*¹⁵ überein. Die maximale Löslichkeit von Bor in Kupfer beträgt 0,3 At% bei der eutektischen Temperatur, die von Kupfer in β -rhomboedrischem Bor 2,8 At% bei 950 °C. Nach *Lühl* und *Feischl*¹⁶ liegt das Eutektikum bei 1060 °C und 10,7 At% Bor.

Herstellung der Proben und Untersuchungsmethoden

Die Versuchslegierungen im metallreichen Gebiet unterhalb der Linie NiB—Cu wurden induktiv in Al₂O₃-Tiegeln unter Reinst-Argon erschmolzen und in vorgewärmte Graugußkokillen abgegossen. Die übrigen Legierungen wurden aus Pulvern verpreßt und mit flüssiger Phase vorgesintert, zerkleinert, erneut verpreßt und nachgesintert. Die Arbeitstemp. lagen jeweils beim ersten Auftreten flüssiger Phase; es wurde 20 Min. unter Reinst-Argonatmosphäre gesintert.

Die Lage der untersuchten Proben ist in Abb. 1 dargestellt. Der Reinheitsgrad der eingesetzten Komponenten war: Mondnickel > 99,97, Nickelpulver > 99,85, Kupfer > 99,85, Nickelborid > 99,82 und Bor > 97,5 (Gew%).

An allen erschmolzenen Versuchslegierungen wurden mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (Fa. Netzsch, Selb) die thermischen Effekte beim Aufheizen und Abkühlen ermittelt. Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten betragen durchwegs 5 °C/min; die erreichbare Endtemp. lag bei 1550 °C.

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden die Proben zwischen 10 und 50 Stdn. unter gereinigtem Argon bei 700 °C getempert und in Wasser abgeschreckt. Zur Identifizierung der Phasen und Gitterparameterbestimmungen dienten Pulveraufnahmen (Kameradurchmesser 57,3 mm) und Diffraktometermessungen mit CrK α - und CoK α -Strahlung.

Versuchsergebnisse

Alle in den binären Randsystemen auftretenden Verbindungen — dies sind die binären Nickelboride Ni₃B, Ni₂B, o-Ni₄B₃, m-Ni₄B₃ und NiB — konnten bestätigt werden. Borreichere Phasen wurden auch in ternären Legierungen nicht festgestellt. Das monokline Ni₄B₃ scheint, ähnlich wie in den Systemen Ni—Cr—B⁶ und Ni—B—Si⁷, bei 700 °C im Dreistoffsystem Ni—Cu—B nicht stabilisierbar (Abb. 1).

Kennzeichnend im untersuchten Temperaturabschnitt ist das Vorherrschen der binären Nickelboride, die jeweils mit einem kupferreichen Nickel—Kupfer—Bor-Mischkristall im Gleichgewicht stehen.

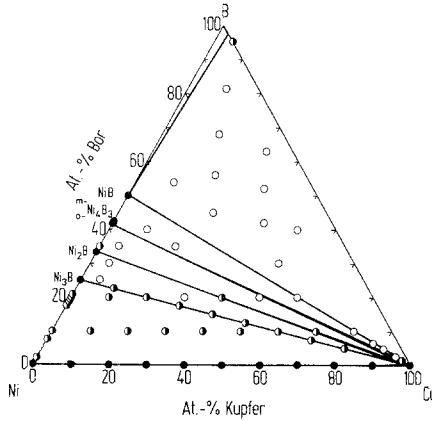


Abb. 1. Das System Nickel—Kupfer—Bor im Schnitt bei 700 °C. ● ein-, ◐ zwei-, ○ dreiphasige Legierungen

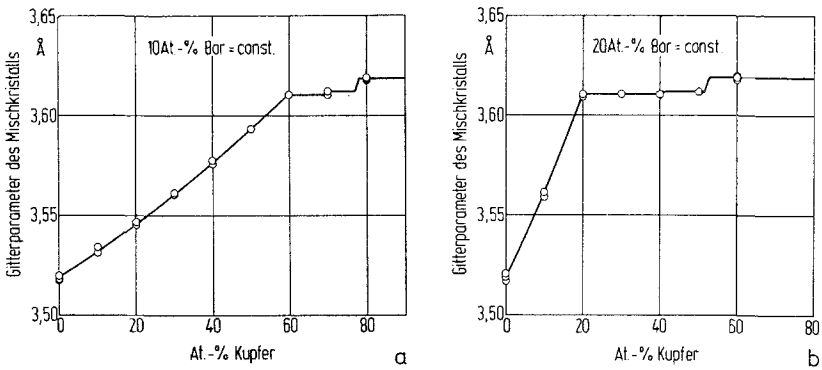


Abb. 2. Gitterparameter des Ni—Cu—B-Mischkristalls in Legierungen mit *a* 10 At.-% Bor = const., *b* 20 At.-% Bor = const.

Die Festlegung der Phasengrenzen wurde durch Gitterparametermessungen der Ni—Cu—B-Mischkristalle in zwei Konzentrationschnitten konstanten Borgehaltes, 10 und 20 At.-% Bor, unterstützt (Abb. 2*a, b*). Ein Vergleich der Abb. 2*a, b* mit Literaturdaten binärer Nickel—Kupfer-Gitterparameter^{17, 18} und eigenen Messungen (Abb. 3) zeigt, daß Bor praktisch ohne Einfluß ist¹³. Bei höheren Nichtmetallkonzentrationen existieren in einem großen Bereich nur Legierungen, die aus Kupfer-

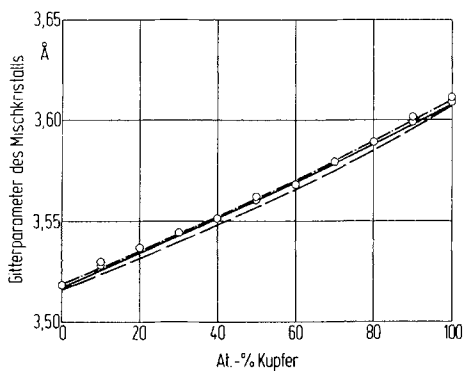


Abb. 3. Gitterparameter von Ni—Cu-Mischkristallen. — Owen, Pickup¹⁷,
 ---- Coles¹⁸, - · - eigene Messungen

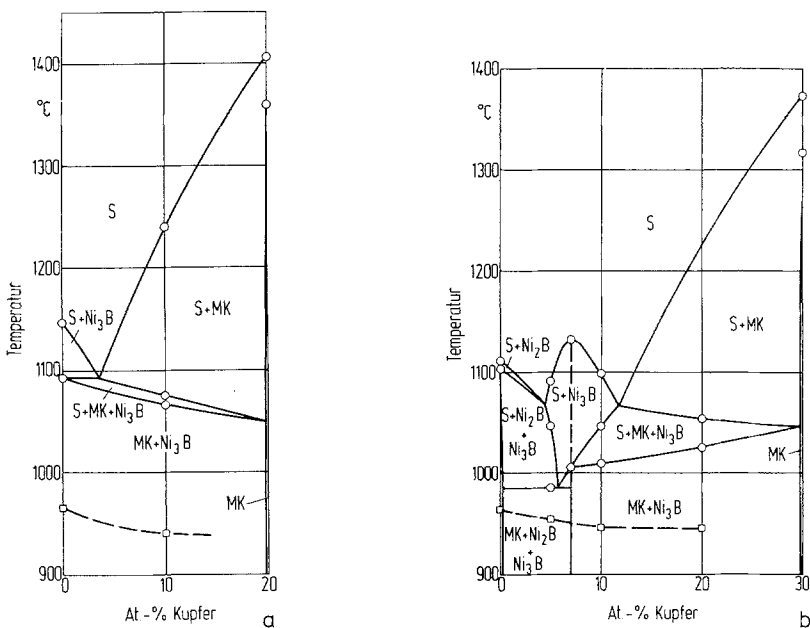


Abb. 4. Temperatur—Konzentrationschnitt. a 80 At.-% Ni = const.,
 b 70 At.-% Ni = const.

mischkristall, Nickelmonoborid und β -rhomboedrischem Bornischkristall bestehen. Ternäre Boride wurden nicht gefunden; eine binäre CuB_{22} -Phase¹⁶ konnte bei der gewählten Gleichgewichtstemperatur nicht beobachtet werden.

Differential-thermoanalytische Untersuchungen erfolgten an Legierungen der Konzentrationschnitte konstanten Nickelgehaltes von 80 At% (Abb. 4a) und 70 At% (Abb. 4b) sowie Legierungen des Schnittes Ni_3B —Cu (Abb. 5). Da sich letzterer als quasibinär-eutektischer Schnitt darstellt, ist das Erstarrungsende zweiphasiger Legierungen, bestehend aus Mischkristall und Ni_3B , durch eine monovariante binär-

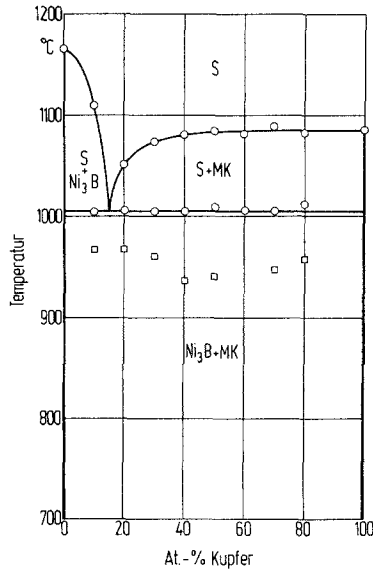


Abb. 5. Temperatur—Konzentrationschnitt Ni_3B —Cu

eutektische Kristallisation gegeben. Die binär-eutektische Rinne verläuft vom Randsystem Nickel—Bor (1093 °C, 16,7 At% B) zum quasibinär-eutektischen System Ni_3B —Kupfer (1005 °C, 21,3 At% B, 15 At% Cu) mit Schmelztemperaturen von 1092 °C (16,4 At% B, 3,6 At% Cu) bzw. 1066 °C (18,3 At% B, 11,7 At% Cu) in den Temperatur—Konzentrationschnitten konstanten Nickelgehaltes. Im ternären Legierungsgebiet Ni_3B — Ni_2B —Mischkristall schließt an die binäreutektischen Reaktionen Ni_3B — Ni_2B bzw. Ni_3B —Mischkristall die nonvariante Vierphasenreaktion bei 985 °C an.

In den Abb. 4 und 5 sind als Symbole (\square) thermische Effekte eingezeichnet, die den eingangs im Randsystem Nickel—Bor erwähnten, nicht endgültig geklärten, entsprechen. Die Effekte wurden nur beim Abkühlen im Temperaturbereich zwischen 965 und 940 °C beobachtet. Da röntgenographisch nur das bekannte orthorhombische Borid Ni_3B ¹⁹ neben Mischkristall nachgewiesen werden konnte, sind Untersuchungen

im Gange, die klären sollen, ob möglicherweise eine bei Raumtemperatur schwer stabilisierbare Hochtemperaturmodifikation von Ni_3B existiert.

Literatur

- ¹ J. D. Schöbel und H. H. Stadelmaier, Z. Metallkde. **56**, 856 (1965).
- ² P. T. Kolomytsev, Russ. Metallurgy and Fuels Nr. 3, 80 (1960).
- ³ A. S. Sobolev und T. F. Fedorov, Russ. Inorg. Mat. **3**, 643 (1967).
- ⁴ K. I. Portnoi, V. M. Romashov, V. M. Chaubarov, M. Kh. Levinskaya und S. E. Salibekov, Sov. Powder Met. Nr. 2, 99 (1967).
- ⁵ T. Lundström, Ark. Kemi **31**, 227 (1969).
- ⁶ E. Lugscheider, O. Knotek und H. Reimann, Mh. Chem. **105**, 80 (1974).
- ⁷ E. Lugscheider, H. Reimann und O. Knotek, Mh. Chem. **106**, 1155 (1975).
- ⁸ M. Hansen und K. Anderko, Constitution of Binary Alloys. New York: McGraw-Hill. 1958.
- ⁹ R. P. Elliot, Constitution of Binary Alloys, 1. Suppl. New York: McGraw-Hill. 1965.
- ¹⁰ F. A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, 2. Suppl. New York: McGraw-Hill. 1969.
- ¹¹ E. A. Feest und R. D. Doherty, J. Inst. Met. **99**, 102 (1971).
- ¹² L. Elford, F. Müller und O. Kubaschewski, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **73**, 601 (1969).
- ¹³ J. Rexer und G. Peizow, Metall **24**, 1083 (1970).
- ¹⁴ A. P. Smirjagin und O. S. Kwurt, Metalloved. i obrabotka zvetn. metallov i splavov **24**, 7 (1965).
- ¹⁵ F. Wald und R. W. Stormont, J. Less-common metals **9**, 423 (1965).
- ¹⁶ F. Lihl und O. Feischl, Metall **8**, 11 (1954).
- ¹⁷ E. A. Owen und L. Pickup, Z. Krist. **A 88**, 116 (1934).
- ¹⁸ B. R. Coles, J. Inst. Met. **84**, 346 (1956).
- ¹⁹ S. Rundqvist, Acta Chem. Scand. **13**, 1193 (1959).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. E. Lugscheider
 Institut für Werkstoffkunde
 Rheinisch-Westfälische Technische
 Hochschule Aachen
 Templergraben 55
 D-5100 Aachen
 Bundesrepublik Deutschland