白金-ニオブ系状態図の研究*

木村 啓造** 伊藤 祥***

Hirozo Kimura and Akira Ito: The Platinum-Niobium System. The binary system platinum-niobium has been investigated by X-ray analysis, microscopic examination and liquidus temperature determination. The platinum phase (α) dissolves up to 36 at % Nb and the lattice parameter of platinum increases from 3.916 kX to 3.956 kX with alloying of niobium. The melting point of α -phase alloy rises with increasing niobium content and 36 at % Nb alloy shows the maximum rise 2000°C. There are two intermetallic compounds, PtNb₂ and PtNb₃, in this system. PtNb₂ is formed by a peritectic reaction of liquid + PtNb₃ $\rightleftharpoons$ PtNb₂ at about 1900°C. PtNb₂ has a tetragonal lattice, and forms an eutectic with α -phase of 36 at % Nb at 1700°C. The eutectic composition is 45 at % Nb. There is a peritectic reaction between Nb and PtNb₃ as follows: liquid + Nb $\rightleftharpoons$ PtNb₃ at about 2000°C. PtNb₃ has a β -wolfram type cubic structure and its lattice parameter increases from 5.137 to 5.156 kX with increasing of niobium. The solubility limit of platinum in niobium is less than 1 at %. 25 at % Nb alloy (correspond to Pt₃Nb) has a random array of platinum and niobium atoms on face-centered cubic lattice at high temperature and shows a disordered structure. The formation of a superlattice takes place below a critical temperature, and its temperature is close to the solidus and is estimated as about 1800°C.

(Received September 30, 1960)

I. 緒 言

Pt を基として高融点金属 (例えば W, Re, Ta, Nb, Mo など) を添加した白金合金は Pt 自体のもつ優れた耐食性を害することなく、硬度や強度などを増し再結晶温度が高くなるので高級な装置材料やその特性を利用した特殊な用途に用いられている。Nb が金属材料として用いられるようになったのは最近のことであるため、Pt-Nb 系合金については従来若干の X 線結晶学的な研究が発表されているが、その諸性質などについては未知である。この報告では Pt-Nb 2 元素の平衡状態図を明らかにした。

II. 試料の作成および実験方法

純度 99.99% の Pt 板と Fansteel 社製純度 99.6% の Nb 粉末を用いた。Nb の主な不純物は O₂ 0.1%, N₂ 0.05%, C 0.02%, Fe 0.02%, Ti 0.02%, Ta 0.08%, Zr 0.02%, Ni 0.01%, W 0.01%, 粒度 300 mesh であった。

この報告では合金の組成はすべて at % で表示することとし、35 種類についてそれぞれ計算量の原料を化学天秤で正しく秤り、外側を Pt 箔で包むようにして型に入れ、約 3 t/cm² の圧力で加圧成形してブリケットを作った。溶解は W チップおよび水冷 Cu のつぼを持つ非消耗式の実験用小型アーク炉を用い、Ar 気流中で繰返し 5 回溶解した。試料の総量は 5~10 g でこれらはすべて溶解の前後の重量差を測って溶解損失の状況を検討したが、通常この損失量は 20 mg 以下で極めてわずかであった。溶解したボタン試料の断面について顕微鏡および硬度分布測定によって偏析の有無を調べたが、組成は均一であった。

溶解中の不純物混入を調べるため、分光分析を行ったがアーク溶解に際し炉の材質による汚染が考えられる元素、例えば Cu, W, Fe などによる汚染は殆んど認められなかった。これらの検討により予定組成の試料が得られたものとして取扱い、化学分析は行わなかった。

試料の熱処理は空気酸化やその他の不純分による汚染を防ぐため、Pt 側の合金は 0.01 mm の Pt 箔および 0.015 mm の Nb 箔で包み、50% Nb 以上の合金は直接 Nb 箔で包んで保護した上石英管内に Ar と共に封入して行つた。

顕微鏡試験は小片をアクリル酸樹脂に埋込んで研摩仕上げをした後、尖端を Pt で作ったピンセットで挟み、黒鉛電極と組み合わせて交流電解腐食を行つた。腐食は Pt 側の試料に対しては 10% HCl に NaCl を飽和させた溶液を用い 15~20V の交流 (50 $\sim$) で 1~3 分間の条件で行つた。Nb の配合量が多くなれば腐食され易くなるので電圧を低くするかまたは腐食液の酸濃度を減じて適当な腐食面が得られるように調節を行つた。Nb 側の合金では 10% HF-10% HCl 溶液を用い電解腐食は行わなかったが、Pt 量の増加に伴って酸濃度を高めるかまたは 10~15V の交流を併せ用いた。

X 線分析は CuK α (Ni フィルター使用) を用い、90 mm のデバйкаメラを用いた。融点の測定は 10⁻⁴ mmHg の真空中で Mo 発熱体により加熱し試料が熔融する状況を観測し、その時の温度を光高温計により測定した。

III. 実験結果および考察

1. α 相 (Pt 相) について

Pt の結晶構造は f.c.c. で格子定数は 3.916 kX であるがかなり多量の Nb を固溶する。背面反射法により α 相の試料の格子定数を測定して Pt に対する Nb の添加の影響を調

** 科学技術庁金属材料技術研究所

*** 石碓金属工業株式会社

* 1960 年 4 月本会東京大会に発表

べた結果を Fig.1 に示す. Pt-Nb 系の鑄造組織は Fig.2 の X 線分析に示すように 40% Nb までは f.c.c. 構造をもち、

Fig.1 Effect of niobium on the lattice parameter of α -phase.

at % of Niobium	X-Ray Powder Diffraction Pattern of as Cast Alloy	Microstructure of as Cast Alloy
99.6	(110) (200) (211) (202) (310) (222) (321) (400) b.c.c.	Single (Nb)
97		Nb+PtNb ₃ (boundaries)
95		Primary Nb + PtNb ₃
90		"
85		"
80		"
75		Single (PtNb ₃)
70		Primary PtNb ₃ + PtNb ₂
66		PtNb ₂ + Super-Cooled PtNb ₃
64		PtNb ₂ (Peritectic)
60		Primary PtNb ₂ + Eutectic
55		"
50		" (Pt Nb)
45		Eutectic PtNb ₂ + α
40		Primary α + Eutectic
36		Solubility Limit of Nb in α
33		α
27		"
25		Essentially α (Pt ₃ Nb)
24		α
19		"
8		Large Grained α
Platinum	(111) (200) (220) (221) (222) (310) (311) (312) (313) (314) (315) (316) (317) (318) (319) (320) (321) (322) (323) (324) (325) (326) (327) (328) (329) (330) (331) (332) (333) (334) (335) (336) (337) (338) (339) (340) (341) (342) (343) (344) (345) (346) (347) (348) (349) (350) (351) (352) (353) (354) (355) (356) (357) (358) (359) (360) (361) (362) (363) (364) (365) (366) (367) (368) (369) (370) (371) (372) (373) (374) (375) (376) (377) (378) (379) (380) (381) (382) (383) (384) (385) (386) (387) (388) (389) (390) (391) (392) (393) (394) (395) (396) (397) (398) (399) (400) f.c.c.	α

Fig.2 X-ray diffraction patterns of platinum-niobium alloys, as cast. (with Cu K α radiation)

格子常数は Nb の含有量にはほぼ比例して大となり最大値は 3.95 kX である. ただし後述するように 25% (Pt₃Nb) を中心とする組織範囲で規則格子変態があるので 22~29% の

範囲では融液より急冷したとき f.c.c. 構造が観察される. 30~40% の範囲では再び f.c.c. 構造が安定し, 熱処理に

Photo.1 15 at % alloy, as cast, Single phase of α . (×200)
Photo.2 36 at % alloy, as cast, Upper solubility limit of α phase. (×200)

よつても殆んど差異がないが, デバイ輪の巾が広がるので $\theta \cong 72^\circ$ に得られる (242) からの $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ による干渉線の識別が困難であつた.

融点は Pt の 1769° より Nb の添加量が増すに従つて高くなり 36% で 2000° の極大点を持ち, それ以上ではかえつて低くなつてゐる. これは後述するように 45% の点に共晶反応があるためである. 顕微鏡検査の結果も X 線分析

Photo.3 Powder diffraction patterns of 25 at % alloy.

(A) Arc cast structure, Essentially disordered f.c.c. arrangement of α phase.

(B) Annealed for 20 hrs at 1300°, It shows the formation of super lattice of Pt₃Nb.

Fig.3 Phase relationships in the region of formation of the super lattice, examined by powder X-ray analysis.

とよく一致しており 36% までは単相である. Photo.1~2 にその例を示す. α 相合金の硬度は Nb の添加量にはほぼ比例して硬くなつてゐる. 通常焼鈍状態の Pt では V. H. N 40 であるが 6% Nb 合金では V. H. N 200, 20% Nb 合金では V. H. N 480

程度となる. 常温加工は 6% Nb までの合金に対して適用することが出来るが 7% Nb 以上の合金に対しては高温加

工によらなければならない。さらに10%以上の試料では塑性加工を施すことが出来なかつた。

2. Pt_3Nb の規則格子変態について

25%合金は Pt_3Nb の化学組成に相当し、この試料は融液より急冷(約1000°/sec)すればf.c.c.の結晶構造であるが、1300° 20 hrの熱処理によって**Photo.3**に示すように結晶構造が変化している。この新しい相の結晶構造は現在では未決定であるが、やや複雑な構造を持つ規則格子と考えられる。これらの問題を明らかにするために22~33%の範囲を2%おきに試料を作り、1300° 20 hr, 1000°

Photo.6 40 at% alloy, as cast, Primary α + eutectic. ($\times 1000$)

Photo.7 45 at% alloy, as cast, Eutectic of α and $PtNb_2$. ($\times 1000$)

Photo.8 55 at% alloy, as cast, Primary $PtNb_2$ + eutectic. ($\times 200$)

100 hr, 800° 500 hr および 600° で 1000 hr の熱処理を行つてX線により検討した。結果は**Fig.3**の如くである。25%を中心とした試料では規則格子変態が認められたが、この変態速度は低い温度ではかなり緩慢であるため変態前のf.c.c.構造も残留して重複したデバイ写真を与える。また鑄造状態では変態がすでに部分的に進んでいて主としてf.c.c.構造であるが、少量の規則格子を含むようなデバイ写真を与える。

これらのことにより不規則 $\Rightarrow$ 規則格子変態は融点直下の約1800°で起るものと考えられ、その変態速度は高温では極めて早く進行するが、焼入れによつて阻止することが出来る。また1000°以下では変態速度が遅く500~1000 hrの長時間でもなお完結しない。

3. $PtNb_2$ 相

$PtNb_2$ はGreenfieldら⁽¹⁾によれば正方晶の結晶構造をもち単位格子は30個の原子を含み $a=9.89\text{\AA}$, $c=5.11\text{\AA}$, $c/a=0.52$ である。この相について検討するため $PtNb_2$ を中心として55%, 60%, 62%, 64%, および66%, Nbの試料を作り鑄造状態および1000°, 100 hrの焼鈍を行つてX

Photo.4 66 at% alloy, as cast, Cast structure of $PtNb_2$ phase. ($\times 200$)

Photo.5 75 at% alloy, as cast, Single phase of $PtNb_2$ phase. Grain boundaries derives hair-cracks. ($\times 1000$)

線分析と顕微鏡検査により検討した。

X線分析の結果はGreenfieldらの結果と一致し、またNb含有量の変化による格子常数の変化は認められなかつ

た。顕微鏡検査の結果は**Photo.4**のように鑄造組織では包晶反応の結果生じた過冷組織を示している。 $PtNb_2$ の硬度はV.H.N.930で極めて脆い相である。

4. $PtNb_3$ 相

$PtNb_3$ の結晶構造は β -W型立方晶で格子常数 a は5.11 $\text{\AA}$ ⁽¹⁾および $5.153 \pm 0.003\text{\AA}$ ⁽²⁾と報告されている。この実験では75~80% Nbの範囲ではNb含有量が増加すれば格子常数は大となり75%で5.137 kX, 80%では5.156 kXであつた。硬度はV.H.N.970で極めて硬いが脆い相である。

Photo.5に示すように結晶粒界に微細なヒビ割れが認められる。この試料は再溶解のときアーク溶解に伴う急激な加熱のために割れたり、甚だしい時には試料の大部分が飛散することもあるので70~80% Nbの試料は特別な注意を払つて溶解を行うことが必要であつた。

5. α 相と $PtNb_2$ 間の共晶反応について

Pt側 α 相は36% Nbまでの領域を占めているが、この固溶限を越えてNb含有量が増加すれば**Photo.6**に示すように40% Nbでは初晶 α と共晶の組織をもっている。45% Nbでは**Photo.7**に示すように共晶組織でさらにNb含有量が多くなれば**Photo.8**に示すように初晶として $PtNb_2$ が認められ地は共晶組織である。X線分析の結果鑄造組織では α と $PtNb_2$ との混合図型が得られた。融点測定の結果は45% Nbにおいて約1700°の極小値を示した。これらの結果によりPt-Nb系には45%, 1700°で次の共晶反応がある。

なお50% Nbの組成では1000° 100 hrの熱処理によつて α および $PtNb_2$ のいずれにも属していないデバイ輪が微弱であるが重複して認められる。これについては今後の検討が必要であるが、PtとNbの比が1対1の組成で固体反応で生ずる $PtNb$ の金属間化合物の存在が予想される。

6. $PtNb_2$ と $PtNb_3$ 間の包晶反応について

$PtNb_2$ と $PtNb_3$ との間の試料はX線分析の結果ではそれぞれの混合組織で、融点は $PtNb_2$ では約2000°である

- (1) P.Greenfield, P.A.Beck: J.Metals, **8**(1956), 268.
- (2) S.Geller, B.T.Matthias, and R.Goldstein: J.Amer. Chem. Soc., **77**(1955), 210.

が, PtNb_2 の側に移るに従つて低くなり PtNb_3 では 1930° でこの点を越えて 45% の共晶点 (1700°) まで連続的に低くなっている. 66% Nb の鑄造組織を拡大して観察すると **Photo.9** に示したようにこの条件では過冷の包晶組織を

Photo.9 66 at % alloy, as cast, Super cooled structure of PtNb_2 . ($\times 1000$)

Photo.10 99 at % alloy, as cast, Single phase of niobium rich solid solution. ($\times 200$)

Photo.11 97 at % alloy, as cast, Primary Nb solid solution and PtNb_3 . ($\times 200$)

Photo.12 85 at % alloy, as cast, Primary Nb solid solution and PtNb_3 . ($\times 1000$)

示している. これらのことより Pt-Nb 系には 66%, 1900° で次の包晶反応がある.

7. Nb と PtNb_3 間の包晶反応について

Nb と PtNb_3 との間の組成の試料は X 線分析の結果は鑄造状態と 1000° の熱処理の状態では変化はなく, いずれも PtNb_3 の立方晶と Nb の b.c.c. との混合であつて, それぞれの濃度は組成に従つて順次変化している. 融点は Nb の 2430° より Pt の含有量に従いほぼ直線的に低くなつて PtNb_3 の 2000° に続いている.

顕微鏡組織は Nb に対し Pt 1% までは **Photo.10** に示すように単相であるが, これ以上 Pt が多くなれば 3% Pt では **Photo.11** に示すように PtNb_3 相が認められ, 5% Pt

では X 線分析でも明らかに Nb 基の中に PtNb_3 相が識別出来る.

さらに Pt 含有量が多くなれば初晶の Nb 相の量が少なくなつて例えば 85% Nb では **Photo.12** に示すような包晶組織を示している. 従つて PtNb_3 は 75%, 2000° において次の包晶反応により生ずるものである.

IV. 結 言

Pt-Nb 2 元系は **Fig.4** のように与えられる. この系に存在する相及び反応は次の如くである.

(1) Pt 側 α 相は 36% までの Nb を固溶し, その格子常数は Pt の 3.916 kX より 3.956 kX まで大となる. 融点は Nb の添加により高くなり 36% で 2000° の極大を示す.

(2) Pt_3Nb の組成では融点の直下で規則格子を作りその臨界温度は約 1800° と考えられる.

Fig.4 Equilibrium diagram of platinum-niobium system.

(3) PtNb_2 相は正方晶の構造をもち $a = 9.89 \text{ kX}$, $c = 5.11 \text{ kX}$, $c/a = 0.52$ である.

(4) PtNb_3 相は β -W 型の立方晶で Nb の含有量が多くなれば $a = 5.137 \text{ kX}$ より 5.156 kX まで大となる. この相は極めて脆く, その硬度は V.H.N 970 である.

(5) Nb は高温で約 1% の Pt を固溶する.

(6) $\text{Pt}(\alpha)$ と PtNb_2 の間には次の包晶反応がある.

(7) PtNb_2 と PtNb_3 との間には次の包晶反応がある.

(8) Nb と PtNb_3 との間には次の包晶反応がある.