ニッケル-カルシウム系状態図の研究*

竹内 庸** 望月 顕**
渡辺 正晴** 大日方 一 司**

Yo Takeuchi, Ken Mochizuki, Masaharu Watanabe und Ichiji Obinata: "Über das System Nickel-Kalzium" Auf Grund der Ergebnisse der Gefügebeobachtung, röntgenographischen Untersuchung, thermischen und chemischen Analysen wurde das Zustandsbild des Systems Nickel-Kalzium aufgestellt. Übereinstimmend mit H. Nowotny wurde intermetallische Phase Ni_5Ca (12.02% Ca, 87.98% Ni) bestätigt. Ferner ergab sich, dass im System Nickel-Kalzium noch eine bisher unbekannte intermetallische Phase, die vermutlich Ni_5Ca_2 (21.2% Ca, 78.8% Ni) genannt werden möge, vorhanden ist. Die Phase Ni_5Ca_2 bildet sich bei 1035°C durch die peritektische Reaktion zwischen den primären Ni_5Ca -Kristallen und der Restschmelze. Die beiden intermetallischen Phasen gehören zu einem hexagonalen Kristallsystem mit folgenden Gitterkonstanten: Ni_5Ca : $a=4.930 \text{ \AA}$, $c=3.925 \text{ \AA}$, $c/a=0.796$; Ni_5Ca_2 : $a=5.039 \text{ \AA}$, $c=10.280 \text{ \AA}$, $c/a=2.040$. Im System Nickel-Kalzium treten drei nonvariante Dreiphasengleichgewichte auf. Während die zwei Dreiphasengleichgewichte eutektischer Art ($\text{S}=\text{Ni}+\text{Ni}_5\text{Ca}$, $\text{S}=\text{Ni}_5\text{Ca}_2+\text{Ca}$) sind, handelt es sich beim anderen um ein solches von peritektischer Natur. Der eine eutektische Punkt liegt bei 6% Ca und 1160°C und der andere bei 78% Ca und 605°C. Das peritektische Gleichgewicht erstreckt sich zwischen 12.02 und etwa 33% Ca bei 1035°C.

(Eingegangen am 15. April 1965)

I. ま え が き

Ni-Ca 系合金については, Nowotny⁽¹⁾による金属間化合物 Ni_5Ca の結晶構造に関する研究があるにすぎない. 彼によれば, Ni_5Ca (87.98% Ni, 12.02% Ca) は六方晶の Cu_5Ca 型の結晶構造をもち, その格子常数は $a=4.950 \text{ \AA}$, $c=3.940 \text{ \AA}$, $c/a=0.796$ と与えられる. しかしながら, Ni-Ca 合金の全系にわたる状態図はいまのところ不明である. 著者らはさきにアルカリおよびアルカリ土類金属をふくむマンガンおよび珪素合金の状態図的研究⁽²⁾⁽³⁾を行ない, また

最近においてはバリウム, リチウムおよびストロンチウムとニッケルとの合金系について同様の研究⁽⁴⁾を行なった. そのさい適用した方法ないしはそれを通じて得た経験は, 本研究を遂行する上にきわめて有効であつた. 以下には, 熱分析, 化学分析, X線の研究および組織観察の結果からほぼ明らかにされた Ni-Ca 系合金の全系にわたる平衡関係について報告する.

II. 実 験 の 方 法

合金の溶製には, 99% のカルシウム および 99.9% のニッケル粉末 (Co 0.078%, Cu 0.08%, Fe 0.012%, S 0.0023%, C 0.003%) を使用した. カルシウムは蒸気圧が高い上にきわめて活性であるため, 通常のるつぼ溶解によつて純粋な Ni-Ca 合金を得ることは困難である. しかしながら, アルカリおよびアルカリ土類金属をふくむマンガンおよび珪素合金⁽²⁾⁽³⁾またはバリウム, リチウムおよびストロンチ

** 東北大学 金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1965 年 4 月本会東京大会発表

- (1) H. Nowotny: Z. Metallkunde, **34** (1942), 247.
- (2) I. Obinata, K. Kurihara, Y. Takeuchi und M. Watanabe: Metall, **17** (1963), 1205 および本誌, **27** (1963), 251.
- (3) I. Obinata, Y. Takeuchi, K. Kurihara und M. Watanabe: Metall, **19** (1965), 21 および本誌, **28** (1964), 562, 568 および 653.

(4) 竹内, 望月, 渡辺, 大日方: 本誌, **29** (1965), 801.

ウムとニッケとの合金⁽⁴⁾の場合と同様、アルゴン雰囲気下のアーク溶解を適用することによって比較的容易に所望の Ni-Ca 合金をうることができた。また一方、Ni-Sr 合金⁽⁴⁾の項で述べたように、カルシウムをニッケル製容器内に密封し、これを所定の各温度に長時間加熱する方法により、種々なる組成をもつ純粋な Ni-Ca 合金を作製した。

合金の熱分析は前報⁽⁴⁾と同じく、不銹鋼製容器にボタン鋳塊試料を密封して行なつた。予備実験の結果、不銹鋼は少なくとも 1200°C 以下においては、80%Ni 以下の Ni-Ca 合金融液に対して、かなり安定であることが判つた。すなわち、1200°C 以下での加熱による鉄の混入は予想以上に少なく、たとえば、Ni-25%Ca 合金を密閉不銹鋼容器内で 1200°C に短時間加熱する操作を 2 度繰り返した後、内容物を分析した結果、鉄の含有量は 0.56% にすぎなかつた。このことは、同一合金試料に対して、熱分析を数回反復しても、ほとんど同一の冷却曲線が得られたという事実からも裏づけられる。しかしながら 80%Ni 以上の合金の熱分析は、事実上困難であつたので、この場合には、ボタン試料を真空石英カプセルに封じ込み、種々なる温度に加熱して急冷した後の組織観察を行なつて、与えられた温度における合金の平衡状態を検討した。

Ni-Ca 系にあらわれる金属間化合物の構造の決定は X 線デフラクトメーターを用いて行つた。その際の回折試験の条件などはさきに発表したアルカリおよびアルカリ土類金属をふくむ珪素合金⁽³⁾の場合と同様である。一方、金属間化合物の組成を推定する一助として X 線マイクロアナライザー試験を試みた。すなわち、Ni-Sr 合金⁽⁴⁾の項で述べたように、電子線を金属間化合物の初晶に照射し、その際発生するニッケルおよびカルシウム特性 X 線の相対強度の比較から化合物のおおまかな組成を推定した。

なお、組織観察の要領については前報⁽²⁾⁽³⁾の各項を参照されたい。

III. 実 験 結 果

Abb.1 は本研究の組織観察、熱分析、化学分析および X 線回折の結果を基にして作製した Ni-Ca 系状態図である。

Tabelle 1 は種々なる Ni-Ca 合金に対して行なつた熱分析の結果を示す。一方、**Tabelle 2** はカルシウムをニッケル容器内に密封し、これを 900°~1200°C の各温度に長時間加熱して得た合金の化学分析の結果である。これらの値を Abb.1 にプロットすると、×印で示した各点となるが、熱分析の結果(黒点)から求めた液相線にかなりよく接近して横たわる。すなわち、**Tabelle 2** に示した熱処理条件下においては、カルシウムとニッケルとの反応は十分進行し、ほぼ平衡状態に近い状態に達したものと考えてよいだろう。

Abb.1 が示すように、Ni-Ca 系には、さきに Nowotny⁽¹⁾によつて与えられた金属間化合物 Ni₅Ca (87.98 % Ni, 12.02%Ca) 以外に、もう一つの新しい金属間化合物の存在

Abb.1 Zustandsdiagramm des Systems Nickel-Kalzium.

Tabelle 1 Ergebnisse der thermischen Analyse im System Nickel-Kalzium.

Kalzium in Gew.-%	Liquidus- temperatur in °C	Haltepunkt in °C	
		Peritektikum	Eutektikum
15	1160	1040	
21	1092	1030	
25	1075	1035	610
30	1062	?	607
40	980		606
50	884		604
60	792		605
70	711		605
80	616		597
85	703		610
90	760		610

Tabelle 2 Herstellung der Nickel-Kalzium-Legierungen durch die Wärmebehandlung des mit Kalzium gefüllten Nickelbehälters.

Erhitzungsbedingungen		Nickelgehalt des Regulus in Gew.-%
Temperatur in °C	Zeit in Std.	
900	24	49.15
950	18	50.04
1000	10	53.21
1050	8	73.13
1100	6	75.36
1200	3	81.15

が確認された。この化合物は約 1035°C において、初晶 Ni_5Ca と残液との包晶反応によって形成される。化合物の組成を決定するため、種々なる合金試料を真空石英カプセルに封じ込み、 1035°C 以下の温度に長時間加熱した後、その組織を観察した。これと平行して、問題の化合物が初晶として晶出している合金に対し、X線マイクロアナライザー試験を行ない初晶化合物の組成を検討した。これらの

Ni-Ca 系には3種の不変系3相平衡があらわれる。そのうちの二者は、 $\text{S} \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{Ni}_5\text{Ca}$ (1160°C) および $\text{S} \rightleftharpoons \text{Ni}_5\text{Ca}_2 + \text{Ca}$ (605°C) なる共晶平衡であり、他の一つは $\text{S} + \text{Ni}_5\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ni}_5\text{Ca}_2$ (1035°C) なる包晶平衡で、約 12~33%Ca の範囲にひろがる。

ニッケルの融点は、カルシウムの添加によつて、6%Ca 1160°C の共晶点まで急激に低下する。6%Ca 以下の合金

(a) 98% Ni-2% Ca-Legierung.

(d) 96% Ni-4% Ca-Legierung: auf 1150°C erhitzt und abgeschreckt.

(b) 90% Ni-10% Ca-Legierung.

(e) 96% Ni-4% Ca-Legierung: auf 1170°C erhitzt und abgeschreckt.

(c) 94% Ni-6% Ca-Legierung.

(f) 80% Ni-20% Ca-Legierung.

結果から、この新しい化合物に対しては、恐らく Ni_5Ca_2 (21.2%Ca) と与えるのが妥当であろうと判断した。

は、ニッケルの初晶々出の下に凝固する。Photo. 1(a) は 2%Ca 合金の鑄造組織である。長く発達した初晶ニッケル

(白色)の間に、暗色に腐食された Ni_5Ca 結晶を観察することができる。一方、6~12%Ca合金からは凝固に際して、

(g) 40% Ni-60% Ca-Legierung.

(h) 25% Ni-75% Ca-Legierung.

(i) 10% Ni-90% Ca-Legierung.

Photo.1 Gefüge der Nickel-Kalzium-Legierungen.
($\times 150$)

金属間化合物 Ni_5Ca が初晶として晶出する。Photo.1(b)は、10%Ca合金の組織を示す。多量の暗灰色相が Ni_5Ca の初晶であり、白色相が共晶として晶出したニッケル相である。6%Ca合金は、Photo.1(c)に示すように、ほぼ典型的な微細共晶組織を呈する。

80%Ni以上の合金の熱分析は、前述のように事実上不可能であつたので、共晶反応温度および Ni_5Ca の融点は、

組織の観察によつて推定した。Photo.1(d)は、4%Ca合金を真空カプセルに封じ込み、1150°Cに加熱後、急冷した組織である。これは依然として鑄造組織を呈し、樹枝状に発達した初晶ニッケル(白)と金属間化合物 Ni_5Ca から成り立っている。しかし、同じ合金を1170°Cに加熱後急冷した組織がPhoto.1(e)である。すでに樹枝状晶は消滅し、初晶ニッケルは完全に球状化しているところから、この合金は、明らかに共晶反応温度以上に加熱されたことを示している。したがつて、Ni- Ni_5Ca 系の共晶温度は、約1160°Cであると結論される。同様な方法によつて、 Ni_5Ca (12.02%Ca)に相当する合金を種々なる温度に加熱した結果から、 Ni_5Ca の融点は約1230°Cに横たわることが明らかとなつた。

前述のように、Ni-Ca系にはもう一つの金属間化合物(Ni_5Ca_2 と推定される)が存在し、それは約1035°Cにおいて、 Ni_5Ca 初晶と残液との包晶反応によつて形成され、その包晶反応面は約12~33%Caまでひろがる。Photo.1(f)は20%Ca合金の鑄造組織である。これは期待された包晶組織ではなく、樹枝状に晶出した Ni_5Ca (白色)とそれを取りまく大量の Ni_5Ca_2 (灰色)および少量の共晶(黒色; $\text{Ni}_5\text{Ca}_2 + \text{Ca}$)から成り立っている。このことは、急冷された結果、包晶反応は阻止され、初晶 Ni_5Ca は融液と十分に反応する余裕を失い、残液からは Ni_5Ca_2 がいわば2次の初晶として単純に晶出し、最後に Ni_5Ca_2 とカルシウムとの共晶として凝固し終つたものと考えられる。しかし包晶反応の存在は熱分析の結果から間接的に確かめられる。Tabelle 1に示したように、たとえば、15, 21および25%Ca合金

Tabelle 3 Auswertung der Röntgenaufnahme von Ni_5Ca .

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$		Intensitäts- vergleich
	beobachtet	berechnet	
(100)	32.1	32.6	40
(101)	71.4	71.2	25
(110)	97.6	97.8	55
(200)	130.8	130.4	60
(111)	136.7	136.4	100
(002)	152.7	154.3	60
(201)	168.0	169.0	45
(102)	185.3	186.7	12
(112)	250.0	251.2	15
(211)	265.3	266.8	6
(202)	282.4	284.7	6
(300)	293.4	293.4	6
(301)	332.3	332.0	55
(103)	380.7	379.8	6
(113)	442.5	445.0	10
(203)	473.8	477.6	8
(222)	541.8	545.5	25

Struktur : hexagonale Struktur
Gitterkonstanten : $a = 4.930 \text{ \AA}$
 $c = 3.926 \text{ \AA}$
 $c/a = 0.796$

のいずれにおいても、初晶 Ni_5Ca の晶出による折点の他に、約1035°Cに明瞭な停止点が見られるからである。

Ni_5Ca_2 とカルシウムとは一つの共晶系をつくる。その共晶点は約 78%Ca および 605°C に存在する。したがって、

Tabelle 4 Auswertung der Röntgenaufnahme von vermutlich Ni_5Ca_2 .

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$		Intensitäts- vergleich
	beobachtet	berechnet	
(101)	37.1	36.9	10
(004)	87.4	89.0	15
(110)	95.5	95.0	60
(104)	121.5	120.8	45
(200)	127.3	127.2	60
(201)	132.0	132.3	100
(005)	141.5	139.0	10
(202)	148.9	149.4	45
(203)	173.3	177.2	45
(210)	221.9	222.6	90
(211)	224.8	227.7	10
(221)	389.2	386.7	15
(225)	524.4	520.6	30

Struktur : hexagonale Struktur

Gitterkonstanten : $a = 5.039 \text{ \AA}$

$c = 10.28 \text{ \AA}$

$c/a = 2.040$

33~78%Ca 合金は Ni_5Ca_2 の初晶々出の下に凝固する。Photo. 1 (g) は 60%Ca 合金の組織である。この合金は典型的な樹枝状に発達した初晶 Ni_5Ca_2 (白色) と、 Ni_5Ca_2 とカルシウムとの共晶地よりなっている。Photo. 1 (h) は 75%Ca 合金の組織を示す。図から明らかに、なお少量の初晶 Ni_5Ca_2 が散見されるけれども、ほぼ共晶組織で占められているところから、 Ni_5Ca -Ca 共晶系の共晶点は約 78%Ca に存在するものと推定される。78~100%Ca 合金は初晶としてカルシウムを晶出しつつ凝固し、605°C において Ni_5Ca_2 とカルシウムとの共晶として凝固し終る。Photo. 1 (i) は 90%Ca 合金の組織である。図において黒色の球状相が初晶カルシウムであり、地は Ni_5Ca_2 とカルシウムとの共晶である。

金属間化合物 Ni_5Ca および Ni_5Ca_2 の結晶構造を検討するため、X線デフラクトメーターによる回折試験を行なった。Tabelle 3 は Ni_5Ca 相に対する X線回折試験の結果である。これらの結果は、かつて Nowotny⁽¹⁾ によつて与えられたそれと非常によく一致する。すなわち、 Ni_5Ca 相の結晶構造は Cu_5Ca 型の六方晶系に属し、その格子常数

は、Nowotny⁽¹⁾ によれば $a = 4.950 \text{ \AA}$, $c = 3.940 \text{ \AA}$, $c/a = 0.796$ と与えられるが、本研究においては、 $a = 4.930 \text{ \AA}$, $c = 3.925 \text{ \AA}$, $c/a = 0.796$ と決定された。したがって Nowotny⁽¹⁾ によつて提案された Ni_5Ca の結晶構造の正しさが改めて確認された。

Tabelle 4 は Ni_5Ca_2 と推定される新しい金属間化合物に対する X線回折試験の結果を示す。これから明らかに、測定値と計算値とは満足すべき程度によく一致しているところから、Tabelle 4 に与えた構造解析は、十分妥当であると考えられる。すなわち、 Ni_5Ca_2 相もまた、六方晶型の結晶構造を有し、その格子常数は $a = 5.039 \text{ \AA}$, $c = 10.280 \text{ \AA}$, $c/a = 2.040$ と与えられる。むしろ、結晶内の原子配列の仔細については、化合物の組成を正確に決定した上で、さらに検討しなければならない。

IV. む す び

組織観察、熱分析、化学分析および X線回折の結果から Ni-Ca 系合金の全系にわたる平衡関係をほぼ明らかにした。本系には Nowotny⁽¹⁾ によつて見出された Ni_5Ca (87.98%Ni, 12.02%Ca) の外に、もう一つの新しい金属間化合物が存在し、その組成は Ni_5Ca_2 (78.8%Ni, 21.2%Ca) と推定される。化合物 Ni_5Ca_2 は、1035°C において初晶の Ni_5Ca と残液との包晶反応によつて形成される。金属間化合物 Ni_5Ca および Ni_5Ca_2 のいずれも六方晶型の結晶構造を有し、その格子常数はそれぞれつぎのように与えられる。

Ni_5Ca : $a = 4.930 \text{ \AA}$, $c = 3.925 \text{ \AA}$, $c/a = 0.796$

Ni_5Ca_2 : $a = 5.039 \text{ \AA}$, $c = 10.280 \text{ \AA}$, $c/a = 2.040$

Ni-Ca 系には 3 種の不変系三相平衡があらわれる。そのうちの二者は、 $\text{S} \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{Ni}_5\text{Ca}$ (共晶点: 6%Ca, 1160°C) および $\text{S} \rightleftharpoons \text{Ni}_5\text{Ca}_2 + \text{Ca}$ (共晶点: 78%Ca, 605°C) なる共晶平衡であり、他の一つは、 $\text{S} + \text{Ni}_5\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ni}_5\text{Ca}_2$ (1035°C) なる包晶平衡で、約 12~33%Ca の範囲にひろがる。

本研究の成果はつぎの諸氏の御厚意と御協力に負うところ多大である。ここに心から感謝の意を表する。貴重な指示と激励を与えられた Kroll 博士、数々の試料の化学分析を担当された武山主郎氏、X線回折ならびにマイクロアナライザー試験を遂行された尾木重夫、我妻文彦の両氏ならびに実験結果の整理総括に協力された大原 節嬢。