Ni-Cr-B系の液相面*

大森 慎一郎** 香山 滉一郎**
橋本 雍彦** 山田 勝紀***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 11 (1985), pp. 935-939

Liquidus Surface of Ni-Cr-B System

Shinichiro Omori**, Koichiro Koyama**, Yasuhiko Hashimoto**
and Katsunori Yamada***

The phase relationships of the Ni-Cr-B system were determined in the region lower in boron content than the Ni_2B -CrB tie line by differential thermal analysis, optical-microscopy and X-ray diffraction. In the studied region, no ternary compound appeared, and the liquidus surface was found to be composed of seven regions of primary crystallization. The primary crystals were nickel solid solution, Ni_3B , Ni_2B , CrB, Cr_5B_3 , Cr_2B and chromium solid solution. Eleven monovariant reaction lines of nine binary eutectics and two binary peritectics appeared as intersections of the regions of primary crystallization. Five invariant points of three ternary eutectics and two peritecto-eutectics appeared as intersections of the monovariant reaction lines. A projection of the liquidus surface on the concentration triangle is presented.

(Received July 29, 1985)

Keywords: nickel-chromium-boron system, phase diagram, liquidus surface, phase relationship

I. 緒 言

耐熱、耐食および耐摩性複合材料の構成成分の一つとして注目されている遷移金属ほう化物およびそれらの相を含む合金の基礎的知見に関する研究⁽¹⁾の一環として、本研究では比較的低ほう素濃度領域におけるNi-Cr-B系の液相が関与する相平衡を取り上げた。

この系の固相平衡に関しては、Kolomytsev⁽²⁾による1273 Kにおける部分状態図、ChepigaとKuz'ma⁽³⁾による1073 Kにおける状態図およびLugsheiderら⁽⁴⁾による

1273 Kにおける状態図が、これまでに報告されている。ChepigaとKuz'ma⁽³⁾によるものとLugsheiderら⁽⁴⁾によるものは温度は異なるが相関係は同じであり、これは著者らの経験とも一致する。さらにLugsheiderら⁽⁴⁾は示差熱分析による融点測定結果も付記しているが、これは著者らの経験と一致しないところが多い。そこで、本研究では、実用合金の調製に特に関係が深いと思われる Ni_2B -CrB共役線より低ほう素濃度領域に限って、この系の液相が関与する相平衡を、示差熱分析、光学顕微鏡観察およびX線回折によって調べた。

** 姫路工業大学金属材料工学教室 (Department of Materials Science, Himeji Institute of Technology, Himeji)

*** 姫路工業大学大学院生、現在：福田金属箔粉工業株式会社 (Graduate Student, Himeji Institute of Technology, Himeji. Present address: Fukuda Metal Foil and Powder MFG. Co. Ltd., Kyoto)

* 昭和59年度粉体粉末冶金協会秋季大会 (東京) に発表

本系を構成する各2元系状態図のうち、Ni-B系については著者ら⁽⁵⁾のものを、Cr-B系については Portnoi ら⁽⁶⁾のものを、そして Ni-Cr 系については Shunk⁽⁷⁾がまとめたものを、それぞれ参照した。

II. 実験方法

1. 試料調製

原料としてはそれぞれ粉末のニッケル(99.9%)、クロム(99%)およびほう素(99%)を用いた。所定の配合組成になるように秤取した、上記原料からなる混合粉末約 1×10^{-2} kg を圧粉成形後、アルゴンガス雰囲気中で、タングステン電極を用いてアーク溶製した。溶製材は表面研削後、破碎してX線回折および光学顕微鏡観察用試料を取り除いた後、大部分を石英管に真空封入して1273 K で約2 Ms 熱処理した。

2. 融点測定

本系の合金は一般に過冷が著しいため、融点はすべて昇温時の示差熱分析曲線より求めた。装置としては、理学電機製高温型マクロ示差熱分析装置を用いた。前述の熱処理試料から削り出した、直径約 5×10^{-3} m、重さ約 2×10^{-4} kg の円板状試料を内径 6×10^{-3} m、厚さ 5×10^{-4} m、高さ 15×10^{-3} m のアルミナ製容器に入れ、酸化防止のため、その上を少量のアルミナ粉末で覆った後、ジルコニウム薄片で容器を満たした。この容器を示差熱分析装置の白金皿に乗せ、アルミナ容器に入れたアルミナ粉末を基準物質とし、アルゴンガス気流中で昇温した。昇温速度は、約 1200 K までは $0.33 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ($20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$)、その後 $0.05 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ($3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) とし、最高温度約 1700 K まで昇温した。装置の温度検定は金の融点測定によって行った。

3. 相の同定

相の同定はX線回折と光学顕微鏡観察によって行った。X線回折は、黒鉛湾曲結晶で単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線によるディフラクトメータ法によった。光学顕微鏡観察のための食刻液には塩化第2鉄の塩酸水溶液 (FeCl_3 1×10^{-2} kg, HCl 30 cm^3 , H_2O 120 cm^3) と村上氏試薬 ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1×10^{-2} kg, NaOH 1×10^{-2} kg, H_2O 100 cm^3) を用いた。ニッケル固溶体およびニッケルほう化物は塩化第2鉄の塩酸水溶液によって食刻され、クロム固溶体およびクロムほう化物は村上氏試薬によって食刻された。しかし、クロムほう化物間の識別は一般に困難であった。

4. 組成の決定

X線回折および光学顕微鏡観察の結果、試料組成の配合組成からの変動(とくに、ほう素濃度の低下)が認められたので、代表的試料について、蛍光X線分析による Ni/Cr 比の決定と、ほう素の定量分析から、試料組成の再決定を行った。ほう素の定量分析は JIS, G1227-1980 (鉄および

鋼中のほう素定量分析)に準じた、蒸留中和滴定法によった。

III. 結果および考察

まず、結果の記述に重要な組成の決定について述べる。低ほう素、高クロム試料では、酸化によるクロム濃度の低下も予期されたが、クロム濃度の異なる数個の熱処理試料についての、蛍光X線分析による Ni/Cr 比は、分析誤差 ($\pm 0.5 \text{ at}\% \text{Cr}$) の範囲内で配合比と一致していた。また、ほう素濃度の異なる13個の熱処理試料についてのほう素定量分析の結果、ほう素濃度の配合組成からの低下は、ほう素濃度に依存せず、平均 $0.7 \text{ at}\%$ (標準偏差 $\pm 0.4 \text{ at}\%$) であった。実験に供した熱処理試料は約280個におよび、全試料を分析することはとうてい不可能なので、すべての熱処理試料について、Ni/Cr 比は配合比と変らず、ほう素濃度は $0.7 \text{ at}\%$ 低下するとして再計算した組成を試料の分析組成とした。なお、示差熱分析では、酸素ゲッターとしてジルコニウムを用いたので、一般に、検知されるようなほう素濃度の低下は起らなかった。そのため、示差熱分析による組成の変動は無視した。

つぎに、代表的な示差熱分析曲線を Fig.1 (a), (b) に示す。Fig.1 (a) は Ni-30.3 at%Cr-19.3 at%B 組成を有する熱処理試料の示差熱分析曲線で、I は $\text{L} = (\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{B} + \text{CrB}$ 3元共晶反応、II は $\text{L} + \text{Cr}_5\text{B}_3 = (\text{Ni}) + \text{CrB}$ 包共晶反応、III は $\text{L} = (\text{Ni}) + \text{Cr}_5\text{B}_3$ 2元共晶反応()は固溶体を表わす。)に、それぞれ対応する吸熱ピークで、IV は Cr_5B_3 初晶の融解終了による屈曲点である。また、Fig.1 (b) は Ni-50.4 at%Cr-19.3 at%B 組成の試料によるもので、V は $\text{L} + \text{Cr}_2\text{B} = (\text{Ni}) + \text{Cr}_5\text{B}_3$ 包共晶反応、VI は $\text{L} = (\text{Ni}) + \text{Cr}_2\text{B}$ 2元共晶反応に、それぞれ対応する吸熱ピークで、VII は Cr_2B 初晶の融解終了による屈曲点である。Fig.1 にも見

Fig.1 Representative curves of differential thermal analysis.

- (a) Ni-30.3 at%Cr-19.3 at%B.
(b) Ni-50.4 at%Cr-19.3 at%B.

られるように、一般に、不変および一変系反応にともなう熱的効果は比較的明瞭に現われ、その再現性も $\pm 2\text{ K}$ 以内と良好であったが、包晶反応終了および初晶融解終了にともなう屈曲は、とくにクロムほう化物の場合あまり明瞭

に現われず、その再現性も約 $\pm 6\text{ K}$ と悪かった。なお、不変反応温度としては、Fig.1 に示した補外開始温度を採用した。

アーク溶解試料、熱処理試料(いずれも約 280 個)の X 線

Fig.2 Liquidus surface of Ni-Cr-B system at a region lower in boron content than Ni_2B -CrB tie line.

Fig.3 Representative photo-microstructures of primary crystallization ($\times 150 \times \frac{2}{3}$). (a) (Ni). (b) Ni_3B . (c) Ni_2B . (d), (e) CrB. (f) Cr_5B_3 . (g) Cr_2B . (h) (Cr).

回折, 光学顕微鏡観察, 示差熱分析による融点測定 (約 180 個) および示差熱分析試料の光学顕微鏡観察結果に基づいて組立てた, Ni_2B -CrB 共役線より低ほう素濃度領域における液相面の形状を Fig. 2 に示す. 研究した領域では 3 元化合物は出現しなかったため, 液相面は各 2 元系に現われる (Ni), Ni_3B , Ni_2B , CrB, Cr_5B_3 , Cr_2B および (Cr) の 7 相の初晶面で構成された. 出現したこれらの 7 相のうち, CrB と Ni_3B および Ni_2B の間でそれぞれ擬 2 元系が構成された. 7 つの初晶面の交線として 11 本の一変系反応線が現われた. そのうち Cr-B 2 元系側から出る 2 本の包晶反応線: $\text{L} + \text{CrB} = \text{Cr}_5\text{B}_3$ と $\text{L} + \text{Cr}_5\text{B}_3 = \text{Cr}_2\text{B}$ を除く 9 本はすべて 2 元共晶線であった. これらの一変系反応線の交点として 5 個の不変点が現われた. そのうち 3 個は 3 元共晶点で残り 2 個は包共晶点であった. これらの不変点の温度, 組成および反応はそれぞれ次の通りであった.

包共晶点 P_1 , P_2 における反応はやや特異なものであった. すなわち, これらの点では, 一度包晶反応によって生成した相が, 再びもとの相にもどる反応が起った. P_1 , P_2 点における反応がこのような特異なものであったため, これらの点は予期に反して左に寄っていた. そのため, E_2 と E_3 を結ぶ共晶線上の最も温度の高い所は P_2 と E_3 の間に現われた. その組成はおおよそ $\text{Ni}-52\text{Cr}-6\text{B}$ であり, 温度は 1545 K であった.

つぎに, 各初晶の代表的な光学顕微鏡組織を Fig. 3(a) ~ (h) に示す. Fig. 3(a) ~ (d) はそれぞれ (Ni), Ni_3B , Ni_2B および CrB 初晶を示す. これらはいずれもアーク溶解試料の組織である. Fig. 3(e) は $\text{Ni}-40.4 \text{ at}\% \text{Cr}-29.3 \text{ at}\% \text{B}$ 組成を有する試料の示差熱分析後の組織であり, 初晶 CrB が包晶反応: $\text{L} + \text{CrB} = \text{Cr}_5\text{B}_3$ を受けて Cr_5B_3 に変化し, 芯に未反応の CrB が残っているところを示すものである. Fig. 3(f) ~ (h) はそれぞれ Cr_5B_3 , Cr_2B および (Cr) 初晶を示す. これらのうち, (f) と (h) はアーク溶解試料の, (g) は示差熱分析後の組織である.

最後に, 3 つの 3 元共晶点における, アーク溶解試料の光学顕微鏡組織を Fig. 4(a) ~ (c) に示す. Fig. 4(a) は E_1 点における組織で, 共晶 CrB の存在を明瞭に示すために村上氏試薬のみで食刻したものである. マトリックスは Ni_3B と Ni_2B から成っている. Fig. 4(b) は E_2 点における組織で, 大きな相が共晶 CrB で, マトリックスは (Ni) と Ni_3B から成っている. この点の近傍では共晶 CrB は凝集

Fig. 4 Photo-microstructures of ternary eutectic alloys ($\times 150 \times \frac{2}{3}$).
(a) $\text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B} + \text{CrB}$.
(b) $(\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{B} + \text{CrB}$.
(c) $(\text{Ni}) + (\text{Cr}) + \text{Cr}_2\text{B}$.

して比較的大きな相となる傾向があった. Fig. 4(c) は E_3 点における組織で, 強く食刻された線状の相が Cr_2B , 着色された相が (Cr), 残りが (Ni) である.

IV. 結 言

Ni-Cr-B 系の Ni_2B -CrB 共役線より低ほう素濃度領域における液相が関与する相平衡を, 示差熱分析, 光学顕微鏡観察および X 線回折によって調べることににより, この領域における液相面の形状を明らかにした. その主な結果を要約すると次の通りである.

(1) 研究した領域では 3 元化合物は出現せず, 液相面は各 2 元系で現われる Ni-固溶体, Ni_3B , Ni_2B , CrB, Cr_5B_3 , Cr_2B および Cr-固溶体の 7 相の初晶面で構成された.

(2) これらの初晶面の交線として 11 本の一変系反応線が現われた. そのうち 2 本は Cr-B 系側から出る包晶線であり残り 9 本は 2 元共晶線であった.

(3) 一変系反応線の交点として 5 つの不変点が現われた. そのうち 2 つは包共晶点で, 残り 3 つは 3 元共晶点であった.

おわりに, 本研究を遂行するにあたり, 実験の一部を担当された姫路工業大学金属材料工学教室卒業研究生 坂田博史君に謝意を表します.

文 献

-
- (1) 大森慎一郎：粉体および粉末冶金, **33**(1986), 掲載決定.
- (2) P.T.Kolomytsev : Dokl. Akad. Nauk SSSR, **144**(1962), 112.
- (3) M.V.Chepiga and Yu.B.Kuz'ma : J.Neorg.Mat., **8**(1972), 1059.
- (4) E. Lugsheider, O. Knotek and H. Reimann : Monatsh. Chem., **105**(1974), 80.
- (5) 大森慎一郎, 橋本雅彦, 中村 定, 日高謙介, 小平良男：粉体および粉末冶金, **18**(1971), 132.
- (6) K.I.Portnoi, V.M.Romashov and I.V.Romano-vich : Porosh. Met., **4**(1969), 51.
- (7) F.A.Shunk : *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Suppl., McGraw-Hill, (1969), 273.
-