

AUFBAU UND SCHMELZVERHALTEN  
VON NICKEL-KUPFER-BOR  
UND NICKEL-KUPFER-SILICIUM LEGIERUNGEN\*

E. LUGSCHEIDER und H. REIMANN

*Lehrgebiet Werkstoffwissenschaften der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule  
Aachen, 51 Aachen, BRD*

(Eingegangen am 5. Januar, 1978)

Within the group of boride and silicide containing hard alloys, those based on copper have recently found increasing interest as wear-resisting stratification and high-temperature structural materials. For the development of the best alloy, the phase conditions in the systems nickel-copper-boron and nickel-copper-silicon were elucidated from the isothermal profiles at 700°.

Melting behaviours (important from a practical point of view) in the area of low metalloid contents are presented in the cases of (Ni-Cu-B) mixed crystals, Ni<sub>3</sub>B alloy, as well as Ni-Cu-10 atomic % B and Ni-Cu-10 atomic % Si.

Drei- und Mehrstofflegierungen auf der Basis Metall (Fe, Ni, Co, Cu) – Metalloid (C, B, Si, P), sog. Hartlegierungen [2], werden mit großem Erfolg als verschleißfeste Beschichtungswerkstoffe und Hochtemperaturfügewerkstoffe eingesetzt. Durch das Legieren mit Metalloiden gelingt die verarbeitungstechnisch wichtige Erniedrigung der relativ hohen Basismetallschmelztemperaturen sowie die Stabilisierung verschleißfester Hartstoffphasen auf Carbid-, Borid-, Silicid- und ggf. Phosphid-Basis. Wegen der zusätzlichen Forderung nach ausreichender Duktilität des Matrixmetall-Hartstoff-Verbundes, besonders in der Fügetechnik, ist der Metalloidanteil meist auf wenige Prozente limitiert. Voraussetzung sowohl für die Entwicklung als auch optimale Verarbeitung solcher Legierungen sind grundlegende Kenntnisse über den Legierungsaufbau und das Schmelzverhalten in Abhängigkeit vom jeweiligen Metalloidgehalt.

*Die Systeme Nickel-Kupfer-Bor und Nickel-Kupfer-Silicium*

In beiden Systemen wurden die Phasenverhältnisse im isothermen Schnitt bei 700° röntgenographisch und metallographisch untersucht. Im System Nickel-Kupfer-Bor (Abb. 1) werden, wie bereits berichtet [3], auch in Gegenwart von Nickel keine Kupferboride stabilisiert. Infolge des Fehlens ternärer Verbindungen sind die Phasenverhältnisse durch die Gleichgewichte der binären Nickelboride mit dem kupferreichen Nickel-Kupfer-Bor-Mischkristall gekennzeichnet. An binären Verbindungen existieren die Boride Ni<sub>3</sub>B, Ni<sub>2</sub>B, *o*-Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> und NiB. Die aus

\* Auszugsweise vorgetragen auf der GEFTA-Tagung 1977 in Clausthal-Zellerfeld[1].

dem Randsystem ebenfalls bekannte monokline Modifikation des  $\text{Ni}_4\text{B}_3$  ist im ternären Legierungsgebiet nicht stabilisierbar. Im ternären Mischkristall sind die Metalle Nickel und Kupfer gegenseitig vollständig substituierbar, während die Löslichkeit für das Metalloid mit zunehmendem Kupfergehalt nur bis zu einem Maximalwert von etwa 0,3 At.-% Bor ansteigt.

Die Phasenverhältnisse im System Nickel-Kupfer-Silicium (Abb. 2) wurden vor allem im anwendungstechnisch interessanten metallreichen Legierungsgebiet genauer untersucht [4]. In Analogie zum Borsystem existieren bei  $700^\circ$  keine ternären Verbindungen, der Legierungsaufbau ist somit ebenfalls durch Gleichgewichte binärer Silicide bestimmt. Da aber Kupfer infolge der größeren Affinität

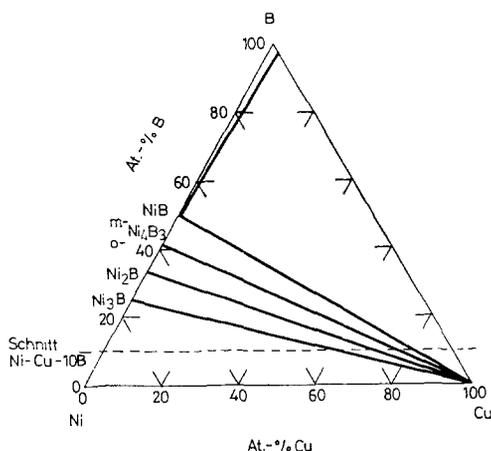


Abb. 1. Das System Nickel-Kupfer-Bor, Schnitt bei  $700^\circ$  [3]

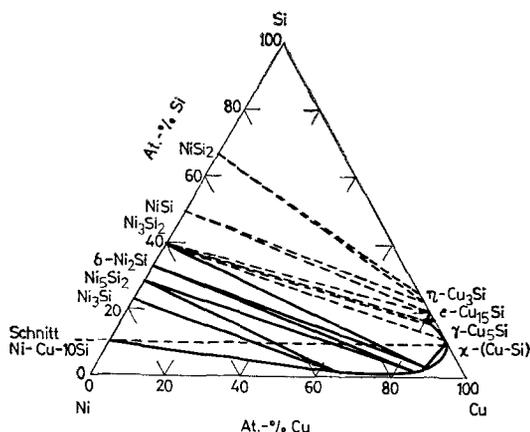


Abb. 2. Das System Nickel-Kupfer-Silicium, Schnitt bei  $700^\circ$  [4]

zum Metalloid Silicium insgesamt vier binäre Silicidphasen bildet, stehen nicht mehr alle binären Nickelsilicide mit dem ternären Mischkristall im Gleichgewicht. Der anwendungstechnisch wichtige Legierungsbereich ist daher durch einen hinsichtlich der Siliciumlöslichkeit stark temperaturabhängigen Mischkristall und die binären Silicidphasen  $\text{Ni}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ni}_5\text{Si}_2$ ,  $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$  sowie  $\alpha_2(\text{Cu}-\text{Si})$  charakterisiert.

### Schmelzverhalten von Nickel-Kupfer-Bor-Legierungen

Die Schmelzcharakteristik von Nickel-Kupfer-Metalloid-Legierungen wurde grundsätzlich differential-thermoanalytisch unter Argon ermittelt. Die Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit betrug  $5^\circ/\text{min}$ , die Probeneinwaage 3.5 g, als Referenzprobe diente Reinstnickel.

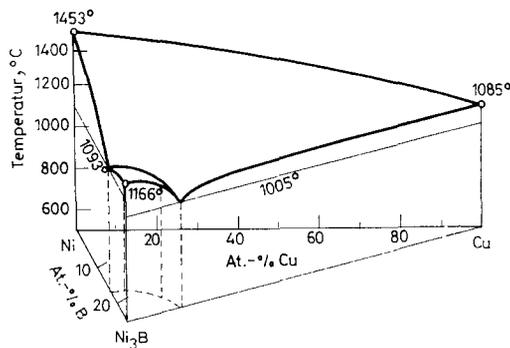


Abb. 3. Liquidustemperaturen von Legierungen im Teilsystem Nickel-Kupfer- $\text{Ni}_3\text{B}$

Da, wie bereits erwähnt, in Legierungen der hier angesprochenen Werkstoffgruppe der Metalloidgehalt aus Gründen der geforderten Duktilität relativ niedrig gehalten werden muß, war im System Nickel-Kupfer-Bor zunächst das Schmelzverhalten von Legierungen des metallreichen Phasengebietes  $\text{Ni}_3\text{B}-(\text{Ni}-\text{Cu}-\text{B})$ -Mischkristall von Interesse (Abb. 3). Dieses Phasengebiet wird begrenzt durch das Randsystem Nickel-Kupfer mit vollständiger Löslichkeit der Komponenten im flüssigen und festen Zustand, dem eutektischen Teilsystem Nickel- $\text{Ni}_3\text{B}$  und dem ternären Schnitt  $\text{Ni}_3\text{B}$ -Kupfer. Da sich letzterer als eutektischer quasi-binärer Schnitt darstellt [3], ist das Erstarrungsende aller Legierungen des ternären Zweiphasenfeldes  $\text{Ni}_3\text{B}-(\text{Ni}-\text{Cu}-\text{B})$ -Mischkristall durch eine monovariante binär-eutektische Kristallisation gegeben. Die dominante Liquidusfläche der primären Mischkristallerstarrung wird bei niedrigen Temperaturen von der binär-eutektischen Rinne begrenzt. Diese läuft vom Eutektikum des Teilsystems  $\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{B}$  ( $1093^\circ$ ; 16.7 At.-% B) zum Eutektikum des quasi-binären Schnitts ( $1005^\circ$ ; 21.3 At.-% B; 15 At.-% Cu) mit Temperaturen von  $1092^\circ$  bei 16.4 At.-% B und 3.6 At.-% Cu bzw.  $1066^\circ$  bei 18.3 At.-% B und 11.7 At.-% Cu. Die Dar-

stellung in Abb. 3 veranschaulicht, daß nur in einem eng begrenzten Konzentrationsgebiet primäre  $\text{Ni}_3\text{B}$ -Kristallisation stattfindet.

Um Hinweise über das Schmelzverhalten hochkupferhaltiger Legierungen auch im Gleichgewicht mit nickelärmeren Boriden zu erhalten, wurde der Konzentrationschnitt Nickel-Kupfer-10 At.-% Bor untersucht (vgl. Abb. 1). Abbildung 4 zeigt die Schmelzcharakteristik in diesem Legierungsschnitt in einer gegenüber einer früheren Mitteilung [5] im Bereich hoher Kupferkonzentration geringfügig geänderten Darstellung. Anwendungstechnisch von Interesse ist

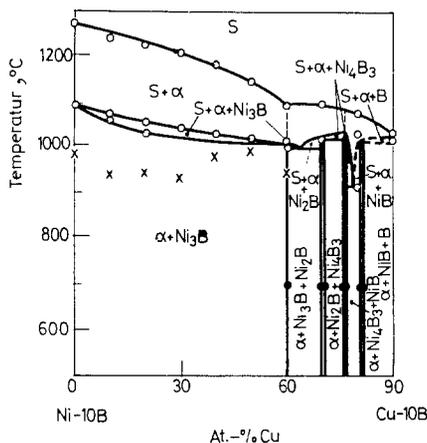


Abb. 4. Temperatur-Konzentrationschnitt Nickel-Kupfer-10 At.-% Bor [5]

zunächst die nahezu stetige Abnahme der Liquidustemperatur mit steigendem Kupfergehalt (1272 bis  $1030^\circ$ ). Im Bereich bis 60 At.-% Cu wird der oben besprochene Zweiphasenraum, bestehend aus  $\alpha$ -(Ni-Cu-B)Mischkristall und  $\text{Ni}_3\text{B}$  mit binär-eutektischem Erstarrungsende, geschnitten. Der Schnitt der Dreiphasengebiete  $\alpha$ - $\text{Ni}_3\text{B}$ - $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\alpha$ - $\text{Ni}_2\text{B}$ - $\text{Ni}_4\text{B}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Ni}_4\text{B}_3$ - $\text{NiB}$  und  $\alpha$ - $\text{NiB}$ -Bor im Bereich von 60 bis 90 At.-% Cu (vgl. Abb. 1) ist durch vier nonvariante Erstarrungsreaktionen gekennzeichnet. An die ternär-peritektische Reaktion  $\text{S} + \text{B} \rightleftharpoons \text{NiB} + \alpha$  bei etwa  $1010^\circ$  schließt die ternär-eutektische Reaktion  $\text{S} = \text{NiB} + \text{Ni}_4\text{B}_3 + \alpha$  mit der niedrigsten Solidustemperatur von  $90^\circ$  im Konzentrationschnitt an. Dem ternär-peritektischen Gleichgewicht  $\text{S} + \text{Ni}_4\text{B}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}_2\text{B} + \alpha$  bei  $1018^\circ$  folgt die nonvariante eutektische Reaktion  $\text{S} \rightleftharpoons \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}_2\text{B} + \alpha$  bei etwa  $1000^\circ$ .

Legierungen mit hohem Nickelgehalt zeigen oberhalb  $900^\circ$  Feststoffreaktionen, die auch aus dem binären System Nickel-Bor bekannt sind und möglicherweise auf eine bei Raumtemperatur äußerst schwer stabilisierbare Hochtemperaturmodifikation des  $\text{Ni}_3\text{B}$  zurückzuführen sind.

Der im Bereich zwischen 60 und 90 At.-% Cu dargestellte Systemvorschlag für Legierungen mit 10 At.-% Bor, dem die Annahme eines quasi-binären Schnittes

$\text{Ni}_4\text{B}_3\text{-}\alpha$  zugrunde liegt, zeigt, daß oftmals die Kenntnis der Schmelzcharakteristik weniger Legierungen ausreicht, um das Schmelzverhalten eines gesamten Konzentrationschnittes brauchbar zu interpretieren.

### Schmelzverhalten von Nickel-Kupfer-Silicium-Legierungen

Die Schmelzcharakteristik im Konzentrationschnitt Nickel-Kupfer-10 At.-% Silicium (Abb. 5) zeigt, daß in Gegenwart von Silicium die Abnahme der Liquidustemperatur (1365 bis 980°) mit steigendem Kupfergehalt der ternären Legierungen stärker ausgeprägt ist als im vergleichbaren Borsystem, obwohl der unterschiedliche Metalloidgehalt in Gewichtsprozenten zu berücksichtigen ist.

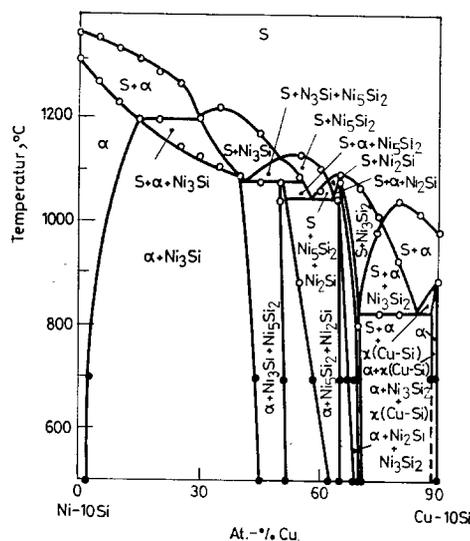


Abb. 5. Temperatur-Konzentrationschnitt Nickel-Kupfer-10 At.-% Silicium [5]

Auch im Siliciumsystem erstarren Legierungen, bestehend aus  $\alpha$ -(Ni-Cu-Si) Mischkristall und der nickelreichsten Verbindung, hier dem  $\text{Ni}_3\text{Si}$ , infolge der vollständigen Löslichkeit von Nickel und Kupfer, monovariant binäreutektisch. Auffallend ist die deutliche Abhängigkeit der Mischkristallzusammensetzung von der Temperatur, welche sowohl in der Begrenzung des Einphasengebietes als auch der Mehrphasengebiete zum Ausdruck kommt und besonders bei der technischen Verarbeitung solcher Legierungen berücksichtigt werden muß.

Ternäre Legierungen mit Kupfergehalten über 40 bzw. 45 At.-% finden ihr Erstarrungsende in nonvarianten Reaktionen. So reicht die ternär-peritektische Reaktion  $\text{S} + \text{Ni}_3\text{Si} \rightleftharpoons \text{Ni}_5\text{Si}_2 + \alpha$ , die bei 1078° abläuft, in das Konzentrationsgebiet ( $\alpha + \text{Ni}_5\text{Si}_2 + \text{Ni}_2\text{Si}$ ), wo das Erstarrungsende durch die ternäreutektische

Reaktion  $S \rightleftharpoons Ni_5Si_2 + Ni_2Si + \alpha$  bei  $1045^\circ$  gegeben ist. Die Temperatur des ternären Eutektikums  $S \rightleftharpoons Ni_5Si_2 + \kappa-(Cu-Si) + \alpha$  von ungefähr  $825^\circ$  ist die niedrigste Solidustemperatur des Konzentrationsschnittes.

### Literatur

1. E. LUGSCHEIDER, O. KNOTEK und H. REIMANN, Proc. Intern. Conf. GEFTA 1977, Clausthal-Zellerfeld.
2. O. KNOTEK, E. LUGSCHEIDER und H. ESCHNAUER, Hartlegierungen zum Verschleißschutz, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1975.
3. E. LUGSCHEIDER und H. REIMANN, Monatshefte f. Chem., 108 (1977) 1005.
4. demnächst
5. E. LUGSCHEIDER, Proc. 5. Int. Conf. Therm. Anal., Kyoto, 1977, p. 98.

RÉSUMÉ — Dans le groupe des alliages durs contenant des borures et des siliciures, ceux à base cuivre ont présenté depuis ces derniers temps un intérêt croissant comme matériaux de revêtement résistant à l'usure et comme matériaux d'assemblage aux températures élevées. Afin d'établir les principes du développement optimal de ces alliages, on a mis au point les relations entre phases dans les systèmes nickel—cuivre—bore et nickel—cuivre—silicium sur des coupes isothermes à  $700^\circ$  et montré que la fusion se produit dans le domaine des faibles teneurs en métalloïdes, ce qui est important du point de vue des applications. Les alliages du domaine cristaux mixtes (Ni—Cu—B) —  $Ni_3B$  ainsi que les coupes température-concentration Ni—Cu—10 At. % B et Ni—Cu—10 At. % Si ont servi d'exemples.

ZUSAMMENFASSUNG — Innerhalb der Gruppe der borid- und silicidhaltigen Hartlegierungen finden solche auf Kupferbasis in jüngster Zeit zunehmend Interesse als verschleißfeste Beschichtungswerkstoffe und Hochtemperaturfügewerkstoffe. Als Grundlage für eine optimale Legierungsentwicklung wurden die Phasenverhältnisse in den Systemen Nickel—Kupfer—Bor und Nickel—Kupfer—Silicium in isothermen Schnitten bei  $700^\circ$  geklärt und das anwendungstechnisch wichtige Schmelzverhalten im Bereich niedriger Metalloidgehalte am Beispiel von Legierungen des Gebietes (Ni—Cu—B)Mischkristall —  $Ni_3B$  sowie der Temperatur-Konzentrationsschnitte Ni—Cu—10 At.-% B und Ni—Cu—10 At.-% Si aufgezeigt.

Резюме — В последнее время все большее внимание привлекает группа боридных к силицидных твердых сплавов на медной основе, как износостойчивых и высокотемпературных структурных материалов. Ради разработки наилучших сплавов, были выяснены фазовые равновесия систем никель—медь—бор и никель—медь—кремний, на основе их изотермических профилей при  $700^\circ$ . Для Ni—Cu—B, как для системы с низким содержанием металла, для сплава  $Ni_3B$ , а также для системы Ni—Cu—10 ат. % B и Ni—Cu—10 ат. % Si представлены их характерные черты плавления, что является важным с практической точки зрения.