

# Metallwissenschaft und Technik

Y. TAKEUCHI, K. MOCHIZUKI, M. WATANABE UND I. OBINATA, SENDAI (JAPAN)

## Über die Legierungen des Nickels mit Alkali- und Erdalkalimetallen

Aus dem Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai, Japan

### 1. Einleitung

Nickellegierungen mit Lithium, Barium, Kalzium und Strontium sind heute nur wenig bekannt.

Über das System Nickel-Kalzium liegt eine Arbeit von H. Nowotny (1) vor, bei der es sich um eine intermetallische Verbindung handelt, deren Zusammensetzung mit  $\text{Ni}_3\text{Ca}$  (87,98 % Ni) angegeben wird. Nach seiner röntgenographischen Untersuchung kristallisiert die Phase  $\text{Ni}_3\text{Ca}$  in einer hexagonalen Struktur vom  $\text{CaCu}_2$ -Typ mit den Gitterkonstanten  $a \approx 4,930 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,940 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,796$  und sechs Atomen pro Zelle. Das Gitter besteht aus abwechselnden Schichten von Nickelatomen und einer gemischten Schicht.

D. W. Randolph (2) stellte einige Nickellegierungen mit bis zu 0,2 % Barium her und untersuchte den Einfluß des Bariums auf die elektrischen Eigenschaften des Nickels. Gegen die randolphschen Legierungen erhob W. J. Kroll (3) einen Einwand und behauptete, daß Barium in der Nickelschmelze nahezu unlöslich ist, während die Bariumschmelze geringe Mengen von Nickel zu lösen vermag. Die von ihm durchgeführte chemische Analyse an einer handelsüblichen Nickel-Barium-Legierung ergab einen Bariumgehalt von nur 0,08 %.

Nickel-Lithium- und Nickel-Strontium-Legierungen sind bislang nicht untersucht worden.

In unseren früheren Arbeiten (4, 5) sind die Legierungen des Mangans und Siliziums mit Alkali- und Erdalkalimetallen behandelt worden. Die dabei erworbenen Erfahrungen waren für die Untersuchungen der vorliegenden Nickellegierungssysteme sehr nützlich. Nachstehend werden die Ergebnisse der Gefügebeobachtung, der röntgenographischen Untersuchung und der thermischen und chemischen Analyse dieser Legierungssysteme beschrieben.

### 2. Versuchsdurchführung

Als Ausgangsmaterial diente reines Nickelpulver folgender Zusammensetzung: Ni 99,9 %, Co 0,078 %, Cu 0,008 %, Fe 0,012 %, S 0,023 %, C 0,003 %. Die anderen verwendeten Metalle waren die gleichen, die in früheren Arbeiten (4, 5) genannt worden sind.

Die Legierungen wurden meistens durch Wolfram-Lichtbogen-schmelzen in einer Kupferkokille unter Argon hergestellt, ein Verfahren, das zur Gewinnung der Mangan- und Silizium-Legierungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen (4, 5) angewandt wurden. Für die Herstellung von Nickel-Kalzium- und Nickel-Barium-Legierungen erschien das Verfahren zweckmäßig, während das Schmelzen von Nickel-Lithium- und Nickel-Strontium-Legierungen wegen des hohen Dampfdrucks des Lithiums und Strontiums etwas schwieriger war.

Verschiedene reine Legierungen können ebensogut in der Weise hergestellt werden, daß man ein Gemisch von Nickelpulver mit diesen Metallen in einen dickwandigen reinsten Nickelbehälter luftdicht einschließt und den Behälter bei verschiedenen Temperaturen längere Zeit glüht.

Die thermische Analyse der Legierungen erfolgte in einem luftdicht verschweißten rostfreien Stahliegel, in dem die Knopfproben enthalten waren. Das Schutzrohr aus rostfreiem Stahl für das Thermoelement wurde in die Mitte des Tiegels eingeführt und mit dem Tiegeldeckel zusammengesweißt. Gegen die betreffenden Metallschmelzen bei Temperaturen unter  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , und wenn der Nickelgehalt 80 % nicht überschritt, stellte sich der nichtrostende Stahl als praktisch beständig dar, wenn von einer kleinen Verunreinigung abgesehen wird. Als Beleg dafür möge die Tatsache dienen, daß selbst bei wiederholter Erhitzung keine wesentliche Änderung des Abkühlungsverlaufs beobachtet wurde. Der Eisengehalt der hochnickelhaltigen Legierungen wurde nach der thermischen Analyse analytisch bestimmt. Beispielsweise betrug der Eisengehalt einer 80 % Ni-20 % Ca-Legierung, die dreimal auf  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  kurz erhitzt und dann langsam abgekühlt wurde, nur 0,65 %.

Die röntgenographische Untersuchung der in diesen Systemen auftretenden intermetallischen Phasen wurde mit Hilfe eines Zählrohrgoniometers durchgeführt. Da sich die nickelarmen Legierungen in Luft leicht oxydieren, dienten hierfür nicht die gepulverten Proben, sondern die gegossenen. Die Aufnahme des Röntgendiagramms erfolgte unter den gleichen Bedingungen, wie in der anderen Arbeit (5) angegeben worden ist.

Zur Abschätzung der Zusammensetzung der noch unbekannteren intermetallischen Phasen wurde eine Reihe von Elektronenmikroskopieanalysen vorgenommen. Als Proben wurden die Legierungen, in denen die betreffenden intermetallischen Phasen primär ausgeschieden waren, verwendet. Der Elektronenstrahl wurde auf diese Primärkristalle gerichtet. Aus der Intensitätsmessung der charakteristischen Röntgenstrahlung der in den intermetallischen Kristallen enthaltenen Elementen konnte die Zusammensetzung geschätzt werden.

Die Herstellung der Schliffe für die Gefügebeobachtung und die Probenzubereitung für die chemische Analyse war dieselbe wie in früheren Arbeiten (4, 5).

### 3. Versuchsergebnisse

#### 3.1. Die Systeme Nickel-Barium und Nickel-Lithium

Zunächst ergab sich, daß in den Systemen Nickel-Barium und Nickel-Lithium keine intermetallische Verbindung als dritte Phase vorhanden ist und daß sich die beiden Legierungen im flüssigen Zustand in zwei Schichten entmischen, deren Bestandteile nur teilweise mischbar sind. Als Beispiel ist in Abb. 1 der Längenschnitt durch eine Knopfprobe mit etwa 50 % Ba wiedergegeben. Diese Legierung besteht deutlich aus zwei Schichten, die nickelreiche (hell) und die bariumreiche (dunkel). Ergänzend zeigt Abb. 2a die Trennfläche der beiden Schichten. Das Gefüge läßt erkennen, daß keine dritte Phase als intermetallische Verbindung an der Grenze zwischen beiden Schichten auftritt. In Abb. 2b, die das Gefüge der nickelreichen Phase wiedergibt, sieht man, daß sehr feine Bariumtröpfchen in der Nickelgrundmasse eingelagert sind. In Abb. 2c zeigt das Gefüge der bariumreichen Phase in charakteristischer Form, etwa wie Schneekristalle, die ausgeschiedenen Nickelkristalle.



Abb. 1. Längsschnitt durch eine Nickel-Barium-Knopfprobe  $V=1\times$

Die ungefähre Ausdehnung der Mischungslücke kann annähernd so bestimmt werden, daß man die zwei entmischten Schichten getrennt analysiert. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der chemischen Analyse der Nickel-Barium-Knopfproben. Da die Proben in der wassergekühlten Kupferkille rasch abgekühlt wurden, darf man diese Ergebnisse nicht als wahre Gleichgewichtswerte ansehen. Es kann jedoch angenommen werden, daß sich die Mischungslücke im System Nickel-Barium ungefähr auf den Konzentrationsbereich von 0,79 bis 76,76 % Ba ausdehnt. Es erfolgte keine Bestimmung der monotektischen Temperatur durch die thermische Analyse, weil kein geeignetes Tiegelmaterial, das gegen die betreffenden Metallschmelzen oberhalb 1200 °C beständig ist, gefunden werden konnte. Die thermische Analyse unterhalb 1200 °C wurde in einem luftdichten, rostfreien Stahlbehälter, in dem sich die Knopfproben befanden, durchgeführt. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Hieraus ergab sich, daß der Schmelzpunkt des Bariums durch Nickelzusatz auf 580 °C stark herabgesetzt, während der des Lithiums um etwa 25 °C erniedrigt wird.

Zur Bestimmung der gegenseitigen Löslichkeiten von Nickel und Barium bzw. Lithium unterhalb 1200 °C wurden verschiedene Gemische von Nickelpulver und Barium oder Lithium in einem Nickelbehälter luftdicht eingepackt, bei gegebenen Temperaturen unterhalb 1200 °C stunden- oder tagelang geglüht und schließlich in Wasser abgeschreckt.

Der Inhalt diente in der gleichen Weise, wie oben erwähnt, zur chemischen Analyse, deren Ergebnisse in Tabelle 3 zusammengestellt sind. Jeder Wert wurde durch Mittelung von vier Analysen erhalten. Daraus ermittelte Löslichkeitskurven von Barium und Lithium in festem Nickel sind in Abb. 3 dargestellt und die des Nickels in den Barium- und Lithiumschmelzen in Abb. 4. Wie aus diesen Kurven hervorgeht, ist die Löslichkeit des Bariums im festen Nickel viel geringer als die des Lithiums, während sich Nickel in der Bariumschmelze viel stärker als in der Lithiumschmelze löst. In der Tat vermag Nickel bei 1200 °C bis zu wenigstens 0,40 % Lithium zu lösen; die Löslichkeit des Bariums in Nickel beträgt bei gleicher Temperatur nur 0,08 %. Andererseits löst sich Nickel in der Bariumschmelze selbst bei 800 °C bis zu 7,26 % und bei 1200 °C bis zu wenigstens 20,97 %, dagegen löst sich Nickel in der Lithiumschmelze bei 800 °C nur bis zu 1,28 % und bei 1200 °C bis zu 3,47 %.

3.2. Das System Nickel-Kalzium

Abb. 5 gibt das Zustandsbild des Systems Nickel-Kalzium wieder, das auf Grund thermischer und chemischer Analysen, Gefügebeobachtung und röntgenographischer Untersuchung aufgestellt wurde. In Tabelle 4 sind die eigenen Ergebnisse der thermischen Analyse zusammengestellt. Daneben zeigt Tabelle 5 die Ergebnisse der chemischen Analyse an den Proben, die durch längere Glühung in einem luftdicht verschweißten Nickelbehälter, in dem sich Kalzium befand, hergestellt wurden. Diese Werte, die in Abb. 4 in Abhängigkeit der Temperatur eingetragen sind, stimmen ohne große Abweichung mit den Ergebnissen der thermischen Analyse überein. Dies deutet darauf hin, daß das Kalzium bei den Wärmebehandlungen mit dem Nickeltiegel so weitgehend reagierte, daß sein Nickelgehalt nahezu die Gleichgewichtskonzentration bei gegebener Temperatur erreichte.

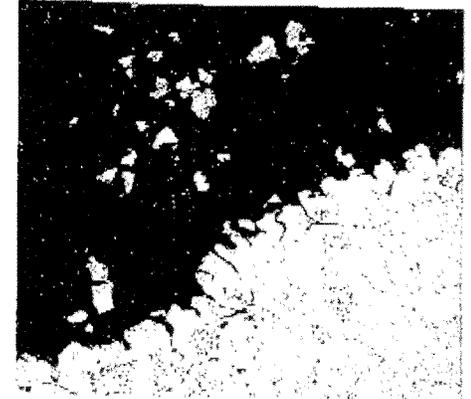


Abb. 2a. Trennfläche zwischen nickel- und bariumreichen Schichten

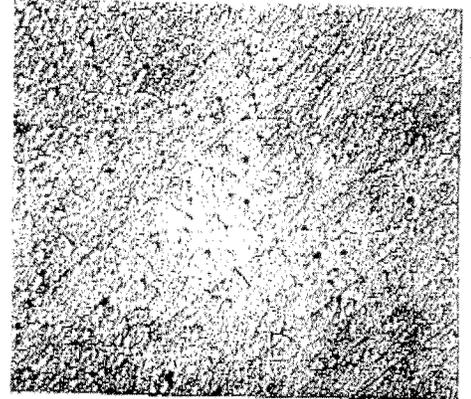


Abb. 2b. Gefüge der nickelreichen Schicht

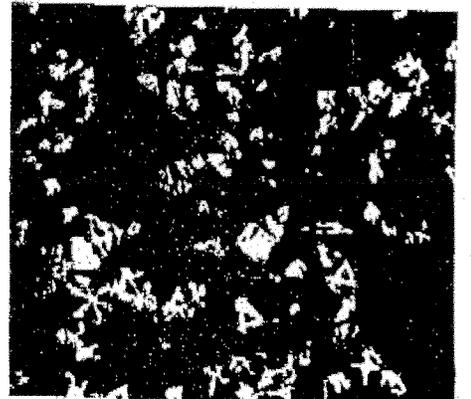


Abb. 2c. Gefüge der bariumreichen Schicht

Abb. 3. Gefüge einer Nickel-Barium-Knopfprobe  $V=150\times$

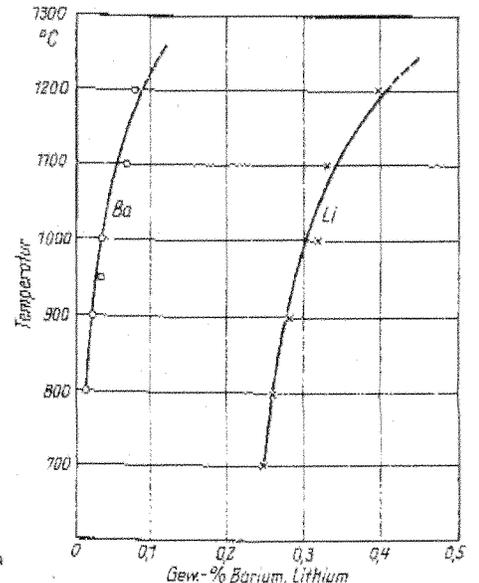


Abb. 3. Löslichkeiten von Barium und Lithium im festen Nickel

... in einem ... dem die ... hr aus rost- ... die Mitte des ... zusammenge- ... lzen bei Tem- ... lgehalt 80 % ... de Stahl als ... ten Verunrei- ... die Tatsache ... keine wesent- ... achtet wurde. ... ungen wurde ... stimmt. Bei- ... Ni-20 % Ca- ... tzt und dann

diesen Systeme ... rde mit Hilfe ... ch die nickel- ... enten hierfür ... gossen. Die ... nter den glei- ... it (5) angege-

och unbekann- ... the von Elek- ... s Proben wur- ... en intermetal- ... erwendet. Der ... alle gerichtet ... chen Röntgen- ... tallen enthal- ... ung geschätzt

obachtung und ... alyse war die-

lithium  
Nickel-Barium  
Verbindung als  
beiden Legie-  
en entmischen.  
d. Als Beispiel  
Knopfprobe mit  
erung besteht  
(hell) und die  
2a die Trenn-  
erkennen, daß  
bindung an der  
n Abb. 2b, die  
gibt, sieht man,  
kelgrundmasse  
je der barium-  
va wie Schneee.

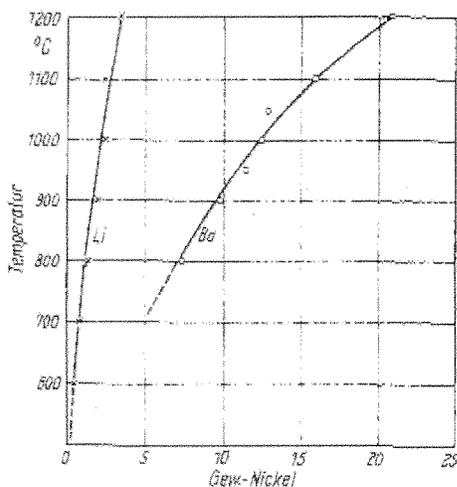


Abb. 4 Löslichkeitsdiagramm des Nickels in den Schmelzen von Barium und Lithium

Tabelle 1. Ergebnisse der chemischen Analyse der im Lichtbogenofen geschmolzenen Knopfproben von Nickel-Barium-Legierungen

Bariumgehalt der nickelreichen Schicht in Gew.-%	Nickelgehalt der bariumreichen Schicht in Gew.-%
0,85	21,97
0,82	23,98
0,88	23,41
0,57	20,92
0,81	26,35
Durchschnitt	0,70
	23,24

Die intermetallische Verbindung  $Ni_3Ca$  (87,99 % Ni, 12,02 % Ca), die früher von H. Nowotny (1) untersucht wurde, wurde auch in dieser Arbeit bestätigt. Ferner wurde gefunden, daß außerhalb der Phase  $Ni_3Ca$  noch eine weitere bisher unbekannte intermetallische Verbindung vorhanden ist.

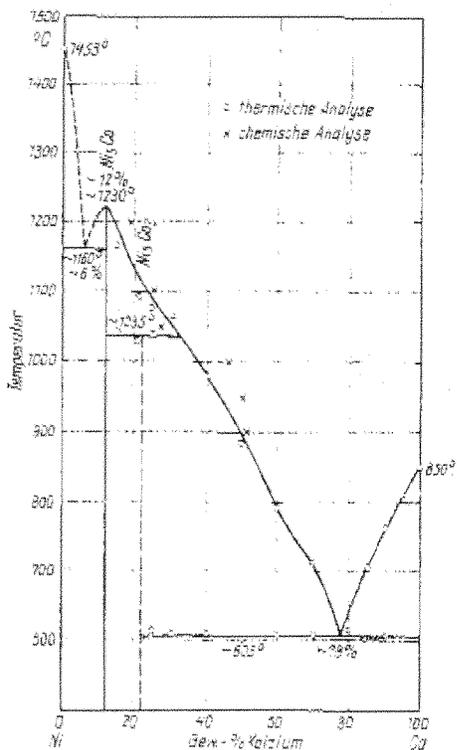


Abb. 5 Zustandsdiagramm des Systems Nickel-Kalzium

Die neue intermetallische Phase bildet sich bei 1035 °C durch die peritektische Reaktion zwischen den primären  $Ni_3Ca$ -Kristallen und der Restschmelze. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der neuen Phase wurde eine Reihe von Gefügebeobachtungen der wärmebehandelten Proben vorgenommen, die im evakuierten Quarzröhrchen einige Zeit gegliht wurden. Ergänzend wurde auch eine Elektronenmikrosondenanalyse an eine Legierung mit Primärkristallen der betreffenden intermetallischen Phase durchgeführt. Daraus ergab sich, daß die neue Verbindung einer Zusammensetzung zwischen 18 und 24 % Ca entspricht. Es wurde angenommen, daß ihre Zusammensetzung der Verbindung  $Ni_3Ca_2$  (21,2 % Ca) entspricht.

Wie aus Abb. 5 hervorgeht, treten im System Nickel-Kalzium drei nonvariante Dreiphasengleichgewichte auf. Während die zwei Dreiphasengleichgewichte eutektischer Art ( $S = Ni + Ni_3Ca$ ,  $S = Ni_3Ca_2 + Ca$ ) sind, handelt es sich beim anderen um ein solches von peritektischer Natur ( $S + Ni_3Ca = Ni_3Ca_2$ ). Das eine eutektische Gleichgewicht liegt bei 1160 °C zwischen beinahe null und 12,02 % Ca und das andere bei 605 °C zwischen 21,2 und fast 100 % Ca. Dagegen erstreckt sich das peritektische Gleichgewicht zwischen 12,02 und etwa 33 % Ca, bei 1035 °C.

Legierungen mit bis zu 6 % Ca erstarren unter Primärausscheidung der Nickelmischkristalle. Abb. 6a zeigt das Gefüge einer Legierung mit 2 % Ca. An den hellen, lang gestreckten primären Nickel-Kristallen befinden sich dunkel geätzte  $Ni_3Ca$ -Kristalle. Aus den Legierungen mit 6 bis 12 % Ca scheiden sich primäre  $Ni_3Ca$ -Kristalle aus. In Abb. 6b ist das Gefüge einer Legierung mit 10 % Ca wiedergegeben. Es besteht aus einer großen Menge von primären  $Ni_3Ca$ -Kristallen (grau) und den eutektisch ausgeschiedenen Nickel-Kristallen (hell). Legierung mit 6 % Ca, deren Gefüge in Abb. 6c dargestellt ist, erstarrt dann nahezu rein eutektisch. Zur Feststellung der eutektischen Temperatur erfolgte die Gefügebeobachtung der wärmebehandelten Knopfproben, die im evakuierten Quarzröhrchen auf ver-

Tabelle 2. Ergebnisse der chemischen Analyse der wärmebehandelten Nickel-Barium- und Nickel-Lithium-Legierungen

System	Gleichgewichtstemperatur in °C	Erhitzungszeit in Std	Barium- und Lithiumgehalt der nickelreichen Schicht in Gew.-%		Nickelgehalt der lithium- und bariumreichen Schichten in Gew.-%
			Barium	Lithium	
Nickel	1200	3	0,880		20,97
	1100	6	0,072		15,02
	1050	8			12,90
Barium	1000	10	0,033		12,41
	950	20	0,028		11,50
	900	24	0,023		9,66
Lithium	800	48	0,012		7,28
	1200	3		0,40	3,49
	1100	6		0,33	2,41
Nickel	1000	10		0,32	2,38
	900	24		0,28	1,53
Lithium	800	48		0,25	1,28
	700	72		0,25	0,73
	600	100			0,39

Tabelle 3. Ergebnisse der thermischen Analyse der verwendeten Metalle und der Legierungen des Nickels mit Lithium bzw. Barium

Metal/ oder Legierung	Haltepunkt in °C
Lithium	180
Barium	705 ± 5
Nickel-50 % Lithium	155 ± 5
Nickel-30 % Barium	880 ± 5

1035 °C  
primären  
Stimmung  
ne Reihe  
Proben  
n einige  
Elektro-  
Primäre  
e durch-  
ung einer  
pricht. Es  
der Ver-

Nickel-Kal-  
auf, Wäh-  
scher Art  
t es sich  
er Natur  
chgewicht  
.02 % Ca  
100 % Ca  
wicht zw-

Primäraus-  
t das Ge-  
, lang ge-  
ch dunkel  
mit 6 bis  
aus. In  
Ca wieder-  
primären  
schiedenen  
deren Ge-  
ehezu rein  
temperatur  
ehandelten  
n auf ver-

erbehandelten

Nickelgehalt  
der lithium-  
und barium-  
reichen  
Schichten  
in Gew.-%

- 20,97
- 15,92
- 12,90
- 12,41
- 11,50
- 9,66
- 7,26
- 3,49
- 2,41
- 2,38
- 1,95
- 1,28
- 0,73
- 0,39

ndeten Metalle  
n

iltepunkt in °C

- 180
- 705 ± 5
- 155 ± 5
- 580 ± 5

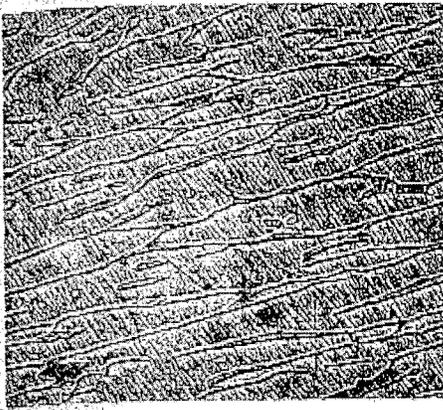


Abb. 6a. 98 %  
Ni-, 2 % Ca-Le-  
gierung

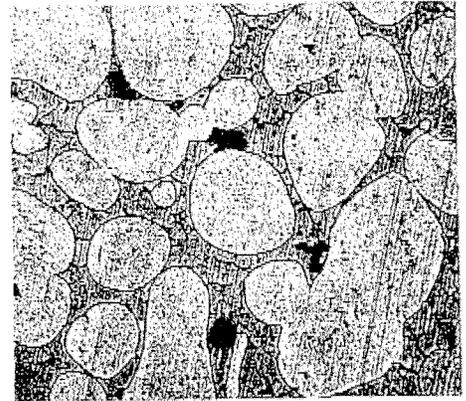


Abb. 6e. 96 %  
Ni-, 4 % Ca-Le-  
gierung; auf  
1170 °C erhitzt  
und abgeschreckt

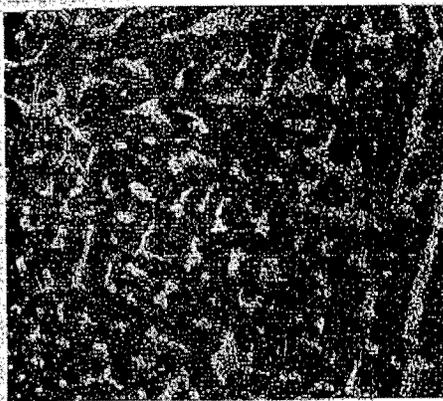


Abb. 6b. 90 %  
Ni-, 10 % Ca-Le-  
gierung



Abb. 6f. 90 %  
Ni-, 20 % Ca-Le-  
gierung

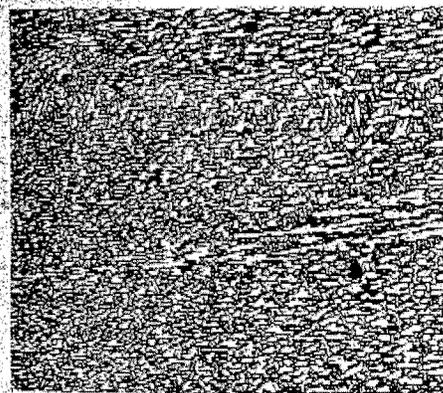


Abb. 6c. 94 %  
Ni-, 6 % Ca-Le-  
gierung

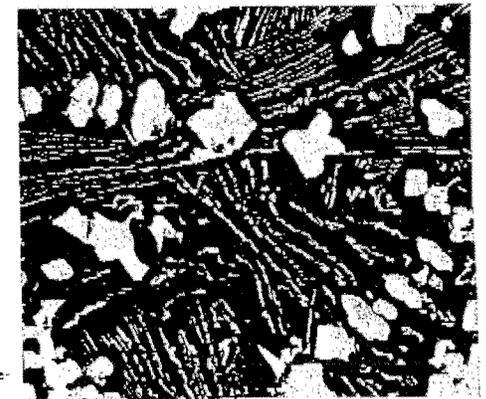


Abb. 6g. 40 %  
Ni-, 60 % Ca-Le-  
gierung

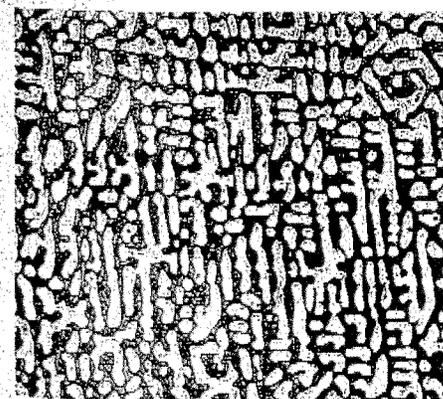


Abb. 6d. 96 %  
Ni-, 4 % Ca-Le-  
gierung; auf  
1150 °C erhitzt  
und abgeschreckt

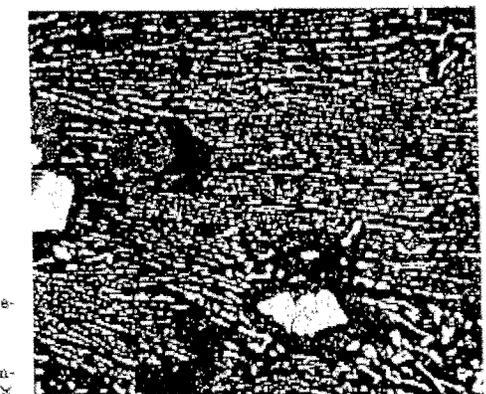


Abb. 6h. 25 %  
Ni-, 75 % Ca-Le-  
gierung

Abb. 6. Gefüge der Nickel-Kalzium-  
Legierungen V=150X

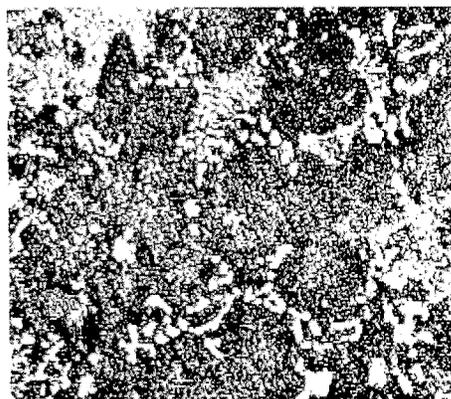


Abb. 6f. 20% Ni, 80% Ca-Gefüge

Tabelle 4. Ergebnisse der thermischen Analyse im System Nickel-Kalzium

Kalzium-Geh. (%)	Liquidus-Temperatur in °C	Mittelpunkt in °C	
		Peritektikum	Eutektikum
15	1190	1030	
21	1062	1030	
25	1073	1033	619
30	1062		607
40	960		606
50	883		604
60	772		607
70	711		603
80	616		597
85	570		575
90	700		619

Tabelle 5. Herstellung der Nickel-Kalzium-Legierungen durch die Wärmebehandlung des mit Kalzium gefüllten Nickelbehälters

Erhitzungs-temperatur in °C	Erhitzungs-dauer in min	Ni-Gehalt des Legierens in Gew.-%	
		vor Erhitzen	nach Erhitzen
600	24	49,15	
650	18	50,24	
1000	10	53,21	
1030	8	73,13	
1100	3	73,46	
1200	2	81,13	

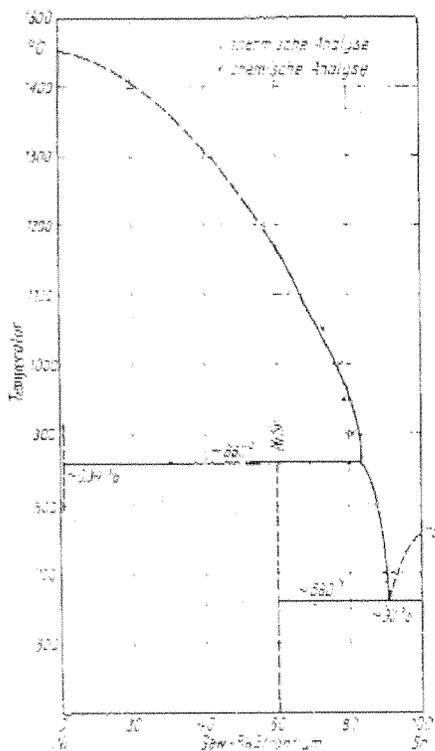


Abb. 3. Zersetzungsdiagramm des Systems Nickel-Kalzium

Tabelle 6. Auswertung der Röntgenaufnahme von Ni<sub>2</sub>Ca

Wellenlänge (nm)	Intensität		Interstizial-Verhältnis
	beobachtet	berechnet	
100	32,5	32,4	10
104	31,4	31,2	25
110	27,6	27,6	33
120	14,8	14,1	50
141	13,7	13,2	100
162	12,7	11,1	60
183	10,0	10,0	43
193	10,1	10,7	12
212	20,0	23,2	17
233	27,3	26,8	6
262	24,1	24,7	6
300	20,1	20,4	3
331	32,3	32,0	35
400	30,7	30,8	9
413	44,25	43,9	19
503	45,8	47,6	8
722	54,8	54,3	13

Struktur:  $CaNi_2$  (Raumgruppe  $R\bar{3}m$ )  
 Gitterkonstanten:  $a = 0,400$  nm,  $c = 0,296$  nm

schiedene Temperaturen erhitzt wurden. Die Beispiele der Abb. 6d und 6e zeigen das Gefüge einer Legierung mit 4% Ca, die einmal auf 1150 °C, einmal auf 1170 °C kurz erhitzt wurde. Während die Legierung bei der Erhitzung auf 1150 °C noch ihr Gefüge bewahrt, beginnt sie dagegen bei der Erhitzung auf 1170 °C bereits aufzuschmelzen. Daher ist anzunehmen, daß die Eutektikale zwischen 1150 und 1170 °C liegt. Eine Legierung mit 12% Ca, die der Phase Ni<sub>2</sub>Ca entspricht, zeigte ein nahezu einphasiges Gefüge und schmolz bei etwa 1230 °C. Aus den Legierungen mit 12 bis etwa 33% Ca scheiden sich Ni<sub>2</sub>Ca-Kristalle primär aus, die bei 1035 °C peritektisch mit der Restschmelze unter Bildung der neuen intermetallischen Phase Ni<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub> reagieren. In Abb. 6f ist das Gefüge einer Legierung mit 20% Ca dargestellt. Es zeigt nicht das erwartete peritektische Gefüge, sondern besteht aus den dendritenförmigen primären Ni<sub>2</sub>Ca-Kristallen (hell), einer großen Menge von Ni<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub>-Kristallen (grau) und einem Eutektikum aus Ni<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub> und Kalzium (dunkel). Das läßt sich damit erklären, daß infolge der raschen Abkühlung die peritektische Reaktion stark unterdrückt wurde, so daß sich Ni<sub>2</sub>Ca-Kristalle primär aus der Restschmelze ausgeschieden haben und daß am Schluß der Erstarrung das Eutektikum aus Ni<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub> und Kalzium kristallisierte. Die Liquiduslinie der Ni<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>-Kristalle läuft im eutektischen Punkt bei etwa 78% Ca und 605 °C mit derjenigen der Kalzium-Kristalle zusammen. So scheiden sich Ni<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>-Kristalle aus den Legierungen mit 35 bis 78% Ca primär aus, während die Legierungen mit 78 bis 100% Ca unter Primärausscheidung der Kalzium-Kristalle erstarren. Abb. 6g zeigt das Gefüge einer Legierung mit 60% Ca, in dem dendritisch ausgeschiedene Ni<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>-Kristalle (hell) in der eutektischen Grundmasse aus Ni<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub> und Kalzium eingelagert sind. Wie aus Abb. 6h, die das Gefüge einer Legierung mit 73% Ca wiedergibt, zu erkennen ist, zeigt die Legierung bereits ein nahezu eutektisches Gefüge, in dem nur ein paar primäre Ni<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>-Kristalle vorhanden sind, so daß diese Legierung ganz nahe am eutektischen Punkt liegen dürfte. In Abb. 6i ist das Gefüge einer Legierung mit 90% Ca wiedergegeben. Neben den runden primären Kalzium-Kristallen (dunkel) ist noch eine Menge Eutektikum aus Ni<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub> und Kalzium ersichtlich.

In sehr guter Übereinstimmung mit H. Nowotny (1) wurde die Kristallstruktur von Ni<sub>2</sub>Ca röntgenographisch festgelegt. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung an Ni<sub>2</sub>Ca-Phase zusammenge-

Tabelle 7. Auswertung der Röntgenaufnahme von vermutlich  $Ni_5Ca_2$

(hkl)	beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensitäts- vergleich
(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
(310)	221,9	222,6	90
(211)	224,8	227,7	10
(221)	389,2	388,7	15
(225)	524,4	520,8	30

Struktur: Hexagonale Struktur

Gitterkonstanten:  $a = 5,039 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,28 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,040$

faßt. Wie von H. Nowotny (1) festgestellt wurde, gehört  $Ni_5Ca$ -Phase zum hexagonalen System vom  $CaCu_5$ -Typ. Die Gitterkonstanten der Kristallzelle wurden in vorliegender Arbeit zu  $a = 4,930 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,925 \text{ \AA}$  und  $c/a = 0,796$  bestimmt, während sie von H. Nowotny (1) mit  $a = 4,950 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,940 \text{ \AA}$  und  $c/a = 0,796$  angegeben wurden, womit der früher von H. Nowotny (1) geäußerte Kristallaufbau von  $Ni_5Ca$  vollständig bestätigt wird.

In Tabelle 7 sind das Interferenzmuster und die Indizierung der neu gefundenen intermetallischen Phase, vermutlich  $Ni_5Ca_2$ , aufgeführt. Wie aus Tabelle 7 hervorgeht, wurde für die Phase  $Ni_5Ca_2$  eine hexagonale Zelle mit den Gitterkonstanten  $a = 5,039 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,280 \text{ \AA}$  und  $c/a = 2,040$  gefunden. Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Strukturamplituden ist trotz einer kleinen Abweichung im allgemeinen befriedigend.

### 3.3. Das System Nickel-Strontium

Auf Grund der thermischen und chemischen Analysen, Gefügebeobachtung und röntgenographischen Untersuchung wird in Abb. 7 das Zustandsbild des Systems Nickel-Strontium im Entwurf dargestellt. Es wurde bestätigt, daß im System Nickel-Strontium eine bisher unbekannte intermetallische Verbindung, die sich bei  $860 \text{ }^\circ\text{C}$  durch die peritektische Reaktion zwischen den primären Nickel-Kristallen und der Restschmelze bildet, vorhanden ist. Das peritektische Gleichgewicht erstreckt sich bis zu etwa 82 % Sr. Die intermetallische Verbindung und Strontium bilden dann ein eutektisches System. Der eutektische Punkt liegt bei etwa 92 % Sr und  $660 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es ist nicht einfach, die genaue Zusammensetzung der peritektisch gebildeten intermetallischen Phase festzustellen. Aus der Elektronenmikrosondenanalyse in den Primärkristallen der betreffenden Verbindung und aus der Gefügebeobachtung der unterhalb der peritektischen Temperatur tagelang geglühten Proben ließ sich jedoch entnehmen, daß die neu gefundene intermetallische Phase vermutlich der Phase  $NiSr$  (59,89 % Sr) entspricht. In Tabelle 8 sind unsere Ergebnisse der thermischen Analyse zusammengefaßt. Auffallenderweise tritt sogar bei den Legierungen mit höherem Nickelgehalt als  $NiSr$  noch ein eutektischer Haltepunkt bei etwa  $660 \text{ }^\circ\text{C}$  auf. Es läßt sich damit erklären, daß die peritektische Reaktion mehr oder weniger unterdrückt wurde, und infolgedessen eine Menge Restschmelze bis zur eutektischen Temperatur erhalten blieb. Wegen der ziemlich hohen Liquidustemperatur der Nickel-Strontium-Legierungen gelang es nicht, durch die übliche thermische Analyse die Liquiduslinie der primären Nickel-Kristalle genau festzustellen. Aus diesem Grunde wurde sie mit Hilfe der chemischen Analyse bestimmt. Die dazu dienenden Proben wurden durch die längere Wärmebehandlung des

Tabelle 8. Ergebnisse der thermischen Analyse im System Nickel-Strontium

Strontium in Gew.-%	Liquidustemperatur in $^\circ\text{C}$	Haltepunkt in $^\circ\text{C}$ Peritektikum	Eutektikum
20		865	650
40		870	650
50		865	682
60		863	680
70		858	653
80		855	856
90	690		658

Tabelle 9. Herstellung der Nickel-Strontium-Legierungen durch Wärmebehandlung des mit Strontium gefüllten Nickel-Behälters

Erhitzungsbedingungen Temperatur in $^\circ\text{C}$	Zeit in Std.	Nickelgehalt des Regulus in Gew.-%
800	48	12,20
900	24	18,76
950	18	20,09
1000	10	22,09
1050	8	27,21
1100	6	36,56
1200	3	41,37

mit Strontium gefüllten Nickelbehälters, ein Verfahren, das ebenso gut zur Darstellung der Nickel-Kalzium-Legierungen angewandt wurde, hergestellt. Tabelle 9 zeigt die Erhitzungsbedingungen des Nickelbehälters und die Ergebnisse der chemischen Analyse der hergestellten Legierungen. Mit der Voraussetzung, daß die Erhitzungsbedingungen zur Erzielung des Gleichgewichtszustandes zwischen Nickel und Strontium hinreichen, ist jeder der in Tabelle 9 an-



Abb. 8a. 40 % Ni-, 60 % Sr-Legierung



Abb. 8b. 13 % Ni-, 85 % Sr-Legierung

Abb. 8. Gefüge der Nickel-Strontium-Legierungen  
 $V = 150\times$

gegebenen Werte als Gleichgewichtslöslichkeit des Nickels in der Strontiumschmelze bei gegebener Temperatur in Abb. 7 eingetragen.

Legierungen mit bis zu etwa 82% Sr erstarren unter Primärausscheidung der Nickelmischkristalle. Bei 860 °C reagieren die primären Nickel-Kristalle peritektisch mit der Restschmelze unter Bildung der neuen intermetallischen Phase NiSr. Als Beleg dafür möge Abb. 8 a dienen, in der das Gefüge einer Legierung mit 60% Sr wiedergegeben ist. Im Gußgefüge mit primären Nickel-Kristallen (hell) sieht man eine für peritektische Reaktion typische Umhüllung von NiSr-Kristallen (dunkelgrau) und daneben eine Menge Eutektikum aus NiSr und Strontium (dunkel), das am Schluß der Erstarrung kristallisierte. Zur Bestimmung des Strontiumgehaltes der als primär ausgeschiedenen Nickel-Kristalle wurden langsam abgekühlte Proben mit bis zu 82% Sr zunächst in destilliertes Wasser eingetaucht. Die unlöslich gebliebenen Nickel-Kristalle wurden dann gesammelt, und sie dienten zur chemischen Analyse. Diese ergab einen Strontiumgehalt von 0,34%, der annähernd als die Löslichkeit des Strontiums im Nickel bei der peritektischen Temperatur von 860 °C angesehen werden kann. Daraus ist zu schließen, daß sich das peritektische Gleichgewicht auf den Konzentrationsbereich von 0,34 bis 82% Sr erstreckt. Aus den Legierungen mit 82 bis 92% Sr scheiden sich NiSr-Kristalle primär aus. In Abb. 8 b ist das Gefüge einer Legierung mit 85% Sr dargestellt. Bambusblätterförmige primäre NiSr-Kristalle (hell) sind in der eutektischen Grundmasse aus NiSr und Strontium eingelagert. Aus der Gefügebeobachtung einer Legierung mit 90% Sr ließ sich entnehmen, daß der eutektische Punkt bei etwa 92% Sr liegen muß, denn die Legierung mit 90% Sr zeigt ungefähr eutektisches Gefüge, in dem nur eine kleine Menge von primären NiSr-Kristallen vorhanden ist. Legierungen mit 92% bis 100% Sr erstarren dann unter Primärausscheidung von Strontium-Kristallen und am Schluß der Erstarrung bei 660 °C als Eutektikum aus NiSr und Strontium.

Die Existenz der intermetallischen Phase, vermutlich NiSr, wurde röntgenographisch bestätigt. Das Interferenzmuster, der Intensitätsvergleich zwischen den Reflexen und die Indizierung der Phase NiSr sind in Tabelle 10 angegeben. Aus der guten Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Strukturamplituden geht hervor, daß die Phase NiSr im hexagonalen Typ kristallisiert. Aus den Reflexlagen wurden die Gitterkonstanten dieser Kristallzelle zu  $a = 3,332 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,009 \text{ \AA}$  mit einem Verhältnis von  $c/a = 2,112$  bestimmt.

#### 4. Zusammenfassung

4.1. In den Systemen Nickel-Barium und Nickel-Lithium befindet sich keine intermetallische Phase. Die beiden Bestandteile dieser Legierungen sind im flüssigen Zustand nur teilweise mischbar und bilden in einem breiten Konzentrationsbereich eine Mischungslücke. Nickel vermag beispielsweise bei 1200 °C bis zu 0,4% Lithium und nur 0,08% Barium zu lösen. Andererseits löst sich Nickel in der Bariumschmelze bei 1200 °C bis zu 20,97% und in der Lithiumschmelze bei gleicher Temperatur bis zu 3,47%.

4.2. Übereinstimmend mit H. Nowotny wurde intermetallische Phase Ni<sub>2</sub>Ca (12,02% Ca, 87,98% Ni) bestätigt. Ferner ergab sich, daß im System Nickel-Kalzium noch eine

Tabelle 10. Auswertung der Röntgenaufnahme von vermutlichem NiSr

hkl	gemessen	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> θ berechnet	Intensitäts- vergleich
100	71,4	71,4	86
101	83,5	83,5	100
102	118,1	119,1	93
110	218,1	214,2	99
111	217,6	262,6	94
112	396,2	362,5	49
113	322,4	329,1	39
103	332,1	311,0	19

Struktur: Hexagonale Struktur

Gitterkonstanten:  $a = 3,332 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,009 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,112$

bisher unbekannt intermetallische Phase, wahrscheinlich Ni<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub> (21,2% Ca, 78,8% Ni), vorhanden ist. Die Phase Ni<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub> bildet sich bei 1035 °C durch die peritektische Reaktion zwischen den primären Ni<sub>2</sub>Ca-Kristallen und der Restschmelze. Die beiden intermetallischen Phasen gehören zu einem hexagonalen Kristallsystem mit folgenden Gitterkonstanten:

Ni<sub>2</sub>Ca:  $a = 4,930 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,925 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,796$

Ni<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>:  $a = 5,039 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,280 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,040$

Im System Nickel-Kalzium treten nachstehende drei Dreiphasengleichgewichte auf:

$S + Ni + Ni_2Ca$  (eutektischer Punkt: 6% Ca und 1160 °C)

$S + Ni_2Ca = Ni_2Ca_2$  (Peritektikale: 12 bis 33% Ca bei 1035 °C)

$S = Ni_2Ca_2 + Ca$  (eutektischer Punkt: 78% Ca und 605 °C) 43. Im System Nickel-Strontium tritt eine intermetallische Verbindung auf, die sich bei 860 °C durch die peritektische Reaktion zwischen den primären Nickel-Kristallen und der Restschmelze bildet. Diese intermetallische Phase, deren Zusammensetzung vermutlich als NiSr (59,89% Sr, 40,11% Ni) angegeben werden kann, kristallisiert in einer hexagonalen Struktur mit den Gitterkonstanten  $a = 3,332 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,009 \text{ \AA}$  und  $c/a = 2,112$ . Die Phase NiSr und Strontium bilden ein eutektisches System. Der eutektische Punkt liegt bei 92% Sr und 660 °C.

Herrn Dr. W. J. K. O'Neil sind wir für die zahlreichen wertvollen Ratschläge und Anregungen für diese Arbeit zum herzlichsten Dank verpflichtet. Dank gebührt auch Herrn K. Takayama für die Ausfertigung der chemischen Analyse von verschiedenen Proben, Herren S. Oki und E. Arai für die Durchführung der Röntgenaufnahmen und Mikrosondenanalysen und Fräulein S. Ohno für die Hilfe bei der Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

#### 5. Schrifttum

1. H. Nowotny, Z. Metallkunde, 31 (1962), 217.
2. D. W. Rindler-Schjerve, Chem. Rev., 56 (1956), 55.
3. W. J. K. O'Neil, Trans. Amer. Chem. Soc., 66 (1944), 85 (Discussion).
4. E. Okamoto, K. Kubota, Y. Takayama und M. Wakabayashi, METALL 17 (1965), 259.
5. E. Okamoto, Y. Takayama, K. Kubota und M. Wakabayashi, METALL 17 (1965), 27.

"This material has been copied under license from CANCOPY. Resale or further copying of this material is strictly prohibited."