

Zur Struktur der Hochtemperaturphase $Ti_{1-x}Al_{1+x}$

J. Braun, M. Ellner* und B. Predel

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaft, Seestr. 75, D-70174 Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen June 19, 1993)

Abstract

The range of homogeneity of $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ was investigated by means of X-ray diffraction and metallography. This high-temperature phase is stable at the mole fraction $x_{Al}=0.64$. The structure is homoeotypical with CuAu, *tP4*, *P4/mmm*, $a=4.030(1)$ Å, $c=3.955(1)$ Å, $c/a=0.981$. The symmetry relationship to the homoeotypical phases as well as the structural coordination principles are discussed and the powder diffraction data are given.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der röntgenographischen und metallographischen Untersuchungen wurde der Homogenitätsbereich von $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ ermittelt. Diese Hochtemperaturphase ist beim Molenbruch $x_{Al}=0,64$ stabil. Die Struktur ist zu CuAu nomöotyp, *tP4*, *P4/mmm*, $a=4,030(1)$ Å, $c=3,955(1)$ Å, $c/a=0,981$. Die Symmetriebeziehungen zu den verwandten Phasen sowie der Aufbau der Koordinationspolyeder werden diskutiert und die Pulveraufnahmedaten werden mitgeteilt.

1. Einleitung

Das $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ ist eine Hochtemperaturphase im System Ti–Al, die bisher nur von Schuster und Ipsier [1] gefunden wurde. Sie beobachteten $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ einphasig nur im Gußzustand der Legierung $Ti_{36}Al_{64}$. In titanreicheren Legierungen soll diese Phase zusammen mit TiAl, in aluminiumreicheren mit $TiAl_2(h)$ vorkommen. Mit DTA-Messungen konnten Schuster und Ipsier [1] den Temperaturbereich festlegen, in dem $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ stabil ist. Danach entsteht diese Phase bei 1445 °C in einer peritektischen Reaktion aus der Schmelze und TiAl und zerfällt bei 1424 °C eutektoid in TiAl und $TiAl_2(h)$. In der neuesten Zusammenstellung des Phasendiagramms Ti–Al hat Okamoto [2] die Phase $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ jedoch nicht berücksichtigt.

Schuster und Ipsier [1] machten für $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ einen Strukturvorschlag, der von der CuAu-Struktur abgeleitet ist. Um die beobachteten Reflexintensitäten erklären zu können, mußten die Autoren auf die niedrigersymmetrische orthorhombische Raumgruppe *Pmmm* ausweichen, obwohl die Elementarzelle zwei gleichlange Achsen hat. Schuster und Ipsier [1] geben für $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ folgende Strukturdaten an:

$Ti_{1-x}Al_{1+x}$ ($x=0,28$) (*oP4*, *Pmmm*, $a=4,0262$ Å, $b=3,9617$ Å, $c=4,0262$ Å) mit

1	Ti in (d)	1/2	0	1/2
1/2	Ti in (g)	0	1/2	1/2
1/2	Al in (g)	0	1/2	1/2
1	Al in (a)	0	0	0
1	Al in (f)	1/2	1/2	0

Kürzlich berichtete Jackson [3] von einer neuen Hochtemperaturphase im System Ti–Nb–Al. Ihre Struktur unterscheidet sich von der des TiAl in der Aufstellung mit Titan in 1(a) 0, 0, 0 dadurch, daß in der Position 1(c) 1/2, 1/2, 0 der Raumgruppe *P4/mmm* Titan durch Niob ersetzt ist.

2. Experimentelle Methoden

Die Legierungen wurden aus Titan mit 99,9% Reinheit (Ventron) und Aluminium mit 99,999% Reinheit (Ventron) hergestellt. Sie wurden im Lichtbogenofen unter Argon-Schutzgas (Messer-Griesheim, 99,999% Reinheit) erschmolzen. Die Wärmebehandlungen erfolgten in evakuierten Quarzglasampullen. Um Reaktionen der Proben mit dem Quarzglas zu verhindern, wurden sie in Tantalfolie (Johnson-Matthey, 99,95% Reinheit, 0,025 mm dick) eingehüllt oder in Korund-

*Korrespondenzautor.

hülsen gesteckt. Die Wärmebehandlung bei 1200 °C in Tantalfolie dauerte 8 Std., wobei für die Legierungen mit $x_{Al} \geq 0,63$ eine einstündige Glühung bei 1240 °C folgte. Bei 1300 °C wurden die Proben 25 Minuten lang in Korundhülsen wärmebehandelt. Zum Abschrecken wurden die Quarzglasampullen anschließend in kaltem Wasser zerschlagen. Nach Abschleifen der Randschicht wurde ein Teil jeder Probe im Achatmörser pulverisiert. Die Wärmebehandlung des Pulvers erfolgte in Tantalröhrchen, die nochmals in Quarzglas eingeschlossen waren. Von diesen Pulvern wurden Guinieraufnahmen mit $CuK\alpha_1$ -Strahlung aufgenommen (Enraf-Nonius FR 552). Für die Bestimmung der Gitterparameter von $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ wurde eine Guinieraufnahme nach Zusatz von Silizium als Eichsubstanz angefertigt. Die Beugungslinien wurden mit einem Abbe-Komparator (VEB Optik Zeiss Jena) ausgemessen. Um Linien mit höheren Indizes beobachten zu können, wurde zusätzlich eine Aufnahme mit $MoK\alpha$ -Strahlung gemacht und ebenfalls mit dem Abbe-Komparator vermessen. Die Verfeinerung der Gitterparameter erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Zur quantitativen Messung der Reflexintensitäten wurde ein Line-Scanner (LS-20, KEJ) verwendet. Die Intensitäten der Reflexe wurden mit dem Programm LAZY PULVERIX [4] berechnet. Die Dichtemessung erfolgte nach der Auftriebsmethode. Die Masse der Probe wurde an Luft und in CCl_4 gemessen.

3. Ergebnisse und Diskussion

Im Gußzustand enthielten die Legierungen mit $x_{Al} = 0,63, 0,64$ und $0,65$ die Phase $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ nahezu einphasig. Die Gußproben $Ti_{38}Al_{62}$ und $Ti_{39}Al_{61}$ zeigten zusätzlich $TiAl$, $Ti_{34}Al_{66}$ wies $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ zusammen mit $TiAl_2(h)$ auf. Nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C/8 h bzw. 1200 °C/8 h + 1240 °C/1 h sowie bei 1300 °C/25 min war $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ in der Legierung $Ti_{36}Al_{64}$ einphasig, in $Ti_{37}Al_{63}$ fast einphasig. $Ti_{38}Al_{62}$ war zweiphasig mit $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ und $TiAl$. Die Probe $Ti_{35}Al_{65}$ bestand überwiegend aus $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ mit wenig Ti_5Al_{11} , das in $Ti_{34}Al_{66}$ bereits überwog. Demnach besitzt die Phase $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ nur einen schmalen Homogenitätsbereich. Die von Schuster und Ipsier [1] angegebene eutektoide Reaktion $Ti_{1-x}Al_{1+x} \rightarrow TiAl + TiAl_2(h)$ bei 1424 °C konnte nicht bestätigt werden. Sie war auch nur auf zwei DTA-Meßwerte gestützt, die nicht bei der gleichen Temperatur liegen. Dagegen wurde $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ in der vorliegenden Untersuchung auch bei 1300 °C und 1240 °C beobachtet. Die Zerfallstemperatur dieser Hochtemperaturphase wurde nicht bestimmt. Abbildung 1 zeigt in einer lichtmikroskopischen Aufnahme $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ einphasig.

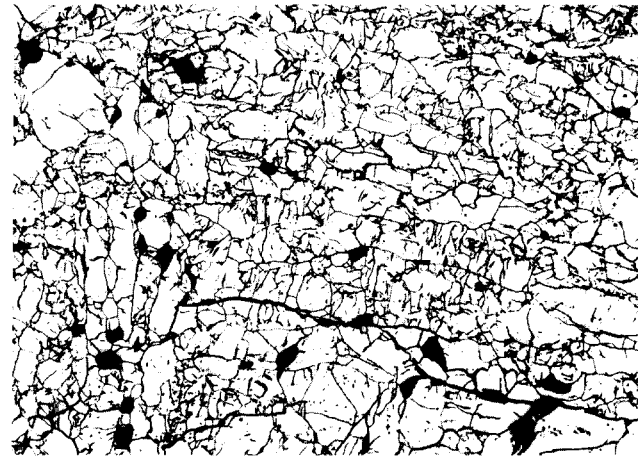


Abb. 1. $Ti_{36}Al_{64}$, $R = 1200\text{ °C}/8\text{ h} + 1240\text{ °C}/1\text{ h}$, geätzt mit Keller-Ätzmittel, Hellfeld, Vergrößerung 50:1, $Ti_{1-x}Al_{1+x}$.

Für die Verfeinerung der Gitterparameter von $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ der Probe $Ti_{36}Al_{64}$ ($R = 1300\text{ °C}/25\text{ min}$, $P = 1300\text{ °C}/3\text{ min}$) wurden 11 Linien des mit $CuK\alpha_1$ - bzw. 23 Linien des mit $MoK\alpha$ -Strahlung aufgenommenen Guinierfilms verwendet. Die Pulveraufnahmedaten von $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Die Guinieraufnahme von $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ unterscheidet sich von der des $TiAl$ im wesentlichen dadurch, daß die Intensitätsverhältnisse bei den Reflexpaaren (hhl)/(hll) mit $h+l=2n$ umgekehrt sind. Dies konnte für alle Linien auf dem mit $MoK\alpha$ -Strahlung aufgenommenen Film bestätigt werden. Diese Beobachtung kann mit einer tetragonalen Elementarzelle mit einem Achsenverhältnis $c/a < 1$ erklärt werden. Die mit dem Programm LAZY PULVERIX [4] berechneten Reflexintensitäten für diese Linienpaare stimmen mit den beobachteten gut überein, wie der Vergleich in Tabelle 1 zeigt.

Die Struktur von $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ wurde von der des $TiAl$, $CuAu$ -Typ, $P4/mmm$, $tP4$, abgeleitet. Da $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ einen höheren Aluminiumgehalt als $TiAl$ hat, müssen Titan- durch Aluminiumatome substituiert werden. Für das Auftreten von strukturellen Leerstellen gibt es keine Hinweise. Die Dichte von $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ wurde an der Probe $Ti_{36}Al_{64}$, $R = 1250\text{ °C}/4\text{ h}$ gemessen: $\rho_{gem} = 3,55\text{ Mg m}^{-3}$. Damit wurde die Zahl der Atome pro Elementarzelle zu $N_Z = 4,0$ berechnet. Die Intensitäten von drei Strukturmodellen A, B und C für $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ wurden berechnet für $x = 0,25$, also die Zusammensetzung $Ti_{37,5}Al_{62,5}$. Somit wurden 0,5 Titanatome pro Elementarzelle durch Aluminium ersetzt. Die Atomverteilung nach Modell A, B und C ist in Tabelle 2 aufgeführt, zusammen mit der in $TiAl$ und in $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ nach Schuster und Ipsier [1]. In Modell C wurden, ausgehend von $TiAl$, in Position 2(e) der Raumgruppe $P4/mmm$ $2 \times \frac{1}{4}Ti$ durch Al ersetzt. Die Rechnung ergab, daß Reflexe hkl mit $h+k \neq 2n$ die Intensität 0 erhielten.

TABELLE 1. Pulveraufnahmedaten von $Ti_{1-x}Al_{1+x}$. Experiment: $Ti_{36}Al_{64}$ ($R = 1300\text{ }^\circ\text{C}/25\text{ min}$, $P = 1300\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ min}$), Guinieraufnahme ($\text{CuK}\alpha_1$ und $\text{MoK}\alpha$), geeicht mit Silizium. Struktur: $Ti_{1-x}Al_{1+x}(h)$, $P4/mmm$, $tP4$, $a = 4,030(1)\text{ \AA}$, $c = 3,955(1)\text{ \AA}$, $c/a = 0,981$

1	Al in (a)	0	0	0
1	Ti in (c)	1/2	1/2	0
1/2	Ti in (e)	0	1/2	1/2
3/2	Al in (e)	0	1/2	1/2

<i>hkl</i>	$d_c(\text{\AA})$	$d_o(\text{\AA})$	I_o	I_c, A	I_c, B	I_c, C
100	4,030	4,029	28	13	50	0
001	3,955	—	nbt	6	6	54
110	2,850	—	nbt	5	5	45
101	2,823	2,823	26	10	39	0
111	2,312	2,312	1000	1000	1000	1000
200	2,0150	2,0151	328	329	329	329
002	1,9775	1,9776	164	155	155	155
210	1,8023	1,8025	6	2	9	0
201	1,7954	—	nbt	2	2	20
102	1,7753	1,7756	5	2	8	0
211	1,6400	1,6399	9	3	12	0
112	1,6246	—	nbt	2	2	13
220	1,4248	1,4246	88	104	104	104
202	1,4114	1,4112	201	202	202	202
300	1,3433	—	nbt	<1	1	0
221	1,3405	—	nbt	1	1	6
212	1,3320	1,3322	3	1	5	0
003	1,3183	—	nbt	<1	<1	1
310	1,2744	—	nbt	1	1	5
301	1,2720	—	nbt	1	2	0
103	1,2530	—	nbt	1	2	0
311	1,2130	1,2129	165	232	232	232
113	1,1965	1,1963	74	110	110	110
222	1,1560	1,1561	78	96	96	96
320	1,1177	—	nbt	<1	1	0
302	1,1112	—	nbt	<1	1	0
203	1,1032	—	nbt	<1	1	3
321	1,0756	—	nbt	1	2	0
312	1,0712	—	nbt	1	1	5
213	1,0640	—	nbt	1	2	0
400	1,0075	1,0076	8	28	28	28
004	0,9888	0,9888	5	13	13	13
410	0,9774	—	nbt	<1	1	0
401	0,9763	—	nbt	<1	<1	2
322	0,9730	—	nbt	<1	2	0
223	0,9677	—	nbt	<1	<1	2
104	0,9603	—	nbt	<1	1	0
330	0,9499	—	nbt	<1	<1	1
411	0,9489	—	nbt	<1	1	0
303	0,9409	—	nbt	<1	1	0
114	0,9341	—	nbt	<1	<1	2
331	0,9236	0,9234	20	39	39	39
313	0,9163	0,9164	38	76	76	76
420	0,9011	0,9009	13	36	36	36
402	0,8977	0,8975	22	35	35	35
204	0,8876	0,8879	18	33	33	33
421	0,8786	—	nbt	<1	<1	3
412	0,8762	—	nbt	<1	1	0
214	0,8669	—	nbt	<1	1	0
332	0,8562	—	nbt	<1	<1	1
323	0,8525	—	nbt	<1	1	0
422	0,8200	0,8202	25	48	48	48

(Fortsetzung)

TABELLE 1. (Fortsetzung)

<i>hkl</i>	$d_c(\text{\AA})$	$d_o(\text{\AA})$	I_o	I_c, A	I_c, B	I_c, C
224	0,8123	0,8126	10	23	23	23
430	0,8060	—	nbt	<1	1	0
500	0,8005	—	nbt	<1	<1	0
403	0,8005	—	nbt	<1	<1	1
304	0,7963	—	nbt	<1	<1	0
005	0,7910	—	nbt	<1	<1	<1
510	0,7903	—	nbt	<1	<1	1
431	0,7898	—	nbt	<1	1	0
501	0,7852	—	nbt	<1	<1	0
413	0,7852	—	nbt	<1	1	0
314	0,7812	—	nbt	<1	<1	2
105	0,7762	—	nbt	<1	<1	0
511	0,7750	0,7753	9	38	38	38
333	0,7707	0,7707	11	19	19	19
115	0,7622	0,7620	5	18	18	18

A, B und C beziehen sich auf die Modelle in Tabelle 2.

Folglich müßten die trotzdem beobachteten Linien anders indiziert werden, z.B. (100) als (001) und (101) als (110). Bei einer Gitterparameterverfeinerung mit dieser Indizierung ergaben sich für die genannten Linien große Abweichungen von den berechneten Werten. Bei Modell A wurde sowohl Position 2(e) als auch 1(c) statistisch mit 1/2 Ti und 1/2 Al besetzt. Wie Tabelle 1 zeigt, bekamen damit auch die Reflexe *hkl* mit $h+k \neq 2n$ eine merkliche Intensität. Jedoch waren die berechneten Intensitäten der Reflexe (100) und (101) noch zu niedrig. Die Linien (210), (102), (211) und (212) wären so schwach, daß sie nicht beobachtet werden könnten. In Modell B wurde Titan auf die Position 1(c) gesetzt. Die übrigen 0,5 Ti pro Elementarzelle wurden zusammen mit Al statistisch in Position 2(e) verteilt. Die Reflexe, deren Intensität mit dem Modell A als zu schwach berechnet wurden, waren nun in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Werten. Nur Modell B kann die beobachteten Intensitäten ohne Widersprüche erklären. Somit erhält man folgende Strukturdaten für $Ti_{1-x}Al_{1+x}$:

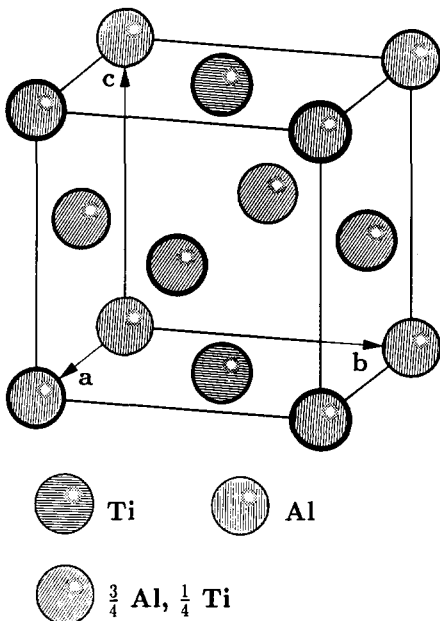
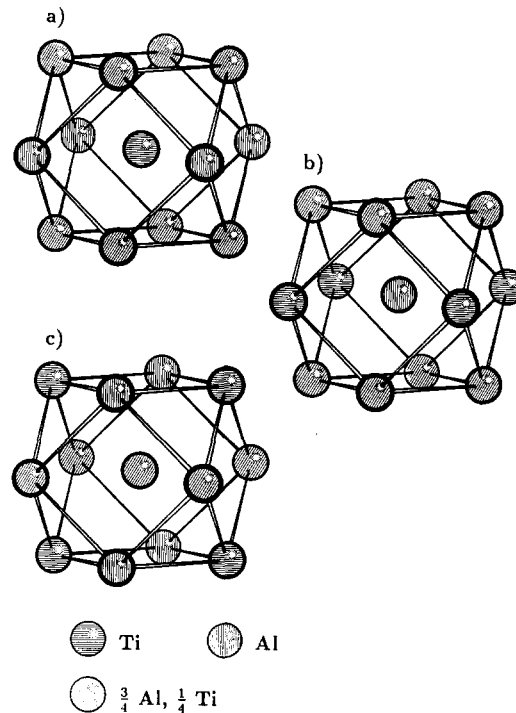
$Ti_{1-x}Al_{1+x}$ ($tP4$, $P4/mmm$, $a = 4,030(1)\text{ \AA}$, $c = 3,955(1)\text{ \AA}$) mit

1	Al in (a)	0	0	0
1	Ti in (c)	1/2	1/2	0
1/2	Ti in (e)	0	1/2	1/2
3/2	Al in (e)	0	1/2	1/2

In Abb. 2 ist die Struktur von $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ dargestellt, in Abb. 3 die Koordinationspolyeder für Titan, Aluminium und die gemischt besetzte Position Al/Ti. Alle Atome haben die Koordinationszahl 12 und als Koordinationspolyeder ein schwach verzerrtes Kubookta-

TABELLE 2. Modelle für die Atomverteilung in $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ für $x=0,25$, $P4/mmm$

Atomlagen	Modell			zum Vergleich	
	A	B	C	TiAl ^a	Lit. [1] ^b
1(a) 0, 0, 0	Al	Al	Al	Al	Al
1(c) $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0	$\frac{1}{2}$ Ti, $\frac{1}{2}$ Al	Ti	Al	Al	Ti
2 (e) 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ Ti, $\frac{1}{2}$ Al	$\frac{1}{4}$ Ti, $\frac{3}{4}$ Al	$\frac{3}{4}$ Ti, $\frac{1}{4}$ Al	Ti	$Al + \frac{1}{2}$ Ti, $\frac{1}{2}$ Al ^c

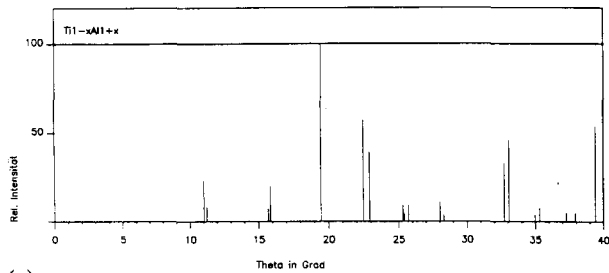
^aZusammensetzung $Ti_{50}Al_{50}$ ^bRaumgruppe $Pmmm$ ^cIn Raumgruppe $Pmmm$ aufgeteilt in zwei Punktlagen, geänderte Aufstellung: $a'=a$, $b'=c$, $c'=b$.Abb. 2. Struktur von $Ti_{1-x}Al_{1+x}$, Atomverteilung nach Modell B.Abb. 3. Koordinationspolyeder für (a) Titan, (b) Aluminium und (c) die mit $\frac{1}{4}$ Ti und $\frac{3}{4}$ Al gemischt besetzte Position 2(e) in $Ti_{1-x}Al_{1+x}$, $P4/mmm$.

eder, ähnlich wie im Cu-Typ. Davon unterscheidet sich $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ lediglich durch die tetragonale Verzerrung der Elementarzelle und die geordnete Atomverteilung. Wie in Abb. 3 zu sehen ist, ist Titan von 8 Al/Ti ($d_{Ti-Al/Ti}=2,82 \text{ \AA}$) und 4 Al ($d_{Ti-Al}=2,85 \text{ \AA}$), Aluminium von 8 Al/Ti ($d_{Al-Al/Ti}=2,82 \text{ \AA}$) und 4 Ti, sowie Al/Ti von 4 Ti, 4 Al und 4 Al/Ti ($d_{Al/Ti-Al/Ti}=2,85 \text{ \AA}$) umgeben.

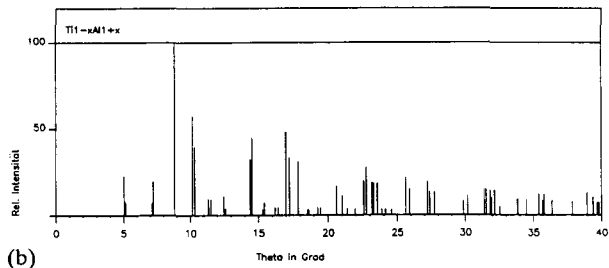
Abbildung 4 zeigt ein berechnetes Guinier-Diagramm, sowohl für $CuK\alpha_1$ - als auch für $MoK\alpha$ -Strahlung.

Im folgenden soll der Strukturvorschlag Modell B mit dem von Schuster und Ipsier [1] verglichen werden. Dazu wird die von ihnen angegebene orthorhombische Zelle pseudotetragonal aufgestellt: $a'=a$, $b'=c$, $c'=b$. Die Besetzung der damit geänderten Atomlagen ist in Tabelle 2 zum Vergleich eingetragen. Die Position 2(e) $0, 1/2, 1/2$ in der Raumgruppe $P4/mmm$ ist in $Pmmm$ aufgeteilt in die beiden Punktlagen 1(g) $0, 1/2, 1/2$ und

1(d) $1/2, 0, 1/2$. Schuster und Ipsier [1] haben die Lage 1(d) mit Al besetzt und auf 1(g) $\frac{1}{2}$ Ti + $\frac{1}{2}$ Al statistisch verteilt. Die beiden Positionen 1(d) und 1(g) zusammen sind mit $\frac{3}{2}$ Al und $\frac{1}{2}$ Ti besetzt. Dies ist genau die Atomverteilung von Modell B in der Punktlage 2(e) der Raumgruppe $P4/mmm$. Daraus folgt, daß das Strukturmodell B und die Angaben von Schuster und Ipsier [1] im wesentlichen übereinstimmen (vgl. Tabelle 2). Auch die mit diesen beiden Versionen berechneten Reflexintensitäten sind fast gleich. Die beobachtete Lage und Intensität der Linien kann ebenso gut mit einem Strukturvorschlag, der in der höhersymmetrischen tetragonalen Raumgruppe $P4/mmm$ aufgestellt ist, erklärt werden. Bei einer Hochtemperaturphase wie



(a)



(b)

Abb. 4. Berechnetes Guinier-Diagramm von $Ti_{1-x}Al_{1+x}$, (a) $CuK\alpha_1$ -Strahlung, (b) $MoK\alpha$ -Strahlung.

$Ti_{1-x}Al_{1+x}$ ist tetragonale Symmetrie wahrscheinlicher als orthorhombische. Damit fügt sich $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ besser in die Reihe der vom Cu-Typ abgeleiteten intermetallischen Phasen im System Ti-Al ein: $TiAl(P4/mmm, tP2)$ [5], $TiAl_2(r)$ ($I4_1/amd, tI24$) [6], $Ti_5Al_{11}(I4/mmm, tI16)$ [7], und $TiAl_3(I4/mmm, tI8)$ [8] haben alle tetragonale Symmetrie mit einem Achsenverhältnis der Unterstrukturzelle $c/a > 1$. Beim Achsenverhältnis bildet $Ti_{1-x}Al_{1+x}$ mit $c/a = 0,981$ eine Ausnahme.

Literatur

- 1 J.C. Schuster und H. Ipser, *Z. Metallkd.*, 81 (1990) 389.
- 2 H. Okamoto, *J. Phase Equilibria*, 14 (1993) 120.
- 3 A.G. Jackson, *Scr. Metall.*, 28 (1993) 673.
- 4 K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.*, 10 (1977) 73.
- 5 P. Duwez und J.L. Taylor, *Trans. AIME*, 194 (1952) 70.
- 6 M. Pötzschke und K. Schubert, *Z. Metallkd.*, 53 (1962) 548.
- 7 A. Raman und K. Schubert, *Z. Metallkd.*, 56 (1965) 44.
- 8 G. Brauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 242 (1939) 1.