

Untersuchung reibungspyrophorer Ti-Legierungen; Ti_2Bi , ein neuer Strukturtyp*

Von

Helga Auer-Welsbach, H. Nowotny und A. Kohl

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. November 1957)

Im Gebiet der Legierungen mit stark reibungspyrophoren Eigenschaften werden die kristallchemischen Verhältnisse in den Systemen: Ti—Sb und Ti—Bi untersucht. Neben den schon früher beschriebenen Ti—Sb-Phasen tritt eine Phase $\text{Ti}_{2,5}\text{Sb}$ auf. Dieser entspricht im System Ti—Bi die isotype Kristallart Ti_2Bi , deren Struktur vollständig ermittelt wird. Sie steht mit dem *C* 38-Typ in naher Beziehung. $\text{Ti}_{2,5}\text{Sb}$ und Ti_2Bi bilden eine lückenlose Mischreihe. In $\text{Ti}_{2,5}\text{Sb}$ läßt sich Titan bis fast zur Hälfte durch Zirkonium ersetzen, während in Ti_2Bi Wismut durch Zinn zu einem merklichen Teil ausgetauscht werden kann.

Über die Existenz stark reibungspyrophorer Legierungen auf der Basis: Titan mit Elementen der 4 *b*- und 5 *b*-Gruppe des P. S. wurde vor kurzem berichtet¹, doch liegen noch verhältnismäßig wenige Untersuchungen über den Aufbau der Systeme: Ti—5 *b*-Gruppe vor. Die besten Pyrophore findet man insbesondere in den Systemen: Ti—Sb und Ti—Bi. Im erstgenannten System wurden bisher die Kristallarten TiSb_2 (*C* 16-Typ), $\text{Ti}_{1,2}\text{Sb}$ (*B* 8-Typ) und Ti_4Sb (*DO* 19-Typ) beobachtet². Im System Ti—Bi konnte bisher nur das Bestehen einer titanreichen Phase (Ti_4Bi) wahrscheinlich gemacht werden³.

* Herrn Prof. Dr. P. Günther zum 65. Geburtstag gewidmet.

¹ H. Nowotny und O. Smetana, Österr. Chem.-Ztg. 58, 195 (1957).

² H. Nowotny und J. Pesl, Mh. Chem. 82, 336 (1951). — H. Nowotny, R. Funk und J. Pesl, Mh. Chem. 82, 513 (1951).

³ H. Nowotny und J. Pesl, Mh. Chem. 82, 344 (1951).

Die Herstellung der Proben erfolgte einerseits in einem neu entwickelten *Tammann*-Hochdruckofen⁴ durch Zusammenschmelzen der metallischen Komponenten und andererseits im Hochfrequenzofen. In beiden Fällen wurden Graphittiegel benützt. Die Kohlenstoffaufnahme in dem von uns vorzugsweise untersuchten Konzentrationsbereich war durchwegs sehr gering. Daneben sind Ti—Bi-Legierungen auch durch Sintern der Metallpulver bei 1100° C in abgeschlossenen Quarz-Ampullen hergestellt worden. In diesem Falle wurde aber teilweise eine Reaktion mit dem Quarz beobachtet, die zu Titansilizidbildung führt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Bildung von Ti_5Si_3 über die Gasphase SiO erfolgt⁵.

Ti—Sb

Eine gefügeanalytische Untersuchung von Proben mit 49,5; 52,0; 57,0; 63,0; 65,0; 68,0; 70,0; 74,0; 75,5; 78,0; 82,5; 86,5; 92,0 und 96,0 Atomproz. Ti lieferte wegen der z. T. beträchtlichen Neigung zum Zerrieseln nur wenige Anhaltspunkte. In Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen liegt $Ti_{1,2}Sb$ bei rund 57 Atomproz. Ti fast homogen vor. Ferner läßt sich eine Phase in vorzüglich ausgeprägten, tafeligen Kristallen bei etwa 70 Atomproz. Ti beobachten. Ihre Zusammensetzung entspricht ziemlich genau einer Formel $Ti_{2,5}Sb$; doch sei erwähnt, daß zwischen den sehr stabilen Kristallarten $Ti_{1,2}Sb$ und $Ti_{2,5}Sb$ leicht zerrieselbare Legierungen mit einem neuen Interferenzmuster auftraten. Das Existenzgebiet der instabilen Kristallart konnte jedoch nicht erfaßt werden, scheint aber bei hohen Temperaturen zu liegen. Möglicherweise handelt es sich um eine durch Sauerstoff stabilisierte Phase⁶. Auch im Gebiet bei hohem Titangehalt, wo die Pyrophorität bereits stark zurückgeht, tritt neben der *DO 19*-Phase noch eine Kristallart ziemlich nahe von Ti_4Sb auf⁷.

Ti—Bi

Legierungen mit folgenden Konzentrationen wurden untersucht: 10; 20; 30; 40; 50; 55; 60; 65; 70; 75; 80; 85 und 90 Atomproz. Ti. Infolge der teilweise sehr starken Zerrieselung bzw. Oxydation derartiger Legierungen erlauben Gefügebeobachtungen nur beschränkte Aussagen über den Erstarrungstypus. Bis 60 Atomproz. Ti sieht man in wachsender Menge neben der Wismut-Matrix plattenförmige Kristalle einer Phase

⁴ *H. Nowotny, E. Bauer und A. Stempf, Alfons Leon-Gedenkschrift, S. 63. Wien: Verlag Allg. Bau-Zeitung, 1951.*

⁵ Darüber wird später berichtet.

⁶ Beispiele für die Bildung stabiler ternärer Phasen in Gegenwart geringer Metalloidmengen wurden in jüngster Zeit in großer Zahl gefunden.⁷ Vgl. etwa *H. Nowotny und A. Wittmann, Radex-Rundschau 1957, 693.*

⁷ Weitere Einzelheiten bezüglich des Zustandsdiagramms sind der Dissertation von *A. Kohl, Technische Hochschule Wien, 1955, zu entnehmen.*

der Zusammensetzung Ti_2Bi . Diese Kristallart besitzt einen röntgenographisch feststellbaren Homogenitätsbereich, der zwischen 63 und 67 Atomproz. Ti liegt. Im Gegensatz zu $Ti_{2,5}Sb$ zerrieselt Ti_2Bi außergewöhnlich leicht, zeigt jedoch eine ebenso starke, wenn nicht noch kräftigere Reibungspyrophorität. Nach höheren Titangehalten zu besteht noch eine Phase Ti_4Bi , welche schon früher beobachtet und teilweise strukturell mit Ti_4Pb in Verbindung gebracht wurde. Allerdings dürfte der Bau von Ti_4Bi genetisch auch mit β -Titan zusammenhängen. Die Aufnahme von Sauerstoff durch Ti—Bi-Pyrophore erfolgt so rasch, daß man bei Glühbehandlungen in nicht völlig inerte Atmosphäre zu sauerstoffhaltigen Phasen gelangt; dabei wird bemerkenswerterweise fast immer metallisches Wismut freigesetzt⁸.

Die Kristallarten $Ti_{2,5}Sb$ und Ti_2Bi

Trotz der etwas unterschiedlichen Zusammensetzung zeigen die Röntgenaufnahmen dieser beiden Phasen Isotypie. Sie bilden im übrigen eine lückenlose Mischreihe, wie aus dem Gang der Gitterparameter (Tabelle 1) klar ersichtlich ist. Von beiden Kristallarten konnten DK-, von der $Ti_{2,5}Sb$ -Phase außerdem *Weissenberg*-Aufnahmen um die [110]- und [001]-Achse gemacht werden.

Tabelle 1. Gitterkonstanten von $Ti_{2,5}Sb$ und Ti_2Bi sowie von $Ti_{2-2,5}(Sb, Bi)$

	a ($kX-E$)	c ($kX-E$)	c/a	V ($kX-E$) ³
$Ti_{2,5}Sb$	4,00	14,5	3,63	232
Sb : Bi = 4,00	4,02	14,5	3,61	235
Sb : Bi = 1,00	4,03	14,5	3,60	236
Sb : Bi = 0,43	4,03	14,5	3,60	236
Sb : Bi = 0,11*	4,04	14,7	3,67	23,9
Ti_2Bi	4,04—4,07	14,5—14,5 ₄	3,60	237—240

Die Auswertung führt auf eine tetragonale Elementarzelle, welche wie bereits das Linienmuster auf eine enge Beziehung mit dem *C* 38-Typ hinweist. Diese Auffassung wird zudem durch das Bestehen analoger Nachbarphasen, wie z. B. Cr_2As , $Mn_2As(Sb)$, Fe_2As , Cu_2Sb , gestützt. Gegenüber der *C* 38-Struktur tritt jedoch eine Verdoppelung der c -Achse auf.

Mit einer pyknometrisch gemessenen Dichte von 5,90 g/ccm für $Ti_{2,5}Sb$ errechnet sich Z zu 3,4, das heißt, man gelangt zu einem vollständigen Gitter, sofern ein Teil der Sb-Plätze durch Titan gemäß:

⁸ Eine vollständige Durchrechnung ist in der Dissertation *H. Auer-Welsbach*, Universität Wien, 1957, gegeben. Vgl. auch Anm. 7.

* Schlecht vermeßbare Rückwärtsinterferenzen.

Ti₂(Ti_{0,15}Sb_{0,85}) besetzt wird. Z ergibt sich in diesem Falle — wie auch für Ti₂Bi — zu genau 4. Damit steht die Zahl der Atome auch mit jener der verdoppelten C-38-Zelle in Einklang.

Die beobachteten Auslöschungsgesetze: $h + k + l = 2n$ führen unter Berücksichtigung der Ähnlichkeit mit Mn₂Sb zur Raumgruppe D_{4h}^9 mit den Punktlagen a), b) und i). Eine derartige Anordnung ist auch in den speziellen Punktlagen des hemiedrischen Raumsystems S_4^2 möglich:

- 2 Ti in a);
- 2 Ti in b);
- 4 Ti in i) mit $z = 0,133$;
- 0,6 Ti + 3,4 Sb } in i) mit $z' = 0,353$.
- bzw. 4 Bi }

Zur Ermittlung der z -Parameter dienten die $(00l)$ -Reflexe bis (0014) auf einer Weissenberg-Aufnahme. Eine erste Näherung wurde durch eine Patterson-Analyse in der c -Achse (Tabelle 2), die weitere Schärfung mit Hilfe des Variabilitätsfeldes (z, z') für diese Reflexe erreicht. Bei

Tabelle 2. Intensitätsvergleich von $(00l)$ -Reflexen (Weissenberg-Aufnahme)

$(00l)$	$ S $ gem.	$ S $ ber.
(002)	0	0
(004)	11	8
(006)	17	20
(008)	17	20
(0010)	16	16
(0012)	9	5
(0014)	20	25

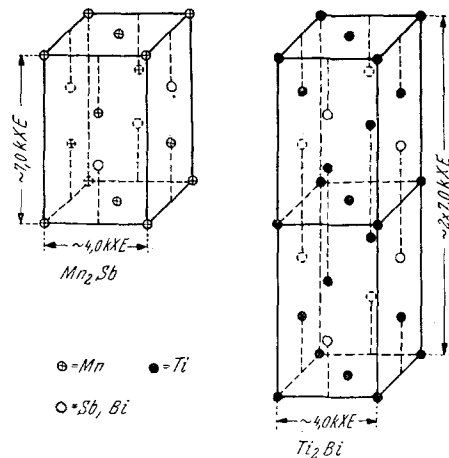


Abb. 1

DK-Aufnahmen von Ti_{2,5}Sb-Kristallarten beobachteten wir ausgeprägte Habituseffekte, die zu einer starken Intensitätsfälschung Anlaß geben. Insbesondere wird der (200) -Reflex merklich geschwächt.

Eine Berechnung der Intensitäten von Ti_{2,5}Sb bzw. Ti₂Bi geht einschließlich Indizierung aus Tabelle 3 hervor.

In Abb. 1 sind der C-38-Typ und die Ti₂Bi-Struktur gegenübergestellt. Die neue Zelle entsteht im wesentlichen durch eine einfache Spiegelung an der (001) -Ebene. Als interatomare Abstände ergeben sich in der Ti_{2,5}Sb-Phase: Ti—Ti = 2,80 bzw. Ti—Sb = 2,92 Å; in Ti₂Bi sind es 2,80 bzw. 2,87 Å für Ti—Ti und für Ti—Bi 2,94 bzw. 3,19 Å. Bei Be-

Tabelle 3. Auswertung der Pulveraufnahmen von $Ti_{2,5}Sb$ und Ti_2Bi (Cu-K α -Strahlung)

Index (hkl)	$Ti_{2,5}Sb$				Ti_2Bi			
	$10^3 \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \sin^2 \vartheta$ beob.	Int. ber.	Int. beob.	$10^3 \sin^2 \vartheta$ ber.	$10^3 \sin^2 \vartheta$ beob.	Int. ber.	Int. beob.
(002)	11,1	—	1,5	—	11,3	—	0,0	—
(101)	40,2	41,8	13,5	s	38,5	38,8	3,8	ms
(004)	45,6	46,8	15,0	s	45,2	45,4	3,3	ms
(103)	62,8	65,3	24,8	ms	61,1	61,0	6,4	m
(110)	75,1	76,9	25,5	ms	71,4	71,4	5,4	ms
(112)	86,4	88,4	21,1	ms	82,7	83,0	2,9	ms—s
(006)	101,6	104,9	11,8	s	101,7	99,6	1,5	ms
(105)	107,9	109,2	0,4	ss	106,3	—	0,0	—
(114)	120,3	122,6	73,0	st	116,6	116,2	6,7	st
(200)	150,4	152,7	30,8	m	142,8	142,8	3,3	ms
(202)	161,2	—	0,0	—	154,1	—	0,0	—
(107)	174,0	—	6,1	—	172,8	—	0,8	—
(116)	176,8	178,6	3,2	m	171,9	172,6	1,4	m
(008)	179,1		4,6		0,4			
(211)	189,0	189,4	3,2	ss	181,3	181,3	0,8	s
(204)	195,1	194,9	7,5	s	187,6	188,1	1,4	s—ss
(213)	212,8	216,1	8,8	s	209,9	203,3	1,9	ms
(206)	251,2	253,0	12,8	ms	244,5	242,5	1,3	ms
(118)	254,0		1,1		0,1			
(215)	257,2	—	0,1	—	249,1	—	0,2	—
(109)	264,1	262,2	3,0	s	264,1	263,7	0,3	sss
(0010)	280,0	280,8	1,0	ss	282,0	—	0,1	—
(220)	300,2	299,8	9,1	s	285,6	283,3	0,8	ms—s
(222)	311,0	—	0,0	—	296,9	—	0,0	—
(217)	324,8	329,0	4,3	ms	315,7	312,7	1,0	ms
(208)	329,2		6,3		0,6			
(301)	340,5	—	0,6	—	324,2	325,7	0,2	ss
(224)	345,1	345,5	3,1	ss	330,8	330,6	0,5	ss
(1110)	355,8	362,2	10,5	ms	351,4	350,5	1,2	mst
(303)	363,0		1,7		0,5			
(310)	375,8	—	4,1	—	350,0	—	0,7	—
(1011)	376,0	382,4	0,6	s diff.	374,3	370,6	0,2	s
(312)	385,5	—	3,6	—	368,3	—	0,3	—
(0012)	398,2	—	0,0	—	403,2	—	0,0	—
(226)	401,8	409,2	5,3	s	385,7	383,5	0,5	s—ss
(305)	408,0		0,3		—	390,1	—	0,0

rücksichtigung der vorliegenden Koordination sind diese Abstände mit der Summe metallischer Radien gut verträglich. Ähnlich wie bei der plattenförmigen Ausbildung von Mn_2Sb usw. steht auch hier die c -Achse senkrecht zu dieser stets sehr gut ausgeprägten, idiomorphen Fläche. Sie ist zugleich eine Spaltebene.

Was den statistischen Austausch von Titan- und Antimonbausteinen betrifft, so ist dieser keineswegs überraschend. Ein solcher liegt in der

Nachbarphase $Ti_{1,2}Sb$ vor, die im teilweise aufgefüllten NiAs-Typ kristallisiert, und auch in der Ti_4Sb -Phase substituieren Titanatome zum Teil das Antimon in der *DO* 19-Struktur.

Ti—Zr—Sb und Ti—Bi—Sn

Da die kristalchemischen Verhältnisse im Randsystem: Zr—Sb noch nicht genügend geklärt sind, beschränkten wir uns zunächst auf die Untersuchung der Ti—Sb-reichen, pyrophoren Legierungen. Es zeigt sich, daß in den Phasen $TiSb_2$, $Ti_{1,2}Sb$ und $Ti_{2,5}Sb$ Titan jeweils durch erhebliche Mengen an Zirkonium ersetzt werden kann. Insbesondere kann man in der $Ti_{2,5}Sb$ -Phase etwa die Hälfte von Titan durch Zirkonium austauschen. Während sich beim Austausch des Antimons durch Wismut praktisch die *a*-Achse allein ändert, vergrößert sich bei $(Ti, Zr)_{2,5}Sb$ im wesentlichen nur die *c*-Achse. Legierungen, welche diese Kristallart enthalten, zeichnen sich durch kräftigen Reibungspyrophorismus aus. Anzeichen für das Bestehen der leicht zerrieselbaren Phase „ Ti_2Sb “ findet man auch im Dreistoff: Ti—Zr—Sb. Bemerkenswert ist die homogene Aufnahme von Zinn in die Ti_2Bi -Phase. Der Austausch von Wismut durch Zinn erfolgt bis zu mehr als 10 Atomproz. Sn, doch übt Zinn dabei einen ungünstigen Einfluß auf den stark pyrophoren Charakter der Ti—Bi-Legierungen aus.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der *Treibacher Chemischen Werke A. G.*, Treibach/Kärnten, für die Unterstützung, welche sie diesen Arbeiten angedeihen ließ, den besten Dank auszusprechen.

Herrn Dr. *K. Komarek* sind wir für die Herstellung eines Teiles der Proben sehr verpflichtet.