

Ein Beitrag zum Dreistoff Titan-Molybdän-Bor

Von

A. Wittmann, H. Nowotny und H. Boller

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule und
dem Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Mai 1960)

Der Dreistoff wird auf Grund von Schmelzproben aufgeklärt. Eine röntgenographische Untersuchung, vorzugsweise auf den Schnitten: TiB_2-MoB_2 , $TiB-MoB$ und $Ti(3)B(2)-Mo_3B_2$, bestätigt die Mischphasenbildung der Boride sowie den Befund von *B. F. Decker* und *J. S. Kasper*, wonach TiB eine FeB -Struktur besitzt. Die Hochtemperaturform β - MoB mit CrB -Typ wird durch TiB als Mischkristall ($Ti_{\sim 0,5}Mo_{\sim 0,5}B$) nach tiefen Temperaturen zu stabilisiert. Die Hochtemperaturphase Mo_3B_2 wird als U_3Si_2 -Typ erkannt. Im Dreistoff verschiebt sich der Existenzbereich der Mischphase $(Ti, Mo)_3B_2$ bis zu einem Verhältnis $Ti:Mo \sim 1$ ebenfalls nach tieferen Temperaturen und schließt sich demnach den Kristallarten Me_3B_2 ($Me = V, Nb, Ta$) an. Die Hochtemperaturphase W_3B_2 scheint ebenfalls zu diesem Typ zu gehören. Das von *H. J. Beattie* beobachtete Doppelborid $MeMe'{}_2B_2$ ($Me = Cr, Fe, Ni; Me' = Ti, Mo, Al$) stellt einen geordneten U_3Si_2 -Typ dar. Die von *A. E. Palty*, *H. Margolin* und *J. P. Nielsen* beobachteten Interferenzen im Gebiete um 50 At% Bor, welche einem Ti_2B zugeschrieben werden, sind dem TiB zuzuordnen; die Existenz von Ti_2B und Ti_2B_5 ist zweifelhaft.

In letzter Zeit wurden einige Vertreter des U_3Si_2 -Typs bei hochschmelzenden Boriden gefunden¹. Auf Grund der Schräglinienbeziehung wurde auf die Existenz weiterer Phasen dieses Typs hingewiesen². Eine Durchsicht der Daten zeigt, daß auch die vor kurzem von *H. J. Beattie jr.*³ ermittelte Struktur eines Borides, das aus Super-

¹ *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, *Mh. Chem.* **89**, 220 (1958).

² *H. Nowotny*, *F. Holub* und *A. Wittmann*, *Proceed. NPL Sympos. Nr. 9, Physic. Chem. of Metals and Alloys*, Teddington 1958.

³ *H. J. Beattie jr.*, *Acta cryst.* **11**, 607 (1958).

legierungen (HS-88 und Incoloy 901 mit je 0,1% Bor) isoliert wurde, zum U_3Si_2 -Typ gehört. Eine Besonderheit besteht darin, daß bezüglich der beteiligten Metallatome eine geordnete Besetzung über die beiden nicht gleichwertigen Punktlagen erfolgt. Nach obigem Autor, der bereits auf die Geometrie dieses Typs, 3².4.3.4-Muster mit günstigster ebener Anordnung von Quadrat und zwei gleichseitigen Dreiecken⁴, aufmerksam macht, liegen die großen Metallatome wie Ti, Mo und Al in der vierzähligen Lage, die kleinen wie Cr, Fe und Ni in der zweizähligen Position. Im Sinne der früher gegebenen Auffassung von der Zusammenschachtelung eines kubisch raumzentrierten Gitters einerseits mit der Diboridzelle (C 32-Typ) anderseits, wäre demnach hier der A 2-Typ durch einen B 2-Typ zu ersetzen. Von der Mo_3B_2 -Phase war nur bekannt — Molybdän ist der Hauptbestandteil des Isolates aus der Superlegierung —, daß seine Struktur eine Verwandtschaft mit Cr_5B_3 (T 2-Typ) aufweisen soll⁵. Aus diesem Grunde war die Frage von Interesse, ob insbesondere durch Vermittlung eines Borides der 4a-Gruppe eine mit V_3B_2 usw. isotype Struktur stabilisiert wird.

Die Randsysteme

Ein ungefähres Zustandsschaubild vom Zweistoff: Molybdän—Bor stammt von *R. Steinitz, I. Binder* und *D. Moskowitz*⁶. Am metallreichsten ist die inkongruent schmelzende Phase Mo_2B mit C 16-Typ. Das Monoborid tritt als Tief- und Hochtemperaturmodifikation (δ - und β - MoB) mit kongruentem Schmelzpunkt auf. MoB_2 mit C 32-Typ wird als Hochtemperaturform gebildet und zerfällt bei tiefen Temperaturen eutektoid in Monoborid und Mo_2B_5 (eigener Typ).

Über den Zweistoff: Titan—Bor ist man durch eine Arbeit von *A. E. Palty, H. Margolin* und *J. P. Nielsen*⁷ teilweise unterrichtet. Danach soll Ti_2B als Hochtemperaturphase (etwa zwischen 1800 und 2200°C), ferner das inkongruent schmelzende Monoborid sowie das sehr stabile, kongruent schmelzende Diborid bestehen. Weiters wird noch die Existenz einer Kristallart „ Ti_2B_5 “ angegeben, deren Schmelzpunkt nicht bestimmt wurde⁸. Anzeichen für das Bestehen von Phasen mit einem Verhältnis $Ti:B = 3/2$ oder $5/3$ wurden nicht beobachtet. Die Angaben über höhere Boride (etwa TiB_{10})⁹ sind widerspruchsvoll.

⁴ Symbol nach *F. C. Frank*; vgl. Acta cryst. **12**, 483 (1959).

⁵ Vgl. *W. B. Pearson*, Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press 1958, S. 901.

⁶ *R. Steinitz, I. Binder* und *D. Moskowitz*, J. Metals **4**, 983 (1952).

⁷ *A. E. Palty, H. Margolin* und *J. P. Nielsen*, Trans. Amer. Soc. Met. **46**, 312 (1954).

⁸ *B. Post* und *F. W. Glaser*, J. Chem. Phys. **20**, 1050 (1952).

⁹ *H. M. Greenhouse, O. E. Accountius* und *H. H. Sigler*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5086 (1951).

Eigene Untersuchungen

Folgende Ausgangskomponenten wurden eingesetzt: Titan bzw. Titanhydrid von Metals Hydride, USA; Molybdän der Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol und Bor (mindestens 99%).

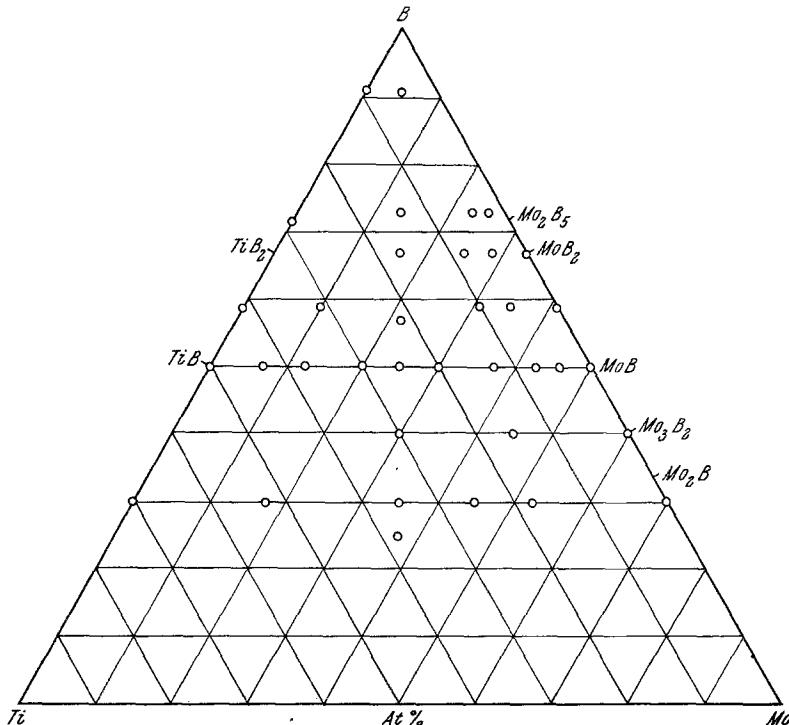


Abb. 1. Lage der Proben im Dreistoff Titan-Molybdän-Bor

Zu Pillen verpreßte Pulvergemische wurden in einen Fingertiegel aus Quarz eingebbracht. Die Preßlinge lagen auf einem Korundstückchen, um einen Angriff auf den Quarzriegel zu vermeiden. Die im Hochfrequenzofen eingeleitete Reaktion erfolgte unter gereinigtem Argon¹⁰ und war innerhalb 1—2 Min. abgeschlossen. Die so hergestellten Proben, die vom Sinterkorund mühelos abgetrennt werden konnten, erwiesen sich als homogen und zeigten praktisch keine Anlauffarben, etwa infolge Bildung von Ti(N, O).

Die Abb. 1 gibt die Lage der mehrfach angesetzten, gut reproduzierbaren Proben im Dreistoff an. Sämtliche Legierungen wurden unter Vakuum in Quarzröhren eingeschlossen und ca. 20 Stdn. bei 1200°C rekristallisiert. Durch die Temperung wurde keinerlei Verunreinigung eingeschleppt. Die Untersuchung erfolgte vorzugsweise auf röntgenographischem Wege (Pulveraufnahmen).

¹⁰ Das Argon wurde bei etwa 900°C über Titanschwamm geleitet.

Der Schnitt Mo_3B_2 — $\text{Ti}(3)\text{B}(2)$

Ansätze mit rd. 40 At% Bor ergaben in der Hauptsache das Monoborid, häufig waren noch ein (Ti, Mo)-Mischkristall und geringe Mengen Diborid feststellbar. Dieser Befund ist also ähnlich wie z. B. im System Nb—B bei der Herstellung von Nb_3B_2 . Demnach dürfte $(\text{Ti}, \text{Mo})_3\text{B}_2$ ebenfalls aus dem Monoborid $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{B}$ entstehen. Es wurden daher Legierungen mit einem geringeren Borgehalt (30 At%) erschmolzen. Darin war nunmehr die U_3Si_2 -Struktur eindeutig nachweisbar. Daneben traten geringe Mengen von Diborid und ein (Ti, Mo)-MK mit einer gegenüber reinem Molybdän um 0,25% vergrößerten Gitterkonstante auf, entsprechend einer ungefähren Zusammensetzung $\text{Ti}_{\sim 0,3}\text{Mo}_{\sim 0,7}$.

Die Isotypie von $(\text{Ti}, \text{Mo})_3\text{B}_2$ zu U_3Si_2 geht im übrigen auch aus dem charakteristischen Achsenverhältnis hervor. Nach Tab. 1 liegen die Gitterkonstanten z. B. von $(\text{Ti}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})_3\text{B}_2$ gemäß den Radien von Ti und Mo zwischen jenen von V_3B_2 und Nb_3B_2 .

Tabelle 1. Vertreter der U_3Si_2 -Struktur

	a [in $\text{kX} \cdot \text{E} \cdot$]	c	c/a
U_3Si_2	7,315	3,892	0,532
Th_3Si_2	7,820	4,145	0,529
Th_3Ge_2	7,955	4,161	0,532
Th_3Al_2	8,13	4,22	0,518
V_3B_2	5,73 ₅	3,02 ₆	0,528
Nb_3B_2	6,17 ₃	3,27 ₄	0,530
Ta_3B_2	6,17 ₂	3,28 ₀	0,532
Mo_3B_2	5,99	3,14	0,524
$(\text{Ti}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})_3\text{B}_2$	5,99	3,15	0,526
$\text{MeMe}'_2\text{B}_3^*$	5,72—5,78 ₃	3,11—3,13 ₄	0,543—0,542

* Me = Cr, Fe, Ni; Me' = Ti, Mo, Al.

In der Folge zeigte sich, daß auch die Hochtemperaturphase Mo_3B_2 selber im U_3Si_2 -Typ kristallisiert (Tab. 1). Mit dem Ersatz von Molybdän durch Titan wird jedoch eine Stabilisierung dieser Phase nach tiefen Temperaturen zu erreicht. So läßt sich beispielsweise die $(\text{Mo}, \text{Ti})_3\text{B}_2$ -Phase bei $\text{Ti}/\text{Mo} = 1/4$ auch nach Glühung bei 1200°C nachweisen. Vermutlich kristallisiert auch die Hochtemperaturphase W_3B_2 im gleichen Typ, wie eine neuerliche Durchsicht von Debyeogrammen in diesem Bereich von W—B-Legierungen ergab.

In der Phase Mo_2B wird Molybdän durch Titan ausgetauscht, was aus der Änderung des Achsenverhältnisses hervorgeht. Gegenüber den Gitterparametern für Mo_2B : $a = 5,53_3$; $c = 4,71_9$ mit $c/a = 0,85_3$, die mit den Literaturwerten gut übereinstimmen¹¹, findet man für die Probe

¹¹ R. Kiessling, Acta chem. scand. 1, 893 (1947).

$(\text{Ti}_{0,25}\text{Mo}_{0,75})_2\text{B}$: $a = 5,524$; $c = 4,724$ mit $c/a = 0,855$. Bei einer Zusammensetzung $\text{Ti}/\text{Mo} = 9/5$ ist auf diesem Schnitt obige Phase röntgenographisch jedoch nicht mehr zu beobachten.

Das Gebiet um „ Ti_2B “ ist noch nicht völlig aufgeklärt. Hier werden verschiedene Angaben über die Struktur dieser Phase gemacht. Sowohl *B. Post* und *F. W. Glaser*⁸ wie auch *A. E. Palty* und Mitarb.⁷ geben eine tetragonale Indizierung für „ Ti_2B “ an. Es zeigt sich aber, daß die oben herangezogenen Interferenzen hinsichtlich der Abstände und Intensitäten einwandfrei durch die TiB -Phase wiedergegeben werden können; deren Struktur wurde von *B. F. Decker* und *J. S. Kasper*¹² erst zu einem späteren Zeitpunkt aufgeklärt. Die außerdem erwogene Überstruktur mit gegenüber dem A 3-Typ (α -Titan) verdoppelter a -Achse¹³ entzog sich bisher einem Nachweis. Im übrigen würde eine derartige Überstruktur (z. B. DO 19-Typ)¹⁴ eher auf eine Ti-reichere Zusammensetzung als „ Ti_2B “ hinweisen.

Der Schnitt TiB—MoB

Die δ - MoB -Phase wurde bestätigt. Diese Kristallart löst geringe Mengen TiB unter Volumvergrößerung, doch enthalten abgeschreckte Proben durchweg weniger gelöstes TiB als getemperte. Die Hochtemperaturform, die man durch Abschrecken leicht erhalten kann, entspricht zweifelsfrei dem von *Steinitz* und Mitarb. gefundenen CrB -Typ; allerdings finden wir eine wesentlich kleinere b -Achse.

Im Mittelbereich tritt eine Mischphase $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{B}$ mit CrB -Struktur auf. Es wird also β - MoB ebenfalls durch TiB -Zusatz nach tiefen Temperaturen zu stabilisiert. Demnach schiebt sich der CrB -Typ zwischen das Monoborid mit FeB -Typ und δ - MoB . Interessant ist, daß auch hier die Monoboridstruktur der 5a-Gruppe bevorzugt wird und zwischen den 4a- und 6a-Metallen vermittelt. Das Monoborid mit CrB -Struktur besitzt einen merklichen homogenen Bereich. Den Gang der Gitterparameter an den getemperten Proben (rd. 1250° C) zeigt Abb. 2. Bemerkenswert ist, daß die c -Achse unverändert bleibt, was mit der Lage der Borketten entlang dieser Richtung erklärt werden kann. Der Bereich liegt bei dieser Temperatur zwischen $(\text{Ti}_{0,4}\text{Mo}_{0,6})\text{B}$ und $(\text{Ti}_{0,55}\text{Mo}_{0,45})\text{B}$; er verschiebt sich naturgemäß mit zunehmender Temperatur nach der Mo-Seite und endet bei β - MoB .

Auf der TiB -Seite konnte der Befund von *B. F. Decker* und *J. S. Kasper*¹², wonach TiB im FeB -Typ kristallisiert, bestätigt werden. Die von uns beobachteten Gitterparameter weichen nur unwesentlich nach etwas kleineren Werten ab. Während die Restmengen an Diborid auf der Moreichen Seite der Monoboride beim Temperiern verschwinden, bildet sich

¹² *B. F. Decker* und *J. S. Kasper*, Acta cryst. **7**, 77 (1954).

¹³ *P. Ehrlich*, Z. anorg. allg. Chem. **259**, 1 (1949).

¹⁴ Vgl. auch *H. R. Odgen* und *R. I. Jaffee*, Trans AIME **191**, 335 (1951).

aus Ti-reichen Monoboriden (FeB-Typ) bevorzugt die Diborid-Phase. TiB löst MoB unter Gitterverkleinerung bis etwa $(\text{Ti}_{0,75}\text{Mo}_{0,25})\text{B}$, wie aus

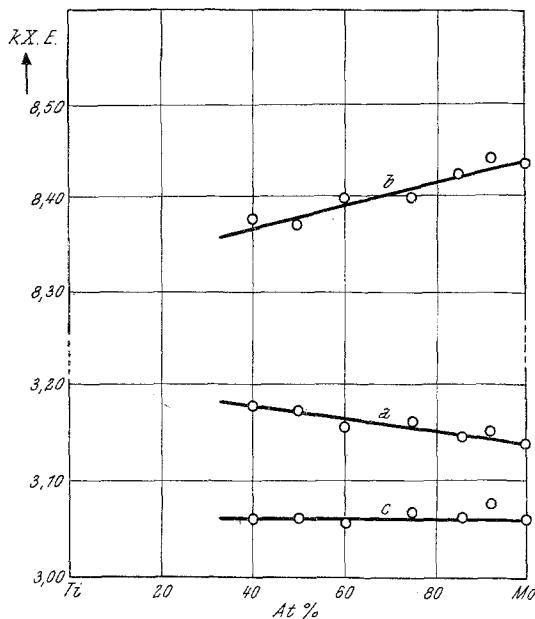


Abb. 2. Gitterkonstanten von $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{B}$; (CrB-Typ)

Tab. 2 zu ersehen ist. In diesem Falle bleibt die b -Achse unverändert, was wieder durch die starren Borketten, welche beim FeB-Typ parallel zur [010]-Richtung liegen, seine Deutung findet.

Tabelle 2. $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{B}$: Gitterparameter (FeB-Typ)

Zusammensetzung			a	b	c
Ti	Mo [in At%]	B	[in $\text{kX} \cdot \text{E} \cdot$]		
50	0	50	6,09 ₃	3,04 ₂	4,54 ₂
43	7	50	6,03 ₇	3,04 ₂	4,53 ₇
37,5	12,5	50	6,01 ₆	3,04 ₂	4,53 ₀

Der Schnitt TiB_2 — MoB_2

Während TiB_2 eine über den gesamten Temperaturbereich besonders stabile Phase ist, tritt MoB_2 (C 32-Typ) nur als Hochtemperaturphase auf. Bei tiefen Temperaturen besteht nach R. Kiesling¹¹ bzw. Steinitz und Mitarb. eine andere, kompliziertere Schichtabfolge, die zu einer Zusammensetzung Mo_2B_5 führt. Ein in der Literatur angegebenes, entsprechendes Ti_2B_5 ⁸ mit einer W_2B_5 -ähnlichen Struktur konnte bis jetzt

trotz wiederholter Bemühungen nicht gefunden werden. Proben auf obigem Schnitt bestätigen bei $(\text{Ti}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})\text{B}_2$ die Angaben von *B. Post, F. W. Glaser und D. Moskowitz*¹⁵; aber auch abgeschreckte, Mo-reichere Proben zeigen im Röntgenogramm vornehmlich den C 32-Typ. Die Extrapolation der Gitterparameter führt auf die für MoB_2 gefundenen Werte, insbesondere nimmt das Achsenverhältnis c/a mit zunehmendem Mo-Gehalt deutlich ab (Tab. 3). Auch hier fällt auf, daß die a -Achse praktisch

Tabelle 3. $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{B}_2$: Gitterparameter

Ti	Mo [in At %]	B	Zusammensetzung		c/a
			a	c [in $\text{kX} \cdot \text{E} \cdot$]	
33,3	0,0	66,7	3,030	3,231	1,067
16,7	16,7	66,7	3,038	3,201	1,053
8,3	25,0	66,7	3,034	3,182	1,048
4,7	28,6	66,7	3,035	3,076	1,013
0,0	33,3	66,7	3,035	3,060	1,008
21,4	21,4	57,2	3,022	3,163	1,045
0,0	41,0	59,0	3,039	3,058	1,006
0,0	50,0	50,0	3,039	3,032	0,998

gleich bleibt, d. h. es ändern sich die Me—B-, nicht aber die B—B-Abstände in den Bornetzen. Aus einer heterogenen Legierung mit 66 At% Bor ergibt sich für MoB_2 ein noch kleinerer c -Wert und damit ein sehr niedriges Achsenverhältnis $c/a = 1,008$. Dies röhrt vom ausgedehnten homogenen Bereich der binären Phase MoB_2 her (Tab. 3), ähnlich wie dies auch bei der Tieftemperaturform Mo_2B_5 der Fall ist. Dieser Befund wird auch durch Mo-reiche Proben mit einem zwischen Mono- und Di-borid liegendem Borgehalt bestätigt. In nicht oder nur mäßig abgeschreckten Proben tritt in diesem Bereich Mo_2B_5 in zunehmendem Maße auf. Wie bereits *Steinitz* und Mitarb. fanden, soll in der Mo_2B_5 -Struktur ein erheblicher Bor-Defekt vorliegen.

Von besonderem Interesse ist die Bildung von Zwischenstufen in Richtung auf Mo_2B_5 . Es zeigt sich nämlich, daß in Mo-reichen (Mo, Ti) B_2 -Mischkristallen, welche in Legierungen mit entsprechend geringem Bor-gehalt auftreten, typische Anzeichen für das Bestehen einer Wechselstruktur vorliegen. Die Interferenzen $(000l)$ sowie $(hkil)$ sind diffus, während die Prismenebenen $(hki0)$ scharf bleiben. Etwas anderer Art ist das Verhalten bei höheren Bor-Konzentrationen. Hier findet man Aufspaltungen, die teilweise auf das Vorhandensein von mehreren Teilgittern hinweisen. Eine Analyse dieses Sachverhaltes wird später erfolgen.

Die vorliegenden Befunde sind als Temperaturschnitte in der Abb. 3 vereinigt.

¹⁵ *B. Post, F. W. Glaser und D. Moskowitz, Acta met. 2, 20 (1954).*

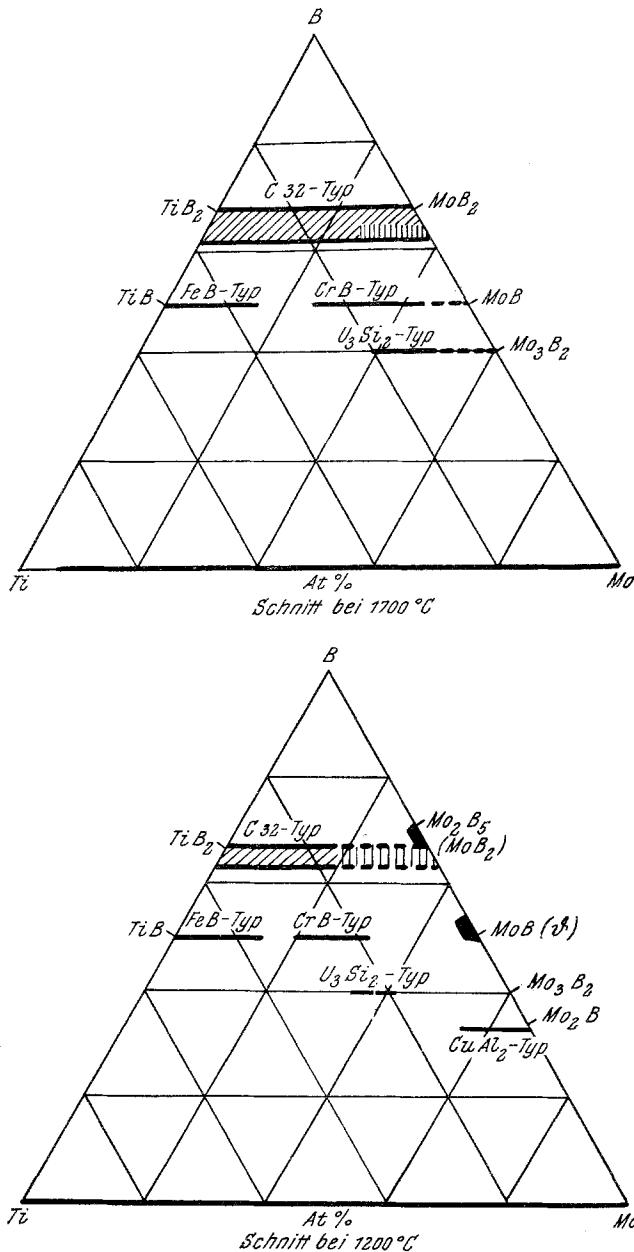


Abb. 3. Lage der Borid-Phasen im Dreistoff Ti—Mo—B

Diese Untersuchung wurde durch das US Government, Contract Nr. DA-91-591-EUC-1009 unterstützt.