

# 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:  $\text{TiB}_2$ — $\text{MoB}_2$ ,  $\text{TiB}$ — $\text{MoB}$  und  $\text{Ti(3)B(2)}$ — $\text{Mo}_3\text{B}_2$ , bestätigt die Mischphasenbildung der Boride sowie den Befund von B. F. Decker und J. S. Kasper, wonach  $\text{TiB}$  eine  $\text{FeB}$ -Struktur besitzt. Die Hochtemperaturform  $\beta$ - $\text{MoB}$  mit  $\text{CrB}$ -Typ wird durch  $\text{TiB}$  als Mischkristall  $(\text{Ti}_{\sim 0,5}\text{Mo}_{\sim 0,5})\text{B}$  nach tiefen Temperaturen zu stabilisiert. Die Hochtemperaturphase  $\text{Mo}_3\text{B}_2$  wird als  $\text{U}_3\text{Si}_2$ -Typ erkannt. Im Dreistoff verschiebt sich der Existenzbereich der Mischphase  $(\text{Ti},\text{Mo})_3\text{B}_2$  bis zu einem Verhältnis  $\text{Ti}:\text{Mo} \sim 1$  ebenfalls nach tieferen Temperaturen und schließt sich demnach den Kristallarten  $\text{Me}_3\text{B}_2$  ( $\text{Me} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) an. Die Hochtemperaturphase  $\text{W}_3\text{B}_2$  scheint ebenfalls zu diesem Typ zu gehören. Das von H. J. Beattie beobachtete Doppelborid  $\text{MeMe}'_2\text{B}_2$  ( $\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ;  $\text{Me}' = \text{Ti}, \text{Mo}, \text{Al}$ ) stellt einen geordneten  $\text{U}_3\text{Si}_2$ -Typ dar. Die von A. E. Palty, H. Margolin und J. P. Nielsen beobachteten Interferenzen im Gebiete um 50 At% Bor, welche einem  $\text{Ti}_2\text{B}$  zugeschrieben werden, sind dem  $\text{TiB}$  zuzuordnen; die Existenz von  $\text{Ti}_2\text{B}$  und  $\text{Ti}_2\text{B}_5$  ist zweifelhaft.

In letzter Zeit wurden einige Vertreter des  $\text{U}_3\text{Si}_2$ -Typs bei hochschmelzenden Boriden gefunden<sup>1</sup>. Auf Grund der Schräglinienbeziehung wurde auf die Existenz weiterer Phasen dieses Typs hingewiesen<sup>2</sup>. Eine Durchsicht der Daten zeigt, daß auch die vor kurzem von H. J. Beattie jr.<sup>3</sup> ermittelte Struktur eines Borides, das aus Super-

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

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

<sup>3</sup> 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,  $3^2.4.3.4$ -Muster mit günstigster ebener Anordnung von Quadrat und zwei gleichseitigen Dreiecken<sup>4</sup>, 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 Zusammenschichtung eines kubisch raumzentrierten Gitters einerseits mit der Diboridzelle (C 32-Typs) andererseits, 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 soll<sup>5</sup>. 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<sup>6</sup>. Am metallreichsten ist die inkongruent schmelzende Phase  $Mo_2B$  mit C 16-Typ. Das Monoborid tritt als Tief- und Hochtemperaturmodifikation ( $\delta$ - und  $\beta$ -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<sup>7</sup> 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 wurde<sup>8</sup>. 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  $TiB_{10}$ )<sup>9</sup> sind widerspruchsvoll.

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

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

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

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

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

<sup>9</sup> 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%).

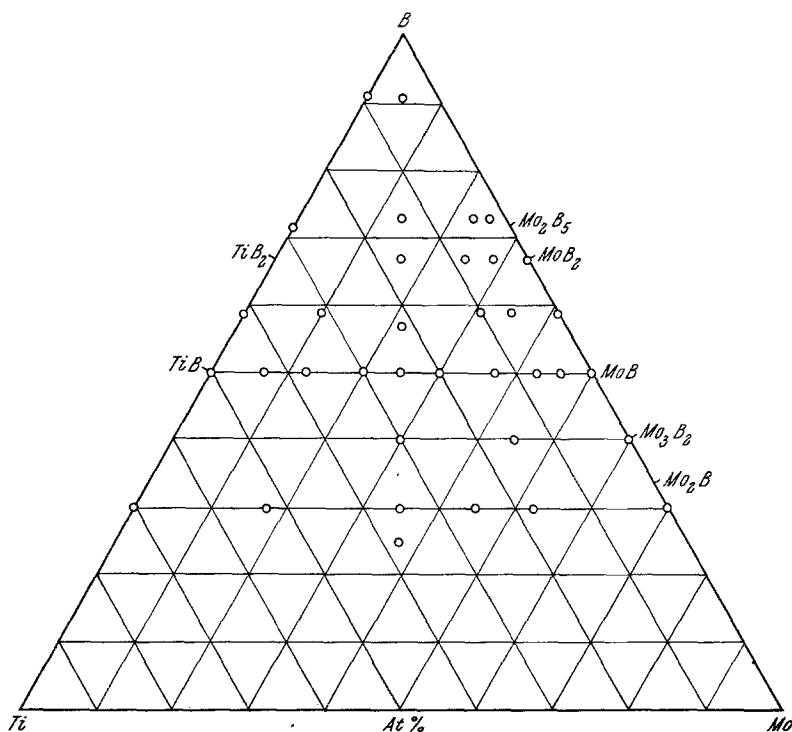


Abb. 1. Lage der Proben im Dreistoff Titan-Molybdän-Bor

Zu Pillen verpreßte Pulvergemische wurden in einen Fingertiegel aus Quarz eingebracht. Die Preßlinge lagen auf einem Korundstückchen, um einen Angriff auf den Quarztiegel zu vermeiden. Die im Hochfrequenzofen eingeleitete Reaktion erfolgte unter gereinigtem Argon<sup>10</sup> 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).

<sup>10</sup> Das Argon wurde bei etwa 900° C über Titanschwamm geleitet.

Der Schnitt  $\text{Mo}_3\text{B}_2$ — $\text{Ti}(3)\text{B}(2)$ 

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  $\text{Nb}_3\text{B}_2$ . Demnach dürfte  $(\text{Ti}, \text{Mo})_3\text{B}_2$  ebenfalls aus dem Monoborid (Ti, Mo)B entstehen. Es wurden daher Legierungen mit einem geringeren Borgehalt (30 At%) erschmolzen. Darin war nunmehr die  $\text{U}_3\text{Si}_2$ -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  $\text{U}_3\text{Si}_2$  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  $\text{V}_3\text{B}_2$  und  $\text{Nb}_3\text{B}_2$ .

Tabelle 1. Vertreter der  $\text{U}_3\text{Si}_2$ -Struktur

	$a$ [in $\text{kX} \cdot \text{E} \cdot$ ]	$c$	$c/a$
$\text{U}_3\text{Si}_2$ .....	7,315	3,892	0,532
$\text{Th}_3\text{Si}_2$ .....	7,820	4,145	0,529
$\text{Th}_3\text{Ge}_2$ .....	7,955	4,161	0,532
$\text{Th}_3\text{Al}_2$ .....	8,13	4,22	0,518
$\text{V}_3\text{B}_2$ .....	5,73 <sub>5</sub>	3,02 <sub>6</sub>	0,528
$\text{Nb}_3\text{B}_2$ .....	6,17 <sub>3</sub>	3,27 <sub>4</sub>	0,530
$\text{Ta}_3\text{B}_2$ .....	6,17 <sub>2</sub>	3,28 <sub>0</sub>	0,532
$\text{Mo}_3\text{B}_2$ .....	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 <sub>3</sub>	3,11—3,13 <sub>4</sub>	0,543—0,542

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

In der Folge zeigte sich, daß auch die Hochtemperaturphase  $\text{Mo}_3\text{B}_2$  selber im  $\text{U}_3\text{Si}_2$ -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  $1200^\circ \text{C}$  nachweisen. Vermutlich kristallisiert auch die Hochtemperaturphase  $\text{W}_3\text{B}_2$  im gleichen Typ, wie eine neuerliche Durchsicht von Debyeogrammen in diesem Bereich von W—B-Legierungen ergab.

In der Phase  $\text{Mo}_2\text{B}$  wird Molybdän durch Titan ausgetauscht, was aus der Änderung des Achsenverhältnisses hervorgeht. Gegenüber den Gitterparametern für  $\text{Mo}_2\text{B}$ :  $a = 5,53_3$ ;  $c = 4,71_9$  mit  $c/a = 0,85_3$ , die mit den Literaturwerten gut übereinstimmen<sup>11</sup>, findet man für die Probe

<sup>11</sup> 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 „ $\text{Ti}_2\text{B}$ “ ist noch nicht völlig aufgeklärt. Hier werden verschiedene Angaben über die Struktur dieser Phase gemacht. Sowohl *B. Post* und *F. W. Glaser*<sup>8</sup> wie auch *A. E. Palty* und Mitarb.<sup>7</sup> geben eine tetragonale Indizierung für „ $\text{Ti}_2\text{B}$ “ an. Es zeigt sich aber, daß die oben herangezogenen Interferenzen hinsichtlich der Abstände und Intensitäten einwandfrei durch die  $\text{TiB}$ -Phase wiedergegeben werden können; deren Struktur wurde von *B. F. Decker* und *J. S. Kasper*<sup>12</sup> erst zu einem späteren Zeitpunkt aufgeklärt. Die außerdem erwogene Überstruktur mit gegenüber dem A 3-Typ ( $\alpha$ -Titan) verdoppelter  $a$ -Achse<sup>13</sup> entzog sich bisher einem Nachweis. Im übrigen würde eine derartige Überstruktur (z. B. DO 19-Typ)<sup>14</sup> eher auf eine Ti-reichere Zusammensetzung als „ $\text{Ti}_2\text{B}$ “ hinweisen.

#### Der Schnitt $\text{TiB}$ — $\text{MoB}$

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

Im Mittelbereich tritt eine Mischphase  $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{B}$  mit  $\text{CrB}$ -Struktur auf. Es wird also  $\beta$ - $\text{MoB}$  ebenfalls durch  $\text{TiB}$ -Zusatz nach tiefen Temperaturen zu stabilisiert. Demnach schiebt sich der  $\text{CrB}$ -Typ zwischen das Monoborid mit  $\text{FeB}$ -Typ und  $\delta$ - $\text{MoB}$ . Interessant ist, daß auch hier die Monoboridstruktur der 5a-Gruppe bevorzugt wird und zwischen den 4a- und 6a-Metallen vermittelt. Das Monoborid mit  $\text{CrB}$ -Struktur besitzt einen merklichen homogenen Bereich. Den Gang der Gitterparameter an den getemperten Proben (rd.  $1250^\circ\text{C}$ ) 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  $\beta$ - $\text{MoB}$ .

Auf der  $\text{TiB}$ -Seite konnte der Befund von *B. F. Decker* und *J. S. Kasper*<sup>12</sup>, wonach  $\text{TiB}$  im  $\text{FeB}$ -Typ kristallisiert, bestätigt werden. Die von uns beobachteten Gitterparameter weichen nur unwesentlich nach etwas kleineren Werten ab. Während die Restmengen an Diborid auf der Mo-reichen Seite der Monoboride beim Tempern verschwinden, bildet sich

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

<sup>13</sup> *P. Ehrlich*, *Z. anorg. allg. Chem.* **259**, 1 (1949).

<sup>14</sup> 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

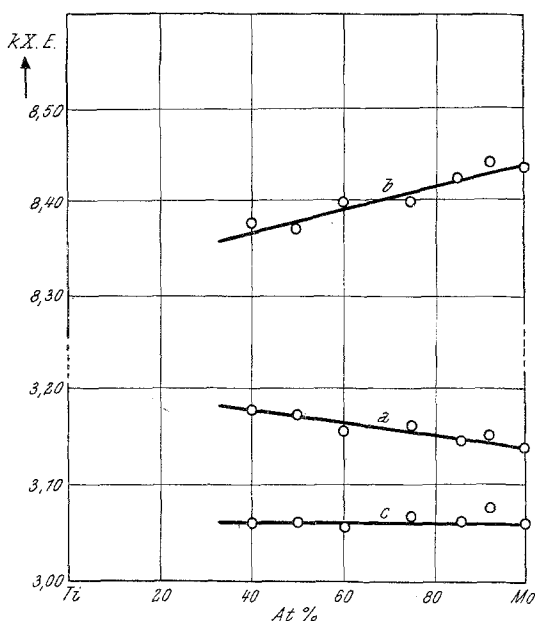


Abb. 2. Gitterkonstanten von  $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{B}$ ; (CrB-Typ)

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			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Ti	Mo [in At %]	B	[in kX · E · ]		
50	0	50	6,09 <sub>3</sub>	3,04 <sub>2</sub>	4,54 <sub>2</sub>
43	7	50	6,03 <sub>7</sub>	3,04 <sub>2</sub>	4,53 <sub>7</sub>
37,5	12,5	50	6,01 <sub>6</sub>	3,04 <sub>2</sub>	4,53 <sub>0</sub>

### Der Schnitt $\text{TiB}_2$ — $\text{MoB}_2$

Während  $\text{TiB}_2$  eine über den gesamten Temperaturbereich besonders stabile Phase ist, tritt  $\text{MoB}_2$  (C 32-Typ) nur als Hochtemperaturphase auf. Bei tiefen Temperaturen besteht nach R. Kiessling<sup>11</sup> bzw. Steinitz und Mitarb. eine andere, kompliziertere Schichtabfolge, die zu einer Zusammensetzung  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  führt. Ein in der Literatur angegebenes, entsprechendes  $\text{Ti}_2\text{B}_5$ <sup>8</sup> mit einer  $\text{W}_2\text{B}_5$ -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*<sup>15</sup>; aber auch abgeschreckte, Mo-reichere Proben zeigen im Röntgenogramm vornehmlich den C 32-Typ. Die Extrapolation der Gitterparameter führt auf die für  $\text{MoB}_2$  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

Zusammensetzung			$a$ $c$		$c/a$
Ti	Mo [in At %]	B	[in kX · E · ]		
33,3	0,0	66,7	3,03 <sub>0</sub>	3,23 <sub>1</sub>	1,06 <sub>7</sub>
16,7	16,7	66,7	3,03 <sub>8</sub>	3,20 <sub>1</sub>	1,05 <sub>3</sub>
8,3	25,0	66,7	3,03 <sub>4</sub>	3,18 <sub>2</sub>	1,04 <sub>8</sub>
4,7	28,6	66,7	3,03 <sub>5</sub>	3,07 <sub>6</sub>	1,01 <sub>3</sub>
0,0	33,3	66,7	3,03 <sub>5</sub>	3,06 <sub>0</sub>	1,00 <sub>8</sub>
21,4	21,4	57,2	3,02 <sub>2</sub>	3,16 <sub>3</sub>	1,04 <sub>5</sub>
0,0	41,0	59,0	3,03 <sub>9</sub>	3,05 <sub>8</sub>	1,00 <sub>6</sub>
0,0	50,0	50,0	3,03 <sub>9</sub>	3,03 <sub>2</sub>	0,99 <sub>8</sub>

gleich bleibt, d. h. es ändern sich die Me—B-, nicht aber die B—B-Abstände in den Bor-netzen. Aus einer heterogenen Legierung mit 66 At% Bor ergibt sich für  $\text{MoB}_2$  ein noch kleinerer  $c$ -Wert und damit ein sehr niedriges Achsenverhältnis  $c/a = 1,008$ . Dies rührt vom ausgedehnten homogenen Bereich der binären Phase  $\text{MoB}_2$  her (Tab. 3), ähnlich wie dies auch bei der Tieftemperaturform  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  der Fall ist. Dieser Befund wird auch durch Mo-reiche Proben mit einem zwischen Mono- und Diborid liegendem Borgehalt bestätigt. In nicht oder nur mäßig abgeschreckten Proben tritt in diesem Bereich  $\text{Mo}_2\text{B}_5$  in zunehmendem Maße auf. Wie bereits *Steinitz* und Mitarb. fanden, soll in der  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ -Struktur ein erheblicher Bor-Defekt vorliegen.

Von besonderem Interesse ist die Bildung von Zwischenstufen in Richtung auf  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ . Es zeigt sich nämlich, daß in Mo-reichen  $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{B}_2$ -Mischkristallen, welche in Legierungen mit entsprechend geringem Borgehalt auftreten, typische Anzeichen für das Bestehen einer Wechselstruktur vorliegen. Die Interferenzen  $(000l)$  sowie  $(hki0)$  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.

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

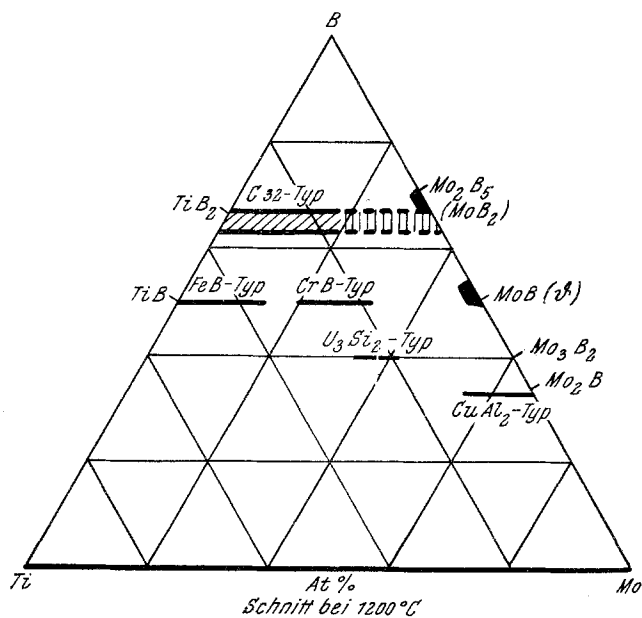
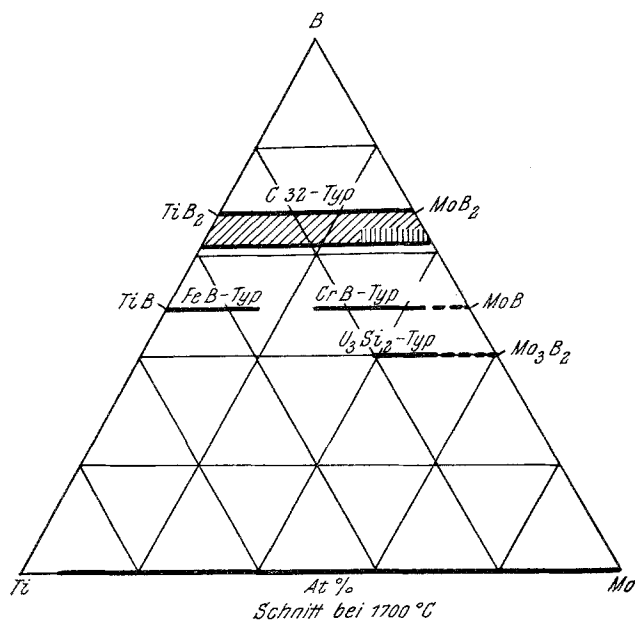


Abb. 3. Lage der Borid-Phasen im Dreistoff Ti—Mo—B

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