

Untersuchungen in Systemen: Übergangsmetall (*T*)—Bor—Aluminium

Von

W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien und der
Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol

(Eingegangen am 22. April 1964)

Legierungen in den Dreistoffen Ti(Zr, Hf)—B—Al werden durch Heißpressen und Homogenisieren, teilweise durch Reaktion der kaltgepreßten Ansätze bei 1200°C hergestellt. Der Aufbau bei etwa dieser Temperatur ist im wesentlichen durch die Gleichgewichte zwischen den Diboriden der Übergangsmetalle und AlB_2 , Aluminium sowie den Aluminiden gekennzeichnet. Es wird keinerlei Löslichkeit in den binären Phasen beobachtet, doch treten in den Systemen Zr—B—Al und Hf—B—Al die Bor-stabilisierten Phasen $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{B}_x$ und $\text{Hf}_5\text{Al}_3\text{B}_x$ mit teilweise aufgefülltem Mn_5Si_3 -Typ sowie eine μ -Phase $\text{Hf}_{0,45}\text{Al}_{0,50}\text{B}_{0,05}$ auf.

Boride, insbesondere die Diboride der Übergangsmetalle, beanspruchen seit neuerer Zeit vor allem im Hinblick auf ihr Verhalten gegenüber flüssigen Metallen, wie z. B. Aluminium, erhebliches technisches Interesse. Es wurden deshalb orientierende Untersuchungen über die auftretenden Phasenverhältnisse in den Dreistoffen: {Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}—Bor—Aluminium durchgeführt; darüber hinaus sollten diese mit analogen Systemen vom Typ: *T* (Übergangsmetall)—Bor—Kohlenstoff; *T*—Bor—Silicium; *T*—Aluminium—Kohlenstoff und *T*—Aluminium—Silicium verglichen werden.

Zumeist existiert in solchen Dreistoffen eine beherrschende Kristallart; diese ist bei den Carbiden das Monocarbid, bei Boriden häufig das Diborid, doch kommt es gelegentlich auch zu einem systematischen Stabilitätswechsel wie etwa bei den Siliciden, wo das Disilicid in der 6a-Gruppe, die $D\ 8_8$ -Phase (bzw. teilweise aufgefüllte Mn_5Si_3 -Struktur) bei der 4a-Gruppe dominiert.

Die Zweistoffaluminide obiger Übergangsmetalle sind insofern bemerkenswert, als bei Niob und Tantal σ -Phasen auftreten. Im Falle von Zirkonium und Hafnium bestehen unter den zahlreichen Aluminiden *Laves*phasen. Demnach vermittelt Aluminium bereits in starkem Maße den Übergang zu typisch metallischen Strukturen, für welche das Nahpackungs- oder Fernpackungsprinzip (Polyederstrukturen) gültig ist. Zugleich sollte die Frage geprüft werden, ob hier ternäre Boride ähnlich wie die Komplexcarbide (H-Phasen usw.) existieren.

Die Dreistoffe: {Ti, Zr, Hf}—B—Al

In den Zweistoffen: {Ti, Zr, Hf}—Bor wurden die in der Literatur angeführten Phasen, nämlich die Diboride TiB_2 , ZrB_2 und HfB_2 sowie TiB mit FeB-Typ erneut bestätigt. Da sämtliche Proben heißgepreßt und bei 1200°C homogenisiert waren, ließen sich die Hochtemperaturphasen ZrB_{12} und HfB_{12} in den so hergestellten Proben nicht beobachten.

Hinsichtlich der Aluminidsysteme konnten die meisten der bereits bekannten Phasen wieder aufgefunden werden, so bei: Ti—Al die Kristallarten TiAl_3 , TiAl und Ti_{2-3}Al . Sichere Anzeichen für das Bestehen weiterer Phasen ergaben sich nicht, allerdings tritt bei einer nachgeschalteten zweiten Heißpressung die H-Phase Ti_2AlN durch Aufnahme von Stickstoff in Erscheinung. Diese H-Phase stimmt hinsichtlich der Parameter $a = 2,99_2$, $c = 13,61 \text{ \AA}$ und $c/a = 4,56$ mit den früher ermittelten Werten völlig überein¹. Möglicherweise existiert noch eine weitere C- oder N-stabilisierte Ti—Al-Phase bei Al-Gehalten um 70 At%.

Im System: Zr—Al ließen sich mit Ausnahme von Zr_3Al , Zr_4Al_3 , Zr_5Al_4 und ZrAl alle übrigen Phasen nachweisen. Abgesehen von der für die Bildung dieser Phasen nicht günstigen einheitlichen Glühtemperatur 1200°C , sind die Proben um 50 At% besonders empfindlich gegen Kohlenstoff, da die stabile $\text{Zr}_5\text{Al}_3(\text{C})$ -Phase mit D 8_8 -Typ alle Nachbarphasen unterdrückt. Zr_3Al existiert andererseits nur unterhalb 975°C , Zr_4Al_3 unterhalb 1000°C .

Bei Hafnium—Aluminium konnten Hf_4Al_3 und Hf_2Al weder in heißgepreßten Proben noch in Legierungen gefunden werden, die kalt gepreßt und durch Abreagieren bei 1200°C hergestellt wurden. Anstelle von Hf_2Al wurde wieder die Phase $\text{Hf}_5\text{Al}_3(\text{X})$ festgestellt, die sich bereits in Gegenwart sehr geringer Mengen an Stickstoff oder Sauerstoff bildet.

Die Gitterparameter der hier betrachteten binären Phasen stimmen mit den Literaturdaten so gut überein, daß auf eine Wiedergabe der neuen Meßwerte verzichtet werden kann.

Bezüglich des Randsystems: Al—B sei bemerkt, daß sowohl AlB_2 wie auch AlB_{12} nachgewiesen werden konnte, allerdings bildet sich das

¹ W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 1198 (1963).

Diborid nach obigem Herstellungsverfahren nur sehr langsam. Proben mit Ansatz gemäß 66,6 At% B wurden deshalb in abgeschlossenen Quarzröhrchen einer nochmaligen Langzeit-Homogenisierung bei 1000°C unterworfen. Danach konnte reines AlB_2 erhalten werden.

Die Dreistoffe {Ti, Zr, Hf}—B—Al sind insoferne weitgehend ähnlich, als das jeweilige Diborid des Übergangsmetalls mit AlB_2 , Aluminium und den Aluminiden im Gleichgewicht steht.

Titan—Bor—Aluminium. Neben den entsprechenden Dreiphasenfeldern tritt ferner noch jenes zwischen: $\text{TiB}_2 + \text{TiB} + \text{Ti-Mk}$ auf. Die Löslichkeit von Bor in den Aluminiden ist sehr gering, ebenso löst sich Aluminium in den Boriden nicht. Obwohl die Verhältnisse nur bei 1200°C festgelegt wurden, sieht es so aus, als ob keinerlei ternäre Phase, z. B. H-Phase oder Perowskit-artige Kristallart mit Bor existieren würde.

Zirkonium—Bor—Aluminium. Gegenüber dem vorher besprochenen Dreistoff besteht hier ein Unterschied dadurch, daß Bor die D 8₈-Phase stabilisiert, die ihrerseits die binäre Phase Zr_3Al_2 im ternären Gebiet unterdrückt. Die ternäre D 8₈-Phase (teilweise aufgefüllter Mn_5Si_3 -Typ) wurde auf die Art des Stabilisators (B, C, N, O) dadurch geprüft, daß Bor-freie und Bor-haltige Legierungen gemeinsam gegläht wurden. Es zeigte sich dabei, daß in den Bor-haltigen Proben stets die Bildung der D 8₈-Phase zu beobachten war, während dies bei den binären Legierungen nur gelegentlich der Fall war. Außerdem liegen die Gitterparameter der Bor-haltigen D 8₈-Phase merklich höher als bei Bor-freien Legierungen, in welchen diese Phase vorkommt. Da die Proben nach Heißpressen, wie üblich, gründlich von der kohlenstoffhaltigen Außenhaut befreit wurden, ist der Kohlenstoff als Stabilisator weitgehend, Sauerstoff oder Stickstoff jedoch nicht auszuschließen.

Im Dreistoff steht somit wie bei Ti—B—Al die Phase ZrB_2 mit den Al-Boriden, Aluminium, ZrAl_3 , ZrAl_2 , Zr_2Al_3 , *Zr-Mk* sowie mit $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{B}_x$ im Gleichgewicht. Demnach müssen noch schmale Dreiphasenfelder mit: $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{B}_x + \text{Zr}_2\text{Al} + \text{Zr-Mk}$, $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{B}_x + \text{Zr}_2\text{Al} + \text{Zr}_3\text{Al}_2$ existieren. Dabei sind die Phasen ZrAl , Zr_4Al_3 und Zr_5Al_4 nicht berücksichtigt. Hingegen findet man bei Zr-reichen Proben, die bei 1000°C rd. 24 Stdn. gegläht wurden, ein Gleichgewicht $\text{ZrB}_2 + \text{Zr-Mk} + \text{Zr}_2\text{Al}$, da die letztgenannte Phase erst bei dieser Temperatur entsteht.

Die Phase $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{B}_x$ (D 8₈-Typ)

Obwohl der D 8₈-Typ im System Zr—Al bereits bekannt ist, wobei vermutlich eine Sauerstoff- oder Stickstoffstabilisierung vorlag, wurden die Gitterparameter der Bor-freien und Bor-haltigen Legierungen

bestimmt. Heißgepreßte Proben ohne Bor-Zusatz ergaben in diesem Gebiet die Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 8,16 \text{ \AA} \\ c &= 5,66 \text{ \AA} \text{ mit } c/a = 0,694. \end{aligned}$$

Da diese Werte gegenüber jenen von *L. E. Edshammer* und *St. Andersson*² für $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{O}_x$ kleiner sind, ist nicht mit einer nennenswerten Aufnahme eines Stabilisators (C, N, O) zu rechnen. Die früher angegebenen Gitterparameter³ dieser Phase sind für einen Vergleich zu ungenau.

Es zeigte sich nun, daß die Bor-haltige D 8₈-Phase vergleichsweise merklich größere Gitterkonstanten aufweist:

$$\begin{aligned} a &= 8,28 \text{ \AA} \\ c &= 5,69 \text{ \AA} \text{ mit } c/a = 0,687. \end{aligned}$$

Es steht daher außer Frage, daß im wesentlichen die Stabilisierung hier durch Einbau von Bor erfolgt, was in Anbetracht der großen oktaedrischen Lücken leicht zu verstehen ist.

Hafnium—Bor—Aluminium

Im Randsystem: Hf—Al konnten in den untersuchten Legierungen mit Ausnahme von Hf_4Al_3 und Hf_2Al wiederum alle übrigen schon beschriebenen Aluminide bestätigt werden. Es wurde nicht versucht, Hf_4Al_3 und Hf_2Al durch Änderung der Glühbedingungen zu bilden und nachzuweisen. Hinsichtlich der Phase HfAl_3 , die, wie schon früher berichtet⁴, sowohl im TiAl_3 - wie auch im ZrAl_3 -Typ kristallisiert, zeigte sich bei den hier vorliegenden Proben der TiAl_3 -Typ als Al-reichere Kristallart. Dies macht sich auch im Zellvolum bemerkbar und steht im Einklang mit dem Ergebnis von *K. Schubert*⁵. Die Lage dieser beiden Phasen und deren Parameter sind offensichtlich von der Temperatur, wahrscheinlich auch von geringeren Mengen an Verunreinigungs-komponenten (Si, C, N, O) abhängig.

Der Dreistoff: Hf—B—Al ist analog wie die vorgenannten Systeme durch die hohe Stabilität von HfB_2 gekennzeichnet. Diese Phase steht daher wieder im Gleichgewicht mit den Ausgangskomponenten, den übrigen Boriden sowie mit HfAl_3 (in beiden Formen), HfAl_2 und Hf_2Al_3 . Dagegen wird ein Gleichgewicht zwischen HfB_2 und HfAl gelegentlich, im allgemeinen aber nicht beobachtet; im Dreistoff tritt neben der Bor-

² *L. E. Edshammer* und *St. Andersson*, Acta Chem. Scand. **14**, 223 (1960).

³ *H. Nowotny*, *Helga Auer-Welsbach*, *J. Bruss* und *A. Kohl*, Mh. Chem. **90**, 15 (1959).

⁴ *H. Boller*, *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **91**, 1174 (1960)

⁵ *M. Pötzschke* und *K. Schubert*, Z. Metallkde. **53**, 548 (1962).

stabilisierten D 8₈-Phase interessanterweise noch eine μ -Phase in Erscheinung. Diese beiden, D 8₈- und μ -Phase, stehen mit HfB₂ im Gleichgewicht.

Hf₅Al₃B_x (D 8₈-Typ). Diese Phase besitzt im Dreistoff einen relativ ausgedehnten Bereich bezüglich des Hf/Al-Verhältnisses. Die Al-reiche Seite weist mit den Parametern:

$$a = 8,09 \text{ \AA}$$

$$c = 5,70 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 0,704_5$$

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme der Phase Hf_{0,45}Al_{0,50}B_{0,05} (CrK α -Strahlung)

(hkl) rhomboedrisch	10 ³ · sin ² θ beobachtet	10 ³ · sin ² θ berechnet	I beobachtet	I berechnet
(111)	—	13,9	—	—
(222)	56,1	55,5	s	3,4
(010)	63,9	63,7	s ⁺	4,4
(011)	—	68,4	—	0,2
(121)	86,9	86,8	s	3,0
(122)	—	100,7	—	0,5
(333)	—	125,0	—	0,4
(232)	—	137,7	—	0,2
(233)	160,3	160,9	s-	2,7
($\bar{1}$ 10)	186,7	186,6	st	13,9
(021)	200,5	200,5	ss	0,8
(343)	216,8	216,3	m	8,3
(444)	223,3	222,0	ss	0,8
(132)	241,8	242,1	m	6,6
(344) {	249,2	248,7 {	m	4,1 {
($\bar{1}$ 11) }		250,3 }		1,8 }
(020)	256,0	255,0	sss	0,4
(022)	273,8	273,4	s-	1,3
(131)	287,1	287,4	s ⁺	0,8
(243)	311,9	311,6	ss	1,1
(454) {	324,1	322,5 {	ss	0,0 {
(133) }		324,3 }		0,3 }
(555) {	347,2	346,5 {	ss	0,0 {
(242) }		347,5 }		1,0 }
(455)	—	364,2	—	0,0
(244)	402,9	402,9	ms	2,1
(354)	409,7	408,6	ss	0,7
(353) {	435,6	435,5 {	ms	0,9 {
($\bar{1}$ 20) }		437,5 }		0,6 }
($\bar{1}$ 21)	—	442,2	—	0,0
(565)	—	456,7	—	0,3
(031)	459,9	460,6	s	0,6
(032)*	475,6	474,6	—	0,1

* Abgebrochen.

ein deutlich verschiedenes Achsenverhältnis gegenüber der Hf-reichen mit:

$$a = 8,10 \text{ \AA}$$

$$c = 5,69 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 0,702$$

auf. Beide Wertepaare sind erheblich größer als die Gitterparameter der Bor-freien $\text{Hf}_3\text{Al}_3(X)$ -Phase.

Die μ -Phase HfAlB_x . Wie Tab. 1 zeigt, kann die Pulveraufnahme einer homogenen Legierung mit $\text{Hf}_{0,45}\text{Al}_{0,50}\text{B}_{0,05}$ vollständig mit einer rhomboedrischen Zelle:

$$a = 10,20_2 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 30^\circ 7' 30''.$$

indiziert werden, wobei die Intensitätsfolge weitgehend jener von $\text{Ta}(\text{Cu}, \text{Al})^6$ oder TaNi^7 entspricht.

Diskussion

Im Hinblick auf das Verhalten der hochschmelzenden Diboride gegenüber Angriff metallischer Schmelzen ist die Feststellung interessant, wonach TiB_2 , ZrB_2 und HfB_2 mit flüssigem Aluminium bei 1200°C nicht reagieren. Auch nehmen diese Diboride kein AlB_2 in fester Lösung auf, wie dies offensichtlich bei den Diboriden der 5a-Metalle (V, Nb, Ta) der Fall ist⁸. Obwohl die Reaktionsverhältnisse im wesentlichen bei einer einzigen Gleichgewichtstemperatur geprüft wurden, bestehen keine Anzeichen, daß eine Bor-haltige H-Phase ($T_2\text{AlB}$) oder ein dem Perowskit-Carbid entsprechendes Borid ($T_3\text{AlB}$) existiert. Dagegen treten bei $\text{Zr}-\text{B}-\text{Al}$ und $\text{Hf}-\text{B}-\text{Al}$ die Bor-stabilisierten $D 8_8$ -Phasen auf, die, wie in vielen $T-M-X$ -Systemen, mit den beiden vorher genannten Phasen konkurrieren. Bemerkenswert ist das Auftreten der μ -Phase nahe dem Randsystem $\text{Hf}-\text{Al}$. Dies steht mit der Tatsache in Einklang, daß in den Nachbarsystemen $\text{Nb}-\text{Al}$ und $\text{Ta}-\text{Al}$ σ -Phasen auftreten, die zur gleichen Klasse, den Polyederstrukturen, gehören. Die typischen Vertreter mit Polyederstrukturen (μ -, σ -, R -, P -, δ - und χ -Phasen) bestehen fast ausnahmslos aus Übergangsmetallen, doch verhält sich Aluminium in intermetallischen Verbindungen gelegentlich wie ein Übergangsmetall⁹. Merkwürdig ist dabei die Rolle des Bors, von dem

⁶ H. Nowotny und H. Oesterreicher, Mh. Chem. **95**, 982 (1964).

⁷ P. I. Kripjakevitsch, E. I. Gladyshevskii und E. N. Pylaeva, Kristallographia [russ.] **7**, 212 (1962).

⁸ Vgl. H. Holleck, W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 562 (1964).

⁹ H. Nowotny, Aluminium **37**, 580 (1961).

gar nicht anzunehmen ist, daß dieses mit Aluminium-Atomen statistisch verteilt auf 1a) und 6h) Positionen liegt. Es bestünde die Möglichkeit, ein Bor-Atom gemäß einer Idealzusammensetzung $\text{Hf}_6\text{Al}_6\text{B}$ in die Punktlage 1a) zu setzen, allerdings würden in diesem Falle die Abstände B—Al und B—Hf mit etwa 2,60 und 3,06 Å merklich größer sein als die Radiensumme. Vergleichsweise beträgt der Abstand von Al—B in AlB_2 2,37 Å. Eine Lückenposition von Bor ist daher wahrscheinlicher.

Für die μ -Phase (ebenso für P -, R - und δ -Phase) haben *B. N. Das* und *P. A. Beck*¹⁰ den Begriff „size compounds“ vorgeschlagen, wofür das Radienverhältnis r_A/r_B etwas größer als 1 charakteristisch sein soll. Das Verhältnis liegt zwischen 1,099 für Mo_6Fe_7 und 1,124 für MoNi . Bei der μ -Phase TaNi ist nicht bekannt, ob ein Teil der Ta-Atome durch Ni substituiert wird, doch wäre das Verhältnis für ein „ Ta_6Ni_7 “ bereits größer als für MoNi . Dagegen liegt r_A/r_B für die μ -Phase $\text{Ta}(\text{Cu}, \text{Al})$ zwischen obigen Grenzen. Ebenso trifft dies für die neue μ -Phase $\text{Hf}(\text{Al}, \text{B})$ zu, selbst wenn man Bor mit berücksichtigt. Nach *M. V. Nevitt*¹¹ unterliegen die Polyeder-Strukturen einem starken elektronischen Einfluß, indem die Gesamtelektronenzahl (AußenElektronen) zwischen 7 und 8 liegen soll. Diese Vermutung trifft für die μ -Phase $\text{Hf}(\text{Al}, \text{B})$ sicher nicht zu.

In diesem Zusammenhang sei noch bemerkt, daß die noch unbekannte Kristallart $\text{Zr—Si}(\text{U}_I)$ in der Nähe des Monosilicids, ebenso wie die analoge Hf—Si -Phase (möglicherweise auch Ti—Si -Phase), starke Ähnlichkeit mit der σ -Phase aufweist.

¹⁰ *B. N. Das* und *P. A. Beck*, *Trans. AIME* **218**, 733 (1960).

¹¹ *M. V. Nevitt*, in *P. A. Beck: Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements*, J. Wiley and Sons, New York and London 1963.