

# 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  $\text{AlB}_2$ , 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  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -Typ sowie eine  $\mu$ -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  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -Struktur) bei der 4a-Gruppe dominiert.

Die Zweistoffaluminide obiger Übergangsmetalle sind insoferne bemerkenswert, als bei Niob und Tantal  $\sigma$ -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  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  und  $\text{HfB}_2$  sowie TiB mit FeB-Typ erneut bestätigt. Da sämtliche Proben heißgepreßt und bei  $1200^\circ\text{C}$  homogenisiert waren, ließen sich die Hochtemperaturphasen  $\text{ZrB}_{12}$  und  $\text{HfB}_{12}$  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  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{TiAl}$  und  $\text{Ti}_{2-3}\text{Al}$ . Sichere Anzeichen für das Bestehen weiterer Phasen ergaben sich nicht, allerdings tritt bei einer nachgeschalteten zweiten Heißpressung die H-Phase  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  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 überein<sup>1</sup>. 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  $\text{Zr}_3\text{Al}$ ,  $\text{Zr}_4\text{Al}_3$ ,  $\text{Zr}_5\text{Al}_4$  und  $\text{ZrAl}$  alle übrigen Phasen nachweisen. Abgesehen von der für die Bildung dieser Phasen nicht günstigen einheitlichen Glühtemperatur  $1200^\circ\text{C}$ , 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.  $\text{Zr}_3\text{Al}$  existiert andererseits nur unterhalb  $975^\circ\text{C}$ ,  $\text{Zr}_4\text{Al}_3$  unterhalb  $1000^\circ\text{C}$ .

Bei Hafnium—Aluminium konnten  $\text{Hf}_4\text{Al}_3$  und  $\text{Hf}_2\text{Al}$  weder in heißgepreßten Proben noch in Legierungen gefunden werden, die kalt gepreßt und durch Abreagieren bei  $1200^\circ\text{C}$  hergestellt wurden. Anstelle von  $\text{Hf}_2\text{Al}$  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  $\text{AlB}_2$  wie auch  $\text{AlB}_{12}$  nachgewiesen werden konnte, allerdings bildet sich das

<sup>1</sup> 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  $\text{AlB}_2$  erhalten werden.

Die Dreistoffe {Ti, Zr, Hf}—B—Al sind insoferne weitgehend ähnlich, als das jeweilige Diborid des Übergangsmetalls mit  $\text{AlB}_2$ , 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 8<sub>8</sub>-Phase stabilisiert, die ihrerseits die binäre Phase  $\text{Zr}_3\text{Al}_2$  im ternären Gebiet unterdrückt. Die ternäre D 8<sub>8</sub>-Phase (teilweise aufgefüllter  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -Typ) wurde auf die Art des Stabilisators (B, C, N, O) dadurch geprüft, daß Bor-freie und Bor-haltige Legierungen gemeinsam geglüht wurden. Es zeigte sich dabei, daß in den Bor-haltigen Proben stets die Bildung der D 8<sub>8</sub>-Phase zu beobachten war, während dies bei den binären Legierungen nur gelegentlich der Fall war. Außerdem liegen die Gitterparameter der Bor-haltigen D 8<sub>8</sub>-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  $\text{ZrB}_2$  mit den Al-Boriden, Aluminium,  $\text{ZrAl}_3$ ,  $\text{ZrAl}_2$ ,  $\text{Zr}_2\text{Al}_3$ , *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  $\text{ZrAl}$ ,  $\text{Zr}_4\text{Al}_3$  und  $\text{Zr}_5\text{Al}_4$  nicht berücksichtigt. Hingegen findet man bei Zr-reichen Proben, die bei 1000°C rd. 24 Stdn. geglüht 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 8<sub>8</sub>-Typ)*

Obwohl der D 8<sub>8</sub>-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:

$$a = 8,16 \text{ \AA}$$

$$c = 5,66 \text{ \AA} \text{ mit } c/a = 0,694.$$

Da diese Werte gegenüber jenen von *L. E. Edshammer* und *St. Andersson*<sup>2</sup> 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 Gitterparameter<sup>3</sup> dieser Phase sind für einen Vergleich zu ungenau.

Es zeigte sich nun, daß die Bor-haltige D 8<sub>8</sub>-Phase vergleichsweise merklich größere Gitterkonstanten aufweist:

$$a = 8,28 \text{ \AA}$$

$$c = 5,69 \text{ \AA} \text{ mit } c/a = 0,687.$$

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  $\text{Hf}_4\text{Al}_3$  und  $\text{Hf}_2\text{Al}$  wiederum alle übrigen schon beschriebenen Aluminide bestätigt werden. Es wurde nicht versucht,  $\text{Hf}_4\text{Al}_3$  und  $\text{Hf}_2\text{Al}$  durch Änderung der Glühbedingungen zu bilden und nachzuweisen. Hinsichtlich der Phase  $\text{HfAl}_3$ , die, wie schon früher berichtet<sup>4</sup>, sowohl im  $\text{TiAl}_3$ - wie auch im  $\text{ZrAl}_3$ -Typ kristallisiert, zeigte sich bei den hier vorliegenden Proben der  $\text{TiAl}_3$ -Typ als Al-reichere Kristallart. Dies macht sich auch im Zellvolum bemerkbar und steht im Einklang mit dem Ergebnis von *K. Schubert*<sup>5</sup>. 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  $\text{HfB}_2$  gekennzeichnet. Diese Phase steht daher wieder im Gleichgewicht mit den Ausgangskomponenten, den übrigen Boriden sowie mit  $\text{HfAl}_3$  (in beiden Formen),  $\text{HfAl}_2$  und  $\text{Hf}_2\text{Al}_3$ . Dagegen wird ein Gleichgewicht zwischen  $\text{HfB}_2$  und  $\text{HfAl}$  gelegentlich, im allgemeinen aber nicht beobachtet; im Dreistoff tritt neben der Bor-

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

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

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

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

stabilisierten D 8<sub>8</sub>-Phase interessanterweise noch eine  $\mu$ -Phase in Erscheinung. Diese beiden, D 8<sub>8</sub>- und  $\mu$ -Phase, stehen mit HfB<sub>2</sub> im Gleichgewicht.

Hf<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>B<sub>x</sub> (D 8<sub>8</sub>-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<sub>0,45</sub>Al<sub>0,50</sub>B<sub>0,05</sub> (CrK $\alpha$ -Strahlung)

(hkl) rhomboedrisch	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\theta$ beobachtet	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\theta$ berechnet	I beobachtet	I berechnet
(111)	—	13,9	—	—
(222)	56,1	55,5	s	3,4
(010)	63,9	63,7	s <sup>+</sup>	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 <sup>+</sup>	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  $\mu$ -Phase  $\text{HfAlB}_x$ . 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  $\text{TaNi}^7$  entspricht.

### Diskussion

Im Hinblick auf das Verhalten der hochschmelzenden Diboride gegenüber Angriff metallischer Schmelzen ist die Feststellung interessant, wozu nach  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  und  $\text{HfB}_2$  mit flüssigem Aluminium bei  $1200^\circ\text{C}$  nicht reagieren. Auch nehmen diese Diboride kein  $\text{AlB}_2$  in fester Lösung auf, wie dies offensichtlich bei den Diboriden der 5a-Metalle (V, Nb, Ta) der Fall ist<sup>8</sup>. 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  $\mu$ -Phase nahe dem Randsystem  $\text{Hf}-\text{Al}$ . Dies steht mit der Tatsache in Einklang, daß in den Nachbarsystemen  $\text{Nb}-\text{Al}$  und  $\text{Ta}-\text{Al}$   $\sigma$ -Phasen auftreten, die zur gleichen Klasse, den Polyederstrukturen, gehören. Die typischen Vertreter mit Polyederstrukturen ( $\mu$ -,  $\sigma$ -,  $R$ -,  $P$ -,  $\delta$ - und  $\chi$ -Phasen) bestehen fast ausnahmslos aus Übergangsmetallen, doch verhält sich Aluminium in intermetallischen Verbindungen gelegentlich wie ein Übergangsmetall<sup>9</sup>. Merkwürdig ist dabei die Rolle des Bors, von dem

<sup>6</sup> H. Nowotny und H. Oesterreicher, Mh. Chem. **95**, 982 (1964).

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

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

<sup>9</sup> 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  $\text{AlB}_2$  2,37 Å. Eine Lückenposition von Bor ist daher wahrscheinlicher.

Für die  $\mu$ -Phase (ebenso für  $P$ -,  $R$ - und  $\delta$ -Phase) haben *B. N. Das* und *P. A. Beck*<sup>10</sup> 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  $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$  und 1,124 für  $\text{MoNi}$ . Bei der  $\mu$ -Phase  $\text{TaNi}$  ist nicht bekannt, ob ein Teil der Ta-Atome durch Ni substituiert wird, doch wäre das Verhältnis für ein „ $\text{Ta}_6\text{Ni}_7$ “ bereits größer als für  $\text{MoNi}$ . Dagegen liegt  $r_A/r_B$  für die  $\mu$ -Phase  $\text{Ta}(\text{Cu}, \text{Al})$  zwischen obigen Grenzen. Ebenso trifft dies für die neue  $\mu$ -Phase  $\text{Hf}(\text{Al}, \text{B})$  zu, selbst wenn man Bor mit berücksichtigt. Nach *M. V. Nevitt*<sup>11</sup> unterliegen die Polyeder-Strukturen einem starken elektronischen Einfluß, indem die Gesamtelektronenzahl (AußenElektronen) zwischen 7 und 8 liegen soll. Diese Vermutung trifft für die  $\mu$ -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  $\text{Hf—Si}$ -Phase (möglicherweise auch  $\text{Ti—Si}$ -Phase), starke Ähnlichkeit mit der  $\sigma$ -Phase aufweist.

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

<sup>11</sup> *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.