

# Systematische Stapelfehler in der $\delta$ -WB-Phase bei Bor-Unterschub

Von

H. Boller, W. Rieger und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Juli 1964)

In heißgepreßten W-B-Legierungen, bei 1200 und 1400°C gegläht und rasch abgekühlt, tritt im Bereich des Monocarbids bei Bor-defekt eine Transpositionsstruktur auf, die zwischen dem  $\delta$ -MoB- und dem CrB-Typ vermittelt. Der Transpositions-

vektor ist:  $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$ .

Hot-pressed W-B alloys in the range of about 50 Atomic % boron, annealed at 1200 and 1400°C and quenched, consist of a monoboride phase having a transposition structure. The crystal structure can be derived from an intermediate arrangement of the both  $\delta$ -MoB- and CrB-types, the shift vector

found to be:  $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$ .

Im Rahmen einer neuerlichen Untersuchung des Systems Wolfram—Bor wurden bei heißgepreßten Legierungen der ungefähren Zusammensetzung WB einige Proben erhalten, deren Pulverdiagramme dem schon beschriebenen<sup>1</sup>  $\delta$ -MoB-Typ entsprachen. Die Röntgenogramme zeigten jedoch ein für eine Wechselstruktur typisches Aussehen: Sämtliche ( $hkl$ )-Reflexe mit ungeradem  $l$  waren unscharf und deutlich verbreitert, während die Reflexe mit geradem  $l$  gegenüber dem normalen  $\delta$ -WB scharf blieben (Abb. 1). Auffallend war, daß das unverändert gebliebene Liniensystem ziemlich genau den starken Reflexen einer Pulveraufnahme von  $\beta$ -WB mit CrB-Struktur<sup>2</sup> entsprach. Ein derartiges

<sup>1</sup> R. Kiessling, Acta Chem. Scand. **1**, 893 (1947).

<sup>2</sup> B. Post und F. W. Glaser, J. Chem. Physics **20**, 1050 (1952).

Beugungsmuster ist charakteristisch für systematische Stapelfehler entlang einer bestimmten Netzebene<sup>3, 4</sup>.

Die Bedingungen, welche zur Aufrichtung eines stabilen  $\delta$ -MoB-Typs einerseits und zur Bildung der metastabilen Anordnung mit Wechselstruktur andererseits führen, wurden im Bereich von 50—56 At% W untersucht. Dabei ergab sich, daß bei Heißpressen zwischen 1700 und 1900°C stets der  $\delta$ -MoB-Typ auftritt, obwohl nach *Post* und *Glaser*<sup>2</sup> der Übergang zum  $\beta$ -WB mit CrB-Typ bei 1850°C beobachtet wird. Der homogene

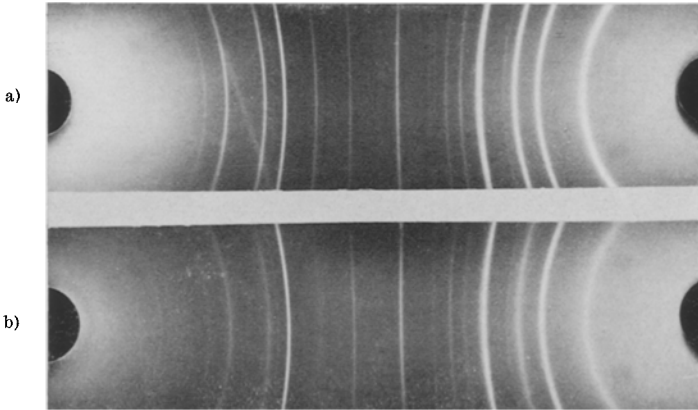


Abb. 1. Pulveraufnahmen von WB

- a)  $\delta$ -MoB-Typ  
b) Übergangstyp

Bereich von WB mit  $\delta$ -MoB-Struktur äußert sich deutlich in einer Variation der Gitterparameter:  $a = 3,11_4$ — $3,10_0$ ;  $c = 16,9_4$ — $16,97$  Å;  $c/a = 5,4_4$  bis  $5,4_8$  für die W-arme bzw. W-reiche Seite von WB. Wurden beim Heißpressen 1200 bzw. 1400°C nicht überschritten, so entstanden Proben, deren Pulveraufnahmen die oben beschriebenen typischen diffusen Linien zeigten. Vor allem wurden solche fehlgeordnete WB-Strukturen vorzugsweise bei 52 und 54 At% W aufgefunden, d. h. bei einem Bor-Unterschub. Mit der Annahme eines Bor-Defekts stimmt auch der Gang des Volumens der WB-Phase mit  $\delta$ -MoB-Typ innerhalb des homogenen Bereiches überein. Interessant ist auch die Beobachtung, daß ein fehlgeordnetes WB nach Glühung bei 1280°C teilweise wieder in den ungeordneten Typ WB zurückgeht.

Ein Einfluß von Kohlenstoff auf die Umwandlung scheint nicht vorzuliegen. Die Außenzonen wurden im übrigen stets bis zu etwa  $\frac{1}{3}$  des Preßlings abgeschliffen. In keiner der so hergestellten Proben fanden wir Anzeichen für das Vorhandensein eines W-Carbids.

<sup>3</sup> O. S. Edwards und H. Lipson, *Proceed. Roy. Soc. (A)* **180**, 268 (1942).

<sup>4</sup> H. Boller und E. Parthé, *Acta Crystallogr.* [Kopenhagen] **16**, 1095 (1963).

Eine zwanglose Deutung der Art der Stapelfehler ergibt sich daraus, daß sich der  $\delta$ -MoB-Typ (WB-Tieftemperaturmodifikation) als Verwerfungsstruktur<sup>5</sup> des CrB-Typs (WB-Hochtemperaturmodifikation) darstellen läßt. Man erkennt dies am besten, wenn man die beiden Strukturen folgendermaßen aufstellt:

Struktur I (CrB-Typ):	Struktur II ( $\delta$ -MoB-Typ):
Koordinaten nach der Zelltransformation	Koordinaten nach Verschiebung des Ursprungs um
$a = a^*, 2b = c^*,$ $c = b^*, y_{\text{CrB}} = 2z^*_{\text{CrB}}:$	$\left(0 \frac{1}{2} \frac{3}{8}\right),$ und $z_{\text{MoB}} = z^*_{\text{MoB}} + \frac{1}{8}$
1) $0 \frac{1}{4} \frac{1}{2} + z^*_{\text{CrB}}$	$0 \frac{1}{4} \frac{1}{2} + z^*_{\text{MoB}}$
1') $0 \frac{1}{4} z^*_{\text{CrB}}$	$\frac{1}{2} \frac{3}{4} z^*_{\text{MoB}}$
2) $0 \frac{3}{4} \frac{1}{2} - z^*_{\text{CrB}}$	$0 \frac{3}{4} \frac{1}{2} - z^*_{\text{MoB}}$
2') $0 \frac{3}{4} z^*_{\text{CrB}}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{4} - z^*_{\text{MoB}}$
3) $\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{4} + z^*_{\text{CrB}}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{4} + z^*_{\text{MoB}}$
3') $\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{3}{4} + z^*_{\text{CrB}}$	$0 \frac{3}{4} \frac{3}{4} + z^*_{\text{MoB}}$
4) $\frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{3}{4} - z^*_{\text{CrB}}$	$\frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{3}{4} - z^*_{\text{MoB}}$
4') $\frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{1}{4} - z^*_{\text{CrB}}$	$0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} - z^*_{\text{MoB}}$

Die allgemeinen Punktlagen, die für Wolfram und Bor dieselben sind, sind paarweise so angeordnet, daß die kristallographisch gleichwertigen Punktlagen im CrB-Typ beisammen stehen. Mit dieser Aufstellung werden die freien Parameter der Metall- und Boratome in beiden Strukturen einander annähernd gleich ( $z^*_{\text{CrB}} \approx z^*_{\text{MoB}}$ ). Man sieht nun sofort, daß jeweils die erste Punktlage des MoB-Typs der ersten Punktlage des

<sup>5</sup> K. Schubert, B. Kieffer, M. Wilkens und R. Haufler, Z. Metallkde. **46**, 692 (1955).

CrB-Typs entspricht, wogegen die zweite Punktlage des MoB-Typs gegenüber der korrespondierenden des CrB-Typs um  $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} 0$  versetzt ist. Dies bedeutet, daß je zwei entlang der *c*-Achse des MoB-Typs aufeinander-

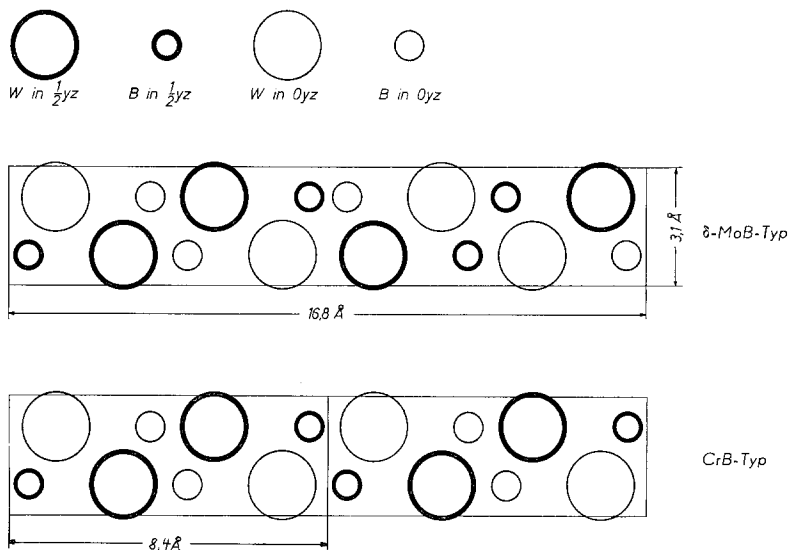


Abb. 2. Atomlagen von Wolfram und Bor im  $\delta$ -MoB-Typ und CrB-Typ

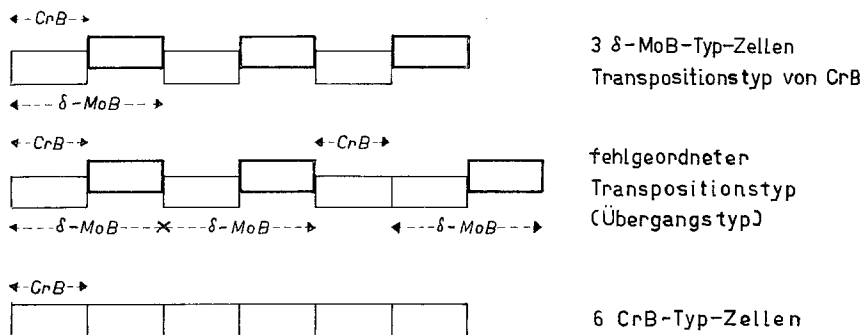


Abb. 3. Schematische Darstellung von Wolfram-Monoborid im  $\delta$ -MoB-Typ, CrB-Typ und im fehlgeordneten Transpositionstyp (Übergangstyp).

folgende Blöcke, die der CrB-Einheitszelle entsprechen, gegeneinander um  $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} 0$  verschoben sind (Abb. 2). Das erhaltene Linienmuster läßt sich nun durch die Annahme erklären, daß die Verwerfung in der MoB-Struktur statistisch an einzelnen Stellen aufgehoben wird. Dies bedeutet,

daß an diesen Stellen ein Übergang zum CrB-Typ besteht. Vergleicht man nämlich die Strukturfaktoren von Struktur I und II, so ergibt sich, daß sie für  $l = 2n$  einander identisch gleich sind, während für  $l = 2n + 1$  der Strukturfaktor für Struktur I verschwindet. Die statistische Verschiebung kann nur um den festen halbzahligen Vektor  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$  erfolgen, da sonst alle Linien unscharf würden.

Schematisch sind die Verhältnisse in Abb. 3 veranschaulicht. Es sind demnach gegenüber  $\delta$ -MoB bei der statistisch fehlgeordneten Transpositionsstruktur eine Reihe von Halblöcken in Richtung auf den CrB-Typ um den Vektor  $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$  verschoben.

Dieser Befund ist ganz analog den Verhältnissen wie sie im System Nb—P<sup>4</sup> beobachtet wurden. Insbesondere gilt dies auch für den Nichtmetalldefekt (Bor-Defekt bzw. Phosphor-Defekt), an den das Auftreten der Stapelfehler in der Transpositionsstruktur offensichtlich gebunden ist.