

# Die Dreistoffe: Titan—Bor—Kohlenstoff und Titan—Bor—Stickstoff

Von

H. Nowotny, F. Benesovsky, C. Brukl und O. Schob

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Januar 1961)

An heißgepreßten und durch Glühung in neutraler Atmosphäre homogenisierten Legierungen der Dreistoffe: Ti—B—C und Ti—B—N wird die grundsätzliche Aufteilung der Phasenfelder röntgenographisch ermittelt. Die Systeme sind gekennzeichnet durch das Fehlen einer ternären Phase, werden also durch die Kristallarten der binären Systeme bestimmt. Es zeigt sich, daß neben TiC, TiN und TiB<sub>2</sub> das Monoborid TiB als bemerkenswert stabile Phase am Aufbau beteiligt ist. TiB unterscheidet sich durch seine hohe Stabilität von den teilweise fraglichen, homologen Monoboriden.

Die Löslichkeit von Stickstoff in  $\alpha$ -Ti reicht bei 1400° C bis gegen 25 At% N, wobei eine gegenüber den Literaturangaben ungleich stärkere Gitteraufweitung erfolgt. Die Parameter wachsen bis auf:  $a = 3,03_3$ ,  $c = 5,09_2$  kX. E. und  $c/a = 1,67_9$  an. Zugleich wird im Gebiet um 20 At% N eine Überstruktur vom Anti-CdJ<sub>2</sub>-Typ ausgebildet. Die Existenz der  $\epsilon$ -Ti—N-Phase wird bestätigt.

Die Löslichkeit von Bor bzw. Borid in  $\alpha$ -Ti und TiC<sub>1-x</sub> bzw. TiN<sub>1-x</sub> ist gering, aber im Falle des Ti—B—N-Systems etwas größer als bei Ti—B—C. Bei 1400° C reagieren in Übereinstimmung mit schon bekannten Befunden TiN + BN noch nicht zu Diborid und Stickstoff.

Kombinationen der außerordentlich stabilen Monocarbide und Mononitride mit Diboriden der Übergangsmetalle beanspruchen in der Technik künstlicher Hartstoffe und Cermets erhebliches Interesse<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> R. G. Frank und W. F. Zimmermann, Materials for Rockets and Missiles, New York 1959.

Insbesondere wurde die Frage mehrfach untersucht, wie sich die hochschmelzenden Boride in Gegenwart von Kohlenstoff verhalten. *F. W. Glaser*<sup>2</sup> fand dabei, daß im allgemeinen die Diboride der 4a-Metalle gegenüber Kohlenstoff bemerkenswert beständig sind. Über eine ausführliche Untersuchung der Systeme:  $\text{Zr—B—C}$  und  $\text{Zr—B—N}$  wurde vor kurzem berichtet<sup>3</sup>.

Eine Anzahl von Arbeiten befaßt sich mit Reaktionen im Dreistoff:  $\text{Ti—B—C}$ , insbesondere deshalb, weil in diesem System auch die nach Diamant härteste Phase, das Borcarbid  $\text{B}_4\text{C}$ \* beteiligt ist. Tatsächlich wurden bereits vor vielen Jahren Vorschläge zur Verbesserung von Borcarbid-Massen durch Zusätze von Hartmetallcarbiden, z. B.  $\text{TiC}$ , gemacht<sup>4</sup>. In der Folge konnten *H. M. Greenhouse*, *O. E. Accountius* und *H. H. Sisler*<sup>5</sup> zeigen, daß  $\text{B}_4\text{C}$  und  $\text{TiC}$  bei genügend hohen Temperaturen zu  $\text{TiB}_2$  und Kohlenstoff reagieren. Diese Autoren wollen darüber hinaus noch eine weitere Phase beobachtet haben, die sie einem borreichen Titanborid zuschreiben. Mit der oben genannten Umsetzung beschäftigten sich auch *J. A. Nelson*, *T. A. Willmore* und *R. C. Womeldorph*<sup>6</sup>. Dabei ergab sich, daß die Diboridbildung bereits im Temperaturbereich ab  $1200^\circ\text{C}$  einsetzt.

Eingehende Untersuchungen<sup>7, 8</sup> im Dreistoff:  $\text{Ti—B—C}$  bestätigten diese Reaktion im Bereich zwischen  $1400$  und  $2700^\circ\text{C}$ ; außerdem ließ sich zeigen, daß ein Gemenge von  $\text{TiB}_2$  und  $\text{B}_4\text{C}$  bis zu hohen Temperaturen ohne Umsetzung erhitzt werden konnte. Für das Bestehen der von *H. M. Greenhouse*, *O. E. Accountius* und *H. H. Sisler*<sup>5</sup> beobachteten borreichen Kristallart fand jedoch *F. W. Glaser*<sup>2</sup> keinerlei Hinweise. Die Bildung von  $\text{TiB}_2$ <sup>8</sup> aus  $\text{B}_4\text{C}$  und Titan wird in der Literatur übrigens mehrfach erwähnt; in einer ähnlichen Richtung liegt ein Befund von *R. Steinitz*<sup>9</sup>, der bei der Herstellung von Titanboriden im Graphittiegel nicht zu  $\text{TiB}$ , sondern stets zu  $\text{TiB}_2$  und  $\text{TiC}$  gelangt. Den Schnitt  $\text{TiC—TiB}_2$  haben außerdem *G. A. Geach* und *F. O. Jones*<sup>10</sup> an Hand von Schmelz-

<sup>2</sup> *F. W. Glaser*, *J. Metals* **4**, 391 (1952).

<sup>3</sup> *H. Nowotny*, *E. Rudy* und *F. Benesovsky*, *Mh. Chem.* **91**, 963 (1960).

<sup>4</sup> Brit. Pat. 499 767, 508 486 (1939).

<sup>5</sup> *H. M. Greenhouse*, *O. E. Accountius* und *H. H. Sisler*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5086 (1951).

<sup>6</sup> *J. A. Nelson*, *T. A. Willmore* und *R. C. Womeldorph*, *J. Electrochem. Soc.* **96**, 465 (1951).

<sup>7</sup> *W. J. Engel*, *Nat. Adv. Comm. Aeronaut., Tech. Note* 2187 (Sept. 1950).

<sup>8</sup> *C. G. Goetzel*, *Treatise on Powder Metallurgy*, Vol. II, S. 747, New York (1950).

<sup>9</sup> *R. Steinitz*, *Powder Met. Bull.* **6**, 54 (1951).

<sup>10</sup> *G. A. Geach* und *F. O. Jones*, 2. Plansee-Seminar, Reutte/Tirol 1955, S. 80.

\* Von den verschiedenen Borcarbiden, die in Vorschlag gebracht wurden, ist offensichtlich nur  $\text{B}_4\text{C}$  existent.

proben (Lichtbogen-Schmelzverfahren) untersucht und die Koexistenz sowie ein schwaches Schmelzpunktsminimum festgestellt. Kürzlich erschien eine Arbeit von *G. V. Samsonov*<sup>11</sup> und Mitarbeitern über das System Ti—B—C, aus welcher ebenfalls der charakteristische Schnitt: TiC—TiB<sub>2</sub> hervorgeht. Auf Grund der dort angegebenen Gitterparameter kann man eine gegenseitige Löslichkeit ausschließen. *K. I. Portnoj, G. V. Samsonov* und *K. I. Frolova*<sup>12</sup> fanden kürzlich, daß B<sub>4</sub>C und TiB<sub>2</sub> ein einfaches Eutektikum bilden (1900° C, 30 Mol% TiB<sub>2</sub>).

Systeme vom Typus: Me—B—C und Me—B—N sind von *L. Brewer* und *H. Haraldsen*<sup>13</sup> im Hinblick auf die thermodynamische Stabilität geprüft worden. Aus den beobachteten Reaktionen mit Carbiden bzw. Nitriden konnten für zahlreiche Boride die Bildungswärmen oder zumindest Grenzwerte derselben errechnet werden. Im Falle von Ti—B—C und Ti—B—N wurden allerdings für den Zweistoff: Ti—B die Ergebnisse von *B. Post* und *F. W. Glaser*<sup>14</sup>, d. h. die Phasen „Ti<sub>2</sub>B“, TiB und „Ti<sub>2</sub>B<sub>5</sub>“ zugrunde gelegt.

Wie bereits eine Untersuchung des Systems: Ti—Mo—B gezeigt hat<sup>15</sup>, scheinen aber weder „Ti<sub>2</sub>B“ noch „Ti<sub>2</sub>B<sub>5</sub>“ zu existieren<sup>14</sup>. Ferner konnten *B. F. Decker* und *J. S. Kasper*<sup>16</sup> schon früher nachweisen, daß TiB nicht im B1-Typ, sondern mit FeB-Struktur kristallisiert. Über das Randsystem Ti—N liegen neben älteren Arbeiten<sup>17</sup> die ausführlichen Untersuchungen von *P. Ehrlich*<sup>18</sup> sowie jene von *A. E. Palty, H. Margolin* und *J. P. Nielsen*<sup>19</sup> vor. Danach tritt die TiN-Phase (B 1) in einem weiten Homogenitätsbereich von 28 bis 50 At% N auf; ferner wird im Bereich von 20 bis 25 At% N unterhalb 1000° eine weitere, peritektoid gebildete Phase (ε) mit vermutlich tetragonaler Struktur ( $a = 4,92 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,61 \text{ \AA}^*$ ,  $c/a = 1,05$ ) beobachtet. Die Stickstofflöslichkeit in α-Titan, dessen Feld sich nach hohen Temperaturen stark ausdehnt, beträgt bei 1400° C rund 20 At%. Mit fallender Temperatur, insbesondere

<sup>11</sup> *G. V. Samsonov*, Fragen der Pulvermetallurgie, Kiew 1959, S. 72.

<sup>12</sup> *K. I. Portnoj, G. V. Samsonov* und *K. I. Frolova*, J. Appl. Chem. USSR **33**, 577 (1960).

<sup>13</sup> *L. Brewer* und *H. Haraldsen*, J. Electrochem. Soc. **102**, 399 (1955).

<sup>14</sup> *B. Post* und *F. W. Glaser*, J. Chem. Phys. **20**, 1050 (1952).

<sup>15</sup> *A. Wittmann, H. Nowotny* und *H. Boller*, Mh. Chem. **91**, 608 (1960).

<sup>16</sup> *B. F. Decker* und *J. S. Kasper*, Acta Cryst. **7**, 77 (1954).

<sup>17</sup> *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Hartstoffe, Springer-Verlag Wien, demnächst, bzw. *R. Kieffer* und *P. Schwarzkopf*, Hartstoffe und Hartmetalle, Springer-Verlag Wien (1953).

<sup>18</sup> *P. Ehrlich*, Z. anorg. Chem. **259**, 1 (1949).

<sup>19</sup> *A. E. Palty, H. Margolin* und *J. P. Nielsen*, Trans. Amer. Soc. Met. **46**, 312 (1954).

\* Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß der c-Wert durch einen Druckfehler entstellt ist. Es sollte heißen:  $c = 5,16 \text{ \AA}$ .



die Ansätze gemäß „Ti<sub>2</sub>B“ und TiC durch Glühen bei 1500° C, die TiB<sub>2</sub>-, „Ti<sub>2</sub>B<sub>5</sub>“- bzw. B<sub>4</sub>C- und TiC-haltigen Legierungen einige Stunden bei 1800 bis 2000° C. In einigen Fällen haben wir Kern- und Randzone der Preßlinge gesondert untersucht, so vor allem die Proben im Randsystem: Ti—B, wobei in der Randzone eine Kohlenstoffaufnahme, z. B. in TiB-Ansätzen, nachweisbar war. Über die Lage der Proben im System Ti—B—C gibt Abb. 1 Auskunft.

Die Herstellung von TiN erfolgte durch Nitrieren von Titanschwamm (japanischer Herkunft). Zu diesem Zwecke wurde ein Molybdänbehälter mit 5 kg Schwamm in einen Vakuumofen (Molybdänheizleiter) eingesetzt. Nach Evakuieren und zweimaligem Spülen mit Stickstoff wurde der Ofen mit Stickstoff gefüllt (etwa 100 Torr) und auf etwa 800° C aufgeheizt. Nach Ablauf der ersten, heftigen Reaktion wurde unter entsprechender Stickstoffzufuhr die Temperatur auf 1300° C gesteigert. Die Endnitrierung erfolgte bei 1550° C während 4 bis 5 Std. Der nitrierte Titanschwamm ließ sich leicht zerkleinern. Das Präparat entsprach fast der stöchiometrischen Zusammensetzung (lt. Analyse 49 At% N) und hatte eine Gitterkonstante:  $a = 4,23_3$  kX. E.

Für die Herstellung der Ti—B—N-Proben wurde als Stickstoffspender sowohl TiN, als auch BN (Elektroschmelzwerk Kempton) verwendet. Im übrigen wurde bei der Probenherstellung bei beiden Dreistoffen in analoger Weise vorgegangen, wie früher mitgeteilt<sup>8</sup>.

### Das System: Titan—Bor

Die Phase TiB mit FeB-Struktur konnte wieder eindeutig bestätigt werden, wodurch sich eine zwanglose Erklärung der Verhältnisse im Gebiet TiB—Ti geben läßt. Die Angaben von *Post* und *Glaser*<sup>14</sup> sind auf folgende Umstände zurückzuführen: einige starke Linien von TiB, zumindest bei nicht zu hohem Glanzwinkel, können ohne Schwierigkeit mit einer B 1-Struktur indiziert werden; die verbleibenden Interferenzen wurden dann fälschlich einer neuen Phase „Ti<sub>2</sub>B“ zugeordnet. Inzwischen hat auch *B. Aronsson*<sup>21</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß sich das Diagramm von „Ti<sub>2</sub>B“ mit dem Monoborid als identisch erweist. Außerdem wurde schon von *L. Brewer*, *D. W. Sawyer*, *D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*<sup>22</sup> darauf hingewiesen, daß das „kubische“ TiB wegen der möglichen Umsetzung mit Kohlenstoff bzw. Stickstoff in den meisten Fällen offensichtlich kein Borid, sondern wahrscheinlich ein Carbonitrid sei.

Aus der röntgenographischen Auswertung von etwa 15 Proben im Bereich von 20 bis 45 At% B ergab sich das Vorhandensein von TiB und  $\alpha$ -Ti-Mk. Die Gitterparameter für  $\alpha$ -Ti-Mk in diesen hetero-

<sup>21</sup> *B. Aronsson*, Arkiv för Kemi **16**, Nr. 36, 179 (1960).

<sup>22</sup> *L. Brewer*, *D. W. Sawyer*, *D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*, US AEC, Publ. UCRL **610** (1950).

genen Legierungen schwankten bei den verschiedenen Proben zwischen:  $a = 2,95_9$  und  $2,96_8$  bzw.  $c = 4,75_4$  und  $4,77_2$  kX.E. Es fiel dabei auf, daß die Menge an Monoborid keinen einheitlichen Gang aufwies und offenbar von der Art der Probenherstellung empfindlich abhängt. Die höchsten hier gefundenen Werte stimmen mit jenen von *P. Ehrlich*<sup>18</sup> ziemlich genau überein. Mit dieser beträchtlichen Gitteraufweitung sollte — wie dieser Autor auch behauptet — eine erhebliche Löslichkeit von Bor in  $\alpha$ -Titan verknüpft sein (ca. 20 At%). Auf der anderen Seite wird nur eine verhältnismäßig beschränkte Löslichkeit von Bor in  $\alpha$ -Ti wie auch in  $\beta$ -Ti gefunden<sup>19, 23</sup>. Es ist daher anzunehmen, daß diese Gittervergrößerung von  $\alpha$ -Ti durch Stickstoff verursacht wird. Tatsächlich liefert die Untersuchung der Dreistoffproben: Ti—B—N (s. u.) eine Stütze in dieser Richtung.

Obwohl TiB<sub>2</sub> eine sehr stabile Kristallart ist, aus der sich nach *A. E. Palty, H. Margolin* und *J. P. Nielsen*<sup>19</sup> gemäß: „Ti<sub>2</sub>B“ + TiB<sub>2</sub> das Monoborid bilden soll, tritt TiB selbst bei 55 At% B noch genügend deutlich in Erscheinung. In der angeführten Arbeit wird „Ti<sub>2</sub>B“ noch als Hochtemperaturphase diskutiert, doch gilt bezüglich dieser Phase das schon vorher Gesagte. Demnach ist eine peritektische Bildung bzw. Zerfall: TiB = Schmelze + TiB<sub>2</sub> sicherlich erst bei hohen Temperaturen (> 1500° C) möglich.

Trotz mehrerer Ansätze im borreichen Gebiet, insbesondere um Ti(2)B(5) gelang es nicht, eine entsprechende Phase zu beobachten. Zudem wurde auch bei borreichen Ansätzen im System: Ti—Mo—B kein Hinweis auf die Existenz von „Ti<sub>2</sub>B<sub>5</sub>“ gefunden<sup>14</sup>, obwohl hier die Tendenz zu seiner Bildung wegen des Bestehens von Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> erheblich unterstützt sein müßte.

#### Der Dreistoff: Titan—Bor—Kohlenstoff

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse führt zu der in Abb. 1 angegebenen Aufteilung der Phasenfelder, die sich von der Darstellung nach *L. Brewer* und *H. Haraldsen*<sup>13</sup> dadurch unterscheidet, daß nur mehr TiB und TiB<sub>2</sub> als Randphasen im System: Ti—B aufscheinen. Es besteht analog wie beim Dreistoff: Zr—B—C keine ternäre Phase, so daß das System durch die Zweiphasenfelder: TiC<sub>1-x</sub> +  $\alpha$ -Ti-Mk, TiC<sub>1-x</sub> + TiB, TiC<sub>1-x</sub> + TiB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub> + C, TiB<sub>2</sub> + B<sub>4</sub>C und  $\alpha$ -Ti-Mk + TiB gekennzeichnet ist. Die Frage der Löslichkeit in den binären Randphasen ist von einigem Interesse, zumal im Falle ZrC eine merkliche Löslichkeit für „ZrB“ beobachtet wurde. Außerdem scheint das Problem der Monoboridstruktur ähnlich wie bei HfB<sup>24</sup> — welches abweichend

<sup>23</sup> *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, 2. Aufl., New York, Toronto, London 1958.

<sup>24</sup> *E. Rudy* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **92**, 415 (1961).

von früheren Befunden im B 27-Typ kristallisiert — auch in dem untersuchten System vorzuliegen.

Das Monocarbid  $\text{TiC}_{1-x}$  besitzt einen ziemlich ausgedehnten homogenen Bereich, der sich bei den vorliegenden Herstellungsbedingungen als Folge des Kohlenstoffdefekts bis etwa 30 At% C erstreckt. Gleichzeitig verkleinert sich der Gitterparameter nach der titanreichen Seite zu<sup>18</sup>. Damit übereinstimmende Ergebnisse fanden wir bei der röntgenographischen Untersuchung der binären Ti—C-Proben. Der maximale Wert der Gitterkonstanten lag bei:  $a_w = 4,31_6$  kX.E. für 55 At% C (heterogene Legierung), während bei einer Probe mit 30 At% C:  $a_w = 4,27_8$  kX.E. ermittelt wurde.

Bereits bei 5 At% B tritt in diesem Gebiet neben dem  $\text{TiC}_{1-x}$  Mischkristall bevorzugt das Diborid auf. So besitzt eine Legierung der Zusammensetzung 50 At% Ti, 5 At% B und 45 At% C praktisch den gleichen Parameter wie TiC (50 At%). Daher ist die Löslichkeit von Bor bzw. TiB in TiC (bei höchster Carburierung) klein. Dagegen beobachtet man in einigen titanreichen dreiphasigen Proben (z. B. 80 At% Ti, 10 At% B und 10 At% C) einen TiC-Mischkristall mit dem ziemlich kleinen Parameter von:  $4,26_4$  kX.E.; hier treten daneben noch TiB und  $\alpha$ -Ti auf. Dieser Wert erreicht zwar nicht ganz den von *P. Ehrlich*<sup>18</sup> für  $\text{TiC}_{0,28}$  angegebenen Parameter ( $4,26_0$  kX.E.), doch war in der vorliegenden Probe mit 70 At% Ti neben  $\text{TiC}_{1-x}$  bereits ein geringer Anteil an  $\alpha$ -Ti-Mk vorhanden. Es ist deshalb eine geringe Löslichkeit von TiB (1 bis 2 Mol%) in TiC mit Kohlenstoffdefekt anzunehmen. Die Löslichkeit von Kohlenstoff bzw. Bor in  $\alpha$ -Ti bzw.  $\beta$ -Ti wurde nicht näher untersucht.

Eine Löslichkeit von Kohlenstoff bzw. Carbid in TiB bzw.  $\text{TiB}_2$  konnte nicht gefunden werden. Die zwei ausgedehnten Phasenfelder:  $\text{TiB} + \text{TiC}_{1-x}$  und  $\text{TiB}_2 + \text{TiC}_{1-x}$  sind bei einem TiC—Mk mit etwa 40 At% C und etwa 1 At% B koexistent. Im Gegensatz zu „ZrB“ ist — wie schon erwähnt — das Titanmonoborid sehr stabil; man findet es in manchen Proben sogar im Existenzgebiet des Diborids. TiB besitzt auch ein sehr gutes Streuvermögen und es ist keinerlei Hinweis gegeben, daß ein Zusatz von TiC leicht eine Strukturänderung herbeiführen würde. Die Ansätze auf den Konjugationslinien:  $\text{B}_4\text{C—Ti}$ ,  $\text{B}_4\text{C—TiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C—Ti(2)B(5)}$ ,  $\text{B}_4\text{C—TiB}_2$ , ferner  $\text{TiC—Ti(2)B}$ ,  $\text{TiC—TiB}$ ,  $\text{TiC—TiB}_2$  und  $\text{TiC—Ti(2)B(5)}$  führten zu den gleichen Reaktionsprodukten wie in Abb. 1 angegeben. Es kam jedoch gelegentlich vor, daß beim Heißen eine starke Kohlenstoffaufnahme erfolgte, so daß zusätzliche Carbidbildung eintrat.

#### Das System: Titan—Stickstoff

Die Ti-reichste Probe mit 6 At% N und 3 At% B besteht aus  $\alpha$ -Ti-Mk und geringen Mengen an TiB. Die Mischkristallbildung in  $\alpha$ -Ti läßt sich

besonders deutlich am Verlauf des Achsenverhältnisses  $c/a$  verfolgen. Die bei 1400°C bestehenden Bereiche:  $\alpha$ - +  $\beta$ - bzw.  $\beta$ -Ti wurden jedoch nicht näher untersucht. Dagegen ergab sich in überraschender Weise, daß  $\alpha$ -Ti nicht nur beträchtliche Mengen an Stickstoff löst, sondern auch damit verbundene erhebliche Änderungen der Gitterparameter aufweist, die weit über

Tabelle 1. Auswertung des Röntgenogrammes einer Ti—B—N-Probe im  $\alpha$ -Bereich; CuK $\alpha$ -Strahlung

| $\sin^2 \theta$ beob. | $\sin^2 \theta$ ber. | $hkl$ | Intensität geschätzt |
|-----------------------|----------------------|-------|----------------------|
| 0,0232                | 0,0231               | 001 * | ss                   |
| 0,0853                | 0,0859               | 100   | m                    |
| 0,0926                | 0,0924               | 002   | m +                  |
| 0,1091                | 0,1089               | 101   | sst                  |
| 0,1787                | 0,1783               | 102   | m +                  |
| 0,2075                | 0,2078               | 003 * | ssss                 |
| 0,2573                | 0,2576               | 110   | m                    |
| 0,2942                | 0,2937               | 103   | m —                  |
| 0,3507                | 0,3500               | 112   | ms                   |
| 0,3674                | 0,3665               | 201   | ms                   |
| 0,4370                | 0,4358               | 202   | ss                   |
| 0,4550                | 0,4554               | 104   | ss                   |
| 0,5519                | 0,5512               | 203   | s                    |
| 0,6263                | 0,6271               | 114   | m                    |
| 0,6635                | 0,6632               | 105   | sss                  |
| 0,6929                | 0,6934               | 212   | ss                   |
| 0,7722                | 0,7727               | 300   | s                    |
| 0,8089                | 0,8088               | 213   | ms                   |
| 0,8657                | 0,8651               | 302   | s                    |
| 0,9225                | 0,9207               | 205   | s—d                  |
| 0,9695                | 0,9705               | 214   | ss—d                 |

\* Überstrukturlinien.

die in der Literatur<sup>18, 19</sup> gemachten Angaben von:  $a = 2,95_6$  und  $c = 4,77_0$  kX.E. (bei 18 At% N) hinausgehen\*. So fanden wir bei einer Anzahl von homogenen, aber auch heterogenen Proben im Gebiet von 17 bis 27 At% N bzw. bis zu 10 At% B das Gebiet der  $\alpha$ -Phase dadurch ausgezeichnet, daß es erstens Gitterparameter von:  $a = 3,03_2$  bis  $3,03_7$  und  $c = 5,06_3$  bis  $5,09_2$  kX.E. besitzt und zweitens die Überstrukturlinien (0001) bzw. (0003) aufweist, was auf einen geordneten Einbau von Stickstoff (teilweise auch Bor) schließen läßt. Als Beweis sei hier Tab. 1 angeführt. Insbesondere sieht man am starken Anstieg des Wertes  $c/a$  auf über 1,67, daß die Stick-

\* Diese Parameter stimmen weitgehend mit den im  $\alpha$ -Ti (Ti—B) beobachteten überein.



stoffatome analog wie im Falle des Sauerstoffs bei  $\alpha$ -Ti wieder in den Lücken  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$ ;  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{3}{4}$  unter Ausbildung eines Anti-NiAs-Gitters (bzw. Anti-CdJ<sub>2</sub>-Typ) eingebaut werden. Der Einbau von Bor im  $\alpha$ -Bereich (einschließlich Ordnungsphase) ist viel weniger ausgeprägt und dürfte maximal etwa 2 At% B betragen. Dabei ändert sich das Achsenverhältnis leicht rückläufig.

Die Ordnung in der  $\alpha$ -Phase macht sich nicht allein im Auftreten von Überstrukturlinien, sondern auch in der merklichen Intensitätsverschiebung, z.B. erhebliche Verstärkung der (11 $\bar{2}$ 4)-Interferenz, bemerkbar. Auf Grund des Vergleiches der Parameter mit den bekannten Angaben im  $\alpha$ -Gebiet sowie teilweise aus den Intensitäten muß man die Zusammensetzung der Ordnungsphase in der Nähe von Ti<sub>2-3</sub>N annehmen. Möglicherweise enthielten aber die Präparate von *P. Ehrlich*<sup>18</sup> bzw. *A. E. Palty*, *H. Margolin* und *J. P. Nielsen*<sup>19</sup> in diesem Bereich geringere Mengen an Stickstoff als dort mitgeteilt. Im übrigen sieht es so aus, als ob gerade die Aufnahme von Stickstoff bis zu den Parametern von etwa:  $a = 2,96$  und  $c = 4,77$  kX.E. leicht vonstatten ginge.

In unmittelbarer Nachbarschaft der Ordnungsphase wurde außerdem die  $\epsilon$ -Phase eindeutig beobachtet. Diese Kristallart läßt sich sowohl in binären wie in ternären Systemen unschwer nachweisen, d. h. der Zerfall von  $\epsilon$  in  $\alpha$ -Ti + TiN<sub>1-x</sub> erfolgt offensichtlich oberhalb 1400°C. Der Borzusatz übt dabei eine stabilisierende Wirkung auf die  $\epsilon$ -Phase aus. Es sei aber nicht verschwiegen, daß in manchen Proben neben  $\epsilon$  bereits  $\alpha$ -Ti + TiN<sub>1-x</sub> zu beobachten war. Die vermessenen Linien der  $\epsilon$ -Phase stimmen mit jenen der oben genannten Autoren<sup>19</sup> vollkommen überein. Der homogene Bereich von  $\epsilon$  ist schmal, doch wird die Zelle durch Borzusatz etwas vergrößert. Unter Zugrundelegung der in der Literatur vorgeschlagenen tetragonalen Indizierung würde man dann für die Probe mit 69 At% Ti, 5 At% B und 26 At% N etwas größere Parameter erhalten; es liegt jedoch eine hexagonale Pseudosymmetrie vor. Die Struktur hängt ganz eng mit der Ordnungsstruktur im  $\alpha$ -Bereich zusammen. Die Linien (10 $\bar{1}$ 0) und (0002), welche beim  $\alpha$ -Ti-Mk immer stärker zusammenrücken, fallen mit steigendem Stickstoffgehalt bei der  $\epsilon$ -Phase zusammen, während die weitaus kräftigste Linie im Falle von  $\epsilon$  entsprechend der im hexagonalen Typ stärksten Interferenz (10 $\bar{1}$ 1) praktisch bei gleichem Winkel vorkommt. Diese Kristallart dürfte nach der Gesamtheit aller Befunde ebenfalls nahe der Zusammensetzung Ti<sub>2</sub>N auftreten, also etwas stickstoffreicher sein als früher vorgeschlagen<sup>19</sup>. Eine vollständige Indizierung eines Röntgenogramms, das praktisch reine  $\epsilon$ -Phase enthält, gelingt mit einer tetragonalen Zelle, die etwa den gleichen  $a$ -Wert, 4,93<sub>5</sub> kX.E., jedoch einen  $c$ -Wert von 3,03 bzw.

6,06 ( $2 \cdot 3,03$ ) kX.E. besitzt. Über die Struktur soll später berichtet werden.

### Der Dreistoff: Titan—Bor—Stickstoff

Insgesamt wurden im Dreistoff rund 50 Legierungen hergestellt und röntgenographisch untersucht. Über die Probenlage gibt Abb. 2 Auskunft. Eine Aufteilung der Phasenfelder wird in Abb. 3 gegeben. Im

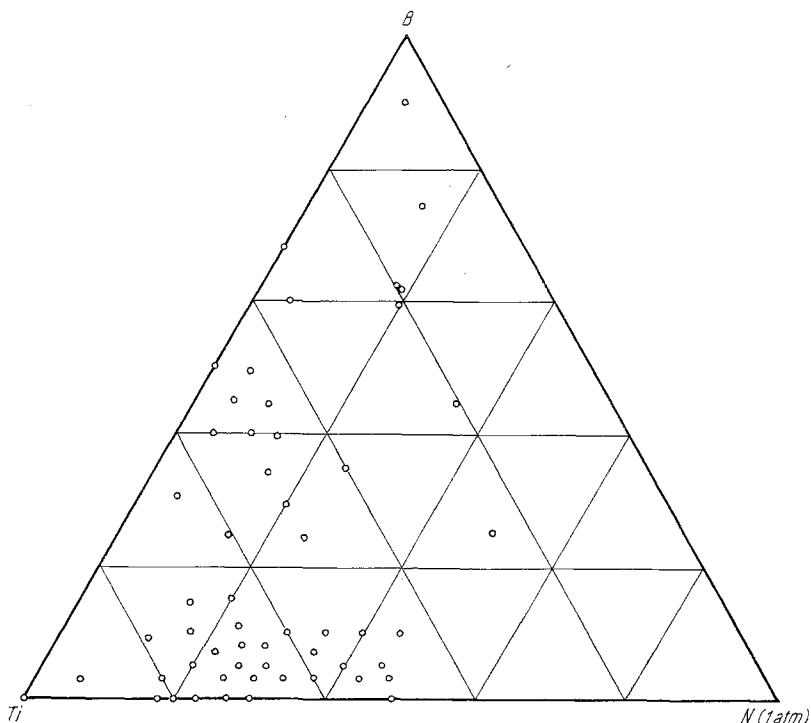


Abb. 2

Dreistoff tritt keine ternäre Phase auf; er wird vielmehr durch die Verbindungen der Randsysteme beherrscht und durch die Zweiphasenfelder:  $\alpha$ -Ti-Mk—TiB  $\varepsilon$ —TiB,  $\text{Ti(N,B)}_{1-x}$ —TiB,  $\text{Ti(N,B)}_{1-x}$ —TiB<sub>2</sub>, TiN—BN und BN—TiB<sub>2</sub> gekennzeichnet. Die Ordnungsphase im  $\alpha$ -Bereich, Ti<sub>2-3</sub>N, sowie die hier nicht beobachtete  $\beta$ -Phase bleiben unberücksichtigt. Wie im Falle: Ti—B—C nehmen die Boride TiB und TiB<sub>2</sub> auch sehr wenig Stickstoff auf. Die Löslichkeit von Bor in TiN<sub>1-x</sub> ist gering. Ein Vergleich der Parameter von 14 Bor-haltigen Legierungen mit Hauptbestandteil  $\text{Ti(N,B)}_{1-x}$  zeigt gegenüber dem jeweils borfreien TiN<sub>1-x</sub> fast keine Änderung.

### Diskussion

Ein Vergleich der Systeme: Ti (Zr, Hf)—B—C und Ti (Zr, Hf)—B—N läßt neben teilweise analogem Verhalten einige charakteristische Unterschiede zwischen Titan einerseits und Zirkonium bzw. Hafnium andererseits erkennen. In keinem dieser Dreistoffe besteht eine ternäre Phase. Das sehr stabile Diborid vermag in keinem der drei Systeme Kohlenstoff

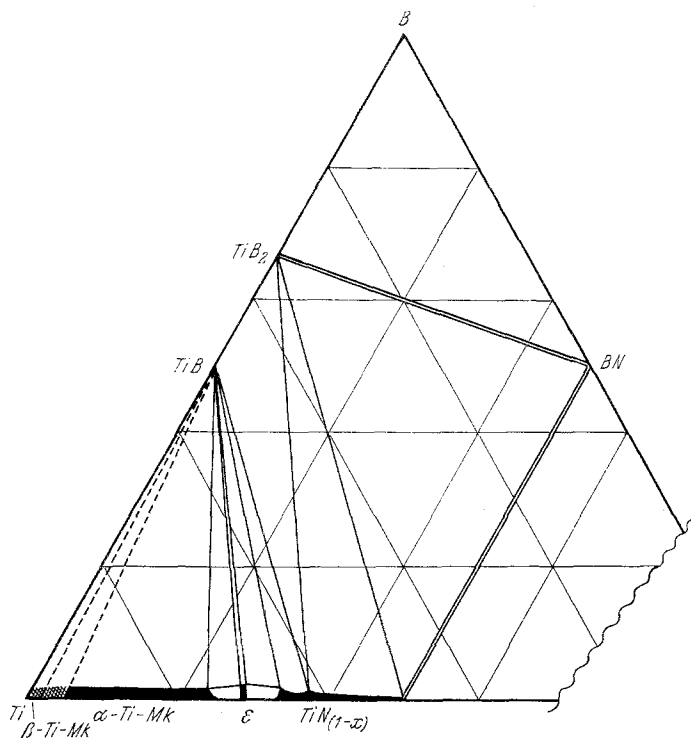


Abb. 3

oder Stickstoff, bzw. Carbide und Nitride, in nennenswertem Umfang aufnehmen. Dasselbe trifft auch für TiB zu, dessen Volumen im Gegensatz zu dem fraglichen „ZrB“ eindeutig größer als jenes von TiC ist. TiB (FeB-Typ) weist eine bemerkenswert hohe Stabilität auf und unterscheidet sich bereits darin deutlich von dem sogenannten „ZrB“ sowie von dem ebenfalls unsicheren HfB mit B 1-Typ<sup>24</sup>. Dagegen vermag der B 1-Typ  $\text{MeC}_{1-x}$  bzw.  $\text{MeN}_{1-x}$  Bor bzw. Borid aufzunehmen, und zwar bei den Titandreistoffen wenig, bei den Zirkoniumsystemen in erheblichen Mengen. Noch ausgeprägter ist der Austausch in den entsprechenden Hafniumdreistoffen.

Ganz allgemein tritt der Ersatz von Stickstoff durch Bor stärker in Erscheinung als der von Kohlenstoff durch Bor. Dies mag mit der elektronischen Konfiguration der Partner zusammenhängen, weil Bor leicht ein Elektron des Stickstoffs aufnehmen kann und dabei in einen Pseudo-Kohlenstoffbaustein übergeht.

Eindeutig verschieden sind die Systeme: Ti—B—N und Zr—B—N durch die Ordnungsphase im  $\alpha$ -Ti(N)-Mk sowie hinsichtlich der Existenz der  $\varepsilon$ -Phase. Allerdings ist der  $\alpha$ -Zr(N)-Mk nicht genügend auf die Anwesenheit einer solchen Ordnungsstruktur untersucht. Der Nachweis dürfte hier wegen des wesentlich höheren Streuvermögens von Zirkonium (vergleichsweise zu Stickstoff) ungleich schwieriger zu führen sein. Dagegen besteht hinsichtlich einer weiteren Nitridphase Übereinstimmung zwischen Ti—N und Hf—N.

Die erheblichen Unterschiede in den Gitterparametern von  $\alpha$ -Ti(N)-Mk gegenüber den Literaturwerten können nur dadurch verstanden werden, daß die dort angegebenen Stickstoffgehalte zu hoch sind; Stickstoffverluste infolge der Herstellung im Lichtbogen können leicht eintreten. Jedoch wäre eine Kompensation durch vorhandenen Sauerstoff möglich, da bei diesem nur eine mäßige Aufweitung des  $\alpha$ -Ti-Gitters erfolgt. Ein Kriterium hierfür stellt vor allem das Achsenverhältnis  $c/a$  dar, das auch bei  $\alpha$ -Ti(O)-Mk selbst bei mehr als 30 At% O nur wenig über 1,63 hinausgeht.

Diese Untersuchung wurde mit teilweiser Unterstützung durch das US Government, Contract No. DA-91-591-EUC 1009 durchgeführt.