

Systematische Stapelfehler in der δ -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 gegläut und rasch abgekühlt, tritt im Bereich des Monocarbids bei Bor-defekt eine Transpositionsstruktur auf, die zwischen dem δ -MoB- und dem CrB-Typ vermittelt. Der Transpositionsektor 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 δ -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 beschriebenen¹ δ -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 δ -WB scharf blieben (Abb. 1). Auffallend war, daß das unverändert gebliebene Liniensystem ziemlich genau den starken Reflexen einer Pulveraufnahme von β -WB mit CrB-Struktur² entsprach. Ein derartiges

¹ R. Kiessling, Acta Chem. Scand. **1**, 893 (1947).

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

Beugungsmuster ist charakteristisch für systematische Stapelfehler entlang einer bestimmten Netzebene^{3, 4}.

Die Bedingungen, welche zur Aufrichtung eines stabilen δ -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 δ -MoB-Typ auftritt, obwohl nach Post und Glaser² der Übergang zum β -WB mit CrB-Typ bei 1850°C beobachtet wird. Der homogene

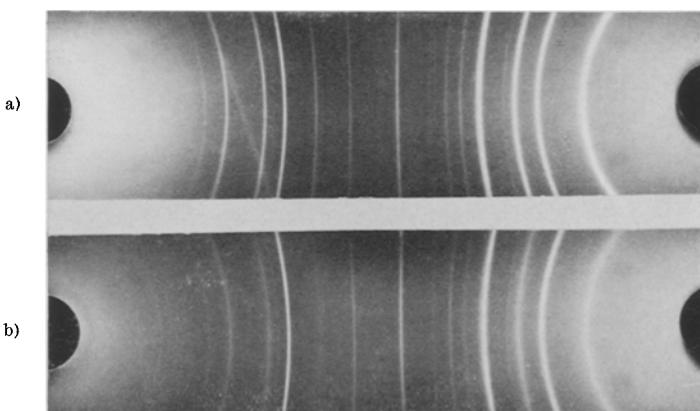


Abb. 1. Pulveraufnahmen von WB

a) δ -MoB-Typ
b) Übergangstyp

Bereich von WB mit δ -MoB-Struktur äußert sich deutlich in einer Variation der Gitterparameter: $a = 3,114\text{--}3,10_0$; $c = 16,94\text{--}16,97 \text{ \AA}$; $c/a = 5,44$ bis 5,48 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-Unterschluß. Mit der Annahme eines Bor-Defekts stimmt auch der Gang des Volumens der WB-Phase mit δ -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 ungeörten 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.

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

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

Eine zwanglose Deutung der Art der Stapelfehler ergibt sich daraus, daß sich der δ -MoB-Typ (WB-Tieftemperaturmodifikation) als Verwerfungsstruktur⁵ des CrB-Typs (WB-Hochtemperaturmodifikation) darstellen läßt. Man erkennt dies am besten, wenn man die beiden Strukturen folgendermaßen aufstellt:

Struktur I (CrB-Typ):

Koordinaten nach der Zelltransformation

$$\begin{aligned} a &= a^*, \quad 2b = c^*, \\ c &= b^*, \quad y_{\text{CrB}} = 2z^*_{\text{CrB}} \end{aligned}$$

$$1) \quad 0 \frac{1}{4} \frac{1}{2} + z^*_{\text{CrB}}$$

$$1') \quad 0 \frac{1}{4} z^*_{\text{CrB}}$$

$$2) \quad 0 \frac{3}{4} \frac{1}{2} - z^*_{\text{CrB}}$$

$$2') \quad 0 \frac{3}{4} z^*_{\text{CrB}}$$

$$3) \quad \frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{4} + z^*_{\text{CrB}}$$

$$3') \quad \frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{3}{4} + z^*_{\text{CrB}}$$

$$4) \quad \frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{3}{4} - z^*_{\text{CrB}}$$

$$4') \quad \frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{1}{4} - z^*_{\text{CrB}}$$

Struktur II (δ -MoB-Typ):

Koordinaten nach Verschiebung des Ursprungs um

$$\left(0 \frac{1}{2} \frac{3}{8}\right), \text{ und } z_{\text{MoB}} = z^*_{\text{MoB}} + \frac{1}{8}$$

$$0 \frac{1}{4} \frac{1}{2} + z^*_{\text{MoB}}$$

$$\frac{1}{2} \frac{3}{4} z^*_{\text{MoB}}$$

$$0 \frac{3}{4} \frac{1}{2} - z^*_{\text{MoB}}$$

$$\frac{1}{2} \frac{1}{4} - z^*_{\text{MoB}}$$

$$\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{4} + z^*_{\text{MoB}}$$

$$0 \frac{3}{4} \frac{3}{4} + z^*_{\text{MoB}}$$

$$\frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{3}{4} - z^*_{\text{MoB}}$$

$$0 \frac{1}{4} \frac{1}{2} - z^*_{\text{MoB}}$$

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

⁵ K. Schubert, B. Kiefer, 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 $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$ versetzt ist. Dies bedeutet, daß je zwei entlang der *c*-Achse des MoB-Typs aufeinander-

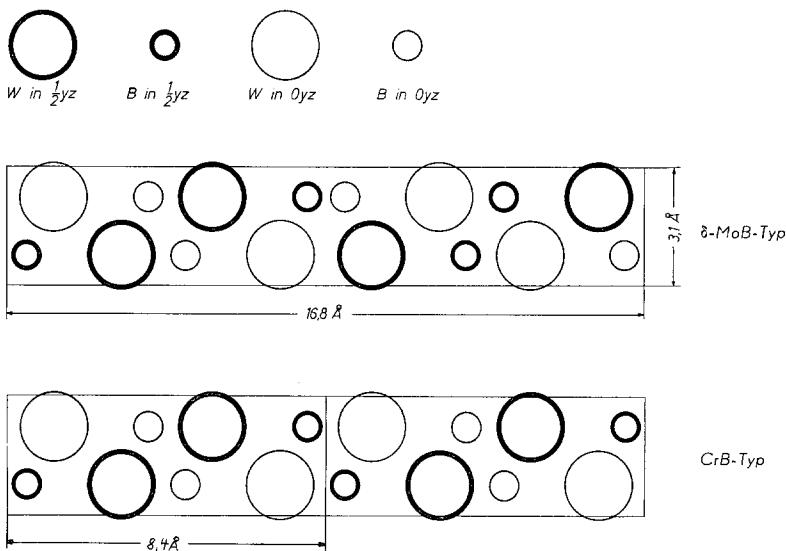


Abb. 2. Atomlagen von Wolfram und Bor im δ -MoB-Typ und CrB-Typ

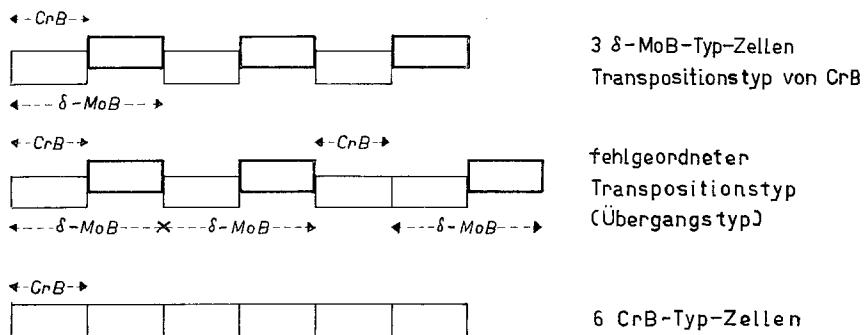


Abb. 3. Schematische Darstellung von Wolfram-Monoborid im δ -MoB-Typ, CrB-Typ und im fehlgeordneten Transpositionstyp (Übergangstyp).

folgende Blöcke, die der CrB-Einheitszelle entsprechen, gegeneinander um $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$ 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 halbzählichen 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 δ -MoB bei der statistisch fehlgeordneten Transpositionsstruktur eine Reihe von Halbblöcken 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—P⁴ 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.