

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

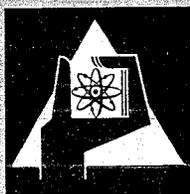
Juli 1969

KFK 1018

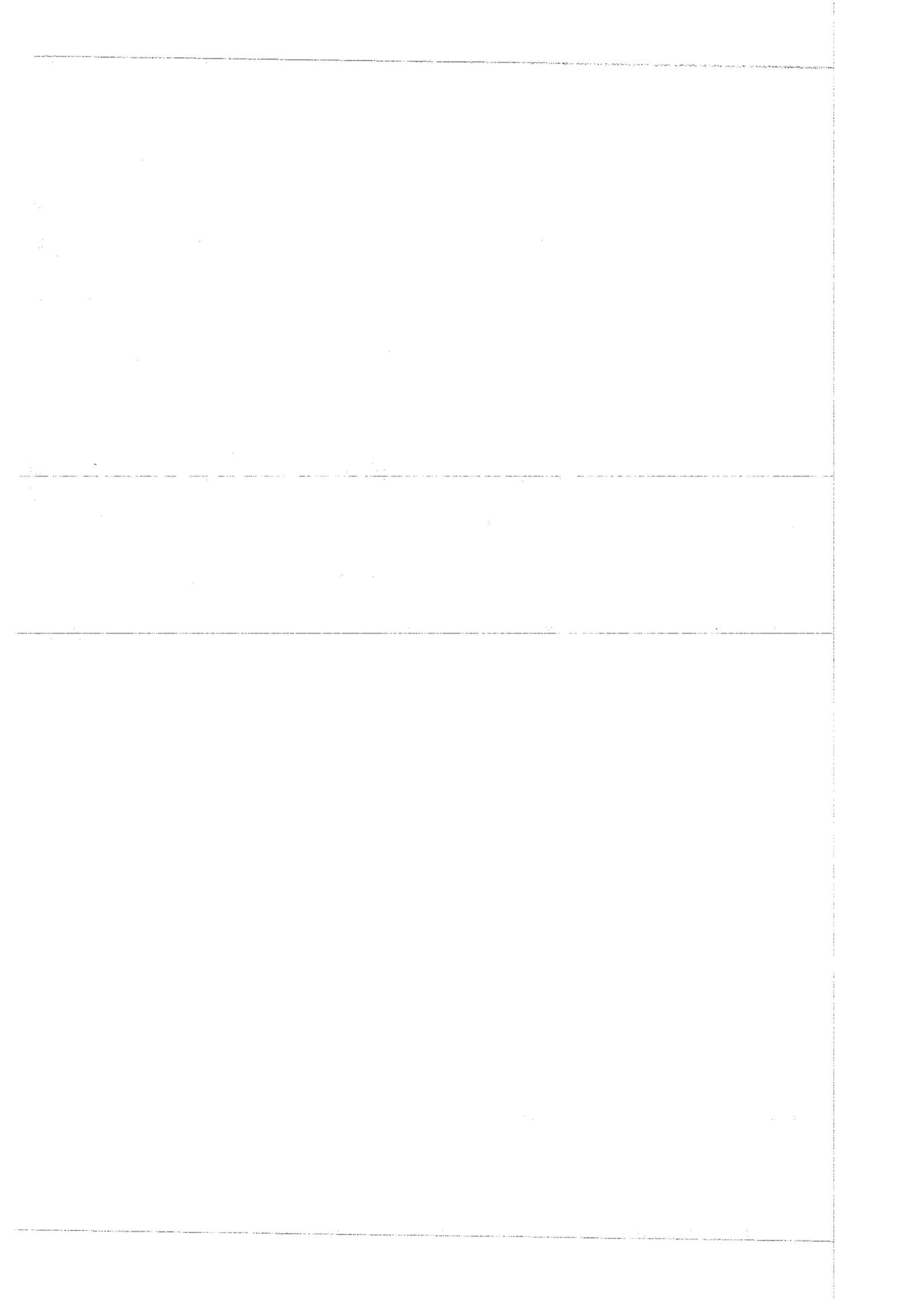
Institut für Material- und Festkörperforschung

Die Kinetik der Bildung von Boriden des Molybdän, Wolfram
und Rhenium aus Bornitrid-Metallpulvergemischen

F. D. Baehren, F. Thümmler, D. Vollath



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



DIE KINETIK DER BILDUNG VON BORIDEN DES MOLYBDÄN, WOLFRAM UND RHENIUM AUS BORNITRID-METALLPULVERGEMISCHEN

F. D. BAEHREN, F. THÜMMLER UND D. VOLLATH

Institut für Material- und Festkörperforschung des Kernforschungszentrums und Lehrstuhl für Werkstoffkunde II der Universität (TH) Karlsruhe (Deutschland, B.R.D.)

(Eingegangen am 15. März, 1969)

ZUSAMMENFASSUNG

Der Ablauf der Reaktionen zwischen BN und den Metallen Mo, W und Re wurde mit Hilfe einer registrierenden Thermowaage untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Bildung der Boride MoB, WB und ReB₂ über alle möglichen niederen Boride erfolgt. Diese Reaktionen können, wie beim Molybdän, praktisch gleichzeitig oder aber in einzelnen deutlich getrennten Stufen ablaufen. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgte nach der Methode von SIZMANN UND FRANK durch Auswertung von unter definierten Bedingungen erhaltenen Umsatz-Zeit Kurven. Ein Überblick über die Reaktionen und deren Aktivierungsenergien wird in einer Tabelle gegeben.

SUMMARY

The course of the reactions between boron nitride and the metals molybdenum, tungsten, and rhenium has been studied with the aid of a thermobalance. It has been shown that the formation of the borides MoB, WB, and ReB₂ follows that of any possible lower borides. These reactions, as in the case of molybdenum, can take place either almost simultaneously or in clearly defined steps. The activation energies have been estimated, by the method of SIZMANN AND FRANK, by an analysis of the reaction-time curves obtained under controlled conditions. A review of the reactions and activation energies is given in a table.

EINLEITUNG

Bei Verträglichkeitsuntersuchungen zwischen Bornitrid und hochschmelzenden Metallen wurde festgestellt, dass Molybdän, Wolfram und Rhenium unter Freisetzung von Stickstoff die Boride MoB, WB und ReB₂ bilden. Dies war der Anlass, die Kinetik der Bildung von Boriden aus Bornitrid-Metallpulvergemischen zu studieren. Über die thermodynamischen Daten einiger der entstehenden Boride wird an anderer Stelle berichtet¹.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND AUSWERTUNG

Die Versuche wurden mit Hilfe einer registrierenden Thermowaage durchgeführt. Eine thermogravimetrische Verfolgung der Reaktion ist möglich, da die Boridbildung unter Freisetzung von Stickstoff erfolgt, also mit einem Masseverlust verbunden ist. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde ein von SZMANN UND FRANK² angegebenes Verfahren herangezogen. Bei der Anwendung dieses Verfahrens ist es notwendig, die Proben mit mindestens zwei definierten und konstanten Geschwindigkeiten aufzuheizen. Während des Aufheizvorganges müssen die Temperatur und die Gewichtsänderung der Probe registriert werden. Bei solchen Aufheizversuchen kann die Aktivierungsenergie der Reaktion aus dem allgemeinen Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{dx}{dt} = F(x) e^{-Q/RT}$$

(x , Umsatz; $F(x)$, umsatzabhängige Funktion; T , Temperatur (°K); und R , allgemeine Gaskonstante) bestimmt werden. Unter der näherungsweise gültigen Voraussetzung $Q \gg 2 RT$ erhält man die Aktivierungsenergie der Reaktion aus der Formel

$$Q = R \frac{T_1 \cdot T_2}{\Delta T} \cdot \ln \frac{v_2 \cdot T_1^2}{v_1 \cdot T_2^2}$$

T_1 ist die Temperatur bei der mit der Aufheizgeschwindigkeit $v_1 = dT_1/dt$ der Umsatz x erreicht wurde,

T_2 ist die Temperatur bei der mit der Aufheizgeschwindigkeit $v_2 = dT_2/dt$ der gleiche Umsatz x erreicht wurde,

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

Zur praktischen Auswertung zeichnet man die experimentellen Umsatz-Zeit- bzw. Temperatur-Zeitkurven in Umsatz-Zeitkurven mit dem Parameter der Aufheizgeschwindigkeit um.

Die Versuche wurden in Argonatmosphäre unter einem Druck von 300 Torr durchgeführt; da eine quantitative Auswertung von Versuchen, die im Vakuum durchgeführt werden, wegen des Knudsen-Effektes³ nicht möglich ist. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem W/W-26Re Mantelthermoelement. Die Schweissstelle des Thermoelementes berührte die Probe nicht, da im Falle einer Berührung das Wägesystem blockiert gewesen wäre.

Der aus Graphit bestehende Probenhalter (Abb. 1) war so ausgebildet, dass sich Probe und Probenhalter nur entlang einer Linie berührten. Die Reaktionsprodukte wurden mit Hilfe von Guinier-Aufnahmen röntgenographisch untersucht und mit Hilfe der ASTM-Kartei⁴ identifiziert. Die Lage der Beugungslinien des Re_3B wurde einer Arbeit von ARONSON und Mitarbeitern⁵ entnommen.

Die bei der Auswertung der experimentellen Ergebnisse errechneten Streubreiche der Aktivierungsenergien, wie sie im Text angegeben sind, enthalten nur die Fehler der Wägung und der Temperaturdifferenzen. Da aber das Thermoelement zur Temperaturmessung die Probe nicht berühren konnte, ist bei der Temperaturmessung mit einem systematischen Fehler in der Größenordnung von etwa 1% zu rechnen. Erst durch Zusammenfügen der zufälligen Fehler mit dem systematischen Fehler

erhält man den tatsächlich auftretenden Fehler. Dieser ist in der Tabelle I bei den Werten für die Aktivierungsenergie angegeben. In der Tabelle ist zusätzlich die Temperatur des Beginns der Reaktion zwischen den untersuchten Metallen und Bornitrid in Vakuum oder Schutzgasatmosphäre angegeben.

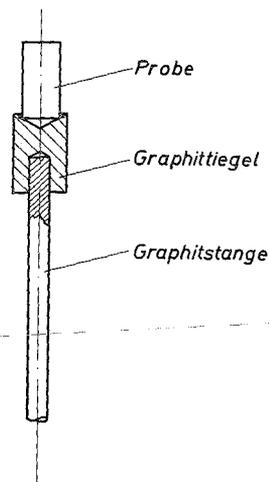


Abb. 1. Probenhalter.

TABELLE I

REAKTIONSABLAUF DER BILDUNG DER BORIDE WB, MoB UND ReB₂ UND DIE AKTIVIERUNGSENERGIEN DER EINZELNEN REAKTIONEN

Reaktion	Teilreaktion	Aktivierungsenergie (kcal/Mol)	Reaktionsbeginn (°C)
Mo + BN = MoB + $\frac{1}{2}$ N ₂	2Mo + BN = Mo ₂ B + $\frac{1}{2}$ N ₂	135 ± 9	1150
	Mo ₂ B + BN = 2 MoB + $\frac{1}{2}$ N ₂	(135 ± 9)	
W + BN = W ₂ B + $\frac{1}{2}$ N ₂	2W + BN = W ₂ B + $\frac{1}{2}$ N ₂	149 ± 10	1350
	W ₂ B + BN = 2WB + $\frac{1}{2}$ N ₂	165 ± 12	
Re + 2BN = ReB ₂ + N ₂	3Re + 2BN = Re ₃ B + $\frac{1}{2}$ N ₂	107 ± 7	1350
	7Re ₃ B + 2BN = 3Re ₇ B ₃ + N ₂	133 ± 9	
	Re ₇ B ₃ + 11BN = 7ReB ₂ + $\frac{3}{2}$ N ₂	182 ± 12	

AUSGANGSMATERIALIEN

Das für diese Untersuchung verwendete Bornitrid stammt aus der Produktion des Elektroschmelzwerkes Kempfen. Eine chemische Analyse ergab die Verunreinigungen 0,57% O₂, 0,02% H₂.

Nach Angabe des Herstellers ist die Teilchengröße des angelieferten Produktes kleiner als 5 μm. Es ist jedoch anzunehmen, dass es sich dabei um Sekundäragglomerate

rate handelt, da nach PEASE⁶ nicht rekristallisiertes Bornitrid nur sehr unscharfe Röntgenreflexe zeigt, Beugungserscheinungen, die auch bei dem verwendeten Bornitrid beobachtet wurden. Die für rekristallisiertes BN angegebenen Abmessungen der Kristallplättchen betragen etwa $1200 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$. Die Teilchengröße des vorliegenden Bornitrides müsste demnach diese Dimensionen wesentlich unterschreiten.

Die eingesetzten Metallpulver waren Industrieprodukte, deren Analysenwerte und mittlere Teilchengrößen in Tabelle II aufgeführt sind.

TABELLE II

ANALYSE UND TEILCHENGRÖSSEN DER VERWENDETEN METALLPULVER

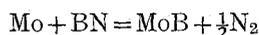
Metall	Analysen (%)	mittl. Teilchengröße (μm)	Hersteller
Molybdän	Mo 99,85	18	H. C. Stark, Berlin, Werk Goslar
	O 0,04		
	C 0,004		
	SiO ₂ 0,002		
	Cu 0,001		
	Fe 0,004		
	S 0,001		
Wolfram	W 99,75	9	H. C. Stark, Berlin, Werk Goslar
	O 0,18		
	SiO ₂ 0,004		
	CaO 0,005		
	Na ₂ O 0,002		
	Fe 0,01		
	Mo 0,04		
Rhenium	Re 99,98	3 (nach mahlen in Kugelmühle)	W. C. Heraeus, Hanau
	Fe < 0,01		
	Si < 0,01		
	Mi < 0,005		
	Ca < 0,005		

Als Proben wurden Tabletten, die aus den in einem Mörser innig vermengten Gemischen von Bornitrid und Metallpulver hergestellt worden waren, verwendet. Der Pressdruck, der bei der Tablettenherstellung angewandt wurde, betrug 150 kp/cm^2 , die Pressdauer 20 sec. Da Bornitrid ausgezeichnete Schmiereigenschaften besitzt, konnte auf die Verwendung eines Gleit- oder Bindemittels verzichtet werden. Das Gewicht der einzelnen Tabletten wurde so gewählt, dass bei der Reaktion eine Gewichtsänderung von 100 mp auftrat.

ERGEBNISSE

Reaktion zwischen Molybdän und Bornitrid

Da bekannt war, dass Molybdän und Bornitrid zu MoB reagieren, wurden Tabletten, die nach der Reaktionsgleichung



aus je 50 mol-% Molybdän und Bornitrid bestanden, hergestellt. Die Versuche mit der Thermowaage wurden mit drei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten durch-

geführt. Abbildung 2 zeigt die Umsatz-Temperaturkurven dieser drei Versuche. Die aus diesen drei Versuchen ermittelte Aktivierungsenergie der Reaktion ist von der Konzentration unabhängig. Es wurde ein Wert von

$$Q = 135,4 \pm 1,2 \text{ kcal/Mol}$$

ermittelt. Parallel zu diesen thermogravimetrischen Versuchen wurden auch röntgenographische Untersuchungen der Reaktionsprodukte durchgeführt.

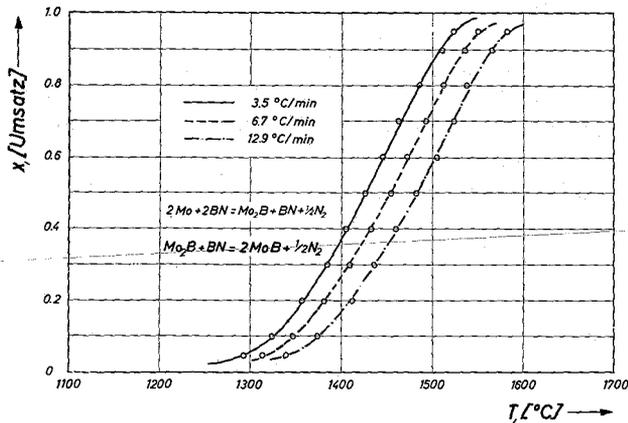


Abb. 2. Umsatz-Temperaturkurven der Reaktion zwischen Molybdän und Bornitrid.

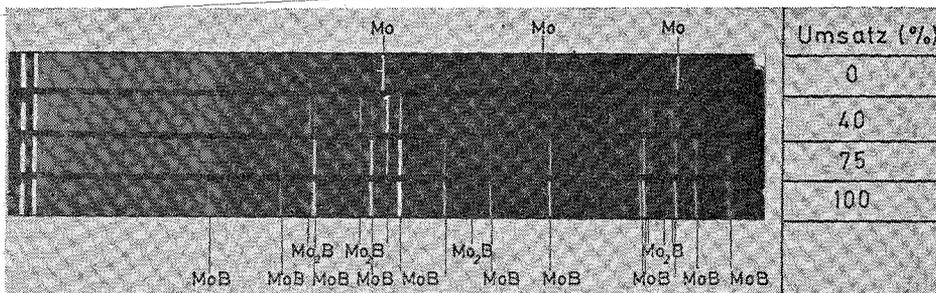
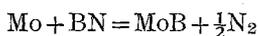
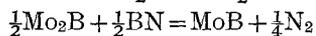
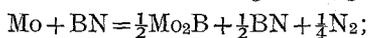


Abb. 3. Guinier-Aufnahmen von Reaktionsprodukten zwischen Molybdän und Bornitrid nach verschiedenen Umsätzen.

Abbildung 3 zeigt Guinier-Aufnahmen von Proben nach 0%, 40%, 75% und 100% Umsatz. Betrachtet man das Beugungsbild der Probe mit 40% Umsatz, so sieht man die schwachen Linien des Molybdän und des MoB sowie die starken Reflexe des Mo₂B. Bei 75% Umsatz sind die Linien des Molybdän schon verschwunden und die des Mo₂B sind nur noch schwach zu sehen. Daraus muss der Schluss gezogen werden, dass die Reaktion nicht in der angenommenen Weise

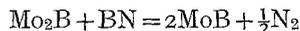


sondern nach der Reaktionsgleichung



abläuft.

Da die Aktivierungsenergie vom Umsatz—im ausgewerteten Bereich zwischen 10 und 95%—unabhängig ist, kann man schliessen, dass die zweite Teilreaktion



die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist, da schon bei 70% Umsatz röntgenographisch kein metallisches Molybdän mehr nachweisbar war.

Reaktion zwischen Wolfram und Bornitrid

Abbildung 4 zeigt eine Umsatz-Temperaturkurve der Reaktion zwischen Wolfram und Bornitrid, bei dem die Probe aus je 50 mol. % Wolfram und Bornitrid bestanden hat. Bei dieser Kurve fällt auf, dass bei etwa der Hälfte des zu erwartenden Umsatzes eine vorübergehende wesentliche Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit auftritt. An Hand von Röntgenstrukturanalysen an Proben, die nach verschiedenen Umsätzen entnommen wurden, konnte dieser Effekt geklärt werden. Die Reaktion

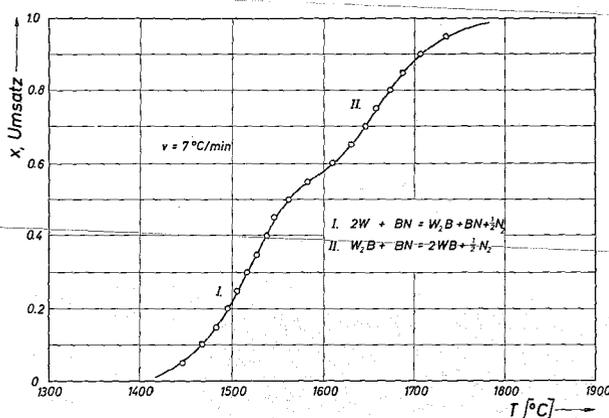
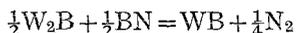


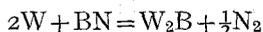
Abb. 4. Umsatz-Temperaturkurve der Bildung von WB aus Wolfram und Bornitrid.

Wolfram-Bornitrid verläuft so, dass sich zuerst W_2B bildet. Erst nachdem praktisch das ganze Wolfram umgesetzt ist, bildet sich WB. Ähnlich wie beim Molybdän erfolgt beim Wolfram die Reaktion mit dem Bornitrid in zwei Stufen



nur dass hier die beiden Reaktionen deutlich voneinander getrennt ablaufen.

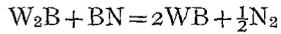
Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der ersten Stufe wurden Probe verwendet, die nach der Gleichung



zusammengesetzt waren. Abbildung 5 zeigt die Umsatz-Temperaturkurven für diese Reaktion, die mit drei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten erhalten wurden. Die Aktivierungsenergie der Reaktion beträgt

$$Q_1 = 149,5 \pm 2,4 \text{ kcal/Mol.}$$

Die Aktivierungsenergie der zweiten Teilreaktion



wurde aus den in Abb. 6 dargestellten Kurven ermittelt. Die Proben bestanden aus W_2B und BN, wobei das W_2B aus Wolfram und Bornitrid hergestellt worden war. Als Aktivierungsenergie wurde der Wert

$$Q_2 = 165,5 \pm 5,7 \text{ kcal/Mol}$$

errechnet.

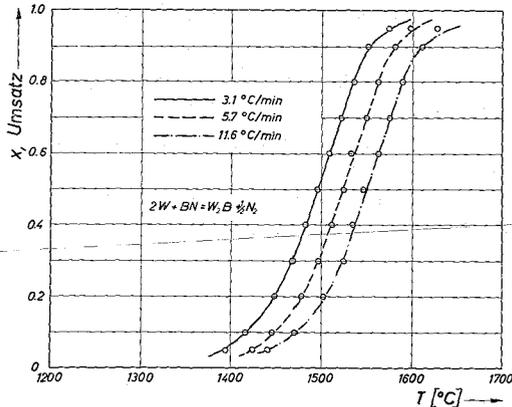


Abb. 5. Umsatz-Temperaturkurve der Bildung von W_2B aus Wolfram und Bornitrid.

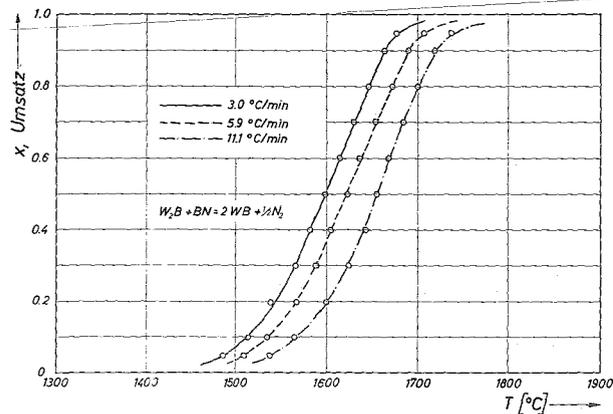
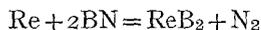


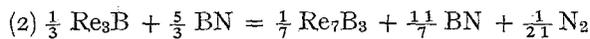
Abb. 6. Umsatz-Temperaturkurven der Bildung von WB aus W_2B und Bornitrid.

Reaktion zwischen Rhenium und Bornitrid

Da bekannt war, dass Rhenium in Gegenwart von Bornitrid ReB_2 bildet, wurde ein Versuch mit einer Probe gemacht, die nach der Gleichung



zusammengesetzt war. Der Umsatz-Temperaturverlauf, der bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $2,7^\circ/\text{min}$ gemessen wurde, ist in Abb. 7 dargestellt. Die beiden Stufen, die in dieser Umsatzkurve zu sehen sind, entsprechen dem Abschluss der Bildung von Re_3B und Re_7B_3 . Dies konnte auch auf röntgenographischem Wege belegt werden. Die Bildung von ReB_2 erfolgt daher in den Teilschritten



Nach Kenntnis dieses Reaktionsverhaltens konnten die zur Bestimmung der Aktivierungsenergie notwendigen Versuche durchgeführt werden. Da die einzelnen Reaktionsstufen deutlich voneinander abgesetzt sind, war es zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der zweiten und dritten Stufe nicht notwendig, Re_3B bzw. Re_7B_3 herzustellen und mit Bornitrid zu mischen. Das ist zulässig, da die Aktivierungsenergie von der Konzentration unabhängig ist. Es ist daher möglich, alle drei Reaktionsstufen, die zur Bildung des ReB_2 führen, hintereinander ablaufen zu lassen und auszuwerten. Da jedoch in diesem Falle die Bildung des Re_7B_3 aus Re_3B und BN einer Stickstoffabgabe von nur etwa 5% des gesamten Umsatzes entspricht (Abb. 7), wurde die Aktivierungsenergie Q_2 der zweiten Stufe aus der Gesamtreaktion

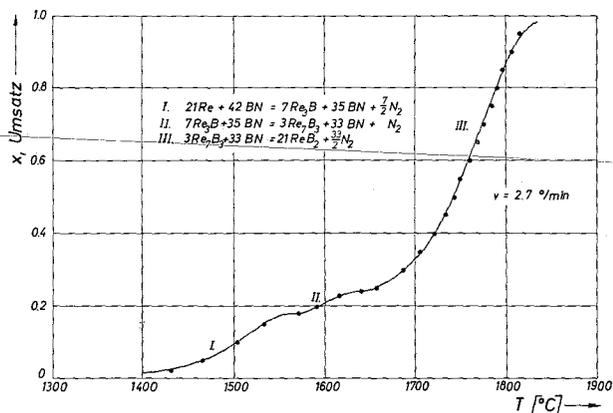


Abb. 7. Umsatz-Temperaturverlauf der Bildung von ReB_2 aus Rhenium und Bornitrid.

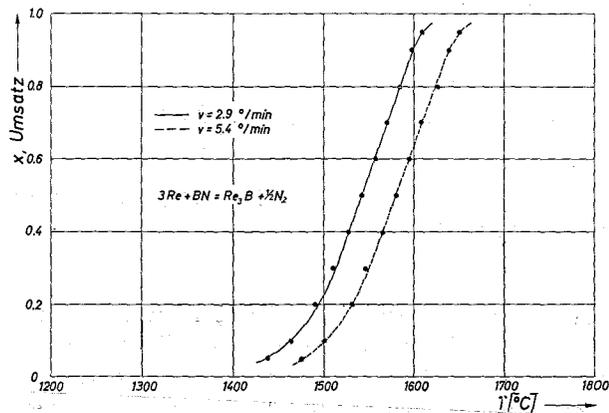


Abb. 8. Umsatz-Temperaturkurve der Bildung von Re_3B aus Rhenium und Bornitrid.

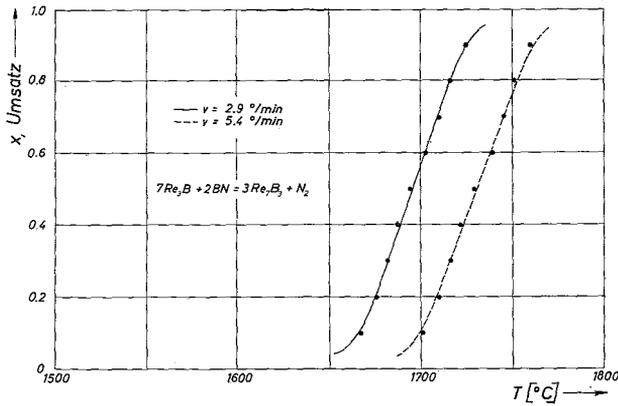


Abb. 9. Umsatz-Temperaturkurven der Bildung von Re_7B_3 aus Re_3B und Bornitrid.

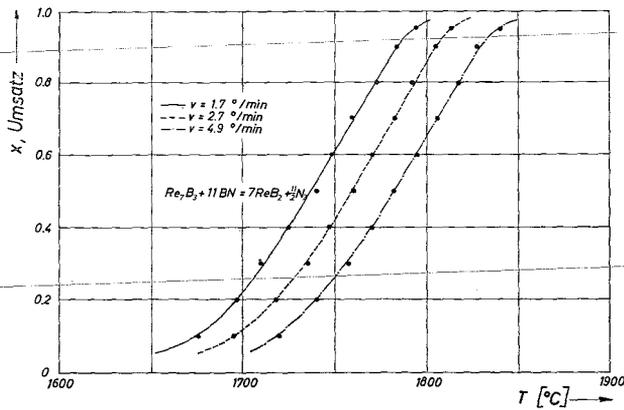
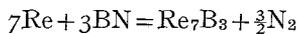


Abb. 10 Umsatz-Temperaturkurven der Bildung von ReB_2 aus Re_7B_3 und Bornitrid.



berechnet. Bei dieser Reaktion entspricht die Stickstoffabgabe während der zweiten Stufe ca. 23% des gesamten Umsatzes und ermöglicht daher eine genauere Auswertung. Die gefundenen Werte für die Aktivierungsenergien der einzelnen Stufen sind die folgenden:

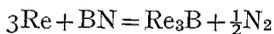


Abb. 8

$$Q_1 = 107,3 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol}$$

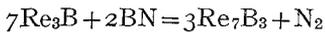


Abb. 9

$$Q_2 = 133,5 \pm 1,1 \text{ kcal/Mol}$$

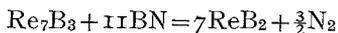


Abb. 10

$$Q_3 = 182,5 \pm 3,7 \text{ kcal/Mol}$$

LITERATUR

- 1 F. D. BAEHREN UND D. VOLLATH, *Planseeber. Pulvermet.*, eingereicht.
- 2 R. SIZMANN UND A. FRANK, *Chemiker Ztg.*, 87 (1963) 347.
- 3 C. GERHSEN, *Physik*, 4. Aufl., 1956, S. 157.
- 4 *ASTM Publication Powder Diffraction File*, Philadelphia Pa.,
- 5 B. ARONSON, M. BÄCKMANN UND S. RUNDQVIST, *Acta Chem. Scand.*, 14 (5) (1960) 1001.
- 6 R. S. PEASE, *Acta Cryst.*, 5 (1962) 356.