

# Neue Boride mit $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Struktur

## Kurze Mitteilung

Von

**E. Ganglberger, H. Nowotny und F. Benesovsky**

Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und Metallwerk  
Plansee AG., Reutte, Tirol

(Eingegangen am 18. März 1965)

Die Frage eines geeigneten metallischen Binders für die harten und hochschmelzenden Boride, insbesondere die Diboride von Übergangsmetallen der 4 a—6 a-Gruppe, ist von erheblichem technischen Interesse. In früheren Arbeiten über derartige Versuche sind jedoch bei Verwendung von Eisenmetallen als Binder mehrfach Reaktionen beschrieben worden<sup>1-4</sup>. So wurde auch kürzlich<sup>5</sup> im System: Mo—Fe—B eine ternäre Phase  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$  mit geordnetem  $\text{U}_3\text{Si}_2$ -Typ aufgefunden. Weitere ternäre untereinander jeweils isotype Phasen der ungefähren Zusammensetzung\*  $T_2T^{\text{II}}\text{B}_2$  und  $T^{\text{I}}T^{\text{II}}\text{B}^6$  konnten in den Dreistoffen: Mo—(Co,Ni)—B sowie W—(Fe,Co,Ni)—B nachgewiesen werden<sup>7</sup>. Eine systematische Untersuchung solcher Dreistoffe haben schon seit einiger Zeit *H. H. Stadelmaier* und Mitarbeiter<sup>8</sup> unternommen und bei: {Zr,Nb,Ta}—{Ni,Co}—B die Existenz der  $\tau$ -Phase mit der allgemeinen Formel  $\text{Ni}_{23-x}\text{T}_x\text{B}_6$  bzw.

\*  $T$  = Übergangsmetall.

<sup>1</sup> *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Powder Met. Nr. 1/2, S. 145 (1958),

<sup>2</sup> *G. V. Samsonov*, Metalloved. Obr. Metallov. Nr. 1, S. 35 (1958).

<sup>3</sup> *V. F. Funke, S. I. Judkovski* und *G. V. Samsonov*, Zhur. Prikl. Chim. **34**, 1013 (1961); Izv. Akad. Nauk USSR, Met. Topl. Nr. 4, S. 126 (1962).

<sup>4</sup> *M. E. Tyrell* und *C. W. Houck*, Bur. Mines Rep. Inv. 6262 (1963),

<sup>5</sup> *W. Rieger, H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **95**, 1502 (1964).

<sup>6</sup>  $T^{\text{I}}$  = Übergangsmetall,  $T^{\text{II}}$  = Übergangsmetall mit höherer Gruppennummer als  $T^{\text{I}}$ .

<sup>7</sup> *W. Rieger, H. Nowotny* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **96**, 844 (1965).

<sup>8</sup> *H. H. Stadelmaier, G. Hofer, M. Kotytk, J. D. Schöbel* und *B. B. Helms*, Metall **18**, 460, 1065, 1285 (1964); **19**, 121 (1965).

Co<sub>23-x</sub>T<sub>x</sub>B<sub>6</sub> ( $x = 2-2,5$ ) festgestellt. Diese  $\tau$ -Phasen besitzen Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>-Struktur, haben einen verhältnismäßig weiten homogenen Bereich und stehen mit binären Verbindungen der entsprechenden Randsysteme im Gleichgewicht. Die bisher untersuchten  $\tau$ -Phasen schmelzen unzersetzt. Weitere derartige Phasen, bei welchen anstelle des Übergangsmetall der 4 a- oder 5 a-Gruppe auch Metametal eintreten, wurden von *Stadelmaier* und *T. S. Yun*<sup>9</sup> in einer zusammenfassenden Übersicht mitgeteilt. Einige neue Befunde sind außerdem ohne nähere Angaben von *Stadelmaier* in dem IMD Special Report No 13 (Symposium, University of Colorado, Boulder, 3.—5. August 1964) genannt.

Tabelle 1. Gitterkonstanten von Boriden mit Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>-Struktur

Borid	Gitterkonstante, Å	Bemerkung
Co <sub>21</sub> U <sub>2</sub> B <sub>6</sub>	10,62 <sub>0</sub>	
Ansatz Ni <sub>21</sub> U <sub>2</sub> B <sub>6</sub>	10,65 <sub>2</sub>	Anteile einer zweiten Phase
Co <sub>20</sub> Ti <sub>3</sub> B <sub>6</sub>	10,54 <sub>2</sub>	
Ni <sub>20</sub> Ti <sub>3</sub> B <sub>6</sub>	10,57 <sub>7</sub>	
Co <sub>21</sub> Zr <sub>2</sub> B <sub>6</sub>	10,58 <sub>2</sub>	
Ni <sub>20</sub> Zr <sub>3</sub> B <sub>6</sub>	10,59 <sub>4</sub>	
Co <sub>21</sub> Hf <sub>2</sub> B <sub>6</sub>	10,57 <sub>4</sub>	
Ni <sub>20</sub> Hf <sub>3</sub> B <sub>6</sub>	10,64 <sub>9</sub>	
Co <sub>21</sub> V <sub>2</sub> B <sub>6</sub>	10,48 <sub>6</sub>	
Ni <sub>21</sub> V <sub>2</sub> B <sub>6</sub>	10,48 <sub>5</sub>	
Ansatz Co <sub>21</sub> Nb <sub>2</sub> B <sub>6</sub>	10,52 <sub>0</sub>	Anteile einer zweiten Phase
Co <sub>21</sub> Mo <sub>2</sub> B <sub>6</sub>	10,50 <sub>5</sub>	
Co <sub>21</sub> W <sub>2</sub> B <sub>6</sub>	10,50 <sub>6</sub>	
Ni <sub>21</sub> Mn <sub>2</sub> B <sub>6</sub>	10,49 <sub>5</sub>	
Co <sub>21</sub> In <sub>2</sub> B <sub>6</sub>	10,58 <sub>0</sub>	
Ni <sub>21</sub> Sb <sub>2</sub> B <sub>6</sub>	10,59 <sub>8</sub>	
Co <sub>21</sub> Sb <sub>2</sub> B <sub>6</sub>	10,59 <sub>5</sub>	

Bei der Fortsetzung unserer Arbeiten wurde, wie teilweise zu erwarten, bei den Dreistoffen: {U, Ti, Zr, Hf, V}—{Co, Ni}—B sowie {Mo, W}—Co—B und Mn—Ni—B ebenfalls die entsprechende  $\tau$ -Phase beobachtet, dagegen fanden sich keine Anzeichen für das Bestehen der  $\tau$ -Phase unter gleichen Herstellungsbedingungen bei folgenden Systemen: {Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mo, W, Mn}—Fe—B, {Cr, Mo, W}—Ni—B und {Cr, Mn}—Co—B.

Als Ausgangsmaterial dienten Pulver hoher Reinheit. Die meisten der Legierungen wurden aus kaltgepreßten Pulvergemischen durch Reaktion bei 1000—1100° C (10—20 Stdn.) im Quarzrohr hergestellt. Es sei bemerkt, daß der Angriff auf das Quarzrohr zwar gering, aber wahrnehmbar ist. Zur

<sup>9</sup> H. H. *Stadelmaier* und T. S. *Yun*, Z. Metallkde. 53, 754 (1962).

röntgenographischen Untersuchung gelangten jeweils Teile aus der Mitte der kompakten Proben. In Tab. 1 sind die Gitterkonstanten der neu aufgefundenen Phasen zusammengestellt (Auswertung aus  $\text{CrK}\alpha$ - und  $\text{CuK}\alpha$ -Aufnahmen).

Der Gitterparameter von  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_3\text{B}_6$  liegt innerhalb der von *H. H. Stadelmaier* und *B. B. Helms*<sup>8</sup> angegebenen Werte ( $10,56_1$ — $10,68_2$  Å). Die Ni—Zr—B- $\tau$ -Phase wurde auch durch Heißpressen hergestellt. Es zeigt sich jedoch, daß wegen der verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkte der  $\tau$ -Phasen das Heißpressen keinen Vorteil bietet.