

Über einige Komplexboride von Übergangsmetallen

Von

W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Februar 1965)

Dreistofflegierungen in den Kombinationen {Mo, W}—{Fe, Co, Ni}—B; {V, Nb, Ta, Mo, W}—B—Al werden vornehmlich auf die Existenz von Komplexboriden hin untersucht. Die isotypen Phasen $\text{Mo}_{\sim 2}\text{CoB}_{\sim 2}$, $\text{Mo}_{\sim 2}\text{NiB}_{\sim 2}$, $\text{W}_{\sim 2}\text{FeB}_{\sim 2}$, $\text{W}_{\sim 2}\text{CoB}_{\sim 2}$ und $\text{W}_{\sim 2}\text{NiB}_{\sim 2}$ sind strukturell mit Mo_2FeB_2 verwandt, aber doch von dieser Phase verschieden. Gefunden werden außerdem die isotypen Phasen MoCoB und WCoB. Das Problem der μ -Phase wird diskutiert. In manchen Fällen tritt ein Zwischenzustand auf, der vermutlich durch Stapelfehler einer Unterzelle ($c/3$ in hexagonaler Aufstellung) hervorgerufen wird. Neben dem Auftreten ternärer Phasen bei Nb—B—Al und Ta—B—Al wird eine ausgeprägte Mischphasenbildung: $(\text{Nb,Al})\text{B}_2$ und $(\text{Ta,Al})\text{B}_2$ beobachtet. Der Dreistoff: Mo—B—Al ist durch die ternäre Phase MoBAl gekennzeichnet, ferner tritt der durch Al stabilisierte CrB-Typ auf ($\text{Mo}_{0,45}\text{B}_{0,50}\text{Al}_{0,05}$). Die Gleichgewichtsverhältnisse in den T—B—Al-Dreistoffen werden abgeschätzt*.

Alloys of the combinations {Mo, W}—{Fe, Co, Ni}—B, {V, Nb, Ta, Mo, W}—B—Al have been examined with respect to the existence of complex borides. The phases of the approximate formula $\text{Mo}_{\sim 2}\text{CoB}_{\sim 2}$, $\text{Mo}_{\sim 2}\text{NiB}_{\sim 2}$, $\text{W}_{\sim 2}\text{FeB}_{\sim 2}$, $\text{W}_{\sim 2}\text{CoB}_{\sim 2}$ and $\text{W}_{\sim 2}\text{NiB}_{\sim 2}$ have been found to be isotypic. They do however not correspond to Mo_2FeB_2 having U_3Si_2 structure. Two other complex borides of formula MoCoB and WCoB have been detected having the same crystal structure. The problem of the μ -phases which partially contain boron will be discussed considering the supposedly occurring stacking faults of a subcell unit ($c' = c/3$ for hexagonal symmetry). Besides formation of ternary compounds for: Nb—B—Al and Ta—B—Al an extended

* T = Übergangsmetall.

solid solution $(\text{Nb,Al})\text{B}_2$ and $(\text{Ta,Al})\text{B}_2$ has been observed. The Mo—B—Al-system is characterized by the ternary phase of formula MoBAl. Mo-monoboride having CrB-type has been found to be stabilized by a small amount of Al, thus $\text{Mo}_{0.45}\text{B}_{0.50}\text{Al}_{0.05}$ being formed. The phase equilibria within the ternary systems have been established for the major part.

Die Systeme: $\{\text{Mo, W}\} - \{\text{Fe, Co, Ni}\} - \text{B}$. Vor kurzem wurde über eine Phase Mo_2FeB_2 berichtet, die U_3Si_2 -Struktur besitzt¹. Dagegen gelang es nicht, analoge Phasen in den Systemen: Mo—{Co, Ni}—B, W—{Fe, Co, Ni}—B aufzufinden. Bei dieser Zusammensetzung tritt vielmehr ein neuer Typus auf. Bei Schubert² werden zwar Mo_2CoB_2 und Mo_2NiB_2 als U_3Si_2 -Typ geführt, doch ist offensichtlich das Zitat von Aronsson nicht eingesehen worden³. Dort wird lediglich auf das von Beattie⁴ gefundene Komplexborid $(\text{Mo, Ti, Al})_2(\text{Cr, Fe, Ni})\text{B}_2$ verwiesen. Diese Phase schließt sich vielmehr an Mo_2FeB_2 oder der ungeordneten Phase $(\text{Mo, Ti})_3\text{B}_2$ an. Auf eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen Mo_2NiB_2 und „ Mo_3B_2 “ wurde auch schon von Steinitz und Binder⁵ aufmerksam gemacht, die außerdem eine zu Mo_2NiB_2 analoge Phase Mo_2CoB_2 gefunden haben. Für die isotypen Verbindungen mit der ungefähren Zusammensetzung Mo_2CoB_2 , Mo_2NiB_2 , W_2FeB_2 , W_2CoB_2 und W_2NiB_2 ist eine Verwandtschaft mit dem U_3Si_2 -Typ zwar nicht von der Hand zu weisen, doch ist die Ähnlichkeit mit dem δ -MoB-Typ viel ausgeprägter. Im System: W—Co—B bildet sich bei etwa gleichem atomaren Verhältnis eine weitere Kristallart WCoB, deren Struktur ebenfalls noch nicht aufgeklärt ist. Auch ließ sich die Existenz der analogen Phase MoCoB nachweisen.

Es wurde gefunden, daß die μ -Phase durch geringe Mengen an Bor stabilisiert werden kann⁶. Eine Prüfung dieser μ -Phasen ergibt jedoch, daß die Verhältnisse komplizierter sind, als bisher angenommen wurde. Schon Westgren⁷ weist darauf hin, daß z. B. einige schwache Linien von W_6Fe_7 (μ -Phase) nicht der Rhomboeder-Bedingung gehorchen. Ferner fällt auf, daß unter Zugrundelegung der üblichen Parameter die Liniengruppen (022), (131) und (243) einerseits sowie die (576)-Interferenz bei der Hf—Al—B- μ -Phase schlechte Übereinstimmung mit der Berechnung zeigen. Auch ändert eine teilweise statistische Verteilung von Hf- und Al-Atomen nichts daran. Außerdem erkennt man auch an den μ -Phasen,

¹ W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 1502 (1964).

² K. Schubert, Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964.

³ B. Aronsson, Ark. Kemi **16**, Nr. 36, 379 (1960).

⁴ H. J. Beattie, Jr., Acta Cryst. [Kopenhagen] **11**, 607 (1958).

⁵ R. Steinitz und I. Binder, Powder Met. Bull. **6**, 123 (1953).

⁶ W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 1417 (1964).

⁷ A. Westgren, Sci. Rep. Tohoku Imper. Univ., Honda Anniv. Vol. 852 (1936).

wie Mo_6Co_7 , W_6Fe_7 , TaNi sowie $\text{Ta}(\text{Cu}, \text{Al})$, daß die (343)-Interferenz relativ schwach ist. Pulveraufnahmen aller dieser neu synthetisierten μ -Phasen bestätigen dies. Daneben wurden auch die μ -Phasen Re—Fe—Si und Re—Co—Si sowie Legierungen Mo—Fe , Mo—Co , W—Fe , W—Co hergestellt, zu welchen bei einer Zusammensetzung der μ -Phase in steigenden Mengen Bor zugesetzt wurde. Bemerkenswerterweise sehen die Pulverdiagramme der so hergestellten Phasen $\text{Mo}(\text{W})\text{—Fe}(\text{Co})\text{—B}$ und jene von Re—Fe—Si , Re—Co—Si völlig gleichartig aus. Neben wenigen scharfen und starken Linien finden sich schwache und gelegentlich auch diffuse Linien im Debyeogramm vor. Man könnte annehmen, daß diese Legierungen heterogen sind, obwohl sich die Pulveraufnahmen von Re—Fe—Si und Re—Co—Si nach dem Vorschlag von *Gladyshevskii*, *Kusma* und *Kowalik*⁸ glatt indizieren lassen. Allerdings ist auch dazu zu bemerken, daß die Übereinstimmung in den Intensitäten insbesondere bei den oben genannten Reflexen sehr mäßig ist.

Das scharfe Liniensystem entspricht einer Unterzelle, gemäß $a' = a$ und $c' = c/3$ in der hexagonalen Aufstellung von μ . Dies steht offensichtlich mit der Zelle der hexagonalen *Laves*-Phase z. B. WFe_2 in Zusammenhang, aus der *Westgren* ursprünglich die Struktur der μ -Phase hergeleitet hat. Es ist noch der Fall zu diskutieren, daß diese anomalen μ -Phasen aus Unterzellen durch ungeordnete Stapelfolgen aufgebaut werden. Durch Borzusatz wird offensichtlich der Übergang von der μ -Phase über den ungeordneten Zwischenzustand zur einfachen Type (Unterzelle) begünstigt. Die Unterzelle von Mo—Co—B ist mit: $a = 4,769$, $c = 8,56 \text{ \AA}$ und $c/a = 1,794$ durch ein merklich höheres Achsenverhältnis gekennzeichnet als einer hexagonalen *Laves*-Phase normalerweise zukommt, was vermutlich mit der davon verschiedenen Formel $\text{Mo}_{0,45}\text{Co}_{0,5}\text{B}_{0,05}$ zusammenhängt. Im übrigen findet man diese Übergangszustände auch nach verschiedener thermischer Behandlung im Zweistoff: Mo—Co , also ohne Bor, sofern ein Co-Unterschub besteht.

Die Systeme: {V, Nb, Ta}—B—Al. Vorzugsweise kaltgepreßte und abreagierte V—B—Al -Proben (bei 1200°C geglüht und rasch abgekühlt) lassen keine Bildung einer ternären Phase erkennen. Es treten im Gebiet bei 1000°C (Einfriertemperatur) folgende Gleichgewichte auf: $\text{V}_3\text{B}_2 + \text{VB} + (\text{V—Al})\text{-Mk}$ (mit etwa 30 At% Al); $\text{VB} + \text{V}_5\text{Al}_8 + (\text{V—Al})\text{-Mk}$; $\text{VB} + \text{VAl}_3 + \text{V}_5\text{Al}_8$; $\text{VB} + \text{VAl}_3 + \text{Al-Schmelze}$; $\text{VB} + \text{V}_3\text{B}_4 + \text{Al-Schmelze}$; $\text{V}_3\text{B}_4 + \text{VB}_2 + \text{Al-Schmelze}$ und $\text{VB}_2 + \text{AlB}_{12} + \text{Al-Schmelze}$. Hinweise auf eine geringe Löslichkeit von AlB_2 in VB_2 gehen aus den röntgenographischen Messungen wohl hervor, doch übersteigt diese 3 Mol% nicht.

⁸ *E. I. Gladyshevskii, J. B. Kusma und D. A. Kowalik, J. Neorg. Khim. 9, 665 (1964).*

Legierungen im Dreistoff: Nb—B—Al wurden durch Heißpressen hergestellt; die Preßlinge wurden anschließend wieder sorgfältig von der

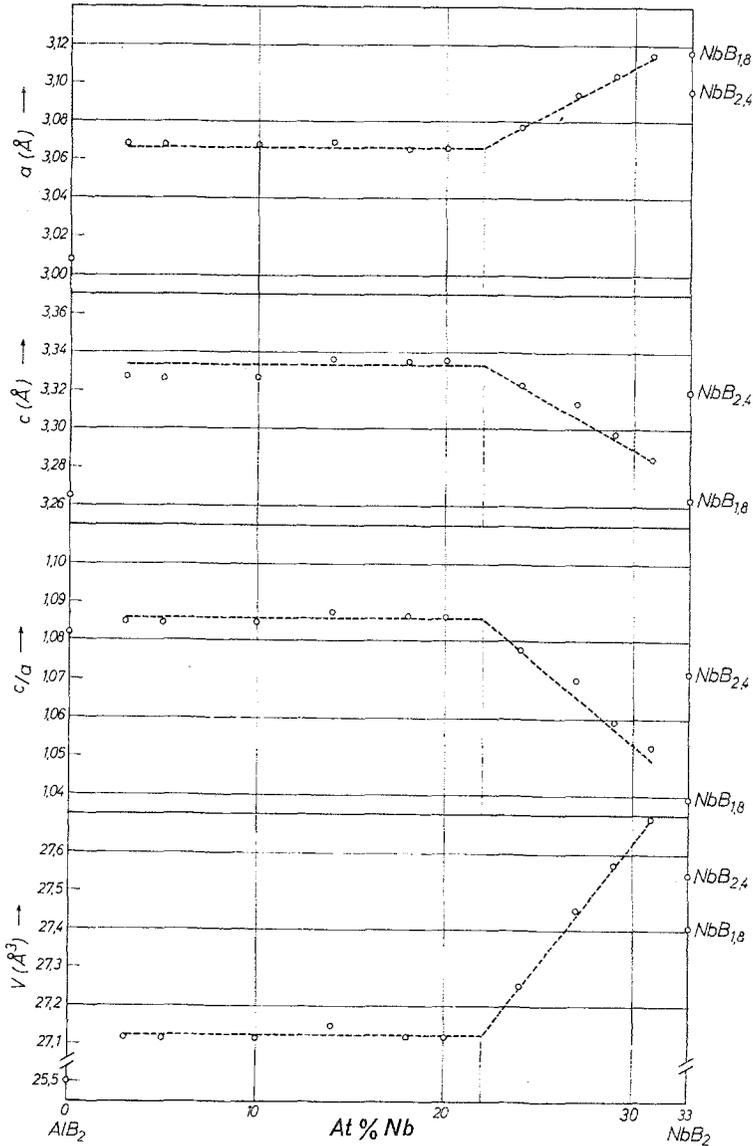


Abb. 1. Verlauf der Gitterparameter im Schnitt: NbB_2 — AlB_2

C-haltigen Außenschicht befreit und sodann bei etwa 1200° C (15 Std.) geglüht. Analog zum Dreistoff V—B—Al besteht ein Gleichgewicht $Nb_3B_2 + NbB + Nb_3Al$, d. h. anstelle der kubisch raumzentrierten

V—Al-Phase tritt der β -Wolframtyp auf. Gesichert ist ferner das Dreiphasenfeld $\text{NbB} + \text{Nb}_3\text{Al} + \sigma\text{-Nb—Al}$; doch findet man im Bereich zwischen 35 und 50 At% Al und 5—10 At% B zwei ternäre Kristallarten, wobei die Nb-reichere sehr starke Ähnlichkeit mit der σ -Phase erkennen läßt. Die Gleichgewichte in diesem Gebiet sind bisher ebensowenig wie die

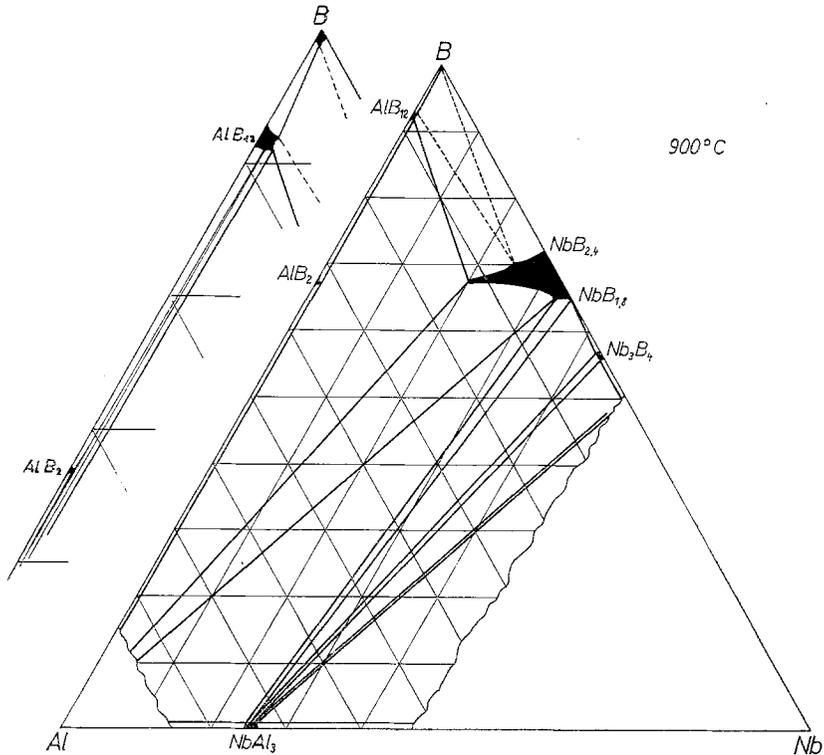


Abb. 2a. Aufteilung der Phasenfelder im Dreistoff: Nb—B—Al bei 900°C

strukturchemischen Verhältnisse entschlüsselt. Daneben bestehen bei 1000°C die Dreiphasengleichgewichte $\text{NbB} + \text{Nb}_3\text{B}_4 + \text{NbAl}_3$ und $\text{Nb}_3\text{B}_4 + \text{NbB}_2 + \text{NbAl}_3$. Bemerkenswert ist der Schnitt: $\text{NbB}_2\text{—AlB}_2$. Die Parameter von Nb-Diborid (siehe Abb. 1) zeigen bei Zusatz von „ AlB_2 “ wie auch bei Proben im Gebiet mit 50 At% B eine merkliche Änderung, die außerhalb jener Werte von NbB_2 im Zweistoff (Nb—B) liegen. Aus dem Verlauf erkennt man, daß Nb durch Al ausgetauscht wird; infolge Substitution Nb/Al nimmt wegen des kleineren Radius r_{Al} gegenüber r_{Nb} das Zellvolum ab. Die Löslichkeit von AlB_2 in NbB_2 läßt sich daraus auf etwa 10 Mol% abschätzen, gemäß der Bildung einer $(\text{Nb},\text{Al})\text{B}_2$ -Mischphase. Damit können die Gleichgewichtsverhältnisse, wie in Abb. 2a und b,

festgelegt werden. Gesichert ist ferner die Umsetzung: $(\text{Nb,Al})\text{B}_2 + \text{NbAl}_3 \rightarrow \text{Nb}_3\text{B}_4 + \text{Al}$ (Schmelze).

Die Herstellung der Legierungen: Ta—B—Al erfolgte analog zum Nb-System. Wie bereits früher beschrieben⁹, tritt hier eine ternäre Phase mit D8₈-Struktur, Bor-stabilisiert, auf. Die Gleichgewichtsverhältnisse sind

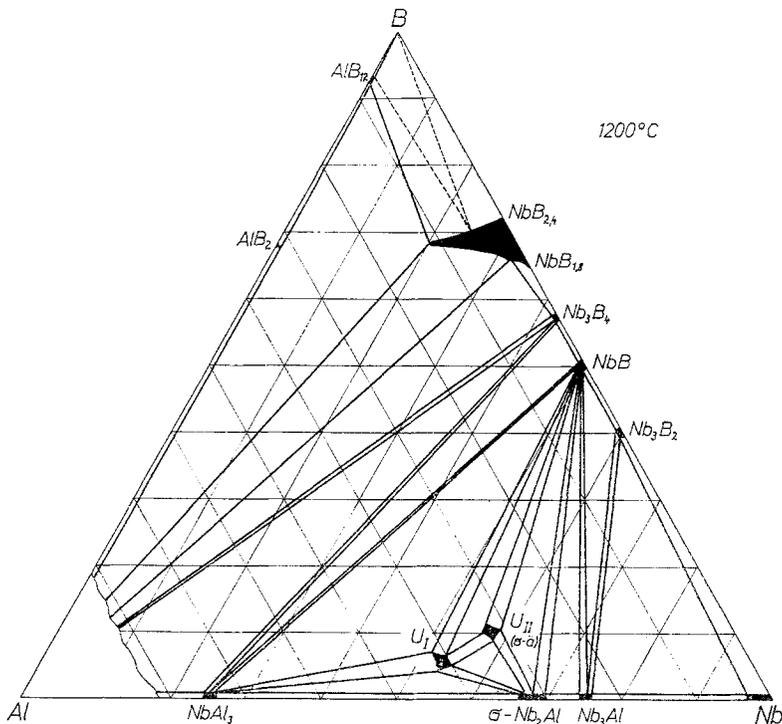


Abb. 2b. Aufteilung der Phasenfelder im Dreistoff: Nb—B—Al bei 1200°C

vom Mittelgebiet: Ta—Al abgesehen, jenen von Nb—B—Al ganz ähnlich; hinzu kommt lediglich ein Dreiphasenfeld $\text{Ta}_2\text{B} + \text{Ta}_3\text{B}_2 + \sigma\text{-Ta—Al}$ -Phase. Unbekannt ist der Existenzbereich und die Struktur von „ TaAl_2 “. Wie NbB_2 löst auch TaB_2 , jedoch weniger AlB_2 unter Parameterverkleinerung (siehe Abb. 3).

Die Dreistoffe: Mo—B—Al und W—B—Al

Legierungen: Mo—B—Al und W—B—Al wurden durch Kaltpressen und Reaktion bei 900°C hergestellt, worauf die Proben einheitlich bei 1200°C (15 Stdn.) gegläht wurden. Die Aufteilung der Phasenfelder für

⁹ H. Holleck, W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **95**, 552 (1964).

eine Temperatur, die etwa einem eingefrorenen Zustand bei 1000° C entspricht, geht für Mo—B—Al aus Abb. 4 hervor. Charakteristisch ist das Auftreten einer ternären Phase der ungefähren Zusammensetzung MoBAl.

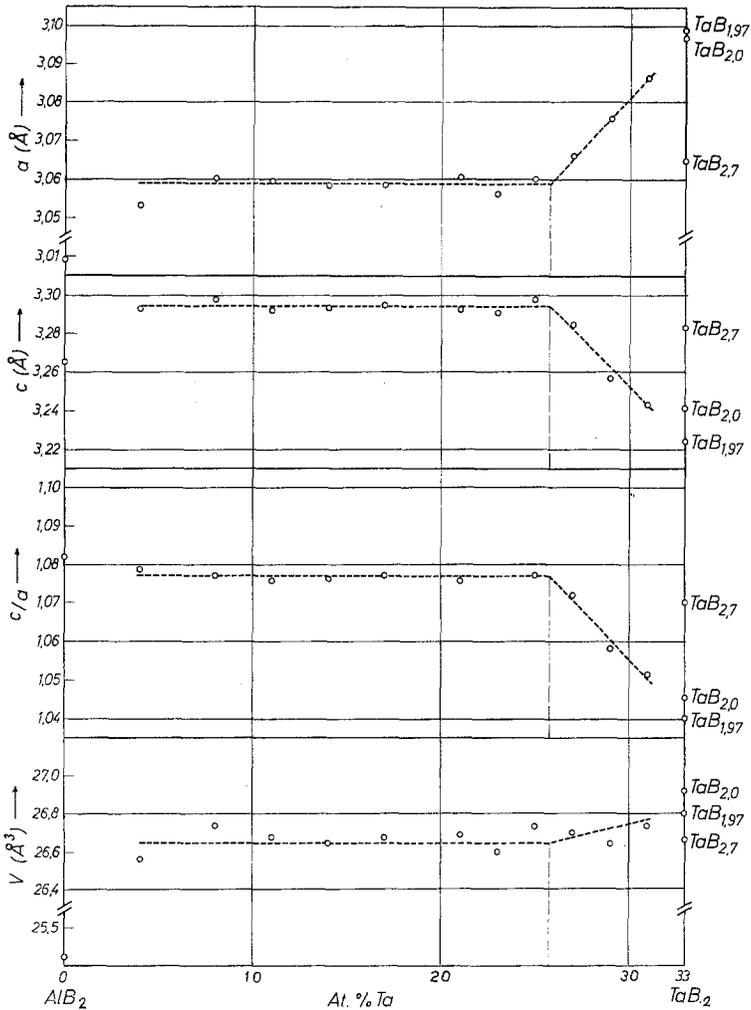


Abb. 3. Verlauf der Gitterparameter im Schnitt: TaB_2 — AlB_2

Außerdem findet man ein durch Al stabilisiertes Molybdänmonoborid mit CrB-Typ in unmittelbarer Nähe des bei tiefen Temperaturen stabilen δ -MoB-Typs. Man kann deshalb diese Kristallart auch als ternäre Phase $Mo_{0,45}Al_{0,05}B_{0,50}$ ansprechen. Die Gitterparameter sind: $a = 8,47_5$, $b = 3,16_3$, $c = 3,08_2$ Å (Al-arm) bis $a = 8,48_6$, $b = 3,17_5$, $c = 3,09_1$ Å (Al-reich).

Im Zusammenhang mit dem Wechsel von MoB zwischen δ -MoB-Typ und CrB-Typ sei auf einige Ergebnisse mit dem zu Al homologen Element Ga hingewiesen. Bei Ansätzen mit 4, 10, 20 und 40 At% Ga bei einem atomaren Verhältnis $\text{Mo/B} = 1$ tritt sowohl eine Transpositionsstruktur auf, ähnlich wie WB_{1-x} ¹⁰, als auch der CrB-Typ, analog zum Al-stabili-

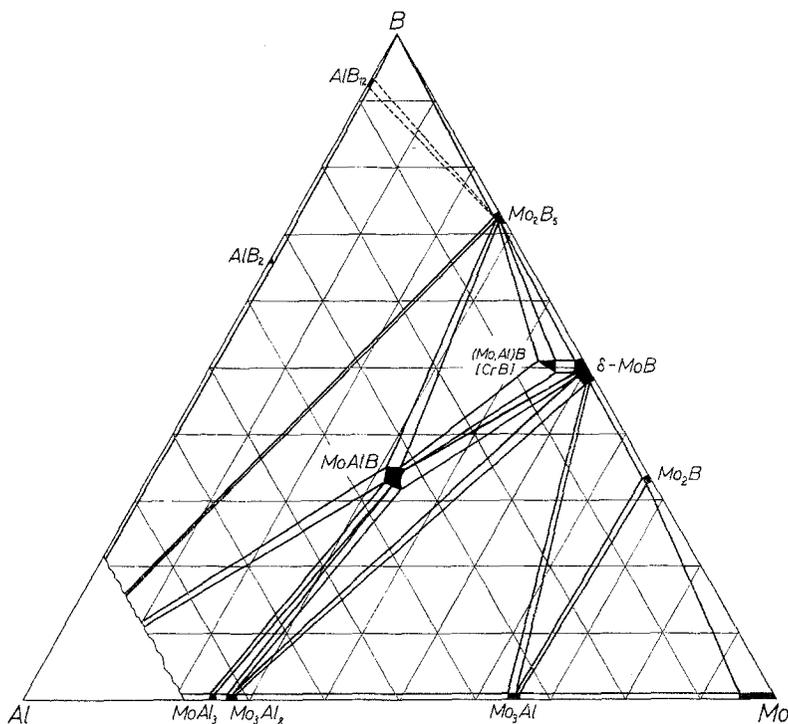


Abb. 4. Aufteilung der Phasenfelder im Dreistoff: Mo—B—Al bei 1000°C

sierten MoB. Wegen der trägen Reaktionsvermittlung bei Gallium ist es offensichtlich leichter den Zwischenzustand zu erfassen, während Aluminium rasch zum stabilen CrB-Typ reagiert. Die ermittelten Gitterparameter für MoB(Ga) mit diesem Typ sind: $a = 8,61$, $b = 3,16$, $c = 3,08$ Å.

Nur geringe Affinität zwischen dem hochschmelzenden Wolfram sowie Wolframboriden einerseits und dem niedrig schmelzenden Aluminium andererseits wird beobachtet. Die Gleichgewichte für 1000° C sind durch die Koexistenz von den Wolframboriden mit AlB_2 , WAl_2 und Aluminiumschmelze gegeben.

Dem US-Government danken wir für Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁰ H. Boller, W. Rieger und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1497 (1964).