

# Untersuchungen in den Dreistoffen: {Mo, W}—{Fe, Co, Ni}—B

Von

H. Haschke, 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 17. Juni 1966)

Existenz und Struktur der Phasen  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{CoB}_2$ ,  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$ ,  $\text{W}_2\text{FeB}_2$ ,  $\text{W}_2\text{CoB}_2$  und  $\text{W}_2\text{NiB}_2$  werden bestätigt.  $\text{WFeB}$  ist strukturechemisch von  $\text{MoCoB}$  und  $\text{WCoB}$  verschieden. Die Hochtemperaturform von  $\text{MoB}$  und  $\text{WB}$  (CrB-Typ) wird durch Substitution mit Fe, Co und Ni bereits bei merklich niedrigeren Temperaturen stabil.  $\text{Mo}_2\text{FeB}_4$  und  $\text{W}_2\text{FeB}_4$  kristallisieren im geordneten  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ -Typ.  $\text{Mo}_2\text{FeB}_4$  unterscheidet sich im Volumen von dem in der Literatur angeführten  $\text{MoFe}_2\text{B}_4$  (gleicher Typ). Außer den bekannten  $\tau$ -Phasen wird noch ein ternäres Borid  $\text{Mo}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{B}$  mit  $\text{Ti}_3\text{P}$ -Typ beobachtet. Weitere Bor-reiche Boride werden identifiziert und die Aufteilung der Phasenfelder bei etwa  $1000^\circ\text{C}$  für die Dreistoffe {Mo, W}—{Fe, Co}—B ermittelt.

The existence of the phases  $\{\text{Mo, W}\}_2\{\text{Fe, Ni, Co}\}\text{B}_2$  as well as their crystal structure have been confirmed.  $\text{WFeB}$  has not been found to be isotypic with  $\text{MoCoB}$  and  $\text{WCoB}$ . The high temperature modification of  $\text{MoB}$  and  $\text{WB}$  having CrB-type can be stabilized by Fe-, Co-, Ni-substitution to lower temperatures.  $\text{Mo}_2\text{FeB}_4$  and  $\text{W}_2\text{FeB}_4$  are crystallizing with an ordered  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ -type; the first named is different with respect to the cell volum of  $\text{MoFe}_2\text{B}_4$  reported in literature. Besides the known  $\tau$ -phases a ternary boride of formula  $\text{Mo}_{0,4}\text{Fe}_{2,6}\text{B}$  having  $\text{Ti}_3\text{P}$ -type was detected. Further boron rich borides could be identified; the equilibria at  $1000^\circ\text{C}$  for the systems {Mo, W}—{Fe, Co}—B have been established.

Wie bereits früher gezeigt<sup>1, 2</sup>, treten in Kombinationen vom Typus  $T^{\text{I}}-T^{\text{II}}-B$  ( $T$  = Übergangsmetall) Komplexboride auf, weshalb ein

<sup>1</sup> W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **96**, 844 (1965).

<sup>2</sup> W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **97**, 378 (1966).

ausführliches Studium der Dreistoffe: {Mo, W}—{Fe, Co, Ni}—B durchgeführt wurde. Inzwischen ist eine Arbeit von *Gladischewski, Fedorow, Kusma* und *Skolosdra* über das System: Mo—Fe—B erschienen<sup>3</sup>.

### Versuchsdurchführung

Zu diesem Zwecke wurden etwa 50—100 Proben je System hergestellt. Die kaltgepreßten Pulvermischungen der Komponenten wurden unter gereinigtem Argon in einem Wolfram-Rohröfen zur Reaktion gebracht, einige Preßlinge in abgeschlossenen Quarzröhrchen geglüht. Die Glühtemperatur war für ein und denselben Dreistoff einheitlich gewählt und lag zwischen 950—1100° C. Es sei bemerkt, daß im Bereich von 33,3 At% Mo oder W sowie 33,3 At% B erhebliche Reaktionswärmen auftreten. Mit Ausnahme vom Gebiete der  $\tau$ -Phase (s. w. u.) konnten aber keine Aufschmelzungen beobachtet werden. Die meisten abreagierten Proben fielen im dicht gesinterten Zustand an und wurden vor der röntgenographischen Untersuchung von der Außenzone befreit. In Quarzröhrchen geglühte Preßlinge waren zusätzlich noch durch eine Mo-Hülse vor Aufnahme von Silicium aus dem Quarz geschützt. Daneben wurden einige Legierungen bei höherer Temperatur (1600° C) geglüht, W—Co—B-Legierungen teilweise auch durch Heißpressen hergestellt.

Tabelle 1. Gitterparameter in Å von Boriden mit CrB-Typ

Phase	Herstellungsbedingungen (°C)	a	b	c
Mo <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,1</sub> B	1050	3,15 <sub>7</sub>	8,39 <sub>7</sub>	3,06 <sub>3</sub>
W <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,15</sub> B	1000	3,15 <sub>5</sub>	8,34 <sub>5</sub>	3,05 <sub>4</sub>
Mo <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> B	1600	3,16 <sub>0</sub>	8,42 <sub>4</sub>	3,06 <sub>4</sub>
W <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> B	heißgepreßt	3,16 <sub>3</sub>	8,41 <sub>0</sub>	3,07 <sub>3</sub>
Mo <sub>0,7</sub> Ni <sub>0,1</sub> B	1600	3,15 <sub>0</sub>	8,39 <sub>9</sub>	3,06 <sub>6</sub>
MoB	2000	3,16	8,61	3,08
WB		3,19	8,40	3,07

Tabelle 2. Gitterparameter (Å) von Mo<sub>2</sub>FeB<sub>4</sub>, W<sub>2</sub>FeB<sub>4</sub> und MoFe<sub>2</sub>B<sub>4</sub>

Phase	a	b	c	V, (Å <sup>3</sup> )
Mo <sub>2</sub> FeB <sub>4</sub>	3,11	14,27	3,19	141,5
MoFe <sub>2</sub> B <sub>4</sub>	3,128	12,70	2,984	118,6
W <sub>2</sub> FeB <sub>4</sub>	3,110	14,41	3,176	142,2

<sup>3</sup> *E. I. Gladischewskii, T. F. Fedorow, Ju. B. Kusma* und *R. W. Skolosdra*, Poroschkovaja Metallurgia, Nr. 4, 55 (1966).

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_4$  ( $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. geschätzt	Int. berechnet* geordn.	statist.	Koinzidenz mit FeB-Linien hkl-FeB
(020)	25,0	25,7	ss	28,1	1,3	
(040)	n. b.	102,9	—	0,4	3,8	
(011)		135,4				
(110)	140,8	142,2	ss	35,6	38,3	
(031)		186,8				
(130)	190,1	193,6	m +	95,7	99,7	
(060)	231,5	231,5	s	24,3	25,1	(101)
(101)	264,0	264,7	ss	11,5	3,0	
(051)		289,7				
(121)	290,5	290,4	sst	100,0	100,0	
(150)		296,5				
(141)	367,0	367,6	m	5,1	9,0	(210)
(080)	n. b.	411,5	—	3,3	1,1	
(071)	443,0	444,0	ss	2,8	4,5	
(170)	n. b.	450,8	—	0,2	1,3	
(161)	n. b.	496,2	—	8,3	2,5	
(002)	515,2	515,7	m—	12,2	12,1	(211)
(022)		541,4				
(200)	542,5	543,0	m +	13,2	11,7	
(220)	n. b.	568,7	—	1,1	0,07	
(042)	n. b.	618,6	—	0,07	0,6	
(0100)	n. b.	643,0	—	2,1	2,7	
(240)	n. b.	645,9	—	0,07	0,6	
(091)	n. b.	649,8	—	10,2	11,2	
(190)	n. b.	656,6	—	1,2	0,1	
(112)	n. b.	657,9	—	7,3	9,5	
(181)		676,2				
(211)	678,2	678,4	ss	35,7	42,2	
(132)	709,5	709,3	s	9,9	3,1	
(231)	729,5	729,8	mst	37,0	36,8	
(062)	n. b.	747,2	—	14,0	14,3	
(260)	774,4	774,5	ss	14,7	15,0	(140)
(152)		812,2				
(251)	819,0	832,7	m +	47,5	43,2	
(0111)		907,0				
(1101)	907,2	907,7	s	15,8	3,2	(320)
(1110)	915,0	913,8	ss	39,9	39,2	
(0120)	n. b.	925,9	—	3,4	4,4	
(082)	n. b.	927,2	—	9,7	3,2	
(280)	n. b.	954,5	—	12,7	4,2	
(172)	966,5	966,5	st	1,1	5,7	(212)

\* ohne Absorptionsfaktor  
n. b. = nicht beobachtet

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{Mo}_2\text{Fe}_{13}\text{B}_5$  (CrK $\alpha$ -Strahlung)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. geschätzt	Int. berechnet für $T_{2,3}\text{Si}$ nach <i>W. Rossteutscher</i> und <i>K. Schubert</i> Z. Metallkde. 56, 813 (1956)
(110)	n. b.	35,2	—	3,0
(200)	n. b.	70,4	—	0,3
(101)	n. b.	89,2	—	0,5
(111)	106,0	106,8	ss	0,9
(220)	141,7	140,8	s +	21,5
(201)		142,0		
(211)	159,6	159,6	ss	0,7
(310)	176,6	176,0	s —	2,1
(221)	212,5	212,4	s	0,2
(301)	230,0	230,0	s	3,3
(311)	248,0	247,6	st	43,4
(400)	284,3	281,6	s	7,0
(002)		286,4		
(321)	303,5	300,4	sst	100,0
(102)		304,0		
(330)	320,5	316,8	sst	88,3
(112)		321,6		
(420)	355,2	352,0	st	70,2
(401)		353,2		
(202)		356,8		
(411)	372,8	370,8	st	82,1
(212)		374,4		
(331)	388,5	388,4	s	2,8
(421)	425,0	423,6	m	32,9
(222)		427,2		
(302)	444,8	444,8	ss	5,6
(510)	459,7	457,6	st	29,9
(312)		462,4		
(501) (431)	n. b.	511,6	—	0,4
(322)	n. b.	515,2	—	0,05
(511)	529,2	529,2	m —	4,8
(440)	563,4	563,2	ss	0,3
(402)	n. b.	568,0	—	2,2
(521)	n. b.	582,0	—	1,7
(412)	n. b.	585,6	—	0,2
(530)	n. b.	598,4	—	0,6
(332)	n. b.	603,2	—	1,1
(600)	n. b.	633,4	—	0,1
(441)	n. b.	634,8	—	2,0
(422)	n. b.	638,4	—	0,2
(103)	n. b.	661,9	—	0,4
(113)	n. b.	679,5	—	0,02
(620)	704,5	704,0	s	3,3
(601)		705,2		
(203)	n. b.	714,7	—	1,5

Fortsetzung (Tabelle 4)

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Int. geschätzt	Int. berechnet für $Ta_3Si$ nach <i>W. Rosstutscher</i> und <i>K. Schubert</i> , <i>Z. Metallkde.</i> 56, 813 (1956)
(611) (502) }	722,8	722,8	m +	21,5
(432) }		726,4		
(213)	n. b.	732,2	—	0,3
(512)	743,4	744,0	ss	0,9
(621)	776,2	775,6	m —	3,4
(223)	n. b.	785,1	—	0,3
(541) }		793,2		
(522) }	793,1	796,8	m —	2,2
(303)	804,3	802,7	st +	0,6 Koinz. mit (411) von $Mo_2FeB_2$
(313)	819,5	820,3	s	13,2
(442)	849,0	849,6	st	7,8
(631) }		863,6		
(323) }	866,9	873,1	st +	26,2
(710) (550) }		880,0		
(532) }	880,7	884,8	ssst	33,5
(640)	915,7	915,2	m	4,0
(602) }		920,0		
(403) }	922,6	925,9	st	11,9 Koinz. mit (312) von $Mo_2FeB_2$
(701) }		934,0		
(612) }	935,3	937,6	st	17,0
(413) (551) }		943,5		
(711) }	947,2	951,6	st	20,4
(333)	n. b.	961,6	—	0,2
(641) }		986,8		
(622) }	986,8	990,4	m +	9,9
(423)	n. b.	996,3	—	3,3

Komplexboride der Formel  $T_2^{VI}T^{VIII}B_2$ 

Die schon früher beobachtete<sup>4</sup> im  $U_3Si_2$ -Typ kristallisierende Phase  $Mo_2FeB_2$  wurde in der oben erwähnten russischen Arbeit bestätigt. In Einklang steht auch die Feststellung, daß  $Mo_2FeB_2$  eine Ordnungsstruktur besitzt. Diese Autoren finden einen geringen Homogenitätsbereich, der sich von 20—28 At% Fe erstrecken soll. Die angegebenen Parameter von  $a = 5,807 - 5,729$  und  $c = 3,142 - 3,151$  Å schließen die früher ermittelten Werte ein<sup>4</sup>. Die Phasen  $Mo_2CoB_2$ ,  $Mo_2NiB_2$ ,  $W_2FeB_2$ ,  $W_2CoB_2$  und  $W_2NiB_2$  besitzen dagegen die  $W_2CoB_2$ -Struktur<sup>2</sup>.

Komplexboride der Formel  $T^{VI}T^{VIII}B$ 

Es existieren die isotypen Phasen  $MoCoB$  und  $WCoB$ <sup>1</sup> sowie das strukturell davon verschiedene  $WFeB$ . Eine strukturelle Charakterisierung steht noch aus.

<sup>4</sup> *W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem.* 95, 1502 (1964).

## TVITVIII. Boride mit CrB-Typ

Unter den gewählten Herstellungsbedingungen bilden sich Mischphasen mit Fe-, Co- und teilweise Ni-Borid aus den bei hoher Temperatur auftretenden Monoboriden MoB bzw. WB mit CrB-Typ. Dieses Ergebnis steht bezüglich des Systems: Mo—Fe—B in Übereinstimmung mit der

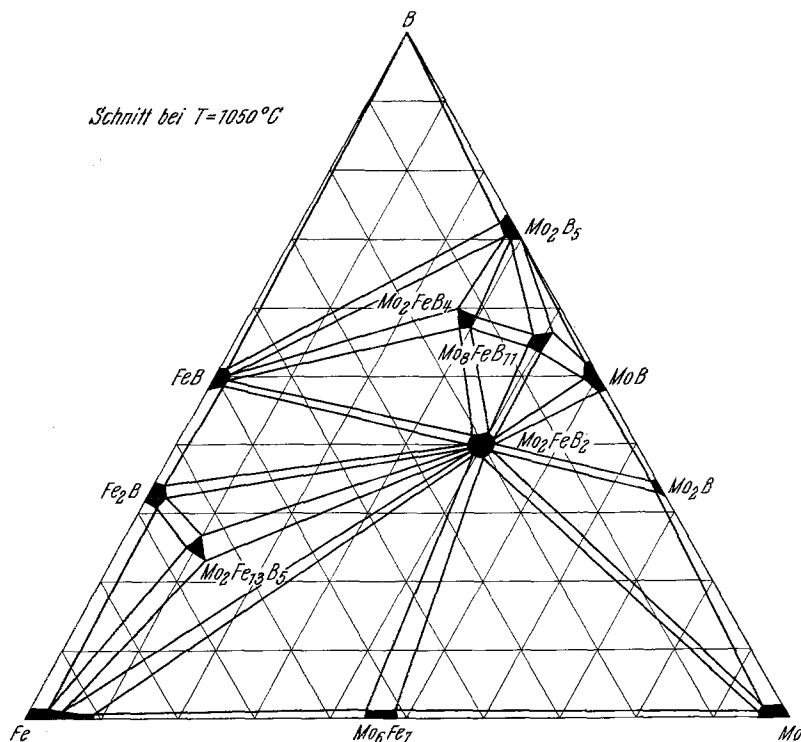


Abb. 1.

oben zitierten Arbeit<sup>3</sup>. Allerdings wird die Phase mit CrB-Struktur bei Mo—{Fe, Ni}—B und W—Fe—B in Richtung auf eine etwas Bor-reichere Zusammensetzung verschoben beobachtet. Die Gitterparameter gehen aus nachstehender Tab. 1 hervor.

Die Abnahme der Gitterparameter gegenüber jenen der binären Boride läßt sich einerseits durch die Radienverhältnisse, andererseits durch den teilweisen Metallunterschuß erklären. Der Austausch von Mo oder W durch die Eisenmetalle erniedrigt demnach die Umwandlungstemperatur vom  $\delta$ -MoB-Typ in den CrB-Typ zum Teil beträchtlich.

Ferner besteht noch eine etwas B-reichere Phase bei ungefähr 15 At% Mo, 30 At% Ni und 55 At% B, deren Struktur merklich komplizierter als der CrB-Typ ist.

Komplexboride der Formel  $T_2^{VI}T^{VIII}B_4$ 

Auf die Existenz solcher Phasen wurde schon von *Steinitz und Binder*<sup>5</sup> hingewiesen; ohne nähere Angaben erwähnten diese Autoren, daß Isotypie mit der  $Cr_3B_4$ -Struktur bestehen soll. Ein Komplexborid vom Typ  $T^{VI}T_2^{VIII}B_4$  fanden *Gladischewski, Fedorow, Kusma* und *Skolosdra*<sup>3</sup> im

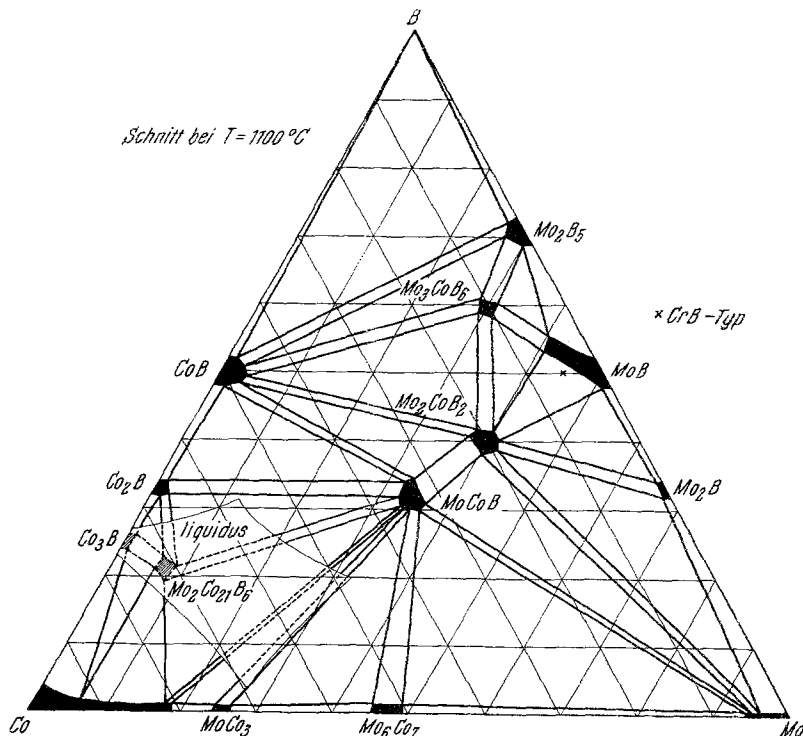


Abb. 2.

System: Mo—Fe—B; danach kristallisiert  $MoFe_2B_4$  in einem geordneten  $Cr_3B_4$ -Typ. Dieses Komplexborid konnte jedoch bei den hier vorliegenden Bedingungen (Glühtemp. von  $1050^\circ C$ ) nicht beobachtet werden. Vielmehr tritt eine Mo-reichere Phase, nämlich  $Mo_2FeB_4$  mit geordnetem  $Cr_3B_4$ -Typ, auf, die sich in den Gitterparametern gegenüber  $MoFe_2B_4$  deutlich unterscheidet (Tab. 2). Aus dem Volumen der Elementarzelle erkennt man unmittelbar, daß diese Phase wegen des gegenüber Eisen größeren Mo-Radius merklich Mo-reicher sein muß. Außerdem ließ sich die analoge Phase  $W_2FeB_4$  unterhalb  $850^\circ C$  fassen (Tab. 2), während kein Hinweis auf analoge Phasen mit Kobalt und Nickel gefunden wurde. Tab. 3 zeigt

<sup>5</sup> R. Steinitz und I. Binder, Powder Met. Bull. 6, 123 (1953).

die Intensitätsberechnung für  $\text{Mo}_2\text{FeB}_4$  und beweist wegen (101), daß  $\text{Mo}_2\text{FeB}_4$  eine geordnete Struktur des  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ -Typs mit 4 Mo in 4 g, und 2 Fe in 2 c ist. Der benutzte Parameter (0,182) ist ebenso wie jener für  $\text{Cr}_3\text{B}_4$  angegebene (0,186) sicher zu groß. Es sei bemerkt, daß andererseits die für die Mo-ärmere Phase  $\text{MoFe}_2\text{B}_4$  angegebene Rechnung nicht

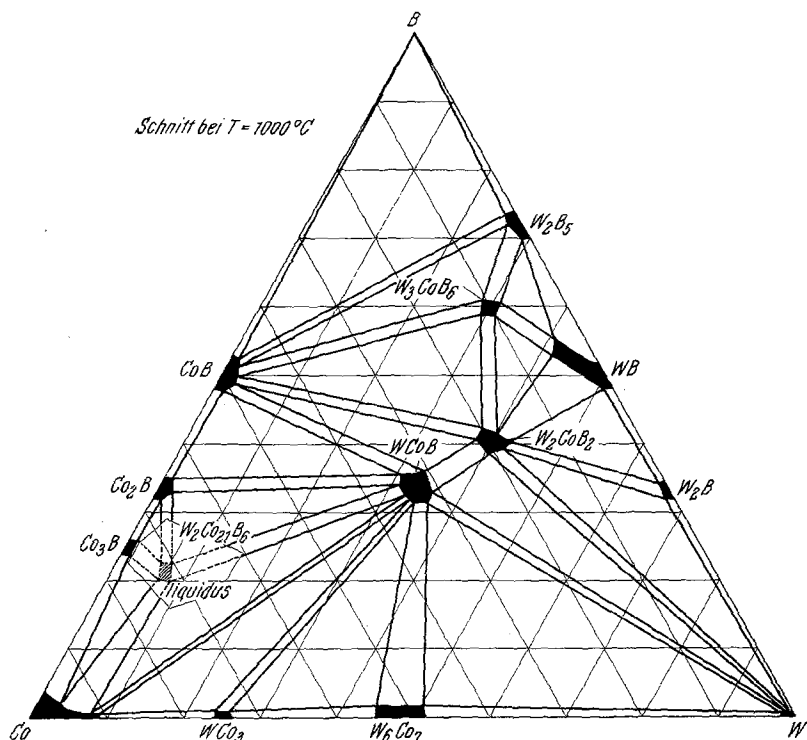


Abb. 3.

so eindeutig zwischen Ordnungszustand und statistischer Verteilung entscheiden läßt<sup>3</sup>. Offenbar handelt es sich um eine  $(\text{Mo}, \text{Fe})_3\text{B}_4$ -Phase, die bei hoher Temperatur statistische Verteilung aufweist und bei tiefer Temperatur in die geordneten oder teilweise geordneten Typen übergeht.

#### Komplexboride der Formel $T_3^{\text{VI}}T^{\text{VIII}}\text{B}_6$

Es treten isotype Phasen bei etwa dieser Zusammensetzung in den folgenden Systemen auf: Mo—Co—B, W—Co—B, Mo—Ni—B und W—Ni—B. Die beiden letztgenannten konnten jedoch nur in Gegenwart einer zweiten Phase ( $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  bzw.  $\text{W}_2\text{NiB}_2$ ) beobachtet, die entsprechenden Phasen mit Eisen bisher nicht gefunden werden. Erwähnt sei noch die strukturelle Verwandtschaft mit dem  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ -Typ.



Ferner bestehen noch Bor-reichere Phasen im System: Mo—Ni—B und W—Ni—B bei der ungefähren Zusammensetzung 5 At% Mo oder W, 20 At% Ni und 75 At% B, die jedoch nicht isotyp sind.

Metallreiche Boride vom Typ der  $\tau$ -Phasen wurden bereits früher beschrieben<sup>6</sup> und in den Systemen {Mo, W}—Co—B wieder beobachtet.

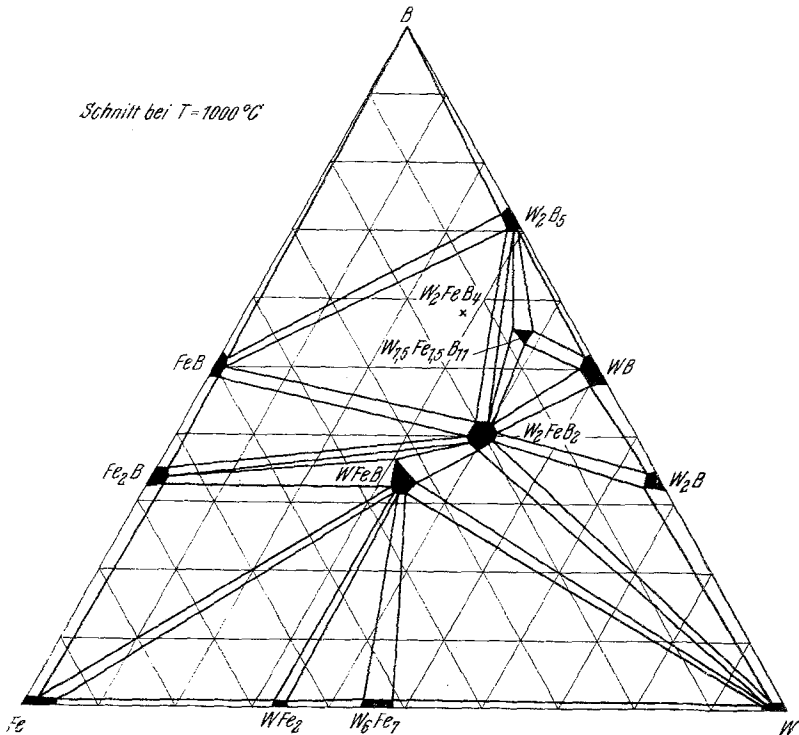


Abb. 4.

Daneben konnte noch ein Komplexborid der Formel  $(\text{Mo}_{0,4}\text{Fe}_{2,6})\text{B}$  mit  $\text{Ti}_3\text{P}$ -Typ aufgefunden werden; die Struktur wird durch die Auswertung einer Pulveraufnahme in Tab. 4 bewiesen. Diese Verbindung bildet sich aus der Schmelze (ca.  $1100^\circ\text{C}$ ) und zerfällt bereits knapp unter  $1000^\circ\text{C}$  in  $\text{Fe}_2\text{B}$  und  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ .

#### Aufteilung der Phasenfelder

Diese geht für die Dreistoffe {Mo, W}—{Fe, Co}—B aus den Abb. 1 bis 4 hervor und unterscheidet sich von der schon angegebenen<sup>3</sup> in einigen Punkten, obwohl die Gleichgewichtstemperatur annähernd die gleiche ist

<sup>6</sup> E. Ganglberger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **96**, 1144 (1965)

(1050° gegenüber 1000° C). So wurde nicht das Gleichgewicht:  $\text{Mo}_2\text{B} + \text{Mo}_6\text{Fe}_7$  ( $\mu$ -Phase), sondern jenes von  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}$  (Mischkristall) beobachtet. Ein Ansatz von  $\text{Mo}_2\text{B}$  und  $\text{Mo}_6\text{Fe}_7$  setzt sich bei 1050° C in  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2 + \text{Mo}$  um. Es ist aber denkbar, daß die entsprechende Vierphasenebene relativ nahe zu diesem Temperaturbereich liegt. Daß sich die Phase  $(\text{Mo}_{0,4}\text{Fe}_{2,6})\text{B}$  mit  $\text{Ti}_3\text{P}$ -Typ leicht der Beobachtung entzieht, geht auf den geringen Existenzbereich von etwa 200° C zurück. Schließlich besteht der schon erwähnte Unterschied zwischen  $\text{MoFe}_2\text{B}_4$  einerseits und  $\text{Mo}_2\text{FeB}_4$  andererseits, wodurch hier ein Gleichgewicht:  $\text{Mo}_2\text{B}_5 + \text{FeB}$  anstatt  $\text{MoFe}_2\text{B}_4 + \text{Bor}$  auftritt.