

Komplexboride mit Cr_{23}C_6 -Typ (τ -Phasen)

Von

E. Ganglberger, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

(Eingegangen am 5. Februar 1966)

Einige bei Komplexboriden beobachtete τ -Phasen werden
hinsichtlich ihrer Ordnung charakterisiert.

The ordering of some of the previously described complex
borides (τ -phases) has been determined.

Vor kurzem wurden die Gitterparameter von 23 neuen Komplexboriden (τ -Phasen) mitgeteilt^{1, 2}. Die τ -Phasen gehören, wie bereits durch frühere Untersuchungen bekannt, zum Cr_{23}C_6 -Typ, in dem auch einige Komplexcarbide kristallisieren³. Im Falle von $\text{Mo}_2\text{Fe}_{21}\text{C}_6$ und analogen Phasen tritt allerdings eine Ordnung in den Metallpositionen auf, wobei das große Übergangsmetall-Atom die 8c)-Lage besetzt. Bei hohen Temperaturen scheint jedoch die statistische Verteilung vorherrschend zu sein, da z. B. bei Cr—W—C die Substitution von W in Cr_{23}C_6 über das Verhältnis $\text{W}/\text{Cr} = 2/21$ hinaus mit gleichmäßiger Zunahme des Gitterparameters erfolgt⁴. Die geordnete Verteilung wurde auch bei den Komplexboriden von *Stadelmaier*³ festgestellt. Die Ordnung läßt sich bei Anwesenheit schwer streuender großer Atome, wie etwa bei $\text{W}_2\text{Co}_{21}\text{B}_6$ oder $\text{Hf}_2\text{Co}_{21}\text{B}_6$, bestätigen (Tab. 1). Daneben wurde beobachtet, daß die Komplexboride teilweise in einem weiten homogenen

¹ E. Ganglberger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **96**, 1144 (1965).

² E. Ganglberger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **97**, 101 (1966).

³ Vgl. H. Stadelmaier, Internat. Symposium, Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology, IMD Special Rep. No 13 (1964).

⁴ E. Rudy und Y. A. Chang, 5. Plansee-Seminar, Reutte/Tirol, 1965, S. 786; P. Stecher, H. Nowotny und F. Benesovsky, Planseeber. Pulvermetall. **12**, 89 (1964).

Bereich auftreten. So zeigte *Stadelmaier*, daß sich die Ni—Al—B- τ -Phase von 21 bis 33 At% B erstreckt. Danach kann dieser Typ mehr oder weniger

Tabelle 1. Auswertung und Intensitätsberechnung für W₂C₂₁B₆; CrK α

(<i>hkl</i>)	10 ³ · sin ² θ , beob.	10 ³ · sin ² θ , ber.	Int. beob.	<i>I</i> ber. (geordnet)	<i>I</i> ber. (statistisch)
(111)	—	35,6	—	14	13
(200)	47,6	47,5	+ s	150	0
(220)	94,5	95,0	+ s	168	0
(311)	—	130,6	—	3	9
(222)	—	142,4	—	16	14
(400)	—	190,0	—	3	49
(331)	—	225,5	—	6	8
(420)	236,5	237,4	+ st	490	207
(422)	285,5	284,9	+ st	430	198
(511)	320,8	320,5	sst	223	288
(333)				253	377
(440)	380,7	379,8	+ m	202	136
(531)	414,9	415,5	m	140	186
(600)	427,0	427,3	s	12	70
(442)				1	22
(620)	475,6	474,8	m	94	6
(533)	510,5	510,4	— s	28	28
(622)	522,7	522,3	+ m	131	54
(444)	—	557,9	—	6	2
(711)	—	605,4	—	14	8
(551)				1	0
(640)	—	617,2	—	12	3
(642)	664,4	664,7	m—s	86	0
(731)	—	700,3	—	3	0
(553)				5	3
(800)	759,0	759,7	m	106	71
(733)	—	795,3	—	0	0
(820)	807,8	807,2	st	112	41
(644)				276	94
(822)	854,8	854,6	sst	240	102
(660)				520	400
(751)	890,8	890,3	— st	164	295
(555)				84	98
(662)	902,4	902,1	m	71	9
(840)	949,4	949,6	— m	35	274
(911)	985,1	985,2	st	368	360
(753)				208	280

stark durch das Nichtmetallatom aufgefüllt sein, eine Erscheinung, die bei Phasen: Übergangsmetall—Nichtmetall sehr geläufig ist. Obiger Autor bringt den Unterschuß oder Überschuß an Bor in eine Beziehung mit der Gesamtelektronenkonzentration. Außerdem findet man den homo-

genen Bereich gelegentlich auch beim Verhältnis 3 : 20 : 6, was ebenfalls eine Ordnung begünstigt gemäß den 4a)- und 8c)-Positionen für die

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsberechnung für $\text{Hf}_3\text{Ni}_{20}\text{B}_6$; $\text{CrK}\alpha$

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2\theta$, beob.	$10^3 \cdot \sin^2\theta$, ber.	Int. beob.	I ber. (geordnet)	I ber. (statistisch)
(111)	34,5	34,7	ss	78	13
(200)	46,1	46,2	sss	19	0
(220)	92,4	92,4	m	300	0
(311)	127,3	127,1	s	70	9
(222)	—	138,7	—	0	18
(400)	—	184,9	—	3	61
(331)	—	219,5	—	11	9
(420)	230,6	231,1	+ m	312	237
(422)	277,7	277,3	m—st	555	246
(511)	312,7	312,0	st	408	355
(333)				314	445
(440)	370,6	369,8	+ m	270	166
(531)	404,6	404,4	+ s	60	226
(600)	416,6	416,0	ss	14	79
(442)				3	26
(620)	461,6	462,2	m	120	8
(533)	496,5	496,9	s	33	33
(622)	508,7	508,4	m	91	67
(444)	—	554,6	—	16	6
(711)	588,5	589,3	s	42	9
(551)				0	0
(640)	—	600,9	—	1	6
(642)	647,9	647,1	+ m	144	0
(731)	—	681,7	—	3	0
(553)				15	4
(800)	739,3	739,5	m	99	81
(733)	773,8	774,2	s	37	0
(820)	785,4	785,7	+ m	60	44
(644)				192	124
(822)	832,0	832,0	ssst	413	166
(660)				670	520
(751)	866,9	866,6	st	194	298
(555)				131	128
(662)	878,5	878,2	s	34	11
(840)	—	924,4	—	0	370
(911)	958,9	959,1	+ m	192	520
(753)				136	420

großen Atome. Ein Beispiel hierfür liegt auf Grund der guten Übereinstimmung in den Intensitäten bei $\text{Hf}_3\text{Ni}_{20}\text{B}_6$ vor (Tab. 2), das für Atomparameter 0,390 und 0,170 gerechnet wurde. Wie bereits berichtet², kann die Ausdehnung des homogenen Bereiches hinsichtlich des Verhältnisses

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsberechnung für $\text{Re}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{B}_6$; $\text{CrK}\alpha$

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2\theta$, beob.	$10^3 \cdot \sin^2\theta$, ber.	Int. beob.	I ber. (statistisch)
(111)	—	31,5	—	6
(200)	—	42,1	—	1
(220)	—	84,1	—	0
(311)	—	115,7	—	4
(222)	—	126,2	—	9
(400)	—	168,3	—	26
(331)	—	199,8	—	0
(420)	210,4	210,3	m	102
(422)	253,0	252,4	m	99
(511)	284,0	283,9	sst	{ 137
(333)				{ 166
(440)	335,6	336,5	s—m	54
(531)	368,9	368,1	m	85
(600)	379,0	378,6	s—m	{ 30
(442)				{ 10
(620)	—	420,6	—	3
(533)	—	452,2	—	12
(622)	463,4	462,7	s—m	23
(444)	—	504,8	—	1
(711)	—	536,3	—	{ 4
(551)				{ 0
(640)	—	546,8	—	2
(642)	—	588,9	—	0
(731)	—	620,4	—	{ 0
(553)				{ 2
(800)	672,6	673,0	s—m	27
(733)	—	704,6	—	0
(820)	714,5	715,1	m	{ 13
(644)				{ 36
(822)	757,5	757,2	sst	{ 47
(660)				{ 134
(751)	788,2	788,7	+ m	{ 93
(555)				{ 34
(662)	—	799,2	—	2
(840)	841,0	841,3	m	82
(911)	872,7	872,8	m—st	{ 52
(753)				{ 43
(842)	—	883,3	—	8
(664)	924,9	925,4	s	16
(931)	956,8	957,0	m	109

der beiden Metalle beträchtlich sein; dies wurde bei der $\text{Re—Fe—B—}\tau$ -Phase festgestellt. Bei dieser Mischphase ist wie auch bei den ganz andersartig zusammengesetzten Komplexboriden, wie etwa $\text{Mn}_{11}\text{Re}_{12}\text{B}_6$, von vornherein nur mit einem mäßigen Ordnungsgrad der beiden Metallsorten

zu rechnen. Eine geordnete Verteilung wäre zwar gerade bei $\text{Mn}_{11}\text{Re}_{12}\text{B}_6$ denkbar, z. B. 32 Mn in 32f) usw., doch ist die Intensitätsrechnung nur für statistische Verteilung in Einklang zu bringen. Dies gilt auch für die Re—Fe—B- τ -Phase, bei welcher die Röntgenogramme über den ganzen Bereich praktisch dieselbe Intensitätsfolge zeigen. Als Beispiel ist in Tab. 3 eine Auswertung gegeben. Eine Bestimmung der Atomparameter der übrigen Phasen wurde nicht durchgeführt, doch sind die Abweichungen gegenüber 0,385 und 0,165 bei den verschiedenen Vertretern sicher nicht erheblich. Bei der V—Co—B- τ -Phase findet man sehr gute Übereinstimmung für 0,382 und 0,167. Die untersuchten Proben^{1, 2} beziehen sich durchwegs auf einen Zustand, der sich nach Glühen bei rd. 1100° C einstellt.

Dem US-Government wird für Unterstützung dieser Arbeit gedankt.