

## Der Dreistoff: Re—Fe—B

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Februar 1966)

Die Aufteilung der Phasenfelder im Dreistoff: Re—Fe—B wird bei etwa 1100° C ermittelt. Es treten zwei ternäre Phasen auf  $(\text{Re}_{0.31-0.87}\text{Fe}_{0.69-0.13})_{23}\text{B}_6$  mit  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Typ ( $\tau$ -Phase) und  $(\text{Fe}_{0.75-0.86}\text{Re}_{0.25-0.14})_3\text{B}$  mit  $\text{Ti}_3\text{P}$ -Typ. Ähnlich wie die  $\tau$ -Phase besitzt auch die Mischphase  $(\text{Fe,Re})_2\text{B}$  einen ausgedehnten homogenen Bereich, dagegen ist der Austausch Re/Fe in  $\text{Re}_3\text{B}$ ,  $\text{Re}_7\text{B}_3$  und  $\text{FeB}$  nicht so ausgeprägt.

The equilibria of the ternary system: Re—Fe—B have been established at a section of 1100° C, two ternary phases being detected. The  $\tau$ -phase, isotypic with  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , is characterized by an extended homogenous region  $(\text{Re}_{0.31-0.87}\text{Fe}_{0.69-0.13})_{23}\text{B}_6$ ;  $(\text{Fe}_{0.75-0.86}\text{Re}_{0.25-0.14})_3\text{B}$  crystallizes with the  $\text{Ti}_3\text{P}$ -type. A large portion of iron can be substituted by rhenium within the  $\text{Fe}_2\text{B}$ -phase. In contrast, the metal-metal substitution is much smaller for the other binary borides.

Mit dem Studium von Komplexboriden gewinnen systematische Untersuchungen der Dreistoffe vom Typ:  $T^I$ — $T^{II}$ —B Interesse. So wurden eine Reihe von ternären Boriden in den Systemen: Mo—Fe—B, Mo—Ni—B, W—Co—B u. a. beobachtet, wobei es sich bei  $\text{Mo}_2\text{FeB}_2$ <sup>1</sup>,  $\text{Mo}_2\text{NiB}_2$  und analogen Verbindungen<sup>2</sup> um geordnete, bei  $\tau$ -Phasen um teilweise geordnete Strukturen handelt<sup>3</sup>. Eine  $\tau$ -Phase im Dreistoff: Re—Fe—B

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

<sup>2</sup> W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **96**, 844 (1965); sowie Mh. Chem. **97**, 378 (1966).

<sup>3</sup> E. Ganglberger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **96**, 1144 (1965).

mit einem auffallend weiten Homogenitätsbereich ist in einer vorangegangenen Arbeit beschrieben<sup>4</sup>.

### Herstellung der Proben und röntgenographische Ergebnisse

Über den Dreistoff: Re—Fe—B war bisher nichts bekannt, dagegen sind die drei Randsysteme ausführlich untersucht. Bei dem hier in Frage

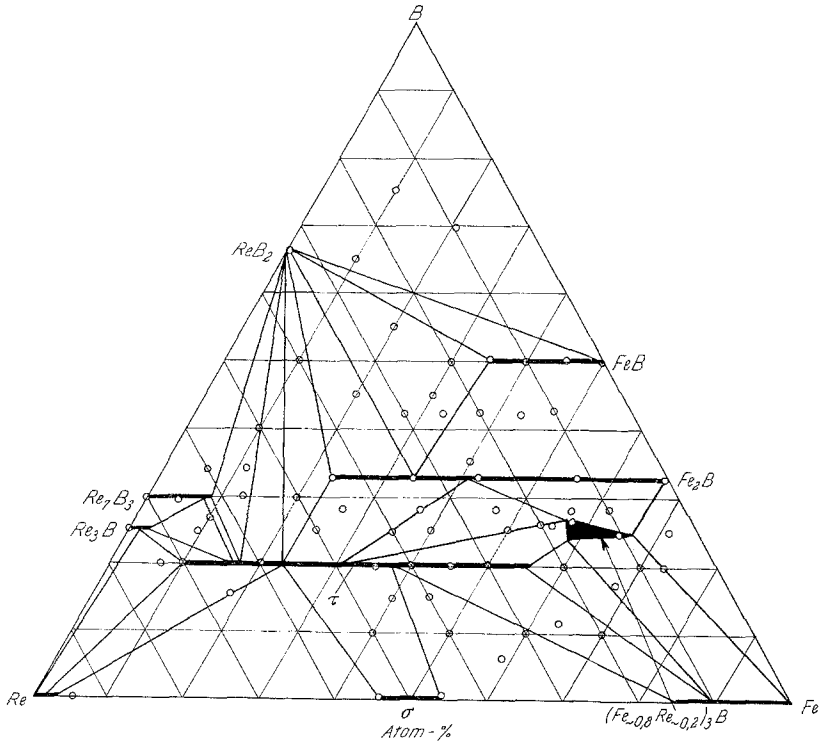


Abb. 1. Phasensfeld-Aufteilung im System: Re—Fe—B (1100° C)

kommenden Temperaturschnitt ist im Paar: Re—Fe lediglich die  $\sigma$ -Phase als intermediäre Verbindung stabil<sup>5</sup>, während die Phase  $\text{ReFe}_3$  bei etwa 1200° C zerfällt<sup>6</sup>. Sämtliche Rheniumboride, nämlich  $\text{Re}_3\text{B}$ ,  $\text{Re}_7\text{B}_3$  und  $\text{ReB}_2$  sind vollständig charakterisiert<sup>7</sup>, was auch für die Fe-Boride  $\text{Fe}_2\text{B}$

<sup>4</sup> E. Ganglberger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **97**, 101 (1966).

<sup>5</sup> J. Niemiec und W. Trzebiatowski, Bull. Acad. Polon. Sci. **4**, 601 (1956).

<sup>6</sup> H. Eggers, Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. Eisenforsch. [Düsseldorf] **20**, 147 (1938).

<sup>7</sup> B. Aronsson, Arkiv Kemi **16**, 379 (1960).

und FeB gilt<sup>8, 9</sup>. Die Existenz eines zu Fe<sub>2</sub>B isotypen „Re<sub>2</sub>B“ wurde bereits früher ausgeschlossen<sup>4, 7</sup>.

Die Ausgangsmaterialien hatten folgenden Reinheitsgrad: Re-Metall (Johnson, Matthey and Co., London, mit 99,9% Re), Carbonylisen (BASF, mit 0,24% O, 0,02% C, 0,02% P) und Bor (96% B). Die pulverförmigen Gemenge (1–2 g) wurden zwischen 1000 und 1150° C unter gettertem Argon 12 Std. gesintert. Niedrig schmelzende Proben gelangten als Preßlinge in abgeschlossenen Quarzröhrchen bei rund 1100° C zur Reaktion. Die metallreichen Proben waren durchwegs kompakt und hatten metallisches Aussehen, während Bor-reiche Proben teilweise porös waren.

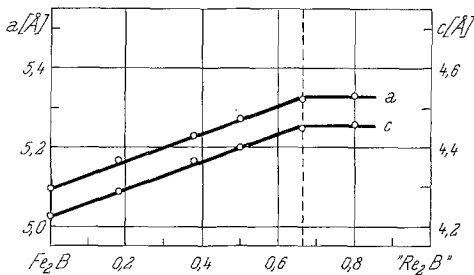


Abb. 2.

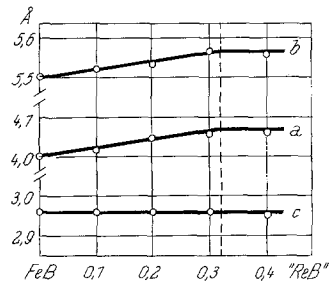
Abb. 2. Verlauf der Gitterparameter von (Fe, Re)<sub>2</sub>B

Abb. 3.

Abb. 3. Verlauf der Gitterparameter von (Fe, Re)B

Die Aufteilung der Phasenfelder ergibt sich aus einer röntgenographischen Analyse von rund 70 Proben und geht aus Abb. 1 hervor. Wie bereits bemerkt, ist die ternäre  $\tau$ -Phase (Re<sub>0,31–0,87</sub> Fe<sub>0,69–0,13</sub>)<sub>23</sub>B<sub>6</sub> die beherrschende Verbindung. Ferner besteht auch ein sehr großer Existenzbereich des CuAl<sub>2</sub>-Typs, in dem Eisen durch Rhenium in Fe<sub>2</sub>B bis (Fe<sub>0,33</sub>Re<sub>0,67</sub>)<sub>2</sub>B substituiert werden kann. Dabei ändern sich die Gitterparameter von: a = 5,10 und c = 4,24 auf a = 5,33 und c = 4,47 Å, s. Abb. 2. Extrapolation für ein fiktives „Re<sub>2</sub>B“ ergibt: a = 5,45 und c = 4,58 Å. Die schon früher angegebenen Gitterparameter für die  $\tau$ -Phase streuen etwas hinsichtlich des Verlaufes mit dem Re/Fe-Verhältnis, was möglicherweise mit einem schwach veränderlichen Bor-Gehalt zusammenhängen kann. Der Metall—Metall-Austausch ist auch in Re<sub>7</sub>B<sub>3</sub> und im Fe-Monoborid merklich, jedoch bei den Phasen Re<sub>3</sub>B und ReB<sub>2</sub> kaum mehr erkennbar. Im Falle von FeB, Abb. 3, ist der Gang der Parameter bei zwei Achsen deutlich, während die dritte konstant bleibt. Diese ist, wie bereits früher

<sup>8</sup> T. Bjurström und H. Arnfelt, Z. physik. Chem. B 4, 469 (1929).

<sup>9</sup> R. Kiessling, Acta Chem. Scand. 4, 209 (1950).

an Monoboriden beobachtet wurde<sup>10</sup>, dadurch ausgezeichnet, daß parallel zu ihr das Strukturelement der Bor—Bor-Ketten liegt.

Interessant ist das Bestehen einer weiteren ternären Phase mit verhältnismäßig engem Bereich, welcher die Zusammensetzung  $(\text{Fe}_{0,86-0,75}\text{Re}_{0,25-0,14})_3\text{B}$  zukommt. Der  $\text{Ti}_3\text{P}$ -Typ dieser Phase wird unmittelbar durch Vergleich mit dem ähnlich streuenden  $\text{Hf}_3\text{P}$  bewiesen (Tab. 1). Über die mit  $\text{Ti}_3\text{P}$  isotypen Phasen  $\text{Hf}_3\text{P}$ ,  $\text{Nb}_4\text{P}$ ,  $\text{Ta}_4\text{P}$ ,  $\text{Nb}_3\text{As}$  und  $\text{Ta}_3\text{As}$  wird demnächst berichtet.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Re}_{0,2})_3\text{B}$ , Cr-K $\alpha$

$(hkl)$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ ber.	Intensität beob.	Intensität ber. für $\text{Hf}_3\text{P}$
$(220)$	140,3	139,2	ms	2
$(201)$		139,6		4
$(310)$	175,1	174,0	s	1
$(301)$	227,7	226,6	s	3
$(311)$	244,7	244,0	+ m	13
$(321)$	296,6	296,2	sst	34
$(330)$	315,1	313,2	sst, d	10
$(112)$		314,8		20
$(420)$	348,0	348,0	+ m	12
$(401)$		348,4		5
$(202)$		349,6		4
$(411)$	366,3	365,8	st	26
$(421)$	419,2	418,0	m	2
$(222)$		419,2		5
$(510)$	452,9—454,7	452,4	+ m	6
$(312)$		454,0		7

Als Gitterparameter für  $(\text{Fe}_{0,8}\text{Re}_{0,2})_3\text{B}$  errechnet man:

$$a = 8,683,$$

$$c = 4,329 \text{ \AA} \text{ und}$$

$$c/a = 0,499.$$

Die im Dreistoff: Re—Fe—B auftretenden Phasen weisen in Richtung auf Bor keine merkliche Ausdehnung auf, so z. B. lösen weder die Metalle noch die  $\sigma$ -Phase nennenswerte Mengen an Bor. Von den in Abb. 1 angeführten Dreiphasen-Gebieten sind bis auf jenes gemäß  $\tau + \text{Re}_3\text{B} + \text{Re}_7\text{B}_3$  alle auch bezüglich der Gleichgewichtskonzentration für die angegebene Temperatur gesichert. Wegen des Zerfalls von  $\text{FeB}$  bzw.  $(\text{Fe,Re})\text{B}$  bei Temperaturen über  $1100^\circ\text{C}$  ist eine Reaktion:  $(\text{Fe,Re})\text{B} + \text{ReB}_2 = (\text{Fe,Re})_2\text{B} + \text{Bor}$  wahrscheinlich.

<sup>10</sup> A. Wittmann, H. Nowotny und H. Boller, Mh. Chem. **91**, 608 (1960).