

## Bor-reiche Wolframboride\*

Von

H. Nowotny, H. Hasehke und F. Benesovsky

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 2. Februar 1967)

Die Existenz des Wolframborids und des analogen Molybdänborids, von *Chrétien* und *Helgorsky*<sup>1</sup> als  $WB_4$  (bzw.  $MoB_4$ ) formuliert, wird bestätigt, doch sind diese Phasen Bor-reicher. Die Gitterparameter werden neu bestimmt. Ein Strukturvorschlag wird für  $W_{2-x}B_9$  ( $x \approx 1/6$ ) angegeben.  $(W, Pd)_2B_5$  besitzt  $Mo_2B_5$ -Struktur und wird bereits durch geringe Mengen an Palladium stabilisiert.

The existence of the W-boride and of the analogous Mo-boride of the respective formula  $WB_4$  and  $MoB_4$  according to *Chrétien* and *Helgorsky*<sup>1</sup> has been confirmed, however the phases being more boron-rich in composition. The lattice parameters were newly determined. A crystal structure will be proposed for  $W_{2-x}B_9$  ( $x \approx 1/6$ ).  $(W, Pd)_2B_5$  stabilized by a small amount of palladium belongs to the  $Mo_2B_5$ -type.

Ein Bor-reiches Wolframborid wurde ebenso wie das entsprechende Mo-Borid von *Chrétien* und *Helgorsky*<sup>1</sup> aufgefunden; diese Autoren haben dafür eine Formel  $WB_4$  ( $MoB_4$ ) angegeben und für beide Phasen eine tetragonale Elementarzelle:  $a = 6,34$  und  $c = 4,50 \text{ \AA}$  vorgeschlagen. In der Folge beobachteten *Rudy*, *Benesovsky* und *Toth*<sup>2</sup> bei Untersuchungen im Dreistoff: Mo—B—C ebenfalls obiges Mo-Borid, beschrieben dieses aber durch eine hexagonale Unterzelle:  $a = 3,004$  und  $c = 3,174 \text{ \AA}$ . Nach

\* Herrn Professor Dr. *Friedrich Wessely* zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> *A. Chrétien* und *J. Helgorsky*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **252**, 742 (1961).

<sup>2</sup> *E. Rudy*, *F. Benesovsky* und *L. Toth*, Z. Metallkde. **54**, 345 (1963).

den Ergebnissen dieser Autoren ist das fragliche Borid jedoch merklich Bor-reicher und es wird eine Formulierung  $\text{MoB}_n$  ( $n \approx 12$ ) gewählt. Dazu sei noch bemerkt, daß die Bildungsbedingungen (etwa  $1400^\circ\text{C}$ ) für diese Bor-reichen Phasen, deren Pulveraufnahmen stets das gleiche Muster aufweisen, auch von *Chrétien* und *Helgorsky* bei Bor-Überschuß bestimmt wurden.

Eine etwas bessere Charakterisierung der fraglichen Phase ließ sich im Rahmen des Studiums der Kombinationen  $\text{W}\{(\text{Ni}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Pt})\}\text{—B}$  erreichen.

### Herstellung der Proben

Diese erfolgte durch Glühen der Pulvermischungen bei  $1400^\circ\text{C}$  im Zweistoff:  $\text{Mo}(\text{W})\text{—B}$  bzw. bei  $1000^\circ\text{C}$  in Dreistoffen. Die  $\text{Mo}\text{—B}$ - und auch die  $\text{W}\text{—B}$ -Phase traten in ziemlich homogener Form bei merklichem Bor-Überschuß (gegenüber  $\text{MoB}_4$  bzw.  $\text{WB}_4$ ) auf. Allerdings ist eventuell vorhandenes freies Bor in diesen Proben schlecht nachweisbar. Es zeigt sich nun, daß die oberhalb  $1200^\circ\text{C}$  stabile, B-reiche  $\text{W}\text{—B}$ -Phase, durch Ni-, Rh-, Pd- und Pt-Zusätze bereits bei  $1000^\circ\text{C}$  als Mischphase auftritt, z. B. in Proben mit: 10 At% W, 10 At% Ni, 80 At% B oder 5 At% W, 20 At% Rh, 75 At% B.

Diese Legierungen enthielten daneben etwas NiB bzw. einiges  $\text{RhB}_{1,1}$ , was noch mehr dafür spricht, daß die Zusammensetzung des fraglichen Borids bzw. der Mischphase Bor-reicher ist als die vorgeschlagene Formel  $\text{WB}_4$ . Es gilt zwar auch hier das oben Gesagte über den schwierigen Nachweis eventuell vorhandenen freien Bors.

Aus der  $\text{W}\text{—Ni}\text{—B}$ -Legierung gelang es, Einkristalle zu isolieren, was eine geschlossene Indizierung ermöglicht. Tab. 1 vermittelt die Auswertung einer *DK*-Aufnahme, aus der sich eine hexagonale Elementarzelle ergibt. Damit lassen sich nunmehr sämtliche Pulveraufnahmen einschließlich jener der oben genannten Autoren indizieren. Es besteht auch ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen den neu ermittelten und den früher vorgeschlagenen Parametern. So ist:

$$a = a' \sqrt{3} (\text{MoB}_n)^2 = c' \sqrt{\frac{3}{2}} (\text{MoB}_4)^1, \text{ ferner } c = 2c' (\text{MoB}_n)^2 = a (\text{MoB}_4)^1.$$

Aus Tab. 2 gehen die Gitterparameter für die Bor-reichen Phasen bzw. Mischphasen hervor.

Danach ändert sich die *a*-Achse wenig, während die *c*-Achse durch die gegenüber Wolfram kleineren Metallatome etwas schrumpft.

Das Auslöschungsgesetz, (*hh2hl*) nur für  $l = 2n$  vorhanden, führt auf die charakteristische Raumgruppe  $D_{6h}^4$ . Es ist jedoch zu beachten, daß möglicherweise die Bor-Lagen wegen des gegenüber den Metallatomen viel

Tabelle 1. Auswertung einer Drehkristallaufnahme von  $(W, Ni)_2B_9$  [0001]; Cu-K $\alpha$ -Strahlung

$(hkl)$	$10^3 \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(10 $\bar{1}$ 0)	—	29,2	—	8,6
(11 $\bar{2}$ 0)	87,3	87,7	st	100,0
(20 $\bar{2}$ 0)	—	116,9	—	5,8
(21 $\bar{3}$ 0)	—	204,6	—	7,4
(30 $\bar{3}$ 0)	262,7	263,0	m <sup>+</sup>	36,9
(22 $\bar{4}$ 0)	350,3	350,7	s <sup>+</sup>	19,9
(31 $\bar{4}$ 0)	—	379,9	—	3,0
(40 $\bar{4}$ 0)	—	467,6	—	0,9
(32 $\bar{5}$ 0)	—	555,3	—	2,4
(41 $\bar{5}$ 0)	613,5	613,7	m <sup>+</sup>	35,9
(50 $\bar{5}$ 0)	—	730,6	—	0,6
(33 $\bar{6}$ 0)	789,0	789,1	m	22,2
(42 $\bar{6}$ 0)	—	818,3	—	3,1
(10 $\bar{1}$ 1)	43,9	44,2	sss	100,0
(11 $\bar{2}$ 1)	—	102,6	—	0,9
(20 $\bar{2}$ 1)	131,7	131,9	m <sup>+</sup>	61,9
(21 $\bar{3}$ 1)	219,2	219,5	st	74,3
(30 $\bar{3}$ 1)	—	278,0	—	0,8
(22 $\bar{4}$ 1)	—	365,7	—	0,2
(31 $\bar{4}$ 1)	394,0	394,9	m	31,2
(40 $\bar{4}$ 1)	480,9	482,6	s	11,3
(32 $\bar{5}$ 1)	570,0	570,2	m <sup>-</sup>	27,8
(41 $\bar{5}$ 1)	—	628,7	—	0,3
(50 $\bar{5}$ 1)	745,2	745,6	s	11,0
(33 $\bar{6}$ 1)	—	804,0	—	1,2
(42 $\bar{6}$ 1)	832,8	833,3	m <sup>+</sup>	43,4
(51 $\bar{6}$ 1)	921,0	920,9	m <sup>+</sup>	44,2
(10 $\bar{1}$ 2)	88,7	89,1	sss	9,9
(11 $\bar{2}$ 2)	147,0	147,5	sss	100,0
(20 $\bar{2}$ 2)	—	176,7	—	4,9
(21 $\bar{3}$ 2)	—	264,4	—	7,1
(30 $\bar{3}$ 2)	322,7	322,9	m	32,4
(22 $\bar{4}$ 2)	410,3	410,5	m <sup>+</sup>	36,2
(31 $\bar{4}$ 2)	—	439,8	—	1,9
(40 $\bar{4}$ 2)	—	527,4	—	1,5
(32 $\bar{5}$ 2)	—	615,1	—	3,0
(41 $\bar{5}$ 2)	673,3	673,6	st	50,7
(50 $\bar{5}$ 2)	—	790,5	—	1,6
(33 $\bar{6}$ 2)	849,1	848,9	m	27,1
(42 $\bar{6}$ 2)	—	878,2	—	7,7
(10 $\bar{1}$ 3)	163,4	163,9	sss*	100,0
(11 $\bar{2}$ 3)	—	222,3	—	0,6
(20 $\bar{2}$ 3)	251,1	251,5	m	52,6

Tabelle 1 (Fortsetzung)

( <i>hkl</i> )	$10^3 \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(21 $\bar{3}$ 3)	338,9	339,2	m	46,9
(30 $\bar{3}$ 3)	—	397,7	—	1,1
(22 $\bar{4}$ 3)	—	485,3	—	0,5
(31 $\bar{4}$ 3)	514,3	514,6	m	53,0
(4043)	602,0	602,2	s	26,5
(32 $\bar{5}$ 3)	690,1	689,9	m	45,3
(41 $\bar{5}$ 3)	—	748,4	—	0,4

\* nahe Meridian

Tabelle 2. Gitterparameter B-reicher Mo- und W-Boride (in Å)

	<i>a</i>	<i>c</i>
WB <sub>4</sub> Bezeichnung nach <sup>1</sup>	5,20 <sub>6</sub>	6,33 <sub>5</sub>
MoB <sub>4</sub> <sup>1</sup> bzw. MoB <sub>~12</sub> <sup>2</sup>	5,20 <sub>6</sub>	6,34 <sub>5</sub>
W—Ni—B (W/Ni ≈ 2)	5,20 <sub>7</sub>	6,30 <sub>3</sub>
W—Rh—B (W/Rh ≈ 1/2)	5,20 <sub>0</sub>	6,27 <sub>7</sub>
W—Pd—B (W/Pd ≈ 1)	5,20 <sub>0</sub>	6,31 <sub>6</sub>
W—Pt—B (W/Pt ≈ 2)	5,20 <sub>1</sub>	6,31 <sub>0</sub>

geringeren Streuvermögens darin nicht zum Ausdruck kommen. Es ergibt sich daher auch sofort eine relativ gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten bei Annahme von

2 W bzw. Metallatome in 2 b)

und 2 W bzw. Metallatome in 2 c).

Man erkennt auch aus dem Intensitätsvergleich der starken Interferenzen (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0) und (11 $\bar{2}$ 2), daß eine nicht vollständige Besetzung der Lage 2 c) die Intensitätsverhältnisse besser wiedergibt. Bei den Mischphasen läßt sich dies durch bevorzugte Besetzung mit einem schwächer streuenden Metallatom ebenfalls erreichen, was auf teilweise Ordnung hinweisen würde. Allerdings bestehen in den Aufnahmen keinerlei Anzeichen für das Vorliegen einer Ordnung der Lücken oder der substituierten Metallatome. Die Anordnung der Metallatome geht übrigens aus der W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>-Struktur (doppelte *c*-Achse und  $a_{W_2B_5} = a/\sqrt{3}$ ) hervor, indem man ein Drittel der W-Atome herausnimmt, wodurch eine merklich größere Zahl an Bor-Atomen in der entsprechenden Zelle untergebracht werden kann.

Für die Erstellung eines Strukturvorschlages wurden Raumerfüllung und allgemeine Bauprinzipien bei Boriden herangezogen. Bei Diboriden

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $W_{2-x}B_9$  (Cr-K $\alpha$ -Strahlung)

$(hkl)$	$10^3 \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.	
				Defekt in $x = 0,0$	in Punktlage c) $x = 1/4$
(0001)	—	32,7	—	0,4	0,6
(1010)	66,3	64,6	sss	16,9	1,6
(1011)	99,0	97,2	st <sup>+</sup>	65,9	91,4
(0002)	132,2	130,8	m	49,5	48,6
(1120)	194,3	193,6	st	100,0	89,8
(1012)		195,3			
(1121)	—	226,3	—	0,2	0,3
(2020)	—	258,2	—	4,1	1,0
(2021)	291,2	290,9	m <sup>-</sup>	20,1	27,8
(0003)	—	294,2	—	0,0	0,0
(1122)	325,3	324,4	sst	95,0	96,6
(1013)	359,2	358,8	m <sup>-</sup>	15,8	22,0
(2022)	390,3	389,0	sss	4,2	1,0
(2130)	452,6	451,8	sss	4,2	1,2
(2131)	484,8	484,5	m <sup>+</sup>	18,2	25,2
(1123)	—	487,9	—	0,0	0,1
(0004)	523,6	523,1	s <sup>+</sup>	8,9	9,1
(2023)	553,2	552,4	s <sup>+</sup>	8,8	12,2
(3030)	581,5	580,9	mst	20,7	26,6
(2132)		582,6			
(1014)	—	587,6	—	1,7	0,1
(3031)	—	613,6	—	0,2	0,2
(3032)	712,0	711,7	st	42,5	41,7
(1124)	717,3	716,7	st	47,9	48,1
(2133)	748,1	746,1	m	13,3	18,4
(2240)	775,1	774,6	m <sup>+</sup>	22,4	21,8
(2024)	—	781,3	—	2,9	0,5
(2241)	—	807,3	—	0,1	0,1
(0005)	—	817,3	—	0,2	0,2
(3140)	840,1	839,1	sss	4,1	1,0
(3141)	872,5	871,8	st <sup>-</sup>	24,5	34,0
(3033)	—	875,2	—	0,3	0,4
(1015)	881,8	881,9	m <sup>-</sup>	13,8	19,2
(2242)	905,5	905,4	sst	97,0	100,0
(3142)	970,6	969,9	ss	12,0	1,1

und  $T_2B_5$ -Phasen\* treten hexagonale Bor-Waben (gelegentlich mit Bor-Defekt) als typisches Strukturelement auf, ferner ist auch die Gruppierung der  $[B_6]$ -Oktaeder z. B. beim  $CaB_6$ -Typ bekannt. Wählt man in der Raumgruppe  $C_{3i}^1$  folgende Positionen;

$$2 W \text{ in } 2 c) \text{ mit } z = 1/4$$

$$2 W \text{ in } 2 d) \text{ mit } z = 1/4$$

\* T = Übergangsmetall.

6 B in 6 g) ( $x = 0,333$ ,  $y = 0,000$ ,  $z = -0,023$ ),

6 B in 6 g) ( $x = 0,666$ ,  $y = 0,141$ ,  $z = 0,427$ ),

6 B in 6 g) ( $x = 0,472$ ,  $y = 0,141$ ,  $z = 0,202$ ),

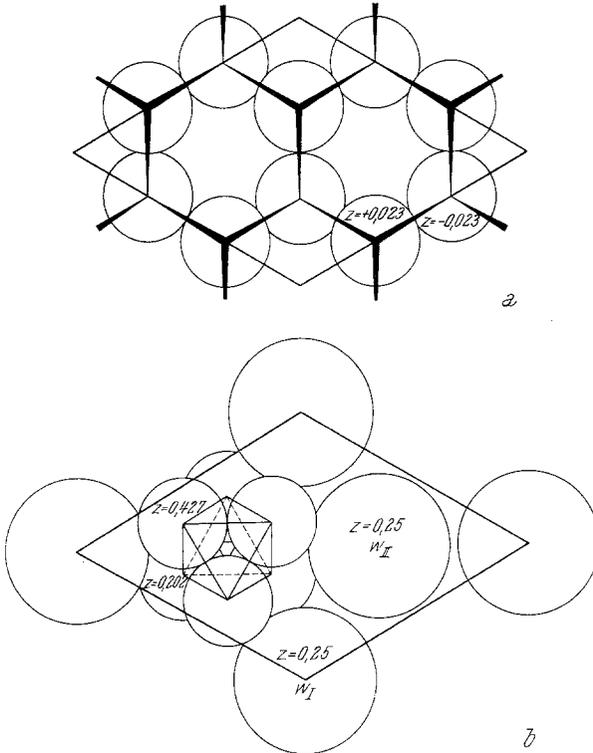


Abb. 1. a Gebuckelte Bor-Waben ( $z \approx 0$ )  
b Anordnung der gemischten Schicht ( $z \approx 1/4$ )

so stimmen die W-Lagen wieder mit den oben angegebenen in  $D_{6h}^4$  überein, während die Anordnung der Bor-Atome die beiden angeführten Strukturelemente vereinigt. Daraus resultiert eine Formel  $W_2B_9$ ; die dafür berechnete Röntgendichte schließt sich mit  $10,4 \text{ g/cm}^3$  gut an die Werte für  $W_2B_5$ , WB und  $W_2B$  an. Mit obigen Parametern werden die Intensitäten in befriedigender Weise wiedergegeben; die Intensitäten für  $(hh2\bar{h}l)$  mit ungeradem  $l$  berechnen sich vergleichsweise genügend schwach, um der Beobachtung zu entgehen (Tab. 1.) Eine etwas bessere Übereinstimmung kann man wieder unter Annahme eines Metalldefektes in der Punktlage 2 c) erreichen (Tab. 1 und 3), weshalb eine Zusammensetzung gemäß  $W_{2-x}B_9$  ( $x \approx 1/6$ ) nahegelegt wird. Demnach ist das Verhältnis B/W sicher kleiner als  $1/4$ ; andererseits ist wegen der ziemlich gesicherten Metallposi-

tionen ein wesentlich stärkerer Auffüllungsgrad mit Bor-Atomen nicht möglich, so daß das Verhältnis B/W größer als  $1/12$  sein muß.

Die kürzesten Abstände B—B mit 1,73 und W—B = 2,25 Å sind mit den Radien gut verträglich. Wegen der Gerüstbildung der Bor-Atome

Tabelle 4. Auswertung der Pulveraufnahme einer Legierung mit 19 At% W, 26 At% Pd und 55 At% B; Cr-K $\alpha$

(hkl)	$10^3 \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \theta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.
(003)	—	27,3	—	2,0
(006)	111,5	109,6	m	56,8
(011)	201,3	199,9	st	71,3
(102)	207,6	209,0	s	28,6
(014)	245,0	245,4	ss	12,3
(009)		245,4		
(105)	271,2	272,7	s	31,7
(017)	345,5	345,4	m <sup>-</sup>	53,2
(108)	390,6	390,8	s <sup>-</sup>	23,4
(00 12)	436,6	436,3	sss	7,9
(01 10)	—	499,9	—	0,02
(10 11)	—	563,5	—	5,0
(110)	590,8	590,7	m <sup>+</sup>	29,0 Koinz. (110)-W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>
(113)	—	618,0	—	0,95
(00 15)	—	681,8	—	4,3
(116)	699,1	699,8	sst	36,8 Koinz. (114)-W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>
(01 13)	709,1	709,0	s <sup>-</sup>	21,3
(201)	790,6	790,6	st	46,2
(10 14)		790,8		
(022)	799,5	799,7	ss	9,1
(119)	835,8	836,1	s <sup>-</sup>	16,3
(204)		836,1		
(025)	862,4	863,4	s	17,6
(207)	935,3	936,1	st <sup>-</sup>	56,8
(01 16)	971,8	972,6	sss	10,0
(028)	981,4	981,5	st	100,0
(00 18)		981,7		

(5er-Koordination) gibt es keine nächsten W—W-Abstände. Die Struktur läßt sich, wie Abb. 1 zeigt, in zwei Schichtpaketen darstellen, bei  $z \approx 0$  sieht man das gebuckelte Bornetz, bei  $z \approx 1/4$  die gemischte Schicht (Bor—Wolfram—Bor). Die 5-er Koordination entsprechend der 8-N-Regel ist typisch für Boride mit B-Gerüst-Struktur.

#### Die Phase (W,Pd)<sub>2</sub>B<sub>5</sub>

Eine weitere Bor-reiche Phase im Dreistoff: W—Pd—B konnte in Legierungen im Gebiet zwischen 19 At% W, 26 At% Pd, 55 At% B und 25 At% W, 10 At% Pd, 65 At% B gefaßt werden; die Legierungen wur-

den bei 950°C unter Schutzgas aus den Pulvermischungen durch Sintern hergestellt. Das Röntgenogramm dieser Phase läßt unmittelbar Isotypie mit  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ <sup>3</sup> erkennen, wie Tab. 4 beweist. Es sieht danach so aus, als ob  $\text{W}_2\text{B}_5$  neben dem  $\text{W}_2\text{B}_5$ -Typ auch eine Modifikation mit  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ -Struktur besäße, welche durch Zusatz von Pd bei tiefen Temperaturen stabil wird. Andererseits ist es möglich — und dies wird durch das Fehlen eines nennenswerten homogenen Bereiches unterstützt —, daß die Phase  $(\text{W}, \text{Pd})_2\text{B}_5$  ternär ist. Die Gitterparameter sind:

$$a = 2,981,$$

$$c = 20,81 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 6,980.$$

Da die Anteile an  $\text{W}_2\text{B}_5$  bzw.  $\text{PdB}_{1-x}$  in den Legierungen schwer abzuschätzen sind, wurde das Volum der Elementarzelle der Pd-stabilisierten Phase ( $160,1 \text{ \AA}^3$ ) mit jenem von  $\text{W}_2\text{B}_5$  verglichen. Dazu muß das entsprechende Volum von  $\text{W}_2\text{B}_5$  mit dem Verhältnis der  $c$ -Achsen, also mit  $3/2$ , multipliziert werden, was  $160,4 \text{ \AA}^3$  ergibt. Der geringe Unterschied deutet unmittelbar darauf hin, daß bereits ein geringer W/Pd-Austausch die  $\text{Mo}_2\text{B}_5$ -Struktur aufrichtet.

Dem US-Government wird für teilweise Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

<sup>3</sup> *W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, London, New York, Paris and Los Angeles, 1958.*