

## Die Boride $\text{HfCo}_3\text{B}_2$ und $\text{ZrCo}_3\text{B}_2$ als ternärer $\text{CaCu}_5$ -Typ

Von

H. H. Stadelmaier und J.-D. Schöbel

Aus dem Departement of Engineering Research  
der North Carolina State University, Raleigh (N. C.), USA

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. November 1968)

Die ternären Boride  $\text{HfCo}_3\text{B}_2$  und  $\text{ZrCo}_3\text{B}_2$  kristallisieren im hexagonalen  $D_{2d}-(\text{CaCu}_5)$ -Strukturtyp, Raumgruppe  $P 6/mmm$ ,  $a = 4,840$ ,  $c = 3,036 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,627$  bzw.  $a = 4,863$ ,  $c = 3,043 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,625$ . Die Boratome liegen in einem trigonalen Prisma, das von anderen metallreichen Boriden her bekannt ist. Der ternäre  $\text{CaCu}_5$ -Typ zeigt eine hohe Raumerfüllung bei einem theoret. Achsenverhältnis  $c/a = 0,75$  und einem theoret. Radienverhältnis  $1,5 : 1 : 0,81$ .

*The Borides  $\text{HfCo}_3\text{B}_2$  and  $\text{ZrCo}_3\text{B}_2$ , a Ternary  $\text{CaCu}_5$ -Type*

The ternary borides  $\text{HfCo}_3\text{B}_2$  and  $\text{ZrCo}_3\text{B}_2$  crystallize with the hexagonal  $D_{2d}$  structure type, space group  $P 6/mmm$ ,  $a = 4.840$ ,  $c = 3.036 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0.627$  and  $a = 4.863$ ,  $c = 3.043 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0.625$ , respectively. The boron atoms are located inside a trigonal prism that is familiar from other metal-rich borides. The ternary  $\text{CaCu}_5$  type has good space filling at a theoretical axial ratio  $c/a = 0.75$  and a theoretical radius ratio of  $1.5 : 1 : 0.81$ .

### Versuchsdurchführung

Durch Herauslösen in verd. Salzsäure wurde ein Einzelkristall von  $\text{HfCo}_3\text{B}_2$  aus dem Gußgefüge einer ternären Legierung der Zusammensetzung 12 At% Hf, 64 At% Co und 24 At% B isoliert. Die Identitätsabstände des hexagonalen Gitters wurden mit Hilfe einer Drehkristall-Kamera bestimmt. Mit den so ermittelten Gitterkonstanten konnten die Interferenzen der Pulverdiagramme (Kameradurchmesser 114,59 mm, mit Eisen gefilterte  $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung) vollständig indiziert werden. Die

relativen Intensitäten von  $\text{HfCo}_3\text{B}_2$  wurden photometrisch ermittelt und unter Berücksichtigung der üblichen Lorentz-, Polarisations- und Multiplizitätsfaktoren (ohne Temperaturfaktor) in experimentelle Strukturfaktoren umgerechnet, die mit den berechneten verglichen wurden. Als Maß der Zuverlässigkeit der Strukturbestimmung dient der Index  $R = \sum || F_{\text{beob.}} | - | F_{\text{ber.}} | || / | F_{\text{beob.}} |$ . Der Einfluß des unterschiedlichen Streufaktors von Hafnium und Zirkon wird durch subjektiven Vergleich der Pulverdiagramme der isotypen Hafnium- und Zirkoniumverbindungen bestätigt.

### Ergebnisse

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Struktur des isotypen  $\text{ZrCo}_3\text{B}_2$  ist durch Auswertung der Pulveraufnahmen mehrerer Legierungen bestätigt worden mit den nur wenig abweichenden Gitterkonstanten  $a = 4,863$ ,  $c = 3,043 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,625$ . Für  $\text{HfCo}_3\text{B}_2$  ergeben sich die fast ausgelöschten Interferenzen ( $hkl$ ), für die  $h$ ,  $k$  gerade und  $l$  ungerade sind, dadurch, daß dafür der Beitrag der Metallatome zum Strukturfaktor gegeben ist durch  $f_{\text{Hf}} - 3 f_{\text{Co}}$ ,

Tabelle 1. Röntgenographische Untersuchung von  $\text{HfCo}_3\text{B}_2$

$(hkl)$	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$	$(hkl)$	$d_{\text{beob.}}$	$d_{\text{ber.}}$	$F_{\text{beob.}}$	$F_{\text{ber.}}$
100	4,176	4,192	34,6	38,1	220	1,209	1,210	91,0	91,8
001	3,029	3,036	~ 0	2,2	310	1,163	1,163	29,8	28,5
101	2,454	2,459	55,6	76,5	221	1,124	1,124	~ 0	5,2
110	2,417	2,420	42,1	43,7	212	1,096	1,096	32,8	27,6
200	2,094	2,096	112,0	111,7	311	1,086	1,086	48,0	54,2
111	1,891	1,892	70,6	77,5	400	1,048	1,048	73,0	79,6
201	1,727	1,725	~ 0	— 0,1	302	1,028	1,028	43,5	31,0
210	1,582	1,584	32,4	32,5	003	1,012	1,012	~ 0	4,3
002	1,518	1,518	127,0	104,3	401	—	0,9905	n. b.	5,1
102	1,428	1,427	49,0	31,4	103	0,9839	0,9837	50,2	50,9
211	1,403	1,405	57,4	31,2	320	0,9613	0,9616	16,9	25,4
300	~ 1,40	1,397			36,4	222	0,9465	0,9461	59,5
112	1,287	1,286	46,9	35,2	113	0,9343	0,9336	47,3	53,9
301	1,268	1,269	68,8	64,7	312	0,9232	0,9229	31,0	25,0
202	1,230	1,229	76,1	87,8	321	0,9166	0,9167	48,7	48,8

Kristallklasse: Hexagonal  $6/mmm$ . 1 Formelgewicht pro Elementarzelle.

Raumgruppe  $D_{6h}^1$  —  $P 6/mmm$ , Nr. 191, zentrosymmetrisch.

Gitterkonstanten  $a = 4,840 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,036 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,627$ .

Volumen der Elementarzelle  $61,59 \text{ \AA}^3$

Zahl der Interferenzen 29, Zahl der  $F_{\text{beob.}}$  24.

Zuverlässigkeitsindex  $R = 0,138$

Besetzung: 1 Hf in (a) 000, 3 Co in (g)  $1/2 0 1/2$ ,  $0 1/2 1/2$ ,  $1/2 1/2 1/2$ ,  
2 B in (c)  $1/3 2/3 0$ ,  $2/3 1/3 0$ .

wobei  $f_{\text{Hf}}$  ungefähr dreimal so groß ist wie  $f_{\text{Co}}$ . Keine der anderen für diese Zelle naheliegenden Atomanordnungen, insbesondere solche, bei denen wie im WC-Typ die Metallatome die Punkte eines primitiv hexagonalen Gitters besetzen, erfüllt diese Bedingungen. Das gilt auch für den zur gleichen Raumgruppe zählenden B 35-Typ des  $\epsilon$ -TaN<sup>1, 2</sup>. Für Interferenzen mit  $h + k$  ungerade und  $l$  gerade ist, abgesehen vom Borbeitrag,  $F$  gegeben durch  $f_{\text{Hf}} - f_{\text{Co}}$ . Entsprechend wird beobachtet, daß diese Linien bei  $\text{HfCo}_3\text{B}_2$  merklich stärker sind als bei  $\text{ZrCo}_3\text{B}_2$ .

### Besprechung der Ergebnisse

Die in Tab. 1 angegebene Besetzung entspricht der des D 2<sub>a</sub>-Typs von  $\text{CaCu}_5$ <sup>3, 4</sup>, wobei die sonst mit Metallatomen besetzte Lage (c) mit Bor besetzt ist. Für die Strukturbestimmung ist angenommen worden, daß die Borplätze vollständig belegt sind. Experimentell hat sich die Zusammensetzung dieser Phase nur ungenau bestimmen lassen, da die Gleichgewichtseinstellung bei der Untersuchung des isothermen Schnittes bei 800° C unvollständig geblieben ist<sup>5</sup>. Die Zusammensetzung hat sich als  $\text{Hf}_{>14}\text{Co}_{<61}\text{B}_{>25}$  ungefähr abgrenzen lassen, so daß unter Umständen Bor-Leerstellen vorliegen (theoretische Zusammensetzung  $\text{Hf}_{16,7}\text{Co}_{50}\text{B}_{33,3}$ ). Auch die von Kusma und Mitarbeitern<sup>6</sup> angenommene Formel  $\text{ZrCo}_3\text{B}$  für die Zirkoniumverbindung fordert Bor-Unterschuß. Jedenfalls haben diese Boride einen kleinen Homogenitätsbereich, da eine Änderung der Legierungszusammensetzung ohne Einfluß auf die Gitterparameter bleibt.

Der  $\text{CaCu}_5$ -Typ läßt sich als Kugelpackung beschreiben, wenn man von zwei Grenzfällen ausgeht. Diese sind in Abb. 1 und Abb. 2 durch Projektion auf die Basisebene (001) bzw. Seitenansicht der (100)-Ebene dargestellt. Für den Fall eines einheitlichen Radius der B-Atome in  $\text{AB}_5$  kann bei Vorliegen eines zusammenhängenden Teilgitters von B-Atomen das Achsenverhältnis sofort angegeben werden. Für diesen in Abb. 1 gezeigten Fall ist  $c/a = \sqrt{2/3} = 0,817$ . Das größere A-Atom berührt dabei nur die sechs angrenzenden B-Atome der Lage (g) (Abb. 1, obere Teilzeichnung), nicht dagegen die zwölf B-Nachbarn auf (c) oder die zwei A-Nachbarn auf (a) (Abb. 1, untere Teilzeichnung). Das theoretische Radienverhältnis ist  $R_A : R_B = 4/\sqrt{3} - 1 = 1,31$ , und die Packungsdichte ist 0,67. Der andere Grenzfall  $\text{AB}_3\text{C}_2$  zeigt etwas bessere Raumerfüllung mit 0,685. Er kommt dadurch zustande, daß ein kleineres

<sup>1</sup> G. Brauer und K. H. Zapp, Z. anorg. Chem. **277**, 129 (1954).

<sup>2</sup> N. Schönberg, Acta Chem. Scand. **8**, 199 (1954).

<sup>3</sup> W. Haucke, Z. anorg. Chem. **244**, 17 (1940).

<sup>4</sup> H. Nowotny, Z. Metallkunde **34**, 247 (1942).

<sup>5</sup> J.-D. Schöbel und H. H. Stadelmaier, Metall **23**, 25 (1969).

<sup>6</sup> J. B. Kusma, W. I. Lach, J. W. Woroschilow und B. I. Stadnyk, Isv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat. **1**, 1112 (1965).

Atom *C* auf (*g*) liegt (Abb. 2). Beim Radienverhältnis  $R_A : R_B : R_C = 3/2 : 1 : (4/\sqrt{3} - 3/2) = 1,50 : 1 : 0,81$  berühren sich die Atome allseitig mit Koordinationszahlen 18 um *A*, 12 um *B* und 9 um *C* (mittlere K. Z. 12). Dafür ist  $c/a = 3/4$ . Wenn wirklich eine Kugelpackung nach einem der beiden Grenzfälle angestrebt wird, muß man die Größen-

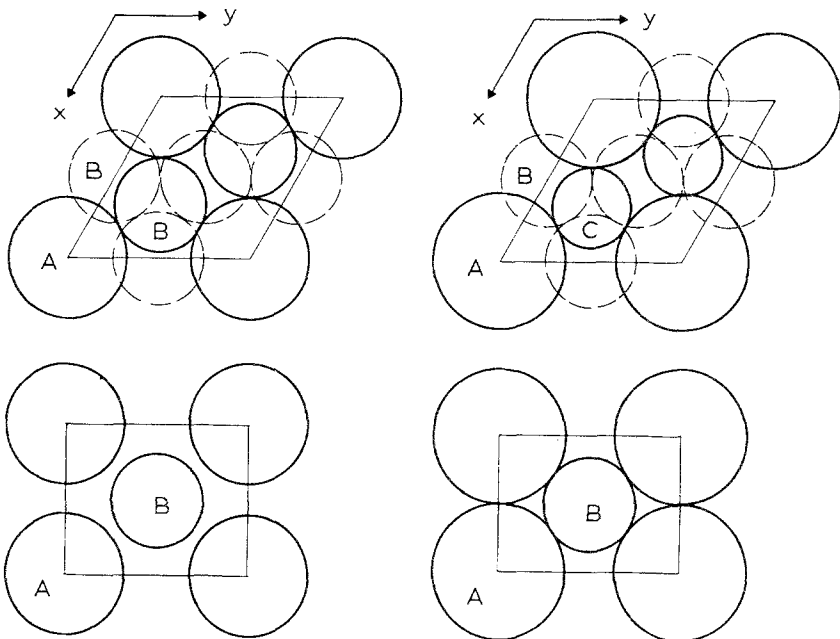


Abb. 1

Abb. 2

Abb. 1. CaCu<sub>5</sub>-Struktur (AB<sub>5</sub>) als Kugelpackung

Abb. 2. AB<sub>3</sub>C<sub>2</sub> als Kugelpackung

änderung der Teilgitter in eine einfache Beziehung zum Radienverhältnis bringen können. Da die bisher bekannten Vertreter des CaCu<sub>5</sub>-Typs binär sind, werden für den Grenzfall AB<sub>3</sub>C<sub>2</sub> die Radien von *B* und *C* zusammengefaßt zu  $\tilde{R}_B = (3R_B + 2R_C)/5$ . Daraus ergibt sich das neue theoretische Radienverhältnis  $R_A : \tilde{R}_B = 15\sqrt{3}/16 = 1,624$ . Es setzt voraus, daß die *B*-Atome auf (*c*) und (*g*) ihre Größe auf das Radienverhältnis 1 : 0,81 eingestellt haben. Für beide Grenzfälle sind im Anhang die in Abb. 3 gezeigten Geraden berechnet worden. Für die binären Phasen geben sie die relative Änderung der Abmessung des Teilgitters (*c*) gegenüber dem aus den Goldschmidtradien (K. Z. 12) berechneten Erwartungswert an. Außerdem sind die vom gemessenen *a*-Wert hergeleiteten

Werte für 50 dem Handbuch von *Pearson*<sup>7</sup> entnommene Phasen eingetragen. Sie schließen sich nicht an die eine oder andere Gerade an, sondern füllen das dazwischenliegende Band. Die experimentell bestimmten Achsenverhältnisse liegen mit 0,764 bis 0,844 etwas höher als die theoretischen 0,75 bis 0,817. (Für  $c/a > 0,817$  nähert sich der Atomradius von *C* dem von *A*.) Für die beiden Boride ist mit der Annahme

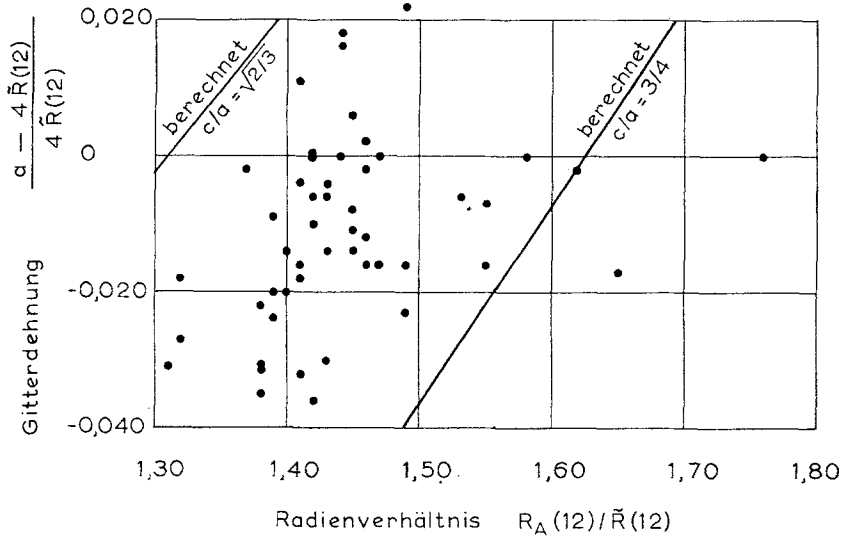


Abb. 3. Größenänderung des Teilgitters auf Punktlage (*c*) in Abhängigkeit vom Radienverhältnis

$R_{\text{Bor}}(12) = 1,00 \text{ \AA}$  der gemittelte Bor—Kobalt-Radius  $\tilde{R}(12) = 1,15 \text{ \AA}$  und damit  $R_A(12)/\tilde{R}(12) = 1,37$  bzw.  $1,39$ . Diese Werte liegen im Band der dichten Kugelpackung von Abb. 3. Die entsprechende Dehnung des Teilgitters auf (*c*) beträgt  $+0,05$  und liegt damit weit außerhalb dieses Bandes. Folglich macht Bor die für die dichte Packung notwendige Größenänderung nicht mit, sondern bewahrt Metalloidecharakter. Zum Verständnis der Borid-Bildung genügt die direkte Betrachtung der Atomabstände in  $\text{HfCo}_3\text{B}_2$ . Der Kobaltradius schrumpft von  $R(12) = 1,25$  auf  $a/4 = 1,21 \text{ \AA}$ , der Abstand Hf—Hf von  $2 R(12) = 3,16$  auf  $c = 3,036 \text{ \AA}$ , und der Bor-Radius ergibt sich aus dem Abstand Co—B zu  $\sqrt{c^2 + a^2/3}/2 - a/4 = 0,85 \text{ \AA}$ , einem Wert, der auch in anderen metallreichen Boriden gefunden wird<sup>8</sup>. Da sowohl Kobalt als auch Hafnium

<sup>7</sup> W. B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys, Band 2, Pergamon Press, Oxford (1967).

<sup>8</sup> H. H. Stadelmaier, R. A. Draughn und G. Hofer, Z. Metallkde. 54, 640 (1963).

scheinbar kleiner geworden ist, sind die Hafniumatome vermutlich in der Richtung der *c*-Achse gestaucht. Auf keinen Fall darf man annehmen, daß Hafnium und Bor sich berühren (Abstand 2,79 Å), und so fehlt eine wesentliche Voraussetzung für die besprochene Kugelpackung. Die Stabilität dieser Boride ist demnach auf die trigonal prismatische Koordination um das Boratom zurückzuführen. Die gleiche Koordination findet man im orthorhombischen Re<sub>3</sub>B<sup>9</sup> oder verzerrt im Zementit-Typ Co<sub>3</sub>B<sup>10</sup>. Den Einbau eines Metallatoms in eine Lage, die normalerweise einem Metalloid vorbehalten ist, findet man in La<sub>3</sub>Co mit dem Zementit-Typ<sup>11</sup>. Dabei hat Kobalt die Sechser-Koordination, die Bor in Co<sub>3</sub>B hat. Man kann also sagen, es verhält sich La<sub>3</sub>Co zu Co<sub>3</sub>B wie LaCo<sub>5</sub> (= LaCo<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>) zu HfCo<sub>3</sub>B<sub>2</sub>.

#### Anhang: Berechnung der Gitterdehnung im CaCu<sub>5</sub>-Strukturtyp

Man setzt in beiden Grenzfällen ein zusammenhängendes Teilgitter der Atome auf (*c*) und (*g*) voraus. Außerdem nimmt man an, daß bei der Radienänderung die Summe der Atomvolumina konstant bleibt, was sich bei anderen dichtgepackten Strukturen z. B. dem Ti<sub>2</sub>Ni-Typ bestätigen läßt<sup>12</sup>. Die Radien *R*(12) erfahren eine Änderung Δ*R*, damit die optimale Raumerfüllung erreicht wird. Die endgültigen Radien sind *R*(*a*) = *R*(12) + Δ*R* bzw.  $\tilde{R}(c, g) = \tilde{R}(12) + \Delta \tilde{R}$ . Das theoretische Radienverhältnis ist  $R/\tilde{R} = \rho$ . Dann ist

$$R(12) + \Delta R = \rho [\tilde{R}(12) + \Delta \tilde{R}]. \quad (1)$$

Mit der Annahme konstanter Atomvolumen-Summe ist nach Kürzung durch 4 $\pi$

$$R^2 \Delta R + 5 \tilde{R}^2 \Delta \tilde{R} = 0$$

oder mit  $R = \rho \tilde{R}$

$$\rho^2 \Delta R + 5 \Delta \tilde{R} = 0. \quad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt durch Eliminierung von Δ*R*

$$\Delta \tilde{R}/\tilde{R}(12) = (\rho + 5/\rho^2)^{-1} [R(12)/\tilde{R}(12) - \rho] \quad (3)$$

Die Gitterkonstante *a* ist gegeben durch  $a = 4 R_B$ . Für binäres AB<sub>5</sub> ist der einzusetzende Wert für das B-Atom  $\tilde{R}(12) = R_B(12)$ , unabhängig davon, ob die endgültigen Radien auf (*c*) und (*g*) gleich sind oder nicht.

<sup>9</sup> B. Aronsson, M. Bäckman und S. Rundqvist, Acta Chem. Scand. **14**, 1001 (1960).

<sup>10</sup> S. Rundqvist, Acta Chem. Scand. **16**, 1 (1962).

<sup>11</sup> D. T. Cromer und A. C. Larson, Acta Cryst. **14**, 1226 (1961).

<sup>12</sup> H. H. Stadelmaier und R. A. Jones, Z. Metallkde. **59**, 878 (1968).

Damit und mit den Zahlenwerten für  $\rho$  erhält man aus (3) die Gleichungen der Gitterdehnung,

$$\tilde{R}/\tilde{R}(12) = [a - 4 \tilde{R}(12)]/4 \tilde{R}(12) = 0,294 [R_A(12)/\tilde{R}(12) - 1,624]$$

für den ternären Fall und

$$\tilde{R}/\tilde{R}(12) = [a - 4 R_B(12)]/4 R_B(12) = \begin{cases} 0,237 [R_A(12)/R_B(12) - 1,310] \\ \text{bzw.} \\ 0,294 [R_A(12)/R_B(12) - 1,624] \end{cases}$$

für die binären Fälle. Dies sind die beiden in Abb. 3 dargestellten Geraden.

Die untere Grenze 1,31 des Radienverhältnisses hat bereits *Dwight*<sup>13</sup> angegeben, allerdings ohne zu erklären, weshalb die beobachteten Werte so auffallend nach oben abweichen.

Die Verfasser danken dem US Army Research Office, Durham, für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>13</sup> *A. E. Dwight*, Trans. ASM **53**, 479 (1961).