

## Neue K-Boride und verwandte Phasen ( $\text{Re}_3\text{B}$ -Typ, aufgefüllt)\*

Von

P. Rogl, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien und der Metallwerke Plansee AG. und Co. KG., Reutte (Tirol), Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Juli 1972)

### *New K-Borides and Related Phases (filled up $\text{Re}_3\text{B}$ -phases)*

The crystal structure of the K(Kappa)-Hf—Mo—B-phase has been refined by means of *Weissenberg*-photographs; the position 2 a) ( $\text{P}6_3/\text{mmc}$ ) is occupied by Mo-atoms (not boron atoms). Thus structural identity with  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  and  $\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$  resp. is obvious. The isotypic K-borides  $\text{Zr}_9\text{Mo}_4\text{B}$  (it forms complete solid solutions with  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$ ) and  $\text{Zr}_9\text{W}_4\text{B}$  also exist.  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$  dissolves aluminum up to 14 at% (1400 °C).

Further compounds with the abovementioned structure type (K-phases) have been detected within the systems Zr—Mo—{Fe, Co, Ni} and Hf—Mo(W)—{Fe, Co, Ni}; the iron metal atoms occupy the boron positions.

Phases with composition  $\text{Zr}_3\{\text{Fe, Co, Ni}\}(\text{N, O})_x$ , obtained by sintering, belong to the filled up  $\text{Re}_3\text{B}$ -type structure.

Mit Hilfe von *Weissenberg*-Aufnahmen wird die Kristallstruktur der K(Kappa)-Hf—Mo—B-Phase verfeinert. Die Punktlage 2 a) in  $\text{P}6_3/\text{mmc}$  ist durch Mo-Atome (nicht Boratome) aufgefüllt. Damit entsteht praktisch Strukturgleichheit mit  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  bzw.  $\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$ . Die analogen K-Boride  $\text{Zr}_9\text{Mo}_4\text{B}$  (mit  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$  lückenlos mischbar) und  $\text{Zr}_9\text{W}_4\text{B}$  bestehen ebenfalls. In  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$  werden bis 14 At% Al (1400 °C) aufgenommen.

In den Systemen Zr—Mo—{Fe, Co, Ni} und Hf—Mo(W)—{Fe, Co, Ni} werden weitere Vertreter mit obigem Strukturtyp (K-Phasen) aufgefunden; die Eisenmetall-Atome treten an Stelle von Bor.

Phasen vom Typ  $\text{Zr}_3\{\text{Fe, Co, Ni}\}(\text{N, O})_x$  entstehen beim Sintern in mäßigem Vakuum und gehören zur aufgefüllten  $\text{Re}_3\text{B}$ -Struktur.

Über Komplexboride in den Systemen Hf—Mo—B und Hf—W—B wurde vor einiger Zeit berichtet<sup>1</sup> und ein Strukturvorschlag für das K-Borid der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Hf}_9\text{Mo}_3\text{B}_{2-x}$  gemacht. Der

\* Herrn Professor Dr. E. Ziegler zum 60. Geburtstag gewidmet.

Grundtyp der K-Carbide bzw. -Boride tritt immer häufiger in Erscheinung und scheint gelegentlich auch ohne Nichtmetall (K-Phasen) vorzukommen.

### *K-Boride und K-Phasen*

Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung von neuen Verbindungen, die als K-Boride bzw. K-Phasen charakterisiert werden konnten.

Tabelle 1. Gitterparameter von neuen K-Boriden und K-Phasen

| Phase                                    | $a$ (Å)           | $c$ (Å)           | $c/a$             | $V$ (Å <sup>3</sup> ) |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|
| Zr(Hf) <sub>9</sub> Mo(W) <sub>4</sub> X |                   |                   |                   |                       |
| K-Zr—Mo—B                                | 8,63 <sub>4</sub> | 8,56 <sub>6</sub> | 0,99 <sub>2</sub> | 553,0                 |
| K-Zr—W—B                                 | 8,61 <sub>9</sub> | 8,63 <sub>5</sub> | 1,00 <sub>2</sub> | 555,5                 |
| K-Hf—Mo—B <sup>1</sup>                   | 8,56 <sub>5</sub> | 8,49 <sub>3</sub> | 0,99 <sub>1</sub> | 539,5                 |
| K-Hf—W—B <sup>1</sup>                    | 8,59 <sub>2</sub> | 8,49 <sub>1</sub> | 0,98 <sub>8</sub> | 542,8                 |
| Zr—Mo—Fe                                 | 8,68 <sub>5</sub> | 8,44 <sub>4</sub> | 0,97 <sub>2</sub> | 551,6                 |
| Zr—Mo—Co <sup>2</sup>                    | 8,73              | 8,54              | 0,98              | 563,6                 |
| Zr—Mo—Co                                 | 8,72 <sub>5</sub> | 8,50 <sub>3</sub> | 0,97 <sub>5</sub> | 560,6                 |
| Zr—Mo—Ni                                 | 8,74 <sub>8</sub> | 8,50 <sub>7</sub> | 0,97 <sub>3</sub> | 563,8                 |
| Hf—Mo—Fe                                 | 8,61 <sub>1</sub> | 8,41 <sub>1</sub> | 0,97 <sub>7</sub> | 540,1                 |
| Hf—Mo—Co                                 | 8,63 <sub>2</sub> | 8,47 <sub>5</sub> | 0,98 <sub>2</sub> | 546,9                 |
| Hf—Mo—Ni                                 | 8,65 <sub>2</sub> | 8,49 <sub>8</sub> | 0,98 <sub>2</sub> | 550,9                 |
| Hf—W—Fe                                  | 8,60 <sub>1</sub> | 8,39 <sub>9</sub> | 0,97 <sub>7</sub> | 538,1                 |
| Hf—W—Co                                  | 8,62 <sub>8</sub> | 8,48 <sub>1</sub> | 0,98 <sub>3</sub> | 546,8                 |
| Hf—W—Ni                                  | 8,64 <sub>5</sub> | 8,49 <sub>8</sub> | 0,98 <sub>3</sub> | 550,0                 |

Bezüglich der Herstellung der K-Boride sei auf die frühere Mitteilung verwiesen<sup>1</sup>. Die Bor-freien Legierungen wurden aus den Reinmetallen\* (Pulverpreßlinge) durch Aufschmelzen im Hochvakuum auf einer Bor-nitridunterlage hergestellt. Nach dem Aufschmelzen war keinerlei Angriff des keramischen Materials zu beobachten; dagegen sind Korundtiegel ungeeignet, weil merklich Umsetzung eintritt. Auf Grund der noch folgenden Strukturdiskussion über die K-Phasen wurden die Ansätze der Bor-freien Verbindungen gemäß Zr(Hf)<sub>65</sub>Mo(W)<sub>27</sub>(Fe, Co, Ni)<sub>8</sub> gewählt. Nach Glühen der Schmelzknöpfe (ca. 0,5 g) bei 1000°C während 70 Stdn. in abgeschlossenen Quarzröhrchen erwiesen sich die Proben als weitgehend homogen. Nichtsdestoweniger traten wegen der Reaktionsträgheit verschiedenlich röntgenographisch feststellbare Mengen von Fremdphasen, z. B. ZrMo<sub>2</sub> auf.

\* Reinheitsgrad der verwendeten Ausgangsstoffe (Pulver):

|                    |   |
|--------------------|---|
| Zr                 | Wah Chang Corp., Albany, Oregon; 99,8% Zr,    |
| HfH <sub>1+x</sub> | Wah Chang Corp., Albany, Oregon; 2% Zr,       |
| Mo                 | Metallwerk Plansee; 99,94% Mo,                |
| W                  | Metallwerk Plansee; 99,97% W,                 |
| Fe                 | Carbonyleisen, BASF, Ludwigshafen; 99,9% Fe,  |
| Co                 | Soc. Ugine, Paris; 99,8% Co,                  |
| Ni                 | Carbonylnickel, BASF, Ludwigshafen; 99,8% Ni, |
| Al                 | Fa. Dr. Marx, Hallein; 99,0% Al               |
| B                  | krist., Fa. Starck, Berlin; 99,8% B           |

Die K-Phase im System Zr—Mo—Co wurde vor kurzem auch von *Petkov et al.*<sup>2</sup> aufgefunden. Die Übereinstimmung der Gitterparameter (Tab. 1) läßt erkennen, daß es sich dabei um die gleiche Kristallart handelt.

Ein merklicher Unterschied zwischen den K-Boriden und den Borfreien K-Phasen besteht im  $c/a$ -Verhältnis und naturgemäß im Volumen der Elementarzelle. Infolge der stärkeren Abweichung von  $c/a = 1$  bei den K-Phasen sind die Röntgenogramme (Pulveraufnahmen) etwas linienreicher; vor allem die Aufspaltung der Reflexe (5052) und (3035) ist charakteristisch. Der merkwürdige Gang des Volumens bezüglich Fe, Co und Ni sei weiter unten besprochen.

*Die Kristallstruktur von Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>B (Hf<sub>9</sub>Mo<sub>3</sub>B<sub>2-x</sub>)*

Da es nunmehr gelang, einwandfreie Einkristalle des K-Borids im System Hf—Mo—B zu erhalten, konnte eine viel weitergehende Verfeinerung der Kristallstruktur durchgeführt werden. Damit ließen sich auch die Schwierigkeiten überwinden, die einerseits durch die ungenügend definierte Zusammensetzung dieser K-Boride gegeben waren und andererseits die etwas unbefriedigende Art der Aufteilung und Besetzung in der Struktur der K-Carbide, die seit dem Vorschlag nach *Schönberg*<sup>3</sup> bestand.

Tabelle 2. Auswertung einer *Weissenberg*-aufnahme von Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>B; Drehachse [0001], Cu-K $\alpha$ -Strahlung

| $(hkl)$          | $ F_{\text{beob.}} $ | $ F_{\text{ber.}} $ | $(hkl)$           | $ F_{\text{beob.}} $ | $ F_{\text{ber.}} $ | $(hkl)$           | $ F_{\text{beob.}} $ | $ F_{\text{ber.}} $ |
|------------------|----------------------|---------------------|-------------------|----------------------|---------------------|-------------------|----------------------|---------------------|
| (10 $\bar{1}$ 0) | —                    | 2                   | (25 $\bar{7}$ 0)  | 209                  | 197                 | (12 $\bar{3}$ 1)  | 99                   | 89                  |
| (20 $\bar{2}$ 0) | —                    | 9                   | (26 $\bar{8}$ 0)  | 184                  | 158                 | (13 $\bar{4}$ 1)  | 67                   | 37                  |
| (30 $\bar{3}$ 0) | 506                  | 484                 | (27 $\bar{9}$ 0)  | 129                  | 111                 | (14 $\bar{5}$ 1)  | 165                  | 147                 |
| (40 $\bar{4}$ 0) | 78                   | 60                  | (33 $\bar{6}$ 0)  | 655                  | 680                 | (15 $\bar{6}$ 1)  | 13                   | 19                  |
| (50 $\bar{5}$ 0) | 358                  | 382                 | (34 $\bar{7}$ 0)  | 266                  | 248                 | (16 $\bar{7}$ 1)  | 35                   | 46                  |
| (60 $\bar{6}$ 0) | 172                  | 160                 | (35 $\bar{8}$ 0)  | —                    | 2                   | (17 $\bar{8}$ 1)  | 11                   | 19                  |
| (70 $\bar{7}$ 0) | 183                  | 175                 | (36 $\bar{9}$ 0)  | 163                  | 138                 | (18 $\bar{9}$ 1)  | 50                   | 47                  |
| (80 $\bar{8}$ 0) | 145                  | 148                 | (44 $\bar{8}$ 0)  | 153                  | 122                 | (23 $\bar{5}$ 1)  | 94                   | 86                  |
| (11 $\bar{2}$ 0) | 118                  | 114                 | (45 $\bar{9}$ 0)  | 13                   | 25                  | (24 $\bar{6}$ 1)  | 64                   | 53                  |
| (12 $\bar{3}$ 0) | 329                  | 294                 | (55 $\bar{1}$ 00) | 354                  | 381                 | (25 $\bar{7}$ 1)  | 166                  | 168                 |
| (13 $\bar{4}$ 0) | 35                   | 57                  | (10 $\bar{1}$ 1)  | 42                   | 40                  | (26 $\bar{8}$ 1)  | 77                   | 60                  |
| (14 $\bar{5}$ 0) | 26                   | 27                  | (20 $\bar{2}$ 1)  | 68                   | 44                  | (27 $\bar{9}$ 1)  | 66                   | 66                  |
| (15 $\bar{6}$ 0) | 86                   | 70                  | (30 $\bar{3}$ 1)  | 520                  | 561                 | (28 $\bar{1}$ 01) | 131                  | 117                 |
| (16 $\bar{7}$ 0) | 16                   | 40                  | (40 $\bar{4}$ 1)  | 69                   | 66                  | (34 $\bar{7}$ 1)  | 47                   | 43                  |
| (17 $\bar{8}$ 0) | 266                  | 277                 | (50 $\bar{5}$ 1)  | 149                  | 143                 | (35 $\bar{8}$ 1)  | 31                   | 30                  |
| (18 $\bar{9}$ 0) | 17                   | 28                  | (60 $\bar{6}$ 1)  | 291                  | 294                 | (36 $\bar{9}$ 1)  | 165                  | 144                 |
| (22 $\bar{4}$ 0) | 474                  | 459                 | (70 $\bar{7}$ 1)  | 31                   | 39                  | (37 $\bar{1}$ 01) | 97                   | 86                  |
| (23 $\bar{5}$ 0) | 211                  | 219                 | (80 $\bar{8}$ 1)  | 39                   | 50                  | (45 $\bar{9}$ 1)  | —                    | 6                   |
| (24 $\bar{6}$ 0) | —                    | 1                   | (90 $\bar{9}$ 1)  | 35                   | 41                  | (46 $\bar{1}$ 01) | 64                   | 46                  |

Aus Tab. 2 geht unmittelbar die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden hervor. Folgende Besetzung liegt zugrunde:

|               |                         |                         |                         |
|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 12 Hf in 12k) | $x = 0,2032 \pm 0,0005$ | $z = 0,0471 \pm 0,0008$ | $B = 1,4 \text{ \AA}^2$ |
| 6 Hf in 6h)   | $x = 0,5403 \pm 0,0007$ |                         | $B = 1,9 \text{ \AA}^2$ |
| 6 Mo in 6h)   | $x = 0,8905 \pm 0,0009$ |                         | $B = 1,2 \text{ \AA}^2$ |
| 2 B in 2c)    |                         |                         | $B = 2,6 \text{ \AA}^2$ |
| 2 Mo in 2a)   |                         |                         | $B = 1,9 \text{ \AA}^2$ |

Die Atomparameter für die Lagen 12 k), 6 h) und 6 h) in der höchstsymmetrisch möglichen Raumgruppe P6<sub>3</sub>/mmc sind praktisch die gleichen wie früher angegeben. Wie bereits erwähnt, war die teilweise Besetzung von 2 a) durch Bor nicht stark gesichert. Im Gegenteil, die analytischen Befunde waren nur mit einem wesentlich geringeren Boranteil zu vereinbaren, als für die seinerzeitige  $\phi$ -Phase<sup>4</sup> (etwa 30 At% B) angenommen wurde.

Eine *Fourier*-Synthese ergab deutlich eine Aufteilung der Metallpunktlagen gemäß obiger Ordnung, also keine statistische Verteilung von Hf und Mo, sowie ferner die weitgehende Besetzung von 2 a) durch Molybdänatome. Bei höherer Temperatur muß man allerdings mit teilweise statistischer Verteilung der Metallatome rechnen.

Der neue Strukturvorschlag wird durch einen R-Wert von 9,4% gestützt. Für diese Anordnung, die sich bei den Pulverintensitäten gegenüber der früheren Rechnung kaum bemerkbar macht, sprechen aber noch eine Reihe weiterer Überlegungen; sie bilden eine Fortsetzung der Diskussion über die K-Carbide<sup>5</sup>. Wie bereits früher erkannt<sup>5</sup>, ist die Besetzung der trigonalen Prismen, Metallatome in 12 k), durch Kohlenstoff unwahrscheinlich<sup>6</sup>, dagegen für das größere Boratom möglich. Offenbar ebenso oder noch mehr begünstigt ist eine Auffüllung durch ein kleines Metallatom. Derartige Fälle sind bekannt von der Auffüllung des Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Typs durch kleine Nichtmetalle oder auch durch kleinatomige Metalle, woraus der Ti<sub>5</sub>Ga<sub>4</sub>-Typ entsteht, z. B. Ta<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>B und Hf<sub>5</sub>Sn<sub>3</sub>Cu<sup>7, 8</sup>. Ein anderes Beispiel liegt in der kürzlich von *Kuz'ma* et al.<sup>9</sup> beschriebenen Phase CeCo<sub>3</sub>B<sub>2</sub> vor, die praktisch einen geordneten CaCu<sub>5</sub>-Typ darstellt. Auch hier tritt Bor quasi an die Stelle des Metallatoms. Umgekehrt ist gegenüber den K-Carbiden die Oktaederlücke (6 g) wegen des bereits zu großen Platzbedarfs von Bor nicht aufgefüllt. Für die K-Phasen errechnet sich ein Radius für das auffüllende Atom von etwa 0,7 Å, was dagegen eine Sauerstoffstabilisierung nicht ausschließt.

Die Besetzung der 2a)-Position mit Metallatomen war wegen der Volumsbeziehung bei komplexen K-Carbiden, die Aluminium enthalten, bereits früher vorgeschlagen worden<sup>5</sup>. Tatsächlich vollzieht sich damit

die Ausbildung eines zentrierten und ziemlich regelmäßigen Metall-ikosaeders (Abb. 1), was im Falle von  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$  auch mit den Metall—Metallabständen gut vereinbar ist (Tab. 3). Das damit ausgedrückte Verhältnis  $\text{Hf}/\text{Mo} = 2,25$  liegt zudem ganz nahe jenem, welches

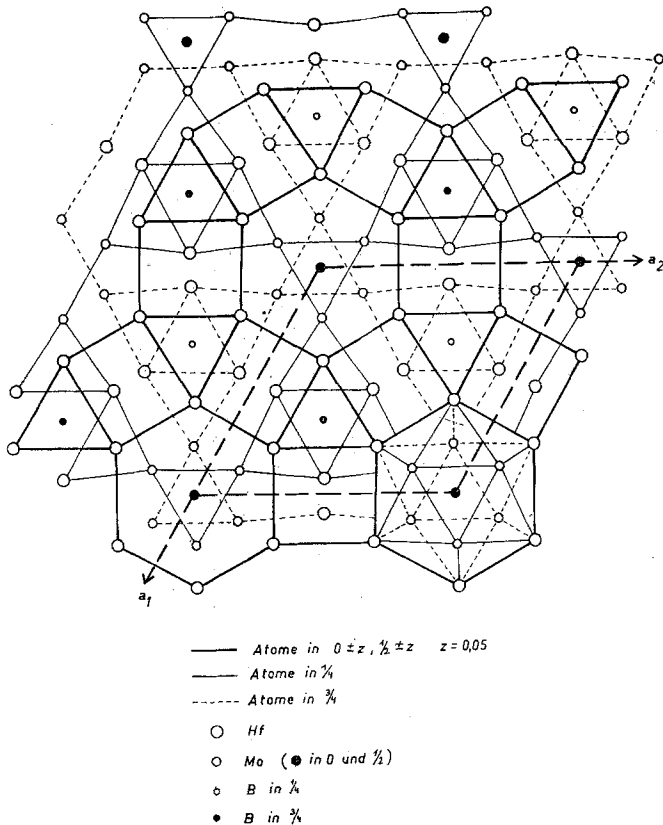


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von  $\text{K-Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$  entlang der  $c$ -Achse. (Ein Icosaeder ist hervorgehoben)

für die entsprechende Hf—W—B—K-Phase durch Mikrosondenmessung zu 2,4 gefunden wurde<sup>1</sup>.

Damit wird die Parallelität zu den schon früher angeführten Wirtgittern  $\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$  und  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  noch wesentlich ausgeprägter. Es entspricht also dem ersten Aluminid das reine Wirtgitter im Sinne von  $\text{Mo}_3(\text{Hf}_9\text{Mo})$ , während  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  (besser  $\text{Co}_4\text{Al}_{10}$ ) dem im Prisma aufgefüllten Typ entspricht:  $[\text{B}]\text{Mo}_3(\text{Hf}_9\text{Mo})$ . Durch diese Übereinstimmung erkennt man,

Tabelle 3. Interatomare Abstände in Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>B (bis 3,5 Å)

|                | Hf (1)            | Hf (2)            | Mo (1)            | Mo (2)            | B    |
|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------|
| Hf (1) in 12k) | 3,44 <sub>7</sub> | 3,16 <sub>0</sub> | 2,88 <sub>1</sub> | 3,04 <sub>2</sub> | 2,58 |
|                | 3,34 <sub>2</sub> |                   |                   |                   |      |
|                | 3,12 <sub>0</sub> |                   |                   |                   |      |
| Hf (2) in 6h)  | 3,16 <sub>0</sub> | 3,24 <sub>8</sub> | 2,88 <sub>4</sub> | —                 | —    |
|                | 3,19 <sub>2</sub> |                   |                   |                   |      |
| Mo (1) in 6h)  | 2,88 <sub>1</sub> | 2,88 <sub>4</sub> | 2,81 <sub>4</sub> | 2,67 <sub>3</sub> | —    |
|                | 3,13 <sub>1</sub> |                   |                   |                   |      |
| Mo (2) in 2a)  | 3,04 <sub>2</sub> | —                 | 2,67 <sub>3</sub> | —                 | —    |
| B in 2c)       | 2,58              | —                 | —                 | —                 | —    |

daß die 2a)-Lage offensichtlich zum metallischen Wirtgitter gehört. Es ist daher naheliegend anzunehmen, daß dies auch bei den K-Carbiden der Fall ist.

Wegen der Auffüllung der Oktaeder anstelle der Prismen ergibt sich dann bei Besetzung von 2a) durch ein Metallatom (W oder Co) eine Formel W<sub>10</sub>Co<sub>3</sub>C<sub>3</sub> bzw. W<sub>9</sub>Co<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.

Interessant ist auch die Antitypie im Sinne des bestimmenden Radienverhältnisses der beiden maßgebenden Partner. Danach verhalten sich die antitypen Phasen Fe<sub>3</sub>C und NiAl<sub>3</sub> wie (Hf<sub>9</sub>Mo)(Mo<sub>3</sub>B) und Co<sub>4</sub>Al<sub>10</sub>.

Der Vergleich der Volumina von K-Boriden mit den K-Phasen, die Fe, Co, Ni enthalten, weist entweder auf eine Unterbesetzung der 2c)-Lage hin oder auf einen teilweisen Metall—Metall-Austausch. Durch beide Möglichkeiten läßt sich auch die Beobachtung erklären, daß die jeweils analoge Fe—K-Phase kleiner als die Co—K-Phase und diese wieder kleiner als die Ni—K-Phase bezüglich der Parameter ist. Die Ausdehnung der K-Phasen wurde allerdings nicht näher geprüft, doch liegt bei den K-Boriden praktisch nur ein sehr enger homogener Bereich vor.

Tab. 4 gibt die Auswertung einer Pulveraufnahme von Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>Co wieder.

#### Aluminiumhaltige K-Boride

Ähnlich wie bei vielen Komplexcarbiden (z. B. bei K-Carbiden oder η-Carbiden)<sup>5, 10</sup> erweist sich Aluminium als merklich stabilisierende Komponente; so findet man auch bei K-Hf<sub>9</sub>Mo<sub>4</sub>B bei 1400 °C eine Aufnahme von etwa 14 At% Al (3,5 Gew% Al) im K-Borid. Dabei ändert sich das Volumen von 539,5 auf 536,0 Å<sup>3</sup> (also wenig), jedoch hat die

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{Co}$ ; Cr—K $\alpha$ -Strahlung

| $(hkl)$          | $\sin^2\theta \cdot 10^3$<br>gem. | $\sin^2\theta \cdot 10^3$<br>ber. | $I$<br>gesch.   | $I$<br>ber. | $(hkl)$          | $\sin^2\theta \cdot 10^3$<br>gem. | $\sin^2\theta \cdot 10^3$<br>ber. | $I$<br>gesch.   | $I$<br>ber. |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------|
| (10 $\bar{1}$ 0) | —                                 | 23,5                              | —               | 1           | (31 $\bar{4}$ 4) | —                                 | 597,5                             | —               | 0           |
| (10 $\bar{1}$ 1) | —                                 | 41,8                              | —               | 0           | (50 $\bar{5}$ 1) | —                                 | 605,2                             | —               | 3           |
| (11 $\bar{2}$ 0) | —                                 | 70,4                              | —               | 2           | (32 $\bar{5}$ 3) | 610,6                             | 610,5                             | m <sup>-</sup>  | 39          |
| (00 $\bar{0}$ 2) | —                                 | 73,1                              | —               | 0           | (21 $\bar{3}$ 5) | —                                 | 621,0                             | —               | 1           |
| (20 $\bar{2}$ 0) | —                                 | 93,9                              | —               | 0           | (33 $\bar{6}$ 0) | 634,5                             | 633,9                             | s               | 26          |
| (10 $\bar{1}$ 2) | —                                 | 96,5                              | —               | 1           | (42 $\bar{6}$ 0) | —                                 | 657,4                             | —               | 0           |
| (20 $\bar{2}$ 1) | —                                 | 112,2                             | —               | 0           | (41 $\bar{5}$ 3) | —                                 | 657,5                             | —               | { 1         |
| (11 $\bar{2}$ 2) | —                                 | 143,5                             | —               | 0           | (00 $\bar{0}$ 6) | —                                 | 657,6                             | —               | { 4         |
| (21 $\bar{3}$ 0) | 163,6                             | 164,4                             | s <sup>-</sup>  | 20          | (50 $\bar{5}$ 2) | 660,3                             | 660,0                             | m <sup>-</sup>  | 40          |
| (20 $\bar{2}$ 0) | 167,9                             | 167,0                             | m <sup>-</sup>  | 40          | (40 $\bar{4}$ 4) | —                                 | 668,0                             | —               | { 0         |
| (21 $\bar{3}$ 1) | 183,3                             | 182,6                             | ss <sup>-</sup> | 7           | (30 $\bar{3}$ 5) | 668,5                             | 668,0                             | m               | { 47        |
| (10 $\bar{1}$ 3) | 188,6                             | 187,9                             | s               | 26          | (42 $\bar{6}$ 1) | —                                 | 675,7                             | —               | 0           |
| (30 $\bar{3}$ 0) | 211,4                             | 211,3                             | s <sup>-</sup>  | 21          | (10 $\bar{1}$ 6) | —                                 | 681,1                             | —               | 1           |
| (30 $\bar{3}$ 1) | 230,3                             | 229,6                             | st <sup>-</sup> | 59          | (33 $\bar{6}$ 2) | —                                 | 707,0                             | —               | 0           |
| (21 $\bar{3}$ 2) | 238,2                             | 237,4                             | ss <sup>t</sup> | 100         | (51 $\bar{6}$ 0) | —                                 | 727,8                             | —               | 1           |
| (20 $\bar{2}$ 3) | 258,9                             | 258,3                             | s <sup>+</sup>  | 33          | (11 $\bar{2}$ 6) | —                                 | 728,0                             | —               | 0           |
| (22 $\bar{4}$ 0) | 282,5                             | 281,7                             | s <sup>-</sup>  | 18          | (42 $\bar{6}$ 2) | —                                 | 730,5                             | —               | 1           |
| (30 $\bar{3}$ 2) | —                                 | 284,4                             | —               | 0           | (32 $\bar{5}$ 4) | —                                 | 738,4                             | —               | 1           |
| (00 $\bar{0}$ 4) | 292,5                             | 292,3                             | ss <sup>+</sup> | 16          | (5161)           | —                                 | 746,1                             | —               | 0           |
| (31 $\bar{4}$ 0) | —                                 | 305,2                             | —               | 1           | (50 $\bar{5}$ 3) | —                                 | 751,4                             | —               | { 4         |
| (10 $\bar{1}$ 4) | —                                 | 315,8                             | —               | 0           | (20 $\bar{2}$ 6) | —                                 | 751,5                             | —               | { 0         |
| (3141)           | —                                 | 323,5                             | —               | 1           | (3145)           | —                                 | 761,9                             | —               | 0           |
| (21 $\bar{3}$ 3) | 328,2                             | 328,8                             | sss             | 4           | (41 $\bar{5}$ 4) | —                                 | 785,3                             | —               | 1           |
| (22 $\bar{4}$ 2) | —                                 | 354,8                             | —               | 2           | (5162)           | —                                 | 800,9                             | —               | 3           |
| (11 $\bar{2}$ 4) | —                                 | 362,7                             | —               | 0           | (4263)           | —                                 | 821,8                             | —               | { 3         |
| (4040)           | —                                 | 375,7                             | —               | { 0         | (2136)           | 821,1                             | 822,0                             | sss             | { 3         |
| (3030)           | —                                 | 375,7                             | —               | { 0         | (4045)           | —                                 | 832,3                             | —               | 3           |
| (3142)           | —                                 | 378,3                             | —               | 2           | (6060)           | —                                 | 845,2                             | —               | 2           |
| (2024)           | —                                 | 386,2                             | —               | 2           | (6061)           | 862,8                             | 863,5                             | ss <sup>+</sup> | 18          |
| (4041)           | —                                 | 393,9                             | —               | 0           | (4370)           | —                                 | 868,7                             | —               | { 11        |
| (3250)           | 446,3                             | 446,1                             | sss             | 6           | (3036)           | 868,0                             | 868,9                             | s               | { 9         |
| (4042)           | —                                 | 448,7                             | —               | 1           | (5054)           | —                                 | 879,2                             | —               | 0           |
| (2134)           | —                                 | 456,6                             | —               | 0           | (4371)           | —                                 | 887,0                             | —               | 2           |
| (3251)           | —                                 | 464,4                             | —               | 1           | (5163)           | 891,8                             | 892,2                             | s <sup>+</sup>  | 30          |
| (3143)           | —                                 | 469,6                             | —               | 2           | (3255)           | 902,4                             | 902,8                             | ss              | 12          |
| (10 $\bar{1}$ 5) | 481,1                             | 480,2                             | sss             | 3           | (5270)           | —                                 | 915,6                             | —               | { 9         |
| (4150)           | —                                 | 493,1                             | —               | 0           | (6062)           | —                                 | 918,3                             | —               | { 1         |
| (3034)           | 502,7                             | 503,6                             | sss             | 4           | (1017)           | —                                 | 918,5                             | —               | { 14        |
| (4151)           | 510,5                             | 511,3                             | sss             | 4           | (3364)           | 926,0                             | 926,2                             | m               | 54          |
| (3252)           | —                                 | 519,2                             | —               | 2           | (5271)           | 934,3                             | 933,9                             | s <sup>-</sup>  | 20          |
| (4043)           | 540,6                             | 540,1                             | sss             | 3           | (2246)           | —                                 | 939,4                             | —               | 3           |
| (2025)           | 550,2                             | 550,6                             | sss             | 6           | (4372)           | 940,8                             | 941,8                             | s               | 25          |
| (4152)           | —                                 | 566,1                             | —               | 0           | (4264)           | —                                 | 949,7                             | —               | { 1         |
| (2244)           | 573,1                             | 574,0                             | sss             | 6           | (4155)           | 950,3                             | 949,7                             | m <sup>-</sup>  | { 41        |
| (5050)           | 586,8                             | 587,0                             | sss             | 6           | (3146)           | —                                 | 962,8                             | —               | 1           |

Metall—Aluminium-Substitution, die man in erster Linie annehmen muß, eine deutliche Änderung des  $c/a$ -Verhältnisses zur Folge (0,99<sub>1</sub> bis 1,00<sub>7</sub>, Abb. 2).

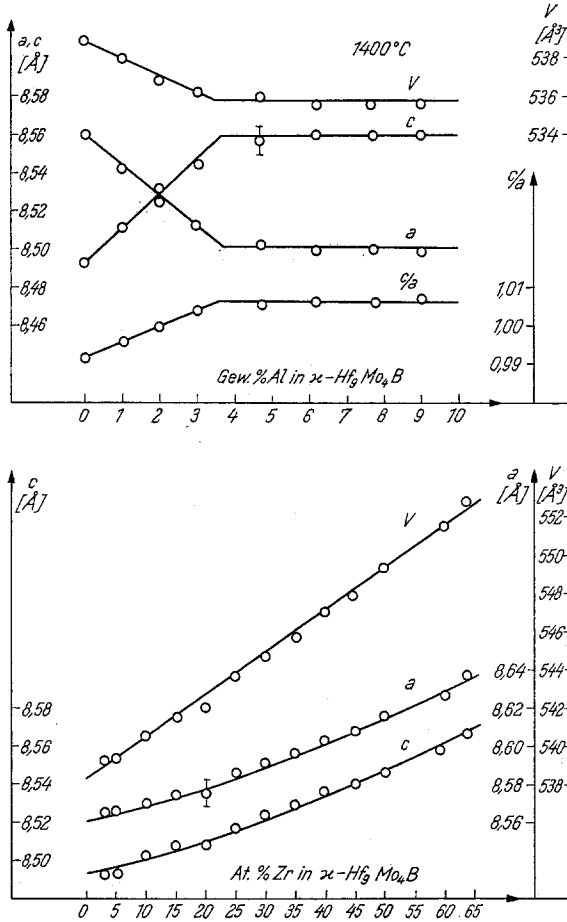


Abb. 2. unten: Verlauf der Gitterparameter im Mischkristall  $(\text{Hf}, \text{Zr})_9\text{Mo}_4\text{B}$  in Abhängigkeit vom Zr-Gehalt; oben: Änderung der Gitterparameter von  $\text{K-Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$  beim Einbau von Aluminium in das Metallgitter; ( $\alpha = \text{K}$ )

Neu angesetzte Proben zwischen den K-Boriden  $\text{Hf}_9\text{Mo}_4\text{B}$  und  $\text{Zr}_9\text{Mo}_4\text{B}$  konnten nunmehr auch oberhalb 30 At. % Zr ins Gleichgewicht gebracht werden und erbrachten den Nachweis, daß eine vollkommene Mischreihe  $(\text{Hf}, \text{Zr})_9\text{Mo}_4\text{B}$  existiert (Abb. 2).



*Die Systeme Zr—Mo—B und Zr—W—B*

Mit Rücksicht auf das Bestehen obiger Mischreihe  $(\text{Hf,Zr})_9\text{Mo}_4\text{B}$ , wurden die Dreistoffe Zr—Mo(W)—B etwas eingehender untersucht. Die Prüfung der Randsysteme ergab Übereinstimmung mit den Literaturbefunden<sup>11–17</sup>; für die Existenz von  $\text{ZrMo}$ <sup>18</sup> ließen sich keine Hinweise finden. Die Aufteilung der Phasenfelder für eine Abschrecktemperatur

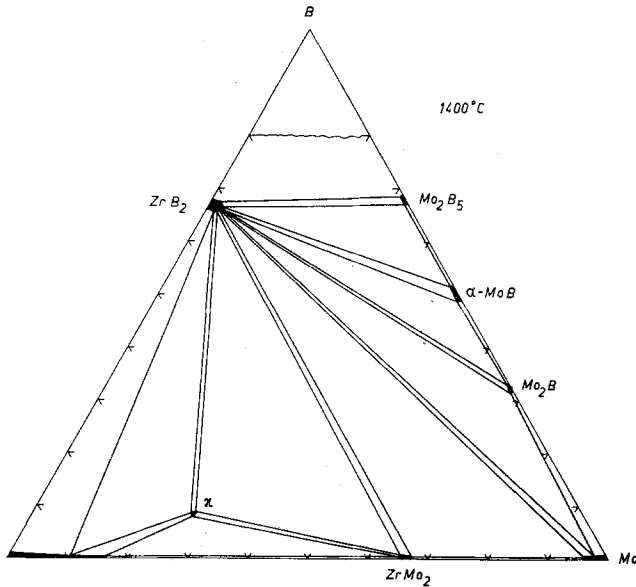


Abb. 3. Aufteilung der Phasenfelder im System Zr—Mo—B bei 1400 °C (abgeschreckt); ( $\alpha = \text{K}$ )

von 1400 °C geht aus Abb. 3 hervor. Die Gleichgewichte sind ganz ähnlich denen im System Hf—Mo—B<sup>1</sup> und widersprechen den Angaben anderer Autoren<sup>19, 20</sup>, wonach kein K-Borid existieren soll. In diesem Zusammenhang ist aber bemerkenswert, daß das analoge K-Zr—W-Borid wenig stabil ist und in homogener Form unter den genannten Herstellungsbedingungen<sup>1</sup> bisher nicht gefaßt werden konnte.

*Aufgefüllte  $\text{Re}_3\text{B}$ -Strukturen;  $\text{Zr}_3(\text{Fe,Co,Ni})(\text{N,O})_x$*

Ähnlich wie die K-Phasen, besitzt auch die  $\text{Re}_3\text{B}$ -Struktur trigonal prismatische Bauelemente (mit Bor aufgefüllt) und oktaedrische Bauelemente, die bei den verschiedenen Vertretern das jeweils kleinere Nichtmetallatom aufnehmen; z. B.  $\text{V}_3\text{PC}$  u. a.<sup>21</sup>.

Kürzlich wurde von *Krpyakevich* et al.<sup>22</sup> die intermetallische Phase  $\text{Zr}_3\text{Co}$  im  $\text{Re}_3\text{B}$ -Typ charakterisiert. Wegen des relativ großen Zr-Atoms

Tabelle 5. Gitterparameter von aufgefüllten Re<sub>3</sub>B-Phasen

| Phase                                       | <i>a</i> (Å)      | <i>b</i> (Å)       | <i>c</i> (Å)      | <i>c/a</i>        | <i>V</i> (Å <sup>3</sup> ) |
|---|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|
| Zr <sub>3</sub> Fe(N,O) <sub><i>x</i></sub> | 3,32 <sub>0</sub> | 11,04 <sub>8</sub> | 8,81 <sub>1</sub> | 2,65 <sub>4</sub> | 323,2                      |
| Zr <sub>3</sub> Co(N,O) <sub><i>x</i></sub> | 3,30 <sub>0</sub> | 10,97 <sub>2</sub> | 8,86 <sub>4</sub> | 2,68 <sub>6</sub> | 320,9                      |
| ZrCo <sup>22</sup>                          | 3,27              | 10,84              | 8,95              | 2,73 <sub>7</sub> | 317,3                      |
| Zr <sub>3</sub> Ni(N,O) <sub><i>x</i></sub> | 3,29 <sub>3</sub> | 10,94 <sub>2</sub> | 8,89 <sub>8</sub> | 2,70 <sub>2</sub> | 320,6                      |

Tabelle 6. Auswertung einer Pulveraufnahme von Zr<sub>3</sub>Co(N,O); Cr—K $\alpha$ -Strahlung

| <i>(hkl)</i> | $\sin^2\theta \cdot 10^3$ |       | <i>I</i>       |       | <i>(hkl)</i> | $\sin^2\theta \cdot 10^3$ |       | <i>I</i>         |                |
|--------------|---------------------------|-------|----------------|-------|--------------|---------------------------|-------|------------------|----------------|
|              | gem.                      | ber.  | gesch.         | ber.  |              | gem.                      | ber.  | gesch.           | ber.           |
| (020)        | —                         | 43,6  | —              | 2     | (045)        | 591,1                     | 591,9 | ss <sup>-</sup>  | { 9            |
| (021)        | —                         | 60,3  | —              | 0     | (222)        |                           |       |                  |                |
| (002)        | —                         | 66,8  | —              | 0     | (006)        | 602,0                     | 601,2 | ss               | 12             |
| (022)        | —                         | 110,4 | —              | 0     | (135)        | 635,3                     | 636,1 | m                | 52             |
| (110)        | —                         | 131,4 | —              | 2     | (026)        | —                         | 644,8 | —                | 0              |
| (111)        | 148,5                     | 148,1 | sss            | 5     | (170)        | 653,7                     | 654,5 | s <sup>+</sup>   | 33             |
| (040)        | 173,8                     | 174,4 | s <sup>-</sup> | 21    | (240)        | 655,5                     | 656,3 | ss <sup>-</sup>  | 9              |
| (041)        | 190,8                     | 191,1 | s              | 27    | (064)        | 660,0                     | 659,5 | sss              | { 7            |
| (023)        | 194,2                     | 193,9 | sst            | 97    | (154)        |                           |       |                  |                |
| (112)        | 198,8                     | 198,2 | sst            | 100   | (171)        | —                         | 671,2 | —                | 0              |
| (130)        | 218,2                     | 218,6 | m <sup>-</sup> | 41    | (241)        | 672,1                     | 673,0 | ss               | 12             |
| (131)        | 234,7                     | 235,3 | sst            | 97    | (223)        | 676,1                     | 675,8 | m <sup>-</sup>   | 43             |
| (042)        | 240,4                     | 241,2 | s <sup>+</sup> | 31    | (080)        | 697,9                     | 697,5 | sss              | 5              |
| (004)        | 267,8                     | 267,2 | s <sup>-</sup> | 20    | (081)        | —                         | 714,2 | —                | 2              |
| (113)        | 282,2                     | 281,7 | m <sup>-</sup> | 41    | (172)        | —                         | 721,3 | —                | 0              |
| (132)        | 285,1                     | 285,4 | s <sup>+</sup> | 31    | (242)        | 723,4                     | 723,1 | s <sup>-</sup>   | 20             |
| (024)        | —                         | 310,8 | —              | 0     | (116)        | —                         | 732,6 | —                | 0              |
| (043)        | —                         | 324,7 | —              | 3     | (204)        | 750,1                     | 749,1 | ss <sup>+</sup>  | 15             |
| (133)        | 368,7                     | 368,9 | sss            | 5     | (082)        | 763,4                     | 764,3 | sss <sup>+</sup> | 10             |
| (060)        | —                         | 392,4 | —              | { 1   | (046)        | —                         | 775,6 | —                | 3              |
| (150)        |                           | 392,9 |                |       | { 1          | (224)                     | —     | 792,7            | —              |
| (114)        | 399,5                     | 398,6 | sss            | 7     | (173)        | 804,2                     | 804,8 | sss              | 8              |
| (061)        | 409,7                     | 409,1 | sss            | { 2   | (243)        | —                         | 806,6 | —                | 4              |
| (151)        |                           | 409,6 |                |       | { 3          | (065)                     | 810,4 | 809,8            | s <sup>+</sup> |
| (044)        | —                         | 441,6 | —              | 0     | (155)        | 810,4                     |       |                  |                |
| (062)        | 458,7                     | 459,2 | m <sup>-</sup> | { 21  | (136)        | 820,1                     | 819,7 | sss              | 6              |
| (152)        |                           | 459,7 |                |       | { 15         | (083)                     | —     | 847,8            | —              |
| (025)        | 461,6                     | 461,1 | sss            | 6     | (027)        | 861,2                     | 861,9 | ss               | 18             |
| (200)        | 482,1                     | 481,9 | s <sup>+</sup> | 29    | (260)        | —                         | 874,3 | —                | 3              |
| (134)        | —                         | 485,8 | —              | 1     | (261)        | —                         | 891,0 | —                | 6              |
| (220)        | —                         | 525,5 | —              | 0     | (174)        | 921,5                     | 921,7 | s                | 27             |
| (221)        | —                         | 542,2 | —              | { 0   | (244)        | —                         | 923,5 | —                | 0              |
| (063)        |                           | 543,3 |                |       | 542,6        | s <sup>+</sup>            | { 9   | (262)            | 941,0          |
| (153)        | 543,3                     |       | { 20           | (225) | 943,0        |                           |       | { 23             |                |
| (202)        | 549,2                     | 548,7 | ss             | { 0   |              |                           |       |                  |                |
| (115)        |                           | 548,9 |                |       | { 12         |                           |       |                  |                |

könnte diese Verbindung selbst als Wirtgitter in Erscheinung treten. Im Zusammenhang mit den Untersuchungen an den K-Phasen haben sich unsere Bemühungen auch auf diese Frage konzentriert. Legierungen von Zirkonium und den Eisenmetallen gemäß einer Zusammensetzung von 75 zu 25 At% wurden auf Bornitrid-Unterlage erschmolzen und darauffolgend im mäßigen Vakuum bei 1000 °C 30 Min. getempert. In allen drei Fällen (Fe, Co, Ni) ergaben sich zu  $Zr_3Co$  isotype Phasen, die nach Zellabmessungen und Volumina, verglichen mit dem nicht aufgefüllten Typ, auf die Aufnahme von Stickstoff bzw. Sauerstoff als stabilisierendes Element hinweisen (Tab. 5).

Zur Bestätigung des Strukturtyps sei in Tab. 6 die Auswertung der Pulveraufnahme einer Probe von  $Zr_3Co(N,O)_x$  angeführt, die analytisch praktisch stickstofffrei war.

Die Ermittlung des freien Oktaederplatzes führt auf einen Radius von 0,72 Å, während der leere Platz in  $Zr_3Co$  einen Wert von 0,65 Å ergibt (unter Annahme gleicher Atomparameter).

Bei den Komplexboriden, -carbiden, -nitriden und verwandten Phasen können, wie schon früher betont<sup>23</sup>, verschiedene Fälle insoweit unterschieden werden, als eine derartige Komplexverbindung singular sein oder aus einer binären Wirtverbindung durch allmähliche Auffüllung entstehen kann. Weitere Unterschiede ergeben sich in der Art solcher Verbindungen durch die allmähliche Ordnung des auffüllenden Nichtmetallatoms. Von *Nevitt* und *Downey* wurden  $\gamma$ -Phasen, z. B.  $Zr_3CoO_x$ , beschrieben<sup>24</sup>, die nach Vergleich der röntgenographischen Daten mit den oben angeführten Phasen übereinstimmen.

### Literatur

- <sup>1</sup> P. Rogl, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **102**, 971 (1971).
- <sup>2</sup> V. V. Petkov, M. Yu. Teslyuk, Yu. A. Kocherzhinsky, N. N. Borzenko und Y. Ya. Markiv, Dopov. Akad. Nauk RSR, Ser. A, **2**, 182 (1971).
- <sup>3</sup> N. Schönberg, Acta Met. **2**, 837 (1954).
- <sup>4</sup> D. P. Harmon, AFML-TR-65-2, Part II, Vol. XI (Dez. 1966).
- <sup>5</sup> E. Reiffenstein, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **97**, 499 (1965).
- <sup>6</sup> C. B. Pollock und H. H. Stadelmaier, Trans. AIME **1**, 767 (1970).
- <sup>7</sup> W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **96**, 98 (1965).
- <sup>8</sup> W. Rieger und E. Parthé, Acta Cryst. **B 24**, 456 (1968).
- <sup>9</sup> Yu. B. Kuz'ma, P. I. Krypyakevich und N. S. Bilonishko, Dokl. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A, **10**, 939 (1969).
- <sup>10</sup> E. Reiffenstein, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **96**, 1543 (1965).
- <sup>11</sup> L. Kaufman, Met. Soc. AIME, Inst. Metals Div., Spec. Rept. Ser., No. 13, 193 (1964).
- <sup>12</sup> E. Rudy und St. Windisch, AFML-TR-65-2, Part I, Vol. VIII (Jan. 1966).

- <sup>13</sup> *K. I. Portnoi, V. M. Romashov und L. N. Burobina*, Poroschkov. Met. **7**, 68 (1970).
- <sup>14</sup> *E. Rudy und St. Windisch*, AFML-TR-65-2, Part I, Vol. III (Jul. 1965).
- <sup>15</sup> *G. Brauer und F. Leibbrandt* in: Plansee Proceedings **1964**, 340; Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol (1965).
- <sup>16</sup> *E. Rudy und St. Windisch* in: *E. Rudy*, Compendium of Phase Diagram Data (1969).
- <sup>17</sup> *A. M. Sacharow, I. I. Nowikow und W. S. Polkin*, Cvet. Met. **6**, 126 (1971).
- <sup>18</sup> *W. E. Sweeney, jr., und A. P. Batt*, J. Nucl. Mat. **13**, 87 (1964).
- <sup>19</sup> *J. W. Woroschilow, W. I. Lach, B. I. Stadnyk und Yu. B. Kuz'ma*, Neorg. Mater. **9**, 1597 (1967).
- <sup>20</sup> *J. W. Woroschilow und Yu. B. Kuz'ma*, Cvet. Met. **4**, 145 (1967).
- <sup>21</sup> *H. Nowotny, H. Boller und O. Beckmann*, J. Solid State Chem. **2**, 462 (1970).
- <sup>22</sup> *P. I. Krypyakevich, V. Ya. Markiv und V. V. Burnashova*, Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A, **6**, 551 (1970).
- <sup>23</sup> *H. Nowotny*, in: Progress in Solid State Chemistry (*Reiss, H.*, Hrsg.), Vol. 5, S. 27. Pergamon Press. 1971.
- <sup>24</sup> *M. V. Nevitt, J. W. Downey*, Trans. AIME **221**, 1014 (1961).