

Die Herstellung von Boriden der Übergangsmetalle aus dem Hilfsmetallbad

Von

G. Jangg und R. Kieffer

Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der
Technischen Hochschule Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Juni 1972)

Preparation of Transition Metal Borides from the Auxiliary Metal Bath

The "auxiliary metal bath process" for the preparation of hard materials—reaction of the starting materials in an inert metal melt and subsequent removal of the auxiliary metal—which has already proved suitable for the preparation of carbides, silicides, nitrides and carbonitrides, is shown by the experiments described to be also suitable for preparing borides. Owing to the rather lower chemical stability of the borides compared with other hard materials, greater losses occur during dissolution of the auxiliary metals. Quantitative data concerning the stability of ZrB_2 , TaB_2 and MoB_2 towards various aqueous media were obtained experimentally. Pure ZrB_2 and HfB_2 could be prepared from copper, lead and tin melts; experimental results indicate that ZrB and HfB exist only when stabilized, as previously supposed by other authors. Ternary phases containing auxiliary metals were not observed.

Das „Hilfsmetallbadverfahren“ zur Herstellung von Hartstoffen — Reaktion der Ausgangskomponenten in einer inerten Metallschmelze und nachträgliche Entfernung des Hilfsmetalle —, — das sich für die Herstellung von Carbiden, Siliciden, Nitriden und Carbonitriden schon bewährt hat, ist nach den vorliegenden Versuchsergebnissen auch für die Herstellung von Boriden geeignet. Die im Vergleich zu anderen Hartstoffen etwas geringere chemische Beständigkeit der Boride bedingt größere Boridverluste beim Weglösen der Hilfsmetalle. Es konnten in Versuchen quantitative Angaben über die Beständigkeit von ZrB_2 , TaB_2 und MoB_2 gegenüber verschiedenen wässr. Medien erarbeitet werden. Es gelang, reines ZrB_2 und HfB_2 aus Kupfer-, Blei- und Zinnschmelzen herzustellen; ZrB und HfB scheinen nach den Versuchsergebnissen, wie schon früher von anderen Autoren vermutet, nur stabilisiert zu existieren. Ternäre, hilfsmetallhaltige Phasen wurden nicht beobachtet.

Zur Herstellung von Hartstoffen — den harten, metallischen und chemisch sehr resistenten Verbindungen der Übergangsmetalle der Gruppen IVa bis VIa des Periodensystems mit Kohlenstoff, Stickstoff, Silicium und Bor — wurde schon mehrfach das „Hilfsmetallbadverfahren“ vorgeschlagen und mit Erfolg angewendet¹⁻¹¹. Beim Hilfsmetallbadverfahren, das im amerikanischen Sprachgebrauch auch „menstruum technique“ genannt wird, werden die Ausgangskomponenten in elementarer Form in einer Schmelze eines Hilfsmetall zur Reaktion gebracht. Das Hilfsmetall beteiligt sich selbst nicht an der Reaktion, sondern erleichtert diese nur dadurch, daß die Reaktionspartner wenigstens zu einem geringen Teil in der Hilfsmetallschmelze gelöst sind.

Für die Auswahl eines geeigneten Hilfsmetall müssen einige Kriterien beachtet werden^{6, 10}; das Hilfsmetall soll nicht zu hohen Schmelzpunkt haben, die Reaktionspartner sollen ferner eine entsprechende Löslichkeit darin aufweisen und dürfen schließlich damit keine Verbindungen bilden, zumindestens keine mit Bildungswärmen, die höher sind als jene der gewünschten Hartstoffe. Ein gewisses Problem stellt die nachträgliche Abtrennung des Hilfsmetall von den erhaltenen Hartstoffen dar¹⁰. Als Hilfsmetalle werden meist Co- oder Ni—Fe-Schmelzen — für die Gewinnung der Carbide — bzw. Kupfer bei der Herstellung von Siliciden eingesetzt. Daneben scheinen noch Zinn, Blei, Silber — und in besonderen Fällen das Aluminium — als Hilfsmetall geeignet^{10, 11} zu sein. Die Abtrennung der Hilfsmetalle geschieht durch Weglösen mit Säuren, die die Hilfsmetalle lösen, die Hartstoffe aber möglichst nicht angreifen; überwiegend mit 10—20proz. HNO₃ oder starker HCl.

Die großen Vorteile der Hilfsmetallbadtechnik — die Möglichkeit der Gewinnung gut kristallisierter, hochreiner, vor allem sauerstoff- und stickstoffarmer Produkte bzw. die Möglichkeit der Gewinnung von Mischphasen mit definierter und einheitlicher Zusammensetzung^{6, 7, 10, 11} — werden manchmal durch eine nachträgliche Verunreinigung beim Weglösen der Hilfsmetalle wieder in Frage gestellt.

In bisherigen Arbeiten wurde die Gewinnung von Carbiden^{4, 6, 7, 9}, von Siliciden^{10, 11}, von Nitriden und Carbonitriden¹¹ untersucht. Wie die vorliegende ergänzende Arbeit zeigt, lassen sich auch die Boride mit Vorteil aus dem Hilfsmetallbad gewinnen. Bei den Boriden sind aber die Schwierigkeiten der Isolierung aus dem Hilfsmetall größer, weil die Boride im Vergleich zu anderen Hartstoffen geringere chemische Beständigkeit aufweisen.

Untersuchungen über die Beständigkeit der Boride

Die Übergangsmetalle der Gruppen IVa bis VIa bilden eine ganze Reihe von Boriden¹², von denen — für die Prüfung auf chemische Beständigkeit — nur je ein Diborid der IVa-Gruppe (ZrB₂), Va-Gruppe

(TaB₂) und VIa-Gruppe (die Hochtemperaturphase MoB₂) ausgewählt wurde. Die quantitative Bestimmung der Korrosionsbeständigkeit gegenüber verschiedenen Medien wurde nach einer schon für die Untersuchung von Siliciden bewährten¹³ und durch elektrochemische Korrosionsmessungen überprüften¹⁴ Methode vorgenommen. Um eine definierte und genügend große Oberfläche für die Korrosionsuntersuchungen zur Verfügung zu haben, wird jeweils eine größere Menge im Plasma rundgeschmolzener Kugeln bekannter und einheitlicher Größe eingesetzt und der Gewichtsverlust nach entsprechender Dauer der Korrosion gemessen. Wenn der Gesamtgewichtsverlust weniger als 15% des Ausgangsgewichtes beträgt, so kann, wie Rechnungen¹³ zeigten, die Änderung der Oberfläche während der Korrosion vernachlässigt werden.

Zur Herstellung der im Plasma rundgeschmolzenen Kugeln wurden zuerst die genannten Boride durch Heißpressen in Graphitmatrizen aus den Komponenten hergestellt, die Preßlinge zur Entfernung der oberflächlichen Carbidschichten abgeschliffen, dann in einem Lichtbogenofen zu porenfreien Körpern umgeschmolzen, die Reguli vorsichtig zerkleinert, eine Kornfraktion von 0,16—0,20 mm ausgieselt und dieses körnige Gut dann durch Durchblasen durch einen Argon-Plasmabrenner rundgeschmolzen*.

Die Abb. 1 zeigt, daß auf diese Weise tatsächlich Kugeln mit nahezu einheitlicher Korngröße und idealer Kugelgestalt erhalten werden (s. auch die Aufnahmen von plasma-rundgeschmolzenen Siliciden in¹³). Chemische Analysen bewiesen, daß die Zusammensetzung der Boride weniger als 1 Rel.% vom theoretischen Wert abwich; der Kohlenstoffgehalt betrug weniger als 200 ppm, der Sauerstoffgehalt lag bei allen Proben unter 500 ppm. Röntgenstrukturaufnahmen ergaben Einphasigkeit.

Von diesen Kugeln wurden je 1 g in gut verschlossenen Kunststoffgefäßen in verschiedene Korrosionsmedien eingesetzt und die Gefäße zur guten Durchmischung der Kugeln mit der Korrosionsflüssigkeit in einer besonderen Vorrichtung, die in einem Thermostaten eingestellt war, bei 50 °C langsam rotieren lassen¹³. Nach Reaktionszeiten von 3, 8 und 24 Stdn. wurden die Kugeln über Glasfrittennutschen vom Korrosionsmedium getrennt, getrocknet und ausgewogen. Aus den Gewichtsverlusten der letzten 16 Stdn. wurden dann unter Zugrundelegung der bekannten Oberflächen die Korrosionsgeschwindigkeiten errechnet. Die Gewichtsänderungen der ersten 8 Stdn. wurden nicht berücksichtigt, da der Angriff in der ersten Stunde noch nicht gleichmäßig verlief.

* Die Autoren danken dem Reaktorzentrum Seibersdorf der Österr. Studiengesellschaft für Atomenergie (Herrn Doz. Dr. Koss) für die Erlaubnis, die Anlage zu benutzen, und für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeiten.

Blindversuche mit reinem Wasser ergaben, daß der Abrieb während des langsamen Rotierens der Probegefäße in allen Fällen unter 0,5% lag.

Die Tab. 1 gibt die bei diesen Korrosionsuntersuchungen erhaltenen Ergebnisse wieder. Weitere — qualitative — Angaben über die Beständigkeit von Boriden sind weiter unten gegeben.

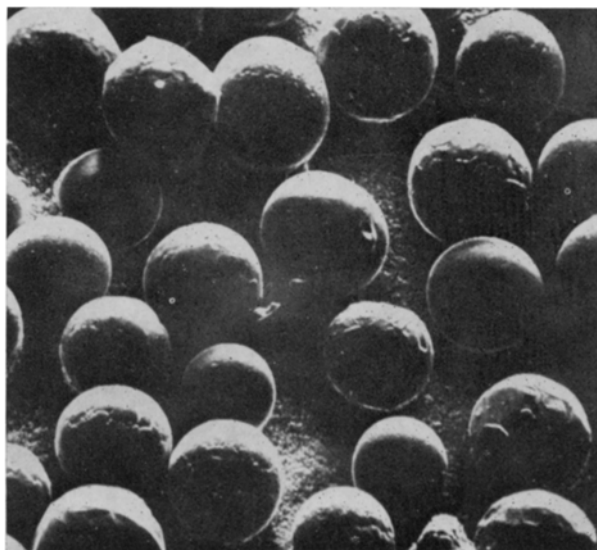


Abb. 1. Plasmarundgeschmolzene Kugeln von MoB_2 ; elektronenoptische Stereoscanning-Aufnahme, $850\times$ (Aufnahme: Reaktorzentrum Seibersdorf)

Tabelle 1. Korrosionsgeschwindigkeit (bei 50°C) der Diboride des Zirkoniums, Tantal und Molybdäns gegen verschiedene Korrosionsmedien

| Korrosionsmedium | Korrosionsgeschwindigkeit in g/m^2 pro Tag | | |
|--|--|----------------|----------------|
| | ZrB_2 | TaB_2 | MoB_2 |
| HCl, 20proz. | 0,52 | 0,1 | 0,35 |
| HCl, konz. | 0,78 | 0,1 | 0,57 |
| HNO_3 , 5proz. | 1,14 | 0,1 | unbeständig |
| HNO_3 , 10proz. | 119,0 | 0,1 | unbeständig |
| HNO_3 , 25proz. | 136,5 | 0,1 | unbeständig |
| H_2SO_4 , 50proz. | 47,9 | 0,1 | 2,76 |
| HNO_3 , 10proz. + H_2SO_4 , 25proz. | unbeständig | unbeständig | unbeständig |
| HNO_3 , 10proz. + HCl, 10proz. | 127,5 | 1,0 | unbeständig |
| HF, 10proz. | 13,3 | 5,7 | 7,13 |
| HF, konz. | 12,4 | 12,1 | 13,8 |
| NH_4OH , 10proz. | 18,8 | 16,6 | 17,6 |
| NaOH, 10proz. | unbeständig | unbeständig | unbeständig |

Von den untersuchten drei Diboriden ist das TaB_2 am beständigsten. ZrB_2 und MoB_2 sind deutlich weniger beständig. HCl , HNO_3 und H_2SO_4 greifen TaB_2 auch in höheren Konzentrationen praktisch nicht an. TaB_2 wird nur von HF -haltigen Säuregemischen, von HNO_3 - HCl - und HNO_3 - H_2SO_4 -Gemischen stärker angegriffen. Von alkal. Lösungen wurden alle Diboride sehr rasch gelöst.

ZrB_2 ist nur gegen HCl und stärker verdünnte HNO_3 ($< 5\%$) einigermaßen beständig. MoB_2 hält nur dem HCl -Angriff einigermaßen stand.

Die Herstellung von Boriden aus dem Hilfsmetallbad

Von den sehr vielen existierenden Übergangsmetallboriden wurden nur ZrB_2 und HfB_2 aus dem Hilfsmetallbad hergestellt. Die Systeme $Zr-B$ und $Hf-B$ wurden für die Versuche deshalb ausgewählt, weil in diesen nur jeweils zwei Phasen (ZrB_2 und ZrB_{12} , das in der Literatur angegebene ZrB bzw. HfB und HfB_2 existiert in reiner Form wahrscheinlich nicht^{16,17)} auftreten und es daher leichter schien, die gewünschten Boride rein zu erhalten.

Zur Gewinnung der Boride wurden entsprechende Mengen der elementaren Ausgangskomponenten (je 10 g Übergangsmetall + Bor) zusammen mit je 50 g Hilfsmetall in Al_2O_3 -Tiegel eingewogen und bei der Herstellung von HfB_2 in einem Vakuuminduktionsofen bei etwa 10^{-3} Torr bzw. bei der Herstellung von Zirkonimboriden unter Argonschutzgas 2 Stdn. auf $1150^\circ C$ gehalten. Als Hilfsmetalle wurden Kupfer, Blei und Zinn eingesetzt. Nach langsamem Abkühlen wurden die Reguli aus den Tonerdetiegeln entnommen, wobei es im allgemeinen notwendig war, die Tiegel zu zerschlagen. Schließlich wurden die Reguli unter einer hydraulischen Presse zu kleinen Stücken zerdrückt und das Hilfsmetall mit geeigneten Säuren von den zurückbleibenden Boriden weggelöst.

Die günstigsten Bedingungen für das Weglösen der verschiedenen Hilfsmetalle wurden durch qualitative Versuche ermittelt. Dazu wurden jeweils 1 g von feinen Zr -, Cu -, Pb - bzw. Sn -Spänen sowie gepulvertes Bor, käufliches pulverförmiges ZrB_2 (H. C. Starck, Goslar) bzw. durch Heißpressen von $Zr-B$ -Mischungen von uns hergestelltes und gepulvertes, unreines ZrB jeweils 60 Min. bei $70^\circ C$ unter Rhren in Salpetersäure bzw. Salzsäure von verschiedenen Konzentrationen gelaugt. Aus Abb. 2 und 3 ist zu erkennen, wieviel von den jeweils eingesetzten Produkten nach dieser Behandlung ungelöst blieb.

Wie aus diesen Abbildungen hervorgeht, eignet sich für das Weglösen von Kupfer und Blei am besten Salpetersäure mit etwa 17 Gew% HNO_3 (HNO_3 1 : 4, v/v); für das Weglösen von Zinn konz. HCl . Jedoch ist in jedem Falle auch mit Verlusten an Boriden zu rechnen. Die Hf -Boride haben etwa dieselbe Beständigkeit wie die Zr -Boride, so daß keine gesonderten Löseversuche durchgeführt wurden.

Da beim Lösen in Säuren wegen des Mitlösens der hergestellten Boride nur Ausbeuten von 20 bis höchstens 70% erzielt werden konnten

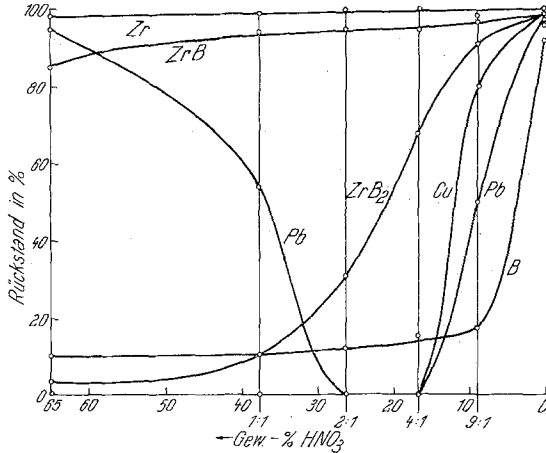


Abb. 2. Rückstand nach einstündiger Behandlung verschiedener Produkte in verschieden konzentrierter HNO₃; 70 °C

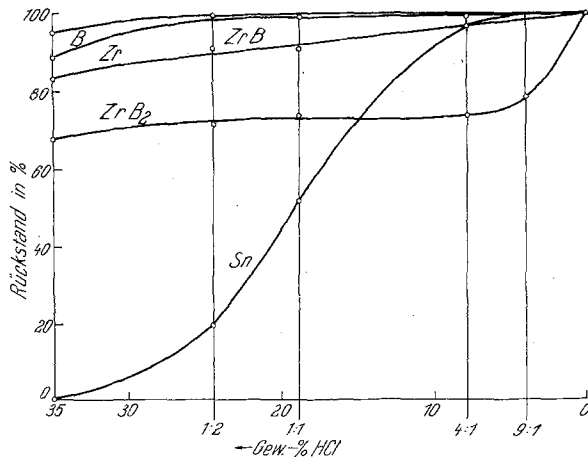


Abb. 3. Rückstand nach einstündiger Behandlung verschiedener Produkte in verschieden konzentrierter HCl; 70 °C

und die Boride durch Bildung oberflächlicher Oxidschichten Verunreinigungen aufnahmen, wurde versucht, das Hilfsmetall auch durch Weglösen mit Quecksilber zu entfernen. Dazu wurden die zerkleinerten Reguli unter Wasserstoff (Schutzgas) in etwa 200 °C heißes Quecksilber

eingbracht, das Quecksilber heiß über eine Glasfritte abfiltriert und der Rückstand unter Schutzgas mehrmals mit heißem Quecksilber gewaschen. Das Verfahren ist natürlich nur bei den in Quecksilber gut löslichen Hilfsmetallen Blei und Zinn, nicht aber bei Kupfer erfolgreich; tatsächlich wurden die Boride mit sehr guter Ausbeute erhalten. Bei den ersten Versuchen war es jedoch nicht gelungen, unter genügend sauberen Bedingungen zu arbeiten, so daß trotz der Verwendung des Schutzgases etwas Blei- bzw. Zinnoxid entstand, das beim Filtrieren bei den Boriden verblieb. Die Amalgame des Bleis und des Zinns neigen nämlich schon bei geringen Sauerstoffspuren im Schutzgas zu raschem Verschlacken. Die Oxide lassen sich zwar durch eine Säurewaschung wieder von den Boriden trennen, doch ist dann der Hauptvorteil des Quecksilber-Verfahrens — kein chemischer Angriff auf die Boride während der Entfernung des Hilfsmetalle — wieder verloren. Die Vorteile des Quecksilber-Laugungsverfahrens scheinen aber so gravierend, daß es sich lohnen würde, die Versuche fortzusetzen.

Ergebnisse der Versuche

Zirkoniumboride

Bei Einsatzverhältnissen von Zirkonium : Bor entsprechend ZrB_2 wurde aus allen drei Hilfsmetallen (Kupfer, Blei und Zinn) reines ZrB_2 erhalten. Röntgenaufnahmen der isolierten Produkte ergaben Einphasigkeit; es war weder freies Zirkonium noch ZrB nachzuweisen. Im Gegensatz zu den Erfahrungen bei der Herstellung von Siliciden¹⁰, wonach mit Siliciumüberschuß gearbeitet werden muß, um die reinen Silicide zu erhalten, wird reines ZrB_2 schon bei stöchiometrischen Einsatzmengen gebildet. Dies läßt darauf schließen, daß die Aktivitäten des Bors und des Zirkoniums in den Hilfsmetallschmelzen trotz zum Teil großer Löslichkeit bzw. der Bildung von Verbindungen¹⁵ höchstens geringfügig vermindert sind.

ZrB konnte aber bei keinem der Versuche rein erhalten werden; es war immer nur zusammen mit ZrB_2 zu finden. Bei höherem Zr-Überschuß enthielten die isolierten Produkte Zr, ZrB und ZrB_2 nebeneinander. Bemerkenswert war, daß in Zinnschmelzen niemals ZrB entstand. Die Ergebnisse lassen die Vermutung zu, daß es sich bei ZrB tatsächlich, wie von *H. Nowotny et al.*^{16, 17} angegeben, um eine durch Sauerstoff oder Stickstoff stabilisierte Phase handelt, die bei den eigenen Versuchen infolge nicht genügender Reinheit der Schutzgasatmosphäre entstanden ist.

Versuche zur Herstellung von ZrB_{12} aus dem Hilfsmetallbad wurden nicht unternommen.

Hafniumboride

Wie ZrB_2 ließ sich auch HfB_2 bei stöchiometrischen Einsatzmengen rein erhalten. HfB wurde in keinem der Versuche gefunden. Bei Hafniumüberschuß (über HfB_2) war in den isolierten Produkten immer nur Hf neben HfB_2 zu finden. Auch bei der Isolierung der Hafniumboride nach dem Quecksilberverfahren war HfB nicht zu beobachten, so daß ausgeschlossen werden kann, daß HfB etwa nur wegen einer stärkeren Säurelöslichkeit nicht in den Isolaten vorhanden war. HfB wird in einem Hilfsmetallbad offenbar nicht gebildet — zumindest nicht unter den gewählten Versuchsbedingungen.

Bei keinem der Versuche — weder bei der Herstellung der Zirkonium- noch der Hafniumboride — wurden in den Isolaten neue Phasen, auch keine ternären hilfsmetallhaltigen, gefunden.

Die Autoren danken den Herren *P. Kreitner*, *H. Hartmann* und *P. Dufek* für die Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Literatur

- ¹ *P. Lebeau* und *J. Figuras*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **127**, 393 (1898).
- ² *P. Lebeau* und *J. Figuras*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **136**, 1329 (1903).
- ³ *P. M. McKenna*, US-Pat. 2 124 509 (1935), 2 113 353 bis 2 113 156 (1937), 2 515 363 (1948).
- ⁴ *P. M. McKenna*, Metal Progr. **36**, 152 (1939).
- ⁵ *B. Fetkenheuer*, DRP 571 292 (1933).
- ⁶ *R. Kieffer*, *H. Rassaerts* und *O. Schob*, Mh. Chem. **96**, 685 (1965).
- ⁷ *R. Kieffer* und *H. Rassaerts*, Internat. J. Powder Met. **2**, 15 (1966).
- ⁸ *R. Kieffer*, *H. Nowotny*, *A. Neckel*, *P. Eitmayer* und *L. Usner*, Mh. Chem. **99**, 1020 (1968).
- ⁹ *G. Jangg*, *R. Kieffer* und *L. Usner*, J. Less Common Met. **14**, 269 (1968).
- ¹⁰ *G. Jangg*, *R. Kieffer* und *H. Kögler*, Z. Metallk. **59**, 546 (1968).
- ¹¹ *G. Jangg* und *R. Kieffer*, Powder Met. Int., im Druck.
- ¹² *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Hartstoffe, 2. Aufl. Wien: Springer. 1962.
- ¹³ *G. Jangg*, *R. Kieffer*, *E. Prem* und *E. Heidler*, Werkst. u. Korr. **20**, 98 (1969).
- ¹⁴ *G. Jangg*, *R. Kieffer* und *H. Kögler*, Werkst. u. Korr. **21**, 699 (1970).
- ¹⁵ *M. Hansen* und *K. Anderko*, Constitution of binary alloys. New York: McGraw-Hill. 1958, und Ergänzungsbände.
- ¹⁶ *H. Nowotny*, *E. Rudy* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **92**, 415 (1961).
- ¹⁷ *E. Rudy* und *St. Windisch*, US AIR-Force Techn. Report AFML-TR-65-2 (1966).