

Neue Boride mit NbCoB₂-Typ

Walter Steurer, Peter Rogl und Hans Nowotny*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 6. Oktober 1977)

New Borides With NbCoB₂ Type Structure

NbNiB₂, TaNiB₂ and TaCoB₂ crystallize with NbCoB₂ type structure. The crystal structure of TaNiB₂ has been refined from powder diagrams ($R = 11.8\%$).

Einleitung

Erst kürzlich wurde von *Kuz'ma*¹ die Kristallstruktur der ternären Verbindung NbCoB₂ beschrieben, die von *Stadelmaier*² im System Nb—Co—B aufgefunden wurde. Für die homologen Systeme Nb—Ni—B³⁻⁵ und Ta—Ni—B^{3,6,7} sind bereits isotherme Schnitte bei 800 °C durchgeführt und bisher nicht näher charakterisierte ternäre Boride gleicher Zusammensetzung {Nb,Ta}NiB₂ angegeben worden. Die Verbindungen Ta{Co,Ni}B₂ wurden auch von *Lavendel*⁸ aus einer Untersuchung des Schnittes TaB₂—{Fe,Co,Ni} bekannt. Im System Ta—Co—B liegen ferner Untersuchungen über den Co-reichen Teil vor⁹, die aber ebenfalls auf die Existenz einer an Bor reicheren Verbindung als die τ -Phase hinweisen. Die entsprechenden Fe-haltigen Systeme ergaben^{7,10} in einem isothermen Schnitt bei 800 °C keinen Hinweis auf das Bestehen einer analogen Verbindung.

Da die Vermutung über Strukturgleichheit der Verbindungen {Nb,Ta}{Co,Ni}B₂ bestand, wurde eine nähere Untersuchung dieser Phasen Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Probenherstellung

Pulvermischungen der Elemente (Nb, Ta: Plansee-Werk Reutte, Tirol, Sinterqualität; Ni: Fluka AG, Buchs, Schweiz, Carbonylnickel, puriss.; Co: Koch Light LTD., Colnbrook, Bucks, England, 99.5%; B: Amorph, Fluka AG, 96%) wurden ohne Preßzusätze in Stahlmatrizen kalt verpreßt (1 g-Pillen), im Hochvakuumofen ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr) kurzzeitig abreagiert (10 Min. bei 1350 °C) und anschließend bei 1200 °C 12 Stdn. gegläht.

Die so erhaltenen Sinterkörper wurden im Hartstoffmörser zerkleinert (etwa $30\ \mu$), erneut zu Pillen verpreßt und homogenisiert (1200°C , 12 Std.). Als Probenunterlage wurde Bornitrid verwendet.

Im Falle der nickelhaltigen Verbindungen wurden mit dieser Art der Probenherstellung homogene Proben mit scharfen Röntgenogrammen erhalten. Es gelang bei höherer Temperatur (1400°C), auch die Phase TaCoB_2 , vollständig homogen zu fassen.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Lavendel*⁸, wonach die Phasen $\text{Ta}\{\text{Co},\text{Ni}\}\text{B}_2$ in peritektischen Reaktionen bei Temp. unter 1400°C entstehen, lieferte die Probenherstellung auf dem Schmelzwege (z. B. im Lichtbogenofen unter Argon) mit anschließender Homogenisierung heterogene Proben mit $\{\text{Nb},\text{Ta}\}\text{B}_2$ bzw. $\{\text{Nb},\text{Ta}\}\text{B}$ als Hauptanteil.

Ergebnisse und Diskussion

Pulveraufnahmen von Probenansätzen aus den Systemen $\{\text{Nb},\text{Ta}\}-\{\text{Ni},\text{Co}\}-\text{B}$ bestätigen die Existenz der ternären Boride TaCoB_2 , TaNiB_2 und NbNiB_2 . Die Röntgenogramme derselben sind einander sehr ähnlich und lassen sich jeweils mit einer orthorhombischen Zelle vollständig indizieren. Die genauen Gitterparameter wurden mit einem Least-Squares-Extrapolationsverfahren (Programm *GITTER*, M. *Holocher-Ertl*, Universität Wien, adaptiert von *Boller* 1976) aus den Pulveraufnahmen ermittelt (Tab. 1). Da die Gitterparameter von Probenansätzen mit abweichender Zusammensetzung innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, kann man einen homogenen Bereich (bei 1200°C) praktisch ausschließen.

Wie häufig beobachtet, ist das Zellvolumen der Ta-haltigen Verbindungen kleiner als jenes der entsprechenden Nb-haltigen.

Gitterparameter und Intensitäten der neuen Boride weisen unmittelbar auf Isotypie mit NbCoB_2 hin. Nichtsdestoweniger wurde eine Bestimmung der Atomlagen durchgeführt, wobei die Intensitäten einer Diffraktometeraufnahme sowie einer *Debye-Scherrer*-Aufnahme von TaNiB_2 ($\text{CuK}\alpha$) herangezogen wurden. Die Intensitäten der Diffraktometeraufnahme wurden mittels Polarplanimeter ausgemessen, die Linienintensitäten der *Debye-Scherrer*-Aufnahme vorerst mit einem Mikrodensitometer (Automatic Recording Microdensitometer, Model MK III C, Joyce, Loeb & Co., 1963) mit zehnfacher Vergrößerung aufgezeichnet. Überlappende Peaks wurden zu Reflexgruppen zusammengefaßt und gemeinsam verfeinert.

Eine Absorptionskorrektur wurde nach *Bradley*¹¹ bzw. *Möller*¹² für die *Debye-Scherrer*-Aufnahme abgeschätzt ($\mu_r = 2,5$) und die anomale Dispersion für die Ta-Atome berücksichtigt¹³. Die Verfeinerung der Kristallstruktur wurde in einem Least-Squares Verfahren (Programm ILS-5, Version *Mereiter* 1975, adaptiert von *Boller* 1976, Universität Wien) durchgeführt, wobei die von *Kuz'ma*¹ bestimmten Atomlagen (R -Wert von 13,3% bzw. 14,7%) als Startwerte eingegeben wurden.

Tabelle 1. Gitterparameter von NbCoB₂, TaCoB₂, NbNiB₂, TaNiB₂

	a, Å	b, Å	c, Å	a/c	b/c	V, Å ³	ρ _{Re} (g/cm ³)
NbCoB ₂ *	6,057 ± 0,005	3,127 ± 0,003	8,215 ± 0,010	0,737	0,381	155,6 ± 0,5	7,41
TaCoB ₂	6,007 ± 0,005	3,115 ± 0,001	8,191 ± 0,016	0,733	0,380	153,3 ± 0,3	11,33
NbNiB ₂	6,037 ± 0,003	3,117 ± 0,001	8,192 ± 0,014	0,737	0,380	154,2 ± 0,3	7,46
TaNiB ₂	6,041 ± 0,002	3,104 ± 0,001	8,171 ± 0,005	0,739	0,380	153,2 ± 0,1	11,32
TaNiB ₂ **	6,041 ± 0,006	3,109 ± 0,001	8,170 ± 0,009	0,739	0,381	153,4 ± 0,2	11,31

* Werte nach *Kuz'mal*.

** Werte berechnet aus Reflexdaten von *Lavendel*⁸.

Tabelle 2. *Atomparameter von TaNiB₂ aus Least-Squares-Rechnung im Vergleich mit den Werten von NbCoB₂¹*

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> , Å ²	<i>R</i> -Wert
Nb	0,135	1/4	0,130	0,278	
Co	—0,005	1/4	0,620	0,508	0,133 (<i>h0l</i>)
B (1)	0,242	1/4	0,404	—2,73	bzw.
B (2)	0,170	1/4	0,808	0,187	0,147 (<i>hll</i>)
Ta	0,135	1/4	0,130	1,754	
Ni	0,008	1/4	0,618	0,916	0,118
B (1)	0,242	1/4	0,404	0,600	
B (2)	0,175	1/4	0,840	0,600	

Tabelle 3. *Interatomare Abstände für TaNiB₂*

Zentralatom	Nachbaratome	Abstand, Å	Zentralatom	Nachbaratome	Abstand, Å	
Ta			B (1)	1 Ta	2,39	
	4 Ta	3,10		1 Ta	2,33	
	2 Ni	2,72		1 Ni	2,25	
	2 Ni	2,66		2 Ni	2,17	
				2 B (2)	1,71	
		2 B (2)	2,44	B (2)	2 Ta	2,44
		1 B (2)	2,38		1 Ta	2,38
		1 B (1)	2,39		1 Ni	2,08
		1 B (1)	2,33			
	Ni	2 Ta	2,72	1 Ni	2,04	
2 Ta		2,66	2 B (1)	1,71		
2 Ni		2,47				
1 B (1)		2,25				
2 B (1)		2,17				
1 B (2)		2,08				
1 B (2)		2,04				

Unter Verwendung isotroper Temperaturfaktoren ergaben sich für die Diffraktometeraufnahme einerseits und die Filmaufnahme andererseits praktisch dieselben Atomparameter (*R*-Wert von 13,3 % bzw. 11,8 %).

Tab. 2 zeigt eine Gegenüberstellung der Atomparameter von TaNiB₂ und NbCoB₂. Die Atomparameter sind lediglich für die Position von Co bzw. Ni geringfügig verschieden. Mit den für TaNiB₂ bestimmten Atomparametern sind auch die berechneten Pulverintensi-

Tabelle 4. Auswertung einer Diffraktometer- und einer Pulveraufnahme von TaNiB₂ (Cu-K α) und Vergleich mit den von Lavendel angegebenen Werten⁸

<i>hkl</i>	Diffraktometer		D.S.-Aufnahme				Werte von Lavendel ⁸	
	sin ² Θ · 10 ⁴ beob.	ber.	<i>I</i> _{beob.}	<i>I</i> _{ber.}	<i>I</i> _{beob.}	<i>I</i> _{ber.}	sin ² Θ · 10 ⁴ beob.	<i>I</i> _{beob.}
101	252	251	13,7	13,6	17,4	13,8	255	45
102	517	518	76,6	76,0	82,0	76,2	520	75
200	649	650	1,7	2,0	} 98,6	1,5	712	60
011	705	704	24,0	27,4		23,7		
201	739	739	66,3	55,0	} 35,2	44,0	747	65
111	866	867	36,6	40,8		35,6	872	60
103	962	962	12,0	9,2	8,5	7,0	974	40
112	1134	1134	100,0	119,8	100,0	103,3	1143	100
210	1266	1266	51,4	53,9	56,8	50,5	1286	65
013	1412	1415	} 54,3	6,1	} 53,0	6,5	1428	65
004	1422	1422		38,9		33,6		
203	1453	1450	27,4	16,0	} 48,7	13,7	1456	40
301	1553	1552	} 59,4	24,7		21,3	1563	45
113	1578	1578		28,2	21,5	1595	55	
104		1587	} 8,0	0,7	} 8,3	0,2	1830	45
302	1818	1819		12,6		10,7		
213	2066	2066	} 8,0	6,9	} 8,3	5,9	2073	35
204		2075		0,9		0,6		
311	2165	2168	10,9	8,1	8,9	5,0	2178	40
303	2260	2263	20,6	15,9	12,6	12,1	2270	50
312	2435	2434	} 20,0	7,3	} 17,2	6,0	2442	35
020	2460	2462		17,5		13,6	2467	45
400	2603	2601	5,7	3,2	} 21,3	2,5	2695	70
214	2689	2688	} 31,2	28,7		23,8		
121		2718		1,3	1,1	} 13,8	4,1	2846
015	2836	2837	} 21,7	6,4	6,2		3,5	2886
205	2872	2872		9,8	8,7	9,3		2993
313		2883	} 11,4	6,3	} 8,7	2,3	3213	45
122	2982	2980		12,1		7,4		
115	2998	3000	} 10,9	2,7	} 6,4	7,4	3310	50
221	3201	3202		11,7		0,4		
410	3219	3217	} 18,3	0,8	} 21,0	4,3	3375	35
411	3304	3306		17,8		5,3		
106	3362	3361	6,9	5,4	} 10,0	6,8	7,2	2,0
305	3687	3685	2,9	3,9		0,1		
116	3977	3977	} 37,1	14,7	} 23,6	3,9	1,0	
321	4015	4015		9,9		3,0		
413		4021	} 6,9	10,5	} 5,4	7,2		
404	4025	4023		3,0		0,3		
124		4053	} 6,9	0,3	} 5,4	0,1		
322	4283	4281		5,2		1,7		
315	4296	4300	1,7	5,5				
502	4417	4420	6,3	5,5				

täten für die Boride NbNiB₂ und TaCoB₂ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den beobachteten Werten.

Die Entsprechung der in Tab. 1 angeführten Atomlagen und Parameter beweist somit die Isotypie der Boride NbNiB₂, TaNiB₂ und TaCoB₂ mit der Kristallstruktur von NbCoB₂.

Die Berechnung der Pulverintensitäten für TaNiB₂ ist in Tab. 3 wiedergegeben. Mit aufgenommen ist auch das von *Lavendel*⁸ beobachtete Pulverdiagramm für TaNiB₂. Der Vergleich bestätigt die Identität dieser Phase mit den hier synthetisierten Verbindungen.

Die interatomaren Abstände (< 4 Å) sind in der Tab. 4 zusammengestellt und spiegeln im wesentlichen die Radienverhältnisse der beteiligten Atome wider bzw. veranschaulichen die Ausbildung verhältnismäßig unregelmäßiger Bauelemente (um ein Metallatom erweiterte trigonale Prismen).

Die Koordinationsfiguren wurden bereits von *Kuz'ma*¹ ausführlich beschrieben und im Sinne eines „Parkett“-Musters wie bei FeB diskutiert. Andererseits zeigt ein Vergleich der NbCoB₂-Struktur mit dem Strukturtyp von CrB, daß NbCoB₂ auch als einfache Verzerrungsstruktur von CrB aufgefaßt werden kann, insbesondere wenn man statt der Lage der Borketten, die Metallschichten betrachtet.

Es sei nochmals auf den sehr kurzen Abstand Ni—B(2) aufmerksam gemacht, der mit 1.84 Å kaum größer ist als der B—B-Abstand. Diese Feststellung gilt auch für den entsprechenden Co—B(2)-Abstand. Die Möglichkeit einer Unterbesetzung (Bordefekt) ist nicht auszuschließen.

Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dipl.-Ing. *W. Jaschek* (Höhere Graphische Bundes-Lehr- und Versuchsanstalt, 1140 Wien), der uns freundlicherweise die Mikrodensitometeraufnahmen besorgte.

Literatur

- ¹ *Yu. B. Kuz'ma*, Sov. Phys. Cryst. **20**, 636 (1976).
- ² *H. H. Stadelmaier* und *J. D. Schöbel*, Metall **20**, 31 (1966).
- ³ *H. Sprenger*, *H. Richter* und *J. J. Nickel*, Z. Metallkde. **4**, 241 (1977).
- ⁴ *J. D. Schöbel* und *H. H. Stadelmaier*, Metall **18**, 1285 (1964).
- ⁵ *A. S. Sobolew*, *Yu. B. Kuz'ma* und *T. F. Fedorow*, Neorg. Mater. **4**, 638 (1967).
- ⁶ *H. H. Stadelmaier*, *M. Kotyk*, *M. S.* und *G. Hofer*, Metall **18**, 1065 (1964).
- ⁷ *Yu. B. Kuz'ma*, *A. S. Sobolew* und *T. F. Fedorow*, Neorg. Mater. **5**, 81 (1971).
- ⁸ *H. W. Lavendel*, Planseeber. Pulvermetall. **9**, Nr. 1/2, 80 (1961).
- ⁹ *H. H. Stadelmaier* und *G. Hofer*, Metall **18**, 460 (1964).
- ¹⁰ *Yu. B. Kuz'ma*, *T. I. Ciolkovsky* und *O. B. Baburova*, Neorg. Mater. **4**, 1081 (1968).
- ¹¹ *A. J. Bradley*, Proc. Phys. Soc. **47**, 879 (1935).
- ¹² *E. Möller*, Acta Cryst. **5**, 345 (1952).
- ¹³ *D. T. Cromer* und *D. Liberman*, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).