

Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen	Sonderband 2 Festschrift O. M. FRIEDRICH	239—264	Leoben 1974
--	--	---------	-------------

Die Struktur der Mischboride $(\text{Cr, Fe})_2\text{B}$ und $(\text{Cr, Fe})_5\text{B}_3$ in Edelmstählen und die Revision des zugrundeliegenden Teiles des Systems Cr-B*

Von Johann ROBITSCH (Kapfenberg/Leoben)

Mitteilung aus den Versuchsanstalten der Gebrüder Böhler & Co., AG, Edelmstahlwerke, Kapfenberg, Österreich

Zusammenfassung

Es wird die Struktur der Mischboride $(\text{Cr, M})_2\text{B}$ und $(\text{Cr, M})_5\text{B}_3$ besprochen und näher bestimmt. Die Daten (Netzebenenabstände und Intensitäten) für die röntgenographische Bestimmung dieser technisch wichtigen Phasen werden gebracht. Einige widersprechende Angaben im System Cr-B werden richtiggestellt.

Allgemeines zu den Boriden

Wie der Kohlenstoff und der Stickstoff tritt auch das Bor in Lücken der Metallgitter ein, wird aber nicht in demselben Umfang für Härtungszwecke verwendet, weil die Tendenz zur Bildung von selbständigen Verbindungen noch ausgeprägter ist als beim Stickstoff.

Die Boride können, vor allem in Form des im folgenden besprochenen Mischborides $(\text{Cr, Fe})_2\text{B}$, als Ausscheidungen die Härte austenitischer Cr-Ni-Stähle vom Typ 18/8 erhöhen und damit die Streckgrenze und Festigkeit steigern. In

* Teilabdruck aus der am 16. 2. 1972 vom Professorenkollegium der Montanistischen Hochschule approbierten Habilitationsschrift des Verfassers.

normalen Baustählen verbessern Spuren von gelöstem Bor die Durchhärthbarkeit und damit die Kernfestigkeit.

Ein Sondergebiet ist die Anwendung in Kernenergieanlagen für Abschirmungen und Reglereinrichtungen. Bor weist nämlich einen großen Wirkungsquerschnitt für Neutronenabsorption auf und wird daher solchen Stählen entsprechend zulegiert. Die durch Cr-Abbindung verminderte Korrosionsfestigkeit muß in Kauf genommen oder durch Legierungsmaßnahmen wieder verbessert werden.

Das System der Boride in Stählen ist keineswegs so geklärt, wie es der Wichtigkeit dieser Gruppe entspricht und die folgenden Arbeiten versuchen einen Beitrag hiezu zu leisten.

Die Stellung der Mischboride M_2B und M_5B_3 ($M = Cr, Fe$ u. a.) in Edelmetallen und die Revision der Chromboride

Zu Beginn der Arbeiten des Verfassers 1963 war es an Hand der Unterlagen (1) und (2) nicht möglich, einzelne der wichtigsten Mischboride aus Edelmetallen eindeutig zu bestimmen und ihren Strukturtypen zuzuordnen. Auch heute noch bestehen Widersprüche in den Neuauflagen der Werke (1) und (2) und es wird versucht, mit Hilfe der beiden folgenden Arbeiten an den angeführten zwei Mischboriden diese Widersprüche zu klären.

Da sich herausstellte, daß sich beide Mischboride an die Phasen des Rand-systemes Cr-B anschließen, dieses System selbst aber nicht geklärt ist, so stellen diese Arbeiten zugleich Beiträge zum System Cr-B dar, dessen Teilrevision hiermit weitergeführt werden kann.

Das Mischborid M_2B und seine Struktur

Das beherrschende Mischborid aus Edelmetallen mit hohen Borzusätzen ist M_2B , vorwiegend in Form eines $(Cr, Fe)_2B$ mit bis zu 50-Mol % Fe_2B . BUNGARDT bezeichnet dieses Borid noch 1963 in (3) als „unbekannt“. Zwar führt PEARSON in (1) ein „wahrscheinlich“ rhombisches Cr_2B mit den richtigen Zellenabmessungen nach (4) an, jedoch wurden keinerlei weitere Daten, die eine Bestimmung und sichere Zuordnung ermöglicht hätten, mitgeteilt.

Der Verfasser ist schließlich auf die russische Arbeit von EPELBAUM u. a. (5) aus 1958 gestoßen, der im System Cr-B ein Cr_2B anführt und mit Netzebenenabständen und Intensitäten belegt, das offensichtlich mit dem hier untersuchten M_2B gleichzusetzen war. Diese Arbeit (5) erwies sich auch weiterhin als äußerst ergiebig und ließ nur die Frage des Cr_3B_3 offen, das bei den Verfassern von

(5) ganz andere Röntgendaten lieferte als bei den Erstbearbeitern BERTAUT und BLUM in (6) aus 1953.

Es gelang dem Verfasser daraufhin, mit Hilfe von (5) alle zugänglichen Angaben der verschiedensten Stellen aufzulösen und befriedigend zu deuten. Diese Ergebnisse sind im firmeninternen Befund (7) zusammengefaßt worden und dienen seither im Verein mit den eigenen Diffraktometerdaten als willkommenes Hilfsmittel bei der Bestimmung der Boride innerhalb der Firma. Wir bringen anschließend die beiden maßgeblichen Vergleichstabellen aus diesem Befund mit den vorgeschlagenen Lösungen und den neuen Daten. Sie zeigen am besten die seinerzeit vorhanden gewesen Widersprüche (Tabelle 1, Tabelle 2).

Auch in der zusammenfassenden Tafel im Schlußabschnitt über die Revision der Chromboride werden die Daten nach PEARSON (1), 1958/I, der Fortschritt durch den Befund (7) und der Stand nach PEARSON (1), 1967/II, sowie durch die hier vorliegende Arbeit am Cr_5B_3 angeführt.

Die Gitterkonstanten des untersuchten M_2B mit rund 30 Metall % Fe sind um etwa 1 % kleiner als die Gitterkonstanten des reinen Chromborides und wurden leider mit einem Druckfehler in die Arbeit (8) übernommen, worauf hier ausdrücklich hingewiesen sei. Anschließend erschien 1964 in (9) eine verfeinerte Strukturbestimmung an einem $\text{Cr}_{0,9}\text{Fe}_{1,1}\text{B}$, die aber keine Aufnahme in die ASTM-Kartei finden konnte, weil darin, wie auch in (6) für das Cr_5B_3 , keinerlei Diffraktometerdaten mitgeteilt wurden.

Diese Beschränkung auf die bloßen kristallographischen Strukturdaten, wie Zellenabmessungen, Atompositionen, Raumgruppen usw., wie sie die Strukturberichte ausschließlich anführen, genügt heute für die technische Praxis nicht mehr. Es sind Mitteilungen auch unvollständiger Diffraktometerdaten (wie etwa d-Werte und Intensitäten allein) für die praktische Bestimmung vor allem im technischen Betrieb wichtiger und brauchbarer als die Anführung der kristallographischen Daten allein, wie dies die „Strukturberichte“ und auch Originalarbeiten (9) und (6) tun.

Das Mischborid $\text{M}_2\text{B}(\text{Cr}, \text{Fe}_2)\text{B}$ gehört demnach bis zu etwa 55 Metall % Fe zum Typ Mn_4B , D_{1t} , wobei aber neben den beiden Metall-Lagen 16e und 16f noch die Borlage 16e' voll besetzt ist und nicht nur zur Hälfte in statistischer Verteilung, wie im Mn_4B . Die Formel lautet dann M_2B statt M_4B und das noch in Pearson II/1967, (1), angeführte M_4B wäre aufzugeben. Das Mn_4B müßte nachgeprüft werden, ob es tatsächlich einen eigenen Typ darstellt, oder nicht auch dem Typ M_2B entspricht. Die Raumgruppe ist bei beiden Fddd , D_{2h}^{24} .

Vergleich der gefundenen Netzebenenabstände und Indizierung

Kapfenberg*) 2. 4. 1962 Debye-Sch.		Düsseldorf*) 1963 I Diffraktom.		Düsseldorf*) 1963 II Diffraktom.		Kapfenberg*) Juli 1964 Diffraktom.	
d	I	d	I	d	I	d	I
		3,645	82	3,653	st		
		2,918	9	2,925 2,832	sw sw	2,889	sw-mi
(2,500	ssw)						
2,266	st-mi	2,281	68	2,282	st	2,264	mi-st
2,218	sw						
2,068	sw-mi	2,092	48	2,093	mi	2,082	mi-st
2,005	st	2,026	100	2,028	st	2,014	sst
1,921	sw	1,938	20	1,941	sw	1,929	mi
		1,855	4				
		1,822	52				
		1,815	63?			1,815	mi
1,792	st	1,808	70	1,813	st	1,802	mi-st
1,620	mi	1,635	32	1,634	mi	1,629	mi
1,463	sssw	1,480	9	1,481	sw	1,476	sw
1,280	mi	1,291	18	1,288	mi	1,287	mi
1,239	mi	1,246	11	1,259	sw	1,247	sw
1,232	sw						
1,210	mi-st	1,213	70	1,214	st	1,212	st
						1,202	sw-mi
1,193	mi-st	1,199	23	1,200	sw	1,199	sw-mi
		1,180	7			1,181	ssw
1,146	mi	1,150	11			1,151	sw
1,117	mi	1,122	11			1,121	sw
(1,072	ssw)						
1,048	mi-sw	1,055	11	1,056	sw-mi	(1,060	sw)
,982	st-mi					,990	mi
,959	sw						
,932	st-mi						
,908	mi-st						

*) Gebr. Böhler u. Co. AG., Edelstahlwerke, Werke Kapfenberg, Österreich

zum M₂B

nach D 2h/18; alles Pulveraufnahmen von Isolaten; Å

TH Graz Juli 1964 Guinier		Kapfenberg*) 10. 8. 1964 Diffraktom.			M ₂ B hkl D 2h/18
d	l	d	l ₄	l ₁₁	hkl
3,665	30				400
3,560	30				111
2,929	40	2,905	6	0	311
2,834	5				021?
2,563	70				420
2,287	80	2,275	47	66	511
2,223	40	(2,174	2)	—	421
2,095	100	2,091	49	59	131
2,043	20	2,026	64	75	620
2,030	100	2,022	100	100	112
1,942	60	1,936	19	15	331
1,870	5				(312)
1,839	10				402
1,831	20	1,821	11	85	621
1,815	50	1,807	45	77	711
1,641	30				422
1,637	60	1,631	36	23	241
1,571	30				132
1,483	10	1,478	6	11	731
1,339	20				313
1,293	20	1,290	15	11	10.21
1,283					931
1,254	20	1,251	—	5	513
1,248	30	1,247	11	9	551
1,214	50	1,214	23	113	060
1,207	30				642
1,202	30	1,200	17	17	152
1,182	20	1,183	2	0	333
		1,151	9	9	751/460
		1,122	15	17	11.31
		1,070	0	2	13.1.1
1,058	60	1,055	11	5	062
		,990	17	19	371
		,958	9	6	553
		,935	19	17	14.02
		,932	0	2	172
		,915	2	0	734
		,912	11	18	753
		,902	4	4	280?

und Düsseldorf, BRD.

Vergleich der Netzebenenabstände verschiedener Quellen; alles Pulveraufalles

Epelbaum 58 CrzB, rhomb. D 2h/18 a = 14,7; b = 7,34; c = 4,29 Debye-Sch.		Krafft 60 CrzB (7) (nach Steinitz) Debye-Sch.		Krafft 60 MeB (7) kleinste Werte (R308/R309) Debye-Sch. (Hull-Kam.)	
d	I	d	I	d	I
3,665	sssw	3,65	sw	3,606	ssw
3,571	sssw	3,57	sw	3,528	sssw
		3,03	sssw		
2,940	ssw	2,93	mi	2,906	ssw
		2,71	sssw		
		2,503	ssw		
		2,381	sssw		
		2,356	mi		
2,296	mi	2,286	sst	2,269	st
2,109	st	2,107	ssst	2,085	sst
2,039	st	2,038	ssst	2,021	sst
		1,965	sw		
1,956	sw	1,9	50 mi	1,935	sw
1,838	sssw	1,841	mi	1,819	ssw
1,825	mi	1,821	st	1,804	st
		1,720	sw		
		1,678	ssw		
1,653	ssw				
1,645	mi	1,649	sst	1,631	st
1,493	ssw	1,489	sw	1,476	sw
		1,390	ssw		
		1,344	ssw		
		1,336	ssw		
1,303	ssw	1,300	st	1,292	mi
1,264	sw	1,263	st	1,250	sw
1,258	sw	1,256	st	1,247	st
1,244	sssw	1,240	sw		
		1,230	sw		
1,221	mi	1,224	ssst	1,214	sst
1,221		1,219	st		
1,212	mi	1,214	sst	1,205	ssw
1,209	ssw	1,209	st	1,201	miDo
1,206	ssw				
1,191	sw	1,192	miDo	1,182	miDo
1,172	ssw				
1,164	mi	1,165	sstDo		
1,160	mi	1,160	sstDo	1,155	miDo
				Fast ident. mit Kapfenberg 1964	

zum M₂Bnahmen von Isolaten oder massiven Sonderschmelzen (bei Epelbaum);
in A

Bungardt 63 M ₂ B (3) Debye-Sch. (Straum.)		Kapfenberg 64 M ₂ B (7) rhomb. D 2h/18 14, 57/7, 28/4, 25 Diffraktom.		Epelbaum 58 Cr ₂ B ₃ (5) Debye-Sch.	
d	I	d	I	hkl	
3,656	sw			400	
3,584	sw			111	
2,936	mi	2,905	6	311	3,075 ssw
					2,521 sw
					2,399 ssw
					2,376 mi
2,290	sst	2,275	57	511	
		2,174	2	421	
2,108	sst	2,091	54	131	2,112 mi
		2,026	70	620	2,041 mi
2,039	sst	2,022	100	112	1,975 st
1,951	mi	1,936	17	331	
1,843	mi	1,821	11/85	621	1,853 mi
1,821	st	1,807	45/77	711	
					1,726 mi
					1,679 ssw
1,651	sst	1,631	30	241	
1,490	sw	1,478	9	731	
		(1,339)	T. H.	313	(1,393) Bert
1,300	st	1,290	13	10.21	1,312 mi
		1,251	2	513	1,287 ssw
1,256	st	1,247	10	551	
					1,239 mi
					1,232 mi
		1,214	23/113	060	1,224 sw
1,218	st			060	
				642	
1,210	stDo	1,200	17	152	1,203 mi
				260	
		1,183	2	333	
				623	
				713	
		1,151	9	751	
		usf. wie Tab. 1 (10 weit. Lin.)			Do=Doppel- linie

Das Mischborid M_5B_3 und seine Struktur

Wie aus dem vorangegangenen Abschnitt zu entnehmen ist, bleibt als einzige wichtigere Frage noch die Struktur des Borides Cr_5B_3 offen. Da das Mischborid M_5B_3 des Verfassers ebenfalls eindeutig die Linien des Cr_5B_3 nach EPELBAUM (5) zeigte, konnte damit die Arbeit an dieser letzten Frage begonnen werden.

Die Schwierigkeit dabei ist folgende: nach der Arbeit von BERTAUT und BLUM (6) 1953 (weiterhin als BuB[6] bezeichnet), ist ein Typ eines Cr_5B_3 eindeutig festgelegt und in den Atompositionen bestimmt worden. Dieser Typ $D8_L$, tetr. $I4/mcm$, D_{4h}^{18} , $a = 5,46$ $c = 10,64$ Å, $c/a = 1,95$, $Z = 4$ Moleküle, Nr. 140, ist später für einige Verbindungen tatsächlich gefunden und in der ASTM-Kartei vermerkt worden. So werden z. B. $Fe_5(SiB_2)$, 19—627; $V_5(SiB_2)$, 12—110; oder $Mo_5(B,Si)_3$, 9—292 zwar ausdrücklich als Cr_5B_3 -Typen bezeichnet und mit allen Daten angeführt, jedoch sind weder bei BuB (6) noch anderswo Röntgendaten für das Cr_5B_3 selbst zu finden. Nur EPELBAUM bringt in (5) (weiterhin als Eb [5] bezeichnet) das bereits erwähnte nicht indizierte Diagramm einer tetragonalen Cr_5B_3 -Phase, die von den berechneten Soll-Werten nach BuB (6) stark abweicht, jedoch mit den Diagrammen des Verfassers übereinstimmt.

Der Verfasser konnte nunmehr nach sorgfältigen Messungen und Vergleichen sowohl seine Diagramme, als auch die Diagramme nach Eb (5) nach einer Zelle mit etwa $2a$, c nach dem Cr_5B_3 von BuB (6) befriedigend indizieren, was in der Tabelle 3 unter hkl $2a$, c angeführt ist.

Da nunmehr auch der Verfasser den Eindruck einer einzigen homogenen Phase hatte, wurde unter Außerachtlassung einiger schwacher und verwischener Linien zu Beginn des Diagrammes, die ungefähr einer Überstruktur mit $4a$, $2c$ entsprechen, versucht, die Struktur dieser Phase mit der Zelle $2a$, c neu zu bestimmen.

Die d -Werte und Intensitäten der Tabelle 3 stellen unkorrigierte Mittelwerte aus 6 Aufnahmen dar und stammen aus verschiedenen Proben und verschiedenen Isolaten. Die Diagramme sind sehr linienreich und zeigen außerdem noch zahlreiche schwache Reflexe, die im Untergrund verschwinden, so daß nur Reflexe verwendet werden, die sich mindestens in 4 Diagrammen wiederholten.

Tabelle 3

Diffraktometerdaten zum M_5B_3

d gem.	I	h k l 2a, c	d Ep (23)	I	h k l a, c	d CrB ASTM	I	h k l
4,916	7	0 0 2			0 0 2			
3,0166	10	2 2 2	3,075	ssw	1 1 2	2,78	40	1 1 0
2,7372	12	2 1 3						
2,5163	12	0 0 4	2,521	sw	0 0 4			
2,3648	16	4 0 2	2,399	ssw	2 0 2			
2,3287	46	4 2 1	2,376	mi	2 1 1	2,35	80	0 2 1
2,3143	25	4 1 2						
2,0996	18	2 2 4	2,112	mi	1 1 4	2,02	100	1 1 1
2,0027	12	1 0 5	2,041	mi				
1,9932	39	5 2 0				1,965	90	040/130
1,9520	100	4 2 3	1,975	st	2 1 3			
1,8975	9	4 4 0	1,928	ssw	2 2 0			
1,8397	17	4 0 4	1,852	mi	2 0 4			
1,7718	7	4 4 2			2 2 2			
1,7016	22	0 0 6/ /6 2 0	1,727	mi	0 0 6/ /3 1 0			
1,6787	12	6 0 2	1,679	ssw		1,63	40	041/131
1,6225	12	2 0 6						
1,5174	6	4 4 4			2 2 4	1,484	15	2 0 0
1,4345	6	4 0 6			2 0 6	1,465	25	0 0 2
1,3481	4	8 0 0			4 0 0			
1,3236	4	7 4 1				1,311	10	0 6 0
1,3004	10	8 2 0						
1,2928	4	8 0 2			4 0 2	1,297	15	1 1 2
1,2723	5	0 0 8			4 0 0			
1,2654	9	6 6 0			3 3 0	1,255	90	151/221
1,2465	18	8 3 1						
1,2406	10	2 0 8						
1,2216	10	6 6 2			3 3 2			

Tabelle 3 Fortsetzung M_5B_3

d gem.	I	h k l 2a, c	d Ep (23)	I	h k l a, c	d CrB ASTM	I	h k l
1,2113	6	2 2 8			1 1 8			
1,2014	11	8 4 0			4 2 0			
1,1918	7	8 0 4			4 0 4	1,196	20	0 6 1
1,1705	12	8 4 2			4 2 2	1,184	25	2 4 0
1,1560	5	4 0 8			2 0 8	1,175	100	042/132
1,1380	11	6 6 4			3 3 4			
1,1224	4	6 4 6						
1,0956	5	8 4 4			4 2 4			
1,0692	7							
1,0548	4	10. 2. 0			5 1 0			
1,0455	7							
1,0401	7	6 0 8						
1,0283	6	6 2 8			3 1 8			
1,0188	9	0. 0. 10			0. 0. 10			
1,0139	6	6 6 6			3 3 6			
0,9999	5	2. 0. 10/ /10. 4. 0						
0,9811	8	10. 4. 2						
0,9743	13	10. 2. 4			5 1 4			
0,9655	7	6 4 8						
0,9566								
0,9502	9	8 8 0			4 4 0			
0,9306	16	10. 4. 4						
0,9282	10							
0,9247	8	8 0 8			4 0 8			
0,9210	10	10. 6. 0			5 3 0			
0,9047	11							
0,9003	9	6 6 8						

Siemens Kristalloflex IV; Co-K-Alpha, Fe-Filter; \pm einige mA bis mA/10 je nach dem Beugungswinkel θ . Einige verwaschene Überstrukturlinien wurden weggelassen.

h k l, 2a, c: vermeintliche, einwandfrei indizierbare Struktur mit Zelle 2a, c (= $M_5B_3 + CrB$).

h k l, a, c: Struktur des M_5B_3 -(Cr_5B_3) mit a = 5,37; c = 10,188 Å; c/a = 1,895; 4 Mol/Zelle; tetr. I4/mcm, D_{4h}^{18} , Nr. 140.

Positionen:

4 Cr_I in c mit (0, 0, 0; $1/2, 1/2, 1/2$) + (0, 0, 0; 0, 0, $1/2$)

16 Cr_{II} in L mit x = 0,164; z = 0,146

4 B_I in a mit (0, 0, 0; $1/2, 1/2, 1/2$) + (0, 0, $1/4$; 0, 0, $3/4$)

8 B_{II} in h mit (0, 0, 0; $1/2, 1/2, 1/2$) \pm (x, $1/2 + x$, 0; $1/2 + x$, \bar{x} , 0); x = 0,382

Tabelle 3 Fortsetzung

Analysenblatt zum M_5B_3 *Sonderschmelze 91226*

25,0 Cr; 67,7 Ni; 5,0 Fe; 2,07 B; Summe: 99,77

Isolat (Lösungsrückstand); nur Metallproportionen; Schmelze 91226, geglüht; Naßanalyse

79,5 Cr; 6,1 Ni; 1,2 Fe; Summe: 86,8

Mikrosondenanalyse; Sonderschmelze 91226, geglüht; nur Metallproportionen:

	Cr	Ni	Fe	Summe
Matrix	17,7	78,9	5,6	102,2
Borid 1	77,7	8,4	1,5	87,6
Borid 2	76,8	3,6	0,6	81,0
Borid 1 + 2	77,3	6,0	1,0	84,3

(berechnet)

Die naßanalytisch festgestellten Metallproportionen des Isolates entsprechen weitgehend den Metallproportionen der Summe der beiden Boride, wie sie von der Mikrosonde festgestellt wurden.

Röntgenanalyse: Matrix + Cr_5B_3 + CrB =

	Cr	Ni	Fe	B	Summe
Cr_5B_3 (M_5B_3)	79,0	8,5	1,5	11,0	100,0
CrB (MB)	78,6	3,7	0,6	17,1	100,0

berechnet als M_5B_3 und MB nach dem Mikrosondenbefund für „Borid 1“ und „Borid 2“.

Auch hier stimmen wiederum die Metallproportionen im gegebenen Rahmen sehr gut mit den Feststellungen der Mikrosonde und der Isolat-analyse überein. Die Übereinstimmung ist umso wertvoller, als die Analysen und Messungen unabhängig voneinander und noch vor der Klärung des Cr-B Phasensystems, bzw. vor der Röntgenanalyse durchgeführt wurden. — Für die Beistellung der Mikrosondenbefunde und der Analysen ist Herrn Dr. BLÖCH und Herrn Ing. REISENHOFER von der Fa. Böhler noch besonders zu danken.

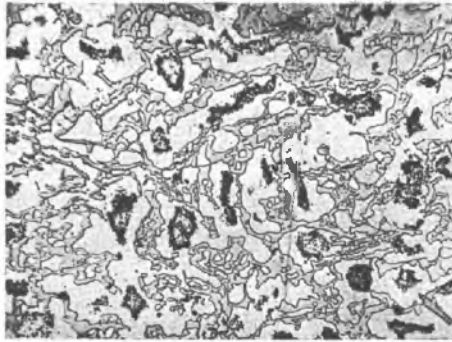


Abb. 1. Schmelze 91 226, 250fach, stark geätzt; neben der Matrix (weiß) sind deutlich die beiden Boride (grau und dunkel) in beträchtlichen und ungefähr gleich großen Mengen zu sehen



Abb. 2. Wie 1, jedoch geringere Vergrößerung. Die weißen Dendriten der Matrix treten deutlicher neben den beiden dunklen Boriden hervor

Die Strukturbestimmung am Mischborid M_5B_3

Aus den vorhin angeführten Gründen mußte versucht werden, die unbekannte Struktur mit der Zelle 2a, c mit größerem Einsatz und anderen Verfahren als bei BuB (6) zu bestimmen, um eine sichere Aussage gerade wegen der teilweisen Koinzidenz mit dem Typ Cr_5B_3 nach BuB (6) machen zu können. Die erste und wahrscheinlichste Annahme, daß es sich um eine Überstruktur mit regelmäßigen oder unregelmäßigen Fehlstellen in der zugrunde liegenden Zelle der Struktur a, c nach BuB (6) handelt, erwies sich bald nach den ersten Intensitätsrechnungen als nicht haltbar. Es ergaben sich viel zu kleine und anders verteilte Intensitäten für die Überlinien (gegenüber BuB) und nicht so hervorragende Intensitäten wie etwa (412)/25 oder (520)/39 nach Tabelle 3.

Es wurde daher unter der Annahme, daß gewisse Elemente der Struktur nach BuB (6) bestehen bleiben, wie etwa das Grundnetz oder gewisse Variationen desselben, versucht, die Zelle innen anders aufzubauen, bzw. versucht, aus den vermessenen Überlinien und neuen Intensitäten die neuen Atompositionen zu erschließen oder zu berechnen.

Bestimmung des Parameters z

Die Analyse der Auslöschungen in Tabelle 3 zeigt für die Struktur mit allen Überlinien (2a, c) folgende Bedingungen: OkL — (L für l, um die Verwechslung mit 1 zu vermeiden) — tritt nur auf, wenn $k + L = 2n$ und hhL tritt nur auf mit $L = 2n$. Das ergibt als höchstsymmetrische Raumgruppe $P4/mnc$, D_{4h}^6 , Nr. 128. Das ist eine ähnliche Raumgruppe wie beim Cr_5B_3 , nur daß in der allgemeinsten Lage nur 16 Atome, statt 32 wie bei $I4/mcm$ bestimmt sind, weil die Innenzentrierung wegfällt. Die Atome haben also etwas mehr Freiheit in der Platzwahl. Mehr Atome können natürlich auch nicht in die gleiche Zelle a, c hineingehen, aber es könnten durch geringe Lageänderungen und Ausfall einiger Atome ganz andere Lagen möglich sein.

Nun zeigt die Betrachtung des Strukturfaktors der festgestellten Raumgruppe $P4/mnc$, daß sich unter Auswertung der Eigenschaften desselben ganz bestimmte Hinweise auf einzelne Parameter der Atomlagen ergeben, wenn man die gemessenen Intensitäten in Betracht zieht.

Der Strukturfaktor für $P4/mnc$ lautet nach (10) I 447

$$A = 8 \cos 2\pi Lz \cdot G \quad [1]$$

worin G eine Funktion von h , k , x und y bedeutet, die für $h = 0$ und $k = 0$ zu 2 wird. [1] vereinfacht sich daher weiter zu

$$A = 16 \cos 2\pi Lz \quad [2]$$

wenn man eine Reihe $00L$ auswählt. Da man nur Intensitätsverhalten betrachtet, darf man auch die Konstanten weglassen, so daß schließlich die sehr einfache Funktion

$$A' = \cos 2\pi Lz \quad [3]$$

überbleibt.

Dieser Strukturfaktor ist nun mit den Intensitäten durch die verschiedenen Korrekturfaktoren nach Lit. (10) verknüpft nach

$$I = LPGH (\sum A' \cdot f \cdot T)^2 = LPGH \cdot F^2 \quad [4]$$

worin LP den Lorentz-Polarisationsfaktor, G den geometrischen Faktor und H die Häufigkeit bedeuten. f ist der Atomstreufaktor, der ungefähr der Ordnungszahl entspricht und T der Temperaturfaktor.

Alle diese Faktoren außer H , sind von ϑ , dem Beugungswinkel und damit indirekt von hkl abhängig. Betrachten wir aber nur einen kleinen Bereich, in dem die stärksten Intensitäten liegen, so kann man für Orientierungszwecke alle diese Faktoren außer der Häufigkeit als Konstanten ansehen und ebenfalls weglassen, so daß [4] zu

$$I = H F^2 \text{ und } F = \sqrt{I/H} = A'' \quad [5]$$

wird. Damit sind nun sehr einfach die gesuchten Intensitätsvergleiche aus Tabelle 3 abzuleiten.

A'' wurde für die $\Sigma A'$ gesetzt, weil sich die Summe aller A auf die Summierung über alle Atomgruppen bezieht. Hier soll aber vorerst ja nur eine einzelne Gruppe in allgemeiner Lage mit 16 Atomen nach der Raumgruppe $P4/mnc$ nach [2] betrachtet werden, bzw. ihr Platz, ihre Höhe z in der Zelle gesucht werden. Die Zelle a, c hat ja nach dem bekannten Volumen 4 Formeleinheiten Cr_2B_3 , das sind 20 Atome Cr und 12 Atome B . Die Zelle $2a, c$ hätte das 4fache. Die bisherige Bestimmung gilt unabhängig von a , da sie sich nur auf c und z bezieht und c bzw. z für beide Strukturen gleich ist. Die Benennung der Netzebenen ist dann für die Reihe 00L auch gleich, nämlich 002, 004 und 006 und für die Benennung von Netzebenen allgemeiner Lage werden meist beide Indizierungen ($2a, c$ und a, c) angeführt, z. B. 423/213, 421/211 usw. Der Einfluß der 4 restlichen Cr -Atome wird einstweilen vernachlässigt und ebenso die sehr geringen Beiträge der 12 Boratome.

Berechnen wir nunmehr die Intensitäten oder besser die Strukturamplitude A , so ergibt sich nach Gleichung [3], [5] und Tabelle 3 für die stärksten Intensitäten folgende Reihe

002	004	006	213	211					a, c
002	004	006	423	421	213	412	602	520	$2a, c$
7	12	22	100	46	12	25	12	39	I gem.
2	2	2	16	16	16	16	8	8	H
1,87	2,45	3,32	2,57	1,70	0,86	1,25	1,23	2,18	$\sqrt{I/H}$
0	31	45	36	29	(36	0	0	Max.)	$A, z =, 145$
56	74	100	77	51	26	38	37	66	$\sqrt{I/H} \%$
0	69	100	80	64	(80	0	0	Max.)	$A \%, z =, 145$

Die Reihe 00L wurde in der voranstehenden Tafel gleich erweitert, da sich A auch für Netzebenen allgemeiner Art hkL angeben läßt, wenn man G nach [1] kennt. Diese Größe G kann aber mit dem Maximum 2 (nach Gleichung [2]) angesetzt werden, wenn man maximale Intensitäten betrachtet, die sicherlich in den günstigsten Atompositionen erzielt werden.

(520) gehört eigentlich nicht mehr in diese Reihe, weil es nicht mehr von L und z abhängt, da ja bei (520) das Glied Lz in [1] stets das Maximum 1 ergibt und die Intensität somit nur mehr vom Glied G abhängt, das ausschließlich

von x , j , h und k bestimmt wird. (520) wurde nur als starke Intensität allgemeiner Lage und stärkste Intensität, die für die Zelle 2a, c kennzeichnend ist, dazugestellt.

Nun müssen noch die Werte unter der Reihe $\sqrt{I/H}$ erklärt werden. $\sqrt{I/H}$ stellt den Meßwert umgerechnet auf A" nach [5] dar. Die Reihe A, $z = 0,145$ stellt dagegen bereits den errechneten A-Wert dar, der aus Abb. 3 für $z = 0,145$ abgelesen wurde.

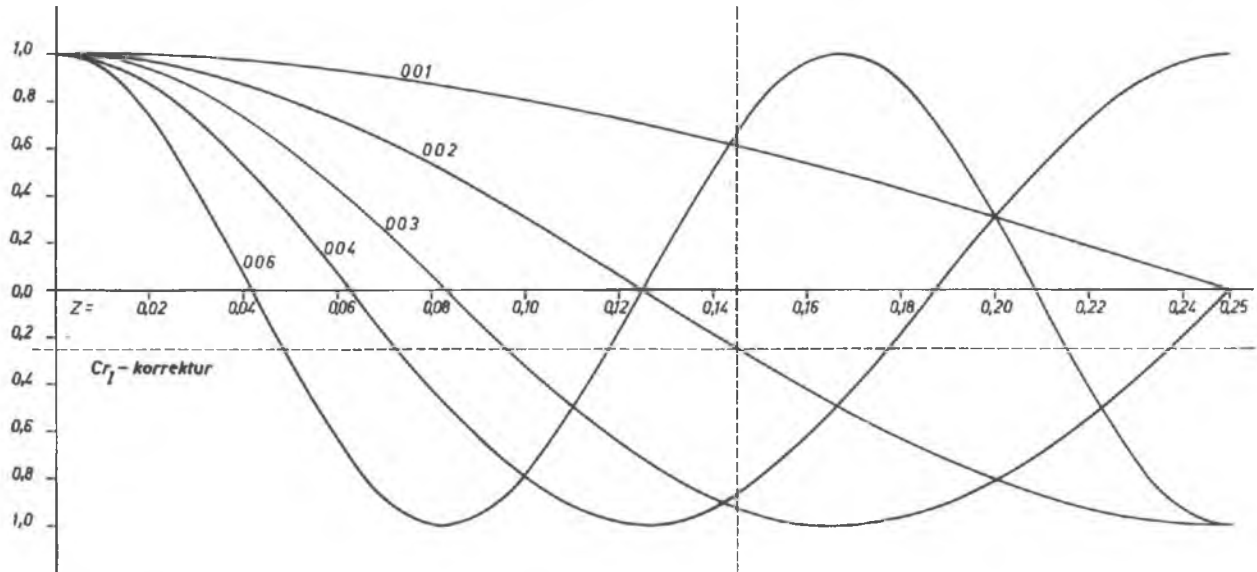
Die Abb. 3 enthält nichts anderes als die Intensitäten oder besser Strukturamplituden der angeführten Netzebenen, die eine allgemeine Lage von 16 Atomen in Raumgruppe $P4/mnc$ liefert, wenn sie von $z = 0$ in der Zelle zu $z = 0,25$ aufwärts wandert. Gezeichnet wurden hier nach [3] die Funktionen (= Intensitäten) für 00L = 002, 004, 006, aber auch nach [1] für $hk1$ und $hk3$, wobei G mit dem Maximum wie in [3] angesetzt wurde. Es sind also einfach die Winkelfunktionen [3] für $L = 1, 2, 3, 4, 6$ zu zeichnen gewesen, oder in anderer Schreibweise für $\cos(L \cdot 360^\circ \cdot z)$.

Diese Winkelfunktionen stellen also theoretisch berechnete Werte für die Intensitäten dar, die die betreffenden Netzebenen in verschiedener Höhe liefern. Es genügt die Darstellung bis $z = 0,25$ da sich z nach der Symmetrie der Raumgruppe bei $c/2$ wiederholt und zugleich nach $-z$ spiegelt. Es ist daher in Abb. 3 jenes z zu suchen, bei dem möglichst alle, zumindest aber die stärksten gemessenen Intensitäten der Tabelle 3 mit den gezeichneten Werten der Abb. 3 übereinstimmen.

Dies trifft nun weitgehend für ein $z = 0,145$ zu, wie aus Abb. 3 zu entnehmen ist und wie in der vorangegangenen Aufstellung im einzelnen ziffernmäßig dargestellt ist. Darin stimmen die Werte der beiden letzten Zeilen für die Netzebenen 004, 006, 213/423 und 211/421 und 211/421 bis auf einige Prozent überein. Die restlichen Unstimmigkeiten sind einerseits darauf zurückzuführen, daß ja sämtliche Korrekturfaktoren nach Gl. [4] vernachlässigt wurden oder daß etwa die Atome für die Netzebenen 213/423 und 211/421 keineswegs die angenommene optimale Lage für das Maximum des Faktors G nach [1] einnehmen müssen. Bei 002 handelt es sich um eine schwache gemessene Intensität bei der sich die betrachteten Intensitäten der Chromatome aufheben, jedoch kommen nunmehr offensichtlich die 12 Boratome in den optimalen Lagen a und h zur Geltung. Zusätzlich ist auch der vernachlässigte Lorentz-Polarisationsfaktor für diese Netzebene wesentlich günstiger und schließlich kann auch der Einfluß einer Fremdlinie eine Steigerung der vermessenen Intensität verursachen. Alle diese Linien gehören zur Struktur a, c .

Die restlichen Linien gehören sämtlich zur Struktur 2a, c und passen gar nicht mit dem Wert 0,145 für z zusammen. Für sie würde zumindest teilweise ein z von 0,07, 0,09 oder auch 0,22 passen, bei dem aber wiederum die Hauptintensitäten nicht passen würden.

Tafel 3a ; Bestimmung der Parameter z aus dem Strukturfaktor $F = \cos Lz$
 und den gemessenen Intensitäten $F = \pm \sqrt{I_H}$



$z = 0,145$ für $002, 004, 006, 213, 211 = a, c$
 $(z = 0,07, 0,095, 0,22$ für $213, 412, 602 = 2a, c)$

Cr_1 korrektur = Korrektur von $+\frac{1}{8}$ durch die
 Beiträge der Lage $4Cr_1$ in c (Grundnetz)

Das läßt bereits die Vermutung zu, daß wohl die Struktur a, c stimmt, die Struktur 2a, c aber nicht und daß die besonderen Linien der Struktur 2a, c, die Überlinien zur Struktur a, c nur zufällig zur Struktur a, c als solche Überstrukturlinien passen. Sie gehören demnach einer eigenen Phase an, die mit dem Cr_5B_3 nichts zu tun hat.

Bestimmung des Parameters x und y

Auch hier soll eine von der Bestimmung durch BuB (6) vollständig unabhängige Methode verwendet werden, die für beide in Frage kommenden Strukturen gilt und LIPSON in (11) folgt. Sie beruht auf den sogenannten "Strukturgraph's, die der Verfasser eher als Moduldiagramme bezeichnen möchte.

Dem Wesen nach ist es dasselbe Verfahren wie bei der Bestimmung des Parameters z, nur daß hier zwei Parameter bei ihrem Ablauf nach dem Strukturfaktor ein flächenhaftes Diagramm ergeben und die Diagramme für verschiedene Netzebenen auf durchsichtigen Pausen übereinandergelegt werden müssen, um gemeinsame Optima für die Atomlagen und Intensitäten zu finden.

Wiederum wird vom Strukturfaktor nach Gl. [1] ausgegangen, nur wird diesmal der Faktor G, der für beide in Frage kommenden Strukturen und Raumgruppen gleich ist, gezeichnet und z nach dem vorhin errechneten Wert als fest angenommen. z könnte auch beliebig sein, da dadurch der Faktor G nach $(\cos 2\pi Lz)$. G entsprechend dem cos-Faktor nur größer oder kleiner würde, jedoch würde unabhängig davon sein prinzipieller Ablauf nach den Moduldiagrammen für x und y nicht geändert werden. Für die Netzebenen der Reihe hko liefert allerdings $\cos 2\pi Lz = \cos 0$ stets den Maximalwert 1. Für Netzebenen allgemeiner Lage hkl mit maximalen Intensitäten kann aber $\cos 2\pi Lz$ ebenfalls maximal und die Lage der Atome nahe den optimalen theoretisch berechneten Parametern für x, y und z angenommen werden, so wie vorhin bei der Bestimmung von z der Faktor G für maximale Intensitäten maximal angesetzt wurde.

Reduziert man also wie vorhin den Strukturfaktor wiederum auf die zugrunde liegende Winkelfunktion, die nur etwas umständlicher ist als für den Parameter z, so kann man für jedes x, y-Paar einen A-Wert in einen Querschnitt durch die Zelle normal zu Z eintragen nach

$$A = G = f(\cos, \sin, x, y, h, k) \quad [6]$$

eine Funktion, die den Internationalen Tabellen (10) I, 446 und 458 zu entnehmen ist und maximal 2 erreicht.

Solche Moduldiagramme sind nun für sämtliche in der vorhin gebrachten Aufstellung verzeichneten Netzebenen mit den stärksten Intensitäten in den Abbildungen 6—13 gezeichnet worden. Sie können einerseits dazu verwendet werden,

um die Übereinstimmung der Atomlagen (Mittelpunkte der Atome) mit den Maxima der Diagramme zu überprüfen, oder andererseits, um aus der Übereinstimmung mehrerer Maxima in den Diagrammen der stärksten Intensitäten überhaupt erst eine optimale Atomlage neu zu erkennen und aufzufinden.

Wie bei der Bestimmung von z ist jene Atomlage zu suchen, die für die stärksten Intensitäten die gleichzeitige Übereinstimmung der Maxima in den Diagrammen ergibt, oder die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitätsverhältnissen.

Auch hier ergibt sich eindeutig gute Übereinstimmung für die Netzebenen 213/423 und 211/421 mit der zu erwartenden geringen Abweichung von der optimalen Lage; deutliche, wenn auch geringere Plusbeiträge für die Netzebenen 202/402 und 204/404, sowie 310/620 und 312/622 bei einem Parameter von rund $1/6$, der vor allem im Diagramm für die Maximalintensität und Netzebene 213/423 abzulesen ist.

Damit läßt sich aber bereits die gesamte Struktur zeichnen. Die weiteren Netzebenen der Struktur 2a, c zeigen ja wiederum keine oder nur mangelhafte Übereinstimmung sowohl untereinander als auch mit der Struktur der Abb. 4 oder der Abb. 5. Die Struktur der Abb. 4 war die einzige auffindbare Möglichkeit unter Beibehaltung gewisser Elemente der Struktur nach BuB (6) auf eine Zelle mit 2a, c zu kommen, jedoch entsteht dabei bereits eine fremde Raumgruppe, die nicht mehr mit den gefundenen Auslöschungen der Zelle 2a, c nach unseren Messungen vereinbar ist.

Damit waren wiederum die Überlinien der Struktur 2a, c auszuschalten und eine Zelle a, c festgelegt. Die verbleibenden Netzebenen der Zelle a, c zeigen nunmehr aber die Auslöschungen der Raumgruppe $I4/mcm$ ($h + k + l = 2n$, Okl mit $k = 2n$ und $l = 2n$, hhl mit $l = 2n$ und hk0 mit $h + k = 2n$). Damit ist eine allgemeine Lage mit 32 Atomen bestimmt, die aber nicht zutreffen kann, da in der Zelle ja nur 20 Cr-Atome Platz haben. Das Diagramm der stärksten Linie (213) weist nun eindeutig auf die spezielle 16er Lage L hin welche durch einen einzigen Parameter x voll bestimmt ist.

Daraus wäre wie bei der Bestimmung des Parameters z eine Zeichnung einfacher linearer Funktionen zur Bestimmung des Parameters x zu entnehmen, da ja jedes x bereits ein y festlegt (z. B. nach x , $y = 1/2 + x$), jedoch herrschen für die anderen speziellen Atomlagen dieser Raumgruppe andere Zusammenhänge zwischen x und y und es mußte ja die Bestimmung der Atomlagen bis hierher unabhängig von der Festlegung auf eine bestimmte Raumgruppe geschehen.

Nach Festlegung auf die Raumgruppe $I4/mcm$ und die Zelle a, c kann allerdings der Parameter x nunmehr auch nach der Raumerfüllung in dieser Zelle überprüft und genauer festgelegt werden und die ganze Struktur bis auf verbleibende 4 Atome Cr gezeichnet werden. Verlegt man diese in das Grundnetz in

die Lage c und setzt B in die verbleibenden Lücken ein, so kann damit die ganze Struktur bereits gezeichnet und gerechnet werden. Dies ist in Abb. 5 für 4 Zellen a, c geschehen und zwar bis zur Höhe $z = 1/2$, da sich von da ab die Lage spiegelsymmetrisch nach der Hauptspiegelebene m wiederholen.

Die Zeichnung und noch besser die Rechnung zeigt die typische Einmaligkeit einer richtigen Strukturauflösung mit voller Raumaussnützung und Auftreten der bekannten Atomdurchmesser in der gemessenen Zelle a, c. Die Koordinate x für die Lage Cr_{II} ergibt sich mit 0,164, z mit 0,146 und für die Unterbringung der Boratome in den verbleibenden Lücken ergibt sich ein x für die Lage B_{II} in h mit 0,382. Dabei beträgt der mittlere Atomabstand Cr-Cr 2,496, also nur um 1.10^{-3} weniger als die bisherigen Erfahrungswerte nach (10). Das ist zugleich ein Beweis für die Zuverlässigkeit der Extrapolation der Gitterkonstanten und der Diffraktometermessung überhaupt. Der Durchmesser des Boratoms ergibt sich mit 0,899 und liegt damit genauer fest als in den Tabellen. Der Durchmesser in Richtung $Cr_{II}-B_{II}$ ist um 0,1 Å, also recht viel kleiner, was bei Bor aber mehrfach vorkommt, da es bereits zu Ionenbindung hinneigt und durchaus auch asymmetrisch sein kann.

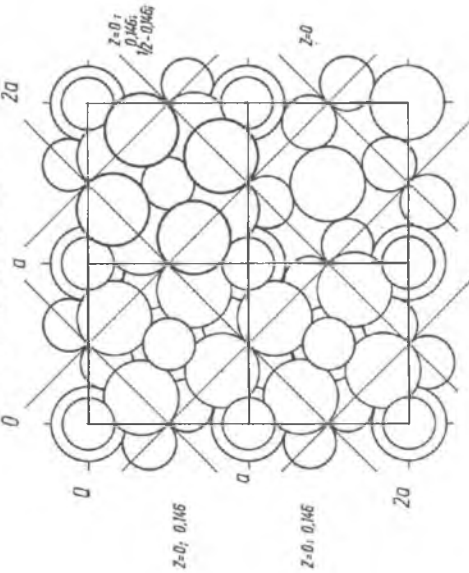
Die genauere Berechnung eines R-Faktors nach (10) muß der anschließend vorgesehenen Maschinenrechnung vorbehalten bleiben, die auch vielleicht die Frage klären kann, wie weit die Asymmetrie in Richtung $Cr_{II}-B_{II}$ auch dem Chrom zuschreiben ist. Die gute Raumerfüllung zu 99,9 % ist ja ein wesentlich zuverlässiger Beweis für die Richtigkeit der Strukturauflösung, bzw. der Strukturbestätigung, als der R-Faktor, der auf Vergleich der gemessenen und berechneten Intensitäten beruht.

Moduldiagramme [Strukturgraphs nach (11)] zum $M_5B_3-Cr_5B_3$; Abb. 6 bis 13

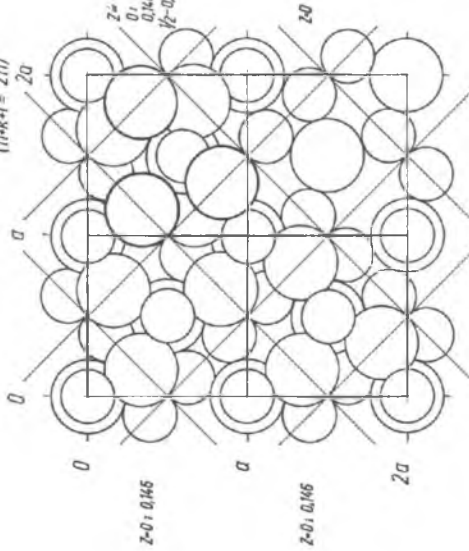
Beiträge des Strukturfaktors F für verschiedene Atomlagen in einem Querschnitt durch die Zelle normal zu Z für die Netzebenen mit den stärksten gemessenen Intensitäten. Die Linien geben Orte der Nullbeiträge, die schraffierten Felder Orte der Minusbeiträge und die hellen Gebiete Orte der Plusbeiträge an. Die Zeichen in den Plusgebieten stellen die Lage der Maxima in diesen Gebieten dar. Positionen in Minusgebieten können nach $I = F^2$ auch Beiträge zu den Intensitäten liefern, diese subtrahieren sich jedoch in der Summe der F von den hier stets vorhandenen Plusbeiträgen einzelner Atome. Die Beiträge des Bors sind vernachlässigbar. Seine Positionen werden durch die verbleibenden Lücken im Cr-Gitter bestimmt.

Die Diagramme werden als Pausen über die Strukturentwürfe in Abb. 4 und 5 gelegt und lassen die Beiträge einzelner Atome zur gemessenen Beugungsintensität erkennen. Daraus kann entweder die Übereinstimmung mit einer entworfenen Struktur abgelesen werden oder es kann eine günstigste Lage (ein gemeinsames Optimum für alle stärksten Intensitäten zugleich) überhaupt erst neu erkannt und gefunden werden.

Tafel 5; 4 Zellen a, c; $14/m\bar{c}m$; D_{6h}^{24}
 $a=5,375\text{Å}$; $c=10,388\text{Å}$; $c/a=1,95$ $Z=4$ Nr. 140



Tafel 4; Zelle $2a, c$;
 $14/m$; C_{6h} ; C_6 ; 87
 $(h+k+l=2n)$



Struktur des $M_6 B_8$ — $C_{6h} B_8$

Positionen: $4C_6$ in c

$16C_{2x}$ in l; $x=0,164$; $z=0,146$

$4B_2$ in a

$8B_3$ in h; $x=0,383$

$B_{12}(32) = C_{12}$ $x=0,166$; $z=0,15$; $a=5,46\text{Å}$; $c=10,64\text{Å}$.

B_8 $x=0,375$ (0,125); $\zeta/a=1,95$; $z=4$

Diese Struktur ist nicht verträglich mit den
 auftretenden Auslöschungen für $P4_3/mnc$ D_{6h}^{24} ; 128.

$(h+k+l)$: ohne Bedingung; okl: $k=2n$; $l=2n$.)

Positionen wie Zelle a, c jedoch nur 6 Atome
 je Teilzelle a, $c/2$ statt $8 = M_6 B_8$

Rechts unten: tiefste Lage $z=0$ links unten und
 oben 2. Lage $z=0,146$; Rechts oben 3. Lage: $z=1/2-0,146$.

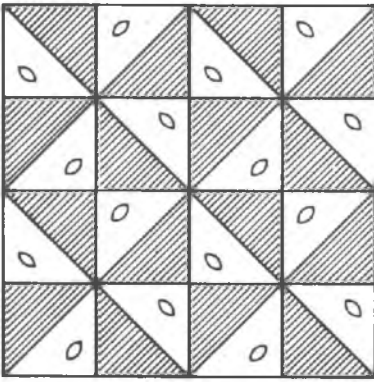


Abb. 6. Struktur a, c; (211) (213)

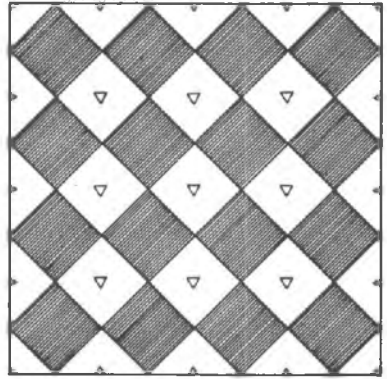


Abb. 7. Struktur a, c; (202) (204)

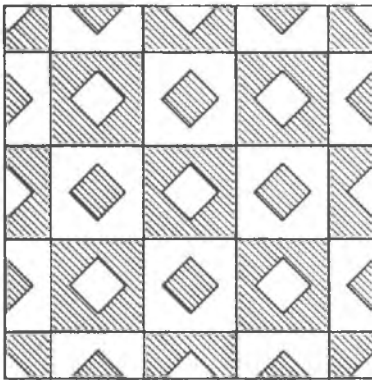


Abb. 8. Struktur a, c; (310) (312)

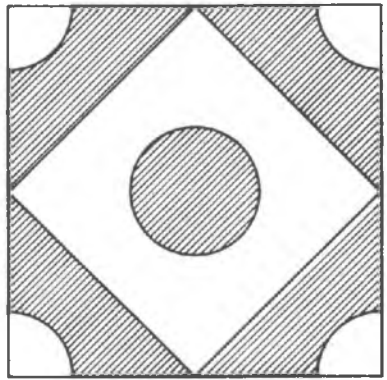


Abb. 9. Struktur 2a c; (213)

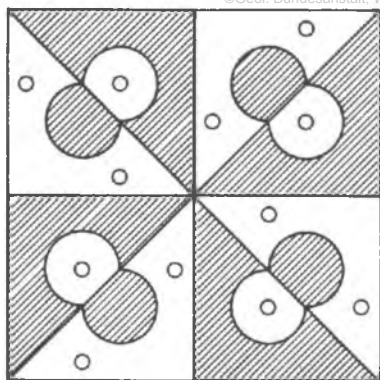


Abb. 10. Struktur 2a, c; (412)

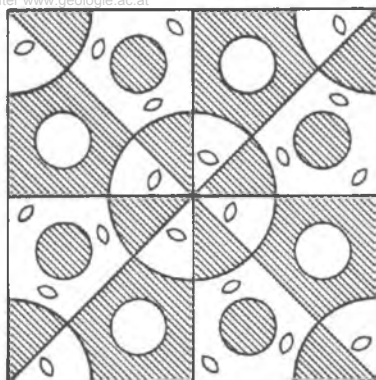


Abb. 11. Struktur 2a, c; (520)

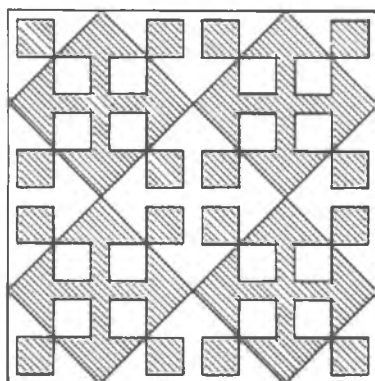


Abb. 12. Struktur 2a, c; (602)

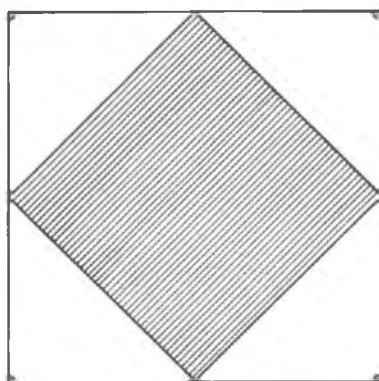


Abb. 13. Struktur 2a, c; (206)

Im vorliegenden Fall zeigen die Diagramme der Struktur a, c Übereinstimmung der Maxima an der Stelle der kennzeichnenden Lagen der allgemeinen Position Cr_{II} bei den Netzebenen (211), (213) und (310), (312), sowie Nullbeiträge für die Lage des Grundnetzes Cr_I . Für die Netzebenen (204), (202) dagegen liefert das Grundnetz Maximalbeiträge und die Lage Cr_{II} nur Nullbeiträge.

Die Diagramme der Struktur 2a, c andererseits geben weder Übereinstimmung der Maxima mit einer der gezeichneten (räumlich möglichen) Lagen, noch Übereinstimmung mehrerer Maxima für irgendwelche anderen, neuen Atompositionen. Sie gehören also nicht zur gezeichneten Struktur und auch zu keiner anderen gemeinsamen, noch nicht erkannten Struktur. Gelegentliche Plusbeiträge heben sich mit Minusbeiträgen auf.

Es ist daher trotz der guten und vollständigen Indizierbarkeit aller Linien nach einer gemeinsamen Zelle 2a, c bei unseren Proben und bei Epelbaum (5) diese gemeinsame Zelle 2a, c und die entsprechende Struktur aufzugeben und nur für den entsprechenden Teil der Linien die voll passende Struktur und Zelle a, c vom Typ Cr_5B_3 für das M_5B_3 anzunehmen. Damit ist auch zugleich der Typ Cr_5B_3 selbst mit ausführlichen Röntgendaten bestätigt worden. Die Überlinien gehören offensichtlich zu einer beigemengten Fremdphase und lassen sich nach Tabelle 3 auch fast vollständig mit tragbaren Abweichungen dem CrB zuordnen.

Die Ursache, daß bei EPELBAUM in (5) und beim Verfasser der Eindruck einer einzigen homogenen Phase mit stets gleichem Verlauf aller Intensitäten und mit durchaus möglicher einheitlicher Indizierung nach einer Zelle 2a, c entstand, kann darin liegen, daß es sich um eine eutektische Ausscheidung mit konstantem Mischungsverhältnis der beiden benachbarten Phasen Cr_5B_3 und CrB handelt. Eine chemische Unterscheidung ist kaum möglich, da das Cr_5B_3 89 Gew.% und die Mischung mit 50 Mol.% CrB 88 Gew.% Cr hat.

Die Revision der Chromboride und der Mischboride M-B

Da sich die Arbeiten an den Mischboriden auf die zugrunde liegenden Typen der reinen Chromboride verlagerten, läßt sich nunmehr auch die in den Arbeiten (5) usf. begonnene Revision der Chromboride fortsetzen. Zumindest helfen die hier gebrachten neuen Daten diese Revision zu sichern.

Die vorgeschlagene Neufassung des Systems $Cr-B$, sowie der wenigen Mischboride $M-B$ folgt in Kurzform in den angeschlossenen Tafeln.

Die Schwierigkeit liegt dabei einerseits in der Fülle der auftretenden Chromboride — wobei in der Tafel nur die in Edelmetallen wichtigen Boride der Stahlmetalle mit normalen Atomburchmesser angeführt sind und die Boride der Metalle mit großen Atomen (W, Mo, usw.) oder mit Nicht- und Halbmetallen (P, Si, usw.) weggelassen wurden — und andererseits in der damit

Tabelle 4
Cr-B (M-B), Einfache Systeme

M ₄ B	M ₃ B	M ₂ B	M ₂ B	M ₅ B ₃	M ₃ B ₃	MB	MB	M ₃ B ₄	MB ₂	MB ₄
D1 _f orh	D0 ₁₁ orh	D1 _f orh	C16 te	D8 _L te	— orh	B _f orh	B27 orh	D7 _b orh	C32 hex	— te
Mn ₄ B oF40	Fe ₃ C oP16	Mn ₄ B oF40	Al ₂ Cu tI12	Cr ₅ B ₃ tI32	—	CrB oC8	FeB oP8	Ta ₃ B ₄ oI14	AlB ₂ hP3	—
I. Stand nach Pearson (1) I 1958										
Cr ₄ B	Fe ₃ — (B, C)	Cr ₂ B? mon.?	Cr ₂ B Fe ₂ B Mn ₂ B Ni ₂ B Co ₂ B	Cr ₅ B ₃	Ni ₃ B ₂	CrB	FeB MnB NiB CoB	Cr ₃ B ₄	Mn ₃ B ₄	CrB ₂
II. Stand nach (5) Epelbaum 1958 und (7) Robitsch 1964										
= Cr ₂ B	„	Cr ₂ B	—	Cr ₅ B ₃ mit Überlinien Strukt.?	„	„	„	„	Cr ₃ B ₅	„
—		D1 _f	Fe ₂ B usw.						D7 _b Mn ₃ B ₄	
III. Stand nach Pearson (1) II 1967										
—	„ Ni ₃ B Co ₃ B eher	Cr ₂ B D1 _f	— Fe ₂ B usw.	Cr ₅ B ₃ D8 _L	Ni ₄ B ₃ orh+ + mon	„	„	Cr ₃ B ₄ D7 _b	„	CrB ₈ te
Mn ₄ B?		Mn ₂ B						Mn ₃ B ₄		
IV. Stand nach Robitsch 1971 (M ₅ B ₃ -Cr ₅ B ₃ -Struktur)										
—	„	„	— Fe ₂ B usw.	Cr ₅ B ₃ D8 _L sicher, u. CrB- Überlinien	„	„	„	„	„	„

Erläuterung in der folgenden Tabelle.

Tabelle 5

M-B; Mischsysteme

M ₁ B	M ₂ B	M ₃ B	M ₄ B	M ₅ B ₂	M ₄ B ₃	MB	MB	M ₃ B ₄	MB ₂	MB ₃
Letzter Stand; Einzelheiten zu den Strukturtypen nach der vorhergehenden Tabelle; angeführt werden nur die beteiligten Metalle										
D1 _f	DO ₁₁	D1 _f	C16	D ₈ _L	-tc	B _f	B27	D7 _b	C32	-tc
		CrFe	FeMn CoFe CoMn	CrFe		CrFe		Cr ₂ Ni		
<p>Ähnlich wie das M₃B mit Zementitstruktur wäre hier das Mischkarbid Fe₂₃ (B₃C₃)₆, kub. M₂₃C₆-Cr₂₃C₆-Typ, D8₄, cF116, anzuführen. Es wurden hier aber solche Karbidstrukturtypen, wie auch andere Boride mit großen Atomen (Mo, W usw.) und Boride mit Nichtmetallen (P, Si usw.) weggelassen, da sie in Edeltählen eine sekundäre Rolle spielen.</p> <p><i>Erläuterung:</i> In der Tabelle der einfachen Systeme folgen auf die Atomproportionen M-B in der 2. Zeile die Strukturtypen nach den Strukturberichten (12), in der 3. Zeile des Kristallsystem, in der 4. Zeile der Mustertyp nach Pearson (1) und in der 5. Zeile der Strukturtyp nach Pearson (1).</p> <p>Für die Zuteilung und Bestimmung ist in erster Linie der nach den Diffraktometerdiagrammen deutlich unterscheidbare Strukturtyp maßgebend. Die Unterschiede der chemischen Gewichtsproportion sind dagegen oft innerhalb der Fehlergrenze. Z. B. hat Cr₅B₃ 89 Gew.-% Cr und die in (5) und beim Verfasser vorhandene (eutektische) Mischung mit etwa 50 Mol.-% Cr₅B₃ und 50 Mol.-% CrB 88 Gew.-% Cr!</p> <p>Einige starke Linien sprechen bei M₂B, orth, für die Raumgruppe D_{2h}¹⁸, Cmca, nach (5) statt D_{2h}²⁴, Fddd, nach (9).</p>										

zusammenhängenden schwierigen Unterscheidbarkeit nach der Gewichtsproportion, aber auch in der starken Abweichung des Chroms von den anderen Übergangsmetallen (z. B. bildet es allein einen eigenen M₂B- und einen eigenen MB-Typ), sowie in der Fülle der einander widersprechenden Daten aus den Strukturbestimmungen an den vorwiegend niedrigsymmetrischen Strukturen.

Zusammenfassend läßt sich aber trotzdem sagen, daß in Edeltählen entweder der Cr₂B-Typ als (Cr,Fe)₂B-Mischtyp oder der Fe₂B-Typ als (Fe, Cr)₂B-Mischtyp vorherrscht. Nur in Sonderschmelzen treten noch der CrB-Typ als (Cr, Fe) B- oder (Cr, M)B-Mischtyp, oder der Cr₅B₃-Typ als (Cr, M)₅B₃-Mischtyp auf. In hoch Ni-hältigen Schmelzen bildet sich noch der seltene, aber sehr stabile und wohlkristallisierte Ni₃B-Typ mit Zementit-(Fe₃C)Struktur.

Die beigegebenen Tabellen zeigen einerseits die Entwicklung und andererseits den neuesten Stand einschließlich der wenigen Mischboride. Die Angaben können am besten nach dem umfassenden Handbuch von PEARSON (1) II 1967, ergänzt werden. Hier wurde der Blickpunkt vorwiegend auf die in Edeltählen auftretenden und vorherrschenden Boride gerichtet.

Dank

Der Verfasser dank der Firma *Gebr. Böhler & Co., AG, Edelstahlwerke, Kapfenberg*, für die Ermöglichung der Arbeit und die Freigabe der Ergebnisse. Im besonderen gilt dieser Dank Herrn Forschungsdirektor Prof. Dipl.-Ing. Dr. E. PLÖCKINGER, dem Leiter der Metallurgischen Direktion Herrn Direktor Dr. E. KRAINER und dem Leiter des Forschungslabors Herrn Dipl.-Ing. Dr. H. WEINGERL.

Schrifttum

- (1) PEARSON, W. B.: A Handbook of Lattice Spacings . . . , Pergamon Press, London 1958/I, 1967/II.
- (2) ASTM-Kartei: X-Ray Powder Data File, Set 1—18, American Society for Testing and Materials, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081, USA.
- (3) BUNGARDT, K. und LENNARTZ, G.: Archiv f. d. Eisenhüttenwesen, 34, (1963), 531—546, Düsseldorf.
- (4) ARONSSON, B. und ASELIUS, J.: Acta Che., Scand., 12, 1476 (1958).
- (5) EPELBAUM, W. u. a.: Žurnal Noorganiceskoj Khimii, 1958, 2545—52 (russisch).
- (6) BERTAUT, F. und BLUM, P.: Comptes rendus Acad. Sci. Paris, 236 (1953), 1055—56.
- (7) ROBITSCH, J.: Boride aus borhältigen, korrosionsfesten Stählen, Böhler Untersuchungsbeund 1939/64 vom 9. 10. 1964, Gebr. Böhler u. Co. AG, Edelstahlwerke, Kapfenberg.
- (8) ZITTER, H., WEINGERL, H. und MATZER, F.: Gefügeaufbau, technologische und Korrosionseigenschaften chemisch beständiger Stähle mit hohen Borgehalten, Radex-Rundschau 5 (1966), 304—311, Radenthein, Kärnten.
- (9) BROWN, B. E. und BEERNTSEN, D. J.: Acta Cryst., 17, 448, 1964. Nach Pearson II, 1298.
- (10) International Tables for X-Ray Crystallography, I/1952, II/1959, III/1962, Kynoch Press, Birmingham, England.
- (11) LIPSON, H. und COCHRAN, W.: The Determination of Crystall Structures, G. Bell u. sons LTD, London 1953.
- (12) Strukturberichte, Structure reports, Vol. 1—24 (1913—1960), Oosthoek's Uitgeversmaatschappij N. V., Domstraat 11—13, Utrecht, Netherlands.

Anschriften des Verfassers: Doz. Dr. Johann ROBITSCH
Leiter des Röntgenfeinstrukturlabors der
Gebr. Böhler & Co. AG, Edelstahlwerke
A-8605 Kapfenberg; derzeit
Montanistische Hochschule
Institut für Mineralogie und Gesteinskunde
A-8700 Leoben

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen](#)

Jahr/Year: 1974

Band/Volume: [SB 2](#)

Autor(en)/Author(s): Robitsch Johann

Artikel/Article: [Die Struktur der Mischboride \$\(Cr,Fe\)_2B\$ und \$\(Cr,Fe\)_5B_3\$ in Edelmetallen und die Revision des zugrundeliegenden Teiles des Systems Cr-B 239-264](#)