

Untersuchungen in den Systemen: V—B, Nb—B, V—B—Si und Ta—B—Si

Von

H. Kudielka, H. Nowotny und G. Findeisen

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien,
dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien
und der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee G. m. b. H., Reutte/Tirol

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juni 1957)

Mit Hilfe röntgenographischer Messungen werden die Boride von Vanadin und Niob untersucht, wobei eine neue Phase der ungefähren Zusammensetzung V_2B identifiziert wird, welche mit der entsprechenden Nb-Borid-Phase isotyp ist. Dieselbe Kristallart tritt auch im System: Ta—B auf. Die in der Literatur angegebene β' -Phase im Zweistoff: Nb—B erweist sich als NbO.

Im System: V—B—Si wird wie im analogen Mo-System die Existenz einer ternären T 2-Phase $Me_5(Si_{1/3}, B_{2/3})_3$ nachgewiesen¹; ihre Gitterkonstanten werden ermittelt.

Im Schnitt Ta_2Si — Ta_2B besteht ein geringes Lösungsvermögen der beiden Phasen ineinander. Durch Zusatz von 20 Mol-% Ta_2Si zu Ta_2B erhält man die oben erwähnte neue Kristallart.

Bei den Borid-Siliziden der Metalle aus der 4 a -, 5 a - und 6 a -Gruppe werden die Stabilitätsbereiche der T 1-, T 2- und D 8₂-Phasen miteinander verglichen.

In Fortsetzung der Arbeiten über hochschmelzende Silicoboride² wurden zunächst die Randsysteme V—B und Nb—B einer neuerlichen Betrachtung unterzogen. Bekannt sind hier die Phasen der stabilen

¹ Me bedeutet Metall.

² H. Nowotny, E. Dimakopoulou und H. Kudielka, *Mh. Chem.* 88, 180 (1957).

Diboride VB_2^3 und $\text{NbB}_2^{3,4}$, $\text{Nb}_3\text{B}_4^{4,5}$, seit kurzem auch V_3B_4^6 sowie die Monoboride VB^7 und $\text{NbB}^{4,5}$. Dagegen sind relativ wenig Daten über metallreichere Boride zu finden. Wie aus mehreren Untersuchungen hervorgeht^{8–12}, spielen geringe Mengen an kleinen Metalloiden (B, C, N, O) eine bedeutende Rolle bei der Stabilisierung ternärer bzw. quaternärer Phasen von Siliziden. Dieser Umstand ist besonders bei Vanadin und Niob zu beachten, nehmen doch diese Elemente die kleinen Metalloide sehr leicht auf. In dieser Richtung liegen auch die Schwierigkeiten bei derartigen Untersuchungen, da genügend reine Ausgangskomponenten im allgemeinen nicht zur Verfügung stehen.

Weitere Angaben über Niob-Boride finden sich bei *L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*⁴, die zwei weitere Phasen (NbB_n , NbB_m^{13}) im Bereich zwischen Nb und NbB beschreiben; doch ist keine davon mit Ta_2B (C 16) isotyp. Ein Teil der im Röntgenogramm von Nb—B-Proben (50 At.-% B, 21 Min. bei 1530° C) auftretenden Linien ließ sich durch Annahme eines kubischen Gitters mit $a_w = 4,21 \text{ \AA}$ indizieren. Eine solche Kristallart beschreiben auch *L. H. Andersson* und *R. Kießling*⁵ und bezeichnen sie mit β' . Darüber hinaus geben diese Autoren in 10 At.-% B enthaltenden Legierungen eine β -Phase an und schließen, daß β bei Raumtemperatur, dagegen β' bei hoher Temperatur beständig ist. Außerdem erhielten sie zwischen 25 und 35 At.-% B eine mit β'' bezeichnete Phase, die nach *Brewer, Sawyer, Templeton* und *Dauben*⁴ möglicherweise die nicht näher identifizierte Nb-reichere Kristallart NbB_m sein könnte. Dabei wird festgestellt, daß auch eine zu NbB_m isotype Phase TaB_m^{13} existiert.

Für unsere Versuche benützten wir die bereits in einer früheren Arbeit beschriebenen Ausgangsmaterialien. Beim Bor gelangte die reinere Sorte (mit 96,35% B) zur Anwendung.

³ *J. T. Norton, H. Blumenthal* und *S. J. Sindeband*, Trans. AIME 185, 749 (1949).

⁴ *L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton* und *C. Dauben*, J. Amer. Ceram. Soc. 34, 173 (1951).

⁵ *L. H. Andersson* und *R. Kiessling*, Acta Chem. Scand. 4, 160 (1950).

⁶ *D. Moskowitz*, J. Metals 8, 1325 (1956).

⁷ *H. Blumenthal*, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2942 (1952).

⁸ *H. Nowotny, E. Parthé, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. 85, 255 (1954).

⁹ *L. Brewer* und *O. Krikorian*, UCRL 2544, University of California (1954).

¹⁰ *E. Parthé, H. Schachner* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. 86, 182 (1955).

¹¹ *H. Nowotny, B. Lux* und *H. Kudielka*, Mh. Chem. 87, 447 (1956).

¹² *R. Kieffer, F. Benesovsky* und *B. Lux*, Planseeber. 4, 30 (1956).

¹³ Die Phasen wurden von *F. W. Glaser*¹⁴ ohne nähere Begründung als Nb_2B und Nb_3B zitiert, bzw. TaB_m als Ta_3B .

¹⁴ *F. W. Glaser*, J. Metals 4, 391 (1952).

Die Metalle wurden vor dem Einsatz zwecks leichterer Pulverung im Wasserstoff versprödet¹⁵. Beim Tempern in Argon verschwindet das Hydrid; dafür bilden sich im Falle des Vanadins geringe Mengen von V_3N und einer in der Literatur als V_nO , möglicherweise $V_n(O, N)$ beschriebenen Phase^{16, 17}. Nach Glühbehandlung des hydrierten Niobs entstanden Nb_2N und NbO sowie ein Niob-Mischkristall, dessen Gitter durch Einbau von Sauerstoff und Stickstoff aufgeweitet war. Aus diesem Befund geht hervor, daß trotz Verwendung von „reinem“ Argon bei gleichzeitiger Getterung mit Vanadinpulver Sauerstoff und Stickstoff von den Proben außerordentlich leicht aufgenommen werden.

Die Herstellung der Proben für die Zweistoffe V—B und Nb—B erfolgte nach dem Heißpreßverfahren mit nachfolgendem Tempern (12 Stdn. 1600° C, bzw. 12 Stdn. 2000° C in Argonatmosphäre) im Wolframrohr-Kurzschlußofen. Einige Nb—B-Legierungen wurden ferner mittels eines Arcatom-Gerätes niedergeschmolzen; das Schmelzen im *Kroll*-Ofen gelang dagegen nicht vollständig. Bei den Schmelzproben war im Vergleich zu den heißgepreßten Proben außer merklichen Borverlusten stärkere Oxydation festzustellen.

Die Proben im Schnitt: $V_{(5)}B_{(3)}—V_5Si_3$ sowie die Legierung $Ta_{(5)}B_{(3)}$ wurden kaltgepreßt und in Argon gesintert (24 Stdn. 1450° C), während die Reihe: $Ta_2Si—Ta_2B$ nach dem Kaltpressen in Wasserstoff erhitzt wurde (12 Stdn. 1900° C, Pulver der Probenzusammensetzung als Getter).

Von sämtlichen Legierungen wurden *Debye-Scherrer*-Aufnahmen mit $CrK\alpha$ -Strahlung hergestellt.

Vanadin—Bor. In diesem System wurden 30 Proben untersucht. Bezüglich Struktur und Zusammensetzung fanden wir bei den Phasen VB_2 , V_3B_4 und VB Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen. Zwischen Vanadin und VB tritt jedoch ein weiteres Linienmuster auf, das auf eine bedeutende Stabilität des diesem zuzuordnenden Gitters hinweist. Sein Interferenzsystem, welches eine gewisse Ähnlichkeit sowohl mit der *T* 2-Struktur als auch mit dem *D* 8_3 -Typ zu erkennen gibt, tritt bei der ungefähren Zusammensetzung von 30 At.-% B am stärksten hervor. Die Ermittlung der Formel ist schon dadurch sehr erschwert, daß fast bei keiner Legierung völlige Gleichgewichtseinstellung vorlag. Die metallreichen Proben enthielten ferner noch geringe Mengen an vom Herstellungsprozeß stammenden Fremdphasen wie V_2C , V_3N und V_nO .

Niob—Bor. Die Untersuchung von ebenfalls 30 Proben liefert einen ganz analogen Befund. Im Einklang mit den schon bekannten Ergeb-

¹⁵ in dem versprödeten Niob z. B. liegt nur ein relativ kleiner Anteil Hydrid neben Metall vor.

¹⁶ A. U. Seyboldt und H. T. Sumsion, *J. Metals* **5**, 292 (1953).

¹⁷ N. Schönberg, *Acta Chem. Scand.* **8**, 221 (1954).

nissen steht das Auftreten von NbB_2 , Nb_3B_4 und NbB , deren Strukturen bereits bestimmt wurden sowie die Bildung einer von *Brewer, Sawyer, Templeton* und *Dauben*⁴ aufgefundenen Nb-reicheren Phase NbB_m . Einen Hinweis auf das Bestehen einer weiteren metallreichen Kristallart konnten wir allerdings nicht erhalten. Der Grund dafür könnte sein, daß alle Autoren, die sich mit diesem System beschäftigten, wohl zumindest sauerstoffhaltige Legierungen in Händen⁵ hatten. So konnten wir die von *Andersson* und *Kießling* als β' -Phase bezeichnete kubische Kristallart mit $a_w = 4,210 \text{ \AA}$, die offenkundig auch von *Brewer* und Mitarbeitern⁴ gefunden worden ist, eindeutig als NbO identifizieren. Demnach vermindert sich die Zahl der im System Nb—B vermuteten Phasen auf jeden Fall. Ein Teil der Linien, welche von den letztgenannten Autoren in der NbB_m enthaltenden Probe neben Nb und NbB aufgefunden wurde, stimmt zweifellos mit dem von uns festgestellten Muster überein; Analoges gilt für NbB_n .

Bei Proben zwischen 53,6 und 72,2 At.-% B beobachtet man an den Diboriddiagrammen eine Aufspaltung der Linien, die sich durch Annahme von jeweils zwei Diboridgittern mit verschiedenen Achsenverhältnissen erklären läßt. Die Bildung einer metastabilen niedrigersymmetrischen Phase läßt sich auf Grund des wechselnden Intensitätsverhältnisses der aufgespaltenen Linien bei verschiedenen Proben, das heißt wegen der wechselnden Mengen der Teilgitter, ausschließen. Es handelt sich demnach um die bei hochschmelzenden Stoffen häufig beobachtete Erscheinung, daß sich im homogenen Gebiet^{4, 5} dem Konzentrationsausgleich durch Diffusion merkliche Widerstände entgegenstellen, welche wir in unserem Falle durch einen ausgedehnten Glühprozeß (zusätzlich 12 Stdn. 2000° C, Argonatmosphäre) überwinden konnten; es entstand dann ein einheitliches Diborid. Das Achsenverhältnis nimmt im homogenen Bereich nach der Nb-Seite hin zu.

Wie beim System V—B war auch hier die Gleichgewichtseinstellung mangelhaft und es zeigten sich nicht zum eigentlichen System gehörende Phasen, wie $\text{Nb}_2(\text{N}, \text{C})$ und NbO. Die Konzentration des metallreichen Borids liegt ebenfalls bei etwa 30 At.-% Bor.

Wie bereits festgestellt⁴, liegt bei NbB_m und der entsprechenden TaB_m -Phase Isotypie vor. In einer Probe der Zusammensetzung $\text{Ta}_{(5)}\text{Si}_{(3)}$ läßt sich neben TaB, Ta_2B und Ta wieder das gleiche Linienmuster erkennen. Obwohl auch hier kein Gleichgewicht erreicht war, kann folgendes ausgesagt werden: Die drei metallreichen Phasen bei etwa 30 At.-% B in V—B, Nb—B und Ta—B sind isotyp, wobei auffällt, daß diese Kristallart bei V—B homogen erhalten werden kann, während dies bei Nb—B und Ta—B nicht der Fall war. Die Aufnahmen deuten außerdem auf eine vergleichsweise geringere Stabilität dieser Phase bei Nb—B und Ta—B hin.

Ta_2B-Ta_2Si . Es zeigt sich im Schnitt Ta_2B-Ta_2Si , daß obige metallreiche Boridphase erst bei Ta_2Si -Zusatz deutlich in Erscheinung tritt. Wie bei *Brewer, Sawyer, Templeton* und *Dauben*⁴ ist in Ta_2B -Proben stets neben dem C 16-Typ in geringen Mengen eine weitere Kristallart zu finden, welche der neuen Phase entspricht. In dieser Reihe enthält eine Legierung mit 4 Mol-% Ta_2Si bereits mehr von dem metallreichen Borid, während bei 20 Mol-% Ta_2Si dessen Linienmuster sehr stark zum Ausdruck kommt. Eine Stabilisierung durch Silizium erscheint

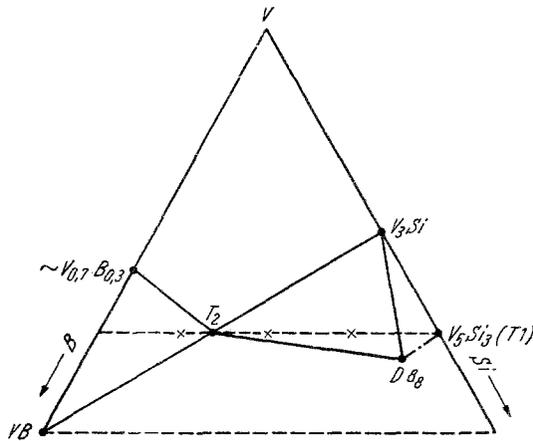


Abb. 1. Aufteilung der Phasenfelder bei: $V-VB-T 1$

dadurch nahegelegt. Über weitere in diesem Schnitt auftretende Kristallarten kann erst nach einer eingehenderen Untersuchung des Systems $Ta-Si-B$ berichtet werden.

$V-Si-B$. Die Gehalte an Bor und Silizium wurden in dem Schnitt $V_5Si_3-V_{(s)}B_{(s)}$ im Verhältnis 3 : 1, 1 : 1 und 1 : 3 variiert. Am interessantesten hierbei war die Feststellung einer $T 2$ -Phase, bei der das Verhältnis Si/B demjenigen von $T 2$ in $Mo-Si-B$ gleich ist (Schräglinienbeziehung). Für ein solches Verhältnis spricht auch die Aufteilung der Phasenfelder. Von einem geringen Anteil an V_3N abgesehen, enthält die Legierung der Zusammensetzung $B : Si = 3$ die $T 2$ -Phase und VB . Das metallreiche Borid tritt nur in sehr geringer Menge auf. Bei $B : Si = 1$ besteht Gleichgewicht zwischen $T 2$ und $D 8_8$, bei $B : Si = 1/3$ findet man $T 2$, V_3Si und $D 8_8$. Abb. 1 veranschaulicht die gegenseitige Lage der $V_5(Si, B)_3$ -Phasen: $T 1$, $T 2$ und $D 8_8$, wobei bemerkenswert ist, daß die ternäre $D 8_8$ -Struktur eine geringe Neigung zur Verschiebung in Richtung auf höhere Metalloidgehalte aufweist⁹. Der von *H. Nowotny*, *E. Parthé*, *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*⁸ eingehend untersuchte Substitutionsmechanismus des ternären kohlenstoffstabilisierten $D 8_8$ -

Mischkristalls im System Mo—Si—C kann auch dafür als Deutung herangezogen werden. Auf die Stabilisierung des $D 8_8$ -Typs durch Einbau von Bor wurde bereits früher aufmerksam gemacht¹¹. Die Auswertung der $T 2$ -Struktur (D_{4h}^{18}) der Zusammensetzung V_5SiB_2 einschließlich der Intensitätsberechnung¹⁸ geht aus Tabelle 1 hervor. Die Gitterkonstanten

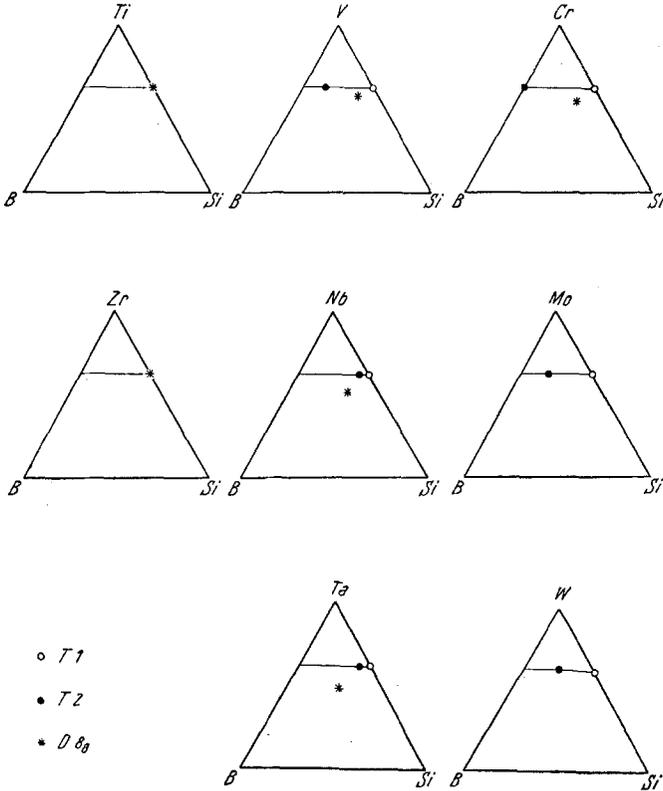


Abb. 2. Lage der T_1 -, T_2 - und $D 8_8$ -Phase in den Borid-Silizid-Systemen

ergaben sich zu: $a = 5,80 k X \cdot E$, $c = 10,77 k X \cdot E$, $c/a = 1,858$. Nachdem die Auswertung der $T 2$ -Phase aus einer Aufnahme einer nicht homogenen Legierung erfolgte, läßt sich wegen der Koinzidenzen kein sicherer Schluß auf eine etwaige Ordnung von Si und B ziehen.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse an den $Me_5(Si, B)_3$ -Phasen fördert bei vergleichender Betrachtung der Dreistoffe: Me—Si—B eine

¹⁸ Der Intensitätsberechnung wurden folgende Punktlagen und Parameter zugrunde gelegt: V in 4 (c) und 16 (1) mit $x_V = 0,160$ und $z_V = 0,143$; Si und B sowohl statistisch verteilt wie geordnet auf 4 (a) und 8 (h) mit $x_{Si-B} = 0,375$.

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von V_5SiB_2 ; $CrK\alpha$ -Strahlung

hkl	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$J_{\text{ber.}}$		$J_{\text{beob.}}$
			statistisch	geordnet	
002	45,3	—	1,2	0,1	—
110	78,1	77,8	0,2	0,6	ss
112	123,4	—	5,5	4,0	—
200	156,2	—	4,2	2,1	—
004	181,1	181,3	6,2	6,2	s
202	201,5	204,7	8,8	4,9	ss
211	206,6	206,8	32,2	36,1	st
114	259,2	260,7	25,2	37,2	mst
213	297,2	296,6	123,0	106,3	sst
220	312,4	311,1	8,7	1,1	s
204	337,3	337,2	32,5	39,8	st
222	357,7	—	1,1	0,2	—
310	390,5	393,5	46,7	50,5	st
006	407,5	408,0	11,8	8,4	sss
312	435,8	—	1,6	0,0	—
215	468,3	—	6,8	4,3	—
116	485,6	—	0,3	1,6	—
224	493,5	—	1,1	2,6	—
321	519,0	—	0,1	0,0	—
206	563,7	—	0,4	1,3	—
314	571,6	—	0,4	0,1	—
323	609,6	—	3,7	1,9	—
400	624,8	—	4,6	1,9	—
402	670,1	—	1,1	1,2	—
411	675,2	672,6	14,0	14,8	ms
330	702,9	700,2	10,5	13,4	ss
226	719,9	} 720,8	6,1	2,0	} ms
008	724,4		14,4	13,5	
332	748,2	—	4,9	3,7	—
217	750,0	750,0	44,5	52,0	mst
413	765,8	765,8	37,0	37,0	m
325	780,7	} 782,5	2,0	0,6	} m
420	781,0		16,5	21,5	
316	798,0	795,3	37,0	23,3	s
118	802,5	} 806,5	0,2	0,4	} m
404	805,9		31,0	47,0	
422	826,3	—	1,5	0,1	—
208	880,6	—	1,3	0,0	—
334	884,0	884,1	103,9	119,5	st
415	936,9	—	5,0	5,0	—
424	962,1	—	2,0	8,3	—
431	987,8	—	2,1	2,1	—

weitere bemerkenswerte Regelmäßigkeit an den Tag (Abb. 2). Man erkennt, daß von den drei Phasen $T1$, $T2$ und $D8_s$ stets die erstgenannte ($T1$) als Randphase Me_5Si_3 bzw. $Me_5(Si, B)_3$ auftritt, wobei

die Löslichkeit von Bor im $T 1$ -Typ bereits als Anzeichen für den Strukturwechsel aufgefaßt werden kann¹⁹. $T 2$ wandert auf der Linie $Me_{(5)}Si_{(3)}—Me_{(5)}B_{(3)}$; und zwar beim Übergang von der $5a$ - zur $6a$ -Gruppe zu höheren und bei zunehmender Periodenzahl zu niedrigeren Borgehalten. In der $4a$ -Gruppe existieren weder $T 1$ noch $T 2$, obwohl nach obigem Schema für den Fall Ti—Si—B ähnliche Verhältnisse bestehen könnten wie bei Nb—Si—B. Doch spielen hier sicher schon sehr geringe Mengen an den kleinen Metalloiden (O, N) eine für die Stabilisierung wesentliche Rolle.

Wie bereits erwähnt wurde, wandert die $D 8_8$ -Phase in dem Maße von der Zusammensetzung Me_5Si_3 in Richtung auf die Borecke hin, als Gruppen- und Periodenzahl zunehmen. Allerdings sind für das Bestehen dieser Struktur in den Systemen: Mo—Si—B und W—Si—B bisher keine Anzeichen gefunden worden. Es sei aufmerksam gemacht, daß sich innerhalb einer Gruppe $T 1—T 2$ einerseits und $T 1—D 8_8$ andererseits hinsichtlich des Borgehaltes gegenläufig bewegen; besonders gering sind die Unterschiede in den Zusammensetzungen der drei Typen im System Nb—Si—B.

Dieser Überblick über die Dreistoffe legt die Ansicht nahe, daß $T 1$ - und $T 2$ -Phasen der Zusammensetzungen Nb_5Si_3 und Ta_5Si_3 weniger Hoch- und Tieftemperaturmodifikationen als vielmehr binäre bzw. stabilisierte ternäre Phasen darstellen, wobei nicht nur bei Bor, sondern auch bei anderen kleinen Atomen, wie C, N und O, mit Stabilisierungseffekten zu rechnen sein wird. Demnach wäre die $T 2$ -Phase ähnlich wie $D 8_8$ eine durch Metalloide stabilisierte Kristallart.

Den Herren Direktor Dr. R. Kieffer und Dr. F. Benesovsky sei an dieser Stelle für stete Unterstützung und Förderung herzlicher Dank gesagt.

¹⁹ Wir benützen die Gelegenheit, auf einen Druckfehler in der Arbeit H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka¹¹ hinzuweisen: Gitterkonstante von Nb_5Si_3 ($T 2$) soll lauten $a = 6,557$ anstatt $a = 6,777$.