

# 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  $\beta'$ -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  $Me_5(Si_{1/3}, B_{2/3})_3$  nachgewiesen<sup>1</sup>; 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  $D$  8<sub>3</sub>-Phasen miteinander verglichen.

In Fortsetzung der Arbeiten über hochschmelzende Silicoboride<sup>2</sup> wurden zunächst die Randsysteme V—B und Nb—B einer neuerlichen Betrachtung unterzogen. Bekannt sind hier die Phasen der stabilen

<sup>1</sup> Me bedeutet Metall.

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

Diboride  $\text{VB}_2^3$  und  $\text{NbB}_2^{3,4}$ ,  $\text{Nb}_3\text{B}_4^{4,5}$ , seit kurzem auch  $\text{V}_3\text{B}_4^6$  sowie die Monoboride  $\text{VB}^7$  und  $\text{NbB}^{4,5}$ . Dagegen sind relativ wenig Daten über metallreichere Boride zu finden. Wie aus mehreren Untersuchungen hervorgeht<sup>8–12</sup>, 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*<sup>4</sup>, die zwei weitere Phasen ( $\text{NbB}_n$ ,  $\text{NbB}_m^{13}$ ) im Bereich zwischen Nb und NbB beschreiben; doch ist keine davon mit  $\text{Ta}_2\text{B}$  (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*<sup>5</sup> und bezeichnen sie mit  $\beta'$ . Darüber hinaus geben diese Autoren in 10 At.-% B enthaltenden Legierungen eine  $\beta$ -Phase an und schließen, daß  $\beta$  bei Raumtemperatur, dagegen  $\beta'$  bei hoher Temperatur beständig ist. Außerdem erhielten sie zwischen 25 und 35 At.-% B eine mit  $\beta''$  bezeichnete Phase, die nach *Brewer, Sawyer, Templeton* und *Dauben*<sup>4</sup> möglicherweise die nicht näher identifizierte Nb-reichere Kristallart  $\text{NbB}_m$  sein könnte. Dabei wird festgestellt, daß auch eine zu  $\text{NbB}_m$  isotype Phase  $\text{TaB}_m^{13}$  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.

<sup>3</sup> *J. T. Norton, H. Blumenthal* und *S. J. Sindeland*, Trans. AIME 185, 749 (1949).

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

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

<sup>6</sup> *D. Moskowitz*, J. Metals 8, 1325 (1956).

<sup>7</sup> *H. Blumenthal*, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2942 (1952).

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

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

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

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

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

<sup>13</sup> Die Phasen wurden von *F. W. Glaser*<sup>14</sup> ohne nähere Begründung als  $\text{Nb}_2\text{B}$  und  $\text{Nb}_3\text{B}$  zitiert, bzw.  $\text{TaB}_m$  als  $\text{Ta}_3\text{B}$ .

<sup>14</sup> *F. W. Glaser*, J. Metals 4, 391 (1952).

Die Metalle wurden vor dem Einsatz zwecks leichterer Pulverung im Wasserstoff versprödet<sup>15</sup>. 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<sup>16, 17</sup>. 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-

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

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

<sup>17</sup> N. Schönberg, *Acta Chem. Scand.* **8**, 221 (1954).

nissen steht das Auftreten von  $\text{NbB}_2$ ,  $\text{Nb}_3\text{B}_4$  und  $\text{NbB}$ , deren Strukturen bereits bestimmt wurden sowie die Bildung einer von *Brewer, Sawyer, Templeton* und *Dauben*<sup>4</sup> aufgefundenen Nb-reicheren Phase  $\text{NbB}_m$ . 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 Händen<sup>5</sup> hatten. So konnten wir die von *Andersson* und *Kießling* als  $\beta'$ -Phase bezeichnete kubische Kristallart mit  $a_w = 4,210 \text{ \AA}$ , die offenkundig auch von *Brewer* und Mitarbeitern<sup>4</sup> 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  $\text{NbB}_m$  enthaltenden Probe neben Nb und  $\text{NbB}$  aufgefunden wurde, stimmt zweifellos mit dem von uns festgestellten Muster überein; Analoges gilt für  $\text{NbB}_n$ .

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<sup>4, 5</sup> 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 festgestellt<sup>4</sup>, liegt bei  $\text{NbB}_m$  und der entsprechenden  $\text{TaB}_m$ -Phase Isotypie vor. In einer Probe der Zusammensetzung  $\text{Ta}_{(5)}\text{Si}_{(3)}$  läßt sich neben TaB,  $\text{Ta}_2\text{B}$  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.



Mischkristalls im System Mo—Si—C kann auch dafür als Deutung herangezogen werden. Auf die Stabilisierung des  $D_{8g}$ -Typs durch Einbau von Bor wurde bereits früher aufmerksam gemacht<sup>11</sup>. Die Auswertung der  $T_2$ -Struktur ( $D_{4h}^{18}$ ) der Zusammensetzung  $V_5SiB_2$  einschließlich der Intensitätsberechnung<sup>18</sup> geht aus Tabelle 1 hervor. Die Gitterkonstanten

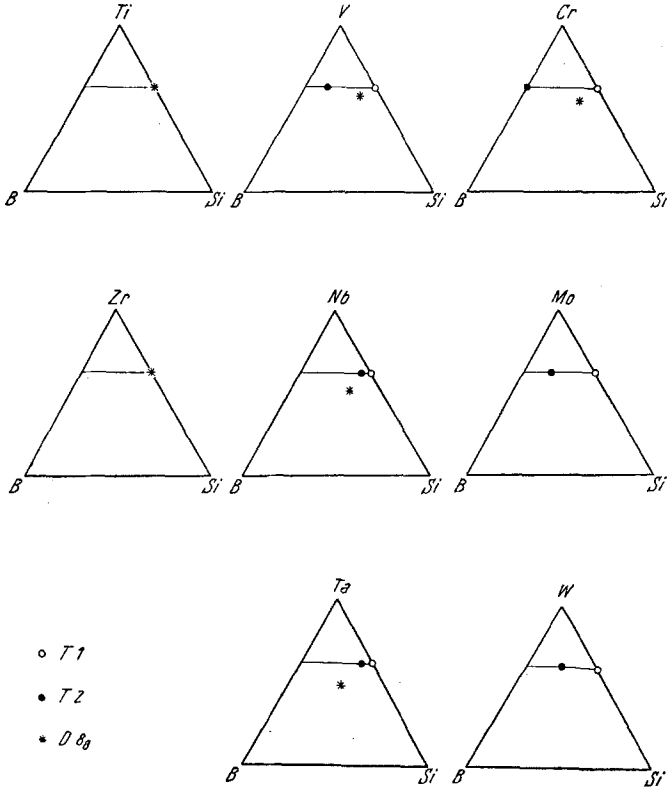


Abb. 2. Lage der  $T_1$ -,  $T_2$ - und  $D_{8g}$ -Phase in den Borid-Silizid-Systemen

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

<sup>18</sup> 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 kann<sup>19</sup>.  $T 2$  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.

<sup>19</sup> Wir benützen die Gelegenheit, auf einen Druckfehler in der Arbeit H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka<sup>11</sup> hinzuweisen: Gitterkonstante von  $Nb_5Si_3$  ( $T 2$ ) soll lauten  $a = 6,557$  anstatt  $a = 6,777$ .