

Untersuchungen in den Dreistoffsystemen: Molybdän-Silizium-Bor, Wolfram-Silizium-Bor und in dem System: VSi_2 — TaSi_2

Von

H. Nowotny, E. Dimakopoulou und H. Kudielka

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule,
dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien
und der Metallwerk Plansee GmbH, Reutte, Tirol

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Dezember 1956)

Die grundsätzliche Aufteilung der Phasenfelder des Dreistoffsystems: Mo-Si-B wird in einem Schnitt bei 1600° C gegeben. Es tritt eine ternäre $\text{Mo}_5(\text{Si}, \text{B})_3$ -Phase mit *T* 2-Struktur auf, welche mit Mo-MK, Mo_3Si , Mo_5Si_3 -*T* 1-Typ, Mo_2B und MoB im Gleichgewicht steht. Es existiert auch die isotype Kristallart im Dreistoffsystem: W-Si-B. Die Existenz eines borreichen Silicoborids wird wahrscheinlich gemacht. Silizium nimmt etwas Bor in fester Lösung auf. Zwischen VSi_2 und TaSi_2 besteht eine lückenlose Mischreihe.

Neben hochschmelzenden Siliziden der Übergangsmetalle wurden in neuerer Zeit auch Boride mit ähnlichen Eigenschaften hergestellt und deren Aufbau erforscht; die meisten strukturechemischen Arbeiten auf dem Gebiet der Metallboride stammen von R. Kiessling¹. Im Zusammenhang mit dem Auftreten ternärer Phasen² im Bereich der Metallsilizide bei 40 At.-% Si in Gegenwart geringer Mengen an kleinen Metalloiden begannen wir auch die Rolle des Bors zu studieren³. Mit Rücksicht auf die Bedeutung solcher Materialien als hochwarmfeste Cermets einerseits — ein besonderer Zunderschutz soll bei borhaltigen Siliziden durch

¹ Vgl. R. Kiessling, in Fortschr. chem. Forsch. **3**, 41 (1954).

² R. Kieffer, F. Benesovsky und B. Lux, Planseeber. Pulvermetallurgie **4**, 30 (1956).

³ H. Nowotny, B. Lux und H. Kudielka, Mh. Chem. **87**, 447 (1956).

die Bildung von Borsilikaten gegeben sein⁴ — und im Hinblick auf die kristallchemischen Beziehungen zwischen Siliziden und Boriden anderseits sollte daher der grundsätzliche Aufbau eines Metall-Silizium-Bor-Systems ermittelt werden. In ähnlicher Weise wurden bereits zahlreiche Kombinationen der Übergangsmetalle der 4 *a*-, 5 *a*- und 6 *a*-Gruppe (Metall-Si-C^{5,6}, Metall-Si-N⁶, Metall-Si-O⁶) studiert. Gegen Abschluß dieser Untersuchung gelangte uns eine Arbeit von *J. A. Stavrolakis*, *H. N. Barr* und *H. H. Rice*⁷ über Borid-Cermets zur Kenntnis, die unter anderem die Kombination Mangan-Silizium-Bor auf ihr Verhalten hinsichtlich von Warm- und Zunderfestigkeit prüften.

Herstellung der Legierungen

Es wurden für Molybdän, Wolfram und Silizium die gleichen Ausgangsmaterialien wie in früheren Untersuchungen³ eingesetzt. Für einen Teil der Proben benutzten wir *Degussa*-Bor (~ 83% B), für den Rest Bor (95,2% B) der Fa. *Norton*.

Nach Einwaage der Pulver in entsprechenden Verhältnissen und gründlicher Mischung wurden Preßlinge hergestellt, welche bei 1200° C in Wasserstoffatmosphäre⁸ 1 Std. gesintert wurden. Von den auf diese Weise gewonnenen Sinterproben wurde jeweils ein Teil (etwa 1/2 ccm) im *Kroll*-Lichtbogenofen unter Argon niedergeschmolzen. Das Tempern der geschmolzenen Legierungen geschah auf einer Unterlage, die aus der gesinterten Legierung gleicher Zusammensetzung bestand (Wolfram-Rohr-Kurzschlußofen, 12 Stdn., 1600° C, Argonatmosphäre³). Die Untersuchung der Legierungen erfolgte in erster Linie röntgenographisch; daneben wurden orientierende Schmelzpunktmessungen, Dichtebestimmungen und Gefügebeobachtungen ausgeführt.

Die Randsysteme

Molybdän-Silizium⁹ und Molybdän-Bor¹⁰ sind recht eingehend untersucht und bereits mehrfach beschrieben worden¹¹. Dagegen sind über das Paar Silizium-Bor nur wenig Angaben zu finden. *J. A. Stavrolakis*,

⁴ *O. E. Accountius*, *H. H. Sisler*, *T. S. Shevlin* und *G. A. Bole*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **37**, 173 (1954). — *H. M. Greenhouse*, *R. F. Stoops* und *T. S. Shevlin*, ebenda **37**, 203 (1954).

⁵ *H. Nowotny*, *E. Parthé*, *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, *Mh. Chem.* **85**, 255 (1954).

⁶ *L. Brewer* und *O. Krikorian*, AEC. UCRL 2544 Univ. of California (1954).

⁷ *J. A. Stavrolakis*, *H. N. Barr* und *H. H. Rice*, *Bull. Amer. Ceram. Soc.* **35**, 47 (1956).

⁸ *B. Lux*, *Planseeber. Pulvermetallurgie* **4**, 7 (1956).

⁹ *R. Kieffer* und *E. Cerwenka*, *Z. Metallkunde* **43**, 101 (1952). — *J. L. Ham*, *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.* **73**, 723 (1951).

¹⁰ *R. Steinitz*, *I. Binder* und *D. Moskowitz*, *J. Metals* **4**, 982 (1952).

¹¹ *R. Kieffer* und *P. Schwarzkopf*, *Hartstoffe und Hartmetalle*. Wien: Springer-Verlag. 1953.

H. N. Barr und H. H. Rice⁸ erhielten kompakte Preßlinge aus Silizium (99,8% Si) und Bor (97,6% B), die bei 1400° C in Heliumatmosphäre gesintert wurden. Mit Sicherheit wird in solchen Körpern immer nur Silizium nachgewiesen; diese Beobachtung trifft auch für handelsübliches Silicoborid zu. Da schon früher bis 1725° C keine Bildung von Silicoboriden gefunden werden konnte¹², verliefen die Versuche der genannten Verfasser, ein Silicoborid bei 1400° C herzustellen, naturgemäß ebenfalls negativ. Trotzdem ließ sich durch Gefügeuntersuchungen an gesinterten sowie heißgepreßten (1500° C) Proben neben Silizium und Bor noch eine dritte Phase nachweisen. Indessen wird angenommen, daß es sich bei dieser unbekanntenen Phase eher um ein Oxyd handelt, welches demnach auf

Tabelle I. Bezeichnung und Zusammensetzung der untersuchten Mo-Si-B-Proben

Nr.	Mo	Si	B	Nr.	Mo	Si	B
	in At. %				in At. %		
1	80	10	10	38	10	25	65
2	70	20	10	39	10	75	15
3	62	28	10	40	15	60	25
4	55,7	34,3	10	41	20	35	45
4a	45	45	10	42	20	15	65
5	33,3	56,7	10,0	43	60	—	40
6	25	65	10	44	53	—	47
7	25	50	25	45	47	—	53
8	40	40	20	46	40	5	55
10	64,3	14,3	21,4	47	40	15	45
11	70,0	10,0	20,0	48	48,5	48,5	3,0
14	57,5	7,5	35,0	49	62,5	18,75	18,75
15	45,2	19,2	35,6	50	65	7	28,0
16	32,5	32,5	35,0	51	55	15	30
17	32	18	50	52	55	20	25
18	37,2	7,8	55,0	53	60	20	20
23	59,6	35,4	5,0	54	57	25	18
24	53,3	31,7	15,0	55	45	40	15
25	50,2	29,8	20,0	56	43	35	22
26	47	28	25	57	38	35	27
27	44	26	30	60	60	6	34
28	40,8	24,2	35,0	61	57	10	33
31	—	5	95	62	72,5	5,5	22,0
32	—	10	90	63	57,0	15,0	27,5
33	—	15	85	64	60	22	18
34	—	20	80	65	75	15	10
35	10	5	85	66	62,5	25,0	12,5
37	10	10	80	67	66	24	10

¹² L. Brewer, D. L. Sawyer, D. H. Templeton und C. H. Dauben, J. Amer. Ceram. Soc. 34, 173 (1951).

die Verunreinigung des Bors zurückginge. Dagegen führt *C. F. Powell*¹³ ein Silicoborid unbekannter Zusammensetzung an, das als Niederschlag aus der Dampfphase bei Vereinigung von SiCl_4 und BCl_3 gewonnen wird. Dieses Silicoborid als SiB_n bezeichnet, weist mit 2750 ± 70 (Knoop, 100 g) eine beträchtliche Härte auf.

Der Schnitt durch das Dreistoffsystem Mo-Si-B bei 1600° C

Die Lage der von uns untersuchten Legierungen geht aus Tabelle I hervor. Die Proben Nr. 15, 26, 52, 53, 54 und 56 wurden sowohl im

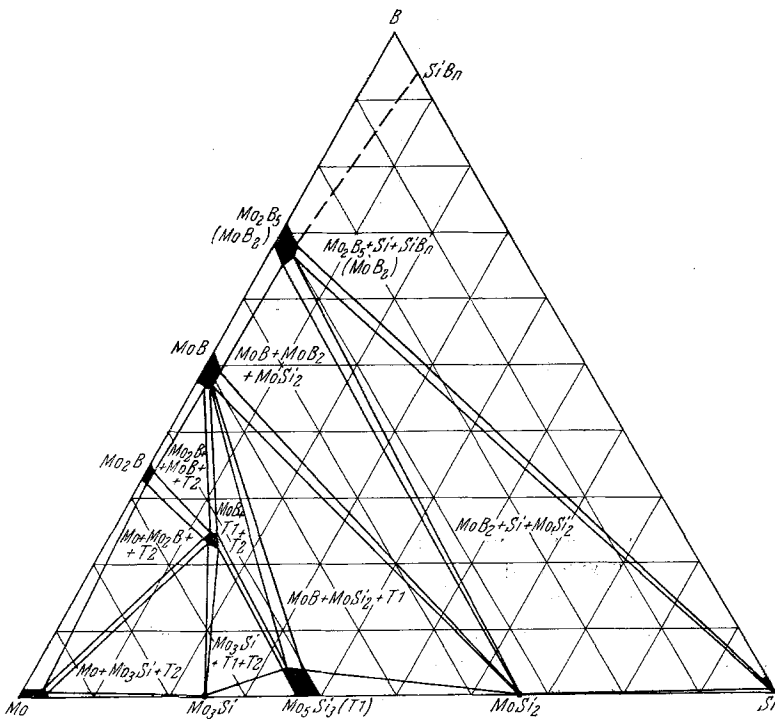


Abb. 1. Aufteilung der Phasenfelder im System Mo-Si-B (1600° C)

gesinterten wie auch im geschmolzenen und anschließend getemperten Zustände röntgenographiert. Im Falle von Legierung Nr. 26 und 56 besteht kein Unterschied im Aufbau zwischen getemperten Proben einerseits und den nach Schmelzen abgeschreckten andererseits; bei den restlichen Proben ist lediglich das Mengenverhältnis der beteiligten

¹³ *C. F. Powell* in *I. E. Campbell*, High Temperature Technology. New York: J. Wiley and Sons, Inc.; London: Chapman and Hall, Lim. 1956.

Kristallarten etwas verschoben. Demnach reichen wegen der stark exothermen Bildung der Boride bzw. Silizide bereits die niedrigen Sinter-temperaturen für eine weitgehende Gleichgewichtseinstellung aus. Die Zusammensetzung einiger Legierungen wurden zudem analytisch kontrolliert.

Der Aufbau des Dreistoffsystems ist durch das Auftreten einer ternären Kristallart im Teilbereich Mo-MoSi₂-MoB₂ (Mo₂B₅) gekennzeichnet. Die ternäre Phase mit der Idealformel „Mo₅(Si_{1/3}B_{2/3})₃“ steht im Gleichgewicht mit Mo-MK, Mo₃Si, Mo₅Si₃-MK(*T*1), Mo₂B- und MoB-MK; sie besitzt die von uns im Gebiet von M₅X₃-Phasen mehrfach aufgefundene, neu ermittelte *T*2-Struktur¹⁴. Der *T*2-Typ wurde bisher, bei reinem Nb₅Si₃, Ta₅Si₃, α-Ta₅Ge₃ beobachtet¹⁵ und die Isotypie von Cr₅B₃ mit der *T*2-Struktur wahrscheinlich gemacht¹⁶. Die ternäre Kristallart Mo-Si-B stellt daher ein Übergangsglied zwischen den Siliziden und Boriden der hochschmelzenden Übergangsmetalle dar¹⁷. Daß ein teilweiser Austausch von Silizium durch Bor in dieser Klasse von Verbindungen erfolgen kann, war bereits durch die vorausgegangene Arbeit³ gezeigt worden. In ganz analoger Weise drückt sich nämlich die Austauschbarkeit von Silizium und Bor in der Bildung der Mischphase von Mo₅(Si, B)₃ im *T*1-Typ, aber auch in geringem Umfang bei anderen im Mo-Si-B-System beteiligten Phasen aus. Bemerkenswerterweise löst sich etwas Bor in festem Silizium unter Gitterkontraktion (siehe weiter unten).

Die ternären Phasen Mo₅(Si, B)₃ und W₅(Si, B)₃ mit *T*₂-Struktur

Die Legierungen Nr. 10, 11, 49, 50, 60 und 61 enthalten als Hauptanteil die ternäre Kristallart Mo₅(Si, B)₃, wobei insbesondere in Probe Nr. 10 neben röntgenographisch gerade noch feststellbaren Anteilen an Mo₃Si praktisch nur die ternäre Kristallart vorliegt. Das Gefügebild (Abb. 2) bestätigt diesen Befund; außer der Matrix Mo₅(Si_{1/3}B_{2/3})₃ mit einer Mikrohärtigkeit von rund 1670 kg/mm² (50 g Belastung) erkennt man nur noch wenige Mo₃Si-Kristallite, die eine merklich geringere Mikrohärtigkeit aufweisen. Die Mikrohärtigkeit der ternären Kristallart liegt, wie zu erwarten, höher als jene der reinen Molybdän-Silizide, scheint aber auch diejenige der reinen Molybdän-Boride zu übertreffen, da *R. Kieffer*,

¹⁴ *E. Parthé, B. Luv und H. Nowotny, Mh. Chem. 86, 859 (1955).*

¹⁵ Verbindungen dieser Formel können auch als *T*1- oder *D*8₈-Typ auftreten bzw. durch Einbau geringer Mengen an kleinen Metalloiden stabilisiert werden.

¹⁶ *H. Nowotny, A. W. Searcy und J. E. Orr, J. Physic. Chem. 60, 677 (1956).*

¹⁷ Dieses Ergebnis wurde unabhängig von *B. Aronsson* gefunden; Herrn Dr. *B. Aronsson* danken wir bestens für seine briefliche Mitteilung.

F. Benesovsky und *E. R. Honak*¹⁸ für die härteste Phase Mo_2B einen Wert von 1660 kg/mm^2 (100 g Belastung) angeben. Desgleichen ist in

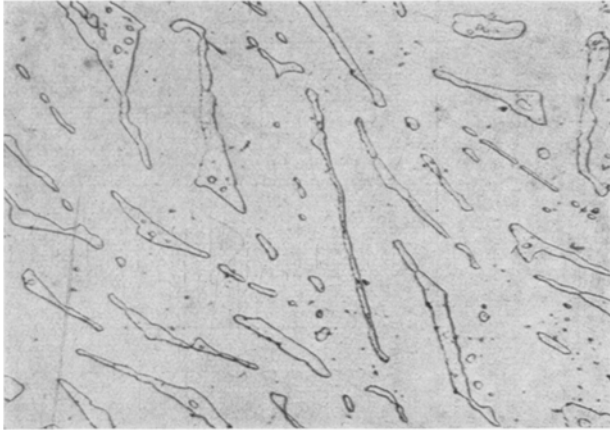


Abb. 2. Gefüge einer Mo-Si-B-Legierung mit 64,3 At.-% Mo, 14,3 At.-% Si und 21,4 At.-% B. Mo_2Si -Kristalle in der Matrix von T_2 ; 500fach

Abb. 3 (Gefüge der Legierung Nr. 50) die T_2 -Phase als Primärkristallart in überwiegender Menge neben dem Eutektikum $T_2 + \text{Mo}_2\text{B}$ zu sehen.

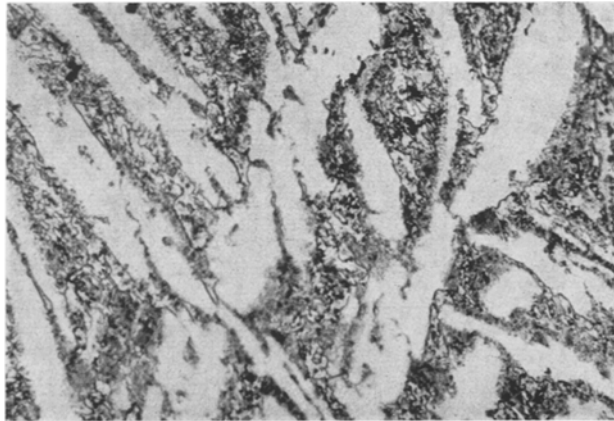


Abb. 3. Gefüge einer Mo-Si-B-Legierung mit 65 At.-% Mo, 7 At.-% Si und 28 At.-% B; 450fach

Die ternäre Phase besitzt einen homogenen Bereich, der sich auf Grund der Gitterabmessungen mehr in Richtung auf einen wechselnden Gehalt,

¹⁸ *R. Kieffer, F. Benesovsky* und *E. R. Honak*, *Z. anorg. Chem.* **268**, 191 (1952).

Tabelle 2. Auswertung der Pulveraufnahmen der ternären $Mo_5(Si, B)_3$ - und $W_5(Si, B)_3$ -Phasen mit $T'2$ -Typ. Cr-K α -Strahlung

(hkl)	Mo-Si-B				W-Si-B			
	$10^3 \sin^2 \theta$ gefunden	$10^3 \sin^2 \theta$ berechnet	Int.		$10^3 \sin^2 \theta$ gefunden	$10^3 \sin^2 \theta$ berechnet	Int.	
			geschätzt	berechnet			statistisch	geordnet
(002)	—	43,1	—	1,6	—	43,4	—	—
(110)	—	72,5	—	0,9	—	71,7	—	—
(112)	114,7	115,6	SSS	44,8	38,8	115,1	SSS	SSS
(200)	—	145,0	—	5,9	3,4	143,3	—	—
(004)	172,0	172,3	SS	37,8	38,8	173,6	SSS	SSS
(202)	192,2	188,0	—	45,2	35,6	186,7	—	—
(211)	192,0	192,0	m	167,2	188,0	190,0	—	mst
(114)	244,8	244,8	s	99,6	122,0	245,3	—	s
(213)	277,7	278,1	st	350,4	328,0	276,8	—	st
(220)	289,5	289,9	SS	34,4	40,0	286,6	—	SSS
(105)	—	305,5	—	—	—	307,1	—	—
(204)	317,6	317,3	m	120,8	134,4	316,9	—	mst
(222)	332,3	333,0	—	8,2	5,0	330,9	—	—
(310)	362,2	362,4	m	178,0	185,2	358,3	—	mst
(006)	387,5	387,7	SS—S	49,6	41,9	390,6	—	SS
(312)	—	405,5	—	7,3	2,4	401,7	—	—
(215)	448,0	450,5	SS—SSS	18,7	14,4	449,5	—	SS—SSS
(116)	—	460,2	—	—	—	462,3	—	—

(224)	—	462,2	—	3,0	5,2	—	—	460,2	—
(321)	—	481,8	—	5,8	4,0	—	—	476,6	—
(206)	—	532,7	—	0,5	1,6	—	533,1	533,9	sss
(314)	—	534,7	—	8,4	6,5	—	—	531,9	—
(323)	—	568,1	—	8,3	5,7	—	—	563,4	—
(400)	—	579,7	—	15,8	10,6	—	—	573,3	—
(305)	—	595,3	—	—	—	—	—	593,7	—
(402)	—	622,8	—	—	—	—	—	616,7	—
(411)	—	626,9	—	—	—	—	—	620,0	m
(330)	624,3	652,3	—	60,7	60,8	—	622,7	644,9	ss
(226)	677,6	677,6	—	43,1	36,2	—	646,2	677,2	sss
(008)	689,1	689,3	—	25,5	16,0	—	675,9	694,4	ss
(332)	693,8	695,4	—	45,7	45,5	—	693,8	688,3	sss
(217)	708,8	708,9	—	28,6	26,0	—	688,9	710,8	st
(413)	713,0	713,0	—	208,0	224,0	—	708,1	706,8	sss
(420)	724,4	724,8	—	85,6 k	136,0	—	719,2	716,6	—
(325)	—	740,3	—	62,6	72,0	—	—	737,0	—
(316)	—	750,1	—	2,0	—	—	—	748,9	—
(404)	750,7	752,2	—	137,8	112,0	—	748,5	746,9	sst
(422)	766,7	767,9	—	128,8	156,0	—	762,0	760,0	sss
(334)	824,2	824,6	—	9,8 k	5,5	—	820,1	818,5	sst
(208)	—	834,2	—	317,2	352,0	—	837,2	837,7	ss
(415)	—	885,4	—	—	1,1	—	881,9	880,4	sss
(424)	—	897,1	—	13,8	13,8	—	—	890,2	—
(431)	—	916,8	—	1,5	5,1	—	—	906,6	s
(510)	—	942,2	—	3,0	3,0	—	906,6	931,6	—
(406)	—	967,5	—	12,8	16,0	—	—	963,9	sss
(228)	973,0	979,2	—	48,0	47,2	—	964,2	981,0	s
(512)	986,0	985,3	—	138,0	166,0	—	979,7	975,5	ss
			—	162,4	98,4	—	975,5	975,0	—

Metall einerseits und Si + B andererseits, als auf ein variables Verhältnis Silizium : Bor erstreckt. Als Gitterkonstanten wurden in Legierung Nr. 10 die Werte $a = 6,001 \text{ k X E}$ und $c = 11,01 \text{ k X E}$ ermittelt. Das Diagramm gleicht bezüglich der Intensitäten praktisch vollkommen einer Aufnahme der $T2$ -Struktur von Nb_5Si_3 bzw. $\alpha\text{-Ta}_5\text{Ge}_3$. Der Intensitätsberechnung wurden die Parameter $x_{\text{MO}} = 0,160$, $z_{\text{MO}} = 0,143$ und $x_{\text{B}} = 0,375$ zugrunde gelegt (Tabelle 2), wobei sich der Wert von $z_{\text{MO}} = 0,143$ aus einer Parametervariation ergab; dadurch ließen sich vor allem beobachtete und berechnete Intensität des eindeutig fest-

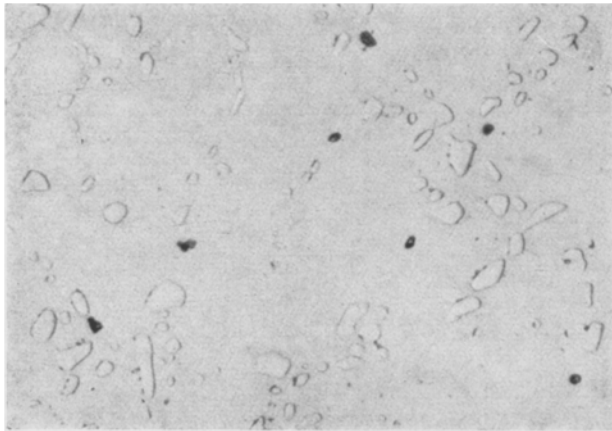


Abb. 4. Gefüge einer Mo-Si-B-Legierung mit 59,6 At.-% Mo, 35,4 At.-% Si und 5,0 At.-% B; 450fach

stellbaren Reflexes (215) in Übereinstimmung bringen. Interessant ist hier die grundsätzlich mögliche Aufteilung der Bor- und Siliziumatome auf zwei verschiedene Punktlagen, und zwar auf $8h$) und $4a$), entsprechend einer Idealformel $\text{Mo}_5\text{B}_2\text{Si}$. Der Fall einer solchen Teilordnung wurde berechnet und der statistischen Verteilung gegenübergestellt; eine Entscheidung läßt sich jedoch auf diese Weise kaum herbeiführen.

Wegen der kristalchemischen Ähnlichkeit von Molybdän und Wolfram untersuchten wir in dem entsprechenden Konzentrationsbereich einige W-Si-B-Legierungen, die nach dem gleichen Verfahren wie die analogen Mo-Si-B-Proben hergestellt wurden. Es konnte dadurch das Bestehen der analogen Phase nachgewiesen werden; die Auswertung eines Röntgenogrammes einer fast homogenen Probe mit 58 At.-% W, 27 At.-% B und 25 At.-% Si ist in Tabelle 2 mit aufgenommen ($a = 6,035$; $c = 10,97 \text{ k X E}$). Während das Verhältnis Si : B bei der ternären Mo-Si-B-Phase mehr bei 1 : 2 zu liegen kommt, scheint im Falle W-Si-B die Zusammensetzung durch $\text{W}_5(\text{Si}_{1/2}\text{B}_{1/2})_3$ besser

wiedergegeben zu sein. Dies ist im Hinblick auf die Stabilitätsverhältnisse der M_5X_3 -Phasen interessant, wie dies in einer Tabelle der Arbeit *E. Parthé, B. Lux* und *H. Nowotny*¹⁴ angegeben wurde. Der $T2$ -Typ ist bisher bei den reinen Siliziden und Germaniden der 5 a -Gruppe gefunden worden. In der 6 a -Gruppe existiert offensichtlich eine Systematik in der Reihenfolge: Cr_5B_3 - $Mo_5(B_{2/3}Si_{1/3})_3$ - $W_5(B_{1/2}Si_{1/2})_3$, wobei eine Stabilisierung der $T2$ -Struktur bei Wolfram mit mehr Silizium als beim Molybdän erfolgt. Beim Chrom gibt es bloß das reine Borid. Die Möglichkeit einer Aufnahme von Silizium in dieses Chromborid sollte deshalb eingehend geprüft werden. Man wird annehmen müssen, daß in der 5 a -Gruppe das Vanadin-Silizid ($T2$) ebenfalls durch Bor stabilisiert wird.

Wie bereits früher festgestellt, nimmt die $T1$ -Phase Mo_5Si_3 Bor unter Verkleinerung der Zelle auf. Bei $1600^\circ C$ ist die Löslichkeit etwas geringer als 5 At.-% B; die Gitterkonstanten liegen für diesen $T1$ -Mischkristall bei $a = 9,62$ und $c = 4,87 k X E$. Das Gefüge (Abb. 4) der Legierung Nr. 23 läßt neben der Matrix von T_1 etwas MoB erkennen. Eine nennenswerte Löslichkeit von Bor in $MoSi_2$ konnte auf röntgenographischem Wege nicht gefunden werden; auch weist eine Probe, in der gemäß Ansatz 10 At.-% Si im $MoSi_2$ durch Bor ersetzt werden sollte, eindeutig heterogenen Charakter auf. Hingegen sei in diesem Zusammenhang vorweggenommen, daß Aluminium nicht nur von $MoSi_2$ aufgenommen wird, sondern auch die ternäre Kristallart $Mo(Si, Al)_2$ mit $C40$ -Typ stabilisiert¹⁹. Eine geringfügige, an den Gitterparametern noch merkbare Löslichkeit von Silizium in Mo_2B und α -MoB wird beobachtet; der Einbau von Silizium erfolgt unter Zunahme der a - und c -Achsen. Insbesondere ist die Änderung des Verhältnisses c/a bei α -MoB an den Reflexen (217) und (10.13) in Cr-Aufnahmen gut erkennbar. Die Kristallarten β -MoB und Mo_3B_2 sind oberhalb $1600^\circ C$ beständig¹⁰, sollen daher im isothermen Schnitt (1600°) nicht auftreten. Im Einklang damit steht der Befund, daß eine Mo-B-Legierung mit 40 At.-% B selbst nach Abschrecken in der Hauptsache Mo_2B und MoB enthält; lediglich wenige schwache Linien des Röntgenogramms weisen auf das Vorhandensein einer weiteren Phase (Mo_3B_2) hin. β -MoB läßt sich durch Abschrecken stabilisieren und geht nach Tempern zweiphasig in die Tieftemperaturform α -MoB über. Die CrB-Struktur konnten wir bestätigen, wobei sich die von uns ermittelten Gitterkonstanten nur wenig von den bisher angegebenen Werten unterscheiden ($a = 3,12$, $b = 8,50$ und $c = 3,10_5 k X E$). In MoB_2 scheint Silizium unter Vergrößerung der Gitterparameter ein wenig löslich zu sein; allerdings ist dessen Abhängigkeit von der Konzentration in den homogenen Bereichen des Randsystems Mo-B selbst nicht genau bekannt.

¹⁹ Unveröffentlichte Untersuchungen im Teilsystem: $MoSi_2$ -Si-Al.

Da die Temperatur des hier untersuchten Schnittes etwa mit der eutektoiden Reaktion $\text{MoB}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{B}_5 + \text{MoB}$ zusammenfällt, tritt in den Legierungen einerseits MoB_2 und andererseits die Phase Mo_2B_5 auf. Aus der Tatsache, daß die borreichen Proben meist MoB_2 , die siliziumreichen Legierungen bevorzugt Mo_2B_5 im Gleichgewicht enthielten, kann man, wenn es sich nicht um Temperaturschwankungen handelt, auf eine erhöhte Stabilität des $\text{Mo}_2(\text{B}, \text{Si})_5$ -Mischkristalls schließen.

Zweifelsfrei ermitteln läßt sich das Zustandsfeld $\text{MoB}_2(\text{Mo}_2\text{B}_5) + \text{MoSi}_2 + \text{Si}$, wogegen die Ergebnisse im Teilbereich $\text{MoB}_2(\text{Mo}_2\text{B}_5)$ -B-Si

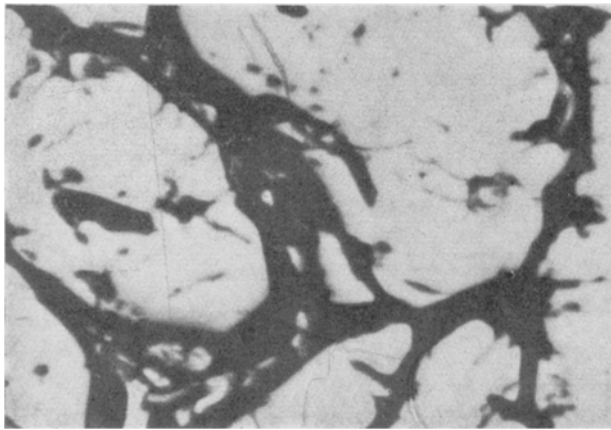


Abb. 5. Gefüge einer Si-B-Probe mit 95 At.-% B und 5 At.-% Si; 120fach

noch nicht in allen Einzelheiten gesichert sind. Der Grund hierfür liegt in der ungenügenden Kenntnis der borreichen Seite des Randsystems B-Si selbst. Die im *Kroll*-Ofen niedergeschmolzenen Bor-Silizium-Proben sowie borreiche Dreistofflegierungen wurden nicht nachträglich gegläht. Ein anderer Teil der in diesem Gebiet zur Untersuchung gelangenden Legierungen wurde durch Heißpressen gewonnen, doch dürften hier bereits die Verunreinigungen im Bor von störendem Einfluß sein. Im Randsystem B-Si sowie im gesamten Bereich MoB_2 bzw. Mo_2B_5 -B-Si tritt bis nahe gegen 90 At.-% B stets Silizium auf. So enthält eine Schmelzprobe, die laut Ansatz aus 80 At.-% B und 20 At.-% Si besteht, noch gut nachweisbares Silizium mit einer Gitterkonstanten $a_w = 5,395$. Aus diesem gegenüber jenem für Reinsilizium ($5,42 \text{ k X E}$) merklich verschiedenen Wert geht die Löslichkeit von Bor in festem Silizium hervor. Im Röntgenogramm zeigt sich dabei neben den Si-MK-Interferenzen ein Linienmuster, das bei der mit 95 At.-% B angesetzten B-Si-Legierung fast rein vorliegt. Nachdem das Streuvermögen des Siliziums beträchtlich

und dieses bei 95 At.-% B auftretende Diagramm weder mit einer der beiden bekannten Bormodifikationen zu identifizieren ist, liegt die Annahme für das Bestehen eines borreichen Silicoborides (SiB_n , $n \geq 10$) nahe. Der Regulus einer derartigen Probe, deren Schmp. bei etwa 2000°C liegt, hat metallischen Charakter; das Gefüge (Abb. 5) macht in der Hauptsache einen homogen, grobkristallinen Eindruck. Bezüglich der Erprobung solcher spezifisch außerordentlich leichten Körper als hochwarm- und zunderfeste Cermets sei auf die oben zitierte Stelle verwiesen⁷.

Es fehlt aber nicht nur der Anschluß von dieser Kristallart SiB_n nach dem reinen Bor, sondern auch die Identifizierung von weiteren Kristallarten, wovon eine sehr feinkristallin, eine andere relativ grobkristallin ist. Ob es sich hierbei um andere Bormodifikationen bzw. noch borreichere Boride oder um Phasen handelt, die durch die Anwesenheit von Verunreinigungen bedingt sind, können nur Versuche mit ganz reinem Bor erweisen.

Die Phaseneufteilung im System W-Si-B bei etwa 1700°C unterscheidet sich insofern, als die ternäre T2-Phase nicht mit Wolfram bzw. W-MK, sondern mit $\text{W}_2\text{B} + \text{T1}$ im Gleichgewicht steht.

Der quasibinäre Schnitt: VSi_2 - TaSi_2

Als Nachtrag zu einer ausführlichen Arbeit über Disilizidsysteme seien nachstehend die Daten für den quasibinären Schnitt VSi_2 - TaSi_2

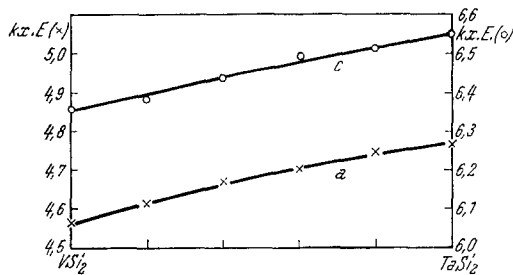


Abb. 6. Quasibinärer Schnitt: VSi_2 - TaSi_2

angeführt, welche das Bestehen eines lückenlosen Überganges zwischen diesen isotypen Disiliziden (C 40-Struktur) beweisen. Die Achsenlängen der Elementarzelle nehmen von VSi_2 nach TaSi_2 ziemlich gleichmäßig zu (Abb. 6). Proben mit 20, 40, 60 und 80 Mol.-% TaSi_2 wurden aus Pulvern von VSi_2 und TaSi_2 im Kroll-Ofen niedergeschmolzen; doch waren die dabei erhaltenen Reguli noch nicht im Gleichgewicht. Das VSi_2 -Gitter hatte zwar bereits TaSi_2 in fester Lösung aufgenommen, die diffuse Röntgenstreuung wies aber auf einen instabilen Zustand hin.

Daneben erkannte man noch unverändertes $TaSi_2$. Nach 12stünd. Glühung dieser Proben oberhalb $1300^\circ C$ erhielten wir jeweils einen homogenen Zustand, der sich durch scharfe Interferenzen auszeichnete. Ob bei tiefen Temperaturen eine Mischungslücke besteht, wurde nicht geprüft. Die raumchemische Bedingung für die Bildung einer lückenlosen Mischreihe ist günstig.

Den Herren Direktor Dr. *R. Kieffer* und Dr. *F. Benesovsky* danken wir bestens für die wertvolle Unterstützung, welche sie der Arbeit angedeihen ließen.