

Untersuchungen in den Systemen: Zirkonium—Bor— Kohlenstoff und Zirkonium—Bor—Stickstoff

Von

H. Nowotny, E. Rudy und F. Benesovsky

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität
Wien und der Metallwerk Plansee A. G., Reutte (Tirol)

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 2. August 1960)

Die Dreistoffe: Zr—B—C und Zr—B—N werden auf Grund von heißgepreßten bzw. im Lichtbogen geschmolzenen Proben mittels röntgenographischer Pulveraufnahmen sowie Gefügebeobachtungen untersucht. Die Aufteilung der Phasenfelder ist durch die Kristallarten der Randsysteme gekennzeichnet, d. h. es wird keine ternäre Phase gebildet. Die sehr stabile Diborid-Phase hat einen sehr geringen homogenen Bereich und nimmt praktisch weder Kohlenstoff noch Stickstoff auf. Zweiphasenfelder bestehen bei: Zr—B—C zwischen: ZrB₂—C und ZrB₂—B₄C. Im Falle: Zr—B—N sind die Verhältnisse im Zr-armen Gebiet durch die Felder: ZrB₂—BN und ZrN-Mk—BN unterhalb 1600° C gekennzeichnet. Bei dieser Temperatur reagiert in Übereinstimmung mit einem Befund von *L. Brewer* und *H. Haraldsen* ZrN mit BN zu Diborid und Stickstoff.

Die Phase ZrB₁₂ wird als Hochtemperaturphase bestätigt. In Zr-B-Legierungen mit etwa 50 At % B, die bei 1800° C geglüht wurden, tritt die B 1-Struktur mit einem Gitterparameter: $a = 4,647 - 4,677 \text{ \AA}$ auf, der merkwürdigerweise kleiner ist als jener von ZrC. Die meisten Befunde sprechen für eine Zr-reichere Zusammensetzung von „ZrB“; vor allem aber besteht eine erhebliche Löslichkeit von „ZrB“ in ZrC bzw. ZrN. Man findet, insbesondere bei: Zr—B—N, Gitterparameter, die einen weitgehenden Übergang von ZrN nach „ZrB“ vortäuschen. Die Proben sind jedoch im Mittelgebiet 50 At % Zr, 25 At % B, Rest (C oder N) stets heterogen (α -Zr-Mk + ZrB₂ + B 1).

Während die Dreistoffsysteme der 4 a- bis 6 a-Metalle des Periodensystems mit Bor und Silicium zum Teil recht ausführlich erforscht

sind, liegen über die entsprechenden Me—B—C- und Me—B—N-Systeme nur wenige Angaben vor. Zum System Zr—B—C zählen Untersuchungen von *F. W. Glaser*¹, der beim Heißpressen von Gemischen aus Zirkoniumhydrid bzw. Zirkoniumcarbid mit Bor bzw. Borcarbid stets die Bildung von Zirkonumdiborid beobachtete. Die Boride ZrB und ZrB₁₂ sind danach in Gegenwart von Kohlenstoff nicht beständig. Diese Angaben konnten von *L. Brewer* und *H. Haraldsen*² bestätigt und auch durch thermodynamische Berechnungen gestützt werden. Demgegenüber findet *G. V. Samsonov*³ bei der Umsetzung von ZrO₂ mit B₄C bzw. B₂O₃ und C bei Temperaturen von 2000 bis 2600 °C im Reaktionsprodukt Mischkristalle von ZrB und ZrC bzw. Gemische aus ZrB₂ und ZrC. An solchen Stoffen wurden auch Härtemessungen durchgeführt.

Über das System Zr—B—N finden sich nur Angaben bei *P. Schwarzkopf* und *F. W. Glaser*⁴, welche bei der Umsetzung von Zirkoniumcarbid mit Bornitrid stets das Diborid fanden. Beim Erhitzen von Gemischen aus Zirkonium mit Bor bzw. Bornitrid unter Stickstoff bei 1550 ° bis 2000 °C entsteht nach *L. Brewer* und *H. Haraldsen*² in erster Linie ZrB₂ und unter Umständen ZrN und BN. Bei Borunterschuß sollen feste Lösungen von ZrB und ZrN existieren.

Der Zweistoff Zr—B ist von *F. W. Glaser* und *B. Post*⁵ sowie von *W. Schedler*⁶ untersucht worden. Danach gibt es die Verbindungen ZrB, ZrB₂ und ZrB₁₂, wobei ZrB und ZrB₁₂ Hochtemperaturphasen sind. Das von *Schedler* aufgestellte Zustandsschaubild zeigt gegenüber jenem nach *Glaser* insbesondere im Verlauf der Liquiduskurve, in der Lage der Eutektika auf der borreichen Seite sowie bezüglich des Existenzbereiches von ZrB Unterschiede.

Das Randsystem Zr—C ist dagegen noch nicht vollständig untersucht worden. Es existiert offensichtlich nur die sehr hochschmelzende Verbindung ZrC, deren Homogenitätsbereich von mehreren Autoren^{7–10} bestimmt wurde. Über die Löslichkeit von Kohlenstoff in Zirkonium ist nichts bekannt.

¹ *F. W. Glaser*, J. Metals **4**, 391 (1952).

² *L. Brewer* und *H. Haraldsen*, J. Electrochem. Soc. **102**, S. 399 (1953).

³ *G. V. Samsonov*; In: Fragen der Pulvermetallurgie, Kiew 1959, S. 72/98.

⁴ *P. Schwarzkopf* und *F. W. Glaser*, Z. Metallkde. **44**, 353 (1953).

⁵ *F. W. Glaser* und *B. Post*, J. Metals **5**, 1117 (1953).

⁶ *W. Schedler*, Diss. Techn. Hochsch. Graz, 1952.

⁷ *J. S. Umanski*, Hartkarbide. Moskau 1947, S. 32/34.

⁸ *A. E. Kovalski* und *T. G. Makarenko*; In: Mikrohärte, Akad. Nauk SSSR 1951, S. 187.

⁹ *G. V. Samsonov* und *N. S. Rozinova*, Izv. Sekt. Fiz. Chim. Anal. **27**, 126 (1956).

¹⁰ *H. Nowotny*, *F. Benesovsky* und *E. Rudy*, Mh. Chem. **91**, 348 (1960).

Die Verhältnisse im Randsystem B—C sind trotz zahlreicher Arbeiten noch nicht ganz geklärt. Auf Grund der Angaben von *G. A. Meerson* und *G. V. Samsonov*¹¹ soll B_4C doch die einzige, hier bestehende Verbindung sein, während aus anderen Untersuchungen die Existenz mehrerer intermediären Phasen folgt. B_4C bildet sich peritektisch bei 2000° C.

Das Randsystem Zr—N wurde von *R. F. Domagala*, *D. J. McPherson* und *M. Hansen*¹² insbesondere auf der Zirkoniumseite studiert. Die Verbindung ZrN besitzt bei hohen Temperaturen einen ziemlich ausgedehnten Homogenitätsbereich; ausführliche Angaben fehlen aber.

Im Randsystem B—N wird die hexagonale Verbindung BN mit einem Schmelzpunkt von etwa 3000° C angegeben. Die kürzlich synthetisierte kubische Modifikation hat Diamantcharakter. Über die verschiedenen hexagonalen Formen von BN wurde vor einiger Zeit von *H. J. Milledge*, *E. Nave* und *F. H. Weller*¹³ berichtet. Die aus kubischem BN beim Erhitzen im Vakuum gebildete hexagonale Form ist nicht die normale, sondern eine graphitische.

System: Zr—B—C:

Probenherstellung

Folgende pulverförmige Ausgangsmaterialien wurden verwendet: Zirkoniumhydrid (Metals Hydride Corp., Hauptverunreinigung etwa 0,4% Sauerstoff), Bor 96proz. (Norton Comp., Rest: Oxyd und etwas Kohlenstoff), Ruß und Zirkoniumkarbid ($C_{\text{ges.}} = 12,33\%$, $C_{\text{frei}} = 1,46\%$, Gitterparameter = 4,696 Å). Der Sauerstoffgehalt der Ausgangsmaterialien spielt bei der Untersuchung keine Rolle, da er bei den hohen Reaktionstemperaturen sowohl durch Kohlenstoff als auch durch Bor entfernt wird. Die Herstellung der Legierungen erfolgt durch Heißpressen der gut gemischten Ansätze bei Temperaturen von 1400—2500° C. Dabei trat bereits Legierungsbildung ein und man erhielt verhältnismäßig dichte Körper. Insgesamt wurden etwa 100 Legierungen hergestellt, davon 30 in den beiden Randsystemen: Zr—B und Zr—C.

Die Homogenisierungsglühung der heißgepreßten Proben geschah in einem Wolframofen unter gereinigtem Argon bei Temperaturen von 1400° C; die Glühzeit bei den Proben, welche noch freies Zirkonium enthielten, betrug einheitlich 4 Stdn. Die Proben, die nur hochschmelzende Konstituenten, wie ZrB_2 , ZrC, B, B_4C und C enthielten, wurden bei 2000° C homogenisiert und anschließend mehrere Stunden bei der Gleichgewichtstemperatur von 1400° C gehalten. Eine Anzahl von Legierungen wurde auch im Lichtbogenofen unter Argon niedergeschmolzen. Die Untersuchung der Legierungen erfolgte hauptsächlich röntgenographisch durch Pulveraufnahmen mit Cu-K-Strahlung. Bei einigen Sinterlegierungen und Schmelzproben ergänzten wir diese Methode durch Gefügebeobachtungen.

¹¹ *G. A. Meerson* und *G. V. Samsonov*; In: Bor. Moskau 1958, S. 52/57.

¹² *R. F. Domagala*, *D. J. McPherson* und *M. Hansen*, J. Metals 8, 98 (1958).

¹³ *H. J. Milledge*, *E. Nave* und *F. H. Weller*, Nature [London] 184, 715 (1960).

Ergebnisse

Im Randsystem Zr—B konnten die in früheren Arbeiten beschriebenen Phasen bestätigt werden. Bei 1400° C tritt als einzige Verbindung das Diborid auf. Das Röntgenogramm einer Legierung mit 15 At% B zeigt bereits deutlich das Muster des Diborids. Die Löslichkeit von Bor in β -Zirkonium dürfte bei der oben angegebenen Glühtemperatur gering

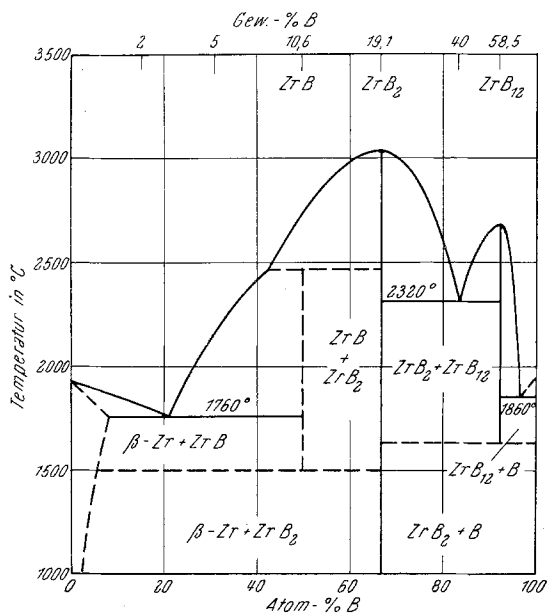


Abb. 1. Vorläufiges Zustandsschaubild des Systems Zirkonium—Bor (nach F. W. Glaser und B. Post, W. Schedler und eigenen Befunden)

sein. Die Untersuchung von in Abständen von 1 At% angesetzten Legierungen im Gebiet von 65 bis 75 At% B ergab, daß das Diborid keinen merklichen Homogenitätsbereich besitzt. Die Gitterparameter bleiben mit: $a = 3,167$ und $c = 3,529$ Å konstant. In Legierungen mit Gehalten zwischen 67 und 100 At% B ließ sich unter diesen Bedingungen nur ZrB_2 + Bor nachweisen.

Röntgenogramme von Proben im Bereich Zr— ZrB_2 , bei 1800° C gegläht, zeigten neben dem Gitter des Zirkoniums und des Diborids noch das Muster des Monoborids mit B 1-Struktur. Diese Phase tritt auch in geringer Menge in Schmelz-

proben bei einer analogen Zusammensetzung auf. Als Gitterparameter wurde hierfür 4,647 bis 4,677 Å gefunden. Ohne die Auffassung über die Existenz des B 1-Typs von ZrB von vorneherein in Zweifel zu ziehen, sei bemerkt, daß die Gitterkonstante nahe jener des Carbids ZrC_{1-x} mit: $a = 4,695$ —4,675 Å liegt.

In Legierungen mit Gehalten von 70 bis 95 At% B, entweder bei sehr hohen Temperaturen hergestellt ($> 1800^\circ$ C) oder Schmelzproben, tritt tatsächlich noch die von Glaser und Post⁵ beschriebene Phase ZrB_{12} (UB_{12} -Typ) auf. Der dafür ermittelte Parameter stimmt mit 7,408 Å sehr gut mit dem Literaturwert überein. ZrB_{12} konnte jedoch in den bei 1800° C geglähten Legierungen nicht gefunden werden.

Gegenüber dem Vorschlag von Glaser berücksichtigt das Diagramm (Abb. 1) folgende Punkte: ZrB_2 hat praktisch keinen beobachtbaren

Homogenitätsbereich. „ZrB“ bildet sich peritektisch und ist nur oberhalb ca. 1500° C beständig, was mit den Angaben von *Schedler* im Einklang steht. Der Schmelzpunkt von ZrB_{12} und die Lage der Eutektika auf der Borseite wurden aus der Arbeit *Glaser* übernommen.

Über den Aufbau des Randsystems Zr—C (Abb. 2) wird eingehend noch an anderer Stelle berichtet¹⁴.

Auf Grund der Röntgenuntersuchungen treten im ternären System Zr—B—C bei 1400° C lediglich ZrB_2 , die B 1-Phase und B_4C neben den Komponenten auf^{14a}. Die Frage der Stabilisierung von „ZrB“ durch Mischphasenbildung mit dem isotypen Monocarbid ist nicht eindeutig zu beantworten; es sieht vielmehr aus, als ob der quasi-binäre Schnitt: ZrB_2 —ZrC-Mk den Dreistoff beherrschen würde. Legierungen innerhalb des Gebietes: α -Zr-Mk— ZrB_2 —ZrC-Mk, insbesondere auch auf dem Schnitt: ZrB—

ZrC erweisen sich vielfach unter den gewählten Bedingungen dreiphasig und zeigen je nach Zusammensetzung die drei genannten Kristallarten in wechselnden Mengen (Tab. 1).

Das Gefüge eines ZrC-reichen Mischkristalls der B 1-Phase geht aus Abb. 3 hervor. Neben der primären $\text{Zr}(\text{C}, \text{B})_{1-x}$ -Phase sieht man nur ganz wenig Eutektikum: B 1 + α -Zr-Mk.

Ein Vergleich der Gitterparameter vor allem bei 50 At% ZrC verleitet jedoch stark zur Annahme eines homogenen Überganges von ZrC nach „ZrB“, obwohl die Proben nicht homogen sind. Die Gitterkonstanten der B 1-Phase liegen nämlich bemerkenswert gut zwischen

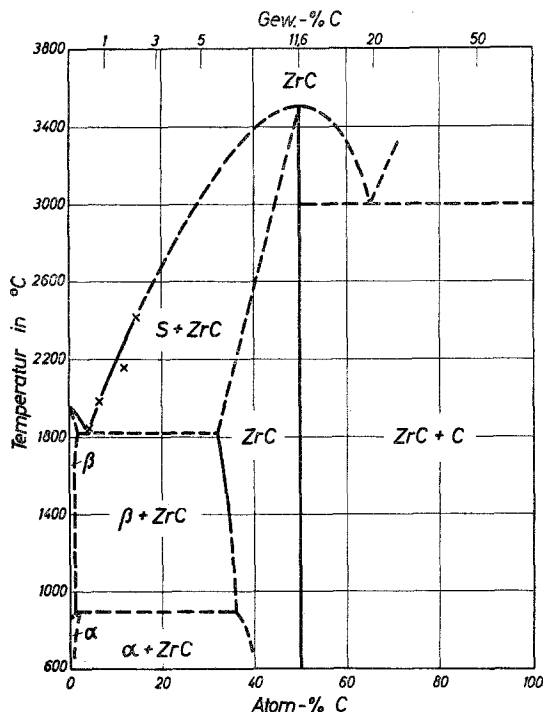


Abb. 2. Vorläufiges Zustandsschaubild des Systems Zirkonium—Kohlenstoff

¹⁴ F. Benesovsky und E. Rudy, Planseeber. Pulvermetallurgie 8, 66 (1960).

^{14a} E. Rudy,, Diss. Techn. Hochsch. Wien, 1960.

jenen von reinem ZrC und reinem „ZrB“. Die Abnahme des Parameters von ZrC in Richtung auf „ZrB“ kommt selbst bei 45 At% Zr zum Ausdruck (Tab. 1), weshalb man die gegenüber ZrC (ca. 50 At% C) kleineren Werte nicht ohne weiteres der Defektgitterbildung gemäß ZrC_{1-x} im vorzugsweise binären System: Zr—C zuschreiben kann. Eine ausgedehnte oder gar vollständige Mischphasenbildung kann jedoch mit Rücksicht auf „ZrB“ nur in einem begrenzten Temperaturgebiet möglich sein. Indessen spricht gegen den vollkommenen Übergang die Tatsache, daß

Tabelle 1. Gitterparameter der B 1-Phase in Legierungen:
Zr—B—C mit 45 und 50 At% Zr

Zr	At. %		Phasen	Gitterparameter in Å
	B	C		
50	47,5	2,5	ZrB_2 + wenig Zr (B, C) Mk	4,667
50	45	5	ZrB_2 + wenig Zr (B, C) Mk + ZrMk	4,668
50	40	10	ZrB_2 + Zr (B, C) Mk	4,675
50	15	35	Zr (B, C) + ZrB_2	4,685
50	10	40	Zr (B, C) + wenig ZrB_2	4,688
50	5	45	Zr (B, C) Mk + Spuren ZrB_2	4,691
50	1,5	48,5	Zr (B, C)	4,691
45	40	15	ZrB_2 + Zr (B, C)	4,668
45	20	35	ZrB_2 + Zr (B, C)	4,689

die B 1-Phase immer relativ scharfe Interferenzen zeigt — es treten auch nie zwei oder mehrere Teilgitter auf. Außerdem nimmt die Menge an ZrB_2 ziemlich systematisch in Richtung auf „ZrB“ zu. Bei 2,5 At% B liegt zumindest auf der Zr-reichen Seite von ZrC-haltigen Legierungen zwar noch kein ZrB_2 vor, aber schon bei 5 At% B ist das Diborid röntgenographisch nachweisbar. Der Zerfall einer nur bei hohen Temperaturen beständigen ZrB-reichen B 1-Phase ließe sich allerdings durch eine genügend große Reaktionsgeschwindigkeit verstehen, die durch das hier auftretende, ziemlich tief schmelzende Eutektikum begünstigt wird. So zeigt bereits die Probe mit 50 At% Zr und 15 At% B neben binären B 1-Mischkristallen erhebliche Mengen an Eutektikum mit B 1, ZrB_2 und offensichtlich Zr-Mk (Abb. 4).

Zumindest hat man daher anzunehmen, daß die Löslichkeit von ZrB in ZrC_{1-x} stark temperaturabhängig ist. Eine röntgenographische Ermittlung des Bereiches Zr(C, B)_{1-x} bei hohen Temperaturen dürfte zudem erschwert sein, weil — wie schon erwähnt — sowohl Defektgitterbildung als auch Kohlenstoff-Bor-Substitution den Parameter verkleinert. Daß Bor vorzugsweise die Lücken füllt, wie man zunächst glauben würde, trifft nicht zu. In diesem Zusammenhang sei vermerkt,

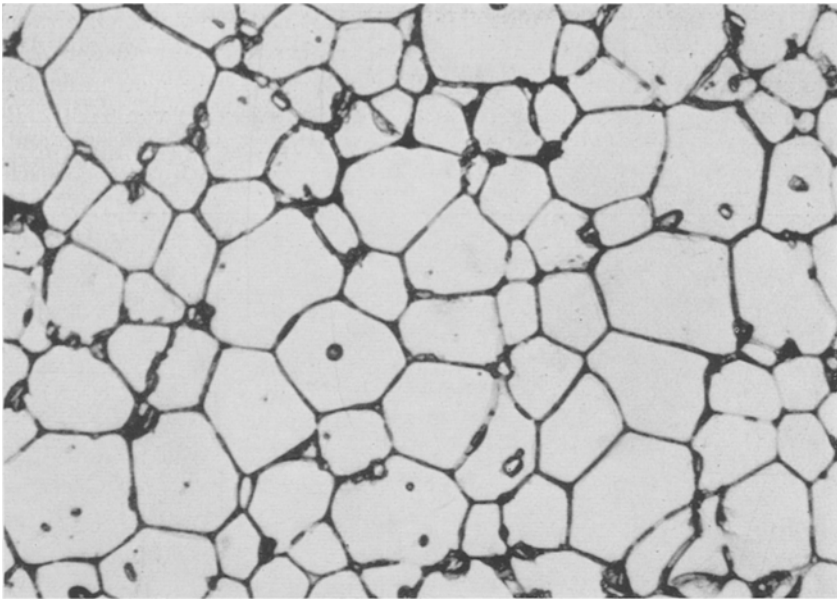


Abb. 3. Gefüge einer Zr—B—C-Legierung mit 67,5 At. % Zr, 2,5 At. % B, 30 At. % C, 500fach
hell: Zr(C,B)_{1-x} -Mk, Korngrenze: Eutektikum dieser Kristallart mit α -Zirkonium-Mk

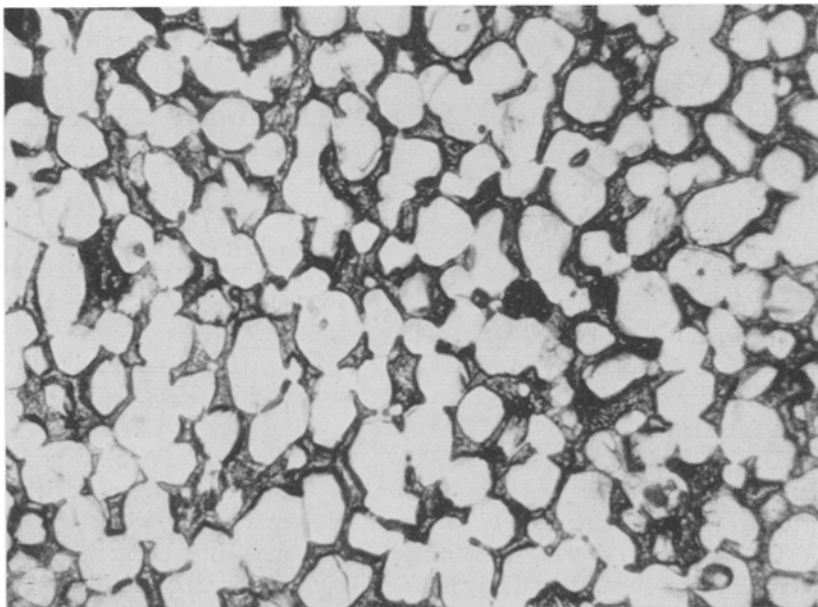


Abb. 4. Gefüge einer Schmelzlegierung mit 50 At. % Zr, 15 At. % B, 35 At. % C
 $\text{ZrB}_2 + \text{Zr(C,B)}_{1-x}$ -Mk, 500fach

daß die Gitterkonstante von „ZrB“ kleiner ist als jene von ZrC, obwohl Bor einen größeren Radius als Kohlenstoff besitzt, während der ZrN-Parameter wiederum eindeutig kleiner als die beiden genannten ist. Dies ist auffallend, weil das Volumen der Elementarzelle von TiB (FeB-Struktur) eindeutig größer ist als jenes von TiC.

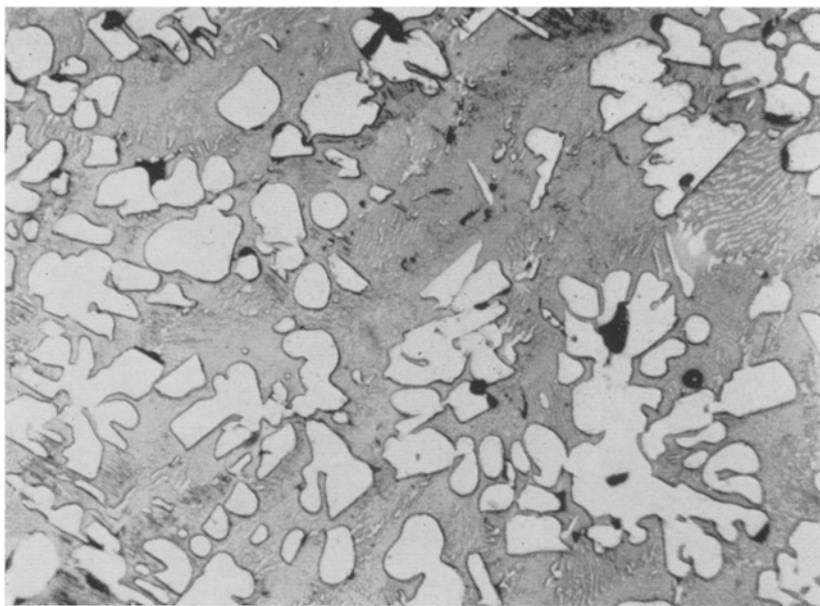


Abb. 5. Gefüge einer geschmolzenen Zr—B—C-Legierung mit 16 At. % Zr, 75 At. % B, 9 At. % C. Hell: ZrB₂, grau: ZrB + B₄C Eutektikum, 500fach

Die Frage der Existenz von „ZrB“ und der möglichen Mischphasenbildung soll aber in dem weiter unten folgenden Dreistoff behandelt werden, weil bei diesem System die Parameter im ganzen Bereich von ZrN_{1-x} stets kleiner sind als jene von „ZrB“.

Weitere Zweiphasen-Felder sind: ZrB₂—C und ZrB₂—B₄C in Übereinstimmung mit dem Befund bei *Brewer* und *Haraldsen*. ZrB₁₂ wird auch im Dreistoff bei 1400° C unterdrückt.

Das Lösungsvermögen von ZrB₂ für Kohlenstoff ist sehr gering. Innerhalb der Fehlergrenze wurde in allen ZrB₂ enthaltenden Legierungen der gleiche Parameter gefunden wie bei reinem Diborid.

Ganz analoge Verhältnisse findet man auch bei Untersuchungen von Schmelzproben. Das Gefüge (Abb. 5) einer Legierung mit 16 At% Zr, 75 At% B und 9 At% C zeigt primär ausgeschiedenes Diborid neben einem Eutektikum: ZrB₂ + B₄C.

System Zr—B—N:

Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial diente Zirkoniumhydrid und Bor; der Stickstoff wurde in Form von ZrN bzw. BN eingeführt. Das verwendete ZrN enthielt 12,81% N (ber. 13,3% N) sowie etwas Sauerstoff und hatte eine im Vergleich zu Literaturwerten etwas größere Gitterkonstante von 4,576 Å. Ob dies auf den Sauerstoffgehalt zurückgeht, wurde nicht geprüft. Vom analogen TiN und TiO ist jedenfalls bekannt, daß das Monoxyd eine kleinere Gitterkonstante besitzt als das Nitrid. Das verwendete BN (Elektroschmelzwerk Kempten) war 99prozentig.

Die Herstellung der Proben erfolgte wieder durch Heißpressen, allerdings hier bei etwas niedrigerer Temperatur als bei Zr—B—C, um die Stickstoffverluste klein zu halten. Legierungen im Bereich: Zr—ZrB₂—ZrN wurden aus Zirkoniumhydrid, Bor und ZrN hergestellt; Proben im Gebiet von: ZrB₂—B—BN aus Zirkoniumhydrid, Bor und BN und schließlich jene im Felde: ZrN—ZrB₂—BN aus ZrN, BN, Zirkoniumhydrid und Bor. Daneben wurde bei den Schnitten: ZrB₂—ZrN und ZrB₂—BN auch von Gemischen aus Zr und BN bzw. ZrN und Bor ausgegangen.

Die Homogenisierungsglühung erfolgte wieder 4 Stdn. bei 1400° C unter Argon. Die Proben, die nur ZrB₂, ZrN, BN und Bor enthielten, wurden 6 Stdn. bei 1900° C unter Argon geglüht und langsam zunächst auf 1400° abgekühlt. Die Gefahr einer Stickstoffabspaltung bei diesen Temperaturen ist in Anbetracht der Stabilität von ZrN noch gering.

Ergebnisse

Es liegen in diesem System weitgehend analoge Verhältnisse vor wie bei: Zr—B—C, wenn man von dem Auftreten des Bornitrids an Stelle von B₄C absieht^{14a}. Das Hauptaugenmerk konzentriert sich ebenfalls auf die Mischphasenbildung der B 1-Phase. Es macht sich zwar auch hier die hohe Stabilität des Diborids auf dem Schnitt bei 50 At% Zr bemerkbar, doch, wie beispielsweise der röntgenographische Befund an einer Legierung mit 20 At% B, 30 At% N zu erkennen gibt, ist die Menge des gebildeten ZrB₂ klein. Der Hauptanteil ist hier der Zr(B, N)-Mischkristall. Es steht außer Zweifel, daß zumindest auf der ZrN-Seite eine beachtliche Löslichkeit für ZrB selbst unter den vorliegenden Herstellungsbedingungen gegeben ist. Wenn auch mit zunehmendem Bor-Gehalt auf dem Schnitt: ZrN—ZrB die Menge an Diborid zunimmt und entsprechend α -Zr-Mk auftritt, ist der Gang der Gitterparameter wieder ein eindeutiger (Tab. 2). Trotz der beobachteten Heterogenität liegen die Gitterkonstanten der B 1-Mischkristalle im ternären System bei solchen Werten, daß die Existenz eines geschlossenen Bereiches von ZrN nach ZrB die einfachste Deutung wäre. Der Verlauf der Parameteränderung läßt sich — wie schon bemerkt — im Falle des Zr—B—N-Systems kaum mit einer entsprechenden Erhöhung des Zr-Gehaltes im homogenen Bereich von ZrN erklären; denn im binären System beobachtet

man nur einen mäßigen Unterschied zwischen der Gitterkonstante bei ZrN (50 At% N) und jener bei einer Legierung mit 25 At% N (ca. 35 At% N, Homogenitätsgrenze auf der Zr-reichen Seite bei 1400° C) mit: $a = 4,585 \text{ \AA}$. Allerdings erfolgt hier mit wachsendem Zr-Gehalt eine Zunahme. Ähnliche Verhältnisse liegen nach V. Epelbaum und B. Ormont¹⁵ auch bei VN vor. Aber selbst dann, wenn man eine erhebliche Erweiterung des homogenen Bereiches von Zr(N, B) in Richtung auf Zr-Metall unterstellt, ist man gezwungen, auf Grund von Legierungen mit den Konstituenten: Zr(N, B) + Zr·Mk (+ ZrB₂) eine sehr weite Ausdeh-

Tabelle 2. Gitterkonstante der B 1-Phase in Zr-B—N-Legierungen

Zr	At. %		Gitterparameter in Å
	B	N	
50	50	—	4,64 ₇ *
50	30	20	4,62 ₄
50	20	30	4,60 ₆
50	10	40	4,58 ₆
50	—	50	4,57 ₆
65	10	25	4,62 ₉
65	5	30	4,61 ₁

* Kleinster Wert.

nung der B 1-Phase von ZrN nach ZrB festzulegen. Daß die größten Parameter der B 1-Phase insbesondere bei Legierungen auftreten, die Zr-reicher sind, weist auf eine bevorzugte Löslichkeit von „ZrB“ in ZrN wie auch im ZrC nahe dieser Homogenitätsgrenze (Defektgitter) hin. Teilweise kann man damit auch die Parameterwerte der B 1-Phase auf dem Schnitt bei 50 At% Zr deuten, wenn man eine Konode durch den betreffenden Punkt und ZrB₂ zieht. Nichtsdestoweniger verbleibt die beträchtliche Zunahme und der praktisch kontinuierliche Anschluß an den Parameter von „ZrB“. Von erheblichem Interesse ist die Tatsache, wonach Bor und Stickstoff in der B 1-Phase austauschen, ja offensichtlich sogar leichter einander substituieren als Bor und Kohlenstoff. Danach sollte eine starke Angleichung des Zustandes der Boratome an jene der Nitridanionen im ZrN-reichen Mischkristall gefolgert werden. Bezüglich des Monoborids „ZrB“ lassen sich die meisten Ergebnisse am besten mit der Annahme vereinen, daß diese Hochtemperaturphase bereits im binären System etwas nach der Zr-reichen Seite verschoben auftritt.

Untersuchungen an Schmelzproben ergaben ähnliche Befunde; doch konnte dabei in einer borreichen Schmelzprobe im Gebiet: ZrB₂—BN—B die Phase ZrB₁₂ nachgewiesen werden. Auf dem Schnitt: ZrN—BN

¹⁵ V. Epelbaum und B. Ormont, Acta Physicochim. USSR **22**,3 (1947).

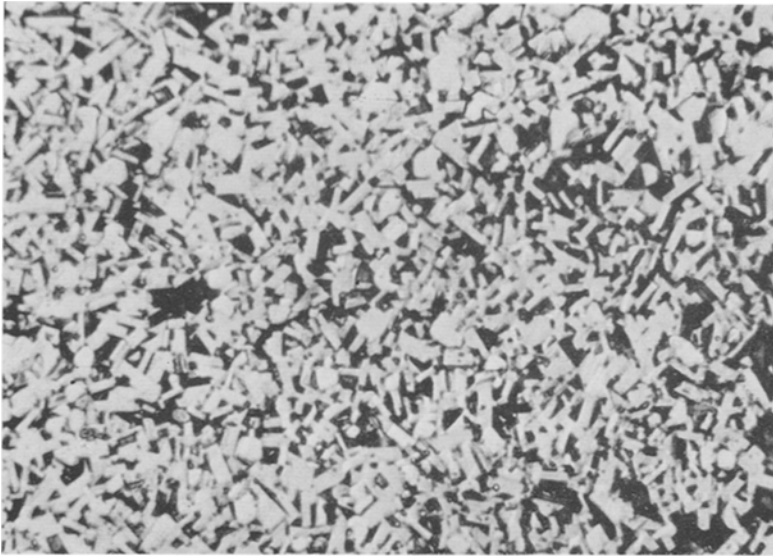


Abb. 6. Gefüge einer Legierung: 50 At. % Zr, 40 At. % B, 10 At. % N, helle, kantige Kristalle: ZrB_2 , helle, runde Kristalle: Zr(B,N)_{1-x} -Mk; dunkel: Zirkonium-Mk, 600fach

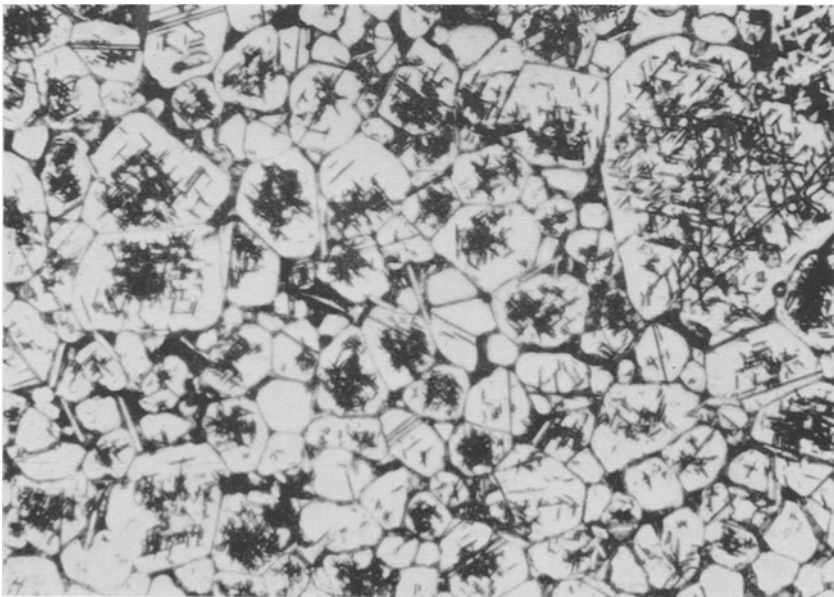
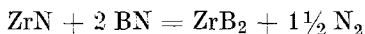


Abb. 7. Gefüge einer Legierung: 65 At. % Zr, 10 At. % B, 25 At. % N, hell: Zr(N, B)_{1-x} -Mk, dunkel: Zirkonium-Mk, 600fach

wird an solchen Legierungen bevorzugt die Bildung von ZrB_2 beobachtet, welche durch die Reaktion:



begünstigt ist. Bei 1400°C ist die linke Seite noch stabil, während bei 1600° bereits Stickstoffentwicklung (1 Atm.) einsetzt. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von *Brewer* und *Haraldsen*, welche für die Reaktion zu Diborid rd. 1350°C finden.

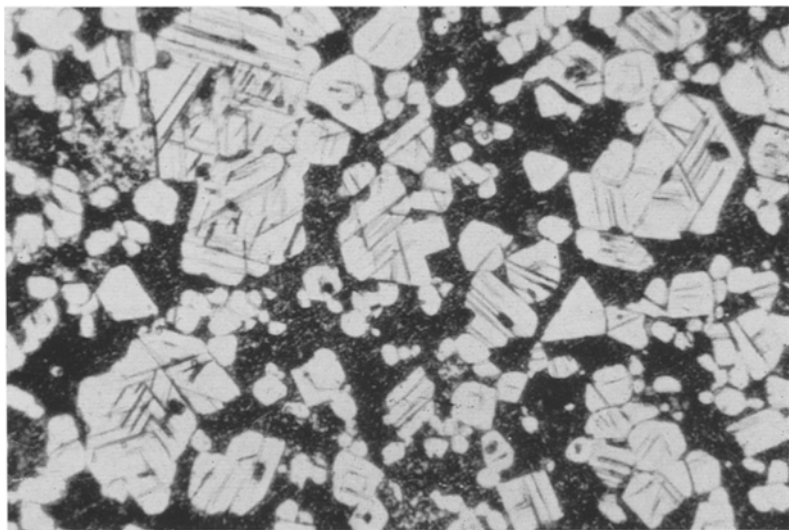


Abb. 8. Gefüge einer Legierung: 75 At. % Zr, 25 At. % N, hell: ZrN_{1-x} dunkel: Eutektikum^m
 ZrN_{1-x} + Zirkonium-Mk, 600fach

Das Gefüge einer Probe mit 50 At% Zr, 40 At% B und 10 At% N ist dreiphasig: $\text{Zr}(\text{B}, \text{N})_{1-x}$, ZrB_2 und Zr-Mk (Abb. 6). Charakteristisch sind die Proben N-reicher Legierungen, von denen im Gefügebild (Abb. 7) ein Beispiel gegeben ist. Die primären $\text{Zr}(\text{N}, \text{B})_{1-x}$ -Mischkristalle zeigen vielfach ein orientiertes System von Rissen, das wie ein Zerfallsgefüge aussieht. Da diese Ausscheidung auch an binären Zr-N-Proben beobachtet wird (Abb. 8), hat man als Ursache hierfür den entweichenden Stickstoff infolge Übersättigung beim Abkühlen anzunehmen.

Über analoge Untersuchungen in den Systemen: Ti—B—C, Ti—B—N, Hf—B—C und Hf-B-N wird in Kürze berichtet.

Diese Arbeit wurde teilweise durch das US-Government, Contract NO DA-91-591-EUC 1009, unterstützt.

Für die Herstellung der Röntgenaufnahmen danken wir Frau *A. Tiles* bestens.