

# Aufbau und Zunderverhalten von Niob—Bor—Silicium-Legierungen

Von

H. Nowotny, F. Benesovsky, E. Rudy und A. Wittmann

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut der Universität Wien, der Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol, und dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 2. August 1960)

Der Aufbau des Dreistoffes Niob-Bor-Silicium wird bei 1600° C mit Hilfe röntgenographischer und mikroskopischer Methoden ermittelt. Die T 2-Phase sowie die ternäre D 8<sub>8</sub>-Phase besitzen einen ausgedehnten homogenen Bereich. Während Silicium in T 2 durch Bor bis annähernd Nb<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> substituiert wird, besteht beim D 8<sub>8</sub>-Typ eine Gitterauffüllung gemäß Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>B. Oxydationsversuche im Bereich von 400 bis 1200° C zeigen vor allem die Selektivität, indem Nb-Mk bzw. die Nb-Boride bevorzugt in Pentoxyd übergehen. Silicium übt einen stabilisierenden Einfluß auch auf das Bestehen von  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aus.  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tritt als Mischphase mit Anionendefekt auf, wodurch die sogenannte scharfe und diffuse Form erklärt wird. Die Umwandlungstemperatur  $\alpha$  —  $\beta$  wird teilweise erheblich oberhalb der von Goldschmidt angegebenen beobachtet. Die  $\beta$ -Form wird als M-Modifikation nach Brauer identifiziert und relativ häufig nachgewiesen. Die  $\beta'$ -Form erweist sich als Brauersche H-Modifikation und entsteht offensichtlich stufenweise (fast kontinuierlich) aus  $\beta$ -Nb-Oxyd. Auf die Anionendefekt-Bildung wird nachdrücklich hingewiesen.

Einer der hauptsächlichen Nachteile von metallischem Niob im Hinblick auf seine technische Verwendung ist die rasche Oxydation oberhalb 400° C, welche man durch verschiedene Legierungszusätze zu bekämpfen bemüht ist. In der jüngsten Zeit haben sich mehrere Autoren mit diesem Problem beschäftigt<sup>1</sup>. Dabei spielen Untersuchungen über die

<sup>1</sup> Vgl. G. Brauer und H. Müller, XVI<sup>e</sup> Congrès Internat. Chim. Pure Appl. (Paris 1957), Chim. Min., 63.

Natur der Niob-oxyde, insbesondere der Niob(V)-oxyde, eine besondere Rolle<sup>2</sup>.

Eine Verbesserung des Zunderverhaltens kann durch verschiedene Maßnahmen erreicht werden. Naheliegend ist z. B. ein Siliciumzusatz in Analogie zum System Molybdän—Silicium, bei welchem das Disilicid durch einen glasartigen, dichten und festhaftenden  $\text{SiO}_2$ -Film geschützt wird. Obwohl Bildung und Aufbau dieser Schutzschichten noch nicht genau bekannt sind, besteht Sicherheit in der Auffassung, daß die Verankerung der Schicht an der Oberfläche der Legierung maßgebend ist<sup>3</sup>. Die im wesentlichen amorphen, hoch  $\text{SiO}_2$ -haltigen Schichten bleiben, abgesehen vom Zerrieselungsbereich, in weiten Temperaturgrenzen intakt und erleiden offensichtlich keine Umwandlung. Der Vorschlag, schützende Schichten aus oxydierten Borosiliciden aufzubauen, wurde bei Mangan—Bor—Silicium-Cermets verwirklicht<sup>4</sup>. Für den geringen Schutz des Niobs durch sein Oxyd bei Sauerstoffangriff wird in erster Linie die Existenz verschiedener  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Modifikationen verantwortlich gemacht. Die verschiedenen Formen werden, wie *H. J. Goldschmidt* in der Zwischenzeit fand, durch Zusätze von Bor oder Silicium bzw. deren Oxyde in ihrer Stabilität beeinflußt<sup>5</sup>.

In Fortsetzung der Arbeiten über Borosilicide<sup>6, 7, 8</sup> hochschmelzender Metalle aus der 4 a- bis 6 a-Gruppe des Periodensystems wurde der Aufbau des Dreistoffes Niob-Bor-Silicium an Hand von rund 200 Legierungen mit Hilfe von Röntgenaufnahmen und Gefügeuntersuchungen ausführlich studiert. Ferner prüften wir die Oxydationsbeständigkeit unter verschiedenen Bedingungen an Normalatmosphäre im Temperaturbereich von 400 bis 1200° C. Die Oxydationsprodukte untersuchten wir ebenfalls röntgenographisch.

#### Die Randsysteme: Niob—Bor, Niob—Silicium und Bor—Silicium

Über die Paare Niob—Bor und Niob—Silicium liegen ziemlich genaue Daten vor. Ein Zustandsdiagramm des Systems Nb—B stammt von *H. Nowotny*, *F. Benesovsky* und *R. Kieffer*<sup>9</sup>. Darin wurde die Existenz folgender

<sup>2</sup> *G. Brauer*, *Z. anorg. Chem.* **248**, 1 (1941).

<sup>3</sup> *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, *Powder Metallurgy* **2**, 145 (1958).

<sup>4</sup> *J. A. Stavrolakis*, *H. N. Barr* und *H. H. Rice*, *Bull. Amer. Ceram. Soc.* **35**, 47 (1956).

<sup>5</sup> *H. J. Goldschmidt*, *J. Inst. Metals* **87**, 235 (1958).

<sup>6</sup> *H. Nowotny*, *E. Dimakopoulou* und *H. Kudielka*, *Mh. Chem.* **88**, 180 (1957).

<sup>7</sup> *H. Kudielka*, *H. Nowotny* und *G. Findeisen*, *Mh. Chem.* **88**, 1048 (1957).

<sup>8</sup> *H. Nowotny*, *E. Piegger*, *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, *Mh. Chem.* **89**, 611 (1958).

<sup>9</sup> *H. Nowotny*, *F. Benesovsky* und *R. Kieffer*, *Z. Metallkde.* **50**, 417 (1959).

Kristallarten bestätigt:  $\text{Nb}_3\text{B}_2$ <sup>10</sup>,  $\text{NbB}$ <sup>11, 12</sup>,  $\text{Nb}_3\text{B}_4$ <sup>11, 12</sup>,  $\text{NbB}_2$ <sup>12, 13</sup> und gefunden, daß das Mono- und das Diborid kongruent, die beiden anderen Boride inkongruent schmelzen. Lediglich das Diborid besitzt einen ausgedehnten, stark temperaturabhängigen Bereich.

Über das System Nb—Si besteht ein von *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *H. Schmid*<sup>14</sup> aufgestelltes Zustandsdiagramm sowie eines von *A. G. Knapton*<sup>15</sup>, das sich nur bezüglich der Kristallart  $\text{Nb}_4\text{Si}$  unterscheidet. Diese Phase wurde auch von *L. Brewer* und *O. Krikorian*<sup>16</sup> nicht beobachtet und dürfte nur in Schmelzproben auftreten.  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  tritt sowohl im T 1- wie im T 2-Typ auf, wobei T 2 als Tieftemperaturmodifikation und T 1 als Hochtemperaturform oberhalb 2000° C angeführt wird<sup>17, 18</sup>.  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  und  $\text{NbSi}_2$  schmelzen kongruent; das von *A. G. Knapton* beobachtete  $\text{Nb}_4\text{Si}$  soll dagegen inkongruent schmelzen. *G. V. Samsonov*, *V. S. Neschpor* und *V. A. Ermakova*<sup>18a</sup> konnten alle früher angegebenen Verbindungen, einschließlich der ternären D 8<sub>8</sub>-Phase, bestätigen. Das  $\text{Nb}_4\text{Si}$ , für welches sie Strukturvorschläge machen, soll aber unzersetzt schmelzen.

Bezüglich des Paares Bor—Silicium besteht einheitliche Auffassung, daß ein Borsilicid auftritt<sup>19</sup>. Gesichert ist durch eine Arbeit von *C. F. Cline*<sup>20</sup> die Existenz der Kristallart  $\text{B}_6\text{Si}$ , die in Form von Einkristallen isoliert und röntgenographisch untersucht wurde. Ihr Schmelzpunkt wird mit 1950° C angegeben. Hinsichtlich weiterer Daten über die Borsilicide  $\text{B}_6\text{Si}$  und  $\text{B}_3\text{Si}$  sei auf die Literatur verwiesen<sup>21, 22, 23</sup>. Vor ganz kurzer Zeit wurde auch ein  $\text{B}_4\text{Si}$  beschrieben<sup>23, 24</sup>.

<sup>10</sup> *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **89**, 220 (1958).

<sup>11</sup> *L. Brewer*, *D. L. Sawyer*, *D. H. Templeton* und *C. H. Dauben*, J. Amer. Ceram. Soc. **34**, 173 (1951).

<sup>12</sup> *L. H. Andersson* und *R. Kiessling*, Acta Chem. Scand. **4**, 160 (1950).

<sup>13</sup> *J. T. Norton*, *H. Blumenthal* und *S. J. Sindeband*, J. Metals **1**, 749 (1949).

<sup>14</sup> *R. Kieffer*, *F. Benesovsky* und *H. Schmid*, Z. Metallkde. **47**, 247 (1956).

<sup>15</sup> *A. G. Knapton*, Nature [London] **175**, 730 (1959).

<sup>16</sup> *L. Brewer* und *O. Krikorian*, J. Electrochem. Soc. **103**, 38 (1956).

<sup>17</sup> *E. Parthé*, *H. Nowotny* und *H. Schmid*, Mh. Chem. **86**, 385 (1955).

<sup>18</sup> *E. Parthé*, *B. Lux* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **86**, 859 (1955).

<sup>18a</sup> *G. V. Samsonov*, *V. S. Neschpor* und *V. A. Ermakova*, Zhurn. Neorg. Chim. **3**, 868 (1958).

<sup>19</sup> *H. Moissan* und *A. Stock*, C. r. Acad. Sci. Paris **131**, 139 (1900).

<sup>20</sup> *C. F. Cline*, Nature [London] **181**, 476 (1958) und J. Electrochem. Soc. **106**, 322 (1959).

<sup>21</sup> *G. V. Samsonov* und *V. S. Latyschewa*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **105**, 499 (1955).

<sup>22</sup> *M. A. Gurewitsch*, *W. A. Epelbaum* und *B. F. Ormont*, Zhurn. Neorg. Chim. **2**, 206 (1957).

<sup>23</sup> *E. Colton*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1002 (1960).

<sup>24</sup> *C. F. Cline* und *D. E. Sands*, Nature [London] **185**, 456 (1960).

Nach *H. Nowotny*, *B. Lux* und *H. Kudielka*<sup>25</sup> treten im Dreistoffsystem Nb—B—Si zwei ternäre Phasen D 8<sub>8</sub> und T 2 auf, deren Lage seinerzeit nicht näher bestimmt wurde.

### Herstellung der Proben

Diese erfolgte sowohl durch Normal- und Drucksinterung als auch durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Lichtbogen unter Schutzgas<sup>9</sup>. Als Ausgangsstoffe dienten: Niobhydrid, hergestellt durch Hydrieren von Niobspänen aus vakuumgesinterten Niobstäben höchster Reinheit; Bor der Fa. Norton Comp., Worcester, mit > 96% B; Silicium der Fa. Pechiney, St. Jean de Maurienne, mit 99,9% Si.

### Ergebnisse

Durch Pulveraufnahmen von heißgepreßten Nb-Si-Proben konnte im Gebiet um 20 At.% Si stets nur Niob bzw. ein Niob-Mischkristall sowie T 2 (Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>) gefunden werden, während eine geschmolzene Probe<sup>26</sup> tatsächlich die von *A. G. Knapton*<sup>15</sup> angegebene, zu Ta<sub>4</sub>Si isotype Struktur von Nb<sub>4</sub>Si zeigt. Es muß angenommen werden, daß diese Niobreiche Phase entweder nur bei höheren Temperaturen beständig ist oder durch geringe Metalloidmengen zugunsten von  $\alpha$ -Nb + T 2 zurückgedrängt wird. Im System Niob—Bor konnten die früheren Befunde bestätigt werden<sup>9-12</sup>. Der Homogenitätsbereich der NbB<sub>2</sub>-Phase wurde bei 1600° C erneut geprüft und zu 65 bis 70 At.% B bestimmt (Abb. 1).

Im Dreistoffsystem Niob—Bor—Silicium herrscht, wie die zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse in Abb. 2 erkennen läßt, im Gebiet Nb-Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-NbB<sub>2</sub> die T 2-Phase vor, welche einen erheblichen Homogenitätsbereich besitzt. Ein teilweiser Austausch von Silicium durch Bor unter Gitterverkleinerung wurde bereits früher nachgewiesen<sup>25</sup>. Die Untersuchung der Proben auf dem Schnitt Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Nb(5)B(3) mit 10 bzw. 21,5 At.% B ergibt praktisch reines T 2 mit veränderlichen Gitterparametern (Tab. 1). Die Streuungen rühren von geringfügigen Konzentrationsverschiebungen her. Entsprechend der Substitution von Silicium durch Bor nehmen die Gitterparameter merklich ab; das Achsenverhältnis  $c/a$  steigt mit zunehmendem Borgehalt. Dies gibt sich am deutlichsten aus der Lage der Interferenzen (310) und (006) zu erkennen, welche mit zunehmendem Verhältnis B/Si zusammenrücken. Der Austausch Si/B dürfte über 1:1 hinaus gegen Nb<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> erfolgen; die Frage, wie weit der T 2-Typ, entsprechend dieser Zusammensetzung, geordnet ist, läßt sich nicht eindeutig entscheiden. Man kann aber die gleichartigen Verhältnisse bei Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> (T 2) heranziehen<sup>6</sup>. Nach *B. Aronsson*<sup>27</sup> ist

<sup>25</sup> *H. Nowotny*, *B. Lux* und *H. Kudielka*, Mh. Chem. **87**, 447 (1956).

<sup>26</sup> Die Schmelzprobe wurde freundlicherweise von den Herren Dr. G. A. Geach und Dr. A. G. Knapton zur Verfügung gestellt.

<sup>27</sup> *B. Aronsson*, Acta Chem. Scand. **12**, 31 (1958).

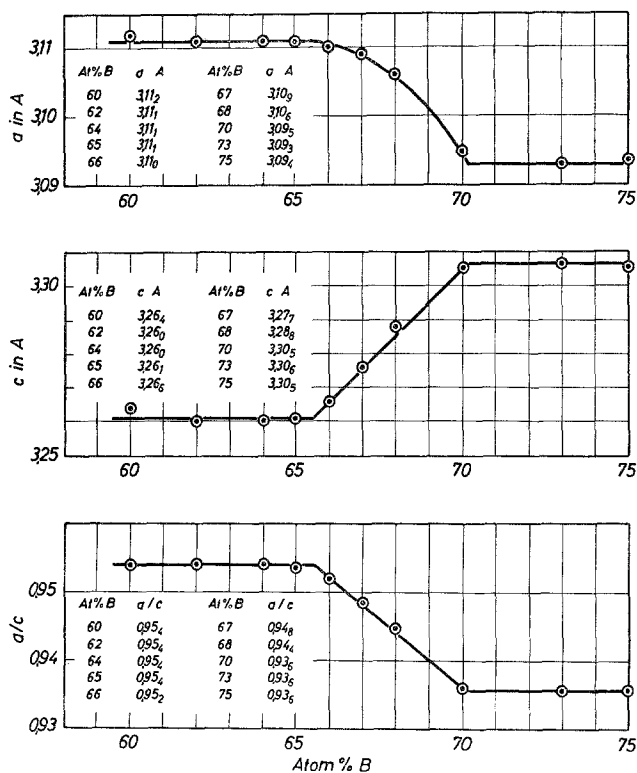
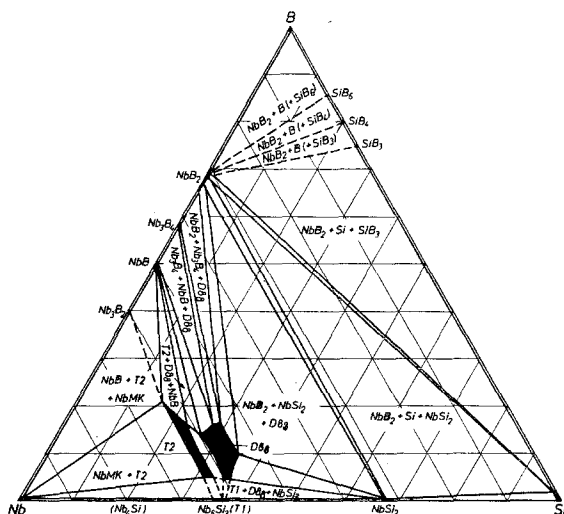
Abb. 1. Gang der Gitterparameter von  $\text{NbB}_2$  in Abhängigkeit von der Bor-Konzentration

Abb. 2. Aufteilung der Phasenfelder im Dreistoff: Niob—Bor—Silicium (Schnitt bei 1600°C)

eine geordnete Verteilung der B- und Si-Atome wahrscheinlich. Die Intensitäten für eine Legierung gemäß  $\text{Nb}_5\text{SiB}_2$  entsprechen vollkommen jenen von  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ . Da über die Löslichkeit von Bor und Silicium in Niob nichts Näheres bekannt ist und auch die Temperaturen nicht völlig einheitlich waren, ist die Lage der Konode für Legierung 74/15/11 mit den kleinsten Gitterparametern und damit der Borgehalt in der T 2-Phase unsicher.

Tabelle 1. Gang der Gitterparameter der T 2-Phase

Nb [in At. %]	B	Si	$a$ [Å]	$c$ [Å]	$c/a$
62,5	0,0	37,5	6,58 <sub>3</sub>	11,9 <sub>0</sub>	1,80 <sub>9</sub>
70,0	3,0	27,0	6,48 <sub>1</sub>	11,8 <sub>5</sub>	1,82 <sub>8</sub>
62,0	10,0	28,0	6,38 <sub>5</sub>	11,6 <sub>8</sub>	1,83 <sub>2</sub>
61,5	21,5	17,0	6,29 <sub>4</sub>	11,6 <sub>6</sub>	1,85 <sub>3</sub>
60,0	30,0	10,0	6,26 <sub>4</sub>	11,6 <sub>4</sub>	1,85 <sub>8</sub>
70,0	15,0	15,0	6,26 <sub>6</sub>	11,6 <sub>2</sub>	1,85 <sub>6</sub>
74,0	15,0	11,0	6,23 <sub>0</sub>	11,5 <sub>9</sub>	1,86 <sub>2</sub>

Tabelle 2. Gang der Gitterparameter der D 8<sub>8</sub>-Phase

Nb [in At. %]	B	Si	$a$ [Å]	$c$ [Å]	$c/a$
48,5	22,5	29,0	7,58 <sub>8</sub>	5,26 <sub>4</sub>	0,693 <sub>4</sub>
54,5	12,5	33,0	7,57 <sub>9</sub>	5,26 <sub>5</sub>	0,694 <sub>4</sub>
62,0	4,0	34,0	7,55 <sub>4</sub>	5,24 <sub>7</sub>	0,694 <sub>3</sub>
57,0	10,5	32,0	7,57 <sub>3</sub>	5,28 <sub>8</sub>	0,694 <sub>0</sub>

Die D 8<sub>8</sub>-Phase ist eine weitere Kristallart mit ausgedehntem homogenen Bereich und zeichnet sich, wie bereits früher beobachtet, im Gegensatz zur T 2-Struktur durch einen Einlagerungstyp aus. Das Gitter vergrößert sich infolge Boraufnahme. Das Homogenitätsgebiet erstreckt sich demnach vorzugsweise von  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  in Richtung auf Bor. Bei 5 At. % Bor findet man auf dieser Konjugationslinie fast nur mehr die D 8<sub>8</sub>-Kristallart neben ganz wenig T 2. Der Gang der Gitterparameter ist aus Tab. 2 deutlich erkennbar. Das homogene Feld dieser Kristallart erstreckt sich teilweise auch in Richtung wechselnder Niob-Silicium-Gehalte. So ist z. B. die Legierung 57,5/10,5/32,0 praktisch einphasig mit D 8<sub>8</sub>-Struktur. In Richtung nach höheren Metallgehalten wachsen die Gitterparameter durch Austausch. Während früher das wechselnde Verhältnis in der Zusammensetzung der D 8<sub>8</sub>-Phase in erster Linie vom Standpunkt der Substitution geprüft wurde, fand später *B. Aronsson*<sup>27</sup>, daß die im D 8<sub>8</sub>-Typ vorhandenen Hohlräume geeignet sind, kleine Metalloidatome aufzunehmen. Der Austausch macht sich hier also in der Richtung Niob-Silicium bemerkbar, indem das gegenüber Niob kleinere Siliciumatom zu einer Verkleinerung der Zelle führt. Das Achsen-

verhältnis  $c/a$  nimmt mit ansteigendem Bor- und Siliciumgehalt ab. Ansätze einer zweiten Reihe von Legierungen zeigen bis 25 At. % Bor und 25 At. % Silicium fast reine, aufgeweitete  $D 8_8$ -Phase. Die Auffüllung geht demnach ähnlich weit, wie bei der analogen Kristallart im Dreistoff Cr—Si—B beobachtet wurde<sup>8</sup>. Das Existenzgebiet reicht also bis nahe der Zusammensetzung  $MeX$  ( $X = B + Si$ ).

Die Gleichgewichte von  $D 8_8 + T 2$ ,  $D 8_8 + NbB$ ,  $D 8_8 + Nb_3B_4$ ,  $D 8_8 + Nb_5Si_3$  sowie  $T 2 + NbB$  sind einwandfrei auf Grund entsprechender 2- bzw. 3-phasiger Legierungen ermittelt worden.  $Nb_3B_2$  wird ähnlich wie  $Nb_4Si$  bei der gewählten Darstellungsweise unterdrückt. Ebenso tritt die  $Nb_5Si_3$  (T 1)-Phase nicht auf, ausgenommen in stark abgeschreckten Proben. Diese Kristallart wurde in früheren Untersuchungen im Gegensatz zu  $Ta_5Si_3$  (T 1) als Hochtemperaturmodifikation angesehen. Es ist auffallend, daß bei Niob-Überschuß sofort T 2 gebildet wird, während bei Niob-Unterschuß, z. B. im Gebiet  $Nb_5Si_3 + NbSi_2$  oder auf der Linie  $Nb_5Si_3$ -B, die Kristallart T 1 offensichtlich leicht erhalten werden kann. Bevorzugt, jedoch nicht ausschließlich, bildet sich T 1 bei Schmelzproben, was wohl wiederum auf seine Existenz bei hohen Temperaturen hinweist. In jedem Falle findet man Legierungen mit:  $T 1 + D 8_8$ ,  $T 1 + NbSi_2$  bzw. das Dreiphasenfeld  $T 1 + D 8_8 + NbSi_2$ . Dazu kommt noch, daß in unmittelbarer Nähe von  $Nb_5Si_3$  reines T 2 nicht angetroffen wird. Bei Proben, die auf der Linie  $Nb_5Si_3$ -Nb(5)B(3) bis etwa 10 At. % Bor liegen, beobachtet man nach Hei ßpressen und Schmelzen stets T 1 + T 2, doch tritt T 1 neben T 2 auch in einer Reaktionsprobe (kalt vorgepre ßt) auf. Andererseits kann auch  $D 8_8 + T 2$  auf diesem Schnitt beobachtet werden, was offensichtlich auf geringe Konzentrationsverschiebungen zurückgeht. Diesen Verhältnissen wurde im Diagramm (Abb. 2) Rechnung getragen, indem die Umwandlungstemperatur, welche von R. Kieffer, F. Benesovsky und H. Schmid<sup>14</sup> mit etwa 2000° C angegeben wurde, im Dreistoff nach tiefen Temperaturen verlagert wird (1600° C, entsprechend dem Schnitt). Auf diese Weise wäre ein Stabilisator für T 2, z. B. Bor, überflüssig. Man muß aber annehmen, daß das Gebiet von T 2 vom binären System aus ein Stabilitätsminimum durchläuft — infolge der Konkurrenz mit  $D 8_8$  — und erst durch die Silicium-Bor-Substitution, insbesondere durch die Aufrichtung einer Ordnungsphase ab etwa 5 At. % Bor, in Erscheinung tritt. Der Bereich wurde daher in Abb. 2 strichliert eingezeichnet.

Im Falle von  $Ta_5Si_3$  wird durch Zusatz von Bor nicht nur die  $D 8_8$ -Phase, sondern auch die T 2-Phase gebildet<sup>25</sup>. Auch im System Vanadin-Silicium ist die reine binäre Phase  $V_5Si_3$  vom T 1-Typ, während T 2 erst bei erheblichem Ersatz von Silicium durch Bor entsteht. Noch ausgeprägter ist das analoge Verhalten in der 6 a-Gruppe, worauf schon früher hingewiesen wurde<sup>6</sup>.

Durch Hochtemperaturaufnahmen konnte bis jetzt keine völlige Klärung des Sachverhaltes erzielt werden. Bei der  $Ta_5Si_3$  (T 1)-Phase tritt bei etwa  $950^\circ C$  eine teilweise Umwandlung in T 2 ein. In Proben, bestehend aus  $Nb_5Si_3$  (T 1), verschwand beim Erhitzen auf  $900^\circ C$  diese Kristallart weitgehend, doch lag neben neugebildetem T 2 noch eine weitere, nicht identifizierte Phase vor. Bei diesen Versuchen spielten aber möglicherweise geringe Mengen an Sauerstoff (aus der Mark-Kapillare) eine Rolle.

Ein Austausch von Bor durch Silicium bzw. dessen Löslichkeit in NbB besteht nur in sehr geringem Maße. Man erkennt zwar eine ganz schwache Zunahme des Volums, doch beträgt diese nur etwa 0,1%. Bei  $Nb_3B_4$  ist keinerlei Homogenitätsbereich zu beobachten. Ebenso beschränkt sich der homogene Bereich von  $NbB_2$  praktisch nur auf das Randsystem Nb-B (Abb. 1).

Auf Grund von 2-phasigen Legierungen:  $NbSi_2 + NbB_2$ , D 8<sub>8</sub> +  $NbSi_2$ ,  $NbB_2 + Si$  sowie 3-phasigen Proben: D 8<sub>8</sub> +  $NbB_2 + NbSi_2$  und  $NbB_2 + NbSi_2 + Si$  ist das Feld  $Nb_5Si_3$ - $NbB_2$ -Si des Zustandsdiagramms (Abb. 2) eindeutig festgelegt. Allerdings fehlt noch die Aufklärung der Verhältnisse in der Bor-Ecke.

Die Existenz des T 2-Typs bei Silicoboriden setzt sich, wie *B. Aronsson* und *G. Lundgren*<sup>28</sup> gefunden haben, in der 7 a- und 8 a-Gruppe fort, wo ebenfalls die D 8<sub>8</sub>-Struktur, bei Fe-B-Si auch die T 1-Phase auftritt. Nun ist bei Mangan-Silicium und Eisen-Silicium die D 8<sub>8</sub>-Phase offensichtlich eine rein binäre, während bei Eisen-Bor-Silicium die T 1-Phase bei geringen, die T 2-Phase bei hohen B/Si-Verhältnissen vorkommt. Diese Autoren gelangten zu dem Ergebnis, daß beim analogen System Co—B—Si nur die T 1-Phase  $Co_{4,9}Si_2B$  besteht, wobei wiederum das Verhältnis B/Si niedrig ist.

Demnach sieht man auch hier die Tendenz, daß die Bildung von T 2 ganz allgemein erst durch mehr oder weniger starken Austausch Si/B bedingt ist. Auffallend ist der bei weitem größte homogene Bereich von  $Nb_5(Si, B)_3$ -T 2. Im allgemeinen sind die übrigen T 2-Phasen nur innerhalb eines geringen Konzentrationsbereiches beständig. Nach Abschluß der Untersuchungen über das analoge System Tantal—Bor—Silicium soll die Frage der  $Me_5X_3$ -Phasen eingehend erörtert werden.

#### Das Zunderverhalten von Niob-Bor-Silicium-Legierungen

Die Legierungen wurden sowohl in Pulverform wie auch als Preßlinge einer Oxydation in normaler Atmosphäre unterworfen. Zu diesem Zwecke befanden sich die Proben in Korundtiegeln in einem Muffelofen je zwei Stunden im Temperaturbereich von 400 bis  $1200^\circ C$ .

<sup>28</sup> *B. Aronsson* und *G. Lundgren*, Acta Chem. Scand. **13**, 433 (1959).



Hinsichtlich der bei der Oxydation entstehenden Reaktionsprodukte ist die Meinung verschiedener Autoren alles andere als einheitlich. Niob, das in Pulverform bereits bei 300° C zu oxydieren beginnt, gibt zur Bildung von verschiedenen Formen des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Anlaß. Nach *G. Brauer*<sup>2</sup> tritt das Pentoxyd in drei Modifikationen (T, M, H) auf, wobei als Umwandlungstemperaturen etwa 900 bzw. 1100° C angegeben werden. Diese Ergebnisse beziehen sich auf Proben, bei welchen unmittelbar von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ausgegangen wurde. *H. Inouye*<sup>29</sup>, der die Oxydation von Niob-Metall studierte, sowie *A. V. Lapitsky* und Mitarbeiter<sup>30</sup> haben obige Umwandlungstemperaturen angezweifelt.

Die Oxydation von Niob durch Sauerstoff unter erhöhtem Druck wurde von *D. W. Bridges* und *W. M. Fassell*<sup>31</sup> untersucht. Diese Autoren fanden im Gebiet zwischen 400 und 800° C ein Oxyd, das sich als Tieftemperaturform nach *Brauer* identifizieren läßt. Bei der Prüfung der Oxydationsgeschwindigkeit von Niob-Metall beobachteten *E. A. Gulbransen* und *K. F. Andrew*<sup>32</sup> bei 550 und 700° C ein Oxyd, das der *Brauer*-schen T-Form bis auf geringfügige Abweichungen in den Netzebenenabständen entspricht. Von *F. Holtzberg*, *M. Berry* und *M. Berkenblit*<sup>33</sup> wurden nur zwei Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Modifikationen nachgewiesen. Eine dritte Form wird von diesen Autoren als metastabile Kristallart angesehen. Sie machen auch auf die Tatsache aufmerksam, wonach in der einen Form (offensichtlich die Tieftemperaturform) neben scharfen Interferenzlinien stets diffuse auftreten und nehmen deshalb eine zweidimensionale Zwischenstruktur (stacking faults) an. *G. Brauer* und *H. Müller*<sup>1</sup> beschreiben Oxydationsversuche an Niob-Metall und gelangen zur Auffassung, daß Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auch in amorpher Form auftreten kann, d. h. sich einem Nachweis durch Pulveraufnahmen mehr oder weniger entzieht. Tatsächlich spielt bei der Frage des Zunderschutzes von Niob auch sein Oxyd, die Natur desselben, also Art der Kristallinität sowie Dichte und Verankerungsmöglichkeit auf dem Metall (epitaxes Wachstum) eine entscheidende Rolle. Die in verschiedenen Arbeiten angeführte Erscheinung der anomalen Temperaturabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit im Bereich von etwa 600 bis 650° C weist auf diesen Umstand hin<sup>34, 35</sup>.

<sup>29</sup> *H. Inouye*, US Atomic Energy Commission Publ. 1953 (ORNL-1565).

<sup>30</sup> *A. V. Lapitsky*, *Y.* und *P. Simanow* und *E. I. Jarembasch*, *J. Phys. Chem.* **26**, 56 (1953).

<sup>31</sup> *D. W. Bridges* und *W. M. Fassell*, *J. Electrochem. Soc.* **103**, 325 (1956).

<sup>32</sup> *E. A. Gulbransen* und *K. F. Andrew*, *J. Electrochem. Soc.* **105**, 4 (1958).

<sup>33</sup> *F. Holtzberg*, *A. Reisman* und *M. Berkenblit*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2039 (1957).

<sup>34</sup> *B. B. Argent* und *B. Phelps*, *J. Inst. Metals* **88**, 301 (1959).

<sup>35</sup> *D. W. Aylmore*, *S. J. Gregg* und *W. B. Jepson*, *J. Electrochem. Soc.* **107**, 495 (1960).

Mit der Frage der Niob-Oxyde beschäftigen sich auch *H. Schäfer*, *A. Dürkop* und *M. Jori*<sup>36</sup>, die insbesondere das Mischverhalten mit  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  untersuchen. Das dort als *Brauersche* M-Form bezeichnete Strichdiagramm entspricht jedoch nicht jenem in der Originalarbeit<sup>2</sup>. Dadurch kommt in die an sich erhebliche Unklarheit, welche bezüglich der Modifikationen des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  besteht, eine zusätzliche Konfusion.

Vor kurzem wurden von *M. W. Shafer* und *R. Roy*<sup>37</sup> vier Formen von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  beschrieben, wovon zwei mit schon früher in der Literatur angegebenen übereinstimmen. Bei hohen Temperaturen und Wasserdampfdrücken besteht zwischen 380 und 1060° C eine gut kristallisierte Form II, die möglicherweise mit der M-Form nach *Brauer* identisch ist. Die Hochtemperaturform (I-tief) geht zudem in eine sehr ähnliche, genetisch verwandte Modifikation bei 1285° C über (I-hoch). Sowohl bei *Shafer* und *Roy* einerseits als auch bei *H. J. Goldschmidt*<sup>5</sup> andererseits wird eine irreversible Umwandlung von  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (entspricht der T-Modifikation nach *Brauer*) in  $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (H-Form nach *Brauer*) beobachtet. Die Bezeichnung  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$  bzw.  $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$  wurde von *Goldschmidt* eingeführt und auch von *B. B. Argent* und *B. Phelps*<sup>34</sup> verwendet, welche neuerdings die Oxydation von Niob-Metall geprüft haben. Sie schließen sich bei der Deutung ihrer Ergebnisse im wesentlichen an *Goldschmidt* an. Das unterschiedliche Verhalten hinsichtlich der Natur des gebildeten Oxydes und der Umwandlungstemperaturen hängt zweifellos mit der Anwesenheit von Mineralisatoren bzw. geringen Mengen an Begleitern zusammen. So dürfte insbesondere die Gegenwart von Niob-Metall bzw. eines seiner Suboxyde zu einem anderen Mechanismus und zu anderen  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Modifikationen führen als beispielsweise die Oxydation amorpher oder hydrothermal hergestellter Pentoxyde. Im Sinne eines solchen Stabilisators für  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$  wirken nach *Goldschmidt* Zusätze von Silicium zu Niob-Metall.

Tab. 3 gibt eine Aufstellung der von uns untersuchten Legierungen einschließlich Aufbau und Oxydationsprodukte.

Die T-Form ( $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ) ist bei der Mehrzahl der Autoren<sup>5, 29, 38, 39</sup> und vermutlich auch bei *Bridges* und *Fassell*<sup>31</sup> identisch. Dabei ist zu bemerken, daß *R. B. Hahn*<sup>39</sup> dieses Produkt durch Verbrennen von Niob bei 1000° C erhielt. Wie bereits von *Goldschmidt* beobachtet, tritt die irreversible Umwandlung der  $\alpha$ -Form in das bei höherer Temperatur beständige Oxyd innerhalb eines weiten Temperatur- und Zeitintervalls auf. Diese Umwandlung wird nach diesem Autor durch die Gegenwart von Bor und Silicium beeinflusst. Nach den oben angeführten Ergeb-

<sup>36</sup> *H. Schäfer*, *A. Dürkop* und *M. Jori*, Z. anorg. Chem. **275**, 289 (1954).

<sup>37</sup> *M. W. Shafer* und *R. Roy*, Z. Krist. **110**, 241 (1958).

<sup>38</sup> *L. K. Frevel* und *H. W. Rinn*, Analyt. Chem. **27**, 1329 (1955).

<sup>39</sup> *R. B. Hahn*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5091 (1951).

nissen (s. Tab. 3) erkennt man erstens, daß die Oxydation bei 500° C bereits deutlich einsetzt, jedoch selektiv, indem nicht jede Kristallart in gleichem Maße erfaßt wird. Wie früher berichtet<sup>9</sup>, zeigen die Niobboride keinerlei günstiges Zunderverhalten. Tatsächlich verschwinden neben dem Nb-Mischkristall die reinen Boridphasen bevorzugt. Beispiele solch selektiver Oxydationen sind die Legierungen 11 R, wo Nb<sub>3</sub>B<sub>4</sub> und NbB<sub>2</sub> oxydieren, während D 8<sub>8</sub> bei 800° C zurückbleibt oder Legierung 15 R, bei welcher NbB und Nb-Mischkristall verschwinden. Dagegen ist T 2 noch bei 800° C, in Spuren selbst bei 1000° C nachweisbar. Gut beständig sind vor allem Proben, die D 8<sub>8</sub>, NbSi<sub>2</sub> oder Silicium enthalten. Die schützende Wirkung von Silicium geht vor allem aus Probe 27 (NbB<sub>2</sub> + Si + B<sub>6</sub>Si)<sup>40</sup> hervor. Soweit  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 600° C gebildet wird, stimmt der Befund mit den Untersuchungen Goldschmidts überein.

Die Interferenzen von  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zeigen mit zunehmender Temperatur geringe Veränderungen. So sieht man bei 600° C meist „diffuse“ Röntgenlinien, während ab 800° C durchweg scharfe Interferenzen zu erkennen sind. Dies steht in Übereinstimmung mit den kürzlich gegebenen Daten von *Argent* und *Phelps*. Es sei aber ausdrücklich bemerkt, daß dies nicht ohne weiteres auf eine Rekristallisation zurückgeführt werden kann. Eine genaue Betrachtung der Linien zeigt nämlich, daß die relativ starken Interferenzen bei  $d = 3,93$  und  $1,96$  Å von Beginn an wesentlich schärfer sind als andere, wie z. B. die Liniengruppe bei  $d = 3,15$  und  $2,46$  Å. Tatsächlich erkennt man, daß die Streuung bei diesen Winkeln jeweils ein Dublett betrifft. So findet man bei der Probe 20 R (800° C) ganz deutlich diese Dubletts (Abb. 3a), während beispielsweise die Probe 27 R, obwohl bei 1000° C oxydiert, praktisch noch keine Dublettaufspaltung zeigt (Abb. 3b). Daneben gibt es eine Reihe von  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Pulvern, welche etwa zwischen diesen beiden Extremfällen liegen. Man kann daher annehmen, daß bereits die Tieftemperaturform  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> einen homogenen Bereich besitzt, der durch Sauerstoffdefektbildung geregelt wird. Für das Bestehen der Anionendefekte sprechen auch die Beobachtungen von *G. Grube* und *M. Flad*<sup>41</sup>, die einen homogenen Bereich von Nb<sub>2</sub>O<sub>4,8</sub>—Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vorschlagen. Eine Erklärung für das gleichzeitige Auftreten von scharfen und diffusen Reflexen, z. B. durch die Annahme laminardifforder Kristallite oder eindimensionaler Fehlordnung u. ä. kann ausgeschlossen werden, weil der Gang des jeweiligen Dubletts eindeutig ist. *Argent* und *Phelps* beschreiben auch das Aussehen von  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bis 650° C mit cremefarben, während höher geglühtes  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> eine hellgraue Farbe aufweisen soll. In letzterem Falle sind die Linien scharf.

<sup>40</sup> B<sub>6</sub>Si wurde röntgenographisch in dieser Probe nicht identifiziert, sollte aber vorhanden sein.

<sup>41</sup> *G. Grube* und *M. Flad*, zitiert bei *O. Kubaschewsky* und *J. A. Catterall*, „Thermodynamic Data of Alloys“, Pergamon Press, London 1956, 166.

Das System mit Dublettaufspaltung, das sogenannte „scharfe“ System, ist auch mit dem von *Brauer* angegebenen Diagramm identisch, eben-



Abb. 3. Zählrohraufnahmen der „scharfen“ und „diffusen“ Form von  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung).

Aufnahme a ist etwas nach rechts verschoben

falls mit jenem von *Inouye* sowie von *Bridges* und *Fassell*. Dagegen entsprechen die „diffusen“ Diagramme offensichtlich den Angaben bei *Hahn* sowie *Frevel* und *Rinn*.

Eine zweite Möglichkeit der Deutung besteht in der viel weniger wahrscheinlichen Annahme zweier Formen von  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , die sich allerdings nur geringfügig unterscheiden. In jedem Falle ist die sogenannte „diffuse“ Form höher symmetrisch als die „scharfe“.

Wesentlich an obigen Oxydationsversuchen (2 Stdn.) dürfte der Befund sein, wonach die  $\alpha$ -Form teilweise noch bei  $1000^\circ\text{C}$ , gelegentlich auch bei  $1100^\circ\text{C}$  bestehen bleibt, obwohl kein besonderer Zusammenhang mit Art und Aufbau der Legierung ersichtlich ist. Lediglich eine Tendenz, wonach Silicium-Gehalte die  $\alpha$ -Form leichter stabilisieren, läßt sich beobachten. Auf diese Tatsache hat bereits *Goldschmidt* hingewiesen. Bildet sich die „diffuse“ Form von  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$  schon bei relativ niedrigen Temperaturen, so erfolgt auch

die Änderung in die „scharfe“ Form bzw. die Mischphasenbildung bei nur wenig höheren Temperaturen. Besonders auffallend verhält sich die Kristallart T 1, welche bei  $1000^\circ\text{C}$  noch in die „diffuse“ Form des  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$  übergeht. Proben mit vorzugsweise T 2 oder  $\text{NbSi}_2$  zeigen bei  $1000^\circ\text{C}$  neben scharfem  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$  bereits die *Brauersche* M-Form.

Es fällt ferner auf, daß an den bei  $1000^\circ\text{C}$  oxydierten Preßlingen fast stets  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$  beobachtet wird. Auch hier macht sich die Neigung

bemerkbar, daß Silicium die Umwandlung von  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in die M-Form verzögert.

Überwiegend tritt jedoch die Mittelform nach *Brauer* bei 1000° C auf, die sinngemäß als  $\beta$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu bezeichnen wäre. Sie entspricht aber nicht genau jener „ $\beta$ -Modifikation“ bei *Goldschmidt*, wenn auch die beiden Formen genetisch ganz eng zusammenhängen. Es wird deshalb die von *Goldschmidt* gefundene  $\beta$ -Modifikation, welche nichts anderes als die *Brauersche* Hochtemperaturform (H-Form) des Nb-Oxyds darstellt, in dieser Arbeit aus folgendem Grund als  $\beta'$ -Form bezeichnet (s. Tab. 3):

Eine Probe mit 80/5/15 (2 Stdn. 1000° C) zeigt reine  $\beta$ -Form. Die Interferenzen dieser Kristallart sind ziemlich scharf, das Gitter erweist sich als relativ gut durchgebildet bis zu hohen Glanzwinkeln, jedoch sieht man keine Dublettaufspaltung bei den letzten Linien. In solchen Diagrammen mit vorzugsweise  $\beta$ -Form findet sich häufig eine mittelschwache Interferenz bei  $d = 2,51 \text{ \AA}$  vor, die merklich diffus ist. Zudem wechselt offensichtlich erstens der Charakter dieser Interferenz — gelegentlich ist sie weniger diffus — und zweitens auch die Intensität. Man könnte deshalb glauben, daß es sich dabei um einen weiteren Oxydationskonstituenten handelt. Indessen zeigt die Gegenüberstellung verschiedener Oxyde (2 Stdn. 1000° C), daß z. T. verschieden aussehende Interferenzmuster (z. B. 50/40/10; 40/54,5/5,5; 59/5/36; 54,5/12,5/33; 70/3/27) in dieser Reihenfolge einen mehr oder weniger kontinuierlichen Übergang von  $\beta$ -Oxyd zu  $\beta'$ -Oxyd aufzustellen gestatten. Das Oxyd der letztangeführten Probe stellt in diesem Beispiel eindeutig die reine Hochtemperaturform nach *Brauer* dar. Sie entspricht im übrigen auch dem von *A. Magnéli* und *S. Lagergren*<sup>42</sup> beschriebenen Oxyd.

Charakteristisch sind beim  $\beta$ -Oxyd die beiden starken Linien mit  $d = 3,74$  und  $3,55 \text{ \AA}$ , wovon die zweite bereits ein Dublett darstellt. Diese spaltet in der beschriebenen Legierungsreihe immer stärker auf und die  $\beta'$ -Form zeigt drei charakteristische Linien bei  $d = 3,73$ ,  $3,62$  und  $3,48 \text{ \AA}$ . Dieses Aufspalten läßt sich noch an einer Reihe anderer Interferenzen deutlich beobachten und wurde im übrigen schon von *Brauer* erwähnt. Darunter fällt auch die oben erwähnte diffuse Linie in der  $\beta$ -Form, woraus sich in der  $\beta'$ -Form deutlich zwei Interferenzen entwickeln. Man kann deshalb ohne Annahme weiterer Oxydphasen zur Interpretation der  $\beta$ -Modifikation auskommen.

Andere Linien machen ebenfalls den stufenweisen, weitgehend kontinuierlichen Übergang von  $\beta$  zu  $\beta'$  wahrscheinlich. So bleibt eine ganz scharfe Interferenz, die frei von Nachbarn ist, völlig unverändert, etwa die Linie bei  $d = 1,93 \text{ \AA}$ .

<sup>42</sup> *A. Magnéli* und *S. Lagergren*, ASTM-Index, Nr. 5—0379/80.



Probe Nr.	Nb	B [in At. %]	Si	unbehandelt	Röntgen-Befund 500° C	800° C	1000° C
1 N	33,0	57,0	10,0	NbB <sub>2</sub> + NbSi <sub>2</sub> <sup>+</sup>	—	α <sub>s</sub>	β + α <sup>+</sup>
2 N	33,0	47,0	20,0	NbB <sub>2</sub> + NbSi <sub>2</sub>	—	α <sub>s</sub>	β + α <sup>+</sup>
3 N	33,0	37,0	30,0	NbB <sub>2</sub> + NbSi <sub>2</sub>	—	β + α	β + α <sup>+</sup>
4 N	33,0	27,0	40,0	NbSi <sub>2</sub> + NbB <sub>2</sub>	—	β + α <sup>+</sup>	β + α <sup>+</sup>
5 N	33,0	17,0	50,0	NbSi <sub>2</sub> + NbB <sub>2</sub>	—	β + α	β + α <sup>+</sup>
6 N	33,0	7,0	60,0	NbSi <sub>2</sub> + NbB <sub>2</sub>	—	α <sub>s</sub>	α + β <sup>+</sup>
7 N	38,0	55,0	7,0	NbB <sub>2</sub> + D 8 <sub>8</sub>	—	β + α <sup>+</sup>	β + α <sup>+</sup>
8 N	42,0	45,0	13,0	D 8 <sub>8</sub> + Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	—	α <sub>s</sub>	β + α <sup>+</sup>
9 N	46,0	35,0	19,0	D 8 <sub>8</sub> + Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	—	α <sub>s</sub> -s	β + α <sup>+</sup>
10 N	50,0	25,0	25,0	D 8 <sub>8</sub>	—	α <sub>s</sub>	β + α <sup>+</sup>
11 N	48,0	12,0	40,0	D 8 <sub>8</sub>	—	α <sub>d</sub>	β + α <sup>+</sup>
12 N	43,0	7,0	50,0	NbSi <sub>2</sub> + D 8 <sub>8</sub>	—	NbSi <sub>2</sub> + D 8 <sub>8</sub> <sup>+</sup>	α <sub>d</sub> + β <sup>+</sup>
13 N	40,0	35,0	25,0	NbB <sub>2</sub> + D 8 <sub>8</sub> + NbSi <sub>2</sub>	—	α <sub>s</sub>	β + α <sup>++</sup>
14 N	42,0	25,0	33,0	D 8 <sub>8</sub> + NbSi <sub>2</sub> + NbB <sub>2</sub>	—	α <sub>s</sub>	β + α <sup>+</sup>
15 N	40,0	15,0	45,0	D 8 <sub>8</sub> + NbSi <sub>2</sub>	—	α <sub>d</sub>	α + β
10 R	49,0	36,0	15,0	NbB + D 8 <sub>8</sub>	—	α <sub>s</sub>	β + α <sup>++</sup>
11 R	45,0	40,0	15,0	D 8 <sub>8</sub> + Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	—	α <sub>s</sub> + D 8 <sub>8</sub>	β + α <sup>++</sup>
13 R	50,0	45,0	5,0	NbB	—	α <sub>s</sub> + β <sup>+</sup> + NbB	β + α <sup>++</sup>
14 R	70,0	25,0	5,0	Nb + NbB + T 2 + (Nb <sub>3</sub> B <sub>2</sub> ?)	—	α <sub>s</sub> + β + T 2 <sup>+</sup>	β + α <sup>++</sup>
15 R	70,0	20,0	10,0	NbB + Nb + T 2	α <sub>d</sub> + T 2	α <sub>s</sub> + β	β + T 2 <sup>+</sup>
16 R	70,0	15,0	15,0	NbB <sup>+</sup> + T 2 + Nb	—	α <sub>s</sub>	β
17 R	70,0	5,0	25,0	T 2 + Nb <sup>++</sup>	—	α <sub>s</sub>	β
18 R	75,0	5,0	20,0	T 2 + Nb	—	α <sub>s</sub>	β
19 R	80,0	5,0	15,0	Nb + T 2 + Nb <sub>4</sub> Si?	α	α <sub>s</sub>	β
20 R	80,0	15,0	5,0	Nb <sub>3</sub> B <sub>2</sub> <sup>++</sup> + T 2 + Nb	—	α <sub>s</sub>	β
27 R	62,0	0,0	38,0	T 1 + D 8 <sub>8</sub> <sup>++</sup>	T 1	α <sub>d</sub>	α <sub>d</sub> -s
28 R	61,0	0,0	39,0	T 1 + D 8 <sub>8</sub> <sup>++</sup>	T 1	α <sub>d</sub>	α <sub>d</sub> -s

Zeichenerklärung:  $Me_mX_n^{++}$  wenig  $Me_mX_n$  vorhanden  
 $Me_mX_n^{++}$  sehr wenig  $Me_mX_n$  vorhanden  
 $\alpha_d$  „diffuse“ Form des  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$   
 $\alpha_s$  „scharfe“ Form des  $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Trotzdem muß gesagt werden, daß diese Interpretation etwas belastet wird durch folgende Tatsache: im wesentlichen sind Aufspaltung und Gang bei geringen Glanzwinkeln ausgeprägter als bei mittleren und hohen. Dies mag aber mit einer Änderung der Symmetrie einerseits — ungleiche Parameterverschiebung — sowie mit einer Änderung der chemischen Zusammensetzung — weitere Sauerstoffabgabe — andererseits, zusammenhängen.

In diesem Zusammenhang muß jedoch erwähnt werden, daß von Oxyden mancher Übergangsmetalle eine große Anzahl von Zwischenstufen existiert, die ebenfalls nur relativ geringe Unterschiede im Aufbau zeigen.

Nach unseren Befunden ist in Gegenwart von  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fast ausschließlich das  $\beta$ -Oxyd, aber kaum  $\beta'$ -Oxyd zu beobachten. Bei *Shafer* und *Roy* wird die  $\beta$ -Phase im Anschluß an die Arbeiten von *Holtzberg* als metastabile Übergangsphase bezeichnet. Es scheint aber vielmehr, daß die  $\beta$ -Form nur deshalb unbeständig wird, weil sie unter den gegebenen Umständen Sauerstoff abspaltet, so daß der  $\beta'$ -Form noch mehr als der  $\beta$ -Form keine stöchiometrische Zusammensetzung eines Pentoxyds zukommt. Eine Entscheidung dieser Fragen bleibt einem weiteren Studium vorbehalten, wenn die thermogravimetrischen Verhältnisse unter definierten Sauerstoffdrücken untersucht werden können.

Diese Untersuchung wurde durch das US Government, Contract No DA-91-591-EUC-1009 unterstützt.