

# Untersuchungen in den Systemen: Hafnium—Bor—Stickstoff und Zirkonium—Bor—Stickstoff

Von

**E. Rudy** und **F. Benesovsky**

Aus der Metallwerk Plansee A. G., Reutte/Tirol

Mit 24 Abbildungen

*(Eingegangen am 23. Januar 1961)*

Der Dreistoff Hf—B—N wird an heißgepreßten, vakuumgeglühten und zum Teil im Lichtbogen geschmolzenen Proben röntgenographisch und metallographisch untersucht, die Untersuchungen an Zr—B—N weitergeführt. Es tritt keine ternäre Phase auf, so daß die Aufteilung der Phasenfelder durch die Kristallarten der Randsysteme bestimmt wird. Besonderes Augenmerk wurde auf die Verhältnisse beim Monoborid gelegt. Das früher angegebene Monoborid HfB mit B 1-Struktur läßt sich bei extrem reinen Zweistoffproben nicht mehr beobachten, ein B 27-Typ ist dagegen nachweisbar. Die Gitterkonstanten sind:  $a = 6,517$ ,  $b = 3,218$ ,  $c = 4,919$  Å. Im Randsystem Hf—N tritt zwischen  $\alpha$ -Hf und HfN mindestens noch ein weiteres hafniumreiches Nitrid auf. In der kubischen  $\text{HfN}_{1-x}$ -Phase (Bereich 42 bis 52 At% N), können beträchtliche Mengen Stickstoff durch Bor unter Gitteraufweitung ausgetauscht werden. Der  $\alpha$ -HfMk nimmt nur wenig Bor auf. Die beiden Boridphasen haben praktisch keine Löslichkeit für Stickstoff. Die röntgenographischen Befunde werden durch Gefügebildungen bestätigt.

Im Randsystem Zr—B scheint die früher angegebene kubische ZrB-Hochtemperaturphase ebenfalls nicht zu existieren. Im Bereich von 50 At% B werden für das Bestehen einer Monoboridphase mit B 27-Struktur keine Anzeichen gefunden.  $\text{ZrB}_2$  vermag kaum Stickstoff aufzunehmen. Der Bereich von  $\text{Zr}(\text{N},\text{B})_{1-x}$  wurde festgelegt, wobei durch den Stickstoffaustausch ebenfalls Gitteraufweitung erfolgt. Der Homogenitätsbereich der  $\text{ZrN}_{1-x}$  Phase reicht von 35 bis 50 At% N.

In Weiterverfolgung der Dreistoffsysteme Me—B—N (Me = Ti, Zr, Hf), wurden das System Hf—B—N untersucht und im System Zr—B—N

weitere Einzelheiten bestimmt, da nach der vorangehenden Arbeit<sup>1</sup> noch Unsicherheit bezüglich der ZrB-B 1-Phase bestand. Über das System Hf—B—N sind in der Literatur keine Angaben zu finden; man kann wegen der chemischen Ähnlichkeit des Hafniums mit dem Zirkonium lediglich die Verhältnisse in dem vorläufig untersuchten System Zr—B—N zum Vergleich heranziehen<sup>1</sup>.

Im Randsystem Hf—B ist die hexagonale Phase HfB<sub>2</sub> (C 32) bekannt. Ferner soll nach *F. W. Glaser, D. Moskowitz* und *B. Post*<sup>2</sup> auch ein kubisch flächenzentriertes HfB (B 1) existieren. Ein zu ZrB<sub>12</sub> isotypes HfB<sub>12</sub> konnte dabei nicht gefunden werden.

Im Randsystem Hf—N existiert die kubisch flächenzentrierte Verbindung HfN (B 1)<sup>3, 4</sup>; weitere Einzelheiten sind nicht bekannt.

Im Randsystem: B—N wird die hexagonal kristallisierende Verbindung BN mit einem Schmelzpunkt von rund 3000° C angegeben. Die kürzlich durch Hochdrucksynthese erhaltene kubische Modifikation hat Diamantcharakter. Einzelheiten über die hexagonalen Formen von BN wurden vor einiger Zeit von *H. J. Milledge, E. Nave* und *F. H. Weller*<sup>5</sup> berichtet.

#### System: Hafnium—Bor—Stickstoff

##### Probenherstellung

Als Ausgangsmaterialien diente ein Hafniumschwamm der Wah-Chang Corp., Albany/Oregon; neben kleinen Mengen Schwermetallverunreinigungen enthielt dieser rund 2,2% Zr. Das verwendete Bor war 96proz.; Rest Oxyd und etwas Kohlenstoff (Norton Comp., Worcester). Das Hafnium wurde als Hydridpulver eingesetzt. Der Stickstoff wurde über vorgebildetes HfN bzw. BN (Elektroschmelzwerk Kempton) eingebracht.

Die Darstellung von HfN erfolgte dabei aus Hafniumschwamm durch Nitrieren mit Stickstoff unter anfänglich vermindertem Druck bei 1000 bis 1600° in einem Molybdänrohr mit Zirkoniumschwamm als Gettersubstanz. Der Stickstoffdruck wurde gegen Ende der Reaktion auf etwa 1,2 atm gesteigert; auch das Abkühlenlassen durch mehrere Stunden erfolgte unter Überdruck. Das so erhaltene HfN entsprach der theoretischen Zusammensetzung; einige Präparate waren auch überstöchiometrisch (vgl. Abb. 3).

Die Herstellung der Dreistofflegierungen erfolgte zum Großteil durch Heißpressen der entsprechenden Ansätze (HfN + Hf-Hydrid + B,

<sup>1</sup> *H. Nowotny, E. Rudy* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **91**, 963 (1960).

<sup>2</sup> *F. W. Glaser, D. Moskowitz* und *B. Post*, J. Metals **5**, 1119 (1953).

<sup>3</sup> *G. L. Humphrey*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2806 (1953).

<sup>4</sup> *H. Nowotny, F. Benesovsky* und *E. Rudy*, Mh. Chem. **91**, 348 (1960).

<sup>5</sup> *H. J. Milledge, E. Nave* und *F. H. Weller*, Nature [London] **184**, 715 (1959).

HfN + B + BN) bei Temperaturen von 1400 bis 1800°. Dabei trat bereits zum Teil Legierungsbildung ein und man erhielt verhältnismäßig dichte Proben. Die Homogenisierungsglühung erfolgte unter Argon bei 1500°. Bei Legierungen, die nur hochschmelzende Phasen (HfN, HfB<sub>2</sub>) enthielten, wurde zwecks rascherer Gleichgewichtseinstellung bei 1700°

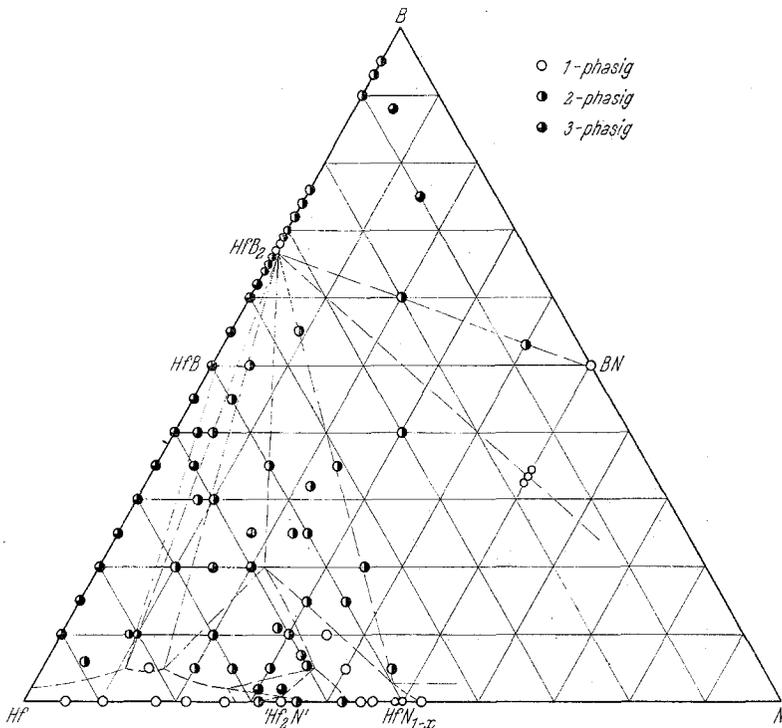


Abb. 1. Probenlage im System Hf—B—N und qualitative Röntgenbefunde

vorhomogenisiert, dann die Temperatur abgesenkt und während mehrerer Stunden auf 1500° gehalten. Das als Schutzgas verwendete Argon (AGA-Werke) enthielt geringe Mengen Stickstoff (< 0,1%), der in diesem Falle belassen wurde, um im Ofen zwecks Vermeidung von Stickstoffverlusten eine schwach nitrierende Atmosphäre aufrecht zu erhalten. Um Verunreinigungen aus dem Schutzgas möglichst fernzuhalten, wurde unter stationärer Gasatmosphäre gearbeitet.

Ein Teil der Proben wurde auch im Lichtbogen unter Argon niederschmolzen.

Die Proben im System Hf—B wurden ebenfalls durch Heißpressen entsprechender Hafniumhydrid-Bormischungen hergestellt. Die Homogenisierungsglühung erfolgte bei den hafniumreichen Proben bei 1550°

unter Argon. Weitere Proben in der Umgebung HfB wurden nicht heißgepreßt, sondern die Kaltpreßlinge nur im Vakuum bei 1750° 38 Stdn. geglüht und ein Teil dieser Proben 27 Stdn. bei 1250° nachgeglüht. Die vakuumgeglühten Proben sahen besser aus als die argongeglühten und erwiesen sich auch röntgenographisch als reiner und homogener.

Im System Hf—N wurden im Bereich Hf bis HfN die Legierungen ebenfalls durch Drucksintern hergestellt. Nach sorgfältiger Entfernung der anhaftenden Graphithaut wurde bei 1700° unter Argon geglüht. Die Anordnung war dieselbe wie bei den ternären Legierungen.

Insgesamt wurden im Dreistoff 84 Legierungen, davon 39 in den beiden Randsystemen, röntgenographisch und z. T. metallographisch untersucht. (Abb. 1.) Die Mehrzahl der Legierungen wurde auch auf ihren Stickstoffgehalt analytisch überprüft. In den binären Hf—N-Legierungen zeigten sich geringe Zunahmen gegenüber den Sollwerten, während die ternären Legierungen praktisch vollkommen mit diesen übereinstimmten.

### Ergebnisse

#### *System: Hafnium—Bor*

Die Löslichkeit von Bor in Hafnium ist gering. Das Gitter von  $\alpha$ -Hafnium wird von  $a = 3,194, c = 5,052 \text{ \AA}$  auf  $a = 3,204, c = 5,090 \text{ \AA}$  aufgeweitet.

Im Bereich um 50 At% B, bevorzugt aber bei noch höheren Borgehalten, wurde in der ersten Probenreihe neben HfB<sub>2</sub> und  $\alpha$ -HfMk das Auftreten geringer Mengen einer B 1-Phase mit Gitterparametern zwischen 4,622 und 4,625  $\text{\AA}$  beobachtet. Diese Gitterparameter stimmen mit den von *F. W. Glaser, D. Moskowitz* und *B. Post*<sup>2</sup> für ein HfB mit B 1-Struktur (4,62  $\text{\AA}$ ) angegebenen überein. Diese Phase trat auch in geringen Mengen in Schmelzproben aus dem genannten Bereich auf. Sowohl in den Sinter- als auch in den Schmelzproben waren aber außerdem noch sehr schwache Linien einer anderen Phase zu erkennen, die aber vorerst nicht identifiziert werden konnte. In einer weiteren Probenreihe, die nicht durch Heißpressen, sondern, wie früher beschrieben, sehr sorgfältig unter Ausschaltung jeder Verunreinigung sowie durch langzeitiges Vakuumglühen bei 1750° (1250° nachgeglüht) hergestellt worden war, konnte in den Röntgenogrammen keine B 1-Phase, hingegen eine Verstärkung der Linien der vorher erwähnten Phase beobachtet werden. Ein Vergleich mit Pulveraufnahmen aus dem System Ti—B zeigte, daß die Phase isotyp mit dem von *B. F. Decker* und *J. S. Kasper*<sup>6</sup> aufgeklärten TiB mit FeB-Struktur (B 27) ist.

Allerdings konnte diese HfB-Phase (B 27) auf diese Weise auch nicht rein erhalten werden, sie trat stets in Begleitung von HfB<sub>2</sub> und  $\alpha$ -HfMk auf. Durch Änderung der Glühbedingungen (27 Stdn., 1250°) änderte

<sup>6</sup> *B. F. Decker* und *J. S. Kasper*, Acta Cryst. 7, 77/80 (1954).

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme einer Legierung Hf—B—C (55/35/10); vorhandene Phasen: HfB (B 27) + HfC (B 1) · CuK $\alpha$

<i>hkl</i>	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität geschätzt*	Intensität be- rechnet für TiB <sup>†</sup>	<i>hkl</i> (HfC)
101	38,5	38,4	1—2	30	
200	55,9	55,8	2	55	
201	80,4	81,0	1	83	
011	81,8	82,7	10	112	195 K <sup>‡</sup> 111
111	95,8	96,1	3	181	
002	98,1	—	—	1	
102	112,0	111,7	—	146	
210	113,1	112,9	10	128	274 K 200
211	137,7	138,0	2+	66	
301	150,3	150,4	2+	69	
202	154,0	—	—	0	
112	169,4	169,6	2—	60	
311	207,5	—	—	5	
212	211,3	—	—	0	
400	223,5	—	—	1	
302	223,8	222,2	8	11	2 K 220
020	229,2	229,0	1—2	35	
103	234,7	—	—	3	
401	248,0	248,3	2	24	
121	267,6	—	—	3	
203	276,6	—	1—2	10	
013	280,0	280,0	} d <sup>‡</sup>	12	22
410	280,8	—		26	} 86
312	281,1	281,2		52	
220	285,0	—		8	
113	292,0	292,4	1—2	24	
411	305,3	305,0	6	4	K 311
221	309,6	309,4	1	17	
402	321,6	—	—	0	
022	327,2	—	—	0	
213	333,9	333,1	2+	17	K 222
122	341,2	341,2	2	43	
303	346,4	346,6	1—	12	
501	373,8	374,5	1—0	5	
412	378,9	—	—	0	
321	379,4	379,4	2—	29	29
222	383,1	—	—	0	
004	392,4	392,5	1	13	
313	403,7	—	—	1	
104	406,4	—	—	0	
511	431,1	431,3	1—	12	
403	444,2	443,9	2—3	12	K 400
502	447,4	—	—	5	
204	448,3	448,0	1—0	4	9

\* Intensitätsskala 0—10.

† A: Mit Chromstrahlung aufgelöst.

‡ d: diffus.

‡ K: Koinzidenz.

<i>hkl</i>	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität geschätzt*	Intensität be- rechnet für TIB <sup>a</sup>	<i>hkl</i> (HfC)
420}	452,7	—	—	0}	
322}	452,9	—	—	1}	1
123}	463,8			2}	
114}	464,2	466,7	0—1	0}	2
421	477,2	477,4	1—2	19	
413}	501,5			3}	
600}	502,9			8}	
512}	504,6	505,6	3	23}	85
223}	505,7			9}	
214}	506,1			23}	
304	518,1	—	—	0	
601	527,4	524,9	3+	1	K 331
031	540,1	540,2	0+	6	
422	550,8	—	—	0	
131	554,6	553,8	4	12	K 420
610	560,2	—	—	4	
503}	570,0			3}	
230}	571,5	571,3	1—	11}	14
323}	575,6			15}	
314}	576,0	575,6	1—	0}	15
611	584,7	584,8	1—	11	
231	596,0	596,3	1—0	8	
602}	601,0			0}	
521}	602,9	603,4	1—0	7}	7
404	615,9	—	—	0	
024	621,5	622,0	1—	19	
105}	627,1			1}	
513}	627,3	627,5	1—	7}	19
132}	627,6			11}	
124	635,5	—	—	0	
612	658,3	—	—	0	
331	665,8	664,0	4—5	1	K 422
205}	669,0			4}	
232}	669,6			0}	
015}	670,4			7}	
423}	673,4	674,0	3—4	21}	74
414}	673,8			25}	
522}	676,5			9}	
224}	677,4			8}	
115}	684,5	684,7	1—0	14	
701	709,0	—	—	0	
603	723,6	—	—	0	
215}	726,3			7}	
620}	732,1			19}	
033}	736,3		2	6}	
305}	738,8	737,4	2	15}	80
430}	739,1			14}	
332}	739,4			26}	

$hkl$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	Intensität geschätzt*	Intensität be- rechnet für TIB*	$hkl$ (HfC)
504}	741,6			0}	K 333
324}	747,3	746,4	4—5	0}	
133}	750,3			14}	
621	756,6	—	—	1	
431}	763,6			3}	
711}	766,3	765,8	1—	14}	
613}	780,9			17}	
702}	782,6	782,0	2 } d	17}	
233	792,2	791,6	0 }	30}	
315}	796,1			16	
523}	799,1	798,5	1—0	3}	
514}	799,5			11}	
622}	830,2			0}	
405}	836,6			0}	
432}	837,2	836,7	1—	17}	
712}	938,9			0}	
424	845,0	—	—	1}	
125	856,2	—	—	2	
333	862,0	—	—	3	
006	882,8	883,0	3	2	
531}	889,4			8	
415}	893,9				
800}	894,1				
604}	895,3	895,5	2—3 } d		
106}	896,8				
225}	898,1				
703	905,2	—	—		
040}	916,6				
801}	918,6	916,3	1+ } d		
134}	921,9				
721	938,2	—	—		
810}	951,7				
623}	952,8				
614}	953,2	951,8	2 } d		
116}	954,1				
141}	955,1				
433}	959,8				
713}	962,5	961,6	3		
532}	962,9				
234	963,8	965,7	10		
					K 440
					K 531

sich grundsätzlich nichts, es war eher eine schwache Abnahme in der Menge festzustellen. Wie noch ausgeführt wird<sup>7</sup>, kann die Stabilität dieser Phase durch geringe Mengen Kohlenstoff erheblich erhöht werden; Stickstoff scheint dagegen keinen Einfluß auszuüben.

<sup>7</sup> Untersuchung in den Systemen Hf—B—C und Zr—B—C, Mh. Chem. **92**, 393 (1961).

Daher wurde die Auswertung eines Debyeogrammes einer Legierung in Tab. 1 wiedergegeben, in der neben B 27 noch B 1 (HfC) vorliegt. Die Intensitäten wurden nicht neu gerechnet, sondern von TiB übernommen; sie stimmen damit gut überein. Den Parametern der Atomlagen des Hafniums im HfB dürften daher ähnliche Werte wie denen des Titans in TiB zugrunde zu legen sein. Für die letzten Reflexe wurden nur die geschätzten Intensitäten angegeben, da ein Vergleich mit analogen TiB-Linien fehlte.

Die hexagonale Diboridphase HfB<sub>2</sub> (C 32) mit Gitterparametern von  $a = 3,142$ ,  $c = 3,477$  Å konnte in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten<sup>2</sup> bestätigt werden. Im Gegensatz zu den anderen Diboriden der 5 a-Metalle<sup>8</sup> hat diese Phase keinen nennenswerten Homogenitätsbereich. Die Gitterparameter einer Serie eng benachbart gelegter Proben sind innerhalb des Fehlerbereiches gleich. Trotz mehrfacher Ansätze konnte auch hier in borreichen Legierungen kein dem ZrB<sub>12</sub> isotypes HfB<sub>12</sub> gefunden werden.

*System: Hafnium—Stickstoff*

Die Löslichkeit vom Stickstoff im Hafnium ist beträchtlich. Auf Grund des Verlaufes der Gitterparameter gemäß Abb. 2 sowie aus dem Gefügebefund ergibt sich bei 1700° eine Homogenität bis rund 29 At% N. Das Gitter des  $\alpha$ -Hafniums wird dabei bis auf  $a = 3,222$  und  $c = 5,157$  Å aufgeweitet. Die Legierungen waren vollständig im Gleichgewicht; die Röntgenreflexe sind scharf. Aus dieser Tatsache sowie aus dem stetigen Verlauf der Gitterparameter und Gefügebeobachtungen, die keine Anzeichen für die Anwesenheit der  $\beta$ -Phase erkennen ließen, muß man schließen, daß man sich bei 1700° (Umwandlungspunkt  $\alpha$ - $\beta$ -Hafnium: 1735°) vollständig im  $\alpha$ -Mischkristallgebiet befindet, daß also, ähnlich wie im später zu besprechenden Zweistoff Zirkonium—Stickstoff, durch Stickstoffzusatz der  $\alpha$ -Mischkristall nach höheren Temperaturen hin stabilisiert wird. Bei 1500° nachgeglühte Legierungen ließen eine nur geringfügige Abnahme der Löslichkeit von Stickstoff in  $\alpha$ -Hafnium erkennen. Für die metallreiche Seite des Zweistoffs Hf—N wird also ein dem Zr—N ähnlicher Systemaufbau zugrunde zu legen sein.

Ab etwa 30 At% N beobachtet man in den Röntgenogrammen neben den Linien des  $\alpha$ -Hf-Mischkristalles das Auftreten neuer Reflexe. In einer bei 1500° geglühten Legierung mit 34 At% Stickstoff konnte praktisch kein  $\alpha$ -Hf-Mischkristall nachgewiesen werden. In Legierungen mit mehr als 35 At% N treten schon die Reflexe der kubischen HfN<sub>1-x</sub>-Phase auf. Obwohl man auf Grund dieser Befunde versucht ist, die neben  $\alpha$ -Hf- und HfN-Linien auftretenden Reflexe einer Phase „Hf<sub>2</sub>N“ (s. Diagramm) zu-

<sup>8</sup> R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe, Springer Verlag Wien, demnächst.

zuschreiben, ist der Aufbau bei genauer Durchsicht der Debyeogramme verwickelter. Vergleicht man die stickstoffärmeren Legierungen mit solchen nahe der Homogenitätsgrenze des  $\text{HfN}_{1-x}$ -Mischkristalles, so

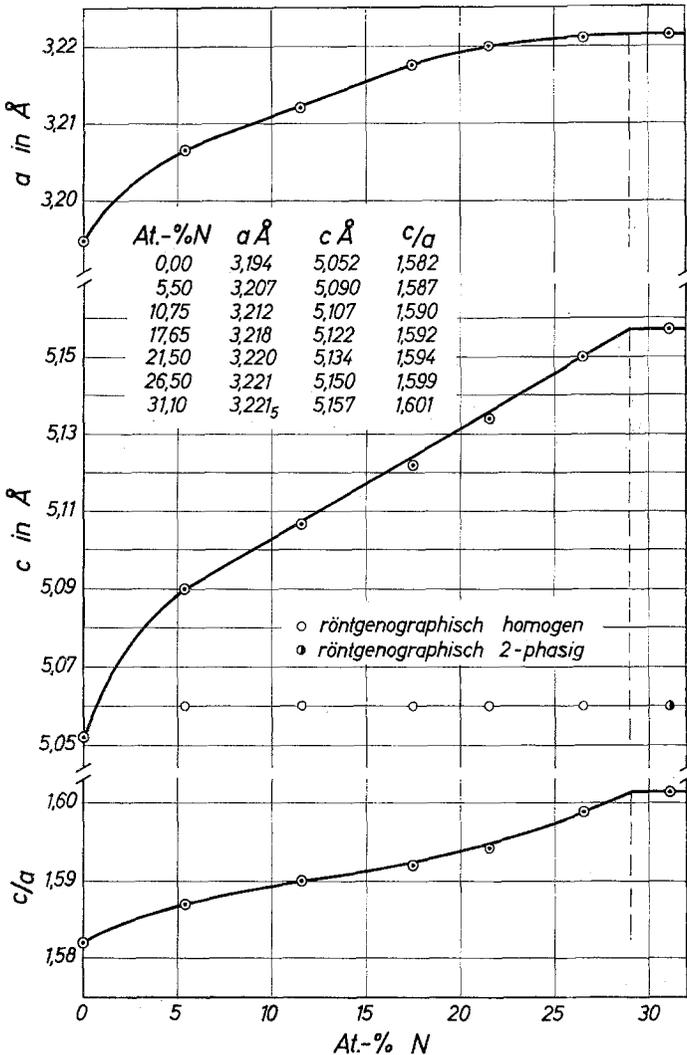


Abb. 2. Gitterkonstantenverlauf im Hf—N-Mischkristall

stimmen manche Linien wohl hinsichtlich ihrer Lage überein, nicht aber in bezug auf ihre relativen Intensitäten. Ab etwa 42 At% N werden nur mehr die Reflexe der B 1-Phase beobachtet, wobei aber ähnlich wie bei  $\text{V}_x\text{N}$  der Gitterparameter mit steigender Stickstoffkonzentration a b n i m m t.



Stellt man die B 1-Zelle hexagonal auf, so erhält man als Gitterparameter  $a = 3,20$ ,  $c = 7,836$  Å. Auf hexagonal dichte Packung umgerechnet ( $2/3 c$ ) ist:  $c = 5,22$  Å. Extrapoliert man den Verlauf der  $c$ -Achse (Abb. 2) auf etwa 42 At% N, so erhält man ebenfalls diesen Wert. Faßt man diese qualitativen Befunde zusammen, so kommt man zur Annahme, daß der Übergang der hexagonal dichten Packung in die flächenzentriert kubische offensichtlich durch Zwischentypen mit wechselnder Schichtenfolge bewerkstelligt wird. Der Strukturwechsel scheint insbesondere im Gebiet um 33 At% N ausgeprägt zu sein, weshalb die Bezeichnung „Hf<sub>2</sub>N“ beibehalten wurde. Über eine genauere Untersuchung des Gebietes wird in einer späteren Arbeit berichtet. Die Gitterkonstante sinkt im B 1-Bereich von: 4,524 Å bei 42,6 At% N auf: 4,518 Å bei 50 At% N. Der Wert für das überstöchiometrische HfN mit 52,5 At% N beträgt 4,515 Å (Abb. 3).

### System Hafnium—Bor—Stickstoff

Ein auf Grund der Röntgenbefunde erhaltener Schnitt des Systems bei 1500° ist in Abb. 4 wiedergegeben. Im ternären Gebiet treten keine

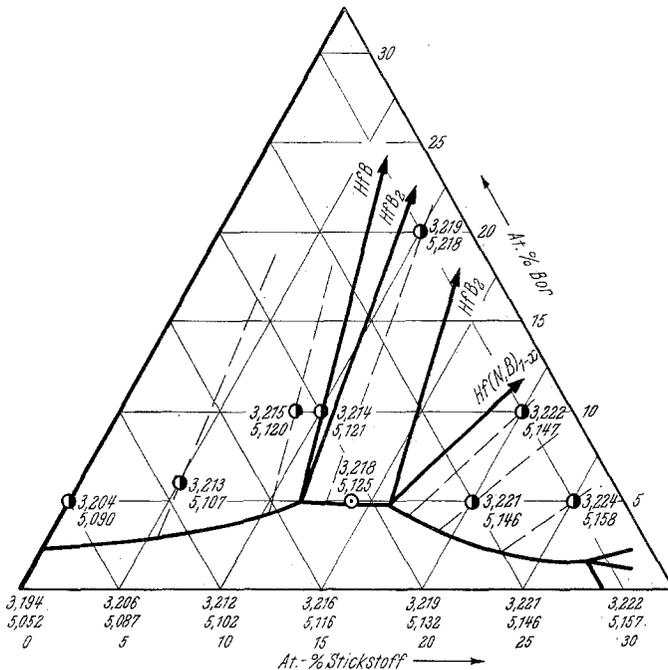


Abb. 5. Konoden und Gitterparameter im Bereich des Hf—N(B)-Mischkristalles

neuen Phasen auf. Das System ist, vom Gebiet um „Hf<sub>2</sub>N“ abgesehen, durch folgende Gleichgewicht charakterisiert: HfB—HfMk, HfB<sub>2</sub>—HfMk,

HfMk—Hf(N, B)<sub>1-x</sub>, „Hf<sub>2</sub>N“—HfMk, „Hf<sub>2</sub>N“—Hf(N, B)<sub>1-x</sub>, HfB<sub>2</sub>—HfN und HfB<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> (> 1 Atm.).

Der im binären System Hf—N im  $\alpha$ -Bereich ausgedehnte Homogenitätsbereich des HfMk setzt sich nur wenig in das ternäre Gebiet fort. Eine Legierung mit 90 At% Hf, 5 At% B und 5 At% N war zweiphasig und zeigte röntgenographisch neben dem Muster des  $\alpha$ -HfMk mit:  $a = 3,213$ ,  $c = 5,107$  Å bereits schwach die Linien des orthorhombischen Monoborides. Eine Legierung mit 80 At% Hf, 5 At% B und 10 At% N war dagegen einphasig. Die Parameter des  $\alpha$ -HfMk dieser Legierung sind:  $a = 3,214$ ,  $c = 5,121$  Å. Der Bereich des ternären HfMk ist in Abb. 5 mit den Gitterparametern seiner Umgebung vergrößert herausgezeichnet. Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, weisen die borhaltigen Legierungen durchweg höhere Parameter auf als die entsprechenden binären Legierungen. In einem ausgedehnten Bereich tritt auch die Mononitridphase auf. Der Ersatz von Stickstoff durch Bor ist besonders an der metallreichen Seite mit rund 48% an substituiertem Bor ausgeprägt. Die Zusammensetzung liegt bei HfN<sub>0,38</sub>B<sub>0,35</sub>.

Der Austausch von Stickstoff durch Bor erfolgte fast bis zu einem Verhältnis B:N = 1:1. In Abb. 6 sind der Zweiphasenbereich HfMk—Hf(N, B)<sub>1-x</sub> und HfB<sub>2</sub>—Hf(N, B)<sub>1-x</sub> mit Gitterparameter- und Konodenverlauf, sowie die isoparametrischen Linien im Einphasengebiet vergrößert herausgezeichnet. Durch die Borsubstitution wird das Gitter des Nitrids beträchtlich aufgeweitet. Als größter Wert für das B 1-Gitter wurde  $a: 4,612$  Å gemessen, ein Parameter, der sich von dem Wert für kubisches „HfB“ nach F. W. Glaser u. a.<sup>2</sup> kaum unterscheidet. Die isoparametrischen Linien im Einphasengebiet verlaufen nahezu parallel zur Basis Hf—N. Der Einfluß von Bor auf den Gitterparameter ist daher auch im ternären Gebiet nicht spezifisch.

Der homogene Bereich aller übrigen Phasen im ternären Bereich ist klein. Für das Mono- und Diborid wurden, wie bereits zum Teil gesagt, innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Parameter wie für die reinen binären Phasen gefunden. „Hf<sub>2</sub>N“ sowie nicht näher identifizierte Phasen in dieser Umgebung werden bereits durch geringe Borgehalte unterdrückt. Röntgenogramme aus dem Gebiet um „Hf<sub>2</sub>N“ mit 2 At% B zeigen wohl noch neben  $\alpha$ -HfMk bzw. Hf(N, B)<sub>1-x</sub> zusätzliche Interferenzen, doch enthält eine Legierung mit 5 At% B bereits  $\alpha$ -Mk und Hf(N, B)<sub>1-x</sub>.

Das Verhalten von Legierungen im Gebiet HfB<sub>2</sub>—HfN—BN—N<sub>2</sub> ist interessant. Während in den entsprechenden Systemen mit Zirkonium und Titan das Gleichgewicht MeN—BN erst bei Temperaturen von  $\sim 1550^\circ$  (Ti) bzw.  $\sim 1400$ — $1500^\circ$  (Zr) durch das von MeB<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> (1 Atm.) abgelöst wird, konnte im System mit Hafnium auch bei tiefer Temperatur, z. B.  $1100^\circ$ , das Gleichgewicht HfN—BN nicht mehr erhalten werden. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß kaltgepreßte Pul-

vermengen von HfN und BN entsprechend der Zusammensetzung im Schnitt  $\text{HfB}_2\text{—N}_2$  langsam bei etwa  $1000^\circ$  unter Stickstoff (1 Atm.) aufgeheizt wurden. Bei  $1250^\circ$  trat unter heftiger Gasentwicklung Reaktion zu  $\text{HfB}_2$  und  $\text{N}_2$  ein. Die röntgenographische Untersuchung des Reaktionsproduktes ergab reines  $\text{HfB}_2$ . Eine erneute Nitrierung des Reaktionsproduktes

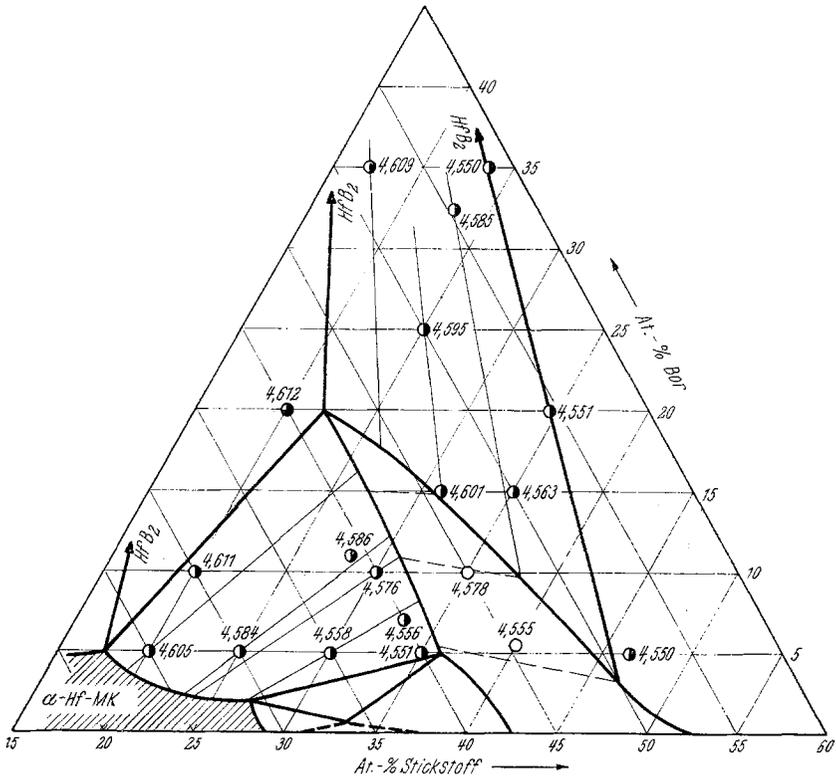


Abb. 6. Konoden und Gitterparameter im Bereich der kubischen  $\text{Hf}(\text{N},\text{B})_{1-x}$ -Phase

gemäß  $\text{HfB}_2 + 3/2 \text{N}_2$  (1 Atm.)  $\rightarrow$   $\text{HfN} + 2 \text{BN}$  gelang nicht.  $\text{HfB}_2$  ist also bei der im Schnitt des Systems angegebenen Temperatur gegen Stickstoff beständig. Die Gleichgewichtstemperatur für das oben angegebene Vierphasengleichgewicht liegt demnach tiefer. Eine genaue Bestimmung ist aber wegen der Reaktionsträgheit der hochschmelzenden Komponenten BN (Sublimationspunkt  $\sim 3000^\circ$ ) und HfN (Schmp.  $3300^\circ$ ) schwierig. Immerhin kann man aus den bekannten thermodynamischen Daten für HfN und BN für die freie Bildungsenthalpie von  $\text{HfB}_2$  bei  $1400^\circ$  einen Wert von  $< -80$  kcal/Mol angeben.

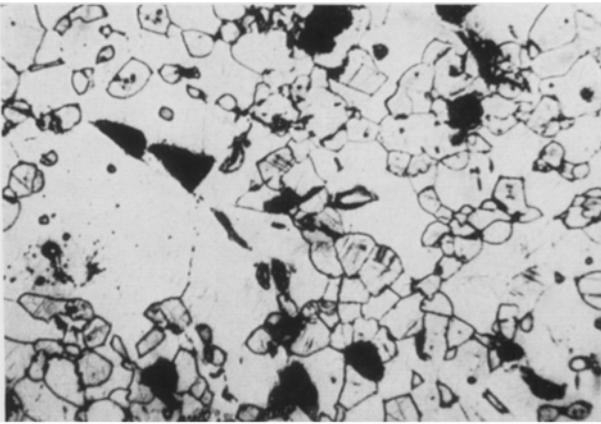


Abb. 7. Gefüge einer Hf—B—N-Sinterlegierung 70/5/25 (8 Stdn. 1550°, Argon, rasch abgekühlt)  $\times 400$ .  $\alpha$ -Zr-Mk (Grundmasse) mit Kristallen von  $\text{Hf}(\text{B}, \text{N})_{1-x}$ , in denen schon Anzeichen von Ausscheidungen zu sehen sind

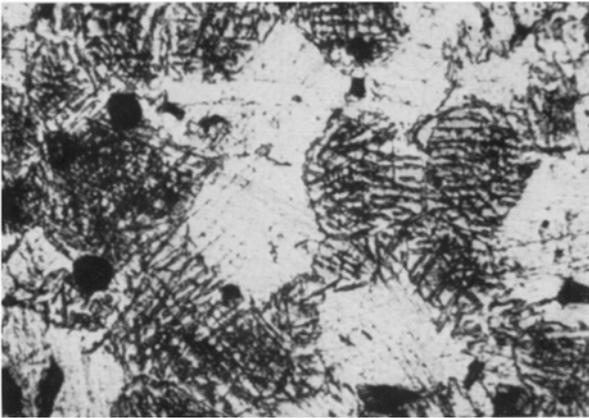


Abb. 8. Gefüge einer Hf—B—N-Sinterlegierung 70/10/20 (6 Stdn. 1700°, Argon, rasch abgekühlt)  $\times 400$ .  $\alpha$ -Hf-Mk (hell) und  $\text{B1-Hf}(\text{N}, \text{B})_{1-x}$ -Mk mit Ausscheidungen von  $\alpha$ -Hf-Mk (dunkel)

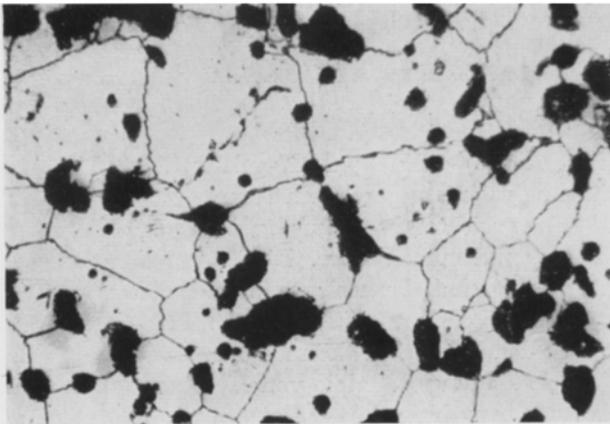


Abb. 9. Gefüge einer Hf—B—N-Sinterlegierung 60/10/30 (8 Stdn. 1700°, Argon, rasch abgekühlt)  $\times 400$ . Homogener  $\text{Hf}(\text{N}, \text{B})_{1-x}$ -Mk

Abb. 10. Gefüge einer Hf—B—N-Sinterlegierung 60/10/30 (2 Stdn. 1600°, nachgeglüht)  $\times 400$ . Hf(N, B)<sub>1-x</sub>-Mk mit orientierten anisothermen Ausscheidungen von  $\alpha$ -Hf-Mk

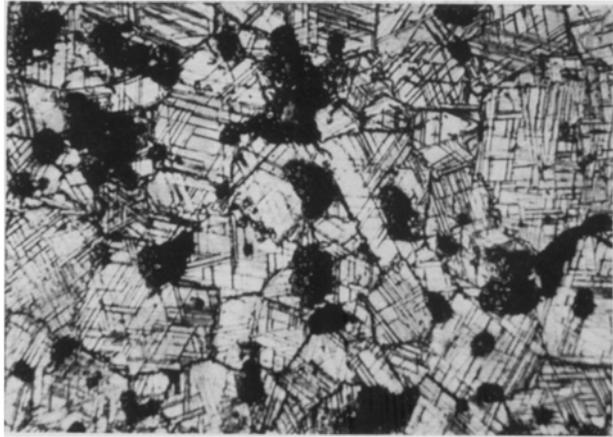


Abb. 11. Gefüge einer Hf—B—N-Sinterlegierung 60/20/20 (3 Stdn. 1700°, Argon, rasch abgekühlt)  $\times 400$ . Hf(N, B)<sub>1-x</sub>-Mischkristalle mit wenig  $\alpha$ -Hf-Ausscheidungen und nadelförmigen Kristallen von HfB<sub>2</sub>

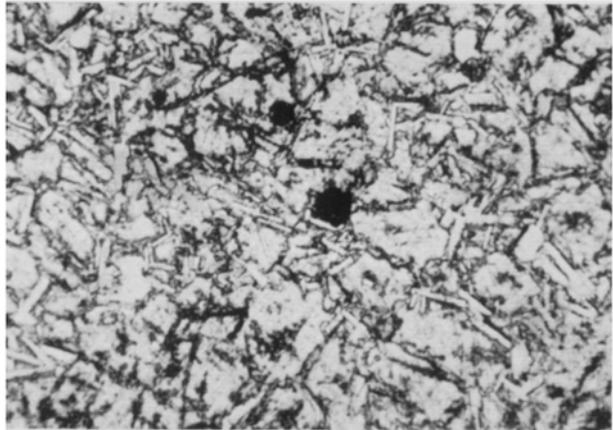
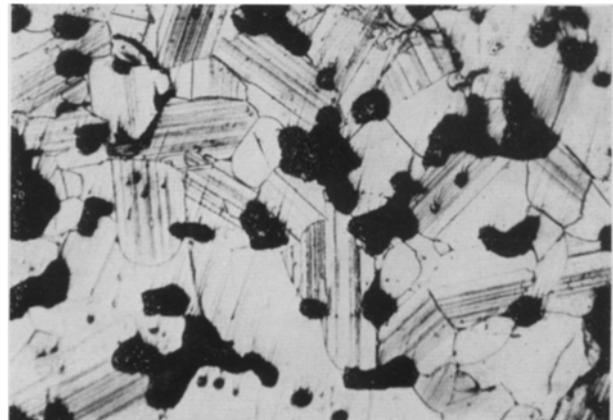


Abb. 12. Gefüge einer Hf—N-Sinterlegierung 32 At% N (8 Stdn. 1700°, Argon, rasch gekühlt)  $\times 400$ .  $\alpha$ -Hf-Mk und „Hf<sub>2</sub>N“ (lange, zwillingsartige gestreifte Kristalle)



Die Röntgenbefunde werden durch Gefügeuntersuchungen bestätigt. Einige charakteristische Gefügebilder von Sinterlegierungen werden in Abb. 7 bis 13 gezeigt. Bemerkenswert sind dabei die orientierten Ausscheidungen von  $\alpha$ -Hf-Mischkristallen aus der bei hohen Temperaturen ursprünglich homogenen B 1-Matrix (vgl. Abb. 8 und 10). Die Grenze des Einphasengebietes von  $\text{Hf}(\text{N}, \text{B})_{1-x}$  dürfte nach diesen Befunden ziemlich temperaturabhängig sein.

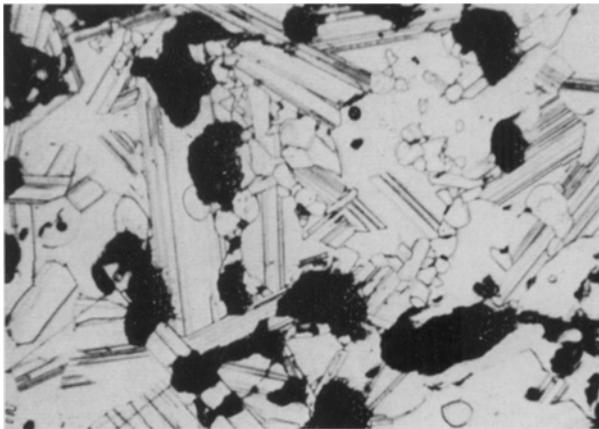


Abb. 13. Gefüge einer Hf—B—N-Sinterlegierung 65/2/33 (8 Stdn. 1550°, Argon, rasch abgekühlt)  $\times 400$ .  $\alpha$ -Hf-Mk (Grundmasse) wenig  $\text{Hf}(\text{N}, \text{B})_{1-x}$ -Mk (rundliche Körner) und „ $\text{Hf}_2\text{N}$ “ (lange, zwillingsartig gestreifte Kristalle)

Während die Ausscheidungen von  $\alpha$ -HfMk bevorzugt an bestimmten Ebenen innerhalb der Kristalle zu erfolgen scheinen, erfolgt die Ausscheidung von Diborid häufig in Form unregelmäßig verteilter Nadeln in den Kornzentren (vgl. dazu die Abbildungen aus einer vorangegangenen Arbeit<sup>1</sup>). Aus kristallchemischen Gründen ist anzunehmen, daß die Ausscheidung bevorzugt an Ebenen erfolgt, deren Besetzungsdichten vergleichbar oder gleich ist, wobei z. B. auf (111) von B 1-Mk die Basisfläche (10T0) von  $\alpha$ -HfMk aufwächst. Die Übergangsphasen, wie „ $\text{Hf}_2\text{N}$ “ (Abb. 12 und 13), sind gekennzeichnet durch lange, gestreifte Kristalle.

#### System: Zirkonium—Bor—Stickstoff

##### Probenherstellung

Ausgangsmaterialien und Probenherstellung sind im wesentlichen schon in einer früheren Arbeit<sup>1</sup> beschrieben worden. Das neu verwendete  $\text{ZrN}$ , das durch Nitrieren von reinstem Zirkoniumschwamm mit Stickstoff in einem Vakuumofen hergestellt worden war, hatte stöchiometrische Zusammensetzung mit einem Gitterparameter  $a = 4,577 \text{ \AA}$ .

Insgesamt wurden bei der Systemuntersuchung einschließlich der Randsysteme 73 Legierungen gemäß Abb. 14 hergestellt und röntgenographisch und zum Teil metallographisch untersucht.

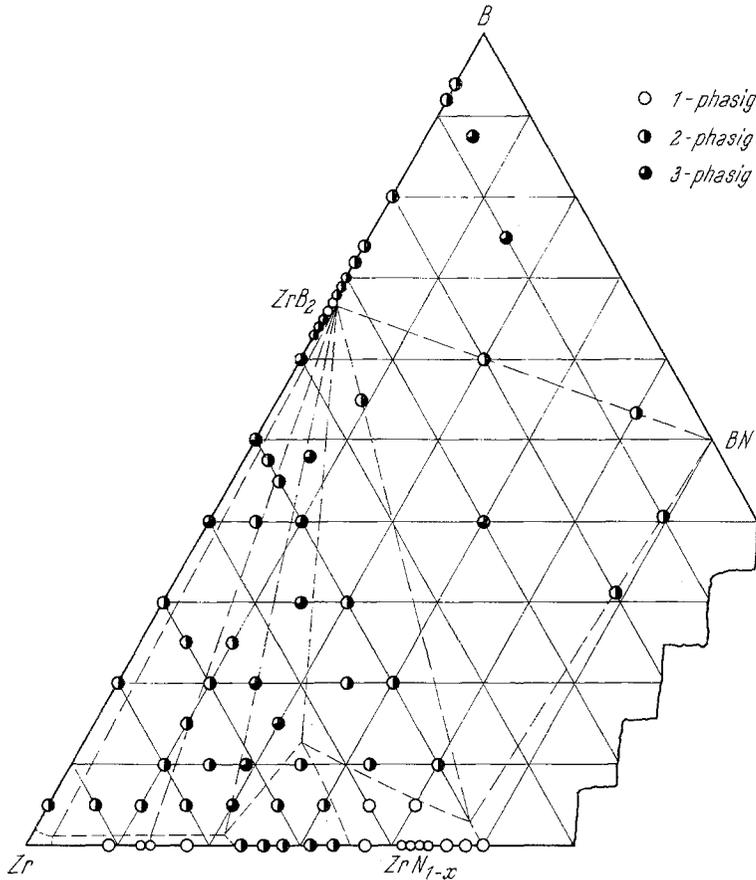


Abb. 14. Probenlage im System Zr—B—N und qualitative Röntgenbefunde

## Ergebnisse

### System: Zirkonium—Bor

Die Löslichkeit von Bor in Zirkonium ist in Übereinstimmung mit früheren Befunden sehr klein<sup>9, 10</sup>. Die Gitterparameter  $a = 3,251 \text{ \AA}$  und  $c = 5,207 \text{ \AA}$  sind gegenüber dem reinen Zirkoniums<sup>11</sup> ( $a = 3,231 \text{ \AA}$ ,

<sup>9</sup> R. Kiessling, Acta Chem. Scand. **3**, 90 (1949).

<sup>10</sup> V. A. Epelbaum und M. A. Gurewitsch, Zhur. Fiz. Chim. **31**, 708 (1957); **32**, 2274 (1958).

<sup>11</sup> R. B. Russel, J. Appl. Physics. **24**, 232 (1953).

$c = 5,144 \text{ \AA}$ ,  $1400^\circ$ ) etwas aufgeweitet. In Legierungen im Bereich von 40 bis 60 At% B, vornehmlich aber wiederum bei höheren Borgehalten, treten in heißgepreßten Proben sehr geringe Mengen der von *F. W. Glaser* und *B. Post*<sup>12</sup> sowie *W. Schedler*<sup>13</sup> beschriebenen kubisch flächenzentrierten „ZrB“-Phase, neben  $\text{ZrB}_2$  und ZrMk auf. Die Gitterkonstante der B 1-Phase schwankt zwischen 4,65 und 4,68  $\text{\AA}$ , stimmt aber mit den Literaturwerten überein. In einigen Proben konnte allerdings die Phase nicht gefunden werden, wohl aber stets das Diborid. In Schmelzproben zwischen 30 bis 60 At% B ist die B 1-Phase im Röntgenogramm nur in sehr geringen Mengen zu erkennen. Andererseits treten Linien, die auf einen B 27-Typ hinweisen, auch nicht auf. Die Diboridphase  $\text{ZrB}_2$  (C 32) mit:  $a = 3,167 \text{ \AA}$  und  $c = 3,530 \text{ \AA}$ , konnte in Übereinstimmung mit den Literaturangaben wieder bestätigt werden<sup>8, 9</sup>. Ebenso der Befund, daß diese Phase keinen nennenswerten Homogenitätsbereich besitzt, wie an Hand zahlreicher Proben im Bereich von 60 bis 75 At% B und sehr genauer Gitterkonstantenbestimmungen festgestellt werden konnte. In hochgesinterten Proben ( $1800^\circ$ ) und Schmelzproben mit noch höheren Borgehalten tritt die von *F. W. Glaser* und *B. Post*<sup>12</sup> sowie auch von *W. Schedler*<sup>13</sup> angegebene kubische  $\text{ZrB}_{12}$ -Phase mit:  $a = 7,408 \text{ \AA}$  auf, die allerdings bei tieferen Temperaturen nicht beständig ist und daher im entsprechenden Dreistoffschnitt ( $< 1800^\circ$ ) auch nicht aufscheint.

*System: Zirkonium—Stickstoff*

Die auf der zirkoniumreichen Seite auf Grund von Röntgen- und Gefügeuntersuchungen enthaltenen Ergebnisse stimmen weitgehend mit den Befunden von *R. F. Domagala*, *D. J. McPherson* und *M. Hansen*<sup>14</sup> überein. Danach wird durch Stickstoffzusatz die Umwandlungstemperatur  $\alpha\text{-Zr} \rightarrow \beta\text{-Zr}$  erhöht. Das Zweiphasenfeld:  $\beta\text{-ZrMk} + \alpha\text{-ZrMk}$  reicht nahe bis an die Liquiduskurve und erstreckt sich bei  $1400^\circ$  von rund 2,5 At% N bis rund 14 At% N. Daran schließt sich noch das Einphasenfeld des  $\alpha\text{-ZrMk}$ , dessen Homogenitätsgrenze bei  $1400^\circ$  zu 22 bis 23 At% N gefunden wurde. Die Gefügebilder 15 und 16 von bei  $1480^\circ$  geglühten Legierungen mit 8,66 und 13,65 At% N zeigen neben den primären  $\alpha$ -Mischkristallen (hell) noch die  $\beta$ -Phase. Die Debyeogramme von Legierungen aus diesem Zweiphasenbereich zeigen wohl nur die hexagonal dichtest gepackte Phase, doch sind die Reflexe bei hohem Glanzwinkel infolge der Anwesenheit von zwei, in ihrem Stickstoffgehalt verschiedenen, Phasen diffus.

<sup>12</sup> *F. W. Glaser* und *B. Post*, *J. Metals* **5**, 1117 (1953).

<sup>13</sup> *W. Schedler*, Dissertation, TH Graz 1952.

<sup>14</sup> *R. F. Domagala*, *D. J. McPherson* und *M. Hansen*, *J. Metals* **8**, 98 (1956).

Immerhin deutet der in der Legierung mit 8,66 At% N gefundene Parameter von  $a = 3,255$ ,  $c = 5,221$  Å auf einen starken Anstieg der Zelldimensionen bei kleinen Stickstoffgehalten hin; hingegen ist der weitere

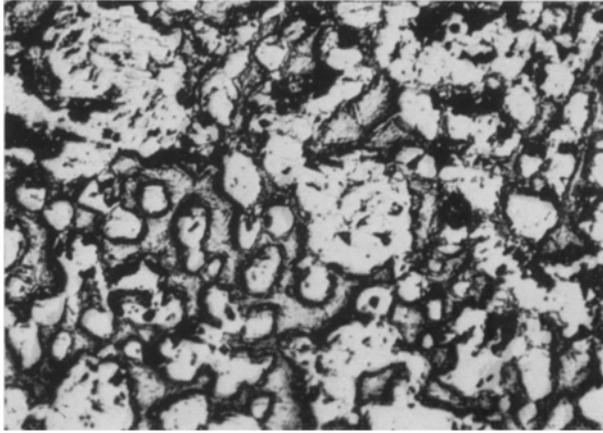


Abb. 15. Gefüge einer Zr—N-Sinterlegierung mit 8,66 At % N (5 Stdn. 1480° Argon)  $\times 400$ .  $\alpha$ -Zr-Mk hell,  $\beta$ -Mk (umgewandelt) grau

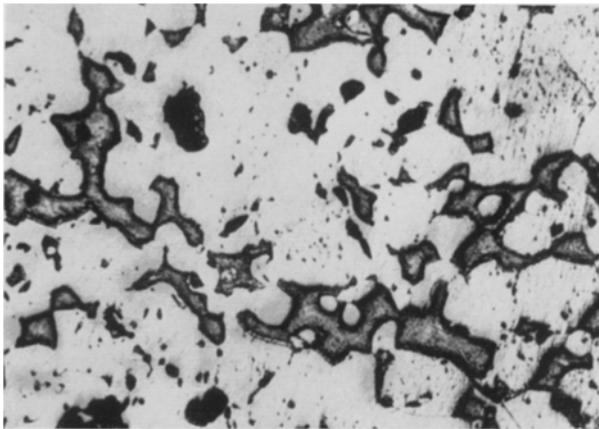


Abb. 16. Gefüge einer Zr—N-Sinterlegierung mit 13,65 At % N (5 Stdn. 1480°, Argon)  $\times 400$ .  $\alpha$ -Zr-Mk hell,  $\beta$ -Mk (umgewandelt) grau

Anstieg der Gitterparameter bei höheren Stickstoffkonzentrationen klein, wie aus den Werten:  $a = 3,266$ ,  $c = 5,232$  Å einer Legierung bei 17,3 At% N und  $a = 3,267$ ,  $c = 5,242$  Å einer Legierung an der Homogenitätsgrenze bei rund 23 At% ersichtlich ist.

Die folgende stickstoffreichere Phase ist das schon bekannte kubische ZrN<sup>8</sup>. Es weist einen weiten Homogenitätsbereich auf, der sich, von uns erneut bestimmt, bei 1500° von rund 35 At% N bis 50 At% N erstreckt. *R. F. Domagala* und Mitarbeiter<sup>14</sup> fanden Homogenität zwischen rund 46 und 50 At% N (1985°). In einer zweiten Serie von Legierungen im Bereich von 30 bis 50 At% N, die in Abständen von 1 At% N erschmolzen

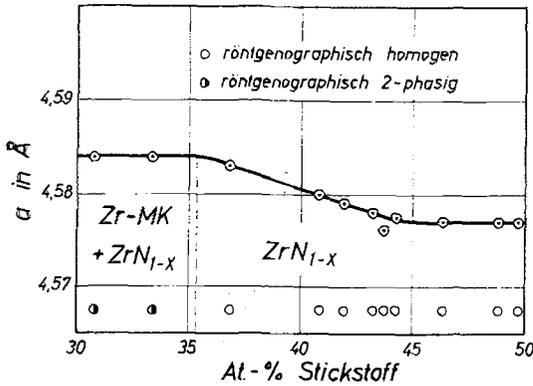


Abb. 17. Gitterparameterverlauf beim ZrN<sub>1-x</sub>

und analytisch sehr sorgfältig auf ihren Stickstoffgehalt geprüft wurden, ergab sich der gleiche Befund wie früher.

Der Homogenitätsbereich wurde zwar bei höheren Temperaturen nicht untersucht, doch verkleinert er sich nach tieferen Temperaturen, wie an bei 1400° geglühten Legierungen festgestellt werden konnte. Die Gitterparameter verändern sich nur wenig mit der Stickstoffkonzentration und fallen von 4,584 Å auf 4,578 Å bei der stöchiometrischen Zu-

sammensetzung (Abb. 17), was mit den Ergebnissen von *R. F. Domagala*<sup>14</sup> und Mitarbeitern im Bereich von 46 bis 50 At% N ( $a = 4,578$  bis  $4,576$  Å) übereinstimmt. Dagegen findet *N. Schönberg*<sup>15</sup> kleinere Werte ( $4,537$  bis  $4,562$  Å). Da stickstoffarme Legierungen aus ZrN und dem häufig sauerstoffhaltigen Zirkonhydrid hergestellt wurden, können die höheren Werte durch Anwesenheit von Sauerstoff verursacht sein. Ähnliches gilt im übrigen auch für das entsprechende Hafniumsystem.

Das Gefüge einiger Legierungen im Bereich ZrMk—ZrN<sub>1-x</sub> geht aus Abb. 18 bis 20 hervor.

Eine zu „Hf<sub>2</sub>N“ analoge Übergangsphase ist im System Zr—N nicht zu beobachten, wohl aber im System Ti—N.

#### System: Zirkonium—Bor—Stickstoff

Die früheren Untersuchungen werden nunmehr ergänzt. Ein Schnitt des Systems bei 1500° C ist in Abb. 21 wiedergegeben. Danach bestehen im ternären System folgende Zweiphasengleichgewichte:  $\alpha$ -ZrMk—ZrB<sub>2</sub>,  $\alpha$ -ZrMk—Zr(N,B)<sub>1-x</sub>, Zr(N,B)<sub>1-x</sub> + ZrB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>—BN, ZrN—BN, welche die Dreiphasenfelder  $\alpha$ -ZrMk +  $\alpha$ -ZrMk + ZrB<sub>2</sub>,  $\alpha$ -ZrMk + Zr(N,B)<sub>1-x</sub> + ZrB<sub>2</sub>, ZrN + ZrB<sub>2</sub> + ZrB<sub>2</sub> + BN und ZrB<sub>2</sub> + B + BN voneinander

<sup>15</sup> *N. Schönberg*, Acta Chem. Scand. 8, 627 (1954).

Abb. 18. Gefüge einer Zr—N-Sinterlegierung mit 25 At % N (5½ Stdn. 1480°, Argon)  $\times 400$ .  $\alpha$ -Zr-Mk und  $ZrN_{1-x}$  mit orientierten  $\alpha$ -Zr-Mk-Ausscheidungen

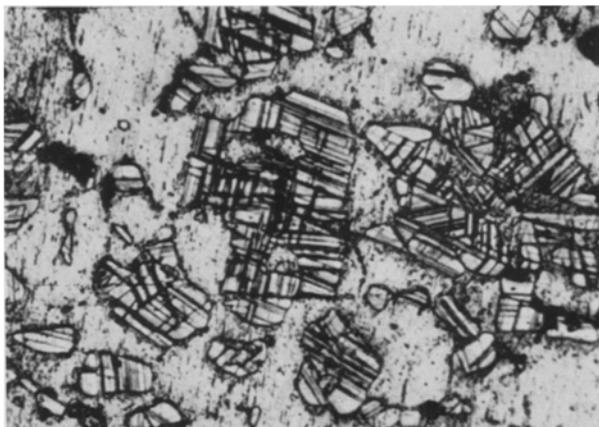


Abb. 19. Gefüge einer Zr—N-Sinterlegierung mit 33 At % N (6 Stdn. 1500°, Argon)  $\times 400$ .  $ZrN_{1-x}$  mit Ausscheidungen und  $\alpha$ -Zr-Mk

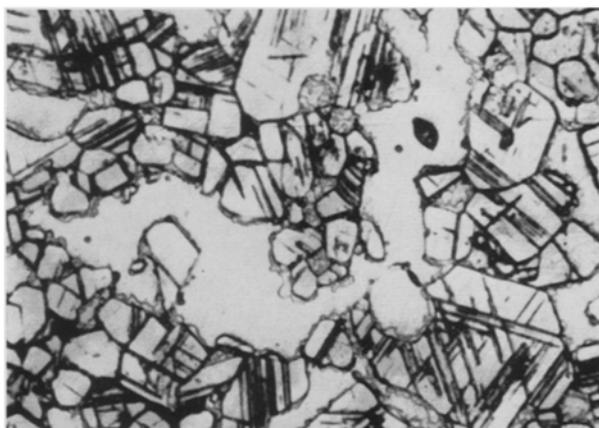
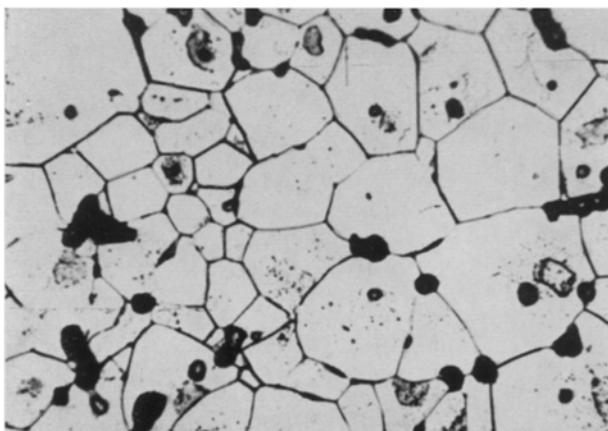


Abb. 20. Gefüge einer Zr—N-Sinterlegierung mit 36,8 At % N (6 Stdn. 1500°, Argon),  $\times 400$ . Homogene  $ZrN_{1-x}$ -Phase



trennen. Wie im System Hf—B—N, hat auch hier die B 1-Phase im Dreistoff einen ausgedehnten Homogenitätsbereich. Wie bereits in der früheren Arbeit ausgeführt wurde<sup>1</sup>, wird das Gitter des  $ZrN_{1-x}$  durch das eingelagerte Bor sehr stark aufgeweitet. Der größte Parameter mit 4,631 Å

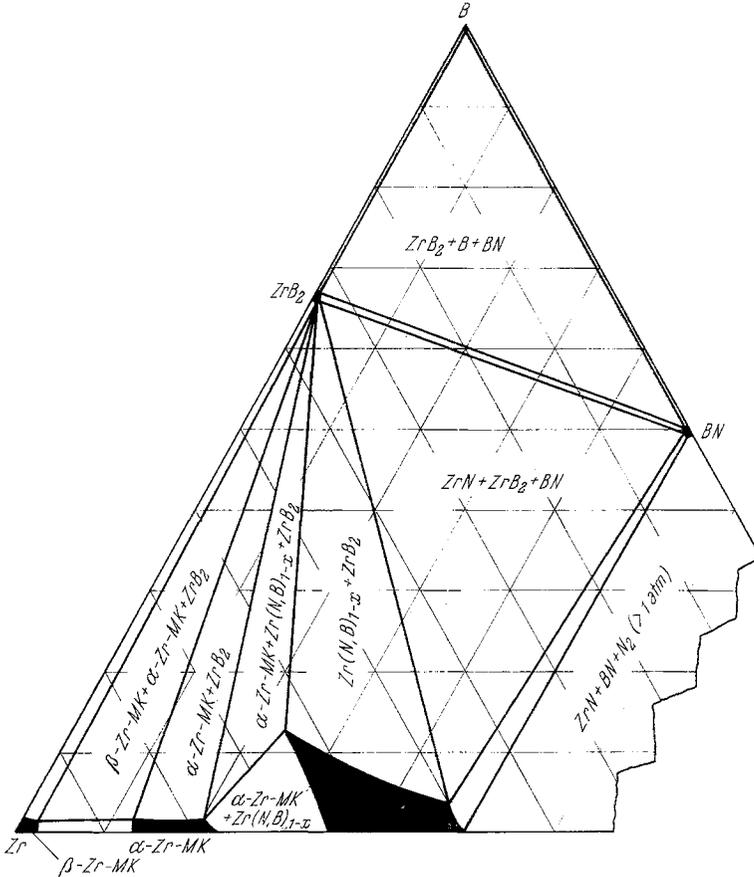


Abb. 21. Aufteilung der Phasenfelder im System Zr—B—N bei 1500°

schließt eng an den Wert für das „ZrB“ (kleinster Wert 4,647 Å) an, die einen weitgehenden homogenen Übergang vortäuschen. Der Bereich von  $Zr(N,B)$ —B 1 ist offensichtlich temperaturabhängig und wächst mit steigender Temperatur, jedoch überschreitet er bei 1400° nicht die angegebene Größe. Dies geht aus dem Verlauf der Gitterparameter im homogenen Gebiet einerseits, aus dem Verlauf der Konoden in den angrenzenden zweiphasigen Gebieten andererseits und dem praktisch konstanten Gitterparameter der B 1-Phase aus dem Dreiphasengebiet:  $\alpha$ -ZrMk

+ZrB<sub>2</sub> + Zr(N,B)<sub>1-x</sub> hervor (Abb. 22). Bei 1400° wird also an der unteren Homogenitätsgrenze des ZrN<sub>1-x</sub> (rd. 35 At% N) rund 37% des Stickstoffes durch das Bor substituiert. Nach der stickstoffreichen Seite fällt der Bereich bis auf 4 At% Bor, bei der Legierung mit 50 At% Zr ab.

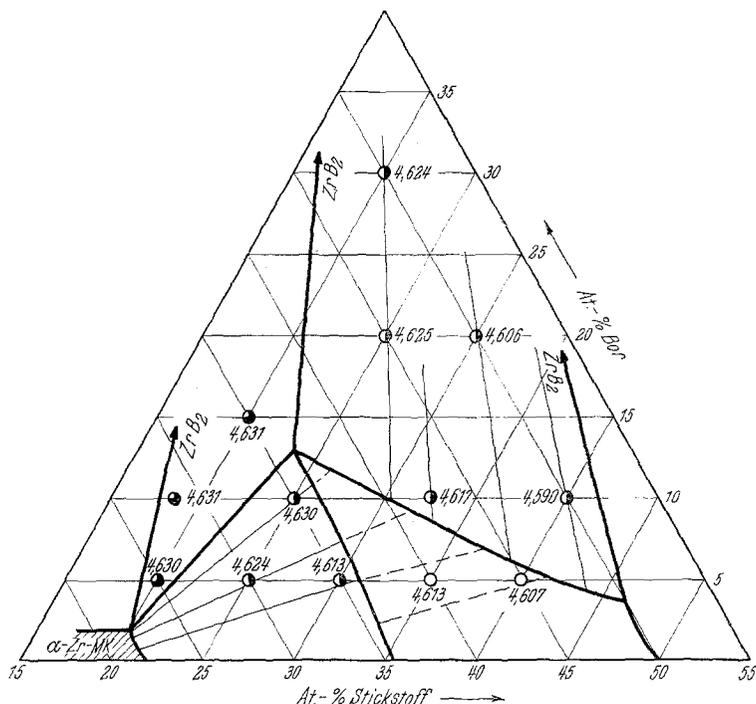


Abb. 22. Konoden und Gitterparameter im Bereich der kubischen Zr(N, B)<sub>1-x</sub>-Phase (1500°)

Der Gitterparameter beträgt hier 4,58<sub>5</sub> Å, liegt also auch noch erheblich über dem Wert des reinen Nitrids.

### Diskussion der Ergebnisse

Im homogenen Bereich des  $\alpha$ -Hf—NMk dürften aus Analogiegründen ähnliche Verhältnisse wie bei den eingehend studierten  $\alpha$ -Ti—OMk<sup>16</sup> und  $\alpha$ -Zr—OMk<sup>17</sup> zugrunde zulegen sein, zumal der Gitterparameter den gleichen Verlauf zeigt. Danach nimmt der Stickstoff Einlagerungspositionen ein, wobei eine Vollbesetzung der größten Lücken der Struktur in ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$ ) und ( $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{3}{4}$ ) eine Grenzzusammensetzung HfN entsprechen würde. Während die *a*-Achse sich bei höheren Stickstoffgehalten

<sup>16</sup> S. Andersson, B. Collén, K. Kuylenstierna und A. Magnéli, Acta Chem. Scand. **11**, 1641 (1957).

<sup>17</sup> W. Rostoker, J. Metals **4**, 98 (1952).

dem Grenzwert  $3,22_3 \text{ \AA}$  nähert, steigt die  $c$ -Achse mit Ausnahme des Bereiches geringer Stickstoffkonzentration linear mit dem Stickstoffgehalt an. Der auf 50 At% N extrapolierte Wert beträgt  $5,22 \text{ \AA}$ . Eine Berechnung des Stickstoffatomradius bei voller Besetzung der oben angegebenen Positionen liefert  $0,69 \text{ \AA}$ , in guter Übereinstimmung mit dem von *L. Pauling*<sup>18</sup> angegebenen Wert von  $0,70 \text{ \AA}$  im Falle kovalenter Einfachbindung. Für die Berechnung wurde der „metallische“ Radius von Hafnium  $1,585 \text{ \AA}$  eingesetzt. Wie bereits bemerkt, wird durch Substitution des Stickstoffes durch Bor das Gitter von ZrN und HfN erheblich aufgeweitet. In Abb. 23 und Abb. 24 ist der Verlauf der Gitterparameter der B 1-Phasen gegen die Konzentration an substituiertem Bor aufgetragen. Der Anstieg ist in beiden Fällen praktisch linear. Die Werte, auf 100% substituiertes Bor extrapoliert, ergeben  $a = 4,70_5 \text{ \AA}$  für ein „HfB<sub>0,73</sub>“ und  $a = 4,76 \text{ \AA}$  für ein „ZrB<sub>0,54</sub>“ mit B 1-Struktur. Im Falle des Zirkoniums ist die Extrapolation wegen des Fehlens von Werten bei höheren Borgehalten weniger genau. Faßt man „HfB<sub>0,73</sub>“ und „ZrB<sub>0,54</sub>“ als Defektgitter auf, wie es bei dieser Klasse von Verbindungen häufig beobachtet wird, so sollten die Parameter bei der stöchiometrischen Zusammensetzung „HfB“ und „ZrB“ jedenfalls noch etwas höher liegen als oben angegeben. Immerhin zeigen bereits die extrapolierten Werte eine erhebliche Diskrepanz zu den früher von *F. W. Glaser* und Mitarbeitern<sup>2, 12</sup> beobachteten Parametern von  $4,62$  bzw.  $4,65$  bis  $4,68 \text{ \AA}$  der HfB- bzw. ZrB-Phase mit B 1-Struktur. Diese Parameter liegen zwischen denen der Carbide (HfC:  $a = 4,632$ , ZrC:  $a = 4,695 \text{ \AA}$ ) und jenen der Nitride (HfN:  $a = 4,508 \text{ \AA}$ , ZrN:  $a = 4,577 \text{ \AA}$ ), während nach den Atomradien ( $r_N = 0,70 \text{ \AA}$ ;  $r_C = 0,77 \text{ \AA}$ ,  $r_B = 0,88 \text{ \AA}$ ) die Gitterkonstante vom Nitrid über das Carbid nach dem Borid hin ansteigen sollte. Diese Reihenfolge wird in der richtigen Größenordnung bei den oben extrapolierten Werten für die B 1-Monoboride eingehalten. Auch volummäßig wird mit dem extrapolierten Wert für B 1-„HfB“ bessere Übereinstimmung erzielt. So stimmen die Volumina (für 4 Formelgewichte) für HfB (B 27) mit  $104,7 \text{ \AA}^3$  und „HfB<sub>0,73</sub>“ mit  $104,5 \text{ \AA}^3$  praktisch völlig überein, während der früher angegebene Wert für HfB von  $4,62 \text{ \AA}$  nur  $98,5 \text{ \AA}^3$  liefert und volummäßig dem Carbid entspricht. Bemerkenswert ist, daß aber auch bei TiB (B 27) ( $85,4 \text{ \AA}^3$ ) und TiC ( $81,2 \text{ \AA}^3$ ) das Volumen des Borids eindeutig größer ist als das des Carbids. Man wird daher stark zu der Annahme geführt, daß es sich bei den früher beschriebenen „ZrB“ und „HfB“ um Carbide bzw. sauerstoffhaltige Carbidverunreinigungen handelte, zumal im handelsüblichen Bor, auch in den reineren Sorten, erhebliche Mengen an Sauerstoff und Kohlenstoff enthalten sind. Diese Annahmen stehen auch im Einklang mit den experimentellen Befunden, wonach die Phase

<sup>18</sup> *L. Pauling*, Nature of Chemical Bond. Cornell Univ. Press, Ithaka 1960.

in borarmen Legierungen selten aufscheint, während ab etwa 30 At% B bis zum Diborid ihre Menge in regelmäßiger Weise zunimmt. Bei Glühungen im Vakuum, bei dem eine Desoxydation im Sinne einer Reaktion des

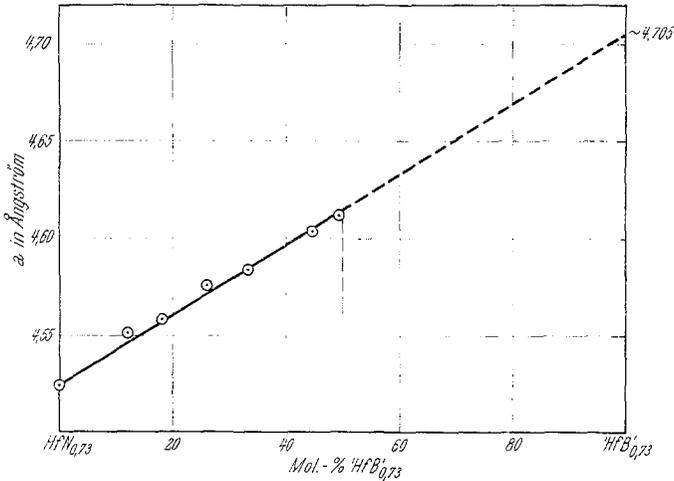


Abb. 23. Verlauf der Gitterparameter auf den Schnitt  $\text{HfN}_{0,73}$ — $\text{HfB}_{0,73}$  kub. (B 1)

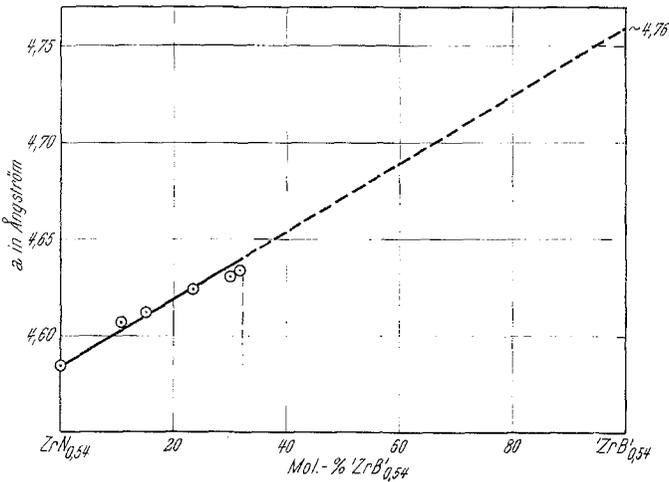


Abb. 24. Verlauf der Gitterparameter auf den Schnitt  $\text{ZrN}_{0,54}$ — $\text{ZrB}_{0,54}$  kub. (B 1)

Kohlenstoffes mit Sauerstoff begünstigt wird, findet man kein HfB-B1. Als weiteres Argument kann die Aufweitung des HfC-Gitters durch die Boreinlagerung angeführt werden, worüber später berichtet werden wird<sup>7</sup>.

Von Interesse ist eine Diskussion der ternären Bereiche der B 1-Phasen. Nach *R. E. Rundle*<sup>19</sup> erfolgt in den B 1-Einlagerungsverbindungen die Bindung des Metalloids (C,N,O) an die oktaedrische Metallumgebung durch das Zusammenwirken entweder zweier sp-Hybride (Valenzwinkel 180°) und zweier p-Orbitale (zueinander und zum sp-Hybrid senkrecht) oder dreier p-Orbitale (alle drei senkrecht zueinander). Die sechs oktaedrischen Bindungen müßten dabei durch Resonanz gleichwertig werden, wobei ihnen die „Bindezahlen“  $\frac{2}{3}$  bzw.  $\frac{1}{2}$  zukommen würden. Im ersten Falle würden alle vier zur Verfügung stehenden Orbitale zur Bindung verwendet werden, während im zweiten Falle der 2s-Zustand des Metalloids voll besetzt bleibt und nicht an der Bindung teilnimmt; dies ist vor allem dann zu erwarten, wenn der Elektronegativitätsunterschied der Partner groß ist (Verbindungen mit Sauerstoff).

Nimmt man Bor in diese Reihe auf, so ist der zweite Fall auszuschließen, da dem Zustand  $2p^3$  eine zu hohe Energie entsprechen würde. Das Bor sollte also danach nur dann in Verbindung mit B 1-Struktur auftreten, wenn es durch Aufnahme eines Elektrons die Möglichkeit hat, seine Bindigkeit auf 4 zu erhöhen.

Nach *R. E. Rundle*<sup>19</sup> werden in den IIIa-Metall-Nitriden mit B 1-Struktur (ScN) alle 4 Orbitale des Stickstoffs zur Bindung herangezogen, ebenso bei den IVa-Carbiden, während bei den IVa-Nitriden und Va-Carbiden das überschüssige Elektron zur Verstärkung der Me—Me-Bindungen herangezogen werden soll.

Nach den vorstehenden Überlegungen ist der Hf (N,B)-B 1-Mischkristall in folgender Weise zu interpretieren:

Bei  $\frac{N}{B} \geq 1$  erfolgt ein Valenzausgleich Stickstoff  $\rightarrow$  Bor im Sinne eines Elektronentransfers  $N \rightarrow B$  über das Metallatom hinweg; dabei erhöht sich die Bindigkeit des Stickstoffs und des Bors um eine Einheit auf je 4.

Bei  $\frac{N}{B} = 1$  sollte demnach N—B konfigurationsmäßig etwa C—C entsprechen. Die bei  $\frac{N}{B} = 1$  beobachteten Gitterparameter  $a = 4,62 \text{ \AA}$  für  $\text{HfN}_{0,37}\text{B}_{0,37}$  und  $a = 4,67 \text{ \AA}$  für  $\text{ZrB}_{0,27}\text{N}_{0,27}$  schließen sich eng den Werten der entsprechenden Carbidmischkristalle an:  $\text{HfC}_{0,73}$ :  $a = 4,625 \text{ \AA}$ ;  $\text{ZrC}_{0,54}$ :  $a = 4,675 \text{ \AA}$ .

Bei  $\frac{B}{N} > 1$  müßte zur Aufrechterhaltung der Vierbindigkeit des Bors ein Elektron pro Boratom vom Metallatom beigesteuert werden. In keinem der beiden Fälle wurde ein Austausch  $B/N > 1$  beobachtet.

<sup>19</sup> *R. E. Rundle*, Acta Cryst. **1**, 180 (1948).

Hinsichtlich der Elektronenkonzentration gleich wie  $\text{Me}(\text{N},\text{B})$   $0 < \frac{\text{N}}{\text{B}} \ll 1$  sind die Verhältnisse bei  $\text{Me}(\text{C},\text{B})$   $0 < \frac{\text{B}}{\text{C}} \ll 1$ . Auch hier werden keine oder nur sehr kleine Löslichkeiten von Bor im B 1-Gitter beobachtet, obwohl größtmäßig die Carbide zu den Boriden günstiger liegen als die Nitride.

Sowohl Zirkonium als auch Hafnium haben nach diesen Befunden geringe Neigung, Elektronen an Bor abzugeben, und die Stabilität eines ZrB und HfB mit B 1-Struktur erscheint daher als gering. In der orthorhombischen B 27-Struktur dagegen liegen die Boratome nicht mehr isoliert, wie an B 1-Struktur, sondern in Form von Zick-Zack-Ketten entlang der *b*-Achse, wobei sich je zwei Boratome in einer trigonal-prismatischen Anordnung von Hafniumatomen befinden. Die Verringerung der Stabilität dieser Verbindungen durch die Elektronentransfer  $\text{Hf} \rightarrow \text{B}$  und die damit verbundene Schwächung der Me—Me-Bindung wird durch vergleichsweise starke B—B-Bindungen wettgemacht.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danken wir für wertvolle Diskussionen und für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.