

Komplexboride in den Systemen Hf—Mo—B und Hf—W—B

Von

P. Rogl, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien
und der Metallwerk Plansee A.G. und Co. KG. Reutte (Tirol)

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. November 1970)

*Complex Borides in the Systems Hafnium—(Molybdenum,
Tungsten)—Boron*

Complex borides of formula $\text{Hf}_9\text{Mo}_3\text{B}_{2-x}$ and $(\text{Hf}, \text{W})_{12}\text{B}_{2-x}$ have been detected within the ternary systems: $\text{Hf—}\{\text{Mo}, \text{W}\}\text{—B}$. The lattice and atomic parameters of the K (Kappa) carbide like phases have been determined. Most of the reaction equilibria of the ternary system: Hf—Mo—B have been derived. Hafnium can be substituted by zirconium within $\text{Hf}_9\text{Mo}_3\text{B}_{2-x}$ up to $(\text{Hf}_{\sim 0.5}\text{Zr}_{\sim 0.5})_9\text{Mo}_3\text{B}_{2-x}$.

In den Dreistoffen: $\text{Hf—}\{\text{Mo}, \text{W}\}\text{—B}$ werden ternäre Boride $\text{Hf}_9\text{Mo}_3\text{B}_{2-x}$ und $(\text{Hf}, \text{W})_{12}\text{B}_{2-x}$ aufgefunden und strukturell charakterisiert. Gitterparameter und Atomparameter der K (Kappa)-Carbid-ähnlichen Phasen werden bestimmt. Die Schmelzgleichgewichte im System Hf—Mo—B werden fast vollständig ermittelt. Hafnium läßt sich in $\text{Hf}_9\text{Mo}_3\text{B}_{2-x}$ etwa zur Hälfte durch Zirkonium ersetzen.

Im Zuge von Untersuchungen an Dreistoffen: $T^1\text{—}T^2\text{—Bor}$ ($T =$ Übergangsmetall) wurden die Systeme: $\text{Hf—}\{\text{Mo}, \text{W}\}\text{—B}$ einer erneuten Prüfung unterzogen. Von *Harmon*¹ wurde bereits eine Phasenfeldaufteilung angegeben, aus der hervorgeht, daß eine ternäre Phase (Komplexborid) in beiden Systemen existiert. Diese als ϕ -Phase bezeichnete Kristallart konnte dort bezüglich Zusammensetzung und Kristallstruktur nicht näher bestimmt werden. Die ternäre Kristallart wurde in einem Bereich von 50 At% Hf, 20 At% Mo(W) und 30 At% B beobachtet.

Pulvermischungen der Ausgangsstoffe,

W: Metallwerk Plansee 99.97% W; Mo: Metallwerk Plansee 99.94% Mo;
Bor: Koch Light Ltd., Colnbrook Bucks, England, kristallisiert, 99.8% B;
 HfH_{1-x} : Wah Chang Corp., Albany, Oregon, 2.0% Zr,

¹ D. P. Harmon, AFML-TR-65-2, Part. II, Vol. XI (Dez. 1966).

wurden zu 1 g Pillen kaltverpreßt, bei 900° C langsam dehydriert und anschließend innerhalb von 2 Stdn. auf 1400° C erhitzt. Nach 24 Stdn. Sintern ($5 \cdot 10^{-6}$ Torr) war vollständige Reaktion festzustellen. Als Probenunterlage diente ein Mo- bzw. W-Blech.

Legierungsproben wurden ferner durch Heißpressen und Lichtbogen-schmelzen unter (Zr-gegetertem) Argon hergestellt. Dabei ergab sich, daß auch nach Homogenisierung (Langzeitglühung 300 Stdn. bei 1400° C im Hochvak.) in dem oben angegebenen Gebiet, in Übereinstimmung mit den Angaben von *Harmon*, keine einphasige Legierung vorgefunden werden konnte. Es wurden daher für eine Festlegung der Zusammensetzung neben der röntgenographischen Kontrolle und Gefügeuntersuchungen, Mikrosondenmessungen an Hf—W—B-Proben durchgeführt. Hiefür standen diamantpolierte, sehr dichte Legierungsproben zur Verfügung. Analoge Hf—Mo—B-Proben kamen für die Mikrosondenuntersuchung nicht in Frage, weil die Anregungsenergie der Mo-K $_{\alpha}$ -Linie zu hoch liegt und die Mo-L $_{\alpha}$ -Linie wegen starker Absorption durch Hf viel zu schwach ist. Weiters zeigte eine nach *Ziebold*² und *Ogilvie*³ durchgeführte Abschätzung der Nachweisgrenze von Bor in Anwesenheit von Hf und W, daß unter den angeführten Meßbedingungen eine direkte Borbestimmung praktisch unmöglich ist. Der Borgehalt kann deshalb nur als Differenz gegen die Hf- und W-Gehalte ermittelt werden.

Meßbedingungen:

Mikrosonde: JEOL XA3; Anregungsspannung: 20 kV; Strahldurchmesser: 1 μ ; Probenstrom: 200 nA; Abnahmewinkel: 15°; AnalysatorKristall: Quarz für Hf- und W-L $_{\alpha}$ -Linie.

Die aus jeweils 10 Messungen gemittelten Werte wurden auf Untergrund, Totzeit, Absorption (nach *Duncumb* und *Shields*⁴, mod. durch *Heinrich*⁵) und Atomnummern (*Duncumb* und *Reed*⁶, *Duncumb* und *de Casa*⁷) korrigiert. Die Sekundärfluoreszenz durch das Kontinuum kann infolge des niedrigen Abnahmewinkels von 15° vernachlässigt werden^{8, 9, 10}. Wegen des oft sehr feindispersen Gefüges war es teilweise notwendig, die Meßwerte nach einem etwas modifizierten Verfahren nach *Reed* und *Long*¹¹ zu korrigieren. Eine Abschätzung der Eindringtiefe nach *Archard* und *Mulvey*¹² ergab 2—3 μ .

² *T. O. Ziebold* und *R. E. Ogilvie*, *Anal. Chem.* **36**, 322 (1964).

³ *T. O. Ziebold*, *Anal. Chem.* **39**, 858 (1967).

⁴ *P. Duncumb* und *P. K. Shields*, in: *T. D. McKinley, K. F. J. Heinrich* und *D. B. Wittry*, *The Electron Microprobe*. New York: Wiley, 1966.

⁵ *K. F. J. Heinrich*, 2. Natl. Conf. on Electronprobe Microanalysis, Boston, Mass. 1967.

⁶ *P. Duncumb* und *S. J. B. Reed*, in: *Quantit. Electronprobe Microanalysis*, Nat. Bureau of Standards, Publ. No. 298, 133 (1968).

⁷ *P. Duncumb* und *C. de Casa*, siehe ⁵.

⁸ *S. J. B. Reed*, *Brit. J. Appl. Physics* **16**, 913 (1965).

⁹ *J. W. Colby*, *Adv. in X-Ray Anal.* **11**, 287 (1968).

¹⁰ *A. Kirianenko, F. Maurice, D. Calais, Y. Adda*, in: *H. H. Pattee, V. E. Cosslett* und *A. Engström*, *X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis*, S. 559. New York-London: Academic Press, 1963.

¹¹ *S. J. B. Reed* und *J. V. P. Long*, siehe ¹⁰, S. 317.

¹² *G. D. Archard* und *T. Mulvey*, siehe ¹⁰, S. 393.

Diese Rechnungen wurden nach eigenen Programmen am Statistischen Institut der Universität Wien (IBM 360) durchgeführt.

Als Metallverhältnis für die ternäre Phase findet man $\text{Hf}/\text{W} = 2.4$ ($\pm 3.5\%$), die Zusammensetzung ergibt sich zu $\text{Hf}_{66}\text{W}_{27}\text{B}_7$. Naturgemäß wirkt sich die Streuung sehr empfindlich auf den Borgehalt aus. In jedem Fall zeigt aber die Mikrosondenmessung, daß die ϕ -Phase einen bedeutend geringeren Borgehalt aufweist als oben angenommen.

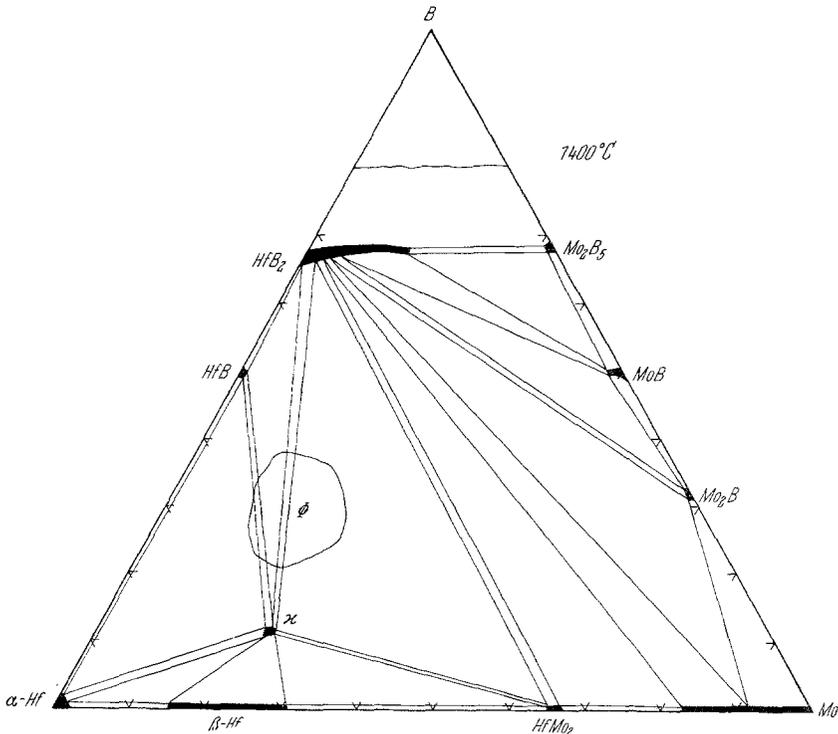


Abb. 1. Aufteilung der Phasenfelder im System Hf—Mo—B bei 1400°C ; der von *Harmon*¹ angegebene Bereich der ungefähren Zusammensetzung der ϕ -Phase ist umrandet

Tatsächlich konnten in der Folge im System Hf—Mo—B fast homogene Proben für einen Ansatz entsprechend 66 At% Hf, 23 At% Mo und 11 At% B hergestellt werden. Unter den gleichen Bedingungen ergaben gleiche Ansätze im System Hf—W—B ebenfalls ziemlich homogene Proben, die neben der ϕ -Phase etwas HfW_2 und HfB_2 enthielten.

Aus Abb. 1 ist die Lage der ϕ -Phase im System Hf—Mo—B für eine Temperatur von 1400°C (abgeschreckt) ersichtlich. Analoges gilt für das System Hf—W—B bei 1400°C . Aus röntgenographischen Untersuchungen folgt, daß die beiden isotypen Phasen keinen merkbaren Homogenitätsbereich bei 1400°C aufweisen.

Die Kristallstruktur der ternären Phase Hf—(Mo,W)—B

Pulveraufnahmen der ternären Phase in den beiden Systemen Hf—Mo—B und Hf—W—B lassen eine starke Ähnlichkeit mit dem Muster der sogenannten K(Kappa)-Carbide erkennen.

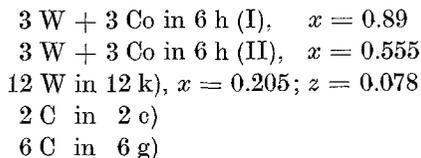
Durch Aufschmelzen (etwa 1800° C) eines Ansatzes gemäß 60 At% Hf, 25 At% Mo und 15 At% B auf einer Mo-Unterlage und langsames Abkühlen auf 1650° C wurde ein Regulus gewonnen; es gelang, aus ihm einzelne Kristallfragmente (20 × 20 × 40 μ) zu isolieren.

Drehkristallaufnahmen solcher Kristalle führten zunächst auf eine orthorhombische Zelle mit den Abmessungen 8.5 Å, 14.8 Å und 8.56 Å. Das Verhältnis 14.8/8.56 = $\sqrt{3}$ legt eine hexagonale Elementarzelle nahe mit $a = 8.56$ Å und $c = 8.50$ Å. Daraus folgt, daß der langen Achse des Kristalls die Richtung $[10\bar{1}0]$ zukommt. Damit ist die lückenlose Indizierung aller Aufnahmen möglich. Tab. 1 gibt die Gitterparameter sowie die Dichte und das Volumen der beiden Phasen wieder.

Tabelle 1. Gitterparameter der Boride $\text{Hf}_9\text{Mo}_3\text{B}_{2-x}$ und $(\text{Hf,W})_{12}\text{B}_{2-x}$

	a , Å	c , Å	c/a	V , Å ³	ρ_{R0} (g/cm ³)
$\text{Hf}_9\text{Mo}_3\text{B}_{2-x}$	8.56 ₅	8.49 ₃	0.99 ₁	539.5	11.8
$(\text{Hf,W})_{12}\text{B}_{2-x}$	8.59 ₂	8.49 ₁	0.98 ₃	542.8	13.4

Die Auslöschungen: $(hh\bar{2}hl)$, nur für $l = 2n$ vorhanden, die zur Raumgruppe $\text{P}6_3/\text{mmc}$ führen, sowie die Gitterabmessungen mit dem charakteristischen Achsenverhältnis $c/a \approx 1$ weisen unmittelbar auf ganz enge Verwandtschaft oder Isotypie zu der von *Rautala* und *Norton*¹³ im System W—Co—C erstmals auf gefundenen Kappa-Phase hin. *Schönberg*¹⁴ hat für diese K-Phase folgende Anordnung in $\text{P}6_3/\text{mmc}$ vorgeschlagen:



Die Abstände Metall—Kohlenstoff für die 2c)-Lage sind allerdings ziemlich groß, so daß beim Carbid möglicherweise keine vollständige Besetzung von 2c) erfolgt¹⁵.

¹³ P. *Rautala* und J. T. *Norton*, Trans. AIME **194**, 1045 (1952).

¹⁴ N. *Schönberg*, Acta Met. **2**, 837 (1954).

¹⁵ C. B. *Pollock* und H. H. *Stadelmaier*, Trans. AIME **1**, 767 (1970).

Man kann auf ein ähnliches Metall—Metallverhältnis bei der ϕ -Phase schließen (also $\text{Hf}/\text{Mo} = 3$), obwohl die statistische Verteilung der beiden Atomsorten in 6 h (I) und 6 h (II) auch einen kleineren Wert in Richtung auf die analytischen Bestimmungen (einschließlich Mikrosonde) zuläßt. Aus einer Reihe von möglichen Besetzungsvorschlägen ergab sich in Hinblick auf die Intensitätsberechnung beider ternären Phasen folgende Besetzung: Wie beim K-Carbid sind die Punktlagen 6 h (I) und 6 h (II) wieder gemischt besetzt, 12 k) mit 12 Hf, 2 c) mit 2 B; abweichend von der Anordnung im K-Carbid besteht keine Besetzung der 6 g)-Lage, jedoch liegen 2 Boratome in 2 a).

Tabelle 2

6 h (I),	$x = 0.905$	}	Hf + Mo(W)
6 h (II),	$x = 0.546$		
12 k)	$x = 0.205$; $z = 0.05$	12 Hf	
2 c)	2 B		
2 a)	2 B		

Die freien Atomparameter (s. Tab. 2) sind nicht wesentlich verschieden von jenen nach *Schönberg*. Schon frühere Beobachtungen¹⁶ haben gezeigt, daß verschiedene Auffüllungstypen bestehen. Hinsichtlich der hier vorliegenden Boride, die sinngemäß als K-Boride bezeichnet werden können, fällt die Entscheidung über den Auffüllungstyp durch eine Abstandsbetrachtung insbesondere Metall—Bor (Tab. 3). Bezüglich der 6 g)-Lage muß man aus diesem Grunde eine Bor-Besetzung ausschließen. Es könnte allerdings Kohlenstoff oder ein anderes kleines Nichtmetallatom in diese Position eintreten. Chemische Analysen ergeben jedoch einwandfrei das Fehlen derartiger Fremdelemente (48 ppm C, je 200 ppm O und N). Im übrigen ist eine oktaedrische Metallumgebung des Bors äußerst selten, so daß vermutlich die Position 2 a) nicht vollständig durch Bor besetzt wird. Diese Auffassung wird unter-

Tabelle 3. Interatomare Abstände in $\text{Hf}_9\text{Mo}_3\text{B}_2\text{-x}$ *

	Hf (12 k)	(Hf,Mo) 6 h (I)	(Hf,Mo) 6 h (II)	B (2 c)	B (2 a)
Hf (12 k)	3.29 ₈ Å 3.39 ₈ Å	3.15 ₈ Å	3.13 ₆ Å	2.54 ₈ Å	—
(Hf,Mo) 6 h (I)	3.15 ₈ Å	3.14 ₈ Å	3.06 ₂ Å	—	2.55 ₀ Å
(Hf,Mo) 6 h (II)	3.13 ₆ Å	3.06 ₂ Å	3.15 ₂ Å	—	—

* Die Abstände Metall—oktaedrische Lücke in 6 g) sind 2.28₃ Å und 2.30 Å.

¹⁶ E. Reiffenstein, H. Nowotny und F. Benesovsky, *Mh. Chem.* **97**, 499 (1966).

stützt durch die analytischen Beobachtungen und Messungen, die ein Verhältnis Metall/Bor von 12 : 1.5 besser begründen als 12 : 2.

Eine Intensitätsberechnung (Pulveraufnahmen und *DK*-Aufnahmen 1., 2., 3. Schichtlinie, Tab. 4 und Tab. 5) läßt für 3 Hf + 3 Mo jeweils in den 6h)-Punktlagen sehr gute Übereinstimmung erkennen. Einige Mängel sollen jedoch nicht verschwiegen werden. So ergäbe eine Aufteilung 4 Hf + 2 Mo in 6 h (I) sowie 2 Hf + 4 Mo in 6 h (II) einen plausibleren Metall—Bor-Abstand für 2 a), doch wird damit die Intensitätsabfolge schlechter wiedergegeben. Es ist ferner bemerkenswert, daß Boratome in 2 a) gewissermaßen die Rolle der Al-Atome bei manchen K-Carbiden¹⁶ übernehmen. Dies steht im Einklang mit der Stellung von Bor zwischen den *B*-Metallen einerseits und kleinen Nichtmetallen andererseits. Die beobachteten Reflexe ($h\bar{0}hl$) mit $l = 2h$ sind vergleichsweise durchwegs stärker als die Nachbarreflexe, was durch keinerlei Parameteränderung korrigiert werden kann. Den Grund hierfür kann man in der Pseudosymmetrie $a \approx c$ suchen, die eine Verwachsung in der (10 $\bar{1}0$)-Ebene begünstigt und damit die Häufigkeit quasi erhöht.

Die Hf—Hf-Abstände mit 3.35 Å schließen sich gut an jene in HfB (3.30 Å) und in HfMo₂ (3.27 Å) an. Die mittleren (Hf—Mo)-Abstände mit 3.13 Å entsprechen etwa jenen im HfMo₂ (3.13 Å). Die mittleren Hf—B- bzw. (Hf,Mo)—B-Abstände mit 2.55 Å können mit den Hf—B-Abständen im HfB (2.50 Å und 2.55 Å) verglichen werden. Bei der Punktlage 2 a) hat man im Sinne obiger Bemerkung zu beachten, daß die hohe Koordinationszahl von 6 + 6 = 12 eine merkliche Vergrößerung des Borradius nach sich zieht.

Mit Rücksicht auf die vorliegenden Ergebnisse können die K-Boride in den Systemen: Hf—Mo—B und Hf—W—B als Hf₉Mo₃B_{2-x} ($x \approx 1/2$) bzw. (Hf,W)₁₂B_{2-x} ($x \approx 1/2$) formuliert werden. Im Falle der Hf—W—B-K-Phase ist röntgenographisch keine Entscheidung über die Aufteilung bzw. Anordnung der Hf- und W-Atome möglich. Die Mikrosondenmessung spricht für eine bereichsweise statistische Verteilung.

Das K-Borid (Hf,Zr)₉Mo₃B_{2-x}

Interessant ist die Beobachtung, daß in den analogen Zr-haltigen Systemen kein solches K-Borid existiert^{17, 18, 19}. Es ist aber naheliegend, daß zumindest ein Teil des Hafniums durch Zirkonium substituiert

¹⁷ D. P. Harmon, in: E. Rudy, Compendium of Phase Diagram Data, AFML-TR-65-2, Part V, 1969.

¹⁸ J. W. Woroschilow, W. I. Lach, B. I. Stadnyk und J. B. Kuzma, Neorg. Mater. **9**, 1597 (1967).

¹⁹ J. W. Woroschilow und J. B. Kuzma, Cwet. Metaly **4**, 145 (1967).

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von $\text{Hf}_9\text{Mo}_3\text{B}_{2-x}$; Cr-K $_{\alpha}$ -Strahlung

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, ber.	$I_{\text{gesch.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(10 $\bar{1}$ 0)	—	23.9	—	1
(10 $\bar{1}$ 1)	—	42.0	—	2
(11 $\bar{2}$ 0)	71.9	71.5	sss ⁺	13
(0002)	—	72.8	—	0
(20 $\bar{2}$ 0)	96.5	95.4	sss ⁺	11
(10 $\bar{1}$ 2)	—	96.6	—	6
(20 $\bar{2}$ 1)	—	113.6	—	0
(11 $\bar{2}$ 2)	—	144.3	—	4
(21 $\bar{3}$ 0)	168.4	166.9	st	{ 18
(20 $\bar{2}$ 2)		168.1		
(21 $\bar{3}$ 1)	187.8	185.1	m ⁺	{ 1
(10 $\bar{1}$ 3)		187.6		
(30 $\bar{3}$ 0)	215.0	214.6	m ⁻	41
(30 $\bar{3}$ 1)	232.5	232.8	st ⁺	88
(21 $\bar{3}$ 2)	240.0	239.7	sst	100
(20 $\bar{2}$ 3)	259.7	259.1	st ⁻	56
(22 $\bar{4}$ 0)	287.1	286.2	s	17
(30 $\bar{3}$ 2)	—	287.4	—	0
(0004)	290.9	291.0	ss	16
(31 $\bar{4}$ 0)	—	310.0	—	1
(10 $\bar{1}$ 4)	—	314.9	—	0
(31 $\bar{4}$ 1)	—	328.2	—	3
(21 $\bar{3}$ 3)	—	330.6	—	0
(22 $\bar{4}$ 2)	358.8	358.9	sss, d	8
(11 $\bar{2}$ 4)	—	362.6	—	0
(30 $\bar{3}$ 3)	—	378.3	—	0
(40 $\bar{4}$ 0)	383.0	381.6	sss ⁺	{ 1
(31 $\bar{4}$ 2)		382.8		
(20 $\bar{2}$ 4)	—	386.4	—	0
(40 $\bar{4}$ 1)	—	399.7	—	1
(32 $\bar{5}$ 0)	454.0	453.1	sss ⁺	6
(40 $\bar{4}$ 2)	—	454.3	—	0
(21 $\bar{3}$ 4)	—	458.0	—	0
(32 $\bar{5}$ 1)	—	471.3	—	0
(31 $\bar{4}$ 3)	473.1	473.7	sss	2
(10 $\bar{1}$ 5)	478.0	478.6	sss	3
(41 $\bar{5}$ 0)	—	500.8	—	0
(30 $\bar{3}$ 4)	505.2	505.7	ss ⁻	10
(41 $\bar{5}$ 1)	520.0	519.0	sss	4
(32 $\bar{5}$ 2)	526.2	525.9	ss ⁻	12
(40 $\bar{4}$ 3)	548.8	545.3	ss, d	{ 4
(20 $\bar{2}$ 5)		550.1		
(41 $\bar{5}$ 2)	—	573.6	—	0
(22 $\bar{4}$ 4)	576.5	577.2	sss ⁺	2
(50 $\bar{5}$ 0)	597.0	596.2	ss	9

Fortsetzung (Tabelle 4)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, gem.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, ber.	$I_{\text{gesch.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(31 $\bar{4}$ 4)	—	601.0	—	0
(50 $\bar{5}$ 1)	—	614.4	—	1
(32 $\bar{5}$ 3)	616.9	616.8	st ⁻	52
(21 $\bar{3}$ 5)	—	621.7	—	0
(33 $\bar{6}$ 0)	644.6	643.9	s ⁺	29
(0006)	654.1	654.8	sss ⁺	7
(41 $\bar{5}$ 3)	663.6	664.5	sss	5
(42 $\bar{6}$ 0)	—	667.7	—	0
(50 $\bar{5}$ 2)	669.6	668.9	sst	{45 67
(30 $\bar{3}$ 5)		669.4		
(4044)	—	672.6	—	1
(10 $\bar{1}$ 6)	—	678.7	—	0
(42 $\bar{6}$ 1)	—	685.9	—	2
(33 $\bar{6}$ 2)	716.0	716.6	sss	3
(11 $\bar{2}$ 6)	—	726.4	—	0
(51 $\bar{6}$ 0)	—	739.3	—	0
(42 $\bar{6}$ 2)	741.4	740.5	sss ⁺	6
(32 $\bar{5}$ 4)	—	744.1	—	1
(20 $\bar{2}$ 6)	—	750.2	—	0
(51 $\bar{6}$ 1)	—	757.4	—	0
(50 $\bar{5}$ 3)	760.0	759.9	sss ⁺	{1 2
(3145)		764.8		
(41 $\bar{5}$ 4)	—	791.8	—	0
(51 $\bar{6}$ 2)	812.2	812.0	sss	4
(21 $\bar{3}$ 6)	—	821.8	—	0
(42 $\bar{6}$ 3)	832.4	831.4	sss	3
(4045)	836.3	836.3	ss	11
(60 $\bar{6}$ 0)	858.9	858.5	sss	4
(30 $\bar{3}$ 6)	869.0	869.5	s	14
(60 $\bar{6}$ 1)	877.2	876.7	s ⁺ , d	32
(4370)	882.9	882.3	s ⁺	25
(50 $\bar{5}$ 4)	—	887.2	—	0
(4371)	—	900.5	—	0
(51 $\bar{6}$ 3)	903.0	903.0	m	40
(32 $\bar{5}$ 5)	908.3	907.8	s ⁺	24
(10 $\bar{1}$ 7)	914.6	915.2	s ⁻ , d	19
(5270)	930.0	930.0	s, d	{19 7
(6062)		931.3		
(33 $\bar{6}$ 4)	935.3	934.9	st	64
(2246)	—	941.0	—	5
(5271)	947.6	948.2	s	19
(4372)	954.8	955.1	st	{20 52
(4155)		955.5		
(42 $\bar{6}$ 4)	—	958.8	—	1
(3146)	—	964.9	—	0

Tabelle 5. Auswertung einer Drehkristallaufnahme im System Hf—Mo—B; Drehachse [1010] (CuK $_{\alpha_1}$ -Strahlung)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, ber.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, gem.	$I_{\text{gesch.}}$	$I_{\text{ber.}}$
1. Schichtlinie				
(21 $\bar{3}$ 0)	68.4	68.3	s ⁺	16
(21 $\bar{3}$ 1)	76.9	—	—	0
(10 $\bar{1}$ 3)	77.8	77.4	m ⁺	82
(21 $\bar{3}$ 2)	112.5	111.5	st	100
(3140)	134.3	—	—	2
(10 $\bar{1}$ 4)	136.5	—	—	1
(3141)	142.8	142.5	sss	{ 4 0
(2133)	143.6			
(11 $\bar{2}$ 4)	158.4	—	—	1
(3142)	167.6	168.0	sss	7
(2134)	202.1	—	—	0
(3143)	209.5	210.7	ss ⁻	{ 3 7
(1015)	211.6			
(4150)	221.9	—	—	0
(4151)	230.3	230.0	sss	5
(4152)	255.3	—	—	0
(3144)	268.0	—	—	0
(2135)	277.7	—	—	0
(4153)	297.4	296.6	sss	5
(1016)	303.6	—	—	0
(11 $\bar{2}$ 6)	325.7	—	—	0
(5160)	331.6	—	—	0
(5161)	339.7	—	—	0
(3145)	342.8	—	—	1
(4154)	355.7	—	—	0
(5162)	365.1	364.3	sss	3
(2136)	369.4	—	—	0
(5163)	406.8	406.1	s	17
(1017)	412.5	412.2	s	15
(5271)	427.5	427.0	s	{ 6 14
(4155)	430.5			
(3146)	435.6	—	—	0
(6170)	463.1	464.8	sss ⁻	{ 1 1
(5164)	465.2			
(6171)	468.6	—	—	0
(2137)	478.2	—	—	0
(6172)	496.0	—	—	0
2. Schichtlinie				
(21 $\bar{3}$ 0)	45.0	45.4	st	{ 14 84
(20 $\bar{2}$ 2)	45.4			
(2131)	53.9	—	—	0
(2132)	80.2	80.0	st	87
(20 $\bar{2}$ 3)	89.7	89.8	st	100

Fortsetzung (Tabelle 5)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, ber.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, gem.	$I_{\text{gesch.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(2240)	102.7	102.8	m ⁻	31
(2133)	124.3	—	—	0
(2242)	138.1	137.9	ss ⁺	15
(2024)	151.4	151.2	ss ⁺	1
(3250)	183.6	183.0	sss ⁺	6
(2134)	186.1	—	—	0
(3251)	193.4	—	—	0
(3252)	218.8	218.1	sss, d	11
(2025)	230.6	229.8	s ⁻	19
(2244)	244.0	243.2	sss	4
(2135)	264.7	—	—	0
(3253)	264.8	263.7	m	45
(4260)	287.1	—	—	0
(4261)	296.4	—	—	1
(4262)	322.9	321.9	sss, d	4
(3254)	324.7	—	—	0
(2026)	327.7	—	—	0
(2136)	362.2	—	—	0
(4263)	367.2	—	—	1
(3255)	404.1	403.7	sss, d	7
(5270)	414.9	415.0	sss, d	5
(2246)	420.3	—	—	2
(4264)	429.0	—	—	0
(2027)	442.1	441.0	s ⁻	22
(5272)	449.2	448.0	sss, d	3
(2137)	476.6	—	—	0
(5273)	494.3	493.5	sss, d	7
(3256)	500.9	—	—	0
(4265)	508.0	—	—	1
(5274)	555.7	—	—	1
(6280)	565.3	—	—	1
(6281)	573.7	—	—	0
(2028)	574.6	573.9	ss	11
(6282)	600.3	599.6	ss	12
(4266)	605.0	—	—	0
(2138)	609.2	608.3	ss	16
(3257)	615.5	615.0	ss, d	26
(5277)	634.6	633.8	ss, d	25
3. Schichtlinie				
(3030)	21.3	21.2	m	53
(3031)	31.1	31.0	st	100
(3032)	60.4	—	—	0
(3140)	72.8	72.3	sss	2
(3141)	82.4	82.1	sss	2
(3033)	109.2	—	—	0
(3142)	111.1	111.4	sss	2

Fortsetzung (Tabelle 5)

(hkl)	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, ber.	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$, gem.	$I_{\text{gesch.}}$	$I_{\text{ber.}}$
(3250)	150.2	149.6	sss, d	6
(3251)	159.0	158.6	sss ⁺	3
(3143)	160.7			
(3034)	177.7	177.3	ss	9
(3252)	188.5	188.1	sss	2
(3144)	233.5	—	—	0
(3253)	237.4	236.6	s	23
(3360)	251.9	251.5	s	24
(3361)	261.7	—	—	0
(3035)	265.7	265.3	m	48
(3362)	290.9	—	—	0
(3254)	305.7	—	—	1
(3145)	331.6	—	—	0
(3036)	373.1	372.3	sss ⁺	5
(4370)	379.8	379.0	sss ⁺	4
(4371)	389.7	—	—	0
(3255)	393.4	392.8	sss	3
(3364)	409.9	409.0	ss ⁺	13
(4372)	419.0	—	—	0
(3146)	423.5	—	—	0
(4373)	467.9	—	—	0
(3037)	494.1	—	—	0
(3256)	500.0	499.0	sss ⁻	1
(5380)	533.8	—	—	0
(4374)	536.1	—	—	2
(5381)	543.4	—	—	1
(3147)	551.4	—	—	1
(5382)	574.8	573.9	ss, d	15
(3366)	603.4	602.7	ss ⁺	15
(5383)	621.7	621.0	ss	10
(4375)	624.1	—	—	0
(3257)	628.0	627.3	ss ⁺	20
(3038)	646.7	—	—	0

werden kann. Der Befund an Proben auf dem Schnitt $\text{Hf}_9\text{Mo}_3\text{B}_{2-x}$ und einer entsprechenden Zr—Mo—B-Legierung zeigt eine Ersetzbarkeit von ungefähr 50% Hf für einen Zustand bei 1400° C, abgeschreckt (Abb. 2).

Wegen der stärkeren Angleichung im Streuvermögen der Metallatome bei steigendem Hf—Zr-Ersatz wird die Intensitätsabfolge bei $\text{Hf}_{\sim 4,5}\text{Zr}_{\sim 4,5}\text{Mo}_3\text{B}_{2-x}$ jener des Hf—W-Borids sehr ähnlich.

Das Zustandsdiagramm des Systems Hf—Mo—B

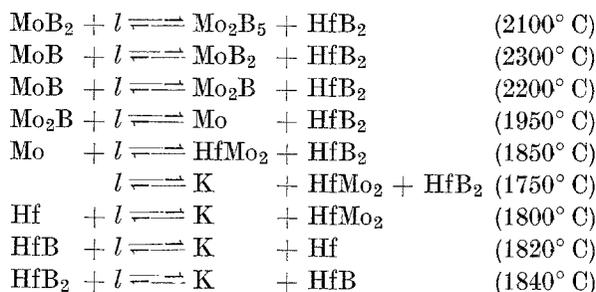
Neben der Aufteilung der Phasenfelder in diesem System hat Harmon¹ auch eine thermische Analyse im Schnitt: HfB_2 — MoB_2 durch-

geführt. Dabei wurde eine stark zunehmende Löslichkeit von MoB_2 in HfB_2 mit steigender Temperatur beobachtet.

Legierungsproben (1 g) mit Segerkegelform wurden auf einer Tantal-Unterlage aufgeheizt; die Beobachtung des Aufschmelzens geschah mit einem an Standardproben geeichten Mikropyrometer. Im Schmelzpunktofen²⁰ wurde dabei ein Argondruck von 1.2 atm aufrechterhalten. Die Übereinstimmung mit den Messungen von *Harmon* ist gut ($\pm 30^\circ \text{C}$).

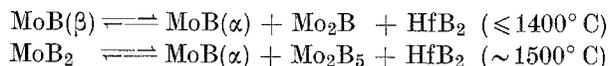
Die Schmelzfläche des Dreistoffes: Hf—Mo—B ist in erster Linie durch die Primärkristallisation der sehr stabilen Phasen HfB_2 , Mo und MoB charakterisiert. Die Aufstellung der Schmelzgleichgewichte erfolgt unter Heranziehung der Daten für die binären Randsysteme: Hf—Mo²¹, Hf—B²² und Mo—B²².

Der Schnitt HfB_2 —MoB ist quasibinär und durch einen Sattel der Schmelzrinne (2500°C) gekennzeichnet. Ferner besteht auch auf dem Schnitt: HfB_2 -K(Kappa)-Phase ein Sattel der Schmelzrinne (etwa 1860°C). Nachstehende Schmelzgleichgewichte sowie Reaktions-temperaturen der Vierphasenebenen wurden beobachtet:



Ferner dürfte ein ternäres Eutektikum: $l \rightleftharpoons \text{Mo}_2\text{B}_5 + \text{HfB}_2 + \text{B}$ bei etwa 1900°C existieren (l = Schmelze).

Die Reaktionen im festen Zustand wurden nicht näher ermittelt. Allerdings ist eine Umsetzung von $\text{Mo}_2\text{B}_5 + \text{B}$ zu $\text{Mo}_{2-x}\text{B}_9$ ²³ bzw. $\text{Mo}_{1-x}\text{B}_3$ ²⁴ und HfB_2 sehr wahrscheinlich. Naheliegend ist auch die Annahme der eutektoiden Reaktionen:



²⁰ E. Rudy, Dissertat. Techn. Hochsch. Wien (1960).

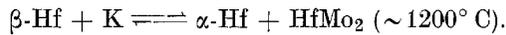
²¹ R. P. Elliot, Constitution of Binary Alloys, First Suppl. New York: McGraw Hill, 1965.

²² E. Rudy und St. Windisch, AFML-TR-65-2, Part I, IX (Oct. 1965).

²³ H. Haschke, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **98**, 547 (1967).

²⁴ T. Lundström und I. Nilsson, im Druck.

sowie der peritektoiden Reaktion:



Das letztgenannte Gleichgewicht wird durch die höhere Löslichkeit von Bor in α -Hf als in β -Hf gestützt. In ähnlicher Weise kann man schließen, daß die Hochtemperaturform von MoB mehr Hf-Borid löst als die Tieftemperaturform, was durch Stabilisierung von MoB(β) bis 1400°C unmittelbar bewiesen wurde. Abb. 3 zeigt die Schmelzfläche des Zustandsdiagramms im System: Hf—Mo—B.