

Die Kristallstrukturen von β - TaNi_3 , $\text{Ta}(\text{Cu}, \text{Al})_2$, $\text{Nb}(\text{Cu}, \text{Al})_2$ und $\text{Ta}_6(\text{Cu}, \text{Al})_7$

Von

H. Nowotny und H. Oesterreicher

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 10. März 1964)

Neben der bekannten Phase TaNi_3 mit TiCu_3 -Typ wird eine Kristallart gleicher Zusammensetzung gefunden, die mit TiAl_3 isotyp ist. $\text{Ta}(\text{Cu}, \text{Al})_2$ und $\text{Nb}(\text{Cu}, \text{Al})_2$ kristallisieren im MgZn_2 -Typ (*Laves-Phase*). $\text{Ta}_6(\text{Cu}, \text{Al})_7$ ist eine μ -Phase.

Im Zusammenhang mit Tränklegerungen¹ auf der Basis Niob und Tantal wurden Untersuchungen in den Dreistoffen: Nb—Cu—Al , Ta—Ni—Cu und Ta—Cu—Al ausgeführt. Die zur Probenherstellung verwendeten Metalle waren Niob- und Tantalpulver, Vakuum-entgast (H. C. Starck, Goslar), Elektrolytkupfer sowie Al-Pulver der Fa. Dr. Marx, Hallein, wie früher angegeben². Die Pulvermischungen wurden nach Kaltpressen zu zylindrisch geformten Proben in einem Wolfram-Rohr-Ofen unter gegetertem Argon auf einer Molybdän-Unterlage gesintert. Ta—Ni—Cu -Proben wurden rund 20 Stdn. auf einer Temperatur von 1300°C , Ta—Cu—Al -Proben 2—20 Stdn. zwischen 1000 und 1100°C , und Nb—Cu—Al -Proben 2 Stdn. bei 1000°C gehalten und im Ofen erkalten lassen. Proben mit teilweisen Aufschmelzungen sind dabei ausgeschieden worden. Bei dem überwiegenden Teil der gesinterten Legierungen war keinerlei Haftung an der Molybdän-Unterlage festzustellen. Im Falle des Klebens wurde eine genügend starke Schicht durch Abschleifen entfernt, ehe solche Legierungen untersucht wurden. Die Legierungen

¹ R. Kieffer, St. Windisch und H. Nowotny, Metall **17**, 669 (1963).

² W. Jeitschko, H. Nowotny und F. Benesovsky, Mh. Chem. **94**, 247 (1963).

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme von β - TaNi_3 (lichtbogengeschmolzene Probe) mit $\text{CuK}\alpha$ -Str.

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität beobachtet	Intensität berechnet
(002)	43,2	42,8	s	6,1
(101)	56,1	56,0	mst	17,6
(110)	90,8	90,6	m	4,8
—	121,5	—	s	Fremdlinie
(112)	133,5	133,4	sst	54,6
(103)	142,0	141,5	m K	5,1
—	168,0	—	ss	Fremdlinie
(004)	171,2	171,1	s	9,2
(200)	181,0	181,2	m	16,8
(202)	223,3	224,0	s	2,6
(211)	236,5	237,2	s ⁺	4,7
(114)	261,6	261,7	s	2,0
(105)	312,7	312,6	ss	1,5
(213)	321,5	322,7	s ⁺	2,9
(204)	352,1	352,3	st	11,1
(220)	363,0	362,4	m	5,3
(006)	384,1	384,9	ss	0,3
(222)	404,6	405,2	s	1,0
(301)	418,3	418,4	ss	1,0
(310)	452,9	453,0	ss	0,9
(116)	474,2	475,5	m	7,1
(215)	494,8	493,8	st	1,6
(312)		495,8		
(303)	—	503,9	—	0,8
(224)	533,1	533,5	m	6,3
(206)	569,6	566,1	s	0,7
(107)		569,2		
(321)	600,5	599,6	s	1,4
(314)	624,3	624,1	s	1,4
(305)	—	675,0	—	0,7
(323)	684,1	685,1	s ⁺	1,4
(400)	725,4	724,8	s ⁺	2,9
(226)	750,0	747,3	s ⁺	0,8
(217)		750,4		
(402)	—	767,6	—	0,8
(118)	—	774,9	—	0,8
(411)	779,6	780,8	s	1,6
(330)	814,7	815,4	ss	0,4
(316)	837,2	837,9	st	14,3

K = Koinzidenz

im System: Ta—Ni—Cu wurden schließlich noch 20 Stdn. bei 950° C bzw. rund 200 Stdn. bei 700° C homogenisiert. Einige Ta—Ni-Proben wurden im Lichtbogen erschmolzen, ein Teil davon wurde jeweils homogenisiert.

Die Phase β -TaNi₃

Der Zweistoff: Ta—Ni ist hinsichtlich der bestehenden Phasen teilweise aufgeklärt. Mit Sicherheit bestehen die Kristallarten TaNi₃ mit TiCu₃-Typ³, TaNi⁴ mit W₆Fe₇-Typ und Ta₂Ni⁵ mit CuAl₂-Typ. Von *P. I. Kripjakevitsch* und *E. N. Pylaeva*⁵ wird ferner noch die Existenz einer Phase TaNi₂ erwähnt, deren Strukturaufklärung in Aussicht gestellt ist.

Im Bereich um 25 At% Ta, Rest Nickel, wurde TaNi₃ mit TiCu₃-Typ erst nach langen Glühzeiten beobachtet, wogegen nach Sintern bei 1320° C oder auch in Schmelzproben (Lichtbogen) röntgenographisch ein neues Muster in Erscheinung tritt. Die Auswertung einer Pulveraufnahme, Tab. 1, zeigt unmittelbar Isotopie mit dem TiAl₃-Typ an. Als Gitterparameter für die neu aufgefundene Kristallart, die zum Unterschied von TaNi₃ (TiCu₃-Typ) als β -TaNi₃ bezeichnet werden soll, berechnete man:

$$a = 3,627$$

$$c = 7,455 \text{ \AA} \text{ mit } c/a = 2,055.$$

Die Übereinstimmung zwischen gefundenen und beobachteten Intensitäten ist gut. Man überzeugt sich leicht, daß die Volumina der Elementarzellen von TaNi₃ und β -TaNi₃ mit 98,0 Å³ vollkommen gleich sind. Auch ist bekannt, daß die Ordnung der beiden Atomsorten in dem erzeugenden, dicht gepackten Schichtelement beim TiCu₃- und beim TiAl₃-Typ dieselbe ist. Lediglich in der Abfolge besteht der Unterschied gemäß a b a b bei TiCu₃ einerseits und abcdef bei TiAl₃ andererseits⁶.

Das Bestehen der Phasen „TaNi₂“, TaNi sowie Ta₂Ni konnte in weiteren Legierungen bestätigt werden. Im Dreistoff: Ta—Ni—Cu stellt man jeweils einen mehr oder weniger starken Austausch Cu/Ni in den genannten Phasen fest. Beispielsweise werden in der μ -Phase die Gitterparameter für eine Zusammensetzung von

Ta(Ni_{~0,5} Cu_{~0,5}) bis auf: $a = 4,95$

$$c = 27,00 \text{ \AA}, \text{ mit } c/a = 5,450$$

aufgeweitet. Dagegen ist der Austausch Cu/Ni in der Phase Ta₂Ni mäßig. Andererseits scheint der homogene Bereich der Ta(Ni, Cu)₃-Phase mit TiCu₃-Typ erheblich ausgedehnt zu sein. Während TaNi₃ aus β -TaNi₃, wie

³ Siehe *W. B. Pearson*, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press, 1958.

⁴ *P. I. Kripjakevitsch*, *E. I. Gladischevskii* und *E. N. Pylaeva*, Kristallographia [russ.] **7**, 212 (1962).

⁵ *P. I. Kripjakevitsch* und *E. N. Pylaeva*, J. Strukturchem. [russ.] **3**, 35 (1962).

⁶ Vgl. *M. V. Nevitt*, in *P. A. Beck*, Electronic Structure and Alloy Chemistry of Transition Elements, Wiley, 1963.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme der Nb(Cu, Al)₂-Phase; CrK α -Str.

<i>(hkl)</i>	10 ³ · sin ² θ beobachtet	10 ³ · sin ² θ berechnet	Intensität beobachtet	Intensität berechnet
(100)	70,5	69,2	s	0,5
(002)	77,8	76,2	s	0,4
(101)	89,4	88,2	s	0,6
(102)	146,4	145,4	ms	1,3
(110)	208,9	207,6	m	7,3
(103)	241,8	240,6	st	12,1
(200)	278,3	276,8	ms	1,8
(112)	284,5	283,8	st	13,2
(201)	296,8	295,8	m	8,2
(004)	305,5	304,7	s	1,4
(202)	—	353,0	—	0,5
(104)	374,0	373,9	ss	0,8
(203)	449,5	448,2	ss	0,1
(210)	—	484,4	—	0,1
(211)	—	503,4	—	0,1
(114)	—	512,3	—	0,0
(105)	545,3	545,4	ms	1,3
(212)	562,0	560,6	s	0,4
(204)	—	581,5	—	0,1
(300)	623,5	622,8	m ⁻	1,8
(301)	—	641,8	—	0,0
(213)	656,5	655,8	st ⁺	7,5
(006)	686,3	685,7	s	0,9
(302)	699,4	699,0	m	5,3
(205) }	753,5	753,0	st	8,2
(106) }		754,9		0,9
(214)	—	789,1	—	1,1
(303)	—	794,2	—	0,0
(220)	830,7	830,4	st	9,1
(116)	892,9	893,3	s	0,3
(310)	—	899,6	—	0,1
(222)	—	906,6	—	0,3
(311)	—	918,7	—	0,2
(304)	—	927,5	—	0,0
(215) }	960,3	960,6	sst	7,0
(206) }		962,5		9,3

schwache Fremdlinien sind fortgelassen

schon erwähnt, erst nach langer Glühdauer (über 200 Stdn. bei 700° C) entsteht, bildet sich Ta(Ni_{0,8} Cu_{0,2})₃ mit TiCu₃-Typ bereits nach kurzem Sintern bei höherer Temperatur (ca. 1300° C).

Die Phasen Nb(Cu, Al)₂ und Ta(Cu, Al)₂

Die Randsysteme dieser Dreistoffe sind weitgehend bekannt, bei Niobium—Kupfer und Tantal—Kupfer existieren offensichtlich keine

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von Ta (Cu, Al)₂ mit CrK α -Str.

(hkl)	10 ³ · sin ² θ beobachtet	10 ³ · sin ² θ berechnet	Intensität beobachtet	Intensität berechnet
(100)	71,2	69,6	ms	9,6
(002)	80,7	79,9	s	5,9
(101)	90,8	89,5	ms	7,4
(102)	151,5	149,5	m ⁻	6,7
(110)	209,8	208,7	st	25,3
(103)	250,4	249,3	st	32,5
(112)	290,3	288,6	st	29,4
(201)	299,8	298,2	m	13,6
(004)	—	319,6	—	1,3
(202)	—	358,1	—	0,0
(104)	—	389,1	—	0,8
(203)	459,3	458,0	m	3,4
(210)	482,5	486,9	s	1,4
(211)	507,2	506,9	m ⁻	1,4
(114)	—	528,3	—	0,0
(105)}	568,5	568,9	st	{ 6,5
(212)}		566,8		
(204)	—	597,8	—	0,1
(300)	626,0	626,0	mst	6,7
(301)	—	646,0	—	0,0
(213)	667,0	666,7	sst	22,6
(006)	—	719,0	—	2,2
(302)	705,9	705,9	st	13,0
(205)	776,7	777,6	st	19,9
(106)	787,5	788,6	s	2,8
(214)	—	806,5	—	1,2
(303)	—	805,8	—	0,0
(220)	835,2	834,7	st	20,4
(310)	904,5	904,3	ms	2,4
(222)	915,5	914,6	m ⁻	5,5
(311)}	925,9	924,2	m	{ 2,8
(116)}		927,7		

intermediären Phasen¹. In den entsprechenden Dreistoff-Systemen ist, wie *M. V. Nevitt*⁶ zeigte, mit dem Auftreten von Polyeder-Phasen und *Laves*-Phasen zu rechnen. Eine solche (MgZn₂-Typ) konnte auch in Legierungen gemäß Ansatz 30—50 At% Nb, 15—50 At% Cu und 25—50 At% Al beobachtet werden. Die Proben waren aber nicht völlig homogen. Die Auswertung einer Pulveraufnahme geht aus Tab. 2 hervor; sie läßt die Richtigkeit dieser Struktur erkennen. Die Gitterparameter einer Alreichen Probe (40, 20, 40) wurden zu:

$$a_0^* = 5,028$$

$$c = 8,300 \text{ \AA}; c/a = 1,650$$

Tabelle 4. Auswertung einer Pulveraufnahme von Ta₆(Cu, Al)₇: CrK α -Str.

(hkl) (rhomboedrisch)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität beobachtet	Intensität berechnet (TaNi)
(222)	62,2	62,6	ss	0,7
(100)	71,8	71,3	s	0,5
(110)	—	76,5	—	0,04
(211)	98,6	97,3	ss	0,9
(122)	113,6	113,0	ss	0,7
(333)	—	140,8	—	0,5
(232)	—	154,7	—	0,5
(332)	181,3	180,8	sss	2,1
(110)	208,9	208,6	mst	23,7
(021)	224,8	224,2	ss	0,4
(343)	243,2	243,4	m	13,9
(444)	250,3	250,4	sss	3,6
(132)	271,5	271,2	m ⁺	23,4
(111)	280,0	279,9	m	{ 5,6 13,9
(344)		279,9		
(020)	—	285,1	—	1,2
(022)	306,2	305,9	sss	4,2
(131)	322,4	321,6	ss	7,1
(243)	348,8	349,2	sss	7,0
(133)	—	363,3	—	3,6
(454)	—	363,4	—	0,4
(242)	389,2	389,4	sssss	2,5
(555)	—	391,2	—	0,01
(455)	—	410,3	—	0,1
(244)	452,9	452,0	s	3,7
(354)	—	459,0	—	3,5
(353)	487,8	488,5	s	{ 2,6 0,07
(120)		488,5		
(121)	—	493,7	—	0,7
(031)	515,7	514,5	sss	{ 1,0 0,2
(565)		514,6		
(032)	—	530,2	—	0,9
(666)	—	563,4	—	1,6
(142)	—	571,7	—	0,7
(355)	—	572,0	—	0,09
(566)	—	572,0	—	0,6
(143)	600,5	598,0	sssss	{ 3,5 2,4
(465)		599,8		
(464)	—	618,9	—	0,2
(211)	626,8	625,8	m	23,5
(122)	—	641,4	—	0,4
(253)	662,0	660,6	m ⁺	31,8
(033)	688,9	688,4	m ⁻	27,0
(254)	698,9	697,1	m	{ 35,7 4,0
(676)		697,2		
(466)	723,9	723,2	s	8,0

Tabelle 4 (Fortsetzung)

(hkl) (rhomboedrisch)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Intensität beobachtet	Intensität berechnet (TaNi)
(144)	772,3	766,6	m ⁺	11,1
(677)		765,0		10,0
(777)		766,8		7,4
(576)		771,9		55,4
(364)	781,0	780,6	ss	1,5
(575)		780,6		13,1
(365)	—	827,5	—	0,7
(220)	834,6	834,4	st	100
(131)	—	850,0	—	0,2
(255)	—	876,2	—	11,8
(042)	898,3	897,0	s	23,6
(221)	905,5	905,6	s	3,1
(577)		905,8		0,3
(130)	—	910,9	—	1,7
(787)	—	911,1	—	4,3
(132)	932,1	931,7	m	6,1
(475)		931,8		3,4
(041)	—	948,1	—	1,3

bestimmt. Die analoge ternäre *Laves*-Phase konnte auch im System Ta—Cu—Al gefaßt werden; auch diese tritt innerhalb eines verhältnismäßig weiten Homogenitätsbereiches auf. Die Gitterparameter liegen zwischen:

$$\begin{aligned}
 a &= 4,96 \text{ und } 5,04, \\
 c &= 8,37 \text{ und } 8,11 \text{ \AA} \\
 c/a &= 1,68_8 \text{ und } 1,60_8
 \end{aligned}$$

Die *Laves*phase Ta(Cu,Al)₂ dürfte von etwa TaCuAl bis TaCu_{0,5}Al_{1,5} reichen. Die erstgenannte Zusammensetzung entspricht somit weitgehend der analogen *Laves*phase TaNiAl⁷. In allen Fällen ist wieder eine statistische Verteilung von Cu- und Al-Atomen über die Positionen 6 h) und 2 a) anzunehmen (Tab. 3). Danach sieht es so aus, als ob Cu- und Al-Atome zusammen Nickelatome zu substituieren vermögen.

Die Phase Ta(Cu,Al)

In Proben mit 50 und mehr At% Ta und etwa gleichen Anteilen Cu und Al wurde außerdem eine μ -Phase beobachtet. Sie entspricht somit unmittelbar der μ -Phase TaNi (Ta₆Ni₇). Eine Pulveraufnahme der Probe

⁷ J. B. Kusma und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 428 (1964).

mit 50 At% Ta, 25 At% Cu und 25 At% Al ist in Tab. 4 ausgewertet. Die Gitterparameter sind (hexagonale Aufstellung):

$$a = 5,016$$
$$c = 27,47 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 5,476.$$

Die rhomboedrische Zelle hat einen a -Wert von $9,603 \text{ \AA}$ und $\alpha = 30^\circ 15' 40''$.

Die Intensitäten wurden nicht gerechnet, sondern lediglich mit jenen von TaNi verglichen, wobei sich weitgehende Übereinstimmung zeigte. Allerdings treten bei manchen Interferenzen wegen des verschiedenen Streuvermögens von Cu bzw. Al einerseits und Nickel andererseits charakteristische Unterschiede auf.

Zwischen der *Laves*phase und der μ -Phase tritt wahrscheinlich noch eine weitere Polyeder-Phase auf. Im übrigen sei auf die teilweise erhebliche Verwandtschaft zwischen der einfachen hexagonalen *Laves*phase und der μ -Phase hingewiesen.