

# Untersuchungen in den Dreistoffen: {V, Nb, Ta}—Cu—Al und Ta—Ni—Cu\*

Von

H. Oesterreicher, H. Nowotny und R. Kieffer

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität und dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. November 1964)

Die Gleichgewichtsverhältnisse in obigen Systemen werden näherungsweise mittels gesinterter Legierungen röntgenographisch festgelegt. Im Dreistoff: V—Cu—Al tritt keine ternäre Phase auf, doch nehmen die binären V-Aluminide etwas Kupfer in fester Lösung auf. Im System Nb—Cu—Al bestehen ternäre Phasen; von diesen weist die *Laves*-Phase mit MgZn<sub>2</sub>-Typ einen ausgedehnten Bereich auf. Die *Laves*-Phase geht nach Tempern in eine Wechselstruktur (Transposition) über, die eine Mischung des hexagonalen und kubischen Typs darstellt. Als weitere ternäre Kristallart wird eine  $\mu$ -Phase aufgefunden und charakterisiert. Analoge Konstituenten beherrschen den Dreistoff: Ta—Cu—Al. Im System: Ta—Ni—Cu wird keine ternäre Phase beobachtet, allerdings läßt sich Nickel in den binären Ta—Ni-Phasen in erheblichem Ausmaße durch Kupfer ersetzen. Die Ta—(Ni, Cu)-Phasen stehen mit (Ni,Cu)-Mischkristallen im Gleichgewicht.

The equilibria of the above mentioned systems have been partially established using X-ray methods. The samples have been prepared by sintering of the powder components. No ternary phase has been detected for V—Cu—Al, however there is some solubility of Cu-aluminides in VAl<sub>3</sub> and V<sub>5</sub>Al<sub>8</sub>. Several ternary phases occur within the Nb—Cu—Al system. One of these concerns the already described *Laves*-phase Nb(Cu, Al)<sub>2</sub> having a large range of homogeneity. Formation of an irregular shift structure has been observed with some alloys containing Nb(Cu, Al)<sub>2</sub>. Both structural elements of the cubic and hexagonal type are obviously present. The constitution of the Ta—Cu—Al

---

\* Frau Professor. *Erika Cremer* zum Geburtstag in Verehrung gewidmet.

system appears to be very similar to the former ternary system. No ternary compound has been found in the Ta—Ni—Cu-system, however there is an extended substitution of nickel by copper within the Ta—Ni-phases. The Ta—(Ni,Cu)-phases are in equilibria with (Ni,Cu)-solid solutions.

Die meisten Legierungen wurden durch Sintern der pulverförmigen Komponenten hergestellt; ein Teil der Proben war zusätzlich im Lichtbogen niedergeschmolzen. Al-reiche Legierungen wurden nicht untersucht.

#### Der Dreistoff V—Cu—Al

In Legierungen, bei 1000° C geglüht und abgeschreckt, besteht weder ein Hinweis für Mischbarkeit von Kupfer und Vanadin noch für das Auftreten einer ternären Phase, jedoch vermögen  $V_5Al_8$  und  $VAL_3$  Kupfer aufzunehmen, wobei sich die Zellvolumina verkleinern. In der Phase  $V_5Al_8$  ändert sich der Parameter  $a$  von 9,207 auf 9,185 Å; bei  $VAL_3$  nimmt  $a$  von 5,345 auf 5,305 Å ab, während die  $c$ -Achse von  $c = 8,322$  auf 8,335 Å geringfügig ansteigt. Die Löslichkeit von Cu bzw. Cu-Aluminid in  $VAL_3$  liegt zwischen 5 und 10 At% Cu, in  $V_5Al_8$  etwas darunter. Da  $V_5Al_8$  und  $Cu_9Al_4$  sehr ähnlich aufgebaut sind (*Hume-Rothery*  $\gamma$ -Phasen), dürfte sich das homogene Feld von  $V_5Al_8$  bevorzugt in Richtung auf  $Cu_9Al_4$  ausdehnen. Der V—Al-Mischkristall löst nur sehr wenig Kupfer. Die Aufteilung der Phasenfelder ist durch die Gleichgewichte: V—Al-*Mk* +  $Cu_9Al_4$ ,  $V_5Al_8$ -*Mk* +  $Cu_9Al_4$ ,  $VAL_3$ -*Mk* +  $Cu_9Al_4$  +  $CuAl_2$  eindeutig gekennzeichnet.

#### Der Dreistoff: Nb—Cu—Al

Über das System: Nb—Cu ist verhältnismäßig wenig bekannt. Nach *I. A. Popov* und *N. V. Shiryayeva*<sup>1</sup> besteht eine geringe Löslichkeit von Niob in Kupfer, die mit zunehmender Temperatur bis auf rd. 1,1 At% Nb bei der peritektischen Temperatur von etwa 1100° C ansteigt. Dagegen wird eine merkliche Löslichkeit von Kupfer in festem Niob vermutet. Obige Autoren finden auch in der Schmelze eine Mischungslücke.

An Hand von 30 sinter- und lichtbogengeschmolzenen Nb—Cu-Proben konnte bestätigt werden, daß Niob und Kupfer, ähnlich wie V—Cu, keine Verbindung bilden und nur geringe Mischungstendenz zeigen. Legierungen (21 Std. bei 950° C) mit 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 und 1,0 At% Nb lassen noch freies Niob erkennen und ebenso sind Proben mit 95, 97 und 99,5 At% Nb zweiphasig.

In Dreistoff-Legierungen, die im Bereich zwischen 1000 und 1100° C geglüht wurden, ließen sich zwei ternäre Phasen identifizieren, nämlich eine *Laves*-Phase mit  $MgZn_2$ -Typ<sup>2</sup> sowie eine  $\mu$ -Phase. Die Auswertung

<sup>1</sup> *I. A. Popov* und *N. V. Shiryayeva*, *J. neorg. Khim.* **6**, 2334 (1961); *Russ. J. inorg. Chem.* [London] **6**, 1184 (1961); *Chem. Abstr.* **56**, 5737 (1962).

<sup>2</sup> *H. Nowotny* und *H. Oesterreicher*, *Mh. Chem.* **95**, 982 (1964).

Tabelle 1. Auswertung einer Pulveraufnahme der Nb—Cu—Al- $\mu$ -Phase; Cr—K $\alpha$ -Strahlung

( <i>hkl</i> )	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Int. beob.	Int. ber.
(222)	—	63,1	—	0,6
(010)	71,4	70,9	ss	2,1
(011)	—	76,2	—	0,01
(121)	97,6	97,2	ss	2,1
(122)	—	113,0	—	0,4
(333)	—	142,0	—	0,4
(232)	—	155,1	—	0,2
(233)	181,3	181,3	ss	4,1
( $\bar{1}$ 10)	207,5	207,5	st	31,1
(021)	—	223,3	—	1,2
(343)	244,0	244,4	mst	21,8
(444)	253,0	252,4	ms	6,1
(132)	271,5	270,6	st <sup>+</sup>	27,5
( $\bar{1}$ 11)	280,8	278,4	st	10,8
(344)		281,2		15,9
(020)	—	283,7	—	1,8
(022)	304,6	304,7	ms	6,5
(131)	320,8	320,5	mst	9,4
(243)	348,8	349,5	s <sup>+</sup>	5,0
(133)	362,2	362,6	s	4,2
(454)	—	365,4	—	0,3
(242)	—	388,9	—	2,6
(555)	—	394,3	—	0,05
(455)	—	412,7	—	0,06
(244)	—	452,0	—	1,3
(354)	—	459,9	—	1,2
( $\bar{1}$ 20)	—	486,0	—	0,3
(353)	—	488,8	—	0,3
( $\bar{1}$ 21)	—	491,2	—	0,00
(031)	—	512,3	—	0,4
(565)	—	517,9	—	0,08
(032)	—	528,0	—	0,1
(666)	—	567,9	—	0,5
(142)	—	570,1	—	0,07
(355)	—	572,9	—	0,3
(566)	—	575,7	—	0,07
(143)	—	596,4	—	1,7
(465)	—	601,9	—	1,5
(464)	—	620,2	—	0,00
( $\bar{2}$ 11)	622,7	622,6	mst <sup>+</sup>	7,7
( $\bar{1}$ 22)	—	638,4	—	0,3
(253)	659,5	659,5	st	13,9
(033)	685,7	685,7	st <sup>-</sup>	10,3
(254)	697,0	696,3	st <sup>-</sup>	12,8
(676)	—	701,9	—	1,7
(466)	725,4	725,4	m	4,8
(144)	765,0	764,5	s	3,0

Fortsetzung von Tabelle 1

(hkl)	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ beobachtet	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$ berechnet	Int. beob.	Int. ber.
(677) {	775,2	770,2 {	mst	2,4
(777) }		772,9 }		3,1
(576) }		775,4 }		16,4
(364)	—	780,4	—	0,4
(575)	782,5	783,2	mst	5,5
(365)	—	827,7	—	0,1
(220)	830,7	830,1	sst	29,2
(131)	—	845,8	—	0,07
(255)	—	874,9	—	1,4
(042)	—	893,2	—	0,4
(221)	—	901,0	—	0,5
(130)	—	906,3	—	0,00
(577)	—	909,4	—	1,1
(787)	—	917,5	—	1,5
(132)	—	927,3	—	0,8
(475)	—	932,9	—	0,4
(041)	—	943,1	—	0,2
(153)	—	972,0	—	1,3
(686) {	980,4	977,8 {	st <sup>+</sup>	15,4
(687) }		980,4 }		14,2

einer Pulveraufnahme der Nb—Cu—Al- $\mu$ -Phase geht aus Tab. 1 hervor. Der Homogenitätsbereich der  $\mu$ -Phase ist im Gegensatz zu jenem der *Laves*-Phase verhältnismäßig klein. Die Zusammensetzung kann mit Nb<sub>6</sub>(Cu, Al)<sub>7</sub> oder Nb(Cu, Al) angenommen werden. Bei einem Ansatz Nb (53 At%), Cu (27 At%), Al (20 At%) lag z. B. noch freies Niob vor. Als Gitterparameter errechnet man für die hexagonale Aufstellung:

$$a = 5,029$$

$$c = 27,361 \text{ \AA} \text{ und } c/a = 5,441$$

Für rhomboedrische Aufstellung ergeben sich die Werte:  $a = 9,565 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 30^\circ 28' 25''$ . Gegenüber der entsprechenden Ta—Al—Cu- $\mu$ -Phase ist, wie fast immer bei analogen Nb- und Ta-Phasen, das Volum von Nb<sub>6</sub>(Cu, Al)<sub>7</sub> geringfügig größer. Auch bei der Nb—Cu—Al- $\mu$ -Phase fällt auf, daß der (343)-Reflex (rhomboedrisch) bzw. (011, 10) in der hexagonalen Aufstellung bezüglich der Intensität merklich stärker berechnet als beobachtet wird. Bei 1000 und 1100° C steht die  $\mu$ -Phase mit Nb(*Mk*) und Cu(*Mk*) im Gleichgewicht. Die *Laves*-Phase erstreckt sich bevorzugt um die Zusammensetzung Nb(Cu<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>, wobei, wie früher erwähnt, die Cu- und Al-Atome statistisch über die Plätze verteilt sind. Das Verhältnis Cu/Al variiert stark und drückt sich deutlich im Gang der Gitterparameter aus (Tab. 2).

Tabelle 2. Gang der Gitterparameter (Å) in *Laves*-Phasen

	$x$	$a$	$c$	$c/a$	Bemerkung
Nb(Cu <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub>	0,18	5,02 <sub>1</sub>	8,30 <sub>5</sub>	1,655	heterogen
	0,25	5,02 <sub>1</sub>	8,30 <sub>5</sub>	1,655	
	0,30	5,02 <sub>1</sub>	8,28 <sub>5</sub>	1,650	
	0,40	5,02 <sub>7</sub>	8,19 <sub>5</sub>	1,630	
	0,48	5,03 <sub>1</sub>	8,15 <sub>5</sub>	1,621	
	0,60	5,01 <sub>9</sub>	8,08	1,610	
	0,66	5,01 <sub>8</sub>	8,06	1,606	
Ta(Cu <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub>	0,14	4,99	8,27	1,657	
	0,28	5,00	8,24	1,649	
	0,37	4,99	8,17	1,638	
	0,50	4,99	8,10	1,622	
	0,57	4,98	8,07	1,620	

Man beobachtet ferner einen Gang der Parameter mit zunehmendem Nb-Gehalt; allerdings ist die damit verbundene Abnahme des Zellvolums — im wesentlichen ändert sich die  $c$ -Achse — nicht ohne weiteres zu verstehen. Bis etwa 1000° C steht die *Laves*-Phase mit Nb-*Mk* und NbAl<sub>3</sub> im Gleichgewicht, so daß ein relativ großes Zweiphasenfeld Nb + Nb(Cu, Al)<sub>2</sub> auftritt. Daneben ist mit einem schmalen Dreiphasenfeld: Nb + *Laves*-Phase +  $\mu$ -Phase zu rechnen. Nb-arme Legierungen wurden nicht näher untersucht, doch stehen die Phasen NbAl<sub>3</sub> und Nb(Cu, Al)<sub>2</sub> mit den Cu-Aluminiden im Gleichgewicht, wobei insbesondere CuAl<sub>2</sub> und Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> beobachtet werden.

Einige Legierungen im Bereich der *Laves*-Phase weisen eine Besonderheit auf, die durch das Auftreten von Stapelfehlern hervorgerufen wird. So läßt ein Röntgenogramm einer Legierung mit 33 At% Nb, 27 At% Cu und 40 At% Al diffuse Linien neben scharfen erkennen, und zwar erfolgt die merkliche Verbreiterung der Linie (und augenscheinliche Abnahme der Intensität) bei (10 $\bar{1}$ 3), (20 $\bar{2}$ 5) und (21 $\bar{3}$ 5) bzw. (10 $\bar{1}$ 6). Scharf bleiben insbesondere die Prismenebenen wie (11 $\bar{2}$ 0), (30 $\bar{3}$ 0) und (22 $\bar{4}$ 0). Wie die Auswertung eines Debyogramms (Tab. 3) zeigt, ist für das Liniensystem, das im wesentlichen die scharfen Linien zusammenfaßt, eine Indizierung nach einer kubischen *Laves*-Phase (MgCu<sub>2</sub>-Typ) mit:  $a = 7,11$  Å ohne weiteres möglich, während für den MgZn<sub>2</sub>-Typ die Parameter:  $a = 5,03$ ,  $c = 8,18_5$  Å resultieren. Man muß demnach eine Wechselstruktur (Transpositionstyp) annehmen, bei welcher neben der hexagonalen Abfolge 1212 . . . auch jene der kubischen 123123 . . . vorkommt\*. Da dieser Sachverhalt bei Proben in Erscheinung tritt, die von oberhalb 1000° C abge-

\* Es sei hier bemerkt, daß der Übergang hinsichtlich des komplexen Bauelementes vom hexagonalen zum kubischen Typ der *Laves*-Phase nicht ohneweiters mit einem einfachen Shift möglich ist. Man muß vielmehr die einzelnen Atomschichten (Dreiecksnetze und Kagomé) für sich betrachten.

schreckt wurden, wird die Existenz einer kubischen *Laves*-Phase bei höherer Temperatur nahegelegt.

Tabelle 3. Auswertung einer Pulveraufnahme von Nb(Cu, Al)<sub>2</sub> mit Cr—K $\alpha$ -Strahlung

hexagonal	kubisch	Int.	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\theta$ beob.	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\theta$ ber. hex.	10 <sup>3</sup> · sin <sup>2</sup> $\theta$ ber. kub.	Bemerkung
(110)	(220)	ms	207,5	207,5	207,5	scharf
(103)		mst	247,0	245,7		diffus
(112)	(311)	m	286,4	286,0	285,2	scharf
(201)		ms	297,5	296,4		halb
(004)	(222)	ss	312,7	314,0	311,5	
(105)		s	560,9	560,2		diffus
(300)	(422)	s <sup>+</sup>	621,0	622,0	622,0	scharf
(213)		mst	659,5	660,5		halb
(302)	(511)	m	701,0	700,5	700,0	scharf
(106)	(205)	mst	765,0	767,8		diffus
(220)	(440)	mst	830,7	830,0	830,0	scharf
(215)		m	975,5	975,0		diffus

Neben den bekannten *Laves*-Phasen MgNi<sub>2</sub>-Typ (1213-Sequenz), MgCu<sub>2</sub>-Typ (123-Sequenz) und MgZn<sub>2</sub>-Typ (12-Sequenz) wurden vor einiger Zeit noch komplexere Typen aufgefunden. Der Existenzbereich dieser Typen wird vielfach mit der Elektronenkonzentration in Verbindung gebracht, wobei eine Erhöhung der *VEK* die einfache hexagonale Folge zu begünstigen scheint. *Y. Komura*<sup>3</sup> fand bei MgCuAl einen Typ mit einer 5er-Sequenz sowie einen anderen mit einer 9er-Sequenz. Daneben beobachtete dieser Autor auch eine fehlgeordnete MgCuAl-*Laves*-Phase, die auf Grund von Intensitätsrechnungen einer Wechselstruktur zwischen zwei Sorten der 9er-Sequenz und der 5er-Sequenz zugeordnet wird. Über den Einfluß der Verteilung (Ordnung) der Cu- und Al-Atome untereinander auf dieses Phänomen ist jedoch nichts näheres bekannt.

Bei 1100° C geblühten Proben entsteht im Zweistoff: Nb—Al die  $\sigma$ -Phase, die sich dann im Dreistoff mit der *Laves*-Phase und Nb-*Mk* im Gleichgewicht befindet. Die  $\sigma$ -Phase löst kein Kupfer. Das Dreiphasenfeld:  $\mu + \textit{Laves}$ -Phase + Nb-*Mk* vergrößert sich bei dieser Temperatur etwas. Bei 1300° C setzen sich: Nb-*Mk* + *Laves*-Phase offensichtlich in  $\sigma + \mu$  um. Außerdem tritt in diesem Bereich eine nicht näher identifizierte ternäre Kristallart auf, der ebenfalls eine Polyederstruktur zukommen dürfte. Im Niob-reichen Gebiet sind bei dieser Temperatur noch weitere Phasen beständig, deren Erfassung bis jetzt noch nicht gelungen ist. Die Phase Nb<sub>3</sub>Al (Cr<sub>3</sub>Si-Typ) konnte hier nicht beobachtet werden; von dieser wurde früher festgestellt, daß sie sich leicht in Anwesenheit von Silicium bildet<sup>4</sup>.

<sup>3</sup> *Y. Komura*, Acta Cryst. [Kopenhagen] **15**, 770 (1962).

<sup>4</sup> *H. Nowotny, F. Benesovsky und C. Brukl*, Mh. Chem. **92**, 193 (1961).

## Der Dreistoff: Ta—Cu—Al

Es liegt eine Arbeit von *R. P. Elliot*<sup>5</sup> vor, wonach die beiden Komponenten Tantal und Kupfer im festen Zustand weder löslich sind noch Verbindungsbildung eingehen. Die Löslichkeit von Tantal in Kupfer wurde ausführlich von *C. S. Smith*<sup>6</sup> untersucht und sehr klein (unter 0,01 At% Ta) gefunden.

Ta—Cu-Pulvermischungen mit 2, 5, 10, 20, 25, 30, 40, 50, 90, 96, 98 At% Cu, die 3—8 Stdn. im Bereich zwischen 1000—1800° C geglüht wurden, bestehen aus unverändertem Tantal und Kupfer. Ferner zeigen Proben mit 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 und 1 At% Ta (21 Stdn. bei 1000° C) im Gefüge noch immer freies Tantal. Demnach ist die Löslichkeit von Tantal in Kupfer sicherlich gering.

Der Zweistoff: Ta—Cu verhält sich demnach wie V—Cu und Nb—Cu. Die im Dreistoff auftretenden ternären Kristallarten, *Laves*-Phase und  $\mu$ -Phase sind bereits früher beschrieben worden<sup>2</sup> und entsprechen vollkommen jenen im System: Nb—Cu—Al. Der weite homogene Bereich der *Laves*-Phase Ta(Cu, Al)<sub>2</sub> mit MgZn<sub>2</sub>-Typ geht aus Tab. 2 hervor. Bei 1000° C bilden sich wieder ein breites Zweiphasenfeld: Ta-*Mk* + *Laves*-Phase und ein schmales: Ta-*Mk* +  $\mu$  aus, welche das Dreiphasenfeld: Ta-*Mk* + *Laves*-Phase +  $\mu$ , das zwar nicht unmittelbar nachgewiesen wurde, einschließen. Dagegen wurde das Gleichgewicht: TaAl<sub>3</sub> + *Laves*-Phase beobachtet. Bei obiger Glühbehandlung findet man weder die  $\sigma$ -Phase noch „TaAl<sub>2</sub>“, doch tritt nach Glühung bei 1100° C die  $\sigma$ -Phase in Erscheinung, die sodann mit der *Laves*-Phase im Gleichgewicht steht. Das Feld der *Laves*-Phase scheint nach hohen Temperaturen zu kleiner zu werden, da in diesem Falle die  $\mu$ -Phase bereits mit Cu-Aluminid im Gleichgewicht steht. In Proben, die von 1300° C abgeschreckt wurden, erkennt man schließlich auch die Phase „TaAl<sub>2</sub>“. Im Dreistoff tritt zumindest noch eine weitere ternäre Kristallart auf, die mit der analogen Phase im System: Nb—Cu—Al isotyp ist, von der Polyederstruktur angenommen wird. Bis jetzt konnte diese Phase aber nicht näher charakterisiert werden.

## Der Dreistoff: Ta—Ni—Cu

Die Phasen im System: Ta—Ni sind nunmehr weitgehend bekannt<sup>2, 7</sup>. Die Löslichkeit von Tantal in Nickel, die *O. Kubaschewski* und *H. Speidel*<sup>8</sup> mit rund 12 At% Ta bei etwa 1000° C angeben, konnte bestätigt werden. Der ermittelte maximale Gitterparameter von 3,60<sub>0</sub> Å für die Homogeni-

<sup>5</sup> *R. P. Elliot*, Armour Research Foundation Ill. TR 1, OSR Techn. Note 247 (1954) 23. 566.

<sup>6</sup> *C. S. Smith*, Trans AIME **215**, 1959 (1959).

<sup>7</sup> *H. Oesterreicher* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **95**, 1038 (1964).

<sup>8</sup> *O. Kubaschewski* und *H. Speidel*, J. Inst. Met. **75**, 417 (1949).

tätsgrenze stimmt weitgehend mit dem Literaturwert überein. In Ta-reichen Proben ergaben sich keine Anzeichen für eine Löslichkeit von Nickel. Der Gitterparameter von Tantal bleibt unverändert, sofern Sauerstoff ausgeschlossen wird. Das System: Ni—Cu zeichnet sich durch eine lückenlose Mischkristallreihe aus und ist seit langem eingehend untersucht<sup>9</sup>.

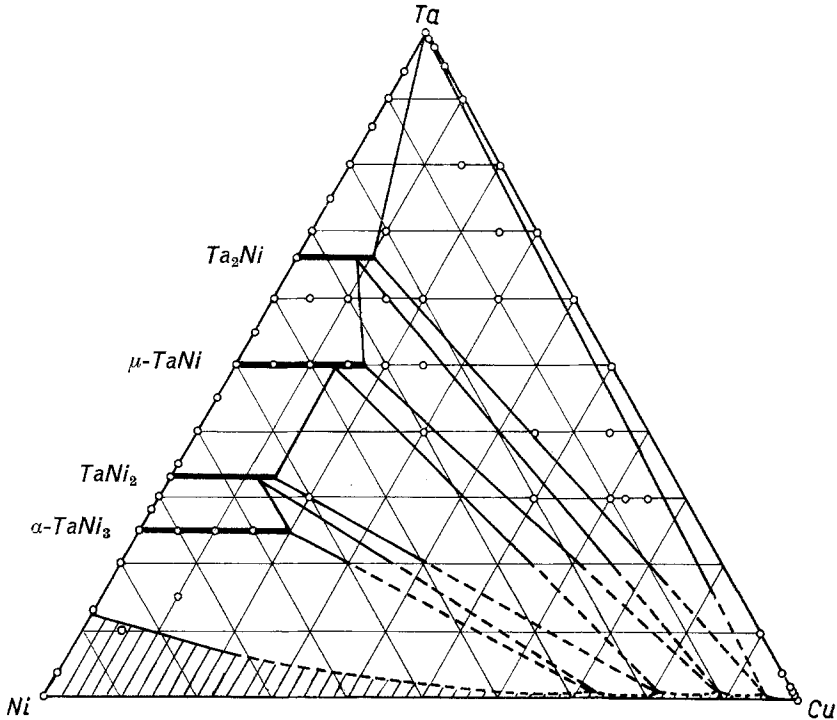


Abb. 1. Probenlage und Phasenfelder im System: Ta—Ni—Cu

Im Dreistoff wurde die Löslichkeit von Tantal in der Cu—Ni-Mischphase (bis etwa 30 At% Ni) ebenfalls von *Smith* ermittelt<sup>6</sup>. Danach steigt die Löslichkeit von Ta rasch mit zunehmendem Ni-Gehalt und steigender Temperatur. Sie beträgt bei 30 At% Ni und 1150° C rund 1,2 At% Ta. Mit dieser Mischphase (Cu—Ni—Ta) soll  $\text{TaNi}_2$  im Gleichgewicht stehen, doch wurde diese Kristallart nur analytisch festgelegt, aber nicht röntgenographisch charakterisiert. *Smith* nimmt an, daß  $\text{TaNi}_2$  und nicht  $\text{TaNi}_3$  bei der Ausscheidungshärtung in diesen Legierungen die wesentliche Rolle spielt. Tränk- und Sinterlegierungen im Dreistoff Ta—Ni—Cu sind bereits früher beschrieben worden<sup>10</sup>.

<sup>9</sup> Vgl. *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York 1958.

<sup>10</sup> *R. Kieffer, St. Windisch und H. Nowotny*, Metall 17, 669 (1963).



Abb. 1 vermittelt die Probenlage im Dreistoff; die Preßlinge wurden 6—25 Std. einheitlich bei 1300° C gegläht. Auch die Tantal-reichen Legierungen befanden sich danach in genügendem Gleichgewicht. Die Ermittlung der Konstituenten führt auf die in Abb. 1 angegebene Aufteilung der Phasenfelder (das bei 1300° schmelzflüssige Gebiet wurde allerdings nicht näher untersucht). Wie schon früher bemerkt, erweitern die Ta—Ni-Phasen ihren Bereich im Dreistoff durch partiellen Ni/Cu-Austausch. Bei Ta<sub>2</sub>Ni reicht das homogene Gebiet bis etwa 10 At% Cu, was mit einer Gitteraufweitung ( $a = 6,21 - 6,23_5$ ;  $c = 4,86 - 4,88 \text{ \AA}$ ) verbunden ist. In  $\alpha$ -TaNi<sub>3</sub> werden maximal etwa  $\frac{1}{4}$  der Ni-Atome durch Kupfer ersetzt, wobei die Parameter ebenfalls zunehmen ( $a = 5,101 - 5,113$ ;  $b = 4,23_5 - 4,25_6$ ;  $c = 4,52_4 - 4,53_3$ ) und analog erfolgt auch bei TaNi<sub>2</sub> ein Ni/Cu-Austausch ( $a = 3,15_7 - 3,16_8$ ;  $c = 7,91_9 - 7,93_6$ ). Die Ta—Ni-Phasen sind jeweils mit relativ Kupfer-reichen Cu—Ni-Mischkristallen im Gleichgewicht, was auch wegen des niedrigen Schmelzpunktes von Kupfer im Vergleich zu Ta und Ni zu erwarten ist. Die Phase Ta(Ni,Cu)<sub>3</sub> bildet mit dem Cu—Ni-Mischkristall ein ausgedehntes Zweiphasenfeld, das jedoch 30 At% Ni nicht erheblich überschreiten dürfte. Dies ist vermutlich der Grund, daß *Smith* nicht die Ni-reichste Ta—Ni-Phase beobachtet hat. Nach neuen Befunden soll  $\alpha$ -TaNi<sub>3</sub> eine Sauerstoff-stabilisierte Phase sein<sup>11</sup>.

Im Zusammenhang mit Ta-Tränklegerungen wurden auch einige orientierende Untersuchungen in verwandten Systemen wie Ta—Ag—Al und Ta—Ni—Ag durchgeführt. Wegen des größeren Radius von Ag gegenüber Cu bilden sich keine *Laves*- oder  $\mu$ -Phasen, doch scheint sich Ag in der  $\sigma$ -Ta—Al-Phase zu lösen, wie auch ein Austausch Ni/Ag in Ta—Ni-Phasen unter Zunahme der Parameter (in TaNi<sub>3</sub> und TaNi<sub>2</sub>) erfolgt.

Dem US-Government danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>11</sup> B. Giessen, priv. Mitteilung.