

Kristallchemische Untersuchungen in Systemen mit *T*-Elementen,* (Cu, Ag) und (Al, Ga)

Von

W. Rieger, H. Nowotny und F. Benesovsky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien und der
Metallwerk Plansee AG, Reutte/Tirol

(Eingegangen am 27. Juli 1964)

In den Dreistoffen: Ti{Zr, Hf, Nb}—(Cu, Ag)—(Al, Ga) werden aus den Komponenten im Bereich von 50 At% *T*, 20—40 At% (Cu, Ag) und 10—30 At% (Al, Ga) Legierungen hergestellt und röntgenographisch untersucht. Es werden ternäre Phasen mit der ungefähren Zusammensetzung $Ti(Cu, Al)_2$, Zr_3Cu_2Al , Zr_3Ag_2Al , Hf_3Cu_2Al , Hf_3Ag_2Al und Nb_3Cu_2Ga aufgefunden. Die erstgenannte Kristallart gehört zum $MgZn_2$ -Typ, während die übrigen mit der $E\ 9_3$ -Struktur isotyp sind. Die Phasen mit $E\ 9_3$ -Typ können geringe Mengen an Nichtmetall (N, O) enthalten.

The ternary compounds $Ti(Cu, Al)_2$, Zr_3Cu_2Al , Zr_3Ag_2Al , Hf_3Cu_2Al , Hf_3Ag_2Al and Nb_3Cu_2Ga have been prepared and examined. It has been shown that $Ti(Cu, Al)_2$ possesses the $MgZn_2$ structure, while the other compounds crystallize in the $E\ 9_3$ -type. The latter phases presumably contain a small amount of non-metals (N, O).

Die Untersuchungen an Carbiden, Nitriden und Oxiden mit $E\ 9_3$ -Struktur haben erneut das Augenmerk auf Kombinationen zwischen Übergangsmetallen einerseits und Metametallen andererseits gelenkt¹. Der Ti_2Ni -Typ, von dem sich durch Auffüllung oktaedrischer Lücken obige Carbide, Nitride und Oxide herleiten, wurde in dieser Hinsicht eingehend von *Nevitt*² studiert. Dabei zeigt sich eine merkliche Variabilität nicht nur bezüglich der Auffüllung mit Nichtmetallatomen, sondern auch

* *T* = Übergangsmetall.

¹ Vgl. *H. Nowotny, W. Jeitschko und F. Benesovsky, Planseeber. Pulvermetallurg.* **12**, 31 (1964).

² *M. V. Nevitt, in: P. A. Beck, Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Elements, J. Wiley & Sons, 1963.*

in der Zusammensetzung. So wurde erst kürzlich von *Stadelmaier*³ bei Nb_2ZnN_x ⁴ eine Zusammensetzung mit höherem Verhältnis Zn/Nb als der Formel entsprechend, wahrscheinlich gemacht. Dies geht zum Teil auch aus einer Intensitätsbetrachtung von Nb_2ZnN_x und Zr_2ZnC hervor⁴. Solche Verhältnisse, zum Beispiel Nb_3Fe_2 oder HfMn , scheinen auch in der Zusammenstellung bei *Nevitt* auf.

E 9₃-Phasen in den Systemen:

Zr-Cu-Al , Zr-Ag-Al , Hf-Cu-Al , Hf-Ag-Al und Nb-Cu-Ga .

Zur Herstellung der Proben gingen wir von pulverförmigem Material aus, das, mit Ausnahme von Silber (Degussa, 99,99%), bereits früher charakterisiert wurde. Gemenge der Komponenten wurden einerseits kaltgepreßt, bei 1100 °C zur Reaktion gebracht* und 12—24 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten (Wolframrohr-Ofen unter Argonatmosphäre); anderseits wurden die pulverförmigen Gemenge nach Einschließen in Quarzröhren bei 850 °C gegliüht, wobei relativ lange Reaktionszeiten (bis zu 600 Stdn.) angewendet wurden. Die im W-Rohrofen abreagierten Ansätze waren aufgeschmolzen und durchwegs metallisch. Dagegen wiesen die in Quarzampullen hergestellten Legierungen noch einen pulverartigen Aspekt auf. Keinerlei Angriff der Metalle auf die Quarzwand war zu beobachten. Eine röntgenographische Untersuchung der Proben mit Hilfe von Pulveraufnahmen ließ in den besagten Systemen unschwer die Existenz von jeweils einer E 9₃-Phase erkennen. Die so geprüften Legierungen sind bei der jeweiligen Zusammensetzung 3:2:1 homogen. In nachstehender Tab. 1 sind die Gitterparameter vereinigt.

Tabelle 1. Gitterparameter von E 9₃-Phasen (in Å)

$\text{Zr}_3\text{Cu}_2\text{Al}$	11,98
$\text{Zr}_3\text{Ag}_2\text{Al}$	12,27
$\text{Hf}_3\text{Cu}_2\text{Al}$	11,88
$\text{Hf}_3\text{Ag}_2\text{Al}$	12,12
$\text{Nb}_3\text{Cu}_2\text{Ga}$	11,44

Diese Phasen besitzen im allgemeinen einen homogenen Bereich, der einerseits durch das variable Verhältnis der metallischen Komponenten bedingt ist, aber gelegentlich auch durch Aufnahme von geringen Mengen an Nichtmetall (in diesem Falle Sauerstoff oder Stickstoff) verursacht sein kann. Allerdings dürfte bei allen diesen neu aufgefundenen Verbindungen der Anteil an Stickstoff oder Sauerstoff sehr klein sein.

* Hierbei wurden Zirkonium und Hafnium als Hydrid eingesetzt.

³ *H. J. Stadelmaier*, freundliche persönliche Mitteilung.

⁴ *W. Jeitschko, H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky*, Mh. Chem. 95, 1004 (1964).

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme von $Ti(Cu, Al)_2$
Cu $K\alpha$ -Strahlung

(hkl)	$10^3 \sin^2 \theta$ beob.	$10^3 \sin^2 \theta$ ber.	Int.ber.	Int.beob.
(100)	31,4	31,4	12,7	sss
(002)	36,4	36,0	6,5	s
(101)	40,4	40,4	1,9	sss
(102)	—	67,4	0,9	—
(110)	94,5	94,2	45	st
(103)	112,5	112,3	112	sst
(200)	125,0	125,6	17	s
(112)	130,2	130,2	159	sst
(201)	135,5	134,6	150	sst
(004)	144,0	143,9	30	m
(202)	161,6	161,6	36	m^+
(104)	175,2	175,3	23	ms
(203)	204,7	206,5	7,2	$m\ K$
(210)	220,4	219,2	1,8	sss
(211)	—	228,2	0,4	—
(114)	—	238,1	0,2	—
(212)	—	255,8	0,1	—
(105)	256,1	256,2	1,4	ss
(204)	—	269,5	0,7	—
(300)	284,0	282,6	7,0	m
(213)	301,4	300,8	41	mst
(302)	319,2	318,6	34	mst
(006)	322,4	323,7	6,4	s
(205)	350,5	350,4	43	mst
(106)	—	355,1	4,2	—
(214)	363,9	363,7	5	ss
(220)	377,3	376,9	40	mst
(310)	—	408,3	0,7	—
(222)	—	412,8	1,1	—
(311)	—	417,3	0,2	—
(116)	—	417,9	0,5	—
(304)	—	426,5	0,08	—
(312)	—	444,2	0,05	—
(215)	—	444,6	1,0	—
(206)	450,3	449,3	18	m
(107)	472,1	472,0	2,2	sss
(313)	490,4	489,2	18	m
(400)	—	502,5	1,5	—
(401)	512,2	511,5	15	ms
(224)	521,7	520,7	20	ms
(402)	—	538,4	4,8	—
(216)	—	543,5	4,2	—
(314)	554,0	552,1	6,8	sss

K = Koinzidenz

Die Variation des Parameters geht zum Beispiel bei Hf—Cu—Al deutlich hervor, indem Al-arme Ansätze (50 At% Hf, 40 At% Cu und 10 At% Al)

$a = 11,81$ und Al-reiche Proben (50, 17, 33) $a = 11,91$ Å ergeben. Wie immer ist das Zellvolum der Zr-haltigen Phasen etwas größer als jenes der entsprechenden Hf-Phasen. Obwohl eine Intensitätsrechnung und Parameter-Ermittlung noch nicht durchgeführt ist, bietet sich eine Besetzung der Punktlagen 48 Zr(Hf, Nb) in 48 f), 32 Cu(Ag) in 32 e) und 16 Al(Ga) in 16 c) an. Nichtmetallatome (N, O) können in den Plätzen 16 d) liegen⁵.

Versuche, die E 9₃-Phase auch im analogen System: Ti—Cu—Al nachzuweisen, blieben erfolglos, doch wurde eine ternäre Kristallart Ti(Cu, Al)₂ aufgefunden, welche mit MgZn₂ isotyp ist*. Diese Phase schließt sich somit vollkommen an die früher beschriebenen Lavesphasen mit C 14-Typ, wie Nb(Cu, Al)₂ und Ta(Cu, Al)₂, an⁶.

Als Gitterparameter findet man nach Auswertung einer Pulveraufnahme in Tab. 2

$$a = 5,02_3$$

$$c = 8,13_0 \text{ Å und } c/a = 1,619.$$

Das Achsenverhältnis liegt nahe dem Idealwert, was offensichtlich auf die Anwesenheit von Aluminium zurückzuführen ist. Dagegen weisen die durch Silicium stabilisierten Lavesphasen mit C 14-Typ häufig sehr niedrige c/a -Werte auf⁷.

* Die Intensitäten lassen sich am besten mit einer statistischen Verteilung von Cu- und Al-Atomen wiedergeben.

⁵ Wie H. J. Stadelmaier betont⁸, ist die von Mueller und Knott vorgeschlagene Struktur mit der früher ermittelten η_2 -Struktur (E 9₃) identisch.

⁶ H. Nowotny und H. Oesterreicher, Mh. Chem. **95**, 983 (1964).

⁷ J. B. Kusma und H. Nowotny, Mh. Chem. **95**, 1219 (1964).