

Das Mischungsverhalten von Nb₃Sn mit Mo₃Si, Mo₃Ge und Nb₃Ge

Von

H. Holleck, F. Benesovsky und H. Nowotny

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. Juli 1962)

Mittels homogener Sinter- und Schmelzproben wird die Bildung von lückenlosen Mischreihen zwischen Nb₃Sn mit Mo₃Si, Mo₃Ge und Nb₃Ge nachgewiesen.

Die Phase Nb₃Sn mit β -Wolfram-Struktur (Cr₃O-Typ) steht wegen des hohen Sprungpunktes (Supraleitfähigkeit) derzeit im Vordergrund des Interesses¹. Auf die erhebliche Zahl von Phasen von diesem Typ, die sich als supraleitend erwiesen haben, wurde insbesondere von *B. T. Matthias*² hingewiesen. Auch hat man den kristallchemischen Verhältnissen und insbesondere dem Bindungsmechanismus im Cr₃O-Typ erhöhtes Augenmerk geschenkt³. Es war deshalb von Interesse, die Mischbarkeit von derartigen Cr₃O-Phasen untereinander zu untersuchen, zumal mittlere Elektronenkonzentration und Gitterparameter offensichtlich mit der Lage des Sprungpunktes in Zusammenhang stehen.

Als Ausgangsmaterialien für die Untersuchungen dienten reinste Komponenten, und zwar Germanium (Société Minière du Haut-Katanga, Bruxelles), Molybdän (Metallwerk Plansee AG., Reutte/Tirol), Niob (H. C. Starck, Goslar), Zinn (Powder Metallurgy Ltd., London) und Silicium (Péchiney, St. Jean-de-Maurienne, Savoie).

Die Probenherstellung erfolgte aus entsprechenden Pulvergemischen durch Pressen und Sintern, durch Heißpressen mit anschließendem

¹ AIME-Meeting, New York, Februar 1962.

² *B. T. Matthias*, Bull. Inst. Froid, Suppl. Nr. 2, 143 (1955).

³ *S. Geller*, Acta Crystallogr. **10**, 380 (1957); *L. Pauling*, Acta Crystallogr. **10**, 374 (1957); *T. Miller*, Z. Anorg. Allg. Chem. **292**, 25 (1957).

Homogenisierungsglühn und auch durch Lichtbogenschmelzen unter Argon mit nachfolgender Glühung. Obwohl die Konzentrationsverschiebung infolge Verdampfung u. ä. nicht in jedem Falle kontrolliert wurde, zeigte sich bei einer nachfolgenden röntgenographischen Untersuchung jeweils ein sinngemäßer Verlauf des Gitterparameters. Die untersuchten Proben waren in der Hauptsache ziemlich homogen, enthielten zumindest in überwiegendem Maße den Cr₃O-Typ. Aus Ansätzen auf dem Schnitt Me₃X in den Systemen: Nb—Zr—Sn, Nb—V—Si—Sn, Nb—Ge—Sn, Nb—Mo—Si—Sn und Nb—Mo—Ge—Sn wurden an Hand genügend einheitlicher Legierungen zunächst folgende Paare röntgenographisch geprüft.

Schnitt: Nb₃Ge—Nb₃Sn

Die Existenz der binären Phasen ist durch Untersuchungen von *M. N. Nevitt*⁴, bzw. *B. T. Matthias* und Mitarbeitern⁵, bekannt. Die für Nb₃Sn (Sinter- bzw. Schmelzproben) ermittelten Gitterparameter stimmen mit jenen der von obigen Autoren gefundenen gut überein. In einer Schmelzprobe gemäß Ansatz Nb(3)Ge lag in der Hauptsache Nb₅Ge₃ (D8₈)⁶ vor. Die relativ wenigen und schwachen Interferenzen von Nb₃Ge im Röntgenogramm dieser Probe deuten auf eine etwas kleinere Gitterkonstante hin, als sie bei *Nevitt* angegeben wurde (5,164 kX · E.)⁴. Merkwürdigerweise liegt dieser Wert über jenem vom entsprechenden Nb-Gallid, während bei den Paaren: V₃Ga(Ge), Cr₃Ga(Ge) und Mo₃Ga(Ge) das Germanid stets ein kleineres Zellvolumen besitzt.

Legierungen der Zusammensetzung 20, 40, 60 und 80 Mol% Nb₃Sn, Rest Nb₃Ge (Ansatz) waren fast homogen. Die Hauptmenge bestand aus einer Mischphase Nb₃(Ge, Sn); der Parameterverlauf weist (s. Abb. 1) auf das Bestehen einer lückenlosen Mischreihe zwischen den isotypen binären Phasen hin. Extrapolation der Parameterwerte von Schmelzproben gegen reines Nb₃Ge führt auf einen Wert, der in vollkommenem Einklang mit obiger Literaturangabe steht. Es sei jedoch noch bemerkt, daß *J. H. Carpenter* und *A. W. Searcy*⁷ einen etwas kleineren Parameter für Nb₃Ge, nämlich 5,158 kX · E., angeben. *S. Geller*⁸ ist übrigens der Ansicht, daß die Zusammensetzung dieser Phase etwas Nb-reicher als 75 At% Nb sein soll. Damit ließe sich auch die Differenz zwischen Nb-Germanid und -Gallid erklären. Derartige β-Wolfram-Phasen mit höherem Anteil

⁴ *M. N. Nevitt*, Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engrs. **212**, 349 (1958).

⁵ *B. T. Matthias*, *T. H. Geballe*, *S. Geller* und *E. Corenzwit*, Physic. Rev. **95**, 1435 (1954).

⁶ *H. Nowotny*, *A. W. Searcy* und *J. E. Orr*, J. physic. Chem. **60**, 677 (1956).

⁷ *J. H. Carpenter* und *A. W. Searcy*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2079 (1956).

⁸ *S. Geller*, Acta Crystallogr. **9**, 885 (1956).

an Übergangsmetall sind z. B. von Zr_4Sn ⁹ bekannt. Aus orientierenden Untersuchungen im Schnitt: $Nb_3Sn-Zr(3)Sn$ ergibt sich eine ausgedehnte, aber nicht unbegrenzte Mischphasenbildung $(Nb, Zr)_3Sn$ unter Zunahme des Gitterparameters auf etwa 5,32 kX. E. Es sieht jedoch nicht so aus, daß bei hohen Temperaturen ein homogener Übergang zu Zr_4Sn erfolgen würde.

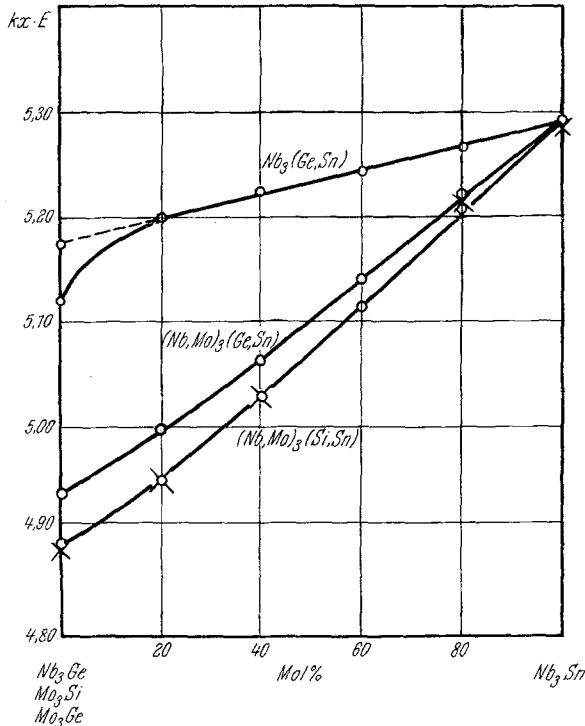


Abb. 1. Verlauf des Gitterparameters in den Mischphasen: $Nb_3(Ge, Sn)$, $(Nb, Mo)_3(Si, Sn)$ und $(Nb, Mo)_3(Ge, Sn)$. ○ Schmelzproben, × homogenisiert

Die Schnitte: $Mo_3Si (Mo_3Ge) - Nb_3Sn$

Im Gegensatz zu Systemen obiger Art — Austausch entweder eines Übergangsmetall oder eines Metametalles — sind Kombinationen, in welchen beide Komponenten des Cr_3O -Typs ersetzt werden, von erhöhtem Interesse. Schmelzproben im Ansatz, wie beim vorher besprochenen Teilsystem, zeigten in beiden Fällen genügende Homogenität, woraus bereits die Existenz von Mischphasen $(Mo, Nb)_3(Si, Sn)$ und $(Mo, Nb)_3(Ge, Sn)$ klar hervorgeht. Die röntgenographische Auswertung der Pulveraufnahmen führt zu dem in Abb. 1 wiedergegebenen Verlauf

⁹ K. Schubert, T. R. Anantharaman, H. O. K. Ata, H. G. Meissner, M. Pötzschke, W. Rossteutscher und E. Stolz, Naturwissensch. **47**, 512 (1960).

der Gitterparameter. Die Literaturwerte für reines Mo_3Si ¹⁰ sowie Mo_3Ge ¹¹ konnten dabei bestätigt werden. Die vollkommene Mischphasenbildung ist bemerkenswert, weil die entsprechenden isotypen Phasen Nb_3Si sicher nicht, Mo_3Sn wahrscheinlich nicht existieren. Wegen der annähernd linearen Abhängigkeit der Gitterparameter lassen sich die Gitterparameter für derartige nichtstabile Phasen leicht abschätzen. (5,11 für „ Nb_3Si “ und 5,06 für „ Mo_3Sn “). Der im allgemeinen mäßig ausgeprägte Si/Sn-Austausch wird hier offensichtlich durch den gleichzeitigen Ersatz von Mo durch Nb stark begünstigt. Eine derartige Wechselwirkung hat man anzunehmen, weil, von der großen Differenz der Radien für Si bzw. Sn abgesehen, selbst die Parameterdifferenz zwischen Mo_3Si und Nb_3Sn noch beträchtlich ist.

Die Arbeit wurde mit Unterstützung des Germanium Research Committee, Société Minière du Haut-Katanga, Bruxelles, durchgeführt.

¹⁰ D. H. Templeton und C. H. Dauben, *Acta Crystallogr.* **3**, 261 (1950).

¹¹ A. W. Searcy, R. J. Peavler und H. J. Yearian, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 566 (1952).