

# Über das Mischungsverhalten von $\text{Nb}_3\text{Sn}$ mit $\text{Ti}_3\text{Sn}$ , $\text{Mo}_3\text{Al}$ und verwandten Phasen

Von

H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Dezember 1962)

$\text{Nb}_3\text{Sn}$  und  $\text{Mo}_3\text{Al}$  bilden eine lückenlose Mischreihe.  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  löst bei  $1600^\circ\text{C}$  rd. 60 Mol%  $\text{Ti}_3\text{Sn}$ , 30 Mol%  $\text{Zr}(3)\text{Sn}$ , 40 Mol%  $\text{Hf}(3)\text{Sn}$  bzw. 50 Mol%  $\text{Nb}(3)\text{Si}$ .

Im Rahmen von Untersuchungen an Systemen, die Phasen mit  $\beta$ -Wolfram-Struktur ( $\text{Cr}_3\text{O}$ -Typ) enthalten<sup>1</sup>, wurden die Mischungsverhältnisse auf den betreffenden Schnitten in den Dreistoffen: Nb—Ti (Zr, Hf)—Sn geprüft. Derartige Kombinationen, wie z. B.  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , sind wegen des bevorzugten Auftretens hoher Sprungpunkte in der Supraleitfähigkeit von erheblichem Interesse<sup>2, 3</sup>. Ferner wurden auch die Mischungsverhältnisse auf den Schnitten  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ — $\text{Nb}(3)\text{Si}$  und  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ — $\text{Mo}_3\text{Al}$  untersucht. Während  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ <sup>4, 5, 5a</sup> und  $\text{Mo}_3\text{Al}$ <sup>6, 7</sup> im  $\beta$ -Wolframtyp kristallisieren und auch bestätigt sind, soll die analoge Phase im System: Zr—Sn bei einer Zusammensetzung  $\text{Zr}_4\text{Sn}$  liegen<sup>8</sup>. Ob eine analoge

<sup>1</sup> H. Holleck, F. Benesovsky und H. Nowotny, Mh. Chem. **93**, 996 (1962).

<sup>2</sup> T. B. Reed, H. C. Gatos, W. J. LaFleur und J. T. Roddy, Vortrag: Advanced Electronic Materials, Philadelphia 1962.

<sup>3</sup> H. Hahn und E. Saur, Vortrag: Physikertagung, Stuttgart 1962.

<sup>4</sup> B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller und E. Corenzwit, Physic. Rev. **95**, 1435 (1954).

<sup>5</sup> M. I. Agafonova, V. V. Baron und E. M. Sawitzkii, Izv. Akad. Nauk, SSSR, Met. Topl. Nr. 5, 138 (1959).

<sup>5a</sup> H. G. Jansen, Z. Phys. **162**, 275 (1961).

<sup>6</sup> J. L. Ham und A. J. Herzig, Climax Molybdenum Comp. Rep. NR 031 331 (1950), Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. **73**, 727 (1961).

<sup>7</sup> H. Nowotny und C. Brukl, Mh. Chem. **91**, 313 (1960).

<sup>8</sup> K. Schubert, Naturwiss. **47**, 512 (1960).

Hf—Sn-Phase existiert, ist unbekannt, doch gehört  $Ti_3Sn$  zum  $DO_{19}$ -Typ<sup>9</sup>. Ein Hinweis auf das Bestehen der entsprechenden Phase mit  $\beta$ -Wolfram-Struktur in dem mehrfach untersuchten System: Nb—Si wurde bisher nicht gefunden<sup>10</sup>. Die Probenherstellung erfolgte nach Mischung reiner pulverförmiger Komponenten durch Heißpressen bzw. Schmelzen und Langzeithomogenisieren durch Glühung. Die röntgenographische Untersuchung an Pulverpräparaten wurde mit  $CuK\alpha$ - bzw.  $CrK\alpha$ -Strahlung durchgeführt.

### Nb<sub>3</sub>Sn—Ti<sub>3</sub>Sn

Die Proben wurden heißgepreßt und 63 Stdn. bei 1400° sowie zusätzlich 45 Stdn. bei 1600°C unter Argon geblüht. Nach dieser Behandlung waren die Proben weitgehend im Gleichgewicht.

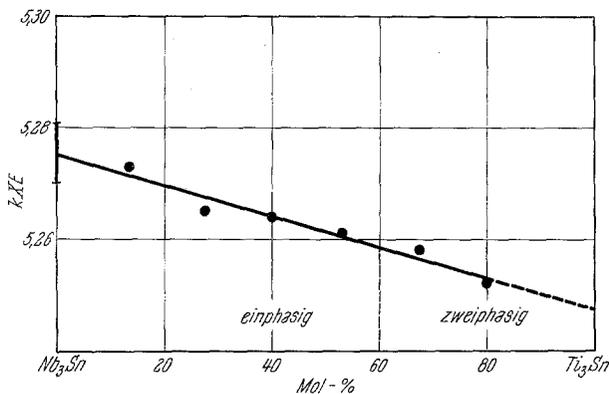


Abb. 1. Gitterkonstantenverlauf im System Nb<sub>3</sub>Sn—Ti<sub>3</sub>Sn

Im Gegensatz zu den Befunden von *M. I. Agafonova*, *V. V. Baron* und *C. M. Sawitzkii*<sup>5</sup> besitzt Nb<sub>3</sub>Sn einen Homogenitätsbereich zwischen etwa 75 und 80 At% Nb, wobei der Gitterparameter von 5,273 auf 5,281  $kX \cdot E$  ansteigt.

Auf Grund des Parameterverlaufes im Schnitt: Nb<sub>3</sub>Sn—Ti<sub>3</sub>Sn, Abb. 1, bildet sich eine Mischphase (Nb, Ti)<sub>3</sub>Sn, die bis etwa 60 Mol% Ti<sub>3</sub>Sn reicht. Während eine Probe mit 55 Mol% Ti<sub>3</sub>Sn einphasig war, konnte in jener mit 70 Mol% Ti<sub>3</sub>Sn zwar noch eine weitere Abnahme des Parameters der kubischen Mischphase beobachtet werden, gleichzeitig trat aber schon Ti<sub>3</sub>Sn auf. Da die Gitterkonstanten der Ti<sub>3</sub>Sn-Phase sehr gut mit Literaturwerten übereinstimmen, liegt eine nennenswerte Löslichkeit von Nb<sub>3</sub>Sn in Ti<sub>3</sub>Sn nicht vor.

<sup>9</sup> *D. J. McPherson* und *M. Hansen*, Trans. Amer. Soc. Met. **45**, 915 (1953).

<sup>10</sup> Vgl. *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Hartstoffe, Springer-Verlag Wien (1963), S. 487.

$Nb_3Sn-Zr(3)Sn$ 

Die Proben wurden in Abständen von 7 Mol% gelegt, und zwar wurde die erste Reihe von Legierungen heißgepreßt und 50 Std. bei  $1300^\circ C$  gegläht, in einer zweiten wurde ebenso verfahren und zusätzlich 45 Std. bei  $1600^\circ C$  gegläht, während in einem dritten Ansatz die Proben geschmolzen wurden. Alle Legierungen waren weitgehend im Gleichgewicht.

Auf Grund des Verlaufes der Parameter in Abb. 2 nimmt  $Nb_3Sn$  bei  $1300^\circ$  bis gegen 30 Mol%, bei  $1600^\circ$  etwas mehr als 30 Mol%  $Zr(3)Sn$

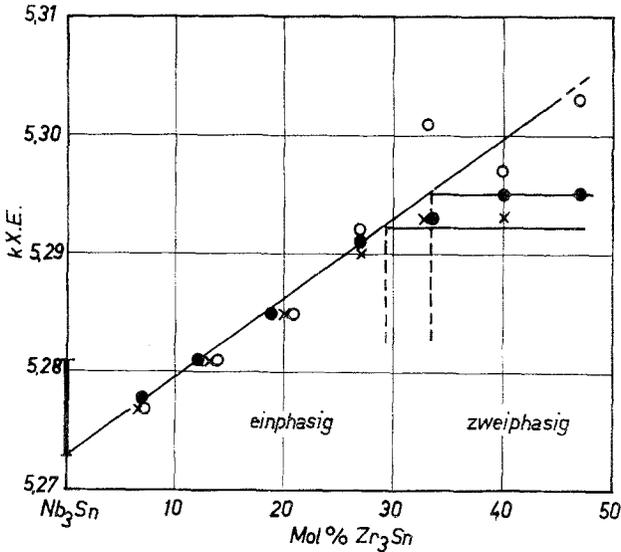


Abb. 2. Gitterkonstantenverlauf im System  $Nb_3Sn-Zr(3)Sn$   
 ×  $1300^\circ$ ; ●  $1600^\circ$ ; ○ Schmelzprobe

auf, wobei das Gitter entsprechend:  $a = 5,295 kX \cdot E$  aufgeweitet wird. Der maximale Parameter wurde bei Schmelzproben mit:  $a = 5,303 kX \cdot E$  gefunden. Das Röntgenogramm der Legierung mit 33 Mol%  $Zr(3)Sn$  zeigt geringe Anteile der  $D8_8$ -Phase ( $Zr_5Sn_3$ ), die in den weiteren Zn-reichen Proben vorherrschend war.

 $Nb_3Sn-Hf(3)Sn$ 

Zwei Probenreihen wurden durch Heißpressen und Glühen, 63 Std. bei  $1400^\circ$  und zusätzlich 45 Std. bei  $1600^\circ C$ , eine dritte durch Schmelzen hergestellt. Gemäß dem Verlauf der Parameter in Abb. 3 folgt eine Löslichkeit von etwa 40 Mol%  $Hf(3)Sn$  in  $Nb_3Sn$ , wobei eine Gitteraufweitung bis auf rd.  $5,38 kX \cdot E$  beobachtet wird. In Probe mit 55 Mol%  $Hf(3)Sn$  tritt bereits  $Hf_5Sn_3$  ( $D8_8$ ) auf.

$Nb_3Sn-Nb(3)Si$

Die Proben wurden durch Heißpressen und Glühen, 50 Stdn. bei  $1600^\circ C$ , hergestellt. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, sind Legierungen bis 50 Mol%  $Nb(3)Si$  homogen, wobei der Gitterparameter auf etwa  $5,24 kX \cdot E$ . abnimmt.

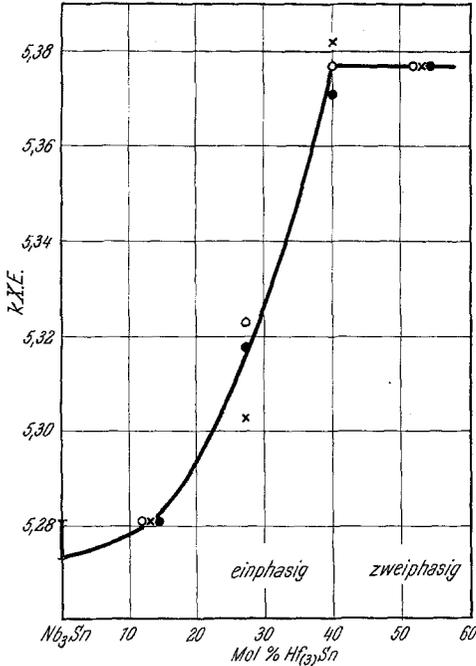


Abb. 3. Gitterkonstantenverlauf im System  $Nb_3Sn-Hf(3)Sn$   
 ×  $1300^\circ$ ; ●  $1600^\circ$ ; ○ Schmelzprobe

$Nb_3Sn-Mo_3Al$

Die in Abständen von 20 Mol% gelegten Proben wurden heißgepreßt und 50 Stdn. bei  $1600^\circ C$  unter Argon geglüht. Alle Proben waren praktisch einphasig, und der Gitterparameter der vollkommenen Mischphase  $(Nb, Mo)_3(Al, Sn)$  ändert sich fast linear (Abb. 5). In den  $Mo_3Al$ -reichen Proben waren wegen Aluminiumverlusten geringe Mengen an Molybdän vorhanden.

Besprechung der Ergebnisse

Obwohl die Supraleitung nicht an einen bestimmten Strukturtyp gebunden ist,

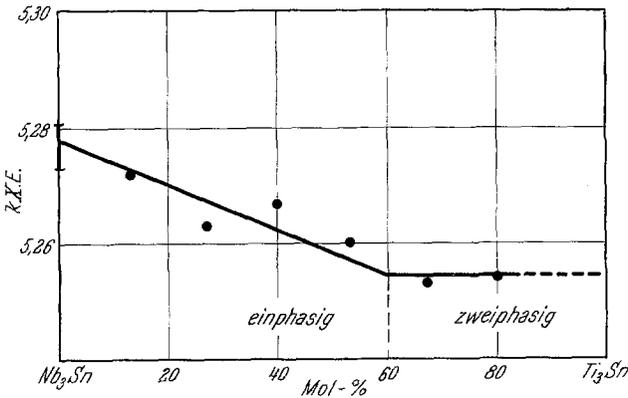


Abb. 4. Gitterkonstantenverlauf im System  $Nb_3Sn-Nb(3)Si$

scheinen doch die Phasen mit  $\beta$ -Wolframstruktur eine bevorzugte Stellung einzunehmen. Von störungsempfindlichen Einflüssen abgesehen, spielen für die Entstehung des supraleitenden Zustandes und insbesondere für die Lage des Sprungpunktes neben der Valenzelektronenkonzentration die Volumsverhältnisse mit einer Rolle. Die zuletzt untersuchten Teilsysteme betrafen durchweg Kombinationen, bei welchen das  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -Gitter systematisch verkleinert wird. Dies trifft auch bei dem zuletzt angeführten Paar zu:  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ — $\text{Mo}_3\text{Al}$  sowie bei den Kombinationen mit begrenzter Mischphasenbildung  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ — $\text{Ti}_3\text{Sn}$  bzw.

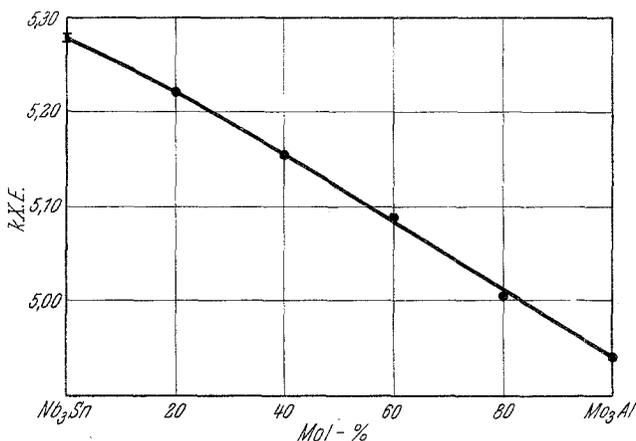


Abb. 5. Gitterkonstantenverlauf im System  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ — $\text{Mo}_3\text{Al}$

$\text{Nb}_3\text{Sn}$ — $\text{Nb}(3)\text{Si}$ , dagegen wird mit Zirkonium bzw. Hafnium das  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ -Gitter zum Teil erheblich vergrößert.

Nach dem Befund bei  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ — $\text{Mo}_3\text{Al}$  kann man annehmen, daß auch das Feld:  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ — $\text{Nb}_3\text{Al}$ — $\text{Mo}_3\text{Al}$  homogen sein wird. Ermittelt man aus den bekannten Gitterparametern jenen für ein analoges „ $\text{Mo}_3\text{Sn}$ “, dessen Existenz jedoch nicht erwiesen ist, so erhält man nach linearer Extrapolation:  $a = 5,05 kX \cdot E$ . in fast völliger Übereinstimmung mit früheren Angaben<sup>1</sup>.

Auch vom Standpunkt der Volumbedingung ist der lückenlose Übergang nicht so überraschend wie jener bei  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ — $\text{Mo}_3\text{Si}$ .

Bemerkenswert ist das Verhalten von:  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ — $\text{Zr}(3)\text{Sn}$ , wo sich zwar eine beträchtliche, aber doch begrenzte Löslichkeit zeigt, die jedoch nicht mit Sicherheit die Existenz der isotypen Phase  $\text{Zr}_4\text{Sn}$  ausschließen läßt. Man erkennt, daß zumindest mit zunehmender Temperatur der homogene Bereich der  $(\text{Nb}, \text{Zr})_3\text{Sn}$ -Phase wächst. Nach der gefundenen Änderung des Parameters würde jedoch eine Extrapolation auf ein analoges  $\text{Zr}_4\text{Sn}$  oder selbst auf  $\text{Zr}_3\text{Sn}$  im Vergleich zu dem in der Literatur

angegebenen Wert auf eine viel zu kleine Gitterkonstante führen. Da bei der Herstellung dieser Proben kein nennenswerter Verlust an Zirkonium bzw. Zinn eintreten kann und die Homogenität besonders sorgfältig geprüft wurde, sollte der Zr(3)Sn- bzw. Zr<sub>4</sub>Sn-reiche Bereich nochmals untersucht werden. Man muß hier demnach entweder mit einer sehr starken Kontraktion oder mit einer merklichen Defektstruktur infolge Nb/Zr-Austausches rechnen. Interessant in diesem Zusammenhang ist das Verhalten von Hf(3)Sn gegenüber Nb<sub>3</sub>Sn. Hier stellt man tatsächlich eine sehr starke Aufweitung der Nb<sub>3</sub>Sn-Zelle entsprechend einer Substitution Nb/Hf fest. Eine lineare Extrapolation, die wegen der starken Streuung der Werte nur eine grobe Näherung sein kann, würde jedenfalls einen Parameter ergeben, der einigermaßen mit jenem für Zr<sub>4</sub>Sn (5,65 Å) vergleichbar ist. Trotz der merklichen Streuung in den gemessenen Parametern ist allerdings ein deutlich von der Linearität abweichender Verlauf vorhanden. Dieser ganz verschiedene Einfluß von Zirkonium einerseits und Hafnium andererseits läßt sich wegen deren fast gleichem Atomradius nicht durch geometrische Faktoren deuten.

Eine diesbezügliche zusammenfassende Darstellung über den  $\beta$ -Wolfram-Typ wurde kürzlich von *M. V. Nevitt*<sup>11</sup> gegeben. Die zum Teil beträchtliche Kontraktion der A-Atome (gemäß A<sub>3</sub>B) durch Kettenbildung ist für diesen Typ charakteristisch, wobei allgemein die Kontraktion mit dem Verhältnis  $R_A/R_B$  zunimmt. Obgleich der elektronische Einfluß bei diesem, in der Hauptsache stöchiometrischem Typus noch nicht erkannt ist, zeigt die Verteilung der bestehenden Vertreter doch, daß bezüglich des Periodensystems der Elemente die A-Komponente stets links von der B-Komponente steht. Demnach ist auch die A-Komponente immer elektropositiver. Daß in den —A—A-Ketten kräftige Atombindungen wirksam sind, steht außer Zweifel, doch scheint der Verband als A-Kette und isolierte B-Teilchen durch zusätzliche polare Kräfte mit stabilisiert zu sein. Daß die B-Elemente (hier auch B-Komponente) leicht als Elektronenakzeptor auftreten, ist schon früher betont worden<sup>12</sup>. Dies geht deutlich bei Cr<sub>3</sub>O und V<sub>3</sub>As hervor, aber selbst die Elemente der 8a-Gruppe dürfte gegenüber den noch relativ unedlen Metallen der 4a- und 5a-Gruppe eher Elektronen aufnehmen als abgeben.

Die Extrapolation der Parameter im Teilsystem: Nb<sub>3</sub>Sn—Nb(3)Si führt auf eine Gitterkonstante von 5,18 Å für ein fiktives Nb<sub>3</sub>Si, ein Wert, der zwischen jenen von Nb<sub>3</sub>Al und Nb<sub>3</sub>Ge liegt. Es macht sich bei

<sup>11</sup> *M. V. Nevitt*, Alloy Chemistry of Transition Elements, AIME-Meeting New York, 1962.

<sup>12</sup> *F. Laves*, in: Theory of Alloy Phases, Amer. Soc. Met., Cleveland (Ohio), 1956.

Nb—Si sicherlich die hohe Stabilität von  $Nb_5Si_3$  bemerkbar, welche die Bildung Nb-reicher Phasen leicht unterdrückt<sup>10</sup>.

Interessant ist auch die erhebliche Löslichkeit des nicht isotypen  $Ti_3Sn$  in  $Nb_3Sn$ . Der Gitterparameterverlauf läßt darauf schließen, daß ein  $Ti_3Sn$  mit  $\beta$ -Wolframtyp relativ leicht stabilisiert werden kann. Es besteht offensichtlich eine Konkurrenz zwischen den geordneten dichten Packungen einerseits und dem  $\beta$ -Wolframtyp andererseits. Eine Extrapolation ergäbe für  $Ti_3Sn$  dieser Struktur einen Parameter:  $a = 5,25 \text{ kX} \cdot E.$ , ein Wert, der vergleichsweise mit der Gitterkonstanten von  $Ti_3Sn$  bzw.  $Nb_3Sn$  und  $Nb_3Sb$  in Einklang steht.