

Die zinnreiche Phasengrenze des Nb_3Sn

R. G. MAIER *

Forschungslaboratorium Erlangen der Siemens AG

(Z. Naturforsch. **24** a, 1033—1034 [1969]; eingegangen am 29. April 1969)

Aus mit Niob gesättigten Zinnlösungen haben wir bei verschiedenen Temperaturen Nb_3Sn -Einkristalle hergestellt. Die Versuchsanordnung bestand im wesentlichen aus einem Niobtiegel, der mit Zinn gefüllt und auf die Wachstumstemperatur erhitzt worden ist. Es wurden meist Versuche mit einem Temperaturgradienten zwischen gesättigter Schmelze und einem gekühlten Finger gefahren. Die größten Kristalle erreichten bei einer Versuchsdauer von 2–3 h ein Volumen von ca. 1 mm^3 . Wurde die Versuchsdauer gesteigert, dann nahm das Volumen der Kristalle nicht mehr zu, sondern es bildeten sich Konglomerate aus mehreren Einkristallen. Dies stimmt mit dem Ergebnis einer Arbeit von LEUNG¹ überein. Eine Erklärung für dieses Verhalten sehen wir darin, daß wegen der geringen Löslichkeit von Niob im flüssigen Zinn bei den von uns angewendeten Wachstumstemperaturen der Verteilungskoeffizient von Nb im Sn nur etwa 0,01 beträgt. Damit wird die Verarmungsrandschicht so groß, daß die Diffusion für eine ausreichende Versorgung des wachsenden Kristalles mit Niobatomen nicht mehr genügt.

Nb_3Sn -Kristalle, die in der beschriebenen Art aus der Lösung wachsen, ermöglichen wegen der Schärfe der Reflexe eine sehr genaue Messung der Gitterkonstanten². Außerdem enthalten sie so viel Zinn, wie der zinnreichen Phasengrenze bei der Wachstumstemperatur entspricht. Korreliert man die von uns gefundenen Gitterkonstanten mit der Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Sn-Konzentration des Nb_3Sn , dann kann man die zinnreiche Phasengrenze des Nb_3Sn bestimmen. Dies ist in Abb. 2 a bis 2 c geschehen. In Abb. 2 a sind die gemessenen Gitterkonstanten über der Wachstumstemperatur der Kristalle aufgetragen. Die mit

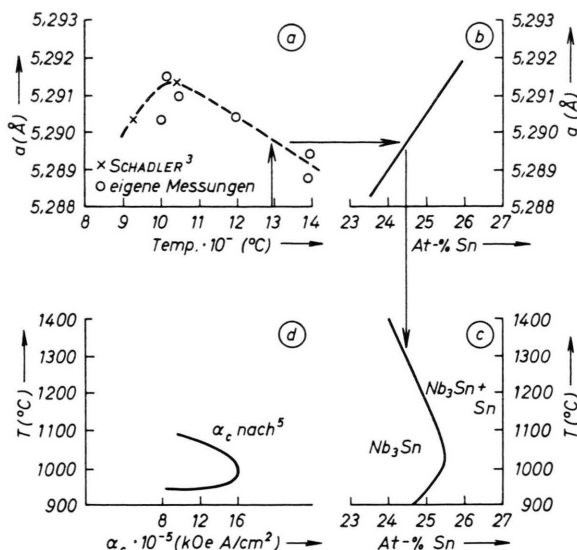


Abb. 2. Ermittlung der zinnreichen Phasengrenze des Nb_3Sn aus: a) Gitterkonstantenbestimmung von bei verschiedener Temperatur gewachsenen Kristallen. b) Abhängigkeit der Gitterkonstante vom Sn-Gehalt nach⁴. c) Zinnreiche Phasengrenze des Nb_3Sn als Funktion der Temperatur nach⁵. In Abb. 2 a lautet die Abszissenbeschriftung richtig: $\text{Temp.} \cdot 10^{-2} (^\circ\text{C}) \rightarrow$.

Kreuzen bezeichneten Meßwerte stammen aus einer Arbeit von SCHADLER und Mitarbeiter³. In Abb. 2 b ist die von BODE⁴ bestimmte Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Konzentration des Nb_3Sn zu hohen Zinnkonzentrationen geringfügig erweitert worden. In Abb. 2 c sieht man letztlich die Temperaturabhängigkeit der zinnreichen Phasengrenze des Nb_3Sn . Demnach sollte das zinnreichste Nb_3Sn etwas mehr als 25 At-% Sn enthalten. Wir müssen jedoch eine evtl. systematische Abweichung vor allem aus zwei Gründen zulassen:

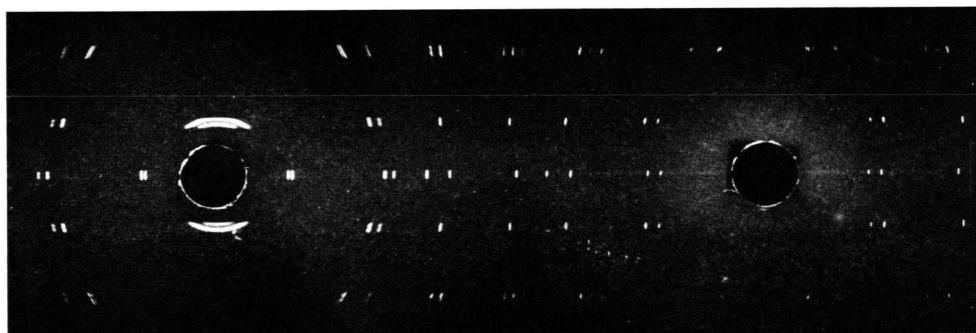


Abb. 1. Drehkristallaufnahme eines Nb_3Sn -Kristalles, der bei 1400°C in der Schmelze gewachsen ist.

* Sonderdruckanforderungen erbeten an Forschungslabor Erlangen der Siemens AG, D-852 Erlangen, G. Scharowsky-Straße.

¹ W. C. LEUNG, AD-Report 413 113, University of Illinois, Mai 1963.

² Wir danken Frau Dr. GIESECKE für die Gitterkonstantenmessungen und für die Überlassung der Drehkristallaufnahme von Abb. 1.

³ H. W. SCHADLER, L. M. OSIKA, G. P. SALVO u. V. J. DE CARLO, Transact. AIME **230**, 1075 [1964].

⁴ H. J. BODE u. Y. UZEL, Z. Naturforsch. **22** a, 141 [1967].



Erstens konnte die Wachstumstemperatur der Kristalle nur auf $\pm 20^\circ\text{C}$ bestimmt und eingehalten werden;

zweitens kann die in Abb. 2 b wiedergegebene Abhängigkeit der Gitterkonstanten des Nb_3Sn von seinem Zinngehalt mit einem kleinen systematischen Fehler behaftet sein.

Die in Abb. 2 ermittelte Temperaturabhängigkeit der zinnreichen Phasengrenze des Nb_3Sn gilt mit Sicherheit auch für das Diffusions- Nb_3Sn , für dessen Wachstum der gleiche Mechanismus verantwortlich ist. Es liegt nun nahe, die Stromtragfähigkeit im supraleiten-

den Zustand oder den Kim-Hempstead-Parameter α_c des Diffusions- Nb_3Sn , wie er für verschiedene Diffusionstemperaturen von COLES und Mitarbeiter⁵ an Sinterproben ermittelt worden ist, mit der von uns gefundenen Konzentrationsabhängigkeit der Phasengrenze zu vergleichen. Dabei zeigt sich eine erstaunlich gute Übereinstimmung der Maxima beider Kurven in der Gegend von 1000°C . Offenbar hat u. a. die Temperatur, bei der das Diffusions- Nb_3Sn hergestellt wird, deswegen einen Einfluß auf die Stromtragfähigkeit, weil sie die Zusammensetzung des Nb_3Sn beeinflusst.

⁵ G. W. COLES, J. M. CORSAN, A. BUXTON u. B. LEWIS, J. Less Comm. Met. **8**, 402 [1965]. Die Temperaturabhängigkeit des α_c ist in Abb. 2 d eingetragen worden.

Verfahren zur Klassifizierung einatomiger Flüssigkeiten *

H. RUPPERSBERG **

Institut für Metallphysik und Metallkunde der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1034—1035 [1969]; eingegangen am 2. Mai 1969)

Classification of Monoatomic Liquids

A method is described by which monoatomic liquids may be classified with respect to their structure. The method is based on the most probable distance of nearest neighbours r_1 and on the macroscopic density.

From this classification it may be decided whether published r_1 -data are probably correct or not. Furthermore evidence has been found that many liquid metals have the same structure. The alkali metals are closer packed the liquid rare gases less dense.

In einer früheren Arbeit¹ wurde gezeigt, daß einige Metallschmelzen beim Schmelzpunkt in der strukturrempfindlichen Größe $r_1^3 \varrho_0$ übereinstimmen. r_1 ist der häufigste Abstand benachbarter Atome und wird abgelesen aus der mit Beugungsexperimenten bestimmten Atomverteilungskurve $\{AVK = 4\pi r^2 [g(r) + \varrho_0]\}$. ϱ_0 ist die mittlere Atomzahl pro \AA^3 und wird aus der makroskopischen Dichte errechnet. Die „reduzierte Dichte“ $\varrho'_0 = r_1^3 \varrho_0$ ist demnach gleich der mittleren Atomzahl in einem Würfel mit der Kantenlänge r_1 .

Für die beiden dichtesten Kugelpackungen hat ϱ'_0 einen Wert von $\sqrt{2}$ und für das krz. Gitter einen Wert von $\frac{2}{3} \cdot \sqrt{3}$. Wenn zwei Substanzen die gleiche Struktur haben, dann stimmen sie in ϱ'_0 überein. Das umgekehrte trifft, wie das Beispiel der dichtesten Kugelpackungen zeigt, nicht notwendigerweise zu.

An Hand der ϱ'_0 -Werte der Flüssigkeiten kann geprüft werden, ob diese sich in sinnvoller Weise in Klassen einteilen lassen. Die weitere Aufgabe würde dann

darin bestehen, individuelle Unterschiede zwischen den reduzierten AVK (vgl. RUPPERSBERG¹) der Flüssigkeiten einer Klasse zu interpretieren. Es sollte möglich sein, ebenso wie bei der festen Phase und im Vergleich mit dieser, zu erkennen, welche Eigenschaften der AVK strukturbedingt sind. Man käme so einer Lösung der noch immer ungeklärten Frage nach der Struktur der Schmelzen näher.

Wegen der mangelnden Genauigkeit der AVK ist an eine Auswertung, so wie sie vorstehend beschrieben wurde, noch nicht zu denken. Es ergibt sich aus diesen Überlegungen jedoch eine Zielsetzung für neue Experimente. Zunächst einmal sollten die Dichte- und r_1 -Werte derjenigen Substanzen überprüft werden, deren ϱ'_0 stark von dem Wert vergleichbarer Stoffe abweicht. r_1 -Werte, die zu einem ϱ'_0 größer als 1,41 führen, sind sicherlich falsch. Derartige Werte werden in der Literatur für Li, Na, Mg, In und Zn angeführt.

In der Tabelle sind die neueren Werte für ϱ_0 und ϱ'_0 aller bisher untersuchter Metalle und Edelgase angegeben. Die Werte wurden bei Temperaturen dicht oberhalb vom Schmelzpunkt bzw. beim Tripelpunkt bestimmt. ϱ_0 der Metalle wurde aus einer von WILSON² mitgeteilten Tabelle errechnet. ϱ'_0 wurde aus den nach 1960 mitgeteilten r_1 -Werten ermittelt und ist jeweils in chronologischer Reihenfolge aufgeführt. Für Substanzen, die von den gleichen Autoren mehrmals untersucht wurden, sind nur deren jüngsten Ergebnisse angegeben. Häufig werden r_1 -Werte nicht für die eingangs angeführte AVK, sondern für Funktionen angegeben, die proportional zu $r^2 g(r)$, $r g(r)$ oder $g(r)$ sind. Für eine typische AVK, mit 9 nächsten Nachbarn unter dem symmetrischen Teil des ersten Maximums, dessen Schwankungsquadrat $0,7 r_1^2 \cdot 10^{-2}$ beträgt und bei einem ϱ'_0 von 1,20, liegt das erste Maximum in den angeführten Funktionen bei einem um 0,5, 1 und 1,5% kleineren Abstandswert. Soweit nötig, wurde mit diesen Zahlen korrigiert.

* Teil einer Habilitationsschrift, Saarbrücken.

** Sonderdruckerfordernisse erbitten an: H. Ruppertsberg, Institut für Metallphysik und Metallkunde der Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

¹ H. RUPPERSBERG, Rev. Intern. Haute Temper. Refract. **4**, 113 [1967].

² J. R. WILSON, Met. Rev. **10**, 381 [1965].