

Aus diesen Gleichungen berechnen sich mit Gl. (9) die Aktivitätskoeffizienten der Salzkomponenten 1 und 2 einer binären Salzschnmelze mit drei ionischen Bestandteilen in Gegenwart von Wasser.

Leiten wir die zu den Gln. (A 6) und (A 7) analogen Gleichungen für Systeme mit drei und mehr Salzkomponenten in Gegenwart von Wasser ab, so erhalten wir folgenden verallgemeinerten Ausdruck:

$$\psi_k^{\text{id}} = \ln \left[\frac{\prod_{k\alpha} \nu_{k\alpha}^{\nu_{k\alpha}} \prod_{k\alpha} (\nu_{k\alpha} x_{k\alpha} + \sum_l \nu_{l\alpha} x_{l\alpha} + x_w \sum_i \nu_{i\alpha} x_{i\alpha})^{\nu_{k\alpha}}}{\prod_{k\alpha} \nu_{k\alpha}^{\nu_{k\alpha}} (\sum_i \nu_{i\alpha} x_{i\alpha})^{\nu_k}} \right] \quad (\text{A } 8)$$

Gl. (A 8) ergibt zusammen mit Gl. (9) den Aktivitätskoeffizienten der Komponente k im betrachteten System. Die Produkte erstrecken sich über die Ionen der Komponente k . Ist $x_w = 0$, d. h. betrachten wir — wie gewöhnlich — eine wasserfreie Salzschnmelze, so reduziert sich Gl. (A 8) auf Gl. (10).

Herrn Prof. Dr. R. HAASE danke ich für wertvolle Anregungen und kritische Diskussionen.

Supraleitung der A 15-Phase im System Nb—Al—Si

A. MÜLLER

Forschungslaboratorien Erlangen der Siemens AG

(Z. Naturforsch. 26 a, 1035—1039 [1971]; eingegangen am 26. März 1971)

Im System Nb—Al—Si mit mehr als 60 At.-Proz. Niob wurde der isotherme Schnitt bei 1840 °C untersucht. Im Bereich von 75 bis 80 At.-Proz. Niob und 0 bis 7 At.-Proz. Silicium existiert A 15-Phase. Phasenfeld und Gitterkonstanten sowie kritische Stromdichten und kritische Temperaturen der supraleitenden A 15-Phase werden mitgeteilt. Bei einphasigen Proben Nb_{75,3}Al_{21,5}Si_{3,2} wird im ternären System die höchste Sprungtemperatur von 19,2 K beobachtet.

Einleitung

Die höchste bislang beobachtete kritische Temperatur von 20,7 K beim Übergang zur Supraleitung besitzt A 15-Phase des Systems Nb—Al—Ge^{1,2}. Die Sprungpunkte der Mischkristallreihe zwischen den binären A 15-Phasen Nb₄Ge und Nb₃Al sind empfindlich abhängig von der Zusammensetzung und am höchsten für Proben nahe der Stöchiometrie³. Die obere Grenze der kritischen Temperatur wird dabei durch den höchsten Ge-Gehalt (≈ 6 At.-Proz.) bestimmt, den A 15-Phase mit ≈ 75 At.-Proz. Niob im thermodynamischen Gleichgewicht besitzen kann. Ein Ordnungsschema der T_c -Werte wird sowohl nach Quotienten aus errechneten und gemessenen Gitterkonstanten als auch nach Valenzelektronen erhalten. Diese Ergebnisse regten eine Untersuchung der A 15-Phase im System Nb—Al—Si an.

Es lag nahe, Germanium durch Silicium zu ersetzen und die kritischen Temperaturen der A 15-Phase bei der Systeme bei gleicher Zahl von Valenzelektronen zu vergleichen. Zu klären war, ob im System mit Silicium stöchiometrische A 15-Phase mit größerer Konzentration am Element der 4. Gruppe als im ternären System mit Germanium existiert.

Die Arbeit geht von den binären Systemen Nb—Al und Nb—Si aus. Für Nb—Al werden das Phasendiagramm nach⁴ und Daten aus³ benutzt. Der binäre Schnitt Nb—Si ist nach⁵ sowie⁶ gezeichnet. Nach der Beschreibung des isothermen Schnittes bei 1840 °C im ternären System mit mehr als 60 At.-Proz. Nb, werden Daten für die A 15-Phase zusammengestellt. Die abschließende Diskussion vergleicht die A 15-Phasen der ternären Systeme Nb—Al—Ge und Nb—Al—Si.

¹ G. ARRHENIUS, E. CORENZWIT, R. FITZGERALD, G. W. HULL, JR., H. L. LUO, B. T. MATTHIAS u. W. H. ZACHARIASEN, Proc. Nat. Amer. Sci. 61, 621 [1968].

² S. FONER, E. J. MCNIFF, JR., B. T. MATTHIAS u. E. CORENZWIT, Proc. II. Int. Conf. Low Temp. Phys., Vol. II, 1025 [1968].

³ A. MÜLLER, Z. Naturforsch. 25 a, 1659 [1970].

⁴ CH. E. LUNDIN u. A. S. YAMAMOTO, Trans. AIME 236, 863 [1966].

⁵ A. G. KNAPTON, Nature, London 175, 730 [1955].

⁶ W. ROSSTEUTSCHER u. K. SCHUBERT, Z. Metallkde. 56, 813 [1965]. — D. K. DEARDORFF, R. E. SIEMENS, P. A. ROMANS u. R. A. McCUNE, J. Less-Common Metals 18, 11 [1969].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Versuchsbeschreibung

Herstellung, Wärmebehandlung und Metallographie der Legierungen sowie die Bestimmung von Gitterkonstanten und der kritischen Temperaturen folgte den in ³ beschriebenen Verfahren. Deshalb genügt hier, die Versuche anzudeuten. Die Legierungen (Ausgangsstoffe: Al 99,9999%, Niob-Draht 99,9%, Si P-leitend, $> 10 \Omega \text{ cm}$) wurden im wassergekühlten Kupfertiegel mit Hochfrequenzheizung erschmolzen.

Für die Zusammensetzung der Reguli wurde aus dem Gewichtsverlust bei der Herstellung ein Konzentrationsintervall errechnet. Dabei wurde von der Beobachtung ausgegangen, daß beim Schmelzen der ternären Legierungen bei Verwendung von Niob in Drahtform nur Silicium und besonders Aluminium verdampfen.

Die die Legierungen aufbauenden Phasen konnten nach anodischem Oxydieren (5 min) in wäßrigem Ammoniak (15 Proz.) unterschieden werden. Mit einer Spannung von 20 V wurden folgende Farben erzielt: A2-Phase: hellblau; A15-Phase: violett; Nb_3Si : braun; $\text{Nb}_2(\text{Al}, \text{Si})$: gelbbraun; $\text{Nb}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$: hellgelb. Kritische Temperaturen wurden induktiv an gepulverten Proben mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05 \text{ K}$ für Temperaturen $> 10 \text{ K}$ gemessen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte nach dem Debye-Scherrer-Verfahren ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung).

Ergebnisse

Isothermer Schnitt bei 1840°C

Gemäß dem besonderen Interesse für die A15-Phase des ternären Systems wurde zunächst ermittelt, mit welcher Wärmebehandlung einphasige Proben vom A15-Typ gewonnen werden können. Wie

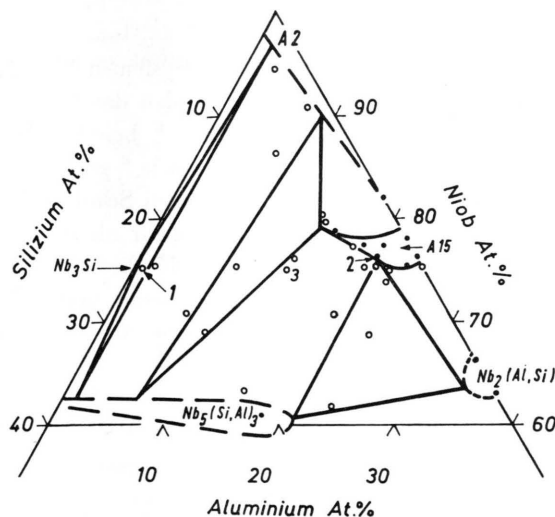


Abb. 1. Teildiagramm Nb—Al—Si bei 1840°C (● einphasig, ○ mehrphasig).

in ³ war es, bei geeigneter Zusammensetzung, auch hier möglich, durch Glühen bei 1840°C innerhalb von 2 h Legierungen zu erhalten, die ausschließlich Cr_3Si -Struktur besaßen. Es wurde deshalb ein isothermer Schnitt im Nb-reichen Teil ($> 60 \text{ At.-Proz. Nb}$) des ternären Systems für 1840°C bearbeitet. Abb. 1 zeigt das Ergebnis, das durch vorwiegend metallographische Untersuchungen zustande kam.

Es liegen 5 Phasen vor: A2, A15, Nb_3Si (tetragonal), $\text{Nb}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ und $\text{Nb}_2(\text{Si}, \text{Al})$. Während $\text{Nb}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ weite Ausdehnung im ternären System besitzt, weicht Nb_3Si im binären ⁶ wie im ternären System allenfalls gering von der angegebenen Formel ab. So gehört $\text{Nb}_{75,1}\text{Al}_{0,6}\text{Si}_{24,3}$ (Nr. 1, Abb. 1) mit nur 0,6 At.-Proz. Al bereits zu einem schmalen Dreiphasenfeld, in dem Nb_3Si , A2-Phase und $\text{Nb}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ vorliegen. Das Gefüge dieser Probe nach Tempern bei 1840°C gibt Abb. 2 * wieder.

Die A15-Phase existiert nur innerhalb eines kleinen Konzentrationsbereiches mit mehr als 75 At.-Proz. Niob und maximal 7 At.-Proz. Silicium. Die Proben enthalten nach raschem Erstarren der Schmelze 4 Bestandteile. Abb. 3 zeigt das Gefüge der Legierung 2 (Abb. 1) mit primär entstandener A2-Phase (schwarz), A15-Phase (dunkelgrau), $\text{Nb}_2(\text{Al}, \text{Si})$ (hellgrau) und $\text{Nb}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ (weiß). Abb. 4 gibt die Probe mit rekristallisierter A15-Phase nach Glühen bei 1840°C (2 h) wieder.

Von den 3 Zweiphasenfeldern und den 2 Dreiphasenfeldern, in denen A15-Phase nach Abb. 1 als Gefügepartner auftritt, sind im Hinblick auf Supraleitung nur die Systeme $\text{Nb}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ —A15 und $\text{Nb}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ — $\text{Nb}_2(\text{Si}, \text{Al})$ —A15 zu erwähnen. Proben des zuletzt genannten Feldes enthalten im Gleichgewicht A15-Phase mit der höchsten hier beobachteten kritischen Temperatur (siehe unten). Die Fortsetzung der eutektischen Rinne, die im binären System Nb—Si bei 18 At.-Proz. Silicium beginnt, ermöglicht innerhalb des Zweiphasenfeldes $\text{Nb}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ —A15 feinteilige A15-Phase zu gewinnen. So liegt z. B. in Legierung 3 (Abb. 1) die A15-Phase als Matrix im eutektischen Gefüge mit $\text{Nb}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ vor.

Kritische Temperaturen und Gitterkonstanten der A15-Phase

Die A15-Phase ist bei 1840°C nur mit einem Nb-Gehalt größer 75 At.-Proz. stabil. Die kritischen

* Abb. 2 bis 4 auf Tafel S. 1036 a.

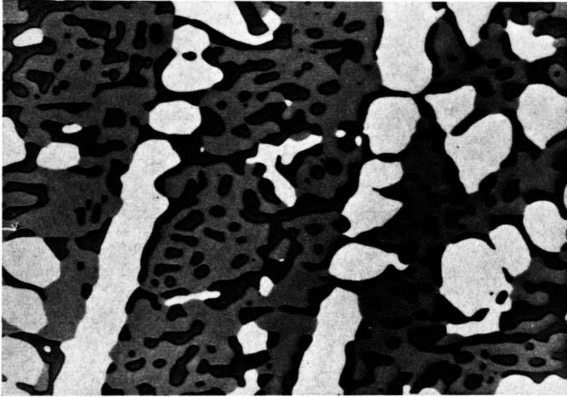


Abb. 2. Nb_{75,1}Al_{0,6}Si_{24,3} nach Tempern bei 1840 °C; 500-mal;
Nb₅(Si, Al)₃: weiß; Nb₃Si: hellgrau; A 2-Phase: dunkel.

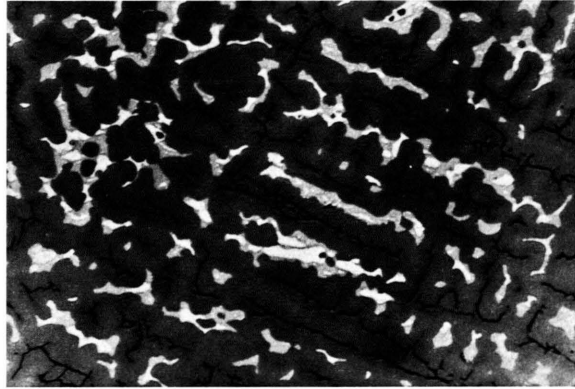


Abb. 3. Nb_{76,5}Al_{20,1}Si_{3,4} nach raschem Erstarren der Schmelze;
500-mal; zur Kontrastverstärkung nach anodischer Oxydation
des Schliffes in verdünnter Flußsäure geätzt; A 2-Phase:
schwarz; A 15-Phase: dunkelgrau; Nb₂(Al, Si): hellgrau;
Nb₅(Si, Al)₃: weiß.

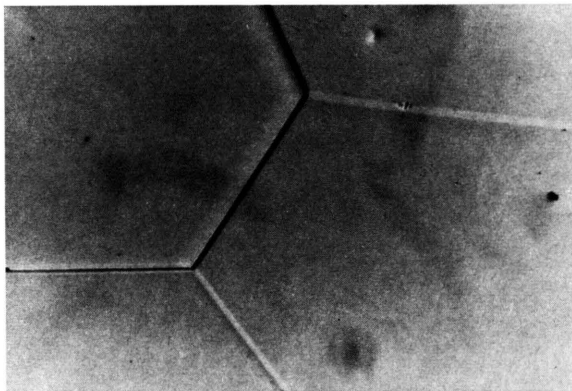


Abb. 4. Nb_{76,5}Al_{20,1}Si_{3,4} nach Tempern bei 1840 °C (2 h);
geätzt in einer Lösung von 2 g CrO₃ in 100 ml HF (20-proz.);
rekristallisierte A 15-Phase; 500-mal.

Temperaturen nehmen bei gleichem Si- oder Al-Gehalt der Proben mit Annäherung an die stöchiometrische Nb-Konzentration zu. Abb. 5 faßt T_c -Werte und Gitterkonstanten von Legierungen nahe der Nb-

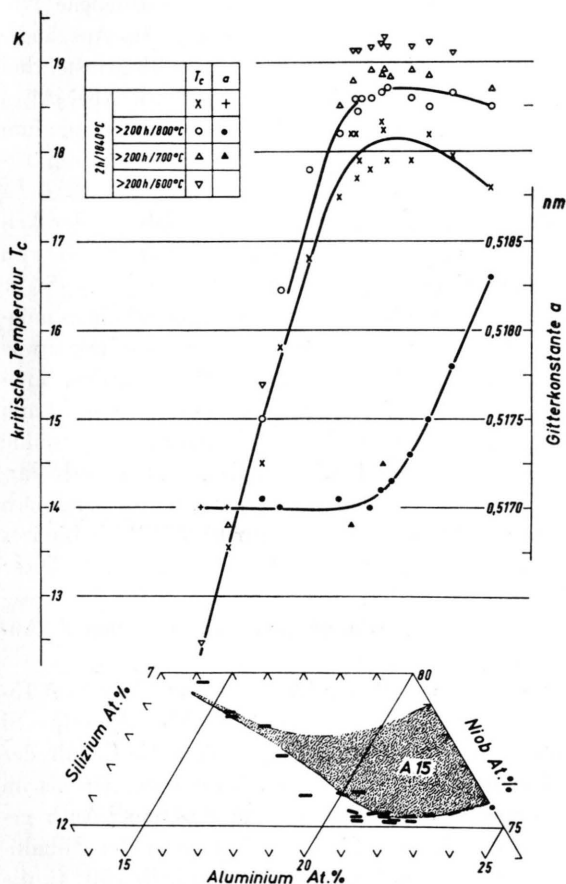


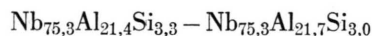
Abb. 5. Gitterkonstanten und kritische Temperaturen an der Nb-armen Grenze des A 15-Feldes bei 1840 °C im System Nb—Al—Si.

armen Grenze des Phasenfeldes zusammen. In das Konzentrationsdiagramm sind Intervalle eingezeichnet, die die Zusammensetzung der Proben eingrenzen. Die dazugehörigen Daten werden in der oberen Bildhälfte auf Senkrechten zu einer Linie konstanten Nb-Gehaltes gefunden.

Die Gitterkonstanten an der Nb-armen Phasengrenze nehmen ausgehend vom binären Nb_3Al mit steigendem Si-Gehalt der Proben zunächst ab. Im weiteren Verlauf der Phasengrenze, bei wachsender Nb-Konzentration, ändern sie sich nur geringfügig. Offensichtlich wird die Verkleinerung der Elementarzelle bei steigendem Si-Anteil durch die Vergrößerung mit wachsendem Nb-Gehalt ausgeglichen.

Abb. 5 enthält kritische Temperaturen von Proben, die zunächst 2 h bei 1840 °C gegläht, dann bei einer der angegebenen Temperaturen unterhalb 1000 °C länger als 200 h ausgelagert wurden. Mit Ausnahme der bei 600 °C getemperten Legierungen entsprechen alle T_c -Werte der Temperatur, bei der die Hälfte der Induktionsänderung beim Übergang zur Supraleitung beobachtet wurde. Durch Lagern der Proben unterhalb 1000 °C werden die kritischen Temperaturen erhöht, am stärksten durch Tempern bei 600 °C. Nach der Wärmebehandlung bei 800 °C und 700 °C wird A 15-Phase mit 75 bis 77 At.-Proz. Niob innerhalb enger Temperaturintervalle ($< 0,2$ K) supraleitend. Tempern bei 600 °C bewirkt häufig breite Intervalle ΔT_c (≤ 1 K), ohne daß eine Regel erkennbar wäre. In Abb. 5 sind deshalb für die bei 600 °C geglähten Legierungen die Temperaturen eingetragen, bei welchen die Supraleitung einzusetzen begann.

Die Abhängigkeit der kritischen Temperatur von der Dauer des Temperns bei 600 °C nach vorausgegangenem Glühen bei 1840 °C stellt Abb. 6 für eine Probe im Konzentrationsintervall



dar. An A 15-Phase dieser Zusammensetzung wurden höchste T_c -Werte im ternären System erreicht. Das Maximum wurde bei 19,2 K (Beginn der Supraleitung 19,3 K) beobachtet. In Abb. 6 wird der Be-

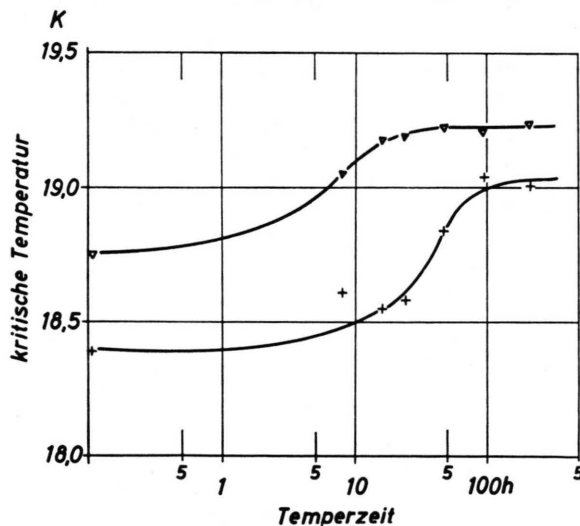


Abb. 6. $\text{Nb}_{75,3}\text{Al}_{21,5}\text{Si}_{3,2}$, gegläht bei 1840 °C (2 h); kritische Temperatur (▽ und +: Beginn und Mitte der Induktionsänderung beim Übergang zur Supraleitung) abhängig von der Temperatur bei 600 °C.

ginn der Supraleitung durch Dreiecke, die Temperatur T_c , bei der die Hälfte der Probe supraleitend wurde, durch Kreuze dargestellt. Wie man Abb. 6 entnimmt, wird der höchste T_c -Wert erst nach 100 bis 200 h Temperzeit erreicht. Länger dauernde Wärmebehandlung senkt die kritische Temperatur nicht. Diesen Beobachtungen entsprechend wurden die Legierungen zwischen 200 h und 600 h bei Temperaturen kleiner 1000°C gelagert.

Diskussion

Im Gegensatz zum System Nb–Al–Ge existiert A 15-Phase im System Nb–Al–Si nur in einem engen Konzentrations-Bereich. Längs der Nb-armen Grenze des A 15-Phasenfeldes ändert sich die kritische Temperatur nach Abb. 5 wie folgt: Von 25 bis 22 At.-Proz. Al steigen die Sprungpunkte langsam bis $19,2\text{ K}$. Dann, zwischen 76 und 80 At.-Proz. Niob, sinkt die kritische Temperatur rasch bis auf 12 K . Dieser T_c -Verlauf ist dem der Nb-armen Grenze des A 15-Feldes im System Nb–Al–Ge ähnlich³. Trotzdem beeinflußt Silicium in anderer Weise als Germanium die kritische Temperatur der A 15-Phase. Bei konstanter Nb-Konzentration der Proben erweisen sich T_c -Werte als abhängig vom Ge-, jedoch als unabhängig vom Si-Gehalt. Für A 15-Phase Nb–Al–Si mit konstantem Nb-Gehalt ist deshalb eine Zuordnung von kritischer Temperatur und Zahl der Valenzelektronen, wie im System Nb–Al–Ge³,

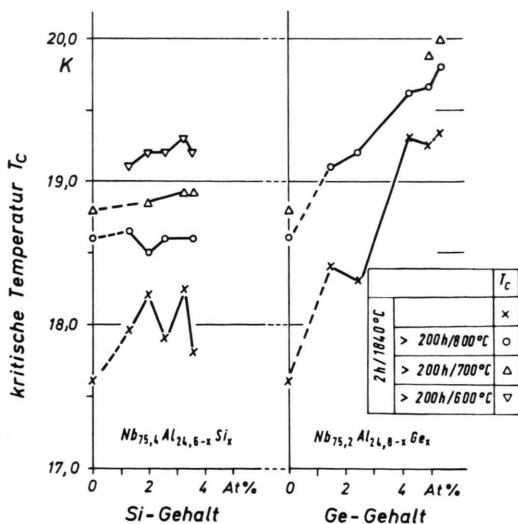


Abb. 7. Kritische Temperaturen von A 15-Phasen der Systeme Nb–Al–Si und Nb–Al–Ge abhängig vom Gehalt an Si und Ge.

nicht möglich. Ein Beispiel für diesen Unterschied gibt Abb. 7. Kritische Temperaturen von A 15-Phase beider ternären Systeme sind abhängig vom Si- bzw. Ge-Gehalt dargestellt. Die Proben der zwei Legierungsreihen besitzen nur gering verschiedene Nb-Konzentration nahe 75 At.-Prozent. Als Ausgangspunkt für beide Reihen wird die Nb-ärmste, bei 1840°C beständige binäre A 15-Phase $\text{Nb}_{75,8}\text{Al}_{24,2}$ verwendet. Daten für Legierungen mit Germanium wurden einer Versuchsreihe entnommen, deren Ergebnis in³ beschrieben ist.

Es ist zu fragen, worauf die Erhöhung der kritischen Temperatur im System Nb–Al–Si von $18,8\text{ K}$ ($\text{Nb}_{75,8}\text{Al}_{24,2}$) auf $19,2\text{ K}$ ($\text{Nb}_{75,3}\text{Al}_{21,5}\text{Si}_{3,2}$) zurückzuführen ist. Zwei Erklärungen scheinen möglich: Im ternären System ist A 15-Phase mit etwas geringerem Nb-Gehalt (75,3 At.-Proz.) als im binären System (75,8 At.-Proz.) beständig. Somit kann die Annäherung an die Stöchiometrie die erhöhte Sprungtemperatur bewirken. Es sei aber auch darauf hingewiesen, daß die ternäre A 15-Phase nach Lagern bei tieferer Temperatur (600°C) als binäres Nb_3Al (750°C) höchste T_c -Werte erreicht. Diese Eigenschaft der ternären Phase kann eine Verbesserung der Gitterordnung bedeuten, was den T_c -Anstieg erklären würde.

Nach diesen Beobachtungen wurde auch A 15-Phase des quaternären Systems Nb–Al–Ge–Si untersucht. Die Hoffnung, größeren Ge-Gehalt der A 15-Phase mit 75 At.-Proz. Nb vorzufinden als im ternären System, war aber unbegründet. Auch gelang es in keinem Fall, durch Lagern der Si-haltigen, quaternären Legierungen unterhalb 700°C , die höchsten, im System Nb–Al–Ge beobachteten kritischen Temperaturen zu übertreffen.

Abb. 8 enthält den Versuch, T_c -Werte von A 15-Phasen Nb–Al–Si nach Quotienten aus errechneten und gemessenen Gitterkonstanten, wie in³ vorgeschlagen, zu ordnen. Zur Berechnung der Gitterkonstanten wurden Atomradien nach⁷ benutzt. Das Übersichtsbild enthält Daten von A 15-Phasen mit Niob. Der vergrößert dargestellte Kurventeil wurde aus³ entnommen und ist nach Werten von stöchiometrischer A 15-Phase (bei 1840 und 800°C getempert) des Systems Nb–Al–Ge gezeichnet. Man entnimmt der Abbildung, daß A 15-Phase Nb–Al–Si mit 75 bis 76 At.-Proz. Niob in das Schema eingefügt werden kann. Bei zunehmendem Nb-Gehalt

⁷ L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1958, S. 379.

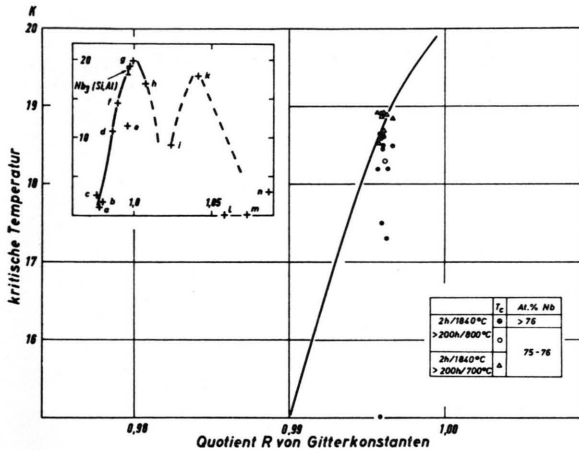


Abb. 8. Kritische Temperaturen von A 15-Phase des Systems Nb—Al—Si abhängig von Quotienten R aus errechneten und gemessenen Gitterkonstanten. Übersichtsbild aus ³: a: Nb₃Os, b: Nb₃Ir, c: Nb₃Rh, d: Nb₃Pt, e: Nb₃Au, f: Nb₃Ga, g: Nb₃(Al, Ge), h: Nb₃Ge, i: Nb₃In, k: Nb₃Sn, l: Nb₃Sb, m: Nb₃Pb, n: Nb₃Bi.

liegen die Meßpunkte in wachsendem Abstand unterhalb der Kurve.

Abschließend sollen magnetische Abschirmexperimente mit A 15-Phase des binären Systems Nb—Al und der ternären Systeme mit Germanium sowie Si-

licium erwähnt werden. Es wurden kritische Stromdichten aus der Magnetfelddifferenz zwischen Innen- und Außenraum von Hohlzylindern (Länge 20 mm, Durchmesser 5 mm) im axialen Magnetfeld bestimmt. Die einphasigen, bei 1840 und 700 °C getemperten Proben besitzen nur geringe Stromtragfähigkeit. Die kritischen Stromdichten der ternären Legierungen sind nur wenig größer als die von binärem Nb₃Al. Die Tabelle stellt die Meßwerte zum Vergleich zusammen:

Zusammensetzung	Wärmebehandlung	Kritische Temp. K	Übergangsbreite K	Kritische Stromdichte 10 ³ A/cm ² bei 1 Tesla	Kritische Stromdichte 5 Tesla
Nb _{76,3} Al _{23,7}	2 h/1840°C	18,6	< 0,1	7,1	1,1
Nb _{75,6} Al _{18,2} Ge _{6,2}	260 h/700°C	20,0	0,1	25,6	4,4
Nb _{75,3} Al _{21,5} Si _{3,2}		18,9	< 0,1	17,0	3,2

Die Untersuchung wurde durch die freundliche Hilfe mehrerer Damen und Herren aus den Forschungslaboratorien Erlangen der Siemens AG gefördert. Dafür danke ich herzlich Frau Dr. GIESECKE, Herrn A. FINK, Herrn W. HEINZEL, Herrn B. SAUVAGEOT und Herrn Dr. VOIGT.