



KfK 4118
September 1986

Extremes Abschrecken supraleitender Materialien aus dem festen Zustand

W. Krauss
Institut für Nukleare Festkörperphysik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 4118

Extremes Abschrecken supraleitender
Materialien aus dem festen Zustand*

W. Krauss

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

*von der Fakultät für Physik der
Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

EXTREMES ABSCHRECKEN SUPRALEITENDER MATERIALIEN AUS DEM FESTEN ZUSTAND

Schnelles Abschrecken stellt eine Möglichkeit dar, um Hochtemperaturzustände einzufrieren und metastabil nach Raumtemperatur zu bringen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf dem Gebiet der Anwendung von Abschreckverfahren und der Entwicklung eines speziellen Schnellabschreckverfahrens für feste Proben und der Untersuchung ihres Einflusses auf Supraleitung, Konstitution, Phasenstabilität, Struktur, Nah- und Fernordnung von den B1- und A15-Verbindungen $\delta\text{-MoC}_{1-x}$, Mo_3Pt , Nb_3Ir , Nb_3Ga und Nb_3Ge .

Die zur Anwendung gekommenen Abkühlgeschwindigkeiten liegen im Bereich von etwa 1 bis 10^6 K/sec. Mit dem neu entwickelten Schnellabschreckverfahren können Abkühlgeschwindigkeiten je nach Probendicke zwischen 10^4 und 10^6 K/sec an festen, scheibchenförmigen Proben erreicht werden. Die kongruent schmelzende und sich bei etwa 2000°C eutektoid zersetzende Hochtemperaturphase $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ ließ sich phasenrein herstellen, sofern die Abkühlgeschwindigkeit mehr als $5 \cdot 10^4$ K/sec betrug. Die Übergangstemperatur von $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ steigt im Homogenitätsbereich ($0.66 < \text{C/Mo} < 0.76$) mit wachsendem C/Mo-Verhältnis von etwa 10 auf 15 K an. Damit ist $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ das B1-Carbid mit der höchsten Übergangstemperatur. Die Übergangstemperaturen der untersuchten A_3B -Verbindungen mit A15-Struktur steigen im Homogenitätsbereich mit wachsender B-Konzentration bzw. mit abnehmender Gitterkonstante an. Weiterhin weisen die A15-Phasen Nb_3Ir , Nb_3Ga und Nb_3Ge eine Korrelation von Übergangstemperatur und Fernordnungsgrad (Bragg-Williams-Fernordnungsparameter) auf, der mit steigender Glüh Temperatur abnimmt. Ge-Konzentrationen von mehr als 19 at.% in der A15-Phase Nb_3Ge können erst eingeforen werden, wenn die Abkühlgeschwindigkeit etwa 10^4 K/sec übersteigt. Nur durch schnelles Abschrecken im festen Zustand konnten homogene und einphasige Nb_3Ge -Proben hergestellt werden. Die Übergangstemperatur von $\text{Nb}_{77.5}\text{Ge}_{22.5}$, das durch extremes Abschrecken erhalten wurde, liegt bei 16 K. Eine Wärmebehandlung von 40 h bei 700°C bewirkte einen Anstieg der Übergangstemperatur auf 16.5 K, ohne daß sich die metastabile A15-Phase zersetzte.

Das entwickelte Schnellabschreckverfahren für feste Proben ermöglichte erst die Untersuchung dieser metastabilen Materialien in Bulk-Form und ergänzt die bis jetzt vorhandenen Hochtemperaturanalysenverfahren.

ULTRA RAPID QUENCHING OF SUPERCONDUCTING MATERIALS IN THE SOLID STATE

Rapid quenching is a conventional technique for freezing in high temperature phases and transferring them to room temperature as metastable phases. The main objectives of this work are the development of a special ultra rapid quenching equipment for solid samples, the application of various quenching techniques and the investigation of their influences on superconductivity, constitution, phase stability, structure, short and long-range-ordering in the B1- and A15-compounds $\delta\text{-MoC}_{1-x}$, Mo_3Pt , Nb_3Ir , Nb_3Ga , and Nb_3Ge .

For these experiments cooling rates of about 1 to 10^6 K/sec were used. Depending on the sample thickness, cooling rates between 10^4 and 10^6 K/sec could be achieved for solid slices of samples using the newly developed ultra rapid quenching technique. The high temperature phase $\delta\text{-MoC}_{1-x}$, which melts congruently and decomposes by a eutectoid reaction at about 2000°C , could be prepared as single phase material, if the cooling rate exceeded $5 \cdot 10^4$ K/sec. The superconductive transition temperature of $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ increases from 10 to 15 K with increasing C/Mo-ratio in the range of homogeneity ($0.66 < \text{C/Mo} < 0.76$). Thus $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ is the B1-carbide with the highest transition temperature. In the A_3B compounds with A15 structure which were investigated the transition temperature increases within the homogeneity range with increasing B-concentration or equivalently decreasing lattice parameter. Furthermore the A15-phases Nb_3Ir , Nb_3Ga and Nb_3Ge exhibit a correlation of transition temperature and the Bragg-Williams long-range-order-parameter, which decreases with increasing annealing temperature. For the A15-phase Nb_3Ge , Ge-concentration of more than 19 at.% can be frozen in only by using cooling rates higher than 10^4 K/sec. Only by rapid quenching of the solid could homogeneous and single phase Nb_3Ge -samples be prepared. In $\text{Nb}_{77.5}\text{Ge}_{22.5}$ produced by ultra rapid quenching a transition temperature of 16 K was observed. A heat treatment of 40 h at 700°C caused an increase of the transition temperature to 16.5 K without decomposition of the metastable A15-compound.

These investigations of metastable bulk materials were possible only through the development of instrumentation and technique for rapid quenching of solid samples, which complements other available techniques for high temperature analysis.

1.	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2.	STRUKTUR, STABILITÄT, SUPRALEITUNG, SYSTEME	5
2.1	B1-Struktur.....	5
2.1.1	Molybdän-Kohlenstoff System	10
2.2	A15-Verbindungen	14
2.2.1	Das System Nb-Ga	19
2.2.2	Das System Nb-Ge	22
2.2.3	Das System Nb-Ir	25
2.2.4	Das System Mo-Pt	28
3.	MATERIALPRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG	31
3.1	Materialpräparation	31
3.2	Probencharakterisierung	33
3.2.1	Metallographische Analyse	34
3.2.2	Messung der Übergangstemperatur	36
3.2.3	Röntgenographische Untersuchungen	37
3.2.3 a.	Strukturanalyse	38
3.2.3 b.	Intensitäten	39
3.2.3 c.	Fernordnung in A15-Verbindungen	41
3.2.3 d.	Nahordnung in der B1-Verbindung δ-MoC _{1-x} (Neutronenstreuung)	45
4.	EXPERIMENTELLER AUFBAU UND ENTWICKLUNG VON ABSCHRECKVERFAHREN	49
4.1	Langsames Abkühlen	49
4.2	Gas-Jet Abkühlverfahren	51
4.3	Schnelle Abschreckverfahren aus der Schmelze	57
4.3.1	Lichtbogenabschreckverfahren	59
4.3.2	Splat-Cooling-Verfahren mit Schwebeschmelztechnik	61
4.4	Schnelles Abschrecken fester Proben	63
4.4.1	Entwicklung und Aufbau einer Schnell- abschreckapparatur für feste Proben	64
4.4.2	Abschreckgeschwindigkeiten	73
5.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	83
5.1	Durch Schnellabschreckung stabilisiertes kubisches δ-MoC _{1-x}	83
5.2	Abschreckversuche am Mo-Pt System	96
5.3	Abschreckversuche an der Phase Nb ₃ Ir	102

	<u>Seite</u>
5.4 Abschreckversuche an der Phase Nb ₃ Ga	115
5.5 Abschreckversuche an der Phase Nb ₃ Ge	124
6. ZUSAMMENFASSUNG	135
LITERATURVERZEICHNIS	137

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die meisten supraleitenden Materialien mit hohen Übergangstemperaturen zählen zu den intermetallischen Phasen und Verbindungen der Übergangselemente. Die Supraleiter mit den höchsten heute bekannten Übergangstemperaturen gehören zu den Kristallstrukturen vom B1- bzw. A15-Typ: Beide Kristallstrukturen sind kubisch und scheinen bei Berücksichtigung bestimmter empirischer Kriterien das Auftreten hoher Übergangstemperaturen zu begünstigen.

Nicht nur die relativ günstigen supraleitenden Eigenschaften bezüglich einer technischen Anwendung haben die Aufmerksamkeit auf Verbindungen dieser Strukturtypen gelenkt, sondern sie stellen wegen ihrer teilweisen ungewöhnlich kombinierten Materialeigenschaften auch faszinierende Modellsubstanzen in der Grundlagenforschung dar. Leider sind aber in diesem Fall extreme gewünschte und angestrebte Eigenschaften wie hohe Übergangstemperaturen, hohe kritische Magnetfelder und Stromdichten mit großer Härte, Sprödigkeit und Phaseninstabilität verbunden. So stellt auch die Synthese und Verarbeitung dieser supraleitenden Materialien eine Herausforderung auf dem metallurgischen Sektor im Bereich der Grundlagenforschung und Anwendungstechnik dar.

Neben den klassischen harten, nichtmetallischen Werkstoffen (Diamant, Siliziumcarbid, Siliziumnitrid und Borcarbid) gehören die metallischen Verbindungen vom B1-Typ zu der Familie der Hartstoffe. Bei den metallischen Hartstoffen handelt es sich meist um Verbindungen der Übergangselemente der Gruppen IVa, Va und VIa mit Nichtmetallatomen wie Kohlenstoff, Stickstoff und Bor. Dabei besetzen die kleinen Metalloidatome Zwischengitterplätze im Metallwirtsgitter und führen in der Regel zur Bildung von Phasen mit ausgedehnten Homogenitätsbereichen. Durch ihre technische Anwendung als Schleif- und Schneidmaterialien erfolgte frühzeitig eine umfangreiche Erforschung und Darstellung solcher Hartstoffverbindungen in reiner Form. Damit standen Vertreter dieser Verbindungstypen für systematische Untersuchungen bereit.

Bereits um 1930 berichtete Meissner /1/ über supraleitende Hartstoffe, darunter das B1-Monocarbide δ -NbC mit einer Übergangstemperatur von ungefähr 10 K. Damit stand fest, daß Verbindungen höhere Übergangstemperaturen als reine Elemente aufweisen können. Nachdem im Jahre 1941 an dem schwer herstellbaren

metastabilen δ -NbN mit B1-Struktur Übergangstemperaturen von etwa 15 K /2/ gemessen wurden, kam die Vermutung auf, daß hohe Übergangstemperaturen mit einer Phaseninstabilität verknüpft sein können. Dies geht auf Bedingungen zur Phasenbildung für Hartstoffe zurück, die ausführlich von Hägg /3,4/ angegeben wurden. Allgemein zeichnen sich unter den Hartstoffen die Verbindungen mit B1-Struktur durch höhere Übergangstemperaturen aus.

Favorisiert werden heutzutage die Carbide und Nitride des Niobs und Molybdäns in der Grundlagenforschung und der technischen Anwendung aufgrund der vorhandenen bzw. zu erwartenden supraleitenden Eigenschaften.

Im Gegensatz zu den Hartstoffen mit B1-Struktur stellen die A15-Verbindungen eine recht junge Familie dar. Die A15- und B1-Phasen gehören zu den dicht gepackten kubischen Kristallstrukturen, jedoch ist der Aufbau der A15-Elementarzelle wesentlich komplizierter als derjenige der B1-Zelle.

Die Suche nach Verbindungen mit A15-Struktur, ursprünglich irrtümlich als Wolframmodifikation (B-W) angesehen, begann in den 50er Jahren. Ausgelöst wurden diese Aktivitäten durch Hardy und Hulm /5/, die 1953 an der Verbindung V_3Si Supraleitung mit einer Übergangstemperatur von 17 K feststellten. Die meisten heute bekannten supraleitenden Verbindungen vom A_3B -Typ wurden in den folgenden Jahren von Matthias entdeckt. Dabei war seine empirische Relation zwischen Valenzelektronenzahl und Übergangstemperatur, die Matthias-Regel /6/, der einfachste und sicherste Wegweiser bei der Suche nach supraleitenden Verbindungen. Sie führte bei den A15-Phasen zu den Verbindungen V_3Ga , Nb_3Sn , Nb_3Al , Nb_3Ga und Nb_3Ge . Alle diese spröden und harten intermetallischen Verbindungen weisen Übergangstemperaturen über 15 K auf. Von diesen ist der einzige Vertreter, dem zur Zeit eine technische Bedeutung im supraleitenden Magnetbau auf A15-Basis zukommt, die Verbindung Nb_3Sn ($T_c \sim 18$ K) /7/. Dies ist auf den komplizierten und aufwendigen technischen Fertigungsprozeß zurückzuführen, der wegen der speziellen Eigenschaften der A15-Verbindungen nur bei der nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung stabilen Phase Nb_3Sn anwendbar ist.

Viele supraleitende A15-Phasen erreichen die ideale A_3B -Zusammensetzung überhaupt nicht oder nur bei Temperaturen knapp unterhalb ihres Schmelzpunktes. Die Entwicklung auf dem Gebiet der A15-Supraleiter zeigt, daß die Übergangstemperatur entscheidend von der stöchiometrischen Zusammensetzung

und einem möglichst ungestörten Aufbau der Elementarzelle abhängt. So wurden die höchsten heute bekannten Übergangstemperaturen an metastabilen A15-Verbindungen gemessen. Zu ihnen gehören die Verbindungen Nb_3Al ($T_c = 17.6 \text{ K}$ /8/), Nb_3Ga (20.7 K /9/) und Nb_3Ge (23.2 K /10/). Über konventionelle pulver- oder schmelzmetallurgische Präparationsverfahren sind Materialien mit diesen Eigenschaften jedoch nicht herstellbar. Am deutlichsten ist das an der Verbindung Nb_3Ge sichtbar. Aufgedampfte bzw. gesputterte dünne Schichten liefern leicht Werte über 20 K, während an geschmolzenen Proben nur 6 K gemessen werden. Die Erklärung für den grossen Unterschied ist in der stark temperaturabhängigen Löslichkeit der B-Komponente in der A_3B -Verbindung Nb_3Ge zu suchen.

Dies bedeutet, daß das Präparationsverfahren für solche Materialien nicht über Gleichgewichtszustände ablaufen darf. Eine Zersetzung oder Entmischung metastabiler Phasen, meist Hochtemperaturzustände, die günstige supraleitende Eigenschaften aufweisen oder versprechen, kann durch die Anwendung von Schnellabschrecktechniken verhindert werden.

Die Anwendung solcher Verfahren führen bei günstigen Systembedingungen in der Regel zu größeren Löslichkeiten und damit auch höheren Übergangstemperaturen. Aber auch andere physikalisch mögliche Störungen müssen bei dieser Art von Materialpräparation berücksichtigt werden, da sie ihrerseits in Konkurrenz zu den konstitutionell gewonnenen Vorteilen stehen können und eine Reduktion der möglicherweise erreichbaren Übergangstemperaturen bewirken können.

Die zur Stabilisierung der metastabilen Zustände notwendigen Abkühlgeschwindigkeiten und erforderlichen Abkühlverfahren müssen dem jeweiligen System angepaßt sein. Sie können in den einfachsten Fällen auf reiner Strahlungsabkühlung oder auf Schnellabschrecktechniken, wie erstmals von Duwez /11/ für Metallschmelzen eingesetzt, basieren. Jedoch liefert die Startsubstanz - 'Metallschmelze' - nur in seltenen Fällen ein eindeutiges und gar vorherbestimmbares Endprodukt im kristallinen Bereich. Soll das nicht dem Zufall überlassen sein, dann muß direkt das feste, kristalline Material abgeschreckt werden. Dabei lassen sich sehr hohe Abkühlgeschwindigkeiten an kompaktem Material nur über Wärmeleitung erreichen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung metastabiler Hochtemperaturzustände* von ausgewählten supraleitenden intermetallischen Phasen und Verbindungen auf Nb- und Mo-Basis. Dabei liegen die Schwerpunkte der Arbeit auf den Gebieten der Anwendung bekannter Präparationsverfahren und der Entwicklung eines speziellen ultraschnellen Abschreckverfahrens für feste Proben. Mit diesen Methoden sollen metastabile Hochtemperaturzustände von Phasen des B1- und A15-Typs stabilisiert und bezüglich Konstitution, Ausgangstemperatur, Abschreckgeschwindigkeit, Struktur, Übergangstemperatur, Nah- und Fernordnung untersucht werden. Dies schließt einen Vergleich von Abschreckversuchen aus dem flüssigen und festen Zustand, jeweils für Bulk-Proben, mit ein. Für diese Untersuchungen wurden $\delta\text{-MoC}_{1-x}$, Nb_3Ga , Nb_3Ge , Nb_3Ir und Mo_3Pt als jeweils für die Gruppe der B1- bzw. A15-Verbindungen typische Phasen ausgewählt. Die Auswahl dieser Materialien erfolgte einerseits aus ihrer Modellhaftigkeit in der heutigen Forschung und ihrer vollkommen unterschiedlichen Bildungsstruktur, andererseits aus bekannten Ergebnissen und deren Extrapolation, die erwarten läßt, daß diese neuen, d.h. nicht konventionellen Präparationsverfahren einen Einfluß auf die supraleitenden und strukturellen Eigenschaften haben sollten.

* "metastabiler Hochtemperaturzustand"

= nur bei hohen Temperaturen stabiler, durch einen "Prozeß" eingefrorener und damit bei tiefen Temperaturen metastabiler Zustand.

2. STRUKTUR, STABILITÄT, SUPRALEITUNG, SYSTEME

Ausgewählt wurde die Verbindung $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ als ein Vertreter der metallischen Hartstoffe. Diese Gruppe von Verbindungen, die im technischen Bereich hauptsächlich auf Grund ihrer extremen mechanischen Eigenschaften untersucht und angewendet werden, weist, sofern die refraktären Nitride und Carbide (Tab. 2.1) mit B1-Struktur betrachtet werden, Verbindungen mit hohen Übergangstemperaturen auf. Das metastabile Molybdäncarbid $\delta\text{-MoC}_{1-x}$, eine Hochtemperaturphase, sollte die Reihe der B1-Carbide und Nitride auf IVa- und Va-Basis als VIa-Element mit guten supraleitenden Eigenschaften fortsetzen.

Die A15-Verbindungen, seit je als supraleitende Werkstoffe angesehen und untersucht, stellen die andere Gruppe von Substanzen für die Schnellabschreckexperimente dar. In dieser Gruppe wurden die Verbindungen Nb_3Ga , Nb_3Ge , Nb_3Ir und Mo_3Pt als Testmaterialien ausgewählt.

Die intermetallischen Verbindungen mit A15-Struktur und hohen Übergangstemperaturen sollten, sofern ihre metastabile Struktur stabilisiert werden kann, die heute gebräuchlichen Werkstoffe wie reines Niob und seine ebenfalls duktilen Legierungen NbTi , NbZr als auch das stabile Nb_3Sn in ihren supraleitenden Eigenschaften übertreffen /7/.

Die Schnellabschreckverfahren stellen einen möglichen Weg bei der Synthese dieser metastabilen Verbindungen dar. In diesem Abschnitt sollen diese Verbindungstypen einschließlich ihrer Struktur, Stabilität und Phasendiagramme dargestellt werden.

2.1 B1-Struktur

Die B1-Struktur bei den metallischen Hartstoffen ist dem Charakter nach eine Einlagerungsverbindung. Diese Art von Verbindungen gehen hauptsächlich die Übergangselemente der IVa-, Va- und VIa-Gruppe mit den Nichtmetallen Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und unter gewissen Umständen mit Sauerstoff, Silizium, Phosphor und Schwefel ein. Dabei basiert die Struktur dieser Verbindungen entweder auf der durch die Metallatome vorgegebenen hexagonal oder kubisch dichtesten Packung, oder auf dem kubisch raumzentrierten oder dem primitiv hexagonalen Gitter.

Gebildet werden diese Verbindungen durch Einlagerung der Metalloidatome auf Zwischengitterplätzen des Metallwirtsgitters. Bei der kubisch flächenzentrierten Packung können die durch die Metallatome (Me) gebildeten oktaedrischen Zwischengitterplätze durch Metalloidatome (X) besetzt werden. Bei vollständiger Besetzung aller Plätze kommt es zur Bildung einer stöchiometrischen Verbindung mit der Zusammensetzung MeX . Die Anordnung der Atome entspricht derjenigen im NaCl-Kristall. In Abb. 2.1 ist die stöchiometrische B1-Struktur mit der Koordinationszahl 12 für Metallatom und Nichtmetallatom und einigen der Me_6X Oktaedern mit der Koordinationszahl 6 für Metall-Nichtmetall dargestellt.

Das Auftreten von Einlagerungsverbindungen bei den refraktären Metallen wurde erstmals von Hägg/3, 4/ untersucht. Er gibt empirische Regeln zur Bildung der beobachteten Strukturen an. Danach sollte die Bildung der B1-Struktur nur möglich sein, wenn das Radienverhältnis (r_X/r_{Me}) von Nichtmetall zu Metall größer als 0.41 ist. Alle refraktären Metalle erfüllen diese untere Grenze für die Metalloide C und N. Als obere Stabilitätsgrenze wird der Wert $r_X/r_{\text{Me}} = 0.59$ angegeben. Oberhalb davon konnten keine Verbindungen mit B1-Struktur beobachtet werden. Mit zunehmenden Radienverhältnis (r_X/r_{Me}) wird eine Abnahme der Stabilität, charakterisiert durch die Schmelzpunkte, bei gleichzeitiger Einengung des Homogenitätsbereiches festgestellt.

Eine Ergänzung dieser empirischen Regeln zur Bildung bestimmter Strukturen bei den Einlagerungsverbindungen ist durch Hinzunahme der Valenzelektronen pro Einheitszelle möglich. Nach Untersuchungen von Raub /12/ kommt es zur Bildung von bestimmten Strukturen nur im Bereich bestimmter Valenzelektronenkonzentrationen. Demnach ist mit der Bildung der B1-Struktur im Bereich von 8 bis 10 Valenzelektronen zu rechnen. Darunter sind die kubisch raumzentrierte und hexagonal dichteste Packung stabil, wobei der Übergang zwischen beiden bei etwa 6,5 Valenzelektronen erfolgt. Oberhalb von 10 Valenzelektronen tritt ein primitiv hexagonales Gitter auf. Die Stabilität wird bestimmt durch die elektronische Struktur, die abschätzbar ist durch die Summe der Valenzelektronen von Metall und Nichtmetall. Die Valenzelektronenzahl ist aber kein ausreichendes Kriterium für die Bildung einer der möglichen Grundformen wie der Strukturen bcc, hcp, fcc oder ph.

Durch Kombination beider Bedingungen ist schon eher eine Vorhersage über ein mögliches Auftreten von Strukturen im Legierungssystem möglich. Diese empirischen Regeln lassen im System Mo-C die Bildung der kubischen B1-Struktur noch erwarten. Das Radienverhältnis r_X/r_{Me} beträgt 0,59 und die Zahl der Valenzelektronen pro Elementarzelle ist ≤ 10 , sofern auch Defektstrukturen auf Grund der häufig auftretenden ausgedehnten Homogenitätsbereiche mit einbezogen werden.

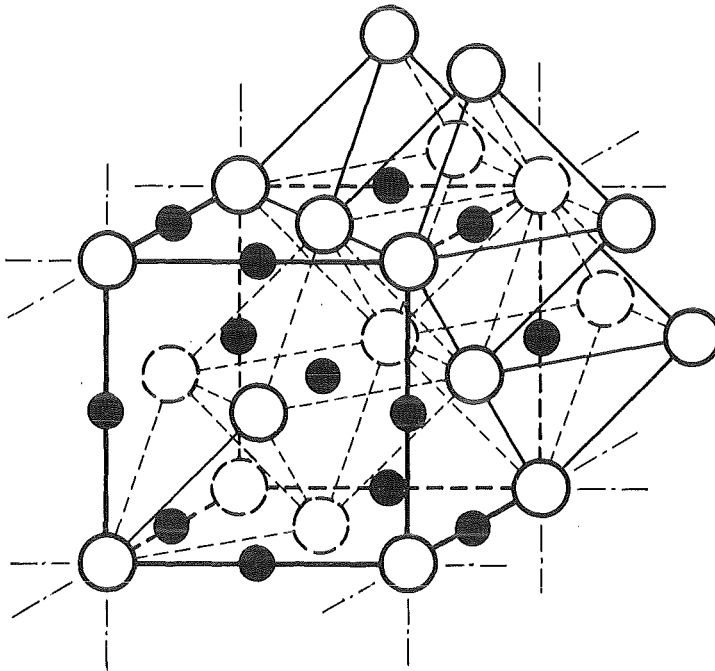


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der B1-Struktur

- Mo-Atome
- C-Atome

Die ideale B1-Struktur (NaCl-Typ) kann bei den Einlagerungsverbindungen als 2 ineinandergestellte fcc-Gitter aufgefaßt werden.

Die Metallatome besetzen die 4 (a)-Plätze und die Metalloidatome die 4 (b)-Plätze.

Zusätzlich zur Elementarzelle ist noch für die C-Atome die oktaedrische Umgebung durch Mo-Atome eingetragen.

Der kovalente Bindungsanteil ist makroskopisch an der großen Härte, der Sprödigkeit und den hohen Schmelzpunkten der Hartstoffe sichtbar. Die maximale Stabilität tritt bei etwa 8,5 Valenzelektronen auf. Die starke Lokalisierung der Valenzelektronen an den Atomrümpfen führt bei den Hartstoffen zu Schmelzpunkten von knapp 4000°C (z.B. HfC-TaC). Der metallische Anteil spiegelt sich in ihrem metallischen Glanz und guter elektrischer und thermischer Leitfähigkeit wider. Dabei werden die metallischen Eigenschaften der Hartstoffe den schwach koppelnden d-Elektronen zugeschrieben.

Eine Abschwächung des kovalenten Bindungsanteils zu Gunsten der Me-Me-Bindung erfolgt bei steigender Valenzelektronenzahl und abnehmender Metalloidkonzentration. Die zunehmende Zahl der d-Elektronen führt zu einer geringeren Stabilität der B1-Struktur. Gleichzeitig tritt eine Einengung des Homogenitätsbereiches und dessen Verschiebung zu kleineren Metalloidkonzentrationen auf.

Durch Bandstrukturrechnungen von Bilz /13/ lassen sich die empirischen Gesetzmäßigkeiten zur Bildung der B1-Struktur und deren Stabilität weitgehend erklären bzw. verstehen. Eine geringe Variation der Valenzelektronenzahl sollte im Bereich der minimalen Zustandsdichte bei 8,5 bis 8,8 Valenzelektronen zu einer schnellen Änderung der Materialeigenschaften führen. Die Bandstrukturrechnungen zeigen, daß die Stabilität der NaCl-Struktur überwiegend durch das Verhältnis kovalenter zu metallischer Bindung bestimmt wird. Steigt der Anteil der freien, nicht an der Bindung beteiligten Elektronen an, so wird sich bei den sich sehr ähnlichen B1-Hartstoffverbindungen deren Stabilität verringern.

Die supraleitenden Eigenschaften, speziell die Übergangstemperaturen der Einlagerungsverbindungen mit B1-Struktur, werden vorwiegend durch den Anteil der d-Metallelektronen bestimmt, wobei die Phononenstruktur und die Stabilität der B1-Struktur durch die kovalente Bindung bestimmt wird. Eine höhere Übergangstemperatur ist demnach bei einem größeren Anteil von d-Elektronen zu erwarten.

Maximale Übergangstemperaturen sind nach der von Matthias formulierten Regel bei Valenzelektronenkonzentrationen (e/a -Verhältnis) für Elemente

und intermetallische Verbindungen bei etwa $e/a = 4,8$ und $e/a = 6,7$ zu erwarten. Der Wert von $e/a = 4,8$ könnte bei den VIa-Carbiden, falls sie nicht nur als Defektverbindungen existieren, im Homogenitätsbereich liegen. Supraleitung an Carbiden und Nitriden mit B1-Struktur wird nur bei Valenzelektronenzahlen größer als 8,5 beobachtet. (Tab. 2.1).

IVa		Va		VIa	
TiC	-	VC	-		
TiN	6.2	VN	7.9		
ZrC	-	Nb ₂ C	-	Mo ₂ C	4.0
		NbC	11.1	MoC	14.3
ZrN	9.8	Nb ₂ N	-	Mo ₂ N	5.0
		NbN	17.3	MoN	12.0
		NbCN	17.8		
HfC	-	Ta ₂ C	-	W ₂ C	4.0
		TaC	10.1	WC	10.0
HfN	8.8	Ta ₂ N	-	W ₂ N	4.0
		TaN	11.0	WN	-

Tab. 2.1 Ein empirischer Vergleich der Carbide und Nitride ergibt, daß die Übergangstemperaturen dieser Verbindungen von ZrC hin zum MoC bzw. MoN, sofern diese mit B1-Struktur herstellbar sind, ansteigen /14,15,16,17,23/. Vorhersagen, die sich auf elektronische Struktur Berechnungen stützen /18/, lassen T_c -Werte erwarten, die vergleichbar oder über jenen von NbCN mit ca. 17 K liegen. Jedoch treten mit zunehmender Valenzelektronenzahl neue und mit der Stabilität der vorausgehenden Struktur konkurrierende Gittertypen auf. Es bilden sich mit steigender Valenzelektronenzahl die Strukturen kubisch raumzentriert (4-6 VE; α -Zr, Nb, Mo), hexagonal dichteste Packung (7-8 VE; Nb₂C, Mo₂C, Pu), kubisch flächenzentriert (8-10 VE; ZrC, NbC, MoC, NbN) und hexagonal primitiv (10 VE; MoC, WC) aus /12/.

Diese Darstellung zeigt, daß hohe Stabilität und große Anzahl von Leitungselektronen bei den B1-Verbindungen zwei nicht vereinbare Forderungen sind. Hohe Übergangstemperaturen können also nur durch eine Phaseninstabilität erkaufte werden. Einen weiteren starken Einfluß auf die Stabilität /19/ hat auch die Verteilung der Leerstellen, wenn es zur Bildung von Defektstrukturen kommt. Nach /20/ läßt sich die untere Metalloidkonzentration für das Auftreten der B1-Struktur mit dem möglichen Auftreten von drei benachbarten Leerstellen in Verbindung bringen. Eine ausreichende Zahl solcher Leerstellen sollte sich ab 30% Leerstellen bilden können. Damit wäre eine ausreichende Abschirmung der Me-Me-Bindung nicht mehr gewährleistet und damit die Phase nicht mehr stabil. In der anderen Richtung zeigen die Leerstellen aber auch eine stabilisierende Wirkung. Keines der B1-Carbide existiert in der vollständig idealen stöchiometrischen Form. Die Stabilität kann außerdem noch von Temperatur und Druck abhängen. So existieren beispielsweise die B1-Carbide von Wolfram und Molybdän nur bei hohen Temperaturen. Die technische Erfahrung zeigt, daß metastabile Phasen durch Methoden wie Schnellabkühlung, Druckerhöhung oder Legierungszusätze stabilisiert werden können.

Die im MoC-System auftretende δ -MoC_{1-x} Phase /21, 22/ sollte im reinen Zustand gute supraleitende Eigenschaften /23, 24, 16, 25/ aufweisen und durch Anwendung von Schnellabschreckverfahren phasenrein herstellbar sein. Im folgenden werden kurz die im Mo-C-System vorliegenden Phasenbeziehungen und Phaseneigenschaften dargestellt.

2.1.1 Molybdän-Kohlenstoff System

Über die Darstellung eines Carbides im System Molybdän-Kohlenstoff wurde erstmals 1893 von Moisson /26/ berichtet. Er erhielt ein Carbid mit weniger als 6 Gewichtsprozent gebundenem Kohlenstoff. Dies entspricht der Zusammensetzung Mo₂C. Weitere Arbeiten von Kieffer /27/ in den Jahren 1930/34 bestätigen dieses Subcarbide und führten in den nächsten 20 Jahren zu dem Ergebnis, daß der Anteil des gebundenen Kohlenstoffs, wenn er 6 Gew.% übersteigt, von der Abkühlgeschwindigkeit abhängig ist.

Bis in die 60-er Jahre wurde vermutet, daß nur ein stabiles Molybdänsubcarbid (Mo_2C) im MoC-System existiert. Es sollte von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt stabil sein. Als weiteres wurde die Existenz eines hexagonalen Defektmonocarbids bei hohen Temperaturen als gesichert angesehen. Aus dieser langsamen und teilweise unsicheren Entwicklung läßt sich die Komplexität der im MoC-System auftretenden Probleme in etwa abschätzen.

Ein wesentlicher Fortschritt gelang erst Rudy /21/, der das von Kieffer und Benesovsky /27/ vorgeschlagene Phasendiagramm durch umfangreiche Röntgen- und Metallographieuntersuchungen verbesserte.

Nach diesen und eigenen Untersuchungen /16, 25/ existieren im MoC-System 5 Phasen. Diese Einlagerungsverbindungen lassen sich der allgemeinen Zusammensetzung Mo_2C , MoC_{1-x} und MoC zuordnen, wobei die Carbide Mo_2C und MoC_{1-x} jeweils in zwei Modifikationen auftreten. Struktur, Zusammensetzung und Existenzbereich dieser Phasen ist in Tab. 2.2 aufgeführt. Das kongruent schmelzende hexagonale Subcarbid β - Mo_2C wandelt sich im festen Zustand in das orthorhombische α - Mo_2C um. Dieses ist als einziges Carbid im MoC-System bei Raumtemperatur phasenrein herstellbar. Das andere noch bei tiefen Temperaturen auftretende primitiv hexagonale Carbid MoC konnte bis jetzt nur im Gleichgewicht mit α - Mo_2C und Kohlenstoff dargestellt werden /29, 16, 25/.

Sowohl das hexagonale α - MoC_{1-x} als auch das kubische δ - MoC_{1-x} sind kongruent schmelzende Defektmonocarbide und existieren nur bei hohen Temperaturen. Letzteres kristallisiert in der B1-Struktur. Unterhalb von 1960°C wandelt sich δ - MoC_{1-x} im festen Zustand in α - MoC_{1-x} und Kohlenstoff um. In Abb. 2.2 ist das Phasendiagramm des Mo-C-Systems nach /21, 25/ wiedergegeben. Die Existenz der kubischen Phase konnte sowohl durch Hochtemperaturanalysen als auch an Übergangsmetall-stabilisierten und schnell abgeschreckten δ - MoC_{1-x} Legierungen nachgewiesen werden /23, 24, 25/.

Eine Herstellung von reinem, einphasigem $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ mit B1-Struktur bei Raumtemperatur ist nach den vorliegenden Untersuchungen nur über Nichtgleichgewichtspräparationsverfahren möglich /21, 23, 24, 25/. Für reines $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ mit B1-Struktur sind trotz großer Leerstellenkonzentration im C-Untergitter ($\geq 20\%$) aufgrund der an Übergangsmetall-stabilisierten Legierungen gemessenen Werte Übergangstemperaturen von $T_c > 14$ K zu erwarten. Damit ist $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ das B1-Carbid mit der höchsten Übergangstemperatur. Tab. 2.3 gibt einen Überblick über das supraleitende Verhalten der verschiedenen Phasen im MoC-System.

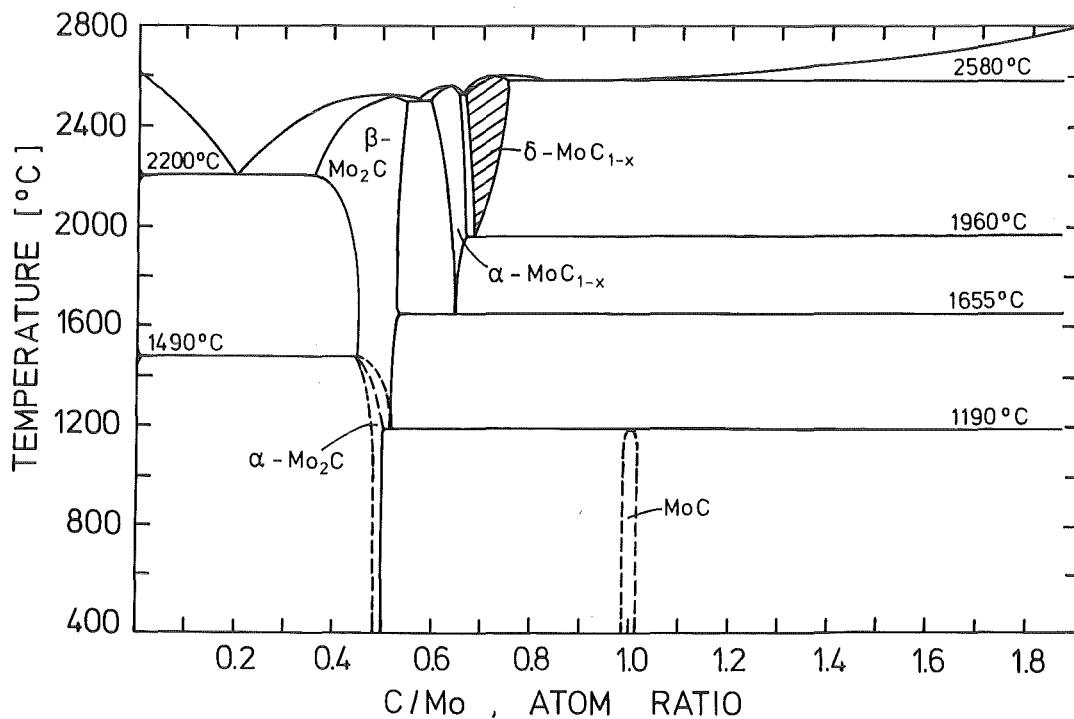


Abb. 2.2 Phasendiagramm des Systems Mo-C.
 Schraffiert ist die kubische Hochtemperaturphase $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ /21, 25/.

Phase	Struktur	C/Mo-Verhältnis	Existenzbereich
$\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$	orthorhombisch Pbcn Nr. 60	0,48 - 0,5	< 1490°C
$\text{MoC}_{1,0}$	hexagonal $\overline{P6}m2$ Nr. 187	1,0	< 1190°C
$\beta\text{-Mo}_2\text{C}$	hexagonal $P6_3/mmc$ Nr. 194	0,35 - 0,52	1190°C - 2522°C
$\alpha\text{-MoC}_{1-x}$	hexagonal $P6_3/mmc$ Nr. 194	0,59 - 0,64	1655°C - 2550°C
$\delta\text{-MoC}_{1-x}$	kubisch Fm3m Nr. 225	0,66 - 0,76	1960°C - 2580°C

Tab. 2.2 Im System Molybdän-Kohlenstoff auftretende Phasen
/21, 29, 16, 25/.

Phase	C/Mo-Verhältnis	Gitterparameter [nm]	Übergangstemperatur T_c [K]
$\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$	0,50	$a_o = 0,4733$ $b_o = 0,6035$ $c_o = 0,5206$	4,05
$\beta\text{-Mo}_2\text{C}$	0,50	$a_o = 0,3012$ $b_o = 0,4745$	2,85
$\alpha\text{-MoC}_{1-x}$	0,64	$a_o = 0,3016$ $b_o = 1,4659$	8,90
$\delta\text{-MoC}_{1-x}$	0,75	$a_o = 0,4296$	14,0 *)
$\text{MoC}_{1,0}$	1,0	$a_o = 0,2904$ $c_o = 0,2821$	< 1,1

*) Extrapolierte Werte aus Messungen an Zr-stabilisiertem $\delta\text{-MoC}_{1-x}$.

Tab. 2.3 Zusammenstellung der an den Phasen im Mo-C System beobachteten Übergangstemperaturen /16, 25/.

2.2 A15-Verbindungen

Die Forschung auf dem Gebiet intermetallischer Verbindungen mit A15-Struktur wird hauptsächlich durch die Suche nach Materialien mit guten supraleitenden Eigenschaften (hohes T_c , H_{c2} und j_c) bestimmt. Noch zu der Zeit als Hardy and Hulm /5/ an der A15-Verbindung V_3Si Supraleitung mit einer Übergangstemperatur von 17,1 K fanden, wurde als typischer Vertreter dieser Struktur eine Modifikation des Wolframs (β -Wolfram) angesehen. Heute wird dieser Strukturtyp durch die Verbindung Cr_3Si charakterisiert. Im Idealfall sind in der intermetallischen Verbindung mit A15-Struktur die beiden beteiligten Atomsorten im Verhältnis 3:1 (A_3B) vorhanden. Dabei bilden die B-Atome ein kubisch raumzentriertes Untergitter und die A-Atome werden in zueinander orthogonaler Kettenform auf den Würfel-
flächen angeordnet. In Abb. 2.4 ist schematisch der Aufbau einer A15-Elementarzelle dargestellt. Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung (A_3B) befinden sich 6A-Atome und 2B-Atome in der Elementarzelle.

Diese Zusammensetzung liegt aber nicht immer innerhalb des Homogenitätsbereiches und häufig wird nur eine unterstöchiometrische A15-Phase gebildet. In diesem Fall werden die überschüssigen A-Atome auf B-Plätzen angeordnet.

Als A-Atome in den über 80 beobachteten binären A15-Phasen treten die Übergangselemente Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo und W in Erscheinung. Als B-Atome kommen sowohl Übergangselemente als auch Hauptgruppenelemente überwiegend der Gruppen III und IV in Frage /30/.

Die A15-Struktur gehört wie die hcp- und fcc-Struktur zu den dicht gepackten Atomanordnungen. Ihr Auftreten in einem System wird mehr durch die Größenverhältnisse von A- zu B-Atom als durch andere atomare oder elektronische Parameter bestimmt. Ihre Bildung wird beobachtet, wenn das Radienverhältnis von A- zu B-Atom etwa zwischen $0,85 < r_A/r_B < 1,11$ liegt. Am wahrscheinlichsten ist ihr Auftreten wenn $r_A/r_B = 0,94$ be-

trägt /31/. Dabei sind die A-Atome auf den Ketten um etwa 10 bis 15% dichter angeordnet als im reinen A-Kristall.

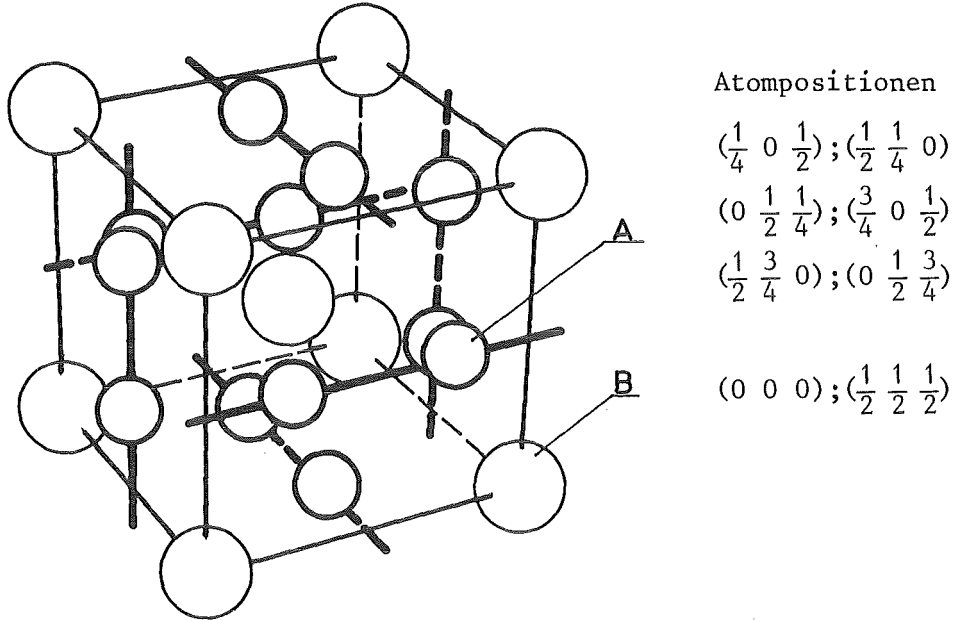


Abb. 2.3 Schematische Darstellung der (β-W) A15-Elementarzelle
 Charakteristisch für diese Struktur sind die drei linearen, orthogonalen und unabhängigen Ketten von A-Atomen auf den Würfel­flächen in den $\langle 1 \ 0 \ 0 \rangle$ Richtungen. Ein A-Atom wird von 2A-Atomen im Abstand $a/2$ und von 4B-Atomen im Abstand $\sqrt{5}/4 a$ und von 8A-Atomen im Abstand $\sqrt{6}/4 a$ umgeben. Ein B-Atom ist von 12 A-Atomen im Abstand $\sqrt{5}/4 a$ umgeben. Die Gitterkonstante der A15-Struktur läßt sich über die Atomradien (Gellerradien) /32/ der A- und B-Komponente zu $a = 4/\sqrt{5} (r_{GA} + r_{GB})$ abschätzen.

Für das Erreichen hoher Übergangstemperaturen muß gewährleistet sein, daß die A-Ketten möglichst ungestört ausgebildet sind und daß die Zusammensetzung möglichst genau das Verhältnis 3:1 erreicht. Dabei hängt die Forderung nach exakter stöchiometrischer Zusammensetzung im wesentlichen von der Stabilität der A15-Phase bezüglich ihrer Nachbarphasen ab.

Weiterhin ist für das Auftreten hoher Übergangstemperaturen eine günstige elektronische Struktur von Bedeutung. Sie hängt bei einfachster Betrachtung wesentlich von der Gesamtzahl der in der Elementarzelle vorhandenen Elektronen ab. Empirisch wird dieser Einfluß der Valenzelektronen durch die Matthias-Regel /6/ beschrieben. Eine maximale Übergangstemperatur wird für die A15-Verbindungen bei einer Valenzelektronenkonzentration pro Atom von 4,75 e/a bzw. 6,7 e/a erwartet.

Diese empirische Beobachtung legt eine Unterteilung der A15-Verbindungen in 2 Gruppen basierend auf der Herkunft des B-Elementes nahe. In der 1. Gruppe ist das B-Element ein Hauptgruppenelement (z.B. Al, Ga, Ge, Si, Sn) und ein maximaler T_c -Wert tritt auf, wenn das e/a-Verhältnis den Wert 4,75 annimmt. In der anderen Gruppe gehört sowohl das A- als auch das B-Atom (z.B. Ir, Os, Pt, Rh) den Übergangselementen an.

Von Müller /33/ wurde zur Unterscheidung dieser Gruppen die Bezeichnung "typische" bzw. "atypische" A15-Verbindungen angewendet. Mit ihr soll auf die unterschiedliche elektronische Struktur und das darauf beruhende unterschiedliche supraleitende Verhalten hingewiesen werden, denn die A15-Verbindungen, die als B-Komponente ein Hauptgruppenelement enthalten, reagieren wesentlich stärker auf Änderungen in der chemischen Zusammensetzung oder der strukturellen Ordnung als jene der zweiten Gruppe.

Im Gegensatz zu den Einlagerungsverbindungen haben die Atome bei den A15-Verbindungen ungefähr die gleiche Größe und somit kann hier ein A-Atom auch leicht einen B-Platz oder umgekehrt besetzen. Bei den nicht stöchiometrisch vorliegenden A15-Verbindungen ist demnach mit keiner Bildung von Defektstrukturen über Leerstellen zum Konzentrationsausgleich wie bei den Carbiden in einem Untergitter zu rechnen,

Die Fehlbesetzung von Gitterplätzen kann bei den A15-Verbindungen nicht nur durch eine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung sondern auch durch andere Störungen (eingefrorener Hochtemperaturzustand, Strahlenschäden) hervorgerufen werden. Erfasst wird diese Abweichung vom Idealzustand durch den Bragg-Williams-Fernordnungsparameter S_a bzw. S_b für die Ketten- bzw. bcc-Plätze.

Die Übergangstemperatur der A15-Verbindungen steigt sowohl bei Annäherung an die ideale Zusammensetzung als auch bei höherem Fernordnungsgrad an /30, 33/. Sofern die Aktivierungsenergie in metastabilen Systemen für Ordnungsvorgänge unter derjenigen für die Ausscheidungsbildung liegt, läßt sich über Tieftemperaturglühungen der Ordnungsgrad erhöhen, wie es von Flükiger /9, 34/ an einer Nb₃Ga-Legierung gezeigt wurde. Eine Erhöhung der Ordnung führt bei sonst gleicher Stöchiometrie jedenfalls bei den A15-Verbindungen der ersten Gruppe immer zu höheren Übergangstemperaturen /30, 33/. Für die zweite Gruppe existieren auch gegenteilige Ergebnisse wie im System Nb-Ir /35/.

In jedem binären System, in dem eine A15-Phase existiert, folgt diese direkt auf den bcc-Mischkristall der A-Komponente. Dabei unterscheiden sich die A15-Phasen der ersten Gruppe ($T_{1-x}B_x$) und der zweiten Gruppe ($T_{1-x}T_x$) teilweise in der Lage ihrer Homogenitätsbereiche. Für die $T_{1-x}T_x$ -Verbindungen ist die Wahrscheinlichkeit größer, daß sie weiter von der idealen A₃B-Zusammensetzung entfernt auftreten. Diese Eigenschaft wird von Müller /33/ dem stärker durch die elektronische Struktur kontrollierten Aufbau dieser A15-Phasen zugeschrieben.

Typisch für die T-B-Verbindungen mit A15-Struktur ist, daß sie bei hohen Temperaturen eher als bei tieferen nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung existieren. Demgegenüber sind die Phasengrenzen der T-T-Verbindungen wesentlich weniger temperaturabhängig. Sie treten aber häufig nur in einem Temperaturintervall auf (Mo₃Pt). Dieses Verhalten läßt sich auf den Einfluß der d-Elektronen sowohl von den Ketten- als auch Würfelatomen zurückführen /33/.

Sehr häufig folgt auf die A15-Phase eine Phase mit tetragonaler Struktur. Im allgemeinen ist das eine σ -Phase (Nb-Al, Nb-Ir) oder eine Phase vom W₅Si₃-Typ (Nb-Ga, Nb-Ge), wobei letztere in der Regel wesentlich stabiler als die σ -Phasen sind. Direkt sichtbar ist diese Stabilität an den relativ hohen Schmelzpunkten. A15-Verbindungen und tetragonale Phase stellen in diesen Systemen keine konkurrierenden Phasen im kristallographischen Sinn dar. Thermodynamisch bedingt führt eine stabiler werdende tetragonale Phase, wie im folgenden veranschaulicht, zu einer Einengung des Homogenitätsbereiches der stabilen A15-Phase und dessen Verschiebung zu niedrigeren B-Konzentrationen.

Als konkurrierende Phase kann eher die Verbindung vom Ti_3P -Typ wie z.B. Nb_3Si angesehen werden, denn die empirischen Regeln, welche als Kriterien zur Bildung von A15- bzw. Ti_3P -Struktur dienen, zeigen eine gewisse Überlappung. Nach den Radienverhältnissen tritt die A15-Struktur zwischen $0,85 < r_A/r_B < 1,11$ und die Ti_3P -Phase zwischen $1,07 < r_A/r_B < 1,30$ auf. Auch die erlaubten Bereiche der Elektronegativitäten als Kriterium zur Phasenbildung überschneiden sich (A15: klein; Ti_3P : groß).

Die benachbarte tetragonale Phase bestimmt lediglich, ob und bei welcher Zusammensetzung die A15-Phase auftreten kann. Festgelegt wird die Lage des A15-Homogenitätsbereiches durch die freien Bildungsenthalpien $\Delta G(x)$ der beteiligten Phasen. Abb. 2.4 zeigt schematisch ein binäres System mit den freien Enthalpiekurven der Phasen α -Nb, A15 und Nb_5X_3 für eine konstante

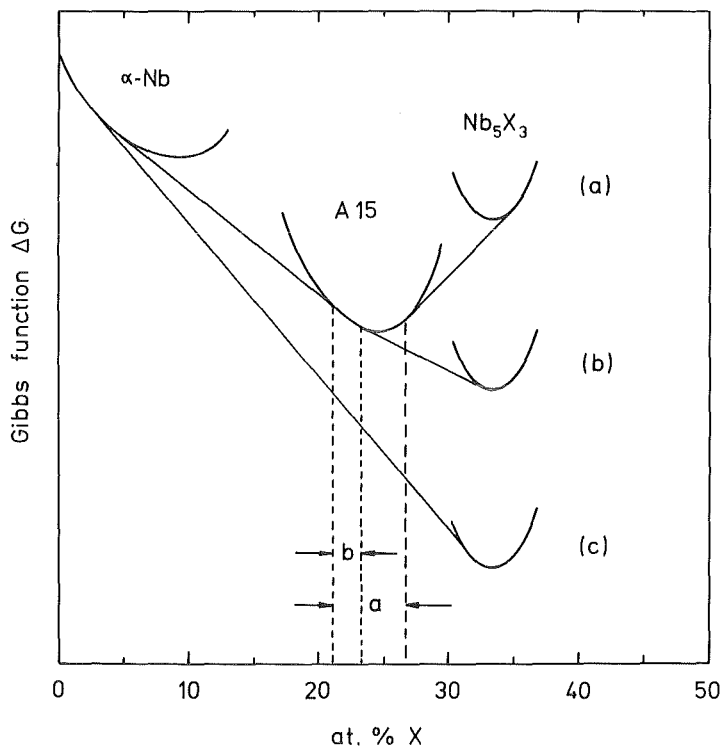


Abb. 2.4 Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Zusammensetzung der A_3B -Phase und der freien Energie in einem hypothetischen NbX -System /30/.

Temperatur. Die Lage der Einphasengebiete der A15-Phase in Abhängigkeit von der Stabilität der Nb_5X_3 -Phase wurde über die Tangentenmethode eingezeichnet und veranschaulicht den Übergang von stabiler A15-Phase zur völlig instabilen A15-Phase. Bei Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpien läßt sich das gewohnte T-x Phasendiagramm darstellen.

Im folgenden werden kurz die vier ausgewählten A15-Verbindungen einschließlich ihrer bis jetzt bekannten Eigenschaften und Phasendiagramme dargestellt.

2.2.1 Das System Nb-Ga

Die ersten Untersuchungen zur Aufstellung des Niob-Gallium Phasendiagramms gehen auf das Jahr 1958 zurück. Damals berichtet Wood /36/, daß die Verbindung Nb_3Ga mit A15-Struktur bei $T_c = 14,5$ K supraleitend wird. Baron et.al. /37/ führten als eine der wenigen am gesamten NbGa-System Untersuchungen durch. Sie identifizierten die nächste Ga-reichere Phase und schreiben ihr die Formel Nb_5Ga_3 zu. Auch die Ga-reichste Phase $NbGa_3$ wurde von ihnen bestimmt. Oden und Siemens berichteten über zwei weitere Phasen /38/. Weitere Untersuchungen /39, 40, 41, 42, 43/ festigten diese Ergebnisse und heute wird davon ausgegangen, daß im NbGa-System 5 intermetallische Phasen (Nb_3Ga , Nb_5Ga_3 , Nb_5Ga_4 , Nb_4Ga_5 und $NbGa_3$) existieren. Von ihnen werden außer Nb_5Ga_3 (kongruent schmelzend) alle anderen NbGa-Phasen peritektisch gebildet (Abb. 2.5).

Wesentlich besser als der Ga-reiche Teil ist der Nb-reiche Bereich des Phasendiagramms mit den Einphasengebieten von $\alpha-Nb$, Nb_3Ga und Nb_5Ga_3 untersucht worden.

Nach Ashby /41/ steigt die Löslichkeit von Ga in $\alpha-Nb$ mit zunehmender Temperatur an und sie erreicht ihr Maximum mit ungefähr 19 at.% bei der peritektischen Temperatur der A15-Phase von 1860°C. Die peritektisch gebildete A15-Phase wird durch die stabile kongruent schmelzende Nb_5Ga_3 -Phase zur unterstöchiometrischen Zusammensetzung hin verschoben. Sta-

bil ist die A15-Phase nur bei einer Ga-Konzentration von etwa 19,5 bis 20,5 at.% /44, 45/. Die maximale Ga-Löslichkeit in der Nb_3Ga -Phase wird bei der eutektischen Temperatur von etwa $1740^\circ C$ erreicht /44/. Die peritektische Zersetzung der A15-Phase in $\alpha-Nb$ + Schmelze erfolgt nach /44/ bei etwa 21 at.% Ga. Die charakteristischen Eigenschaften dieser Phasen sind in Tab. 2.5 aufgeführt.

Das supraleitende Verhalten der A15-Phase Nb_3Ga wird nur in wenigen Arbeiten dargestellt, und eine Gegenüberstellung von Konstitution und Supraleitung erfolgt recht selten. Nach diesen Untersuchungen soll die Übergangstemperatur von Proben im Gleichgewicht, das durch eine Wärmebehandlung zwischen 1100 und $1500^\circ C$ eingestellt wurde, zwischen ~ 10 und $\sim 14,5$ K liegen /36, 42, 45/. Höhere Übergangstemperaturen lassen sich nur erreichen, wenn eine Zusammensetzung der A15-Phase mit mehr als etwa 21 at.% Ga stabilisiert werden kann.

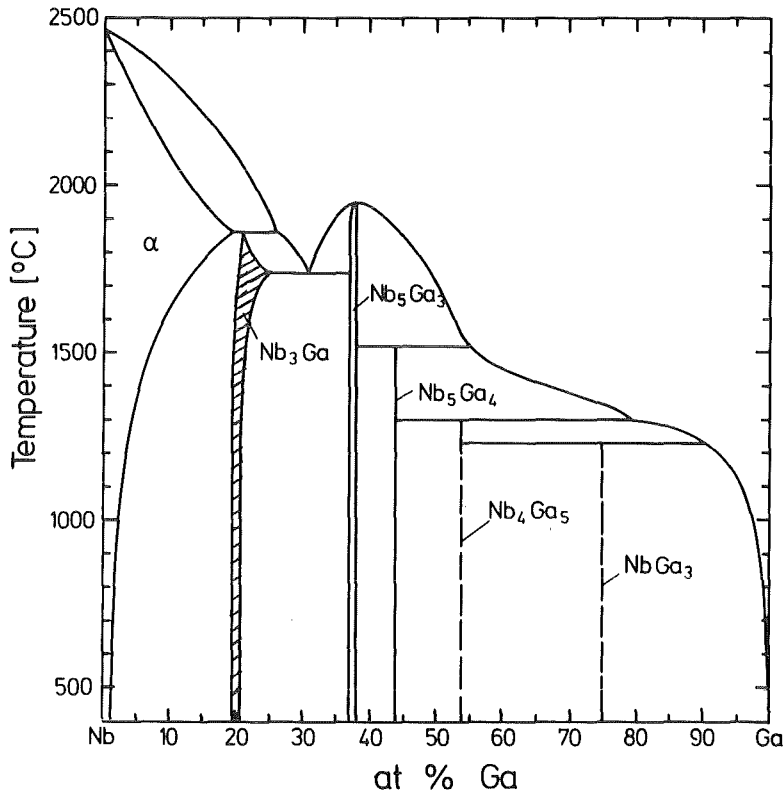


Abb. 2.5 Phasendiagramm des Systems Nb-Ga nach Jorda /44/ und Aker /45/. Schraffiert ist die A15-Phase Nb_3Ga .

Phase	Struktur	Gitterkonstante [nm]	Schmelzpunkt [°C]	Konzentration at.% Ga
Nb	W (A2) kubisch	$a_o = 0,3293-$	2468	0
α -Nb	I m 3 m	$-0,3289$		19 bei 1860°C ^{*)}
Nb ₃ Ga	Cr ₃ Si (A15) kubisch	$a_o = 0,5181-$	1860	19,5 - 24,0
	P m 3 n	$-0,5168$	peritektisch schmelzend	(1740°C) ^{*)}
Nb ₅ Ga ₃	W ₅ Si ₃ tetragonal	$a_o = 1,0306$ $c_o = 0,5070$	1950	36,8 - 39,3
	I4/mcm		kongruent schmelzend	
Nb ₅ Ga ₄	hexagonal	$a_o = 0,7963$ $c_o = 0,5441$	1540	44
			peritektisch schmelzend	
Nb ₄ Ga ₅	-	-	1300	55
			peritektisch schmelzend	
NbGa ₃	Ti ₃ Al tetragonal	$a_o = 0,3803$ $c_o = 0,8731$	1230	75
	I4/mmm		peritektisch schmelzend	
Ga	orthorhombisch Abma	$a_o = 0,4524$ $b_o = 0,4523$ $c_o = 0,7661$	29,8	100

*) Temperatur der maximalen Löslichkeit

Tab. 2.4 Eigenschaften der im System Nb-Ga auftretenden Phasen /37, 40, 44, 45, 60/.

Dies wurde erstmals von Webb /42/ durch schnelles Abschrecken von Nb₃Ga-Proben auf einer kalten Kupferfläche oder im Galliumbad bei Raumtemperatur untersucht. Er konnte mit diesem Verfahren T_c-Werte von etwa 17 K erreichen. Eine anschließende Wärmebehandlung bei tiefen Temperaturen führt für Proben, die von oberhalb der Solidus-Temperatur aus abgeschreckt wurden, zu Übergangstemperaturen von T_c ~ 20,3 K.

Flükiger /9/ verbesserte die Abkühlbedingungen durch den Einsatz eines Argon-Jets und konnte den durch die Wärmebehandlung erfolgten T_c -Anstieg auf $T_c = 20,7$ K mit einem Ordnungsvorgang (Long-Range-Ordering) korrelieren. Außer einer Verfeinerung der vorliegenden Ergebnisse aus der Phase Nb_3Ga diente diese A15-Verbindung auch als Testsubstanz für das speziell zum ultraschnellen Abschrecken von festen Proben entwickelte Verfahren. Damit sollte auch nachgeprüft werden, ob durch dieses Verfahren ungünstige Effekte erzeugt werden.

2.2.2 Das System Nb-Ge

Die A15-Phase Nb_3Ge stellt die Verbindung mit der höchsten heute bekannten Übergangstemperatur von ~ 23 K dar /10, 46/. Dieser T_c -Wert, der an dünnen Schichten gemessen wurde, ist über konventionelle pulvermetallurgische Verfahren nicht erreichbar. Mit diesen Verfahren sind nur Übergangstemperaturen von ~ 6 K erzielbar. Zurückführen läßt sich dieser Unterschied auf die Konstitution und auf spezielle Eigenschaften der metastabilen Nb_3Ge -Phase.

Die ersten Untersuchungen am NbGe-System gehen auf Hardy und Hulm /47/ zurück, aber erst Carpenter /48/ konnte die Existenz der A15-Phase im NbGe-System nachweisen. Die erste zusammenhängende Untersuchung des NbGe-Systems stammt von Pan et.al. /49/. Sie geben an, daß 4 intermetallische Phasen in diesem System auftreten. Von Jorda /50/ wird dagegen nur die Existenz der 3 Phasen Nb_3Ge , Nb_5Ge_3 und $NbGe_2$ bestätigt, wie im Phasendiagramm (Abb. 2.6) dargestellt. Nach diesen Untersuchungen wird nur die A15-Phase Nb_3Ge peritektisch über die Reaktion $\alpha-Nb + \text{Schmelze} \rightarrow A15$ gebildet. Die beiden anderen Ge-reichen Phasen schmelzen kongruent. Tab. 2.6 gibt einen Überblick über die Phasen im NbGe-System und ihre charakteristischen Eigenschaften.

Die stabilste und direkt auf die A15-Phase folgende intermetallische Verbindung ist Nb_5Ge_3 mit einem Schmelzpunkt von etwa $2180^\circ C$. Sie bewirkt wegen ihrer großen Stabilität, daß die A15-Phase zu noch größeren Nb-Konzentrationen verschoben wird als im NbGa-System und daß ihr metastabiler Charakter noch ausgeprägter ist. Heute wird vermutet, daß un-

ter den metastabilen Hochtemperatursupraleitern mit A15-Struktur Nb_3Ge unter Umständen die stöchiometrische Zusammensetzung auch bei hohen Temperaturen nicht annimmt.

Wegen der hohen Umwandlungsgeschwindigkeit von Ge-reicher A15-Phase in Ge-armes Nb_3Ge und tetragonales Nb_5Ge_3 wurden die anfänglich angewendeten pulver- und schmelzmetallurgischen Präparationsverfahren nicht weiterverfolgt. So basieren die Untersuchungen zur Supraleitung an Ge-reichem A15-Material auf rasch kondensierten dünnen Schichten.

Diese Präparationsverfahren für Nb_3Ge wurden angewendet, nachdem Matthias et.al. /51/ durch Splat-Cooling-Versuche nachgewiesen hatte, daß die A15-Phase Nb_3Ge die Reihe der A15-Verbindungen mit hohem T_c , wie nach seiner empirischen Regel zu erwarten wäre, fortsetzt. Seine

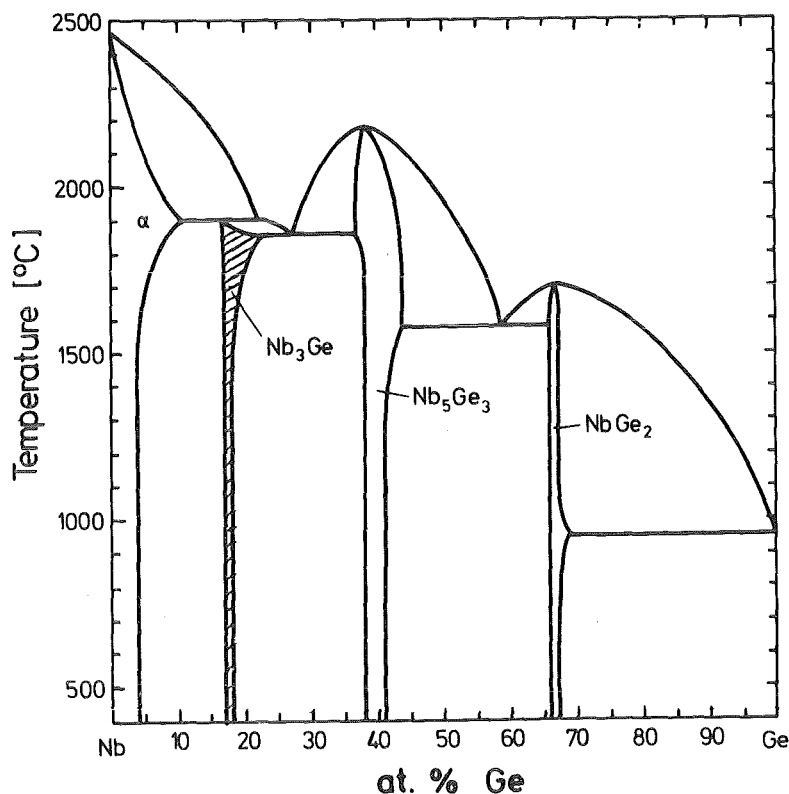


Abb. 2.6 Phasendiagramm des Systems Nb-Ge nach Daten von Jorda /50/ und Aker /45/. Das zur Nb-reichen Seite hin verschobene Nb_3Ge -Einphasengebiet wurde zur Hervorhebung schraffiert.

schnell aus der Schmelze abgeschreckten Proben wiesen Übergangstemperaturen bis ~ 16 K bei einer Übergangsbreite von $\Delta T_c \approx 10$ K auf. Die Übergangsbreite deutet auf ein stark inhomogenes Material hin. Im Gegensatz dazu konnten Savitsky et.al. /52/ direkt an aus der Schmelze abgeschreckten Proben keine höhere Übergangstemperatur messen als dem Gleichgewichtswert von ~ 6 K. Die Schnellabschreckversuche aus der Schmelze für Nb_3Ge führten, wie es bei peritektisch gebildeten Phasen mit komplizierter Struktur zu erwarten ist, zur Mehrphasigkeit und zu starken Inhomogenitäten.

Jorda /50/ schließt aus Argon-Jet-Abkühlversuchen an festen Proben, daß die zur Stabilisierung der A15-Phase mit einem hohen Ge-Anteil (>20 at.%) notwendigen Abkühlgeschwindigkeiten größer als 10^4 K/sec sein müssen,

Phase	Struktur	Gitterkonstante [nm]	Schmelzpunkt [°C]	Konzentration at.% Ge
Nb	W (A2) kubisch	$a_o = 0,3300-$	2468	0
α -Nb	I m 3 m	$-0,3294$		4 - 11,5 (1900°C)*)
Nb_3Ge	Cr_3Si (A15) kubisch	$a_o = 0,5173-$	1900	17,5 - 23,5 (1865°C)*)
	F m 3 n	$-0,5156$	peritektisch schmelzend	
Nb_5Ge_3	W_5Si_3 (D8 _m) tetragonal	$a_o = 1.0165$ $c_o = 0,5158$	2180	38 - 44
	I4/mcm		kongruent schmelzend	
$NbGe_2$	$CrSi_2$ hexagonal (P6 ₂ 22)	$a_o = 0,4967$ $c_o = 0,6784$	1680	~ 66
			kongruent schmelzend	
Ge	Diamant(A4) kubisch	$a_o = 0.5631$	937,4	100
	F d 3 m			

*) Temperatur der maximalen Löslichkeit

Tab. 2.5 Eigenschaften der Phasen im System Nb-Ge.

In der Literatur /49/ wird noch darauf verwiesen, daß sich Nb_5Ge_3 in Anwesenheit von Kohlenstoff oder Sauerstoff auch mit einer Mn_5Si_3 -Struktur ($a_o = 0,771$ nm, $c_o = 0,537$ nm) bilden kann.

wenn die Ausscheidung von Ge aus der Nb_3Ge -Phase unterdrückt werden soll. Flükiger gibt an, daß er mit einem Ar-Jet an dünnen Nb_3Ge -Proben nur Übergangstemperaturen von 9 K erzielen konnte /53/.

Die gesamte Entwicklung auf dem Gebiet Nb_3Ge mit A15-Struktur und hohen Übergangstemperaturen zeigt, daß dessen Herstellung in bulk-Form nur möglich ist, wenn extreme Nichtgleichgewichtsverfahren zur Stabilisierung des metastabilen Hochtemperaturzustandes eingesetzt werden. Weiterhin deuten die Ergebnisse an, daß sich bei Anwendung von Schnellabschreckverfahren befriedigende Resultate nur erzielen lassen, wenn feste Proben abgeschreckt werden.

2.2.3 Das System Nb-Ir

Im Gegensatz zu den beiden Verbindungen Nb_3Ga und Nb_3Ge gehört bei Nb_3Ir die B-Komponente zu den Übergangsmetallen. Die Phase Nb_3Ir , ein Vertreter der atypischen A15-Verbindungen, schmilzt kongruent /54/ und existiert über den gesamten Temperaturbereich. Damit sollte diese A15-Phase geeignet sein, um die Einflüsse von Glüh- und Abschreckverfahren auf Struktur und Übergangstemperatur zu untersuchen.

Das heute gebräuchliche NbIr-Phasendiagramm geht im wesentlichen auf Konstitutionsuntersuchungen von Giessen et.al. /54/ zurück. Sie geben an, daß 5 intermetallische Verbindungen auftreten (Abb. 2.7), wobei auf der Nb-reichen Seite des Phasendiagramms die beiden Phasen Nb_3Ir und Nb_2Ir liegen.

Die tetragonale Verbindung Nb_2Ir gehört zu den σ -Phasen und weist eine geringere Stabilität als die A15-Phase Nb_3Ir auf. Damit kann die A15-Phase sowohl unter- als auch überstöchiometrisch existieren. Ihr Homogenitätsbereich erstreckt sich von etwa 21 bis 29 at.% Ir und ist nahezu temperaturunabhängig. Die kongruent schmelzende Zusammensetzung liegt bei ungefähr 25 at.% Ir.

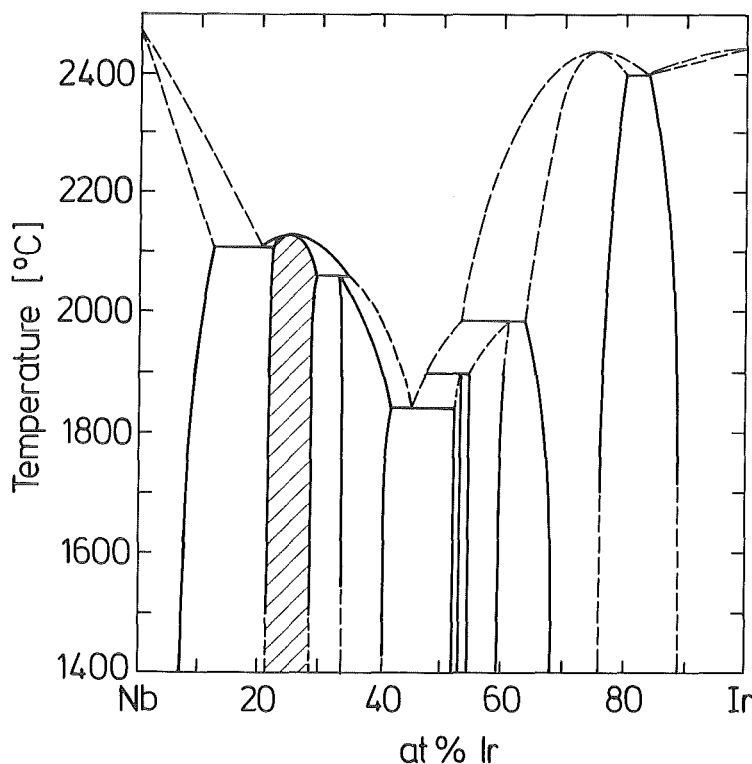


Abb. 2.7 Phasendiagramm des Systems Nb-Ir nach Giessen et al. /54/. Durch Schraffur wurde die kongruent schmelzende A15-Phase hervorgehoben.

Die Übergangstemperatur wird mit ungefähr 1,7 bis 2 K /53, 35, 55/ für stöchiometrisches Nb₃Ir angegeben und steigt bei zunehmender Ir-Konzentration leicht über den ganzen Homogenitätsbereich an. In diesem Verhalten unterscheidet sich Nb₃Ir von A15-Verbindungen, bei denen die B-Komponente ein Hauptgruppenelement ist. Für diese (z.B. V₃Ga) nimmt die Übergangstemperatur bei der idealen Zusammensetzung ihr Maximum an /56/, auch wenn sie noch überstöchiometrisch existieren.

Die Übergangstemperatur sollte auch bei dieser A15-Verbindung mit niedrigem T_c-Wert von der Ordnung der A- und B-Atome abhängig sein. Untersuchungen an Nb₃X-Verbindungen mit hohem T_c (z.B. Nb₃Al, Nb₃Sn, /56, 57/) lassen einen Rückgang der Übergangstemperatur bei kleiner werdender Ordnung erwarten. Dagegen beobachtete Meyer /35/ an bestrahl-

ten und leicht gestörten Nb₃Ir-Proben einen Anstieg der Übergangstemperatur mit abnehmender Ordnung.

Die Ordnung, die durch den Bragg-Williams-Fernordnungsparameter zu beschreiben ist /58/, sollte durch die Glühtemperatur und das Abkühlverfahren beeinflussbar sein. Von Giessen /54/ wird die Ansicht vertre-

Phase	Struktur	Gitterkonstante [nm]	Schmelzpunkt [°C]	Konzentration at.% Ir
Nb	W (A2) kubisch	$a_o = 0,3301-$	2468	0
α -Nb	I m 3 m	$-0,3273$		12 bei 2110°C ^{*)}
Nb ₃ Ir	Cr ₃ Si (A15) kubisch	$a_o = 0,5142-$	2125	21,5 - 28,5
	P m 3 m	$-0,5125$	kongruent schmelzend	
σ (Nb ₂ Ir)	σ FeCr tetragonal	$a_o = 0,9892-$ $-0,9842$	2060	33,5 - 40,5
	P4 ₂ /mm	$c_o = 0,5072-$ $-0,5045$	peritektisch schmelzend	
α_1 (Nb ₄₈ Ir ₅₂)	CuAu tetragonal	$a_o = 0,4031-$ $-0,4027$	~ 1900	52 - 53
	P4/mmm	$c_o = 0,3861-$ $-0,3863$	peritektisch schmelzend	
α_2 (Nb ₂ Ir ₃)	α_1 (TaRh) orthorhombisch	$a_o = 0,2823$ $b_o = 0,4818$	~ 1985	54,5 - 59,5
	P m c n	$c_o = 1,3619$	peritektisch schmelzend	
NbIr ₃	AuCu ₃ kubisch	$a_o = 0,3918-$	~ 2435	67,5 - 76
	P m 3 m	$-0,3886$	kongruent schmelzend	
α -Ir	Cu (A1) kubisch	$a_o = 0,3862-$		89 bei 2400°C ^{*)}
Ir	F m 3 m	$-0,3839$	2454	100

^{*)}Temperatur der maximalen Löslichkeit

Tab. 2.6 Eigenschaften der im Nb-Ir System auftretenden Phasen /54, 59, 61, 62/.

ten, daß Nb_3Ir auch bei hohen Temperaturen gut geordnet sei, wogegen Reuth /58/ Ordnungsvorgänge der A- und B-Atome beobachtet. Er gibt einen maximalen Ordnungsparameter von $S = 0,95$ für bei tieferen Temperaturen geglühtes $\text{Nb}_{75}\text{Ir}_{25}$ an. Dagegen schreibt Flükiger /53/ $\text{Nb}_{75}\text{Ir}_{25}$, das bei 2000°C geglüht wurde, eine vollständige Ordnung mit $S = 1,0$ zu.

Die mit verschiedenen Abkühlverfahren geplanten Abschreckversuche sollen außer zum Test der Abkühlmethoden auch zur Klärung dieser unterschiedlichen Ergebnisse beitragen, die mittels unterschiedlicher Präparationstechniken erzielt werden.

2.2.4 Das System Mo-Pt

Das Phasendiagramm des Systems MoPt unterscheidet sich in wesentlichen Punkten von den bisher dargestellten Systemen (Nb-Ga, Nb-Ge und Nb-Ir) mit A15-Phasen.

Die erste ausführliche Arbeit am MoPt-System geht auf Rooksby und Lewis /63/ zurück. Sie stellten eine Phase mit A15-Struktur $a_0 = 0,4987$ nm fest und vermuteten, daß sie nahe bei 25 at.% Pt existiert. Genauere Untersuchungen von Ocken und Vucht /64/ ergaben, daß die A15-Phase Mo_3Pt nur in einem Temperaturbereich von etwa 1300 bis 1800°C und in stark unterstöchiometrischer Zusammensetzung gebildet wird.

Flükiger /65/ bestätigte die peritektoid gebildete A15-Phase Mo_3Pt und schreibt ihr einen engen Homogenitätsbereich bei etwa 18 bis 19 at.% Pt zu.

Das heute gebräuchliche Phasendiagramm (Abb. 2.8) weist 5 intermetallische Phasen aus. Von diesen steht nur eine Verbindung in Kontakt mit der Schmelze. Diese Phase mit hexagonaler Gitterstruktur und der ungefähren Zusammensetzung Mo_3Pt_2 folgt direkt auf die A15-Phase, und es tritt keine Phase mit tetragonaler Struktur wie in den Systemen NbGa, NbGe oder NbIr auf. Müller /33/ schreibt diesen Unterschied in Lage und Struktur der auftretenden Phasen den d-Elektronen von Molybdän und Platin zu.

Sowohl Flükiger /65/ als auch Ocken /64/ geben an, daß Mo_3Pt_2 bei hohen Temperaturen in einer ungeordneten hcp-Struktur (HT- Mo_3Pt_2) auftritt und bei tieferen Temperaturen (LT- Mo_3Pt_2) ordnet. Für Pt-armes Mo_3Pt_2 liegt diese Umwandlungstemperatur über der eutektoiden Temperatur der A15-Phase. Die Nachbarphasen von Mo_3Pt sind $\alpha\text{-Mo}$ und LT- Mo_3Pt_2 . Eine Zusammenstellung der auftretenden Phasen und ihrer charakteristischen Größen wird in Tab. 2.7 angegeben.

Von Sadagopan et.al. /66/ wird für Mo_3Pt mit A15-Struktur eine Übergangstemperatur von $T_c = 8.8$ K angegeben. Ocken und Vucht /64/ schreiben der Phase Mo_3Pt eine von der Glüh Temperatur abhängige Übergangstemperatur zwischen 4,3 und 5,6 K zu. Sie führen diese Abhängigkeit auf eine temperaturabhängige Pt-Löslichkeit in der A15-Phase zurück. Dagegen geben sowohl Blaugher et al. /67/ als auch Flükiger et al. /68/ eine Übergangstemperatur von $T_c \sim 4,6$ K für Mo_3Pt an. Nach /68/ sind die höheren Übergangstemperaturen der LT- Mo_3Pt_2 zuzuordnen.

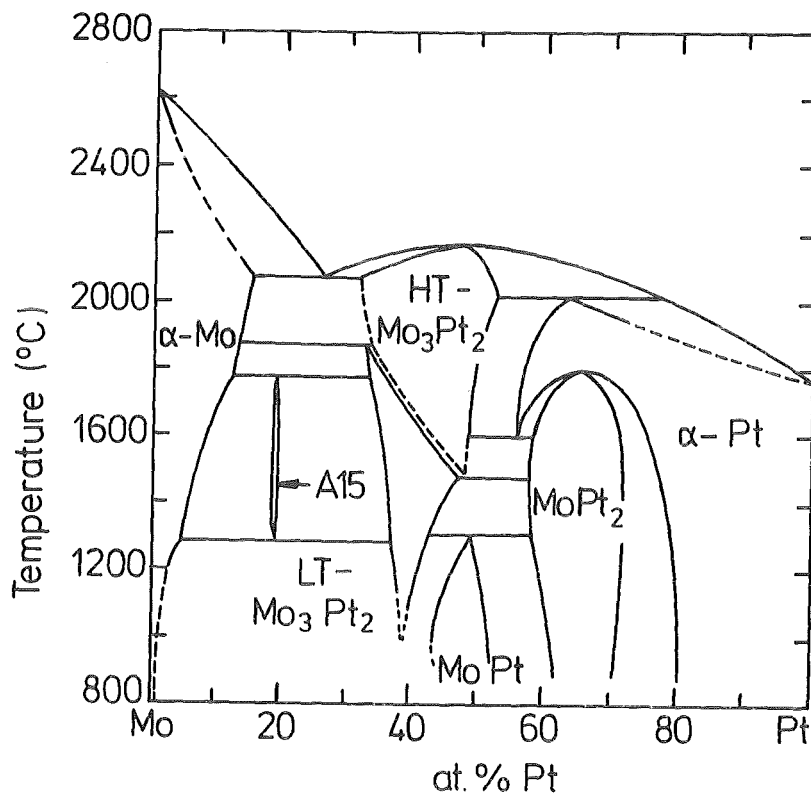


Abb.2.8. Phasendiagramm des Systems Mo-Pt nach Brewer /70/

Phase	Struktur	Gitterkonstante nm	Schmelzpunkt °C	Konzentration at.% Pt
Mo	W (A2) kubisch	$a_o = 0,3147$	2610	15
α -Mo	I m 3 m			(2080°C) ^{*)}
Mo ₃ Pt	Cr ₃ Si (A15) kubisch P m 3 n	$a_o = 0,4988$	1280 - 1780 peritektoid	18,0 - 19,0
HT-Mo ₃ Pt ₂	Mg (hcp) hexagonal ungeordnet	$a_o = 0,2820$ $c_o = 0,4526$	1475 - 2175 kongruent schmelzend	31 - 54
LT-Mo ₃ Pt ₂	Ni ₃ Sn (hp8) hexagonal geordnet	$a_o = 0,5640$ $c_o = 0,4526$	1880- < 1200 peritektoid	31,5 - 45
MoPt	β' -AuCd orthorhombisch	$a_o = 0,447$ $b_o = 0,274$ $c_o = 0,489$	1300- < 1000 peritektoid	43 - 53
MoPt ₂	MoPt ₂ orthorhombisch	$a_o = 0,2748$ $b_o = 0,8238$ $c_o = 0,3915$	1800- < 1000 peritektoid	58 - 72
α -Pt	Cu (A1) kubisch	$a_o = 0,3913$	bei 2020 peritektoid	73,6 56 - 100
Pt	F m 3 m	$a_o = 0,3924$	1769	100

^{*)} Temperatur bei maximaler Löslichkeit

Tab. 2.7 Phasen im System Mo-Pt /60, 64, 65, 70/.

Van Reuth und Waterstrat /58/ vertreten die Ansicht, daß der Ordnungsparameter bei Mo₃Pt sowohl von der Glüh-temperatur als auch von der Abschreckgeschwindigkeit abhängig ist und sich in unterschiedlichen Übergangstemperaturen bemerkbar macht. Flükiger et al. /68,69/ fanden keine Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Ordnungsparameter bei Mo₃Pt. Die Schnellabschreckversuche am MoPt-System nahe der A15-Phase sollen mit weiteren Informationen sowohl zur Konstitution und Supraleitung als auch zur Abschätzung optimaler Versuchsparameter bei den Abkühl-experimenten beitragen.

3. MATERIALPRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG

3.1 Materialpräparation

Allgemein existieren die verschiedensten Verfahren zur Herstellung von Ausgangslegierungen intermetallischer Phasen und Verbindungen. Diese reichen von der reinen Sintertechnik unter Schutzgas bis hin zur Schmelztechnik im Hochvakuum. Die Methode, die angewendet wird, muß in jedem Fall auf die jeweiligen Ausgangskomponenten abgestimmt sein.

Die für diese Untersuchung benötigten Ausgangsproben von 2 bis 20 g wurden aus den in Tab. 2.1 aufgeführten Ausgangsmaterialien hergestellt, wobei die Probezusammensetzung durch anteilmäßiges Zusammenmischen der hochreinen Ausgangskomponenten eingestellt wurde. Durch Kaltpressen in Stahlmatrizen wurden aus diesen Pulvergemischen zylindrische Formkörper unterschiedlicher Stabilität bedingt durch die Pulvereigenschaften hergestellt.

Teilweise wurden diese Pulverpreßlinge erst nach einem Glüh- oder Sintervorgang im Lichtbogenofen aufgeschmolzen. Durch die Glühung unter Vakuum bei Temperaturen bis 1000°C sollte eine zusätzliche Reinigung des Materials bezüglich leicht flüchtiger Komponenten erreicht werden. Dagegen sollten Sintertemperaturen oberhalb von 1000°C hauptsächlich eine Kompaktierung der Pulverpreßlinge und damit eine Verminderung von Abdampfverlusten beim anschließenden Schmelzvorgang bewirken. Für Nb-Ga und Nb-Ge müssen diese Sintervorgänge unter Schutzgasatmosphäre erfolgen.

Der Schmelzvorgang, mit dem die primären Ausgangslegierungen für die Abschreckversuche hergestellt wurden, erfolgte in einem Lichtbogenofen unter Zr-geteilter Argonatmosphäre. Der Gasdruck in der bei niederen Temperaturen ausheizbaren Schmelzkammer lag je nach Legierung zwischen 0,2 und 1 bar.

Als nachteilig bei diesem Schmelzverfahren mit nichtkontaminierender wassergekühlter Wolframelektrode wirkt sich der große Temperaturgradient zwischen Oberseite und Unterseite der im wassergekühlten Cu-Tiegel liegenden Probe aus. Speziell bei den Systemen Nb-Ge und Nb-Ga führte

das zu wägbaren Materialverlusten an Ge bzw. Ga, da an der Probenoberseite während des Schmelzens die Temperatur wesentlich über der Liquidustemperatur liegt und die Dampfdrücke von Ge bzw. Ga bezüglich Nb relativ hoch sind.

Dieser negative Einfluß konnte durch den Einsatz vorgesinterter Preßlinge und durch vorsichtiges, kurzzeitiges Aufschmelzen und Wenden der Schmelzlinge reduziert werden. Mit diesem Verfahren war eine tolerierbare Homogenität der Rohlinge bei nur geringen Konzentrationsänderungen bezüglich der Einwaage erzielbar. Anschließend nahe der Solidustemperatur ($T = T_m - 100^\circ\text{C}$) durchgeführte Langzeitglühungen führten je nach Lage der Probe und System zu einphasigen oder makroskopisch homogenen, mehrphasigen Ausgangslegierungen. Während diese Glühungen an Proben der Systeme Mo-C, Mo-Pt und Nb-Ir unter Vakuum erfolgten, mußten sie an Nb-Ga und Nb-Ge-Proben zur Reduzierung der Abdampfverluste unter Schutzgas (Argon der Reinheit 99,9999% , $p = 1,5$ bar) durchgeführt werden.

Die auftretenden Gewichtsverluste bei der Präparation der Ausgangslegierungen wurden erfaßt und zur Korrektur der Ausgangszusammensetzung verwendet. In der Regel konnte über dieses Verfahren eine genauere ab-

Material	Art	Reinheit	Hersteller	Körnung [μm] bzw. \emptyset [mm]
Molybdän	Mo Pulver	99,9	Cerac	44
Niob	Nb Pulver	99,8	Stark	< 100
	Nb Draht	99,9	Cerac	\emptyset 1.0
Iridium	Ir Pulver	99,9	Degussa	< 100
Platin	Pt Pulver	99,9	Heraeus	< 100
Germanium	Ge Pulver	99.999	Cerac	44
Gallium	Ga Stücke	99.9999	Cerac	Stücke *)
Graphit	C Pulver	Spektralkohle	Ringsdorff	fein
Molybdän-carbid	Mo ₂ C Pulver	99,8	Stark	< 100

**) Vor der Verarbeitung wurden die großen Ga-Stücke bei flüssig Stickstofftemperatur auf weniger als 0,5 mm zerkleinert.*

Tab. 3.1 Für die Probenpräparation verwendete Materialien.

solute Probenzusammensetzung unter Berücksichtigung der Elementeigenschaften bei bekannter Ausgangszusammensetzung angegeben werden als über andere Analysenverfahren.

Die Präparation der für die Schnellabschreckexperimente benötigten dünnen Scheibchen mit Dicken von ungefähr 0,4 bis 1,2 mm erfolgte durch Funkenerosion im Ölbad oder durch Sägen unter Öl mit hartmetallgebundenen Diamantsägeblättern. Die nahezu planparallelen Scheibchen (7-25 mm lang, 5-10 mm breit) wurden an Ober- und Unterseite naß feingeschliffen und teilweise poliert. Eine weitere Reinigung erfolgte im Ultraschallbad.

Die Herstellung von dünneren Proben erfolgte außer durch Abschleifen der 0,4 mm dicken Scheibchen hauptsächlich durch schnelles Abschrecken von geschmolzenen kleinen Probenstückchen. Mit dieser Splat-Cooling-Methode ließen sich leicht Proben zwischen 90 und 250 µm Dicke herstellen.

3.2 Probencharakterisierung

Zur Charakterisierung der Proben wurden metallographische, chemische und röntgenographische Verfahren herangezogen. Da normalerweise nur eine Probe pro Ausgangslegierung bzw. abgeschreckter Probe entnommen wurde, die dann als charakteristisch für die ganze Probe angesehen wurde, kam der Probenentnahme eine entscheidende Bedeutung bei der Charakterisierung zu. Durch die Entnahme eines repräsentativen Stückes aus dem Probeninnern sollten dabei mögliche Verfälschungen durch Inhomogenitäten in den Randzonen der Schmelzlinge bzw. der geblühten und abgeschreckten Proben ausgeschlossen werden.

An den Rohlingen entsprachen diese Untersuchungen zusätzlich einer Qualitätskontrolle. Bei dieser standen das Erkennen von möglichen Verunreinigungen wie oxidische Ausscheidungen und eine makroskopisch gleichmäßige Gefügestruktur im Vordergrund. Diese Untersuchung diente zum Erfassen und Auswählen von qualitativ hochwertigen Proben für die folgenden Glüh- und Abschreckexperimente.

3.2.1 Metallographische Analyse

Zur Durchführung der metallographischen Gefügeanalyse wurden die repräsentativen Probenanteile mit Kunststoff warm eingebettet, der teilweise zur Erzielung elektrischer Leitfähigkeit mit Kupferpulver versetzt war. Die eingebetteten Proben wurden naß auf SiC-Schmirgelpapier der Körnung 180 bis 4000 oder auf Diamantscheiben geschliffen und anschließend mit Diamantpaste bis zur Körnung 1/4 µm poliert.

Durch kurzes Anätzen mit den in der Tab. 3.2 angegebenen Ätzmitteln wurde die Gefügestruktur der in Alkohol gereinigten Schlitze deutlicher sichtbar gemacht, denn nur selten waren die Gefügebestandteile aufgrund unterschiedlichen Reflexionsvermögens direkt nach dem Polieren erkennbar. In einigen Fällen konnte durch das Arbeiten mit polarisiertem Licht und durch elektrolytisches Ätzen eine bessere Kontrastierung und damit eine leichtere und genauere Gefüge- und Phasenanalyse erreicht werden.

Material	Ätzmittel
Mo-C	$\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{HF} = 100 : 100:1$
Nb-Ga	$\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HF}=62:8:15:15$
Nb-Ge	$\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{HF} = 55:40:5$ $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{HF} = 56:22:22$
Nb-Ir	$\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{Milchsäure} = 10:30:60$
Mo-Pt	$\text{H}_2\text{O}:\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 50:20:15:15$ elektrolytisch: NH_4OH bei 60 V = $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HCl} = 95:5$ bei 10-30 V =

Tab 3.2 Zur Korngrenzenätzung und Kontrastierung (Kornflächenätzung) verwendete Ätzmittel.

Diese Kontrastierung war bei Mo-Pt und Nb-Ir-Proben von Vorteil, da sich eine Korngrenzenätzung bei diesen Materialien mit den verwendeten Ätzmitteln ohne gleichzeitige starke Anätzung der gesamten Schliifffläche nur schwer erzielen ließ.

Bei den Nb-Ge und Nb-Ga-Legierungen konnten durch anodische Oxidation mit den in Tab. 3.3 und 3.4 aufgeführten Ätzmitteln die verschiedenen Phasen farblich gegeneinander abgegrenzt werden /72/.

Ätzmittel: $C_2H_5OH : H_2O : H_3PO_4 = 50 : 50 : 1$ Spannung : $\sim 80 V =$, anodische Oxidation				
Phase	$\alpha - Nb$	Nb_3Ga_3	Nb_5Ga	Nb_5Ga_4
Farbe	hellgrün	blaugrün	violett	orange

Tab.3.3 Farbätzung von Nb-Ga Legierungen /72/.

Ätzmittel: NH_4OH konz. Spannung : $\sim 30 V =$, anodische Oxidation				
Phase	$\alpha - Nb$	Nb_3Ge	Nb_5Ge_3	$NbGe_2$
Farbe	blau	hellblau	purpur	hellbraun

Tab.3.4 Farbätzung von Nb-Ge Legierungen /72/.

Bei diesem Ätzzvorgang werden dünne Schichten auf der Schlifffläche abgeschieden, wobei deren Dicke auf dem einzelnen Korn durch die chemische Zusammensetzung, den Elektrolyten, die angelegte Spannung, die Stromdichte und die Ätzdauer bestimmt werden. Infolge von Interferenz erscheinen die einzelnen Körner in verschiedenen Farben, welche repräsentativ für bestimmte Phasen sind, wenn die Schichtdicke nur wenig von der Kornorientierung abhängt. Die beobachteten Farben differierten bei der Anwendung von Probe zu Probe mehr oder weniger stark. Jedoch war jeweils ein eindeutiges phasenspezifisches Verhalten in einer Probe vorhanden, womit auch noch kleinste Fremdphasenanteile, die röntgenographisch nur kaum sichtbar waren, nachgewiesen und identifiziert werden konnten.

3.2.2 Messung der Übergangstemperatur

Zur Bestimmung der Übergangstemperatur (T_c) vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand wurde die induktive Meßmethode angewendet. Ihr wurde gegenüber der resistiven Methode bei den Bulk-Proben und den Scheibchen mit Dicken im Bereich von 0,1 bis 1,0 mm aufgrund entfallender Kontaktierungsprobleme und variierender Probengeometrie der Vorzug gegeben. Die thermische Ankopplung der Proben an den Probenhalter (Cu) mit geeichtem Ge-Widerstand zur Temperaturmessung erfolgte durch leichtes Anpressen. Dabei wurde die gesamte Meßanordnung zur Vermeidung störender Turbulenzen in Probennähe bei der Messung im Gasraum durch eine Abschirmung umgeben, so daß eine relative Meßgenauigkeit der Übergangstemperatur d.h. Reproduzierbarkeit bei mehreren Messungen in der gleichen Meßanordnung von 0,05 K erreicht wurde.

Für die Messungen wurde ein Probenhalter verwendet, der nach dem in /72a/ beschriebenen Prinzip aufgebaut wurde. Dabei befindet sich eine flache Sensorspule zwischen möglichst dicht anliegender Probe und felderzeugender, kegelförmiger Erregerspule. Mit dieser Anordnung sind bei der Messung von Scheibchen mit geringer Dicke und Volumen bessere Signal-zu-Rauschverhältnissen erzielbar als in den häufig verwendeten konzentrischen Spulenanordnungen von Erreger- und Sensorspule.

Die in der Sensorspule induzierte Spannung wird verstärkt und auf einem x-y Schreiber in Abhängigkeit von der Temperatur registriert. Als Sprungbreite (ΔT_c) wird das Intervall zwischen 90% und 10% der gesamten Sprunghöhe angegeben. Die Übergangstemperatur (T_c) entspricht der Temperatur bei 90% Gesamtsprunghöhe.

Über 4,2 K wurden die Messungen im He-Gasraum durchgeführt, wobei die Temperatur meistens nicht durch Heizen des Probenhalters sondern durch Verändern des Abstandes Probenhalter - Oberfläche flüssiges Helium eingestellt wurde. Die Messungen unterhalb von 4,2 K erfolgte im Heliumbad. Durch Abpumpen konnten Temperaturen bis zu $\sim 1,2$ K erzeugt werden.

3.2.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographische Charakterisierungsmethode gibt Auskunft über den mikroskopischen Aufbau der Proben, wie Gittertyp, Anzahl der Phasen, Korngröße, Platzbesetzungen und Gitterparameter. Dabei wurden die an den Proben durchzuführenden Feinstrukturuntersuchungen mit einem Röntgendiffraktometer in Reflexion ausgeführt. Gearbeitet wird an diesem Diffraktometer mit dem strählfokussierenden Bragg-Brentano-Verfahren /73, 74, 75/.

Als Präparat wurden in der Regel zur Vermeidung von Textureffekten Teile der Probe zu feinem Pulver mit einer Körnung von etwa 50 μm zerkleinert und mit Siliconfett auf einem ebenen Objektträger aus Plexiglas aufgebracht. Gearbeitet wurde bei diesen Untersuchungen mit Ni-gefilterter Cu-Strahlung bei Raumtemperatur. Zur Präzisionsbestimmung von Gitterparametern wurden die aufgeführten Wellenlängen verwendet,

$$\text{CuK}\alpha_1 = 0,154051 \text{ nm}$$

$$\text{CuK}\alpha = 0,154178 \text{ nm (gemittelt)}$$

$$\text{CuK}\alpha_2 = 0,154433 \text{ nm}$$

$$\text{CuK}\beta_1 = 0,139217 \text{ nm}$$

3.2.3a Strukturanalyse

Bei den durchgeführten reproduzierbaren Serienmessungen zur Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten wurden die Eichlinien auf einen Siliziumstandard ($a_0 = 0,543056 \text{ nm}$) bezogen. Die Linienlagen der Interferenzmaxima werden durch die Bragg'sche Reflexionsbedingung

$$2 d \sin\theta = n\lambda$$

beschrieben. Mit Hilfe der Millerschen Indizes (h, k, l) lassen sich die Netzebenenabstände (d) durch die Gitterkonstanten ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) ersetzen. Für die auftretenden und untersuchten Strukturtypen erhält man folgende Beziehungen.

$$\begin{aligned} \text{kubisch} & : d = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2} \\ \text{orthohombisch} & : d = \left\{ \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \right\}^{-1/2} \\ \text{hexagonal} & : d = a \left\{ \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2 \right\}^{-1/2} \end{aligned}$$

Für Reflexe mit $2\theta > 70^\circ$ wurde der Linienschwerpunkt in $1/3$ der Peakhöhe und für $2\theta < 70^\circ$, wenn nötig, das Interferenzmaximum als Interferenzwinkel angenommen. Im günstigsten Fall, d.h. ideale Materialbedingungen, gestattete die verwendete Registriereinheit eine Auflösung in $0,02^\circ$ Schritten. Aus den Standardabweichungen der Einzelmessungen wurde für kubische Systeme abgeschätzt, daß die Gitterkonstanten im Mittel mit einem Fehler $\Delta a_0 = \pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$ behaftet sind, sofern eine Aufspaltung der durch die $\text{CuK}_{\alpha 1}$ und $\text{CuK}_{\alpha 2}$ Strahlung erzeugten Interferenzduplets sichtbar war. Erfasst werden konnten Beugungswinkel zwischen 4° und 83° in θ .

Die Strukturbestimmung wurde mit eigenen und vorhandenen /75,76/ Rechenprogrammen durchgeführt, wobei als Richtwerte die in der ASTM-Kartei /60/ zitierten Daten verwendet wurden. Um systematische Fehler zu minimieren, wurden für kubische Strukturen die aus verschiedenen Millerschen Indizes resultierenden Einzelwerte über $\cos^2\theta$ aufgetragen. Als Gitterkonstante wird der durch Extrapolation nach $\cos^2\theta = 0$ erhaltene Wert angegeben.

3.2.3b Intensitäten

Weitere Informationen über die Feinstruktur sind zu erhalten, wenn die Reflexintensitäten bei der röntgenographischen Untersuchung berücksichtigt werden. Die Beugungswinkel bestimmen die Dimension der Elementarzelle und die Reflexintensitäten geben speziellere Auskunft über das Gitter. Dazu gehören Atompositionen und Defekte in der vorliegenden Struktur oder auch Korngrößen und Texturen im Gefüge.

Eine Aussage über die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung ist erst möglich, wenn Position und Qualität des Streuzentrums berücksichtigt werden /78, 79/. Dies gestattet der Strukturfaktor. Allgemein läßt er sich durch

$$F(hkl) = \sum f_{o,r} \exp 2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r)$$

darstellen, wobei $f_{o,r}$ der Streufaktor des r -ten, ruhenden Atoms in der Elementarzelle ist. Im Gegensatz zur Neutronenstreuung ist der Streufaktor bei Röntgenbeugung winkelabhängig und nähert sich für $\theta \rightarrow 0$ der Ladungszahl an. Der Anstieg läßt sich durch den Faktor $\sin\theta/\lambda$ beschreiben. $F(hkl)$ ist eine komplexe Größe, die sich jedoch beim Vorliegen eines Symmetriezentrums auf den Realteil reduziert.

Experimentell ist nur der Betrag, die Strukturamplitude, $|F(hkl)|$ zugänglich. Dabei ist das Quadrat des Strukturfaktors zur Intensität eines Reflexes direkt proportional. Als Proportionalitätskonstante gehen geometrische, meßtechnische, physikalische und strukturelle Größen ein. Die wichtigsten dieser meist winkelabhängigen Faktoren führen zu einem Ausdruck der Form

$$I \sim P \cdot L \cdot G \cdot A \cdot H |F(hkl)|^2$$






Von diesen beschreiben der Polarisationsfaktor (P), der Lorentzfaktor (L), der Geometriefaktor (G) und der Absorptionsfaktor (A) die aufnahmetechnischen Versuchsbedingungen.

Unter Berücksichtigung der Aufnahmemethode nach dem Debye-Scheerer-Verfahren mit unpolarisierter, Ni-gefilterter Cu-Strahlung lassen sich die ersten 3 Faktoren nach /73, 80/ durch

$$P \cdot L \cdot G = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{4 \sin^2 \theta \cos \theta}$$

darstellen. Der Absorptionsfaktor konnte bei den durchgeführten Intensitätsberechnungen als über den verwendeten Winkelbereich konstant angenommen werden und wurde somit nicht berücksichtigt.

Der Faktor H, die Flächenhäufigkeitszahl, gibt an, um wieviel stärker ein Reflex bezogen auf die entsprechende {hkl}-Fläche im Beugungsdiagramm auftritt. Die Flächenhäufigkeitszahl für verschiedene {hkl} Richtungen (Tab. 3.5) ist von der Kristallstruktur abhängig und wird durch die Laue-Symmetrie charakterisiert.

Laue-Klasse $m \bar{3} m$ System: Kubisch					
{h 0 0}	{hh0} {hh0}	{hhh} {hhh} {hhh} {hhh}	{hk0} {hk0}	{hh1} {hh1} {hh1} {hh1}	{hkl} {hkl} {hkl} {hkl}
			 h>k h<k	 h>l h<l	 h>k>l h<k<l
6	12	8	24	24 24	48

Tab. 3.5 Flächenhäufigkeitszahlen für die Laue-Klasse $m \bar{3} m$ in Abhängigkeit von möglichen {hkl} Kombinationen nach /81/.

Sowohl die A15- als auch die B1-Struktur gehören dieser Laue-Klasse an.

3.2.3c Fernordnung in A15-Verbindungen

Die spezielle Symmetrie der A_3B -Verbindungen mit A15-Struktur (Abb. 2.3) führt zu 2 Gruppen von Reflexen. In der ersten hängt der Strukturfaktor nur von Beiträgen der 6(c)-Positionen, also den Kettenatomen ab. Diese Reflexe werden durch die Bedingung $h + k + l = 2n + 1$ charakterisiert, wobei eine Auslöschung von Reflexen mit $h = 2n + 1, k = 2n + 1, l = 2n + 1; h = 4n, k = 4n, l = 2n + 1$ und $h = 4n + 2, k = 4n + 2, l = 2n + 1$ erfolgt /82/. Die Reflexe der zweiten Gruppe enthalten sowohl Beiträge von den 6(c)- als auch 2(a)-Positionen. Die möglichen (hkl)-Kombinationen werden durch die Bedingung $h + k + l = 2n$ festgelegt. Ihr Strukturfaktor und damit ihre Intensität wird durch Differenzen oder Summen der Atomfaktoren f_a und f_b bestimmt. Damit läßt sich diese Gruppe, wie es in Tab. 3.7 aufgeführt ist, in 4 weitere Klassen unterteilen.

Geringe Intensitäten sind für die Klasse $F(hkl) = 2(f_B - f_A)$ zu erwarten, die durch die Auslöschungsregeln $h = 2n + 1, k = 2n + 1, l = 4n$ und $h = 4n + 2, k = 4n + 2, l = 4n$ bestimmt wird. Die Auslöschungsregel $h = 2n + 1, k = 2n + 1, l = 4n + 2$ führt zu Strukturfaktoren mit $F(hkl) = 2(f_B + f_A)$. Alle übrigen noch nicht erfaßten Reflexe führen zu Strukturfaktoren der Form $F(hkl) = 2(f_B + 3f_A)$. Eine nicht ideale Platzbesetzung, d.h. A-Atome sitzen auch bei idealer 3:1 Zusammensetzung auf B-Plätzen und umgekehrt, führt zu anderen Streufaktoren der 6(c)- und 2(a)-Positionen und somit zu anderen Reflexintensitäten bezogen auf die voll geordnete Struktur. Der in der Verbindung vorliegende Ordnungsgrad wird durch den Bragg-Williams-Fernordnungsparameter beschrieben. Für eine binäre Verbindung $A_{1-\beta}B_\beta$ mit 2 verschiedenen Atompositionen nimmt er nach /58/ die Form an:

$$\text{A-Plätze} \quad S_a = \frac{r_a - (1-\beta)}{1 - (1-\beta)}$$

$$\text{B-Plätze} \quad S_b = \frac{r_b - \beta}{1-\beta}$$

Dabei gibt r_a den Bruchteil der durch A-Atome besetzten A-Plätze an. Die restlichen $(1 - r_a)$ A-Plätze sind somit von B-Atomen besetzt. Entsprechendes gilt für die B-Plätze und r_b bzw. $(1 - r_b)$. Die Größe β ($0 < \beta < 1$) beschreibt die chemische Zusammensetzung der binären Verbindung. Im Fall der

A15-Struktur, in der das Verhältnis von A- zu B-Positionen wie 3:1 ist, besteht zwischen β , r_a und r_b folgende Beziehung:

$$\beta = \frac{3}{4} (1 - r_a) + \frac{1}{4} r_b$$

Damit genügt bei bekanntem β die Kenntnis eines einzigen Ordnungsparameters zur Beschreibung der Atomverteilung auf den A- und B-Plätzen (Tab. 3.6).

$\beta < 0,25$	$\beta = 0,25$	$\beta > 0,25$
S_a $S_b = \frac{3 \beta S_a}{1 - \beta}$	$S_a = S_b = S$	$S_a = \frac{(1-\beta)S_a}{3\beta}$ S_b

Tab. 3.6 Zusammensetzung zwischen S_a und S_b für die 3 Fälle $\beta > 0,25$, $\beta = 0,25$ und $\beta < 0,25$

Der Ordnungsparameter ist so definiert, daß er bei vollständiger Ordnung durch $S = 1$ darstellbar ist. Bei nichtstöchiometrischer Probenzusammensetzung nimmt nur noch S_a bzw S_b den Wert 1 an. Die statistische Verteilung entspricht dem Ordnungsparameter $S = 0$. In diesem Fall sitzen bei $\beta = 0,25$ 75% der A-Atome und 75% B-Atome auf 6(c)-Plätzen.

Bei der Berechnung des Strukturfaktors einer nicht geordneten oder nicht stöchiometrischen A15-Verbindung muß ein Übergang zu effektiven Atomformfaktoren f_a und f_b durch Wichtung der Streufaktoren von A- und B-Atom mit dem Besetzungsverhältnis erfolgen. Unter Verwendung der Definition von S und β ergeben sich die in Tab. 3.7 für ungeordnete, nicht stöchiometrische A15-Verbindungen aufgeführten Formfaktoren.

Reflexe	stöchiometrisch geordnet	Nicht stöchiometrisch ungeordnet
$h + k + l = 2n + 1$ 210 320 421 432, 520 610	$4 f_A$	$4 \{ S_a \beta (f_A - f_B) + \beta f_B + (1 - \beta) f_A \}$
$h + k + l = 2n$ 200 211 321 420 332 521 442, 600 532, 611	$2(f_B + f_A)$	$4 \{ S_a \beta (f_B - f_A) + \beta f_B + (1 - \beta) f_A \}$
110 220 310 330, 411 422 431, 510 433, 530 620	$2(f_B - f_A)$	$8 S_a \beta (f_B - f_A)$
222	$2(f_B - 3f_A)$	$4 \{ 3 S_a \beta (f_B - f_A) - \beta f_B + (1 - \beta) f_A \}$
400 440	$2(f_B + 3f_A)$	$8 \{ \beta f_B + (1 - \beta) f_A \}$

Tab. 3.7 Strukturfaktor für geordnete, stöchiometrische und ungeordnete, nicht stöchiometrische binäre A15-Verbindung mit den Atomformfaktoren f_A und f_B für A- bzw. B-Atome.

Dieser Aufstellung ist zu entnehmen, daß bei nicht geordneter A15-Struktur alle Reflexe von f_A und f_B abhängen, auch diejenigen, die im Idealfall nur von A-Atomen bestimmt werden.

Die Reflexe, deren Strukturfaktor direkt zum Ordnungsparameter proportional ist und keinen zusätzlichen Summanden enthält, reagieren am stärksten auf eine Änderung des Ordnungsparameters und verschwinden bei statistischer Verteilung der Atome. Diese Überstrukturreflexe sind die intensitätsschwächsten Reflexe im Beugungsdiagramm.

Keine Reaktion bei Gitterplatzwechsel werden die Reflexe (400) und (440) zeigen, da sie unabhängig vom Ordnungsparameter sind.

Zur Bestimmung des Ordnungsgrades der abgeschreckten A15-Phasen wurden geeignete Intensitätsverhältnisse aus den Röntgenaufnahmen ermittelt. Diese wurden mit den in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter bei konstanter Zusammensetzung berechneten Verhältnissen verglichen. Als Ordnungsparameter wird der S-Wert angegeben, für den die beste Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitätsverhältnissen auftrat. Berechnet wurden die Intensitäten mit einem Strukturanalysenprogramm /77/ basierend auf den Daten der International Tables für X-Ray Crystallography /81/. Dabei wurde der Ordnungsparameter S durch die Besetzungszahlen der 6(c)- und 2(a)-Positionen vorgegeben.

Um Textureffekte, die die Bestimmung des Ordnungsparameters verfälschen können, weitgehend auszuschließen, wurden die Messungen an einem feinen Pulver mit einer Körnung von etwa 50 μm durchgeführt. Eine Überprüfung der statistischen Verteilung ist durch Vergleich von Reflexen erfolgt, die in gleicher Weise vom Ordnungsparameter abhängen und somit ein konstantes Intensitätsverhältnis liefern wie die Reflexe (200) und (211).

Die zu erwartenden Reflexintensitäten bzw. ihre Veränderung in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter läßt sich aus den in Tab.3.8 aufgeführten Formfaktoren abschätzen. Danach ist mit deutlich sichtbaren Effekten nur in den Systemen Nb-Ir und Mo-Pt zu rechnen.

3.2.3d Nahordnung in der B1-Verbindung $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ (Neutronenstreuung)

Eine völlig ungeordnete Atomverteilung z.B. in Mischkristallen macht sich röntgenographisch durch eine diffuse Streuung zwischen den Mischkristallreflexen bemerkbar /83/. Dabei nimmt diese diffuse monotone Lauestreuung mit steigendem Beugungswinkel ab. Ihre Intensität ist proportional zu

$$I \sim m_A (1 - m_A) (f_A - f_B)^2,$$

wobei m_A die Konzentration der A-Atome und f_A und f_B die Streufaktoren von A- und B-Atom bedeuten. Um eine Aussage über Ordnungserscheinungen abgeben zu können, muß ihr Anteil größer als der Beitrag der inkohärenten Streuung sein. Eine Abweichung von dieser ungeordneten Atomverteilung macht sich durch eine Modulation der monotonen Lauestreuung bemerkbar.

Im idealen Mischkristall ist die Wahrscheinlichkeit P_{AA} , ausgehend von einem A-Atom wieder ein A-Atom zu finden, gleich der Konzentration der A-Atome. Diese vom speziellen A-Atom unabhängige Wahrscheinlichkeit ist im realen Kristall nicht mehr gegeben. Dort tritt entweder Nahordnung oder Clusterbildung auf. Jedes Atom sucht sich möglichst mit ungleichartigen (Nahordnung) oder gleichartigen Atomen (Clusterbildung) zu umgeben. Bei der Nahordnung ist die Wahrscheinlichkeit P_{AA} kleiner als die Konzentration m_A der A-Atome. Umgekehrtes ($P_{AA} > m_A$) tritt bei Clusterbildung ein.

Die Modulation der monotonen Lauestreuung ist durch diffuse Maxima bzw. Minima gegeben, deren Lage sich durch das Vorzeichen des Nahordnungscoeffizienten α ergibt.

$$\alpha = \frac{P_{AA} - m_A}{1 - m_A}$$

Bei Nahordnung ist α negativ und die Maxima des Streuuntergrundes erscheinen zwischen den Reflexen. Bei Clusterbildung vertauschen Maxima und Minima des Streuuntergrundes ihre Plätze .

Element	Ordnungs- zahl	Neutronen		Röntgenstrahlen	
		Streufaktor $b [10^{-12} \text{cm}]$	Wirkungsquer- schnitt $\sigma_{\text{tot}} [\text{barn}]$	Atomfaktor $f [10^{-12} \text{cm}]$ $\sin\theta/\lambda [\text{nm}^{-1}]$	
				0	0,05
C	6	0,665	5,51	1,69	0,48
Ga	31	0,72	7,5	8,8	4,1
Ge	32	0,82	9,0	9,0	4,2
Nb	41	0,71	6,6	11,5	5,7
Mo	42	0,69	6,1	11,8	5,9
Ir	77	1,06	-	21,7	12,0
Pt	78	0,95	12,0	22,0	12,1

Tab. 3.8 Streufaktoren für Neutronen- und Röntgenstreuung nach /78/

Dieses Verfahren stellt eine Möglichkeit zur Untersuchung der Atomverteilung in einer Legierung dar. Am kubischen Molybdän-carbid $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ sollte damit eine nähere Analyse der Atomverteilung, d.h. des strukturellen Aufbaus gegeben sein, nachdem keine Überstrukturreflexe sichtbar sind.

Erwartet wird, daß dieses Monocarbid eine gestörte NaCl-Struktur aufweist, da nach den chemischen Analysen von einphasigem Material ein Kohlenstoffdefizit von bis zu $\sim 30\%$ gegenüber dem theoretisch möglichen Idealwert auftreten kann. Aufgrund geometrischer Betrachtungen muß angenommen werden, daß das Kohlenstoffuntergitter keine Molybdänatome aufnehmen kann. Damit läßt sich die unterstöchiometrische Zusammensetzung nur durch Leerstellen im Metalloidgitter erklären. Ihre Verteilung - statistisch oder geordnet - muß in Streuexperimenten sichtbar sein, sofern die Streufaktoren dies gestatten.

Da jedoch, wie aus Tab. 3.8 zu entnehmen ist, der Streufaktor für Röntgenstrahlung von Kohlenstoff bezogen auf Molybdän gering ist, kann bei Röntgenaufnahmen nicht mit einem sichtbaren Effekt gerechnet werden. Dagegen ist der Streufaktor bei der Neutronenstreuung von Molybdän und Kohlenstoff etwa gleich groß und somit sollte auch der Kohlenstoff sichtbar sein. Deshalb wurde die Strukturbestimmung am $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ mit Neutronen durchgeführt. Die Gesetzmäßigkeiten, die die Strukturinformation bei der Röntgenstreuung beschreiben, lassen sich auf die Neutronenstreuung übertragen. Dabei muß der atomare Streufaktor f durch den Kernstreufaktor b ersetzt werden, sofern keine magnetischen Momente in Wechselwirkung stehen.

Im Gegensatz zum Atomfaktor ist der Kernstreufaktor infolge der kurzreichweitigen Kernkräfte unabhängig vom Streuwinkel und führt somit bei statistischer Verteilung zu einer konstanten monotonen Lauestreuung. Die Strukturinformation ist im kohärenten Streuanteil enthalten. Der inkohärente Anteil, bedingt durch verschiedene Isotope und Kernspins, führt zu einem winkelunabhängigen Untergrund. Die Verbindung $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ kristallisiert in der B1-Struktur und läßt sich in zwei unabhängige, kubisch flächenzentrierte Untergitter zerlegen. Dabei sollte nur das C-Untergitter eine Störung aufweisen. Die Plätze des Metalloiduntergitters sind durch C-Atome und Leerstellen besetzt. Diese Struktur entspricht der eines binären Mischkristalls und sollte sich dementsprechend bei den Streuexperimenten verhalten.

4. EXPERIMENTELLER AUFBAU UND ENTWICKLUNG VON ABSCHRECKVERFAHREN

Viele Materialien bzw. Strukturen, die bei hohen Temperaturen stabil sind, wandeln sich beim langsamen Abkühlen in einen anderen Zustand um. Dieser Tatbestand, sofern die Existenz eines solchen möglichen Zustandes bekannt ist, kann den in der Literatur dargestellten Gleichgewichtsphasendiagrammen entnommen werden. Solche Umwandlungen in Struktur und Zusammensetzung lassen sich durch geeignet gewählte Abkühlprozesse (häufig) unterdrücken. Jedoch sind diese Umwandlungen sehr stark von den speziellen Materialeigenschaften (z.B. Diffusion, Keimbildung) abhängig und die erforderlichen Abkühlgeschwindigkeiten liegen im Bereich von 1 K/sec bis einigen 10^6 K/sec.

Gelingt es, durch Anwendung eines Abschreckverfahrens eine Legierung phasenrein zu stabilisieren und dabei Phasenumwandlungen oder Ausscheidungen zu unterdrücken, dann ist ihr Nachweis und ihre strukturelle Untersuchung nicht mehr nur auf Hochtemperaturanalytik, wie Differentialthermoanalyse oder Hochtemperaturrentgenographie, begrenzt sondern es können auch Materialeigenschaften bei tiefen Temperaturen untersucht werden.

Die Höhe der Abkühlgeschwindigkeit wird im wesentlichen durch den Wärmekontakt zwischen Probe und Kühlmedium, deren Wärmeleitfähigkeit und die Probenabmessung bestimmt. Im weiteren wird auf die zur Abschreckung der Proben angewendeten und entwickelten Verfahren eingegangen.

4.1 Langsames Abkühlen

Der verwendete Hochtemperaturofen, mit dem Temperaturen bis zu $\sim 2500^\circ\text{C}$ im Vakuum oder unter gereinigtem Schutzgas (Ar, He; Reinheit 6,0) erzielbar sind, dient in erster Linie zum Glühen und Homogenisieren der Legierungen. Bei diesem Ofen befindet sich der Probenraum im Zentrum eines resistiv beheizten zylindrischen Wolfram-Elementes, mit einem Durchmesser- zu Längenverhältnis von etwa 1:8, das durch mehrere Abschirmzylinder und Abschirmbleche in radialer und axialer Richtung umgeben ist. Die gesamte Anordnung ist in einem wassergekühlten Rezipienten eingebaut, der eine pyrometrische Temperaturmessung an der Probenoberfläche gestattet.

Im Rahmen der Abschreckexperimente wurde diese Anlage eingesetzt, um den Einfluß kleiner Abkühlgeschwindigkeiten zu studieren. Aus dem pyrometrisch erfaßten Temperaturverlauf nach Abschalten der Heizung wurden die Abkühlgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur durch Differentiation ermittelt. Diese Abhängigkeit $\dot{T} = f(T,p)$ ist in Abb. 4.1 dargestellt. Bei dieser Anlage wird die erreichbare Abkühlgeschwindigkeit nicht durch Masse und Dimension der Probe sondern allein durch die Anlagenparameter bestimmt. Im wesentlichen ist dies die Wärmekapazität des Wolframheizelementes. Der Wärmefluß zur kalten Rezipientenwand erfolgt durch Strahlung (vermindert durch Abstrahlschilde) und bei Schutzgasbetrieb durch Wärmeleitung im Gas. Eine Wärmeabgabe durch Konvektion in der heißen Zone kann konstruktionsbedingt als gering eingestuft werden. Die Änderung der Abkühlgeschwindigkeit unter Schutzgas, d.h. der in dieser Anlage maximal erreichbare Wert, ist proportional zu $T^{5/2}$. Die

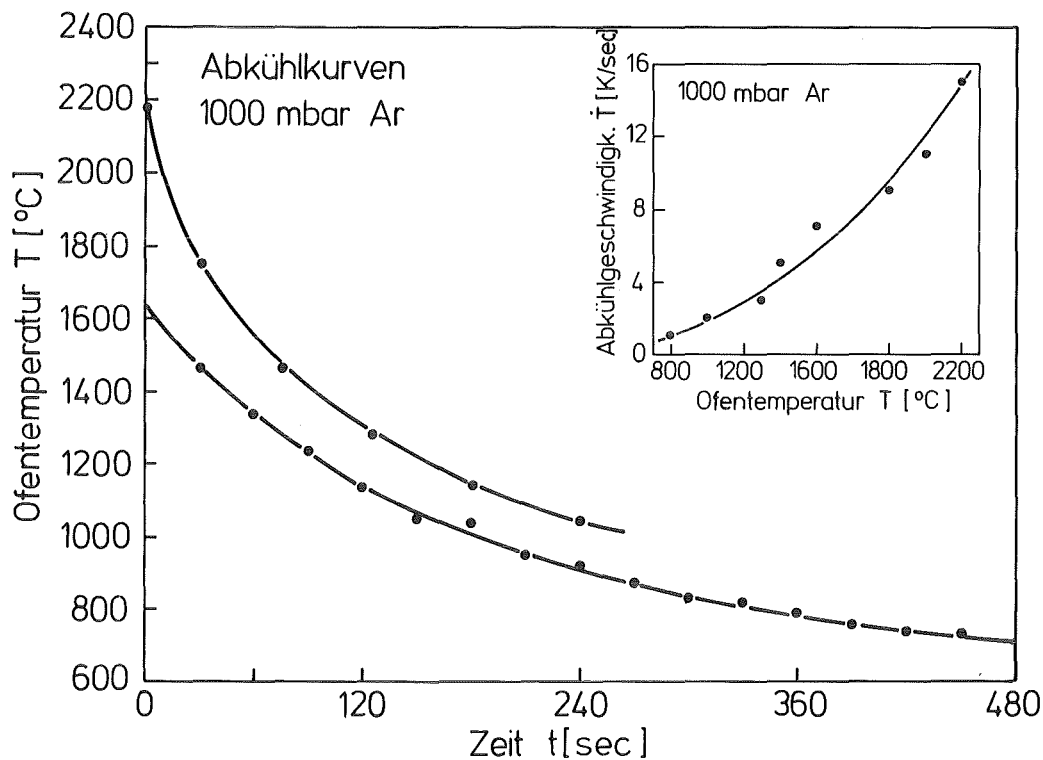


Abb. 4.1 Temperaturverlauf im Hochtemperaturofen während des Abkühlvorgangs.
Rechts oben ist die Abkühlgeschwindigkeit \dot{T} [K/sec] in Abhängigkeit von der Ofentemperatur eingezeichnet.

Abkühlgeschwindigkeiten von $\dot{T} = 3$ K/sec für $\sim 1300^\circ\text{C}$ und $\dot{T} = 15$ K/sec bei 2200°C im Hochtemperaturofen (Abb. 4.1) liegen um einen Faktor 10 bis 50 unter jenen, die an abkühlenden Proben von ca. 1 g im Lichtbogenofen nach dem Aufschmelzen auf der gekühlten Cu-Platte unter Schutzgas (~ 600 mbar Ar) beobachtet wurden. Ein Einfrieren von metastabilen Zuständen im Hochtemperaturofen ist nach Ergebnissen früherer Arbeiten /16, 45/ an stark metastabilen Verbindungen wie $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ bzw. Nb_3Ge nicht zu erwarten und es ist mit Phasenumwandlung bzw. Ausscheidungen zu rechnen. Eine Stabilisierung von Hochtemperaturzuständen an Phasen mit langsamerer Umwandlung z.B. Nb_3Ir , Mo_3Pt , Nb_3Ga liegt im Bereich des Möglichen.

4.2 Gas-Jet-Abkühlverfahren

Höhere Abkühlgeschwindigkeiten als im verwendeten Hochtemperaturofen sind durch eine Verminderung der apparativen Wärmekapazität und durch Vergrößerung der Probenoberflächen bei gleichem Volumen erreichbar (z.B. dünne Scheiben). Die Masse des Heizelementes und damit seine Wärmekapazität läßt sich wesentlich beim Übergang von resistiver zu induktiver Heizung vermindern. Durch einen Gasstrom, der direkt die Probe in dem Heizelement umströmt, kann die Abkühlgeschwindigkeit durch zusätzliche erzwungene Konvektion über den Wert der reinen Strahlungsabkühlung und Wärmeleitung hinaus erhöht werden.

Dieses Prinzip des Jet-Coolings, bei dem sich die Probe im Innern eines induktiv beheizten, dünnwandigen und allseitig geschlossenen Metallzylinders befindet, ist von Flükiger und Jorda /34/ bei Arbeiten zur Konstitution von Phasendiagrammen angewendet worden. Sie berichten, daß mit diesem Verfahren Abkühlgeschwindigkeiten im Bereich von einigen 1000 K/sec für das System Heizelement-Probe erreichbar sind.

Im Gegensatz zu der oben aufgeführten Technik, bei der die Probe durch Strahlung erwärmt wird, wurde ein auf direkter induktiver Heizung der Probe beruhendes Verfahren gewählt und aufgebaut.

Dabei befindet sich die Probe im Innenraum einer wassergekühlten, zylindrischen Hochfrequenzspule. Bei dieser Anordnung wird auf zusätzliches Material eines Heizelementes verzichtet und somit ist der Abkühlprozess nur noch von der Wärmekapazität der Probe, dem Wärmeübergangskoeffizienten und dem Emissionsgrad abhängig. Dadurch sollten noch höhere Abkühlgeschwindigkeiten als bei dem zitierten Verfahren erreichbar sein. Als problematischer kann sich in diesem Fall die Einstellung einer vorgegebenen Temperatur erweisen, wenn die scheibchenförmige Probe nicht orts- bzw. lagestabil im Hochfrequenzfeld verharrt und danach die aufgenommene Leistung und die Probentemperatur schwankt. Mit der hier gewählten Probenaufhängung, zu der Molybdändrättchen mit einem Durchmesser von 50 μm verwendet wurden, konnte in den meisten Fällen sofort eine stabile Lage der Probe in der Hochfrequenzspule erreicht werden. Dargestellt ist der Aufbau in Abb. 4.2. Die Befestigung der Drättchen erfolgte direkt an der Düse, so daß sich die scheibchenförmige Probe in einem Abstand von ca. 30 mm vor der Düsenöffnung parallel zur Düsenachse, befand. Durch die spezielle Formgebung der Düse sollte im gesamten Druckbereich und während des gesamten Abkühlvorganges eine parallele Anströmung der Probe gewährleistet sein. Da die Düse zur Erzielung einer optimalen Kühlung möglichst nahe an der Probe liegen sollte, mußte sie zur Vermeidung einer Erwärmung im Streufeld der HF-Spule in wassergekühlter Bauweise ausgeführt werden. Damit war zusätzlich gewährleistet, daß die Probe mit kaltem Gas angeblasen wurde.

Eingebaut wurde das Gas-Jet-System in einen Rezipienten mit einem Volumen von ca. 20 l, der sowohl das Arbeiten unter Vakuum (Bereich 10^{-6} mbar) als auch unter Schutzgas (bis 2 bar) erlaubte. Die Temperaturmessung erfolgte über Thermoelemente, die durch Einklemmen oder Aufpunkten in gutem thermischen Kontakt mit der Probe gebracht wurden und/oder mit einem Zweifarbmikropyrometer zwischen den Windungen der HF-Spule hindurch. Dabei stand die Beobachtungsrichtung senkrecht auf der geschliffenen/polierten Scheibchenoberfläche.

An Scheibchen mit einer Dicke $d > 0,4$ mm konnten bei der verwendeten Frequenz von 250 kHz Glühtemperaturen von 1950°C erreicht werden (Nb_3 Ir-Legierungen). Bei kleinerer Probendicke waren aufgrund schlechterer Ankopplung nur noch geringere Temperaturen erzielbar, da der aktive Querschnitt der Probe durch Probendicke \times Probenbreite und nicht durch ihre Fläche gegeben ist.

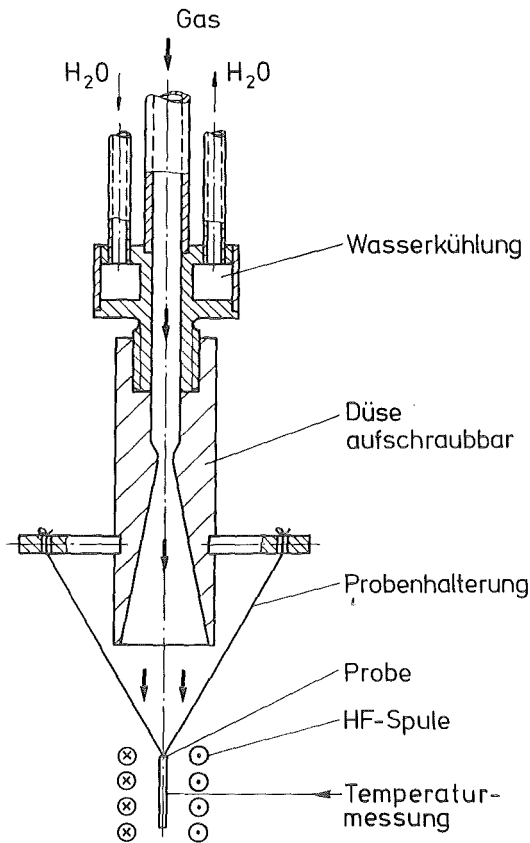


Abb. 4.2 Schematischer Aufbau der Gas-Jet-Abkühlvorrichtung, mit der Abkühlgeschwindigkeiten bis zu 2000 K/sec bei 1800°C Proben-temperatur durch Anblasen mit He erzielt werden konnten.

Aufgebaut wurde dieses Abkühlsystem, mit dem sowohl reine Strahlungsabkühlung als auch Gas-Jet-Kühlung realisierbar ist, um Abkühlgeschwindigkeiten zwischen denen, die im Hochtemperaturofen ($\dot{T} < 20$ K/sec) und in der zu entwickelnden Schnellabschreckapparatur ($\dot{T} < 10^6$ K/sec) auftreten, zu erreichen. Die Temperaturänderung während des Abkühlvorganges in Abhängigkeit vom Kühlmedium ist in Abb. 4.3 dargestellt. Aufgenommen wurden diese Kurven durch direkte Temperaturmessung der Probe mittels eines Thermoelementes. Die langsamste Abkühlung bei ausgeschalteter Hochfrequenzheizung läßt sich durch reine Strahlungsabkühlung realisieren. Eine theoretische Beschreibung des Abkühlvorganges durch reine Strahlung läßt sich aus dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz herleiten. Dabei kann dieses Problem als die Anordnung eines strahlenden

warmen Körpers in einem Hohlraum mit konstanter Wandtemperatur betrachtet werden, wobei die beiden nicht schwarzen ($\epsilon \neq 1$) Flächen unterschiedlicher Temperatur durch Strahlung im gegenseitigen thermischen Kontakt stehen. Es läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\frac{\sigma A_1}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - 1 \right)} (T_1^4 - T_2^4) = \rho \cdot V \cdot c_v \frac{dT_1}{dt}$$

$$\sigma = 5,672 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$$

$A_{1,2}$ = Oberfläche der warmen Probe bzw. des Hohlraumes

$T_{1,2}$ = Probentemperatur bzw. Wandtemperatur

$\epsilon_{1,2}$ = Emissionskoeffizient der Probe bzw. der Wand

ρ = spezifische Dichte der Probe

V = Volumen der Probe

c_v = spezifische Wärme der Probe

(Bei hohen Temperaturen durch Dulong-Petit als $3R=24,66$ Wsec/mol grad approximierbar)

Die linke Seite dieses Ausdrucks gibt den Energieaustausch durch Strahlung zwischen Probe und Wand in diesem Spezialfall wieder. Die rechte Seite gibt die dazugehörige Änderung des Wärmehalts der Probe an.

Die angegebene Gleichung läßt sich in die Integralgleichung

$$\int_0^t \frac{k}{c} dt' = \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^4 - T_2^4} \quad \text{mit } k = \frac{A_1}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - 1 \right)}$$

$$c = \rho \cdot V \cdot c_v$$

umwandeln.

Ihre Lösung führt zu der nicht analytischen Gleichung

$$b = a t = \frac{1}{2} \ln \frac{x+1}{x-1} + \arctan x \quad \text{mit } x = \frac{T}{T_2}$$

$$a = \frac{\sigma A_1 \cdot 2T_2^3}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{A_1}{A_2} \left(\frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right) \rho \cdot V \cdot c_v} \quad (*)$$

$$b = \frac{1}{2} \ln \frac{T_o + T_2}{T_o - T_2} + \arctan \frac{T_o}{T_2}$$

Da im vorliegenden Fall die Probenoberfläche im Verhältnis zur Oberfläche des kalten Rezipienten sehr klein ist, läßt sich der Nenner von (*) auf die Form $\rho \cdot V \cdot c_v / \varepsilon_1$ reduzieren. Damit kann aus der gemessenen Abkühlkurve eine Abschätzung des Emissionskoeffizienten der Probe durchgeführt werden, der zur Abschätzung des Temperaturrückgangs bei der Auslagerung der Proben in der aufzubauenden Schnellabschreckanlage von Bedeutung ist. In Abb. 4.3 ließ sich die experimentelle Abkühlkurve für Strahlungskühlung der polierten Probenscheibchen für Temperaturen unterhalb von 1200°C recht gut durch die Annahme eines Emissionskoeffizienten von $\varepsilon = 0,07$ beschreiben. Die Abkühlkurven für Abkühlung unter Schutzgas spiegeln den nach der kinetischen Gastheorie erwarteten Zustand einer besseren Abkühlung unter He- als unter Ar-Atmosphäre wider. Nach ihr ist die Wärmeleitfähigkeit λ eines Gases direkt proportional zur Wurzel der absoluten Temperatur T und umgekehrt proportional zur Wurzel des Molekulargewichts M . Eine Druckabhängigkeit bei der Abkühlung sollte nicht auftreten, da die mittlere freie Weglänge der Gasatome klein im Vergleich zu den Systemdimensionen ist. Die Wärmeleitfähigkeiten der verwendeten Gase betragen $\lambda_{\text{He}, 300 \text{ K}} \approx 15,2 \cdot 10^{-2} \text{ W/mK}$ und $\lambda_{\text{Ar}, 300 \text{ K}} \approx 1,77 \cdot 10^{-2} \text{ W/mK}$.

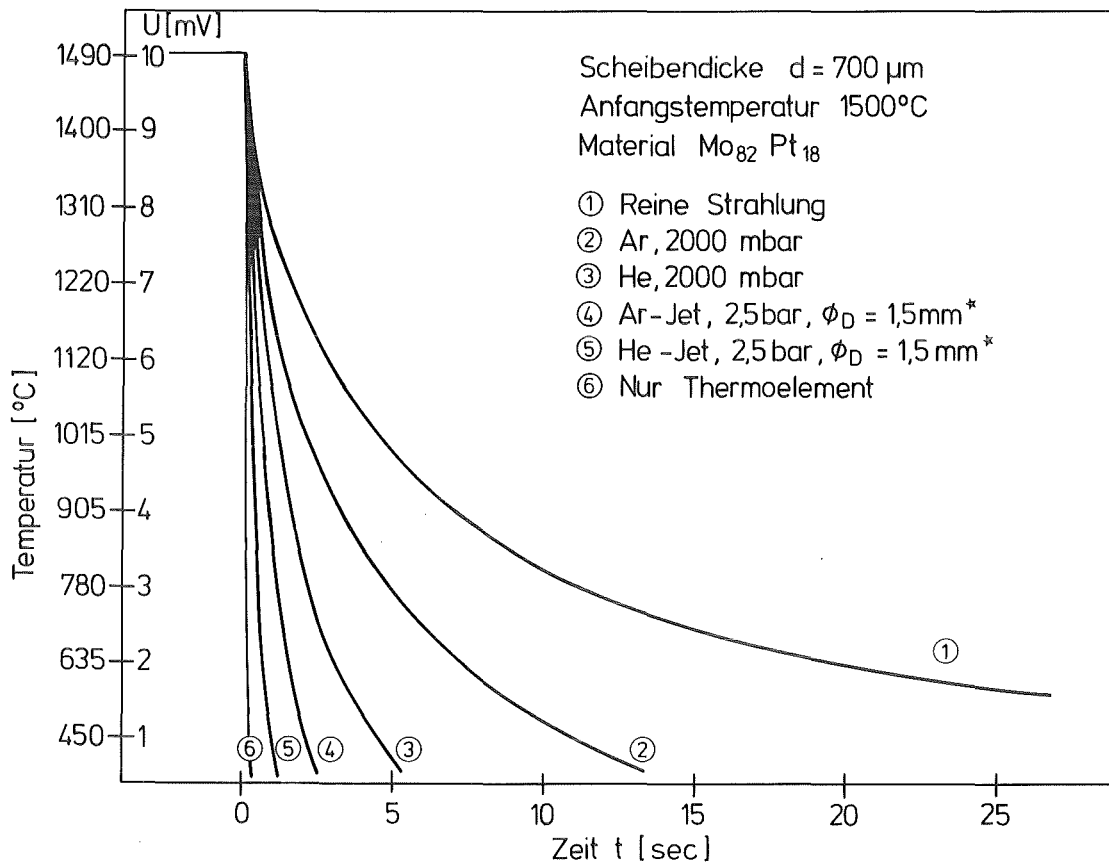


Abb. 4.3 Abkühlkurven eines Probenscheibchens in
 Abhängigkeit von der Kühlungsart
 *Engstelle der Düse

Durch die Verwendung einer Düse, mit der ein Gasstrom hoher Geschwindigkeit über die kurze und dünne Probe geleitet wird, konnte die Abkühlgeschwindigkeit über den Wert gesteigert werden, der bei nur strahlungs- und konvektionsgekühlten Flächen auftritt. Aufgezeichnet wurde die Temperaturänderung der Probe (gemessen mit Pt-Rh Thermoelement EL 18, $\phi 0,1 \text{ mm}$) mit einem x-t-Schreiber, wobei die Auflös- und Erfassungsgrenze der Temperaturwanderung im Bereich von 2000 bis 2500 K/sec lag.

Die Abkühlgeschwindigkeit konnte mit dieser Anordnung an polierten Proben der Dicke $\geq 700 \mu\text{m}$ und bei einer Glühtemperatur von 1500°C sowohl beim Anblasen mit Argon als auch Helium erfaßt werden. Dabei wurde für den He-Jet, der mit einer Düse des Durchmessers $\phi 1,5 \text{ mm}$ und einem Gasdruck

von 2,5 bar erzeugt wurde, aus den T-t-Kurven eine Abkühlgeschwindigkeit von etwa $1,5 \cdot 10^3$ K/sec ermittelt. Durch eine Vergrößerung des Düsendurchmessers konnte keine Steigerung der Abkühlgeschwindigkeit erzielt werden. Somit sollte bereits mit der 1,5 mm Düse die gesamte Probe bestrichen werden. Mit dem Ar-Jet wurden um den Faktor 1,5 kleinere Abkühlgeschwindigkeiten erreicht. In dem zugänglichen Bereich trat bei Verdoppelung der Probendicke eine Halbierung der Abkühlgeschwindigkeit auf.

4.3 Schnelle Abschreckverfahren aus der Schmelze

Wie das Gas-Jet-Abschreckverfahren gezeigt hat, lassen sich Abkühlgeschwindigkeiten von $\dot{T} > 10^4$ K/sec an Material mit noch handhabbarer Dicke ($> 100 \mu\text{m}$ für spröde Werkstoffe) nicht erreichen, wenn der Energieaustausch nur durch Strahlung oder Wärmeleitung/Wärmetransport im Gas stattfindet. Höhere Abkühlgeschwindigkeiten sind nur erzielbar, wenn das abzuschreckende Material in gutem Kontakt mit einem gut wärmeleitenden Kühlmedium steht. Als Kühlmedium kann sowohl eine Flüssigkeit als auch eine kalte Metallfläche mit guten wärmeleitenden Eigenschaften verwendet werden.

Als flüssige Kühlmedien kommen nur Metallschmelzen in Frage, da die Bildung von Dampfbläschen an der heißen Probenoberfläche zur Erzielung eines großen Wärmeübergangskoeffizienten verhindert werden muß. Abkühlgeschwindigkeiten von $\sim 10^4$ K/sec konnte Webb /42/ durch Verwendung eines Galliumbades ($T \approx 30^\circ\text{C}$) an kleinen Nb_3Ga -Proben ($m = 0,3$ g) erzielen. Eine entsprechende Versuchsanlage zum schnellen Abschrecken kleiner bei höheren Temperaturen geglühter Proben wurde von Sowman /84/ entwickelt und beschrieben. Dieses Verfahren eignet sich aber nur im Bereich sphärischer Proben, denn scheibchenförmige Proben mit kleinem Volumen- zu -Oberflächenverhältnis tauchen beim freien Fall auf die Schmelze nicht in das Bad ein und verlieren so ihre hohe Abkühlgeschwindigkeit. Damit scheidet diese Variante von Schnellabschreckverfahren aus, wenn Abkühlgeschwindigkeiten im Bereich von 10^5 K/sec erreicht werden sollen. Hohe

Abkühlgeschwindigkeiten fordern durch die endliche Wärmeleitfähigkeit eine flache Probengeometrie und lassen sich demnach nur realisieren, wenn das warme Material in guten Kontakt mit einer kalten Fläche gebracht wird.

Von Duwez /85/ wurde erstmal um 1960 ausführlich über eine solche Methode der raschen Abkühlung von Proben berichtet. Er spritzte Metalltröpfchen einer Au-Si-Legierung auf eine kalte Unterlage und konnte mit den dabei auftretenden hohen Abkühlgeschwindigkeiten amorphe Legierungen stabilisieren. Mit dem angewendeten Verfahren des Stoßwellenrohres (shock wave gun technique) lassen sich bis heute die dünnsten Metallfolien (Dicke des splats im Mittel $\bar{d} \sim 5 \mu\text{m}$) und damit die höchsten Abkühlgeschwindigkeiten ($\dot{T} = 10^6 - 10^8 \text{ K/sec}$) für schmelzmetallurgisch hergestellte Proben erreichen /86/. In den folgenden Jahren wurden verschiedene Methoden vorgeschlagen und aufgebaut. Dazu gehören die Varianten der Hammer- und Amboß-Technik zur diskontinuierlichen und das Schmelzspinn-Verfahren zur kontinuierlichen Präparation schnell erstarrter Legierungen. Eine Übersicht der verwirklichten Verfahren zur Abkühlung von Schmelzen findet sich in Arbeiten von Warlimont /87/, Schluckebier /88/ und Jones /89, 90/.

Die Gemeinsamkeit dieser Verfahren ist, daß sie als Ausgangsmaterial beim Schnellabschreckprozeß eine Schmelze verwenden, die auf einer kalten, gut wärmeleitenden Metallfläche abgekühlt wird. Die Schmelze paßt sich leicht der Kühlfläche an, wodurch ein guter Wärmekontakt zwischen Kühlmedium und Probe erzeugt wird.

In den Abschnitten 4.3.1 und 4.3.2 werden kurz zwei Verfahren angesprochen, die eine Schnellabschreckung von Schmelzen erlauben und zur Präparation eingesetzt werden.

4.3.1 Lichtbogenabschreckverfahren

Dieses Verfahren stellt eine Kombination von Lichtbogenschmelzanlage und Hammer- und Amboß-Abschreckeinrichtung dar. In dem Lichtbogenofen, bestehend aus wassergekühltem Cu-Tiegel mit Probe und W-Elektrode, lassen sich Materialien mit sehr hohen Schmelztemperaturen $T_s = 2000-4000^\circ\text{C}$ (z.B. Nb, Mo, W; NbC, MoC, NbN, HfC) unter Schutzgas oder anderer Atmosphäre aufschmelzen. Durch einen "Hammer", der in den Rezipienten eingebaut ist, läßt sich die Schmelzperle auf dem als Amboß ausgebildeten Cu-Tiegel während des Schmelzvorganges zu einem Scheibchen (Splat) flachschielen. Während dieses Vorganges wird der Lichtbogen abgeschaltet und die flache Probe erstarrt schnell zwischen Cu-Tiegel und angepreßtem Hammer. Je nach Tiegelform (Abb. 4.4) lassen sich flache Proben mit verschiedenen Dicken ($50 < d < 1000 \mu\text{m}$) herstellen. Die auftretenden Abkühlgeschwindigkeiten sind abhängig von der Probendicke und dem Werkstoff des Hammer- und Amboß-Systems und liegen im Bereich von 10^4 bis 10^6 K/sec. Mit diesem Verfahren, das zur Präparation kleiner, schnell abgeschreckter Probenmengen (30 bis 1000 mg) einsetzbar ist, können sowohl amorphe als auch kristalline Hochtemperaturzustände, die sich direkt aus der Schmelze bilden, eingefroren werden.

Dieses Verfahren, das schon seit den 60-er Jahren /51/ zur Untersuchung von metastabilen Hochtemperaturzuständen eingesetzt wird, führt aber im Bereich kristalliner Strukturen nur in speziellen Fällen zu einphasigem Material /91/. Solche Voraussetzungen beim Abschrecken aus der flüssigen Phase liegen vor, wenn sich der zu untersuchende Hochtemperaturzustand kongruent schmelzend bildet. Zwei der ausgewählten Testsubstanzen ($\delta\text{-MoC}_{1-x}$ und Nb_3Ir) erfüllen diese Bedingung. Bei peritektisch gebildeten Verbindungen wie Nb_3Ga und Nb_3Ge ist beim Abschrecken der Schmelze nicht mit einer einphasigen kristallinen Probe zu rechnen.

Als Nachteil dieses Verfahrens tritt der große Temperaturgradient zwischen Oberseite und Unterseite (Kontaktfläche mit Cu-Tiegel) der Probe auf. Es ist nicht immer gewährleistet, daß die gesamte Probe einschließlich der Unterseite flüssig ist und daß die Verbindungen, in denen die Komponenten stark unterschiedliche Dampfdrücke besitzen, keine Konzen-

trationsgradienten auftreten. Diese Nachteile werden teilweise durch die Einfachheit des Verfahrens wie schnelle Durchführbarkeit der Experimente, sehr hohe erreichbare Schmelzpunkte und beliebige Probengeometrie aufgewogen.

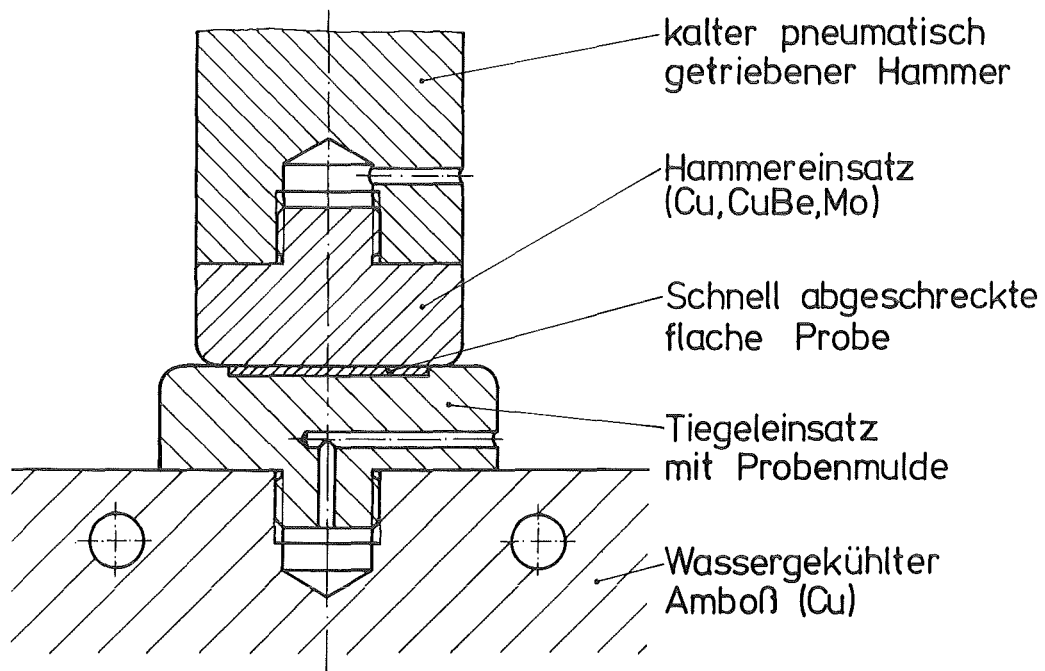


Abb. 4.4 Schematische Darstellung der Anordnung Amboß-Probe-Hammer beim Abschrecken im Lichtbogenofen.

In die Grundplatte, den Amboß, ist der gut leitende Tiegeleinsatz eingeschraubt. Sollen Scheibchendicken von mehr als 100 μm erzielt werden, dann muß der Tiegel mit einer Mulde ausgestattet sein. Der Hammer läuft auf die geschmolzene Probe mit einer Geschwindigkeit von 3 - 10 m/sec je nach eingestelltem Arbeitsdruck im pneumatischen Beschleunigungssystem zu.

4.3.2 Splat-Cooling-Verfahren mit Schwebeschmelztechnik

Bei diesem Abschreckverfahren wird wie beim Lichtbogenabschreckverfahren eine flüssige Probe abgeschreckt. Jedoch befindet sich in diesem Fall die Probe nicht in einem kalten Cu-Tiegel sondern sie schwebt tiegelfrei in einem Hochfrequenzfeld. Dieses wird sowohl zur Heizung als auch zur Levitation verwendet. Die Anwendung der Schwebeschmelztechnik zur Untersuchung reaktiver Materialien wurde in den letzten 30 Jahren in zahlreichen Arbeiten dargestellt. Dabei wird von Comenetz /92/ ausführlich auf die Spulengeometrie eingegangen, die zum Schmelzen von Proben im 10 g-Bereich verwendet wird. Diese Spulengeometrie bleibt auch beim Übergang zu Proben im 100 mg-Bereich erhalten. Charakteristisch für die meisten Schwebespulen ist der kegelförmige, sich nach unten verjüngende, mehrwindige Aufbau des Spulensystems mit Gegenwindung zur Verstärkung des Feldminimums an der oberen Kegelöffnung. In einem kleinen, möglichst nahezu sphärischen Probenstück, das durch eine geeignete Vorrichtung in die kegelförmige Hochfrequenzspule eingebracht wird, werden Kreisströme induziert (Lenzsche Regel). Die sich erwärmende Probe kann als Dipol aufgefaßt werden, der durch die im inhomogenen, rotationssymmetrischen Wechselfeld der Spule auftretenden Kräfte nahe dem Feldminimum auf der Spulenchse gehalten wird. Der Zusammenhang zwischen Hochfrequenz, spezifischem Widerstand $\rho(T)$, Eindringtiefe der Hochfrequenz (Skinneffekt), Probengröße, Spulengeometrie und aufgenommener Leistung (Temperatur der Probe) bzw. Tragkraft der Spule wurde theoretisch und experimentell von Jehn /93,94/ dargestellt. Basierend auf diesen Daten wurden für die kleinen Proben mit einem Durchmesser von \varnothing 2-6 mm wassergekühlte Schwebespulen aus Cu-Rohr (\varnothing 2 mm) angefertigt und optimiert, so daß Temperaturen bis zu 2400°C an Nb-Legierungen erreicht werden konnten. Die kleine flüssige Probe (100 bis 400 mg) fällt nach Ausschalten des Hochfrequenzfeldes aus der kegelförmigen Spule und löst über eine einstellbare Verzögerungsschaltung ein elektromagnetisch angetriebenes Stempelsystem aus. Von diesem wird sie im freien Fall zwischen zwei polierten planparallelen Flächen hoher Wärmeleitfähigkeit (Cu, CuBe-Stempel) zu einem flachen Scheibchen (Splat) gedrückt /90, 95/. Während dieses Vorganges erstarrt die Probe. Die erzielbaren Abkühlgeschwindigkeiten liegen im Bereich von 10^5 bis 10^6 K/sec bezogen auf eine Probertemperatur von 2000°C.

Das Schwebeschmelzverfahren umgeht die teilweise großen Temperaturgradienten, die beim Schmelzen im Lichtbogen zwischen Oberseite und Unterseite der Probe auftreten und führt somit noch durch die Wirbelstromdurchmischung begünstigt zu einem homogenen Ausgangsmaterial für das Abschrecken aus der Schmelze.

Dieses Schnellabschreckverfahren, das hauptsächlich zur Herstellung amorpher Legierungen in Form von dünnen Splats ($\sim 50 \mu\text{m}$) ausgelegt ist, wurde in dieser Arbeit zur Präparation von feinkristallinen "Folien" mit einer Dicke $d = \leq 250 \mu\text{m}$ eingesetzt. Dabei konnte die Dicke der Splats über die Größe (Masse) der Schmelzkugel (in engen Grenzen) beeinflusst werden. Die Folien dienten sowohl als Ausgangslegierungen für die Schnellabschreckversuche aus dem festen Zustand als auch als aus dem flüssigen Zustand abgeschreckte Vergleichsubstanzen.

4.4 Schnelles Abschrecken fester Proben

Ein Einfrieren von metastabilen Hochtemperaturzuständen erfordert in vielen Fällen hohe Abkühlgeschwindigkeiten. Liegen diese oberhalb von einigen 1000 K/sec, dann können sie nur erreicht werden, wenn das warme Material mit einem gut wärmeleitenden Kühlkörper in Kontakt gebracht wird.

In der Regel kann aufgrund der in einem System auftretenden Erstarrungskinetik ein definierter kristalliner Zustand, selbst wenn er nicht weit von der Soliduslinie oder von der Schmelze entfernt ist, nicht durch schnelles Abschrecken der Schmelze erreicht werden. Das bedeutet, daß das Ausgangsmaterial zuerst im festen Zustand entsprechend der zur Einstellung des Hochtemperaturgleichgewichtes benötigten Zeit auf dieser Temperatur gehalten werden muß. Erst danach kann erwartet werden, daß bei geeigneten Abschreckbedingungen dieser metastabile Zustand gerettet werden kann.

Solche Verhältnisse liegen vor, wenn Phasen nur bei hohen Temperaturen auftreten oder sich die Löslichkeit einer Komponente in Abhängigkeit von der Temperatur stark ändert. Dies beschränkt sich aber nicht nur auf konstitutionelle Systemeigenschaften sondern schließt auch Materialeigenschaften wie Leerstellenverteilung und Platzwechselforgänge ein.

Eine Stabilisierung von Hochtemperaturzuständen kristalliner Phasen, wie sie bei Verbindungen des B1 ($\delta\text{-MoC}_{1-x}$) und A15-Typs (Nb_3Ge) auftreten, kann mit den gängigen bekannten Abschreckverfahren an "dicken" Proben ausgehend von definierten Hochtemperaturbedingungen nicht erzielt werden. Um die Untersuchung solcher Phasen zu ermöglichen, wurde ein Schnellabschrecksystem für feste Proben entwickelt und aufgebaut. An den ausgewählten Testlegierungen, deren metastabile Hochtemperaturzustände zur Stabilisierung anstanden, wurde seine Einsatzfähigkeit überprüft und nachgewiesen. Die untere Grenze für die benötigten und mit diesem System erreichbaren Abkühlgeschwindigkeiten konnte durch Daten aus eigenen und fremden Arbeiten /16, 25, 45, 51, 53/ zu $\dot{T}_{\text{Min}} > 10^4$ K/sec abgeschätzt werden und führten zu der im Abschnitt 4.4.1 beschriebenen Schnellabschreckapparatur für feste Proben.

4.4.1 Entwicklung und Aufbau einer Schnellabschreckapparatur für feste Proben.

Diese Versuchsanlage soll die Möglichkeit bieten, kleine feste Proben mit hohen Abkühlgeschwindigkeiten zur Stabilisierung metastabiler Hochtemperaturzustände abzuschrecken.

Die Auslegung der Anlage, in der sowohl Probenheizung und Abschreckvorrichtung integriert und aufeinander abgestimmt sein müssen, wird wesentlich durch die feste, scheibchenförmige Probenform bestimmt. An festen Proben kann der benötigte gute Wärmekontakt zum Kühlmedium nur durch festes Anpressen von Kühlflächen erfolgen, da sie im Gegensatz zu flüssigen Proben sich der Kühlfläche nicht von selbst anschmiegen bzw. diese nicht benetzen. Dies kann durch ein System erreicht werden, das entsprechend dem Hammer- und Amboß-Verfahren mit einem oder zwei beweglichen Stempeln ausgestattet ist. Allerdings muß dieses System mit wesentlich größeren Kräften arbeiten als jene, die bei den Two-Piston-Verfahren einen Schmelztropfen zu einem Splat zerdrücken. Eine Festlegung auf ein System mit einem oder zwei beweglichen Stempeln hängt entscheidend vom Aufbau der Heizzone und von der Art der Probenauslagerung während oder zu der Durchführung des Schnellabschreckvorganges ab. Im folgenden werden einige der in Betracht gezogenen möglichen Versuchsaufbauten mit ihren Vor- und Nachteilen, die für die letzte Auswahl ausschlaggebend waren, angesprochen.

Ausgeschieden sind Verfahren, bei denen die Proben direkt im Hochfrequenzfeld geglüht werden können. Zur Diskussion stand ein Schwebeglühverfahren und ein HF-Glühverfahren mit Probenhalterung. Ersteres scheidet aus, da sich das Scheibchen in einer HF-Spule bzw. in einer Schwebespule, wie sie beim Splat-Cooling-Verfahren für nahezu sphärische Proben eingesetzt wird, parallel zur Spulenachse ausrichtet und somit seine Tragkraft einbüßt und herausfällt (Abb. 4.4). Das zweite Verfahren, bei dem das Scheibchen in einer zylindrischen Spule gehalten wird, wurde ebenfalls verworfen, denn eine Probenhalterung wird, sobald sie eine Lagestabilisierung oder gar eine Hubbewegung gestattet, beim Einsatz von kleinen zylindrischen Spulen

eine zum Anpressen der Probe notwendige Stempelbewegung behindern. Außerdem bedingt sie eine zusätzliche Drehbewegung und ist wegen damit verbundener Abkühlung auszuschließen.

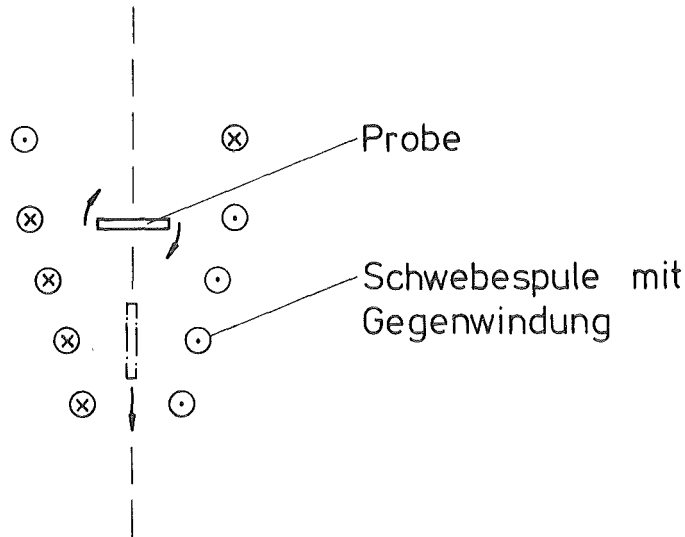


Abb. 4.4 Das dünne Scheibchen richtet sich in der HF-Spule parallel zur Spulenachse aus und fällt aus dieser heraus.

In Abb. 4.5 ist dargestellt, wie sich die Auslagerungsbewegung der Probe vereinfacht, wenn statt der direkten induktiven Probenheizung auf eine Strahlungsheizung mit geteiltem Heizelementübergangen wird. Bei diesem Verfahren, bei dem die Probe mittels einer Drehbewegung aus der Heizzone herausgeschwenkt wird und der Abschreckvorgang außerhalb durchgeführt wird, treten Korrelationsprobleme von Dreh- und Stempelbewegung im Millisekundenbereich auf. Diese sind lösbar, machen aber das System unter Berücksichtigung der speziell auf schnelle Drehbewegungen (Fliehkräfte) ausgelegten Probenhalterung technisch sehr aufwendig und nicht mehr für beliebig geformte Scheibchen einsetzbar.

Wenn die Voraussetzung der beliebigen Scheibchenform erhalten bleiben soll, dann bleiben nur noch lineare Bewegungen der Probe in Richtung ihrer Flächennormalen übrig, bei der sie eine vorgegebene Lage beibehält. Bei der in Abb. 4.6 dargestellten Abschreckvariante, die sowohl hohe Abkühlgeschwindigkeiten durch Verwendung eines 2-Stempel-Systems durch Anpressen

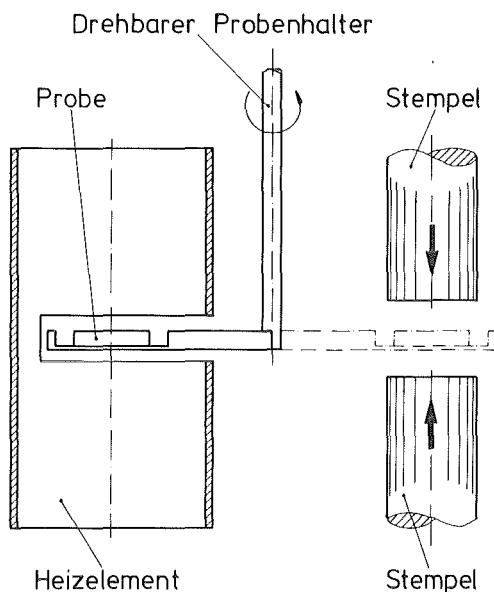


Abb. 4.5 Abschreckvorrichtung mit Drehbewegung und fest vorgegebener Probengeometrie. Die durch Strahlung geheizte Probe wird durch einen Spalt im Heizelement in die Abschreckposition herausgedreht.

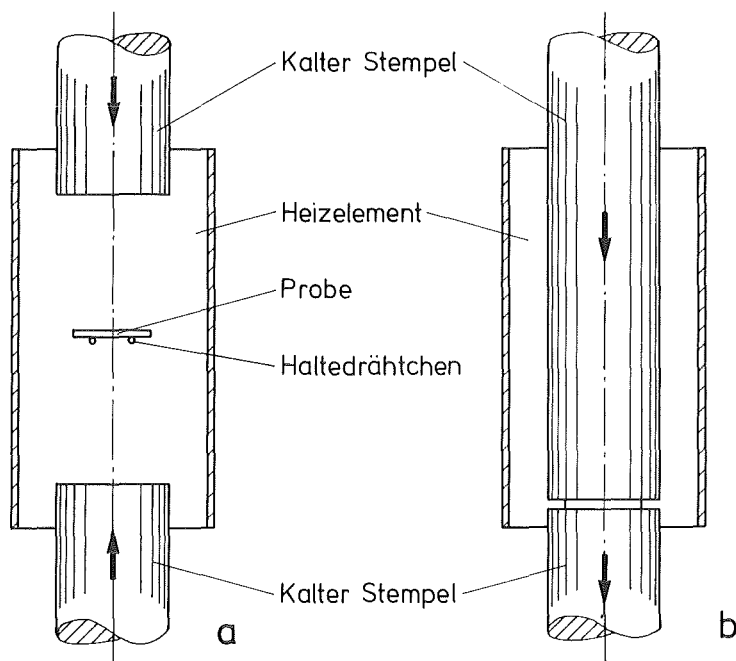


Abb. 4.6 Abschreckvorrichtung mit 2 Stempeln, die die warme Probe direkt in dem Heizelement abschrecken (a) und während dieses Vorganges sich gemeinsam aus der Heizzone herausbewegen (b).

der Probe an kalte Flächen, als auch die beliebige Scheibchenform der Probe gestattet, erfolgt die Abschreckung in der Heizzone und die Probe muß wegen der vorhandenen Wärmestrahlung aufwendig aus der warmen Zone herausgeführt werden. Dieser Vorgang, bei dem beide Stempel dauernd fest gegeneinander gepreßt sein müssen, erschien zu kompliziert im Bewegungsablauf und wurde deshalb nicht angewendet.

Weiterverfolgt wurde ein Prinzip, bei dem ein Stempel die Probe aus der Heizzone herausführt und innerhalb von Millisekunden durch festes Anpressen auf einem kalten Amboß abschreckt. Diesem Verfahren wurde aufgrund nicht vorhandener Korrelationsprobleme von mehreren Bewegungsabläufen der Vorzug gegeben. Es wurde den speziellen Anforderungen angepaßt, die beim Abschrecken von festen Proben entstehen, im Detail weiter ausgearbeitet (Abb. 4.7) und aufgebaut (Abb. 4.8, 4.9). Dabei zeigt Abb. 4.8 die Gesamtansicht der Schnellabschreckanlage und Abb. 4.9 die Heizzone in der Vakuumkammer mit Stempel und Amboß.

Zur Erwärmung der Probe wurde eine induktive Suszeptorheizung gewählt. Bei dieser Heizung wird ein Zylinder, der aus einem hochschmelzenden Material (W, Ta, Mo) oder Graphit) besteht, im Innenraum einer wassergekühlten HF-Spule aufgeheizt. Dieser Zylinder erwärmt seinerseits die im Zentrum befindliche Probe. Durch die Forderung, daß Probenscheibchen mit einem Durchmesser von $d \leq 20$ mm in ihm erwärmt und durch den Stempel herausgefahren werden können, wurde sein innerer Minstdurchmesser auf $d \geq 25$ mm limitiert. Zur Erzielung eines nicht zu großen Temperaturgradienten in axialer Richtung wurde seine Länge auf die doppelte Größe seines Durchmessers ausgelegt. Dieser Temperaturgradient wurde durch Abschirmbleche (W, Ta) am oberen und unteren Zylinderende noch reduziert. Dabei konnte durch geschickte Platzierung dieser Schilde in Achsenrichtung im HF-Streufeld eine zusätzliche Heizung erzielt werden. Weiterhin sollte mit ihnen eine Verringerung der Konvektion bei Schutzgasbetrieb durch das Heizelement hindurch erreicht werden. Um große Wärmestrahlung des Zylinders nach außen zu reduzieren, wurde ein konzentrischer Strahlungsschild aus BN um das Heizelement innerhalb der HF-Spule angeordnet. Der Werkstoff BN wurde aufgrund seiner günstigen Materialeigenschaften /96/ einschließlich der guten mechanischen Bearbeitbarkeit ausgewählt.

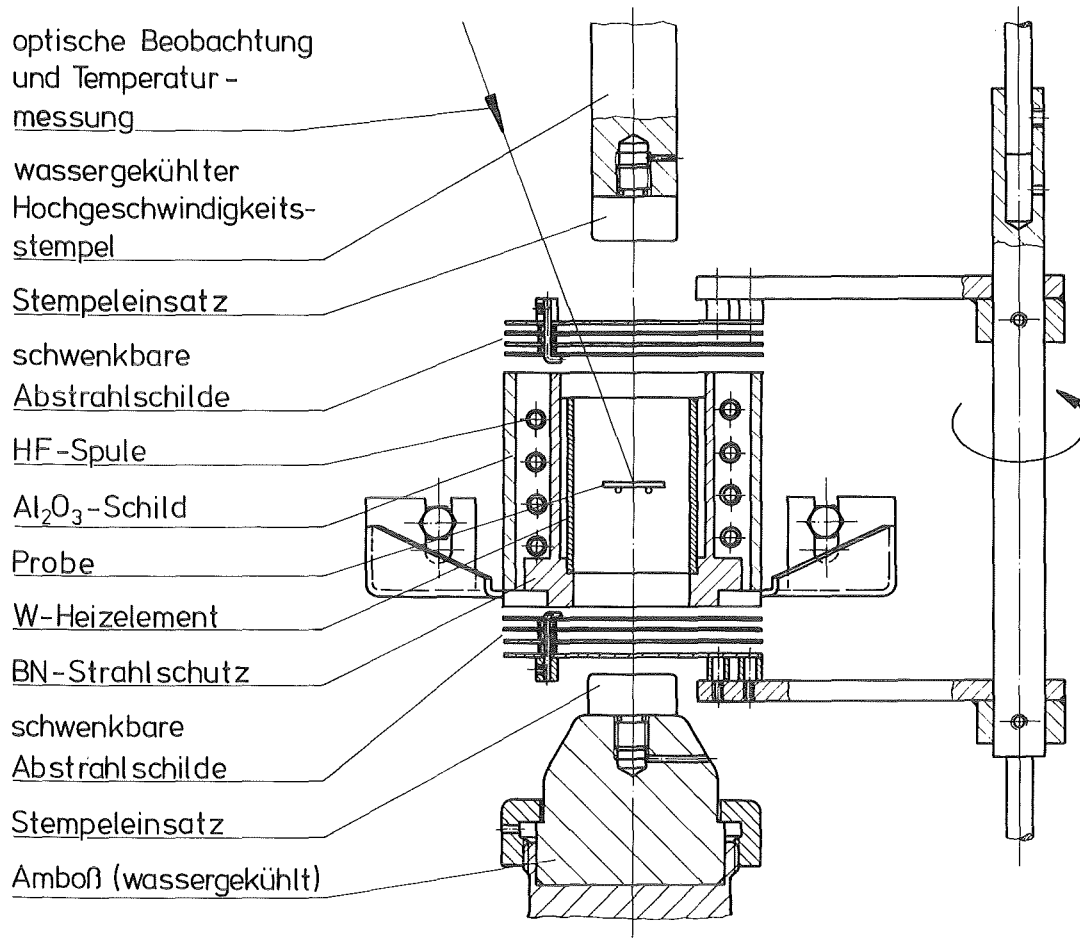


Abb. 4.7 Konstruktiver Aufbau der Glüh- und Abschreckzone in der aufgebauten Schnellabschreckapparatur für feste Proben. Der Hochgeschwindigkeitsstempel schießt sofort nach Wegschwenken der axialen Strahlungsschilde durch die Heizzone und schiebt das Probenscheibchen vor sich her zum Amboß. Während des festen Anpressens erfolgt die schnelle Abschreckung der Probe.

Die hohe Wärmeabstrahlung des Heizelementes (Zylinderoberfläche ca. 60 cm²) erfordert unbedingt einen gut gekühlten Rezipienten. Die abgestrahlte und damit auch zur Heizung benötigte Energie läßt sich mit Hilfe der in Tab.4.1 aufgeführten Strahlungsleistung und Emissionskoeffizienten abschätzen. Bei der angestrebten Glüh-temperatur von 2500°C würde der freistrahrende Wolframzylinder etwa 10 kW abstrahlen. Eine Reduzierung um den Faktor 2 kann bei Einsatz von Abstrahlschilden aus Keramik (großer Emissionskoeffizient) noch als erreichbar angenommen werden.

Abb. 4.8 Gesamtansicht der zum schnellen Abschrecken von festen Proben entwickelten Anlage. In der oberen Bildhälfte ist der Pneumatikzylinder mit den Druckspeichern sichtbar. Er treibt den Abschreckstempel, der linear geführt und über einen Membranbalg gedichtet ist, nach Beendigung der Homogenisierungsglühung zur Durchführung des Schnellabschreckvorganges an.

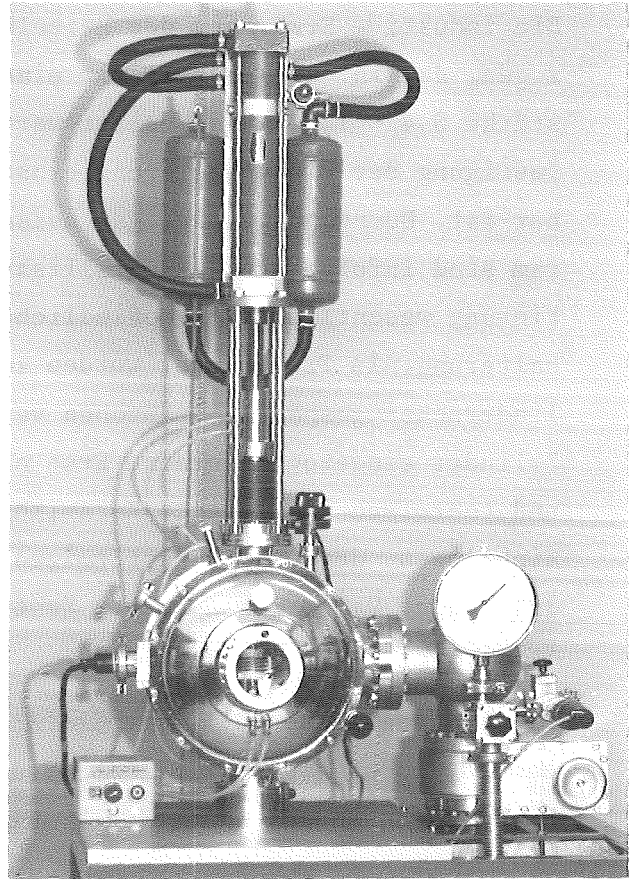
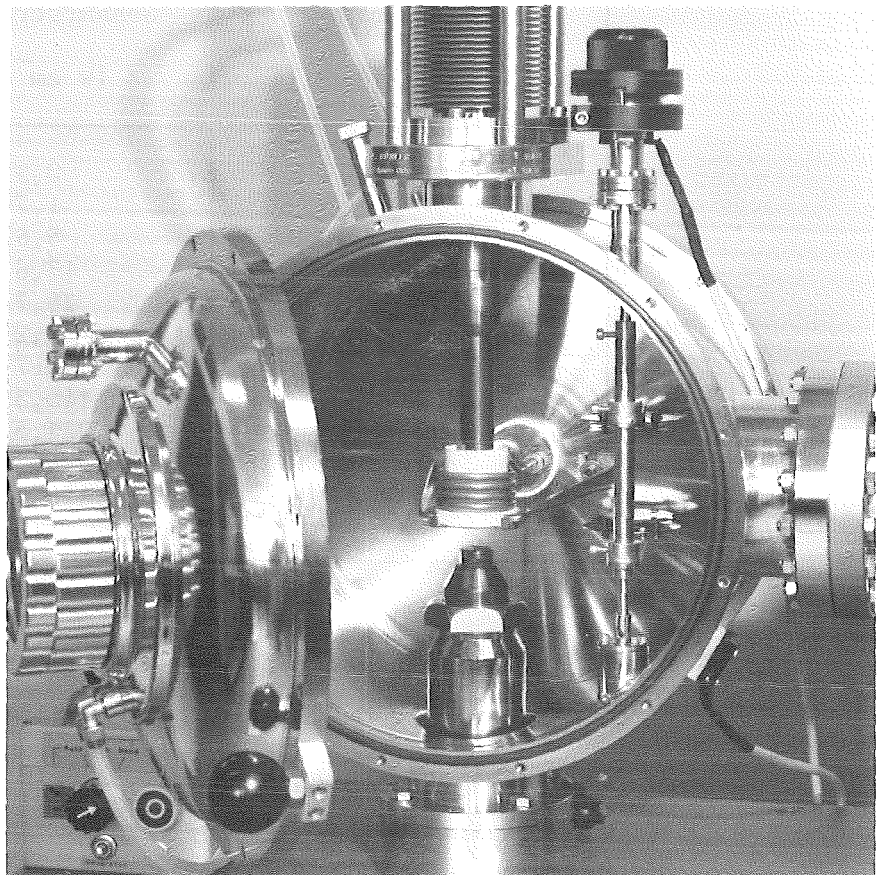


Abb. 4.9 Vakuumkammer im geöffneten Zustand. Der wassergekühlte Stempel befindet sich bei weggeschwenkten axialen Abstrahlenschutz auf dem Weg durch das induktiv beheizte Heizelement zum wassergekühlten Amboß.



Die induktive Erwärmung des Heizelementes wurde der resistiven vorgezogen, da in diesem Fall mit einem massiven Hohlzylinder der Wandstärke 0,4 - 1,0 mm gearbeitet werden kann, der gleichzeitig zur Befestigung der Probenhalterung einsetzbar und zudem noch leicht austauschbar ist. Dünnwandige oder gar netzartige resistive Heizelemente aus Wolfram sind infolge von Rekristallisation im Bereich der Elektrodenkontaktierung wesentlich empfindlicher und erfordern eine separate Probenhalterung. Als Probenlager wurden zwei in einer Ebene senkrecht zur Zylinderachse gespannte Drähtchen verwendet. Diese konnten am ausgebauten Zylinder eingezogen werden. Erst nachdem der Zylinder in die elektrisch und thermisch isolierende Keramikhalterung eingesetzt war, erfolgte das Einbringen der scheibchenförmigen Proben durch Auflegen auf die Halte-drähtchen. Damit waren sie im Zentrum des Heizzylinders parallel zur Stempeloberfläche ausgerichtet.

Die Zylinderachse fällt mit den Achsen vom Abschreckstempel und Amboß zusammen, wodurch gewährleistet wird, daß der Stempel durch das Heizelement hindurchfahren und dabei die Probe mitnehmen kann. Der Abschreckvorgang

Temperatur [K]	Gesamtstrahlung [W cm ⁻²]
500	0,35
750	1,79
1000	5,67
1250	13,8
1500	28,7
1750	53,2
2000	90,7
2250	145,3
2500	221,5
2750	324,3
3000	459,3

Tab. 4.1 Energieabstrahlung eines schwarzen Körpers in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur ($\epsilon=1$).

Emissionskoeffizient ϵ für $T > 2000^\circ\text{C}$

Graphit : $\epsilon(T) \leq 0,8$

Keramik : $\epsilon(T) \leq 0,6$

Wolfram : $\epsilon(T) \leq 0,4$

erfolgt beim Zusammentreffen von Stempel und Amboß, zwischen denen sich die Probe befindet. Damit die Auslagerungszeit bis zum Abschreckvorgang minimiert werden kann, muß der Abstand zwischen Stempel und Amboß möglichst klein und die Stempelgeschwindigkeit möglichst groß gewählt werden. Ersteres wurde beim Aufbau der Heizzone mit den in axialer Richtung befindlichen wegschwenkbaren Strahlungsschilden berücksichtigt. Hohe Stempelgeschwindigkeiten, bei denen die antreibende Kraft auch in der Endposition noch voll anliegt, sind am einfachsten mit pneumatisch getriebenen Kolbensystemen erreichbar. Ihre Geschwindigkeit konnte durch kleine Änderungen am Gaseinlaß und Gasauslaß des Pneumatiksystems bei 100 mm Hub auf ca. 10 m/sec gesteigert werden. Diese Hubbewegung des Kolbens wird über eine Membranbalgabdichtung und exakte Linearführung zur Gewährleistung der Planparallelität von Stempel und Amboß auf dem wassergekühlten Abschreckstempel übertragen (Abb. 4.8).

Bei dieser Methode werden beim Aufprall des Stempels auf die Probe die dünnen Haltedrähtchen durchgerissen. Der noch beschleunigende Stempel schiebt die Probe vor sich her auf den Amboß zu. Der Effekt der starren Kugeln, d.h. ein Wegschießen der Probe, wird durch die zylindrische Form der Körper /98/ und die zusätzlich bremsende Wirkung der dünnen Drähtchen bei noch beschleunigendem Stempel nicht erwartet und wurde sowohl bei Vorversuchen als auch im Betrieb nicht festgestellt. Das gleiche gilt für ein Prellen des Stempels, das an unscharfen oder mehreren Abdrücken von reliefartigen Strukturen auf den polierten Stempelsätzen hätte erkennbar sein müssen.

Der Abschreckvorgang wird durch Wegschwenken der axialen Strahlungsschilde eingeleitet. Diese Bewegung beendet die zur Einstellung des Hochtemperaturzustandes durchgeführte Glühung durch Freigabe des Abschreckzylinders und Abschalten der HF-Suszeptorheizung. Da sich die Probe durch Strahlung abkühlt, muß der Auslagerungsprozeß bis zum Einsetzen des Abschreckvorgangs durch Wärmeleitung im Stempel-Amboß-System möglichst kurz gehalten werden. Dies wurde konstruktiv sowohl durch einen geringen Abstand zwischen warmer Probe und Amboß ($d \approx 40$ mm) als auch durch eine hohe Stempelgeschwindigkeit ($v = 4-10$ m/sec) erreicht. Während der Auslagerung verringert sich die Probertemperatur durch Strahlungsabkühlung, wobei die Dauer (4 - 10 msec) vom Druck abhängt, der am Pneumatikzylinder eingestellt ist und die erreichbare Stempelgeschwindigkeit

keit bestimmt. Für die beidseitig polierten Scheibchen kann, wie aus der Strahlungsabkühlung von Mo₃Pt- und Nb₃Ir-Proben ersichtlich ist, der Emissionskoeffizient in den Bereichen $T < 1500$ K und $1500 < T < 2250$ K mit $\epsilon < 0,1$ bzw. $\epsilon < 0,2$ angenommen werden. Oberhalb von $T = 2250$ K sollte er $\epsilon = 0,3$ nicht übersteigen (Wert für W nach Ref. /99/). Mit diesen Werten wurde die nach der Auslagerung auftretende Probenabkühlung durch Strahlung in Abhängigkeit von der Scheibchendicke abgeschätzt. Die in Tabelle 4.2 aufgeführten Werte zeigen, daß die Temperaturänderungen während der Auslagerung, solange noch Strahlungsabkühlung angenommen werden kann, erst oberhalb von 2000°C und einer Scheibchendicke von weniger als 0,5 mm in die Größenordnung kommt, die berücksichtigt werden sollte. Für Glühtemperaturen unterhalb von 2000°C, wie sie für Nb₃Ga und Nb₃Ge-Proben erforderlich sind, kann der Temperaturrückgang bei der Probenentfernung aus dem Ofen vernachlässigt werden.

Glühtemperatur [K]	ϵ	Temperaturrückgang ΔT [K]			Abgestrahlte Energie [Wsec]
		d = 1 mm	d = 0,5 mm	d = 0,2 mm	
1500	0,1	0,3	0,5	1,3	0,029
1750	0,2	1	2	5	0,106
2000	0,2	2	3	8	0,182
2250	0,2	3	5	13	0,291
2500	0,3	6	12	30	0,665
2750	0,3	9	18	44	0,974

Tab. 4.2 Temperaturrückgang während der Probenentfernung ($t = 5$ msec) in Abhängigkeit vom Emissionskoeffizienten ϵ und der Proben-
dicke d für eine Probe mit Querschnitt 1 cm² und spez. Wärme
 $c = 220$ J/gK. (Die Abkühlung zwischen Entfernung der Schilde und
Auftreffen des Stempels am Heizort ist noch geringer).

Der eigentliche Abschreckprozeß setzt ein, sobald die warme Probe zwischen kalten Stempel und Amboß eingepreßt wird. Dieser schlagartig erfolgende Vorgang, der im Bereich von 10^{-5} sec abläuft, sorgt für einen guten Wärmekontakt zwischen Probe und Kühlkörpern (abgeschätzt aus Stempelgeschwindigkeit und Bremsweg = Verformung der beiden Stempel und der Probe). Der Formände-

rungswiderstand der B1- und A15-Verbindungen bei hohen Temperaturen war höher als erwartet und ist mit dem des kalten Stempelmaterials (CuBe-Legierung) vergleichbar. Bei den Scheibchen der Dicke 0,5 mm teilte sich die Verformung (0,1 mm) zu je 1/3 auf Amboß, Probe und Stempel auf ($T \sim 1730$ für Nb_3Ga und $T \sim 2300^\circ C$ für $\delta-MoC_{1-x}$).

Im Gegensatz zu der Abkühlung durch Strahlung oder im Gas-Jet, bei denen Abkühlgeschwindigkeiten nur bis zu einigen 1000 K./sec erreichbar sind, ist bei dieser Schnellabschreckmethode für feste Proben eine Aufzeichnung der Temperaturänderung zwar erwogen worden, aber aufgrund ihrer Aufwendigkeit und ihres fragwürdigen Erfolges (z.B. Kontaktierung dünnster Thermoelemente im Probeninnern) nicht durchgeführt worden.

4.4.2 Abschreckgeschwindigkeit

Der Abschreckvorgang hängt von zahlreichen Parametern der Probe und des Abschrecksystems ab. Den größten Einfluß auf die Abkühlgeschwindigkeit werden die folgenden Größen bzw. Materialeigenschaften haben:

- Probendicke
- Probentemperatur
- Wärmeleitfähigkeit der Probe
- Wärmeleitfähigkeit des Stempels
- Wärmeübergangskoeffizient zwischen Probe und Stempeln.

Diese Systemeigenschaften werden die auftretende Abkühlgeschwindigkeit wesentlich bestimmen bzw. festlegen. Schematisch dargestellt ist die beim Experiment vorliegende Anordnung von dünner Probe zwischen den beiden Stempeln bzw. Stempel und Amboß in Abb. 4.10a. Vor dem Einsetzen der Wärmeleitung hat die Probe die einheitliche Ausgangstemperatur T_1 und die beiden Kühlkörper die Temperaturen T_2 . Das Temperaturprofil dieses Systems zur Zeit $t = 0$ ist in Abb. 4.10b wiedergegeben.

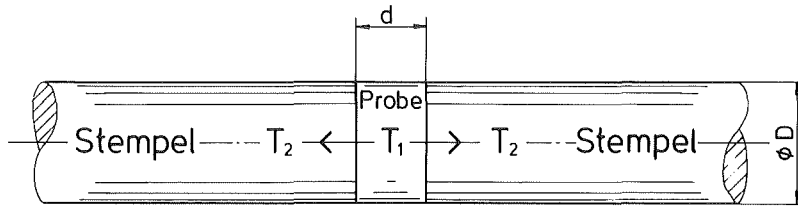


Abb. 4.10a Die dünne Probe mit $d \lesssim 1/10 D$ wird, sofern der Wärmeübergangskoeffizient zum rechten und zum linken Stempel gleich groß ist, jeweils auf beide Kühlkörper die gleiche Wärmemenge übertragen.

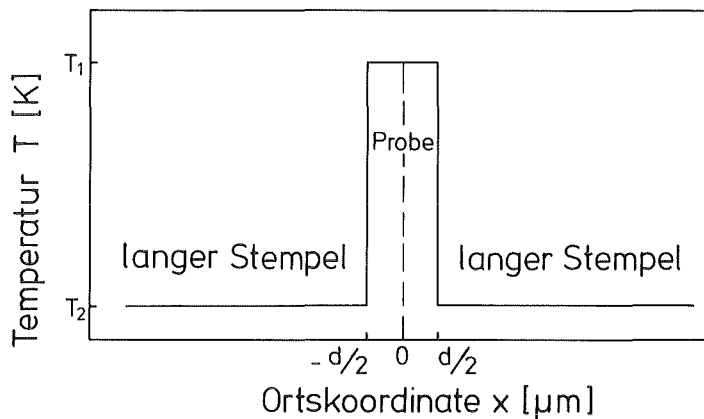


Abb. 4.10b Temperaturverteilung in der Probe und den Stempeln zur Zeit $t = 0$.

Dabei wird der Abkühlvorgang stark durch den Wärmeübergangskoeffizienten bestimmt. Er beschreibt die thermische Kopplung zwischen Probe und Kühlkörper und kann zwischen sehr kleinen Werten und unendlich liegen. Im letzteren Fall spricht man von idealer Kühlung. Die dazugehörigen Abkühlgeschwindigkeiten geben die obere erreichbare Grenze an.

Die Abkühlung in der zur schnellen Abschreckung von festen Proben entwickelten und aufgebauten Anlage läßt sich zur theoretischen Behandlung auf die Wärmeleitung in einem unendlich ausgedehnten, homogenen Stab mit der Temperaturverteilung $T(x,t) = f(x)$ zur Zeit $t = 0$ zurückführen.

Mathematisch wird dieses Problem durch die auf eine Dimension reduzierte Wärmeleitungsgleichung beschreiben.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = c^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{mit } c^2 = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho}$$

λ = Wärmeleitfähigkeit T = Temperatur
 c_p = spezifische Wärme t = Zeit
 ρ = Dichte x = Ortskoordinate

Zur weiteren Vereinfachung wird angenommen, daß c^2 unabhängig von der Temperatur sei. Als Lösung für die allgemeine Anfangsbedingung $T(x,0) = f(x)$ mit $-\infty < x < \infty$ resultiert

$$T(x,t) = \frac{1}{2c\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{\infty} f(v) \exp\left\{-\frac{(x-v)^2}{4c^2 t}\right\} dv$$

Für die spezielle Wahl von

$$f(x) = \begin{cases} T_0 = \text{konst} & \text{für } |x| < d/2 \\ 0 & \text{für } |x| > d/2, \end{cases}$$

mit der die Temperaturverteilung beim Abschreckvorgang zur Zeit $t = 0$ beschrieben wird und der Substitution $z = (v-x)/2c\sqrt{t}$ läßt sich der Temperaturverlauf in dem System "Probe-Stempel" in der Form

$$T(x,t) = \frac{T_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-(d+x)/2c\sqrt{t}}^{(d-x)/2c\sqrt{t}} e^{-z^2} dz$$

darstellen. Mit der Beziehung $\int_{-b}^b e^{-w^2} dw = \sqrt{\pi} \operatorname{erf} b$ berechnen sich die Temperaturen in der Probenmitte ($x = 0$) in Abhängigkeit von der Zeit zu:

$$T(0,t) = T_0 \operatorname{erf} b \quad \text{mit } b = \frac{d}{4c\sqrt{t}} = \frac{d}{4\sqrt{\frac{\lambda \cdot t}{c_p \cdot \rho}}}$$

Die Temperaturverteilung nimmt die in Abb. 4.1.1 dargestellte Form an. An der Grenzfläche zwischen Probe und Stempel ist, sofern beide Materialien die gleiche Wärmeleitfähigkeit aufweisen, der Temperaturverlauf stetig und die Abkühlgeschwindigkeit hängt bei sonst gleichen Versuchsbedingungen nur von der Wärmeleitfähigkeit (Tab. 4.3) ab. Die einzige Größe, die bei der idealen Kühlung von den speziellen Materialeigenschaften nahezu freige wählt werden kann, ist die Dicke der Scheibchen. Zwischen ihr und der Abkühlgeschwindigkeit^{*)} existiert eine Proportionalität der Form $\dot{T} \sim d^{-2}$. Die damit festgelegte maximal erreichbare Abkühlgeschwindigkeit ist in Abb. 4.13 eingezeichnet.

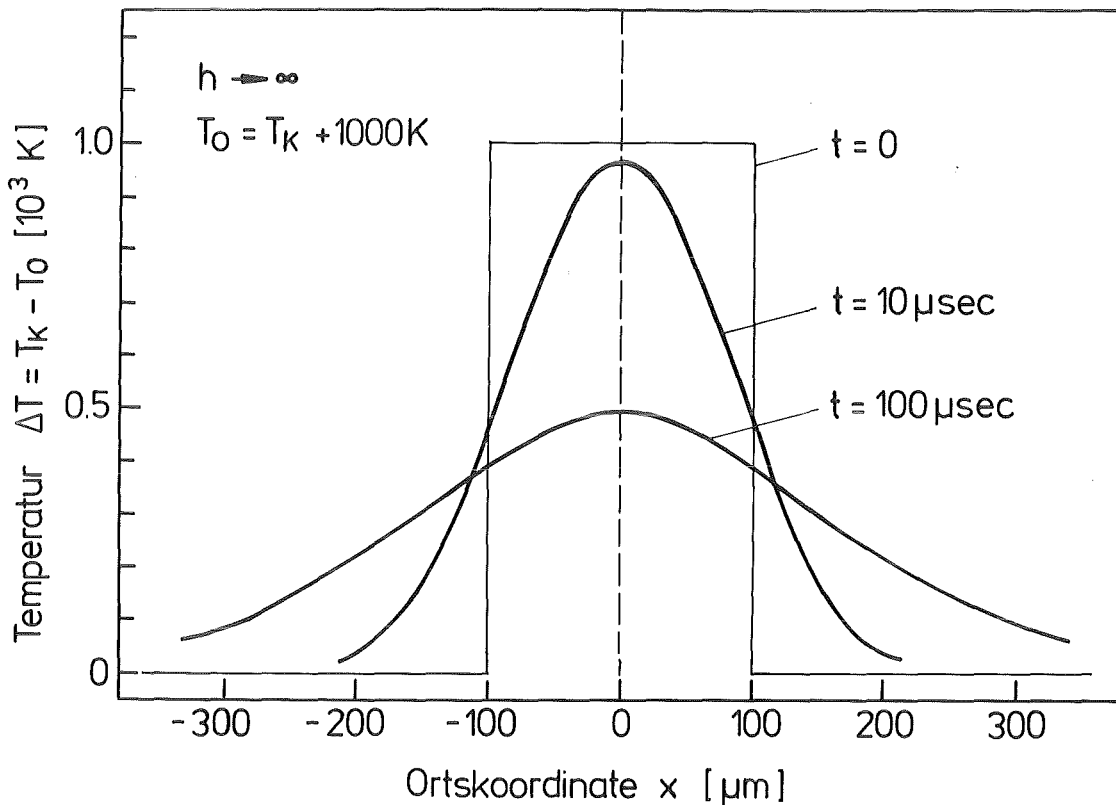


Abb. 4.11 Temperaturverteilung bei der Abkühlung in Probe und Stempeln. (Wärmeübergangskoeffizient $h \rightarrow \infty$, Differenz der Anfangstemperaturen $T_o = T_2 - T_1 = 1000 \text{ K}$)

*) In der Regel wird die Abkühlgeschwindigkeit bei den Schnellabschreckverfahren, z.B. Splat-Cooling von Schmelzen, durch den Quotienten $T_o/2t_{1/2}$ ausgedrückt. Dabei bedeutet $T_o/2$ die halbe Temperaturdifferenz zwischen warmer Probe und kaltem Stempel zur Zeit $t=0$ und $t_{1/2}$ die Zeit, die erforderlich ist, um die Probe auf $T_o/2$ abzukühlen.

Unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten in Probe und Stempel führen zu einem Knick im Temperaturverlauf (nicht mehr stetig differenzierbar) an der Grenzschicht.

Wird die Bedingung eines unendlichen Wärmeübergangskoeffizienten, für den die Wärmeleitungsgleichung noch in der angegebenen Form lösbar ist, aufgegeben, dann tritt an der Grenzschicht ein Temperatursprung auf. Je nach Form der auftretenden Temperaturverteilung in Probe und Stempel wird von intermediärer oder Newtonscher Abkühlung gesprochen. Die Abgrenzung der 3 verschiedenen Abkühlarten - ideale Kühlung - intermediäre Kühlung - Newtonsche Kühlung - wird durch die Nußeltzahl $Nu = d \cdot h/\lambda$ durchgeführt (d = Probendicke, h = Wärmeübergangskoeffizient, λ = Wärmeleitung der Probe). Von idealer Kühlung wird gesprochen, wenn $Nu > 30$ ist. Dies läßt sich an dünnen Proben, die zur Erzielung hoher Abkühlgeschwindigkeiten bedingt durch die endliche Wärmeleitfähigkeit erforderlich sind, nur durch einen guten Wärmekontakt erreichen. Newtonsche Abkühlung liegt vor, wenn $Nu < 0,015$ wird. Charakteristisch für diese Abkühlung ist, daß (fast) kein Temperaturgradient während des Abkühlens infolge hoher Wärmeleitfähigkeit oder geringer Dicke aufgebaut wird. Der Abkühlvorgang wird durch den Wärmeübergangskoeffizienten bestimmt. Die Temperaturverteilung hängt nur noch von der Zeit und nicht mehr vom Ort ab. Die Temperatur der Probe liegt über der des Stempels. Beschrieben wird der Wärmefluß bei zweiseitiger Scheibchenkühlung durch

$$- d \cdot \rho \cdot c_p \frac{dT}{dt} = 2 h (T - T_k).$$

Die Integration führt zu

$$T(t) = T_k + (T_o - T_k) \exp \left(\frac{-2 h t}{\rho \cdot c_p \cdot d} \right)$$

T_k = Stempeltemperatur; T_o = Glühtemperatur

Der Wärmeübergangskoeffizient ist stark von der Art des Kontaktes abhängig. Die in der Literatur angegebenen Werte von h beim technischen Einsatz zur Kühlung von Oberflächen überdecken den Bereich von etwa $0,5$ bis 10^5 $W/m^2K /100/$.

Die kleinen Werte (z.B. $5 \text{ W/m}^2 \text{ K}$) treten bei der Grenzfläche Metall-Gas unter freier Konvektion auf, die hohen Werte beim Kontakt einer Oberfläche mit einem flüssigen Metall.

Für die Abkühlung im Gas-Jet ($T \sim 2000 \text{ K/sec}$) ergibt sich, sofern Newtonsche Kühlung vorliegt, ein Wärmeübergangskoeffizient von $h \approx 250 \text{ W/m}^2 \text{ K}$. Aus diesen Werten kann geschlossen werden, daß der Wärmeübergangskoeffizient für die Schenllabschreckung der Proben zwischen kalten planparallelen Oberflächen, die sehr gut angepreßt sind (Abb. 5.4 + 5.21), mindestens bei $10^5 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ anzusetzen ist. Damit ist nicht mit einem Abkühlverlauf zu rechnen, wie er in Abb. 4.12 für Newtonsche Kühlung dargestellt ist. Für Newtonsche Kühlung besteht eine umgekehrte Proportionalität zwischen Abkühlgeschwindigkeit und Probendicke $\dot{T} \sim d^{-1}$.

Liegt das Abkühlverhalten zwischen diesen beiden Grenzfällen, dann wird von intermediärer Abkühlung gesprochen. Die charakteristischen Merkmale dieser Abkühlung sind die in Probe und Stempel auftretenden Temperaturgradienten, wie sie bei der idealen Abkühlung auftreten und eine Differenz zwischen Proben- und Stempeltemperatur an der Grenzfläche, wie sie bei der Newtonschen Abkühlung entsteht. Die Größe dieser Differenz wird durch den Wärmeübergangskoeffizienten und die Wärmeleitfähigkeit von Probe und Stempel bestimmt. Für Fe-Schmelzen von 1600°C , die auf einem kalten Cu-Substrat zu einem Splat abgeschreckt wurden (nur einseitig gekühlt), führte Ruhl /97/ Berechnungen zum Abschreckvorgang durch. Diese können qualitativ trotz der auftretenden latenten Schmelzwärmen, soweit sie berücksichtigt wurden, auf den Abschreckvorgang fester Proben bei intermediärer Kühlung übertragen werden. Sie sagen aus, daß mit einem deutlichen Rückgang der Abkühlgeschwindigkeit bezüglich der idealen Abkühlung erst im Bereich kleiner Wärmeübergangskoeffizienten (nahe der Newtonschen Abkühlung) zu rechnen ist. Es gibt einen Rückgang der Abschreckgeschwindigkeit von $8 \cdot 10^7 \text{ K/sec}$ (ideale Kühlung) über $3 \cdot 10^7 \text{ K/sec}$ (intermediäre Kühlung, $h = 4.187 \cdot 10^6 \text{ W/m}^2 \text{ sec}$) auf $7 \cdot 10^5 \text{ K/sec}$ (Newtonsche Abkühlung $h = 4.187 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2 \text{ K}$) an.

Material	Wärmeleitfähigkeit α : [W/mK]					Spezifische Wärme bei 20°C [J/kgK]	Dichte [kg/m³]
	Temperatur						
	0°C	100°C	500°C	1200°C	2000°C		
Al ₂ O ₃	35	29	10	5,7	9,2	900	3960
ZrO ₂	1,8	1,8	1,9	2,2	-	-	4840
BN ⊥ (SBN)	-	41,5	35,8	20,6	-	-	1900
(SBN)	-	28,3	24,2	14,6	-	-	1900
Cu (elektroly.)	394	394	377	-	-	380	8960
Mo	142	138	-	~ 101	-	250	10200
W	168	155	130	124	130	130	19300
CuBe	~210	-	-	-	-	418	8750
Stahl (NiCr)	13	14	21	-	-	-	7900
Nb ₃ Al	-	12,6	-	27	-	-	8350
NbC	-	-	-	~ 32,2	~ 46	350	7800

Tab. 4.3 Wärmeleitfähigkeiten, spezifische Wärme und Dichte von Materialien, die bei den Schnellabschreckexperimenten eingesetzt wurden /99, 100, 101, 102/.

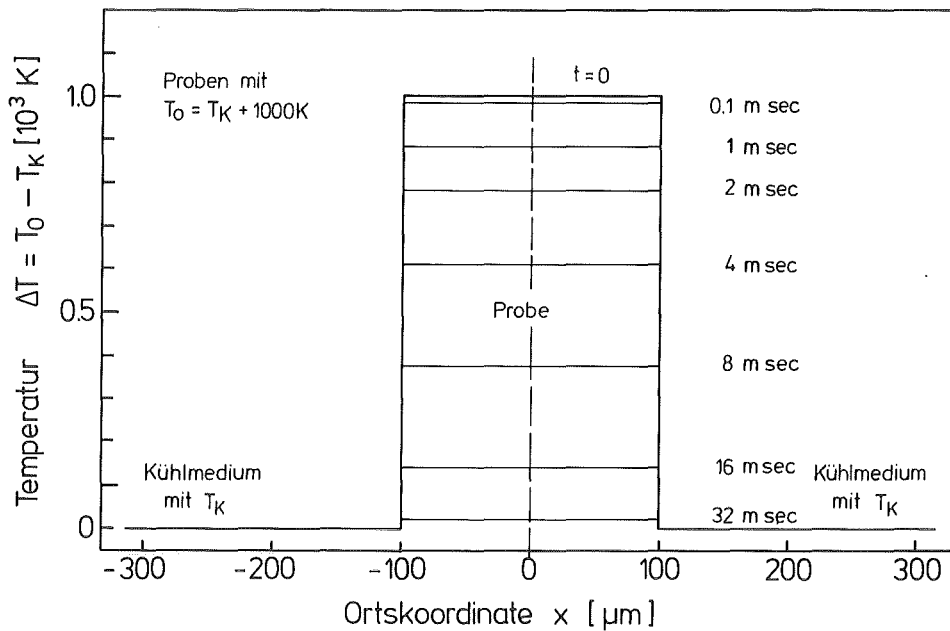


Abb. 4.12 Abkühlung eines Cu-Scheibchens der Dicke $d = 200 \mu\text{m}$ zwischen 2 Cu-Stempeln unter der Annahme, daß der Wärmefluß durch den Wärmeübergangskoeffizienten bestimmt wird (Newtonsche Abkühlung, $h = 4,18 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2 \text{ K}$, Nubeltzahl $Nu \approx 0,011$).

Mit den Materialdaten, wie sie in Tab. 4.3 angegeben sind, ergeben sich für ideale Kühlung die in Tab. 4.4 aufgeführten Abkühlgeschwindigkeiten. Die einfache Modellbetrachtung des Abkühlvorganges bei idealer Kühlung zeigt, daß die Abkühlgeschwindigkeit bei der oben gewählten Definition unabhängig von der Probentemperatur ist. Der erste Differentialquotient $\dot{T} = dT/dt$ ist aber von T abhängig. Eine Variation der Abkühlgeschwindigkeit ist sowohl über die Scheibchendicke als auch über das Stempelmaterial möglich. Jedoch ist die Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit, wie Tab. 4.4 zu entnehmen ist, wesentlich geringer.

Basierend auf den dargestellten Abkühlverhalten bei idealisierten Bedingungen und Messungen an abgeschreckten Schmelzen /97, 104/ ist der mit der aufgebauten Anlage erreichbare Bereich von Abkühlgeschwindigkeiten

Material	Scheibchendicke $d/2$		
	10 μm	100 μm	1000 μm
Cu	$5 \cdot 10^8 \text{ K/sec}$	$5 \cdot 10^6 \text{ K/sec}$	$5 \cdot 10^4 \text{ K/sec}$
Mo	$2,5 \cdot 10^8 \text{ K/sec}$	$2,5 \cdot 10^6 \text{ K/sec}$	$2,5 \cdot 10^4 \text{ K/sec}$
NbC	$0,6 \cdot 10^8 \text{ K/sec}$	$0,6 \cdot 10^6 \text{ K/sec}$	$0,6 \cdot 10^4 \text{ K/sec}$

Tab. 4.4 Abkühlgeschwindigkeit \dot{T} [K/sec] in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit $\lambda(T) = \text{konst.}$ und der Scheibchendicke für die Anordnung in Form eines unendlich langen, homogenen Stabes mit der Temperaturverteilung $f(x) = T_0$ für $|x| \leq d/2$ und $f(x) = 0$ für $|x| > d/2$ zur Zeit $t = 0$. (\bar{T} ist eine mittlere Abkühlgeschwindigkeit $[(T_0/2)/t_{1/2}]$)

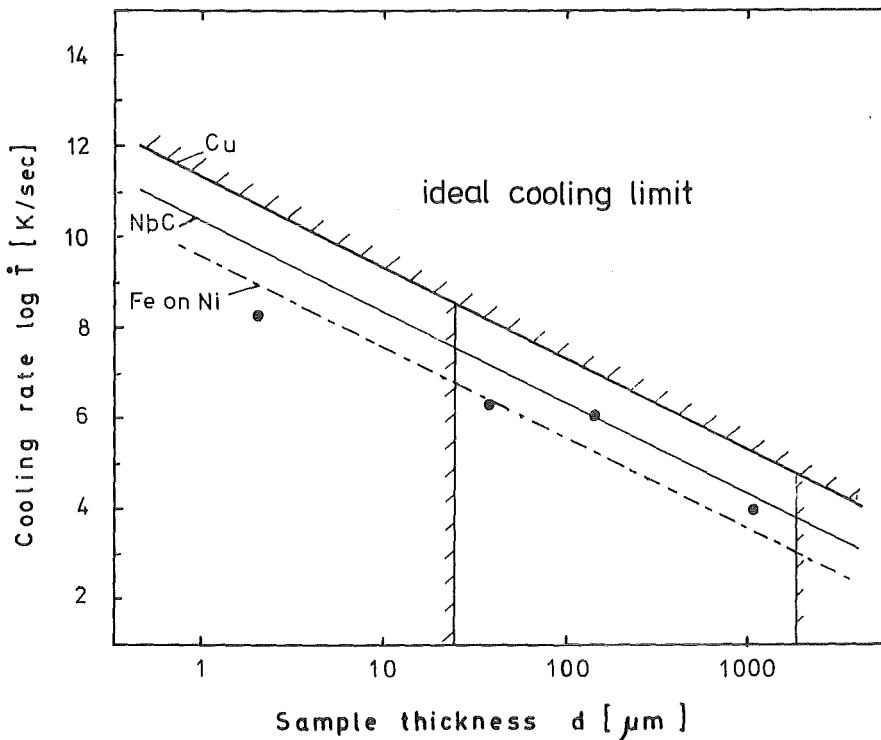


Abb. 4.13 Abkühlgeschwindigkeiten, die beim Abschrecken fester Proben in Abhängigkeit von der Probendicke und der Wärmeleitfähigkeit bei idealer Kühlung auftreten. Die senkrechten Linien begrenzen den geplanten Experimentierbereich. Gemessene Abkühlgeschwindigkeiten von Schmelzen aus /97, 104/.

unter Berücksichtigung der Eigenschaften fester Proben in Abb. 4.13 dargestellt. Diesen Betrachtungen nach erfüllt die konzipierte Anlage zum Schnellabschrecken fester Proben die geforderten Abkühlgeschwindigkeiten für die zu untersuchenden metastabilen A15- und B1-Verbindungen.

Tab. 4.6 gibt einen Überblick über die angewendeten Abkühl- und Abschreckverfahren, die zur Präparation metastabiler Zustände eingesetzt wurden. Zusammenfassend werden ihre beobachteten Vor- und Nachteile, ihre Einsatzbereiche und Abkühlgeschwindigkeiten aufgeführt.

Technik	Abkühlgeschwindigkeit	Struktur	Einsatzbarkeit	Geometrie Ausgangsmat.	Beispiele
Lichtbogen schmelzen	<300 K/sec	meist stark inhomogenes mehrphasig. Material	Nur Präparation von Ausgangsmaterial	keine spez. Anforderungen	alle Ausgangslegierungen
Hochtemp. glüho-fen	< 20 K/sec	Homogenität durch Langzeitglühung erreichbar	Zur Verhinderung rasch ablaufender Strukturumwandlung ungeeignet	keine spez. Anforderungen	Proben nach Wärmebehandlung
Strahlungs- + Gas-Jet-Kühlung	< $5 \cdot 10^3$ K/sec	Homogenität erreichbar	Verhindert langsam ablaufende Prozesse	dünne Scheibchen	Nb-Ir Mo-Pt Nb-Ga
Hammer + Amboß Lichtbogen	$10^4 - 10^6$ K/sec	teilweise Inhomogenitäten durch Temperaturgradient vor dem Abschrecken	bedingt geeignet für amorphe Legierungen. Nur Spezialfälle im Kristallinen + Präparation dünner Folien	keine spez. Anforderungen	Nb-Ir Mo-C (kongruent schmelzende Phasen)
Splat-Cooling Schwebeschmelzen	$10^5 - 10^6$ K/sec	Gleichmäßige Scheibchendicke herstellbar. Gute Durchmischung	amorphe Legierungen. Nur Spezialfälle im Kristallinen + Präparation dünner Folien	kleine Kugeln oder fast sphärische Proben (\varnothing 2-5 mm)	Nb-Ir (Mo-C) ----- Nb-Ge Nb-Ga
Schnellabschreckapparat-feste Proben	$10^4 - 10^6$ K/sec	Homogenität einstellbar Abschrecken kristalliner Medien in Solidus und solidusnahen Liquidus-Solidus-Bereich	Verhindert schnelle Umwandlungen	Dichte Scheibchen (> 95%) erforderlich planparallel Aufwendige Präparation	Mo-C Nb-Ga Nb-Ge Nb-Ir Mo-Pt

Tab. 4.5 Einsatzbarkeit der verschiedenen angewendeten Abkühlverfahren bei der Materialpräparation.

5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Durch Schnellabschreckung stabilisiertes kubisches $\delta\text{-MoC}_{1-x}$

Über ein halbes Jahrhundert gab es seit Beginn der Forschungen am Mo-C System Spekulationen um Carbide mit einem C-Gehalt von mehr als 33 at.% ($\text{Mo}_2\text{C}/27/$). Erst in den 60-er Jahren konnte die Existenz von solchen Carbiden bei Hochtemperaturuntersuchungen nachgewiesen werden /21/. Es handelt sich um ein hexagonales und ein kubisches Defektmonocarbide. Beide Carbide treten nur bei hohen Temperaturen auf und wandeln sich beim Abkühlen unter C-Ausscheidung in die Subcarbide des Molybdäns um /16/. Eine systematische Herstellung bzw. Untersuchung von reinem $\delta\text{-MoC}_{1-x}$, das gute supraleitende Eigenschaften aufweisen sollte, liegt nicht vor. Über pulver- oder schmelzmetallurgische Verfahren, bei denen Abkühlgeschwindigkeiten kleiner 100 K/sec bei 2000 bis 2500°C auftreten, konnte das metastabile kubische Molybdäncarbide $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ mit B1-Struktur nicht hergestellt werden /16, 25/. Abb. 5.1 zeigt die Gefügestruktur einer im Lichtbogen geschmolzenen kleinen Probe. Deutlich ist die primäre Kristallisation der $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ -Phase und ihre Zersetzung bei der weiteren Abkühlung zu sehen.

Eine Stabilisierung der Hochtemperaturphase $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ läßt sich durch Substitution von Mo durch geringe Anteile A von z.B. IVa- oder Va-Übergangsmetallen (Zr, Hf, Nb, Ta) oder durch Einsatz von schnellen Abschreckverfahren erzielen. Im ersteren Fall wird die Bildung von Mischkristallen $\delta\text{-(Mo, A)C}_{1-x}$ und die Herabsetzung der Umwandlungsgeschwindigkeit der kubischen Phase ausgenutzt, so daß bei kleinen Abkühlgeschwindigkeiten die Darstellung von $\delta\text{-(Mo, A)C}_{1-x}$ gelingt. Diese Untersuchungen /16, 25/ lassen erwarten, daß der Homogenitätsbereich von reinem $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ zwischen $\text{C/Mo} = 0,66$ und $\text{C/Mo} = 0,76$ liegt. Weiterhin ergab sich, daß jede zur Stabilisierung von $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ durchgeführte Substitution zu einem drastischen Rückgang der Übergangstemperaturen führt. Zur Stabilisierung von kubischen $\delta\text{-MoC}_{1-x}$, bei dem 1 at.% Mo durch Zr substituiert wurde, müssen Abkühlgeschwindigkeiten von etwa 500 K/sec bei 2000 - 2500°C angewendet werden.

An reinen MoC-Proben, die unter den gleichen Bedingungen abgekühlt wurden, erfolgte eine fast vollständige Umwandlung der $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ -Phase in $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$

und Kohlenstoff. Die $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ -Anteile waren röntgenographisch nicht mehr nachweisbar, da ihre charakteristischen, starken Linien mit denen von $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ zusammenfallen.

Jedoch wurden bei der induktiven Messung der Übergangstemperatur 2 Übergänge registriert. Dabei ist der signalstärkste (90%) bei 8,8 K eindeutig der Phase $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ zuzuordnen und der kleinere zweite Übergang (10%) bei 10 bis 9,5 K muß restlichen Anteilen von noch nicht vollständig zerfallenen $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ zugeschrieben werden (vgl. Tab. 2.3). Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen ist zu erwarten, daß zur Stabilisierung von reinem, einphasigem $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ Abkühlgeschwindigkeiten von mehr als 10^4 K/sec benötigt werden.

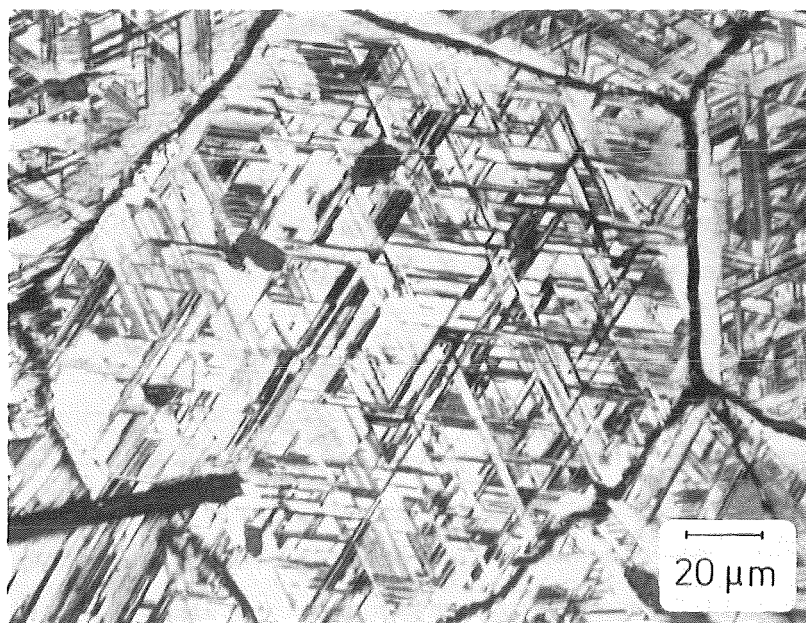


Abb. 5.1 Schlißbild einer im Lichtbogenofen erschmolzenen Mo-C-Legierung der Zusammensetzung $\text{MoC}_{0.8}$.

Geätzt, Vergrößerung 500 x

Zwischen den bei der Erstarrung primär gebildeten Körnern ($\delta\text{-MoC}_{1-x}$) ist nicht gelöster Kohlenstoff eingelagert (dicke schwarze "Nadeln"). Bei der weiteren Abkühlung ($\dot{T} < 500$ K/sec) hat sich das Korn (eutektoide Reaktion) unter weiterer C-Ausscheidung umgewandelt (feine schwarze Linien).

$\delta\text{-MoC}_{1-x}$ abgeschreckt aus der Schmelze

Da sich $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ kongruent schmelzend bildet, sollte diese Phase, wie der Gefügestruktur von schmelzmetallurgisch durch langsames Abschrecken stabilisierten $\delta\text{-(Mo, Zr)C}_{1-x}$ -Legierungen zu entnehmen ist, auch durch schnelles Abschrecken der Schmelze phasenrein herstellbar sein. Dieser Abschreckprozeß der in der im Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Lichtbogenabschreckanlage durchgeführt wurde, liefert aber nur Daten nahe dem Schmelzpunkt.

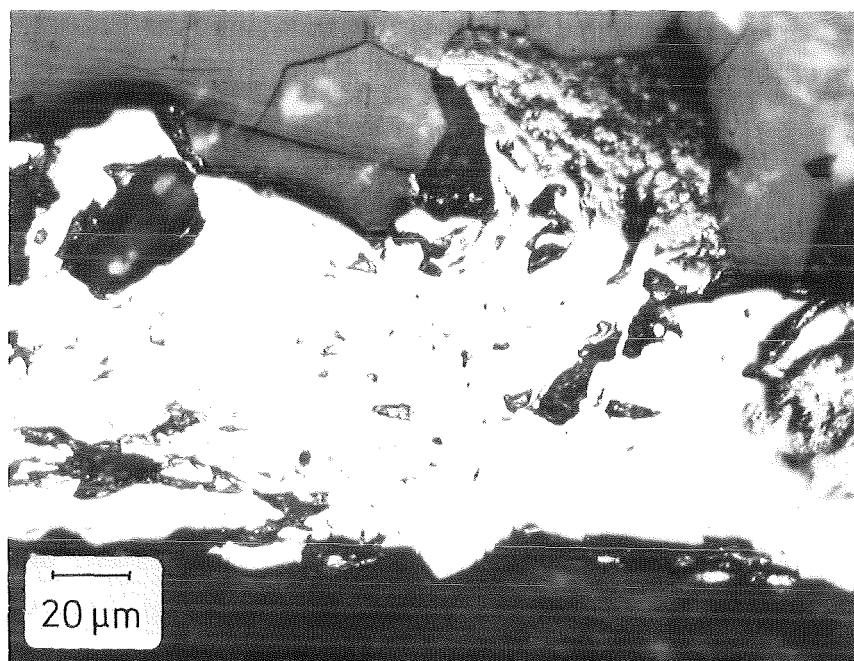


Abb. 5.2 Schlißbild eines $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ Splats, der durch schnelles Abschrecken aus der Schmelze hergestellt wurde.
C/Mo gesamt = 0.78; C/Mo gebunden = 0.75.
Geätzt, Vergrößerung 500 x
Dicke des Splats $\sim 100 \mu\text{m}$
Abkühlgeschwindigkeit $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ K/sec}$

Bei diesen Versuchen konnte einphasiges $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ durch alleiniges schnelles Abschrecken aus der Schmelze hergestellt werden, sofern die Dicke des Splats $400 \mu\text{m}$ nicht überschritt. Damit sollte die zur Stabilisierung benötigte minimale Abkühlgeschwindigkeit bei etwa $8 \cdot 10^4 \text{ K/sec}$ liegen. Jedoch ließen sich diese Splats bei Verwendung von tiegelartig geformten

Schmelzkokillen, wie sie in Abb. 4.4 dargestellt sind, mit einer Tiefe von mehr als 0,1 mm nicht mehr leicht abheben bzw. sie wiesen Spuren von Tiegelmateriale (Cu oder CuBe) auf. Ein Anschmelzen der Tiegeloberfläche kann unter Berücksichtigung des Temperaturverlaufs während der Abkühlung (vgl. Abb. 4.11) nicht ausgeschlossen werden und zur Erklärung des festen "Kontaktes" von Probe und Stempel herangezogen werden.

Mit dieser Methode wurde unter Verwendung eines ebenen Tiegels eine Gesamtmenge von ca. 2,5 g an kubischem $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ hergestellt. Abb. 5.2 zeigt das Schliffbild eines solchen Splats. Metallographisch sind an diesem Proben teil keine Zerfallspuren des kubischen Carbids $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ sichtbar. Das in mehreren Arbeitsgängen zur Untersuchung der Nahordnung hergestellte Material (ca. 30 Splats) weist Übergangstemperaturen zwischen 13,4 K und 14,7 K auf. Das Verhältnis gebundener Kohlenstoff zu Molybdän liegt zwischen 0,72 und 0,75. Die Übergangstemperatur von $T_c = 14,7$ K mit $\Delta T_c = 2,6$ K ist der höchste bis heute an $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ gemessene Wert und liegt über jenem, den Willens und Bühler /105/ mit $T_c = 14,3$ K als Onset an nicht einphasigem Material beobachtet haben.

Wenn das C/Mo-Verhältnis in der Ausgangslegierung 0,78 überstieg, dann waren deutliche nadelförmige Kohlenstoffausscheidungen (vgl. Abb. 5.1) im Schliffbild sichtbar. Diese kohlenstoffgesättigten $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ -Proben zeigten keine Übergangstemperaturen über $T_c = 14,5$ K. Damit ist anzunehmen, daß beim schnellen Abschrecken der Schmelze mit Abkühlgeschwindigkeiten von etwa $5 \cdot 10^5$ K/sec die maximale C-Löslichkeit nahe beim C/Mo-Verhältnis 0,75 liegt.

Aus rein geometrischen Überlegungen ist ersichtlich, daß die Metallatome keine Positionen des fcc-Nichtmetalluntergitters besetzen können. Sowohl fcc-Metall als auch Nichtmetalluntergitter weisen die gleiche Anzahl von möglichen Positionen auf. Die Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung des metastabilen Carbids $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ mit B1-Struktur läßt sich somit nur erklären, wenn das restliche Viertel der Nichtmetallpositionen aus Leerstellen besteht. Mit steigendem C-Gehalt wird eine Aufweitung des Gitters beobachtet. Diese Aufweitung und die Abweichung von der Stöchiometrie scheinen charakteristisch für die Hochtemperaturcarbide zu sein. Dabei sollten die auftretenden Leerstellen so verteilt sein, daß sie einer unnötigen Gitteraufweitung entgegenwirken und zur Stabilität beitragen. Eine Aussage über die Ordnungsvorgänge im Kohlenstoffuntergitter

kann, wie in 3.2.3d dargestellt, durch Neutronenstreuung erreicht werden. Diese wird im kleinen Θ -Bereich als Lauestreuung enthalten sein.

Das Beugungsdiagramm (Abb. 5.3) zeigt auf der rechten Seite bei $43,5^\circ$ den ersten Bragg-Reflex (111) für kubisches $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ mit B1-Struktur und der röntgenographisch bestimmten Gitterkonstanten von $a_0 = 0,4285 \pm 0,0005$ nm. Außer dieser scharfen Linie ist bei kleineren Beugungs-

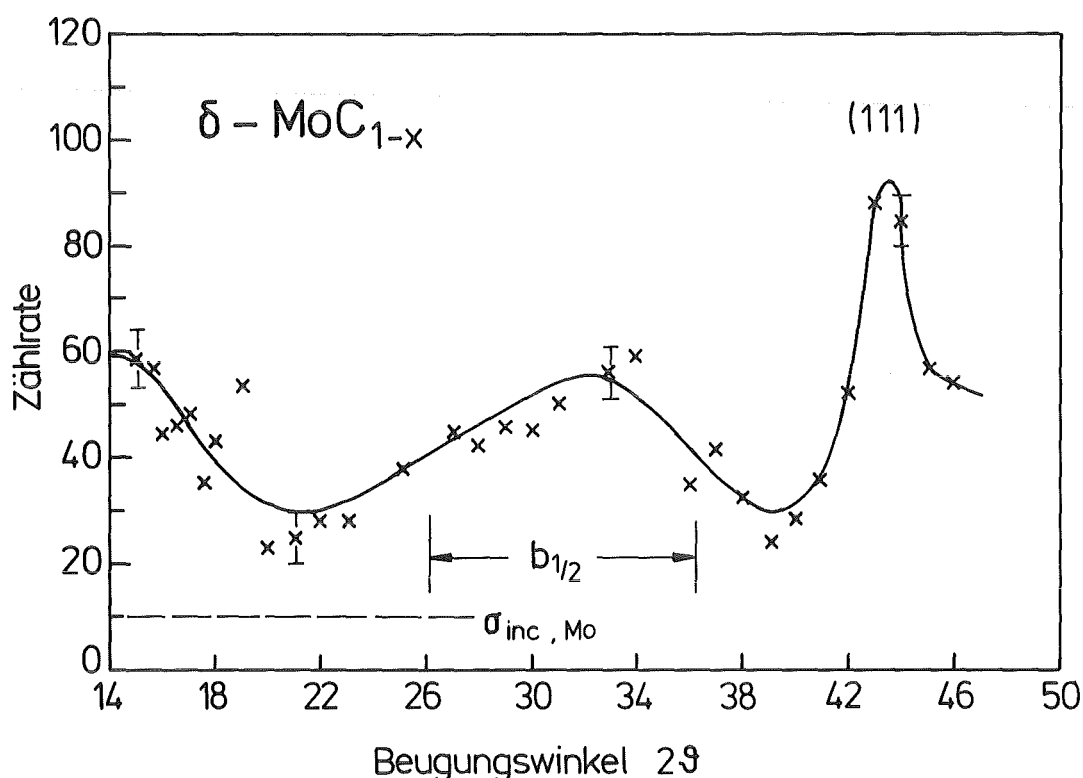


Abb. 5.3 Beugungsdiagramm für Neutronenstrahlen am kubischen $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ zur Ermittlung der Kohlenstoffverteilung auf den Gitterplätzen des fcc-Metalloiduntergitters. Im Fall der statistischen Atomverteilung (fcc-Mo-Untergitter sei voll besetzt) wäre im Kleinwinkelbereich der konstante Laueuntergrund für Neutronenstreuung einschließlich des inkohärenten konstanten Streuan- teils von Molybdän sichtbar.

Die Messung wurde von Herrn Prof. Dr. Schmatz am FRJ 1 in Jülich durchgeführt. Für die Überlassung der Daten danke ich recht herzlich.

winkeln noch eine Modulation des diffusen Streuuntergrundes sichtbar. Das diffuse Maximum bei $2\theta = 32,5^\circ$ ist charakteristisch für Nahordnung. Aus dessen Halbwertsbreite von $\theta \sim 10^\circ$ läßt sich die Ausdehnung dieser geordneten Bereiche zu 10 - 15 nm abschätzen. Der ganz links bei noch kleineren Winkeln auftretende Intensitätsanstieg deutet auf Clusterbildung hin. Normalerweise sind aber Nahordnung und Clusterbildung zwei konkurrierende Effekte, die sich aus der statistischen Verteilung der Atome auf den erlaubten Plätzen herausbilden können. In dem Defektmonocarbide beschreibt die dargestellte Meßkurve die Verteilung der Kohlenstoffatome und der Leerstellen in dem fcc-C-Untergitter, da das Mo-Untergitter vollständig besetzt ist und keinen (außer konst.) Beitrag zur diffusen Streuung liefert. Das C/Mo-Verhältnis der untersuchten $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ Probe betrug etwa 0.74, womit ca. 30% Leerstellen im C-Untergitter existieren. Das diffuse Streumaximum, das bei kleinen Winkeln $\theta < 16^\circ$ auftritt, kann aber auch auf feinste C-Spuren, wie sie im metallographischen Schliffbild an einigen Splats sichtbar sind, zurückzuführen sein und braucht nicht durch C-Cluster im $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ hervorgerufen zu werden. Demnach liegt in dem aus der Schmelze abgeschreckten $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ Nahordnung vor, d.h. die Atome (Kohlenstoff und "Leerstellen") versuchen sich mit ungleichartigen Partnern zu umgeben.

Das Vorhandensein von kovalenten Bindungen (Metall-Kohlenstoff) ist an der extremen Härte und Sprödigkeit der Carbide sichtbar. Die statistische Verteilung der C-Atome auf den erlaubten Plätzen sollte in diesem Fall, da alle C-Plätze gleichwertig sind, möglich sein. Als weitere Bindungsanteile können Me-Me- und C-C-Bindungen auftreten. Beide zusätzlichen Bindungstypen können zu einer Abweichung von der statistischen C-Verteilung führen. Dabei würde eine starke C-C-Bindung sicher zu Clusterbildung (Kohlenstoff umgibt sich mit Kohlenstoff) führen und damit den Me-Me-Bindungsanteil verstärken. Rückwirkend würde dadurch der kovalente Bindungsanteil, der für die Stabilität der Phase verantwortlich ist, abnehmen und eine größere Instabilität bewirken. Eine Abschirmung dieser Me-Me-Bindung ist möglich, sofern die Kohlenstoffatome und Leerstellen sich mit nicht gleichartigen Partnern (Nahordnung) umgeben. Daraus ist zu schließen, daß der Bindungsanteil C-C vorhanden sein kann, aber schwach ist. Die kleine Ausdehnung der nahgeordneten Bereiche bringt den geringen Unterschied zwischen Me-Me-Abschirmung und der C-C-Bindung zum Ausdruck.

Probennummer	K 600	K 122	K 601/3	K 601/7	K 600/2	K 601/10	K 600/9
Herstellungsart T [K/sec]gesch.	Lichtbogen ~ 500	Lichtbogen ~ 500	Splat-Lichtbogen ~ 10 ⁵	Splat-Lichtbogen ~ 5 · 10 ⁵	Solid-Quenched ~ 10 ⁵	Solid-Quenched ~ 2,5 · 10 ⁵	Solid-Quenched ~ 0,5 · 10 ⁵
Zusammensetzung	MoC _{.70}	Mo _{.99} Zr _{.01} C _{.70}	MoC _{.73}	MoC _{.75}	MoC _{.70}	MoC _{.73}	MoC _{.70}
Temperatur	flüssig > 2600°C	flüssig > 2600°C	flüssig > 2600°C	flüssig > 2600°C	fest 2000°C	fest 2400°C	fest 2200°C
Proben- geometrie	Kugel Ø 5 mm	Kugel Ø 5 mm	Scheibchen d ~ 400 µm	Scheibchen d ~ 100 µm	Scheibchen d ~ 400 µm	Scheibchen d ~ 300 µm	Scheibchen d ~ 750 µm
Phasen	(δ-MoC _{1-x}) α-MoC _{1-x} C	δ-MoC _{1-x}	δ-MoC _{1-x}	δ-MoC _{1-x}	δ-MoC _{1-x} (C)	δ-MoC _{1-x}	δ-MoC _{1-x} (α-MoC _{1-x}) (C)
Gitterkonstante a [nm] Stand. Abw. σ	0,4261 0,6 · 10 ⁻⁴	0,42806 0,27 · 10 ⁻⁴	0,4282 0,41 · 10 ⁻⁴	0,42902 0,3 · 10 ⁻⁴	0,42750 0,35 · 10 ⁻⁴	0,42856 0,3 · 10 ⁻⁴	0,4270 0,6 · 10 ⁻⁴
T _c /ΔT _c [K]	(ε) 10,05/0,75 (α) 8,85/0,65	11,7/0,3	13,5/1,65	14,7/2,6	12,12/1,06	13,6/1,1	(ε) 11.2/1.8 (α) 9.0/0.8

Tab. 5.1 Eigenschaften von ausgewählten Mo-C Legierungen in Abhängigkeit von der Präparation.

δ -MoC_{1-x} abgeschreckt aus dem festen Zustand

Die Schnellabschreckversuche an festen scheibchenförmigen Molybdänkohlenstoffproben wurden in der in Abschnitt 4.4 beschriebenen Schnellabschreckapparatur durchgeführt. Eingesetzt wurden Scheibchen der Dicke $250 < d < 1200 \mu\text{m}$, die von Rohlingen mit einem C/Mo-Verhältnis zwischen 0,68 und 0,77 stammten. Die Glühtemperaturen, die an der Scheibchenoberfläche (feinst geschliffen bzw. poliert) mit einem Zweifarbenmikropyrometer gemessen wurden, lagen zwischen 2000 und 2400°C. Zur besseren Ankopplung an die Hochfrequenz von 750 kHz, d.h. Erreichen von Temperaturen oberhalb von 2100°C und zur Verringerung der Wärmekapazität des Heizelementes wurde ein Graphitzylinder als Suszeptor eingesetzt. Bei Verwendung des Graphitzylinder mußten als Halte-drähtchen Kohlenstofffasern anstatt der sonst verwendeten Mo oder W-Drähtchen benutzt werden (Metalldrähtchen erwärmen sich im HF-Feld bei der angewandten Fixierungsart stärker als der Graphitzylinder und schmelzen ab). Die Dauer der Hochtemperaturglühung zur Einstellung des Gleichgewichtes im

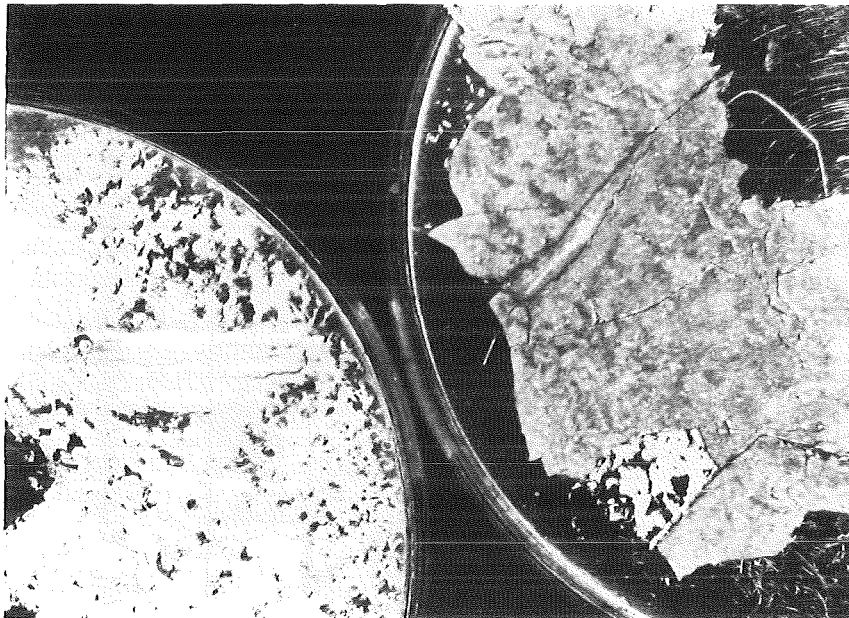


Abb. 5.4 Aus dem festen Zustand ($T_0 = 2400^\circ\text{C}$) schnell abgeschrecktes δ -MoC_{1-x}. Vergrößerung: 6-fach

Links: Oberer Stempel (Cu-Be) mit Probenabdruck (Tiefe 50 μm)

Rechts: Unterer Stempel (Cu-Be) mit fest haftender Probe (Scheibchendicke $d \approx 400 \mu\text{m}$).

Oberfläche vor Abschreckversuch: geschliffen + poliert

Vakuum lag bei 2 Minuten, wobei normalerweise die Proben zuerst auf ca. 2400°C erwärmt und dann auf die eigentlich gewünschte Glüh­temperatur abgekühlt wurden. Tabelle 5.1 gibt anhand von ausgewählten Mo-C Legierungen einen Überblick über das Verhalten der Proben in Abhängigkeit von der Herstellungsart. Einphasiges $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ konnte mit dieser Abschrecktechnik erzielt werden sofern die Scheibchendicke kleiner als 750 μm war.

Abbildung 5.6 gibt die Röntgenaufnahme einer aus dem festen Zustand schnell abgeschreckten $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ Probe wieder. Im Gegensatz zu den aus der Schmelze abgeschreckten $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ Proben sind die hochindizierten Reflexe aufgespalten. Daraus kann geschlossen werden, daß das Abschrecken fester Proben eine bessere Probenhomogenität liefert, die auch in den geringeren Übergangsbreiten beim Übergang zur Supraleitung zum Ausdruck kommt. Weiterhin deuten die scharfen Röntgenreflexe an, daß bei dem schlagartig erfolgenden Abschreckprozeß zwischen den Stempeln keine sichtbaren Verspannungen in der Probe erzeugt werden. In Tab. 5.2 ist die dazugehörige Indizierung aufgeführt.

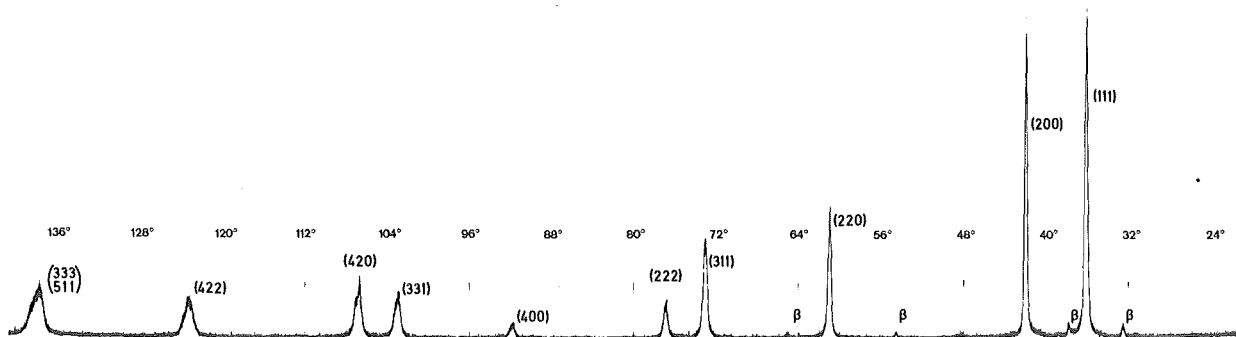


Abb. 5.6 Röntgenaufnahme von kubischem $\delta\text{-MoC}_{0,73}$, das durch Schnellabschrecken aus dem festen Zustand ($T_0 = 2400^\circ\text{C}$, Scheibchendicke $d = 300 \mu\text{m}$) hergestellt wurde.
 Gitterparameter: $a_0 = 0,42805 \pm 0,00005 \text{ nm}$
 Strahlung: Cu K α

2θ	h k l	Int _{obs.}	Int _{cal.}	a_c [nm]	$d_{obs.}$ [nm]
36,33	1 1 1	100	100,0	0,42794	0,24707
42,19	2 0 0	75	66,6	0,42802	0,21401
61,20	2 2 0	38	41,9	0,42798	0,15131
73,30	3 1 1	31	38,2	0,42797	0,12904
77,12	2 2 2	13	14,1	0,42806	0,12357
92,05	4 0 0	6	7,3	0,42813	0,10703
103,30	3 3 1	18	20,8	0,42812	0,09822
107,20	4 2 0	23	26,2	0,42797	0,09570
123,68	4 2 2	20	29,8	0,42801	0,08737
138,46	5 1 1	30	31,1	0,42805	0,08379
	3 3 3		10,4	0,42805	0,08379

Tab. 5.2 Indizierung von kubischem $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ stabilisiert durch schnelles Abschrecken aus dem festen Zustand ($T_0 = 2400^\circ\text{C}$).
Verwendete Strahlung: $\text{Cu } K_{\alpha 1}$

Angegeben sind: Beugungswinkel, Indizierung, gemessene und berechnete Reflexintensität, Netzebenenabstand

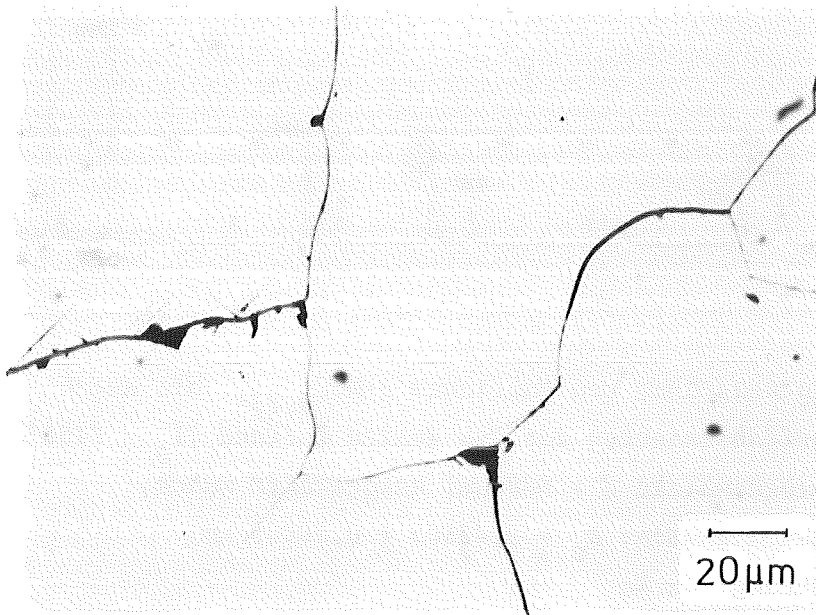


Abb. 5.5 Schlißbild von $\delta\text{-MoC}_{1-x}$, das durch schnelles Abschrecken aus dem Zustand stabilisiert wurde.
Scheibchendicke $\approx 400 \mu\text{m}$; $\text{C/Mo} \approx 0,73$
Geätzt, Vergrößerung 500x

Ein schnell abgeschrecktes Scheibchen, das fest auf dem unteren Stempel haftet, ist in Abb. 5.4 dargestellt. Aus den Abdrücken aus den Stempeln und der fest haftenden Probe, die ein Anschmelzen/Weichwerden der Stempeloberfläche beim Abschreckvorgang vermuten lassen, kann auf einen guten Wärmeübergang zwischen Probe und Stempel geschlossen werden. Damit kann die zur Stabilisierung des kubischen Carbids $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ benötigte minimale Abkühlgeschwindigkeit zur Unterdrückung der Bildung von $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ auf 5 bis $10 \cdot 10^4 \text{ K/sec}$ geschätzt werden. Beide Präparationsverfahren liefern die gleiche minimale Abkühlgeschwindigkeit. Diese Grenze gibt aber noch keine Limitierung für die C-Ausscheidung. Das metallographische Schliffbild, das weder einen Zerfall von $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ in $\alpha\text{-MoC}_{1-x} + \text{C}$ noch C-Ausscheidungen erkennen läßt, ist in Abb. 5.5 dargestellt.

An dem durch Schnellabschrecken stabilisierten metastabilen Defektmanocarbide $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ wurden Übergangstemperaturen zwischen 10 K und 14,7 K gemessen. Dargestellt ist der Anstieg der Übergangstemperatur in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten a_0 in Abb. 5.7. Die kleinsten Gitterkonstanten $a_0 \approx 0,426 \text{ nm}$ wurden an Proben ermittelt, die bereits $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ -Linien erkennen lassen, aber keinen freien Kohlenstoff aufweisen. Damit kann es sich nicht um $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$, das durch Zerfall während eines zu langsamen Abschreckvorganges entstanden ist, handeln. Diese Proben befinden sich somit im Zweiphasengebiet zwischen $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ und $\delta\text{-MoC}_{1-x}$. Zu diesen Gitterkonstanten gehören die $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ -Proben ($1-x = 0,66$), an denen Übergangstemperaturen von etwa 10 K gemessen wurden. Bei Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration steigt sowohl die Gitterkonstante als auch die Übergangstemperatur an (Abb. 5.7) Dabei wurde die höchste Übergangstemperatur $T_c = 14,7 \text{ K}$ an einer aus der Schmelze schnell abgeschreckten einphasigen $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ -Probe ($1-x = 0,75$) mit einer Gitterkonstanten von $a_0 = 0,42902 \pm 0,00005 \text{ nm}$ gemessen. Der Anstieg der Übergangstemperatur im Homogenitätsbereich ($0,66 < \text{C/Mo} < 0,76$) erfolgt linear mit einer Steigung von etwa $0,5 \text{ K pro \% C/Mo}$ bzw. $1,5 \cdot 10^3 \text{ K/nm}$. Die Gitterkonstante wächst um $\Delta a_0 = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$ an, wenn das C/Mo-Verhältnis um 1% steigt. Dieser Anstieg entspricht jenem, der mit $\Delta a_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$ an Zr-stabilisiertem $\delta\text{-(Mo}_{1-y}\text{Zr}_y\text{)C}_{1-x}$ ermittelt wurde. /25/. Dabei liegen die an reinem $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ in Abhängigkeit von C/Mo-Verhältnis gemessenen Gitterkonstanten in dem Bereich, der aufgrund eigener Messungen, die an Zr-stabilisiertem $\delta\text{-(Mo}_{1-y}\text{Zr}_y\text{)C}_{1-x}$ durchgeführt wurden, zu $0,4257 < a_0 < 0,4296 \text{ nm}$ /25/ vorhergesagt wurde. Im

Gegensatz zu den damaligen Vorhersagen steigt die Übergangstemperatur von reinem $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ stärker als erwartet in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten oder dem C/Mo-Verhältnis an. Zum Vergleich ist die Abhängigkeit zwischen T_c und a_0 für $\delta\text{-(Mo}_{.95}\text{Zr}_{.05})\text{C}_{1-x}$ in Abb. 5.7 eingezeichnet. An diesen Zr-stabilisierten $\delta\text{-(Mo-Zr)C}_{1-x}$ steigt die Übergangstemperatur mit etwa 0,34 K pro % C/Me-Verhältnis an. Die Übergangstemperatur steigt für

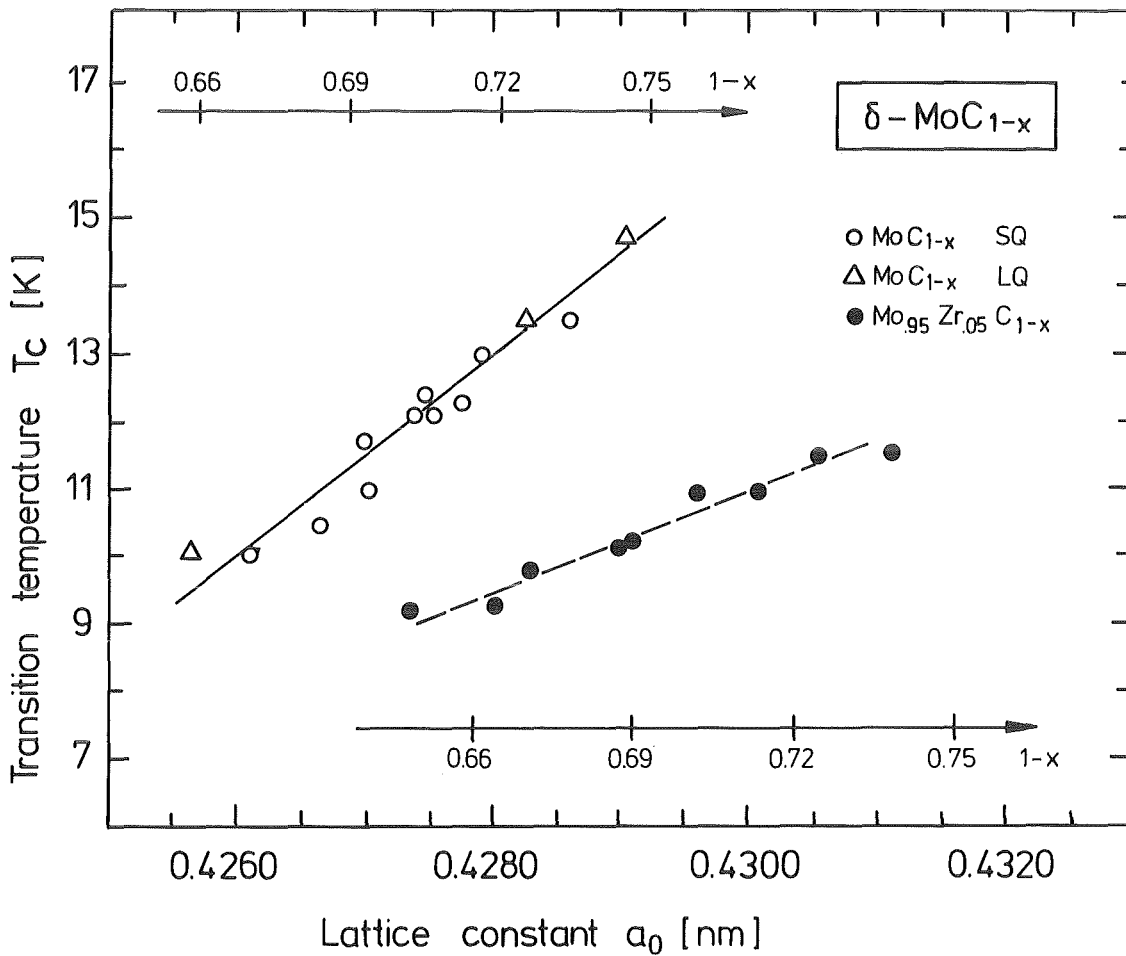


Abb. 5.7 Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Gitterkonstanten für schnell abgeschrecktes, reines

$\delta\text{-MoC}_{1-x}$ und Zr-stabilisiertes $\delta\text{-(Mo}_{.95}\text{Zr}_{.05})\text{C}_{1-x}$.

Zusätzlich wurde noch für beide Molybdäncarbide der Kohlenstoff eingetragen, so daß auch die Abhängigkeiten zwischen Gitterkonstanten, C/Me-Verhältnis und Übergangstemperatur entnommen werden können (Me = Mo + Zr).

△ aus der Schmelze abgeschreckt/abgekühlt

○ aus dem festen Zustand angeschreckt.

$\delta\text{-(Mo}_{.95}\text{Zr}_{.05})\text{C}_{1-x}$ etwa nur halb so schnell in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten ($0,8 \cdot 10^3$ K/nm) als für reines $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ an. Nur die Gitterkonstante nimmt in beiden Fällen etwa gleich stark bei der Erhöhung des C/Me-Verhältnisses zu. Dies ist durch den zusätzlichen Platzbedarf der C-Atome bei steigender Kohlenstoffkonzentration erklärbar. Das unterschiedliche Verhalten in den Verhältnissen $\Delta T_c/\Delta C$ und $\Delta T_c/\Delta a_0$ läßt sich auf die größere Affinität des nicht supraleitenden Zirkoncarbids zurückzuführen /103/.

Ein Einfluß der Glüh-temperatur auf die Übergangstemperatur konnte nicht beobachtet werden. Zu diesem Zweck wurden Mo-C-Scheibchen ($C/Mo = 0,7$) gleicher Dicke ($d = 0,40$ mm) von verschiedenen Glüh-temperaturen ($T_0 = 2400, 2550, 2100^\circ\text{C}$) aus schnell abgeschreckt. Alle Proben konnten als kubisches $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ stabilisiert werden. Ihre Gitterkonstanten betragen etwa $a_0 = 0,4274 \pm 0,0015$ nm und ihre Übergangstemperatur lag zwischen 12,1 und 12,5 K. Die auftretende nicht systematische Streuung in a_0 und T_c läßt sich auf geringe Inhomogenitäten in den Scheibchen bzw. in der Ausgangslegierung zurückführen.

Eine Verringerung der Abkühlgeschwindigkeit durch Erhöhung der Scheibchendicke führte, solange keine Umwandlung von $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ in $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ festgestellt wurde, zu breiteren Übergangstemperaturen ΔT_c und unschärferen hochindizierten Röntgenlinien. Bei den Abschreckversuchen von $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ im Temperaturbereich 2100 bis 2600°C (fest und flüssig) trat in der Regel für Probendicken $d > 200$ μm ein "Verschweißen" zwischen CuBe- bzw. Cu-Stempel und Probe auf, sodaß eine Abtrennung der Probe nur in kleinen Bruchstücken möglich war. Eine Vermeidung dieses Effekts sollte durch Verwendung von Mo-Stempeln, die kaum schlechtere Abkühlgeschwindigkeiten erwarten lassen, aufgrund des höheren Schmelzpunktes erreicht werden.

Allgemein führten die Schnellabschreckversuche aus dem festen Zustand, wie oben dargestellt, zu homogeneren Proben. Sowohl flüssige als auch feste Mo-C-Ausgangslegierungen lassen sich bei Anwendung von Abkühlgeschwindigkeiten von $\dot{T} > 10^5$ K/sec als einphasiges B1-Carbid stabilisieren. Darüberhinaus ermöglicht die Methode des Schnellabschreckens fester Proben Untersuchungen zur Konstitution nicht nur nahe der Liquiduslinie sondern im gesamten Temperaturbereich. So konnte nur mit diesem Schnellabschreckverfahren mit Sicherheit nachgewiesen werden, daß unterhalb von 1950°C keine B1-Struktur im Mo-C-System auftritt.

5.2 Abschreckversuche am Mo-Pt-System

Die beiden Übergangsmetalle Molybdän und Platin bilden unter anderem eine Phase mit A15-Struktur. Wie in Abschnitt 2.2.4 dargestellt wurde, soll die Mo_3Pt -Phase^{*)} nur als stark unterstöchiometrische Verbindung existieren. Ausgehend von dem vorliegenden Phasendiagramm (Abb. 2.8) erfolgte die Herstellung von Mo-Pt-Legierungen mit Pt-Konzentrationen von 8 bis 47 at.%. Dabei wurden die Proben im Bereich von 15 bis 21 at.% im Abstand von 1 at.% Pt wegen des zu erwartenden schmalen Homogenitätsbereiches hergestellt. Die Proben mit 8, 25, 40 und 47 at.% Pt sollten das umgebende Zweiphasengebiet bzw. die angrenzenden Einphasengebiete erfassen. Der betrachtete Temperaturbereich reichte von 1300°C bis zum Schmelzpunkt.

An keiner der im Lichtbogen geschmolzenen Proben konnte Mo_3Pt mit A15-Struktur beobachtet werden. Die Proben mit 15 bis 25 at.% Pt zeigten röntgenographisch kubische und hexagonale Linien, die $\alpha\text{-Mo}$ bzw. Mo_3Pt_2 zugeordnet werden konnten. Daran ist erkennbar, daß die A15-Phase nicht mit der Schmelze in Kontakt steht und sich erst bei tieferen Temperaturen bildet. Die beobachtete Gitterkonstante a_0 des in den geschmolzenen Proben enthaltenen $\alpha\text{-Mo}$ -Mischkristalls ist nur geringfügig größer als die des reinen Molybdäns. Dies wird auch durch die einphasige von 1810°C abgeschreckte $\text{Mo}_{92}\text{Pt}_8$ -Probe ($\alpha\text{-Mo}$) bestätigt (Tab. 5.3).

An Proben mit 15 - 21 at.% Pt, die bei 1810°C geglüht wurden, trat noch keine A15-Struktur sondern nur $\alpha\text{-Mo}$ und Mo_3Pt_2 auf. Die Phase Mo_3Pt_2 liegt bei dieser Temperatur als Tieftemperaturphase mit hexagonaler Gitterstruktur (Ni_3Sn -Typ) vor (Tab. 5.3). Die A15-Phase wurde nur beobachtet, wenn die Glühtemperatur unter 1750°C lag. Der niedrigste Temperaturschnitt erfolgte bei 1300°C. Nach den durchgeführten Untersuchungen liegt der Existenzbereich der A15-Phase zwischen 18 und 19 at.% Pt. Die Schliffbilder, die in Abb. 5.8 wiedergegeben werden, zeigen sowohl die Abnahme des $\alpha\text{-Mo}$ -Anteils bei Annäherung an die Mo-reiche als auch die Abnahme des Mo_3Pt_2 -Anteils bei Annäherung an die Pt-reiche Phasengrenze von Mo_3Pt .

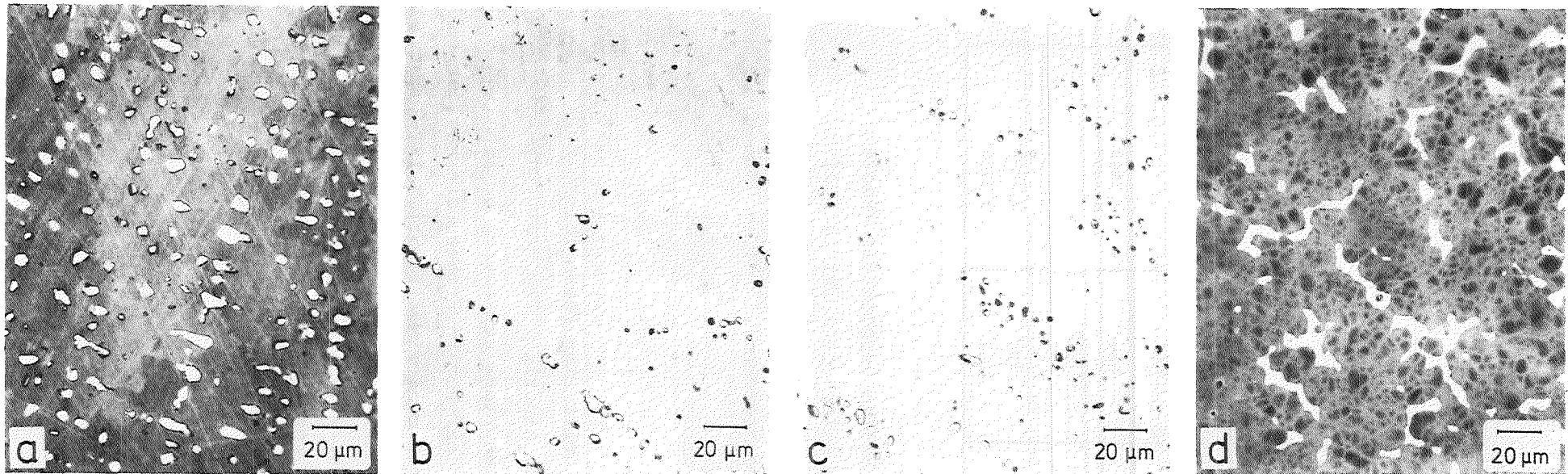
*) Mit der Bezeichnung Mo_3Pt bzw. allgemein A_3B soll im folgenden nur der Charakter der A15-Phase aber keine chemische Zusammensetzung angesprochen werden.

Phase	at.% Pt	Temperatur [°C]	Struktur	Gitterkonstanten a_0, c_0 [nm]
Mo	0	-	bcc	0,31468
α - Mo	8	1810 SQ	(W)	0,3149
Mo ₃ Pt	18	1600 SQ	A15 (Cr ₃ Si)	0,4988
HT Mo ₃ Pt ₂	40	LQ	hcp (Mg)	0,2799 0,4486
LT Mo ₃ Pt ₂	40	1300 SQ	hex. (Ni ₃ Sn)	0,5597 0,4473
α -Pt	47	LQ	fcc	0,3940
Pt	100	-	(Cu)	0,3924

Tab. 5.3 Bei den Untersuchungen am Mo-Pt-System beobachtete Phasen. Die angegebenen Gitterkonstanten entsprechen der in Spalte 2 und 3 angegebenen Zusammensetzung und Herstellungsart. (LQ = Liquid quenched, SQ = Solid quenched).

Als Pt-reichere Nachbarphase von Mo₃Pt tritt eine Phase (LT-Mo₃Pt₂) mit hexagonaler Struktur auf. Im Bereich niedriger Temperaturen ($T < 1810^\circ\text{C}$) konnten ihre Beugungslinien unter Annahme eines geordneten hexagonalen Gitters des Ni₃Sn-Typs beschrieben werden. Nur an Proben, die aus der Schmelze abgeschreckt wurden, konnte eine zweite Modifikation (HT-Mo₃Pt₂) mit ungeordneter hcp-Struktur, wie sie von Ocken /64/ für den Hochtemperaturbereich angegeben wurde (vgl. Tab. 2.7), identifiziert werden. Sowohl für die Hochtemperatur- als auch für die Tieftemperaturphase von Mo₃Pt₂ liegen die gemessenen Gitterkonstanten a_0 und c_0 (Tab. 5.3) leicht unter den Werten, die von Ocken angegeben wurden.

Die Untersuchungen zur Konstitution in der Nähe der Mo₃Pt-Phase ergaben, daß sich α -Pt der Zusammensetzung Mo₅₃Pt₄₇ noch einphasig durch schnelles Abschrecken der Schmelze bildet. Durch Schnellabschrecken kann



$\text{Mo}_{83}\text{Pt}_{17}$

$\text{Mo}_{82}\text{Pt}_{18}$

$\text{Mo}_{81}\text{Pt}_{19}$

$\text{Mo}_{80}\text{Pt}_{20}$

Abb. 5.8 Anodisch geätzte Schlifffbilder von Mo-Pt-Legierungen nahe der A15-Phase nach einer Wärmebehandlung von 324 Stunden bei 1310°C. Vergrößerung 500 x.

Von links nach rechts steigt die Pt-Konzentration in den dargestellten Legierungen von 17 auf 20 at.% an. In Bild a sind in der Matrix (A15-Phase) noch deutlich die primär gebildeten α -Mo-Körner sichtbar. Die im Schlifffbild b dargestellte Legierung $\text{Mo}_{82}\text{Pt}_{18}$, in der nur noch geringe Spuren von α -Mo enthalten sind, liegt an der Pt-armen Phasengrenze der A15-Phase im Zweiphasengebiet. Die Legierung $\text{Mo}_{81}\text{Pt}_{19}$, deren Schlifffbild in Bild c gezeigt wird, liegt an der Pt-reichen Phasengrenze der A15-Phase im Zweiphasengebiet. In Bild d ist die nächste Pt-reichere Phase (Mo_3Pt_2 , weiße Körner) bereits gut sichtbar.

die Löslichkeit von Mo in α -Pt wesentlich über den von Ocken /64/ und Flükiger /69/ beobachteten Wert gesteigert werden. Eine dementsprechend abgeänderte Phasenaufteilung, die als möglich erachtet wird, ist in Abb. 5.9 dargestellt.

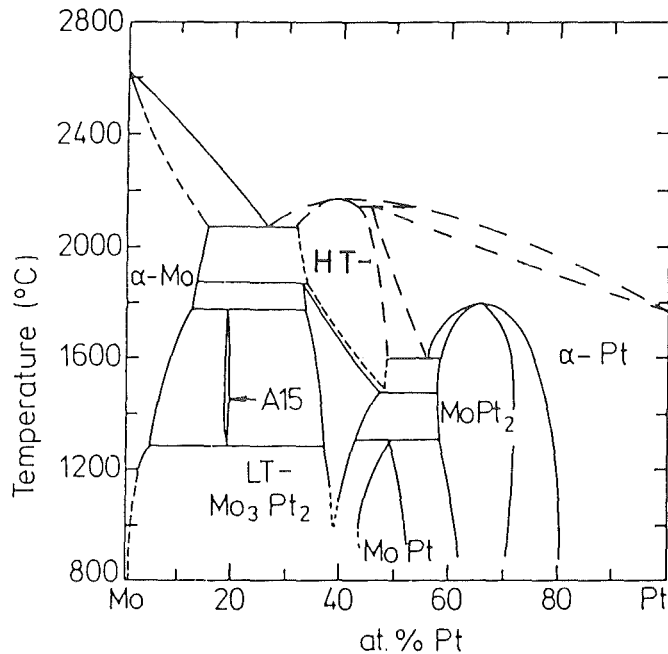


Abb. 5.9 Phasendiagramm Mo-Pt mit der größeren Löslichkeit von Mo in fcc α -Pt im Bereich der Schmelzkurve bei 40 at.% Pt bei Schnellabschreckversuchen.

Zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Glüh­temperatur, Abschreck­geschwindigkeit und Übergangstemperatur wurden die vorhandenen Mo-Pt-Legierungen im Bereich von 15 bis 25 at.% Pt verwendet. Die Glüh­temperaturen lagen bei 1300°C, 1600°C, 1750°C und 1810°C. Zur Stabilisierung des Gleichgewichtszustandes erfolgten die Abschreckversuche im Hochtemperaturofen, der Gas-Jet-Anlage und der Schnellabschreckapparatur. Die Abkühlgeschwindigkeiten betragen ungefähr 10, 10³ und 10⁵ K/sec.

Die Übergangstemperatur von Mo₃Pt, das bei 1300°C geg­löh­tet wurde, beträgt $\bar{T}_c = 4,66 \pm 0,05$ K, $\Delta T_c = 0,2$ K. Die beobachteten T_c -Werte sind bei dieser Glüh­temperatur auch in den angrenzenden Zweiphasengebieten von der Pt-Konzentration unabhängig.

Erfolgen die Glühungen bei höheren Temperaturen als 1600°C, dann steigt die Übergangstemperatur der Nachbarphase $L\bar{T}$ - Mo_3Pt_2 über den T_c -Wert der A15-Phase an und geringste Mo_3Pt_2 -Spuren können zu Fehlinterpretationen führen. Tab. 5.4 gibt einen Überblick über die an Mo-Pt-Proben nahe der A15-Phase gemessenen Übergangstemperaturen.

Unter Beachtung dieser Erscheinung konnte weder an reinem Mo_3Pt noch an zweiphasigen Proben ($\text{Mo}_3\text{Pt} + \alpha\text{-Mo}$) eine Veränderung der Übergangstemperatur in Abhängigkeit von der Glühtemperatur oder der Abschreckgeschwindigkeit festgestellt werden. In Abb. 5.10 sind die gemessenen Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Pt-Konzentration und der Glühtemperatur dargestellt.

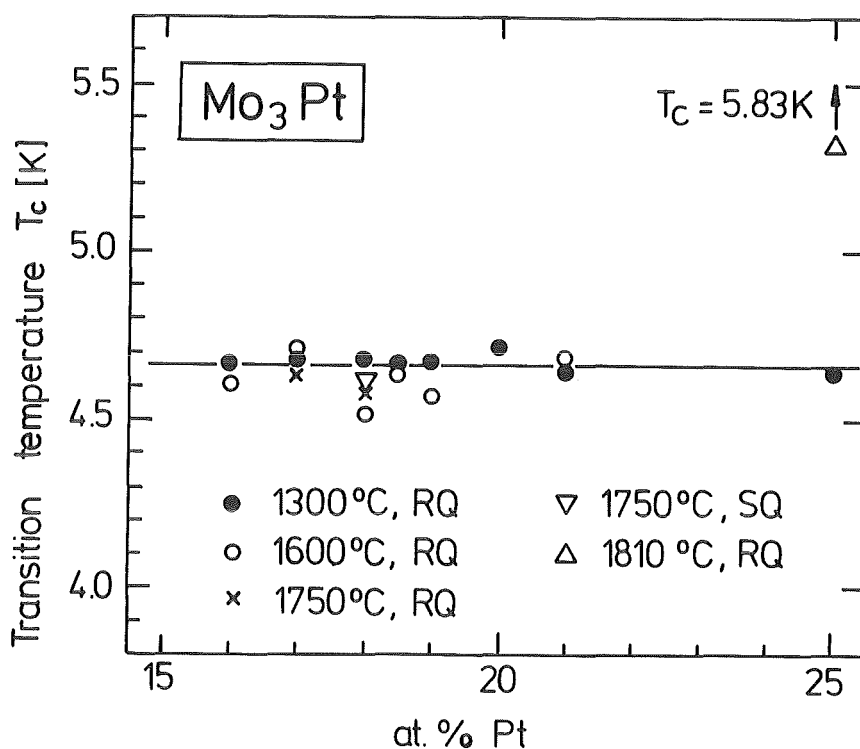


Abb. 5.10 Übergangstemperatur von Mo-Pt-Legierungen

RQ: Strahlungsabkühlung und Gas-Jet

SQ: Schnellabschreckapparatur $\dot{T} = 10^5$ K/sec

Behandlung	Mo ₈₃ Pt ₁₇	Mo _{81,5} Pt _{18,5}	Mo ₇₅ Pt ₂₅
Geschmolzen	α-Mo + Mo ₃ Pt ₂ — 6,82 K	α-Mo + Mo ₃ Pt ₂ — 6,80 K	α-Mo + Mo ₃ Pt ₂ — 6,85 K
1300°C, RQ	A15 + (α-Mo) 4,68 K	A15 4,65 K	A15 + (Mo ₃ Pt ₂) 4,64 K 4,2 K
1600°C, RQ 1600°C, SQ	A15 + (α-Mo) 4,69 K —	A15 4,65 K 4,65 K	—
1810°C, RQ	—	α-Mo + Mo ₃ Pt ₂ — 5,80 K	α-Mo + Mo ₃ Pt ₂ — 5,83 K

Tab. 5.4 Beobachtete Phasen- und Übergangstemperaturen für Mo-Pt-Legierungen nahe der A15-Phase in Abhängigkeit von der Glüh­temperatur.

(RQ: $\dot{T} \leq 10^3$ K/sec; SQ: $\dot{T} \sim 10^5$ K/sec)

Der Gitterparameter von Mo₃Pt mit A15-Struktur zeigt keine Abhängigkeit von der Pt-Konzentration und der Glüh­temperatur. Weiterhin konnte auch keine Änderung der Reflexintensitäten in Abhängigkeit von der Glüh­temperatur oder der Abschreckgeschwindigkeit beobachtet werden. Der an Mo₈₂Pt₁₈ gemessene Gitterparameter $a_o = 0,4988$ nm entspricht demjenigen, der näherungsweise über Gellerradien /32/ ($r_{G,Mo} = 0,141$ nm und $r_{G,Pt} = 0,138$ nm) nach $a_o = 4/\sqrt{5}(r_{Mo} + r_{Pt})$ zu $a_{o,th} = 0,49909$ für Mo₇₅Pt₂₅ abschätzbar ist. Der abgeschätzte Wert für a_o ist infolge der ungefähren Gleichheit von $r_{G,Mo}$ und $r_{G,Pt}$ nahezu unabhängig von der Konzentration der gemessenen Gitterkonstanten von Mo₃Pt.

Die Unabhängigkeit der Übergangstemperatur von der Glüh­temperatur und Abschreckgeschwindigkeit läßt sich auf die starke Abweichung der Mo₃Pt-Phase von der Idealzusammensetzung zurückführen. Das beobachtete Verhalten deutet darauf hin, daß bei dieser starken Störung der A15-Struktur die Materialeigenschaften nur noch wenig von der Kristallstruktur bestimmt werden und daß dieses Verhalten eher dem eines Mischkristalles ähnlich ist.

5.3 Abschreckversuche an der Phase Nb₃Ir

Die Verbindung Nb₃Ir ist die einzige unter den ausgewählten A15-Phasen, die sich kongruent schmelzend bildet. Sie existiert im gesamten Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt von etwa 2125°C, der nahe bei der Idealzusammensetzung für A₃B-Verbindungen liegt. Ihr breiter Homogenitätsbereich, der von ungefähr 21 bis 29 at.% Ir reicht, sollte die konzentrationsabhängigen Untersuchungen begünstigen. Weiterhin sollte sich der deutliche Unterschied in den Atomradien ($r_{\text{Nb}} = 0,134 \text{ nm}$; $r_{\text{Ir}} = 0,127 \text{ nm}$) positiv im Vergleich zu Mo-Pt auf die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Konzentration und dem Ordnungsgrad auswirken. Außerdem sollten infolge der nahezu gleichen Schmelzpunkte von Nb und Ir (Tab. 2.6) bei Wärmebehandlungen an den Nb₃Ir-Scheibchen keine Konzentrationsänderungen auftreten.

Für die durchzuführenden Untersuchungen wurden Nb-Ir-Legierungen im Bereich von 6 bis 36 at.% Ir mit Schwerpunkt auf dem A15-Homogenitätsbereich hergestellt. Ihre schmelzmetallurgische Herstellung erfolgte aus den reinen Elementen, die entweder beide in Pulverform oder als Ir-Pulver und Nb-Draht vorlagen. Durch die Verwendung von Nb-Draht sollten mögliche oxidische oder nitridische Verunreinigungen durch das Ausgangsmaterial vermieden werden. Außer im Bereich der kongruent schmelzenden Zusammensetzung zeigten die geschmolzenen Proben Ausscheidungen der Nachbarphasen α -Nb oder Nb₂Ir, wobei die Ir-reichen Nb₃Ir-Proben bei Hochtemperaturglühungen schneller und auch noch bei niedrigeren Temperaturen in den homogenen, einphasigen Zustand übergingen.

Dagegen mußte bei Nb-reichen Nb₃Ir-Legierungen die Glühtemperatur über 1800°C liegen, damit bei Glühzeiten von einigen Stunden eine Homogenisierung eintrat. (Abb. 5.11).

Als zuverlässige, zerstörungsfreie Testmethode auf Homogenität der Ausgangslegierungen wurden T_c -Messungen angewendet, denn wie ein Vergleich mit der Metallographie zeigte, konnten kleinste α -Nb-Spuren an ihrem supraleitenden Übergang erkannt werden. Erst wenn dieser Test kein α -Nb mehr nachwies, dann erfolgte die Präparation von Scheibchen und die metallographische Untersuchung. Die langen Glühzeiten zur Homogenisierung lassen vermuten, daß auch die anderen Ordnungsvorgänge im Nb-Ir-System nicht schnell ablaufen. Daher wurden

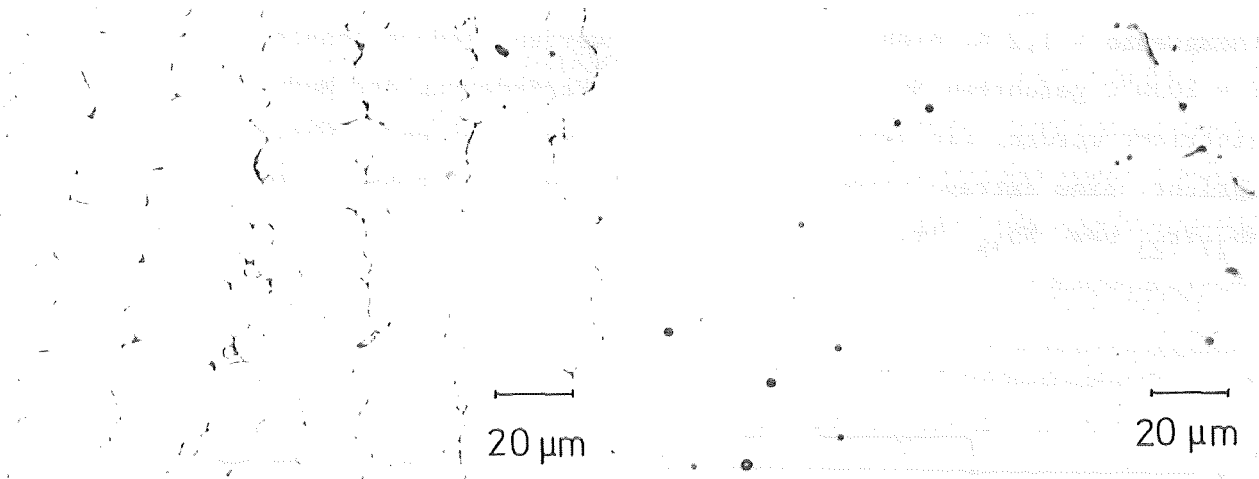


Abb. 5.11 Schlißbilder von einer Nb-Ir-Legierung mit 23 at.% Ir.

Links: In der bei 1500°C geblühten Probe, die durch Schmelzen im Lichtbogen hergestellt wurde, sind nach einer Glühzeit von 1 Tag noch zwischen dem primär gebildeten Nb_3Ir Spuren von α -Nb sichtbar.

Rechts: Einphasiges $Nb_{77}Ir_{23}$, das durch Glühen bei 2000°C innerhalb von 1 Stunde aus der gleichen Legierung entstand.

zur Untersuchung der Ordnungsvorgänge nur bei hohen Temperaturen $T = 2000^\circ C$ homogenisierte Probenscheibchen eingesetzt und lange Glühzeiten bei tieferen Temperaturen ($T = 1300^\circ C$) gewählt. Röntgenographisch und metallographisch einphasige Nb_3Ir -Proben konnten hergestellt werden, wenn die Ir-Konzentration zwischen 21,5 und 28,7 at.% (von 2000°C abgeschreckt) lag. Sowohl die beobachteten langsamen Diffusionsgeschwindigkeiten als auch die Phasengrenzen sind vergleichbar mit denen, die Giessen et.al. /54/ angeben.

Der Zusammenhang zwischen Ir-Konzentration der A15-Phase und ihrer Übergangstemperatur ist in Abb. 5.11 dargestellt. Auffallend ist, daß für diese A15-Verbindung bestehend aus zwei Übergangselementen die Übergangstemperatur im gesamten Existenzbereich monoton ansteigt und kein Maximum bei der 3:1 Zusammensetzung aufweist, wie es von den A15-Verbindungen mit Hauptgruppenelementen (z.B. Nb_3Sn /56/) bekannt ist. Für die stöchiometrische Zusammensetzung wurde eine Übergangstemperatur von $T_c \approx 1,8$ K gemessen, die eine Abhängigkeit von der Glüh Temperatur aufweist, von der aus die Probe abgeschreckt wurde. Sie steigt für die Zusammensetzung $Nb_{71}Ir_{29}$ auf $T_c = 3,4$ K

an. Für $\text{Nb}_{77}\text{Ir}_{23}$ und $\text{Nb}_{78,5}\text{Ir}_{21,5}$ -Proben konnte eine Übergangstemperatur (Meßgrenze $\sim 1,2$ K) nicht mehr ermittelt werden. Jedoch konnte an den bei $T = 2030^\circ\text{C}$ geführten $\text{Nb}_{77}\text{Ir}_{23}$ -Proben eine Veränderung des Meßsignals registriert werden, die sonst dem Beginn des supraleitenden Übergangs entspricht. Eine Extrapolation führt zu Werten von ~ 1 K bzw. $\sim 0,5$ K für $\text{Nb}_{77}\text{Ir}_{23}$ bzw. $\text{Nb}_{78,5}\text{Ir}_{21,5}$.

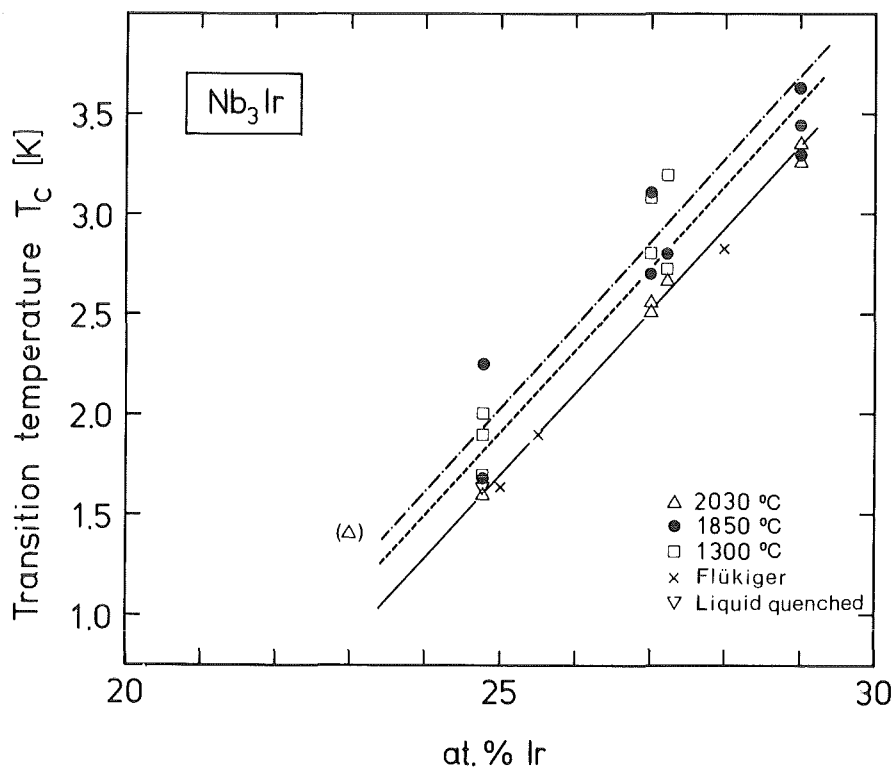


Abb. 5.12 Abhängigkeit der Übergangstemperatur von der Ir-Konzentration und der Glüh­temperatur in der A15-Phase Nb_3Ir . Der bei 23 at.% Ir eingezeichnete Punkt soll andeuten, daß bei dieser Temperatur erste Bereiche supraleitend wurden. Literaturwerte: Ref./53/.

Zwischen Glüh­temperatur und Übergangstemperatur wurde eine Abhängigkeit in der Weise beobachtet, daß bei abnehmender Glüh­temperatur ein Anstieg der T_c -Werte bei konstanter Probenzusammensetzung auftritt (Abb. 5.12). Die Übergangstemperaturen für Glühungen bei $T_1 = 2030^\circ\text{C}$ liegen um etwa 0,3 - 0,4 K unter den T_c -Werten, die an bei $T_2 = 1300^\circ\text{C}$ ge­glüh­ten Proben gemessen wurden.

Die beobachtete Verringerung der Gitterkonstanten bei Abnahme der Glüh-temperatur läßt sich durch eine Zunahme der Ordnung in der A15-Struktur erklären. Nach diesem Modell ist der Gitterparameter in A15-Verbindungen von der Ver-teilung der A- und B-Atome auf den 2(a)- und 6(c)-Plätzen abhängig.

Für die A15-Struktur läßt sich eine Gitterkonstante an Hand von geometrischen Überlegungen zu $a_o = \frac{4}{\sqrt{5}} (r_A + r_B)$ aus den Atomradien abschätzen. Durch Berück-sichtigung der Atomanordnung, die durch einen Besetzungsfaktor r_a (r_a = Bruchteil der A-Atome auf a-Plätzen) definierbar ist, ergibt sich mit $r_A(r_a) = r_a r_A + (1-r_a) r_B$ und $r_B(r_b) = r_b r_B + (1-r_b) r_A$ für $a_o(r_a)$ folgende Beziehung

$$a_o(r_a) = \frac{8}{\sqrt{5}} \left[\frac{3}{2} r_A - \frac{1}{2} r_B - r_a (r_A - r_B) \right]$$

Unter Verwendung von Metallradien und Gellerradien wurden Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Platzbesetzung nach diesem Verfahren bestimmt und in Tabelle 5.5 für stöchiometrisches Nb₃Ir aufgeführt. Danach ist die Gitter-konstante minimal, wenn alle "großen" Nb-Atome auf Kettenplätzen [6(c)-Positionen] sitzen. Sie steigt an, wenn die Nb-Atome durch Vertauschung Ir-Plätze besetzen.

Diese Methode dient aber nur zur näherungsweise Abschätzung der an A15-Verbin-dungen zu erwartenden Gitterkonstanten. Dabei liefern die Metallradien eine zu kleine und die Gellerradien eine zu große Gitterkonstante a_o für Nb₇₅Ir₂₅. Die über die Radien ermittelte Gitteraufweitung sollte daher auch nur als Abschätzung bei kleiner Störung angesehen werden. Bei einer Verkleinerung des Ordnungsparameters S um $\Delta S = 0,05$ ist nach dieser Methode mit einer Gitter-aufweitung von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ nm zu rechnen. Dies entspricht ungefähr der Ände-rung der Gitterkonstante, die beobachtet wird (Abb. 5.13), wenn die Gitterkonstante an Proben ermittelt wird, die von 2030°C bzw. 1300°C abge-schreckt werden.

Von Flükiger /53/ liegen Meßpunkte vor, aus denen man schließen könnte, daß die Gitterkonstante a_o mit steigender Temperatur abnimmt. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit widersprechen dieser Schlußfolgerung.

Die Bestimmung des Bragg-Williams-Fernordnungsparameters S zur Ermittlung der Platzvertauschung in Abhängigkeit von der Glüh-temperatur erfolgte durch Auswertung der Röntgenreflexintensitäten. Abb. 5.14 gibt

die Schreiberaufzeichnung von 2 Pulverdiffraktometeraufnahmen von $\text{Nb}_{73}\text{Ir}_{27}$ Proben wieder, die von unterschiedlicher Temperatur aus abgeschreckt wurden. Die schwach verschiedenen Intensitäten der Reflexe in den beiden Diagrammen lassen sich durch unterschiedliche Besetzung der 2(a)- und 6(c)-Positionen durch Ir bzw. Nb-Atome erklären. In Tabelle 5.6 ist die berechnete Veränderung der Reflexintensitäten in Abhängigkeit von der Konzentration und vom Ordnungsparameter aufgeführt.

Da sowohl die Probenzusammensetzung als auch die Orientierung der Körner bei der Pulveraufnahme die Intensitäten beeinflussen, wird der Fehler der ermittelten S-Werte mit 2,5% abgeschätzt. Die Abschätzung beruht auf einem maximal angenommenen Konzentrationsunterschied von <0,2% in der bei hohen Temperaturen zur Homogenisierung geglühten Probe und der Statistik der endlichen Zahl der Pulverkörner, die mit 10000 im Beugungsbereich bei einer Pulvergröße von 50 bis 70 μm angenommen werden kann.

Der Zusammenhang zwischen Bragg-Williams-Ordnungsparameter S_b und Gitterkonstante ist in Abb. 5.15 dargestellt. Die Gitterkonstante von $\text{Nb}_{73}\text{Ir}_{27}$ wächst mit fallendem Ordnungsparameter von $a_o(S_b = 0.97) = 0,5122 \text{ nm}$ auf $a_o(S=0,90) = 0,5126 \text{ nm}$ an.

Im Vergleich mit der über das Radienmodell berechneten Gitteraufweitung treten in Wirklichkeit kleinere Differenzen in a_o bei größeren Unterschieden im Ordnungsparameter S auf. Dies kann bedeuten, daß ein linearer Zusammenhang zwischen S und a_o nur im Bereich kleiner Störungen besteht. Diese Vermutung wird durch die Messungen an aus der Schmelze abgeschrecktem $\text{Nb}_{75}\text{Ir}_{25}$ ($T > 2125^\circ\text{C}$) und aus dem festen Zustand abgeschreckten $\text{Nb}_{75}\text{Ir}_{25}$ ($T=2030^\circ\text{C}$) bestätigt. Beide weisen etwa die gleiche Gitterkonstante ($a_{o,LQ}=0.51380$ bzw. $a_{o,SQ} = 0,51375 \text{ nm}$) auf.

Zur weiteren Bestätigung können $\text{Nb}_{75}\text{Ir}_{25}$ -Schichten herangezogen werden, die durch Ionenbeschuß stark geschädigt wurden. Für die Änderung der Gitterkonstante der A15-Phase wird von Schneider /55/ ein Maximalwert von $\Delta a_o = 0,002 \text{ nm}$ angegeben und seinen Werten ist zu entnehmen, daß ab $S \cong 0,9$ eine asymptotische Annäherung an diesen Grenzwert sichtbar wird.

Ordnungs- parameter S	Ir-Plätze		Nb-Plätze		$a_{o,cal}$ [nm] (r_{Ir}, r_{Nb})	$\Delta a_o (S_o - S_x)$ [$10^{-4} \cdot nm$]	$a_o cal$ [nm] ($r_{G,Ir}, r_{G,Nb}$)	$\Delta a_o (S_o - S_x)$ [$10^{-4} \cdot nm$]	r_a
	Ir	Nb	Nb	Ir					
1,0	2,0	0,0	6,0	0,0	0,50446	0,0	0,51519	0,0	1,0000
0,95	1,925	0,075	5,925	0,075	0,50499	5,3	0,51581	6,2	0,9875
0,90	1,850	0,150	5,850	0,150	0,50553	10,7	0,51644	12,5	0,9750
0,8667	1,800	0,200	5,800	0,200	0,50589	13,3	0,51685	16,6	0,9667
0,85	1,775	0,225	5,775	0,225	0,50606	16,0	0,51700	18,7	0,9625
0,80	1,700	0,300	5,700	0,300	0,50660	21,4	0,51769	25,0	0,9500
0,0	0,5	1,500	4,500	1,500	0,51519	107,3	0,52771	125,2	0,7500

Tab. 5.5 Besetzung der 2(a)- und 6(c)-Plätze durch Nb und Ir Atome je Elementarzelle in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter S. In Spalte 5 und 7 sind berechnete Werte für die Gitterkonstante angegeben. Dafür wurden Metallradien ($r_{Ir} = 0,135 \text{ nm}$, $r_{Nb} = 0,147 \text{ nm}$) bzw. Gellerradien nach /30/ ($r_{G,Ir} = 0,137 \text{ nm}$, $r_{G,Nb} = 0,151 \text{ nm}$) verwendet. Spalte 6 und 8 gibt jeweils die Differenz Δa_o zwischen der Gitterkonstante a_o für $S = x$ und $S = 1$ an. Der Ordnungsparameter S ist für A_3B -Verbindungen über $r_a = 1/4 S + 3/4$ mit der Platzbesetzung verknüpft. (r_a = Bruchteil von A-Atomen auf a-Plätzen).

Mit steigender Ir-Konzentration erfolgt eine Abnahme der Gitterkonstante a_0 für die A15-Phase Nb_3Ir . Diese Abhängigkeit zeigt Abb. 5.13 für Glüh-temperaturen von etwa 2030°C, 1850°C und 1300°C. Unabhängig von der Glüh-temperatur beträgt diese Abnahme $\Delta a_0 = 7.5 \cdot 10^{-4}$ nm pro at.% Ir.

Mit eingezeichnet in Abb. 5.13 sind 2 Wertepaare, die von Giessen et al. /54/ stammen. Sie führen zu etwa dem gleichen Kurvenverlauf, können aber keiner der ermittelten Geraden zugeordnet werden, da in /54/ keine Angaben bezüglich Probenpräparation (Glüh-temperatur und Abkühlgeschwindigkeit) auf-geführt sind.

Wie weiterhin in Abb. 5.13 dargestellt ist, wurden mit abnehmender Glüh-temperatur kleinere Gitterkonstanten gemessen. Der Unterschied zwischen den bei 1300°C und 2030°C geglühten und abgeschreckten Proben beträgt etwa $\Delta a_0 = 0,0004$ nm im gesamten Homogenitätsbereich, d.h., nicht mehr als 1^o/oo der Gitterkonstante a_0 .

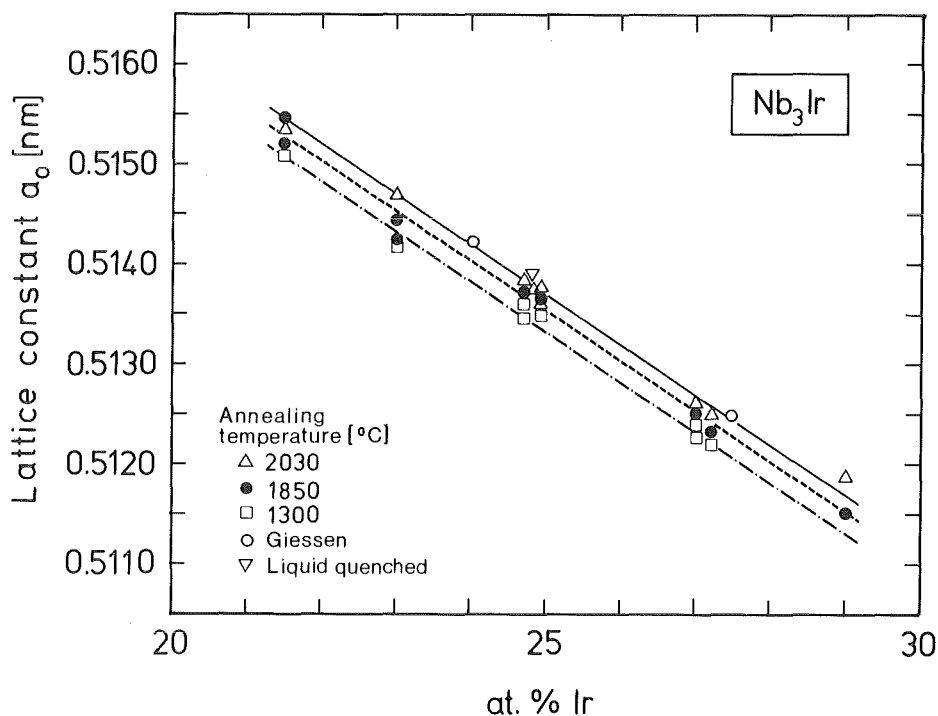


Abb. 5.13 Gitterkonstante in Abhängigkeit von der Ir-Konzentration und der Glüh-temperatur. Die Gitterkonstante von Nb_3Ir weist eine lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf.

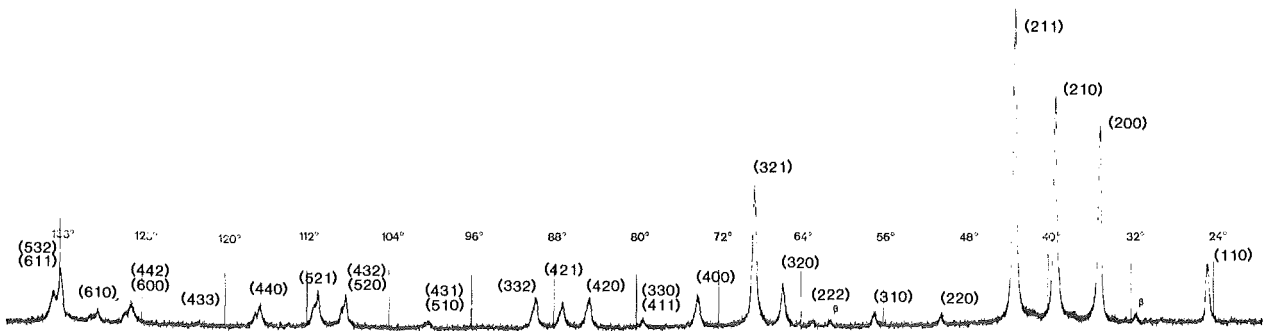


Abb. 5.14 a Röntgenaufnahme einer bei 1300°C für 7,5 Stunden geglähten Probe der Zusammensetzung Nb₇₃Ir₂₇.
 Verwendete Strahlung: CuK_α
 Gitterkonstante: $a_0 = 0,51221$ nm
 Ordnungsparameter: $S_b = 0.97$

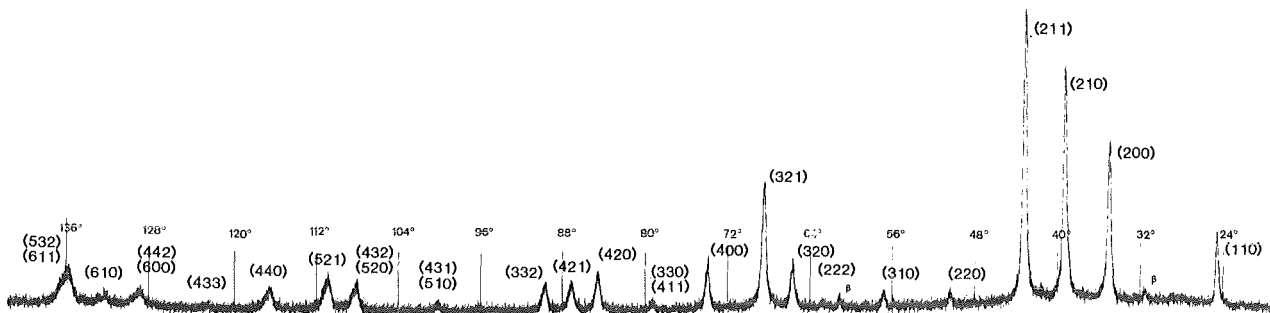


Abb. 5.14 b Röntgenaufnahme einer NbIr Probe gleicher Zusammensetzung (d.h. Scheibchen vom gleichen Nb₇₃Ir₂₇ Rohling), die aber bei etwa 2000°C für 15 min gegläht und schnell abgeschreckt wurde.
 Verwendete Strahlung: CuK_α
 Gitterkonstante: $a_0 = 0,51260$ nm
 Ordnungsparameter: $S_b = 0.90$

h k l	S_a oder $S_b = 1$					$Nb_{75}Ir_{25}$				
	$Nb_{79}Ir_{21}$	$Nb_{77}Ir_{23}$	$Nb_{75}Ir_{25}$	$Nb_{73}Ir_{27}$	$Nb_{71}Ir_{29}$	$S = 0,95$	$S = 0,90$	$S = 0,85$	$S = 0,80$	$S = 0,0$
1 1 0	152.8	174.2	195.8	182.4	169.8	179.4	163.6	148.2	133.4	0.0
2 0 0	450.7	450.3	449.9	449.8	449.7	450.0	450.1	450.3	450.4	344.6
2 1 0	699.3	664.5	632.2	651.4	670.6	656.2	681.0	706.7	733.4	1000.0
2 1 1	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	761.4
2 2 0	24.3	27.7	31.1	29.0	27.0	28.5	26.0	23.6	21.2	0.0
3 1 0	34.5	39.3	44.2	41.2	38.3	40.5	36.9	33.4	30.1	0.0
2 2 2	21.2	17.8	14.8	16.6	18.5	17.0	19.5	22.1	24.9	82.4
3 2 0	147.9	140.6	133.7	138.2	142.6	139.0	144.4	150.1	155.9	216.0
3 2 1	505.2	506.1	507.0	507.3	507.6	506.7	506.5	506.2	505.9	381.3
4 0 0	149.7	146.7	143.9	145.9	147.9	146.1	148.4	150.8	153.2	153.0
4 1 0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3 3 0	6.8	7.7	8.7	8.1	7.5	7.9	7.2	6.6	5.9	0.0
4 1 1	13.5	15.4	17.3	16.1	15.0	15.9	14.5	13.1	11.8	0.0
4 2 0	145.7	146.0	146.2	146.3	146.4	146.1	146.1	146.0	145.9	109.9
4 2 1	141.3	134.2	127.7	132.0	136.2	132.7	138.0	143.4	148.9	206.6
3 3 2	129.8	130.0	130.3	130.3	130.4	130.2	130.1	130.1	130.0	97.9
4 2 2	9.5	10.8	12.1	11.3	10.5	11.1	10.1	9.2	8.3	0.0
4 3 0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4 3 1	17.8	20.3	22.9	21.3	19.8	20.9	19.1	17.3	15.6	0.0
5 1 0	8.9	10.2	11.4	10.6	9.9	10.5	9.5	8.6	7.8	0.0
5 2 0	57.5	54.7	52.0	53.7	55.4	54.0	56.1	58.3	60.6	83.6
4 3 2	115.1	109.3	104.0	107.4	110.8	108.1	112.3	116.6	121.1	167.2
5 2 1	222.1	222.4	222.6	222.7	222.8	222.5	222.5	222.4	222.3	168.2
4 4 0	170.2	166.7	163.4	165.6	167.7	165.9	168.5	171.2	173.9	173.8
5 3 0	9.3	10.6	11.9	11.1	10.3	10.9	10.0	9.0	8.1	0.0
4 3 3	9.3	10.6	11.9	11.1	10.3	10.9	10.0	9.0	8.1	0.0
5 3 1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4 4 2	133.2	133.2	133.3	133.3	133.3	133.3	133.2	133.2	133.2	101.1
6 0 0	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	25.3
6 1 0	74.5	70.8	67.3	69.4	71.5	69.9	72.6	75.4	78.2	107.3
6 1 1	151.5	151.5	151.6	151.6	151.6	151.6	151.6	151.5	151.5	115.2
5 3 2	303.0	303.1	303.2	303.2	303.3	303.2	303.1	303.1	303.1	230.3
6 2 0	13.7	15.6	17.5	16.3	15.2	16.1	14.6	13.3	11.9	0.0
6 2 1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5 4 0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5 4 1	37.0	42.2	47.4	44.2	41.1	43.5	39.6	35.9	32.3	0.0

Tab. 5.6 Reflexintensitäten von Nb-Ir-Legierungen mit A15 Struktur in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und vom Ordnungsparameter S für $Nb_{75}Ir_{25}$. Die Intensität der überstrukturreflexe ist maximal für die ideale A_3B Zusammensetzung und nimmt sowohl bei Abweichung von der Stöchiometrie als auch bei Verringerung der Ordnung ab und verschwindet für $S = 0.0$ (z.B. 110 Reflex).

Gleichzeitig muß aber bei den Bestrahlungsversuchen berücksichtigt werden, daß nicht nur thermisch bedingte Platzwechselfvorgänge ablaufen können und daß somit der angeführte Δa_0 -Wert selbst bei gleichem erreichbaren S nicht auftreten muß.

Wie bereits aus Abb. 5.12 zu entnehmen ist, fällt die Übergangstemperatur von Nb-Ir Legierungen mit steigender Glüh­temperatur ab. Die bei dieser Temperatur eingestellte Platzbesetzung konnte durch die angewendeten Abkühlverfahren eingefroren werden. Sowohl die größere Gitterkonstante als auch der kleinere Ordnungsparameter bestätigen dies. In Abb. 5.16 ist die Übergangstemperatur von $\text{Nb}_{73}\text{Ir}_{27}$ über dem Ordnungsparameter aufgetragen. Trotz der ungünstigen Meßbedingungen zur Ermittlung von S kann dem Diagramm eindeutig entnommen werden, daß T_c mit steigendem Ordnungsparameter leicht ansteigt.

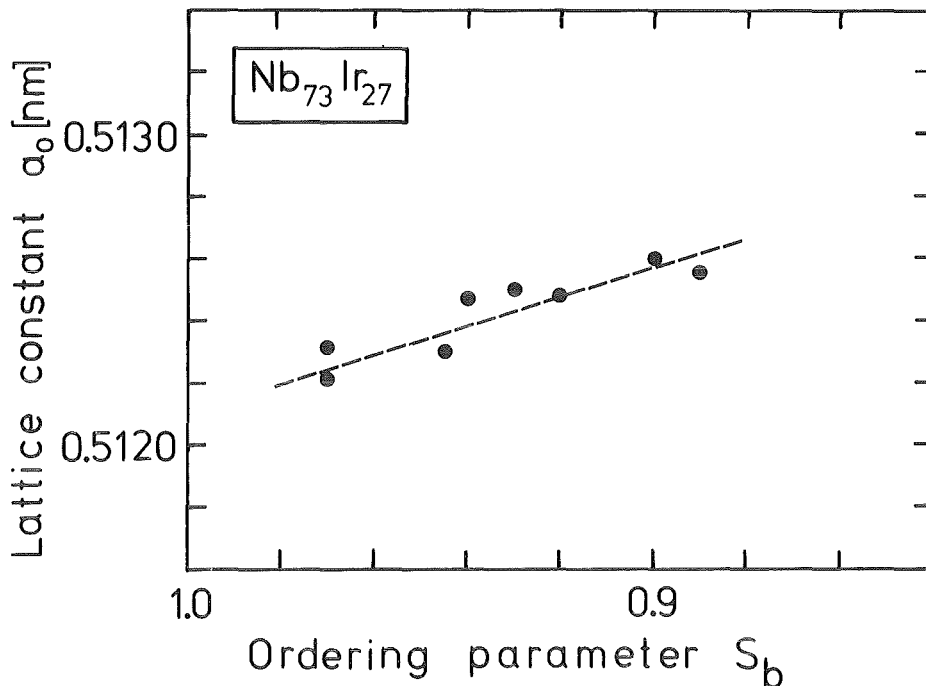


Abb. 5.15 Gitterkonstante in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter S_b für $\text{Nb}_{73}\text{Ir}_{27}$. Für kleine Störungen läßt sich der Zusammenhang zwischen S_b und a_0 als linear auffassen.

Aufgrund der Messungen im Bereich 24,5 bis 29 at% Ir kann ausgeschlossen werden, daß der T_c -Anstieg durch Konzentrationsschwankungen in den Proben verursacht wird, denn alle hergestellten Proben zeigen das gleiche Verhalten der Übergangstemperatur in Abhängigkeit von der Glüh­temperatur.

Ein Einfluß großer Abkühlgeschwindigkeiten auf die Übergangstemperatur, die Gitterkonstante oder den Ordnungsparameter konnte nicht festgestellt werden. Tabelle 5.7 gibt einen abschließenden Überblick über die an der Phase Nb_3Ir ermittelten Ergebnisse.

Die A15-Phase Nb_3Ir zeigt deutlich, daß höhere Glüh­temperaturen Platzwech­selvorgänge bewirken und daß diese durch schnelles Abschrecken eingefroren werden. Mit den hohen Abkühlgeschwindigkeiten in der Schnellabschreckappa­ratur ($T \sim 10^5$ K/sec) wurde der gleiche Fernordnungsgrad wie in der Gas-Jet-

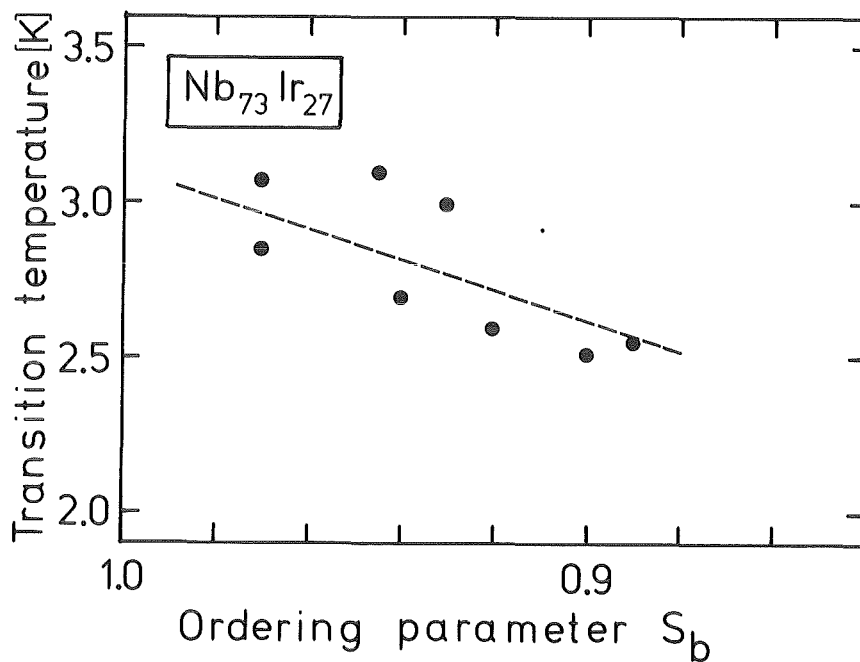


Abb. 5.16 Übergangstemperatur in Abhängigkeit vom Ordnungsparameter S für $Nb_{73}Ir_{27}$. Die Übergangstemperatur steigt um etwa 0,4 K an, wenn die Glüh­temperatur der Proben vom 2000°C auf 1300°C reduziert wird.

Anlage ($\dot{T} \sim 10^3$ K/sec) stabilisiert. Damit kann mit Sicherheit angenommen werden, daß beim Abkühlprozeß in der Gas-Jet-Anlage keine Ordnungsvorgänge mehr abgelaufen sind.

Der kleinste Ordnungsparameter mit $S = 0,88$ wurde an Proben der Zusammensetzung $\text{Nb}_{75,2}\text{Ir}_{24,8}$ gemessen, die durch schnelles Abschrecken der Schmelze ($\dot{T} \sim 5 \cdot 10^5$ K/sec) in der Splat-Cooling-Anlage hergestellt wurden. Dieser Ordnungsgrad ist im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit dem Ordnungsparameter ($S=0,90$) von $\text{Nb}_{75,2}\text{Ir}_{24,8}$ -Proben, die im festen Zustand etwa 100°C unterhalb des Schmelzpunktes bei 2030°C geglüht und schnell abgeschreckt wurden. Daraus ist zu

Zusammensetzung	Gitterkonstante a_o [nm]	Abkühlgeschw. \dot{T} [K/sec]	Glühtemperatur T [$^\circ\text{C}$]	Übergangstemperatur T_c [K]	Ordnungsparameter S, S_a oder S_b
$\text{Nb}_{94}\text{Ir}_6$	0,3280	10	1850	4,2 K	-
$\text{Nb}_{78,5}\text{Ir}_{21,5}$	0,51514	10	1850	<1,2	-
$\text{Nb}_{75}\text{Ir}_{25}$	0,5134	10	1300	1,90	-
$\text{Nb}_{75,2}\text{Ir}_{24,8}$	0,51345	10	1300	1,70	0,96
	0,51374	10^3	2000	1,59	0,90
	0,51375	10^5	2000	1,61	0,90
	0,51380	5×10^5	LQ	1,65	0,88
$\text{Nb}_{73}\text{Ir}_{27}$	0,51221	10	1300	2,85	0,97
	0,51250	10^3	1850	2,6	0,92
	0,51260	10^3	2030	2,51	0,90
$\text{Nb}_{71}\text{Ir}_{29}$	0,51150	10	1850	3,43	-
$\text{Nb}_{64}\text{Ir}_{36}$	$a_o = 0,9860$ $c_o = 0,5076$	10	1850	<4,2	-

Tab. 5.7 Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse am Nb-Ir System.

schließen, daß sich bei der kongruent schmelzenden Phase Nb_3Ir bereits während der Kristallisation ein hoher Ordnungsgrad einstellt und weniger als 3% der Nb-Plätze durch Ir-Atome besetzt sind.

Die beobachtete Verringerung der Fernordnung ist bei den in der Gas-Jet-Anlage durchgeführten Versuchen nur auf einen thermisch bedingten Platzwechsel zurückzuführen. Bei den Nb-Ir-Proben mit A15-Struktur, die durch schnelles Abschrecken in der Schnellabschreckapparatur hergestellt wurden, konnte keine Veränderung der Struktur und der Übergangstemperatur durch den Anpreßvorgang zur schnellen Abschreckung beobachtet werden.

Im Gegensatz zu Bestrahlungsexperimenten mit geringen Dosisleistungen, wie sie von Meyer /35/ zum Studium von Platzwechseleinflüssen durchgeführt wurden, ergaben die Schnellabschreckversuche, daß bei abnehmender Ordnung eine Verringerung der Übergangstemperatur auftritt und sein beobachteter T_c -Anstieg nicht durch einfache Platzwechselforgänge erklärbar ist. Der beobachtete T_c -Anstieg bei Bestrahlungsexperimenten wird von Schneider /55/ einem amorphen Probenanteil zugeschrieben. Er schließt bei geringen Dosisleistungen eine platzwechselbedingte T_c -Abnahme der A15-Phase nicht aus. Die Schnellabschrecktechnik fester Proben, bei der keine amorphen Anteile entstehen können, weist somit nach, daß bei der A15-Phase Nb_3Ir eine geringere Ordnung bedingt durch Platzwechsel zu niedrigeren Übergangstemperaturen führt /109/ und sich diese Verbindung ähnlich wie A15-Phasen mit hohen Übergangstemperaturen verhält.

5.4 Abschreckversuche an der Phase Nb₃Ga

Niob und das Element Gallium, das zu den Hauptgruppenelementen gehört, bilden eine Phase mit A15-Struktur. Die Phase Nb₃Ga zeichnet sich unter den A15-Verbindungen durch ihre hohe Übergangstemperatur aus.

Dabei sind jedoch jene Nb₃Ga-Proben metastabil, deren Übergangstemperatur über 14 K liegt, d.h., die eine hohe Ga-Konzentration aufweisen, und sie können über Gleichgewichtsverfahren nicht hergestellt werden. Zur Untersuchung der Abhängigkeit zwischen Übergangstemperatur, Ga-Löslichkeit, Gitterparameter und Abschreckbedingungen wurden Nb-Ga Legierungen im Bereich von 18 bis 30 at.% Ga hergestellt.

Die metallographische Gefügeanalyse der durch Schmelzen im Lichtbogen hergestellten Ausgangslegierungen läßt die peritektische Bildung der A15-Phase erkennen (Abb. 5.17). Eine Homogenisierung dieser Rohlinge erfolgte durch Glühen bei hohen Temperaturen (~1600°C) unter Schutzgas für mehrere Tage.

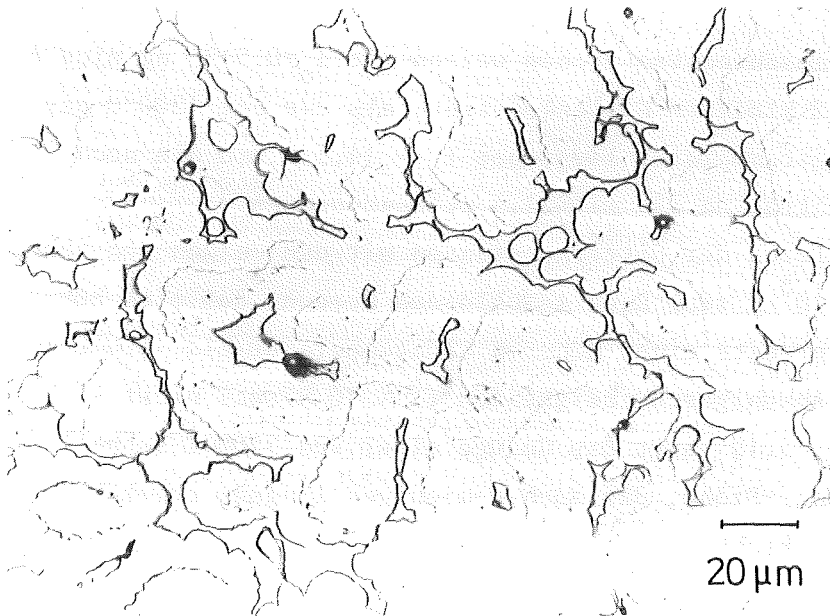


Abb. 5.17 Schlißbild einer im Lichtbogen geschmolzenen Nb-Ga Probe mit 20 at.% Ga, auf dem die peritektische Bildung der A15-Phase zu erkennen ist. Die dunklen primär gebildeten Körner (α -Nb) sind von der A15-Phase umgeben. Die weiteren umrandeten

Bei tiefen Temperaturen (1300°C) liegt der Homogenitätsbereich zwischen 19,5 und 20,5 at.% Ga. Wie in Abb. 5.18 dargestellt ist, steigt die Ga-Löslichkeit mit zunehmender Temperatur an und erreicht bei der eutektischen Temperatur fast die stöchiometrische Zusammensetzung. Die eutektische Temperatur von Nb_3Ga und Nb_5Ga_3 wurde zu $1750 \pm 20^\circ\text{C}$ bezogen auf den Schmelzpunkt von $\text{Pt}(T_s = 1769^\circ\text{C})$ mittels pyrometrischer Temperaturmessung ermittelt.

Die Soliduskurve der A15-Phase steigt von 1750°C bis zum peritektischen Punkt auf $1850 \pm 30^\circ\text{C}$ bei ca. 20 at.% Ga an. Der Übergang $\text{A15} \rightarrow \text{A15} + \text{L}$ konnte bei der optischen Temperaturmessung leicht an der Änderung des Reflexionskoeffizienten der Probenoberfläche erkannt werden. Dieses Verhalten erhöht nicht die absolute Meßgenauigkeit, führt aber zu einer genaueren relativen Lagebestimmung im engen Homogenitätsbereich bei hohen Ga-Konzentrationen.

Zur Abschreckung der Nb_3Ga -Proben wurden Abkühlgeschwindigkeiten von 10 bis 10^5 K/sec eingesetzt. Dabei führten Abkühlgeschwindigkeiten von 10 K/sec, wie sie in dem zur Probenhomogenisierung eingesetzten Hochtemperaturofen auftreten, an nahe der eutektischen Temperatur geglühten Proben zu kaum höheren Übergangstemperaturen bzw. kleineren Gitterkonstanten.

Diese langsam abgeschreckten Proben weisen mit $a_o = 0.5173$ nm eine um etwa $a_o = 5 \times 10^{-4}$ nm kleinere Gitterkonstante als die bei 1300°C geglühten Proben auf. Die Übergangstemperatur liegt bei $T_c \approx 14,5$ K, und die noch in der A15-Phase gelöste Ga-Konzentration ist mit 21,5 at% anzusetzen.

Durch einen Vergleich der Gitterkonstanten mit denjenigen von schnell abgeschreckten Proben ($\dot{T} \sim 10^5$ K/sec) kann geschlossen werden, daß eine höhere Ga-Konzentration, die ihrerseits einer höheren Glüh-temperatur als 1500°C entspricht, mit den kleinen Abkühlgeschwindigkeiten ($\dot{T} \sim 10$ K/sec) nicht stabilisiert werden kann. Abb. 5.19 zeigt das Gefüge einer von 1500°C schnell abgeschreckten 2-phasigen $\text{Nb}_{77}\text{Ga}_{23}$ -Probe, das auch demjenigen langsam abgekühlter, Ga-reicher Nb_3Ga -Proben entspricht.

Mittlere Abkühlgeschwindigkeiten von $\dot{T} \sim 10^2$ K/sec führen nur zu einem geringen Anstieg der Übergangstemperatur ($T_c \leq 15,3$ K) an den abgeschreckten Ga-reichen A15-Proben. Erst durch Anwendung von Abkühlgeschwindigkeiten über 5×10^2 K/sec ist der Bereich der A15-Phase mit mehr als 22 at.% Ga ($T_c \approx 15,5$ K) zugänglich. Mit Abkühlgeschwindigkeiten nahe 10^3 K/sec konnten Nb_3Ga Proben mit Übergangstemperaturen von $T_c \approx 16$ K ($\approx 22,5$ at% Ga) hergestellt werden.

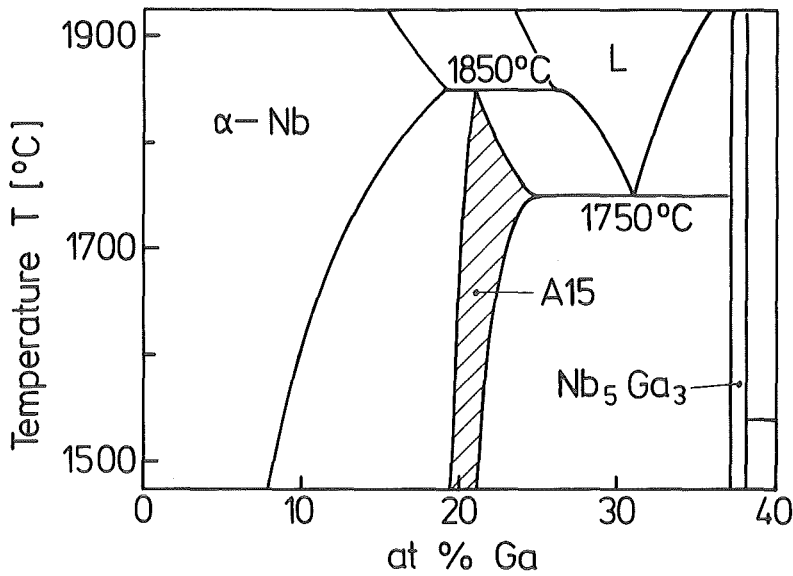


Abb. 5.18 Ausschnitt aus dem Nb-Ga Phasendiagramm mit dem metastabilen A15-Gebiet. Die durch Schlißbilder wiedergegebene charakteristische Gefügestruktur für schnell abgeschreckte Proben in den Phasenfeldern A15+L, A15 und A15+Nb₅Ga₃ ist anhand einer Probenfolge bei 23 at.% Ga eingetragen.

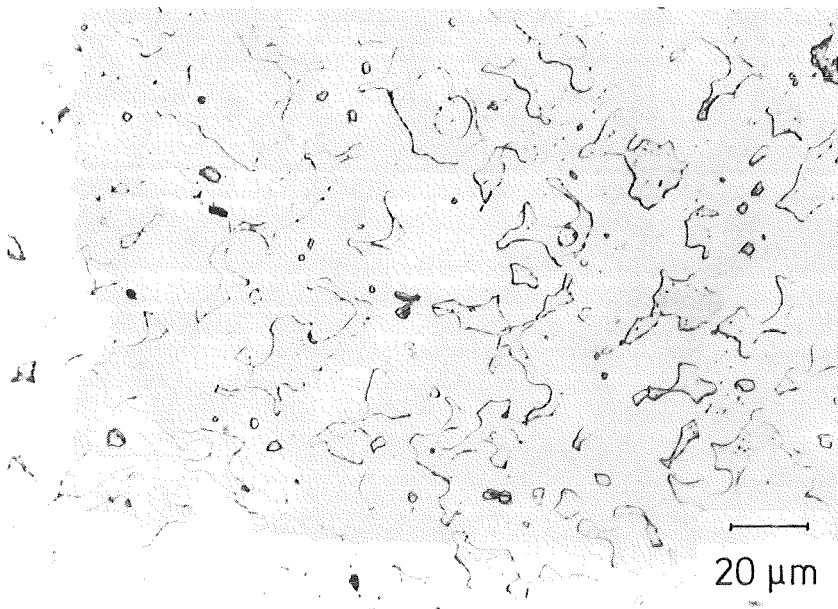


Abb. 5.19 Schlißbild einer Nb₇₇Ga₂₃-Probe, die bei 1500°C unter Schutzgas geglüht wurde. Erkennbar sind die beiden in der Probe vorliegenden Phasen (hell: Nb₃Ga; dunkel: Nb₅Ga₃). Geätzt, Vergrößerung: 500 x.

Höhere Übergangstemperaturen waren an der peritektisch gebildeten Nb_3Ga -Phase auch nicht durch Abschrecken der Schmelze erreichbar. Die Splats mit einer Dicke von 100 bis 200 μm zeigten für Ga-Konzentrationen unter 25 at% eine den Nichtgleichgewichtsprozeß charakterisierende 3-phasige Zusammensetzung von $\alpha\text{-Nb}$, A15 und Nb_5Ga_3 . Ein amorpher Anteil konnte auch an Splats nahe des Eutektikums von A15 und Nb_5Ga_3 röntgenographisch nicht festgestellt werden.

Eine Stabilisierung von Nb_3Ga mit mehr als 23 at% Ga gelang nur durch schnelles Abschrecken fester Proben in der Schnellabschreckapparatur, die nahe bzw. bei der eutektischen Temperatur gegläht wurden. Die Abbildungen 5.20 und 5.21 geben die Schlifffbilder von Nb-Ga Proben mit 23 at% Ga wieder, die bei 1810°C bzw. 1750°C gegläht wurden.

Die für die Schnellabschreckversuche verwendeten Scheibchen mit einer Dicke von 0,5 bis 1 mm lassen bei einem guten Wärmekontakt zwischen Probe und Cu-Stempeln eine Abkühlgeschwindigkeit von 10^4 bis 10^5 K/sec erwarten. Im Gegensatz zu den $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ -Proben konnten die abgeschreckten Nb-Ga Proben ohne große Schwierigkeiten von den Stempeln abgelöst werden. In Abb. 5.22 ist

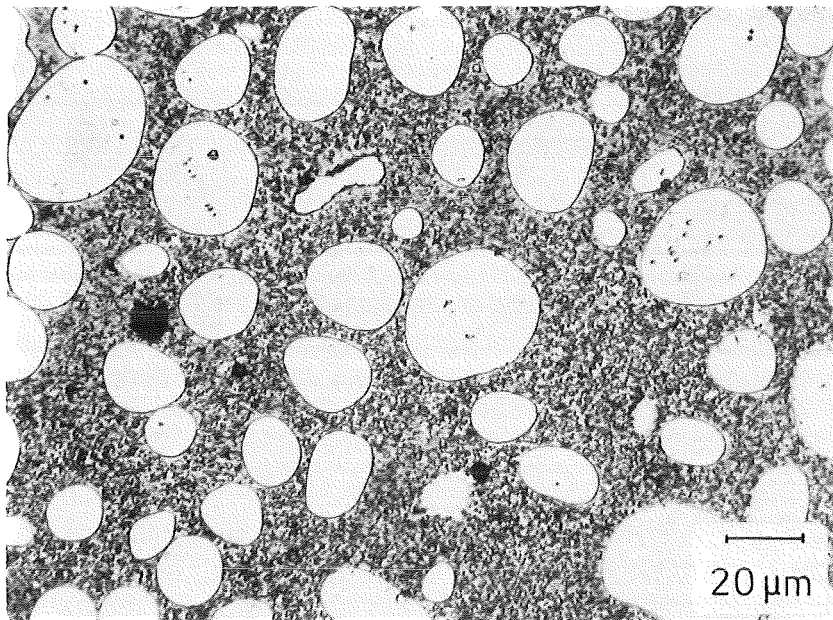


Abb. 5.20 Schlifffbild einer Nb-Ga Probe mit 23 at% Ga, die von einer Temperatur knapp über der Solidus-Linie der A15-Phase in der Schnellabschreckapparatur für feste Proben abgeschreckt wurde. Scheibchendicke: $d \sim 750 \mu\text{m}$, Glüh Temperatur: $T = 1810^\circ\text{C}$, Geätzt; Vergrößerung 500 x; Matrix: Eutektikum aus A15 und Nb_5Ga_3 , große weiße Körner: A15.

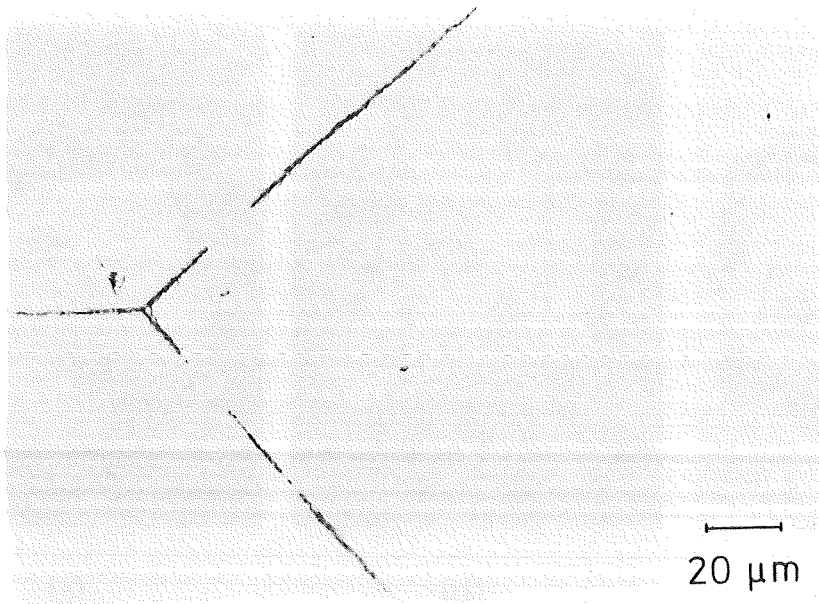


Abb. 5.21 Schlibfbild eines aus dem festen Zustand schnell abgeschreckten Scheibchens der Zusammensetzung Nb₇₇Ga₂₃.
Scheibchendicke: $d \sim 750 \mu\text{m}$
Glüh­temperatur: $T = 1750^\circ\text{C}$
Geätzt; Vergrößerung 500 x
Gefüge: 1-phasig, A15

ein schnell abgeschrecktes Scheibchen einschließlich seiner Abdrücke auf den beiden Stempeln dargestellt. Aus dem konturenstarken und scharfen Probenabdruck auf den Stempeln ist zu schließen, daß kein Prellen des Kolbens beim Abschreckvorgang auftritt und ein guter Kontakt zwischen Probe und Kühlkörper vorliegt.

Die höchste mit dieser Präparationsmethode erreichte Übergangstemperatur beträgt $T_c = 17,5 \text{ K}$ mit $\Delta T_c = 1,0 \text{ K}$. Sowohl die geringe Übergangsbreite als auch die Aufspaltung der hochindizierten Röntgenreflexe deuten auf eine gute Homogenität der schnell abgeschreckten Nb₃Ga Proben hin.

Die Gitterkonstanten der Nb₃Ga-Proben nehmen von $a_0 = 0,51810 \text{ nm}$ auf $a_0 = 0,51645 \text{ nm}$ bei steigender Ga-Konzentration in der A15-Phase ab. Stellvertretend für die Proben mit großen bzw. kleinen Gitterkonstanten sind in Abb. 5.23 a+b die entsprechenden Röntgenaufnahmen dargestellt. Eine Auswertung der Reflexintensitäten zur Bestimmung des Fernordnungsparameters S wurde nicht durchgeführt, da die berechneten Intensitäten $I(S)$ aufgrund der

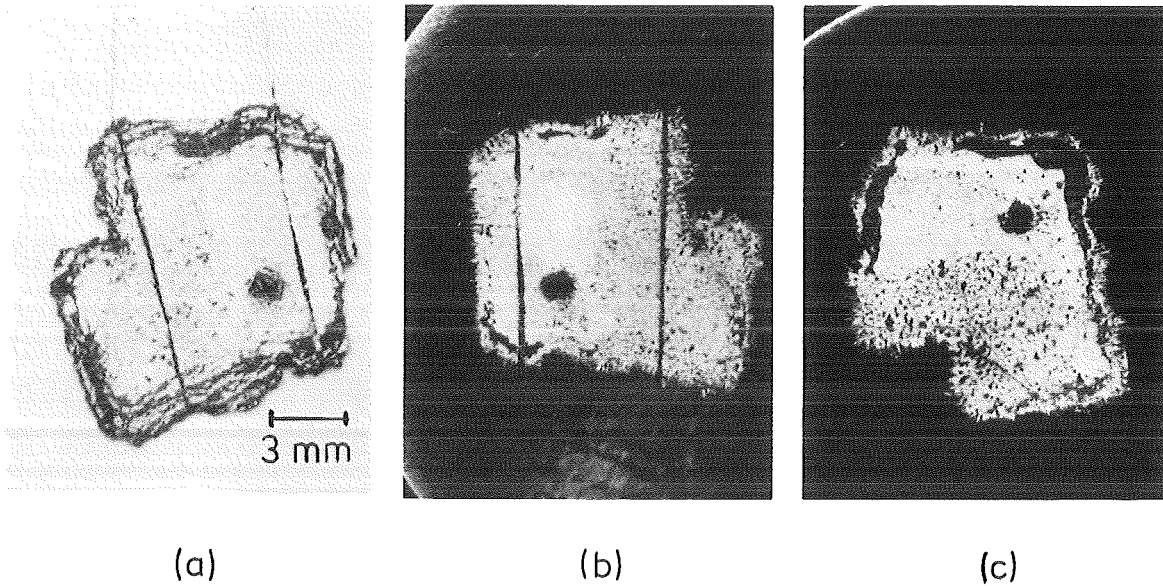


Abb. 5.22 In Bild (a) ist ein in der Schnellabschreckapparatur zwischen den beiden Kupferstempeln abgeschrecktes Nb_3Ga -Scheibchen abgebildet. Auf der Probenunterseite sind noch die beiden Mo-Haltdrachtchen ($\varnothing 50 \mu m$) zu sehen. Während der Hochtemperaturgluhung erfolgte keine sichtbare Reaktion zwischen Drachtchen und Probe. Bild (b) stellt den unteren Stempel-(Amboß)einsatz dar. Deutlich ist das Spiegelbild der Probe mit den Haltdrachtchen sichtbar. Bild (c) zeigt den oberen Stempелеinsatz, der das Scheibchen ($d \approx 600 \mu m$) aus der heißen Zone herausgefahren und beim Abschreckvorgang eingepreßt hat.

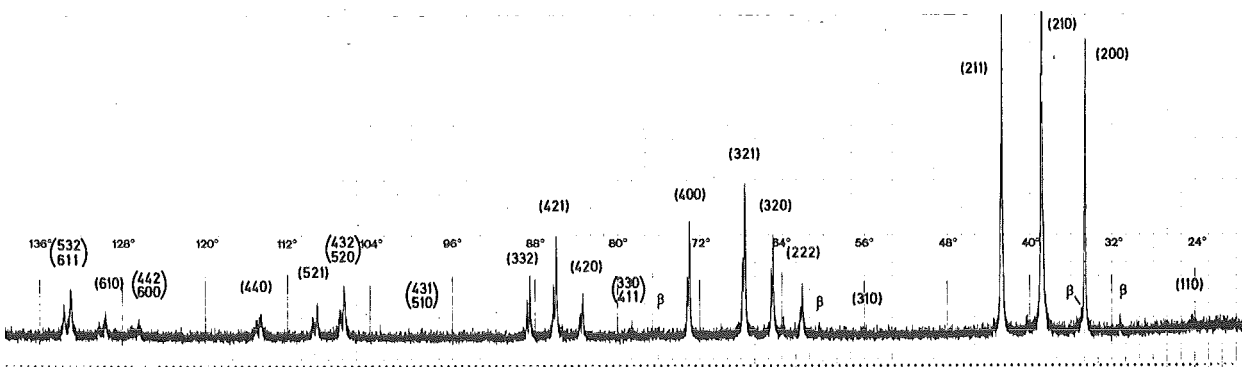


Abb. 5.23a Röntgenaufnahme einer $Nb_{79,5}Ga_{20,5}$ -Probe, die sich im bei tiefer Temperatur stabilen Bereich der A15-Phase befindet. Probenbehandlung: Im Hochtemperaturofen bei $1300^\circ C$ glühend und abgeschreckt. Gitterkonstante: $a_0 = 0,51778 \text{ nm}$.

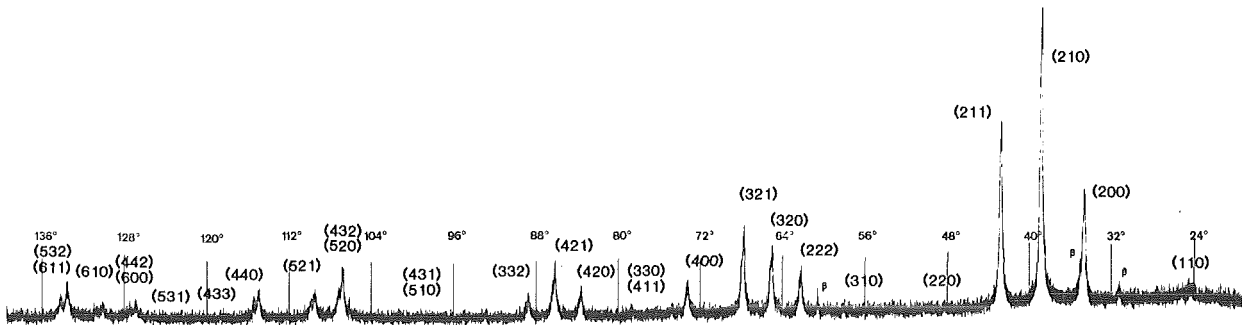


Abb. 5.23b Röntgenaufnahme einer schnell abgeschreckten $Nb_{77}Ga_{23}$ -Probe.
 Diese Zusammensetzung liegt nur bei hohen Temperaturen im Homogenitätsbereich der A15-Phase.
 Probenbehandlung: Kurz zur Einstellung des Gleichgewichtes bei $1750^{\circ}C$ geglüht und zwischen Cu-Stempeln schnell abgeschreckt. Scheibchendicke $750 \mu m$.
 Gitterkonstante: $a_0 = 0.51659 \text{ nm}$

wenig unterschiedlichen Streufaktoren von Nb und Ga signifikante Änderungen nicht erwarten lassen. Dies wird durch die abgebildeten Schreiberprotokolle bestätigt, auf denen die stark von der Ordnung abhängigen Überstrukturreflexe gegenüber dem Untergrund nicht aufgelöst sind.

Bei tiefen Temperaturen von $700^{\circ}C$ wurden an einigen Proben Langzeitglühungen zur Erhöhung der Ordnung durchgeführt. An Proben mit etwa 22 at% Ga konnte bei einer Glühzeit von 653 h ein Anstieg der Übergangstemperatur T_c festgestellt werden (Tabelle 5.8). Eine Abnahme der Gitterkonstante wurde nicht beobachtet. Dieser Erhöhung der Übergangstemperatur wird eine höhere Ordnung in der A15-Phase zugeschrieben, wie es von Flükiger /9/ ausgeführt wurde. Diesen Daten zufolge sollte T_c bei noch längerer Glühzeit (ca. 2 Monate) noch weiter ansteigen können.

Die Abhängigkeit der Übergangstemperatur nicht wärmebehandelter Proben von der Gitterkonstante ist der Abb. 5.24 zu entnehmen. Gegenüber Untersuchungen von Flükiger /9/ wurden an Nb_3Ga -Proben kleinere Gitterkonstanten gemessen. Er gibt als kleinsten Wert $a_0 = 0,5168 \text{ nm}$ an. Die beobachtete minimale Gitterkonstante von $a_0 = 0,51645 \text{ nm}$ ist eher mit dem kleinsten von Webb /42,43/ registrierten Wert von $a_0 = 0,51638 \text{ nm}$ vergleichbar. Erstaunlicherweise sind die auftretenden Übergangstemperaturen mit $T_c \sim 17,5 \text{ K}$ ähnlich, wobei keine

Zusammensetzung	Glühtemp. T[°C]	Abkühlgeschwindigkeit \dot{T} [K/sec]	Gefüge	Gitterkonst. a_0 [nm]	$T_c/\Delta T_c$ [K]
Nb _{80,4} Ga _{19,6}	1300	10	A15	0,5181	10,5/0,9
Nb _{79,5} Ga _{20,5}	1300	10	A15	0,51778	12,3/0,4
Nb ₇₉ Ga ₂₁	1600	10	A15	0,51754	13,7/1,3
Nb ₇₆ Ga ₂₄	1750	10	A15+Nb ₅ Ga ₃	0,51733	14,5/2,6
Nb ₇₇ Ga ₂₃	Lichtbogen	10 ²	A15+Nb ₅ Ga ₃	0,51720	15,0/1,1
Nb ₇₇ Ga ₂₃	1500	10 ⁵	A15+Nb ₅ Ga ₃	0,51735	14,2/1,0
Nb ₇₇ Ga ₂₃	1600	10 ²	A15+Nb ₅ Ga ₃	0,51717	15,25/0,3
Nb ₇₇ Ga ₂₃	1750(He-Jet)	10 ³	A15+(Nb ₅ Ga ₃)	0,51681	16,4/1,2
Nb ₇₆ Ga ₂₄	1750(He-Jet)	10 ³	A15+Nb ₅ Ga ₃	0,51675	16,3/1,5
Nb ₇₇ Ga ₂₃	1810(A15+L)	10 ⁵	A15+Nb ₅ Ga ₃	0,51715	15,24/1,44
Nb ₇₄ Ga ₂₆	Splat-Cool.	10 ⁵	A15+Nb ₅ Ga ₃	0,51677	15,8/1,8
Nb ₇₇ Ga ₂₃	1750	10 ⁵	A15+(Nb ₅ Ga ₃)	0,51704	15,49/0,7
Nb ₇₇ Ga ₂₃	* 670°C;653 h	-	A15+(Nb ₅ Ga ₃)	0,51705	16,23/0,9
Nb _{76,5} Ga _{23,5}	1740	10 ⁵	A15	0,51659	16,9/2,0
Nb ₇₄ Ga ₂₆	1750	10 ⁵	A15+Nb ₅ Ga ₃	5,1648	17,54/2,3
Nb ₇₆ Ga ₂₄	1750	10 ⁵	A15+(Nb ₅ Ga ₃)	5,1645	17,5/1,0

* vorher rapidly quenched

Tab. 5.8 Eigenschaften der Nb₃Ga-Proben in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen.

Übereinstimmung in den angegebenen Probenkonzentrationen besteht.

Tab. 5.8 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die angewendeten Präparationsverfahren und die damit an Nb₃Ga-Proben erreichbaren Abkühlgeschwindigkeiten.

Im Gegensatz zu den kongruent schmelzenden Phasen δ -MoC_{1-x} und Nb₃Ir läßt sich phasenreines Nb₃Ga nicht durch Abschrecken der Schmelze herstellen. Dieses muß wegen seiner peritektischen Phasenbildung zur Einstellung des Gleichgewichtes bei hohen Temperaturen im festen Zustand geglüht und bedingt durch die metastabile Zusammensetzung schnell abgeschreckt werden.

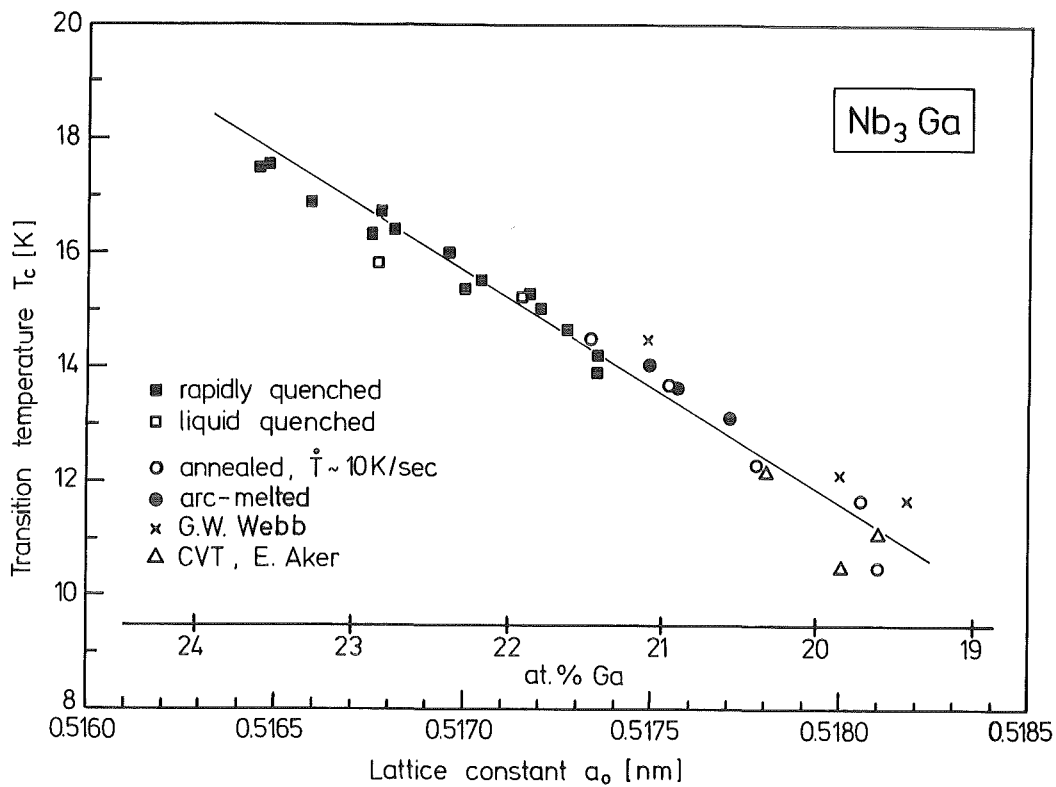


Abb. 5.24 Übergangstemperatur in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten a_0 . Im unteren Bereich des Diagramms ist die dazugehörige Ga-Konzentration ($\Delta c = + 0,3 \text{ at}\%$) eingetragen. Literaturdaten von Webb /42,43/ und Aker /45/.

Die durchgeführten Abschreckversuche in der Schnellabschreckapparatur zeigen im Vergleich mit den anderen Techniken kleinerer Abkühlgeschwindigkeit bei Nb₃Ga, das als repräsentativ für A15-Materialien mit hohem T_c angesehen werden kann, keine im Verfahren enthaltenen Nachteile auf die Materialeigenschaften. Damit ist dieses Verfahren durch die erreichbaren höheren Abkühlgeschwindigkeiten beim Studium metastabiler Systeme den anderen Verfahren deutlich überlegen. Durch eine weitere Optimierung der Versuchsparameter sollte selbst an Nb₃Ga, das bei diesen Untersuchungen auch als Vergleichssubstanz aufgrund der vorhandenen Literaturdaten anzusehen war, noch eine Erhöhung der Übergangstemperatur z.B. durch präzisere Temperatureinstellung möglich sein.

5.5 Abschreckversuche an der Phase Nb₃Ge

Die A15-Phase Nb₃Ge weist die höchste heute bekannte Übergangstemperatur eines supraleitenden Materials auf. Jedoch besteht zwischen pulver- bzw. schmelzmetallurgisch hergestellten Bulk-Proben mit $T_c \sim 6$ K und abgeschiedenen dünnen Schichten mit $T_c \sim 23$ K ein großer Unterschied. Die durchgeführten Abschreckexperimente sollen zeigen, daß der große Unterschied in der Übergangstemperatur auf die Metastabilität des Ge-reichen A15-Phasengebiets und die beim Abkühlen auftretende schnelle Phasenumwandlung zurückzuführen ist.

Ausgehend von hochreinem Ge- und Nb-Pulver wurden zur Bestimmung der Abhängigkeiten zwischen Übergangstemperatur, Ge-Löslichkeit, Gitterparameter, Glüh-temperatur und Abkühlgeschwindigkeit Nb-Ge Proben zwischen 15 und 40 at% Ge hergestellt.

Die Gitterkonstante von reinem Niob ($a_0 = 0,33042$ nm) nimmt im α -Nb Mischkristall beim Lösen von Germanium leicht ab. An schnellabgeschreckten Nb-Ge-Proben, die bei 1850°C geglüht wurden und Spuren von Nb₃Ge aufweisen, wurde eine Gitterkonstante von $a_0 = 0,3302$ nm gemessen. Die beobachtete Abnahme der Gitterkonstante für α -Nb ist vergleichbar mit jener, die von Jorda et al. /50/ angegeben wird.

Die peritektisch aus dem α -Nb Mischkristall und der Schmelze gebildete A15-Phase existiert bei 1300°C etwa zwischen 17,5 und 18,5 at% Ge. Die röntgenographischen und metallographischen Untersuchungen zeigten, daß eine Homogenisierung der im Lichtbogenofen durch Schmelzen hergestellten Ausgangsproben im stabilen Teil des A15-Phasengebiets bei niedrigen Temperaturen durch Langzeitglühungen erreichbar ist (Abb. 5.25). Aus dem Homogenisierungsverhalten wurden die zur Einstellung des Gleichgewichtes benötigten Glühzeiten nahe der eutektischen Temperatur zu etwa 2 bis 10 Minuten abgeschätzt.

Die größte Gitterkonstante wurde an Nb_{82,4}Ge_{17,6}-Proben, die bei 1300°C geglüht wurden, mit $a_0 = 0,5171 \pm 0,0001$ nm beobachtet. Schnell von 1850°C abgeschreckte Nb₃Ge-Proben, die teilweise α -Nb Ausscheidungen enthielten, wiesen mit $a_0 = 0,5168 \pm 0,0001$ nm eine geringfügig kleinere Gitterkonstante auf. Erklärbar ist dies durch eine zu höheren Ge-Konzentrationen hin verschobene Phasengrenze bei hohen Temperaturen (Abb. 5.26).

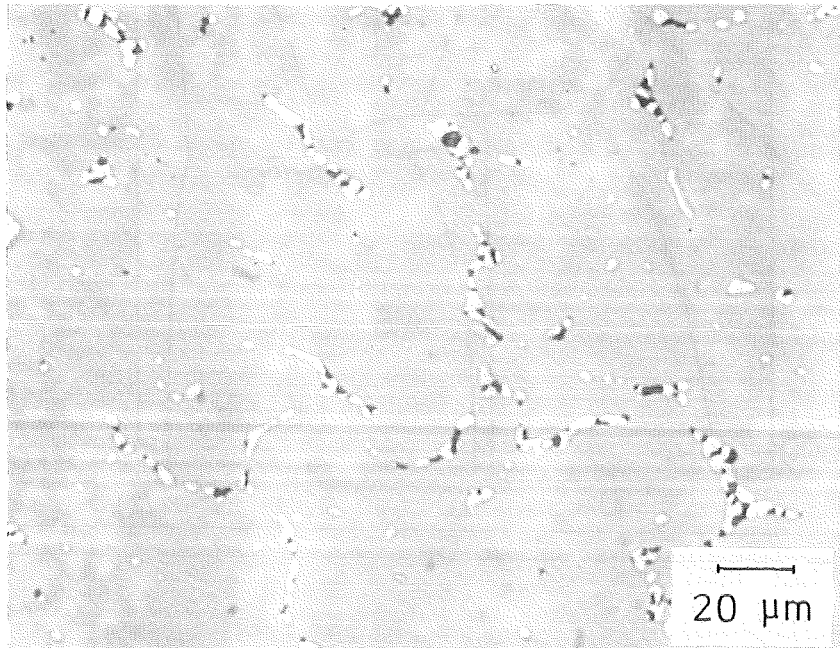


Abb. 5.25 Schlißbild einer im Einphasengebiet liegenden Probe der Zusammensetzung $Nb_{82}Ge_{18}$, die 62 Stunden unter Schutzgas bei $1300^{\circ}C$ geglüht wurde. Trotz der langen Glühzeit konnte noch kein Gleichgewicht erreicht werden. Eine vorausgehende Homogenisierungsglühung bei höherer Temperatur verkürzte die notwendigen Glühzeiten und führte zu einphasigen Proben. Farbgeätzt, Vergrößerung 500 x.

Phasen: α -Nb (schwarz); A15 (Matrix, grau);

Nb_5Ge_3 (weiß) mit α -Nb + $Nb_5Ge_3 < 5\%$.

Dies entspricht nicht der in dem Phasendiagramm von Jorda /50/ angedeuteten rückläufigen Phasengrenze für Nb-reiches Nb_3Ge bei hohen Temperaturen, wobei er allerdings diesen Verlauf sonst explizit nicht anführt. Dagegen gibt Pan /49/, dessen A15-Phasenfeld deutlich zu breit ist, eine Verschiebung der Phasengrenze zu höheren Ge-Werten bei steigender Temperatur an.

An den bei niedrigen Temperaturen ($1300^{\circ}C$) geglühten Proben konnten keine Gitterkonstanten unter $a_0 = 0,51675$ beobachtet werden. Im stabilen Teil der A15-Phase wurden Übergangstemperaturen zwischen etwa 5,0 und 6,5 K gemessen (Tabelle 5.9).

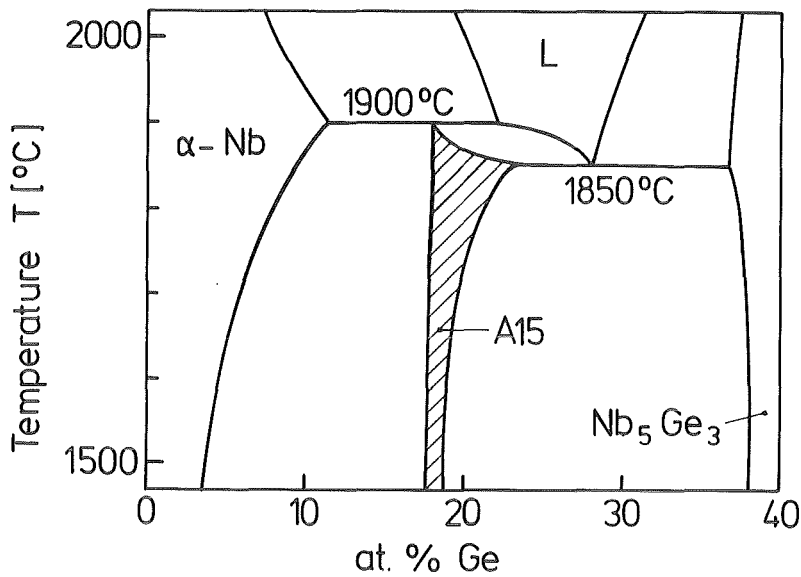


Abb. 5.26 Ausschnitt aus dem Nb-Ge Phasendiagramm mit der A15-Phase bei hohen Temperaturen.

Höhere Übergangstemperaturen konnten nur beobachtet werden, wenn Ge-reiche Nb_3Ge -Proben bei höheren Temperaturen geglüht und schnell abgeschreckt wurden/110/. Der Anstieg der Übergangstemperatur in Abhängigkeit von der Glüh­temperatur ist in Abb. 5.27 dargestellt. Bis zu Glüh­temperaturen von 1500°C erfolgt nahezu kein Anstieg der Übergangstemperatur, und die T_c -Werte liegen bei $6,5\text{ K}$. Ein deutlicher Anstieg der Übergangstemperatur über den Wert von $T_c = 6,5\text{ K}$ wurde erst beobachtet, wenn die Glüh­temperatur oberhalb von 1500°C lag. Dieser Anstieg läßt sich auf die größere Löslichkeit von Germanium in der A15-Phase bei höheren Temperaturen zurückführen. Der T_c -Anstieg erfolgt mit Erhöhung der Glüh­temperatur bis zum Erreichen der eutektischen Temperatur bzw. Solidustemperatur stärker als linear. Unter der Annahme, daß die Übergangstemperatur wie im stabilen Teil der A15-Phase auch im metastabilen Bereich höchstens linear mit der Konzentration ansteigt, ist zu schließen, daß die Ge-Löslichkeit mit steigender Glüh­temperatur, wie es im Phasendiagramm (Abb. 5.26) dargestellt ist, stärker als linear anwächst. Der zur Stabilisierung des Hochtemperaturgleichgewichtes erforderliche Abschreckvorgang wurde in der Schnellabschreckanlage durchgeführt, sofern die Glüh­temperatur oberhalb von 1300°C lag. Dabei betrug die aus der Probendicke abgeschätzte Abkühlgeschwindigkeit in allen Fällen etwa 10^5 K/sec .

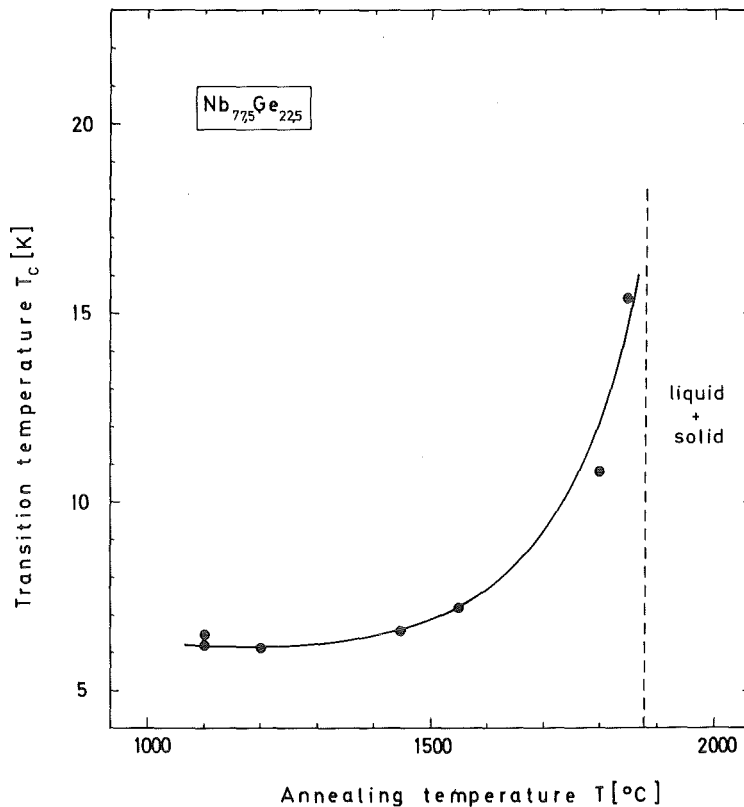


Abb. 5.27 Zusammenhang zwischen Glüh­temperatur und Übergangstemperatur von schnell abgeschreckten Nb-Ge Proben der Zusammensetzung $Nb_{77,5}Ge_{22,5}$. Die senkrechte, gestrichelt eingezeichnete Linie bei $1865^{\circ}C$ entspricht der gemessenen Solidustemperatur dieser Probenzusammensetzung.

Zur Ermittlung des Zusammenhangs zwischen der Abkühlgeschwindigkeit und der Übergangstemperatur wurden bei der eutektischen Temperatur ge­glühte $Nb_{77,5}Ge_{22,5}$ -Scheibchen abgeschreckt. Dabei führten kleine Abkühlgeschwindigkeiten von 10 K /sec, wie sie in dem zur Probenhomogenisierung verwendeten Hochtemperatur­ofen erreichbar sind, zu keinem Anstieg der Übergangstemperatur bezogen auf Ge-reiche Proben im stabilen Teil der A15-Phase. Die Übergangstemperatur dieser 2-phasigen Proben lag bei 6,4 K wie die der einphasigen $Nb_{81,5}Ge_{18,5}$ -Proben, die bei $1300^{\circ}C$ ge­glüht wurden. Die Röntgenaufnahme einer einphasigen Nb_3Ge -Probe im stabilen A15-Phasengebiet ist in Abb. 5.28a wiedergegeben.

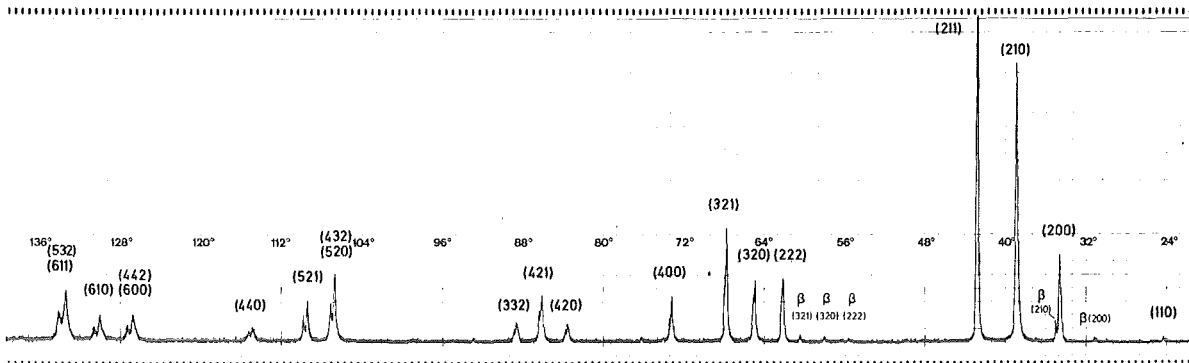


Abb. 5.28a Röntgenaufnahme einer einphasigen $Nb_{81,5}Ge_{18,5}$ -Probe. Diese Zusammensetzung befindet sich in dem Teil der A15-Phase, der auch bei Raumtemperatur stabil ist.
 Probenbehandlung: Bei $1300^{\circ}C$ im Hochtemperaturofen gegläht und abgeschreckt $\dot{T} \sim 4$ K/sec.
 Gitterkonstante: $a_0 = 0,51679$ nm

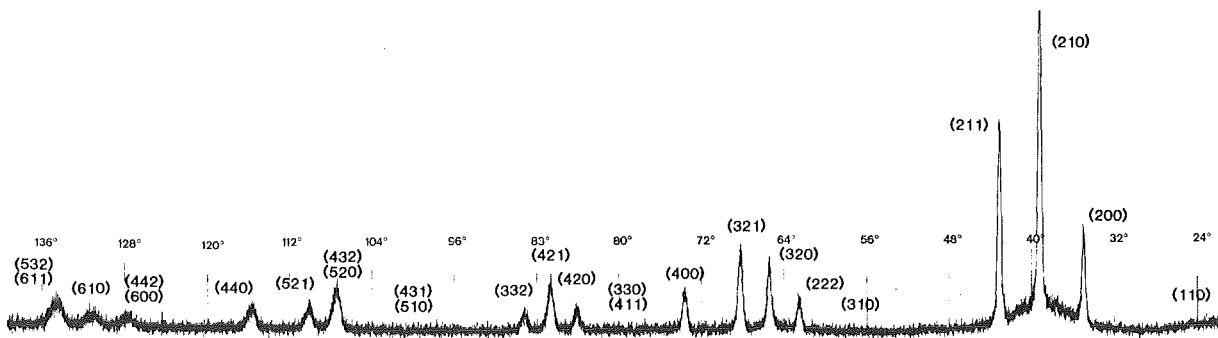


Abb. 5.28b Röntgenaufnahme einer einphasigen $Nb_{77,5}Ge_{22,5}$ -Probe. Diese Zusammensetzung befindet sich in dem Bereich der A15-Phase, die nur bei hohen Temperaturen stabil ist.
 Probenbehandlung: Probenscheibchen der Dicke $180 \mu m$ in der Schnellabschreckapparatur gegläht bei $1860^{\circ}C$ und zwischen Cu-Stempeln abgeschreckt. Abschreckgeschwindigkeit $\sim 2 \cdot 10^5$ K/sec.
 Gitterkonstante: $a_0 = 0,51502$ nm

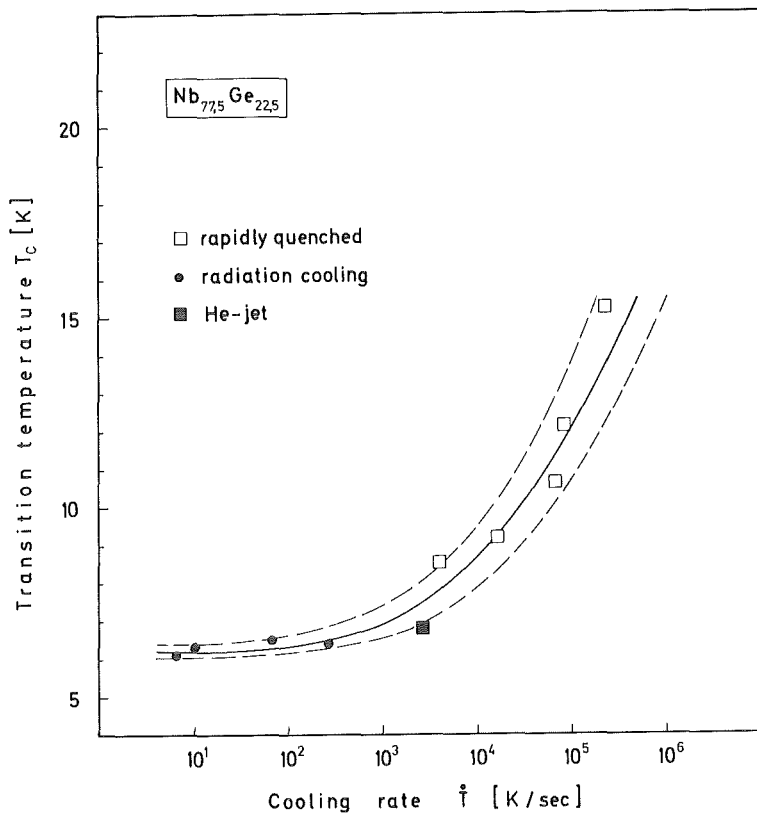


Abb. 5.29 Abhängigkeit der übergangstemperatur von der Abkühlgeschwindigkeit für Nb-Ge-Proben der Zusammensetzung $Nb_{77,5}Ge_{22,5}$. Die angegebenen Abkühlgeschwindigkeiten für $T > 2 \cdot 10^3$ Ksec wurden über die Probendicke rechnerisch abgeschätzt. Die durchgezogene Kurve gibt unter Berücksichtigung der Unsicherheit in der Abkühlgeschwindigkeit (gestrichelte Kurven) den Zusammenhang zwischen übergangstemperatur und Abkühlgeschwindigkeit an.

Die Röntgenaufnahme der langsam abgekühlten zweiphasigen $Nb_{77,5}Ge_{22,5}$ -Probe weist außer der A15-Phase mit einer Gitterkonstante von $a_0 = 0,5167$ nm noch die eindeutig zur tetragonalen Nb_5Ge_3 -Phase gehörenden Linie auf. Die Gitterparameter stimmen mit jenen überein, die für einphasiges Nb_5Ge_3 mit 38,5 at.% Ge zu $a_0 = 1,0165$ nm und $c_0 = 0,5138$ nm ermittelt wurden.

Abkühlversuche an dünnen Scheibchen mit einer Dicke von $d \approx 400$ μm in der Gas-Jet-Abschreckanlage führten ebenfalls zu keiner eindeutigen Erhöhung der übergangstemperatur über den Gleichgewichtswert von 6,5 K. Dabei wurde die Abkühlgeschwindigkeit zwischen Strahlungsabkühlung mit $T \sim 500$ K/sec und He-Jet-Bedingung unter He-Schutzgas mit $\dot{T} \sim 2000$ K/sec variiert. Erst

eine Steigerung der Abkühlgeschwindigkeit auf Werte über $5 \cdot 10^3$ K/sec bewirkte einen Anstieg der Übergangstemperatur (Abb. 5.29). Die Abkühlgeschwindigkeiten im Bereich von 10^4 K/sec konnten in der Schnellabschreckapparatur durch die Verwendung von Probenscheibchen mit einer Dicke von 1 bis 1,3 mm realisiert werden. Die Übergangstemperaturen lagen zwischen 7,5 und 9,5 K. Mit diesen Abkühlgeschwindigkeiten $0,8 \times 10^4 < T < 2 \times 10^4$ K/sec konnte eine Ge-Konzentration von maximal 20 at.% in der A15-Phase eingefroren werden. Als kleinste Gitterkonstante wurde ein Wert von $a_0 = 0,5166$ nm beobachtet. Dieser tritt auch auf, wenn Ge-reiche Proben bei 1700°C gegläht und sehr schnell abgeschreckt werden. Aus diesen Ergebnissen ist erkennbar, daß die Abkühlgeschwindigkeit in der Schnellabschreckanlage bei Scheibchendicken von etwa 1 mm über derjenigen ($T \cong 2000$ K/sec) liegen muß, die in der He-Jet-Anlage auftritt und meßtechnisch noch erfaßt werden konnte.

Eine Stabilisierung von Nb_3Ge -Proben mit einer Ge-Konzentration von mehr als 20 at.% konnte durch eine Verringerung der Scheibchendicke erzielt werden. Die höchste Übergangstemperatur mit $T_c = 15,95$ K wurde an einem schnell abgeschreckten Scheibchen der Zusammensetzung $\text{Nb}_{77,5}\text{Ge}_{22,5}$ gemessen. Über seine Dicke von $d = 180$ μm wurde die auftretende Abkühlgeschwindigkeit mit etwa 2×10^5 K/sec abgeschätzt. Die pyrometrisch an der Scheibchenoberfläche gemessene Temperatur lag bei 1860°C und sehr nahe unter der Soliduskurve. Diese konnte durch eine geringe Temperaturerhöhung $\Delta T \cong 5^\circ\text{C}$ überschritten und am Sprung im Emissionskoeffizienten des flüssigen Anteils erkannt werden.

Die Glühzeit der unter Schutzgas (Ar, 1bar) erfolgenden Glühung zur Einstellung des Hochtemperaturzustandes betrug bei diesen dünnen Scheibchen etwa 1,5 Minuten. In Abb. 5.28b ist die Röntgenaufnahme einer solchen Nb_3Ge -Probe wiedergegeben. Das Intensitätsverhältnis der drei stärksten Röntgenreflexe (200), (210), (211) entspricht mit 30:100:60 dem berechneten Intensitätsverhältnis für geordnetes $\text{Nb}_{77,5}\text{Ge}_{22,5}$. Eine Platzvertauschung ist infolge der ähnlichen Streufaktoren (Tab. 3.8) von Nb und Ge nicht auflösbar. Der im Bereich des (210)-Reflexes auftretende erhöhte Untergrund könnte unter Umständen von einem amorphen Probenanteil herrühren. Das sichtbare diffuse Maximum bei etwa $2\theta = 39^\circ$ liegt in der Nähe des diffusen Maximums ($2\theta = 38,4^\circ$) von $\text{Nb}_{78}\text{Ge}_{22}$ -Proben, die über einen Mahlprozeß als amorphe Legierung hergestellt werden konnten /106/. Für die Bildung einer amorphen

Phase muß aber bei der Schnellabschrecktechnik eine Schmelze vorhanden sein. Diese konnte an der Scheibchenoberfläche jedoch während des Glühprozesses nicht beobachtet werden. Weiterhin wurde auch an aus der Schmelze abgeschreckten Nb-Ge Folien mit 20 bis 30 at.% Ge nie ein amorpher Anteil beobachtet. Sollte dieses Maximum durch einen amorphen Anteil verursacht werden, dann wäre dessen Bildung nur im Zusammentreffen von Schnellabschreckprozeß und mechanischer Beanspruchung zu suchen.

Das schnelle Abschrecken von kleinen geschmolzenen Nb-Ge Kugeln mit $18 < \text{Ge} < 30$ at.% in der Splat-Cooling-Anlage führt immer zu mehrphasigen, feinkristallinen Proben. Keiner dieser Splats wies eine Übergangstemperatur von mehr als 12,5 K auf (Abb. 5.30). Die großen Übergangsbreiten bis zu 7 K werden auf die bei der peritektisch gebildeten Phase Nb_3Ge durch die Schnellabschreckung gebildeten Inhomogenitäten zurückgeführt. Die kleinste Gitter-

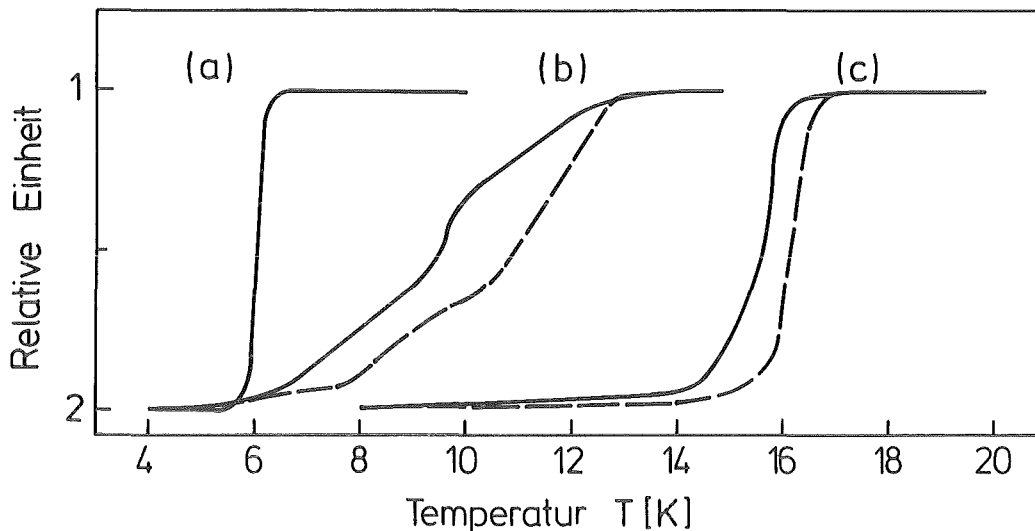


Abb. 5.30 Einfluß der Herstellungsbedingungen auf den Verlauf der Übergangstemperatur von Nb_3Ge .

(a) Im Hochtemperaturofen bei 1800°C geglühte und langsam abgekühlte Probe mit 23 at.% Ge.

(b) Schnell aus der Schmelze abgeschreckte Probe gleicher Ausgangszusammensetzung.

(c) Schnell aus dem festen Zustand ($T=1865^\circ\text{C}$) abgeschreckte Probe.

— T_c -Kurven nach dem Abschreckprozeß

--- T_c -Kurven nach einer Glühung bei 700°C , 40 h.

Zusammensetzung	Glühtemp. [°C]	Abkühlgeschwindigkeit \dot{T} [K/sec]	Gefüge + X-Rays	Gitterkonst. a_0 [nm]	$T_c/\Delta T_c$ [K]
Nb (pure)	-	-	-	0,33042	9,3/0,2
α -Nb		10^5	α -Nb+(A15)	0,3302	-
Nb _{82,5} Ge _{17,5}	1300	10	A15	0,5171	5,04/0,4
Nb _{81,5} Ge _{18,5}	1300	10	A15	0,51679	6,3/0,2
Nb ₈₅ Ge ₁₅	1850	10^5	A15+(α -Nb)	0,5168	6,3/0,7
Nb ₇₇ Ge ₂₃	1700	10	A15+Nb ₅ Ge ₃	0,5167	6,4/0,7
Nb ₇₇ Ge ₂₃	1850	10^3_4	A15+Nb ₅ Ge ₃	0,51655	6,8/0,9
Nb ₇₇ Ge ₂₃	1825	10	A15+Nb ₅ Ge ₃	0,51615	9,1/0,9
Nb ₇₈ Ge ₂₂	flüssig	2×10^5	A15+Nb ₅ Ge ₃ + α -Nb	0,51588	9,8/4,5
Nb ₇₀ Ge ₃₀	flüssig	5×10^5	A15+Nb ₅ Ge ₃	0,51608	10,6/5,1
Nb ₇₇ Ge ₂₃	flüssig	5×10^5	A15+Nb ₅ Ge ₃	0,51578	12,30/7,1
Nb ₇₇ Ge ₂₃	* 700°C, 40h	-	A15+Nb ₅ Ge ₃	0,51570	12,45/6,9
Nb ₇₄ Ge ₂₆	1865	2×10^5	A15+Nb ₅ Ge ₃	0,5152	15,45/2,5
Nb _{77,5} Ge _{22,5}	1865	2×10^5	A15	0,51502	15,95/1,7
Nb _{77,5} Ge _{22,5}	* 700°C, 40h	-	A15	0,51506	16,47/1,2
Nb ₅ Ge ₃	1850	10	Nb ₅ Ge ₃	$a_0 = 1,0165$ $c_0 = 0,5138$	-

* vorher rapidly quenched

Tab. 5.9 Eigenschaften von Nb-Ge Proben in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen.

konstante betrug $a_0 = 0,51578$ nm (Tab. 5.9). Sie entspricht einem in der A15-Phase gelösten Ge-Anteil von 21 at.%. Kleinere Gitterkonstanten bzw. eine größere Ge-Konzentration trat auch bei Verwendung von Ge-reicheren Ausgangslegierungen bis zu 30 at.% nicht auf. Eine systematische Abhängigkeit zwischen Übergangstemperatur und Ausgangszusammensetzung der schnell abgeschreckten, schwebegesmolzenen Kügelchen ($\phi \approx 3,5$ mm) konnte nicht festgestellt werden.

Zur Verbesserung der Fernordnung wurden an den schnell abgeschreckten Proben Glühungen bei 700°C durchgeführt. In Abb. 5.30 sind die Übergangskurven von Nb₃Ge-Proben in Abhängigkeit von der Herstellungsart vor und nach einer 40-stündigen Wärmebehandlung dargestellt. Nur die schnell abgeschreckten Proben weisen eine Veränderung des Meßsignals auf. In beiden Fällen wird der

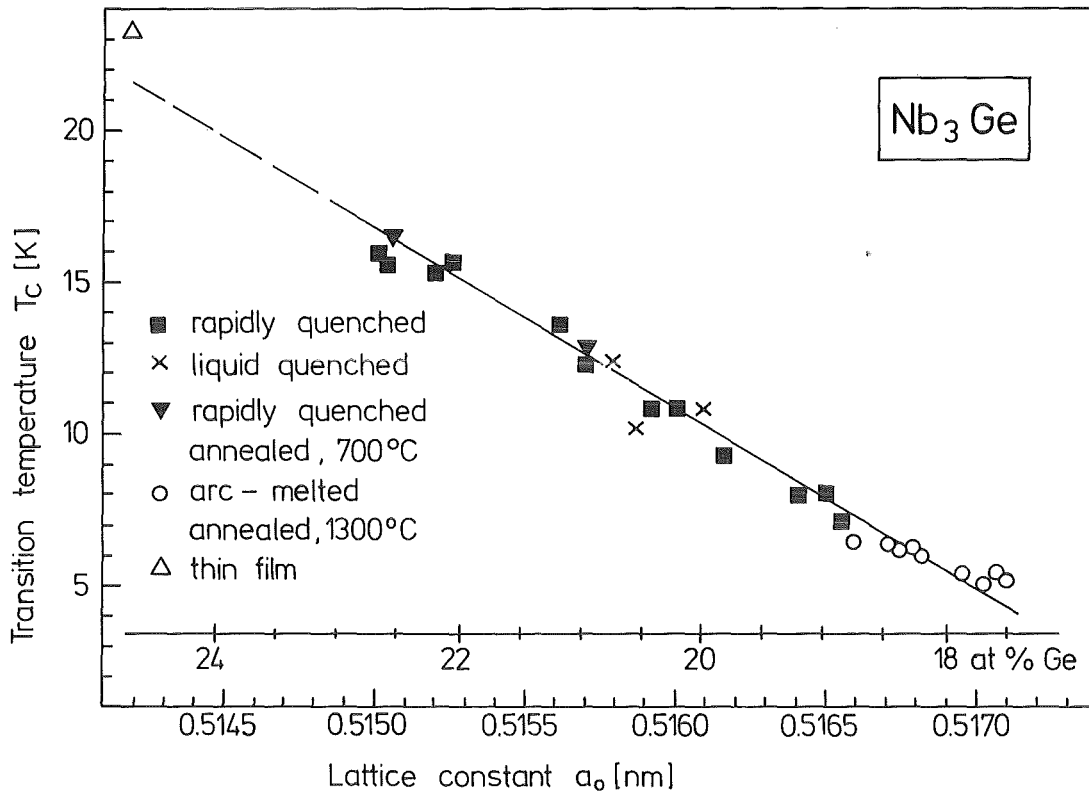


Abb. 5.31 Übergangstemperatur in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten und der Zusammensetzung für nicht-wärmebehandelte Proben
Literaturwert: Ref. /46/.

Kurvenverlauf im Bereich des Onset-Punktes steiler, und der T_c -Wert /109/ verschiebt sich zu höherer Temperatur. Weiterhin nimmt die Übergangsbreite (ΔT_c) der aus dem festen Zustand abgeschreckten Probe ab, während der Übergang der aus der Schmelze abgeschreckten Probe auch noch nach der Wärmebehandlung den Gleichgewichtswert von 6 K einschließt. Der T_c -Anstieg läßt sich entsprechend den Ergebnissen am Nb_3Ir und Nb_3Ga durch eine Zunahme des Ordnungsparameters erklären. Die aus dem festen Zustand abgeschreckte $Nb_{77}Ge_{23}$ -Probe zeigte auch nach der Wärmebehandlung keine Ausscheidungen von Nb_5Ge_3 . Demnach sollte ihre Aktivierungsenergie höherliegen als diejenige für Ordnungsvorgänge in Nb_3Ge mit bis zu 23 at.% Ge. Eine Veränderung der Gitterkonstante durch den Glühvorgang konnte im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht festgestellt werden (Tab. 5.9).

Die Abhängigkeiten zwischen Gitterkonstante, Ge-Konzentration und Übergangstemperatur sind in Abb. 5.31 dargestellt. Die Gitterkonstante der A15-Phase nimmt, wie es nach den Modellvorstellungen bei Annäherung an die ideale Zusammensetzung zu erwarten ist, mit wachsender Ge-Konzentration ab. Die Abnahme

erfolgt linear mit etwa 4×10^{-5} nm pro at.% Germanium. Die höchste und nur bei den Schnellabschreckversuchen stabilisierte Ge-Konzentration lag bei 22,5 at% Ge und ist um 2 at.% niedriger als jene von dünnen gesputterten Schichten. Deren Zusammensetzung wurde über die Gitterkonstante /46/ ohne Berücksichtigung von Ordnungseffekten mit 24,5 at.% abgeschätzt.

Die Übergangstemperatur steigt linear mit der Ge-Konzentration an. Die Steigung beträgt ähnlich wie bei Nb_3Ga etwa 2,5 K / at.%. Eine Extrapolation zu der Zusammensetzung, wie sie beim Sputtern erreicht wird, führt zu T_c -Werten von 21 K. Dabei läßt sich die höhere Übergangstemperatur der dünnen Schichten auf ihre bessere Ordnung zurückführen.

Literaturwerte von schnell abgeschreckten festen Nb-Ge-Proben, die zum Vergleich der Meßergebnisse herangezogen werden können, existieren außer einem von Flükiger und Jorda /34,50/ angegebenen T_c -Wert von 9 K und einer Abkühlgeschwindigkeit von 10^4 K/sec nicht.

Die Messungen an der Nb_3Ge -Phase lassen vermuten, daß bei weiterer Optimierung der Versuchsparameter eine größere Ge-Konzentration in der A15-Phase stabilisiert und damit eine höhere Übergangstemperatur erreicht werden kann. Bei der Schnellabschrecktechnik ist jedoch nicht mit der Bildung / Stabilisierung von stöchiometrischem Nb_3Ge zu rechnen .

Die Untersuchungen zeigen deutlich, daß zur Stabilisierung der A15-Phase Nb_3Ge mit einer Ge-Konzentration von mehr als 20 at.% Abkühlgeschwindigkeiten im Bereich von 10^5 K/sec erforderlich sind. Weiterhin ist die Herstellung von homogenen und einphasigen Nb_3Ge Proben infolge der peritektischen Phasenbildung nur über das Schnellabschreckverfahren aus dem festen Zustand möglich. Diese Untersuchungen am Nb_3Ge wären somit ohne die Entwicklung der Schnellabschreckapparatur nicht durchführbar gewesen.

6. ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde der Einfluß des Abschreckverfahrens und der Abkühlgeschwindigkeit auf die Kristallstruktur, die Konstitution und das supraleitende Verhalten von $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ mit B1-Struktur und den A15-Verbindungen Mo_3Pt , Nb_3Ir , Nb_3Ga und Nb_3Ge untersucht. Die eingesetzten und vom Abschreckverfahren abhängigen Abkühlgeschwindigkeiten lagen im Bereich von 1 bis 10^6 K/sec. Um beim Abschrecken von festen Bulk-Proben Abschreckgeschwindigkeiten von mehr als 10^4 K/sec zu erreichen, wurde basierend auf dem Hammer- und Amboß-Verfahren eine Schnellabschreckapparatur entwickelt, aufgebaut und getestet.

Das Schnellabschreckverfahren fester Proben führte bei ausreichend hoher Abkühlgeschwindigkeit immer zu einphasigen Proben. Dagegen konnten durch schnelles Abschrecken der Schmelze keine einphasigen Nb_3Ga oder Nb_3Ge Proben hergestellt werden.

Durch die Anwendung von kleinen Abkühlgeschwindigkeiten ($\dot{T} < 2000$ K/sec) war eine Stabilisierung von $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ oder Nb_3Ge mit hohem Ge-Anteil nicht möglich. Dagegen erfolgte bei Nb_3Ir mit diesen Abkühlgeschwindigkeiten bereits eine vollständige Stabilisierung des Hochtemperaturzustandes.

Das kongruent schmelzene $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ konnte durch schnelles Abschrecken sowohl aus der Schmelze als auch aus dem festen Zustand phasenrein hergestellt werden. Die eutektoide Zersetzung der $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ Phase in $\delta\text{-MoC}_{1-x} + \text{C}$ wird unterdrückt, sofern die Abkühlgeschwindigkeit mehr als $5 \cdot 10^4$ K/sec beträgt. Das C/Mo-Verhältnis des stark unterstöchiometrisch existierenden Carbids $\delta\text{-MoC}_{1-x}$ liegt bei 2500°C zwischen 0,66 und 0,76, wobei das Leerstellen aufweisende C-Untergitter Nahordnung zeigt. Beim Einbau von Kohlenstoff in das Defektmonocarbid wächst die Gitterkonstante von $a_0 \cong 0,426$ nm auf $a_0 \cong 0,429$ nm an. Die Übergangstemperatur steigt bei zunehmendem C-Anteil bzw. e/a-Verhältnis von 10 auf 14,7 K an. Das ist die höchste bis jetzt an einem B1-Carbid gemessene Übergangstemperatur.

Durch Anwendung von Abkühlgeschwindigkeiten bis zu 1000 K/sec konnte die bei hohen Temperaturen in Nb_3Ir -Proben vorliegende Fernordnung eingefroren werden. Eine weitere Erhöhung der Abkühlgeschwindigkeit führte zu keiner weiteren Veränderung der Materialkenndaten. Die Fernordnung in Nb_3Ir nimmt

bei steigender Temperatur von $S = 0,97$ (1300°C) auf $S = 0,90$ (2030°C) ab. Die Platzvertauschung von Nb und Ir bewirkt eine Aufweitung der A15-Elementarzelle und eine Abnahme der Übergangstemperatur.

Die Löslichkeit von Ga in Nb_3Ga nimmt mit steigender Temperatur zu. Durch schnelles Abschrecken aus dem festen Zustand konnten Proben mit einer Ga-Konzentration bis zu 23,5 at% ($10^4 < \dot{T} < 10^5$ K/sec) stabilisiert werden. Zusammen mit der gegenüber dem Gleichgewichtswert bei 1300°C erhöhten Ga-Konzentration wurde auch die schlechtere Fernordnung bei höherer Temperatur eingefroren. Durch eine Langzeitglühung bei 700°C konnte diese, erkennbar an der ansteigenden Übergangstemperatur, verbessert werden.

Nb_3Ge mit einer geringfügig höheren Ge-Konzentration (z.B. 20 at.%) bezogen auf einen Gleichgewichtswert von 1300°C läßt sich mit mittleren Abkühlgeschwindigkeiten von etwa 1000 K/sec, wie sie in der He-Jet-Anlage erreichbar sind, nicht stabilisieren. Das Abschrecken von Nb_3Ge Schmelzen führte zu stark inhomogenen, mehrphasigem Material mit kleinerem Ge-Anteil in der Nb_3Ge -Phase. Erst mit Abkühlgeschwindigkeiten von mehr als 10^4 K/sec ist eine Stabilisierung von Ge-reichem Nb_3Ge möglich. Durch schnelles Abschrecken ($\dot{T} \cong 2 \cdot 10^5$ K/sec) von Scheibchen mit einer Dicke von $180 \mu\text{m}$ konnte Nb_3Ge mit 22,5 at% Ge und einer Übergangstemperatur von $T_c \cong 16$ K, $\Delta T_c = 1,7$ K stabilisiert werden.

Durch Abschrecken aus dem festen Zustand sind auch Bereiche im Phasendiagramm zugänglich, die über ein Abschreckverfahren aus der Schmelze nicht erreicht werden können. Selbst wenn eine Phase sowohl durch Abschrecken aus der Schmelze als auch aus dem festen Zustand stabilisiert werden kann, ist der Vorteil des Abschreckens aus dem festen Zustand, daß Zusammensetzung und Glüh Temperatur frei gewählt werden können und das Halten der Probe bei hoher Temperatur zur Einstellung des Hochtemperaturgleichgewichtes möglich ist. Am deutlichsten wird dieser Vorteil bei der Stabilisierung von peritektischen Phasen mit einem stark temperaturabhängigen Existenzbereich, wie an den Phasen Nb_3Ga und insbesondere Nb_3Ge gezeigt wurde, in denen nur über dieses Verfahren Proben mit hohem Ga- bzw. Ge-Anteil einphasig hergestellt werden konnten.

LITERATURVERZEICHNIS

1. W. Meissner und H. Franz, Z. Phys. 65, 30 (1930).
2. G. Aschermann, E. Friederich, E. Justi und J. Kramer, Z. Phys. 142, 349 (1941).
3. G. Hägg, Z. Phys. Chem. 6, 221 (1929).
4. G. Hägg, Z. Phys. Chem. 12, 33 (1930).
5. G.F. Hardy und J.K. Hulm, Phys. Rev. 87, 884 (1953).
6. B.T. Matthias, E.A. Wood, E. Lorenzweit und B. Bala, J. Phys. Chem. Solids, 1, 188 (1956).
B.T. Matthias, Phys.Rev. 97, 74 (1955).
7. M.Hörmann, Tech. Akad. Esslingen, Nr. 8170/50.014 (Dez. 1985).
8. G.W. Webb, IEEE Trans. Magn. 15, 616 (1979).
9. R. Flükiger and J.L. Jorda, Sol. State Comm. 22, 109 (1977).
10. L.R. Testardi, Phys.Rev. Lett. 31, 37 (1973) und
L.R. Testardi, J.H. Wernick und W.A. Royer, Solid State Comm. 15,
1 (1974).
11. P. Duwez, R.H. Willens und W. Klement, J. Appl. Phys. 31, 1136 (1960)
und Nature 187, 869 (1960).
12. E. Raub, Z. Metallkde. 45, 23 (1954).
13. H. Bilz. Z. Phys. 153, 238 (1968).
A. Neckel und H. Nowotny, in F. Benesovsky, Hochtemperaturwerkstoffe,
6. Plansee Seminar in Reutte/Tirol, 1 (1968).
14. B.T. Matthias, T.H. Geballe und V.B. Compton, Rev. Mod. Phys. 35, 1
(1963).
15. G.V. Samsonov, Refractory, Carbides, Studies in Soviet Science, Consul-
tants Bureau, New York (1974) und in F. Benesovsky, Hochtemperatur-
Werkstoffe, 6. Plansee Seminar in Reutte/Tirol, 10 (1968).
16. W. Krauss, Diplomarbeit, Fak. für Physik, Univ. Karlsruhe (1981).
17. B.W. Roberts, J. Phys. Chem. Ref. Data, 5, 581 (1976).
18. W.E. Pickett, B.M. Klein und D.A. Papaconstantopoulos, Physica
107B, 667 (1981).
19. H. Nowotny und S. Windisch, Annual Rev. Mat. Sci. p. 171 (1973).
20. L.B. Dubrovskaya und P.V. Geld, Akad. Nauk SSSR 14, 19 (1967).
21. E. Rudy, Part V. Compendium of Phase Diagram Data, Techn. Rep.
AFML-TR-65-2 (1969).
22. J. Schuster und H. Nowotny, Mh. Chem. 110, 321 (1978).

- 23 R.H. Willens, E. Buehler und B.T. Matthias, Phys.Rev. 159, 327 (1967).
- 24 H.J. Fink, A.C. Thorsen, E. Parker, V.F. Zackey und L. Toth, Phys.Rev. 138, A 1170 (1965).
- 25 W. Krauss und C. Politis, VII. Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, Grenoble, Frankreich, S.II,B17 (1982) and Proc. of the IV. Conf. on Superconductivity in d- and f-Band Metals, Karlsruhe, Deutschland, Eds. W. Buckel und W. Weber, 439 (1982).
- 26 H. Moissan, Compt. Rend. 116, 1225 (1893).
- 27 R. Kieffer und F. Benesovsky, Hartstoffe, Springer Verlag (1963).
- 28 Ed. K. Storms, The Refractory Carbides, Academic Press (1967).
- 29 J. Schuster, E. Rudy und H. Nowotny, Mh. Chem. 107, 1167 (1976).
- 30 D. Dew-Hughes, Cryogenics, 435 (1975) und Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 14, by Th. Luhman und D. Dew-Hughes (Ed.), Academic Press, New York (1979).
- 31 M. V. Nevitt, in Intermetallic Compounds, p. 217, Ed. by H.J. Westbrook, R.E. Krieger Publishing Company, Huntington, New York (1977)
- 32 a. S. Geller, Acta Cryst. 9, 885 (1956).
b. G.R. Johnson und D.H. Douglass, J. Low Temp. Phys. 14, 565 (1974).
- 33 J. Müller, Rep. Prog. Phys. 43, 641 (1980).
- 34 R. Flükiger und J.L. Jorda, Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics, National Bureau of Standards SP-496, Vol 1, 375 (1978).
- 35 O. Meyer, R. Kaufmann und R. Flükiger, Proc. of the IV. Conf. on Superconductivity in d- and f-Band Metals, Karlsruhe, Deutschland, Eds. W. Buckel und W. Weber, 111 (1982).
- 36 E.A. Wood, V.B. Compton, B.T. Matthias und E. Corenzwit, Acta Cryst. 11, 604 (1958)
- 37 V.V. Baron, L.F. Myzenkova, E.M. Savitskii und E.I. Gladyshevskii Russian J. Inorg. Chem. 9, 1172 (1964).
- 38 L.L. Oden und R.E. Siemens, J. Less Common Met. 14, 33 (1968).
- 39 P. Feschotte und E.L. Spitz, J. Less Common Met. 37, 233 (1974).
- 40 P.W. Brown und F.J. Worzala, J. Less Common Met. 41, 77 (1975).
- 41 D.A. Ashby und R.D. Rawlings, J. Less Common Met. 50, 111 (1976).
- 42 G.W. Webb, L.J. Wieland, R.E. Miller und A. Wicklund, Solid State Comm. 9, 1769 (1971).
- 43 G.W. Webb und J.J. Engelhardt, IEEE Trans. Magn. 11, 208 (1975).
- 44 J.L. Jorda, R. Flükiger und J. Müller, J. Less Common Met. 55, 249 (1977).

- 45 E. Aker, Diplomarbeit, Fak. für Physik, Univ. Karlsruhe (1981).
- 46 J.R. Cavalier, Appl. Phys. Lett. 23, 480 (1973).
- 47 G.F. Hardy und J.K. Hulm, Phys.Rev. 93, 1004 (1954).
- 48 J.H. Carpenter, J. Phys. Chem. 67, 2141 (1963).
- 49 V.M. Pan, V.L. Latysheva und E.A. Shishkin, Physics and Metallurgy of Superconductors, Consultant Bureau, New York (1970).
- 50 J.L. Jorda, R. Flükiger und J. Müller, J. Mat. Sci. 13, 2471 (1978).
- 51 B.T. Matthias, T.H. Geballe, R.H. Willens, E. Corenzwit, G.W. Hull, Phys.Rev. 139, 1501 (1965).
- 52 E.M. Savitsky, E. Saur, C.J. Raub und Y.V. Jefimov, Z. Metallkde. 68, 128 (1977).
- 53 R. Flükiger, Thèse 1570, Univ. Genf (1972).
- 54 B.C. Giessen, R. Koch und N.J. Grant, Trans. Met. Soc. AIME 230, 1268 (1964).
- 55 R. Schneider, Diplomarbeit, Fak. f. Phys., Univ. Karlsruhe (1984).
- 56 G. Rassmann und P. Müller, in Intermetallische Phasen, S. 189, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1976).
- 57 R. Flükiger, J.L. Jorda, A. Junod und P. Fischer, Appl. Phys. Comm. 1, 9 (1981).
- 58 E.C. van Reuth und R.M. Waterstrat, Acta Cryst. B24, 186 (1968).
- 59 W.B. Pearson, Lattice Spacing and Structure of Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford (1958).
- 60 Powder Diffraction File (ASTM-Kartei), by Intern. Centre for Diffraction Data, Swarthmore, Pa. (1979).
- 61 F. Shunk, Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, Book Company (1969).
- 62 F.J. Spooner und G.G. Wilson, Acta Cryst. 17, 1533 (1964).
- 63 H.P. Rooksby und B. Levis, J. Less Common Met. 6, 451 (1964).
- 64 H. Ocken und J. van Vucht, J. Less Comm. Met. 15, 193 (1968).
- 65 R. Flükiger, K. Yvon, Ch. Susz, R. Roggen, A.Paoli und J. Müller J. Less Comm. Met. 32, 207 (1973).
- 66 V. Sadagopan, H.C. Gatos und B.C. Giessen, J. Phys. Chem. Solids, 26, 1687 (1965).
- 67 R.D. Blaugher, R.E. Hein, J.E. Cox und R.M. Waterstrat, J. Low Temp. Phys. 1, 539 (1969).
- 68 R. Flükiger, A. Paoli, R. Roggen, K. Yvon und J. Müller, Solid State Commun. 11, 61 (1972).
- 69 R. Flükiger, A. Paoli und J. Müller, Solid State Comm. 14, 443 (1974).

- 70 Molybdän: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys, Ed. by L. Brewer, Atomic Energy Review Spec. Issue No. 7, IAEA Wien (1980).
- 71 Bulletin of Alloy Phase Diagrams, The Mo-Pt System 1, 89 (1980).
- 72 E.M. Savitskii und V.V. Baron, Physics and Metallurgy of Superconductors Consultant Bureau, New York (1970).
- 72a U. Schneider, Diplomarbeit, Fak. für Physik, Univ. Karlsruhe (1980)
- 73 H. Neff, Grundlagen und Anwendungen der Röntgenfeinstrukturanalyse, Oldenburg, München (1962).
- 74 H.P. Klug und L.E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures, J. Wiley & Sons, New York (1974)
- 75 W. Kleber, Einf. in die Kristallographie, Verlag Technik, Berlin (1971).
- 76 W. Schneider, KfK Ext. Ber. 6/69-4 (1969).
- 77 K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthe, Computer Program for Calculating Powder Patterns, Universität Genf.
- 78 G.E. Bacon, Neutron Diffraction, Clarendon Press, Oxford (1975).
- 79 C.S. Barrett, Structure of Metals, McGraw Hill Book Company, New York (1952).
- 80 K. Sagel, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer Verlag (1958).
- 81 International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham (1969).
- 82 S.E. Rasmussen und R.G. Hazell, Acta Cryst. B35, 1677 (1979).
- 83 V. Gerold, Z. Metallkde. 54, 370 (1963).
- 84 H.G. Sowman und A.J. Andrews, J. Am. Ceram. Soc. 33, 365 (1950).
- 85 P. Duwez, R.H. Willens und W. Klement, J. Appl. Phys. 31, 1136 (1960) und Nature 187, 869 (1960).
- 86 G. Schluckebier und B. Predel, Z. Metallkde. 72, 550 (1981).
- 87 H. Warlimont, Z. Metallkde. 63, 113 (1972).
- 88 G. Schluckebier und B. Predel, Z. Metallkde. 73, 103 (1982).
- 89 H. Jones, Rep. Prog. Phys. 36, 1425 (1973)
und in Treatise on Material Science and Technology, 20, ed. by H. Herman Academic Press, New York (1981).
- 90 P. Predecki, A.W. Mullendore und N.J. Grant, Trans. Met. Soc. AIME, 233, 1581 (1965).
- 91 H. Warlimont, Z. Metallkde. 75, 686 (1984).
- 92 G. Comenetz und J.W. Salatka, J. Electrochem. Soc. 105, 673 (1958).
- 93 H. Jehn, Diplomarbeit, MPI f. Metallforschung, Stuttgart (1963).
- 94 E. Fromm und H. Jehn, Z. Metallkde. 56, 599 (1965) und 58, 366 (1967).
- 95 Ed. Bühler, 7400 Tübingen 1, Firmenunterlagen über Splat-Cooling-Anlage.

- 96 K.A. Schwetz, K. Reinmuth und A. Lipp, Radex-Rundschau, Heft 3, 568 (1981)
K.A. Schwetz und A. Lipp, Ber. Dt. Keram. Ges. 56, 1 (1979).
- 97 R.C. Ruhl, Mater. Sci. Eng. 1, 313 (1967).
- 98 W. Burger, Phys. in unserer Zeit, 14, 140 (1983)
- 99 M. v. Ardenne, Tabellen zur angewandten Physik, Bd. III, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1973).
- 100 G.H. Geiger und D.R. Poirier, Transport Phenomena in Metallurgy, Addison Wesley Publishing Company, Reading, MA (1973).
- 101 Elektroschmelzwerk Kempton GmbH, 8000 München 33, Materialdaten zu SBN
- 102 Berylco-Deutsche Beryllium GmbH, 6370 Oberursel/Ts., Datenblätter zu chem. phys. und mech. Eigenschaften von Cu-Be-Legierungen.
- 103 O. Matsumoto, Y. Yaguchi, T. Kajiwara, M. Konuma und Y. Kanzaki, High Temp. Sci. 14, 161 (1981).
- 104 P. Duwez, Trans. Am. Soc. Met. 60, 607 (1967).
- 105 R.H. Willens und E. Buehler, Appl. Phys. Lett. 7, 25 (1965).
- 106 C. Politis, Physica 135B, 206 (1985).
- 107 C.C. Tsuei, Rapid Solidification Technology Source Book (1983), oder: Rapidly Quenched Metals, Nov. 1975, p. 441, MIT (1976).
- 108 M. Ashkin und J.R. Gavaler, J. Low Temp. Phys. 31, 285 (1978).
- 109 W. Krauss, C. Politis, in DPG-Verhandlungen S. 1470, Bd. 5 / 1986.
- 110 W. Krauss, C. Politis, V. Gen. Conf. of the CMD of the EPS, PMo-6-115, Berlin, März 1985.