

KfK 4263
Mai 1987

Eigenschaften von Nb_3Sn -Supraleiterdrähten mit Pulverkompositkernen

S. Gauss
Institut für Technische Physik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Technische Physik

KfK 4263

Eigenschaften von Nb₃Sn-Supraleiterdrähten mit Pulverkompositkernen*

S. Gauss

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

Zusammenfassung

Untersucht wurden Nb₃Sn-Leiter, bei denen anstelle von klassischen schmelzmetallurgisch hergestellten Kernen solche aus Pulverkompositen verwendet wurden. Durch den damit ermöglichten inhomogenen Einbau von Zusatzmaterialien zum Niob erfolgte eine Mikrostrukturierung der Filamente. Auf diese Weise gelang es erstmals, künstliche Pinningzentren im Nb₃Sn einzufügen. Die so hergestellten Proben zeigen eine bedeutend höhere Stromtragfähigkeit gegenüber den bekannten Herstellverfahren und zwar bis zu hohen Feldern ($B \leq 17$ T).

Zusätzlich kann bei Kompositkernleitern der Verlauf der J_c vs B-Kurve gezielt eingestellt werden. Während der Reaktionsglühung zur Bildung der supraleitenden A15-Phase löst sich je nach Temperatur mehr oder weniger des Zusatzmaterials im Nb₃Sn. Bei niedrigen Temperaturen $\leq 700^\circ\text{C}$ bleiben die Zwischenwände zumindest teilweise stehen und erhöhen die Flußverankerung, bei höheren Temperaturen erhält man legiertes Nb₃Sn mit einem höheren Wert des oberen kritischen Feldes B_{c2} . Neu ist dabei, daß ausgehend von ein und demselben Multifilamentleiter mit Kompositkernen je nach Reaktionsbedingung die Stromtragcharakteristik von binären als auch von ternären Nb₃Sn-Leitern erreicht werden kann. Die Verankerungswirkung der zusätzlich eingebrachten Pinningzentren wird anhand der bekannten Haftkraftmodelle diskutiert.

Abstract

Properties of Nb₃Sn Superconductor Wires with Composite Cores

In order to increase the pinning forces, Nb₃Sn wires with filaments containing normalconducting inclusions were produced. The classical alloyed cores produced by melting were replaced by powdermetallurgical ones consisting of mixtures from Nb and X powders (X = Ta, Ti, Ni, NbTi) which were pressed, extruded and processed to rods. The further processing for 19 core wires was made by the bronze route. Finally, the wires were reacted for 64 - 120 h at temperatures between 625°C and 750°C.

Depending on the reaction temperature, a smaller or larger amount of the addition element dissolves in the superconducting A15 phase. By optimizing the reaction conditions, an envelope above classical binary and ternary J_c vs B curves could be achieved, with simultaneously excellent current carrying capacity at low and high fields. In the region of 11 - 12 T (crossover for classical processed wires) the increase of wires with "artificial" pinning centers with respect to classical ones is about 70 %. The results were discussed by means of the current theories.

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. <i>Einleitung</i>	3
2. <i>Haftkraftmodelle</i>	6
2.1 Flußverankerung an normalleitenden Einschlüssen	6
2.2 Flußverankerung an Korngrenzen	8
2.2.1 Das Elektronenstreumodell von Zerweck und Yetter	8
2.2.2 Die Erweiterung durch Welch	15
3. <i>Probenpräparation</i>	19
3.1 Charakterisierung der Pulvermischungen	19
3.2 Niobpulver	20
3.3 Zusatzstoffe	21
3.4 Herstellen der Kompositkerne	23
3.5 Nb ₃ Sn-Leiterherstellung nach der Bronzetechnik	26
3.5.1 Drahtherstellung durch Kaltumformung	26
3.5.2 Diffusionsreaktion	29
3.6 Reaktionsschichten	29
4. <i>Experimentelle Meßmethoden</i>	31
4.1 Optische Mikrographie	31
4.2 Messung der Mikrohärte	31
4.3 Bestimmung der Pulvergröße	32
4.4 Untersuchung am Rasterelektronenmikroskop	33
4.5 T _c -Messung	34
4.6 Messung der kritischen Ströme	34

5. <i>Ergebnisse und Diskussion</i>	35
5.1 Verformungsverhalten der Kompositkerne	35
5.1.1 Einfluß des Verformungsgrades	35
5.1.2 Einfluß der Sauerstoffverunreinigungen	36
5.1.3 Reinigungsverfahren	39
5.1.4 Verformungsverhalten der unterschiedlichen Zusatzmaterialien	42
5.2 Legierungsverhalten	44
5.2.1 Variation der Glühbedingung	44
5.2.2 Einfluß des Verformungsgrades	46
5.2.3 Einfluß der Zusatzelemente	48
5.3 Flußverankerungsverhalten	50
5.3.1 Optimale Zusatzmengen	50
5.3.2 Einfluß auf die Nb ₃ Sn-Korngröße	53
5.3.3 Künstliche Haftzentren	56
6. <i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	60
7. <i>Literaturverzeichnis</i>	63
8. <i>Anhang</i>	68
8.1 Verzeichnis der verwendeten Niobpulver	68
8.2 Verzeichnis der verwendeten Zusatzstoffe	69
8.3 Verzeichnis der Nb ₃ Sn-Proben	70

1. Einleitung

Der Einsatzbereich von supraleitenden Magnetsystemen ist in den letzten Jahren stark vergrößert worden. So werden heutzutage die meisten Dipolmagnete von Hochenergiebeschleunigeranlagen aus supraleitenden Multifilamentdrähten hergestellt, aber auch in Kernspinspektrometern, NMR-Tomographen und Fusionstestanlagen kommen sie immer häufiger in Einsatz. Dabei geht die Entwicklung der Magnetfelder in letzter Zeit über 8 Tesla hinaus zu 10 - 12 T, wie sie z. B. für das Beschleunigerprojekt LHC (Large Hadron Collider) und die Toroidal-feldspulen des NET-Projektes (Next European Torus) gefordert werden, und bis zu 18 - 20 T in NMR-Spektrographie. Dadurch kommt NbTi als das bisher übliche Supraleitermaterial an seine Grenzen. Um höhere Felder zu erreichen, sind dann sowohl ternäre Zusätze als auch niedrigere Betriebstemperaturen von 1,8 K anstelle von 4,2 K nötig. Gerade das letztere kompliziert die benötigten kryotechnischen Systeme.

Alternativ dazu wird auf Nb₃Sn als Supraleitermaterial ausgewichen, das bis zu hohen Feldern eingesetzt werden kann und aufgrund der höheren kritischen Temperatur eine größere thermische Sicherheit besitzt. Für die sichere Herstellung der jedoch spröden A15-Kristallstruktur von Nb₃Sn wurden in den letzten Jahren einige Verfahren entwickelt, wie vor allem die Bronzemethode /Kau 70, Tac 70/. Hier werden Nb-Stäbe in eine Cu-Sn Bronzematrix gesteckt und dieses Verbundsystem wird nach Bündelung zu einem Multifilamentleiter verarbeitet. Die duktilen Elemente lassen problemlos Filamente von 1 - 2 µm Durchmesser erreichen, wie sie für eine ausreichende elektrische, thermische und mechanische Stabilität gefordert werden. Am Ende des Herstellprozesses bildet sich die Nb₃Sn-Phase während einer Reaktionsglühung. Als weitere Verfahren wurden die interne und externe Zinnmethode /Sue 72, Zei 85/, das Jelly-Roll Verfahren /McD 83/, die "In-Situ"-Methode /Tsu 73/ und das pulvermetallurgische Verfahren /Flü 79b, Bor 79/ entwickelt. Allen gemeinsam ist, daß die supraleitende Nb₃Sn-Struktur erst am Ende des Herstellprozesses während einer Festkörperdiffusionsreaktion entsteht. Durch Variation der Bearbeitungs- und Reaktionsparameter lassen sich dabei die metallurgischen Eigenschaften wie Stöchiometrie und Kornstruktur der A15-Phase beeinflussen, und damit die supraleitenden Eigenschaften optimieren /Sch 78, Sch 81, Sue 82, Sue 86/.

Die Entwicklungsarbeit an Nb₃Sn-Multifilamentleitern war in den letzten Jahren darauf ausgerichtet, die Hochfeldeigenschaften zu verbessern, insbesondere eine Anhebung des oberen kritischen Feldes B_{c2} zu erreichen. Dabei wurde

der Einfluß von Zulegierungen zum Niob bzw. zur Bronze untersucht. Zusätze von ≤ 3 at %, z. B. Ta, Ti, Hf, Ni und Ga brachten eine Steigerung von B_{c2} (4.2 K) um ca. 5 T und gleichzeitig eine deutliche Erhöhung der kritischen Stromdichten im Hochfeldbereich im Vergleich zu binärem Nb_3Sn /Liv 78b, Sue 80, Sek 79, Sek 83, Flü 82/. Dies ist eine Folge der Erhöhung des spezifischen Widerstandes ρ_0 im Nb_3Sn durch den Einbau der Fremdatome in die A15-Phase. Denn nach der Ginzburg-Landau-Theorie gilt für das obere kritische Feld die Beziehung $B_{c2}(0) \sim \rho_0 \gamma T_c$ (dirty limit) /Buc 77, Orl 79/. Wird also der spezifische Widerstand ρ_0 des Materials erhöht, ohne gleichzeitig die kritische Temperatur T_c und den Koeffizienten der spezifischen elektronischen Wärme γ stärker zu senken, so folgt eine Erhöhung von B_{c2} . Dieser theoretische Zusammenhang wurde durch Arbeiten von Drost an Nb_3Sn -Multifilamentdrähten bestätigt /Dro 87/.

Die Erhöhung der Stromtragfähigkeit ist allerdings auf Felder $B > 12$ T beschränkt, während durch das Zulegieren immer eine Absenkung der kritischen Stromwerte gegenüber reinem Nb_3Sn bei niedrigeren Feldern bewirkt wird.

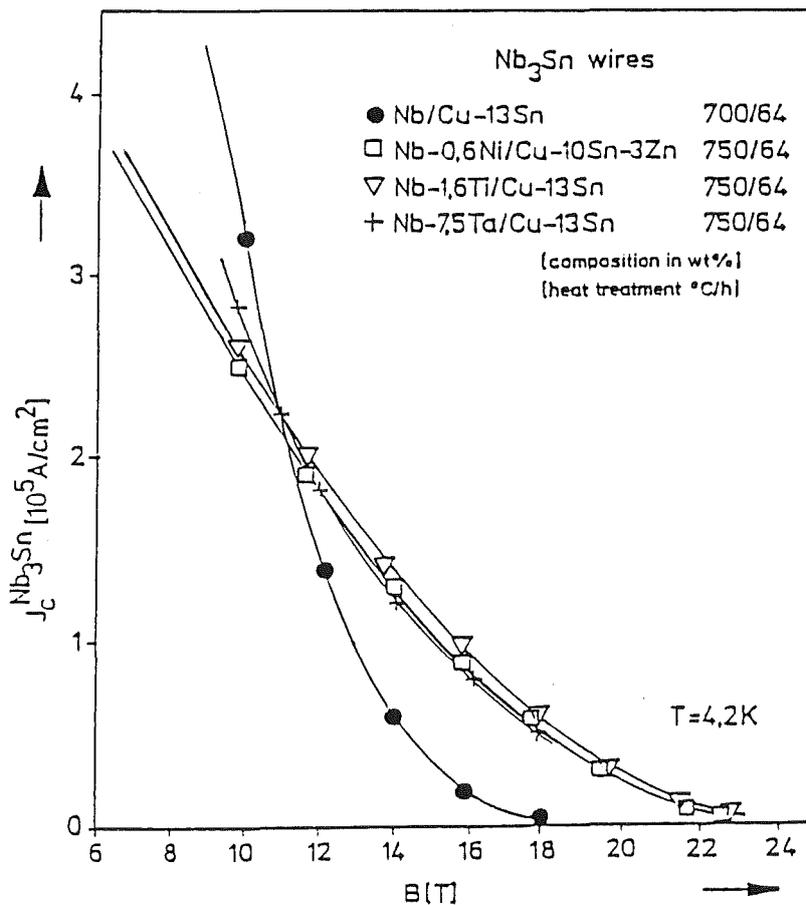


Fig. 1: Stromtragfähigkeit bezogen auf die A15-Schicht in Abhängigkeit vom Magnetfeld für binäre und ternäre Nb_3Sn -Leiter mit schmelzmetallurgisch hergestellten Kernen nach Drost /Dro 84/.

Dieser Zusammenhang ist in Fig. 1 anhand der Messungen von Drost dargestellt /Dro 84/. Der Verlauf der Stromtragfähigkeit als Funktion des äußeren Magnetfeldes ist für schmelzmetallurgisch hergestelltes, legiertes Nb_3Sn flacher als für binäres. Dabei ist die Erhöhung der kritischen Stromdichte bei Feldern über 12 T unabhängig vom Zusatzelement. Ternäre Additive brachten somit keine Verbesserung der Stromtragfähigkeit bei Feldern im Bereich von 10 bis 12 Tesla.

Ziel dieser Arbeit ist es nun, die kritischen Ströme in diesem Feldbereich durch Erhöhung der Haftkräfte (Pinningkräfte) im Nb_3Sn zu verbessern und zwar durch das Einbringen von zusätzlichen Haftzentren. Bei Hochfeldsupraleitern sind dabei Korngrenzen und normaleitende Einschlüsse als die wichtigsten Pinningzentren bekannt /Liv 77, Fre 83/. Ihre Anzahl und ihre Effektivität soll folgendermassen künstlich erhöht werden:

- a) durch das Einbringen von normaleitenden Einschlüssen, die als zusätzliche Haftzentren dienen und
- b) das Wachstum der A15-Körner begrenzen (Erhöhung der Korngrenzenfläche) sowie
- c) durch Reduktion der Größe bereits der Nb-Körner vor der Reaktionsglühung auf Dimensionen unter 100 nm. Denn aus der Literatur geht hervor, daß aus Nb-Körnern bestimmter Orientierung Nb_3Sn -Körner bestimmter Orientierung wachsen /DeB 80, Dia 78, Tog 78, Tog 79/.

Ausgehend vom bekannten Bronzeverfahren sollen dazu die Filamente der Leiter nach einem pulvermetallurgischen Verfahren hergestellt werden und die üblichen schmelzmetallurgischen Kerne ersetzen. Durch die Addition von Zusatzstoffen zur Pulvermischung lassen sich so Zwischenwände zwischen den einzelnen Niobpartikeln realisieren, die die Flußverankerung erhöhen sollen. Dabei wird von diesen Zusatzpulvern verlangt, daß sie sich zusammen mit den Nb-Teilchen homogen verformen lassen und sich außerdem bei der abschließenden Reaktionsglühung nicht im Nb_3Sn lösen, sondern als Zwischenwände stehenbleiben.

Wie oben schon erwähnt, gibt es bereits ein pulvermetallurgisches Herstellverfahren für Nb_3Sn -Leiter, aber als Alternative zur Bronzemethode. In diesem Fall werden Pulvermischungen aus ca. 70 wt % Cu und 30 wt % Nb zu Drähten verarbeitet. Dabei wird aus einem Niobteilchen ein Filament, während in dem hier beschriebenen Verfahren die Filamente selber aus Pulverkompositen bestehen, also mikrostrukturiert sind.

2. Haftkraftmodelle

Bei Typ-II Supraleitern wie Nb₃Sn dringen oberhalb eines kritischen Magnetfeldes B_{c1} Flußlinien ein. Im Idealfall bilden sie ein regelmässiges, hexagonales, zweidimensionales Gitter /Buc 77, Hue 79, Ull 75/. Mit steigendem Feld rücken die Flußlinien zusammen, bis sich ihre Kerne bei einem Feld B_{c2}, dem oberen kritischen Feld zu überlappen beginnen: die Supraleitung verschwindet.

Im Falle einer angelegten Transportstromdichte \underline{J} wirkt auf die Flußlinien eine Lorentzkraft $\underline{F}_L = \underline{J} \times \underline{B}$. Eine durch diese Kraft verursachte Driftbewegung der Flußlinien führt aber zu einer unerwünschten Energiedissipation. Für einen technisch nutzbaren Typ-II Supraleiter ist es deshalb notwendig, diese Fluxoide zu verankern, um ihre Bewegung zu verhindern. Als Haftzentren dienen die in realen Metallen immer vorhandenen Kristallinhomogenitäten wie Ausscheidungen, Versetzungen oder Korngrenzen.

Die maximale Haftkraft \underline{F}_p ist dann erreicht, wenn bei einem angelegten äußeren Feld \underline{B} die Stromdichte so groß wird, daß Flußbewegung, d. h. Energiedissipation auftritt. Der Strom hat eine kritische Stromdichte $\underline{J} = \underline{J}_c$ erreicht und es gilt für die Lorentzkraft $\underline{F}_L = \underline{J}_c \times \underline{B} = \underline{F}_p$.

2.1 Flußverankerung an normalleitenden Einschlüssen

Zum Erzeugen einer Flußlinie muß pro Längeneinheit die Kondensationsenergie $E = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \pi \xi^2$ aufgebracht werden. Dabei ist μ_0 die absolute Permeabilität, H_c das thermodynamische kritische Feld und ξ die Kohärenzlänge. Um diese Energie zu erniedrigen, wird der Flußschlauch versuchen, durch normalleitende Einschlüsse zu verlaufen, wobei auch kleine Verbiegungen der Flußlinie möglich sind. Diese Energieabsenkung bewirkt eine Haftung an den Einschluß. Die Haftwirkung von kleinen normalleitenden Teilchen kann allerdings durch den Proximity-Effekt erniedrigt werden /Kra 80, Mat 83/. Werden andererseits die Einschlüsse breiter als der Flußlinienabstand a_0 , wie in Fig. 2a aufgezeigt, so wird doch nur die äußere Reihe von Flußlinien verankert, da sich die übrigen in dem normalleitenden Gebiet frei verschieben können. Größte Haftwirkung zeigen darum lange dünne Einschlüsse, deren Dicke ungefähr der Kohärenzlänge ξ entspricht, siehe Fig. 2b /Mat 86/.

Dieser Haftkraftmechanismus ist bei den handelsüblichen NbTi-Supraleiterdrähten vorherrschend, da während des Herstellungsprozesses durch abwechselnde Wärmebehandlung und Kaltverarbeitung Ausscheidungen von α -Ti erzeugt werden, die eine längliche Form und eine Dicke in der Größenordnung von ξ haben [Lar 85].

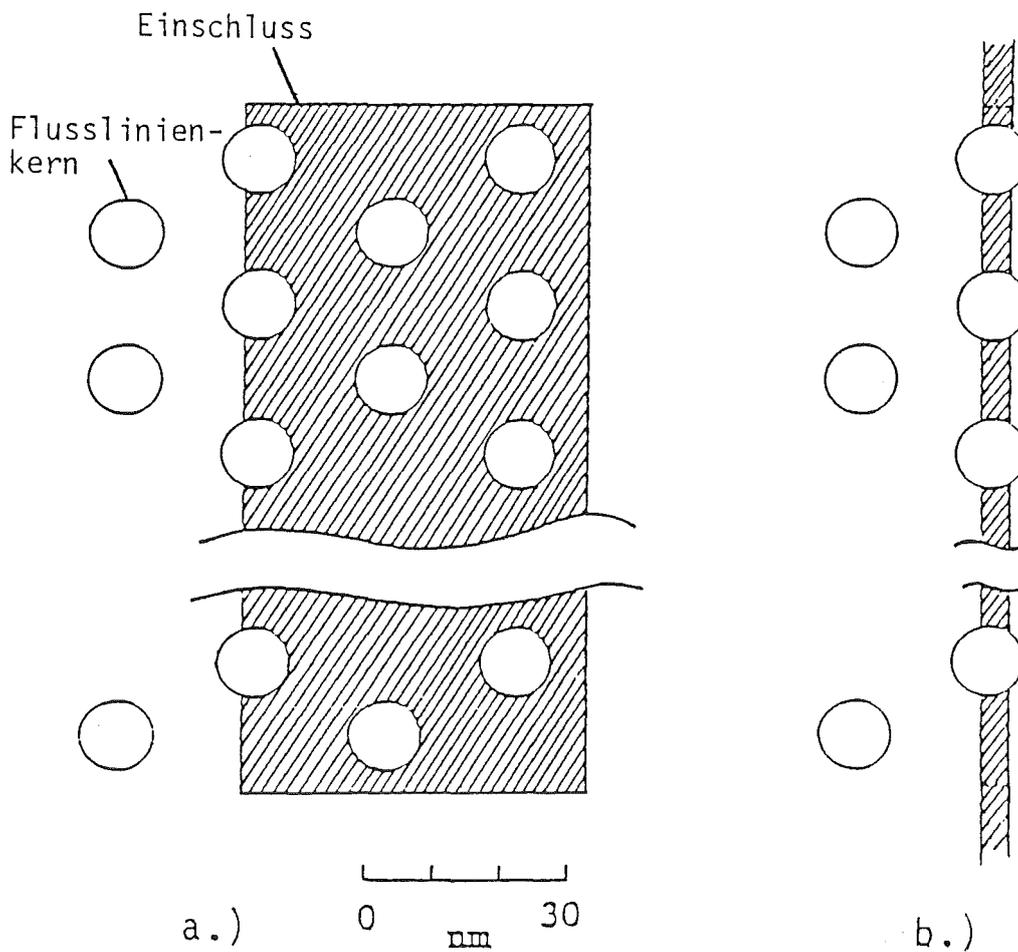


Fig. 2: Einfluß der Dicke der Einschlüsse auf ihre Haftwirkung. Wirkt die Lorentzkraft nach links, wird in beiden Fällen nur eine Reihe von Flußwirbeln verankert, da sich bei a) die beiden rechten in dem normalleitenden Gebiet kräftefrei bewegen können. Es geht in diesem Fall nur supraleitendes Volumen verloren. Der Maßstab gibt die Größenverhältnisse bei Nb_3Sn und $B \approx 5 T$ wieder.

2.2 Flußverankerung an Korngrenzen

Für die nach dem bisherigen Verfahren hergestellten Hochfeldsupraleiter wie Nb₃Sn gelten Korngrenzen als die einzigen in genügender Dichte vorhandenen Defekte. Die Feinkörnigkeit des Materials bestimmt deshalb die Pinningeigenschaften und die kritischen Stromdichten im Leiter. So zeigen viele Untersuchungen einen linearen Zusammenhang zwischen der reziproken Korngröße 1/d und der maximalen Volumenstromkraft F_p /Liv 77, Liv 78, Sch 78, Sch 81/.

Als wichtigster Verankerungsmechanismus für Flußlinien in polykristallinen A15-Materialien wird derzeit die räumliche Variation der mittleren freien Weglänge L durch verstärkte Elektronenstreuung an der Korngrenze angesehen. Entsprechende Modelle wurden von Zerweck und Yetter entwickelt und später von Welch erweitert /Zer 81, Yet 80, Wel 85/.

2.2.1 Das Elektronenstreumodell von Zerweck und Yetter

Zerweck /Zer 81/ entwickelte als Erster einen theoretischen Ansatz, in dem verstärkte Elektronenstreuung an einer Korngrenze zu einer Verankerung von Flußlinien führt, als Folge einer damit verbundenen lokalen Änderung des Ginzburg-Landau Parameters κ. Der Einfachheit halber wird die Streuwahrscheinlichkeit der „ideal dünn“ angenommenen Korngrenze dabei gleich eins gesetzt, da die starke Störung in der Gitterstruktur jedes durchtretende Elektron isotrop streuen wird. Unter dieser Annahme wird auch verständlich, weshalb eine Korngrenze mit einer Dicke von 2 - 4 Atomlagen (d.h. ca. 2 nm Breite) einen Effekt auf die Supraleitung hat, wie im folgenden gezeigt wird.

Zerweck ermittelt darum als erstes die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge L als Funktion des Abstandes x des letzten Streuzentrums vor der Korngrenze und dem Winkel, mit dem das Elektron auf die Grenze zuläuft. Wird die Streuwahrscheinlichkeit über den gesamten Raumwinkel gemittelt, erhält man eine mittlere freie Weglänge, die folgendermaßen vom Abstand x abhängt.

$$L(x) = L_0 - \frac{1}{2} L_0 e^{\frac{-x}{L_0}} - \frac{1}{2} x \operatorname{Ei}\left(-\frac{x}{L_0}\right) \quad (1)$$

Dabei ist L_0 die mittlere freie Weglänge ohne Korngrenze und

$$Ei\left(-\frac{x}{L_0}\right) = - \int_{\frac{x}{L_0}}^0 \frac{1}{y} e^{-y} dy \quad (2)$$

ist.

Für große Abstände $x \gg L_0$ geht in diesem Modell $L(x)$ asymptotisch gegen L_0 mit

$$L(x) \rightarrow L_0 \left(1 - e^{-\frac{x}{L_0}}\right) \quad (\text{für } x \gg L_0) \quad (3)$$

und für x gegen 0 geht

$$L(x) \rightarrow \frac{L_0}{2} - \frac{x}{2} \ln \frac{x}{L_0} \quad (4)$$

und damit gegen $L_0/2$ an der Grenze.

Da mit der freien Weglänge L auch die Kohärenzlänge ξ des Supraleiters variiert, ist der Kerndurchmesser der Flußlinie ortsabhängig.

Als Zusammenhang zwischen L und ξ verwendet Zerweck die von Goodmann /Goo 66/ eingeführte Beziehung

$$\xi = \xi_0 \left(1 - 1,44 \frac{\xi_0}{L}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Als weitere Folge ist somit auch die Eigenenergie

$$E(x) = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \pi \xi(x)^2 \quad (6)$$

der Flußlinie ortsabhängig und man erhält eine Verankerungskraft pro Längeneinheit f_p , die dem Maximum der Ableitung $dE(x)/dx$ entspricht.

In Zerwecks Modell ändert sich der Flußliniendurchmesser nur senkrecht zur Korngrenze, so daß man elliptische Flußlinien mit der Querschnittsfläche $S(x) = \pi \xi_{\text{bulk}} \cdot \xi(x)$ erhält. Da nach (6) die Haftkraft proportional zum Maximum von $d\xi/dx$ ist, erhält man aufgrund des Logarithmus in (4) einen Pol für die Haftkraft am Ort der Grenze. Da dies physikalisch nicht sein kann, schlägt Zerweck einen Differenzenquotient als mittlere Steigung vor und erhält als Einzelhaft-

kraft pro Länge

$$f_p = \frac{1}{2} \mu_o H_c^2 \pi \xi_{bulk} \left\langle \frac{d\xi}{dx} \right\rangle \quad (7)$$

In dem Modell von Yetter /Yet 80, Yet 82/ wird die Haftwirkung zwischen einem Flußliniengitter und einer Korngrenze durch einen störungstheoretischen Ansatz der Ginzburg-Landau Beziehung für die freie Energie bezüglich Variation des oberen kritischen Feldes H_{c2} und des Ginzburg-Landau Parameters κ ermittelt.

$$\delta E = \int \mu_o H_c^2 \left[\frac{-\delta H_{c2}}{H_{c2}} / \Psi(r)^2 + \frac{\delta \kappa}{\kappa} / \Psi(r)^4 \right] d^3 r \quad (8)$$

Dabei ist $\Psi(r)^2$ das Quadrat des Ordnungsparameters und die Nullstellen dieser Funktion bestimmen die Lage der Flußlinien.

Im Vergleich zum Modell von Zerweck wird in diesem Modell die Abhängigkeit der Streuwahrscheinlichkeit eines Elektrons vom Abstand zur Korngrenze auf andere Weise ermittelt. Um den letzten Streupunkt des Elektrons im Abstand x vor der Korngrenze wird eine Kugel mit dem Radius L_o geschlagen, die für $x < L_o$ von der Korngrenze angeschnitten wird. An der Schnittfläche oder an der Kugeloberfläche sollen nun alle von x ausgehenden Elektronen gestreut werden. Eine Prinzipskizze dieses Modells zeigt Fig. 3. Wird in diesem Fall die freie Weglänge L durch Mittelung über alle Raumrichtungen berechnet, erhält man

$$L(x) = \frac{L_o}{2} + \frac{x}{2} - \frac{x}{2} \ln \frac{x}{L_o} \quad \text{für } 0 \leq x \leq L_o \quad (9)$$

bzw. $L(x) = L_o$ konstant für den Bereich $x > L_o$ und keine asymptotische Annäherung wie bei Zerweck. Dabei ist L_o wieder die freie Weglänge des ungestörten Materials ohne Korngrenze.

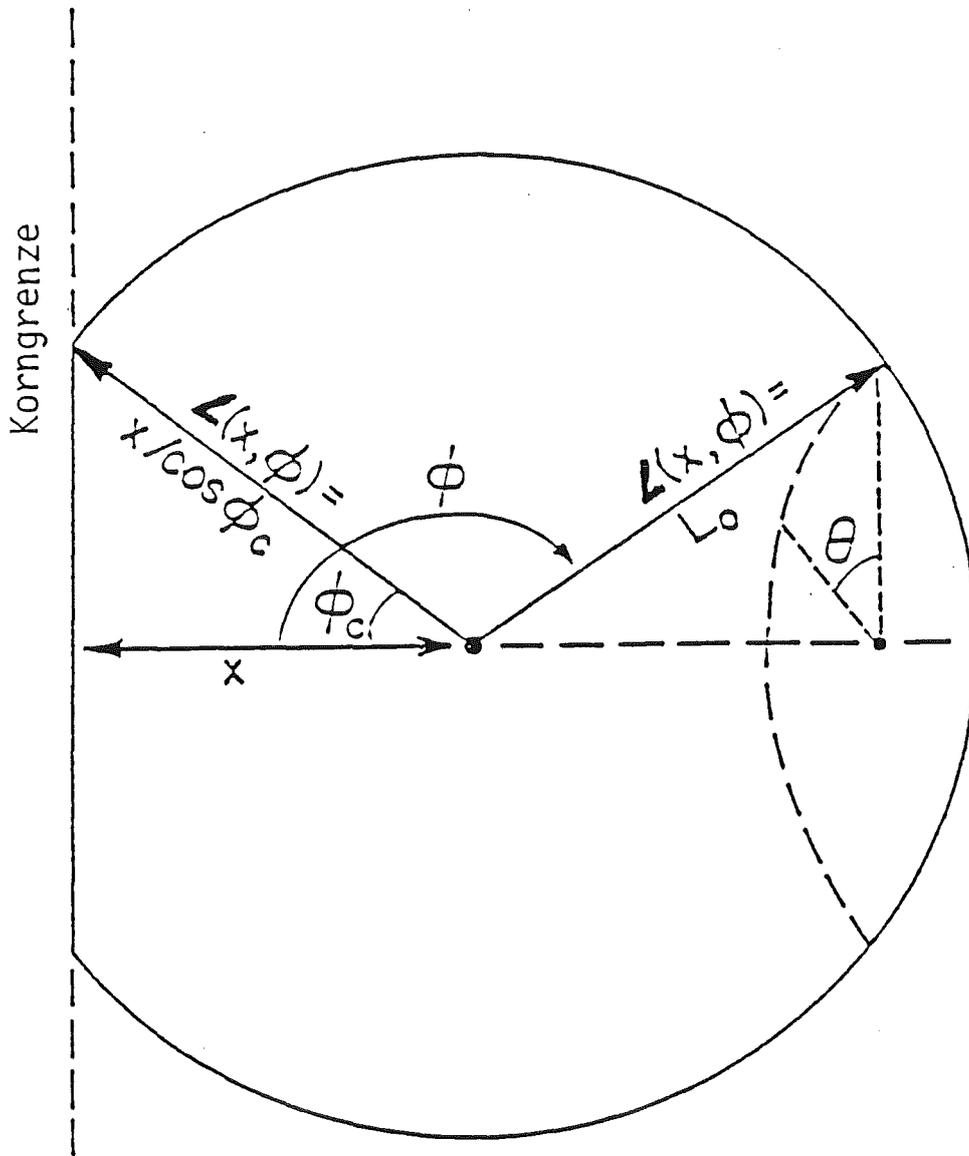


Fig. 3: Skizze des von Yetter verwendeten Modells zur Bestimmung der mittleren freien Weglänge /Yett 80/.

Um die Ortsabhängigkeit des Ginzburg-Landau Parameters κ aus $L(x)$ ermitteln zu können, wird nun $\delta H_{c2}/H_{c2}$ betrachtet.

Aus $H_{c2} = \sqrt{2} \kappa H_c$ folgt

$$\frac{\delta H_{c2}}{H_{c2}} = \frac{\delta H_c}{H_c} + \frac{\delta \kappa}{\kappa} \quad (10)$$

und aus $H_{c2} = \phi_0/2\pi\xi^2$

$$\frac{\delta H_{c2}}{H_{c2}} = -2 \frac{\delta \xi}{\xi} \quad (11)$$

wobei ϕ_0 der quantisierte Fluß ist.

Das thermodynamisch kritische Feld H_c kann als konstant betrachtet werden und durch Vergleich ergibt sich somit

$$\frac{\delta \kappa}{\kappa} = -2 \frac{\delta \xi}{\xi} \quad (12)$$

Durch Einsetzen von $\xi(L(x))$ erhält man die gesuchte Funktion $\delta\kappa(x)/\kappa$, wobei Yetter für $\xi(L(x))$ eine empirische Beziehung verwendet.

Mit Hilfe von (10) und für konstantes H_c läßt sich die Gleichung (8) zusammenfassen zu

$$\delta E(r) = -\mu_0 H_c^2 \int \left[\frac{-\delta\kappa(r')}{\kappa} / \psi(r-r')^2 + \frac{\delta\kappa(r')}{\kappa} / \psi(r-r')^4 \right] d^3 r' \quad (13)$$

Die numerische Integration dieser Gleichung wird mit Hilfe einer Fouriertransformation durchgeführt und man erhält für den Hochfeldbereich eine Verankerungskraft pro Flächeneinheit der Korngrenze von

$$f_p' = \frac{\sqrt{2}\pi}{3} (1-b) \mu_0 H_c^2 g_1 \frac{\Delta\kappa(g_1)}{\kappa(g_1)} \quad (14)$$

Dabei ist $b = B/B_{c2}$ der reduzierte magnetische Fluß, g_1 der kürzeste reziproke Gittervektor des Flußliniengitters und $\Delta\kappa(g_1)/\kappa(g_1)$ die eindimensionale Fouriertransformierte der relativen Änderung von κ an der Stelle g_1 . Dabei wurde zur

Vereinfachung die Variation von κ auf die Dimension senkrecht zur Korngrenze beschränkt.

Die Ermittlung der Fouriertransformierten des κ -Profils bringt bei realen Berechnungen Schwierigkeiten, weil die Kornstruktur nicht periodisch ist. Außerdem verlangt der Ansatz ein ungestörtes Flußliniengitter vor der Korngrenze, was gerade bei höheren B -Feldern mit "weicheren" Flußwirbeln für kleine Körner nicht erfüllt ist. Für den Vergleich der beiden Formeln für die Einzelhaftkraft (7) und (14) muß man f'_p (Yetter) mit der Wechselwirkungsbreite 2ξ einer Flußlinie multiplizieren, um eine Haftkraft pro Länge zu erhalten.

Außer der verwendeten Beziehung $\xi(L)$ unterscheiden sich die beiden Modelle nur bei größeren Abständen x von der Korngrenze. Bei Zerweck wird die mittlere freie Weglänge L_0 des ungestörten Materials nur asymptotisch erreicht, während bei Yetter dieser Wert bei einem Abstand $x = L_0$ erreicht wird und $L(x)$ für größere x konstant bleibt, was dieses Modell einfacher handhaben läßt.

Betrachtet man die mittlere freie Weglänge $L(x)$ über mehrere Körner, so ergibt sich ein Bild wie in Fig. 4 skizziert ist. In einem Bereich der Breite $2L_0$ um die Korngrenze ist sie reduziert und besitzt am Ort der Grenze den Wert $L_0/2$. Befindet sich eine Flußlinie an einer solchen Stelle A, ist in ihrem Kern L reduziert im Vergleich zur Position B inmitten eines Kornes. Die für den normalleitenden Kern gültige mittlere freie Weglänge L_{FL} erhält man durch Mittelung über den Flußfadenquerschnitt, der ja vom Abstand zur Korngrenze abhängt. Die Erniedrigung der freien Weglänge führt bei beiden Theorien zu einer Absenkung der Eigenenergie der Flußlinie und damit zu einer Haftwirkung. Die Größe dieser Verankerung hängt allerdings stark von den Größenverhältnissen zwischen ξ und L_0 ab. Diese Beziehung wird gewöhnlich durch den Verunreinigungsparameter α

$$\alpha = 0,882 \frac{\xi_0}{L_0} \quad (15)$$

ausgedrückt, wobei ξ_0 die GL-Kohärenzlänge ist. Ist nämlich bei reinen Materialien der Flußfaden schmal im Vergleich zur Breite des Bereichs mit erniedrigtem L , so ist die Energieänderung gering und die Haftwirkung klein. Dasselbe tritt ein, wenn dieser Bereich schmal ist im Vergleich zum Flußliniendurchmesser, weil sich hier die Absenkung von L wegen dem kleinen Flächenanteil kaum aus-

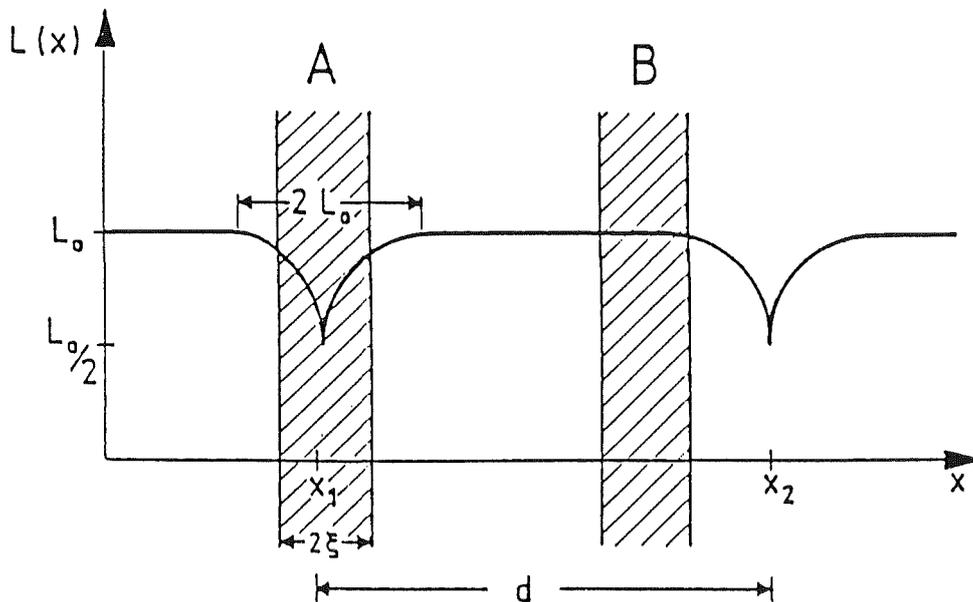


Fig. 4: Profil der mittleren freien Weglänge $L(x)$ über ein Korn der Größe d mit zwei Flußlinien.

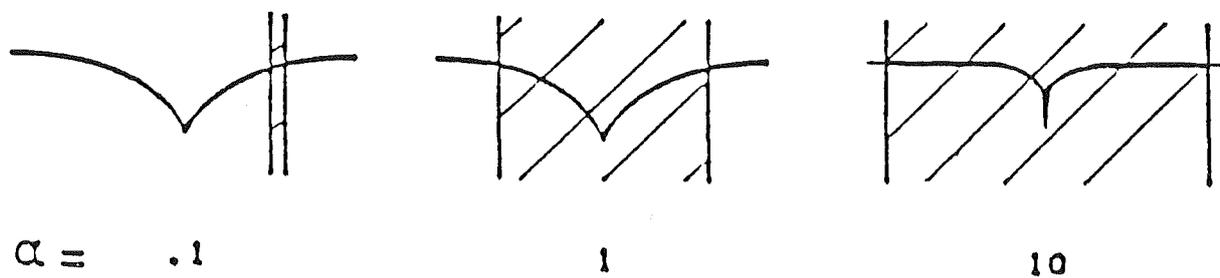


Fig. 5: Relative Größenverhältnisse von Flußfaden zu Wirkungsbreite der Korngrenze für verschiedene Verunreinigungen nach /Rem 82/.

wirkt. Eine skizzierte Gegenüberstellung dieser Größenverhältnisse ist in Fig. 5 für drei Werte von α aufgezeigt /Rem 82/.

Ein Maximum der Haftkraft erhält man somit für mittlere Werte von α , wobei die genaue Lage von der verwendeten Beziehung von $\xi = \xi(L)$ abhängt. So erhält Zerweck für $\xi = \xi_0 (1 + 1,44 \xi_0/L)^{-1/2} = \xi_0 (1 + 1,63 \alpha)^{-1/2}$ das Maximum bei $\alpha = 1,4$ und Yetter, der ein empirisches Polynom siebten Grades für $\xi(L)$ verwendet, bei $\alpha \approx 10$ /Tal 82/.

2.2.2 Die Erweiterung durch Welch

Die Anwendung und die physikalische Interpretation des Modells von Yetter kompliziert sich durch die nötige Fouriertransformation: dieses Problem wird durch die Arbeit von Welch /Wel 85/ umgangen. Wie bei Yetter wird hier die Wechselwirkungsenergie zwischen der Korngrenze und der Flußlinie durch einen störungstheoretischen Ansatz erster Ordnung bezüglich des Ginzburg-Landau Parameters κ bestimmt. Ebenfalls werden wieder Änderungen des thermodynamischen kritischen Feldes H_c und des supraleitenden Ordnungsparameters ψ um die Korngrenze herum aufgrund des Proximity-Effekts vernachlässigt.

Angenommen wird jetzt:

- 1) die räumliche Variation von κ entspricht einem exponentiellen Abfall mit der Abklinglänge c vom Wert an der Korngrenze $\delta\kappa/\kappa|_0$
- 2) der reduzierte Ordnungsparameter $|\phi(r)|^2$ hat um die Flußlinie die Form

$$|\phi(r)|^2 = 1 - e^{-\frac{r^2}{2\xi}}$$

Mit diesem Ansatz erhält Welch einen längeren Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie als Funktion des Abstands von der Korngrenze. Die Haftkraft pro Länge ist das Maximum des Gradienten dieser Wechselwirkung und man erhält

durch numerische Berechnung

$$f_p = \mu_o H_c^2 \xi_o \pi \frac{\xi^2}{c \xi_o} \frac{\delta\kappa}{\kappa} \frac{1}{1 + 2 \xi/c + 2,32 \xi^2/c^2} \quad (16)$$

In diesem Modell ist die Haftkraft somit von zwei Längen beeinflusst, der Kohärenzlänge ξ und der $\delta\kappa$ -Abklinglänge c . Beide Längen hängen über die freie Weglänge L vom Verunreinigungsparameter $\alpha = 0,882 \xi_o/L_o$ ab. Dabei kann für ein vorgegebenes ξ die Verankerungskraft über $c = 1,5 \xi$ maximiert werden.

Als Beziehung zwischen ξ und α verwendet Welch eine modifizierte Goodman-Formel der Form

$$\xi = \xi_o (1,83 + 1,63 \alpha)^{-\frac{1}{2}} \quad (17)$$

für die Temperatur $T = 0$. Damit erhält man als Variation von κ am Ort der Grenze

$$\frac{\delta\kappa}{\kappa} \Big|_o = \frac{1,63 \alpha}{1,83 + 1,63 \alpha} = 1,63 \alpha \left(\frac{\xi}{\xi_o} \right)^{-2} \quad (18)$$

Trotz des anderen Herleitungsweges im Vergleich zu Zerweck, nämlich eine Variation von κ anstelle einer Formänderung der Flußlinie, erhält Welch eine ähnliche Abhängigkeit von F_p bezüglich α . Wie in Fig. 6 dargestellt, ergibt sich bei beiden Modellen ein Maximum in der Nähe von $\alpha = 1$. In dieser Zeichnung ist zusätzlich die Haftkraft einer Korngrenze mit fester Breite von $0,1 \xi_o$ (d.h. 0,5 nm bei Nb_3Sn) (strichpunktiert), wie sie von Talvacchio /Tal 82/ vorgeschlagen wurde, und mit einer effektiven Breite $c = 1,5 \xi$ (gestrichelt) aufgezeigt. Man erkennt, daß zusätzliche, um die Korngrenze verteilte Streuzentren ihre Effektivität erhöhen, da $\delta\kappa/\kappa \Big|_o$ anwächst. Wären diese Verunreinigungen auf die Korngrenze selbst beschränkt, hätten sie keinen Einfluß, da sie schon als perfekter Streuer angenommen wurde. Andererseits dürfen diese Streuzentren nicht zu weit verteilt sein, verglichen mit der Kohärenzlänge ξ , den dann erhielte man den Effekt eines verunreinigten Materials, also eine Erhöhung von α über das Maximum von F_p hinaus. Aus diesem Grund erwartet man die größte Haftkraft für eine Korngrenze, die um sich einen verunreinigten Bereich mit der Abklinglänge $c = 1,5 \xi$ hat.

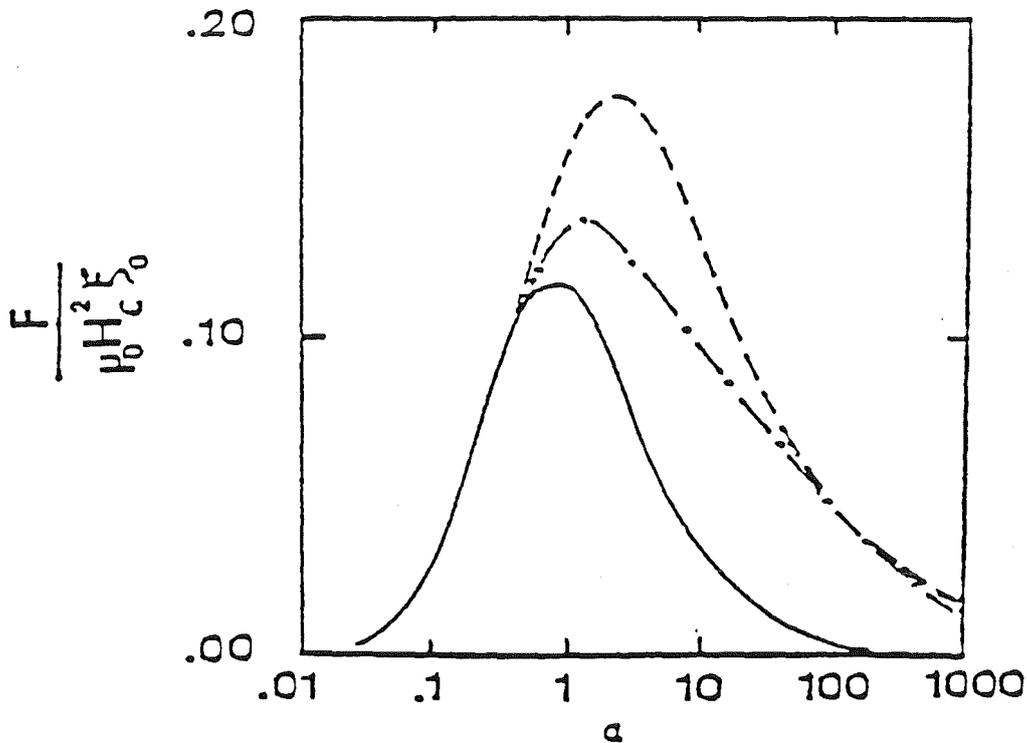


Fig. 6: Abhängigkeit der normalisierten Haftkraft vom Verunreinigungsparameter α nach Welch. Die durchgezogene Linie gilt für eine ideal dünne Korngrenze, die strichpunktiierte für eine Grenze der Breite $0,1 \xi_0$ und die gestrichelte für eine Grenze mit der effektiven Breite $c = 1,5 \xi$ /Wel 85/.

Einen weiteren Einfluß auf die Haftkraft und ihre Lage bezüglich α hat die Korngröße d . Dies wurde theoretisch von Prokhorov et al. und an Pb-Bi-Filmen von Remmers untersucht /Pro 84, Rem 82/. Das Modell von Prokhorov läßt dabei optimale Verankerung für Körner der Größe $d = \xi_0$ erwarten.

Beide Haftmechanismen, sowohl für Haftkräfte in normalleitenden Einschlüssen als auch an Korngrenzen, lassen somit optimales Verankern erwarten, wenn in supraleitendes Material Verunreinigungen in einer Ausdehnung von der Größenordnung der Kohärenzlänge ξ eingebaut sind.

Dies wird, wie oben erwähnt, bei den α -Ti Ausscheidungen von ca. 5 nm Dicke in NbTi gerade erreicht /Lar 85/, während der Einfluß von Verunreinigungen der Korngrenzen in Nb₃Sn noch nicht vollständig untersucht ist. Suenaga schließt aus seinen Arbeiten, daß die Verunreinigung der Korngrenzen durch das mit dem Zinn eindiffundierte Kupfer die Flußverankerung bewirkt /Sue 83, Sue 85/.

Sollen durch künstliche Einschlüsse die Haftkräfte in Nb₃Sn erhöht werden, so müssen nach den vorgestellten Haftkraftmodellen deren Dicken in der Größenordnung von $\xi = 5\text{nm}$ sein. Ein Haftkraftmodell von Thuneberg würde auch eine hohe Verankerungswirkung für einzelne Verunreinigungen ergeben, die klein im Vergleich zur Kohärenzlänge ξ sind /Thu 84, Thu 86/. In diesem Modell ist die Haftkraft proportional zu $1/\alpha$, man erhält also starkes Pinning für reine Proben. Die Messungen von Kerchner an Nb-Bikristallen hoher Reinheit ($\alpha \leq 0,15$) zeigen allerdings nur kleine Haftkräfte, die außerdem zum Teil durch die B_{c2}-Anisotropie der beiden Nb-Kristalle bedingt sind /Ker 84/.

In den hier besprochenen Haftkraftmodellen wurde lediglich die Einzelhaftkraft f_p eines Einschlusses und einer Korngrenze behandelt. Für ihre Summation zur Volumenhaftkraft F_p gibt es einige Modelle, wie z.B. die direkte Summation /Lab 69/ oder das kollektive Modell /Lar 79, Thu 84, Thu 86/, die aber alle die Experimente von stark verankerten Zentren in hoch- κ Materialien nur unzureichend beschreiben /Bev 84, Tin 84, Fre 83/.

3. Probenpräparation

3.1 Charakterisierung der Pulvermischungen

Zulegierungen zum Nb₃Sn wurden bisher zur Erhöhung von J_c bei hohen Magnetfeldern (B > 12 T) verwendet. Dabei wird das Zulegierungselement entweder dem Nb-Kern oder der Kupferbronze zugemischt. Als Zulegierungen zum Kern wurden bisher Ta /Liv 78b, Spr 84, Sue 80, Dro 84/ und Ti /Taf 81, Dro 84/ vorgeschlagen, die heute in industriellen Drähten Anwendung gefunden haben. Es ist interessant, daß auch die Ferromagnetika Ni und Fe (zum Kern), in Verbindung mit Zn-Zusätzen zur Bronze auch zur Erhöhung von J_c bei B > 12 T führen /Flü 82/. Offenbar ist die chemische Natur des Zusatzes für die Erhöhung von J_c bei B/B_{c2} > 0.5 nicht entscheidend, da hier die Erhöhung des elektrischen Widerstandes ρ₀ von Nb₃Sn durch den Zusatz von einigen Atomprozenten (< 3 at. %) Ta, Ti oder Ni + Zn der dominante Faktor ist /Dro 84, Dro 85/. Zu beachten ist dabei aber, daß durch Zulegieren die volle Stöchiometrie nicht erreicht werden kann /Taf 84/, was auch durch Messungen bezüglich der spontanen Phasentransformation bestätigt wurde /Gol 85, Flü 84/, also auch das Stabilitätsgebiet der A15-Phase beeinflusst wird.

Das Anliegen dieser Arbeit war es nun aber, J_c bei mittleren Feldern (10 - 12 T oder B/B_{c2} < 0.5) zu steigern. In diesem Feldbereich wurde bisher keine Erhöhung von J_c durch Zusätze festgestellt. Um das Haftkraft- und Legierungsverhalten der unterschiedlichen Zusatzstoffe zu untersuchen, wurden Pulvermischungen aus Niob und X mit X = Ta, V, Ni, Fe, Ti, Pd, Pt und NbTi hergestellt. Bei den Proben mit Tantalzusatz wurde der Gehalt variiert, um den optimalen Anteil der Fremdphaseneinschlüsse zu bestimmen. Bei diesem Material wurde auch die Pulvergröße verändert, damit Rückschlüsse auf die Legierungseigenschaften gezogen werden konnten. Simultan wurde jeweils eine Probe aus Niobvollmaterial besonders hoher Reinheit ("Nb 100" der Fa. W.C. Heraeus /Dro 86/) und aus Nb-Pulver ohne Zusätze hergestellt.

Im Gegensatz zu den meisten pulvermetallurgischen Herstellprozessen, bei denen das Pulvergemisch lediglich in eine Form gepreßt und anschließend gesintert wird, werden bei der hier angewendeten Probenherstellung die Pulverpartikel einer extrem starken Kaltverformung unterzogen, die durch Kaltver-

schweißung zu einem verdichteten Werkstoff führt. Aus diesem Grund mußte hier ganz besonders Wert auf hohe Reinheit der Pulver gelegt werden. Besonders interstitielle Verunreinigungen von Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff bewirken eine starke Verschlechterung der mechanischen Verformungs-Eigenschaften der Pulver /Geb 63, Fro 76, DeS 64, Flü 79/.

3.2 Niobpulver

Um den gewünschten hohen Reinheitsgrad des Niobmaterials bezüglich gasförmigen Verunreinigungen zu erzielen, wurde nur Pulver, das nach dem Hydrier-Dehydrier-Verfahren hergestellt wurde, verwendet. Dabei wird hochreines schmelzmetallurgisch produziertes Vollmaterial aus Nb bei 150° - 400° C einer Wasserstoffatmosphäre (760 Torr) ausgesetzt. Während dieses Prozesses löst sich etwa 3 - 4 wt % H in Nb. Das entstehende Niobhydrid ist sehr spröde und läßt sich leicht zu Pulver zermahlen, das dann eine charakteristische scharfkantige Form aufweist (siehe Fig. 7). Diese Pulver werden daraufhin einer Dehydrierbehandlung im Hochvakuum ausgesetzt, wobei der Wasserstoff im Temperaturbereich zwischen 300° und 600° C ausgast. Die hier verwendeten industriellen Pulver werden üblicherweise anschließend an Luft in die einzelnen Siebfraktionen aufgeteilt. Dabei wird an der Nb-Oberfläche Sauerstoff adsorbiert, was besonders bei kleinen Pulverdurchmessern einen starken Anstieg des Sauerstoffgehaltes bewirkt. Dies ließe sich durch Sieben bereits vor der Dehydrierung und unter Schutzgasatmosphäre verbessern.

Als Kompromiß zwischen einem kürzeren Herstellprozeß - die Nb-Körner sollen auf einen Durchmesser von ca. 100 nm verformt werden - und geringem Sauerstoffgehalt, wurde Pulver im Bereich zwischen 75 und 150 µm Durchmesser verwendet. Nur bei einer Probe wurde Pulver von 45 - 75 µm verwendet. Für diese Größenklassen kann eine Reinheit von ≤ 300 ppm Sauerstoff und 20 - 50 ppm Kohlenstoff erreicht werden im Vergleich zu 20 ppm O und 1 ppm C bei Vollmaterial /Dro 86/. Nahezu alle Nb-Pulverpartikel waren einkristallin, was anhand von angeätzten Querschliffen der Pulver beobachtet wurde. Einige Eigenschaften der verwendeten Pulver sind in Tabelle 1 im Anhang aufgeführt.

3.3 Zusatzstoffe

Da der Durchmesser der Nb-Teilchen mit 75 - 150 μm relativ groß im Vergleich zu den üblichen pulvermetallurgischen Herstellverfahren gewählt war, entstanden zwischen den Körnern große leere Bereiche, die mit den Zusatzstoffen gefüllt werden sollten, um einen hohen Füllgrad zu erzielen. Aus diesem Grund wurden die Durchmesser der Zusatzpulver gewöhnlich kleiner als 75 μm gewählt, allerdings setzte die Gefahr zunehmender Verunreinigungen eine Untergrenze für die Pulvergröße. Ein Verzeichnis der verwendeten Pulver befindet sich in Tabelle 2.

So wurden Tantalpulver, hergestellt nach der oben beschriebenen Hydrier-Dehydrier-Technik, mit mittleren Durchmessern von 18,4 μm , 22,0 μm und 66,0 μm verwendet. Mit dem groben Pulver wurden Nb/Ta Mischungen mit 3,5, 7,5, 15 und 20 wt % Ta hergestellt, um den Fremdphasenanteil im Nb_3Sn zu variieren. Bei der Mischung mit 15 wt % Ta kommt dann bei den verwendeten Pulvergrößen auf 1 Nb-Partikel im Mittel 0,8 Ta-Partikel. Mit dem feinen Ta-Pulver wurden Mischungen mit 7,5 wt % Ta zusammen mit beiden Nb-Pulversorten verwendet, um den Einfluß der Größe auf die Interdiffusion zwischen Nb und Ta während der Reaktionsglühung zu ermitteln. Das Pulver mit 22 μm Durchmesser wurde für den Monofilamentleiter mit 15 wt % Ta verwendet.

Das Einbringen von Ti in die Nb_3Sn -Supraleiterdrähte über die pulvermetallurgische Herstellung erwies sich aufgrund der höheren Sauerstoffaffinität dieses Materials im Vergleich zu Ta als schwierig. Einzelne stark oxidierte Pulverteilchen führten zu einer inhomogenen Verarbeitung des Komposits und schließlich zum Bruch des Nb-Ti-Verbunds /Sch 85/. Fig. 8 zeigt einen Längsschliff der Probe F5 nach einer Flächenreduktion $R_a = 35$, bei der die deutlich erkennbaren unverformten Ti-Teilchen zu einem Abbruch der Verarbeitung führten.

Zur Lösung dieses Problems wurden zwei Wege beschritten:

- a) die Verwendung von groben Ti-Pulver mit 125 - 250 μm Durchmesser und
- b) Einbringen des Ti durch NbTi-Pulver (47,5 wt % Ti) mit einem mittleren Durchmesser von 61 μm .

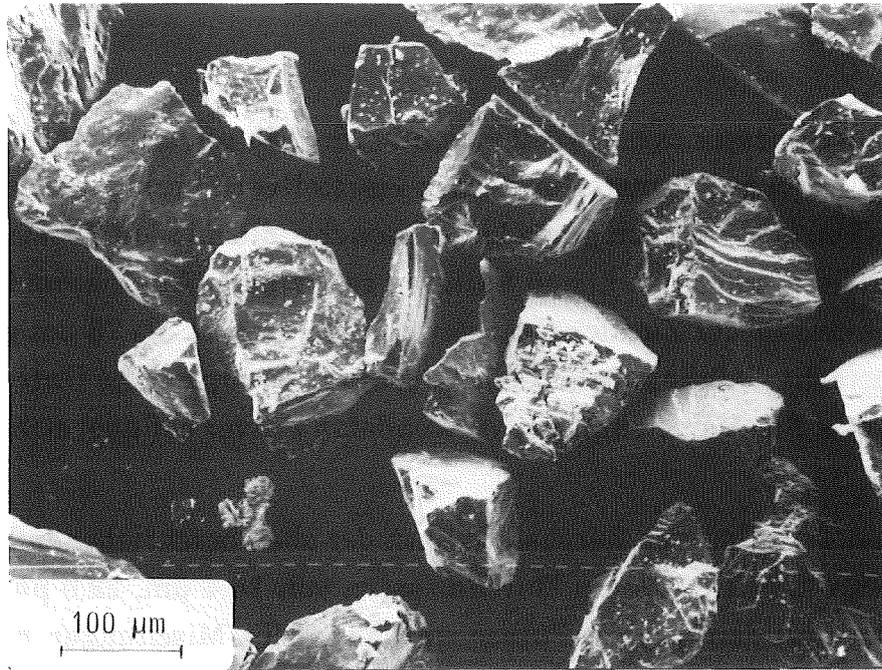


Fig. 7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Pulvers Nb₂. Die Marker entsprechen 10 μm.

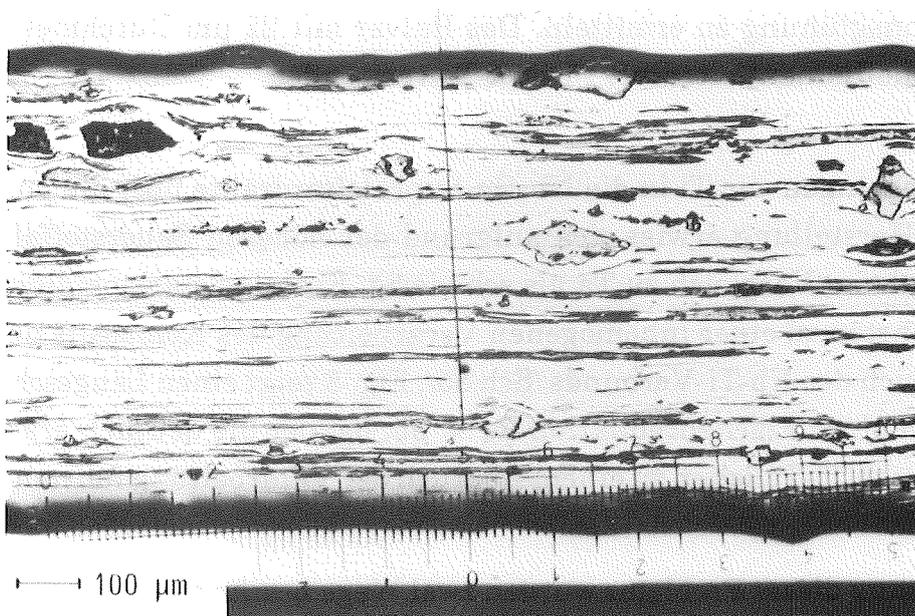


Fig. 8: Längsschliff der Probe F5 mit Ti-Zusatz nach $R_a = 35$. Einige Ti-Partikel verformen sich nicht und führen zum Abbruch der Verarbeitung (68fache Vergrößerung).

Beide Pulver wurden ebenfalls nach der Hydrier-Dehydrier-Technik hergestellt; dabei wurde das NbTi-Material aber als Hydrid gesiebt und erst danach dehydriert. Diese Pulverherstellung wurde freundlicherweise am Pulvermetallurgischen Labor des Max-Planck-Instituts für Metallforschung (Dr. Schulze) in Stuttgart durchgeführt. Auch bei diesen Proben kam es nach einer Flächenreduktion von $R_a = 2 \cdot 10^5$ zu Filamentabrissen, die eine Bearbeitung bis zum Enddurchmesser verhinderten.

Auch die meisten Proben mit Vanadium-, Eisen- und Nickelzusatz konnten nicht bis zu den angestrebten Verformungsgraden bearbeitet werden, sondern erreichten nur Werte von $R_a \approx 10^5$. Die verwendeten Pulvergrößen betragen ca. 10 μm bei V, 45 μm bei Fe und 12,5 μm bzw. 100 - 150 μm bei Ni. Wie bei den Ti- und NbTi-Pulvern war auch hier der Sauerstoffgehalt zu hoch. Für Pulver mit weniger Verunreinigungen kann aber erwartet werden, daß $R_a \geq 10^6$ erreicht wird.

Da bei dem verwendeten pulvermetallurgischen Herstellungsverfahren nicht ausgeschlossen werden kann, daß Luft zwischen den Körnern eingeschlossen wird, bestand die Gefahr der Oxydation der Pulver während des Herstellprozesses. Zur Verringerung dieses Problems zeigte schon früher Bormann /Bor 79/, daß Cu-30 wt % Nb-Verbunde durch den Zusatz von Elementen mit einer höheren Bindungsenthalpie für Sauerstoff während einer Glühbehandlung gereinigt werden konnten. Dabei zeigte Aluminium als Additiv die beste Wirkung /Bor 79a, Mro 81/. Dieses Verfahren wurde auch hier bei einigen Proben angewendet, indem 1 - 2 wt % Aluminiumpulver mit 14 μm Durchmesser zugesetzt wurden, das unter Schutzgas verdüst worden war.

3.4 Herstellen der Kompositkerne

Die aus den einzelnen Komponenten hergestellten Pulvergemenge wurden in einer Mischanlage ca. 45 Minuten lang gemischt. Um die Oxydation während dieses Vorgangs möglichst gering zu halten, wurde der Behälter mit Argon gefüllt. Die so hergestellten Pulvergemische wurden anschließend auf zwei unterschiedliche Weisen weiterverarbeitet.

a) Röhrenverfahren

Als Hüllmaterial für die Pulver der Probenserien mit variierenden Zusätzen (D-, F-, H-Serie) wurden Röhren aus Cu-Zr, Monel (Cu-Ni-Legierung) und Cu-Be mit der Größe von $\varnothing_a / \varnothing_i = 12 \text{ mm} / 9 \text{ mm}$ bzw. $20 \text{ mm} / 15,4 \text{ mm}$ und ca. 7 cm Länge verwendet. In solche, unten verschlossene Röhren wurden dann vorsichtig, um ein Entmischen zu verhindern, mit Hilfe eines Trichters die Pulvermischungen eingefüllt. Um eine hohe und längs der Probe homogene Kompaktierung zu erreichen, ist es nötig, bei Teilfüllungen vorzupressen. Dies geschah mit einem Druck von 200 - 300 MPa. Nach vollständiger Füllung wurde ein Kupferstopfen mit 300 - 500 MPa eingepreßt. Die Preßkraft wird bei diesem Verfahren durch Ausbeulen und Knicken der Röhren begrenzt, was auch die Verwendung von reinen Kupferrohren ausschloß. Die auf diese Weise erreichten Dichtewerte lagen im Bereich von 67 - 75 % der theoretischen Dichte. Die eingefüllten Pulvermengen bei diesen Proben lagen zwischen 20 und 90 g.

b) Extrusionsverfahren

Die Proben mit variierendem Tantalgehalt (G-Serie) wurden durch direktes kaltes Strangpressen hergestellt. Dazu wurden Kupfertöpfe mit 65 mm Außendurchmesser, 55 mm Innendurchmesser und 120 mm Tiefe mit den Pulvermischungen von ungefähr 1 kg Gewicht gefüllt. Bei Teilfüllungen wurde hier mit 71 MPa (entsprechend 17 Tonnen) vorgepreßt und am Schluß ein Cu-Stopfen mit 1,67 GPa eingepreßt. Die Dichtewerte dieser Proben lagen danach über 80 % des theoretischen Wertes. Anschließend wurden diese gefüllten Kupfertöpfe bei 130° C auf einen Durchmesser von 32 mm ($R_a \approx 4$) extrudiert, wobei Druckkräfte von ca. 3 MN (300 Tonnen) nötig waren. Eine Skizze dieses Herstellverfahrens zeigt Fig. 9 /Esc 69/.

Danach wurden die Proben beider Herstellverfahren durch Rundhämmern und Profilwalzen bis zu Durchmessern von 1 - 2 mm verformt. Dabei wurde aufgrund von Kaltverschweißung aus den Pulvermischungen ein festes Verbundmaterial. Wichtig ist dabei ein guter Kontakt zwischen dem Pulverkern und der Behälterwand. Der ganze Herstellungsprozeß wurde bei Raumtemperatur durchgeführt, um ein Oxydieren der Pulver zu verhindern.

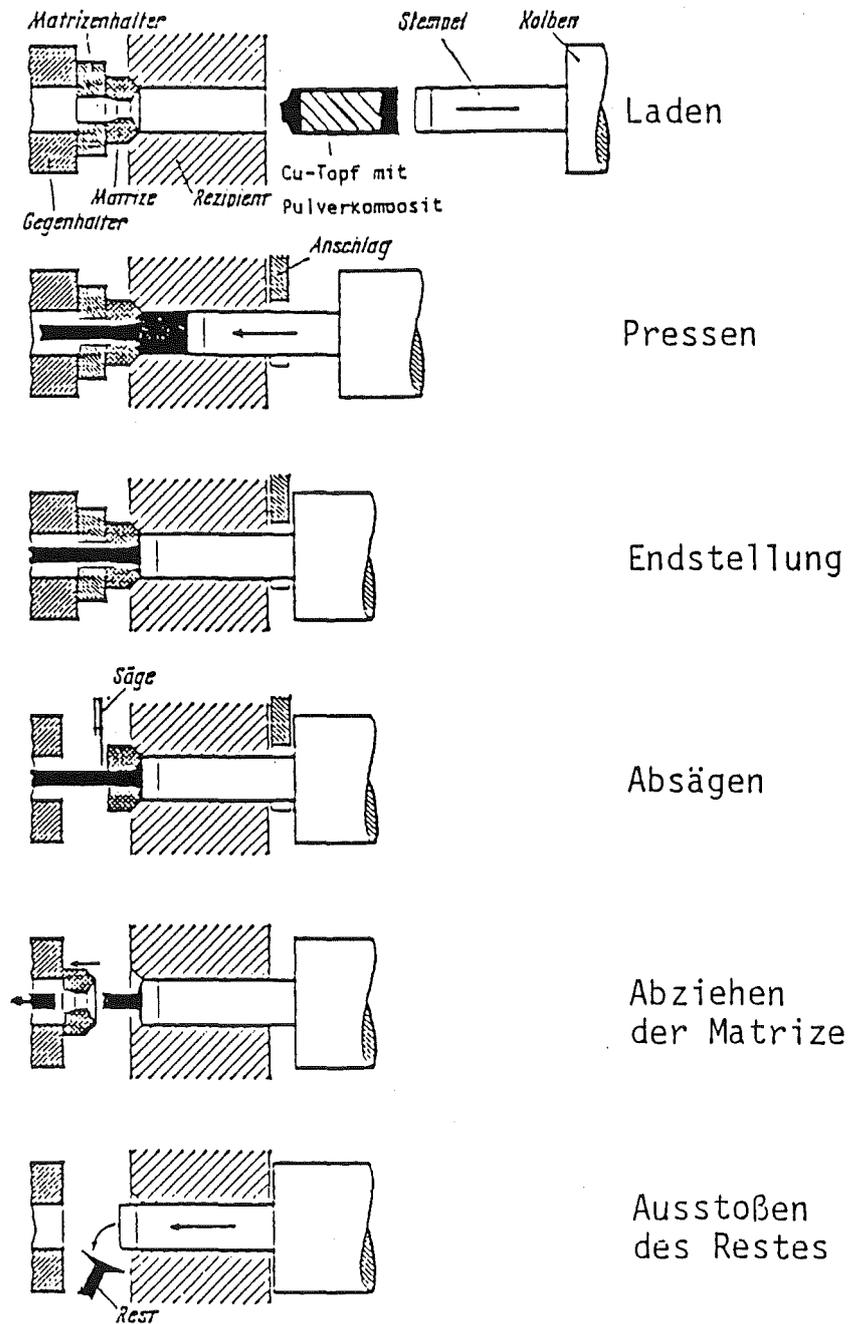


Fig. 9: Schematische Darstellung des Strangpressens von Vollprofilen /Esc 69/.

Nach Abätzen des Hüllmaterials in verdünnter Salpetersäure wurden die Proben mit Aluminiumzusatz 4 Stunden bei 900° C im Vakuum gegläht und ein Teil der Proben ohne Al 6 Stunden bei 800° C einer Wärmebehandlung in reaktiver Atmosphäre unterzogen.

Um eine gute Homogenität sicherzustellen und zum Erzielen der angestrebten hohen Querschnittsflächenreduktion wurden die Kompositkerne in diesem Stadium 7fach in ein Hüllrohr gebündelt, auf 2 - 3 mm Durchmesser heruntergearbeitet und die Hülle wieder abgeätzt.

3.5 Nb₃Sn-Leiterherstellung nach der Bronzetechnik

3.5.1 Drahtherstellung durch Kaltumformung

Die Nb-X Kompositkerne wurden anschließend in Bronzeröhrchen gesteckt, teils auch in Bronzezylinder mit 19 hexagonal angeordneten Bohrungen. Das Bronze-material wurde entweder selbst in einem Hochfrequenzofen aus phosphorfreiem Kupfer mit 99,999 % und Zinn mit 99,94 % Reinheit erschmolzen (Cu-13 wt % Sn) oder es wurde Legierungsmaterial mit 13,5 wt % Sn aus der Nb₃Sn-Leiterfertigung der Fa. Vacuumschmelze/Hanau verwendet.

Diese Nb-X/Cu-Sn Verbundelemente wurden durch Rundhämmern, Profilwalzen und Rundprofilziehen weiterverformt, dabei betrug die Querschnittsflächenreduktion R_a pro Verformungsschritt ca. 10 %. Wegen der starken Verhärtung der Cu-Sn-Bronze bei Kaltverarbeitung ist nach ungefähr 50 % Flächenreduktion jeweils eine Erholungsglähung von 1 Stunde bei 400° - 500° C nötig.

Die Monofilamentleiter (D-Serie) wurden bis zu einem Enddurchmesser von 0,6 mm verformt, der Kompositkern hatte dann einen Durchmesser von ca. 135 µm. Fig. 10 zeigt einen Querschliff der Probe D5 mit 15 wt % Ni-Zusatz. Die Proben mit 7- und 19-Filamenten (F- und G-Serie) wurden durch Bündeln der Einkernleiter in eine passende Bronzehülse während eines Zwischenstadiums der Verarbeitung hergestellt. Hier waren die Filamentdurchmesser etwa 125 µm bei den 7-Kernleitern bzw. 35 µm bei den 19-Kernleitern.

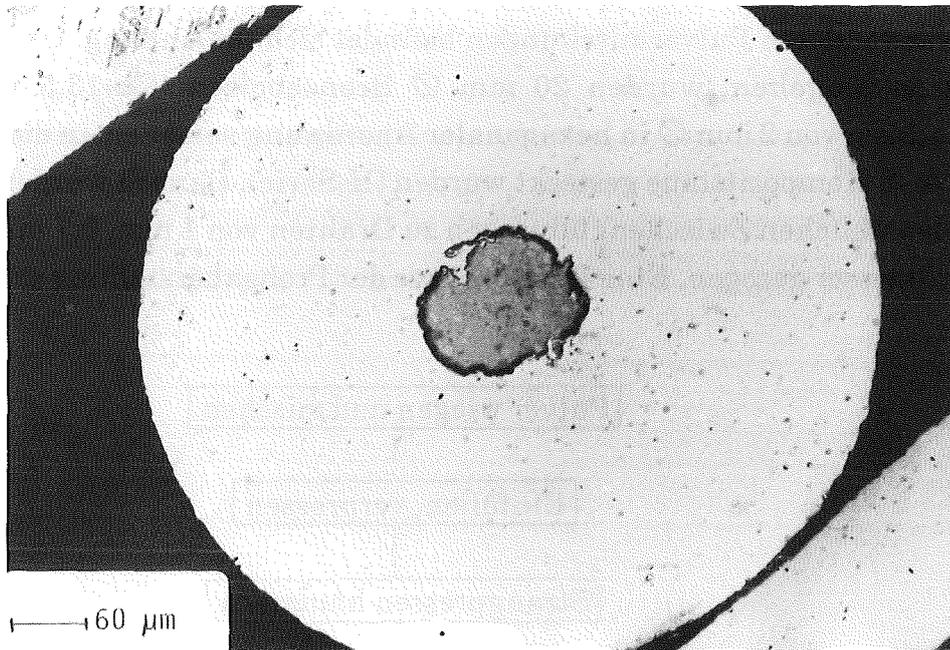


Fig. 10: Querschliff der Monofilamentprobe D5 mit Ni-Zusatz, der Leiterdurchmesser beträgt 0,6 mm, der Filamentdurchmesser 135 μm.

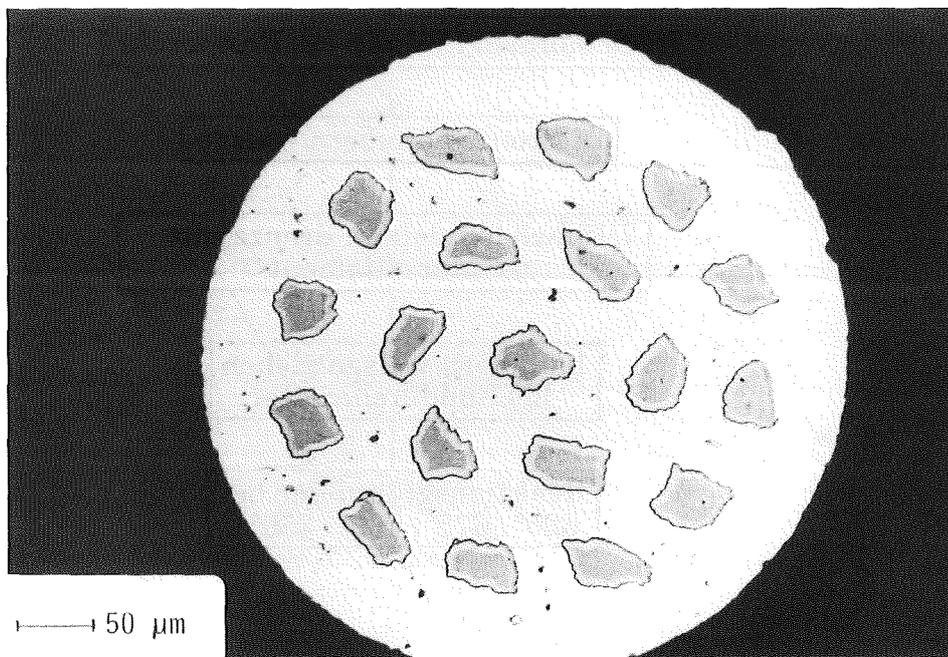


Fig. 11: Querschliff der Probe G1 (0,4 mm Ø) mit 19 Kompositkernen (3,5 wt % Ta) nach der Reaktion bei 700° C / 64 h.

Der Querschnitt eines 19-Filamentleiters mit 3,5 wt % Ta zeigt Fig. 11, das Bronze zu Niob-Verhältnis betrug hier 4,85:1. Ein Verzeichnis der Proben und der verwendeten Pulvermischungen befindet sich im Anhang. Um die 2. Bündelung zu umgehen, wurden 20 mm \varnothing Bronzebolzen (Cu-13,5 wt % Sn) mit 19 Löchern von 2 mm \varnothing in hexagonaler Anordnung versehen, in die anschließend die Nb-X Kompositstäbe gesteckt wurden (H-Serie). Danach wurden diese Bolzen mit den üblichen Zwischenglühungen zu Drähten von 1 mm, 0,7 mm und 0,4 mm Durchmesser gezogen. Eine Prinzipskizze der Probenherstellung zeigt Fig. 12.

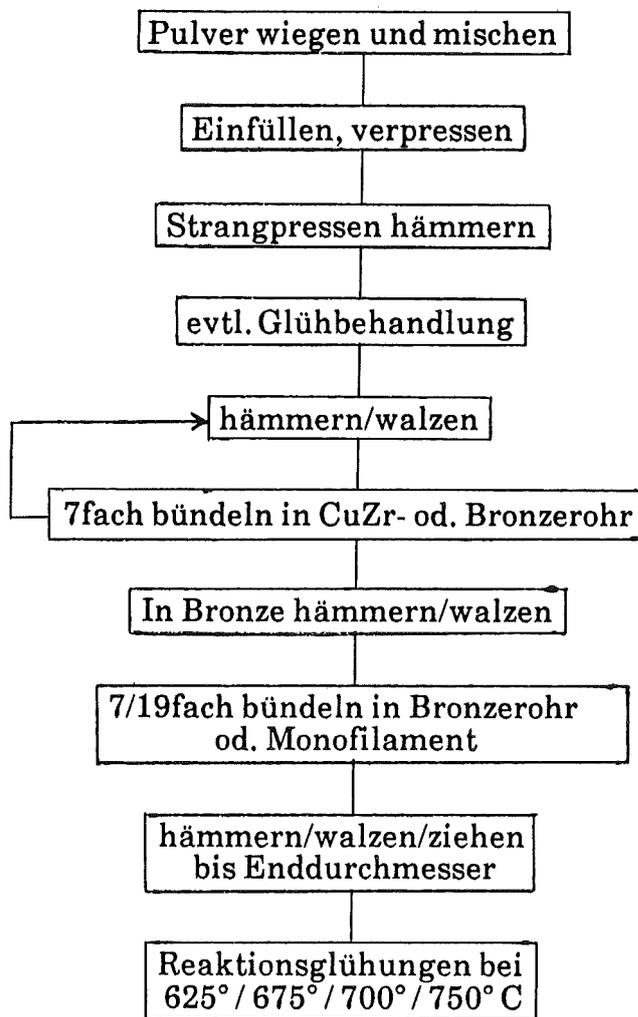


Fig. 12: Prinzipskizze der Probenherstellung.

3.5.2 Diffusionsreaktion

Im Anschluß an die Drahtherstellung wurden die Proben einer Reaktionsglühung unterzogen. Dabei wandert das Zinn der Cu-Sn Bronze zu den Nb-Filamenten und durch Festkörperdiffusionsreaktion bildet sich Nb₃Sn. Diese Glühungen wurden in einem Rohrofen durchgeführt und die Proben befanden sich dabei in einem evakuierten Quarzrohr mit $p < 10^{-5}$ mbar. Die Glühbedingungen waren 625° C/120 h, 675° C/120 h, 700° C/64 h und 750° C/64 h.

3.6 Reaktionsschichten

Zur Untersuchung der gebildeten Nb₃Sn-Schicht wurden mikrographische Aufnahmen der Leiter hergestellt. Um dabei die verschiedenen Bereiche von unreaktiertem Kompositkern, Nb₃Sn-Schicht und Cu-Sn-Matrix deutlich zu trennen, ist ein Anätzen der Oberfläche nötig. Dies geschah mit einer Mischung aus 40 ml Salpetersäure, 10 ml Flußsäure und 40 ml Wasser. Fig. 10 zeigt den Querschliff eines ungeätzten Einkernleiters mit 15 wt % Nickel nach einer Reaktion von 750° C/64 h. In Fig. 13 ist der Aufbau eines 19-Filamentleiters mit Nb/Ta Kompositkernen nach einer Reaktionsglühung von 700° C/64 h dargestellt. Die Genauigkeit der auf diese Weise bestimmten Reaktionsflächen betrug in Übereinstimmung mit Arbeiten von Drost und Dew-Hughes ungefähr 15 % /Dro 87, Dew 77/.

Als Diffusionsweg für das Zinn in die Nb- bzw. Nb₃Sn-Schicht existieren zwei Möglichkeiten, entweder Volumendiffusion durch die sich bildende Schicht oder Korngrenzendiffusion. Untersuchungen über diesen Prozeß zeigen, daß beide Arten gleichzeitig auftreten und es Abweichungen des Zeitexponenten von 0,5 für Volumendiffusion sowohl nach oben als auch nach unten gibt /Sue 81, Sch 78, Dew 78/.

Die A15-Schichtdicken der pulvermetallurgisch hergestellten Nb₃Sn-Leiter ohne Zusätze waren mit denen der gleichzeitig produzierten Proben aus Nb-Stäben nahezu identisch, die Zinndiffusion wird durch den Kompositkern also nicht beeinflusst. Festgestellt wurde allerdings eine Schichtdickenänderung durch die Zusatzstoffe. Mit ansteigendem Ta-Anteil wird die Nb₃Sn-Schicht dünner. Dieser

Effekt ist leicht verständlich, da Tantal die Sn-Diffusion behindert. Dies wird durch den linearen Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Ta-Gehalt, wie er in Fig. 14 dargestellt ist, aufgezeigt.

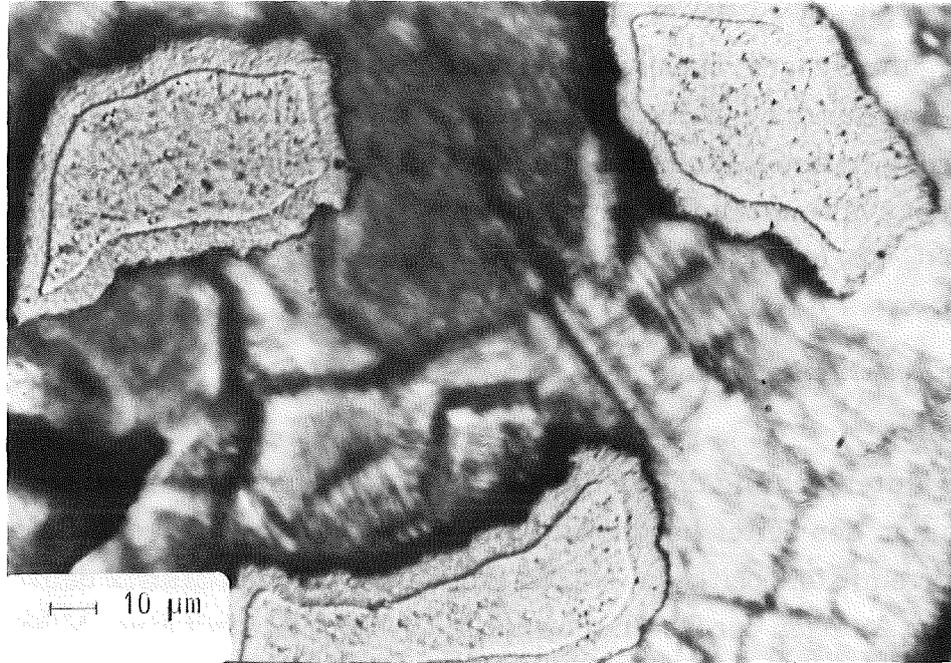


Fig. 13: Angeätzter Querschliff der Probe G8 (700° C / 64 h), zum Bestimmen der Reaktionsschichtdicke.

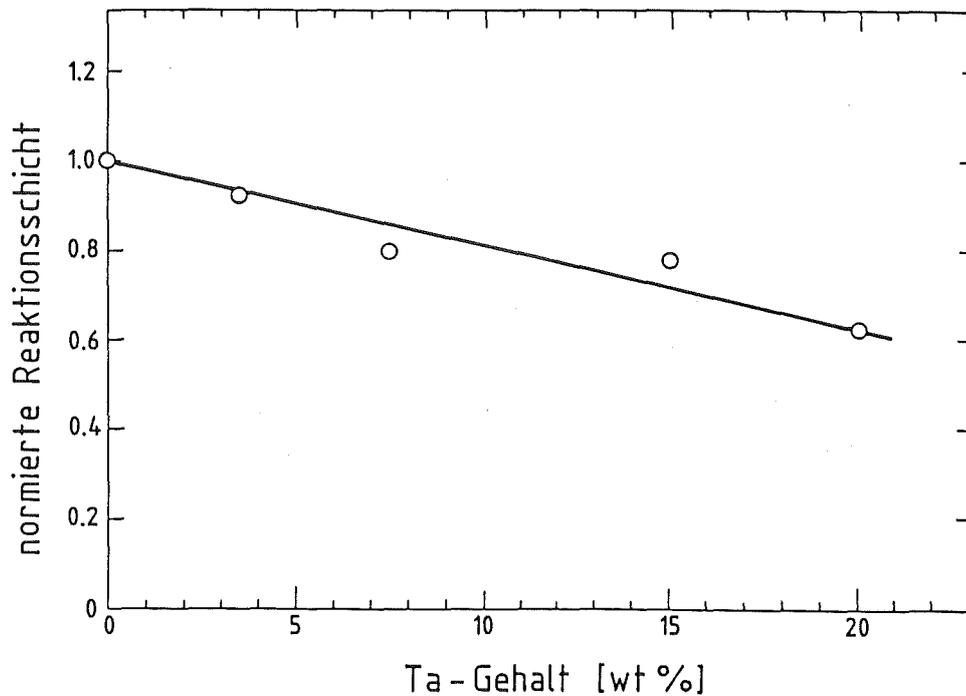


Fig. 14: Abhängigkeit der A15-Reaktionsschichtdicke vom Anteil des Tantalzusatzes, normiert auf die Proben ohne Zusatz.

4. Experimentelle Methoden

4.1 *Optische Mikrographie*

Um das Verformungsverhalten der Kompositkerne und um die A15-Reaktionsschicht der Endleiter zu ermitteln, wurden mikrographische Untersuchungen der Leiter durchgeführt. Dazu wurden die zu untersuchenden Probenstücke in Kunststoff (meist Araldit) eingegossen, mechanisch geschliffen und bis zu einer Körnung von 1 μm poliert. Auf diese Art und Weise wurden Längs- und Querschliffe der Proben hergestellt, die sich einfach handhaben lassen und auch ein Anätzen zuließen. Entsprechend wurden auch die Ausgangspulver behandelt, die entweder in einer dünnen Schicht auf dem Boden oder mit dem Kunststoff vermischt eingebettet wurden. Die Präparation der Längsschliffe gestaltete sich, besonders wenn die Verformungsraten noch klein waren, schwierig, weil die einzelnen Einschlüsse aus der Niobmatrix herausbrachen, sobald sie über die Hälfte angeschliffen waren. Dadurch wurden die Proben immer wieder zerkratzt. Die anschließende Untersuchung geschah mit dem Lichtmikroskop Axiomat der Fa. Zeiss in Auflichtbetrachtung. Da sich die Reaktionsschicht an den polierten Proben nicht immer so deutlich abzeichnet wie in Fig. 11, wurden zur A15-Flächenbestimmung die Oberflächen mit einer speziellen Nb_3Sn -Ätzlösung behandelt (10 ml HF, 70%ig; 40 ml HNO_3 , 40%ig und 40 ml H_2O).

4.2 *Messung der Mikrohärte*

An den polierten Proben wurde auch die Vickersmikrohärte gemessen. Dabei wird eine regelmäßige, vierseitige Diamantpyramide in die Probe gedrückt. Aus der Länge der Diagonalen des entstandenen Eindrucks erhält man unter Berücksichtigung des Auflagegewichts die Vickershärte. Bedingt durch die geringen Probenabmessungen müssen die Auflagemassen allerdings klein gewählt werden. Der Einfluß des Auflagegewichts auf den Meßwert an einer Niob-Vollmaterialprobe zeigt Fig. 15, aus der man den deutlichen Anstieg des Meßwertes für Auflagegemasse kleiner 100 g erkennt. Um die Fehler möglichst klein zu halten, wurden die Kompositproben mit 300 g Auflagemasse gemessen und die Ausgangspulver mit 100 g, sofern die Eindruckgröße dies zuließ.

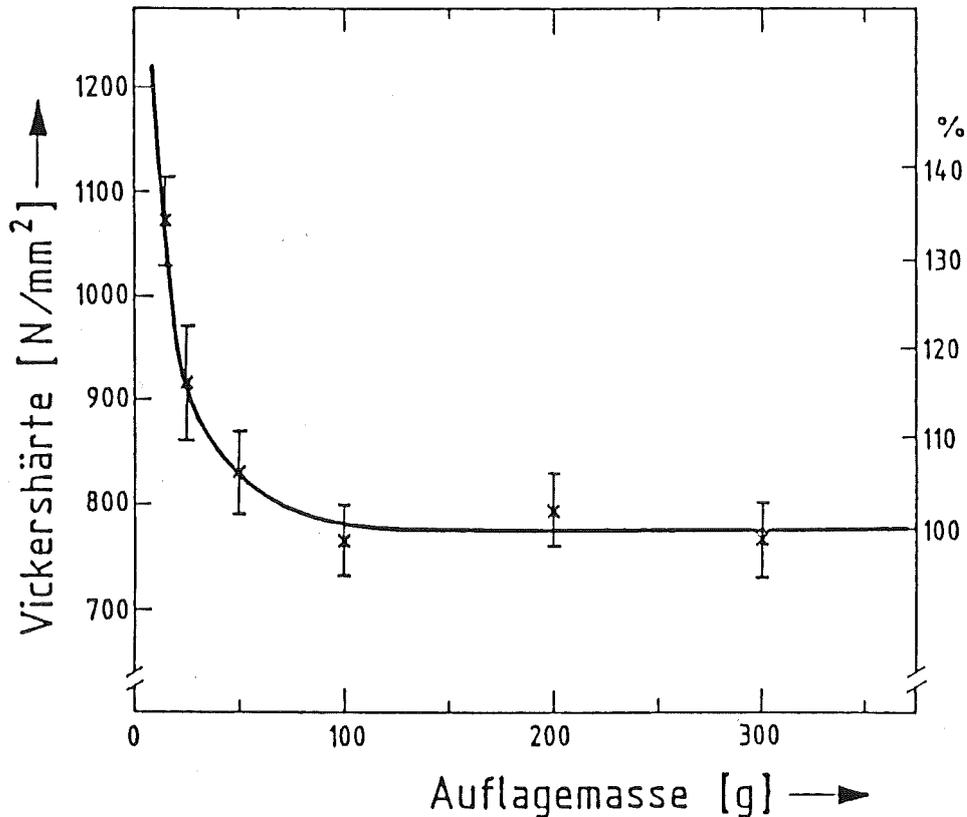


Fig. 15: Einfluß der Auflagemasse auf den Meßwert der Vickershärte einer Nb-Vollmaterialprobe.

4.3 Bestimmung der Pulvergröße

Die Bestimmung der Größenverteilung der Körner in den verwendeten Pulvern wurde mit dem Pulvermeßgerät Cilas 715 durchgeführt, das nach dem Prinzip der Fraunhoferschen Beugung arbeitet. Dazu werden die Pulver in Wasser aufgeschlämmt und durch eine Küvette gepumpt, die mit Laserlicht durchstrahlt wird. Kleine Teilchen, wie Pulver, ergeben hinter der Küvette ein Beugungsbild, das anhand der Theorie in eine Volumenverteilung der einzelnen Partikel umgerechnet wird. Dieses Meßprinzip gilt exakt nur für kugelförmige Pulver, splittrige Körner, wie sie hier größtenteils verwendet wurden, führen zu einer Verbreiterung der Verteilung.

Das verwendete Gerät gibt die gemessenen Volumenanteile in 16 Klassen für den Bereich zwischen 1 - 192 μm an. Pulverteilchen, die allerdings über ca. 128 μm groß sind, werden nicht exakt erfaßt. In diesem Bereich sollten sich darum kaum

noch Teilchen befinden, damit sichergestellt ist, daß der Meßbereich nicht überschritten wird. Fig. 16 zeigt die Dichteverteilung des Niobpulvers Nb (45-75 μm).

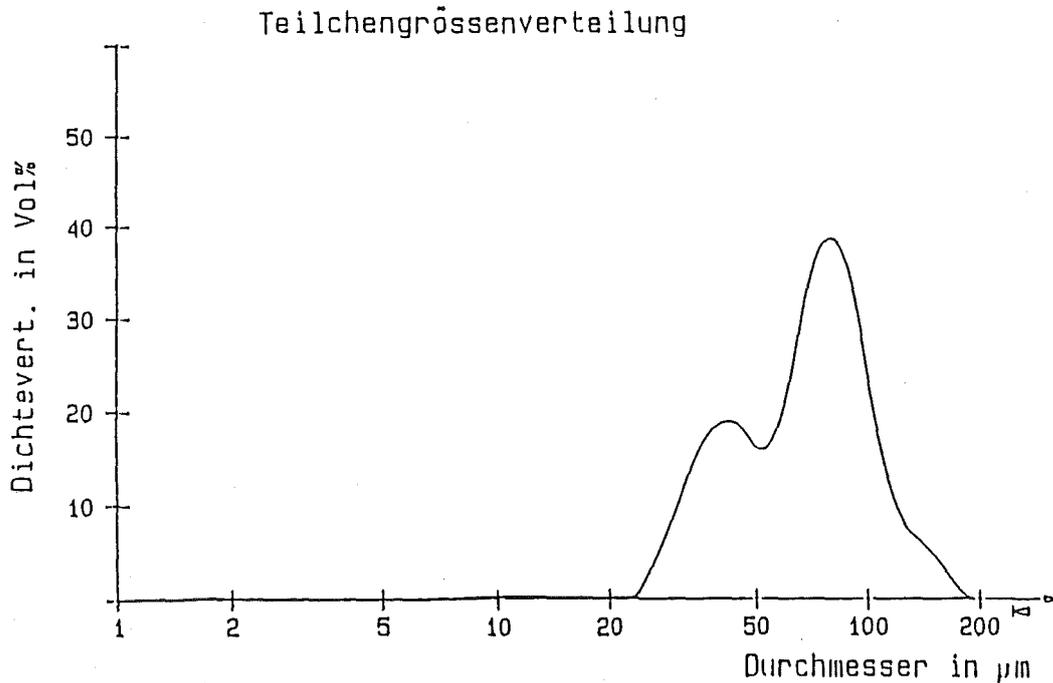


Fig. 16: Teilchengrößenverteilung des Pulvers Nb3 (45-75 μm).

4.4 Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop

Die Beobachtungen sehr kleiner Einschlüsse in der Niobmatrix und die Korngrößenanalyse der A15-Schichten wurden an einem Rasterelektronenmikroskop 501 der Fa. Philips durchgeführt. Dazu wurden Längs- und Querschliffe ohne Kunststoffträger hergestellt. Zur Untersuchung der Kornstruktur wurden Bruchflächen der Filamente betrachtet. Dazu wurde die Bronzematrix der Leiter abgeätzt und die freiliegenden Filamente bei Flüssigstickstofftemperatur gebrochen, da andernfalls die unreaktierten Kerne nicht durchtrennt werden können. Zur guten elektrischen Kontaktierung wurden die Proben anschließend mit Leitsilber auf einem Aluminiumhalter befestigt. Die beste räumliche Auflösung wurde mit einem Elektronenstrahl von 20 nm Durchmesser und 25 kV Spannung erzielt. Zur Bestimmung der Korngrößen wurde die Line-intercept-Methode herangezogen. Da durch die Rasterelektronenmikroskopie die Einschlüsse beim Enddurchmesser der Leiter nicht sichtbar gemacht werden konnten, wurden Überlegungen angestellt, ob die Proben transmissionselektronenmikroskopisch untersucht werden können. Die TEM-Präparation ist aber nach den Erfahrungen von Schelb langwieriger /Sch 78/ und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

4.5 T_c -Messung

Die kritischen Temperaturen wurden auf induktivem Weg bestimmt. Dazu wurden die Proben in einem GfK-Röhrchen in konzentrisch gewickelte Erreger- und Pick-up-Spulen plaziert. Das Meßsignal wurde durch Lock-in-Technik verstärkt, dabei betrug die Frequenz 1 kHz. Als kritische Temperatur T_c wurde 50 % des Übergangs definiert, die Werte T_c (onset) und T_c (downset) bei 95 % bzw. 5 %. Die jeweilige Proben temperatur wurde durch einen geeichten Germaniumwiderstand bestimmt, seine Genauigkeit beträgt 0,05 K.

4.6 Messung der kritischen Ströme

Die Stromtragfähigkeitsmessungen wurden für den Feldbereich bis 13,5 Tesla in einem supraleitenden Spalt-Magnet der Fa. IGC durchgeführt. Sein Aufbau besteht aus 24 Doppelpancakes aus Nb_3Sn -Bandleitermaterial mit einer 70 mm Bohrung. Bei den Messungen wurde ein Spalt von 10 mm verwendet. Die Messungen bis 20 T wurden im Hochfeld-Magnetlabor des Max-Planck-Instituts in Grenoble an einem normalleitenden Bitter-Magnet durchgeführt. Die Messungen wurden beide Male nach der 4-Punkt-Methode ausgeführt, dabei wurden gerade Probenstücke verwendet, die bei den Niederfeldmessungen 70 mm und bei den Hochfeldmessungen 26 mm lang waren. Das Magnetfeld war stets senkrecht zum Strom orientiert. Das Kriterium für den kritischen Strom I_c war bei den Messungen bis 13,5 T ein Spannungsabfall von $0,5 \mu V/cm$ (Länge des Spannungsabgriffs 20 mm) bzw. $2 \mu V/cm$ für die Messungen bis 20 T (5 mm Meßstrecke). Zum Ausgleich der unterschiedlichen Kriterien wurden die Hochfeldmessungen anhand der 10 und 12 Teslawerte an $0,5 \mu V/cm$ angefüttet.

Die Bestimmung des Magnetfeldes geschah mittels des Magnetowiderstandes einer eingebauten Kupferwicklung, die anhand einer Kernresonanzprobe vom Hersteller geeicht wurde. Die Homogenität des Feldes innerhalb der Bohrung ist besser als 1 %. Der supraleitende Magnet und die Proben befanden sich im Heliumbad (4,2 K). Zur Bestimmung der Stromdichtetrugfähigkeit in der Nb_3Sn -Schicht wurden die Stromwerte durch die mikrographisch bestimmten A15-Flächen dividiert. Es wurde dabei immer die volle Fläche inkl. der normalleitenden Einschlüsse verwendet (z.B. 15 wt % Ni-Zusatz entspricht ungefähr 14,4 % der Querschnittsfläche).

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Verformungsverhalten der Kompositkerne

Im Gegensatz zu den üblichen pulvermetallurgischen Prozessen werden bei der hier angewendeten Drahtherstellung die Pulverteilchen extrem stark verformt ($R_a \geq 10^6$). Bei dem bekannten Nb₃Sn-Herstellverfahren aus Pulvermischungen von ca. 70 wt % Cu und 30 wt % Nb werden nur Verformungsraten $R_a \leq 10^4$ erreicht: aus einem Nb-Korn wird ein Filament, das eingebettet ist in einer duktilen Kupfermatrix /Flü 79, Kol 84, Sch 85, Mro 81/. Hier wird im Gegensatz dazu das Verformungsverhalten einer Niobmatrix mit Einschlüssen aus den Zusatzstoffen untersucht: ein Filament ist hier nun selbst ein Komposit.

In der Arbeit von Kolb-Teliéps /Kol 84/ wurden in den Nb-Filamenten des Cu-Nb-Verbundes auch nach starker Verformung noch sehr hohe Versetzungsdichten von $10^{11}/\text{cm}^2$ beobachtet. Dadurch wird die Verformung von Niob bis zu sehr hohen Querschnittsflächenreduktionen möglich. Die sich bildende Zellenstruktur behindert nur bei kubisch flächenzentrierten (fcc) Metallen die Kaltumformung, nicht aber bei kubisch raumzentrierten (bcc) wie Nb, Ta, V und Fe.

5.1.1 Einfluß des Verformungsgrades

Für die Kompositkerne zeigt der Verlauf der Vickersmikrohärte für zunehmende Kaltverformung einen starken Anstieg bei kleinen Werten der Flächenreduktion. Für $R_a = 20$ verdoppelt sich die Härte des Pulvers Nb2 nahezu und steigt von 850 N/mm^2 des unverformten Partikels auf 1600 N/mm^2 . Bei weiterer Verformung ist der Anstieg geringer und erreicht bei $R_a = 4200$ den Wert $H_v = 200 \text{ N/mm}^2$. In Fig. 17 ist dies dargestellt, zu beachten ist dabei die logarithmische Auftragung der Flächenreduktion.

Das als Referenz simultan verarbeitete Niobvollmaterial hatte bedeutend niedrigere Härtewerte und erreichte bereits bei $R_a = 5$ eine Sättigung von $H_v \approx 1400 \text{ N/mm}^2$. Für Ta- und Ni-Pulver wurde ein entsprechendes Verhalten beobachtet, allerdings mit einem stärkeren Anstieg der Mikrohärte von 1300 N/mm^2 für das Ausgangspulver auf $H_v = 2940 \text{ N/mm}^2$ bei $R_a = 140$ für das Pulver Ta 3 (siehe Fig. 17). Die entsprechenden Werte des Pulvers Ni 1 betragen $H_v = 1335 \text{ N/mm}^2$ ($R_a = 5$) und $H_v = 2315 \text{ N/mm}^2$ nach $R_a = 140$. Die Mikrohärte des Komposits folgte der Mischungsregel und erreichte z.B. für die Probe G 3 mit einem Zusatz von 15 wt % Ta den Wert $H_v = 2330 \text{ N/mm}^2$ nach $R_a = 4200$ (siehe Fig. 17).

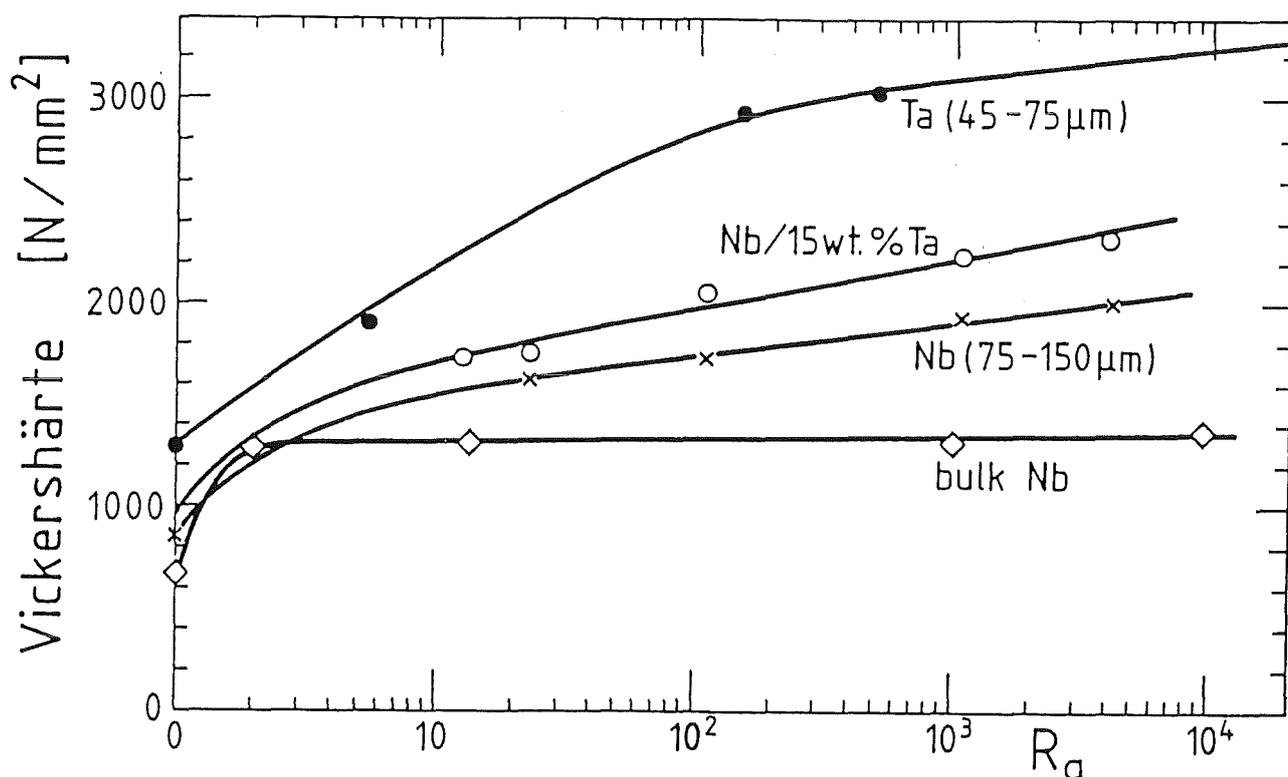


Fig. 17: Verlauf der Vickershärte bei Kaltverformung für Kompositkerne aus Nb, Ta und Nb/15 wt % Ta im Vergleich zu Nb-Vollmaterial.

5.1.2 Einfluß der Sauerstoffverunreinigungen

Der Grund für die stärkere Zunahme der Vickershärte bei Verformung der Pulver im Vergleich zum Vollmaterial liegt einerseits an der höheren Menge des interstitiell gelösten Sauerstoffs/Geb 63, DeS 64, Fro 76, Flü 79/ und andererseits an den Nioboxidschichten an der Oberfläche der Pulverpartikel. Um den Einfluß der Verunreinigungen auf den Verlauf der Vickershärte mit zunehmender Kaltverformung zu bestimmen, wurde eine Serie aus verschiedenen Siebfraktionen eines Nb-Pulverherstellprozesses untersucht. Dazu wurden Kompositkerne aus den Pulvern Nb2-Nb7 kaltverformt. Wie in Tabelle 1 im Anhang aufgeführt, unterschieden sie sich vor allem durch den Gehalt an Sauerstoff, bedingt durch die relativ größere Oberfläche für die feineren Pulver. Festgestellt wurde eine lineare Abhängigkeit der Vickersmikrohärte vom Sauerstoffgehalt. Dieser Zusammenhang ist in Fig. 18 dargestellt. Als Folge davon ließen sich die Proben mit 950 ppm O (Nb 6) und 1120 ppm O (Nb 7) nicht bis $R_a = 17880$ verformen.

Sollen die Pulver zur Herstellung von Nb₃Sn-Leitern verwendet werden, muß die Verarbeitung im Verbund mit einer Bronzematrix berücksichtigt werden. Deren Härte schwankt im Bereich von $H_v = 800 \text{ N/mm}^2$ nach einer Erholungsglühung und $H_v = 2400 \text{ N/mm}^2$. Für eine sichere Verarbeitung sollten diese Werte durch die Kompositkerne nur gering überschritten werden.

Zur weiteren Charakterisierung der Ausgangspulver wurden Messungen der kritischen Temperatur durchgeführt. Dabei wurde T_c bei 50 % des induktiv gemessenen Übergangs definiert. Für alle Nb-Pulver wurde ein nahezu konstanter Wert von $T_c = 9,13 \text{ K}$ ermittelt, der nur leicht unter dem Wert von $T_c = 9,26 \text{ K}$ für Nb-Vollmaterial liegt. Im Gegensatz zur Sprungtemperatur wurde aber für die Übergangsbreite ΔT_c eine deutliche Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt beobachtet. Speziell die Differenz T_c (midpoint) - T_c (downset) variiert von 0,14 K für 200 ppm Sauerstoff bis 0,5 K für 1120 ppm O. Die Differenz T_c (onset) - T_c (midpoint) war für alle Proben nahezu konstant und um etwa eine Größenordnung kleiner, $\sim 0,04 \text{ K}$. Die Werte von T_c (onset) und T_c (downset) entsprechen 95 % bzw. 5 % des Übergangs. Der Einfluß der interstitiellen Sauerstoffverunreinigungen der Pulver auf die Sprungtemperatur kann somit nicht aus T_c (midpoint) ermittelt werden, sondern es muß der Verlauf der ganzen Übergangskurve betrachtet werden /DeS 64, Gau 86/.

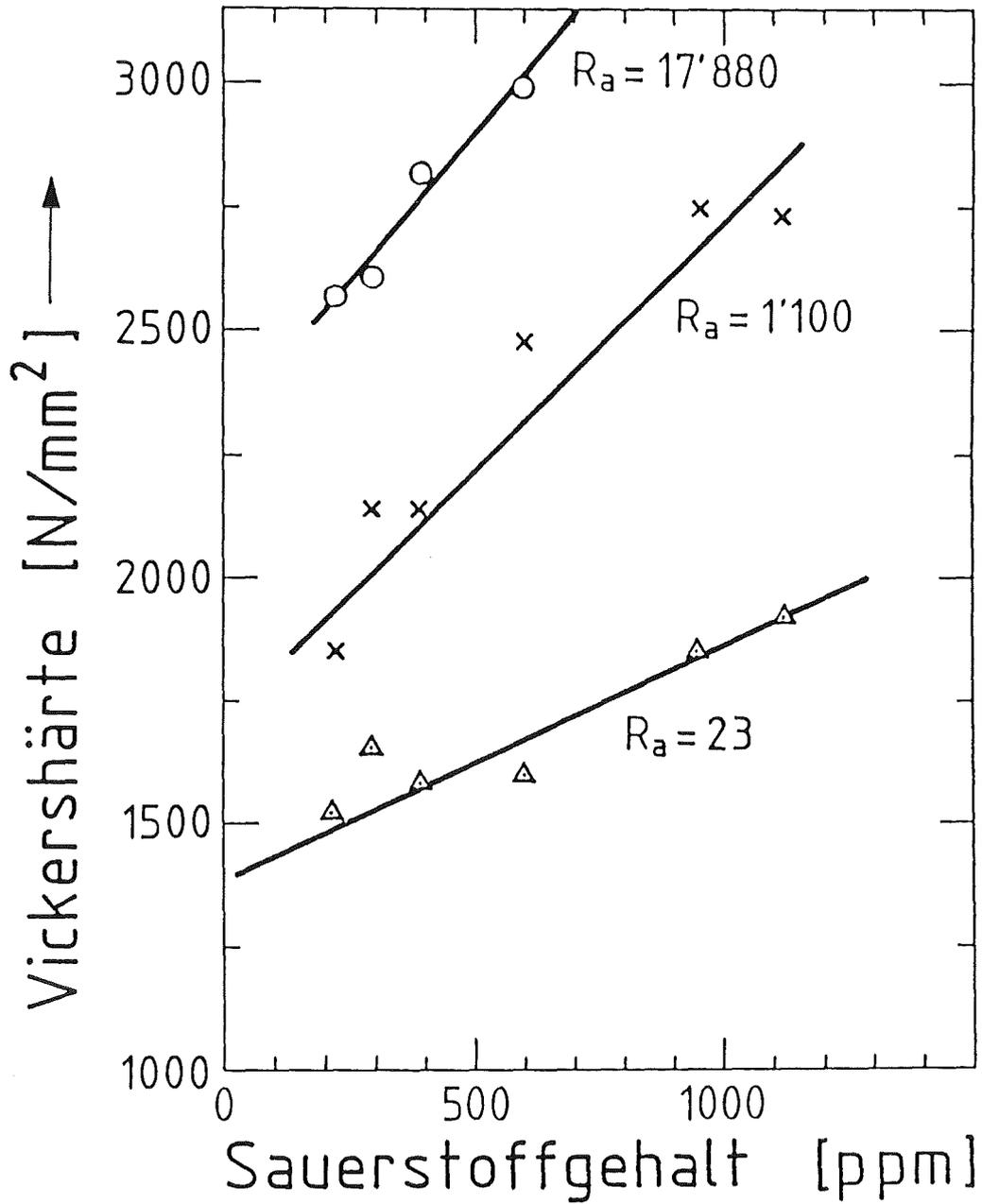


Fig. 18: Abhängigkeit der Vickersmikrohärte vom Sauerstoffgehalt der Pulver Nb 2 - Nb 7 nach drei verschiedenen Querschnittsflächenreduktionen R_a .

Bisher wurde der Härteverlauf der Kompositkerne bei Kaltverformung betrachtet. Nach einer Querschnittsflächenreduktion von ungefähr $R_a = 6000$ wurden die Kerne in die Bronzematrix gesteckt, die nach jeweils ca. 50 % Reduktion wegen ihrer starken Kaltverfestigung eine Erholungsglühung von ca. 500°C und 1 Stunde Dauer benötigt. Während dieser Wärmebehandlung löst sich der zwischen den Pulverpartikeln eingeschlossene Sauerstoff und zusätzlich diffundieren die interstitiellen Verunreinigungen von den äußeren Bereichen der Pulver in den Kern. Aus diesen Gründen wurde nach der ersten Glühbehandlung ein sprunghafter Anstieg der Vickersmikrohärte beobachtet. In Fig. 19 ist der weitere Härteverlauf für die Proben G 0 und G 3 aufgezeigt (siehe auch Fig. 17). Unabhängig vom Tantalzusatz stieg die Härte auf $H_v = 3100 \text{ N/mm}^2$ und erreichte danach einen Sättigungswert von ungefähr $H_v = 3250 \text{ N/mm}^2$. Gleichzeitig wuchs auch die Breite des supraleitenden Übergangs ΔT_c der Probe G 0 (100 % Nb₂, 290 ppm O) von 0,07 K auf 0,44 K. Diese Übergangsbreite entspricht der des Pulvers Nb 5 mit 500 ppm Sauerstoff, das für diesen Umformgrad auch gerade diesen Härtewert annimmt. Für diese Proben sind am Ende des Herstellungsprozesses mehrere der 19 Filamente gebrochen.

5.1.3 Reinigungsverfahren

Zum Abbau der durch Sauerstoff induzierten Härten wurden zwei Wege beschritten:

- a) die Kompositkerne wurden einer chemischen Wärmebehandlung unterzogen und
- b) den Pulvermischungen wurde Aluminium zugegeben.

Bei der Wärmebehandlung nach einer Reduktion von $R_a = 1056$ wurden die Proben für ca. 6 Stunden bei ca. 900°C einer reaktiven Atmosphäre ausgesetzt, die vor allem den zwischen den Pulverpartikeln eingeschlossenen Sauerstoff aus den Kompositkernen entfernt. Wie in Fig. 19 aufgezeigt, brachte dies sofort eine bedeutende Senkung der Härte und der Sprung während der ersten Bronzeglühung fiel niedriger aus. Die Probe G 0 (100 % Nb₂) erreichte nun eine Sättigung bei $H_v = 2400 \text{ N/mm}^2$ und die Probe G 3 (85 wt % Nb₂/15 wt % Ta₃) bei $H_v = 2600 \text{ N/mm}^2$. Diese Werte liegen noch im Bereich der Härte der Bronzematrix und so ließ sich dieser Verbund gut verarbeiten.

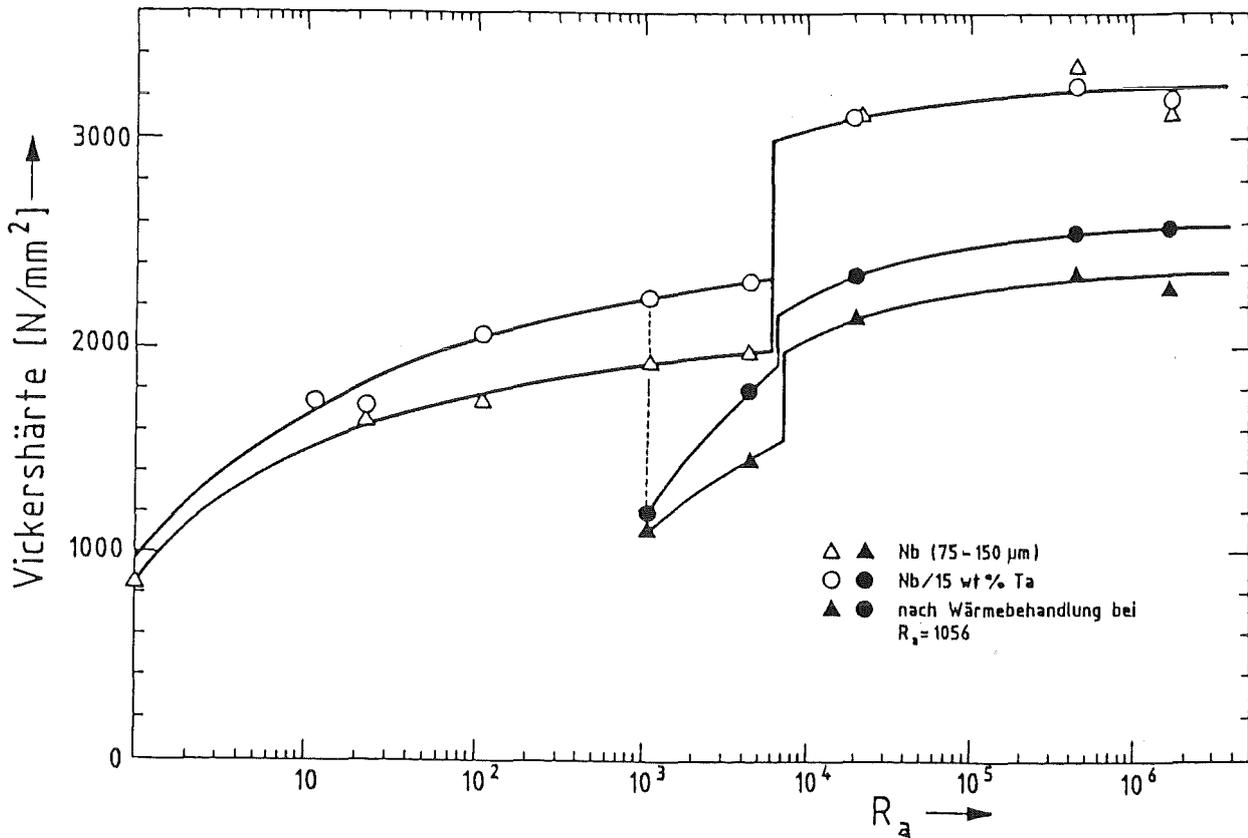


Fig. 19: Weiterer Verlauf der Vickershärte der Kompositkerne ab den Bronze-glühungen ($R_a \geq 6000$) und Einfluß der chem. Wärmebehandlung bei $R_a = 1056$.

Zur sicheren Verarbeitung im Cu-Nb-Herstellverfahren schlug Bormann vor, den Pulvermischungen Elemente mit einer höheren Bindungsenthalpie für Sauerstoff als Niob zuzusetzen /Bor 79, Bor 79b). Dabei stellte sich Aluminium als das geeignetste Material heraus /Mro 81, Sch 85/. Aus diesem Grund wurde den Proben D 5 - D 7, G 5 - G 7 und H 6, H 7, H 9, H 12 jeweils 1 - 2 wt % Aluminiumpulver zugefügt. Diese wurden dann nach einer anfänglichen Kaltverformung einer Glühung von 900°C für 4 Stunden unterzogen. Wie in Fig. 20 aufgezeigt, brachte auch dies eine bedeutende Erweichung des Komposits. Nach weiterer Kaltverformung wurde dann eine zweite Glühung bei 750°C für 1/2 h durchgeführt, die ebenfalls eine Senkung der Vickershärte bewirkte. Aus diesem Grund wurden die späteren Bronzeerholungsglühungen der Proben der D-Serie bei 750°C für 1/2 h durchgeführt. Die Zusatzmenge Aluminium muß dabei in ausreichendem Überschuß vorhanden sein. Für die Mischungen 70 wt % Cu/30 wt % Nb sind zur Reinigung rechnerisch 0,3 wt % Al nötig /Mro 81/. Bei den hier ver-

wendeten Mischungen stellte sich 1 wt % Al als die Mindestmenge heraus, da sich das feine Aluminiumpulver ($14 \mu\text{m} \varnothing$) leicht in den Lücken zwischen den großen Nb-Partikeln (ca. $120 \mu\text{m} \varnothing$) ansammelt und keine homogene Verteilung erzielt wird. Aus diesem Grunde konnten die Proben G 6 und G 7 nach der 900°C -Glühung nicht weiter verarbeitet werden, weil nur eine Verhärtung wie bei einer normalen Bronzeglühung erzielt wurde. Zu beachten ist, daß dieses Verfahren hier ohne Kupfermatrix, wie von Bormann beschrieben, durchgeführt wurde, sondern direkt mit Nb/Ta- und Nb/Ni-Kernen, also ohne die Möglichkeit, Aluminium in Kupfer zu lösen /Ber 79/.

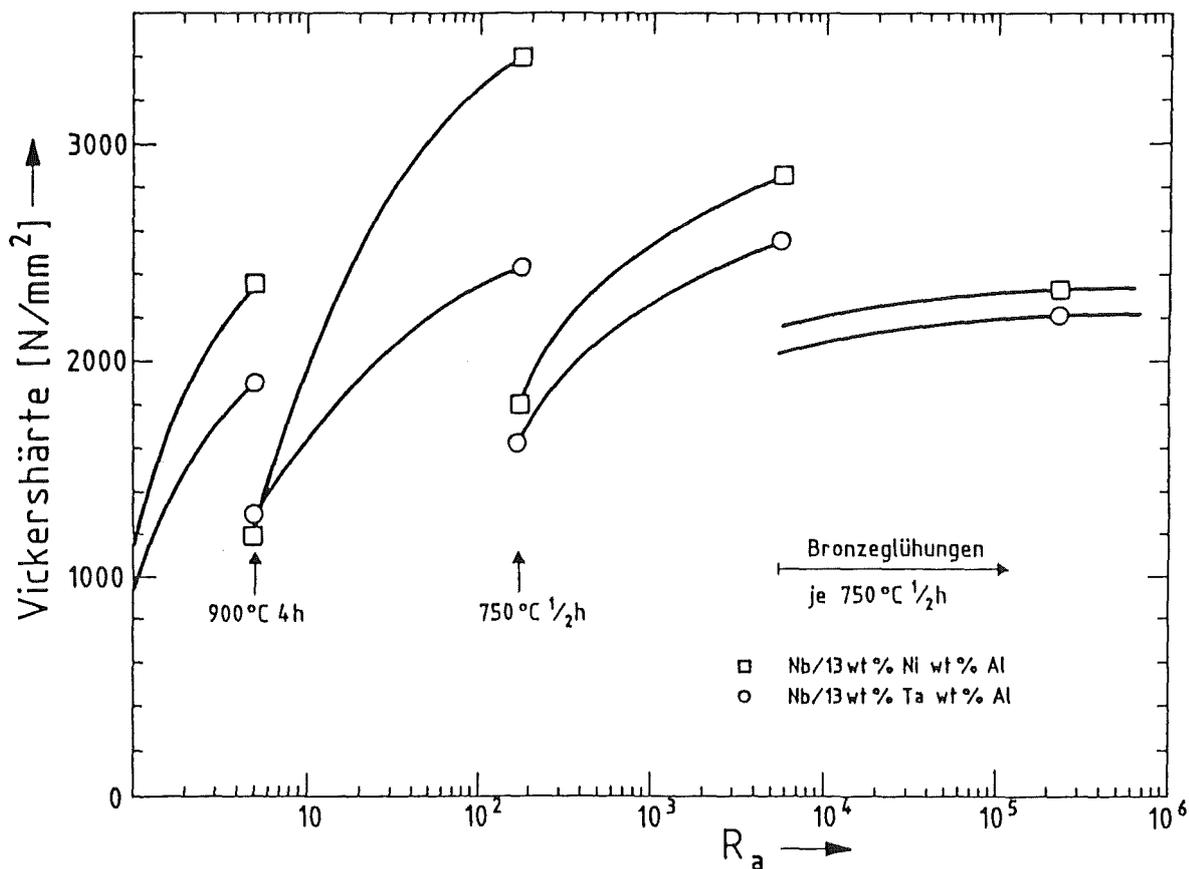


Fig. 20: Härteverlauf der Proben D 5 und D 6 mit Aluminiumzusatz, der deutlich den Einfluß der Reinigungsglühungen aufzeigt.

5.1.4 Verformungsverhalten der unterschiedlichen Zusatzmaterialien

Bis zu den gewünschten Verformungsraten $R_a \geq 10^6$ konnten nur Mischungen aus Nb mit Ta und Ni verformt werden, einige Proben mit Ti- und NbTi-Zusatz erreichten Werte von $R_a = 2 \cdot 10^5$. Ausschlaggebend war dabei hauptsächlich der Sauerstoffgehalt der Pulver, auf den bei vielen Pulverherstellprozessen nicht so großen Wert gelegt wird, da die Komposite bei den üblichen Verfahren kaum einer Verformung unterzogen werden, sondern nur verpreßt und gesintert werden. Die Zusatzpartikel werden dann in der duktilen Nb-Matrix kaum verformt und das Filament reißt bei einem bestimmten Durchmesser an diesen harten Einschlüssen. Fig. 8 in Kapitel 3 zeigt die unverformten Ti-Einschlüsse der Probe F 6 nach einem Umformgrad $R_a = 35$. Wie im Zusammenhang mit dem Aluminiumzusatz schon erwähnt, besteht für feine Zusatzpulver noch die Gefahr, daß sie sich in den Lücken zwischen den relativ groben Nb-Pulvern ansammeln und keine homogene Verteilung erreicht wird. Außerdem haben kleine Pulver einen hohen Sauerstoffanteil, der sie hart und spröde macht und ein Kaltverschweißen behindert. An derartigen Ansammlungen brechen dann die Filamente.

Im Gegensatz dazu ließen sich die Tantaleinschlüsse gut verformen (ca. 300 ppm O). Fig. 21 zeigt einen Querschliff der Probe G2 bei 2 mm \varnothing ($R_a = 750$), in dem die Ta-Einschlüsse (weiß) in der Nb-Matrix (dunkel) sichtbar sind /Gau 87/. Man erkennt, daß sie keine runde, sondern eher Bändchenform aufweisen, dies ist durch die $\langle 110 \rangle$ Textur während der Kaltverformung von bcc-Metallen bedingt /Kol 84/ und wurde bei den Ni-Zusätzen (fcc) auch nicht beobachtet. Der Durchmesser und die Verlängerung der Einschlüsse wurde bis zu einer Breite von ca. 150 nm ($R_a = 4 \cdot 10^4$) anhand von Längsschliffen beobachtet, wie dies Fig. 22 für die Probe G 5 zeigt. Ausgehend von diesem Zwischenwert läßt sich ein Enddurchmesser von ca. 30 nm berechnen (bzw. 10 nm für die Probe G 8 mit dem feinen Ta-Pulver), vorausgesetzt, das Verformungsverhalten ändert sich bei der weiteren Bearbeitung nicht.

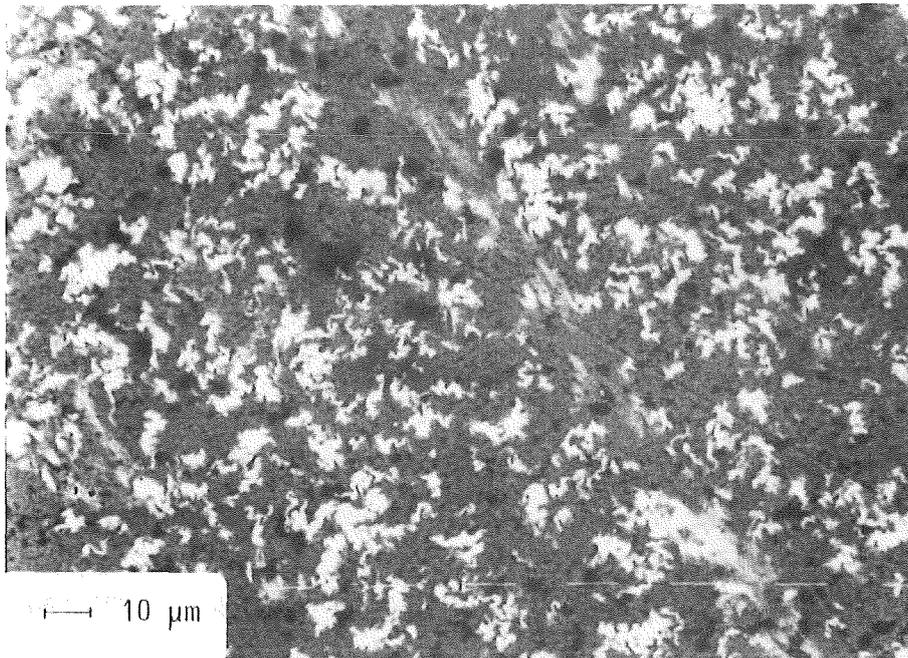


Fig. 21: Verteilung der Ta-Einschlüsse (weiß) in der Nb-Matrix (dunkel) bei einem Querschliff der Probe G 2 nach $R_a = 750$. Die Marker entsprechen $10 \mu\text{m}$.

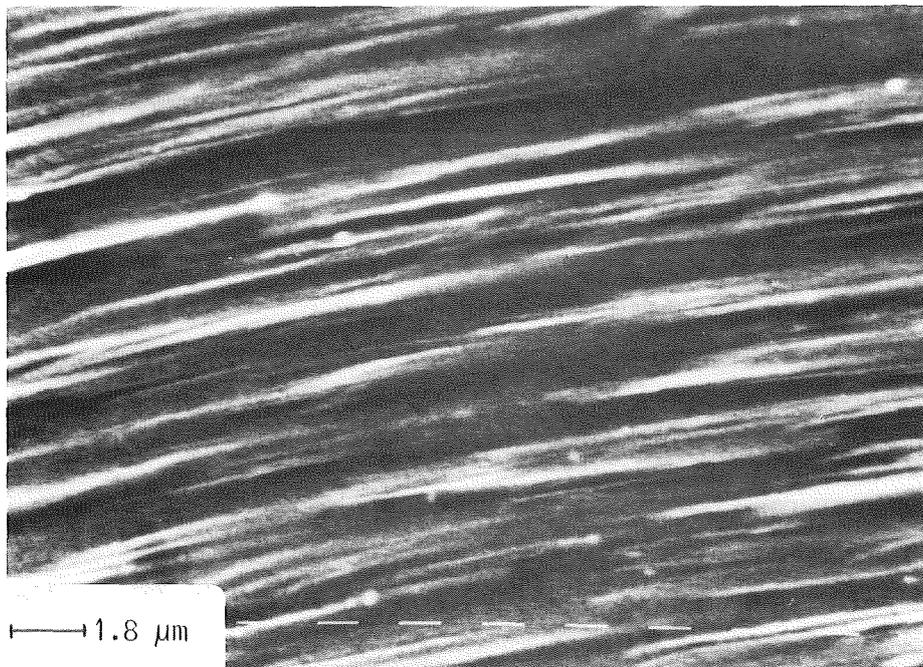


Fig. 22: Längsschliff der Probe G 5 nach $R_a = 4 \cdot 10^4$ mit deutlich erkennbaren Ta-Einschlüssen. Die Marker entsprechen hier $0,9 \mu\text{m}$.

5.2 Legierungsverhalten

Um die flußverankernden Einschlüsse (s. Fig. 22) am Ende des Herstellprozesses zu erhalten, muß sichergestellt werden, daß sie sich während der Reaktionsglühung nicht als $(\text{Nb}_{1-x}\text{X}_x)_3\text{Sn}$ in der A15-Phase lösen. Auch darf ihre Gegenwart die Bildung der A15-Phase nicht behindern. Dieses Verhalten wird im folgenden anhand von Messungen der kritischen Ströme überprüft.

5.2.1 Variation der Glühbedingungen

In Fig. 23 ist die kritische Stromdichte J_c in der Nb_3Sn -Schicht in Abhängigkeit vom Magnetfeld für verschiedene Glühbedingungen anhand der Monofilamentprobe D 5 (83 Nb 1/15 Ni 1/ 2 Al) aufgezeigt. Für sämtliche Kompositkernleiter wurde ein neuartiges Verhalten beobachtet. Nach einer Glühbehandlung von $\leq 675^\circ\text{C}$ ist die Stromtragfähigkeit ähnlich der eines klassisch hergestellten binären Nb_3Sn -Leiters. Für Felder unter 11 T erhält man hohe Werte von J_c , die mit wachsendem Feld stark abnehmen. So erhält man z.B. für die Probe G 2 (92,5 Nb 2/7,5 Ta 3) nach $675^\circ\text{C}/120$ h Werte für J_c von $6,67 \cdot 10^5$ A/cm² bei 8 T und $4,2 \cdot 10^5$ A/cm² bei 10 T. Wird der Kompositkernleiter aber bei einer höheren Temperatur, z.B. 750°C , geglüht, ist der $J_c(B)$ -Verlauf ähnlich dem eines klassischen, mit schmelzmetallurgisch hergestellten Kernen versehenen ternären Leiters wie $(\text{Nb-Ni})_3\text{Sn}$ und $(\text{Nb-Ta})_3\text{Sn}$. Die Abnahme von J_c ist bei höheren Feldern ($B > 11$ T) geringer, was durch die Werte bei der Probe G 2 von $J_c = 1,8 \cdot 10^5$ A/cm² bei 12 T und $1,6 \cdot 10^5$ A/cm² bei 13,5 T illustriert wird. Nach einer Reaktionsglühung bei 700°C erhält man ein Verhalten, das zwischen dem von binärem und ternärem Nb_3Sn liegt.

Die unterschiedliche J_c -Charakteristik eines und desselben nach der Kompositkern-Methode hergestellten Ausgangsleiters je nach Glühbedingung kommt auch in den Werten des oberen kritischen Feldes B_{c2} zum Ausdruck. Fig. 24 zeigt die zur Bestimmung von B_{c2} nach Kramer /Kra 73/ aufgetragenen Kurven der 19-Filamentprobe G 2 nach verschiedenen Reaktionsglühungen. Da diese Kurven auf Messungen bis 20 T beruhen, ist der Extrapolationsbereich bis B_{c2}^* , dem oberen kritischen Feld bei 4,2 K nach Kramer nur klein. Die nach dem genannten Modell erwartete Linearität der Kurven ist bis zu Feldern von 18 T erfüllt, erst bei Annäherung an B_{c2}^* kommt es zu Abweichungen. Dies stimmt mit den Messungen von Drost überein, der bei Drähten mit schmelzmetallurgisch hergestellten Kernen ebenfalls Abweichungen in diesem Feldbereich beobachtete /Dro 87/.

Mit ansteigender Reaktionstemperatur löst sich mehr Tantal im Nb₃Sn und ein Ansteigen von B_{c2}* wird beobachtet. So wächst das obere kritische Feld für die Probe G 2 von 20 T bei 625°C und 675°C über 21,5 T bei 700°C auf 23,5 T bei 750°, womit sie nur leicht unterhalb der Werte für Drähte mit schmelzmetallurgischen Kernen liegen /Dro 87/.

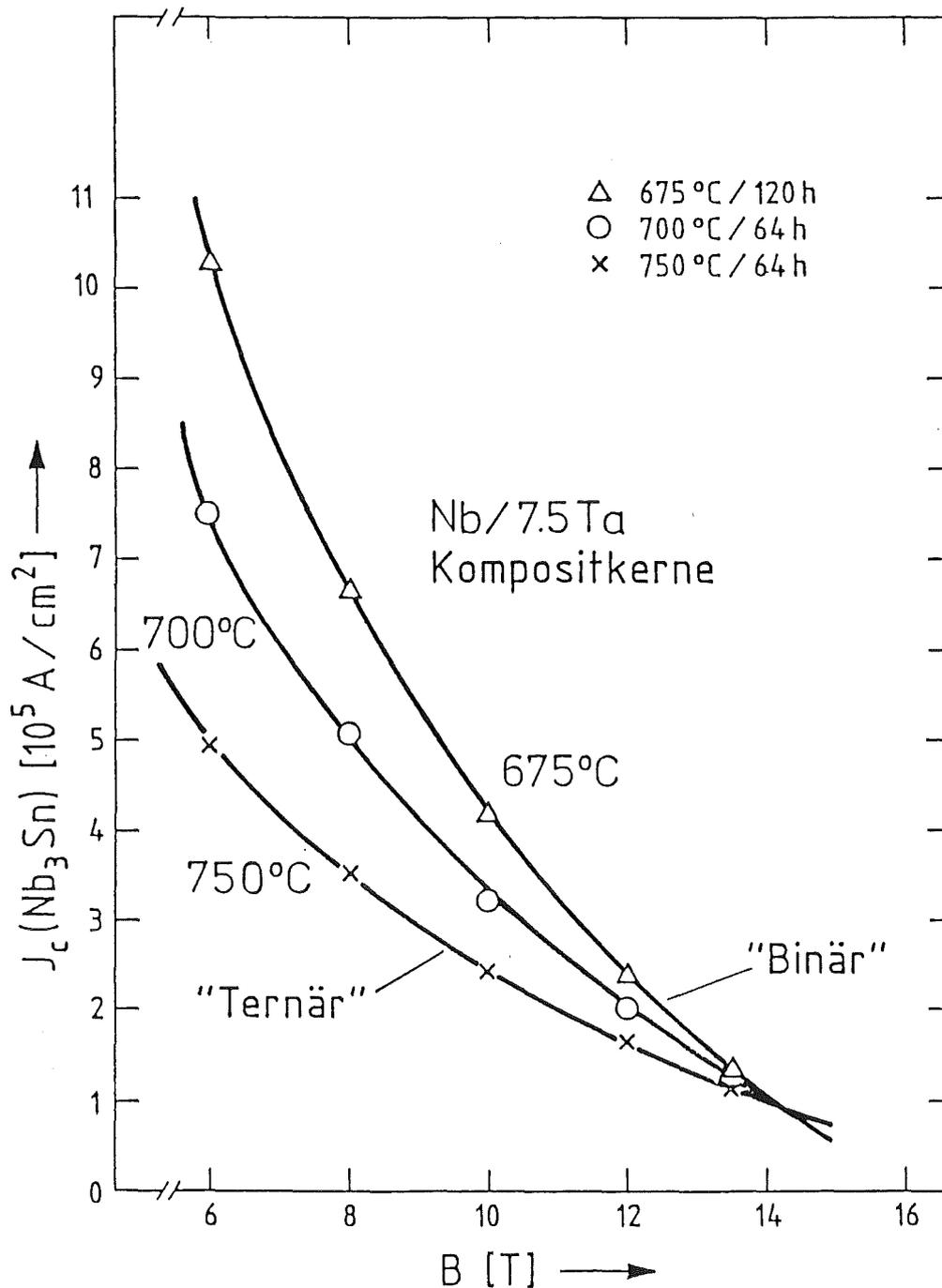


Fig. 23: Stromtragcharakteristik der Probe G 2 (7,5 wt % Ta) nach verschiedenen Reaktionsbedingungen (T = 4,2 K).

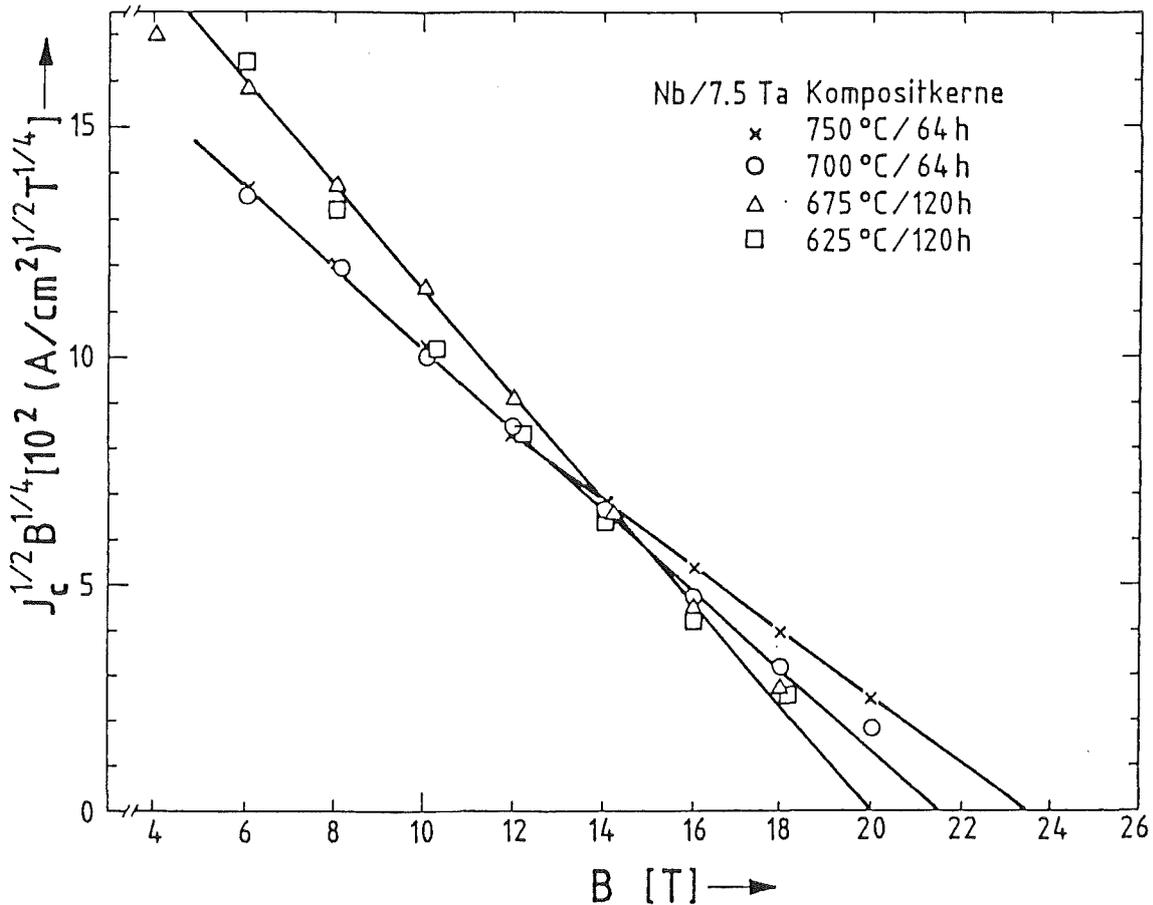


Fig. 24: Kramercurves der Probe G 2 nach Reaktionsglühungen bei 625°C, 675°C, 700°C und 750°C.

5.2.2. Einfluß des Verformungsgrades

Mit ansteigenden Verformungsgraden R_a werden die Einschlüsse der Zusatzmaterialien immer feiner in der Nb-Matrix verteilt, dadurch tritt der Legierungseffekt während der Nb₃Sn-Reaktionsglühung immer deutlicher hervor. Dies bewirkt eine Verbesserung der Hochfeldeigenschaften der Kompositkernleiter mit wachsendem R_a . Dieser Effekt ist in Fig. 25 in einem Vergleich der Proben G 8, G 2, H 2E und H 2D nach einer Glühung bei 675°C/120 h aufgezeigt. Für diese Temperatur sollte der Legierungseffekt relativ klein sein, man erkennt aber, daß die Stromtragfähigkeit bei hohen Feldern ansteigt, wenn die Verformung von $R_a = 0,67 \cdot 10^6$ (H 2D) auf $R_a = 5,75 \cdot 10^7$ (G 8) ansteigt. Da die Kerne letzterer Probe aus den feinen Pulvern Nb 3 und Ta 1 bestehen, wurde der Umformgrad auf den Pulverdiameter von 117 µm, wie ihn die drei anderen Proben haben, normiert. Für einen sachgerechten Vergleich aller Proben wurde bei der Herstellung darauf Wert gelegt, daß die Proben nahezu dieselben Filamentdiameter und entsprechende Bronze/Niob-Verhältnisse besitzen, trotz der

unterschiedlichen R_a -Werte. In qualitativ abgeschwächter Form konnte so auch ein Einfluß der Glühbehandlung während des Herstellprozesses auf die Hochfелеigenschaften beobachtet werden.

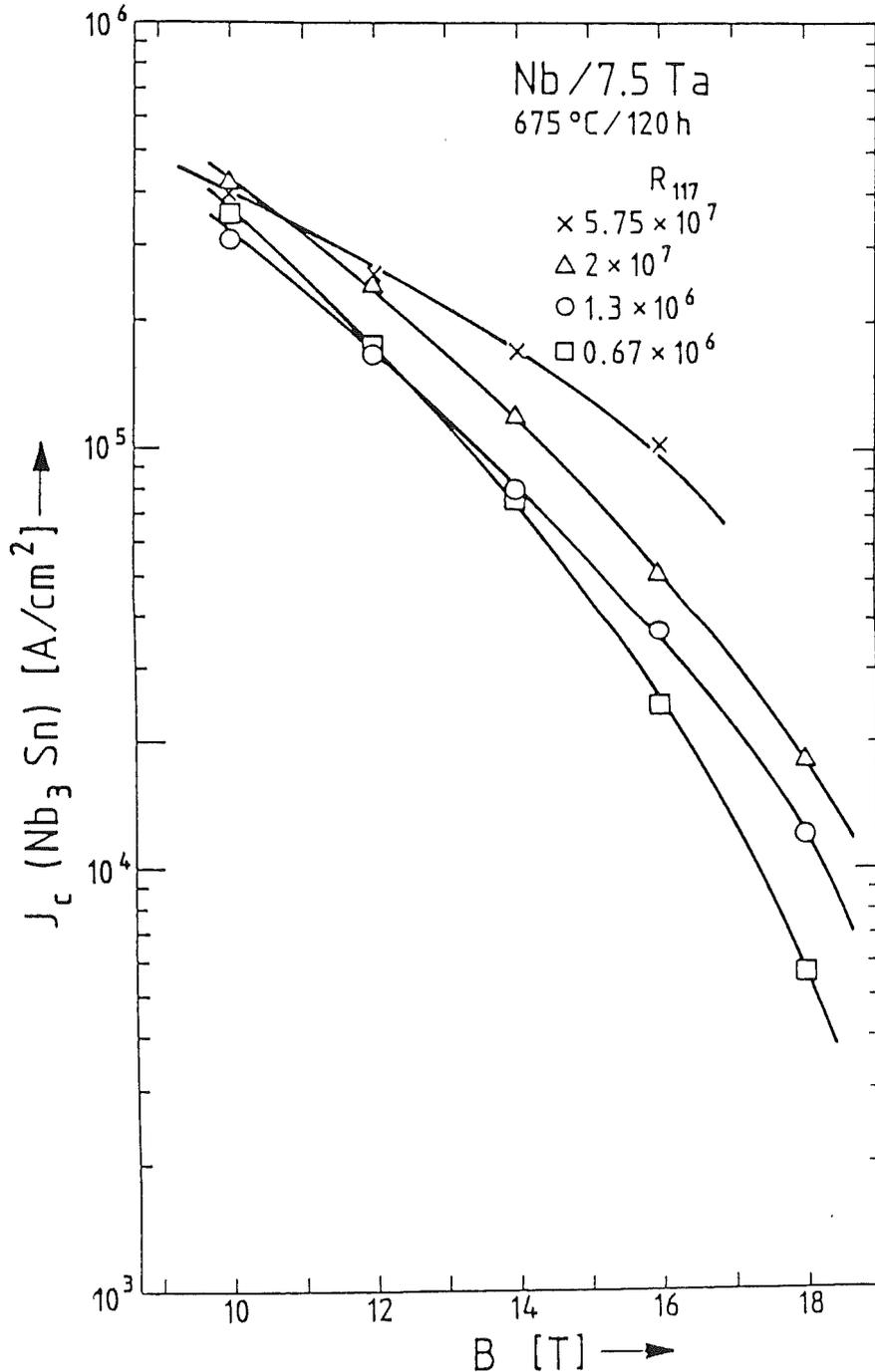


Fig. 25: Kritische Stromdichte J_c in der Nb₃Sn-Schicht nach verschiedenen Querschnittsflächenreduktionen R_a für Proben mit 7,5 wt % Ta und einer Reaktion bei 675°C/120 h. R_a ist dabei auf das Niobpulver mit 117 μm \varnothing normiert (R_{117}).

5.2.3 Einfluß der Zusatzelemente

Das Legierungsverhalten ist natürlich von Zusatzelement zu Zusatzelement unterschiedlich. So zeigen bisherige Arbeiten über die Diffusion von Metallen in Niob, daß Tantal relativ langsam wandert /Ask 70/, während z.B. die Zusätze Nickel und Eisen schneller diffundieren /Abl 77, Ser 82/. Anhand der einen Probe D 5, die Nickelzusatz enthielt, konnte das unterschiedliche Verhalten zum Tantalzusatz aus den J_c -Kurven nicht abgelesen werden. Dies hat auch seinen Grund darin, daß Ni die Niederfeldeigenschaften von Nb_3Sn nicht so stark unterdrückt wie Ta /Flü 82, Dro 87/. Die Proben mit Ti- bzw. NbTi-Zusatz zeigten allerdings bereits nach der relativ geringen Verformung $R_a = 6,7 \cdot 10^5$ und einer Reaktion bei $700^\circ C/64$ h ein deutlich ternäres Verhalten.

Einen Vergleich zwischen Kompositkernleitern und schmelzmetallurgischen Proben zeigt Fig. 26. Gegenübergestellt wird dabei die Probe G 2 (92,5 Nb 2/7,5 Ta 3) nach Reaktion bei $765^\circ C/120$ h und $750^\circ C/65$ h mit den Werten von Livingston /Liv 78/ für eine Probe mit 4,8 at % Ta ($750^\circ C/96$ h, $1 \mu V/cm$ Kriterium) und von Drost /Dro 84, Dro 86a/ mit 7,5 wt % Ta ($750^\circ C/64$ h, $2 \mu V/cm$ Kriterium) bzw. binär ($700^\circ C/50$ h, $0,5 \mu V/cm$ Kriterium). Die Proben von Drost wurden hier deshalb zum Vergleich herangezogen, weil sie einen sehr ähnlichen Aufbau wie die hier besprochenen haben (hergestellt aus einem 19 Loch-Bronzebolzen, vgl. H-Serie; 0,6 mm Draht- \varnothing , 60 μm Filament- \varnothing und Bz/Nb-Verhältnis = 3,7) und sehr gute Stromtragfähigkeiten für klassisch hergestellte Nb_3Sn -Leiter aufweisen. Aus Fig. 26 erkennt man deutlich, daß die J_c -Werte der Kompositkernprobe nach $750^\circ C/64$ h nahezu identisch mit denjenigen mit schmelzmetallurgischen Kernen sind, während man nach $675^\circ C/120$ h deutlich bessere Werte erhält gegenüber den binären von Drost. Die Diskussion zu letzterem erfolgt im Abschnitt 5.3. Die Stromtragfähigkeit der Pulverprobe ohne Ta-Zusatz GO entsprach dieser binären, die zum Vergleich hergestellte Probe mit Nb-Vollmaterialkernen GNb war leicht schlechter.

Das besondere an diesem Ergebnis ist, daß ausgehend von ein- und demselben Leiter, hergestellt mit Kompositkernen, sowohl das Verhalten von binären als auch von legierten Nb_3Sn -Leitern erreicht werden kann, abhängig von der Reaktionsglühung am Ende des Drahtherstellungsprozesses, d.h. von der Menge des gelösten Zusatzelements in der A15-Phase. Durch die pulvermetallurgische Herstellung der Kerne läßt sich somit das aufwendige Elektronenstrahlschmelzen der Nb-Ta- bzw. Nb-Ti-Kerne umgehen. Für schneller diffundierende Elemente sind dabei die hohen Verformungsraten von $R_a \geq 10^6$ nicht nötig.

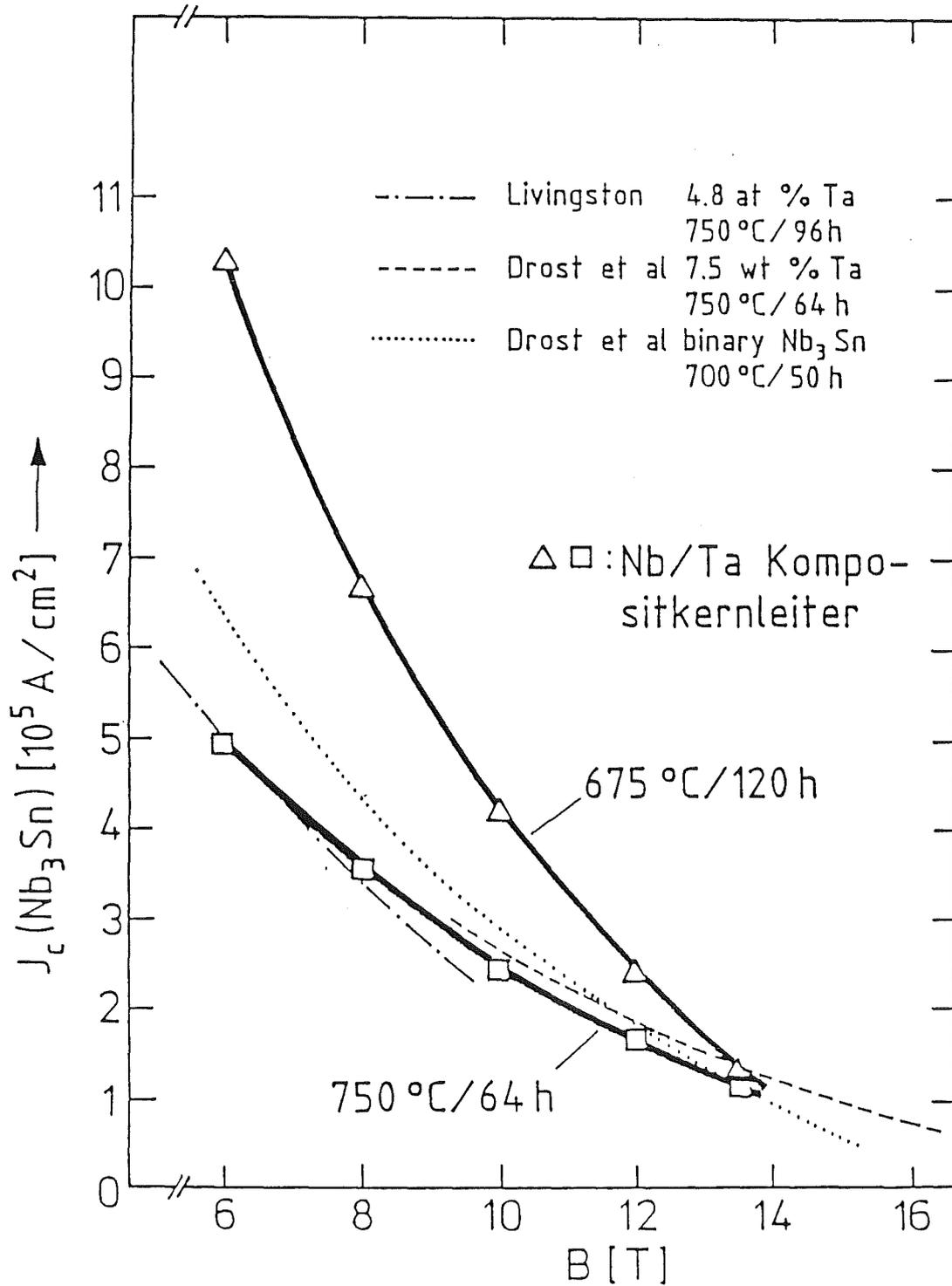


Fig. 26: Vergleich von J_c (Nb₃Sn) vs. B zwischen Kompositkernleitern und schmelzmetallurgisch hergestellten binären /Dro 87/ und ternären /Liv 78b, Dro 84/ Nb₃Sn-Leitern (T = 4,2 K).

5.3 Flußverankerungsverhalten

Wie in Fig. 26 bereits angedeutet, wurden nach Reaktionen bei Temperaturen $\leq 700^\circ\text{C}$ ungewöhnlich hohe Stromtragfähigkeiten gemessen im Vergleich zu Nb_3Sn -Leitern, deren Kerne nach der bisherigen schmelzmetallurgischen Technik hergestellt wurden. In diesem Abschnitt werden die Optimierungsmöglichkeiten und die Gründe für diese J_c -Werte diskutiert.

5.3.1 Optimale Zusatzmengen

Die hohen Stromtragfähigkeiten bei Feldern im Bereich $b < 0,7$ ($b = B/B_{c2}$) und die unbeeinflussten oberen kritischen Felder zeigen, daß das Verwenden von Kompositkernen für die Nb_3Sn -Filamente einen deutlichen Zuwachs der Volumenhaftkraft F_p bedeutet. Als Ursache für dieses Verhalten wird das Auftreten von verstärkter Verankerung an den Tantalzwischenwänden vermutet. Denn bei niedrigen Reaktionstemperaturen $T \leq 675^\circ\text{C}$ bleibt ein Großteil der Ta-Bändchen ungelöst. Diese wirken als normaleitende Einschlüsse im Nb_3Sn , vergleichbar mit den α -Ti-Ausscheidungen bei NbTi-Supraleiterdrähten. Ihre Form konnte noch nicht vollständig untersucht werden, aber aufgrund der $\langle 110 \rangle$ Textur während der Verformung von bcc-Metallen /Kol 84/ und der rastermikroskopischen Untersuchungen (siehe Fig. 21 in Abschnitt 5.1) wird eine bandförmige Struktur erwartet. Untersucht wurde nun, wie hoch der Anteil der Tantalbeimengungen sein muß, um die Haftkräfte zu optimieren. In Fig. 27 ist die kritische Stromdichte der Proben G 0 - G 4 aufgetragen, die steigenden Tantalgehalt von 0 - 20 wt % haben, nach einer Reaktion bei $675^\circ\text{C}/120$ h. Man erkennt, daß für den Bereich $B < 14$ T die J_c -Werte mit dem Ta-Gehalt anwachsen und für Zusätze zwischen 7,5 und 15 wt % ein Maximum erreichen (siehe Fig. 28). Die J_c vs. B Charakteristik von Proben mit 15 und 20 wt % Ta ist ähnlich derjenigen von legierten Nb_3Sn -Leitern, verläuft aber trotzdem noch steiler als für Drähte mit schmelzmetallurgischen Kernen mit 7,5 wt % Ta. Außerdem sind die absoluten J_c -Werte der hier vorgestellten Drähte vermindert, da der Volumenanteil der A15-Phase geringer ist.

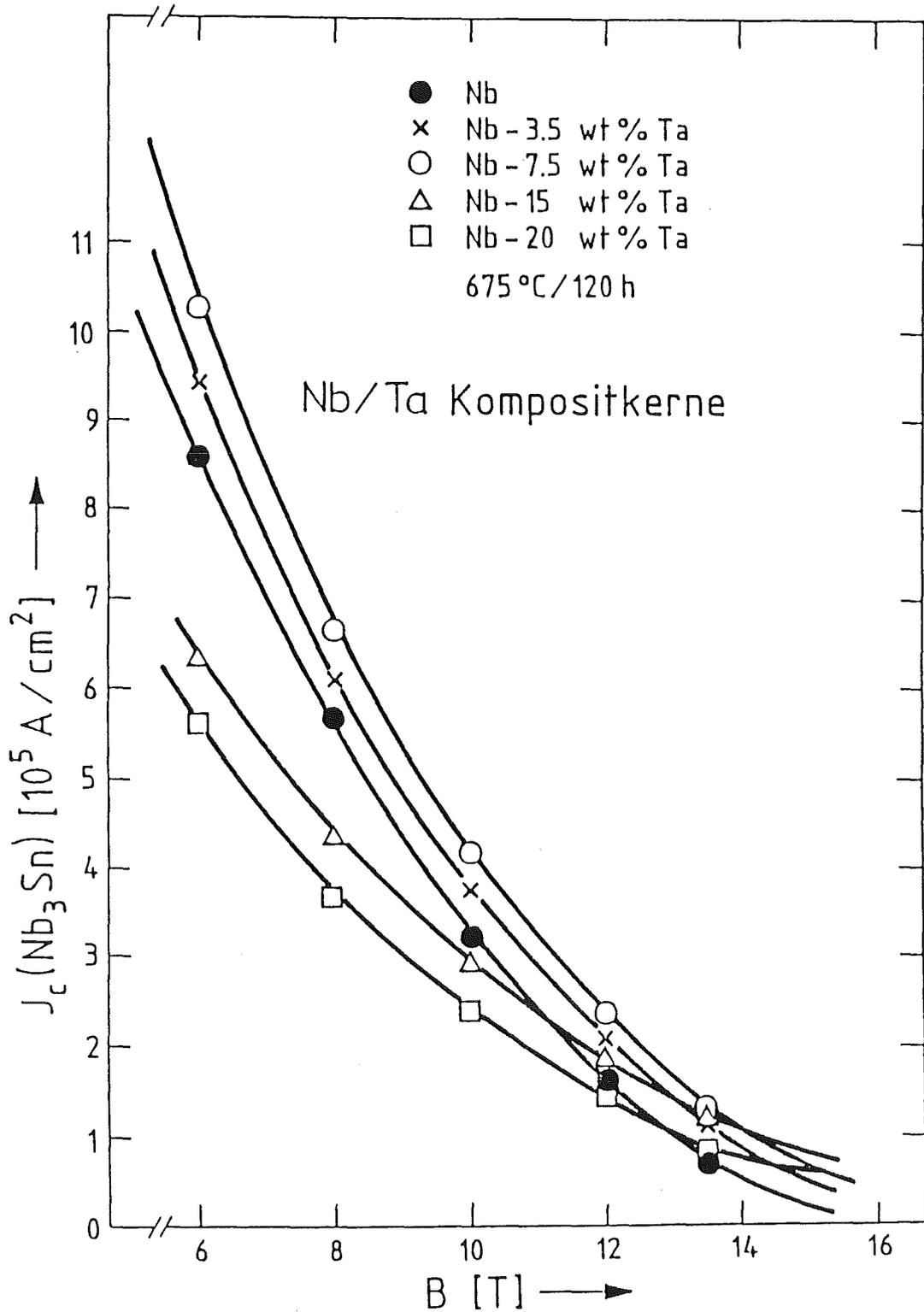


Fig. 27: Kritische Stromdichten J_c in der Nb_3Sn -Schicht in Abhängigkeit vom Magnetfeld für Kompositkerne mit verschiedenen Anteilen von Ta-Zusatz.

Das unterschiedliche Verhalten von Leitern mit Kompositkernen und legierten (Nb-Ta)Kernen verdeutlicht nochmals Fig. 28. Hier sind für verschiedene Magnetfelder die Stromtragfähigkeiten in Abhängigkeit vom Ta-Gehalt aufgetragen, normiert auf J_c der Probe ohne Zusatz. Bei klassisch hergestellten Proben von Suenaga et al. /Sue 80/ wird bereits bei 10 T ein Absinken beobachtet, sobald Tantal zulegiert wird, für hohe Felder ($B > 12$ T) erhält man wie erwähnt einen Gewinn beim Legieren. Diesen Hochfeldeffekt weisen die Kompositkernleiter ebenfalls auf, trotz der niedrigen Glüh­temperatur von 675°C , aber auch bei niedrigen Feldern ergibt in diesem Fall der Zusatz ein Anwachsen der Stromtragfähigkeit. Dieses Verhalten ist neu. Aus Fig. 28 erkennt man auch, daß optimale J_c -Werte für einen Anteil von ca. 10 wt % Ta erwartet werden. Dies wird allerdings auch durch andere Faktoren, wie die Durchmesser­verhältnisse der Ausgangspulverbeeinflusst.

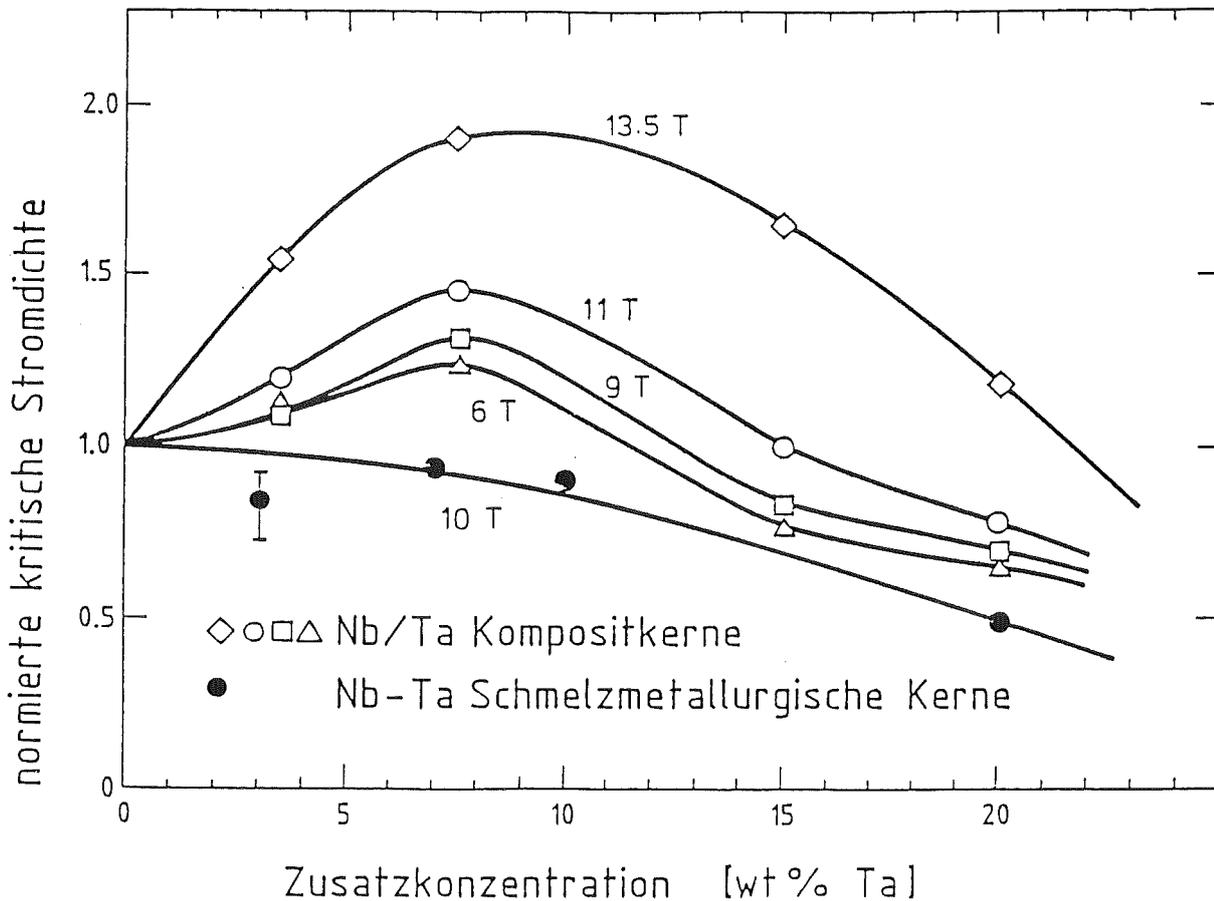


Fig. 28: Normierte kritische Stromdichte als Funktion des Ta-Gehalts für Kompositkernleiter bei verschiedenen Feldern. Die Werte für Leiter mit schmelzmetallurgischen Nb-Ta-Kernen sind zum Vergleich eingezeichnet /Sue 80/.

5.3.2 Einfluß auf die Nb₃Sn-Korngröße

Ein Ziel der Arbeit war, die Größe der A15-Körner künstlich zu reduzieren, indem Zwischenwände aus dem Zusatzmaterial ihr Wachstum begrenzen und außerdem bereits die Nb-Körner vor der Reaktionsglühung auf unter 100 nm verformt werden. Weiter sollten die neuen Nb₃Sn-Ta-Kontaktflächen zu einem Anstieg der totalen Haftzentrenanzahl führen. Anhand der bisher erfolgten raster-elektronenmikroskopischen Untersuchungen an Bruchflächen von Filamenten konnten A15-Korngrößen im Bereich von 250 nm, Einschlüsse aus Ta oder Ni jedoch noch nicht direkt beobachtet werden. Da zumindest für den Tantalzusatz eine Bändchenmorphologie erwartet wird, können die Einschlüsse wohl nicht mehr aufgelöst werden. Wie in Abschnitt 5.1 erwähnt, sind ihre Abmessungen rechnerisch kleiner als 30 nm. Es besteht somit die Möglichkeit, daß die Nb₃Sn-Körner um die Ta-Wände herumwachsen. Eine Reduktion der A15-Korngrößen durch den Einbau von Zwischenwänden einer Fremdphase und durch Verkleinern bereits der Nb-Körner auf < 100 nm konnte somit nicht beobachtet werden.

Wie die Aufnahmen Fig. 29 - Fig. 32 zeigen, konnte andererseits aber auch kein Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Nb₃Sn-Korngröße wie bei klassischen Leitern festgestellt werden. Bisherige Arbeiten über die Korngröße in Multifilamentleitern ließ Werte von 100 nm (675°C/120 h, 700°C/64 h) bis 150 nm (750°C/64 h) erwarten /Sch 78, Sch 81, Wu 83, Hon 82/. Diese wurden allerdings transmissionsmikroskopisch durchgeführt und Wu weist in seiner Arbeit /Wu 83/ darauf hin, daß die im Rastermikroskop beobachtete Bruchfläche nicht unbedingt mit der Oberfläche der Nb₃Sn-Körner identisch ist. Wird nämlich die Kornstruktur zu fein, brechen die Körner transgranular und nicht mehr intergranular, es werden nur noch die relativ groben Körner beobachtet. In den Arbeiten von Wu und Schelb wurde außerdem ein dreiteiliger Aufbau der A15-Schicht festgestellt. An der Grenze zum unreaktierten Nb-Kern wurden säulenförmige Körner beobachtet, in der Mitte feine achsial ausgerichtete und zur Bronze zu grobe Nb₃Sn-Körner. Bei dieser Arbeit hingegen zeigen die Aufnahmen bei allen Proben eine gleichmäßige Morphologie über die Reaktionsschicht, lediglich an der Außenseite zur Bronze wurden ab und zu große Körner beobachtet, die auf Vorreaktionen während der vielen Bronzeerholungsglühungen zurückgeführt werden und keine durchgängige Schicht bilden wie voraus gesagt. Dieser homogene Aufbau wurde auch an der Probe GNb mit Nb-Vollmaterialkernen und einer schmelzmetallurgischen Probe von Drost mit Ni-Zusatz /Dro 87/ festgestellt. Da aufgrund dieser Ergebnisse keine Dichte der Korngrenzen als Pinningzentren errechnet werden

kann, lassen sich keine Aussagen über die Beeinflussung der Summation der Einzelhaftkräfte f_p zur Volumenhaftkraft F_p machen.

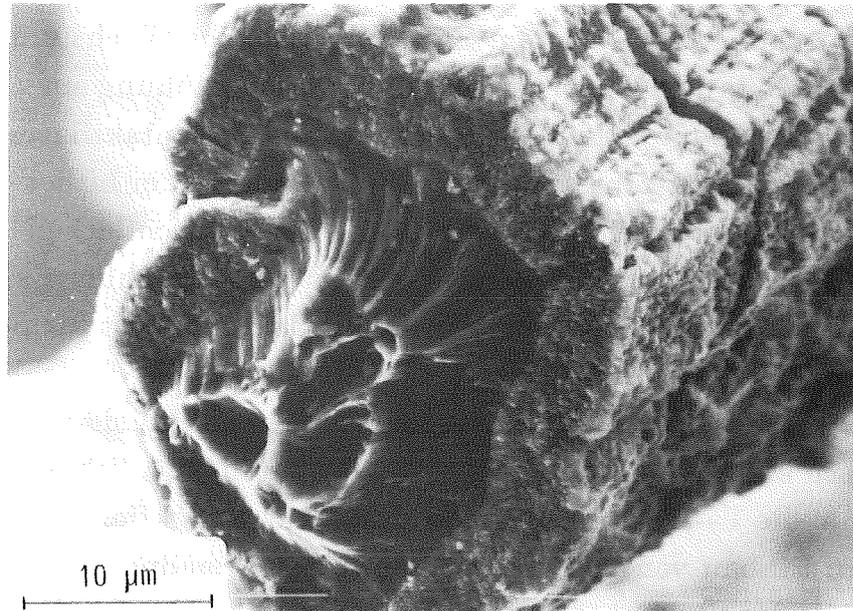


Fig. 29: Übersichtsaufnahme eines gebrochenen Filaments der Probe G 3 (700°C/64 h) mit dem duktil gebrochenen Kern in der Mitte. Die Marker entsprechen 10 μm.

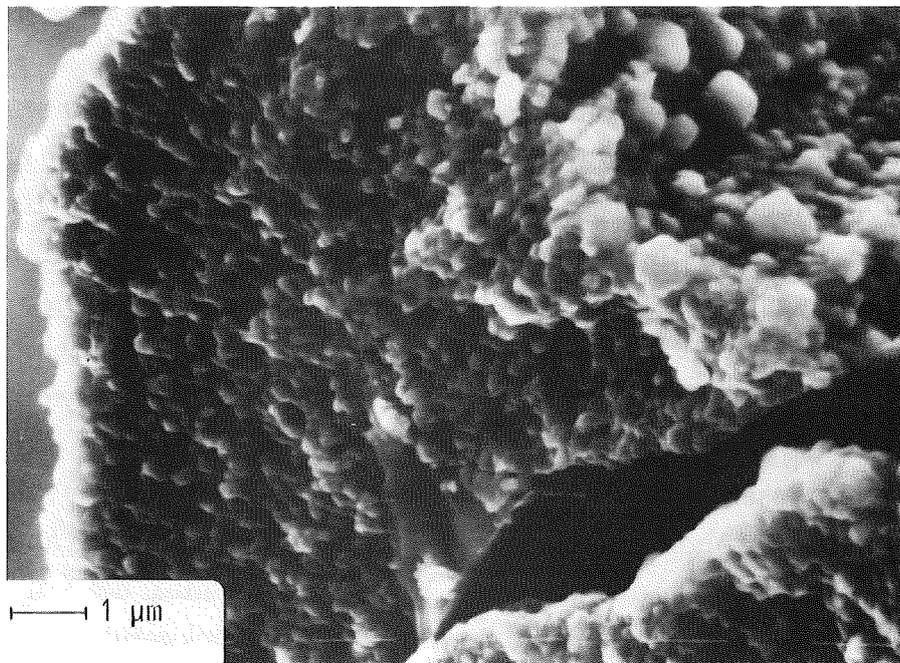


Fig. 30: A15-Schicht der Probe G 3 (700°C/64 h) mit deutlich erkennbaren Nb₃Sn-Körnern. Die Marker entsprechen 1 μm.

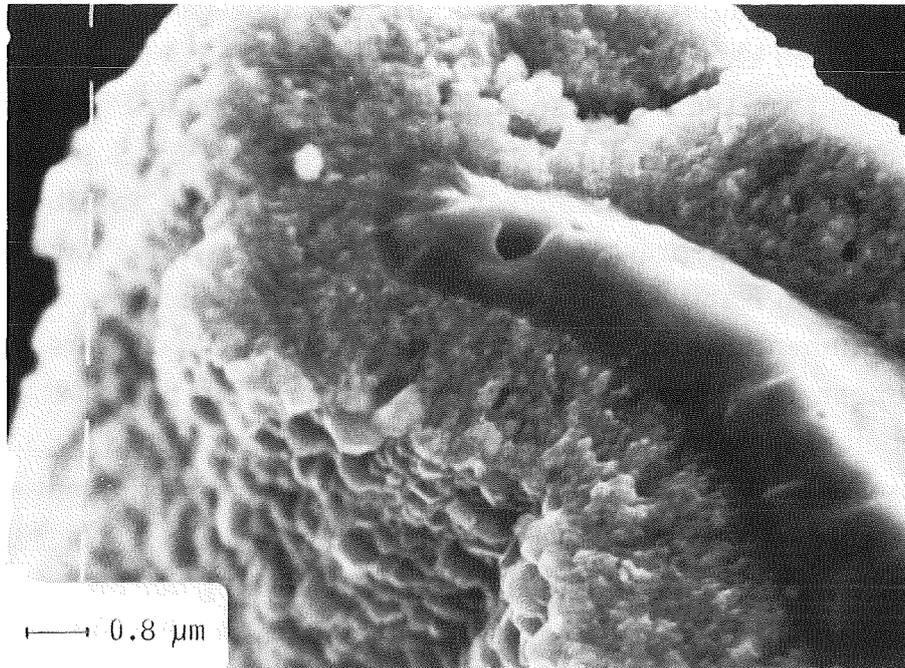


Fig. 31: REM-Aufnahme eines Filaments der Probe G 5 (675°C/120 h). Die Marker entsprechen 0,8 µm.

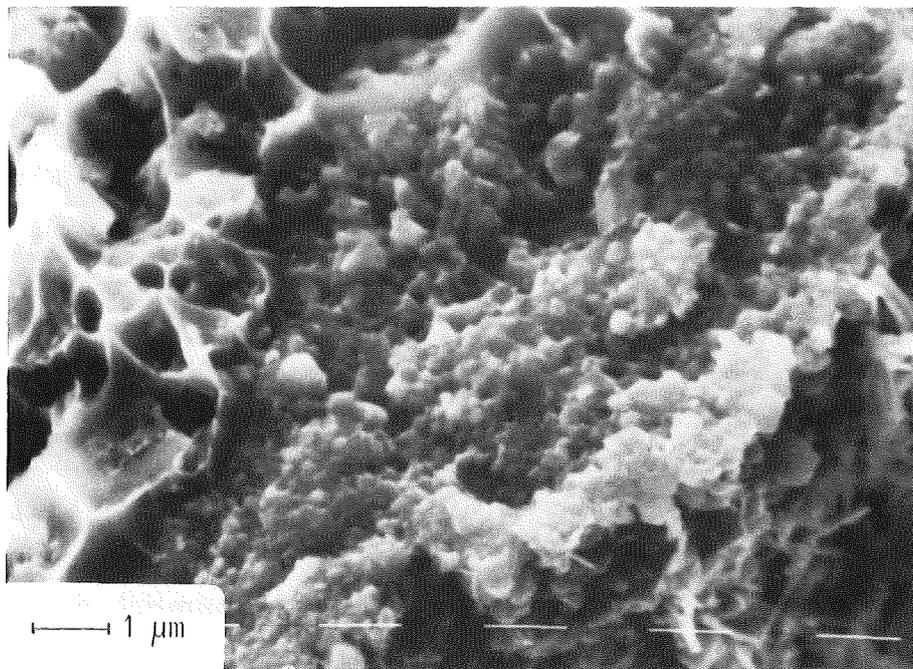


Fig. 32: REM-Aufnahme der A15-Schicht der Probe D 6 (700°C/64 h). Die Marker entsprechen 1 µm.

5.3.3 Künstliche Haftzentren

Die hohe Stromtragfähigkeit von Kompositkernleitern im Feldbereich 10 - 12 T im Vergleich zu klassisch hergestellten wird aufgrund der gemessenen zu groben Kornstruktur vor allem auf den Einbau von künstlichen Pinningzentren in die Nb₃Sn-Schicht durch die Zusatzmaterialeinschlüsse zurückgeführt. Nach einer Reaktionsglühung bei Temperaturen von $\leq 700^\circ\text{C}$ bleiben die pulvermetallurgisch eingebrachten Einschlüsse in der A15-Phase erhalten und erhöhen, wie in Kapitel 2 dargestellt, vor allem die Einzelhaftkraft f_p . In Fig.33 ist die Volumenhaftkraft $F_p = J_c \cdot B$ der Probe G 2 nach verschiedenen Glühbedingungen in Abhängigkeit vom reduzierten Feld $b = B/B_{c2}$ aufgetragen. Gestrichelt eingezeichnet sind die Werte der Referenzprobe GNb (675°C/120 h). Für dieselbe Reaktionsbedingung steigt die maximale Volumenhaftkraft um ca. 30 % an, aber im Feldbereich von $b \approx 0,5$ (d.h. $B = 10 - 12 \text{ T}$) beträgt der Anstieg ca. 75 %. Durch die pulvermetallurgische Herstellung der Filamente ist es somit gelungen, in Nb₃Sn-Leitern einen ähnlichen Haftkrafteffekt einzuführen entsprechend den α -Ti-Ausscheidungen bei NbTi-Leitern. Verbunden damit ist ein bedeutender Anstieg der kritischen Stromdichten im Vergleich zu klassisch hergestellten Proben.

In diesem Diagramm erkennt man auch deutlich eine sinkende Haftkraft mit wachsender Reaktionstemperatur. Dies ist eine Folge des Legierungseffektes. Der Anteil des in der A15-Phase gelösten Tantalns nimmt zu und damit auch der spezifische Widerstand ρ_0 und der Verunreinigungsparameter α des Nb₃Sn. Vergleicht man dieses Ergebnis mit der vorhergesagten Abhängigkeit der Einzelhaftkraft pro Länge f_p /Zer 81, Yet 82, Wel 85, Wel 85b/

$$f_p = \mu_0 H_c^2 \xi_0 g(\alpha)$$

vom Verunreinigungsparameter α (d.h. mit der Funktion $g(\alpha)$), so erkennt man eine qualitative Übereinstimmung (vgl. Fig. 6 in Abschnitt 2.2.2). Dabei wurde angenommen, daß für Nb₃Sn-Multifilamentsupraleiter der Verunreinigungsparameter $\alpha > 1$ ist, da speziell ternäre Leiter die Bedingung "dirty limit" erfüllen /Dro 87, Orl 79/. In diesem Fall sinkt nämlich die Haftkraft mit steigendem α (und spez. Widerstand ρ_0) stark ab.

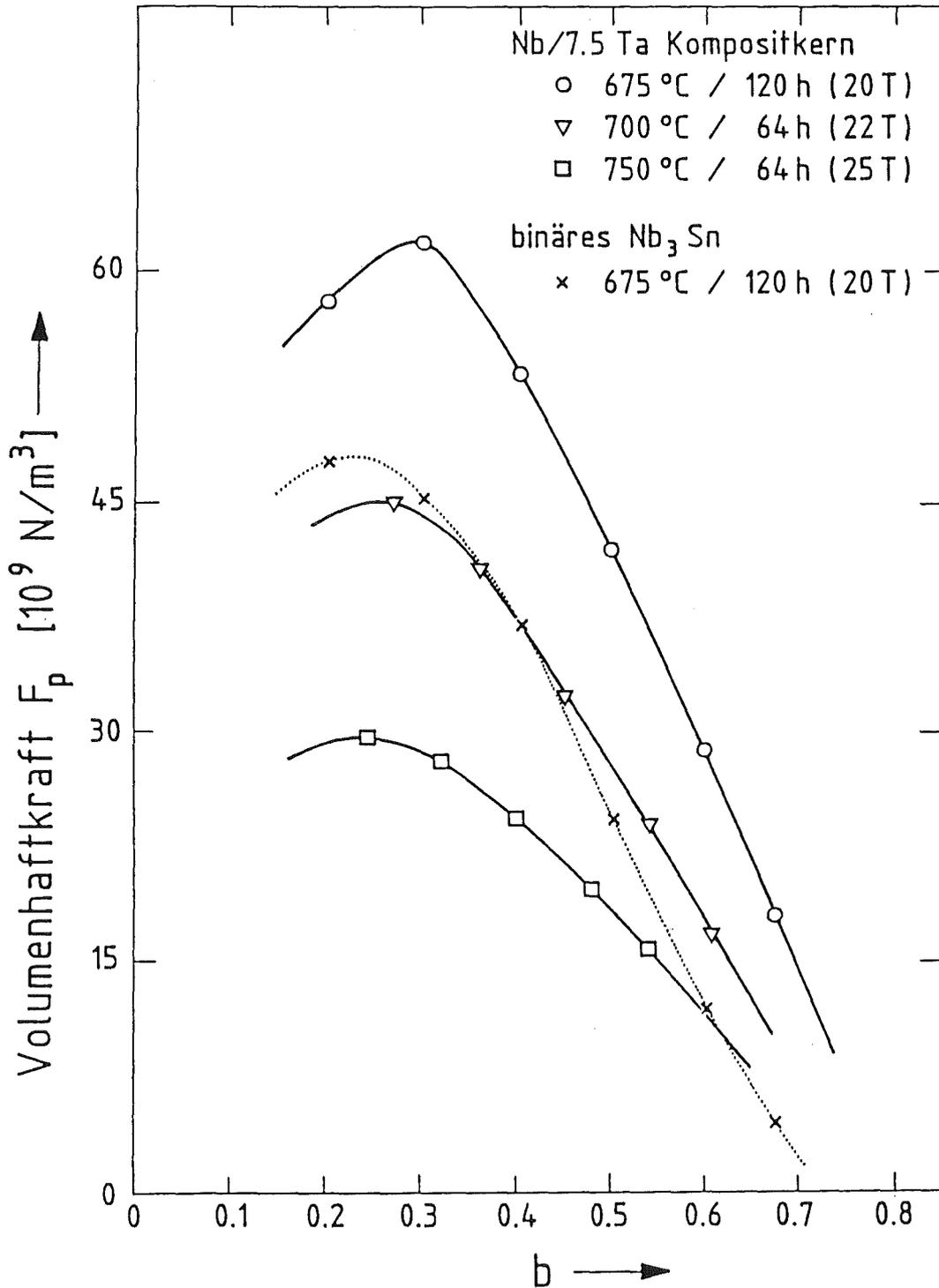


Fig. 33: Volumenhaftkraft F_p der Kompositkernprobe G 2 in Abhängigkeit vom reduzierten Feld $b = B/B_{c2}$ nach verschiedenen Reaktionsbedingungen. Die Werte von B_{c2} sind in Klammern angegeben. Zum Vergleich sind die Daten der klassisch binären Probe GNb (675°C/120 h) eingezeichnet ($T = 4,2$ K).

Auffallend in Fig. 33 ist außerdem noch das unterschiedliche Verhalten im Bereich zwischen $0,4 \leq b \leq 0,6$. Das Haftkraftverhalten von Leitern mit pulvermetallurgischen Kernen zeigt hier eine konvexe Krümmung oder einen linearen Zusammenhang, während klassische Proben eine konkave Krümmung aufweisen. Diesen Zusammenhang zeigt Fig. 34 noch deutlicher. Hier sind die Haftkräfte der Probe GB 5 (Nb/7,5 Ta 1 Al) denen der Arbeit von Drost /Dro 84/ mit schmelzmetallurgischen Kernen gegenübergestellt. Dieses unterschiedliche Verhalten hat zur Folge, daß der Gewinn an Stromtragfähigkeit für Leiter mit

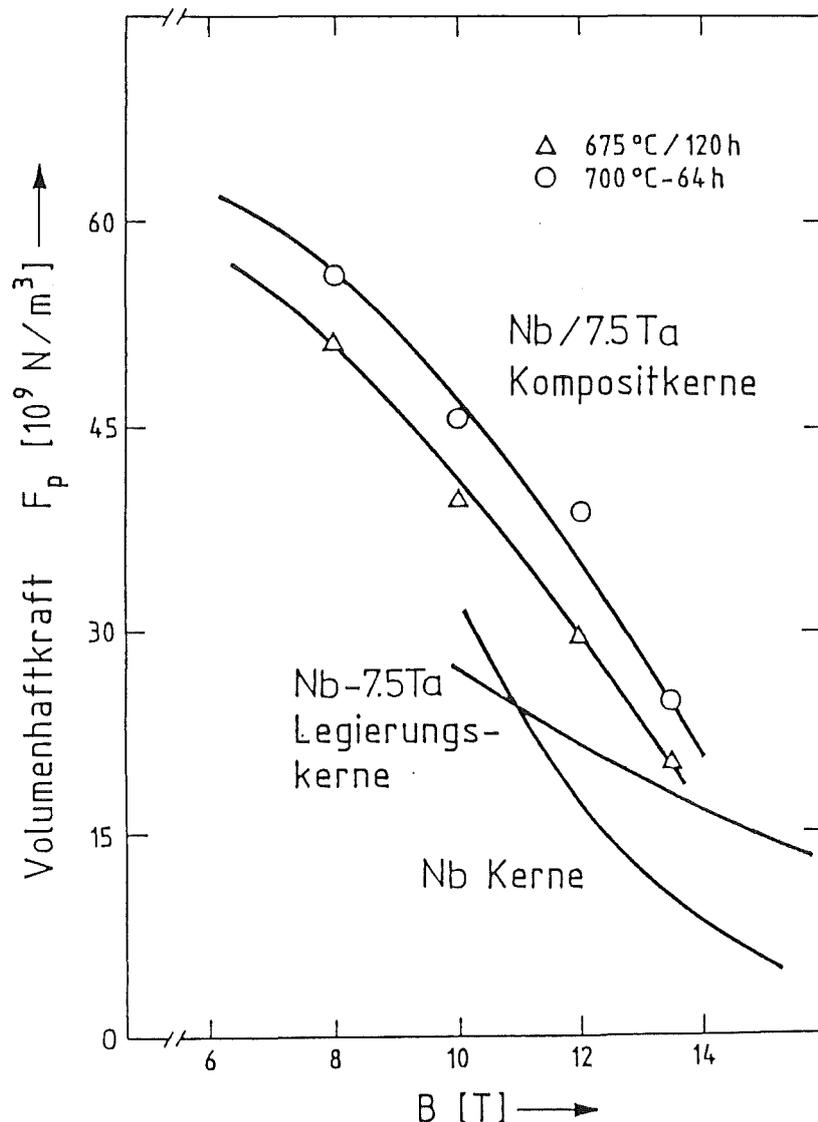


Fig. 34: Volumenhaftkraft F_p vs. B der Probe GB 5 nach zwei verschiedenen Reaktionen im Vergleich zu klassisch binären und ternären (7,5 wt % Ta) Leitern von Drost et al. /Dro 84/.

Kompositkernen bis zu hohen Feldern reicht. Durch Optimierung der Glühbehandlung lassen sich die jeweils herausragenden die Eigenschaften von binären und ternären klassischen Proben in einer vereinigen. Fig. 35 zeigt exemplarisch die J_c -Werte der Probe GB 5 nach den vier verschiedenen Reaktionsglühungen bis zu 20 T. Hier brachte die Glühung bei 700°C/64 h optimale Stromtragfähigkeiten im Bereich zwischen 9 und 19 T, die der Summe der Eigenschaften von klassisch binären (gute Niederfeldwerte) und klassisch ternären (gute Hochfeldwerte) entsprechen. Damit eignen sich Nb_3Sn -Multifilamentsupra-leiterdrähte mit Kompositkernen ganz besonders für den Einsatz bei Feldern bereits oberhalb 8 T.

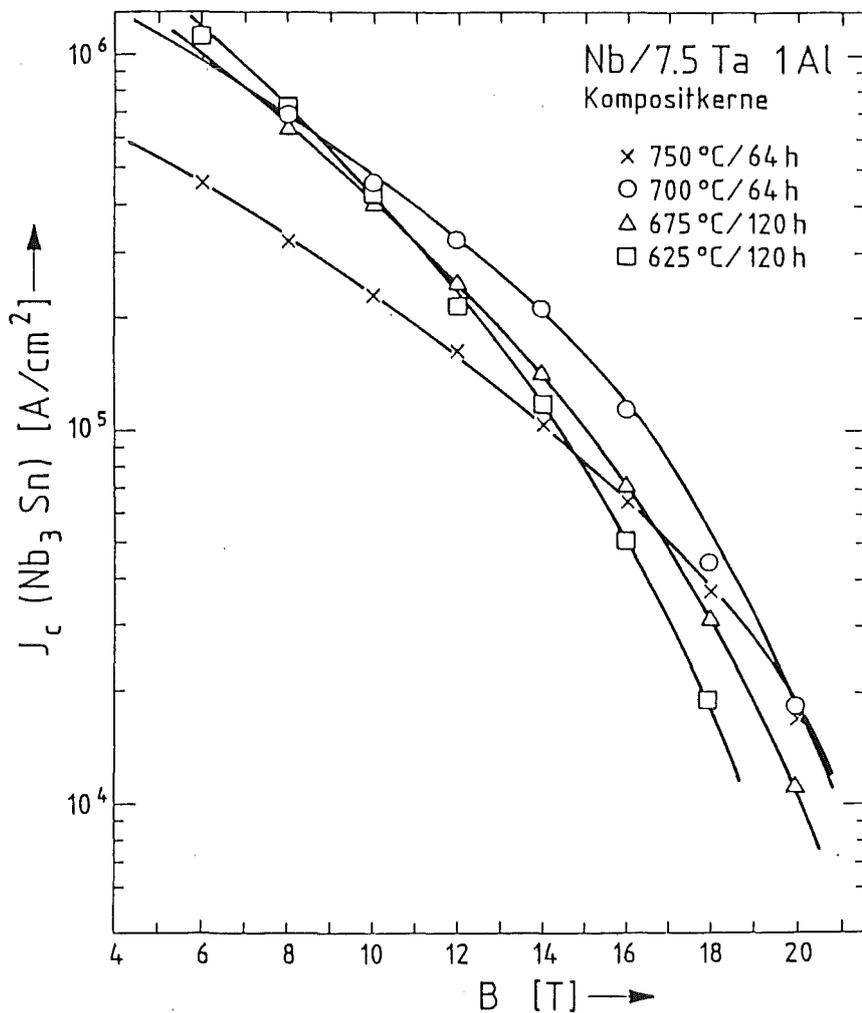


Fig. 35: Kritische Stromdichte J_c in der A15-Schicht in Abhängigkeit vom Magnetfeld für die Probe GB 5 (7,5 wt % Ta 1 wt % Al) nach vier verschiedenen Reaktionsbedingungen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Untersucht wurden Nb₃Sn-Leiter, bei denen anstelle von klassischen schmelzmetallurgisch hergestellten Kernen solche aus Pulverkompositen verwendet wurden. Durch den damit ermöglichten inhomogenen Einbau von Zusatzmaterialien erfolgte eine Mikrostrukturierung der Filamente. Auf diese Weise gelang es erstmals, künstliche Pinningzentren in Nb₃Sn einzufügen, die vergleichbar sind mit den α-Ti Ausscheidungen in NbTi-Leitern. Die so hergestellten Proben zeigen eine bedeutend höhere Stromtragfähigkeit gegenüber den bekannten Herstellverfahren und zwar bis zu hohen Feldern ($B \leq 17$ T). Fig. 36 zeigt dies anhand der Probe F 6.

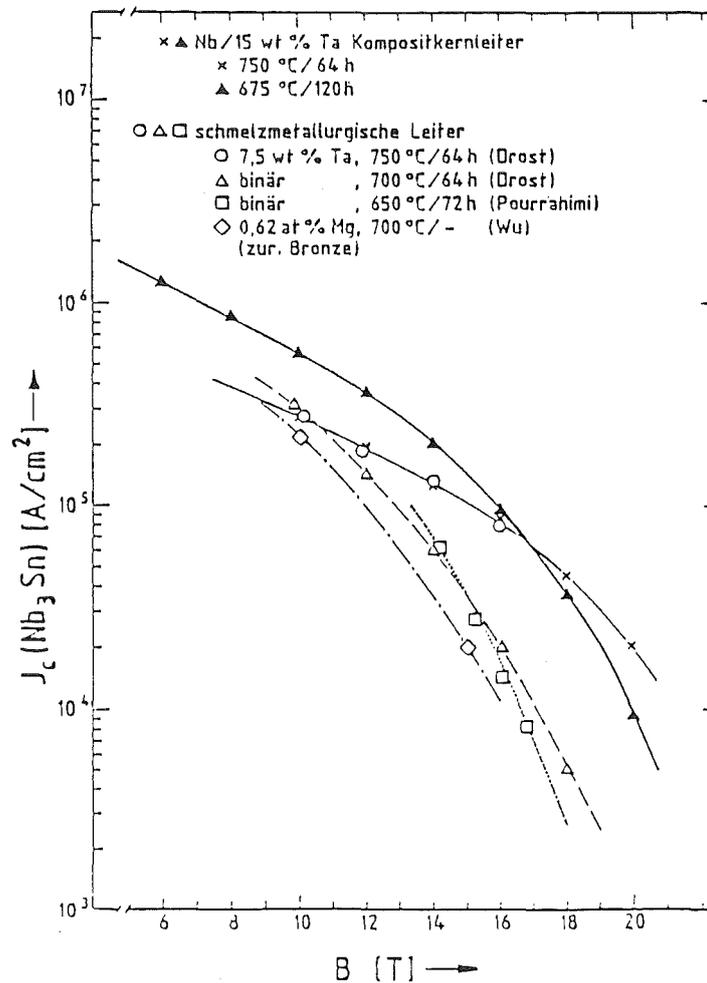


Fig. 36: Kritische Stromdichte J_c vs. B der Kompositkernprobe F 6 nach zwei verschiedenen Reaktionen im Vergleich zu klassisch schmelzmetallurgisch hergestellten Nb₃Sn-Leitern von Drost et al. /Dro 84/, Pourrahimi et al. /Pou 83/ und Wu et al. /Wu 82/. Zum direkten Vergleich wurde hier ein 2 μ V/cm-Kriterium verwendet.

Nach einer Reaktion bei niedrigerer Temperatur erhält man auf diese Weise erstmals eine Einhüllende für die Stromtragfähigkeiten von klassisch binären und ternären Leitern. Dabei ist zu beachten, daß die Werte der Proben mit Kompositkernen dabei noch durch den erhöhten Prestress des hohen Bronze/Niob-Verhältnisses von 4,85 : 1 gegenüber den anderen unterdrückt sind /Sue 81/.

Während der Reaktionsglühung zur Bildung der supraleitenden A15-Phase löst sich je nach Temperatur mehr oder weniger des Zusatzmaterials im Nb₃Sn. Bei niedrigen Temperaturen $\leq 700^{\circ}\text{C}$ bleiben die Zwischenwände zumindest teilweise stehen und erhöhen die Flußverankerung, bei höheren Temperaturen erhält man legiertes Nb₃Sn. Durch die pulvermetallurgische Herstellung der Filamente kann somit das aufwendige Elektronenstrahlschmelzen der Nb-Ta- oder Nb-Ti-Kerne entfallen. Neu ist dabei aber, daß ausgehend von einem Multifilamentleiter mit Kompositkernen je nach Reaktionsbedingung die Stromtragcharakteristik von binären als auch von ternären Nb₃Sn-Leitern erreicht werden kann. Dieses hier vorgestellte Prinzip des Einbaus von künstlichen Haftzentren läßt sich auch auf andere, neue Supraleitermaterialien anwenden, um deren Stromtragfähigkeit zu verbessern.

Bedingt durch die größere Härte war das Verformungsverhalten der Kompositkerne schlechter als das von schmelzmetallurgisch hergestellten Kernen. Die Ursache hierfür liegt in dem höheren Anteil der Sauerstoffverunreinigung in den Pulvern gegenüber den Vollmaterialien. Anzustreben wäre darum die Verwendung reinerer Ausgangsmaterialien. Verbessert werden könnte der Herstellprozeß außerdem, indem die Kupferzylinder mit dem Pulvergemisch vor dem Strangpressen evakuiert werden, um zu verhindern, daß Luft zwischen den Pulvern eingeschperret wird. Auch führt eine isostatische Extrusion anstelle der hier verwendeten direkten zu einer besseren Verformung. Die hier vorgestellten Proben stellen außerdem erst den ersten erfolgreichen Versuch dieses Herstellungsprinzips dar, eine Verbesserung läßt sich sicherlich durch Optimieren der Ausgangspulverdiameter, d.h. des Volumenverhältnisses Nb₃Sn zu Zwischenwand, und des Verformungsgrades R_a erzielen. Bei dem Vergleich mit bisherigen Leitern ist auch zu beachten, daß das Bronze/Niob-Verhältnis hier ungewöhnlich groß und die Filamente relativ dick waren. Experimente zeigen ein Ansteigen von J_c für dünnere Filamente und idealen Filament-Filamentabstand /Spe 87, Tan 85/. Eine weitere Verbesserung der Stromtragfähigkeiten, insbesondere bezüglich des

Gesamtleiterquerschnitts, wird durch die Herstellung nach dem Internen-Zinn-Verfahren anstelle der Bronzemethode erwartet.

Zukünftige Untersuchungen an Supraleiterdrähten mit Kompositkernen sollten u.a. den Einfluß der duktilen Einschlüsse auf die Zugempfindlichkeit des spröden Nb_3Sn klären, dies auch in Abhängigkeit vom Zusatzmaterial. Da Korngrenzen als wichtige Zinndiffusionswege bekannt sind, sollten die Stöchiometrieverhältnisse der Kompositkernleiter im Vergleich zu den klassischen bestimmt werden. Arbeiten zu den letzten beiden Punkten wurden bereits begonnen. In diesem Zusammenhang sind sicherlich auch transmissionsmikroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der genauen Lage der Zwischenwände (an der Korngrenze oder in der Kornmitte) nützlich. Um den Einfluß von Oberflächenpinningeffekten an den evtl. bändchenförmigen Einschlüssen zu ermitteln, sollte auch die Anisotropie der Stromtragfähigkeit von der Magnetfeldrichtung mittels bandförmigen Leitern bestimmt werden.

7. Literaturverzeichnis

- /Abl 77/ D. Ablitzer, Phil. Mag. 35, 1239 (1977)
- /Ask 70/ J. Askill, Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys and Simple Oxides, Plenum Press, New York, 1970
- /Ber 79/ H. Bergmann, R. Bormann, H.C. Freyhardt, B.L. Mordike, Patentschrift DE 29 09 290 C2 (1979)
- /Bev 84/ J. Bevk, W.A. Sunder, F. Habbal, Adv. Cryo. Eng. 30, 647 (1984)
- /Bor 79/ R. Bormann, Dissertation, Göttingen (1979)
- /Bor 79b/ R. Bormann, H.C. Freyhardt, H. Bergmann, Appl. Phys. Lett. 35, 944 (1979)
- /Buc 77/ W. Buckel, Supraleitung, Physik Verlag Weinheim, 1977
- /DeB 80/ J. De Broux, V. Diadiuk, J. Bostock, M.L.A. MacVicar, Superconductivity in d- and f-Band Metals, Eds. H. Suhl, M.B. Maple, 1980, Academic Press, 259
- /DeS 64/ W. De Sorbo, Phys. Rev. 135 A, 1190 (1964)
- /Dew 77/ D. Dew-Hughes, IEEE Trans. Magn. MAG-13, 651 (1977)
- /Dew 78/ D. Dew-Hughes, M. Suenaga, J. Appl. Phys. 49, 357 (1978)
- /Dia 78/ V. Diadiuk, Dissertation Massachusetts Inst. of Technology (1978)
- /Dom 79/ W. Domke, Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung, Girardet-Verlag, Essen, 8. Auflage 1979
- /Dro 84/ E. Drost, R. Flükiger, W. Specking, Cryogenics 24, 622 (1984)

- /Dro 85/ E. Drost et al., IEEE Trans. Magn. MAG-21, 281 (1985)
- /Dro 86/ E. Drost, M. Hörmann, Heraeus Firmenschrift (1986)
- /Dro 86a/ E. Drost, private Mitteilung (1986)
- /Dro 87/ E. Drost, Dissertation, Karlsruhe (1987)
- /Esc 69/ R. Eschelbach, Taschenbuch der metallischen Werkstoffe, Franckhsche Verlagshandlung, Stuttgart, 1969
- /Flü 79/ R. Flükiger et al., Appl. Phys. Lett. 34, 763 (1979)
- /Flü 79b/ R. Flükiger et al., IEEE Trans. Magn. MAG-15, 689 (1979)
- /Flü 82/ R. Flükiger, W. Specking, E. Drost, L. Oddi, Adv. Cryo. Eng. 29, 75 (1982)
- /Flü 84/ R. Flükiger, R. Isernhagen, W. Goldacker, W. Specking, Adv. Cryo. Eng. 30, 851 (1984)
- /Fre 83/ H.C. Freyhardt, IEEE Trans. Magn. MAG-19, 545 (1983)
- /Fro 76/ E. Fromm, E. Gebhardt, Gase und Kohlenstoff in Metallen, Springer Verlag (1976)
- /Gau 86/ S. Gauss, R. Flükiger, Proc. Int. Powder Met. Conf. and Exhib. PM 86, Düsseldorf, 623 (1986)
- /Gau 87/ S. Gauss, R. Flükiger, IEEE Trans. Magn. MAG-23 (1987)
- /Geb 63/ E. Gebhardt, R. Rothenbacher, Z. f. Metallkunde 54, 443 (1963)
- /Gol 85/ W. Goldacker, R. Flükiger, Physica 135 B, 359 (1985)
- /Goo 66/ B.B. Goodman, Rep. Prog. Phys. 29, 445 (1966)
- /Hon 82/ M. Hong et al., Adv. Cryo. Eng. 28, 435 (1982)
- /Hue 79/ R.P. Huebener, Magnetic Flux Structures in Superconductors, Springer Verlag Heidelberg, 1979
- /Kau 70/ A.R. Kaufman, J.J. Pickett, Bull. Am. Phys. Soc. 15, 833 (1970)

- /Ker 84/ H.R. Kerchner et al., Proc. Conf. LT 17, 463 (1984)
- /Kol 84/ A. Kolb-Telieps, Dissertation, Clausthal (1984)
- /Kra 73/ E.J. Kramer, J. Appl. Phys. 44, 1360 (1973)
- /Kra 80/ E.J. Kramer, H.C. Freyhardt, J. Appl. Phys. 51, 4930 (1980)
- /Lab 69/ R. Labusch, Crystall Lattice Defects 1, 1 (1969)
- /Lar 79/ A.I. Larkin, Yu N. Ovchinnikov, J. Low Temp. Phys. 34, 409 (1979)
- /Lar 85/ D.C. Larbalestier, IEEE Trans. Magn. MAG-21, 257 (1985)
- /Liv 77/ J.D. Livingston, Phys. stat. sol. (a) 44, 295 (1977)
- /Liv 78/ J.D. Livingston, Kristall und Technik 13, 1379 (1978)
- /Liv 78b/ J.D. Livingston, IEEE Trans. Magn. MAG-14, 611 (1978)
- /Mat 83/ T. Matsushita, J. Appl. Phys. 54, 281 (1983)
- /Mat 86/ T. Matsushita, private Mitteilung (1986)
- /McD 83/ W.K. McDonald, C.W. Curtis, R.M. Scanlan, D.C. Larbalestier, K. Marken, D.B. Smathers, IEEE Trans. Magn. MAG-19, 1124 (1983)
- /Mro 81/ K. Mrowiec, Diplomarbeit, Göttingen (1981)
- /Orl 79/ T.P. Orlando, E.J. McNiff, S. Foner, M.R. Beasley, Phys. Rev. B 19, 4545 (1979)
- /Pou 83/ S. Pourrahimi, C.L.H. Thieme, S. Foner, R.J. Murphy, Appl. Phys. Lett. 43, 1070 (1983)
- /Pro 84/ V.G. Prokhorov, K.G. Tret'yachenko, G.G. Kaminskii, Sov. J. Low Temp. Phys. 10, 461 (1984)
- /Rem 82/ U. Remmers, Dissertation, Göttingen, 1982
- /Sch 78/ W. Schelb, Diplomarbeit, Karlsruhe (1978)
- /Sch 81/ W. Schauer, W. Schelb, IEEE Trans. Magn. MAG-17, 374 (1981)

- /Sch 85/ W. Schaper, Diplomarbeit, Göttingen (1985)
- /Sch 86/ K. Schulze, private Mitteilung (1986)
- /Sek 79/ H. Sekine, K. Tachikawa, Appl. Phys. Lett. 35, 472 (1979)
- /Sek 83/ H. Sekine et al., IEEE Trans. Magn. MAG-19, 1429 (1983)
- /Ser 82/ Y. Serruys, G. Brébec, Phil. Mag. A, 45, 563 (1982)
- /Spe 87/ W. Specking, F. Weiss, R. Flükiger, IEEE Trans. Magn. MAG-23 (1987)
- /Spr 84/ E. Springer et al., Adv. Cryo. Eng. 30, 747 (1984)
- /Sue 72/ M. Suenaga, W.B. Sampson, Appl. Phys. Lett. 20, 443 (1972)
- /Sue 80/ M. Suenaga, K. Aihara, K. Kaiho, T.S. Luhman, Adv. Cryo. Eng. 26, 442 (1980)
- /Sue 81/ M. Suenaga, Superconductor Material Science, Metallurgy, Fabrication and Applications ed. S. Foner, B.B. Schwartz, Plenum Press, New York 1981, p. 201
- /Sue 83/ M. Suenaga, W. Jansen, Appl. Phys. Lett. 43, 791 (1983)
- /Sue 85/ M. Suenaga, R.R. Corderman, D.O. Welch, Proc. Int. Symp. Flux Pinning and El.-Mag. Properties in Supercond., Fukuoka, S. 142 (1985)
- /Sue 86/ M. Suenaga, D.O. Welch, R.L. Sabatini, O.F. Kammerer, S. Okuda, J. Appl. Phys. 59, 840 (1986)
- /Tac 70/ K. Tachikawa, Proc. Int. Cryo. Eng. Conf., Berlin, 339 (1970)
- /Tac 81/ K. Tachikawa et al., Appl. Phys. Lett. 39, 766 (1981)
- /Taf 84/ J. Tafto, M. Suenaga, D.O. Welch, J. Appl. Phys. 55, 4330 (1984)
- /Tal 82/ J. Talvacchio, Dissertation Stanford, 1982
- /Tan 85/ Y. Tanaka, M. Ikeda, H. Tanaka, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-32, 3714 (1985)

- /Tin 84/ M. Tinkham, M.R. Beasley et al., *Cryogenics* 24, 378 (1984)
- /Thu 84/ E.V. Thuneberg, *J. Low Temp. Phys.* 57, 415 (1984)
- /Thu 86/ E.V. Thuneberg, *J. Low Temp. Phys.* 62, 27 (1986)
- /Tog 78/ K. Togano, K. Tachikawa, R.M. Rose, *J. Appl. Phys.* 49, 5218 (1978)
- /Tog 79/ K. Togano, K. Tachikawa, *J. Appl. Phys.*, 3495 (1978)
- /Tsu 73/ C.C. Tsui, *Science*, 180, 57 (1973)
- /Ull 75/ H. Ullmaier, *Irreversible Properties of Typ II Superconductors*, Springer Verlag Heidelberg, 1975
- /Wel 85/ D.O. Welch, *IEEE Trans. Magn.* MAG-21, 827 (1985)
- /Wel 85b/ D.O. Welch, M. Suenaga, C.L. Snead, Jr., R.D. Hatcher, *Proc. Int. Symp. Flux Pinning and El.-Mag. Properties in Supercond.*, Fukuoka, S. 30 (1985)
- /Wu 83/ I.W. Wu et al., *J. Appl. Phys.* 54, 7139 (1983)
- /Wu 84/ I.W. Wu, *Dissertation, Berkeley* (1984)
- /Wu 84b/ I.W. Wu et al., *Appl. Phys. Lett.* 45, 792 (1984)
- /Yet 80/ W.E. Yetter, *Dissertation, Cornell University, Ithaca, New York* (1980)
- /Yet 82/ W.E. Yetter, D.A. Thomas, E.J. Kramer, *Phil. Mag. B* 46, 523 (1982)
- /Zei 85/ B.A. Zeitlin, G.M. Ozeryansky, K. Hemachalam, *IEEE Trans. Magn.* MAG-21, 293 (1985)
- /Zer 81/ G. Zerweck, *J. Low Temp. Phys.* 42, 1 (1981)

8. Anhang

Tabelle 1: Verzeichnis der verwendeten Niobpulver

	Größenangabe [μm]	< Ø > [μm]	O [ppm]	C [ppm]	T _c [K]	Hersteller
Nb 1	100-200	(117,3)	530	20		Wah-Chang
Nb 2	75-150	117,1	290	51	9,125	Starck/Goslar
Nb 3	45-75	69,3	210	30	9,117	"
Nb 4	25-45	34,4	390	36	9,136	"
Nb 5	5-45	21,3	600	35	9,157	"
Nb 6	5-25	20,7	950	40		"
Nb 7	< 25	19,4	1120	50	9,145	"
zum Ver- gleich:	Nb- Vollmaterial ("Nb 100")		20	1	9,260	Heraeus/ Hanau

Tabelle 2: Verzeichnis der verwendeten Zusatzstoffe

	Größenangabe [µm]	<Ø> [µm]	O [ppm]	Hersteller
Ta 1	"5"	18,4	450	Starck
Ta 2	< 75	22,0	17 850	Ventron
Ta 3	45-75	66,0	300	Starck
Ni 1	< 60	12,5	844	Ventron
Ni 2	100-150			"
Fe	< 75	45,7	10 700	"
Ti 1	100-150			"
Ti 2	125-250			RMI, Ohio
NbTi	65-93	61,3	5022	Heraeus/MPI Stgt.
Pd	0,2-0,5			Ventron
Pt	< 60			"
Al		14,9		Alcan

Tabelle 3: Verzeichnis der Nb₃Sn-Proben

Für die Zusammensetzung wurden die Pulverbezeichnungen aus den Tabellen 1 und 2 verwendet.

D-Serie:

Filamentanzahl: 1

Enddurchmesser: 0,6 mm

Verformungsgrad R_a : $6 \cdot 10^6$

Behandlung: 900°C/4 h, 750°C/1/2 h,
alle Bronze-glühungen 750°C/1/2 h

Reaktionsglühungen: 675°C/120 h, 700°C/64 h, 750°C/64 h

Bezeichnung	Zusammensetzung [wt %]	Bemerkung
D 5	85 Nb1 13 Ni1 2 Al	Kein durchgehendes Filament beim Enddurchmesser
D 6	85 Nb1 13 Ta2 2 Al	
D 7	85 Nb1 13 V 2 Al	
D 8	85 Nb1 15 Ni2	
D 9	100 Nb1	

F-Serie:

Filamentanzahl: 7
Enddurchmesser: 0,45 mm
Verformungsgrad R_a : $1,33 \cdot 10^6$
Behandlung: nur kaltverformt
Reaktionsglühungen: 675°C/120 h, 700°C/64 h, 750°C/64 h

Bezeichnung	Zusammensetzung [wt %]	Bemerkung
F 1	100 Nb 2	
F 2	98 Nb 2 Al	
F 3	85 Nb2 15 Pt	abgebrochen bei $R_a = 5 \cdot 10^4$
F 4	85 Nb2 15 Pd	abgebrochen bei $R_a = 10^3$
F 5	85 Nb2 15 Ti1	abgebrochen bei $R_a = 10^3$
F 6	85 Nb2 15 Ta3	

G-Serie:

Filamentanzahl: 19
 Enddurchmesser: 0,40 mm
 Verformungsgrad: $2 \cdot 10^7$
 Behandlung: G = Glühung 900° C/4 h, C = chem. Wärmebehandlung, -- = nur kalt verarbeitet
 Reaktionsglühung: 625°C/120 h, 675°C/120 h, 700°C/64 h, 750°C/64 h

Bezeichnung	Zusammensetzung [wt %]	Behandlung	Bemerkung
G 0	100 Nb2	C	
G 1	96,5 Nb2 3,5 Ta3	C	
G 2	92,5 Nb2 7,5 Ta3	C	
G 3	85 Nb2 15 Ta3	C	
G 4	80 Nb2 20 Ta3	C	
G 5	91,5 Nb2 7,5 Ta1 1 Al	C	
G 6	99 Nb2 1 Al	G	abgebrochen nach der 900°C-Glühung bei $R_a = 2000$
G 7	91,5 Nb2 7,5 Ta3 1 Al	G	-----"-----"-----
G 8	92,5 Nb3 7,5 Ta1	C	
GA 0	100 Nb2	--	keine 19 durchgehenden Filamente
GA 3	85 Nb2 15 Ta3	--	-----"-----"-----
GB 5	91,5 Nb2 7,5 Ta1 1 Al	G	
G Nb	"Nb 100"- Vollmaterial	--	als Vergleichsprobe

H-Serie:

Filamentanzahl: 19
 Enddurchmesser: 0,7 mm (D), 0,4 mm (E)
 Verformungsgrad R_a : $0,67 \cdot 10^6$ (D), $1,3 \cdot 10^6$ (E)
 Behandlung: G = Glühung 900° C/4 h, C = chem. Wärmebehandlung, -- = nur kalt verarbeitet
 Reaktionsglühung: 675°C/120 h, 700°C/64 h

Bezeichnung	Zusammensetzung [wt %]	Behandlung	Bemerkung
H 0	100 Nb2	C	
H 1	92,5 Nb2 7,5 Ta3	--	
H 2	92,5 Nb2 7,5 Ta3	C	
H 3	85 Nb2 15 Ta3	C	
H 5	91,5 Nb2 7,5 Ta1 1 Al	C	
H 6	88 Nb2 10 Ni1 2 Al	G	abgebrochen bei $R_a = 10^5$
H 7	88 Nb2 10 Fe 2 Al	G	abgebrochen bei $R_a = 10^5$
H 8	92,5 Nb3 7,5 Ta1	C	
H 9	93 Nb2 5 Ti2 2 Al	G	abgebrochen bei $R_a = 2 \cdot 10^5$
H 11	95 Nb2 5 NbTi	--	bei $R_a = 0,67 \cdot 10^6$ keine 19 durchgehenden Filamente
H 12	88 Nb2 10 NbTi 2 Al	G	abgebrochen bei $R_a = 2 \cdot 10^5$
H Nb	"Nb 100"- Vollmaterial	--	