

KfK 4309
September 1987

Einfluß von Zusatzstoffen auf die metallurgischen und supraleitenden Eigenschaften von Nb₃Sn-Leitern

**E. Drost
Institut für Technische Physik**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Technische Physik

KfK 4309

**Einfluß von Zusatzstoffen auf die metallurgischen und supraleitenden
Eigenschaften von Nb₃Sn-Leitern***

E. Drost

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

In dieser Arbeit wird für Nb_3Sn -Leiter der Einfluß der Zusatzstoffe Fe, Ni, Ta, Ti, Ga, Zn und H auf deren metallurgische und supraleitende Eigenschaften untersucht. Dazu wurden die Leiter nach dem Bronze-Verfahren unter gleichen Bedingungen hergestellt.

Für Fe- und Ni-Zusätze zum Nb wird im Gegensatz zum Ti ein reduziertes Schichtwachstum festgestellt. Bei der Untersuchung der Zusammensetzung der Nb_3Sn -Schichten mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie wird für den Ti-Zusatz ein auffälliges Diffusionsprofil mit einem Konzentrationssprung am Übergang vom Nb-Kern zur Nb_3Sn -Schicht nachgewiesen.

Bei den supraleitenden Eigenschaften bewirken die paramagnetischen Zusätze Fe und Ni eine Verbesserung der Hochfeldstromdichten (für $B > 11$ T) ähnlich wie die bekannten Zusätze Ta und Ti. Darüber hinaus ergibt die vergleichende Untersuchung von $J_c(B)$ (bis 23 T), $J_c(\epsilon)$, $dB_{c2}/dT|_{T_c}$, $B_{c2}(0)$ und T_c , daß für die Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften durch Zusätze eine obere Grenze existiert. Für optimierte Konzentrationen der Ni/Zn-, Ta- und Ti-Zusätze werden erzielt: $J_c^{Nb_3Sn}(16\text{ T}) \approx 9 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$ und $B_{c2}(0) \approx 30$ T.

Erstmals werden im Rahmen dieser Arbeit spezifische Restwiderstände für nach dem Bronze-Verfahren hergestellte Nb_3Sn -Filamente bestimmt. Für einzelne durchreagierte Filamente wird durch Zusatzstoffe eine Erhöhung der spezifischen Restwiderstände von ca. $15 \mu\Omega\text{cm}$, dem typischen Wert für binäre Filamente, auf bis zu $40 \mu\Omega\text{cm}$ (für ein Filament mit einem Ti-Gehalt von 1.3 Atom-%) gefunden. Aus Messungen der oberen kritischen Magnetfelder für Temperaturen knapp oberhalb T_c werden die Steigungen $dB_{c2}/dT|_{T_c}$ bestimmt. Es zeigt sich, daß $|dB_{c2}/dT|_{T_c}|$ annähernd linear mit ρ_0 ansteigt, unabhängig von der Art der Störung, die eine Änderung von ρ_0 bewirkt. Außerdem kann angenommen werden, daß sich der Koeffizient der spezifischen elektronischen Wärme γ bei Zulegierungen von einigen Atomprozent nicht wesentlich ändert.

Diese Untersuchungen liefern eine Bestätigung für den aus der GLAG-Theorie ableitbaren Zusammenhang zwischen den spezifischen Restwiderständen und den Erhöhungen der oberen kritischen Magnetfelder für Nb_3Sn -Leiter durch Zusätze.

EFFECT OF ADDITIVES ON THE METALLURGICAL AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF Nb_3Sn WIRES

Abstract

For Nb_3Sn wires the effect of additives Fe, Ni, Ta, Ti, Ga, Zn and H on the metallurgical and superconducting properties is studied. For comparison the wires were prepared under identical conditions.

For Fe and Ni additives to Nb a reduced growth of A 15 compound layer is observed in contrast to Ti additives. Auger analysis of Nb_3Sn layers reveal a remarkable diffusion profile for the Ti additive, showing a concentration step at the interface between the Nb core and the Nb_3Sn layer.

The paramagnetic additives Fe and Ni cause an enhancement of the high field critical current densities (for $B > 11$ T) similar to the well known Ta and Ti additives. In addition the comparison of $J_c(B)$ up to 23 T, $J_c(\epsilon)$, $dB_{c2}/dT|_{T_c}$, $B_{c2}(0)$ and T_c for the various additives reveals a upper limit for improving the superconducting properties by additives. For optimized concentrations of Ni/Zn, Ta and Ti additives $J_c^{Nb_3Sn}$ (16 T) $\approx 9 \times 10^4$ A cm^{-2} and $B_{c2}(0) \approx 30$ T are achieved.

For the first time this work presents residual resistivity values for Nb_3Sn filaments prepared by the bronze process. On fully reacted filaments an increase of the residual resistivity from $\rho_0 = 15$ $\mu\Omega cm$ for the binary Nb_3Sn to 40 $\mu\Omega cm$ for Ti alloyed Nb_3Sn (1.3 at %) is found. The slope $dB_{c2}/dT|_{T_c}$ is calculated from upper critical field measurements slightly above T_c . A nearly linear rise of $|dB_{c2}/dT|_{T_c}|$ with ρ_0 is found, independant from the kind of defect, which causes a change in ρ_0 . In addition it can be assumed, that the specific electronic heat coefficient γ does not change remarkably.

The investigations furnish a strong evidence for the correlation between ρ_0 and the enhancement of B_{c2} in alloyed Nb_3Sn wires, which is derivable from the GLAG-theory.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenstellung der Formelzeichen und ihrer Einheiten	
1 Einleitung	1
2 Die Nb ₃ Sn-Leiter	4
2.1 Leiterherstellung nach dem Bronze-Verfahren	4
2.1.1 Niob-Kerne mit Zulegierungen von Fe, Ni, Ta und Ti	7
2.1.2 Zinn-Bronzen mit Zusätzen von Zn und Ga	8
2.1.3 Drahtherstellung durch Kaltumformung	10
2.1.4 Nb ₃ Sn-Reaktionsbehandlung und Wasserstoffdotierung	11
2.2 Nb ₃ Sn-Schichtdicken	11
2.3 Mikrographien der Nb ₃ Sn-Filamentleiter	13
2.4 Elementverteilung für Nb ₃ Sn-Schichten mit Ta-, Ti- und Ni/Zn-Zusätzen mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie	16
2.5 Die Nb ₃ Sn-Kornstruktur	23
3 Meßmethoden	31
3.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)	31
3.2 Bestimmung der kritischen Stromdichten J _c (B) und J _c (ε)	31

	Seite
3.3 Bestimmung von $\left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right _{T_c}$	32
3.4 Messung des Restwiderstands und der kritischen Temperatur an Nb_3Sn -Filamenten	33
4 Ergebnisse und Diskussion	34
4.1 Kritische Stromdichten für Nb_3Sn -Leiter ohne und mit Zusätzen	34
4.1.1 Kritische Stromdichten für paramagnetische Zusätze	34
4.1.2 Vergleich der kritischen Stromdichten $J_c(B)$ für Nb_3Sn -Leiter ohne und mit Ni/Zn-, Ta- und Ti-Zulegierungen	41
4.1.3 Kritische Stromdichten $J_c(B)$ für Nb_3Sn -Filamentleiter ohne und mit Ta-, Ga- und H-Zusatz	45
4.1.4 Einfluß der Zusätze und der Mikrostruktur auf die kritischen Stromdichten $J_c(B)$ von Nb_3Sn -Leitern	48
4.1.5 Einfluß der mechanischen Dehnung ϵ auf J_c	51
4.2 Obere kritische Magnetfelder von Nb_3Sn -Leitern ohne und mit Zusätzen	53
4.2.1 Extrapolation von B_{c2}^* nach der Kramer-Theorie	55
4.2.2 Bestimmung von $B_{c2}(0)$ aus der gemessenen Steigung $\left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right _{T_c}$	60
4.3 Restwiderstand und kritische Temperatur von Nb_3Sn -Filamenten ohne und mit Zusätzen sowie deren Einfluß auf $\left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right _{T_c}$ und das obere kritische Magnetfeld B_{c2}	64

	Seite	
4.4	Schlußfolgerungen	74
5	Anhang	77
5.1	Phasendiagramme	77
5.2	Auger-Elektronen-Energiespektren	80
5.3	Berechnung von Zusatzstoff-Konzentrationen aus AES-Analysen	83
5.4	Tabellarische Aufstellung der untersuchten Proben	87
5.5	Tabellarische Aufstellung zitierter Proben	99
6	Literaturverzeichnis	100

Zusammenstellung der Formelzeichen und ihrer Einheiten

Formelzeichen	Einheit	physikalische Größe
a	nm	Gitterkonstante
at %		Stoffkonzentration in Atomprozent
B	T (Tesla)	magnetische Induktion
B_{c2}	T	oberes kritisches Magnetfeld des Supraleiters
B_{c2}^m	T	oberes kritisches Magnetfeld des Supraleiters, 50 %-Wert der Übergangskurve aus $B_{c2}(T)$ -Bestimmung
B_{c2}^*	T	oberes kritisches Magnetfeld des Supraleiters aus Kramer-Beziehung
c	cm^{-3}	Atom-Volumenkonzentration im Kristallgitter
I_c	A	kritische Stromstärke des Supraleiters
J_c	A cm^{-2}	kritische Stromdichte des Supraleiters
l_0	nm	mittlere freie Weglänge der Elektronen
n		Atomzahl pro Gitterzelle

Formelzeichen	Einheit	physikalische Größe
RRR		Restwiderstandsverhältnis (<u>R</u> esidual <u>R</u> esistivity <u>R</u> atio)
T	K (Kelvin)	Temperatur
T _c	K	kritische Temperatur des Supraleiters
T _c ^m	K	kritische Temperatur des Supraleiters als 50 %-Wert aus resistiver Übergangskurve
T _m	K	Übergangstemperatur der Nb ₃ Sn- Phasentransformation von der kubischen in die tetragonale Phase
wt %		Stoffkonzentration in Gewichts- prozent
γ	m JK ⁻² cm ⁻³	Koeffizient der spezifischen elektronischen Wärme
ε		mechanische Dehnung in axialer Richtung des Drahtes
ε _m		mechanische Dehnung des Supraleiters bei der I _c maximal = "spannungsfreier" Zustand
ε _o		intrinsische mechanische Spannung ε _o = ε - ε _m

Formelzeichen	Einheit	physikalische Größe
ξ	nm	Kohärenzlänge der supraleitenden Elektronenpaare (Cooper-Paare)
ρ	$\mu\Omega\text{cm}$	spezifischer elektrischer Widerstand
ρ_0	$\mu\Omega\text{cm}$	spezifischer elektrischer Restwiderstand (~ 1 K oberhalb T_c)

1. Einleitung

Die intermetallische Verbindung Nb_3Sn ist ein Typ-II-Supraleiter mit einem sehr hohen kritischen Magnetfeld von etwa 21 Tesla bei 4.2 K. Damit ist dieser Supraleiter von besonderem Interesse für Hochfeldmagnete beispielsweise für Forschungslabors, Beschleuniger in der Hochenergiephysik und Fusionsanlagen. Gegenüber weiteren Hochfeldsupraleitern wie NbC_xN_{1-x} , Nb_3Al oder $PbMo_6S_8$, die sich noch in der Entwicklungsphase befinden, werden Nb_3Sn -Supraleiter heute bereits kommerziell gefertigt. Verschiedene Magnetsysteme bis zu Feldern von ca. 15 Tesla sind erfolgreich im Einsatz /1-4/.

Der technischen Anwendung stand zunächst die Sprödigkeit der A 15-Struktur im Wege. Der Durchbruch wurde 1969-1970 durch die Entwicklung des Bronze-Verfahrens erzielt /5-7/. Dieses Verfahren ermöglicht es, die A 15-Phase erst am Ende einer Drahtfertigung zu erzeugen. Die Methode beruht darauf, daß ein Verbundsystem aus Niob-Stäben in Bronze-Matrizen, beides duktile Komponenten, in einer Drahtfertigung zu Multifilamentleitern verarbeitet werden. Die Nb_3Sn -Phase entsteht erst beim Enddurchmesser durch eine Diffusionsglühung, bei der das Zinn der Bronze mit den Niob-Filamenten zu Nb_3Sn reagiert. Auf diese Weise können Multifilamentleiter mit nur 1 bis 2 μm dicken Nb_3Sn -Filamenten in einer normalleitenden Matrix hergestellt werden. Eine solche Leiterkonfiguration ist aus Gründen der elektrischen, thermischen und mechanischen Stabilität wünschenswert.

Inzwischen existiert eine Reihe modifizierter Herstellungsverfahren, z. B. das Jelly-Roll-Verfahren /8/, die interne und externe Sn-Diffusionsmethode /9, 10/, die "In Situ" Methode /11/ sowie pulvermetallurgische Verfahren /12, 13/.

Die supraleitenden Eigenschaften (T_c , B_{c2} , J_c) der Nb_3Sn -Leiter sind abhängig von den metallurgischen Eigenschaften wie Stöchiometrie und Kornstruktur der Nb_3Sn -Phase /14/ und lassen sich bis zu einem gewissen Grad durch Bearbeitungs- und

Reaktionsparameter variieren. Darüber hinaus erwiesen sich als hervorragend geeignet zur Verbesserung der supraleitenden Eigenschaften verschiedene Zusatzstoffe zum Niob und/oder zur Bronze-Matrix. So führen z. B. Ta- /15/, Ti- /16/ und Hf/Ga- /17/ Zusätze zu einer Erhöhung der oberen kritischen Magnetfelder B_{c2} und zu einer deutlichen Verbesserung der kritischen Stromdichten im Hochfeldbereich, d. h. für Felder über etwa 11 Tesla.

Ein weiterer Vorteil der Zusätze ist, daß dadurch die Empfindlichkeit der kritischen Stromdichten gegenüber dem mechanischen Spannungszustand der Filamente reduziert wird /18/.

Die Motivation für diese Arbeit ging aus von Untersuchungen, die ergaben, daß auch die paramagnetischen Zusätze Fe und Ni zu den Nb-Kernen von Nb_3Sn -Leitern, die im Bronze-Verfahren hergestellt wurden, die o.g. Effekte bewirken /19/.

Die Ursache für die Erhöhung von B_{c2} wird vor allem in einer Zunahme des Restwiderstands der Nb_3Sn -Phase durch den Einbau von Fremdelementen gesehen. Nach der GLAG-Theorie gilt für harte Supraleiter für das obere kritische Magnetfeld am absoluten Nullpunkt, $B_{c2}(0) \sim \rho_0 \cdot \gamma \cdot T_c$ /20/. D.h. durch eine Zunahme des spezifischen Restwiderstands ρ_0 der Nb_3Sn -Phase kann eine Erhöhung des oberen kritischen Magnetfeldes erzielt werden, sofern nicht die kritische Temperatur T_c und/oder der Koeffizient der spezifischen elektronischen Wärme γ in stärkerem Maße absinken. Tatsächlich konnten Akihama et al. /21/ an massiven Nb_3Sn -Proben zeigen, daß durch Zulegierungen von z.B. Al oder Ga der spezifische Restwiderstand und in der Folge B_{c2} deutlich erhöht wurden. Derselbe Zusammenhang wurde von Orlando et al. /20/ auch an aufgedampften binären Nb_3Sn -Schichten und von Bormann et al. /22/ an aufgedampften Nb_3Sn -Schichten mit Ga-Zusätzen nachgewiesen.

Ekin /23/ hat erkannt, daß die Empfindlichkeit des kritischen Stroms gegenüber dem mechanischen Spannungszustand der Filamente mit dem oberen kritischen Magnetfeld korreliert.

Goldacker und Flükiger /24/ konnten nachweisen, daß die mechanische Belastung der Filamente durch die umgebende Bronze eine Deformation des A15-Gitters bewirkt, in der Weise, daß gleichzeitig eine hydrostatische Kompression und eine tetragonale Verzerrung erfolgt.

In dieser Arbeit werden die metallurgischen und supraleitenden Eigenschaften von nach dem Bronze-Verfahren hergestellten Nb_3Sn -Filamentleitern ohne und mit Fe-, Ni/Zn-, Ta-, Ti-, Ga- und H-Zusätzen untersucht.

Die Verteilung der Zusatzstoffe in den A15-Schichten wird für Ni, Ta und Ti mittels Auger-Elektronenspektroskopie bestimmt. Anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen werden die Kornstrukturen der Nb_3Sn -Schichten in Abhängigkeit vom Reaktionsgrad analysiert.

Die Untersuchungen der supraleitenden Eigenschaften umfaßt Hochfeldmessungen des kritischen Stroms bis 23 Tesla, Messungen von $J_c(\epsilon)$ und Bestimmungen der oberen kritischen Magnetfelder.

An einzelnen vollständig reagierten Filamenten werden Restwiderstände bestimmt. Dazu wurden die Filamente durch chemisches Ätzen aus den Leitern herausgelöst. Die Korrelation zwischen spezifischem Restwiderstand und oberem kritischem Magnetfeld wird studiert.

Der Einfluß der Zusätze auf die stöchiometrische Zusammensetzung sowie auf die Gitterstruktur der Nb_3Sn -Filamente und ihre Auswirkung auf die spezifischen Restwiderstände wird in die Betrachtung einbezogen.

2 Die Nb₃Sn-Leiter

2.1 Leiterherstellung nach dem Bronze-Verfahren

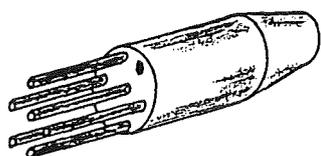
Die Nb₃Sn-Leiter wurden nach dem Bronze-Verfahren (5-7) hergestellt. In Abb. 1 ist das Verfahren schematisch dargestellt. Das angegebene Heiß-Strangpressen ist ein Umformverfahren, das vorwiegend in der industriellen Fertigung angewandt wird, wo mit entsprechend großen Ausgangsdurchmessern (typ. Durchmesser für Strangpreßbolzen ist ca. 200 mm) und Mehrfachbündelungen zur Erzielung hoher Filamentzahlen (bis zu mehreren Tausend Filamenten) gearbeitet wird. Das Strangpressen erlaubt hohe Umformgrade und homogene Umformung.

Für diese Arbeit wurden die Leiter als Mono- und 19-Filamentleiter sowie durch Bündelung von Monofilamentleitern als 7-Filamentleiter angefertigt. Die Umformung erfolgte dabei ausschließlich durch Rundhämmern und Rundprofilziehen.

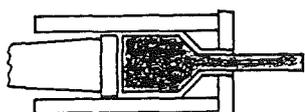
In Tabelle 1 ist ein Überblick über sämtliche analysierten Leiterzusammensetzungen angegeben mit einer Gegenüberstellung der Zusammensetzungen in Gewichtsprozent (wt %) und Atomprozent (at %). Eine detaillierte Aufstellung dieser Leiter, jeweils nach Zusatz gesondert, mit Angabe der verschiedenen Reaktionsbehandlungen (Reaktionstemperatur, -zeit) beinhalten die Tabellen 9 bis 20 im Anhang. Die Kennzeichnung der Nb₃Sn-Leiter ist so gewählt, daß der Verbundaufbau erkennbar ist.

Es werden die Zusammensetzungen der Kerne und Bronzematrizen und außerdem die Reaktionsbehandlungen angegeben. Beispiel: Nb-0.6Ni/Cu-10Sn-3Zn (wt %), 750°C/64 h. Diese Bezeichnung bedeutet: der Leiterkern besteht aus der Legierung Nb-0.6 Gewichtsprozent Ni und die Bronze aus der Legierung Cu-10 Gewichtsprozent Sn -3 Gewichtsprozent Zn; die Reaktionsbehandlung wurde bei 750°C für 64 h durchgeführt.

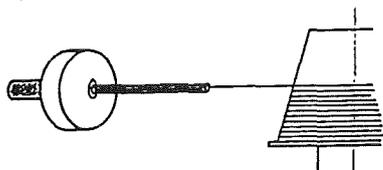
In den Tabellen 1 und 9 bis 20 sind die nominellen Zusammensetzungen angegeben, die der Einwaage entsprechen. Die supraleitenden Eigenschaften werden aber (wie im Text erläutert) durch die effektiven Zusammensetzungen bestimmt, die in einzelnen Fällen durch Auger-Elektronenspektroskopie (s. Abb. 8 bis 10), quantitative chemische Analyse und Röntgendiffraktometrie bestimmt wurden.



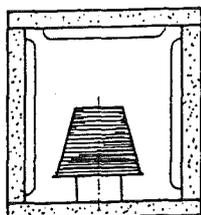
Stäbe aus Nb bzw. Nb-Legierungen werden in Bronze-Matrizen gesteckt.



Strangpressen des Verbundes an Zwischenabmessungen bei 700 bis 900°C (im industriellen Fertigungsprozeß)



Drahtziehen an Fertigmaß mit Erholungsglühungen bei 400 bis 500°C für ca. 1 h nach ca. 50 % Flächenreduktion



Reaktionsbehandlung zur Bildung der Nb₃Sn-Phase durch Diffusion (700 bis 800°C für 20 bis 200 h)

Abb. 1: Schematische Darstellung des Bronze-Verfahrens zur Herstellung von Nb₃Sn-Leitern

Tab. 1: Nominelle Zusammensetzung Kern/Bronze-Matrix der hergestellten Nb₃Sn-Leitertypen, Angabe in Gewichtsprozent (wt %) und Atomprozent (at %). Die rechte Spalte gibt an, mit welchen Filamentzahlen die Leiter hergestellt wurden.

Leiterzusammensetzung (nominell)		Anzahl der Filamente
Kern/Matrix		
wt %	at %	
Nb/Cu-13Sn	Nb/Cu-7.5Sn	1/19
Nb/Cu-13Sn-H-dotiert	Nb/Cu-7.5Sn-H-dotiert	19
Nb-0.5Fe/Cu-13Sn	Nb-0.8Fe/Cu-7.5Sn	1
Nb-0.6Ni/Cu-13Sn	Nb-1Ni/Cu-7.5Sn	1/19
Nb-0.6Ni/Cu-10Sn-3Zn	Nb-1Ni/Cu-5.6Sn-3Zn	1/19
Nb-0.6Ni/Cu-10Sn-3Ga	Nb-1Ni/Cu-5.6Sn-3Ga	1/19
Nb-0.9Ni/Cu-10Sn-3Zn	Nb-1.5Ni/Cu-5.6Sn-3Zn	1
Nb/Cu-9Sn-4Ga	Nb/Cu-5Sn-4Ga	7
Nb-1.6Ti/Cu-13Sn	Nb-3Ti/Cu-7.5Sn	1/19
Nb-7.5Ta/Cu-13Sn	Nb-4Ta/Cu-7.5Sn	1/19
Nb-5Ta/Cu-13Sn	Nb-2.6Ta/Cu-7.5Sn	19
Nb-3Ta/Cu-13Sn	Nb-1.6Ta/Cu-7.5Sn	19

- 1) die H-Dotierung erfolgte durch zusätzliche Glühung des Leiters in H-Atmosphäre nach der Nb₃Sn-Diffusionsglühung; die H-Konzentration in der Nb-Sn A15-Phase wurde aus der Gitterkonstanten nach der von Ziegler /25/ angegebenen Abhängigkeit zwischen Gitterkonstante und Wasserstoffgehalt zu 0.5 at % bestimmt.

2.1.1 Niob-Kerne mit Zulegierungen von Fe, Ni, Ta und Ti

Als Niob-Kerne wurden Niob-Rundstäbe ($\varnothing = 5$ mm) mit einer Reinheit von 99,94 % (Ta-Gehalt 250 μm , O_2 -Gehalt 200 μm) verwendet. Mit diesem Material wurden auch die Nioblegierungen mit den Übergangselementen Fe, Ni, Ta und Ti (Reinheiten $> 99,4$ %) im Lichtbogenofen erschmolzen.

Beim Lichtbogenofen handelte es sich um einen Gleichstrom-Laborofen für Materialmengen bis ca. 30 g. Das Schmelzgut befand sich in einem wassergekühlten Kupfertiegel, der als Anode geschaltet war. Das Schmelzen wurde nach Evakuierung auf einen Restdruck $p < 10^{-2}$ mbar unter Argon-Atmosphäre bei einem Partialdruck $p_{\text{Ar}} = 500 - 700$ mbar durchgeführt. Zur Makrohomogenisierung wurden die Schmelzlinge mehrfach zerteilt und umgeschmolzen. Zusätzlich wurden die fertigen Schmelzlinge zur Mikrohomogenisierung bei 1100°C für 4 h unter Vakuum ($p < 10^{-5}$ mbar) gegläht. Diese Schmelzlinge und die Niob-Rundstäbe wurden durch Kaltumformung mittels Walzen und Hämmern auf Rundstäbe von 4 mm Durchmesser für die Monofilamentleiter und auf 2 mm Durchmesser für die 19-Filamentleiter verformt. Zur Rekristallisation wurden die Stäbe anschließend nochmals unter Vakuum bei 1100°C für 2 h getempert.

Die reinen Niobstäbe und die Nioblegierungen mit Ta und Ti als Legierungspartner zeigten eine gute Verarbeitbarkeit. Die Vickers-Härten der Rundstäbe im geglähten Zustand ($1100^\circ\text{C}/2$ h) und nach 90 % Kaltverformung sind in Tabelle 2 angegeben. Die Fe- und Ni-Zusätze zum Nb führten für Konzentrationen > 1 wt % zu einer starken Zunahme der Vickers-Härte sowie zu Sprödbrüchen bei der Verformung der Schmelzlinge. Die Sprödbrüchigkeit dieser Legierungen konnte auch durch die Glühung bei 1100°C nicht beseitigt werden.

Als Ursache für die Sprödigkeit und die erhöhten Vickers-Härten wird die begrenzte Löslichkeit von Fe und Ni in Nb

gesehen, die bei 800°C nur etwa 1 wt % beträgt (Phasendiagramme für Nb-Fe- und Nb-Ni s. Abb. 26 und 27 im Anhang).

Tab. 2: Vickers-Härten der Nioblegierungen

Nominelle Zusammensetzung (wt %)	Vickers-Härte (Prüfkraft 200 g) (kg mm ⁻²)	
	geglüht	kaltverformt (90 % Querschnittsreduktion)
Nb	90	105
Nb-0.5Fe	115	145
Nb-0.6Ni	120	150
Nb-0.9Ni	150	180
Nb-7.5Ta	95	135
Nb-1.6Ti	95	130

2.1.2 Zinn-Bronzen mit Zusätzen von Zn und Ga

Die binären Zinn-Bronzen und die Zinn-Bronzen mit Zusätzen von Zink oder Gallium wurden in einem Hochfrequenz-Ofen erschmolzen. Als Einsatzmaterialien wurde phosphorfrees Kupfer (Phosphor behindert die Zinndiffusion bei der Bildung der Nb₃Sn-Phase) mit einer Reinheit von 99.9998 % sowie Sn, Zn und Ga mit Reinheiten von 99,94 % verwendet.

Erschmolzen wurden die Bronzen in einem Graphittiegel unter Argon-Atmosphäre von $p_{Ar} = 500 - 700$ mbar nach vorheriger Evakuierung auf $p < 10^{-2}$ mbar.

Zur Homogenisierung wurden die nicht abgegossenen Bronzezylinder unter Vakuum bei 750°C für 40 h gegläht. Anschließend erfolgte die Kaltumformung durch Rundhämmern mit Zwischenglühungen nach etwa 50 % Querschnittsreduktion.

Die Zwischenglühungen sind notwendig, da bei Sn-Bronzen durch Kaltumformung eine starke Verhärtung auftritt (26): typische Weichglühungen liegen bei 350 bis 500°C für 1/2 bis 3 h. Hier wurden die Weichglühungen bei 400°C für 1 h unter Vakuum ausgeführt.

Für die Monofilamentleiter wurden durch weitere Kaltumformung mit den Zwischenglühungen Bronze-Zylinder von 8 mm Durchmesser hergestellt und zum Einsatz der reinen Niobkerne bzw. der Nioblegierungen mit einer Bohrung von 4 mm versehen. Für die 19-Filamentleiter wurden in Bronze-Zylinder von 20 mm Durchmesser 19 Löcher mit 2 mm Durchmesser in hexagonaler Anordnung (s. Abb. 4) eingebohrt. Die Vickers-Härten für verschiedene Bronzen sind in Tabelle 3 angegeben.

Tab. 3: Vickers-Härten der Zinn-Bronzen

Nominelle Zusammensetzung (wt %)	Vickers-Härte (Prüfkraft 200 g) (kg mm ⁻²)	
	weichgeglüht	nach 50 % Querschnittsreduktion
Cu-13Sn	130	240
Cu-10Sn-3Zn	90	190
Cu-10Sn-3Ga	135	250
Cu- 9Sn-4Ga	145	260

Es zeigte sich, daß der Zn-Zusatz bei gleichzeitiger Reduzierung des Sn-Gehalts zu einer Verringerung der Härte gegenüber der für die Herstellung der Nb_3Sn -Leiter nach dem Bronze-Verfahren üblichen 13 wt % Sn-Bronze führte. Der Ga-Zusatz zur Sn-Bronze, ebenfalls bei reduziertem Sn-Gehalt, bewirkte eine geringe Zunahme der Härte. Die Verarbeitbarkeit der Bronzen wurde durch die Zusätze nicht beeinflusst.

2.1.3 Drahtherstellung durch Kaltumformung

Die Verbundelemente Nb (+ Zusätze) /Cu-Sn (+ Zusätze) wurden entsprechend den Bedingungen für die Verarbeitung der Sn-Bronzen (s. S. 9) durch Rundhämmern und Rundprofilziehen zu Mono- bzw. 19-Filamentdrähten mit einem Enddurchmesser von 0,6 mm umgeformt. Die Filamente in den Monofilamentleitern sind bei diesem Drahtdurchmesser ca. 300 μm dick (s. Abb. 3), die der 19-Filamentleiter ca. 60 μm (s. Abb. 4). Die Querschnittsreduktion pro Verformungsschritt betrug etwa 10 %, wodurch mit den gegebenen Hämmer- und Ziehmaschinen eine gute Kaltumformung möglich war.

Die 7-Filamentleiter wurden als Bündelleiter gefertigt. Dazu wurden 7 Monofilamentleiter in passende Bronzehülsen gesteckt und mit den üblichen Zwischenglühungen zu Drähten mit 0.6 mm Enddurchmesser gezogen. Die Filamentdurchmesser dieser Leiter betragen ca. 60 μm .

Feine Nb_3Sn -Bänder für die Messungen des Restwiderstandes wurden durch weitere Umformung von 7- und 19-Filamentleitern im Rollenzug mit Rechteckquerschnitt hergestellt. Für Filamente mit einer gewünschten Dicke von ca. 10 μm mußten die Leiter zu Bändern von ca. 150 μm Dicke ausgerollt werden. Nach der Reaktionsbehandlung wurden die Nb_3Sn -Filamente mit verdünnter Salpetersäure aus der Bronze-Matrix herausgeätzt.

2.1.4 Nb₃Sn-Reaktionsbehandlung und Wasserstoffdotierung

Die Reaktionsbehandlungen zur Bildung der Nb₃Sn-Phasen durch Diffusion von Sn-Atomen aus den Cu-Sn-Bronzen in die Nb-Filamente der Verbundleiter wurden bei Temperaturen zwischen 700°C und 800°C durchgeführt. Die Leiterproben befanden sich dazu in einem evakuierten Quarzrohr bei einem Vakuum von etwa 10⁻⁵ mbar in einem Rohrofen.

Um wasserstoffdotierte Nb₃Sn-Leiterproben herzustellen, wurde im Anschluß an die Nb₃Sn-Reaktionsbehandlung eine Glühung unter Wasserstoffatmosphäre bei 400°C für 4 h durchgeführt. Die Proben befanden sich dabei in einem Quarzrohr, durch das Wasserstoffgas mit einem Druck von 1,1 bar strömte.

2.2 Nb₃Sn-Schichtdicken

Nb₃Sn-Schichtdicken für verschiedene Monofilamentleiter nach Diffusionsbehandlungen bei 700°C und 800°C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit zeigt Abb. 2. Die Graphik zeigt, daß die Fe- und Ni-Zusätze zum Nb-Kern die Wachstumsrate im Vergleich zum unlegierten Verbundleiter Nb/Cu-13Sn (wt %) verringern. Die Zn- und besonders die Ga-Zusätze zur Bronze bei gleichzeitiger Reduktion des Sn-Gehalts der Bronze bewirken eine weitere Verringerung des Schichtwachstums.

Auch der Einfluß von Ni-Zulegierungen zur Bronze (hergestellt über eine Cu-Ni-Vorlegierung) auf das Diffusionsverhalten wurde untersucht. Dabei zeigte sich, daß bereits Ni-Gehalte von 0,1 bis 0,2 wt % das Schichtwachstum nahezu unterbinden. Z.B. war für den Leiter Nb/Cu-13Sn-0.1Ni (wt %) für die Reaktionsbehandlung 700°C/100 h die Nb₃Sn-Schicht < 0,5 µm dick.

In der Abb. 2 ist als Maßstab für die Zeitachse die Wurzel aus der Reaktionszeit gewählt. Die nahezu geradlinigen Kurvenverläufe bedeuten also, daß das Wachstum der Nb₃Sn-

Schicht proportional zur Wurzel aus der Reaktionszeit ist. Da diese Zeitabhängigkeit für Volumendiffusion gilt, ist es naheliegend anzunehmen, daß die Nb_3Sn -Bildung durch diesen Diffusionsmechanismus bestimmt wird.

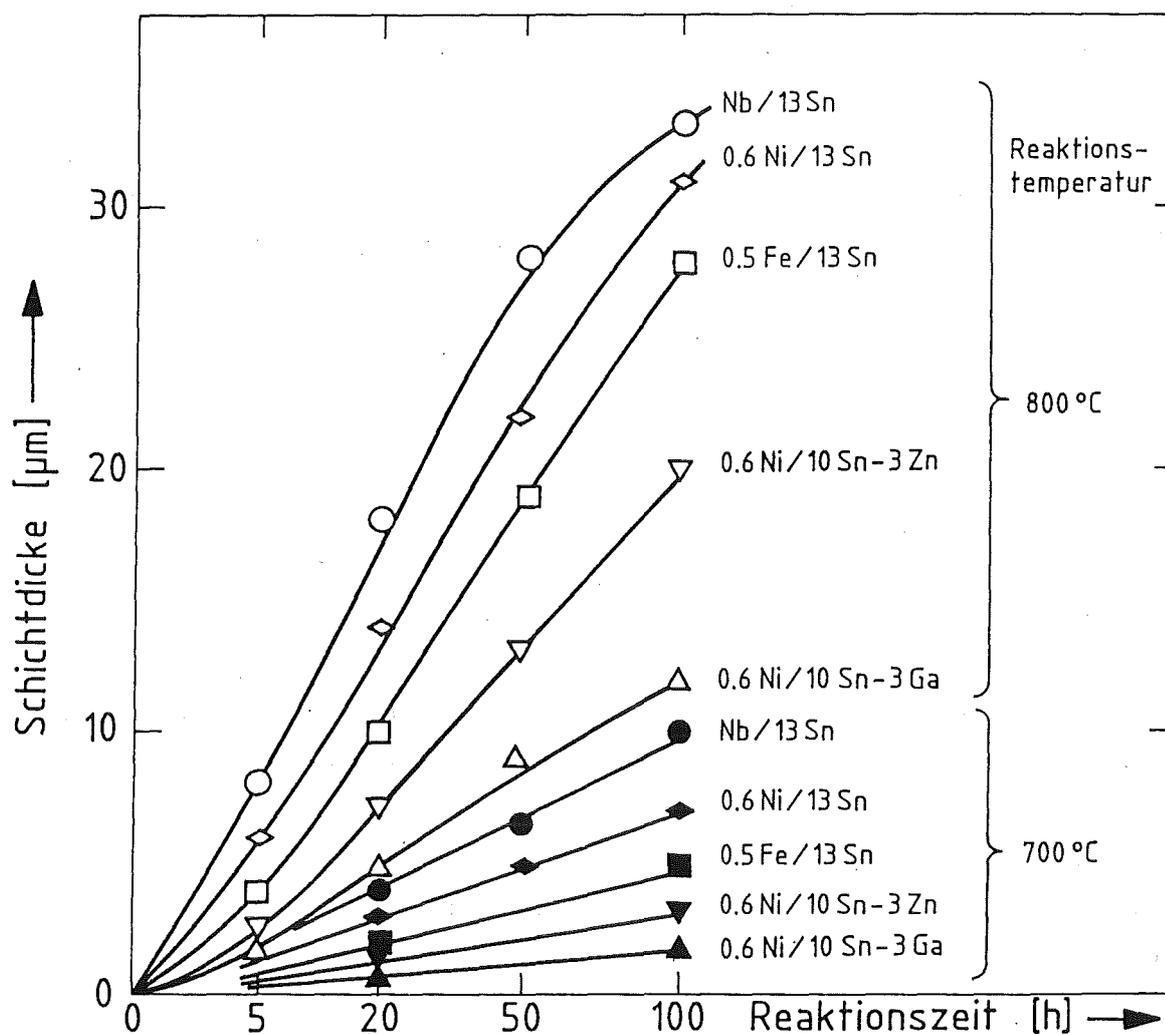


Abb. 2: Nb_3Sn -Schichtdicken für Monofilamentleiter mit Fe- bzw. Ni-Zusatz zum Nb-Kern und Ga- bzw. Zn-Zusatz zur Bronze für Reaktionsbehandlungen bei 700°C und 800°C in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Abkürzung 0.6Ni/10Sn-3Zn steht für den Verbundleiter Nb-0.6Ni/Cu-10Sn-3Zn (wt %).

In Untersuchungen des Diffusionsprozesses bei der Nb₃Sn-Bronze-Methode wurde allerdings gezeigt, daß die Volumendiffusion für die Bildung der Nb₃Sn-Phase eine vereinfachende Annahme darstellt. Abweichungen des Zeitexponenten zu kleineren wie auch zu größeren Werten als 0,5 traten auf. Die Erkenntnisse über die Bildungsmechanismen der A15-Phase wurden von Suenaga in einem Review-Artikel /14/ zusammengefaßt. Es wird diskutiert, daß unter den konkreten Bedingungen des Bronze-Verfahrens eine selektive Korngrenzendiffusion der Sn-Atome sowie ein gleichzeitig mit der Schichtbildung verlaufendes Kornwachstum in der Nb₃Sn-Phase stattfindet. Zusätzlich muß die Verarmung der Bronze an Sn berücksichtigt werden.

Eine Reduktion des Schichtwachstums wird außer für die o.g. Zusätze auch für den Kernzusatz Ta beobachtet /15, 16/. Dagegen wird für den Ti-Zusatz, sowohl bei Zulegierungen zum Nb-Kern als auch zur Bronze-Matrix, ein deutlich erhöhtes Schichtdickenwachstum beobachtet /27, 28/. Schichtdickenbestimmungen an einigen Leitern mit Ta- und Ti-Zusätzen zu Nb-Kernen, die im Rahmen dieser Arbeit auch durchgeführt wurden, bestätigen diese Effekte.

2.3 Mikrographien der Nb₃Sn-Filamentleiter

Mikroskopische Aufnahmen der Querschnitte der hergestellten Nb₃Sn-Mono- und 19-Filamentleiter zeigen die Abbildungen 3 und 4. Die Oberflächen wurden angeätzt, um die verschiedenen Strukturen, den unreaktierten Nb-Kern, die eindiffundierte Nb₃Sn-Schicht und die Bronze-Matrix hervorzuheben (verwendete Ätzlösung: Nb-Ätzlösung, bestehend aus 10 ml HF, 70 %ig, 40 ml HNO₃, 40 %ig und 40 ml H₂O). Abb. 3 zeigt den Querschnitt durch den Monofilamentleiter Nb/Cu-13Sn (wt %) nach der Reaktionsbehandlung bei 700°C für 100 h, Probe 7 in Tab. 9.

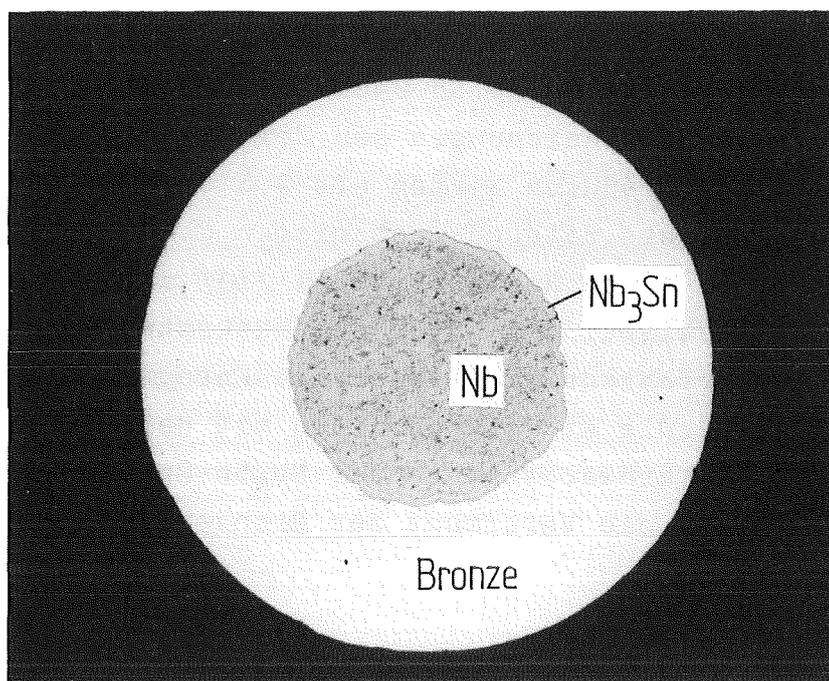


Abb. 3: Querschnitt des Monofilamentleiters Nb/Cu-13 Sn (wt %) (\varnothing 0,6 mm) reagiert bei 700°C/100 h, Probe 7 in Tab. 9, Filamentdurchmesser: ca. 300 μ m, Nb₃Sn-Schichtdicke: ca. 9 μ m.

Abb. 4 zeigt als Beispiel für den Aufbau eines 19-Filamentleiters mit der hexagonalen Anordnung der Filamente den Querschnitt durch den Leiter Nb-1,6Ti/Cu-13Sn (wt %) nach der Reaktionsbehandlung bei 750°C für 64 h, Probe 211 in Tab. 15.

In den Filamentquerschnitten zeichnen sich die eindiffundierten Nb₃Sn-Schichten als hellgraue Ringe gegenüber den dunkleren, unreaktierten Nb-Kernen ab.

Abb. 5 zeigt als Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahme (REM) ein Filament mit umgebender Bronze-Matrix aus dem 19-Filament-Leiter Nb-0.6Ni/Cu-10Sn-3Zn (wt %) nach der Reaktion bei 750°C für 64 h, Probe 186 in Tab. 13. In der Mitte sieht man den unreaktierten Nb-Kern des ursprünglichen Filaments. Die anschließende Nb₃Sn-Schicht ist 12-14 μ m dick. Das Filament erscheint in dieser Abbildung oval, da die Aufnahme unter einem Neigungswinkel von 30° durchgeführt wurde.

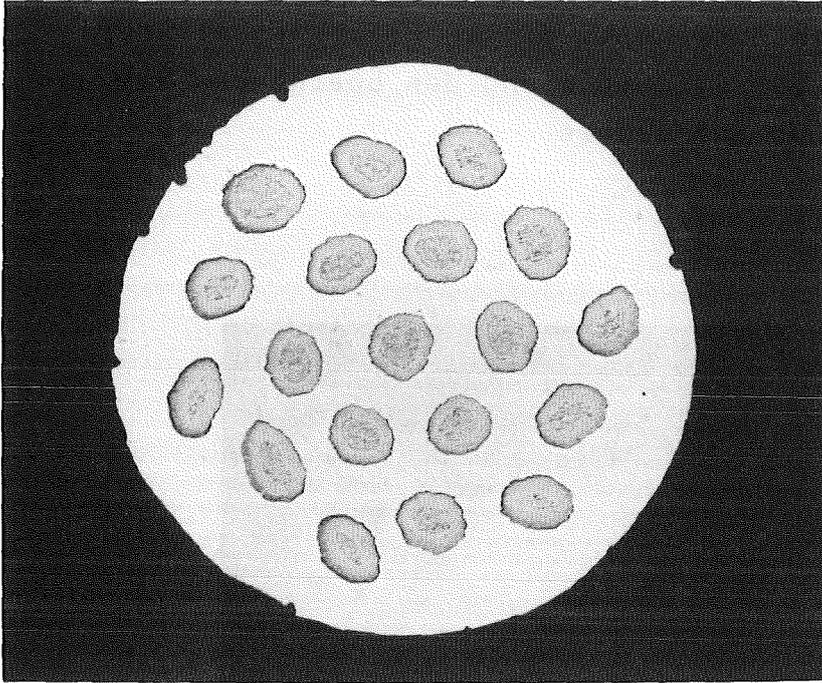


Abb. 4: Querschnitt durch den 19-Filamentleiter
Nb-1,6Ti/Cu-13Sn (wt %) (\varnothing 0,6 mm), reagiert bei
750°C/64 h, Probe 211 in Tab. 15,
Filamentdurchmesser: ca. 60 μ m,
Nb₃Sn-Schichtdicken: 12 - 14 μ m.

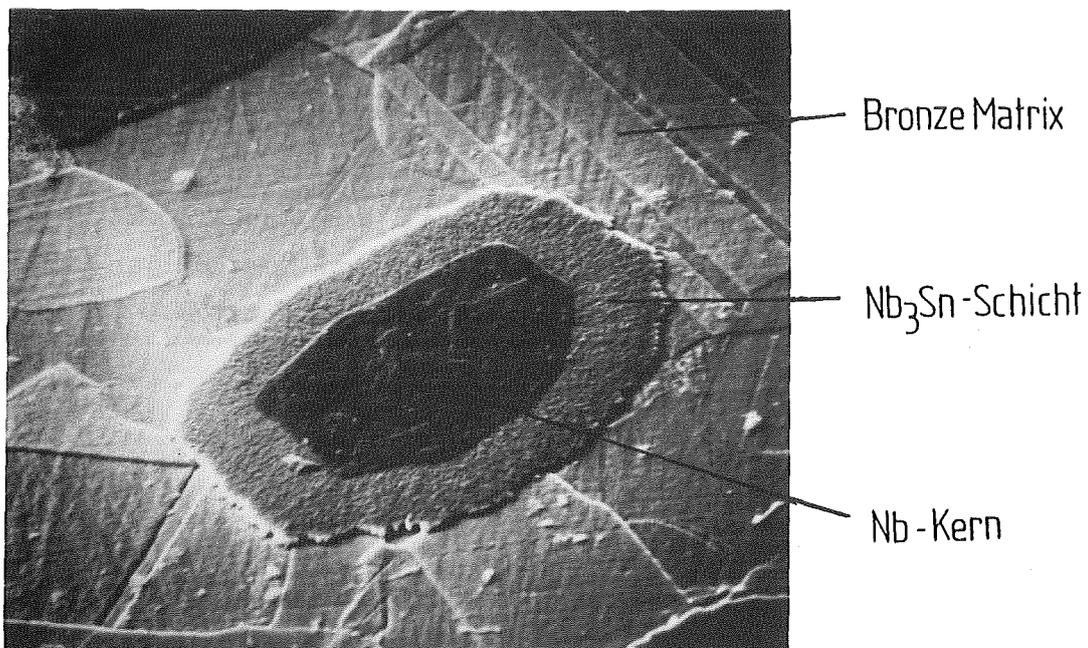


Abb. 5: REM-Aufnahme eines Filaments des 19-Filamentleiters
Nb-0,6Ni/Cu-10Sn-3Zn (wt %) nach der Reaktion bei
750°C/64 h, Probe 186 in Tab. 13.

Abb. 6 zeigt einen Ausschnitt dieses Filaments mit der Nb_3Sn -Schicht in der Bildmitte und den Übergängen zum unreaktierten Kern und zur Bronze.

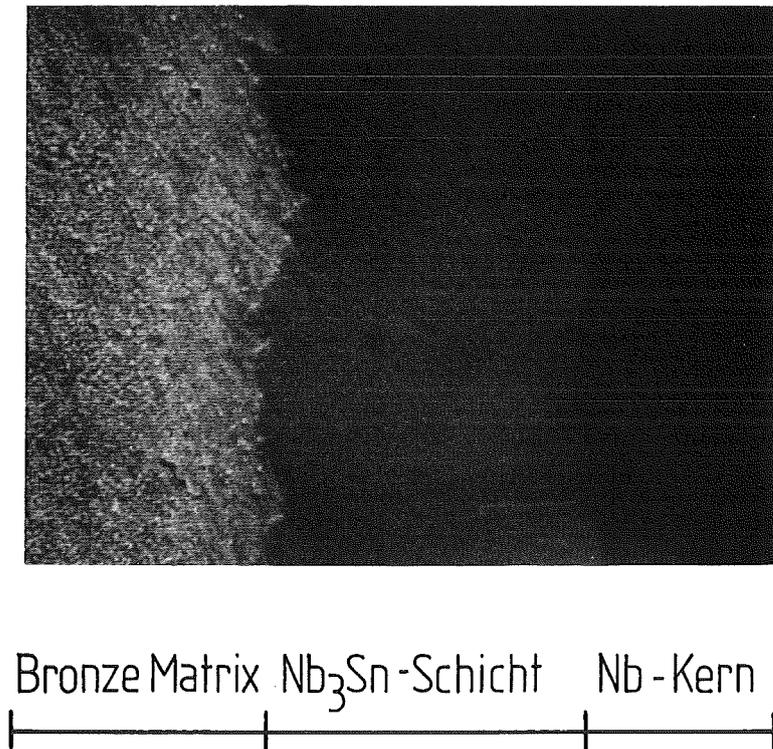


Abb. 6: REM Aufnahme eines Ausschnitts aus Abb. 5 mit der Nb_3Sn -Schicht in der Mitte und den Übergängen zum unreaktierten Kern und zur Bronze, Probe 186 in Tab. 13.

2.4 Elementverteilung für Nb_3Sn -Schichten mit Ta-, Ti- und Ni/Zn-Zusätzen mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die Elementverteilung in Nb_3Sn -Schichten der Filamentleiter mit Ta-, Ti- und Ni/Zn-Zusätzen wurde mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) untersucht.

Abb. 7 zeigt das Auger-Spektrum für den Leiter Nb-1,6Ti/Cu-13Sn (wt %), reagiert bei 700°C für 64 h, Probe 207 in Tab. 15, wie es durch Punktanalyse in der Nb₃Sn-Schicht aufgenommen wurde. Neben den Signalen für die Hauptelemente Nb und Sn ist auch ein schwaches Signal für den Ti-Zusatz zu erkennen. Auch Kohlenstoff wird angezeigt. Er wird auf Verunreinigung der Probenoberfläche zurückgeführt, die durch Sputterätzen nicht vollständig entfernt wurde.

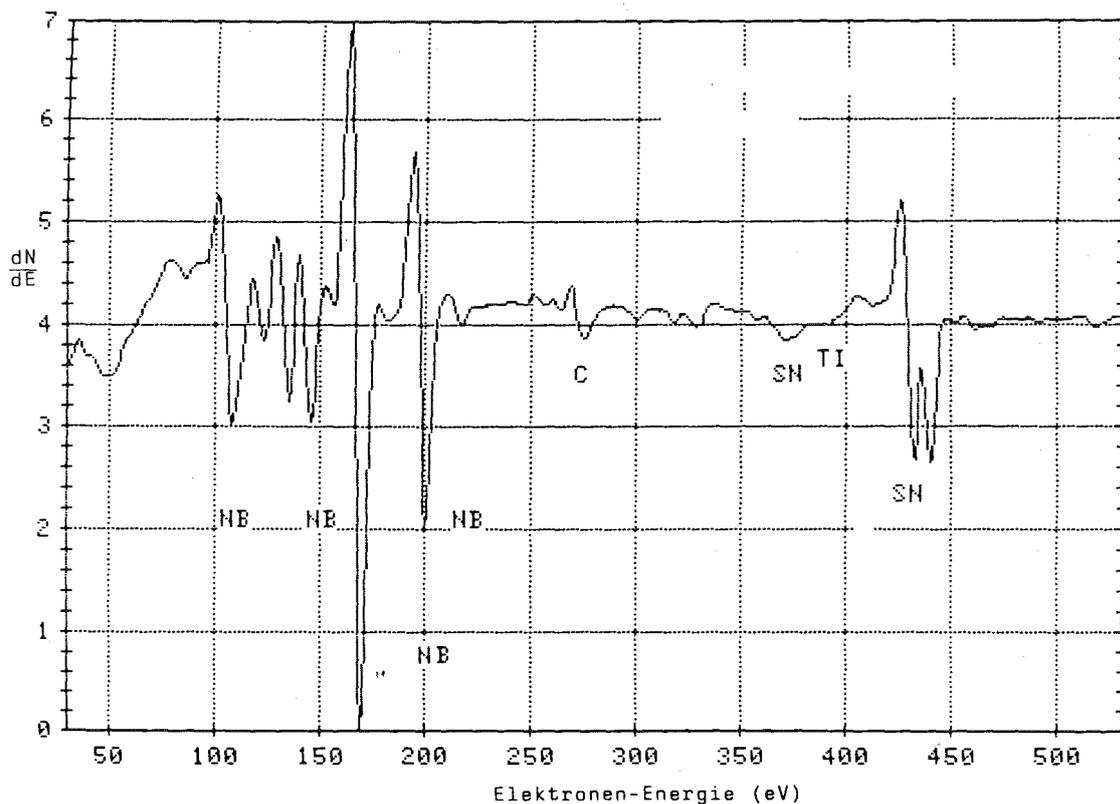


Abb.7: Auger-Spektrum einer Punktanalyse in der Nb₃Sn-Schicht eines Filaments des Leiters Nb-1,6Ti/Cu-13Sn (wt %) nach der Reaktion bei 700°C/64 h, Probe 207 in Tab. 15, Originalaufnahme.

Die Abb. 8 bis 10 zeigen die aufgenommenen Elementverteilungen für Nb_3Sn -Schichten aus 19-Filamentleitern mit Ta-, Ti und Ni/Zn-Zusätzen. Die Analysen wurden entlang einer Linie quer über die Nb_3Sn -Schicht eines Filaments des jeweiligen Leiters durchgeführt. Die Nb_3Sn -Schicht wird durch das hohe Plateau des Sn-Signals angezeigt, der Übergang zur Bronze durch das ansteigende Cu-Signal und der unreaktierte Kern durch das hohe Nb-Plateau.

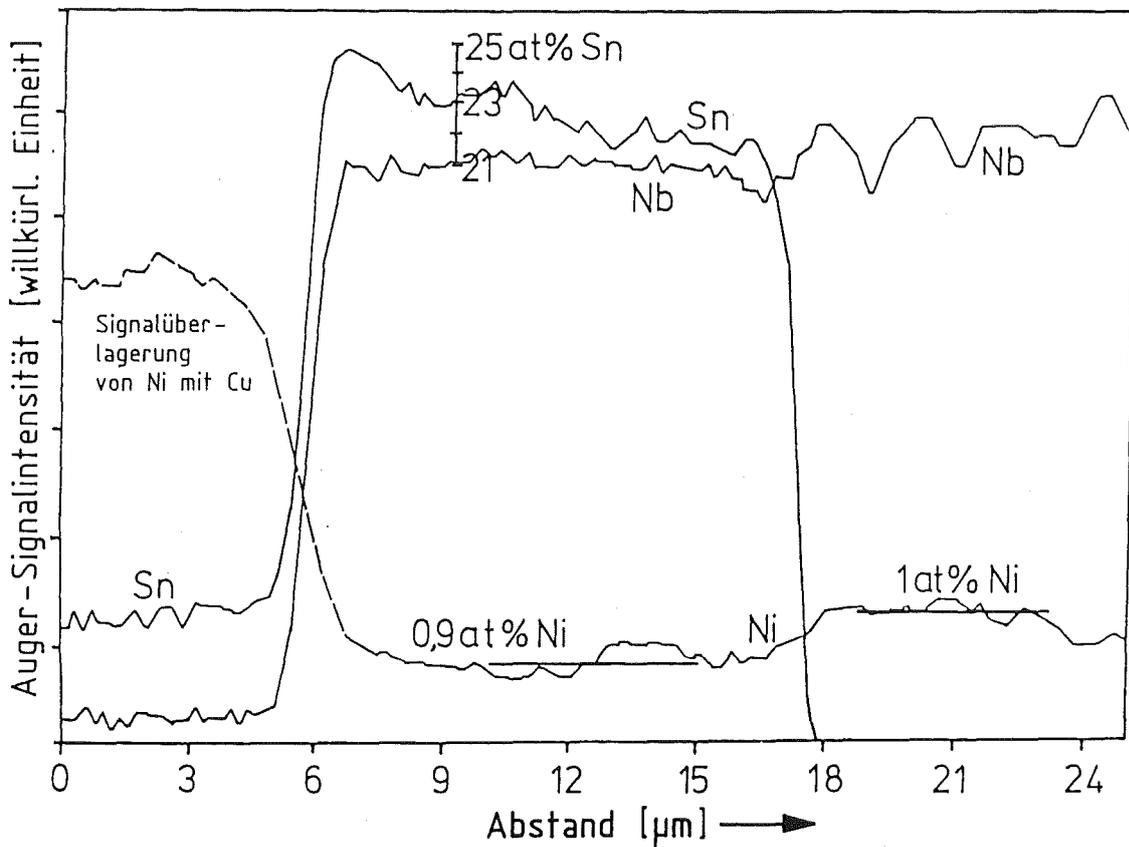


Abb. 8: AES-Analyse der Elementverteilung quer über die Nb_3Sn -Schicht für den 19-Filamentleiter $Nb-1Ni/Cu-5,6Sn-3Zn$ (at %), reagiert bei $750^\circ C/64$ h, Probe 186 in Tab. 13.

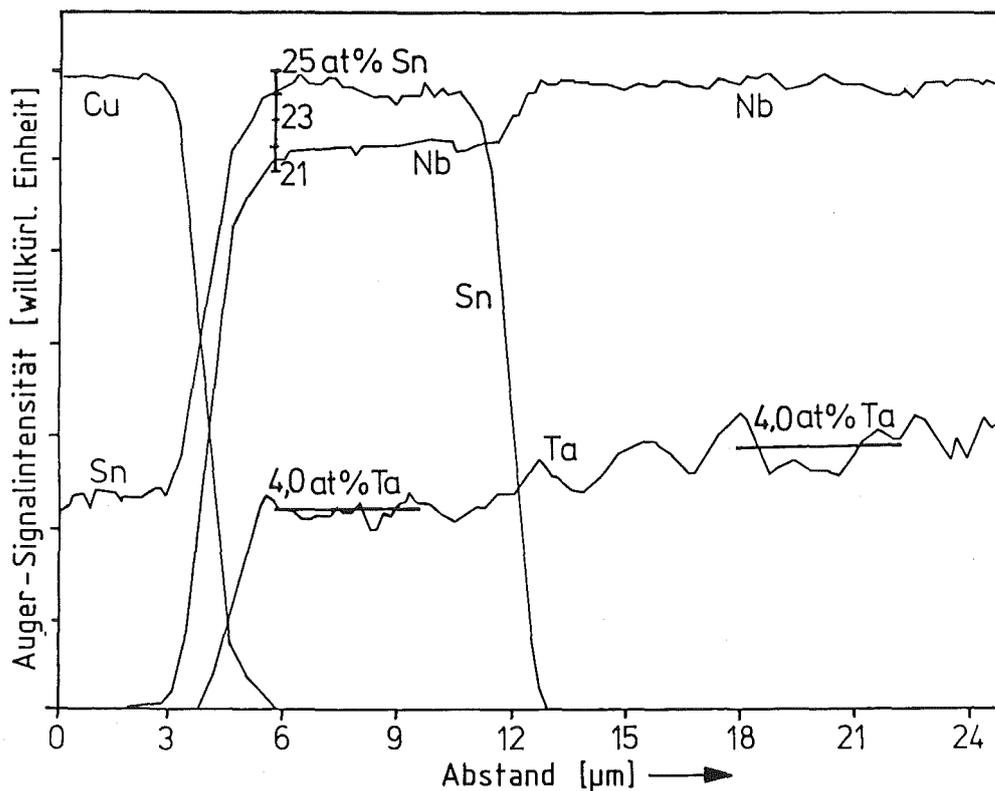


Abb. 9: AES-Analyse der Elementverteilung quer über die Nb_3Sn -Schicht für den 19-Filamentleiter $Nb-4Ta/Cu-7,5Sn$ (at %), reagiert bei $750^\circ C/64$ h, Probe 243 in Tab. 16.

Durch die AES-Analysen wurden die Elementverteilungen in den Nb_3Sn -Schichten nur qualitativ bestimmt. Für Sn kann der Konzentrationsbereich in der A 15-Schicht näherungsweise mit Hilfe der Annahme ermittelt werden, daß die höchste Sn-Konzentration in der Schicht bei etwa 25 at% liegt, d. h. an der oberen Grenze des Existenzbereichs der Nb_3Sn -Phase (Phasendiagramm siehe Abb. 28 im Anhang).

Ferner ist die Auger-Signalintensität in erster Näherung der Volumenkonzentration des jeweiligen Elements proportional. Mit diesen Voraussetzungen wurden die Skalen für die Sn-Konzentrationen in den Abb. 8-10 bestimmt, d.h. den höchsten Sn-Auger-Signalen in den Nb-Sn-A 15-Schichten wurden jeweils 25 at% Sn zugeordnet und diese Signalthöhen dann linear geteilt. Die Skalen beziehen sich also nur auf die Sn-Konzentrationen in den Nb-Sn-A 15-Schichten.

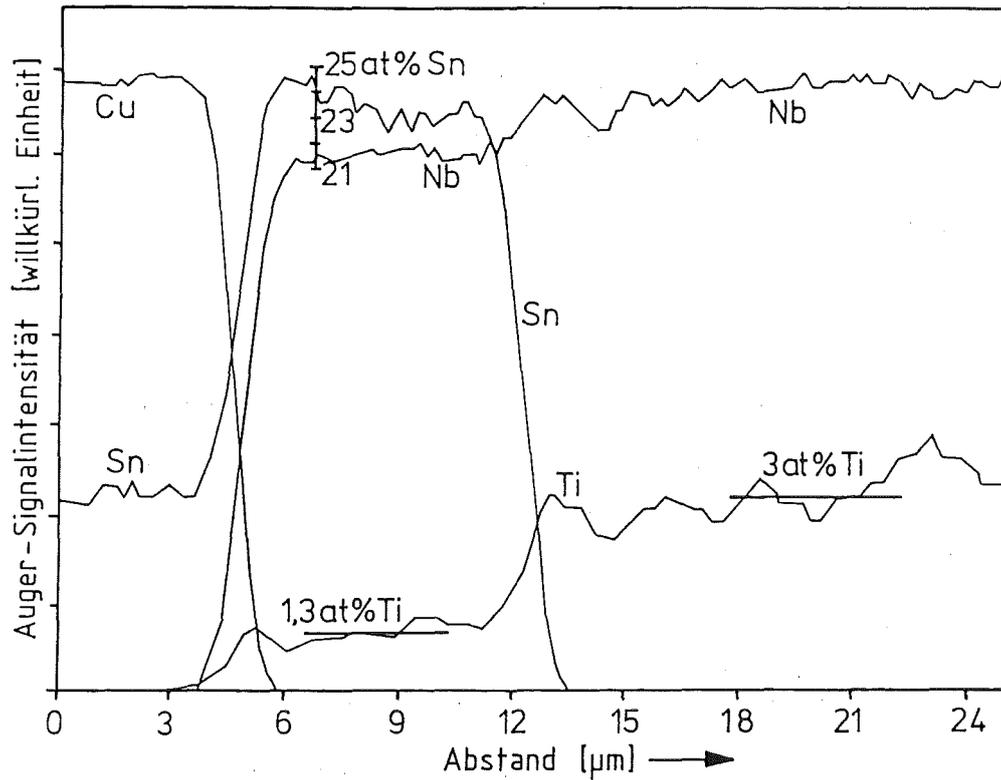


Abb. 10: AES-Analyse der Elementverteilung quer über die Nb_3Sn -Schicht für den 19-Filamentleiter $Nb-3Ti/Cu-7,5Sn$ (at %), reagiert bei $700^\circ C/64$ h, Probe 207 in Tab. 15.

Aus dieser Abschätzung ergibt sich für alle drei Proben, daß die Sn-Konzentration in der A 15-Schicht vom hohen Wert (etwa 25 at%) auf der Seite zur Bronze-Matrix auf etwa 23 at% bis 22 at% zum unreaktierten Restkern hin abfällt.

Dieselben Sn-Konzentrationen ergaben Messungen der Gitterkonstanten mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie an diesen Proben /29/. Die Sn-Profile der drei Proben stimmen auch überein mit AES-Analysen an nur 3-5 µm dicken Nb-Sn-A 15-Schichten /30/.

Bei allen untersuchten Proben konnten die Kernzusätze, d. h. Ni, Ta und Ti trotz der teils geringen Konzentrationen sowohl in den unreaktierten Nb-Legierungskernen, als auch in den A 15-Schichten nachgewiesen werden.

Der Zn-Zusatz zur Bronze bei der Ni/Zn-Probe 186 in Tab. 13 konnte allerdings weder in der Bronze noch in der A 15-Schicht nachgewiesen werden. Die Tatsache, daß kein Zinn in der Bronze vorgefunden wurde, kann mit der Meßmethode zusammenhängen. Cu und Zn sind Nachbarelemente, dadurch sind ihre Auger-Elektronenenergien nahezu gleich, s. Abb. 30 und 31 im Anhang.

Bei einer sehr geringen Zn-Konzentration in einer Cu-reichen Legierung kann deshalb ein schwaches Zn-Signal in einem starken Cu-Signal untergehen. Allerdings kann das Ergebnis auch bedeuten, daß nach der Reaktionsbehandlung kein Zn mehr in der Bronze vorhanden ist. Tatsächlich muß mit einer hohen Abdampftrate für Zn bei der Reaktionsbehandlung gerechnet werden, denn bei Leiterproben mit Zn-Zusätzen zeigten sich nach den Glühungen unter Vakuum und auch unter Argon im Quarzrohr metallische Niederschläge, die als Zn nachgewiesen wurden. Aus dieser Beobachtung und der meßtechnischen Betrachtung wird angenommen, daß der Zn-Gehalt der Bronze in der reagierten Probe deutlich unter den Ansatzwerten (hier 3 at %) liegt. Aus der Tatsache, daß kein Zn in der A 15-Schicht angezeigt wurde, wird geschlossen, daß es nicht oder nur in sehr geringer Konzentration in dieser Phase eingebaut wird, denn von der Meßmethode her sollte Zn in der Nb-Sn-A 15-Schicht prinzipiell meßbar sein.

Aus den qualitativen AES-Konzentrationsprofilen der Kernzusätze Ni, Ta und Ti in den Abb. 8 bis 10 können noch keine Aussagen zum Diffusionsverhalten dieser Elemente abgeleitet werden. Es muß berücksichtigt werden, daß die Nb-Sn-A 15-Schicht und der Nb-Legierungskern verschiedene Gitterstruktur besitzen und daher die AES-Signalhöhen aus diesen Bereichen nicht direkt vergleichbar sind.

Eine qualitative Konzentrationsbestimmung für die genannten Zusatzstoffe in den Nb-Sn-A 15-Schichten kann aber durchgeführt werden, indem zurückgegriffen wird auf die bekannten Konzentrationen dieser Zusatzstoffe in den unreaktierten Nb-Legierungskernen. Sie wurden mittels chemischer Analysen

bestimmt. Diese Werte sind in den AES-Abb. 8 bis 10 als mittlere Konzentrationen der Zusatzelemente für die Nb-Legierungs-Restkerne eingetragen. Damit wurde die zusätzliche Annahme gemacht, daß durch die Reaktionsbehandlung diese ursprünglichen Konzentrationen im Innern der Nb-Legierungskerne nicht wesentlich verändert wurden. Mit Hilfe dieser Bezugsgrößen und unter Ausnutzung der Tatsache, daß die AES-Signalintensität für ein Element in erster Näherung der Volumenkonzentration des betreffenden Elements proportional ist, sind die Konzentrationen der Zusatzstoffe (Ni, Ta und Ti) in den A 15-Schichten bestimmt worden. Die Berechnung ist im Anhang ausgeführt, s. S. 83.

Für den Ni-Zusatz, die AES-Aufnahme s. Abb. 8, ergibt die Rechnung, daß das Ni in der A 15-Schicht in etwa derselben Konzentration vorliegt (0,9 at%) (bezogen auf die Nb-Atome) wie im unreaktiertem Kern (1 at%).

Der steile Anstieg des Ni-Signals zur Bronze hin ist keinem tatsächlichen Konzentrationsanstieg zuzuschreiben, sondern wird darauf zurückgeführt, daß der Ni-Nachweis in der Bronze durch die Anwesenheit von Cu verfälscht wird. Wie zuvor für Zn und Cu angemerkt wurde, sind auch Ni und Cu Nachbar-elemente, was zur Folge hat, daß ihre Auger-Elektronenenergien nahezu identisch sind, s. Abb. 29 und 30 im Anhang. Daher wird beim Übergang von der A 15-Schicht zur Bronze bei der Ni-Analyse dieses Element in der Bronze durch das Cu der Bronze vorgetäuscht.

Für den Ta-Zusatz, die AES-Aufnahme s. Abb. 9, ergibt die Berechnung einen Ta-Gehalt von ca. 4 at% in der A 15-Schicht. Das ist die Konzentration, in der Ta auch im ursprünglichen NbTa-Legierungskern vorhanden war. D. h. für diesen Zusatzstoff, wie auch für Ni findet keine Diffusion aus der sich bildenden Nb-Sn-A 15-Schicht heraus statt. Die obige Annahme zur Konzentration dieser Legierungsstoffe im Innern der Kerne war also zulässig.

Für den Ti-Zusatz dagegen ergibt sich ein anderes Verhalten. Abb. 10 zeigt die AES-Aufnahme. Für die Ti-Konzentration sind ausgeprägte stufenförmige Intensitätsabfälle am Übergang vom NbTi-Legierungskern zur A 15-Schicht und von der A 15-Schicht zur Bronze hin zu erkennen. Die Rechnung ergibt, daß die Stufe am Übergang vom unreaktierten Kern zur A 15-Schicht nicht nur auf den Übergang vom Nb-Gitter zum A 15-Gitter zurückzuführen ist, wie bei den zuvor beschriebenen Zusätzen Ni und Ta, sondern daß ein echter Konzentrationssprung vorliegt. Für die A 15-Schicht wird die Ti-Konzentration zu 1,3 at % bestimmt. Dieser Wert ist bezogen auf die ursprüngliche Ti-Konzentration von 3 at % im unreaktierten Nb-Legierungskern. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit Röntgen-Mikrosonden-Analysen von Sekine et al./28/, die zeigen, daß für einen Nb-3at%Ti-Kern, d. h. einen Kern mit derselben Ti-Konzentration wie dem hier verwendeten, nur 1,6 at% Ti in die Nb₃Sn-Schicht eingebaut werden.

Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, daß bei den flachgewalzten 19-Filamentleitern mit Ti-Zusatz nach der Reaktion eine dunkle Färbung auf der Bronze-Oberfläche zu erkennen war. Sie trat streifenförmig in Längsrichtung auf und markierte die darunterliegenden Filamente. Es wird vermutet, daß es sich hierbei um TiO₂ handelt. Ti, das aus den NbTi-Kernen durch die Bronze nach außen diffundiert ist, kann mit dem O₂ der Restgasatmosphäre während der Reaktionsglühung reagiert haben. Suenaga et al. /31/ haben diesen Effekt für Zr-Zusatz beobachtet.

2.5 Die Nb₃Sn-Kornstruktur

Die Abhängigkeit der Nb₃Sn-Kornstruktur vom Reaktionsgrad und von der Leiterzusammensetzung wurde an feinen, bandförmigen Filamenten mittels Rasterelektronenmikroskopie unter-

sucht. Die Analysen wurden mit einem Cam Scan-Elektronenmikroskop, Serie 4, am Fraunhofer-Institut für Treib- und Explosivstoffe, Pfinztal, durchgeführt.

Bei den Leiterproben handelt es sich um flachgewalzte 19-Filamentleiter. Die Filamente wurden zur Untersuchung aus den Leitern herausgeätzt. Sie sind ca. 10 μm dick und ca. 150 μm breit. (An durchreagierten Filamenten dieser Art wurden die Restwiderstandsmessungen durchgeführt.)

Kornstrukturen für den binären Leiter Nb/Cu-13Sn (wt %) für verschiedene Reaktionsbehandlungen zeigen die Abb 11 a bis c. In den Abb. 11 a und c ist aus den Ausschnittsvergrößerungen zu erkennen, daß die Reaktionsbehandlungen von 700°C/160 h und 800°C/70 h nicht ausreichen, um die Filamente vollständig in die A 15-Phase umzuwandeln. Durch die Mitte der Filamente zieht sich noch ein schmales Band unreaktierten Niobs, gut zu erkennen durch die Bruchflächen, wie sie für ein duktiles Material typisch sind. Die Nb₃Sn-Schichten setzen durch kolumnare Körner an die Bänder an. Diese etwa 1 μm langen Körner sind senkrecht nach außen orientiert. Die äußeren Nb₃Sn-Schichten werden durch grobe, polygonale Körner gebildet. Besonders grobe Körner von ca. 1 μm Durchmesser werden durch die Reaktionsbehandlung bei 800°C/70 h gebildet, s. Abb. 11 c.

Ein interessantes Bild ergibt sich für den binären Leiter für die Reaktionsbehandlung bei 750°C/120 h, s. Abb. 11 b. Hierfür ist das Filament bis auf zwei kleine Inseln unreaktierten Niobs vollständig zu Nb₃Sn umgewandelt. Auffällig ist bei diesem Filament, daß kolumnare Körner nur noch um die unreaktierten Nb-Reste zu finden sind, während das restliche Filament eine nahezu gleichmäßig globulare Kornstruktur aufweist.

Im Vergleich zum zuvor beschriebenen Filament, das bei 800°C/70 h reagiert wurde, besteht dieses Filament aus relativ

feinen Körnern. Mit der erzielten Auflösung lassen sich kleinste Körner von einigen 100 nm erkennen.

Sehr deutlich zeigt sich die gleichmäßig globulare Kornstruktur auch an einem vollständig in die Nb_3Sn -Phase umgewandelten Filament mit Ti-Zusatz zum Nb, s. Abb. 12. Es handelt sich um ein Filament aus dem Leiter Nb-1.6Ti/Cu-13Sn (wt %) nach der Reaktionsbehandlung bei 750°C/160 h. Die Aufnahme mit höchster Vergrößerung, s. Abb. 12 a₂, weist zudem ein relativ feines Korn von ca. 200 bis 1000 nm nach.

Für ein weiteres nicht durchreagiertes Filament, hier für ein Filament des Leiters Nb-7.5Ta/Cu-13Sn (wt %) nach einer Reaktionsbehandlung bei 750°C/120 h, s. Abb. 13, zeigt sich dagegen wieder die zweischichtige Kornstruktur mit kolumnaren Körnern am unreaktierten Filamentrest und globularen Körnern am Übergang zur Bronze.

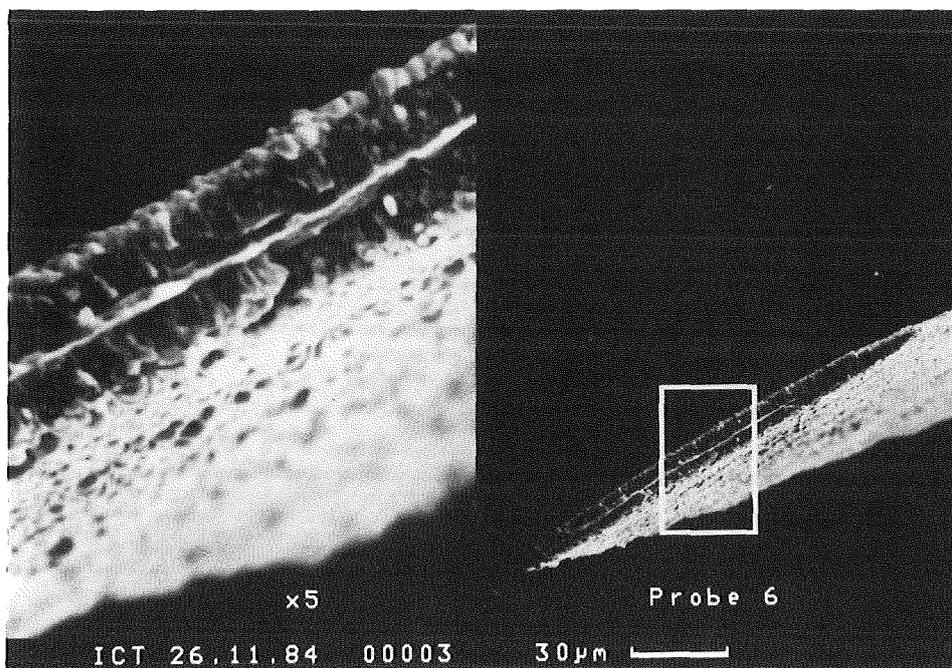


Abb. 11 a: REM-Aufnahme eines Nb_3Sn -Filaments aus dem Leiter Nb/Cu-13Sn (wt %) nach der Reaktionsbehandlung bei 700°C/160 h, Probe 42 in Tab. 9.

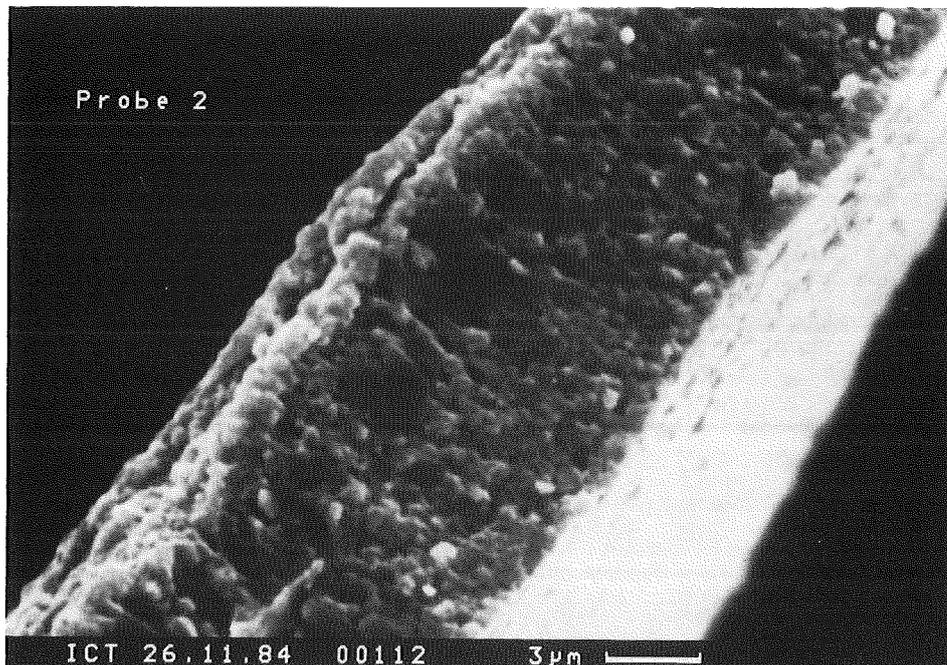
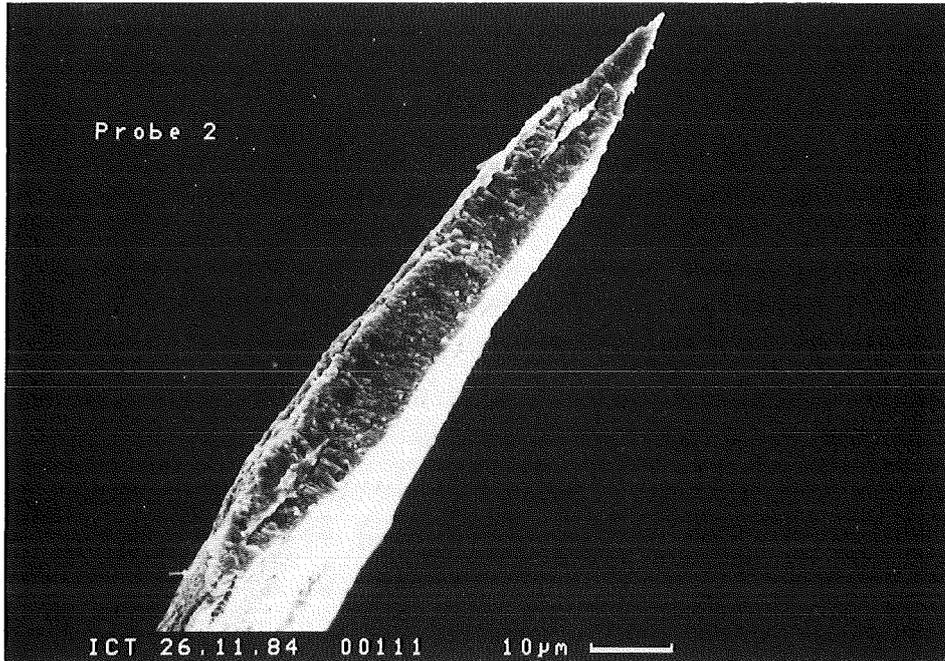


Abb. 11 b₁, b₂: REM-Aufnahmen eines Filaments aus dem Leiter Nb/Cu-13Sn (wt %) nach der Reaktionsbehandlung bei 750°C/120 h, Probe 45 in Tab. 9.

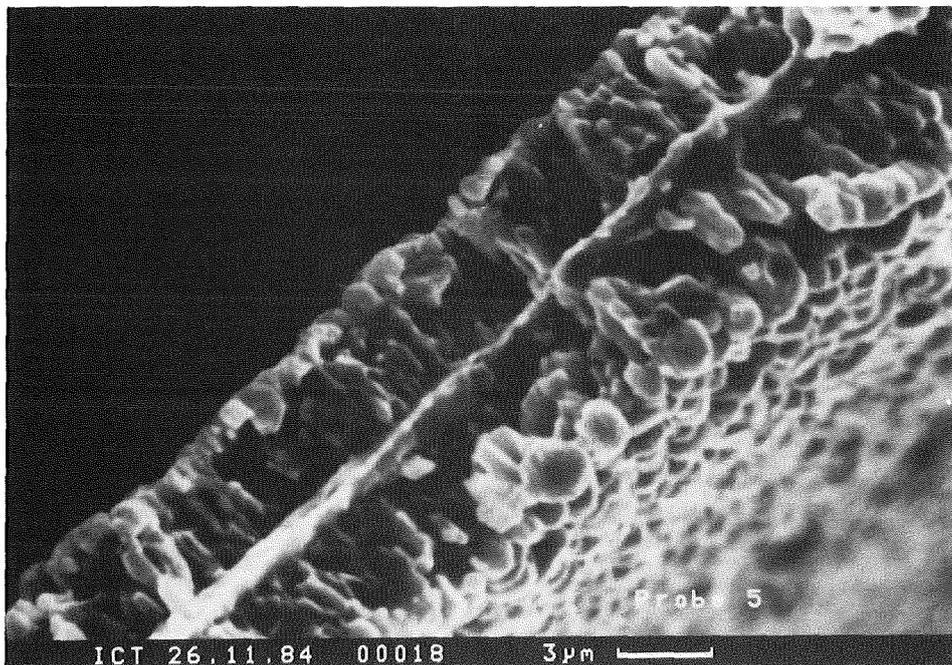
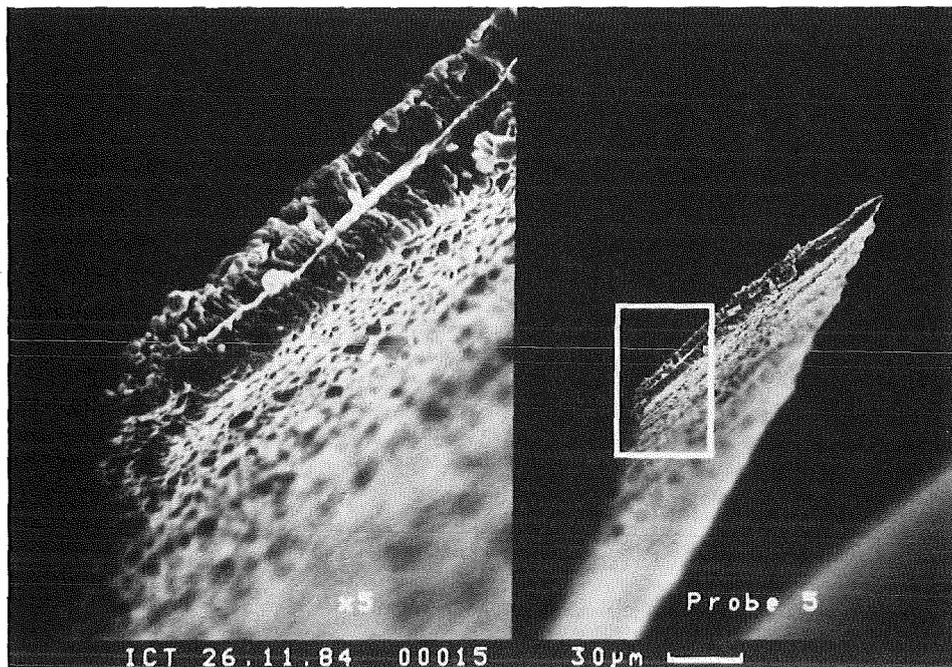


Abb. 11 c₁, c₂: REM-Aufnahmen eines Filaments aus dem Leiter Nb/Cu-13Sn (wt %) nach der Reaktionsbehandlung bei 800°C/70 h, Probe 49 in Tab. 9.

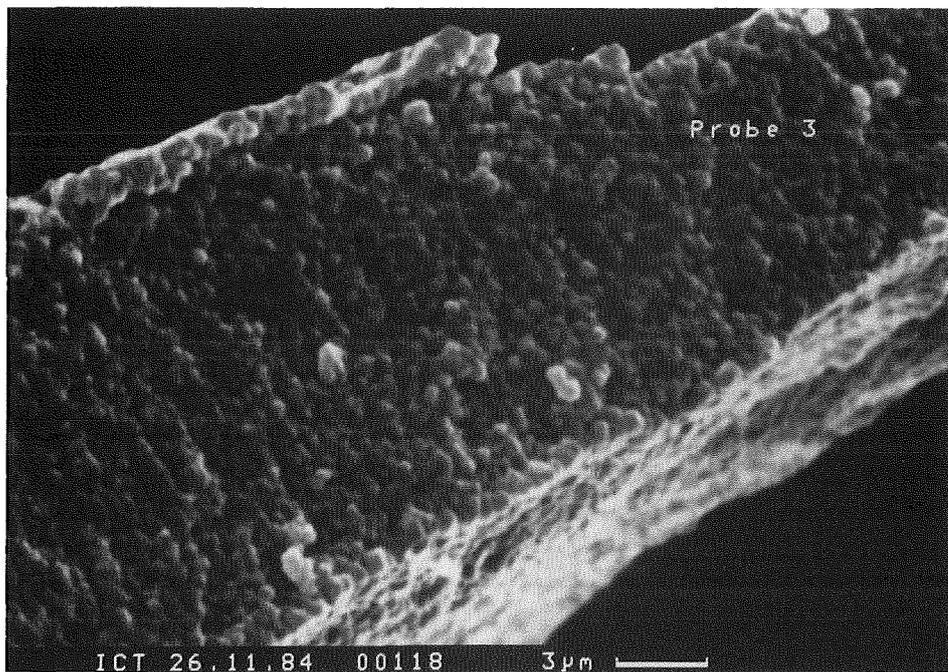
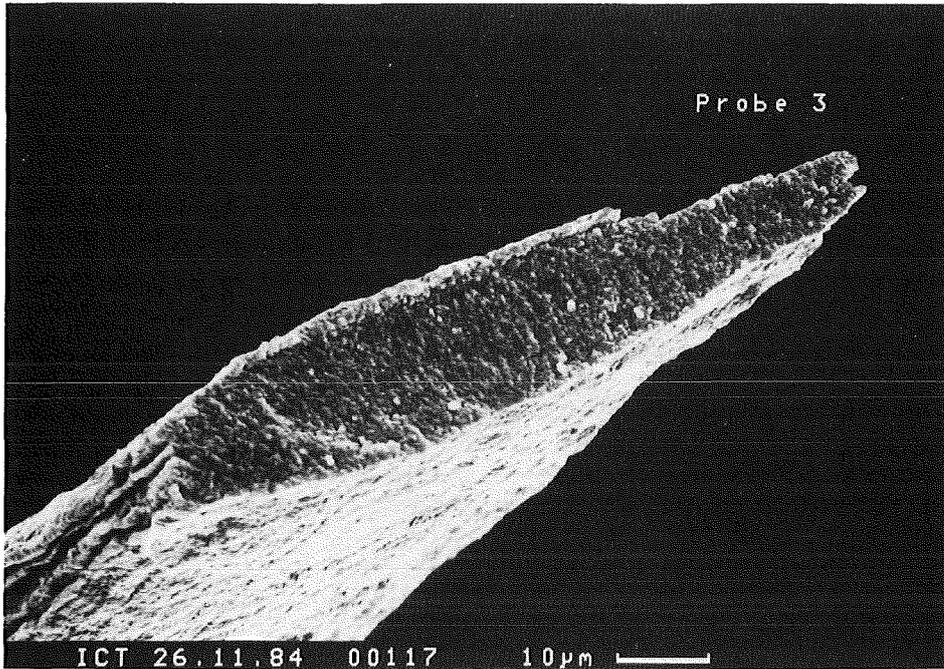


Abb. 12 a₁, a₂: REM-Aufnahmen eines Filaments aus dem Leiter Nb-1.6Ti/Cu-13Sn (wt %) nach der Reaktionsbehandlung bei 750°C/160 h, probe 221 in Tab. 15.

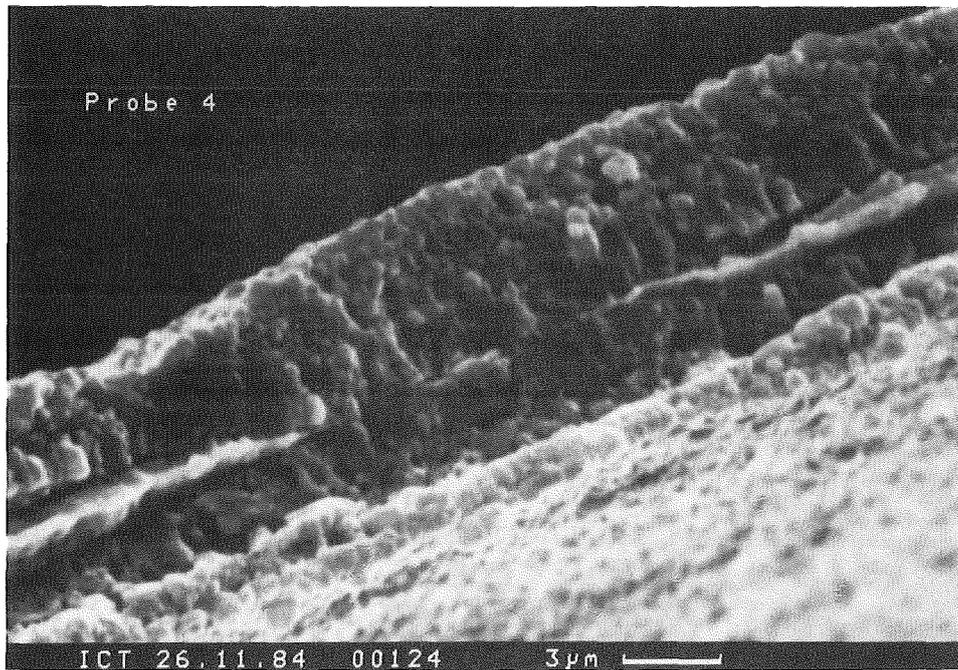
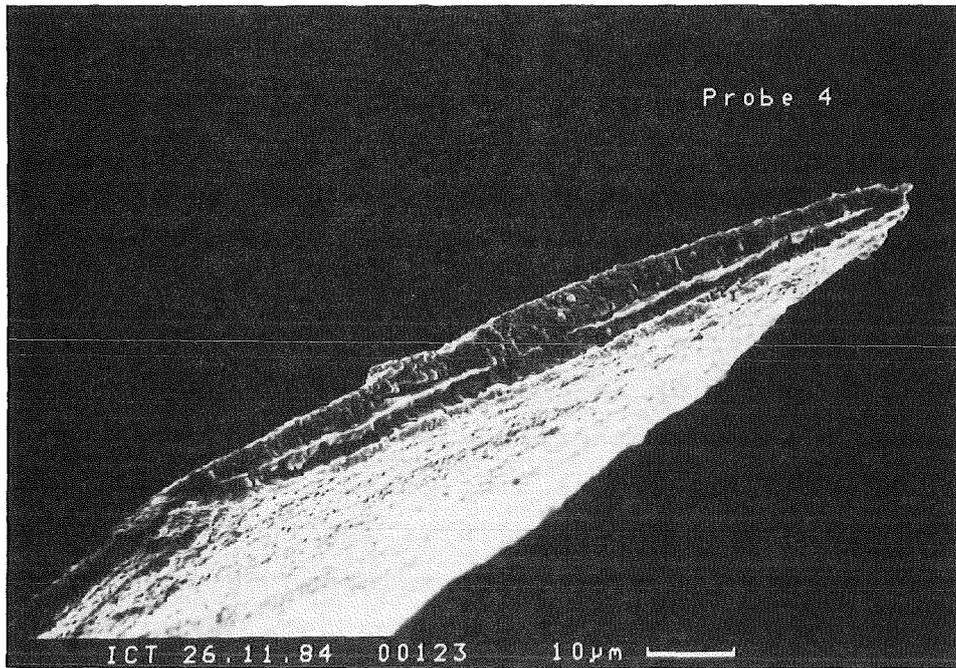


Abb. .13 a₁, a₂: REM-Aufnahmen eines Filaments aus dem Leiter Nb-7.5Ta/Cu-13Sn (wt %) nach der Reaktionsbehandlung bei 750°C/120 h, Probe 248 in Tab. 16.

Diese Kornstruktur der unvollständig reagierten Nb_3Sn -Filamente zeigt deutliche Ähnlichkeit mit der Morphologie, die für Filamente aus kommerziellen Nb_3Sn -Multifilamentleitern mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) durch Schelb /32/, Schauer und Schelb /33/ sowie Wu et al. /34/ nachgewiesen wurde.

Auch diese Filamente mit 3 bis 5 μm Durchmesser waren nicht vollständig in die Nb_3Sn -Phase umgewandelt und waren aufgebaut aus kolumnaren Körnern zum Nb-Rest hin und groben, globularen Körnern zur Bronze hin. Zusätzlich zeigte sich ein sehr feinglobularer Kornbereich im Zentrum der Schichten dieser Filamente mit Korngrößen zwischen 50 und 200 nm.

Ein neues Ergebnis liefern die hier betrachteten durchreagierten Filamente. Sie zeigen, daß bei abgeschlossener Schichtbildung eine Umwandlung der kolumnaren Körner zu globularen Körnern stattfindet. Damit stellt sich über die gesamte Nb_3Sn -Schicht eine sehr gleichförmige Kornstruktur ein. Dieser Effekt weist darauf hin, daß sich die Reaktionskinetik mit abgeschlossener Schichtbildung ändert. Eine Kornbildung wird gegenüber einem Kornwachstum bevorzugt.

Parallel erfolgt eine Homogenisierung der stöchiometrischen Zusammensetzung. Das zeigen Messungen der Gitterkonstanten an diesen Proben mittels Röntgendiffraktometrie /29, 35/. Für durchreagierte Filamente werden gegenüber unvollständig reagierten Proben schmalere Röntgen-peaks und eine Verschiebung der Gitterkonstanten zu höheren Sn-Konzentrationen beobachtet.

Auf den Einfluß der Mikrostruktur auf die supraleitenden Eigenschaften wird in Kap. 4.1.4 eingegangen.

Über diese Ergebnisse hinaus war ein Einfluß der Legierungszusätze, z.B. von Ta und Ti zu den Nb-Kernen, auf die Kornstruktur im Rahmen dieser Untersuchungen nicht auszumachen. Insbesondere konnten Unterschiede in der Korngröße mit der bei den REM-Analysen erzielten Auflösung nicht festgestellt werden.

3. Messmethoden

3.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die in Kap. 2.3 vorgestellten Elementverteilungen in Nb₃Sn-Schichten wurden mit einem Feinstrahl-Auger-Elektronen-Spektrometer (Modell Microprobe 600, Physical Electronics Industries, PHI) aufgenommen. Dabei wurde das hohe räumliche Auflösungsvermögen dieser Anlagen ausgenutzt. Als Kompromiß zwischen dem Wunsch nach hoher räumlicher Auflösung und ausreichendem Signal-zu-Rausch-Verhältnis konnte entlang einer Linie quer über die Nb₃Sn-Schichten an 19-Filamentleitern mit einem minimalen Strahldurchmesser von 300 nm (entspricht 70 µA Strahlstrom) gearbeitet werden (mit Multikanal-Signalverarbeitung).

Die AES-Analysen wurden unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Die Querschnittsflächen der Leiterproben waren poliert. Zur Entfernung von Adsorptionsschichten wurden die Proben vor und zwischen der AES-Analyse mittels Ionenstrahlätzen gereinigt.

Eine ausführliche Darstellung der Anwendung von AES zur Elementanalyse an Nb₃Sn-Schichten findet sich bei D.B. Smathers /36/.

3.2 Bestimmung der kritischen Stromdichten $J_c(B)$ und $J_c(\epsilon)$

Der kritische Strom I_c in Abhängigkeit vom Magnetfeld B bei der Temperatur 4,2 K wurde bis zu Feldern von 14 Tesla in einem badgekühlten Nb₃Sn-Spalt-Magneten (IGC-Magnet, Bohrung 70 mm, Spalt 10 - 30 mm, variabel) gemessen. Die I_c -Messungen bei 4,2 K bis zu Feldern von 23 Tesla wurden im normalleitenden Hybridmagneten (wassergekühlter Cu-Magnet, Bitter-Typ + Doppelhelix, kalte Bohrung 30 mm) des Hochfeld-Magnetlabors am Max-Planck-Institut in Grenoble durchgeführt.

Die Bestimmung des kritischen Stroms in Abhängigkeit von der mechanischen Spannung ϵ in den Leitern, $I_c(\epsilon)$, wurde mit einer 1 kN-Zugapparatur unter uniaxialer Zugkraft im 14 Tesla-Magneten vorgenommen.

Alle I_c -Messungen wurden nach der Vier-Punkt-Methode ausgeführt. Das Kriterium für den kritischen Strom I_c war ein Spannungsabfall an der Leiterprobe von $0,5 \mu\text{V}/\text{cm}$ für die Messung im 14 Tesla Magneten (Probenlänge für $I_c(B)$ -Messungen 70 mm, für $I_c(\epsilon)$ -Messungen 100 mm) und von $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ für die $I_c(\epsilon)$ -Messungen im 23 Tesla Magneten (Kurzproben von 26 mm Länge).

Die Leiterproben waren stets so orientiert, daß Strom und Magnetfeld senkrecht zueinander standen.

Zur Berechnung der kritischen Stromdichten in den Nb_3Sn -Schichten $J_c^{\text{Nb}_3\text{Sn}}$ wurden die Leiterquerschnitte mikroskopisch ausgemessen. Der Meßfehler bei dieser Methode liegt innerhalb 20 %.

3.3 Bestimmung von $\text{dB}_{c2}/\text{dT}|T_c$

Zur Bestimmung der Steigung $\text{dB}_{c2}/\text{dT}|T_c$ wurde das folgende Meßprinzip angewandt. Das obere kritische Magnetfeld B_{c2} der Leiterproben wurde in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt, indem bei konstant gehaltenen Temperaturen $T < T_c$ bis nahe an T_c das Magnetfeld B variiert wurde. Der Übergang der Proben vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand wurde resistiv durch die Vier-Punkt-Methode gemessen. Der Probenstrom betrug einige mA (3 - 10 mA). Die Nb_3Sn -Leiterproben befanden sich in einem Kryostaten in der Bohrung eines badgekühlten Nb_3Sn -Magneten, der ein Magnetfeld von maximal 13,5 T liefert. Die Magnetfeldstärke wurde mittels einer Hallsonde bestimmt. Die Temperatur der Probe konnte durch Ohmsche Heizung zwischen 20 K und 4,2 K variiert werden. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Germaniumwiderstand.

Die $B_{c2}(T)$ -Messungen und die Berechnungen der Steigungen $dB_{c2}/dT|_{T_c}$ wurden mit der Meßapparatur mit angeschlossenen Auswerte-Programm von Dr. W. Schauer, Kernforschungszentrum Karlsruhe, durchgeführt.

3.4 Messung des Restwiderstands und der kritischen Temperatur an Nb_3Sn -Filamenten

Der Restwiderstand R_0 und die kritische Temperatur T_c von einzelnen durchreagierten Nb_3Sn -Filamenten wurde mittels der Vier-Punkt-Methode bei sehr kleinen Strömen (10 A/cm^2) in einem temperaturvariablen, evakuierten Verdampferkryostaten (Oxford Instruments) bestimmt.

Die Temperatur im Bereich um 20 K wurde mit einem Germaniumwiderstand mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05 \text{ K}$ gemessen.

Die Nb_3Sn -Filamente wurden auf einem GFK-Halter durch Leitsilberpaste kontaktiert. Sie hatten eine Länge von ca. 25 mm; die Spannungsabgriffe waren im Abstand von 7 mm angebracht.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Kritische Stromdichten für Nb₃Sn-Leiter ohne und mit Zusätzen

In diesem Kapitel wird die Stromtragfähigkeit der nach dem Bronze-Verfahren hergestellten Nb₃Sn-Leiter ohne und mit Zusätzen behandelt. Zunächst wird auf Leiter mit den paramagnetischen Zusätzen Fe und Ni zu den Nb-Kernen und teilweise simultanen Ga- bzw. Zn-Zusätzen zu den Bronzen eingegangen. Die Ergebnisse werden verglichen mit den kritischen Stromdichten von unter gleichen Bedingungen hergestellten Nb₃Sn-Leitern mit den bekannten Zusätzen von Ta und Ti zu den Nb-Kernen. Auch der Einfluß von Wasserstoffdotierung auf die kritischen Stromdichten wird betrachtet. Die I_c -Messungen wurden ausgeführt mit dem 14- bzw. 23-Tesla-Magneten nach der im Kapitel 3.2 beschriebenen Meßmethode.

4.1.1 Kritische Stromdichten für paramagnetische Zusätze

Abb. 14 zeigt die kritischen Stromdichten von Nb₃Sn-Monofilamentleitern mit paramagnetischen Zusätzen, d. h. Fe bzw. Ni zu den Nb-Kernen sowie mit simultanen Ga- bzw. Zn-Zusätzen zu den Bronzen. Angegeben sind die Stromdichten in der Nb₃Sn-Schicht, $J_c^{Nb_3Sn}$, in Abhängigkeit vom Magnetfeld bis zu 14 Tesla bei der Temperatur 4,2 K. (Der Meßfehler aufgrund der Ausmessung der Querschnittsflächen liegt innerhalb 20 %.) (Leiterspezifikationen sind in Tabelle 4 aufgelistet.)

Um einen Vergleich zwischen den verschiedenen Zusätzen durchführen zu können, unabhängig von Einflüssen der Reaktions-temperatur und -zeit (s. dazu Abb. 15), ist für jede Leiterzusammensetzung die J_c -Kurve für die Reaktionsbehandlung angegeben, für welche die höchsten J_c -Werte im oberen Feldbereich erzielt werden.

Tabelle 4: Nominelle Leiterzusammensetzungen, Reaktionsbehandlungen, Schichtdicken und kritische Stromdichten für Nb₃Sn-Monofilamentleiter.

Probe/ Tabelle	Leiterzusammensetzung Kern/Bronze (wt %)	Reaktions- behandlung (°C/h)	Nb ₃ Sn-Schicht- dicke 1) (µm)	J _c Nb ₃ Sn (10 ⁵ A/cm ²)		
				10 T	12 T	14 T
7/ 9	Nb/Cu-13Sn	700/100	10	2,75	1,3	0,7
63/10	Nb-0,5Fe/Cu-13Sn	750/ 64	14	2,5	1,5	0,8
93/11	Nb-0,6Ni/Cu-13Sn	750/ 64	14	2,6	1,7	1,0
123/12	Nb-0,6Ni/Cu-10Sn-3Ga	750/100	6	1,25	0,75	0,45
184/13	Nb-0,6Ni/Cu-10Sn-3Zn	750/ 64	10	2,45	1,75	1,2
142/14	Nb-0,9Ni/Cu-10Sn-3Zn	750/ 64	8	2,15	1,6	1,1

1) Leiterdurchmesser: ca. 600 µm, Kerndurchmesser ca. 300 µm

Ein besonderes Interesse an den kritischen Stromdichten im oberen Feldbereich wurde geweckt, als sich in experimentellen Untersuchungen zeigte, daß geeignete Zusätze wie z. B. Ta /15/, Ti /16/ oder Hf + Ga /17/ bei Nb_3Sn -Leitern zu einer beachtlichen Erhöhung der Stromtragfähigkeit in diesem Feldbereich gegenüber den Leitern ohne Zusätzen führen.

Für die hier untersuchten Leiter mit den Zusätzen ergab sich als optimale Reaktionsbehandlung eine Glühung bei $750^\circ C$ mit Glühzeiten zwischen 50 und 100 h. Für den binären Nb_3Sn -Monofilamentleiter (Leiterkomposition Nb/Cu-13Sn (wt %)) wurden die höchsten J_c -Werte im angegebenen Feldbereich für die Reaktionsbehandlung bei $700^\circ C$ für 100 h gefunden, s. Probe 7 in Tab. 9.

Aus Abb. 14 ist zu ersehen, daß die Fe-, Ni- und Ni/Zn-Zusätze zu den Nb_3Sn -Leitern die kritischen Stromdichten dieser Leiter im Vergleich zum Leiter ohne Zusätze im Feldbereich über ca. 11 Tesla erhöhen, während sie die Stromdichten für Felder unter ca. 11 Tesla erniedrigen. Die höchste Stromdichte bei 14 Tesla wird mit dem Leiter Nb-0,6Ni/Cu-10Sn-3Zn (wt %), reagiert bei $750^\circ C$ für 64 h., erzielt, $J_c^{Nb_3Sn} (14 T) = 1,2 \times 10^5 A/cm^2$, Probe 184 in Tab. 13.

Die erzielten Stromdichten für den binären Leiter (ohne Zusätze) sind Werte, die für diese Leiterzusammensetzung typisch sind.

Die Leiterprobe mit dem Ni/Ga-Zusatz zeigt ein Verhalten, das von dem oben beschriebenen abweicht. Im Vergleich zu den anderen Leitern werden für diese Leiterzusammensetzung im gesamten gemessenen Feldbereich die niedrigsten Stromdichten ermittelt.

Werte der kritischen Stromdichten für 10, 12 und 14 Tesla der hier untersuchten Leiter sind explizit in Tabelle 4 angegeben.

Die bereits angesprochene Abhängigkeit der kritischen Stromdichten von den Reaktionsbedingungen wird in Abb. 15 anhand des binären Leiters Nb/Cu-13Sn (wt %) und des Leiters Nb-0,6Ni/Cu-10Sn-3Zn (wt %) dargestellt. Angegeben sind die Stromdichten in der Nb₃Sn-Schicht für die Reaktionsbehandlungen bei 700°C für 100 h, bei 750°C für 64 h und bei 800°C für 20 h für Magnetfelder von 8, 10, 12 und 14 Tesla bei der Temperatur 4,2 K.

Unabhängig von der Art des Leiters, d. h. ob ohne oder mit Zusätzen zeigt sich, daß durch die Reaktionsbehandlung bei 700°C im Vergleich zur Reaktionsbehandlung bei 750°C höhere Stromdichten für niedrige Magnetfelder erzielt werden und umgekehrt. Die Reaktionsbehandlung bei 800°C liefert im ganzen erfaßten Feldbereich die kleinsten Stromdichten. Im Vergleich zu den Stromdichten, die mit den Reaktionsbehandlungen bei 700°C und 750°C erzielt werden, fallen sie um so kleiner aus, je niedriger die Magnetfelder sind.

Kritische Stromdichten im Hochfeldbereich bis 23 Tesla für einen Nb₃Sn-Leiter mit Ni/Zn-Zusatz und einen binären Nb₃Sn-Leiter zeigt Abb. 16. Bei beiden Leitern handelt es sich um 19-Filamentleiter. Der Leiter mit Ni/Zn-Zusatz, Probe 186 in Tabelle 13, hat dieselbe Zusammensetzung wie der Monofilamentleiter, Probe 184 in Tab. 13, für den sich mit dieser Art von Zusätzen nach Abb. 14 die höchsten Stromdichten bei 14 Tesla ergaben. Angegeben sind die Stromdichten für die Nb₃Sn-Schichten nach Reaktionsbehandlungen bei 700, 750 und 800°C.

Die Stromdichtewerte für diese 19-Filamentleiter bestätigen die Ergebnisse der Monofilamentleiter: für den Leiter mit Ni/Zn-Zusatz ergeben sich für Felder über 11 Tesla wesentlich erhöhte Stromdichten gegenüber dem binären Leiter, unabhängig von geringen Veränderungen in den kritischen Stromdichten durch unterschiedliche Glühbehandlungen. So wird für den 19-Filamentleiter Nb-0,6Ni/Cu-10Sn-3Zn (wt %) bei 15 Tesla eine kritische Stromdichte in der Nb₃Sn-Schicht von $1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$

für die Glühbehandlung bei 750°C für 64 h erzielt, Probe 186 in Tab. 13.

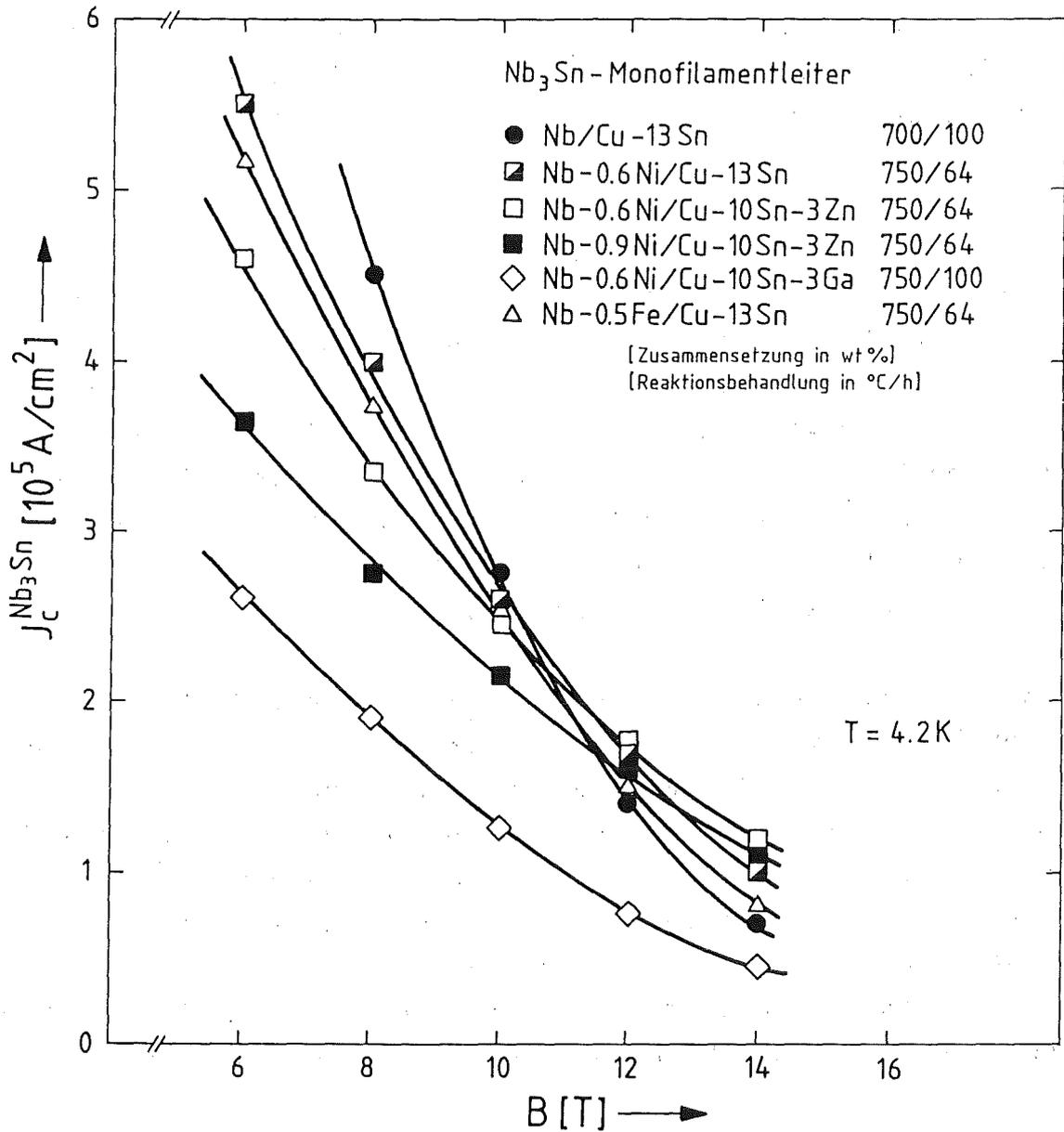


Abb. 14: Kritische Stromdichten in den Nb₃Sn-Schichten in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei der Temperatur 4,2 K für Monofilamentleiter mit Fe- bzw. Ni-Zusätzen zu den Nb-Kernen und auch simultanen Ga- bzw. Zn-Zusätzen zu den Bronzen im Vergleich zum Leiter ohne Zusätze für die Reaktionsbedingungen, welche die höchsten Stromdichten im oberen Feldbereich ergeben.

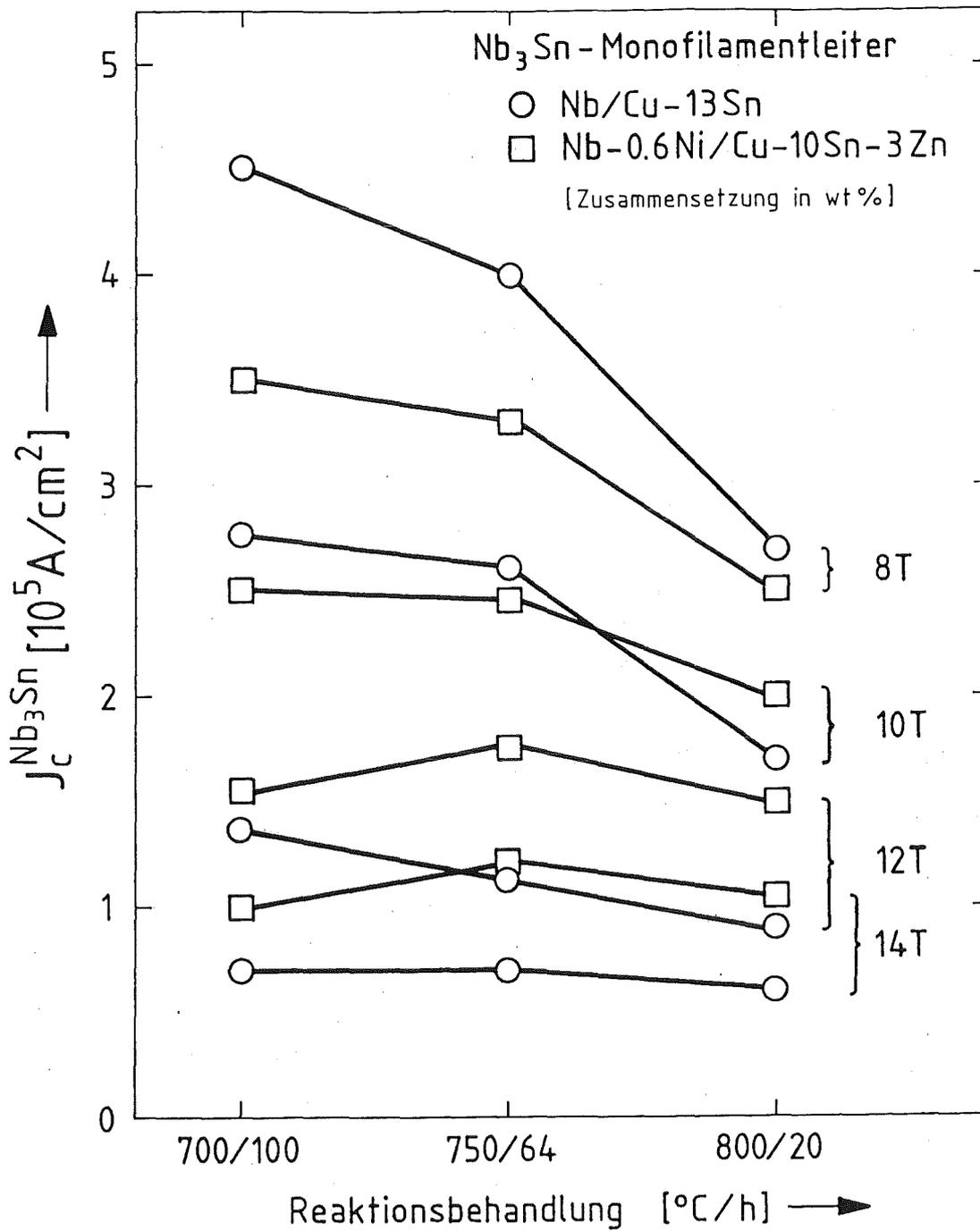


Abb. 15: Kritische Stromdichten für die Monofilamentleiter Nb/Cu-13Sn und Nb-0,6Ni/Cu-10Sn-3Zn (wt %) für 8, 10, 12 und 14 T bei 4,2 K in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

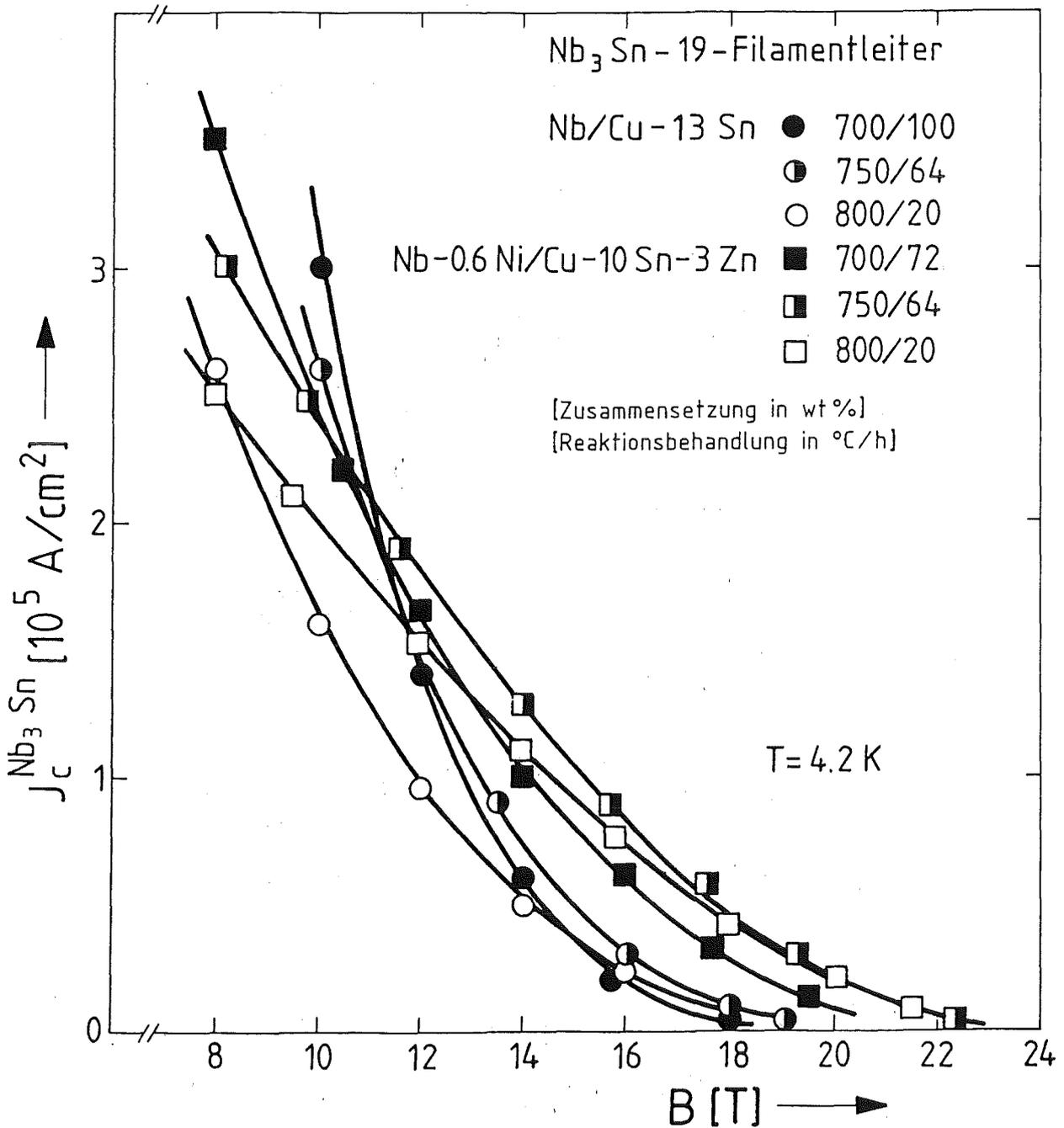


Abb. 16: Kritische Stromdichten in Abhängigkeit von Magnetfeld bei der Temperatur 4,2 K für die Nb₃Sn-19-Filament-Leiter Nb/Cu-13Sn (wt %) und Nb-0,6 Ni/Cu-10Sn-3Zn (wt %) für Reaktionsbehandlungen bei 700, 750 und 800°C.

Für den binären 19-Filamentleiter Nb/Cu-13Sn liegt bei diesem Magnetfeld die maximale Stromdichte, ebenfalls erreicht durch eine Glühung bei 750°C für 64 h, Probe 33 in Tabelle 9, bei $0,5 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$. Das bedeutet für den Leiter mit Ni/Zn-Zusatz bei diesem Feld eine Erhöhung der Stromdichte um 100 % gegenüber dem binären Leiter.

Darüber hinaus ist aus den Stromdichten für die verschiedenen Reaktionsbedingungen zu erkennen, daß auch für den binären Leiter die Diffusionsglühung bei 750°C zu den höchsten Stromdichten bei hohen Magnetfeldern führt, hier für Felder über 14 Tesla, wie das für die Leiter mit den Zulegierungen bereits bei niedrigeren Feldern beobachtet wurde, s. Abb. 16. Somit wird die in Abb. 15 aufgezeigte Tendenz weiter belegt, daß erhöhte Reaktionstemperaturen von 750 und 800°C hohe Stromdichten im Hochfeldbereich begünstigen und umgekehrt eine niedrigere Reaktionstemperatur von 700°C zu hohen Stromdichten im unteren Feldbereich führt.

4.1.2 Vergleich der kritischen Stromdichten $J_c(B)$ für Nb_3Sn -Leiter ohne und mit Ni/Zn-, Ta- und Ti-Zulegierungen

Abb. 17 zeigt zum Vergleich die kritischen Stromdichten im Hochfeldbereich bis 23 Tesla für Nb_3Sn -Leiter mit Ni/Zn-, Ta- bzw. Ti-Zusatz sowie für einen Leiter ohne Zusätze. Die Leiter wurden unter gleichen Bedingungen als 19-Filamentleiter hergestellt. Beim binären Leiter und beim Leiter mit Ni/Zn-Zusatz handelt es sich um die zuvor beschriebenen Leiter (aus den Tab. 9 und 13). Bei den Leitern mit der Ta- bzw. Ti-Zulegierung zu den Nb-Kernen wurden diese Elemente in den Konzentrationen zulegiert, mit denen sich die besten Hochfeldresultate für diese ternären Nb_3Sn -Leiter erzielen lassen. Für den Ta-Zusatz bedeutet das eine Konzentration von 4 at %, wie es übereinstimmend aus Arbeiten von Suenaga et al. /16/ und Schwall et al. /37/ hervorgeht und für den Ti-Zusatz nach Untersuchungen von Sekine et al. /28/ eine Konzentration von ca. 3 at %. Die Leiterdaten sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Nominelle Leiterzusammensetzungen, Reaktionsbedingungen und kritische Stromdichten für Nb₃Sn-19-Filamentleiter

Probe/	Leiterzusammensetzung (wt %)	Reaktionsbehandlung (°C/h)	J _c Nb ₃ Sn (10 ⁵ A/cm ²)				
			10 T	12 T	14 T	16 T	18 T
33/ 9	Nb/Cu-13Sn	750/ 64	2,6	1,4	0,7	0,3	0,1
186/13	Nb-0.6Ni/Cu-10Sn-3Zn	750/ 64	2,4	1,8	1,3	0,85	0,5
243/16	Nb-7.5Ta/Cu-13Sn	750/ 64	2,7	1,8	1,25	0,8	0,5
211/15	Nb-1.6Ti/Cu-13Sn	750/ 64	2,5	1,9	1,4	0,95	0,6

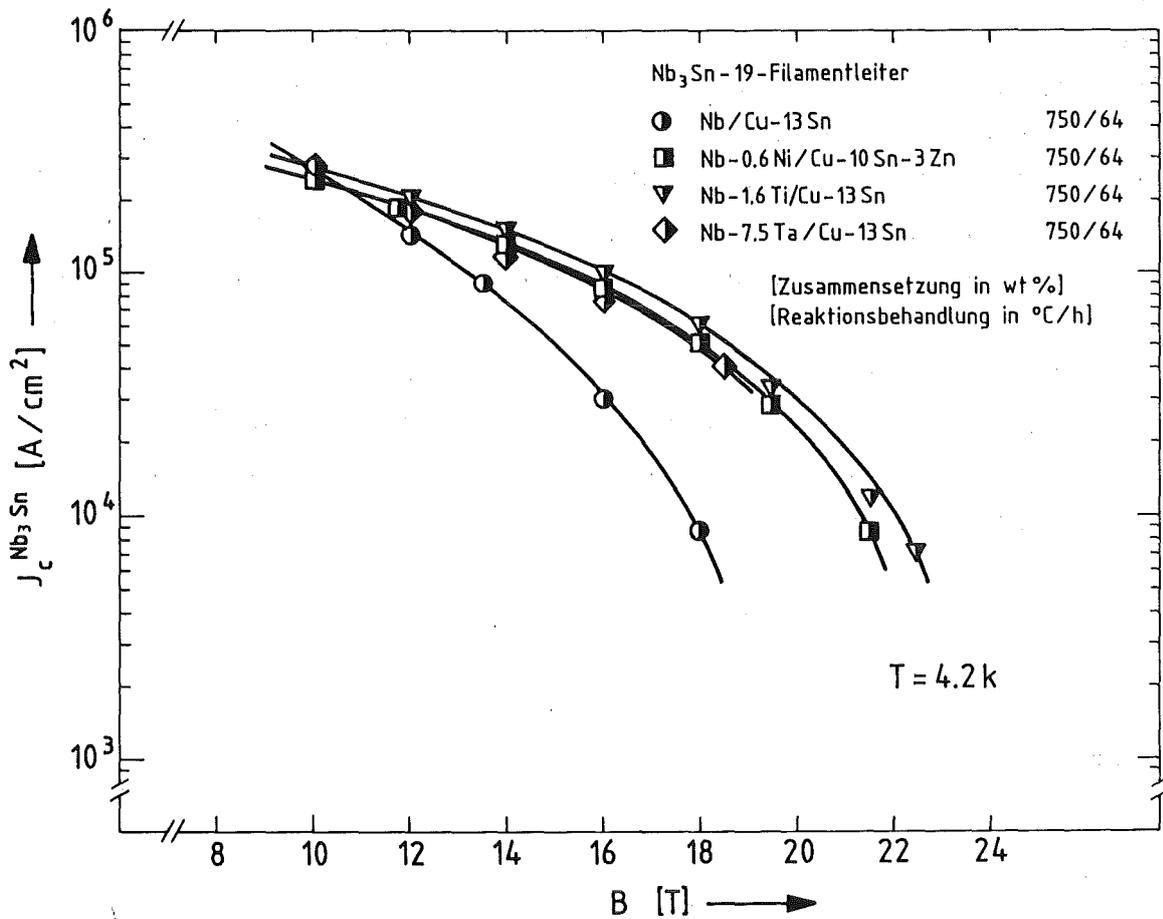


Abb. 17: Vergleich der J_c vs. B-Kurven für Nb₃Sn-19-Filamentleiter ohne und mit Ni/Zn-, Ta- und Ti-Zulegierungen unter optimalen Bedingungen, d. h. auf beste Hochfeldresultate ausgelegte Konzentrationen der Zusatzelemente und Reaktionsbehandlungen.

Wie für den binären und den mit Ni/Zn legierten Leiter wurden auch für den mit Ta bzw. Ti legierten Leiter die höchsten Stromdichten im Hochfeldbereich durch eine Reaktionsbehandlung bei 750°C für 64 h erzielt. Aus der Abb. 17 geht hervor, daß für die Leiter mit den Zusätzen für den Hochfeldbereich über etwa 11 Tesla deutlich höhere Stromdichten erzielt werden als für den binären Leiter.

Außerdem zeigt sich, daß für die gewählten optimalen Konzentrationen der Zusätze und Reaktionsbehandlungen die kritischen Stromdichten der verschiedenen Leiter nahezu identisch sind; z.B. werden bei 16 Tesla für die Leiter mit den Zusätzen kritische Stromdichten in der Nb₃Sn-Schicht von ca. 1×10^5 A/cm² erzielt. Der binäre Leiter erreicht bei diesem Feld nur ca. 3×10^4 A/cm². Letztgenannter Wert wird für die Leiter mit den Zusätzen noch bei 20 Tesla erreicht. Bei den kritischen Stromdichten der mit Ta bzw. Ti legierten Leiter wird eine gute Übereinstimmung mit den J_c-Werten festgestellt, die Springer et al. /38/ bzw. Sekine et al. /18/ für Leiter mit denselben Ta- bzw. Ti-Konzentrationen angeben.

4.1.3 Kritische Stromdichte $J_c(B)$ für Nb_3Sn -Filamentleiter ohne und mit Ta-, Ga- und H-Zusatz

An vollständig durchreagierten Filamentleitern ohne und mit Ta-, Ga- und H-Zusatz wurden die kritischen Stromdichten in Abhängigkeit vom Magnetfeld bestimmt, s. Abb. 18. Es handelt sich bei diesen Leitern um flachgewalzte 19- bzw. 7-Filamentleiter, von denen auch die $dB_{c2}/dT|T_c$ -Werte sowie Restwiderstände einzelner Filamente bestimmt wurden (s. Kap. 4.2.2 und 4.3).

Von den untersuchten Leitern zeigt nur der mit Ta-Zusatz eine Verbesserung der Hochfeldstromdichten gegenüber dem binären Leiter (für Felder über 10 Tesla). Für den Leiter mit dem Ga-Zusatz zur Bronze bleiben die kritischen Stromdichten bis zum Magnetfeld von ca. 13 Tesla unter denen des binären Leiters. Erst für höhere Magnetfelder werden für diesen Leiter höhere Stromdichten als für den binären Leiter angedeutet. Der wasserstoffdotierte Leiter hat von den untersuchten Leitern die niedrigsten Stromdichten im erfaßten Feldbereich. Allerdings weist dessen extrem flacher Verlauf der $J_c(B)$ -Kurve auch noch für diesen Leiter auf eine Verbesserung der Stromdichten gegenüber dem binären Leiter für höhere Magnetfelder hin. Für den binären Leiter und den Leiter mit dem Ta-Zusatz können die kritischen Stromdichten, s. Tabelle 6, verglichen werden mit den Resultaten der 19-Filamentleiter mit den nicht durchreagierten 60 μm -Rundfilamenten. Die Ergebnisse dieser Leiter sind in Tabelle 5 angegeben.

In beiden Fällen ergeben sich für die Proben mit den durchreagierten Filamenten niedrigere kritische Stromdichten als für die Leiter mit den nicht durchreagierten Filamenten. Die Differenzen werden um so größer, je niedriger die Magnetfelder sind. Die niedrigeren kritischen Stromdichten des wasserstoffdotierten Leiters gegenüber denen des binären Leiters stimmen qualitativ überein mit Untersuchungen von

Matocotta et al. /39/: für einen H-dotierten Leiter, dessen T_c -Wert (17,2K) dem des hier untersuchten Leiters entspricht, werden gegenüber dem nicht dotierten Leiter um 30 % niedrigere J_c -Werte angegeben.

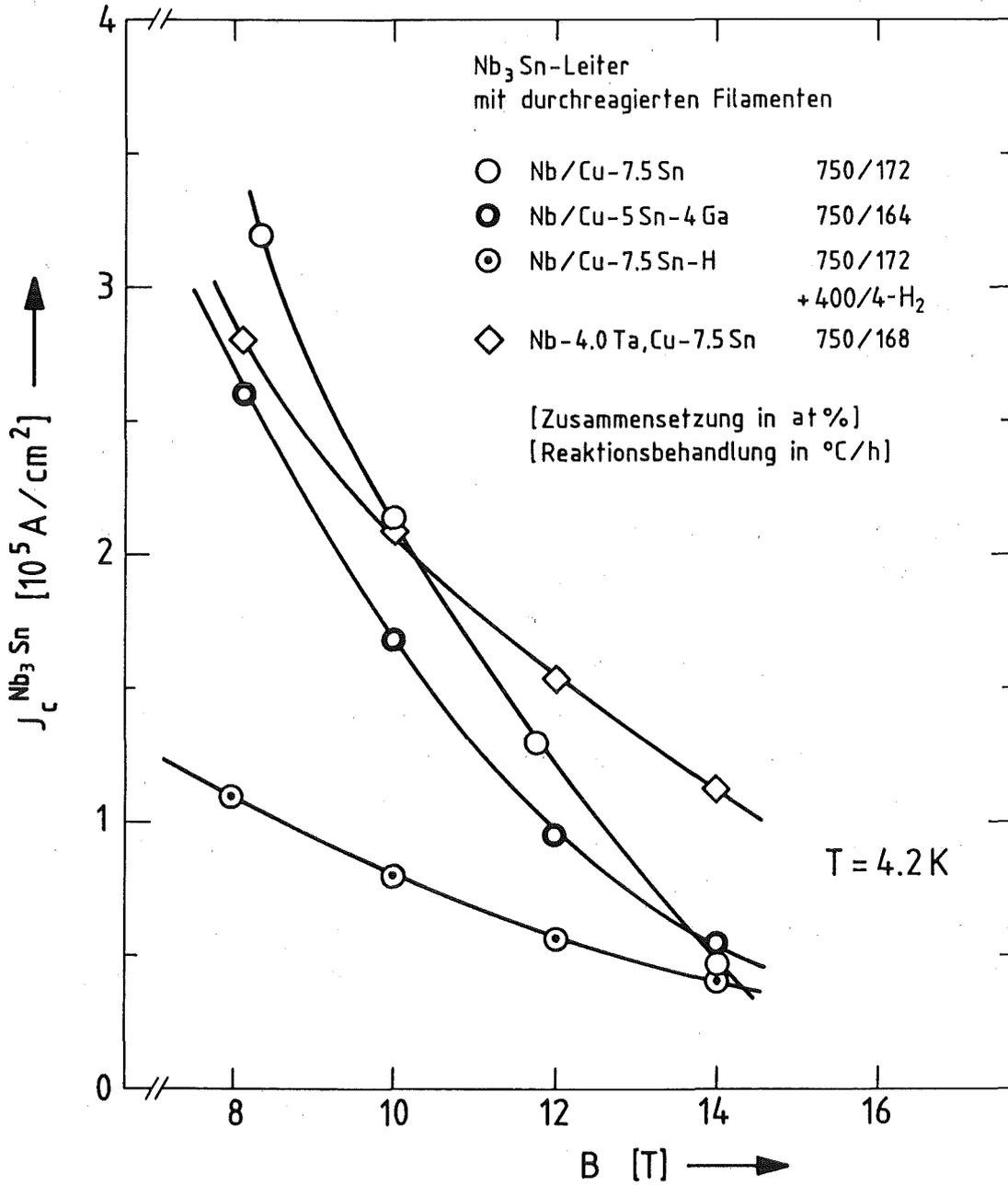


Abb. 18: Kritische Stromdichten $J_c(B)$ für durchreagierte Nb₃Sn-Filamentleiter ohne und mit Ta-, Ga- und H-Zusatz.

Tabelle 6: Nominelle Leiterzusammensetzungen, Reaktionsbedingungen und kritische Stromdichten für Nb₃Sn-Filamentleiter ohne und mit Ta-, Ga- und H-Zusatz

Probe Tabelle	Leiterzusammen- setzung Kern/Matrix (at %)	Anzahl der Filamente	Reaktions- glühung (°C/h)	krit. Stromdichten J _c ^{Nb₃Sn} (10 ⁵ A/cm ²)			
				8 T	10 T	12 T	14 T
47/ 9	Nb/Cu-7.5Sn	19	750/172	3.2	2.1	1.2	0.5
251/16	Nb-4Ta/Cu-7.5Sn	19	750/168	2.8	2.1	1.5	1.1
336/19	Nb/Cu-5Sn-4Ga	7	750/164	2.6	1.7	1.0	0.6
351/20	Nb/Cu-7.5Sn H-dotiert	19	750/172 +400/4-H ₂	1.1	0.8	0.6	0.4

4.1.4 Einfluß der Zusätze und der Mikrostruktur auf die kritischen Stromdichten $I_c(B)$ von Nb_3Sn -Leitern

Die Untersuchungen von Nb_3Sn -Leitern mit Zusätzen von Fe und Ni liefern das interessante Ergebnis, daß die bekannte Cooper-Paar brechende Wirkung dieser paramagnetischen Ionen /40/ unter dem Aspekt der Hochfeldeigenschaften keinen negativen Einfluß ergibt. Im Gegenteil, die Zulegierung dieser Stoffe zum Nb in geringer Konzentration von ca. 1 at % bewirkt eine deutliche Zunahme der Hochfeldstromdichten, wie die bereits mehrfach untersuchten Ta- und Ti-Zusätze /15, 16/.

Darüber hinaus ergibt der Vergleich zwischen den unter gleichen Bedingungen hergestellten Nb_3Sn -19-Filamentleitern mit den Zusätzen Ta, Ti und Ni/Zn in jeweils optimalen Konzentrationen, d. h. den Konzentrationen, mit denen die höchsten Hochfeldstromdichten erzielt werden, für alle drei Leiter nahezu identische $J_c(B)$ -Kurven. Dies läßt den Schluß zu, daß durch die Zusätze eine obere Grenze in der Verbesserung der Hochfeldeigenschaften erzielt wird, die unabhängig ist vom speziellen Zusatzelement. Die optimale Konzentration der Zusatzstoffe kann jedoch unterschiedlich sein. So werden für eine effektive Ni-Konzentration von ca. 1 at % (siehe AES-Analyse in Kap. 3.1) Stromdichten erzielt, die mit denen der Ta- bzw. Ti-legierten Leiter übereinstimmen, für die nach der AES-Analyse die effektive Konzentration des Zusatzelements im Nb_3Sn zu 4 at % Ta bzw 1,3 at % Ti ermittelt werden.

Durch theoretische Betrachtungen wurde aufgezeigt und durch experimentelle Untersuchungen in speziellen Fällen nachgewiesen, daß die Verbesserung der Hochfeldstromdichten durch Zusätze auf eine Erhöhung der oberen kritischen Magnetfelder dieser Leiter gegenüber dem binären Nb_3Sn -Leiter zurückzuführen ist. Im Zusammenhang mit den Bestimmungen der oberen kritischen Magnetfelder der hier untersuchten Leiter wird darauf in Kap. 4.2 eingegangen.

An dieser Stelle wird der Zusammenhang zwischen den kritischen Stromdichten und den Reaktionsbedingungen diskutiert. Sowohl für den binären Leiter als auch für die Nb_3Sn -Leiter mit den Zulegierungen ergibt sich eine strenge Abhängigkeit der kritischen Stromdichten von den Reaktionstemperaturen.

Niedrige Reaktionstemperaturen von $700^\circ C$ bewirken hohe Stromdichten bei niedrigen Magnetfeldern (bis ca. 11 Tesla), höhere Reaktionstemperaturen von $750^\circ C$ dagegen hohe Stromdichten bei höheren Magnetfeldern ($B \gtrsim 11$ Tesla). Für die Reaktionstemperatur $800^\circ C$ werden erst in der Nähe der oberen kritischen Magnetfelder hohe Stromdichten begünstigt.

Dieses Verhalten wird auf die von den Reaktionsbedingungen abhängigen Kornstrukturen und stöchiometrischen Zusammensetzungen der Nb-Sn A15-Phasen zurückgeführt. Nach Untersuchungen von Wu et al. /34/ an multifilamentären Nb_3Sn -Leitern führen niedrige Reaktionstemperaturen zu einem hohen Volumenanteil feinkörniger A15-Schicht und bewirken hohe Stromdichten im Niederfeldbereich. Hohe Reaktionstemperaturen dagegen ergeben einen hohen Anteil nahezu stöchiometrischer A15-Phase mit hohen Stromdichten im Hochfeldbereich. Die mit der Reaktionstemperatur zunehmende Korngröße spielt für die Stromdichten in diesem Feldbereich keine so bedeutende Rolle mehr. So weisen z. B. zwei bis auf die Reaktionsbehandlung identische Leiterproben, deren Korngrößen sich um einen Faktor 5 unterscheiden, bei 20 Tesla nahezu gleiche Stromdichten auf /31/.

Übereinstimmung besteht hierin auch mit einer Arbeit von W. Schelb /32/. Er untersuchte mit Hilfe von TEM-Aufnahmen sowohl die Struktur als auch das Wachstum von Nb_3Sn -Schichten und deren Einfluß auf das Pinning in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

Aus seinen Analysen geht hervor, daß das Maximum der Pinning-Kraft, welches nahezu unabhängig von der Reaktionstemperatur bei ca. 4 Tesla liegt, um so höher ist, je größer die Anzahl

der Korngrenzen ist. Desweiteren zeigt sich aber auch, daß die Kurven der Pinning-Kraft $F(B)$ für zunehmende Magnetfelder um so flacher verlaufen und die Maxima der Pinning-Kräfte bei ca. 4 Tesla um so niedriger werden, je höher die Reaktionstemperaturen gewählt werden. Für Magnetfelder über ca. 12 Tesla ergeben sich dadurch für Reaktionstemperaturen von 750 und 800°C höhere Volumenpinningkräfte und damit höhere kritische Stromdichten als für niedrigere Reaktionstemperaturen von 720 bis 600°C, die im Feldbereich unter 12 Tesla hohe Stromdichten durch hohe Korngrenzdichten liefern.

Aufgrund dieser Ergebnisse werden auch die niedrigeren kritischen Stromdichten der Nb_3Sn -Leiter mit den durchreagierten Filamenten im Vergleich zu den 19-Filamentleitern mit den nicht durchreagierten Rundfilamenten, vor allem im unteren und mittleren Feldbereich, auf die grobe Kornstruktur bei den erstgenannten Leitern zurückgeführt. Zur vollständigen Umwandlung der Filamente in die A15-Phase waren lange Reaktionszeiten von ca. 150 bis 200 h bei der Reaktionstemperatur von 750°C notwendig, wodurch eine relativ grobe Kornstruktur (ca 1 μm große Körner) begünstigt wurde, s. Abb. 11 bis 13. Übliche Reaktionsbehandlungen für Nb_3Sn -Multifilamentleiter liefern Korngrößen von nur 50 bis 200 nm /33, 34/.

Ein Effekt der Mikrostruktur auf die kritischen Stromdichten zeigt sich auch bei den Leitern mit den Zn- und Ga-Zusätzen zu den Bronzen. Die etwas höheren kritischen Stromdichten bei den Leiterproben mit den Zn-Zusätzen zu den Bronzen (Ni/Zn-Proben), trotz des reduzierten Sn-Gehalts dieser Bronzen gegenüber den Leitern mit der Standard 13 wt % Sn-Bronze, wird nach einer Arbeit von Wada et al. /41/, in welcher der Einfluß von Zn systematisch untersucht wurde, auf ein verringertes Kornwachstum als Folge einer Beschleunigung der Nb_3Sn -Bildung unter dem Einfluß des Zn-Zusatzes zurückgeführt. Nach einer Untersuchung von Pan et al. /42/ wird das Zink selbst nicht in die Nb_3Sn -Schicht eingebaut, vielmehr muß bei längeren Glühzeiten mit einer starken Verdampfung

des Zinks aus der Bronze gerechnet werden. Dies kann erklären, warum bei der AES-Analyse am 19-Filamentleiter mit Ni/Zn-Zusatz kein Zn nachgewiesen wurde, abgesehen von der möglichen Signalüberlagerung für Cu und Zn, s. S. 21.

Für den Ga-Zusatz wurde nachgewiesen, daß dadurch eine grobe Kornstruktur gebildet wird und daß dieser Zusatz über das Bronze-Verfahren nur inhomogen in die A15-Schicht eingebaut wird /43/. Außerdem zeigten sich bei Nb₃Sn-Leitern, die nur diesen Zusatz zur Bronze enthielten, erst für Magnetfelder über ca. 16 Tesla höhere kritische Stromdichten als für den binären Leiter. Dieser Effekt ist in Übereinstimmung mit den obigen Betrachtungen zum Einfluß der Mikrostruktur auf die supraleitenden Eigenschaften.

Deshalb werden auch die niedrigeren Stromdichten des hier untersuchten Leiters mit Ni/Ga-Zusatz im Vergleich zum Leiter mit demselben Nb-Ni-Kern aber mit reiner Sn-Bronze bzw. mit Zn-Zusatz zur Bronze dem Ga-Zusatz und einer dadurch bedingten Grobkornbildung zugeschrieben.

4.1.5 Einfluß der mechanischen Dehnung ϵ auf J_c

Die Abhängigkeit des kritischen Stroms vom mechanischen Spannungszustand des Leiters zeigt Abb. 19 für Nb₃Sn-Monofilamentleiter ohne und mit Ni/Zn-, Ta- und Ti-Zulegierungen beim Magnetfeld von 14 Tesla und bei der Temperatur 4,2 Kelvin. Die Kern/Matrix-Zusammensetzungen dieser Leiter stimmen überein mit denen, die nach Tabelle 5 für die 19-Filamentleiter ausgewählt wurden.

Für den direkten Vergleich der Dehnungsabhängigkeit zwischen den Leitern ist in dieser Abbildung der Quotient J_c/J_{cm} , wobei J_{cm} der kritische Strom im spannungsfreien Zustand ist, aufgetragen gegenüber dem inneren Spannungszustand in der

Nb₃Sn-Schicht $\epsilon_0 \equiv \epsilon - \epsilon_m \cdot \epsilon_m$ ist die Dehnung, bei der der kritische Strom sein Maximum J_{cm} erreicht. Sie entspricht der durch das Fertigungsverfahren auf die Nb₃Sn-Schicht aufgetragenen axialen Kompression.

Der Vergleich macht deutlich, daß die Dehnungsabhängigkeit für die Leiter mit den nach Kap. 4.1.2 ausgewählten optimalen Konzentrationen der Ni/Zn-, Ta- und Ti-Zusätze, d. h. für jeden Leitertyp die Zusammensetzung, welche maximale Hochfeldstromdichten liefert, wesentlich geringer ist als für den Leiter ohne Zusätze. Darüber hinaus werden für die Leiter mit den Zusätzen nahezu identische $J_c(\epsilon)$ -Kurven erhalten, wie es auch bei den $J_c(B)$ -Kurven zu beobachten ist, s. Abb. 17.

Nach Ekin /23/ besteht bei Nb₃Sn-Leitern eine Korrelation zwischen dem mechanischen Spannungszustand der A15-Phase und dem oberen kritischen Magnetfeld. Die geringere Dehnungsabhängigkeit der kritischen Stromdichten der Leiter mit den Zusätzen wird auf eine Erhöhung der oberen kritischen Magnetfelder dieser Leiter gegenüber dem binären Leiter zurückgeführt. Die Tatsache, daß sich bei den Leitern mit verschiedenen Zusätzen dieselbe Dehnungsabhängigkeit ergibt, bedeutet also, daß die oberen kritischen Magnetfelder dieser Leiter identisch sind.

Goldacker und Flükiger /24/ konnten mit Hilfe von Neutronen- und Röntgendiffraktometrie nachweisen, daß die Dehnungsabhängigkeit der Größen J_c und B_{c2} verursacht wird durch eine tetragonale Verzerrung und eine hydrostatische Kompression des Nb-Sn A15-Gitters unter mechanischer Belastung. Eine mechanische Belastung auf die Filamente der Nb₃Sn-Leiter entsteht bei der Herstellung dieser Leiter im Bronze-Verfahren während der Reaktionsbehandlung durch den kleineren Ausdehnungskoeffizienten des Nb₃Sn gegenüber der Bronze /44/.

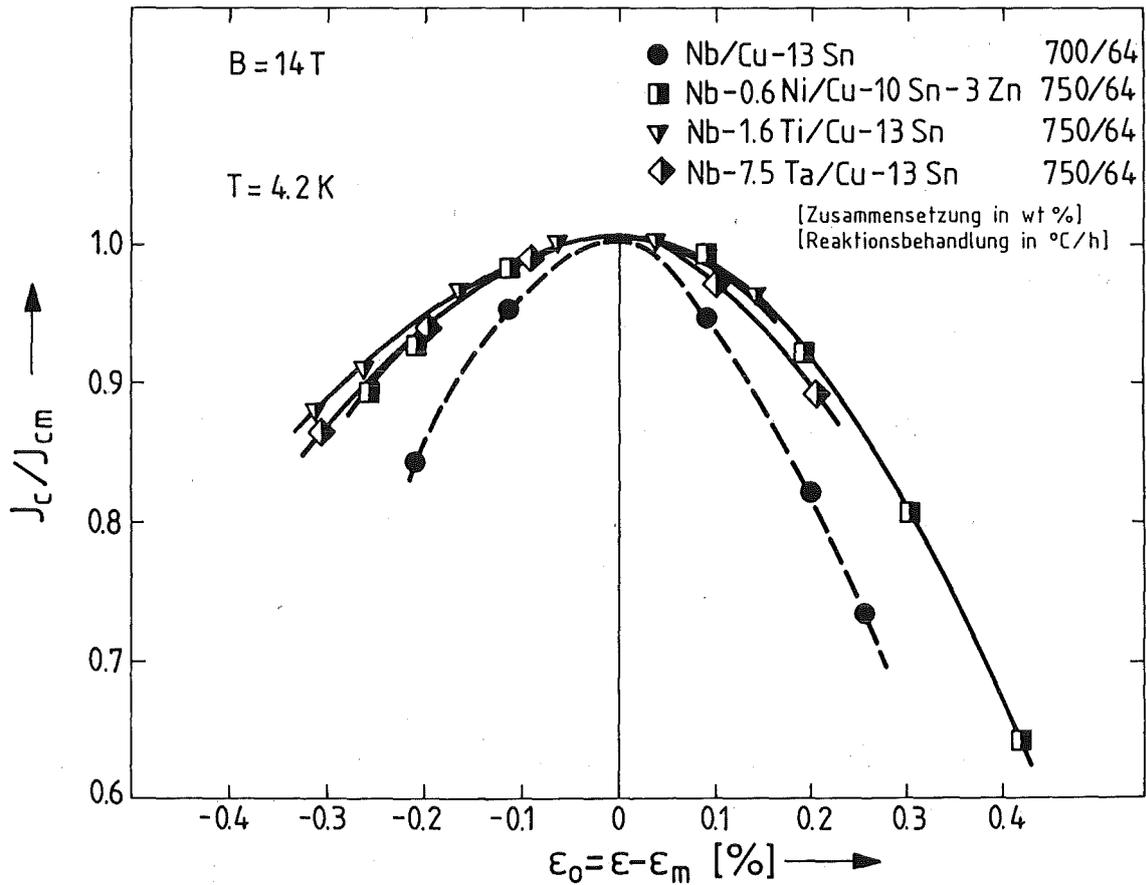


Abb. 19: Normierte kritische Stromdichte J_c/J_{cm} als Funktion der internen Kompression (neg. Werte) bzw. Dehnung (pos. Werte) ϵ_0 für Nb_3Sn -Monofilamentleiter beim Magnetfeld 14 Tesla und bei der Temperatur 4.2 K.

4.2 Obere kritische Magnetfelder von Nb_3Sn -Leitern ohne und mit Zusätzen

Nach der GLAG-Theorie gilt für das obere kritische Magnetfeld von harten Supraleitern am absoluten Nullpunkt /20/:

$$B_{c2} \sim \rho_0 \cdot \gamma \cdot T_c \quad (1)$$

ρ_0 = spezifischer Restwiderstand,
 γ = Koeffizient der spezifischen elektronischen Wärme
 T_c = kritische Temperatur)

Zur Untersuchung dieser Beziehung werden in diesem Kapitel obere kritische Magnetfelder bestimmt.

Da die oberen kritischen Magnetfelder aufgrund ihrer sehr hohen Werte mit den verfügbaren Hochfeldmagneten nicht direkt gemessen werden konnten, wird auf zwei indirekte Verfahren zur Bestimmung von B_{c2} -Werten zurückgegriffen.

Nach Kramer /45/ ergibt sich aus dem Pinning-Verhalten von Typ-II-Supraleitern für den Hochfeldbereich folgende Beziehung zwischen den kritischen Stromdichten J_c und den Magnetfeldern B :

$$J_c \sim B^{-1/2} (B_c - B)^2 \quad (2)$$

Aus den Messungen des kritischen Stroms in Abhängigkeit vom Magnetfeld läßt sich über diese Beziehung das obere kritische Magnetfeld B_{c2}^* (*zur Kennzeichnung für Bestimmung nach Kramer) aus der graphischen Darstellung von $J_c^{1/2} \times B^{1/4}$ vs. B durch lineare Extrapolation der Kurve auf $J_c = 0$ bestimmen.

Desweiteren können die oberen kritischen Magnetfelder für $T = 0$ Kelvin aus den Messungen der kritischen Magnetfelder für Temperaturen nahe T_c und den daraus bestimmbaren Steigungen $dB_{c2}/dT|_{T_c}$ nach der GLAG-Theorie (20) mit Hilfe der Gleichungen:

$$B_{c2}(T = 0 \text{ K}) = - 0.73 \frac{dB_{c2}}{dT}|_{T_c} \times T_c \quad (\text{clean limit}) \quad (3)$$

$l_0 > \xi$

und

$$B_{c2}(T = 0 \text{ K}) = - 0.69 \frac{dB_{c2}}{dT}|_{T_c} \times T_c \quad (\text{dirty limit}) \quad (4)$$

$l_0 < \xi$

berechnet werden.

(l_0 = mittl. freie Weglänge der Elektronen,
 ξ = Kohärenzlänge)

4.2.1 Extrapolation von B_{c2}^* nach der Kramer-Theorie

Kramer-Kurven zur Extrapolation von B_{c2}^* für die 19-Filamentleiter ohne und mit Ni/Zn-, Ta- und Ti-Zusätzen zeigt die Abb. 20. Diese Kurven basieren auf den Messungen der kritischen Ströme bis zu höchsten Magnetfeldern von ca. 22 Tesla. Sie decken damit den Kurvenverlauf bis nahe an die oberen kritischen Magnetfelder der Leiter ab. Dadurch wird der Extrapolationsbereich minimal und die Kurven können zur Überprüfung der Kramer-Theorie herangezogen werden.

Es zeigt sich, daß für keinen der angegebenen Leiter die geforderte Linearität der Kramer-Kurven im Hochfeldbereich erfüllt wird.

Den Leiterproben der Abb. 20 ist gemeinsam, daß sie dieselbe Reaktionsbehandlung, 750°C für 64 h, erfahren haben. Zur weiteren Betrachtung des Verhaltens der Kramer-Kurven sind in den Abb. 21 und 22 Kurven für den binären 19-Filamentleiter und repräsentativ für die Leiter mit den Zulegierungen für den mit Ni/Zn legierten 19-Filamentleiter für verschiedene Reaktionsbehandlungen angegeben (zugehörige J_c -Werte siehe Abb. 16).

Es zeigt sich, daß die Krümmung der Kramer-Kurven abhängig ist von der Art des Leiter, d. h. ob binär oder mit Zusätzen und von den Reaktionstemperaturen, bei welchen die A 15-Phasen gebildet werden.

Für den binären Leiter, s. Abb. 21, ergeben sich konkave Kurven. Die Krümmung ist für die Reaktionstemperatur 700°C am stärksten ausgeprägt, weniger deutlich für 750°C und für 800°C ergibt sich eine nahezu ideale, d. h. fast geradlinige Kramer-Kurve.

Für den Leiter mit Ni/Zn-Zusatz ergeben sich dagegen konvexe Kurven, s. Abb. 22. Hier sind die Krümmungen um so stärker

ausgeprägt je höher die Reaktionstemperaturen (750 und 800°C) sind. Für die niedrigste Reaktionstemperatur von 700°C wird eine fast geradlinige Kramer-Kurve erhalten.

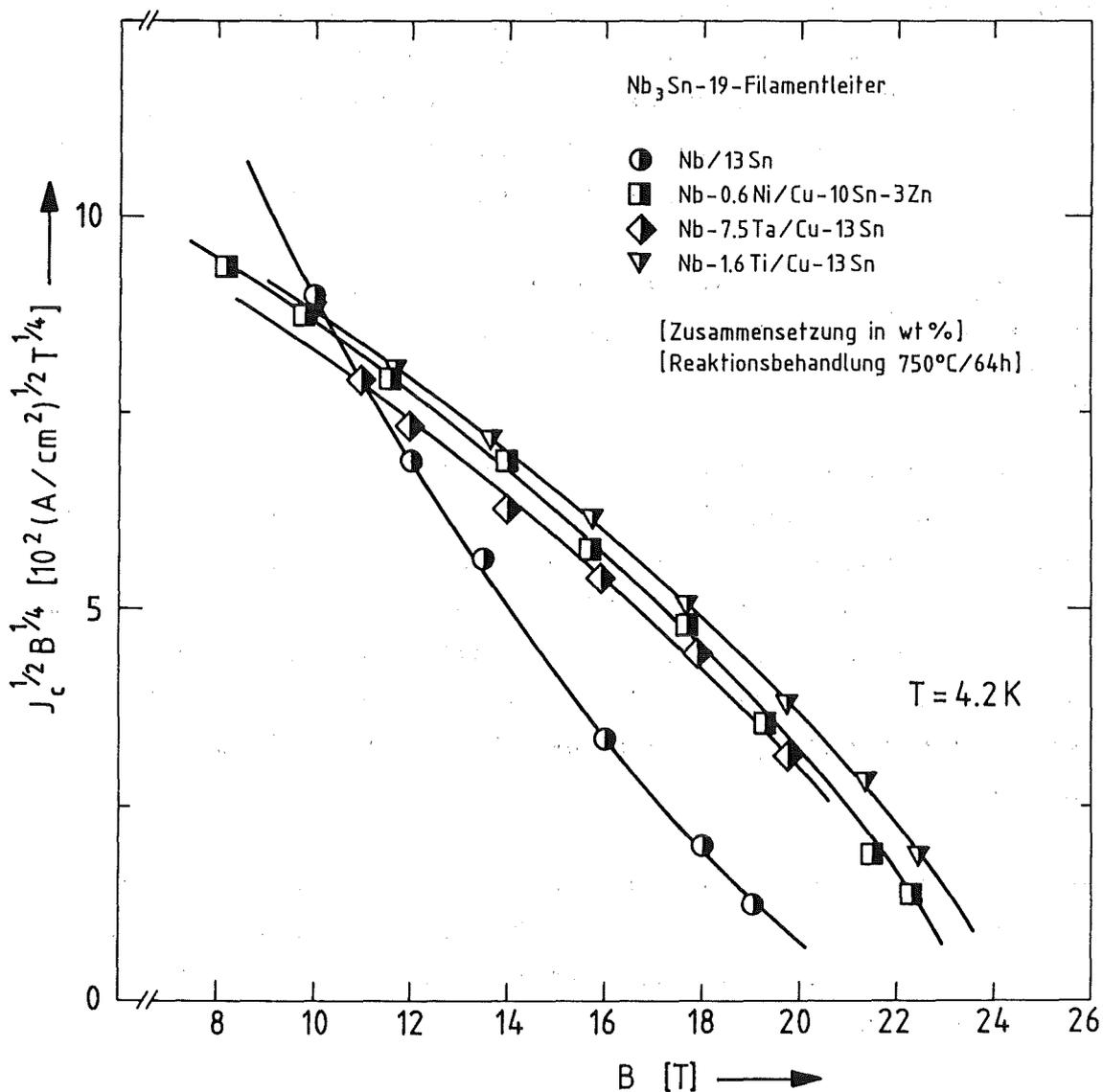


Abb. 20: Kramer-Kurven für Nb₃Sn-19-Filamentleiter ohne Zusatz und mit Ni/Zn-, Ta- und Ti-Zusatz für Reaktionsbehandlungen bei 750°C/64 h (zugehörige J_c(B)-Kurven s. Abb. 17).

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Nb_3Sn -Leiter die Kramer-Beziehung, Glg. 2, nur annähernd erfüllen. Die oftmals in der Literatur zu findende Extrapolation von oberen kritischen Magnetfeldern nach dieser Methode aus $J_c(B)$ -Messungen bis zu Magnetfeldern von nur 14 - 16 Tesla muß damit für diese Leiter als kritisch betrachtet werden. Für konkave Kurvenverläufe liefert die Extrapolation zu niedrige B_{c2} -Werte, für konvexe zu hohe.

Übereinstimmung mit der Kramer-Theorie wird bei den hier besprochenen Leitern nur in Einzelfällen beobachtet. Für den binären 19-Filamentleiter, Nb/Cu-13Sn (wt %), ist das für die Reaktionsbehandlung bei 800°C/20 h, Probe 36, in Tab. 9, der Fall, s. Abb. 21. Die Extrapolation liefert hierfür ein B_{c2}^* von ca. 20,5 Tesla.

Für den 19-Filamentleiter mit Ni/Zn-Zusatz, Nb-0.6Ni/Cu-10Sn-3 Zn (wt %), wird die Kramer-Beziehung für die Reaktionsbehandlung bei 700°C/72 h, Probe 177 in Tabelle 13, s. Abb. 22, nahezu erfüllt. Hier liefert die Extrapolation ein B_{c2}^* von ca. 23 Tesla.

Trotz der auffallenden Abweichungen der Kramer-Kurven vom linearen Kurvenverlauf wird aus den Abb. 20 bis 22 deutlich, daß für die Leiter mit den Zulegerungen höhere kritische Magnetfelder erzielt werden, als für den binären Leiter.

Die Abweichungen der Kramer-Kurven vom theoretisch erwarteten Verlauf und die damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Ermittlung von B_{c2} -Werten zeigen sich in der gleichen Weise wie hier in anderen Arbeiten /14, 46/ sowohl für Nb_3Sn -Leiter ohne als auch mit Zusätzen. Wie in dieser Arbeit findet auch Suenaga für den binären Nb_3Sn -Leiter einen konkaven Verlauf der Kramer-Kurve. Die Abweichung wird auf vereinfachende Annahmen im Kramer-Gesetz zurückgeführt, die den Flußliniengitterabstand und die Dichte der Pinning-Zentren betreffen /14/.

Außerdem zeigen Messungen aus jüngster Zeit an multifilamentären Nb_3Sn -Leitern mit Ta-Zusätzen nicht die konvexe Krümmung, wie bei den hier vorgestellten Leitern mit Zusätzen, sondern eine leicht konkave Krümmung (für Magnetfelder über 20 Tesla) wie es für die binären Nb_3Sn -Leiter üblich ist /47/.

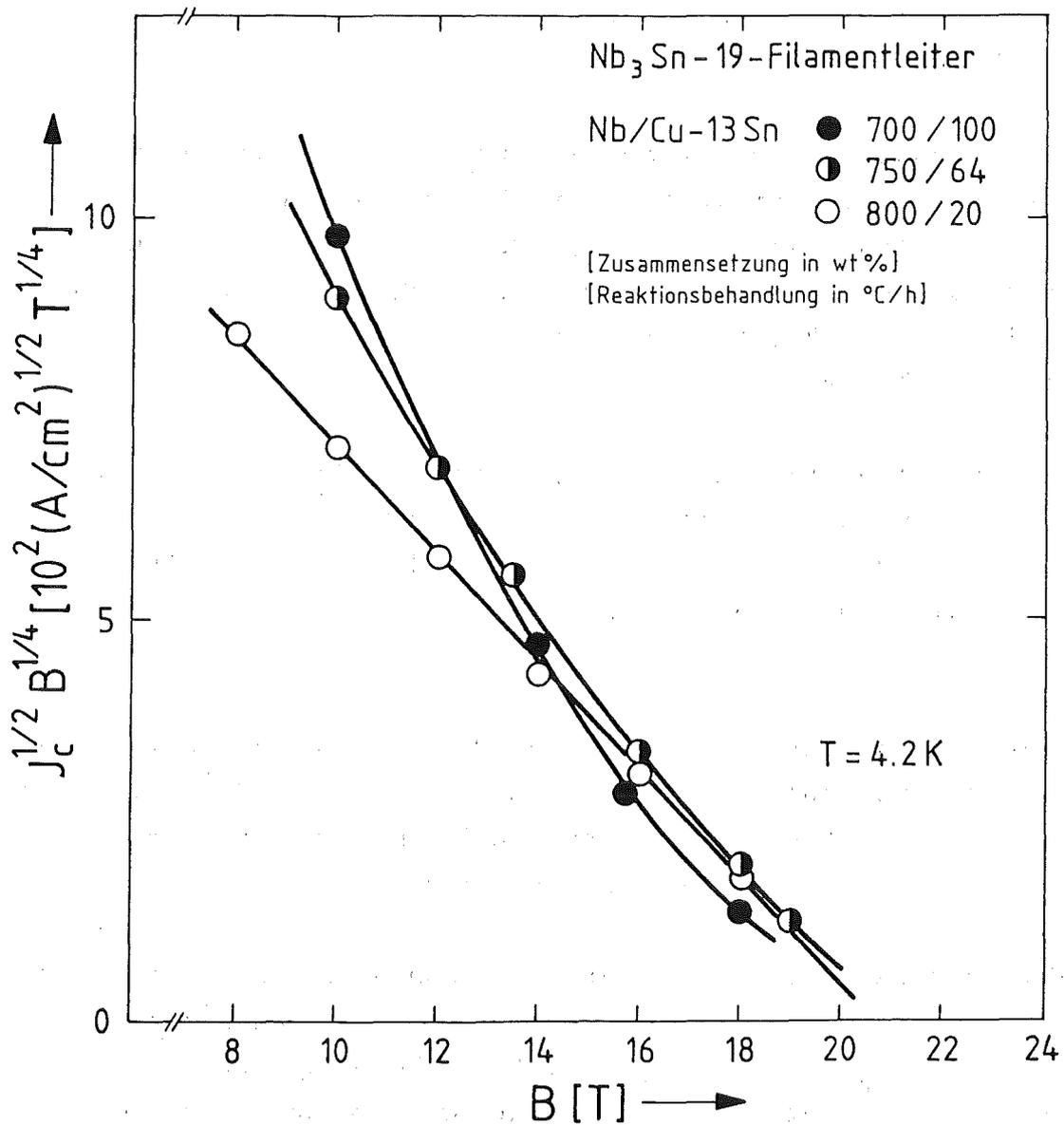


Abb. 21: Kramer-Kurven für den binären 19-Filamentleiter Nb/Cu-13Sn (wt %) für Reaktionsbehandlungen bei 700, 750 und 800°C (zugehörige $J_c(B)$ -Kurven s. Abb. 16).

Diese unterschiedliche Verhaltensweise und die Abweichungen von der Kramer-Beziehung sollen hier nicht überbewertet werden, vielmehr zeigen sie, daß die Kramer-Beziehung nur eine relativ grobe Näherung darstellt.

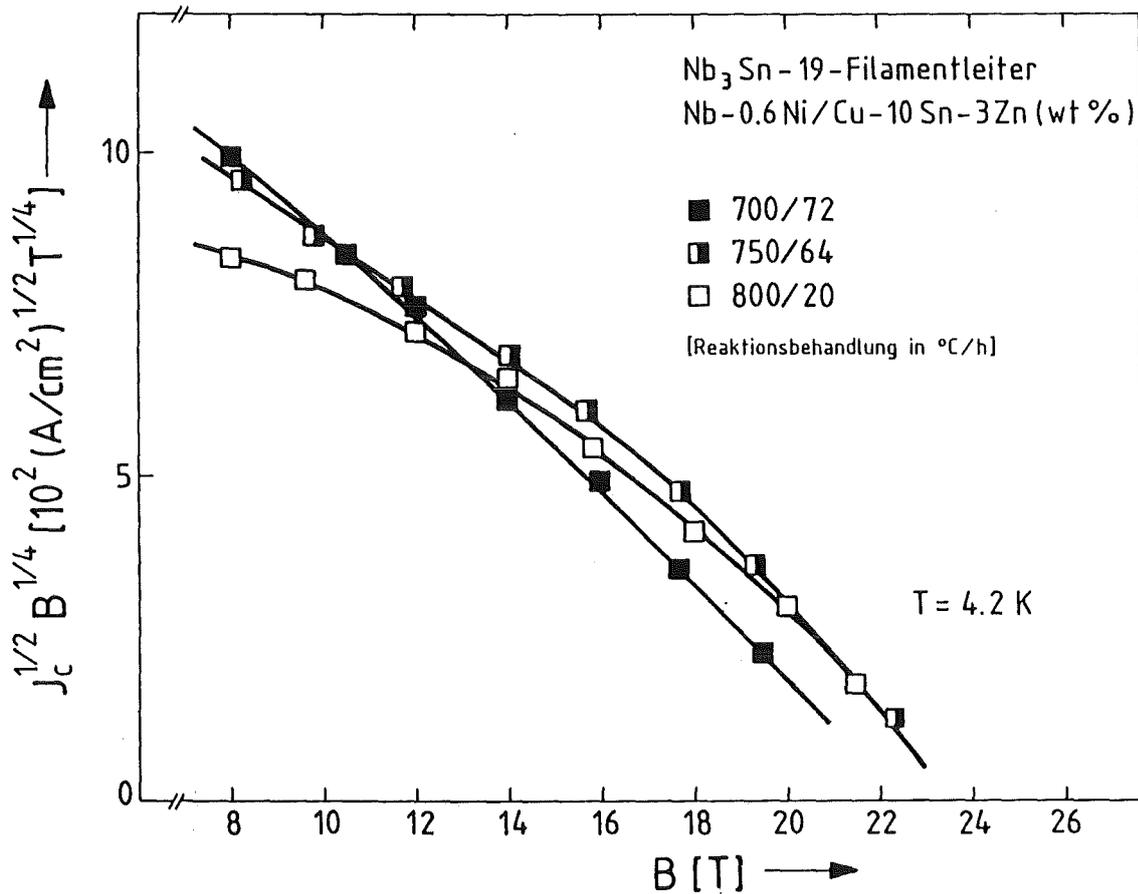


Abb. 22: Kramer-Kurven für den 19-Filamentleiter Nb-0.6Ni/Cu-10 Sn-3Zn (wt %) für Reaktionsbehandlungen bei 700, 750 und 800°C (zugehörige $J_c(B)$ -Kurven s. Abb. 16).

Verschiedene Theorien über die oberen kritischen Magnetfelder dieser Hochfeldsupraleiter weisen außerdem darauf hin, daß Schwankungen von B_{c2} innerhalb der Schicht auftreten /48, 49/. Die Betrachtungen zeigen, daß die hohen kritischen

Stromdichten dieser Supraleiter neben einer Erhöhung von B_{c2} auch auf Schwankungen von B_{c2} aufgrund von Inhomogenitäten in der Struktur der Nb-Sn A 15-Schicht zurückgeführt werden können. Z.B. variieren die Korngröße und die stöchiometrische Zusammensetzung innerhalb der A 15-Schicht, wie bereits im Zusammenhang mit den Stromdichten diskutiert. Außerdem unterliegen die einzelnen Nb_3Sn -Filamente in der Leitermatrix einer uneinheitlichen 3-dimensionalen mechanischen Spannungsverteilung. Das bedingt eine gewisse Streubreite für T_c und B_{c2} und damit auch bei den kritischen Stromdichten. Als Ursache für die Abweichungen der Kramer-Kurven vom zu erwartenden geradlinigen Kurvenverlauf werden deshalb neben vereinfachenden Annahmen in der Herleitung der Kramer-Gleichung /45/ auch Schwankungen von B_{c2} angesehen.

4.2.2 Bestimmung von $B_{c2}(0)$ aus der gemessenen Steigung $\frac{dB_{c2}}{dT}|_{T_c}$

Von den bandförmigen Nb_3Sn -Leitern ohne und mit Ta-, Ti-, Ni/Zn-, Ga- und H-Zusätzen mit den vollständig in die A 15-Phase umgewandelten Filamenten wurden die kritischen Magnetfelder für Temperaturen nahe T_c gemessen. Aus den daraus bestimmten Steigungen $\frac{dB_{c2}}{dT}|_{T_c}$ werden die oberen kritischen Magnetfelder für $T = 0$ K mit Hilfe der Gleichungen 3 und 4, s. S. 54, berechnet.

Abb. 23 zeigt zunächst die kritischen Magnetfelder der Leiter für Temperaturen nahe T_c . Für das obere kritische Magnetfeld sind die Werte $B_{c2}^m(T)$ angegeben, d.h. die 50%-Werte der resistiv gemessenen Übergangskurven. Die kritischen Temperaturen der Leiterproben werden ermittelt durch Extrapolation der Kurven auf $B_{c2}^m(T) = 0$. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Probandaten in Tab. 7 angegeben.

Aus Abb. 23 geht hervor, daß für die Leiter mit den Zusätzen Ni/Zn, Ta, Ti und Ga eine Erhöhung der kritischen Tempera-

turen gegenüber dem binären Leiter erzielt wird. Der binäre Leiter hat eine kritische Temperatur von 17,4 K. Für den Ga-Zusatz ergibt sich mit $T_c = 18$ K die höchste kritische Temperatur. Nur für den H-dotierten Leiter wird mit $T_c = 16,9$ K eine Erniedrigung der kritischen Temperatur gegenüber dem binären Leiter beobachtet.

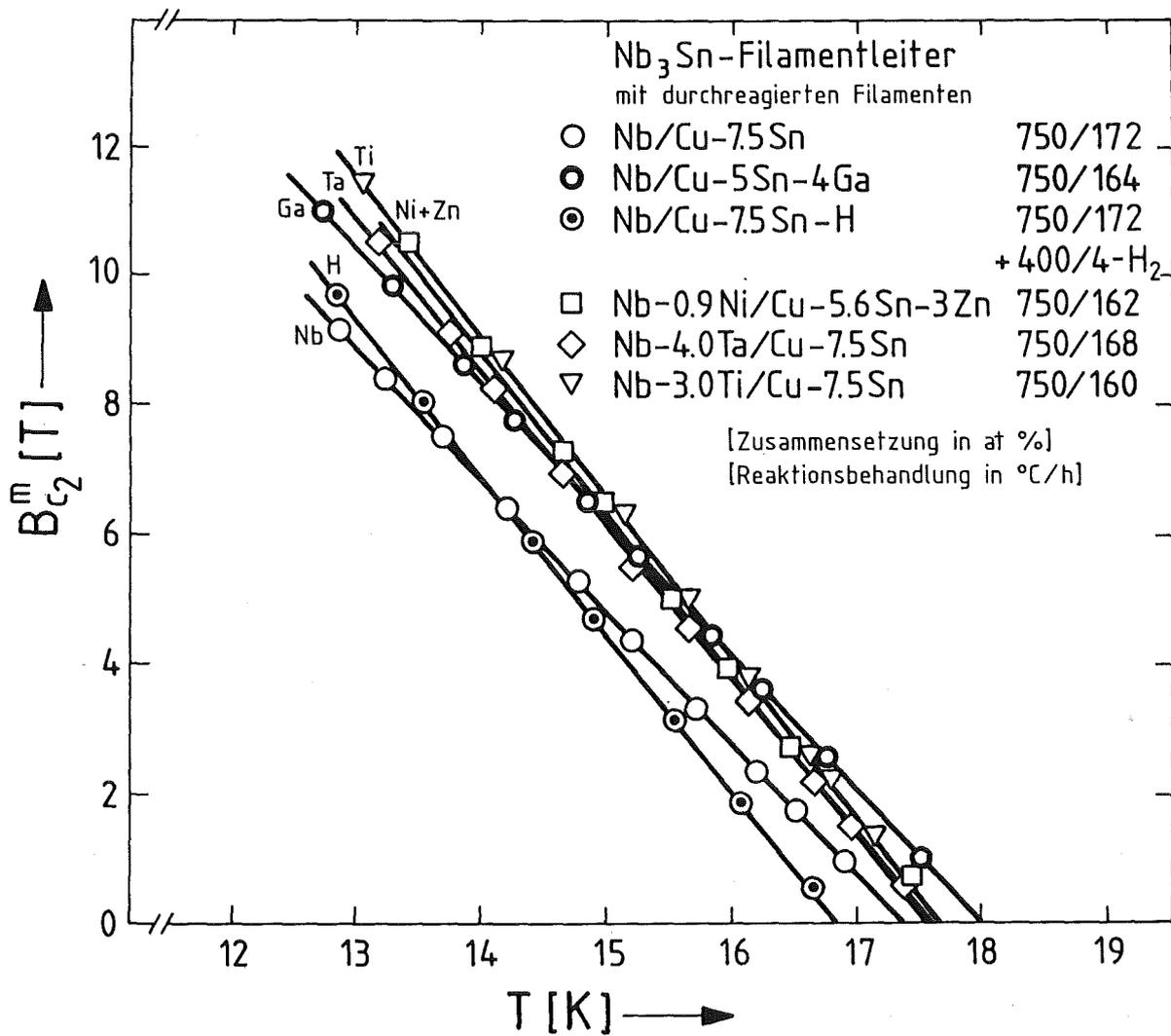


Abb. 23: Kritische Magnetfelder für Nb₃Sn-Leiter mit durchreagierten Filamenten ohne und mit Zusätzen für Temperaturen nahe T_c . Angegeben sind die 50-%-Werte der resistiv gemessenen Übergänge.

Tabelle 7: Kritische Temperaturen, Steigungen $dB_{c2}/dT|_{T_c}$ und berechnete obere kritische Magnetfelder von Nb_3Sn -Leitern mit durchreagierten Filamenten

Probe/ Tabelle	Zusammensetzung Kern / Matrix (at %)	Reaktions- glühung (°C/h)	T_c ⁽¹⁾ (K)	$dB_{c2}/dT _{T_c}$ (T/K)	B_{c2} (OK) ⁽²⁾ (T)
47/ 9	Nb/Cu-7.5Sn	750/172	17.4	- 2.05	26.5
179/13	Nb-0.9Ni/Cu-5.6Sn-3Zn	750/162	17.6	- 2.45	30
251/16	Nb-4.0Ta/Cu-7.5Sn	750/168	17.6	- 2.35	29
221/15	Nb-3.0Ti/Cu-7.5Sn	750/164	17.7	- 2.50	31
336/19	Nb/Cu-5Sn-4Ga	750/164	18.0	- 2.10	29
351/20	Nb/Cu-7.5Sn-H	750/172 + 400/4-H ₂	16.8	- 2.35	28

1) ermittelt durch Extrapolation von $B_{c2}(T)$ auf $B = 0$

2) berechnet mittels der Gleichung (3) bzw. (4), s. S. 54.

Für den binären Leiter ergibt sich für die Steigung $dB_{c2}/dT|_{T_c}$ der Wert -2.05 T/K. Damit errechnet sich für diesen Leiter nach Glg. 3, S. 54, das obere kritische Magnetfeld für $T = 0$ K zu $B_{c2}(0) = 26,5$ Tesla (in diesem Fall wurde im "clean limit" gerechnet, da $\rho_0 = 15 \mu\Omega\text{cm}$, s. Restwiderstand, Kap. 4.3).

Für den Ni/Zn-, den Ta- und den Ti-Zusatz sowie für die Wasserstoffdotierung ergeben sich deutliche Erhöhungen der Beträge der $dB_{c2}/dT|_{T_c}$ -Werte gegenüber dem binären Leiter auf 2.35 T/K bis 2.5 T/K und damit nach Glg. 4, S. 54, hohe B_{c2} -Werte für $T = 0$ K von $30, 29$ bzw. 31 Tesla für den Ni/Zn-, Ta- bzw. Ti-Zusatz sowie von 28 Tesla für die Wasserstoffdotierung, siehe Tab. 7 (im "dirty limit" gerechnet, da $\rho_0 > 30 \mu\Omega\text{cm}$ für diese Zusätze, s. Kap. 4.3). Für den Ga-Zusatz wird für den Betrag des $dB_{c2}/dT|_{T_c}$ -Werts 2.1 T/K ermittelt. Damit unterscheidet er sich nur geringfügig von dem des binären Leiters. Durch die hohe kritische Temperatur für den Ga-Zusatz wird aber auch für diesen Leiter ein oberes kritisches Magnetfeld $B_{c2}(0\text{K})$ von 28 T erreicht (noch im "clean limit" gerechnet, da $\rho_0 = 23 \mu\Omega\text{cm}$, s. Kap. 4.3).

Für die "optimierten" Zusätze Ni/Zn, Ta und Ti, d. h. in Konzentrationen, die jeweils die höchsten Stromdichten im Hochfeldbereich liefern, ergeben sich damit nahezu die gleichen Werte für die oberen kritischen Magnetfelder.

Für den binären Leiter und den Leiter mit Ta-Zusatz (4 at %) können die Ergebnisse verglichen werden mit solchen aus direkten $B_{c2}(T)$ -Messungen bis zur minimalen Temperatur von 4.2 K (in einem 30 T-Magneten) und Computerberechnungen von $B_{c2}(0\text{K})$ anhand dieser Daten /37/. Danach ist für einen binären Filamentleiter $B_{c2}(4.2 \text{ K}) \approx 24.5$ T und damit $B_{c2}(0\text{K}) \approx 27$ T sowie für einen Leiter mit 4 at % Ta-Zusatz $B_{c2}(4.2 \text{ K}) \approx 26$ T und damit $B_{c2}(0\text{K}) \approx 30$ T.

Für die $B_{c2}(0\text{K})$ -Werte zeigt sich damit eine sehr gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit bestimmten Werten.

Im Vergleich zu den o. g. Werten fallen dagegen die in Kap. 4.2.1 aus den Kramer-Kurven ermittelten B_{c2} -Werte für 4.2 K um ca. 3-4 Tesla zu niedrig aus.

Die weitere Diskussion dieser Ergebnisse unter Einbeziehung der Resultate aus den Restwiderstandsmessungen wird in Kap. 4.3 durchgeführt.

4.3 Restwiderstand und kritische Temperatur von Nb_3Sn -Filamenten ohne und mit Zusätzen sowie deren Einfluß auf $\frac{dB_{c2}}{dT}|_{T_c}$ und das obere kritische Magnetfeld B_{c2}

An einzelnen vollständig in die A15-Phase umgewandelten Filamenten aus den im Bronze-Verfahren hergestellten Nb_3Sn -Leitern wurden die spezifischen Restwiderstände nach der in Kap. 3.4 beschriebenen Methode bestimmt. Bei den Proben handelt es sich um Filamente aus den flachgewalzten Leitern ohne und mit Zusätzen von Ni/Zn, Ta, Ti und Ga sowie einem H-dotierten Leiter. Die Ergebnisse der Restwiderstandsmessungen, die RRR- (Residual Resistivity Ratio), ρ_0 - und T_c -Werte der verschiedenen Nb_3Sn -Filamente sind in Tabelle 8 angegeben.

In der Tabelle sind die effektiven Konzentrationen der Zusatzstoffe mit angegeben. Sie wurden für Ni, Ta und Ti aus der AES-Analyse, für Ga aus der quantitativen, chemischen Analyse und für Wasserstoff aus der von Ziegler /25/ angegebenen Abhängigkeit zwischen Gitterkonstanten der A15-Phase und Wasserstoffgehalt bestimmt.

Aufgrund des hohen Meßfehlers bei der Bestimmung der Filamentquerschnitte sind die Restwiderstandswerte mit einem relativ großen Meßfehler von ca. 20 % behaftet. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur wurde für binäre durchreagierte Filamente zu etwa $100 \mu\Omega\text{cm}$ und für Filamente mit Zulegierungen zu $120 \mu\Omega\text{cm}$ bis $130 \mu\Omega\text{cm}$ bestimmt.

Um die Restwiderstandsmessungen an durchreagierten Filamenten durchführen zu können, mußten die Leiterproben sehr langen Glühzeiten von bis zu 200 h bei Temperaturen zwischen 750°C und 800°C ausgesetzt werden.

Eine Abhängigkeit der RRR-Werte von den Reaktionstemperaturen konnte nicht festgestellt werden. Die angegebenen Schwankungsbreiten bei den RRR-Werten der Filamente bei gegebener Reaktionstemperatur waren größer als eine mögliche Temperaturabhängigkeit.

In Abb. 24 sind die errechneten spezifischen Restwiderstände zusammen mit den zugehörigen Übergangstemperaturen über den Konzentrationen der Zusatzelemente in den Nb₃Sn-Filamenten aufgetragen.

Für das binäre Nb₃Sn-Filament ergibt sich ein spezifischer Restwiderstand von 15 µΩcm. Sämtliche Filamente mit den Zusätzen zeigen höhere Restwiderstandswerte. Der höchste Wert von 40 µΩcm wird für den Ti-Zusatz gefunden, dessen effektive Konzentration 1,3 at % beträgt. Für das Zusatzelement Ta, dessen Konzentration variiert wurde, ist eine nahezu lineare Zunahme von ρ₀ mit zunehmender Ta-Konzentration auf 25 µΩcm für 1,7 at % Ta, auf 30 µΩcm für 2,8 at % Ta und auf 36 µΩcm für 4,0 at % Ta zu beobachten. Der spezifische Restwiderstand für das Filament mit 1 at % Ni-Zusatz liegt bei 32 µΩcm. Der in das Nb₃Sn eingebaute Wasserstoff in der Konzentration von 0,5 at % bewirkt eine merkliche Zunahme von ρ₀ auf 36 µΩcm. Die geringste Widerstandserhöhung wird für den Ga-Zusatz von 0,9 at % gemessen, ρ₀ = 23 µΩcm.

Für die Übergangstemperaturen der Filamente ergeben sich für alle untersuchten Zusätze bis auf den Wasserstoff etwas höhere Werte als für das binäre Filament, dessen T_c^m (50%-Wert der resistiven Übergangskurve) bei 17,8 K liegt. Für die Zusätze von 1 at % Ni, 4,3 at % Ta und 1,3 at % Ti werden dieselben Übergangstemperaturen von 17,9 K gemessen. Für Ta zeigt

sich ein Maximum im T_c von 18,1 K für ca. 1,7 at % Ta. Durch den Zusatz von 0,9 at % Ga zum Nb_3Sn steigt die Übergangstemperatur auf 18,25 K an. Der in das Nb_3Sn eingelagerte Wasserstoff dagegen führt zur Erniedrigung der kritischen Temperatur auf 17,1 K.

Interessanterweise bewirken die Zusatzstoffe nur eine geringe Änderung der kritischen Temperaturen. Die Zusätze von Ta, Ti und Ga in geringen Konzentrationen führen sogar, wie bereits mehrfach nachgewiesen, zu T_c -Werten, die um 0,2 bis 0,4 K (besonders für Ga) höher sind als die höchsten Werte, die für binäres Nb_3Sn erzielt werden. Auch für den Ni/Zn-Zusatz wird ein geringfügig höheres T_c als für die binäre Probe gefunden. Durch den Einbau von 0,5 at % H in die A15-Phase sinkt dagegen T_c von 17,8 K auf 17,1 K ab.

Für die weitere Diskussion der Resultate der Restwiderstandsmessungen und der Bestimmungen der oberen kritischen Magnetfelder werden Ergebnisse aus anderen Arbeiten vergleichend einbezogen. Hierbei handelt es sich um Werte für binäres Nb_3Sn , für Nb_3Sn mit Ga-Zusatz sowie für H-dotiertes Nb_3Sn /20, 22, 50/. Die Untersuchungen wurden allerdings an Proben durchgeführt, die nicht nach dem Bronze-Verfahren, sondern durch ein Aufdampfverfahren (EBC-Verfahren, electron beam coevaporation) hergestellt wurden. Dadurch, daß diese Schichten auf Saphir aufgedampft sind, lassen sie sich leichter handhaben als die freien Filamente aus den nach dem Bronze-Verfahren hergestellten Nb_3Sn -Leitern. Die charakteristischen Daten dieser Proben sind in Tab. 21 im Anhang aufgelistet. Gekennzeichnet sind die Proben durch Angabe der Literaturstelle und fortlaufende Nummerierung.

In Abb. 25 sind für den Vergleich zwischen diesen und den eigenen Proben kritische Temperaturen, Steigungen $\left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T_c}$ sowie berechnete obere kritische Magnetfelder für $T = 0$ K in Abhängigkeit von den spezifischen Restwiderständen dargestellt.

Probe/ Tabelle	Zusammen- setzung Kern/Matrix (at%)	Reaktions- glühung (°C/h)	Effektive Konzentration des Zusatzes im Nb ₃ Sn (at%)	T _c ^m (K) ΔT _c = ±0,1 K	RRR	ρ ₀ (μΩcm) Δρ ₀ ± 20 %
47 F/ 9	Nb/Cu-7.5Sn	750/172	-	17,8	6.5 ± 0.5	15
179 F/13	Nb-1.0Ni/Cu-5.6Sn-3Zn	750/162	1.0 Ni	17,9	3.8 ± 0.3	32
294 F/18	Nb-1.6Ta/Cu-7.5Sn	750/168	1.6 Ta	18,1	4.7 ± 0.3	25
263 F/19	Nb-2.6Ta/Cu-7.5Sn	750/168	2.6 Ta	18,0	4.1 ± 0.3	30
251 F/16	Nb-4.0Ta/Cu-7.5Sn	750/168	4.0 Ta	17.9	3.3 ± 0.3	36
221 F/15	Nb-3.0Ti/Cu-7.5Sn	750/164	1.3 Ti	17.9	2.9 ± 0.3	40
336 F/19	Nb/Cu-5Sn-4Ga	750/164	0,9 Ga	18,25	4.9 ± 0.4	23
351 F/20	Nb/13Sn-H	750/172 +400/4-H ₂	0.5 H	17.1	3.3 ± 0.3	36

Tabelle 8: Resultate der Restwiderstandsmessungen an einzelnen durchreagierten Nb₃Sn-Filamenten ohne und mit Ni/Zn-, Ta-, Ti-, Ga- und H-Zusätzen.

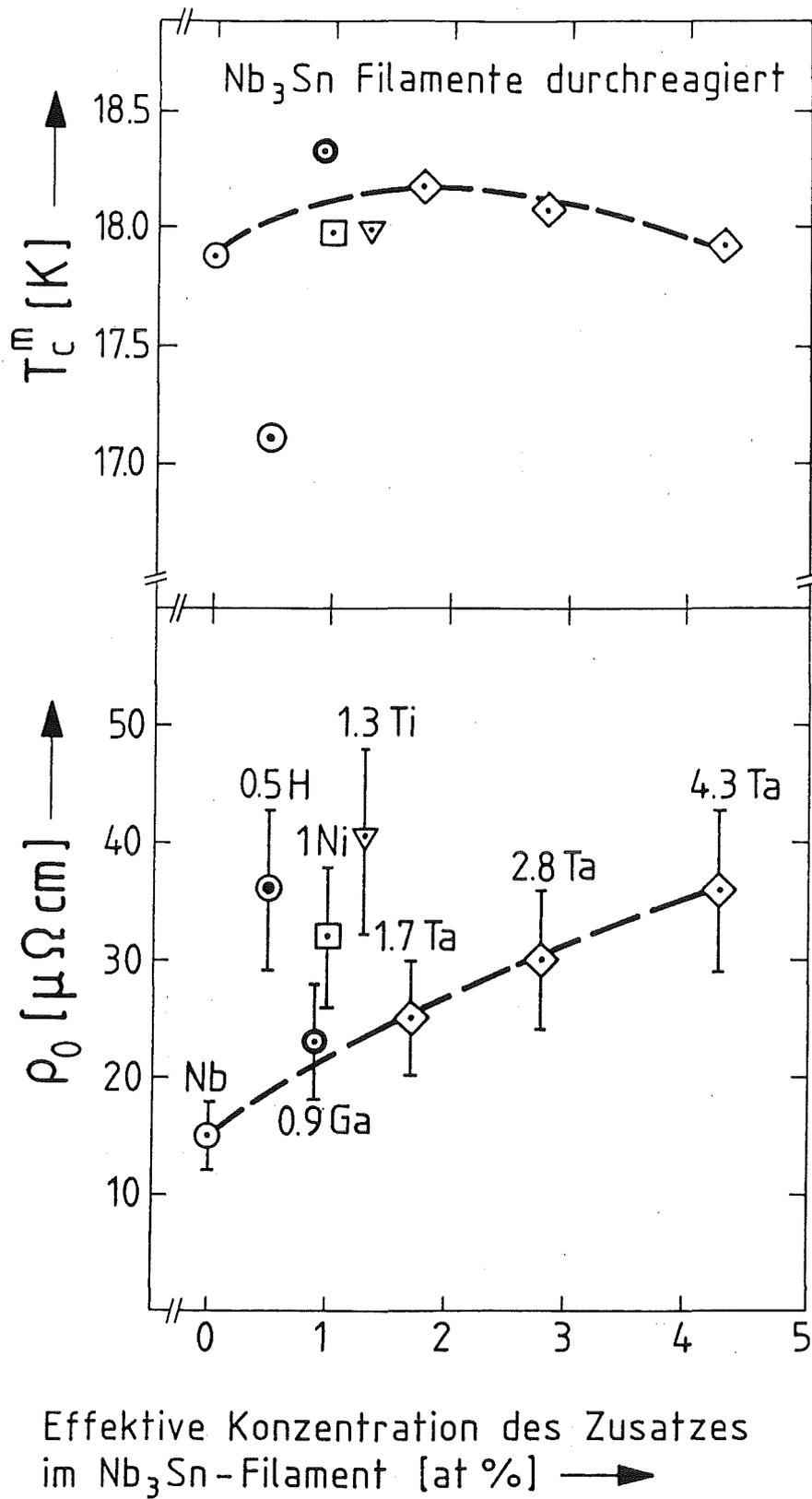


Abb. 24: Restwiderstandswerte und kritische Temperaturen für im Bronze-Verfahren hergestellte, durchreagierte Nb₃Sn-Filamente ohne und mit Zusätzen.

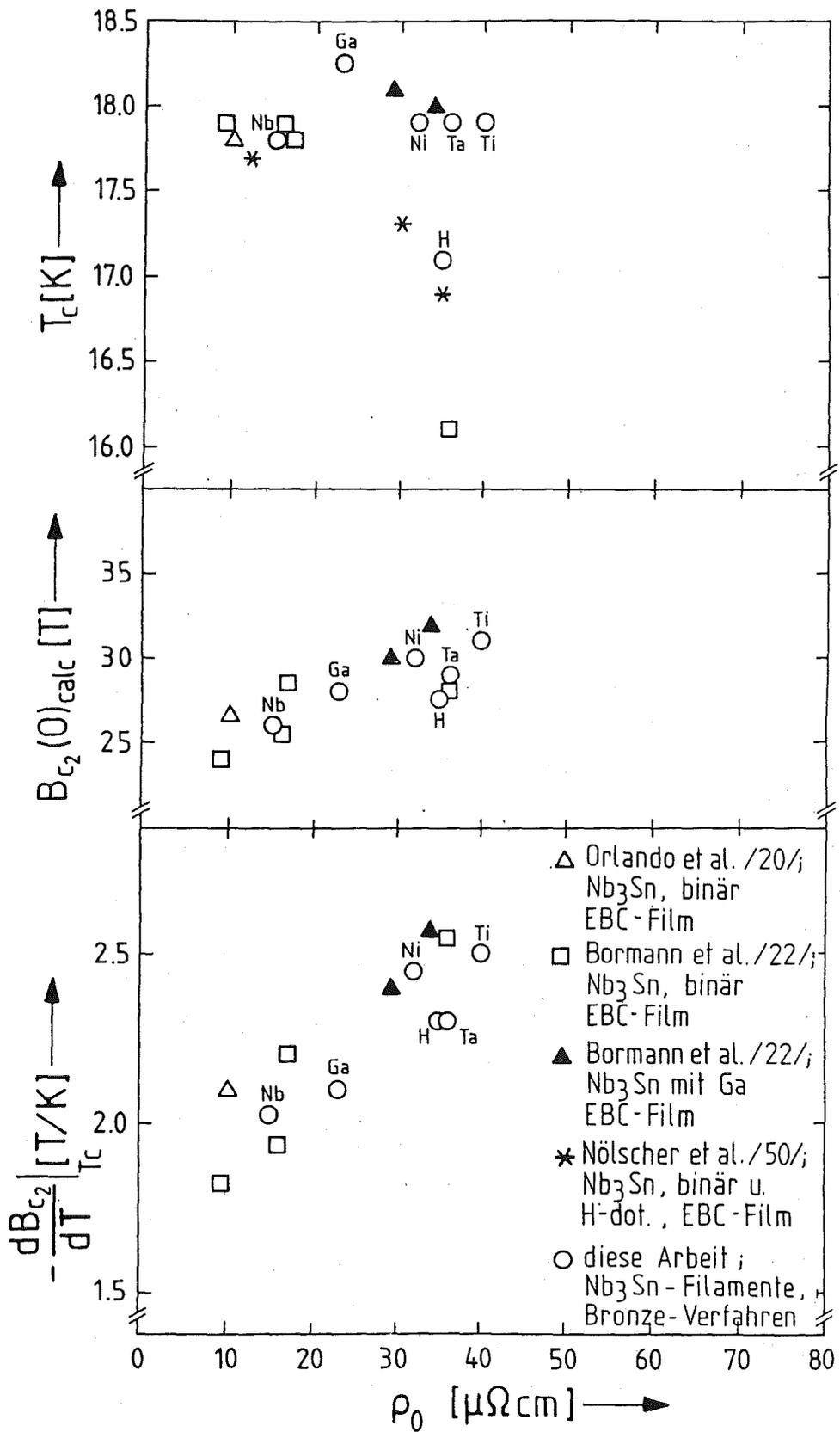


Abb. 25: Kritische Temperaturen, Steigungen $\frac{dB_{c_2}}{dT}|_{T_c}$ und berechnete obere kritische Magnetfelder $B_{c_2}(0K)$ für verschiedene Nb_3Sn -Proben ohne und mit Zusätzen.

Für binäres Nb_3Sn ergeben sich unabhängig vom Herstellungsprozeß als typische Werte spezifische Restwiderstände von ca. $15 \mu\Omega\text{cm}$ mit zugehörigen kritischen Temperaturen von 17.8 K bis 17.9 K.

Dabei ist es zulässig, die T_c -Werte der hier im Bronze-Verfahren hergestellten Filamente direkt mit den Literaturwerten zu vergleichen, da sie an einzelnen Filamenten bestimmt wurden, die aus den Bronze-Matrizen herausgeätzt waren, d. h. die Filamente waren frei vom pre-stress mit der typischen T_c -Degradation (0,2 bis 0,4 K, wie der Vergleich mit den Leiterproben zeigt, von denen diese Filamente gewonnen wurden, s. Abb. 23).

Die niedrigen ρ_0 -Werte beim binären Nb_3Sn wurden für einzelne, sehr homogene Proben bzw. ausgewählte Probenbereiche der EBC-Proben beobachtet /20/, z.B. für die Probe /20/-1.

Aus Messungen der spezifischen Restwiderstände von binären Nb-Sn A15 bulk-Proben geht hervor, daß der spezifische Restwiderstand eine Funktion der stöchiometrischen Zusammensetzung ist. So nimmt innerhalb des Existenzbereiches der A15-Phase, d.h. zwischen 19 und 25 at % Sn, der spez. Restwiderstand mit Annäherung an die stöchiometrische Zusammensetzung für homogene Proben von ca. $80 \mu\Omega\text{cm}$ auf ca. $3 \mu\Omega\text{cm}$ ab, für 24 at % Sn ist $\rho_0 \approx 20 \mu\Omega\text{cm}$ /51/.

Damit ergibt der Vergleich von ρ_0 -Werten zwischen bulk-Proben, den Proben dieser Arbeit und den zitierten Literaturproben, daß die stöchiometrische Zusammensetzung der binären, filamentären A15-Schichten bei etwa 24,5 at % Sn liegen sollte. Dies wurde durch Bestimmungen von Gitterkonstanten und durch Analysen der Kristallstrukturen mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie an den binären Filamenten dieser Arbeit bestätigt /29, 35/. Die Untersuchungen ergaben für diese Proben eine vollständige Transformation von der kubischen A15-Phase in eine tetragonale Phase (bei T ca. 43 K), wie sie für

die binäre Nb-Sn A15-Struktur für Sn-Konzentrationen $\geq 24,5$ at % Sn auftritt /51/. Die Tatsache, daß wie oben angeführt die T_c -Werte für die Proben mit $\rho_o = 15 \mu\Omega\text{cm}$ nicht niedriger sind als für die Proben mit $\rho_o = 10 \mu\Omega\text{cm}$ wird aufgrund der Abhängigkeit von ρ_o und T_c von der stöchiometrischen Zusammensetzung auf eine inhomogene stöchiometrische Zusammensetzung der Proben zurückgeführt. Durch die resistive T_c -Messung wird jeweils nur der am besten supraleitende Filamentbereich charakterisiert. ρ_o dagegen stellt einen Integralwert für die gesamte Schicht dar. Gleiche T_c -Werte für Proben mit verschiedenen ρ_o -Werten bedeutet also, daß die Proben mit den höheren spezifischen Restwiderständen inhomogener sind als die mit den kleineren spezifischen Restwiderständen, aber einen Volumenanteil mit entsprechend hoher Sn-Konzentration, d. h. hohen T_c -Werten besitzen.

Insgesamt ergibt sich für die binären Proben aus den unterschiedlichen Fertigungsverfahren eine recht gute Übereinstimmung in den charakteristischen Daten.

Für Ga-Zusätze ist die Vergleichsmöglichkeit mit Untersuchungen von Bormann et al. /22/ gegeben. Das hier untersuchte Filament, 336 F, s. Tab. 19, entspricht am ehesten der Probe /22/-2. Die charakteristischen Daten für das Filament 336 F sind: 0,9 at % Ga-Zusatz (nach quantitativer chemischer Analyse), $\rho_o = 23 \mu\Omega\text{cm}$ und $T_c = 18,25 \text{ K}$ sowie für die Probe /22/-2: 0,3 - 1,1 at % Ga-Zusatz, $\rho_o = 29 \mu\Omega\text{cm}$ und $T_c = 18,1 \text{ K}$. Es fällt auf, daß das Filament 336 F für den relativ hohen Ga-Gehalt einen relativ niedrigen ρ_o -Wert, aber einen sehr hohen T_c -Wert aufweist. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, daß zum einen die Restwiderstands- und Konzentrationsbestimmungen mit einem relativ großen Meßfehler behaftet sind. Außerdem können aufgrund der verschiedenen Herstellungsverfahren die stöchiometrischen Zusammensetzungen der Proben unterschiedlich sein. Vor allem aber wurden für im Bronze-Verfahren hergestellte Nb-Sn A15-Schichten mit Ga-Zusatz stark inhomogen

gene Konzentrationsverteilungen mit Ga-Anreicherungen an den Schichtgrenzen gefunden /43/. Es wird angenommen, daß eine solche Verteilung auch im untersuchten Filament 336 F vorliegt (s. a. Kap. 4.1.3). Der hohe T_c -Wert dieser Probe kann durch einen Schichtanteil mit geeigneter Ga-Konzentration erklärt werden, während der relativ niedrige ρ_0 -Wert durch einen weiten Schichtbereich mit niedriger Ga-Konzentration bzw. nahezu stöchiometrischer und binärer Zusammensetzung bestimmt sein kann.

Die Vermutung, daß eine inhomogene Ga-Verteilung im Filament 336 F vorliegt, wird auch unterstützt durch die Tatsache, daß für dieses Filament eine nahezu vollständige Transformation von der kubischen in die tetragonale Phase wie für die binären Filamente nachgewiesen wurde /35/. Für die Probe /22/-2 wurde dagegen diese Phasentransformation durch den Ga-Zusatz unterdrückt /22/.

Für die H-Dotierung stimmen der ρ_0 - und der T_c -Wert des Filaments 351 F, s. Tab. 8, gut überein mit den Resultaten der Probe /50/-3. Die T_c -Werte von ca. 17 K für diese Proben bei einem Wasserstoffgehalt, der, legt man den Wert des Filaments 351 F zugrunde, bei ca. 0,5 at % liegt (bestimmt aus der Gitterkonstante, s. dazu /25/), stehen allerdings im Widerspruch zu Meßergebnissen von Le Huy et al. /52/ an ebenfalls im Bronze-Verfahren hergestellten Filamenten. Danach wird für eine H-Konzentration von 0,55 at % noch eine T_c -Erhöhung auf 18,25 K im Vergleich zu 18,1 K für die nicht dotierte Probe erhalten.

Nölscher /50/ findet ebenfalls eine T_c -Erhöhung für geringe H-Konzentrationen, aber nur wenn der Restwiderstand des binären Ausgangs-Filaments niedrig ist ($\rho_0 < 25 \mu\Omega\text{cm}$). Unterschiedliche ρ_0 -Werte der binären Ausgangs-Filamente können also die Ursache für diese Diskrepanz sein.

Für das hier untersuchte Nb_3Sn -Filament mit 3 at % Ti-Zusatz, Nr. 221 F, s. Tab. 8, kann sogar ein direkter Vergleich mit Restwiderstandsmessungen an ebenfalls im Bronze-Verfahren hergestellten Filamenten, die kürzlich von Suenaga /31/ vorgestellt wurden, durchgeführt werden. Für 3 at % Ti-Zusatz wird danach eine Erhöhung des spezifischen Restwiderstands auf ca. $50 \mu\Omega\text{cm}$ gegenüber ca. $15 \mu\Omega\text{cm}$ für die binäre Probe angegeben. Innerhalb der Fehlergrenzen ist dies eine sehr gute Übereinstimmung mit den eigenen Resultaten. Außerdem wird auch für den Ti-Zusatz ein nahezu linearer Anstieg von ρ_0 mit zunehmender Konzentration des Legierungselements gefunden wie es in der vorliegenden Arbeit für den Ta-Zusatz beobachtet wurde.

Insgesamt zeigt sich also, daß mit zunehmenden Fremdstoffgehalten die spezifischen Restwiderstände ansteigen.

Für die Steigungen $\text{dB}_{c2}/\text{dT}|_{T_c}$ der vorgestellten Nb-Sn A15-Leiter ergibt sich ein direkter Zusammenhang mit den spezifischen Restwiderständen: mit zunehmenden ρ_0 -Werten nehmen die Beträge der Steigungen $\text{dB}_{c2}/\text{dT}|_{T_c}$ annähernd linear zu. Interessanterweise ist dieses Verhalten unabhängig von der Art der Störung, s. Abb. 25. Bei typischen binären Proben mit spezifischen Restwiderständen von 10 bis $15 \mu\Omega\text{cm}$ liegen die $\text{dB}_{c2}/\text{dT}|_{T_c}$ -Werte dem Betrag nach bei $(2,0 \pm 0,1) \text{ T/K}$ und steigen für Proben mit spezifischen Restwiderständen von 35 bis $40 \mu\Omega\text{cm}$ auf ca. $2,35 \text{ T/K}$ bis $2,5 \text{ T/K}$ an, unabhängig davon, ob es sich um binäre, stark inhomogene Proben, um Proben mit Ta-, Ti-, Ni/Zn- bzw. Ga-Zusätzen oder um H-dotierte Proben handelt. Dabei streuen die $\text{dB}_{c2}/\text{dT}|_{T_c}$ -Werte bei gleichen Widerstandswerten für Proben aus den zitierten Arbeiten /20, 22, 50/ und nach den eigenen Resultaten nur um ca. $< 0,1 \text{ T/K}$.

Bei den oberen kritischen Magnetfeldern, die für $T = 0\text{K}$ unter Anwendung der Gleichungen 2 und 3, s. S. 54, berechnet wurden und ebenfalls in Abb. 25 angegeben sind, geht dagegen die Art

der Störung durch den Einfluß, den sie auf die kritische Temperatur ausübt, ein. Bei binären und H-dotierten Proben, bei denen mit zunehmenden ρ_0 -Werten die kritischen Temperaturen drastisch sinken, liegen deshalb die B_{c2} -Werte trotz hoher $dB_{c2}/dT|T_c$ -Beträge niedriger als z. B. bei Leitern mit Ta-, Ti- oder Ga-Zusätzen, für welche die kritischen Temperaturen auch bei hohen spezifischen Restwiderständen noch bei hohen Werten stabilisiert werden.

4.4 Schlußfolgerungen

Es werden die strukturellen Ursachen für die Veränderungen im Restwiderstand und in der kritischen Temperatur durch die Zusätze betrachtet. Einen Zugang zu den Ursachen gibt die bereits erwähnte Transformation des Nb_3Sn -Systems von der kubischen in die tetragonale Phase bei tiefen Temperaturen. Diese Transformation wurde zuerst von Mailfert et al. /53/ beobachtet. Sie wird als martensitische oder auch "soft-mode" Transformation bezeichnet. Der Ausdruck "soft-mode" nimmt Bezug auf die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit des Nb_3Sn -Phononenspektrums, auf die die Transformation bei der Temperatur T_m zurückgeführt wird. Man spricht deshalb auch von "phonon softening" bei T_m /54, 55/.

Goldacker und Flükiger /35/ konnten zeigen, daß bei den mit Ta und Ti legierten Proben dieser Arbeit die tetragonale Phasenumwandlung nur bei der Probe mit dem niedrigsten Ta-Gehalt (1.6 at %), Nr. 294 F, auftrat; ca. 50 % des Probenvolumens transformierten bei T_m ca. 20 K.

Diese Unterdrückung der Phasentransformation für die Ta- und Ti-Zusätze, die im A15-Gitter Nb-Plätze einnehmen /56/, wird allerdings nicht nur auf die Substitution von Nb-Plätzen zurückgeführt, sondern auch auf eine Verschiebung der stöchio-

metrischen Zusammensetzungen, derart, daß mit zunehmenden Ta- und Ti-Konzentrationen die Sn-Konzentrationen abnehmen /35, 55/.

Interessanterweise kann also zumindest für die Ta- und Ti-Zusätze die Zunahme der spezifischen Restwiderstände zum großen Teil auf die reduzierten Sn-Gehalte zurückgeführt werden und nicht nur auf widerstandserhöhende Gitterstörungen durch den Einbau dieser Fremdatome auf Nb-Plätze, denn auch bei der binären Nb-Sn A15-Phase wird ja eine deutliche Widerstandserhöhung mit abnehmenden Sn-Konzentrationen festgestellt, z.B. steigt ρ_0 von 20 $\mu\Omega\text{cm}$ auf 40 $\mu\Omega\text{cm}$ bei der Reduktion des Sn-Gehalts von 24 at % auf 23 at % /51/. Ob dieser Effekt auch für das Zusatzelement Ni zutrifft, welches ebenfalls eine tetragonale Phasentransformation verhindert /35/, ist offen. Zur Klärung dieser Frage müßten weitere Untersuchungen zur stöchiometrischen Zusammensetzung dieser ternären Nb-Sn A15-Phase durchgeführt werden.

Für den Ga-Zusatz kann die Zunahme des spezifischen Restwiderstands wie für Ta und Ti zum Teil auf die stöchiometrische Zusammensetzung zurückgeführt werden, da Ga, das auf Sn-Plätzen ins Nb_3Sn -Gitter eingebaut wird /35/, gleichzeitig die Sn-Konzentration erniedrigt /22/.

Für die H-dotierten Nb-Sn-Proben ist dagegen die Erhöhung der spezifischen Restwiderstände sowie die Unterdrückung der tetragonalen Phasentransformationen /35/ gegenüber den entsprechenden binären Proben auf die Gitterstörung durch den interstitiellen Einbau der H-Atome zurückzuführen, denn eine Änderung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Nb-Sn-A 15-Phasen ist bei den niedrigen Temperaturen der H-Dotierungen im Anschluß an die Reaktionsglühungen nicht zu erwarten.

Auch für die Erhöhung der kritischen Temperaturen von Nb_3Sn -Leitern durch geeignete Zusätze wie Ta, Ti, Ga und Ni ergibt sich ein Bezug zu der Phasenumwandlung. Bereits für binäres Nb_3Sn liegt die kritische Temperatur für die kubische Phase,

die im binären Nb_3Sn für Sn-Konzentrationen bis maximal 24,5 at % vorliegt, mit $T_c = 18,2$ K um ca. 0,2 K höher als für die tetragonale Phase, die für Sn-Konzentrationen über 24,5 at % auftritt /50/. Außerdem konnte Welch /55/ aufzeigen, daß die tetragonale Phasenumwandlung durch ternäre Zusätze unterdrückt wird und die kritische Temperatur ansteigt bis $T_c \approx T_m$.

Aus den gemessenen ρ_o - und T_c -Werten für die Nb_3Sn -Leiter mit den Zusatzstoffen Ta, Ti, Ni/Zn, Ga und H kann mittels der aus der GLAG-Theorie abgeleiteten Beziehung $B_{c2} \sim \rho_o \cdot \gamma \cdot T_c$ eine Aussage über den Koeffizienten der spezifischen elektronischen Wärme γ gemacht werden. Da durch die Zusätze in den geringen Konzentrationen von 0,5 bis 4 at% die kritischen Temperaturen T_c nur geringfügig verändert werden und die oberen kritischen Magnetfelder B_{c2} in erster Näherung linear mit den spezifischen Restwiderständen ρ_o ansteigen, kann geschlossen werden, daß sich γ durch die Zusätze nicht oder nur geringfügig ändert.

5 Anhang

5.1 Phasendiagramme

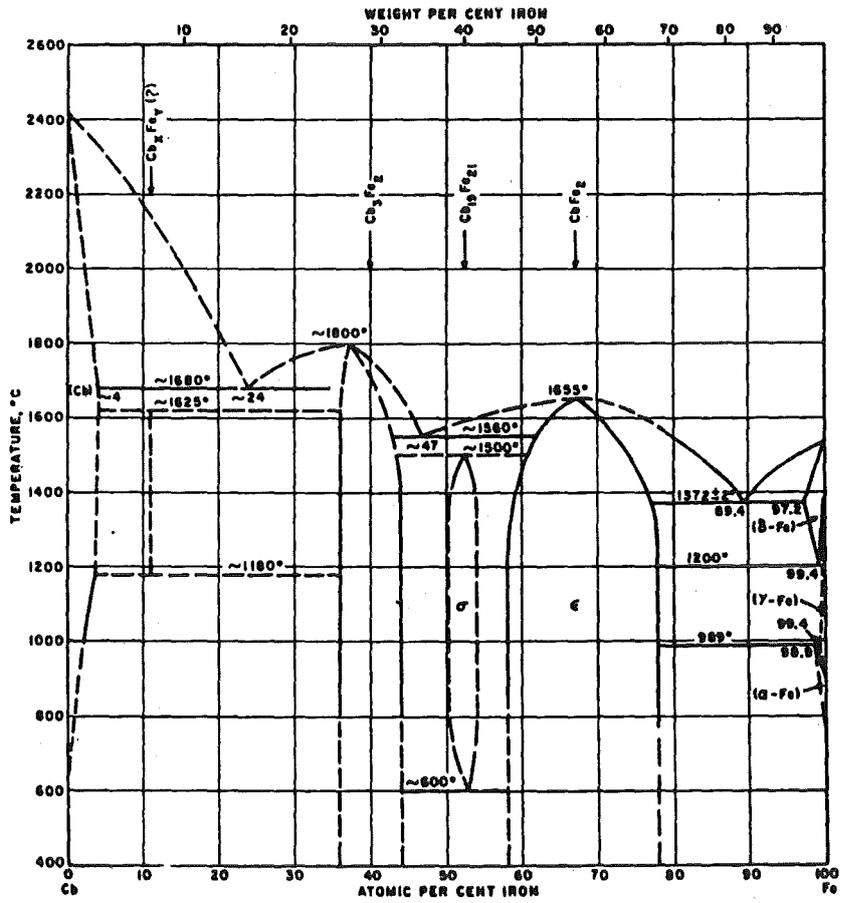


Abb. 26: Phasendiagramm des Systems Nb-Fe /59/; Niob wird hier als Columbium, Cb, bezeichnet.

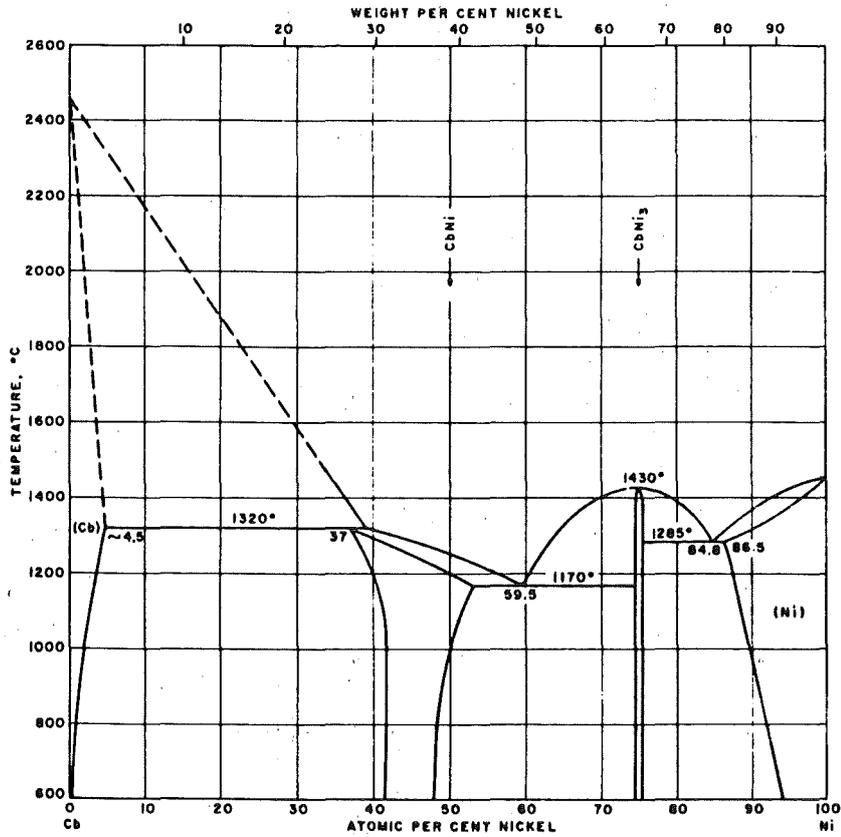


Abb 27: Phasendiagramm des Systems Nb-Ni /60/; Niob wird hier als Columbium, Cb, bezeichnet.

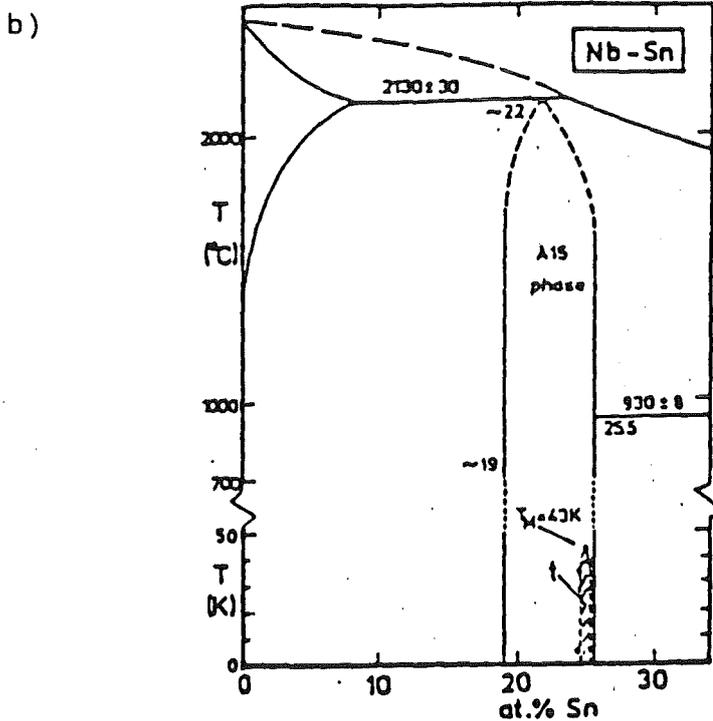
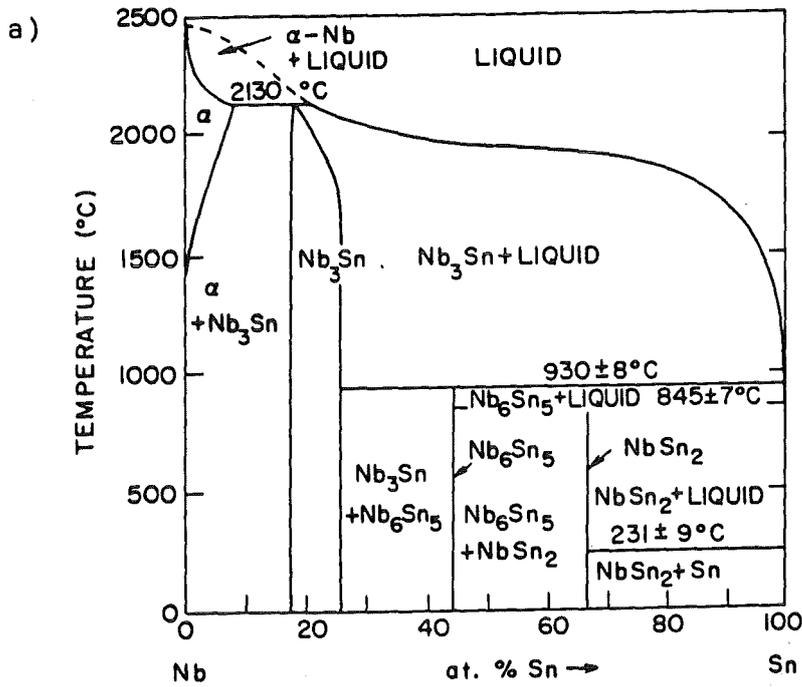


Abb. 28 a, b: Phasendiagramm des Systems Nb-Sn

a) nach Charlesworth et al. /61/

b) Existenzbereiche der kubischen und tetragonalen A15-Phase bei tiefen Temperaturen /62/.

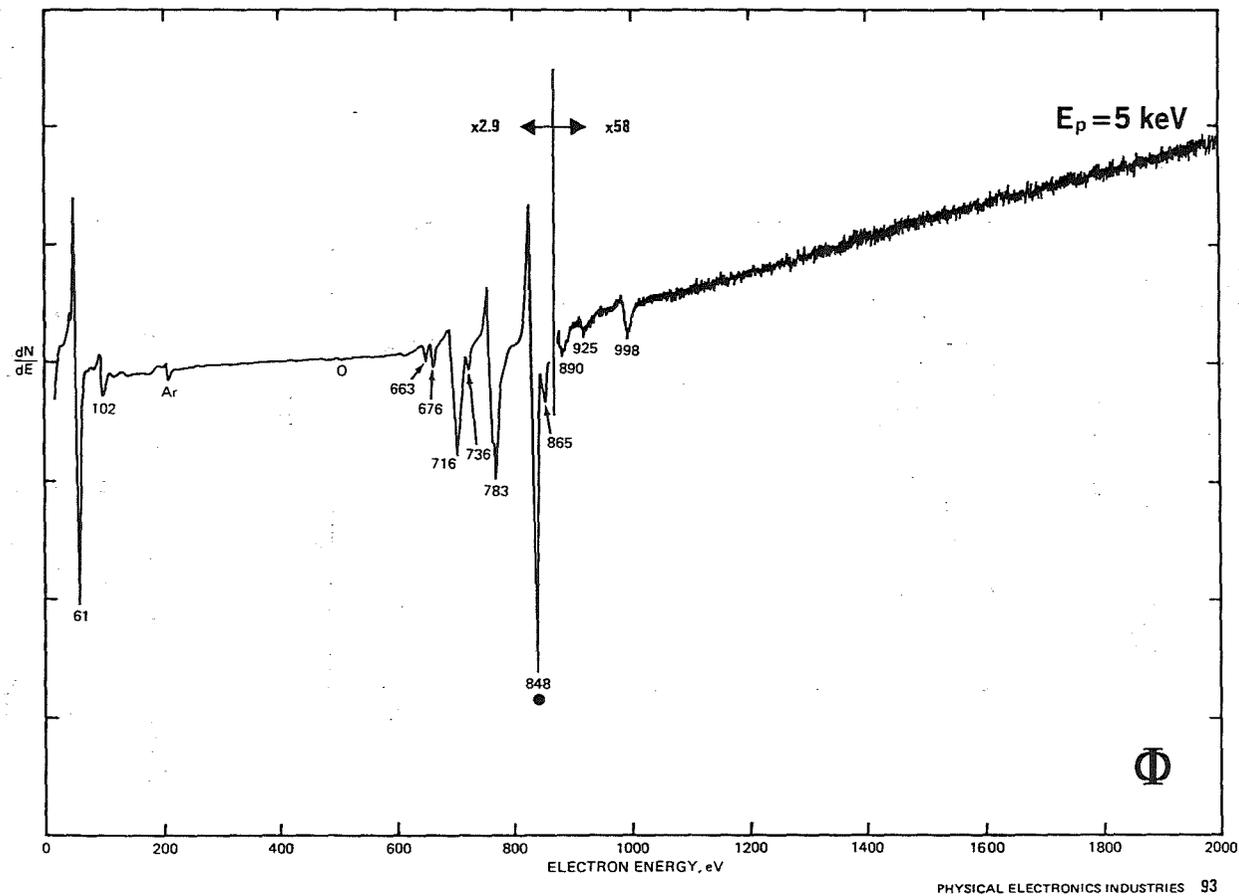


Abb. 29: Auger-Elektronen-Energiespektrum für Ni /63/.

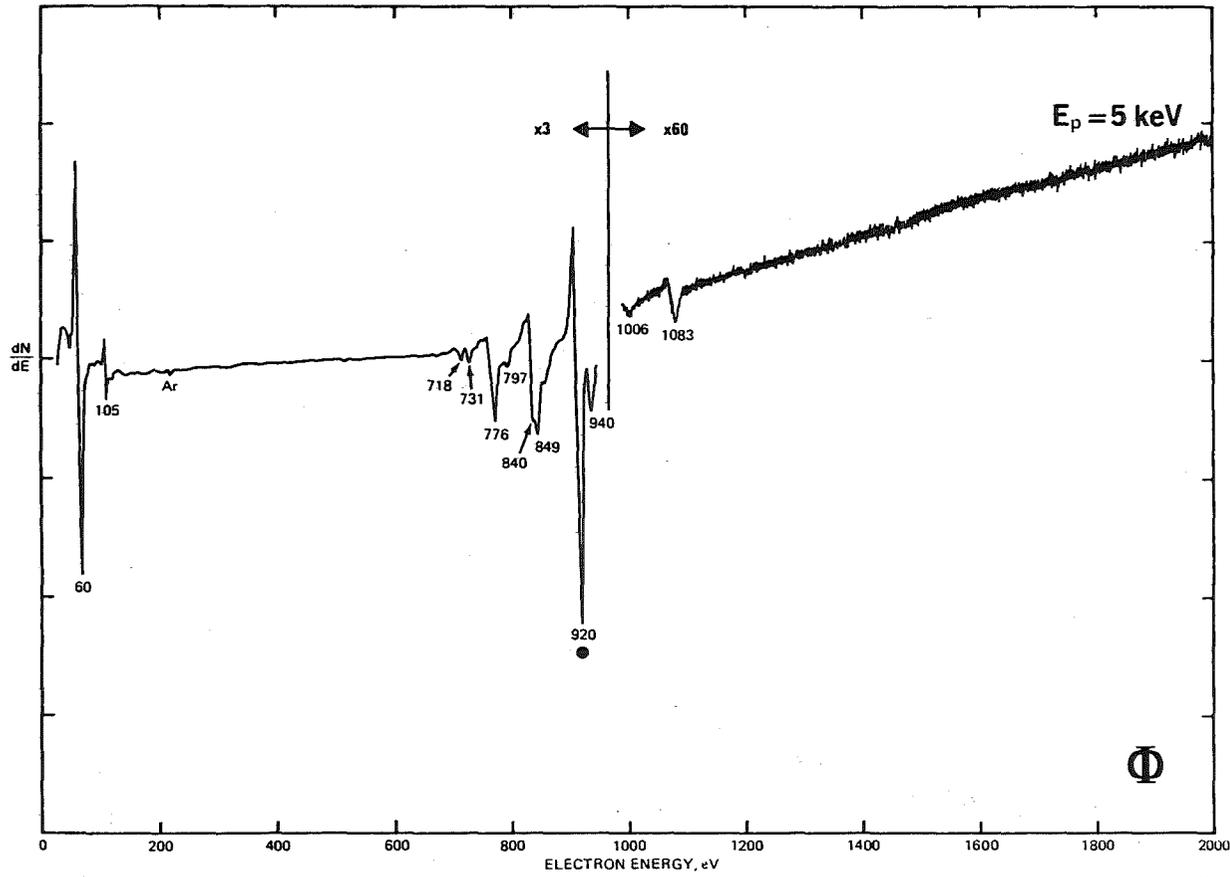


Abb. 30: Auger-Elektronen-Energiespektrum für Cu /63/.

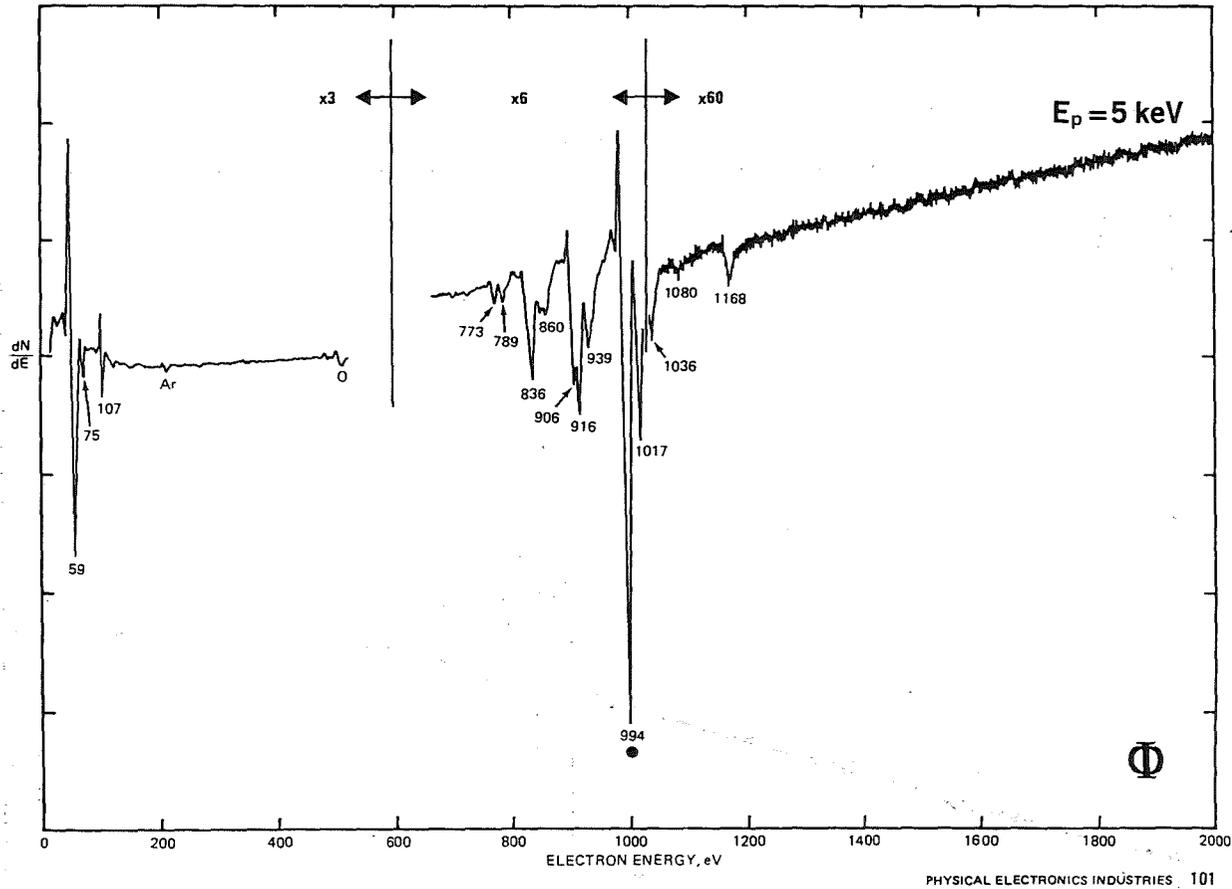


Abb. 31: Auger-Elektronen-Energiespektrum für Zn /63/.

5.3 Berechnung von Zusatzstoff-Konzentrationen aus AES-Analysen

Die Konzentration der Zusatzstoffe Ni, Ta und Ti in den Nb-Sn A15-Schichten lassen sich aus den qualitativen AES-Analysen mit Hilfe der bekannten Konzentrationen dieser Stoffe in den Nb-Kernen unter Ausnutzung der Tatsache bestimmen, daß die AES-Signalintensität in erster Näherung der Volumenkonzentration des zu analysierenden Elements proportional ist.

Im folgenden wird die Berechnung beschrieben.

1) Die Konzentrationen der Zusatzstoffe in den verschiedenen Nb-Kernen wurden durch qualitative chemische Analyse zu

- a) 1 at % Ni
- b) 4 at % Ta
- c) 3 at % Ti

bestimmt.

2) Für die Berechnung wird die Volmenkonzentration der Nb-Atome in Nb-Gitter bzw. im Nb-Sn A15-Gitter benötigt. Für die Volumenkonzentrationen C in diesen kubischen Gittern gilt:

$$c = n \times \frac{1}{a^3}$$

A-1

wobei a = Gitterkonstante

n = Anzahl der Atome pro Gitterzelle

a) die Volumenkonzentration der Nb-Atome im kubisch-raumzentrierten Nb-Gitter ist mit $a_{\text{Nb-Krz}} = 0,33 \text{ nm}$ und $n = 2$;
 $C_{\text{Nb-Krz}}^{\text{Nb}} = 5,56 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

b) die Volumenkonzentration der Nb-Atome im Nb-Sn A15-Gitter ist mit $a_{\text{Nb-Sn A15}}^{\text{Nb}} = 0,5288 \text{ nm}$ und $n = 6$;
 $c_{\text{Nb-Sn A15}}^{\text{Nb}} = 4.06 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

3) Die für den Nb-Kern bestimmten Atom-Konzentrationen X (in at %) des Zusatzstoffes Z werden in Volumenkonzentrationen umgerechnet:

$$C_{\text{Nb-Krz}}^Z = \frac{X}{100} \times C_{\text{Nb-Krz}}^{\text{Nb}} \quad \text{A-2}$$

4) Die Volumenkonzentration $C_{\text{Nb-Krz}}^Z$ wird der AES-Signalintensität $I_{\text{Nb-Krz}}^Z$ des Zusatzstoffes Z im Nb-Gitter zugeordnet, d. h.

$$I_{\text{Nb-Krz}}^Z \sim C_{\text{Nb-Krz}}^Z \quad \text{A-3}$$

5) Aufgrund der angesprochenen Proportionalität zwischen AES-Signalintensität für ein Element und seiner Volumen-Konzentration entspricht die AES-Signalintensität des Zusatzstoffes Z im Nb-Sn A15-Gitter, $I_{\text{Nb-Sn A15}}^Z$, folgender Volumenkonzentration:

$$C_{\text{Nb-Sn A15}}^Z = \frac{I_{\text{Nb-Sn A15}}^Z}{I_{\text{Nb-Krz}}^Z} \times C_{\text{Nb-Krz}}^Z \quad \text{A-4}$$

Daraus ergibt sich unter Einsatz von A-2:

$$C_{\text{Nb-Sn A15}}^Z = \frac{I_{\text{Nb-Sn A15}}^Z}{I_{\text{Nb-Krz}}^Z} \times \frac{X}{100} C_{\text{Nb-Krz}}^{\text{Nb}} \quad \text{A-5}$$

und damit die Atomkonzentration Y des Zusatzstoffes Z im Nb-Sn A15-Gitter bezogen auf die Nb-Atome zu:

$$Y \text{ (at \%)} = \frac{C_{\text{Nb-Sn A15}}^Z}{C_{\text{Nb-Sn A15}}^{\text{Nb}}} \times 100 \text{ (at \%)}; \quad \text{A-6}$$

A-5 in A-6 eingesetzt ergibt:

$$y \text{ (at \%)} = \frac{I_{\text{Nb-Sn A15}}^Z}{I_{\text{Nb-Krz}}^Z} \times X \times \frac{C_{\text{Nb-Krz}}^{\text{Nb}}}{C_{\text{Nb-Sn A15}}^{\text{Nb}}} \text{ (at \%)} \quad \text{A-7}$$

6) Die Berechnung im einzelnen

Die unbekannt Konzentrationen der Zusatzstoffe im Nb-Sn A15-Gitter werden mittels A-7 berechnet. Die Intensitäten für die Zusatzstoffe im Nb- bzw. im Nb-Sn A15-Gitter werden den AES-Analysen entnommen. für die Konzentrationen der Zusatzstoffe im Nb-Gitter werden die unter 1) angegebenen Werte eingesetzt. Die Volumenkonzentrationen der Nb-Atome im Nb-Gitter bzw. im Nb-Sn A15-Gitter werden aus 2) entnommen.

a) Ni-Zusatz

AES-Analyse s. Abb. 9a;

$$I_{\text{Nb-krz}}^{\text{Ni}} = 1,3 I_0 \quad I_0 = \text{willkürliche Intensität}$$

$$I_{\text{Nb-Sn A15}}^{\text{Ni}} = 0,85 I_0$$

Konzentration des Ni-Zusatzes im Nb-Sn A15-Gitter:

$$y^{\text{Ni}} = 0,9 \text{ at \%}$$

b) Ta-Zusatz

AES-Analyse s. abb. 9b;

$$I_{\text{Nb-Krz}}^{\text{Ta}} = 2,9 I_0$$

$$I_{\text{Nb-Sn A15}}^{\text{Ta}} = 2,1 I_0$$

Konzentration des Ta-Zusatzes im Nb-Sn A15-Gitter:

$$y^{\text{Ta}} = 4,0 \text{ at \%}$$

c) Ti-Zusatz

AES-Analyse s. Abb. 9c;

$$I_{\text{Nb-Krz}}^{\text{Ti}} = 2,3 I_0$$

$$I_{\text{Nb-Sn A15}}^{\text{Ti}} = 0,7 I_0$$

Konzentration des Ti-Zusatzes im Nb-Sn A15 Gitter:

$$\gamma^{\text{Ti}} = 1,3 \text{ at } \%$$

5.4 Tabellarische Aufstellung der untersuchten Proben

Leitertyp Zusammen- setzung wt% at%		Form	Proben- Nr.	Reaktions- parameter °C/h	Ergebnisse	
					Abbildung	Tabelle
Nb/Cu-13Sn	Nb/Cu-7.5Sn	Monofilamentleiter Draht	3	700/ 5	2	4
			4	700/ 20	2	
			5	700/ 50	2	
			7	700/100	2, 3, 14,	
			12	750/ 64	12, 14, 19	
			21	800/ 5	2	
			22	800/ 20	2, 14	
			23	800/ 50	2	
		24	800/100	2		
		19-Filamentleiter Draht	31	700/100	16, 21	5
			33	750/ 64	16, 17, 20,	
			36	800/ 20	21 16, 21	
		19-Filamentleiter Band	42	700/160	11a	6, 7
			45	750/120	11b ₁ , 11b ₂	
			47	750/172	18,23	
			49	800/ 70	11c ₁ , 11c ₂	
Einzel- filament	476 F	750/172	24, 25	8		

Tab. 9: Binäre Nb₃Sn-Leiter

Leitertyp Zusammen- setzung		Form	Proben- Nr.	Reaktions- parameter °C/h	Ergebnisse	
wt%	at%				Abbildung	Tabelle
Nb-0.5Fe/Cu-13Sn	Nb-0.8Fe/Cu-7.5Sn	Monofilamentleiter	51	700/ 5	2	4
			52	700/ 20	2	
			53	700/ 50	2	
			54	700/100	2	
			63	750/ 64	14	
			71	800/ 5	2	
			72	800/ 20	2	
			73	800/ 50	2	
			74	800/100	2	

Tab. 10: Nb₃Sn-Leiter mit Fe-Zusatz zum Nb-Kern

Leitertyp Zusammen- setzung		Form	Proben- Nr.	Reaktions- parameter °C/h	Ergebnisse	
wt%	at%				Abbildung	Tabelle
Nb-0.6Ni/Cu-13Sn	Nb-1Ni/Cu-7.5Sn	Monofilamentleiter	81	700/ 5	2	11
			82	700/ 20	2	
			83	700/ 50	2	
			84	700/100	2	
			93	750/ 64	14	
			101	800/ 5	2	
			102	800/ 20	2	
			103	800/ 50	2	
			104	800/100	2	

Tab. 11: Nb₃Sn-Leiter mit Ni-Zusatz zum Nb-Kern

Leitertyp Zusammensetzung		Form	Proben-Nr.	Reaktionsparameter °C/h	Ergebnisse	
wt%	at%				Abbildung	Tabelle
Nb-0.6Ni/Cu-10Sn-3Ga	Nb-1Ni/Cu-5.6Sn-3Ga	Monofilamentleiter	111	700/ 5	2	4
			112	700/ 20	2	
			113	700/ 50	2	
			114	700/100	2	
			123	750/100	14	
			131	800/ 5	2	
			132	800/ 20	2	
			133	800/ 50	2	
			134	800/100	2	

Tab. 12: Nb₃Sn-Leiter mit Ni-Zusatz zum Nb-Kern und Ga-Zusatz zur Bronze

Leitertyp Zusammen- setzung		Form	Proben- Nr.	Reaktions- parameter °C/h	Ergebnisse	
wt%	at%				Abbildung	Tabelle
Nb-0.6Ni/Cu-10Sn-3Zn		Monofilamentleiter Draht	171	700/ 5	2	
			172	700/ 20	2	
			173	700/ 50	2	
			173	700/100	2, 15	
			184	750/ 64	14, 15, 19, 20, 22	4
			191	800/ 5	2	
			192	800/ 20	2, 15	
			193	800/ 50	2	
			194	800/100	2	
			Nb-1Ni/Cu-5.6Sn-3Zn		Draht	177
186	750/ 64	8, 16, 17, 20				5
195	800/ 20	16, 22				
19-Filamentleiter		Band	179	750/162	23	
		Einzel- filament	179 F	750/162	24, 25	8

Tab. 13: Nb₃Sn-Leiter mit Ni-Zusatz zum Nb-Kern und Zn-Zusatz zur Bronze

Leitertyp Zusammen- setzung		Form	Proben- Nr.	Reaktions- parameter °C/h	Ergebnisse	
wt%	at%				Abbildung	Tabelle
Nb-0.9Ni/Cu-10Sn-3Zn	Nb-1.5Ni/Cu-5.6Sn-3Zn	Monofilamentleiter	142	750/ 64	14	4

Tab. 14: Nb₃Sn-Leiter mit Ni-Zusatz zum Nb-Kern und Zn-Zusatz zur Bronze

Leitertyp Zusammen- setzung wt% at%		Form	Proben- Nr.	Reaktions- parameter °C/h	Ergebnisse	
					Abbildung	Tabelle
Nb-1.6Ti/Cu-13Sn Nb-3Ti/Cu-7.5Sn	19-Filamentleiter	Monofilamentleiter Leiter-Draht	203	750/ 64	19	
		Leiter-Draht	207	700/ 64	7, 14	5
			211	750/ 64	4, 5, 6, 17	
		Band	221	750/160	12a ₁ , a ₂ , 23	7
Einzelfilament	221 F	750/160	24, 25	8		

Tab. 15: Nb₃Sn-Leiter mit Ti-Zusatz zum Nb-Kern

Leitertyp Zusammen- setzung		Form	Proben- Nr.	Reaktions- parameter °C/h	Ergebnisse	
					Abbildung	Tabelle
wt%	at%					
Nb-7.5Ta/Cu-13Sn		Monofilamentleiter Draht	231	750/ 64	19	
			243	750/ 64	9, 17	5
		19-Filamentleiter Band	248	750/120	13a ₁ , a ₂	6, 7
			251	750/168	18, 23	
Nb-4Ta/Cu-7.5Sn		Einzelfilament	251 F	750/168	24, 25	8

Tab. 16: Nb₃Sn-Leiter mit Ta-Zusatz zum Nb-Kern

Leitertyp Zusammensetzung		Form	Proben-Nr.	Reaktionsparameter °C/h	Ergebnisse	
wt%	at%				Abbildung	Tabelle
Nb-5Ta/Cu-13Sn	Nb-2.6Ta/Cu-7.5Sn	19-Filamentleiter Einzelfilament	263 F	750/168	24, 25	8

Tab. 17: Nb_3Sn -Leiter mit Ta-Zusatz zum Nb-Kern

Leitertyp Zusammen- setzung		Form	Proben- Nr.	Reaktions- parameter °C/h	Ergebnisse	
wt%	at%				Abbildung	Tabelle
Nb-3Ta/Cu-13Sn	Nb-1.6Ta/Cu-7.5Sn	19-Filamentleiter Einzelfilament	294 F	750/168	24, 25	8

Tab. 18: Nb₃Sn-Leiter mit Ta-Zusatz zum Nb-Kern

Leitertyp Zusammen- setzung		Form	Proben- Nr.	Reaktions- parameter °C/h	Ergebnisse	
wt%	at%				Abbildung	Tabelle
Nb/Cu-9Sn-4Ga	Nb/Cu-5Sn-4Ga	7-Filamentleiter Band	336	750/164	18, 23	6, 7
		7-Filamentleiter Einzel- filament	336 F	750/164	24, 25	8

Tab. 19: Nb₃Sn-Leiter mit Ga-Zusatz zur Bronze

Leitertyp Zusammen- setzung		Form	Proben- Nr.	Reaktions- parameter °C/h	Ergebnisse	
					Abbildung	Tabelle
wt%	at%					
Nb/Cu-13Sn, H-dotiert	Nb/Cu-7.5Sn, H-dotiert	19-Filamentleiter Band	351	750/172 + 400/4-H ₂	18, 23	6, 7
		Einzel- filament	351 F	750/172 + 400/4-H ₂	24, 25	8

Tab. 20: Nb₃Sn-Leiter mit H-Zusatz;
 die H-Konzentration in der A 15-Phase wurde aus der
 Gitterkonstanten nach der von Ziegler /25/ angege-
 benen Abhängigkeit zwischen Gitterkonstante und
 Wasserstoffgehalt zu 0.5 at % bestimmt.

Nr.	Probe	ρ_0 ($\mu\Omega\text{cm}$)	T_c (K)	$\frac{dB_{c2}}{dT} _{T_c}$ (T/K)	B_{c2} (OK) ⁽¹⁾ (T)
/20/-1	Nb ₃ Sn-EBC-Film,	8,8	17,9	- 1,83	24
/20/-2	binär	16	17,9	- 1,94	25,5
/20/-3	Orlando et al./20/	17	17,8	- 2,21	28,5
/20/-4		36	16,1	- 2,55	28
<hr/>					
	Nb ₃ Sn-EBC-Film				
/22/-1	binär	10	17,8	- 2,11	27,4
/22/-2	0.3 - 1.1 at % Ga	29	18,1	- 2,41	30,1
/22/-3	1.2 - 2,3 at % Ga	40	16,9	-	-
/22/-4	1.5 at % Ga	34	18,0	- 2,57	31,5
	Bormann et al. /22/				
<hr/>					
	Nb ₃ Sn-EBC-Film				
/50/-1	binär	12	17,86	-	-
/50/-2	H-Zusatz	30	17,30	-	-
/50/-3	H-Zusatz	35	16,90	-	-
	Nölscher et al. /50/				

Tab. 21: Spezifische Restwiderstände und kritische supraleitende Daten für Nb₃Sn-Filme aus verschiedenen Arbeiten.

6. Literaturverzeichnis

- /1/ W. Buckel, Supraleitung Grundlagen und Anwendung, Physik-Verlag, Weinheim (1984)
- /2/ K. Tachikawa et al., IEEE Trans. on Magn., MAG 21, 1048 (1985)
- /3/ H. Jones, P.A. Hudson, E.F. Mains, W.C. Markiewicz, Proceedings of the 9th International Conference on Magnet Technology, MT-9, 211 (1985)
- /4/ P. Jarvis, W.J. Mellors, Proceedings of the 9th International Conference on Magnet Technology, MT-9, 406 (1985)
- /5/ A.R. Kaufman, J.J. Pickett, Bull. Am. Phys. Soc., 15, 833 (1970)
- /6/ K. Tachikawa, Int. Cryo. Eng. Conf., Berlin (1970), Iliffle, Sci Techn. Pub. 339 (1971)
- /7/ E.W. Howlett, U.S. Pat. 3, 728, 165 (filed Oct. 19, 1970); a Great Britain Pat. 52, 623/69 (filed Oct. 27, 1969)
- /8/ W.K. Mc Donald, C.W. Curtis, R.M. Scanlan, D.C. Larbalestier, K. Marten und D.B. Smathers, IEEE Trans. Magn. MAG-19, 1124 (1983)
- /9/ Y. Haskimoto, K. Yoshizaki und M. Tanaka, 5th Int. Cryogenics Eng. Conf. Proc., IPC Science and Technology Press, London, 332 (1974)

- /10/ M. Suenaga, W.B. Sampson, Appl. Phys. Letters, 20, 443 (1972)
- /11/ C.C. Tsuei, Science, 180, 57 (1973)
- /12/ R. Flükiger, S. Foner, E.J. Mc Niff, Jr., B.B. Schwartz, J. Adams, J. Formann, T.W. Eagar, R.M. Rose, IEEE Trans. Magn. MAG-15, 689 (1979)
- /13/ R. Bormann, H.C. Freyhardt, H. Bergmann, Appl. Phys. Letters, 35, 944 (1979)
- /14/ M. Suenaga, in Superconductor Materials Science, Metallurgy, Fabrication and Applications, Eds. S. Foner and B.B. Schwartz, 1981, Plenum Press, 201
- /15/ J.D. Livingston, IEEE Trans. Magn. MAG-14, 611 (1978)
- /16/ M. Suenaga, K. Aihara, K. Kaiho, T.S. Luhmann, Adv. Cryo. Eng. 26, 442 (1980)
- /17/ H. Sekine, T. Tachikawa, Appl. Phys. Letters 35, 472 (1979)
- /18/ H. Sekine et al., IEEE Trans. Magn. MAG-19, 1429 (1983)
- /19/ R. Flükiger, W. Specking, E. Drost, L. Oddi, Proc. ICMC 9, Eds. K. Tachikawa and A.F. Clark, (1982) Butterworths, 75
- /20/ T.P. Orlando, E.J. Mc. Niff, Jr., S. Foner, M.R. Beasley, Phys. Review B, Vol. 19, 4545 (1979)
- /21/ R. Akihama, K. Yasukochi, T. Ogasawara, IEEE Trans. Magn., MAG-13, 803 (1977)

- /22/ R. Bormann, D.Y. Yu, R.H. Hammond, T.H. Geballe,
S. Foner und E.J. Mc Niff, Jr., IEEE Trans. Magn.,
MAG-21, (1985)

- /23/ J.W. Ekin, Cryogenics 20, 611 (1980)

- /24/ W. Goldacker und R. Flükiger, IEEE Trans. Magn., MAG-21,
807 (1985)

- /25/ G. Ziegler, Hel. Phys. Acta, Vol 41 (1986), 1267

- /26/ Kupfer-Werkstoffe, Wieland-Werke AG,
Metallwerke Ulm, 1978

- /27/ K. Tachikawa, T. Asano und T. Takeuchi,
Appl. Phys. Lett., 39, 766 (1981)

- /28/ H. Sekine et al.; IEEE Trans. Magn., MAG-19, (1983) 1429

- /29/ E. Drost, W. Specking und R. Flükiger,
Cryogenics 24, 622 (1984)

- /30/ D.B. Smathers, K.R. Marken, D.C. Larbalestier,
J. Evans, IEEE Trans. Magn. MAG-19 (1983), 1421

- /31/ M. Suenaga et al., to be published

- /32/ W. Schelb, Diplomarbeit (1978),
Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 2711

- /33/ W. Schauer und W. Schelb, IEEE Trans. Magn.,
MAG-17, 374 (1981)

- /34/ I.W. Wu et al., J. Appl. Phys. 54 (12)
(1983), 7139

- /35/ W. Goldacker und R. Flükiger, Physica 135 B,
(1985) 359
- /36/ D.B. Smathers, Ph. D. Thesis, University of Wisconsin-
Madison (1982)
- /37/ R.E. Schwall, G.M. Ozeryansky, S. Foner und
E. J. Mc Niff, Jr., J. Appl. Phys. 56 (3)
(1984), 814
- /38/ E. Springer, M. Wilhelm, H.J. Weisse, G. Rupp,
Adv. Cryo. Eng. Vol 30 (1984), 747
- /39/ F.C. Maticotta, C. Ferdeghini, M. Ferretti, G. Bruzzone,
IEEE Trans. Magn., MAG-19, 897 (1983)
- /40/ A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov, Zh. Eksp, Teor. Fiz,
Vol. 39, 1781 (1960)
- /41/ H. Wada, M. Kimura, K. Tachikawa, J. Mat. Sci. 13
(1978), 1943
- /42/ V.M. Pan et al., Proceedings of ICMC, Kobe 1982, 79
- /43/ K. Kamata, K. Aihara, H. Sekine und K. Tachikawa,
Adv. Cryo. Mat. (1982)
- /44/ G. Rupp, in "Filamentary A15 Superconductors",
Eds. M. Suenaga und A.F. Clark,
Plenum Press, New York (1980), 155
- /45/ J. Kramer, J. Appl. Phys. 44 (1973), 1360
- /46/ K. Kamata, K. Aihara, K. Tachikawa, H. Kumakura
und M. Suenaga, Proceedings of ICMC, Kobe 1982, 211

- /47/ R. Flükiger, W. Specking und P. Turowski, Proc. of 9th Int. Conf. on Mag. Tech., MT-9 (1985), 472
- /48/ J.E. Evetts, IEEE Trans. Magn. MAG-19 (1983), 1109
- /49/ M.R. Beasley, Adv. Cryo. Eng. Vol 28, (1981), 345
- /50/ C. Nölscher, P. Müller, H. Adrian, M. Lehmann, G. Saemann-Ischenko, Z. Phys. B-Condensed Matter 41, (1981), 291
- /51/ H. Devantay, J. C. Jorda, M. Decroux, J. Muller, R. Flükiger, Jour. Mat. Science, 16 (1981) 2145
- /52/ H. Le Huy, J.f. Bussiere, B.S. Berry, IEEE Trans. Magn. MAG-19 (1983), 893
- /53/ R. Mailfert, B.W. Battermann und J.J. Hanak, Phys. Lett. 24 A (1967), 315
- /54/ P.B. Allen in Dynamical Properties of Solids, Vol 3, (1980), Eds. G.K. Horton, A.A. Mardudin, North-Holland Publishing Company, 95
- /55/ D.O. Welch, Adv. Cryo. Eng., Eds. R.P. Reed and A.F. Clark (Plenum Press, New York, 1984) Vol. 30, 671
- /56/ J. Taftø, M. Suenaga, D.O. Welch, J. Appl. Phys. 55, (1984), 4330
- /57/ W.L. Mc Millan, Phys. Rev. 167 (1968), 331
- /58/ J. Wecker, R. Bormann, H. Freyhardt, J. Appl. Phys. 54 (6) (1983), 3318
- /59/ Constitution of Binary Alloys, First Supplement, Ed. R.P. Elliott, Me Graw-Hill Book Company (1985), 254

- /60/ Constitution of Binary Alloys, Second Supplement,
F.A. Shunk, Mc Graw-Hill Book Company (1949), 190
- /61/ J.P. Charlesworth, I. Macphail, P.E. Madsen, J. of
Mat. Sci. 5 (1970) 580
- /61/ R. Flükiger, Ann. Chim. Fr. 9, 841 (1984)
- /63/ Handbook of Auger Electron Spectroscopy,
Phys. Electronics Industries, Inc (1978)