

KfK 4816
Januar 1991

Einflußgrößen und Methoden zur Optimierung der supraleitenden und mechanischen Eigenschaften von Chevrelphasendrähten

G. Rimikis
Institut für Technische Physik
Projekt Kernfusion

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Technische Physik

Projekt Kernfusion

KfK 4816

**Einflußgrößen und Methoden zur Optimierung der supraleitenden und
mechanischen Eigenschaften von Chevrelphasendrähten***

G. Rimikis

*Von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Chevrelphasensupraleiter der Zusammensetzung SnMo_6S_8 , PbMo_6S_8 und $\text{Pb}_{1,2-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ untersucht mit dem Ziel, die kritische Stromdichte J_c in Monofilamentdrähten zu erhöhen. Hierzu wurden verschiedene Präparationsmethoden entwickelt und deren Einfluß auf die Mikrostruktur und Homogenität des supraleitenden Materials mittels Auger-Spektroskopie und Röntgenanalyse untersucht. Als besonders wichtiger Präparationsschritt hat sich die Probenreinigung bezüglich des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs erwiesen.

Die kritische Stromdichte in Chevrelphasendrähten konnte durch den Einsatz neuer Verfahren zur Pulverreinigung und Drahtherstellung auf die höchsten derzeit bekannten Werte $J_c(4,2\text{ K}) = 2 \cdot 10^8 \text{ Am}^{-2}$ und $J_c(1,8\text{ K}) = 3,5 \cdot 10^8 \text{ Am}^{-2}$ bei 20 T erhöht werden. Der wesentliche Grund für den Anstieg der kritischen Stromdichte liegt in der durch die Reinigung erzielten Änderung der Reaktionskinetik. Die deutliche Herabsetzung des Verunreinigungsgehalts der Proben führte zu einer erheblichen Reduktion der notwendigen Reaktionszeit und somit zur angestrebten Reduktion der Korngröße auf $\leq 0,5 \mu\text{m}$, wodurch das Flußverankerungsverhalten entscheidend verbessert wurde. Zusätzlich wurde das durch die Anwesenheit von Sauerstoff und Kohlenstoff verursachte granulare Verhalten nach der Probenreinigung drastisch reduziert, woraus eine weitere Erhöhung der Transportstromdichte resultierte. Die Präparationstechnik von monofilamentären Drähten wurde soweit entwickelt, daß mechanisch und thermisch stabilisierte Leiter mit einer einheitlichen Querschnittsform erreicht werden konnten. Außerdem waren die gemessenen J_c -Werte über eine Drahtlänge von einigen Metern bis zu ca. 10 % reproduzierbar.

Weiterhin wurde das Verhalten der supraleitenden Eigenschaften der Drähte unter mechanischer Belastung, axialer und transversaler Druckanwendung erstmals systematisch untersucht und mit den entsprechenden Eigenschaften von Nb_3Sn verglichen. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ergeben sich günstige Perspektiven für die Anwendung von zukünftigen Chevrelphasendrähten bei Magnetfeldern $B \geq 20\text{ T}$.

Abstract

Preparation methods and parameters for the optimization of superconducting and mechanical properties of Chevrel phase wires

The Chevrel phase compounds based on SnMo_6S_8 , PbMo_6S_8 and $\text{Pb}_{1,2-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ were prepared using HIP-prereacted, partly HIP-prereacted starting materials or unreacted powder mixtures. The application of various powdermetallurgical methods for fabricating improved superconducting monofilamentary wires supplied an enhancement of the critical current densities up to the highest presently known values of $J_c(4,2\text{ K}) = 2 \cdot 10^8 \text{ Am}^{-2}$ and $J_c(1,8\text{ K}) = 3,5 \cdot 10^8 \text{ Am}^{-2}$. This is mainly due to an improved flux pinning behavior which correlates with the average grain diameter of the Chevrel phase material. A considerable reduction of the necessary reaction time and a correlated reduction of the grain growth were observed as a consequence of the significant diminution of the impurity content (O_2 , C) in the samples.

Using microstructural investigations by means of Auger electron spectroscopy, inhomogenities in the Chevrel phase compounds could be specified. The results of these analysis indicate future possibilities for improving the performance of Chevrel phase wires.

The wire configuration developed in this work is oriented towards technical application. The Chevrel phase is enclosed in a Ta or Nb barrier material separating it from a stabilizing Cu section which is in turn enclosed by a stainless steel jacket for mechanical stabilization, thus yielding a fully stable superconducting wire.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

I.	EINLEITUNG	1
II.	GRUNDLAGEN	3
1.	Kristallstruktur des MMo_6S_8 -Systems	4
2.	Phasendiagramm der Systeme Pb-Mo-S und Sn-Mo-S	5
3.	Einfluß von Sauerstoff auf die supraleitenden Eigenschaften der Chevrelphasen	7
4.	Haftzentren für Flußschläuche	9
4.1	Flußverankerung an normalleitenden Einschlüssen und Korngrenzen	9
4.2	Flußverankerungsmechanismen	10
	a. Anisotropie des kritischen Feldes	
	b. Flußschermechanismus	
III.	EXPERIMENTELLE MESSMETHODEN	14
1.	Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)	14
2.	Probenmikrographie	14
3.	Teilchengrößenbestimmung	14
4.	Messung der kritischen Temperatur	15
5.	Messung des kritischen Stromes	16
5.1	Messung des kritischen Stromes in Abhängigkeit vom Magnetfeld	16
5.2	Messung des kritischen Stromes unter axialer Zugspannung	17
5.3	Messung des kritischen Stromes unter transversaler Druckspannung	17
6.	Röntgenbeugungsuntersuchung	19
IV.	PROBENPRÄPARATION	21
1.	Charakterisierung der Ausgangspulvermischungen	21
2.	Synthese der Phase	24

2.1	Heiß-Isostatisches Pressen	24
2.2	Einfluß von Kohlenstoff auf die Chevrelphasenbildung	26
3.	Leiterherstellung	29
3.1	Drahtherstellung durch Kaltverformung	29
3.2	Erholungsglühung	32
V.	EINFLUSS VON ZUG- UND DRUCKANWENDUNG AUF DIE SUPRALEITENDEN EIGENSCHAFTEN DER DRÄHTE	34
1.	Mechanische Stabilisierung der Chevrelphasenfilamente	34
2.	Druckauswirkung auf die kritische Temperatur der Filamente ...	35
3.	Stromtragfähigkeit der Drähte unter axialer Zugspannung	37
3.1	Bestimmung des Vorspannzustands der Filamente durch Zugexperimente	37
3.2	Änderung der Filamentvorspannung durch Variation des Stahlverstärkungsanteils	39
	a. PbMo ₆ S ₈ -Filamente	
	b. SnMo ₆ S ₈ -Filamente	
3.3	Vergleich von Nb- und Ta-Barrieren im Sn _{0,6} Pb _{0,6} Mo ₆ S ₈ -Draht	42
4.	Mechanisches Verhalten der Leiter	43
5.	Verhalten der kritischen Stromdichte unter transversaler Druckspannung	44
	a. PbMo ₆ S ₈ -Filamente	
	b. SnMo ₆ S ₈ -Filamente	
6.	Vergleich von Zug- und Druckauswirkung auf die Stromtragfähigkeit der Leiter	47
7.	Spannungsabhängigkeit des oberen kritischen Feldes B* _{c2}	48
7.1	B* _{c2} -Verhalten unter axialer Zugspannung σ_a	48
7.2	B* _{c2} -Verhalten unter axialer Zugspannung σ_t	49
8.	Vergleich des J _c (σ_t)-Verhaltens der PbMo ₆ S ₈ - und Nb ₃ Sn-Drähte .	50
VI.	MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION	52
1.	Charakterisierung der ternären Chevrelphasen (1. Generation) ...	52
1.1	Eigenschaften der Sinterproben	52

1.2	Röntgenanalyse	54
1.3	Kritische Stromdichte J_c vs. B	56
2.	Charakterisierung der ternären Chevrelphasen (2. Generation) ...	59
3.	Homogenitätsuntersuchung der Sinterproben	62
3.1	Auger-Elektronen-Spektroskopie	62
3.2	Messung der spezifischen Wärme	65
4.	Einfluß der Präparationstechnik auf die supraleitenden Eigenschaften der Drähte	66
4.1	Charakterisierung der Proben	67
4.2	Stromtrageigenschaften der Drähte	69
	a. Einfluß der Pulverreinigungsmethode	
	b. Auswirkung der Barriere und der Glühtechnik	
	c. Kritische Stromdichte bei $T = 1,8$ K	
4.3	Kritische Temperatur der Proben	78
5.	Wechselwirkung der Chevrelphase mit der Ta- bzw. Nb-Barriere ..	80
	a. Ta-Barriere	
	b. Nb-Barriere	
6.	Flußverankerungsverhalten von $PbMo_6S_8^{*)}$ und $SnMo_6S_8^{*)}$	84
7.	Quaternäre Chevrelphasen (3. Generation)	87
7.1	Stromtragsfähigkeit der Leiter	87
7.2	Kritische Temperatur und Kristallstrukturuntersuchung ...	92
VII.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	94
VIII.	LITERATURVERZEICHNIS	96

*) im folgenden auch PMS bzw. SMS

I. EINLEITUNG

Der Einsatzbereich supraleitender Magnetsysteme ist in den letzten Jahren in Richtung hoher Magnetfelder stark vergrößert worden. So werden heutzutage bis in den Bereich von 12-20 T Magnete für die NMR-Spektroskopie, Kernfusion und Beschleunigeranlagen benötigt. Hybrid-Magnete, bestehend aus einer supraleitenden Magnethülle und einem Kern des Bitter-Typs, erreichen auch Felder bis 30 T, benötigen jedoch hohe Stromleistungen. Die bisher üblichen Supraleitermaterialien NbTi und Nb₃Sn mit kritischen Feldern von 10 T bzw. 24-26 T bei jeweils 4,2 K begrenzen die mittels Supraleitung erzeugten Magnetfelder auf Werte bis ca. 20 T.

Für die Anwendung supraleitender Drähte in sehr hohen Magnetfeldern, $B > 20$ T, stellen die Chevrelphasensupraleiter PbMo₆S₈ und SnMo₆S₈ mit den kritischen Magnetfeldern $B_{c2}(4,2\text{ K}) = 51$ T bzw. 31 T und der kritischen Temperatur $T_c \approx 15$ K die aussichtsreichsten Materialien dar. Ein neues Herstellungsverfahren des Chevrelphasenmaterials unter Verwendung der HIP-Technik (Heiß Isostatisches Pressen) bietet insbesondere die Voraussetzungen für die industrielle Großmengenherstellung.

Die Entwicklungsarbeit an Chevrelphasenleitern ist in den letzten Jahren darauf ausgerichtet, die Stromdichten im Hochfeldbereich (18-25 T) zu verbessern. Desweiteren müssen beim Bau von Magneten zusätzliche Kriterien erfüllt werden. Insbesondere müssen die Drähte mechanisch stabilisiert sein, um den starken Lorentzkräften, die in hohen Magnetfeldern auf den Leiter wirken, zu widerstehen, da die supraleitenden Eigenschaften in der Regel mit einer Dehnung des Materials degradieren.

Ziel dieser Arbeit ist es, als Vorläufer für einen technisch anwendbaren Draht einen mechanisch und elektrisch stabilisierten Monofilamentleiter mit einer hohen kritischen Stromdichte im Hochfeldbereich (18-25 T) bei $T = 4,2$ K herzustellen.

Um J_c zu erhöhen, ist es notwendig, das Flußpinningverhalten und den Flußverankerungsmechanismus in den Chevrelphasen zu untersuchen. Ausgehend vom heutigen Erkenntnisstand über Flußpinning und kritische Stromdichte in Nb₃Sn ist es vernünftig anzunehmen, daß der magnetische Fluß an den Grenzen der ein-

zelenen Körner verankert und dadurch die kritische Stromdichte J_c von PbMo_6S_8 und SnMo_6S_8 ansteigen wird, falls die Korngröße eingegrenzt werden kann.

Daher wird versucht, die Eigenschaften der supraleitenden Phase durch Variation der pulvermetallurgischen Präparationsparameter (chemische Reinheit, Pulvergemischbehandlung, Reaktionsglühbedingungen und Pulverkomposition) bei gleichzeitiger Beschränkung des Kornwachstums zu verbessern.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist, neben der Verbesserung des Drahtherstellungsprozesses die Konstanz der supraleitenden Eigenschaften über größere Drahtlängen zu realisieren. Außerdem wird das Verhalten der Stromtragfähigkeit und des oberen kritischen Magnetfeldes der Drähte im Hinblick auf den Anwendungsfall unter Zug- und Druckenwendung untersucht.

Die bei der Endglühung des Drahtes auftretenden Reaktionen zwischen Chevrelphasenfilament und Hülle stellen weiterhin einen wesentlichen Aspekt dar. Im Hinblick auf dünne Filamentdurchmesser sind daher eine Analyse dieser Vorgänge und mögliche Maßnahmen für deren Begrenzung von großer Wichtigkeit.

II. GRUNDLAGEN

Seit Chevrel et al. (CS 71) 1971 eine Klasse von Materialien mit der Formel MMo_6X_8 entdeckten, wobei M ein Metall und X ein Chalkogen (S, Se oder Te) ist, und Matthias et al. (MM 72) 1972 die supraleitenden Eigenschaften dieser Verbindungen nachweisen konnten, haben die Chevrelphasen wegen ihrer hohen kritischen Magnetfelder bis 60 T (OF 74) große Aufmerksamkeit erregt.

Was die kritische Temperatur betrifft, ist $PbMo_6S_8$ mit $T_c \approx 15$ K die Verbindung mit der höchsten kritischen Temperatur innerhalb der Molybdänchalkogenide. Die Variation der kritischen Temperatur T_c von Sulfiden und Seleniden der Form MMo_6X_8 ($X = S, Se$) als Funktion der Ordnungszahl des Metallatoms wird in Abbildung 1 gezeigt.

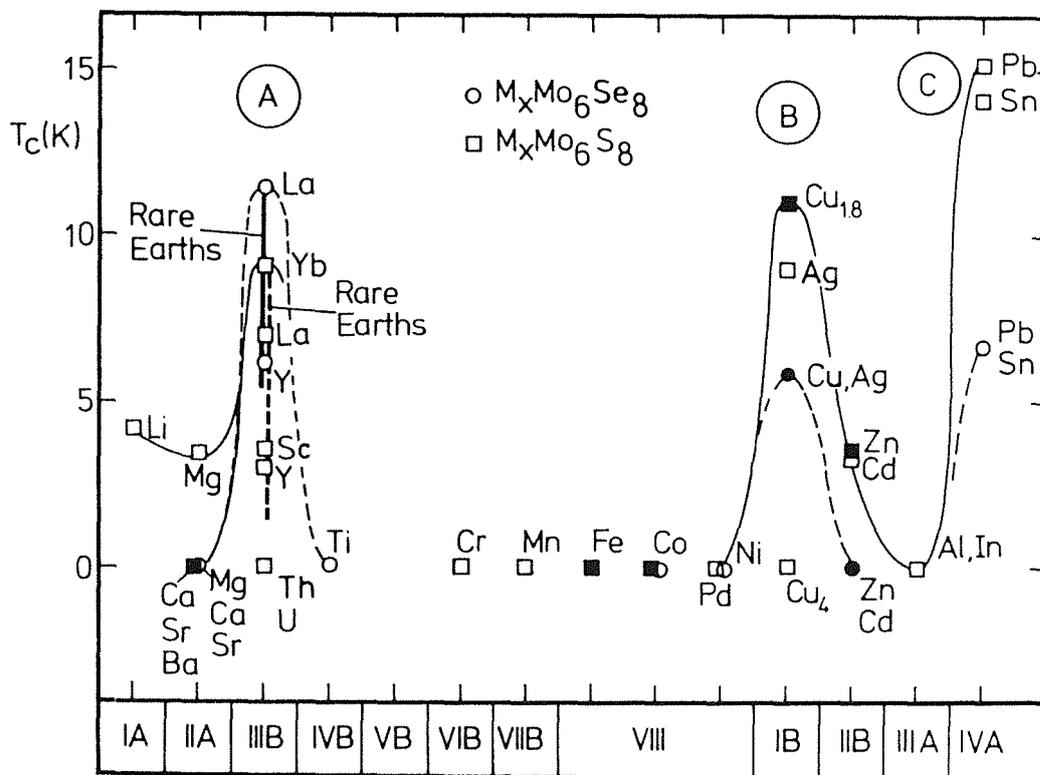


Abb. 1: Übergangstemperatur T_c von MMo_6S_8 und MMo_6Se_8 als Funktion der Kernladungszahl des M-Atoms (FB 82)

1. Kristallstruktur von MMo_6X_8

Die ternären Molybdänchalkogenide MMo_6X_8 besitzen eine clusterähnliche Kristallstruktur: sie besteht aus Mo_6 -Oktaedern, die in leicht verzerrten, aus X-Atomen gebildeten Kuben eingeschlossen sind (MD 73, GB 73). Das Metallatom M befindet sich auf der Verbindungsachse (hexagonale c-Achse) von zwei benachbarten Mo_6S_8 -Clustern, wie in den Abbildungen 2a und 2b veranschaulicht wird.

Abb. 2a: Projektion der $SnMo_6S_8$ -Kristallstruktur auf die hexagonale $(11\bar{2}0)$ Ebene (C 81)

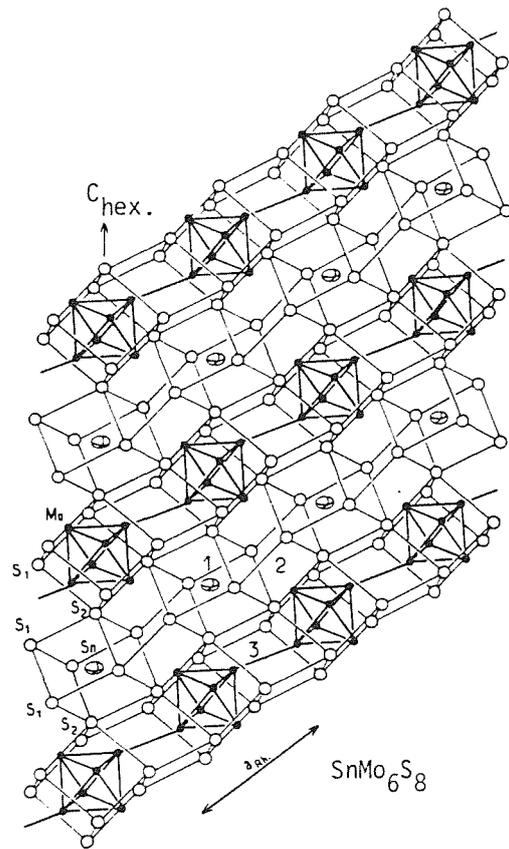
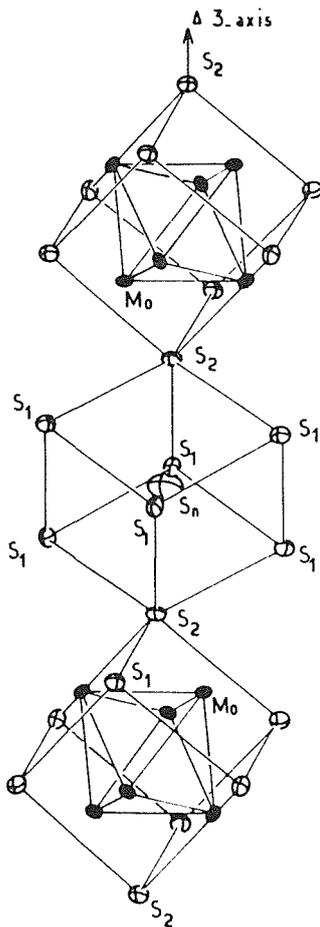


Abb. 2b: Anordnung der Mo_6X_8 -Einheiten und X_8 -Würfel entlang der c_{hex} -Achse (C 81)

Die Symmetrie einer Mo_6X_8 -Einheit ist hexagonal C_{3i} oder $\bar{3}$. Die Seiten des würfelförmigen Bausteins sind nicht parallel zu den Ebenen der rhomboedrischen Einheitszelle orientiert. Erst eine 27° -Drehung des Mo_6X_8 -Clusters um die ternäre Achse ergibt die wahre Struktur des MMo_6X_8 -Kristalls.

Die physikalischen Eigenschaften und insbesondere das hohe kritische Feld der Chevrelphasen sind nur ungenügend verstanden. Die supraleitenden Eigenschaften werden primär durch die Überlappung der elektronischen Wellenfunktionen der Mo-Atome und der damit verbundenen hohen Zustandsdichte in den Mo_6S_8 -Clustern bestimmt. Die M-Atome haben die Funktion, die Legierung zu stabilisieren. Außerdem beeinflusst die Natur des Metallatoms M (Pb, Sn...) die Kristallstrukturparameter und modifiziert auf diese Weise das Phononenspektrum und somit die supraleitenden Eigenschaften.

Von entscheidender Bedeutung ist die Überlappung der Mo-Elektronen von verschiedenen Mo_6S_8 -Einheiten. Ist sie zu klein, zerfällt die Verbindung - elektronisch gesehen - in isolierte Moleküle, und es tritt keine Supraleitung auf. Andererseits bewirkt eine geringe Überlappung, daß die Fermigeschwindigkeit klein ist und folglich ein hohes kritisches Feld erwartet wird (F 75).

2. Phasendiagramm der Systeme Pb-Mo-S und Sn-Mo-S

Über die erste systematische Untersuchung des Phasendiagramms und über das Auftreten eines Homogenitätsgebietes berichtete Hauck (H 77). Nach Ergebnissen von Krabbes et al. (KO 81) erstreckt sich bei etwa 1000°C das Homogenitätsgebiet der Phase $\text{Pb}_x\text{Mo}_6\text{S}_y$ innerhalb der Grenzen $0,9 \leq x \leq 1,1$ und $7,6 \leq y \leq 7,9$. Das Existenzgebiet der ternären Phase ist von vier Gebieten mit je drei kondensierten Phasen umgeben (s. Abb. 3). Insbesondere ist in diesem Phasendiagramm die stöchiometrische Zusammensetzung PbMo_6S_8 nicht enthalten.

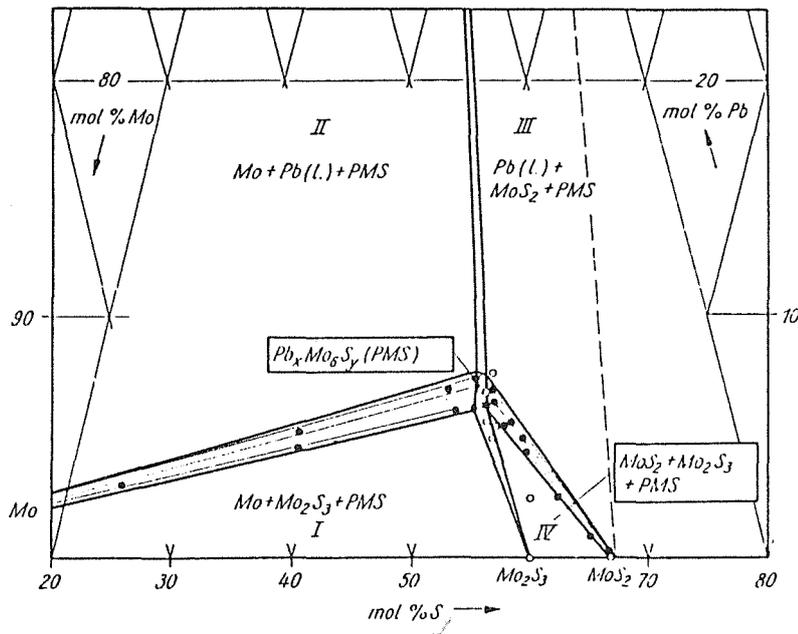


Abb. 3: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems Pb-Mo-S. Isothermer Schnitt, $T = 1250 \text{ K}$. PMS = $\text{Pb}_x\text{Mo}_6\text{S}_y$ (KO 81)

Aufgrund von Dichtemessungen an geschmolzenen Proben konnten Flükiger et al. (FB 82) die Existenz der stöchiometrischen Zusammensetzung PbMo_6S_8 nachweisen. Dieses Resultat wird durch Dichtemessungen von Goldacker et al. (GM 88) an hydrostatisch heißgepressten Proben (HIP-Verfahren) bestätigt.

Die Resultate von Flükiger et al. und Goldacker et al. widersprechen somit obigem Phasendiagramm, sind jedoch mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit konsistent.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß der substitutionelle Einbau von Verunreinigungen, wie z.B. Sauerstoff (s. Seite 7f.), der eine Abweichung von der Stöchiometrie verursacht, bei den damaligen Untersuchungen nicht berücksichtigt wurde.

Experimente an Sn-Mo-S zeigten, daß dieses System metallurgische Eigenschaften besitzt, die denen von Pb-Mo-S sehr ähnlich sind. Der Homogenitätsbereich der rhomboedrischen Phase in Sn-Mo-S wurde von Wagner et al. (WF 82) festgelegt, in dessen Phasendiagramm die stöchiometrische Zusammensetzung SnMo_6S_8 jedoch nicht enthalten ist. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den von Yvon (Y 79) durchgeführten Röntgenuntersuchungen an Einkristallen.

Die Tatsache, daß nach obigem Phasendiagramm die stöchiometrische Zusammensetzung in beiden Systemen Pb-Mo-S und Sn-Mo-S nicht stabil ist, weist auf den nicht berücksichtigten Einfluß von Verunreinigungen wie Sauerstoff und Kohlenstoff (vgl. S. 26f.), auf das Homogenitätsgebiet dieser Phasen hin.

3. Einfluß von Sauerstoff auf die supraleitenden Eigenschaften der Chevrelphasen

Hinks et al. (HJ 83, HJ 84) konnten durch systematische und kontrollierte Sauerstoffzugabe nachweisen, daß die Systeme PbMo_6S_8 und SnMo_6S_8 sehr empfindlich auf die Verunreinigung durch Sauerstoff reagieren und erhielten für beide Systeme ein einphasiges Material mit der Zusammensetzung $\text{MMo}_{6.05+x}\text{S}_8\text{O}_x$.

Die Sauerstoffaddition bewirkt sowohl in PbMo_6S_8 als auch in SnMo_6S_8 eine T_c -Degradation und eine Reduktion des Verhältnisses c/a der hexagonalen Gitterparameter, wobei a konstant bleibt.

Die von Hinks et al. (HJ 83) beobachtete Korrelation zwischen Sauerstoffkonzentration und T_c in PbMo_6S_8 bzw. SnMo_6S_8 ist in Abbildung 4 dargestellt.

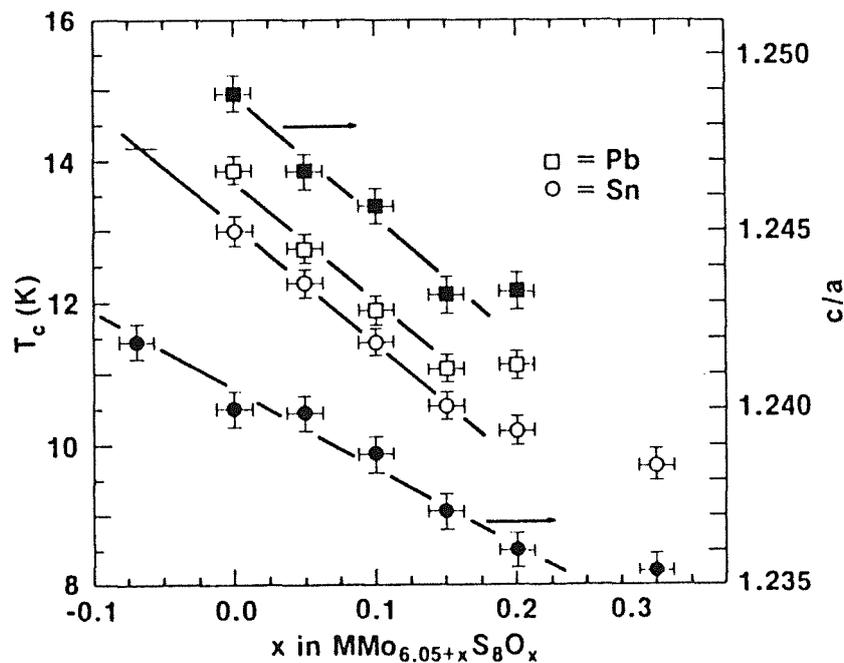


Abb. 4: T_c - und c/a -Variation im quaternären System $\text{MMo}_{6.05+x}\text{S}_8\text{O}_x$ als Funktion des Sauerstoffgehalts (HJ 83)

Der in der Abszisse abgebildete negative Sauerstoffgehalt drückt den während der Synthese unabsichtlich in die Chevrelphase eingebauten O_2 -Gehalt aus, der im Laufe der Reaktionsglühung in den Quarzampullen freigesetzt wurde. Daher weicht z.B. der von Hinks gemessene T_c -Wert von 13 K in "reinem" $SnMo_6S_8$ von den besten in der Literatur gefundenen Werten ($\approx 14,7$ K) ab (S 87).

Wie Foner et al. (FM 85) an Messungen von H_{c2} vs. T_c in $PbMo_6S_{8-x}O_x$ und $SnMo_6S_{8-x}O_x$ zeigten, werden die höchsten T_c - und H_{c2} (4,2 K)-Werte für Proben mit der niedrigsten Sauerstoffkonzentration x ermittelt.

Hinks und Jorgensen (HJ 83) fanden aus Neutronenbeugungsexperimenten, daß das Sauerstoffatom den Schwefel entlang der rhomboedrischen Achse substitutionell ersetzt und mit dem Metallion eine kovalente Bindung eingeht. Bei $SnMo_6S_8O_x$ verschiebt sich das Metallion um ca. $0,8 \text{ \AA}$ in Richtung des Sauerstoffatoms und verursacht auf diese Weise einen scheinbaren Defekt an seiner ursprünglichen Position in der Einheitszelle (s. Abb. 5). Aus dieser lokalen Verschiebung resultieren zwei inäquivalente Strukturmodifikationen, die von Guenzburger et al. (GM 85) im EXAFS-Spektrum des Sn-Atoms nachgewiesen werden konnten.

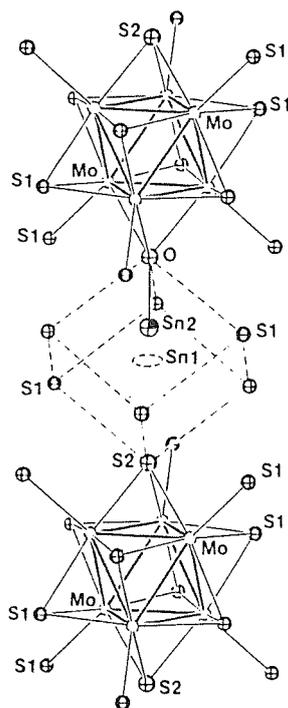


Abb. 5: Sauerstoffsubstitution im $SnMo_6S_8$ -Gitter. Das Ellipsoid Sn1 zeigt die Sn-Position in der ungestörten Einheitszelle (HJ 83)

Die Annäherung des Metallions an das Sauerstoffatom bewirkt eine Verkürzung der c-Achse, wohingegen a konstant bleibt. Der Sn1-Defekt ist verantwortlich für die T_c - bzw. c/a-Degradation in den Chevrelphasen.

4. Haftzentren für Flußschläuche

Bei den Chevrelphasen (Supraleiter 2. Art) dringen oberhalb des kritischen Magnetfeldes B_{c1} Flußlinien ein, die im Idealfall ein regelmäßiges, hexagonales, zweidimensionales Gitter von Flußschläuchen bilden. Mit wachsendem Außenfeld wird der Abstand der Flußschläuche kleiner. Beim Erreichen des oberen kritischen Feldes B_{c2} verschwindet die Supraleitung, da die Flußlinien soweit zusammengedrückt sind, daß ihre Kerne sich überlappen.

Legt man senkrecht zu den Flußschläuchen einen Transportstrom an, so wirkt dieser Strom auf die Flußschläuche mit einer Kraft, der Lorentz-Kraft F_L , senkrecht zum Strom und zum Magnetfeld. Die Flußschläuche würden in einem ideal homogenen Supraleiter durch diese Kraft in Bewegung gesetzt und unerwünschte dissipative Effekte auslösen. Um eine hohe Stromdichte zu erreichen, ist es somit erforderlich, diese Flußlinien zu verankern ("pinning"). Dies wird durch den Einbau von strukturellen Inhomogenitäten erzielt. Als solche Haftzentren können sämtliche Störungen des idealen Kristallgitters wie Punktdefektreihen, Versetzungen, Korngrenzen, Verunreinigungen und Ausscheidungen dienen.

4.1. Flußverankerung an normalleitenden Einschlüssen und Korngrenzen

Die Bildung eines Flußschlauches erfordert eine bestimmte Energie. Eine Abschätzung für diese Energie pro Längeneinheit erhält man über das thermodynamische kritische Feld H_c :

$$E = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \pi \xi^2$$

μ_0 : Permeabilitätskonstante

ξ : Kohärenzlänge

Ein Teil dieser Energie kann gespart werden, wenn der Flußschlauch durch ein bereits normalleitendes Gebiet läuft, wobei auch kleine Verbiegungen der Flußlinien möglich sind (s. Abb. 6). Diese Energieabsenkung bewirkt eine Haftung an dem Einschluß.

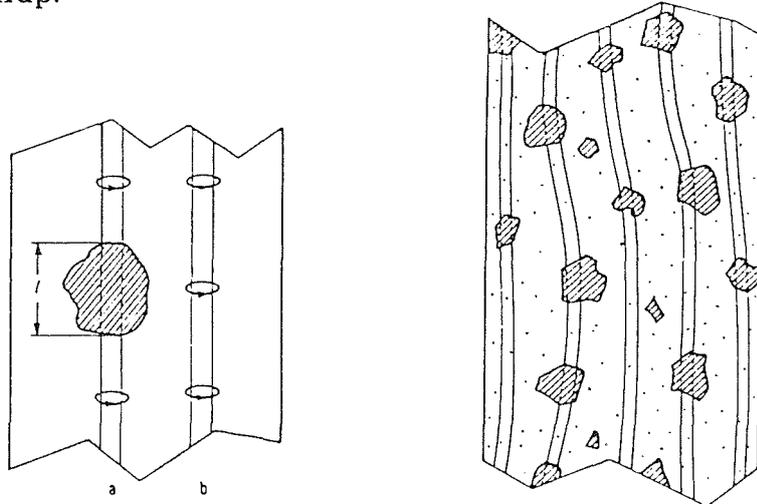


Abb. 6: Anordnung der Flußschläuche in einem Supraleiter 2. Art.
Die schraffierten Bereiche sind Haftzentren (B 77).

In den Chevrelphasen wird nach heutigem Wissen das Pinning vorwiegend durch deren Kornstruktur beeinflusst, da die Korngrenzen offenbar die einzigen Defekte sind, die in genügender Konzentration vorhanden sind (CB 85). Die Feinkörnigkeit des Materials bestimmt daher die Pinningeigenschaften und die kritische Stromdichte im Leiter. So ergeben Untersuchungen an PbMo_6S_8 einen linearen Zusammenhang zwischen der reziproken Korngröße $1/D$ und der maximalen Volumenhaftkraft $F_{P_{\max}}$ (CB 85, KM 85).

4.2. Flußverankerungsmechanismen

a. Anisotropie des kritischen Feldes

Nach dem Modell von Campbell und Evetts (CE 72) resultiert eine Differenz der Kondensationsenergie zwischen benachbarten Körnern, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Orientierung zum Feld die Kohärenzlängen ξ bzw. $\xi + \Delta\xi$ besitzen.

Somit gilt:

$$\Delta U_o \approx \frac{1}{2} \mu_o H_c^2 \pi \left[(\xi + \Delta\xi)^2 - \xi^2 \right] \quad (1)$$

Für die maximale Verankerungskraft pro Längeneinheit in Richtung des Feldes erhält man:

$$\frac{f}{L} \approx - \frac{\Delta U_o}{\xi} \approx - \mu_o H_c^2 \pi \xi \left[\frac{\Delta\xi}{\xi} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta\xi}{\xi} \right)^2 \right] \quad (2)$$

Aus

$$H_{c2} = \frac{\Phi_o}{2 \pi \xi^2} \quad \text{folgt} \quad \frac{\Delta\xi}{\xi} = - \frac{\Delta H_{c2}}{2 H_{c2}} \quad (3)$$

Setzt man (3) in (2) ein, so ergibt sich:

$$\frac{f}{L} \approx - \frac{1}{2} H_c^2 \left(\frac{\pi \mu_o \Phi_o}{2 H_{c2}} \right)^{1/2} \left[- \frac{\Delta H_{c2}}{H_{c2}} + \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta H_{c2}}{H_{c2}} \right)^2 \right] \quad (4)$$

Φ_o : Flußquantum

L : Effektive Länge der Pinningflächen
parallel zum Flußschlauch

Wenn das System der Pinningflächen "verdünnt" und die Flußliniengitterverzerrung groß ist, so folgt für die Pinningkraftdichte:

$$F_P = N_v f_{\max} = N_v \left(\frac{f}{L} \right) \left(\frac{A}{a_o} \right) = 0,93 N_v A \left(\frac{B}{\Phi_o} \right)^{1/2} \frac{f}{L} \quad (5)$$

wobei N_v die Dichte der Verankerungszentren, A das Flächengebiet senkrecht zur Lorentzkraft und

$$a_o = \left(\frac{2 \Phi_o}{\sqrt{3} B} \right)^{1/2} \quad (6)$$

der Abstand des hexagonalen Flußliniengitters ist.

Um $N_v A$ abzuschätzen, geht man von zwei Annahmen aus (RF 84):

- (a) Die Körner, deren durchschnittliche Korngröße als D bezeichnet wird, sind regelmäßig verteilt, so daß $N_v \sim D^{-3}$.
- (b) Die effektive Pinningfläche ist der Kornquerschnitt, so daß $A \sim D^2$.

Da Messungen in $PbMo_6S_8$ -Einkristallen eine 20%ige Anisotropie des kritischen Feldes ergaben (DF 78), kann mit Hilfe dieses Modells die maximale Volumepinningkraft in $PbMo_6S_8$ -Proben abgeschätzt werden.

b. Flußschermechanismus

Aus der Literatur ist bekannt, daß eine Flußverankerung an den Korngrenzen eines supraleitenden Materials nicht existiert, wenn der Fluß entlang der Körnerscheren kann (K 73). Davon ausgehend leitete Dew-Hughes (DH 87) ein Flußschermodell für Nb_3Sn ab. Er entwickelte dafür einen Ausdruck, der, auf die Chevrelphasen bezogen, annähernd mit den experimentellen Werten übereinstimmt. Dew-Hughes nimmt an, daß die Dichte der Pinningzentren klein ist, d.h. $D \gg a_0$, wobei D dem Abstand der Pinningflächen und a_0 dem Flußliniengitterparameter entspricht.

Das dreidimensionale Netzwerk der Korngrenzen stellt Barrieren dar, welche letztendlich (bei $F_L > F_p$) von den sich bewegenden Magnetflußlinien, unabhängig von der Scherstärke des Flußliniengitters, gekreuzt werden müssen. Wenn ein Flußschlauch die Oberfläche zwischen der Korngrenzenregion und dem Korn selbst kreuzt, muß er, um sich frei bewegen zu können, eine Flußlinienwechselwirkung überwinden.

Falls sich jedoch der Magnetfluß innerhalb der Korngrenzen bewegt, wird diese Oberfläche nie gekreuzt. Das wird erreicht, wenn der Magnetfluß entlang der Korngrenzenverbindungen fließt, die eine kontinuierliche Richtungskomponente parallel zur Lorentzkraft aufweisen. Damit dieser Effekt eintritt, muß der Magnetfluß, welcher an den Korngrenzen haftet, unter Berücksichtigung des Flußgitters innerhalb der Körnerscheren.

Die Scherbedingung für eine Reihe von Flußschläuchen in einem perfekten Flußliniengitter wird durch folgende Beziehung gegeben (DH):

$$F_{Lc} = J_c B = \frac{a_0 B G}{\pi \Phi_0} = 56,4 \cdot 10^{10} \frac{B_{c2}^{5/2}}{\kappa} \left(\frac{B}{B_{c2}} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^2 \quad (7)$$

wobei F_{Lc} die kritische Lorentzkraft, G das Schermodul des Flußliniengitters und κ der Ginsburg-Landau-Parameter ist.

Das Flußscheren kann durch einen Versetzungsmechanismus erklärt werden, dessen Ausgangspunkt das von Frank und Read entworfene Modell einer Versetzungsquelle bildet. Bei einer sogenannten Frank-Read-Quelle geht man von dem Stück einer Versetzungslinie aus, das mit seinen beiden Enden im Abstand \wedge voneinander im Kristall verankert ist.

Um eine geradlinige Versetzung zwischen zwei Festpunkten auszudehnen, muß eine äußere Spannung wirken, für die der Ausdruck

$$\tau_c = \frac{G \vec{b}}{2 \pi \wedge} \ln \left(\frac{\wedge}{|b|} \right) \quad (8)$$

berechnet wurde. Hierbei ist \vec{b} der Burgers-Vektor ($|\vec{b}| = a_0$) der Versetzungslinie und G das Schermodul des Flußliniengitters, das für hohe Felder den von Labusch (L 69) berechneten Wert

$$G = 7,4 \cdot 10^4 \left(\frac{B_{c2}}{\kappa} \right)^2 \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^2 \quad (9)$$

annimmt.

Die maximale Länge der Frank-Read-Quelle wird durch die Korngröße D festgelegt. Die kritische Lorentzkraft ist nun die Kraft, die ausreicht, um diese Flußgitterversetzungsquelle zu aktivieren:

$$F_{Lc} = \frac{G a_0}{2 \pi D} \ln \left(\frac{D}{a_0} \right) = \frac{1,18 \cdot 10^4}{D \kappa^2} \ln \left(\frac{D}{a_0} \right) \left(\frac{B_{c2} - B}{B} \right)^2 \quad (10)$$

Für den Feldbereich zwischen 20 und 25 T variiert a_0 zwischen 35 und 10 nm. Die in dieser Arbeit untersuchten Chevrelphasenproben wiesen durchschnittliche Korngrößen D von $0,2 \mu\text{m} \leq D \leq 0,65 \mu\text{m}$ auf. Um schließlich die maximale Pinningkraft ($F_p = F_{Lc}$) zu bestimmen, wurden für die von Karasik et al. (KK 84) gemessenen Werte von $\kappa = 130$ für PbMo_6S_8 und $\kappa = 100$ für SnMo_6S_8 verwendet.

III. EXPERIMENTELLE MESSMETHODEN

1. Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die auf den Seiten 27, 62 f. vorgestellten Elementverteilungen in den Chevrelphasen wurden mit einem Feinstrahl-Auger-Elektronen-Spektrometer (PHI 600, Physical Electronic Industries) aufgenommen. Dabei wurde das hohe räumliche Auflösungsvermögen dieser Anlage ausgenutzt (Lateralauflösung minimal 3nm, im vorliegenden Fall 8-20 nm).

Zur Entfernung von Adsorptionsschichten wurden die Proben vor und während der AES-Analyse mittels Ionenstrahlätzen (6 keV Ar⁺-Ionen) gereinigt. Durch sukzessives Absputtern der Oberfläche mit Ar⁺-Ionen während der Analyse wurden Profile bis zu einer Tiefe von einigen 100 nm quantitativ erstellt (inhärente Tiefenauflösung 2 nm). Zur Frage der Diffusion der Chevrelphasenelemente (Pb, Mo, S) in die Diffusionsbarriere (Ta, Nb) wurden neben den Tiefenprofilmessungen AES-Analysen der Elementverteilung quer über die Grenze Barriere-Chevrelphase durchgeführt.

Eine übersichtliche Darstellung der Anwendung von AES zur Elementanalyse wurde von Jitschin (J 89) beschrieben.

2. Probenmikrographie

Zur Gefügeuntersuchung der hergestellten Sinterproben und zur Durchmesserbestimmung des supraleitenden Kernes der Drähte wurden mikrographische Untersuchungen durchgeführt. Die in Gießharz eingebetteten Proben wurden mechanisch geschliffen und poliert. In den Schliffbildern wurden durch Mikroätzung die Korngrenzen sichtbar gemacht und mit optischer Mikroskopie, in Ergänzung zu rasterelektronischen und Auger-Elektronen-Spektroskopischen Korngrenzenanalysen, Gefügeanalysen durchgeführt.

3. Teilchengrößenbestimmung

Die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung in den verwendeten Pulvern wurde im Institut für Material- und Festkörperforschung I (KfK) mit einem Ana-

lysengerät, das nach dem Prinzip der Fraunhoferschen Beugung arbeitet, durchgeführt. Dazu werden die Pulver in Wasser aufgeschlämmt und durch eine von Laserlicht durchstrahlte Küvette gepumpt. Die Pulverteilchen verursachen ein Beugungsbild, welches in eine Volumenverteilung der einzelnen Partikel umgerechnet wird. Dieses Meßprinzip gilt exakt nur für kugelförmige Pulver. Körner, die von der Kugelform abweichen, führen zu einer Verbreiterung der Verteilung (s. Abb. 7).

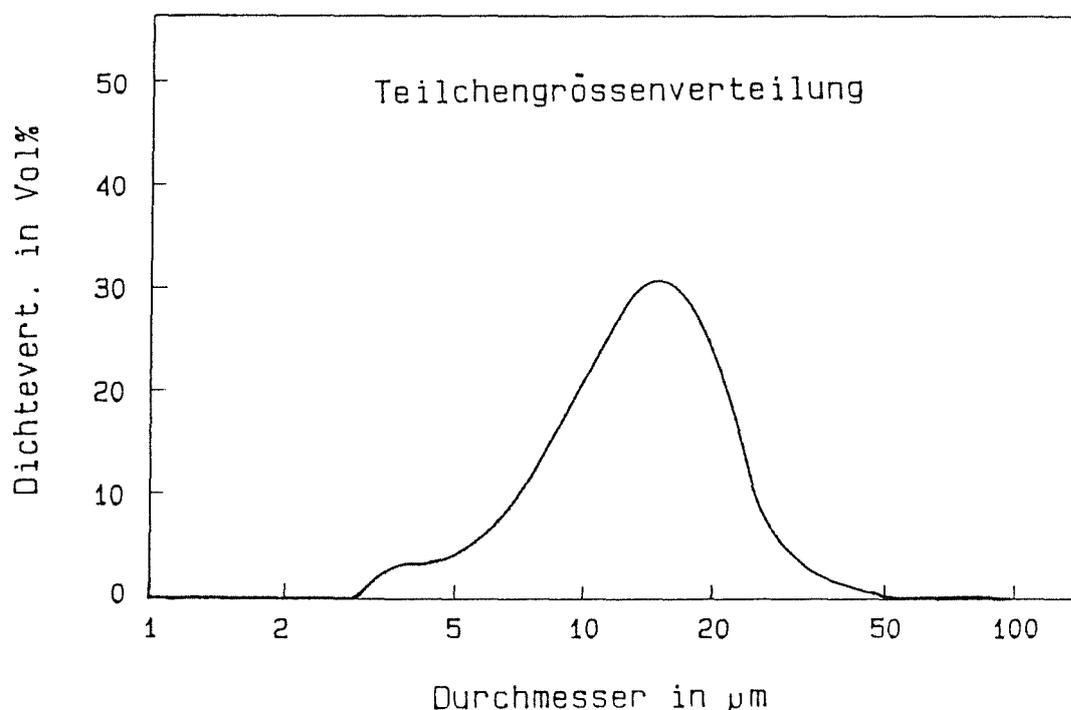


Abb. 7: Größenverteilung der Körner am Beispiel des Zinnpulvers

4. Messung der kritischen Temperatur

Die kritische Temperatur T_c wurde induktiv bestimmt. Hierzu wurden die Proben in konzentrisch gewickelte Erreger- und Sensorspulen, die in einer Vertiefung eines Cu-Probenhalters lagen, montiert. Der T_c -Übergang wurde, PC-gesteuert, automatisch während des Aufwärmens des Probenhalters über einem He-Bad phasenempfindlich detektiert. Als kritische Temperatur T_c wurden 50% des Übergangs (s. Abb. 8) und als Maß für die Übergangsbreite die Werte T_c (10%) und T_c (90%) definiert. Die jeweilige Proben temperatur wurde durch eine geeichte Siliziumdiode bestimmt (M 89).

INDUKTIVE TC-MESSUNG: PMS - Draht, Nb - Barriere 8 Jun 1998

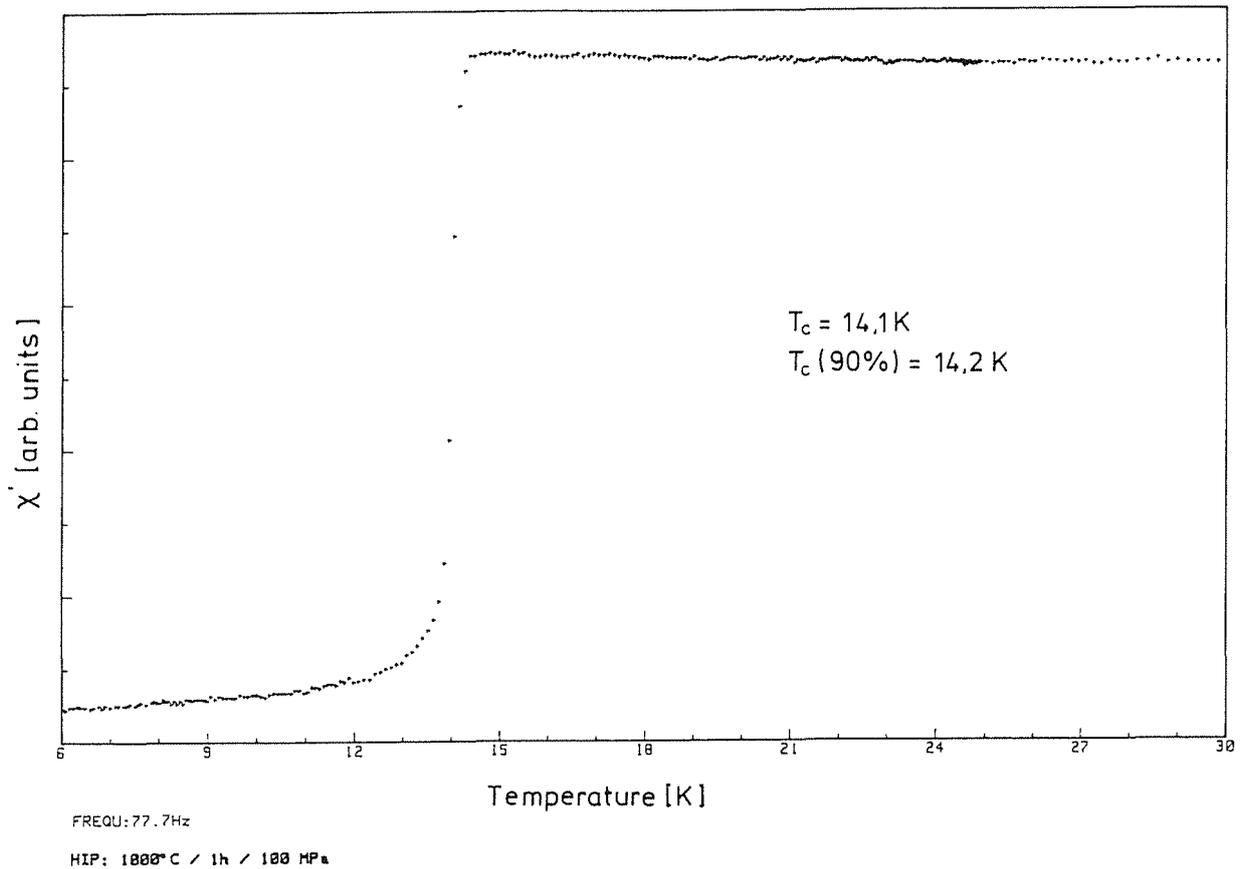


Abb. 8: Übergangskurve zur Supraleitung eines aus unreaktierten Pulvern hergestellten $\text{Pb}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ Drahtes (Reaktionsparameter: $1000^\circ\text{C}/1 \text{ h}$)

5. Messung des kritischen Stromes

5.1. Messung des kritischen Stromes in Abhängigkeit vom Magnetfeld

Die Messungen des kritischen Stromes I_c der Drähte in Abhängigkeit vom Magnetfeld B wurden bei 4,2 K bzw. 1,8 K (abgepumptes He-Bad) bis zu Feldern von 22 T im Hochfeldmagnetlabor des Max-Planck-Instituts in Grenoble in einem normalleitenden Polyhelix-Bitter-Magneten durchgeführt. Die J_c -Messungen wurden nach der Vier-Punkt-Methode ausgeführt, wobei das Magnetfeld stets senkrecht zum Strom orientiert war. Als Kriterium für den kritischen Strom wurde ein Spannungsabfall von $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ gewählt. Die Leiterlänge betrug 24 mm bzw. 0,6 m bei längeren Drahtproben in Spulenform.

5.2. Messung des kritischen Stromes unter axialer Zugspannung

Die Stromtragfähigkeit unter externer, axialer Spannung σ_a wurde an 120 mm langen Leiterstücken, eingelötet in die Backen einer 1 kN-Zugvorrichtung, im 13,5 T-Feld eines laboreigenen supraleitenden Spalt-Magneten gemessen. Die Zugkraft wurde über eine Kraftmeßdose, die Leiterdehnung mittels eines kapazitiven Wegaufnehmers nahe der Probe gemessen und der Übergang zur Normalleitung bei einem Spannungsabfall von $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ definiert. In Abbildung 9 ist ein vollständiger Satz von J_c -Messungen eines mit 73% Stahl verstärkten PbMo_6S_8 -Drahtes für verschiedene axiale Dehnungen ε bei 13,5 T dargestellt.

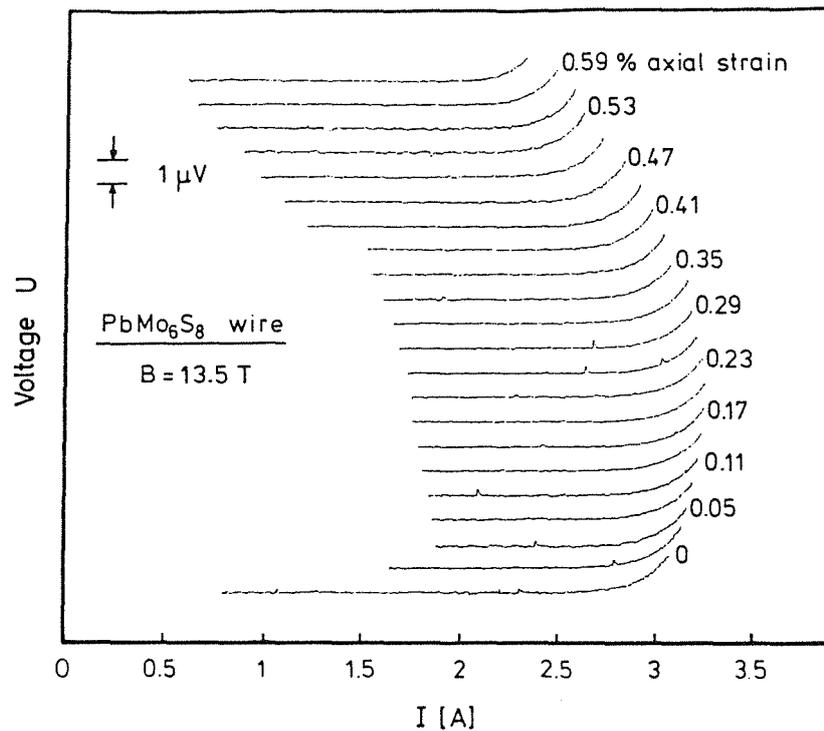


Abb. 9: Kritischer Strom einer PbMo_6S_8 -Probe unter axialer Zugspannung in einem Magnetfeld von 13,5 T

5.3. Messung des kritischen Stromes unter transversaler Druckspannung

Die Messung des Einflusses kompressiver Spannung auf Chevrelphasendrähte wurde mittels einer mechanischen Druckvorrichtung im Feld eines 24 T-Magneten (Hochfeldlabor des MPI, Grenoble) durchgeführt. Die Länge der Leiterstücke betrug 24 mm die Zone der Druckanwendung 4 mm. Der Übergang zur

Normalleitung wurde durch das Kriterium $2 \mu\text{V}/\text{cm}$ wegen des Rauschens im Magnetsystem definiert. Der auf die Probe angewandte Druck betrug bis zu 264 MPa. Eine transversale Druckanwendung dieser Größe verursacht eine plastische Verformung der Edelstahlhülle. Abbildung 10 zeigt die Änderung des Durchmessers des PMS-2-Drahtes als Funktion des Winkels α vor und nach einer Druckanwendung von ca. 260 MPa.

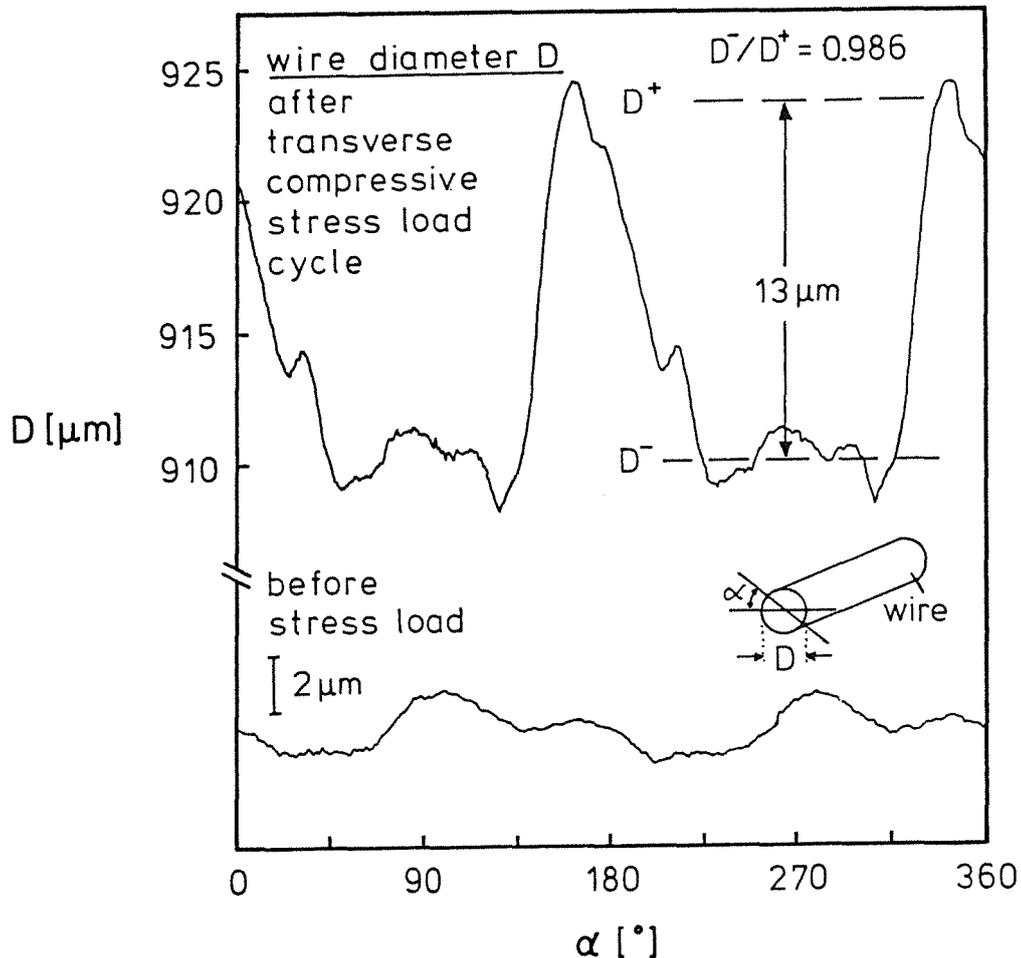


Abb. 10: Verformung des Leiterquerschnitts nach einer radialen Druckanwendung von 260 MPa

Diese Durchmesservariation wurde bei 300 K mittels eines Lasermikrometers (Zygo, type 1200B) bestimmt. Die Differenz zwischen D^- und D^+ lag bei $13 (\pm 1) \mu\text{m}$, wobei D^- und D^+ die Durchmesser parallel bzw. senkrecht zur Druckrichtung sind.

6. Röntgenbeugungsuntersuchung

Die Kristallstrukturanalysen der Sinterproben wurden an einem Bragg-Brentano-Röntgendiffraktometer der Fa. Seifert im $2\theta/\theta$ "step-scan"-Betrieb durchgeführt. Als Präparate wurden sowohl pulverisierte Chevrelphasenproben als auch Scheiben des HIP-Materials verwendet. Das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 11 zeigt das charakteristische Spektrum einer pulverisierten PbMo_6S_8 -Probe.

Für Debye-Scherrer-Aufnahmen von Drahtproben wurde das Filament vor dem Röntgen freigelegt, indem die Matrix (Nb, Cu, Stahl) sorgfältig abgeschliffen und anschließend gebrochen wurde. Nachdem die Reflexlagen optisch ausgemessen und an den Reflexen der Hüllenmaterialien geeicht worden waren, wurden die Kristallstrukturparameter mittels einer "least square"-Verfeinerung berechnet.

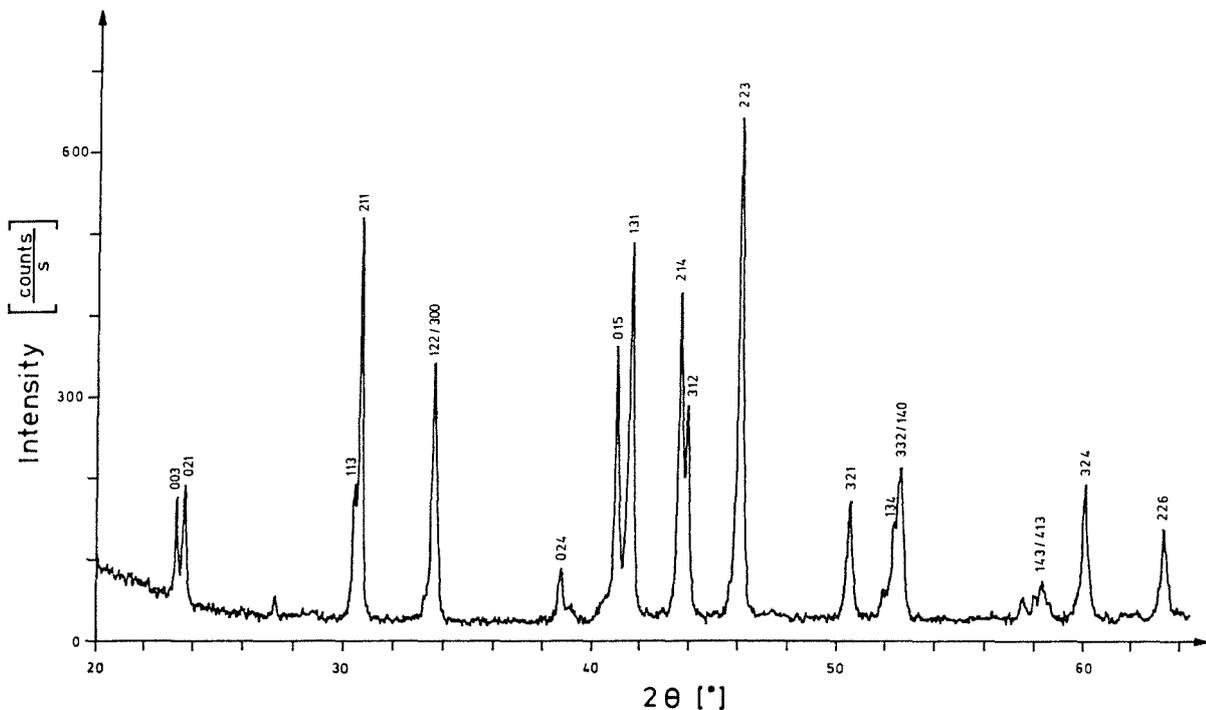


Abb. 11: Beugungsaufnahme der Probe PMS-P (s. Tab. 5, S. 53), gemessen mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung. Die Indizierung erfolgte im hexagonalen System.

Abbildung 12 zeigt einen für die Röntgenstrukturanalyse präparierten Draht und das dazugehörige Beugungsmuster (Debye-Scherrer-Aufnahme).

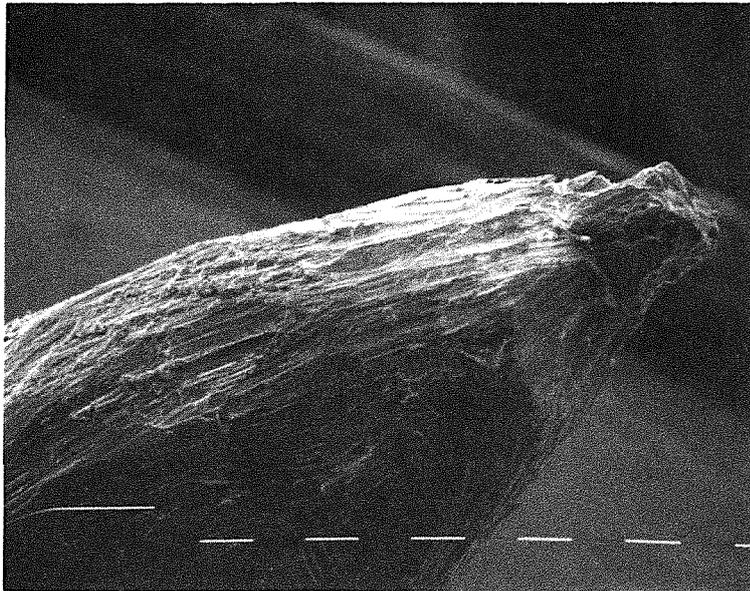


Abb. 12a: $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,6}\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Draht ($1000^\circ\text{C}/0,5\text{ h}$), dessen supraleitender Kern (Konusspitze) für eine Debye-Scherrer-Aufnahme freigelegt wurde

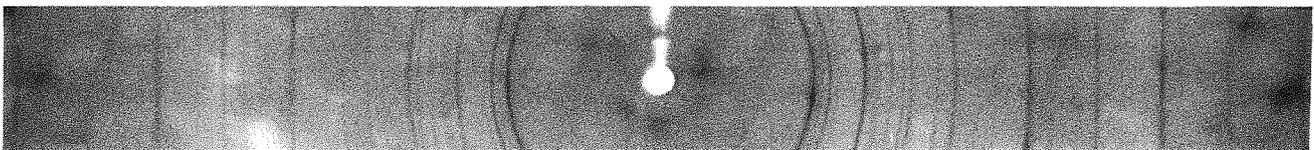


Abb. 12b: Debye-Scherrer-Aufnahme des Leiters aus Abbildung 12a. In der Beugungsaufnahme sind ebenfalls Reflexe der Ta-Barriere zu erkennen

IV. PROBENPRÄPARATION

1. Charakterisierung der Ausgangspulvermischungen

Zur Herstellung der Chevrelphasensupraleiter PbMo_6S_8 , SnMo_6S_8 und $\text{Pb}_{1,2-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ wurden vier Pulvermischungen ($\text{Pb} + \text{Mo} + \text{MoS}_2$, $\text{Sn} + \text{Mo} + \text{MoS}_2$, $\text{Mo} + \text{PbS} + \text{MoS}_2$ und $\text{Pb} + \text{Sn} + \text{Mo} + \text{MoS}_2$) verwendet. Die Zusammensetzung der einzelnen Probenserien sind in den Tabellen 5, 8 und 13 (S. 53, 59 und 87) aufgelistet.

Die vom Hersteller gelieferten Pulver wurden bzgl. ihrer Reinheit chemisch analysiert (Mikroanalytisches Institut Pascher, Remagen) und die Größenverteilung der Körner mit einem Pulvermeßgerät bestimmt.

Die synthetisierten Proben lassen sich gemäß dem Entwicklungsfortschritt der Präparation in drei Generationen unterteilen.

- Ternäre Proben: 1. Generation

Es gibt in der Literatur eindeutige Hinweise darauf, daß Schwefel von Sauerstoff mit Auswirkungen auf die supraleitenden Eigenschaften substitutionell ersetzt wird (HJ 83). Dieser Effekt wurde durch AES-Messungen von Sauerstoff- und Schwefelgradienten bestätigt. Zusätzlich geben die AES-Untersuchungen Hinweise auf die Ansammlung von Sauerstoff an den Korngrenzen der Sinterproben (s. S. 62f.). Es ist zu erwähnen, daß aus technischen Gründen bei der Probenherstellung der 1. Generation nicht sauerstofffrei gearbeitet werden konnte.

In Tabelle 1 sind die charakteristischen Merkmale (mittlere Korngröße, Reinheit, Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffgehalt) der Ausgangspulver dargestellt.

Tabelle 1: Verzeichnis der verwendeten Pulver bei der 1. Probengeneration

	Mittl. Korngröße (µm)	Reinheit (%)	0 (Gew. %)	C (Gew. %)	Hersteller
Pb	41	99,5	1,74	0,008	Ventron
Mo	22	99,7	0,65	0,0072	Fluka
Sn	<60	99,5	0,16	0,0051	Ventron
MoS ₂ (1)	11	>97,0	0,28	0,64	Fluka
PbS	<74	99,9	-	-	Ventron

- Ternäre Proben: 2. Generation

Um das Problem der Sauerstoffverunreinigung auszuschalten, wurde die vollständige Präparation der 2. Probengeneration unter Ar-Schutzgas in Handschuhboxen (≤ 1 ppm O₂, ≤ 1 ppm H₂O) verlegt. Die Oxidschichten, welche sich auf der Oberfläche der feinen Ausgangspulver - insbesondere von Mo und Pb - befinden, wurden durch Wasserstoffglühung reduziert. Die Reduktion des Mo-Pulvers erfolgte bei 900°C/16 h und die des Pb-Pulvers bei 200°C/48 h. Anschließend wurden die desoxidierten Pulver mittels einer eigens entwickelten Technik in die Handschuhboxen eingeschleust. Die erfolgreiche Reduktion des Sauerstoffgehalts wurde durch eine chemische Analyse nachgewiesen (s. Tab. 2).

Tabelle 2: Verwendete Ausgangspulver bei der 2. Probengeneration. Sn, MoS₂(1) und PbS sind Tabelle 1 zu entnehmen.

	Mittl. Korngröße (µm)	Reinheit (%)	Konzentration (Gew. %)			Hersteller
			C	O _v ¹⁾	O _n ²⁾	
Pb	41	99,5	0,003	1,74	1,18	Ventron
Mo	22	99,7	<0,005	0,65	0,1	Fluka
MoS ₂ (2)	1	99	1,4	0,54	-	Cerac

1) O_v: vor der Desoxidation

2) O_n: nach der Desoxidation

- Ternäre und quaternäre Proben: 3. Generation

Ein die Probenqualität in gravierender Weise limitierender Faktor, die Kohlenstoffverunreinigung, wurde über den Mo₂C-Nachweis festgestellt (s. S. 26f.). Daraufhin wurden umfangreiche chemische und röntgenographische Untersuchungen zur Lösung des Kohlenstoffproblems unternommen und die Erkenntnisse hieraus bei der Präparation der 3. Probengeneration berücksichtigt. Für den Haupteintrag an Kohlenstoffverbindungen ist das MoS₂-Pulver herstellungsbedingt verantwortlich. Der Kohlenstoffgehalt des MoS₂ konnte durch eine Glühung (300°C/30 min./Luft) auf 0,09 Gew.% vermindert werden (s. Tabelle 3). Diese Wärmebehandlung hat allerdings den Nachteil, daß eine geringfügige Zersetzung des MoS₂ stattfindet. Die durch die Oxidation entstandenen Molybdänpartikel oxidieren und führen somit Sauerstoff in das Pulvergemisch ein. Die Wahl eines MoS₂-Pulvers mit einem niedrigen Anteil an organischen Verunreinigungen (<0,3 Gew.%) stellte einen Kompromiß zwischen kohlenstoff- und sauerstofffreien Ausgangspulvern dar.

Tabelle 3: Zusammenstellung der verwendeten Pulver bei der 3. Probengeneration

	Mittl. Korngröße (µm)	Reinheit (%)	Konzentration (Gew. %)				Hersteller
			C _v	C _n	O _v	O _n	
Pb	41	99,5	0,003	-	1,74	1,18	Ventron
Mo	3	99,9	<0,01	-	0,2	0,069	Cerac
MoS ₂ (3)	<40	99,5	0,31	0,09	0,22	-	Riedel de Haën

C_v: vor der Dekarbonisation
 C_n: nach der Dekarbonisation
 O_v: vor der Desoxidation
 O_n: nach der Desoxidation

In dieser 3. Probengeneration wurde neben den verschiedenen Pulverreinigungsmethoden und Präparationstechniken außer den ternären Systemen Pb_{1,2}Mo₆S₈ und Sn_{1,2}Mo₆S₈ auch das quaternäre System Pb_{1,2-x}Sn_xMo₆S₈ untersucht.

Die aus den einzelnen Komponenten hergestellten Pulvergemenge wurden in einer Mischanlage ca. 20 Stunden gemischt und anschließend chemisch analysiert.

2. Synthese der Phase

2.1 Heiß-Isostatisches Pressen

Alle bisher bekannten Verfahren zur Herstellung der Chevrelphasen sind nur im Labormaßstab, d.h. für Pulvermengen in der Größenordnung von 50 g, durchführbar. Bei diesen herkömmlichen Methoden werden die Chevrelphasen in evakuierten Quarzampullen in einem Reaktionszyklus von einigen Tagen gesintert.

Im Institut für Technische Physik (KfK) wurde ein neues Verfahren (FG 86) zur Herstellung von nahezu einphasigen Chevrelphasenblöcken in kg-Mengen entwickelt. Die Ausgangspulvermischungen wurden in einem vakuumdichten, mit einem Pumpstutzen versehenen Edelstahlbehälter (s. Abb. 13) mit 20 MPa vorgepreßt und eingeschweißt. Dies erfolgte bei den Proben der 2. und 3. Generation zur Vermeidung des Sauerstoffeintrags in Ar-Atmosphäre. Der Stahlzylinder wurde 24 h bei 150°C ausgeheizt, um adsorbierte Gase und Feuchtigkeit zu entfernen. Anschließend wurde auch der Pumpstutzen des evakuierten Behälters mittels Elektronenstrahlschmelzens zugeschweißt.

Der Behälter mit dem Pulvergemisch wurde mit einem während des gesamten Vorgangs konstant gehaltenen Druck von 100 MPa und bei einer Temperatur von 1000°C heiß gepreßt, wobei die Ausgangsmaterialien weitgehend zur Chevrelphase reagierten. Die Reaktionszeit betrug, abhängig von der jeweiligen Versuchsreihe, 1-30 h. Zur Vermeidung durch Temperaturgradienten verursachter Risse und Brüche in den Proben wurde eine Abkühlrate von 100°-200°C/h eingestellt.

Abbildung 13 zeigt den Temperaturverlauf einer HIP-Reaktion unter einem permanenten Druck von 100 MPa.

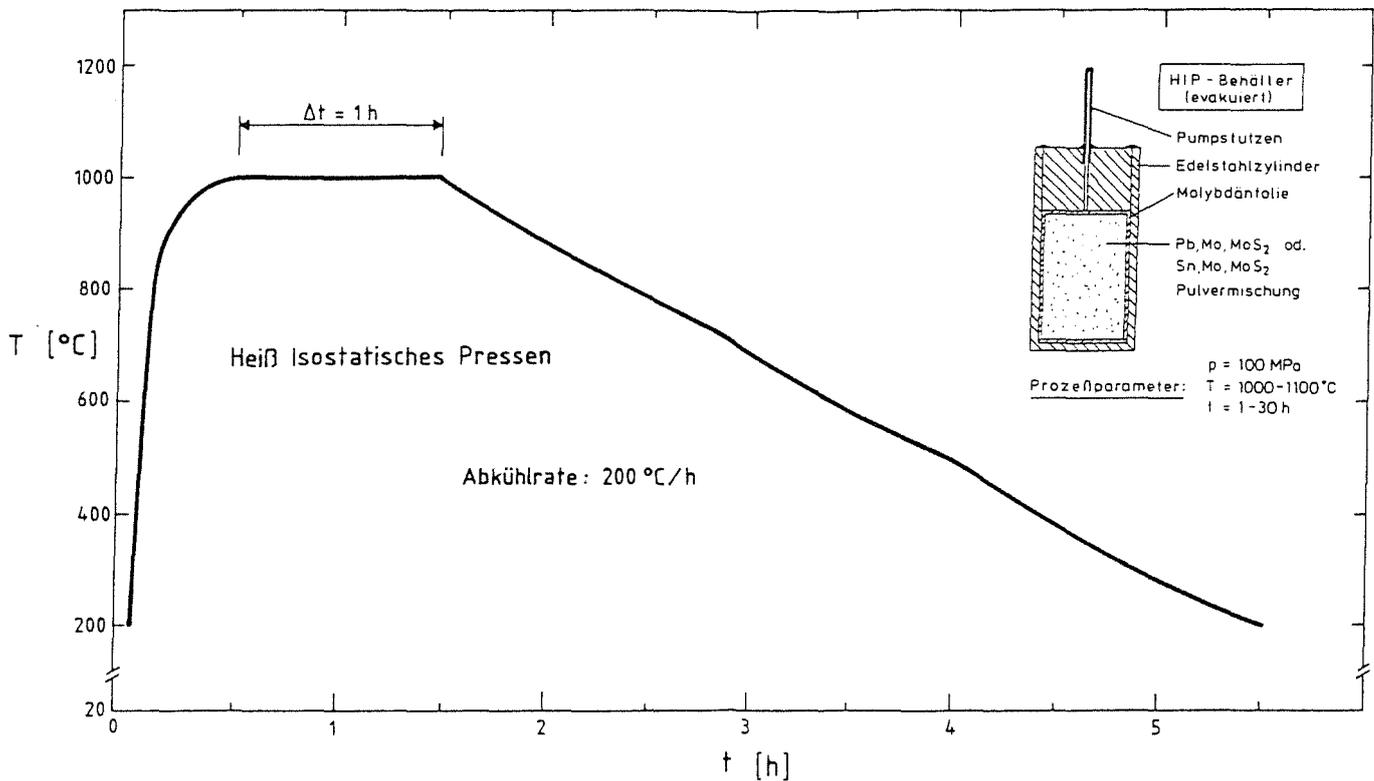


Abb. 13: Temperatur-Zeit-Diagramm während eines HIP-Verlaufs (rechts oben: Edelstahlbehälter zur Herstellung der Chevrelphase)

Abschließend wurde die Stahlhülle mechanisch entfernt, um die aus Chevrelphase bestehenden Sinterblöcke zu erhalten. Im Gegensatz zur Quarzrohrtechnik, bei der das Endprodukt in Pulverform vorliegt, beträgt die Dichte des mittels HIP erhaltenen Materials nahezu 100% (FG 86), was einen positiven Effekt auf die Querschnittstreue bei der Verformung der später hergestellten Drähte zur Folge hat.

Bei der HIP-Methode entfällt insbesondere die während der Synthese in Quarzampullen auftretende Sauerstoffaufnahme, die durch die partielle Zersetzung des Quarzes verursacht wird. Eine Prinzipskizze der Probenherstellung zeigt Abbildung 14.

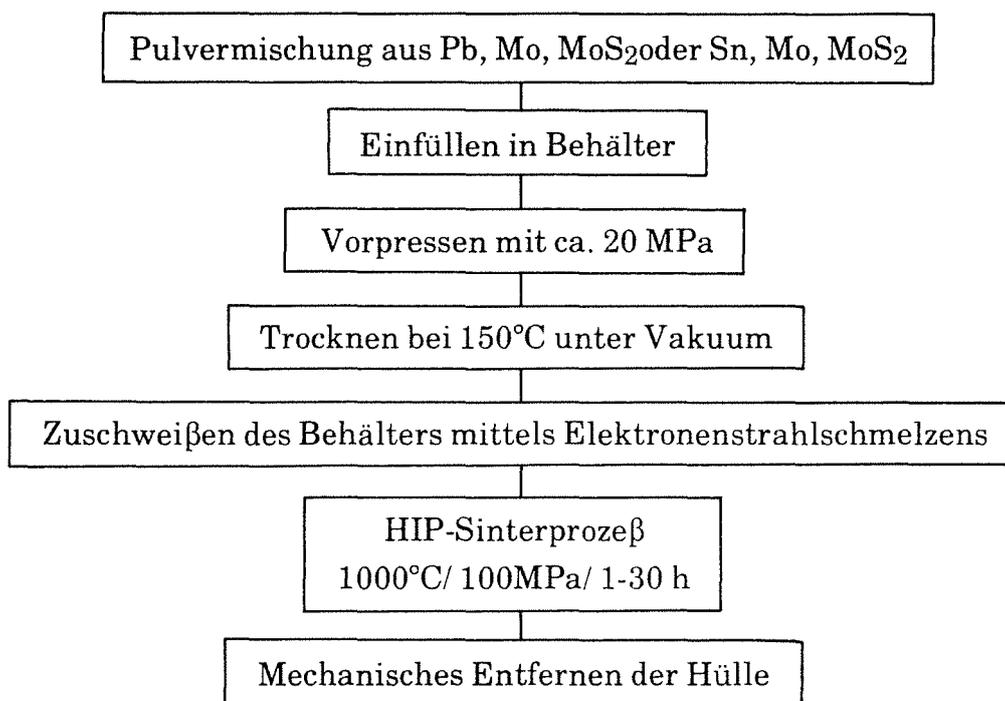


Abb. 14: Schematische Darstellung der Chevrelphasenherstellung

2.2. Einfluß von Kohlenstoff auf die Chevrelphasenbildung

Wie bereits erwähnt, wird die Chevrelphasenbildung durch Kohlenstoff stark beeinflusst.

Zahlreiche chemische Untersuchungen an Pb, Mo, MoS₂, PbMo₆S₈ und SnMo₆S₈ haben eindeutig bewiesen, daß das mit organischen Verunreinigungen behaftete MoS₂-Pulver den Hauptkohlenstofflieferanten darstellt. Es ist hier zu erwähnen, daß die von der Industrie gelieferten Pulver nur röntgenographisch bezüglich ihrer Verunreinigungen geprüft werden. Organische Stoffe, die durch den Herstellungsprozeß in diese Materialien gelangen, können jedoch in den Reinheitsangaben nicht berücksichtigt werden, da sie amorph sind und keine Beugungsreflexe liefern können.

Nachdem Pb-, Mo- und ein erstmals verwendetes MoS₂-Pulver (MoS₂(2), s. Tab. 2, S. 22) unter den üblichen Bedingungen (T=1100°C, p=100 MPa, t=30 h) heiß-isostatisch gepreßt wurden, konnte durch Tc-Messungen an den entstandenen Proben kein Übergang in die supraleitende Phase festgestellt werden. AES-

Untersuchungen wiesen eine relativ große Konzentration an Kohlenstoff (ca. 5 at.%) auf, der bis etwa 6 μm Probentiefe homogen verteilt war, wie man aus der Tiefenprofilmessung in Abbildung 15 erkennt.

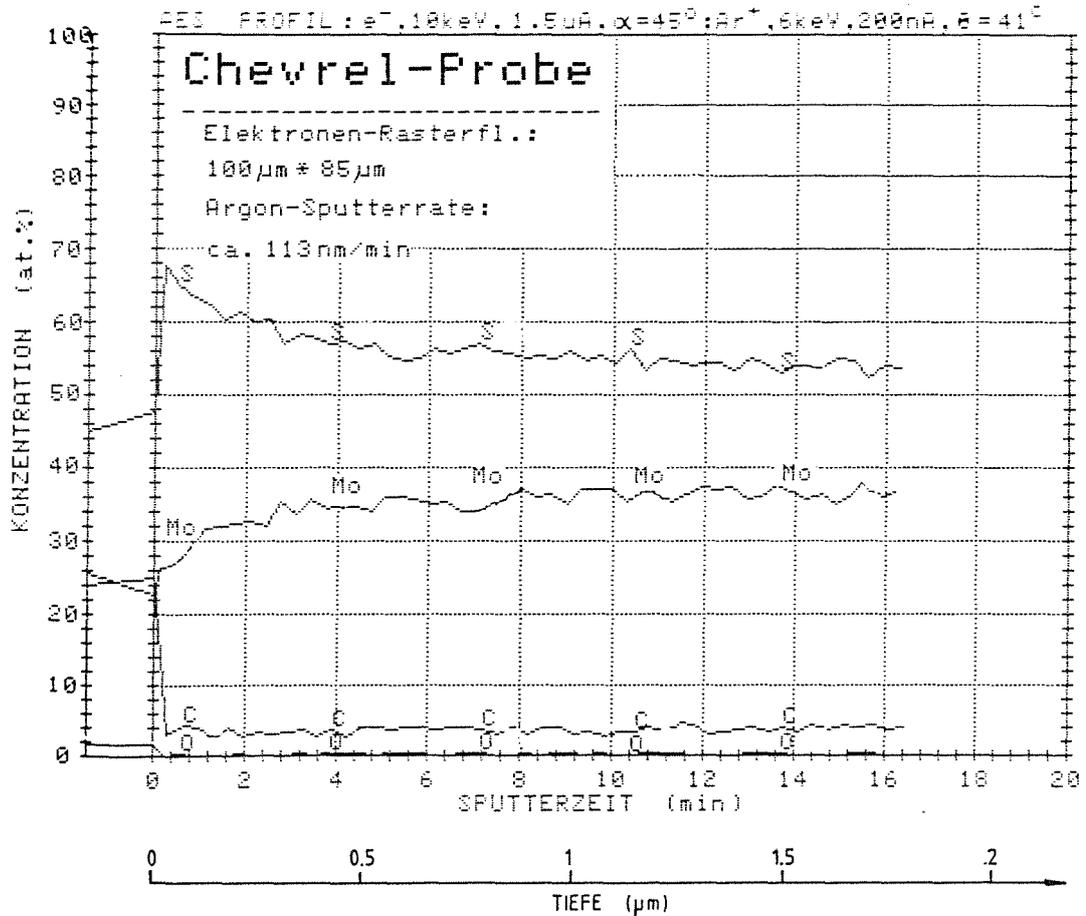


Abb. 15: AES-gemessene Elementverteilung in einer aus Kohlenstoff verunreinigtem MoS_2 -Pulver hergestellten Probe (Wegen des nahezu identischen Konzentrationsverlaufs von Pb und C wurde für eine bessere Übersichtlichkeit die C-Konzentrationskurve in dieser Abbildung nicht dargestellt.)

Bei der anschließenden Röntgenanalyse traten Mo_2C - und intensive MoS_2 -Beugungslinien auf, während keine PbMo_6S_8 -Reflexe nachgewiesen werden konnten.

Eine mögliche Erklärung für die Nichtbildung des PbMo_6S_8 ist die schon zwischen 300° - 500°C einsetzende Reaktion von dem im MoS_2 -Pulver enthaltenen C (chemische Analyse: 1,4 Gew.%) und dem elementaren Mo zu Mo_2C . Dadurch steht das Mo der Chevrelphasensynthese nicht mehr zur Verfügung und verschiebt die Probenzusammensetzung aus dem Phasengebiet des PbMo_6S_8 heraus.

Weiterhin blockiert C in starkem Maße die ab 1000°C einsetzende intergranuläre Schwefeldiffusion in Mo (G 83) und somit auch den Aufbau der Chevrelphase. Folglich bleibt das MoS₂ als unreaktierte Phase übrig. Diese chemischen Prozesse erklären auch die Tatsache, daß bei hoher Kohlenstoffverunreinigung lange Reaktionszeiten für die Chevrelphasenbildung nötig sind.

In Abbildung 16 steht eine Probe der in diesem Abschnitt beschriebenen Serie einer PMS-Probe der 3. Generation im Vergleich gegenüber. Besonders auffällig sind die flachen Körner (Abb. 16a), die für die schichtartige, blättrige Kornstruktur des MoS₂ charakteristisch sind.

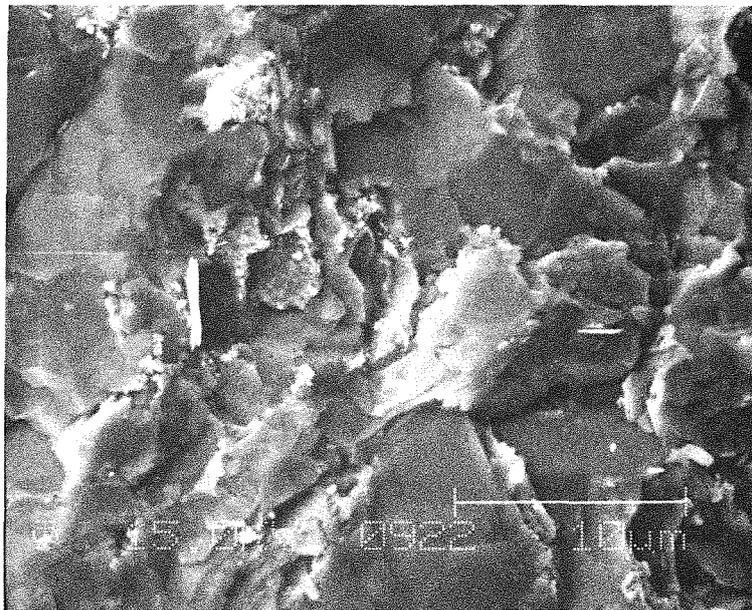


Abb. 16a: SEM-Aufnahme einer mit 1,4 Gew.% Kohlenstoff verunreinigten Sinterprobe

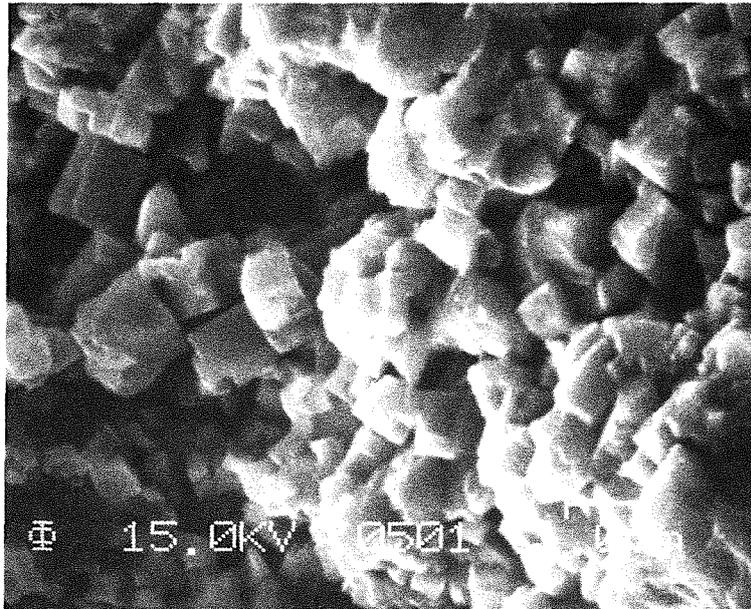


Abb. 16b: SEM-Aufnahme einer Filamentbruchstelle mit deutlich erkennbaren PbMo_6S_8 -Körnern ($1000^\circ\text{C}/0,5\text{ h}$)

3. Leiterherstellung

3.1 Drahtherstellung durch Kaltverformung

Die derzeit zum Teil sehr unterschiedlichen Verfahren der Chevrelphasendrahtherstellung beinhalten die pulvermetallurgische Synthese der Chevrelphase und erfordern die Verwendung eines Barrierenmaterials (Ta, Nb oder Mo) zur Vermeidung von chemischen Reaktionen zwischen Filament und Kupferhülle während der notwendigen Glühbehandlung des fertiggestellten Drahtes (Kristallstruktur- ausheilung, Materialentspannung).

Die ungünstigen Verhältnisse der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Chevrelphase ($\alpha=9,4\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) und der verwendbaren Barrierenmaterialien ($\alpha=5\text{-}7\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$) erfordern eine äußere Stahlverstärkung im Leiteraufbau, um über eine Vorspannung von Barriere und Filament eine ausreichende mechanische Stabilisierung des Leiters zu erreichen. Die Kupferschicht begünstigt die Drahtverformung beim Ziehen und dient gleichzeitig zur Stromstabilisierung im Drahtkomposit.

Die aus dem HIP-Prozeß stammenden Sinterblöcke wurden mechanisch zu zylindrischen Kernen (60 mm Länge x 6 mm Durchmesser) verarbeitet und in eine Ta-

oder Nb-Barriere (1-2 mm Wandstärke), die von einer Kupfermatrix (1-2 mm Wandstärke) ummantelt war, eingefügt. Die Proben wurden kalt zu Drähten gezogen, wobei während der letzten Verformungsschritte eine zusätzliche Stahlhülle hinzugefügt wurde. Abbildung 17 zeigt den Querschliff eines PbMo_6S_8 -Drahtes.

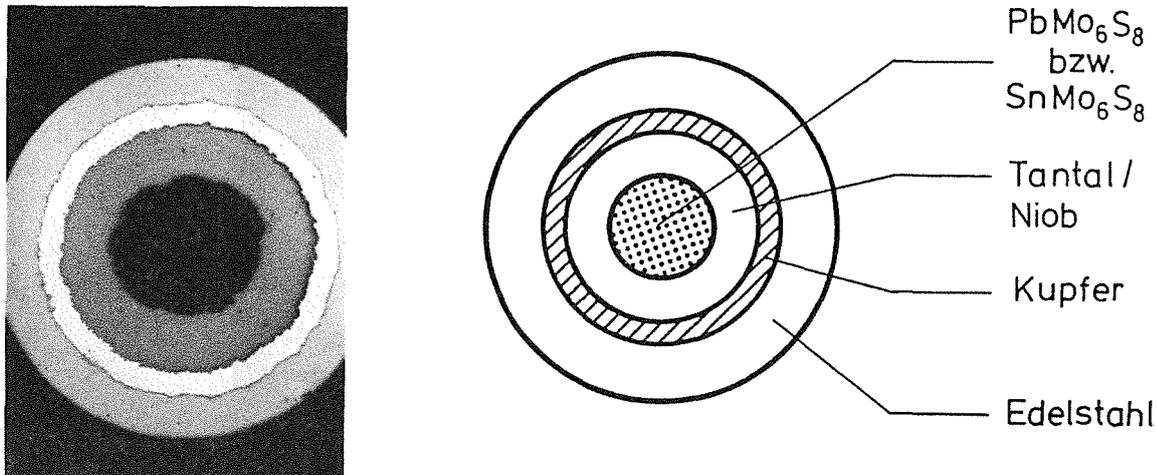


Abb. 17: Mikrographie des Querschnittes (0,9 mm) eines PbMo_6S_8 -Leiters

In der Vergangenheit wurden die höchsten J_c -Werte an Chevrelphasendrähten (KY 88) gemessen, die direkt aus unreaktierten Pulvern hergestellt wurden ("in situ"-Methode). Diese Technik hat sich beim mechanischen Prozeß des Drahtziehens als günstig erwiesen. Da allerdings die gesamte Reaktionsglühung im Enddraht stattfinden muß, erfordert sie hohe Glühtemperaturen ($T=900^\circ\text{-}1000^\circ\text{C}$) und begünstigt somit eine verstärkte chemische Reaktion zwischen Filament und Barriere.

Um den Einfluß der bei den Herstellungstechniken auf J_c ausgehend von einem identischen Pulvergemisch zu vergleichen, wurde eine Probenserie mittels der "in situ"-Methode hergestellt. Hierbei wurde die Ausgangspulvermischung in eine Cu-Nb- bzw. Cu-Ta-Matrix eingepreßt und die nachfolgende Drahtherstellung analog durchgeführt.

Im Anschluß an die Drahtherstellung wurden die Proben einer Reaktionsglühung ($1000^\circ\text{C}/1\text{h}/\text{Ar}$ -Atmosphäre) unterzogen. Zusätzlich wurde ein Teil der Drähte dieser Serie unter den gleichen Glühbedingungen ($1000^\circ\text{C}/1\text{h}$) heiß-isostatisch gepreßt (100 MPa), um eine ungenügende Verdichtung des Filaments auszuschließen.

In Abbildung 18 wird eine schematische Darstellung der Drahtherstellung gezeigt.

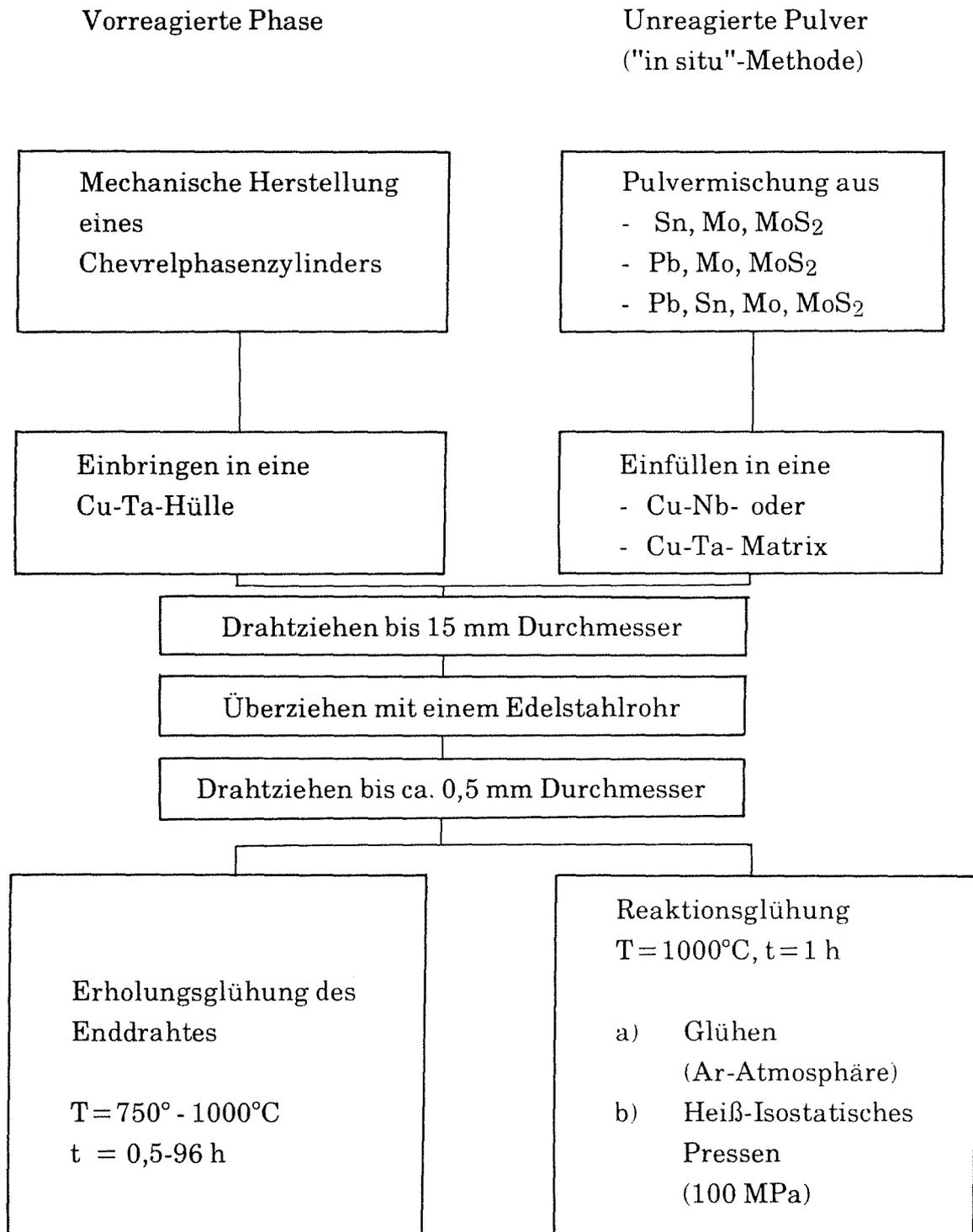


Abb. 18: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses eines Chevrelphasendrahtes

3.2. Erholungsglühung

Der fertiggestellte Draht muß einer Erholungsglühung unterzogen werden, da die supraleitenden Eigenschaften der Chevrelphase durch die Verformung verloren gehen (s. Abb. 19). Die genaue Ursache für diesen Effekt ist noch unbekannt. Miraglia et al. (MG 88) fanden durch Röntgenuntersuchungen, daß die Gitterkonstanten dabei unverändert bleiben, während die Breite der Reflexe nur wenig zunimmt. Dies läßt lokale Eigenspannungen als Ursache für die Zerstörung der Supraleitung vermuten.

Diese Wärmebehandlung bewirkt in erster Linie die Ausheilung der Kristallstruktur und dient darüber hinaus zur Vervollständigung der Chevrelphasenbildung.

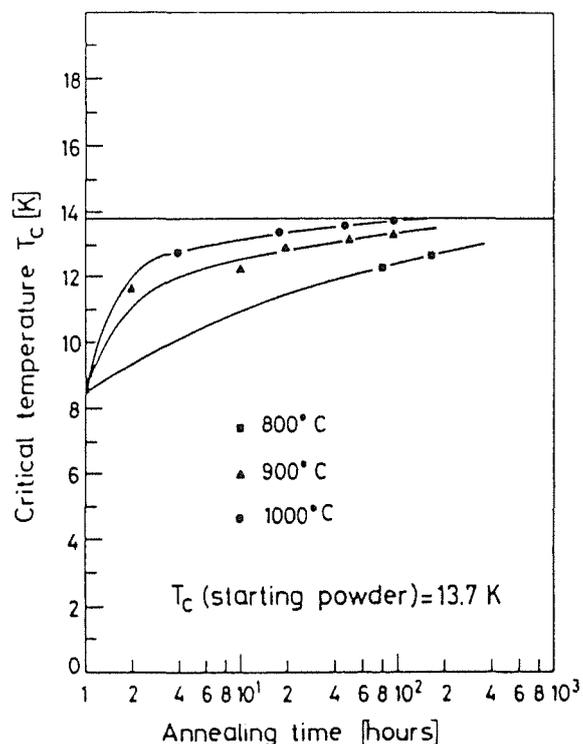


Abb. 19: Kritische Temperatur eines Drahtes aus vorreagiertem PbMo_6S_8 als Funktion seiner Erholungszeit (SR 83)

Damit während der Erholungsglühung einerseits das Kornwachstum begrenzt und andererseits eine Reaktion zwischen Filament und Barriere möglichst vermieden wird, ist es notwendig, die Parameter Temperatur und Zeit möglichst niedrig zu halten. Um die optimalen Glühbedingungen, die für das direkt aus dem HIP-stammenden Chevrelphasenmaterial nicht bekannt waren, zu erhalten, mußten systematische Variationen der Glühparameter durchgeführt werden.

- Die Proben der 1. Generation wurden im Temperaturbereich $T = 750^{\circ}\text{C}$ - 1000°C bei $t = 2$ - 120 h untersucht, wobei die höchsten J_c -Werte bei einer Kombination von $T = 850^{\circ}\text{C}$ und $t = 30$ h erreicht wurden (s. Abb. 20).

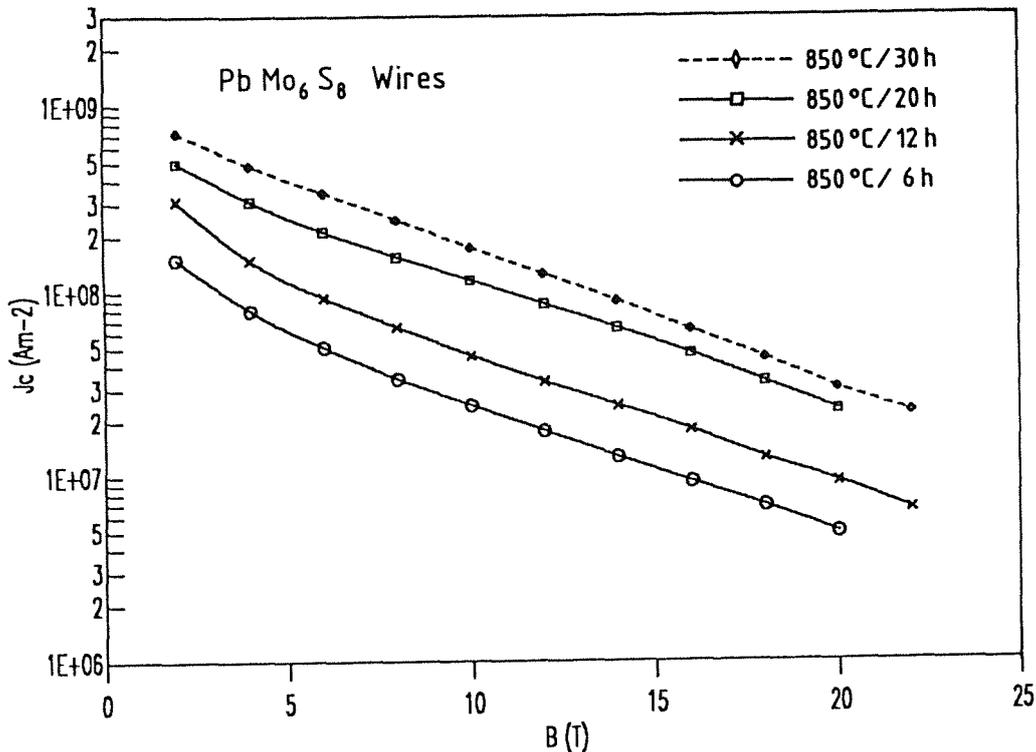


Abb. 20: Einfluß der Glühparameter auf den $J_c(B)$ -Verlauf eines PbMo_6S_8 -Drahtes (1. Generation)

- Bei den Proben der 2. Generation, die homogener als die der 1. Generation waren, reichten bereits eine Temperatur von 800°C und eine Dauer von 30 h aus, um einen kritischen Strom von $4,5 \cdot 10^7$ Am^{-2} bei 20 T zu erhalten (s. Abb. 36).
- Die Verbesserung des Mischprozesses und das erhebliche Reduzieren der Kohlenstoffverunreinigung bei der Präparation der 3. Probengeneration bewirkten ein drastisches Absinken der Glühdauer auf 0,5 h bei $T = 1000^{\circ}\text{C}$. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß sich der Reinheitsgrad der Proben auf die Reaktionskinetik auswirkt.

Zusätzlich zu der konventionellen Glühtechnik wurden die Enddrähte einem HIP-Prozeß ($1000^{\circ}\text{C}/1$ h/ 100 MPa) unterzogen, um dessen Einfluß auf die Verdichtung und somit die kritische Stromdichte des Filaments zu untersuchen.

V. EINFLUSS VON ZUG- UND DRUCKANWENDUNG AUF DIE SUPRALEITENDEN EIGENSCHAFTEN DER DRÄHTE

An dem Draht eines supraleitenden Magneten, z.B. Solenoid, tritt eine Wechselwirkung zwischen dem Belastungsstrom und dem Magnetfeld am Ort des Drahtes auf. Dabei entstehen Lorentzkräfte, die den Leiter in axialer und transversaler Richtung belasten und dadurch seine Stromtragfähigkeit beeinflussen. Die Größe dieser Beeinflussung ist abhängig von der Art des Spannungszustands, von der Spannungsempfindlichkeit des supraleitenden Materials und von der Stärke der Lorentzkraft. Letztere wiederum ist eine Funktion des Stromes, welcher durch den kritischen Strom J_c begrenzt ist. Infolgedessen hängt die Lorentzkraft von der Größe des Magnetfeldes am Ort des Leiters ab. Für zukünftige Hochfeldanwendungen ($B > 20$ T) der Chevrelphasenleiter ist es daher notwendig, die Spannungsabhängigkeit ihrer Stromtrageigenschaften analog zu den entsprechenden Messungen an Nb_3Sn -Leitern zu untersuchen, um ihre mechanische Belastbarkeit zu spezifizieren und dem Anwendungsfall anzupassen.

1. Mechanische Stabilisierung der Chevrelphasenfilamente

Wie schon auf Seite 29 erläutert wurde, besteht ein Chevrelphasendraht typischerweise aus Cu, Ta oder Nb und dem supraleitenden Kern. Somit sind die mechanischen Eigenschaften des Drahtes - thermische Ausdehnung, Elastizität, Zugfestigkeit - eine Überlagerung der Eigenschaften dieser Komponenten.

Um eine mechanische Stabilität des Filaments bei der Anwendungstemperatur zu gewährleisten, muß die resultierende Ausdehnung der gesamten Hülle an die thermische Ausdehnung der Chevrelphase angepaßt werden. In Abbildung 21 sind die thermischen Ausdehnungen der Drahtkomponenten dargestellt. Die thermische Expansion der Chevrelphase wurde für den Fall eines isotropen polykristallinen Materials aus temperaturabhängigen Kristallstrukturmessungen abgeleitet (GM 87); die übrigen Angaben wurden der Literatur entnommen.

Wie der Darstellung in Abbildung 21 zu entnehmen ist, haben sämtliche verwendbaren Barrierematerialien - Nb, Ta, Mo - einen kleineren Ausdehnungskoeffizienten als der supraleitende Kern, so daß beim Abkühlen eine größere Kontraktion des Filaments im Drahtinneren erfolgt und dadurch die Bindung zur

Drahthülle verloren geht. Erst eine zusätzliche Stahlverstärkungsschicht mit einem relativ großen Ausdehnungskoeffizienten bewirkt eine thermische Gesamtausdehnung der Hülle, die kleiner als die der Chevrelphase ist. Die dadurch erzeugte kompressive Vorspannung des supraleitenden Filaments ergibt einen mechanisch stabilen und belastbaren Leiteraufbau, welcher, wie in Tabelle 4 (S. 39), anhand der Drahtquerschnitte zu sehen ist, aus einem hohen Stahlanteil resultiert.

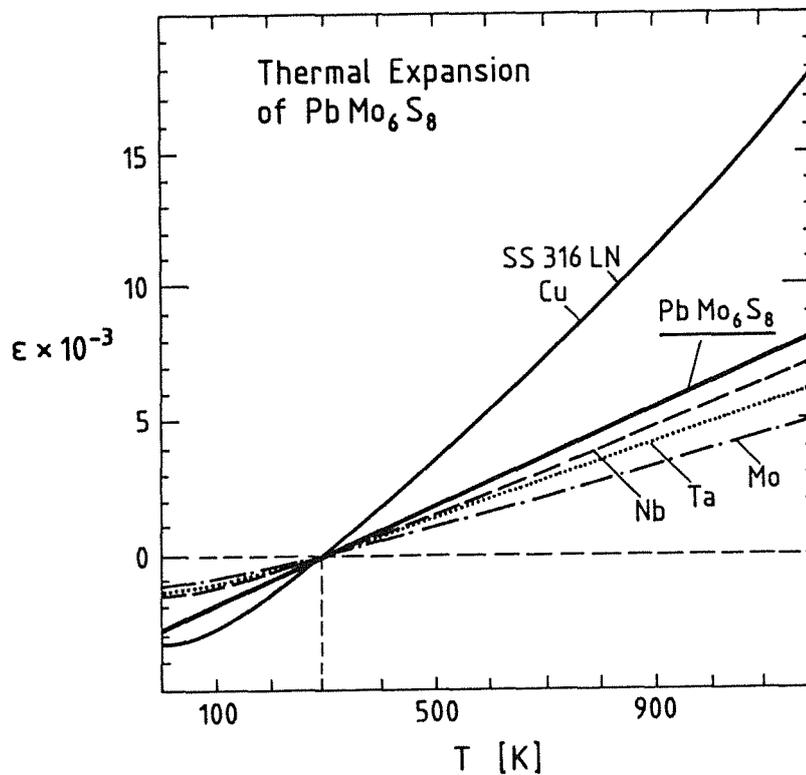


Abb. 21: Thermische Ausdehnung von PbMo_6S_8 , Nb, Ta, Mo, Cu und Edelstahl im Bereich $4,2 \text{ K} \leq T \leq 1200 \text{ K}$

2. Druckauswirkung auf die kritische Temperatur der Filamente

Die untersuchten Chevrelphasen PbMo_6S_8 und SnMo_6S_8 weisen unter Druck eine T_c -Degradation auf. Die Kompression des supraleitenden Filaments, die aus der mechanischen Stabilisierung des Drahtes resultiert, sollte deshalb mit einer T_c -Degradation verbunden sein.

Capone et al. (CG 84) fanden, daß die supraleitenden Eigenschaften von PMS und SMS zusätzlich zum Sauerstoffeinfluß unter Anwendung von hydrostatischem Druck ebenfalls stark beeinflußt werden. So verursacht im SMS-System ein Druck von 1 GPa eine 10%ige Abnahme der kritischen Temperatur und eine Re-

Zellvolumens um ca. 2%. Dieser Effekt wird kleiner für Proben mit einem relativ hohen Sauerstoffgehalt.

Spain et al. (SQ 81) führten Strukturmessungen unter hydrostatischem Druck in MMo_6S_8 -Systemen durch und stellten eine stark anisotrope Änderung der Kristallachsen fest, wobei die Reduktion der a-Achse größer als die der c-Achse war.

Jorgensen (J 87) beobachtete bei Neutronendiffraktionsuntersuchungen eine ausgeprägte anisotrope Kompression sowohl von reinen als auch von mit Sauerstoff dotierten Chevrelphasen. Er stellte fest, daß die a-Achse eine um 3 - 4 mal größere Kompressibilität als die c-Achse aufweist.

Da nun die kritische Temperatur mit dem Kristallachsenverhältnis c/a korreliert, ist die Reduktion von T_c unter Druckanwendung sehr effektiv. Das bedeutet, daß selbst unter hydrostatischem Druck stets eine anisotrope Kompression des Materials erfolgt.

Aufgrund der Stahlverstärkung ist ebenfalls eine T_c -Degradation in den Chevrelphasendrähten meßbar (s. Abb. 22).

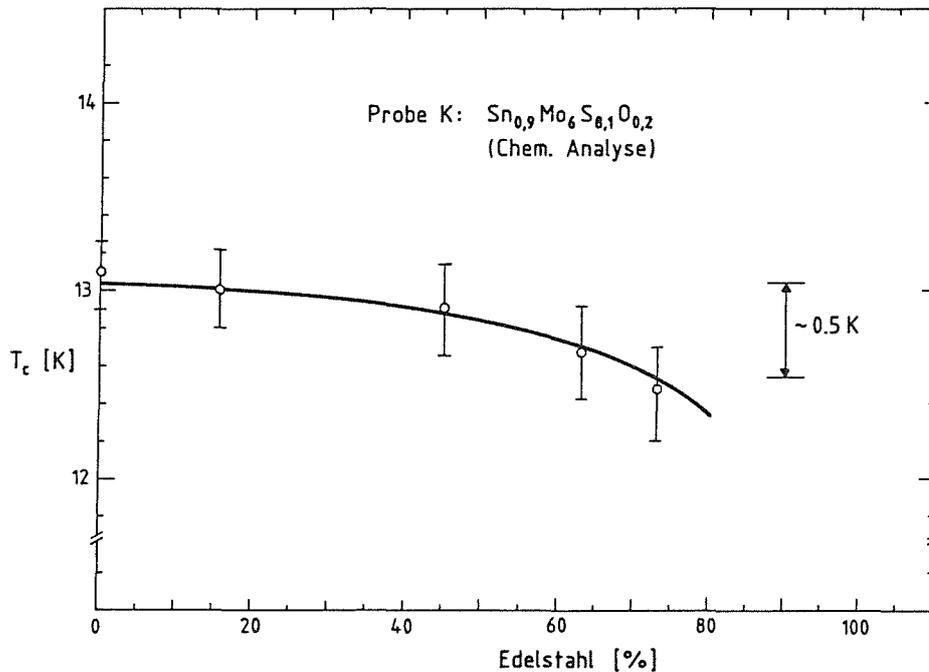


Abb. 22: Kritische Temperatur eines SMS-Leiters in Abhängigkeit von seinem Stahlgehalt

Wie aus Abbildung 22 ersichtlich, hat in einem SMS-Leiter ein Stahlgehalt von ca. 70% eine Herabsetzung von T_c um ca. 0,5 K zur Folge. Das bedeutet gemäß den von Capone (CG 84) durchgeführten dT_c vs. T_{co} -Messungen an mit Sauerstoff verunreinigten SMS-Proben, daß eine 70%ige Stahlverstärkung einen Druck von ca. 350 MPa auf das Filament ausübt.

Für das kubische A15-Gitter des Nb_3Sn haben im Vergleich zu hydrostatischem Druck nicht-hydrostatische Spannungen den 7 - 8fachen Effekt auf T_c (S 72), und folglich beeinflussen bevorzugt die anisotropen Beiträge zum Spannungszustand die supraleitenden Eigenschaften. In Chevrelphasen führt hingegen die ausgeprägte elastische Anisotropie des Kristallgitters, selbst bei hydrostatischem Druck, zu Gitterverzerrungen, wodurch die Art des Spannungszustands, ob hydrostatisch oder nicht, nur einen geringen Einfluß auf die resultierende Kristallverzerrung und die dazu korrelierenden supraleitenden Eigenschaften hat.

3. Stromtragfähigkeit der Drähte unter axialer Zugspannung

3.1. Bestimmung des Vorspannungszustands der Filamente durch Zugexperimente

Um Aussagen über den Spannungszustand des Filaments zu erhalten, wurde die kritische Stromdichte J_c in Abhängigkeit von der axialen Drahtdehnung gemessen. Hierbei wird der Leiter schrittweise in einer Zugvorrichtung (SN 85) über eine extern angreifende, axiale Kraft im Magnetfeld gedehnt und die jeweiligen J_c -Werte aufgenommen. Solche Untersuchungen wurden vielfach an Nb_3Sn -Drähten durchgeführt (SG 88) und im Rahmen dieser Arbeit erstmals für Chevrelphasendrähte angewandt.

Wie in Abbildung 23 zu erkennen ist, steigt die kritische Stromdichte J_c mit zunehmender Dehnung ϵ zunächst an und erreicht bei ϵ_m ein Maximum. Eine weitere Drahtdehnung bewirkt einen J_c -Abfall bis hin zu einem abrupten irreversiblen J_c -Einbruch, der mit Filamentschädigungen zu erklären ist.

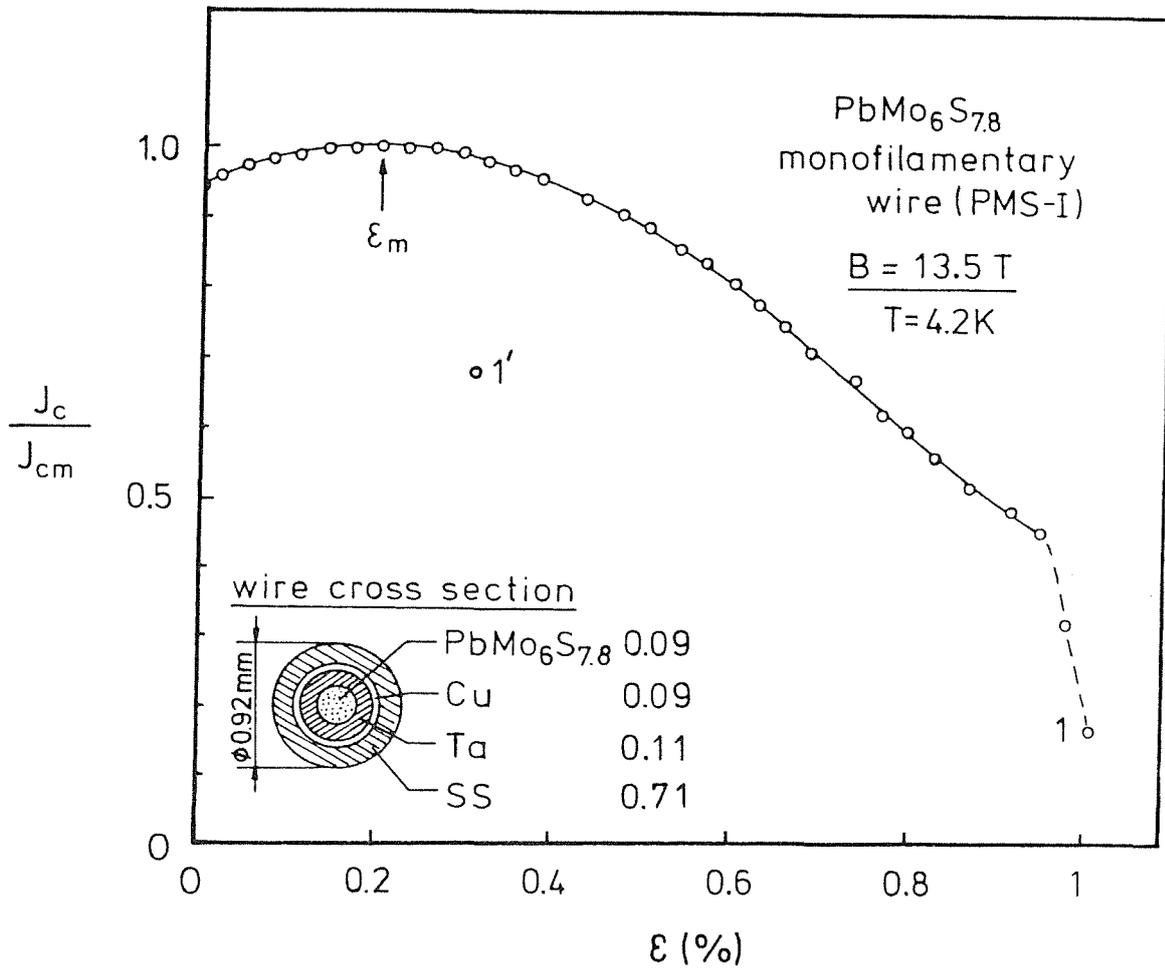


Abb. 23: Kritische Stromdichte J_c als Funktion der axialen Dehnung ϵ für einen PbMo₆S₈-Leiter

Dieses Verhalten läßt sich als Folge der unterschiedlichen Materialkomponenten der PbMo₆S₈-Leiter erklären. Die Chevrelphasendrähte müssen bei ca. 800°C einer Erholungsglühung unterzogen und anschließend auf die Meßtemperatur von 4,2 K abgekühlt werden. Diese Temperaturdifferenz von etwa 1100 K bewirkt aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten eine interne, axiale Vorspannung des PbMo₆S₈Filaments durch die Leiterhülle. Legt man eine axiale Zugspannung an den Leiter, so kompensiert man sukzessiv diese Vorspannung und bewirkt somit eine Erhöhung von J_c . Bei $\epsilon_m \approx 0,2\%$ stellt sich ein Gleichgewicht zwischen interner Vorspannung und angewandter Zugspannung ein, und J_c erreicht sein Maximum. Für $\epsilon > \epsilon_m$ übersteigt die angelegte Zugspannung die interne Vorspannung des PbMo₆S₈-Filaments, welches dadurch gedehnt wird. Die daraus resultierende Dehnung des supraleitenden Kernes bewirkt eine J_c -Absenkung.

Folglich kann aus diesem Meßverfahren die axiale, kompressive Vorspannung des Filaments ($\epsilon_m \approx 0,2\%$) in sehr guter Näherung entnommen werden. Durch Entspannen der externen, axialen Kraft läßt sich der Bereich des reversiblen J_c -Verhaltens bestimmen. Der elastische Bereich ist ein wichtiger Parameter für die Applikation von supraleitenden Drähten unter der Belastung von Lorentzkräften in Magnetspulen. Für das gezeigte Beispiel in Abbildung 23 wurde reversibles Verhalten von J_c für einen Dehnungsbereich von $\Delta\epsilon \approx 0,7$ (incl. $0,2\%$ Vorspannung) gefunden.

3.2. Änderung der Filamentvorspannung durch Variation des Stahlverstärkungsanteils

Auf der Basis eines einfachen linearen Superpositionsmodells der thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden Drahtkonfigurationen abgeschätzt, welche unterschiedliche Filamentvorspannungen ergeben sollten. Die Zusammensetzungen der Drahtquerschnitte sind in Tabelle 4 aufgeführt. Das entsprechende Verhalten von J_c unter axialer Zugspannung wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Tabelle 4: Zusammensetzung der $PbMo_6S_8$ -, $SnMo_6S_8$ - und $Sn_{0,6}Pb_{0,6}Mo_6S_8$ -Drähte

Probe	$PbMo_6S_8$	$SnMo_6S_8$	$Sn_{0,6}Pb_{0,6}Mo_6S_8$	Ta	Nb	Cu	Edelstahl
PMS-1	13	-	-	25	-	11	51
PMS-2	10	-	-	17	-	9	64
PMS-3	7	-	-	14	-	6	73
SMS-1	-	16	-	27	-	12	45
SMS-2	-	10	-	19	-	8	63
SMS-3	-	8	-	12	-	7	73
SPMS-1	-	-	6	-	9	15	70
SMPS-2	-	-	5	9	-	16	70

a. PbMo₆S₈ - Filamente

In Abbildung 24 ist die normierte kritische Stromdichte von drei unterschiedlichen PMS-Drähten mit 51%, 64% und 73% Stahlanteil in Abhängigkeit von der Dehnung ϵ wiedergegeben.

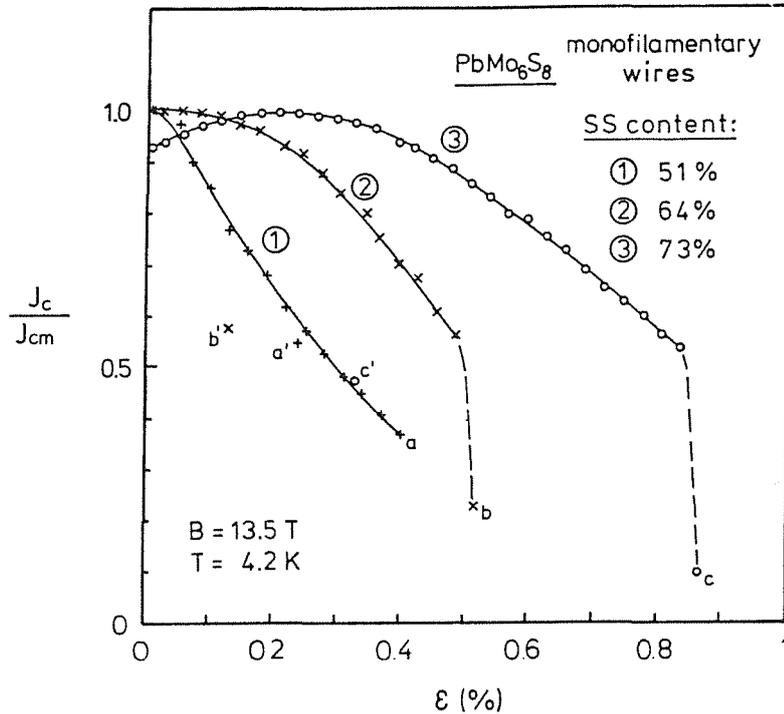


Abb. 24: Normierte kritische Stromdichte als Funktion der axialen Dehnung von PbMo₆S₈-Drähten mit unterschiedlichem Stahlanteil (a-a', b-b', c-c' geben den jeweiligen Bereich des elastischen Verhaltens wieder).

Bei der Probe PMS-1 fällt von Beginn an eine starke J_c -Degradation auf. Dies ist ein Ausdruck dafür, daß das Filament sich bereits in einem axial vorgedehnten Zustand befand. Demzufolge beträgt der Bereich elastischen Verhaltens (a-a') nur ca. 0,15%.

Bei der zweiten Probe (64% Stahlanteil) beginnt die $J_c(\epsilon)$ Kurve im J_c -Maximum; das Filament ist somit nicht vorgespannt und der daraus resultierende Bereich elastischer Dehnung liegt mit ca. 0,35% deutlich höher als bei Probe PMS-1.

Die $J_c(\epsilon)$ -Kurve geht für Probe PMS-3 (73% Stahlanteil) durch ein ausgeprägtes Maximum bei ca. 0,2% Dehnung und zeigt elastisches Verhalten in einem Bereich von $\Delta\epsilon$ größer als 0,5%. In diesem Fall ist das Filament 0,2% kompressiv vorgespannt.

Berechnungen des Spannungszustands (G 90) zeigen das Vorhandensein radialer Spannungskomponenten, die das Filament zusätzlich stabilisieren. Der Draht PMS-3 besitzt ein $J_c(\epsilon)$ Verhalten, welches den Anforderungen des Anwendungsfalls in Spulen weitgehend entspricht.

b. SnMo₆S₈ - Filamente

Die Stromtragfähigkeit der SMS-Drähte unter der externen, axialen Zugspannung zeigt ein dem PMS-Leiter (s. Abb. 25) analoges Verhalten. Während Draht 1 ungenügend stabilisiert ist, liegt die kritische Stromdichte von Draht 2 nahe dem Maximum, und Draht 3 (73% Stahlanteil) weist eine kompressive Vorspannung des Filaments von 0,35% auf. Der abrupte J_c -Abfall ist auf einen Bruch des supraleitenden Kernes zurückzuführen.

Die größere Filamentvorspannung des Drahtes 3 ist ein Hinweis auf die von PMS abweichenden elastischen Eigenschaften des SMS-Materials.

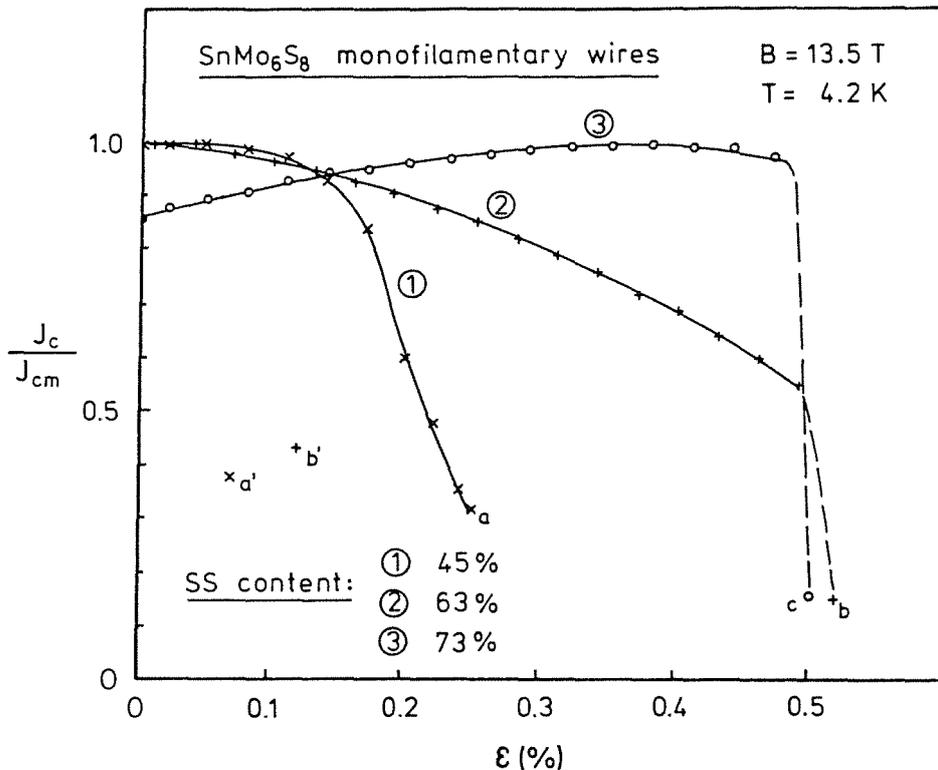


Abb. 25: Normierte kritische Stromdichte als Funktion der axialen Dehnung von SnMo₆S₈-Drähten mit unterschiedlichem Stahlgehalt (a-a', b-b' zeigen den jeweiligen Bereich elastischen Verhaltens).

3.3. Vergleich von Nb- und Ta-Barrieren im $\text{Sn}_{0.6}\text{Pb}_{0.6}\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Draht

Für das quaternäre System $\text{Sn}_{0.6}\text{Pb}_{0.6}\text{Mo}_6\text{S}_8$ wurden Zugexperimente für Drähte durchgeführt, die sich, von identischen Leiterquerschnitten ausgehend, nur im Barrierenmaterial (Ta bzw. Nb) unterschieden. Die geringen Abweichungen der Komponentenanteile, die in Tabelle 4 aufgeführt sind, resultieren aus dem unterschiedlichen Verformungsverhalten von Nb und Ta. Der hohe Stahlanteil (70%) sollte in dieser Serie eine ausgeprägte Filamentvorspannung gewährleisten.

Im Falle der Ta-Barriere ist das Filament um ca. 0,2% kompressiv vorgespannt und zeigt elastisches Verhalten in einem Bereich von ca. 0,35%, während im Filament mit der Nb-Barriere die Vorspannung mit 0,4% deutlich größer und der Elastizitätsbereich mit ca. 0,3% etwas kleiner ausfällt (s. Abb. 26). Die Erklärung dieses Verhaltens ergibt sich aus den unterschiedlichen elastischen Eigenschaften ($E_{\text{Nb}}=111$ GPa, $E_{\text{Ta}}=191$ GPa) und den Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha_{\text{Nb}}=7.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Ta}}=6.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; jeweils bei 293 K) von Nb und Ta.

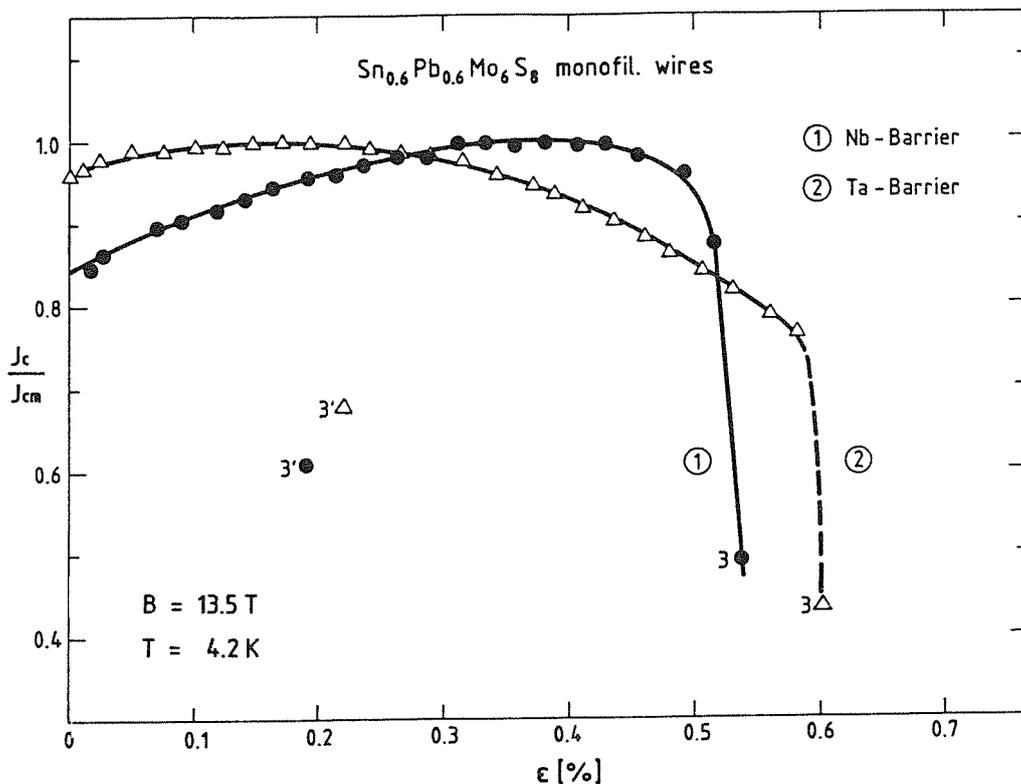


Abb. 26: Normierte kritische Stromdichte als Funktion der axialen Dehnung von $\text{Sn}_{0.6}\text{Pb}_{0.6}\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Drähten mit unterschiedlichen Barrieren (Δ Ta, \bullet Nb)

Aus diesem Vergleich läßt sich folgern, daß das Ersetzen von Ta durch Nb als Diffusionsbarriere eine Möglichkeit darstellt, bei gleichbleibender Vorspannung des Filaments den Stahlverstärkungsanteil im Draht zu senken und damit den Supraleiteranteil zu erhöhen. Dieser Aspekt ist von größter Wichtigkeit für die technische Anwendung, da für die Erzeugung hoher Magnetfelder eine möglichst hohe Stromdichte bezüglich des gesamten Leiterquerschnitts gefordert ist.

4. Mechanisches Verhalten der Leiter

In Abbildung 27 ist das Kraft-Dehnungsdiagramm eines Chevrelphasendrahtes unter axialer Dehnung bei einer Temperatur von 4,2 K dargestellt. Wie leicht zu erkennen ist, spiegeln sowohl die Kurvencharakteristik mit dem Übergang in den Plastizitätsbereich bei einer Dehnung $\epsilon \approx 0,3\%$ als auch das effektive Elastizitätsmodul des Drahtes (ca. 210 GPa) die dominanten Eigenschaften des Stahls wider.

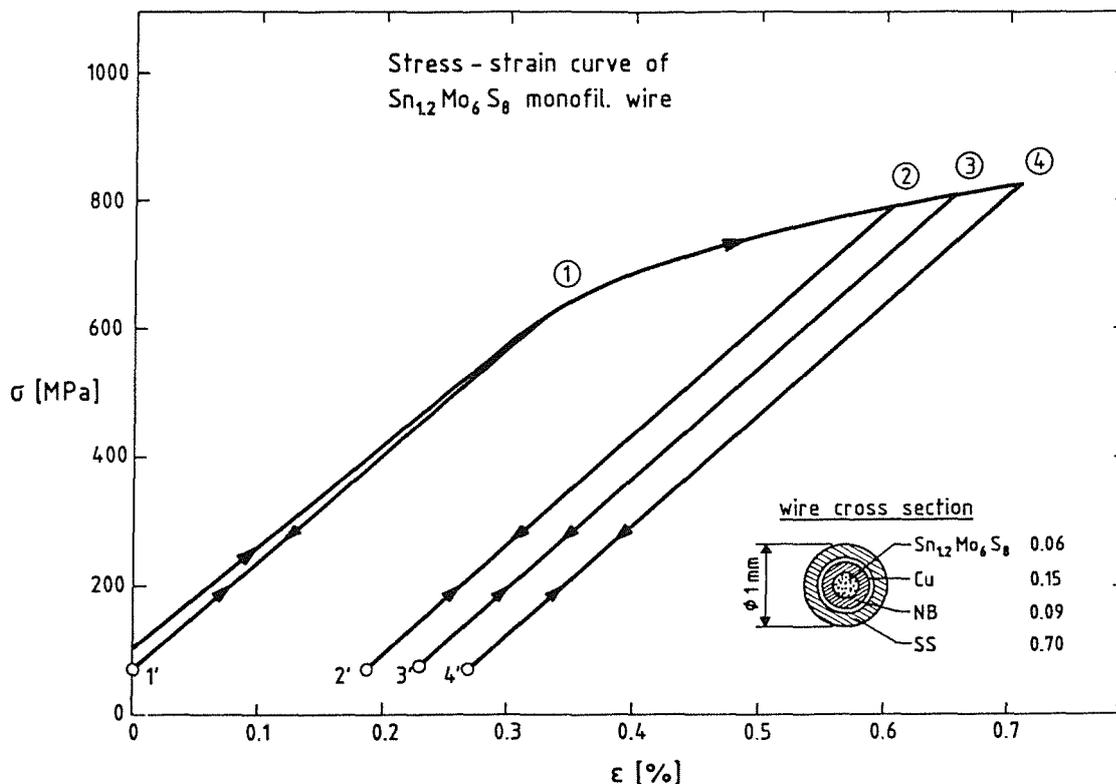


Abb. 27: Spannungs-Dehnungsdiagramm eines $\text{Sn}_{1.2}\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Drahtes

Der Optimierung der mechanischen Eigenschaften des Drahtes bezüglich eines größeren elastischen Dehnungsbereiches wurde in diesem Entwicklungsstadium keine Priorität gegeben. Das Ersetzen des verwendeten Cr-Ni-Edelstahls (DIN 1.4306) durch einen mit Stickstoff stabilisierten Edelstahl (DIN 1.4429) würde den elastischen Bereich signifikant erhöhen (N 90), (s. Abb. 28).

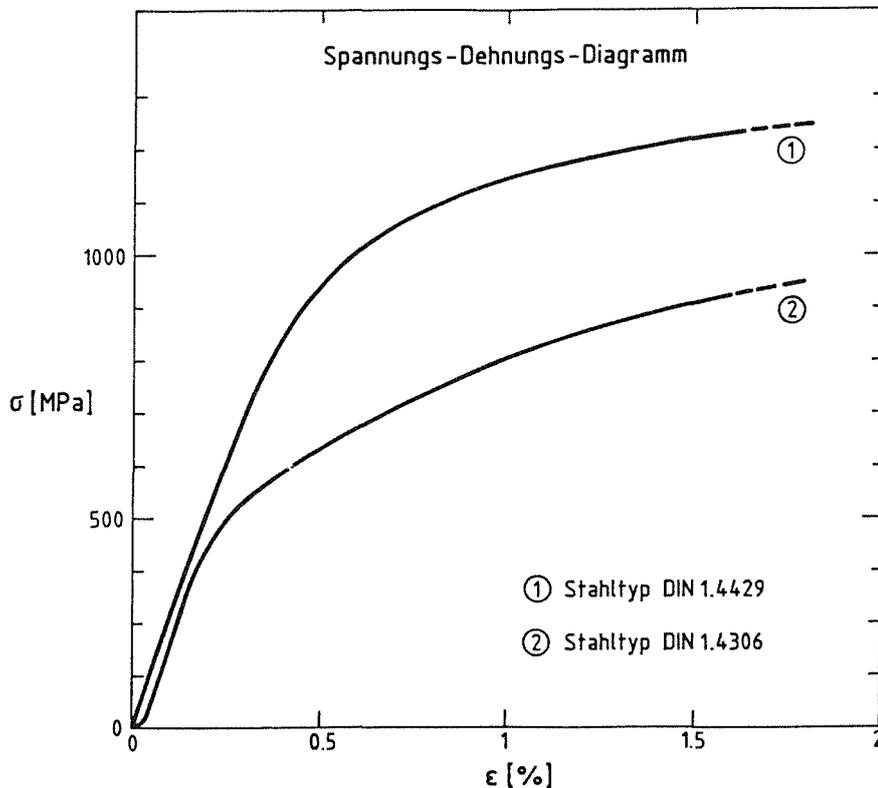


Abb. 28: Spannungs-Dehnungsdiagramm von Stahl DIN 1.4306 und DIN 1.4429

5. Verhalten der kritischen Stromdichte unter transversaler Druckspannung

Einen für den technischen Einsatz von supraleitenden Drähten ebenfalls sehr wichtigen Aspekt stellt die Abhängigkeit ihrer Stromtrageigenschaften von einer externen, transversalen Druckanwendung dar. Die für eine bestimmte J_c -Degradation notwendige externe Spannung ist im transversalen Fall wesentlich kleiner als bei axialer Zugbelastung, wie bereits aus Untersuchungen dieser Art an Nb_3Sn -Drähten hervorging.

Da die Hauptanwendung von Chevrelphasendrähten bei Feldern $B > 20$ T liegt, d.h. im Bereich hoher Spannungsbelastung, war es zwingend, entsprechende Untersuchungen an diesen Drähten durchzuführen.

Für die Messungen in einer modifizierten Druckapparatur (SW 87) wurden Proben mit einem Stahlanteil von ca. 60% verwendet, um die transversalen Spannungseinflüsse möglichst frei von Effekten axialer Filamentvorspannung zu halten (s. Abb. 24, Probe 2).

a. PbMo₆S₈ - Filamente

Abbildung 29 zeigt das Verhalten der auf den Maximalwert normierten kritischen Stromdichten J_c eines PMS-Drahtes unter transversaler Druckspannung σ_t bei verschiedenen Magnetfeldstärken.

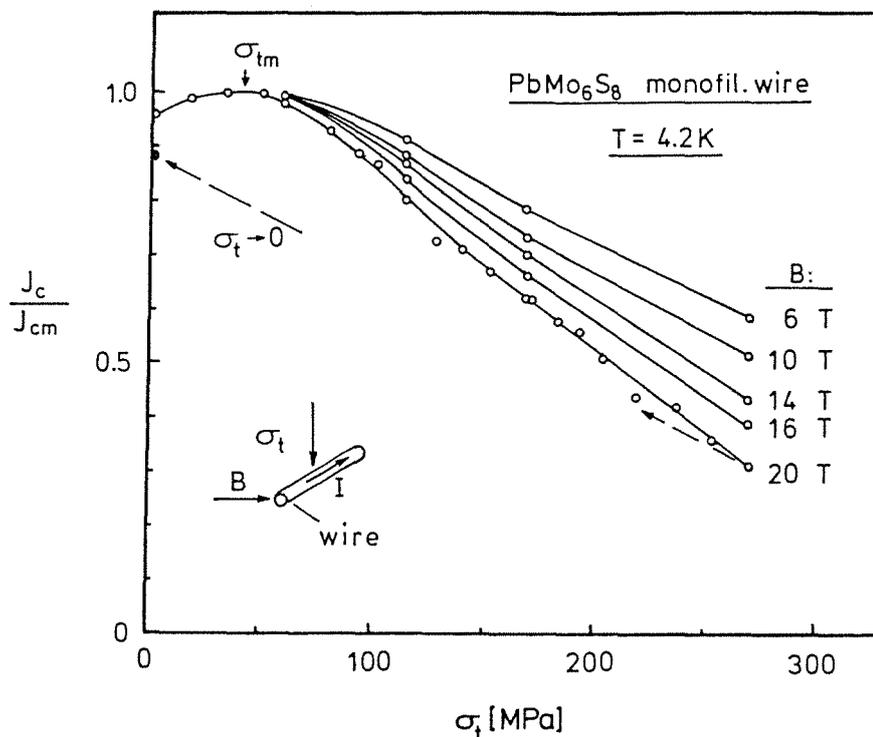


Abb. 29: Normierte kritische Stromdichte des Drahtes PMS-2 (s. Tab. 4, S. 39) unter transversaler Druckanwendung

Nach einer kleinen Überhöhung ist eine starke J_c -Degradation mit wachsendem transversalem Druck festzustellen. Das Ausmaß der Degradation ist feldabhängig und zwar umso stärker, je näher das Feld dem oberen kritischen Magnetfeld

B_{c2} kommt. Die Überhöhung zu Beginn der Kurve ist experimentell bedingt, da bei kleinen Druckanwendungen ($\sigma_t < 40\text{MPa}$) keine gleichmäßige Belastung des Leiters gewährleistet war.

Bemerkenswert ist das reversible Verhalten von J_c nach dem Entspannen, wobei mehr als 90% des Stromes wieder erreicht werden. Die fehlenden 10% sind auf eine plastische Verformung des Leiterquerschnitts zurückzuführen, der mittels eines Lasermikrometers gemessen wurde (s. Abb. 10).

b. SnMo₆S₈ - Filamente

Die SMS-Drähte zeigen eine den PMS-Leitern nahezu identische Abhängigkeit von transversalem Druck (s. Abb. 30).

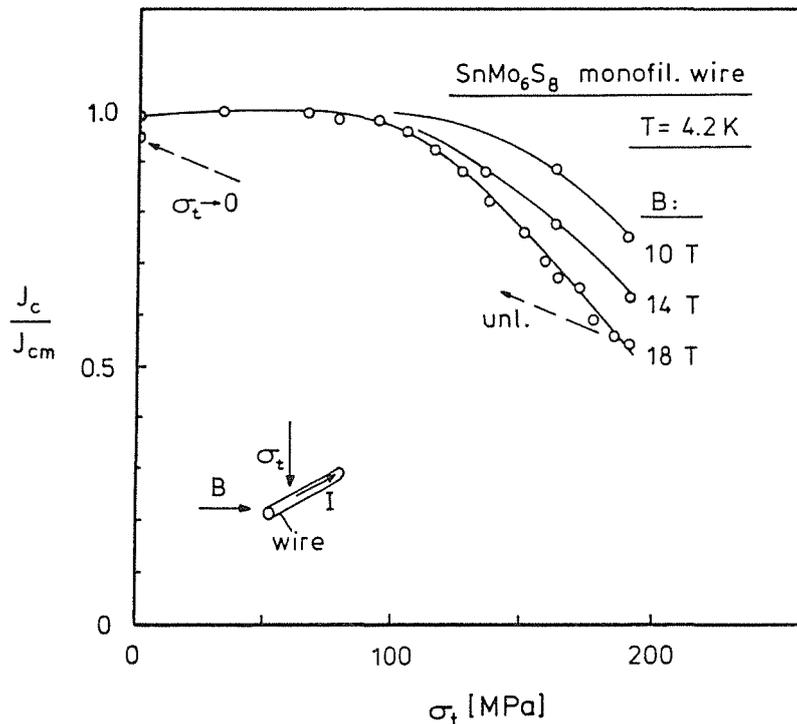


Abb. 30: Normierte kritische Stromdichte des Drahtes SMS-2 (s. Tab. 4, S. 39) als Funktion transversaler Druckbelastung

Dieses Ergebnis ist wegen der nahezu gleichwertigen B_{c2} -Werte, des damit verbundenen $J_c(B)$ -Verlaufs, der äquivalenten Leitergeometrie und der ähnlichen elastischen Eigenschaften in den SMS- und PMS-Drähten zu verstehen.

6. Vergleich von Zug- und Druckauswirkung auf die Stromtragfähigkeit der Leiter

Das Verhalten der kritischen Stromdichte J_c eines PbMo_6S_8 Drahtes unter axialer Zug- bzw. transversaler Druckanwendung kann über einer gemeinsamen Abszisse verglichen werden (s. Abb. 31).

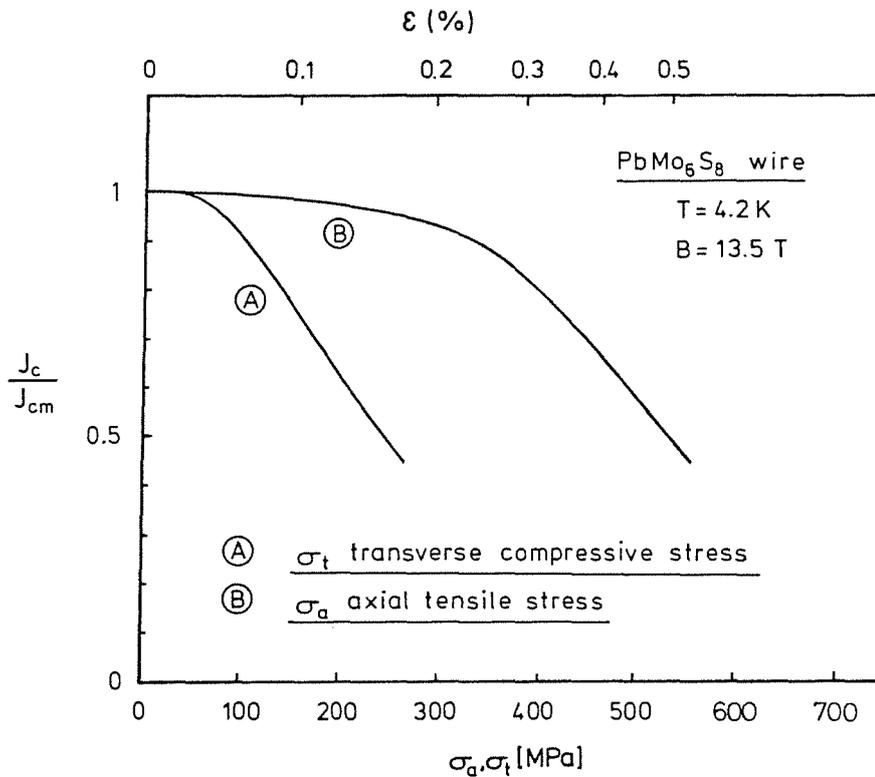


Abb. 31: Vergleich des Einflusses axialer Zugspannung σ_a und transversaler Druckanwendung σ_t auf die kritische Stromdichte des Drahtes PMS-2 (s. Tab. 4, S. 39)

Es ergibt sich die Situation des drastisch stärkeren Einflusses der transversalen Druckanwendung auf J_c mit etwa der doppelten Degradation bei gleichen Spannungswerten. Bereits die Geometrie des Experimentes liefert hierfür eine plausible Erklärung. Bei einer transversalen Druckanwendung erzeugt man einen Zustand zunehmend anisotroper Verzerrung des Filaments mit drei unterschiedlichen Dehnungskomponenten ($\epsilon_{1\text{-radial}} // \sigma_t$, $\epsilon_{2\text{-aradial}} \perp \sigma_t$, $\epsilon_{3\text{-axial}} \perp \sigma_t$). Dagegen ist während des Zugexperimentes die zylindrische Geometrie der Spannungsverteilung stets gegeben ($\epsilon_{1\text{-radial}} = \epsilon_{2\text{-radial}} \neq \epsilon_{3\text{-radial}}$). Dadurch wird das Ausmaß der Verzerrung kleiner und die Einflüsse auf die supraleitenden Eigenschaften werden geringer.

7. Spannungsabhängigkeit des oberen kritischen Feldes B_{c2}^*

a. B_{c2}^* -Verhalten unter axialer Zugspannung σ_a

Die Degradation von J_c bei externer, axialer Leiterdehnung resultiert aus der Dehnungsempfindlichkeit des oberen kritischen Magnetfeldes B_{c2} , wie Ekin (E 80) zuerst bei Nb_3Sn -Drähten feststellte.

Eine Kombination früherer Ergebnisse (EY 85) von vorgedehnten PMS-Drähten und -Bändern mit der relativen Änderung von B_{c2}^* in den Drähten PMS-1, PMS-2 und PMS-3 ergibt die in Abbildung 32 dargestellte Dehnungsempfindlichkeit von B_{c2}^* sowohl im Druck- als auch im Zugdehnungsbereich.

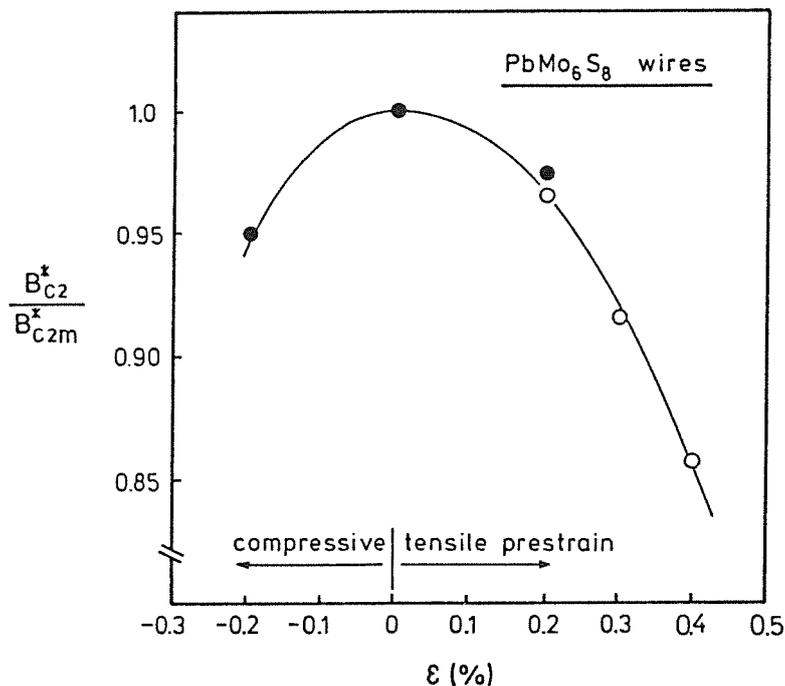


Abb. 32: Normiertes kritisches Feld als Funktion der internen Kompression bzw. Dehnung für PMS-Monofilamentleiter (o von EY 85)

Mit Hilfe der sogenannten Kramerauftragung kann das obere kritische Magnetfeld B_{c2}^* durch eine Extrapolation näherungsweise erhalten werden (s. S. 58). Wegen der Linearität der Kramer-Diagramme im Bereich $8 \text{ T} \leq B \leq 22 \text{ T}$ konnten relativ gut definierte Werte extrapoliert werden, die sich für Betrachtungen in Bezug auf relative B_{c2}^* -Änderungen eignen. Es muß jedoch erwähnt werden, daß B_{c2}^* wegen des granularen Charakters der Chevrelphasen (s. S. 64f.) nicht unbedingt dem wahren B_{c2} entspricht.

b. B^*_{c2} -Verhalten unter transversaler Druckspannung σ_t

Im Vergleich zur axialen Zuganwendung σ_a ist die Degradation von B_{c2} unter transversalem Druck σ_t , bezogen auf gleiche Spannungswerte, etwas stärker ausgeprägt. Die B^*_{c2} -Abhängigkeit der PMS- und SMS-Leiter von σ_t ist in Abbildung 33 wiedergegeben. Das B^*_{c2} der SMS-Filamente degradiert bei transversalem Druck stärker als das der PMS-Filamente. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich im unterschiedlichen elastischen Verhalten dieser Verbindungen (vgl. Abb. 24 und 25).

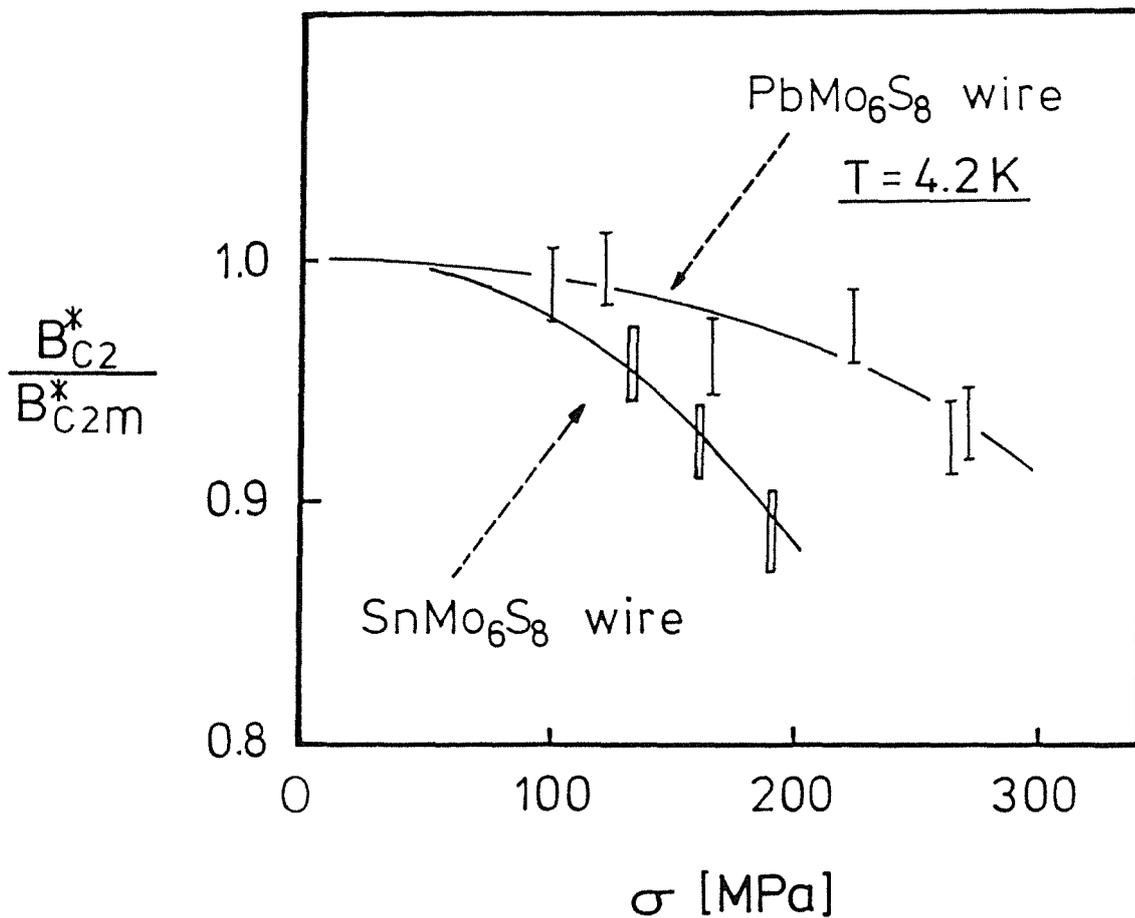


Abb. 33: Auswirkung des transversalen Druckes σ_t auf das B^*_{c2} der PMS- und SMS-Drähte bei 4,2 K

8. Vergleich des $J_c(\sigma_t)$ -Verhaltens der $PbMo_6S_8$ - und Nb_3Sn -Drähte

Wie schon auf Seite 47f. diskutiert, ist die J_c -Degradation bei PMS-Drähten unter transversaler Spannung im Vergleich zur Auswirkung axialer Spannungseinflüsse deutlich größer. Für Nb_3Sn -Drähte ist dieser Unterschied noch wesentlich stärker ausgeprägt (E 87, SG 88).

Weiterhin reagieren die Nb_3Sn -Leiter empfindlicher auf transversalen Druck als die $PbMo_6S_8$ -Drähte, wie anhand des Vergleichs der $J_c(\sigma_t)$ -Kurven beider Systeme bei 13,5 T und 20 T in Abbildung 34 veranschaulicht wird.

Bedingt durch das höhere B_{c2} ist die Magnetfeldabhängigkeit von $J_c(\sigma_t)$ zwischen 13,5 T und 20 T für den $PbMo_6S_8$ -Draht deutlich geringer.

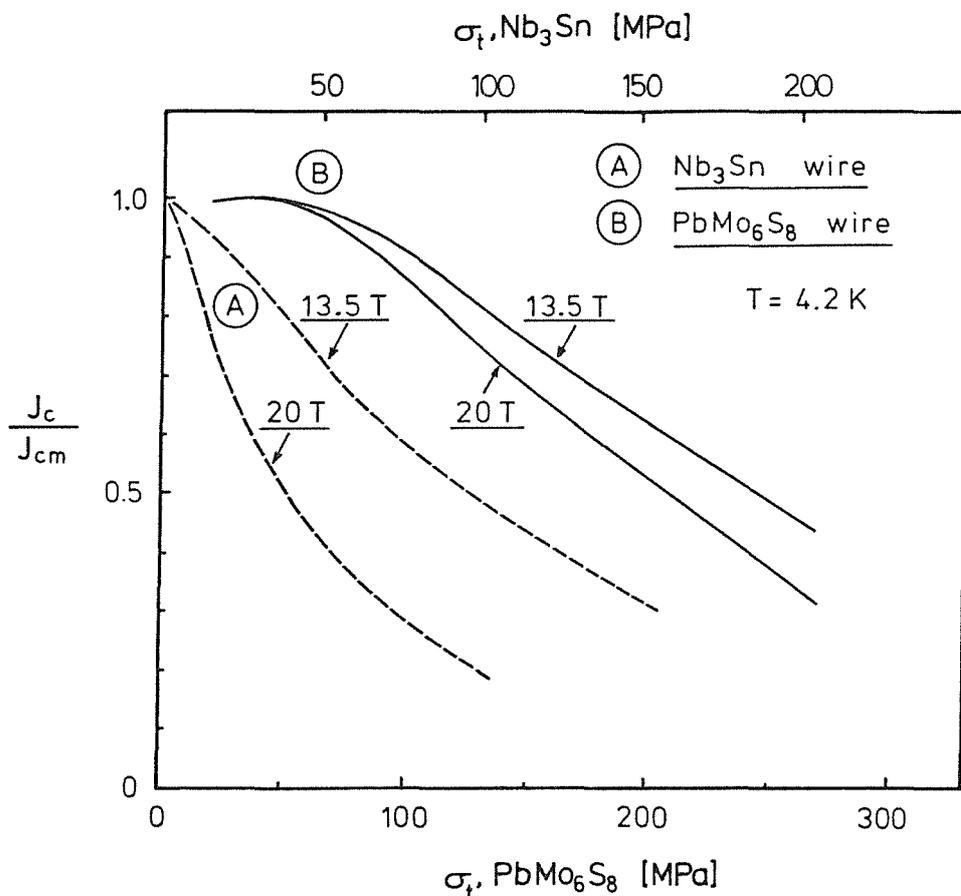


Abb. 34: Kritische Stromdichte als Funktion transversaler Druckbelastung eines $PbMo_6S_8$ - und eines Nb_3Sn -Drahtes bei 13,5 T und 20 T

Die Gründe für die wesentlich stärkere J_c -Degradation bei Nb_3Sn sind in den spannungsinduzierten Kristallverzerrungen und deren Korrelation mit den supraleitenden Eigenschaften zu suchen. Die supraleitenden Eigenschaften reagieren um nahezu eine Größenordnung empfindlicher auf nicht-hydrostatische Spannungsanwendung als auf rein hydrostatischen Druck (S 72). Wegen der ausgeprägten elastischen Anisotropie des Chevrelphasengitters gilt dieses Verhalten für $PbMo_6S_8$ und $SnMo_6S_8$ nicht; selbst hydrostatischer Druck erzeugt anisotrope Verzerrungen. Da die transversale Druckanwendung aufgrund der geometrischen Verhältnisse eine anisotrope Verformung des Leiters begünstigt, ist demzufolge die beobachtete größere J_c -Degradation bei Nb_3Sn verständlich.

VI. MESSERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Charakterisierung der ternären Chevrelphasen (1. Generation)

1.1. Eigenschaften der Sinterproben

Die Dichte der mittels HIP hergestellten Proben wurde durch Wiegen und Bestimmen des wahren Volumens (Quantronix Gaspycnometer) ermittelt. Sie war sowohl für PbMo_6S_8 als auch für SnMo_6S_8 größer als 95% der idealen Röntgendichte.

Der Anteil der Chevrelphase in den Proben lag zwischen 70% und 90%, was mikroskopisch und röntgenographisch festgestellt wurde. Die kritische Temperatur der Proben lag im Bereich $12,5 \text{ K} < T_c < 13,5 \text{ K}$ für PbMo_6S_8 und $11 \text{ K} < T_c < 11,5 \text{ K}$ für SnMo_6S_8 . Aus den Proben mit der höchsten Übergangstemperatur, PMS-I und SMS-K (s. Tab. 5), resultierten auch die Drähte mit den höchsten J_c -Werten. Ausführliche Untersuchungen wurden daher auf diese Proben beschränkt.

Zum Vergleich mit der Probe PMS-I wurde die PMS-P-Probe aus vorreagiertem Chevrelphasenpulver hergestellt, was zu einer Erhöhung des Phasenanteils auf mehr als 95% führte.

Die Eigenschaften der Sinterproben, darunter die durch optische Mikrographie ermittelte durchschnittliche Korngröße, werden in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Eigenschaften der massiven HIP-Proben der 1. Generation

Proben- charakterisierung	PMS-P	PMS-I	SMS-K
Herstellung (HIP: 1100°C, 100 MPa, 24 h)	vorreagiert (900°C, 48 h)	direkt HIP	direkt HIP
Phasenanteil (Röntgen)	PbMo ₆ S ₈ ≈ 95%	PbMo ₆ S _{7,8} ≈ 70%	SnMo ₆ S ₈ ≈ 70%
Fremdphasen (Röntgen)	Mo ₂ C, wenig MoO ₂	Pb, MoO ₂ , MoS ₂ , Mo ₂ C	SnS, MoS ₂ Mo ₂ C
T _c - induktiv T _c , (ΔT _c) in K	13,43(0,12)	13,26(0,4)	11,35(0,3)
Spezifische Wärme 1) T _c , (ΔT _c) in K ± 0,05 (± 0,03)	13,25(0,82)	12,75(0,83)	11,6(0,72)
Dichte in gcm ⁻³	6,07	5,95	5,48
Durchschnittliche Korngröße in μm	1 - 2 Kornein- schlüsse ≤ 20	2 - 5 Kornein- schlüsse ≤ 10	3 - 5 keine Korn- einschlüsse

1) s. S. 65f.

Um die Stöchiometrie der hergestellten Proben zu überprüfen und ihren Sauerstoffgehalt zu bestimmen, wurde eine chemische Analyse durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 6 dargestellt sind.

Tabelle 6: Ergebnisse der chemischen Analyse für drei Sinterproben der 1. Generation

	PMS-P	PMS-I	SMS-K
Sn oder Pb (Gew.%) (at.%)	19,82 6,55	20,4 6,7	11,2 5,8
Mo (Gew.%) (at.%)	54,98 38,89	54,7 38,8	60,6 38,8
S (Gew.%) (at.%)	24,51 51,26	24,3 51,6	27,3 52,4
C (Gew.%) (at.%)	0,3 1,7	0,25 1,4	0,33 1,7
O (Gew.%) (at.%)	0,39 1,6	0,35 1,5	0,34 1,3
Zusammensetzung	$Pb_{1,01}Mo_6S_{7,98}O_{0,25}$	$Pb_{1,04}Mo_6S_{7,98}O_{0,23}$	$Sn_{0,9}Mo_6S_{8,1}O_{0,2}$

1.2. Röntgenanalyse

Die unter HIP-Anwendung gesinterten Proben wurden röntgenanalysiert, um ihre Phasenzusammensetzung und kristallographischen Gitterparameter vor der Drahtherstellung zu ermitteln. Nach der Erholungsglühung wurden die Filamente pulverisiert und wieder analysiert, um etwaige Abweichungen von der Ausgangsprobe festzustellen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 7 dargestellt.

Die PMS-P-Probe aus HIP-behandelten, vorreagierten PMS-Pulvern ist beinahe einphasig und weist einen geringen MoO_2 -Anteil auf. Im Filament dieser Probe wurden erhöhte Mengen an MoS_2 , eine geringe Reduktion der c-Achse und des Einheitszellenvolumens und eine leichte Verbreiterung der Röntgenreflexe be-

obachtet. Diese Veränderungen deuten, womöglich als Konsequenz chemischer Reaktionen mit der Ta-Barriere (s. S. 80f.), auf eine leichte Verschiebung der Phasenzusammensetzung hin. Das im wesentlichen unveränderte c/a-Verhältnis zeigt einen konstant gebliebenen Sauerstoffgehalt.

Die direkt aus den Ausgangspulvern mittels HIP gesinterte Probe PMS-I enthält ca. 30% unreaktiertes Pb und MoS₂, ebenso wie geringe Mengen an MoO₂.

Tabelle 7: Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen und der T_c-Messungen für drei typische Proben der 1. Generation

	PMS-P		PMS-I		SMS-K	
	Sinterprobe	Filament	Sinterprobe	Filament	Sinterprobe	Filament
a (nm)	0,9203(1)	0,9204(2)	0,9198(1)	0,9206(1)	0,9189(4)	0,9189(2)
c (nm)	1,1479(3)	1,1466(4)	1,1468(2)	1,1476(2)	1,1369(8)	1,1383(3)
V(nm ³)	0,8421(2)	0,8411(4)	0,8402(2)	0,8422(2)	0,8314(8)	0,8324(3)
c/a	1,2473	1,2458	1,2468	1,2466	1,2372	1,2388
Fremdphasen	Mo ₂ C MoO ₂ ¹⁾	MoS ₂ MoO ₂ ¹⁾	Pb MoO ₂ MoS ₂ Mo ₂ C	MoS ₂	SnS Mo ₂ C MoS ₂	SnS ¹⁾
T _c (K)						
induktiv	13,43 ± 0,06	13,54 ± 0,17	13,26 ± 0,2	13,41 ± 0,23	11,35 ± 0,3	13,1 ± 0,18
resistiv	13,6 ± 0,05		13,5 ± 0,1		11,73 ± 0,07	

¹⁾ Geringe Mengen

Ihre Gitterparameter sind etwas kleiner als die der Probe PMS-P, wogegen die Kristallstrukturparameter von PMS-I-FIL nach der Erholungsglühung des Filaments mit denen des PMS-P übereinstimmen. Dies kann als eine Verschiebung gegen eine stöchiometrische Zusammensetzung interpretiert werden, da die Pb- und MoO₂-Phasen verschwinden und der MoS₂-Gehalt um einen Faktor fünf reduziert wird. Daher vollzieht sich die PMS-Bildung auch während der Erholungsglühung und erhöht somit sowohl den Chevrelphasenanteil als auch die Phasenhomogenität im Enddraht.

Was das SnMo₆S₈-System betrifft, weist die Probe SMS-K nur geringe Mengen an SnS und MoS₂ auf. Die Erholungsglühung bewirkt ein weitgehendes Verschwinden der Fremdphasen, das von einer Erhöhung sowohl von T_c als auch von der c-Achse begleitet ist. Dies deutet ebenfalls auf eine Erhöhung des Chevrelphasenanteils und der Homogenität im Endleiter hin.

Ein Vergleich der Übergangstemperatur und der Röntgenuntersuchungen (c/a-Verhältnis, Einheitszellenvolumen) an den PMS-P- und PMS-I-Proben ergibt eine gute Übereinstimmung mit Messungen an PbMo₆S₈-Proben sowohl von Hinks et al. (HG 83) als auch von Miraglia et al. (MG 87).

1.3. Kritische Stromdichte J_c vs. B

Die Abhängigkeit der kritischen Stromdichte J_c der Chevrelphasen vom Magnetfeld B ist sowohl für die Sinterproben als auch für die Drähte der 1. Generation in Abbildung 35 dargestellt.

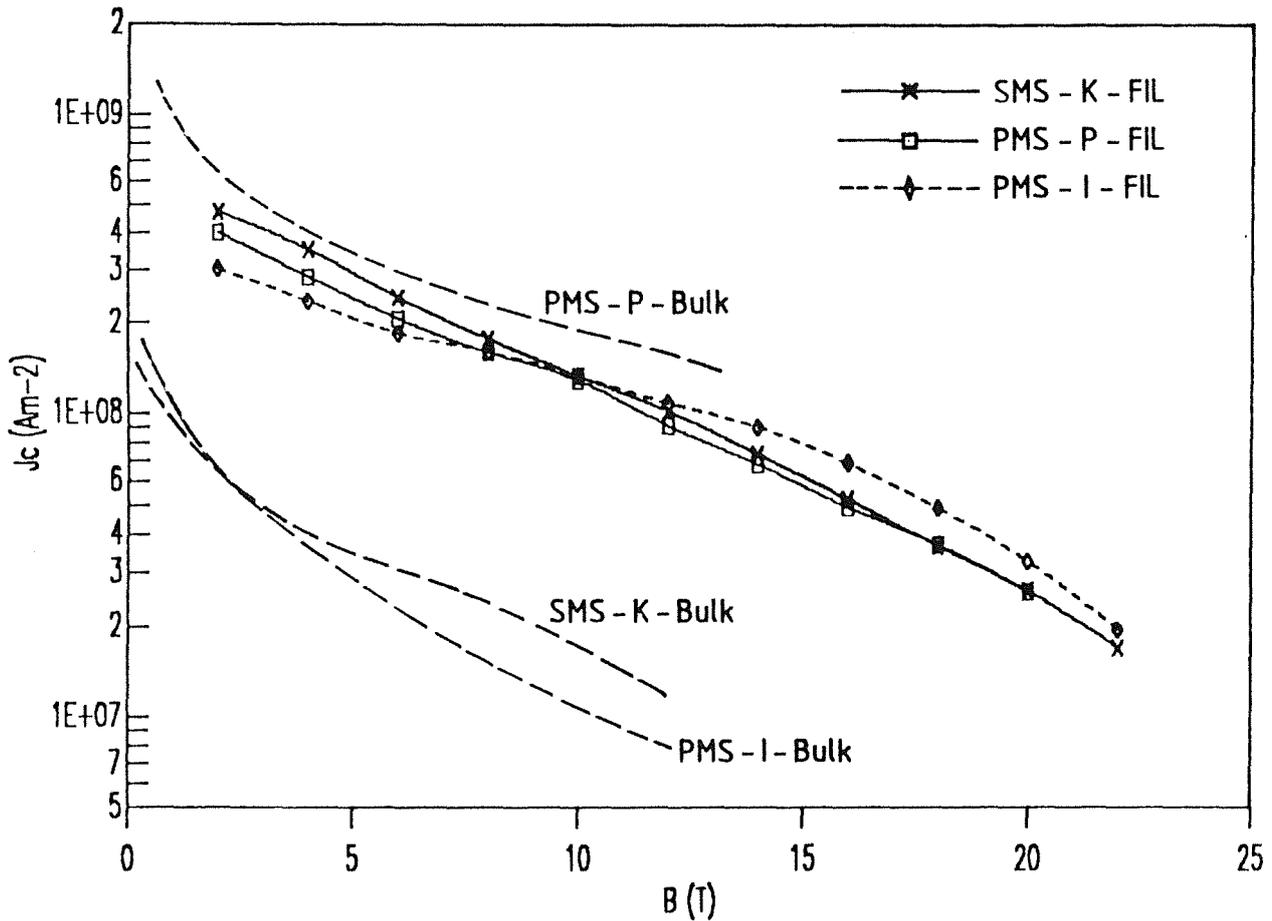


Abb. 35: Kritische Stromdichte der Chevrelphasenproben aus Tabelle 7 (S. 55) in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei 4,2 K

Die Messungen der kritischen Stromdichte für Leiter wurden an Drähten mit optimierter Vorspannung (vgl. Abb. 24, Probe 2) durchgeführt und lieferten reproduzierbare Ergebnisse. Die Bedingungen für die Erholungsglühung (850°C/30 h) wurden als Ergebnis einer umfangreichen Parameterstudie gewählt, um hohe J_c -Werte bei 20 T zu erreichen; sie führten jedoch im allgemeinen nicht zu den höchsten B_{c2}^* -Werten in den PMS-Drähten.

Für $B > 10$ T liegen die J_c -Kurven der drei untersuchten Drahtkompositionen eng beieinander. Verglichen mit den Sinterproben zeigen die J_c -Werte des PMS-P-Drahtes eine Degradation von ca. 30%, die durch eine leichte Veränderung der PMS-Phase im Filament verursacht wurde (s. S. 54f.).

Die J_c -Werte der direkt mittels HIP synthetisierten PMS-I- und SMS-I-Sinterproben waren um eine Größenordnung kleiner als die der Drähte. Die Gründe für diese niedrigen Transportströme sind zum einen der relativ hohe Gehalt an unreaktiertem Material (MoS_2 , Mo,...) zwischen den Chevrelphasenkristalliten und zum anderen die relativ großen Körner und niedrigen B^*_{c2} -Werte.

Die Verbesserung von J_c in den entsprechenden Drähten zeigt die effektive Weiterbildung der Chevrelphase aus den unreaktierten Bestandteilen während der Erholungsglühung, wie auch aus der Röntgenanalyse erkennbar wird. Diese Weiterbildung in den Drähten wird durch die feinere Verteilung der aus Chevrelphasen und unreaktiertem Material bestehenden Mischung während des Drahtziehens begünstigt.

Die hohen J_c -Werte in den SMS-K-Drähten sind auf die eng begrenzte Korngrößenverteilung (s. Tab. 5, S. 53) und auf das hohe obere kritische Feld dieser Drähte zurückzuführen.

Da die oberen kritischen Magnetfelder aufgrund ihrer sehr hohen Werte mit den verfügbaren Hochfeldmagneten nicht direkt gemessen werden können, wurde auf das indirekte Verfahren der Kramerextrapolation zurückgegriffen, wobei wegen der Granularität der Chevrelphasen das extrapolierte B^*_{c2} nicht unbedingt das obere kritische Magnetfeld im Korn wiedergibt.

Nach Kramer (K 73) ergibt sich aus dem Pinningverhalten der Supraleiter 2. Art für den Hochfeldbereich folgende Beziehung zwischen den kritischen Stromdichten J_c und den Magnetfeldern B :

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

Aus den Messungen des kritischen Stromes in Abhängigkeit vom Magnetfeld läßt sich über diese Beziehung das obere kritische Magnetfeld B^*_{c2} (* zur Kennzeichnung für Bestimmungen nach Kramer) aus dem Zusammenhang $J_c^{\frac{1}{2}} \cdot B^{\frac{1}{2}}$ vs. B durch Extrapolation auf $J_c = 0$ bestimmen. Um relative Vergleiche aufzustellen, sind solche Extrapolationen durchaus geeignet. Bei der Ermittlung absoluter Werte jedoch muß mit Abweichungen von den wahren B_{c2} -Werten gerechnet werden, da die Kramer-Beziehung lediglich eine näherungsweise Beschreibung darstellt.

Für die untersuchten Leiter liefert die Extrapolation folgende $B_{c2}(4,2\text{ K})$ -Werte: SMS-K-FIL $\approx 31\text{ T}$, PMS-I-FIL $\approx 30\text{ T}$ und PMS-P-FIL $\approx 33\text{ T}$. Verglichen mit den besten an Sinterproben gemessenen Werten (FM 74, FJ 74) bei 4,2 T, $B_{c2}(\text{PMS}) = 51\text{ T}$ und $B_{c2}(\text{SMS}) = 31\text{ T}$, wird bei den PMS-Drähten eine deutliche Degradation des oberen kritischen Feldes beobachtet. Daher ist anzunehmen, daß die Präparationsschwierigkeiten der PMS-Drähte größer als die der SMS-Drähte sind.

2. Charakterisierung der ternären Chevrelphase (2. Generation)

Die auf Seite 22 beschriebene Desoxidation der verwendeten Mo- und Pb-Pulver und das Verlegen der Probenpräparation in Handschuhboxen führte im Vergleich zur 1. Generation zu einer wesentlichen Verminderung des Sauerstoffgehalts in den Proben der 2. Generation (vgl. Tab. 1 und 2, S. 22).

Tabelle 8: Kritische Temperatur, Sauerstoffgehalt und Ergebnisse der Röntgenanalyse für zwei repräsentative Proben der 2. Generation

Proben- charakterisierung	H2A-Ta		H4A-Ta	
	Sinterprobe	Filament	Sinterprobe	Filament
Phasenanteil (Röntgen)	SnMo_6S_8 $\approx 80\%$	-	PbMo_6S_8 $\approx 80\%$	-
Fremdphasen (Röntgen)	Sn, MoS_2 Mo_2C	-	Pb, MoS_2 PbS , Mo_2C	-
a (nm)	0,919(2)	0,917(2)	0,919(2)	0,918(3)
c (nm)	1,137(2)	1,136(3)	1,146(4)	1,145(3)
V (nm ³)	0,831(3)	0,828(3)	0,839(3)	0,837(4)
c/a	1,238	1,238	1,247	1,246
O ₂ (at.%)	0,6 ²⁾	-	$\leq 0,6$ ¹⁾	-
T _c (K)	$13,5 \pm 0,4$	$12,7 \pm 0,6$	$13,7 \pm 0,3$	$12,9 \pm 0,6$

1) AES-Analyse

2) chemische Analyse

Außerdem bewirkte ein verbesserter Mischprozeß eine homogenere Verteilung der Ausgangspulver und damit eine Vergrößerung der Reaktionswahrscheinlichkeit zwischen den einzelnen Pulverkomponenten. Die daraus resultierenden Proben wiesen daher einen großen Chevrelphasenanteil und eine bessere Homogenität als die Proben der 1. Generation auf. Aus diesen Verbesserungen resultierte eine Erhöhung sowohl der Übergangstemperatur der Sinterproben als auch der Stromtragfähigkeit der Drähte (s. Abb. 36).

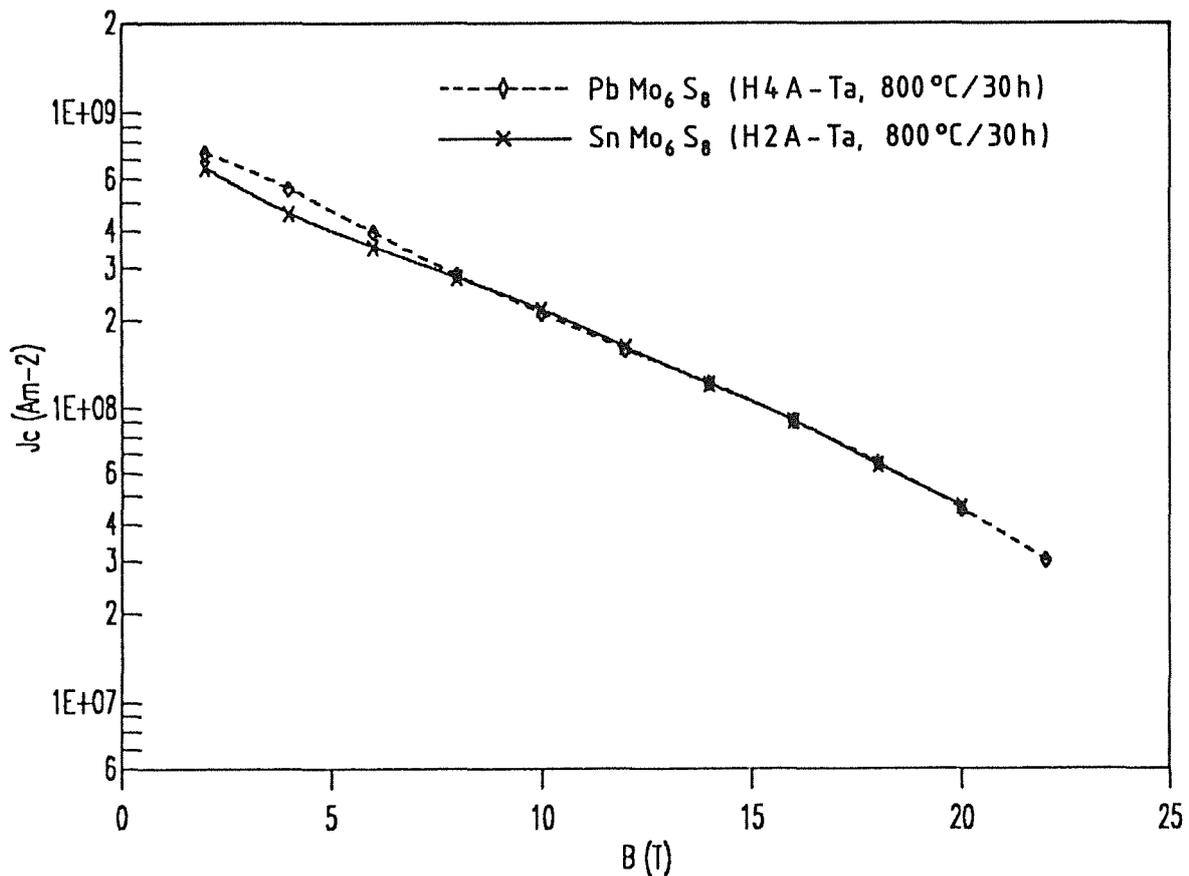


Abb. 36: Kritische Stromdichten J_c vs. B für die Leiter aus Tabelle 8 (2. Probengeneration)

Während der Erholungsglühung der in dieser Arbeit besprochenen Drähte vollziehen sich im allgemeinen drei konkurrierende Prozesse, nämlich die anhaltende Chevrelphasenbildung aus unreaktiertem Material, das Kornwachstum und die Reaktion der Phasenkomponenten mit der Diffusionsbarriere.

Das unveränderte c/a -Verhältnis ist ein Hinweis auf eine im wesentlichen gleichbleibende Zusammensetzung. Da die Proben dieser Serie homogener als die der 1. Generation waren und einen relativ hohen Phasenanteil aufwiesen, führte die lange Wärmebehandlung ($800^{\circ}\text{C}/30\text{ h}$) zu einer unerwünschten Reaktion mit der Ta-Barriere, ohne die Homogenität bzw. die Phasenbildung zu vergrößern. Dies ist der Grund für die beobachtete T_c -Absenkung im Draht, die von einer Verbreiterung des T_c -Übergangs begleitet wird.

Abschließend ist noch hinzuzufügen, daß J_c -Messungen dieser Probenserie beim Abkühlen auf $1,9\text{ K}$ zu einer Erhöhung des oberen kritischen Feldes B^*_{c2} von 31 T auf 35 T für die SMS- und von 32 T auf 37 T für die PMS-Drähte führte. Damit erklärt sich der J_c -Anstieg bei 20 T um einen Faktor 2, wie in Abbildung 37 für SnMo_6S_8 zu sehen ist. Dieser Effekt wird auf Seite 77 noch einmal aufgegriffen.

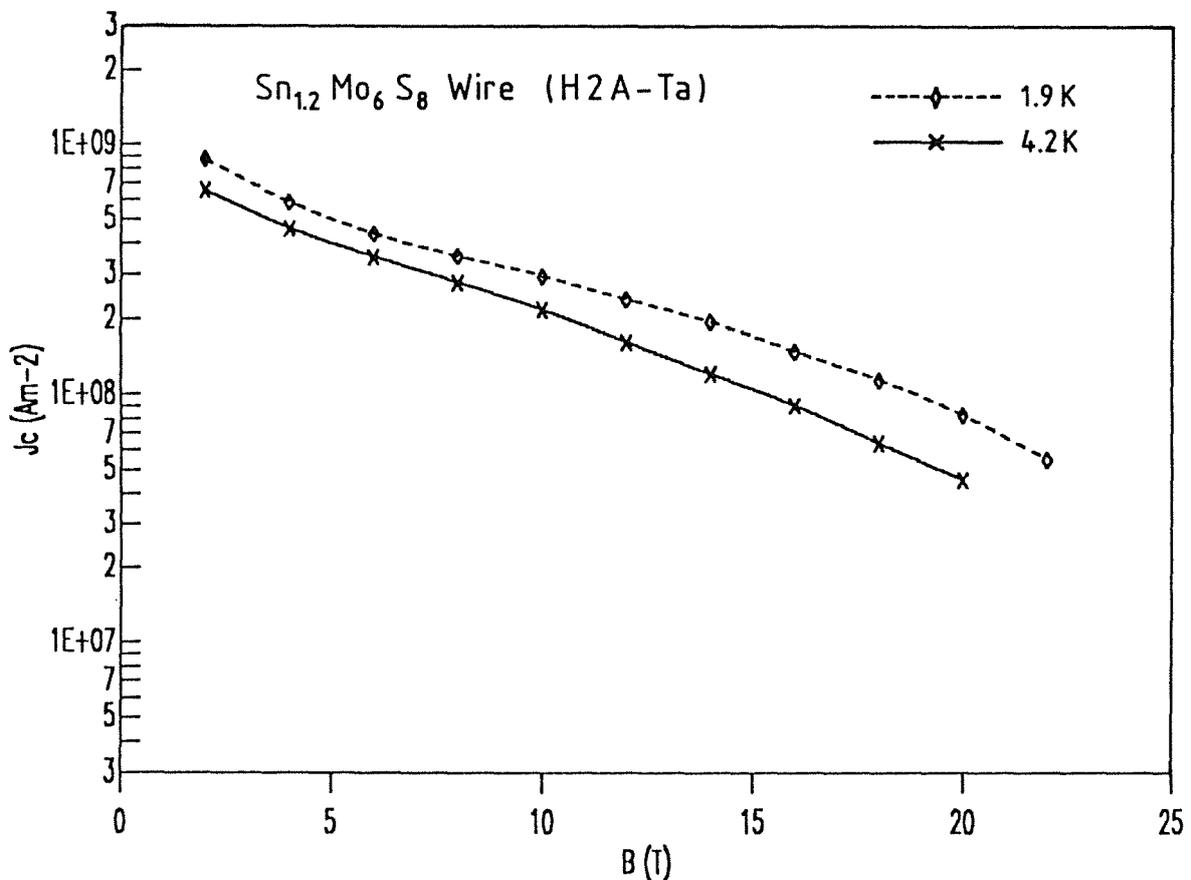


Abb. 37: Temperatureinfluß auf die Stromtragfähigkeit des H2A-Ta-Drahtes (SnMo_6S_8 : $800^{\circ}\text{C}/30\text{ h}$)

3. Homogenitätsuntersuchung der Sinterproben

3.1. Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die Homogenität der Chevrelphasenproben wird durch die Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffverunreinigungen der beim pulvermetallurgischen Herstellungsverfahren verwendeten Industripulver limitiert.

Die Sauerstoffverteilung in den gesinterten Proben wurde mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) untersucht. Durch Kombination von Auger-Analyse und gleichzeitigem Absputtern (6 keV Ar⁺-Ionen) der oberflächennschicht erhält man Tiefenprofile der Probe. Zur Bestimmung der Elementverteilung im PbMo₆S₈(O_x) bzw. SnMo₆S₈(O_x) wurden Tiefenprofilmessungen jeweils über eine Rasterfläche von 100 x 85 μm² durchgeführt (s. Abb. 38).

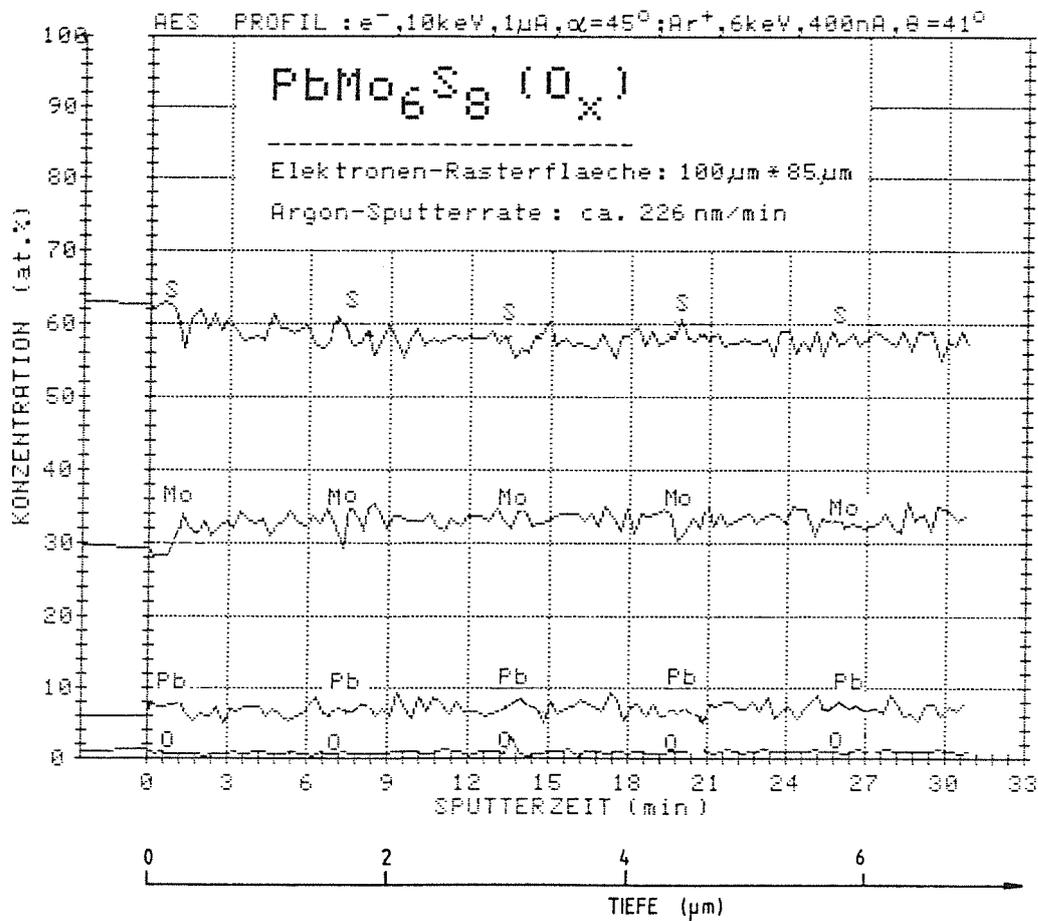


Abb. 38: AES - Tiefenprofil der Probe PMS-P (1. Generation)

Man erkennt bis etwa 6 μm Tiefe eine nahezu homogene Verteilung von Pb, Mo und S mit einer Sauerstoffkonzentration von ca. 1 at. %.

Für quantitative AES-Messungen an unbeschädigten Körnern (s. Abb. 39) wurden die relativen Auger-Sensitivfaktoren an die Stöchiometrie der Proben angepasst.



Abb. 39: Rechteckiges Korn (1) als Beispiel für eine Korngrenzenfläche (Sinterprobe der 1. Generation)

Zur Frage der Sauerstoffverteilung wurden Tiefenprofiluntersuchungen (s. Abb. 40) an großen Korngrenzenflächen von einzelnen Körnern durchgeführt. Hierbei wurde die Oberflächenschicht sukzessiv abgesputtert und analysiert.

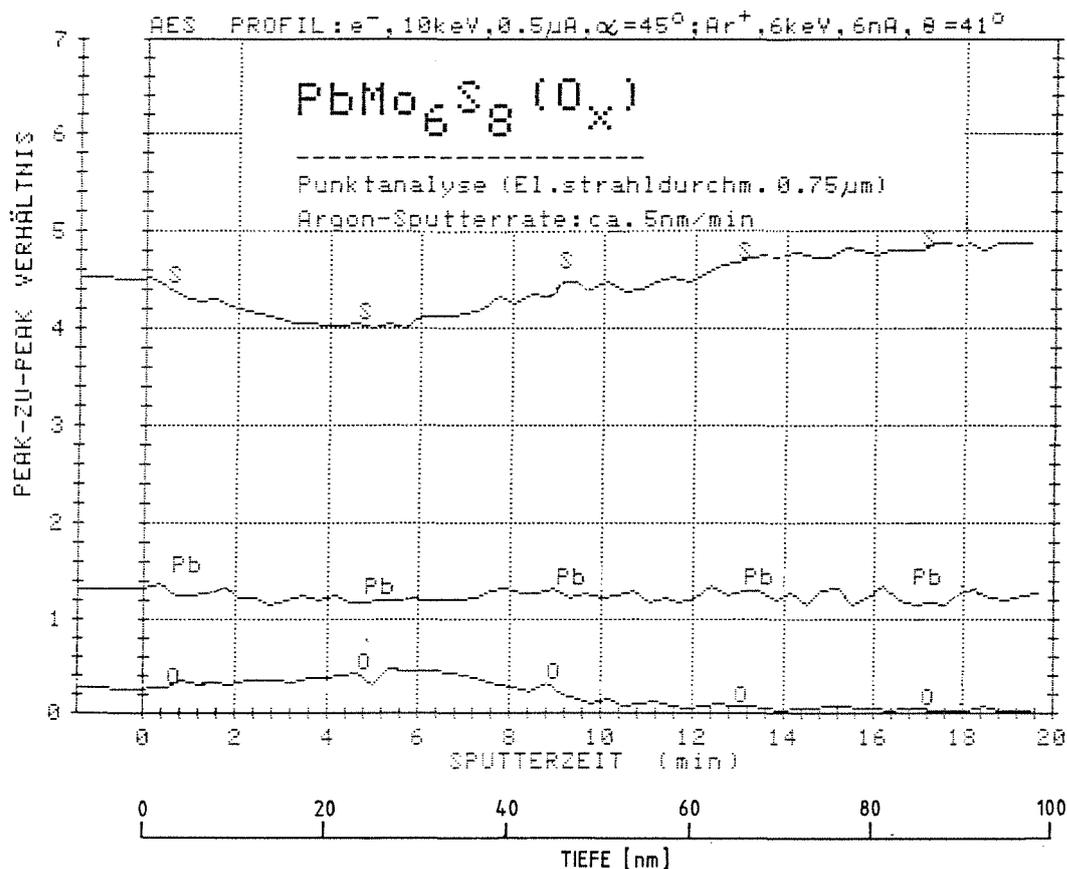


Abb. 40: AES-Tiefenprofilmessung an dem Korn (1) aus Abbildung 39. Die Mo-Konzentrationskurve, die während der ganzen Analyse konstant blieb, wurde für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bemerkenswert ist der Schwefel-Sauerstoff-Konzentrationsverlauf: nach 25 nm ist eine auffällige Sauerstofferhöhung bis maximal 6 at.% zu beobachten. Gleichzeitig senkt sich die Schwefelkonzentration um ca. 5 at.%. Nach einer erreichten Korntiefe von ca. 50 nm verlaufen beide Konzentrationskurven fast horizontal, wie in Abbildung 40 zu sehen ist.

AES-Messungen an Kornbruchflächen ergaben ein gleichmäßiges Tiefenprofil von Schwefel und Sauerstoff, wobei die Sauerstoffkonzentration weniger als 1 at.% betrug. Dagegen ist die zur Sauerstoffverteilung gegenläufige Schwefelkonzentration Ausdruck des substitutionellen Einbaus von Sauerstoff in die S₂-Schwefelposition (s. Abb. 5, S. 8).

3.2 Messung der spezifischen Wärme

Obwohl die Frage der Kohlenstoffverteilung in den HIP- Proben noch nicht vollständig geklärt ist, ist anzunehmen, daß der Kohlenstoff als Mo_2C (s. S. 26f.) an den Korngrenzen vorliegt und somit, ebenso wie O_2 , den Interkornstrom mitbeeinflusst. Diese Annahme wurde durch Mikrowellenabsorptionsmessungen von Portis et al. (PB 88) an heißgepreßtem PbMo_6S_8 verstärkt. Sie fanden erst nach dem Pulverisieren ihrer Proben ($T_c = 12,6 \text{ K}$) scharfe Absorptionslinien, die auf die Bewegung von Flußschläuchen in den Körnern hindeuten. Auch die Messungen von Küpfer (K 87) unterstützen diese Beobachtung. Bei induktiven J_c -Messungen an PbMo_6S_8 (1. Generation) konnte Küpfer Andeutungen eines Bereiches mit degradierten supraleitenden Eigenschaften zwischen den Körnern erkennen, der die makroskopische Transportstromtragfähigkeit begrenzt.

Um die Homogenität der gesamten Chevrelphase zu untersuchen, wurde die spezifische Wärme c an Proben der 1. Generation im Institut für Technische Physik der Universität Darmstadt gemessen.

Zur Bestimmung der Lage und der Breite des supraleitenden Phasenübergangs wurde in Abbildung 41 c/T in Abhängigkeit von T aufgetragen.

Die Inhomogenität der Proben spiegelt sich in den breiten Übergängen der Anomalie der spezifischen Wärme wider, da die Sauerstoffkonzentration mit einer T_c -Änderung verknüpft ist.

Der gut definierte Sprung der spezifischen Wärme bei $T_c \approx 11,5 \text{ K}$, den Seeber et al. (SH 88) erst nach der Erhöhung der Temperatur auf 1460°C bei der Vorglühung ihrer PMS-Proben beobachteten, resultiert aus der Homogenisierung der Proben.

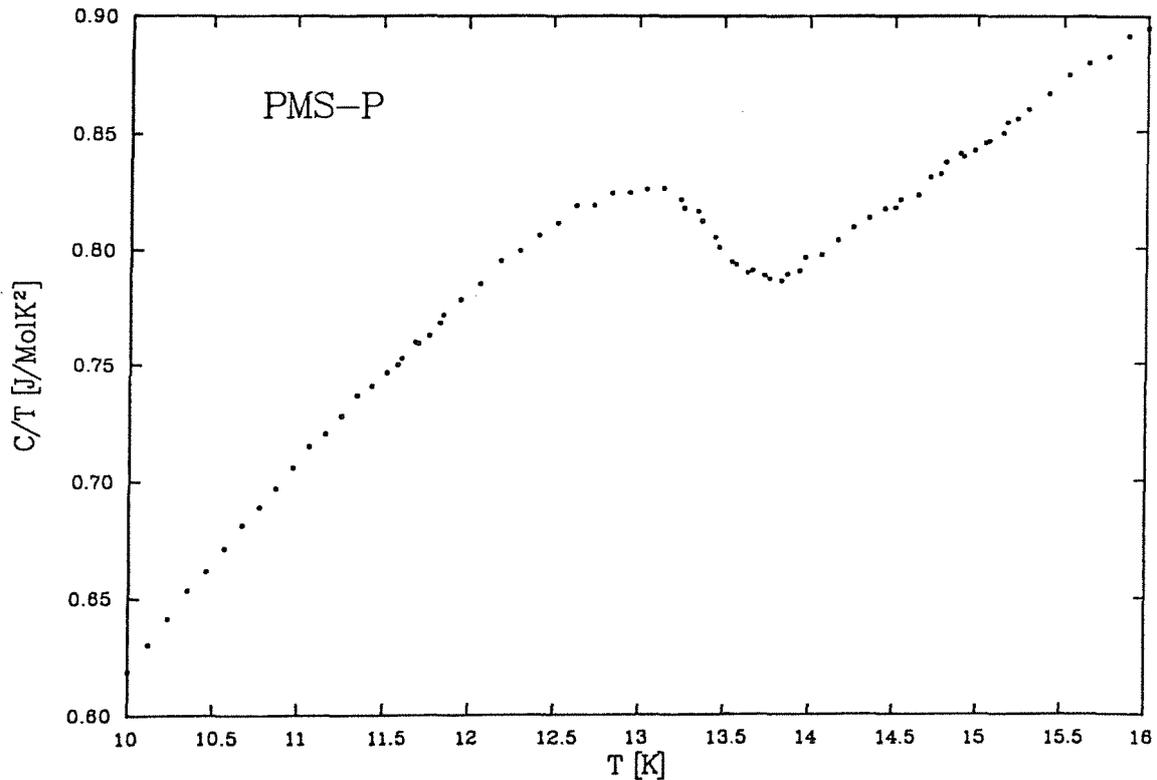


Abb. 41: Spezifische Wärme durch die Temperatur c/T in Abhängigkeit von T (Probe PMS-P, 1. Generation)

4. Einfluß der Präparationstechnik auf die supraleitenden Eigenschaften der Drähte

In diesem Abschnitt wird die Rolle der verschiedenen Pulverreinigungsmethoden und Drahtherstellungsverfahren nur für den Fall des SnMo_6S_8 -Systems (alle drei Generationen) diskutiert, um die Zahl der möglichen Parameterkombinationen in geeigneter Weise zu beschränken.

Wie auf Seite 59 bereits angedeutet wurde, ist das B_{c2}^* der SMS-Drähte bei 4,2 K äquivalent zu dem der besten SMS-Sinterproben. Im PbMo_6S_8 -System hingegen wird, verglichen mit dem besten an Sinterproben gemessenen Werten ($B_{c2} = 51 \text{ T}$), eine deutliche Degradation in den Drähten beobachtet ($B_{c2}^* \approx 33 \text{ T}$). Auf die vergleichbaren oberen kritischen Felder in den Leitern beider Systeme lassen sich die nahezu gleichen J_c -Werte im Bereich um 20 T zurückführen,

vorausgesetzt die Drähte wurden mittels gleicher Präparationsmethode und unter Verwendung der gleichen Ausgangspulverqualität hergestellt. Aus diesem Grund sind die SMS-Drähte geeigneter, um den systematischen Einfluß von verschiedenen Material- und Drahtpräparationstechniken auf die supraleitenden Eigenschaften der Chevrelphasen zu untersuchen.

4.1. Charakterisierung der Proben

Die charakteristischen Leitermerkmale der drei Sn- Probengenerationen werden in Tabelle 9 zusammengestellt, wobei sich der obere Teil auf die Präparation der Drähte und der untere auf ihre Endglühung bezieht. Während Probe PMS-K die 1. Generation repräsentiert, ist die Probe H2A-Ta der 2. Generation entnommen. Die restlichen zwei Proben stammen aus der 3. Generation. Die mit Pluszeichen versehenen Kästchen deuten auf die Ausführung des jeweiligen Präparationsschrittes hin.

Die Kennzeichnung IS ("in situ") weist auf die Verwendung von unreaktierten, kaltgepressten Pulvern hin, die konventionell geglüht wurden, wogegen HIS für eine Endglühung des Drahtes unter HIP-Bedingungen steht. Der Buchstabe H vor der Probennummer bedeutet eine HIP- Vorreaktion der Ausgangspulver. Die Angaben des jeweiligen Barrierenmaterials Nb oder Ta folgt der Probennummer.

Tabelle 9: Charakterisierung der SMS-Leiter

IS = In Situ, HIS = Endglühung unter HIP-Bedingungen,
H = HIP-Vorreaktion

	SHS-K	H2A-Ta	H2-Ta	H4-Ta	IS2-Ta	IS2-Nb	HIS2-Ta	HIS2-Nb
Desoxidation	-	+	+	+	+	+	+	+
Decarbonisation	-	-	-	+	+	+	+	+
HIP-Vorreaktion	+	+	+	+	-	-	-	-
Phasenanteil (%)	70	80	~30	~40-50	0	0	0	0
Barriere	Ta	Ta	Ta	Ta	Ta	Nb	Ta	Nb

Endglühung

HIP	-	-	-	-	-	-	+	+
Bedingungen	850° C 30 h Argon	800° C 30 h Argon	1000° C 0,5 h Argon	1000° C 1 h Argon	1000° C 1 h Argon	1000° C 1 h Argon	1000° C 1 h 100MPa	1000° C 1 h 100MPa

4.2. Stromtrageigenschaften der Drähte

a. Einfluß der Pulverreinigungsmethode

Die kritische Stromdichte der aus HIP-vorreagiertem Pulver hergestellten Leiter wird für die SMS-Drähte der drei Probengenerationen in Abbildung 42 dargestellt. Wie man deutlich erkennen kann, steigen die J_c -Werte innerhalb dieser Serie systematisch an. Die Verbesserung der kritischen Stromdichte zwischen den Drähten SMS-K und H2A-Ta resultiert aus dem reduzierten Sauerstoffgehalt der SMS-Phase. Die Erhöhung des J_c -Wertes von H2-Ta im Vergleich zu H2A-Ta ist auf die Verminderung des Kohlenstoffgehalts bei konstantem Sauerstoffgehalt zurückzuführen (s. Tab. 10, S. 78). Schließlich erreicht die Probe H4-Ta, bei der das MoS_2 -Pulver decarbonisiert wurde, den höchsten für einen SMS- Draht gemessenen J_c -Wert bei 20 T ($\approx 1 \cdot 10^8 \text{ Am}^{-2}$).

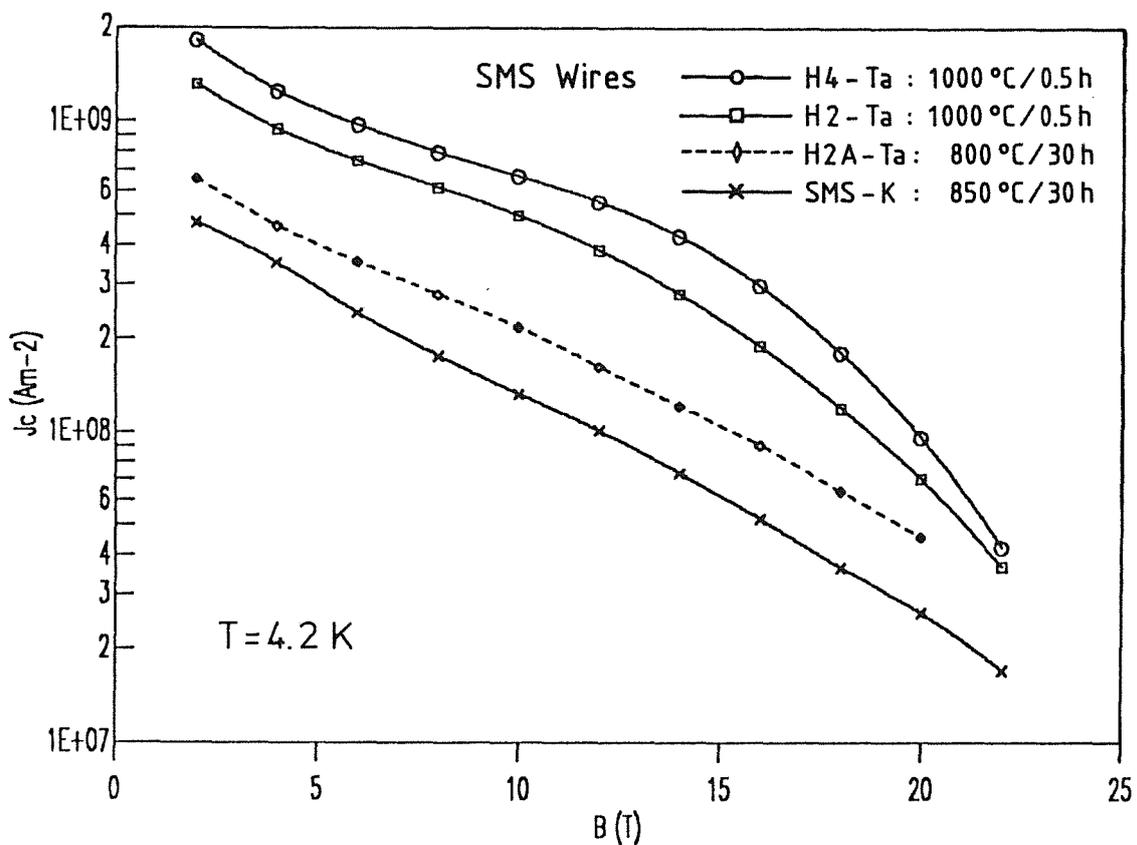


Abb. 42: Kritische Stromdichte J_c vs. B. Die Verbesserung durch die Pulverreinigungsmethode spiegelt sich in der Erhöhung der kritischen Stromdichte wider SMS-K:1. Generation; H2A-Ta: 2. Generation; H2-Ta, H4-Ta: 3. Generation

Für die Proben der 3. Generation (H2A-Ta und H4-Ta) differiert der $J_c(B)$ -Kurvenverlauf. Der unterschiedliche Verunreinigungsgrad dieser Proben beeinflusst die Reaktionskinetik und somit das Pinningverhalten und das obere kritische Feld der Drähte.

Dennoch müssen die Drähte H2-Ta und H4-Ta nicht unbedingt bei $T = 1000^\circ\text{C}$ ge-
glüht werden, um einen hohen J_c -Wert zu erhalten. Eine Glühung der Drähte bei $T = 875^\circ\text{C}/t = 17 \text{ h}$ lieferte bei $B = 20 \text{ T}$ vergleichbare J_c -Werte mit veränderter Pinningkraftverteilung (s. Abb. 44) und etwas verbesserten B^*_{c2} -Werten.

Die verunreinigten Proben der 1. und 2. Generation (SMS-K und H2A-Ta) müssen bei langen Glühzeiten und Temperaturen $\leq 850^\circ\text{C}$ ausgeheilt werden. Diese Glühbedingungen verschieben das Maximum der Pinningkraftverteilung in niedrigere Felder und reduzieren die J_c -Werte im Hochfeldbereich; sie bewirken jedoch eine B^*_{c2} -Erhöhung (s. Abb. 43) durch das Homogenisieren des Materials. Temperaturen oberhalb von 850°C führen zu einer zunehmenden irreversiblen Degradation der supraleitenden Eigenschaften. Ursache hierfür ist die verstärkte Diffusion von Verunreinigungen in die supraleitende Phase.

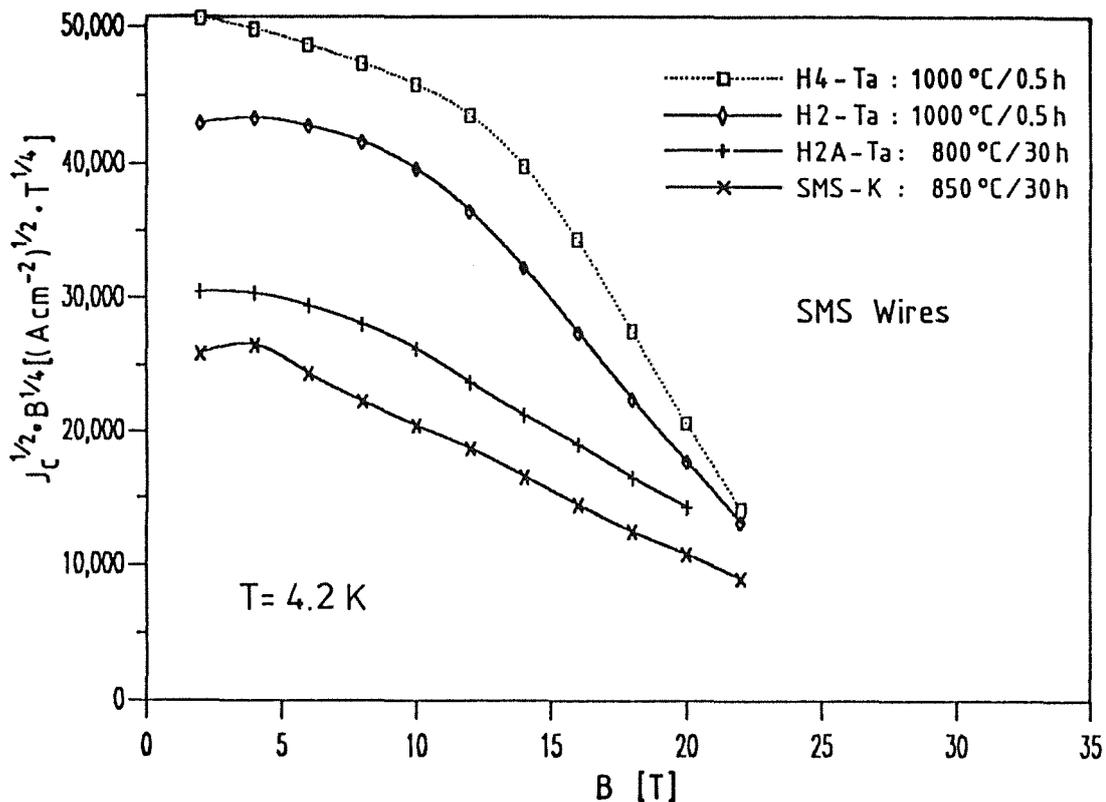


Abb. 43: Kramer-Kurven der SMS-Leiter aus Abbildung 42. SMS-K: 1. Generation; H2A-Ta: 2. Generation, H2-Ta, H4-Ta: 3. Generation

Bei den aus desoxidierten und insbesondere aus decarbonisierten Pulvern hergestellten Drähten ist die Dauer der Endglühung erheblich kürzer. Daraus resultiert eine Begrenzung des Kornwachstums und damit eine Optimierung des Pinningverhaltens. Abbildung 44 verdeutlicht die Wirkung der drei Glühbedingungen 750°C/60 h, 875°C/17 h und 1000°C/0,5 h auf die Volumenpinningkraftverteilung in der Probe H4-Ta. Trotz der hohen J_c -Werte der Drähte H2-Ta und H4-Ta betragen ihre oberen kritischen Felder $B^*_{c2}(4,2\text{ K})$ nur 28 T bzw. 26 T. Diese Feldstärken sind jedoch kleiner als die $B^*_{c2}(4,2\text{ K})$ -Werte von ca. 31 T der Proben SMS-K und H2A-Ta (s. Abb. 43).

Das bedeutet, daß die Kombination eines gering vorreagierten Phasengehalts (30-40%) mit einer Endglühung des Drahtes bei hohen Temperaturen für kurze Zeit (1000°C/0,5 h) eine unbefriedigende Homogenität der Sinterproben bewirkt. Probenteile mit qualitativ geminderten supraleitenden Eigenschaften (nicht-stöchiometrische oder verunreinigte Bereiche) beschränken daher das B^*_{c2} der Proben der 3. Generation.

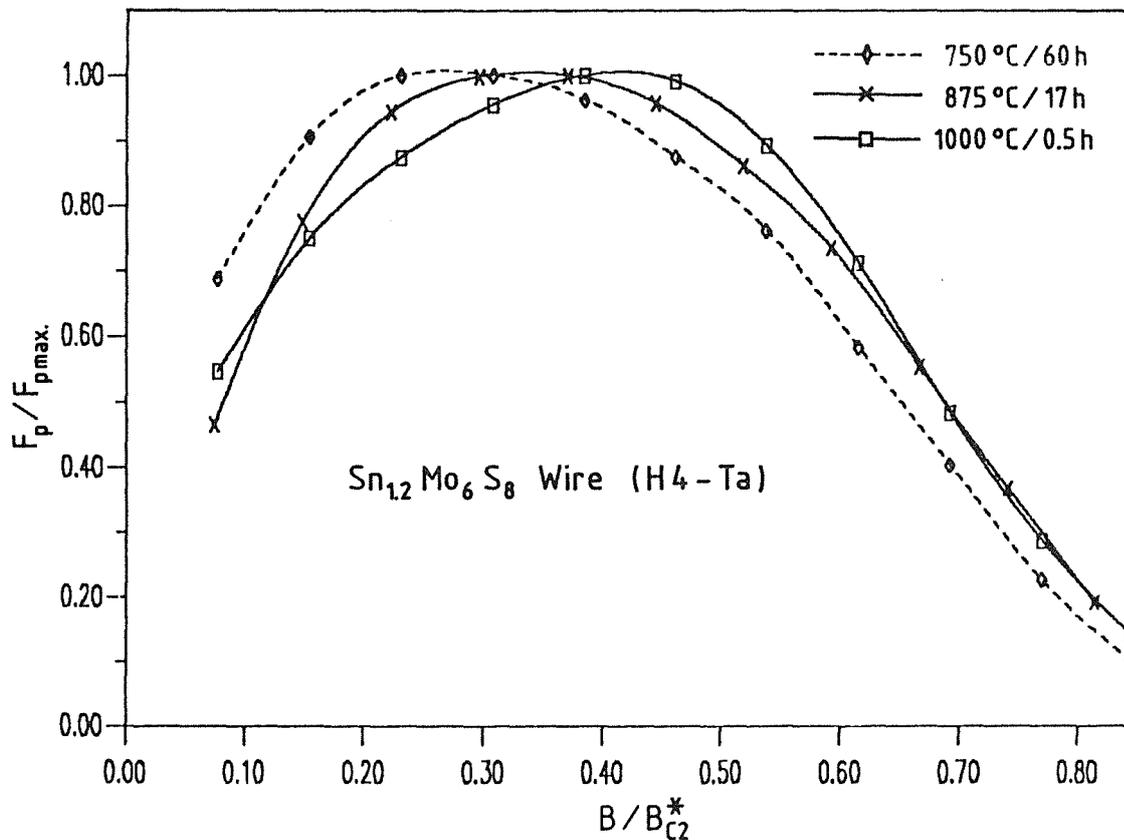


Abb. 44: Einfluß der Glühparameter auf die Volumenpinningkraftverteilung (Probe H4-Ta, 3. Generation)

Andererseits hemmt die kurze Glühdauer (0,5 h) das Kornwachstum in den Drähten und begünstigt folglich durch die erhöhte Dichte an wirksamen Pinningzentren die Flußverankerung.

SEM-Aufnahmen demonstrieren die in gebrochenen Filamenten (s. Abb. 45) sichtbar gewordenen SnMo_6S_8 -Körner. In den Aufnahmen 46a und 46b sind die regelmäßigen SnMo_6S_8 -Kristallite (Durchschnittsgröße ca. $0,5 \mu\text{m}$) des Drahtes H4- Ta dargestellt.

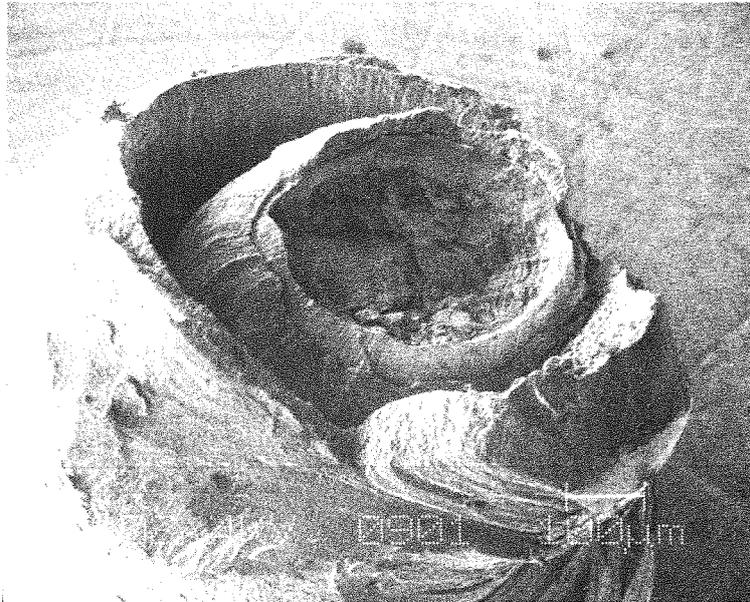


Abb. 45: Übersichtsaufnahme eines für die Kornuntersuchung des Filaments gebrochenen Leiters (H4-Ta, Tab. 9, S. 68)

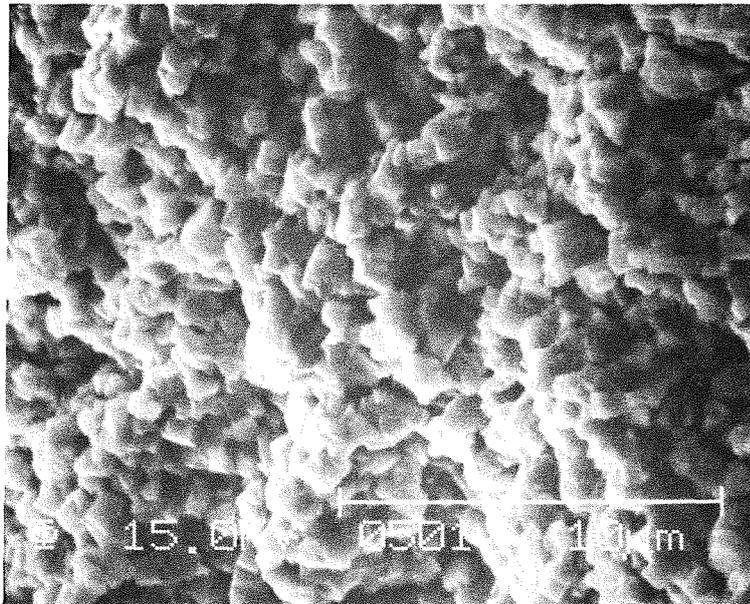


Abb. 46a: SEM-Aufnahme der SnMo₆S₈-Kristallite des Filaments aus Abb. 45

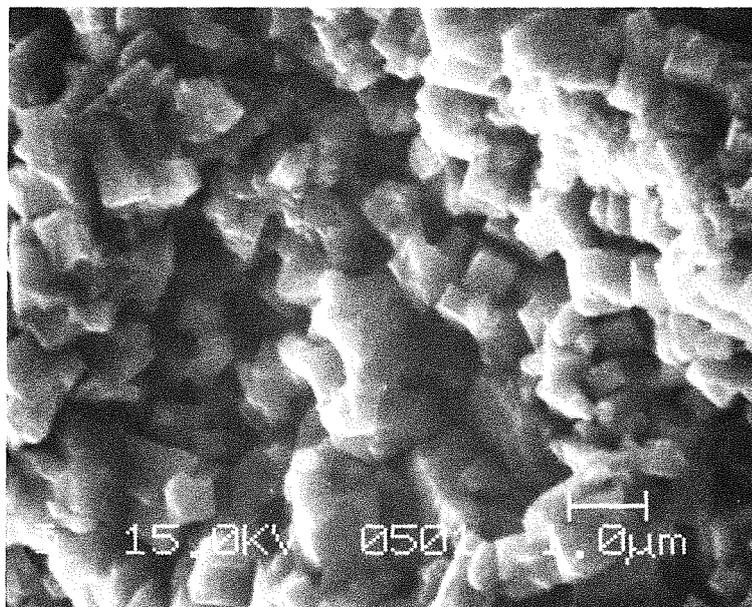


Abb. 46b: SEM-Aufnahme eines Ausschnittes aus Abbildung 46a

In Abbildung 47, in der die normierte Volumenpinningkraft in Abhängigkeit vom reduzierten Feld $b = B/B_{c2}^*$ aufgetragen ist, wird der Einfluß der Flußverankerungszentren auf die maximale Volumenhaftkraft F_{Pmax} ersichtlich. F_{Pmax} verschiebt sich innerhalb dieser Probenserie von $b \approx 0,2$ zu höheren reduzierten Feldern und erreicht für die Probe H4-Ta den Wert $b \approx 0,4$. Dies zeigt, daß die J_c -Verbesserung im Bereich von 20 T (s. Abb. 42) hauptsächlich aus dem verbesserten Pinningverhalten resultiert, welches den Effekt des 10%-Verlustes des B_{c2}^* überkompensiert.

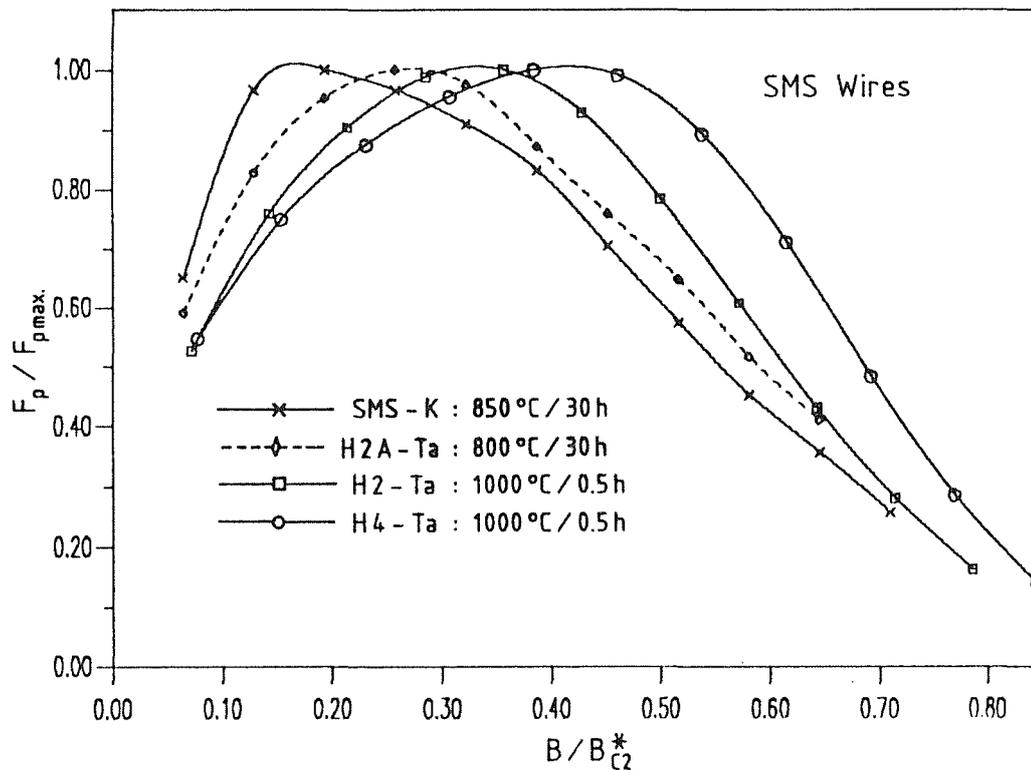


Abb. 47: Normierte Volumenpinningkraft in Abhängigkeit vom reduzierten Feld $b = B/B_{c2}^*$ für Proben der 1. Generation: SMS-K, der 2. Generation: H2A-Ta und der 3. Generation: H2-Ta, H4-Ta

b. Auswirkung der Barriere und der Glühetechnik

Die Drähte IS2-Ta und IS2-Nb wurden mittels der "in situ"-Methode hergestellt und unterscheiden sich nur in der Diffusionsbarriere (Ta oder Nb). Beide Leiter zeigen vergleichbare kritische Stromdichten bei 20 T ($\sim 10^8 \text{ Am}^{-2}$), wie aus den Abbildungen 48a und 48b ersichtlich wird.

Wie auf Seite 42 erwähnt, übt die Nb-Barriere ca. 0,2% mehr Vorspannung als die Ta-Barriere auf das quaternäre System $\text{Sn}_{0,6}\text{Pb}_{0,6}\text{Mo}_6\text{S}_8$ aus. Zugexperimente an SnMo_6S_8 -Drähten zeigten diesbezüglich ein sehr ähnliches Verhalten (GR 90), was für die technische Anwendung des Leiters von großer Bedeutung ist. Durch die Verwendung von Nb als Diffusionsbarriere kann der Stahlverstärkungsanteil im Draht reduziert werden, ohne die Vorspannung des Filaments zu verändern.

Alternativ zu der konventionellen Glühetechnik wurde eine Drahtserie einem HIP-Prozeß (1000°C/1 h/100 MPa) unterzogen. Die Wirkung des HIP-Verfahrens auf die Endleiter wird für zwei Drähte dieser Serie, HIS2-Ta und HIS2-Nb, in den Abbildungen 48a,b gezeigt. Da keine deutliche Verbesserung der kritischen Stromdichte beobachtet werden konnte, ist anzunehmen, daß keine weitere Verdichtung des Filaments stattgefunden hat.

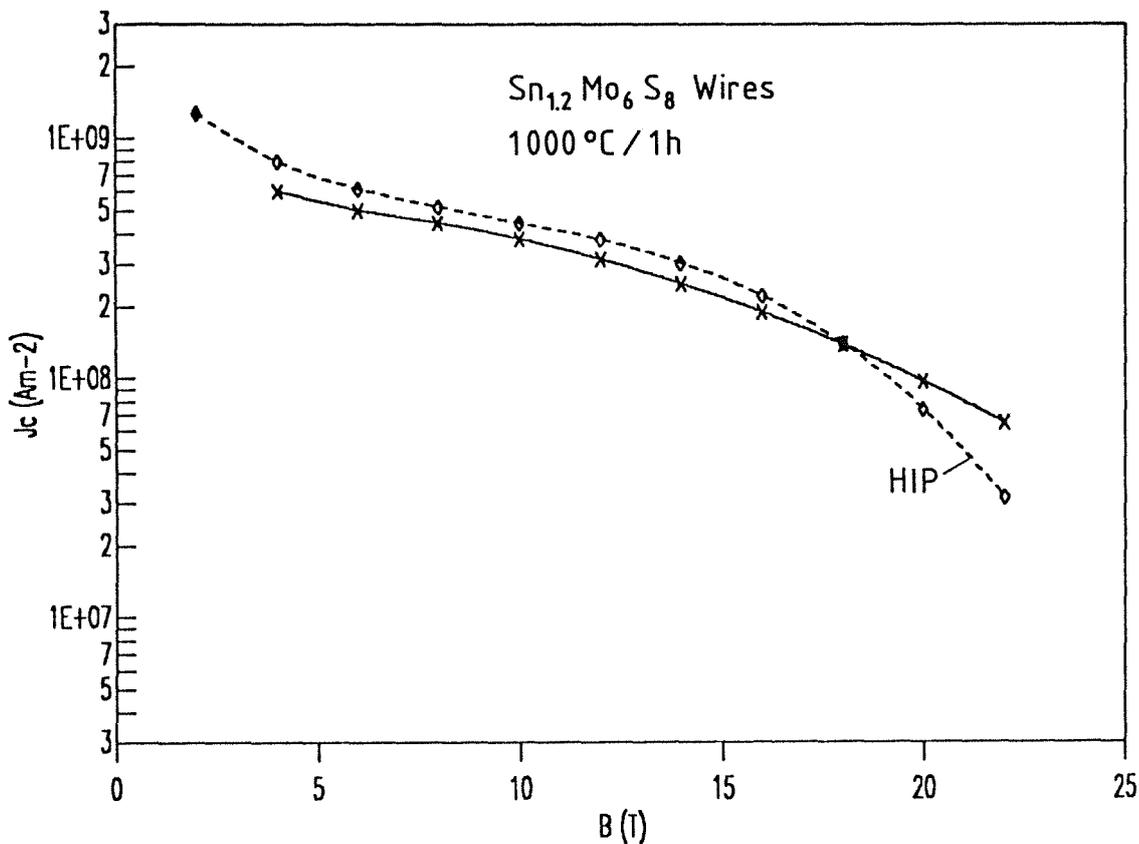


Abb. 48a: Einfluß der Glühetechnik (mit bzw. ohne HIP-Bedingungen) auf die kritische Stromdichte des Drahtes IS2-Nb

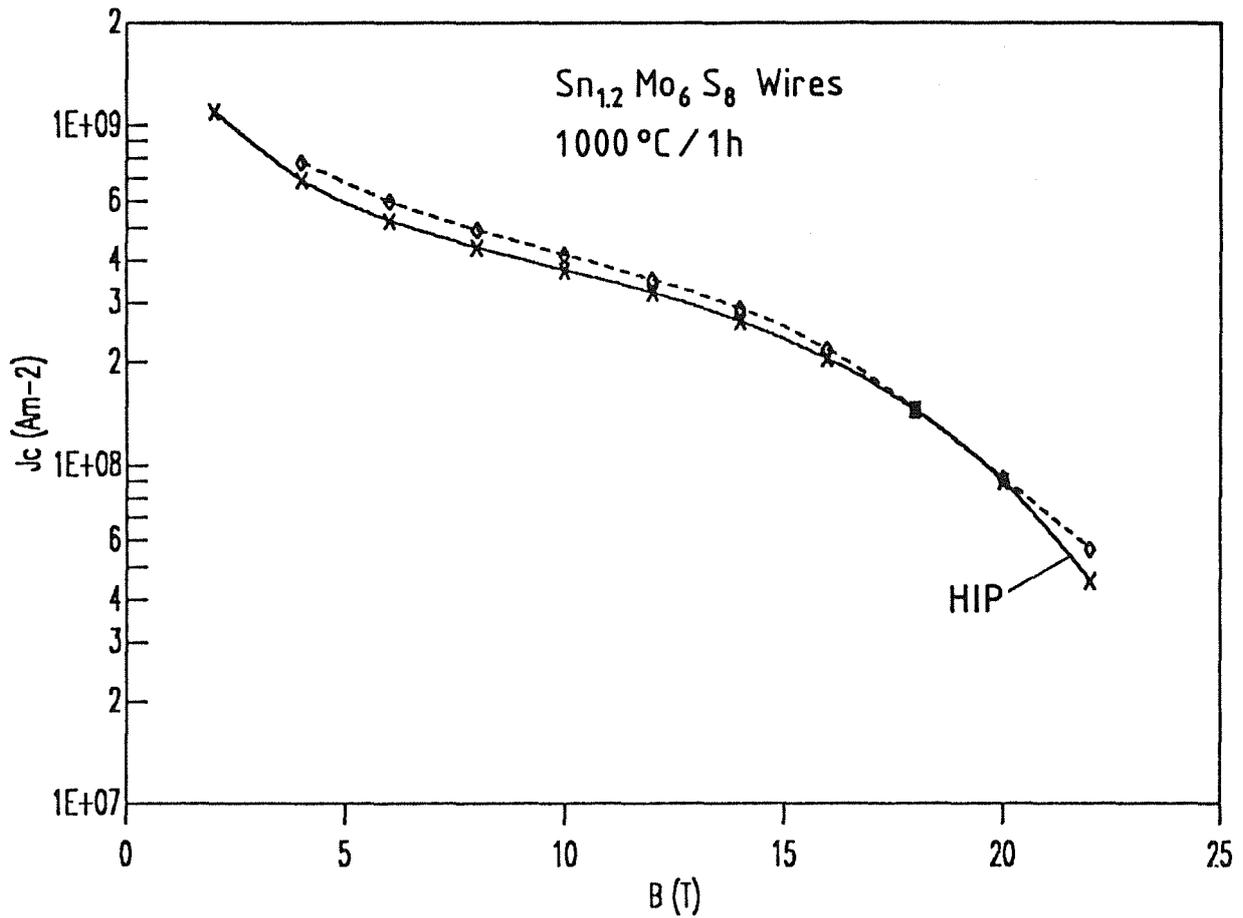


Abb. 48b: $J_c(B)$ -Charakteristik der Drähte IS2-Ta (konventionelle Glühtechnik) und HIS2-Ta (HIP)

Der $J_c(B)$ -Verlauf der mittels HIP gechlhten Leiter zeigt im Vergleich zu den quivalenten, jedoch konventionell gechlhten Drähten eine leicht veränderte Kurvencharakteristik, die eine Folge der nicht vollständig übereinstimmenden Temperzeiten beider Techniken ist. Die längere effektive Glühzeit der HIP-Behandlung, die aus der kleineren Abkühlrate resultiert, begunstigt das Kornwachstum und vermindert somit die Verankerung des magnetischen Flusses.

c. Kritische Stromdichte bei $T = 1,8$ K

Die Stromtragfähigkeit der Probe H2-Ta (3. Generation) wurde sowohl bei 4,2 K als auch bei 1,8 K gemessen (s. Abb. 49).

Für große Feldstärken beobachtet man bei $T = 1,8$ K eine wesentliche Verbesserung der kritischen Stromdichte, die bei 20 T um einen Faktor 2,5 auf $2,5 \cdot 10^8 \text{ Am}^{-2}$ ansteigt. Der Grund dieses Verhaltens liegt in der Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes, welches sich von $B^*_{c2}(4,2 \text{ K}) = 28 \text{ T}$ auf $B^*_{c2}(1,8 \text{ K}) = 32 \text{ T}$ erhöht.

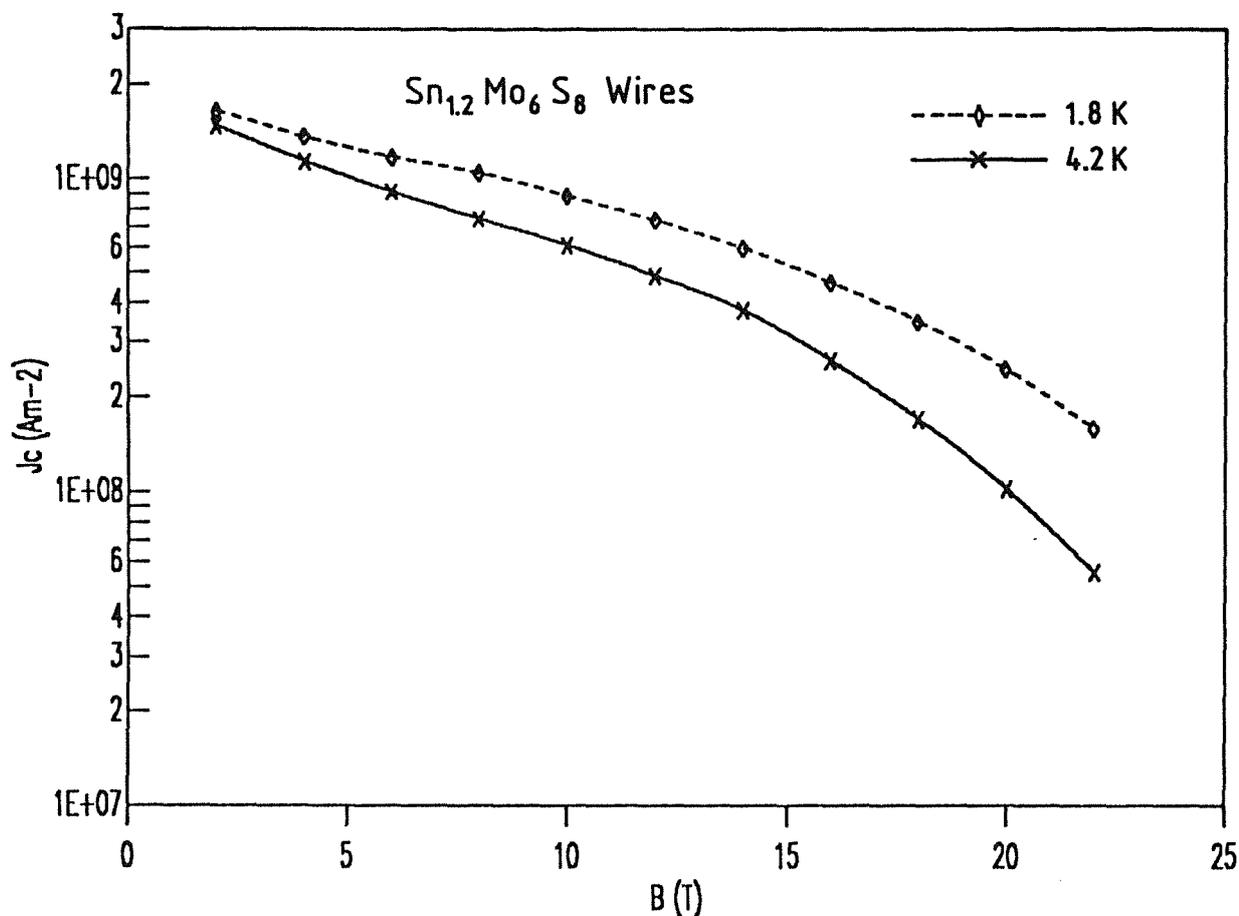


Abb. 49: Stromtragcharakteristik der Probe H2-Ta (Sn_{1,2}Mo₆S₈: 1000°C/0,5 h) bei $T_1 = 4,2$ K und $T_2 = 1,8$ K

4.3. Kritische Temperatur der Proben

In den mittels HIP gesinterten SMS-Proben wurde die kritische Temperatur induktiv gemessen. Die daraus ermittelten T_c -Werte lagen im Bereich $11,35 \text{ K} < T_c < 13,5 \text{ K}$. Wie aus Tabelle 10 ersichtlich ist, besteht ein Zusammenhang zwischen dem Verunreinigungsgehalt der Proben und der Übergangstemperatur.

Tabelle 10: T_c -Werte und Ergebnisse der chemischen Analyse der mittels HIP hergestellten SMS-Sinterproben

	SMS-Sinterproben			
	SMS-K	H2A	H2	H4
O ₂ (at.%)	1,3	0,6	0,6	1,9
C (at.%)	1,7	1,7	1,3	0,7
HIP-Vorreaktion	1100°C 24 h 100 MPa	1100°C 24 h 100 MPa	1000°C 1 h 100 MPa	1000°C 1 h 100 MPa
T_c (K)	11,35	13,5	13,3	12,3
T_c (90 %) (K)	11,7	13,9	13,9	12,4

Die kritischen Temperaturwerte der aus HIP-vorreagiertem Material und mittels der "in situ"- Methode hergestellten Drähte werden in Tabelle 11 aufgeführt. Es ist zu erkennen, daß durch die Verwendung von unreaktierten Pulvermischungen bei der Drahtherstellung eine deutliche Erhöhung der kritischen Temperatur im Vergleich zu HIP-vorreagiertem Material erzielt wird. Dieses Verhalten kann durch ein weiteres Zermahlen und Mischen der Pulverkomponenten während des Drahtziehens erklärt werden. Die Reaktionswahrscheinlichkeit erhöht sich, da nun eine homogenere Mischung der Ausgangsmaterialien vorliegt.

Tabelle 11: Kritische Temperatur T_c und $T_c(90\%)$ der SnMo_6S_8 -Drähte (induktive Messung)

kritische Temperatur	HIP-vorreagiert				"in situ"			
	SMS-K	H2A-Ta	H2-Ta	H4-Ta	IS2-Ta	IS2-Nb	HIS2-Ta	HIS2-Nb
T_c (K)	13,1	12,7	13,3	13,7	14,1	14,1	14,3	14,1
$T_c(90\%)$ (K)	13,3	13,3	13,6	13,9	14,2	14,6	14,5	14,6

Weiterhin begünstigen die Reinigungsmethoden in großem Maße den Reaktionsablauf. Aufgrund des granularen Charakters der Chevrelphasen (s. S. 65f.) kann die Entstehung von Verunreinigungen an Korngrenzen und deren Umgebung durch die bereits besprochenen Pulverreinigungsmethoden verhindert werden; daraus resultieren hohe kritische Temperaturen. Abbildung 50 zeigt die T_c -Messung des Drahtes HIS2-Ta.

Während die T_c -Werte der drei SMS-Probengenerationen im Bereich von 11,35 K bis 14,3 K liegen, wird keine wesentliche Änderung der Röntgenstrukturparameter (c/a -Verhältnis, Einheitszellenvolumen) beobachtet (GR 90). Diese Tatsache kann durch die unterschiedliche Betrachtungsweise der Röntgenstrukturanalyse und der induktiven T_c -Messung erklärt werden. Die Röntgenstrukturmessung erfaßt das gesamte Kornvolumen und liefert durchschnittliche Probeneigenschaften, wohingegen die induktive T_c -Messung die Probenanteile mit den besten Supraleitereigenschaften begünstigt.

Hieraus folgt, daß nur ein Minoritätsanteil des Probenvolumens, der auch für den granularen Charakter verantwortlich ist, von dem Reinigungsverfahren erfaßt wird. Der Effekt der Pulverreinigung spiegelt sich in den hohen T_c -Werten wider, die für einige Filamente bei den höchsten für SnMo_6S_8 gemessenen Werten $T_c(90\%) = 14,8$ K (S 87) liegen.

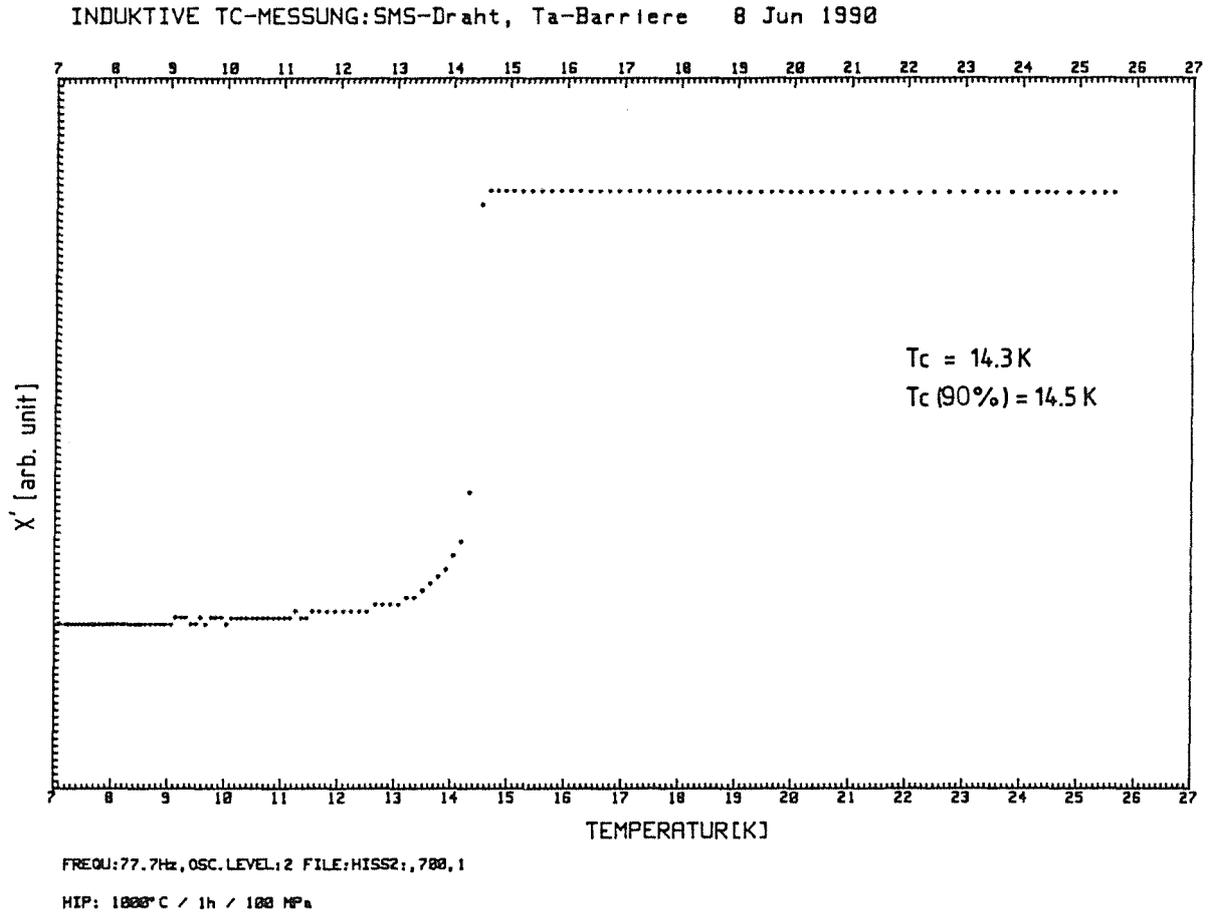


Abb. 50: Induktive T_c -Messung des Leiters HIS2-Ta (HIP: 1000°C/1 h/100 MPa)

5. Wechselwirkung der Chevrelphase mit der Ta- bzw. Nb-Barriere

Untersuchungen der chemischen Reaktion zwischen dem supraleitenden Kern und den Barrierenmaterialien Ta und Nb ergaben Reaktionsschichten der Sulfide TaS_2 und NbS_2 . Im folgenden Abschnitt wird auf die Analyse der aus unreaktiertem Pulver hergestellten IS-Drähte eingegangen.

a. Ta - Barriere

Zur Frage der intermediären Diffusion von Pb, Mo und S in die Ta-Barriere und umgekehrt wurden neben AES- Tiefenprofilmessungen auch "line-scan"-Aufnahmen quer über die Phasengrenze Tantal-Chevrelphase durchgeführt.

Von den drei Chevrelphasenelementen zeigt nur Schwefel eine ausgeprägte Diffusion in das Tantal mit Diffusionslängen bis zu 8 μm . Der Schwefel reagiert dabei mit der Ta-Barriere und bildet Tantalsulfid. Molybdän weist nur eine schwach ausgeprägte Diffusion auf, während Pb nicht nennenswert in Richtung Ta diffundiert. Umgekehrt zeigt Tantal keine deutliche Diffusionsneigung in das Chevrelphasengebiet (s. Abb. 51).

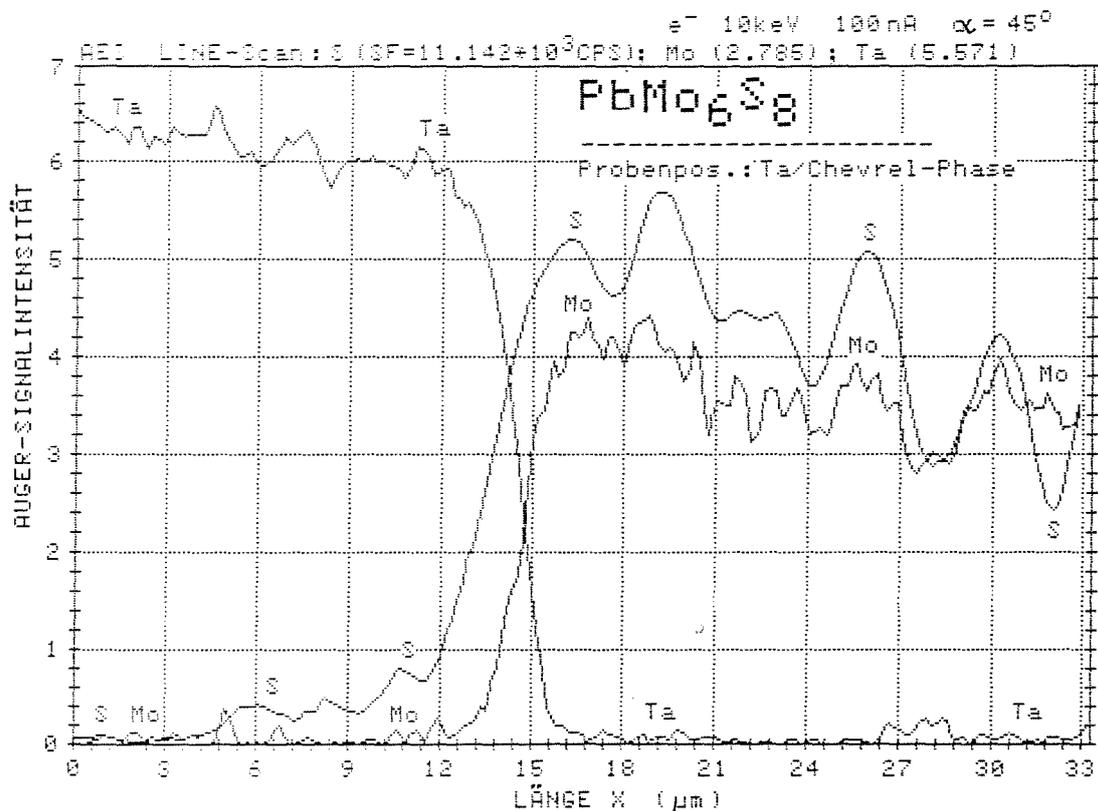


Abb. 51: "line-scan"-Aufnahme eines Stahl-Cu-Ta-PbMo₆S₈-Leiters (Wegen der minimalen Diffusion in die Ta-Barriere wurde der Pb-Diffusionsverlauf, zwecks besserer Übersichtlichkeit, in dieser Abbildung nicht dargestellt.)

Das Problem der Sulfidbildung kann unter Berücksichtigung der vorliegenden Filamentdurchmesser von 250-300 μm vernachlässigt werden. Für zukünftige kleine Filamente mit Durchmessern $\leq 10 \mu\text{m}$ kann jedoch die chemische Reak-

tionsschicht ein limitierender Faktor werden. Dieses Problem kann durch die Verwendung von HIP-vorreagierten Chevrelphasen umgangen werden, da das PbMo_6S_8 - Sintermaterial im Gegensatz zum MoS_2 -Pulver nicht stark mit der Barriere reagiert.

Zur Bestimmung der Sauerstoffverteilung innerhalb der Proben wurden jeweils AES-Tiefenprofilmessungen an fünf Filamentpositionen (Probenmitte, unterer, oberer, linker und rechter Probenrand) durchgeführt.

Während in der Probenmitte eine Anreicherung des Sauerstoffs mit ca. 3 at.% besteht, zeigen die Tiefenprofilmessungen am Rand des Phasengebietes eine wesentlich geringere Sauerstoffkonzentration (ca. 1 at.%), was auf eine Sauerstoff-Getterwirkung der Ta-Barriere hinweist.

b. Nb - Barriere

In den IS2-Nb-Leitern wurde außer NbS_2 noch eine ca. 3-4 μm dicke Nb_xSn_y -Reaktionsschicht festgestellt (RG 90). In der folgenden Betrachtung wird die A15-Phase der Einfachheit halber als Nb_3Sn bezeichnet, obwohl sie offensichtlich einen kleinen Sn-Gehalt aufweist, wie aus dem niedrigen T_c -Wert (15 K statt 18 K) hervorgeht. Der Beitrag der Nb_3Sn -Schicht zur kritischen Stromdichte konnte durch die I_c -Messungen bestimmt werden. In kurzen Proben (24 mm) mit einer Sulfidreaktionsschicht wurde eine geringe Resistivität beobachtet, da der Strom durch die Sulfidschicht in das Filament gelangen muß. Wie der resistivfreie I_c -Übergang zeigte, ist dies jedoch bei der Nb_3Sn -Schicht nicht der Fall. In Abbildung 52 wird die Feldabhängigkeit des kritischen Stromes der Nb_3Sn -Schicht dargestellt (GR 90).

Während der I_c (Nb_3Sn)-Strom bei 2 T ca. 12% des gesamten Stroms ausmacht, geht er bei 16 T zu vernachlässigbaren Werten über. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Nb_3Sn -Phase nichtstöchiometrisch ist

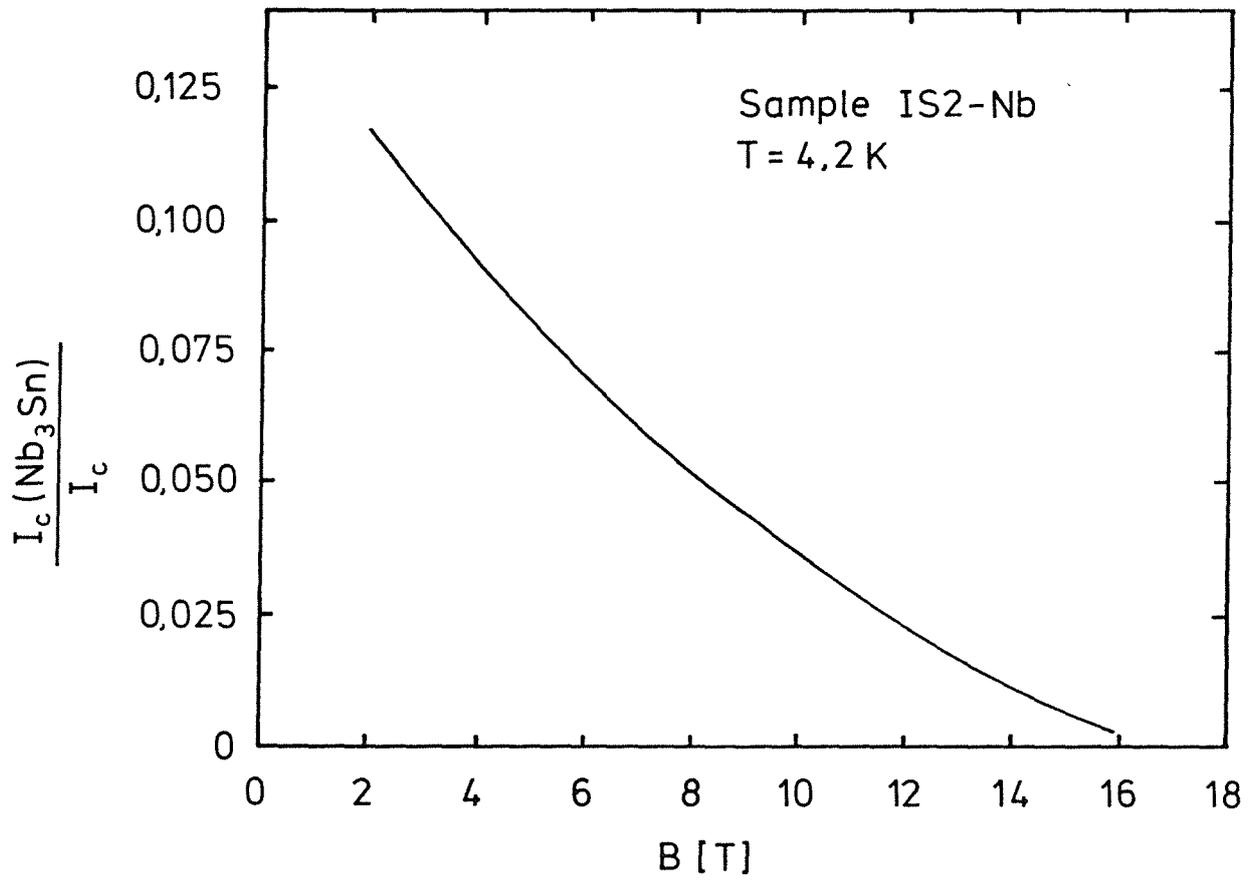


Abb. 52: Beitrag der Nb₃Sn-Reaktionsschicht zum kritischen Strom des Drahtes IS2-Nb

6. Flußverankerungsverhalten von PbMo_6S_8 und SnMo_6S_8

In diesem Abschnitt werden die theoretischen Abschätzungen der Pinningkraftdichte und des Stromverlaufs (s. S. 10f.) den experimentell ermittelten Werten gegenübergestellt.

Nach dem von Campbell und Evetts (CE 72) aufgestellten Modell, das von Rossel und Fischer (RF 84) auf das PbMo_6S_8 angewandt wurde, ergibt sich für drei auf unterschiedlichem Wege hergestellte Proben eine Pinningkraftdichte von ca. $3 \cdot 10^9 \text{ Nm}^{-3}$. Einen Vergleich der theoretischen Werte mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit verdeutlicht Tabelle 12.

Tabelle 12: Errechnete und gemessene Pinningkraftdichte als Funktion der Korngröße für drei unterschiedlich präparierte PMS-Leiter bei 4,2 K und 8 T

	Mittlere Korngröße D (μm)	B^*_{c2} (T)	F_p Theorie ($\text{N} \cdot \text{m}^{-3}$)	F_p Experiment ($\text{N} \cdot \text{m}^{-3}$)
1. "in situ" (1000°C/1 h)	0,6	34	$2,0 \times 10^9$	$3,0 \times 10^9$
2. HIP-vorreagiert Endglühung (1000°C/0,5 h)	0,65	33	$2,6 \times 10^9$	$3,2 \times 10^9$
3. "in situ" (HIP: 1000°C/1 h)	0,65	33	$2,1 \times 10^9$	$3,2 \times 10^9$

Die Korngröße D konnte mit Hilfe von SEM-Aufnahmen an gebrochenen Probenflächen bestimmt werden.

Die mittlere Korngröße D wurde anhand der linear- line-intercept-Methode ermittelt. Dabei wurde eine Linie durch die Kornstruktur gelegt und die Zahl n der diese Linie schneidenden Korngrenzen entlang der Strecke L gezählt. Mit der

Vergrößerung V ergibt sich damit D zu

$$D = \frac{L}{(n-1) \cdot V}$$

Wie aus Tabelle 12 ersichtlich wird, sind die experimentell ermittelten Werte der Pinningkraft um ca. 30% höher als die theoretischen. Das wird dadurch erklärt, da das theoretische Modell nur die Verankerung des magnetischen Flusses an den Korngrenzen berücksichtigt und somit den Einfluß z.B. von normalleitenden Ausscheidungen auf die Pinningkraft außer Acht läßt. Dennoch läßt sich aus der allgemeinen Tendenz und der Abhängigkeit $F_p(D)$ folgern, daß die Korngrenzen bei den Chevrelphasen eine wichtige Rolle bezüglich der Flußverankerung spielen.

Der nach dem Flußschermodell von Dew-Hughes (D-H 87) berechnete $J_c(B)$ -Verlauf eines PMS-Drahtes wird mit den experimentell ermittelten J_c -Werten in Abbildung 53 verglichen.

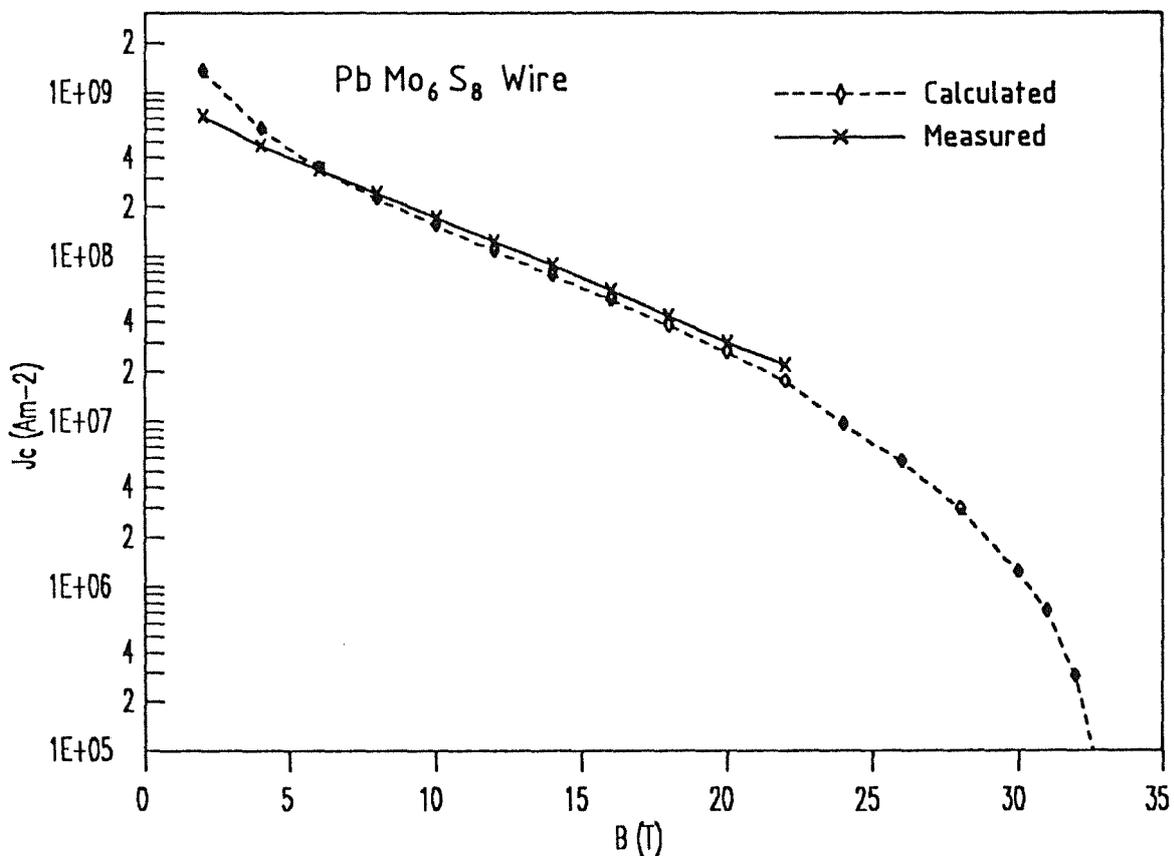


Abb. 53: Errechneter (s. S. 13. Gleichung 4) und gemessener $J_c(B)$ -Verlauf eines PMS-Drahtes der 3. Generation bei 4,2 K (1000°C/1h; $B^*_{c2} = 34$ T, $D = 0,6 \mu\text{m}$, $\kappa = 130$)

Das PMS-System zeigt im Gegensatz zu SMS (s. Abb. 54) eine gute, jedoch nicht bei allen Probenserien beobachtete Übereinstimmung mit der Theorie. Allerdings muß hier erwähnt werden, daß in beiden diskutierten Modellen angenommen wird, daß die Korngrenzen allein für den Pinningmechanismus verantwortlich sind. Die Tatsache, daß die gemessenen J_c - höher als die theoretisch berechneten J_c - Werte liegen, läßt sich nicht vollständig durch eine Verankerung an den Korngrenzen erklären. Die Ursache dieser Abweichung kann in der Tatsache, daß eine Korngrößenverteilung vorliegt und D daher nur eine mit einem Fehler behaftete Näherung darstellt, liegen.

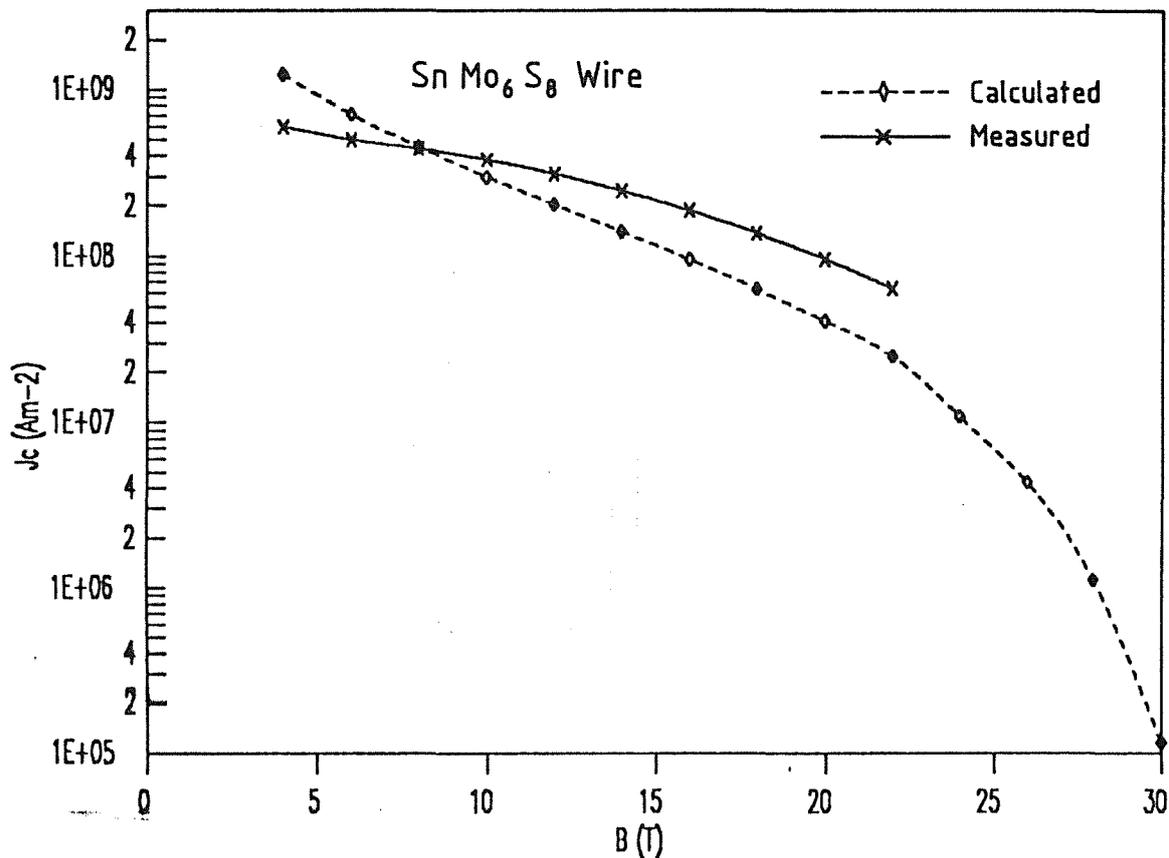


Abb. 54: Theoretisch und experimentell ermittelter $J_c(B)$ -Verlauf eines SMS-Leiters der 3. Generation bei 4,2 K (1000°C/1 h; $B^*_{c2}=31$ T, $D=0,4$ μ m, $\kappa = 130$)

Desweiteren ist zu beachten, daß die für die Rechnung verwendeten Ginsburg-Landau-Parameter κ von 130 für PbMo_6S_8 und 100 für SnMo_6S_8 angenäherte Werte darstellen (KK 84). Da κ jedoch quadratisch in die Gleichung 4 (s. S. 13) eingeht, hätte selbst eine kleine Abweichung zwischen tatsächlichem und gemessenem κ -Wert eine große Auswirkung auf den $J_c(B)$ -Verlauf in den Abbildungen 53 und 54.

Um die kritische Stromdichte der Chevrelphasen weiter zu erhöhen, müssen die Flußpinningmechanismen in diesen Materialien genauer aufgeklärt werden. Auf theoretischer Seite scheint es daher notwendig, zusätzlich zu den experimentellen Ergebnissen neue Ansätze zu entwickeln.

7. Quaternäre Chevrelphasen (3. Generation)

7.1. Stromtragfähigkeit der Leiter

Wie auf Seite 23 bereits erwähnt, wurde eine quaternäre $\text{Pb}_{1,2-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Probenserie, bei der ein Teil des Bleis durch Zinn ersetzt wurde, hergestellt. Der Sn-Gehalt wurde im quaternären System von 15% bis 100% gemäß Tabelle 13 variiert.

Tabelle 13: Zusammensetzung der quaternären Proben

Probe	Zusammensetzung	Pb (%)	Sn (%)
IS2-Nb	$\text{Sn}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$	0	100
IS5-Nb	$\text{Pb}_{1,02}\text{Sn}_{0,18}\text{Mo}_6\text{S}_8$	15,4	84,6
IS4-Nb	$\text{Pb}_{0,96}\text{Sn}_{0,24}\text{Mo}_6\text{S}_8$	20	80
IS6-Nb	$\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,6}\text{Mo}_6\text{S}_8$	50	50
IS7-Nb	$\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$	66,7	33,3
IS3-Nb	$\text{Pb}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$	100	0

Die Kombination der Pb-Substitution durch Sn mit den angewandten Pulverreinigungsmethoden (s. S. 22f.) bewirkte eine signifikante Erhöhung der kritischen Stromdichte im Hochfeldbereich (14-22 T). Um einen Eindruck des Effekts der Sn-Dotierung unabhängig vom Einfluß der Drahtpräparationstechnik zu gewinnen, wird in Abbildung 55 der $J_c(B)$ -Verlauf der Probenserie IS-Nb gezeigt. Diese Drahtserie wurde aus desoxidiertem und decarbonisiertem Pulver äquivalent zur Probe IS2-Nb hergestellt (s. Tab. 9, S. 68).

Bei großen Feldstärken bewirkt ein kleiner Sn-Anteil eine wesentliche Verbesserung der kritischen Stromdichte, die bei 20 T auf den 5fachen Wert des äquivalent behandelten $Pb_{1,2}Mo_6S_8$ -Leiters ansteigt.

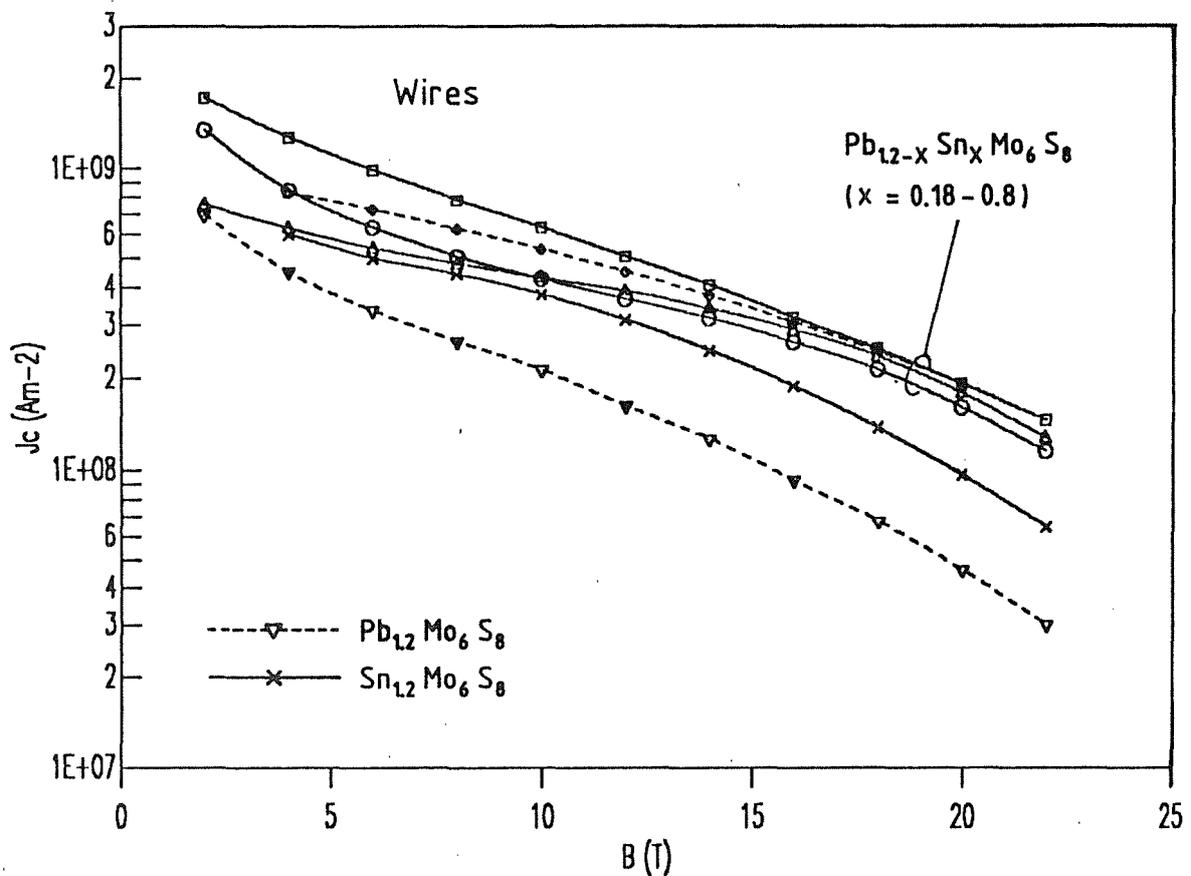


Abb. 55: Kritische Stromdichte des quaternären Systems $Pb_{1,2-x}Sn_xMo_6S_8$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld

Wie aus Abbildung 56 ersichtlich wird, werden die höchsten J_c -Werte bei einem Sn-Gehalt von 15% bis 50% gemessen, wobei die Probe IS4-Nb den höchsten bisher für einen Chevrelphasendraht berichteten J_c -Wert bei 20 T ($2 \cdot 10^8 \text{ Am}^{-2}$) erreicht (RG 90).

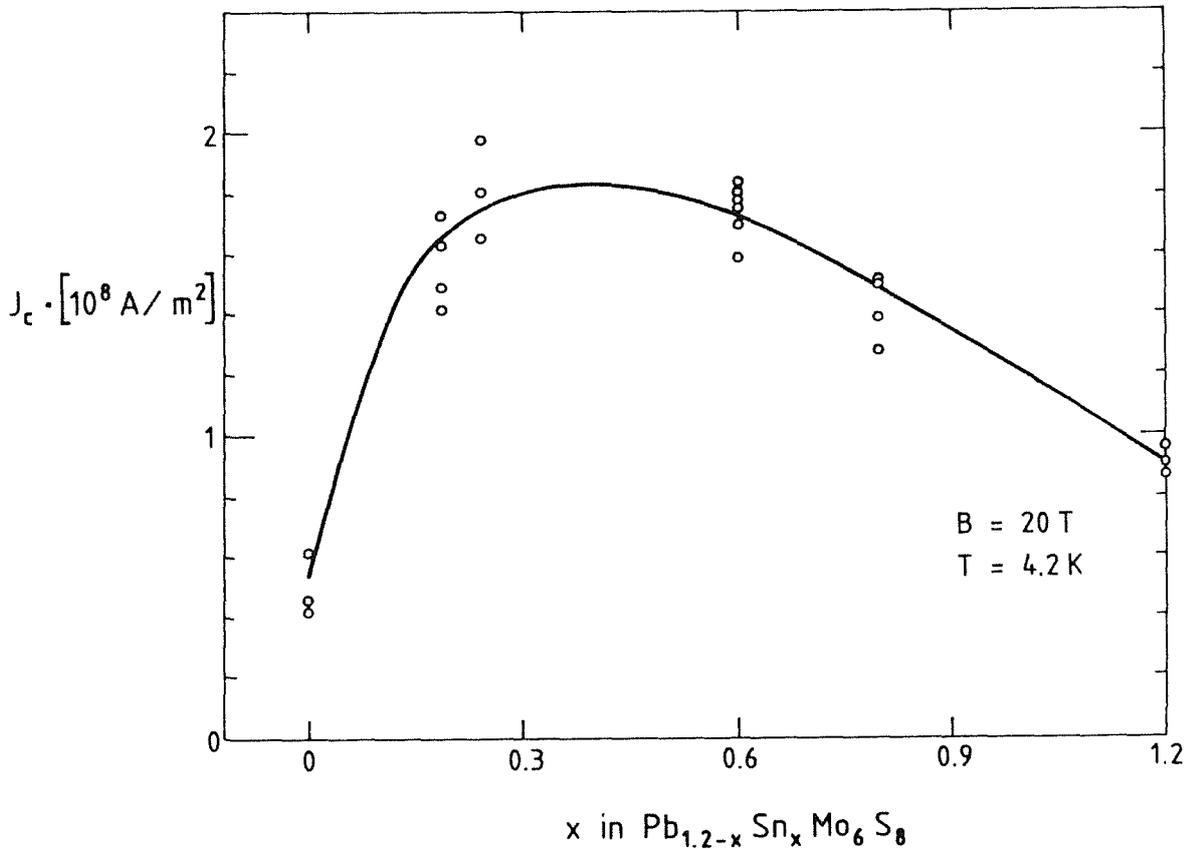


Abb. 56: Kritische Stromdichte J_c des Systems $\text{Pb}_{1.2-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ in Abhängigkeit vom Sn-Gehalt bei 20 T und 4,2 K

Ein Grund für dieses Verhalten ist die merkliche Erhöhung des oberen kritischen Feldes B^*_{c2} in Bezug auf SnMo_6S_8 , sobald man Sn durch Pb substitutionell ersetzt.

Abbildung 57 zeigt die B^*_{c2} -Abhängigkeit des $\text{Pb}_{1.2-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ Systems von seinem Sn-Gehalt. Die oberen kritischen Felder ergeben sich aus den B^*_{c2} -Mittelwerten, die durch Messungen an unterschiedlich präparierten Drähten erhalten wurden; hieraus resultieren die relativ großen Fehlerbalken. Es wird hier nochmals darauf hingewiesen, daß die einzige verfügbare Methode zur Bestimmung von B_{c2} im Draht die Kramer-Extrapolation ist. Obwohl die aus den Trans-

portstromdichten abgeleiteten B_{c2}^* -Werte nicht unbedingt das mittlere B_{c2} des gesamten supraleitenden Materials repräsentieren (SH 88), sind sie dennoch geeignet, in einem Fall wie diesem relative Effekte und Änderungen festzustellen.

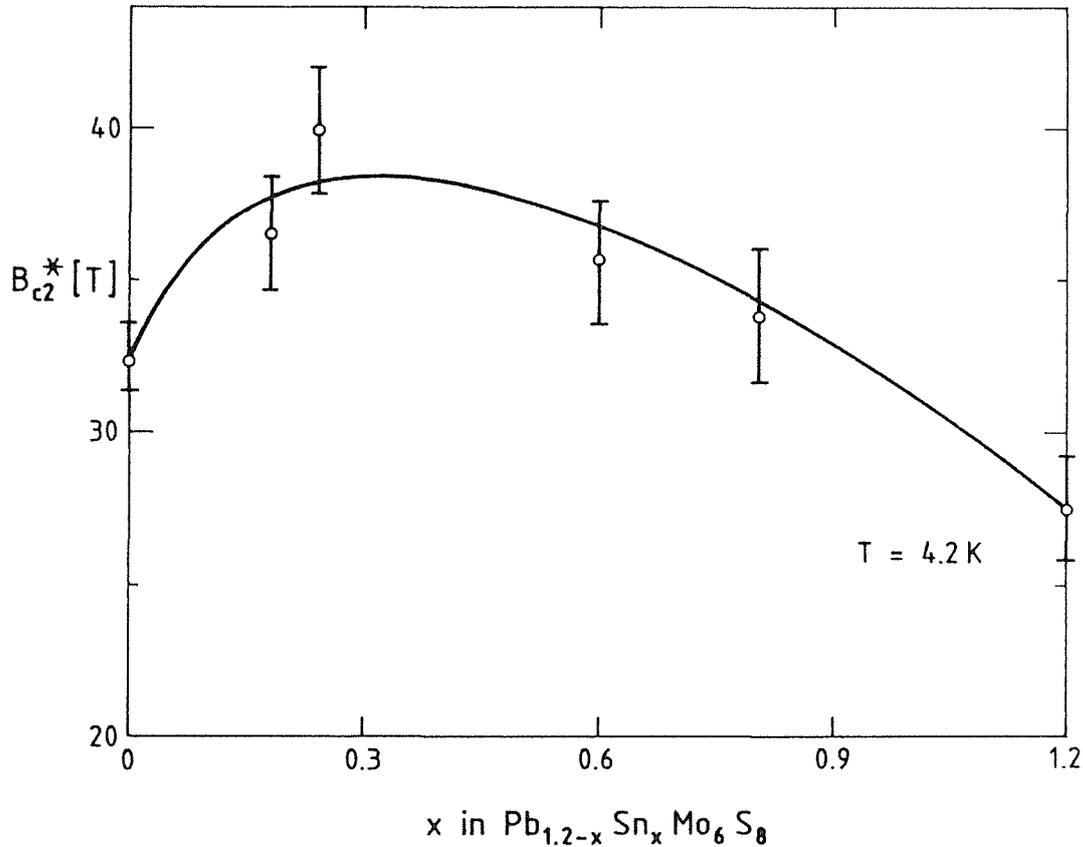


Abb. 57: Oberes kritisches Feld B_{c2}^* als Funktion des Sn- Gehalts bei 4,2 K

Der in Abbildung 56 dargestellte Kurvenverlauf ist unabhängig von der Pulverreinigungsmethode (Desoxidation, Decarbonisation), dem Drahtherstellungsverfahren ("in situ", HIP-Vorreaktion) und vom Barrierenmaterial (Ta,Nb), da J_c -Messungen innerhalb der unterschiedlich präparierten Serien eine ähnliche Kurvencharakteristik liefern. Die J_c -Schwankungen innerhalb eines Drahttyps resultieren aus der Variation des Filamentquerschnitts ($< 5\%$). Abbildung 58 demonstriert die Reproduzierbarkeit der $J_c(B)$ -Messung an vier verschiedenen Leiterstücken, die aus einem ca. 1 m langen Draht stammen. In diesem Kontext ist zu erwähnen, daß nach J_c -Messungen in Feldern bis zu 13,5 T die 80 mm langen Proben in 2 Stücke von 24 mm geschnitten und erfolgreich für J_c -Messungen bis $B=22\text{ T}$ in Grenoble wiederbenutzt wurden. Nach diesem Prozeß wurde keine

meßbare J_c -Degradation beobachtet. Weiterhin reichte der Kupfergehalt von ca. 20% aus, um den Draht im gesamten Feldbereich (2-22 T) zu stabilisieren.

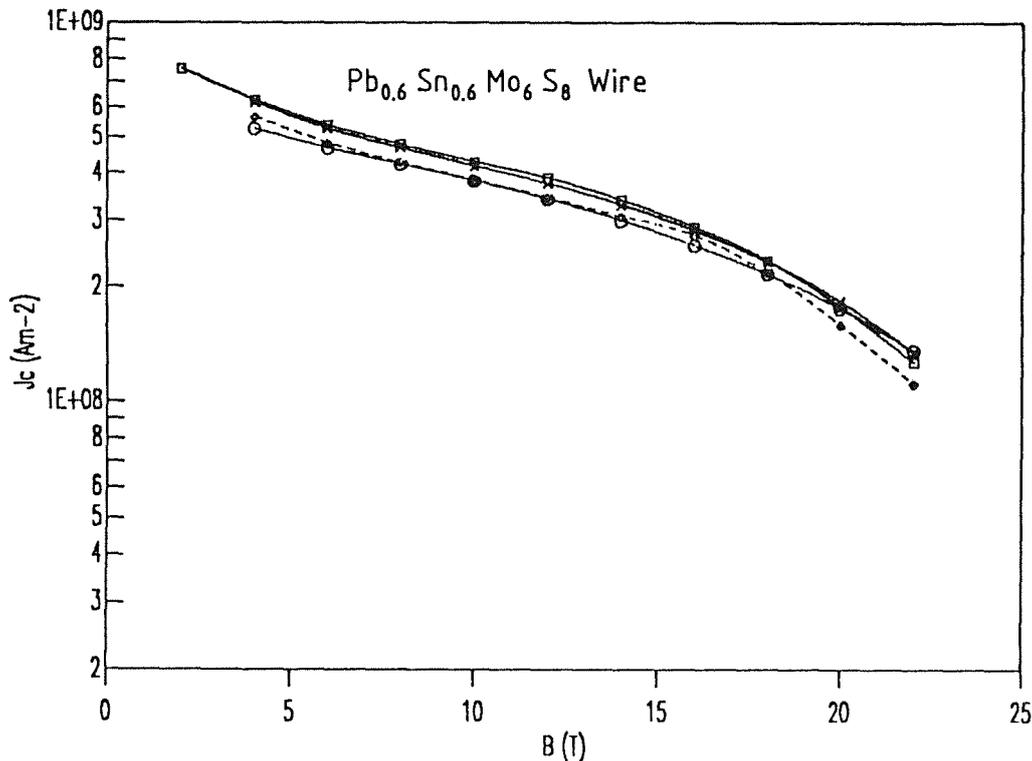


Abb. 58: $J_c(B)$ -Abhängigkeit an vier verschiedenen Drahtproben des Leiters IS6-Nb

Abschließend soll erwähnt werden, daß Jorgensen et al. (JH 87) durch Neutronendiffraktionsmessungen eine Phasentransformation vom rhomboedrischen R3 in das triklone P1-System an einigen Chevrelphasen beobachteten. BaMo_6S_8 und EuMo_6S_8 z.B. durchlaufen eine Zwei-Phasenregion (R3 + P1), bevor sie in die nicht-supraleitende Phase P1 übergehen. Obwohl PMS und SMS die P1-Phase offensichtlich nie vollständig erreichen, grenzt PMS nach diesen Ergebnissen bei niedrigen Temperaturen an das triklone Phasengebiet an. Bei 10 K sollten sich 68% vom PMS in der P1-Phase befinden, während das nur für einen geringen Teil des SMS-Systems der Fall ist (CH 90).

Nach Capone et al. (CH 90) unterdrückt ein geringer Sn-Gehalt im PbMo_6S_8 diese Phasentransformation, was die signifikante J_c -Verbesserung im quaternären System erklären könnte.

7.2. Kritische Temperatur und Kristallstrukturuntersuchung

Die unter HIP-Anwendung gesinterten quaternären Proben wurden röntgenanalytisch, um ihre kristallographischen Gitterparameter zu ermitteln. Das c/a -Verhältnis der aus desoxidiertem und decarbonisiertem Pulver hergestellten Proben ist in Abbildung 59 in Abhängigkeit vom Sn-Gehalt aufgetragen.

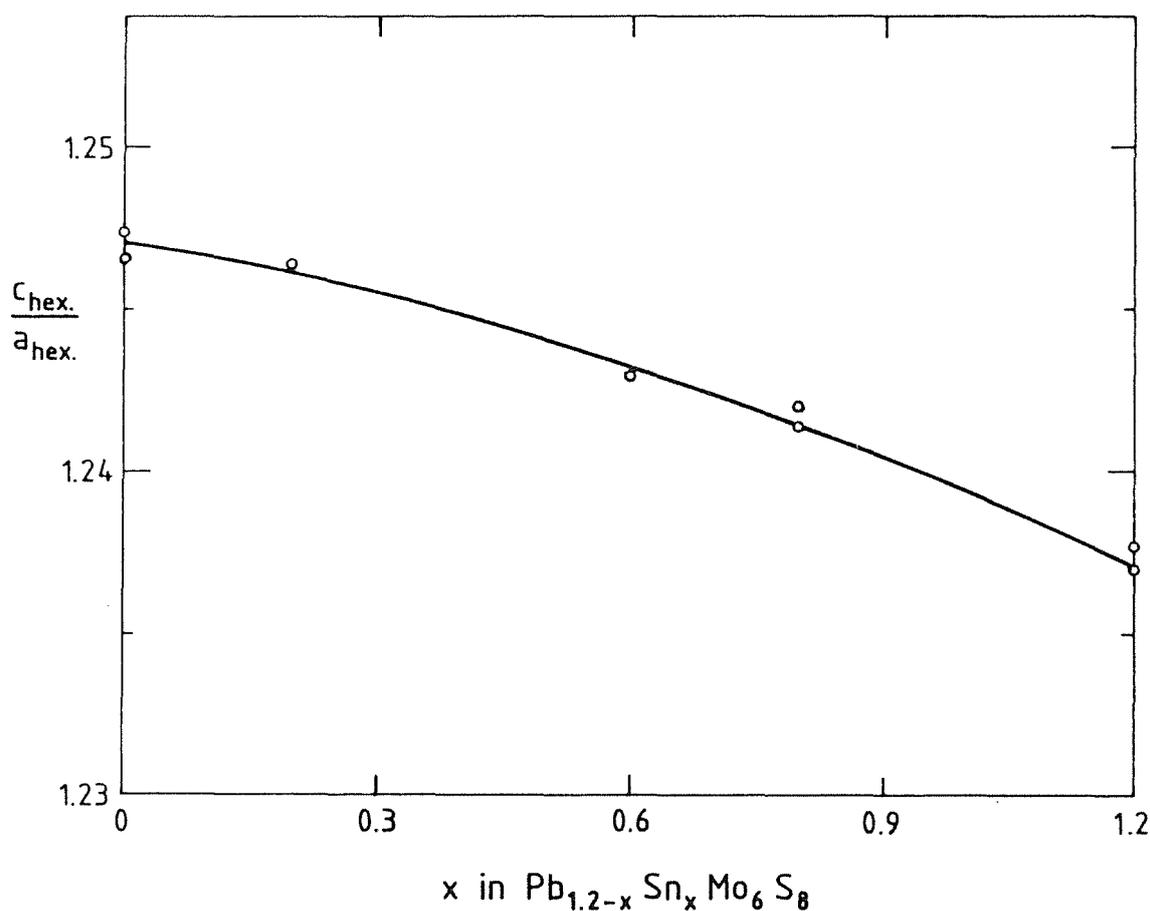


Abb. 59: Abhängigkeit des c/a -Verhältnisses der Phase $Pb_{1.2-x}Sn_xMo_6S_8$ vom Sn-Anteil (RG 90)

Das c/a -Verhältnis der quaternären Systeme variiert monoton zwischen den für $PbMo_6S_8$ und $SnMo_6S_8$ gemessenen Werten. Daher bewirkt die Bildung des Mischsystems in den quaternären Proben eine Änderung der Einheitszelle in Bezug auf die Elementarzellen der ternären Systeme.

Aus Strukturuntersuchungen in ternären Systemen ist bekannt (SC 78), daß Gitterstörungen und -verzerrungen mit einer Abnahme der kritischen Temperatur verbunden sind. Aus diesem Grund ist die T_c -Absenkung im quaternären System (s. Abb. 60) zu verstehen.

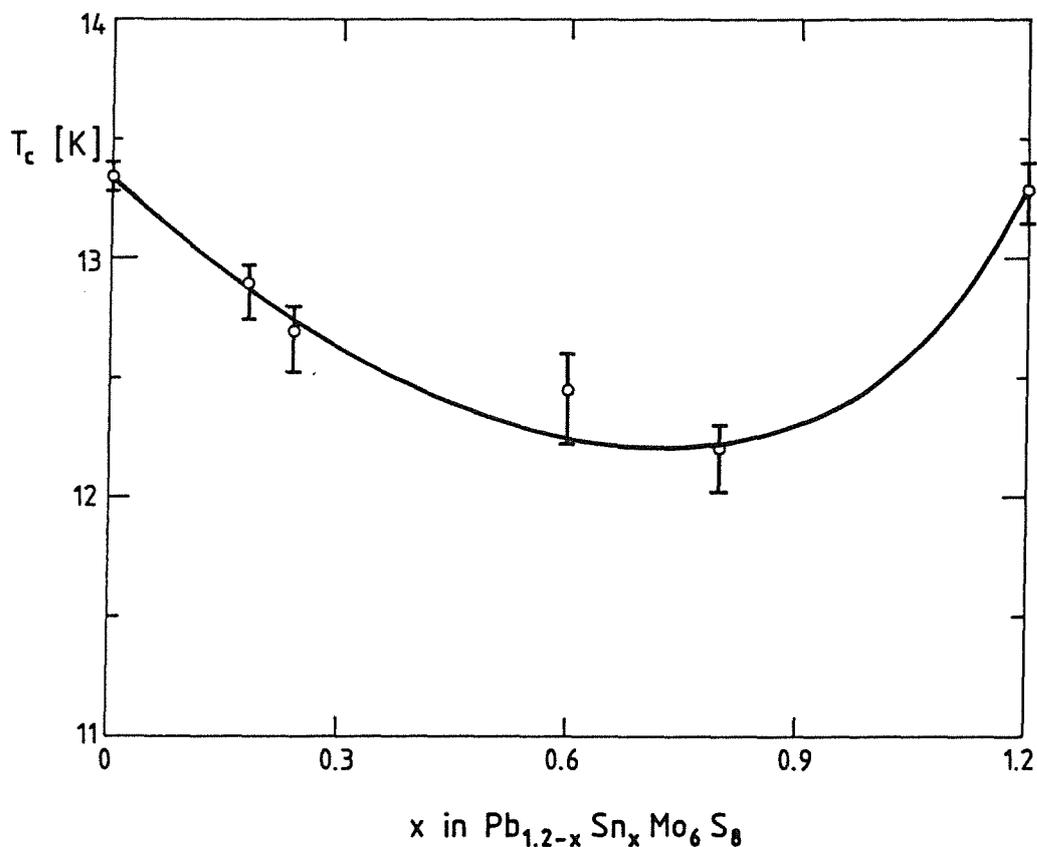


Abb. 60: Variation der kritischen Temperatur T_c ("midpoint") der Phase $Pb_{1.2-x}Sn_xMo_6S_8$ in Abhängigkeit vom Sn-Gehalt

Die beobachteten, relativ kleinen T_c -Werte resultieren aus der Tatsache, daß die Sinterproben nur bis zu 40% vorreagiert waren. Wie bereits erwähnt, vollzieht sich die Reaktion noch während der Endglühung des Drahtes und bewirkt eine T_c -Erhöhung um ca. 1 K. Der qualitative Verlauf in Abbildung 60 wurde durch entsprechende Messungen an Drähten bestätigt.

VII. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Es wurden Chevrelphasenleiter (SnMo_6S_8 , PbMo_6S_8 , $\text{Pb}_{1,2-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$) untersucht, die aus HIP-vorreagerter Phase, teilweise HIP-vorreagiertem Ausgangsmaterial oder einem unreaktierten Pulvergemisch hergestellt wurden. Um die kritische Stromdichte der Drähte zu erhöhen, wurden verschiedene Pulverreinigungsmethoden, Drahtherstellungsverfahren, Barrierenmaterialien und Glüh-techniken angewandt.

Das Problem der Granularität wurde durch die Entfernung der Sauerstoff- und eines großen Teils der Kohlenstoffverunreinigungen entscheidend verringert. Durch die Verringerung der Verunreinigungen wurde die Übergangstemperatur und die kritische Stromdichte der Drähte beträchtlich verbessert. Weiterhin führte die Erhöhung der Dichte an wirksamen Pinningzentren zu einem wesentlichen Anstieg der kritischen Stromdichte. Das verbesserte Flußverankerungsverhalten resultiert aus der Tatsache, daß durch die Herabsetzung der Verunreinigungen die erforderliche Reaktionszeit reduziert und somit das Kornwachstum gehemmt wird. Die Kombination der Pulverreinigungsmethoden mit der Substitution einiger at.% Bleis durch Zinn in PbMo_6S_8 bewirkte eine signifikante J_c -Erhöhung im Bereich 14-22 T.

Die Präparationstechnik von monofilamentären Drähten wurde soweit entwickelt, daß dichte Filamente mit einer einheitlichen Querschnittsform erreicht werden konnte. Außerdem sind die gemessenen J_c -Werte über eine Drahtlänge von einigen Metern bis zu ca. 10% reproduzierbar.

Die Drahtkonfiguration mit einer mechanischen Edelstahlverstärkung und einer stromstabilisierenden Kupferschicht hat sich als ein gutes Konzept erwiesen. Die Nb-Barriere erzeugt ca. 0,2% mehr Vorspannung auf das Filament als Ta. Folglich bietet die Verwendung von Nb statt Ta als Barriere die Möglichkeit, bei gleichbleibender Filamentvorspannung den Stahlverstärkungsanteil zu verringern und damit den Supraleiteranteil im Draht zu erhöhen.

Desweiteren konnte zum ersten Mal die Realisierung des Effekts der kompressiven Filamentvorspannung an PbMo_6S_8 , SnMo_6S_8 und $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,6}\text{Mo}_6\text{S}_8$ gezeigt werden. Auch wurde das Verhalten des kritischen Stromes unter transversaler Druckanwendung σ_t in Magnetfeldern bis 20 T untersucht. Hierbei wurde im technologisch wichtigen Bereich $\sigma_t < 100$ MPa bei $B=20$ T reversible J_c -

Änderungen bis ca. 10% beobachtet. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ergeben sich günstige Aussichten für eine zukünftige Anwendung von Chevrelphasendrähten bei Magnetfeldern um 20 T.

Obwohl die J_c -Werte die höchsten an Chevrelphasen gemessenen Werte darstellen, sind die Eigenschaften der Sinterproben noch nicht vollständig optimiert. Von der pulvermetallurgischen Seite her sollte der Effekt der Teilchengröße auf die Reaktionskinetik unter Berücksichtigung des Sauerstoffeintrags eingehend untersucht werden. Eine weitere Reduktion der Verunreinigungen würde zu einer Verbesserung der Reaktionsbedingungen führen. Außerdem würde die Verringerung des durch die Verunreinigungen (C, O₂) induzierten granularen Verhaltens eine Verbesserung der Transportstromdichte und der supraleitenden Eigenschaften im gesamten Probenbereich erzielen. Vor allem diese Tatsache stellt das Zukunftspotential in den Chevrelphasenleitern dar.

Der nächste Schritt wäre das gezielte Einbringen von Einschlüssen (künstliches Pinning) in die optimierte Chevrelphase, wodurch sich die Anzahl der Haftzentren und somit J_c erheblich erhöhen würde.

VIII. Literaturverzeichnis

- B 77 W. Buckel, Supraleitung, Physik Verl. Weinheim (1977)
- CG 84 D.W. Capone II, R.P. Guertin, S. Foner, D.G. Hinks and H.-C. Li,
Phys. Rev. B 29, 6375 (1984)
- CH 90 D.W. Capone II, D.G. Hinks and D.L. Brewster, J. Applied Phys. 67(6),
3043 (1990)
- CS 71 R. Chevrel, M. Sergent and J. Prigent, J. Solid State Chem. 3, 515
(1971)
- CS 74 R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, Mater. Res. Bull 9, 1487 (1974)
- CS 81 R. Chevrel, Superconducting Materials Science: Metallurgy,
Fabrication and Applications, ed. by S. Foner, B.B. Schwarz, Proc.
NATO ASI 1980, Plenum, New York (1981), Chap. 10
- DF 78 M. Decroux, J. Fischer, R. Flükiger, B. Seeber, R. Delesclefs and
M. Sergent, Solid State Comm. 25, 393 (1978)
- D-H 87 D. Dew-Hughes, IEEE Trans. Magn. MAG-23, 1172 (1987)
- D-H D. Dew-Hughes, to be published
- E 80 J.W. Ekin, Filamentary A15 Superconductors (eds. M. Suenaga and
A. F. Clark), Plenum Press USA 155 (1980)
- E 87 J.W. Ekin, J. Appl. Phys. 62(12), 4829 (1987)
- EP 85 J.E. Evetts, C.J.G. Plummer, Proc. of Intern. Symposium on Flux Pin-
ning and Electromagnetic Properties in Superconductors, Fukuoka, Ja-
pan, 146 (1985)
- EY 85 J.W. Ekin, T. Yamashita and K. Hamasaki IEEE Trans. Mag.
MAG-21, 474 (1985)

- F 75 Ø. Fischer, Proc. Low Temperature Physics XIV 5, 172 (1975)
- FB 82 R. Flükiger and R. Baillif, Superconductivity in Ternary Compounds I, eds. Ø. Fischer and M.B. Maple, Springer-Verl. Berlin, Heidelberg, New York 139 (1982)
- FG 86 R. Flükiger, W. Goldacker, Patent, eingereicht im August 1986
- FJ 74 Ø. Fischer, H. Jones, G. Bongi, M. Sergent and R. Chevrel, J. Phys. C 7, L 450 (1974)
- FM 74 S. Foner, E.J. McNiff and E.J. Alexander, Phys. Lett., 49A, 269 (1974)
- FM 85 S. Foner, E.J. Mc Niff Jr. and D.G. Hinks, Phys. Rev. B 31, 6108 (1985)
- G 83 Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Edition, Molybdenum, Supplement Volume A3, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 67-83 (1983)
- G 90 W. Goldacker, private Mitteilung (1990)
- GB 73 J. Guilleric, O. Bars and P. Grandjeun, J. Solid State Chem. 7, 158 (1973)
- GM 85 D. Guenzburger, D.E. Ellis, P.A. Montano et al., Physical Review B 32, 4398 (1985)
- GM 88 W. Goldacker, S. Miraglia, Y. Hariharan, T. Wolf and R. Flükiger, Adv. Cryog. Eng. 34, 655 (1988)
- GR 88 W. Goldacker, G. Rimikis, W. Specking, F. Weiss and R. Flükiger, Cryog. Materials 88, 3 (eds. R.P.Reed, Z.S. Xing, E.W. Collings) ICMC 1, 431 (1988)
- GR 90 W. Goldacker, G. Rimikis, E. Seibt and R. Flükiger, to be published in IEEE Trans. Mag.
- H 77 J. Hauck, Mat. Res. Bull. 12, 1015 (1977)

- HJ 83 D.G. Hinks, J. Jorgensen and H.-C. Li, Phys. Rev. Lett. 51, 1911 (1983)
- HJ 84 D.G. Hinks, J. Jorgensen and H.-C. Li, Solid State Commun. 49, 51 (1984)
- J 87 J.D. Jorgensen, private Mitteilung (1987)
- J 89 W. Jitschin, Physik in unserer Zeit, Nr. 2 (20. Jahrg. 1989)
- JH 87 J.D. Jorgensen, D.G. Hinks and G.P. Felcher, Phys. Rev. B 35, 5365 (1987)
- K 73 E.J. Kramer, J. Appl. Phys. 44, 1360 (1973)
- K 87 H. Küpfer, private Mitteilung (1987)
- K 88 Y. Kubo, K. Yoshizaki, F. Fujiwara, K. Noto and K. Watanabe, Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials, Tokyo (1988), to be published
- KK 84 V.R. Karasik, E.V. KaryaeV, V.M. Zakosarenko, M.O. Rikel and V.I. Tsebro, Sov. Phys. JETP 60, 1221 (1984)
- KM 85 K. Kajiyana, T. Matsushita, K. Yamafuji, K. Hamasaki and T. Komata, Proceedings of International Symposium on Flux Pinning and Electromagnetic Properties in Superconductors, Fukuota, Japan, ed. by T. Matsushita, K. Yamafuji and F. Irie, 134 (1985)
- KO 81 G. Krabbes und Oppermann, Kristall und Technik 16(7), (1981)
- KO 81 G. Krabbes und Oppermann, Z. Anorg. allg. Chemie 481, 13 (1981)
- L 69 R. Labusch, Phys. Stat. Sol. 32, 439 (1969)
- MD 73 M. Marezio, P.D. Dernier, J.P. Remeika, E. Corenzwit and B.T. Matthias, Mat. Res. Bull. 8, 657 (1973)

- MG 87 S. Miraglia, W. Goldacker, R. Flükiger, B. Seeber, Ø. Fischer, *Mat. Res. Bull.* 22, 795 (1987)
- MM 72 B.T. Matthias, M. Marezio, E. Corenzwit, A.S. Cooper and H.E. Barz, *Science* 175, 1465 (1972)
- N 90 A. Nyilas, private Mitteilung (1990)
- OF 74 R. Odermatt, B. Fischer, H. Jones und G. Bongoi, *J. Phys. C* 7, L 13 (1974)
- PB 88 A.M. Portis, K.W. Blazey, C. Rossel and M. Decroux, *Physica C* 633, 153-155 (1988)
- RG 90 G. Rimikis, W. Goldacker, E. Seibt and R. Flükiger, to be published in *IEEE Trans. Mag.*
- RF 84 C. Rossel and Ø. Fischer, *J. Phys. F, Met. Phys.* 14, 459 (1984)
- S 72 T.F. Smith, *J. Low, Temp. Phys.*, Vol. 6, 171 (1972)
- S 87 M. Suenaga, private Mitteilung (1987)
- SC 78 M. Sergent, R. Chevrel, C. Rossel and Ø. Fischer, *J. Less Common Metals* 58, 179 (1978)
- SG 88 W. Specking, W. Goldacker and R. Flükiger, *Adv. Cryog. Eng.* 34, 569 (1988)
- SH 88 B. Seeber, P. Herrmann, J. Zuccone, D. Cattani, J. Cors, M. Decroux, Ø. Fischer, E. Kny and J.A. Perenboom, presented at the MRS International Meeting on Advanced Materials, Tokyo, Japan, May 30 - June 3 (1988)
- SN 85 W. Specking, A. Nyilas and R. Flükiger, *Proceedings of the 9th International Conference on Magnet Technology, Zürich (CH)*, (eds. C. Marinucci and P. Weymuth), Swiss Inst. of Nuclear Res., 676 (1985)

- SQ 81 I.L. Spain, S.B. Qadri, C.S. Menoni, A.W. Webb and E.F. Skelton, Physics of Solids under High Pressure, ed. by J.S. Schilling and R.N. Shelton (North-Holland, Amsterdam), 73-80 (1981)
- SR 83 B. Seeber, C. Rossel, Ø. Fischer, IEEE Trans. Mag. MAG-19, No. 3, May 1983
- SW 87 W. Specking, F. Weiss and R. Flükiger, Proc. 12th Symposium on Fusion Engineering Monterey, CA, USA, IEEE Catalog No. 87 CH 2507-2, 365 (1987)
- WF 82 H.A. Wagner, H.C. Freyhardt, J. Phys. Chem. Solids 43, 177 (1982)
- Y 79 K. Yvon, Current Topics in Materials Science, ed. by E. Kaldis, North-Holland, Amsterdam, 3 55 (1979)