

⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 30 02 196 A 1**

⑤① Int. Cl. 3:
H 01 B 12/00

⑳ Aktenzeichen: P 30 02 196.6
㉑ Anmeldetag: 22. 1. 80
㉒ Offenlegungstag: 23. 7. 81

Verfahrenseigentum

㉓ Anmelder:
Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München, DE

㉔ Erfinder:
Wilhelm, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Manfred, 8500 Nürnberg,
DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines Supraleiters mit einer intermetallischen Verbindung

DE 30 02 196 A 1

DE 30 02 196 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Supraleiters mit einer supraleitenden intermetallischen Verbindung aus wenigstens zwei Elementen, bei dem ein Leiter-
5 vorprodukt mit einer ersten, ein Element der Verbindung enthaltenden Komponente und mit einer zweiten Komponente, die aus einer ein Trägermetall und das restliche Element bzw. die restlichen Elemente der
10 Verbindung enthaltenden Legierung gebildet ist, erstellt wird und bei dem das Leitervorprodukt einer solchen Wärmebehandlung unterzogen wird, daß die Verbindung durch Reaktion des Elementes der ersten Komponente mit dem restlichen Element bzw. den
15 restlichen Elementen der zweiten Komponente gebildet wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Wärmebehandlung in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wird.
- 20 2. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1, g e k e n n z e i c h n e t durch eine Wärmebehandlung bei mindestens 600°C, vorzugsweise bei etwa 700°C.
3. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, g e k e n n z e i c h n e t durch einen Druck der Wasserstoffatmosphäre von mindestens 10^{-3} bar.
- 25 4. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, g e k e n n z e i c h n e t durch eine Wärmebehandlung mit mindestens zwei Behandlungsschritten bei verschiedenen Temperaturen.
- 30 5. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung eines Supraleiters für supraleitende Einrichtungen mit Magnetfeldern, deren Flußdichten oberhalb von 10 Tesla liegen.

130030/0683

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

Unser Zeichen
VPA 80 P 7504 DE

5 Verfahren zur Herstellung eines Supraleiters mit einer intermetallischen Verbindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Supraleiters mit einer supralei-
10 tenden intermetallischen Verbindung aus wenigstens zwei Elementen, bei dem ein Leitervorprodukt mit einer ersten, ein Element der Verbindung enthaltenden Komponente und mit einer zweiten Komponente, die aus einer ein Trägermetall und das restliche Element bzw.
15 die restlichen Elemente der Verbindung enthaltenden Legierung gebildet ist, erstellt wird und bei dem das Leitervorprodukt einer solchen Wärmebehandlung unterzogen wird, daß die Verbindung durch Reaktion
20 des Elementes der ersten Komponente mit dem restlichen Element bzw. den restlichen Elementen der zweiten Komponente gebildet wird. Ein derartiges Herstellungsverfahren eines Supraleiters ist aus der DE-OS
2 056 779 bekannt.

25 Aus zwei Komponenten mit jeweils einem Element bestehende supraleitende intermetallische Verbindungen, wie beispielsweise Nb_3Sn oder V_3Ga , die vom Typ A_3B sind und A15-Kristallstruktur besitzen, haben sehr gute Supraleitungseigenschaften und zeichnen sich
30 insbesondere durch eine hohe kritische Flußdichte B_{c2} eines Magnetfeldes, eine hohe Sprungtemperatur T_c und eine hohe kritische Stromdichte I_c aus. Sie eignen sich deshalb besonders als Leiter für Supraleitungsspulen zum Erzeugen starker Magnetfelder. Darüber
35 hinaus sind auch Ternärverbindungen wie beispielsweise Niob-Aluminium-Germanium $Nb_3(Al_xGe_{1-x})$ von besonderem Interesse. Da diese Verbindungen im allgemeinen sehr

Slm 2 Hag / 17.1.1980

130030/0683

spröde sind, ist jedoch ihre Herstellung in einer beispielsweise für Magnetspulen geeigneten Form schwierig. Aus der genannten DE-OS 2 056 779 ist ein Verfahren bekannt, das eine Herstellung von Supra-

5 leitern mit intermetallischen Verbindungen aus zwei Komponenten in Form langer Drähte oder Bänder ermöglicht. Dieses Verfahren dient insbesondere zur Herstellung von sogenannten Vielkernleitern mit in einer normalleitenden Matrix angeordneten Drähten,

10 beispielsweise aus Nb_3Sn oder V_3Ga , oder mit Niob bzw. Vanadium-Drähten mit Oberflächenschichten aus den genannten Verbindungen. Dabei wird ein drahtförmiges duktiles Element der herzustellenden Verbindung, beispielsweise ein Niob- oder ein Vanadium-

15 draht, mit einer Hülle aus einem duktilen Matrixmaterial, das eine vorbestimmte Menge der übrigen Elemente in Form einer Legierung enthält, beispielsweise einer Zinn- oder Gallium-Bronze, umgeben. Es kann auch eine Vielzahl solcher Drähte in die Matrix

20 eingelagert werden. Der so gewonnene Aufbau wird dann einer querschnittsverringenden Bearbeitung unterzogen und in eine vorbestimmte Anzahl von Teilstücken zerschnitten. Diese Teilstücke werden dann gebündelt und wiederum durch eine Querschnitts-

25 vermindernung in eine langgestreckte Form gebracht. Mit den Querschnittsvermindernungen wird der Durchmesser der beispielsweise aus Niob oder Vanadium bestehenden Drahtkerne auf einen niedrigen Wert in der Größenordnung von $10 \mu m$ oder weniger reduziert,

30 was im Hinblick auf die Supraleitungseigenschaften des Leiters von Vorteil ist. Ferner wird mit diesem Verfahrensschritt eine gute metallurgische Verbindung zwischen den Drahtkernen und dem sie umgebenden Matrixmaterial erreicht, ohne daß jedoch Reaktionen

35 auftreten, die den Leiter verspröden würden. Man erhält so ein noch nicht durchreagiertes Vorprodukt des Supraleiters in Form eines langen Drahtes, wie

130030/0683

BAD ORIGINAL

er später zum Wickeln von Spulen benötigt wird. Dieses Vorprodukt wird schließlich einer Glühbehandlung unter Vakuum oder in der Atmosphäre eines inerten Gases wie z.B. Argon unterzogen, wobei das oder die in
5 der Matrix enthaltenen Elemente der zu bildenden supraleitenden Verbindung in das aus dem anderen Element der Verbindung bestehende Material der Drahtkerne eindiffundieren und so mit diesem unter Bildung einer aus der gewünschten supraleitenden Verbindung
10 bestehenden Schicht reagieren.

Es ist wiederholt versucht worden, die Stromtragfähigkeit solcher Vielkernleiter durch besondere Legierungszusätze zu erhöhen. So wurden dem Kernmaterial Niob z.B. kleine Mengen von Tantal zuge-
15 setzt (IEEE Trans. Magnetics, MAG-14, No. 5, Sept. 1978, Seiten 611 bis 613). Ferner ist auch bekannt, einer Bronzematix kleine Mengen von Gallium zuzusetzen (J. Appl. Phys. 49 (1), Jan. 1978, Seiten
20 357 bis 360). Mit diesen Maßnahmen ist zwar eine Steigerung der kritischen Stromdichte der supraleitenden Nb₃Sn-Schichten, insbesondere in Magnetfeldern mit Flußdichten oberhalb von 10 Tesla, erreichbar. Durch diese Zusätze wird jedoch im allgemeinen
25 die Verarbeitbarkeit der einen oder anderen Leiterkomponente, insbesondere aufgrund von Legierungsaus-
härtung, erschwert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb,
30 das eingangs genannte Verfahren dahingehend zu verbessern, daß eine Anhebung der kritischen Ströme und damit der effektiven Stromdichte der Supraleiter in Magnetfeldern oberhalb 10 Tesla Flußdichte erhalten wird, ohne daß dabei die Verarbeitbarkeit
35 der Leiterkomponenten beeinträchtigt wird.

130030/0683

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Wärmebehandlung in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wird.

- 5 Die Vorteile dieses Verfahrensschrittes bestehen insbesondere darin, daß durch das Glühen in Wasserstoff anstelle von Argon oder Vakuum die effektive Stromdichte der entstandenen Schichten aus den supra-
- 10 leitenden intermetallischen Verbindungen in Magnetfeldern mit Flußdichten oberhalb von 10 Tesla ansteigen. Dieser überraschende Effekt ist festzustellen, wenn die Diffusionsglühung ausschließlich unter Wasserstoff erfolgt. Vergleicht man die Dotierung mit Wasserstoff mit der bekannten Dotierung durch
- 15 metallische Zusätze, so ist die Wasserstoffdotierung wesentlich einfacher durchzuführen, da weder das Kernmaterial noch die Leitermatrix vor der Verarbeitung modifiziert werden müssen.
- 20 Zur weiteren Erläuterung des Verfahrens gemäß der Erfindung und dessen in den Unteransprüchen gekennzeichneten Ausbildungen wird nachfolgend auf die Ausführungsbeispiele und die angegebene Tabelle Bezug genommen.
- 25 Den Ausführungsbeispielen ist ein Herstellungsverfahren von Drahtproben eines Nb_3Sn -Multifilamentleiters mit 10 000 Filamenten und einem Gesamtdurchmesser von 0,5 mm zugrundegelegt, dessen supraleitende
- 30 Bereiche mit Hilfe der bekannten Bronze-Technik durch Feststoffdiffusion gebildet werden (vgl. die DE-OS 2 052 323).

Ausführungsbeispiel I

- 35 Zu Vergleichszwecken wurde ein entsprechendes Leiter-
vorprodukt einer allgemein bekannten Standardglühung

- 6 -
VPA 80 P 7504 DE

bei 700°C in einer Argonatmosphäre von 0,5 bar etwa 64 Stunden lang unterzogen.

Ausführungsbeispiel II

5
Im Gegensatz zu der Glühung des Leitervorproduktes entsprechend dem Ausführungsbeispiel I wurden, gemäß der Erfindung zwei Leitervorprodukte etwa 64 Stunden lang bei 700°C statt in einer Argonatmosphäre in
10 einer Wasserstoffatmosphäre von etwa 0,3 bar geglüht.

Die sich bei den gemäß den vorstehenden Ausführungsbeispielen I und II ergebenden kritischen Ströme I_c und effektiven Stromdichten J_{eff} sind in der folgenden
15 Tabelle in Abhängigkeit von auf sie einwirkenden Magnetfeldern mit Flußdichten B oberhalb von 10 Tesla wiedergegeben. Dabei ist $J_{eff} = I_c/F$, wobei F die Querschnittsfläche des Leiters ist.

20 Die kritischen Ströme I_c sind in Ampere und die effektiven Stromdichten J_{eff} in 10^{-5} A/cm² angegeben.

Tabelle

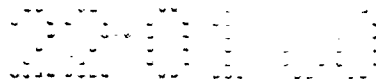
25 B [T]	10	11	12	15
<u>Ausführungsbeispiel I: Standardglühung 64h/700°C (0,5bar Ar)</u>				
I_c	171	135	108	45
30 J_{eff}	0,87	0,69	0,55	0,23
<u>Ausführungsbeispiel II: 64h/700°C (0,3bar H₂)</u>				
Leiter 1: I_c	164	135	111	57
35 J_{eff}	0,84	0,69	0,57	0,29
<u>Leiter 2:</u>				
I_c	167	138	113	57,7
J_{eff}	0,85	0,70	0,58	0,29

Wie der vorstehenden Tabelle zu entnehmen ist, beträgt
der mit den Maßnahmen gemäß der Erfindung zu ver-
zeichnende Gewinn an effektiver Stromdichte etwa
4 bis 6 % bei Flußdichten von 12 Tesla und etwa
5 26 % bei 15 Tesla.

Ferner wurde festgestellt, daß die mit den Maßnahmen
gemäß der Erfindung erreichbaren Werte der kritischen
Stromstärke I_c und der effektiven Stromdichte J_{eff}
10 im allgemeinen erst bei Flußdichten oberhalb von
10 Tesla gegenüber den Werten der in Argon oder unter
Vakuum geglühten Leiter erhöht sind. Die nach dem
Verfahren gemäß der Erfindung hergestellten Leiter
werden somit vorteilhaft insbesondere für supralei-
15 tende Einrichtungen wie Magnetspulen vorgesehen, bei
denen sie Magnetfeldern mit Flußdichten oberhalb
10 Tesla ausgesetzt werden.

Bei der Herstellung der Leiter gemäß der Erfindung,
20 wie sie dem Ausführungsbeispiel II zugrundegelegt
wurde, ist davon ausgegangen, daß die Wärmebehandlung
in der Wasserstoffatmosphäre aus einem einzigen Be-
handlungsschritt bei einer vorbestimmten Temperatur
besteht. Gegebenenfalls können jedoch auch mehrere
25 Behandlungsschritte bei verschiedenen Temperaturen
in der Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden. Ferner
wurde ein Druck von etwa 0,3 bar angenommen. Zur An-
hebung der kritischen Stromstärke I_c oberhalb 10 T.
genügen jedoch auch geringere Drücke. Im allgemeinen
30 sollte jedoch der Druck der Wasserstoffatmosphäre
mindestens 10^{-3} bar betragen.

Im allgemeinen ist ein Gewinn an effektiver Strom-
dichte gegenüber den gemäß dem Ausführungsbeispiel I
35 behandelten Supraleitern dann zu erhalten, wenn eine
Temperatur von mindestens 600°C , vorzugsweise
von etwa 700°C , gewählt wird, wobei bei den tieferen



3002196

8-
VPA 80 P 7504 DE

Temperaturen im allgemeinen längere Glühzeiten als bei den hohen Temperaturen vorzusehen sind.

Gemäß dem Ausführungsbeispiel II wurde die Herstellung
5 von Supraleitern der intermetallischen Verbindung
Nb₃Sn angenommen. Das Verfahren nach der Erfindung
eignet sich ebensogut auch zur Herstellung von Supra-
leitern anderer bekannter intermetallischer Verbin-
dungen durch Feststoffdiffusion wie z.B. von V₃Ga-
10 Leitern.

5 Patentansprüche

ZusammenfassungVerfahren zur Herstellung eines Supraleiters mit einer intermetallischen Verbindung

Ein Supraleiter mit einer supraleitenden intermetallischen Verbindung aus wenigstens zwei Elementen läßt sich dadurch herstellen, daß ein Leitervorprodukt mit einer ersten, ein Element der Verbindung enthaltenden Komponente und mit einer zweiten Komponente, die aus einer ein Trägermetall und das restliche Element bzw. die restlichen Elemente der Verbindung enthaltenden Legierung gebildet ist, erstellt wird und daß das Leitervorprodukt einer solchen Wärmebehandlung unterzogen wird, daß die Verbindung durch Reaktion des Elementes der ersten Komponente mit dem restlichen Element bzw. den restlichen Elementen der zweiten Komponente gebildet wird. Bei einem solchen Supraleiter ist man bestrebt, dessen effektive Stromdichte und kritischen Strom zu erhöhen. Die Erfindung sieht hierzu vor, daß die Wärmebehandlung in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen wird. Nach diesem Verfahren hergestellte Supraleiter können insbesondere für supraleitende Einrichtungen vorgesehen werden, deren Magnetfelder Flußdichten oberhalb von 10 Tesla haben.