

Industrielle NbTi-Supraleiter Gestern und Heute



Vital Abächerli

Materials Valley Workshop 10. März 2016



Large Devices und Material-Versorgung



Enthält ca. 500 To
Nb47Ti-Legierung
= ca. 1 Jahres-
Produktion für MRI!

LHC
27 km, 8.33 T
14 TeV (c.o.m.)
1300 tons NbTi

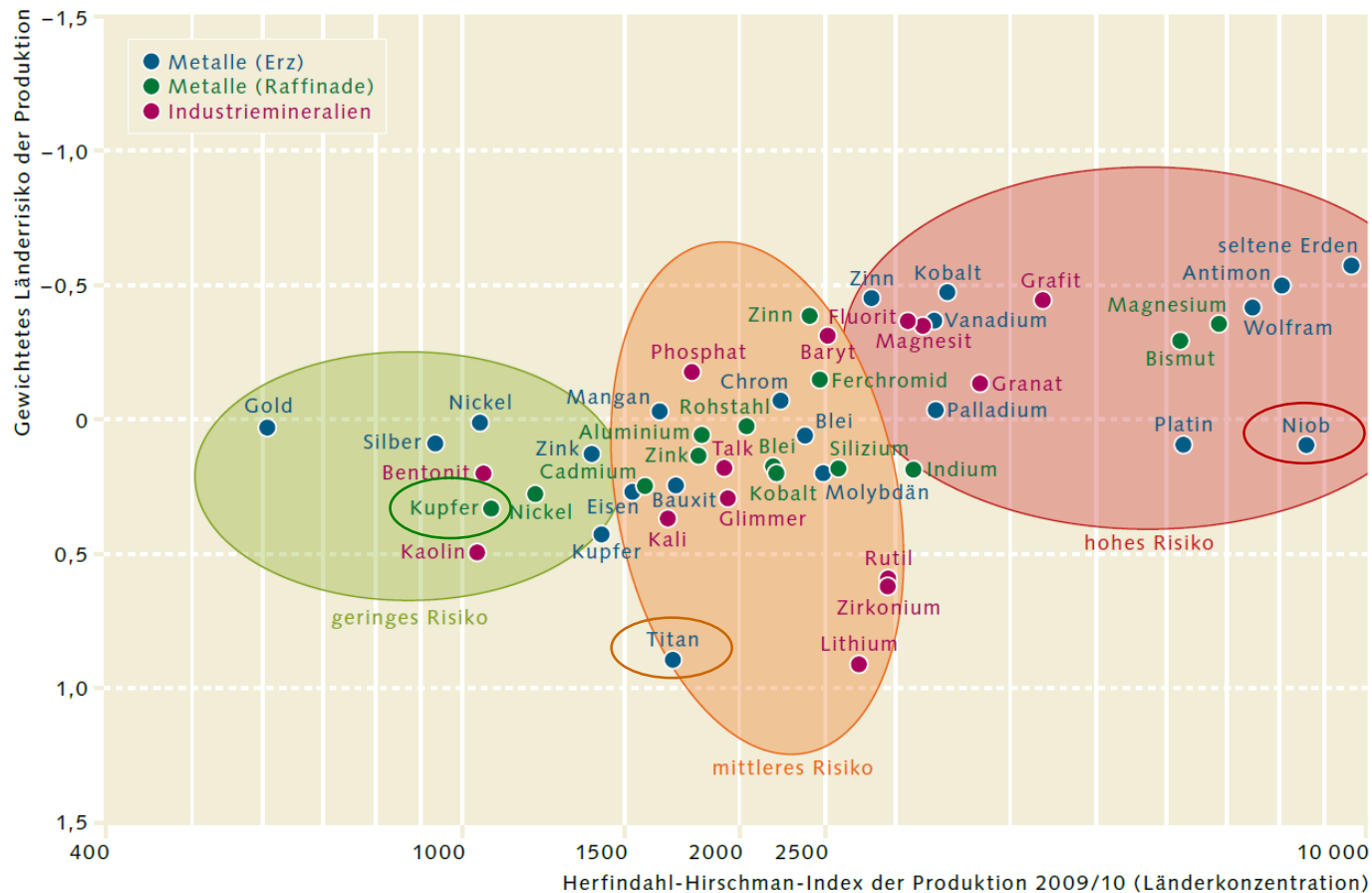
HE-LHC
27 km, **20 T**
33 TeV (c.o.m.)
3000 tons LTS
700 tons HTS

FCC-hh
80 km, **20 T**
100 TeV (c.o.m.)
9000 tons LTS
2000 tons HTS

FCC-hh
100 km, **16 T**
100 TeV (c.o.m.)
6000 tons Nb₃Sn
3000 tons Nb-Ti

Quelle: CERN, 2014

Globale Versorgungs-(Un)Sicherheit ?



Quelle: Nikolaus Gelpke, *World Ocean Review*, maribus gGmbH, Hamburg, 2014.

Rohstoffe und Halbzeuge

Kupfer für Supraleiter – eine Selbstverständlichkeit ?

Titan - quasi unerschöpflich, aber teuer !

Niob - kurz vor der Verknappung ?

NbTi - eine Legierung mit Geschichte

Harte Typ II Supraleiter

50 Jahre NbTi – eine Kurzhistorie

NbTi Leiter

NMR und MRI

LHC

W 7-X

Rohstoffe und Halbzeuge

Kupfer für Supraleiter – eine Selbstverständlichkeit ?

Titan - quasi unerschöpflich, aber teuer !

Niob - kurz vor der Verknappung ?

NbTi - eine Legierung mit Geschichte

Harte Typ II Supraleiter

50 Jahre NbTi – eine Kurzhistorie

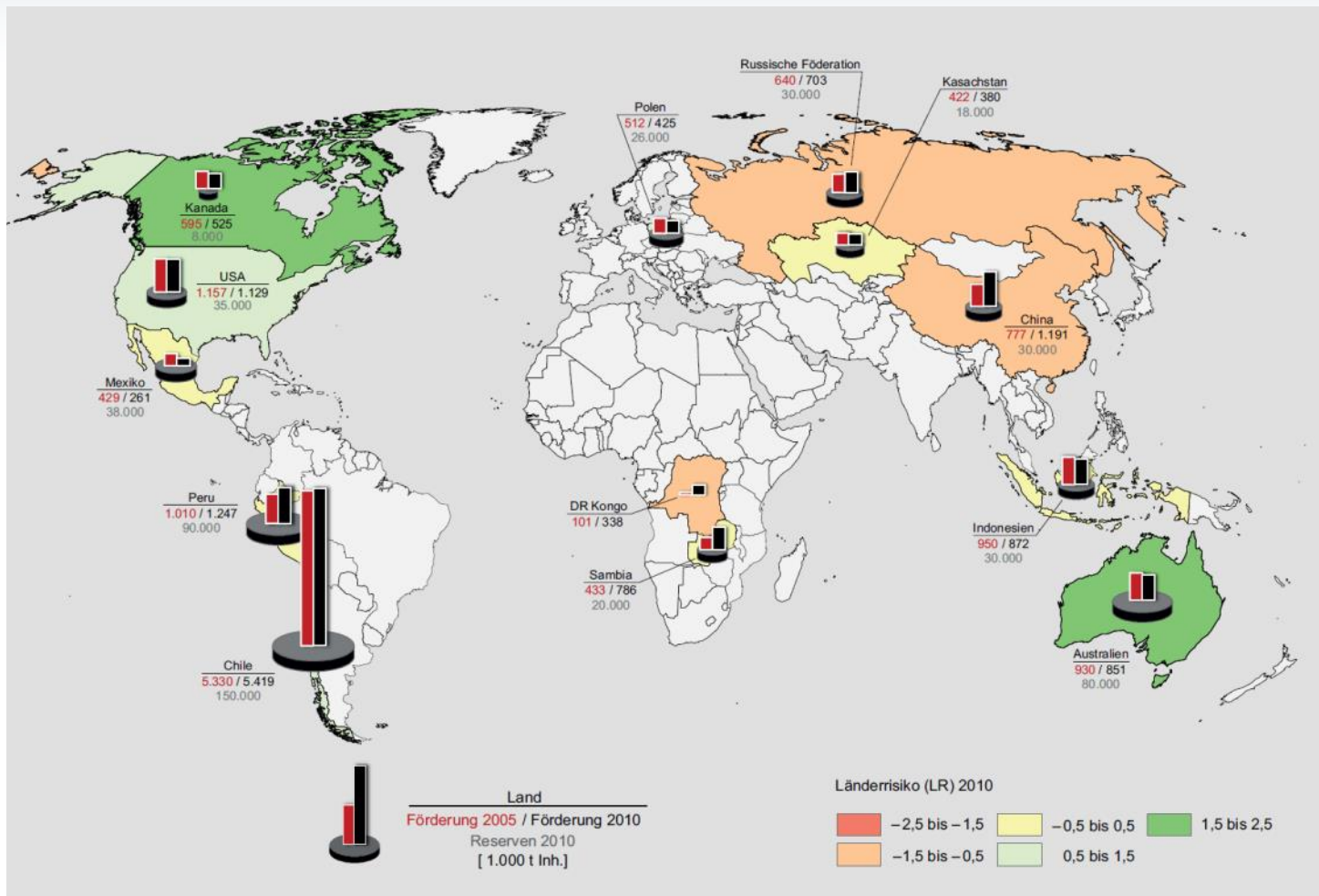
NbTi Leiter

NMR und MRI

LHC

W 7-X

SL-Kupfer – eine Selbstverständlichkeit ?

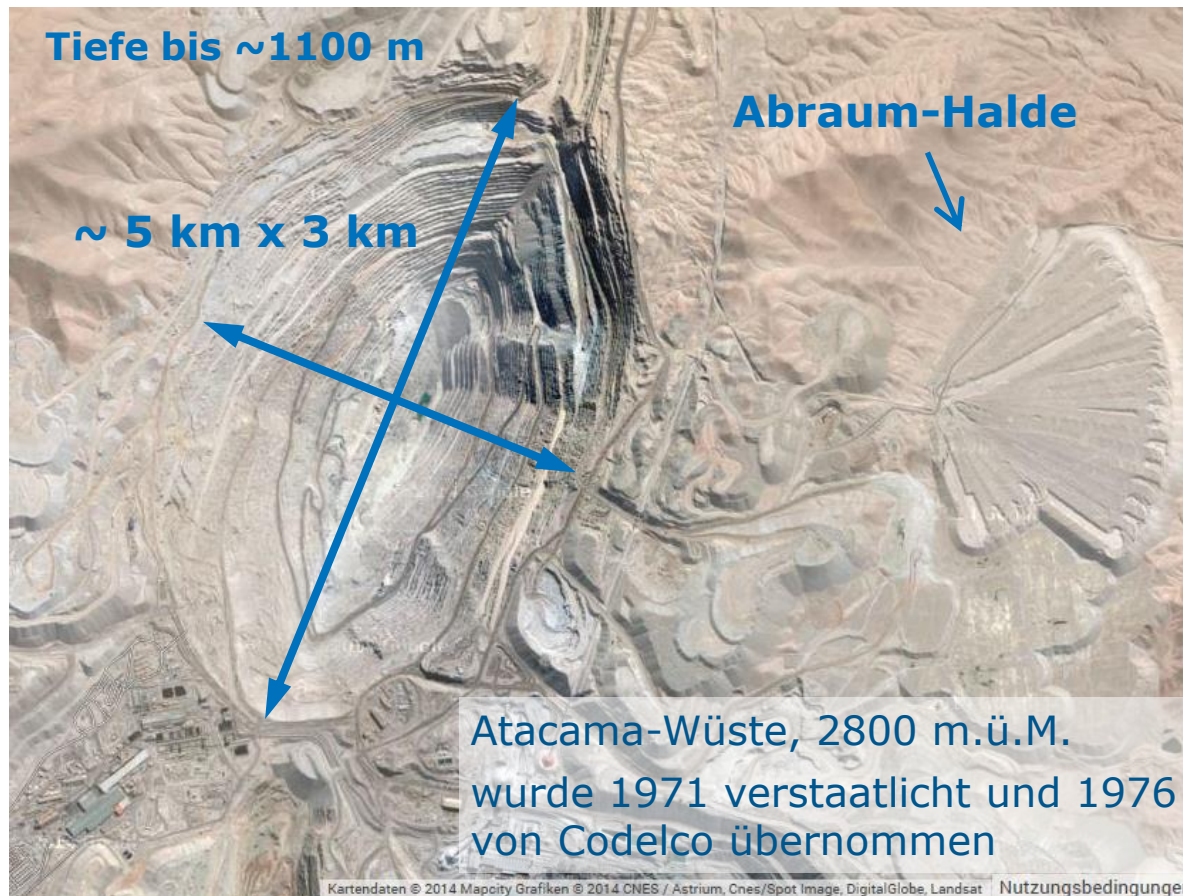


Quelle: Kupfer – Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, Juli 2012

SL-Kupfer – eine Selbstverständlichkeit ?



Chuquicamata (Chile): Eine der grössten Kupferminen der Welt!



SL-Kupfer – eine Selbstverständlichkeit ?



Einige bekannte Kupfererze (oben jeweils als Kristallstufe):



Chalkopyrit

Bornit

Covellin

Chalkosin

Cuprit

Kupferkies

Buntkupferkies

Kupferindig

Kupferglanz

Rotkupferglanz



Sulfidische Erze → ca. 85 - 90 %

Oxidische Erze → ca. 10 - 15 %

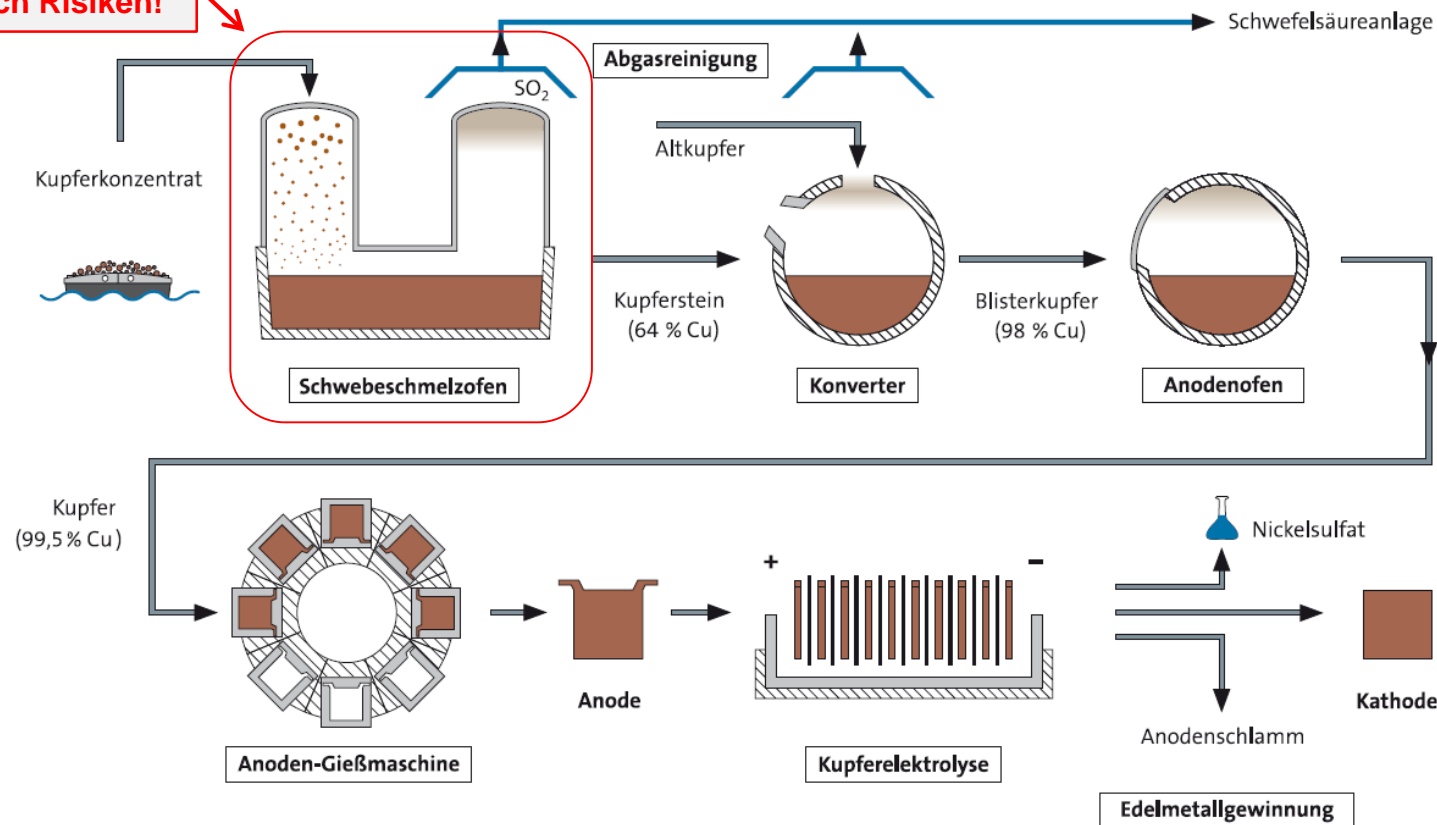
Gediegenes Cu → ≤ 1 %

der Welt-Kupfer-Produktion

SL-Kupfer – eine Selbstverständlichkeit ?

Waren früher 2 Prozesse im Röst-Ofen und Schmelz-Ofen!
Zusammenlegung birgt auch Risiken!

Pyrometallurgische Kupfergewinnung heute



Quelle: <http://www.aurubis.com>

SL-Kupfer – eine Selbstverständlichkeit ?



2. Dezember 2010: Ausfall Schwebeschmelzofen bei Aurubis AG (Hamburg)

- Kathodenproduktion war während mehrerer Wochen unterbrochen
- Teilweise Kompensation durch andere Standorte während Reparatur
- Lieferfähigkeit war glücklicherweise nur unwesentlich beeinträchtigt



Quelle: <https://www.youtube.com>

SL-Kupfer – eine Selbstverständlichkeit ?



Gießen der Kupfer-Anoden (> 99,5 % Cu)

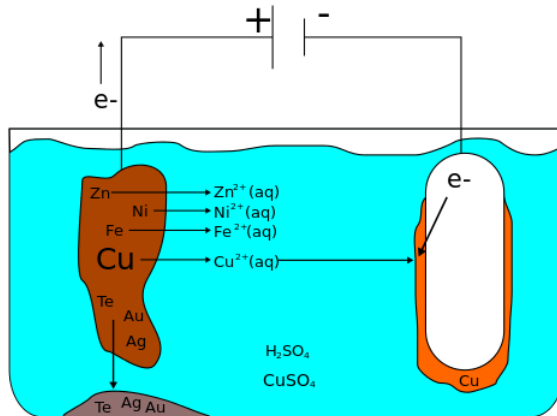


Quelle: <http://www.aurubis.com>

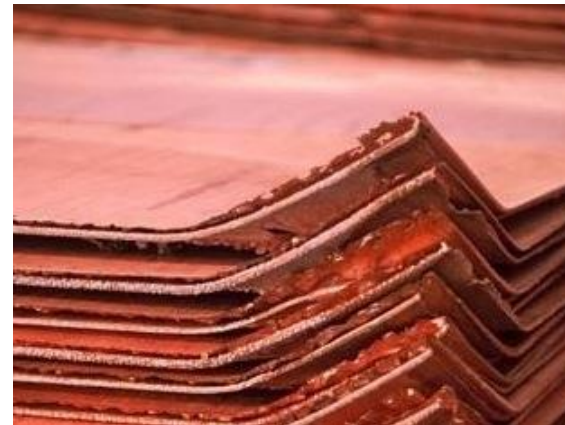
SL-Kupfer – eine Selbstverständlichkeit ?



Raffinations-Elektrolyse (> 99,9 % Cu)



Element	Anode (g/t)	Kathode (g/t)
Silber (Ag)	720	9
Selen (Se)	510	< 0,5
Tellur (Te)	130	< 1
Arsen (As)	760	• 1
Antimon (Sb)	330	• 1
Wismut (Bi)	60	< 0,2
Blei (Pb)	990	< 1
Nickel (Ni)	1080	< 2



Quelle: <http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung>

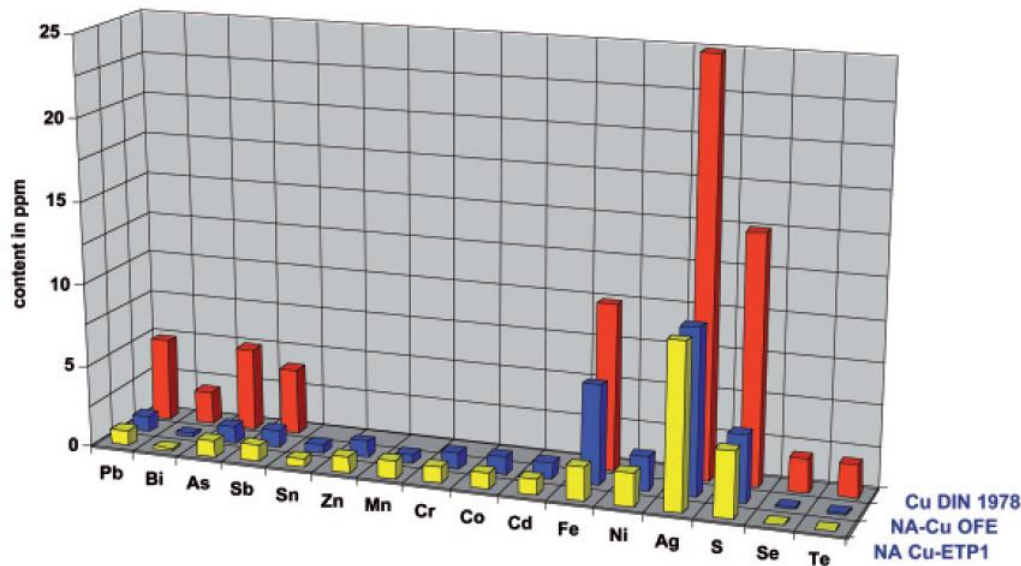
SL-Kupfer – eine Selbstverständlichkeit ?



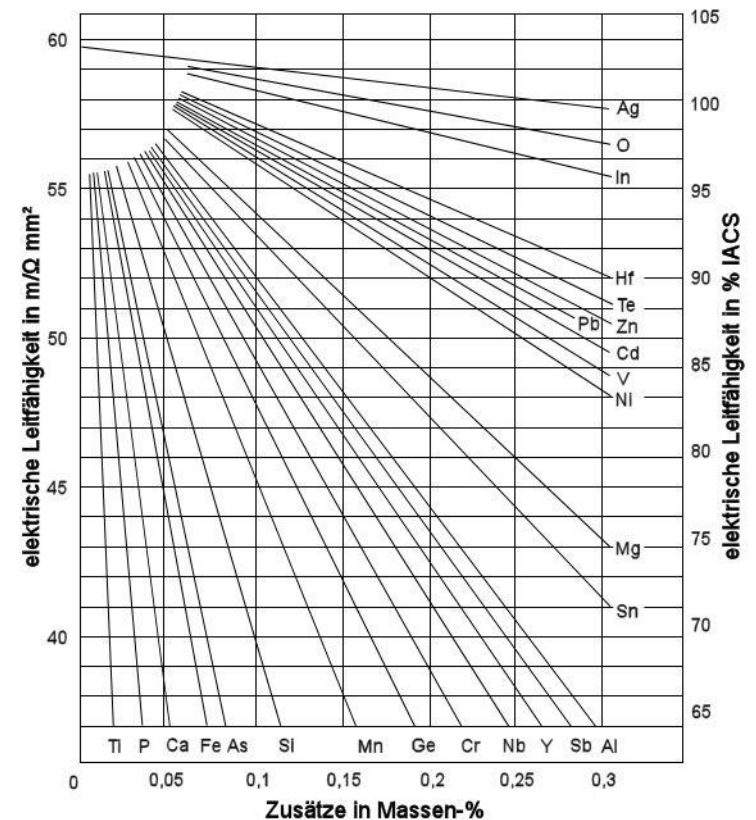
Auswahl von "Higher Grade" Kathoden (Cu-CATH-1)

Ausgewählte reine Kathoden werden eingeschmolzen und zu entsprechenden Halbzeugen für SL vergossen:

- sauerstofffreies, nicht desoxidiertes Kupfer Cu OFE
- sauerstoffhaltiges Cu ETP-1



Quelle: Norddeutsche Affinerie (heute Aurubis)

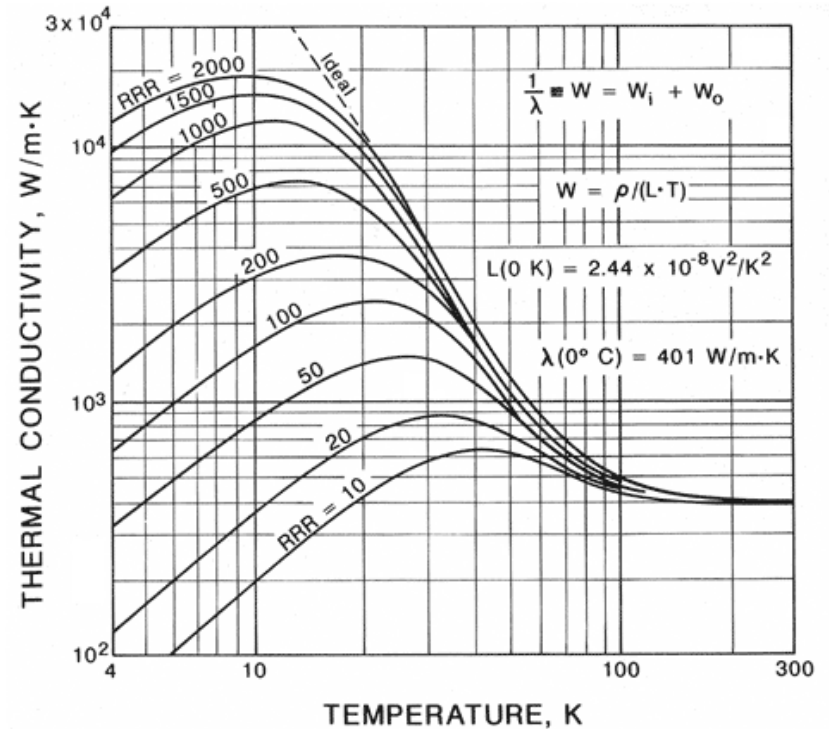
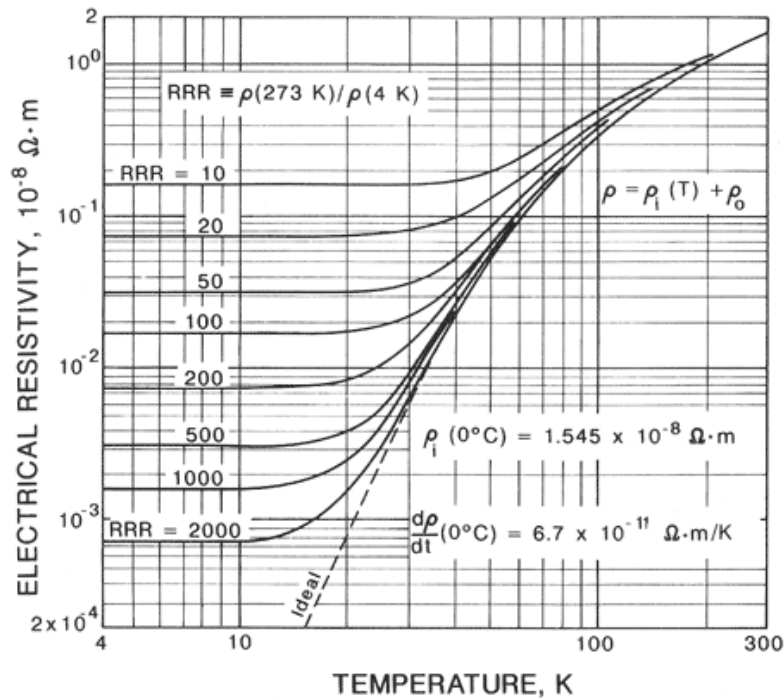


Quelle: Deutsches Kupfer Institut

SL-Kupfer – eine Selbstverständlichkeit ?

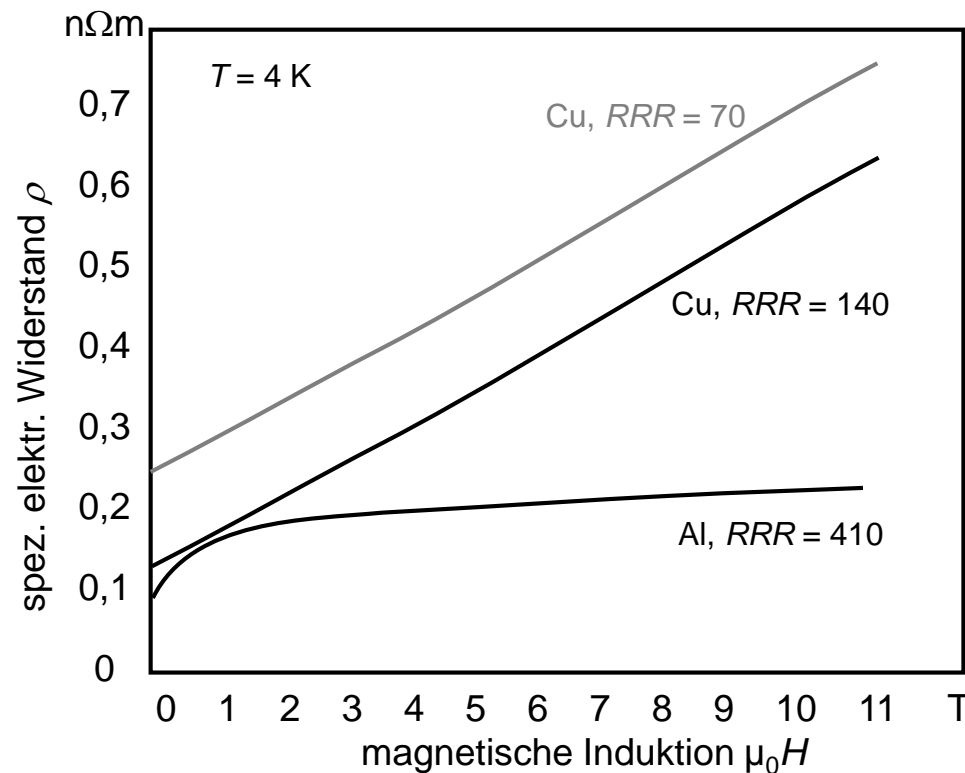


Cu bei kryogenen Temp.: Spezifischer Widerstand und Wärmeleitfähigkeit



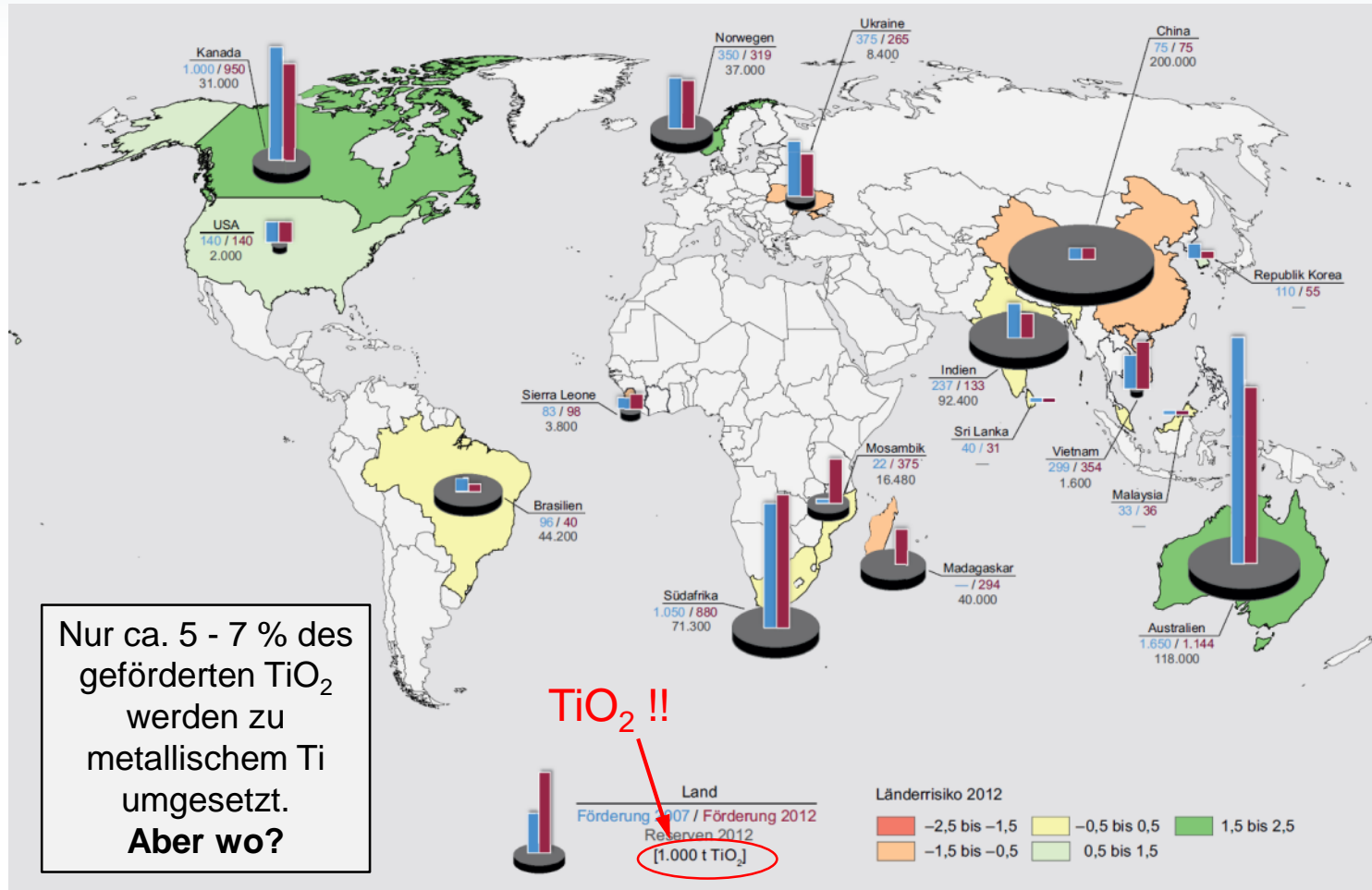
Quelle: <http://www.copper.org>

Magnetowiderstand von Cu im Vergleich zu Aluminium



Daten nach F. R. Fickett

Titan – quasi unerschöpflich, aber teuer !

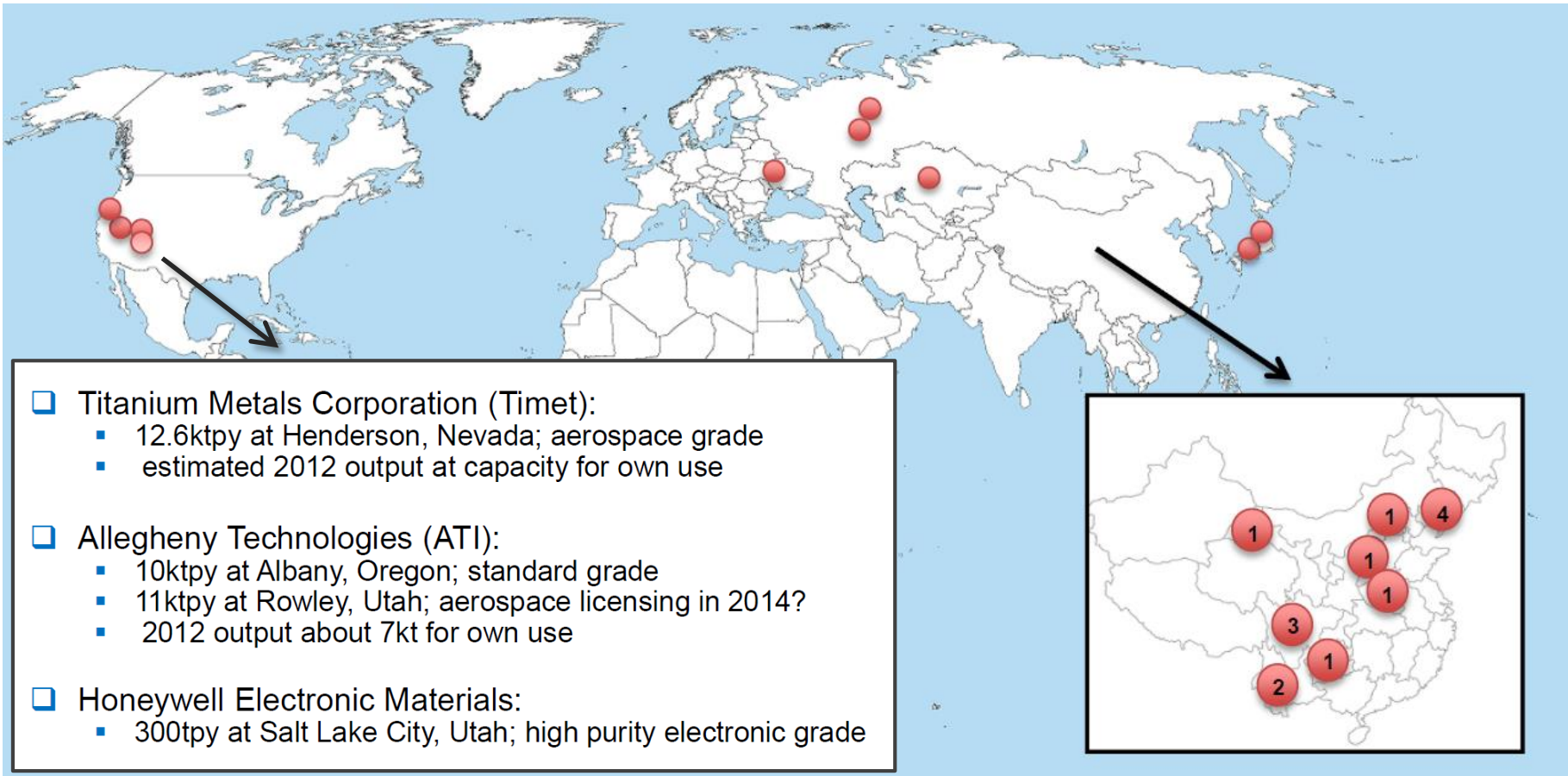


Quelle: Titan – Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover November 2014

Titan – quasi unerschöpflich, aber teuer !



Metallischer Titan-Schwamm, weltweite Standorte der Hersteller (Stand 2012)



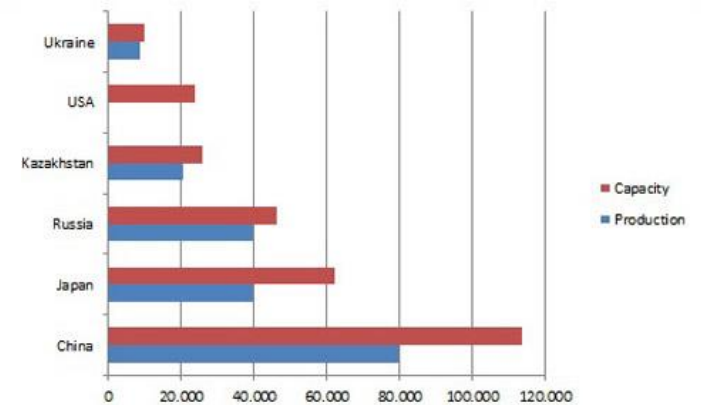
Quelle: Philip Dewhurst, *Titanium sponge supply - past, present and future*, Roskill Consulting Group Ltd., Titanium 2013 conference

Titan – quasi unerschöpflich, aber teuer !

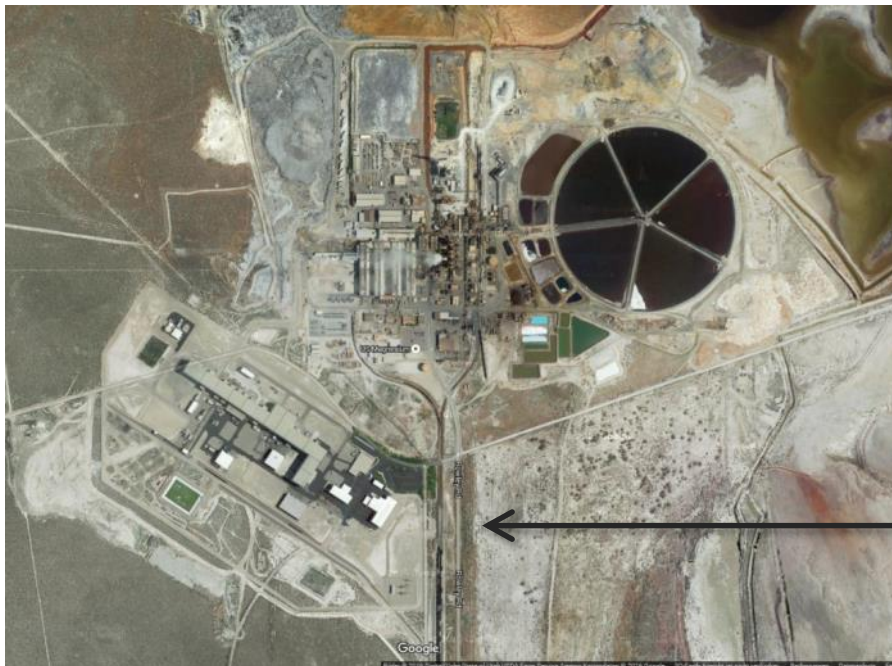


Ti-Schwamm Weltproduktion 2012	ca. 250.000 To
Nb47Ti Weltproduktion, geschätzt	ca. 500 – 1.000 To
davon Ti	ca. 250 – 500 To = ca. 0,1 – 0,2 %

Ti-Schwamm Produktion weltweit 2012 (in Tonnen)



Quelle: U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2015



ATI SA & C Ti sponge facility Rowley, Utah

Quelle: ATI Specialty Alloys and Components

Titan – quasi unerschöpflich, aber teuer !



Einige bekannte Titan-Erze (oben jeweils als Kristallstufe):



Rutil
 TiO_2

Anatas
 TiO_2

Ilmenit
 FeTiO_3

Perowskit
 CaTiO_3

Rutil
Ilmenit (→ synthetischer Rutil)

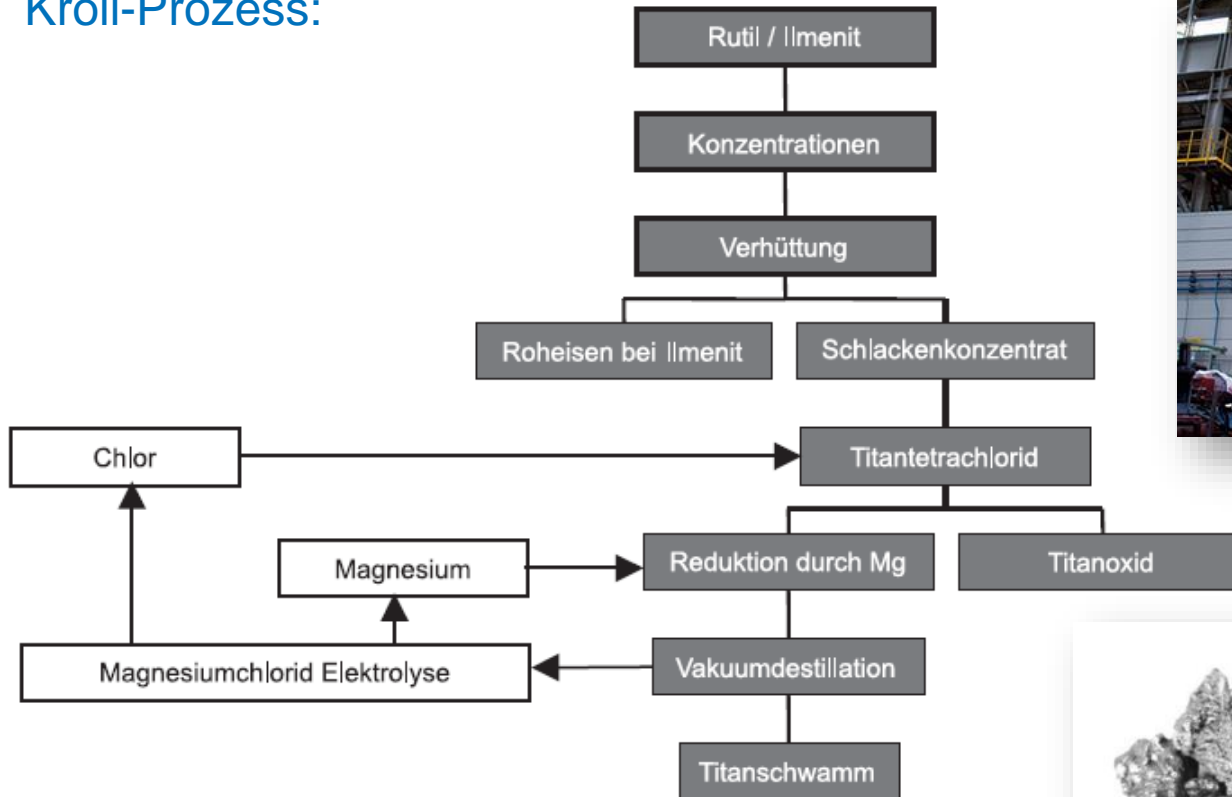


wichtigste Ti-Erze

Titan – quasi unerschöpflich, aber teuer !



Kroll-Prozess:



Quelle: Osaka Titanium technologies Co. Ltd.

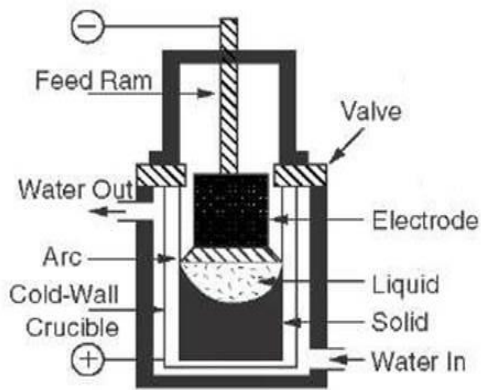


Quelle: Ti- und Ti-Legierungen in der Technik, M. Peters, C. Leyens, Wiley, 2002.

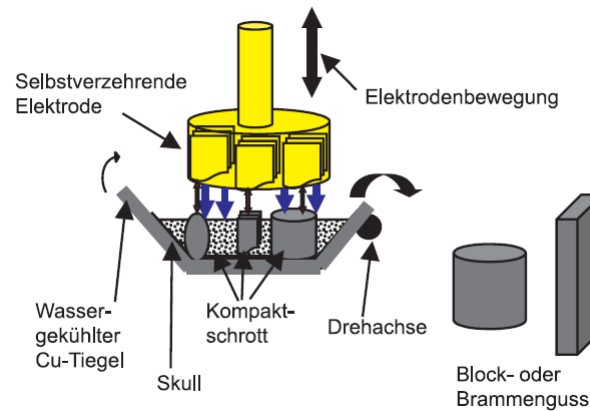
Titan – quasi unerschöpflich, aber teuer !



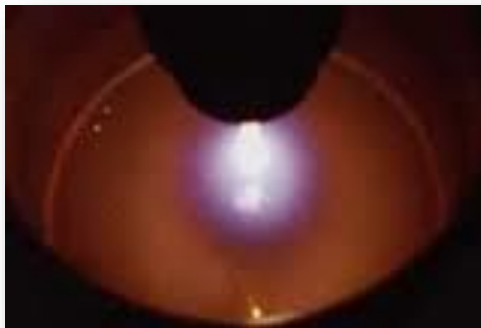
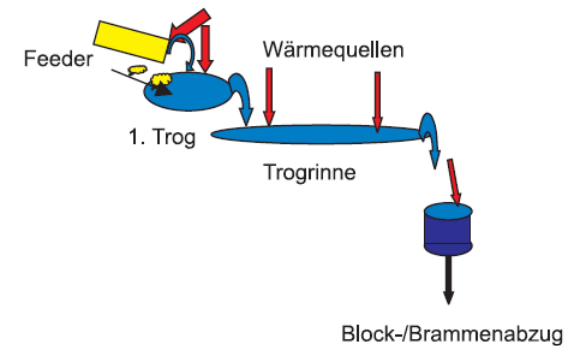
Vacuum Arc Remelting (VAR)



Skull Melting (VA)



Cold Heart Melting (EB, Plasma)



Quelle: VDM Metals GmbH, Werdohl, Deutschland.

Niob - kurz vor der Verknappung ?



Niob Reserven, weltweite Verteilung, Stand 2010



Niob Reserven/Verknappung, basierend auf Daten vom US Geological Survey, Stand 2011:

RM	Economic Reserves (Ton)	Annual Consumption (Ton)	Years to Depletion*
W	3,000,000	61,300	49
Mo	19,000,000	215,000	88
Ta	130,000	850	153
Nb	3,100,000	83,000	37

*Not accounting for recycling

Quelle: D. Shaskov, Global Trends in RM Industry, Plansee Seminar Juni 2013.

Quelle: L. Erdmann u.a., *Kritische Rohstoffe für Deutschland*, IZT / adelphi, Berlin, 2011.

Niob - kurz vor der Verknappung ?



Niob Reserven basierend auf Daten vom US Geological Survey, Stand 2016

World Mine Production and Reserves:

	Mine production		Reserves ⁸
	<u>2014</u>	<u>2015^e</u>	
United States	—	—	—
Brazil	50,000	50,000	4,100,000
Canada	5,480	5,000	200,000
Other countries	420	1,000	NA
World total (rounded)	55,900	56,000	>4,300,000

Quelle: Mineral Commodity Summary Niobium, US Geological Survey Minerals Yearbook, 2016.

Niob Ressourcen laut US Geological Survey, Stand 2016

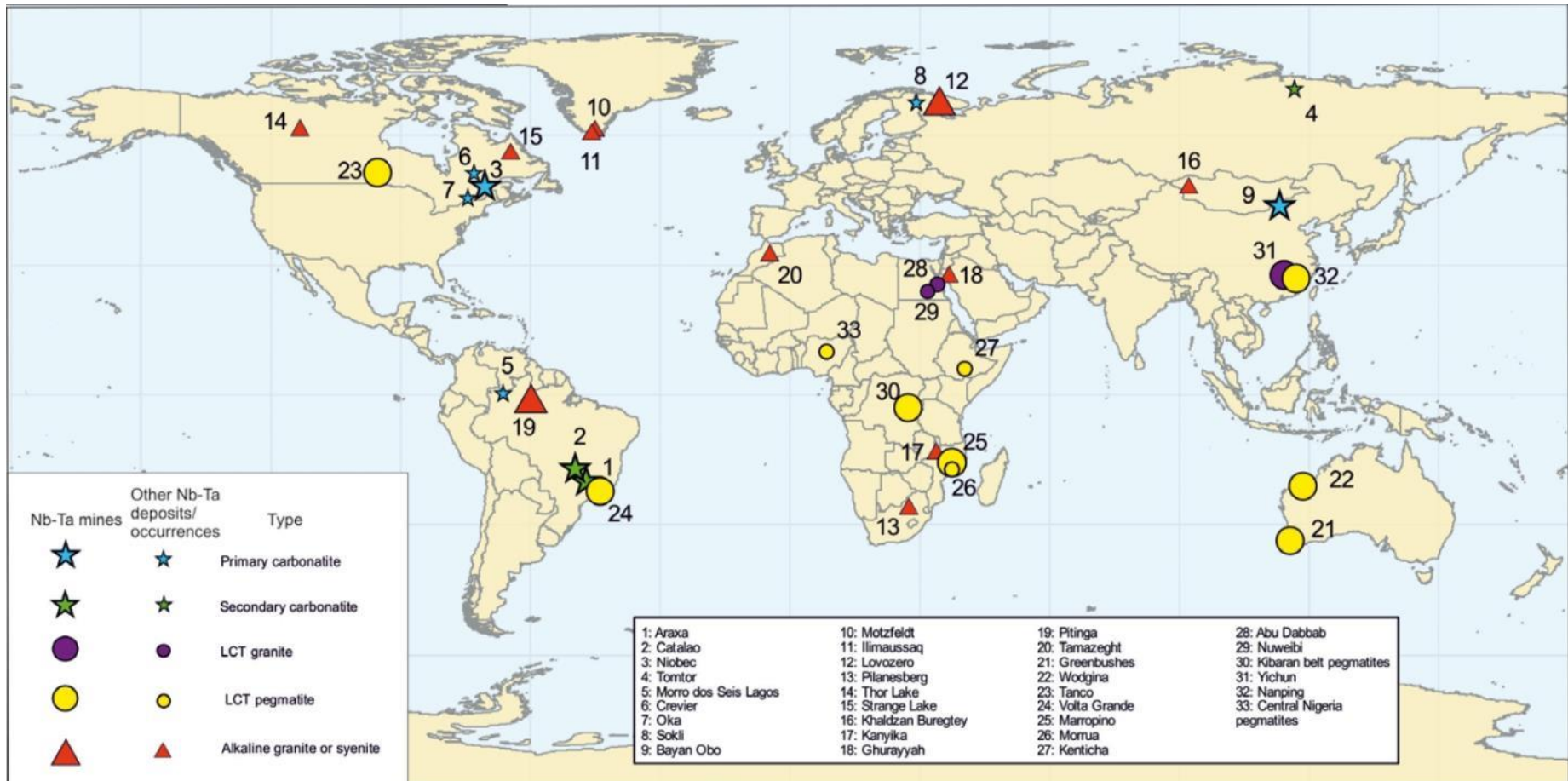
World Resources: World resources of niobium are more than adequate to supply projected needs. Most of the world's identified resources of niobium occur as pyrochlore in carbonatite (igneous rocks that contain more than 50%-by-volume carbonate minerals) deposits and are outside the United States. The United States has approximately 150,000 tons of niobium-identified resources, all of which were considered uneconomic at 2015 prices for niobium.

Quelle: Mineral Commodity Summary Niobium, US Geological Survey Minerals Yearbook, 2016.

Niob - kurz vor der Verknappung ?



Weltweite Nb- und Ta-Lagerstätten und -Vorkommen



Quelle: British Geological Survey – Niobium-Tantalum, April 2011

Niob - kurz vor der Verknappung ?



Morro dos Seis Lagos (Amazonas, Brazil)

Weltweit grösste bekannte Niob-Lagerstätte!

Kein Abbau, da im Nationalpark "Poco da Neblina" gelegen.

Lager-Typ: cretazäischer Nb-REE-Carbonatitkomplex

Typ. Erze: Pyrochlor, Mikrolit, Ferrocolumbit, ...

Gehalt: ~ 2,8 % Nb₂O₅

→ **schätzungsweise
81 Mio. To Nb₂O₅!**



Nb-Ta mines	Other Nb-Ta deposits/ occurrences	Type
★	★	Primary carbonatite
★	★	Secondary carbonatite
●	●	LCT granite
●	●	LCT pegmatite
▲	▲	Alkaline granite or syenite

- 1: Araxa
- 2: Catalao
- 3: Niobec
- 4: Tomtor
- 5: Morro dos Seis Lagos
- 6: Crevier
- 7: Oka
- 8: Sokli
- 9: Bayan Obo

- 10: Motzfeldt
- 11: Ilimaussaq
- 12: Lovozero
- 13: Pilanesberg
- 14: Thor Lake
- 15: Strange Lake
- 16: Khaldzan Buregtey
- 17: Kanyika
- 18: Ghurayyah

- 19: Pitinga
- 20: Tamazeght
- 21: Greenbushes
- 22: Wodgina
- 23: Tanco
- 24: Volta Grande
- 25: Marropino
- 26: Morua
- 27: Kenticha

- 28: Abu Dabbab
- 29: Nuweibi
- 30: Kibaran belt pegmatites
- 31: Yichun
- 32: Nanping
- 33: Central Nigeria pegmatites

Niob - kurz vor der Verknappung ?



Araxá mine (Minas Gerais, Brazil)

Betreiber: "Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração" (CBMM)

Abbau-Typ: Tagebau

Lager-Typ: Sekundär-Carbonatit

Primärerz: Pyrochlor

Gehalt: bis ~3 % Nb₂O₅

→ **ca. 81 % Anteil an der Nb-Weltproduktion**



Nb-Ta mines	Other Nb-Ta deposits/ occurrences	Type
★	★	Primary carbonatite
★	★	Secondary carbonatite
●	●	LCT granite
●	●	LCT pegmatite
▲	▲	Alkaline granite or syenite

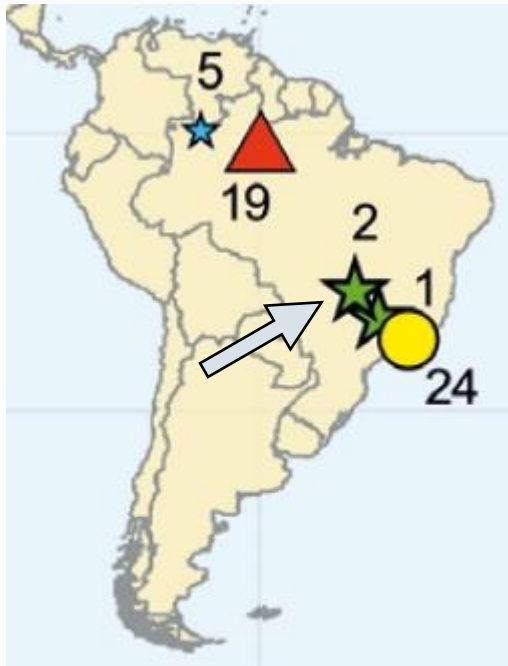
- 1: Araxá
- 2: Catalao
- 3: Niobec
- 4: Tomtor
- 5: Morro dos Seis Lagos
- 6: Crevier
- 7: Oka
- 8: Sokli
- 9: Bayan Obo

- 10: Motzfeldt
- 11: Ilimaussaq
- 12: Lovozero
- 13: Pilanesberg
- 14: Thor Lake
- 15: Strange Lake
- 16: Khaldzan Buregtey
- 17: Kanyika
- 18: Ghurayyah

- 19: Pitinga
- 20: Tamazeght
- 21: Greenbushes
- 22: Wodgina
- 23: Tanco
- 24: Volta Grande
- 25: Marropino
- 26: Morua
- 27: Kenticha

- 28: Abu Dabbab
- 29: Nuweibi
- 30: Kibaran belt pegmatites
- 31: Yichun
- 32: Nanping
- 33: Central Nigeria pegmatites

Niob - kurz vor der Verknappung ?



Mineração Catalão (Goiás, Brazil)

Betreiber: "Anglo American"
 Abbau-Typ: Tagebau
 Lager-Typ: Primär-Carbonatit
 Primärerz: Pyrochlor
 Gehalt: 1,3 – 1,5 % Nb₂O₅

→ **ca. 9 % Anteil an der Nb-Weltproduktion**



Nb-Ta mines	Other Nb-Ta deposits/ occurrences	Type
★	★	Primary carbonatite
★	★	Secondary carbonatite
●	●	LCT granite
●	●	LCT pegmatite
▲	▲	Alkaline granite or syenite

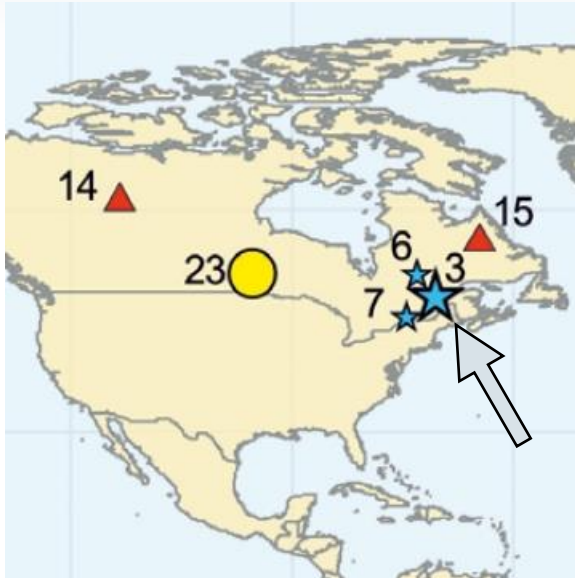
- 1: Araxa
- 2: Catalao
- 3: Niobec
- 4: Tomtor
- 5: Morro dos Seis Lagos
- 6: Crevier
- 7: Oka
- 8: Sokli
- 9: Bayan Obo

- 10: Motzfeldt
- 11: Ilimaussaq
- 12: Lovozero
- 13: Pilanesberg
- 14: Thor Lake
- 15: Strange Lake
- 16: Khaldzan Buregtey
- 17: Kanyika
- 18: Ghurayyah

- 19: Pitinga
- 20: Tamazeght
- 21: Greenbushes
- 22: Wodgina
- 23: Tanco
- 24: Volta Grande
- 25: Marropino
- 26: Morua
- 27: Kenticha

- 28: Abu Dabbab
- 29: Nuweibi
- 30: Kibaran belt pegmatites
- 31: Yichun
- 32: Nanping
- 33: Central Nigeria pegmatites

Niob - kurz vor der Verknappung ?



Niobec mine, St. Honoré (Quebec, Canada)

Betreiber: "Magris Resources" (*"Iamgold" bis Anfang 2015*)

Abbau-Typ: Unter-Tagebau

Lager-Typ: Primär-Carbonatit

Primärerz: Pyrochlor

Gehalt: 0,4 – 0,5 % Nb₂O₅

→ **ca. 9 % Anteil an der Nb-Weltproduktion**



Nb-Ta mines	Other Nb-Ta deposits/ occurrences	Type
★	★	Primary carbonatite
★	★	Secondary carbonatite
●	●	LCT granite
●	●	LCT pegmatite
▲	▲	Alkaline granite or syenite

- 1: Araxa
- 2: Catalao
- 3: Niobec
- 4: Tomtor
- 5: Morro dos Seis Lagos
- 6: Crevier
- 7: Oka
- 8: Sokli
- 9: Bayan Obo

- 10: Motzfeldt
- 11: Ilimaussaq
- 12: Lovozero
- 13: Pilanesberg
- 14: Thor Lake
- 15: Strange Lake
- 16: Khaldzan Buregty
- 17: Kanyika
- 18: Ghurayyah

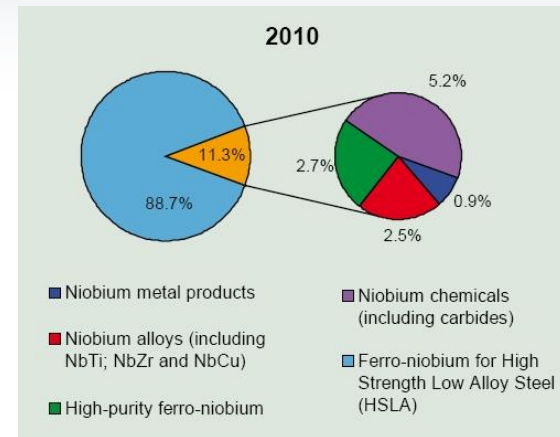
- 19: Pitinga
- 20: Tamazeght
- 21: Greenbushes
- 22: Wodgina
- 23: Tanco
- 24: Volta Grande
- 25: Marropino
- 26: Morua
- 27: Kenticha

- 28: Abu Dabbab
- 29: Nuweibi
- 30: Kibaran belt pegmatites
- 31: Yichun
- 32: Nanping
- 33: Central Nigeria pegmatites

Niob - kurz vor der Verknappung ?

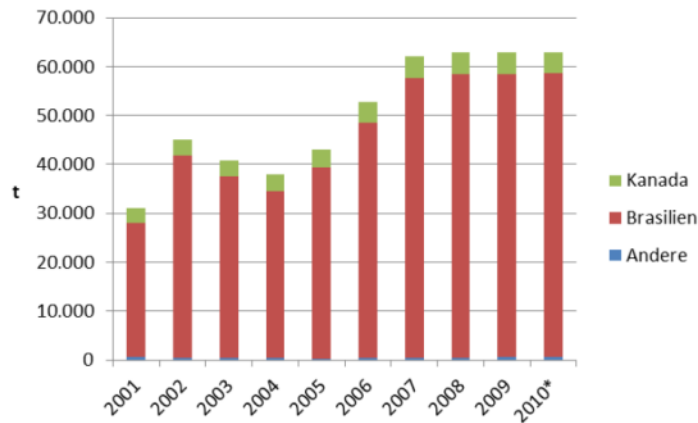


Nb Weltproduktion 2010	ca. 62.000 To
Nb47Ti Weltproduktion, geschätzt	ca. 500 – 1.000 To
davon Nb	ca. 250 – 500 To = ca. 0,4 – 0,8 %



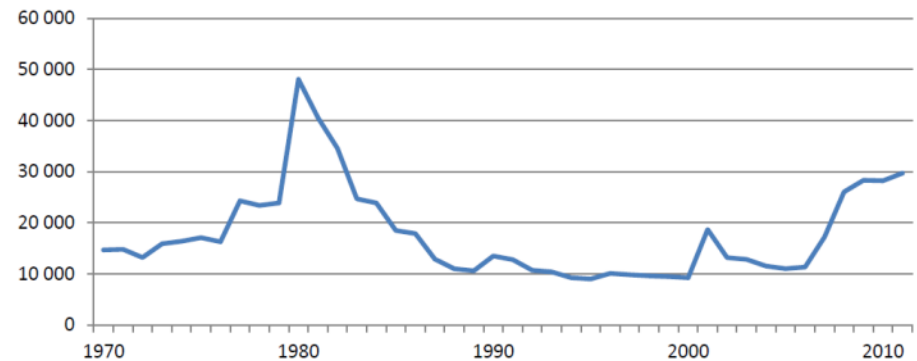
Quelle: British Geological Survey – Niobium-Tantalum, April 2011

Weltweiter Nb-Gehalt der geförderten Nb-Erze



Quelle: L. Erdmann u.a., *Kritische Rohstoffe für Deutschland*, IZT / adelphi, Berlin, 2011.

Relative Preisvolatilität von Nb (Einheit 98 USD/Tonne)



Quelle: Europäische Kommission, *Kritische Rohstoff-Profile*, 2014

Niob - kurz vor der Verknappung ?

Die wichtigsten Nb-Erze (oben jeweils als Kristallstufe):



Pyrochlor

Columbit



Nb-reich

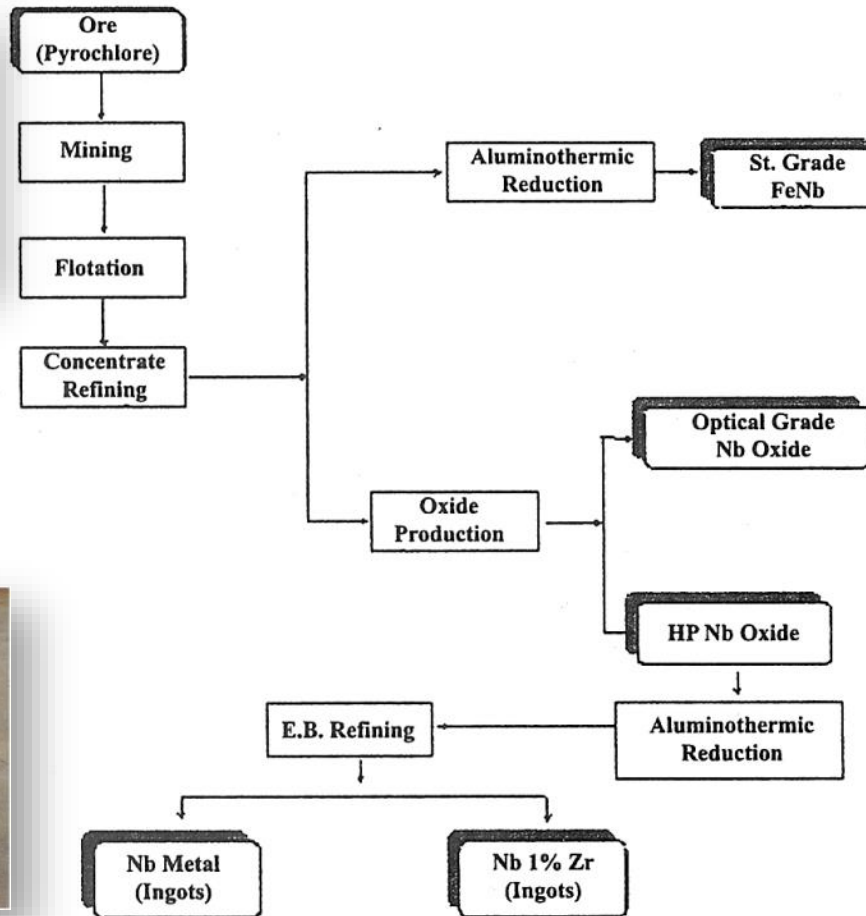
Ta-reich

$(\text{Ca,Na,Ce})_2(\text{Nb,Ta,Ti})_2(\text{O,OH,F})_7 \rightarrow$ Pyrochlor / Mikrolit

$(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6 \rightarrow$ Columbit / Tantalit

weltweit ist Pyrochlor
das wichtigste Nb-Erz

Niob - kurz vor der Verknappung ?



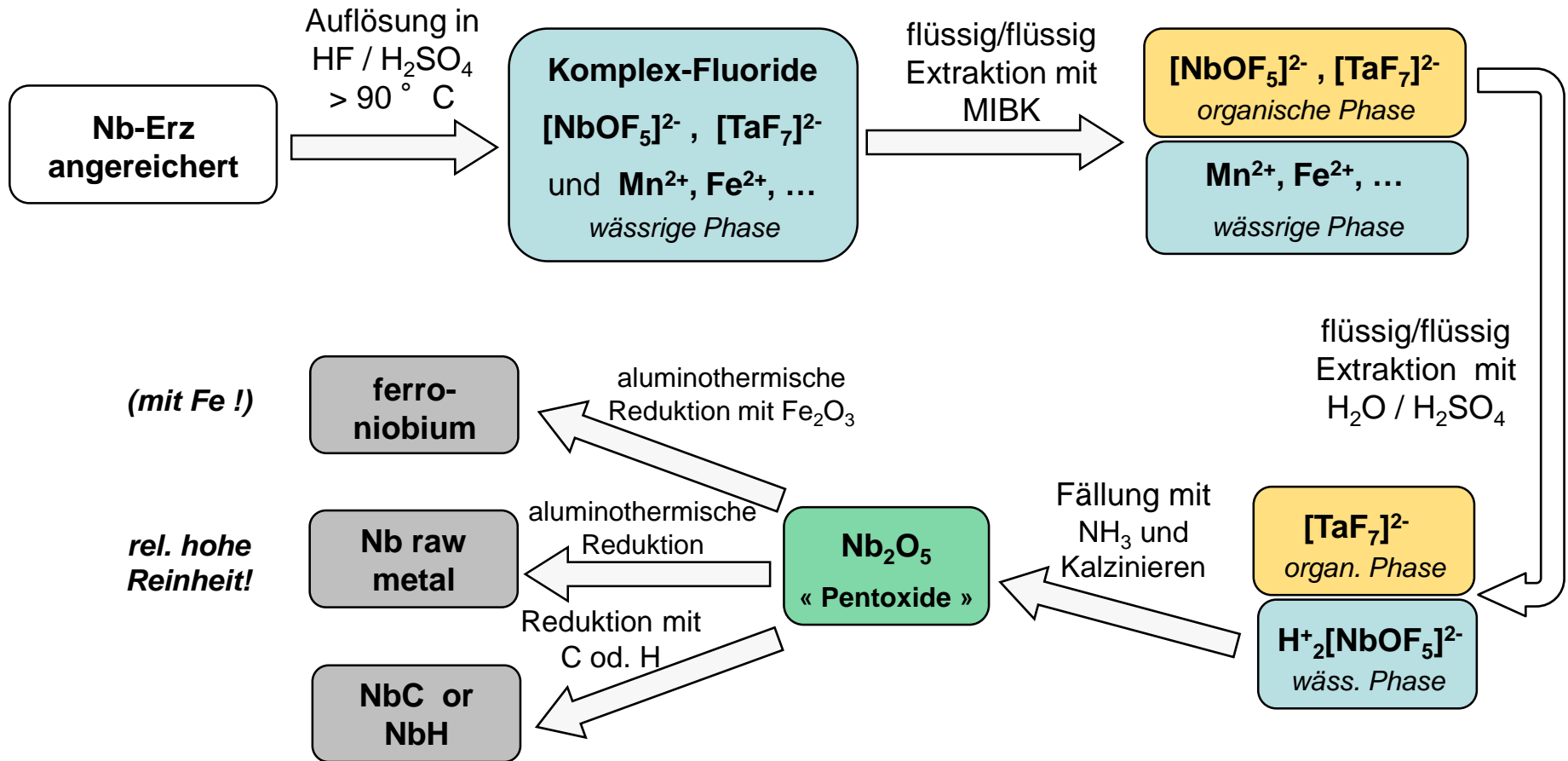
Quelle: CBMM

Fig. 3: Production flow chart at CBMM.

Niob - kurz vor der Verknappung ?

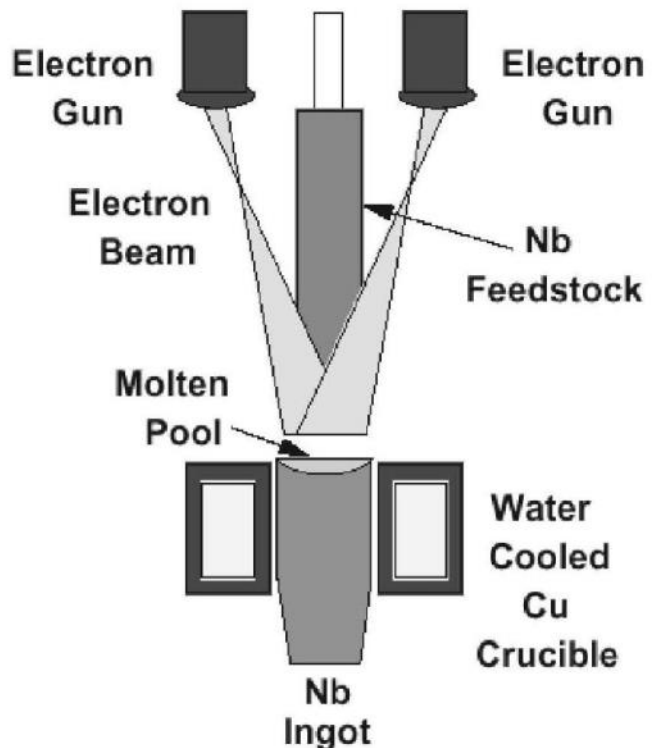


«Erweiterter» Marinac-Prozess



Niob - kurz vor der Verknappung ?

Kompaktierte Elektroden werden bis zur gewünschten Reinheit mehrmals mittels Kaltwand-Methoden umgeschmolzen, z.B. **EBM (Electron Beam Melting)**:



→ Verunreinigungen mit niedrigem Dampfdruck werden dabei entfernt:

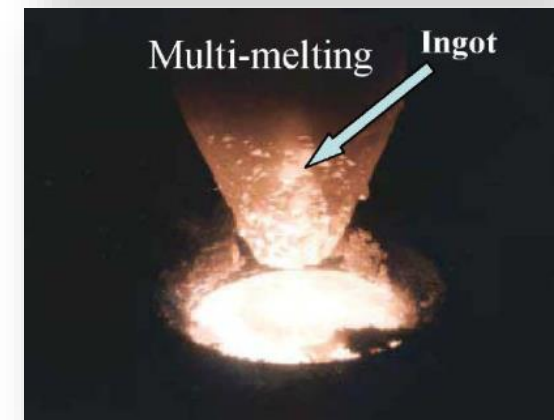
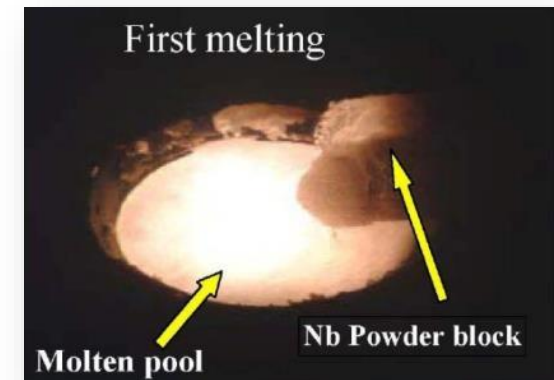
- Wasserstoff
- Sauerstoff
- Stickstoff
- Aluminium

...

→ Schwerflüchtige Elemente verbleiben

- Tantal
- Wolfram
- Molybdän

...



Quelle: T. Saeki, LC school 2013, Antalya

NbTi - eine Legierung mit Geschichte



Rohstoffe und Halbzeuge

Kupfer für Supraleiter – eine Selbstverständlichkeit?

Titan - quasi unerschöpflich, aber teuer!

Niob - kurz vor der Verknappung?

NbTi - eine Legierung mit Geschichte

Harte Typ II Supraleiter

50 Jahre NbTi – eine Kurzhistorie

NbTi Leiter

NMR und MRI

LHC

W 7-X

Harte Typ II Supraleiter



Zu höheren Feldern ...

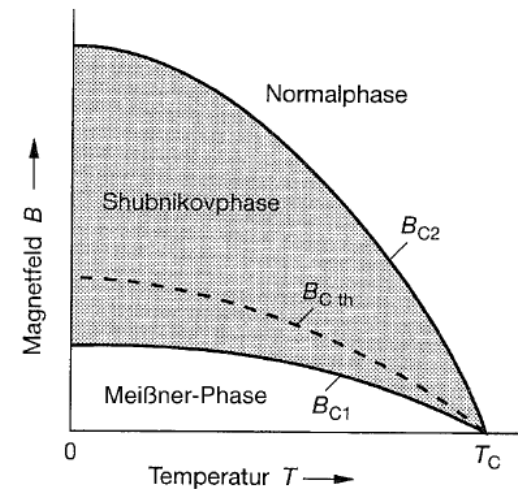
Element	T_c [K]	B_{c2} [T]
$PbMo_6S_8$	15	60
Nb_3Ge	23,2	38
Nb_3Sn	18,2	28
NbTi	9,2	14

Ab ca. 1960er Jahre:
Typ II SL "ertragen" > 1 T

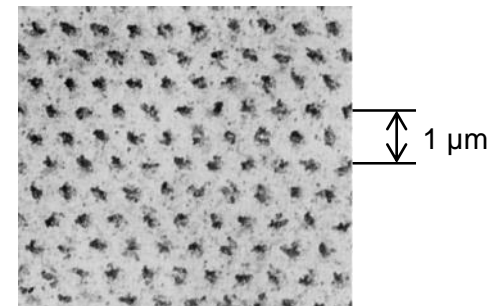


Element	T_c [K]	B_c [T]
Nb	9,2	0,2
Pb	7,2	0,08
Ta	4,4	0,08

Bis ca. 1950er Jahre:
Typ I SL "ertragen" nur < 1 T



REM-Aufnahme von Fe-Kolloid-Partikel auf einem Pb-In-Supraleiter. Diese verraten die Positionen der magnetischen Fluss-Schläuche im supraleitenden Zustand.



Quelle: W. Buckel, *Supraleitung*, Wiley-VCH Weinheim, 2013

Harte Typ II Supraleiter



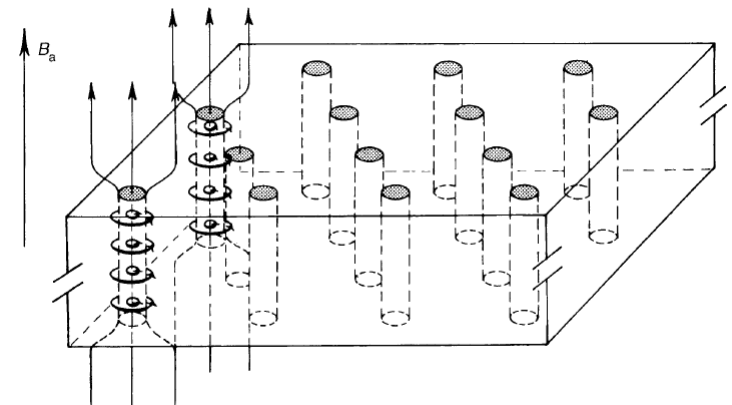
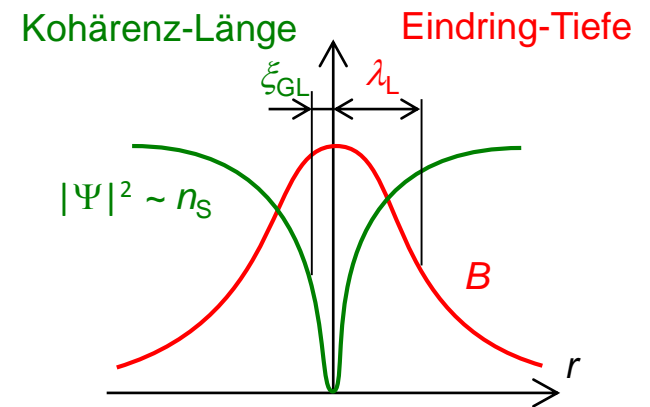
... dank der Thermodynamik!

Element	T_c [K]	B_{c2} [T]	λ_L [nm]	ξ_{GL} [nm]	$\kappa = \lambda/\xi$
PbMo ₆ S ₈	15	60	240	2,3	100
Nb ₃ Ge	23,2	38	80	3	27
Nb ₃ Sn	18,2	28	80	4	20
NbTi	9,2	14	60	4	15

Element	T_c [K]	B_c [T]	λ_L [nm]	ξ_{GL} [nm]	$\kappa = \lambda/\xi$
Nb	9,2	0,2	32	40	0,8
Pb	7,2	0,08	35	67	0,5
Ta	4,4	0,08	35	93	0,4

SL Typ II: Ginzburg-Landau Parameter $\kappa = \frac{\lambda}{\xi} > \frac{1}{\sqrt{2}}$
 → negative Grenzflächenenergie!

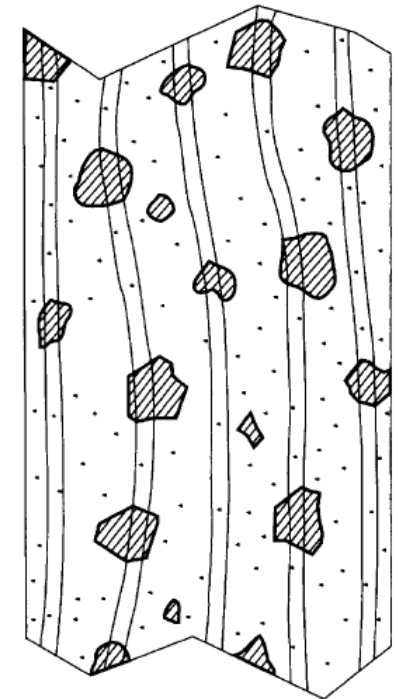
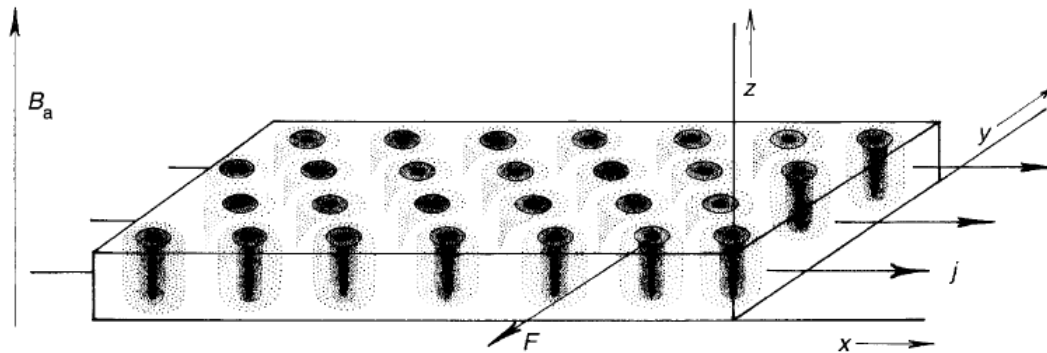
$\kappa = \kappa_0 + A \cdot \gamma^{1/2} \cdot \rho_n$ γ Sommerfeld-Konstante
 ρ_n spez. elektr. Widerstand
 → Zulegieren von Fremdelementen!



Quelle: W. Buckel, *Supraleitung*, Wiley-VCH Weinheim, 2013

Harte Typ II Supraleiter

Zu höheren Stromdichten ...



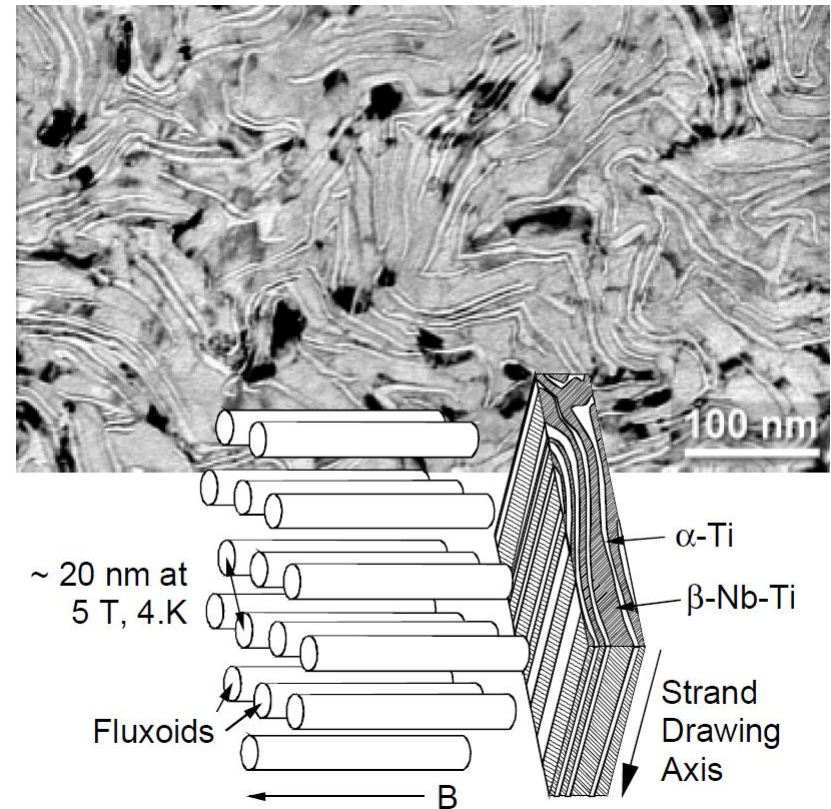
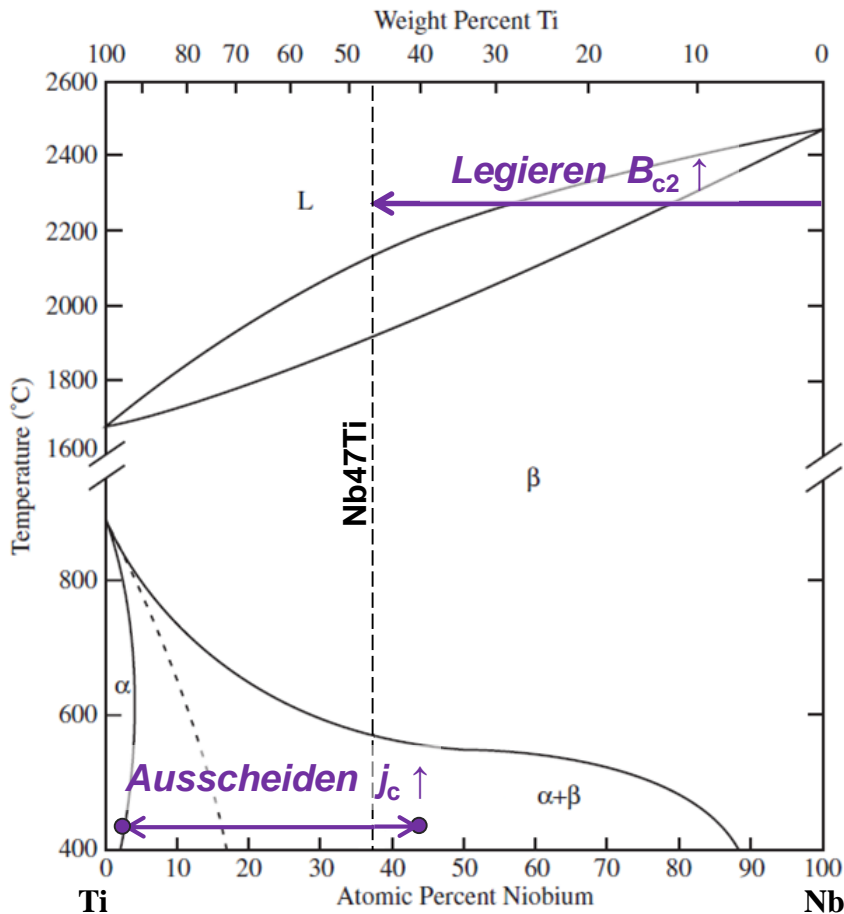
Äusseres Magnet-Feld B_a
Transport-Stromdichte j
↓
Fluss-Schläuche bewegen sich
↓
elektrische Verluste
und Wärme-Entwicklung !

Lösung:
Normalleitende «Störungen»
halten die Fluss-Schläuche
fest und verhindern die
elektrischen Verluste.
Pinning durch Haftzentren,
→ harte SL Typ II

Quelle: W. Buckel, *Supraleitung*, Wiley-VCH Weinheim, 2013

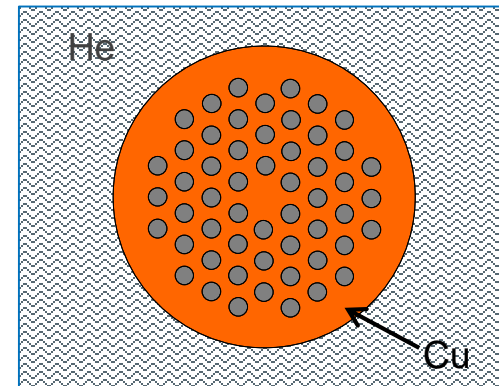
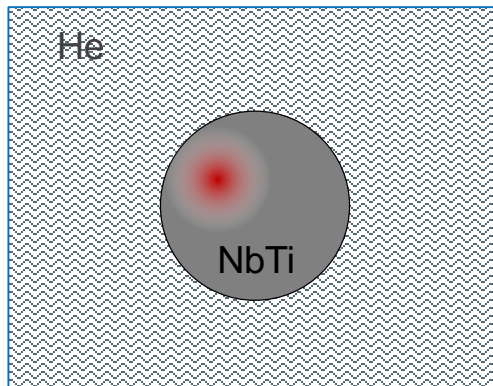
Harte Typ II Supraleiter

... dank α -Ti Ausscheidungen



Quelle: P. J. Lee and D. C. Larbalestier, invited presentation at Interwire 2001, Atlanta, GA, May 16th 2001.

Filamente zur Einschränkung der Fluss-Sprünge...



Supraleiter = schlechte Wärmeleiter!
Eindringende Magnetisierung oder
lokaler Schwachpunkt mit $j \cong j_c$

↓
Wärme-Dissipation

↓
Thermische Lawine / Fluss-Sprung

Lösung:

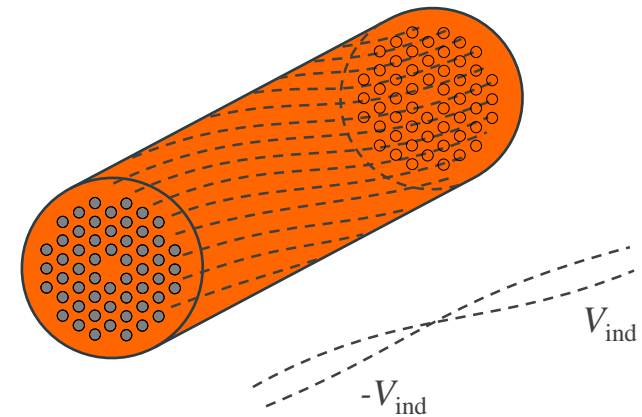
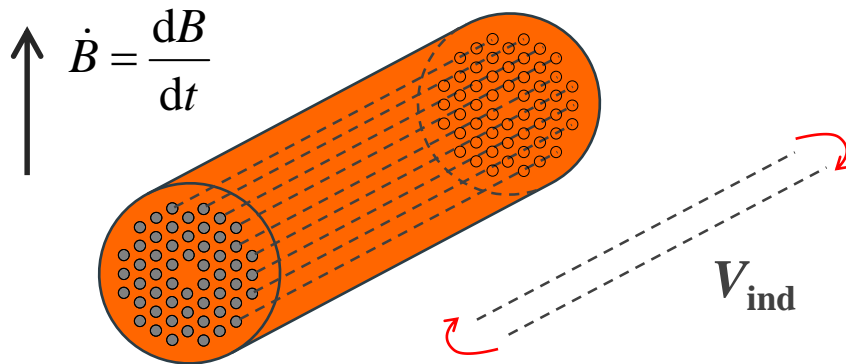
Unterteilung des Leiters in viele
kleine Filamente und Einbettung
in eine Matrix mit guter
elektrischer und Wärme-
Leitfähigkeit!

**Elektrische / thermische
Stabilisierung!**

Harte Typ II Supraleiter



... und Twisten des Leiters zur Verlust-Reduzierung



Cu = guter elektrischer Leiter!
Schnelle B-Feld-Änderung (z.B. Aufladen)
↓
Induzierte Spannung lässt die Filament-Abschirmströme über die Cu-Matrix koppeln!
↓
Wärme-Erzeugung / Magnet-Quench

Lösung:
Verdrillung des Leiters um die Draht-Achse ändert die Polarität der induzierten Spannung mit der Verdrillungs-Länge!
Entkopplung durch Twisten !

50 Jahre NbTi – eine Kurzhistorie



Von den Anfängen mit Nb-25Gew.%Zr...

Ab 1961

- Teledyne Wah Chang (TWC) produziert erste Nb-25Zr-Drähte in «grösseren Labor-Mengen»
- 4 T Magnet gebaut von Oxford Instruments (UK) mit Nb25Zr von Wah Chang
- 5,6 T Magnet gebaut von Westinghouse (PA, USA) mit Nb25Zr
- Beginnende Drahtherstellung aus Nb-Zr-Ti und Nb-Ti mit Cu-Beschichtung

1965

- Atomics International benutzt die α -Ti Ausscheidungs-Glühung für Nb-65Gew.%Ti
- Übergang zur mechanischen Cu-Ummantelung anstelle Elektroplattieren

1966/67

- Erste Multifilamentleiter aus Cu und Nb-Ti Legierung(en)
- US- und weltweit blüht die industrielle Entwicklung und Fertigung von Cu/NbTi-Leitern auf z.B. Airco, IGC, MCA, Supercon, Alstom, Europa Metalli, VAC, ...

50 Jahre NbTi – eine Kurzhistorie



... zur Vollendung mit Nb-47Gew.%Ti ...

1970er Jahre

- TWC: Aus Nb-45%Ti und Nb-48%Ti wurde Nb-46,5%Ti (dank Fermilab Tevatron Upgrade)
- Kawecki-Berylco (PA, USA), später Cabot Supermetals, produziert ebenfalls Nb-46,5%Ti

1980er Jahre

- Mikro-Homogenität +/- 5% Ti im Nb-46,5%Ti wurde als j_c -Bremse erkannt ($\rightarrow \alpha$ -Ti Pegel)
- Wah Chang wurde gezwungen, Nb-46,5%Ti in High-Homogeneity-Qualität zu fertigen, dadurch konnte reproduzierbar $> 3000 \text{ Amm}^{-2}$ (5 T / 4,2 K) Filament- j_c erreicht werden.
- Ternäre(+)-Legierungen: Bsp. Nb-41%Ti-28%Ta zeigt Vorteile ($B_{c2} \geq 15 \text{ T}$) nur bei 2 K
- MRI-Markt beginnt aufzublühen und trägt zur wirtschaftlichen Nb-47%Ti-Produktion bei

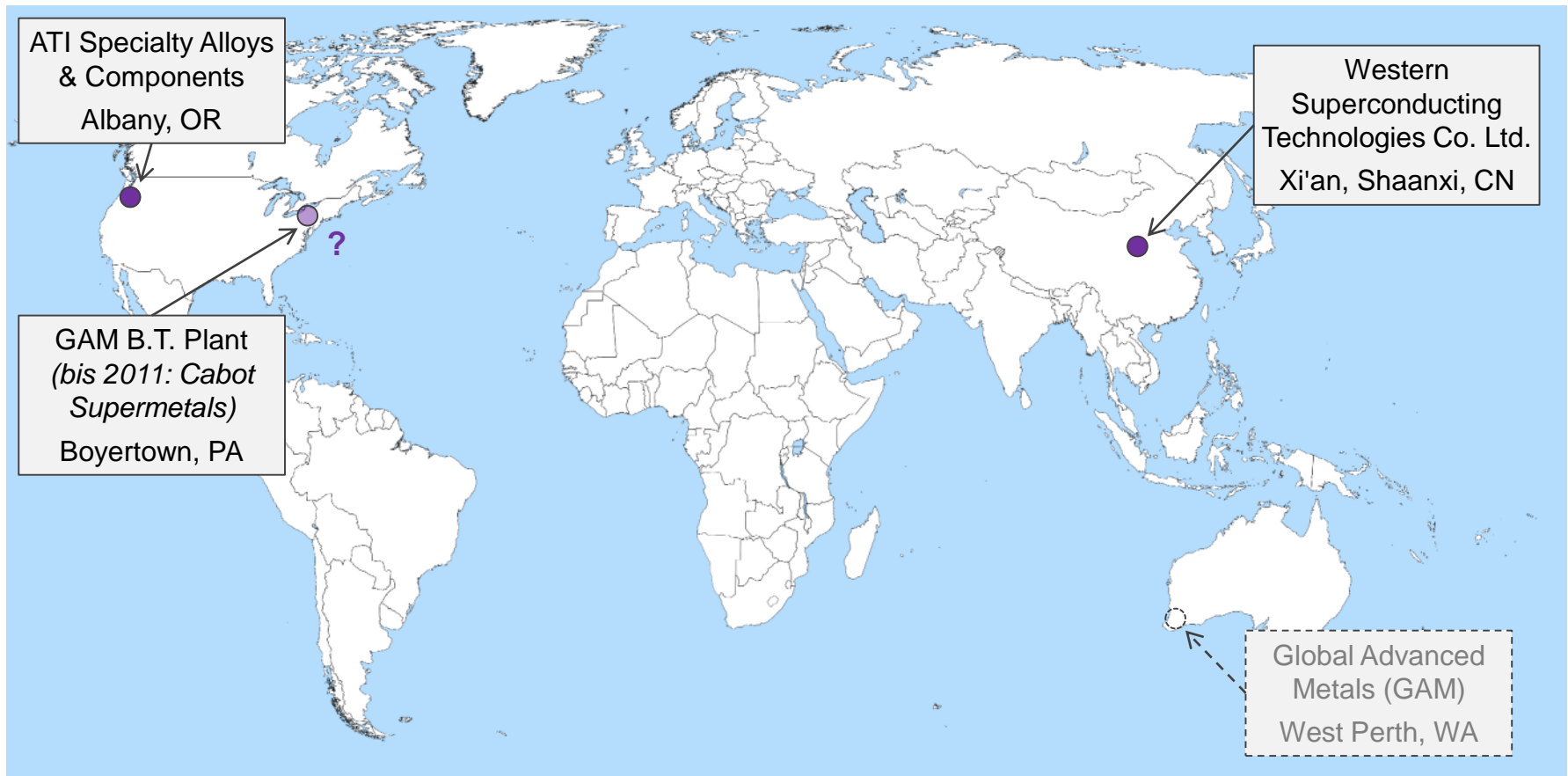
1990er Jahre

- SSC wurde 1993 gestrichen, Nb-47%Ti war "bereit" für LHC und andere Large Devices
- APC (Artificial Pinning Centers) \rightarrow bis $> 5000 \text{ Amm}^{-2}$ (5 T / 4,2 K) Filament- j_c erreicht

50 Jahre NbTi – eine Kurzhistorie

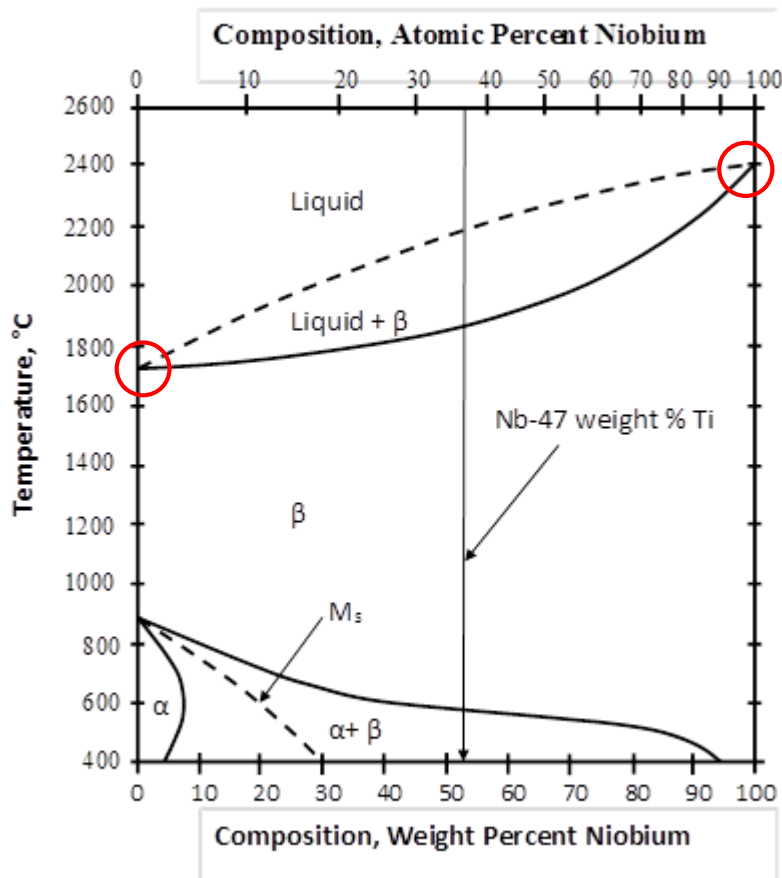


... bis zu den heutigen Nb-47Ti-Produzenten (gemäß deren eigenen Angaben)

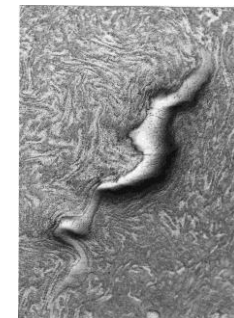
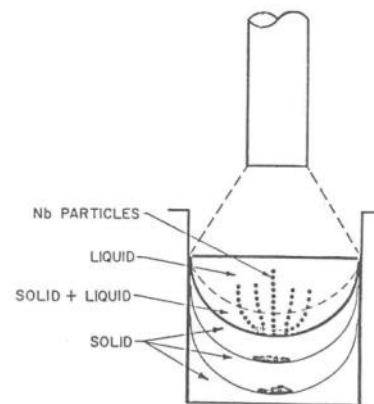


50 Jahre NbTi – eine Kurzhistorie

Die Last der großen Unterschiede ...



- Δ Dichte → Entmischung der Schmelze
- Δ Dampfdruck → Ti dampft ab
- Δ Schmelzpunkt → Nb-Partikel



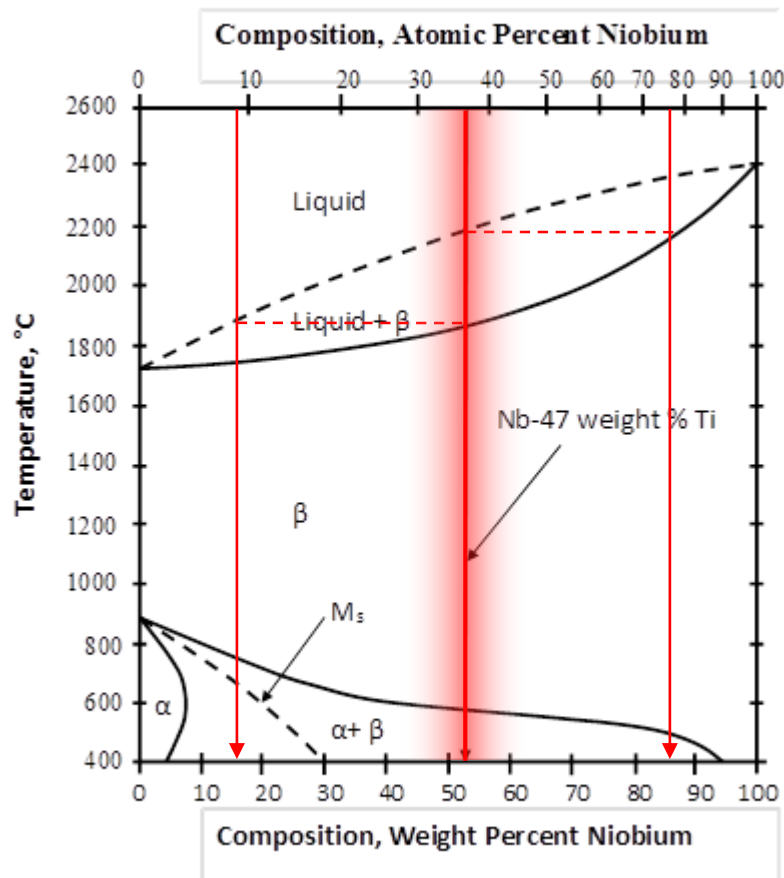
Nb Partikel

Quelle: R. I. Asfahani et al., Recent advances in the commercial scale production of Nb-46,5%Ti, Workshop of SC Magnets and Cryogenics, 1986

50 Jahre NbTi – eine Kurzhistorie

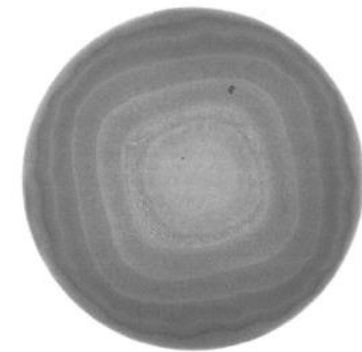
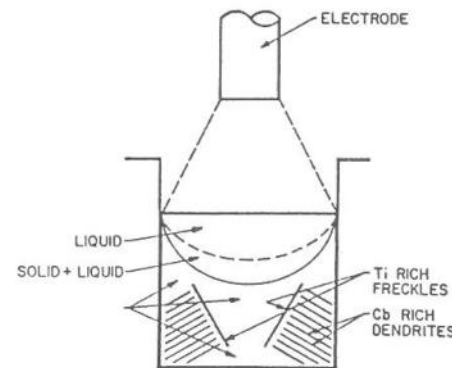


...muss beim Schmelzprozess beherrscht werden!



**Großes Erstarrungs-Intervall (~ 300 °C)
führt zu Segregationen:**

- Nb-reiche Dendriten
- Ti-reiche "Freckles"
- "Tree"-Rings



Baum-Ringe

Quelle: D.B. Smathers and D.A. Sentner, Developments in LT SC Materials at CPM, Advanced in Cryogenic Engineering, 1998

50 Jahre NbTi – eine Kurzhistorie



Von großen Durchmessern...

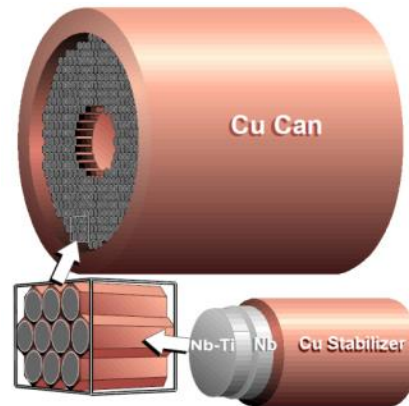
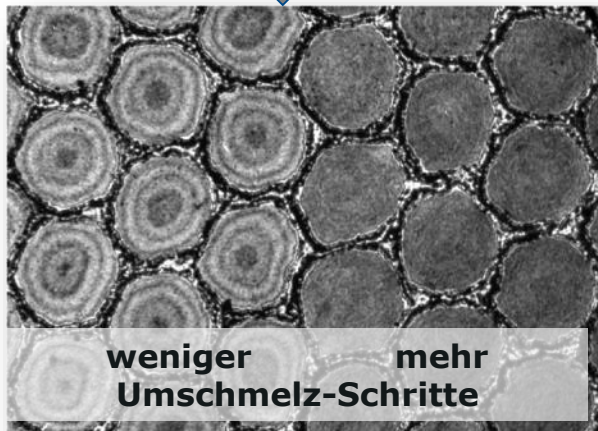
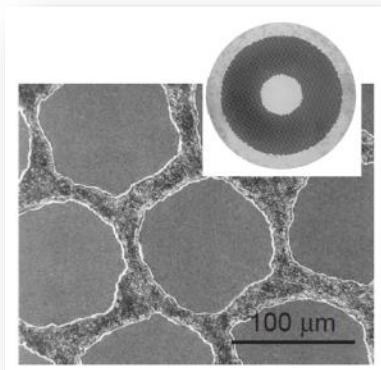


(Quelle: Wah Chang, *This is ATI*, ILC Workshop presentation, 2011, USA)

50 Jahre NbTi – eine Kurzhistorie



... bis hin zum μm Maßstab: Längungs-Faktor bis zu 10^{10} : 1 m \rightarrow 10 Mio. km



Höhere Homogenität im Nb-47%Ti

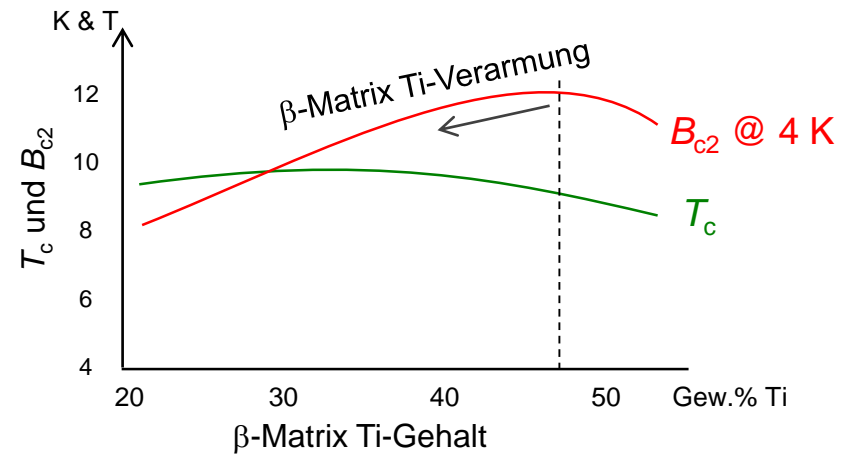
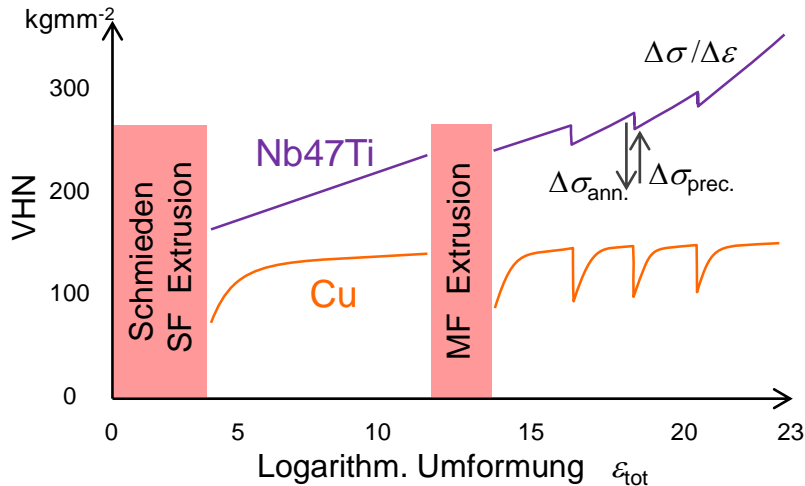
- \rightarrow **Verbesserte Umformbarkeit als Massiv-Material und im Verbund mit Cu (kleine Filament- \emptyset)**
- \rightarrow **Verbessertes und gleichmäßiges Verhalten der α -Ti Ausscheidungen (hohes Filament- j_c)**

(Quelle: Applied Superconductivity Center, USA)

50 Jahre NbTi – eine Kurzhistorie



α -Ti Ausscheidungen bewirken nicht nur Pinning ...

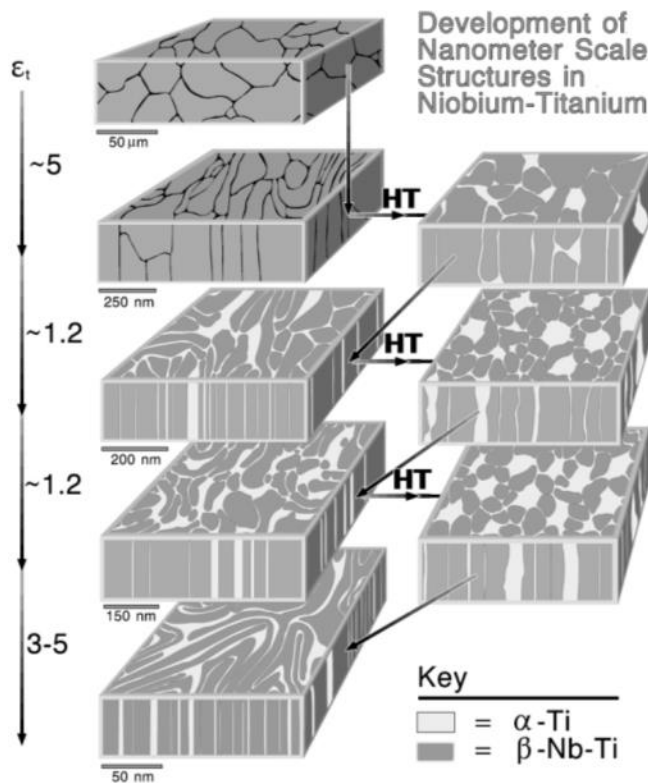


Das Erreichen der gewünschten Eigenschaften im End-Leiter (Stromdichte, Festigkeit, Restwiderstand, AC-Verluste, etc.) hängt von einer Vielzahl von Material- und Prozesseigenschaften ab, die sich zudem gegenseitig beeinflussen.

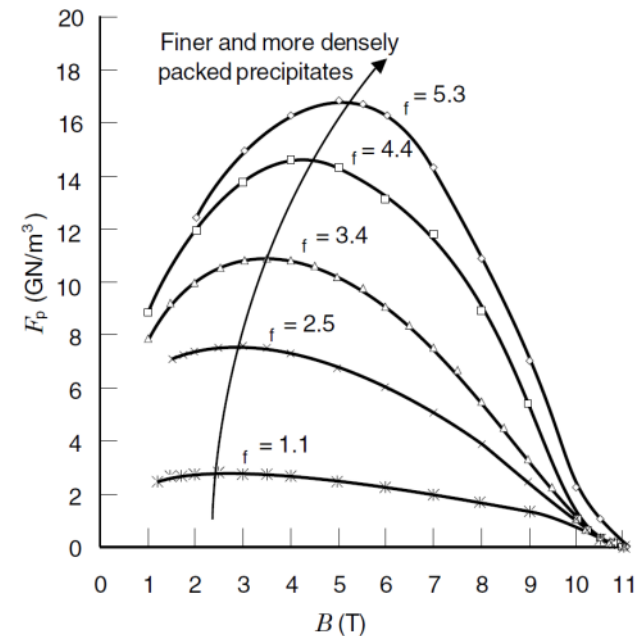
50 Jahre NbTi – eine Kurzhistorie



...aber das Pinning leistet ganze Arbeit!



Dicke der Pinning-Zentren
 $D_{\alpha\text{-Ti}}$
 \approx
 Kohärenz-Länge
 ξ_{GL}



Quelle: P. J. Lee and D. C. Larbalestier, invited presentation at Interwire 2001, Atlanta, GA, May 16th 2001.

Quelle: Peter Lee, *Abridged Metallurgy of Ductile Alloy Superconductors*, Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering

Rohstoffe und Halbzeuge

Kupfer für Supraleiter – eine Selbstverständlichkeit?

Titan - quasi unerschöpflich, aber teuer!

Niob - kurz vor der Verknappung?

NbTi - eine Legierung mit Geschichte

Harte Typ II Supraleiter

50 Jahre NbTi – eine Kurzhistorie

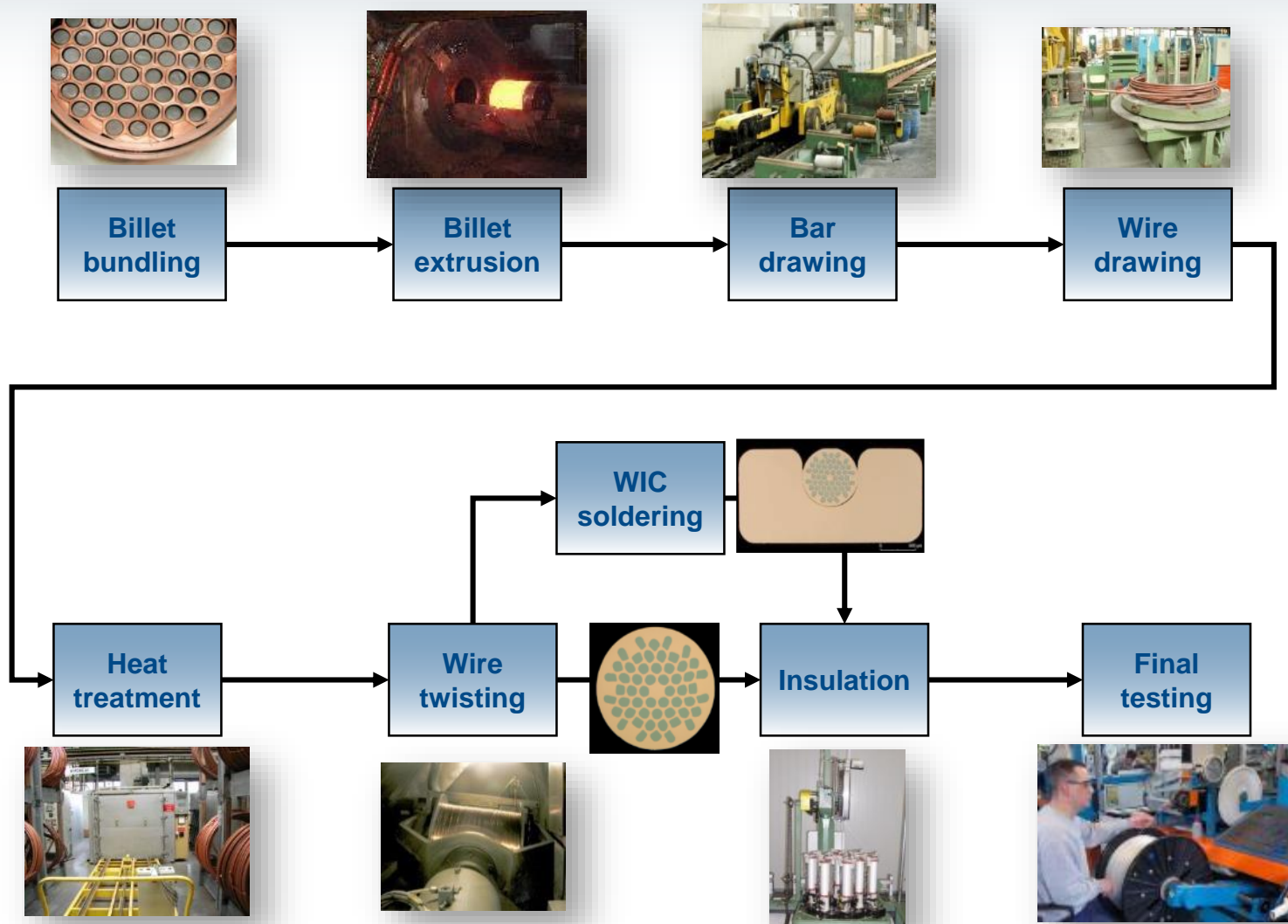
NbTi Leiter

NMR und MRI

LHC

W 7-X

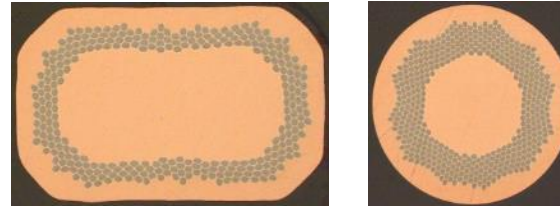
NbTi Leiter



NbTi-Leiter für NMR und MRI

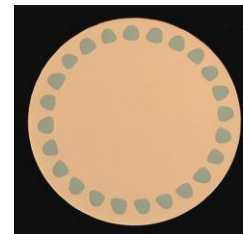
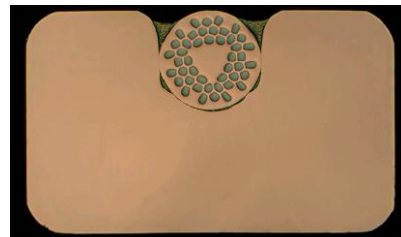
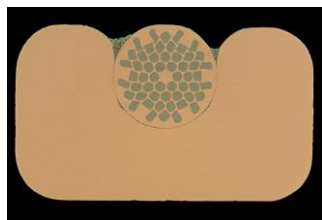
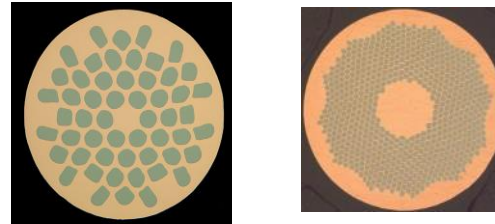
Monolithisch

Verhältnis Cu : NbTi $\cong 1 - 10$
Filamentzahl ca. 17 – mehrere 100
Filament- \varnothing ca. 15 – 150 μm



WIC = Wire In Channel

"Wire" Verhältnis Cu : NbTi $\cong 1$
WIC gesamt Verhältnis Cu : NbTi $\gg 1$
Filamentzahl ca. 36 – mehrere 100
Filament- \varnothing ca. 60 – 100 μm



Quelle: Siemens

NbTi-Leiter HEP Detektor-Magnete

Leiter für ATLAS-Kabel

Leiter- \varnothing 1,30 mm

Anzahl Filamente 306 ("single stack")

Verhältnis Cu : Filament \cong 1,15

Filament- \varnothing \cong 50 μ m

Leiter-Twistlänge 50 mm

$I_c = 1700$ A @ 5 T / 4.2 K

ATLAS-Kabel

Aluminium-umpresst

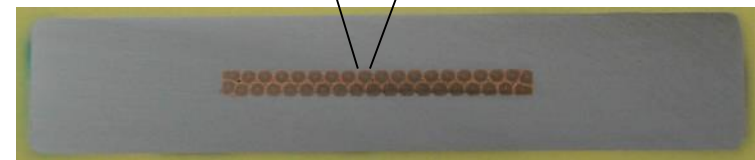
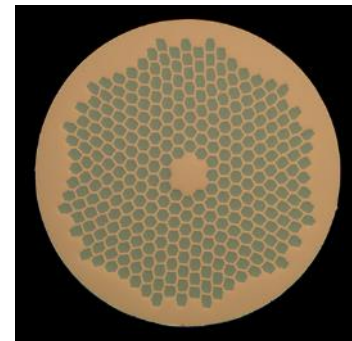
Querschnitt blank 26,3 x 2,3 mm²

Querschnitt umpresst 57 x 12 mm²

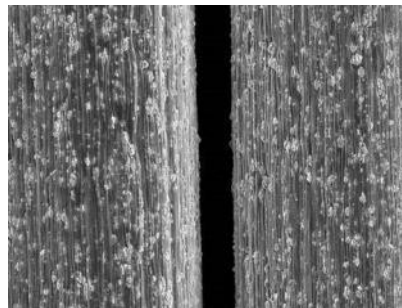
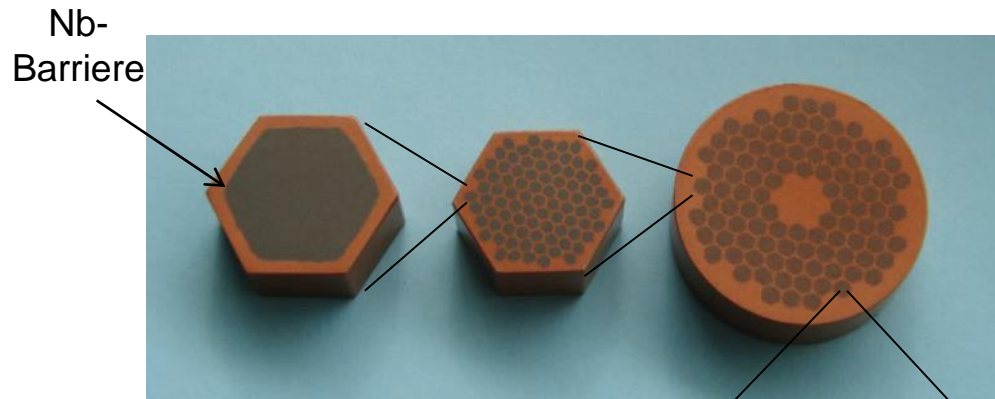
40 Adern Flach-Kabel

Kabel-Twistlänge 180 mm

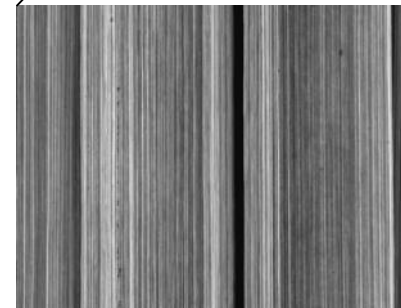
$I_c = 58000$ A @ 5 T / 4,2 K



Barriere-Technik für Dünn-Filament-Leiter



Cu-Ti Ausscheidungen
(ohne Nb-Barriere)



mit Nb-Barriere

NbTi-Leiter für HEP Dipol-/Quadrupol-Magnete

Leiter für LHC Dipol-Kabel

Leiter- \varnothing 1,065 mm

Anzahl Filamente 8670

Aufbau 102 x 85 "double stack"

Verhältnis Cu : Filament \cong 1,65

Filament- \varnothing \cong 7 μ m

Leiter-Twistlänge 18 mm

$I_c = 540$ A @ 7 T / 4,2 K

LHC Dipol-Kabel

Keystone Winkel 1,25°

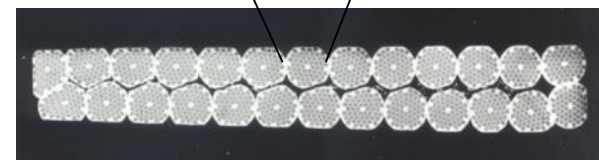
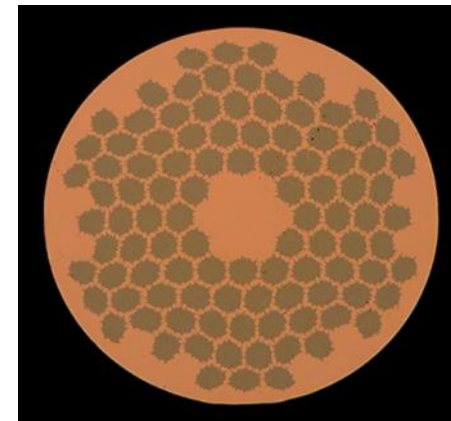
Querschnitt 15,10 x 1,736 / 2,064 mm²

28 Adern F8670-1,65

Kabel-Twistlänge 115 mm

$I_c = 14800$ A @ 7 T / 4,2 K

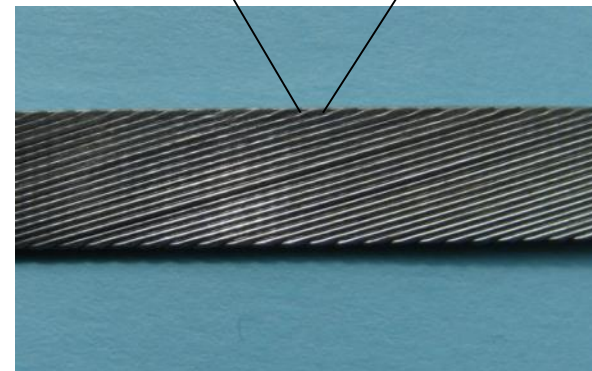
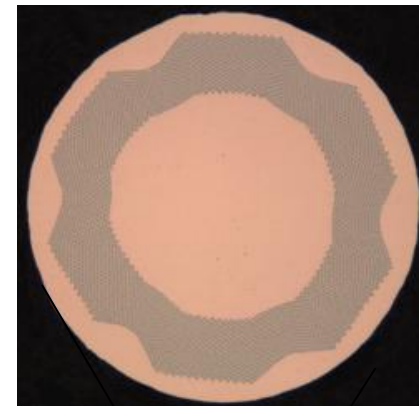
$I_c = 13750$ A @ 10 T / 1,9 K



NbTi-Leiter für HEP Dipol-/Quadrupol-Magnete

MQM Leiter für LHC Quadrupol-Kabel
Leiter- \varnothing 0,48 mm
Anzahl Filamente 2124 ("single stack")
Verhältnis Cu : Filament \cong 1,75
Filament- \varnothing \cong 6 μ m
Leiter-Twistlänge 15 mm
 $I_c = 194$ A @ 5 T / 4,2 K

LHC Quadrupol-Kabel
Keystone Winkel $0,91^\circ$ & $0,90^\circ$
Querschnitt $8,80 \times 0,91 / 0,77$ mm²
& $8,30 \times 0,91 / 0,78$ mm²
36 & 34 Adern F2124-1,75
Kabel-Twistlänge 66 mm
 $I_c = 6768$ & 6392 A @ 5 T / 4,2 K



NbTi-Leiter für HEP Dipol-/Quadrupol-Magnete

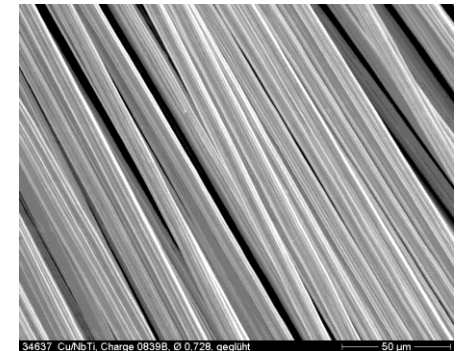
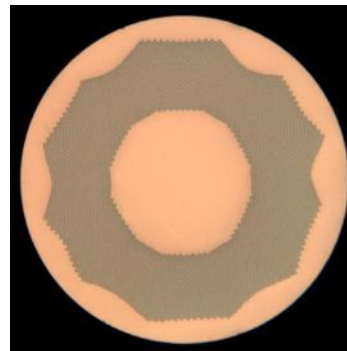
MQY Leiter für LHC Quadrupol-Kabel
Leiter- \varnothing 0,753 mm
Anzahl Filamente 6264 ("single stack")
Verhältnis Cu : Filament \cong 1,25
Filament- \varnothing \cong 6 μ m
Leiter-Twistlänge 15 mm
 $I_c = 550$ A @ 5 T / 4,2 K

LHC Quadrupol-Kabel
Keystone Winkel 1,72°
Querschnitt 8,30 x 1,15 / 1,40 mm²
22 Adern F6264-1,25
Kabel-Twistlänge 66 mm
 $I_c = 11300$ A @ 5 T / 4,2 K

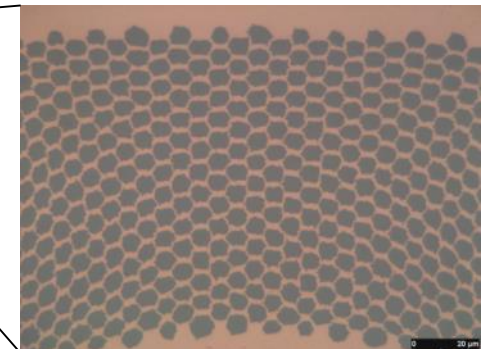
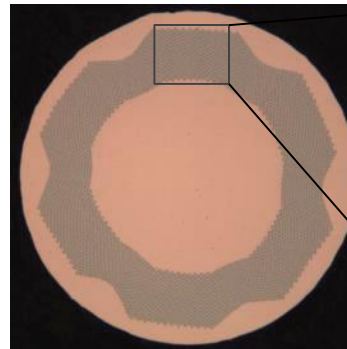


NbTi-Leiter für Fusionsreaktoren Typ "Tokamak"

ITER PF Typ 1
Leiter- \varnothing 0,73 mm
Anzahl Filamente 4158
Cu:NbTi \cong 1,65
Filament- \varnothing \cong 8 μ m
Filament- j_c ca. 3100 Amm⁻² @ 5 T / 4,2 K



ITER PF Typ 2
Leiter- \varnothing 0,73 mm
Anzahl Filamente 3282
Cu:NbTi \cong 2,35
Filament- \varnothing \cong 8 μ m
Filament- j_c ca. 3100 Amm⁻² @ 5 T / 4,2 K



NbTi-Leiter für Fusionsreaktoren Typ "Stellarator"

Leiter für Wendelstein 7-X

Leiter- \varnothing 0,57 mm

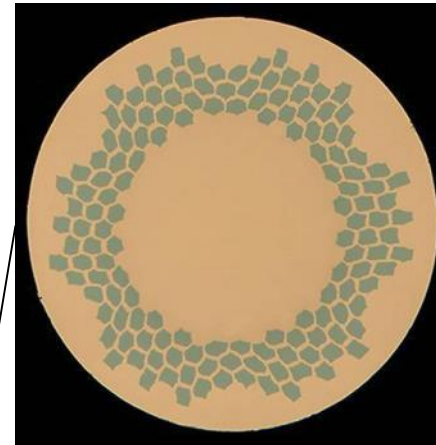
Anzahl Filamente 144 ("single stack")

Verhältnis Cu : Filament \cong 2,6

Filament- \varnothing \cong 25 μ m

Leiter-Twistlänge 25 mm

$I_c = 150$ A @ 6 T / 4,2 K



Wendelstein 7-X Kabel

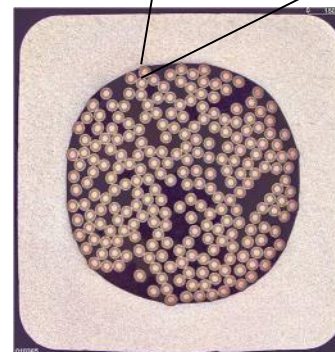
AlMgSi0,5-umpresst

Querschnitt umpresst 16 x 16 mm²

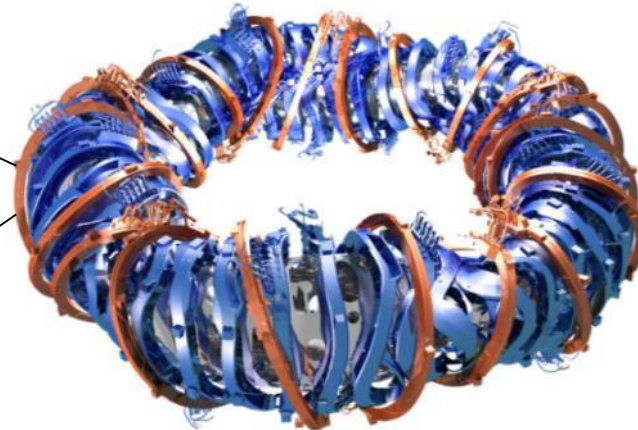
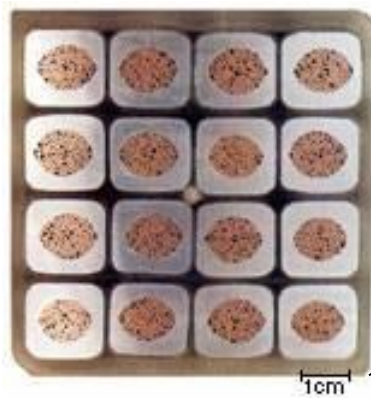
243 Adern "Cable-In-Conduit" (CIC)

$I_c = 35000$ A @ 6 T / 4,2 K

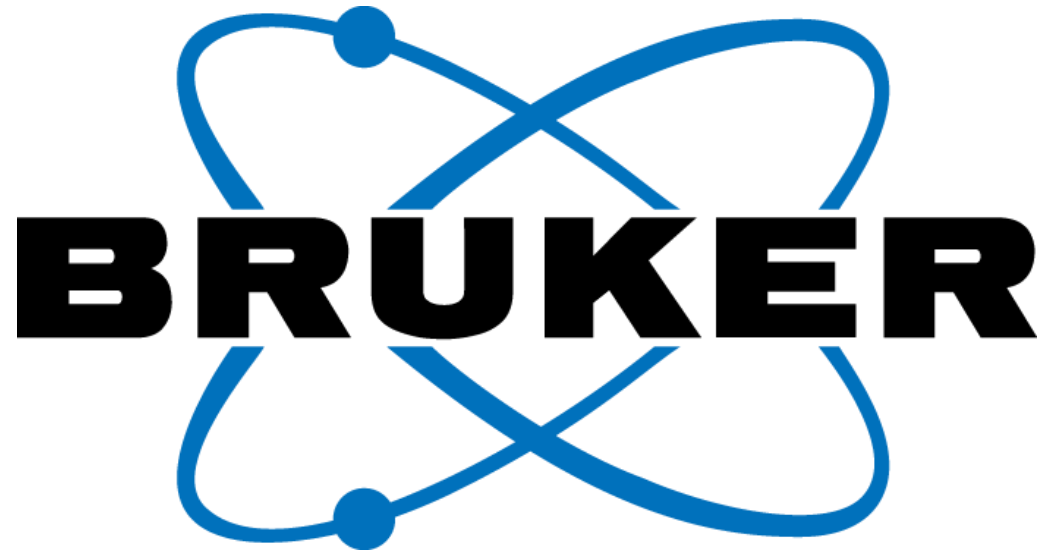
Produzierte Kabel-Länge ca. 60 km



Das erste Wasserstoff-Plasma im Wendelstein 7-X Stellarator



Quelle: IPP Greifswald



www.bruker-est.com