

Herstellung und Entwicklung von Nb_3Sn -Supraleiterdrähten



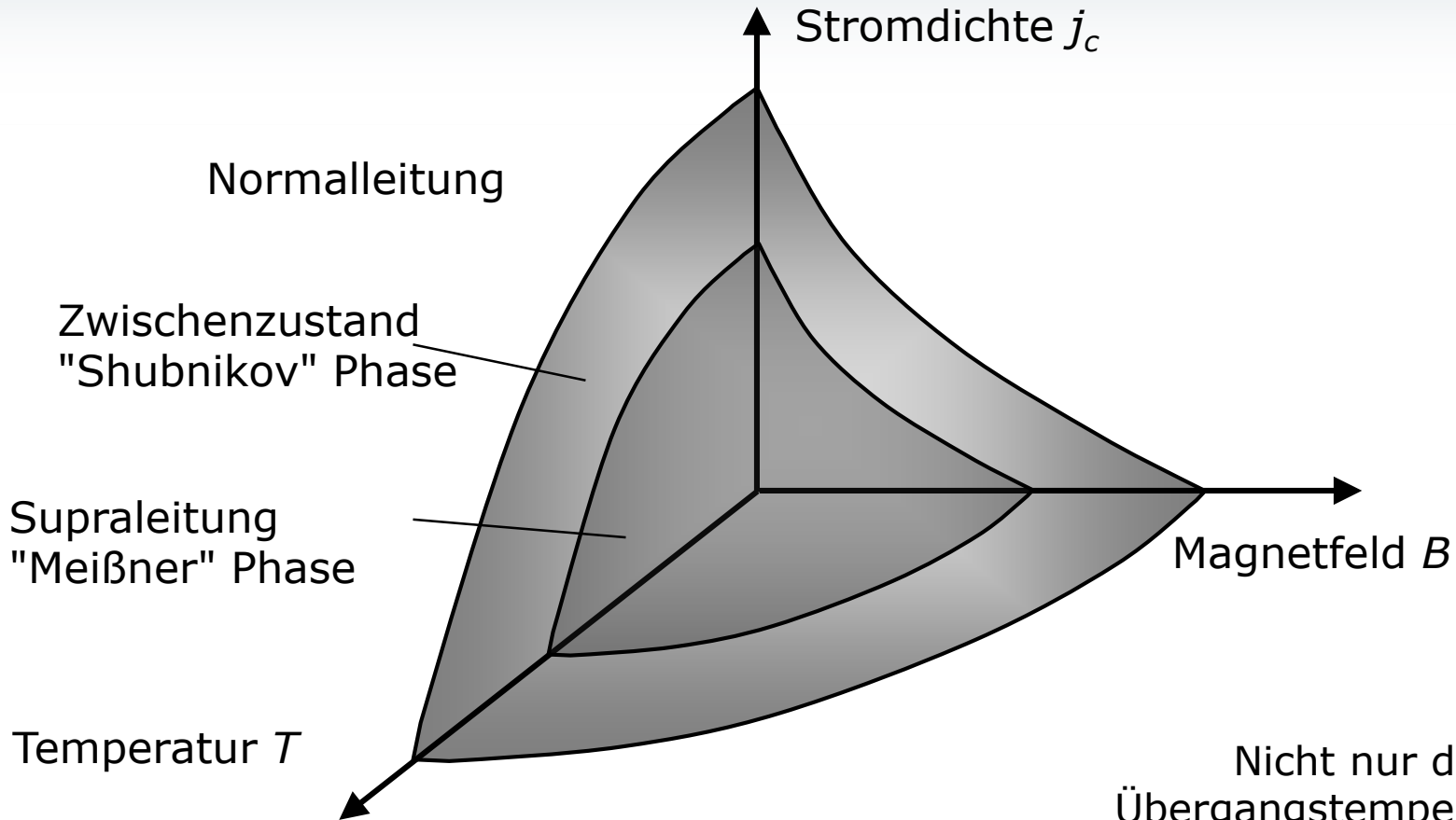
Bernd Sailer

Workshop Neueste Entwicklungen auf dem Gebiet der LT/HT Supraleiter
Hanau, 10.03.2016



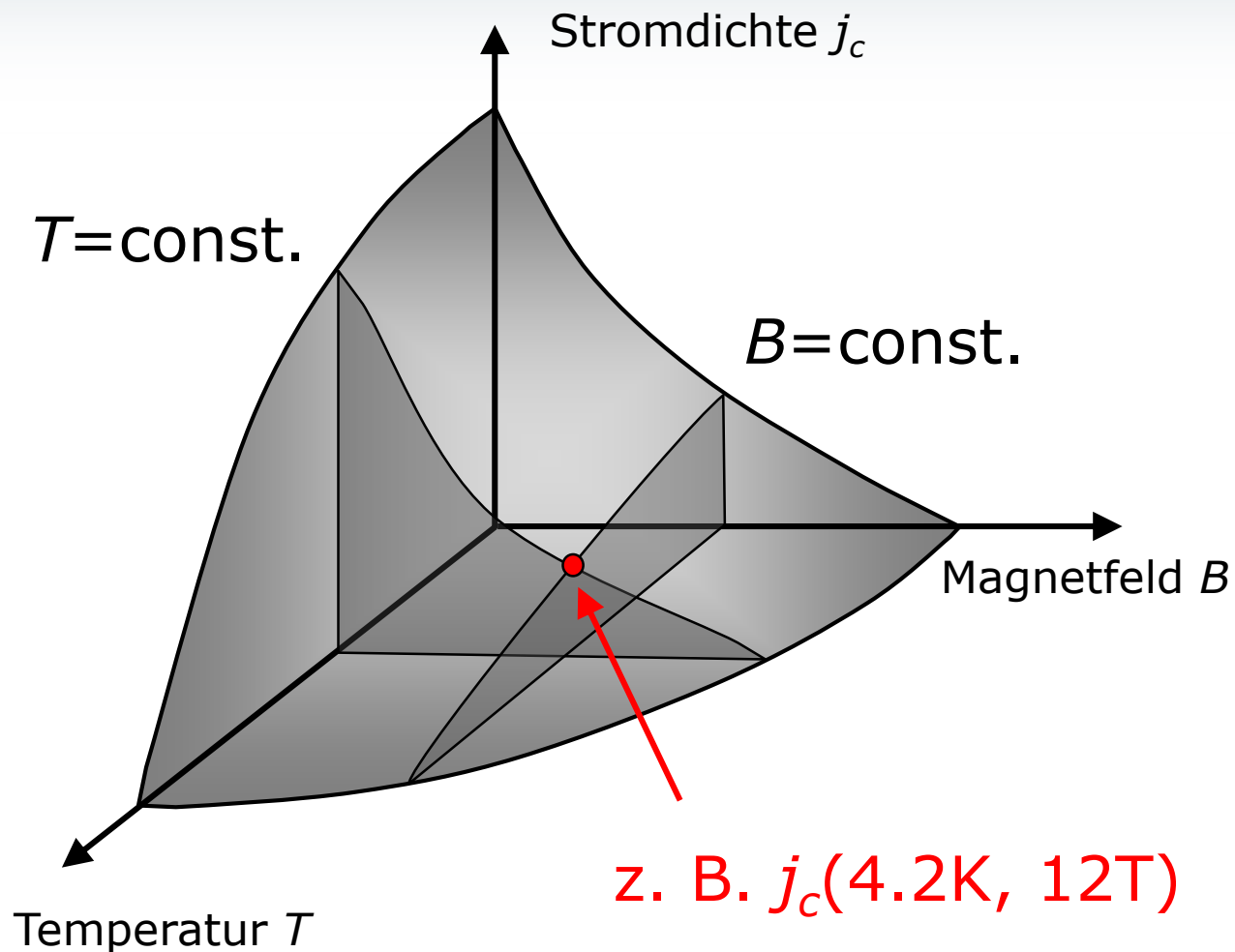
- Wie können Supraleiter generell unterschieden werden?
- Was zeichnet Nb_3Sn als Material aus?
- Welche Herstellungsansätze gibt es technisch anwendbare Drähte (= Leiter) zu fertigen?
- Die bei Bruker EAS hergestellten Nb_3Sn Leiter:
 - Bronze-Technologie am Beispiel der Leiter-Fertigung für das ITER TF Magnetsystem
 - Pulver im Rohr (PIT-) Technologie am Beispiel der Fertigung für das CERN FRESCA2 Projekt
- Was bestimmt die in PIT-Leitern erreichbare kritische Stromstärke?

Supraleitung



Nicht nur die Übergangstemperatur T_c bestimmt den technischen Nutzbereich eines Supraleiters

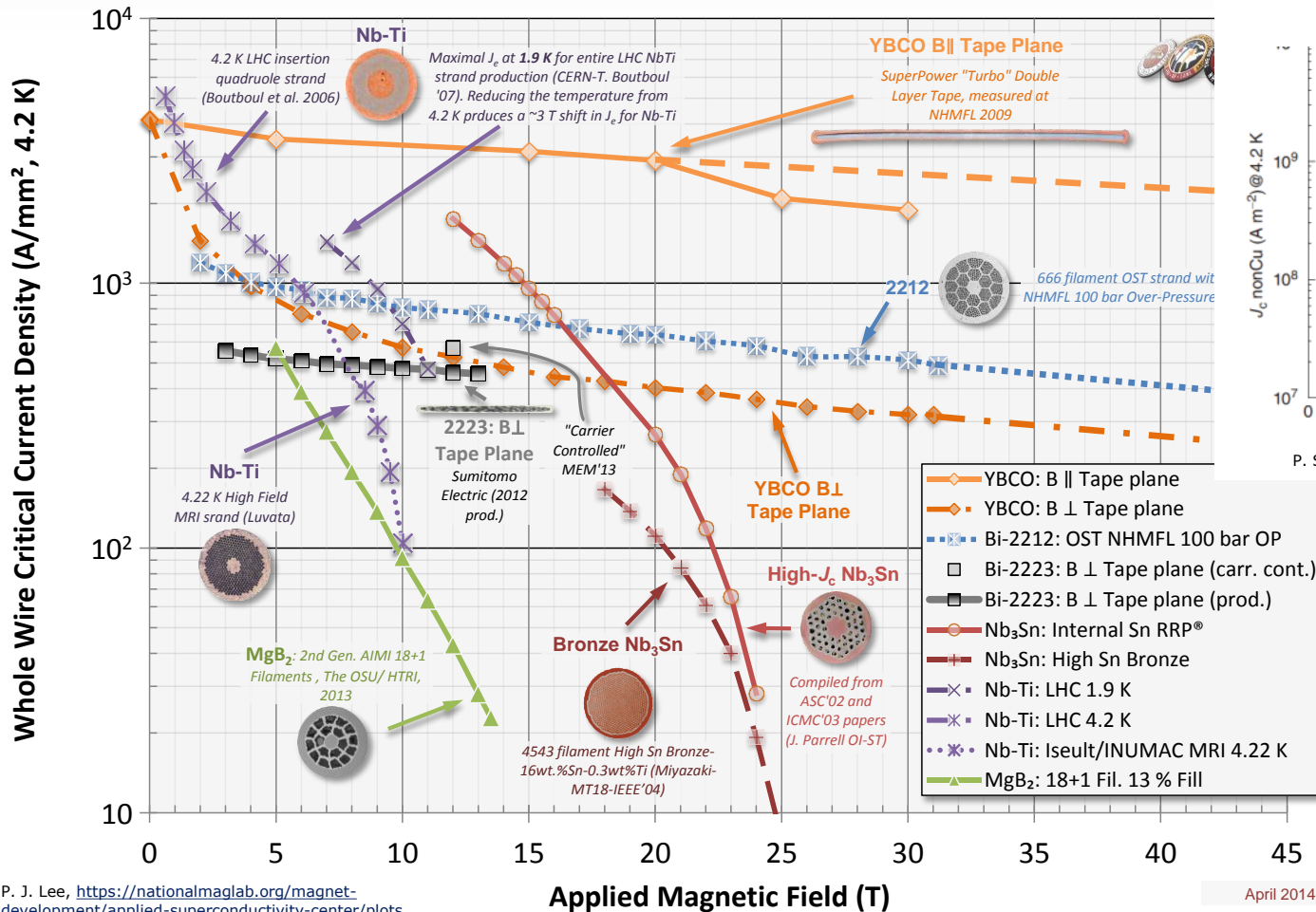
Einsatzbedingungen



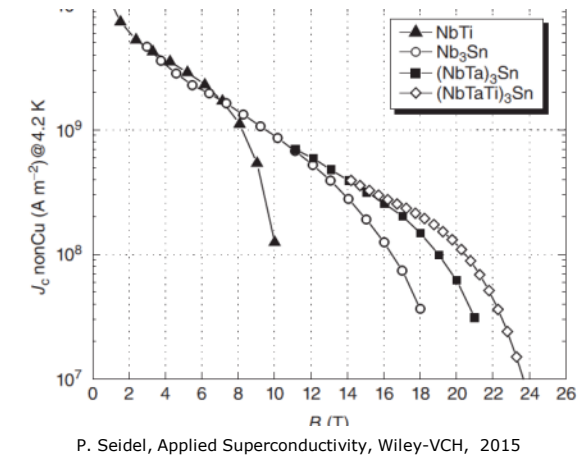
Kritische Stromdichten



- "Rekord"werte j_c (4,2 K) für gängige Supraleiterdrähte



Typische j_c (4,2 K) Werte für NbTi und Nb₃Sn



P. J. Lee, <https://nationalmaglab.org/magnet-development/applied-superconductivity-center/plots>
Heruntergeladen 04.03.16

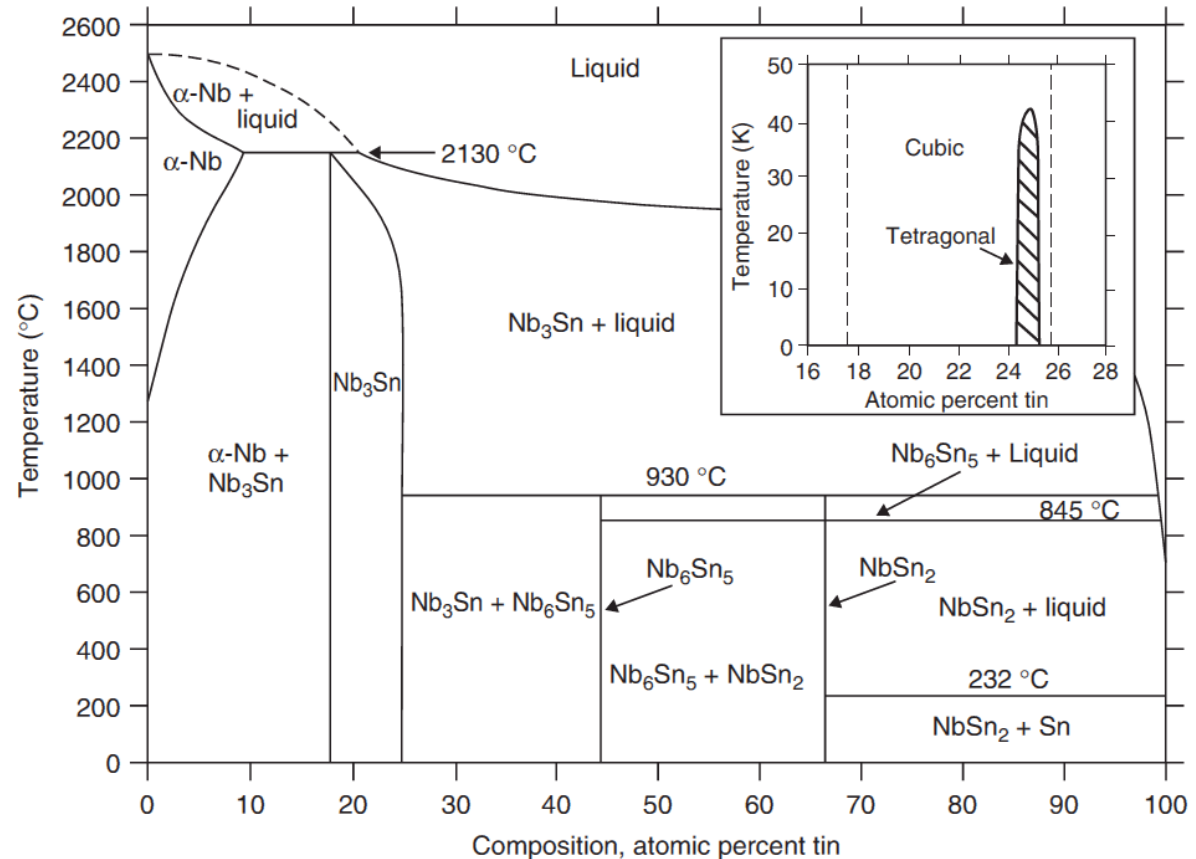
April 2014

Nb₃Sn

Das binäre Nb-Sn Phasendiagramm



- Neben Nb₃Sn existieren 2 weitere Phasen: Nb₆Sn₅ und NbSn₂. Beides sind Linienverbindungen.
- Nb₃Sn besitzt eine Phasenbreite: 19 % < Sn at% < 25,5 %
- Für hohe Sn Gehalte > 24 at% tritt bei tiefen Temperaturen eine tetragonale Phasenumwandlung auf.

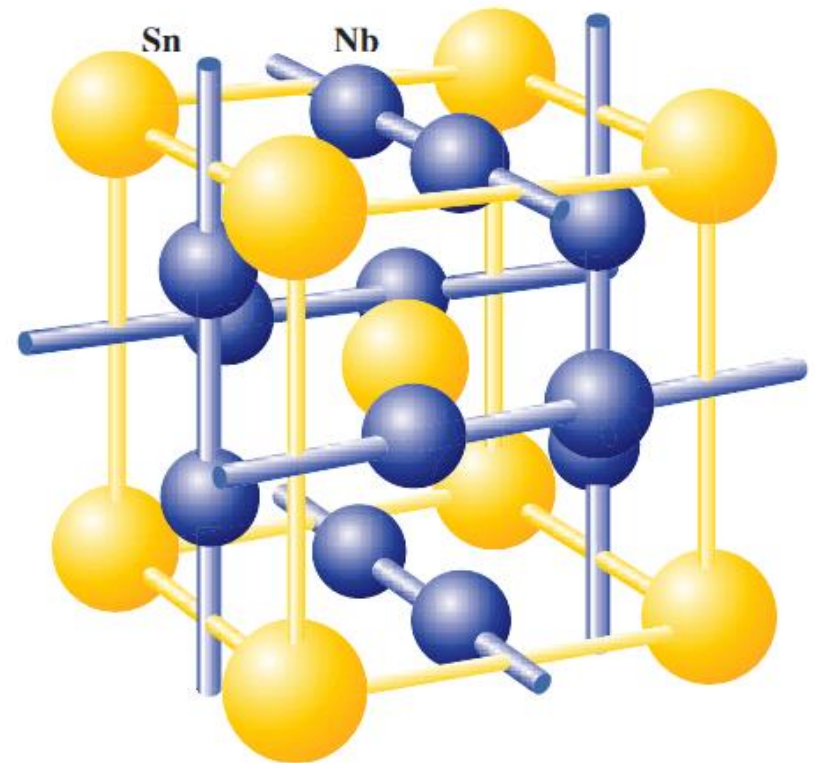


P. Seidel, Applied Superconductivity, Wiley-VCH, 2015

Nb₃Sn Kristallstruktur



- Nb₃Sn kristallisiert in einer kubischen Elementarzelle.
- Die Sn Atome ordnen sich kubisch raumzentriert an.
- Die Nb Atome bilden Ketten, die jeweils die Flächen der durch die Sn Atome gebildeten Würfelflächen halbieren.
- Im Vergleich zu metallischem Nb sind die Nb-Nb Abstände in den Ketten kürzer als im Metall.



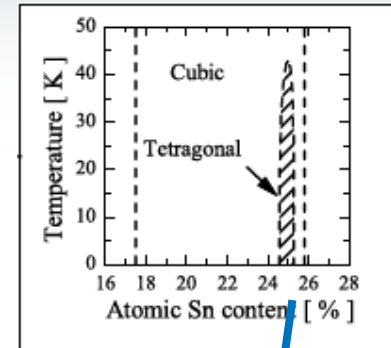
A. Godeke, Supercond. Sci. Technol. 2006,19 R68

Nb₃Sn

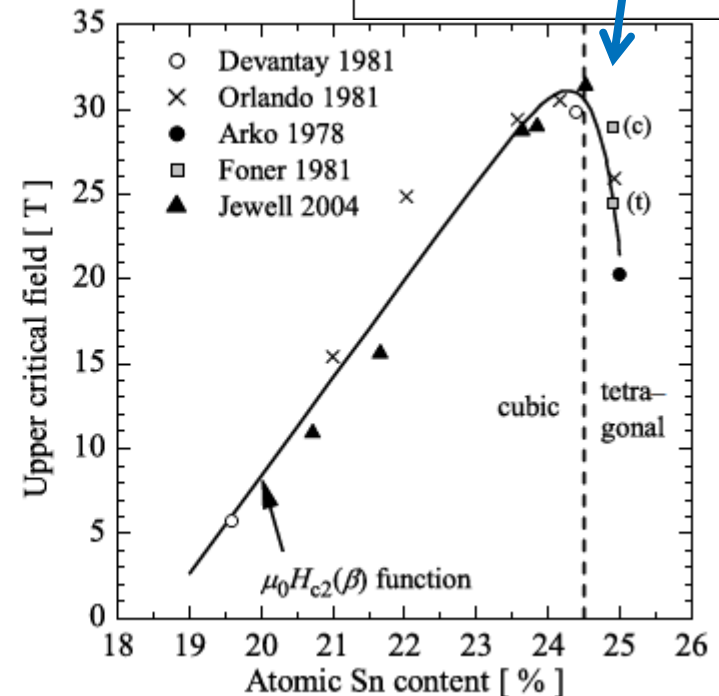
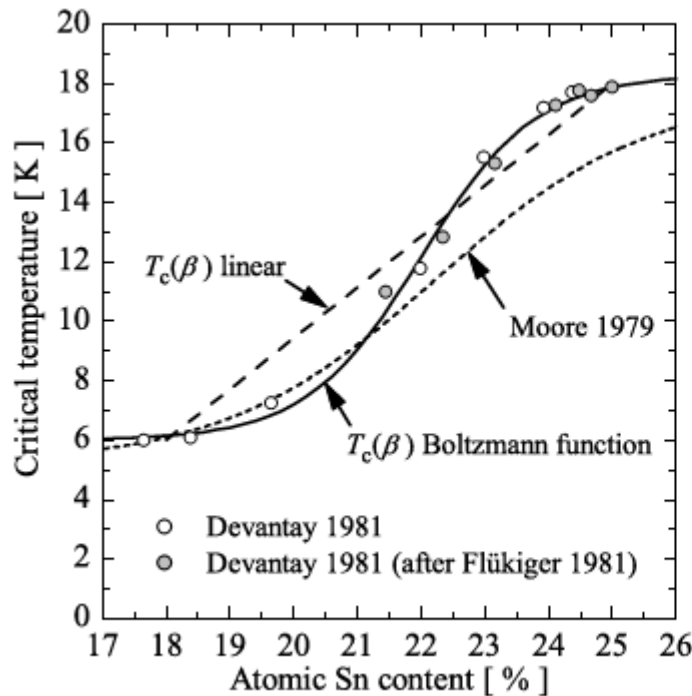
Abhängigkeit der supraleitende Eigenschaften



- Die supraleitenden Eigenschaften von Nb₃Sn sind abhängig von der Zusammensetzung.
- nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung von 25 at% Sn erreichen die Übergangstemperatur T_c und das kritische Feld B_{c2} das Maximum.



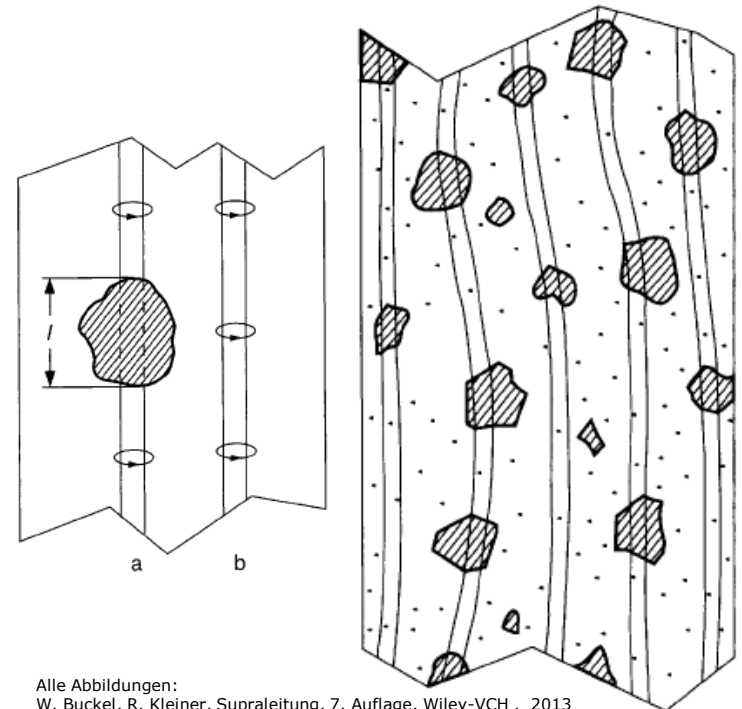
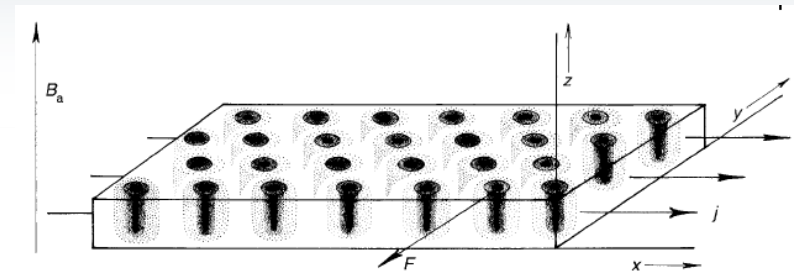
- Jenseits des Phasenübergangs zur tetragonalen Phase sinkt B_{c2} drastisch ab.



I_c in harten Supraleitern



- Im Zwischenzustand dringen Magnetfeldlinien in Form von Flußschläuchen in das Material ein.
- Innerhalb der Flußschläuche ist das Material normalleitend.
- Die Flußschläuche sind von Ringströmen im supraleitenden Material umgeben.
- Die Bildung der Flußschläuche benötigt energetischen Aufwand. Bildet sich ein Schlauch an einer normalleitenden Ausscheidung, ist das energetisch begünstigt.
- Solche Ausscheidungen werden als Haftzentren bezeichnet.
- Fließt ein Transportstrom durch das supraleitende Material, verhindern die Haftzentren das Losreißen der Flußschläuche.
- Verluste durch wandernde Flußschläuche werden somit unterbunden.



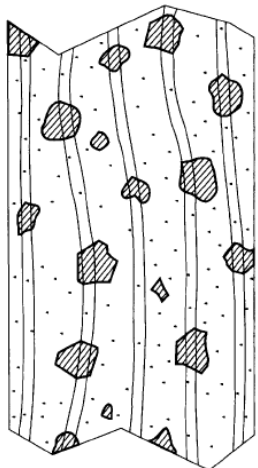
Alle Abbildungen:
W. Buckel, R. Kleiner, Supraleitung, 7. Auflage, Wiley-VCH, 2013

Nb₃Sn

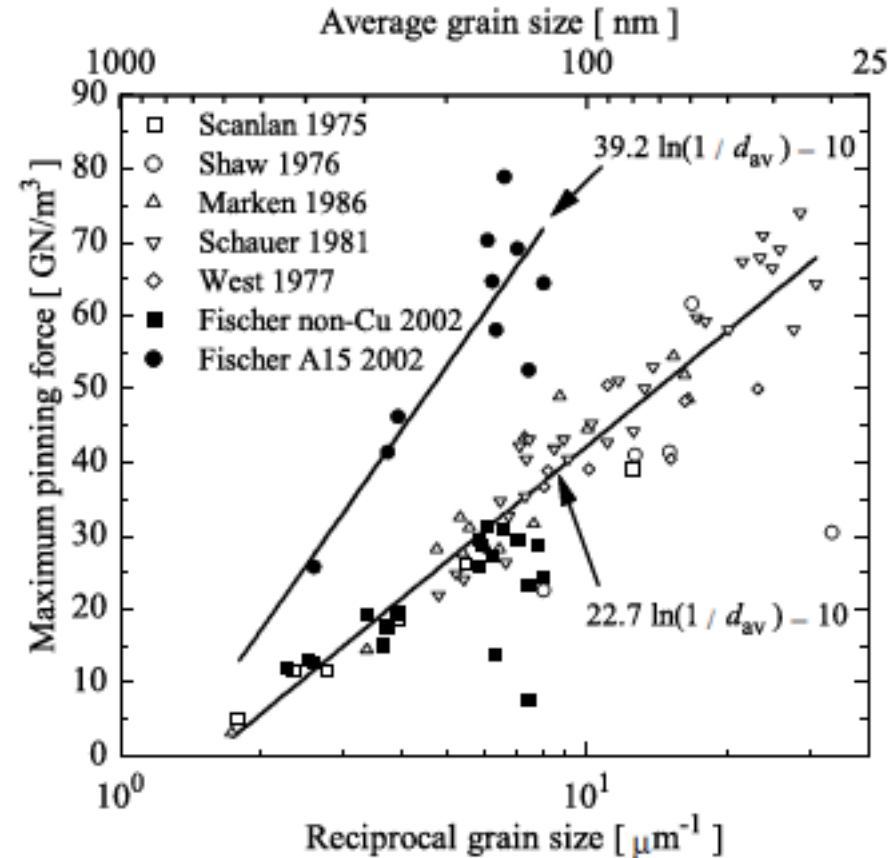
Abhängigkeit der supraleitende Eigenschaften



- Die Haftzentren für Flußschläuche in Nb₃Sn sind typischerweise an den Korngrenzen lokalisiert.
- Abhängig von der magnetischen Feldstärke existiert eine optimale Dichte der Haftzentren. Sie liegt typischerweise im nm-Bereich.



- Für optimale Pinning Eigenschaften sind somit feinkristalline mit Korngrößen im nm-Bereich Materialien notwendig.

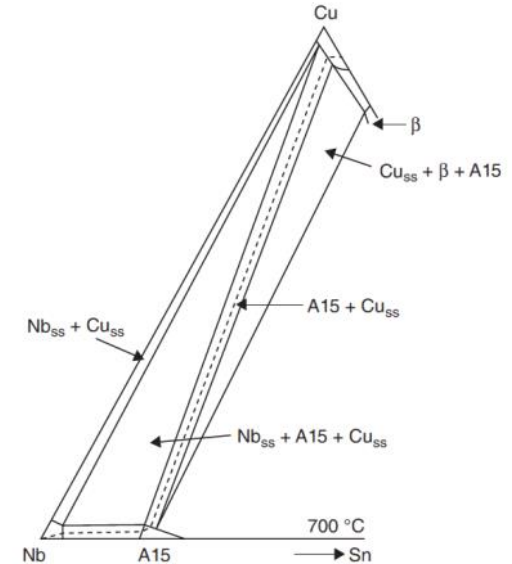


A. Godeke, Supercond. Sci. Technol. 2006,19 R68

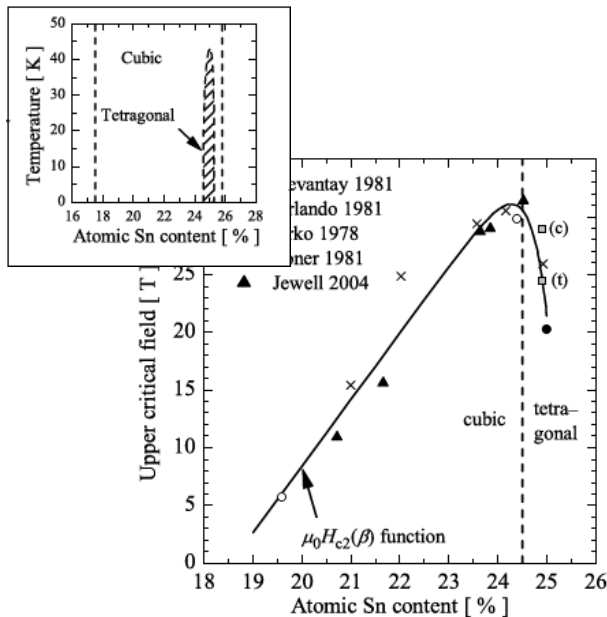
Zusatz von Dotierungselementen Cu, Ta, Ti



- Zusätze von Cu destabilisieren die höher Sn haltigen Phasen Nb_6Sn_5 und $NbSn_2$.
- Damit reduziert sich die Bildungstemperatur von Nb_3Sn .



P. Seidel, Applied Superconductivity, Wiley-VCH, 2015



A. Godeke, Supercond. Sci. Technol. 2006,19 R68

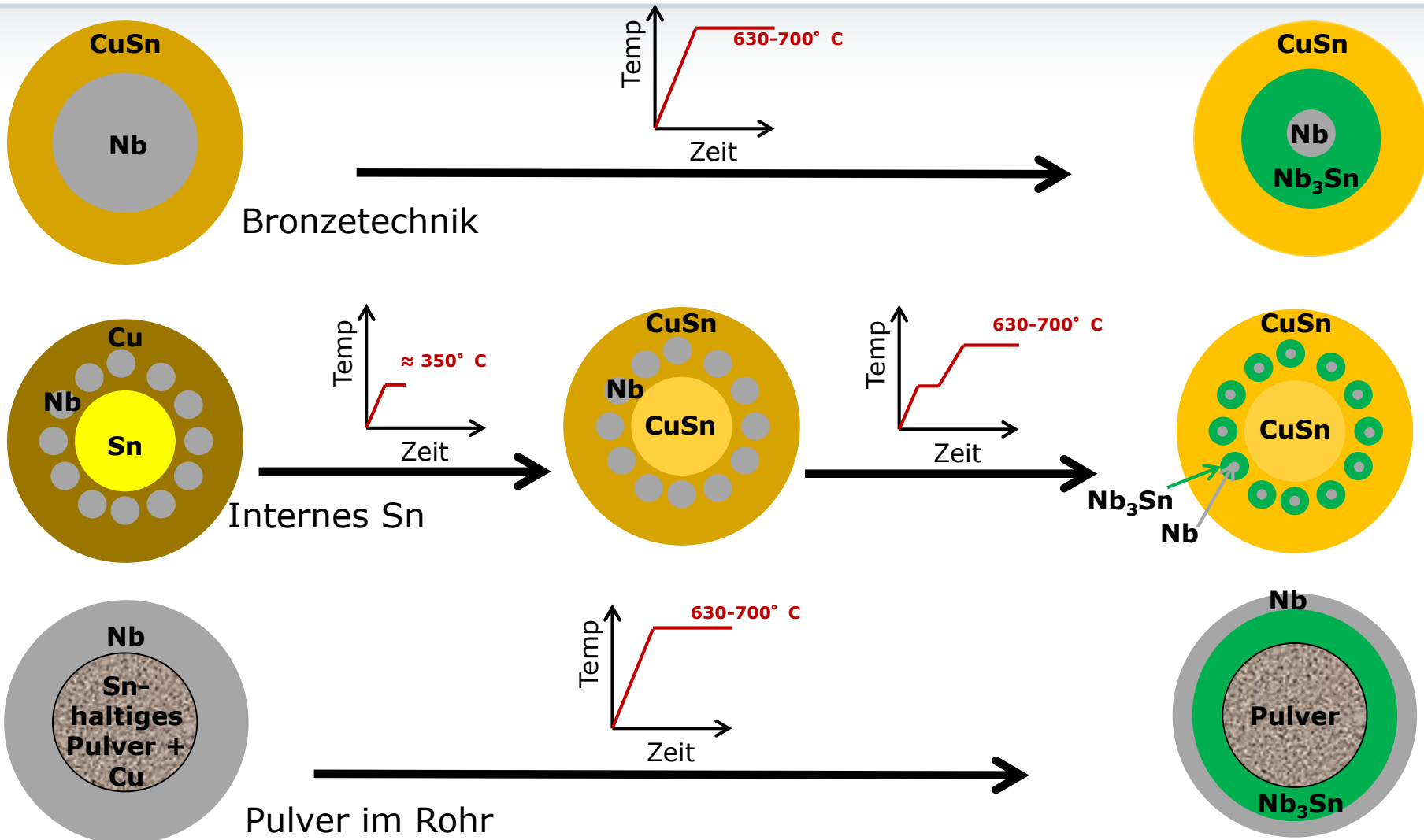
- Ta und Ti Zusätze stabilisieren die kubische Struktur.
- Für Ta Gehalte $> 2,8$ at% und Ti Gehalte $> 1,3$ at% wird der kubisch-tetragonale Phasenübergang bei tiefen Temperaturen unterdrückt.

Nb₃Sn ist spröde

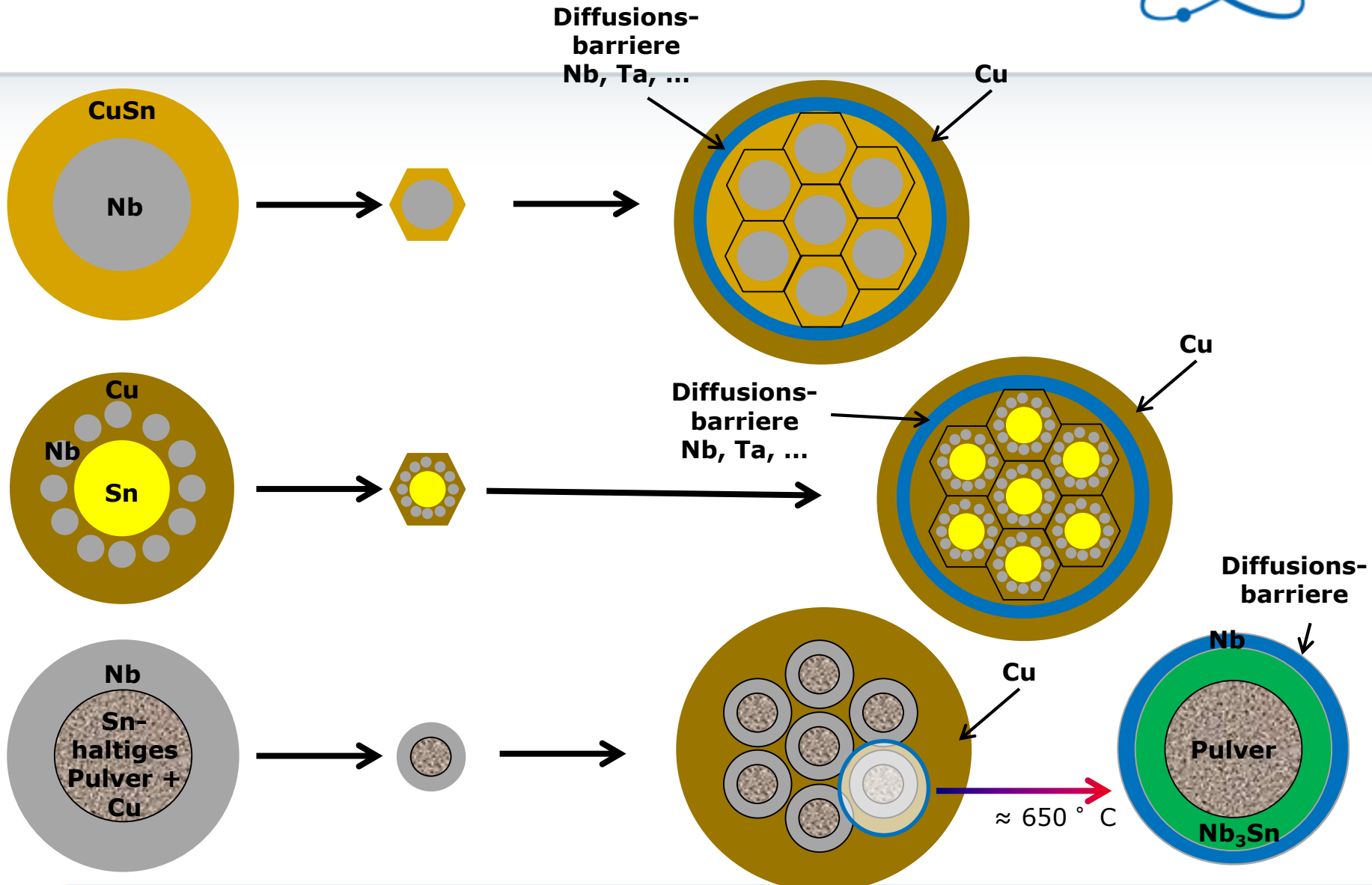


- Nb₃Sn ist spröde. Im Gegensatz zu NbTi kann eine duktile Umformung nicht stattfinden.
- Die Umformung muss an Vorstufen des eigentlichen Supraleiterdrahtes stattfinden.
- Diese Vorstufen müssen eine plastische Umformung zulassen.
- In den Vorstufen muss Nb mit einer Sn-Quelle in unmittelbarer Nachbarschaft zum Draht umgeformt werden.
- Gegebenenfalls müssen die Legierungselemente ebenso in der Vorstufe vertreten sein.
- In einer Wärmebehandlung findet die Bildung der supraleitenden Nb₃Sn Phase findet ganz am Ende der Prozesskette statt. Es werden beispielsweise ganze Magnetwicklungen gegläht. Dieser Ansatz wird häufig als **WIND AND REACT** bezeichnet.
- Die Reaktion findet als Feststoffdiffusion statt. Sn diffundiert in das Nb und bildet Nb₃Sn.

Wichtigste Fabrikationsverfahren



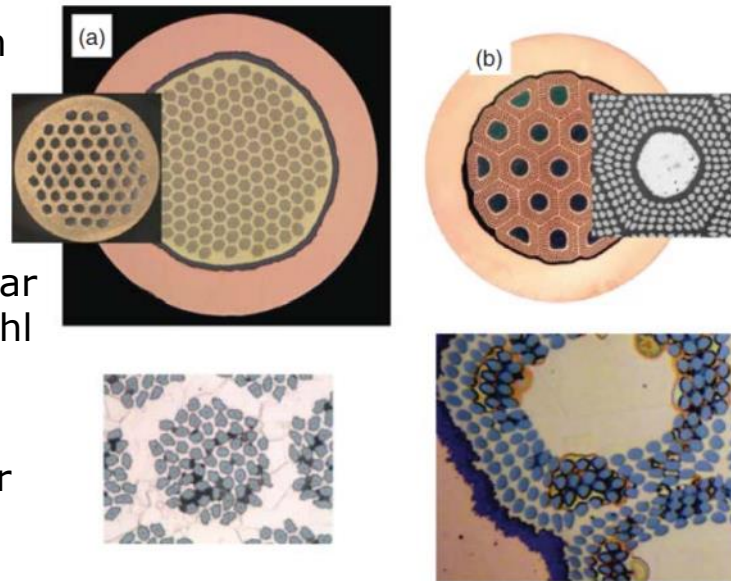
Vom Filament zum Leiter



- Vergleich zwischen der Bronze und interner Sn Technologie

Bronze Technologie

- In eine CuSn Matrix sind Nb Filamente verteilt
- CuSn Bronzen mit einem Sn Anteil von 14 Gew% - 16 Gew% kommen typischerweise zum Einsatz.
- Um die Bronze umformbar zu halten, ist eine Vielzahl von Entspannungs-glühungen notwendig.
- Ta Dotierung erfolgt über Legierung der Nb-Filamente, Ti Dotierung über eine CuSnTi Bronze.
- Um genügend Sn zur Verfügung zu stellen, ist ein großer CuSn Flächenanteil im Leiter notwendig.



P. Seidel, Applied Superconductivity, Wiley-VCH, 2015

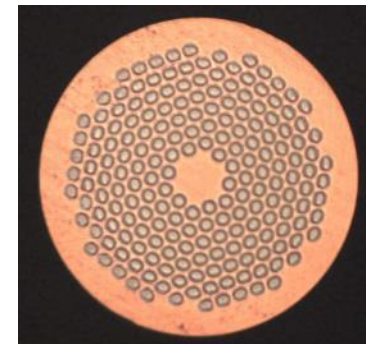
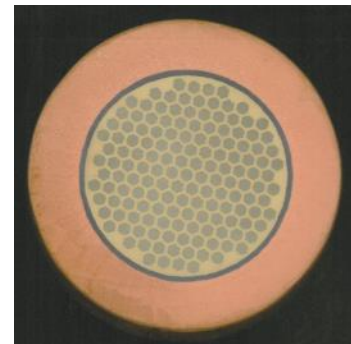
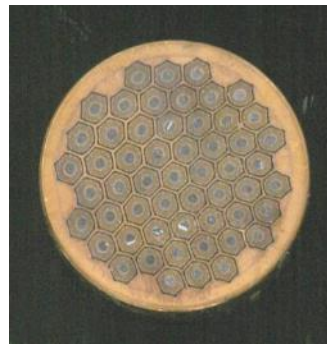
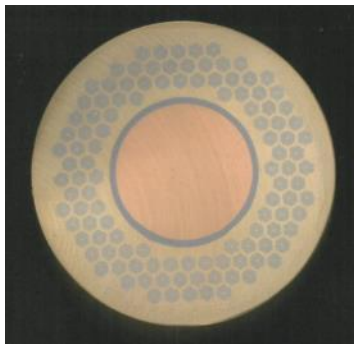
Interne Zinn Technologie

- Die Nb Filamente sind in eine Cu Matrix eingebettet.
- Jede Filamentgruppe besitzt ihr eigenes Sn Depot.
- Im ersten Reaktionsschritt wird aus dem Cu der Matrix und dem Sn Kern eine CuSn Legierung gebildet.
- Sn diffundiert durch die CuSn Matrix in die Nb Filamente und bildet Nb_3Sn .
- Ta Dorierung erfolgt über Legierung der Nb-Filamente, Ti Dotierung über eine SnTi Legierung. Ti diffundiert zusammen mit Sn .

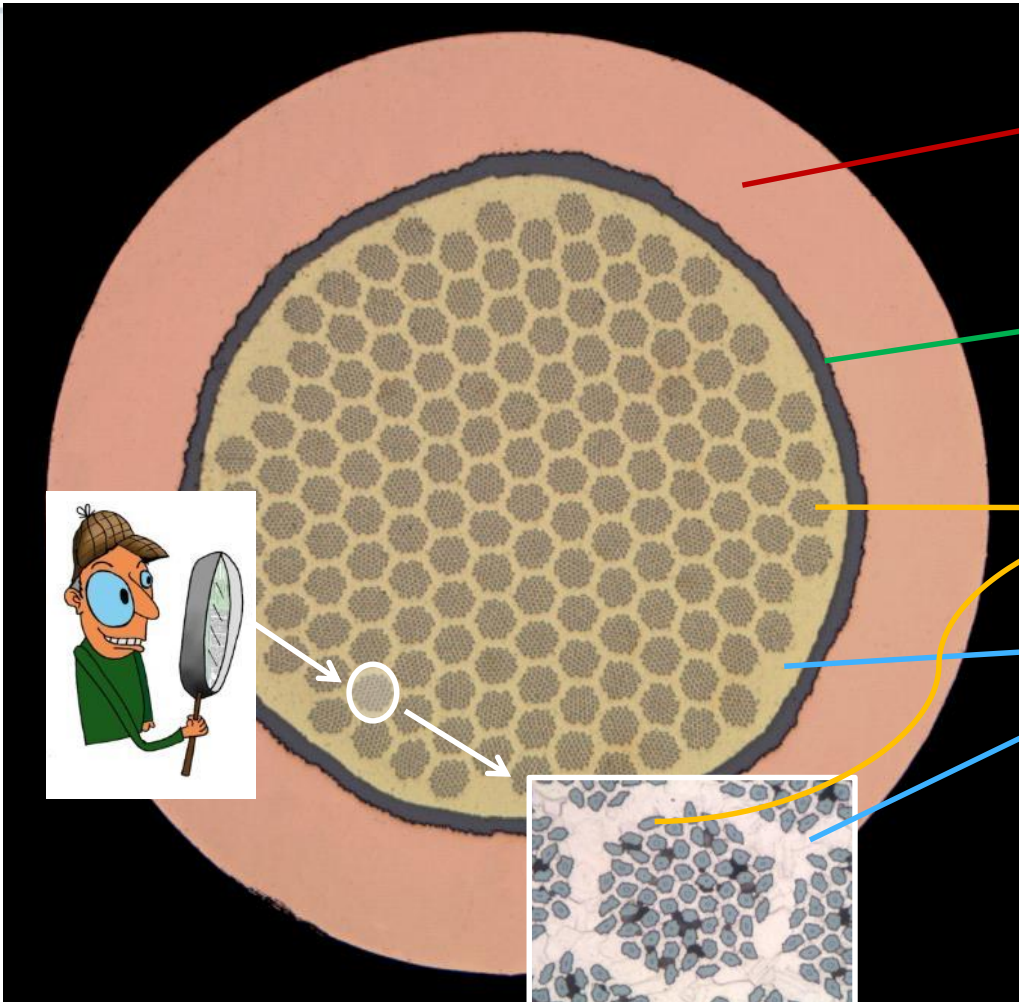
Nb₃Sn Leiter Historie bei Bruker EAS



- Bruker EAS hat eine Tradition in der Entwicklung und Fertigung von Nb₃Sn Leitern.
- Verschiedene Fertigungsprozesse wurden dabei angewandt
 - Innen stabilisierte Bronze Technologie: 1970 - 2000
 - Interne Zinn Technologie: 1986 - 1990
 - Außen stabilisierte Bronze Technologie: 1980 - today
 - Pulver im Rohr Technologie (PIT): 2004 - today



Layout des Bruker EAS „ITER-strand“ Komponenten und Funktionen



Hoch reines OFE Cu
mit RRR > 100

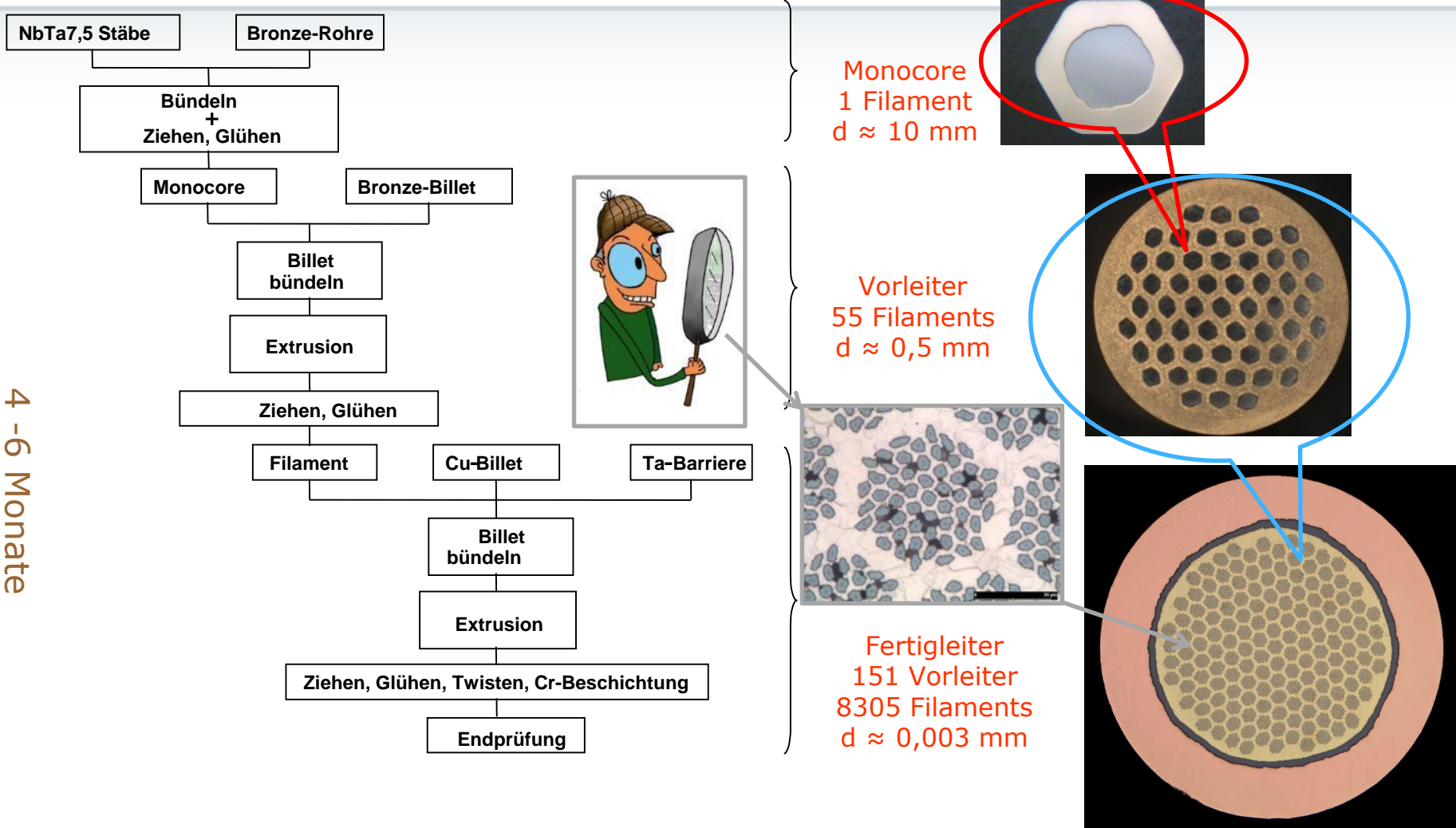
Diffusions-Barriere Ta
(mechanische Verstärkung)

NbTa Filamente

CuSnTi Bronze
Sn Reservoir für Reaktion

Durchmesser	0,820 mm
Filamentdurchmesser	0,003 mm
Kupferanteil	50 %
Produktionseinheit	~100 kg
Drahtlänge pro Einheit	~22 km
Cr Beschichtung (nicht sichtbar)	~1.5 µm

Herstellung ITER-strands



Bronze Technologie

am Beispiel des Bruker EAS Strands für ITER TF Spulen

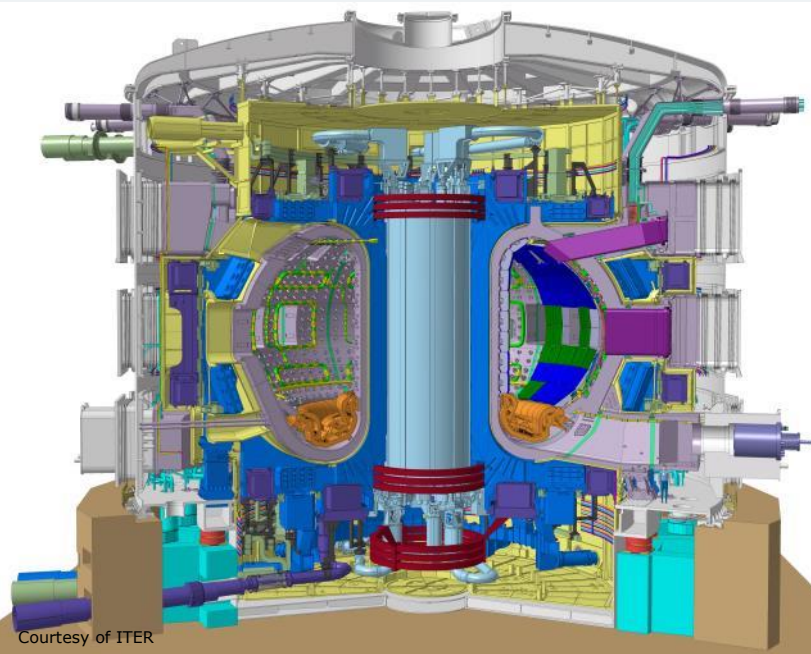


- Zwischenstufen bei der Fertigung des ITER TF Strands.
- Kernleiter mit NbTa Stab in CuSnTi Matrix hexagonal profiliert.
- Vorleiter: 55 NbTa Filamente in CuSnTi Matrix. Abschnitte beim Stangenzug und hexagonal profiliert.
- Fertigleiter: Cu OFE Matrix, Ta Diffusionsbarriere und 151 eingebündelte Vorleiter aus CuSnTi Matrix mit je 55 NbTa Filamenten (= 8305 Filamente).



Bruker EAS Beitrag für ITER

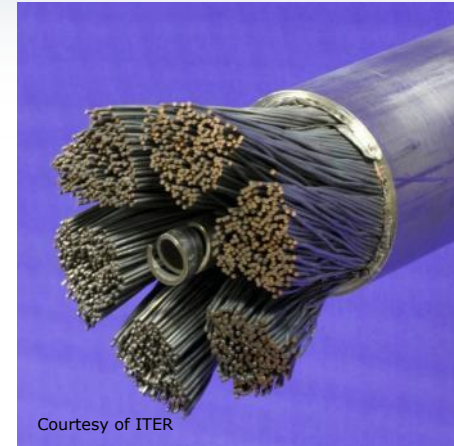
38 t Nb₃Sn Strand (Bronzetechnologie) für Toroidalfeld Spulen



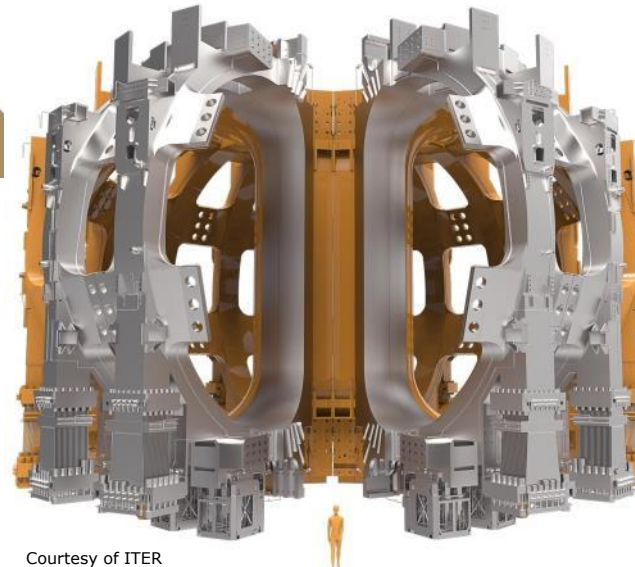
Courtesy of ITER

- Für ITER wurden ≈ 500 t Nb₃Sn Leiter benötigt.
- Vor ITER betrug die weltweite Jahresproduktion an Nb₃Sn Leiter ≈ 15 t/a.
- Die weltweite Leiterproduktion ist weitestgehend abgeschlossen.

- Das Magnetsystem des ITER Tokamag-Reaktors beinhaltet neben dem PF- und CS-Spulensystem 18 d-förmige TF-Spulen.
- Dimensionen der TF-Spule: 17 m x 9 m, 310 t



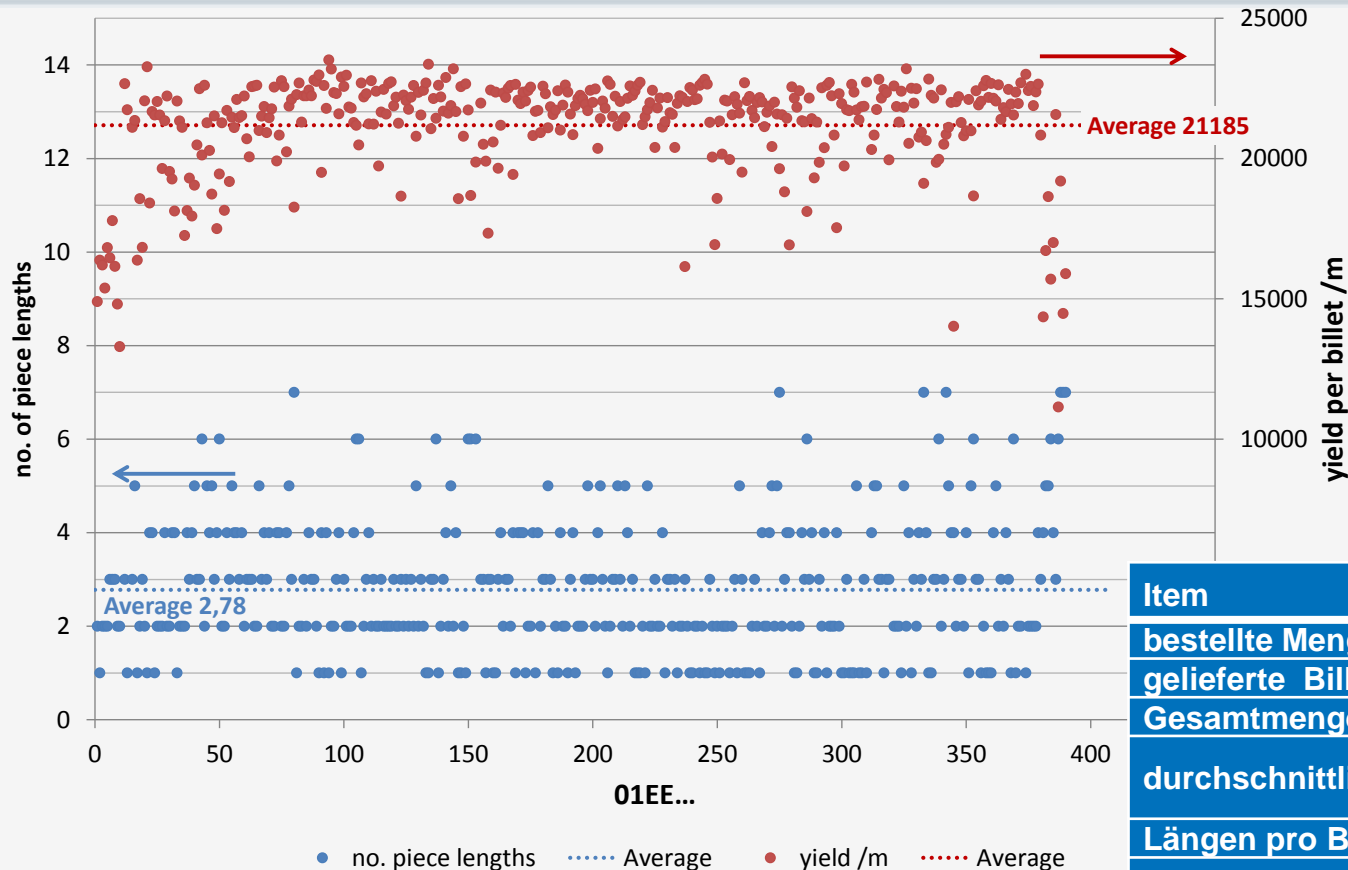
Courtesy of ITER



Courtesy of ITER

- Die Spulen werden aus einem CICC-Kabel mit 68 kA Nennstrom gefertigt.
- 1 Kabel besteht aus 900 SL + 522 Cu Drähten.
- 1 TF Spule beinhaltet 23 t Supraleiter.

Fertigungsstatistik ITER TF strands

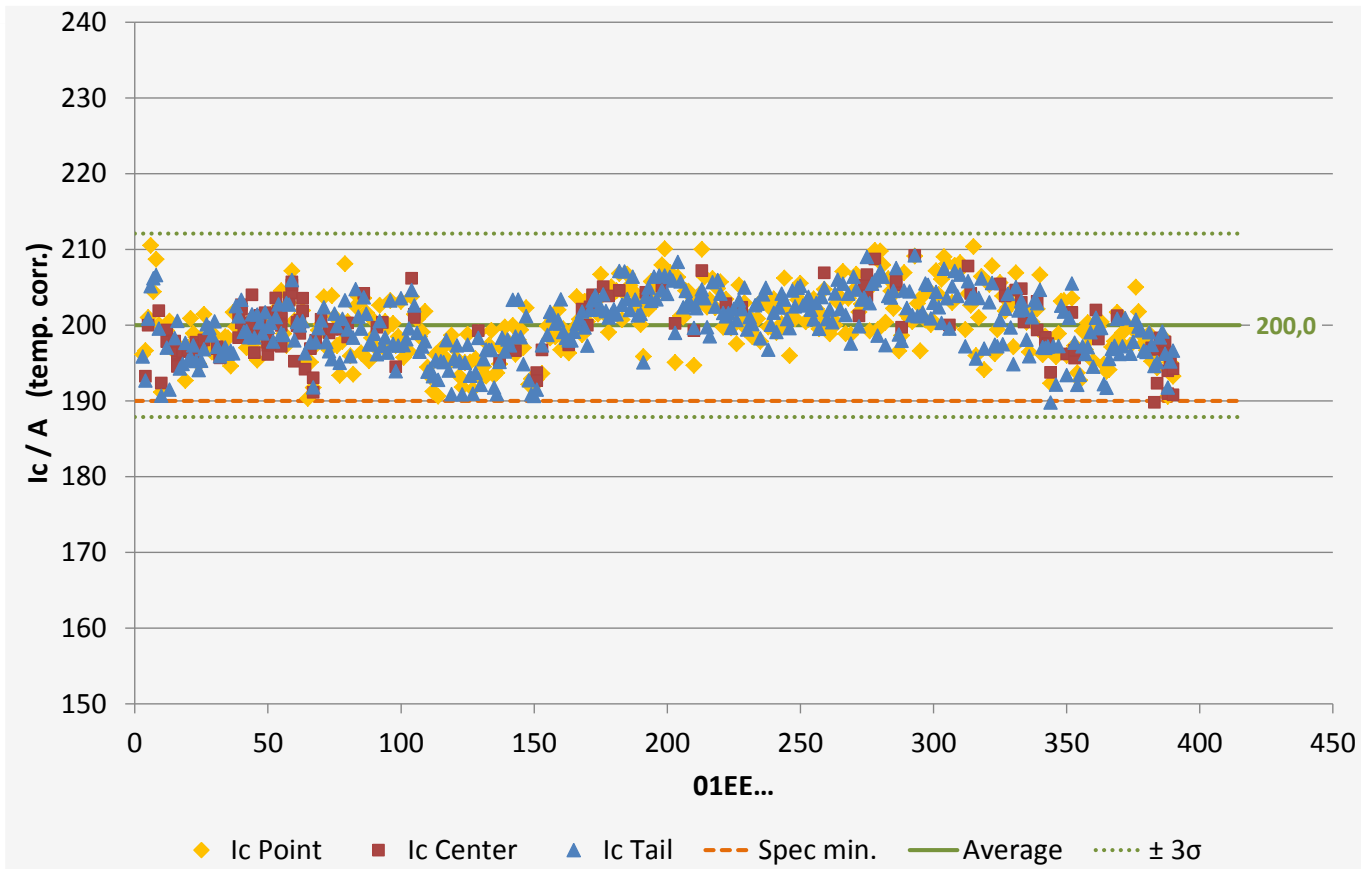


Item	Property
bestellte Menge	37650 kg
gelieferte Billets	383
Gesamtmenge Draht	8113870 m
durchschnittliche Lieferlänge	7619 m 37 kg
Längen pro Billet	2.78
maximale gelieferte Länge	23510 m 114 kg
durchschnittliche Ausbringung pro Billet	21185 m 103 kg
Anzahl der Abrisse pro Billet	1.49

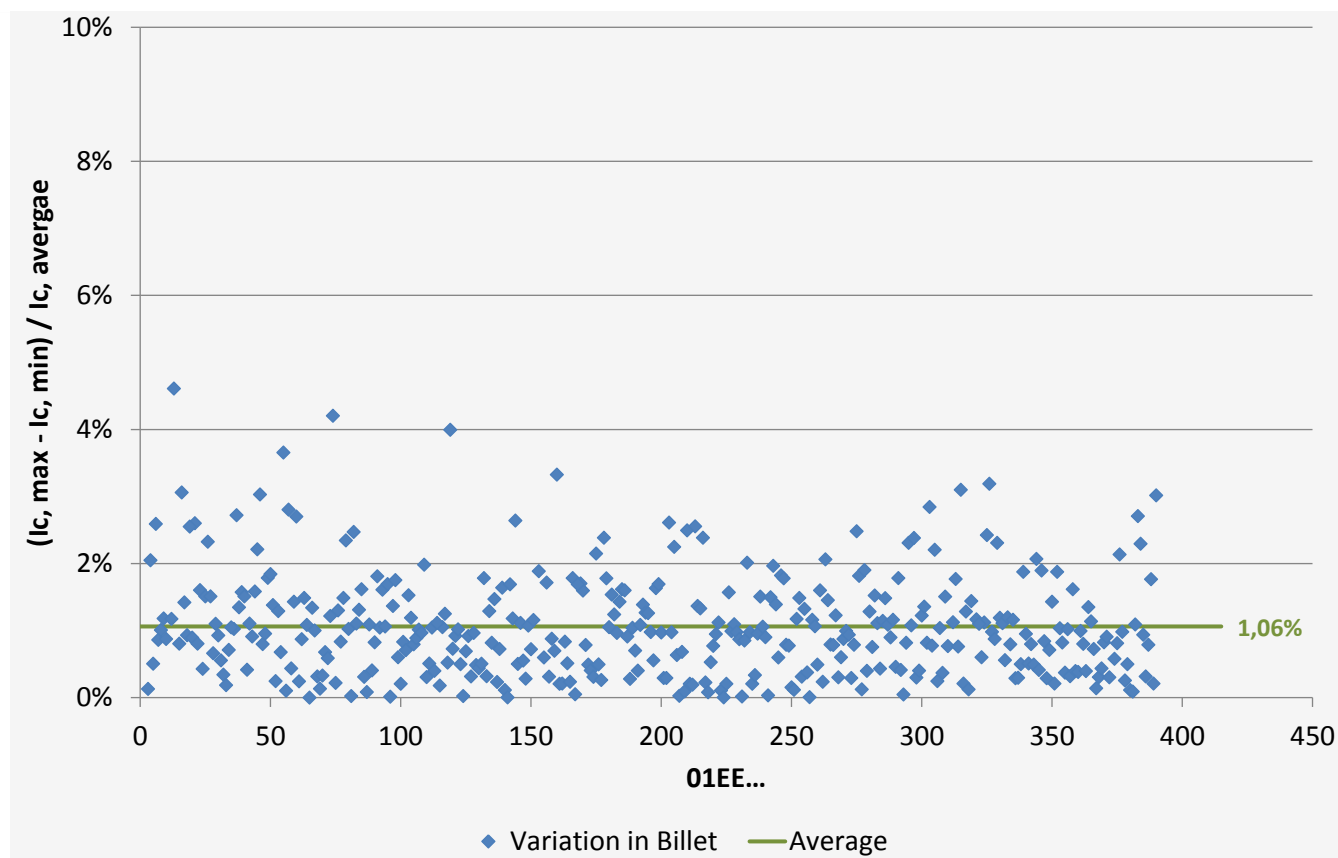
Fertigungsstatistik für ITER TF



- Kritische Stromtragfähigkeit im Verlauf des Projekts



- Variation der kritischen Stromtragfähigkeit pro Billet



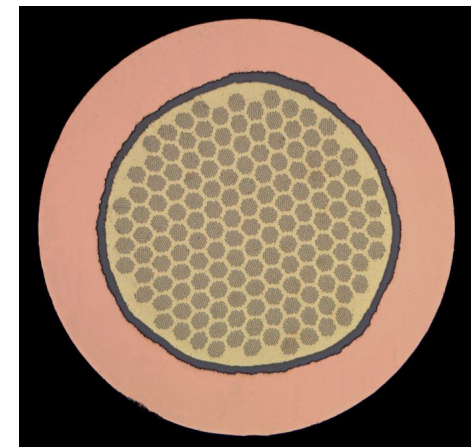
- Der kritische Strom setzt sich zusammen aus der **kritischen Stromdichte j_c** und der **Querschnittsfläche A** des stromtragenden Materials.

$$I_c = j_c \cdot A$$

Qualität
des
Materials

Flächenanteil
Supraleiter in der
Querschnitts-
fläche

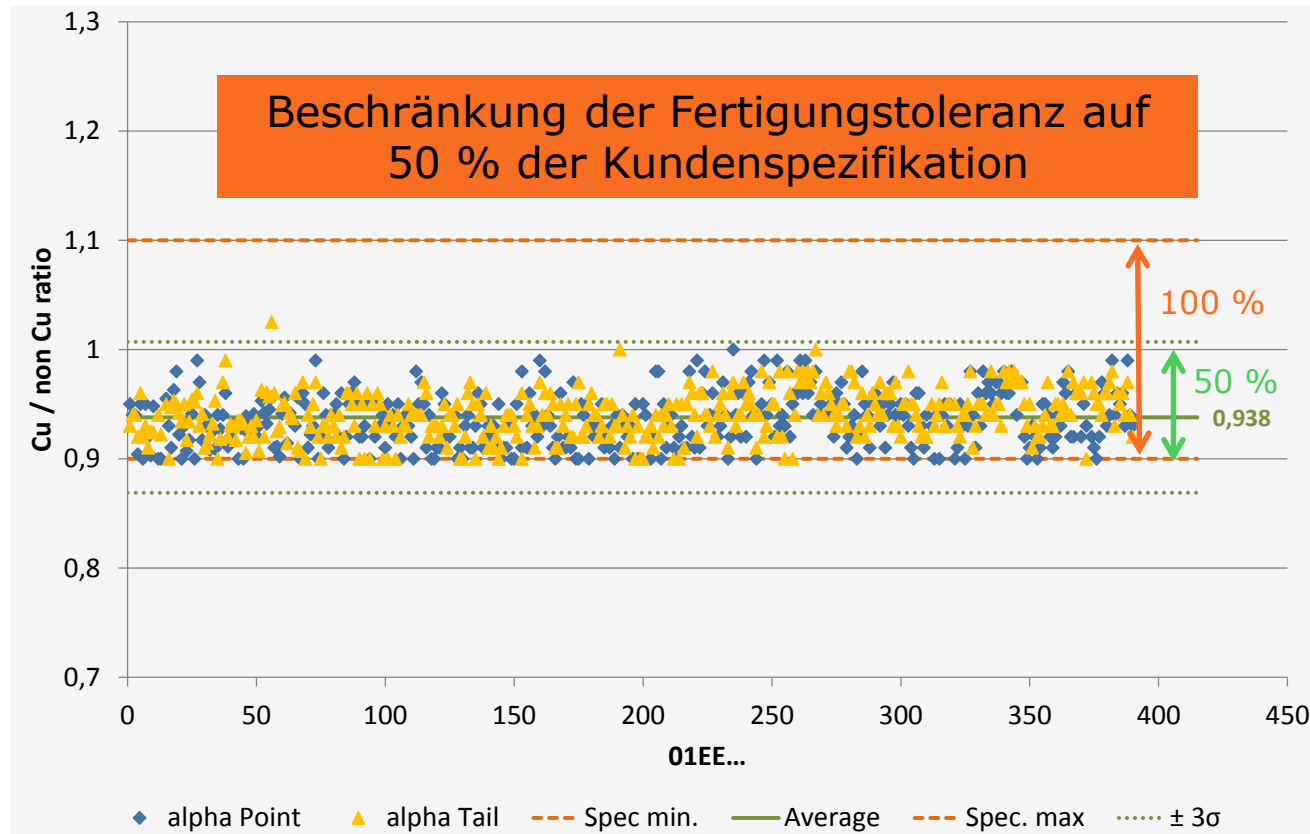
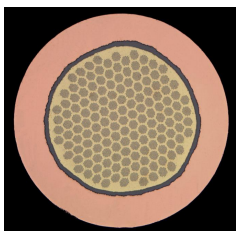
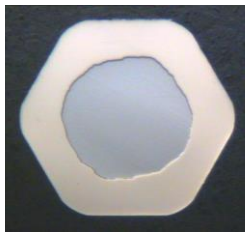
- Chemische Zusammensetzung
- Korngrößen
- Spannungszustände



Konstant Halten der Flächenverhältnisse



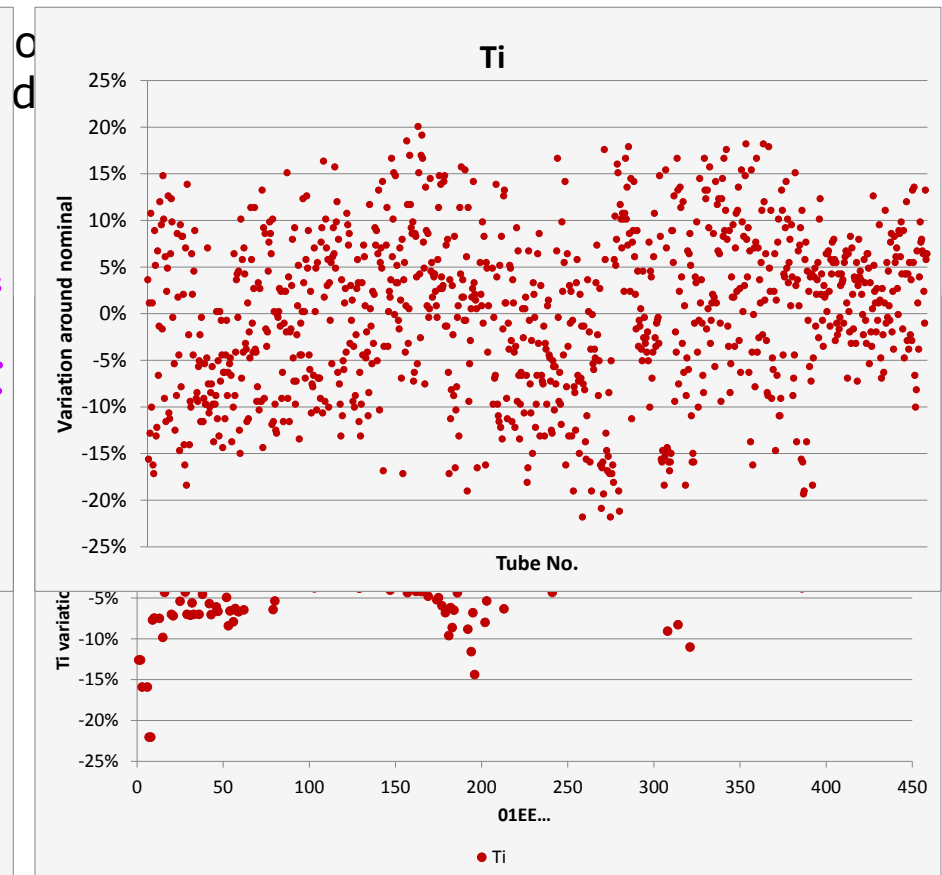
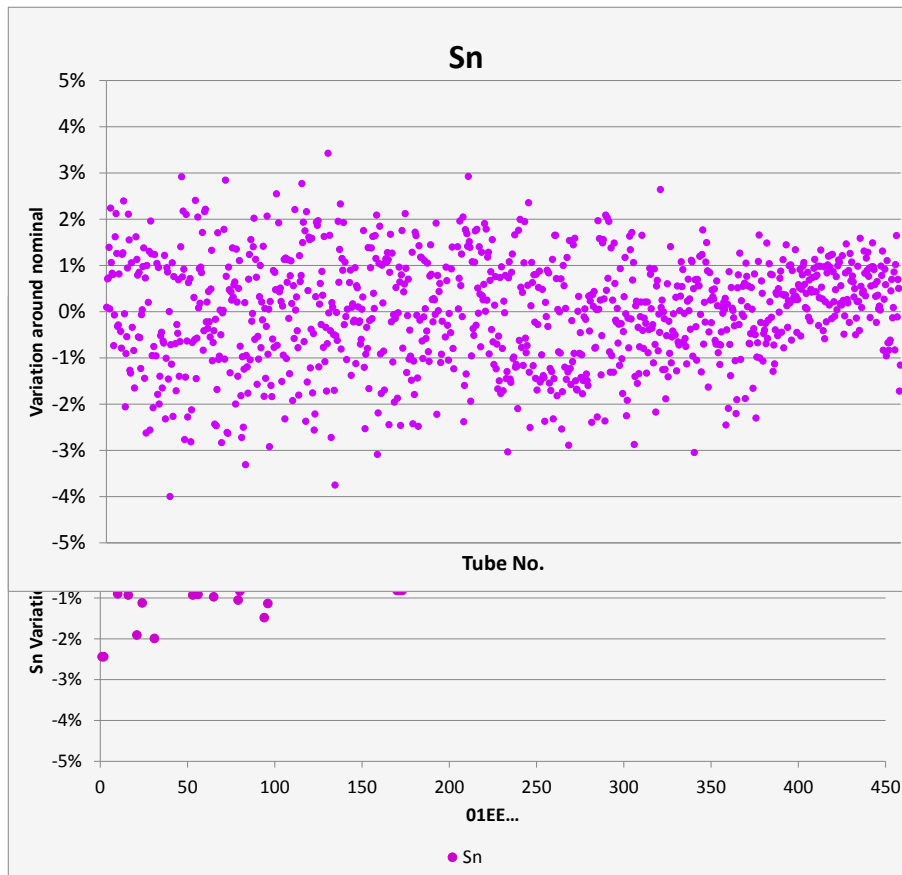
- Messung der Dimensionen der Komponenten der Vorstufen und des Fertigteilers.
- Gegebenenfalls Einstellen der gewünschten Verhältnisse durch geeignete Bearbeitungsschritte.



Konstant Halten der Zusammensetzung



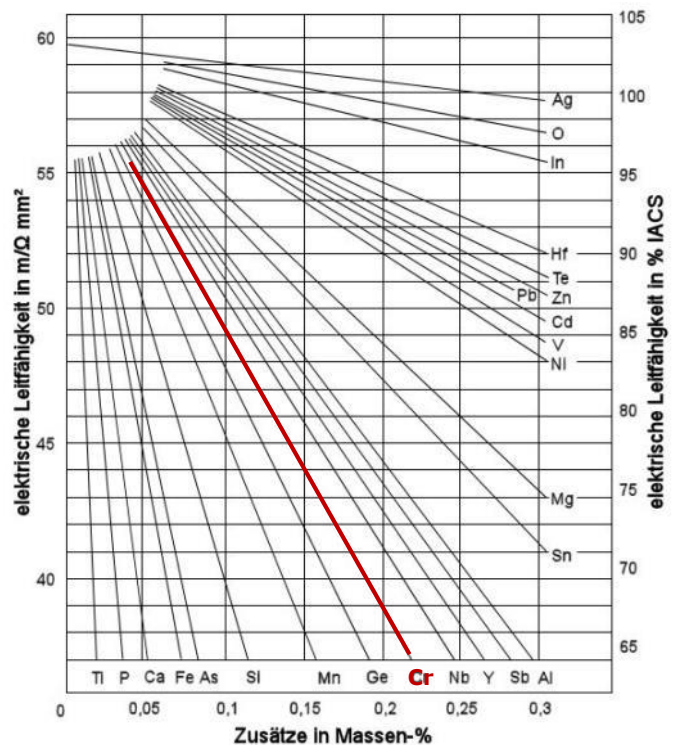
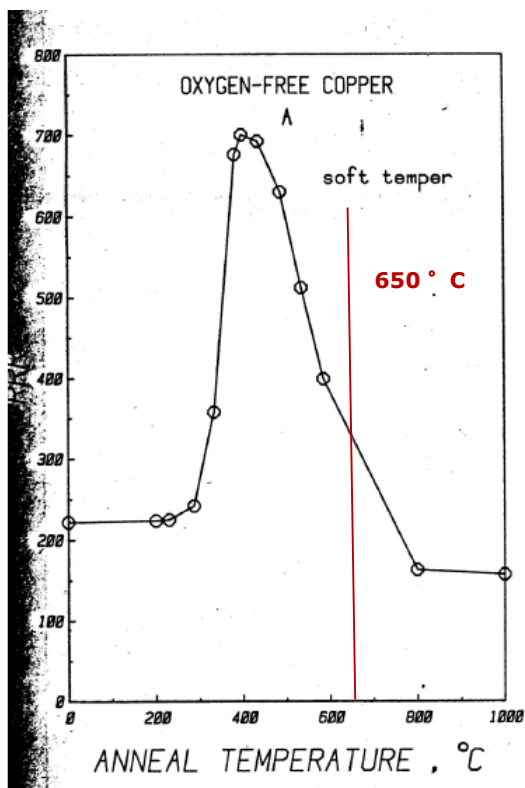
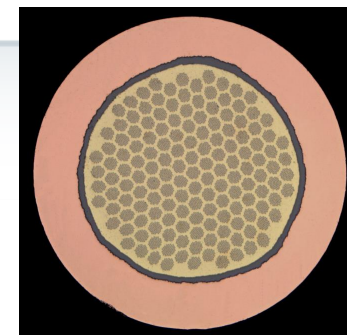
- Analysen aller eingesetzter CuSnTi-Rohre
- Sortieren der Rohre



Restwiderstandsverhältnis - RRR



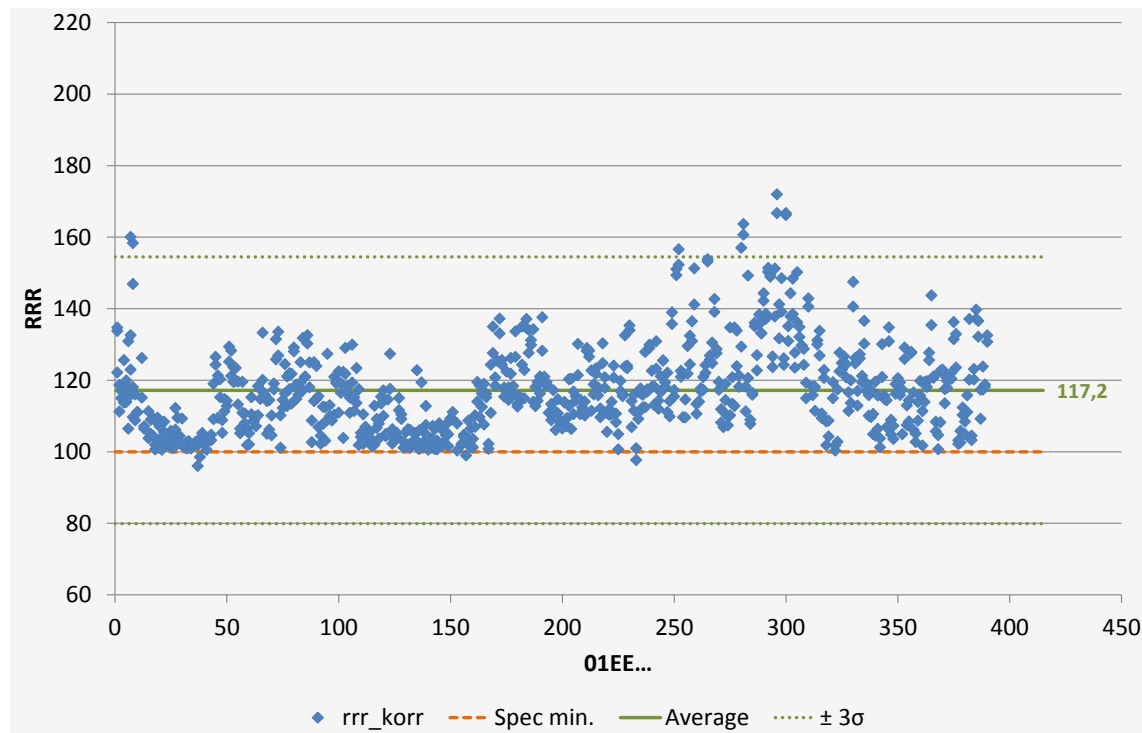
- $RRR = R(273\text{ K}) / R(20\text{ K})$
- RRR wird durch die Cu-Hülle des Leiters gewährleistet
- Der Leiter wird vor der WBH mit Cr beschichtet
- Die WBH findet für mehrere 100 h bei $\approx 650\text{ }^\circ\text{C}$ statt



RRR Ergebnisse



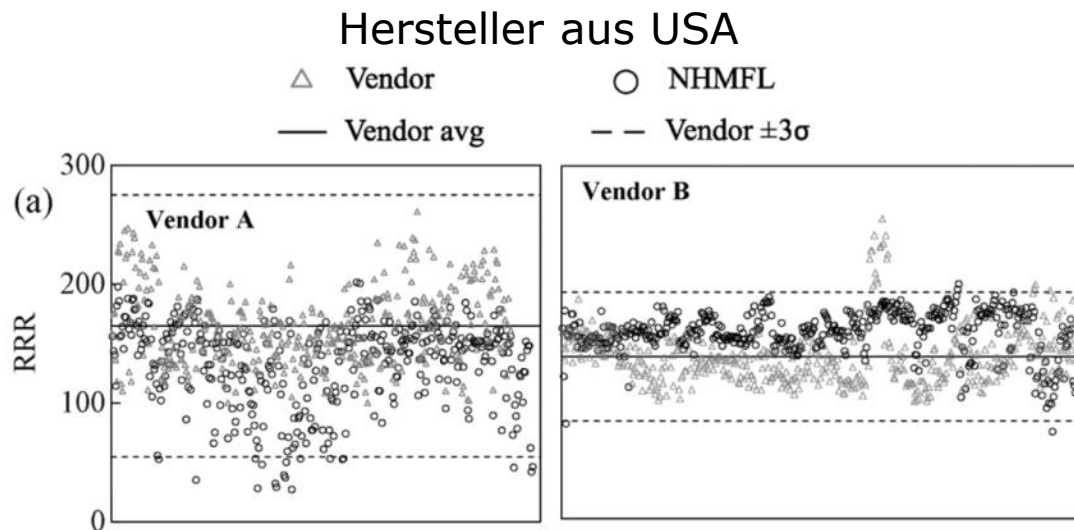
- Verschmutzungen der Cu Oberfläche in der Fertigung erzeugen RRR-Schwankungen.



RRR Ergebnisse andere Hersteller für ITER TF Strands



- Auch andere Hersteller berichten über "ihre Kopfschmerzen" bezüglich RRR-Schwankungen.



D. McGuire, TAS, VOL. 25, NO. 3, JUNE 2015, 9500304

Hersteller aus Korea

Table III.
DATA OF STATISTICAL PROCESS CONTROL FOR NB3SN STRAND

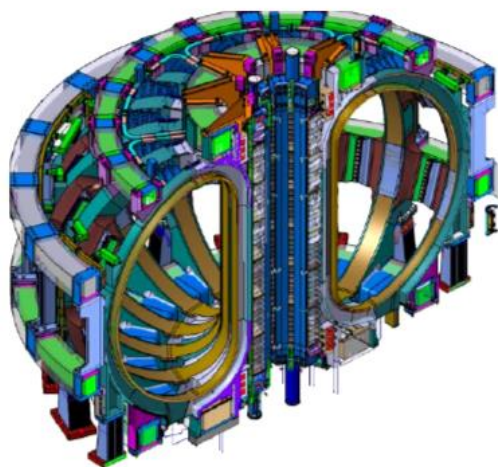
Items	Ic(A)	n	Qh (mJ/cc)	RRR	Cu/n-Cu	Dia. (mm)	Cr Plating Thick(um)
Spec	>250	>20	≤ 600	>100	1.0±/0.1	0.816±/0.002	1.0~2.0
Av	277	33	437	138	0.964	0.816	1.6
σ	13	4	92	22	0.040	0.0002	0.1
Av+3 σ	316	46	714	204	1.083	0.817	1.9
Av-3 σ	238	20	160	71	0.846	0.816	1.3
Cpk	0.98	1.50	0.91	0.83	0.62	3.46	2.12
CV(%)	4.7	12.1	21.1	15.9	4.1	0.02	6.3

Pyeongyeol Park, ASC 2014, Charlotte, USA

Warum ist RRR so wichtig?



ITER Magnet System – 3



ITER Superconducting Magnet System Energy
~51 GJ



Charles de Gaulle Airplane Carrier Energy
~38,000 t at ~180 km/hr
(fast discharge: ~20 s)

Courtesy of G. Johnson
(formerly ITER-IO)

A.D. Conductor Status 210613 14/49

A. Devred, ITER, EUCAS 2013

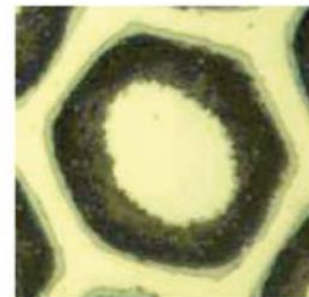
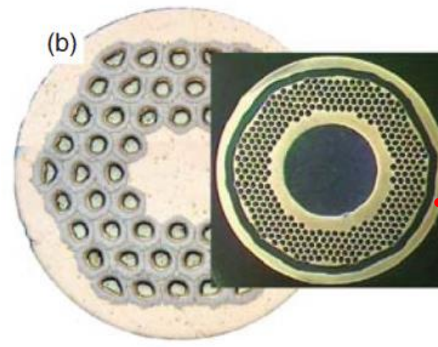
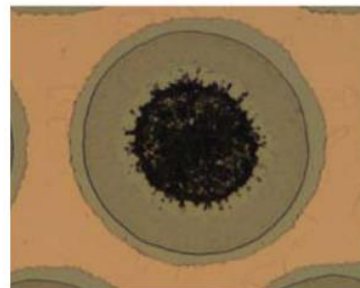
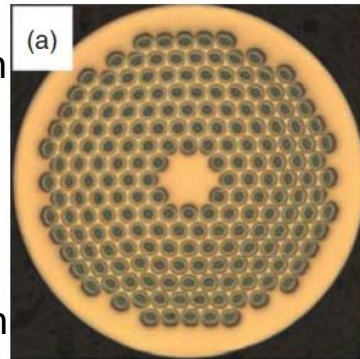
Leiterlayouts für höhere kritische Ströme



- Vergleich Pulver im Rohr Technologie (PIT) versus "Restacked Rods Process" (RRP[©]) – Oxford Superconductor Technologies

Pulver im Rohr

- Legierte Nb Rohre werden mit einem Pulver mit hohem Sn Anteil gefüllt.
- Mit Pulver gefüllte Filamente werden auf Dimensionen bis zwischen 30 μm und 60 μm umgeformt.
- Durch geeignete Reaktionsführung (WBH) wird das Filament von innen nach außen reagiert, so dass eine unreaktierte Schicht das Cu vor der Eindiffusion durch Sn schützt.



P. Seidel, Applied Superconductivity, Wiley-VCH, 2015

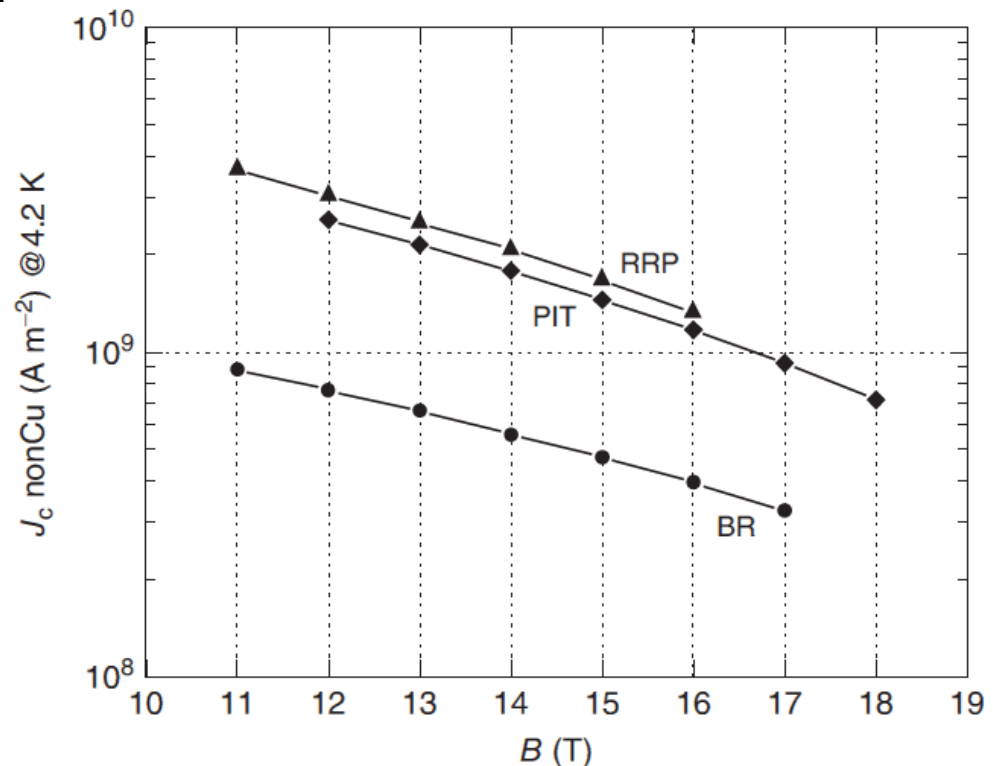
Restacked Rod Process

- Eine Vielzahl von Nb Stäben werden in einen Cu Block ringförmig eingebündelt.
- Jedes dieser "Subelemente" erhält eine Nb-Diffusionsbarriere. Im Zentrum wird ein Sn-Block eingesetzt.
- Die Subelemente werden umgeformt und in ein Fertileiterbillet gebündelt.
- Während der Wärmebehandlung wachsen die Nb Stäbe zu einem Hohlfilament zusammen.

Vergleich Bronzetechnologie versus PIT / RRP Technologie



- Im Vergleich zur Bronzetechnologie erreichen Leiter, die nach PIT- oder RRP-Technologie hergestellt wurden ca. die drei- bis vierfache Stromdichte.
- Bei beiden Technologien gelingt es der Nb₃Sn Stöchiometrie näher zu kommen.
- Im Vergleich zur Bronzetechnologie liegt bei beiden Ansätze der Supraleiterflächenanteil höher.
- Jedoch werden auf Grund der größeren Filamentdurchmesser schlechtere Magnetisierungseigenschaften erzielt; die Anfälligkeit für Flußsprünge steigt.



P. Seidel, Applied Superconductivity, Wiley-VCH, 2015

Herstellung von Nb₃Sn Leitern nach der PIT Technologie



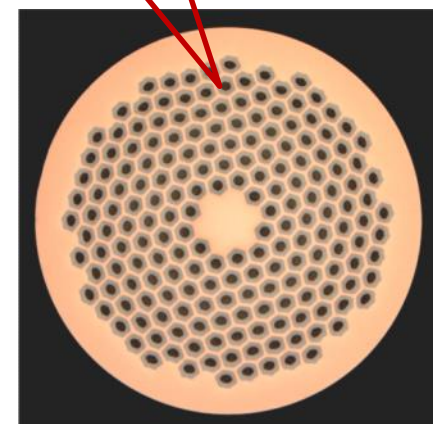
- (Legierte) Nb Rohre werden mit einem Sn-reichen Precursorpulver gefüllt. Intermetallische Phasen aus Sn und Nb, Cu, Mn, etc. und Gemische daraus werden eingesetzt.
- Die Precursorpulver müssen feinteilig sein. Eine geeignete Teilchengrößenverteilung gewährleistet neben einer geeigneten Dichte den zur Umformung notwendigen Pulverfluß.
- Reine Fertigungsbedingungen unter Inertgas sind notwendig, um eine Kontamination der Pulver mit Fremd- und Grobteilchen so wie Oxidation zu vermeiden.



Pulverherstellung

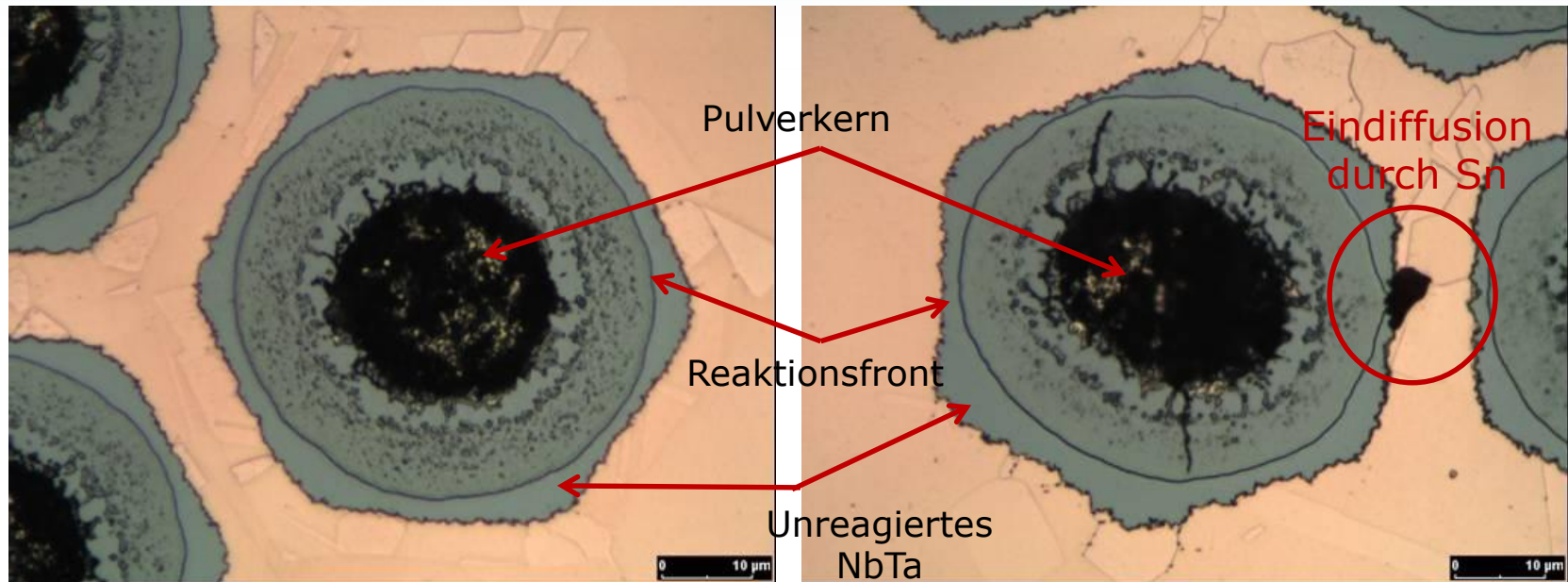


Filament reagiert



Fertigleiter

Nb₃Sn PIT Leiter Reaktionskontrolle – hexagonale Filamente

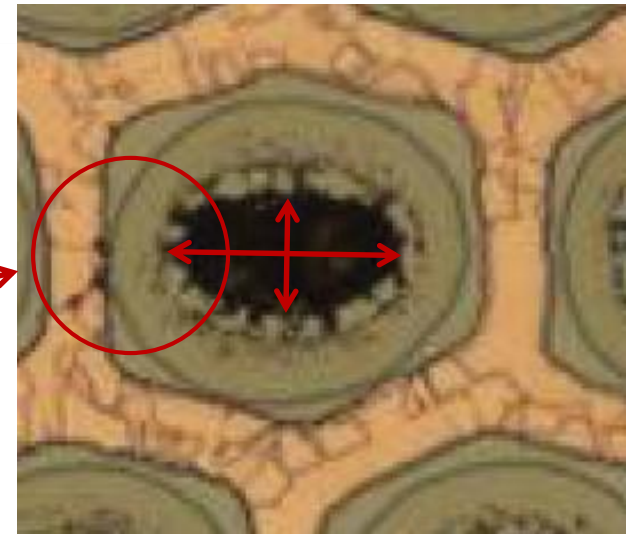
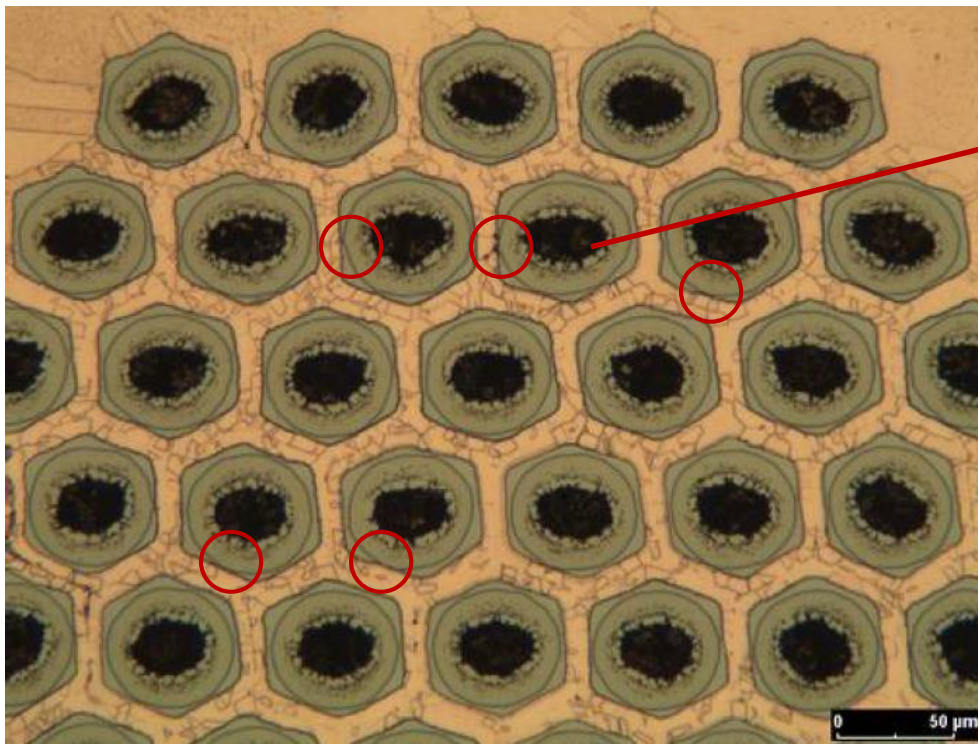


- Sobald die Reaktionsfront die Grenzfläche zur Cu-Matrix erreicht, entsteht durch Sn Eindiffusion eine "kontaminierte Region".
- Einige wenige "kontaminierte Regionen" können das Restwiderstandsverhältnis RRR des Cu auf 50% reduzieren!

Nb₃Sn PIT Leiter Reaktionskontrolle – hexagonale Filamente



- Eine homogene Umformung und gleichmäßig ausgeformte Filamente sind eine Voraussetzung für hohes j_c und RRR.

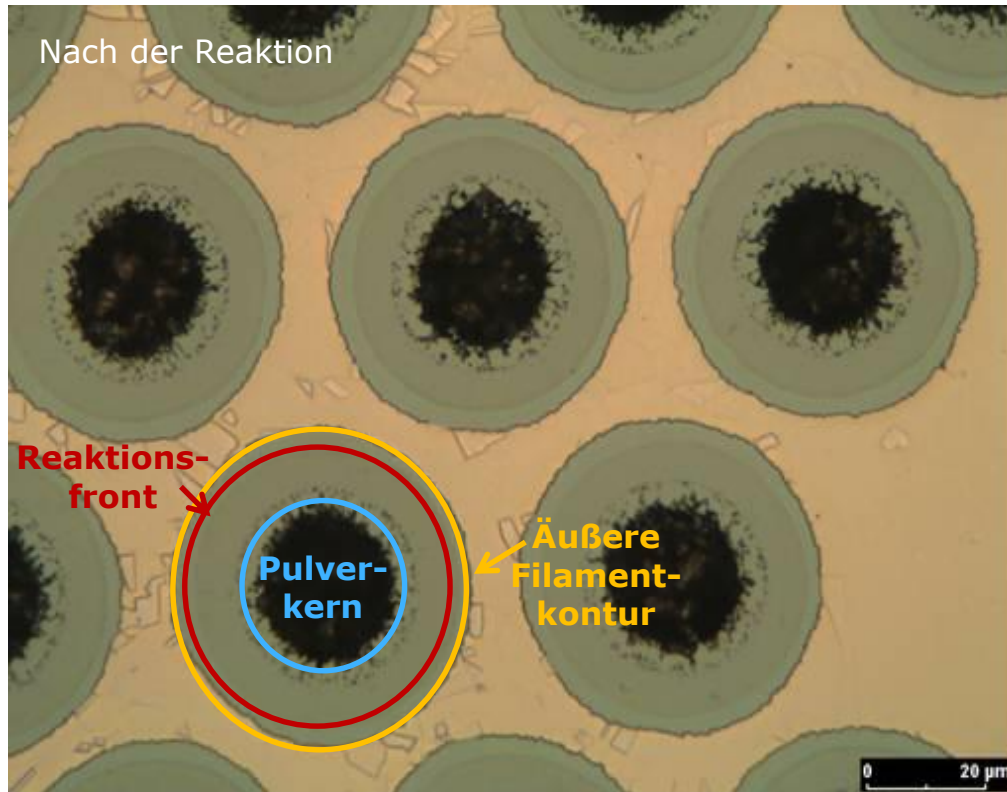


Sobald insbesondere im Außenbereich des Filamentpakets unregelmäßig verzerrte Filamente auftreten, steigt das Risiko, dass in der Reaktion "kontaminierte Regionen" entstehen, die RRR degradieren.

Nb₃Sn PIT Leiter Optimiertes Leiterdesign



- Runde Filamente sind besser an die kreisförmige Symmetrie der Reaktion angepasst.



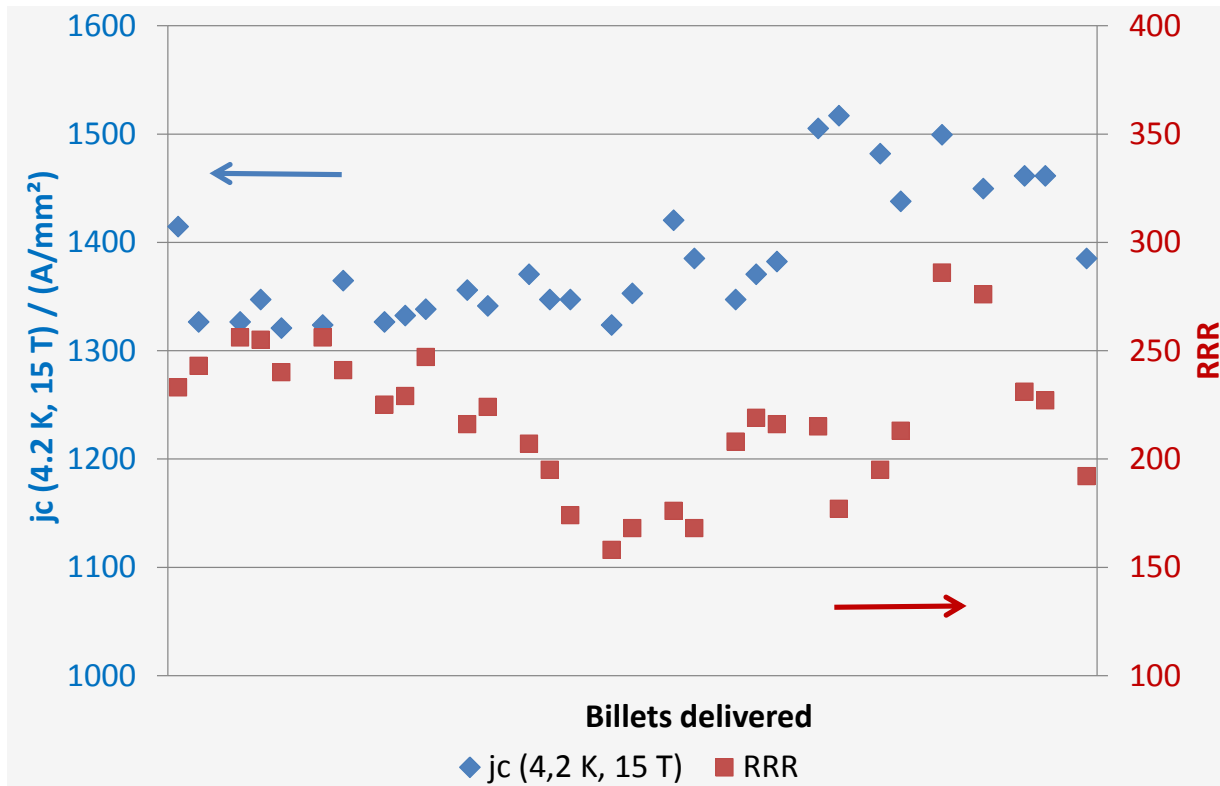
Darüber hinaus erlauben sie...

- eine effizientere Nutzung der zur Verfügung stehenden NbTa Fläche zur Bildung von Nb₃Sn.
- eine weniger kritische Geometrie für unsymmetrische Umformung.

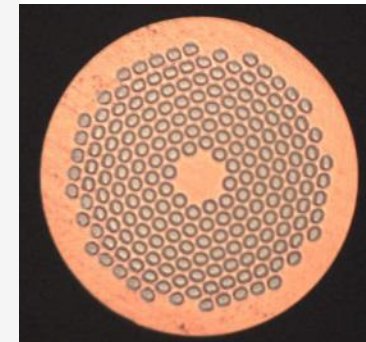
Nb₃Sn PIT Leiter Fertigungsstatistik



- Herstellung von Nb₃Sn PIT-Leitern für das FRESCA2 Projekt von CERN
- 192 Filamente, NbTa-Filamente, Filamentdurchmesser $\approx 50 \mu\text{m}$



Menge 82 km
Anzahl Billets 14
Mittl. Lieferlänge 3828 m

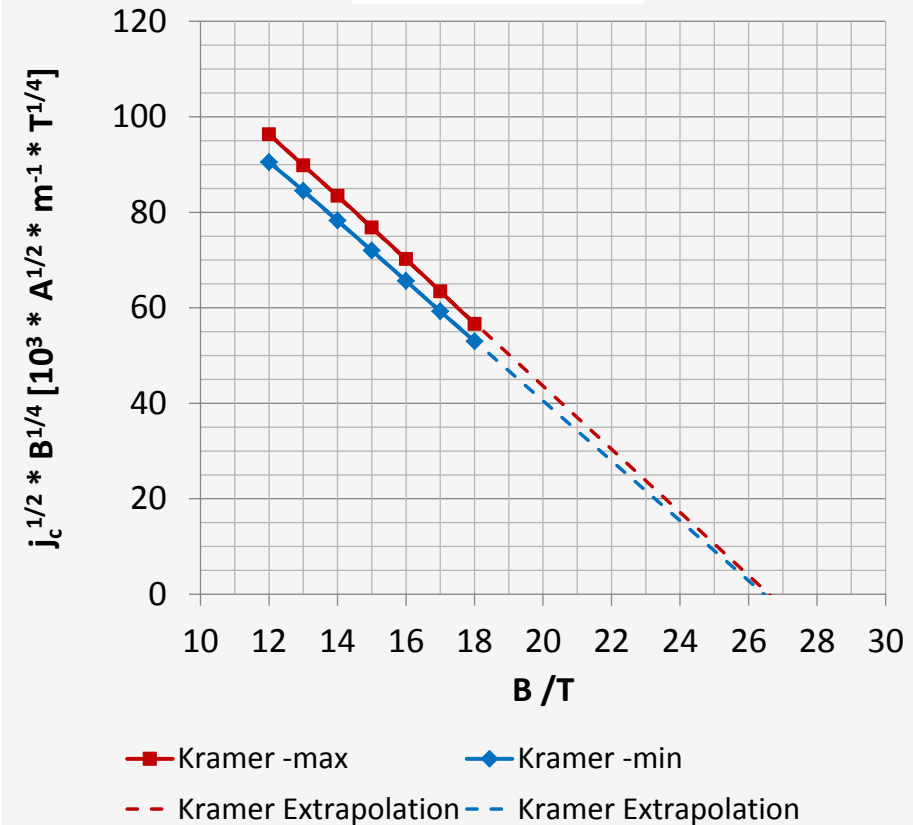
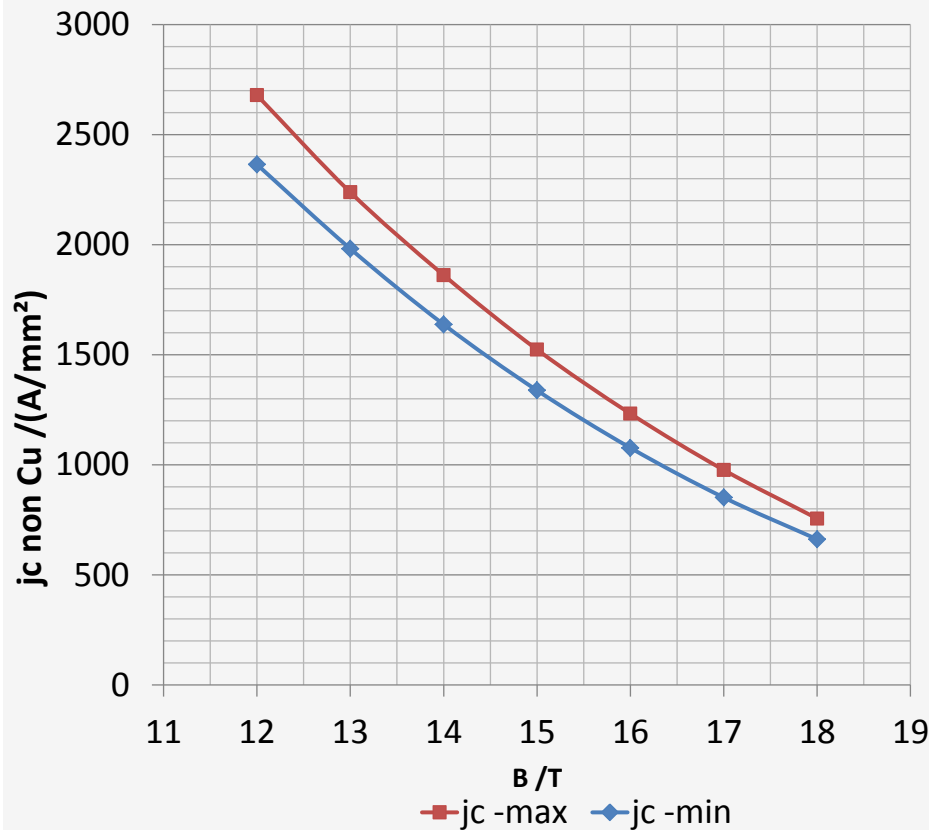


Eigenschaften von Nb₃Sn PIT Leitern j_c Spannweite innerhalb eines Auftrags



- j_c Performance des PIT192 Leiters, Ø = 1.00 mm im Rahmen des FRESCA2 Projekts

I_c, max (4.2 K, 15 T) = 511 A; Cu / non Cu = 1.31, RRR = 177,
I_c, min (4.2 K, 15 T) = 453 A; Cu / non Cu = 1.33, RRR = 240

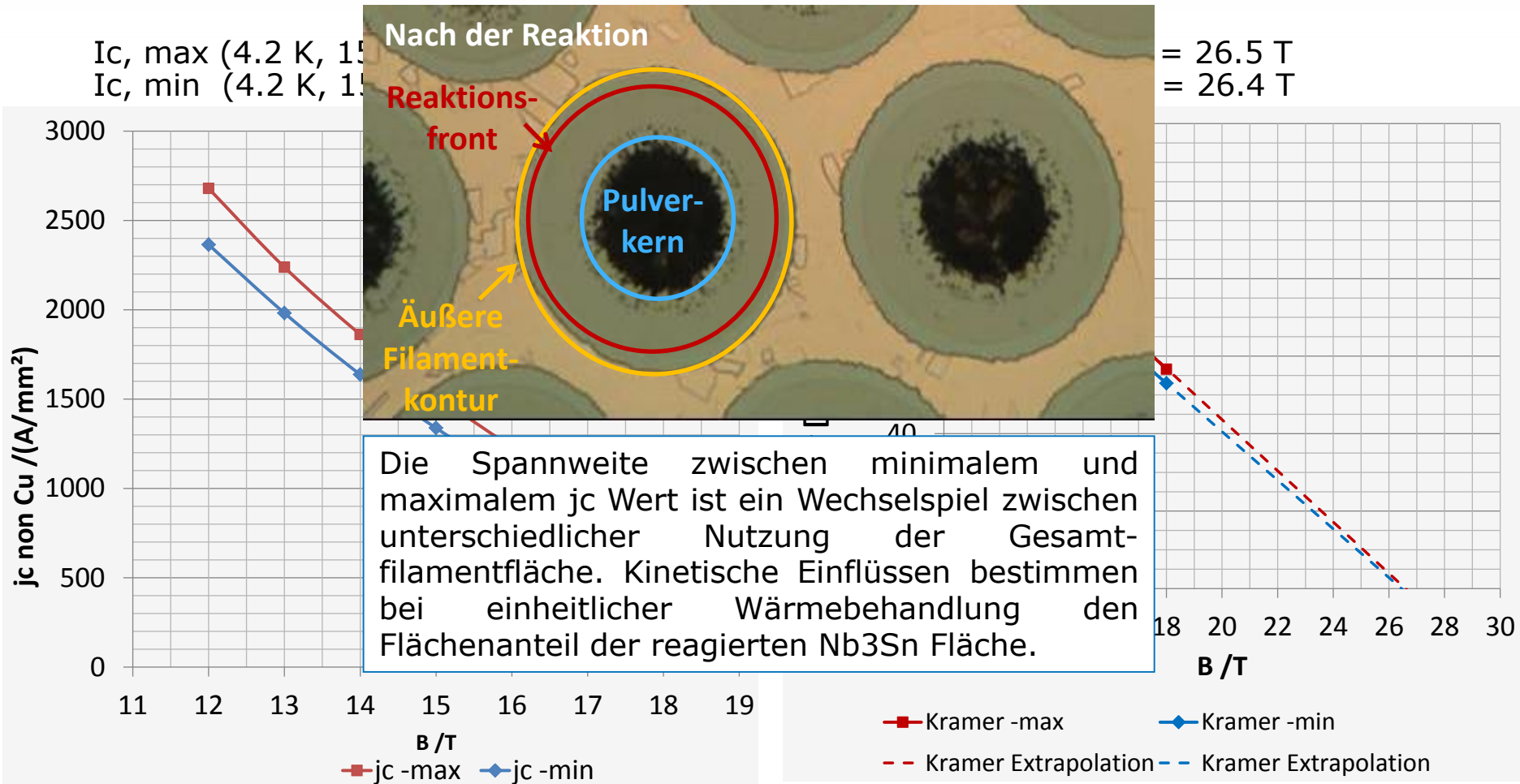


Eigenschaften von Nb₃Sn PIT Leitern j_c Spannweite innerhalb eines Auftrags



- j_c Performance des PIT192 Leiters, Ø = 1.00 mm im Rahmen des FRESCA2 Projekts

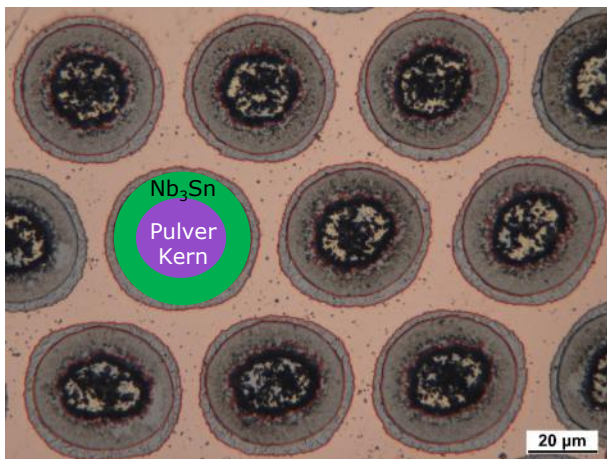
I_c, max (4.2 K, 15 T) = 26.5 T
 I_c, min (4.2 K, 15 T) = 26.4 T



Weiteres Verbesserungspotenzial



PIT192 - $\varnothing = 0,85$ mm
 j_c (4,2 K, 12 T) = 2310 A/mm²



Anteil Nb₃Sn Fläche im Filament
47 %

Stromdichte in Nb₃Sn
 $j_{c, \text{Layer}} = 4950$ A/mm²

$$\Delta j_{c, \text{non Cu}} = 12 \%$$

$$\Delta f (\text{Nb}_3\text{Sn}) = 13 \%$$

$$\Delta j_{c, \text{Layer}} = -2 \%$$

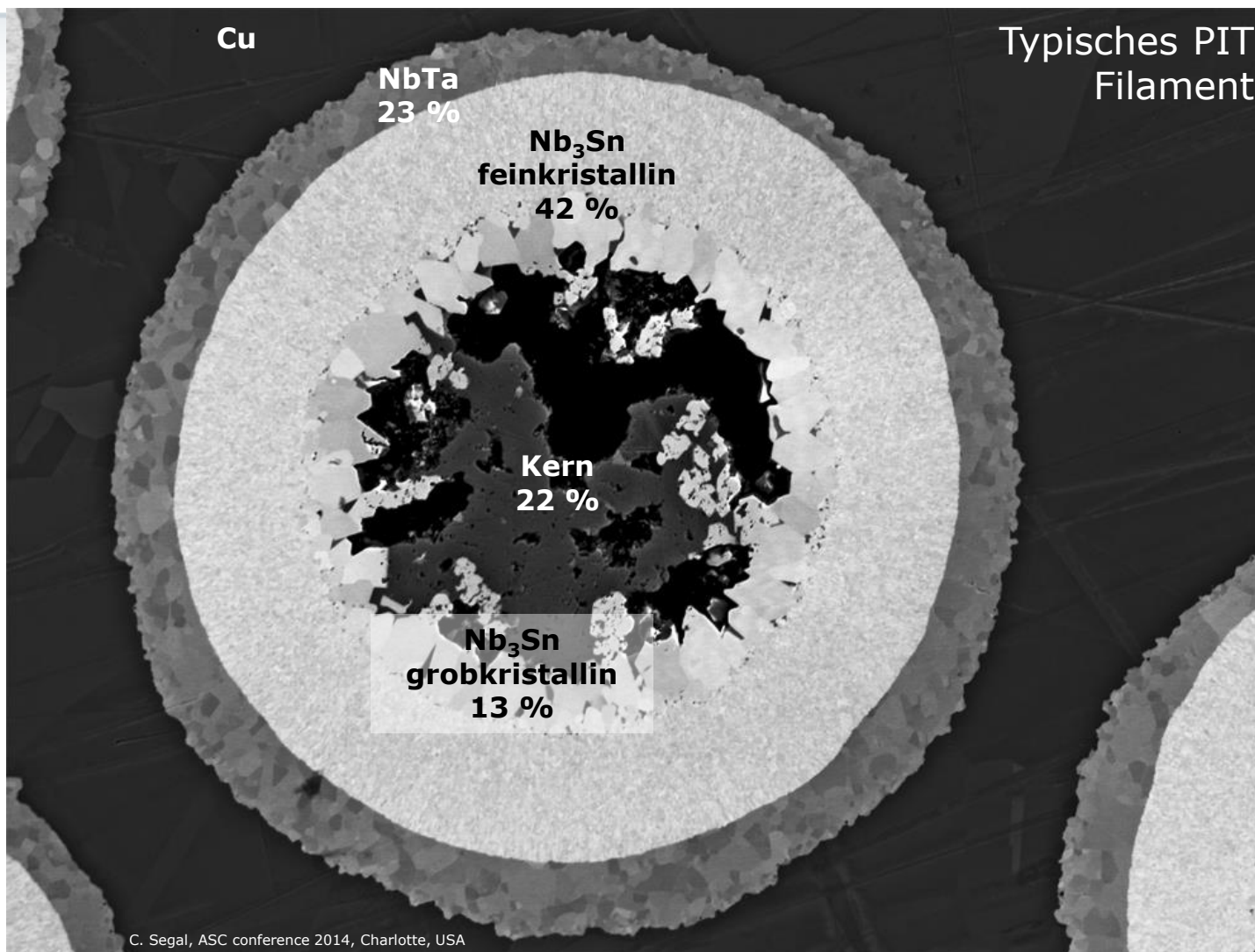
R&D PIT192 - $\varnothing = 0,85$ mm
 j_c (4,2 K, 12 T) = 2600 A/mm²



Anteil Nb₃Sn Fläche im Filament
53 %

Stromdichte in Nb₃Sn
 $j_{c, \text{Layer}} = 4860$ A/mm²

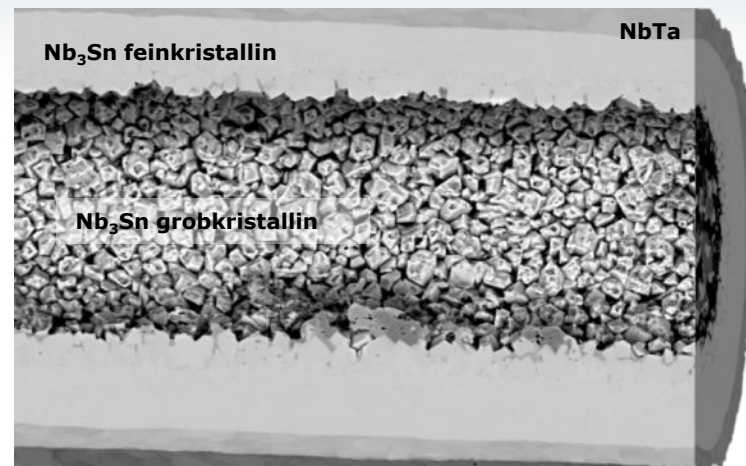
Weiteres Verbesserungspotenzial



Weiteres Verbesserungspotenzial

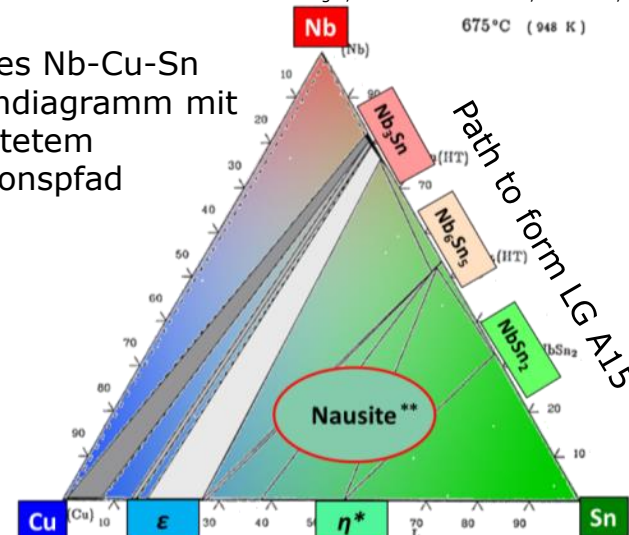


- Verteilung zwischen grob- und feinkristallinem Nb_3Sn ist entscheidend für hohes j_c .
- Grobkristallines Nb_3Sn trägt nicht oder nur unwesentlich zum Stromtransport bei; die einzelnen Korn sind separiert voneinander.
- Die Bildung von fein- und grobkristallinem Nb_3Sn ist über die Reaktionskinetik gesteuert.
- Die Bildung einer Nb-Cu-Sn Phase (Nausite) als Zwischenprodukt spielt dabei eine entscheidende Rolle.
- Durch geänderte Kinetik kann unter Reduktion des grobkörnigen Nb_3Sn eine deutliche Stromdichtesteigerung erwartet werden.



C. Segal, ASC conference 2014, Charlotte, USA

ternäres Nb-Cu-Sn
Phasendiagramm mit
vermutetem
Reaktionspfad



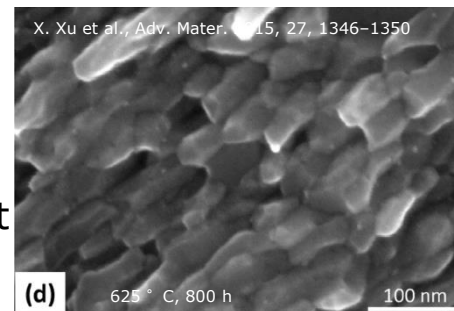
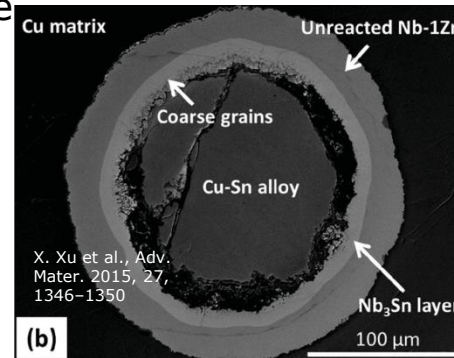
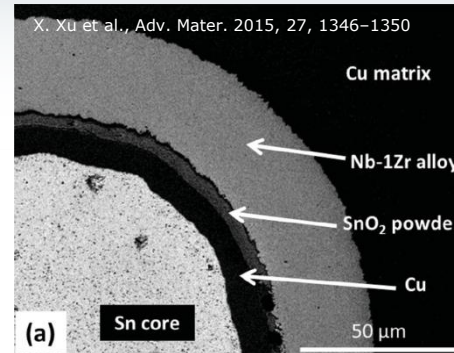
C. Segal, ASC conference 2014, Charlotte, USA

Weiteres Verbesserungspotenzial

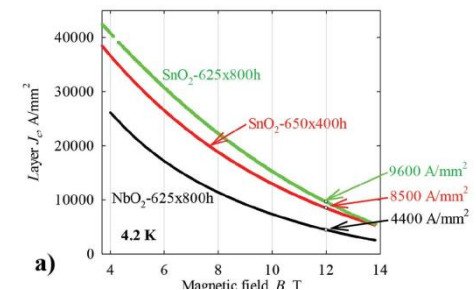
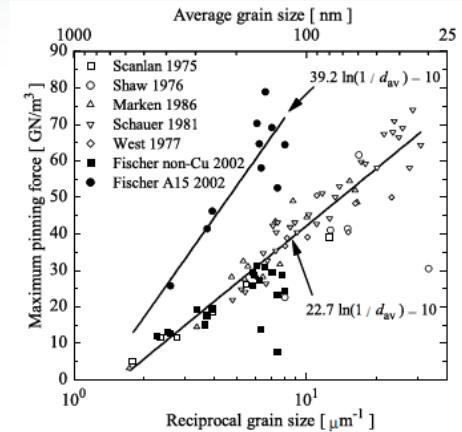


- Mittels Kornfeinung können verbesserte Pinning Eigenschaften erwartet werden.
- Interne Oxidation von Nb-1wt%Zr durch Zusatz eines Metalloxids z. B. SnO_2 , NbO_2 , Nb_2O_5 , ZnO , ...
- ZrO_2 wirkt entweder als Keimbildner für eine Vielzahl von Nb_3Sn Körnern und/oder behindert an den Korngrenzen das Wachstum der Nb_3Sn Kristalle.
- An kurzen Einkernleitern konnte eine Verdoppelung der Stromdichte in der reagierten Nb_3Sn Schicht beobachtet werden.

$$j_{c, \text{Layer}} (4.2 \text{ K}, 12 \text{ T}) \approx 5000 \text{ A/mm}^2 \rightarrow \approx 10000 \text{ A/mm}^2$$
- In wie weit das Verfahren für technische Leiter eingesetzt werden kann, muss geklärt werden.



A. Godeke, Supercond. Sci. Technol. 2006,19 R68



a)

X. Xu et al., Adv. Mater. 2015, 27, 1346-1350

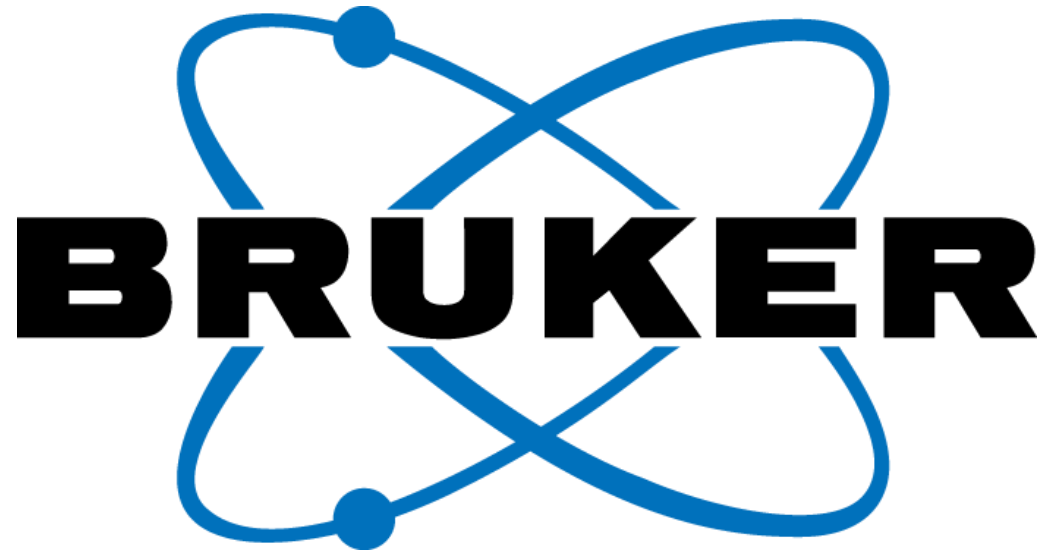
Was uns ständig antreibt...



Auf dem Weg zur nächsten
Kundenspezifikation ...



Besten Dank
für Ihre
Aufmerksamkeit!



Innovation with Integrity