

(19)



(11)

EP 3 572 539 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.11.2019 Patentblatt 2019/48

(51) Int Cl.:
C22C 1/02 (2006.01) **C22C 14/00 (2006.01)**
C22C 27/02 (2006.01) **C22B 9/00 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **18173614.1**

(22) Anmeldetag: **22.05.2018**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Spaniol, Bernd**
63546 Hammersbach (DE)

(72) Erfinder: **Spaniol, Bernd**
63546 Hammersbach (DE)

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER NBTI-LEGIERUNG

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer NbTi-Legierung (24) aus metallischem Nb und metallischem Ti, gekennzeichnet durch die Schritte
A) Lichtbogenschmelzen, Vakuuminduktionsschmelzen oder Skull-Schmelzen des metallischen Nb und des metallischen Ti, so dass sich das Nb und das Ti miteinander zu einem Gemisch mischen und legieren, und Erstarren des Gemischs, wobei beim Erstarren zumindest ein legierter Körper (14) aus einem NbTi-Material entsteht,

B) Erzeugen einer Schmelze (22) durch nachfolgendes Elektronenstrahlschmelzen des zumindest einen legierten Körpers (14) aus dem NbTi-Material in einem Vakuum und Erstarren der mit dem Elektronenstrahlschmelzen erzeugten Schmelze (22), wobei bei dem Erstarren nach dem Elektronenstrahlschmelzen die NbTi-Legierung (24) entsteht. Die Erfindung betrifft auch eine NbTi-Legierung (24), die mit einem solchen Verfahren hergestellt wurde.

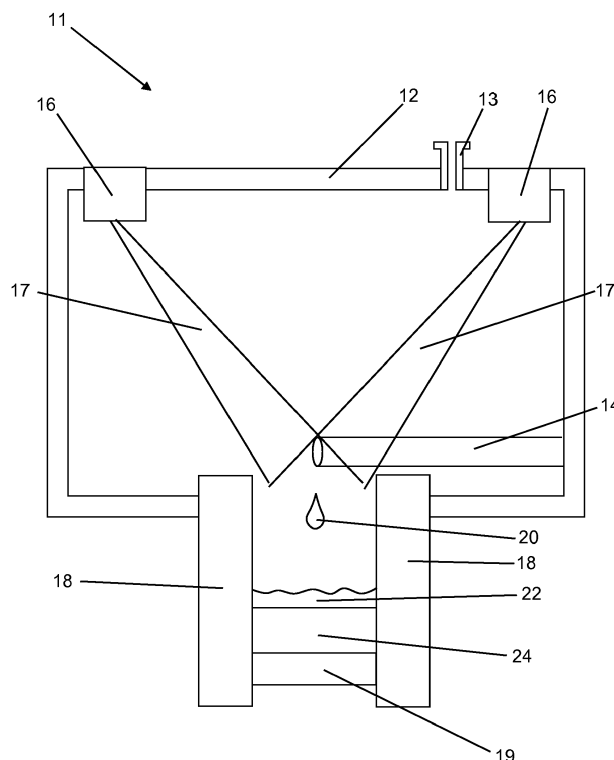


Fig. 2

EP 3 572 539 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Niob-Titan-Legierung (NbTi-Legierung) aus Niob (Nb) und Titan (Ti).

[0002] NbTi-Legierungen für die Anwendung als Typ-II-Supraleiter werden derzeit üblicherweise durch zumindest dreimaliges Vakuum-Lichtbogenschmelzen gefertigt, um die notwendige Homogenität und Qualität der Legierung zu erreichen. Solche Verfahren sind aus der JP H04-131 332 A und der JP H03-281 746 A bekannt. Der Dampfdruck von Ti liegt bei 1900 °C bei etwa 0,05 mbar und bei 2500 °C bei etwa 1 mbar. Dadurch kommt es bei einer Verarbeitung der Ausgangsmetalle zu einem geringen Verlust von Ti durch Abdampfen des Ti.

[0003] Aus dem Patent EP 0 595 877 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Typ-II-Supraleiters aus einem Verbundmaterial bekannt. Diese Materialien haben jedoch den Nachteil, dass sie nachträglich schwerer zu verarbeiten sind als ein homogenes Material, das beispielsweise als Stäbe und Drähte hergestellt werden kann. Die US 3 268 373 A schlägt vor, die Legierung der Elemente Nb und Ti durch Vakuumtempern und Walzen zu verbessern. Diese Verfahren sind jedoch sehr kostenaufwendig und zeitintensiv. Die DE 35 18 855 C2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode aus Nb und Ti zur Herstellung einer NbTi-Legierung, die durch mehrfaches Vakuumlichtbogenschmelzen legiert wird. Die JP S06-220 844 A schlägt die Verwendung einer gewickelten Elektrode vor, bei der das Nb in das Ti gewickelt wird, und mehrfaches Schmelzen vor. Das mehrfache Schmelzen und die Herstellung der gewickelten Elektrode sind jedoch sehr aufwendig.

[0004] Die Aufgabe der Erfindung besteht also darin, die Nachteile des Stands der Technik zu überwinden. Insbesondere soll ein effizientes sowie einfach und kostengünstig umzusetzendes Verfahren zur Herstellung von NbTi-Legierungen gefunden werden, das die Herstellung von supraleitfähigen NbTi-Drähten in hoher Qualität ermöglicht.

[0005] Die Aufgaben der Erfindung werden gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Niob-Titan-Legierung (NbTi-Legierung) aus metallischem Niob (Nb) und metallischem Titan (Ti), insbesondere zur Herstellung einer supraleitfähigen NbTi-Legierung aus metallischem Nb und metallischem Ti, gekennzeichnet durch die Schritte

A) Lichtbogenschmelzen, Vakuuminduktionsschmelzen oder Skull-Schmelzen des metallischen Nb und des metallischen Ti, so dass sich das Nb und das Ti miteinander zu einem Gemisch mischen und legieren, und Erstarren des Gemischs, wobei beim Erstarren zumindest ein legierter Körper aus einem NbTi-Material entsteht, insbesondere zumindest ein Stab aus dem NbTi-Material entsteht,

B) Erzeugen einer Schmelze durch nachfolgendes

Elektronenstrahlschmelzen des zumindest einen legierten Körpers aus dem NbTi-Material in einem Vakuum, insbesondere des zumindest einen Stabs, und Erstarren der mit dem Elektronenstrahlschmelzen erzeugten Schmelze, wobei bei dem Erstarren nach dem Elektronenstrahlschmelzen die NbTi-Legierung entsteht.

[0006] Das Vakuum beim Elektronenstrahlschmelzen in Schritt B) hat einen Druck von maximal 10⁻³ mbar. Bevorzugt erfolgt das Elektronenstrahlschmelzen in einem Hochvakuum bei einem Druck von maximal 10⁻⁴ mbar.

[0007] Das NbTi-Material wird beim Elektronenstrahlschmelzen vollständig geschmolzen und dadurch das Nb und das Ti vollständig homogen legiert mit einer maximalen prozentualen Abweichung der Legierungszusammensetzung vom Nominalwert von maximal +/-1,5%.

[0008] Das Skull-Schmelzen gemäß Schritt A) wird bevorzugt durch ein Elektronenstrahl-Skull-Schmelzen, ein Induktions-Skull-Schmelzen oder ein Lichtbogen-Skull-Schmelzen realisiert.

[0009] Bei einem bevorzugten Verfahren kann vorgesehen sein, dass das Lichtbogenschmelzen, das Vakuuminduktionsschmelzen oder das Skull-Schmelzen nur einmalig durchgeführt wird und das Elektronenstrahlschmelzen nur einmalig durchgeführt wird.

[0010] Dies hat den Vorteil, dass die NbTi-Legierung in nur zwei Arbeitsschritten hergestellt wird. Dadurch wird der notwendige Zeit- und Kostenaufwand reduziert.

[0011] Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass in Schritt A) das metallische Ti mit einem Überschuss zwischen 1 Gew% und 5 Gew% im Vergleich zur gewünschten NbTi-Legierung überlegiert wird.

[0012] Hierdurch können die Gewichtsverluste durch Abdampfen von Ti beim Elektronenstrahlschmelzen und gegebenenfalls auch beim Lichtbogenschmelzen, Vakuuminduktionsschmelzen oder Skull-Schmelzen ausgeglichen werden.

[0013] Ferner kann vorgesehen sein, dass das Lichtbogenschmelzen, das Vakuuminduktionsschmelzen oder das Skull-Schmelzen in Schritt A) in einem Inertgas durchgeführt wird, insbesondere in Helium (He) oder Argon (Ar).

[0014] Auf diese Weise können die Verdampfungsverluste von Ti, die beim Lichtbogenschmelzen, Vakuuminduktionsschmelzen oder Skull-Schmelzen auftreten, reduziert werden.

[0015] Dabei kann vorgesehen sein, dass das Lichtbogenschmelzen, Vakuuminduktionsschmelzen oder Skull-Schmelzen in Schritt A) bei einem Partialdruck zwischen 20 mbar und 300 mbar des Inertgases durchgeführt wird.

[0016] Hiermit können die Verdampfungsverluste von Ti, die beim Lichtbogenschmelzen, Vakuuminduktionsschmelzen oder Skull-Schmelzen auftreten, noch weiter reduziert werden.

[0017] Gemäß einer besonders bevorzugten Variante

des Verfahrens kann vorgesehen sein, dass in Schritt A) ein Lichtbogenschmelzen verwendet wird und dass beim Lichtbogenschmelzen in Schritt A) eine Elektrode aus Nb verwendet wird und Ti als Granulat oder Schwamm zugeführt wird oder eine Elektrode aus miteinander verschweißten Platten aus Nb und Ti oder aus einem verpressten Stab aus Nb, der mit Ti ummantelt ist, oder aus einem Stab aus Ti, der mit Nb ummantelt ist, oder eine Elektrode aus einer verpressten Mischung von partikulärem Nb und partikulärem Ti verwendet wird.

[0018] Auf diese Weise kann das Lichtbogenschmelzen auf kostengünstige Weise in großem Maßstab durchgeführt werden.

[0019] Dabei kann vorgesehen sein, dass die Elektrode und gegebenenfalls das Granulat oder der Schwamm mit dem Lichtbogen aufgeschmolzen wird und das Gemisch in einem gekühlten Lichtbogenschmelz-Tiegel als der zumindest eine legierte Körper, insbesondere der zumindest eine Stab, erstarrt.

[0020] Auch diese Maßnahme bewirkt, dass das Verfahren großtechnisch angewendet werden kann. Bevorzugt ist der gekühlte Lichtbogenschmelz-Tiegel ein wassergekühlter Lichtbogenschmelz-Tiegel aus Kupfer.

[0021] Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung kann vorgesehen sein, dass beim Elektronenstrahlschmelzen der zumindest eine legierte Körper, insbesondere der zumindest eine Stab, mit zumindest einem Elektronenstrahl aus wenigstens einer Elektronenstrahlkanone geschmolzen wird und die Schmelze in einem gekühlten Elektronenstrahlschmelz-Tiegel aufgefangen wird und erstarrt.

[0022] Auch hierdurch wird eine kostengünstige großtechnische Durchführung ermöglicht. Zudem kann so sichergestellt werden, dass noch vorhandene Nb-Cluster und andere Inhomogenitäten geschmolzen und mit dem Ti legiert werden. Bevorzugt ist der gekühlte Elektronenstrahlschmelz-Tiegel ein wassergekühlter Elektronenstrahlschmelz-Tiegel aus Kupfer. Der gekühlte Elektronenstrahlschmelz-Tiegel hat vorzugsweise einen absenkbaren Boden.

[0023] Bevorzugt kann ferner vorgesehen sein, dass die NbTi-Legierung zwischen 40 Gew% und 60 Gew% Ti enthält, bevorzugt zwischen 45 Gew% und 50 Gew% Ti enthält.

[0024] Es kann auch besonders bevorzugt vorgesehen sein, dass eine NbTi47-Legierung hergestellt wird.

[0025] Diese Legierungen sind als Typ II Supraleiter besonders gut anwendbar. Gleichzeitig ist das erfindungsgemäße Verfahren aufgrund der fast gleichen Anteile von Ti und Nb für diese Legierungen besonders gut einsetzbar.

[0026] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann vorgesehen sein, dass beim Elektronenstrahlschmelzen in Schritt B) Rest-Cluster aus Nb, die in dem zumindest einen legierten Körper, insbesondere in dem zumindest einen Stab, enthalten sind, homogen mit dem Ti legiert werden mit einer maximalen prozentualen Abweichung der Legierungszusammensetzung vom No-

minalwert von maximal +/-1,5%.

[0027] Die gewählte Reihenfolge ermöglicht nämlich, den zumindest einen legierten Körper, insbesondere den zumindest einen Stab, stark zu homogenisieren und mit dem großen aber zeitlich kurzen Energieeintrag beim Elektronenstrahlschmelzen die erzeugte Schmelze in einem Schmelzvorgang zu homogenisieren. Die entstehenden nicht vermeidbaren Ti-Abdampfungen werden durch ein Überlegieren kompensiert.

[0028] Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass beim Elektronenstrahlschmelzen in Schritt B) die NbTi-Legierung in einer zylindrischen Form erstarrt.

[0029] Solche zylindrischen Formen, insbesondere Stangen oder Stäbe, lassen sich sehr gut weiterverarbeiten, um beispielsweise im Anschluss daran Drähte zu ziehen.

[0030] Dabei kann vorgesehen sein, dass die zylindrische Form einen Durchmesser zwischen 100 mm und 500 mm hat. Alternativ oder zusätzlich kann vorgesehen sein, dass die zylindrische Form eine Länge zwischen 750 mm und 4000 mm hat.

[0031] Zylindrische Formen mit solchen Abmessungen, insbesondere solche Stangen oder Stäbe, sind ebenfalls sehr gut zu Weiterverarbeitung geeignet, um beispielsweise im Anschluss daran Drähte oder Stabmaterial aus den zylindrischen Formen herzustellen.

[0032] Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass das Lichtbogenschmelzen, das Vakuuminduktionsschmelzen oder das Skull-Schmelzen und das Erstarren des Gemischs nach dem Lichtbogenschmelzen, dem Vakuuminduktionsschmelzen oder dem Skull-Schmelzen kontinuierlich erfolgt, so dass fortwährend neues Material geschmolzen und das Gemisch auf bereits erstarrtem NbTi-Material erstarrt wird. Alternativ oder zusätzlich kann vorgesehen sein, dass das Elektronenstrahlschmelzen und das Erstarren der Schmelze nach dem Elektronenstrahlschmelzen kontinuierlich erfolgt, so dass fortwährend mit dem Elektronenstrahlschmelzen erzeugte Schmelze auf bereits erstarrter NbTi-Legierung erstarrt wird.

[0033] Hiermit kann das Verfahren gut für größere Mengen im industriellen Maßstab eingesetzt werden, ohne dass hierfür größere Mengen des Gemischs beziehungsweise der Schmelze flüssig oder warmgehalten werden müssen. Dadurch wird auch ein weiteres Abdampfen von Ti und damit eine Veränderung der Zusammensetzung der NbTi-Legierung vermieden.

[0034] Die der Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden auch gelöst durch eine NbTi-Legierung hergestellt mit einem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0035] Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass es durch ein Lichtbogenschmelzen, ein Vakuuminduktionsschmelzen oder ein Skull-Schmelzen und ein anschließendes Elektronenstrahlschmelzen gelingt, eine hochwertige NbTi-Legierungen in nur wenigen Arbeitsschritten zu erzeugen, die den Anforderungen zur Herstellung supraleitfähiger Drähte und anderer Bauteile erfüllt. Durch die Vermeidung von zusätzlichen

Arbeitsschritten kann so eine kostengünstige NbTi-Legierung bereitgestellt werden. Es reichen dabei zwei Umschmelzvorgänge aus, wo bisher mehr Umschmelzvorgänge angewendet wurden. Bei der erfindungsgemäßen Prozessführung ist die Menge des abgedampften Ti sehr genau vorhersagbar. Die bekannte abdampfende Titanmenge kann dadurch zuvor beim Einwiegen überkompensiert beziehungsweise berücksichtigt werden und dadurch sind die Verluste des Ti gut ausgleichbar. Dadurch kann eine NbTi-Legierung mit einer relativ genau vorhersagbaren und gut einstellbaren Zusammensetzung hergestellt werden. Die Mikro-Elemente-Verteilung eines derart erschmolzenen Blocks ist gleich oder sogar homogener als die eines viermalig Vakuumlichtbogen-geschmolzenen Blocks.

[0036] Im Folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand von vier schematisch dargestellten Figuren erläutert, ohne jedoch dabei die Erfindung zu beschränken. Dabei zeigt:

Figur 1: eine schematische Darstellung einer Lichtbogenschmelzanlage im Querschnitt, die zum Durchführen eines ersten Teils eines erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist;

Figur 2: eine schematische Darstellung einer Elektronenstrahlschmelzanlage im Querschnitt, die zum Durchführen eines zweiten Teils des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist;

Figur 3: eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) erzeugt mit einem Rasterelektronenmikroskop (ESM) einer mit einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten NbTi-Legierung; und

Figur 4: eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) erzeugt mit einem Rasterelektronenmikroskop (ESM) einer mit einem herkömmlichen, 4-fach durchgeführten Vakuumlichtbogenschmelzen hergestellten NbTi-Legierung zum Vergleich mit Figur 3.

[0037] Die Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung einer Lichtbogenschmelzanlage 1 im Querschnitt, die zum Durchführen eines ersten Teils eines erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet ist. Alternativ kann auch eine Vakuuminduktionsschmelzanlage oder eine Skull-Schmelzanlage verwendet werden. Das Lichtbogenschmelzen wird in einer druckdichten und evakuierbaren Kammer 2 durchgeführt. Dadurch kann das Verfahren durch Evakuieren und Spülen mit einem Edelgas, wie Argon oder Helium, und anschließendem Befüllen mit einem Schutzgas, wie Helium oder Argon, in Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Bevorzugt kann der erste Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens im Schutzgas auch unter einem Partialdruck zwischen 20 und 300 mbar durchgeführt werden.

[0038] Eine Elektrode 4 ist an einer Halterung 6 befestigt, die auch der Stromzufuhr dient. Die Elektrode 4 ist

aus einem Kern aus Nb mit zwei äußeren Schichten aus Ti gefertigt oder koaxial aus einem Kern aus Nb mit einem äußeren Mantel aus Ti. Die Elektrode 4 kann aber auch aus Nb- und Ti-Partikeln gepresst werden. Es ist auch möglich, eine Nb-Elektrode zu verwenden und das Ti in partikulärer Form kontinuierlich über einen seitlichen Zugang (nicht gezeigt) zuzugeben. Das Ti in partikulärer Form kann beispielsweise als Ti-Schwamm vorliegen.

[0039] Zwischen der Elektrode 4 und einem gekühlten Lichtbogenschmelz-Tiegel 8 wird eine elektrische Spannung von ungefähr 28 V angelegt und ein Lichtbogen gezogen beziehungsweise mit einer elektrischen Stromstärke zwischen 4 kA und 6 kA erzeugt, der die Elektrode 4 (und gegebenenfalls die separat zugeführten Ti-Partikel) zum Schmelzen bringt.

[0040] Die gewählte Stromstärke ist dabei von der gewählten Geometrie der Elektrode abhängig. Für die vorliegend beispielhaft angegebene Stromstärke zwischen 4 kA und 6 kA kann beispielsweise die Elektrode 4 einen zu diesen Stromstärken passenden Durchmesser von 100 mm und der Lichtbogenschmelz-Tiegel 8 einen zu diesen Stromstärken passenden Durchmesser von 200 mm haben. Als Lichtbogenschmelz-Tiegel 8 kann beispielsweise ein wassergekühlter Kupfertiegel verwendet werden. In dem Lichtbogenschmelz-Tiegel 8 sammelt sich ein Gemisch 10 der Ausgangsmaterialien Nb und Ti. Das Gemisch 10 erstarrt am Boden des Lichtbogenschmelz-Tiegels 8 (in Figur 1 unten) und bildet einen legierten Körper 14 aus einem NbTi-Material. Während das Gemisch 10 bereits im Lichtbogenschmelz-Tiegel 8 als legierter Körper 14 erstarrt, wird fortwährend neues Gemisch 10 mit dem Lichtbogen aus der Elektrode 4 erzeugt, bis die Ausgangsmaterialien Ti und Nb vollständig oder weitgehend aufgebraucht sind. Die abgeschmolzenen Teile der Elektrode 4 tropfen dabei fortwährend oben auf das Gemisch 10 und den darunter erstarrenden legierten Körper 14 auf. In dem NbTi-Material des legierten Körpers 14 können nicht vollständig aufgeschmolzene Nb-Cluster enthalten sein. Es kann einer oder auch mehrere legierte Körper 14 erzeugt werden, die nachfolgend mit Elektronenstrahlschmelzen weiterbearbeitet werden. Der legierte Körper 14 hat einen Durchmesser von etwa 200 mm und eine Länge von etwa 1600 mm und wiegt ca. 300 kg.

[0041] In einem zweiten Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens, das in Figur 2 gezeigt ist, die eine schematische Darstellung einer Elektronenstrahlschmelzanlage 11 im Querschnitt zeigt, wird der im ersten Teil des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugte legierte Körper 14 in eine Vakuumkammer 12 der Elektronenstrahlschmelzanlage 11 erneut geschmolzen. Die Vakuumkammer 12 kann über einen Vakuumanschluss 13 evakuiert werden. Hierzu ist am Vakuumanschluss 13 eine Vakuumpumpe (nicht gezeigt) angeschlossen. Zum Schmelzen des legierten Körpers 14 sind in der Vakuumkammer 12 zwei Elektronenkanonen 16 angeordnet, mit denen ein kegelförmiger Bereich (vorliegend als Elektronenstrahl 17 bezeichnet) abgerastert wird, so wie man

das bei Brownschen Röhren kennt. Die Intensität des Elektronenstrahls 17 im Bereich des Kegels kann dabei durch eine geeignete Führung des Elektronenstrahls 17 reguliert werden, um das Elektronenstrahlschmelzen an den legierten Körper 14 anzupassen.

[0042] Der legierte Körper 14 wird dabei seitlich horizontal eingeführt. Ebenso ist es bei geeigneter Anpassung der Elektronenstrahlen 17 möglich, den legierten Körper 14 von oben senkrecht, also vertikal einzuführen. Unterhalb des legierten Körpers 14 ist ein gekühlter Elektronenstrahlschmelz-Tiegel 18 aus Kupfer mit absenkbarem Boden 19 (vorzugsweise aus arteigenem NbTi) angeordnet. Der legierte Körper 14 wird mit den Elektronenstrahlen 17 geschmolzen und die vom legierten Körper 14 abtropfende Schmelze 20 fällt in den Elektronenstrahlschmelz-Tiegel 18, wo die Schmelze 22 aufgefangen wird und kontinuierlich als die gewünschte NbTi-Legierung 24 erstarrt, während der absenkbare Boden 19 nach unten gefahren wird. So entsteht eine Stange aus NbTi. Dabei wird der legierte Körper 14 kontinuierlich nachgeschoben und gegebenenfalls werden weitere legierte Körper 14 nachgeschoben. Die in dem legierten Körper 14 noch enthaltenen Nb-Cluster werden beim Elektronenstrahlschmelzen vollständig aufgeschmolzen, so dass bereits nach einmaligem Aufschmelzen mit den Elektronenstrahlen 17 des mit Lichtbogenschmelzen legierten Körpers 14 eine homogene Schmelze 22 und damit eine homogene NbTi-Legierung 24 entsteht.

[0043] Die NbTi-Legierung 24 erstarrt in dem Elektronenstrahlschmelz-Tiegel 18 und wird kontinuierlich nach unten abgezogen, so dass ein zylindrischer Körper von etwa 305 mm Durchmesser, etwa 2200 mm Länge entsteht. Hierfür müssen mehrere der legierten Körper 14 mit dem Elektronenstrahlschmelzen geschmolzen und im Elektronenstrahlschmelz-Tiegel 18 erstarrt werden.

[0044] Eigene Versuche zeigen, dass die mit dem beschriebenen Verfahren hergestellte NbTi-Legierung von Stäben mit einem Durchmesser von 20 mm die gleiche Qualität bezüglich ihrer Mikro-Homogenität und der Elemente-Verteilung aufweist, wie eine durch viermaliges Lichtbogenschmelzen hergestellte NbTi-Legierung mit dem gleichen Durchmesser von 20 mm. Hierzu wurden eine mit dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte NbTi-Legierung und eine durch viermaliges Vakuumlichtbogenschmelzen (VAR) hergestellte herkömmliche NbTi-Legierung mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht. Im Querschliff-Bild im Rasterelektronenmikroskop (ESM - electron scanning microscope) waren keine Unterschiede hinsichtlich der Mikro-Homogenität der beiden NbTi-Legierungen zu erkennen. Beide Querschliffe zeigen keine Kontraste bezüglich der Sekundärelektronen im REM-Bild.

[0045] Figur 3 zeigt eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) erzeugt mit dem Rasterelektronenmikroskop (ESM) der mit einem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen NbTi-Legierung und Figur 4 eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) erzeugt mit dem Rasterelektronenmikroskop (ESM) einer mit einem her-

kömmlichen, viermalig durchgeführten Vakuumlichtbogenschmelzen gewonnenen NbTi-Legierung zum Vergleich mit Figur 3. In beiden Proben sind Nb und Ti in gleichen Mengen enthalten, das heißt, das Verhältnis der Integrale der Intensitäten der Sekundärelektronen in den für Nb und Ti typischen Bereichen ist bei beiden Proben gleich (siehe Figuren 3 und 4). Damit haben die beiden NbTi-Legierungen die gleichen oder zumindest sehr ähnliche Zusammensetzungen. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte NbTi-Legierung hat bei einfacherer Herstellungsweise also die gleiche Zusammensetzung und Qualität wie die mit viermaligem Vakuumlichtbogenschmelzen hergestellte NbTi-Legierung.

[0046] Die in der voranstehenden Beschreibung, sowie den Ansprüchen, Figuren und Ausführungsbeispielen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln, als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Bezugszeichenliste

[0047]

1	Lichtbogenschmelzanlage
2	Evakuierbare Kammer
4	Elektrode
6	Stromzufuhr und Halterung
8	Lichtbogenschmelz-Tiegel
10	Gemisch
11	Elektronenstrahlschmelzanlage
12	Vakuumkammer
13	Vakuumananschluss
14	Legierter Stab aus NbTi-Material
16	Elektronenstrahlkanone
17	Elektronenstrahl
18	Elektronenstrahlschmelz-Tiegel
19	Absenkbarer Boden
20	Abtropfende Schmelze
22	Schmelze
24	NbTi-Legierung
Nb	Niob
Ti	Titan

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung einer Niob-Titan-Legierung (24) (NbTi-Legierung) aus metallischem Niob (Nb) und metallischem Titan (Ti), insbesondere zur Herstellung einer supraleitfähigen NbTi-Legierung (24) aus metallischem Nb und metallischem Ti, **gekennzeichnet durch** die Schritte

A) Lichtbogenschmelzen, Vakuuminduktionsschmelzen oder Skull-Schmelzen des metallischen Nb und des metallischen Ti, so dass sich das Nb und das Ti miteinander zu einem Ge-

- misch (10) mischen und legieren, und Erstarren des Gemischs (10), wobei beim Erstarren zumindest ein legierter Körper (14) aus einem NbTi-Material entsteht, insbesondere zumindest ein Stab (14) aus dem NbTi-Material entsteht,
- B) Erzeugen einer Schmelze (22) durch nachfolgendes Elektronenstrahlschmelzen des zumindest einen legierten Körpers (14) aus dem NbTi-Material in einem Vakuum, insbesondere des zumindest einen Stabs (14), und Erstarren der mit dem Elektronenstrahlschmelzen erzeugten Schmelze (22), wobei bei dem Erstarren nach dem Elektronenstrahlschmelzen die NbTi-Legierung (24) entsteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lichtbogenschmelzen, das Vakuuminduktionsschmelzen oder das Skull-Schmelzen nur einmalig durchgeführt wird und das Elektronenstrahlschmelzen nur einmalig durchgeführt wird.
 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt A) das metallische Ti mit einem Überschuss zwischen 1 Gew% und 5 Gew% im Vergleich zur gewünschten NbTi-Legierung (24) überlegiert wird.
 4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lichtbogenschmelzen, das Vakuuminduktionsschmelzen oder das Skull-Schmelzen in Schritt A) in einem Inertgas durchgeführt wird, insbesondere in He oder Ar.
 5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lichtbogenschmelzen, das Vakuuminduktionsschmelzen oder das Skull-Schmelzen in Schritt A) bei einem Partialdruck zwischen 20 mbar und 300 mbar des Inertgases durchgeführt wird.
 6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt A) ein Lichtbogenschmelzen verwendet wird und dass beim Lichtbogenschmelzen eine Elektrode aus Nb verwendet wird und Ti als Granulat oder Schwamm zugeführt wird oder eine Elektrode (4) aus miteinander verschweißten Platten aus Nb und Ti oder aus einem verpressten Stab aus Nb, der mit Ti ummantelt ist, oder aus einem Stab aus Ti, der mit Nb ummantelt ist, oder eine Elektrode aus einer verpressten Mischung von partikulärem Nb und partikulärem Ti verwendet wird.
 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrode (4) und gegebenenfalls das Granulat oder der Schwamm mit dem Lichtbogen aufgeschmolzen wird und das Gemisch (10) in einem gekühlten Lichtbogenschmelz-Tiegel (8) als der zumindest eine legierte Körper (14), insbesondere der zumindest eine Stab (14), erstarrt.
 8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Elektronenstrahlschmelzen der zumindest eine legierte Körper (14), insbesondere der zumindest eine Stab (14), mit zumindest einem Elektronenstrahl aus wenigstens einer Elektronenstrahlkanone (16) geschmolzen wird und die Schmelze (22) in einem gekühlten Elektronenstrahlschmelz-Tiegel (18) aufgefangen wird und erstarrt.
 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die NbTi-Legierung (24) zwischen 40 Gew% und 60 Gew% Ti enthält, bevorzugt zwischen 45 Gew% bis 50 Gew% Ti enthält.
 10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine NbTi47-Legierung (24) hergestellt wird.
 11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Elektronenstrahlschmelzen in Schritt B) Rest-Cluster aus Nb, die in dem zumindest einen legierten Körper (14), insbesondere in dem zumindest einen Stab (14), enthalten sind, homogen mit dem Ti legiert werden mit einer maximalen prozentualen Abweichung der Legierungszusammensetzung vom Nominalwert von maximal +/-1,5%.
 12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Elektronenstrahlschmelzen in Schritt B) die NbTi-Legierung (24) in einer zylindrischen Form erstarrt.
 13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zylindrische Form einen Durchmesser zwischen 100 mm und 500 mm hat und/oder die zylindrische Form eine Länge zwischen 750 mm und 4000 mm hat.
 14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Lichtbogenschmelzen, das Vakuuminduktionsschmelzen oder das Skull-Schmelzen und das Erstarren des Gemischs (10) nach dem Lichtbogenschmelzen, dem Vakuuminduktionsschmelzen oder dem Skull-Schmelzen kontinuierlich erfolgt, so dass fortwährend neues Material geschmolzen und das Gemisch (10) auf bereits erstarrtem NbTi-Material erstarrt wird, und/oder das Elektronenstrahlschmelzen und das Erstarren der Schmelze (22) nach dem Elektronenstrahlschmelzen kontinuierlich erfolgt, so dass

fortwährend mit dem Elektronenstrahlschmelzen erzeugte Schmelze (22) auf bereits erstarrter NbTi-Legierung (24) erstarrt wird.

15. NbTi-Legierung (24) hergestellt mit einem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

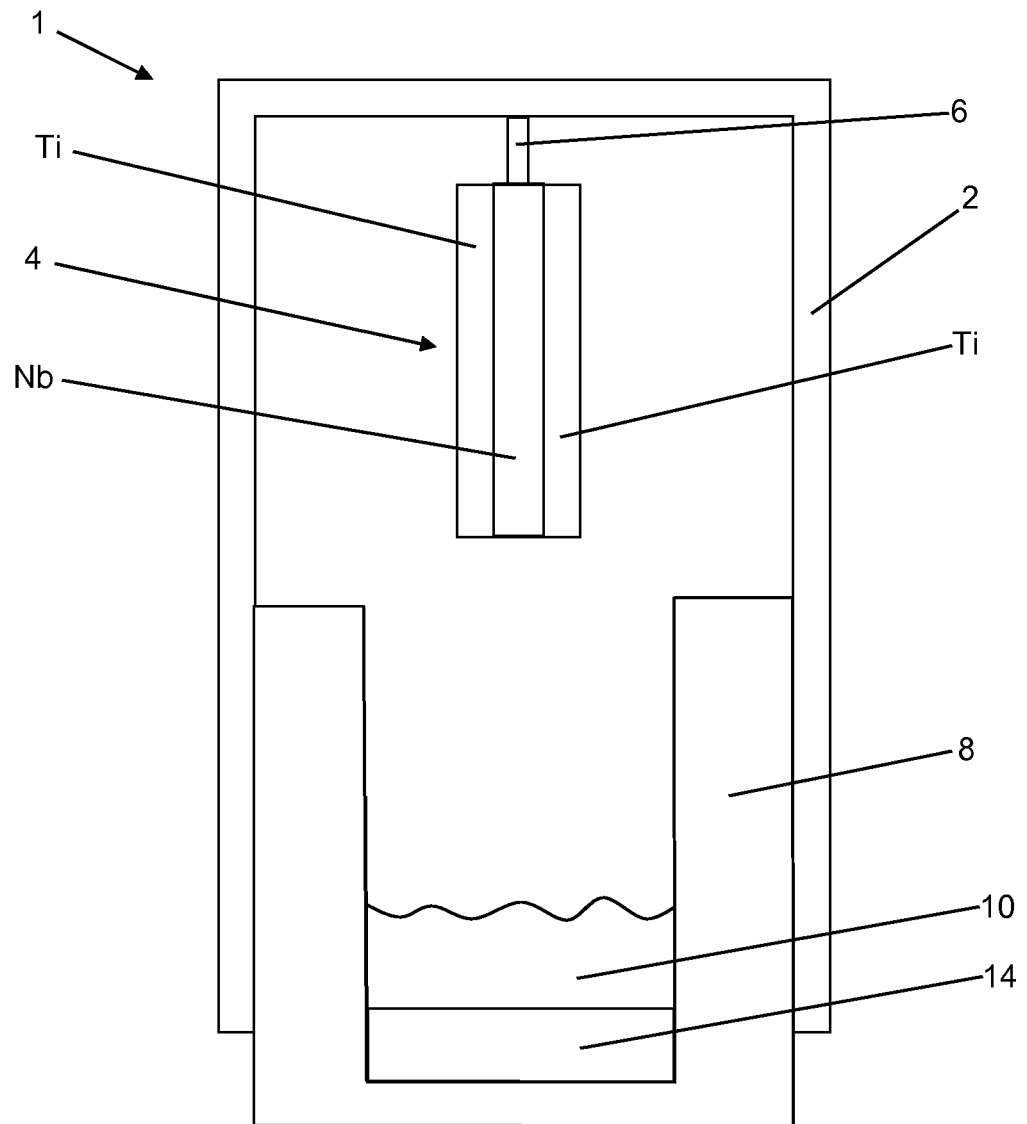


Fig. 1

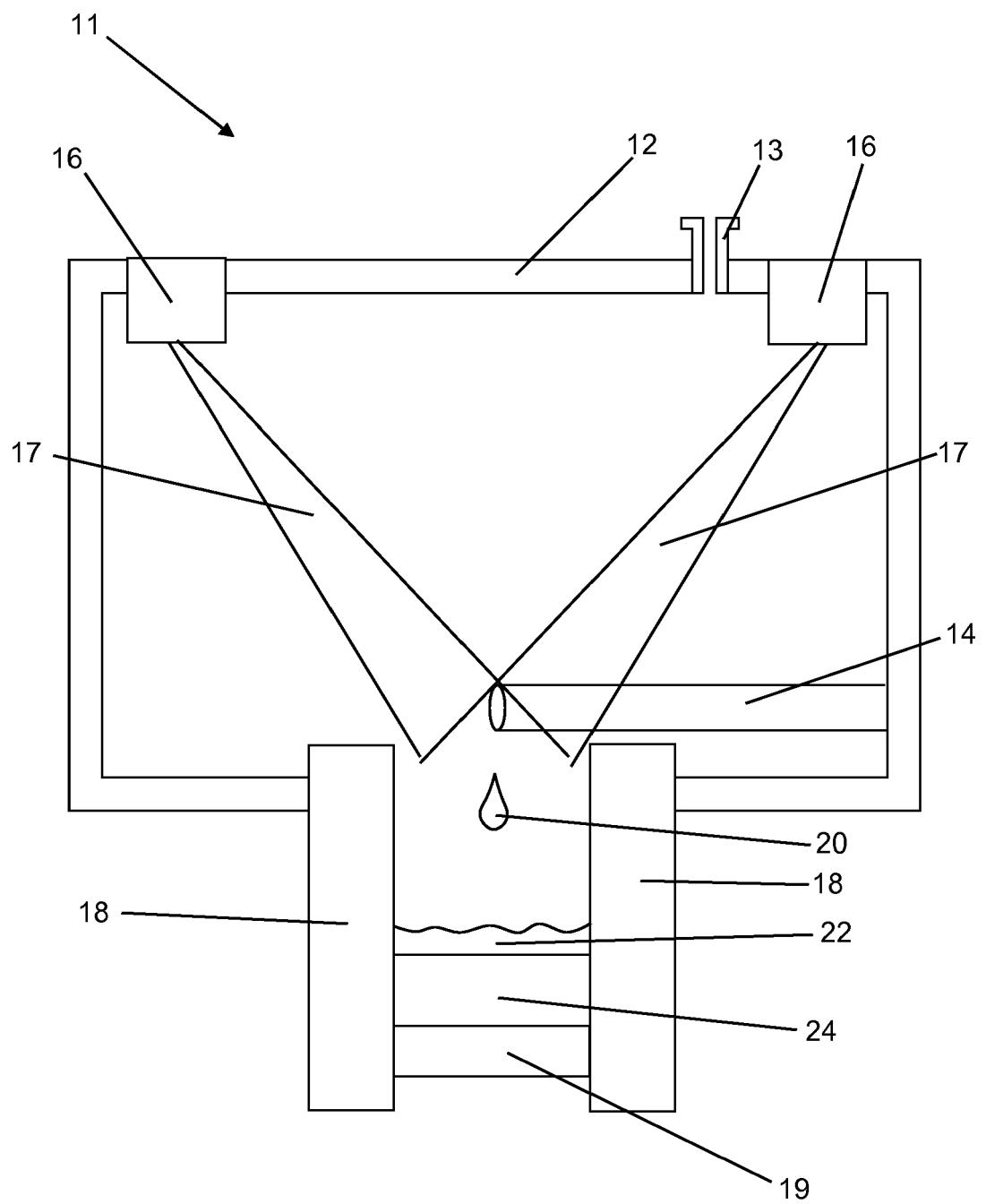


Fig. 2

Fig. 3

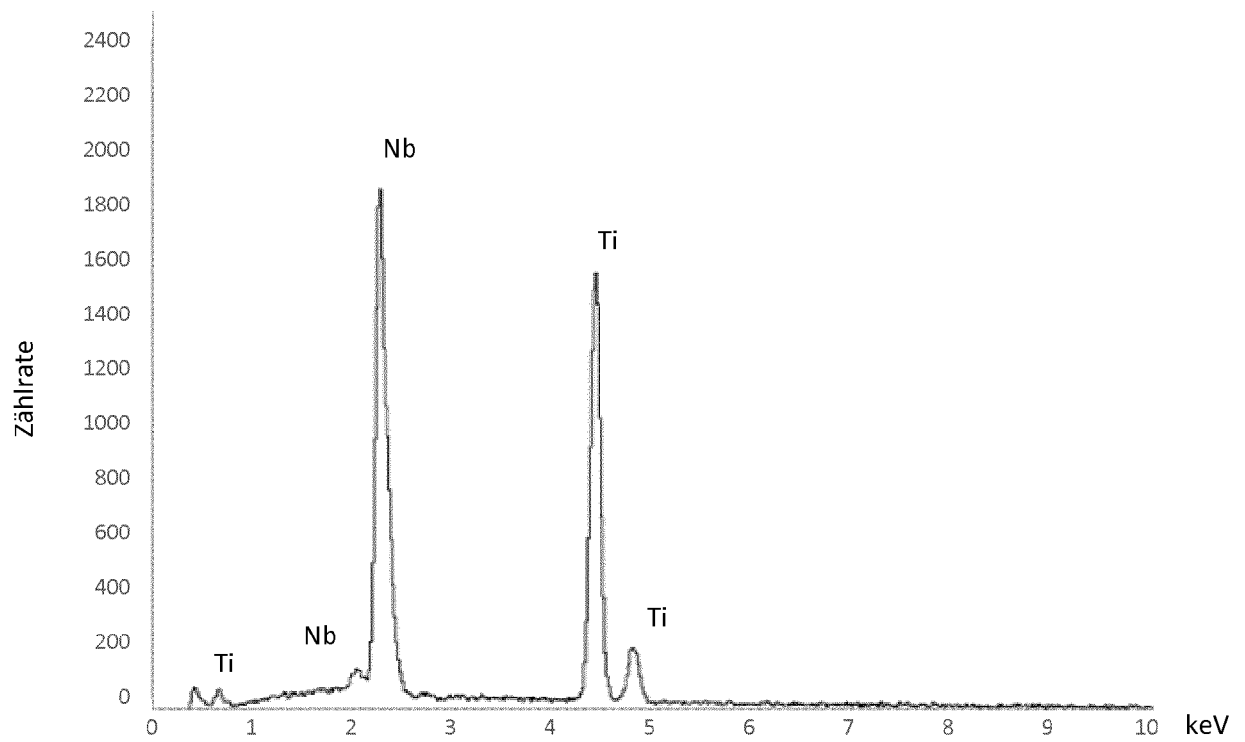
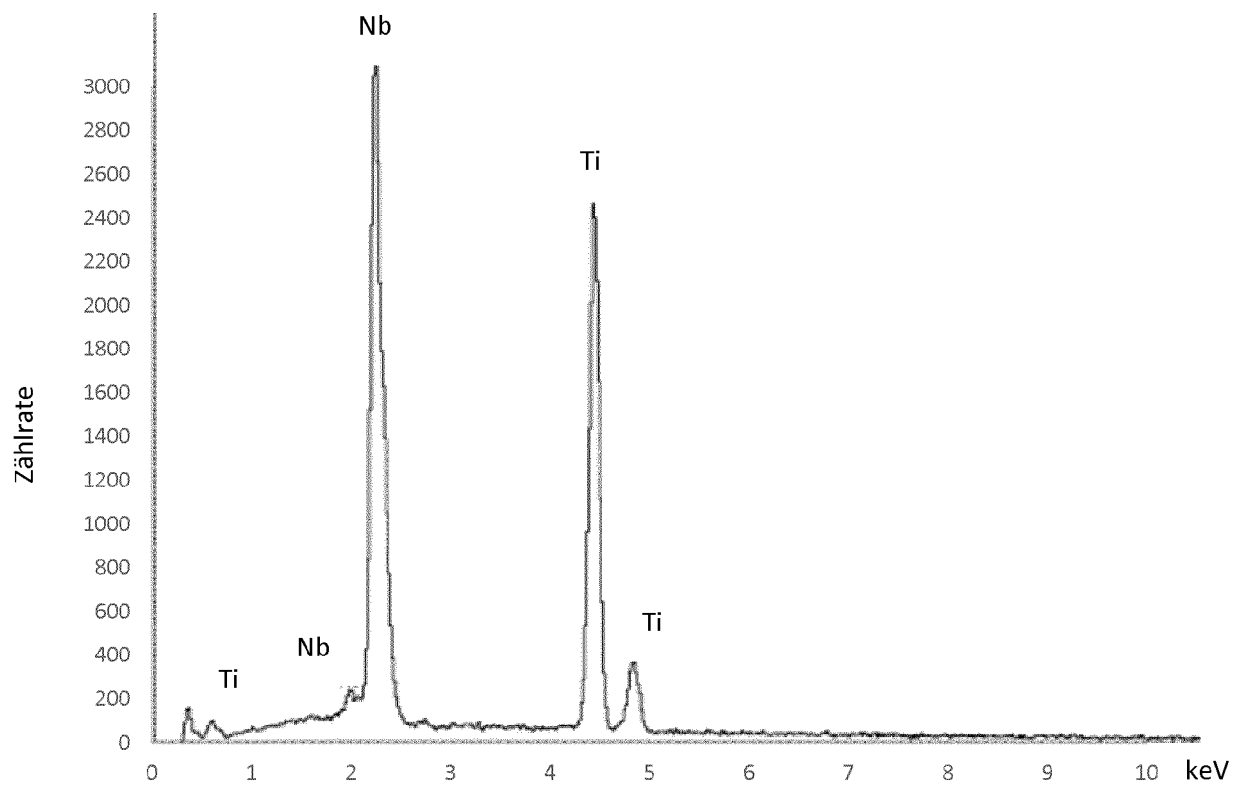


Fig. 4





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 17 3614

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 0 429 019 A1 (NIPPON KOKAN KK [JP]) 29. Mai 1991 (1991-05-29) * das ganze Dokument * * Beispiel 3 *	1-14	INV. C22C1/02 C22C14/00 C22C27/02 C22B9/00
X	CN 102 965 529 A (UNIV SHANGHAI) 13. März 2013 (2013-03-13) * das ganze Dokument * * Anspruch 1 *	1-14	
X	CN 102 660 692 A (NINGXIA ORIENT TANTALUM IND CO) 12. September 2012 (2012-09-12) * das ganze Dokument * * Ansprüche 1, 3 *	1-14	
Y,D	JP H04 131332 A (OSAKA TITANIUM) 6. Mai 1992 (1992-05-06) * das ganze Dokument * * Anspruch 1 *	1-14	
Y,D	JP H03 281746 A (OSAKA TITANIUM) 12. Dezember 1991 (1991-12-12) * das ganze Dokument * * Anspruch 1; Abbildung 1 *	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C22C C22B
Y	US 5 013 357 A (WORCESTER SAMUEL A [US] ET AL) 7. Mai 1991 (1991-05-07) * das ganze Dokument * * Spalte 4 *	1-14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 3. August 2018	Prüfer von Zitzewitz, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:

☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

☐ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:

☒ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

1-14

☐ Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPÜ).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 18 17 3614

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 1-14

Verfahren zum Herstellen einer NbTi-Legierung, das zwei spezifische Schmelz-Schritte enthält.

2. Anspruch: 15

NbTi-Legierung, die durch zumindest zweifaches Umschmelzen eine höhere Homogenität hat.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 18 17 3614

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

03-08-2018

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	EP 0429019	A1	29-05-1991	CA	2030274 A1	21-05-1991
				EP	0429019 A1	29-05-1991
15	CN 102965529	A	13-03-2013	KEINE		
	CN 102660692	A	12-09-2012	KEINE		
	JP H04131332	A	06-05-1992	KEINE		
20	JP H03281746	A	12-12-1991	KEINE		
	US 5013357	A	07-05-1991	DE	4032314 A1	02-05-1991
				US	5013357 A	07-05-1991
25						
30						
35						
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- JP H03281746 A [0002]
- EP 0595877 B1 [0003]
- US 3268373 A [0003]
- DE 3518855 C2 [0003]
- JP 6220844 A [0003]