



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 3 650 568 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.05.2020 Patentblatt 2020/20

(51) Int Cl.:
C22C 27/02 (2006.01) **C22F 1/18** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18204539.3**

(22) Anmeldetag: **06.11.2018**

(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

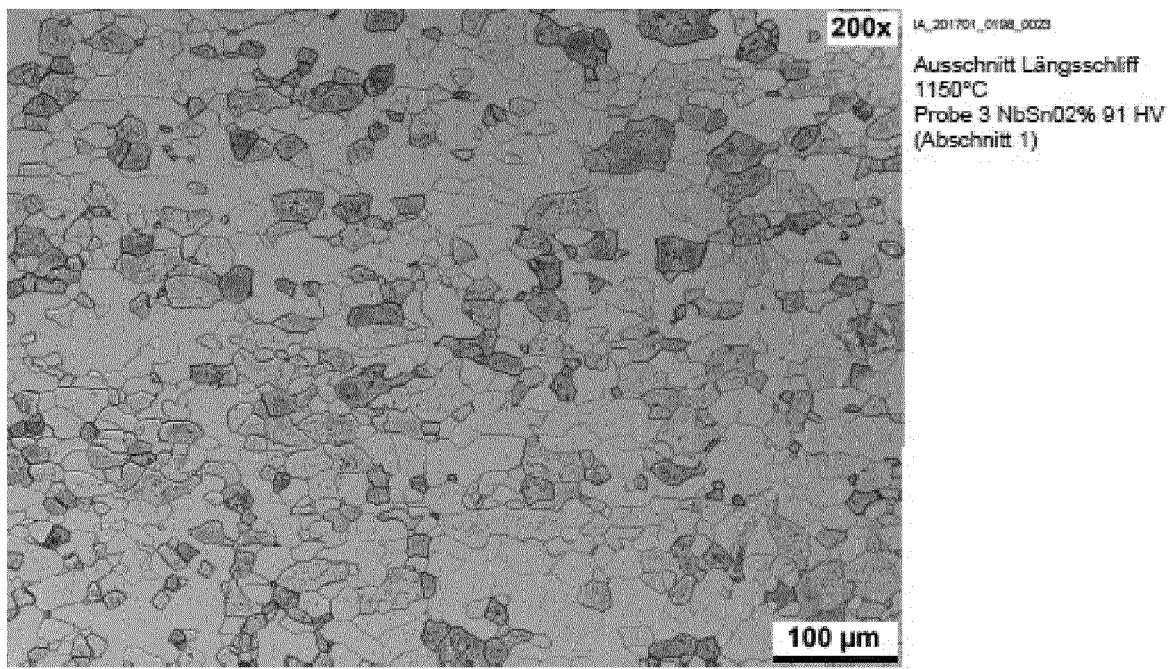
(71) Anmelder: **Spaniol, Bernd**
63546 Hammersbach (DE)

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

(54) NIOB-ZINN LEGIERUNG UND VERFAHREN ZUR IHRER HERSTELLUNG

(57) Die Erfindung betrifft eine Niob-Legierung für die Herstellung von Nb₃Sn Supraleitern, aufweisend 0,01 bis 8,0 Gew.-% Zinn, als Rest Niob, einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen. Die Erfindung betrifft auch einen Stab aus einer solchen Niob-Legierung und ein Vorprodukt umfassend eine solche Niob-Le-

gierung zur Herstellung von supraleitenden Kabeln. Ferner betrifft die Erfindung ein Herstellungsverfahren für eine solche Niob-Legierung, eine Niob-Legierung erhältlich durch das Verfahren und die Verwendung einer solchen Niob-Legierung zur Herstellung von Nb₃Sn aufweisenden supraleitenden Kabeln.



Figur 2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Niob-Legierung für die Herstellung von Nb₃Sn-Supraleitern. Die Erfindung betrifft auch einen Stab aus einer solchen Niob-Legierung und ein Vorprodukt umfassend eine solche Niob-Legierung zur Herstellung von supraleitenden Kabeln. Ferner betrifft die Erfindung ein Herstellungsverfahren für eine solche Niob-Legierung, eine Niob-Legierung erhältlich durch das Verfahren und die Verwendung einer solchen Niob-Legierung zur Herstellung von Nb₃Sn aufweisenden supraleitenden Kabeln.

[0002] Nb₃Sn ist eine intermetallische Verbindung aus der Gruppe der Niob-Zinn-Verbindungen (Nb-Sn-Verbindungen). Neben Nb₃Sn sind vor allem die Phasen Nb₆Sn₅ und NbSn₂ bekannt (siehe auch Figur 1). Nb₃Sn kristallisiert in der sogenannten A15-Phase und ist als Typ II Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von 18,3 K. Nb₃Sn ist ein extrem spröder Werkstoff der nicht unmittelbar zu Drähten für supraleitende Spulen verarbeitet werden kann. Zur praktischen Verwendung der Verbindung in supraleitenden Drähten und Kabeln wird daher üblicherweise von duktilen Vorläufern ausgegangen.

[0003] Zur Herstellung supraleitender Drähte wird beispielsweise das sogenannte Bronze-Verfahren verwendet, bei dem von einem zylinderförmigen Formkörper aus Bronze ausgegangen wird. Ein solches Bronzeverfahren ist beispielsweise aus der US 4 055 887 A und der JP 2001 176 345 A bekannt. Die Bronze ist von Bohrungen durchzogen, in die Stäbe aus Niob oder NbTa eingeführt werden. Die äußere Oberfläche des Bronzestabs ist dünn mit Tantal beschichtet und zur Verbesserung der Zieheigenschaften mit einer Kupfermatrix ummantelt. Der aus diesem Bronzestab gezogene Draht kann nun in beliebige Formen gewickelt werden, ist jedoch nicht supraleitend. Diese Eigenschaft erhält er erst durch Erhitzen auf eine Temperatur von ca. 700 °C. Dabei diffundiert Zinn aus der Bronze in die Niob-Drähte. Die Glühung wird abgebrochen, wenn in den Drähten die Zusammensetzung Nb₃Sn in ausreichender Menge erzeugt ist. Die Tantal-Barriere verhindert während des Glühvorgangs, dass Zinn nach außen in den Kupfermantel diffundiert. Nach dieser Behandlung sind die Drähte supraleitend aber auch mechanisch sehr empfindlich, das heißt, dass das supraleitende Nb₃Sn bereits bei einer geringen Biegung der Drähte brechen kann.

[0004] Bei der Herstellung von Nb₃Sn-Supraleitern werden also Niob-Stäbe als Startmaterial verwendet. Maßgeblich für die Abarbeitung zum fertigen Leiter ist eine möglichst kleine Korngröße und geringer shape memory effect, um eine gleichmäßige regelmäßige Geometrie bei der Abarbeitung zu gewährleisten. Diese erleichtern die Umformung und erhöhen die in dem Supraleiter zu erreichende kritische Stromstärke.

[0005] Nb₃Sn kann durch Reaktion der Elemente bei 900 bis 1000 °C oder durch Reaktion von NbSn₂ mit Niob und einem geringen Anteil Kupfer als Katalysator bei 600 °C gewonnen werden. Alternativ kann auch Niob(V)-Chlorid und Zinn(II)-chlorid bei Temperaturen unter 1000 °C zu Nb₃Sn umgesetzt werden, wobei als Nebenprodukt gasförmiger Chlorwasserstoff erhalten wird.

[0006] In der nicht vorveröffentlichten europäischen Patentanmeldung Nr. 17 204 083 wird ein Verfahren Beschrieben, mit dem Nb₃Sn schmelzmetallurgisch hergestellt wird. Hiermit wird die Offenbarung der nicht vorveröffentlichten europäischen Patentanmeldung Nr. 17 204 083 durch Bezugnahme aufgenommen.

[0007] Beim Bronzeverfahren kann immer nur ein Teil des Niobs zu dem gewünschten Nb₃Sn umgewandelt werden. Bei der Anwendung längerer Glühzeiten, um eine größere Menge Nb₃Sn zu erzeugen, kommt es zum Kornwachstum, was sich wiederum negativ auf die kritische Stromstärke und damit negativ auf die supraleitenden Eigenschaften des Materials auswirkt.

[0008] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht allgemein darin, die Nachteile des Stands der Technik wenigstens teilweise zu überwinden.

[0009] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin eine Möglichkeit zu finden, mit der die Herstellung von Drähten aus Nb₃Sn und Formkörpern enthaltend Nb₃Sn möglichst unkompliziert möglich ist. Es ist auch Aufgabe der Erfindung ein Verfahren bereitzustellen, welches die Darstellung der intermetallischen Verbindung Nb₃Sn und eines geeigneten Vorprodukts hiervon ermöglicht. Das Verfahren soll möglichst einfach und kostengünstig umsetzbar sein. Zudem sollen gleichzeitig die Korngrößen im Material möglichst klein gehalten werden.

[0010] Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden gelöst durch eine Niob-Legierung für die Herstellung von Nb₃Sn-Supraleitern, aufweisend 0,01 bis 8,0 Gew.-% Zinn, als Rest Niob, einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen.

[0011] Unter "erschmelzungsbedingten Verunreinigungen" werden solche Verunreinigungen verstanden, wie sie in der ASTM-Norm B391 definiert sind. Solche Verunreinigungen sind bei der Darstellung von Niob in metallischer Form unvermeidbar und nicht ohne erheblichen Kostenaufwand zu reduzieren.

[0012] Auch kleinere Mengen an Sn (deutlich unter 2 Gew.-%) bewirken als technischen Effekt eine Kornfeinung gegenüber reinem Niob bei längeren Glühzeiten. Dadurch erhält man beim Bronze-Verfahren eher kreisrunde Nb-Stäbe mit Sn. Hieraus ergeben sich Vorteile insbesondere bei kurzen Abständen zwischen den Stäben durch die Ausbildung kurzer "Stege", auch wenn bei kleinen Sn Mengen keine nennenswerten Mengen Sn bei der notwendigen Diffusion "gewonnen" werden.

[0013] Bei erfindungsgemäßen Nb-Legierungen kann auch vorgesehen sein, dass die Nb-Legierung 0,2 bis 8,0 Gew.-

% Zinn aufweist, wobei die Nb-Legierung bevorzugt 0,2 bis 4,0 Gew.-% Zinn aufweist.

[0014] Durch den Mindestanteil von 0,2 Gew.-% Sn in der Nb-Legierung wird eine stärkere Kornfeinung als bei geringeren Sn-Anteilen erreicht. Zudem wird dadurch eine etwas größere Menge an Sn zur Herstellung der supraleitenden A15-Phase bereitgestellt. Durch die vorhandenen Sn-Atome wird auch die Wanderung (Diffusion) nachfolgender Sn-Atome im Nb erleichtert. Der Bereich bis maximal 4 Gew.-% Sn ist bevorzugt, weil die Verarbeitung einer solchen Legierung aufgrund niedrigerer notwendiger Schmiedetemperaturen vereinfacht ist.

[0015] Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass die Nb-Legierung zumindest 50 Gew.-% Niob aufweist, wobei die Nb-Legierung bevorzugt zumindest 71 Gew.-% Niob aufweist, besonders bevorzugt zumindest 91 Gew.-% Niob aufweist.

[0016] Hiermit wird sichergestellt, dass eine ausreichende Menge Nb vorhanden ist, um mit der Nb-Legierung die supraleitende A15-Phase Nb_3Sn herstellen zu können. Zudem wird durch die Vermeidung größerer Mengen Fremdatome im Rest vermieden, dass die supraleitenden Eigenschaften des herzstellenden Nb_3Sn verschlechtert werden.

[0017] Ferner kann vorgesehen sein, dass die Niob-Legierung aus 2 Gew.-% Zinn und 98 Gew.-% Niob einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen besteht.

[0018] Es kann auch vorgesehen sein, dass die Niob-Legierung aus 4 Gew.-% Zinn und 96 Gew.-% Niob einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen besteht.

[0019] Durch diese Maßnahmen kann sichergestellt werden, dass die supraleitenden Eigenschaften des herzstellenden Nb_3Sn gut sind.

[0020] Alternativ kann vorgesehen sein, dass die Niob-Legierung bis zu 20 Gew.-% eines Refraktärmetalls aufweist, wobei die Legierung vorzugsweise zwischen 5 Gew.-% und 10 Gew.-% des Refraktärmetalls aufweist.

[0021] Unter einem "Refraktärmittel" sind die hochschmelzenden, unedlen Metalle der 4. Nebengruppe (Titan, Zirconium und Hafnium), der 5. Nebengruppe (Vanadium, Niob und Tantal) sowie der 6. Nebengruppe (Chrom, Molybdän und Wolfram) zu verstehen. Ihr Schmelzpunkt liegt über dem von Platin (1772 °C). Ein Anteil von 5 Gew.-% eines Refraktärmetalls verbessert die mechanischen Eigenschaften der supraleitenden Struktur, beziehungsweise eines daraus hergestellten Kabels.

[0022] Dabei kann vorgesehen sein, dass das Refraktärmittel ausgewählt ist aus wenigstens einem Element der Gruppe bestehend aus Titan, Zirconium, Hafnium, Vanadium, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram, bevorzugt ausgewählt aus wenigstens einem Element der Gruppe Titan, Vanadium und Tantal.

[0023] Besonders bevorzugt kann vorgesehen sein, dass die Nb-Legierung wenigstens 0,001 Gew.-% und bis zu 0,5 Gew.-% Tantal aufweist.

[0024] Tantal verbessert die mechanischen Eigenschaften und insbesondere die Formbarkeit der aus der Nb-Legierung hergestellten Drähte.

[0025] Es kann auch vorgesehen sein, dass Körner einer Mikrostruktur eines Stabs der Nb-Legierung Korngrößen von 5 μm bis 300 μm , bevorzugt von 10 bis 100 μm , besonders bevorzugt von 10 bis 70 μm und ganz besonders bevorzugt von 15 bis 45 μm aufweisen.

[0026] Beim konventionellen Niob basierten Bronze Verfahren müssen die Diffusionszeiten begrenzt werden, um zu verhindern, dass grobkörniges Material entsteht. Dadurch wird die mehr an Nb_3Sn erhaltene Menge durch früheres Quenching negativ überkompensiert. Unter einem Quenching ist der Übergang vom supraleitenden in den normalleitenden Zustand durch ein äußeres oder selbst erzeugtes Magnetfeld zu verstehen. Obwohl dann also eine größere Menge an Nb_3Sn in der supraleitenden Struktur enthalten ist, werden die supraleitenden Eigenschaften aufgrund eines bei steigendem Magnetfeld früheren Zusammenbruchs der Supraleitung verschlechtert, weil das Material grobkörniger ist. Daher werden die durch die Nb-Legierung erzielbaren kleineren Korngrößen bevorzugt. Die Korngrößen sind dabei im rekristallisierten Zustand erreichbar, entstehen also durch Umformung und Glühen. Die Messung der Korngröße erfolgt vorliegend nach ASTM E 112.

[0027] Unter Korngrößen werden vorliegend die in Form von weitgehend einkristallinen Bereichen vorliegenden Mikrostrukturen innerhalb von metallischen Werkstoffen verstanden. Der Begriff "Mikrostruktur" kennzeichnet die Beschaffenheit der Gesamtheit jener Teilvolumina, von denen jedes hinsichtlich seiner Zusammensetzung und der räumlichen Anordnung seiner Bausteine in Bezug auf ein in den Werkstoff gelegtes ortsfestes Achsenkreuz in erster Näherung homogen ist. Das Gefüge ist durch die Art, Form, Größe, Verteilung und Orientierung der Gefügebestandteile charakterisiert.

[0028] Der "Umformgrad" ist eine Formänderungskenngröße, mit der die bleibende geometrische Veränderung eines Werkstücks beim Umformprozess erfasst werden kann.

[0029] Ferner kann vorgesehen sein, dass ein aus der Niob-Legierung hergestellter duktiler Stab eine Rekristallisationstemperatur (Trekr) von 1050 °C bis 1300 °C aufweist, bevorzugt von 1100 °C bis 1300 °C aufweist, und besonders bevorzugt von 1150 °C bis 1250 °C aufweist.

[0030] Bei diesen Rekristallisationstemperaturen kann die spätere Diffusionsglühung am fertigen Leiter bei höheren Temperaturen und bei längeren Glühzeiten als im Stand der Technik stattfinden, ohne dass es zu verstärkter Grobkornbildung im Nb_3Zn kommt. Dadurch kann ein höherer Anteil des Zinns zu Nb_3Zn reagieren.

[0031] Hochreines Nb rekristallisiert bereits bei 800 °C, technisches Nb bei 900 °C bis 950 °C. Bei nur 0,2 Gew.-%

Sn steigt die Rekristallisationstemperatur bereits auf 1050 °C.

[0032] Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass die Gitterkonstante der Nb-Legierung folgende mathematische Bedingung erfüllt:

5 die Gitterkonstante (a) der kubischen Niob-Legierung ist gleich die Gitterkonstante (c) des kubischen reinen Niob plus 0,0018 mal dem Zinn-Gehalt der Niob-Legierung (b) in Gew.-%, also $a = c + 0,0018 b$.

[0033] Die Gitterkonstante wird dabei in Angström angegeben. Bevorzugt ist die Gitterkonstante der Legierung um wenigstens 0,01 % größer als die Gitterkonstante des reinen Niobs. Dies wird in etwa mit einem Sn-Anteil von 0,2 Gew.-% Sn in der Nb-Legierung erreicht. Die genannten Gitterkonstanten definieren die erwünschte alpha-Phase der Nb-Legierung. Dadurch kann durch die genannte mathematische Formel sichergestellt werden, dass in der Nb-Legierung 10 die gewünschte alpha-Phase realisiert ist.

[0034] Die Gitterkonstante gehorcht im betrachteten Bereich einer linearen Funktion $a = c + xb$, wobei c der Achsenabschnitt auf der Ordinate (Reines Niob) und b der Sn-Gehalt ist. x entspricht der Steigung der Funktion und beträgt bei der gewünschten alpha-Phase 0,0018.

[0035] Unter der Gitterkonstante wird vorliegend eine Längenangabe verstanden, der zur Beschreibung eines Kristallgitters, insbesondere der Elementarzelle eines kristallinen Materials, benötigt wird. Die Gitterkonstante ist eine Seitenlänge der Elementarzelle. Bei kubischen Gittern gibt es nur eine Gitterkonstante für alle drei Raumrichtungen, da die Elementarzelle kubisch, also würfelförmig ist.

[0036] Bevorzugt kann auch vorgesehen sein, dass ein aus der Nb-Legierung hergestellter duktiler Stab eine Härte von 90 bis 130 HV aufweist, bevorzugt eine Härte von 90 bis 105 HV aufweist.

20 [0037] Hiermit soll sichergestellt werden, dass die Nb-Legierung im Vergleich zu reinem Nb nicht deutlich schwerer zu verarbeiten ist.

[0038] Die angegebenen Härten nach Vickers (HV) beziehen sich auf den gegläuteten Zustand mit bevorzugter Feinkornstruktur. Eine Vickers-Härte von 90 HV ist nur marginal härter als reines Niob, selbst eine Nb-Legierung mit 4 Gew.-% Sn hat 105 bis 110 HV. Die erfindungsgemäße Nb-Legierung ist somit nicht zu hart im Vergleich zu reinem Niob. Die 25 Härte-Messung nach Vickers (HV) erfolgt nach DIN EN ISO 6507.

[0039] Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden auch gelöst durch einen Stab aus einer solchen Niob-Legierung zur Herstellung von supraleitenden Kabeln.

[0040] Der Stab aus der erfindungsgemäßen Niob-Legierung kann unmittelbar zur Herstellung von supraleitenden Nb_3Sn -Drähten mit dem Bronze-Verfahren verwendet werden.

30 [0041] Dabei kann vorgesehen sein, dass der Formkörper aus Bronze eine Beschichtung aus Tantal aufweist.

[0042] Das Tantal dient als Diffusionssperre für das Zinn, so dass die Bronze nicht Zn abgereichert werden kann und das Zinn daher für die Bildung von Nb_3Sn zur Verfügung steht.

35 [0043] Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden auch gelöst durch ein Vorprodukt zur Herstellung von supraleitenden Kabeln, aufweisend einen Formkörper aus einer Kupfer-Zinn Legierung, wobei der Formkörper eine erste und eine zweite Seite aufweist, wobei sich eine Mehrzahl von Bohrungen von der ersten Seite des Formkörpers zur zweiten Seite des Formkörpers erstrecken, und die Bohrungen eine erfindungsgemäße Niob-Legierung oder erfindungsgemäße Stäbe enthalten.

[0044] Das Vorprodukt kann unmittelbar zur Herstellung von supraleitenden Drähten aus Nb_3Sn verwendet werden. Das Vorprodukt ist dadurch insbesondere für die bekannten Bronze-Verfahren geeignet und vorgesehen.

40 [0045] Ebenso werden die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben gelöst durch ein Vorprodukt zur Herstellung von supraleitenden Kabeln, aufweisend ein Rohr aus einer erfindungsgemäßen Niob-Legierung, wobei das Rohr gefüllt ist mit einer intermetallischen Verbindung aus Niob und Zinn. Optional kann das Rohr auch mit Niob und/oder Zinn gefüllt sein. Auch dieses Vorprodukt kann unmittelbar zur Herstellung von supraleitenden Drähten aus Nb_3Sn verwendet werden. Das Vorprodukt ist dadurch insbesondere für die bekannten powder-in-tube-Verfahren geeignet und 45 vorgesehen.

[0046] Die auf ein Herstellungsverfahren bezogenen Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden gelöst durch ein Herstellungsverfahren für eine solche Niob-Legierung, umfassend die folgenden Schritte:

- 50 A) Bereitstellen eines Materials aufweisend Niob und Zinn oder Niob, Zinn und Nb_3Sn und Schmelzen des Materials, oder Bereitstellen eines Niob-Materials und Schmelzen des Niob-Materials, wobei in die sich bildende Schmelze Zinn- und/oder Nb_3Sn -Partikel eingebracht werden;
- B) Erstarren der so gewonnenen Schmelze und Druckumformen des nach dem Erstarren der Schmelze erhaltenen Stabs bei wenigstens 900 °C zur Reduktion der Querschnittsfläche des Stabs;
- C) Kaltumformen des druckumgeformten Stabs zur weiteren Reduktion der Querschnittsfläche des Stabs; und
- 55 D) Rekristallisationsglühen des kaltumgeformten Stabs.

[0047] Dabei kann vorgesehen sein, dass die Druckumformung in einem Temperaturbereich von 1000 °C bis 1150 °C durchgeführt wird.

[0048] Hierdurch wird sichergestellt, dass man sich im hochduktilen Bereich der NbSn-Legierung befindet und so die Verarbeitung vereinfacht wird.

[0049] Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass die Druckumformung durch Schmieden, durch Strangpressen und/oder durch Heißwalzen realisiert wird.

5 [0050] Diese Druckumformungstechniken lassen sich gut bei erhöhten Temperaturen durchführen und sind zur Bearbeitung der erfindungsgemäßen Nb-Legierung gut geeignet.

[0051] Ferner kann vorgesehen sein, dass eine während des Druckumform-Vorgangs entstandene Oxidationsschicht entfernt wird, bevorzugt durch ein mechanisches spanabhebendes Verfahren entfernt wird.

10 [0052] Hierdurch kann die Nb-Legierung besser mit der Bronze im nachfolgenden Bronze-Verfahren angebunden werden, um das Nb₃Sn herzustellen. Oxidpartikel sind spröde und können zum Abreißen des Filaments und damit zum Versagen des Leiters führen.

[0053] Des Weiteren kann vorgesehen sein, dass das Schmelzen bei einem Gas-Partialdruck von wenigstens 50 mbar, bevorzugt bei 150 bis 300 mbar, durchgeführt wird.

[0054] Hiermit kann ein Abdampfen von Zinn und damit ein Verlust von Zinn bei der Herstellung verhindert werden.

15 [0055] Dabei kann vorgesehen sein, dass als Gas ein Schutzgas, bevorzugt ein Edelgas, besonders bevorzugt Helium verwendet wird.

[0056] Es kann auch vorgesehen sein, dass Nb₃Sn bei der Herstellung verwendet wird und das Nb₃Sn schmelztmetallurgisch hergestellt wird und das Herstellen des Nb₃Sn die folgenden Schritte umfasst:

- 20 i. Pressen von Nb-Partikeln und Sn-Partikeln zu einer Startelektrode, wobei die gepresste Startelektrode in einem Lichtbogen unter Vakuum umgeschmolzen wird, wobei ein erster Formkörper erhalten wird, oder
ii. Umschmelzen einer Nb-Startelektrode in einem Lichtbogen unter Vakuum, wobei während des Umschmelzens Sn-Partikel in die sich bildende Nb-Schmelze eingebracht werden, wobei ein erster Formkörper erhalten wird, wobei das Stoffmengenverhältnis von Nb zu Sn so gewählt ist, dass der erhaltene erste Formkörper wenigstens 50 Gew.-% der intermetallischen Verbindung Nb₃Sn als A15-Phase sowie gegebenenfalls freies Nb und/oder Sn und unvermeidbare Verunreinigungen enthält.

25 [0057] Mit diesem Verfahren kann ein reines Nb₃Sn als Vorprodukt zur Herstellung der Nb-Legierung verwendet werden. Dies hat den Vorteil, dass das Sn bereits in dem Nb verteilt ist. Das Verfahren zur Herstellung des Nb₃Sn ist in der nicht vorveröffentlichten europäischen Patentanmeldung Nr. 17 204 083 beschrieben, auf die hiermit vollinhaltlich Bezug genommen wird.

[0058] Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden auch gelöst durch eine Niob-Legierung, erhältlich durch ein solches erfindungsgemäßes Verfahren.

30 [0059] Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden ferner auch gelöst durch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Niob-Legierung zur Herstellung von Nb₃Sn aufweisenden supraleitenden Kabeln nach dem Bronze-Verfahren oder nach dem powder-in-tube-Verfahren.

[0060] Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden schließlich auch gelöst durch einen supraleitenden Draht hergestellt mit einem Bronzeverfahren aus einer mit einer Bronze ummantelten Niob-Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 13 oder aus einem mit einer Bronze ummanteltem Stab nach Anspruch 7, wobei ein an die verbliebene Bronze angrenzender Bereich aus Nb₃Sn-Phase besteht und im Inneren der Nb₃Sn-Phase ein Rest der Niob-Legierung in einer alpha-Phase vorliegt, wobei die alpha-Phase einen Sn-Gehalt aufweist, der zumindest genauso groß ist wie der Sn-Gehalt der verwendeten Niob-Legierung.

[0061] Die alpha-Phase bezieht sich dabei auf das binäre Phasendiagramm Nb-Sn und ist ein Mischkristall mit weniger als 12 Gew.-% Sn. Die alpha-Phase ist die Phase, die an das reine Nb angrenzt. In der alpha-Phase können auch bis zu 10% eines Refraktärmetalls und/oder erschmelzungsbedingte Verunreinigungen enthalten sein.

45 [0062] Der vorliegenden Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass es durch die Beimengung von kleinen Anteilen an Zinn zu Niob in der vollständig mischbaren alpha-Phase gelingt, ein Ausgangsmaterial zur Herstellung von supraleitendem Nb₃Sn bereitzustellen, in dem einerseits bereits Zinn enthalten ist, so dass die weniger Diffusion von Zinn zur Herstellung der supraleitenden A15-Phase notwendig ist, und das Zinn in der Alpha-Phase andererseits überraschend gleichzeitig eine Kornfeinung bewirkt, die eine Diffusion von weiterem Zinn im Niob begünstigt und gleichzeitig die Umformbarkeit im Vergleich zu technischem Nb nicht wesentlich erschwert. Dadurch können aus dem Material beziehungsweise aus einem Formkörper, wie einem Stab oder einem Rohr des Materials, auf einfache und kostengünstige Weise qualitativ hochwertige supraleitende Drähte oder Drahtbündel aus Nb₃Sn gefertigt werden.

50 [0063] Die Erfindung besteht insbesondere in einer NbSn-Legierung mit 0,01 Gew.-% bis 8 Gew.-% Zinn (Sn) und dem Rest Niob (Nb) einschließlich üblicher Verunreinigungen. Durch Legieren mit Sn wird eine Feinkornung des Nb erzielt. Wegen der extrem unterschiedlichen Schmelzpunkte von Sn (232 °C) und Nb (2468 °C) ist ein direktes homogenes Legieren nicht möglich.

[0064] Durch die Zugabe von Sn gelangt man zu einer feinkörnigen Legierung, die hinsichtlich Korngröße, Korngrö-

ßenverteilung und Minimierung des shape memory-Effekts, bei der Verarbeitung Vorteile bringt. Zudem kann durch die Zugabe von Sn ein Teil des später durch Diffusion aus der Bronze in das Nb einzutragenden Sn gespart werden, da dieser Teil bereits zum Start des Prozesses im Nb enthalten ist.

[0065] Stand der Technik ist, dass durch den Einsatz von reinem Nb und Bronze ca. 30 % bis 50 % des eingesetzten Nb durch Sn Diffusion aus der Bronze in Nb_3Sn (A15-Phase) überführt werden. Diese Phase stellt den eigentlichen Supraleiter dar. Die stöchiometrische Zusammensetzung der intermetallischen Phase Nb_3Sn hat einen Sn Gehalt von 29,87 Gew.-%. Ca. 30 % bis 50 % des eingesetzten Nb wird im einem solchen "Standard"-Prozess in die Nb_3Sn Phase umgewandelt, das heißt ca. 10 bis 17 Gew.-% Sn werden in das Nb eindiffundiert.

[0066] Ziel der vorliegenden Erfindung ist das Erreichen einer möglichst hohen kritischen Stromstärke J_c für die herzustellende supraleitende Struktur aufweisend die supraleitende Nb_3Sn -Phase. Ein möglichst hoher Anteil an Nb_3Sn führt zu einer höheren kritischen Stromstärke J_c . Dies lässt sich durch längere Glühzeiten und höhere Temperaturen beim Glühen erreichen. Gleichzeitig steigt aber durch die entweder höheren Temperaturen oder längeren Glühzeiten zur Diffusion des Sn in der Nb Matrix die Korngröße des Nb_3Sn . Dies wiederum führt zu einer Degradierung des J_c .

[0067] Die Erfindung beseitigt beide Nachteile der Technik in mehrerer Hinsicht:

Sn hat eine stark kornfeinende Wirkung bei Nb bereits bei geringem Gewichts%-Anteil von kleiner als 0,2 Gew.-%. Durch die Legierungszugabe von Sn in das Nb können die Glühzeiten und Glühtemperaturen des fertigen Leiters verringert werden, um den gleichen Anteil an A15-Phase zu bilden wie ohne Sn Legierungszugabe. Dadurch wird zusätzlich zu der kornfeinenden Wirkung des Sn eine geringere Grobkornbildung und dadurch eine höhere kritische Stromstärke J_c erreicht.

[0068] Bei gleichen Glühtemperaturen und gleichen Glühzeiten, wie sie im Stand der Technik bekannt sind, wird dadurch eine Erhöhung der J_c durch einen höheren Anteil an A15-Phase erreicht, da der bereits in der erfindungsgemäßen Nb-Legierung enthaltene Sn-Anteil ebenfalls zur Bildung der A15-Phase zur Verfügung steht. Die schädlichen Auswirkungen einer Erhöhung der Glühtemperaturen und Glühzeiten am fertigen Leiter wird durch die kornfeinende Wirkung des Sn reduziert, da das Sn in der erfindungsgemäßen Nb-Legierung eine Grobkornbildung minimiert. Auf diese Weise ist es grundsätzlich möglich, das Nb zu einem höheren Anteil als im heutigen Stand der Technik bekannt in A15-Phase umzuwandeln, da zum Einen ein Teil des Sn bereits legiert ist und zum anderen die kornfeinende Wirkung des Sn einer Grobkornbildung bei langen Glüh-Zeiten bei hohen Temperaturen entgegenwirkt.

[0069] Unter einem "Vakuum-Lichtbogen-Schmelzverfahren" oder "Umschmelzen in einem Lichtbogen unter Vakuum", auch "vacuum arc remelting" (VAR) wird ein dem Fachmann bekanntes Verfahren zur kontrollierten Mischung und Verfestigung von Metallen, Legierungen und intermetallischen Verbindungen verstanden. Im Laufe des Verfahrens wird eine mit rechteckigem oder rundem Querschnitt geformte Abschmelzelektrode in einen wassergekühlten Kupferschmelztiegel eines Ofens umgeschmolzen. Der Ofen wird evakuiert und zwischen der Elektrode (Kathode) und einem sogenannten Startermaterial auf dem Grund des Schmelzgiegs (Anode), auch als "Bodenschutz" bezeichnet, wird ein Gleichstrom-Lichtbogen gezündet. Der Lichtbogen erhitzt sowohl das Startermaterial auf dem Grund des Schmelzgiegs als auch die Elektrodenspitze, wobei beides geschmolzen wird. Während die Elektrodenspitze abgeschmolzen wird, tropft schmelzflüssiges Material in den darunter angeordneten Schmelzgieg und bildet dort einen vorreagierten Formkörper. Das Verfahren erhält einen Pool flüssiger Schmelze aufrecht, der einen Übergangsbereich hin zu einem vollkommen verfestigten Gussblock bildet. Der Durchmesser des Schmelzgiegs ist größer als der Durchmesser der Startelektrode oder des zweiten Formkörpers. Daher lässt sich die ständig schrumpfende Elektrode in Richtung der Anoden-Oberfläche abwärts bewegen, um einen konstanten mittleren Abstand zwischen der Elektrodenspitze und dem Anoden-Pool aufrecht zu erhalten.

[0070] Unter dem Begriff "Vakuum" wird im Sinne der Erfindung allgemein das Arbeiten unter verminderter Luftdruck verstanden. Bevorzugt wird darunter ein Druck von weniger als 500 mbar verstanden, weiter bevorzugt von weniger als 300 mbar, oder 200 mbar, oder 50 mbar, oder 10 mbar, oder weniger als 1 mbar.

[0071] Unter Zinn (chemisches Symbol Sn) wird erfindungsgemäß das Element Zinn in metallischer Form verstanden. Unter Niob (chemisches Symbol Nb) wird erfindungsgemäß das Element Niob in metallischer Form verstanden. Das Gleiche gilt für andere chemische Elemente, wie Tantal, analog.

[0072] "Niob-Zinn" wird als Oberbegriff für alle bekannten und stabilen intermetallischen Niob-Zinn-Verbindungen verstanden, unabhängig von ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung und der Art des Kristallgitters.

[0073] Unter " Nb_3Sn " wird eine intermetallische Verbindung aus anteilig 3 Niob-Atomen und 1 Zinn-Atom verstanden, wobei diese intermetallische Verbindung im Wesentlichen kristallin in der A15-Phase vorliegt.

[0074] "Intermetallische Verbindung" kann erfindungsgemäß nicht nur eine intermetallische Verbindung mit definierter stöchiometrischer Zusammensetzung per se bedeuten. In der intermetallischen Verbindung können im Sinne der Erfindung auch freie Metalle, insbesondere freies Nb und/oder Sn, sowie Legierungsbestandteile und unvermeidbare Verunreinigungen enthalten sein. Bei der intermetallischen Verbindung kann es sich somit auch um eine Zusammensetzung handeln, die jedoch wenigstens eine intermetallische Verbindung als solche aufweist.

[0075] Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Nb-Legierung mit 0,2 Gew.-% bis 8 Gew.-% Sn und eines erfindungsgemäßen Formkörpers hieraus kann beispielsweise durch eine Vorlegierung von Nb und Sn durch Lichtbogen-

schmelzen, beispielsweise in einem Vakuum-Lichtbogenschmelzofen, mit Sn-Gehalten von bis zu 10 Gew.-%, was in etwa der maximalen Löslichkeit von Sn im alpha-Mischkristall entspricht, oder die intermetallische Phase Nb₃Sn (30 Gew.-% Sn) durch kontinuierliches Abschmelzen einer Nb-Opferelektrode und kontinuierlichem Einrieseln von Sn erschmolzen werden. Solche Verfahren sind auch zur Herstellung von der Legierung ZrSn50 bekannt.

5 [0076] Die Legierung Nb₃Sn hat einen Schmelzpunkt von ca. 2130 °C, der sehr nah am Schmelzpunkt des Nb liegt. Mittels der Vorlegierung wird ein Nb Block im Elektronenstrahlöfen oder mit VAR, VAR-Skull, VIM Skull oder einem anderen geeigneten Vakuum-Schmelzverfahren zu der erfindungsgemäßen Nb-Legierung legiert. Diese Nb-Legierung hat eine gute Verarbeitbarkeit, da alles Sn im alpha-Mischkristall gelöst werden kann. Durch das Legieren mit Sn ist die Nb-Legierung feinkörniger als das reine Nb. Dies wird auch schon mit sehr geringen Anteilen Sn in der Nb-Legierung erreicht. Die Nb-Legierung wird durch Heiß-Umformen, wie beispielsweise Schmieden oder Heißwalzen, zu einem Stab umgeformt. Das Legieren mit Sn setzt den kritischen Umformgrad von Nb (> 80 % bei reinem Nb) herab.

10 [0077] Das Sn wirkt hierbei doppelt, als Keim für die Rekrystallisation, als auch zur Erzeugung größerer Versetzungs- dichten im Nb. Stäbe aus dieser Nb-Legierung lassen sich bei Beibehaltung ihrer ideal runden Geometrie im Leiter zu Durchmessern im µm Bereich ziehen.

15 [0078] Wie eigene Versuche gezeigt haben, kann sich durch grobes Korn und shape memory-Effekt reines Nb bereits an den Zwischenabmessungen ungleichmäßig verformen.

[0079] Im Folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand von neun schematisch dargestellten Figuren erläutert, ohne dabei die Erfindung zu beschränken. Dabei zeigt

20 Figur 1: ein Phasendiagramm des binären Legierungs-Systems Nb-Sn;

Figur 2 bis Figur 8: sieben lichtmikroskopische Aufnahmen von geätzten Längsschliffen unterschiedlich hergestellter erfindungsgemäßer Nb-Legierungen, in denen die entstandenen Korngrößen zu erkennen sind; und

25 Figur 9 zwei lichtmikroskopische Aufnahmen von geätzten Längsschliffen eines Stabs hergestellt aus einem reinen Nb-Block in unterschiedlichen Bereichen des gleichen Stabs und zwar eines feinkörnigen Bereichs (oben) und eines grobkörnigen Bereichs (unten).

30 [0080] Im Nb-Sn-Phasendiagramm nach Figur 1 ist sowohl der Bereich gekennzeichnet, der die alpha-Phase bildet, als auch der Bereich eingezeichnet, in dem die supraleitende Nb₃Sn-Phase (A15-Phase) gebildet wird. Im Phasendiagramm ist auch zu erkennen, dass sich eine alpha-Phase mit höheren Sn-Anteilen nur bei höheren Temperaturen bilden und verarbeiten lässt. Beispielsweise hat Nb in der alpha-Phase eine Randlöslichkeit für Sn von 3 Gew.-% bei etwa 800 °C, von 4 Gew.-% bei etwa 960 °C, von 7 Gew.-% bei 1400 °C und von 11 Gew.-% bei 2180 °C. Demzufolge ist die Herstellung und Verarbeitung der einer Nb-Legierung von über 4 Gew.-% schwierig und setzt die Anwendung geeigneter Technologien voraus. Eine Verarbeitung einer Nb-Legierung der alpha-Phase mit über 8 Gew.-% wäre aufgrund der hohen Temperaturen und des bei diesen Temperaturen hohen Dampfdrucks des Sn außerordentlich aufwendig. Das Phasendiagramm bezieht sich auf Normaldruck.

Beispiele

40 [0081] Es wurden folgende Nb-Legierungen erschmolzen, geschmiedet, kaltumgeformt, geglättet und bewertet:

NbSn	0,2	Gew.-%
NbSn	2,0	Gew.-%
NbSn	4,0	Gew.-%
NbSn	6,0	Gew.-%
NbSn	8,0	Gew.-%

50 [0082] Die Legierungen NbSn 6,0 Gew.-% und NbSn 8,0 Gew.-% zerbrechen auch noch bei einer Schmiedetemperatur von 1150°C beim Schmieden. Für diese beiden Nb-Legierungen sind demzufolge höhere Temperaturen bei geringeren Umformgraden pro Umformschritt notwendig, damit diese noch bearbeitet werden können. Theoretisch sind 11 Gew.-% Sn in der alpha-Phase in Nb löslich. Die Verarbeitung einer solchen Nb-Legierung ist jedoch zu aufwendig, wenn überhaupt realisierbar. Wenn Nb-Legierungen mit Sn Gehalten > 4,0 % zum Einsatz kommen sollen, müssen andere Umformversuche vorgenommen werden.

Legieren:

[0083] Zum Legieren wurde reines Nb und reines Sn eingesetzt. Es kann alternativ auch mit reinem Nb und NbSn Legierungen gearbeitet werden. Die Abschmelzelektroden können durch Pressen der Einsatzstoffe Nb (z.B. Späne) und Sn (z.B. Granalien) hergestellt werden. Die Abschmelzelektroden können auch durch Pressen von Nb- und NbSn-Legierungen (Vorlegierung) hergestellt werden (z.B. Nb₃Sn). Es kann auch massives Nb als Abschmelzelektrode verwendet werden. Das Sn oder die NbSn-Vorlegierung kann dann kontinuierlich oder getaktet in die Schmelze eingerießt werden.

[0084] Als Schmelzverfahren können alle Partialdruck-fähigen Schmelzverfahren zum Einsatz kommen, bei denen es zu keinen oder nur minimalen Reaktionen zwischen dem schmelzflüssigen Nb und den Tiegelmaterialien kommt, wie beispielweise: VAR, Skull-Schmelzverfahren, ARC Skull, VIM Skull, bevorzugt sind Zonenschmelzverfahren wie z.B. VAR. Durch das Zonenschmelzen unter Partialdruck können die Sn-Abdampfungen vernachlässigt werden.

Schmieden:

[0085] Das Schmieden kann auf konventionellen Schmiedehämmern geschehen. Es können auch Schmiedemaschinen (Rundschmieden) zum Einsatz kommen. Die Schmiedetemperaturen müssen entsprechend dem Sn Gehalt angepasst werden.

[0086] Als praktikabel zeigten sich:

NbSn	0,2	%	Schmieden	bei	1000°C
NbSn	2,0	%	Schmieden	bei	1150°C
NbSn	4,0	%	Schmieden	bei	1150 °C

[0087] Die notwendige Schmiedetemperatur nimmt mit zunehmendem Sn Gehalt zu (siehe die alpha-Phase in Figur 1).

Kaltverformung:

[0088] Die Legierungen sind duktil und können auf konventionelle Weise kalt umgeformt werden. Die hervorragende Duktilität nimmt mit zunehmendem Sn-Gehalt ab. Die Legierungen mit einem Sn-Gehalt von 0,2 Gew.-% bis 4,0 Gew.-% konnten ohne Probleme mittels Kaliberwalzen und Umformgraden von 16% je Walzstich umgeformt werden.

Wärmebehandlung:

[0089] Mit steigendem Sn Gehalt steigt die Rekristallisationstemperatur Trekr:

NbSn 0,2 %	Trekr	1050°C
NbSn 2,0 %	Trekr	1150°C
NbSn 4,0 %	Trekr	1250°C

[0090] Bei Glühtemperaturen über der Rekristallisationstemperatur kam es im untersuchten Bereich zu keiner Grobkornbildung.

Gitterkonstanten:

[0091] Die Gitterkonstanten nehmen mit zunehmendem Sn Gehalt zu. Neben der blockierenden Wirkung des Sn sorgt diese "Verzerrung" des Gitters ebenfalls für die Temperaturstabilisierung und die Vermeidung von Grobkornbildung.

Tabelle 1: Durch eine Untersuchung durch Röntgen- Diffraktometrie ergeben sich die folgenden tabellarisch zusammengestellten Gitterkonstanten:

Werkstoff	Gitterkonstante
Nb	3,3030 Å
NbSn 0,2	3,3035 Å
NbSn 2,0	3,3065 Å

(fortgesetzt)

Werkstoff	Gitterkonstante
NbSn 4,0	3,3103 Å

5 [0092] Aus den Messergebnissen nach Tabelle 1 ergibt sich ein linearer mathematischer Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante und dem Anteil von Sn in der alpha-Phase der Nb-Legierung:

10
$$a = c + 0,0018 b$$

mit a als der Gitterkonstante der kubischen Niob-Legierung in der alpha-Phase, c die Gitterkonstante des kubischen reinen Niobs und b dem Zinn-Gehalt der Niob-Legierung in Gew.-%.

15 [0093] Die Gitterkonstanten werden nach Norm DIN EN 13925-1:2003-07 mit einem Röntgendiffraktometer bestimmt.

1. Ausführungsbeispiel: NbSn 0,2 %:

20 1)1)1) Schmelzen als Presselektrode: (Probe 3)

[0094]

Einsatz:	Nb 5960 g
Nb_3Sn	40 g
Elektrode:	40 x 35 x 480

25 [0095] Umschmelzen im VAR 70 kW / 2,0 kA / 35 V / Tiegel D 80 mm / He Partialdruck 200 mbar

30 [0096] Das Nb_3Sn wurde mit einem Verfahren hergestellt, wie es in der nicht vorveröffentlichten europäischen Patentanmeldung Nr. 17 204 083 beschrieben ist.

[0097] Nach dem Umschmelzen waren bis auf Wägeungsgenauigkeiten keine Materialverluste durch Abdampfung feststellbar.

35 1)1)2) Schmelzen Nb Massivelektrode + Nb_3Sn Granalien zu grieselt:

[0098]

Einsatz:	Nb Elektrode Walzprofil 32 mm	3600 g
	Nb_3Sn Granalien	24 g

40 [0099] Umschmelzen im VAR 70 kW / 2,0 kA / 35 V / Tiegel D 80 mm / He Partialdruck 200 mbar Nach dem Umschmelzen waren bis auf Wägeungsgenauigkeiten keine Materialverluste durch Abdampfung feststellbar.

Analyse:

45 [0100] Nb Rest

Sn	0,2 %
Zr	<10 µg/g
Ta	230 µg/g
Fe	12 µg/g
Si	<10 µg/g
Ni	<10 µg/g
W	21 µg/g
Mo	10 µg/g
Hf	<10 µg/g
Ti	127 µg/g

1)2) Schmieden

[0101] Die VAR erschmolzenen Blöcke wurden bei 1000°C an D 30 mm geschmiedet.

5 1)3) Drehen

[0102] Die geschmiedeten Blöcke wurden überdreht, um die Schmiedehaut und oberflächliche Oxidation zu entfernen. Die Schmiedehaut und die oberflächliche Oxidation werden so mechanisch spanabhebend entfernt.

[0103] Die weiteren Versuche wurden mit dem Block nach 1)1)1) weitergeführt.

10 1)4) Walzen

[0104] Der überdrehte Block wurde mit einem Walzprofil auf ca. 10 mm Dicke kaltgewalzt. Das Material ist duktil und ließ sich problemlos kalt umformen.

15 1)5) Glühungen:

[0105] Durch unterschiedliche Glühtemperaturen wurde die Rekristallisationstemperatur ermittelt und die kornfeinende Wirkung des Sn nachgewiesen (siehe Figur 2 und Tabelle 2). NbSn 0,2 % rekristallisiert bei 1150°C / 100 min vollständig, die Härte nach der Glühung beträgt 91 HV, die Korngröße beträgt 18 bis 50 µm. Die Messung der Korngröße erfolgt bei den Beispielen nach ASTM E 112. Der Stab ist ausreichend duktil zum Einsatz als Vormaterial für die Herstellung von Nb₃Sn Supraleitern nach dem Bronzeprozess. Die Messung der Härte (HV) erfolgt hier und im Folgenden nach DIN EN ISO 6507.

[0106] Figur 2 zeigt ein Gefügebild eines Längsschliffs des so hergestellten Stabs.

25 2. Ausführungsbeispiel: NbSn 2,0 %:

2)1)1) Schmelzen als Presselektrode: (Probe 5)

30 [0107]

Einsatz:	Nb 5601 g
Nb ₃ Sn 399 g	
Elektrode:	40 x 35 x 480

35 [0108] Umschmelzen im VAR 70 kW / 2,0 kA / 35 V / Tiegel D 80 mm / He Partialdruck 200 mbar Das Nb₃Sn wurde mit einem Verfahren hergestellt, wie es in der nicht vorveröffentlichten europäischen Patentanmeldung Nr. 17 204 083 beschrieben ist.

40 [0109] Nach dem Umschmelzen waren bis auf Wägeungsgenauigkeiten keine Materialverluste durch Abdampfung feststellbar.

2)1)2) Schmelzen Nb Massivelektrode + Nb₃Sn Granalien zu grieselt: (Probe 4)

45 [0110]

Einsatz:	Nb Elektrode Walzprofil 32 mm	3599 g
Nb ₃ Sn Granalien	257 g	

50 [0111] Umschmelzen im VAR 70 kW / 2,0 kA / 35 V / Tiegel D 80 mm / He Partialdruck 200 mbar Nach dem Umschmelzen waren bis auf Wägeungsgenauigkeiten keine Materialverluste durch Abdampfung feststellbar.

Analyse:	Probe 4	Probe 5
Nb Rest		
Sn	1,96 %	1,97%
Zr	<10 µg/g	31 µg/g
Ta	2300 µg/g	2400 µg/g

(fortgesetzt)

	Analyse:	Probe 4	Probe 5
5	Fe	12 µg/g	<10 µg/g
	Si	<10 µg/g	<10 µg/g
	Ni	<10 µg/g	<10 µg/g
10	W	21 µg/g	< 20 µg/g
	Mo	10 µg/g	10 µg/g
	Hf	<10 µg/g	< 10 µg/g
	Ti	127 µg/g	100 µg/g

2)2) Schmieden

15 [0112] Die VAR erschmolzenen Blöcke wurden bei 1150°C an D 30 mm geschmiedet.

2)3) Drehen

[0113] Die geschmiedeten Blöcke wurden überdreht, um die Schmiedehaut und oberflächliche Oxidation zu entfernen.

20 2)4) Walzen

[0114] Der überdrehte Block wurden an Walzprofil ca. 10 mm kaltgewalzt. Das Material ist duktil und lässt sich problemlos kalt umformen.

25 2)5) Glühungen:

[0115] Durch unterschiedliche Glühtemperaturen wurde die Rekristallisationstemperatur ermittelt und die kornfeinende Wirkung des Sn nachgewiesen (siehe Figuren 3 bis 5 und Tabelle 2). NbSn 2,0 % rekristallisiert bei 1150°C /100 min vollständig, die Härte nach der Glühung beträgt 100 bis 120 HV, die Korngröße beträgt 16 bis 38 µm. Eine Glühung bei 1250°C / 100 min führt zu vergleichbaren Ergebnissen. Die Stäbe sind ausreichend duktil zum Einsatz als Vormaterial für die Herstellung von Nb₃Sn-Supraleitern nach dem Bronzeprozess. Die Figuren 3 bis 5 zeigen Längsschliffe der so hergestellten Stäbe.

35 3. Ausführungsbeispiel: NbSn 4,0 %:

3)1)1) Schmelzen als Presselektrode: (Probe 11)

[0116]

40	Einsatz:	Nb 5201 g
	Nb ₃ Sn 799 g	
	Elektrode:	40 x 35 x 480

45 [0117] Umschmelzen im VAR 70 kW / 2,0 kA / 35 V / Tiegel D 80 mm / He Partialdruck 200 mbar Das Nb₃Sn wurde mit einem Verfahren hergestellt, wie es in der nicht vorveröffentlichten europäischen Patentanmeldung Nr. 17 204 083 beschrieben ist.

[0118] Nach dem Umschmelzen waren bis auf Wägegenauigkeiten keine Materialverluste durch Abdampfung feststellbar.

50 Analyse:

[0119] Nb Rest

55	Sn	3,98 %
	Zr	<10 µg/g
	Ta	58 µg/g

(fortgesetzt)

Fe	<12 µg/g
Si	<10 µg/g
Ni	<10µg/g
W	< 10 µg/g
Mo	10µg/g
Hf	<10µg/g
Ti	50 µg/g

5
10

3)2) Schmieden

[0120] Der VAR erschmolzene Block wurden bei 1150°C an D 30 mm geschmiedet.15
20

3)3) Drehen

[0121] Der geschmiedete Block wurde überdreht, um die Schmiedehaut und oberflächliche Oxidation zu entfernen.25
30

3)4) Walzen

[0122] Der überdrehte Block wurden an Walzprofil ca. 10 mm kaltgewalzt. Das Material ist duktil und lässt sich problemlos kalt umformen.35
40

3)5) Glühungen:

[0123] Durch unterschiedliche Glühtemperaturen wurde die Rekristallisationstemperatur ermittelt und die kornfeinende Wirkung des Sn nachgewiesen (siehe Figuren 6 und 7 und Tabelle 2). NbSn 4,0 % rekristallisiert bei 1250°C /100 min vollständig, die Härte nach der Glühung beträgt 110 HV, die Korngröße beträgt 20 bis 40 µm. Bei einer Glühung 1250°C / 150 min ergab sich eine Härte von 105 HV und eine vollständig rekristallisierte Korngröße von 20 bis 45 µm. Der Stab ist ausreichend duktil zum Einsatz als Vormaterial für die Herstellung von Nb₃Sn Supraleitern nach dem Bronzeprozess.**[0124]** Die Figuren 6 und 7 zeigen Längsschliffe der so gefertigten Stäbe, wobei Figur 6 den Längsschliff eines Stabs zeigt, der bei 1250 °C für 100 min. geglüht wurde und Figur 7 den Längsschliff eines Stabs zeigt, der bei 1250 °C für 150 min. geglüht wurde.45
50**[0125]** Auch hier wird ersichtlich, dass das Sn eine kornfeinende und Kornstabilisierende Wirkung hat. Es ergab sich keine signifikante Veränderung der Härte und der Korngröße bei 100 min und bei 150 min Glühdauer.**[0126]** Parallel zu diesen Versuchen wurde ein reiner Nb Block (Probe 1) aus gepressten Nb Spänen hergestellt, um beim Vergleich der Glühtemperaturen zu dem Rekristallisationsgrad und der Härte von sehr gut vergleichbaren Verhältnissen ausgehen zu können. Der reine Nb-Referenzblock wurde bei 850°C geschmiedet, gedreht und kalt mit einem ca. 10 mm Walzprofil gewalzt.**[0127]** Figur 8 zeigt einen Längsschliff eines Stabs hergestellt aus dem reinen Nb-Block, der bei 1050°C 100 min. vollständig rekristallisiert wurde. Figur 9 zeigt zwei unterschiedliche Bereiche eines Längsschliffs eines Stabs hergestellt aus einem reinen Nb-Block, der bei 1250°C 150 min. vollständig rekristallisiert wurde, nämlich einen feinkörnigeren Bereich (oben) und einen grobkörnigeren Bereich (unten). Der feinkörnigere Bereich ist dabei schon extrem grobkörnig mit einer Korngröße von ASTM #2 bis 3 (ASTM Norm E 112).

Tabelle 2: Die Ergebnisse der Versuche sind nochmals in der folgenden Tabelle 2 zusammengefasst:

Nb-Legierung	Glühtemperatur / Glühdauer	Härte [HV]	Korngröße
Nb	850 °C / 100 min.	120	Verformt
NbSn 0,2 Elektrode	850 °C / 100 min.	150-180	Verformt
NbSn 2,0 gerieselt	850 °C / 100 min.	185-190	Verformt
NbSn 2,0 Elektrode	850 °C / 100 min.	180-190	Verformt
Nb	950 °C / 100 min.	100	Beginnende Rekristallisation
NbSn 0,2 Elektrode	950 °C / 100 min.	140-160	Verformt

(fortgesetzt)

	Nb-Legierung	Glühtemperatur / Glühdauer	Härte [HV]	Korngröße
5	NbSn 2,0 gerieselt	950 °C / 100 min.	160-180	Verformt
	NbSn 2,0 Elektrode	950 °C / 100 min.	180	Verformt
	Nb	1050 °C / 100 min.	85-91	12-25 µm
10	NbSn 0,2 Elektrode	1050 °C / 100 min.	99-100	Beginnende Rekristallisation
	NbSn 2,0 gerieselt	1050 °C / 100 min.	140-170	Verformt
	NbSn 2,0 Elektrode	1050 °C / 100 min.	160-164	Verformt
15	NbSn 0,2 Elektrode	1150 °C / 100 min.	91	18-70 µm
	NbSn 2,0 gerieselt	1150 °C / 100 min.	100	17-33 µm
	NbSn 2,0 Elektrode	1150 °C / 100 min.	120	16-38 µm
20	NbSn 0,2 Elektrode	1250 °C / 100 min.	90	23-56 µm
	NbSn 2,0 gerieselt	1250 °C / 100 min.	103	14-40 µm
	NbSn 2,0 Elektrode	1250 °C / 100 min.	130	16-46 µm
25	NbSn 4,0 Elektrode	1250 °C / 100 min.	110	20-40 µm
	NbSn 4,0 Elektrode	1250 °C / 150 min.	105	20-45 µm
	Nb	1250 °C / 150 min.	90	100-500 µm

[0128] Die in der voranstehenden Beschreibung, sowie den Ansprüchen, Figuren und Ausführungsbeispielen offensichtlichen Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln, als auch in jeder beliebigen Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

Patentansprüche

1. Niob-Legierung für die Herstellung von Nb₃Sn Supraleitern, aufweisend 0,01 bis 8,0 Gew.-% Zinn, als Rest Niob, einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen.
2. Niob-Legierung nach Anspruch 1, wobei die Legierung 0,2 bis 8,0 Gew.-% Zinn aufweist, wobei die Legierung bevorzugt 0,2 bis 4,0 Gew.-% Zinn aufweist, und/oder wobei die Legierung zumindest 50 Gew.-% Niob aufweist, wobei die Legierung bevorzugt zumindest 71 Gew.-% Niob aufweist, besonders bevorzugt zumindest 91 Gew.-% Niob aufweist.
3. Niob-Legierung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Legierung aus 2 Gew.-% Zinn und 98 Gew.-% Niob einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen besteht, oder die Legierung aus 4 Gew.-% Zinn und 96 Gew.-% Niob einschließlich erschmelzungsbedingter Verunreinigungen besteht.
4. Niob-Legierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Legierung bis zu 20 Gew.-% eines Refraktärmetalls aufweist, wobei die Legierung vorzugsweise zwischen 5 Gew.-% und 10 Gew.-% des Refraktärmetalls aufweist, wobei das Refraktärmittel ausgewählt ist aus wenigstens einem Element der Gruppe bestehend aus Titan, Zirconium, Hafnium, Vanadium, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram, bevorzugt ausgewählt aus wenigstens einem Element der Gruppe Titan, Vanadium und Tantal und wobei besonders bevorzugt die Legierung wenigstens 0,001 Gew.-% und bis zu 0,5 Gew.-% Tantal aufweist.
5. Niob-Legierung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei Körner einer Mikrostruktur eines Stabs der Legierung Korngrößen von 5 µm bis 300 µm, bevorzugt von 10 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 10 bis 70 µm und ganz besonders bevorzugt von 15 bis 45 µm aufweisen wobei ein aus der Legierung hergestellter duktiler Stab eine Rekristallisationstemperatur (Trekr) von 1050 °C bis 1300 °C aufweist, bevorzugt von 1100 °C bis 1300 °C aufweist, und besonders bevorzugt von 1150 °C bis 1250 °C aufweist, und wobei ein aus der Legierung hergestellter duktiler Stab eine Härte von 90 bis 130 HV aufweist, bevorzugt eine Härte von 90 bis 105 HV aufweist.

6. Niob-Legierung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Gitterkonstante der Legierung folgende mathematische Bedingung erfüllt:

5 Die Gitterkonstante (a) der kubischen Niob-Legierung ist gleich die Gitterkonstante (c) des kubischen reinen Niob plus 0,0018 mal dem Zinn-Gehalt der Niob-Legierung (b) in Gew.-%, also $a = c + 0,0018 b$.

7. Stab aus einer Niob-Legierung nach einem der vorherigen Ansprüche zur Herstellung von supraleitenden Kabeln.

- 10 8. Vorprodukt zur Herstellung von supraleitenden Kabeln, aufweisend einen Formkörper aus einer Kupfer-Zinn Legierung, wobei der Formkörper eine erste und eine zweite Seite aufweist, wobei sich eine Mehrzahl von Bohrungen von der ersten Seite des Formkörpers zur zweiten Seite des Formkörpers erstrecken, und die Bohrungen eine Niob-Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder Stäbe nach Anspruch 8 enthalten.

- 15 9. Vorprodukt zur Herstellung von supraleitenden Kabeln, aufweisend ein Rohr aus einer Niob-Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder ein Rohr gefertigt aus einem Stab nach Anspruch 7, wobei das Rohr gefüllt ist mit einer intermetallischen Verbindung aus Niob und Zinn und optional Niob und/oder Zinn.

- 20 10. Ein Herstellungsverfahren für eine Niob-Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder einem Stab nach Anspruch 7, umfassend die folgenden Schritte:

Bereitstellen eines Materials aufweisend Niob und Zinn oder Niob, Zinn und Nb_3Sn und Schmelzen des Materials, oder

25 Bereitstellen eines Niob- Materials und Schmelzen des Niob- Materials, wobei in die sich bildende Schmelze Zinn- und/oder Nb_3Sn -Partikel eingebracht werden; Erstarren der so gewonnenen Schmelze und Druckumformen des nach dem Erstarren der Schmelze erhaltenen Stabs bei wenigstens 900 °C zur Reduktion der Querschnittsfläche des Stabs; Kaltumformen des druckumgeformten Stabs zur weiteren Reduktion der Querschnittsfläche des Stabs; Rekristallisationsglühen des kaltumgeformten Stabs.

- 30 11. Herstellungsverfahren nach Anspruch 10, wobei die Druckumformung in einem Temperaturbereich von 1000 °C bis 1150 °C durchgeführt wird wobei die Druckumformung durch Schmieden, durch Strangpressen und/oder durch Heißwalzen realisiert wird, und wobei bevorzugt eine während des Druckumform-Vorgangs entstandene Oxidationschicht entfernt wird, besonders bevorzugt durch ein mechanisches spanabhebendes Verfahren entfernt wird.

- 35 12. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei Nb_3Sn bei der Herstellung verwendet wird und das Nb_3Sn schmelzmetallurgisch hergestellt wird und das Herstellen des Nb_3Sn die folgenden Schritte umfasst:

- 40 i. Pressen von Nb-Partikeln und Sn-Partikeln zu einer Startelektrode, wobei die gepresste Startelektrode in einem Lichtbogen unter Vakuum umgeschmolzen wird, wobei ein erster Formkörper erhalten wird, oder ii. Umschmelzen einer Nb-Startelektrode in einem Lichtbogen unter Vakuum, wobei während des Umschmelzens Sn-Partikel in die sich bildende Nb-Schmelze eingebracht werden, wobei ein erster Formkörper erhalten wird,

45 wobei das Stoffmengenverhältnis von Nb zu Sn so gewählt ist, dass der erhaltene erste Formkörper wenigstens 50 Gew.-% der intermetallischen Verbindung Nb_3Sn als A15-Phase sowie gegebenenfalls freies Nb und/oder Sn und unvermeidbare Verunreinigungen enthält, wobei das Schmelzen bei einem Gas-Partialdruck von wenigstens 50 mbar, bevorzugt bei 150 bis 300 mbar, durchgeführt wird, wobei als Gas ein Schutzgas, bevorzugt ein Edelgas, besonders bevorzugt Helium verwendet wird.

- 50 13. Niob-Legierung, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12.

- 55 14. Verwendung einer Niob-Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 13 zur Herstellung von Nb_3Sn aufweisenden supraleitenden Kabeln nach dem Bronze-Verfahren oder nach dem *powder-in-tube* Verfahren.

15. Supraleitender Draht hergestellt mit einem Bronze-Verfahren aus einer mit einer Bronze ummantelten Niob-Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 13 oder aus einem mit einer Bronze ummanteltem Stab nach Anspruch 7, wobei ein an die verbliebene Bronze angrenzender Bereich aus Nb_3Sn -Phase besteht und im Inneren der Nb_3Sn -

EP 3 650 568 A1

Phase ein Rest der Niob-Legierung in einer alpha-Phase des Phasendiagramms Nb-Sn vorliegt, wobei die alpha-Phase einen Sn-Gehalt aufweist, der zumindest genauso groß ist wie der Sn-Gehalt der verwendeten Niob-Legierung.

5

10

15

20

25

30

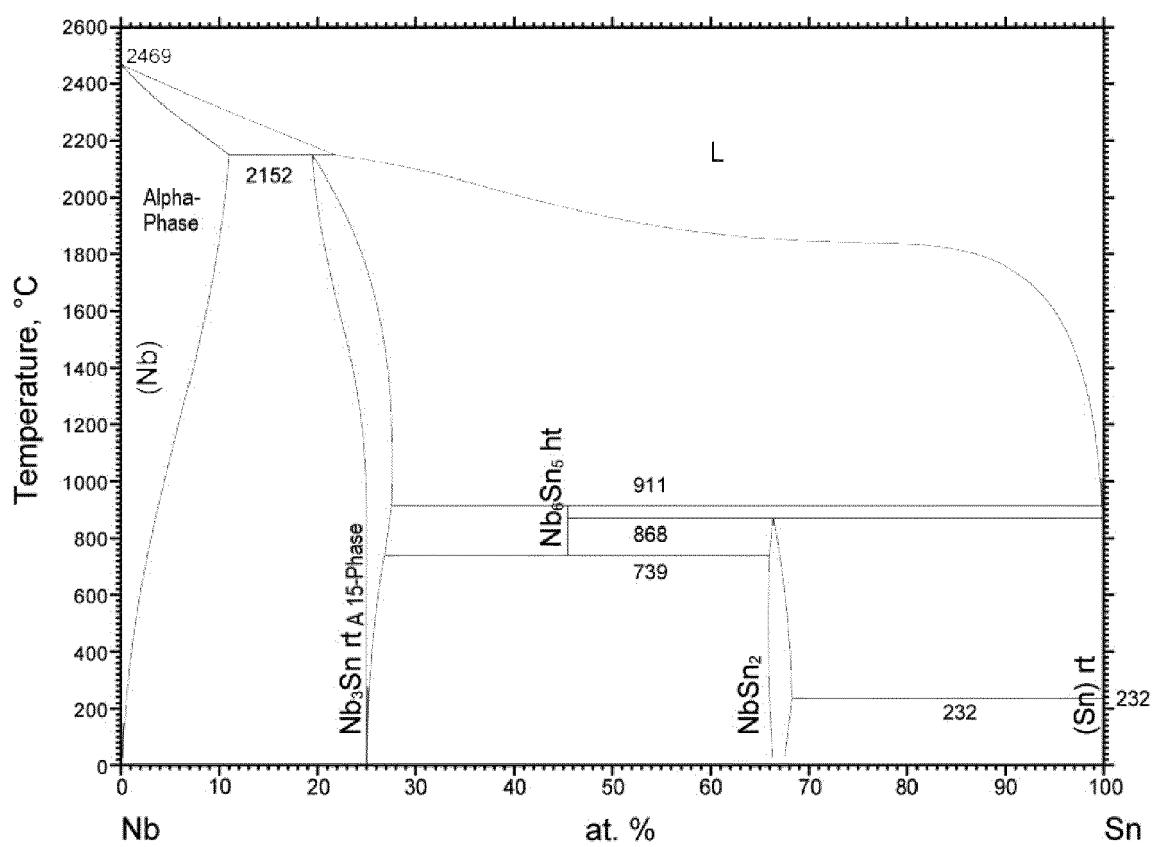
35

40

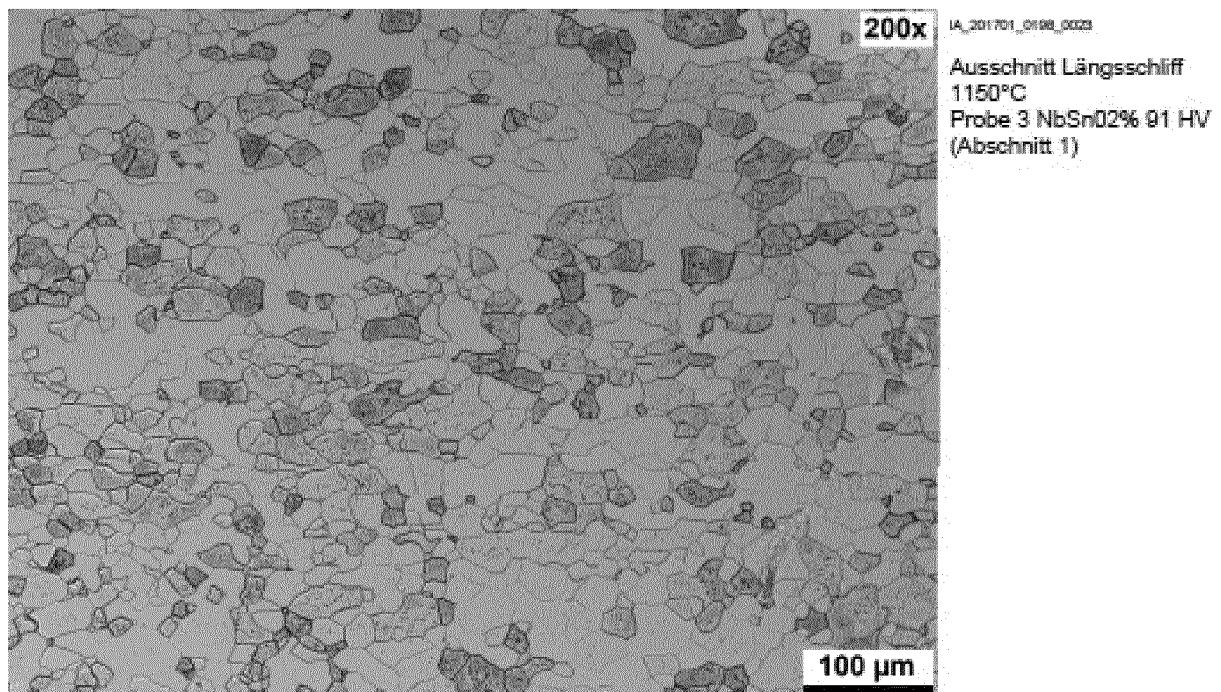
45

50

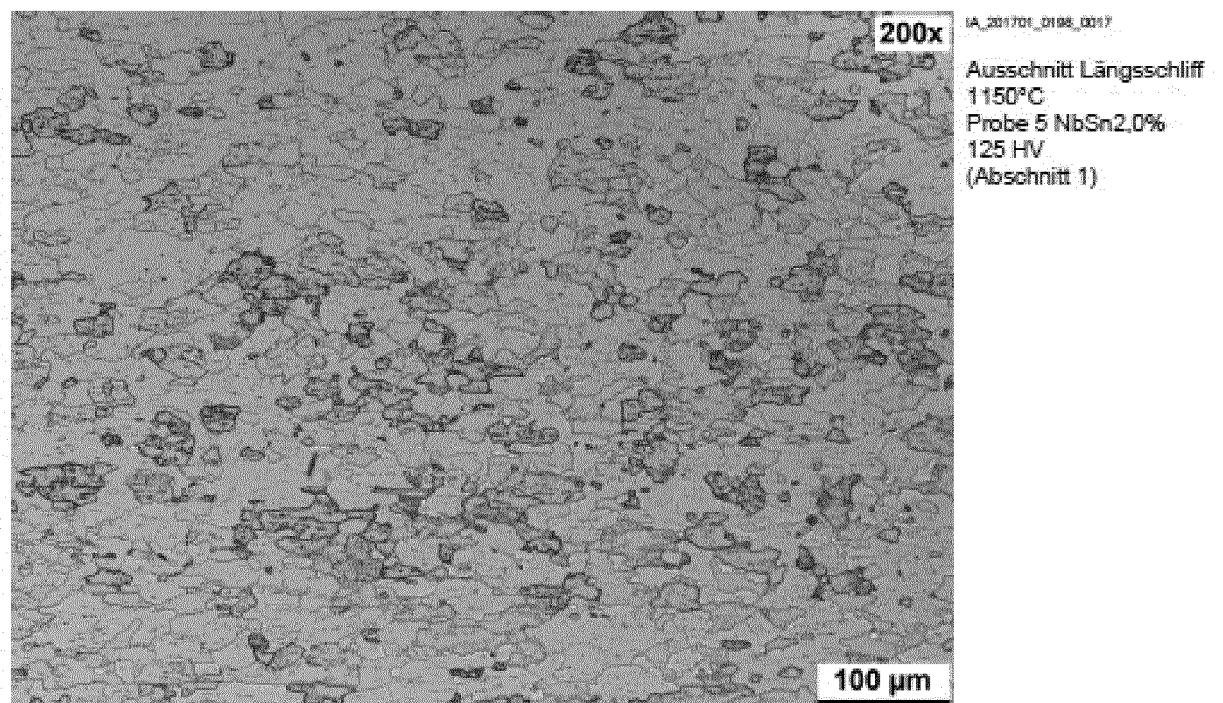
55



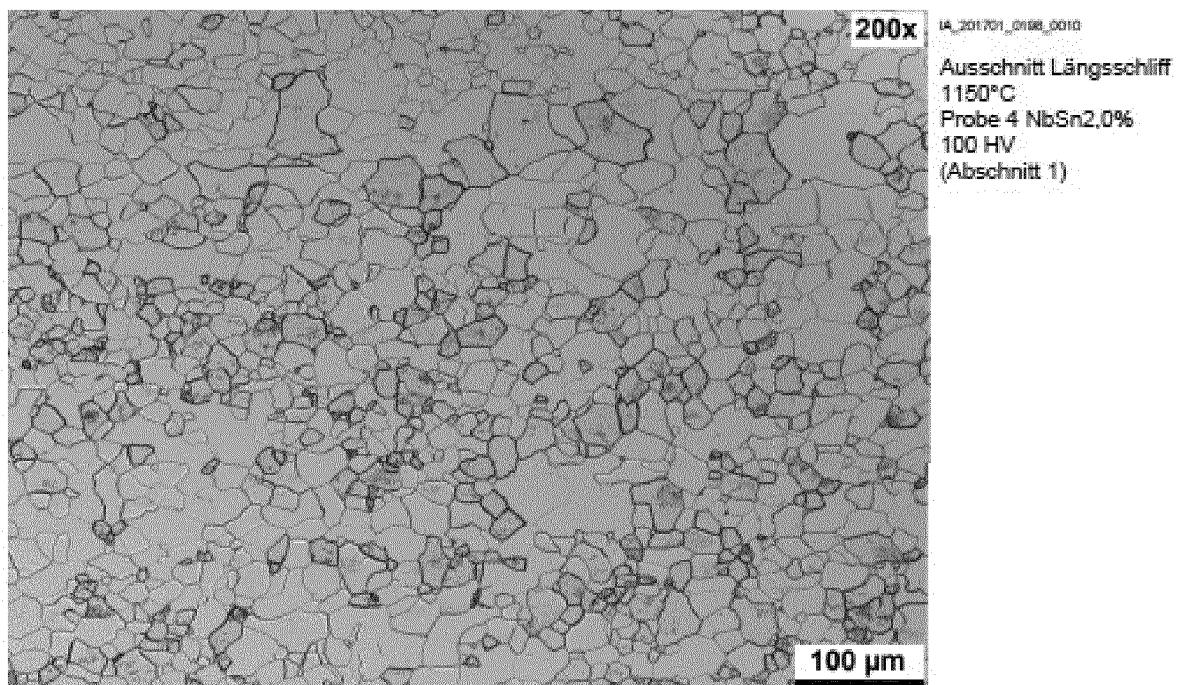
Figur 1



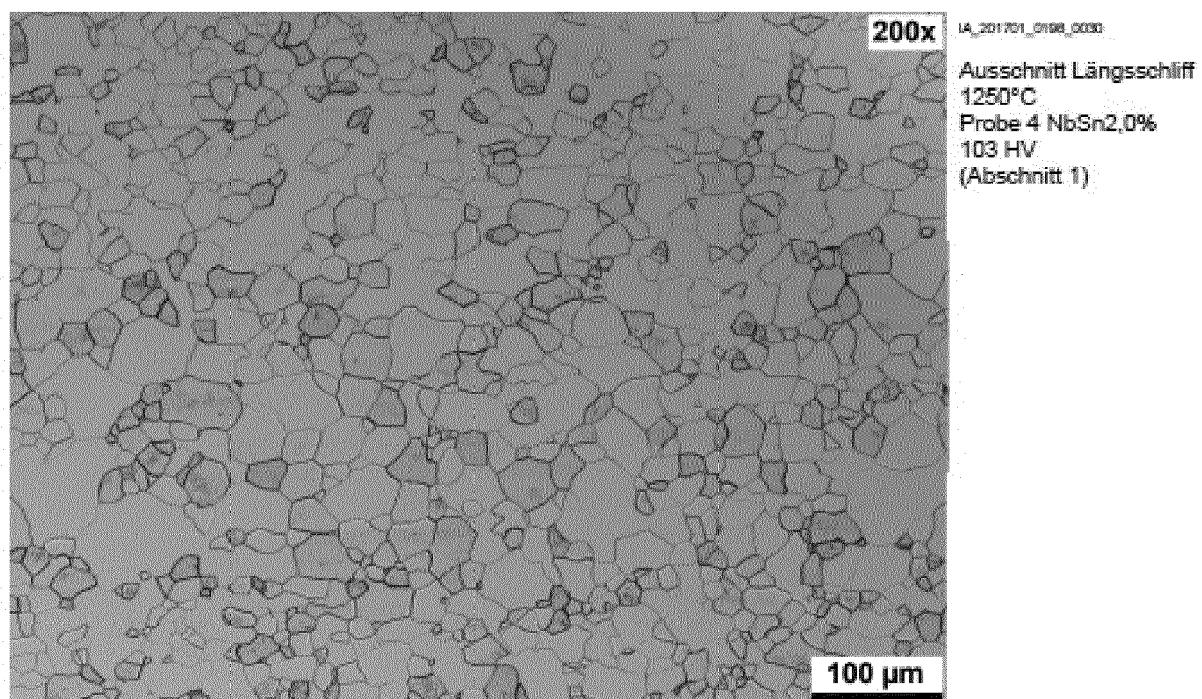
Figur 2



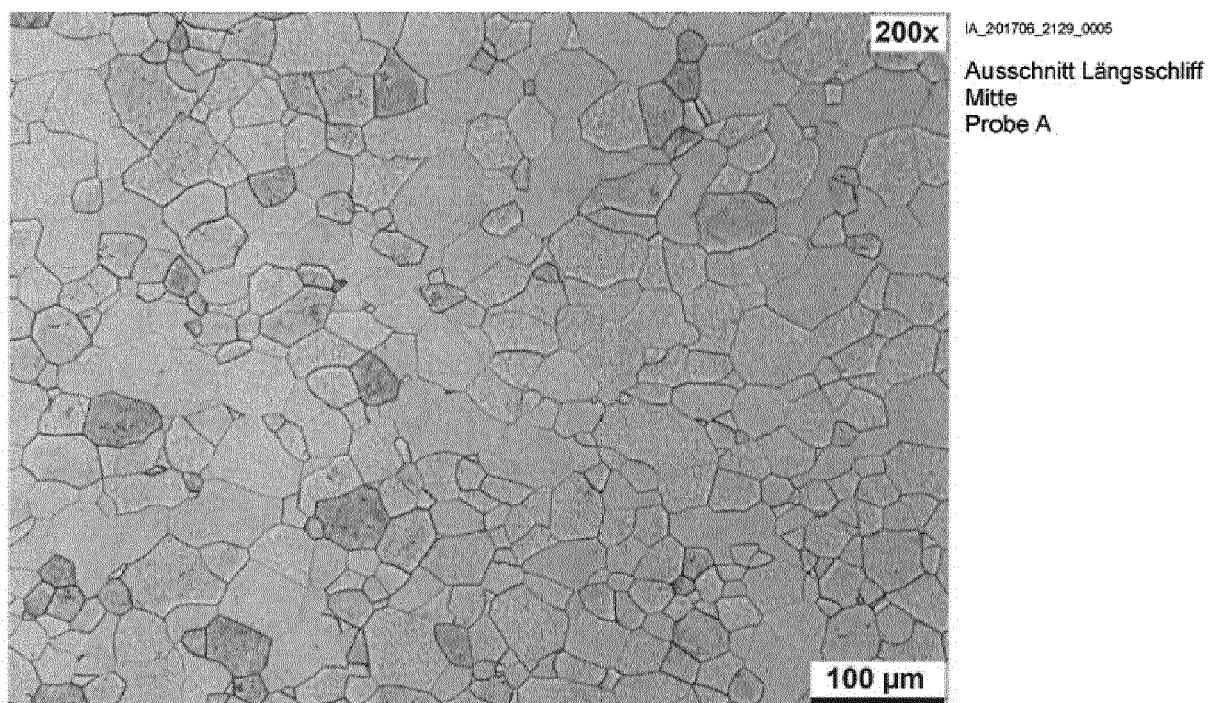
Figur 3



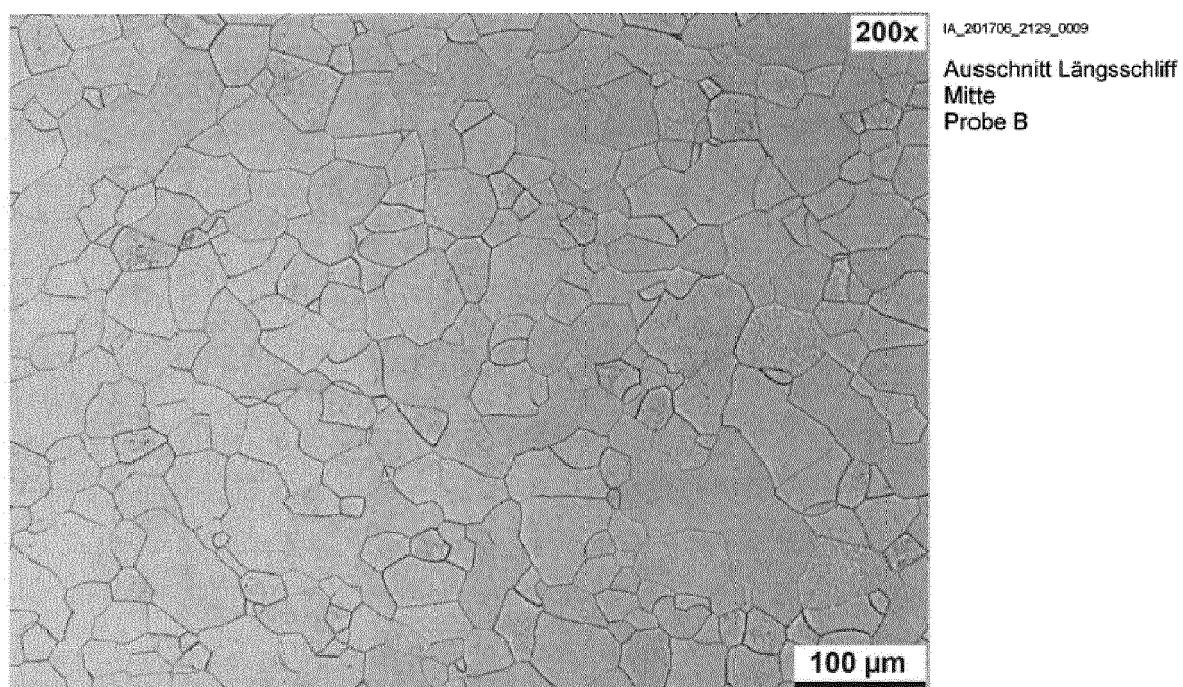
Figur 4



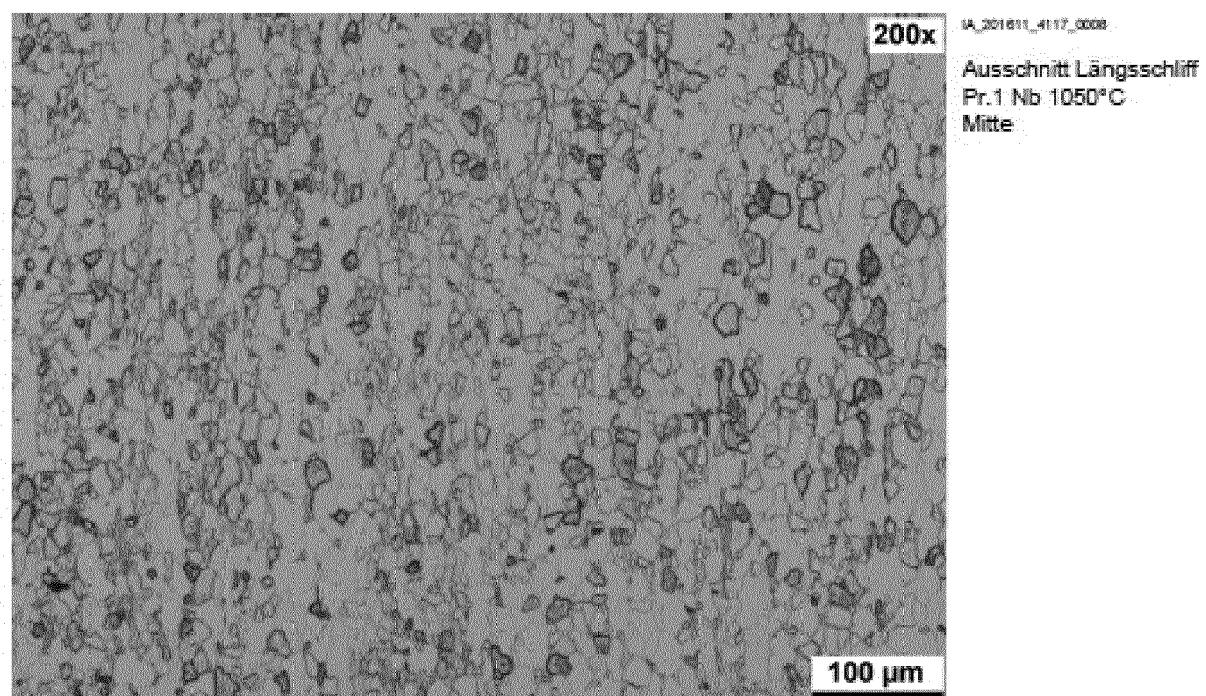
Figur 5



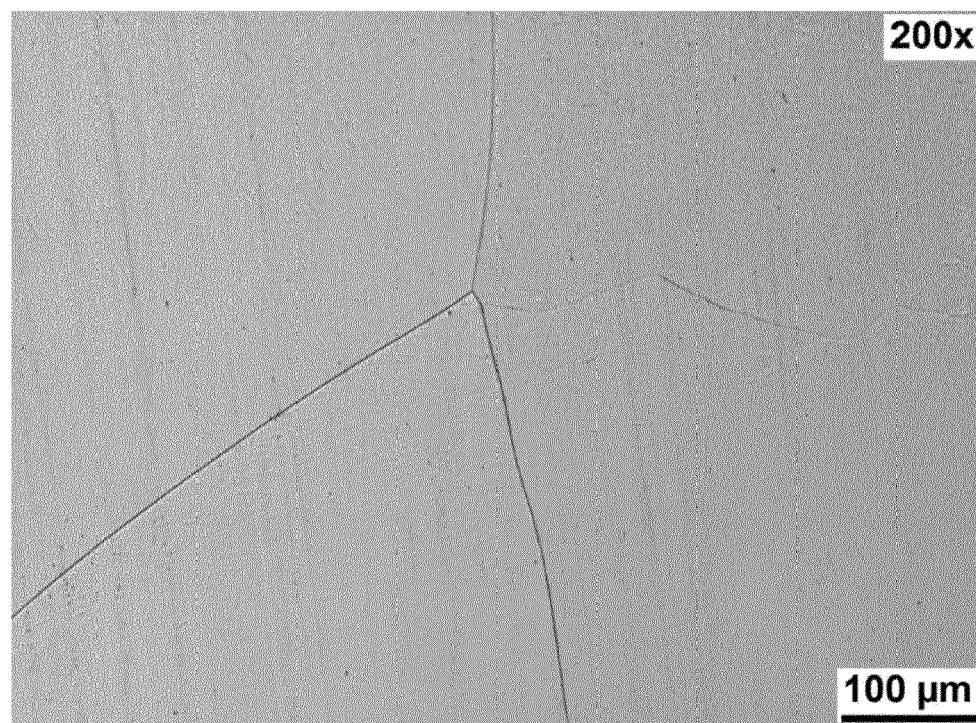
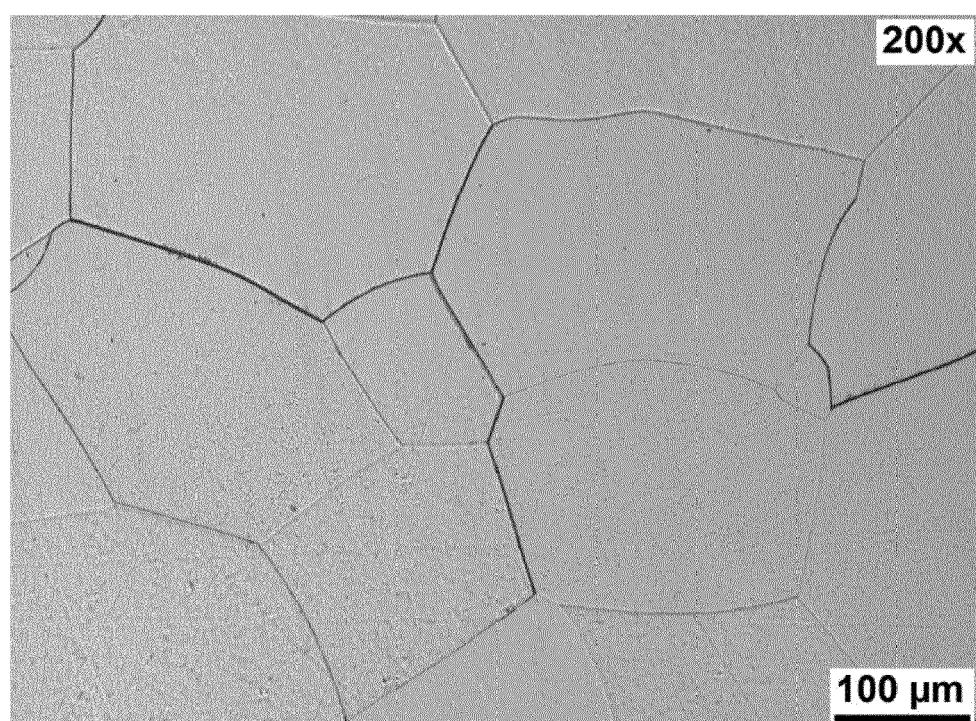
Figur 6



Figur 7



Figur 8



Figur 9



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 18 20 4539

5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betriefft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
10 X	US 2003/205106 A1 (OMORI KAZUHIRO [JP] ET AL) 6. November 2003 (2003-11-06) * das ganze Dokument * * table 17, example 99; Absatz [0320] *	1,2	INV. C22C27/02 C22F1/18
15 X	TULEUSHEV A ZH ET AL: "Nanodimensional alloying in metallic films", FIZIKA METALLOV I METALLOVEDENIE (1990), IZDATEL'STVO NAUKA, RU, Bd. 97, Nr. 4, 1. Januar 2004 (2004-01-01), Seiten 49-57, XP009512023, ISSN: 0015-3230 * das ganze Dokument * * Tabelle 1 *	1-3	
20 A	JP 2004 296124 A (UNIV TOKAI) 21. Oktober 2004 (2004-10-21) * das ganze Dokument *	1-3	
25			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
30			C22C C22F
35			
40			
45			
50 1	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
55	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 25. März 2019	Prüfer von Zitzewitz, A
	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		



Nummer der Anmeldung

EP 18 20 4539

5

GEBÜHRENPFlichtIGE PATENTANSPRÜCHE

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

10

- 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:

15

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

20

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:

25

Siehe Ergänzungsblatt B

30

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

35

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

40

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

45

- Keine der weiteren Recherchengebühren 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, nämlich Patentansprüche:

1-3

50

55

- 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 20 4539

5

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:

10

1. Ansprüche: 1-3

Diese Erfindung bezieht sich auf die Auswahl eines spezifischen Sn-Gehalts. Das STF, das sich hierauf bezieht, ist der Gehalt an 2 oder 4 Gew.% Sn wie in Anspruch 3 definiert.

15

2. Anspruch: 4

20

Diese Erfindung bezieht sich auf das Hinzulegieren weiterer Elemente; dies soll undefinierte mechanische Eigenschaften verbessern (S.4, Zl.1-2). Das entsprechende STF ist das Hinzulegieren von bis zu 20 Gew.% eines Refraktärmetalls wie in Anspruch 4 definiert.

25

3. Ansprüche: 5, 6

30

Diese Erfindung bezieht sich auf das Definieren spezifischer Eigenschaften der Legierung. Die STF, die sich hierauf beziehen, sind die spezifische Kombination von Korngröße, Rekristallisations-Temperatur und Härte wie in Anspruch 5 definiert bzw. die spezifische Gitterkonstante wie in Anspruch 6 definiert.

35

4. Anspruch: 7

40

Diese Erfindung bezieht sich auf das Vorliegen der Legierung in einer spezifischen Form. Das STF, das sich hierauf bezieht, ist das Vorliegen in Form eines Stabes wie in Anspruch 7 definiert.

45

5. Ansprüche: 8, 9

50

Diese Erfindung bezieht sich auf ein Vorprodukt, in dessen Hohlraum sich die Legierung von Anspruch 1 befindet.

55

6. Ansprüche: 10-13

Diese Erfindung bezieht sich auf ein alternatives Herstellungsverfahren der Legierung. Das STF, das sich hierauf bezieht, ist die Kombination von Druckumformen, Kaltumformen und Glühen wie in Anspruch 10 definiert.

7. Ansprüche: 14, 15



5

**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 18 20 4539

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:

10

Diese Erfindung bezieht sich auf die Verwendung der Legierung. Das STF, das sich hierauf bezieht, ist die Verwendung dieser Legierung zur Herstellung eines supraleitenden Drahtes wie in Anspruch 14 oder 15 definiert.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

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

EP 18 20 4539

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente 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.

25-03-2019

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	US 2003205106 A1 JP 2004296124 A	06-11-2003 21-10-2004	US 2002064476 A1 JP 4193194 B2 US 2003205106 A1 JP 2004296124 A	30-05-2002 10-12-2008 06-11-2003 21-10-2004
20				
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

- US 4055887 A [0003]
- JP 2001176345 A [0003]
- EP 17204083 A [0006] [0057] [0096] [0108] [0117]