

Superconducting Properties of Nb₃Sn with High Carbon Doping

G. ZIEGLER

Forschungslaboratorien der Siemens AG Erlangen

(Z. Naturforsch. **28a**, 318–319 [1973]; received 24 January 1973)

The superconducting compound Nb₃Sn was heavily doped with carbon during chemical vapour deposition and then annealed. Very high current carrying capacities could be attained by this method (3.2×10^6 A/cm² at 5 T).

The current carrying capacity of Nb₃Sn, which was obtained by chemical vapour deposition, is greatly increased by doping with carbon^{1,2}. When the carbon is added, the critical current density at first increases approx. linearly with the concentration¹, reaches a flat maximum at 2 atom-% (roughly $j_c = 1.5 \times 10^6$ A/cm² at 5 T) and decreases again with higher concentrations, provided that the material has not been subject to any special post-treatment. To obtain very high critical currents, a large number of pinning centres is necessary which, in turn, should have a high potential difference and an optimal dimensioning. For this purpose Nb₃Sn was doped to a very high level with carbon (6.5 atom-%) and then the attempt was made to relocate the carbon atoms within the matrix by an annealing process and thus favourably influence the dimension of the pinning centres.

The compound Nb₃Sn was produced by reducing the chlorides of the metals with hydrogen. A layer of this compound, roughly 5 μ m thick, was deposited on both sides of a 2 mm wide HASTELLOY tape. During the deposition, CO was blown into the reaction chamber. The tapes were annealed in a stream of argon (Linde 99.998%) interposing a heated niobium getter in front of the tapes. All tapes were electroplated with a 40 μ m thick layer of silver before the measurements. The critical current density of the doped material was relatively low immediately after production. However, the current density increased strongly when the material was annealed for 30 minutes under ambient argon at temperatures between 550°C and 900°C (Table 1), whereas the length of time of the annealing process did not seem to be critical. Annealing temperatures above 900°C were not used, since then a reaction between the Nb₃Sn layer and the substrate started to take place. The maximum of the critical current density is reached at an annealing temperature of 800°C.

Table 1 also contains the critical temperature T_c and the residual resistivity ρ as a function of the annealing

Tab. 1. Critical current density, critical temperature and residual resistivity with various annealing treatments (P plane of the tape).

Annealing temperature °C	j_c 10^6 A/cm ² at 10 T, 4,2 K $H \perp P$	T_c K	ρ $10^{-5} \Omega$ cm
no annealing	0,17	13,4	5,4
550	0,32	14,9	5,4
700	0,60	14,9	2,7
800	0,64	15,0	2,4
900	0,39	17,0	2,0

temperature. The degradation of T_c with increasing carbon content seems to be caused by internal strains¹. The transition temperature increases with a rise in the annealing temperature, whilst the residual resistivity decreases. Both effects are probably due to a conglomeration of the carbon atoms.

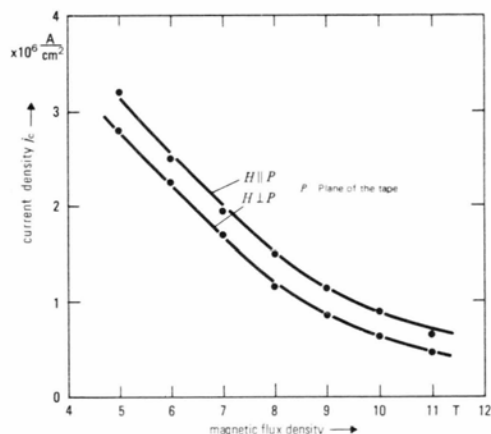


Fig. 1. Current density of Nb₃Sn, doped with 6,5 atom-% carbon, annealed at 800°C.

The homogeneity of the layers with respect to the critical current density was checked on specimens which had been annealed at 800°C. For this purpose, the layers were removed in several steps by a chemical etching process and the critical current was determined in each case for $H \perp P$ (P the plane of the tape) as well as for $H \parallel P$ (Fig. 1). In high fields, the critical currents were proportional to the thickness of the layers. Hence it can be concluded that the layers were homogeneous. With low fields and correspondingly high current densities, however, the values at the full layer thickness were somewhat too low. In addition, the measurements performed on these specimens indicated instable characteristics. In this case, only the reduced layer thicknesses were used for calculating the current density.

It should be noted that the critical current densities are higher with the $H \parallel P$ orientation than what they are with $H \perp P$. This is a very interesting point, since the opposite relationship is true for nondoped or weakly doped Nb_3Sn which is produced from the gas phase.

I should like to thank all my colleagues in the Research Laboratories who assisted in this work — espe-

cially Miss Leibl for the preparation of the specimens, Miss Köhlert and Mr. Sauvageot for measurements, Mr. Pickel for carbon analysis and Mr. Schmidt for the electrodeposition of the layers of silver.

¹ G. ZIEGLER, B. BLOS, H. DIEPERS, and K. WOHLLEBEN, Z. Angew. Phys. **31**, 184 [1971].

² R. E. ENSTROM, J. J. HANAK, J. R. APPERT, and K. STRATER, J. Electrochem. Soc. **119**, 743 [1972].

Zur Schreibweise von Flußbedingungen bei Isotropie und Anisotropie

A. TROOST und J. BETTEN

Institut für Werkstoffkunde der RWTH Aachen

(Z. Naturforsch. **28a**, 319–320 [1973]; eingegangen am 9. Dezember 1972)

In der Plastomechanik ist die *zweite Deviator-Invariante*

$$J'_2 = \frac{1}{2} \sigma'_{ij} \sigma'_{ij} \quad (1)$$

(σ'_{ij} Spannungsdeviator) von Bedeutung, da mit ihr eine einfache Formulierung der MISES-Fließbedingung¹ möglich ist:

$$J'_2 = \frac{1}{3} \sigma_F^2. \quad (2)$$

Darin ist σ_F die im einachsigen Grundversuch ermittelte Fließgrenze eines isotropen Werkstoffes.

Eine andere Schreibweise der MISESschen Fließbedingung ist folgendermaßen möglich. Da Fließen nur infolge von Schubspannungen auftritt, seien hier (neue) Spannungsgrößen

$$\tau_{ij} = \begin{pmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{pmatrix} \quad (3)$$

formal definiert, die (konsequent) *nur* „Schubspannungen“ sind (im Gegensatz zum Spannungstensor σ_{ij}):

$$\left. \begin{aligned} \tau_{11} &= \frac{1}{2} (\sigma_{22} - \sigma_{33}); & \tau_{12} &= \frac{1}{2} (\sigma_{23} - \sigma_{31}) \\ \tau_{22} &= \frac{1}{2} (\sigma_{33} - \sigma_{11}); & \tau_{23} &= \frac{1}{2} (\sigma_{31} - \sigma_{12}) \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

usw., d.h., diese Spannungsgrößen werden aus den Koordinaten des Spannungstensors σ_{ij} in folgender Weise gebildet:

$$\left. \begin{aligned} \tau_{ij} &= \frac{1}{2} (\sigma_{kl} - \sigma_{mn}), \\ k &= i+1; \quad l = j+1 \\ m &= i+2; \quad n = j+2 \end{aligned} \right\} i, j = 1, 2, 3 \text{ zyklisch; } \quad (4b)$$

dabei soll unter $k = i+1$ bzw. $m = i+2$ die jeweils nächste bzw. übernächste Zahl der zyklischen Folge $i = 1, 2, 3$ verstanden sein. Entsprechendes gilt für

$l = j+1$ bzw. $n = j+2$ der zyklischen Folge $j = 1, 2, 3$. Es sei darauf hingewiesen, daß τ_{ij} gemäß Bildungsgesetz (4b) keine allgemeine Tensoreigenschaft besitzt, wie man über das Transformationsgesetz der Tensoren zweiter Stufe² nachprüfen kann. Mithin wird auch eine analog Gl. (1) gebildete Größe

$$J_2^* = \frac{1}{2} \tau_{ij} \tau_{ij} \quad (5)$$

keine Invariante sein. Vielmehr läßt sich J_2^* mit Gl. (1) und Definition (4) in einen invarianten Anteil und einen Anteil, der nicht invariant ist, aufspalten:

$$\frac{1}{2} \tau_{ij} \tau_{ij} = \frac{3}{4} J'_2 - \frac{1}{4} (\sigma_{12} + \sigma_{23} + \sigma_{31})^2. \quad (6)$$

Im Gegensatz dazu ist die Größe

$$J_1^* = \tau_{11}, \quad (7a)$$

die entsprechend der Definition (4) auch durch

$$J_1^* = \frac{1}{2} J'_1 \quad (7b)$$

ausgedrückt werden kann, eine Invariante. Sie verschwindet identisch wie die erste Invariante J'_1 des Spannungsdeviators σ'_{ij} .

Beschränkt man sich auf die Hauptschubspannungen

$$\left. \begin{aligned} \tau_I &= \frac{1}{2} (\sigma_{II} - \sigma_{III}); & \tau_{II} &= \frac{1}{2} (\sigma_{III} - \sigma_I); \\ \tau_{III} &= \frac{1}{2} (\sigma_I - \sigma_{II}) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

($\sigma_I, \sigma_{II}, \sigma_{III}$ Hauptnormalspannungen), dann gilt für die hier eingeführten Schubspannungsgrößen [Gl. (3), (4a, b)]:

$$\tau_{ij} = \begin{pmatrix} \tau_I & 0 & 0 \\ 0 & \tau_{II} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{III} \end{pmatrix}. \quad (9)$$

In diesem Sonderfall verschwindet in der Beziehung (6) der zweite Term, so daß dann wegen Gl. (5) gilt:

$$J_2^* = \frac{3}{4} J'_2. \quad (10)$$

Setzt man

$$J_2^* = (\frac{1}{2} \sigma_F)^2 \quad \text{bzw.} \quad J_2^* = \tau_{\max}^2 \quad (11a, 11b)$$

($\tau_{\max} = \frac{1}{2} \sigma_F$ maximale Schubspannung des einachsigen Grundversuchs), dann folgt unmittelbar die MISESsche

Fließbedingung (2). Es braucht nicht erwähnt zu werden, daß man die maximale Schubspannung $\tau_{\max}$ eines einachsigen Zugspannungszustandes ($\sigma_I = \sigma_F$; $\sigma_{II} = \sigma_{III} = 0$) nicht mit der Schubfließgrenze $k = \tau_F = \frac{1}{3}\sqrt{3}\sigma_F$, die bei reiner Torsion ($\sigma_I = \tau_F$; $\sigma_{II} = -\sigma_I$; $\sigma_{III} = 0$) ermittelt wird, verwechseln darf. Somit unterscheiden sich die Fließbedingungen (2) und (11) nur in den Werkstoffkennwerten k und $\tau_{\max} = \frac{1}{2}\sigma_F$. Anisotropes Verhalten kann analytisch beschrieben werden durch den gleichen Formalismus wie im isotropen Fall [Gln. (5) und (11a, b)], wenn man eine Verzerrung der Schubspannungsgrößen gemäß

$${}^A\tau_{ij} = a_{ik} \tau_{kj} \quad (12)$$

vornimmt. Darin ist

$$a_{ij} = \begin{pmatrix} a_I & 0 & 0 \\ 0 & a_{II} & 0 \\ 0 & 0 & a_{III} \end{pmatrix} \quad (13)$$

ein „Verzerrungsfaktor“, der den Anisotropieeinfluß bewirkt. Im isotropen Sonderfall stimmt a_{ij} mit dem KRONECKER-Delta δ_{ij} überein. In Anlehnung an die Beziehungen (5) und (11a) kann eine Fließbedingung bei Anisotropie durch

$$(\frac{1}{2}\sigma_F)^2 = \frac{1}{2} {}^A\tau_{ij} {}^A\tau_{ij} \quad (14a)$$

bzw. mit der Verzerrung (12) durch

$$(\frac{1}{2}\sigma_F)^2 = \frac{1}{2} a_{ik} \tau_{kj} a_{ik} \tau_{kj} \quad (14b)$$

dargestellt werden.

Mit Gl. (13) lautet Gl. (14b)

$$(\frac{1}{2}\sigma_F)^2 = \frac{1}{2} (a_I^2 \tau_I^2 + a_{II}^2 \tau_{II}^2 + a_{III}^2 \tau_{III}^2). \quad (14c)$$

Ersetzt man in Gl. (14c) die Hauptschubspannungen durch Hauptnormalspannungen gemäß den Relationen (8), dann erkennt man sofort die HILL-Bedingung³. Es sei darauf hingewiesen, daß in (14a, b, c) die Größe σ_F im Gegensatz zur isotropen Fließbedingung (11a) nur eine Normierungskonstante ist. Beispielsweise kann $\sigma_F = \sigma_{FI}$ gesetzt werden, wenn σ_{FI} die in I-Richtung experimentell ermittelte Fließgrenze bedeutet⁴.

Die Gln. (14) beschreiben mit (13) im Hauptschubspannungsraum ein Ellipsoid mit den Achsen $\sqrt{2}\sigma_F/a_I$ usw.; dies kann als „pseudogeometrische“ Deutung der HILLSchen Fließbedingung³ aufgefaßt werden. Für den isotropen Sonderfall mit $a_I = a_{II} = a_{III} = 1$ geht das Ellipsoid zwanglos in die MISES-Kugel¹ mit dem Durchmesser $\sqrt{2}\sigma_F$ über.

¹ R. v. MISES, Nachrichten der Kgl. Gesellsch. d. Wissensch. Göttingen, Math. phys. Klasse 1913, S. 582; Z. angew. Math. u. Mech. 8, 161 [1928].

² A. DUSCHEK u. A. HOCHRAINER, Tensorechnung in analytischer Darstellung (1. Teil: Tensoralgebra), vierte Aufl., Springer Verlag Wien 1960.

³ R. HILL, The Mathematical Theory of Plasticity, Oxford, 1950.

⁴ A. TROOST u. J. BETTEN, Arch. Eisenhüttenwes. 43, 811 [1972].