[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 39/14 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99809276.2

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1288766C

[22] 申请日 1999.7.16 [21] 申请号 99809276.2
[30] 优先权
[32] 1998. 8. 5 [33] DE [31] 19835454.1
[86] 国际申请 PCT/EP1999/005099 1999.7.16
[87] 国际公布 WO2000/008657 德 2000.2.17
[85] 进入国家阶段日期 2001.2.2
[73] 专利权人 阿温提斯研究技术两合公司
地址 德国法兰克福
[72] 发明人 斯蒂芬·高斯 约奇姆·博克
约翰尼斯·霍尔则姆 冈特·布罗莫
马可斯·布罗姆 沃纳·霍斯特
审查员 杨小明

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 王以平

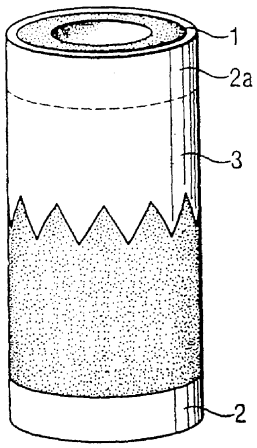
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称

受保护超导体组件及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种高温超导体组件，其中预定的横截面包括载流段。 该载流段与安全导体发生接触，以便当超导体转变至正常传导时循环的临界电流能被所述安全导体无破坏地吸收至少 1 秒钟，并且进一步地往前传送。 本发明还涉及一种制造此组件的方法。



1.一种高温超导体组件，具有至少 1mm^{2}的高温超导体横截面积，其中具有载流段，该载流段连接到安全导体，该安全导体的设计和安排方式为该安全导体与载流段电接触并且至少在安全区域内部分覆盖后者或至少部分地被后者包围，当安全区域内高温超导体转变至正常传导时，在载流段安全区域中流动的电流被安全导体无损害地承受至少 1 秒钟并绕行，该安全区域至少占载流段表面的 10%，并且，其中在安全区域中的至少一部分载流段上高温超导体组件与安全导体完全接触。

2.如权利要求 1 所述的高温超导体组件，其中横截面为圆形、椭圆形、或多边形。

3.如权利要求 2 所述的高温超导组件，其中，所述多边形横截面为三角形、四边形、五边形或六边形。

4.如权利要求 1 或 2 所述的高温超导体组件，其中该组件被设计成管或棒。

5.如权利要求 1 或 2 所述的高温超导体组件，其中载流段连续且不间断地通过其至少 10%的表面面积与安全导体完全传导接触。

6.如权利要求 1 或 2 所述的高温超导体组件，其中安全导体包含选自 Ag、Au、Pt、Rh、Pd、Ru、Os 或 Ir 中的一种元素或者两种或更多种。

7.如权利要求 1 或 2 所述的高温超导体组件，其中安全导体的厚度为 20μm-800μm。

8.如权利要求 1 或 2 所述的高温超导体组件，其中包含元素 Cu 和 O 以及 Bi、Sr、Ca；或 Pb、Bi、Sr、Ca；或 Tl、Pb、Ba、Sr、Ca；或 Hg、Ba、Ca；或 Hg、Pb、Ba、Ca；或 RE、Ba 的陶瓷材料用作高温超导材料，RE 代表元素 Y、Nd、Sm、Eu、La、Gd、Dy、Ho、Er 或 Yb 或者其两者或更多者的混合物。

9.如权利要求 1 或 2 所述的高温超导体组件，其中该组件具有加

强层，该加强层至少在段中与载流段表面或与安全导体表面或与载流段的表面和安全导体表面二者接触。

10. 如权利要求 9 所述的高温超导体组件，其中加强层为 40μm-10mm 厚的金属层。

11. 如权利要求 9 所述的高温超导体组件，其中加强层包含 Cu、Fe、Ni 或 Ag。

12. 如权利要求 9 所述的高温超导体组件，其中，在加强层上，一个或多个段延伸地与热容量大于加强层的金属连接。

13. 一种制造如权利要求 1-12 中任一项所述的高温超导体组件的方法，其中在模具内衬有包含 Ag、Au、Pt、Rh、Pd、Ru、Os 或 Ir 或其两者或更多者的混合物的金属片，并且，把表现高温超导体特性的材料熔体涂覆到模具上。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其中所述熔体由在后续处理之后表现出高温超导体特性的材料形成。

15. 如权利要求 14 所述的方法，其中所述后续处理是退火处理。

16. 一种用如在权利要求 1-12 中任一项所述的或由如权利要求 13-15 中任一项所述的方法制造的高温超导体组件作成的电流导线。

受保护超导体组件及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种有特定横截面积的高温超导体组件及其制造方法，该组件具有在安全区域内与安全导体接触的载流段，接触方式为当超导体转变至正常传导时在安全区域内电流流动可被安全导体接受至少 1 秒钟而无损害并且绕行。

背景技术

由于发现陶瓷材料在比较高的温度下表现出超导现象，Bednorz 和 Müller(Z. Phys. B. 64, 189(1986))在 1980 年代实现了超导性转变温度的首次显著改良。Bednorz 和 Müller 所使用的材料具有名义成分 $La_{2-x}M_xCuO_y$，其中 M 代表钙、钡或锶，x 通常在 0 和 0.3 之间变化，y 取决于制造条件。最高超导性转变温度用其中 M 为锶且 x 为大约 0.15-0.20 的材料进行测量。这些材料的转变温度在大约 40-50K 之间的范围内(Cava 等,Phys. Rev. Letters,58, 408(1987))。在 1987 年 3 月，Chu 等在 Phys. Rev. Letters,58, 405(1987)中报导说，一种具有 $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_y$ 成分的材料表现出大约 90-100K 之间的超导性转变温度。

由于这些发现，已经找到另一系列的材料，其在液氮沸点之上的温度下表现出超导性。随着这些发现，超导体技术由此朝更宽的应用跃进，因为没有电阻的电流传导不再完全依赖于使用极昂贵且敏感的液氦（沸点：4K）来冷却超导体材料，而是甚至在相当高的温度下也可用便宜许多的液氮来实现该冷却。

然而，此新发现的材料的缺点在于它们是陶瓷材料，而不能使用用于“导体”的常规加工方法。陶瓷超导体不具有挠性或延展性，且为脆性的和不能成形的。因此这些材料的切削通常需要以高成本使用昂贵的钻石切割工具来执行。

随着引入所谓的熔融铸造方法，这一点至少发生了部分的改变。该方法在 EP-B 0 462 409 中有叙述，开创了制造例如具有不同尺寸的

圆柱形中空模、例如具有比较小直径和相当大长度的厚壁管的可能性，这些可用于动力工程应用。

随着对在超导性中所发生的现象的了解增加以及陶瓷超导体加工技术的进一步发展，方法不断发展使得有可能把陶瓷高温超导体材料形成挠性线或条带，以便拓宽高温超导体材料的应用范围，使其至少几乎等于正常导体。例如，IEEE Transactions on Magnetics，第 25 册，第 2 号，1989 年 3 月中叙述的，超导体材料条可以银包线的形式得到。为此，把产生超导体的相应材料例如进行混合、煅烧及烧结，然后放入银管。经过拉拔方法，该银管的直径逐步减小，直到产生可被加工成有适当挠性的线或薄条。此方式所获得的线或条带通常亦接受更一步的处理，以便产生所需要的超导体特性或使其最优化。若适当的话，就特定类型的高温超导体而言，也有可能把已具有超导性的粉末放入相应银管内然后加工它们形成条或线。此方法一般称为管内粉末方法（PIT）。在线或条带形式的该高温超导体中，超导体材料为超导“颗粒”的形式。尽管电流可非常容易地在颗粒内流动，但是电流由颗粒流向颗粒有可能仅沿着粒界流动，粒界与颗粒本身相比有较差的超导体特性。粒界因此一般称为弱连结。此种线或条带系统的另一缺点是高温超导体材料的连续截面积非常小。常用的线或条带具有例如大约 $0.4mm^2$ 的截面积，通常仅相当于高温超导体材料的约 30%。因此很明显，用此种系统实现的临界电流是非常有限的，并且对于很多应用是不够的。

与高温超导体有关的银的使用，例如 M.Itoh、H.Ishigaki、T.Ohyama、T.Minemoto、H.Noijiri 和 M.Motokawa 在 J.Mater. Res.，第 6 册，11，1991 年 11 月中已有叙述。他们已证明含银粉末改进高温超导体材料的电气特性，此例中基于 Y、Ba、Cu 和 O。作者描述了包含高达 28wt%的粉末形式的高温超导体。

一种已广泛建立并经广泛研究的、可用于由高温超导体材料制造的管状组件的可能应用由感应电流限制表示。例如，US-A 5，140，290 叙述了一种用于交流的感应电流限制器件，其中所要限制的电流流经

感应线圈。中空圆柱体或高温超导体布置在该线圈内部，而具有高磁导率的软磁材料同心地布置在内侧。在正常操作下，或以额定电流，则中空圆柱体的超导性屏蔽其内部，因此感应线圈的阻抗非常低。然后电流在中空圆柱体内环形流动，电流不会沿中空圆柱体纵向轴线发生流动。

由于过电流，例如由于电源短路，使得超导性消失且感应线圈的阻抗达到其最大电流限值。当有高于临界电流的暂时性过电流且电压为几 mV/cm-V/cm 时，该电压和电流应用导致所谓的“热”点。由于高温超导体材料中较小的不均匀性，发生局部的电压峰值。这导致能量消耗增加，因此在此点加热。结果导致越来越增加的电阻局部峰值，由此产生电压降。随着长时间应用，该效应导致高温超导体的区域的破坏。

由于在制造该高温超导体材料期间，具有更低的载流容量的高温超导体的质量发生变化，这些“热”点例行地发生在高温超导体材料中。“热”点一般为 0.01-0.5mm 的较小程度。发生的过电流特别短暂且范围在约 10-100ms。

为了稳定该组件，DE-A 44 18 050 提议把大约 1-10μm 厚的银层涂覆到超导体表面上。为了机械地稳定超导体，提议使用弹性钢线卷绕，它用低温稳定的焊料或合成树脂固定，方式为使铠装上所获得的总拉应力或超导中空圆柱体上的压力维持在甚至低于 100K 的温度下。

相应地，EP-A 0 822 560 也叙述了一种用于感应电流限制的管状高温超导体布置。该文件指出，若高温超导体中有短路电流，则超导体会发生振动并可导致在高温超导体陶瓷中形成裂缝，除非采取保护性措施。为了防止裂缝形成，高温超导体有由纤维复合物缠绕它形成保护线圈，使其拉应力和压应力分布得更均匀。振荡阻尼填料或毡圈的阻尼层涂覆到该保护线圈周围。它还叙述了把用于电气稳定的金属的正常导体层涂覆到高温超导体表面上。此层为约 1μm 厚的金属层，优选为银层，它有机械铠装，优选用钢线缠绕在其周围，并用导电性固定物固定。

EP-B 0 731 986 也叙述了一种适用于电阻式限制直流和交流电流的限流器件。描述了由超导体和正常导体构成的层状复合物结构，其中正常导体的层厚的选择方式为：该层电阻应大约等于与它邻接的超导体层在非超导状态时的电阻。

除了用作限流器外，高温超导体组件还可以管状和以整体配置用作高温超导体应用的电流导线。此种用高温超导体材料制成的电流导线，例如，可以用作在加速器磁铁或研究磁铁中核磁共振层析 X 射线摄影机或分光仪内的超导磁铁的电流导线。在此情形中，它们通常代表 4K 温度水平和 77K 温度水平之间的电连接。由于一般使用液氦来冷却超导体磁铁，此种磁铁的电流导线仅有较低的导热性是非常重要的，因为如导言中所述，用液氦只能冷却到 4K，而且液氦一方面比较昂贵，另一方面需要敏感复杂的冷冻机。因此电流导线原则上应该具有较低的导热性，以便保护冷冻机并降低冷却成本。

用于产生强磁场的超导体线圈通常需要特殊保护。即使当使用稳定的材料和无误差的线圈设计时，也可能发生使线圈变成正常导体的因素（例如当气体进入低温真空时）。于是磁场瓦解，所有储存在磁场中的能量转变成热。在大线圈的情况下，该能量是非常巨大的。在 $1m^3$ 空间内的 5T 磁场含有 10^7Ws（约 2.8kWh）的储存场能。如果该能量在进入正常传导时以未控制方式迅速转变成热，这能使磁铁完全损坏。

就此而论，可发生各种过程。如果线圈在正常传导状态时的电阻大时，那么所发生的电流实际上较小，可避免因电流加热引起的损坏。然而在此情形中，在磁场瓦解时发生非常高的电压，并且可在线圈的匝之间产生电压跳火。为了避免这种线圈不小心转变至正常传导时所造成的灾难性后果，例如在大线圈的情况时，提议使用保护器件，它适于尽可能快地把储存能量从磁铁线圈排出。为此，Supraleitung [Superconductivity],第 4 版,VCH Weinheim, Werner Buckel,1990,第 242 页中建议把线圈连接到外部电阻，该电阻在磁场瓦解时把大部分储存能量转变成热。这不能或不足以避免内部跳火。进一步的可行方式为，通过用低自感的密闭导体缠绕线圈而感应地把储存能量从磁铁

线圈排出。但在此方法中，所有的能量传送到液氦池中，在某些情况下会导致爆炸性蒸发。

EP-A 0 837 478 叙述了一种用于超导体磁铁系统的电流导线，它不需要液氦。描述了由高温超导体材料制成的管状电流导线元件，它在每一端都有电极。载流元件调和大约为 77K 的外部温度水平和大约为 4K 的内部温度水平之间的温度矛盾。描述了此种电流导线有利的低传导性，它仅允许较少的热从更热水平传递到更冷水平，因此与正常导体电流导线相比，大大降低更冷温度水平的冷却成本。

尽管此种高温超导体电流导线器件一方面无电阻地传导电流，另一方面仅允许在更冷温度储存器和更热者之间较少的热传递，但是就高温超导体特性的瓦解和正常导体的转变而言，它代表更危险的因素。

所有的高温超导体材料可因以下情况而丧失其超导特性:

a) 超过临界温度(T_c),

b) 超过临界磁场(H_c)，或者

c) 超过临界电流(I_c),

或者同时有两种或更多种上述情况。

在这些情况中，材料变成正常导体且产生高电阻。在电流所流经的部分高温超导体组件或全部组件发生此种转变时，高电阻产生的欧姆热可导致组件在极短的时间内破坏。该热不能足够快地消散，因此组件可能在几秒钟内开始熔化。

如果使用此种组件，例如，当作成高温超导体磁铁线圈的电流导线，则在此情形中流动的电流，尤其在具有高电感的磁铁应用中，因为电流导线突然损坏而不足以缓慢地逐渐降低。如前面已经参考磁铁线圈应用所叙述的，这一般导致整个线圈的破坏。另外，在此情形中可能发生的电压跳火在某些情况下可对整个系统造成破坏而且替换它是昂贵的。

为了保护高温超导体电流导线，免于这类事件，迄今已经需要例如额外的外部正常导体平行地连接，或装设复杂、快速且敏感的开关，以便在记录到通过整个高温超导体的压降时立即切断电流。该正常导

体或开关器件在此情形中必须连接所欲保护的部分的上端和下端。这引起额外的组装费用且需要大量的空间，并且进一步地，因为冷却到低温，必须小心以确保与高温超导体组件本身匹配的热膨胀。完全连续的保护，其中整个高温超导体组件各处的电流可由高温超导体通往平行运作的正常导体，不能用此种结构设计来实现。而且，意欲检测高温超导体组件内正常传导的最初迹象的快速敏感开关，频繁引起错误触发而不必要地关闭整个系统。

DE-A 4 124 980 叙述了一种稳定的陶瓷高温超导体及其制造方法。描述的陶瓷高温超导体，其中断路器可靠地稳定以便可及时切断电流。为此，一条或多条贵金属线引入到高温超导体组件中。然而，这仅能防止高温超导体中产生小局部裂缝，而不能防止组件中超导体特性的丧失。

因此要求高温超导体组件没有先前技术中已知的组件的缺点。因而本发明目的是提供一种高温超导体组件，其中，当超过临界温度(T_c)、或超过临界磁场(H_c)，或超过临界电流(I_c)、或者同时有两种或多种上述情况时，维持电流在高温超导体中流动至少一段较短的时间，足以使电流传导缓慢地逐渐降低并向前传送，以便不会对高温超导体组件和与它相连的系统产生破坏。

发明内容

本发明的目的通过随后叙述的方案来实现，在一个或多个安全区域内，高温超导体组件与正常传导的安全导体发生接触，接触方式为：当高温超导体在此安全区域内转变至正常传导时，在此安全区域内流动的电流可基本上完全被正常导体接受至少 1 秒钟而无损害并且绕行。

因此，本发明涉及一种高温超导体横截面积至少为 $1mm^2$ 的高温超导体组件，其中，具有载流段，载流段连接至安全导体，安全导体与载流段电连接并在安全区域内至少部分覆盖后者或至少部分被后者包围，安全导体设计和安排的方式为：当高温超导体在此安全区域转变至正常传导时，在载流段安全区域内流动的电流可基本上完全被安全导体接受至少 1 秒钟而无损害并且绕行。

在本发明的范围内，术语电流“基本上完全”被接受并绕行，意指在超导条件下在高温超导体中流动的电流的至少主要部分被接受并绕行。由于高温超导体即使在正常传导状态下也仍表现出（即便是小的）传导性，在超导条件下在高温超导体中流动的电流不完全通过安全导体，但当在本发明组件中转变至正常传导时仅“基本上完全”通过。根据电气工程定律，即使在正常传导状态时，小部分的电流仍在高温超导体中流动。

在本发明范围内，术语“高温超导体组件”意指一种在 30K 或以上温度下促进电流在其全长上传导而没有电阻的组件。根据本发明的高温超导体组件相应地包含一部分高温超导体材料，陶瓷材料用作高温超导体材料。

因而根据本发明的组件可在所定义的“高温传导”占优的温度下使用。然而，也可以在较低的温度下使用根据本发明的组件，也就是说，在低于 30K 温度下使用，例如为约 4K-25K。

在本发明优选实施例中，高温超导体组件具有一部分至少为约 30wt%的高温超导体材料，例如至少为约 35wt%、40wt%或更多，例如至少为约 50wt%。对于根据本发明的组件，同样有可能具有一部分大于 60wt%或 70wt%的高温超导体材料。在此情形中该重量部分指高温超导体材料和安全导体的质量的总和，以下将详细叙述。其它辅助装置，例如机械强化装置、接触装置、伴随组件的温度感应器或电压感应器也可用于组件，但不包括在此重量比例的计算中。

在优选实施例中，高温超导体组件具有包括整体高温超导体陶瓷的载流段。此种大块陶瓷，例如，可通过等静压压缩或铸造方法来获得。

所有在 50K 或以上温度下表现超导体特性亦即传导电流而没有电阻的高温超导体材料，适于用作高温超导体材料。本发明范围内的高温超导体组件既可用于直流传导也可用于交流传导。在本发明优选实施例中，该组件因此用于传导直流电流，而在另一实施例中用于传导交流电流。

特别适合本发明范围的高温超导体材料的实例包括具有组成为 $A_{1\pm x}M_{2\pm x}Cu_3O_y$ 的复合物，其中 A 代表 Y、或元素 Y、La、Lu、Sc、Sm、Nd 或 Yb 的两者或多者的结合。此处 M 代表 Ba、或元素 Ba、Sr 或 Ca 两者或多者的结合，而 y 代表所述材料在高于 30K 温度，尤其在至少约 77K 变成超导性的数值。复合物包含单相钙钛矿类结晶体结构，它的制备例如为以合适的克分子比混合金属氧化物或经加热转变成金属氧化物的复合物，在有氧存在的情况下加热混合物到约 800-1100℃之间的温度，然后在有氧存在的情况下慢慢冷却混合物至少约一小时。合适材料的具体实例包括 $(Y_{0.8}Lu_{0.2})_{1.0}Ba_{2.0}Cu_3O_y$、$(Y_{0.5}Lu_{0.5})_{1.0}Ba_{2.0}Cu_3O_y$、$(Y_{0.5}La_{0.5})_{1.0}Ba_{2.0}Cu_3O_y$、$(Y_{0.5}Sc_{0.5})_{1.0}Ba_{2.0}Cu_3O_y$、$(La_{0.5}Sc_{0.5})_{1.0}Ba_{2.0}Cu_3O_y$、$Y_{1.0}(Ba_{0.5}Ca_{0.5})_{2.0}Cu_3O_y$、$Y_{1.0}(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_{2.0}Cu_3O_y$、$Y_{0.8}Ba_{2.0}Cu_3O_y$、$Y_{1.2}Ba_{2.0}Cu_3O_y$、$Y_{1.0}Ba_{1.8}Cu_3O_y$、$Y_{1.0}Ba_{1.5}Cu_3O_y$、$Y_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_y$。一组特别适合的材料包括参考 YBCO-123 和 YBCO-211 可公知的材料，数字组合 123 和 211 代表元素 Y、Ba 和 Cu 的化学计量比。

其它合适的在温度 30K 或以上表现出高温超导性的陶瓷材料的实例，包括具有通式 $(Bi_{1-x}A_x)$-B_y-C_z-CuO 的复合物，其中 A 代表 Sb 或 As 或其混合物，B 和 C 不相同且分别代表一或多种选自于 Be、Mg、Ca、Sr 和 Ba 的元素，$0 \leqslant x < 1.0 < y \leqslant 5$ 且 $0 < z \leqslant 5$。在此情形下，上述通式中氧的比例（未标定）为约 3-5，这取决于制造方法和所需的特性。

在所述氧化物中，必须使铋(Bi)和铜(Cu)结合至少两种或多种选自于 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 和 Pb 的元素。若适当的话，Bi 可部分地由 Sb 或 As 或两者所取代。尤其优选 Bi、Sr、Ca、Cu 和 O 的组合。所述复合物通过以适当的混合比混合所述元素的氧化物、碳化物、或碳酸盐、或其两种或多种的混合物来制备。随后，在约 700-900℃温度下进行煅烧大约 2-20 小时，把煅烧混合物研磨、转变成合适的形式，并在约 800-1100℃温度下以半或完全融化的状态烧结。所述类型的复合物表现出例如高于 105K 的超导性转变温度并且特别稳定。所述类型复合物的实例可在例如 EP-B 0 330 305 中找到，在此将其引作参考文

献。

在本发明范围内，适合用作高温超导体材料的其它复合物，例如为在 EP-A 0 327 044(同样在此引作参考)中所描述的。这些为具有 Bi、Sr、Ca、Cu 和 O 含量的高温超导体物质，其经验组成为 $Bi_a(Sr,Ca)_bCu_6O_x$，此处 a=3-24，b=3.23-24，并且 Sr/Ca 原子比为大约 1:9-9:1。Bi:(Ca+Sr)原子比为大约 0.3-1.5。所述复合物传统上称为 BSCCO，字母 B 代表元素铋，字母 S 代表锶，第一个字母 C 代表钙，第二个字母 C 代表铜，O 代表氧。以其复合物组成为基础，上述高温超导体材料也常常用它们的元素组成来标识。因而，参考物 BSCCO-2212 表示其组成为 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ 的复合物，而参考物 BSCCO-2223 表示具有化学计量组成 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ 的复合物。在文献中，例如，常常以构成结构的层数目来表示复合物。因此，例如，BSCCO-2212 通常称作“两层”，BSCCO-2223 称作“三层”。

若适当的话，所述高温超导体材料还可含有 $SrSO_4$ 或 $BaSO_4$ 作为辅助剂，其含量最高达 20wt%（当使用 $BaSO_4$ 时，优选仅最高不大于 10wt%）。在本发明范围中还可用的是 BSCCO 类复合物，其中部分铋已被铅取代。此组成传统上也称作 Pb-BSCCO。例如，铅复合物（BiPb）$_2Sr_2CaCu_3O_{10}$ 适合在本发明范围中使用。

例如在 EP-B 0 659 704（在此引作参考）中所述的也适于用作高温超导体材料，它除元素钡、钙、铜和氧之外至少还含有汞。另外，还可包含选自 Pb、Bi、Tl、Au、Pt、Ag 或 Cd 中的另一种元素或其它两种或多种元素的混合物。具有化学计量组成为 1223 的组成 (Hg,Pb)、Ba、Ca、Cu 的高温超导体氧化物例如由 K.Isawa 等在 Physica,C 217 (1993),11-15 中描述。上述两文件在此作为参考。

其它适用的高温超导体材料在 WO 95/08517 中有叙述，它同样在此引作参考。该公告案叙述含有铊的氧化物陶瓷高温超导体，使用它例如可获得整块陶瓷组件。所述高温超导体复合物例如具有化学组成：$Tl/PbCa_{n-1}Ba_2Cu_nO_x$、$(Tl/Pb)_2Ca_{n-1}Ba_2Cu_nO_y$ 或 $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Ca_{n-1}Sr_2Cu_nO_z$。此处，n 代表例如数字 1、2 或 3。材料的高温超导性转变

温度（T_c）明显高于 77K，例如约为 118-122K。复合物的发现和特征例如由 Z.Z. Cheng 等在 Nature,第 332 卷，第 55 页（1988）中有描述。

在 EP-A 0 573 804 中叙述的高温超导体材料也是适用的。此种 BSCCO 类高温超导体具有大约 200-800ppm（以重量计）的碳含量，以便增加平衡状态时的临界电流密度。

根据本发明的高温超导体组件不局限于其三维形状，并且在以下解释的根据本发明的安全导体设计可应用于现实中所有的三维形状的高温超导体组件。

然而，在本发明范围内优选的组件为拉长的形状，其中组件长度为组件横截面的倍数。在本发明范围内，术语倍数不仅指整数倍。就此而言，高温超导体组件具有直线形状，但如果允许有合适的制造方法，同样也可弯曲成曲折形状或绕成螺旋形状。

然而在优选实施例中，根据本发明的高温超导体组件基本上是直线型的，并且长度为至少大约 1cm。高温超导体组件的长度基本上是不受限制的，通常视应用特性而定。因而，在使用根据本发明的高温超导体组件作为高温超导体磁铁的电流导线时，组件长度通常需要大约为 5-100cm，例如为约 10-50cm。

高温超导体组件的横截面可以有任何所需要的外部形状，这仅取决于制造特性。例如，横截面可以为圆形、椭圆形或多边形，具体地是三角形、四边形例如为正方形或矩形、五边形或六边形。

在此情形中，高温超导体组件可以为整块形式，即组件的横截面完全用高温超导体材料填充。然而，高温超导体组件也可是中空的，即组件的横截面具有由高温超导体材料包围的自由表面。在本发明范围内，可使用整体和中空的高温超导体组件，在优选实施例中可设计成管状或棒状。

在优选实施例中，高温超导体材料的横截面积至少为大约 $2mm^2$，具体地为大于约 $5mm^2$。例如，在本发明范围内，横截面积为大约 $25mm^2$、大约 $50mm^2$、大约 $500mm^2$、大约 $1300mm^2$ 或大约 $2000mm^2$ 的组件是适用的。

根据本发明的高温超导体组件至少有一个载流段。载流段表示用于电流传导而没有其它接触功能的高温超导体组件的段，例外的是，若适当的话，与测量仪器接触，该仪器例如用于监督载流段中的电流流动或温度。根据本发明的高温超导体组件的载流段至少部分地，亦即在一个安全区域或数个安全区域内，与安全导体接触，安全导体优选正常导体。术语“部分地”接触安全导体在本文范围内意指载流段不需要以全长来接触安全导体，相反，载流段特定的长度部分不与安全导体接触。

在本文范围内，术语“安全区域”指载流段的区域，其中当高温超导体材料转变至正常传导时，电流传导可至少暂时地，亦即至少一秒钟，由安全导体承受。

在优选实施例中，根据本发明的高温超导体组件具有设计成触点的端段。术语“端段”指根据本发明的高温超导体组件中与电源或负载机械或电接触的那些段。本文中的术语“电源”意指任何形式的电流导线，它传导电流到高温超导体组件而因此电接触，但另一方面仅非正面地连接或通过联锁连接，或者两者都有。术语电流输出意指组件通过使用由高温超导体组件传导的电流达到特定效果，例如产生磁场。

高温超导体组件优选实施例的端段设计成触点，亦即它们具有接触装置，让高温超导体组件与其它电源或负载电连接。此种电连接，例如，可通过用导电性金属在端段周围，优选在端段的整个周围，环绕高温超导体组件来形成。在这种情形中，导电性金属在端段区域内与高温超导体材料接触，接触方式为当电流经由金属至高温超导体材料从电流导线传送或至一电流输出部时，或反之亦然，端段区域内的超导体材料能提供最低可能的接合电阻。该电阻优选小于 2μΩ·cm(77K)，例如小于 1.5μΩ·cm、1μΩ·cm 或 0.5μΩ·cm。

在另一优选实施例中，高温超导体组件有两个端段，其长度合计约小于高温超导体组件总长的 40%。

例如，由适当形成的铜触点来完成高温超导体组件和电流导线或

电流输出部的接触，该铜触点基本上包围高温超导体组件的整个外围并基本上包围端段的全长。

在本发明的优选实施例中，高温超导体组件与安全导体在安全区域内至少部分载流段上完全接触。优选地，此部分载流段位于端段或邻近处之一的附近，具体地在一个端段附近。在另一优选实施例中，高温超导体组件与安全导体通过载流段的整个表面在其全长上接触。

在另一优选实施例中，安全区域至少占高温超导体组件表面积的10%。优选地，安全导体和组件之间的接触是连续的且是不间断的全表面的。如果在温度梯度中使用高温超导体组件，那么在本发明范围内若安全导体覆盖连接端段或各自的端段的表面的至少 30%是优选的，端段与更高的温度水平接触。也就是说，在本发明优选实施例中，在组件的此端段有至少一个安全区域。

在安全导体和高温超导体材料之间的接触可在载流段内部突然终止，但还有可能提供过渡区，其中高温超导体材料和安全导体之间的接触逐渐减少，或安全导体的载流容量逐渐减少。此种载流容量的减少例如可通过逐渐减少安全导体的厚度来得到，由最初的厚度渐渐到大致上更小的厚度。高温超导体材料和安全导体之间的接触也可通过在安全导体内制作孔来逐渐减少，这些孔占据的面积随着安全导体全表面覆盖高温超导体材料的距离的增加而增加。这些孔可为例如三角形或菱形，且可在相对较短的长度段上或在包含整个载流段不被安全导体全表面覆盖的长度的长度段上延伸。

安全导体由此可与设计成触点的所有端段接触，或者，只在安全导体和设计成触点的端段之间的一个端段有电接触。

在本发明的优选实施例中，安全导体应总是电连接到至少一个设计成触点的端段。例如，此种触点可通过在设计成触点的端段和安全导体之间使用合适的助剂例如焊料形成高导电率的连接来实现。然而，还有可能用与安全导体所包含的相同的材料制作触点，并且当安全导体并入载流段时由端段形成触点。

如果根据本发明的高温超导体组件是中空的，也就是说，在整个

表面上有用高温超导体材料围成的空腔，那么安全导体不一定要与高温超导体组件的外表面接触，但可同样好地用于组件内表面。

在本发明范围内优选实施例中，安全导体还可以不位于高温超导体组件的一个表面上，而是完全或部分地被高温超导体材料所包围。此点的关键在于可实现本发明的根本观点，也就是说，至少在部分高温超导体中流动的电流能切换到安全导体，并且如果合适的话，由安全导体切换回高温超导体组件。

作为用于安全导体的材料，当高温超导体组件中的段转变至正常传导状态并使电流绕行至少一秒钟而不破坏高温超导体组件或安全导体时，所有能在该与安全导体接触的段中接受在高温超导体组件中流动的临界电流的材料都是合适的。在本发明优选实施例中，安全导体的配置和尺寸使得电流可绕行至少 10 秒钟或更长。电流能无问题地绕行的适当且足够的时间，例如可为约 60 秒或更长，例如约 120 秒或更长。

此种材料例如可为相应的导电性塑料，但在本发明的范围内，金属优选用作安全导体材料。贵金属尤其是 Ag、Au、Pt、Rh、Pd、Ru、Os 或 Ir 其两者或多者的混合物特别适合。

在优选实施例中，用可渗透氧的材料作安全导体的材料。

Ag、或者 Ag 和 Au 的合金优选用作安全导体材料，Au 的比例如为约 0.1-20wt%。

在本发明优选实施例中，银板或由银金合金制成的金属片用作安全导体。在此情况下，安全导体例如与高温超导体材料表面分层接触。在本发明优选实施例中，安全导体厚度大约为 20-800μm。在较低的厚度时，不再保证能无损害地接受并绕行在高温超导体对应段中流动的电流，而在更大的层厚度时，高温超导体组件的热传导率有可能不利地变高。

若适当的话，具有安全导体的高温超导体组件用辅助加强层包围可能是需要的或优选的。在此情形中，辅助加强层可覆盖在高温超导体组件的整个表面上，即便至少设计为触点的端段是例外，或者可覆

盖组件，并仅在高温超导体组件的次区中与它接触。加强层可包含导电性或非导电性材料。优选地，加强层包含金属并具有约 40μm-10mm 的厚度。在优选实施例中，加强层包含铜、铁、镍或银或其两者或多者的混合物。

若适当的话，在加强层上高温超导体组件延伸地（extensively）具有一个或更多个段可能是有利的，它们连接到其热容量大于加强层热容量的金属上。这些段一般用作散热体，若适当的话，储存在高温超导体组件正常传导期所散发的热并在后续冷却期慢慢地释放它。

附图说明

下面，结合附图详细解释根据本发明的高温超导体组件，其中：

图 1a 示出管状高温超导体组件，其中高温超导体材料管(1)具有两个设计成触点的端段(2)，并且位于其间的载流段在其全表面上被安全导体(3)包围。

图 1b 同样示出具有高温超导体材料管(1)的管状高温超导体组件，其中具有端段 2 和 2a，设计成触点的端段 2a 使包覆高温超导体材料管的安全导体(3)平滑地并入端段 2a 并由此形成触点。大约在载流段的中间，安全导体(3)和高温超导体材料(1)之间的接触被具有齿形孔的安全导体减少。

图 1c 示出棒状整块高温超导体组件，其中高温超导体材料棒(1)具有两个设计成触点的端段(2)，并且载流段被安全导体(3)包围。安全导体(3)同样具有三角形孔，它使安全导体(3)和高温超导体材料(1)之间的接触逐渐减少。在此情形中，安全导体电连接到两个设计成触点的端段(2)。

图 1d 示出管状高温超导体组件，其中具有高温超导体材料管(1)、设计成触点的端段(2)、安全导体（此处未示出）、加强层(4)和位于加强层上的两个环形散热体(5)。

具体实施方式

根据本发明的高温超导体组件，优选用能在铸造或自旋处理范围内加工的的高温超导体材料制造。在本发明范围内尤其优选使用 BSCCO-2212 或 BSCCO-2223 类高温超导体材料。

在此情形中，可在高温超导体材料形成高温超导体特性之前、之

中或之后，使安全导体与高温超导体材料发生接触。

在优选实施例中，通过用适合作安全导体的层例如相应的金属片形成合适模具的内壁，例如通过旋转它进行自旋处理来使用，随后铸造高温超导体材料（其不一定要为表现高温超导体特性的最终形式），而使高温超导体组件和安全导体发生接触。

因此，本发明也涉及一种制造根据本发明的高温超导体组件的方法，其中模具内衬有包含 Ag、Au、Pt、Rh、Pd、Ru、Os 或 Ir 或者其两者或更多者的混合物的金属片，在相应后续处理之后，若适当的话，把表现高温超导体特性的材料熔体涂覆到模具上。

在此情形中，铸造的方法是使用静止还是运动模具，如自旋铸造，并不重要。

另一在外部涂覆安全导体的可能方式包括用相应的涂覆方法例如等离子体方法或溅射把高温超导体材料涂覆到组件上。

为了产生高温超导体特性，有必要例如以相应的形式使整个组件，即高温超导体材料和安全导体，接受后续处理，例如退火，以便调整高温超导体的特性。该退火常常在含氧气氛中进行。

在制作高温超导体材料之后，加强层可以任何需要的方式涂覆到高温超导体组件上。如果安全导体形成高温超导体组件的表面，那么涂覆加强层是有利的，例如通过焊接或其它金属连接涂覆到安全导体或高温超导体材料表面。若适当的话，这也可通过例如钻孔和相应的螺纹连接或其它固定装置来进行。

本发明还涉及把根据本发明的高温超导体组件用作电流导线，或者涉及用根据本发明的方法制造的作为电流导线的高温超导体组件。

以下用实例详细解释本发明。

实例:

以下给出的电流，指的是在高温超导体组件上测得压降为 1μV/cm 时所流动的电流。

实例 1:

外径 8mm 和长 100mm 的管由 0.2mm 厚的含 97wt%Ag 和 3wt%Au

的合金金属片形成。把该结构插入石英玻璃管内，封闭玻璃管一端，并有内径 8mm 和长度 120mm 的壳。把金属比为 2:2:1:2 的铋、锶、钙和铜的氧化物的混合物加热到 1000℃，直到形成均匀的熔体。然后把该熔体倒入制备的石英管内。在冷却到室温后，把现在由最初插入到壳内的金属板封闭的固化熔体从石英管移出。把以此得到的封闭棒在含有空气和氧（1:1）混合物的炉中加热到 750℃，保持 24 小时，然后在空气中在 830℃下进行再退火。以此方式得到的组件在 90K 变成高温超导性，并且在 77K（在液氮，lN_2 中）承载 480A 的超导电流（1μV/cm）。当在 450A 下的试样从氮池中移出时，使一个触点保留在池中，组件仍能传导电流几分钟而没有损害。在此情形中，触点在温度 120K 下不再位于氮池中。

实例 2:

直径 70mm、长 100mm 的管由 0.25mm 厚的银板形成。在此情形中该管的一端未设计成光滑的，而是锯齿王冠形（见图 1b）。还形成另一长 20mm、直径 70mm 的银管。两支管都处于 200mm 长的管状钢模具（壳）的端部，以便在中间留下 80mm 长的无银区。把金属比为 2:2:1:2 的铋、锶、钙和铜的氧化物再加上 10wt%$SrSO_4$ 的混合物加热到 1100℃，直到形成均匀的熔体。使壳旋转并把足够的熔体倒入壳中以在冷却后形成 5mm 厚的固化熔体层。在冷却到室温后，把现在部分地由银封闭的模具从壳移出。然后根据实例 1 中的条件进行再退火，固化熔体转变成高温超导体相。由此得到的管状组件在 77K 表现出 6486A 的临界电流（1μV/cm）。然后施加 6000A 的恒定电流，并把试样慢慢从液氮池中移出。由于加热，管子失去其高温超导体特性，但电流则维持着直到在管子整个长度上电压达到 18mV 为止（大约 500s 之后），而后又经过 120 秒，电压仅慢慢地降低至 0。然后，管子只有其下半部（无银的一半）在液氮池内。从氮池中伸出的管子区域在此情形中的温度最高为 110K，它显著地高于临界温度。因此管子在正常传导状态下承载 6000A 的电流。在冷却到 77K 之后，试样表现出与测试前相同的临界电流。

实例 3:

0.3mm 厚和 160mm 宽的 95wt%Ag 和 5wt%Au 的金属片具有两个焊到其上的 0.2mm 厚的银板（100%Ag），宽度分别为 30mm 和 60mm，一个在右一个在左。接着由此组合物形成直径 70mm 和长 250mm 的管。把该管放入到相应的钢模具（壳）中并旋转。如实例 2 所述，金属氧化物熔体倒入壳内直到形成 7mm 厚的壁为止。由此获得的管如实例 2 中那样进行再退火，在 90K 以下表现出高温超导性。在 77K 它有 6006A 的临界电流。此具有 AgAu 壳的高温超导体管然后有 2mm 厚的包括 4 个单独管段的钢壳焊接到其上，方式为在管的上端和下端，20mm 长的涂银管仍暴露于各段中。另外，还焊接 28mm 宽的铜环作为散热体。

在温度 77K，对管子施加 5500A 的电流。然后迅速从液氮池中移出试样直到只有一个触点为止。在随后的加热后，管子失去其高温超导体特性，但在移出冷却后，电流则维持着直到在管子长度上电压达到 40mV 为止，历经大约 105 秒，而后又经过大约 60 秒，电压仅慢慢地降低至 0。因此管子在正常传导状态下承载 5500A 的电流而没有冷却。在再冷却到 77K 之后，试样表现出与测试前相同的高温超导体临界电流。

实例 4:

直径 12mm 和长 120mm 的棒由 100 重量份的 YBCO-123、9 重量份的 Y_2O_3 和 1 重量份 PtO_2 的均匀粉末混合物通过冷等静压压缩来制成。此物品然后于 880-920℃烧结，并于 1040℃部分熔化。在冷却到 970℃后，通过较慢的冷却结晶出 123 相。以此方式，得到直径 10mm 和长 110mm 的棒。其次，通过热喷涂，把 0.18mm 厚的银层涂覆到距棒一端 45mm 的长度和距棒另一端 10mm 的长度上。然后组件在氧气中在 400-600℃之间接受热处理 100 小时。以此方式，获得临界温度 92K 的高温超导体组件，且端段设计成在两端的触点。在丧失高温超导体特性时，组件表现出上述的保护作用。

实例 5:

根据实例 4 制造棒，但使用具有组成 $Bi_{1.73}$、$Pb_{0.4}$、$Ca_{1.9}$、$Sr_{2.0}$、$Cu_{3.0}$和 O_x的原始粉末。随后在 825℃接受反应退火（在 N_2+1%O_2 中 120 小时）。以此方式，制造临界温度 110K 的高温超导体棒。其次，如在实例 4 中所述，把银层涂覆到两端。在丧失高温超导体特性时，该高温超导体组件也表现上述的保护作用。

比较例:

根据实例 2 制造高温超导体组件，但在其中，没有安全导体施加到载流段。壳只覆盖在两端，在每个壳中有直径 70mm 和长 20mm 的银管，端段形成为触点。然后通过自旋铸造，根据实例 2 制造管子并再退火。获得的组件在 77K 表现 6656A 的临界温度。接着在根据实例 2 的 6000A 的电流下从氮池中移出组件。仅在 45s 后，在管的上部 32mm 区域中（亦即在从氮池伸出的末端）发生电压降，并且在另 5 秒钟内完全破坏组件。由组件断裂出大约 5cm^2 的大片。区域外部最终被破坏，在全部时间观察到仅 8μV 的压降。因此，在随后破坏的段内释放出总能量。

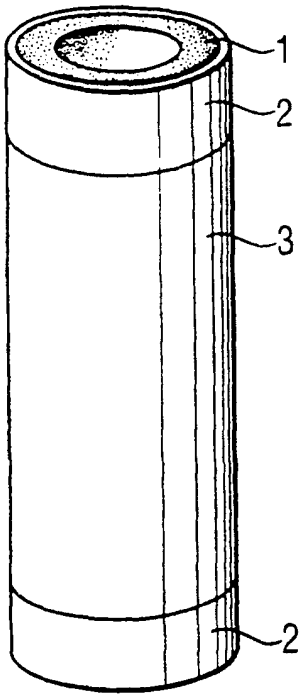


图1a

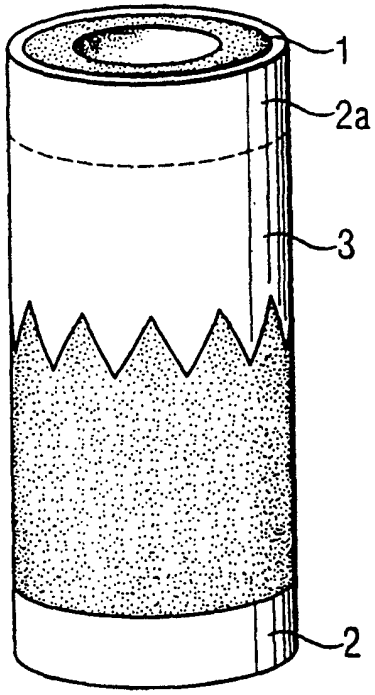


图1b

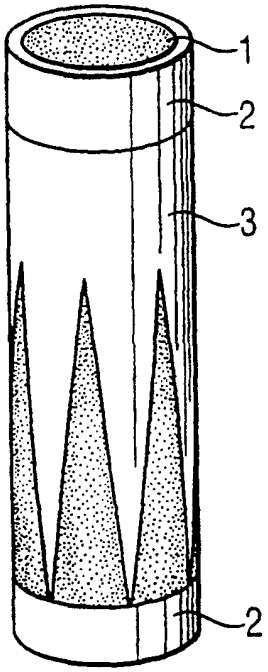


图1c

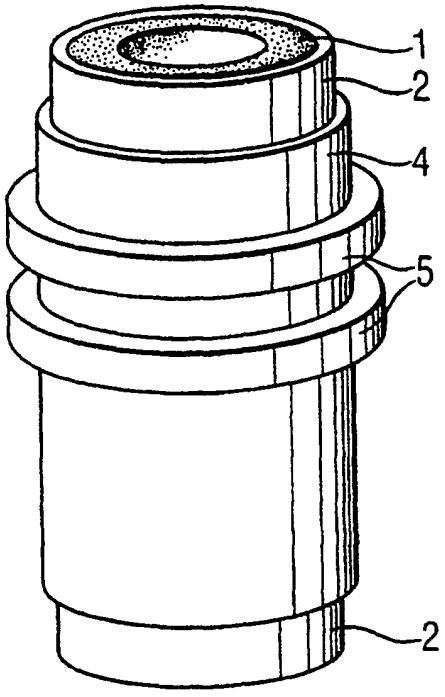


图1d