



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 294 121 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) H 01 B 12/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD H 01 B / 317 648 2	(22)	07.07.88	(44)	19.09.91
(71)	Akademie der Wissenschaften, Otto-Nuschke-Straße 22/2?, O - 1080 Berlin, DE				
(72)	Stephani, Günther, Dipl.-Ing.; Reiche, Hans-Joachim; Illgen, Lothar, Dr.-Ing.; Schneider, Lothar, Dr.-Ing.; Müller, Roland, Dr. rer. nat.; Rohr, Sylvia, Dr.-Ing.; Löser, Wolfgang, Dr. rer. nat., DE				
(73)	Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung der Akademie der Wissenschaften, Helmholtzstraße 10, O - 8027 Dresden, DE				
(74)	siehe (73)				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern				

(55) Hochtemperatur-Supraleiter; Schmelzspinnverfahren; 1-Walzanlage; 2-Walzanlage; Kühlwalze; Schmelze; Verbund; Kompositleiter, duktil; Magnet; Elektromaschine; Energieübertragungskabel

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern unter Anwendung des Schmelzspinnverfahrens. Die hergestellten Supraleiter sind insbesondere für Magnete, elektrische Maschinen und Energieübertragungskabel anwendbar. Erfindungsgemäß werden auf die rotierende(n) Kühlwalze(n) einer 1- oder 2-Walzen-Schmelzspinnanlage mindestens zwei Schmelzen aufgespritzt, derart, daß die Schmelzen im erstarrten Zustand einen Verbund bilden, wobei mindestens eine der Schmelzen ein duktil erstarrender Werkstoff ist und mindestens eine der weiteren Schmelzen aus einem Werkstoff besteht, der hochtemperatur-supraleitende Eigenschaften besitzt oder diese bei einer Nachbehandlung des Verbunds annimmt. Als Produkt entsteht ein duktiler Kompositleiter mit einer normalleitenden sowie einer supraleitenden Komponente.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern unter Anwendung des Schmelzspinnverfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß auf die rotierende(n) Kühlwalze(n) einer 1- oder 2-Walzen-Schmelzspinnanlage mindestens zwei Schmelzen aufgespritzt werden, derart, daß die Schmelzen im erstarrten Zustand einen Verbund bilden, wobei mindestens eine der Schmelzen ein duktil erstarrender Werkstoff (W1) ist und mindestens eine der weiteren Schmelzen aus einem Werkstoff (W2) besteht, der hochtemperatur-supraleitende Eigenschaften besitzt oder diese bei einer Nachbehandlung des Verbunds annimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle der Anwendung einer 1-Walzen-Schmelzspinnanlage in Rotationsrichtung hintereinander in einem Abstand $a > l$ zwei Schmelzen aufgespritzt werden, wobei l die Länge der Schmelzpfütze der in Rotationsrichtung zuerst aufgespritzten Schmelze ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelzen in einem Abstand $a \geq 2l$ aufgespritzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Schmelzpfütze des Werkstoffs W1 und/oder des Werkstoffs W2 Sauerstoff oder sauerstoffreiches Gas mit einem O_2 -Partialdruck $> 1 \text{ kPa}$ aufgeblasen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Schmelzen Werkstoffe verwendet werden, deren Ausdehnungskoeffizienten sich um nicht mehr als 10% voneinander unterscheiden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Werkstoff W1 hochwarmfeste NiCr-Legierungen, Fe-Basislegierungen, Cu, Cu-Legierungen oder Ag verwendet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Werkstoff W2 Oxidgemische, Salzgemische oder Mischungen von Elementen entsprechend der zu bildenden hochtemperatur-supraleitenden Phasen verwendet werden, die im Ergebnis der Erstarrung und/oder einer Nachbehandlung die supraleitende Verbindung ergeben.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Werkstoff W2 Oxidgemische von Cu, O und Elementen der Gruppen II, III und V des Periodensystems, insbesondere Y-Ba-Cu-O oder Bi-Sr-Ca-Cu-O, verwendet werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Elektrotechnik. Objekte, in denen ihre Anwendung möglich und zweckmäßig ist, sind Supraleiter insbesondere für Magnete, elektrische Maschinen und Energieübertragungskabel.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zur Herstellung von Hochtemperatursupraleitern werden neben dem Kerndrahtverfahren nach Kunzler, Verfahren der Dünnschichttechnik, wie CVD und LPVD, sowie der Dickschichttechnik, wie Siebdruck bzw. Plasmaspritzen, und die Schnellabkühlung aus dem schmelzflüssigen Zustand genutzt. Dabei wird sowohl von Legierungsgemischen als auch Mischungen der Oxide ausgegangen, die aufgeschmolzen und anschließend mit Hilfe eines Kühlesubstrates schnell abgeschreckt werden (Schmelzspinnverfahren) (Jap. J. of Appl. Phys. 26 [1987] 4, S.334). Bekannt ist es, mit dem Schmelzspinnverfahren $La_{18}Sr_{0,2}Cu$ -Bänder herzustellen, die nach der Erstarrung eine amorphe Struktur besitzen und duktil sind. Durch die notwendige Wärmebehandlung zur Einstellung der Supraleiteigenschaften an Luft bzw. unter O_2 -Atmosphäre verlieren die Bänder jedoch ihre Duktilität und verspröden, was ihre weitere Verarbeitung ausschließt. Die Herstellung von Bändern nach dem gleichen Verfahren unter Verwendung einer oxidischen Ausgangsschmelze führt ebenfalls zu spröden, eine weitere Verarbeitung ausschließenden Bändern. Das Schmelzspinnverfahren ist auch zur Herstellung von Hochtemperatursupraleitern auf der Basis $Y^1Ba_2Cu_3O_{9-x}$ bekannt (Matsuzaki, J. of Appl. Phys. 28 [1987] 8 S. L 1384) In (Ado. Ceram. Mat. 2 [1987] 3B Spezial Insue. S.353). Dabei werden schnellerstarre $YBa_2Cu_3O_{9-x}$ - Fasern erzeugt, die jedoch ebenfalls spröde sind. Damit ist ihre weitere Verarbeitung unter mechanischer Beanspruchung wie Biegen, Verdrillen u. ä., wie sie zur Herstellung von Leitern erforderlich ist, stark eingeschränkt bzw. mit signifikanten Verschlechterungen der supraleitenden Eigenschaften des Werkstoffs verbunden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die ökonomische Herstellung elektrisch, thermisch und mechanisch teilstabilsierter Leiter auf der Basis von Verbindungen mit hohem T_c ($> 77 \text{ K}$) unter Anwendung des Schmelzspinnverfahrens bei minimalem Prozeßaufwand, die darüber hinaus die Möglichkeit bietet, vollstabilisierte Leiter herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern unter Anwendung des Schmelzspinnverfahrens zu entwickeln, mit dem in einer Verfahrensstufe ein duktiler Kompositleiter, bestehend aus einer normalleitenden Komponente sowie einer supraleitenden Komponente mit hohem T_c , hergestellt werden kann.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß auf die rotierende(n) Kühlwalze(n) einer 1- oder 2-Walzen-Schmelzspinnanlage mindestens zwei Schmelzen aufgespritzt werden, derart, daß die Schmelzen im erstarrten Zustand einen Verbund bilden, wobei mindestens eine der Schmelzen ein duktil erstarrender Werkstoff (W1) ist und mindestens eine der weiteren Schmelzen aus einem Werkstoff (W2) besteht, der hochtemperatur-supraleitende Eigenschaften besitzt oder diese bei einer Nachbehandlung des Verbunds annimmt.

Im Falle der Anwendung einer 1-Walzen-Schmelzspinnanlage werden zweckmäßig in Rotationsrichtung hintereinander in einem Abstand $a > l$, vorzugsweise $a \geq 2l$, zwei Schmelzen aufgespritzt, wobei l die Länge der Schmelzpfütze der in Rotationsrichtung zuerst aufgespritzten Schmelze ist. Auf die Schmelzpfütze des Werkstoffs W1 und/oder des Werkstoffs W2 kann nach der Erfindung vorteilhaft Sauerstoff oder sauerstoffreiches Gas mit einem O_2 -Partialdruck > 1 kPa aufgeblasen werden. Dadurch wird sowohl die Struktureinstellung des Werkstoffs W2 hinsichtlich seiner hochtemperatur-supraleitenden Eigenschaften begünstigt und andererseits zur Bildung von Oxiden bzw. Spinellen auf dem Werkstoff W1 beigetragen, die als Haftvermittler zwischen den Werkstoffen W1 und W2 wirken und so die Verbundbildung fördern.

Zweckmäßigerweise werden für die Schmelzen Werkstoffe verwendet, deren Ausdehnungskoeffizienten sich um nicht mehr als 10% voneinander unterscheiden.

Als Werkstoff W1 werden nach der Erfindung vorzugsweise NiCr-Legierungen, Fe-Basislegierungen, Cu, Cu-Legierungen oder Ag verwendet.

Für den Werkstoff W2 werden Oxidgemische, Salzgemische oder Mischungen von Elementen entsprechend der zu bildenden hochtemperatur-supraleitenden Phasen verwendet, die im Ergebnis der Erstarrung und/oder einer Nachbehandlung die supraleitende Verbindung ergeben, als Oxidgemische vorzugsweise solche von Cu, O und Elementen der Gruppen II, III und IV des Periodensystems, insbesondere Y-Ba-Cu-O oder Bi-Sr-Ca-Cu-O.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Verbundleiter, bestehend aus einer normalleitenden Komponente und einer Komponente mit hochtemperatur-supraleitenden Eigenschaften, in überraschend einfacher Weise in nur einem Verfahrensschritt herstellen. Vorteilhaft ist auch, daß die Geometrie der Leiter, z. B. das Verhältnis von Normalleiter- und Supraleiterkomponente, in weiten Grenzen eingestellt werden kann, beispielsweise durch die Gestaltung der Gießdüsen und deren Anordnung zueinander oder durch die Verfahrensparameter. Die erfindungsgemäß hergestellten Leiter sind mechanisch, elektrisch und thermisch teilstabilisiert und dadurch weniger empfindlich gegenüber mechanischer Beanspruchung und besser handhabbar als die in bekannter Weise hergestellten Hochtemperatur-Supraleiter.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung ist nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen und einer zugehörigen Zeichnung näher erläutert.

Beispiel 1

Dieses Beispiel betrifft die Herstellung eines bandförmigen $Cu-YBa_2Cu_3O_7$ -Verbundleiters mit einem Werkstoff W1 aus Cu und einem Werkstoff W2 der Zusammensetzung $YBa_2Cu_3O_7$, die sich in geschmolzenem Zustand jeweils in einem Tiegel 1 bzw. 2 befinden. Die Tiegel 1; 2 sind über der rotierenden Kühlwalze 3 einer 1-Walzen-Schmelzspinnanlage angeordnet, wobei der Tiegel 1 in Drehrichtung der Kühlwalze 3 gesehen vor dem Tiegel 2 angeordnet ist. Die in den Tiegeln 1; 2 befindlichen Schmelzen werden über Düsen 4; 5 mit einer Geometrie von $0,8 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ auf die Kühlwalze 3 bzw. den erstarrten Werkstoff W1 gespritzt. Zwischen den sich dort ausbildenden Schmelzpfützen 6; 7 befindet sich eine Begasungsdüse 8, aus der Inertgas mit einem Druck von 20 kPa horizontal auf die Oberfläche der Schmelzpfütze 6 geblasen wird. Auf die Schmelzpfütze 7 wird mit gleichem Druck mittels einer Begasungsdüse 9 Sauerstoff geblasen.

Für den Bandbildungsprozeß werden folgende Parameter eingestellt:

- Umfangsgeschwindigkeit V , der Kühlwalze 3: 12 m/s
- Abstand a zwischen den Schmelzpfützen 6; 7: 7,5 mm
- Abstand der Düsen 4; 5 zur Kühlwalzenoberfläche: 0,35 mm
- Auspreßdruck des schmelzflüssigen Werkstoffs W1: 25 kPa
- Auspreßdruck des schmelzflüssigen Werkstoffs W2: 8 kPa
- Gießtemperatur des schmelzflüssigen Werkstoffs W1: 1300 °C
- Gießtemperatur des schmelzflüssigen Werkstoffs W2: 1510 °C

Im Resultat des Bandteilungsprozesses entsteht ein Verbundband 10 aus Hochtemperatur-Supraleiter und Normalleiter von 0,75 mm Dicke, wobei der Verbund aus 15 mm Supraleiter- und 60 mm Cu-Phase aufgebaut ist. Das teilstabilisierte Band besitzt einen Biegebruchradius von 100 mm im Gußzustand und behält diese guten mechanischen Eigenschaften auch nach einer Wärmebehandlung bei 900 °C/3 h an Luft und gesteuerter langsamer Abkühlung bei. Der Hochtemperatur-Supraleiter ist charakterisiert durch $T_c = 90$ K und $j_c 10^5 \text{ A/cm}^2$ bei $H = 0$, $T = 77$ K).

Beispiel 2

Das Beispiel betrifft die Herstellung eines Verbundleiters aus einem hochwarmfesten Werkstoff W1 der Zusammensetzung

Cr	26,6 Massenanteile in %
Cu	4,1 Massenanteile in %
Al	2,5 Massenanteile in %
Mn	0,5 Massenanteile in %
Si	0,3 Massenanteile in %
Ni	Rest

und einem Werkstoff W2, bestehend aus einem Metallgemisch auf Basis von EuBa_2Cu_3 . Die Verfahrensweise ist analog Beispiel 1, wobei jedoch beide Begasungsdüsen 8; 9 mit Sauerstoff beschickt werden.

Für den Bandbildungsprozeß werden folgende Parameter eingestellt:

- Umfangsgeschwindigkeit v , der Kühlwalze 3: 7,5 m/s
- Abstand a zwischen den Schmelzpfützen 6; 7: 20 mm
- Abstand der Düsen 4; 5 zur Kühlwalzenoberfläche: 0,5 mm
- Auspreßdruck des schmelzflüssigen Werkstoffs W1: 30 kPa
- Auspreßdruck des schmelzflüssigen Werkstoffs W2: 8 kPa
- Gießtemperatur des schmelzflüssigen Werkstoffs W1: 1550°C
- Gießtemperatur des schmelzflüssigen Werkstoffs W2: 1200°C.

Im Ergebnis der Bandbildung entsteht ein Verbundband 10 von 150 m Dicke, das sich aus 125 m dickem normalleitendem Trägerwerkstoff und 25 m dicker Supraleiter-Verbindung EuBa_2Cu_3 zusammensetzt. Das Verbundband 10 ermöglicht im Gußzustand einen minimalen Biegeradius von 20 mm.

Nach einer zusätzlichen Cu-Beschichtung zur thermischen und elektrischen Stabilisierung ($d_{\text{Cu}} = 100 \text{ m}$) wird das Verbundband 10 zu Magnetspulen gewickelt und anschließend einer Wärmebehandlung bei 250°C/24 h/ O_2 unterzogen, in deren Ergebnis die Supraleiteigenschaften eingestellt werden.

