



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1764/88

(51) Int.Cl.6

H 01 L 39/24

H 01 L 39/14

(22) Indleveringsdag: 30 mar 1988

(41) Alm. tilgængelig: 02 okt 1988

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 06 jun 1995

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 apr 1987 US 034117 06 apr 1987 US 036160

(73) Patenthaver: *American Telephone & Telegraph Company; 550 Madison Avenue; New York; New York 10022, US

(72) Opfinder: Sungho *Jin; US, Richard Curry *Sherwood; US, Robert Bruce van *Dover; US

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af et superledende legeme

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 171918

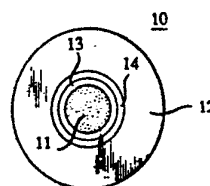
1764-88

(57) Sammendrag:

1764-88

Der angives en fremgangsmåde til fremstilling af en indkapslet superledende oxidleder (10), strimmel og lignende. Fremgangsmåden består i fremstillingen af et mellemstadiellegeme, der fremkommer ved at indkapsle et kvantum oxidpulver (f.eks. $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,9}$) i et passende kappemateriale (typisk normalt metal), hvorpå tværsnittet af mellemstadiellegemet reduceres med en passende teknik (f.eks. trækning eller rulning), hvorpå det langtrukne legeme varmebehandles således, at der opnås en solid sintring af pulveret og således, at oxidet (11) efter afslutningen af varmebehandlingen har en sammensætning, der er forbundet med superledning i en uindkapslet prøvemængde af oxidet og således, at legemet fremviser superledning ved en temperatur over omkring 77K. Disse

FIG. 1



omstændigheder kræver, at mindst den del af kappen der er i forbindelse med oxidpulveret, er i hovedsagen inaktiv overfor ilt og oxidet under de betingelser, der er givet ved varmebehandlingen, og at mindst en del af oxidet er i kontakt med en effektiv iltkoncentration gennem mindst en del af varmebehandlingen således, at oxidpulveret kan optage ilt. Søv er for tiden foretrukket som inaktivt materiale. For eksempel kan Ag bruges til at tilvejebringe en diffusionsbarriere (13), med et andet normalt metal (f.eks. Ni (14) og Cu (12)) til at omgive diffusionsbarrieren, eller kappen kan i hovedsagen bestå af Ag. Forskellige teknikker til forebyggelse af ilttab og/eller genoptagelse af mistet ilt fra pulveret er angivet. Det er hensigtsmæssigt at give det langtrukne legeme en passende udformning (for eksempel vundet en spiralformet spole), før afslutningen af varmebehandlingen. Langtrukne legemer, der er fremstillet ifølge med opfindelsen, kan med fordel benyttes til supraledeende magneter, og i et utal af andre instrumenter og systemer.

Opfindelsen angår fremgangsmåder til fremstilling af superledende legemer, der er trådformet eller formet som en strimmel.

- 5 Fra opdagelsen af superledningen i 1911 indtil for få år siden, var alle kendte superledende materialer enten rene metaller (f.eks. Hg, der var den første kendte superleder) eller metallegeringer (f.eks. Nb_3Ge , sandsynligvis det materiale med den højest kendte overgangstemperatur T_c før 1986).

- 10 For nylig blev superledning opdaget i en ny klasse af materialer, se f.eks. B. Batlogg, Physica, Vol, 126, 275 (1984), der kaster et tilbageblik over egenskaberne af superledningen indenfor bariumbismuthblyoxid, og J.G. Bednorz and K.A. Muller, Zeitschr. f. Physik B-Condensed Matter, Vol. 64, 189 (1986), hvori der rapporteres om superledning i lanthanbariumkobberoxid.

- 20 Specielt den sidstnævnte rapport stimulerede mange til yderligere forskningsaktivitet, der meget hurtigt resulterede i yderligere, bemærkelsesværdige resultater. Fremskridtene har, indtil videre, blandt andet resulteret i opdagelsen af, at sammensætningen af Y-Ba-Cu-O strukturen
- 25 kan have superledende overgangstemperaturer T_c over 77K, der er kogepunktet for væsken N_2 (M.K. Wu og andre, Phys. Rev. Letters. Vol. 58, March 2, 1987, page 908; og P.H. Hoe. ibid, page 911). Desuden har det resulteret i en identifikation af den materialeegenskab, der er ansvarlig
- 30 for den observerede højtemperatursuperledning, og til opdagelsen af materialesammensætninger og procesteknikker, der resulterer i dannelsen af materialeprøver, der hovedsagelig er enkelt fase-materiale, og kan have en værdi for T_c , der er over 90K (se US patentansøgning nr.
- 35 024 046 med titlen "Devices and Systems Based on Novel Superconducting Material" af B.J. Batlogg, R.J. Cava og R.B. van Dover fra den 10. marts 1987, der svarer til EP-

A-274407, og som er en Continuation-in-part af en ansøgning fra de samme ansøgere fra 3. marts 1987, der igen er en Continuation-in-part af en ansøgning nr. 001 682 fra samme ansøger af den 9. januar 1987 og som svarer til EP-A-274421).

Et af målene for forskningen var tilvejebringelsen af materialer, der er superledende ved temperaturer, der ikke kræver køling med den kostbare væske He. Flydende kvælstof betragtes normalt som et meget bekvemt kryogent kølemiddel. Opnåelse af superledning ved flydende kvælstofs kogepunkt har derfor været et længe søgt mål, men har ligeså længe forekommet uopnåeligt.

På trods af dette mål nu er nået, eksisterer der stadig mindst en forhindring, der skal fjernes inden de nye oxide høj- T_c superledende materialer kan anvendes til de mange teknologiske formål. Specielt teknikken med at udforme superledende legemer til specielle tekniske former, skal udvikles.

De superledende oxidmaterialer er allerede blevet produceret i pulverform, og er ved hjælp af keramiske teknikker oparbejdet til forskellige udformninger, som f.eks. piller, plader og tori. US patent nr. 5 272 132 med titlen "Apparatus Comprising a Ceramic Superconductive Body, and Method for Producing Such a Body" fra 16. marts 1987 af E.M. Gyorgy og D.W. Johnson, Jr. afdækker teknikker til at fremstille keramiske superledende legemer, der har mindst én relativt lille dimension ($5\text{ }\mu\text{m}$ - $1\text{ }\mu\text{m}$). Sådanne tråd- og fladeformede legemer omfatter tynde stave, tråde, strimler og skaller der kan indlægges i mange forskellige instrumenter, som f.eks. "Bitter magneter", transmissionslinier, roterende maskiner, gnidningsfri bevægelse på et magnetfelt og fusionsenheder.

Den tidligere måske økonomiske vigtigste anvendelse af de metalliske superledere (f.eks. Nb_3Sn) er som trådvikling til en magnet. Magneter der indeholder sådanne trådviklinger, kan findes i mange videnskabelige laboratorier, og er blandt andet anvendt til fremstilling af kæmpemæssige partikelacceleratorer, de såkaldte "Superconducting Supercollider". Den tidligere type superledende ledere havde almindeligvis en struktur, hvor de var sammensat af en eller flere superledende tråde indstøbt i et normalt (dvs. ikke superledende) metal, typisk kobber. Det normale metal forbedrer adskillige kritiske egenskaber i en sådan leder, blandt andet ved tilvejebringelsen af en elektrisk ledende vej, tilvejebringelsen af en termisk leder i tilfælde af, at lokale feltændringer skulle forekomme, og endvidere ved forøgelse af lederens mekaniske styrke.

EP offentliggørelsesskrift EP-A-171 918 angiver en fremgangsmåde til at beklæde en superledende tråd af PbMo_6S_8 . Fremgangsmåden omfatter fyldning af en metalbarrierebeholder (typisk af Ta) med en PbMo_6S_8 -sammensætning og/eller Pb, Mo og S-holdige komponenter, reduktion af tværsnittet af det derved dannede, sammensatte legeme og varmebehandling af det resulterende produkt under tryk i en sædvanligvis inaktiv atmosfære.

For at få et overblik over de muligheder man kan anvende superlederne til, kan man f.eks. se B.B. Schwartz og S. Foner (redaktører), Superconductor Applications: SQUIDS and Machines, Plenum Press 1977; S. Foner og B.B. Schwartz (redaktører), Superconductor Material Science, Metallurgy, Fabrications, and Applications, Plenum Press 1981. Blandt anvendelserne er effekttransmissionsledninger, roterende maskiner og superledende magneter til f.eks. fusionsgeneratorer, MHD generatorer, partikelacceleratorer, gnidningsfri bevægelse på et magnetfelt, magnetisk adskillelse og til energilager. Tidligere blev

disse aktuelle og mulige anvendelser betragtet inden for de grænser, den kendte type (ikke-oxide) superledere afstak. Det er forventet, at mange af de nævnte og andre anvendelser af superledning vil kunne betale sig økonomisk, hvis høj- T_c superledende ledere kunne benyttes i stedet for de tidligere kendte superledere med et forholdsvist lavt T_c . Der angives hermed en teknik til fremstilling af sådanne tråde, såvel som andre legemer, f.eks. strimler.

10

Målet med opfindelsen er angivelse af en fremgangsmåde til fremstilling af langstrakte superledende legemer, i hvilke det superledende materiale er et sintret oxid, typisk af cuprat, der omgivet af en kappe, der typisk er af normalt metal. Cuprater af interesse er typisk af den nominelle opbygning $M_{3-m}M'_mCu_3O_{9-\delta}$, hvor M med fordel kan være Ba (som mulig erstatning for alt eller noget af Ba, kan elementer som Ca og Sr komme i betragtning), som M' kan med fordel vælges et eller flere af stofferne Y, La, Eu, Lu og Sc, medens m normalt har værdien 1, findes δ typisk i området 1,5-2,5, og afvigelsen fra den nominelle formel med hensyn til M og M', beløber sig typisk til 10%. For tiden foretrækkes et cuprat, der har den nominelle sammensætning $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$, hvor δ foretrækkes at være omkring 2,1. Dette materiale vil også blive omtalt som (Ba, Y) cuprat.

20

25

30

35

Sådanne legemer omtales hyppigt som henholdsvis "tråde" eller "strimler". Meningen med denne benyttelse er ikke at indføre nogen begrænsning, f.eks. med hensyn til tværsnittet af de trådlignende legemer (f.eks. kan sådanne legemer med fordel have et ikke-cirkulært tværsnit, og kan også indeholde flere koaksiale superledende legemer).

Målet for opfindelsen opnås med de konstruktive anvisninger, der er anvist i krav 1's kendetegnende del. Herved sikres det, at der med opfindelsen kan frembringes lang-

strakte elementer med en overgangstemperatur (T_c) over 77K, eksempelvis helt op til omkring 90K. Vigtigt herfor er anvendelsen af en inaktiv metalkappe, og forsyning af oxygen under varmebehandlingen. Hermed er det muligt at

5 styre indholdet af oxygen i de til grund for opfindelsen liggende superledende materialer.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen dannes et legeme undervejs i processen, hvor dette legeme består af et

10 kappemateriale, der omgiver en mængde oxidpulver, og ud fra dette mellemstadiellegeme dannes så det langstrakte legeme ved hjælp af en eller flere tværsnitsreducerende operationer, (f.eks. en eller flere gange igennem en trådtrækningsmaskine eller igennem rullemaskiner) og varmebehandling af det langtrukne legeme.

15

Hyppigt vil det langstrakte legeme underkastes en tilskæringsproces under varmebehandlingen således, at det langstrakte legeme anbringes i en form, der i hovedsagen svarer til formen af det færdige legeme. F.eks. kan legemet

20 vikles op i spiralform på en dorn, så der dannes en magnetpole.

Legemet i mellemstadiet består typisk af et oxidpulver omgivet af en diffusionsbarriere, der igennem er omgivet af en normal metalkappe. F.eks. kan normalmetalkappen bestå af et kobberrør, diffusionsbarrieren kan bestå af et tyndvægget sølvrør inden i et tyndvægget Ni-rør, og selve oxidpulveret er pakket ind i sølvrøret. Hvis normalmetalkappen er inaktiv med hensyn til oxidet, er det

30 ikke nødvendigt med en diffusionsbarriere. Ag er således et inaktivt metal, i det mindste med hensyn til (Ba, Y) cuprater.

35 Varmebehandlingen af det langstrakte legeme er udført på en sådan måde, at der udføres en effektiv sintring af oxidpulveret, og at der efter varmebehandlingens afslut-

ning for det sintrede pulver er tale om en kemisk sammensætning, der ligger inden for de grænser, der er forbundet med tilstedeværelsen af superledning i det sintrede oxidpulver, eller et beklædt sintret oxidlegeme, dannet

5 ud fra dette pulver. De interessante oxider er forholdsvis ustabile med hensyn til deres oxygenindhold (f.eks. kan de miste oxygen, når de opvarmes til en forholdsvis høj temperatur), og de er kun superledende i et forholdsvis smalt område af oxygenindhold. Opfindelsen kræver

10 derfor, at der bliver foretaget målinger efter varmebehandling for at sikre, at oxygenindholdet af det sintrede materiale er således, at materialet vil blive superledende ved en teknisk anvendelig temperatur, typisk større end 77K. Mellem målingerne er mellemstadielegemet

15 hermetisk forseglet med et oxygenpartialtryk, der svarer til omgivelserne eller er endnu højere, evt. sammen med placeringen af et oxygendonormateriale (f.eks. BaO_2 eller AgO) inden for diffusionsbarrieren, eller med oxygen direkte ind i rummet inden for diffusionsbarrieren gennem

20 pulvermaterialet, eller muligvis gennem et hullet rør, der er placeret aksialt inden for barrieren, eller gennem huller i kappen af det normale metal.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan blandt andet bruges

25 til at skabe superledende ledere, der er opbygget af enkelte eller multiple tynde tråde, hvor de endelige superledende ledere kan varieres i tværsnit, eller de kan anvendes til fremstilling af strimler eller bånd, der indeholder et eller flere superledende elementer. Mange

30 apparater kan med fordel indeholde tråde eller strimler ifølge opfindelsen. Rådigheden over disse superledende legemer vil typisk gøre det muligt at arbejde ved højere temperaturer, end det var muligt med den kendte type superledende tråde. Et eksempel på et apparat, der med

35 fordel kan benytte den opfundne tråd eller strimmel, er en superledende solenoide, og et eksempel på sådanne systemer er en partikelaccelerator, et transportsystem med

gnidningsfri bevægelse på et magnetfelt, en fusionsreaktor, hvor partiklerne fastholdes i deres bane af et magnetfelt, samt effekttransmissionslinier.

- 5 Det foretrukne udførelseseksempel er superledende ved en temperatur $T_c > 77K$. Et eksempel på et materiale med $T_c > 77K$ er $Ba_2YCu_3O_{6,9}$. Det er for kort tid siden blevet påstået, at man i nogle oxider (cuprater) af samme type, som her omhandlet har iagttaget tegn på superledning ved over
- 10 200K, nemlig ved en så høj temperatur som 240K. Se f.eks. New York Times, Saturday, March 28, 1987, side 6, der rapporterer om observationer, der er gjort på Wayne State University. Se også J.T. Chen et al., "Observation of the Inverse ac Josephson Effect at 240K", der endnu ikke er
- 15 offentliggjort. Lignende iagttagelser er blevet gjort af folk fra Berkeley University. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af superledende oxidlegemer, indeholdende en kappe af normalt metal, er i store træk i stand til at formgive sådanne legemer fra oxidpulvere, og
- 20 er specielt i stand til at formgive sådanne legemer fra cupratpulvere, som f.eks. (La, Y) cupratet, ud fra hvilket Wayne State og Berkeley har udført deres eksperimenter.
- 25 Opfindelsen skal forklares nærmere i det følgende under henvisning til tegningen, hvor

fig. 1 og 2 skematisk viser superledende ledere, der henholdsvis består af enkelt tyndt tråd af et multiplet antal tynde tråde, set fra enden af lederne;

30

fig. 3 afbilder tilsvarende et eksempel på en strimmel ifølge opfindelsen,

35 fig. 4 skematisk viser ledere, ifølge opfindelsen, opviklet i spoleform,

fig. 5 skematisk viser en superledende magnet; og

fig. 6 viser modstanden som funktion af temperaturen af et indkapslet superledende oxidlegeme ifølge opfindelsen.

5

Af samme grunde som for den kendte type superledere kan tråde og bånd baseret på superledende oxid med fordel benyttes som sammensatte legemer, der består af en kappe af normalt metal, der omgiver et eller flere superledende oxidlegemer. En grund til at indeslutte det superledende oxidlegeme i et normalt metal, hvor denne grund ikke er til stede i den tidligere type superledere, er den, at det er nødvendigt at reducere vekselvirkningen mellem det superledende materiale og omgivelserne. Det er f.eks. observeret, at oxygenindholdet i nogle cupratpulvere aftager med tiden, når det befinder sig i luft, og dette sker selv ved stuetemperatur. Desuden er der mulighed for uønskede reaktioner med vanddamp, CO_2 og andre gasser til stede i omgivelserne. Endnu en grund er behovet for mekanisk støtte til det forholdsvis skrøbelige sintrede oxidlegeme, således at det kan modstå Lorenzkraften, der skyldes vekselvirkningen mellem strømmen og det magnetiske felt, der skabes af denne strøm.

25 I fig. 1 afbilder skematisk et eksempel på en leder 10 set fra enden ifølge opfindelsen, i hvilket 11 er den sintrede oxid superledende tråd, 12 er den normale metal-
30 kappe (f.eks. Cu), 13 og 14 er to lag af diffusionsbarrierer, hvor 13 er et materiale (f.eks. Ag, Au, Pd), der er forholdsvis inaktivt med hensyn til oxygen og oxygenforbindelser, og 14 er et materiale, der næsten ikke kan gå i forbindelse med materialerne i 12, såvel som materialerne i 13. Hvis 12 er Cu og 13 er Ag, kan man med fordel lade 14 være Ni.

35

Fig. 2 afbilder tilsvarende et eksemplar af en multi-trådsleder 20 set fra enden, hvor lederen indeholder tre

tråde 21, der hver er omgivet af en diffusionsbarriere 23, og trådene er derudover indkapslet i normalt metal 22. Et yderligere udførelseseksempel (ikke vist), består i, at de superledende oxidtråde indkapsles i et dielektrikum, der igen indkapsles i et rørformet, superledende legeme (muligt at anbringe en diffusionsbarriere, hvis dette er påkrævet), hvor denne koaksiale samling bliver indkapslet i en kappe af normalt metal.

10 Fig. 3 afbilder skematisk en strimmel 30 ifølge opfindelsen med det sintrede oxid 31, diffusionsbarrieren 33, og kappen 32 af normalt metal. Et andet udførelseseksempel er en strimmel (ikke vist), der indeholder flere af båndformede, superledende legemer i en kappe af metal.

15 Et betydeligt kendtegn ved opfindelsen er fremstillingen, der resulterer i, at et eller flere superledende oxidlegemer (tråde, strimler) i en kappe af normalt metal har superledende egenskaber, der er tekniske anvendelige. 20 Blandt de vigtigste af disse egenskaber er overgangstemperaturen T_c (her betragtes den som den højeste temperatur, ved hvilken DC-modstanden er nul inden for målegrænsen). Det er ønskeligt, at $T_c > 77K$. Desuden er det fordelagtigt, at overgangstemperaturen for et sammensat kappelegeme er tæt ved (i hvert fald ikke er mindre end 90% af) overgangstemperaturen for et keramisk legeme med næsten samme struktur. 25

Bearbejdningen er en flertrinsprocedure, der typisk 30 omfatter enkelte af, evt. alle de nedenstående trin. Det oxidmateriale man starter med, kan fremstilles ved en kendt proces, der f.eks. omfatter blanding af metaloxider, hydroxider, carbonater, hydrater, oxalater eller andre reaktive grundsubstanser, med en smørevæske i en passende mængde for at opnå den ønskede, endelige sammensætning. Derpå udføres en filtrering og tørring af slammet, findeling af den tørrede kage, og udglødning af 35

stykkerne i en O₂-holdig atmosfære (f.eks. opvarmning til 90 °C, 2 timer ved denne tempertur og afkøling i ovnen). De udglødede dele males ugen, deles igen, og brændes for at opnå den fornødne homogenitet. Det homogene materiale
5 deles så, for at give pulveret den ønskede kornstørrelse.

Det herved fremstillede pulver kan man så vælge at varmebehandle, (typisk 300-700 °C mellem 10 min. og 2 timer, ved O₂ partialtryk mellem 0,1 og 10 atm.). Desuden kan
10 man vælge at iblande et oxygendonorpulver (f.eks. findelt sølvoxid som AgO) eller noget, der hæmmer væksten af kornstørrelsen (Ag-pulver). Pulveret anbringes på i den beholder, der udgøres af normalt metal (f.eks. Cu, Ag, Martensstål), der udgør en ydre skal, hvori man kan vælge
15 en eller flere diffusionsbarrierer (f.eks. Ni og Ag). Den ydre kappes overflade kan beskyttes imod oxidering ved hjælp af et lag af et dertil effektivt materiale (f.eks. Ag). Beholderen lukkes derpå (f.eks. klemmes sammen eller svejses), eller også forebygges tab af oxidpulver på
20 andre hensigtsmæssige måde, hvorpå det underkastes nogle hensigtsmæssige tværsnitsreducerende trin som trækning gennem en serie matricer, eller rulning, strækning eller ekstrudering, enten ved stuetemperatur eller ved en anden (typisk hævet) temperatur. Det derved fremstillede, langstrakte, sammensatte legeme kan derpå formgives i en
25 formgivningsproces (f.eks. vindes om en spindel i spoleform), hvis dette ønskes.

Det (formede eller uformede) langstrakte legeme varmebehandles til slut, for at opnå en væsentlig sintring af oxid-pulveret. Den for tiden foretrukne varmebehandling består typisk af opvarmning af legemet til en temperatur i området 700-950 °C, hvor denne temperatur opretholdes, indtil en væsentlig sintring har fundet sted (f.eks. 0,1-
35 100 timer), hvorpå en forholdsvis langsom afkøling til en temperatur i området 300-700 °C sker, og den temperatur opretholdes, indtil den ønskede oxygenkoncentration er

etableret i det sintrede materiale (eksempelvis 1-24 timer).

5 Hvis det sammensatte legeme indeholder normalt metal, der er muligt at hærde (f.eks. Martensstål), kan der efter den nævnte varmebehandling med fordel udføres en velkendt hærtningsproces.

10 Behovet for at indkapsle oxidlegemet i normalt metal, sammen med de brugbare oxiders tendens til at tage oxygen ved forholdsvis høje temperaturer, (og optage oxygen ved noget lavere temperaturer), kræver nye fremstillingsmetoder. Blandt disse metoder er det typisk nødvendigt at forebygge kontakt mellem pulveret og materialer, der kan
15 oxidere ved de under fremstillingen forekommende temperaturer. Den for tiden foretrukne teknik til at forebygge sådanne kontakter er at indkapsle oxidet i et tyndt lag af et passende, ikke-reaktivt materiale, f.eks. Ag eller Au. Forskellige materialer, som f.eks. Pd, Ru, Rh, Ir,
20 Os, Pt, Ni og rustfri stål, kan også anvendes under visse omstændigheder. I det følgende kaldes dette lag for diffusionsbarrieren.

Under visse omstændigheder vil tråden (eller strimlen)
25 ifølge opfindelsen ikke nødvendigvis indeholde en diffusionsbarriere. Hvis kappen af normalt metal består af et metal, der i hovedsagen er inaktivt med hensyn til oxygen og ikke "forgifter" oxidet, så er en diffusionsbarriere ikke påkrævet. Det er iagttaget, at Ag er et sådan normalt metal med hensyn til (Ba, Y) cuprat.
30

Nye fremgangsmåder er også foranlediget af kravet om at holde oxygenindholdet i det sintrede pulver i et forholdsvis smalt interval. Sintringen af oxidpartiklerne
35 foregår hyppigst ved en højere temperatur end ca. 700 °C. Det er bemærket, at de interessante oxider ved sådanne temperaturer og ved normalt tryk, hyppigt mister oxygen.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen indeholder typisk elementer, der er tilpasset til netop at modvirke tabet af den frigjorte oxygen fra rummet, hvori pulveret befinder sig. F.eks. er dette gjort ved en hermetisk forsegling af
5 det langtrukne legeme under varmebehandlingen; dette kan også gøres ved et højt partialtryk af O_2 i omgivelserne, eller ved at forbinde enderne af det langstrakte legeme med et reservoir med et højt tryk af O_2 under varmebehandlingen, eller ved at udføre varmebehandlingen ved et
10 forholdsvis højt tryk (f.eks. 2-20 atm.) af oxygen. I det sidstnævnte tilfælde skal oxidation af det normale metal forebygges. Dette kan gøres ved, at kappen af normalt metal består af et forholdsvis inaktivt materiale (f.eks. Ag), eller overfladen af kappen er dækket med et for-
15 holdsvist inaktivt materiale (f.eks. Ag, Au eller Pd).

I stedet for eller sammen med foranstaltninger til at forebygge tab af O_2 fra rummet, der udfyldes af oxidpulveret, anviser fremgangsmåden ifølge opfindelsen også
20 foranstaltninger til at lede O_2 ind i rummet.

Dette kan f.eks. gøres ved at tvinge en O_2 -strøm gennem rummet, eller ved at anbringe et materiale i rummet, hvor dette materiale vil fungere som oxygen (f.eks. BaO_2 eller
25 AgO pulver). Sådanne donormaterialer frigiver oxygen under varmebehandlingen, og den dermed afgivne oxygen er så anvendeligt til optagelse i den superledende oxid. For at et materiale kan bruges som oxygendonor, er det nødvendigt, at det ikke vil virke forurenende på det super-
30 ledende oxid, f.eks. reagere med oxidet på en sådan måde, at det væsentligt ødelægger de superledende egenskaber.

I nogle tilfælde er det muligt at placere et perforeret rør inde i rummet med pulveret, når legemet befinder sig
35 i mellemstadiet, således at det efter den udførte tværsnitsreduktion indeholder en perforeret kanal, hvor denne kanal strækker sig gennem pulvermaterialet. Gennem denne

kanal kan der let tilføres O_2 . I nogle tilfælde kan det normale metal, der omgiver oxidpulveret, med fordel perforeres i passende intervaller og det perforerede legeme bringes i kontakt med oxygen under varmebehandlingen.

5

Som antydnet ovenfor, afgiver det superledende oxid hyppigt oxygen, når det varmes op til en relativ høj temperatur (f.eks. omkring 900 °C) i omgivende luft, eller i et moderat (f.eks. 1 atm.) O_2 tryk. På den anden side optager disse oxider hyppigt oxygen ved afkøling til mellemstadie-temperaturen. Denne termodynamiske egenskab for oxidet kan danne basis for en ny varmebehandling, i hvilken oxygen-partialtrykket over oxidpulveret justeres således, at det opretholder en optimal oxygenstøkiometri gennem varmebehandlingen. På trods af dette, afhænger detaljerne i behandlingen hyppigt af såvel sammensætningen af pulveret som temperaturen, hvor det kan nævnes, at sintringen i den nye variable O_2 -tryk varmebehandling (forholdsvis høj temperatur) typisk udføres ved et forholdsvis højt (f.eks. 1,5-20 atm.) O_2 -partialtryk, og det efterfølgende (forholdsvis lavere temperatur) trin bliver udført ved et forholdsvis lavere (f.eks. 1-5 atm.) O_2 -partialtryk, med en for tiden foretrukket langsom afkøling fra den høje til den lavere temperatur.

25

Det vil kunne forstås af fagfolk, at temperaturen, ved hvilken i særdeleshed varmebehandlingen udføres, f.eks. afhænger af varmebehandlingens længde. Derfor kan sintringen foregå ved forholdsvis lavere temperaturer (f.eks. 700 °C), hvis sintringstiden er relativt lang (f.eks. 24 timer). Typisk foregår sintringen i temperaturområdet 600-1100 °C, og tiden varierer fra 0,1 til 1000 timer. Den tid og den temperatur, der indgår i sintringsprocessen, afhænger typisk også af størrelsen på oxidpartiklerne, idet det for små partikler er det for små partikler er muligt at afkorte procestiden og/eller sænke temperaturen, da den termodynamiske effekt af sint-

35

ringsprocessen vokser, jo mindre partiklerne er. Det er for tiden betragtet som en fordel at benytte forholdsvis små partikler i pulveret (f.eks. $<5 \mu\text{m}$, eller bedre end $<2 \mu\text{m}$, eller ideelt $<0,5 \mu\text{m}$ i middeldiameter), når man arbejder med opfindelsen i praksis.

De oxidpulvere, der benyttes ved udøvelse af opfindelsen, kan med fordel have en støkiometrisk sammensætning. Hermed mener vi, at de har en sammensætning, der er forbundet med højtemperatursuperledning i større keramiske legemer, der er fremstillet fra sådanne pulvere. Det er blevet iagttaget, at det i det mindste i nogle tilfælde gælder, at delingsprocessen (f.eks. formalingen af gryn), der udføres for at fremstille partikler af den ønskede størrelse, udover at findele materialet, resulterer i en ændring af materialesammensætningen. På grund af dette kan det under visse omstændigheder være ønskeligt at underkaste den endelige pulverstørrelse en proces ved en forholdsvis lav temperatur ($300-700^\circ\text{C}$), hvor oxygen bindes (f.eks. $0,1-10 \text{ atm. af } \text{O}_2$ i et tidsrum på $10 \text{ min.}-2 \text{ timer}$), før indkapslingen af pulveret i mellemstadielegemet.

Som tidligere antydnet, kan det i mange tilfælde være ønskeligt at formgive det langstrakte kappebelagte legeme, der er skabt ud fra mellemstadielegemet, ved at anvende nogle til formålet velegnede og kendte tværsnits-reducerende processer før varmebehandlingen af det langstrakte legeme. Varmebehandlingen resulterer typisk i en sintring af oxidpulveret, og den vil derfor ofte reducere formbarheden af det superledende element. På den anden side vil varmebehandlingen hyppigt medføre en blødgørelse af de komponenter, der består af normalt metal i det langstrakte legeme. For at fremstille legemerne ifølge opfindelsen således, at de er formbare før sintringen, og desuden har en god mekanisk styrke, kan der med fordel anvendes et hærdbart normalt metal som kappemateriale.

Det er kendt, at sådanne legeringer (f.eks. Martensstål eller Cu-Ni-Sn-legering) kan hærdes ved varmebehandling ved forholdsvis lave temperaturer efter trådtrækningen og tilformningen. Sådanne behandlinger berører typisk ikke de superledende egenskaber af de sintrede oxidelementer. Hvis dette anvendes på en fuldstændig formgivet superledende tråd eller strimmel (f.eks. en spiralsnoet ring), kan det medføre, at genstanden kan blive behandlet hurtigere og videreforarbejdet.

EKSEMPEL I

Pulver (omkring $2,5 \mu\text{m}$ i middelpartikelstørrelse) af den nominelle sammensætning $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,9}$ fremstilles ved en kendt proces, og udsættes for hærkning ved 600°C i 15 minutter, ved 1 atm. af O_2 . Et massivt legeme fremstilles fra det forberedte pulver, der har T_c ($R=0$) omkring 93K. Et sølvrør (6,350 mm som udvendig diameter, 0,762 mm vægtykkelse) fyldes med pulveret, hvorpå rørets ender tillukkes. Det fremstillede legeme trækkes ned til en diameter ned til en diameter på 1,524 mm, gennem 15 trækninger ved stuetemperatur. Den endelige tråd vikles til en spole på en spindel, der er 38,1 mm i diameter. På dette trin udviser spolen ikke superledning. Spolen behandles da som følger: varmes op til 900°C og bliver ved denne temperatur i 8 timer, hvorpå ovntemperaturen sænkes til 600°C , og denne temperatur holdes i 4 timer, hvorpå ovnen yderligere afkøles til omkring 350°C . Alle disse behandlinger udføres ved omkring 1 atm. strømmende O_2 . Spolen fjernes derpå fra ovnen, og en del testes med standard DC-modstandsmåling. Resultatet af denne måling er vist i fig. 6. Som det ses, er tråden fuldt superledende op til 91K. Det sintrede oxid fjernes fra en del af spolen, finmales og analyseres med en standard-røntgentechnik for pulver. Materialets spektrum er i hovedsagen det samme som det fra en sintrede prøve, af sammensætningen $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6,9}$.

EKSEMPEL II

En spole fremstilles efter den i eksempel I beskrevne fremgangsmåde på nær, at der anvendtes et kobberrør med en ydre diameter på 4,7625 mm og en indre diameter på 3,1750 mm. En diffusionsbarriere dannes ved først at beklæde rørets indre med et 0,0508 mm tykt Ni-folie, efterfulgt af en tilsvarende beklædning med et 0,0508 mm tykt Au-folie. Derefter fyldes den deraf formede metalkappe med pulveret. en del af tråden måles. De superledende egenskaber er i det væsentlige de samme som for tråden i eksempel I.

EKSEMPEL III

En spole fremstillet som beskrevet i eksempel I, bortset fra at den ydre diameter er 4,7625 mm og den indre er 3,1750 mm, og at der benyttes et kobberrør, i stedet for et sølvrør. Der blev ikke observeret superledning for spolen over 77K.

EKSEMPEL IV

En spole fremstillet som beskrevet i eksempel I. Efter viklingen af spolen, men før varmebehandlingen af spolen, perforeres Ag-kappen i intervaller på omkring 25 mm. Den varmebehandlede spole er superledende med T_c ($R=0$) omkring 91K.

EKSEMPEL V

En spole fremstilles som beskrevet i eksempel II, bortset fra at der benyttes et 0,0508 mm Pt-folie i stedet for Au-foliet. En del af tråden måles, og den udviser en bred overgang til et lavt modstandsniveau, der slutter ved omkring 30K.

EKSEMPEL VI

En strimmel fremstilles som beskrevet i eksempel I, bortset fra at det forseglede, pulverfyldte Ag-rør er gjort
5 hærbare, ved at rulle det til en tykkelse på 0,254 mm i en standard rullemaskine.

EKSEMPEL VII

10 En spole fremstillet som beskrevet i eksempel I, bortset fra at AgO-pulver (omkring 1,3 μm i gennemsnit for partikelstørrelsen) blandes med cupratpulveret (20% af bruttovægten udgøres af AgO). Spolen har en superledende overgang, der svarer til den, der er vist i fig. 6.

15

20

25

30

35

PATENTKRAV:

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et langstrakt legeme, der omfatter superledende oxidmateriale med en forudbestemt sammensætning,

k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter:

- a) dannelse af et mellemstadielegeme, der omfatter et omslutningssystem (12; 22; 32) af normalt metal, hvilket omslutningssystem omgiver en mængde oxidpulver og er i kontakt med dette, hvor oxidpulveret har en pulversammensætning, der afviger fra nævnte forudbestemte sammensætning i det væsentlige med hensyn til oxygen;

b) dannelse af et langstrakt legeme fra mellemstadielegemet ved en eller flere tværsnitsreducerende operationer;

- c) varmebehandling af det langstrakte legeme, således at der forekommer en væsentlig sintring af oxidpulveret, hvor oxidpulveret er i kontakt med en passende oxygenmængde under i det mindste en del af trin c), således at det derved fremstillede legeme udviser superledende egenskaber med T_c på 77K eller derover, idet i det mindste den del af det omsluttende system, der er i kontakt med oxidpulveret, omfatter normalt metal, der i det væsentlige er inaktiv i forhold til oxygen og i forhold til oxidpulveret under de betingelser, der optræder under varmebehandlingen; og hvor

- d) den forudbestemte, nominelle sammensætning er $M_{3-m}M'_mCu_3O_{9-\delta}$, hvor m er 1, δ er valgt i området 1,5-2,5, afvigelsen fra det nominelle formelindhold af M og M' højst er 10%, hvor M er et eller flere elementer valgt fra gruppen af Ba, Ca og Sr, og M' er et eller flere elementer valgt fra gruppen Y, La, Eu, Lu og Sc.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at oxidpulveret er et cupratpulver med den nominelle sammensætning $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-\delta}$.

5 3. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 1-2, k e n d e t e g n e t ved, at omslutningssystemet omfatter en diffusionsbarriere (13, 14; 23; 33), hvor i det mindste den del af diffusionsbarrieren, der er i kontakt med oxidpulveret omfatter et normalt metal, der i det
10 væsentlige er inaktivt med hensyn til oxygen og med hensyn til oxidpulver under de betingelser, der optræder under varmebehandlingen.

15 4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at i det mindste diffusionsbarrieren omfatter et materiale valgt blandt Ag og Au.

20 5. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den tværsnitsreducerende operation omfatter trådtrækning, sænksmedning, ekstrudering eller rulning.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at varmebehandlingen omfatter:

25 i) anbringelse af det langstrakte legeme ved en temperatur i området omkring 700 til 950 °C i et tidsrum fra 0,1 til 1000 timer; og

30 ii) sikring af, at i det mindste en del af cupratpulveret, under i det mindste en del af varmebehandlingen, er i kontakt med en passende oxygenmængde, således at oxygenindholdet for i det mindste en del af det sintrede cupratpulver ved afslutningen af varmebehandlingen svarer til at δ er omkring 2,1.

35

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 6, k e n d e t e g n e t ved, at det langstrakte legeme omfatter et oxygen-

donormateriale, der er indrettet til at tilvejebringe den passende oxygenmængde eller i det mindste en del deraf.

- 5 8. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 6, k e n d e t e g -
n e t ved, at omslutningssystemet har i det mindste et
hul, der tillader adgang for pulver, og ved at varmebe-
handlingen omfatter tilvejebringelse af oxygen til pulve-
ret gennem dette hul.
- 10 9. Fremgangsmåde ifølge krav 1-8, k e n d e t e g n e t
ved, at en formgivningsoperation udføres på det lang-
strakte legeme før varmebehandlingens afslutning.
- 15 10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t
ved, at formgivningsoperationen omfatter dannelse af en
skrueformet spole.
- 20 11. Fremgangsmåde ifølge kravene 1-10, k e n d e t e g -
n e t ved, at det superledende legeme er en monofilament
eller multifilament wire, en monofilament eller multifi-
lament tape eller en koaksial wire.
- 25 12. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 1-11,
k e n d e t e g n e t ved, at omslutningssystemet omfat-
ter et udskillelseshærdeligt, normalt metal, og at frem-
gangsmåden omfatter et udskillelseshærdetrin.
- 30 13. Fremgangsmåde ifølge et vilkårligt af kravene 1-3 og
5-12, hvor omslutningsmaterialet omfatter Ag.
14. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t
ved, at oxygendonormaterialet er sølvoxid, og at sølvoxi-
det er en del af oxidpulvermængden.
- 35 15. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at mellemstadielegemet er forseget, således at
oxidpulvermængden ikke er i kontakt med en atmosfære, der

omgiver mellemstadiet, og at mindst en del af den oxygen, der er i kontakt med oxidpulveret er tilvejebragt af oxidpulvermængden og et oxygendonormateriale.

5

10

15

20

25

30

35

FIG. 1

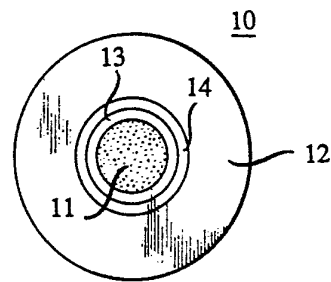


FIG. 2

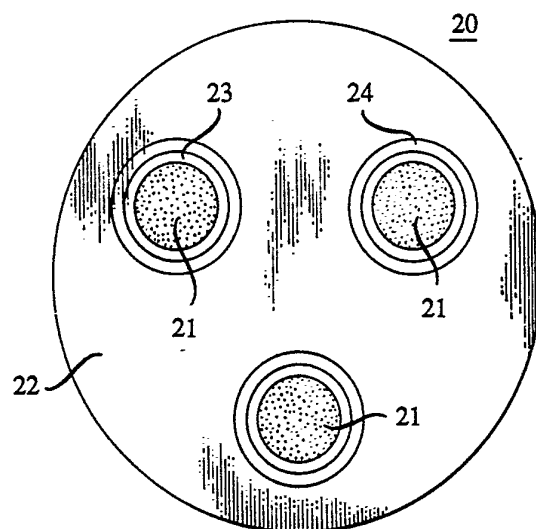


FIG. 3

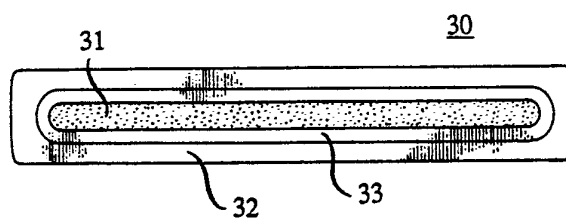


FIG. 4

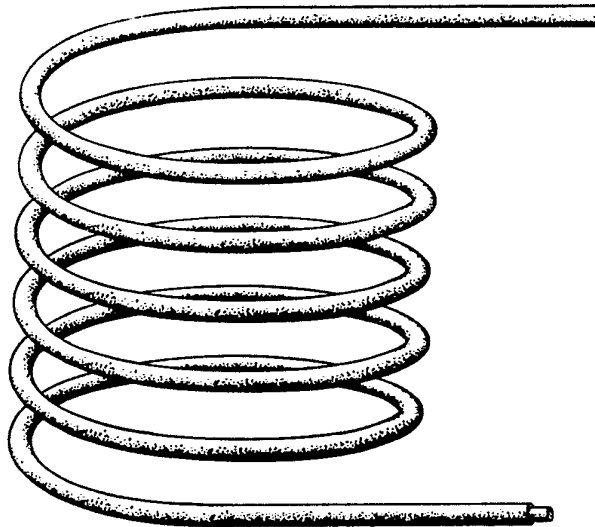


FIG. 5

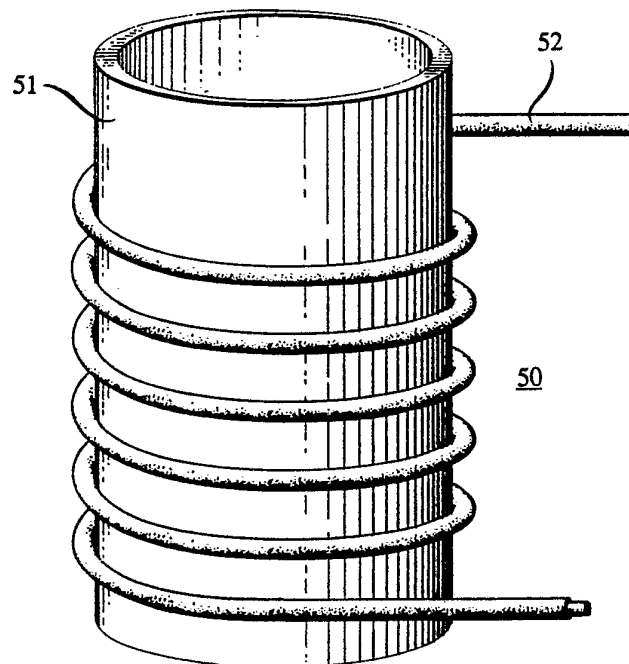


FIG. 6

