(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 07 922 T3** 2009.12.24

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 650 206 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 07 922.7**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **94 116 649.8**
(96) Europäischer Anmeldetag: **21.10.1994**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.04.1995**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **14.01.1998**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **25.03.2009**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.12.2009**

(51) Int Cl.[8]: ***H01L 39/24*** (2006.01)
H01L 39/14 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:
263381/93 **21.10.1993** **JP**

(73) Patentinhaber:
Sumitomo Electric Industries, Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:
WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS, KAISER, POLTE, Partnerschaft, 85354 Freising

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:
Fujikami, Jun, c/o Sumitomo Electric Ind., Ltd., Osaka, JP; Shibuta, Nobuhiro, c/o Sumitomo Electric Ind., Ltd, Osaka, JP; Sato, Kenichi, c/o Sumitomo Electric Ind., Ltd, Osaka, JP; Hara, Tsukushi c/o Denryoku Gijutsu Kenkyusho of, Tsurumi-ku, Yokohama-shi Kanagawa 230, JP; Ishii, Hideo c/o Denryoku Gijutsu Kenkyusho of, Tsurumi-ku, Yokohama-shi Kanagawa 230, JP

(54) Bezeichnung: **Supraleiter**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines supraleitfähigen Oxidleiters und insbesondere auf ein Verfahren zur Herstellung eines supraleitfähigen Oxidleiters, der eine hohe kritische Stromdichte hat.

Beschreibung des Hintergrundes des Standes der Technik

[0002] In den letzten Jahren wurden keramische supraleitfähige Materialien, d. h. supraleitfähige Oxidmaterialien, die höhere kritische Temperaturen aufweisen, mit Interesse beobachtet. Insbesondere weisen Yttrium-, Wismut- und Thalliumoxid-Supraleitmaterialien hohe kritische Temperaturen von ungefähr 90 K, 110 K bzw. 120 K auf, so daß diese bei Temperaturen, die höher als die Temperatur des flüssigen Stickstoffs liegt, in supraleitfähigen Zuständen verbleiben. Somit wird erwartet, daß solche supraleitfähigen Oxidmaterialien bei supraleitfähigen Hochtemperaturmaterialien mit dem Kühlmedium flüssiger Stickstoff praktisch angewendet werden.

[0003] In bezug auf die praktische Verwendung eines solchen supraleitfähigen Oxidmaterials werden nun Studien bezüglich der Anwendung eines supraleitfähigen Kabels ausgeführt, das zum Beispiel mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Wenn ein supraleitfähiges Kabel, das supraleitfähiges Oxidmaterial aufweist, in die Praxis umgesetzt wird, ist es möglich, das Wärmeschutzsystem zu vereinfachen und die Kühlkosten zu verringern, da bei diesem Kabel keine Kühlung mit teurem flüssigen Helium notwendig ist, wobei dieses ein Unterschied zum herkömmlichen supraleitfähigen Kabel ist, bei dem ein supraleitfähiger Metalleiter verwendet wird.

[0004] Die Erfinder haben einen supraleitfähigen Oxiddraht, der eine vortreffliche Biegbarkeit hat, wobei ein Supraleiter mit zum Beispiel Silber in einen Multifilamentzustand gebracht wurde, als exemplarischen supraleitfähigen Oxidleiter, der für ein solches supraleitfähiges Kabel verwendet wird, entwickelt. Die Erfinder haben herausgefunden, daß es möglich ist, einen biegsamen supraleitfähigen Oxidleiter zu erhalten, der eine hohe kritische Stromdichte hat, indem eine Vielzahl solcher mit Silber bedeckten supraleitfähigen Multifilamentdrähte auf einem biegsamen Rohr zusammengebracht wird, das als ein Kern dient, der Aufbringkörper genannt wird, wie es beschrieben ist in "Advances in Superconductivity" von Y. Bando und H. Yamauchi, Springer-Verlag Tokyo, Berlin, Heidelberg, New York, 1993 im Kapitel "5m/2kA High-T_C Cable Conductor" auf Seite 1251.

[0005] Bei einem gemäß Vorbeschreibung erhaltenen supraleitfähigen Oxidleiter besteht jedoch noch Bedarf bezüglich einer Verbesserung bei der kritischen Stromdichte. Ein supraleitfähiger Oxidleiter, der auf ein Kabel oder ähnliches angewendet wird, muß eine höhere kritische Stromdichte haben.

[0006] Die EP-A-504895 offenbart einen bandförmigen supraleitfähigen Draht, der vorgesehen wird, indem Kompressionsarbeit auf einen Draht, der durch Ziehen hergestellt wird, aufgebracht wird, und offenbart einen supraleitfähigen Draht, der vorgesehen wird, indem ein Material, das der supraleitfähige Abschnitt wird, in eine Metallhülle eingebracht wird und auf diese Zugarbeit ausgeübt wird, woraufhin eine Baugruppe dieser Drähte in einer Metallhülle gebündelt wird und auf diese Zugarbeit ausgeübt wird. Die kritische Stromdichte des Supraleiters verringert sich kaum, selbst wenn Biegearbeit ausgeübt wird. Bei diesem Supraleiter sind die Litzen bezüglich der Längsrichtung des Supraleiters gerade angeordnet.

Zusammenfassung der Erfindung.

[0007] Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen Prozeß zur Herstellung eines supraleitfähigen Oxidleiters vorzusehen, der eine höhere kritische Stromdichte hat.

[0008] Die Aufgabe wird durch einen Prozeß nach Anspruch 1 gelöst.

[0009] Im allgemeinen wurde ein Oxidsupraleiter, der Keramik aufweist, als ein Material erkannt, das bezüglich Biegen ebenfalls im leitfähigen Zustand sehr schwach ist. Somit wurde es bezüglich der Umsetzung eines supraleitfähigen Kabels als unausweichlich erachtet, einen supraleitfähigen Leiter zu implementieren, der bezüglich Biegen widerstandsfähig ist und der mit einer hohen kritischen Stromdichte versehen ist.

[0010] Durch ihre speziellen Experimente haben die Erfinder herausgefunden, daß es möglich ist, einen biegsamen supraleitfähigen Oxidleiter mit hoher kritischer Stromdichte gemäß Vorbeschreibung vorzusehen, indem eine Vielzahl von metallbeschichteten supraleitfähigen Multifilamentlitzen auf einem Aufbringkörper zusammengefaßt werden.

[0011] Bei jedem dieser Experimente haben die Erfinder den Leiter zeitweilig gebogen, im Anschluß diesen in den linearen Zustand zurückversetzt und ihn in flüssigem Stickstoff getaucht, um die kritische Stromdichte des supraleitfähigen Leiters im gebogenen Zustand zu messen.

[0012] Andererseits führten die Erfinder ein neues Experiment durch, in dem ein Leiter, der im gebogenen Zustand gehalten wurde, in flüssigen Stickstoff

getaucht wurde, um seine kritische Stromdichte zu messen. In diesem Fall war eine Verbesserung von ungefähr 10% bei der kritischen Stromdichte im Vergleich zu dem Wert, der im linearen Zustand gemessen wurde, erkennbar. Genauer gesagt haben die Erfinder durch diese Experimente herausgefunden, daß die kritische Stromdichte eines supraleitfähigen Leiters, der aus einem Oxidsupraleiter besteht, im Vergleich mit dem linearen Zustand in einem gebogenen Zustand verbessert ist, solange sich der supraleitfähige Leiter biegen läßt. Die vorliegende Erfindung verwendet einen solchen Effekt.

[0013] Der supraleitfähige Leiter, der gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wurde, ist dadurch gekennzeichnet, daß dieser gebogen wird. Somit wird die kritische Stromdichte gemäß Vorbeschreibung verbessert.

[0014] Entsprechend der vorliegenden Erfindung ist die Biegung, die auf den supraleitfähigen Leiter aufgebracht wird, zumindest 0,75 m im Krümmungsradius, stärker bevorzugt zumindest 1,0 m und weniger als 3,0 m im Krümmungsradius, um eine effektive Verbesserung beim kritischen Stromwert zu erhalten.

[0015] Das Metall zum Bedecken der supraleitfähigen Multifilamentlitzen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, ist vorzugsweise aus Silber oder einer Silberlegierung hergestellt. Der Oxidsupraleiter, der ersichtlich aus einem Wismut-, Thallium- oder Yttrium-Supraleiter hergestellt sein kann, wird unter Berücksichtigung der Einfachheit der Längenzunahme, der hohen kritischen Stromdichte und ähnlichem vorzugsweise aus einem Wismutoxid-Supraleiter hergestellt. Ferner ist die Filamentanzahl von jeder Multifilamentlitze zumindest 7 und nicht größer als 10 000.

[0016] Wenn auf den Aufbringkörper in der vorliegenden Erfindung Drähte spiralförmig aufgewickelt werden, um ein Zusammenfügen vorzunehmen, ist es vorzuziehen, die Drähte in einer Vielzahl von Schichten zu wickeln, während die Wickelrichtung der Schichten umgekehrt wird, damit die Adhäsion zwischen bandförmigen supraleitfähigen Multifilamentdrähten verbessert wird, wobei ein Isoliermaterial aufgewickelt wird. Der deutlichste Effekt tritt auf, wenn ein Gleichstrom an den supraleitfähigen Leiter angeschlossen wird; der Leiter ist die effektivste Einrichtung, wenn er beim supraleitfähigen Gleichstromkabel angewendet wird.

[0017] Das Isoliermaterial, das zumindest einen doppelt so großen Wärmekontraktionskoeffizienten wie der der supraleitfähigen Drähte hat, wird auf die Fläche des supraleitfähigen Leiters gewickelt. Somit wird der Leiter beim Kühlen radial zusammengepreßt, wodurch die Adhäsion zwischen den supraleitfähigen Drähten verbessert wird, damit die kritische Stromdichte des Leiters verbessert wird.

[0018] Entsprechend der vorliegenden Erfindung muß das Isoliermaterial, das den Leiter beim Kühlen radial zusammenpressen kann, einen Wärmekontraktionskoeffizienten haben, der zumindest das Doppelte, vorzugsweise zumindest das Fünffache von dem der supraleitfähigen Litzen, wie diese verwendet werden, beträgt. Zum Beispiel weist ein silberbedeckte supraleitfähige Multifilament-Bi-Draht einen Wärmekontraktionskoeffizienten von ungefähr 0,2% auf, wenn dieser von der Zimmertemperatur auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff abgekühlt wird. Daher wird das Isoliermaterial vorzugsweise aus PPLP-Papier (Polypropylenlaminatpapier), einem PE-Film (Polyethylenfilm), EP-Gummi (Ethylen-Propylengummi), einem festen PE-Isolator (fester Polyethylenisolator) oder ähnlichem hergestellt, das/der einen Wärmekontraktionskoeffizienten von zumindest 1% hat.

[0019] Entsprechend einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Prozeß zur Herstellung eines Oxidsupraleiters vorgesehen, bei dem ein supraleitfähiges Oxidkabel ausgebildet wird, indem eine Vielzahl von supraleitfähigen Leitern, die durch den Prozeß von Anspruch 1 erhalten werden, verlitzt werden. Jeder der supraleitfähigen Leiter weist eine Vielzahl von metallbedeckten Multifilamentlitzen auf, die miteinander zusammengesetzt sind, während diese gebogen werden, um ihre kritische Stromdichte zu verbessern.

[0020] Genauer gesagt wird das supraleitfähige Kabel, erhalten gemäß der vorliegenden Erfindung, durch eine Vielzahl von supraleitfähigen Leitern ausgebildet, die miteinander verlitzt werden. Durch eine solche verlitzte Struktur, die bei der Herstellung des supraleitfähigen Kabels verwendet wird, bedingt, wird Biegung auf die Leiter aufgebracht, um die kritische Stromdichte des supraleitfähigen Kabels zu verbessern.

[0021] Die vorstehenden und andere Aufgaben, Merkmale, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden detaillierten Beschreibung der Erfindung im Zusammenhang mit den beiliegenden Zeichnungen deutlicher.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0022] Fig. 1 ist eine perspektivische Ansicht, die drei Leiter zeigt, die aneinander angenähert sind, und

[0023] Fig. 2 ist eine perspektivische Ansicht, die ein supraleitfähiges Kabel gemäß einem Vergleichsbeispiel zeigt.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsbeispiele

(Beispiel 1)

[0024] Als erstes wurden bandförmige supraleitfähige Multifilament-Drähte als supraleitfähige Litzen in der folgenden Weise hergestellt.

[0025] Oxide und Karbonate wurden miteinander gemischt, um eine Zusammensetzung vorzusehen, die Bi, Pb, Sr, Ca und Cu im Verhältnis von 1,8:0,3:2,0:2,0:3,0 aufweist; die Mischung wurde wärmebehandelt, um Pulver herzustellen, das im wesentlichen eine 2212-Phase und eine nicht supraleitende Phase aufweist. Dieses Pulver wurde in ein Silberrohr eingebracht und im Anschluß gezogen, um einen supraleitfähigen Draht mit einem Kern herzustellen. 61 solcher supraleitfähigen Drähte mit einem Kern wurden in einem Silberrohr in Eingriff gebracht, gezogen und weiter gewalzt, um einen bandförmigen Multifilamentdraht zu erzeugen. Dieser Draht wurde bei 845°C 50 Stunden lang wärmebehandelt und im Anschluß Sekundärwalzen ausgesetzt. Im Anschluß wurde der Draht bei einer Sintertemperatur von 840°C 100 Stunden lang sekundär gesintert.

[0026] Der bandförmige supraleitfähige Multifilamentdraht, der in der vorstehend beschriebenen Weise erhalten wurde, wies eine kritische Stromdichte von 20 000 A/cm^2 in flüssigem Stickstoff über eine Länge von 5 m auf. Wenn dieser supraleitfähige Multifilamentdraht gebogen wurde, wurde bei der kritischen Stromdichte bis zu einem Biegeverformungsfaktor von 0,5% keine Verschlechterung verursacht.

[0027] Ferner erhöhte sich nicht die kritische Stromdichte, als der supraleitfähige Multifilamentdraht Biegeverformung ausgesetzt wurde.

[0028] Dann wurden supraleitfähige Multifilamentdrähte, die in der vorstehend beschriebenen Weise hergestellt wurden, auf einem Spiralrohr von 1,4 m Länge, 19 mm Außendurchmesser und 0,3 mm Dicke mit Nuten von 2 mm Tiefe und 4 mm Steigung zusammengesetzt. Vor dem Zusammensetzen der Drähte wurde ein Silberband mit 50 µm Dicke auf den Aufnahmekörper spiralförmig gewickelt, damit die Nuten bedeckt werden, um effektiv zu verhindern, daß die Litzen beim Biegen in die Nuten eintreten. Dann wurden 75 Drähte (25 Drähte und 3 Schichten) auf das Rohr mit einer Wickelsteigung von 250 mm gewickelt, während die Wickelrichtung bei jeder Lage umgedreht wurde. Der somit erhaltene Leiter hatte einen Außendurchmesser von 21 mm und wies einen kritischen Stromwert von 1400 A auf.

[0029] Im Anschluß wurden die kritischen Stromwerte beim Anlegen von zahlreichen Biegewerten gemessen. Die Resultate waren folgende:
Beim Biegen mit 3,0 m Krümmungsradius konnte keine offensichtliche Änderung beim kritischen Stromwert beobachtet werden, wobei mit dem Wert im linearen Zustand verglichen wurde.

[0030] Beim Biegen mit 2,5 m Krümmungsradius wurde eine Verbesserung von ungefähr 3% beim kritischen Stromwert im Vergleich zu dem im linearen Zustand gemessenen beobachtet.

[0031] Beim Biegen mit 1,25 m Krümmungsradius wurde eine Verbesserung von ungefähr 8% beim kritischen Stromwert im Vergleich zu dem im linearen Zustand gemessenen beobachtet.

[0032] Das Biegen mit bis zu 0,75 m Krümmungsradius wurde als minimales Biegen verwendet. Auch in diesem Fall trat eine Verbesserung von ungefähr 5% beim kritischen Stromwert im Vergleich zu dem Wert auf, der im linearen Zustand gemessen wurde.

[0033] Bezüglich der kritischen Stromdichte wurde eine Verbesserung von maximal ungefähr 8% durch das Biegen erhalten.

(Beispiel 2)

[0034] Die bandförmigen supraleitfähigen Multifilamentdrähte, die im Beispiel 1 hergestellt wurden, wurden auf einem Spiralrohr mit 5 m Länge, 19 mm Außendurchmesser 0,3 mm Dicke mit Nuten mit 2 mm Tiefe und 4 mm Steigung zusammengesetzt. 125 Drähte (25 Drähte und 5 Schichten) wurden auf das Rohr mit einer Wickelsteigung von 250 mm spiralförmig gewickelt; die Wickelrichtung wurde bei jeder Lage umgedreht. Der somit erhaltene Leiter hatte einen Außendurchmesser von 22 mm.

[0035] Zum Zweck der Isolierung/des Schutzes wurde dann PPLP-Papier (Polypropylenlaminatpapier) mit einer Dicke von 140 µm und einer Breite 30 mm auf eine Fläche dieses Leiters über drei Lagen mit einer Steigung von 40 mm und mit Zwischenräumen von 1 mm spiralförmig gewickelt. Die Richtung der Isolierwicklung wurde bei jeder Lage umgedreht. Der Leiter, der mit dem PPLP-Papier versehen war, wies einen kritischen Stromwert von 1800 A und eine kritische Stromdichte von 130 000 A/cm^2 auf.

[0036] Im Anschluß wurde der kritische Stromwert beim Biegen gemessen.

[0037] Wenn mit einem Krümmungsradius von 1,25 m gebogen wurde, verbesserte sich der kritische Stromwert um ungefähr 10%, wobei mit dem im linearen Zustand gemessenen verglichen wurde und 2000 A erreicht wurden. Die kritische Stromdichte betrug 14 000 A/cm^2.

(Vergleichsbeispiel)

[0038] Drei Leiter A, B und C wurden in gleicher Weise wie Beispiel 2 hergestellt.

[0039] Die drei Leiter A, B und C wurden, wie es in Fig. 1 gezeigt ist, aneinander angenähert, um ein superleitfähiges Kabel in Parallelanordnung auszubilden, und wurden einem Erregungstest ausgesetzt. Dieses supraleitfähige Kabel wies einen kritischen Strom von 3500 A auf.

[0040] Im Anschluß wurden die drei Leiter A, B und C verlitzt, wie es in Fig. 2 gezeigt ist, um ein supraleitfähiges Kabel einstückig auszubilden, das dann erregt wurde. In diesem Fall verbesserte sich die kritische Strom um ungefähr 8%, wobei 3800 A erreicht wurden.

(Beispiel 3)

[0041] Ein superleitfähiger Leiter mit 5 m Länge wurde mit 8 Wicklungsschichten ähnlich Beispiel 2 hergestellt.

[0042] Drei Schichten PPLP-Papier wurden auf die äußerste Schicht gewickelt.

[0043] Bei diesem Leiter wurde die Messung des kritischen Stromes Ic im linearen Zustand vorgenommen, wobei ein Wert von 2750 A erzielt wurde.

[0044] Wenn der Leiter mit einem Krümmungsradius von 1,3 m in flüssigem Stickstoff gebogen wurde, verbesserte sich der kritische Strom Ic auf 3000 A.

[0045] Als der Leiter im Anschluß in den Linearzustand zurückgeführt wurde, verblieb der kritische Strom Ic bei 3000 A.

[0046] Im Anschluß wurde der Leiter in LN_2 beim Biegen mit 1,3 m Krümmungsradius getaucht und der kritische Strom gemessen. Auch in diesem Zustand verblieb der kritische Strom Ic bei 3000 A.

[0047] Somit wurde es als möglich bewiesen, daß ein ausreichender Effekt bei der Verbesserung des kritischen Stromes erreicht wird, indem der Leiter nur einmal gebogen wird, während dieser Effekt aufrecht erhalten wird, auch wenn der Leiter in den Linearzustand zurückgeführt wird.

[0048] Entsprechend der vorliegenden Erfindung gemäß Vorbeschreibung ist es möglich, einen kompakten supraleitfähigen Leiter zu implementieren, der eine höhere Kapazität hat, da seine kritische Stromdichte durch Biegen verbessert ist.

[0049] Entsprechend der vorliegenden Erfindung ist es ferner möglich, einen supraleitfähigen Leiter zu erhalten, der bezüglich der kritischen Stromdichte weiter verbessert ist, indem ein Isoliermaterial auf eine Fläche des Leiters gewickelt wird.

[0050] Entsprechend der vorliegenden Erfindung ist es ferner möglich, ein supraleitfähiges Kabel zu erhalten, das eine höhere Kapazität als ein Kabel mit einem Kern hat, indem eine verlitzte Struktur verwendet wird, um das supraleitfähige Kabel zu erzeugen, da der Leiter mit dieser Struktur gebogen wird, damit die kritische Stromdichte des Kabels erhöht wird.

[0051] Obwohl die vorliegende Erfindung detailliert beschrieben und erläutert wurde, ist es gut verständlich, daß diese nur illustrativen und beispielhaften Charakter hat und nicht begrenzend wirken soll, wobei der Geltungsbereich der vorliegenden Erfindung nur durch den Inhalt der beiliegenden Patentansprüche begrenzt wird.

Patentansprüche

1. Prozeß zur Herstellung eines supraleitfähigen Oxidleiters, der aufweist:
Zusammensetzen einer Vielzahl von metallbedeckten supraleitfähigen Multifilamentlitzen auf einem Aufnahmekörper, und
Biegen des Supraleiters, der durch die supraleitfähigen Litzen auf dem Aufnahmekörper ausgebildet ist, nach Aufwickeln eines Isoliermaterials mit einem Wärmekontraktionskoeffizienten von zumindest dem Doppelten von dem der supraleitfähigen Litzen auf eine Fläche des Supraleiters, wobei der Wert des Biegens, wie dieses aufgebracht wird, zumindest 0,75 m und weniger als 3,0 m Krümmungsradius beträgt.

2. Prozeß nach Anspruch 1, wobei der Supraleiter nach dem Biegen in einen linearen Zustand zurückgeführt wird.

3. Prozeß nach Anspruch 1, wobei der Wert des Biegens, wie dieses aufgebracht wird, zumindest 1,0 m Krümmungsradius beträgt.

4. Prozeß nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei das Metall Silber oder eine Silberlegierung ist.

5. Prozeß nach Anspruch 1, wobei das Isoliermaterial aus einem Material hergestellt wird, das aus einer Gruppe ausgewählt wird, die aus Polypropylenlaminatpapier, Polyethylenfilm, Ethylenpropylengummi und einem festen Polyethylenisolator besteht.

6. Prozeß nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei ein supraleitfähiges Oxidkabel ausgebildet wird, indem eine Vielzahl dieser Supraleiter verlitzt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

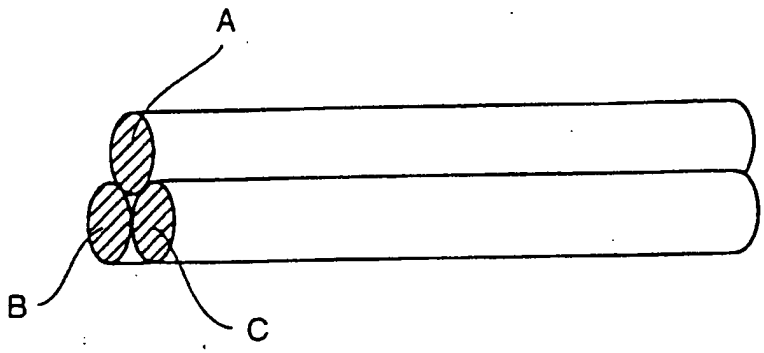

FIG. 2

