

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 914967 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **914967**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B22F 7/00

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **04.01.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.10.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **22.10.1991**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **04.01.1991 PCT/US1991/000081**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

23.02.1990 US 484148

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Dow Global Technologies Inc., Washington Street, 1790 Building, Midland, MI 48674, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Wijeyesekera, Sunil D., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Heistand, Robert H., II, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Metallista ja suprajohtavasta oksidista muodostettuja komposiitteja ja niiden valmistus

Kompositer framställda av metall och supraledande oxid och deras frams tällning

Metallista ja suprajohtavasta oksidista muodostettuja komposiitteja ja niiden valmistus

5 Tämä keksintö koskee yleisesti komposiittimateriaaleja, jotka on muodostettu suprajohtavasta oksidista ja metallista. Tarkemmin määriteltynä tämä keksintö koskee menetelmää korkeassa lämpötilassa suprajohteesta ja metallista muodostettujen komposiittimateriaalien valmistamiseksi samoin kuin tuloksena olevia materiaaleja.

10 Tässä käytettynä termi "kriittinen lämpötila" eli " T_c " tarkoittaa lämpötilaa, jonka alapuolella esiintyy Meissnerin ilmiö. Meissnerin ilmiö on magneettisen virran häviäminen, joka tapahtuu, kun materiaali jäädytetään suprajohtavuussiirtymispisteensä alapuolelle. Sitä pidetään absoluuttisena todisteena suprajohtavuudesta.

15 Suprajohtavuus, erityisesti suprajohtavuus, jossa T_c on korkea, on huomattavien tutkimushankkeiden kohteena. Tutkimusohjelmat keskittyvät muiden seikkojen ohella keinoihin suprajohtavuussiirtymislämpötilan kohottamiseksi, tiettyjen aineiden suprajohtavuusominaisuuksien syiden ja mekanismien ymmärtämiseen ja uusien suprajohtavien materiaalien kehittämiseen.

25 Yksi suprajohtavien oksidimateriaalinen käyttökel-
poisuutta käytännössä rajoittava tekijä on, että niitä ei
ole helppo muuttaa valmiiksi tuotteiksi, jotka ovat mekaa-
nisesti kestäviä ja joilla on stabiilit suprajohtavuusomi-
naisuudet. Tähän rajoitusta koskevissa kirjallisuusviit-
teissä pidetään yhtäpitävästi kiinni siitä, että suprajoh-
teiden ja metallien perinpohjaisesti sekoittuneen kom-
30 posiitin muodostaminen on välttämätöntä suprajohteiden
käyttämiseksi erilaisissa käyttötarkoituksissa.

35 Artikkelissa, jonka otsikko on Review on the Fabri-
cation Techniques of A-15 Superconductors [Cryogenics 27
(nro 7, 1987) 361 - 378] R. G. Sharma kuvaa erilaisia me-
netelmiä, joita käytetään lankojen valmistamiseen haurais-

ta A-15-suprajohteista, kuten Nb_3Sn :sta ja V_3Ga :sta, käytettäväksi korkeilla kenttäarvoilla toimivissa magneettikäämeissä. Kaikki menetelmät johtavat lankoihin, joissa on 1 - 10 μm :n paksuisia suprajohdefilamentteja upotettuina niiden kanssa tiiviissä yhteydessä olevaan metallimatriksiin, joka koostuu sellaisista metalleista kuin kuparista ja pronssista. Tällainen rakenne on välttämätön antamaan stabiiliutta valmiissa osassa esiintyviä, luonteeltaan sähköisiä, termisiä tai mekaanisia häiriöitä vastaan. Lisäksi sellaisia metalleja kuin niobiumia, pronssia, tinaa tai kuparia käytetään suprajohdefilamenttien esiasteina niiden valmistuksen helpottamiseksi.

Katsausartikkelissa, jonka otsikko on "Superconducting Coils" [The Science and Technology of Superconductivity 2 (1973) 497 - 538] Z. J. J. Stekly kuvaa, miten tärkeää on, että metallit ovat läheisessä kosketuksessa suprajohteen kanssa valmiissa käämissä sekä taipuisien että hauraiden suprajohteiden ollessa kyseessä, Nb_3Sn , NbTi ja NbZr mukaan luettuina. Hän ehdottaa, että valmiin käämin stabiiliuskriteereihin kuuluvat suprajohteen pieni koko ja johteen lisääminen, jolla on korkea sähkön- ja lämmönjohtavuus. Hän antaa esimerkkejä johtokykyisistä säikeistä, NbTi -filamentit mukaan luettuina, joiden läpimitta on 50 - 100 μm .

Braginski et al. (US-patenttijulkaisu 4 411 959) esittävät suprajohtavan komposiittilangan, joka käsittää taipuisasta johtokykyisestä metallista koostuvan vaipan ja sen sisään suljettuja filamentteja, jotka on muodostettu suprajohtavasta jauheesta, joka koostuu suurin piirtein toisissaan kiinni olevista hiukkasista, joiden hiukkaskoko on mikrometriä pienempi. Suprajohtava jauhe voi olla niobium- tai vanadiiniyhdiste, kuten Nb_3Ga tai V_3Ga , tai Chevrel-faasi, kuten PbMo_6S_8 . Jauhe sisältää korkeintaan 10 til-% liukastetta.

Dubots et al. (US-patenttijulkaisu 4 594 218) esittävät monivaiheisen menetelmän pitkänomaisten suprajohdekappaleiden molybdeenin ternaarisesta kalkogenidista. Ensimmäisessä vaiheessa molybdeenikalkogenidijauhe sekoitetaan hiukkaskooltaan pienemmän jauheen kanssa. Jauhe valitaan kalkogenidi-, alumiini-, hopea-, gallium-, renium- ja titaanirakennneosien joukosta. Jauheseos koteloidaan sitten metalliseinämän sisään, joka muodostetaan molybdeenistä, niobiumista, tantaalista, titaanista tai vanadiinista. Vaipalla varustettu seos vedetään ja kylmätyöstetään sitten tavanomaisin kaapelinvalmistusmenetelmin, jolloin muodostuu suprajohtavia pitkänomaisia kappaleita. Lopuksi suprajohtavaa pitkänomaista kappaletta kuumennetaan vähintään 20 tuntia suunnilleen lämpötilassa 800 °C.

Roy et al. (US-patenttijulkaisu 3 752 665) esittävät suprajohtavien metallin välisten yhdisteiden syntetisointia metallisista alkuainerakenneosista koostuvan stoikiometrisen jauheseoksen räjähdystiivistyksellä. Yksi tällainen yhdiste on Nb₃Sn.

Winter et al. (US-patenttijulkaisu 4 050 147) sisällyttävät hienojakoisia suprajohtavia hiukkasia, joiden keskimääräinen läpimitta on korkeintaan 50 nm, taipuisaan metallimatriksiin jollakin kolmesta erilaisesta menetelmästä. Suprajohtavat hiukkaset ovat niobium- tai vanadiiniyhdisteitä, kuten A₃B:n yhdisteitä BW:n kanssa, jolloin A on Nb tai V ja B on Al, Ge, Si, Ga tai Sn. Yhdessä menetelmässä sekoitetaan jauhettu yhdiste, kuten Nb₃Sn, metalli-, kuten kuparijauheen kanssa, tiivistetään sekoitettu jauhe ja päällystetään tiivistetty jauhe samaa metallia olevassa säiliössä. Säiliöön imetään tyhjiö ja se suljetaan ennen sen suulakepuristamista ja vetämistä edelleen langoiksi.

Cannon et al. (US-patenttijulkaisu 3 301 643) valmistavat suprajohtavia komposiittimateriaaleja, jotka käsittävät zeoliittimatriksin, jonka läpi kulkee atomikokoa

olevia filamenttihuokosia, jotka on täytetty materiaalilla, joka on tehtävissä suprajohtavaksi. Yksi keino tällaisen materiaalin valmistamiseksi on sulan metallin infusointi paineen alaisena zeoliittimatriksiin. Yksi vaihtoehtoinen keino sisältää vaiheet, joissa kyllästetään zeoliittihiukkaset metalli-ioneja sisältävällä liuottimeen valmistetulla liuoksella ja poistetaan sen jälkeen liuotin ja pelkistetään metalli-ionit vapaaksi metalliksi. Kyllästetyistä hiukkasista voidaan sitten muodostaa sopivan muotoisen komposiittikappale.

DT 2 646 096 esittää taipuisan suprajohtavan langan tai liuskan valmistamisen dispergoimalla suprajohtavia hiukkasia tavanomaiseen johdematriksiin ja suulakepuristamalla tuloksena olevat karkeat rakeet. Yhdessä esimerkissä jauhetetaan NbN-jauhetta (10 %) ja puhdasta Al-jauhetta (90 %) 200 tuntia, jolloin saadaan rakeita, joiden hiukaskoko on 300 μm . Rakeet kylmäpuristetaan tangoiksi, kuumennetaan ja suulakepuristetaan sauvoiksi, joista sitten valmistetaan lankaa.

Rosi et al. (DT 1 450 242) esittävät kahdesta hienoksi jauhetusta metallikomponentista valmistettuja suprajohteita. Toinen komponentti voi olla kahden suprajohtavan metallin sintrattu yhdiste, toinen joko suprajohtava tai normaali johtokykyinen metalli. Kyseiset kaksi komponenttia puristetaan yhdessä, esimerkiksi paineella 54,9 MPa, ja lämpökäsitellään sitten alipaineessa, esimerkiksi lämpötilassa 700 °C, kaksi tuntia.

Kussakin edellä olevista viitteistä keskitytään komposiittien valmistamiseen normaaleista metalleista ei-oksidisuprajohteiden kanssa, joilla on alhainen T_c . Näillä materiaaleilla, joihin kuuluvat sellaiset kaupalliset materiaalit kuin NbTi ja Nb₃Sn, on luontaisena perustavaa laatua olevana rajoituksena maksimi- T_c 23,5 K.

Viime aikoina löydetty muutamia oksidisuprajohteita, joiden T_c on jopa 125 K, tarjoavat tiettyjä etuja ei-oksi-

disuprajohteisiin nähden, joilla on alhainen T_c . Ne voidaan esimerkiksi jäähdyttää halvemmalla kuin suprajohteet, joilla on alhainen T_c . Huolimatta tällaisista eduista on oksidisuprajohteilla ainakin yksi heikkous, joka asettaa

5 suuren haasteen komposiittien valmistamiselle oksidisuprajohteista yhdessä normaalien metallien kanssa. Mainittu heikkous on yleensä voimakas reaktiivisuus näiden metallien ja suprajohtavien oksidien välillä. Tämä reaktiivisuus viittaa siihen, ettei T_c -arvoltaan korkeiden suprajohtavien oksidin ja normaalien metallien komposiittien tai

10 seosten valmistaminen ole yksinkertainen laajennus edellä mainituille menetelmille, joita käytetään ei-oksidisuprajohteille, joilla on alhainen T_c . Jalometalleja, esimerkiksi hopeaa, kultaa, platinaa ja palladiumia, ehdotetaan usein reaktiivisuusongelman ratkaisuksi.

Yurek et al. (US-patenttijulkaisu 4 826 808) esittävät suprajohtavan oksidin ja metallin komposiitin, jossa jalometallifaasi on perusteellisesti sekoitettuna suprajohtavaan oksidifaasiin haluttujen mekaanisten ominaisuuksien saavuttamiseksi. He luokittelevat metallin jaloksi, jos sen oksidi on muodostuvaan suprajohtavaan oksidiin verrattuna termodynaamisesti epästabiili käytetyissä reaktio-olosuhteissa. Jalometalli voi olla metallinen alkuaine, kuten kulta, platina, palladium tai hopea. Jalometalli

20 voi olla myös (stoikiometrinen) ylimäärä jotakin oksidin metallialkuaineista, esimerkiksi kuparia. Komposiitti voidaan valmistaa esimerkiksi lejeeraamalla suprajohtavan oksidin metallisia alkuaineita jalometallin kanssa ja hapettamalla sen jälkeen lejeerinki olosuhteissa, jotka

25 riittävät hapettamaan suprajohtavat oksidikomponentit mutta ei jalometallia.

Gazit et al. esittävät artikkelissa, jonka otsikko on Preparation of High Temperature Superconductor-Metal Wire Composites [Materials Research Bulletin 24 (1989)

35 467 - 474], komposiittilankojen valmistamista vetämällä

platinalankoja vismuttisuprajohteista koostuvan sulatteen läpi. Suprajohteet ovat $\text{Bi}_{1.8}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}\text{Cu}_{2.2}\text{O}_8$ ja $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Vaikka nämä langat eivät ole suprajohtavia, kirjoittajat ehdottavat, että kulta-, rodium- tai iridiumlankojen pitäisi olla.

Deslandes et al. esittävät artikkelissa, jonka otsikko on Research of the Effective Role of Silver Additions to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, [Solid State Communications 71 (nro 5, 1989) 407 - 410], että metallisen hopean lisääminen parantaa valmistettujen keraamien virrankuljetuskapasiteettia puhdistamalla raepintoja.

S. Jin et al. kuvaavat artikkelissa, jonka otsikko on Superconductivity in the Bi-Sr-Ca-Cu-O- Compounds with Noble Metal Additions [Applied Physics Letters 53 (nro 19, 1988) 1628 - 1630], hiukkasmaisten komposiittien valmistamista $\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{16}$:sta yhdessä kullan, hopean tai platinan kanssa sintraamalla. Vain hopeaa sisältävät komposiitit ovat hyvälaatuisia. Sekä kulta- että platinaryhmän metallit heikentävät merkittävästi valmistetun komposiitin suprajohtavuusominaisuuksia tai hävittävät ne.

S. X. Dou et al. kuvaavat artikkelissa, jonka otsikko on Superconductivity in an Ag-doped Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O- System [Applied Physics Letters 56 (nro 5, 1990) 493 - 494], olosuhteita, joissa voidaan valmistaa sintraamalla onnistuneita hiukkaskomposiitteja, joilla on otsikon mukainen koostumus.

Vaikka edellä mainituista viitteistä käy ilmi jonkin verran menestystä metallin ja suprajohtavan oksidin komposiitin valmistuksessa, on jäljellä ainakin kaksi puutetta. Ensinnäkin jalometallit ovat kalliita ja voivat tehdä tuloksena olevista komposiiteista liian kalliita. Toiseksi jalometallit, kuten hopea ja kulta, ovat mekaanisesti pehmeitä eivätkä ehkä ole soveltuvia kaikkiin käyttötarkoituksiin. Muun muassa näistä syistä tunnetaan huomattavaa kiinnostusta suprajohtavien oksidien sulkemiseen

epäjalojen eli perusmetallien, kuten kuparin ja alumiinin, sisään.

Yleensä käytetään kahta menetelmää pyrittäessä sul-
kemaan suprajohtavia oksideja perusmetallien sisään. Yh-
5 dessä menetelmässä sijoitetaan suprajohtava oksidi perus-
metallista valmistettuun putkeen ja käsitellään sen jäl-
keen putki erilaisin menetelmin, kuten langanvedolla. Tätä
menetelmää kutsutaan yleisesti "jauhe putkessa" -menetel-
mäksi. Toinen menetelmä sisältää vaiheen, jossa valmiiksi
10 muodostettu suprajohtava tuote päällystetään perusmetalli-
kerroksella.

T. J. Richardson et al. esittävät artikkelissa,
jonka otsikko on Aluminum Cladding of High T_c Superconduct-
ors by Thermocompression Bonding [Applied Physics Letters
15 53 (nro 23, 1988) 2342 - 2343], T_c -arvoltaan korkeasta ok-
sidista valmistettujen keraamien päällystämistä alumiinil-
la. Keraamille levitetään hopeakerros, jonka paksuus on
2 μm , ennen päällystämistä suprajohteen ja alumiinin väli-
sen reaktiivisuuden vähentämiseksi.

20 Min-Seok Oh et al. esittävät artikkelissa, jonka
otsikko on Fabrication and Microstructure of Composite
Metal-Clad Ceramic Superconducting Wire [Journal American
Ceramic Society 72 (nro 11, 1989) 2142 - 2147], "jauhe
putkessa" -menetelmän käyttöä, jossa putki on joko puhdas-
25 ta hopeaa tai ohut hopeasisäkerros päällystettynä paksulla
ruostumattomasta teräksestä tai nikkelistä koostuvalla
seinämällä. Vaikka ohut sisäkerros on suunniteltu vähentä-
mään reagointia $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-n}$ ja perusmetallin välillä, kir-
joittajat ilmoittavat, että yritys on suurelta osin menes-
30 tyksetön. He löytävät huomattavia todisteita reaktiosta,
joka tuhoaa suprajohtavuuden pääosin ellei kokonaan.

D. Shi et al. esittävät artikkelissa, jonka otsikko
on Swagged Superconducting Wires [Materials Letters 7 (nro
12, 1989) 428 - 432], "jauhe putkessa" -menetelmän, jossa
35 putki on valmistettu kuparista. Kupariputki kuitenkin

poistetaan ennen langan valmistamista pyrittäessä vähentämään kuparin ja suprajohtavan oksidin välistä reaktiivisuutta. Lopputuote ei siten ole enää komposiitti.

5 L. E. Murr et al. esittävät artikkelissa, jonka otsikko on Introducing: The Metal-Matrix High-Temperature Superconductor (Advanced Materials & Processes Inc., Metal Progress 10/87, s. 36 - 44), että kiinteitä yhtä kappaletta olevia komposiitteja voidaan valmistaa sisällyttämällä kuparijauheen ja suprajohtavien kupraattijauheiden seoksia
10 kupariputkikokoonpanoon räjähdystiivistyksen kautta. Tuloksena olevat monoliitit voitaisiin valssata, vetää tai suulakepuristaa langaksi suhteellisen alhaisessa lämpötilassa. He ehdottavat, että kuparijauhe voitaisiin korvata muilla metalleilla.

15 L. E. Murr et al. esittävät artikkelissa, jonka otsikko on Fabrication of Metal/High-Temperature Superconductor Composites by Shock Compression [SAMPE Journal 24 (nro 6, marras-joulukuu 1988) 15 - 18], räjähdyshitsauksen ja jauheen räjähdysyhtenäistämisen yhdistelmän reaktiivisten ja oikullisten kuparioksidipohjaisten, T_c -arvoltaan
20 korkeiden suprajohtavien jauheiden yhtenäistämiseksi, sitomiseksi ja sulkemiseksi tukimetallimatriksiin.

Jauhe putkessa -menetelmä ei, kuten edellä mainittiin, ole täysin menestyksellinen suprajohtavan oksidin ja epäjalon eli perusmetallin välisen reaktiivisuuden vuoksi.
25 Lisäksi suprajohteen ja metallin välisen kosketuksen läheisyysaste rajoittuu metallikerroksen pinnan ja jauhekapaleen ulkopinnan väliseen rajapintaan. Toisin sanoen suprajohteen ja metallin välinen kosketus esiintyy vain makroskooppisella tasolla. Suprajohteen ja metallin välinen
30 kosketus on sitä vastoin paljon läheisempi T_c -arvoltaan alhaista suprajohdetta sisältävissä komposiiteissa. Viimeksi mainitut komposiitit koostuvat tyypillisesti metallifaasiin dispergoituista suprajohdefilamenteista, joiden
35 koko on 1 - 10 μm . Jos tällaista menettelyä käytettäisiin

suprajohtaville oksideille, olisi odotettavissa vielä suurempi reaktiivisuus.

5 Huolimatta siitä, että odotetaan suurempaa reaktiivisuutta, joidenkin yritysten pyrkimyksenä on toistaa T_c -arvoltaan alhaisilla komposiiteilla tehty työ käyttämällä suprajohtavia oksideja, joilla on korkea T_c .

10 I. Chen et al. (Superconductivity News, kesäkuu 1988, 1 - 16) esittävät alumiini-hopea-123-komposiitteja, jotka on valmistettu tavanomaisella jauhemetallurgiamenetelmällä. He ehdottavat, että myös muut suprajohtavat materiaalit kuin 123($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) toimivat.

15 A. Goyal et al. kuvaavat artikkelissa, jonka otsikko on Cermetts of the $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ Superconductors [Materials Letters 6 (nro 8, 1988) 9] kerametalleja, jotka on valmistettu kuparin, nikkelin tai tinan (15 paino-% kutakin) läheisistä seoksista $YBa_2Cu_3O_7$ -suprajohteen kanssa. He ehdottavat, että kuparia ja nikkeliä sisältävät komposiitit ovat suprajohtavia, koska ominaisvastus on nolla. He eivät kuitenkaan anna kommentteja reaktiivisuuden läsnä- tai
20 poissaolosta metallin ja suprajohtavan oksidin välillä.

R. C. Chanin et al. esitelmän mukaan, jonka otsikko on Superconducting Pastes and Their Applications (American Ceramic Society, Annual Meeting, Indianapolis, Indiana, 27.4.1989), komposiitteja voidaan muodostaa myös imeyttämällä nestemäistä tinaa huokoisiin suprajohtepuristeisiin.
25 He ehdottavat, ettei tämä menetelmä vaikuttaisi haitallisesti suprajohtavuusominaisuuksiin. Tämä menetelmä rajoittuu kuitenkin matalassa lämpötilassa sulaviin perusmetalleihin, koska suprajohtavilla oksideilla on yleinen taipumus olla hyvin reaktiivisia sulien perusmetallien suhteen.
30 Matalassa lämpötilassa sulavat perusmetallit ovat tavallisesti pehmeitä ja niillä on heikot mekaaniset ominaisuudet. Nämä ominaisuudet siirtyvät tuloksena oleviin komposiitteihin.

Tämän keksinnön yhtenä puolena on menetelmä suprajohtavan keraami-metallikomposiittituotteen valmistamiseksi, jossa menetelmässä

(a) kuumennetaan suprajohtavan oksidin ja metallin seos lämpötilaan, joka on kyllin korkea mahdollistaakseen seoksen tiivistämisen paineen alaisena tiheyteen, joka on yli 80 % seoksen teoreettisesta tiheydestä, mutta kyllin alhainen seoksen tai minkään sen komponentin sulamisen estämiseksi olennaisilta osiltaan ja suprajohtavan oksidin ja metallin välisten haitallisten reaktioiden minimoimiseksi; ja

(b) käsitellään mainittu kuumennettu seos paineella, edullisesti isostaattisella paineella, joka on korkeampi kuin 103 MPa, riittävän pitkä aika tiivistetyn tuotteen muodostamiseksi, jonka tiheys on yli 80 % seoksen teoreettisesta tiheydestä.

Menetelmä voi käsittää kaksi peräkkäistä lisävaihetta, ensimmäisen lisävaiheen, jossa tiivistettyä tuotetta kuumennetaan kaasuatmosfäärissä lämpötilassa, joka on korkeampi tai sama kuin edellä vaiheessa (a) käytetty, 1 tunnin - 5 vuorokauden ajan, jolloin kaasuatmosfääri on inertti epäjalojen metallien suhteen, ja toisen lisävaiheen, joka käsittää lisälämpökäsittelyn happipitoisessa atmosfäärissä lämpötilassa, joka on kyllin korkea mahdollistaakseen hapen vastaanoton suprajohtavaan oksidiin, mutta kyllin matala estääkseen olennaisilta osiltaan metallin hapettumisen, riittävän pitkä aika suprajohtavuuden saavuttamiseksi ja tuotteen sähkönvastuksen alentamiseksi nollaksi.

Yhdessä vaihtoehtoisessa suoritusmuodossa jätetään pois ensimmäinen lämpökäsittely. Siten vaiheesta (b) saatua tiivistettyä tuotetta kuumennetaan happipitoisessa atmosfäärissä lämpötilassa, joka on kyllin korkea mahdollistaakseen hapen vastaanoton suprajohtavaan oksidiin, mutta kyllin matala estääkseen olennaisilta osiltaan me-

tallin hapettumisen, ja pidetään tässä lämpötilassa riittävän pitkä aika suprajohtavuuden saavuttamiseksi.

Tämän keksinnön yhtenä puolena on suprajohtava ke-
raamin ja perusmetallin komposiitti, jonka tiheys on vä-
hintään 80 % komposiitin teoreettisesta tiheydestä ja joka
5 käsittää perusteellisesti sekoittuneen seoksen, joka si-
sältää 20 - 95 til-% suprajohtavaa materiaalia ja 5 -
80 til-% perusmetallia komposiitin tilavuudesta ja on sta-
biili suunnilleen alueella 350 - 900 °C olevassa käsitte-
10 lylämpötilassa ja jonka magneettimomentti jäähdytettynä
nollakentän alaisena on $-0,5 \cdot 10^{-3}$ emu/gauss grammaa kohden
suprajohdetta tai negatiivisempi.

Tässä käytettynä termi "metalli" tarkoittaa puhtai-
ta eli alkuainemuodossa olevia metalleja samoin kuin yhden
15 tai useamman puhtaan eli alkuainemetallin lejeerinkejä,
jotka sisältävät tai ovat sisältämättä muita, epämetalli-
sia alkuaineita, kuten hiiltä tai happea.

Tässä käytettynä termi "stabiili" tarkoittaa, että
seoksen ja komposiitin komponentit ovat suurin piirtein
20 reagoimattomia toistensa suhteen siinä mielessä, että ta-
pahtuvat reaktiot eivät johda komposiitin sisältämän sup-
rajohteen olennaiseen irreversiibeliin hajoamiseen. reak-
tiivisuuden puuttuminen varmistetaan tavanomaisin analyyy-
simenetelmin, kuten differentiaalisella scanning-kalori-
25 metrialla tai röntgendiffraktiolla.

Tässä käytettynä "irreversiibeli hajoaminen" tar-
koittaa, että suprajohteen sisäinen kationirunko muuttuu
siinä määrin, ettei sitä voida regeneroida lämpötilassa
alle 500 °C.

30 Kuvio 1 on käyrä, joka kuvaa esimerkin 1 mukaisen,
magneettikentän alaisena jäähdytetyn komposiitin magneet-
timomenttia lämpötilan funktiona verrattuna pelkän prons-
sin ja pelkän $YBa_2Cu_3O_{7-n}$:n vastaaviin arvoihin.

Kuvio 2 on käyrä, joka kuvaa esimerkin 2 mukaisen, magneettikentän alaisena jäähdytetyn komposiitin magneettimomenttia lämpötilan funktiona.

5 Kuvio 3 on käyrä, joka kuvaa esimerkkien 1 ja 3B mukaisten, magneettikentän alaisina jäähdytettyjen komposiittien magneettimomenttia lämpötilan funktiona.

Suprajohtavaksi oksidiksi soveltuu korkeassa lämpötilassa suprajohtava oksidi, joka sisältää kupari-happi-kerroksia ja jossa kuparin keskimääräinen hapetusluku on yli +2. Suprajohtava oksidi on edullisesti suprajohtava oksidi, jolla on korkea kriittinen lämpötila ja joka valitaan seuraavien joukosta: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{Bi}_{2-M}\text{Pb}_M\text{Sr}_{2-N}\text{Ca}_{K-1-P}\text{Cu}_{K-W}\text{O}_{2K+4+Y}$, $\text{Tl}_J\text{Ba}_{2-N}\text{Ca}_{K-1-P}\text{Cu}_{K-W}\text{O}_{2K+J+2+Y}$, $\text{Tl}_a\text{Pb}_b\text{Ca}_c\text{Sr}_d\text{Cu}_e\text{O}_{2(b+c+d+e)+3a+\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8-\delta}$ ja $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Re}_{1-Q}\text{Ae}_Q\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, joissa δ , N, M, P ja W ovat reaalilukuja, jotka ovat vähintään 0 ja korkeintaan 1, Y on reaaliluku, joka on suurempi kuin 0 ja vähintään 3K, Q on reaaliluku, joka on suurempi kuin 0 ja pienempi kuin 1, J on 1 tai 2, K on positiivinen kokonailuku, joka on vähintään 1 ja korkeintaan 10, edullisesti korkeintaan 5, x on suurempi kuin 0 mutta pienempi kuin 0,4, a on 0,3 - 1, b on 0,1 - 1,5, c on 1 - 4, d on 1 - 3, e on 1 - 5, Ae on kalsium tai strontium ja Re on lantaani, neodyymi, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, tulium, ytterbium ja lutetium. Kun suprajohtava oksidi sisältää talliumia, K on edullisimmin 2, 3 tai 4. Kun suprajohtava oksidi sisältää vismuttia, K on edullisimmin 2 tai 3.

Suprajohtava oksidi on mielellään korkeassa lämpötilassa suprajohtava oksidi, joka on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tai $\text{Bi}_{2-M}\text{Pb}_M\text{Sr}_{2-N}\text{Ca}_{K-1-P}\text{Cu}_{K-W}\text{O}_{2K+4+Y}$, joissa δ , Y, N, M, K, P ja W ovat edellä määriteltäviä. Muihin toivottaviin suprajohtaviin oksideihin kuuluvat kupari eri hapetusasteiden seoksia sisältävät oksidit, joiden kaava on tyyppiä $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ja joiden valmistuksen esittävät Deslandes et al. (US-patent-

tijulkaisu 4 843 059). Muihin toivottaviin suprajohtaviin oksideihin kuuluvat lisäksi $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ja muut järjestelmän $Tl_2Ba_{2-N}Ca_{K-1-P}Cu_{K-W}O_{2K+J+2+Y}$ jäsenet. $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$:n valmistusta kuvaavat C. C. Torardi et al. [Crystal Structure of $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, a 125 K Superconductor, Science 240 (29.4.1988)].

R. J. Cava et al. [Bulk Superconductivity at 91K in Single-Phase Oxygen-Deficient Perovskite $YBa_2Cu_3O_7$, Physical Review Letters 58 (nro 16, 1987) 1676 - 1679] esittävät otsikon mukaisen rakenteen valmistuksen ja identifioivat sen koostumuksen. E. M. Engler et al. [Superconductivity above Liquid Nitrogen Temperature: Preparation and Properties of a Family of Perovskite-Based Superconductors, Journal American Chemical Society 109 (nro 9, 1987) 2848 - 2849] esittävät yhdisteiden $ReBa_2Cu_3O_7$ valmistuksen, jossa Re on jokin edellä luetelluista harvinaisista maame-talleista. H. Sasakura et al. [Single High T_c Phase Region of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System, Japan Journal Applied Physics, 28 (nro 7, 1989) L1163 - L1166] esittävät suprajohteiden synteesin, joilla on suprajohtavuussiirtymäpisteet lämpötiloissa 85 K ja vastaavasti 110 K, ja kuvaavat olo-suhteita, jotka auttavat suurentamaan sen faasin saantoa, jolla on korkein suprajohtavuuslämpötila. R. J. Cava et al. [Superconductivity near 70 K in a New Family of Layered Copper Oxides, Nature 336 (17.11.1988) 211 - 214] esittävät suprajohtavuuden esiintymisen yhdistesarjassa $Pb_2Sr_2Re_{1-q}Ae_qCu_3O_{8.6}$. R. J. Cava et al. [Synthesis of Bulk Superconducting $YBa_2Cu_4O_{8.6}$ at One Atmosphere Oxygen Pressure, Nature 338 (1989) 328 - 330] esittävät otsikon mukai-sen yhdisteen syntetisoinnin puhtaan irtotavaran muodossa.

Edellisessä kappaleessa kuvatut yhdisteet sisältä-vät yhtenä yhteisenä piirteenään CuO_5 -neliöpyramidien muo-dostamia tasoja, joissa kuparin keskimääräinen hapetusluku on 2 - 3. Ammattimiehet ymmärtänevät, että uusia yhdistei-tä, joilla on nämä piirteet, syntetisoidaan edelleen ja

monet näistä uusista yhdisteistä ovat myös suprajohtavia. Tämän keksinnön mukainen menetelmä on suunniteltu toimimaan hyvin yhdisteille, joissa kuparin hapetusluku on korkea. Siten sen pitäisi toimia hyvin myös mille tahansa suprajohteelle, jolla on nämä yhteiset piirteet.

Suprajohteella ei tarvitse olla mitään määrättyä muotoa. Se voi olla hiukkasten, hiutaleiden, pallojen, kuitukiteiden, lankojen tai levyjen muodossa. Monikiteisiä muotoja, kuten levyjä ja lankoja, voidaan muodostaa käyttämällä tavanomaisia keraamienkäsittelymenetelmiä. Langat, filamentit, hiutaleet tai levyt ovat edullisia, koska ne mahdollistavat jatkuvan kulkureitin virralle paljon pienemmällä suprajohtavan materiaalin määrillä. Hiutaleet tai levyt, joilla kaksi dimensiota ovat kolmatta suurempi, ovat myös käyttökelpoisia, koska suprajohtavuusominaisuudet ovat anisotrooppiset ja parempia kiteen kahdessa suunnassa kuin kolmannessa. Sopiva koko tai poikkileikkaus vaihtelee alueella 10 nm - 1 cm. Edullinen koko tai poikkileikkaus vaihtelee alueella 0,5 - 100 μ m. Suprajohteen pieni koko, korkeintaan 100 μ m, auttaa stabiloimaan komposiitin luonteeltaan sähköisiä, termisiä tai mekaanisia häiriöitä vastaan. Toisaalta suprajohteen koko korkeintaan 0,5 μ m suurentaa suprajohteen ja metallin välisen reaktion mahdollisuutta.

Metallin muoto- ja kokoalue on edullisesti sama kuin suprajohtavan materiaalin. Metallin samanlainen koko suprajohteen kanssa voi johtaa perusteellisemmin sekoittuneeseen komposiittiin.

Perusteellisesti sekoittuneissa komposiiteissa on määritelmän mukaan vuorottelevia metalleja ja suprajohteita, jotka ovat edellä määritellyllä kokoalueella. Perusteellisesti sekoittuneissa komposiiteissa metallin ja suprajohteen sopivat koot ovat 10 nm - 1 cm, edullisesti 0,5 - 100 μ m. Perusteellisesti sekoittuneet komposiitit voidaan myös koteloida lisämetallikerrokseen, jonka sopiva

paksuus on alle 10 cm, paremman lämpökontaktin aikaansaamiseksi jäädytysaineen kanssa.

Menetelmän kannalta katsottuna, metalleiksi soveltuvat alkuaineet, joiden järjestysluku on 4, 12, 13, 22 - 30, 40 - 50 tai 72 - 83, yhden tällaisen alkuaineen lejeeringit pienten määrien kanssa yhtä tai useampaa epämetallialkuainetta, kuten happea, hiiltä, vetyä, piitä, booria, typpeä, fosforia ja rikkiä, kahden tai useamman tällaisen alkuaineen lejeeringit ja vähintään yhden tällaisen alkuaineen lejeeringit litiumin kanssa. Alkuainemuodossa oleva metalli on mielellään kupari, nikkeli, koboltti, rauta, volframi tai kromi. Edellä mainittujen alkuaineiden lejeeringin muodossa oleva metalli on mielellään pronssi, messinki, ruostumaton teräs, nikkelin ja kromin lejeerinki tai nikkelin, kromin ja raudan lejeerinki mangaanin ja/tai kuparin kanssa, joiden osuus on korkeintaan 0,5 til-%. Ammattimiehet ymmärtänevät, että metallilejeeringit sisältävät myös pieniä määriä edellä mainittuja epämetallisia alkuaineita.

Komposiitin kannalta katsottuna perusmetalli on alkuaine, jonka järjestysluku on 4, 12, 13, 22 - 28, 30, 40 - 46, 48, 49, 72 - 77 tai 80 - 83, kahden tai useamman tällaisen alkuaineen lejeerinki, yhden tällaisen alkuaineen lejeerinki pienten määrien kanssa yhtä tai useampaa edellä mainittua epämetallialkuainetta, yhden tai useamman tällaisen alkuaineen, jonka järjestysluku on muu kuin 13, lejeerinki vähintään yhden alkuaineen kanssa, joka on litium, kupari, hopea, tina, platina tai kulta, ja alumiinin lejeerinki vähintään yhden alkuaineen kanssa, joka on litium, nikkeli, kupari, tina, platina tai kulta. Edellä mainittujen alkuaineiden lejeeringin muodossa oleva metalli on mielellään pronssi, messinki, ruostumaton teräs, nikkelin ja kromin lejeerinki tai nikkelin, kromin ja raudan lejeerinki mangaanin ja/tai kuparin kanssa, joiden osuus on korkeintaan 0,5 til-%. Ammattimiehet ymmärtäne-

vät, että metallilejeeringit sisältävät myös pieniä määriä edellä mainittuja epämetallisia alkuaineita.

Tietyt metallit voivat ollessaan hienojakoisten jauheiden muodossa, joiden keskimääräinen hiukkaskoko on 1 µm, ja valmistettaessa ne inerteissä olosuhteissa olla liian reaktiivisia suprajohteen kanssa. Yksi tällainen metalli on kupari. Näiden metallien keskimääräinen hiukkaskoko on edullisesti vähintään 10 µm. Suurempi koko lievittää ainakin jonkin verran reaktiivisuutta.

Seos voi hyvin sisältää 20 - 95 til-% suprajohtavaa oksidia ja 80 - 5 til-% metallia. Molemmat prosenttiosuudet perustuvat seoksen kokonaistilavuuteen. Seoksen todellinen koostumus vaihtelee sellaisten tekijöiden kuin seoksen komponenttien muodon ja seoksen aiotun käyttötarkoituksen mukaan. Jatkuva virtareitti vaatii esimerkiksi paljon pienempää suprajohtavan materiaalin tilavuusosuutta, jos viimeksi mainittu on filamenttien eikä pallomaisten hiukkasten muodossa. Seos voidaan valmistaa käyttämällä tavanomaisia menetelmiä ja laitteita. Menetelmä ja laitteiden valinta ei ole erityisen ratkaisevaa, kunhan tuloksena oleva seos on yleisesti ottaen yhtenäinen ja suurin piirtein vapaa epäpuhtauksista. Sekoitus voidaan tehdä kuivassa, nestemäisessä tai kaasumaisessa tilassa. Soveltuviin sekoitusmenettelyihin kuuluvat yksinkertainen sekoittaminen, hienontaminen hiertomyllyllä, jauhaminen kuulamylyssä, suihkukuivaus ja höyrysaostus. Tyypillisiin sekoituslaitteisiin kuuluvat kuulamylyt ja nauhasekoittimet. Sekoitussajat voivat vaihdella seoksessa olevien suprajohtavan oksidijauheen ja metallijauheen suhteellisten osuuksien mukaan, mutta on helppo määrittää ilman tarpeettomia kokeiluja. Sekoitus voidaan tehdä myös ympäristön tai korotetussa lämpötilassa ja tarpeen vaatiessa yhden tai useamman sideaineen läsnä ollessa. Menettely, laitteet ja prosessiparametrit vaihtelevat käytännössä sekoitettavien materiaalien mukaan.

Seos muutetaan edullisesti muotokappaleeksi ennen sen kuumentamista tiivistyksen kannalta sopivaan lämpötilaan. Seos voidaan puristaa säiliöihin tai työstää raakavalmisteeksi ja sijoittaa sitten säiliöihin. Raakavalmiste voidaan haluttaessa kääriä metallifolioon ennen sijoittamista säiliöön. Raakavalmisteen tuotantomenetelmiin kuuluvat kuivapuristus, valu, nauhavalu, ruiskupuristus, suulakepuristus ja kolloidipuristus. Jotkut raakavalmistemenetelmät vaativat orgaanisen side- tai dispergointiaineen käyttöä. Tällaisen lisäaineen käyttö tekee välttämättömäksi lisävaiheen, jossa poistetaan sideaine, ennen raakavalmisteen sijoittamista säiliöön. Sideaineen poistovaiheessa poistuvat myös muut haihtuvat orgaaniset yhdisteet.

Säiliö voidaan valmistaa mistä tahansa kolme vaatimusta täyttävästä materiaalista. Se ei ensinnäkään saa reagoida seoksen tai siitä valmistetun raakavalmisteen kanssa yhtenäistämisen tai tiivistämisen aikana. Toiseksi sen täytyy estää kaikkien painetta välittävien aineiden läpäisy. Lopuksi sen pitäisi olla kyllin taottavissa olevaa tai taipuisaa mahdollistaakseen paineen, edullisesti isostaattisen paineen, välittymisen paineenvälitysaineesta raakavalmisteeseen tai sen sisältämään kokoonpuristettuun seokseen.

Seos voidaan kuumentaa lämpötilaan, joka on kyllin korkea mahdollistamaan seoksen tiivistäminen paineen alaisena tiheyteen, joka yli 80 % seoksen teoreettisesta tiheydestä, mutta kyllin alhainen seoksen tai minkään sen komponentin sulamisen estämiseksi olennaisilta osiltaan ja suprajohtavan oksidin ja metallin välisten haitallisten reaktioiden minimoimiseksi. Lämpötila on edullisesti kyllin alhainen minimoimaan hapen häviäminen suprajohtavasta oksidijauheesta.

Useimmat korkeassa lämpötilassa suprajohtavat oksidit sisältävät korkeilla hapetusasteilla, kuten Cu(II):na ja Cu(III):na, olevaa kuparia. Kuumennettaessa näitä sup-

rajohtavia materiaaleja useimpien metallien läsnä ollessa
 tapahtuu hapetus-pelkistysreaktio, jossa suprajohteessa
 oleva kupari pelkistyy (menettää happea) ja metalli hapet-
 tuu (ottaa vastaan happea). Suprajohteen sisältämä labiili
 5 happi on todennäköisin hapen häviämislähde. Riippumatta
 lähteestä happihäviö saa aikaan sen, että suprajohtava
 oksidi on läsnä tetragonaalisessa faasissa, jossa vallit-
 see happivajaus. Tämä alussa tapahtuva hapen häviäminen
 voidaan korjata tekemällä lämpökäsittely tässä esitetyllä
 10 tavalla. Joissakin tapauksissa lämpökäsittely ei kuiten-
 kaan ole välttämätöntä. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:n ollessa kyseessä käsit-
 telylämpötila korkeintaan $450\text{ }^\circ\text{C}$ johtaa ortorombiseen sup-
 rajohteeseen, jonka T_c voi ennen lämpökäsittelyä olla $50 -$
 60 K . Lämpötilan $350\text{ }^\circ\text{C}$ lähellä tai sen alapuolella olevat
 15 käsittelylämpötilat voivat antaa tulokseksi tyydyttävän
 komposiitin, jossa ei esiinny ollenkaan suprajohtavuus-
 häviöitä. Sopiviin tuloksiin johtavat käsittelylämpötilat
 vaihtelevat suprajohteen mukaan. $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$:n ol-
 lessa kyseessä niinkään korkeat käsittelylämpötilat kuin
 20 $500\text{ }^\circ\text{C}$ eivät johda labiiliin hapen häviämiseen.

Jos käsittelylämpötilat ovat liian korkeita, esi-
 merkiksi luokkaa $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$, tapahtuu irreversiibeli reaktio
 kaikkien muiden metallien kuin jalometallien, kuten hopea-
 n, kullan, platinan ja palladiumin, kanssa. Irreversiibeli
 25 reaktio tapahtuu, koska useimmat metallit ovat vahvempia
 pelkistimiä kuin kupari, tässä kuvattujen suprajohtavien
 oksidien yksi komponentti. Koska reaktio ei ole reversii-
 beli matalissa lämpötiloissa, esimerkiksi lämpötilassa
 alle $500\text{ }^\circ\text{C}$, se on kohtalokas suprajohtavuudelle.

30 Lämpötila, jossa irreversiibeli reaktio etenee kyl-
 lin pitkälle tuhotakseen riittävästi komposiitin suprajoh-
 tavuutta sen tekemiseksi tehottomaksi ajatelluissa käyttö-
 tarkoituksissa, asettaa käytännön ylärajan komposiittien
 käsittelylle. Tämä lämpötila vaihtelee kulloiseenkin kom-
 35 posiittiin valittujen metallien ja suprajohtavien oksidien

mukaa. Se on kuitenkin helppo määrittää ilman tarpeettomia kokeiluja.

Käyttämällä esimerkkinä $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:a on saatavana muutamia tässä esitettyjen menettelyjen mukaisesti valmistettuja komposiitteja koskevia suuntaviivoja. Olennainen reaktiivisuus alkaa lämpötilassa $400\text{ }^\circ\text{C}$ sinkin ja mangaanin ollessa kyseessä. Niobiumia, rautaa ja kobolttia voidaan käsitellä lämpötilassa $400\text{ }^\circ\text{C}$ muttei lämpötilassa $500\text{ }^\circ\text{C}$. Kupari johtaa jonkinasteiseen reagointiin lämpötilassa $500\text{ }^\circ\text{C}$, mutta olennaisia määriä suprajohdetta ja metallia jää reagoimatta. Pronssi ja nikkeli mahdollistavat käsittelyn lämpötilassa $500\text{ }^\circ\text{C}$, mutta käyttäytyvät samalla kuin kupari käyttäytyy lämpötilassa $500\text{ }^\circ\text{C}$, kun niitä käsitellään lämpötilassa $600\text{ }^\circ\text{C}$. Volframi, kromi ja kromilejeeringit, kuten rauta-kromi, rauta-nikkeli-kromi ja nikkeli-kromi eivät ole reaktiivisia lämpötilaan $700\text{ }^\circ\text{C}$ asti differentiaalisen scanning-kalorimetrian mukaan. Nikkeli-kromikomposiittia voidaan itse asiassa kuumentaa lämpötilaan $800\text{ }^\circ\text{C}$ joko typpi- tai argonatmosfäärissä niiden menettämättä yhtenäisyyttään. Nämä esimerkit ovat osoituksena huomattavasta liikkumavarasta käsittelyssä valittujen materiaalien ja niiden aiotun käyttötarkoituksen mukaan. Edellä esitetyt lämpötilat ovat vain suuntaviivoja, ja niitä voidaan muuttaa jonkin verran muuttamalla painetta, jossa komposiitit yhtenäistetään.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -komposiittien ollessa kyseessä stabiilius lämpötilassa $700\text{ }^\circ\text{C}$ tai sen yläpuolella on toivottava, jos on määrä saada aikaan terävä sähköinen siirtyminen nollavastukseen. Tällaista stabiiliutta tarvitaan tehtäessä lämpökäsittely inertissä atmosfäärissä jopa 24 tunnin ajan tai vielä pidempään. Käyttötarkoituksiin, jotka vaativat nollavastusta, kuuluvat magneettinen suojaus ja voimansiirto. Stabiilius matalammissa lämpötiloissa saattaa riittää käyttötarkoituksissa, kuten magneettisissa laake-

reissa, joiden käyttökelpoisuus perustuu pääasiassa Meissnerin ilmiöön.

Vismuttia sisältävillä komposiiteilla, kuten $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$:een perustuvilla, on erilaiset käsittelylämpötilat kuin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -komposiiteilla. Valaisun vuoksi mainittakoon, että pronssikomposiitteja voidaan käsitellä lämpötilassa $425\text{ }^\circ\text{C}$ muttei lämpötilassa $550\text{ }^\circ\text{C}$, kun taas kromi-, nikkeli-kromi- ja rauta-kromikomposiitteja voidaan käsitellä lämpötilassa $600\text{ }^\circ\text{C}$ muttei lämpötilassa $700\text{ }^\circ\text{C}$. Stabiiliuden lämpötilassa $600\text{ }^\circ\text{C}$ otaksutaan olevan välttämätöntä nollavastuskäyttötarkoituksissa, joissa käytetään vismuttipitoisia komposiitteja.

Muihin suprajohtaviin oksideihin perustuvat metallin ja suprajohtavan oksidin komposiitit antavat vaihtelevia tuloksia stabiiliuden suhteen. Todelliset hyväksyttävät käsittelylämpötilat jonkin tietyn käyttötarkoituksen ollessa kyseessä pitäisi olla kuitenkin helppo määrittää ilman tarpeettomia kokeiluja.

Yhtä edullista menetelmää seoksen muuttamiseksi tyydyttävästi tiivistyneeksi tuotteeksi kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 744 943, jonka sisältö annetaan tässä viitteenä. Kun käytetään mainitunlaista menetelmää, paineen sopiva vaikutusaika on alle tunti. Tämä aika on suotuisasti alle 30 min, mielellään alle 1 min ja edullisesti alle 10 s.

US-patenttijulkaisussa 4 081 272 esitetään lasin sisällä toteutettava HIP-menetelmä, US-patenttijulkaisussa 3 622 313 esitetään HIP-menetelmä. Näiden patenttijulkaisujen sisällöt mainitaan tässä viitteinä. Jos käytetään lasin sisällä toteutettavaa menetelmää, yhdessä edullisessa muunnoksessa imetään tyhjiö tiivistettävän osan sisältävään lasikapseliin ja eliminoidaan jauhetun lasin käyttö. Soveltuva paineenkäyttöaika on korkeintaan kaksi tuntia.

Suprajohtavan oksidin ja metallin tiivistettyä seosta voidaan haluttaessa kuumentaa inerttikaasuatmosfäärissä vähintään vaiheessa (a) käytetyssä lämpötilassa 1 tunti - 5 vuorokautta. Aika, joka tarvitaan sähkönvastuksen nolla-arvon saavuttamiseen tiivistetyssä seoksessa, vaihtelee seoksen komponenttien mukaan. Aika on helppo määrittää ilman tarpeettomia kokeiluja.

Suprajohtavan oksidin ja metallin tiivistetty seos voidaan haluttaessa lämpökäsittellään matalassa lämpötilassa, 350 - 500 °C, happipitoisen atmosfäärin läsnä ollessa. Happipitoinen atmosfääri on suotuisasti pelkkä happi $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -komposiittien ollessa kyseessä ja hapen ja inerttikaasun seos komposiiteille, joissa suprajohde sisältää vismuttia. Lämpökäsittelyvaihe voi joko korvata vaiheen, jossa tehdään kuumennus inerttikaasuatmosfäärissä, tai seurata sitä. Lämpökäsittely suurentaa tiivistetyn seoksen happipitoisuutta. Kohonnut happipitoisuus voi saada aikaan suprajohtavuuden kohoamisen. Aika, joka tarvitaan jonkin tietyn tiivistetyn seoksen lämpökäsittelyyn, riippuu tietenkin muutamista tekijöistä, kuten lähtöhappipitoisuudesta ja siihen liittyvästä suprajohtavuustasosta. Aika on kuitenkin helposti määritettävissä ilman tarpeettomia kokeita.

Seuraavat esimerkit on tarkoitettu vain valaisuksi eikä niitä pidä ymmärtää epäsuorasti eikä muulla tavoin tämän keksinnön suoja-alaa rajoittaviksi. Kaikki osuudet ja prosenttiosuudet on laskettu painon mukaan, ellei toisin mainita.

Yleinen analyysimenettely

Kaikki materiaalinäytteet analysoidaan röntgendifraktiolla, magnetometrialla ja optisella ja elektronimikroskopiolla. Joissakin tapauksissa määritetään myös näytteiden tiheys. Röntgendifraktio osoittaa, tapahtuuko huomattavaa reagointia suprajohtavan materiaalin ja metallin välillä vai ei. Erityisesti seurataan röntgendifraktioku-

viossa esiintyviä merkkejä suprajohteen hajoamisfaaseista, esimerkiksi kuparista ja BaCO_3 :sta, ja uusista metallioksidifaaseista, joita muodostuu komposiitin sisältämän metallin hapettuessa. Näytteiden ylä- ja alapinnat hiotaan tyyppillisesti piikarbidipaperilla, jonka karkeusnumero on 600, ennen tutkimista röntgendiffraktiolla. Hionta poistaa näytteen ja säiliön välisestä reaktion jättämät jäljet.

Myös differentiaalista scanning-kalorimetriaa (DSC) käytetään seokselle sen lämpötilan määrittämiseksi, jossa ensimmäisen kerran tapahtuu reaktio metallin ja suprajohteen välillä. DSC-menettelyn yksityiskohtia kuvataan esimerkissä 6. Tulkittaessa näitä tuloksia täytyy huolehtia siitä, että erotetaan alussa esiintyvä lievä eksotermi, joka vastaa hapen reversiibeliä häviötä suprajohteesta, ja paljon suurempi eksotermi, joka esiintyy suprajohteen irreversiibelin tuhoutumisen aikana. Nämä kaksi eksotermiä eivät aina erotu täydellisesti DSC-mittauksissa, missä tapauksessa voidaan käyttää röntgendiffraktiota sen varmistamiseksi, onko suprajohteen kationirakenne tuhoutunut.

Mikroskopianäytteet sijoitetaan ennen kiillotusta akryylihartsiin, jota myy Fulton Metallurgical Products kauppanimellä Quickmount™. Tavanomaisiin menetelmiin näytteen pinnan tasoittamiseksi ja kiillottamiseksi kuuluu hiukkaskooltaan yhä pienemmän timanttitahnan käyttö, aloittaen koosta 30 μm ja päättyen kokoon 1 μm , automaattisella kiillotuslaikalla (Leco Vari-Pol™ VP-50), jossa käytetään glyserolia voiteluaineena. Viimeistely tehdään värähtelykiillottimella (Buehler Vibromet™ 2) käyttämällä ensin timanttitahnaa, jonka hiukkaskoko on 1 μm , ja sitten tahnaa, jonka hiukkaskoko on 0,25 μm .

Kiillotettujen pintojen tutkimiseen käytetään optista mikroskopiaa. Metallifaasien (vaalea) ja suprajohtevien (tummi) faasien välinen kontrasti on hyvin huomattava, mikä mahdollistaa havaintojen tekemiseksi suprajohteen ja metallin perusteellisesti sekoittuneesta seokses-

ta. Suurennussuhde 400X on yleensä riittävä. Sekoitusaste riippuu tietyssä komposiitissa muiden tekijöiden ohella metallikomponentin hiukkaskoosta ja metallin ja suprajoh-
teen välisestä suhteesta. Komposiitissa, joka sisältää
5 75 til-% suprajohdetta ja 25 til-% metallia ja jossa me-
tallijauheen keskimääräinen lähtöhiukkaskoko on 325 meshiä
(44 μm) tai suurempi, morfologinen rakenne koostuu tyypil-
lisesti yksittäisistä metallirakeista, jotka ovat disper-
goituneina jatkuvaan suprajohtavaan matriksiin. Tilavuus-
10 suhteen ollessa sama ja metallijauheen keskimääräisen
hiukkaskoon ollessa alueella 1 - 10 μm morfologinen raken-
ne koostuu tyypillisesti pienistä metallihiukkasrykelmistä
jatkuvassa suprajohdematriksissa. Kummassakaan tapauksessa
metallifaasi ei ole täysin erillään suprajohdefaasista.
15 Tämän havainnon perusteella metalli ja suprajohteet se-
koittuvat perusteellisesti mittakaavassa, joka on suunnil-
leen metallijauheen hiukkaskoko suuremmista hiukkasista
koostuvien metallijauheiden ollessa kyseessä ja muutaman
kerran metallijauheen hiukkaskoko pienemmistä hiukkasista
20 koostuvien metallijauheiden tapauksessa.

Joissakin tapauksissa käytetään taustasirontaelekt-
ronimallilla toimivaa pyyhkäisyelektronimikroskopiaa (SEM)
näytteen karakterisointiin optisen mikroskopian sijasta.
Taustasirontatoimintatapaa, erityisesti sellaista, jossa
25 näyte on kallistettu kohden detektoria, tarvitaan kontras-
tin aikaansaamiseksi metallifaasien (tummia) ja suprajoh-
defaasien (vaaleita) välillä. SEM soveltuu erityisesti
sellaisten näytteiden karakterisointiin, jotka eivät ole
täydellisen tasaisia.

30 Kun $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ on läsnä ortorombisessa muodossa, ei
tarvita lisälämpökäsittelyä suprajohteen muuttamiseksi
käytännölliseen muotoon. Jos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ on läsnä tetrago-
naalisessa muodossa, on matalassa lämpötilassa tehtävä
lämpökäsittely hapen läsnä ollessa välttämätön. Yksi so-
35 veltuva hapen läsnä ollessa matalassa lämpötilassa tapah-

tuva lämpökäsittely tehdään putkiuunissa virtaavan kaasun alla noudattamalla seuraavaa ohjelmaa: a) näyte kuumentetaan lämpötilasta 150 °C lämpötilaan 420 °C 2,7 tunnin aikana; näyte jäähdytetään lämpötilaan 350 °C 2 tunnin aikana; c) annetaan näytteen jäähtyä ympäristön lämpötilaan. Käytetään seosta, joka sisältää 20 % happea ja 80 % typpeä, kunnes lämpötila kohoaa arvoon 375 °C, minkä jälkeen käytetään 100-%:ista happea vaiheeseen c) alkuun asti. Kun vaihe c) alkaa, käytetään jälleen hapen ja typen seosta.

Näytteet, jotka sisältävät ortorombisen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -faasin, tutkitaan, joko ennen lämpökäsittelyä tai sen jälkeen, magnetometrissa niiden magneettisen käyttäytymisen määrittämiseksi. Magnetometri on Janis Model 155/150 -magnetometri, jossa näyte värähtelee ja jossa on suprajohtava magneetti. Näytteet tutkitaan jommissa kummissa kahdenlaisista olosuhteista, joka jäähdytettyinä nollakentässä (ZFC) tai jäähdytettyinä kentässä (FC). Ensin mainitussa tapauksessa magneettikenttä kytketään päälle jäähdytyksen mentyä loppuun. Viimeksi mainitussa tapauksessa näytteet jäähdytetään magneettikentässä.

Seuraavissa esimerkeissä kaikki magneettimomentit ilmoitetaan elektromagneettisina yksiköinä gaussia kohden ja grammaa kohden suprajohdetta [$\text{emu}/(\text{G}\cdot\text{g})$]. Tämä menetelmä normalisoi tulokset, niin että otetaan huomioon kyseisen komposiitin sisältämän suprajohteen massaosuuden vaihtelut näytteestä toiseen samoin kuin mittauskenttä, jossa magneettimittaukset tehdään. Mittauskenttä vaihtelee alueella 25 - 40 G. Näytteen massa vaihtelee tyypillisesti alueella 70 - 80 mg.

Suuri negatiivinen signaali, lähellä arvoa $10^{-3} \text{ emu}/(\text{G}\cdot\text{g})$, ilmenee ZFC-näytteessä suprajohtavien materiaalien äärimmäisen suuren johtavuuden vuoksi. Tällaista signaalia ei havaita materiaaleissa, jotka eivät ole suprajohtavia. Mahdollista negatiivista signaalia FC-näytteessä

pidetään osoituksena suprajohtavuudesta. Näitä molempia tapahtumia kutsutaan usein yhteisnimityksellä Meissnerin ilmiö. Meissnerin ilmiön tiukka määritelmä koskee ainoastaan negatiivisten signaalien olemassaoloa FC-näytteisissä.

5 **Esimerkki 1 - Pronssin ja suprajohtavan oksidin komposiitteja, jotka on valmistettu tekemällä lämpökäsittely valmistuksen jälkeen**

YBA₂Cu₃O_{7-x}, suprajohtava jauhe, jolla on korkea T_c ja jota myy High Tc Superconco kauppanimellä Superconco™, 10 lämpökäsitellään virtaavan hapen alla lämpötilassa 920 °C viiden tunnin ajan ja jäähdytetään sitten hitaasti lämpötilaan 500 °C nopeudella 2 °C/min. Jauhe jäähdytetään edelleen nopeudella 0,2 °C/min lämpötilaan 400 °C ja sitten lämpötilaan 250 °C nopeudella 2,5 °C/min, ennen kuin 15 sen annetaan jäähtyä ympäristön lämpötilaan. Pronssijauhe, jota myy U. S. Bronze kauppamerkinnällä B.409, sekoitetaan lämpökäsitellyn jauheen kanssa hiertämällä huhmaressa yhdessä tolueenin kanssa (7,5 ml). Tällä tavalla valmistetaan kaksi erilaista seosta, joissa tilavuussuhteet ovat 20 50:50 ja 75:25. Seos, jossa suhde on 50:50, valmistetaan käyttämällä 11,04 g lämpökäsiteltyä jauhetta ja 15,31 g pronssijauhetta. Seos, jossa suhde on 75:25, valmistetaan käyttämällä 16,56 g lämpökäsiteltyä jauhetta ja 7,66 g pronssijauhetta. Jauheseoksia kuivataan alipaineessa ympäristön lämpötilassa 16 tuntia.

25 Kumpikin kuivattu jauheseos sijoitetaan erillisiin kuparitölkkeihin (läpimitta 1,9 cm) typpivirtauksen alla ja kylmäpuristetaan paineella 1379 kPa samoin typpivirtauksen alla. Kuparikannet hitsataan argonvirtauksen alla 30 kiinni kuparitölkkeihin puristettujen jauheseoksien sulkemiseksi typpiatmosfääriin. Suljettu kuparitölkki sijoitetaan sitten lasitaskunestemuottiin tai isostaattisen muotitikokoonpanoon, jota on esikuumennettu 4 tuntia lämpötilassa 440 °C typpiatmosfäärissä, ja puristetaan sitten 35 isostaattisesti paineella 830 MPa 6 sekunnin ajan. Tätä

puristusmenettelyä kuvataan yksityiskohtaisemmin US-patenttijulkaisuissa 4 744 9434; 4 428 906 ja 4 656 002. Kun muottikokoonpano on jäädytetty ympäristön lämpötilaan, se rikotaan ja otetaan talteen kuparitölkki. Sitten kupari-
 5 tölkki kuoritaan pois tuloksena olevan komposiittimateriaalin päältä.

Käyttämällä oksiditimanttisahaa tiivistetty komposiittimateriaali leikataan viipaleiksi, joiden paksuus on 2 - 3 mm. Viipaleet puhdistetaan ylläänimenetelmällä tolu-
 10 eenissa leikkausöljyn ja hionta-aineen poistamiseksi.

Viipaleiden röntgendiffraktioanalyysi osoittaa lähtöaineiden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ja pronssi samoin kuin pienen kuparioksidimäärän läsnäolon. Tämä osoittaa, että suprajohteen ja metallin välillä tapahtuu vähän jos ollenkaan reagoi-
 15 tia. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ on läsnä tetragonaalisessa muodossa. Matalassa lämpötilassa hapen läsnä ollessa tehtävä lämpökäsittely muuttaa, kuten edellä kuvattiin, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$:n käyttökelpoisempaan ortorombiseen muotoon.

Lämpökäsiteltyjen viipaleiden ylä- ja alapinnat
 20 ovat tummia, mikä on osoitus pinnan hapettumisesta. Käsintehdävä kiillotus käyttämällä peräkkäin yhä hienojakoisempia SiC-papereita, joiden karkeusasteet ovat 120, 180, 320, 400 ja 600, poistaa pinnan hapettuman. Sen jälkeen tehtävä röntgendiffraktioanalyysi vahvistaa, että metalli
 25 on kokonaan läsnä metallisessa eikä oksidimuodossa ja että $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ on kokonaan hapettunut.

Kiillotettujen näytteiden magneettinen käyttäytyminen tutkitaan käyttämällä Vibrating Sample Magnetometer -laitetta, jonka valmistaja on Janis Research. ZFC-
 30 magneettimomentit ovat lämpötilassa 4,2 K $-4,48 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) 75 til-% suprajohtetta sisältävän komposiitin ollessa kyseessä ja $-5,06 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) 50 til-% suprajohtetta sisältävän komposiitin tapauksessa. Pelkän suprajohtejauheen magneettimomentti on lämpötilassa 4,2 K sen sijaan $-6,2 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g). Negatiiviset arvot osoittavat,
 35

että komposiitit ovat suprajohtavia. Kuviossa 1 esitetään 75 til-% suprajohdetta sisältävän komposiitin, pronssin ja suprajohtavan jauheen kentällä 32 G mitatut FC-magneettimomentit. Negatiiviset momenttiarvot osoittavat suprajohtavuuden. Lämpötila, jossa komposiitin magneettimomentti muuttuu negatiiviseksi, 90 K, vastaa suprajohtavan jauheen T_c -arvoa.

Esimerkki 2 - Pronssin ja suprajohtavan oksidin komposiitti, joka on valmistettu ilman valmistusta seuraavaa lämpökäsittelyä

Suprajohde-metallikomposiitti, jossa tilavuussuhde on 75:25, valmistetaan esimerkissä 1 kuvatulla tavalla lämpökäsittelystä $YBa_2Cu_3O_7$ -jauheesta (66,23 g) ja esimerkissä 1 käytetystä pronssijauheesta (30,72 g). Jauheita sekoitetaan kuulajauhamalla 20 noin 500 ml:n HD-polyeteenipullossa käyttämällä 459 g zirkoniumoksidijauhatuskapaleita (koko 0,95 cm). Jauheseos erotetaan jauhatuskapaleista käyttämällä 100 meshin (150 μ m) standardiseulaa mekaanisella tärytyslaitteella 2 min pienellä nopeudella.

Jauheseos jaetaan kahdeksi annokseksi, joista toinen (esimerkki 2A) on 31,8 g ja toinen (esimerkki 2B) 26,1 g. Kumpikin annos laitetaan erilliseen kuparitölkkiin, kylmäpuristetaan ja suljetaan kuten esimerkissä 1. Kumpikin tölkki laitetaan erilliseen lasitaskunestemuottiin. Kumpikin muotti-tölkkikokoonpano esikuumennetaan lämpötilaan 300 °C ja pidetään tässä lämpötilassa 1 tunti. Esimerkin 2A tölkki kuumennetaan sitten lämpötilaan 375 °C 90 min:n aikana ja puristetaan sitten isostaattisesti kuten esimerkissä 1. Esimerkin 2B tölkki kuumennetaan lämpötilaan 500 °C 80 min:n aikana ja puristetaan sitten isostaattisesti kuten esimerkissä 1. Yhtenäistetyt materiaalit otetaan sitten talteen kuten esimerkissä 1.

Esimerkin 2B tuotteen röntgendiffraktioanalyysi antaa olennaisilta osiltaan samat tulokset kuin esimerkissä 1. Siten materiaalia ei tutkita enempää. Esimerkin 2A

tuotteen röntgendiffraktioanalyysi osoittaa samat faasit kuin esimerkin 2B tuotteessa yhdellä erolla. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -faasi on esimerkissä 2A edullisessa ortorombisessa muodossa esimerkin 2B tuotteen tetragonaalisen muodon sijasta.

5 Esimerkin 2A tuotteen ZFC- ja FC-magneettimomentit tutkitaan käyttämällä esimerkissä 1 esitettyjä menet-
telyjä. ZFC-momentti lämpötilassa 4,2 K on $-2,35 \cdot 10^{-3}$
emu/(G·g), pienempi kuin esimerkissä 1, mutta silti sel-
västi suprajohtavuusalueella. Kuvio 2 esittää FC-momenttia
10 lämpötilan funktiona. Suprajohtavuussiirtymislämpötila on 58 K.

 Esimerkin 2A tuote lämpökäsitellään ja kiillotetaan käyttämällä esimerkin 1 mukaista menettelyä. ZFC-momentti
lämpötilassa 4,2 K on $-4,70 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g), kun taas esimer-
15 kissä 1 se oli $-4,48 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g). T_c eli siirtymislämpö-
tila on 90 K, sama kuin esimerkissä 1. Lämpökäsittely,
joka selvästi parantaa suprajohtavuusominaisuuksia, ei ole
välttämätön, jos lämpökäsittelemättömän materiaalin supra-
johtavuusominaisuudet ovat soveltuvat kyseiseen käyttötar-
20 koitukseen.

**Esimerkki 3 - Pronssin ja suprajohtavan oksidin
komposiitteja, joissa käytetään muodoltaan erilais-
ta $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:a**

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, suprajohtava jauhe, jonka T_c on korkea ja
25 jota myy W. R. Grace & Co. kauppamerkinnällä Super Tc1-2-
3, lämpökäsitellään putkiuunissa virtaavassa kaasuseokses-
sa, joka sisältää 75 til-% typpeä ja 25 til-% happea, läm-
pötilassa 980 °C 24 tunnin ajan. Sitten jauhe jäähdytetään
nopeudella 1,6 °C/min lämpötilaan 500 °C ja pidetään tässä
30 lämpötilassa 1 tunti. Sitten jauhe jäähdytetään nopeudella
1,7 °C/min lämpötilaan 400 °C ja sen jälkeen nopeudella
10 °C/h lämpötilaan 350 °C ennen sen antamista jäähtyä
ympäristön lämpötilaan. Tämä lämpökäsittely suurentaa jau-
heen keskimääräistä raekokoa.

Lämpökäsitelty jauhe ja pronssijauhe sekoitetaan esimerkissä 2 kuvatulla tavalla. Kaksi annosta (kumpikin 30 g) sekoitettua jauhetta laitetaan erillisiin kuparitolkkeihin, kylmäpuristetaan ja suljetaan. Toinen tölkki (esimerkki 3A) suljetaan kuten esimerkissä 1. Toinen tölkki (esimerkki 3B) suljetaan alipaineessa vaihtoehtoisella menettelyllä. Tässä vaihtoehtoisessa menettelyssä kannessa on kanta, joka kytketään alipainepumppuun, kun kansi on kiinnitetty hitsaamalla tölkkiin. Tunnin kuluttua kanta puristetaan tiukasti kokoon, alipainepumppu irrotetaan ja kanta hitsataan kiinni.

Suljetut tölkit sijoitetaan erilaisiin lasitasku-nestemuotteihin, kuumennetaan kuten esimerkissä 2 lämpötilaan 440 °C ja puristetaan sitten isostaattisesti esimerkissä 2 kuvatulla tavalla. Talteen otetun tiivistetyn materiaalin tiheys on 92 % teoreettisesta. Materiaalin kiillotettujen pintojen optinen mikroskopia osoittaa suprajoh-tavan materiaalin ja metallin perusteellisesti sekoittu-neen seoksen läsnäolon.

Otetaan esimerkkien 3A ja 3B tuotteista paloja, joiden massa on 75 mg, ja mitataan magneettinen momentti ennen esimerkin 2 mukaisesti tehtyä lämpökäsittelyä ja sen jälkeen. Esimerkin 3A tuotteen ZFC-momentti lämpötilassa 4,2 K on $-3,93 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) ennen lämpökäsittelyä ja $-7,47 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) lämpökäsittelyn jälkeen. Esimerkin 3B tuotteen ZFC-momentti lämpötilassa 4,2 K on $-3,62 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) ennen lämpökäsittelyä ja $-7,16 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) lämpökäsittelyn jälkeen. Tämä osoittaa, että kumpaa tahansa hitsausmenetelmää voidaan käyttää.

Esimerkin 3A tuotteen FC-momentti lämpötilassa 4,2 K on $-1,90 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) ennen lämpökäsittelyä. Esimerkkien 1 ja 3B tuotteiden FC-momentit lämpökäsittelyn jälkeen esitetään kuviossa 3.

Esimerkin 3A mukainen näyte saa lämpökäsittelyn jälkeen kiekon muotoisen Nd-Fe-B-magneetin, jonka läpimit-

ta on 0,8 cm, korkeus 0,3 cm jamassa 1,1 g, leijailemaan 0,6 cm:n korkeudella. Kyky saada magneetti leijailemaan osoittaa, että magneetin ja suprajohtavan materiaalin välinen magneettinen voima on suurempi kuin magneettiin kohdistuva painovoima. Tämä viittaa siihen, että näitä komposiitteja voidaan käyttää sovellutuksissa, joissa vaaditaan levitaatiota, kuten magneettisissa laakereissa, mootto-

Esimerkki 4 - Isostaattisella puristuksella putken muotoon muotoiltu pronssin ja suprajohtavan oksidin komposiitti

Samanlainen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:n ja pronssin seos kuin esimerkissä 3 kylmäpuristetaan isostaattisesti paineella 345 MPa putkeksi, jonka pituus on 3,8 cm, ulkoläpimitta 2,8 cm ja sisäläpimitta 1 cm, käyttämällä sopivan muotoista muottia. Muotti koostuu ulkopinnalla olevasta polyuretaanista, jonka durometrikovuus on 60, ja sisällä olevasta, kovetetusta ruostumattomasta teräksestä valmistetusta valusydäimestä.

Isostaattisesti kylmäpuristettu putki irrotetaan muotista ja valusydäimestä. Sisällä ollut valusydän korvataan kuparisella valusydämellä, jonka koko on 1 cm. Putken ulkopinnalle kääritään kolme kerrosta kuparifoliota. Kääritetty putki sijoitetaan lasitaskunestemuottiin, kuumentaan lämpötilaan 450 °C kuten esimerkissä 2 ja puristetaan sitten isostaattisesti samoin esimerkissä 2 kuvatulla tavalla.

Jäähdytyksen jälkeen kuparivalusydän porataan pois putkesta. Poraus tehdään kuivana, koska vesi vahingoittaa $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:a. Putken ulkopinnalla on tumman pronssin värinen kerros. Tämän uloimman kerroksen poistamisen jälkeen putken röntgendiffraktio osoittaa kahden komponentin, reagoimattoman $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:n ja pronssin, läsnäolon.

Tämä esimerkki valaisee, että tämän keksinnön mukaisista komposiiteista voidaan valmistaa muotokappaleita.

Samanlaisia tuloksia odotetaan saatavan muilla tässä kuvattulla tavalla valmistetuilla komposiiteilla. Tämän esimerkin mukainen putkimuoto on potentiaalisesti käyttökelpoinen magneettisuojaussovellutuksissa.

- 5 **Esimerkki 5 - Pronssin ja suprajohtavan oksidin komposiitti, jossa käytetään $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$:a oksidina**

$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$:n valmistus

- Lisätään neljää reagoivaa ainetta kahden litran polyeteenitölkkiin, joka sisältää 400 ml zirkoniumoksidijauhatuskappaleita ja 260 ml vettä, ja kuulajauhetaan märkänä 3 tuntia, jolloin muodostuu reaktiivinen seos. reagoivat aineet ovat seuraavat: a) 186,38 g Bi_2O_3 :a (puhtausaste 99,9999 %, Johnson Matthey); b) 44,64 g PbO :a (puhtausaste 99,99 %, Alfa Products); c) 100,8 g reagenssilaatua olevaa vähäalkalista CaCO_3 :a (J. T. Baker); ja 119,3 g ACS-laatua olevaa kupari(II)oksidia (Fisher Scientific). Seos kuivataan vakuumiuunissa ja erotetaan jauhatuskappaleista käyttämällä 100 meshin (150 μm) standardiseulaa mekaanisella tärityslaitteella. Seos kuumennetaan lämpötilasta 200 °C lämpötilaan 820 °C nopeudella 300 °C/h, pidetään tässä lämpötilassa 6 tuntia ja jäähdytetään sitten huoneenlämpötilaan nopeudella 300 °C/h, jolloin saadaan välituote.

- Jäähdytettyä välituotetta hienonnetaan huhmaressa, kunnes se läpäisee 18 meshin (925 μm) seulan. Seulottua välituotetta jauhetaan kuulamylyssä 24 tuntia käyttämällä 400 ml zirkoniumoksidijauhatuskappaleita nesteessä, joka koostuu tolueenista (300 ml) ja öljyhaposta (3 pisaraa). Jauhettu välituote kuivataan vakuumiuunissa käyttämällä hiilihappojää-asetoniloukkua estämään liuottimen pääsy pumppuun. Sitten välituote erotetaan jauhatuskappaleista käyttämällä 100 meshin (150 μm) standardiseulaa mekaanisella tärityslaitteella. Sitten välituote seulotaan 200 meshin (75 μm) standardiseulalla mekaanisella tärityslaitteella.

Välituote kuumennetaan lämpötilasta 200 °C lämpötilaan 830 °C nopeudella 300 °C/h. pidetään tässä lämpötilassa 12 tuntia ja jäähdytetään sitten huoneenlämpötilaan nopeudella 300 °C/h, jolloin saadaan lämpökäsitelty välituote. Tätä tuotetta jauhetaan sitten kuulamylyssä 3 tuntia käyttämällä 400 ml zirkoniumoksidijauhatuskappaleita nesteessä, joka koostuu tolueenista (300 ml) ja öljyhaposta (3 pisaraa), kuivataan, erotetaan jauhatuskappaleista ja seulotaan 200 meshin (75 µm) standardiseulalla.

- 10 Lämpökäsitelty välituote kuumennetaan lämpötilasta 200 °C lämpötilaan 830 °C nopeudella 7 °C/min, sitten lämpötilasta 830 °C lämpötilaan 860 °C nopeudella 1 °C/min, pidetään tässä lämpötilassa 48 tuntia ja jäähdytetään sitten huoneenlämpötilaan nopeudella 300 °C/h, jolloin saadaan lopputuotteena $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}:\text{a}$. Lopputuotetta jauhetaan kuivana kuulamylyssä 30 min käyttämällä 400 ml zirkoniumoksidijauhatuskappaleita ja seulotaan sitten 270 meshin (53 µm) standardiseulan läpi.

Komposiitin valmistus

- 20 $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ -jauhe sekoitetaan saman pronssijauheen kanssa kuin esimerkissä 1 käyttämällä esimerkin 2 mukaista menettelyä, niin että saadaan tilavuussuhteiksi komposiitissa 75:25 ja 50:50. Seos, jossa suhde on 75:25 (esimerkki 5A), valmistetaan käyttämällä 20,53 g pronssijauhetta ja 43,45 g $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ -jauhetta ja seos, jossa suhde on 50:50, valmistetaan käyttämällä 40,81 g pronssijauhetta ja 29,02 g $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ -jauhetta. Jauheseokset käsitellään esimerkissä 2 kuvatulla tavalla, paitsi että ne kuumennetaan lämpötilaan 425 °C ennen iso-staattista puristusta lämpötilan 375 tai 500 °C sijasta.

- 30 Esimerkkien 5A ja 5B tuotteiden röntgendiffraktioanalyysissä piikkien asemat vastaavat pronssin ja $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}:\text{n}$ piikkien asemia. Kuten esimerkissä 1 tämä osoittaa metallin ja suprajohdavan materiaalin välisen reaktion poissaolon. Sen sijaan samanlaisessa näyt-

teessä, joka on kuumennettu lämpötilaan 550 °C ennen puristusta, ei ole havaittavissa $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$:a röntgendiffraktioanalyysissä.

Esimerkin 5A tuotteen ZFC-momentti lämpötilassa 4,2 K on $-2,81 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) ja FC-momentti, samoin lämpötilassa 4,2 K, $-1,68 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g). Esimerkin 5B tuotteen ZFC-momentti lämpötilassa 4,2 K on $-0,75 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) ja FC-momentti, samoin lämpötilassa 4,2 K, $-0,39 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g). Esimerkin 5A tuotteen suprajohtavuussiirtymislämpötila on 90 K ja esimerkin 5B tuotteen 100 K.

Esimerkki 6 - Kuparin ja suprajohtavan oksidin komposiitti

Toistetaan esimerkin 2 mukainen menettely yhdellä poikkeuksella, muuten esimerkin 2 mukaiselle koostumukselle, jossa käytetään kuitenkin pronssijauheen tilalla 31,31 g kuparijauhetta. Kuparijauheen keskimääräinen hiukkaskoko on alle 45 µm, ja sitä myy Cerac kauppamerkinnällä C-1241. Poikkeus on se, että laitetaan kuhunkin tölkkiin ennen kylmäpuristusta 30 g jauheseosta esimerkissä 2 esitettyjen määrien sijasta. Esimerkkien 6A ja 6B tuotteiden suhteellinen tiheys on lämpökäsittelyn jälkeen 86 % teoreettisesta.

Esimerkin 6A tuotteen röntgendiffraktioanalyysi osoittaa tetragonaalisen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-n}$ ja kuparin seoksen. Esimerkin 6B tuotteen röntgendiffraktioanalyysi osoittaa kupari(I)oksidin (Cu_2O) läsnäolon $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-n}$ ja kuparin lisäksi. Siten tapahtuu metallisen kuparin hapettumista, vaikkakin metalli ja suprajohtava oksidi reagoivat vain osittain, jos jauheseos kuumennetaan sellaiseen lämpötilaan kuin 500 °C ennen puristamista.

Sen sijaan komposiitissa, joka sisältää eri kuparijauhetta, jota myy Cerac kauppamerkinnällä C-1229 ja jonka keskimääräinen hiukkaskoko on 2 µm, näkyy merkkejä huomattavasta suprajohde- ja metallifaasien välisestä reaktiosta, kun komposiitti kuumennetaan lämpötilaan 440 °C ennen

esimerkin 1 mukaisesti tehtyä isostaattista puristusta. Tämä kuparijauhe valmistetaan ja säilytetään ennen käyttöä argonkaasuatmosfäärissä. Tämä osoittaa, että metallijauheen hiukkaskoolla saattaa olla vaikutusta tuloksena olevan komposiitin ominaisuuksiin.

Kuparin ja suprajohtavan oksidin välinen reaktiivisuus arvioidaan itsenäisesti DSC:llä. Noin 90 g jauheseosta laitetaan kalorimetriin ja käsitellään argonkaasuvirtauksella (noin 40 cm³/min). Jauheseos kuumennetaan nopeudella 20 °C/min lämpötilasta 50 °C lämpötilaan 70 °C. Metallin ja suprajohteen välisen huomattavan reaktion osoittavan eksotermisen piikin keskipiste on lämpötilan 590 °C kohdalla ja piikki alkaa lämpötilasta 554 °C. Lämpötilan 554 °C alapuolella on poikkeama perusviivasta, joka ulottuu lämpötilan 500 °C alapuolelle. Tämä poikkeama vastaa suprajohteen ja metallin välistä rajoitettua reaktiota. Se myös vahvistaa röntgendiffraktioanalyysin tulokset.

Esimerkin 6A tuotteen ZFC-magneettimomentti lämpötilassa 4,2 K on $-4,48 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) ja FC-magneettimomentti lämpötilassa 6 K $-1,89 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g). Suprajohtavuussiirtymislämpötila on 90 K. Esimerkin 6B tuotteen ZFC-magneettimomentti lämpötilassa 4,2 K on $-2,36 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g). Esimerkin 6B tuotteen alempi ZFC-arvo voi olla osoitus jonkinasteisesta reagoinnista metallin ja suprajohteen välillä.

Esimerkki 7 - Nikkelin ja suprajohtavan oksidin komposiitti

Valmistetaan suprajohte-metallikomposiitti, jossa tilavuussuhde on 75:25, käyttämällä 49,68 g esimerkin 1 mukaisesti lämpökäsiteltyä YBa₂Cu₃O₇:a ja 23,4 g nikkelijauhetta (Johnson Matthey, kauppanimellä 10256A). Nikkelijauheen keskimääräinen hiukkaskoko on 3 - 7 µm. Jauheet sekoitetaan jauhamalla kuulamyllyssä 35 min 1 litran polyeeteenipullossa käyttämällä 290 g zirkoniumoksidijauhatus-

kappaleita (läpimitta 0,95 cm). Jauheseos erotetaan jauhauskappaleista esimerkin 2 mukaisesti.

Valmistetaan kaksi kuparitölkkiä kahdesta 5,08 cm:n palasta kupariputkea (läpimitta 0,95 cm) puristamalla koon ja hitsaamalla putken toinen pää. Kumpaankin tölkkiin puristetaan sellainen määrä jauheseosta, että pakatun jauhekerroksen syvyys on 2,54 cm. Tölkkien yläpäät puristetaan kokoon, mutta ei hitsata. Kumpikin tölkki laitetaan erilliseen lasitaskunestemuottiin.

Toinen kuparitölkki (esimerkki 7A) kuumennetaan lämpötilaan 400 °C ennen esimerkin 2 mukaisesti tehtyä isostaattista puristusta. Toinen tölkki (esimerkki 7B) kuumennetaan lämpötilaan 5400 °C ennen isostaattista puristusta.

Esimerkin 7A tuotteen tiheys on 85 % teoreettisesta ja esimerkin 7B tuotteen 87 % teoreettisesta. Esimerkin 7A tuotteen kiillotettujen pintojen optinen mikroskopia osoittaa suprajohdemateriaalin ja metallin perusteellisesti sekoittuneen seoksen läsnäolon.

Esimerkkien 7A ja 7B tuotteiden röntgendiffraktioanalyysi osoittaa nikkelin ja $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:n läsnäolon, joista viimeksi mainittu on tetragonaalisessa muodossaan. Nikkelioksidin poissaolo osoittaa, että nikkeli on vähemmän reaktiivista kuin kupari lämpötilassa 500 °C. Matalassa lämpötilassa hapen läsnä ollessa esimerkin 1 mukaisesti tehty lämpökäsittely muuttaa $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:n ortorombiseen muotoonsa.

Koska nikkeli on itsessään ferromagneettista, sillä on magneettimomentti, joka on vastakkaismerkkinen kuin suprajohteen magneettimomentti. Siten lämpötilassa 4,2 K mitattu momentti on kahden momentin yhdistelmä eikä toimi tarkkana mittana sille, onko $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ suprajohtava vai ei. Lämpötilan korottamisella arvoon 100 K ei ole vaikutusta nikkelin magneettimomenttiin. Tässä lämpötilassa $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ei enää ole suprajohtava. Siten erilainen magneettimoment-

ti lämpötiloissa 100 K ja 4,2 K osoittaa suprajohteen vaikutuksen magneettimomenttiin lämpötilassa 4,2 K. Tämän kriteerin mukaan esimerkin 7A ZFC-momentti on $-2,50 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) ja esimerkin 7B tuotteen $-2,21 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g).

5 **Esimerkki 8 - Koboltin ja suprajohtavan oksidin komposiitti**

Toistetaan esimerkin 7 mukainen menettely, mutta korvataan esimerkissä 7 käytetty nikkelijauhe kobolttijauheella (23,4 g, Johnson Matthey, kauppamerkintä 10455),
10 jonka keskimääräinen hiukkaskoko on 1,6 µm.

Esimerkin 8A tuotteen, joka kuumennettiin lämpötilaan 400 °C, tiheys on 82 % teoreettisesta. Kiillotettujen pintojen optinen mikroskopia osoittaa metallin ja suprajohtavan materiaalin perusteellisen sekoittumisen. Röntgendiffraktioanalyysi osoittaa ainoastaan koboltin ja
15 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:n läsnäolon, joista jälkimmäinen on tetragonaalisessa muodossaan. Matalassa lämpötilassa hapen läsnä ollessa esimerkin 1 mukaisesti tehty lämpökäsittely muuttaa $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:n ortorombiseen muotoonsa. Esimerkin 7 mukaisen
20 muunnetun menettelyn mukaisesti laskettu ZFC-magneettimomentti on $-1,6 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g).

Lämpötilaan 500 °C kuumennettu esimerkin 8B tuote sisältää röntgendiffraktioanalyysin mukaan kobolttioksidia ja kuparia koboltin ja $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:n lisäksi. Tätä osoitusta
25 ainakin osittaisesta reaktiosta koboltin ja $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:n välillä tukee paljon pienempi ZFC-magneettimomentti $-0,34 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g).

Esimerkki 9 - Raudan ja suprajohtavan oksidin komposiitteja

Toistetaan esimerkin 7 mukainen menettely kahdella poikkeuksella. Ensinnäkin korvataan rautajauheella
30 (20,6 g, Johnson Matthey, kauppamerkintä 10214), jonka hiukkaskokoalue on 1 - 9 µm, esimerkin 7 mukainen nikkelijauhe. Toiseksi vain esimerkin 9A tuote (kuumennettu lämpötilaan 400 °C) puristetaan isostaattisesti.
35

Esimerkin 6 mukaisesti tehty DSC-analyysi osoittaa, että metalli ja suprajohtava materiaali reagoivat keskenään lämpötilassa yli 400 °C mutta alle 500 °C. Siten esimerkin 9B tuote kuumennetaan lämpötilaan 500 °C ja pidetään tässä lämpötilassa 5 tuntia reaktiivisuuden tutkimiseksi. Röntgendiffraktio osoittaa, että 10 paino-% lähtöaineista reagoi, kuten osoittaa BaCO_3 :n, kuparin ja rautaksidin läsnäolo. Loput 90 paino-% on rautaa ja $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:a.

Esimerkin 9A isostaattisesti puristetun tuotteen kiillotettujen pintojen optinen mikroskopia osoittaa raudan ja $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:n perusteellisesti sekoittuneen seoksen läsnäolon. Rauta ja $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ovat suurin piirtein reagoimattomia, kuten osoittaa röntgendiffraktio, jossa näkyy vain hyvin pieniä määriä Fe_3O_4 :a. Lämpökäsittelyn jälkeen esimerkin 9A tuotteen ZFC-magneettimomentti on esimerkin 7 mukaisella muunnetulla menettelyllä määritettynä $-2,14 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g).

Esimerkki 10 - Kromin ja suprajohtavan oksidin komposiitteja

Toistetaan esimerkin 7 mukainen menettely, mutta korvataan kromijauheella (Johnson Matthey, kauppanimellä 10153), jonka hiukkaskokoalue on 1 - 5 μm , esimerkissä 7 käytetty nikkelijauhe. Tilavuussuhde 75:25 vaatii 6,29 g kromijauhetta ja 16,56 g $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -jauhetta.

DSC osoittaa, että kromin ja $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:n välillä tapahtuu juuri ollenkaan reaktiota lämpötilan 850 °C alapuolella. Niinpä esimerkin 10A tuote kuumennetaan lämpötilaan 400 °C ja esimerkin 10B tuote lämpötilaan 700 °C ennen isostaattista puristusta.

Esimerkin 10A tuotteen röntgendiffraktioanalyysi osoittaa jonkin verran pintareaktiota kohdissa, joissa sekoitetut jauheet ovat kosketuksessa kuparitölkin kanssa. Pinta voidaan puhdistaa hiomalla se SiC-paperilla, jonka karkeus on 600, pinnassa olevien reaktiotuotteiden tai

epäpuhtauksien poistamiseksi. Lämpökäsittelyn jälkeen esimerkin 10A tuotteen esimerkin 1 mukaisesti määritetty ZFC-magneettimomentti on $-1,50 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g).

Esimerkin 10B tuotteen röntgendiffraktioanalyysi osoittaa vielä voimakkaampaa pintareaktiota kohdissa, joissa sekoitetut jauheet ovat kosketuksessa kuparitölkin kanssa. Kuten esimerkin 10A yhteydessä pinta voidaan puhdistaa SiC-paperilla. Lämpökäsittelyn jälkeen esimerkin 10A tuotteen esimerkin 1 mukaisesti määritetty ZFC-magneettimomentti on $-0,55 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g). Vaikka ZFC-magneettimomentti on pienempi kuin esimerkin 10A tuotteen, se on silti osoitus suprajohtavuudesta.

Esimerkki 11 - Volframin ja suprajohtavan oksidin komposiitteja

Toistetaan esimerkin 7 mukainen menettely, mutta korvataan volframijauheella (Alfa Products, kauppamerkintä 00620), jonka hiukkaskokoalue on 2 - 26 μ m, esimerkissä 7 käytetty nikkelijauhe.

Ennen isostaattista puristusta lämpötilaan 400 °C kuumennetun ja sen jälkeen lämpökäsitellyn esimerkin 11A tuotteen ZFC-magneettimomentti lämpötilassa 4,2 K on $-1,86 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) ja FC-magneettimomentti lämpötilassa 4,2 K $-1,23 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) ja T_c 90 K. Ennen isostaattista puristusta lämpötilaan 500 °C kuumennetun ja sen jälkeen lämpökäsitellyn esimerkin 11B tuotteen ZFC-magneettimomentti lämpötilassa 4,2 K on $-1,56 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g).

Esimerkki 12 - Nikkeli-kromilejeeringin ja suprajohtavan oksidin komposiitteja

Toistetaan esimerkin 7 mukainen menettely, mutta korvataan esimerkissä 7 käytetty nikkelijauhe 80 paino-% nikkeliä ja 20 paino-% kromia sisältävällä lejeerinkijauheella (Johnson Matthey, kauppamerkintä 13108), jonka hiukkaskokoalue on 45 - 106 μ m. Tilavuussuhde 75:25 vaatii 7,52 g lejeerinkijauhetta ja 16,56 g $YBa_2Cu_3O_7$ -jauhetta.

DSC osoittaa, ettei lejeeringin ja $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:n välillä tapahdu juuri ollenkaan reaktiota lämpötilan 910 °C alapuolella. Niinpä esimerkin 12A tuote kuumennetaan lämpötilaan 400 °C ja esimerkin 12B tuote lämpötilaan 700 °C ennen isostaattista puristusta.

Esimerkin 12A tuotteen ZFC-magneettimomentti lämpökäsittelyn jälkeen on lämpötilassa 4,2 K $-1,58 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g). Esimerkin 12B röntgendiffraktioanalyysi osoittaa, että läsnä on jonkin verran pintaepäpuhtautta kohdissa, joissa jauheseos on kosketuksessa metallisen kuparin kanssa. Epäpuhtaus voidaan poistaa SiC-paperilla esimerkissä 10 kuvatulla tavalla. Esimerkin 12A tuotteen ZFC-magneettimomentti lämpökäsittelyn jälkeen on lämpötilassa 4,2 K $-1,73 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g), FC-magneettimomentti lämpötilassa 34 K $-0,83 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) ja T_c 82 K.

Esimerkki 12 - Rauta-nikkeli-kromilejeeringin ja suprajohtavan oksidin komposiitteja

Toistetaan esimerkin 7 mukainen menettely, mutta korvataan esimerkissä 7 käytetty nikkelijauhe lejeeringillä (23,4 g). Lejeerinki sisältää 76 % nikkeliä, 15,5 % kromia, 8 % rautaa ja 0,5 % muita alkuaineita, ja sitä myy Materials Research Corporation kauppanimellä Inconel™ 600.

Esimerkin 13A tuotteen (kuumennettu lämpötilaan 400 °C) ja esimerkin 13B tuotteen (kuumennettu lämpötilaan 500 °C) tiheydet ovat 85 ja vastaavasti 88 % teoreettisesta. Esimerkin 13B tuotteen kiillotetun pinnan optinen mikroskopia osoittaa lejeeringin ja $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$:n perusteellisesti sekoittuneen seoksen läsnäolon. Lejeerinki ja $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ovat suurin piirtein reagoimattomia sekä lämpötilassa 400 °C että 500 °C, kuten osoittaa röntgendiffraktio, jossa ei näy muita faaseja kuin lähtöaineet.

Samoin kuin nikkeli lejeerinki on ferromagneettista, ja sillä on vastakkaismerkkinen magneettimomentti kuin suprajohtavalla materiaalilla. Lejeeringin magneettimomentti eroaa kuitenkin nikkelin, koboltin tai raudan mag-

neettimomentista siinä suhteessa, että se vaihtelee lämpötila-alueella 4 - 100 K. Siten esimerkin 4 mukaista menettelyä muunnetaan määrittämällä lämpötilassa 4 K magneettimomenttiero komposiitin ja komposiitin sisältämää vastaavan lejeerinkimäärän välillä. Tästä erosta arvioidaan suprajohtavan aineen aiheuttama magneettimomentti. Käytettäessä tätä muunnettua menettelyä ovat esimerkkien 13A ja 13B tuotteiden ZFC-magneettimomentit $-1,80 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) ja vastaavasti $-1,170 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g).

10 **Esimerkki 14 - Rauta-kromilejeeringin ja suprajohtavan oksidin komposiitteja, joissa käytetään oksidina $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$:a**

Toistetaan esimerkin 7 mukainen menettely, mutta vaihdetaan sekä metalli että suprajohtava materiaali ja kuumennetaan vain yksi näyte lämpötilaan 500 °C ennen iso-
15 staattista puristusta. Metallin on lejeerinki, joka sisältää 87,5 % rautaa ja 12,5 % kromia ja jota myy Alfa Products ruostumattomana teräksenä 410-L. Metallin koostuu epä säännöllisen muotoisista hiukkasista, joiden kokoalue
20 on 10 - 45 µm. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ korvataan esimerkin 5 mukaisesti valmistetulla $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}$:lla. Seos, jossa tilavuussuhde on 75:25, vaatii 16,33 g suprajohtavaa materiaalia ja 6,83 g ruostumatonta terästä.

Isostaattisesti puristetun materiaalin kiillotetun
25 pinnan optinen mikroskopia osoittaa lejeeringin ja suprajohtavan oksidin perusteellisesti sekoittuneen seoksen läsnäolon. Lejeerinki ja suprajohtava oksidi ovat suurin piirtein reagoimattomia lämpötilassa 500 °C, kuten osoittaa röntgendiffraktio, jossa ei näy muita faaseja kuin
30 lähtöaineet. Esimerkin 14 mukaisen materiaalin ZFC-magneettimomentti on lämpökäsittelyn jälkeen määritettynä esimerkissä 7 kuvatulla tavalla $-1,72 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g).

Esimerkki 15 - Metallin ja suprajohtavan oksidin komposiitteja, joissa käytetään oksidina $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_2\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{10}:\text{a}$

Toistetaan esimerkin 14 mukainen menettely, mutta
 5 korvataan esimerkissä 14 käytetty metalli kolmella eri metallilla. Esimerkin 15A tuote sisältää 7,8 g esimerkissä 7 käytettyä nikkelijauhetta. Esimerkin 15B tuote sisältää 6,29 g esimerkissä 10 käytettyä kromijauhetta. Esimerkin 15C tuote sisältää 7,53 g esimerkissä 12 käytettyä lejeeringiä, joka sisältää 80 paino-% nikkeliä ja 20 paino-% kromia.

Esimerkkien 15A - 15C tuotteiden kiillotettujen pintojen optinen mikroskopia osoittaa lejeeringin ja suprajohtavan oksidin perusteellisesti sekoittuneiden seosten
 15 läsnäolon. Röntgendiffraktioanalyysissä ei näy muita faaseja kuin lähtöaineet.

Lämpökäsittelyn jälkeen esimerkin 15A tuotteen ZFC-magneettimomentti on määritettynä esimerkissä 7 kuvatulla tavalla $-2,85 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g). Esimerkkien 15B ja 15C tuotteiden magneettiset momentit ovat lämpökäsittelyn jälkeen
 20 määritettynä esimerkin 1 mukaisesti $-2,49 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g) ja vastaavasti $-3,16 \cdot 10^{-3}$ emu/(G·g).

Esimerkki 16 - Pronssin ja suprajohtavan oksidin komposiitti, joka on valmistettu menettelyllä, jossa tehdään isostaattinen puristus alhaisella paineella
 25

Esimerkin 16A kohdalla toisesta esimerkkinä 2 mukainen menettely, paitsi että käytetään 30 g sekoitettuja jauheita. Esimerkin 16B kohdalla muunnetaan esimerkin 2 mukaista menettelyä tekemällä isostaattinen kuumapuristus Model QIH9 Hot Isostatic Press (HIP) -yksikössä, jota myy ABB Autoclave Inc. Samoin kuin esimerkissä 16A käytetään esimerkissä 16B 30 g sekoitettuja jauheita. Esimerkin 16A tuote kuumennetaan lämpötilaan 440 °C ennen esimerkin 2 mukaisesti tehtävää isostaattista puristusta. Esimerkin
 30
 35

16B jauhetta sisältävä suljettu tölkki laitetaan HIP-yksikköön, kuumennetaan lämpötilaan 440 °C ja käsitellään isostaattisesti paineella 172 MPa 1 tunnin ajan.

5 Esimerkkien 16A ja 16B tuotteiden tiheydet ovat 88 % ja vastaavasti 83 % teoreettisesta. Esimerkkien 16A ja 16B tuotteiden röntgendiffraktioanalyysi osoittaa ainoastaan $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$:n tetragonaalisen muodon ja pronssin läsnäolon. Esimerkkien 16A ja 16B tuotteiden ZFC-momentit ovat lämpökäsittelyn jälkeen $-1,89 \cdot 10^{-3} \text{ emu}/(\text{G} \cdot \text{g})$ ja vastaavasti $-1,97 \cdot 10^{-3} \text{ emu}/(\text{G} \cdot \text{g})$.
10

Tämä esimerkki osoittaa, että tiheyttä lukuun ottamatta tuloksena olevat materiaalit ovat olennaisilta osiltaan samoja. Siten voidaan käyttää alempaa painetta komposiittien valmistukseen, jos saatu alhaisempi tiheys on
15 hyväksyttävissä. Samanlaisia tuloksia odotetaan saatavan tässä esitetyillä muilla komposiiteilla.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä suprajohtavasta keraamista ja metallista koostuvan komposiittituotteen valmistamiseksi, jossa

5 (a) kuumennetaan suprajohtavan oksidin ja metallin seos lämpötilaan, joka on kyllin korkea mahdollistaakseen seoksen tiivistämisen paineen alaisena tiheyteen, joka on yli 80 % seoksen teoreettisesta tiheydestä, mutta kyllin alhainen seoksen tai minkään sen komponentin sulamisen es-

10 tämiseksi olennaisilta osiltaan ja suprajohtavan oksidin ja metallin välisten haitallisten reaktioiden minimoimiseksi; ja

(b) käsitellään mainittu kuumennettu seos paineella, edullisesti isostaattisella paineella, joka on korke-

15 ampi kuin 103 MPa, riittävän pitkä aika tiivistetyn tuotteen muodostamiseksi, jonka tiheys on yli 80 % seoksen teoreettisesta tiheydestä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa lämpötila, johon seos kuumennetaan, on riittävän alhainen suprajohtavasta oksidista tapahtuvan happihäviön minimoimiseksi.

20

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, jossa lämpötila on 200 - 1 000 °C.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa paine on isostaattinen ja 550 - 1375 MPa.

25

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa aika on 0,1 s - 120 min.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, joka lisäksi käsittää tiivistetyn tuotteen ensimmäisen lisäkuumennuksen kaasuatmosfäärissä lämpötilassa, joka on korkeampi tai sama kuin edellä vaiheessa (a) käytetty, 1 tunnin - 5 vuorokauden ajan, jolloin kaasuatmosfääri on inertti epäjalojen metallien suhteen, ja mainitun tuotteen toisen lisälämpökäsittelyn happipitoisessa atmosfäärissä lämpötilassa, joka on kyllin korkea mahdollistaakseen ha-

30

35

pen vastaanoton suprajohtavaan oksidiin, mutta kyllin matala estääkseen olennaisilta osiltaan metallin hapettumisen, riittävän pitkään suprajohtavuuden saavuttamiseksi ja tuotteen sähkönvastuksen alentamiseksi nolllaksi.

5 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, jossa lisäkuumennuslämpötila on 350 - 500 °C.

8. Suprajohtavasta keraamista ja epäjalosta metallista koostuva komposiitti (a), jonka tiheys on vähintään 80 % komposiitin teoreettisesta tiheydestä ja joka käsittää perusteellisesti sekoittuneen seoksen, joka sisältää
10 20 - 95 til-% suprajohtavaa materiaalia ja 5 - 80 til-% epäjaloa metallia komposiitin tilavuudesta ja on stabiili lämpötilan 350 °C yläpuolella olevassa käsittelylämpötilassa ja jonka kriittinen lämpötila on vähintään 30 K ja
15 ZFC-magneettimomentti $-0,5 \cdot 10^{-3}$ emu/gauss grammaa kohden suprajohtetta tai negatiivisempi.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen komposiitti, jossa epäjalo metalli on alkuaine, jonka järjestysluku on 4, 12, 13, 22 - 28, 30, 40 - 46, 48, 49, 72 - 77 tai 80 - 83,
20 yhden tällaisen alkuaineen lejeerinki pienten määrien kanssa yhtä tai useampaa epämetallialkuainetta, kahden tai useamman tällaisen alkuaineen lejeerinki, yhden tai useamman tällaisen alkuaineen, jonka järjestysluku on muu kuin 13, lejeerinki vähintään yhden alkuaineen kanssa, joka on
25 litium, kupari, hopea, tina, platina tai kulta, tai alumiinin lejeerinki vähintään yhden alkuaineen kanssa, joka on litium, nikkeli, kupari, tina, platina tai kulta.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen komposiitti, jossa epäjalo metalli on pronssi, kromi, nikkeli, koboltti
30 rauta tai lejeerinki, joka käsittää vähintään til-% kromia yhtä tai useampaa metalleista nikkeli, koboltti, rauta, mangaani ja kupari.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen komposiitti, jossa epäjalo metalli on lejeerinki, joka käsittää
35 80 til-% nikkeliä ja 20 til-% kromia, 87 til-% rautaa ja

13 til-% kromia tai 76 til-% nikkeliä, 15,5 til-% kromia, 8 til-% rautaa ja korkeintaan 0,5 til-% mangaania ja/tai kuparia.

12. Patenttivaatimuksen 8 mukainen komposiitti,
- 5 jossa suprajohtava oksidi on korkeassa lämpötilassa suprajohtava oksidi, joka on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{Bi}_{2-M}\text{Pb}_M\text{Sr}_{2-N}\text{Ca}_{K-1-P}\text{Cu}_{K-W}\text{O}_{2K+4+Y}$, $\text{Tl}_J\text{Ba}_{2-N}\text{Ca}_{K-1-P}\text{Cu}_{K-W}\text{O}_{2K+J+2+Y}$, $\text{Tl}_a\text{Pb}_b\text{Ca}_c\text{Sr}_d\text{Cu}_e\text{O}_{2(b+c+d+e)+3a+\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8-\delta}$ ja $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Re}_{1-Q}\text{Ae}_Q\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, joissa δ , N , M , P ja W
- 10 ovat reaalilukuja, jotka ovat vähintään 0 ja korkeintaan 1, Y on reaaliluku, joka on suurempi kuin 0 ja vähintään $3K$, Q on reaaliluku, joka on suurempi kuin 0 ja pienempi kuin 1, J on 1 tai 2, K on positiivinen kokonaisluku, joka on vähintään 1 ja korkeintaan 10, edullisesti korkeintaan
- 15 5, X on suurempi kuin 0 mutta pienempi kuin 0,4, a on 0,3 - 1, b on 0,1 - 1,5, c on 1 - 4, d on 1 - 3, e on 1 - 5, Ae on kalsium tai strontium ja Re on lantaani, neodyymi, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, tulium, ytterbium tai lutetium.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av en superledande, av keramik och metall sammansatt artikel, k ä n n e -
 5 t e c k n a t därav, att man

(a) uppvärmer en blandning av en supraledande oxid och en metall till en temperatur, vilken är tillräckligt hög för tillåtande av att blandningen komprimeras under tryck till mera än 80 % av blandningens teoretiska täthet,
 10 men tillräckligt låg för föregripande av att blandningen eller någon av dess komponenter smälter och för bringande av störande reaktioner mellan den supraledande oxiden och metallen till ett minimum; och

(b) utsätter den varma blandningen för ett tryck
 15 som överstiger 103 megapascal under tillräckligt långt tid för bildande av komprimerade artiklar med en täthet som överstiger 80 % av blandningens teoretiska täthet.

2. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e -
 20 t e c k n a t därav, att temperaturen, till vilken blandningen uppvärms, är tillräckligt låg för bringande av syreförlusten från den supraledande oxiden till ett minimum.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen är från 200 °C till 1 000 °C.

25 4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
 t e c k n a t därav, att trycket är isostatiskt och uppgår till från 550 megapascal till 1 375 megapascal.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
 30 t e c k n a t därav, att tiden uppgår till från 0,1 sekund till 120 minuter.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
 t e c k n a t därav, att det ytterligare omfattar en första ytterligare uppvärmning av den komprimerade artikeln i gasatmosfär till en temperatur som är högre eller
 35 lika med temperaturen i steget (a) under en tid i området

från 1 timme till 5 dagar, varvid gasatmosfären är inert för oädla metaller; och sedan ytterligare behandling av artikeln i en syrehaltig atmosfär vid en temperatur som är tillräckligt hög för att den supraledande oxiden skall upptaga syre, men tillräckligt låg för att väsentligen förebygga oxidation av metallen, under en tid som är tillräcklig att åstadkomma supraledningsförmåga och för förorsakande av att artikeln har noll-motstånd gentemot strömflöde.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e - t e c k n a t därav, att temperaturen för den ytterligare uppvärmningen är 350 - 500 °C.

8. Superledande komposit (a) av keramik och basmetall och med en täthet som överstiger eller är lika med 80 % av kompositens teoretiska täthet, k ä n n e - t e c k n a t därav, att den omfattar en intim blandning av 20 - 95 volym-% supraledande material och 5 - 80 volym-% basmetall, baserat på att kompositvolymen är stabil vid en behandlingstemperatur av 350 °C eller högre, och att den har en kritisk temperatur av 30 K eller högre samt ett ZFC-magnetiskt moment av $-0,5 \times 10^{-3}$ emu/Gauss/g supraledare eller mera negativ.

9. Komposit enligt patentkravet 8, k ä n n e - t e c k n a t därav, att basmetallen är ett grundämne som valts bland sådana med atomnummer 4, 12, 13, 22 - 28, 30, 40 - 46, 48, 49, 72 - 77, 80 - 83, legeringar av ett dylikt grundämne tillsammans med mindre mängder av åtminstone ett icke-metalliskt grundämne, legeringar av två eller flera dylika grundämnena, legeringar av ett eller flera dylika grundämnena andra än atomnummer 13 med åtminstone ett grundämne som valts bland litium, koppar, silver, tenn, platina och guld, eller legeringar av aluminium med åtminstone ett grundämne i form av litium, nickel, koppar, tenn, platina och guld.

10. Komposit enligt patentkravet 8, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att basmetallen är brons, krom, nic-
kel, kobolt, järn eller legeringar av åtminstone 10 vo-
lym-% krom med ett eller flera av grundämnena nickel, ko-
5 bolt, järn, mangan och koppar.

11. Komposit enligt patentkravet 10, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att basmetallen är en legering som
omfattar 80 volym-% nickel och 20 volym-% krom, 87 vo-
lym-% järn och 13 volym-% krom, eller 76 volym-% nickel,
10 15,5 volym-% krom, 8 volym-% järn och upp till 0,5 volym-%
av någondera eller vardera mangan och koppar.

12. Komposit enligt patentkravet 8, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den supraledande oxiden är en
vid hög temperatur supraledande oxid av $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{ReBa}_2\text{-}$
15 $\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{Bi}_{2-M}\text{Pb}_M\text{Sr}_{2-N}\text{Ca}_{K-1-P}\text{Cu}_{K-W}\text{O}_{2K+4+}$,
 $\text{Tl}_J\text{Ba}_{2-N}\text{Ca}_{K-1-P}\text{Cu}_{K-W}\text{O}_{2K+J+2+}$, $\text{Tl}_a\text{Pb}_b\text{Ca}_c\text{Sr}_d\text{Cu}_e\text{O}_{2(b+c+d+e)+3a+\delta}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8-\delta}$
och $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Re}_{1-Q}\text{Ae}_Q\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, vari δ , N, M, P och W är reella tal
som är större eller lika med noll och mindre eller lika
med ett, är ett reellt tal som är större än noll och
20 mindre eller lika med 3K, Q är ett reellt tal som är stör-
re än noll och mindre än ett, J är 1 eller 2, K är ett
positivt heltal som är större eller lika med 1 och mindre
eller lika med 5, X är större än noll men mindre än 0,4, a
är 0,3 - 1, b är 0,1 - 1,5, c är 1 - 4, d är 1 - 3, e är
25 1 - 5, Ae är kalcium eller strontium och Re är lantan,
neodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dys-
prosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium eller lute-
tium.

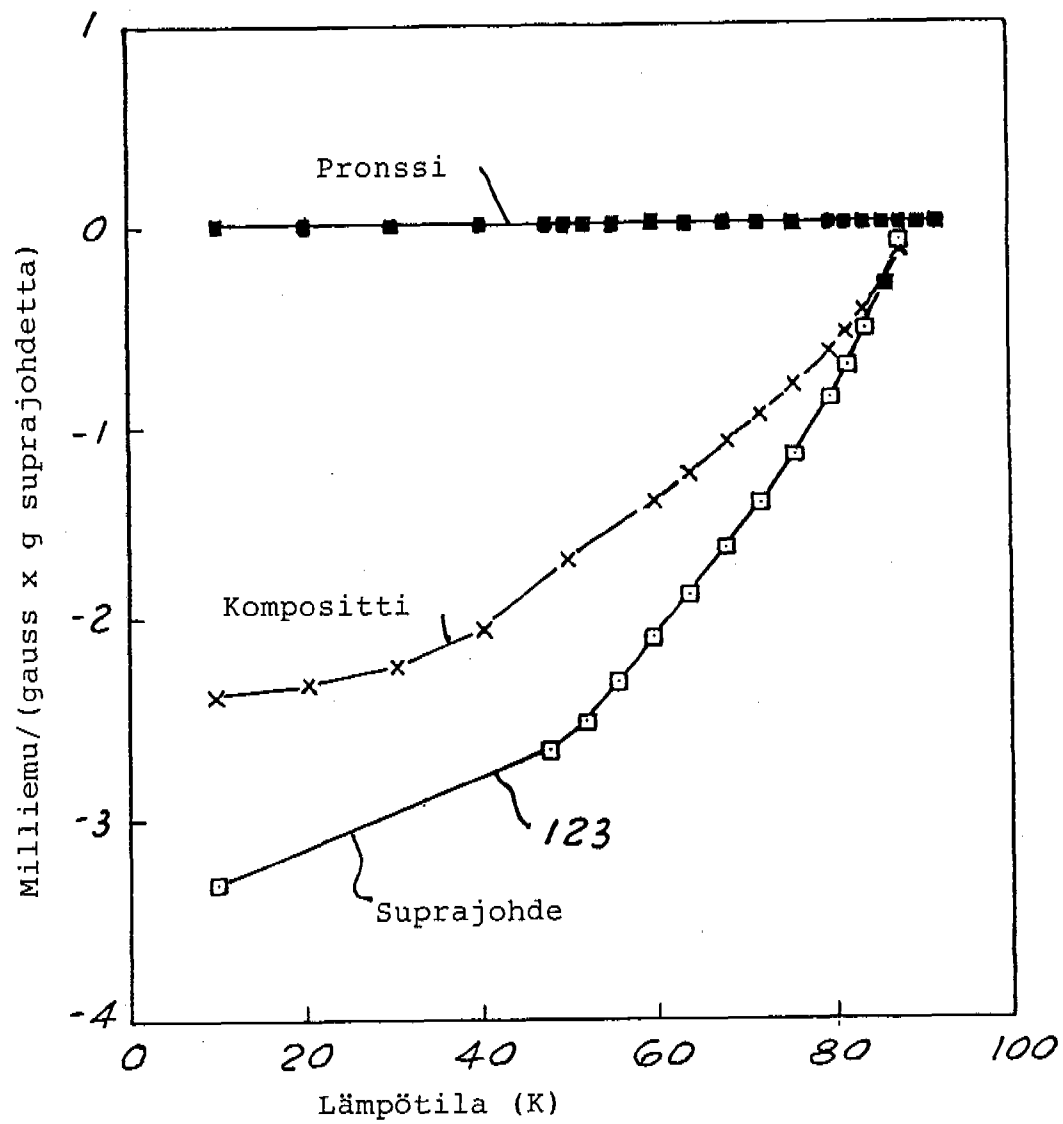


Fig. 1

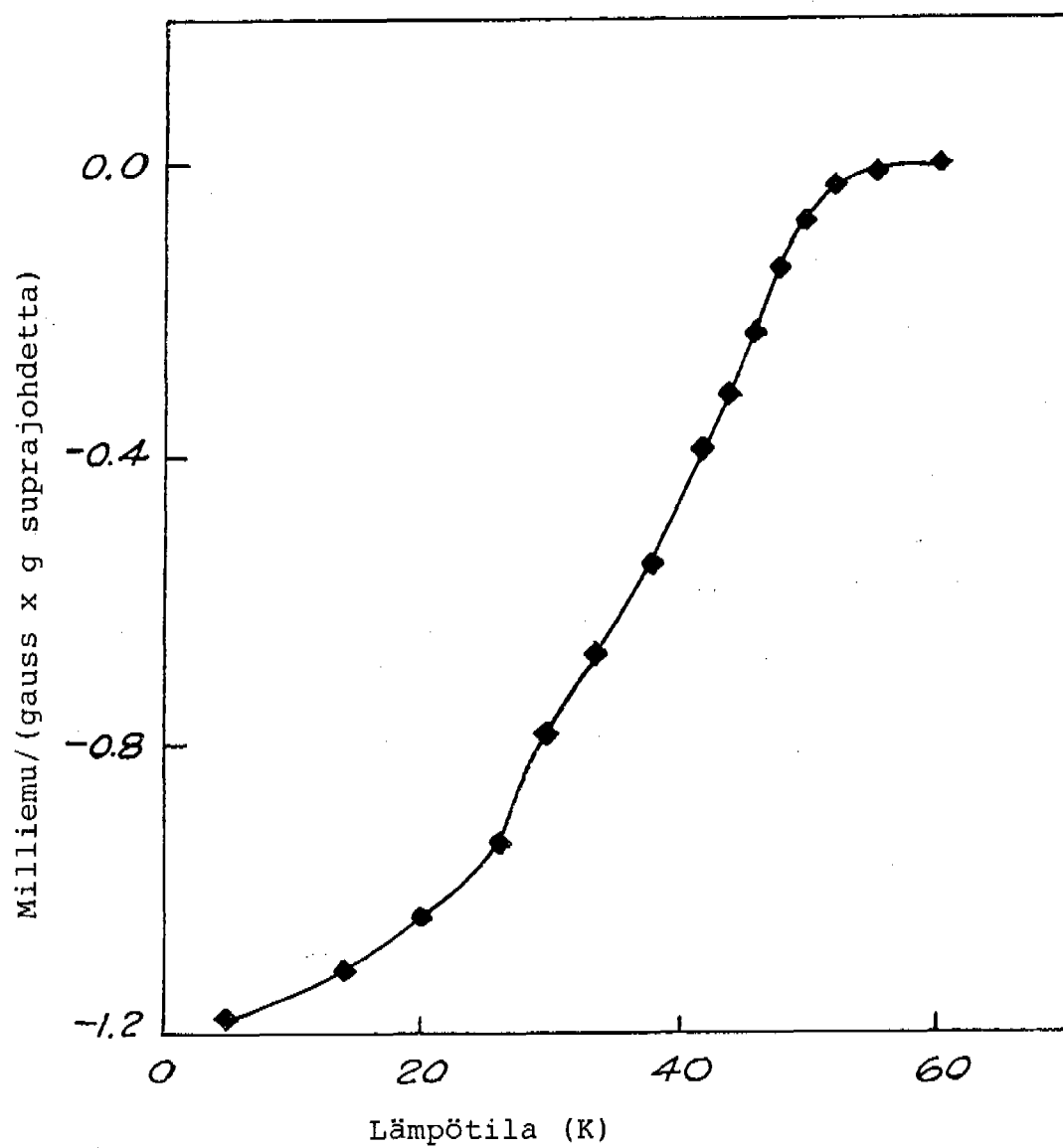


Fig. 2

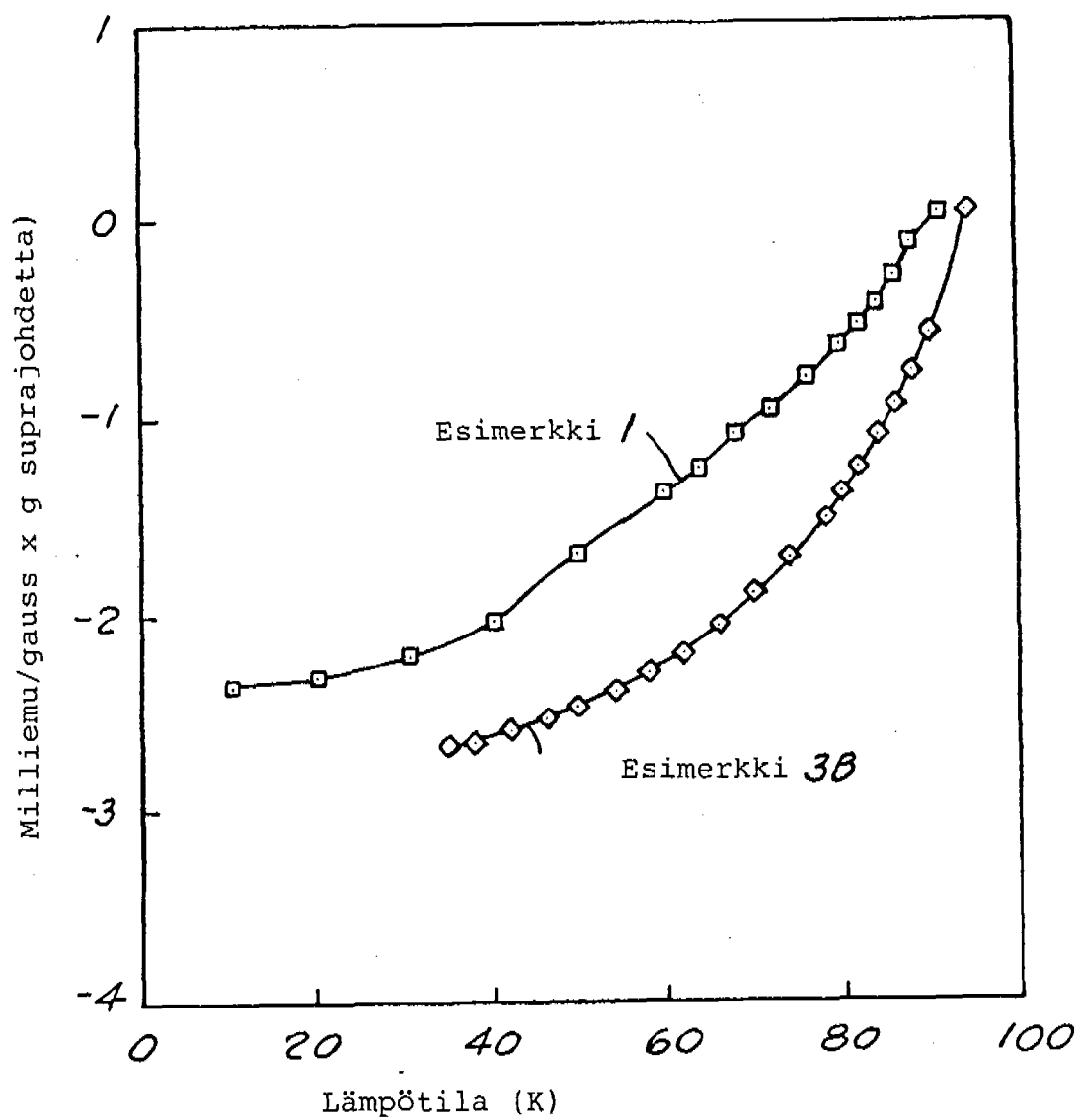


Fig. 3