

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4044613号
(P4044613)

(45) 発行日 平成20年2月6日(2008.2.6)

(24) 登録日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int.Cl.

F I

CO 1 G 3/00 (2006.01)

CO 1 G 1/00 (2006.01)

CO 1 G 3/00 Z A A

CO 1 G 1/00 S

請求項の数 29 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-508080	(73) 特許権者	ゾルファイ バリウム ストロンチウム ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテ ル ハフツング ドイツ連邦共和国ハノーヴァー ハンスー ベックラーアーアレー 20
(86) (22) 出願日	平成8年7月26日(1996.7.26)	(73) 特許権者	インスティトゥート フュア フィジイカ リッシェ ホーホテヒノロジー エー フ ァウ ドイツ連邦共和国 イェーナ ポストファ ツハ 100239
(65) 公表番号	特表2000-501687(P2000-501687A)	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄
(43) 公表日	平成12年2月15日(2000.2.15)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP1996/003312		
(87) 国際公開番号	W01997/006567		
(87) 国際公開日	平成9年2月20日(1997.2.20)		
審査請求日	平成15年5月30日(2003.5.30)		
(31) 優先権主張番号	19528799.1		
(32) 優先日	平成7年8月4日(1995.8.4)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		
(31) 優先権主張番号	19603820.1		
(32) 優先日	平成8年2月2日(1996.2.2)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超伝導体ブレミックス、その製造法および $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

安定化添加剤ならびに $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末を含有し、この際、該 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末が $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -相で結合していない遊離の酸化銅0～0.6重量%未満まで、炭素0～0.1重量%未満までを含有する、熔融プロセスのために準備された超伝導体ブレミックス。

【請求項2】

100重量%とした $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して安定化添加剤0.1～50重量%を含有している、請求項1記載の超伝導体ブレミックス。

【請求項3】

安定化添加剤として酸化イットリウム、 Y_2BaCuO_5 、二酸化白金、 Ag_2O 、 CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 $BaCeO_3$ 及び/又は $BaTiO_3$ が含有されている、請求項1または2記載の超伝導体ブレミックス。

【請求項4】

安定化添加剤として100重量%とした $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対してそれぞれ Y_2O_3 0.1～50重量%、 Y_2BaCuO_5 0.1～50重量%、 PtO_2 0.5～5重量%、 Ag_2O 1～20重量%及び/又は CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 $BaCeO_2$ 及び/又は $BaTiO_3$ 0.1～5重量%が含有されている、請求項3記載の超伝導体ブレミックス。

【請求項5】

「磁束-ピン止め」を生じる添加剤ならびに $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末を含有し、この際、該 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末が $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -相で結合していない遊離の酸化銅 0 ~ 0.6 重量%未満まで、炭素 0 ~ 0.1 重量%未満までを含有する、溶融プロセスのために準備された超伝導体プレミックス。

【請求項 6】

100 重量%とした $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して磁束-ピン止めを生じる添加剤 0.1 ~ 50 重量%を含有している、請求項 5 記載の超伝導体プレミックス。

【請求項 7】

「磁束-ピン止め」を生じる添加剤として酸化イットリウム、 Y_2BaCuO_5 、二酸化白金、 Ag_2O 、 CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 $BaCeO_3$ 及び / 又は $BaTiO_3$ が含有されている、請求項 5 または 6 記載の超伝導体プレミックス。

10

【請求項 8】

「磁束-ピン止め」を生じる添加剤としてそれぞれ 100 重量%とした $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して Y_2O_3 0.1 ~ 50 重量%、 Y_2BaCuO_5 0.1 ~ 50 重量%、 PtO_2 0.5 ~ 5 重量%、 Ag_2O 1 ~ 20 重量% 及び / 又は CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 $BaCeO_3$ 及び / 又は $BaTiO_3$ 0.1 ~ 5 重量%が含有されている、請求項 7 記載の超伝導体プレミックス。

【請求項 9】

安定化添加剤及び「磁束-ピン止め」を生じる添加剤ならびに $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末を含有し、この際、該 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末が $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -相で結合していない遊離の酸化銅 0 ~ 0.6 重量%未満まで、炭素 0 ~ 0.1 重量%未満までを含有する、溶融プロセスのために準備された超伝導体プレミックス。

20

【請求項 10】

100 重量%とした $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して安定化添加剤及び磁束-ピン止めを生じる添加剤 0.1 ~ 50 重量%を含有している、請求項 9 記載の超伝導体プレミックス。

【請求項 11】

安定化添加剤および「磁束-ピン止め」を生じる添加剤として酸化イットリウム、 Y_2BaCuO_5 、二酸化白金、 Ag_2O 、 CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 $BaCeO_3$ 及び / 又は $BaTiO_3$ が含有されている、請求項 9 または 10 記載の超伝導体プレミックス。

30

【請求項 12】

安定化添加剤および「磁束-ピン止め」を生じる添加剤としてそれぞれ 100 重量%とした $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して Y_2O_3 0.1 ~ 50 重量%、 Y_2BaCuO_5 0.1 ~ 50 重量%、 PtO_2 0.5 ~ 5 重量%、 Ag_2O 1 ~ 20 重量% 及び / 又は CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 $BaCeO_3$ 及び / 又は $BaTiO_3$ 0.1 ~ 5 重量%が含有されている、請求項 11 記載の超伝導体プレミックス。

【請求項 13】

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -相で結合していない遊離の酸化銅 0 ~ 0.2 重量%未満を含有している、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の超伝導体プレミックス。

【請求項 14】

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -相に対して炭素 0 ~ 0.05 重量%未満までを含有している、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の超伝導体プレミックス。

40

【請求項 15】

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末の粒子の少なくとも 40% が 30 ~ 500 μm の粒度範囲内に存在する、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載の超伝導体プレミックス。

【請求項 16】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項または請求項 13 から 15 までのいずれか 1 項に記載の超伝導体プレミックスの製造方法において、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -相で結合していない遊離の酸化銅 0.6 重量%未満まで及び、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して炭素 0.1 重量%未満までを含有する $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末と、安

50

定化添加剤とを混合することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項または請求項 13 から 15 までのいずれか 1 項に記載の超伝導体プレミックスの製造方法。

【請求項 17】

さらに、プレミックスを軸方向にかもしくは静水圧によりプレスすることによって成形体にする工程を有する、請求項 16 記載の方法。

【請求項 18】

請求項 5 から 8 までのいずれか 1 項または請求項 13 から 15 までのいずれか 1 項に記載の超伝導体プレミックスの製造方法において、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -相で結合していない遊離の酸化銅 0 ~ 0.6 重量%未満まで及び、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して炭素 0 ~ 0.1 重量%未満までを含有する $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末と、「磁束-ピン止め」を生じる添加剤とを混合することを特徴とする、請求項 5 から 8 までのいずれか 1 項または請求項 13 から 15 までのいずれか 1 項に記載の超伝導体プレミックスの製造方法。

10

【請求項 19】

さらに、プレミックスを軸方向にかもしくは静水圧によりプレスすることによって成形体にする工程を有する、請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】

請求項 9 から 15 までのいずれか 1 項に記載の超伝導体プレミックスの製造方法において、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -相で結合していない遊離の酸化銅 0 ~ 0.6 重量%未満まで及び、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して炭素 0 ~ 0.1 重量%未満までを含有する $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末と、安定化添加剤および「磁束-ピン止め」を生じる添加剤とを混合することを特徴とする、請求項 9 から 15 までのいずれか 1 項に記載の超伝導体プレミックスの製造方法。

20

【請求項 21】

さらに、プレミックスを軸方向にかもしくは静水圧によりプレスすることによって成形体にする工程を有する、請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

酸素を有しかつ、イットリウム、バリウム及び銅の原子比が本質的に 1 : 2 : 3 に等しい量で使用されるアニオンを有する微粉状のイットリウム化合物、バリウム化合物及び銅化合物を相互に混合し、

30

a) 微粉状の出発材料を、該材料を温度 850 ~ 920 に酸素を含有する雰囲気下で加熱することによってか焼し、この温度で維持し、引き続き、室温に冷却し、かつさらに焼結し始めた粉末成形体を微粉碎し、

b) 工程 a) を 1 回もしくはそれ以上繰り返しかつ最後の繰り返しの後に、冷却の際に、380 ~ 420 の温度範囲内で、50 時間までの保持フェーズを、得られた混合物が完全に酸化されかつ得られた混合物中に、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して、酸化銅の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -相で結合していない検出可能な残量が 0 ~ 0.6 重量%未満まででありかつ炭素 0 ~ 0.1 重量%未満までであるまで挿入し、

c) 工程 b) で得られた材料を微粉碎する

ことによって得られた $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末を使用する、請求項 16 から 21 までのいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 23】

アニオンが水素及び / 又は炭素から選択された少なくとも 1 つの付加的な元素を含有する、請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】

材料を保持フェーズの後に磨砕し、その結果、磨砕された材料の少なくとも 40 重量%が 30 ~ 500 μm の粒度範囲内で存在する、請求項 22 または 23 記載の方法。

【請求項 25】

材料を保持フェーズの終了後に 1 種もしくはそれ以上の添加剤と混合し、かつこの混合物を軸方向にかもしくは静水圧によって成形体にプレスする、請求項 22 から 24 までのい

50

ずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 26】

出発材料であるイットリウムを酸化イットリウム (Y_2O_3) の形で使用し、出発材料である銅を酸化銅 (CuO) の形で使用し、かつ出発材料であるバリウムを水酸化バリウム、含水の水酸化バリウムの形でか又は炭酸バリウムの形で使用する、請求項 22 から 25 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 27】

出発材料をばらもしくは予備プレスされた形で、先ず $100 \sim 400$ / 時間の速度で周囲温度から最終温度 $850 \sim 920$ に空气中で加熱し、この温度で $100 \sim 400$ 時間放置し、かつ引き続き 1 時間当たり $100 \sim 200$ で周囲温度に冷却することによってか焼する、請求項 22 から 26 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 28】

工程 b) で得られた材料を磨砕しかつ分級し、その結果、材料の $40 \sim 70$ 重量% が $30 \sim 500 \mu m$ の粒度範囲内で存在する、請求項 22 から 27 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 29】

それぞれ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に対して炭素 $0 \sim 0.1$ 重量% 未満までの炭素含量及び $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -相で結合していない遊離の酸化銅 $0 \sim 0.6$ 重量% 未満までを含有することを特徴とする、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末。

【発明の詳細な説明】

本発明は、溶融プロセスのために準備された超伝導体プレミックス、相応する製造方法及び該プレミックスの製造に使用可能な $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末に関する。

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末 ($x = 0 \sim 0.5$) は、工業用超伝導体の製造に使用される。該粉末は、有利に、安定化させるかないしはピン止め中心 (Haft-oder Pinningzentren) を形成する添加剤と混合される。これによって得られたプレミックスは、成形体にプレスされ、かつ有利に溶融プロセスによって熱処理される。溶融プロセスの際にプレミックスの粉末粒子の表面は、溶融し始め、その結果、粒子が引き続いての冷却の際に相互に固く結合される。このことによって粒界を越えての電流の流れが改善される。安定化添加剤は、通常、特にプレミックスの溶融温度が下げられるように作用し、その結果、他の場合のより高い溶融テクスチャリング温度 (Schmelztexturierungstemperaturen) の場合に観察される形成すべき成形体の軟化ないしは流動性材料の流出は、防止することができる。ピン止め中心 (Haft-bzw. Pinningzentren) を形成する添加剤によって、超伝導体中の臨界電流密度を高めることが可能になる。ピン止め中心は、磁束線の固定に役立ち、その結果、磁場においても高い臨界電流を達成することができる。酸化銅を基礎とする超伝導体のための磁束 - ピン止め - 添加剤は、例えば欧州特許出願公開第 0292126 号明細書及び欧州特許出願公開第 296380 号明細書で開示されている。刊行物 V.R. Todt 他、IEE Transactions on Applied Superconductivity、第 5 巻、第 2 号 (1995) 1623-1626 頁、は、1 - 2 - 3 - 超伝導体材料の溶融プロセスに関する。炭素が溶融プロセス中に有利に磁束 - ピン止め - 挙動に関して作用する一方で、粒界への不利な作用を有している。欧州特許出願公開第 284438 号明細書の場合には炭素含量 0.1 重量% の上限が超伝導体材料にとって有利であると見なされる。

溶融プロセスによって得られた、高温超伝導体材料からの成形体は、例えば電動モーターの製造の際に、かついわゆる「フライ・ホイール (Fly Wheels)」の製造の際に使用することができる。フライ・ホイールは、磁場で超伝導条件下で回転し、かつ動エネルギーの蓄積に役立てられる。

本発明の課題は、安定化添加剤ないしは磁束 - ピン止めを生じる添加剤との $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉末を基礎とする改善されたプレミックスを提供することである。上記課題は、特許請求の範囲に記載されたプレミックスによって解決される。

本発明は、プレミックスが炭素の僅かな含量を $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -相で結合していない遊離の酸化銅の僅かな含量との組合わされた形で示す場合には、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -粉

末と安定化させるかないしは磁束 - ピン止めを生じる添加剤とを含有するプレミックスが、溶融処理された成形体の製造に特に好適であるという知識に基づいている。

溶融処理のために準備された本発明による超伝導体プレミックスは、「磁束 - ピン止め (Flux Pinning)」ならびに $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末を生じさせる添加剤、この際、該 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末が $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末に対して $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 相で結合していない遊離の酸化銅 0 ~ 0.6 重量%未満まで、炭素 0 ~ 0.1 重量%未満を含有する添加剤を含有している。安定化させるかないしは磁束 - ピン止めを生じる添加剤は、原理的に、添加剤が所望の作用を得る所望の量で添加することができる。安定化作用は、例えば超伝導体プレミックス中の粒子の溶融温度が下げられることにある。磁束 - ピン止めを生じる添加剤は、磁束線が超伝導体材料に固定されかつこのことによって高い臨界電流が可能となることを生じさせる。常用の、安定化させるかないしは磁束 - ピン止めを生じる添加剤は、使用することができる。安定化させかつ磁束 - ピン止めを促進する作用を有することを担う添加剤、例えば Y_2BaCuO_5 がある。 Y_2O_3 、 Y_2BaCuO_5 、 PtO_2 、 Ag_2O 、 CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 $BaCeO_3$ 及び $BaTiO_3$ は、添加剤として特に好適である。

10

有利な本発明による超伝導体プレミックスは、100重量%とした $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末に対して安定化添加剤ないしは磁束 - ピン止めを生じる添加剤 0.1 ~ 50重量%を含有している。

本発明による超伝導体プレミックス中の安定化させるかないしは磁束 - ピン止めを生じる添加剤として Y_2O_3 、 Y_2BaCuO_5 、 PtO_2 、 Ag_2O 、 CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 $BaCeO_3$ 及び / 又は $BaTiO_3$ の含有は、有利である。

20

Y_2O_3 が含有されている場合には、100重量%とした $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末に対して該化合物 0.1 ~ 50重量%の添加は、著しく有利であり、 Y_2BaCuO_5 が含有されている場合には、0.1 ~ 50重量%は、有利である。 PtO_2 が含有されている場合には、 PtO_2 の添加 0.5 ~ 5重量%は、有利である。 Ag_2O が含有されている場合には、1 ~ 20重量%の添加は、有利である。 CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 $BaCeO_3$ 及び / 又は $BaTiO_3$ が含有されている場合には、0.1 ~ 5重量%の含量は、有利である。

溶融テクスチャリング (Schmelztexturieren) の際に特に有利な性質を有する本発明による超伝導体プレミックスは、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 相に対して炭素 0 ~ 0.05質量%未満までを含有している。 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 相で結合されていない遊離の酸化銅は、有利に 0 ~ 0.2質量%未満までの量で含有されている。超伝導体プレミックスが 30 μm を超えて 500 μm までの粒度範囲内の粒子を含む場合には、有利であることが明らかである。40 ~ 70重量%の量が上記の粒度範囲内で存在する場合には、特に有利である。必要に応じて本発明による超伝導体プレミックスは、プレスされた形で、例えば軸方向にかもしくは静水圧によってプレスされた成形体の形で存在することができる。

30

次に本発明による超伝導体プレミックスの製造を記載する。このために本発明によれば、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末に対して $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 相で結合していない遊離の酸化銅 0 ~ 0.6質量%未満まで及び $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末に対して炭素 0 ~ 0.1質量%未満までを含有する $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末と、安定化させるか及び / 又は「磁束 - ピン止め」を生じる添加剤とが混合される。この混合物、即ちプレミックスは、さらになお必要な場合には、例えば軸方向にかもしくは静水圧によって、成形体の形成下に、プレスすることができる。有利な性質を有する粉末、安定化させるかないしは磁束 - ピン止めを生じる特に好適な添加剤及びその有利な使用量は、既に上記に記載されている。

40

次に、本発明による超伝導体プレミックスへの使用のために必要な仕様を遊離の酸化銅含量及び炭素含量に関連して示す $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末の製造を記載する。この本発明による超伝導体プレミックスへの使用に特に適当な粉末は、同様に本発明の対象である。この、超伝導体プレミックスに特に有利に使用することができる本発明による $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末は、酸素原子ならびに場合によっては水素原子及び / 又は炭素を有しかつ、イットリウム、バリウム及び銅の原子比が本質的に 1 : 2 : 3 に等しい量で使用される

50

アニオンを有する微粉碎されたイットリウム化合物、バリウム化合物及び銅化合物を相互に混合し、

a) 微粉碎された出発材料を、該材料を温度 $850 \sim 920$ に酸素を含有する雰囲気下で加熱することによってか焼し、この温度で維持し、引き続き、室温に冷却し、かつさらに焼結し始めた粉末成形体を微粉碎し、

b) 工程 a) を 1 回もしくはそれ以上繰り返しかつ最後の繰り返しの後に、冷却の際に、 $380 \sim 420$ の温度範囲内で 50 時間までの保持フェーズを、得られた混合物が完全に酸化されかつ得られた混合物中に、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末に対して、検出可能な、酸化銅の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 相で結合していない残量が $0 \sim 0.6$ 重量%未満まででありかつ炭素 $0 \sim 0.1$ 重量%未満までであるまで挿入し、

c) 工程 b) で得られた材料を微粉碎することによって製造される。

材料の少なくとも 40% が $30 \sim 500 \mu m$ の粒度範囲内で存在する粉末は、有利に使用される。殊に有利に本発明による超伝導体プレミックスの製造の際に、材料の $40 \sim 70$ 重量%が $30 \sim 500 \mu m$ の粒度範囲内で存在する $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末と混合される。該粉末が上記の製造方法に従って製造される場合には、保持フェーズの後に材料を磨砕することは、有利である。

本発明による $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末は、有利に、 Y_2O_3 、 CuO 及び水酸化バリウム、含水の水酸化バリウム又は炭酸バリウムが使用されることによって製造される。

上記の工程 a) の際のか焼は、有利に、出発材料をばらもしくは予備プレスされた形で、先ず $100 \sim 400$ / 時間の速度で周囲温度から最終温度 $850 \sim 920$ に空気中で加熱し、この温度で $100 \sim 400$ 時間放置し、かつ引き続き 1 時間当たり $100 \sim 200$ で周囲温度に冷却することによってか焼することによって実施することができる。さらに、得られた材料は、上記にて既述のとおり、必要に応じて磨砕することができる。 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末は、有利に保持フェーズの終了後に 1 種もしくはそれ以上の添加剤と混合され、かつ場合によっては軸方向にかもしくは静水圧によって成形体にプレスする。

本発明による超伝導体プレミックスは、高い浮上力を有する熔融処理された高温超伝導体の製造に特に適当である。本発明によるプレミックスで製造される成形体は、著しく安定しており、該成形体は、(多くの試験数によって)再現可能な高い浮上力を示している。次に例につき本発明を詳説するが、この例によって本発明がその範囲において限定されることはない。

実施例

a) $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - 粉末の製造

イットリウム化合物として純度 99.99% を有する市販の Y_2O_3 、銅化合物として純度 99.999% を有する市販の CuO 及びバリウム化合物として純度 99.4% を有する市販の $BaCO_3$ を使用した。出発材料を製造すべき量 $500 g$ に対する所望の組成に応じて測定しかつ均質混合した。この混合物をばらでカウェナイト (Kawenit) - るつぼ (直径 $50 mm$ 、高さ $35 mm$) 中に充填した。このるつぼを実験室用マッフル炉中で僅かな温度勾配 ($T < 1 K/cm$) で使用しかつ $300 K$ / 時間で最終温度 905 に加熱した。この温度で粉末を 96 時間保持し、かつその後 $200 K$ / 時間で室温に冷却した。この粉末ケーキをすり潰しかつ篩別し、かつこの顆粒を改めてるつぼ中に充填した。顆粒を同じ温度ならびに同じ加熱 - 及び冷却速度で 72 時間にわたる第 2 の熱処理サイクル、62 時間にわたる第 3 の熱処理サイクル及び 70 時間にわたる第 4 の熱処理サイクルにかけ、この場合、各熱処理サイクルの後にすり潰しか篩別した。最後のサイクルに引き続き顆粒を 400 で 1 時間保持し、 $200 K$ / 時間で室温に冷却しかつ粉碎した。全ての熱処理サイクルを空気中で実施した。完全に反応した粉末中の検出可能な遊離の酸化銅を示差熱分析及び熱重量測定法で測定し、かつ $0 \sim 0.2$ 重量%未満までであった。炭素含量は、化学分析によれば 0.05 重量%未満であった。斜方晶相 (orthorhombische Phase) へのプレミックスの更なる変換は、X 線解析スペクトルにおける二重分裂によって検

10

20

30

40

50

出可能であった。

b) プレミックスの対照標準

粉末を酸化イットリウム 9 重量%及び酸化白金 1 重量%と予備混合した。このプレミックスを 3 MPa で軸方向にプレスして直径 35 mm 及び高さ 20 mm を有する成形体を得た。成形体を 300 K / 時間で 1190 に加熱し、かつ 0.5 時間維持し、その後に 400 K / 時間で 980 に冷却し、かつこの温度から徐々に 1 K / 時間で 950 に温度勾配 5 K / cm で熔融処理した。室温への冷却を 400 K / 時間で行なった。400 ~ 600 で 144 時間にわたる分離した温度処理プロセスの際に上記材料を斜方晶相に変換した。超伝導状態で 77 ケルビンで成形体に、直径 25 mm 及び高さ 10 mm を有する SmCo - 永久磁石の 0.5 mm の間隔での接近の際に、完全な遮閉についての反発力の 30 ~ 35 % に相応して浮上力 40 ~ 60 N が生じる。

フロントページの続き

(74)代理人

弁理士 山崎 利臣

(74)代理人

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ヤイ ウォン パーク

アメリカ合衆国 ゲッティンゲン プレスラウアー シュトラーセ 19

(72)発明者 カール ケーラー

ドイツ連邦共和国 ディークホルツェン ベルクフェルトシュトラーセ 36

(72)発明者 フェルディナント ハルディングハウス

ドイツ連邦共和国 パート ヘニンゲン アウフ デム プレンツァー 3

(72)発明者 パウル イェーガー

ドイツ連邦共和国 ハノーファー アイムベックホイザー シュトラーセ 18

(72)発明者 クラウス フィッシャー

ドイツ連邦共和国 イェナーコスペダ ダーリエンヴェーク 9

(72)発明者 トビーアス ハービスロイター

ドイツ連邦共和国 イェーナ ルターシュトラーセ 75

(72)発明者 ヴォルフガング ガーヴァレク

ドイツ連邦共和国 イェーナ アム ブルクガルテン 7

(72)発明者 ドリス リッツケンドルフ

ドイツ連邦共和国 イェナーコスペダ クローゼヴィッツァー シュトラーセ 12

(72)発明者 ペーター ゲルネルト

ドイツ連邦共和国 イェーナ ヨット - アウアー - シュトラーセ 11

(72)発明者 ミンツィ ウー

ドイツ連邦共和国 イェーナ アム ヘレンベルク 11

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開平03 - 093619 (JP, A)

特開平01 - 183451 (JP, A)

特開昭64 - 079011 (JP, A)

特開平03 - 093619 (JP, A)

特開平03 - 174303 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01G 1/00, 3/00