

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/019687 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01L 39/24**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09299

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. August 2002 (20.08.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 40 785.8 20. August 2001 (20.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **VACUUMSCHMELZE GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Grüner Weg 37, 63450 Hanau (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SZULCZYK, Andreas** [DE/DE]; Im Hirtengarten, 63589 Linsengericht (DE). **FISCHER, Bernhard** [DE/DE]; Hammersbacherstrasse 36c, 63486 Bruckköbel (DE). **GIERL, Jürgen** [DE/DE];

Membacher Weg 38, 91056 Erlangen (DE). **ARNDT, Thomas** [DE/DE]; Fichtelgebirgsstrasse 23, 63454 Hanau (DE). **MUNZ, Martin** [DE/DE]; Iglausterstrasse 3a, 63755 Alzenau (DE).

(74) **Anwalt: SCHMUCKERMAIER, Bernhard**; Westphal, Mussnug & Partner, Mozartstrasse 8, 80336 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING AN ELONGATED (BI, PB)SCCO SUPERCONDUCTOR

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINES LÄNGLICHEN (BI, PB) SCCO-SUPRALEITERS

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing an elongated, preferably strip-type (Bi, Pb)SCCO superconductor, according to which an oxidic precursor powder, which primarily contains a tetragonal BSCCO 2212 phase and a plumbate phase as the doping material, is used. Said precursor powder is introduced into a sleeve consisting of a precious metal alloy, in which between approximately 0.5 and 4 atom % of a base metal is dissolved. The conductor intermediate product, consisting of the precursor powder and sleeve, is annealed in a protective gas atmosphere with a low oxygen content. The phase transition of the tetragonal BSCCO 2212 phase into an orthorhombic, lead-doped (Bi, Pb)SCCO 2212 phase, which occurs during annealing, is accompanied by a release of oxygen, which causes an internal oxidation of the precious metal sleeve. The dispersion-hardened sleeve thus produced exhibits several advantages during subsequent thermomechanical treatment.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein Verfahren zum Herstellen eines länglichen, vorzugsweise bandförmigen, (Bi, Pb)SCCO-Supraleiters vorgeschlagen, bei dem ein oxidisches Precursor-Pulver, das hauptsächlich eine tetragonale BSCCO-2212-Phase und eine Plumbat-Phase als Dotierstoff enthält, verwendet wird. Dieses oxidische Precursor-Pulver wird in eine Hülle eingebracht, die aus einer Edelmetalllegierung besteht, in der zwischen ungefähr 0,5 und ungefähr 4 Atom% eines Unedelmetalls gelöst sind. Das aus Precursor-Pulver und Hülle bestehende Leitervorprodukt wird einer Glühung unterzogen in einer Schutzgasatmosphäre mit niedrigen Sauerstoffanteil. Die bei der Glühung stattfindende Phasenumwandlung der tetragonalen BSCCO-2212-Phase in eine orthorhombische, bleidotierte (Bi, Pb)SCCO-2212-Phase ist von einer Freisetzung von Sauerstoff begleitet, der zu einer inneren Oxidation der Edelmetallhülle führt. Die dabei entstehende dispersionsgehärtete Hülle weist mehrere Vorteile bei der anschliessenden thermomechanischen Behandlung auf.



WO 03/019687 A2

Verfahren zum Herstellen eines länglichen (Bi, Pb)SCCO-Supraleiters

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines länglichen Supraleiters, insbesondere eines bandförmigen Supraleiters, welches ein Supraleitermaterial mit einer metalloxidischen Hoch- T_C -Phase aufweist und von einer Hülle aus einem normalleitendem Metall umgeben ist.

10

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf die Herstellung und das Verarbeiten von Hoch- T_C -supraleitenden Wismut-Strontium-Calzium-Kupferoxidischen Materialien, die im folgenden kurz BSCCO genannt werden.

15

Es sind eine Vielzahl von supraleitenden metalloxidischen Verbindungen mit hohen Sprungtemperaturen T_C , die deshalb auch Hoch- T_C -Supraleitermaterialien oder kurz HTS-Materialien bezeichnet werden bekannt. Die Sprungtemperaturen dieser Hoch- T_C -Supraleitermaterialien liegt oberhalb von 77 Kelvin und gestatten deshalb eine Kühlung mit Flüssigstickstoff.

20

Unter solchen Metalloxidverbindungen fallen auch die eingangs erwähnten seltenerdfreien BSCCO-Materialien.

25

Innerhalb dieser BSCCO-Materialien gibt es verschiedene Phasen, insbesondere die sogenannte BSCCO-2212-Phase ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$) und die BSCCO-2223-Phase ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$) die sehr vielversprechende Ergebnisse bei der Verarbeitung zu länglichen Supraleitern in der Vergangenheit gezeigt haben. Insbesondere wird die supraleitende Charakteristik durch die Dotierung mit Blei und zum Teil auch mit Antimon stark verbessert. Man spricht hier von (Bi, Pb)SCCO-Supraleitern.

30

35

Im allgemeinen werden diese Materialien zu länglichen Supraleitern mit metallischen Hüllen über die sogenannten "Pulver-

im-Rohr"-Verfahren verarbeitet. Unter diesen "Pulver-im-Rohr"-Verfahren unterscheidet man zum einen eine Variante, bei der metallische Legierungen als Ausgangsmaterial verarbeitet werden, wobei diese metallischen Legierungen als "metallische Precursor-Pulver" bezeichnet werden. Zum anderen werden oxidische Pulvermischungen als Ausgangssubstanzen für die Herstellung der länglichen Supraleiter hergenommen, wobei diese Ausgangsmaterialien als "oxidische Precursor-Pulver" bezeichnet werden.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich allein auf eine Verarbeitung von oxidischen Precursor-Pulvern.

Bei den oxidischen Precursor-Pulvern werden Oxide, Oxalate, Karbonate oder Nitrate der entsprechenden metallischen Elemente der zu erzielenden BSCCO-Materialien über festkörperchemische Reaktionen gewonnen. Um die gewünschten Dotiereffekte zu erzielen werden diesen oxidischen Precursor-Pulvern sogenannte Dotierstoffe beigemischt. Besonders geeignet haben sich dabei sogenannte Plumbate erwiesen. Insbesondere wird seit langer Zeit den oxidischen Precursor-Pulvern Calziumpulmbat (Ca_2PbO_4) beigemischt.

Einerseits ist es notwendig mit einer Pulmbat-Phase zu arbeiten, um überhaupt eine Dotierung der BSCCO-Materialien zu erreichen. Andererseits hat sich jedoch gezeigt, dass die Plumbatphasen sehr starke negative Effekte aufweisen, die durch die festkörperchemischen Reaktionen, die bei den Umwandlungen der einzelnen BSCCO-2212-Phasen in die letztendlich anzustrebende bleidotierte (Bi, Pb)SCCO-2223-Phase entstehen, auftreten.

Bei dem oxidischen Precursor-Pulver, das in der vorliegenden Erfindung als Ausgangsmaterial verarbeitet wird, liegt als Majoritätsphase eine tetragonale BSCCO-2212-Phase vor. Diese tetragonale BSCCO-2212-Phase wird im Lauf des Herstellungsverfahrens in eine orthorhombische BSCCO-2212-Phase umgewan-

delt. Die Umwandlung der tetragonalen in die orthorhombische Phase entspricht der Bildung einer sauerstoffärmeren Struktur, d. h. bei der Umwandlung der tetragonalen Phase in die orthorhombische Phase wird Sauerstoff freigesetzt. Bei der

5 Umwandlung wird gleichzeitig eine vollständige Dotierung der orthorhombischen Phase mit Blei erzielt, sofern ein Dotierstoff anwesend ist. Die in der Regel dazu verarbeiteten dotierenden Calziumpulmbate führen dann zu sehr stark unerwünschten Effekten, insbesondere zu einer starken Gasbildung, 10 infolge einer Freisetzung von Sauerstoff, was dann bei den Bandleitern zu Blasen führt. Des Weiteren werden verschiedene andere erwünschte Effekte negativ beeinträchtigt, insbesondere das sogenannte Texturieren der umgewandelten orthorhombischen BSCCO-Phasen.

15

Die eingangs genannten Verfahren sind insbesondere aus der US 5,942,466 bekannt. Dort versucht man dem negativen Effekt der Calziumpulmbate dahingehend zu begegnen, dass sie überhaupt nicht den oxidischen Precursor-Pulvern, die verarbeitet werden, beigemischt werden. Hier wird vorgeschlagen, mit calziumpulmbatfreien oxidischen Precursor-Pulvern zu arbeiten, 20 dies geht insbesondere aus allen Ausführungsbeispielen und der dort erörterten Figur 4 hervor.

25 Dieses bekannte Verfahren hat sich jedoch als nicht wirtschaftlich erwiesen, da das Verarbeiten von dotierstofffreien oxidischen Precursor-Pulvern sehr teuer und aufwendig ist. Des Weiteren konnten die dort vorgestellten Ergebnisse zum Teil nicht verifiziert werden.

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, ein Verfahren zum Herstellen eines länglichen (Bi, Pb)SCCO-Supraleiters bereitzustellen, dass mit Dotierstoffphasen in den oxidischen Precursor-Pulvern zu drahtförmigen oder bandförmigen Supraleitern führt, die von den negativen "Blasen"-Effekten nicht 35 beeinträchtigt werden.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zum Herstellen eines länglichen (Bi, Pb)SCCO-Supraleiters mit folgenden Schritten gelöst:

- a) Bereitstellen eines sechskantprofilierten Ag-Vorleiters
5 aus oxidischem Precursor-Pulver, das hauptsächlich aus einer tetragonalen BSCCO-2212-Phase, Erdalkalimetallcuprat-Phasen sowie zumindest einer Plumbat-Phase, die als Dotierstoff dient, besteht;
- b) Bereitstellen einer Hülle aus einer Edelmetalllegierung,
10 in der zwischen ungefähr 0,5 und ungefähr 4 Atom% zumindest eines Unedelmetalles aus der Gruppe Mg, Al, Zr, Hf, Ti, Erdalkalimetalle und Selten Erden gelöst ist;
- c) Befüllen der Hülle mit sechskantprofilierten Ag-Vorleiter(n) zum Erzeugen eines Leitervorprodukts;
- 15 d) Unterziehen des Leitervorproduktes einer ersten querschnittsvermindernden, das oxidische Precursor-Pulver verdichtenden Verformung;
- e) Glühen des querschnittsverminderten Leitervorprodukts bei einer ersten Temperatur (von z.B. $P_{O_2} = 0,1$ atm) unter einem ersten Sauerstoffpartialdruck während einem ersten
20 Temperaturintervall von $300^\circ - 470^\circ\text{C}$, insbesondere $350^\circ - 470^\circ\text{C}$, für über drei Stunden, so dass Sauerstoff das in der Edelmetalllegierung gelöste Unedelmetall oxidiert, und Reaktionssintern des texturierten Leitervorproduktes bei
25 einer zweiten Temperatur und einem zweiten Sauerstoffpartialdruck während einem zweiten Temperaturintervall, so dass zumindest ein Teil der orthorhombischen (Pb, Bi)SCCO-2212-Phase in eine (Pb, Bi)SCCO-2223-Phase übergeht; und
- f) Unterziehen des geglühten Leitervorprodukts einer eine
30 Textur induzierenden, querschnittsvermindernden Verformung.

Durch die Verwendung einer Hülle, die in der Regel rohrförmig ist, aus einer Edelmetalllegierung, in der zwischen ungefähr
35 0,5 und ungefähr 4 Atom% ein Unedelmetall oder eine Mischung aus verschiedenen Unedelmetallen aus der oben erwähnten Gruppe gelöst ist, kann der eindiffundierende Sauerstoff effi-

zient und schonend "aufgefangen" werden, wobei ein weiterer positiver Effekt erzielt wird.

5 Durch dieses "Auffangen" mittels einer inneren Oxidation des Edelmetalls kommt es zu einer sogenannten Dispersionshärtung der Edelmetalllegierung. Diese Dispersionshärtung der Edelmetalllegierung führt zu einer verstärkten Verdichtung des umhüllten Materials bei den anschließenden Verformungen, den sogenannten Kaltverformungen (Extrudieren, Ziehen, Walzen
10 etc.).

Insbesondere beim sogenannten Flachwalzen, das als Textur induzierende Verformung bekannt ist, wird der "Sausaging"-Effekt weiter reduziert.

15 Des Weiteren wird durch diese Glühung das Wachstum der orthorhombischen, bleidotierten (Bi, Pb)SCCO-Kristallite stark verbessert, so dass die Texturierung bei den anschließenden Verformungen und beim Reaktionssintern zu einer wesentlich
20 besseren Umsetzung zu der letztendlich angestrebten bleidotierten (Bi, Pb)SCCO-Phase führt. Es ist hinlänglich bekannt, dass eine verbesserte Textur der orthorhombischen BSCCO-Phasen auch zu einer verbesserten Textur und damit zu einer wesentlich besseren kritischen Stromdichte J_C der zu erzie-
25 lenden (Bi, Pb)SCCO-2223-Phasen führt.

Insbesondere kann durch diese Maßnahme bewirkt werden, dass der im oxidischen Precursor-Pulver vorliegende Dotierstoff bei dem Glühen vollständig umgesetzt wird und bei geeigneter
30 Verfahrensführung, wie durch den Verfahrensschritt g) vorgegeben, es auch zu keiner erneuten unerwünschten Bildung von Plumbat-Phasen kommt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist als Edelmetalllegierung eine Legierung aus der Gruppe Silber, Gold und Palladium
35 vorgesehen. Ganz besonders geeignet hat sich als Edelmetall-

legierung eine Silberlegierung erwiesen, in der als Unedelmetall Magnesium gelöst ist.

Die Verwendung von dispersionsgehärteten Silberlegierungen ist aus der US 5,384,307 bekannt, bei der jedoch der Verfahrensschritt e) nicht vorgeschlagen wird. Im Gegensatz zum erfindungsgemäßen Verfahren wird dort die Dispersionshärtung der Silberhülle "brachial" während des Reaktionssinterns in einer Sauerstoffatmosphäre, die zwischen 3 und 14 Volumen% Sauerstoff beinhaltet, vorgenommen. Dabei wird dann das gelöste Metall in der Silberlegierungshülle in Metalloxide unkontrolliert umgewandelt. Dadurch kommt es zu einer sehr starken Versprödung der dispersionsgehärteten Hülle, so dass die Silberhülle in den texturinduzierenden Verformungsschritten in der Regel nicht verarbeitbar ist, d. h. dass die Silberlegierungshülle aufreißt bzw. sehr starke Inhomogenitäten bekommt, die wiederum zu den unerwünschten "Sausaging"-Effekten beiträgt. Des Weiteren ist die Dispersionshärtung in der in der US 5,384,307 vorgeschlagenen Form nicht praktikabel, da dort nicht der Verfahrensschritt e) der vorliegenden Erfindung vorgenommen wird, so dass es zu unkontrollierten festkörperchemischen Reaktionen kommen kann, die zu unerwünschten Sauerstoffverarmungen und zu einer ungenügenden Bildung der (Bi, Pb)SCCO-Phase führt.

Im folgenden wird kurz die Dispersionshärtung von Silber durch die sogenannte innere Oxidation erläutert. Bei homogenen Silberlegierungen mit Unedelmetallen sind die notwendigen Voraussetzungen für die innere Oxidation besonders ausgeprägt. Zwischen Silber und den darin gelösten Unedelmetallen besteht ein ausreichend großer Unterschied in der Sauerstoffaffinität. Der sogenannte Zersetzungsdruck von Silberoxid erreicht schon unterhalb einer Temperatur von 300°C etwa 1 Atomsphäre. Bei höheren Temperaturen findet deshalb ausschließlich die Oxidation der Unedelmetalle statt, welche in der Silberlegierung gelöst sind. Ferner sind die weiteren Voraussetzungen für die innere Oxidation, d. h. eine ausrei-

chend hohe Löslichkeit von Sauerstoff in Silber und eine hohe Diffusion von Sauerstoff in Silber gegeben, die eine ganz besonders ökonomische Dispersionshärtung unter einfachen Bedingungen wie eben der Oxidation in einer Sauerstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen ermöglicht und die Anwendbarkeit des Verfahrens auch bei Legierungen mit relativ hohem Unedelmetallgehalt erlaubt. Durch die innere Oxidation wird eine feine Dispergierung der Unedelmetalloxid-Phasen in der Silbermatrix erzielt. Je nach Dispersionsgrad der Unedelmetalloxid-Phasen, ihrem Volumenanteil und ihrer temperaturabhängigen Stabilität wird durch die innere Oxidation eine mehr oder weniger starke Dispersionshärtung des Silbers erreicht. Als ganz besonders geeignet haben sich Silber-Magnesium-Legierungen erwiesen. Bei diesen Silber-Magnesium-Legierungen sind vorzugsweise bis ungefähr 2 Atom% Magnesium im Silber gelöst.

Typischerweise wird das querschnittsverminderte Leitervorprodukt nach der Vorglühung e bei einer Temperatur zwischen 700°C und 830°C unter einem Sauerstoffpartialdruck zwischen 10^{-5} und 0,04 Atmosphären gegläht. Als ganz besonders geeignet hat sich das Temperaturintervall zwischen 750°C und 810°C erwiesen.

Als Atmosphäre wird eine Schutzgasatmosphäre genommen, wobei prinzipiell neben den Edelgasen auch Stickstoff in Frage kommt. Es hat sich jedoch erwiesen, dass eine Edelgasatmosphäre besser geeignet ist als eine Stickstoffatmosphäre, da bei einer Stickstoffatmosphäre es zu einer unerwünschten Bildung von Nitriden bzw. Oxonitriden in der Edelmetallhülle kommen kann, was durch die Verwendung von Edelgasen, insbesondere Argon, vermieden werden kann.

Das Reaktionssintern wird typischerweise bei Temperaturen und Sauerstoffpartialdrücken vorgenommen, die so eingestellt sind, dass sich keine Plumbat-Phase mehr bildet und die orthorhombische (Bi, Pb)-BSCCO-Phase sich nicht mehr zersetzt.

Dieses Einstellen ist aus der US 5,942,466, die eingangs schon mehrfach erwähnt worden ist, bekannt.

Der Offenbarungsgehalt der US 5,942,466 wird hiermit durch
5 Bezugnahme in vollem Umfang in den Offenbarungsgehalt der vorliegenden Patentanmeldung einbezogen ("incorporated by reference").

Durch die dort beschriebene Anpassung des Sauerstoffgehaltes
10 wird ein dichteres Gefüge der entstehenden (Bi, Pb)SCCO-2223-Phase erzielt, so dass letztendlich eine stark verbesserte Textur und eine damit verbundene wesentlich höhere kritische Stromdichte J_C erreicht wird.

15 Nach dem Glühen (Verfahrensschritt e) und der anschließenden ersten Textur induzierenden Verformung (Verfahrensschritt f) wird das Leitervorprodukt in einer Schutzgasatmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von 0,1 bis 2 Volumen% zwischen 750°
und 810°C aufgeheizt. Das Leitervorprodukt wird dann bis zum
20 Eintreten der festkörperchemischen Reaktionen, die zur Umwandlung in die (Bi, Pb)SCCO-2223-Phase führen, bei dieser Temperatur gehalten.

Durch anschließende Erhöhung der Temperatur auf einen Bereich
25 zwischen 800°C und 850°C bei gleichzeitiger Erhöhung des Sauerstoffanteils auf einen Gehalt von 4 bis 12 Volumen% werden die optimalen Bedingungen für die Umwandlung in die (Bi, Pb)SCCO-2223-Phase erzielt. Diese thermodynamischen Parameter sind die optimalen reaktionskinetischen Bedingungen für die
30 festkörperchemischen Reaktionen. Es wird betont, dass diese festkörperchemische Reaktion nicht unbedingt isotherm durchgeführt werden muss, sondern auch in mehreren Stufen zwischen verschiedenen Temperaturen geführt werden kann. Wichtig ist dabei lediglich, dass der Sauerstoffpartialdruck und die Tem-
35 peratur so aufeinander abgestimmt werden, dass die Plumbatverbindungen nicht mehr gebildet werden und die noch vorlie-

genden orthorhombischen (Bi, Pb)SCCO-2212-Phasen sich nicht unter Sauerstoffabgabe zersetzen.

5 Nach Abschluss dieses Teils des Reaktionssinterns, der bis zu 100 Stunden dauern kann, wird der Sauerstoffpartialdruck gleichzeitig mit der Temperatur wieder erniedrigt und das Leitervorprodukt bis auf Raumtemperatur in einer Atmosphäre abgekühlt, die zwischen 0,1 und 4 Volumen% Sauerstoff enthält. Bei der Abkühlung muss wiederum darauf geachtet werden,
10 dass sich die Plumbat-Phasen nicht erneut bilden.

Das Reaktionssintern kann mehrfach von Textur induzierenden Verformungen unterbrochen werden, d. h. die Verfahrensschritte e) und f) können sequentiell und iterativ mehrfach wiederholt werden. Als besonders geeignet hat sich ein Reaktionsintern gezeigt, das von zwei Textur induzierenden Verformungen unterbrochen wird.

Insgesamt lässt sich sagen, dass das Reaktionssintern durch
20 eine texturinduzierende Verformung ein bis drei Mal unterbrochen werden sollte, wobei im letzten Reaktionssinternschritt der Sauerstoffpartialdruck während der Abkühlung nicht mehr erniedrigt werden muss, sondern dem Wert, der während des Reaktionssinterns bei der höchsten Temperatur gewählt wurde,
25 entsprechen kann, da ein erneutes Aufheizen des Leitervorprodukts nicht mehr erfolgt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert:

30 Es wurde ein oxidisches Precursor-Pulver bereitgestellt, das folgende Stöchiometrie aufwies:
 $\text{Pb}_{0,40}\text{Bi}_{1,80}\text{Sr}_{2,00}\text{Ca}_{2,10}\text{Cu}_{3,00}$

35 Das oxidische Precursor-Pulver wies als Majoritätsphase eine tetragonale BSICO-2212-Phase auf und enthielt als Nebenphasen eine BSICO-2201-Phase, eine BSICO-3321-Phase, CuO, CaO, SrO

sowie diverse Kuprat-Phasen. Die Majoritätsphase lag mit mehr als 75 Gewichts% vor. Daneben enthielt das oxidische Precursor-Pulver Calciumplumbate und Strontiumplumbate ($(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{PbO}_4$).

5

Dieses oxidische Precursor-Pulver wurde kaltisostatisch verpresst und der daraus resultierende Pressling wurde in eine rohrförmige Ag-Hülle aus Silber oder einer Silberlegierung, in der maximal 2 Atom% Magnesium gelöst waren, eingeführt und
10 über Ziehweg bzw. Extrusion zu einem Sechskant profiliert.

Aus mehreren solchen querschnittsverminderten Leitervorprodukten wurde ein Multifilamentleitervorprodukt mit 55 Filamenten hergestellt, wobei die Außenhülle wiederum aus einer
15 Silberlegierung bestand, in der ungefähr 2 Atom% Magnesium gelöst waren. Der Durchmesser dieses 55-Filament-Leiters wies einen Durchmesser von ungefähr 60 mm auf. Das Halbzeug wird über den Ziehweg und Walzweg zu Band umgeformt.

20 Der Multifilamentleiter in vier Stichen zu einem Band flachgewalzt, wobei das resultierende Band eine Dicke von 0,25 mm und eine Breite von ca. 3,3 mm aufwies.

Anschließend fand ein dreistufiges Reaktionssintern des bandförmigen Multifilamentleiters statt, wobei dieser bei Raumtemperatur auf Scheibenspulen gewickelt wurde und von Raumtemperatur auf eine Temperatur von 400°C und drei Stunden gehalten wurde. Die dabei verwendete Argon-Atmosphäre wies einen Sauerstoffanteil von 0,1 Volumen% auf. Danach wurde die
30 Temperatur erst auf 760° und dann auf 822°C erhöht unter gleichzeitiger Erhöhung des Sauerstoffanteils in der Argon-Atmosphäre auf 8 Volumen%. Die Aufheizrate betrug ungefähr 30°C/Stunde. Danach wurde der Multifilamentleiter für 10 Stunden bei der Temperatur von 822°C gehalten. Nach diesem
35 isothermen Reaktionssintern wurde die Temperatur auf 795°C erniedrigt unter gleichzeitiger Erniedrigung des Sauerstoffanteils in der Atmosphäre von 8 Volumen% auf 1 Volumen%.

Letztendlich wurde der Multifilamentleiter auf Raumtemperatur in einer Atmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von 1 Volumen% abgekühlt.

- 5 Anschließend wurde der bandförmige Multifilamentleiter auf eine Dicke von ca. 0,23 mm gewalzt, d. h. es wurde eine Texturwalzung vorgenommen.

10 Anschließend erfolgte die zweite Stufe des Reaktionssinterns, wobei der bandförmige Multifilamentleiter auf 795°C in einer Argon-Atmosphäre mit einem Sauerstoffanteil von 1 Volumen% aufgeheizt wurde. Danach wurde die Temperatur auf 822°C erhöht und der Anteil des Sauerstoffs in der Argon-Atmosphäre auf 8 Volumen% erhöht. Das Aufheizen von 795°C auf 822°C erfolgte innerhalb von 2 Stunden. Der bandförmige Multifila-
15 mentleiter wurde danach für 15 Stunden bei der Temperatur von 822°C gehalten. Anschließend wurde die Temperatur wiederum auf 795°C erniedrigt und der Sauerstoffanteil in der Argon-Atmosphäre auf 1 Volumen% verringert. Es erfolgte daraufhin
20 wieder ein Abkühlen auf Raumtemperatur in einer Argon-Atmosphäre, die ebenfalls 1 Volumen% Sauerstoff enthielt.

Danach erfolgte ein weiteres Texturwalzen, so dass eine Dicke des bandförmigen Multifilamentleiters von ca. 0,21 mm erzielt
25 wurde.

Daraufhin erfolgte die dritte Stufe des Reaktionssinterns, wobei der bandförmige Multifilamentleiter auf 795°C aufge-
30 heizt wurde in einer Argon-Atmosphäre, die ungefähr 1 Volumen% Sauerstoff enthielt. Die Temperatur wurde daraufhin auf 830°C innerhalb von 2 Stunden erhöht unter gleichzeitiger Erhöhung des Sauerstoffanteils in der Argon-Atmosphäre auf 8 Volumen%. Der Multifilamentleiter wurde für 4 Stunden bei der Temperatur von 830°C gehalten und mit einer Abkühlrate von
35 ungefähr 1°C/Stunde auf 815°C abgekühlt. Der Multifilamentleiter wurde bei 815°C für weitere 60 Stunden gehalten und schließlich mit einer Abkühlrate von 1°C/Stunde auf eine Tem-

peratur von 790°C abgekühlt und bei dieser Temperatur von 790°C für 40 Stunden gehalten. Anschließend wurde der bandförmige Multifilamentleiter auf Raumtemperatur in einer Argon-Atomsphäre mit einem Sauerstoffgehalt von 8 Volumen% abgekühlt.

Mit dem so behandelten und verarbeiteten 55-Filamentleiter wurde eine kritische Stromdichte $I_C > 30 \text{ kA/cm}^2$ erzielt.

10 Mit dem so durchgeführten erfindungsgemäßen Herstellverfahren wurde eine deutliche Verringerung der Blasenbildung und des damit einhergehenden "Sausaging"-Effekts erzielt, da zum einen durch den Verfahrensschritt e) eine nahezu vollständige Umsetzung der Calcium/Strontium-Plumbate erzielt werden konnte und der dabei bei der Phasenumwandlung der tetragonalen BSCCO-2212-Phase in die bleidotierte orthorhombische (Bi, Pb)-SCCO-2212-Phase von der Silberlegierung mit dem darin gelösten Magnesium "schonend" aufgenommen werden konnte, ohne dass es zu einer Blasenbildung kann. Des Weiteren wurde ein deutlich verbessertes Kristallwachstum der bleidotierten orthorhombischen (Bi, Pb)SCCO-2212-Phase nach der Glühung festgestellt.

25 Die innere Oxidation der magnesiumhaltigen Silberlegierung über drei Stunden bei 300° - 400°C verbessert den O₂-Haushalt und vermindert die Blasenbildung.

Es konnte ferner verifiziert werden, dass die Vortextur der orthorhombischen, bleidotierten (Bi, Pb)SCCO-2212-Phase auf die gewünschte (Bi, Pb)SCCO-2223-Phase beim Reaktionssintern überging.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich demnach als wesentlich effizienter erwiesen als die eingangs erwähnten Verfahren aus dem Stand der Technik.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines länglichen (Bi, Pb)SCCO-Supraleiters mit folgenden Schritten:

- 5 a) Bereitstellen eines sechskantprofilierten Ag-Vorleiters aus oxidischem Precursor-Pulver, das hauptsächlich aus einer tetragonalen BSCCO-2212-Phase, Erdalkalimetallkuprat-Phasen sowie zumindest einer Plumbat-Phase, die als Dotierstoff dient, besteht;
- 10 b) Bereitstellen einer Hülle aus einer Edelmetalllegierung, in der zwischen ungefähr 0,5 und ungefähr 4 Atom% zumindest eines Unedelmetalles aus der Gruppe Mg, Al, Zr, Hf, Ti, Erdalkalimetalle und Seltene Erden gelöst ist;
- c) Befüllen der Hülle mit sechskantprofilierten Ag-
- 15 Vorleiter(n) zum Erzeugen eines Leitervorprodukts;
- d) Unterziehen des Leitervorproduktes querschnittsvermindernden, das oxidische Precursor-Pulver verdichtenden Verformung;
- e) Glühen des querschnittsverminderten Leitervorprodukts bei
- 20 einer ersten Temperatur von 300° - 470°C unter einem ersten Sauerstoffpartialdruck für eine Haltezeit von drei Stunden und Reaktionssintern des texturierten Leitervorproduktes bei einer zweiten Temperatur unter einem zweiten Sauerstoffpartialdruck während einem zweiten Temperaturintervall, so dass zumindest ein Teil der orthorhombischen (Bi, Pb)SCCO-2212-Phase in eine (Bi, Pb)SCCO-2223-Phase übergeht; und
- 25 f) Unterziehen des geglühten Leitervorprodukts einer Textur induzierenden, querschnittsvermindernden Verformung.
- 30

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Edelmetalllegierung eine Legierung aus der Gruppe Silber, Gold und Palladium verwendet wird.

35

3. Verfahren nach Anspruch 2,

wobei als Edelmetalllegierung eine Silberlegierung verwendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
5 wobei als Unedelmetall Magnesium vorgesehen ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
wobei das Glühen des querschnittsverminderten Leitervorproduktes in einer Edelgasatmosphäre vorgenommen wird.

10

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
wobei als erste querschnittsvermindernde Verformung Extrudieren oder Ziehen vorgesehen ist und/oder als zweite querschnittsvermindernde Verformung Walzen vorgesehen ist.

15

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
wobei das querschnittsverminderte Leitervorprodukt oder Multifilamentleitervorprodukt bei einer Temperatur zwischen 700°C und 830°C und einem Sauerstoffpartialdruck zwischen 10^{-5} und 0,04 Atmosphären gegläht wird.

20

8. Verfahren nach Anspruch 7,
wobei das querschnittsverminderte Leitervorprodukt oder Multifilamentleitervorprodukt bei einer Temperatur zwischen 750°C und 810°C unter einem Sauerstoffpartialdruck zwischen 10^{-5} und 0,04 Atmosphären gegläht wird.

25

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
wobei die zweite Temperatur und der zweite Sauerstoffpartialdruck so eingestellt werden, dass sich keine Plumbat-Phase bildet und die orthorhombische (Bi,Pb)SCCO-2212-Phase sich nicht zersetzt.

30

10. Verfahren nach Anspruch 9,
35 wobei die zweite Temperatur im Bereich von 800°C und 850°C liegt und der zweite Sauerstoffpartialdruck zwischen 0,003 Atmosphären und 0,21 Atmosphären liegt.