



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 673 546 A5

⑤① Int. Cl.⁵: H 01 B 1/22
H 01 B 12/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer:	1651/89	㉔ Inhaber:	Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe 1 (DE)
㉑ Anmeldungsdatum:	02.09.1988	㉕ Erfinder:	Flükiger, René, Karlsruhe (DE)
㉓ Priorität(en):	17.09.1987 DE 3731266	㉖ Vertreter:	Rottmann, Zimmermann + Partner AG, Zürich
㉔ Patent erteilt:	15.03.1990	㉘ Internationale Anmeldung:	PCT/DE 88/00544 (De)
㉙ Patentschrift veröffentlicht:	15.03.1990	㉚ Internationale Veröffentlichung:	WO 89/02656 (De) 23.03.1989

⑤④ Hüllmaterial für supraleitende Drähte.

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Hüllmaterial für supraleitende Drähte, die während der Herstellung durch Ziehen oder ein ähnliches Verfahren verformt werden und deren supraleitendes Material aus einem Oxid besteht, dessen supraleitende Eigenschaften sich während des Verformens verschlechtern und das zu Wiederherstellung der ursprünglichen supraleitenden Eigenschaften oder zu deren weiterer Verbesserung einer Erholungsglühung bei Temperaturen oberhalb 940 °C unterzogen werden muss.

Als Hüllmaterial für solche Drähte wird üblicherweise Silber verwendet. Die Erholungsglühung wird im allgemeinen bei Temperaturen um 900 °C durchgeführt. Untersuchungen haben gezeigt, dass der optimale Temperaturbereich für eine Erholungsglühung zwischen etwa 940 ° - 1030 °C liegt. Diese Temperaturen liegen jedoch oberhalb der Schmelztemperatur von Silber in Sauerstoffatmosphäre. Aufgabe der Erfindung ist, ein Hüllmaterial zu finden, das die günstigen Eigenschaften von Silber aufweist, jedoch erst bei einer Temperatur oberhalb der optimalen Temperatur für die Erholungsglühung schmilzt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass als Hüllmaterial eine Silberlegierung verwendet wird, deren Schmelzpunkt über dem Schmelzpunkt von reinem Silber liegt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Hüllmaterial für supraleitende Drähte, die während der Herstellung durch Ziehen oder ein ähnliches Verfahren verformt werden und deren supraleitendes Material aus einem Oxid besteht, dessen supraleitende Eigenschaften sich während des Verformens verschlechtern und das zur Wiederherstellung der ursprünglichen supraleitenden Eigenschaften oder zu deren weiterer Verbesserung vor der späteren Aufoxidierungsglühung einer Erholungsglühung unterzogen werden muss, dadurch gekennzeichnet, dass als Hüllmaterial eine Silberlegierung verwendet wird, deren Schmelzpunkt über dem Schmelzpunkt von reinem Silber liegt.

2. Hüllmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dem Silber mindestens eines der Elemente aus der Gruppe Gold, Palladium, Platin, Mangan und Titan zulegiert wird.

3. Hüllmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der zuzulegenden Elemente so gewählt wird, dass der Schmelzpunkt des Hüllmaterials über der optimalen Temperatur für die Erholungsglühung liegt.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Hüllmaterial für supraleitende Drähte entsprechend dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

In technisch nutzbaren supraleitenden Drähten muss das supraleitende Oxid von einer Hülle aus Metall umgeben sein. Dieses metallische Hüllmaterial erfüllt mehrere wichtige Aufgaben.

Es minimiert die Aufheizung bei lokalen Verlusten der supraleitenden Eigenschaft des Oxids und trägt damit dazu bei, dass nicht die supraleitende Eigenschaft der gesamten Einheit durch Überschreiten der Sprungtemperatur verloren geht und es stützt das spröde supraleitende Oxid gegen die meist nicht vermeidbare mechanische Beanspruchung ab, die während der Herstellung, aber auch durch die Lorentz-Kraft beim Betrieb eines Supraleiters auftritt.

Weiterhin muss das Hüllmaterial den supraleitenden Kern bei Temperaturen unterhalb 300 K gegenüber der Atmosphäre luftdicht verschliessen, damit der Sauerstoffgehalt sowohl bei der Lagerung als auch beim Betrieb erhalten bleibt.

Alle bekannten Hochfeldsupraleiter mit $B_{C2} > 15$ Tesla zeichnen sich durch eine ausserordentliche Brüchigkeit aus. Diese Eigenschaft beeinflusst ganz wesentlich das Herstellungsverfahren von Drähten. Drähte mit Hochfeldsupraleitern wie $YBa_2Cu_3O_7$ oder davon abgeleiteten Oxiden (Substitution von Y durch Seltene Erden) können gegenwärtig nur durch pulvertechnologische Methoden hergestellt werden.

Hierbei wird die bereits gebildete (vorreagierte) supraleitende Phase in ein Metallrohr gefüllt, komprimiert und durch Verformungsprozesse wie Hämmern, Walzen oder Ziehen zu einem dünnen Draht mit einem Durchmesser von etwa 1 mm verformt.

In welcher Weise der Verformungsprozess in der supraleitenden Phase im einzelnen abläuft, ist noch unbekannt, jedoch können die Folgen der Verformung durch Messung der Sprungtemperatur T_c und der kritischen Stromdichte J_c nachgewiesen werden.

Bei $YBa_2Cu_3O_7$ und davon abgeleiteten Oxiden bleibt T_c zwar konstant, jedoch nimmt der Anteil an supraleitender Phase und die kritische Stromdichte J_c mit wachsendem Verformungsgrad ab. Die supraleitenden Eigenschaften verschwinden bei starker Verformung vollständig. Um später die ursprünglichen supraleitenden Eigenschaften wieder zu erhalten, sind Erholungsglühungen notwendig, die üblicherweise bei Temperaturen oberhalb 800°C, häufig bei etwa 900°C bis maximal 940°C durchgeführt werden, an die sich eine Aufoxidierungsglühung anschliesst.

Als Hüllmaterial wird zur Herstellung von Hochfeldsupraleiterdrähten bisher nahezu ausschliesslich reines Silber verwendet [Proc. 1. European Workshop on High T_c Superconductors and Potential Applications, P. Dubots et al. p. 133. G. Barani et al. p. 137, R. Flükiger et al, p. 131 sowie S. Jin et al, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 203].

Reines Silber ist für diesen Zweck aus mehreren Gründen gut geeignet. Es ist duktil, sein Schmelzpunkt liegt in Luft bei 960,8°C und in reiner Sauerstoffatmosphäre bei 939°C, es geht bei einer Glühung keine Reaktion mit dem oxidischen Supraleiter ein und schliesslich ist es für Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb von 400°C durchlässig. Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten wird der Preis von Silber für den vorgesehenen Verwendungszweck noch als akzeptabel angesehen.

Jin et al schlagen zwar als Hüllmaterial Kupfer mit einer Diffusionsbarriere aus Nickel/Gold vor; Kupfer ist jedoch wegen der irreversiblen Bildung von Kupferoxid weniger geeignet.

Die oben erwähnte Erholungsglühung wird bei dem Supraleiter vom Typ $YBa_2Cu_3O_7$ meist bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes von Silber in Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. An diese Erholungsglühung schliesst sich dann eine Aufoxidierungsglühung bei etwa 400°C - 700°C an, bei der der Sauerstoffverlust im oxidischen Supraleitungsmaterial $YBa_2Cu_3O_7$, der bei 900°C etwa 2% beträgt, wieder ersetzt wird.

Unsere Untersuchungen haben ergeben, dass die kritische Stromdichte von supraleitenden $YBa_2Cu_3O_7$ -Drähten wesentlich erhöht werden kann, wenn die Erholungsglühung nicht bei 900°C, maximal 939°C, sondern bei Temperaturen im Bereich zwischen 940°C und 1030°C durchgeführt wird, somit in einem Temperaturbereich, in dem Silber in Sauerstoffatmosphäre bereits schmilzt.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Hüllmaterial für supraleitende Drähte zu finden, das zumindest die selben, oben erwähnten günstigen Eigenschaften aufweist wie Silber, das jedoch bei höherer Temperatur schmilzt, so dass mit diesem Hüllmaterial die Erholungsglühung im optimalen Temperaturbereich bei Temperaturen über 940°C bis zu 1030°C durchgeführt werden kann.

Die Kosten für dieses Hüllmaterial sollen den Preis von Silber nicht erheblich überschreiten.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass als Hüllmaterial eine Silberlegierung verwendet wird, deren Schmelzpunkt über dem Schmelzpunkt von reinem Silber liegt. Eine solche Silberlegierung kann dadurch hergestellt werden, dass dem Silber mindestens eines der Elemente der Gruppe Gold, Palladium, Platin, Mangan und Titan zulegiert wird.

In der folgenden Tabelle sind beispielhaft solche Silberlegierungen aufgeführt, die einen Schmelzpunkt von mindestens 1000°C aufweisen.

TABELLE

Legierung	Zusammensetzung *)	Schmelzpunkt
Ag-Au	35 Gew.-% Au	1000°C
Ag-Mn	23 Gew.-% Mn	1000°C
	31 Gew.-% Mn	1071°C
Ag-Pd	10 Gew.-% Pd	1000°C
	20 Gew.-% Pd	1070°C
Ag-Pt	20 Gew.-% Pt	1000°C
	35 Gew.-% Pt	1050°C
Ag-Ti	3 Gew.-% Ti	1017°C

*) Differenz zu 100 Gew.-%: Ag

Die oben angeführten günstigen Eigenschaften des reinen Silbers werden durch die Zumischung eines Legierungsbestandteils aus der o.g. Gruppe nicht negativ beeinflusst.

Wie die nachfolgenden Beispiele zeigen, wird durch eine höhere Erholungsglühtemperatur der Wert der kritischen Stromdichte J_c beträchtlich erhöht. Die Erholungsglühtemperatur kann jedoch nur dann auf Werte oberhalb der bisher angewandten Temperatur von ca. 900°C, max. 939°C angehoben werden, wenn ein Hüllmaterial mit den günstigen Eigenschaften von Silber verwendet wird, dessen Schmelzpunkt jedoch höher ist als die Temperatur, bei der die Erholungsglühung zur Erzielung eines optimalen Ergebnisses durchgeführt werden muss.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Durchführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Ein supraleitender Draht wurde durch Ziehen eines mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Pulver gefüllten Rohrs ($12 \times 1,5$ mm) aus einer Silber-Palladium-Legierung mit 8 Gew.-% Pd hergestellt. Das Hüllmaterial wies nach dem Ziehen einen äusseren Durchmesser von 1,15 mm und einen inneren Durchmesser von 0,85 mm auf.

Die Erholungsglühung wurde bei einer Temperatur von 970°C und einer Glühdauer von 80 min vorgenommen. Danach wurde eine Aufoxidierungsglühung durchgeführt, wobei 6 Stunden lang eine Temperatur von 680°C und 48 Stunden lang eine Temperatur von 550°C aufrechterhalten wurde. Beide Glühungen wurden unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Der auf diese Weise hergestellte supraleitende Draht erreichte (auf den

Querschnitt bezogen) eine kritische Stromdichte von 450 A/cm². Dieser Wert ist deutlich höher als der von Jin et al publizierte Wert von $J_c = 175$ A/cm², der mit einem Hüllmaterial aus Silber und einer Erholungs- bzw. Aufoxidierungsglühtemperatur von 900°C bzw. 600°C erreicht wurde.

Beispiel 2

Ein supraleitender Draht wurde durch Ziehen eines mit $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Pulver gefüllten Rohrs (12×1 mm) aus einer Silber-Palladium-Legierung mit 20 Gew.-% Pd hergestellt. Das Hüllmaterial wies nach dem Ziehen einen äusseren Durchmesser von 0,4 mm und eine Wandstärke von 0,03 mm auf.

Die Erholungsglühung wurde bei einer Temperatur von 990°C mit einer Glühdauer von 75 min vorgenommen. Danach wurde eine Aufoxidierungsglühung bei drei verschiedenen Temperaturstufen vorgenommen:

- 1) 6 Std./680°C
- 2) 24 Std./550°C
- 3) 48 Std./450°C.

Beide Glühungen wurden unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt.

Der auf diese Weise hergestellte supraleitende Draht erreichte (auf den Querschnitt bezogen) eine kritische Stromdichte von 680 A/cm².