



19) **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

12) **Offenlegungsschrift**  
10) **DE 100 07 915 A 1**

51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**H 01 B 12/00**

H 01 B 1/02  
H 01 B 12/10  
G 01 R 33/035  
C 22 C 5/06  
C 22 C 11/00  
H 01 F 6/00  
H 02 K 3/02  
H 01 F 27/28

21) Aktenzeichen: 100 07 915.6  
22) Anmeldetag: 21. 2. 2000  
43) Offenlegungstag: 13. 9. 2001

**DE 100 07 915 A 1**

71) Anmelder:  
Alcatel High Temperature Superconductors(AHTS)  
GmbH & Co.KG, 50354 Hürth, DE

72) Erfinder:  
Djurek, Danijel, Dr., Zagreb, HR; Meduni, Zvonko,  
Dr., Zagreb, HR; Paljevi, Matija, Dr., Zagreb, HR;  
Tonejc, Anton, Prof. Dr., Zagreb, HR

56) Entgegenhaltungen:  
DE 38 35 989 A1  
JP 73-15 841 AA

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54) Verfahren zur Herstellung eines niedrigohmigen Materials, niedrigohmiges Material, Supraleiter, supraleitendes Bauteil, Vorrichtung und Anlage mit einem niedrigohmigen Material sowie deren Verwendung

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Materials auf der Basis von Blei, Kohlenstoff und Sauerstoff, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Material mit einem Gehalt an Blei von mindestens 5 Gew.-%, Kohlenstoff von mindestens 0,1 Gew.-% und Sauerstoff von mindestens 1 Gew.-% hergestellt wird, das einen spezifischen elektrischen Widerstand bei etwa -79°C von höchstens  $0,5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  oder/und bei etwa +20°C von höchstens  $1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  aufweist, bzw. ein Verfahren zur Herstellung eines Materials mit einer spezifischen Leitfähigkeit besser als metallisches Silber auf der Basis von Blei, Kohlenstoff und Sauerstoff, das mindestens einen Blei- und Kohlenstoff-haltige hochtemperatursupraleitende Phase enthält, die einen Blei-Gehalt von mindestens 2 Gew.-% und einen Kohlenstoff-Gehalt von mindestens 0,1 Gew.-% aufweist bzw. ein Verfahren zur Herstellung eines Materials mit einem spezifischen elektrischen Widerstand bei etwa -79°C geringer als von metallischem Silber, insbesondere von einem Raumtemperatursupraleiter, bei dem mit einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Bereich von 5 bis 60 bar geglüht wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein niedrigohmiges Material mit entsprechenden Eigenschaften, einen reproduzierbar herstellbaren Raumtemperatursupraleiter, eine supraleitende Phase der näherungsweise Zusammensetzung  $\text{Pb}_{2-x}\text{Ag}_x\text{CO}_y$ , ein niedrigohmiges Bauteil, eine Vorrichtung und eine Anlage mit einem niedrigohmigen Material und einem niedrigohmigen ...

**DE 100 07 915 A 1**

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines niedrigohmigen Materials, das niedrigohmige Material, Supraleiter, das supraleitende Bauteil, die Vorrichtung und die Anlage mit einem niedrigohmigen Material sowie deren Verwendungen.

Supraleiter werden heute bereits in einem gewissen kommerziellen Umfang als Tief- bzw. Hochtemperatursupraleiter insbesondere in elektrischen oder/und magnetischen Anwendungen eingesetzt. Für Tieftemperatursupraleiter wird zur Kühlung flüssiges Helium mit einer Temperatur von etwa 4 K verwendet, für Hochtemperatursupraleiter flüssiger Stickstoff mit einer Temperatur von etwa 77 K. Die Kühlung und damit verbunden die gesamte Einrichtung hierzu ist außerordentlich aufwendig; der Einsatz dieser Supraleiter ist kostspielig.

Es wäre daher ein großer technischer Fortschritt, wenn anstelle der oben genannten Kühlmittel für supraleitende Bauteile preiswerte Kühlmittel eingesetzt werden könnten oder wenn sogar in erheblichem Umfang auf Kühlmittel verzichtet werden könnte. Als solche preiswerten Kühlmittel könnte Trockeneis mit einem Übertragungsmittel wie z. B. Aceton, einem Alkohol oder ähnlichen Flüssigkeiten oder deren Gemischen verwendet werden. Hierdurch würde sich eine Kühltemperatur von etwa  $-79^{\circ}\text{C}$ , also etwa 195 K, einstellen. Noch günstiger wären Kühlmittel im Bereich von  $-40$  bis  $-10^{\circ}\text{C}$  oder Kühlmittel, die im Bereich der Raumtemperatur wie z. B. Wasser oder Wasser mit einem bestimmten z. B. korrosionshemmenden Zusatz verwendet werden könnten oder wenn bei Raumtemperatur sogar teilweise, weitgehend oder gänzlich auf Kühlmittel verzichtet werden könnte. Daher sind Hochtemperatursupraleiter mit einer Sprungtemperatur  $T_c$  oberhalb von  $-79^{\circ}\text{C}$  oder gar Supraleiter, die in der Nähe, im Bereich oder sogar oberhalb der Raumtemperatur ihre Sprungtemperatur haben, seit vielen Jahren Ziel der Forschung.

Aufgabe der Erfindung ist es, die genannten Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von niedrigohmigem Material und insbesondere von Supraleitern mit hoher Sprungtemperatur vorzuschlagen.

Die Aufgabe wird durch das in den Ansprüchen 1 bis 3 angegebene Verfahren gelöst. Die Ansprüche 4 bis 36 bilden das Verfahren weiter.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst mit einem niedrigohmigen Material bzw. einem Supraleiter entsprechend den Ansprüchen 37 bis 45, mit einer supraleitenden Phase nach Anspruch 46, mit einem niedrigohmigen Bauteil nach Anspruch 47, mit einer Vorrichtung, die ein niedrigohmiges Material bzw. mindestens ein niedrigohmiges Bauteil enthält nach Anspruch 48 sowie mit einer Anlage, die eine derartige Vorrichtung enthält, nach Anspruch 49.

Bei den Verfahren zur Herstellung eines niedrigohmigen Materials wird das entstehende Material in vielen Fällen supraleitend im Sinne der technischen Definition eines Supraleiters sein, muß es aber nicht sein. Es kann sich beispielsweise um ein niedrigohmiges Material handeln, das nur einen geringen Anteil einer supraleitenden Phase aufweist. Der Begriff "niedrigohmig" umfaßt hierbei auch den Begriff des Teilbereichs "supraleitend".

Ein Supraleiter liegt bei einem Spannungsabfall von höchstens  $1\ \mu\text{V}/\text{cm}$  vor. Dieser Spannungsabfall tritt an der Grenze zwischen Supraleiter und Normalleiter auf, wenn bei einem erfindungsgemäßen Material die Stromdichte in  $\text{A}/\text{cm}^2$  über eine bestimmte kritische Stromdichte erhöht wird. Der spezifische elektrische Widerstand bei einer bestimmten Stromdichte ergibt sich durch Spannungsabfall

geteilt durch die Stromdichte. Der Nachweis für den erfindungsgemäßen Effekt wird in den erfindungsgemäßen Beispielen gegeben, wo sich in Beispiel 1 ein Spannungsabfall von  $1\ \mu\text{V}/\text{cm}$  für eine Messung bei  $22^{\circ}\text{C}$ , also bei Raumtemperatur, für eine kritische Stromdichte etwa  $110\ \text{A}/\text{cm}^2$  ergibt. Ein Raumtemperatursupraleiter weist eine Sprungtemperatur  $T_c$  von mindestens  $18^{\circ}\text{C}$  auf, also mindestens im Bereich der Raumtemperatur, auf; vorzugsweise liegt seine Sprungtemperatur oberhalb von  $25^{\circ}\text{C}$ .

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Materials mit einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit besser als metallisches Silber weist das hergestellte Material vorzugsweise einen Blei-Gehalt von mindestens 5 Gew.-% auf, insbesondere von mindestens 12 Gew.-%, ganz besonders von mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 60–85 Gew.-%; vorzugsweise einen Kohlenstoff-Gehalt von mindestens 0,2 Gew.-%, insbesondere von mindestens 0,5 Gew.-%, ganz besonders von 1–2,5 Gew.-%; vorzugsweise einen Sauerstoff-Gehalt von mindestens 5 Gew.-%, insbesondere von mindestens 8 Gew.-%, ganz besonders von 10–15 Gew.-%; vorzugsweise einen Silber-Gehalt von mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere von mindestens 2 Gew.-%, ganz besonders von 5–15 Gew.-%. Dieses Material kann insbesondere eine Phase der näherungsweise Zusammensetzung  $\text{Pb}_{2-x}\text{Ag}_x\text{CO}_y$  enthalten, wobei x Werte im Bereich von 0,1 bis 1 einnimmt, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,5, besonders bevorzugt von 0,25 bis 0,35, und wobei y Werte im Bereich von 3,5 bis 8,5, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 8, besonders bevorzugt von 4,5 bis 7,5 annehmen kann.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Materials mit einem spezifischen elektrischen Widerstand bei etwa  $-79^{\circ}\text{C}$  geringer als von metallischem Silber, insbesondere von einem Raumtemperatursupraleiter, wird zur Herstellung des supraleitenden Materials vorzugsweise mit einem  $\text{CO}_2$  Partialdruck im Bereich von 10 bis 55 bar geglüht, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 50 bar.

Das Material kann vorteilhaft mit einem Gehalt von mindestens einem Element bzw. Ionen ausgewählt aus der Gruppe von Ag, Cu, Au, Hg, Tl, Na, K,  $\text{NH}_4$  und Be hergestellt werden, insbesondere von Ag. Hierbei dienen diese Gehalte vorzugsweise jeweils zum partiellen oder vollständigen Ersatz von Ag oder als Zusatz.

Das Material kann auch mit einem Gehalt von mindestens einem Element bzw. Ionen ausgewählt aus der Gruppe von Ca, Sr, Ba, Bi, Sb, Hg und Tl hergestellt werden, wobei dieser Gehalt auch dem partiellen Ersatz von Pb dienen kann.

Das niedrigohmige Material kann mit einem Gehalt an mindestens einer der Phasen ausgewählt aus der Gruppe von Ag,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , Ag-haltige Legierungen,  $x\text{PbCO}_3 \cdot y\text{PbO}$  mit  $x = 0,5$  bis 2 und mit  $y = 1$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , PbO,  $\text{PbO}_2$  und PbAgO-haltige Phasen, insbesondere Byström-Phasen wie  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_{1,55}$  (A · Byström, Ark. Kemi. Geol. 20A, 11 (1945)), hergestellt worden sein, wobei die Zusammensetzungen nur näherungsweise angegeben werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auch mindestens eine beliebige supraleitende Phase zugemischt werden.

Andererseits können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen von Pb, C bzw. O miteinander gemischt werden, insbesondere auch mit weiteren Verbindungen wie z. B. Ag-Verbindungen. Das können beispielsweise eine oxidische und eine carbonathaltige Verbindung von Blei sein.

Beim Mischen können feste Stoffe untereinander, gelöste Stoffe untereinander oder/und geschmolzene Stoffe untereinander oder solche aus verschiedenen Gruppen miteinander gemischt werden.

Die Stoffe können durch mechanisches Mischen von Pulvern im trockenen oder/und suspendierten Zustand, durch Lösen, durch Herstellung einer Suspension und ggf. nachfolgendes Vergießen dieser Suspension im Schlickerguß, Foliengießen oder Schleuderguß, durch ein Fällungs-, insbesondere ein Kofällungsverfahren, durch ein Zersetzungsverfahren wie z. B. ein Spraypyrolyseverfahren, durch Er-

schmelzen und evtl. nachfolgendes Schmelzgießen, Schleudern oder Schleuderschmelzgießen sowie nachträgliches Erstarren, insbesondere unter erhöhtem Druck gemischt werden, wobei sich ein Homogenisieren insbesondere durch Naßmahlen oder durch trockenes oder nahezu trockenes Feinmahlen von Pulvern und Massen, vor allem zur Entschichtung von schichtartig aufgebauten Phasen, anschließen kann.

Bei allen Arbeitsschritten sind paramagnetische Verunreinigungen wie metallisches Eisen weitestgehend zu vermeiden. Außerdem sind ein Gehalt von Zink wie er auch durch Abrieb von verzinkten Gegenständen gebildet werden kann sowie ein Gehalt von Kobalt bzw. Nickel als schädliche Verunreinigungen zu vermeiden.

Die Pulver, Massen, Lösungen oder/und Suspensionen können aus Stoffen miteinander gemischt werden, die jeweils mit einer näherungsweisen Zusammensetzung angegeben werden und ausgewählt sind aus der Gruppe von Pb, Pb-haltige Legierungen,  $x\text{PbCO}_3 \cdot y\text{PbO}$  mit einem Wert von  $x$  im Bereich von 0,5 bis 2 und mit  $y = 1$ , Ag, AgO, Ag<sub>2</sub>O, Ag-haltige Legierungen, Ag-, AgPb- oder/und Pb-Hydroxide, -Hydrogencarbonate und -Hydroxidcarbonate, PbCO<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, PbAgO-haltige Phasen bzw. Acetate, Carbonyle, Chelate, Citrate, Nitrate, Oxalate, Tartrate insbesondere von Ag, Pb oder/und AgPb.

Das Gemisch kann, ggf. nach vorheriger Vortrocknung, Trocknung oder/und Gefriertrocknung, bei Temperaturen im Bereich von 90 bis 380°C vorgeglüht werden, vorzugsweise auch bei Temperaturen im Bereich oberhalb von 300 °C, insbesondere über 1 bis 100 Stunden, vorzugsweise über 3 bis 48 Stunden. Daran kann sich ein Abkühlen vorzugsweise auf Raumtemperatur, insbesondere über 1 Minute bis 8 Stunden, oder ein Abschrecken vorzugsweise von der Vorglühtemperatur auf Raumtemperatur anschließen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann bei einem Druck von 1 bis 50 bar, vorzugsweise bei 2 bis 10 bar, insbesondere bei einem hohen CO<sub>2</sub> Partialdruck oder/und bei fließendem CO<sub>2</sub>, vorgeglüht werden. Es kann vorteilhaft sein, die Vorglühlung in überkritischem CO<sub>2</sub> durchzuführen.

Das ggf. vorgetrocknete, getrocknete oder/und gefriergetrocknete Gemisch oder das bereits vorgeformte oder geformte Material kann – u. U. nach mindestens einem Vorglühen bzw. ggf. nach einer mechanischen Behandlung wie z. B. Brechen oder/und Mahlen, geglüht werden. Das Gemisch kann – insbesondere wenn eine mechanische Behandlung gewählt wird – eine Masse, ein Pulverhaufwerk oder ein Formkörper sein.

Das geglühte Gemisch bzw. Material kann ggf. nach nachfolgender mechanischer Behandlung wie z. B. Brechen oder/und Mahlen erneut geglüht werden. Das Glühen kann bei Temperaturen im Bereich von 300 bis 380°C erfolgen, vorzugsweise bei 330 bis 350°C, insbesondere über 1 bis 100 Stunden, vorzugsweise über 3 bis 48 Stunden. Es kann auch vorteilhaft bei einem Druck von 1 bis 300 bar, vorzugsweise bei 2 bis 150 bar, besonders bevorzugt bei 25 bis 120 bar, ganz besonders bevorzugt bei 80 bis 110 bar geglüht werden. Besonders vorteilhaft ist das Glühen bei einem CO<sub>2</sub>-Partialdruck von 0,1 bis 100 bar, vorzugsweise bei 10 bis 55 bar, besonders bevorzugt bei 25 bis 50 bar. Die Einstellung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks muß besonders sorgfältig beobachtet und kontrolliert werden. Es kann vorteilhaft sein,

die Glüfung in überkritischem CO<sub>2</sub> durchzuführen. Das Glühen kann bei einem O<sub>2</sub>-Partialdruck von 1 bis 160 bar, vorzugsweise bei 10 bis 100 bar, besonders bevorzugt bei 50 bis 90 bar, erfolgen. Es kann vorteilhaft sein, den O<sub>2</sub>-Partialdruck erst bei Erreichen der Glühtemperatur aufzubauen.

Vorzugsweise wird zum Ende des Glühens unter erhöhtem Druck, vorteilhafterweise unter den bei der Glühtemperatur gewählten Partialdrucken, abgekühlt, insbesondere über 0,5 bis 20 Stunden oder durch Abschrecken. Der erhöhte Druck bedeutet dabei einen Gesamtdruck von mindestens 5 bar.

Eine Formgebung des Gemisches, eine Konditionierung eines Pulvers oder einer Masse oder eine Abscheidung von Schichten aus einem niedrigohmigen Material kann vor oder nach mindestens einem Vorglühen oder vor oder nach mindestens einem Glühen stattfinden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch dadurch gekennzeichnet sein, daß ein Kristallwachstum, insbesondere von Einkristallen bzw. wenige Domänen umfassenden Monolithen, während des Vorglühens oder/und Glühens stattfindet. Die Kristallisation erfolgt vorzugsweise aus einer Schmelze, aus einem Festkörper oder/und aus einer Gasphase. Ein Monolith enthält vorzugsweise nur 2 bis 25 Domänen, wobei die jeweilige Domäne einheitlich magnetisch orientiert ist.

Das gelöste oder/und suspendierte Gemisch kann auch durch Foliengießen, Schlickergießen oder Schleudergießen ggf. in Verbindung mit einer Fällung geformt und das abgesetzene Material anschließend getrocknet werden.

Das vorgetrocknete, getrocknete oder/und gefriergetrocknete Gemisch kann geformt werden, insbesondere durch axiales Pressen, isostatisches Pressen, heißisostatisches Pressen, Dry-bag- oder Wet-bag-Verfahren, Extrudieren oder/und Spritzgießen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auch eine vollständige Schmelze oder eine partielle Schmelze mit einem Gehalt an festen Bestandteilen wie z. B. Ag im Temperaturbereich von 300 bis 1000°C erzeugt werden, ggf. durchgeschmolzen werden bzw. ggf. vergossen und abgekühlt, versponnen und abgekühlt oder geschleudert und abgekühlt werden.

Es kann auch auf einem Substrat mindestens eine Schicht aus einem niedrigohmigen Material durch Vakuumabscheidungsverfahren, Abdampfverfahren, elektrostatische Abscheidung, mechanisches Auftragen, Tauchbeschichtung oder/und Spincoating – einem schnellen Drehbeschichtungsverfahren – aufgebracht werden.

Das vorgetrocknete, getrocknete oder/und gefriergetrocknete Gemisch kann – insbesondere als Precursorpulver bzw. Precursormaterialien – in einen Hohlkörper, insbesondere mit einem hohen Gehalt an Pb, Ag, Al oder/und Cu, vorzugsweise aus einem Metall oder einer Legierung, insbesondere mit einem geringen Gehalt an Au, Mn, Pd, Mg, die auch mit keramischen Pulvern, insbesondere Oxiden, Hartmetallen und/oder Stahl bzw. Edelstahl beschichtet sein kann, eingefüllt, verdichtet und geglüht sowie ggf. stranggezogen, stranggepreßt oder/und gewalzt werden, um ein Band oder um einen Draht herzustellen. Als Precursorpulver bzw. Precursormaterialien werden hierbei solche verstanden, die als Vorstufe für die weitere Herstellung eines niedrigohmigen Materials dienen, insbesondere, die durch thermische Behandlung zu einem niedrigohmigen Material zersetzt werden können, oder solche, die durch thermische und/oder Druckbehandlung in ein niedrigohmiges Material umgewandelt werden können.

Die erfindungsgemäßen Formkörper, insbesondere Preßkörper, Substrate mit mindestens einer Schicht eines niedrigohmigen Materials oder Schmelzkörper, können durch

Temperaturgradienten wie beim Zonenschmelzen, durch mechanische Beeinflussung wie z. B. Walzen oder Überpressen, durch magnetische Beeinflussung oder/und durch elektrische Beeinflussung texturiert werden. Hierbei kann eine Pulverkonditionierung wie z. B. Entschichten, Sieben, Sichten oder/und Mahlen dazu beitragen, daß die Formgebung selber zu stärker texturierten Formkörpern führt.

Die Kontakte, die insbesondere für den elektrischen Anschluß notwendig sind, können bei Formkörpern, Bändern, Drähten, Fasern, Einkristallen, Monolithen und Schichten aus einem niedrigohmigen Material durch Einbetten oder Einbringen von elektrisch leitenden Formteilen oder/und durch Aufbringen von elektrisch leitenden Formteilen, Schichten oder/und Leiterbahnen erzeugt werden. Die Formteile sind hierbei vorzugsweise als Drähte oder Blechabschnitte ausgebildet bzw. vorzugsweise aus Ag- oder/und Cu-haltigen Metallen oder Legierungen gebildet. Vorteilhafterweise kann ein elektrischer Shunt ausgebildet werden, um einer thermischen Zerstörung des niedrigohmigen Bauteils vorzubeugen.

Die Formkörper, Verbundmaterialien oder Schichten aus einem niedrigohmigen Material können durch einen Verbund mit Platten, Streben, Halterungen, Beschichtungen, Rohrabschnitten, Hohlkörpern, ein- oder aufgebracht Fasern, Gestrieken, Geweben und anderen Verbundmaterialien mechanisch verstärkt werden. Die Verbundmaterialien sind hierbei vorzugsweise Faserverbunde. Das Aufbringen der Verbundkörper kann durch Kleben, Anpressen, löten, schweißen oder durch Einbringen von Partien in den Formkörper erfolgen.

Die Formkörper, Bänder bzw. Drähte, Substrate mit Schichten, Einkristalle bzw. Monolithe und Fasern bzw. aus Fasern hergestellte Faserverbundmaterialien aus einem niedrigohmigen Material können mit einer schützenden Schicht bzw. Hülle versehen werden, insbesondere als Schutz vor bestimmten Gasatmosphären, Feuchtigkeit oder/und Licht, als Transportschutz oder/und als Schutz gegen Umwelteinflüsse.

Die Formkörper, Einkristalle, Monolithe, Substrate mit Schichten und Faserverbundmaterialien können durch mechanische Bearbeitung oder/und Schneiden wie z. B. durch Sägen, Fräsen, Drehen, Schleifen, Läppen, Polieren, Wasserstrahlschneiden, Lasertrennen, Ultraschallbearbeitung, Trommeln, Fasern, Verrunden von Kanten bearbeitet werden.

Das niedrigohmige Material kann bei einer Temperatur unterhalb von 150 °C, vorzugsweise unterhalb von 60°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 30°C oder gar von weniger als 20°C, insbesondere bei möglichst geringen Temperaturen, gelagert bzw. eingesetzt werden, insbesondere um seine Langlebigkeit im Einsatz zu erhöhen. Es kann auch in einer trockenen Atmosphäre, insbesondere in einer CO<sub>2</sub>-freien und O<sub>2</sub>-reichen Atmosphäre, gelagert bzw. eingesetzt werden. Insbesondere kann es unter Lichtausschluß gelagert bzw. eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße niedrigohmige Material auf der Basis von Blei, Kohlenstoff und Sauerstoff kann einen Gehalt an Blei von mindestens 5 Gew.-%, an Kohlenstoff von mindestens 0,1 Gew.-% und an Sauerstoff von mindestens 1 Gew.-% enthalten und kann einen spezifischen elektrischen Widerstand bei etwa -79°C von höchstens 0,5 · 10<sup>-6</sup> Ω · cm oder/und bei etwa + 20 °C von höchstens 1 · 10<sup>-6</sup> Ω · cm aufweisen.

Das erfindungsgemäße niedrigohmige Material mit einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit besser als metallisches Silber kann auf der Basis von Blei, Kohlenstoff und Sauerstoff hergestellt worden sein und kann mindestens eine Blei- und Kohlenstoff-haltige Hochtemperatursupraleitende Phase enthalten, die einen Blei-Gehalt von mindestens

2 Gew.-% und einen Kohlenstoff-Gehalt von mindestens 0,1 Gew.-% aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin auch ein reproduzierbar herstellbarer Raumtemperatursupraleiter. Der Raumtemperatursupraleiter kann dadurch gekennzeichnet sein, daß er über mindestens einen Monat, vorzugsweise über mehrere Monate, ohne starke Änderung seiner elektrischen oder/und magnetischen Eigenschaften beim Einsatz verwendet werden kann. Als starke Änderung wird eine Verschlechterung einer elektrischen oder/und einer magnetischen Eigenschaft um mindestens 5% angesehen, die vorzugsweise erst nach 1 Monat, besonders bevorzugt erst nach 3 Monaten, ganz besonders bevorzugt erst nach 6 Monaten, insbesondere erst nach 1 Jahr, noch mehr bevorzugt erst nach 10 Jahren auftritt.

Der Raumtemperatursupraleiter kann eine Stromtragfähigkeit von mindestens 75 A/cm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur aufweisen, vorzugsweise von mindestens 100 A/cm<sup>2</sup>, besonders bevorzugt von mindestens 250 A/cm<sup>2</sup>, ganz besonders bevorzugt von mindestens 500 A/cm<sup>2</sup>, insbesondere von mindestens 800 A/cm<sup>2</sup>, noch mehr bevorzugt von mindestens 1500 A/cm<sup>2</sup>, noch weiter bevorzugt von mindestens 5000 A/cm<sup>2</sup>, vor allem von mindestens 10.000 A/cm<sup>2</sup>.

Der Raumtemperatursupraleiter kann sich durch eine magnetische Suszeptibilität  $\chi$ , d. h. den supraleitenden und damit diamagnetischen Anteil am Gesamtmaterial in Gewichtsprozent ( $\Delta m/m\%$ ), bei Raumtemperatur von mindestens 5%, vorzugsweise von mindestens 10%, besonders bevorzugt von mindestens 50%, insbesondere von mindestens 80% auszeichnen.

Der reproduzierbar herstellbare Supraleiter kann eine Sprungtemperatur im Bereich von mindestens -100°C bis 100°C aufweisen, vorzugsweise im Bereich von mindestens -30°C bis +60°C, besonders bevorzugt im Bereich von mindestens +20°C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von mindestens +40 oder sogar von mindestens +55°C.

Das niedrigohmige Material für den Einsatz bei einer Temperatur oberhalb von -79°C kann sich durch einen spezifischen elektrischen Widerstand geringer als metallisches Silber und eine Stromtragfähigkeit bei einer Temperatur oberhalb von -79°C von mindestens 100 A/cm<sup>2</sup> auszeichnen.

Das niedrigohmige Material oder insbesondere der Supraleiter kann eine supraleitende Phase der näherungsweise Zusammensetzung Pb<sub>2-x</sub>Ag<sub>x</sub>CO<sub>y</sub> aufweisen, wobei x Werte im Bereich von 0,1 bis 1, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,5, ganz besonders bevorzugt von 0,25 bis 0,35, und wobei y Werte im Bereich von 3,5 bis 8,5, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 8, ganz besonders bevorzugt von 4,5 bis 7,5 annehmen kann. Die Übergänge des niedrigohmigen Materials zum Supraleiter sind fließend. Der Begriff "niedrigohmiges Material" im Sinne dieser Erfindung soll die entsprechenden Supraleiter umfassen. Das niedrigohmige Material kann beispielsweise auch eine Schicht oder ein Faserverbund sein.

Außerdem ist eine supraleitende Phase der näherungsweise Zusammensetzung Pb<sub>2-x</sub>Ag<sub>x</sub>CO<sub>y</sub> Gegenstand der Erfindung, wobei x Werte im Bereich von 0,1 bis 1, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,5, ganz besonders bevorzugt von 0,25 bis 0,35, und wobei y Werte im Bereich von 3,5 bis 8,5, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 8, ganz besonders bevorzugt von 4,5 bis 7,5 annehmen kann.

Das niedrigohmige Bauteil, das ebenso Gegenstand der Erfindung ist, kann ein erfindungsgemäßes niedrigohmiges Material enthalten.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung enthält ein erfindungsgemäßes niedrigohmiges Material oder/und mindestens ein erfindungsgemäßes Bauteil.

Eine erfindungsgemäße Anlage kann mit einer Vorrichtung versehen sein, die ein erfindungsgemäßes niedrigohmiges Material oder/und mindestens ein erfindungsgemäßes enthält.

Das erfindungsgemäße niedrigohmige Material kann als Sputtertarget, als Abdampfmateriale und für die Herstellung von niedrigohmigen Bauteilen verwendet werden.

Der erfindungsgemäße Supraleiter kann verwendet werden für den Stromtransport ohne Ohmschen Widerstand, für die magnetische Lagerung, für die Erzeugung von Magnetfeldern und für die Detektion und Messung elektrischer und magnetischer Felder.

Die durch Verdichten des vorgetrockneten, getrockneten oder/und gefriergetrockneten Gemisches geformten Formkörper, die mit einer metallischen Hülle versehen sein können, können als Ausgangsprodukt für die Band- oder Drahtherstellung dienen. Die Formgebung kann hierbei durch axiales Pressen, isostatisches Pressen, heißisostatisches Pressen, Dry-bag- oder Wetbag-Verfahren erfolgen.

Die nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zwischenprodukte bzw. Produkte können verwendet werden als niederohmiges Bauteil und/oder als Bestandteil eines niederohmigen Bauteils.

Das erfindungsgemäße niedrigohmige Bauteil kann für magnetische Lager, für Elektronikbauteile, für magnetische Abschirmungen, für Stromzuführungen, als Magnet, insbesondere als Elektromagnet oder als Permanentmagnet, als elektrischer Leiter, für die Erzeugung von Mikrowellen, als Frequenzfilter, Detektor und Sensor verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann mit einem niedrigohmigen Material oder/und mit mindestens einem niedrigohmigen Bauteil ausgestattet sein und kann für magnetische Abschirmungen, für Stromzuführungen, für Elektronikbauteile wie Filter und Sensoren, für elektronische Geräte, insbesondere Datenverarbeitungs- und Kommunikationssysteme, als Strombegrenzer, als Antriebssystem von Magnetfahrzeugen, als Abstand-haltende Vorrichtung z. B. in Tankfahrzeugen, als Hochfeldmagnet, als Magnet insbesondere in Kernspintomographen, in NMR-Geräten, in Magnetscheidern, als magnetische Lager wie z. B. Schwungmassenspeicher verwendet werden.

Die erfindungsgemäße Anlage kann mit einem niedrigohmigen Material oder/und mit mindestens einem niedrigohmigen Bauteil ausgestattet sein und verwendet werden für die Energieübertragung, als Fusionsreaktor, als Teilchenbeschleuniger, als Elektromotor, als Transformator, als Generator.

Schließlich ist ein Verfahren zum Leiten des elektrischen Stromes Gegenstand der Erfindung, bei dem die Stromleitung oberhalb von  $-100^{\circ}\text{C}$  ohne meßbaren ohmschen Widerstand erfolgt, vorzugsweise oberhalb von  $-85^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt oberhalb von  $-30^{\circ}\text{C}$ , ganz besonders bevorzugt oberhalb von  $0^{\circ}\text{C}$ , noch weiter bevorzugt oberhalb von  $15^{\circ}\text{C}$ , insbesondere bei Raumtemperatur – ganz besonders im Bereich von 18 bis  $30^{\circ}\text{C}$ , noch weiter bevorzugt oberhalb von  $20^{\circ}\text{C}$ , sogar oberhalb von  $30^{\circ}\text{C}$ , noch mehr oberhalb von  $45^{\circ}\text{C}$ , vor allem oberhalb von  $55^{\circ}\text{C}$ .

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von niedrigohmigem Material hat den Vorteil, daß es die Herstellung von niedrigohmigem Material und von Supraleitern mit unerwartet hohen Temperaturen ermöglicht und daß diese Materialien im Vergleich zu den bisher beschriebenen Laborprodukten über vergleichsweise lange Zeiten ihre niedrigohmigen bzw. supraleitenden Eigenschaften behalten.

Der Gegenstand der Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Als Ausgangsmaterial wurde basisches Bleicarbonat ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) der Fa. Riedel-de-Haën (DAB 6) verwendet. Zunächst wurden 50 g des Ausgangsmaterials in einem Rohrofen mit Keramikinnenrohr unter Vakuum (10 mbar) innerhalb einer Stunde auf eine Temperatur von  $360^{\circ}\text{C}$  erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde der Ofen auf  $300^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und die Atmosphäre auf 3 bar  $\text{CO}_2$  umgestellt. Nach einer Haltezeit von 24 Stunden wurde innerhalb von 4 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Unter diesen Bedingungen wurde aus dem Ausgangsmaterial ein Zwischenprodukt mit der Hauptphase  $2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$  gebildet. 35,7 g des Zwischenproduktes und 3,5 g Silberoxid ( $\text{Ag}_2\text{O}$ , Fa. Aldrich) wurden unter Zugabe von wasserfreiem Ethanol in einem Achatmörser innig vermischt. Die entstandene Paste wurde im Trockenschrank bei  $90^{\circ}\text{C}$  eine Stunde getrocknet. Anschließend wurde die getrocknete Mischung für 24 h bei  $330^{\circ}\text{C}$  in einem Rohrofen unter 5 bar strömendem  $\text{CO}_2$  vorgeglüht, wobei möglichst kurze Aufheiz- und Abkühlphasen gewählt wurden. 300 mg der vorgeglühten Pulvermischung wurden in einer Axialpresse bei einem Druck von 2 t zu Preßlingen mit den ungefähren Maßen (Durchmesser 8 mm, Dicke 0,5 mm) verpreßt, wobei vor dem Preßvorgang rechts und links in die Preßform Goldfolie eingelegt wurde, die in den Preßling eingepreßt als spätere Kontakte diente. Der Preßling wurde in einem Autoklaven zunächst mit einer Atmosphäre von 45 bar  $\text{CO}_2$  beaufschlagt und auf  $345^{\circ}\text{C}$  unter konstantem Druck geheizt. Bei dieser Temperatur wurden der Atmosphäre im Autoklaven zusätzlich 60 bar Sauerstoff beigemischt. Nach 24 h wurde der Autoklav unter Beibehaltung der Partialdrücke auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Elementanalyse des Endproduktes, ermittelt über Röntgenfluoreszenz für Ag und Pb (Meßgenauigkeit  $\pm 4$ ) und Verbrennungsanalyse für Kohlenstoff (Meßgenauigkeit  $\pm 5\%$ ), ergab 77,2 Gew.-% Pb, 8,0 Gew.-% Ag und 2,24 Gew.-% C. Daraus ergab sich näherungsweise die chemische Formel des Endproduktes  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 5\text{PbO} \cdot 5\text{PbCO}_3$ , wobei allerdings ein Mischphasensystem vorlag.

Die Probe wurde mittels Leitsilber und Golddrähten kontaktiert. Die Messung des Spannungsabfalls bei  $22^{\circ}\text{C}$  ergab nach dem  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$  Kriterium eine kritische Stromdichte des Supraleiters von etwa  $110 \text{ A}/\text{cm}^2$ . Die Messung wurde nach 30 Tagen wiederholt, während die Probe in der Zwischenzeit unter einer trockenen  $\text{CO}_2$  Atmosphäre und unter Lichtausschluß gelagert wurde. Bei der erneuten Messung ergab sich keine Änderung in der kritischen Stromstärke.

#### Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

9,4 kg Bleinitrat ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) der Fa. Fluka wurden in 20 kg entionisiertem Wasser aufgelöst. Die so hergestellte Lösung enthielt 208 g Pb pro kg Lösung. 5 kg Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) der Fa. Aldrich wurden in 20 kg entionisiertem Wasser aufgelöst. Die so hergestellte Lösung enthielt 212 g Ag pro kg Lösung. 20 kg der Bleinitratlösung und 2,05 kg der Silbernitratlösung wurden zusammengemischt. Des weiteren wurden 50 kg einer 10%igen (Gewichtsprozent) Lösung von Oxalsäure (Fa. Fluka) in entionisiertem Wasser hergestellt, wobei die Temperatur zur besseren Auflösung auf  $50^{\circ}\text{C}$  erhöht wurde. 20 kg der Mischnitratlösung und 22 kg der Oxalsäurelösung wurden schnell miteinander vermischt, wobei gemischte Ag/Pb-Oxalate als feindisperse Feststoffe ausfielen. Das Verfahren wird auch als Kofällung bezeichnet. Um eine Rücklösung der Metalloxalate zu verhindern wurde die Oxalsäure im 10 Ge.% Überschuß zugegeben. Die so erhaltene Suspension wurde in einem Sprüh-

trockner bei einem Durchsatz von 30 kg getrocknet, wobei ein feines Ag/Pb-Oxalatpulver erhalten wurde. 200 g des so erhaltenen Pulvers wurden in einem Kammerofen unter strömendem Stickstoff bei 300°C zersetzt, wobei innerhalb von 24 h aufgeheizt wurde. Als Zwischenprodukt wurde ein komplexes Phasengemisch erhalten, welches unter anderem  $2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$  enthielt. Das Zwischenprodukt wurde einem Achatmörser des-aggiomiert und homogenisiert. 80 g des Zwischenproduktes wurden in einer isostatischen Presse bei einem Druck von 3 kbar zu einem Preßling mit den Maßen  $40 \times 40 \times 8 \text{ mm}^3$  verpreßt. Der Preßling wurde in einem Autoklaven zunächst mit einer Atmosphäre von 35 bar  $\text{CO}_2$  beaufschlagt und auf 350°C unter konstantem Druck geheizt. Bei dieser Temperatur wurden der Atmosphäre im Autoklaven zusätzlich 80 bar Sauerstoff beigemischt. Nach 72 h wurde der Autoklav unter Beibehaltung der Partialdrücke auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Elementalanalyse des Endproduktes, ermittelt über Röntgenfluoreszenz für Ag und Pb (Meßgenauigkeit  $\pm 4$ ) und Verbrennungsanalyse für Kohlenstoff (Meßgenauigkeit  $\pm 5\%$ ), ergab 76,53 Gew.-% Pb, 8,4 Gew.-% Ag und 2,33 Gew.-% C. Daraus ergab sich näherungsweise die chemische Formel des Endproduktes  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 4,5\text{PbO} \cdot 5\text{PbCO}_3$ , wobei allerdings ein Mischphasensystem vorliegt.

Die Messung der magnetische Suszeptibilität ergab einen Übergang vom normal- zum supraleitenden Zustand bei einer kritischen Temperatur von 60°C und eine Suszeptibilität  $\chi$  in  $\Delta\text{m/m}$  von 10% bei 20°C.

#### Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

1 kg Bleioxalat (Fa. Bernhardt Chemie) wurde in einem Kammerofen unter strömendem Stickstoff bei 350°C innerhalb von 24 h zu tetragonalem PbO zersetzt. In einem Pulvermischer (Fa. Eirich) wurden 560 g des PbO mit 60 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Fa. Aldrich) intensiv vermischt. Die Mischung wurde in einen Tiegel aus Bariumzirkonat gefüllt und unter Sauerstoffatmosphäre innerhalb von 3 h auf 860°C in einem Rohofen mit Keramikrohr geheizt. Die bei dieser Temperatur entstandene partielle Schmelze wurde im Tiegel wieder abgekühlt. Der entstandene Schmelzkuchen wurde zunächst in einem Backenbrecher vorzerkleinert und anschließend in einer Luftstrahlmühle aufgemahlen. Das so erhaltene Pulver wurde nachfolgend für 48 h einer Vorglühung bei 330°C unter 5 bar strömendem  $\text{CO}_2$  unterworfen. Das vorgeglühte Pulver wurde in einer isostatischen Dry-Bag-Pressen (Trockenmatrizenverfahren) bei einem Druck von 2200 bar zu einem Stab (Durchmesser 10 mm, Länge 100 mm) verpreßt, wobei in das untere und obere Ende jeweils ein Kupferstab eingepreßt wurde. Der Preßling wurde in einem Autoklaven zunächst mit einer Atmosphäre von 45 bar  $\text{CO}_2$  beaufschlagt und auf 340°C unter konstantem Druck geheizt. Bei dieser Temperatur wurden der Atmosphäre im Autoklaven zusätzlich 50 bar Sauerstoff beigemischt. Nach 100 h wurde der Autoklav unter Beibehaltung der Partialdrücke auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Elementalanalyse des Endproduktes, ermittelt über Röntgenfluoreszenz für Ag und Pb (Meßgenauigkeit  $\pm 4$ ) und Verbrennungsanalyse für Kohlenstoff (Meßgenauigkeit  $\pm 5\%$ ), ergab 77,18 Gew.-% Pb, 8,5 Gew.-% Ag und 2,12 Gew.-% C. Daraus ergab sich näherungsweise die chemische Formel des Endproduktes  $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 5\text{PbO} \cdot 4,5\text{PbCO}_3$ , wobei allerdings ein Mischphasensystem vorliegt.

Die Messung des Spannungsabfalls bei 22°C ergab nach dem 1  $\mu\text{V/cm}$  Kriterium eine kritische Stromdichte des Supraleiters von etwa 75  $\text{A/cm}^2$ . Die temperaturabhängige Messung des spezifischen Widerstandes ergab eine kritische

Temperatur von 55°C.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Materials auf der Basis von Blei, Kohlenstoff und Sauerstoff, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Material mit einem Gehalt an Blei von mindestens 5 Gew.-%, Kohlenstoff von mindestens 0,1 Gew.-% und Sauerstoff von mindestens 1 Gew.-% hergestellt wird, das einen spezifischen elektrischen Widerstand bei etwa  $-79^\circ\text{C}$  von höchstens  $0,5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  oder/und bei etwa  $+20^\circ\text{C}$  von höchstens  $1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  aufweist.
2. Verfahren zur Herstellung eines Materials mit einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit besser als metallisches Silber auf der Basis von Blei, Kohlenstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Blei- und Kohlenstoff-haltige Hochtemperatursupraleitende Phase enthält, die einen Blei-Gehalt von mindestens 2 Gew.-% und einen Kohlenstoff-Gehalt von mindestens 0,1 Gew.-% aufweist.
3. Verfahren zur Herstellung eines Materials mit einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit besser als metallisches Silber auf der Basis von Blei, Kohlenstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Blei- und Sauerstoffhaltige Hochtemperatursupraleitende Phase enthält, die einen Blei-Gehalt von mindestens 2 Gew.-% und einen Sauerstoff-Gehalt von mindestens 0,1 Gew.-% aufweist.
4. Verfahren zur Herstellung eines Materials mit einem spezifischen elektrischen Widerstand bei etwa  $-79^\circ\text{C}$  geringer als von metallischem Silber, insbesondere von einem Raumtemperatursupraleiter, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des supraleitenden Materials mit einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Bereich von 0,1 bis 100 bar geglüht wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Material mit einem Gehalt von mindestens einem Element bzw. Ionen ausgewählt aus der Gruppe von Ag, Cu, Au, Hg, Tl, Na, K,  $\text{NH}_4$  und Be hergestellt wird.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Material mit einem Gehalt von mindestens einem Element bzw. Ionen ausgewählt aus der Gruppe von Ca, Sr, Ba, Bi, Sb, Hg und Tl hergestellt wird.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein niedrigohmiges Material mit einem Gehalt an mindestens einer der Phasen ausgewählt aus der Gruppe von Ag,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , Ag-haltige Legierungen,  $x\text{PbCO}_3 \cdot y\text{PbO}$  mit  $x = 0,5$  bis 2 und mit  $y = 1$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$  und  $\text{PbAgO}$ -haltige Phasen, insbesondere Byström-Phasen wie  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}_{1,55}$ , hergestellt wird, wobei die Zusammensetzungen nur näherungsweise angegeben werden.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine supraleitende Phase zugemischt wird.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen von Pb, C bzw. O miteinander gemischt werden, insbesondere auch mit weiteren Verbindungen wie z. B. Ag-Verbindungen.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß feste Stoffe, gelöste Stoffe oder/und geschmolzene Stoffe untereinander oder miteinander gemischt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, da-

durch gekennzeichnet, daß die Stoffe durch mechanisches Mischen von Pulvern im trockenen oder/und suspendierten Zustand, durch Lösen, durch Herstellung einer Suspension und ggf. nachfolgendes Vergießen dieser Suspension im Schlickerguß, Foliengießen oder Schleuderguß, durch ein Fällungs-, insbesondere ein Kofällungsverfahren, durch ein Zersetzungsverfahren wie z. B. ein Spraypyrolyseverfahren, durch Erschmelzen und evtl. nachfolgendes Schmelzgießen, Schleudern oder Schleuderschmelzgießen sowie nachträgliches Erstarren, insbesondere unter erhöhtem Druck gemischt werden, wobei sich ein Homogenisieren insbesondere durch Naßmahlen oder durch trockenes oder nahezu trockenes Feinmahlen von Pulvern und Massen, vor allem zur Entschichtung von schichtartig aufgebauten Phasen, anschließen kann.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß Pulver, Massen, Lösungen oder/und Suspensionen jeweils mit einer näherungsweise Zusammensetzung ausgewählt aus der Gruppe von Pb, Pb-haltige Legierungen,  $x\text{PbCO}_3 \cdot y\text{PbO}$  mit einem Wert von x im Bereich von 0,5 bis 2 und mit y = 1, Ag, AgO,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , Ag-haltige Legierungen, Ag-, AgPb- oder/und Pb-Hydroxide, -Hydrogencarbonate und -Hydroxidcarbonate,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , PbO,  $\text{PbO}_2$ , PbAgO-haltige Phasen bzw. Acetate, Carbonyle, Chelate, Citrate, Nitrate, Oxalate, Tartrate insbesondere von Ag, Pb oder/und AgPb miteinander gemischt werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch, ggf. nach vorheriger Vortrocknung, Trocknung oder/und Gefrier-trocknung, bei Temperaturen im Bereich von 90 bis  $380^\circ\text{C}$  vorgeglüht wird, insbesondere über 1 bis 100 Stunden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Druck von 1 bis 50 bar, insbesondere bei einem hohen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck oder/und bei fließendem  $\text{CO}_2$ , vorgeglüht wird.

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das ggf. vorgetrocknete, getrocknete oder/und gefriergetrocknete Gemisch oder das bereits vorgeformte oder geformte Material – u. U. nach mindestens einem Vorglühen bzw. ggf. nach einer mechanischen Behandlung wie z. B. Brechen oder/und Mahlen, geglüht wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das geglühte Gemisch bzw. Material ggf. nach nachfolgender mechanischer Behandlung wie z. B. Brechen oder/und Mahlen erneut geglüht wird.

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Glühen bei Temperaturen im Bereich von 300 bis  $380^\circ\text{C}$  erfolgt, insbesondere über 1 bis 100 Stunden.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Druck von 1 bis 300 bar geglüht wird.

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck von 1 bis 60 bar geglüht wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem  $\text{O}_2$ -Partialdruck von 1 bis 160 bar geglüht wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20 dadurch gekennzeichnet, daß der  $\text{O}_2$ -Partialdruck erst bei Erreichen der Glühtemperatur aufgebaut wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß zum Ende des Glühens

unter erhöhtem Druck, vorzugsweise unter den bei der Glühtemperatur gewählten Partialdrucken, abgekühlt wird, insbesondere über 0,5 bis 20 Stunden oder durch Abschrecken.

23. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Formgebung des Gemisches, eine Konditionierung eines Pulvers oder einer Masse oder eine Abscheidung von Schichten aus einem niedrigohmigen Material vor oder nach mindestens einem Vorglühen oder vor oder nach mindestens einem Glühen stattfindet.

24. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Kristallwachstum, insbesondere von Einkristallen bzw. wenige Domänen umfassenden Monolithen, während des Vorglühens oder/und Glühens stattfindet.

25. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das gelöste oder/und suspendierte Gemisch durch Foliengießen, Schlickergießen oder Schleudergießen ggf. in Verbindung mit einer Fällung geformt und das abgeschiedene Material anschließend getrocknet wird.

26. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das vorgetrocknete, getrocknete oder/und gefriergetrocknete Gemisch geformt wird, insbesondere durch axiales Pressen, isostatisches Pressen, heißisostatisches Pressen, Dry-bag- oder Wet-bag-Verfahren, Extrudieren oder/und Spritzgießen.

27. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine durchgeschmolzene Schmelze oder eine Schmelze mit einem Gehalt an festen Bestandteilen wie z. B. Ag im Temperaturbereich von 300 bis  $1000^\circ\text{C}$  erzeugt wird, ggf. durchgeschmolzen wird bzw. ggf. vergossen und abgekühlt, versponnen und abgekühlt oder geschleudert und abgekühlt wird.

28. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem Substrat mindestens eine Schicht aus einem niedrigohmigen Material durch Vakuumabscheidungsverfahren, Abdampfverfahren, elektrostatistische Abscheidung, mechanisches Auftragen, Tauchbeschichtung oder/und Spincoating aufgebracht wird.

29. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das vorgetrocknete, getrocknete oder/und gefriergetrocknete Gemisch – insbesondere als Precursorpulver bzw. Precursormaterialien – in einen Hohlkörper, insbesondere mit einem hohen Gehalt an Pb, Ag, Al oder/und Cu, vorzugsweise aus einem Metall oder einer Legierung, insbesondere mit einem geringen Gehalt an Au, Mn, Pd, Mg, die auch mit keramischen Pulvern, insbesondere Oxiden, Hartmetallen und/oder Stahl bzw. Edelstahl beschichtet sein kann, eingefüllt, verdichtet und geglüht sowie ggf. stranggezogen, stranggepreßt oder/und gewalzt wird, um ein Band oder um einen Draht herzustellen.

30. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper, insbesondere Preßkörper, Substrate mit mindestens einer Schicht eines niedrigohmigen Materials oder Schmelzkörper, durch Temperaturgradienten wie beim Zonenschmelzen, durch mechanische Beeinflussung wie Walzen oder Überpressen, durch magnetische Beeinflussung oder/und durch elektrische Beeinflussung texturiert werden, wobei eine Pulverkonditionierung wie z. B. Entschichten, Sieben, Sichten oder/und Mahlen dazu beitragen kann, daß die Formgebung selber zu

stärker texturierten Formkörpern führt.

31. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontakte von Formkörpern, Bändern, Drähten, Fasern, Einkristallen, Monolithen und Schichten aus einem niedrigohmigen Material durch Einbetten oder Einbringen von elektrisch leitenden Formteilen oder/und durch Aufbringen von elektrisch leitenden Formteilen, Schichten oder/und Leiterbahnen erzeugt werden, wobei die Formteile vorzugsweise als Drähte oder Blechabschnitte bzw. vorzugsweise aus Ag- oder/und Cu-haltigen Metallen oder Legierungen gebildet werden und wobei ggf ein elektrischer Shunt ausgebildet wird, um einer thermischen Zerstörung des niedrigohmigen Bauteils vorzubeugen.

32. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper, Verbundmaterialien oder Schichten aus einem niedrigohmigen Material durch einen Verbund mit Platten, Streben, Halterungen, Beschichtungen, Rohrabchnitten, Hohlkörpern, ein- oder aufgebracht Fasern, Gestriken, Geweben und anderen Verbundmaterialien mechanisch verstärkt werden.

33. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper, Bänder bzw. Drähte, Substrate mit Schichten, Einkristalle bzw. Monolithe, Fasern bzw. aus Fasern hergestellt Faserverbundmaterialien aus einem niedrigohmigen Material mit einer schützenden Schicht bzw. Hülle versehen werden.

34. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Formkörper, Einkristalle, Monolithe, Substrate mit Schichten und Faserverbundmaterialien durch mechanische Bearbeitung oder/und Schneiden wie z. B. durch Sägen, Fräsen, Drehen, Schleifen, Läppen, Polieren, Wasserstrahl-schneiden, Lasertrennen, Ultraschallbearbeitung, Trommeln, Fasen, Verrunden von Kanten bearbeitet werden.

35. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das niedrigohmige Material bei einer Temperatur unterhalb von 150°C, insbesondere bei möglichst geringen Temperaturen, gelagert bzw. eingesetzt wird.

36. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das niedrigohmige Material in einer trockenen Atmosphäre, insbesondere in einer CO<sub>2</sub>-reichen und/oder O<sub>2</sub>-reichen Atmosphäre, gelagert bzw. eingesetzt wird.

37. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das niedrigohmige Material unter Lichtausschluß gelagert bzw. eingesetzt wird.

38. Material auf der Basis von Blei, Kohlenstoff und Sauerstoff, das einen Gehalt an Blei von mindestens 5 Gew.-%, an Kohlenstoff von mindestens 0,1 Gew.-% und an Sauerstoff von mindestens 1 Gew.-% und das einen spezifischen elektrischen Widerstand bei etwa -79°C von höchstens  $0,5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  oder/und bei etwa + 20°C von höchstens  $1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  aufweist.

39. Material mit einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit besser als metallisches Silber auf der Basis von Blei, Kohlenstoff und Sauerstoff, das mindestens eine Blei- und Kohlenstoff-haltige hochtemperatursupraleitende Phase enthält, die einen Blei-Gehalt von mindestens 2 Gew.-% und einen Kohlenstoff-Gehalt von mindestens 0,1 Gew.-% aufweist.

40. Reproduzierbar herstellbarer Raumtemperatursu-

praleiter.

41. Raumtemperatursupraleiter, der über mindestens einen Monat ohne starke Änderung seiner elektrischen oder/und magnetischen Eigenschaften beim Einsatz verwendet werden kann.

42. Raumtemperatursupraleiter mit einer Stromtragfähigkeit von mindestens 75 A/cm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur.

43. Raumtemperatursupraleiter mit einer magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  von mindestens  $\Delta m/m = 5\%$ .

44. Reproduzierbar herstellbarer Supraleiter mit einer Sprungtemperatur im Bereich von -100°C bis +100°C.

45. Niedrigohmiges Material für den Einsatz bei einer Temperatur oberhalb von -79°C mit einem spezifischen elektrischen Widerstand geringer als metallisches Silber und mit einer Stromtragfähigkeit bei einer Temperatur oberhalb von -79°C von mindestens 100 A/cm<sup>2</sup>.

46. Niedrigohmiges Material oder Supraleiter mit einer supraleitenden Phase der näherungsweise Zusammensetzung  $\text{Pb}_{2-x}\text{Ag}_x\text{CO}_y$ , wobei x Werte im Bereich von 0,1 bis 1 und wobei y Werte im Bereich von 3,5 bis 8,5 annehmen kann.

47. Supraleitende Phase der näherungsweise Zusammensetzung  $\text{Pb}_{2-x}\text{Ag}_x\text{CO}_y$ , wobei x Werte im Bereich von 0,1 bis 1 und wobei y Werte im Bereich von 3,5 bis 8,5 annehmen kann.

48. Niedrigohmiges Bauteil, dadurch gekennzeichnet, daß es ein niedrigohmiges Material gemäß Anspruch 38 oder/und 39 enthält.

49. Vorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein niedrigohmiges Material oder/und mindestens ein Bauteil nach mindestens einem der Ansprüche 38, 39 oder/und 48 enthält.

50. Anlage mit einer Vorrichtung, die ein niedrigohmiges Material oder/und mindestens ein Bauteil nach mindestens einem der Ansprüche 38, 39 oder/und 48 enthält.

51. Verwendung eines niedrigohmigen Materials nach einem der Ansprüche 38 bis 46 als Sputtertarget, als Abdampfmaterial und für die Herstellung von niedrigohmigen Bauteilen.

52. Verwendung eines Supraleiters nach einem der Ansprüche 38 bis 46 für den Stromtransport ohne Ohmschen Widerstand, für die magnetische Lagerung, für die Erzeugung von Magnetfeldern und für die Detektion und Messung elektrischer und magnetischer Felder.

53. Verwendung der durch Verdichten des vorgetrockneten, getrockneten oder/und gefriergetrockneten Gemisches geformten Formkörper, die mit einer metallischen Hülle versehen sein können, als Ausgangsprodukt für die Band- oder Drahtherstellung.

54. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 37 hergestellten Produkte als niederohmiges Bauteil und/oder als Bestandteil eines niederohmigen Bauteils.

55. Verwendung eines niedrigohmigen Bauteils nach einem der Ansprüche 38 bis 48 für magnetische Lager, für Elektronikbauteile, für magnetische Abschirmungen, für Stromzuführungen, als Magnet, insbesondere als Elektromagnet oder als Permanentmagnet, als elektrischer Leiter, für die Erzeugung von Mikrowellen, als Frequenzfilter, Detektor und Sensor.

56. Verwendung einer Vorrichtung mit einem niedrigohmigen Material oder/und mit mindestens einem niedrigohmigen Bauteil nach einem der Ansprüche 38 bis 49 für magnetische Abschirmungen, für Stromzuführungen, für Elektronikbauteile wie Filter und Sen-

soren, für elektronische Geräte, insbesondere Daten-  
verarbeitungs- und Kommunikationssysteme, als  
Strombegrenzer, als Antriebssystem von Magnetfahr-  
zeugen, als Abstand-haltende Vorrichtung z. B. in  
Tankfahrzeugen, als Hochfeldmagnet, als Magnet ins- 5  
besondere in Kernspintomographen, in NMR-Geräten,  
in Magnetscheidern, als magnetische Lager wie z. B.  
Schwungmassenspeicher.

57. Verwendung einer Anlage mit einem niedrigohmi-  
gen Material oder/und mit mindestens einem niedri- 10  
gohmigen Bauteil nach einem der Ansprüche 38 bis 50  
für die Energieübertragung, insbesondere als Energie-  
kabel, als Fusionsreaktor, als Teilchenbeschleuniger,  
als Elektromotor, als Transformator, als Generator.

58. Verfahren zum Leiten des elektrischen Stromes 15  
oberhalb von  $-100^{\circ}\text{C}$  ohne meßbaren Ohmschen Wi-  
derstand.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -