#### 1.1

# 1. Supraleitertechnik für Energiesysteme

# 1.1 Grundlagen der Supraleitung

Supraleiter sind Stoffe, bei denen unterhalb einer "kritischen" Temperatur  $T_c$ , der **Sprung**temperatur, der elektrische Gleichstromwiderstand auf unmessbar kleine Werte abfällt. Etwa 75% der Elemente im Periodensystem sind supraleitend. Die Elemente Cu, Ag, Au, Fe, Co und Ni, also Stoffe, die gute elektrische Leiter bei Raumtemperatur sind und/oder spontan magnetisierbar sind (Fe, Co, Ni) sind **NICHT** elektrisch supraleitend. So tritt der paradox anmutende Fall auf, dass gerade jene Stoffe, die keine große elektrische Leitfähigkeit im "normalleitenden" Zustand zeigen, unterhalb einer für jeden Stoff charakteristischen Sprungtemperatur supraleitend werden.



<u>Bild 1.1.-1:</u> Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstands im Tieftemperaturbereich für Pb (1), Sn (2), Cu (3) [1.3]

Jahr	Ereignis	Werkstoff	Sprungtemperatur
			$T_c$
1911	Kammerlingh-Onnes entdeckt die	Hg	4 K
	Supraleitung		
1952	Niob-3-Zinn-Werkstoff	Nb <sub>3</sub> Sn	18 K
1957	Bardeen, Cooper, Schrieffer:		
	quantenmech. Supraleiter- Theorie		
1986	Müller und Bednorz entdecken	$(La,Ba)_2Cu_2O_4$	30 K
	"Hochtemperatursupraleitung" HTSL		
1987	Werkstoff "YBCO"	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	93 K
1988	Werkstoff "BiSCCO"	Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O	120 K
1993	()-Wert: unter Druck höchstes $T_c$	HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+x</sub>	120 K (160 K)

Tabelle 1.1-1: Historische Entwicklung und Entwicklungsfortschritt bei der Supraleitung

# 1.1.1 <u>Bardeen-Cooper-Schrieffer-Theorie</u> (BCS-Theorie)

#### a) Normalleitung:

Bei normaler Leitung von elektrischem Strom in Metallen sind die in den äußersten Hüllen der Metallatome nur schwach gebundenen Elektronen als freies "**Elektronengas**" im "leeren Raum" zwischen den Atomrümpfen frei beweglich (**metallische Bindung**). Diese

#### **TU Darmstadt**

Leitungselektronen bewegen sich beim Anlegen eines elektrischen Feldes als elektrischer Strom gerichtet im Kristallgitter mit einer typischen Geschwindigkeit von ca. 0.04 mm/s. Diese Elektronen kollidieren bei Temperaturen > 0 mit den Atomrümpfen (Streuung der Elektronen an den Gitteratomen), da diese Gitterschwingungen auf Grund ihrer thermischen Energie ausführen (**Phononen**). Diese Kollisionen bremsen die Elektronen, was als **Ohm'scher Widerstand** bezeichnet wird, der mit sinkender Temperatur abnimmt. Am absoluten Temperaturnullpunkt schwingen die Atomrümpfe nicht mehr. Als Kollisionszentren verbleiben nur noch Kristalldefekte, Kristallverunreinigungen o. ä., so dass ein geringer Restwiderstand verbleibt (*Mathiessen*'sche Regel).

#### b) Supraleitung in metallischen Stoffen: Bardeen-Cooper-Schrieffer-(BCS)-Mechanismus:

Trotz der abstoßenden elektrostatischen Kraft zwischen zwei Elektronen können in gewissen Kristallgittern zwei Elektronen mit entgegengesetzt gleich großem Impuls und Spin (Rotationsimpuls) über die Elektron-Phonon-Wechselwirkung (Streuung der Elektronen an den Gitteratomen) eine anziehende Elektron-Elektron-Wechselwirkung erfahren. Sie bilden ein "*Cooper"-Paar*, das als quasi ein "Teilchen" gerichtet durch den Kristall sich bewegt (wirksame Distanz im Paar ca. 0.3 ... 2 nm = "Kohärenzlänge)" . Wird ein Elektron des Paares an einem Gitteratom gestreut, passiert das mit dem Zweiten auch und zwar so, dass letztendlich der Impuls nur von dem einen auf das andere Elektron übertragen wird. Der Gesamtimpuls des Paares bleibt somit erhalten, so als ob keine Kollision (Streuung) stattgefunden hätte. Das Paar bewegt sich im idealen Kristall widerstandslos (**Supraleitung**). Ab der kritischen Temperatur  $T_c$  (Sprungtemperatur) werden die Gitterschwingungen so stark, dass sie die Paarbindung zerstören. Es tritt Normalleitung eine Die Paarbildung ist ein quantenphysikalischer Effekt. Insofern ist die Supraleitung einer der wenigen physikalischen Effekte, wo quantenmechanische Mechanismen auch makroskopisch sichtbar werden.

Bei Cu, Ag, Au, ... ist die Elektron-Phonon-Wechselwirkung gering. Das ist der Grund für die gute elektrische Leitfähigkeit. Da aber diese Wechselwirkung auch für die *Cooper*-Paarbildung verantwortlich ist, reicht die geringe Elektron-Phonon-Wechselwirkung nicht aus, um Paare zu bilden. Es tritt keine Supraleitung auf.

#### c) Supraleitung in keramischen Stoffen: HTSL-Mechanismus:

*Cooper*-Paare existieren auch in den keramischen **Hochtemperatursupraleitern** (HTSL), wo die Sprungtemperatur teilweise deutlich über 30 K liegt. Die nach BCS beschriebene Elektron-Phonon-Wechselwirkung scheidet als Ursache für die Paarbildung aus, weil sie zu schwach ist. Eine gültige Theorie für HTSL steht zu Zeit noch aus.

#### 1.1.2 Meissner-Ochsenfeld-Effekt

In typischen Supraleitern ist der spezifische elektrische Widerstand  $\rho$  so klein, dass einmal erzeugte Ströme (Stromdichte *J*) ohne messbare *Joule* sche Schwächung (Verluste) jahrelang weiterfließen. Wegen

$$E = \rho \cdot J \qquad \text{und} \qquad \rho = 0 \tag{1.1.2-1}$$

kann im Supraleiter keine elektrische Feldstärke *E* existieren.

#### Experiment:

Man bringt eine normalleitende Probe in ein Magnetfeld. Supraleiter sind nicht ferromagnetisch, daher haben sie normalleitend eine relative Permeabilität  $\mu_r = 1$ . Weiter ist ihr elektrischer Widerstand normalleitend sehr hoch. Das Magnetfeld ändert sich somit durch das Einbringen der Probe weder durch magnetostatische Verzerrung noch durch die Induktion von Wirbelströmen in der Probe. Wird die Probe nun abgekühlt unter  $T_c$ , so drängt die Probe das Magnetfeld in dem Moment aus ihrem Inneren heraus, in dem sie supraleitend wird (*Meissner-Ochsenfeld*-Effekt). Es fließen z. B. in einer zylindrischen Probe Supraströme als Kreisströme entlang des Umfangs in einer Schichtdicke von etwa 20 ... 50 nm unterhalb der Zylindermantelfläche, deren Eigenmagnetfeld  $B_e$  das Fremdfeld B völlig kompensiert. Im Supraleiter ist B folglich immer Null. Dies steht im krassen Gegensatz zum hypothetischen perfekten Normalleiter mit  $\rho = 0$ , bei dem B keinen Grund hätte, sich zu ändern, wenn  $\rho$  sich ändert.

В



Bild 1.1.2-1: Meissner-Ochsenfeld-Effekt:

Feldverteilung [1.1]



<u>Bild 1.1.2-2:</u> *Meissner-Ochsenfeld*-Effekt: Verteilung der Suprastromdichte *J* als abschirmender Kreisstrom [1.1]



<u>Bild 1.1.2-3</u>: *Meissner-Ochsenfeld*-Effekt: Experiment: Ein Permanentmagnet schwebt über einer supraleitenden HTSL-Scheibe stabil (*Quelle: Internet*)

Außerhalb der Probe gilt:

$$B_a = \mu_0 H_a \tag{1.1.2-2}$$

Das Eigenfeld der Supraströme

$$B_e = \mu_0 M \tag{1.1.2-3}$$

löscht dieses Feld im Inneren des Supraleiters aus:

$$B = B_a + B_e = 0 \Longrightarrow M = -B_a / \mu_0 \tag{1.1.2-4}$$

**TU Darmstadt** 

Supraleiter sind somit ideale **Diamagnete**. Eine scheibenförmige Supraleiterprobe mit einem daraufliegenden Permanentmagneten stößt diesen aufgrund der Kraftwirkung zwischen den Supraströmen und dem äußeren Magnetfeld des Magneten ab, ähnlich wie beim elektrodynamischen Schweben, so dass der Supraleiter über dem Magneten stabil schwebt (Bild 1.1.2-3).

# 1.1.3 Meissner- und Shubnikov-Phase

#### a) *Meissner*-Phase:

Wenn das Magnetfeld völlig aus dem Supraleiter verdrängt wird, spricht man von der *Meissner*-Phase. Supraleiter, die diese Eigenschaft haben, nennt man **Supraleiter 1. Art**. Das äußere Magnetfeld setzt allerdings die Sprungtemperatur dieser Supraleiter herab. Die Energie je Volumeneinheit *w* der Supraleiter in der *Meissner*-Phase ist nämlich höher als im feldfreien Zustand:

$$w = \frac{B_a^2}{2\mu_0}$$
(1.1.3-1)

Die Sprungtemperatur sinkt dabei annähernd parabolisch. Umgekehrt bedeutet das, dass zu jeder Temperatur unterhalb der Sprungtemperatur bei B = 0 eine kritische magnetische Flussdichte  $B_c(T)$  existiert, oberhalb der jeder Supraleiter normalleitend wird.



<u>Bild 1.1.3-1</u>: Kritisches Magnetfeld  $B_c(T)$  für Supraleiter 1. Art (Reinmetalle) [1.4]

Wird in einer ringförmigen Supraleiter-Probe der magnetische Fluss durch den Ring abgeschaltet (z. B. Entfernen eines Permanentmagneten *B*), so wird durch Induktion ein Supra"nutz"strom (**Transportstrom**) "angeworfen", der im Kreis fließt ( $I_s$ ). Er erregt ein Magnetfeld gleicher Größe *B*, das sich im Inneren des Rings (im Luftbereich) ausbildet. Aus dem Inneren des Supraleiters muss es aber wegen des *Meissner*-Effekts verdrängt werden. Dies gelingt, indem der Transportstrom nur in einer Dicke von etwa 30 nm unterhalb der Ringoberfläche fließt. Bild 1.1.3-3 zeigt dies für einen Zylinder (der ein Ringausschnitt sein könnte, wenn dieser Ring Torusform hat) schematisch.

Da der Strom nur in der Randschicht (Breite = "Eindringtiefe"  $\lambda$  = ca. 30 nm) fließt, ergibt der Durchflutungssatz für geschlossene Kurven *C* im Inneren der Ringquerschnittsfläche *A*:

1.4

$$\oint_C \vec{H} \bullet d\vec{s} = \Theta = 0 \to H = 0 \tag{1.1.3-3}$$

Das Ringinnere ist somit feldfrei. Ist der Ring als Torus ausgebildet ( $A = R^2 \pi$ , R: Radius des Supraleiterkreisquerschnitts), so ist das von  $I_s$  erzeugte Magnetfeld  $B_0$  an der Ringoberfläche

$$B_0 = \frac{\mu_0 I_s}{2\pi R}$$
 (1.1.3-4)

Ist  $B_0 > B_c$ , so erlischt der supraleitende Zustand. Die zugehörige Supra-Transportstromdichte

$$J_s = I_s / (2R\pi\lambda) \tag{1.1.3-5}$$

nennt man kritische Stromdichte  $J_c$  des Transportstroms. Damit erhält man für den supraleitenden Betriebsbereich ein dreidimensionales Diagramm mit den Grenzen  $T_c$ ,  $B_c$ ,  $J_c$  (vgl. Bild 1.1.3.-4).





<u>Bild 1.1.3-2:</u> Dauerstromerzeugung (Transportstrom) in einem supraleitenden Ring [1.2]

<u>Bild 1.1.3-3:</u> Stromdichte- und Magnetfeldverteilung in einem supraleitenden Draht mit Transportstrom [1.2]

Beispiel 1.1.3-1: Zinndraht, R = 0.5 mm,  $T_c(B = 0, I_s = 0) = 3.8$  K,  $B_c(T=0K) = 0.03$  T  $\rightarrow I_{sc} = 2\pi R B_c / \mu_0 = 75A$ ,  $J_c = I_{sc} / (2\pi R \lambda) = 7.9 \cdot 10^{11} A / m^2 = 7.9 \cdot 10^5 A / mm^2$ 

#### Fazit:

Für Supraleiter 1. Art sind die Grenzen T<sub>c</sub>, B<sub>c</sub>, J<sub>c</sub> folglich zu gering, um diese Stoffe für den verlustlosen Energietransport mit großen Strömen oder die Erregung kräftiger Magnetfelder zu verwenden.
b) Shubnikov-Phase:

#### **TU Darmstadt**

#### Institut für Elektrische Energiewandlung

1.5

**Supraleiter 2.** Art entstehen durch Zulegieren von Fremdatomen in die Supraleiter 1. Art (z. B. In-Zugabe in Pb-Kristall) und sind daher Mischkristalle. Sie zeigen bei genügend kleinen Feldern  $B < B_{c1}$  ebenfalls die *Meissner*-Phase, bei der das Feld völlig verdrängt wird. Sie gehen aber bei Feldern  $B_{c1} < B < B_{c2}$  in einen Mischzustand (*Shubnikov*-Phase), bei dem die Magnetisierung durch die Supraströme nicht ausreicht, den Supraleiter völlig vom Feld abzuschirmen. Das Magnetfeld dringt in regelmäßig angeordneten parallel magnetisierten "Flussschläuchen" ins Innere des Supraleiters ein. Der Kern dieser Bereiche mit den Flussschläuchen ist normalleitend, der restliche Bereich des Supraleiters weiterhin supraleitend. Entsprechend dem unvollständigen *Meissner*-Effekt ist die Magnetisierungsarbeit *w* kleiner und daher das kritische Feld  $B_c$  (nun  $B_{c2}$  genannt) bis zu 100-mal höher als beim Supraleiter 1. Art. Dies erlaubt technische Anwendungen, wie sie später beschrieben werden.



<u>Bild 1.1.3-4</u>: *Shubnikov*-Phase: Magnetfeld und Supraströme sind für zwei Flussschläuche dargestellt. Das Innere der Fluss"kerne" ist normalleitend. [1.2]



magnetische Feldstärke H

<u>Bild 1.1.3-5:</u> Schematisiertes dreidimensionales Phasendiagramm eins Supraleiters 2. Art. Supraleitung ist unterhalb der Fläche  $T_c$  -  $B_c$  -  $J_c$  möglich. [1.3]

Der Transportstrom  $I_s$  fließt in einem Supraleiter 2. Art (der sich in der *Shubnikov*-Phase befindet) über den gesamten Querschnitt des Leiters verteilt. Dies ist ein fundamentaler Unterschied zur *Meissner*-Phase. Er muss damit auch die normalleitenden Flusskerne durchqueren. Dort bildet er mit den Flussschläuchen *B* eine *Lorentz*-Kraft *F*, die quer zur Stromrichtung wirkt (*l*: Flussschlauchdicke).

$$F = I_s \cdot l \cdot B \tag{1.1.3-6}$$



<u>Bild 1.1.3-6</u>: *Shubnikov*-Phase mit Transportstromdichte *J*. Auf die Flussschläuche wirkt eine Kraft *F*, die sie in –*y*-Richtung verschiebt. [1.2]

Die Kraft *F* bewirkt ein Wandern der Flussschläuche und damit der normalleitenden Kerne durch den Kristall, was "Reibungsverluste" zur Folge hat. Es wird elektrische Energie in Wärme umgewandelt. Um den Stromfluss  $I_s$  aufrecht zu erhalten, muss eine Spannung  $U_s$  an die Probe angelegt werden. Damit hat die Probe einen elektrischen Widerstand  $R_s = U_s/I_s$ .

#### Fazit:

In reinen Supraleitern 2. Art ist im Bereich  $B_{c1} < B < B_{c2}$  kein verlustloser Stromtransport möglich.

#### 1.1.4 "Harte" ( = technische) Supraleiter



<u>Bild 1.1.4-1:</u> Magnetisierungskurven von Supraleitern: a) Supraleiter 1. Art, b) Reiner Supraleiter 2. Art, c) Harter Supraleiter [1.1]

Durch das gezielte Einbringen von Kristalldefekten (Gitterfehler) in die Supraleiter 2. Art (wie z. B. Verformung eines Tantal-Niob-Mischkristalls, normalleitende Ausscheidungen im supraleitenden Grundmaterial o. ä.) kann das Wandern der Flussschläuche gebremst werden. Die Schläuche bleiben an den Kristalldefekten (**Pinningzentren**) hängen. Damit verschwinden die Verluste und es ist **verlustfreier Stromtransport** möglich. Bei großem Transportstrom oder großem Feld wird allerdings die *Lorentz*-Kraft größer als die Haftkräfte

#### **TU Darmstadt**

in den Pinningzentren; die Schläuche reißen sich los und wandern. Es entstehen wieder Verluste. Bild 1.1.4-1 zeigt Magnetisierungskurven unterschiedlicher Supraleitertypen.

**Supraleiter 1.** Art: Mit steigendem äußeren Magnetfeld  $B_a$  steigt auf Grund der Abschirmströme das abschirmende Magnetfeld  $-\mu_0 M$  linear an (*Meissner*-Phase). Dieses bricht oberhalb der kritischen Flussdichte  $B_a > B_c$  zusammen, weil der Supraleiter in den normalleitenden Zustand übergeht (reversibler Vorgang).

**Reiner Supraleiter 2.** Art: Mit steigendem äußeren Magnetfeld  $B_a$  steigt auf Grund der Abschirmströme das abschirmende Magnetfeld  $-\mu_0 M$  in der *Meissner*-Phase linear bis zum Wert  $B_{c1}$  an. In der *Shubnikov*-Phase dringt das äußere Feld in den Supraleiter ein und verringert dadurch den Wert -M. Oberhalb von  $B_{c2}$  tritt Normalleitung auf (reversibler Vorgang).

Harter Supraleiter (gezielt verunreinigter Supraleiter 2. Art): Haften und Losreißen der Flussschläuche bewirkt Verluste, die als Fläche innerhalb der  $M(B_a)$ -Kurve als "Hysteresis"-Verluste erscheinen.

# Fazit:

Verlustloser Stromtransport mit technisch ausreichend großen Strömen, die folglich den ganzen Querschnitt des Supraleiters nutzen, ist nur in harten Supraleitern und nur bei Gleichstrom möglich. Bei Wechselstrom treten Hysteresisverluste im harten Supraleiter auf.

Ein wesentlicher Teil der modernen Supraleiterforschung beschäftigt sich mit Anwendungen für die Nachrichtentechnik und Mikroelektronik (supraleitender Transistor, Einsatz des *Josephson*-Übergangs, ...). Hier sei auf die weiterführende Literatur verwiesen. Ein weiteres großes Einsatzgebiet ist die Energie-, Antriebs- und Verkehrstechnik. Für diesen Anwendungsbereich sind technische Supraleiter entwickelt worden, die im folgenden dargestellt sind.

# **1.2 Technische Gestaltung von Supraleitern**

# 1.2.1 Thermische Eigenstabilität



<u>Bild 1.2.1-1:</u> Transport-Stromdichte-Verteilung im Supraleiterdraht (Radius *R*, Eindringtiefe *x*) bei Erhöhung der Temperatur von a)  $T_0$  auf b)  $T_1$  [1.1]

1.8

Ein harter Supraleiterdraht (Radius *R*) führt einen Transportstrom  $I_s$ . Bei kleinsten Strömen ist der Supraleiter in der *Meissner*-Phase; der Strom fließt in einer Dicke von x = ca. 30 nm unter der Drahtoberfläche und schirmt das Drahtinnere magnetisch ab. Bei Erhöhung des Stroms wird die *Shubnikov*-Phase erreicht; Flussschläuche dringen ein und bleiben zunächst in den Haftzentren unterhalb der Oberfläche hängen. Dort fließt nun auch der Strom in der nunmehr vergrößerten Eindringtiefe x. Diese Tiefe x kann näherungsweise nach *Bean* so abgeschätzt werden, dass die bei der herrschenden Temperatur T gültige kritische Stromdichte  $J_c(T)$  in dieser Schichtdicke x erreicht wird.

$$I_s = J_c(T) \cdot (R^2 - (R - x)^2)\pi = J_c(T) \cdot (2Rx - x^2)\pi$$
(1.2.1-1)

Eine weitere Erhöhung von  $I_s$  ist möglich, bis x = R wird, da dann der kritische Zustand über den gesamten Leiterquerschnitt eingetreten ist.

Wird die Temperatur  $T = T_0$  um  $\Delta T_1$  auf den Wert  $T_1$  bei  $I_s$  = konst. erhöht, so sinkt  $J_c$  und daher steigt x. Das tiefere Eindringen des Magnetfelds (Flussschlauchwandern) erzeugt dabei aber Verluste, die den Supraleiter um den Wert  $\Delta T_2$  weiter aufheizen. Eine notwendige Bedingung für thermische Stabilität ist folglich  $\Delta T_2 < \Delta T_1$ . Die Verluste sind "Lorentz-Kraft F mal Weg  $\Delta x^{"}$ . Die Kraft F ist proportional zu B. Die Flussdichte B nimmt von innen nach außen zu auf den Wert B(r = R). Folglich muss B(r = R) unterhalb einer gewissen Grenze bleiben, damit die Verluste ausreichend klein sind.

$$B(r=R) = \mu_0 \frac{(2Rx - x^2)\pi}{2R\pi} J_c \to B(r=R)_{\text{max}} = B(r=R, x=R) = \mu_0 \frac{R}{2} J_c$$
(1.2.1-2)

#### Fazit:

Nur bei ausreichend dünnen Leitern (R klein) ist das thermische Stabilitätskriterium erfüllt. Die Aufteilung des erforderlichen Querschnitts des harten Supraleiters in viele parallel geschaltete dünne Filamente ist nötig.

### *Beispiel* 1.2.1-1:

Harter Supraleiter NbTi: T = 4 K,  $J_c = 3.10^9$  A/m<sup>2</sup>, maximaler Filamentradius R = 76 µm, maximal zulässiger Filamentstrom:  $I = R^2 \pi J_c = 54A$ 

# 1.2.2 Kryogene Stabilisierung des Supraleitungszustands durch gekühlte normalleitende Matrix

Während die thermische Eigenstabilität lokale Störungen im Draht beschreibt, beschreibt die kryogene Stabilität das Beherrschen größerer normalleitender Bereiche im Störfall (z. B. Gasblasen im flüssigen Kühlmedium). Das Supraleiterfilament ist von einem gut elektrisch leitenden Material (z. B. Cu, Ag, Al, ...: spezifischer elektrischer Widerstand  $\rho_M$ ) umhüllt. Gemäß dem *Wiedemann-Franz-Lorenz*'schen Gesetz sind metallisch gute elektrische Leiter auch gute Wärmeleiter. Diese Umhüllung ("**Matrix**", effektiv kühlwirksamer Umfang  $u_{Meff}$ , Querschnittsfläche  $A_M$ ) wird außen gut gekühlt (Wärmeübergangszahl  $\alpha_{MB}$ ). Wird ein Abschnitt x des Filaments normalleitend, so ist dessen *Ohm* scher Widerstand bedeutend höher als jener der umhüllenden Matrix, so dass der Strom dorthin ausweicht. Die dort entstehenden *Joule* schen Verluste

#### **TU Darmstadt**

$$P = \frac{\rho_M x}{A_M} I^2 \tag{1.2.2-1}$$

werden radial nach außen an das Kühlmittel abgeführt, da die Matrixtemperatur  $T_M$  auf Grund der Aufheizung größer als die des Kühlmittels (z. B. flüssiges Helium LHe, Badtemperatur  $T_B$ ) ist.

$$P = \alpha_{MB}(T_M - T_B) \cdot (x \cdot u_{Meff}) \tag{1.2.2-2}$$



Bild 1.2.2-1: Kryogene Stabilisierung von technischen Supraleitern mit umhüllender Normalleiter-Matrix [1.1]

Die Kühlung muss so effektiv sein, dass  $T_M < T_c$  erfüllt ist, dann bleibt der restliche Supraleiterbereich im supraleitenden Zustand. Nach Abklingen der Störung wird der Strom wieder verlustfrei voll im Supraleiter fließen. Es muss daher die Matrix und die Kühlung so dimensioniert sein, dass der *Stekly*-Parameter  $\alpha_{St} < 1$  ist. Er ist UNABHÄNGIG von der Länge *x* des normalleitenden Störzustands.

$$P = \frac{\rho_M x}{A_M} I^2 < \alpha_{MB} (T_c(B, J) - T_B) \cdot (x \cdot u_{Meff})$$
  

$$\rightarrow \alpha_{St} = \frac{\rho_M I^2}{A_M \alpha_{MB} (T_c(B, J) - T_B) \cdot u_{Meff}} < 1$$
(1.2.2-3)

#### Fazit:

Die Supraleiterfilamente müssen in eine gut leitfähige Matrix (Cu, Al, Ag,...) mit entsprechend bemessenen Abmessungen und Kühlbedingungen eingebettet werden, um das Ausbreiten normalleitender Störbereiche im Supraleiter zu verhindern.

#### Beispiel 1.2.2-1:

Harter Supraleiter NbTi: Durchmesser 0.25 mm, B = 5 T, I = 50 A,  $\alpha_B = 0.7$  W/(cm<sup>2</sup>K), spezifischer elektrischer Widerstand von NbTi im normalleitenden Zustand:  $\rho_s = 10^{-4} \Omega \text{cm}$ a) Supraleiter OHNE Matrix im LHe-Bad:  $u_{seff} = 0.25\pi$  mm,  $A_s = 0.25^2 \pi/4$  mm<sup>2</sup>

$$T_M - T_B = \frac{\rho_s}{A_s \alpha_B u_{seff}} I^2 = 9273K$$
: Dieser sehr hohe Wert besagt, dass der Supraleiterdraht bei

einer Störung sofort verdampft.

b) Supraleiter MIT Cu-Matrix im LHe-Bad: Matrixdicke 0.125/2 mm,

$$\rho_M = \rho_{Cu}(4K) = 10^{-8} \Omega_{Cm}, u_{Meff} = (0.25 + 0.125)\pi \text{ mm}$$

#### **TU Darmstadt**

$$T_M - T_B = \frac{\rho_M}{A_M \alpha_B u_{Meff}} I^2 = 0.49K$$
: Der Supraleiter erwärmt sich kaum.

#### 1.2.3 Verdrillung von Supraleiterfilamenten



<u>Bild 1.2.3-1</u>: Auftretende Kopplungsströme zwischen zwei Supraleiterfilamenten (Dicke *d*) über die Matrix (Dicke *w*) im Falle von zeitlichen Magnetflussdichteänderungen  $dB_z/dt$ , am einfachen Beispiel einer Schichtanordnung [1.1]

Bei Wechselstrom- oder Transientbetrieb auftretende Flussdichteänderungen induzieren eine Spannung, die in den Supraleiterschichten wegen des verschwindenden elektrischen Wider-stands kurzgeschlossen ist. Daher fällt die gesamte elektrische Spannung U in der normal-leitenden Matrix, z.B. zwischen den Punkten A und B ab. Diese Spannung treibt einen Wirbelstrom I, der die Supraleiterfilamente über die Matrix elektrisch miteinander verkoppelt. Die Länge 2l, die jenen Bereich umfasst, wo dieser Wirbelstrom I auftritt, ist maßgeblich für die Größe des Stromes I. Je größer die Schleife mit den Kantenlängen 2l und 2d+w ist, desto größer ist der umfasste induzierende magnetische Wechselfluss und damit die treibende Spannung  $U_{AB}$  und der Strom I. Die Länge l, bei der der Strom I den kritischen Strom  $I_c$ erreicht (entsprechend einer kritischen Stromdichte  $J_c$ ), nennt man kritische Länge  $l_c$ .

*Beispiel* 1.2.3-1:

NbTi-Standardleiter in Kupfermatrix:  $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $\rho_M = 4 \cdot 10^{-10} \Omega\text{m}$ ,  $J_c = 2 \cdot 10^9 \text{ A/m}^2$ , dB/dt = 0.1 T/s: Kritische Länge  $l_c = 2.8 \text{ cm}$ 



<u>Bild 1.2.3-2:</u> Verdrillter Vielkernsupraleiter (17 Filamente) in schematischer Darstellung. Zur Vereinfachung ist nur ein Filamentkranz betrachtet. Es sind nur noch Wirbelströme innerhalb einer Verdrill-Länge möglich (treibende Spannung U). [1.1]

#### **TU Darmstadt**

1.12

Wie das Beispiel zeigt, ist die kritische Länge deutlich kürzer als die Leiterlänge einer Wicklung, so dass stets vollständige Kopplung gegeben ist. Die induzierten Wirbelströme erreichen somit auf jeden Fall die kritische Stromdichte und treiben den Supraleiter in den Normalleitungszustand. Als Abhilfe muss eine **Verdrillung** der Filamente so vorgenommen werden, dass die **Verdrill-Länge**  $l_p$  kleiner als  $l_c$  ist. Dadurch wird die Flussverkettung zwischen zwei benachbarten Filamenten über vielfache Längen der Verdrill-Länge auf Null verringert.

# Fazit:

Die Verdrillung der Supraleiterfilamente mit einer den transienten Vorgängen angepassten Verdrill-Länge  $l_p$  ist erforderlich, um eine Kopplung zwischen benachbarten Filamenten zu vermeiden.

# 1.2.4 Wechselstromverluste in Supraleitern

Wie unter 1.2.3 gezeigt, tritt bei Wechselstrombetrieb bzw. in transienten Wechselfeldern aufgrund der zeitlichen Änderungsraten des Magnetfeldes *B* Wirbelstrombildung in der Matrix auf. Auch bei verdrillten Filamenten verbleibt eine, wenn auch kleine Schleife (Kurve *C* in Bild 1.2.3-2) mit einer Kantenlänge von maximal  $l_p/2$ , längs der sich ein Wirbelstrom ausbilden kann (treibende Spannung *U*). Die Wirbelstromverluste  $P_{Ft}$  eines mit der Kreisfrequenz  $\omega$  pulsierenden Wechselfeldes (Amplitude *B*) sind

$$P_{Ft} \sim \left(\omega B l_p\right)^2 / \rho_M \tag{1.2.3-1}$$

Wie bei allen Wirbelstromverlusten sind diese dem Quadrat der zeitlichen Änderung der Magnetflussdichte und dem Kehrwert des spezifischen elektrischen Widerstands proportional. Durch den Einbau **resistiver Barrieren** in die Matrix (**Mischmatrix**) kann der spezifische elektrische Widerstand erhöht werden. Dies geschieht z.B. so, dass die Matrix aus einzelnen Sechskant-Kupferdrähten (Drahtquerschnitt als "Bienenwabenmuster") mit CuNi-Beschichtung als Barrieren zwischen den Drähten aufgebaut ist. Durch Verkleinerung der Verdrill-Länge  $l_p$  werden die Wirbelstromverluste ebenfalls wirkungsvoll verringert.

#### Fazit:

Wirbelstromverluste in Supraleitern werden durch eine Mischmatrix und eine kleine Verdrill-Länge wirkungsvoll vermindert.

Aufgrund der Haftzentren in harten Supraleitern ergeben sich bei Wechselstromspeisung in den Supraleitern **Hysteresisverluste**. Diese sind proportional der Fläche, die von der Ummagnetisierungskurve M(B) aufgespannt wird. Diese Fläche entspricht den Verlusten eines Ummagnetisierungsvorgangs.

Pulsiert das Magnetfeld mit der Kreisfrequenz  $\omega$ , so steigen die Hysteresisverluste linear mit dieser Frequenz an. Da die Hysteresisverluste durch das Wandern der Flussschläuche quer zur Drahtachse des Supraleiters hervorgerufen werden, nehmen sie mit steigendem Durchmesser *d* des Supraleiterdrahts linear zu.

#### Fazit:

Für besondere Verlustarmut der Supraleiter im Wechselfeld müssen die Filamente besonders dünn sein (kleiner Durchmesser d, noch wesentlich dünner als es für die thermische Stabilisierung erforderlich ist).

# 1.3 Supraleiter für den technischen Einsatz

# **1.3.1** Tieftemperatur-Supraleiter (LTSL = Low Temperature-SL)

Von der großen Zahl an bekannt gewordenen metallischen Verbindungen und Legierungen mit Supraleitungseigenschaften haben nur ganz wenige technische Relevanz. Gründe dafür sind neben den kritischen Größen  $T_c$ ,  $B_{c2}$  und  $J_c$  vor allem Fragen der Herstellbarkeit und der zuverlässigen metallurgischen Verarbeitbarkeit in großen Längen. Die kubische Kristallstruktur bewirkt gleichartiges (**isotropes**) Verhalten in alle drei Raumrichtungen.

# *a) Niob-Titan NbTi* (45 – 50 % *Ti*)

NbTi ist hoch rein schmelzbar im Lichtbogenofen, duktil und somit mechanisch verarbeitbar, wie z.B. durch Strangpressen, Walzen, Ziehen und Hämmern. Als Haftzentren wirken vornehmlich normalleitende Ausscheidungen aus hexagonalem  $\alpha$ -Ti, die während der Fertigung durch Wärmebehandlung entstehen, so dass eine hohe kritische Stromdichte resultiert. Daher ist NbTi der gängigste Supraleiter, der industriell angeboten und genutzt wird.

# *b)* Niob-3-Zinn Nb<sub>3</sub>Sn

Während NbTi maximal bis 9 T Magnetflussdichte eingesetzt wird (bei 4.2 K), kann die Legierung Nb<sub>3</sub>Sn, die in der kubischen A15-Struktur kristallisiert, bis über 20 T eingesetzt werden, sind aber als A15-Material spröde. Kristallfehlstellen dienen als Pinningzentren. Der Niob-Leiter wird zunächst verformt und in die richtige Form gebracht. Die spröde supraleitende Verbindung wird danach, wenn keine Formänderung mehr auftritt, hergestellt. So werden z.B. die Niob-Leiter in Cu-Sn-Folien gewickelt und anschließend durch Wärmebehandlung, bei der Zinn in den Niob-Leiter diffundiert, zum Nb<sub>3</sub>Sn umgewandelt.

# **1.3.2** Hochtemperatur Supraleiter (HTSL = High Temperature-SL)

# a) Yttrium-Barium-Kupferoxid YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>



Bild 1.3.2-1: Anisotrope Kristallstruktur des Hochtemperatursupraleiters Y(123). [1.1]

Die Kurzbezeichnung Y(123) dieser keramischen Verbindung deutet an, dass jede Elementarzelle 1 Yttrium-Atom, 2 Barium-Atome und 3 Kupfer-Atome enthält. Der Ausdruck 7-x gibt an, dass auch Verbindungen mit nur 6 Sauerstoffatomen je Zelle möglich sind. Im Bild 1.3.2-1 sind links die Elementarzelle sowie die Vernetzung der Cu- und O-Atome dargestellt. Rechts erkennt man den geschichteten Charakter der Struktur mit CuO2- und BaO-Ebenen und CuO-Ketten. Die a-b-Ebene ist die "leichte" Ebene, in der der Suprastrom mit hoher kritischer Stromdichte fließt, während in der c-Achse die kritische Stromdichte kleiner ist. Der ausgeprägte zweidimensionale Charakter dieser Struktur führt zu einer starken Anisotropie vieler Eigenschaften. So ist z.B. die kritische Stromdichte für Transportströme, die parallel zu den CuO<sub>2</sub>-Ebenen fließen, wesentlich größer als die für Ströme, die senkrecht zu diesen Ebenen fließen. Dasselbe gilt daher folglich auch für die kritischen magnetischen Flussdichten (Unterschied etwa Faktor 5). Als HTSL "2. Generation" ist es gelungen, Y(123) in Bändern ausreichender Länge herzustellen. Volumenkörper, typisch Scheiben mit einigen cm Durchmesser und einigen mm Dicke, können zwar nicht für Magnetwicklungen, aber für Supraleiterpermanentmagnete und passive magnetische Lager hergestellt werden. Als Pinning-Zentren werden  $Y_2BaCuO_5$ -Ausscheidungen > 1 µm (211) standardmäßig verwendet, alternativ 211-Nanoausscheidungen (0.1 ... 0.6 µm) durch Ce-Beimengungen, während Li-Dotierungen ungünstiger sind (Bild 1.3.2-2a).

b) Wismut-Strontium-Kalzium-Kupferoxid

 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$  (y = 8...10): Abkürzung Bi(2212)

 $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$  (y = 8...10): Abkürzung Bi(2223)

Diese Wismut-Verbindungen haben ebenfalls eine zweidimensionale Struktur mit entsprechender **Anisotropie** der kritischen Stromdichten und Flussdichten. Sowohl Bi(2212) als auch Bi(2223) lassen sich in einer Silbermatrix (Ag reagiert nicht mit BiSCCO) zu Supraleiter-Vielkern-Flachdrähten (HTSL **"1. Generation"**) verarbeiten und stellen damit industriell verfügbare HTSL-Leiter für z.B. Supraleiterkabel oder Magnetwicklungen dar.



<u>Bild 1.3.2-2:</u> Kritische Stromdichten im Fremdfeld  $B = \mu_0 H$ : a) Verschiedene YBCO-Massivsupraleiter bei 77 K, b) MgB<sub>2</sub>-Drähte (Fe-Matrix) bei T = 4.2 K und 20 K, Stand 2005 [1.12]

#### c) Magnesium-Di-Borid (MgB<sub>2</sub>)

Der HTSL  $M_gB_2$  wurde 2001 entdeckt. Er wird wie BiSCCO als Filamentdraht hergestellt. Eisen reagiert kaum mit MgB<sub>2</sub>, so dass die Filamente in einer Fe-Matrix eingebettet werden. Es ist eine ökonomische Drahtherstellung wie bei BiSCCO-Draht möglich. Da Fe viel billiger als Ag ist (5 Euro statt 250 Euro/kg), ist der MgB<sub>2</sub>-Draht kostengünstiger als BiSCCO-Draht. Allerdings ist die Sprungtemperatur nur  $T_{c2}(B = 0) = 39$  K, so dass die Anwendungstemperatur bei 4 K (LHeI) ... 20 K (LH<sub>2</sub>) ... 25 K (LNe-Kühlung) liegt. Hochfeste Drähte sind möglich. Getwistete Filamente in **runden** Drähten sind möglich, da die Anisotropie

#### **TU Darmstadt**

gering ist, während bei BiSCCO-Drähten wegen der großen Anisotropie die Drähte flach gewalzt werden müssen, um die "leichte" a-b-Kristallebene in die Ebene des Flachdrahts (= Stromrichtung) auszurichten. Bei T = 4.2 K sind im *B*-Fremdfeld kritische Stromdichten  $J_{c2}(B = 7.5 \text{ T}) = 400 \text{ A/mm}^2$  bzw.  $J_{c2}(B = 10 \text{ T}) = 90 \text{ A/mm}^2$  möglich (Bild 1.3.2-2b).

# 1.3.3 Einsatzgrenzen technischer LTSL- und HTSL-Supraleiter



Bild 1.3.3.-1: *B*(*T*)-Phasendiagramm a) LTSL-Supraleiter, b) HTSL-Supraleiter. [1.1]

Supraleitertyp	LTSL	HTSL	
<i>Meissner</i> -Phase $B < B_{c1}$	Magnetfeld dringt nicht in den Supraleiter ein,		
	Transportstrom fließt verlu	stlos in den Randschichten	
Shubnikov-Phase	$B_{c1} < B < B_{c2}$	$B_{c1} < B < B(T_{irr})$	
	Magnetfeld dringt als regelmäß	Biges Flussschlauchgitter in den	
	Supraleiter ein, Transportstro	om fließt im gesamten Leiter-	
	querschnitt (Gleichstrom verlustlos, Wechselstrom:		
	Wirbelstrom- und Hysteresisverluste)		
Thermisch aktiviertes	tritt nur in unmittelbarer Nähe $B(T_{irr}) < B < B_{c2}$		
Flusskriechen	von <i>T<sub>c</sub></i> auf, daher nicht Bedingt durch Anise		
	relevant	und niedrige Haftenergie	
		wandern die Flussschläuche:	
	verlustloser Gleichstrom nich		
		möglich	

Tabelle 1.3.3.-1: Vergleich der Betriebsbereiche von LTSL und HTSL

Material	$T_c \left( B = 0 \right) / \mathrm{K}$	$B_{c2} (T = 0) / T$	<u>Einsatzumfang</u>	
NbTi (LTSL)	9.6	12 14	Standardmaterial für $B \le 9$ T	
Nb <sub>3</sub> Sn (LTSL)	18	ca. 25	Standardmaterial für hohe Felder	
Y(123) (HTSL)	ca. 90	>> 100 *)	Magnetlager, Permanentmagnete	
Bi(2212)	ca. 80	> 20 *)	Vielkern-Bandleiter	
Bi(2223)	ca. 110	> 20 *)	Vielkern-Bandleiter	

(\*) : parabolisch extrapoliert aus 70 K – Bereich)

<u>Tabelle 1.3.3-2:</u> Kenngrößen von LTSL und HTSL. Bei HTSL sind die *B*-Werte parallel zu den "leichten" a-b-Kristallschichtebenen angegeben. Normal zu den Kristallebenen sind die *B*-Werte um den Faktor 5...6 im Bereich 80 ... 90 K kleiner.



Bild 1.3.3-2:LTSL-Vielkernleiter [1.1]Bild 1.3.3-3:HTSL im Vergleich zu LTSL [1.1]Kritische Stromdichte  $J_c$  (bezogen auf die Querschnittsfläche des Supraleiters ohne Matrix) und kritische<br/>magnetische Flussdichte  $B_{c2}$ 

Material		Einfluss mechanischer Belastung auf kritische	
		Stromdichte: Parameter Zugspannung $\sigma$ und Dehnung $\varepsilon$	
NbTi	LTSL	geringer Einfluss für $\sigma$ < 500 MPa, $\varepsilon$ < 0.3 %	
Nb <sub>3</sub> Sn	LTSL	sehr empfindlich, weil spröde: Abnahme bis zu 50 %,	
		bei Scherspannung: Filamentbruch	
Y(123)	HTSL	Untersuchungen bei Bändern stark im Fluss	
BI(2223)	HTSL	geringer Einfluss für $\sigma$ < 210 MPa/77 K, darüber Bruch	
		zulässiger Querdruck: > 50 MPa	

Tabelle 1.3.3-3: Einfluss mechanischer Belastung auf die kritische Stromdichte technischer Vielkernsupraleiter

LTSL- und HTSL besitzen bei sehr niedrigem Magnetfeld  $B < B_{c1}$  eine *Meissner*-Phase, in der kein magnetischer Fluss eindringt. Für  $B_{c1} < B < B_{c2}$  hat der LTSL die *Shubnikov*-Phase mit einem als Ganzem reagierenden Flussschlauch-Gitter. Beim HTSL tritt oberhalb der **Irreversibilitätslinie**  $B(T_{irr})$  ein starkes, thermisch aktiviertes Flussfließen auf. Das Flussschlauchgitter ist nicht mehr regelmäßig, die Flussschläuche haften nicht mehr,  $B_{c2}$  ist nicht scharf messbar.

#### 1.3.4 Herstellverfahren technischer LTSL- und HTSL-Supraleiter

#### *a) NbTi-Leiter:*

Ausgangsstoff: NbTi-Stab, in Cu-Hülse eingesetzt, evakuiert, verschlossen, dichtgeschweißt für gute elektrische und thermische Verbindung zwischen Supraleiter und Cu-Matrix. Danach Strangpressung (kaltes Extrusionsverfahren) in Hexagonal-Stabform für dichte Packung der parallelen Filamente. Diese werden wieder in Cu-Hülse eingesetzt, evakuiert, dichtgeschweißt, Zwischenglühen, nochmals kalt stranggepresst. Danach erfolgt Drahtziehen auf Enddurchmesser, Verdrillung (Twisten) und Schlussglühen. Das Glühen und das



Kaltverformen erzeugen – richtig dosiert – die notwendigen Pinningzentren. Beim Glühen scheidet sich  $\alpha$ -Ti in Korngrößen von 20 nm als Haftzentren aus.

Bild 1.3.4-1: Fertigung von NbTi-Vielkernleitern schematisch [1.1]

#### Beispiel 1.3.4-1: zu Bild 1.3.4-2

NbTi-Vielkern-Runddraht: Durchmesser 1 mm, 864 NbTi-Filamente, kritischer Strom  $I_c = 75$  A bei 5 T und 4.2 K.

Querschnittsflächen: Draht gesamt: 0.785 mm<sup>2</sup>, Anteil Supraleiter: 0.1 mm<sup>2</sup>, Verhältnis Mischmatrix/Supraleiter = 7. Kritische Stromdichte:  $75/0.1 = 750 \text{ A/mm}^2$ 

Die Kupferbereiche in Bild 1.3.4-3 sind durch CuNi-Barrieren in wabenförmige Zellen unterteilt, so dass die Wirbelströme auf diese lokalen Bereiche beschränkt bleiben.

#### Beispiel 1.3.4-2: zu Bild 1.3.4-3

NbTi-Vielkern-Runddraht für geringe Wechselstromverluste: Durchmesser 0.83 mm, 636 NbTi-Filamente, Filamentdurchmesser 20  $\mu$ m, kritischer Strom  $I_c$  = 430 A bei 5.5 T & 4.2 K.

Querschnittsflächen: Draht gesamt: 0.54 mm<sup>2</sup>, Anteil Supraleiter: 0.2 mm<sup>2</sup>, Anteil Kupfer: 0.34 mm<sup>2</sup>, Verhältnis Kupfer/Supraleiter = 1.7. Kritische Stromdichte:  $430/0.2 = 2150 \text{ A/mm}^2$ 



Bild 1.3.4-2: NbTi-Vielkern-Draht in Cu-Matrix, Querschnitt, Gleichstrom (VAC, Hanau)



<u>Bild 1.3.4-3:</u> NbTi-Vielkern-Runddraht in Cu-CuNi-Misch-Matrix (Querschnitt) für Wechselstrom (VAC, Hanau).

#### *b*) *Nb*<sub>3</sub>*Sn*-*Leiter*:

Unterschiedliche Prozesse industriereif. Zumeist wird die "Bronze"-Methode verwendet:

Ausgangsstoff: Nb-Stab, in Sn-Bronze-Hülse (Cu + 13 Gew.% Sn) eingesetzt, evakuiert, verschlossen, dichtgeschweißt für gute elektrische und thermische Verbindung. Danach Strangpressung in Hexagonal-Stabform für dichte Packung der parallelen Filamente. Diese werden gebündelt, nochmals stranggepresst zum Ausgangsstab mit gleichmäßiger Verteilung der späteren Filamente über Querschnitt. Je nach gewünschtem Enddurchmesser und Filamentzahl wird der Vorgang 2 ... 3-mal wiederholt. Da die Bronze zu hochohmig ist, muss ein Cu-Rohr als Matrix z. B. außen darüber geschoben werden mit einer Tantal-Zwischenschicht zum SL. Danach erfolgt Drahtziehen auf Enddurchmesser in mehreren Abschnitten mit Zwischenglühen, damit Filamente nicht reißen. Verdrillung (Twisten) und Schlussglühen. Mit diesem "grünen" Draht (Rohling) wird die Spule gefertigt (kundenangepasste Form). Erst

#### TU Darmstadt

danach wird bei 700 °C unter Schutzgas (60 ... 100 h) die **Diffusionsglühung** vorgenommen, wo Sn in Nb diffundiert und Nb<sub>3</sub>Sn bildet, denn nun wird der Werkstoff sehr spröde. Die Tantal-Schicht verhindert Cu-Diffusion in den SL.



Bild 1.3.4-4: Gebräuchliche Fertigungsverfahren von Nb<sub>3</sub>Sn-Vielkernleitern [1.1]

# Beispiel 1.3.4-3: zu Bild 1.3.4-5

Nb<sub>3</sub>Sn-Vielkern-Runddraht: Durchmesser 1.7 mm, 23000 Nb<sub>3</sub>Sn-Filamente, kritischer Strom  $I_c = 750$  A bei 12 T und 4.2 K.



<u>Bild 1.3.4-5:</u> Links: Querschnitt eines Nb<sub>3</sub>Sn-Vielkernleiters mit äußerer Cu-Matrix. Rechts: Vergrößerung eines einzelnen Filamentbündels, Diffusionszonen erkennbar (VAC, Hanau)

### c) Bi(2212)-, Bi(2223)- und MgB<sub>2</sub>-Drähte:

Das Pulverausgangsmaterial der Metalloxide wird in annähernd stöchiometrischem Verhältnis gemischt in Sauerstoffatmosphäre bei 800 ... 870 °C gesintert, gemahlen und erneut ca. 24 ... 100 h gesintert. Der Vorgang muss wiederholt werden, bis CO<sub>2</sub> und normalleitende Fremdphasen weitgehend ausgeschieden sind. Das so erhaltene Pulver wird in Ag-Rohre gefüllt (Ag reagiert nicht mit dem Pulver), eingepresst, extrudiert oder stranggepresst zu einem dünnen Draht. Bündelung der Drähte und nochmaliges Drahtziehen führt zum getwisteten Vielkerndraht, der schlussgeglüht wird. Beim Ziehen, Glühen und Flachwalzen richten sich die Körner des Pulvers in die Vorzugsrichtung aus (Anisotropie der Körner!) und verschmelzen miteinander. Bei MgB<sub>2</sub> entfällt der Flachwalz-Prozess wegen der geringen Anisotropie.



Bild 1.3.4-6: Prinzip des Fertigungsprozesses von Bi-Supraleiter-Vielkern-Flachdrähten [1.1]

**Typische Daten**: (Bi, Pb)-2223-Filament-Flachdrähte (Stand 2006, *Fa. EHTS, Hanau*): Prozent der Querschnittfläche: 30% BiSCCO, 70% Matrix, 121 Filamente Matrixmaterial (Gewichtsprozent): AgAu5% / AgAu5% Mg0.2% Drahtbreite x Dicke: 4.0 x 0.22 mm<sup>2</sup>, 500 ... 2500 m je Losgröße, Twistlänge 6 mm. kritischer Strom bei 77 K / 4.2 K, 0 T: 100 A / 560 A (bei einem Spannungsfall von 1  $\mu$ V/cm) kritische Stromdichte (bezogen auf den Drahtgesamtquerschnitt), 77 K, 0 T: 100 A/mm<sup>2</sup> Minimal zulässiger Biegeradius: 30 mm bei 20°C, *E*-Modul: 80·10<sup>9</sup> N/m<sup>2</sup> Zugfestigkeit bei 20°C: 105 MPa, bei 77 K: 210 MPa. Drahtisolationsdicke: 0.03 mm für 700 V ... 1 kV Die Spannungs-Strom-Kennlinie wird mit einem Potenzansatz beschrieben (*U*': Spannungsfall je cm Länge des Drahts):

$$U'/U'_{c} = (I/I_{c})^{n}$$
  $U'_{c} = 1\mu V/cm$  bei  $B = 0$ T:  $n = 30$  (77 K) bzw.  $n = 40$  (25 K) (1.3.4-1)

Der kritische Strom bei Fremdfeld B = 0 steigt vom Wert bei 77 K auf etwa das 5.6-fache bei 4.2 K und sinkt auf etwa ein Zehntel bei 100 K in annährend linearer Abhängigkeit von *T*. Bei Zunahme des Fremdfelds von 0 auf 7 T sinkt die kritische Stromstärke auf 50% und beträgt bei 20 ... 30 T nur noch ca. 35 %. Die Wechselstromverluste werden in Watt je 1 m Leiterlänge und 1 A Stromstärke bei einer bestimmten Frequenz des Stroms bei einem bestimmten Fremdfeld gleicher Frequenz angegeben. Die niedrigeren Verlustwerte und höheren kritischen Stromdichten werden erhalten, wenn der Vektor des Fremdfelds  $\vec{B}$ parallel zur Flachdrahtebene orientiert ist (Tabelle 1.3.4-1). Durch Oxidschichten in der Matrix können die Wirbelstromverluste in der Matrix verringert werden, so dass die Wechselstromverluste abnehmen.

Matrix	Filamentzahl	Twistlänge	Oxidschicht	Spez. AC-	Kritische
				Verluste	Stromdichte
-	-	mm	-	mW/(A'm)	A/mm <sup>2</sup>
Ag/AgMg	37	10	keine	0.35	55
- ,, -	55	- ,, -	- ,, -	0.4	50
Ag/AgMg	37	6.5	- ,, -	0.25	55
AgPd/AgMg	55	- ,, -	- ,, -	0.55	35
			ia	0.35	25

<u>Tabelle 1.3.4-1</u>: Spezifische Wechselstromverluste und kritische Stromdichte (bezogen auf den Gesamtdrahtquerschnitt) in BiSCCO-2223-Drähten bei T = 77 K, f = 50 Hz und B = 0.1 T parallel zur Flachdrahtebene (*Fa. EHTS, Hanau*)

# d) Y(123)-Volumenkörper:

Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, Y(123) als Filamentdraht in ausreichender Länge herzustellen. Daher ist eine Anwendung dieses Werkstoffs die **schmelztexturierte** Form. Es werden z.B. zylindrische oder scheibenförmige Formen aus dem Rohmaterial gepresst und mit einem so genannten Impfstoff im Ofen so erhitzt, dass diese "Grünlinge" gallertig weich werden, ohne die Form zu verlieren. Ausgehend vom Impfkristall bilden sich nun die Kristallstrukturen aus (**Texturierung**), ebenso die Haftzentren für die Flussschläuche. Solche Volumenkörper, typisch Scheiben mit einigen cm Durchmesser und einigen mm Dicke, können zwar nicht für Magnetwicklungen, aber für **Supraleiterpermanentmagnete** und **passive magnetische Lager** eingesetzt werden.

# *e) Y*(*123*)*-Bänder:*

Y(123)-Bänder werden als dünne Filme ( $\leq 0.1 \ \mu$ m) und Bänder (Schichtdicke  $\leq 3 \ \mu$ m) auf Substratmaterialien hergestellt, indem diese Filme/Bänder epitaktisch quasi-einkristallin auf einem Substrat aufwachsen. Das metallische Substrat (z. B. Nickel oder legierter Stahl, ca. 0.1 mm dick) stellt dank seiner kubischen Kristallstruktur ein regelmäßiges Ausgangsgitter zur Verfügung, auf dem eine texturierte Buffer-Schicht (0.5  $\mu$ m) aus Keramik (z. B. CeO<sub>2</sub>) aufgebracht wird, um zu verhindern, das YBCO (ca. 1 ... 3  $\mu$ m dick) mit dem Metall reagiert. Durch einen Sputter-Prozess wird YBCO abgeschieden. Eine Leiter-Deckschicht (1 ... 50  $\mu$ m) als Quench-By-pass schließt ab. Pinningzentren sind die natürlichen Korngrenzen der Einkristalle und Ausscheidungen. Künftig werden die Beschichtungsverfahren auf chemischen Lösungen oder Dampfbeschichtungen basieren. Aus den so hergestellten Flächen werden Bänder mit 4 ... 12 mm Bandbreite geschnitten oder als Mäander gestanzt, so dass Flachdrahtdrill-Leiter nach dem ROEBEL-Verseilprinzip z. B. mit 1000 ... 5000 A Nennstrom bei 77 ... 65 K möglich sind. Im Fremdfeld von 10 ... 20 T sind damit Anwendungen bei 60 ... 40 K möglich.



Bild 1.3.4-7: Flachdraht- bzw- Bandverdrillung nach dem ROEBEL-Prinzip, Patent von L. ROEBEL, BBC, Mannheim, 1912 (Fa. EHTS, Hanau)

**Typische Daten**: YBCO-Band (Stand 2006, *Fa. EHTS, Hanau*): Substrat: Amagnetisches rostfreies Cr-Ni-Stahlband: Dicke 0.05 ... 0.1 mm HTSL: YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, Dicke 0. 5 ... 3  $\mu$ m je nach Erfordernis Deckschicht: Silber, Gold, Kupfer: Dicke 0.1 ... 40  $\mu$ m Bandbreite: 4.0 ... 40 mm, Längen 100 ... 500 m. kritischer Strom (77 K, 0 T) im HTSL: 3  $\mu$ m x 4 mm: 135 A; 3  $\mu$ m x 40 mm: 1000 A kritische Stromdichte (bezogen auf den HTSL-Querschnitt): 77 K, 0 T: 1.5 ... 4 MA/cm<sup>2</sup> kritische Stromdichte (bezogen auf den Gesamtquerschnitt) = "Engineering"-Stromdichte: bei 77 K: 400 ... 800 A/mm<sup>2</sup> bei 65 K: 800 ... 1600 A/mm<sup>2</sup> Thermische Leitfähigkeit bei 77 K, 3  $\mu$ m YBCO: 25 W/(m<sup>-</sup>K) Zugfestigkeit: 650 MPa, minimal zulässiger Biegeradius: 9 mm, max. zulässiger Torsionswinkel pro cm: 30° bei 4 mm Bandbreite.

# 1.4 Kühlverfahren

# 1.4.1 Kühlmittel



<u>Bild 1.4.1-1:</u> Das Druck(*p*)-Temperatur(*T*)-Phasendiagramm von Helium [1.1]

In Bild 1.4.1.-1 bedeuten: K: kritischer Punkt 5.2 K, 2.26 bar, S: Siedepunkt 4.2 K bei 1 bar  $\lambda$ : p(T)-Trennlinie zwischen flüssigem Helium LHe I (L: liquid) und flüssigem HeII ("suprafluides" Helium). Eckpunkte P<sub> $\lambda$ </sub> (2.17 K, 0.049 bar) beim Übergang zum gasförmigen und F<sub> $\lambda$ </sub> (1.76 K, 29.7 bar) beim Übergang zum festen Aggregatzustand.

1.22

Kühlmittel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Не	-	4.2 K
$H_2$	14 K	20.4 K
N <sub>2</sub>	63 K	77.3 K

Die Betriebstemperatur der LTSL liegt weit unter 20 K, die der HTSL unter 80 K. Daher kommt für LTSL Helium, für HTSL Wasserstoff und Stickstoff als Kühlmittel in Frage.

<u>Tabelle 1.4.1-1:</u> Siedepunkt bei p = 1 bar (Normalluftdruck)

Der Aggregatszustand eines Stoffs ist in komplizierter Weise von Temperatur T und Druck p abhängig. Am Beispiel von Helium wird er erläutert. Für Kühlzwecke wird sowohl

- flüssiges Helium LHe I nahe dem Siedepunkt S, als auch

- "überkritisches" flüssiges Helium und

- suprafluides flüssiges Helium He II nahe 1.8 K benutzt.

Jeder Stoff besitzt eine **kritische Temperatur**, oberhalb der er sich trotz beliebiger Drucksteigerung nicht mehr verflüssigen lässt. Jenes Wertepaar (*p*, *T*), bei dem sich der gasförmige Stoff gerade noch verflüssigen lässt, wird **kritischer Punkt K** genannt. Bei He ist dies 5.2 K, 2.26 bar. An dieser Stelle endet die Trennlinie zwischen gasförmigem und flüssigem Helium. Bei höheren Temperaturen ist der Stoff nur noch gasförmig. Das bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur 5.2 K, aber bei Druckwerten größer als der kritische Druckwert 2.26 bar flüssige Helium heißt **überkritisches Helium**, während das bei Druckwerten unter 2.26 bar flüssige Helium **LHe I** genannt wird. Eine Besonderheit von He ist, dass flüssiges He unter ca. 1.8 K eine auffallend niedrigere Zähigkeit (Viskosität) hat, die zum absoluten Temperaturnullpunkt hin auf Null abnimmt. Gleichzeitig nimmt die Wärmeleitfähigkeit deutlich zu. Dieses He wird **suprafluides Helium (He II)** genannt. Entsprechend den unterschiedlichen Phasen sind auch die Wärmeübertragungseigenschaften von einer zu kühlenden Oberfläche an das Helium unterschiedlich.

# 1.4.2 Helium-Bad-Kühlung



<u>Bild 1.4.2-1</u>: Idealisierter Verlauf des Wärmeübergangs von einer metallischen Oberfläche an ein diese Oberfläche benetzendes Heliumbad (p = 1 bar) [1.1]

In Bild 1.4.2-1 bedeuten: 0....A: konvektiver Wärmeübergang an flüssiges Helium LHe I A...B: Verdampfung von LHe I (Bläschenverdampfung) B: Die Bläschenverdampfung bildet einen geschlossenen Dampffilm B...C...D: Thermisch instabiler Bereich zwischen Bläschen- und Filmverdampfung oberhalb C: reine Filmverdampfung

#### **TU Darmstadt**

Der Supraleiterdraht befindet sich in einem Flüssig-Heliumbad. Ein Teil der Drahtoberfläche ist direkt von He benetzt. Der Wärmeübergang kann allgemein durch eine **Wärmeüber**gangszahl  $\alpha$  beschrieben werden.

$$P/A = q = \alpha \cdot \Delta T \tag{1.4.2-1}$$

Der Wärmestrom (Wärmeenergie je Zeiteinheit *P* durch die Fläche *A*) ist proportional der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen zu kühlender Supraleiteroberfläche und der Temperatur des Heliumbads und der Wärmeübergangszahl.

Wertepaare	q / W/m <sup>2</sup>	$\Delta T / K$
А	$10^{2}$	0.1
В	$10^{4}$	1
С	$10^{4}$	10
D	$10^{3}$	0.3

<sup>&</sup>lt;u>Tabelle 1.4.2-1:</u> Typische Werte für konvektive Kühlung (unterhalb A) und Siedekühlung (Bläschenverdampfung zwischen A und B), Filmverdampfung (oberhalb von C) und instabilem Übergangsbereich zwischen Bläschen- und Filmverdampfung (B-D-C)

Reine Flüssigkeitskühlung mit **natürlicher Konvektion** (unterhalb A) ergibt eine relativ schlechte Kühlung. Sobald Siedekühlung in Form von **Bläschenverdampfung** einsetzt (oberhalb A), verbessert sich der Wärmeübergang deutlich, bis bei B die Bläschenzahl und Bläschengröße so groß ist, dass ein geschlossener Dampffilm entsteht, der den Wärmeübergang schlagartig verschlechtert (*Leidenfrost*-Phänomen). Reduziert man die Wärmeleistung P wieder, so bleibt ein thermisch instabiler Mischzustand zwischen Bläschenund Filmverdampfung, bis im Punkt D wieder der Übergang zu reiner Bläschenverdampfung einsetzt. Die reine **Filmverdampfung** oberhalb von C zeigt einen gegenüber der Bläschenverdampfung eingeschränkten Wärmeübergang.

# 1.4.3 Wärmeübergang bei Zwangsströmung von überkritischem Helium

Flüssiges Helium wird in Kühlkanälen (z. B. in hohlen Leitern) unter Druck durchgepumpt. Die hohen Druckabfälle der Kühlkanäle bedingen einen hohen Druck (> 2 bar) am Kanaleintritt, so dass das Helium in der Regel **überkritisch** ist. Wenn die Strömung im Kanal ausreichend schnell, nämlich **turbulent** ist, kommt gegenüber der langsameren geschichteten (**laminaren**) Strömung ein wesentlich besserer Wärmeübergang zustande, weil das Kühlmittel verwirbelt wird. Als Maß dafür dient die nach *Osborne Reynolds* benannte dimensionslose **Reynoldszahl Re**. Ist sie größer als ca. 2000 ... 3000, so ist die Kanalströmung (Rohrströmung) turbulent.

$$\operatorname{Re} = \frac{v \cdot d_{H}}{\eta / \rho} \tag{1.4.3-1}$$

*v*: mittlere Strömungsgeschwindigkeit im Kanal  $\eta$ : dynamische Zähigkeit des Fluids  $\rho$ : Dichte des Fluids (Der Quotient  $\nu = \eta/\rho$  heißt "kinematische" Zähigkeit)

1.24

elektrischen Energiewandlern

Der **"hydraulische Durchmesser"**  $d_H$  des Kanals wird mit der Querschnittsfläche  $A_K$  und dem Umfang  $U_K$  des Kanals bestimmt. Für quadratischen und kreisförmigen Querschnitt ist der geometrische Kanaldurchmesser d identisch mit dem hydraulischen Durchmesser.

$$d_{H} = 4A_{K} / U_{K}$$
(1.4.3-2)

Die Wärmeübergangszahl in strömendem überkritischem Helium – ermittelt von *Giarratano* ist abhängig von der Fluidtemperatur  $T_F$ , der Kanalwandtemperatur  $T_W$ , der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des Fluids, der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  des Fluids, dem hydraulischen Durchmesser, der *Reynolds*-Zahl und der dynamischen Zähigkeit.

$$\alpha = 0.0259 \cdot \lambda \cdot d_H \cdot \operatorname{Re}^{0.8} \cdot \left(\frac{\eta \cdot c_p}{\eta}\right)^{0.4} \cdot \left(\frac{T_F}{T_W}\right)^{0.716}$$
(1.4.3-3)

Im Vergleich zur Badkühlung mit Bläschenverdampfung zeigt die Kanalströmung dann einen besseren Wärmeübergang, wenn der Massestrom

$$\dot{V} = v \cdot A_K \tag{1.4.3-4}$$

und damit die Reynolds-Zahl ausreichend hoch ist.



<u>Bild 1.4.3.-1</u>: Vergleich des Wärmeübergangs: Strömendes überkritisches He (bei 4.2 K, 3 bar) mit zwei unterschiedlichen *Reynolds*-Zahlen  $10^5$  und  $10^6$  im Vergleich mit LHe I mit Bläschenverdampfung (1 bar) [1.1]

#### 1.4.4 Wärmeübergang an suprafluides Helium He II

Unterhalb von 2.17 K ist He suprafluid. Die sehr tiefe Temperatur des Kühlmittels einerseits und die hervorragenden Wärmeübertragungseigenschaften des suprafluiden Heliums andrerseits ermöglichen ein besonders stabilen Supraleiterbetrieb. Allerdings ist der Aufwand zur Erzeugung des suprafluiden Heliums beträchtlich. Suprafluides He wird in der Regel im strömenden Bad eingesetzt.

#### Beispiel 1.4.4.1:

Wandtemperatur der Kupfermatrix des Supraleiters: 2.16 K, Badtemperatur: 1.8 K, Wärmestromdichte  $q = 2100 \text{ W/m}^2$ . Dies ist vergleichbar mit LHe I bei 4.2 K.

#### **TU Darmstadt**

# 1.4.5 Wärmeübergang (Badkühlung) an flüssigen Stickstoff $LN_2$ und flüssigem Wasserstoff $LH_2$

Für HTSL ist die Kühlung mit flüssigem Stickstoff ausreichend, was deutlich kleinere Kälteleistungen erlaubt. Badsiedekühlung mit Bläschenverdampfung erlaubt gegenüber LHe I eine um ca. 10-mal größere Wärmestromdichte.



<u>Bild 1.4.5-1:</u> Wärmeübergang (Badsiedekühlung) bei LHe I, LH<sub>2</sub> und LN<sub>2</sub> (p = 1 bar). Gezeigt sind Bläschenkühlung, instabiler Übergang und Filmkühlung (vgl. Bild 1.4.2.-1) [1.1] : LHe I, -----: LN<sub>2</sub>, ------: LH<sub>2</sub>

HTSL in der Form von Bandleitern (z.B. Bi(2223)) weist bei etwa 80 K nur eine relativ niedrige kritische magnetische Flussdichte auf. Mit sinkender Temperatur nimmt diese deutlich zu. Bei elektrischen Synchronmaschinen mit supraleitender Erregerwicklung in HTSL-Technik sind in der Erregerwicklung relativ hohe Eigenfeldstärken vorherrschend. Deshalb sind Prototypen in jüngster Zeit gebaut worden, die anstatt mit LN<sub>2</sub> mit **flüssigem Wasserstoff** LH<sub>2</sub> auf ca. 20 K gekühlt werden. Bei diesen Temperaturen ist die kritische magnetische Flussdichte sehr viel höher als mit NbTi bei 4.2 K, die Kälteleistung aber gegenüber LHe I deutlich geringer.

#### 1.5 Kryostate

Der für die Supraleitung notwendige Betrieb der Systeme bei teilweise sehr tiefen Temperaturen erfordert entsprechende Einrichtungen und Aufwendungen für eine sehr gute thermische Isolation zwischen dem Kaltbereich und der Raumtemperaturumgebung. Die dafür nötigen Gefäßsysteme werden als "**Kryostate**" bezeichnet.

# 1.5.1 Aufbau von Kryostaten

Am Beispiel der aufwendigsten Kryostaten, nämlich jener für He-Kühlung, wird das Aufbauprinzip verdeutlicht. Eine LHe I-**Badsiedekühlung** kühlt einen supraleitenden Magneten (z. B. <u>Supraleitender magnetischer Energiespeicher SMES</u>). Es wird flüssiges He aus der **Kälteanlage** zugeführt und das bei der Verdampfungskühlung entstehende He-Gas durch aufsteigenden He-Dampf an die Kälteanlage abgeführt. Zwischen He-Behälter und Außenwand besteht als thermische Isolation ein **Hochvakuum** (*Dewar*-Prinzip). Zwischen Außen- und Innenwand sind einer oder mehrere "**Strahlungsschilde**" berührungslos (bis auf die notwendigen mechanischen Abstützungen) eingefügt, die auf einer definierten Temperatur

zwischen der inneren niedrigen Temperatur und der Raumtemperatur (durch LN2-Kühlung) gehalten werden. So wird die von außen einfallende Wärmestrahlung an den Schilden teilweise reflektiert und vom Kaltraum ferngehalten. Die **mechanischen Abstützungen** müssen geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Ebenso muss die **Stromzuführung**, über die Verlustwärme in den Kaltraum fließen kann, sorgfältig bemessen sein.



Bild 1.5.1-1: Prinzipaufbau eines Kryostaten

1: 4 K-He-Raum, 2: Supraleitermagnet, 3: Aufhängungen zur mechanischen Abstützung, 4: Strahlungsschild (gekühlt auf 80 K mit LN<sub>2</sub>), 5: Sicherheitsklappe (Berstscheibe), 6: Evakuierungsstutzen, I: Stromzufuhr, He: LHe I-Heliumzufuhr und He-Abgas, N<sub>2</sub>: Schildkühlung mit LN<sub>2</sub>-Zufuhr und N<sub>2</sub>-Abgas [1.1]

Das Vakuum (Unterdruck) bedingt eine druckfeste Ausführung des Kessels. Tritt LHe durch Leckage an der Kesselinnenwand in den Vakuumraum ein, so verdampft es wegen des dort herrschenden geringen Drucks und baut seinerseits Druck auf. Ebenso kann durch Leckage in der Außenhaut des Kessels Luft in den Vakuumraum eindringen. Wegen der niedrigen Temperatur flocken N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> als Trockeneis an der kalten Behälterinnenwandung aus. Beim Wiedererwärmen des Innenraums (z. B. bei Revision) verdampft dieses Eis und baut Druck auf. Aus diesen Gründen muss eine **Berstscheibe** als Sollbruchstelle in der Kesselaußenwand vorgesehen werden, um eine unkontrollierte Kesselexplosion zu vermeiden.

#### 1.5.2 Thermische Kryostatverluste

#### a) Wärmeleitung durch mechanische Abstützungen von der Warm- auf die Kaltseite:

Bei den sehr niedrigen Temperaturen sind martensitische Stähle nicht mehr geeignet als mechanische Tragstruktur, da sie verspröden. **Austenitische Stähle** (Cr-Ni-legierte Edelstähle) müssen verwendet werden. Wird die Abstützung zwischen einem He-gekühlten Innenbehälter und dem 80 K-Strahlungsschild angebracht, so ergibt sich für austenitischen Werkstoff gemäß dem *Fourier*-Wärmeleitgesetz

$$q = P / A = \lambda \cdot \Delta T / \Delta x \tag{1.5.2-1}$$

ein thermischer Leistungsfluss von etwa  $\lambda \Delta T = 416$  W/m.

Beispiel 1.5.2-1:

Austenitische Abstützung: Temperaturdifferenz  $\Delta T = 80 - 4 = 76$  K, Querschnitt A = 1 cm<sup>2</sup>, Länge  $\Delta x = 50$  cm :  $P = A \cdot \lambda \cdot \Delta T / \Delta x = 10^{-4} \cdot 416 / (50 \cdot 10^{-2}) = 80 mW$ 

#### **TU Darmstadt**

Durch den Einsatz glasfaserverstärkter Epoxidharz-Zugbänder lässt sich dieser Wärmezufluss verringern.

## b) Wärmestrahlung von warmen zu kalten Flächen:

Das *Stefan-Boltzmann*'sche Strahlungsgesetz beschreibt die von einer Fläche *A* (auf Heißtemperatur  $T_H$ ) durch Wärmestrahlung abgeführte Wärmeleistung an die Umgebung (Kalttemperatur  $T_K$ ) für den idealen schwarzen Strahler.

$$P = A \cdot \sigma_{SB} \cdot (T_H^4 - T_K^4)$$
(1.5.2-2)

# $\sigma_{SB} = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/(m}^2 \text{K}^4)$ Stefan-Boltzmann´sche Strahlungskonstante

Bei realen Strukturen mit Strahlungsaustausch zwischen Wänden muss zusätzlich der Emissionskoeffizient  $\varepsilon_H$  der strahlenden heißen Fläche  $A_H$  und jener der kalten Fläche  $A_K$ (Reemission  $\varepsilon_K$ ) sowie das Flächenverhältnis berücksichtigt werden. Da die in (1.5.2-2) angegebene Leistung als ABgestrahlte Wärmeleistung positiv gezählt wird, ist die auf die Kaltseite EINgestrahlte Wärmeleistung negativ. Um sie trotzdem positiv zu erhalten, wird in (1.5.2-3) ein Minuszeichen eingeführt.

$$P = -A_{K} \cdot \frac{\sigma_{SB} \cdot (T_{K}^{4} - T_{H}^{4})}{\frac{1}{\varepsilon_{K}} - \frac{A_{K}}{A_{H}} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_{H}}\right)}$$
(1.5.2-3)

Der Emissionskoeffizient der Heißseite soll möglichst klein sein (spiegelnde Oberfläche, vgl. Thermoskannen-Prinzip). Gemäß dem *Kirchhoff* schen Strahlungsgesetz ist im "vollständigen thermodynamischem Gleichgewicht" die absorbierte Leistung gleich der emittierten Leistung. Daher muss auch der Emissionskoeffizient der Kaltseite, da er auch die Absorption bestimmt, ebenfalls sehr klein sein.

*Beispiel 1.5.2.-2:* Kaltseite: gut polierte Metalloberfläche:  $\varepsilon_K = 0.05$ , 4.2 K Heißseite: oxydiertes (mattes) Blech:  $\varepsilon_H = 0.5$ , 80 K  $A_H \sim A_K$ :  $P/A_K = q = 0.11 \text{ W/m}^2$ 

Durch den Einsatz von Strahlungsschilden kann die eingestrahlte Wärmeleistung deutlich verringert werden.

#### c) Wärmetransport durch Restgas im Vakuum:

Ein vollkommen ideales Vakuum ist technisch nicht herstellbar. Das verbleibende Restgas im Vakuum (z. B. Luft: 80% N<sub>2</sub>, 20% O<sub>2</sub>) ist bei Temperaturen von ca. 4...8 K an der He-kalten Innenseite des Vakuumbehälters ausgefroren. Nur He selbst ist noch gasförmig. Der Wärmetransport durch dieses He-Restgas (Restgasmoleküle transportieren Wärme) führt zu einem Wärmestrom von der Warm- zur Kaltseite.

$$P = A_K \cdot \alpha \cdot (T_H - T_K) \operatorname{mit} \alpha = K_W \cdot a_{AK} \cdot p_{Pa}$$
(1.5.2-4)

*K<sub>W</sub>*: gasspezifische Konstante (He:  $2 \cdot 10^5$  W/(m<sup>2</sup>·K·bar)) *a<sub>AK</sub>*: Akommodationskoeffizient (He: 0.4), *p<sub>Pa</sub>*: Partialdruck des Restgases

#### **TU Darmstadt**

#### Institut für Elektrische Energiewandlung

1.28

*Beispiel 1.5.2.-3:* He-Restgas: Partialdruck  $10^{-5}$  mbar im Vakuumbehälter,  $T_H = 80$  K,  $T_K = 4.2$  K,  $P / A_K = 2 \cdot 10^5 \cdot 0.4 \cdot 10^{-8} \cdot (80 - 4.2) = 0.06W / m^2$ 

# 1.5.3 Wärmezustrom in den Stromzuführungen

Die gute elektrische Leitfähigkeit der Stromzuführung (z. B. Kupfer) bedingt wegen des *Wiedemann-Franz-Lorenz*'schen Gesetzes auch eine gute Wärmeleitfähigkeit. Weiter wird in der Stromzuführung selbst Stromwärme erzeugt, die zur Kaltseite fließt. Im einfachsten Modell besteht die Stromzuführung je Pol aus einem z. B. Kupferstab (Querschnitt A, Länge L), dessen eines Ende die Temperatur  $T_H$  und das andere die Temperatur  $T_K$  hat. Wenn die Stromzuführung keine Wärme mit der Umgebung zwischen H und K austauscht, muss die im Stab erzeugte Wärme der Kaltseite zufließen.

Die Stromwärmeleistung je Volumeneinheit ist

$$P/V = \rho_{el}(T)J^2$$
 (1.5.3-1)

Das Fourier'sche Wärmeleitgesetz für den Wärmestrom

$$q(x) = -\lambda(T) \cdot dT / dx \tag{1.5.3-2}$$

muss ebenso wie (1.5.3-1) berücksichtigen, dass längs des Kupferstabs (Koordinate x) ein Temperaturgefälle T(x) herrscht, so dass die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und der spezifische elektrische Widerstand  $\rho_{el}$  vom Ort x abhängen. Je Volumeneinheit  $dV = A^{\cdot}dx$  muss der Zuwachs an Wärmestrom dq(x) gleich sein der in der Volumeneinheit auftretenden Stromwärme.

$$A \cdot dq(x) = A \cdot (q(x + dx) - q(x)) = A \cdot dx \cdot \rho_{el}(x)J^{2}$$
(1.5.3-3)

Mit (1.5.3-2) folgt daraus:

$$\frac{d}{dx}\left(\lambda(x)\cdot A\cdot\frac{dT}{dx}\right) + \frac{\rho_{el}(x)}{A}I^2 = 0$$
(1.5.3-4)

Aus dieser Differentialgleichung kann der Temperaturverlauf T(x) berechnet werden in Abhängigkeit der Stromstärke und der Stoffparameter. Mit der Substitution  $\rho_{el}(x)dx = d\xi$  folgt mit zweimaliger Integration:

$$\frac{d}{d\xi} \left( \lambda \rho_{el} \frac{dT}{d\xi} \right) = -\left(\frac{I}{A}\right)^2 \Rightarrow \lambda \rho_{el} \frac{dT}{d\xi} = -\left(\frac{I}{A}\right)^2 \xi \quad \Rightarrow \lambda(T) \rho_{el}(T) dT = -\left(\frac{I}{A}\right)^2 \xi d\xi$$
$$\frac{I}{A} \xi = \sqrt{-2\int \lambda \rho_{el} dT}$$

Dieser Ausdruck wird nun längs des Kupferstabs integriert, wobei die Integrationsgrenzen lauten:

$$x = 0, T = T_H; x = L, T = T_K:$$

$$\int_{0}^{L} \frac{I}{A} \rho_{el}(x) dx = \sqrt{-2 \int_{TH}^{TK} \lambda(T) \rho_{el}(T) dT} = \sqrt{2 \int_{TK}^{TH} \lambda(T) \rho_{el}(T) dT}$$
(1.5.3.-5)

Die gesamten Stromwärmeverluste in der Stromzuführung werden als Wärmestrom der Kaltseite zugeführt:

$$q = P/A = \frac{1}{A} \int_{0}^{L} \rho_{el}(x) J^{2} A dx = \left(\frac{I}{A}\right)^{2} \int_{0}^{L} \rho_{el}(x) dx = \frac{I}{A} \sqrt{2} \int_{TK}^{TH} \lambda(T) \rho_{el}(T) dT$$
(1.5.3-6)

Mit dem Wiedemann-Franz-Lorenz'schen Gesetz kann (1.5.3-6) leicht ausgewertet werden.

$$\lambda(T)\rho_{el}(T) = L_0 T \qquad (L_0 = 2.445 \cdot 10^{-8} \,\mathrm{W} \cdot \Omega/\mathrm{K}^2) \qquad (1.5.3-7)$$

$$\int_{TK}^{TH} \lambda(T) \rho_{el}(T) dT = \int_{TK}^{TH} L_0 T dT = L_0 \frac{T_H^2 - T_K^2}{2} \implies q = \frac{I}{A} \sqrt{L_0 (T_H^2 - T_K^2)}$$
(1.5.3-8)



Bild 1.5.3-1: Prinzipielle Wärmestrombilanz einer gasgekühlten Stromzuführung [1.1]

*Beispiel 1.5.3.-1:* Kupfer-Stromzuleitung,  $T_K = 4.2$  K,  $T_H = 290$  K (entspricht 17 °C an der Warmseite), I = 1000 A Transportstrom:  $P = q \cdot A = 1000\sqrt{2.445 \cdot 10^{-8}(290^2 - 4.2^2)} = 45.3W$ . Das ist ein unzulässig hoher Wert, der eine sehr große Kältemaschine bedingt. Folglich können so einfach aufgebaute Stromzuleitungen NICHT verwendet werden.

*Beispiel 1.5.3.-2:* Wie voriges Beispiel 1.5.3-1, jedoch Abgaskühlung der Heißseite auf  $T_H = 77$  K. Es ergibt sich der deutlich kleinere Wert P = 9 W.

#### Fazit:

Stromzuführungen müssen gekühlt werden, so dass die Verlustwärme über ein Kühlgas abgeführt wird und nicht in die Kaltseite abfließen kann.

#### **TU Darmstadt**

# 1.5.4 Technisch ausgeführte Stromzuführungen

#### a) Abgasgekühlte Stromzuführungen:

Bei der He-Siedebad-Kühlung wird das verdampfte Helium als Kühlgas an der Stromzuführung vorbei geleitet. Da es kälter als die Stromzuführung ist, nimmt es konvektiv die Stromwärmeverluste auf und transportiert sie an die Kälteanlage ab. Da aber häufig das an die Kältemaschine zurückgeführte Kaltgas zur Vorkühlung in den Wärmetauschern der Kälteanlage verwendet wird, wo das flüssige Helium erzeugt wird, ist es nun für diesen Zweck zu warm und erhöht damit die aufzuwendende Kälteleistung der Kältemaschine. Es ist folglich eine sorgfältige **Optimierung** der Größe des die Stromzuführungen kühlenden Gasstroms durchzuführen, so dass die Gesamtverluste ein Minimum sind. Mit solchen Optimierungsrechnungen lässt sich die **minimal erforderliche Kältemaschinenleistung** bestimmen.

#### b) Supraleiter als Stromzuführungen:

Dank der Kühlung der Stromzuführungen mit dem He-Kaltgas bleibt die Temperatur der Zuführungen so niedrig, dass über gewisse Abschnitte die kritische Temperatur der LTSL und natürlich der HTSL unterschritten bleibt. Damit ist eine weitere Reduzierung der Verluste in den Stromzuführungen dadurch möglich, dass auf der Kaltseite LTSL (Nb<sub>3</sub>Sn) und daran anschließend HTSL (Bi(2212)) als Leitungsmaterial und erst im letzten Abschnitt zur Warmseite hin Kupfer als Leiterwerkstoff verwendet wird. Dies ist z. B. eine typische Ausführungsform für die im kommerziellen Einsatz befindlichen SMES als Sekundenspeicher für eine unterbrechungsfreie Stromversorgung. Verlusteinsparungen von 20% bis 90% gegenüber Standardzuführungen aus gekühlten Kupferleitern sind möglich.

#### c) Ziehbare Stromzuführungen für Kurzschlussbetrieb von Magneten:

Für Magnete, die über längere Perioden (Wochen bis Monate) bei konstanten Strom betrieben werden sollen (z. B. Magnete in Computertomographen, magnetische Energiespeicher, ...), bietet es sich an, die supraleitende Magnetwicklung über einen supraleitenden Kurzschlussschalter, abgekoppelt vom Netzgerät, zu betreiben. Das kalte Ende ist als Schraub- oder Steckverbindung ausgelegt. Nach Aufladung der Wicklung mit dem erforderlichen Strom und Aktivierung des supraleitenden Kurzschlusses und Abschaltung des Netzgeräts können die Stromzuführungen gelöst und aus dem Kaltbereich hochgezogen werden, so dass im Stationärbetrieb keine Stromführungsverluste wirksam werden.



<u>Bild 1.5.4-1</u>: Ziehbare Stromzuführung für Magnete im konstanten Dauerstrombetrieb mit supraleitendem Kurzschlussschalter  $R_s$ , ( $L_M$ : Magnetspuleninduktivität,  $R_h - S_h - U_h$ : thermischer Heizungskreis) [1.1]

#### Aufbau des supraleitenden Kurzschlussschalters:

Ein NbTi-Vielkernleiter wird in CuNi-Matrix gebettet. Der Ni-Einfluss bewirkt im normalleitenden Zustand, wo der Strom über die Matrix fließt, einen hohen Widerstand. Dies wird auch dadurch unterstützt, dass der Schalter aus einigen Metern Draht bifilar mit einer Heizwicklung (Widerstand  $R_h$ ) gewickelt ist. Damit ist der Widerstand  $R_s$  im normalleitenden

#### **TU Darmstadt**

(beheizten) Zustand ausreichend hoch. Wegen des daher schlechten Stabilisierungsgrads der Matrix muss der Supraleiter im supraleitenden Betrieb weit unterhalb seines  $I_c$ -Werts betrieben werden. Während des "Magnet-Lade-Vorgangs" (Einprägen des Transportstroms aus dem Netzgerät in die Supraleiter-Magnetwicklung) wird der Kurzschlussschalter über die Widerstandsheizung  $R_h$  künstlich im normalleitenden Zustand gehalten. Der beim Laden über  $R_s$  fließende Teilstrom ist wegen des großen Werts  $R_s$  sehr klein. Nach dem Laden wird die Heizung abgeschaltet und der Schalter abgekühlt. Der Schalter wird supraleitend. Die Stromzuführung wird gezogen. Wegen des nun verschwindenden Gleichstromwiderstands  $R_s$ ist die Zeitkonstante T des Abklingens des im Kurzschlusskreis fließenden Stroms I sehr groß:  $T = L/R \rightarrow \infty$ . Der Magnet speichert nun z. B. über lange Zeit seine magnetische Energie. Bei einer Flussdichte von B = 8 T ergibt sich eine gespeicherte Energiedichte von

$$W/V = \frac{B^2}{2\mu_0} = \frac{8^2}{2 \cdot 4\pi \cdot 10^{-7}} = 25 \frac{MJ}{m^3}$$
(1.5.4-1)

# **1.6 Kryotechnische Versorgung**

Die Kryotechnik ist ein eigenständiges technisches Wissensgebiet, das grundlegende Kenntnisse der Thermodynamik, des Maschinenbaus und der Materialwissenschaften umfasst. Hier soll eine kurze Zusammenfassung der wesentlichsten Aspekte aufzeigen, welchen technischen Stand das Bereitstellen von flüssigem Stickstoff und Helium erreicht hat und welche Entwicklungspotentiale bestehen.

	Helium	Stickstoff
Siedetemperatur $T_s$ bei 1 bar	4.22 K	77.35 K
Kritischer Punkt $p_K/T_K$ : Druck / Temperatur	2.3 bar / 5.22 K	33.9 bar / 126 K
Verdampfungswärme <i>w</i>	20.8 kJ/kg	199 kJ/kg
Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ : siedende Flüssigkeit	0.027 W/(m <sup>·</sup> K)	0.14 W/(m <sup>·</sup> K)
Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ : Gas bei 300 K (ca. 27°C)	143 W/(m <sup>·</sup> K)	24 W/(m <sup>·</sup> K)
Wärmestromdichte $q$ (Bläschenverdampfung,	$0.8 \mathrm{W/cm}^2$	$\leq 12 \text{ W/cm}^2$
glatte Oberfläche, 1 bar)		
Spezifische Wärme $c_p$ : siedende Flüssigkeit	4.41 kJ/(kg <sup>·</sup> K)	2.03 kJ/(kg <sup>·</sup> K)
Spezifische Wärme $c_p$ : Gas (0°C, 1 bar)	5.23 kJ/(kg <sup>·</sup> K)	1.04 kJ/(kg <sup>·</sup> K)
Dichte $\rho$ : siedende Flüssigkeit	$124.8 \text{ kg/m}^3$	$804.2 \text{ kg/m}^3$
Dichte $\rho$ : Gas (0°C, 1 bar)	$0.178 \text{ kg/m}^3$	$1.25 \text{ kg/m}^3$
Relative Dielektrizitätszahl $\varepsilon_r$ / Verlustfaktor tg $\delta$	1.05 / 2.10-6	1.43 / >1.10-5
Durchschlag-Feldstärke $E_D$ : siedende reine Flüss.	200400 kV/cm	300600 kV/cm
Durchschlag-Feldstärke $E_D$ : Gas (1°C, 1 bar)	4.7 kV/cm	3.3 kV/cm
Starke Druckabhängigkeit ( <i>Paschen</i> ): <i>E</i> <sub>D,min</sub> bei <i>p</i>	1.7 kV/cm 50mbar	0.3 kV/cm 10mbar

Tabelle 1.6.-1: Physikalische Eigenschaften von Helium und Stickstoff für deren Einsatz als Kältemittel

# 1.6.1 Physikalische Effekte der Kältetechnik

Kältemaschinen arbeiten nach den unterschiedlichsten Wirkprinzipien. Man unterscheidet bei den thermodynamischen Kreisprozessen den **Kaltdampfprozess** und den **Kaltgasprozess**.

# a) Kaltdampfprozess

Beim **Kaltdampfprozess** wird das Kältemittel zwischen den Aggregatszuständen "flüssig" und "gasförmig" betrieben. Das Kältemittel mit einem ausreichend niedrigen Siedepunkt (z. B. – 30 °C) wird im Wärmetauscher flüssig dem Kühlgut zugeführt, nimmt dort Wärme auf und verdampft. Die dem Kühlgut entzogene Wärme (Verdampfungswärme) kühlt das Kühlgut. Der Dampf wird von einem Kompressor abgesaugt, so dass weiteres Kältemittel verdampfen kann ("überhitzter" (ungesättigter) Dampf). Das Kältemittel wird anschließend durch den Kompressor so weit komprimiert, dass es wieder verflüssigt, wobei es die Verdampfungs- und Überhitzungswärme in einem "Kondensator" an die Umgebung abgibt (**Kompressorkühlschrank, Wärmepumpe**). Es ist somit erforderlich, dass die kritische Temperatur des Kältemittels deutlich höher als die Temperatur im Kondensator ist, da sonst keine Verflüssigung des Gases unter Druck möglich wäre. Im Absorptionskühlschrank erfolgt die Verflüssigung des Kältemittels durch Absorption des verdampften Kältemittels durch eine Flüssigkeit, so dass auch der Dampf wieder verflüssigt und seine Wärme abgibt.

Zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen (< -100 °C) ist der Kaltdampfprozess auf Grund technischer Hindernisse nicht geeignet ("kalter" Kompressor, Dichtigkeitsprobleme, ausfrierende Schmiermittel).

# b) Kaltgasprozesse

Beim Kaltgasprozess bleibt das Kältemittel im gasförmigen Zustand.

# b1) Stirling-Prozess

Im *Stirling*-Kälteprozess wird das Kältemittel (He-Gas) ebenfalls in einem geschlossenen Kreislauf betrieben und entzieht dabei dem Kühlgut Wärme (Bild 1.6.1-1).

<u>Schritt 1-2:</u>

Das Kältemittel (auf Temperatur  $T_1$ , Druck  $p_2$ , Volumen  $V_2$ ) wird im Schritt 1-2 möglichst **isotherm** (T = konst.) auf das Volumen  $V_1 < V_2$ ,  $p_1 > p_2$  komprimiert. Die dabei dem Gas in Form von Arbeit zugeführte Energie  $Q_{12}$  wird an einen in die Zylinderwand des Kolbenverdichters integrierten Wärmetauscher abgegeben, so dass die Temperatur im Kältemittel konstant bleibt.

# <u>Schritt 2-3:</u>

Durch den hohen Druck  $p_1$  wird das Kältemittel durch den Refrigerator R in den unteren Zylinder gedrückt. Der dortige "Verdränger"kolben bewegt sich dabei nach unten, so dass das Volumen  $V_1$  im Schritt 2-3 konstant bleibt ("**isochor**") und sich in diesem Zylinder von  $T_1$  auf  $T_2 < T_1$  abkühlt (Druckabsenkung von  $p_1$  auf  $p < p_1$ ).

# Schritt 3-4:

Im Schritt 3-4 wird nun der untere Kolben weiter nach unten bewegt, so dass das Kältemittel expandiert (Volumenvergrößerung  $V_2 > V_1$ , weitere Druckabsenkung auf  $p_2$ ). Durch Wärmezufuhr aus dem Kühlgut ( $Q_{34}$ ) über einen in die Zylinderwand integrierten Wärmetauscher bleibt die Temperatur im Kältemittel trotz Expansion konstant (**isotherme** Expansion,  $T = T_2 = \text{konst.}$ ).

# <u>Schritt 4-1:</u>

Im letzten Schritt 4-1 bewegen sich beide Kolben gleich schnell nach oben und bewegen so das Kältemittel bei konstantem Volumen (**isochor**,  $V = V_2 = \text{konst.}$ ) in den oberen Zylinder.

Die abgegebene Wärme  $Q_{12}$  ist dabei um die vom Kolbensystem geleistete Arbeit W größer als die aus dem Kühlgut entnommene Wärme  $Q_{34}$ .

$$W = Q_{12} - Q_{34} \tag{1.6.1-1}$$

Der **Wirkungsgrad**  $\eta$  des *Stirling*-Kälteprozesses ist als das Verhältnis von aus dem Kühlgut abtransportierter Wärmemenge zu aufgewendeter Arbeit *W* definiert. Da im idealen Gas der Energieinhalt *Q* proportional der Temperatur *T* des Gases ist, gilt:

$$\eta = \frac{Q_{34}}{W} = \frac{Q_{34}}{Q_{12} - Q_{34}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{T_{kalt}}{T_{hei\beta} - T_{kalt}}$$
(1.6.1-2)

Der Wirkungsgrad in (1.6.1-2) ist der des idealen Kreisprozesses (*Carnot*-Wirkungsgrad) und daher maximal mögliche Wert. Tatsächlich ist durch Kolbenreibung, Druckverluste im Regenerator, elektrische Verluste im Antriebsmotor des Kompressors, endliche Temperaturdifferenzen in den Wärmetauschern, etc. der Energieaufwand *W* höher.



<u>Bild 1.6.1-1</u>: *Stirling*-Kälteprozess: links: Prinzipdarstellung, R: Regenerator, rechts: T(s)-Diagramm (Arbeitsgas = Kältemittel) [1.1]

#### b2) Adiabatische Entspannung

Entspannt man ein verdichtetes Gas in einer Expansionsmaschine, die dabei Arbeit leistet (Kolbenmaschine, Turbine,...), so ist dieser Prozess im idealen Fall reversibel und adiabatisch. Adiabatisch heißt, dass das Gas keine Zeit oder Möglichkeit hat, einen Wärmeaustausch mit der Umgebung einzugehen. Die im Gas gespeicherte Wärmeenergie der Gasmoleküle muss die Arbeit am Kolben leisten. Daher nimmt die Wärmeenergie im Gas ab. Die Druckabsenkung in dem Gas führt folglich auch zu einer Temperaturabsenkung des Gases.

#### b3) Joule-Thomson-Entspannung

Bei der Entspannung eines Gases beim Ausströmen aus einem Drosselventil erfolgt beim idealen Gas keine Temperaturänderung des Gases, da das ideale Gas aus idealisiert punktförmigen Molekülen besteht, die keine Kräfte aufeinander ausüben. Daher ist der Energieinhalt des Gases vom Volumen unabhängig.

- Beim **realen Gas** existieren **anziehende Wechselwirkungskräfte** zwischen den Gasmolekülen (*van der Waals* sche Kräfte), gegen die das expandierende Gas Arbeit leistet, die es aus seinem Wärmeinhalt deckt.
- Weiter haben die Moleküle des realen Gases ein endliches Volumen, das den Raum zur Bewegung der Moleküle (kinetische Energie, die ist proportional zur Temperatur) einengt. Daher hat ein auf einem engen Raum begrenztes Gas eine niedrigere kinetische Energie als in einem größeren Volumen.

Beide Effekte haben entgegengesetzte Wirkung. Überwiegt der erste Effekt, so kühlt das Gas beim freien Expandieren (Ausströmen aus einem Drosselventil) ab. Überwiegt der zweite Effekt, so erwärmt sich das Gas beim freien Expandieren. Beide Effekte zusammen – als Abweichung zum Verhalten des idealen Gases – nennt man *Joule-Thomson-Effekt*. Der Abkühleffekt dominiert bei niedrigen Temperaturen (niedrige kinetische Energie), der Erwärmungseffekt bei hohen Temperaturen. Die Temperatur, wo der Effekt sein Vorzeichen wechselt, heißt **Inversionstemperatur**  $T_i$ , die vom Druck p im Gas abhängt. In Bild 1.6.1-2 zeigt die Funktion  $T_i(p)$  (Inversionskurve), dass das Gas He bei 0 bar die höchste Inversionstemperatur  $T_i = 45$  K hat, die mit steigendem Druck sinkt.



<u>Bild 1.6.1.-2</u>: *Joule-Thomson*-Effekt des Gases He: Innerhalb der Inversionskurve findet bei Drosselentspannung Abkühlung des Gases statt. Der Punkt s markiert den Siedepunkt. [1.1]

Wasserstoffgas und Stickstoffgas haben deutlich höhere Inversionstemperaturen. Bei Stickstoff kann der *Joule-Thomson*-Effekt in allen Abkühlbereichen ab Raumtemperatur eingesetzt werden, während Wasserstoff bis auf 205 K und He bis auf 45 K durch andere Effekte abgekühlt werden müssen.

Gas	Wasserstoff	Stickstoff
Inversionstemperatur	205 K	621 K
	TT 137	

<u>Tabelle 1.6.1-1</u>: Inversionstemperaturen von  $H_2$  und  $N_2$ 

# 1.6.2 Methoden zur He-Verflüssigung

#### a) Claude-Prozess zur He I-Verflüssigung

Ein Kompressor K (Bild 1.6.2-2) verdichtet He mit einem Massestrom *m* auf ca. 20 bar und verbraucht dabei die Leistung  $\dot{W}_{\kappa}$ . Nach Vorkühlung des Gases im Wärmetauscher I wird der Teilgasstrom  $y \cdot \dot{m}$  einer Expansionsmaschine E zugeführt und in dieser adiabatisch expandiert und dabei weiter abgekühlt. Dabei leistet das Gas Arbeit, während sein Druck sinkt; die Maschine E gibt die Leistung  $W_e$  ab. Der Teilgasstrom  $y \cdot \dot{m}$  wird der Wärmetauschergruppe auf der Niederdruckseite wieder zugeführt und dient so zur Vorkühlung. Der andere Teilgasstrom  $(1-y) \cdot \dot{m}$ wird nach Unterschreiten der Inversionstemperatur in einem Joule-Thomson-Ventil JT entspannt, wobei bei ausreichend tiefer Temperatur vor dem Ventil (Punkt 5 in Bild 1.6.2-2) ein Teil (1-x) des Kaltgasstromes (abhängig von T = 20 K ... 10 K, und p = 10 ... 40 bar ca. 0.1 bis 0.3) verflüssigt. Die Flüssigkeitsmenge  $(1-x) \cdot (1-y) \cdot \dot{m}$  steht zur Entnahme zur Verfügung. Der verbleibende Dampfanteil  $x \cdot (1-y) \cdot \dot{m}$  strömt über die Wärmetauscher zurück zum Kompressor und dient dabei zur Vorkühlung des Nutzgasstromes auf der Hochdruckseite. Zum Ausgleich der Flüssigkeitsentnahme muss auf der Saugseite des Kompressors die äquivalente Gasmenge aus einem Speichersystem zugeführt werden. Das verflüssigte LHe I steht nun z. B. für eine Siedebadkühlung zur Verfügung.

Alternativ zur Flüssigkeitsentnahme kann das Flüssigkeits-Gas-Gemisch selbst zur Kühlung verwendet werden, indem es die Wärmelast  $\dot{Q}_r$  (Refrigeratorleistung) aufnimmt.



entweder:  $\dot{Q}_r$  oder  $(1-y) \cdot (1-x) \cdot \dot{m}$ 

<u>Bild 1.6.2-1</u>: *Claude*-Kälteprozess (Prinzip), Verlauf im Temperatur-Entropie-Diagramm T(s). K: Kompressor, I, II, III: Wärmetauscher, E: Expansionsmaschine, JT: *Joule-Thomson*-Ventil,  $\dot{Q}_r$ : Refrigeratorleistung [1.1]

#### b) Erzeugung von überkritischem Helium

Diese kalte Hochdruck-Helium-Flüssigkeit kann entweder direkt in einer Kältemaschine gemäß Bild 1.6.2.-2 a) erzeugt werden, in dem es im Punkt 5 über ein Ventil V abgezweigt unter dem Hochdruck des Kompressors bleibt, während der Restgasstrom über JT verflüssigt wird und das Gas im Wärmetauscher WT auf 4...5 K abkühlt. Oder es wird ein geschlossener zweiter "Kaltkreislauf" verwendet, wo eine Pumpe den erforderlichen Hochdruck erzeugt, während das He in Wärmetauschern WT1 und WT2 abgekühlt wird (Bild 1.6.2-2 b)).



<u>Bild 1.6.2-2</u>: Erzeugung von überkritischem He: a) direkt aus der Kälteanlage, b) durch einen geschlossenen kalten Sekundärkreislauf [1.1]

#### **TU Darmstadt**

#### c) Erzeugung von suprafluidem Helium HeII

Aus dem Kaltteil einer konventionellen *Claude*-He-Kälteanlage wird ein Teilgasstrom in Punkt 4 (Bild 1.6.2-3) bei ca. 3 bar entnommen, im Wärmetauscher III abgekühlt, im JT-Ventil weiter abgekühlt und entspannt, im LHeI-Bad weiter gekühlt auf < 5 K und nochmals über ein JT-Ventil abgekühlt und entspannt. Die Vakuumpumpe P sorgt dabei für den erforderlichen niedrigen Druck von 16 mbar (Siededruck des suprafluiden HeII bei 1.8 K). Daher resultiert eine Teilverflüssigung bei 1.8 K zu HeII. Der nicht verflüssigte Anteil dient wieder zur Vorkühlung des Vorlaufgases.



Bild 1.6.2-3: Erzeugung von suprafluidem HeII über die Pumpe P und die beiden Ventile JT [1.1]

#### 1.6.3 Methoden zur N<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Verflüssigung

#### a) *Linde*-Verfahren



Bild 1.6.3-1: Prinzip des einstufigen Linde-Verfahrens [1.4]

Das *Linde*-Verfahren nutzt den *Joule-Thomson*-Effekt. Ein Kompressor verdichtet das Gas auf 200 bar, von wo es durch ein *Joule-Thomson*-Ventil D (Bild 1.6.3-1) auf 20 bar expandiert und dabei um ca. 45 K abkühlt. Dieses abgekühlte Gas wird zurückgeleitet und

#### **TU Darmstadt**

kühlt das komprimierte Gas im Gegenstrom. Das abgekühlte Gas wird wieder komprimiert, entspannt, abgekühlt, usw., bis Verflüssigung eintritt. Das *Linde*-Verfahren wird zur Verflüssigung von Luft (ca. 80% N<sub>2</sub>, ca. 20% O<sub>2</sub>) eingesetzt und ist daher auch für die N<sub>2</sub>-Verflüssigung geeignet. Diese Technik wird im großtechnischen Stil eingesetzt.

Oft werden jedoch **Kleinkälteanlagen** für den Temperaturbereich 20 K ( $H_2$ ) ... 80 K ( $N_2$ ) eingesetzt, nämlich der *Stirling*-**Prozess** und der *Gifford-McMahon*-**Prozess**.

# b) Stirling-Prozess

Viele N<sub>2</sub>-Laborverflüssiger, also Kleingeräte, arbeiten mit diesem Prozess, da sein Aufbau relativ einfach und robust ist.

# c) Gifford-McMahon-Prozess

Die meisten Kleinkälteaggregate für den Temperaturbereich bis ca. 20 K (H<sub>2</sub>-Verflüssiger) arbeiten mit diesem Kreisprozess, der aus folgenden Schritten besteht:

- 1. isotherme Kompression,
- 2. isobare Kompression,
- 3. isentrope Expansion,
- 4. isobare Expansion.

Sowohl der *Stirling*-Prozess als auch der *Gifford-McMahon*-Prozess lassen sich auf mehrstufige Prozesssysteme erweitern, mit denen effizienter das Temperaturniveau von 20 K erreicht werden kann.

# 1.6.4 Wirkungsgrad von Kälteanlagen



<u>Bild 1.6.4-1</u>: Messtechnisch bestimmte Wirkungsgrade  $\eta_{eff}$  realer Kältemaschinen im Vergleich zum idealen *Carnot*-Wirkungsgrad  $\eta_c$ , in Abhängigkeit der Größe der Anlage (Kälteleistung  $\dot{Q}$ ) und der erreichbaren Kalttemperatur  $T_{K}$ . [1.1]

Der maximal mögliche Wirkungsgrad (*Carnot*-Wirkungsgrad  $\eta_c$ ) erlaubt eine Abschätzung der Verlust-Untergrenze des Kälteprozesses.

#### **TU Darmstadt**

$$\eta_{ideal} = \frac{T_{kalt}}{T_{hei\beta} - T_{kalt}} = \eta_c \tag{1.6.4-1}$$

Beispiel 1.6.4-1:  $T_{hei\beta} = 300 \text{ K}$ : a) N<sub>2</sub>-Verflüssigung:  $T_{kalt} = 77 \text{ K}$ :  $\eta_{ideal} = \frac{77}{300-77} = 34.5\%$ b) He-Verflüssigung:  $T_{kalt} = 4.2 \text{ K}$ :  $\eta_{ideal} = \frac{4.2}{300-4.2} = 1.4\%$ 

Für jedes Watt Wärmeverlustleistung, das aus dem Supraleiter abzuführen ist, sind im Idealfall für LHe 1/0.014 = 71 W Verdichterleistung erforderlich, bei LN<sub>2</sub> nur 1/0.345 = 3 W. Dieses krasse Missverhältnis zeigt das enorme technische Potential der HTSL-Technik auf. Die bereits beim *Stirling*-Prozess genannten Verlust erhöhenden Mechanismen gelten auch für die anderen Kälteprozesse, so dass reale Kältemaschinen einen deutlich schlechteren Wirkungsgrad  $\eta_{eff}$  aufweisen.

# Fazit:

Eine reale Kälteanlage mit **100** W Kälteleistung hat einen um den Faktor **1/10** kleineren Wirkungsgrad als die ideale Carnot-Anlage. Für 1 W Kälteleistung, das aus dem Supraleiter abzuführen ist, sind demnach bei 4.2 K (LTSL) ca. 700 W elektrische Antriebsleistung des Kompressors aufzubringen, bei 77 K (HTSL) "nur noch" 30 W.

1.39