

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01B 12/00

C04B 35/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92108768.3

[45]授权公告日 1999 年 2 月 24 日

[11]授权公告号 CN 1042272C

[22]申请日 92.7.25 [24]颁证日 99.1.9

[21]申请号 92108768.3

[30]优先权

[32]91.7.26 [33]DE [31]P4124823.6

[73]专利权人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 J·博克 E·普赖斯勒

[56]参考文献

EP0334517A1 1989. 9.27 C04B35/00

EP0362492A2 1990. 4.11 C04B35/00

审查员 王冬峰

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 徐汝巽

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 高温超导体和其制备方法

[57]摘要

本发明涉及一种高温超导体,它由铋、锶、钙和铜(有时还选用铅)的氧化物(其组成为 $\text{Bi}_{2-a+b+c}\text{Pb}_a(\text{Sr}, \text{Ca})_{3-b-c}\text{Cu}_2 + d\text{O}_x$)以及硫酸锶和/或硫酸钡所组成。制备所述的超导体时可以将铋、锶、钙和铜(有时还选用铅)的氧化物,与硫酸锶和/或硫酸钡混合均匀,将此混合物加热到 $870 \sim 1300^\circ\text{C}$ 使其熔融,硫酸锶和/或硫酸钡含量高时,要求温度也较高,将熔融倾入模子中慢慢固化,从模子中移出模制体使其在 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 于含氧气氛中进行热处理。

权 利 要 求 书

1.一种高温超导体，它包括铋，锶，钙，铜和任选的铅的氧化物，该氧化物的组成为 $\text{Bi}_{2-a+b+c}\text{Pb}_a(\text{Sr}, \text{Ca})_{3-b-c}\text{Cu}_2 + d\text{O}_x$ ；其中： $a = 0 \sim 0.7$ ； $b + c = 0 \sim 0.5$ ； $d = -0.1 \sim 0.1$ ； $x = 7 \sim 10$ ；Sr：Ca 的比率为 2.8：1 ~ 1：2.8，其特征在于该高温超导体还包括 0.1 - 30 重量% 的硫酸锶和/或 0.1 - 20 重量% 的硫酸钡。

2.根据权利要求 1 的高温超导体，其特征在于 $a = 0$ ； $b + c = 0.25$ ； $d = 0$ 和 $x = 7.9 \sim 8.5$ ，以及 Sr：Ca 的比率为 2.2：1 ~ 1.5：1。

3.根据权利要求 1 或 2 的高温超导体，特征在于硫酸锶的含量为 3 - 10 重量%。

4.根据权利要求 1 或 2 的高温超导体，其特征在于硫酸钡的含量是 3 ~ 10 重量%。

5.根据权利要求 1 所述的高温超导体的制备方法，它包括将铋、锶、钙、铜以及任选的铅的氧化物与 0.1 - 30 重量% 的硫酸锶和/或 0.1 - 20 重量% 硫酸钡混合均匀，加热到 870 - 1300 °C，使混合物熔融，硫酸锶和/或硫酸钡的含量较高时要求较高的温度，将熔融体倒入模子让其在其中慢慢固化，将从模子中取出的模制件在 700 - 900 °C，于含氧的气氛中进行热处理。

6.根据权利要求 5 的制备方法，其中加热混合物到 900 - 1100 °C 使混合物熔融。

7.根据权利要求5的制备方法,其中从模子中取出的模制件在750 - 870 °C,于含氧的气氛中进行热处理。

8.根据权利要求5的方法,其特征在于把熔融体倒入绕其纵轴旋转的水平排列的圆筒中。

9.根据权利要求5至8中任一项的方法,其特征在于把熔融体倒入石英制的模子中。

10.根据权利要求5至8中任一项的方法,其特征在于把熔融体倒入铜制的模子中。

11.根据权利要求5至8任一项的方法,其特征在于热处理中,模制件以250至350 °C/小时很快加热到700 °C,高于此温度时以5 - 20 °C/小时慢慢加热。

12.根据权利要求5至8中任一项的方法,其特征在于热处理在空气和氮气的体积比为1: 1的气氛中进行。

13.根据权利要求5至8中任一项的方法,其特征在于热处理在纯氧中进行。

说 明 书

高温超导体和其制备方法

本发明是关于由铋、锶、钙、铜（有时还选用铅）的氧化物所组成的高温超导体和它的一种制备方法。

美国专利 5, 047, 391 揭示了制备高温超导体的一种方法。这种超导体的组成为 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ ，其中 $x=8 \sim 10$ 。在这个方法中，铋、锶、钙和铜的氧化物或碳酸盐的化学计量混合物被加热到 $870 \sim 1100^\circ\text{C}$ ，生成均匀的熔融物。将熔融物倒入模子并在其中固化。从模子中移出铸件于 $780 \sim 850^\circ\text{C}$ 热处理 $6 \sim 30$ 小时，然后于 $600 \sim 830^\circ\text{C}$ 在氧气氛中处理至少 6 小时。用这个方法可将模制件制成片状，其边长或直径达到几个厘米，或制成棒形，长达 50 厘米，直径 12 毫米，在每一种情况下，模制体由单一相化合物组成。

所述类型的模制件在电技术中有许多应用，例如作电力输送的电流导体，作电流限制器以及构成磁屏蔽罩。但是，高温超导体在工业上使用的先决条件是在液氮温度（77 K）具有约 $1000 \text{ A}/\text{厘米}^2$ 的临界电流密度。

确实，已知 1 厘米宽，15 微米厚的载于银基片上组成为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 的带子具有 $1000 \text{ A}/\text{厘米}^2$ 的临界电流密度；但是这样的带子只能传导 15 安的绝对电流（参阅

"Proceedings of the ICMC '90 Topical

Conference on Material Aspects of High Temperature

Superconductors" 1991 Pages 165 to 176). 这个绝对电流在薄膜的情况下甚至更低, 而且迄今只可能生产几厘米尺寸的。

对以铋、锶、钙和铜的氧化物为基础的高温超导体材料制成的固体元件, 已测得在 77K 时的电流密度数量级为 10^2 安/厘米²。

欧洲专利申请 EP - A1 - 0334517 公开了一种可含铅的高温超导体, 其组成为 $\text{Bi}_{2.2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$, 为制备这种超导体的单晶体, 可加入氯化钠或氯化钾助剂。所制得的超导体的电流密度在 $1 - 100\text{A}/\text{cm}^2$ 变化时, 临界转变温度的变化不超过 1K。说明其临界电流密度也在 $100\text{A}/\text{cm}^2$ 的数量级。

本发明的目的是提供一种基于铋、锶、钙、铜(有时还选用铅)的氧化物的高温超导体和它的制备方法。这种高温超导的临界电流密度在 77K 时至少 $1000\text{A}/\text{厘米}^2$, 能传输至少 100A 的绝对电流。

按照本发明的高温超导体, 它包括铋, 锶, 钙, 铜和任选的铅的氧化物, 该氧化物的组成为 $\text{Bi}_{2-a+b+c}\text{Pb}_a(\text{Sr}, \text{Ca})_{3-b-c}\text{Cu}_2+d\text{O}_x$; 其中: $a = 0 \sim 0.7$; $b + c = 0 \sim 0.5$; $d = -0.1 \sim 0.1$; $x = 7 \sim 10$; Sr: Ca 的比率为 $2.8: 1 \sim 1: 2.8$, 其特征在于该高温超导体还包括 0.1 - 30 重量% 的硫酸锶和/或 0.1 - 20 重量% 的硫酸钡。

本发明的高温超导体可以在下面几个方面进一步改进:

a) $a = 0$; $b + c = 0.25$; $d = 0$ 和 $x = 7.9 \sim 8.5$, 以及 Sr: Ca 的比率为 $2.2: 1 \sim 1.5: 1$;

b) 硫酸锶含量较好的是 3 - 10 % (重量);

c) 硫酸钡含量较好的是 3 - 10 % (重量)。

本发明的高温超导体的制备方法可以包括将铋、锶、钙、铜以及任选的铅的氧化物与 0.1 - 30 重量% 的硫酸锶和/或 0.1 - 20

重量%硫酸钡混合均匀，加热到 $870 - 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，使混合物熔融，硫酸锶和/或硫酸钡的含量较高时要求较高的温度，将熔融体倒入模子让其在其中慢慢固化，将从模子中取出的模制件在 $700 - 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，于含氧的气氛中进行热处理。

该方法可以在以下几方面作进一步改进，其中混合物优选地加热到 $900 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以使其熔融。或者也可以将从模子中取出的模制件在 $750 - 870\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下，于含氧气氛中进行热处理。

这个方法也可以设计成这样：

d) 将熔融物倒入水平排列的圆筒，圆筒绕着它的纵轴旋转；

e) 将熔融物倒入石英模子；

f) 将熔融物倒入铜模子；

g) 为了热处理，模制件很快地以 $250 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的速率加热到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，高于 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后缓慢地以 $5 - 20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的速率加热；

h) 热处理在空气和氮的体积比为 $1:1$ 的气氛中进行；

i) 在纯氧中进行热处理。

如果本发明的高温超导体由所谓的二层化合物（铋、锶、钙和铜的氧化物，其金属的化学计量比为 $2:2:1:2$ ）和硫酸锶的混合物组成，硫酸锶含量直到 30% （重量）时还检测不到分解产物或其它相。

另一方面，本发明的高温超导体，它由所谓的二层化合物和硫酸钡组成，含有碱土金属铜酸盐相，例如 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$ 。

热分析研究表明，碱土金属硫酸盐与铋、锶、钙、铜（有时还选用铅）的氧化物一起熔融生成低共熔体。硫酸钡和硫酸锶的熔点，明确地说是相当地高，分别为 1580 和 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

最后，陶瓷相的研究和用扫描电子显微镜得到的照片表明，在本发明的高温超导体中有 $10 - 100$ 微米大小的硫酸锶和硫酸钡沉

淀。

意想不到的是本发明的高温超导体，其临界湿度随着碱土金属硫酸盐的含量的增加不但下降，在某些情况下甚至还上升。

本发明的高温超导体 77 K 的临界电流密度约为 1400 A/厘米^2 ，比先有技术中的高温超导体的值高几倍。

本发明的高温超导体的弯曲强度和弹性模量显示了令人满意的值。

本发明的高温超导体可以制成比较大的模制件，例如棒，板或园柱体，因为它们比起先有技术所制的模制件，它们脆性小，形成裂缝的倾向小。不但在熔融体固体时而且在模制件热处理的过程中都是这样。

例 1（比较例）

将铋、锶、钙和铜的二元氧化物（金属的化学计算比为 2 : 2 : 1 : 2）充分混合。将 1.8 千克这样的混合物置于刚玉坩埚于 1000°C 转化成均匀的熔融体。将此均匀的熔融体通过槽口倒入直径为 200 毫米，深为 100 毫米水平排列的园柱形模子，这些模子绕着它的纵轴旋转，由于离心力的原因熔融体均匀地分布在模子的壁上。为了有利于较缓慢的冷却，在铸造后立即将一予热到 600°C 的管式炉推放在模子上，炉子以约 2°C/分钟 的速度冷却到室温。管式炉冷却后，在模子中的空心园柱体物有两条相对的相互垂直的裂缝，估计可能是严重的内在应力所致，将模制件从模子中取出时，它碎成两瓣。

例 2（比较例）

重复例 1，只是将 1.5 千克混合物转化为均匀的熔融体，在管

式炉冷却后，将空心园柱体物从模子中取出，在每种情况下，它的上边和下边都有两条约1厘米长的相对的横向裂缝。

将空心的园柱体物进行热处理（750℃ 24小时，850℃ 120小时）。热处理后，在横向裂缝的终端也形成纵向的裂缝，这些裂缝导致碎成环形断片。

例3（本发明）

重复例1，只是二元氧化物和10%（重量）硫酸锶充分混合，将2千克这种混合物加热到1050℃转化为均匀的熔融体。从模子中取出一个坚实的没有裂缝的空心园柱体，其壁厚约5毫米。

将此空心的园柱体进行热处理（750℃ 24小时；850℃ 120小时），甚至经过这样的处理，空心园柱体仍无裂缝并且一点也没有熔开。

例4（本发明）

将例3的混合物熔融并倒入一侧封闭的石英管（内径8毫米），石英管长度为100，150，200，300，500毫米。

冷至室温后，固化的熔融体可从所有的石英管中取出，它们是坚实的、未见裂缝的棒。

将这些棒在空气/氮气混合物（体积比为1：1）中加热，以300℃/小时的速率升温到700℃，再以10℃/小时的速率升温到850℃，在此温度保持60小时。为了确保一个尽可能均匀的温度场，热处理在多段式管式炉中进行。

所有这些棒冷却后从炉子中取出都没有裂缝。

200毫米长的棒装上触点用四点测量法，测定77 K的临界电流密度为570安/厘米²。（尺度：1微伏/厘米），电位差触点

之间的间隙为 13 厘米。

由电阻的温度依从关系测定得到电阻的总下降为 $89.5 \text{ K}\Omega$ 。

例 5 (比较例)

将例 1 的混合物熔融并倒入按照例 4 的各种石英管，这些石英管的一侧是封闭的。

冷到室温后，只能从 100 和 150 毫米长的石英管中取出坚实的棒，而其它的石英管中只有碎片。

例 6 (本发明)

铋、锶、钙和铜的二元氧化物，其金属的化学计量比为 2 : 2 : 1 : 2，与不同量的硫酸锶 (0, 3, 6, 10, 15, 20, 25, 30 重量%) 充分混合。不同的混合物在刚玉坩埚中于 1000°C (SrSO_4 含量达 10%)， 1030°C (SrSO_4 含量达 20, 20%)， 1100°C (SrSO_4 含量达 30%) 转化成均匀的熔融体，将每种熔融体倒入矩形铜模子中，其尺寸为 $15 \times 15 \times 60$ 毫米³，顶部开口。为了让熔融体缓慢冷却，铸造后立即将模子放入予热到 600°C 的箱式炉中，然后关闭电源。

用钻石切割轮从所得的模制件切得 4 毫米厚的园片形样品和尺寸为 $45 \times 4 \times 3$ 毫米³ 的棒。所有的样品和棒于 850°C 在箱式炉中一起敞空热处理 24 小时。

从园片形样品锯得截面积为 1 毫米²，长为 10 毫米的棒。测定这些棒的转变温度 T_c 和临界电流密度 j_c ，而尺寸为 $45 \times 4 \times 3$ 毫米³ 的棒则用来测定弯曲强度和弹性模量 [杨氏 (Young's) 模量]，结果总结于下表：

SrSO ₄ 重量 %	T _g [K]	R=0 [K]	j _g [A/cm ²]	弯曲强度 [MPa]	杨氏模量 [GPa]
0	88	85.5	84	27	31
3	93	89.5	1386	28	35
6	92	89.5	1102	25	32
10	92	89.5	608	30	36
15	93	88.5	623	33	43
20	92	88.5	307	31	39
30	92	89	124		

例 7 (本发明)

重复例 6 , 只是用硫酸钡代替硫酸锶。结果总结于下表:

硫酸钡 重量%	T ° [K]	R = Q [K]	j c [A / cm ²]
0	91	88	101
3	95	91.5	629
6	94	91	570
10	93	90.5	309
15	87	83.5	136
20	86	83.5	75

例 8 (比较例)

重复例 6，只是用硫酸钙（无水）代替硫酸锶。结果总结于下表。

硫酸钙 重量%	T c [K]	R=0 [K]	J c [A/cm ²]
0	88	85.5	96
0.7	89	86.5	159
2.2	91	88.5	56
4.4	89	86.5	1
7.4	85	82.5	<1
11.1	82	67	<1

除了所谓的二层化合物外，在 x 射线图中从 CaSO_4 含量在 4.4 重量%以上的样品中已经辨认出一些外来的相。