



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88106487.4

[51] Int.Cl⁴

H01B 12/00

[43] 公开日 1989年3月15日

[22] 申请日 88.9.3

[30] 优先权

[32] 87.9.4 [33] US [31] 094,179

[71] 申请人 格雷斯公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 克里斯蒂安·本特·隆萨加

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 肖掬昌 李先春

C04B 35/00

说明书页数: 19

附图页数: 1

[54] 发明名称 制造超导陶瓷和其它电阻率降低的陶瓷材料的方法和组成物以及由这些材料制成的导电制品

[57] 摘要

公开了一种采用某些陶瓷材料(或它们的母体)与聚合物和增塑剂的掺混料制造超导陶瓷和其它电阻率降低陶瓷材料的方法和配方。根据本发明,掺混料可用普通的方法成型,增塑剂可借助于萃取和/或挥发法除去,聚合物可加以挥发,且粒料可烧结以生成所要求的陶瓷产品。公开了复合陶瓷和具实用形状的一些产品的制造方法。

1.一种制造超导陶瓷或其它电阻率降低的陶瓷材料用的组成物，其特征在于，该组成物包括由下列成分组成的基本上均匀的塑性掺混料：

(甲)显示电阻率降低的陶瓷材料粒料，所述陶瓷材料的母体或两者，占总掺混料的至少60重量%；

(乙)至少一种挥发温度低于所述粒料的烧结温度且分子量至少约为100,000的聚合物，占总掺混料的大约2至大约10重量%；和

(丙)所述聚合物的一种增塑剂，约占30重量%或以下，可在低于聚合物的挥发温度的温度下用萃取法或挥发法加以祛除，其中聚合物和增塑剂与成分(甲)的粒料不起反应，因而粒料在掺混过程中大致上保持不变，且其中聚合物，至少在增塑剂存在的情况下，是个在加工过程中可以变成流体从而可与陶瓷和增塑剂成分加以掺混且在掺混之后可以固化的聚合物。

2.权利要求1的组成物，其特征在于，成分(甲)的粒料是其粒度小得足以使粒料通过100目筛网的陶瓷材料粒料。

3.权利要求1的组合物，其特征在于，成分(a)是化学式为 $(L_wM_x)vAyDz$ 的陶瓷材料的粒料，其中L、M和A是陶瓷的金属成分，D是非金属成分，w、x、v、y和z规定了具有所述化学式的陶瓷材料的母体的各成分或粒料的相对比例。

4.权利要求3的组成物，其特征在于，L系选自由Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Yb、Lu和Sc组成的元素群，其中M系选自由Sr、Ca和Ba组成的元素群，其中A是Cu，D是0。

5.权利要求4的组成物，其特征在于，成分(甲)是化学式用 $YBa_{1.67x}Cu_{0.83y}O_{0.83z}$ 表示的陶瓷材料的粒料。

6.权利要求5的组成物，其特征在于，x、y和z分别均为1.2、3.6和8.4。

7. 权利要求4 的组成物，其特征在于w 、 x 、 v 、 y 和z 分别约为0.6 、 1.2 、 2.0 、 3.6 和8.4 。

8. 权利要求1 的组成物，其特征在于，成分(甲) 的粒料小得足以通过200 目的筛网。

9. 权利要求8 的组成物，其特征在于，成分(甲) 是克分子比约为1:4:6 的 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 和CuO 组成的粒料。

10. 权利要求1 的组成物，其特征在于，所述组成物成型成棒材。

11. 权利要求1 的组成物，其特征在于，所述组成物成型管材。

12. 权利要求1 的组成物，其特征在于，所述组成物成型成片材。

13. 权利要求1 的组成物，其特征在于，非陶瓷成分挥发时不产生大量的在粒料烧结时阻碍电阻率降低的发展的碳质残留物。

14. 权利要求1 的组成物，其特征在于，聚合物系选自由聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯组成的聚合物群，且增塑剂系选自由矿物油、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、甘油、甘油单醋酸酯、1,3-丙二醇、四亚甲基二醇、2,3-丁二醇、磷酸三乙酯、聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮组成的增塑剂群。

15. 权利要求1 的组成物，其特征在于，所述降低的电阻率在-196℃或更高的温度下表现出来。

16. 权利要求15的组成物，其特征在于，所述降低的电阻率在室温下约为0.1 欧- 厘米或以下。

17. 权利要求16的组成物，其特征在于，所述陶瓷材料具有超导性。

18. 一种制造电阻率降低的固体物用的成型组成物，系用溶剂萃取由下列成分组成的大致均匀的塑性掺混料中的至少一部分增塑剂制取的：至少约为60重量% 的显示电阻率降低的陶瓷粒料、所述陶瓷材料的母体的粒料或两者，占总掺混料的大约2 和大约10重量% 之间的至少一种分子量至少约为100,000 的热塑性聚合物，和在大约2 和大约30重量% 的所述聚合物的增塑剂，其中聚合物和增塑剂与陶瓷成分粒料不反应，因

而粒料在掺混过程中基本上保持不变，且其中聚合物，至少在增塑剂存在的情况下，在掺混温度下是流体，在室温下是固体，被萃取的增塑剂量可以有效地使组成物的塑性降低到足以防止组成物的形状变形的程度。

19. 权利要求18的成型组成物，其特征在于，所述组成物系成型棒材。

20. 权利要求19的成型组成物，其特征在于，所述棒材有一与其形成一个整体的外套，该外套含聚合物和绝缘陶瓷，因而当成型组合物连同其外套一起烧制和烧结时，形成一个具有一导电芯子和一与该芯子形成一个整体的绝缘外套的复合棒材。

21. 权利要求18的成型组成物，其特征在于，所述组合物系成型管材。

22. 权利要求21的成型组成物，其特征在于，所述管材具有一与其形成一个整体的外套，该外套包含聚合物和绝缘陶瓷，因而进行烧制和烧结时，形成具有一导电环形芯子和一与芯子形成一个整体的绝缘外套的复合陶瓷管材。

23. 权利要求18的成型组成物，其特征在于，所述组成物系成型片材。

24. 权利要求23的成型组成物，其特征在于，所述片材具有一与其形成一个整体的第二个片材，该片材含有聚合物和绝缘陶瓷，因而当将成型组成物连同第二个片材进行烧制和烧结时，形成具有一导电层和--与导电层形成一个整体的绝缘层的复合陶瓷。

25. 权利要求18的成型组成物，其特征在于，所述粒料的粒度小得足以使粒料通过100 目的筛网。

26. 权利要求18的成型组成物，其特征在于，所述非陶瓷成分挥发时不会产生大量在烧结陶瓷成分时会还原陶瓷成分且阻碍在烧结陶瓷成分所产生的固体物的电阻率降低的发展的碳质残留物。

27. 一种制造成低电阻率降低的固体产品的方法，其特征在于，该方法包括下列步骤：

(甲) 制取大致均匀的塑性掺混料，该掺混料包含以下成分：至少约60重量% 显示电阻率降低的陶瓷材料粒料、所述陶瓷材料的母体粒料或两者；占总掺混料的大约2 至大约10重量% 的至少一种分子量至少100,000 的聚合物；和大约30重量% 或以下的所述聚合物的增塑剂；其中聚合物成分和增塑剂成分与陶瓷成分粒料不起反应，因而粒料在掺混过程中大致上保持不变；且其中聚合物，至少在增塑剂存在的情况下，是个在加工过程中可形成流体从而可与陶瓷和增塑剂成分掺混且在掺混之后可以固化的聚合物；

(乙) 将组成物成型成成型固体产品所希望的形状；

(丙) 用萃取法或挥发法除去增塑剂；

(丁) 加热掺混料使聚合物挥发；和

(戊) 将混成物烧制到至少约900 °C 以便烧结陶瓷成分。

28. 权利要求27的方法，其特征在于，在成型之后和烧制之前至少部分萃取增塑剂。

29. 权利要求27的方法，其特征在于，聚合物是个热塑性聚合物，使其分别可以通过提高和降低聚合物的温度变成流体和固化。

30. 权利要求27的方法，其特征在于，所述聚合物是聚烯烃。

31. 一种通过烧制由下列成分制取的基本上均匀的掺混物制造出来的电阻率降低的固体陶瓷产品：至少大约60重量% 显示出电阻率降低的陶瓷材料、所述陶瓷材料的母体或两者；占总掺混料的大约2 至大约10重量% 的至少一种其分子量至少约为100,000 的热塑性聚合物；和从大约2 至大约30重量% 的所述聚合物的增塑剂；其中聚合物成分和增塑剂与陶瓷成分粒料不起反应，因而粒料在掺混过程中基本上保持不变；其中聚合物，至少在增塑剂存在的情况下，是个可变成流体以便掺混和成

型，且在掺混和成型后可以固化的聚合物，且其中烧制温度先是到达使组成物的非陶瓷成分挥发的温度范围，然后提高到至少大约900 °C的温度，所述温度足以烧结陶瓷材料或它们的母体的粒料而不致使它们挥发。

32. 权利要求31的组成物，其特征在于，成分(甲)是个其化学式为 $(L_w M_x)_v A_y D_z$ 的陶瓷材料粒料，其中L、M和A是陶瓷的金属成分，D是个非金属成分，w、x、v、y和z规定了具有所有化学式的陶瓷材料的母体的成分或粒料的相对比例。

33. 权利要求32的组成物，其特征在于，成分(甲)是其化学式以 $YBa_{1.67x} Cu_{0.83y} O_{0.83z}$ 表示的陶瓷材料粒料。

34. 权利要求33的组成物，其特征在于，x、y和z分别约为0.4、1.0和4.0。

35. 权利要求32的陶瓷材料，其特征在于，L系选自由Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Yb、Yb、Lu和Sc组成的元素群，其中M系选自由Sr、Ca和Ba组成的元素群，其中A为Cu，D为O。

36. 权利要求35的组成物，其特征在于，w、x、v、y和z分别约为0.6、1.2、2.0、3.6和8.4。

37. 权利要求36的组合物，其特征在于，成分(甲)是其化学式以 $YBa_{1.67x} Cu_{0.83y} O_{0.83z}$ 表示的陶瓷材料粒料。

38. 权利要求31的成型固体产品，其特征在于，该产品包含有与电阻率降低的固体部分形成一个整体的绝缘部分。

39. 权利要求31的成型固体产品，其特征在于，设有适宜用作热传递流体通道的一些通道。

40. 权利要求31的成型固体产品，其特征在于，该产品包含一种陶瓷超导体。

41. 一种整体陶瓷固体物，其特征在于，该固体物包含电阻率降低的第一部分和绝缘体的第二部分，其制造方法如下：

(甲) 将第一组成物与第二组成物牢牢粘结在一起, 所述第一组成物是由下列成分组成的大致均匀的掺混料: 至少约60重量% 显示出电阻率降低的陶瓷材料, 所述陶瓷材料的母体的粒料, 或两者, 占总掺混料大约2 至大约10重量% 的至少一种其分子量至少约为100,000 的聚合物, 和从大约2 至大约30重量% 的所述聚合物的增塑剂, 其中聚合物成分和增塑剂成分与陶瓷成分粒料不起反应, 因而粒料在掺混过程中基本上保持不变; 且其中聚合物, 至少在增塑剂存在的情况下是可变成流体以便掺混且在掺混之后可以固化的聚合物; 且所述第二组成物是含有聚合物、增塑剂和绝缘陶瓷或其母体的粒料的掺混料, 和

(乙) 烧制粘结好的掺混料, 先使温度达到非陶瓷成分挥发的温度, 然后升温到至少大约900 °C, 所述温度足以烧结陶瓷粒料或它们的母体而不致使它们挥发。

42. 权利要求41的整体陶瓷固体物, 其特征在于, 在其形成过程中, 掺混料系通过共挤塑粘结到第二组成物上的。

43. 权利要求41的整体陶瓷固体物, 其特征在于, 在其形成过程中, 掺混料系通过热密封粘结到第二组成物上的。

44. 权利要求41的整体陶瓷固体物, 其特征在于, 该固体物包括复合棒材, 该棒材具有系超导材料制成的圆柱体芯子的第一部分和系环形绝缘外套的第二部分。

45. 权利要求44的整体陶瓷固体物, 其特征在于, 在形成的过程中, 复合棒材系制成线圈, 且在烧制和烧结之前将其毗邻线匝粘结, 因此整体固体物是由线圈状的陶瓷导体制成的粘结性管材, 其各线匝之间彼此绝缘。

46. 权利要求41的整体陶瓷固体物, 其特征在于, 该固体物包括夹在两绝缘陶瓷片材之间的低电阻率陶瓷片材。

制造超导陶瓷和其它电阻率降低的陶瓷材料
的方法和组成物以及由这些材料制成的导电制品

本发明是关于超导陶瓷和其它电阻率降低的陶瓷材料，特别是关于导电陶瓷的制造。

很久以前就知道，某些材料处于低温情况下时，其有效电阻率下降，有时实质上等于零。特别有意思的是那些在某些低温条件下能在实质上无电阻的情况下导电的金属和金属氧化物。举例说，某些金属当冷却到4度开氏温标(以下简称 $\cdot K$)时，大家都知道就会进入超导状态，某些铌合金和铌组分在大约 $15 \cdot K$ 时，有些则高到 $23 \cdot K$ 左右，就进入超导状态。最近发现，含镧、钡和铜的氧化物在大约 $30 \cdot K$ 的温度时进入超导状态，在某些情况下，在大致高于20度的温度下进入超导状态。目前的进展发现了在接近 $100 \cdot K$ 的温度下进入超导状态的材料，因而可以采用液氮进行冷却。特别有意思的是那些其电阻降低的性能对时间稳定的陶瓷材料，因而它们有可能投入实际应用中。尽管电阻降低的甚至超导的现象迄今是在液氮温度或更高温度下观测出来的，但这些性能仍然被认为主要是在低于室温的条件下才能够实现的。然而某些迹象表明，有可能按某些配方制成在一般外界条件下能可靠地显示电阻降低的甚至可能是超导性的陶瓷材料。

一种接近单元晶胞的化学式为 $YBa_2Cu_3O_z$ (其中 z 一般约为7)的组成物及其有关的各种材料是特别有希望可用于超导用途的陶瓷材料组合。在这些陶瓷材料的一个组成中，举例说，具体的作法是将固体成分的碳酸盐和/或氧化物粉料加以混合，升温到大约 $1,000^\circ C$ 的温度，除去二

氧化碳之类的挥发性材料。混合料经过再碾磨和重新加热(可能要进行若干次以提高混合料的完全混合)之后将其造粒,然后烧结,历时达几小时或以上。烧结后的粒料可在400℃左右加以退火,然后逐步冷却。另一种接近单元晶胞的化学式为 $Y_{1-x}Ba_{0.8}CuO_4$ 的组成物也是挺有意思的。甚至发现,一般表达式为 $(L_wM_x)_vAyDz$ 的一组化合物,特别是W等于1-x时,有可能达到超导状态。其中L、M和A是陶瓷金属组分,D是氧之类的非金属组分。具体的实施例不仅包括其中L为钇(即Y)、M为钡(即Ba)、A为铜(即Cu)、D为氧(即O)、W为0.6、x为0.4、v为2、y为1和z为4或小于4的实施例,而且还包括其它实施例,例如其中L为镧(即La)的实施例,其中L为铈(即Nd)的实施例,其中L为钐(即Sm)的实施例,其中L为铕(即Eu)的实施例,其中L为钆(即Gd)的实施例,其中L为镝(即Dy)的实施例,其中L为钬(即Ho)的实施例,其中L为铒(即Yb)的实施例,其中L为镱(即Lu)的实施例,其中L含钪(即Sc)的实施例,和某些其中L为上述诸金属的混合物的实施例,以及其中M含锶(即Sr)的实施例,其中M含钙(即Ca)的实施例、和某些其中M为选自钡、锶和钙的金属的混合物。M.K. Wu等人在1987年第58卷第9期的《物理评论通讯》(Physical Review Letters)题为“在常压下的新型混合相Y-Ba-Cu-O化合物系统中在93K的超导性”的文章中和Engler等人在1987年第109卷第2848-2849页的《美国化学学会杂志》(Journal of the American Chemical Society)题为“液氮温度以上的超导性:以钙钛矿为主要原料的超导体系列的制备和性能”的文章中进一步论述了上述材料。

实践证明,适当含有陶瓷超导材料的粒料用作研究极为合适,因为它们制造方法简单,只要将粉料进行压制,通过烧制将它们结合在一起即可。这类陶瓷材料一般是很脆的,因此它们更容易以粒料的形式处理。需要金属导线时,则可按原先铌合金或化合物超导体所用的类似方式将

材料粘接到铜上。但超导体在工业上的用途很可能是需要用大量这类材料制成象管材、棒材、线材或片材之类的实用形状（即其三维中的一个尺寸与另一个尺寸不同的一些形状，例如，片材相对于其在平面上的尺寸来说是薄的，棒材、线材和管材相对于它们的横截面尺寸来说是长的）。通过压制粉料来加工成这类形状有困难，因此目前都在寻求适当和可靠地将这些陶瓷材料成形同时仍然保持它们低电阻导电能力的其它方法。

据报导，目前已研究出了一种将陶瓷粉料装进象银之类的金属制成的薄管中然后将充料的管子拉制成金属丝的方法。蒸发法据报导也已用以从含钇、钡、铜和氧的多相材料制造超导材料薄膜。还有另外一种方法是将陶瓷粉料或甚至其成分混合入象聚乙烯乙二醇之类的有机流体中以便将其挤压成线材的形式。线材形成所要求的形状之后将粘合剂烧掉，再将残留下来的粉料烧结成细丝制品。带材也已经通过将陶瓷粒料埋置在有机材料中的方法制造出来，制造出来的带子质柔，可进行成形然后烧结。

这些技术提供了研究可用以加工超导材料的方法的途径，但目前仍然要求另一些能可靠和方便地对低电阻陶瓷材料进行成形的方法。

现在已发现，某些包含聚合物、增塑剂和显示出电阻率降低的陶瓷粒料、这些陶瓷材料的母体粒料或陶瓷及其母体两者的粒料的组成物可适当进行成形然后烧制成显示出低电阻率降低的有用的陶瓷固体产品。聚合物在烧制过程中挥发掉，遗留下显示出电阻率降低的烧结陶瓷固体物。增塑剂是在烧结之前通过萃取或挥发除去的。在烧制时出现的非陶瓷成分最好是一些挥发时不致产生在烧结过程中陶瓷成分起化学还原作用的副产品的材料。塑性组成物在烧制之前可将其形成象棒材、管材和片材之类实用的形状，从而使得出的陶瓷产品具有所希望的形状，而且塑性组成物可在烧制之前与其它含有绝缘陶瓷的塑性组成物粘结起来，从而使得出的陶瓷产品其一部分电阻率降低，另一部分与第一部分形成

一个整体，具有绝缘性能。

本发明的一个目的是提供一种制造电阻率降低的陶瓷制品的方法。

本发明的另一个目的是提供一种对超导陶瓷和其它电阻率降低的陶瓷材料进行成型的方法。

结合附图阅读下面的详细说明即可了解本发明的上述和其它目的。

附图中，图1是按本发明制造的管状产品的透视图，图2是按本发明制造的绝缘棒状产品的透视图，为便于说明起见，可以看到图中的芯棒部分从外套中纵向延伸，图3是按本发明制造的绝缘片材产品，为便于说明起见，各薄层以连续的阶梯状表示出来，图4是按本发明制造的绝缘管状产品的透视图，为便于说明起见，管状芯子以从外套中纵向延伸的形式表示出来。

制造电阻率降低的固体物用的组成物可按照本发明按配方制造，方法是将聚合物、增塑剂和显示出电阻率降低的陶瓷粒料、所述陶瓷材料母体的粒料或所述的陶瓷材料和所述母体粒子两者的粒料进行混合。母体包括，例如，在加热条件下可加以混合形成所要求的陶瓷的陶瓷金属氧化物或碳酸盐。这里所采用的降低的电阻率通常是指在室温下为0.1欧-厘米或更小的电阻率，这通常对陶瓷材料来说是异乎寻常的低。值得推荐的陶瓷材料最好是那些具有超导性的陶瓷材料。超导性可能不是在所有温度条件下都显示出来，而只是在某些温度范围内显示出来。最理想的超导材料在液氮温度（约-196℃）或更高温度下显示超导性，这时就更容易付诸实用。应该指出的是，目前超导技术在迅速发展，因此如果验明某些陶瓷材料在室温或更高的温度下具有可靠的超导性并没有什么奇怪的。我们认为本发明也同样适用于从这类材料的粒料制造电阻率降低的固体物。

组成物的组分可按普通能形成大致上均匀混合料的方式进行混合。为制成特别均匀的组成物，可以在室温下将各成分在掺和机中进行预混

合，再将干的掺混料在普通的混合机（例如班伯里混炼机或布拉本德混炼机）中熔融，或在普通双辊碾磨机中熔融均匀化。需要进行连续混料时，可采用啮合双螺杆混料机。这种混料机的例子有贝格、珀金斯公司制造的MP混料机和沃纳及弗莱德勒公司制造的ZSK混料机。最好是将掺混料挤压、加工成碎片和再挤压，或者，例如，在加热情况下进行混料，以进一步确保组成物中的各剂料混合均匀。

组成物中各化合物的比例应选择得使得出的组成物有塑性，而且可用普通塑料技术挤塑成形。通常，这些成分包括大约2至10重量%的聚合物、大约30重量%或以下的增塑剂，以及大约60重量%的陶瓷材料、其母体或两者，作为主要成分。对大多数掺混料来说，增塑剂至少占组成物的2重量%左右，最好至少约5重量%，陶瓷成分（即陶瓷材料和/或其母体）占大约90重量%或以下。

适用于本发明的聚合物包括这样一些材料，这些材料至少可在增塑剂存在的情况下在其某些加工阶段加以流体化，从而使其在流体状态下可与陶瓷和增塑剂成分掺混，而且在掺混之后最好在室温（即约20℃）下固化。这些聚合物对掺混料的粒状陶瓷成分（即陶瓷材料及/或其母体）来说通常是非溶剂的，或者不然的话对粒状陶瓷成分不反应的，使得各粒料在掺混过程中大致上保持不变。聚合物的分子量最好至少约为100,000，以便与陶瓷成分混合时具有优异的粘结强度。适宜实施本发明的热塑性塑料有：未增塑聚氯乙烯、聚氯乙烯-丙烯共聚物、聚氯乙烯-乙烯共聚物、聚偏二氯乙烯及其共聚物、聚苯乙烯、耐冲击苯乙烯、ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）树脂、苯乙烯丁二烯嵌段共聚物、低密度（比重0.91）至高密度（比重0.965）聚乙烯、聚乙烯与丙烯、丁烯、1-戊烯、1-辛烷、己烯、苯乙烯等的共聚物、聚乙烯与醋酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、丙烯酸钠、丙烯酸等的共聚物、氯化聚乙烯、氯磺化聚乙烯、聚丙烯和丙烯-烯烃共聚物、聚丁烯和丁烯-烯烃共聚物、聚4-

甲基1-戊烯、热塑性聚氨酯、聚酰胺，例如耐纶5、耐纶12、耐纶6/6、耐纶6/10、耐纶11、诸如FEP(氟化乙烯-丙烯聚合物)、聚偏二氟乙烯、聚氯三氟乙烯之类的氟碳树脂；丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚物、丙烯腈-氯乙烯共聚物、甲基丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、聚甲醛、聚碳酸酯、聚砒、聚苯醚、聚乙烯和丁烯对苯二甲酸酯聚合物。

尽管由于热塑性塑料分别通过升温 and 降温更易于流体化以便进行掺混和固化，而且在混合之后更易于再挤压或进行后成型，因而最好采用热塑性塑料，但一些热固性树脂和可交联树脂也适用于本发明的目的，这包括：辐射处理过的聚乙烯、过氧化物处理过的聚乙烯、重氮交联的聚丙烯、环氧树脂，烃、氯于二烯、和丁腈橡胶、呋喃、三聚氰胺-甲醛、脲-甲醛、酚醛、邻苯二甲酸二烯丙酯、聚酯和聚硅氧烷。

从经济的角度考虑，一般都愿意使用相对地说不太贵的粘结剂用聚合物，因为它们在成品中可以烧掉。较理想的聚合物群是聚烯烃、聚醋酸乙烯、聚苯乙烯和这些聚合物的任何混合物，其中最理想的是聚乙烯之类的聚烯烃。的确，分子量在大约100,000和大约5,000,000之间特别是在大约250,000和大约2,000,000之间的聚乙烯，我们认为特别适用，因为它价廉、易与增塑剂加工，而且是受环境影响的变质程度可容许的产品。

较理想的聚烯烃(可以是混合物)，其分子量高(即分子量至少为100,000，最好在150,000或以上，最理想的情况在300,000或以上)。聚烯烃的标准载荷熔体指数最好大致上等于0，且溶液的比浓粘度最好约为4.0或以上。聚烯烃以密度至少为0.93至大约0.96克/立方厘米的线性聚乙烯、高分子量聚丙烯、或高分子量粒状乙烯-丁烯共聚物为宜。其它烯烃有聚丁烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物、丙烯-丁烯共聚物和乙烯-丙烯-丁烯共聚物。特别有用的是选自以下聚合物群

的聚烯烃：高分子量粒状高密度(0.93 ~ 0.96) 聚乙烯、高分子量低密度聚乙烯、高分子量聚丙烯、和高分子量粒状乙烯- 丁烯共聚物。其中之一这类有用的聚烯烃是市售的粒状高分子量聚乙烯，其标准荷载(2,160克) 熔体指数约为0.0，其高荷载(21,600 克) 熔体指数约为1.8(两者都在190 °C下)，密度为0.96，在130 °C下于100 克苯烷中有0.02克聚合物时测出的溶液粘度为4.0。

可采用高分子量和低分子量聚烯烃的掺混料。应该牢记的是，随着平均分子量的降低，在烧制过程初期变形(塌落) 的可能性增加。

适用的聚烯烃包括FD60-018聚乙烯、这可由美国联合化学公司购得，还有特高分子量线性聚乙烯，这可由美国赫斯特公司购得，商品代号为“GUR-412 ”(据报道，后者的分子量超过一百万)。

按本发明掺混的组成物包含聚合物成分用的增塑剂，该增塑剂在高温(一般在大约90°C与大约200 °C之间) 下与聚合物相互作用，形成粘度低于聚合物本身的流体组合物，从而使聚合物便于与固体粒状陶瓷材料或其母体混合。换句话说，增塑剂的存在减少了混合和制造组成物所需的功率从而提高了掺混料的可加工性。通常，所使用的增塑剂应能在混料下塑化，而且其挥发温度低于聚合物的挥发温度，使得在烧制前未被萃取的增塑剂会在聚合物挥发之前挥发。这里所介绍的发明的其它方面往往也应归因于增塑剂成分的使用。举例说，增塑剂通常使掺混出来的组成物更易于成形而且耐冲击性能更好。如稍后即将更详细论述的那样，增塑剂也是较易于从组成物中萃取使组成物形成更固定的形状且使组成物具有多孔性从而便于聚合物加热和挥发时所产生的气体生成物逸出的一种物质。

按本发明制造的低电阻率陶瓷产品，其最终获得的多孔性至少一部分也与掺混出来的组成物有关。

增塑剂成分可以是水溶性的或是非水溶性的，而且可以是几乎任何

各种常用的增塑剂，包括它们的混合物。举例说，适用的水溶性增塑剂包括象乙二醇醚和乙二醇酯之类的乙二醇化合物以及乙二醇本身；象甘油本身及其醚类和酯类的甘油化合物，包括甘油单醋酸酯；象1,3-丙二醇、四亚甲基乙二醇、乙二醇、二甘醇以及它们的醚类和酯类、三甘醇、聚乙二醇（最好是那些分子量在大约400 至大约20,000的范围内的）、丙二醇、二丙二醇、聚丙烯二醇（最好分子量在大约260 至大约1200的范围内）和2,3-丁二醇之类的烯烃乙二醇化合物；象磷酸三乙酯之类的烷基磷酸酯化合物，和水溶性聚合型增塑剂，例如聚乙烯醇、半水解聚醋酸乙烯、聚丙烯酸和聚乙烯吡咯烷酮等。适用的可溶于有机溶剂的增塑剂包括，例如象癸二酸类、邻苯二甲酸酯类、硬脂酸酯类、己二酸酯类和柠檬酸酯类之类的有机酯类；象环氧化植物油之类的环氧化合物；象磷酸三甲酚酯之类的磷酸酯；象石蜡油、矿物油、石油之类的烃类物质，包括润滑剂、油类和燃料油、烃类树脂和象二十烷之类的纯化合物；象聚异丁烯、聚丁二烯、聚苯乙烯、无规聚丙烯、乙丙橡胶、乙烯醋酸乙烯共聚物氧化聚乙烯、苯并呋喃树脂和萘烯树脂之类的低分子量聚合物；象妥尔油和亚麻子油之类的油类；氯化烃类；磺酰胺；和沥青。还可包括水溶性增塑剂和有机溶剂增塑剂的混合物。和聚合物一样，增塑剂成分通常是与掺混料的粒状陶瓷成分不起反应的，因而在掺混过程中诸粒料基本上保持不变。

增塑剂是那种能借助萃取或挥发从陶瓷材料、聚合物和增塑剂的混合物中加以清除的增塑剂，最好是选自由下列组成的原料群：矿物油、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、甘油、单乳酸甘油酯、1,3-丙二醇、2,3-丙二醇、磷酸三乙酯、聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮。实践证明，矿物油特别适用，特别是当聚合物成分采用象聚乙烯之类的聚烯烃聚合物时，更是如此。

陶瓷材料包括那些选自周知的在液氮温度或更高的温度下显示超导

性的材料群的陶瓷材料，例如那些化学式为 $\text{YBa}_{1.67x}\text{Cu}_{0.83y}\text{O}_{0.83z}$ 的陶瓷材料，其中 $1.67x$ 、 $0.83y$ 和 $0.83z$ 分别为材料中相对于其中的钇量的钡、铜和氧的含量。在一个实施例中， x 约为 1.2 ， y 约为 3.6 ， z 约为 8.4 ；在另一个实施例中， x 约为 0.4 ， y 约为 1 ， z 约为 4 。但本发明的一些实用的实施例也可以很方便地由这类陶瓷材料合适的母体制备出来，例如纯金属本身及其氧化物、碳酸盐和其它化合物，这些物质在含氧的气氛中烧制时会生成陶瓷中所用金属的金属氧化物。换句话说，适用的母体应该是那些在加热时通过挥发会失去它们的附加成分，从而使剩下的成分能化合形成所要求的陶瓷材料的母体。举例说，单元晶胞化学式为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 的陶瓷组成物可采用 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 的粒料，采用克分子比约为 $1:4:6$ 的 Y_2O_3 、 BaCO_3 和 CuO 组成的母体粒料，或采用 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 粒料与母体粒料组成的混合料制备。

其它陶瓷金属氧化物超导体和电阻率降低的陶瓷材料及它们的母体也适用于本发明，举例说，一般式为 $(\text{LwMx})_v\text{AyDz}$ 的电阻率降低的陶瓷材料，其中 L 、 M 和 A 为陶瓷的金属成分， D 是非金属成分，例如氧， w 、 x 、 v 、 y 和 z 规定了各成分的相对比例，这类陶瓷的母体也是适用的。

在一组这些材料中， w 等于 $1-x$ ，具体的化合物系统经验明，其中 x 为 0.4 ， v 为 2 ， y 为 1 ， z 约为 4 或小于 4 。如上面提出过的那样，该系统包括这样的实施方案，其中 L 为钇， M 为钡， A 为铜， D 为氧。其它实例还有，另一种陶瓷组成物，其中 L 选自由 La 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Dy 、 Ho 、 Yb 、 Lu 、 Sc 以及 Y 组成的金属群，且其中 M 系选自由 Sr 、 Ca 和 Ba 组成且显示出电阻率降低的金属群。据报道，不仅是在上述 Y-Ba-Cu-O 陶瓷中而且在其它陶瓷中也能观察到超导性，例如化学式如下的陶瓷材料，

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 、 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 、 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 、 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 、 $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 、
 $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 、 $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 、 $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 、 $\text{Y}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 、
 $\text{Y}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 、 $\text{Y}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ 、 $\text{YSrCaCu}_3\text{O}_z$ 、 $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_z$ 、

$\text{YBaCaCu}_3\text{O}_z$ 、 $\text{YbBaSrCu}_3\text{O}_z$ 、和 $\text{YbBaCaCu}_3\text{O}_z$ 其中 z 约为7。

陶瓷材料和/ 或它们的母体应以小得足以便于混合的粒料提供。陶瓷材料或它们的母体其粒度最好为100 目或更小(即粒料的大小应足以使粒料通过149 微米的筛孔)。但采用母体时, 还必须考虑的是, 粒料应小得足以使各种母体之间的烧结过程中相互作用以形成所希望的陶瓷产品。因此母体的粒度200 目或更小最为理想(即粒料的大小应使粒料能通过74微米的网孔)。当然当陶瓷材料系用在组成物中时, 也可采用这些较小的粒度, 这样做有利。熟悉烧结技术的人士都知道, 影响着烧结产品性质的因素包括粒度和烧结条件。但能得出高的每克表面积值的粒料可能需要使用大量的非陶瓷材料供加工之用, 因而得出的产品更具多孔性。还可采用具双峰粒度分布的粉料, 其好处是便于加工和成形。一般认为这是由于不同大小的粒料在流体运动的过程中相互作用的缘故。

习惯上加工含聚烯烃之类的聚合物的材料时是需要加入稳定剂(抗氧剂) 和润滑剂的。这类添加剂、其用量及其使用方式是本技术领域所周知的。具有代表性的稳定剂有4,4 硫代双(6叔丁基 m 甲酚)(“山都诺克斯”) 和2,6-二叔丁基4 甲酚(“伊约诺尔”)。所选定的稳定剂和润滑剂应是那些在烧制过程中能烧掉的物质。的确, 除所要求的陶瓷及其母体外, 最好避免使用那些在到达烧结温度之前不挥发的成分。这里“挥发”一词是指变成气体或蒸汽的转化, 特别是指象聚合物之类的高分子量或气态物质, 包括分解成分子量更小的物质。因此尽管硬脂酸锌在0.5%浓度下是个好润滑剂, 但其它象硬脂酸之类的润滑剂则在防止陶瓷成品免受象锌或氧化锌之类的物质的污染方面较为理想。

上述塑性组成物可用以制造电阻率降低的固体物, 方法是将它们形成所要求的形状, 必要时用溶剂萃取至少一部分增塑剂, 然后将组成物先加热到至少是增塑剂的挥发温度, 一般在大约100 $^{\circ}\text{C}$ 与增塑剂的沸点之间的温度, 再加热到适宜挥发聚合物和任何残留的增塑剂的温度,

一般在大约500℃与大约700℃之间，接着在足以烧结特定的陶瓷材料的更高温度下进行烧制而不致使它们挥发，该温度一般至少约为900℃。尽管某些陶瓷可在高达大约1600℃的温度下进行烧结，但本发明的许多陶瓷成分最合适的烧结温度约为1100℃或以下，往往大约在1000℃或以下。烧结最好持续大约1至大约6小时以便形成显示出所要求的电阻率降低的坚硬的整体陶瓷结构。采用母体粒料时，本发明的方法使它们在烧结过程中反应以形成所要求的具电阻率降低的陶瓷。熟悉烧结技术的人士都知道，烧结的温度和时间都对陶瓷产品的组织结构有影响，而且烧结条件应控制得避免产生分解、蒸发、熔融或不希望有的晶粒增长。对所得出的整体陶瓷结构最好慢慢进行冷却，历时达24小时，使其稍微退火，特定的退火温度可令其持续若干小时。既然聚合物和/或增塑剂燃烧时会消耗大量的氧，因此在烧制过程中必须准备好氧气，以防成品中缺氧。的确，在烧制过程中对陶瓷材料进行大幅度的化学还原可以防止所要求电气性能的发展。因此在烧制中存在的非陶瓷成分最好是一些挥发时不致产生大量的碳残留物或其它在烧制过程中会产生我们不希望有的对陶瓷成分起还原作用的副产品的物质。举例说，大家都知道，聚烯烃降解时是会挥发而不会产生在烧结时可能会还原陶瓷成分的碳质残留物。另一方面，某些丙烯酸类聚合物被加热时会产生碳质纤维，因而不大适用于本发明。

成型工序可借助于各种标准的热塑性塑料成型方法进行。例如可对塑性组成物的粒料进行压塑、挤塑或注塑。也可以对物料采用联合机械成型方法进行加工。例如可以挤压片材，然后进行冲压成形、冲切或切成所要求的形状。这些成型过程的任何废料通常是可以重复利用的。采用连续式混料设备时，可以把连续成型操作与成分的混合工序结合起来。

组成物的烧制可在一般窑中进行。加热过程可分两步进行，先将组成物加热到聚合物之类的非陶瓷成分和未除去的增塑剂挥发的温度，然

后再升温进行烧结。不然烧制过程也可以是将组成物逐渐提高到烧结的温度，使挥发可在加热过程中进行。在任何情况下，得出的组成物可能会稍微多孔，而且通常有些收缩，这是因为在挥发过程中损失了一些物质和在烧结过程中变得密实的缘故。有可能按本发明制造的产品，特别是烧结时间短时，其多孔性对某些用途来说是不希望有的。另一方面，当希望固体陶瓷与其周围的流体紧密接触时，则多孔性是有好处的。在任何情况下，要减少多孔性可以延长烧结时间，譬如说历时2至24小时，随着多孔性的减少，收缩性增加。要减少收缩性也可以采用金属而不采用金属的氧化物或碳酸盐作为母体，并在氧化气氛中进行烧结，使得在烧结过程中将氧加以吸收。举例说，可采用金属铜而不采用氧化铜作为本发明所掺混的组成物的一个成分。在任何情况下，当希望制取含有含氧化物陶瓷材料的产品时，烧结最好是在氧化气氛中进行以利于那些陶瓷的形成。的确，陶瓷材料成品中的氧含量在某些程度上取决于烧结所在的环境。

从下面不具限制性的实例中可以更清楚了解按本发明制造的产品。

实例1

36.3克 Y_2O_3 、42.4克 $BaCO_3$ 和21.3克 CuO 经200目筛网筛选之后与5.0克聚乙烯（特别是美国赫斯特公司出品的分子量相信约为2,000,000的GUR 412聚乙烯）及20.0克的矿物油进行混合。将得出的组成物在大约150℃下，采用熔体指数测定仪，挤塑成型成直径大致2.5毫米长大致32毫米的棒材。通过在1,1,1-三氯乙烷中浸渍将油进行萃取，并在室温下通过蒸发干燥所得出的物料，然后逐步加热到1000℃，历时4小时，使得聚合物和残留的增塑剂在达到烧结温度之前挥发掉。将陶瓷棒烧结到约1000℃的温度，历时6小时，然后在2小时内冷却至室温。得出的陶瓷棒显示出在室温下（即约22℃的温度下）大约2.2欧的电阻，这是从使用一般的仪表测出的电压和电流计算起来的。但在液

氮中浸渍时，棒材的电阻则降低到0.23欧。

实例2

将46.2克 Y_2O_3 和53.8克 $BaCO_3$ 与5.0克聚乙烯及20.0克油进行混合。然后取30克该组成物进一步与8.5克的铜金属粉料进行混合。将得出的组成物挤压成棒形，萃取并烧结。得出的陶瓷产品从颜色上看与实例1采用CuO制备的产品一样。

实例3

用实例1的组成物挤压成30厘米长2.5毫米直径的棒条，且挤压时使其形成螺旋形。经冷却之后，将油萃取，然后将线圈如实例1一样在1000℃下烧结，以制成完整得足可处理的陶瓷线圈。与大多数陶瓷一样，线圈发脆。

尽管本发明的塑料组成物应在烧制之前成型成成品的形状，但组成物不一定要在即将烧制之前成型不可。具特定实用形状的塑性组合物甚至可按本方法制备然后以塑料形式储存和装运直到想制造硬质产品时为止。举例说，可用带片材成型模、长径比为20:1和压缩比为3:1的螺杆式挤塑机挤塑由聚乙烯、矿物油和陶瓷组成的塑料组成物制成片材。片材可一大约从300℃和大约500°F下在从大约10至大约75密尔的厚度和从大约4至大约40英寸的宽度进行挤塑。然后可将经冷却后的材料以其塑料的形式，以其挤塑形式或进一步成型之后（例如切割）储存起来，直到想进行萃取和烧结时为止。

形成最终形状之后，可能希望能减少组成物的塑性以防在搬运和储存期间进一步变形。这可通过在成型之后萃取至少一部分增塑剂来达到，但必须在储存和搬运之前进行，采用增塑剂用的挥发性溶剂，这种溶剂对陶瓷材料或聚合物来说不是有效的溶剂。举例说，采用矿物油作为增塑剂时，可采用己烷进行萃取。即使不考虑在存放和搬运过程中产生的不希望有的变形时，在某些用途中也要求对至少一部分增塑剂进行萃取，

目的是防止成型材料在加热以烧掉聚合物和残留的增塑剂时塌落。在任何情况下，在萃取增塑剂之后最好将成型材料进行干燥。这通常只要使残留的溶剂在室温下蒸发即可，且可通过升温和/或抽真空加速干燥过程。

在制造显示电阻率降低的产品时应考虑的一个问题是为其提供电绝缘。大家也都知道，某些陶瓷材料只有在低温下显示电阻率降低或超导性。“低温”一词在这里是指在室温以下。与制备在低温下显示电阻率降低的产品有关应考虑的两个问题是对导电材料进行冷却和给产品提供热绝缘的问题。本发明可用以提供特别考虑上述其中一个或一个以上问题的产品，以及特别适用于便于生产这类产品用的组成物。

其中一组的产品包括象超导陶瓷材料制成的管子之类的带通道的产品，如图1中的(10)所示，其中的通道供流通流体冷却之用。因此当象管壁(12)之类的产品的固体部分只有当保持在低温下时才显示所要求的降低了的电阻时，就可令冷却剂在象管道(14)之类的通道中流通。当然，如个别应用和设计所容许的那样，也可以令冷却剂经过管的外表面(18)流通。在陶瓷材料的多孔性使冷却剂可通过管壁的情况下，显然所希望的流体流过管道的流量应加以调节以弥补冷却剂通过管壁所造成的增加或损失。此外所产生的冷却剂（例如液氮）从管子表面的蒸发有助于使该表面保持低温。不然也可将各孔隙用适当的涂敷层封住。

应该指出，在不把本发明局限于某特定工作理论的情况下，有些熟悉本技术领域的人士提出，超导体的导电主要发生于导体的表面，导体内部却是相对地处于惰性状态。因此除提供了冷却液通道外，以管状形式使用超导体消耗较少的材料，但不致减少表面积。

图1所示的那种管子可以按照本发明混合聚合物、增塑剂和陶瓷材料再用普通带有管模的挤塑机进行挤塑极其方便地制造出来。挤塑成的管子是个呈适当形状的组成物，因为它可以或无需事先萃取增塑剂进行

烧制，再烧结成适宜直接冷却的陶瓷管。

从以下的非限制性实例中可以进一步了解按本发明制造的这一组产品。

实例4

将熔体指数仪配备以挤塑1/8英寸直径管材用的模子。令实例1的塑性组成物通过管模挤塑，将得出的管材成型成线圈。然后将油萃取，再把固化的线圈加热并在1000℃下烧结。得出的产品是个具有四个直径为1英寸的线匝的管材陶瓷线圈。

另一批产品包括图2的(20)所示的那种超导材料绝缘棒之类的绝缘产品，其中陶瓷绝缘材料(绝缘体)形成导电材料的绝缘。有许多绝缘陶瓷也可作为热绝缘体。因此想把产品的导电元件加以绝缘(例如象超导圆柱形芯子(22)那样如果不加以绝缘就易受到电干扰)时，则采用象图2中(26)所示的环形绝缘套管那种陶瓷绝缘体对芯子(22)进行绝缘有好处。显然可以将多个芯子嵌入同一个套管中由该套管加以绝缘。此外显然也可用普通的方法制造含两层以上组成的棒材或管材。

象图2所示的那种复合式棒材可以很方便地按照本发明将聚合物、增塑剂和陶瓷材料进行混合然后通过装有适当棒状模具的普通挤塑机进行挤塑加以制造。第二种组成物包含聚合物、增塑剂和另一种象氧化铝或堇青石之类的绝缘陶瓷，可以类似地加以掺混然后通过管模进行挤塑，使得挤塑之后可将棒材连同导电陶瓷(或母体)一起插入带绝缘陶瓷的管材的通道中。可将这种复合料送入挤料杆式挤塑机中再挤塑成棒材复合体，两部分牢牢地结合在一起。不然也可以将一条或一条以上导电率降低的陶瓷(或其母体)棒材在另一种由第二种带绝缘陶瓷组成物组成的供料存在的情况下用普通的方法进行共挤塑。在任何情况下，这种复合棒材是便于制造和成型的组成物，因为它可以或无需事先萃取增塑剂进行成型和烧制，然后烧结成具有导电芯子和与芯子成一个整体的绝缘

套管的陶瓷棒材。举例说，其中一个特殊用途是将处于塑性状态的复合棒材制成线圈，使烧制和烧结后得出的产品（即带绝缘的导体）适用于电磁方面的用途。

从下面非限制性的实例中可以进一步了解这一组按本发明制造的产品。

实例5

按实例1 制取 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO 、聚乙烯和油组成的组成物，然后挤塑成5 厘米长的2.5 毫米棒材。

将聚乙烯、油、铝、二氧化硅和氧化镁分别加以混合形成公知的组成物，以便在烧结之后得出陶瓷绝缘体（即堇青石）。将该组成物（具有绝缘性）成型成大约1 毫米厚的片材，再将此含有绝缘陶瓷母体的片材包缠在含超导体母体的棒材上，以制成直径约9 毫米的圆柱体装料。将此装料塞入熔体指数仪中，加热，然后挤塑成新的2.5 毫米棒材。新棒材中心含超导体母体组成物，周围围绕有绝缘的陶瓷母体组成物。从该共挤塑得出的复合棒材中萃取出油之后，将棒材烧结到1,200 °C。得出的产品是个具有主要由钇、钡、铜和氧组成的导电材料制成的芯子和围绕着芯子由绝缘材料制成的套管的陶瓷复合材料。

应该指出，本发明的组成物可以很方便地加以烧制，因为增塑剂的萃取和/ 或挥发以及聚合物的挥发产生了许多形成进一步挥发所产生的气态生成物逸出的通道的孔隙。象棒材20的复合产品的一个特殊实施例，其外部（例如环形外套(26)）的组成物包含比在内部分例如芯子(22)的聚合物更低的温度下挥发的聚合物。因此当内部分的聚合物挥发时，外部分聚合物的事先挥发将已经是产生了许多孔隙供在芯子处的挥发所产生的气体逸出之用。

另一个体现本发明在绝缘方面的实例如图3 的复合片材(30)所示，该片材有一层导电陶瓷(32)介于两绝缘陶瓷层(36)之间。熟悉本技术领

域的人士都知道，该复合片材可以很方便地这样进行制造：先挤塑由按本发明掺混得出的组成物制成的片材使其中含有导电陶瓷（或其母体）和聚合物、增塑剂和绝缘陶瓷的掺混料，然后在两片有绝缘陶瓷的片材之间垫上一层带导电陶瓷（或其母体）的片材，再将层状组成物馈入层压机中。不然也可用普通的共挤塑法制造复合片材，这时由两个挤塑机供料给一个共挤塑模具。在任何情况下，这种复合片材也是另一种可方便地制造和成型的组成物，因为它可以事先将增塑剂加以萃取或无需事先萃取进行烧制，然后烧结，使其形成具有受绝缘层保护的导电层的陶瓷片材。在烧结之前，片材可以在产品加工过程中冲压成各种形状。显然也可用普通的共挤塑法在导电陶瓷管上附设内外绝缘陶瓷层。

从下面非限制性的实例中可以进一步了解按本发明制造的这一组产品。

实例6

将实例5中所用的两种组成物分别压制成大约1毫米厚的片材，再将组成物中含超导体母体的片材在压机中与两个组成物中含绝缘陶瓷母体的片材层压在一起，使组成物中含超导体母体的片材介在两个组成物中含绝缘陶瓷母体的片材之间。将油从层压片中萃取，再将层压片按实例5那样进行烧结以制取具有两表面都带绝缘陶瓷涂敷层的导电片材的陶瓷产品。

实例7

将实例5含绝缘陶瓷母体的组成物进行挤塑以制成2.5毫米直径的棒材。将棒材用塑性组成物中含实例1的超导母体的片材包起来，再在该片材外包上其组成物中含绝缘陶瓷母体的片材，以形成总直径为9毫米的圆柱装料。然后将此装料本身通过例4的管材模具挤塑成直径大约3毫米的管材，在显微镜下观测该管材的截面证实，管材内外侧具有连续的绝缘陶瓷（蓝青石母体）组成物，连续沿管材的长度为大约0.1毫

米厚的超导体母体组成物层所隔开。但由于模具结构的原因，组成物中含超导体母体的管材沿复合管材长度方向在周边上中断。将油从复合管材中萃取出来，再将硬化了的管件加热和烧结，以制成大致上呈管形导体材料制成的陶瓷产品，其内外侧具有连续的绝缘层。熟悉本技术领域的人士都知道，没有上述周边中断情况的产品不难用普通的共挤塑设备制造。

应该指出，共挤塑法并不是制造可加工成第一部分显示出降低了的电阻率、第二部分是个绝缘体的复合材料的唯一方法。举例说，按本发明掺混的组成物也可以加热或粘结成含有聚合物、增塑剂和陶瓷绝缘材料的组成物。两组成物的粘结可以方便地通过令待粘结的接触表面在足于使那些表面有效地受热软化的温度和时间与流体加热介质接触，然后将待粘结的各表面凑在一起使毗连的各表面粘结或熔化在一起。加热介质的温度一般从大约180℃到大约1200℃，在采用聚烯烃作为组成物的聚合物成分时最好是至少从大约500℃到大约1000℃。与加热介质的接触时间应足以使表面粘结起来而不致破坏结构的尺寸稳定性，而这在整个组成物的加热温度超过其熔点时是会出现这种情况的。一般说来，与加热介质的接触时间可以从大约0.05至大约5秒钟。加热介质可以是例如空气或其它象天然气燃烧的气态生成物等的气态介质。要使采用聚烯烃作为其聚合物成分的组成物取得令人满意的粘结效果，可以例如采用气态加热介质在大约1000℃下以大约0.2至2秒的加热介质接触时间进行粘结。一般说来，相应的粘结表面温度大致在180℃至260℃，例如，大约200℃。

当然在按本发明制造产品的过程中可以同时采用共挤塑和热密封或粘结的方法。举例说，象图2所示的那种复合棒材可按上述进行共挤塑并制成线圈。然后在烧制和烧结之前可以将线圈的毗邻线匝进行热密封，使得烧结后得出的产品是个有粘结力的因而相当结实的线圈状的陶瓷导

体管，其各线匝在电气上彼此绝缘。

显然，含有多层导电和绝缘陶瓷层彼此交替着的产品可以简单地通过共挤塑多层料或通过热密封或粘结具有较少叠层的密封组成物制成。

另一组产品包括象图4中(40)所示的绝缘空心管的那些产品，这种产品既绝缘又具有供流体冷却剂流通用的通道。因此当产品的导电元件，例如超导管状芯子(42)只有当保持在低温时才显示所希望的降低了的电阻但却需要加以绝缘时，则应配备隔热和绝缘的陶瓷绝缘体，例如绝缘环形套管46，以及象通道(44)那样其中流通有冷却剂的通道。

象图4所示的那种复合管材可以很方便地掺混按照本发明的聚合物、增塑剂和陶瓷材料，然后通过普通装有适当的管材模具的挤塑机进行挤塑。另一种含聚合物、增塑剂和其它绝缘陶瓷的复合料可以类似地进行掺混，然后通过普通装有其尺寸使得带导电陶瓷(或母体)的管材可装在其通道中的管材模具的挤塑机进行挤塑。带导电陶瓷的管材装入带绝缘陶瓷的管材内之后，可将复合料送入挤料杆式挤塑机中，作为管材复合体进行再挤塑。不然也可以将其组成物按本发明掺混的管材(如例如图1所示)，热密封或粘结到含有聚合物、增塑剂和陶瓷绝缘体的外套上。为进行常规生产，也可以制造可以按普通共挤塑法共挤塑一根或一根以上带绝缘陶瓷的外套内侧带导电陶瓷(或母体)的管材的模具。任何情况下，这种复合管材是便于制造和成型的组成物，因为它可以或无需可事先将增塑剂萃取出来进行烧制，然后烧结成具有可直接加以冷却的导电层和绝缘外套的陶瓷管材。

上述实例介绍了本发明的各实施方案。通过研究这里所公开的有关本发明的说明书或实践说明，熟悉本技术领域的人士不难理解其它实施方案。不言而喻，在不脱离本发明新原理的精神实质和范围的前提下，是可以对上述实施方案进行各种修改和更改的。此外应该理解的是，本发明并不局限于本说明书中所列举和个别配方和实例，但它包括这些属于下面诸权利要求范围的对本发明进行的各种修改形式。

图 1

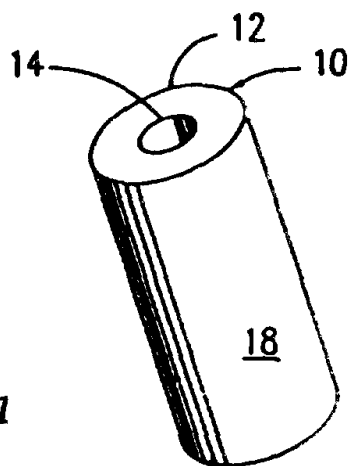


图 2

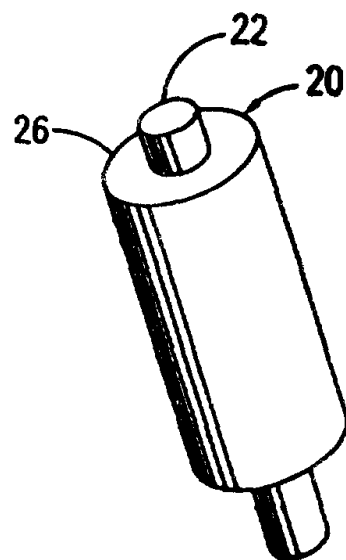


图 3

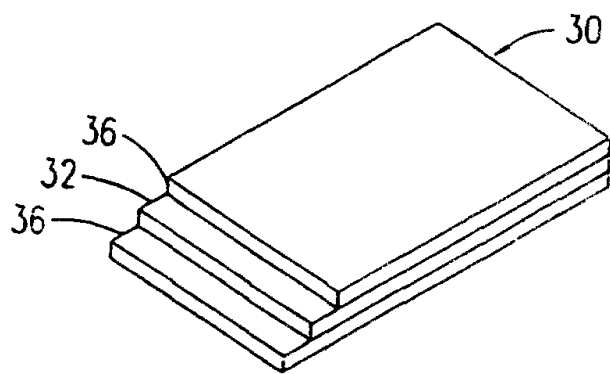


图 4

