



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99816369.4

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1201413C

[22] 申请日 1999.9.10 [21] 申请号 99816369.4

[30] 优先权

[32] 1999.2.27 [33] DE [31] 19908597.8

[86] 国际申请 PCT/EP1999/006680 1999.9.10

[87] 国际公布 WO2000/052768 德 2000.9.8

[85] 进入国家阶段日期 2001.8.27

[71] 专利权人 尼克山斯超导股份有限公司

地址 德国韦尔特

[72] 发明人 M·贝克 J·波克

H·弗雷哈德特 A·勒恩德斯

M·乌尔里希 H·瓦尔特

审查员 白 燕

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马铁良 张志醒

权利要求书 5 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称 具有高剩磁感应的超导材料的调质方法,调质的超导材料及其用途

[57] 摘要

本发明涉及用于调质由基于(Y/SE)BaCuO的超导材料制的模制体的一种方法,此方法的特征在于,将由涂敷材料制的涂层放置到模制体表面的至少一部分上,在此,涂敷材料在比模制体材料较低的温度时至少部分地熔化,或/和在比那种材料较低的温度上是可流动的,在此,将具有所放置的涂敷材料的模制体加热到某个温度上,在此温度下模制体材料还未熔化或/和是还未可流动的,但是在此温度下涂敷材料处于至少部分地熔化或/和可流动的状态下,并且在此,在此温度下或/和在随后的冷却时修改模制体的接近表面范围的至少一个部分,并且在此方法上,在冷却时或/和在随后的热处理时用氧富集如此处理过的模制体,在此这种修改有助于提高用氧富集的模制体的剩磁感应或/和临界电流密度。本发明此外涉及由基于(Y/SE)

BaCuO的超导材料制的一种模制体,此模制体是通过上述方法可获得的,此模制体含有选自Y,La,Ce,Pr,Nd,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb和Lu组中的至少一种稀土元素,和此模制体具有在77K和0T时至少1100mT的剩磁感应的最高值。

1. 一种用于对基于 (Y/其它稀土元素) BaCuO 的超导材料制的模制体进行热处理方法, 其特征在于, 将由基于 Y-Ea-Cu-O 、(Y/其它稀土元素) -Ea-Cu-O 、稀土 -Ea-Cu-O , 其中 Ea 为放置到模制体的至少一个表面的至少一个部分上的至少一种碱土族元素的涂敷材料制的涂层, 在此涂敷材料至少部分地在较模制体材料低的温度下熔化、或/和在一个较模制体材料低的温度下是可流动的, 在此, 将具有所放置涂敷材料的模制体加热到在其上模制体材料还未熔化或/和还未可流动的期望温度上, 但是在此期望温度下涂敷材料处于至少部分地熔化或/和可流动的状态下, 并且在此, 在此温度下或/和在随后的冷却时修改模制体的接近表面范围的至少一个部分, 其办法是涂敷材料完全或部分地至少渗入模制体的靠近表面的区域, 并且其中, 在冷却时或/和在随后的热处理时向如此处理过的模制体添加氧, 这种修改有助于提高添加了氧的模制体的剩磁感应或/和临界电流密度。

2. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 超导材料含有包括铜和钇的至少一种稀土元素以及至少钡, 铜和氧。

3. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 通过熔体纹理化法, 通过区域熔化法, 通过单晶培植法, 或通过制备纹理化的多晶超导材料来制备超导材料的模制体。

4. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 超导材料的模制体在修改之前或/和之后具有一至一百个晶粒, 或/和一至一百个畴。

5. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 未处理或/和已处理的超导材料模制体, 涂敷材料或/和层材料含有选自相当于 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_v$, $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_w$, $\text{Yb}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_v$, $\text{Yb}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_w$, $\text{Er}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_v$, $\text{Er}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_w$, $\text{Sm}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_v$, $\text{Sm}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_w$, $\text{Nd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_v$, $\text{Nd}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_w$, Y_2O_3 , CeO_2 , Pt , PtO_2 , Ag 和 AgO_2 的近似组成的相组中的相。

6. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 未处理或/和已处理的超导材料模制体, 涂敷材料或/和层材料具有钙, 或/和改变电子能带结构的和

有助于更高的临界传输电流密度的另外的阳离子。

7. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 超导材料的模制体或/和涂敷材料具有涉及化学成分, 晶粒组织或/和转熔或熔化温度的至少一种梯度。

5 8. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 涂敷材料涂敷的层厚在 $1\mu\text{m}$ 和 5mm 范围内。

9. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 涂敷材料以一种粉末, 一种模制体或/和一种涂层的形式涂敷。

10 10. 按权利要求 9 的方法, 其特征在于, 涂敷一种粉末状涂敷材料, 使得涂敷材料的模制体加在超导材料的模制体的相应表面上, 或/和从气相, 从溶液或悬浮液中或用气溶胶来涂层。

11. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 将已涂层的超导材料模制体如此长久地保持在按权利要求 1 所述的期望温度上, 直到涂敷材料的一部分可以扩散入或侵入超导材料中。

15 12. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 在修改超导材料时, 在超导材料模制体中, 或/和在由涂敷材料制备的层材料中生成一种元素形式的梯度。

13. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 在修改超导材料之后机械地除去残余的晶核, 层材料或/和模制体的不平的表面。

20 14. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 以板, 实心圆柱体, 空心圆柱体, 环, 圆片, 棒, 管, 线材, 带或绕组的形式制备超导材料的模制体。

15. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 超导材料的模制体在烧制和热处理期间仅与基于 (Y/其它稀土元素) BaCuO 的超导材料处于直接接触之中。

25 16. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 超导材料的大规格模制体具有多个互相相距而处的晶核, 这些晶核的 c 轴要么处于模制体几何形状的主轴或主方向中的一个上, 要么垂直于所述模制体几何形状的主轴或主方向取向。

17. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于, 以多个段制备超导材料的

大规模模制体。

18. 按权利要求 2 的方法, 其特征在于, 超导材料还包括选自 Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Sc, Zr, Hf, Pt, Pd, Os, Ir, Ru, Cu, Ag, Au, Hg, Tl, Pb, Bi 和 S 组中的元素。

5 19. 按权利要求 4 的方法, 其特征在于, 超导材料的模制体仅具有一个晶粒和最多四个畴。

20. 按权利要求 5 的方法, 其特征在于, Y 也可以部分地用另外的镧系元素替代, Yb、Sm 或/和 Nd 也可以部分地用另外的镧系元素或 Y 替代。

10 21. 按权利要求 5 的方法, 其特征在于, Ag 和 AgO_2 中可以出现其它相关化学元素。

22. 按权利要求 8 的方法, 其特征在于, 层厚在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 到 3mm 之间。

23. 按权利要求 8 的方法, 其特征在于, 层厚在 $50\text{ }\mu\text{m}$ 到 2mm 之间。

24. 按权利要求 9 的方法, 其特征在于, 所述粉末是粉末混合物或粒料的形式。

15 25. 按权利要求 9 的方法, 其特征在于, 所述模制体是压制, 焙烧, 烧结或冶炼过的模制体。

26. 按权利要求 9 的方法, 其特征在于, 所述涂层是物理的或/和化学析出的, 主要通过沉淀, 喷射或喷射热解作用所制备的涂层。

20 27. 按权利要求 13 的方法, 其特征在于, 在机械地除去残余的晶核, 层材料或/和不平的表面之后, 对模制体进行热处理。

28. 按权利要求 15 的方法, 其特征在于, 超导材料的模制体在烧制和热处理期间仅与基于 (Y/其它稀土元素) BaCuO 的超导材料和涂敷材料处于直接接触之中。

25 29. 按权利要求 17 的方法, 其特征在于, 以多个段制备超导材料的大规模模制体, 通过在按权利要求 1 所述的期望温度下的热处理将这些段结合在一起。

30. 按权利要求 17 的方法, 其特征在于, 所述多个段通过应用压力结合在一起。

31. 按权利要求 17 的方法, 其特征在于, 所述多个段通过将涂敷材

料添加到互相结合的界面上结合在一起。

32. 一种基于 (Y/其它稀土元素) BaCuO 的超导材料的模制体, 所述模制体可通过按权利要求 1 的方法获得, 其特征在于, 它含有选自 Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu 组中的至少一种稀土元素, 并且它具有在 77K 和 0T 时至少为 1100mT 的剩磁感应最大值。

33. 按权利要求 32 的模制体, 其特征在于, 在圆柱体轴线/板轴线的, 或模制体一个另外主方向的或在垂直于它的方向上, 由一个或多个段组成的圆柱体, 环, 管或圆片具有晶粒的或其中一个晶粒的 c 轴的定向。

34. 按权利要求 32 的模制体, 其特征在于, 它具有 (Y/其它稀土元素) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的组成, 其中 x 在 6.5 至 7 的范围中。

35. 按权利要求 32 的模制体, 其特征在于, 它以多于 60 的体积%, 由具有 x 在 6.5 至 7 范围中的组成 (Y/其它稀土元素) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的一个相组成。

36. 按权利要求 32 的模制体, 其特征在于, 它在 77K 时在 1T 的外部场中具有至少为 $4 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 的临界传输电流密度。

37. 按权利要求 32 的模制体, 其特征在于, 它具有断裂系统关于硬度压痕所确定的至少 $1 \text{ Mpa}\sqrt{\text{m}}$ 的断裂韧性。

38. 按权利要求 32 的模制体, 其特征在于, 所述剩磁感应最大值至少为 1200mT。

39. 按权利要求 32 的模制体, 其特征在于, 所述剩磁感应最大值至少为 1300mT。

40. 按权利要求 32 的模制体, 其特征在于, 所述剩磁感应最大值至少为 1400mT。

41. 按权利要求 34 的模制体, 其特征在于, Y 或/和其它稀土元素过量。

42. 按权利要求 35 的模制体, 其特征在于, 它以多于 80 的体积%的所述相组成。

43. 按权利要求 35 的模制体, 其特征在于, 它以多于 90 的体积%的所述相组成。

44. 按权利要求 35 的模制体, 其特征在于, 它以多于 95 的体积%的所述相组成。

45. 按权利要求 36 的模制体, 其特征在于, 临界传输电流密度至少为 $6 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 。

5 46. 按权利要求 36 的模制体, 其特征在于, 临界传输电流密度至少为 $8 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 。

47. 按权利要求 37 的模制体, 其特征在于, 断裂韧性至少为 $1.5 \text{ Mpa}\sqrt{\text{m}}$ 。

10 48. 模制体的应用, 所述模制体用由按权利要求 1 基于 (Y/其它稀土元素) BaCuO 制备的超导材料组成, 用于变压器, 电流中断器, 电源线, 磁屏蔽, 磁轴承, 或/和作为磁铁用于飞轮储能器, 粒子加速器, 电机转子中。

49. 按权利要求 48 的模制体的应用, 其特征在于, 所述模制体应用于低温轴承。

15 50. 模制体的应用, 所述模制体由按权利要求 32 的超导材料组成, 用于变压器, 电流中断器, 电源线, 磁屏蔽, 磁轴承, 或/和作为磁铁用于飞轮储能器, 粒子加速器, 电机转子中。

51. 按权利要求 50 的模制体的应用, 其特征在于, 所述模制体应用于低温轴承。

具有高剩磁感应的超导材料的调质方法，
调质的超导材料及其用途

5

技术领域

本发明涉及用于调质 (Vergüten) 超导材料的一种方法，基于 (Y/其它稀土元素) BaCuO 的具有高材料性能的，尤其是具有高剩磁感应的，仅含有一个晶粒或少量晶粒的，或一个或多个磁畴的调质的超导材料，和调质的超导材料的应用。

10

背景技术

超导材料进一步发展的目标在于，生成尽可能高的超导性能和磁性能。当采用纹理化的 (texturiet) 多晶的，或具有仅一个或少量磁畴的超导材料时，产生特别的优点。当模制体 (Formkörper) 仅具有一个磁畴时，磁性能为最好的。

15

高温超导的所谓的实心模制体的重要使用领域是无接触式工作的自稳定磁性轴承。这样的轴承含有永磁体和高温超导模制体的装置：

20

当高温超导的模制体在永磁体的磁场中位于它的突变温度 T_C 之上时，它由磁通量贯穿。如果此时将超导体冷却到突变温度之下的温度的话，磁通量的一部分在超导材料中保持冻结。在此状态下高温超导模制体的位移只有在使用力的条件下是可能的。在超导材料中能够将磁通量冻结得越多，即剩磁感应的最大值越高，这样的轴承的稳定性则越大。

25

例如像剩磁感应的和悬浮力的较高值那样的改善的磁性能使得，例如具有超导元件和永磁体或电磁铁之间的较大间隙的磁性轴承的设计成为可能。例如在具有超导元件的电机的情况下，因此可以允许转子的较大的偏心或与理想运行的偏差。在支承这样轴承上的飞轮质量存储器中的飞轮质量的情况下，可以通过间隙的放大来加大安全储备，或可以接受更简单地，技术和经济上花费较少地设计的轴承几何形状。

对于具有良好超导性能和磁性能的,以及足够的机械稳定性的模制体存在着需求,必要时对于剩磁感应的给定值这些模制体也应尽可能不是太大模制体体积的,并且因此应具有尽可能高的磁化力,以便更容易地适配入相应的设备中。首先存在着一种需求,用一方面为少数几个平方厘米面积的,另一方面具有显著较大的,有时例如像环那样的分段模制体的模制体来制备高达 77K 温度范围的,液氮温度的强磁铁。

在通过处理较大单畴模制体来放大磁畴的方面,可以实现提高这样模制体的剩磁感应的一种可能性。由于相 (Y, SE) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (=相 123) 的微小的生长速率,然而这是与很长的处理时间相连系的。此外在具有在很大程度上均匀的初始组成的基于 (Y/其它稀土元素) BaCuO 的模制体中,生长端面随着增长着的晶粒大小变得不稳定。

Morita 及其他人,在 Mater. Sci. Eng. (材料科学与工程) B53, 1998, 159-163 中,通过采用具有有针对性调节的不均匀初始组成的模制体来应付这一点,在这些模制体上生成模制体中的一种较高的化学梯度。曾用放置上的含 Dy 的大面积模制体制备 YBaCuO 模制体。在富 Dy 的模制体上又曾加上一个含 Sm 的籽晶。在此在 77K 和 0T 时已达到 1080mT 的剩磁感应的最大值。在此方法上首先纹理化富 Dy 的模制体。这种模制体随后用作为纹理化富 Y 模制体的大面积晶核。这意味着,在这里必须实施具有所有对此必要的处理步骤的两种完整的纹理化方法,这决定处理时间的显著提高。

此外从 Y 基上的模制体的制备中公开了,仅稀少地可以达到中心晶粒的完全的遍布生长 (Durchwachsen)。此中心晶粒通常向侧面和向下方由约为 1 至 2mm 厚的未纹理化层所包围,剩余熔化液中的推到生长端面之前的颗粒在此层中凝固。出发点在于,这在富 Dy 模制体按 Morita 及其他人所说明方法的生长时也曾是这种情况。在这样的情况下从富 Dy 模制体到富 Y 模制体上的纹理转移是不可能的。富 Y 的模制体则会多晶地生长,并且相应地具有不良的超导性能。然后在此方法上会产生很高的废品率。

处理用的合适初始材料的制备以及组合模制体的处理是很费事的,并且随之带来处理时间的额外的延长。此外对于几种用途必要的是,使得超导模制体的尺寸保持尽可能地小,尤其是当它们是应适配入存在着的设备

结构中时。

在具有裂纹或/和另外的疵点的模制体中也可以按在德国专利申请 198 41 925.2 中所说明方法,通过这样疵点的修复(Ausheilen)没有模制体放大地达到磁畴的放大。此专利申请通过它的提及被视为完全纳入此申请中的。

此外从 Ikuta 及其他人,在 Supercond. Sci. Techn. 11, 1998, 1345 -1347 中,公开了基于 SmBaCuO 的模制体,这些模制体含有高份额的 Ag₂O 和曾产生直至 1700mT 的剩磁感应。可是只能相当困难地和不能在空气中制备这样一种富 Sm 的超导材料,因为在这样的条件下超导相 Sm-123 是不稳定的。所以必须在具有微小氧气分压的保护气体气氛下进行模制体制备。此外在此文献的图 2 中进行与 YBaCuO 模制体的比较, YBaCuO 模制体的剩磁感应还不及像基于 SmBaCuO 模制体那样的剩磁感应一半那么大。

美国专利 US5474976A 描述了一种用于制造 REBaCuO 氧化物超导体的方法,这种超导体具有大的磁悬浮力,其中 RE 是选自由 Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er 和 Yb 构成的组中的元素。该方法涉及以下步骤: 利用原料混合物作为开始的进料,使原料混合物加热以便部分熔化,然后是冷却和凝固,研磨并混合所得到的固体,将得到的混合物整形为一个给定的形状,将晶核放在所得到的形状之上或嵌入其中,然后加热以便部分熔化,并将所得到的部分熔化物冷却到一个开始形成超导相的问题,然后缓慢冷却,从而最佳地形成超导相,并从成核点生长。

美国专利 US5434125A 描述了一种用 REBa₂2Cu₃O_x (RE is Y, Gd, Dy, Ito, Er 或 Yb) 表示的稀土氧化物超导材料,所述超导材料包括氧化物晶粒和至少一种选自 Rh 和 Pt 的元素,所述至少一种元素均匀地散布在晶体中,比例为基于稀土氧化物超导材料的重量的 0.01 - 5% (按元素)。稀土氧化物超导材料可以通过熔化处理制得,并且即使在高磁场的情况下,也能给出高的临界电流密度。

发明内容

因此存在建议一种方法的任务,用此方法可以制备高剩磁感应的,高

悬浮力或/和高临界传输电流密度 (Transportstromdichte) 的这种超导材料。此外, 如果可以尽可能简单和可靠地制作这些超导材料是有利的。

根据本发明的一个方面, 本发明涉及一种对基于 (Y/其它稀土元素) BaCuO 的超导材料制的模制体进行热处理方法, 其特征在于, 将由基于 Y - Ea - Cu - O、(Y/其它稀土元素) - Ea - Cu - O、稀土 - Ea - Cu - O, 其中 Ea 为至少一种碱土族元素的涂敷材料制的涂层放置到模制体的至少一个表面的至少一个部分上, 在此涂敷材料至少部分地在较模制体材料低的温度下熔化, 或/和在一个较模制体材料低的温度下是可流动的, 在此, 将具有所放置涂敷材料的模制体加热到在其上模制体材料还未熔化或/和还未可流动的期望温度上, 但是在此期望温度下涂敷材料处于至少部分地熔化或/和可流动的状态下, 并且在此, 在此温度下或/和在随后的冷却时修改模制体的接近表面范围的至少一个部分, 其办法是涂敷材料完全或部分地至少渗入模制体的靠近表面的区域, 并且其中, 在冷却或/和在随后的热处理时向如此处理过的模制体添加氧, 这种修改有助于提高添加了氧的模制体的剩磁感应或/和临界电流密度。

根据本发明的另一方面, 本发明还涉及一种基于 (Y/其它稀土元素) BaCuO 的超导材料的模制体, 所述模制体可通过按上述方法获得, 其特征在于, 它含有选自 Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu 组中的至少一种稀土元素, 并且它具有在 77K 和 0T 时至少为 1100mT 的剩磁感应最大值。

根据本发明的再一方面, 本发明涉及模制体的应用, 所述模制体用由根据本发明的基于 (Y/其它稀土元素) BaCuO 制备的超导材料组成, 用于变压器, 电流中断器, 电源线, 磁屏蔽, 磁轴承, 或/和作为磁铁用于飞轮储能器, 粒子加速器, 电机转子中。

根据本发明的又一方面, 本发明还涉及模制体的应用, 所述模制体由根据本发明的超导材料组成, 用于变压器, 电流中断器, 电源线, 磁屏蔽, 磁轴承, 或/和作为磁铁用于飞轮储能器, 粒子加速器, 电机转子中。

超导材料含有至少一种超导的或能够超导的相, 在此, 能够超导的相在用氧相应地富集时, 变成一种超导的相。超导材料尤其是含有至少一种

稀土元素（包括镧和钇）以及至少钡，铜和氧，并且必要时也含有来自 Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Sc, Zr, Hf, Pt, Pd, Os, Ir, Ru, Ag, Cu, Au, Hg, Ag, Tl, Pb, Bi 和 S 组中的元素。三价的元素在此优先用作为钇的替代物，而两价的元素优先用作为电子结构的调节，或用于部分地替代钡。

5 在本申请意义上的稀土元素 SE 也包含镧和钇。在稀土元素中优先的是 Y, La, Ce, Nd, Sm, Pr, Eu, Gd, Yb, Dy, Er, 在此, 在另外的稀土元素之外, Ce, Pr 和 Sm 是优先仅作为混合晶体上的份额的。铈在此可用于细化 211 相的颗粒和类似的支承 (Pinning) 中心。Y, Yb, Dy, Er 和 Nd 是特别优先的。

10 选自基于 Y-Ea-Cu-O, (Y, SE)-Ea-Cu-O, SE-Ea-Cu-O 的材料组中的模制体材料或/和涂敷材料是优先的, 在此这些化学元素的份额是可以通过另外的, 非所述的元素替代的, 并且在此 Ea 代表至少一种碱土元素。

对于按本发明的方法, 这样的材料适合于作为高温超导材料, 在这样的材料上应修改的, 或已修改的模制体超导材料或/和涂敷材料含有一些相, 这些相是选自具有 $Y_1Ba_2Cu_3O_v$, $Y_2Ba_1Cu_1O_w$, $Yb_1Ba_2Cu_3O_v$, $Yb_2Ba_1Cu_1O_w$, $Sm_1Ba_2Cu_3O_{v''}$, $Sm_2Ba_1Cu_1O_{w''}$, $Nd_1Ba_2Cu_3O_{v'''}$, $Nd_4Ba_2Cu_2O_{w'''}$, $Dy_1Ba_2Cu_3O_{v''''}$, $Dy_2Ba_1Cu_1O_{w''''}$, $Er_1Ba_2Cu_3O_{v''''}$, $Er_2Ba_1Cu_1O_{w''''}$, $Eu_1Ba_2Cu_3O_{v''''}$, $Eu_2Ba_1Cu_1O_{w''''}$, $Gd_1Ba_2Cu_3O_{v''''}$, $Gd_2Ba_1Cu_1O_{w''''}$, Y_2O_3 , CeO_2 , Pt, PtO₂, Ag 和 AgO₂ 的近似组成的相组中的, 在此 Y, Yb, Sm 或/和 Nd 也可以是部分地通过包括 Y 的另外的镧系元素替代的, 并且其中可能出现 Ag, AgO₂ 或/和甚至另外的同族的化学元素。

20

众所周知, 所有这些超导相常常具有显著偏离各自一般分子式的化学计量学的组成。这些相的组成和通过另外元素的替代对于专业人员基本上是已知的。

25 未处理或/和已处理的超导材料模制体, 涂敷材料或/和层材料可以附加地具有钙或/和另外的阳离子, 这些阳离子修改电子的能带结构和有助于更高的临界传输电流密度。超导材料的模制体或/和涂敷材料也可以具有涉及化学成分, 组织或/和转熔 (peritektisch) 温度, 塑变温度或熔化温度方面的至少一种梯度。

在本申请意义上的晶粒（所谓的结晶学的“畴”）通过至少一种晶界来互相分开，或/和具有不同的结晶学的取向。

5 通过至少一种畴界互相分开在本申请意义上的磁畴，畴在此也可以是同样方式地取向的，和甚至于可能属于一种单一的晶粒，在此必要时仅通过两个不同磁范围之间的像裂纹（=畴界）那样的缺陷形成畴界。磁畴在此不是必要地像在永磁体上通常的那样相当于定向磁力矩的范围，而是按用于磁化所应用的场的条件不同来取向。在本申请中以下将磁畴仅称为“畴”。

10 进一步发展和优化这种模制体的目的在于，生成剩磁感应的和临界输电电流密度的尽可能高的值，这在相同的技术用途上使得按本发明修改的较小模制体的采用成为可能。如果模制体在纹理化之后具有超导性能的，尤其是朝边缘范围方向的不均匀的分布的话，则应尤其是在边缘范围中按本发明方法较强地或以特别的方式修改模制体，以便达到超导性能分布的均匀化。

15 尤其是在例如像熔体纹理化生长法（Melt-textured-growth法）的修改的熔体纹理生长法中，在具有上面加晶核的顶部加籽晶熔体生长法（Top-seeded-melt-growth法）中，在像垂直梯度凝固法那样的区域熔化法中，或在例如像修改的 Bridgeman 法那样的单晶培植法中，制备作为按本发明方法的初始材料的模制体，这些模制体仅配备一个晶粒或少量的晶粒，或仅一个磁畴或少量的磁畴。已在这些方法之一中制备的模制体有时仅具有一至六个磁畴。当这样的试件具有裂纹或/和掺杂的或结构上受干扰的范围时，可以填补或/和修复这些缺陷，并且甚至可以修复已分裂的磁畴。

25 用于制备按本发明方法的基于（Y/其它稀土元素）BaCuO 的初始材料的这种方法通常简化地共同具有以下各点：

首先将基于（Y/其它稀土元素）BaCuO 的例如预烧结的模制体加热到位于相应初始材料的转熔温度或熔化温度之上的一个温度上。保持此温度直到整个初始材料是过渡到部分熔化状态中时为止，在此状态下例如 Y_2BaCuO_5 相与富 Ba 和 富 Cu 的熔化液处于平衡之中。跟随于此的方法步骤

可以是本身的纹理化步骤。它决定晶粒的生长,和因此决定所产生模制体的组织结构。在这里表现出各种方法的差别。最后进行又对于所有的方法为共同的冷却,在这种冷却时又使温度返回到室温上。在这种冷却时,首先在约 500 至 350℃ 温度范围中的缓慢冷却时,或在采用流动的富氧气流条件下,在此温度范围中的停顿时间中,可能进行氧的富集。否则在纹理化之后必须在至少一个其它的热处理中用氧富集模制体。按方法不同由一个或多个晶粒形成如此制备的模制体的组织结构。这些晶粒在它们这方面由板组成,这些板是通过小于 1° 的小角度晶界互相分开的。按制备方法和初始材料的成分不同,相 211 的球状或针状的颗粒是以约 100nm 直至 100μm 的直径分布在整個模制体中的。以下论述最重要纹理化方法的特征性的方法步骤和方法特征:

1.) 熔体纹理化生长法 (MTG):

此方法是没有空间温度梯度的一种非定向的纹理化方法。首先通过将模制体从部分地熔液状态中缓慢冷却到转熔温度或熔化温度之下的温度来进行纹理化。在此冷却步骤中构成例如 $(Y, SE)_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 相的晶粒,每单位体积的晶粒的大小和数目 (= 数目密度) 强烈地取决于所选择的冷却速率。这些晶粒的结晶学的取向在很大程度上是无规则地分布的,在此在模制体中可能存在着许多大角度晶界。

2.) 垂直梯度凝固法 (VGF):

此方法是一种定向的熔融纹理化方法。如此来操纵由例如八个单个可调节区构成的固定式炉子,使得控制着通过同样固定地所保持试件的一种温度分布。垂直的温度梯度,在此可以例如为 25 K/cm。在转熔温度或熔化温度的范围中常常以约 1 K/h 来冷却。在首先熔化的范围中由无规则的晶核形成所决定地,在此形成的熔体纹理化的模制体含有多种晶粒。在此在跟随晶核形成的晶粒生长中这样的晶粒得到优先生长,其 c 轴主要是平行于在制备时占优势的温度梯度地定向的。在这样优先生长的晶粒之间的取向差别在此可能为直至约 15°。

3.) 修改的 Bridgeman 法:

在此方法中可以优先相对于常常由三个区组成的固定炉子垂直地移

动试件。在此可以要么通过合适的支承结构，例如像通过坩锅支承试件，要么在拉伸装置上悬挂试件。上面区的温度常常典型地约为 850 °C，中间区的温度约为 1150 °C，和下面区的温度约为 750 °C。在转熔温度的范围中因此生成例如约 20 K/cm 的梯度，可以用例如 1mm/h 的速度将试件引过此梯度。这一点则相当于约 2K/h 的冷却速率。

圆柱形的试件常常约 12cm 长，并且常常具有约 6mm 的直径。在约 2 至 3cm 长的晶核形成区之下试件通常是单畴的，和然后必然仅具有一种晶粒，在此晶核形成区中不同取向的晶粒在生长中竞争。在此单畴范围中 c 轴常常相对于试件轴倾斜约 45°。

4.) 顶部加籽晶熔体生长法 (TSMG) :

此方法使得具有一种结晶学取向的结晶学上单畴模制体的制备成为可能，可以通过放置到初始材料表面上的合适籽晶（晶核）的取向来规定此结晶学的定向。在此籽晶必须由甚至在应纹理化材料的转熔温度或熔化温度之上的温度时还以结晶形式存在的材料组成。为了控制取向，晶核材料的晶格参数必须近似地相当于应纹理化材料的晶格参数。在此可以在真正的纹理化步骤之前通过压入，烧结或简单地通过放置，以及在纹理化方法期间通过放置到已经加热的试件上来进行晶核的放置。

将如此备有晶核的初始材料转化到部分地熔液状态下，并且迅速冷却到应纹理化材料的转熔温度或熔化温度之下的温度，在此温度在与籽晶的直接接触中开始晶核形成和尤其是 $(Y, SE)_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 相的晶粒的生长，在模制体另外的范围中的过冷还不满足于晶核形成和晶粒生长。在此温度下常常在温度分布图中选择一个停顿时间，以便稳定中央晶粒的生长。随后的温度控制首先必须瞄准于，散去所产生的结晶热和保持中央晶粒的稳定生长，并且抑制其它晶粒的生长。这可以通过足够缓慢的冷却和/或插入其它的停顿时间来达到。

如此制备的试件由具有一种取向的一种单一的晶粒组成，此取向基本上相当于由籽晶规定的取向。在此垂直于模制体几何形状的面中之一的 c 轴的定向通常获得优先。如在用于构成初始材料的另外的方法上那样，基本上由通过小于 1° 的小角度晶界互相分开的板状晶粒来形成这些晶粒的子

结构。

按本发明的调质方法:

用以下所述的调质方法可以通过修改模制体表面来改善作为按本发明调质方法初始材料的, 先前所获得模制体的像剩磁感应, 悬浮力和/或临界电流密度的高度那样的超导性能。11. 2

为此将在烧制期间至少部分地渗透的, 和有时甚至于在模制体面上展开的一种涂敷材料放置到模制体上。

对于晶核材料, 超导材料, 在烧制时转化为层材料的或与此层材料化学上可以是等同的涂敷材料, 和层材料的选择得出以下的温度序列, 在此T指的是各自的转熔温度或熔化温度, 并且在此采用一种晶核仅用于按本发明调质方法的合适初始材料的制备:

$T_{\text{晶核材料}} > T_{\text{超导材料}} > T_{\text{层材料}}$ 。

对于一般组成 $(Y, \text{Se})_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的相, 近似地适用以下的转熔温度或熔化温度 (表1):

(Y/Se)	$T_p (^{\circ}\text{C})$
La	1090
Nd	1090
Sm	1060
Eu	1050
Gd	1030
Dy	1010
Y	1000
Ho	990
Er	980

表1 原则上给出用于选择合适元素偶联的准则。不同元素的混合物, 压力或负压的采用, 降低熔点或转熔温度的物质的含量, 和尤其是氧气分

压却可以决定显著的温度值变化,和必要时甚至决定表 1 中所列顺序的变化。

对于温度序列和对于首先含有一般组成 $(Y, SE)_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 的相的材料的选择得出以下的偶联作为对于 Y/SE 所参与元素的优先偶联(表 2):

5	籽晶	超导材料	层材料
	Nd >	Sm >	Dy
	Nd >	Dy >	Y
	Nd >	Y >	Yb
	Nd >	Sm >	Yb
10	Sm >	Y >	Yb
	Sm >	Gd >	Y
	Eu >	Dy >	Er
	Eu >	Y >	Yb
	Gd >	Y >	Yb
15	Dy >	Er >	Yb

在表中未予考虑的是,在用晶核处理之前,超导材料可能比在加晶粒之后具有一种稍微另外的成分和另外的特性。甚至在此只有具有层材料的超导材料的修改是按本发明的。

20 将涂敷材料尤其放置在 $1\mu m$ 和 $5mm$ 范围中,特别优先在 $10\mu m$ 至 $3mm$ 范围中,完全特别优先在 $50\mu m$ 至 $2mm$ 范围中的层厚中。

25 可以放置一种粉末,一种模制体或/和一种涂层作为涂敷材料,此涂敷材料是为了应修改模制体表面的至少一个部分的涂层而安排的;尤其放置一种压制,焙烧,烧结或熔化的,必要时纹理化或熔体纹理化的模制体作为模制体,和尤其放置一种物理或/和化学析出的,基本上通过例如像激光烧蚀,气相析出,溅射,蒸镀,喷雾,CVD,PVD,溶胶-凝胶法那样的沉淀,分解反应,喷射或喷射热解作用所制备的涂层作为涂层。对此可以采用氧化物,氢氧化物,碳酸盐,硝酸盐,和像柠檬酸盐和草酸盐那样的类似的先导材料,但是也可以采用像卤化物,尤其是氟化物那样的用于降

低熔点的材料。尤其是在与超导材料比较中基本上符合某种类型的材料上必要的是，涂敷材料比要修改的超导材料具有较低的熔点或转熔点，因此用其可以降低熔点或下降转熔温度的添加剂是较为合适的。

5 此外可以洒上或涂刷上一种粉状涂敷材料，单相或多相的粉末，粉末混合物或/和粒状产物也属于这种涂敷材料；涂敷材料的模制体可以放置或粘接到超导材料模制体的相应的表面上；例如可以从气相中或用一种气溶胶进行要修改模制体的涂层。

10 可以将超导材料的已涂层的模制体在一种温度下保持如此之久，以至于涂敷材料的一部分可以扩散入或侵入要修改的超导材料中，在此温度下模制体材料是还未熔化或/和还未可流动的，但是在此温度下涂敷材料是处于至少部分地熔化或/和可流动的状态下的，并且在此在这个温度下或/和在随后的冷却时修改模制体的接近表面范围的至少一个部分。在此也可以封闭例如有时存在于要修改的表面范围中的气孔，裂纹和微裂纹的表面缺陷，并且可能在界面上通过化学的或物理化学的反应出现坚固的齿状物。

15 此外某些元素也可能较深地扩散入要修改的超导材料中。涂敷材料在有些情况下可能极其深入地扩散进去，侵入和有时次要地蒸发，以至于在较薄的涂层上也许在烧制之后在修改的模制体上只剩下很薄的残余层，或完全不再剩有残余层。在修改超导材料时，一方面在超导材料的模制体中，或/和另一方面在由涂敷材料生成的层材料中可能产生一种梯度，例如作为某种元素的也可能逐渐地影响材料特性的梯度。

20

25 基于修改和结晶常常在烧制中在模制体的修改的面上，构成具有很平缓侧壁的一种角锥体。在此之后尤其机械地，例如通过锯削，磨削，研磨或/和抛光来除去残余的晶核，层材料，以很平缓构成的角锥体形式生长的晶面，或/和所生成模制体的不平度，并且必要时补充地进行可以用于氧富集或/和材料的修复的热处理。

应修改的模制体尤其是具有至少 80%的，特别优先为 95%的相对密度，当按本发明处理它们时，在例外情况下较小密度的模制体却也可提供优点。

在烧制和热处理期间可以如此设置超导材料的模制体，使得它除了对

涂敷材料之外与基于(Y/其它稀土元素)BaCuO的材料,尤其是与基于Y₂BaCuO₅相的材料仅处于直接接触之中。这有助于避免在烧制时的超导模制体的接触反应和部分的流走,或避免机械应力的出现。轻质耐火砖以及基于MgO或Al₂O₃的焙烧辅料因此是较不合适的。

5 尽可能缓慢地,尤其是慢于30K地进行在超导材料修改之后或修改时的,以及在补充热处理之后的冷却,以便避免裂纹,微裂纹和剥落的构成。

 在冷却期间或/和在重新热处理期间用氧富集模制体,以便生成或/和改善超导性能。超导材料的修改可能在模制体的晶格中导致缺陷的构成,这些缺陷有助于提高磁性能。在此可以涉及点缺陷,尤其是由于过大或过
10 小的阳离子埋入通常四方晶的钙钛矿(Perowskit)晶格中的疵点,空位,晶界,但是也可能导致气孔结构的修改。

 在一种优先的构成中,首先当模制体具有仅一种晶粒或仅少量的晶粒,或/和甚至于仅一种磁畴或仅少量的磁畴时,可以尤其是通过锯削除去有时存在的裂纹,晶界,或/和杂质的或结构上受干扰的范围,在此在此之后在其它的按本发明的方法中相似于要修改的范围地处理所除去的范围。
15 因此此外可能的是,整个地修复和修改有缺陷的模制体,或制备具有作为当今技术上可能的较好性能的特别大的模制体。在此可以以有利的方式如此实施按本发明的方法,使得可流动的涂敷材料在高温时至少部分地侵入裂纹,或/和侵入模制体的例如通过锯削除去的范围,这些裂纹或/和范围
20 是存在于应修改的表面范围中的。

 尤其是在修改和热处理之前,超导材料的模制体具有仅一至一百个晶粒或/和一至一百个畴,以便在修改时和必要时在随后的热处理时将晶粒或畴的数尽可能减少到一至八个。可是模制体越大体积的,模制体则可能含有越多的晶粒或畴。甚至于可以从具有很高数目晶粒的纹理化的多晶模
25 制体开始。

 尤其在修改之后和必要时在热处理之后,超导材料的模制体具有仅一至一百个晶粒或/和一至一百个畴,尤其是至50个,特别优先仅一至20个,完全特别优先仅一至八个晶粒或畴,或甚至于仅一个晶粒和直至四个畴。

 原则上模制体的所有几何形状是适合于用在按本发明方法中的,或在

修改之后以这些形状是适合于技术用途的。优先和当今通常的是基本上以板，圆片，直角平行六面体，实心圆柱体，空心圆柱体，环，管，棒，带，线材或绕组存在的这样一些几何形状，在此可能出现角度偏差，边棱破损，边棱圆角，例如像钻孔和槽那样的附加缺口，以及像立筋，鼻凸那样的附加的凸出部分，和类似的几何变型。板可能展示正方的或菱形的底截面图。

超导材料的大规格模制体可以具有互相相距而处的多个晶核，这些晶核的 c 轴的结晶取向有利地处于要么基本上平行于模制体几何形状主方向之一，例如基本上平行于圆柱体的圆柱轴线，要么基本上垂直于此。这有这种优点，特别良好超导的平面与之垂直的 c 轴的优先取向是如此布置的，使得通过在电流流动方向的定向达到更高的临界传输电流密度，高的电流可以流动，和实现强的磁化。用晶核的结晶取向可以控制要修改的模制体中的结晶取向。然后也可能的是，在管或环上通过多个晶核的相应的布置在径向上产生 c 轴的定向，使得最强超导的平面位于管壁中，和因此可以对于使用目的最佳地适配此平面。但是这要求的前提在于，在围绕圆柱轴线的某些角度中存在着一种新的畴或/和一种新的晶粒，以便按照模制体的曲率匹配取向。这样的模制体则必然决定按大小不同而稍微提高的，或甚至于明显较大数量的畴或晶粒，例如六至二十四个。

有利地以多个段制备超导材料的大规格的模制体，必要时互相挨靠配合或更好地互相结合这些段。尤其是可以通过在一种温度下的热处理进行结合，在此温度下模制体材料还未熔化或/和是还未可流动的，但是在此温度下涂敷材料是在至少部分地熔化或/和可流动的状态下的，并且其中在此温度下或/和在随后的冷却时修改模制体的接近表面范围的至少一部分 - 必要时在压力下和必要时在将涂敷材料添加到应互相结合的界面上的条件下，但是甚至例如通过简单的粘接。

对于模制体常常必要的是，在冷却之后例如通过磨削，研磨，抛光或/和滚筒抛光机械地在表面上补充加工模制体，这些模制体的表面要求某种表面质量，例如某种大小的平均粗糙度 R_a ，或作为功能面要求表面光洁度阿氏曲线的某种形状，或在这些模制体的几何形状上应遵守长度的，角度的某些尺寸，或/和例如像平直度或平行度的形和位的公差。通过磨制用倒

棱或圆角，或通过滚筒抛光用圆角配备锐利的棱边在此也可能是适宜的。

此外，用由基于（Y/其它稀土元素） BaCuO 超导材料制的一种模制体解决此任务，此模制体是通过按本发明的方法可以获得的，和此模制体含有选自 Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu 组中的至少一种稀土元素，和此模制体具有在 77K 和 0T 至少 1100mT 的，尤其是至少 1200mT 的，完全特别优先至少 1300mT 的，首先多于 1400mT 的剩磁感应的最高值。

模制体尤其基本上是由一个或多个段组成的圆柱体，环，管或圆片，此模制体基本上在模制体的圆柱轴线/板轴线的，或一个另外主方向的，或垂直于主方向的方向上，具有晶粒的或其中之一晶粒的 c 轴的定向。

模制体的特征可以在于，它基本上具有带有 x 在 6.5 至 7 范围中的（Y/其它稀土元素） $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的组成，在此 Y 或/和 SE 可能出现过量。它有利地以多于 60 体积%，特别优先以多于 70 或以多于 80 体积%，具有带有 x 在 6.5 至 7 范围中的（Y/其它稀土元素） $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 的组成的相。如果 211 相的份额却是太微小的话，超导的性能可能恶化。

在 77K 时的 1T 的外部场中，模制体可以具有至少 $4 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 的，尤其是至少 $6 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 的，特别优先至少 $8 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 的，和尤其是至少 $9.7 \times 10^4 \text{A/cm}^2$ 的临界传输电流密度。它也可以具有从围绕硬度压痕的裂纹系统中求取至少 $1 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 的，尤其是至少 $1.5 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 的的断裂韧性。此外它可以具有至少 300 MPa 的，尤其是至少 400 MPa 的弯曲断裂强度。

用按本发明的方法成功地，毫无问题地修改（=调质）具有例如 45mm 直径和 12mm 高度的，以及作为正方形板的例如 $40 \times 40 \times 12 \text{mm}$ 的单畴的模制体。

可以将按本发明制备的模制体例如用于变压器，电流中断器，输电，磁屏蔽，磁轴承或/和作为不同目的用的磁铁。

附图说明

附图：

附图展示对实例 1 的剩磁感应的分布。图 1 和图 3 再现初始材料的测

量结果, 以及

图 2 和图 4 再现按本发明调质的超导材料的测量结果。

具体实施方式

5 实施例:

以下列举测量方法, 和在所选择的实施形式中示范性地阐述本发明:

测量方法:

剩余磁场分布的测量:

10 首先已将应磁化的超导模制体在它的跃变温度之上的温度下送入常规电磁铁的场中。此时磁场完全侵入在此状态下未超导的模制体中。然后将超导模制体冷却到它的跃变温度 T_c 之下, 通常冷却到约 77K 上, 并且随后完全向下调节电磁铁的磁场。此时磁通的一部分, 剩磁感应, 保持冻结在超导体中。借助 Arepoc 公司的 HHP - VA 微霍耳探头扫描模制体表面来进行这种剩磁感应分布的测量。探头的有效面曾是向下直到 4.2K 的温度可以使用的。通常仅在 77K 时实施测量。为了在测量期间保护微霍耳探头避免与模制体表面的接触, 已将它埋入地支承在 PTFE 支架中。因此在测量时探头到模制体表面的最小距离曾为 0.3mm。用此距离测出剩磁感应的最大值。以 0.5mm 的距离进行求取剩磁感应分布的模制体表面的扫描。

20 经不锈钢棒将 PTFE 支架与 3 维定位系统连接。3 维定位系统的控制单元是 Isel 公司的经 RS 232 接口可由 PC 控制的一种 CNC 控制器 C116 - 4。可以用 10 μ m 的最小步距可再现地定位步进电机。在 X 和 Y 方向上的最大行程为 32cm, 在 Z 方向上的行程为 28cm。

25 为了测量超导模制体的悬浮力, 将一个永磁体从 100mm 高度以 0.5mm 的步距下降到冷却至 77K 的模制体的表面上, 并且重新返回它的初始位置上。按照德国材料学协会 (DGM) "超导材料" 分会的标准化, 在此所采用的磁铁是具有 25mm 直径, 15mm 高度和表面 $B_z(0)$ 上的 0.4T 的剩磁的圆柱形 SmCo 磁铁。用在测量剩磁感应的的方法中所说明的定位系统进行定位。为了 PC 辅助的数据采集将机械的测量的量力, 转换成电测量值。为此曾采用 AST Dresden GmbH 公司的应变片传感器 (DMS) KAP - S 0.05。用最大可能的 10V

的电压运行此传感器；允许的极限力为 150 N。通过由 PC 经 RS 232 接口可读出的数字式万用表进行传感器测量数据的读出。

通过分析处理由维氏硬度测头所产生的裂纹图形可以进行断裂韧性的测量。在这种仅可应用于脆性材料的方法上，将在硬度检验法中所产生的裂纹的长度和配置与所采用的检验负载和与所测取的材料硬度联系起来。在此用 Leitz 公司的 Durimed 2 - 小负载硬度计以 10g 和 500g 之间的负载，在硬度测头在表面上停留时间为 15s 时生成硬度压痕。用扫描电子显微镜进行裂纹体系的分析处理。

临界传送电流的测量：

按常规的四点法测取临界传输电流密度。在此在 1ms 脉冲持续时间时的脉冲运行中，将直至 400A 强度的电流输送过试样（截面 0.25mm^2 ）。将低欧姆的银接点（0.04 毫欧姆）烧入试样中用于接点接触。

实例 1：

在直至 1045°C 的温度下通过具有上部加籽晶的熔体生长工艺（顶部加籽晶熔体生长法 TSMG）制备附加地含有 25 mol% 的 Y_2O_3 和 1 重量%的 CeO_2 的组成 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的模制体。组织结构由具有高密度的 YBCO 211 最细微颗粒的 YBCO123 所组成。

已完成纹理化的板状模制体的尺寸为 $34\times 34\times 12\text{mm}$ 。模制体在纹理化之后不具有接近表面的微观裂纹。在纹理化之后所测量的剩磁感应的分布得出 820 mT 的剩磁感应的最大值 $B_{z,\text{max}}$ （图 1）。这种分布的锥形几何形状展示模制体的磁单畴性。

在此之后将此模制体涂层，和通过浸润按本发明调质此模制体：

首先通过精磨将初始组成 $\text{Yb}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_v$ 的，也称为浸润剂的涂敷材料转化成很细粒的粉末，并且用刮铲以约 2mm 的层厚涂敷到整个模制体表面上。然后使具有涂敷材料的模制体经受以下的温度处理：

1. 在 3 小时中加热到 900°C 上
2. 在 1 小时中加热到 960°C 上
3. 在 960°C 上停留时间 25 小时
4. 在 70 小时中以 1K/h 的冷却速率冷却到 890°C 上

5. 在 25 小时中冷却到 20℃上。

在此时进行的浸润 (= 调质) 之后, 所测量的剩磁感应的分布得出为 1026 mT 的最大值 $B_{z, \max}$ (图 2)。

实例 2:

- 5 像在实例 1 中那样制备具有尺寸 $38 \times 38 \times 12 \text{ mm}^3$ 的纹理化的模制体。不同于实例 1 中地采用 Er-123 作为涂敷材料。在纹理化之后所测量的剩磁感应的分布得出为 902 mT 的剩磁感应最大值 $B_{z, \max}$ (图 3)。

然后使具有涂敷材料的模制体经受以下的温度处理:

1. 在 12 小时中加热到 900℃上
- 10 2. 在 3 小时中加热到 980℃上
3. 在 980℃上停留时间 3 小时
4. 在 2 小时中冷却到 970℃上
5. 在 970℃上停留时间 10 小时
6. 在 60 小时中冷却到 900℃上
- 15 7. 在 30 小时中冷却到 25℃上。

在此时进行的浸润 (= 调质) 之后所测量的剩磁感应的分布得出为 990 mT 的最大值 $B_{z, \max}$ (图 4)。

通过Yb浸润提高剩磁感应

在浸润之前

$$B_{\max} = 820 \text{ mT}$$

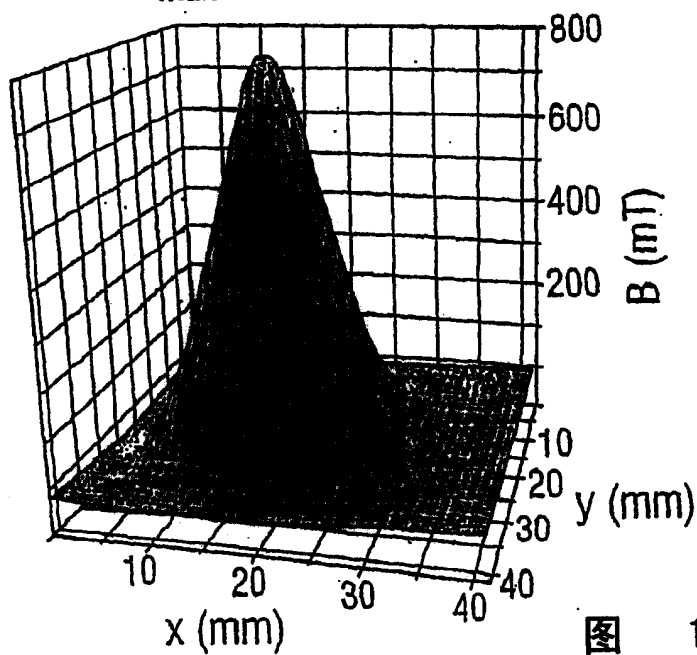


图 1

在浸润之后

$$B_{\max} = 1026 \text{ mT}$$

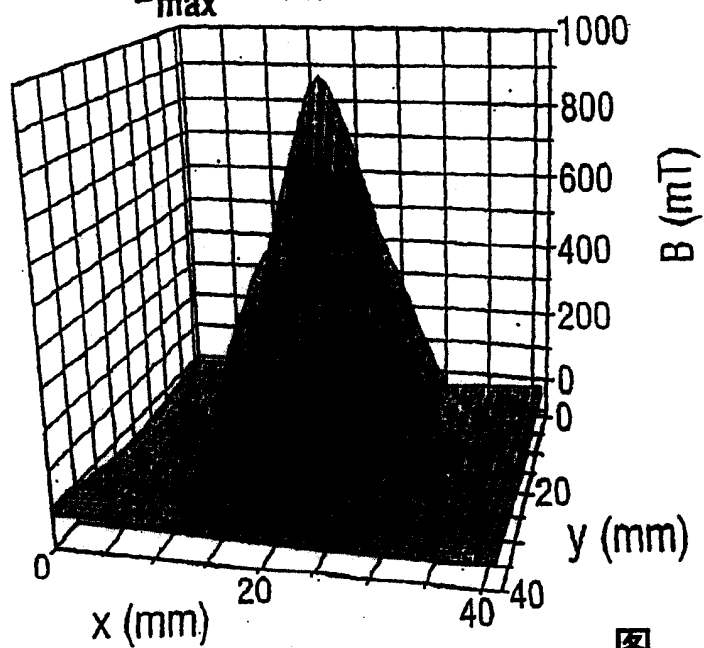


图 2

