



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 88104870.4

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

[45]授权公告日 1995 年 7 月 5 日

H01B 12/00

[24]颁证日 95.4.21

[21]申请号 88104870.4

[22]申请日 88.8.9

[30]优先权

[32]87.8.10 [33]JP[31]199470/87

[32]87.8.12 [33]JP[31]201524/87

[32]87.8.13 [33]JP[31]202415/87

[32]87.11.20[33]JP[31]293758/87

[32]87.12.1 [33]JP[31]304261/87

[32]88.2.24 [33]JP[31]41750/88

[32]88.4.6 [33]JP[31]84827/88

[32]88.4.6 [33]JP[31]84828/88

[32]88.4.6 [33]JP[31]84829/88

[32]88.4.6 [33]JP[31]84830/87

[32]88.4.27 [33]JP[31]105027/88

[73]专利权人 古河电气工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 宇野直树 榎本宪嗣

田中靖三 志贺章二

[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 邹光新

H01B 13/00

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 制造氧化物超导体及其先质的方法

[57]摘要

制造含有至少一种碱土金属和铜的氧化物超导体的方法, 包括的步骤: 在氧分压最高为 50 托的气氛中在 500℃到 1000℃的温度范围内加热构成该氧化物超导体的元素的材料物质; 然后在含氧气氛中加热该材料物质。也公开了一种制造混合氧化物粉末(该氧化物超导体的先质)的方法, 该方法包括的步骤: 在氧分压最高为 50 的气氛中, 在温度范围从 500℃到 1000℃之下加热该材料物质, 并把该材料物质碾成粉末。

## 权利要求书

1.一种制造氧化物超导体的方法,该超导体至少含有一种碱土金属和铜,其特征在于所述的方法包括以下步骤:

在氧分压高至 50 托的气氛中,在温度为 500℃—1000℃ 的范围内,将内含构成该氧化物超导体的元素的一种材料质加热,

再在一种含氧的气氛中加热该材料物质。

所述的气氛的总压力高至 0.5 大气压,所述的材料物质被加热是在含有还原气体的还原气氛中进行的,所述的还原气体是从氢气和一氧化碳中选出的,而且该还原气体具有分压至少为 0.1 托。

2.一种制造氧化物超导体先质的混合氧化物粉末的方法,该超导体至少含有一种碱土金属和铜,其特征在于所述方法包括以下步骤:

在氧分压高压 50 托的气氛中,在 500℃—1000℃ 的温度范围内,将内含构成该氧化物超导体的元素的材料物质加热,

碾碎该材料质,藉以形成混合氧化物粉末,

所述的气氛的总压力高至 0.5 大气压,所述的材料物质被加热是在含有还原气体的还原气氛中进行的,所述的还原气体是从氢气和一氧化碳中选出的,而且该还原气体具有分压至少为 0.1 托。

3.按照权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所述气氛的总压力最高为 0.5 大气压,且其中的氧分压最高为 50 托。

4.按照权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所述材料物质是从下述组中选出的至少一种,该组包括:氧化物、氢氧化物、卤化物、碳酸盐、硝酸盐、醋酸盐、草酸盐和醇酸盐、并通过在普通大气或一种氧气氛中进行燃烧而形成超导体材料。

5.按照权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所述材料物质是用共沉淀方法同时沉淀,含有构成该氧化物超导体的元素的盐溶液制成的粉末。

6.按照权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于,所述氧化物超导体是由  $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $(\text{R}_{1-x}\cdot\text{Re}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu}_2\text{-O}_x$ , 和  $\text{Ti}_2\text{-Ba}_2\text{-Ca}_2\text{-Cu}_3\text{-O}_x$  (Re 是一种稀土元素,但不是 La) 组成的组中选出一一种。

7.按照权利要求 1 的方法,其特征在于,所述氧化物超导体是粉末。

8.按照权利要求 1 的方法,其特征在于,所述氧化物超导体是从线、带、板、圆片、线圈、环和管中选出的一种模件。

9.按照权利要求 1 的方法,其特征在于,所述氧化物超导体是一种其外表面上有一稳定的金属层模件。

本发明涉及一种制造具有良好超导性质的氧化物超导体的方法,以及一种制造混合氧化物粉末的方法,这种粉末是能由其容易地制造具有良好超导性质的氧化物超导体的先质。

近年来,已发现了各种各样的氧化物超导体,它们包含氧和其它诸如碱土金属、稀土元素、铜、铋和铈这样的元素。用下列的方法制造这些氧化物超导体。首先,把材料化合物,即这些元素的氧化物、碳酸盐、硝酸盐和这些元素的有机酸盐(如醋酸盐或草酸盐)以一特定的比例混合,从而形成混合粉末。然后,将该混合物末置于大气气氛或氧气氛中预燃烧,由此制备出一块混合氧化物。将此块状物碾成粉末,并把粉末分类。用直径在一定范围内的粉末作混合氧化物粉末。把这些混合氧化物粉末放在模子里压制形成所需形状模件。先在大气气氛或氧气氛中烧结这些模件,然后再氧化燃烧,从而形成氧化物超导体。

还有另一种熟知的制造氧化物超导体的方法。在这种方法里,把一种各含有上面提到的材料化合物的溶胶、凝胶、溶体或溶液等混合在一起,形成混合氧化物,将此混合氧化物模压成所需形状的模件。先将这些模件,置于大气气氛或氧气氛中烧结,然后再燃烧,从而形成氧化物超导体。

通过在大气气氛中烧结模件制得的氧化物超导体是足够致密的,但由于在烧结期间氧的减少,混合氧化物粉末的组成和结构发生了改变,所以这种氧化物超导体不具备良好的超导性质。另一方面,由于烧结期间混合氧化物粉末的组成和结构只有一点变化,所以在氧气氛中烧结压制件而制得的氧化物超导体具有足够的超导性质,但却因模件未被完全烧结而不是足够致密的。特别是在把超导体做成环形、线圈状或类似形状时,它们很容易破裂,而不能表现出足够的超导性质。

正如已指出的,在两种常规方法中,都是把模

3

件首先烧结然后再燃烧的。结果，得到的超导体只表现出不充分的超导性质，如临界电流密度 ( $J_c$ ) 不够高。

迄今为止，通常都是用机械搅拌把含有构成氧化物超导体的元素的材料化合物进行混合的。这种机械搅拌使材料化合物的均匀性不高。因为其低的均匀性，在对混合物进行预燃烧时该材料混合物就不能充分变成所需要的混合氧化物粉末，即不能变成氧化物超导体的先质。

此外，在用含碳的盐（如  $BaCO_3$ ）作一种材料化合物时，混合氧化物就会含有碳的残余物。当残留的碳超过 0.1% 重量比时，就会在预燃烧或烧结期间形成一种低熔点的化合物。这种化合物沉积在晶体的界面上。结果，预燃烧或烧结得到的块状物不能有单一均匀的相，而单一均匀的相正是必不可少的超导性质。因此，用这种方法，碳残留物妨碍了制造具有足够超导性质（如临界电流密度  $J_c$ ）的氧化物超导体。

因此，本发明的目的是提供一种制造具有良好超导性质的氧化物超导体的方法，以及一种制造作为该氧化物超导体先质的混合氧化物粉末的方法。

根据本发明的一个方面，提供了一种制造至少含有一种碱土金属和铜的超导体的方法，上述方法包括下列步骤：在  $500^\circ\text{C}$ — $1000^\circ\text{C}$  的温度下，在氧分压最多为 50 托 ( $P_{O_2} < 50$  托) 的大气气氛中加热含有构成氧化物超导体的元素的材料物质；然后再在含氧气氛中加热该材料物质。

根据本发明的另一个方面，提供了一种制造作为该氧化物超导体先质的混合氧化物粉末的方法，所述方法包括这样的步骤：在  $500^\circ\text{C}$ — $1000^\circ\text{C}$  的温度范围内，在氧分压最多为 50 托的大气气氛中加热含有构成氧化物超导体的材料物质，该氧化物超导体至少含有一种碱土金属和铜；碾磨这些材料物质，从而形成混合氧化物粉末。

这里所用的“至少包含碱土金属和铜的氧化物超导体”一词。一般指这两种氧化物超导体，一种含碱土金属、稀土金属、铜和氧，一种含同样的成分，只是其中至少一种成分被铋或铊所代替。具体说来，该词包括这样一些超导体：包含  $YBaCu_3O_{7-x}$ 、 $SmBa_2Cu_3O_{7-x}$ 、 $ErBa_2Cu_3O_{7-x}$ 、 $GdBa_2Cu_3O_{7-x}$ 、 $DyBa_2Cu_3O_{7-x}$ 、 $HoBa_2Cu_3O_{7-x}$  和  $TmBa_2Cu_3O_{7-x}$  在内的

4

$R_2Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ；包含  $(Y_{1-x}Dy_x)Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 、 $(Y_{1-x}Er_x)Ba_2Cu_3O_{7-y}$  和  $Dy_{0.5}HO_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-x}$  在内的  $(Re_{1-x}Re_x)Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ；包含  $BiSrCaCu_2O_x$  为  $Br_4Sr_2Ca_2Cu_4O_x$  在内的  $Bi-Sr-Ca-Cu_2-O_x$ ；以及  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_7$  (Re 和 La 以外的稀土金属)。

此外，“氧化物超导体”一词也指专由上述氧化物超导体物质构成的模件（其形状可为粉末、条状、板状、片状、线圈状、环状、管状），和在外表面上形成有稳定金属层的模件。本发明的氧化物超导体局限于临界温度  $T_c$  等于或高于液氮温度 ( $77K$ ) 的超导体。这是因此当  $T_c$  低于液氮温度时，按常规方法，就要用液氮来冷却该氧化物超导体，变得没有什么实际用途。

按本发明第一方面的方法，在温度为  $500^\circ\text{C}$ — $1000^\circ\text{C}$  的范围内，在氧分压最多为 50 托的气氛中预燃烧或烧结所述材料物质，然后碾磨预燃烧或烧结后的物质，形成混合氧化物粉末，这种粉末所含氧量少于将表现出超导性质的组成和结构所需的氧。根据需要，把混合氧化物粉末模压成具有所需形状的模件。在碾磨或模压之前或之后，在含氧气氛中加热此混合氧化物粉末，使其燃烧，产生一种氧反应烧结，从而制备出密度为 95% 或比这理论密度更高的粉末或致密的模件。这两种情况得到的材料都具有表现出超导性质的组成和结构。把这样得到的混合氧化物粉末或烧结模件放在氧气氛中燃烧。

当把该材料物质放在氧分压超过 50 托的气氛中预燃烧时，该物质不怎么缺氧。这种不充分缺氧的预燃烧后的物质在置于氧气氛中燃烧后，不能变得充分致密。因此，需要把该材料物质放在氧分压等于或小于 50 托的气氛中预燃烧。

当把材料物质置于高于  $1000^\circ\text{C}$  的温度下预燃烧时，该物质的成分就熔化了，因而由这种粉末构成的混合氧化物粉末或模件不具有表现出超导性质的组成的结构。另一方面，当把该材料物质放在低于  $500^\circ\text{C}$  的温度下预燃烧时，反应不能充分进行。因此，在  $500^\circ\text{C}$ — $1000^\circ\text{C}$  的温度范围内预燃烧材料物质是合理的。

即使把材料物质放在氧分压小于等于 50 托的气氛中预燃烧，如果总的环境压力超过 0.5 个大气压的话，那么由于气氛中含有 Ar 或  $N_2$ ，含碳的

物质也不能完全分解。鉴于这一点,具有总压力等于或小于 0.5 个大气压的环境气氛 ( $PO_2 < 50$  托) 是合乎需要的。

本发明所用的含有构成至少包括一种碱土金属和铜的氧化物超导体的元素的材料物质至少是从下列成分中选出的一种: 所述元素的氧化物、氢氧化物、卤化物, 所述元素的无机酸盐 (如碳酸盐和硝酸盐); 所述元素的有机酸盐 (如醋酸盐和草酸盐); 所述元素的醇盐以及在普通大气气氛或氧气气氛中燃烧制得的超导体。

按照本发明的第一个方面, 所用的材料物质可以是粉末、熔体、溶液、溶胶或凝胶的形式。

该材料物质用下述方法制备, 借助于与草酸的共同沉淀, 同时沉淀含有构成该氧化物超导体的元素的盐, 由此制成粉末。这种粉末很细, 其组分是均匀分布的。由于粉末在预燃烧、烧结或燃烧时, 反应进行得迅速、完全, 所以最好使用这种粉末。

在用草酸盐或类似物质 (是含碳的盐) 作为材料物质时, 混合物粉末含有碳的残留物。尽管如此, 根据本发明的第一方面, 由于预燃烧阶段发生的分解, 碳的残留物将减少到 0.1% 重量比或更少。更精确地说, 即使材料物质含有 0.1% 重量比或更多的碳, 当把该物质置于总压力已抽至等于或小于 0.5 大气压的气氛 ( $PO_2 < 50$  托) 中预燃烧或烧结, 碳就会分解, 其含量将会减少到等于或小于 0.1% 重量比。这种低的含碳量完全不会损害最终产品的超导性质。

当然, 最好用氧化物、氢氧化物、卤化物、硝酸盐或硫酸盐 (这些是不含碳的盐) 作为该材料物质。在用有机酸盐 (如碳酸盐、醋酸盐或草酸盐等含碳的盐) 作为该材料物质时, 需要对它进行处理; 把含碳量减少到 0.1% 重量比或更少, 这样制备出混合物粉末。由于含碳量减少了, 混合物粉末能够有效地烧结, 因此形成的氧化物超导体表现出优秀的超导性质。

用共沉淀方法制备醋酸盐时, 将它的碳残留物分解以减少碳含量。其方法是在氧分压等于或小于 50 托的气氛中在 500℃ 至 1000℃ 的范围内预燃烧该草酸盐。这种方法充分降低了含碳量, 使含碳量减小到 0.1% 重量比或更少。

在氧分压超过 50 托的气氛中预燃烧草酸盐时, 则碳残留物完全不能从该材料物质中挥发掉。

在低于 500℃ 的温度下预燃烧草酸盐时, 草酸盐不能完全分解。而在高于 1000℃ 的温度下进行预燃烧时, 部分草酸会溶解。在这两种情况下, 最终的产品不能表示出足够的超导性质。

根据本发明的第一方面, 可以把该材料物质放在含有不活泼气体 (如  $N_2$ , Ar 或 He) 的气氛或置于氧气气氛中预燃烧或烧结。在这种情况下也能获得同样的优点。

如已叙述过的, 本发明的第二方面是一种制造混合氧化物粉末的方法, 这种粉末是制造具有高临界电流密度 ( $J_c$ ) 的氧化物超导体的先质。

经重复实验, 对常规的制造方法发现了下面的事实:

(1) 在由固相方法生产氧化物超导体时常用作材料化合物的碳酸盐 (如  $BaCO_3$ ); 含有许多碳残留物。在用液相方法生产氧化物超导体时一般用作材料化合物的共沉淀物 (coprecipitate) 也含有许多碳残留物。在烧结这两种材料化合物时, 碳残留物聚集在晶体边界处, 不可避免地破坏了最终产品的超导性质, 特别是临界电流密度 ( $J_c$ )。

(2) 在相当高的温度 (950℃ 左右) 下预燃烧象碳酸盐这样的材料化合物, 以便加速化合物的分解及它们的混合反应。在预燃烧该材料化合物过程中, 容易形成熔点低的中间化合物。这些中间化合物是杂质, 因此, 最终产品不可能具有均匀的相, 不能表现出足够的超导性质 (如临界电流密度  $J_c$ )。

本发明就是在这些事实的基础上产生的。

如已经阐述过的, 本发明的第二方面是一种制造混合氧化物粉末的方法, 用这种方法, 把含有构成至少包含碱土金属和铜的氧化物超导体的元素的材料物质放在氧分压最多为 50 托的气氛中加热, 所用温度范围为 500℃ 至 1000℃; 然后碾磨此材料物质, 从而形成混合氧化物粉末, 即氧化物超导体的先质。

用本发明的方法制备的混合物氧化物是缺氧的, 因此是非常活泼的。当烧结由这种粉末制成的所需形状的模件时, 它经过一种氧反应烧结。烧结后的模件是致密的, 并具有能显示出超导性质和最合适的组成的结构。

此外, 用本发明的方法制备的混合氧化物粉末含碳量低, 等于或小于 0.1% 重量比。因此, 在含

氧气氛中热处理该粉末时,能得到具有优良超导性质的氧化物超导体。

为了制造含碳量等于小于 0.1%重量比的混合氧化物粉末,必须把该材料物质放在总压力等于小于 0.5 大气压、氧分压等于小于 50 托(最好是 5 托或更少)的气氛中预燃烧,其温度范围为 500℃~1000℃。如果预燃烧温度低于 500℃,该材料物质就不能充分预燃烧。另一方面,如果预燃烧温度超过 1000℃,就会沉淀出不同相的氧化物,如 CuO,结果降低了超导性质。如果在总压力高于 0.5 大气压、氧分压高于 50 托的气氛中预燃烧该材料物质,碳残留就不可能充分分解,这就使得难以制备出含碳量等于小于 0.1%重量比的混合氧化物粉末。

根据本发明的第二方面,通过两次预燃烧材料物质,就能制造出具有能显示较好超导性质的组分和结构的混合氧化物粉末。第一次预燃烧在抽成低氧分压的气氛中进行,由此分解碳残留物并形成一个活泼的混合氧化物,该氧化物缺氧太多,以致于不具有能表现超导特性的组分或结构。第二次预燃烧在含氧气氛中进行,从而把该混合物氧化物变成一种具有最适于表现超导性质的组分和结构的混合氧化物。

第一次预燃烧必须在总压力等于、小于 0.5 个大气压、氧分压等于、小于 50 托的气氛中进行。如果气氛的总压力和氧分压分别超过 0.5 个大气压和 50 托,那么碳残留物就不可能完全分解,使得难以提供含碳量等于或小于 0.1%重量比的混合氧化物粉末。氧分压等于或小于 5 托则更好。

第二次预燃烧必须在氧分压大于或等于 50 托的气氛中进行。如果氧分压低于 50 托,就几乎不能把第一次预燃烧得到的活泼的缺氧混合氧化物变成具有最适于表现超导性质的组分和结构的混合氧化物粉末。

不管是第一次预燃烧反应还是第二次预燃烧反应都不在 500℃以下的温度下进行。不过,如果预燃烧温度超过 1000℃,就会沉淀出不同的相,如 BaCuO<sub>2</sub> 或 CuO,结果破坏了超导性质。因此,两次预燃烧都必须在 500℃~1000℃的温度范围内进行。特别希望在 700℃~900℃进行第二次预燃烧。

要制备含碳重量比等于或小于 0.1%并含有少

量氧的混合氧化物粉末,可以把该材料物质置于还原气氛中预燃烧,所用温度范围为 500℃~1000℃,氢和一氧化碳(CO)气体可用作还原气体。当还原气体的分压小于 0.1 托时,该材料物质不能充分还原,这使它很难形成含有等于或小于 0.1%重量比的碳及少量氧的混合氧化物粉末。因此,要求还原气体的分压大于或等于 0.1 托。当把该材料物质放在低于 500℃的气氛中预燃烧时,它既不能充分分解也不能充分还原,因而产生的混合氧化物粉末既没有足够低的含碳量也没有少量的氧。另一方面,当把材料物质在高于 1000℃的温度下预燃烧时,就会沉淀出不同相的氧化物,如 CuO,结果破坏了超导特性。因此,需要把该材料物质放在 500℃~1000℃的温度范围内预燃烧。

正如已经描述过的,根据本发明的第二方面,预燃烧各种材料,从而制备混合氧化物粉末。甚至用诸如碳酸盐、醋酸盐和草酸盐这样的有机酸盐进行预燃烧,也能提供含碳量小于或等于 0.1%重量比的混合氧化物粉末。当然,尽管如此,仍推荐用从下列这组材料中选出的一种或多种材料物质作为基质,这组材料包括氧化物、氢氧化物、卤化物、硝酸盐和硫酸盐,这些都是不含碳的盐。在使用从这一组材料中选出的材料物质时,希望在还原气氛中进行预燃烧,由此形成活泼的混合氧化物粉末,即氧化物超导体的先质。在氧气氛中烧结这种混合氧化物粉末时,就得到了具有优秀超导性质的烧结块。

现在参考各种实例更加详尽地描述本发明。

#### 实例 1

用 BaCO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cu 作为材料的化合物,这些化合物按摩尔比(Y+Ba):Cu=1:1 混合,所得混合物用作为材料粉末。把 300 克这种粉末放在氧替代气氛(抽真空至氧的分压为  $6 \times 10^{-3}$  托)中在 950℃的温度下,预烧 6 个小时。把预燃材料块碾成粉末。对这些粉末进行分类。对这些平均颗粒直径为 2 微米或小于 2 微米的预烧粉末进行加工,以制成厚度为 7 毫米、外径为 50 毫米、内径为 30 毫米的环,以及直径为 25 毫米、厚度 5 毫米的圆片。把这些环和圆片在 880℃的温度下进行 2 小时的烧结,再在氧气氛中并在 850℃的温度下进行 6 小时的焙烧。然后,使这些环和圆片逐步从 850℃以 1℃/分钟的速率冷却到 300℃,由此形

成了超导模件。

#### 实例 2

对与实例 1 中所制成的粉末相同且其平均颗粒直径为 2 微米或小于 2 微米的预烧粉末进行加工，以此形成了由直径为 2 毫米的线构成的；外径为 50 毫米的 5 匝线圈；还形成长度为 100 毫米、外径为 10 毫米、内径为 8 毫米的管。把这些线圈和管在 850℃ 在大气中烧结 2 小时，并又在 850℃ 的温度下在氧气氛中焙烧 6 小时，然后，使这些线圈和管以 1℃ / 分钟的速率缓慢地从 850℃ 冷却到 300℃，由此形成无裂纹的超导体。

#### 对照 1

把与实例 1 制成的粉末相同的材料粉末在氧的分压为 0.6 个大气压（其它分压是氮的分压；总压强是 1 个大气压）的气氛中在 950℃ 的温度下进行 6 小时预烧，然后用与实例 1 相同的方法对材料进行加工，以制成和实例 1 具有相同形状和相同大小的环和圆片。把这些环和圆片在与例 1 相同的条件下首先烧结，然后焙烧，最后冷却，由此制成超导模件。

已经对实例 1 和实例 2 及对照 1 的各超导模件的密度、临界温度 ( $T_c$ )、临界电流密度 ( $J_c$ ) 进行了测试，其结果示于表 1。

表 1

|      | 模件形状 | 密度(%) | $T_c(K)$ | $J_c$ 安培 / 厘米 <sup>2</sup> |
|------|------|-------|----------|----------------------------|
| 实例 1 | 圆片   | 98    | 95       | $7.3 \times 10^3$          |
|      | 环    | 97    | 95       | $7.2 \times 10^3$          |
| 实例 2 | 线圈   | 97    | 95       | $7.1 \times 10^3$          |
|      | 管    | 97    | 95       | $7.2 \times 10^3$          |
| 对照 1 | 圆片   | 91    | 55       | $1.5 \times 10^2$          |
|      | 环    | 89    | 54       | $1.4 \times 10^2$          |

正如表 1 所示，实例 1 和 2 是密度为 95% 或高于理论密度的致密模件，它们呈现出良好的超导特性（如  $T_c$  和  $J_c$ ），相反，未在低氧分压的气氛中经过预烧的对照 1 的模件具有较低的密度和不够好的超导特性（如  $T_c$  和  $J_c$ ）。

#### 实例 3

用平均颗粒直径为 1 微米或小于 1 微米的  $BaCO_3$ 、 $Y_2O_3$  和  $CuO$  用作材料化合物，把这些化合物按照  $(Y+Ba):Cu=1:1$  的摩尔比均匀地混合，对所得混合物进行模压，由此形成厚度为 7 毫

米、外径为 50 毫米、内径为 30 毫米的环，和厚度为 5 毫米、直径为 25 毫米的圆片。把这些环和圆片放在氧替代的气氛（抽空至氧的分压为  $6 \times 10^{-3}$  托）中并在 950℃ 的温度下预烧 6 小时，再在 850℃ 的温度下在氧气氛中焙烧 10 小时，使环和圆片以 1℃ / 分钟的速率逐步从 850℃ 冷却至 300℃，从而制成超导模件。

#### 实例 4

对与实例 3 相同的粉末进行加工，以制成外径为 50 毫米且由直径为 2 毫米的线构成的 5 匝的线圈，还制成长度为 100 毫米、外径为 10 毫米、内径为 8 毫米的管。使这些线圈和管在与实例 3 相同的条件下烧结和焙烧，以形成超导模件。

#### 对照 2

把与实例 3 中制成的环和圆片形状和大小相同的环和圆片在 950℃ 在大气中烧结 2 小时，然后把它们在 850℃ 在大气中焙烧 10 小时，再将这些模件以 1℃ / 分钟的速率逐步从 850℃ 冷却至 300℃，以形成超导模件。

已对实例 3 和实例 4 及对照 2 的各超导模件的密度、临界温度 ( $T_c$ )、临界电流密度 ( $J_c$ ) 进行了测试，其结果如表 2 所示。

表 2

|      | 模件形状 | 密度(%) | $T_c(K)$ | $J_c$ 安培 / 厘米 <sup>2</sup> |
|------|------|-------|----------|----------------------------|
| 实例 3 | 圆片   | 96    | 94       | $7.2 \times 10^3$          |
|      | 环    | 97    | 94       | $7.0 \times 10^3$          |
| 实例 4 | 线圈   | 96    | 94       | $6.9 \times 10^3$          |
|      | 管    | 97    | 94       | $6.6 \times 10^3$          |
| 对照 2 | 圆片   | 93    | 57       | $1.2 \times 10^2$          |
|      | 环    | 92    | 55       | $1.4 \times 10^2$          |

#### 实例 5

把平均颗粒直径为 1 微米或小于 1 微米的  $BaCO_3$ 、 $Y_2O_3$  和  $Cu$  的每个用作材料化合物，将这些化合物按照  $(Y+Ba):Cu=1:1$  的摩尔比均匀地混合，对所得混合物进行模压，由此形成厚度为 7 毫米、外径为 50 毫米、内径为 30 毫米的环，还形成了厚度 5 毫米、直径为 25 毫米的管。把这些模件放在氧替代环境（抽真空至氧分压为  $6 \times 10^{-3}$  托）中并在 950℃ 的温度下烧结 6 小时，再把它在 850℃ 在大气中焙烧 6 小时，再将这些模件在氧气氛中在 800℃ 的温度下焙烧 10 小时，然后使这

些模件以  $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  的速率从  $800^{\circ}\text{C}$  逐渐冷却至  $300^{\circ}\text{C}$ ，从而制成超导模件。

#### 实例 6

对与实例 5 制备的粉末相同的粉末进行加工，制成外径为 50 毫米且由直径为 2 毫米的线构成的 5 匝的线圈，还制成长度为 100 毫米、外径为 10 毫米、内径为 8 毫米的管。对这些线圈和管在与实例 3 相同的条件下进行烧结和焙烧，由此形成超导模件。

已经对实例 5 和实例 6 的各超导模件的密度、临界温度 ( $T_c$ )、临界电流密度 ( $J_c$ ) 进行了测试，其结果如表 3 所示。

表 3

|      | 模件的形状 | 密度(%) | $T_c(\text{K})$ | $J_c$ 安培/厘米 <sup>2</sup> |
|------|-------|-------|-----------------|--------------------------|
| 实例 5 | 圆片    | 98    | 94              | $7.3 \times 10^3$        |
|      | 环     | 98    | 94              | $7.1 \times 10^3$        |
| 实例 6 | 线圈    | 98    | 94              | $7.0 \times 10^3$        |
|      | 管     | 98    | 94              | $7.2 \times 10^3$        |

正如表 2 和表 3 中所表明得那样，实例 3 至 6 模件是密度等于或大于理论密度的致密模件，它们呈现出良好的超导特性（如  $T_c$  或  $J_c$ ）相反，未具有低氧分压的环境中经过预烧的对照 1 的模件则具有较低的密度和不够好的超导特性（如  $T_c$  和  $J_c$ ）。

#### 实例 7

把碱土金属化合物  $\text{BaCO}_3$ 、铜化合物  $\text{CuO}$  和稀土元素 Y、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er 及 Tm 的氧化物混合起来，使稀土元素 (Re)、Ba 和 Cu 的原子比为  $1:2:3$ 。制备出八种这样得到的混合物，每种各为 100 克。把每种混合物分别放在氮替代气氛中和含有 5% 氧的氮替代气氛中，并在一个大气压和  $900^{\circ}\text{C}$  的温度下，进行 6 小时预烧。再把每一种混合物分别放在具有 10 托、5 托、1 托、0.1 托、 $1 \times 10^{-2}$ 、 $1 \times 10^{-3}$  和  $1 \times 10^{-5}$  托的氧分压的气氛中，在  $900^{\circ}\text{C}$  下，进行 6 小时预烧。把通过预烧而得到的各种混合物碾成粉末材料。依靠 3000 公斤/平方厘米的橡皮压力机把粉末材料模压成尺寸为  $3 \times 3 \times 20$ （长度）立方毫米的棒，把这些棒放在大气中，在  $950^{\circ}\text{C}$  下烧结 2 小时，再在炉中冷却至  $850^{\circ}\text{C}$ ，然后使这些棒在氧替代气氛中以  $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  的速率逐步冷却，由此形成超导模

件。

#### 对照 3

把与实例 7 中制备的混合物相同的八种混合物（每种 100 克）放在大气和 100% 氧气气氛中，在  $950^{\circ}\text{C}$  下预烧 6 小时，再把通过该预烧而获得的每种混合物碾成粉末材料，再利用橡皮模压机对这些材料进行模压，以形成直径为 3 毫米，长度为 20 毫米的棒。对这些棒在与实例 7 条件相同的条件下进行烧结，并在与例 7 相同的条件下冷却，由此制成超导模件。

已对实例 7 和对照 3 的各超导模件的相对密度 (%), 临界温度 ( $T_c$ )、以及在液氮温度 ( $77\text{K}$ ) 时的临界电流密度 ( $J_c$ ) 和含碳量进行了测试。用 4 个端向模件供给电流的方法测试  $T_c$  和  $J_c$ ，利用电量度量滴定法，依靠射频感应加热测试含碳量，用阿基米德方法测量密度。测试结果如表 4 所示。（表 4 见文后）

正如可从表 4 了解到的那样，用实例 7 的方法制成的模件含有 0.1% 或更低重量比的碳，这些模件是密度等于或大于理论值的致密模件。而且，它们具有良好的超导特性（如  $T_c$  和  $J_c$ ）。相反，在本发明范围之外的气氛中预烧过的对照 3 的模件则密度不够大，而碳含量高，并呈现出不够好的超导特性（如  $T_c$  和  $J_c$ ）。

#### 实例 8

把与用于实例 7 的化合物相同的材料化合物混合起来，使稀土元素 (Re)、Ba 和 Cu 的原子比例为  $1:2:3$ 。使八种所得的混合物粉末（每一种为 100 克）在氧替代气氛（抽空至  $1 \times 10^{-2}$  托）中且在  $900^{\circ}\text{C}$  下进行 6 小时的预烧，由此形成八个混合物块。把每个块碾成平均颗粒直径是 2 微米的混合物粉末。依靠 3000 公斤/厘米<sup>2</sup> 的橡皮压力机把每一种粉末模压成  $3 \times 3 \times 20$ （长度）毫米<sup>3</sup> 尺寸的棒。将这些棒分别在 1 托、5 托、10 托、50 托和 150 托的氧分压（其它分压是氮分压；总压强是 760 托）的气氛及 760 托压强的纯氧气气氛中，在  $950^{\circ}\text{C}$  下烧结 2 小时。把由此烧结后的棒在氧替代气氛中以  $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  的速率逐步冷却。

#### 对照 4

把与实例 8 中制备的混合物粉末相同的八种粉末（每种 100 克）放在大气中在  $950^{\circ}\text{C}$  温度下预烧 6 小时，从而形成八个混合物块。把每个块碾成平

均颗粒直径为 2 微米的混合氧化物粉末。利用与实例 8 相同的橡皮压力机把每种粉末模压成与实例 8 相同尺寸的棒。把这些棒分别放在具有 1 托、10 托、150 托的氧分压（其它分压是氮分压；总压强是 760 托）的气氛中和压强为 760 托的纯氧环境中，在 950℃ 下进行 2 小时的烧结。把这样烧结过的棒在炉中冷却至 850℃，再在氧替代气氛中以 1℃ / 分钟的速率逐步冷却。

用与实例 7 中相同的方式，对实例 8 和对照 4 的各个超导模件的相对密度（%）、临界温度（ $T_c$ ）、在液氮温度（77K）下的临界电流密度（ $J_c$ ）、及含碳量进行了测试。其结果如表 5 所示。

如表 5 所示得那样，用实例 8 的方法制备的模件含有 0.1% 或小于 0.1% 重量比的碳，而且是密度为等于或大于理论值的 93% 的致密模件。另外，它们具有良好的超导特性（如  $T_c$  和  $J_c$ ）。相反，在本发明范围之外的气氛中经过预烧的对照 4 的模件则密度不够大，而且也呈现出不够好的超导特性（如  $T_c$  和  $J_c$ ）。

#### 实例 9

把硝酸铯溶液、硝酸钡溶液和硝酸铜溶液混合起来，使 Y : Ba : Cu 的比是 1 : 2 : 3，然后把草酸加到混合物中，由此共同沉淀出草酸盐，从而得到共同沉淀的粉末，把得到的这种共沉淀粉末进行喷雾干燥，就形成了混合粉末。这种粉末比较精细，平均颗粒直径是 0.5 微米，Y、Ba 和 Cu 粒子是均匀分散的。把这种混合物粉末放在抽真空至氧分压为  $1 \times 10^2$  托的气氛中，在 700℃ 下预烧 4 小时，由此获得预烧材料块，再用球磨机并利用甲苯作介质对材料块研磨 40 小时，由此形成粉末，用喷雾干燥炉（sprey drier）使该粉末干燥，由此制备出平均颗粒直径为 1 微米的混合氧化物粉末。

把该混合氧化物粉末模压成直径为 25 毫米的圆片，再把这些圆片放在氧气流中，在 900℃ 下烧结 2 小时，随后把它们放在氧气流中，在 850℃ 下焙烧 20 小时，再使这些圆片以 2℃ / 分钟的速率冷却至 200℃，然后在空气中对它们进行冷却。

如此做成超导模件其密度为 95%， $T_c$  为 93K，在液氮温度下  $J_c$  为  $5 \times 10^3$  安培 / 厘米<sup>2</sup>。

#### 对照 5

把平均颗粒直径为 2 微米的  $YO_2O_3$ 、 $BaCO_3$  和 CuO 粉末进行混合，使其 Y : Ba : Cu 的比例

是 1 : 2 : 2，用球磨机，并用甲苯作为介质对这些粉末进行揉搓，再用喷雾干燥器对经揉搓过的混合物进行干燥。再把它在氧气流中，在 850℃ 下进行 6 小时的预烧，然后把经过揉搓和预烧的混合物通过球磨机，用甲苯作介质碾磨成粉末，并对该粉末进行喷雾干燥，由此制成平均颗粒直径为 1.5 微米的混合氧化物粉末。

对该混合氧化物粉末进行模压，制形成直径为 25 毫米的圆片，把这些圆片在氧气流中，在 900℃ 下，进行 2 小时的烧结，再在氧气流中在 850℃ 下焙烧 20 小时，然后使这些圆片以 2℃ / 分钟的速率冷却至 200℃，再在空气中冷却。

如此制成的超导模件在液氮温度下具有 91% 的密度、92K 的  $T_c$  和  $6 \times 10^3$  安培 / 厘米<sup>2</sup> 的  $J_c$ 。

#### 实例 10

把  $BaCO_3$ 、 $YO_2O_3$  和 CuO 用作材料化合物。把这些化合物按 (Y+Er) : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 及 Y : Er = 9 : 1 的原子比进行混合，把所得混合物用作材料粉末。将 500 克这样的粉末放在抽真空至氧分压为  $2 \times 10^{-2}$  托的氧替代气氛中，在 900℃ 下预烧 4 小时。把预烧后的材料块碾成粉末，再将这些粉末分类，由此制成平均直径为 2 微米或小于 2 微米的混合氧化物粉末圆片。把这些混合氧化物粉末模压成直径为 25 毫米、厚度为 5 毫米的丸，再把这些圆片置于氧气中，在 880℃ 下烧结 2 小时，然后在氧气中 800℃ 下焙烧 24 小时。随后，把这些丸以 2℃ / 分钟的速率，在 800℃ 下逐步冷却至 400℃，由此制成超导模件。

#### 实例 11

对与实例 10 制成的、颗粒直径为 2 微米或小于 2 微米的混合氧化物粉末进行模压，以制成外径为 50 毫米、由直径为 2 毫米的线构成的 5 匝的线圈，还制成长度为 100 毫米、外径为 10 毫米、内径为 8 毫米的管，把这些线圈和管放在氧气中，在 880℃ 下，烧结 2 小时。并继续在氧气中，在 700℃ 下，焙烧 20 小时。然后，使这些线圈和管以 1℃ / 分钟的速率逐步从 700℃ 冷却至 300℃，由此制成无裂纹的超导模件。

#### 实例 12

用  $Ba(NO_3)_2$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 、 $Y(NO_3)_3$  作为材料化合物，将这些化合物按 Y : (Ba+Sr) : Cu = 1 : 2 : 3 及 Ba : Sr = 4 : 1 的原子比进行混合，以形

成混合物粉末。将 500 克这样的粉末放在抽真空至氧分压为 10 托的氧替代气氛中，在 810℃ 下预烧 7 小时。用这种预烧过的材料，在与实例 10 条件相同的条件下，经过模压、烧结和焙烧做成与实例 10 中模件尺寸和形状相同的模件。

#### 对照 6

把与用于实例 10 中的混合粉末相同的混合粉末放在氧分压为 0.6 大气压（其它分压是氮的分压；整个压强为 1 个大气压）的气氛中，在 900℃ 下，预烧 8 小时。用这种预烧过的材料，在与实例 10 相同的条件下（只是烧结和焙烧在大气中进行），经过模压、烧结和焙烧，制成与实例 10 的模件尺寸和形状相同的模件。

测量例 10、11、12 及对照物 6 的每一个超导压制件的密度、临界温度 ( $T_c$ )、在液氮温度 (77K) 时的临界电流密度 ( $J_c$ ) 以及含碳量，其结果如表 6 所示。

表 6

|       | 模件形状 | 密度 (%) | $T_c$ (K) | 77K 时的 $J_c$ ( $A/cm^2$ ) | 含碳量 (Wt%) |
|-------|------|--------|-----------|---------------------------|-----------|
| 实例 10 | 圆片   | 97     | 95        | $6.5 \times 10^3$         | 0.05      |
| 实例 11 | 线圈   | 96     | 93        | $7.1 \times 10^3$         | 0.06      |
|       | 管    | 95     | 93        | $7.7 \times 10^3$         | 0.06      |
| 实例 12 | 圆片   | 95     | 94        | $9.9 \times 10^3$         | 0.01      |
| 对照 6  | 圆片   | 90     | 91        | $1.3 \times 10^2$         | 0.25      |

从表 6 可以清楚地看出，实例 10 至 12 的压制件的含碳量等于或小于 0.1Wt%，且为高密度，等于或大于其理论密度的 95%，在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出良好的超导特性。相反，没有在含有低氧分压的气氛下经过预烧的对照物 6 的模件含碳量高得多，具有相对低的密度，且在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出的超导特性还不够好。

#### 实例 13 和对照 7~8

把  $Ba(NO_3)_2$ 、 $Y(NO_3)_3$ 、 $Ti(NO_3)_3$  和  $Cu(NO_3)_2$  用作材料化合物。将这些化合物按 Y : Ba : (Cu+Ti) = 1 : 2 : 3 及 Cu : Ti = 9 : 1 的原子比混合，以形成混合粉末。首先将七份这样的粉末（每份重 500g）在 300℃ 的空气中预加热 3 小时，进行干燥处理。然后再将它们放入 0.5 的真空加热炉中以表 7 所示的不同温度进行预烧。当预烧温度为 450℃ 至 650℃ 时，预烧时间为 6 小时；当

预烧温度为 750℃ 至 1050℃ 时，预烧时间为 3 小时。通过与实例 10 相同条件下的模压、烧结和燃烧，由这些经过预燃烧的材料制得大小形状都与例 10 相同的模件。

测量实例 13-1 至 13-5 及对照 7 和 8 的每一个超导模件的密度、临界温度 ( $T_c$ )、在液氮温度 (77K) 时的临界电流密度 ( $J_c$ ) 以及含碳量，其结果如表 7 所示。（表 7 见文后）

从表 7 可以清楚地看出，实例 13-1 至 13-5 的模件的含碳量等于或小于 0.1Wt%，且为高密度，等于或大于其理论密度的 95%，在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出良好的超导特性。相反，由混合粉末制成，且没有在本发明所示的温度范围内进行预燃烧的对照 7 和 8 的模件，具有相对低的温度，且在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出的超导特性还不够好。

#### 实例 14 和对照 9~10

将八份与实例 13 相同的混合粉末（每份重 500g），在 750℃，在表 8 所规定的不同的氧分压的气氛中预烧 3 小时。把经预烧的粉末模压成大小和形状与实例 10 相同的圆片。将这些圆片在与实例 10 相同的条件下烧结，由此形成超导模件。

测量实例 14-1 至 14-6 及对照 9 和 10 的每一个超导模件的密度、临界温度 ( $T_c$ )、在液氮温度 (为 77K) 时的临界电流密度 ( $J_c$ ) 以及含碳量，其结果如表 8 所示。（表 8 见文后）

从表 8 可以清楚地看出，实例 14-1 至 14-6 的模件的含碳量等于或小于 0.1Wt%，且为高密度，在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出良好的超导特性。从表 8 还可以清楚地看出，氧分压越低，超导特性越好。这是因为在混合氧化物粉末中残留的碳含量越低，氧气就越不足，混合氧化物粉末的活化作用就越显著。相反，由混合粉末制成，且没有在本发明所示的氧分压范围的气氛中进行预烧的对照 9 和 10 的模件，含碳量超过 0.1Wt%，密度低，且在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出的超导特性还不够好。

#### 实例 15

把  $YO_2O_3$ 、 $BaCO_3$  和  $CuO$  用作材料化合物。将这些化合物以 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 的摩尔比混合，以形成混合粉末。首先将 200g 这样的粉末在 900℃ 的，其氧分压为  $7 \times 10^{-3}$  的氧代气氛中进行第一次预烧 10 小时，以形成含氧不足的经燃烧的粉末。然后将这些粉末在 830℃ 的、其氧分

压为 80 (其余分压为氮分压, 总压强为 1 个大气压) 的空气中进行第二次预烧 10 小时, 以形成混合氧化物粉末。将该混合氧化物粉末粉碎成更细的粉末, 并分类。将平均直径等于或小于  $2\mu\text{m}$  的粉末压制成直径为 25mm、厚 2mm 的圆片。这些圆片以  $880^\circ\text{C}$  的高温在氧气中烧结 6 小时。将经烧结的圆片以  $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的速率从  $800^\circ\text{C}$  逐渐冷却至  $400^\circ\text{C}$ , 以形成超导压制件。

#### 实例 16

用实例 15 中得到的同样的混合氧化物粉末模压成具有 5 匝的线圈, 其线径为 1mm, 线圈外径为 50mm; 还压制成外径 12mm, 内径 10mm、长 100mm 的管。将线圈和管以  $880^\circ\text{C}$  的高温在氧气中烧结 6 小时。还将它们以  $700^\circ\text{C}$  的高温在氧气中烧结 20 小时, 然后, 以  $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的速率从  $700^\circ\text{C}$  逐渐冷却至  $300^\circ\text{C}$ 。结果, 得到了没有裂缝的超导线圈 (例 16-1) 和没有裂缝的超导管 (实例 16-2)。

#### 实例 17

用与实例 15 相同的方法制成三种超导压制件, 只是第二次预烧的温度不同, 分别是以  $650^\circ\text{C}$ 、 $780^\circ\text{C}$  的高温在氧气中进行的。

#### 对照 11

除了第一次预烧是以  $360^\circ\text{C}$  及  $1050^\circ\text{C}$ 、在降低的压力下进行之外, 两种超导模件均以与实例 15 相同的方法制得。

#### 对照 12

除了第一次预烧是在氧分压为 300 的空气中进行之外, 超导模件与实例 15 相同的方法制成。

#### 对照 13

除了第二次预烧是以  $360^\circ\text{C}$  及  $1050^\circ\text{C}$  高温在氧气中进行之外, 两种超导模件均以与实例 15 相同的方法制成。

#### 对照 14

将与实例 15 中制备的混合粉末相同的混合粉末以  $950^\circ\text{C}$  的高温在氧气 (100% 的氧气) 中预烧 6 小时。将经预烧的粉末用与实例 15 相同的条件压制和烧结, 以形成超导模件。

第一次和第二次预烧的条件、实例 15 至 17 及对照 11 至 14 的超导模件的形状示于表 9 中。

测量实例 15、16-1、16-2、17-1、至 17-3、对照 11-1、11-2、12、13-1、13-2 及 14

的每一个超导压制件的密度、临界温度 ( $T_c$ ), 当液氮温度为  $77\text{K}$  时的临界电流密度 ( $J_c$ ) 以及含碳量, 其结果如表 10 所示。(表 9、10 见文后)

从表 10 可以清楚地看出, 实例 15、实例 16-1 和 16-2 以及实例 17-1 至 17-3 的模件的残余碳含量等于或小于  $0.1\text{Wt}\%$ , 且为高密度, 其密度等于或大于理论值的 95%, 在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出良好的超导特性。特别是实例 15、实例 16-1、16-2 和实例 17-2, 在  $700^\circ\text{C}$  至  $900^\circ\text{C}$  的温度范围内经过第二次预燃烧而制成, 更是具有极好的超导特性。相反, 由在本发明的范围之外的条件下经过预燃烧的混合粉末制成的对照 11-1、11-2、12、13-1 及 13-2 的模件, 通常具有多的残余含碳量, 相对低的密度, 且在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出的超导特性不够好。这是因为粉末没有充分地预燃烧, 或不同的物相淀积在经预烧的粉末之中。由混合粉末制成、且没有在低氧分压下经过第一次预烧的对照 14 的模件, 碳的残余量很大, 密度低, 且在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出的超导特性不够好。

所有上述实例都是由碱土金属、稀土元素和铜制成的氧化物超导体。本发明的方法不限于制造这些氧化物超导体, 不用说, 本发明的方法还可以用于制造主要是由铋、锶、钙和铜制成的氧化物超导体。

#### 实例 18

把  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{YO}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  和  $\text{CuO}$  用作材料化合物。将这些化合物以  $(\text{Y}+\text{Er}) : \text{Ba} : \text{Cu} = 1 : 2 : 3$  及  $\text{Y} : \text{Er} = 9 : 1$  的原子比混合, 以形成混合粉末。将 500g 的混合粉末在  $900^\circ\text{C}$ 、在抽空到氧分压为 10 托的氧代气氛中预烧 4 小时。把经预烧的材料粉碎成粉末, 并将这些粉末分类, 把平均直径等于或小于  $2\mu\text{m}$  的粉末模压成直径为 25mm、厚 5mm 的圆片。将这些圆片以  $880^\circ\text{C}$  的高温在氧气中烧结 2 小时。然后, 将这些经烧结的圆片放在  $800^\circ\text{C}$  的氧气中烧 24 小时。再将它们以  $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的速率从  $800^\circ\text{C}$  逐渐冷却至  $400^\circ\text{C}$ , 从而形成超导制件。

#### 实例 19

将在实例 18 中得到和采用的同样的混合粉末在  $920^\circ\text{C}$ 、在抽空到 CO 分压为 1 托的 CO 替代还原气氛中预烧 4 小时。将经预烧的材料粉碎成粉末, 再将这些粉末分类, 把平均直径等于或小于

2 $\mu$ m 的粉末模压成直径为 25mm、厚 5mm 的圆片。以例 18 中同样的条件先将这些圆片烧结, 然后燃烧, 最后冷却, 从而形成超导模件。

#### 实例 20

把  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  用作材料化合物。将这些化合物以 Y : (Ba+Sr) : Cu = 1 : 2 : 3 及 Ba : Sr = 4 : 1 的原子比混合, 以形成混合粉末。将 500g 的混合粉末在 750℃、在抽到氢分压为 10 的还原气氛中预烧 2 小时。将这些预烧的材料以例 18 中同样的条件压制、烧结、燃烧, 然后冷却, 从而形成超导模件。

#### 对照 15

将在实例 18 中得到和采用的同样的混合粉末在 900℃ 的普通的空气中预燃烧 8 小时。以实例 18 中同样的条件将这些经预燃烧的材料以实例 18 中同样的条件压制、烧结、燃烧, 然后冷却, 以形成超导模件。

测量实例 18 至 20 及对照 15 的每一个超导模件的密度、临界温度 ( $T_c$ ), 在液氮温度 (77K) 时的临界电流密度 ( $J_c$ ) 以及含碳量, 其结果如表 11 所示。

表 11

|       | 密度 (%) | $T_c$ (K) | 77K 时的 $J_c$ ( $A/cm^2$ ) | 含碳量 (Wt%) |
|-------|--------|-----------|---------------------------|-----------|
| 实例 18 | 97     | 93        | $7.1 \times 10^3$         | 0.05      |
| 实例 19 | 96     | 92        | $6.5 \times 10^3$         | 0.06      |
| 实例 20 | 97     | 93        | $7.8 \times 10^3$         | 0.22      |
| 对照 15 | 90     | 91        | $1.4 \times 10^2$         | 0.25      |

从表 11 可以清楚地看出, 例 18 至 20 的模件的含碳量等于或小于 0.1Wt%, 且为高密度, 其密度等于或大于理论值的 95%, 在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出良好的超导特性。相反, 由没有还在还原气氛中进行预烧的混合粉末制成的对照 15 的压制件, 含碳量高, 且具有相对低的密度, 且在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出的超导特性不够好。

#### 实例 21 和对照 16~17

用  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  作材料化合物。将这些化合物以 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 的原子比混合, 以形成混合粉末。将六份这样的粉末 (每份重 500g) 在 300℃ 的空气中预加热 3 小时, 再进行干燥处理, 然后再将它们放入抽空到氢分压

为 10 托的氢代气氛中, 且以表 12 所示的不同温度进行预烧。将这些经预烧的材料以实例 18 中同样的条件压制、烧结、燃烧, 然后冷却, 以形成超导模件。预烧在 350℃ 至 450℃ 继续 10 小时, 在 600℃ 和 700℃ 下继续 5 小时, 在 800℃ ~ 1050℃ 下继续 3 小时。

测量实例 21-1 至 21-6、对照 16 及 17 的每一个超导模件的密度、临界温度 ( $T_c$ ), 在液氮温度 (77K) 时的临界电流密度 ( $J_c$ ) 以及含碳量, 其结果如表 12 所示。(表 12 见文后)

从表 12 可以清楚地看出, 实例 21-1 至 21-6 的模件的含碳量等于或小于 0.1Wt%, 且为高密度, 其密度等于或大于理论值的 95%, 在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出良好的超导特性。相反, 由没有在本发明所示的温度范围内进行预燃烧的混合粉末制成的对照 16 和 17 的模件, 具有相对低的密度, 且在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出的超导特性不够好。

#### 实例 22 和对照 18

将七份 (每份重 500g) 用在实例 21 中得到和采用的同样的混合粉末, 在与实例 21 相同的条件下进行预加热, 干燥处理。然后以 800℃ 的高温, 将它们放入抽空到氢分压如表 13 所示, 即从 0.05 至 760 的各种不同的氢代气氛中预燃烧 3 小时。将这些经预燃烧的材料以实例 18 中同样的条件压制、烧结、燃烧, 然后冷却, 以形成超导压制件。

测量实例 22-1 至 22-7 和对照 18 的每一个超导模件的密度、临界温度 ( $T_c$ ) 在液氮温度 (77K) 时的临界电流密度 ( $J_c$ ) 以及含碳量, 其结果如表 13 所示。(表 13 见文后)

从表 13 可以清楚地看出, 实例 22-1 至 22-7 的模件的含碳量等于或小于 0.1Wt%, 且为高密度, 达理论值的 95% 或更高, 在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出良好的超导特性。从表 13 还可以清楚地看出, 氢分压越高, 超导特性就越好。这是因为在混合氧化物粉末中残留的碳含量越低, 氧气就越不足, 因此, 混合氧化物粉末的活化作用就越显著。相反, 由在低于本发明的氢分压的范围的气氛中进行预烧的混合粉末制成的对照 18 的模件, 含碳量高, 密度低, 且在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出的超导特性还不够好。

#### 实例 23 和对照 19

将六份 (每份重 500g) 在实例 22 中采用的同

样的混合粉末放入抽到 CO 分压如表 14 所示, 即从 0.05 至 150 的各种不同的 CO 替代气氛中预烧。将这些经预烧的材料以例 22 中同样的条件模压、烧结、燃烧, 然后冷却, 以形成超导模件。

测量实例 23-1 至 23-6 和对照 19 的每一个超导模件的密度、临界温度 ( $T_c$ ), 在液氮温度 (77K) 时的临界电流密度 ( $J_c$ ) 以及含碳量, 其结果如表 14 所示。(表 14 见文后)

从表 14 可以清楚地看出, 实例 23-1 至 23-6 的模件密度高。在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出良好的超导特性, 相反, 由在抽空到 CO 分压低于本发明的范围的 CO 替代气氛中进行预燃烧的混合物粉末制成的对照 19 的模件, 密度相对较低, 且在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出的超导特性不够好。

#### 实例 24 和对照 20

用  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CuO}$  作为材料化合物。将这些化合物以  $\text{Bi} : (\text{Sr}+\text{Ca}) : \text{Cu} = 2 : 4 : 3$  的原子比混合, 以形成混合粉末。再将它们进行预燃烧, 于是形成经预燃烧的物质。预烧的各种时间、氧分压和温度如表 15 所示。把经预烧的材料粉碎成粉末, 并分类。将这些粉末压制成直径为 25mm、厚 4mm 的圆片。将这些圆片以表 15 所示的不同的时间、氧分压和温度烧结。将烧结后的圆片在表 15 所示的不同的氧局部压力之下在 870℃ 的炉中加热 100 小时, 然后以 1℃ / 分钟的速率冷却, 以形成氧化物超导压制件。

炉中的氧分压力由氧置换及以后的在预燃烧、烧结和加热过程中的压力减小来加以改变和调整。

测量实例 24 (序号 1~6) 和对照 20 (序号 7~16) 的每一个超导模件的相对密度、临界温度 ( $T_c$ ) 和临界电流密度 ( $J_c$ ), 其结果如表 15 所示。(表 15 见文后)

从表 15 可以清楚地看出, 实例 24 (序号 1~6) 的模件比对照 20 (序号 7~16) 的模件具有较高的相对密度, 在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出较好的超导特性。

由在高氧分压下烧结圆片制成的对照 (序号 7 和 8) 以及在低温下烧结圆片制成的对照 (序号 11) 具有低  $T_c$  和  $J_c$ , 这是由于超过了 85K 相及烧结不充分所致。另一方面, 在低氧分压下烧结圆片制成的对照 (序号 9), 由于缺氧, 既不具备使之成为超导体的成分也不具备结构。在高温下烧结圆片制成的对照 (序号 10), 由于晶粒界破坏, 既

不具备使之成为超导体的成分也不具备结构。这样, 对照 (序号 9 和 10) 都具有低的  $J_c$ 。

此外, 对照 (序号 12~16) 都由在本发明的加热条件范围之外进行预燃烧的粉末制成, 也都具有低的  $J_c$ 。

#### 实例 25

用  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CuO}$  作为材料化合物。其粉末的平均粒子直径等于或小于  $1\mu\text{m}$ 。将这些化合物以  $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1 : 1 : 1 : 2$  的摩尔比均匀混合, 以形成混合粉末。将粉末压制成外径 50mm、内径 30mm、厚 7mm 的环及直径 25mm、厚 5mm 的圆片。将这些环和圆片以 800℃ 的高温在抽空达  $6 \times 10^{-3}$  的氧分压的氧化气氛中烧结 6 小时。将烧结后的模件在氧气中以 875℃ 的高温燃烧 10 小时。再将它们以 2℃ / 分钟的速率从 850℃ 逐渐冷却至 300℃, 以形成超导压制件。

#### 实例 26

用实例 25 中得到和采用的同样的混合粉末压制成具有 5 圈的线圈, 其线径为 2mm, 线圈外径为 50mm; 还制成外径 10mm、内径 8mm、长 100mm 的管。将这些线圈和管以例 25 中同样的条件烧结、燃烧, 然后冷却, 以形成超导压制件。

#### 对照 21

用实例 25 中得到和采用的同样的混合粉末压制成环和圆片, 二者的大小都与实例 25 中的相同。将这些模件在普通的空气中以 875℃ 烧结 2 小时, 然后再在普通的空气中以 865℃ 燃烧 10 小时。将经燃烧的压制件以 1℃ / 分钟的速率从 850 逐渐冷却至 300℃, 以形成超导压制件。

测量实例 25、26 及对照 21 的每一个超导模件的密度、临界温度 ( $T_c$ ) 和临界电流密度 ( $J_c$ ), 其结果如表 16 所示。

表 16

|       | 压制件的形状 | 密度 (%) | $T_c$ (K) | $J_c$ ( $\text{A} / \text{cm}^2$ ) |
|-------|--------|--------|-----------|------------------------------------|
| 实例 25 | 圆片     | 96     | 114       | $7.2 \times 10^3$                  |
|       | 环      | 97     | 114       | $7.0 \times 10^3$                  |
| 实例 26 | 线圈     | 96     | 112       | $6.9 \times 10^3$                  |
|       | 管      | 97     | 112       | $6.6 \times 10^3$                  |
| 对照 21 | 圆片     | 93     | 85        | $1.2 \times 10^2$                  |
|       | 环      | 92     | 83        | $1.4 \times 10^2$                  |

## 实例 27

用  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{CuO}$  作为材料化合物，其粉末的平均粒子直径等于或小于  $1\mu\text{m}$ 。将这些化合物以  $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:2:3$  的摩尔比均匀混合，以形成混合粉末。将粉末压制成外径 50mm、内径 30mm、厚 7mm 的环及直径 25mm、厚 5mm 的圆片。这些环和圆片以 800℃ 的高温在抽空达  $6 \times 10^{-3}$  的氧分压的氧化气氛中烧结 6 小时。将烧结后的模件在空气中以 875℃ 的高温燃烧 6 小时，此外还在氧气中以 800℃ 的高温燃烧 10 小时。再将它们以 1℃/分钟的速率从 800℃ 逐渐冷却至 300℃，以形成超导模件。

## 实例 28

用  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CuO}$  作为材料化合物，它们以  $\text{Ti}:\text{Ba}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:2:3$  的摩尔比均匀混合，以形成混合粉末。将这些混合粉末压制成具有 5 圈的线圈，其线径为 2mm，线圈外径为 50mm；还制成外径 10mm、内径 8mm、长 100mm 的管，将这些线圈和管以实例 25 中同样的条件烧结、燃烧，然后冷却，以形成超导模件。

测量实例 27 和 28 的每一个超导模件的密度、临界温度 ( $T_c$ ) 和临界电流密度 ( $J_c$ )，其结果如表 17 所示。

表 17

|       | 压制件的形状 | 密度 (%) | $T_c$ (K) | $J_c$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) |
|-------|--------|--------|-----------|----------------------------------|
| 实例 27 | 圆片     | 98     | 110       | $7.5 \times 10^3$                |
|       | 环      | 98     | 110       | $7.3 \times 10^3$                |
| 实例 28 | 线圈     | 98     | 120       | $8.0 \times 10^3$                |
|       | 管      | 98     | 120       | $8.2 \times 10^3$                |

从表 16 和 17 可以清楚地看出，实例 25 至 28 的模件的密度等于或大于理论值的 95%，在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出良好的超导特性。相反，由不在低氧分压的气氛中进行预燃烧的对照 21 的模件，密度低，且在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出的超导特性不够好。

## 实例 29

用  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CuO}$  作为材料化合物，它们以  $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1:1:1:2$  的摩尔比均匀混合，以形成混合粉末。将 500g 这样的混合粉末以 800℃ 的高温在抽空达  $2 \times 10^{-2}$  托的氧分压的氧化气氛中预燃烧 5 小时，于是形成经预燃烧的物质。将经预燃烧的材料粉碎成粉末，并分

类，把平均颗粒直径等于或小于  $2\mu\text{m}$  的粉末压制成外径 50mm、内径 30mm、厚 7mm 的环及直径 25mm、厚 5mm 的圆片。将这些环和圆片以 870℃ 的高温在氮-氧气氛中 ( $\text{N}_2:\text{O}_2=4:1$ ) 烧结 10 小时。再将它们以 1℃/分钟的速率从 800℃ 逐渐冷却至 400℃，以形成超导模件。

## 实例 30

用实例 29 中得到和采用的经预燃烧的混合粉末压制成具有 5 圈的线圈，其线径为 2mm，线圈外径为 50mm；还制成外径 10mm、内径 8mm、长 100mm 的管，将这些线圈和管先在氧气中以 880℃ 的高温烧结 8 小时，然后将它们放在氧气中以 700℃ 的高温燃烧 20 小时。它们以 1℃/分钟的速率从 700℃ 逐渐冷却至 300℃，以形成没有裂缝的超导模件。

## 实例 31

用  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  作为材料化合物，将它们以  $\text{Ti}:\text{Bi}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:2:3$  的摩尔比混合，以形成混合粉末。将 500g 这样的混合粉末以 780℃ 的高温在抽空达 10 的氧分压的氧化气氛中预燃烧 7 小时，于是形成经预燃烧的物质。将它们在实例 29 的同样条件下压制、烧结、燃烧、并冷却，以形成超导模件。

## 对照 22

用实例 29 中得到和采用的同样的混合粉末以 870℃ 的高温在普通的空气中预燃烧 10 小时，形成经预燃烧的物质。再将它们在实例 29 的同样条件下压制、烧结、燃烧并冷却，以形成超高压制件。

测量实例 29、30、31 和对照 22 的每一个超导模件的密度、临界温度 ( $T_c$ ) 和临界电流密度 ( $J_c$ )，其结果如表 18 所示。

表 18

|       | 模件的形状 | 密度 (%) | $T_c$ (K) | $J_c$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) |
|-------|-------|--------|-----------|----------------------------------|
| 实例 29 | 圆片    | 97     | 114       | $7.2 \times 10^3$                |
|       | 环     | 96     | 113       | $6.9 \times 10^3$                |
| 实例 30 | 线圈    | 96     | 110       | $7.0 \times 10^3$                |
|       | 管     | 95     | 110       | $7.1 \times 10^3$                |
| 实例 31 | 圆片    | 95     | 120       | $8.6 \times 10^3$                |
|       | 环     | 96     | 122       | $8.8 \times 10^3$                |
| 对照 22 | 圆片    | 90     | 85        | $1.3 \times 10^2$                |
|       | 环     | 87     | 83        | $1.4 \times 10^2$                |

从表 18 显然可见, 实例 29、30 和 31 的模件, 是具有密度为理论值的 95% 或更高的致密模件, 并且也显示出在诸如临界温度 ( $T_c$ ) 和临界电流密度 ( $J_c$ ) 方面有足够的超导特性。相反, 对照 22 的模件则具有低密度并在  $T_c$  和  $J_c$  方面显出不充足的超导体特性, 该模件是由未在低氧分压的气氛中预烧的材料粉末制成的。

#### 实例 32

用  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CuO}$  作为材料化合物, 这些化合物是以原子比为  $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1:1:1:2$  进行混合的, 将结果的混合物 500 克置于抽到氧分压为  $2 \times 10^{-2}$  的氧代大气的气氛中在  $800^\circ\text{C}$  下预烧 4 小时, 如此形成一种预烧块, 将这种预烧块碾碎成粉末, 并分类, 将这些具有平均粒径为 2 微米或更小的粉末模压成直径为 25 毫米, 厚度为 5 毫米的圆片, 将这些圆片在普通大气中在  $870^\circ\text{C}$  下烧结 2 小时, 把烧结后的圆片以  $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的冷却率逐渐冷却, 于是形成超导体模件。

#### 实例 33

将与实例 32 中制备和应用的相同于烧结的混合粉末模压成具有外径为 50 毫米的 5 的线圈, 其导线直径为 2 毫米, 并模压成外径为 10 毫米、内径为 8 毫米、长度 100 毫米的管子。将这些模件在普通大气中在  $870^\circ\text{C}$  下烧结 2 小时, 把烧结后的模件以  $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$  的冷却率逐渐冷却, 于是形成无裂纹的超导模件。

#### 实例 34

以  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Tl}_2(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  作为材料化合物, 以原子比  $\text{Tl}:\text{Ba}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:2:3$ , 将这些化合物混合成一种混合粉末。在抽到氧分压为 10 的氧取代大气气氛中, 将 500 克上述混合粉末在  $810^\circ\text{C}$  下预燃 7 小时, 由此形成一种预烧块质。将这些预烧块模压成与实例 32 中相同尺寸的圆片, 将这些模件在  $880^\circ\text{C}$  下烧结 3 小时, 以冷却率  $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$  逐渐冷却这些烧结的模件, 于是形成了超导模件。

#### 对照 23

将同于实例 32 中所用的混合粉末在  $800^\circ\text{C}$  下, 在抽到氧分压为 0.6 大气压的氧取代大气气氛中, 其余为氮气的分压, 总气压为 1 个大气压, 预

烧 8 小时。将这些预烧过的材料模压成与实例 32 中制备的形状和尺寸都相同的模件, 然后在普通大气中在与实例 32 中相同的条件下将它们烧结, 把烧结后的模件逐渐冷却, 从而形成超导模件。

对实例 32、33、34 和对照 23 中的每个超导模件的密度、临界温度 ( $T_c$ )、在液态氮的温度 ( $77\text{K}$ ) 下, 临界电流密度 ( $J_c$ ) 进行了测量, 并测量了碳含量, 测量结果示于表 19。

表 19

|       | 模件形状 | 密度 (%) | $T_c$ (K) | 77K 时的 $J_c$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) | 碳含量 (Wt%) |
|-------|------|--------|-----------|-----------------------------------------|-----------|
| 实例 23 | 圆片   | 97     | 115       | $6.5 \times 10^3$                       | 0.05      |
| 实例 33 | 线圈   | 96     | 110       | $5.1 \times 10^3$                       | 0.06      |
|       | 管    | 95     | 110       | $5.7 \times 10^3$                       | 0.06      |
| 实例 34 | 圆片   | 95     | 125       | $9.9 \times 10^3$                       | 0.01      |
| 对照 23 | 圆片   | 90     | 85        | $1.3 \times 10^2$                       | 0.25      |

从表 19 中明显可见, 实例 32、33 和 34 中的模件的碳含量为 0.1% 重量比或更低, 而且是密度为理论值的 95% 或高的致密型模件, 在  $T_c$  和  $J_c$  方面也显示出足够的超导特性, 因为它们达到了 100K 级, 具有高  $T_c$  的均匀物相。相反, 对照 23 的模件则含碳量高且密度小, 而且在  $T_c$  和  $J_c$  方面显示出不够好的超导特性, 因为它同时达到的是 85K 级  $T_c$  相和 100K 级  $T_c$  相; 它们是由未在低氧分压的气氛中预烧过的混合粉末制成的。

#### 实例 35 和对照 24-25

将  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Tl}_2(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  的水溶液以原子比  $\text{Tl}:\text{Ba}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:2:3$  进行混合, 在该混合液中加入草酸, 这样来造成共沉淀。将这些共沉淀物质进行脱水和弄干, 如此即形成材料粉。因 5 份这样的粉末, 每份重 500 克, 在大气中  $300^\circ\text{C}$  下预热 3 小时进行脱水。将这些份预热过的粉末一个抽真空到约 0.5 的加热炉中预烧, 预烧是在表 20 指定的各温度下进行的。将该预烧过的粉末以同于实例 32 中的条件和方法进行模压、烧结和冷却, 如此形成超导体模件。把该预烧是在  $450^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$  下继续进行 6 小时; 在  $750^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  下进行 3 小时。

对实例 35-5 到 35-5 和对照 24 及 25 中的每个超导模件进行了含碳量测量, 并密度、临界温度

( $T_c$ ) 和在液态氮温度 (77K) 条件下的临界电流密度 ( $J_c$ ) 的测量, 测量结果示于表 20 中。(表 20 见文后)

从表 20 可清楚地了解到, 实例 35-1 到 35-5 中的模件含碳量为 0.1% 重量比或更低, 且为具有为理论值的 95% 或更高密度的致密模件, 并在诸如  $T_c$  和  $J_c$  方面也显示出足够的超导性质。相反, 对照 24 和 25 中的模件为低密度且无足够的均匀物相, 所以在  $T_c$  和  $J_c$  方面显示出不足够的超导性质; 它们是在本发明的温度范围以外预烧的料粉制成的。

#### 实例 36 和对照 26-27

以与实例 35 中取得和应用的相同料粉 6 份, 每份重 500 克, 在氧分压抽到表 21 所示  $1 \times 10^{-3}$  托到 150 托范围的氧取代大气中在 750℃ 下预烧 3 小时, 把该预烧过的粉末模压成圆片, 在与实例 32 相同条件下将这些圆片烧结, 然后冷却, 由此形成超导模件。

对实例 26-1 到 36-6 和对照 26 及 27 中每个超导模件的密度, 超导性质和碳含量的测量结果示于表 21 中。(表 21 见文后)

从表 21 显然可见, 实例 36-1 到 36-6 的模件属于一种均匀的高  $T_c$  物相, 具有 0.1% 重量比或更低的低含碳量, 并具有高密度。因此, 在  $T_c$  和  $J_c$  方面它们具有极好的超导特性。从表 21 可清楚地看到, 氧分压越低则超导性质越好, 这是因为在二次料粉中残余碳含量越低, 则越加缺氧, 并因此粉末就更为明显活泼的缘故。与此相反, 对照 26 和 27 的模件是在氧分压比本发明所定范围较高的气氛中预烧的粉末制成的, 所以含碳量超过 0.1% 重量比, 而且密度低。此外, 由于它们处于低  $T_c$  相, 故在  $T_c$  和  $J_c$  方面没有足够的超导性质。

#### 实例 37

用  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CuO}$  作为材料化合物, 将这些化合物以原子比  $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1 : 1 : 1 : 2$  进行混合, 把 500 克这种混合后的物质在抽到氢分压为 10 的氢代还原气氛中在 800℃ 下预烧 4 小时, 如此形成一种预烧物质。将这种预烧过的物质碾碎成粉并分类, 将这些具有平均粒径为 2 微米或更细的粉末模压成直径 25 毫米、厚 5 毫米的圆片, 这些圆片在普通大气中在 870℃ 下烧结 2 小时, 将烧结过的圆片以 0.5℃ /

分钟冷却率逐渐冷却, 由此而形成超导模件。

#### 实例 38

以与实例 37 所用相同的原始料粉, 在抽到 CO 分压为 1 的 CO 取代还原气氛中, 在 820℃ 下预烧 4 小时, 由此形成一种预烧物质。将这种预烧的物质碾碎成粉末并分类, 将具有平均粒径 2 微米或以下的这些粉末模压成直径 25 毫米、厚 5 毫米的圆片, 按实例 37 中所述条件烧结并冷却这些圆片, 由此形成超导模件。

#### 实例 39

用  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Tl}_2(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  作为粉末, 将它们以原子比为  $\text{Tl} : \text{Ba} : \text{Ca} : \text{Cu} = 2 : 2 : 2 : 3$  进行混合, 将 500 克这种混合物在抽到氢分压为 10 托的还原气氛中在 750℃ 下预烧 2 小时, 从而形成一种预烧物质。将这种预烧物质模压成与实例 37 中所述相同尺寸的圆片, 将该圆片在 880℃ 下烧结 3 小时, 把烧结过的圆片以 1℃ / 分钟的冷却率逐渐冷却, 由此形成超导模件。

#### 对照 28

用与实例 37 中所用的同样料粉在普通大气中在 800℃ 下预烧 8 小时, 由此形成预烧物质。将这种物质按与实例 37 中相同条件进行模压、烧结和冷却, 从而形成氧化物超导模件。

对实例 37、38、39 和对照 28 中的每个超导模件对其密度、临界温度 ( $T_c$ )、在液态氮温度 (77K) 条件下, 临界电流密度 ( $J_c$ ) 进行了测试, 对其含碳量也进行了测试, 其测量结果如表 22 所示。

表 22

|       | 密度 (%) | $T_c$ (K) | 77K 时的 $J_c$ ( $A / cm^2$ ) | 碳含量 (Wt%) |
|-------|--------|-----------|-----------------------------|-----------|
| 实例 37 | 97     | 115       | $6.5 \times 10^3$           | 0.05      |
| 实例 38 | 96     | 110       | $5.5 \times 10^3$           | 0.06      |
| 实例 39 | 97     | 125       | $9.2 \times 10^3$           | 0.01      |
| 对照 28 | 90     | 85        | $1.4 \times 10^2$           | 0.25      |

从表 22 中明显可见, 实例 37、38 和 39 中模件的含碳量为 0.1% 重量比或更低, 并为具有理论值的 95% 或更高密度的致密模件, 它们为 100K 级, 高  $T_c$  且均匀物相, 因此在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现足够的超导性。相反, 对照 28 的模件所用的料粉

不是在还原的气氛中预烧过的，故含碳量高、密度低，而且在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现的超导性质不够好，因为它是同时达到 85K 级  $T_c$  相和 100K 级  $T_c$  相两者的缘故。

#### 实例 40 和对照 29-30

将  $Ba(NO_3)_2$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 $Tl(NO_3)_3$  和  $Cu(NO_3)_2$  的水溶液以原子比  $Tl : Ba : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 3$  进行混合，在这种混合溶液中添加草酸，由此造成共沉淀。将这些共沉淀物进行脱水和干燥，于是形成料粉。因每份重 500 克共 5 份这样的粉末，在大气中在 300℃ 下、预加热 3 小时进行脱水。将这些份的粉末在氢分压为 10 的气氛中进行预烧，预烧是按表 23 中所指的各温度下进行的。将预烧过的粉末按照与实例 37 中所述相同的方法和条件模压、烧结和冷却，由此形成超导模件。在 350℃ 和 450℃ 下继续预烧 10 小时；在 600℃ 和 700℃ 下 5 小时；在 800℃ ~ 1000℃ 下 3 小时。

对实例 40-1 到 40-5 和对照 29 及 40 中的每个超导模件对其密度、临界温度 ( $T_c$ )、在液态氮温度 (77K) 条件下的临界电流密度 ( $J_c$ ) 进行了测试，对其碳含量也进行了测试，其测量结果示于表 23。(表 23 见文后)

从表 23 可清楚地了解到。例 40-1 到 40-5 中模件的含碳量为 0.1% 重量比或更低，且为密度是理论值的 95% 或以上致密模件，在诸如  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现足够的超导性质。相反，对照 29 和 30 中的模件，是由本发明所述温度范围以外预烧过的原始料粉做成的，所以具有低密度和不充足的均匀相，并因此在  $T_c$  和  $J_c$  方面呈现出不足够的超导性质。

#### 实例 41 和对照 31

以与实例 40 中取得和应用的相同料粉 7 份，每份重 500 克，在氢分压达到 0.05 到 760 (如表 24 所示) 范围的氢代气氛中在 800℃ 下，预烧 3 小时。将预烧过的粉末按实例 37 所述相同条件超导模件。

对实例 41-1 到 41-7 和对照 31 中的每个超导模件进行了超导性质和含碳量测量，测量结果示于表 24。(表 24 见文后)

从表 24 明显可见，实例 41-1 到 41-7 的模件具有均匀相，并且有 0.1% 重量比或更低的低含碳

量。因此，在  $T_c$  和  $J_c$  方面，它们具有良好的超导性质。从表 24 清楚地表明，氢分压越高，则超导性质越好，这是因为在二次料粉中残留的碳含量越低，则氧不足的程度越大的缘故，并因此使粉末就更为活泼，与此相反，对照 31 中的模件是由氢分压低于本发明所提供的范围的气氛中预烧粉末制成的，故具有低密度，而且属于低  $T_c$  相，因此，在  $T_c$  和  $J_c$  方面，它们具有不足的超导性质。

#### 实例 42 和实例 43

用 6 份与实例 41 相同的料粉，每份重 500 克，除将它们在抽到 CO 分压为 0.05 到 150 (如表 25 所示) 范围的 CO 气体取代还原气氛中进行预烧以外，其余条件与实例 41 相同，并以实例 41 同样条件对该预烧过的粉末进行模压、烧结和冷却，由此形成超导模件。

对实例 42-1 到 42-6 和对照 32 的每个超导模件测量了其超导性质和含碳量，其测量结果如表 25 所示。(表 25 见文后)

从表 25 明显可见，实例 42-1 到 42-6 中的模件具有一种均匀物相和高密度。因此，在  $T_c$  和  $J_c$  方面，它们具有极好的超导性质。相反，对照 32 中的模件是由 CO 分压低于本发明提供的范围的 CO 气氛中预烧的粉末构成的，具有低密度，并为低  $T_c$  相，所以，在  $T_c$  和  $J_c$  方面它们的超导性质不足。

如上所述，按照本发明的方法能制造出致密、残余碳含量低并呈现极好的超导性质的氧化物超导体。此外，按照本发明的方法能提供出一种活性的、混合氧化物粉末，这种粉末的残余碳含量小，且氧量不足。用这样的混合氧化物粉末制备的氧化物超导体呈现出极好的超导性质。所以，从工业角度来看，本发明是很有用的。

表 4

| 编号       | 超导体                                     |           | YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |                                     |              |  |
|----------|-----------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------|--|
|          | 特性<br>预烧气氛                              | 相对密<br>度% | Tc<br>(K)                                         | Jc 在 77K<br>(安培 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量<br>(重量%) |  |
| 实例 7     | 1 N <sub>2</sub> 1 个大气压                 | 96        | 93                                                | 9.2 × 10 <sup>3</sup>               | 0.01         |  |
|          | 2 95% N <sub>2</sub> +5%O <sub>2</sub>  | 97        | 95                                                | 11.4 × 10 <sup>3</sup>              | 0.01         |  |
|          | 3 O <sub>2</sub> 10 毛                   | 96        | 94                                                | 10.2 × 10 <sup>3</sup>              | 0.01         |  |
|          | 4 O <sub>2</sub> 5 毛                    | 97        | 95                                                | 11.6 × 10 <sup>3</sup>              | 0.005        |  |
|          | 5 O <sub>2</sub> 1 毛                    | 97        | 95                                                | 12.1 × 10 <sup>3</sup>              | 0.005        |  |
|          | 6 O <sub>2</sub> 0.1 毛                  | 96        | 94                                                | 10.6 × 10 <sup>3</sup>              | 0.005        |  |
|          | 7 O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-2</sup> 毛 | 96        | 94                                                | 10.2 × 10 <sup>3</sup>              | 0.005        |  |
|          | 8 O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-3</sup> 毛 | 96        | 94                                                | 9.8 × 10 <sup>3</sup>               | 0.005        |  |
|          | 9 O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-5</sup> 毛 | 96        | 93                                                | 8.9 × 10 <sup>3</sup>               | 0.005        |  |
| 对照 3 1-1 | 空气                                      | 88        | 89                                                | 5.2 × 10 <sup>2</sup>               | 0.25         |  |
| 1-2      | 100% O <sub>2</sub>                     | 87        | 88                                                | 4.6 × 10 <sup>2</sup>               | 0.25         |  |

表 4(续)

| 编号       | 超导体                                     |        | SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |                                  |           |  |
|----------|-----------------------------------------|--------|----------------------------------------------------|----------------------------------|-----------|--|
|          | 特性<br>预烧气氛                              | 相对密度 % | Tc (K)                                             | Jc 在 77K (安培 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量 (重量%) |  |
| 实例 7     | 1 N <sub>2</sub> 1 个大气压                 | 93     | 89                                                 | 3.6 × 10 <sup>3</sup>            | 0.01      |  |
|          | 2 95% N <sub>2</sub> +5%O <sub>2</sub>  | 94     | 90                                                 | 4.2 × 10 <sup>3</sup>            | 0.01      |  |
|          | 3 O <sub>2</sub> 10 毛                   | 93     | 89                                                 | 3.8 × 10 <sup>3</sup>            | 0.01      |  |
|          | 4 O <sub>2</sub> 5 毛                    | 94     | 89                                                 | 4.3 × 10 <sup>3</sup>            | 0.005     |  |
|          | 5 O <sub>2</sub> 1 毛                    | 94     | 90                                                 | 4.6 × 10 <sup>3</sup>            | 0.005     |  |
|          | 6 O <sub>2</sub> 0.1 毛                  | 93     | 89                                                 | 4.1 × 10 <sup>3</sup>            | 0.005     |  |
|          | 7 O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-2</sup> 毛 | 93     | 89                                                 | 3.8 × 10 <sup>3</sup>            | 0.005     |  |
|          | 8 O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-3</sup> 毛 | 93     | 89                                                 | 3.6 × 10 <sup>3</sup>            | 0.005     |  |
|          | 9 O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-5</sup> 毛 | 93     | 88                                                 | 3.2 × 10 <sup>3</sup>            | 0.005     |  |
| 对照 3 1-1 | 空气                                      | 82     | 83                                                 | 1.8 × 10 <sup>2</sup>            | 0.23      |  |
| 1-2      | 100% O <sub>2</sub>                     | 81     | 82                                                 | 1.2 × 10 <sup>2</sup>            | 0.24      |  |

表 4(续)

| 编号   | 超导体 |                                       | EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |                    |                                              |           |
|------|-----|---------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------|-----------|
|      | 特性  | 预烧气氛                                  | 相对密度 %                                             | T <sub>c</sub> (K) | J <sub>c</sub> 在 77K (安培 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量 (重量%) |
| 实例 7 | 1   | N <sub>2</sub> 1 个大气压                 | 93                                                 | 88                 | 4.5 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.01      |
|      | 2   | 95% N <sub>2</sub> +5%O <sub>2</sub>  | 94                                                 | 89                 | 5.2 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.01      |
|      | 3   | O <sub>2</sub> 10 毛                   | 93                                                 | 88                 | 4.8 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.01      |
|      | 4   | O <sub>2</sub> 5 毛                    | 94                                                 | 89                 | 5.0 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.005     |
|      | 5   | O <sub>2</sub> 1 毛                    | 94                                                 | 90                 | 5.4 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.005     |
|      | 6   | O <sub>2</sub> 0.1 毛                  | 93                                                 | 90                 | 5.3 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.005     |
|      | 7   | O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-2</sup> 毛 | 93                                                 | 89                 | 5.1 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.005     |
|      | 8   | O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-3</sup> 毛 | 93                                                 | 89                 | 4.9 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.005     |
|      | 9   | O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-5</sup> 毛 | 93                                                 | 89                 | 4.7 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.005     |
| 对照 3 |     | 空气                                    | 83                                                 | 84                 | 2.0 × 10 <sup>2</sup>                        | 0.24      |
| 1-1  |     | 100% O <sub>2</sub>                   | 82                                                 | 82                 | 1.8 × 10 <sup>2</sup>                        | 0.24      |

表 4(续)

| 编号   | 超导体 |                                       | GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |                    |                                              |           |
|------|-----|---------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------|-----------|
|      | 特性  | 预烧气氛                                  | 相对密度 %                                             | T <sub>c</sub> (K) | J <sub>c</sub> 在 77K (安培 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量 (重量%) |
| 实例 7 | 1   | N <sub>2</sub> 1 个大气压                 | 93                                                 | 88                 | 4.2 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.01      |
|      | 2   | 95% N <sub>2</sub> +5%O <sub>2</sub>  | 94                                                 | 89                 | 4.8 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.01      |
|      | 3   | O <sub>2</sub> 10 毛                   | 93                                                 | 88                 | 4.4 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.01      |
|      | 4   | O <sub>2</sub> 5 毛                    | 94                                                 | 89                 | 4.8 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.005     |
|      | 5   | O <sub>2</sub> 1 毛                    | 94                                                 | 90                 | 5.0 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.005     |
|      | 6   | O <sub>2</sub> 0.1 毛                  | 93                                                 | 90                 | 4.8 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.005     |
|      | 7   | O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-2</sup> 毛 | 93                                                 | 89                 | 4.8 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.005     |
|      | 8   | O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-3</sup> 毛 | 93                                                 | 89                 | 4.4 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.005     |
|      | 9   | O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-5</sup> 毛 | 93                                                 | 89                 | 4.3 × 10 <sup>3</sup>                        | 0.005     |
| 对照 3 |     | 空气                                    | 83                                                 | 83                 | 1.8 × 10 <sup>2</sup>                        | 0.23      |
| 1-1  |     | 100% O <sub>2</sub>                   | 82                                                 | 82                 | 1.4 × 10 <sup>2</sup>                        | 0.24      |

表 4(续)

| 编号       | 超导体 |                                       | DyBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |        |                                  |           |
|----------|-----|---------------------------------------|----------------------------------------------------|--------|----------------------------------|-----------|
|          | 特性  | 预烧气氛                                  | 相对密度%                                              | Tc (K) | Jc 在 77K (安培 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量 (重量%) |
| 实例 7     | 1   | N <sub>2</sub> 1 个大气压                 | 96                                                 | 94     | 10.2 × 10 <sup>3</sup>           | 0.01      |
|          | 2   | 95% N <sub>2</sub> +5%O <sub>2</sub>  | 97                                                 | 95     | 12.1 × 10 <sup>3</sup>           | 0.01      |
|          | 3   | O <sub>2</sub> 10 毛                   | 96                                                 | 94     | 11.8 × 10 <sup>3</sup>           | 0.01      |
|          | 4   | O <sub>2</sub> 5 毛                    | 97                                                 | 95     | 12.5 × 10 <sup>3</sup>           | 0.005     |
|          | 5   | O <sub>2</sub> 1 毛                    | 97                                                 | 95     | 12.8 × 10 <sup>3</sup>           | 0.005     |
|          | 6   | O <sub>2</sub> 0.1 毛                  | 96                                                 | 94     | 12.2 × 10 <sup>3</sup>           | 0.005     |
|          | 7   | O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-2</sup> 毛 | 96                                                 | 94     | 11.8 × 10 <sup>3</sup>           | 0.005     |
|          | 8   | O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-3</sup> 毛 | 96                                                 | 94     | 10.5 × 10 <sup>3</sup>           | 0.005     |
|          | 9   | O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-5</sup> 毛 | 96                                                 | 94     | 9.8 × 10 <sup>3</sup>            | 0.005     |
| 对照 3 1-1 |     | 空气                                    | 89                                                 | 90     | 6.4 × 10 <sup>2</sup>            | 0.25      |
| 1-2      |     | 100% O <sub>2</sub>                   | 88                                                 | 89     | 5.5 × 10 <sup>2</sup>            | 0.25      |

表 4(续)

| 编号       | 超导体 |                                       | HoBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |        |                                  |           |
|----------|-----|---------------------------------------|----------------------------------------------------|--------|----------------------------------|-----------|
|          | 特性  | 预烧气氛                                  | 相对密度%                                              | Tc (K) | Jc 在 77K (安培 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量 (重量%) |
| 实例 7     | 1   | N <sub>2</sub> 1 个大气压                 | 96                                                 | 94     | 10.1 × 10 <sup>3</sup>           | 0.01      |
|          | 2   | 95% N <sub>2</sub> +5%O <sub>2</sub>  | 97                                                 | 95     | 11.9 × 10 <sup>3</sup>           | 0.01      |
|          | 3   | O <sub>2</sub> 10 毛                   | 96                                                 | 94     | 11.6 × 10 <sup>3</sup>           | 0.01      |
|          | 4   | O <sub>2</sub> 5 毛                    | 97                                                 | 95     | 12.2 × 10 <sup>3</sup>           | 0.005     |
|          | 5   | O <sub>2</sub> 1 毛                    | 97                                                 | 95     | 12.5 × 10 <sup>3</sup>           | 0.005     |
|          | 6   | O <sub>2</sub> 0.1 毛                  | 96                                                 | 94     | 12.0 × 10 <sup>3</sup>           | 0.005     |
|          | 7   | O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-2</sup> 毛 | 96                                                 | 94     | 11.6 × 10 <sup>3</sup>           | 0.005     |
|          | 8   | O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-3</sup> 毛 | 96                                                 | 94     | 10.2 × 10 <sup>3</sup>           | 0.005     |
|          | 9   | O <sub>2</sub> 1 × 10 <sup>-5</sup> 毛 | 96                                                 | 94     | 9.5 × 10 <sup>3</sup>            | 0.005     |
| 对照 3 1-1 |     | 空气                                    | 89                                                 | 90     | 6.2 × 10 <sup>2</sup>            | 0.25      |
| 1-2      |     | 100% O <sub>2</sub>                   | 88                                                 | 89     | 5.3 × 10 <sup>2</sup>            | 0.24      |

表 4(续)

| 编号       | 超导体 |                                      | ErBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |        |                                  |           |
|----------|-----|--------------------------------------|----------------------------------------------------|--------|----------------------------------|-----------|
|          | 特性  | 预烧气氛                                 | 相对密度 %                                             | Tc (K) | Jc 在 77K (安培 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量 (重量%) |
| 实例 7     | 1   | N <sub>2</sub> 1 个大气压                | 96                                                 | 94     | $9.5 \times 10^3$                | 0.01      |
|          | 2   | 95% N <sub>2</sub> +5%O <sub>2</sub> | 97                                                 | 95     | $11.6 \times 10^3$               | 0.01      |
|          | 3   | O <sub>2</sub> 10 毛                  | 96                                                 | 94     | $11.2 \times 10^3$               | 0.01      |
|          | 4   | O <sub>2</sub> 5 毛                   | 97                                                 | 95     | $12.0 \times 10^3$               | 0.005     |
|          | 5   | O <sub>2</sub> 1 毛                   | 97                                                 | 95     | $12.2 \times 10^3$               | 0.005     |
|          | 6   | O <sub>2</sub> 0.1 毛                 | 96                                                 | 94     | $11.6 \times 10^3$               | 0.005     |
|          | 7   | O <sub>2</sub> $1 \times 10^{-2}$ 毛  | 96                                                 | 94     | $10.8 \times 10^3$               | 0.005     |
|          | 8   | O <sub>2</sub> $1 \times 10^{-3}$ 毛  | 96                                                 | 94     | $10.2 \times 10^3$               | 0.005     |
|          | 9   | O <sub>2</sub> $1 \times 10^{-5}$ 毛  | 96                                                 | 93     | $9.3 \times 10^3$                | 0.005     |
| 对照 3 1-1 |     | 空气                                   | 88                                                 | 89     | $6.0 \times 10^2$                | 0.24      |
| 1-2      |     | 100% O <sub>2</sub>                  | 87                                                 | 88     | $5.1 \times 10^2$                | 0.24      |

表 4(续)

| 编号       | 超导体 |                                      | TmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |        |                                  |           |
|----------|-----|--------------------------------------|----------------------------------------------------|--------|----------------------------------|-----------|
|          | 特性  | 预烧气氛                                 | 相对密度 %                                             | Tc (K) | Jc 在 77K (安培 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量 (重量%) |
| 实例 7     | 1   | N <sub>2</sub> 1 个大气压                | 95                                                 | 93     | $8.3 \times 10^3$                | 0.01      |
|          | 2   | 95% N <sub>2</sub> +5%O <sub>2</sub> | 96                                                 | 94     | $9.5 \times 10^3$                | 0.01      |
|          | 3   | O <sub>2</sub> 10 毛                  | 95                                                 | 93     | $9.2 \times 10^3$                | 0.01      |
|          | 4   | O <sub>2</sub> 5 毛                   | 96                                                 | 94     | $9.8 \times 10^3$                | 0.005     |
|          | 5   | O <sub>2</sub> 1 毛                   | 96                                                 | 94     | $10.4 \times 10^3$               | 0.005     |
|          | 6   | O <sub>2</sub> 0.1 毛                 | 96                                                 | 93     | $9.8 \times 10^3$                | 0.005     |
|          | 7   | O <sub>2</sub> $1 \times 10^{-2}$ 毛  | 95                                                 | 93     | $9.6 \times 10^3$                | 0.005     |
|          | 8   | O <sub>2</sub> $1 \times 10^{-3}$ 毛  | 95                                                 | 93     | $9.4 \times 10^3$                | 0.005     |
|          | 9   | O <sub>2</sub> $1 \times 10^{-5}$ 毛  | 95                                                 | 92     | $8.7 \times 10^3$                | 0.005     |
| 对照 3 1-1 |     | 空气                                   | 86                                                 | 88     | $4.8 \times 10^2$                | 0.24      |
| 1-2      |     | 100% O <sub>2</sub>                  | 85                                                 | 86     | $4.2 \times 10^2$                | 0.24      |

表 5

| 编号   | 超导体 |                | YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |        |                                     |           |
|------|-----|----------------|---------------------------------------------------|--------|-------------------------------------|-----------|
|      | 特性  | 烧结气氛           | 相对密度%                                             | Tc (K) | 在 77K 时的 Jc (安培 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量 (重量%) |
| 实例 8 | 1 毛 | O <sub>2</sub> | 97                                                | 94     | $4.2 \times 10^3$                   | 0.005     |
|      | 2 毛 | O <sub>2</sub> | 97                                                | 95     | $9.8 \times 10^3$                   | 0.005     |
|      | 3 毛 | O <sub>2</sub> | 97                                                | 95     | $14.4 \times 10^3$                  | 0.005     |
|      | 4 毛 | O <sub>2</sub> | 97                                                | 94     | $12.8 \times 10^3$                  | 0.005     |
|      | 5 毛 | O <sub>2</sub> | 96                                                | 94     | $10.2 \times 10^3$                  | 0.005     |
|      | 6 毛 | O <sub>2</sub> | 96                                                | 94     | $8.5 \times 10^3$                   | 0.005     |
| 对照 4 | 1 毛 | O <sub>2</sub> | 89                                                | 90     | $4.1 \times 10^2$                   | 0.12      |
|      | 2 毛 | O <sub>2</sub> | 90                                                | 90     | $9.7 \times 10^2$                   | 0.15      |
|      | 3 毛 | O <sub>2</sub> | 88                                                | 89     | $5.2 \times 10^2$                   | 0.25      |
|      | 4 毛 | O <sub>2</sub> | 87                                                | 88     | $4.3 \times 10^2$                   | 0.25      |

表 5(续)

| 编号   | 超导体 |                | SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |        |                                     |           |
|------|-----|----------------|----------------------------------------------------|--------|-------------------------------------|-----------|
|      | 特性  | 烧结气氛           | 相对密度%                                              | Tc (K) | 在 77K 时的 Jc (安培 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量 (重量%) |
| 实例 8 | 1 毛 | O <sub>2</sub> | 95                                                 | 89     | $1.7 \times 10^3$                   | 0.005     |
|      | 2 毛 | O <sub>2</sub> | 94                                                 | 90     | $3.6 \times 10^3$                   | 0.005     |
|      | 3 毛 | O <sub>2</sub> | 94                                                 | 90     | $5.6 \times 10^3$                   | 0.005     |
|      | 4 毛 | O <sub>2</sub> | 93                                                 | 89     | $4.5 \times 10^3$                   | 0.005     |
|      | 5 毛 | O <sub>2</sub> | 93                                                 | 89     | $3.8 \times 10^3$                   | 0.005     |
|      | 6 毛 | O <sub>2</sub> | 93                                                 | 89     | $3.2 \times 10^3$                   | 0.005     |
| 对照 4 | 1 毛 | O <sub>2</sub> | 84                                                 | 83     | $1.2 \times 10^2$                   | 0.10      |
|      | 2 毛 | O <sub>2</sub> | 84                                                 | 84     | $2.5 \times 10^2$                   | 0.12      |
|      | 3 毛 | O <sub>2</sub> | 82                                                 | 83     | $1.8 \times 10^2$                   | 0.23      |
|      | 4 毛 | O <sub>2</sub> | 82                                                 | 83     | $1.6 \times 10^2$                   | 0.23      |

表 5(续)

| 编号   | 超导体 |                      | EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |                       |                                                  |              |
|------|-----|----------------------|----------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------|--------------|
|      | 特性  | 烧结气氛                 | 相对密度%                                              | T <sub>c</sub><br>(K) | 在 77K 时的 J <sub>c</sub><br>(安培/厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量<br>(重量%) |
| 实例 8 | 1   | O <sub>2</sub> 1 毛   | 94                                                 | 89                    | $2.1 \times 10^3$                                | 0.005        |
|      | 2   | O <sub>2</sub> 5 毛   | 94                                                 | 90                    | $4.2 \times 10^3$                                | 0.005        |
|      | 3   | O <sub>2</sub> 10 毛  | 94                                                 | 90                    | $6.2 \times 10^3$                                | 0.005        |
|      | 4   | O <sub>2</sub> 50 毛  | 93                                                 | 89                    | $5.5 \times 10^3$                                | 0.005        |
|      | 5   | O <sub>2</sub> 150 毛 | 93                                                 | 89                    | $5.1 \times 10^3$                                | 0.005        |
|      | 6   | O <sub>2</sub> 760 毛 | 93                                                 | 89                    | $4.4 \times 10^3$                                | 0.005        |
| 对照 4 | 1   | O <sub>2</sub> 1 毛   | 84                                                 | 84                    | $1.4 \times 10^2$                                | 0.11         |
|      | 2   | O <sub>2</sub> 10 毛  | 84                                                 | 85                    | $3.2 \times 10^2$                                | 0.13         |
|      | 3   | O <sub>2</sub> 150 毛 | 83                                                 | 84                    | $2.0 \times 10^2$                                | 0.24         |
|      | 4   | O <sub>2</sub> 760 毛 | 83                                                 | 84                    | $1.8 \times 10^2$                                | 0.24         |

表 5(续)

| 编号   | 超导体 |                      | GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |                       |                                                  |              |
|------|-----|----------------------|----------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------|--------------|
|      | 特性  | 烧结气氛                 | 相对密度%                                              | T <sub>c</sub><br>(K) | 在 77K 时的 J <sub>c</sub><br>(安培/厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量<br>(重量%) |
| 实例 8 | 1   | O <sub>2</sub> 1 毛   | 94                                                 | 89                    | $1.9 \times 10^3$                                | 0.005        |
|      | 2   | O <sub>2</sub> 5 毛   | 94                                                 | 90                    | $4.0 \times 10^3$                                | 0.005        |
|      | 3   | O <sub>2</sub> 10 毛  | 94                                                 | 90                    | $5.8 \times 10^3$                                | 0.005        |
|      | 4   | O <sub>2</sub> 50 毛  | 93                                                 | 89                    | $5.2 \times 10^3$                                | 0.005        |
|      | 5   | O <sub>2</sub> 150 毛 | 93                                                 | 89                    | $4.8 \times 10^3$                                | 0.005        |
|      | 6   | O <sub>2</sub> 760 毛 | 93                                                 | 89                    | $4.2 \times 10^3$                                | 0.005        |
| 对照 4 | 1   | O <sub>2</sub> 1 毛   | 84                                                 | 83                    | $1.2 \times 10^2$                                | 0.10         |
|      | 2   | O <sub>2</sub> 10 毛  | 84                                                 | 84                    | $2.3 \times 10^2$                                | 0.12         |
|      | 3   | O <sub>2</sub> 150 毛 | 83                                                 | 83                    | $1.8 \times 10^2$                                | 0.23         |
|      | 4   | O <sub>2</sub> 760 毛 | 82                                                 | 83                    | $1.5 \times 10^2$                                | 0.23         |

表 5(续)

| 编号   | 超导体            |       | DyBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |                    |                                                 |            |
|------|----------------|-------|----------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------|------------|
|      | 预烧气氛           | 特性    | 相对密度 %                                             | T <sub>c</sub> (K) | 在 77K 时的 J <sub>c</sub> (安培 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量 (重量 %) |
| 实例 8 | O <sub>2</sub> | 1 毛   | 97                                                 | 94                 | $5.6 \times 10^3$                               | 0.005      |
|      | O <sub>2</sub> | 5 毛   | 97                                                 | 95                 | $10.2 \times 10^3$                              | 0.005      |
|      | O <sub>2</sub> | 10 毛  | 97                                                 | 95                 | $15.6 \times 10^3$                              | 0.005      |
|      | O <sub>2</sub> | 50 毛  | 97                                                 | 94                 | $13.2 \times 10^3$                              | 0.005      |
|      | O <sub>2</sub> | 150 毛 | 96                                                 | 94                 | $11.8 \times 10^3$                              | 0.005      |
|      | O <sub>2</sub> | 760 毛 | 96                                                 | 94                 | $9.2 \times 10^3$                               | 0.005      |
| 对照 4 | O <sub>2</sub> | 1 毛   | 90                                                 | 90                 | $3.6 \times 10^3$                               | 0.12       |
|      | O <sub>2</sub> | 10 毛  | 90                                                 | 91                 | $8.2 \times 10^3$                               | 0.15       |
|      | O <sub>2</sub> | 150 毛 | 89                                                 | 90                 | $6.4 \times 10^3$                               | 0.25       |
|      | O <sub>2</sub> | 760 毛 | 88                                                 | 89                 | $5.8 \times 10^3$                               | 0.25       |

表 5(续)

| 编号   | 超导体            |       | HoBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |                    |                                                 |            |
|------|----------------|-------|----------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------|------------|
|      | 烧结气氛           | 特性    | 相对密度 %                                             | T <sub>c</sub> (K) | 在 77K 时的 J <sub>c</sub> (安培 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量 (重量 %) |
| 实例 8 | O <sub>2</sub> | 1 毛   | 97                                                 | 94                 | $5.2 \times 10^3$                               | 0.005      |
|      | O <sub>2</sub> | 5 毛   | 97                                                 | 95                 | $10.0 \times 10^3$                              | 0.005      |
|      | O <sub>2</sub> | 10 毛  | 97                                                 | 95                 | $14.8 \times 10^3$                              | 0.005      |
|      | O <sub>2</sub> | 50 毛  | 97                                                 | 94                 | $12.8 \times 10^3$                              | 0.005      |
|      | O <sub>2</sub> | 150 毛 | 96                                                 | 94                 | $11.6 \times 10^3$                              | 0.005      |
|      | O <sub>2</sub> | 760 毛 | 96                                                 | 94                 | $9.0 \times 10^3$                               | 0.005      |
| 对照 4 | O <sub>2</sub> | 1 毛   | 90                                                 | 90                 | $3.2 \times 10^2$                               | 0.11       |
|      | O <sub>2</sub> | 10 毛  | 90                                                 | 91                 | $8.0 \times 10^2$                               | 0.14       |
|      | O <sub>2</sub> | 150 毛 | 89                                                 | 90                 | $6.2 \times 10^2$                               | 0.25       |
|      | O <sub>2</sub> | 760 毛 | 89                                                 | 89                 | $5.5 \times 10^2$                               | 0.25       |

表 5(续)

| 编号   | 超导体 |                      | TmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |        |                                     |           |
|------|-----|----------------------|----------------------------------------------------|--------|-------------------------------------|-----------|
|      | 特性  | 烧结气氛                 | 相对密度%                                              | Tc (K) | 在 77K 时的 Jc (安培 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量 (重量%) |
| 实例 8 | 1   | O <sub>2</sub> 1 毛   | 97                                                 | 93     | $4.0 \times 10^3$                   | 0.005     |
|      | 2   | O <sub>2</sub> 5 毛   | 97                                                 | 93     | $9.5 \times 10^3$                   | 0.005     |
|      | 3   | O <sub>2</sub> 10 毛  | 97                                                 | 94     | $13.8 \times 10^3$                  | 0.005     |
|      | 4   | O <sub>2</sub> 50 毛  | 96                                                 | 93     | $11.9 \times 10^3$                  | 0.005     |
|      | 5   | O <sub>2</sub> 150 毛 | 95                                                 | 93     | $9.6 \times 10^3$                   | 0.005     |
|      | 6   | O <sub>2</sub> 760 毛 | 95                                                 | 93     | $8.2 \times 10^3$                   | 0.005     |
| 对照 4 | 1   | O <sub>2</sub> 1 毛   | 87                                                 | 88     | $2.2 \times 10^2$                   | 0.12      |
|      | 2   | O <sub>2</sub> 10 毛  | 88                                                 | 90     | $6.0 \times 10^2$                   | 0.14      |
|      | 3   | O <sub>2</sub> 150 毛 | 86                                                 | 88     | $4.8 \times 10^2$                   | 0.24      |
|      | 4   | O <sub>2</sub> 760 毛 | 86                                                 | 87     | $4.2 \times 10^2$                   | 0.24      |

表 5(续)

| 编号   | 超导体 |                      | ErBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> |        |                                     |           |
|------|-----|----------------------|----------------------------------------------------|--------|-------------------------------------|-----------|
|      | 特性  | 烧结气氛                 | 相对密度%                                              | Tc (K) | 在 77K 时的 Jc (安培 / 厘米 <sup>2</sup> ) | 含碳量 (重量%) |
| 实例 8 | 1   | O <sub>2</sub> 1 毛   | 97                                                 | 94     | $5.5 \times 10^3$                   | 0.005     |
|      | 2   | O <sub>2</sub> 5 毛   | 97                                                 | 95     | $10.1 \times 10^3$                  | 0.005     |
|      | 3   | O <sub>2</sub> 10 毛  | 97                                                 | 95     | $14.6 \times 10^3$                  | 0.005     |
|      | 4   | O <sub>2</sub> 50 毛  | 97                                                 | 94     | $13.2 \times 10^3$                  | 0.005     |
|      | 5   | O <sub>2</sub> 150 毛 | 96                                                 | 94     | $10.8 \times 10^3$                  | 0.005     |
|      | 6   | O <sub>2</sub> 760 毛 | 96                                                 | 94     | $8.9 \times 10^3$                   | 0.005     |
| 对照 4 | 1   | O <sub>2</sub> 1 毛   | 89                                                 | 89     | $3.1 \times 10^2$                   | 0.11      |
|      | 2   | O <sub>2</sub> 10 毛  | 90                                                 | 90     | $7.8 \times 10^2$                   | 0.13      |
|      | 3   | O <sub>2</sub> 150 毛 | 88                                                 | 89     | $6.0 \times 10^2$                   | 0.24      |
|      | 4   | O <sub>2</sub> 760 毛 | 88                                                 | 89     | $5.3 \times 10^2$                   | 0.24      |

表 7

|         | 温度<br>(℃) | 密度<br>(%) | T <sub>c</sub><br>(K) | 77K 时的 J <sub>c</sub><br>(A / cm <sup>2</sup> ) | 含碳量<br>(Wt%) |
|---------|-----------|-----------|-----------------------|-------------------------------------------------|--------------|
| 实例 13-1 | 550       | 97        | 92                    | $7.1 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 实例 13-2 | 650       | 98        | 94                    | $9.2 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 实例 13-3 | 750       | 98        | 94                    | $9.5 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 实例 13-4 | 850       | 97        | 94                    | $9.9 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 实例 13-5 | 950       | 95        | 93                    | $8.5 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 对照 7    | 350       | 89        | 85                    | $5.5 \times 10^3$                               | 0.03         |
| 对照 8    | 1050      | 90        | 81                    | $2.2 \times 10^3$                               | 0.02         |

表 8

|         | O.P.P.<br>(Torr)   | 密度<br>(%) | T <sub>c</sub><br>(K) | 77K 时的 J <sub>c</sub><br>(A / cm <sup>2</sup> ) | 含碳量<br>(Wt%) |
|---------|--------------------|-----------|-----------------------|-------------------------------------------------|--------------|
| 实例 14-1 | $1 \times 10^{-3}$ | 98.5      | 94                    | $9.9 \times 10^3$                               | 0.005        |
| 实例 14-2 | $1 \times 10^{-2}$ | 98        | 94                    | $9.7 \times 10^3$                               | 0.01         |
| 实例 14-3 | $1 \times 10^{-1}$ | 98        | 94                    | $9.5 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 实例 14-4 | 1                  | 97.5      | 93                    | $9.3 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 实例 14-5 | 10                 | 97        | 92                    | $6.2 \times 10^3$                               | 0.03         |
| 实例 14-6 | 40                 | 96        | 91                    | $2.2 \times 10^3$                               | 0.05         |
| 对照 9    | 75                 | 93        | 89                    | $5.3 \times 10^2$                               | 0.15         |
| 对照 10   | 150                | 90        | 85                    | $1.5 \times 10^2$                               | 0.3          |

注: O.P.P.: 氧分压

表 9

| 序号      | 第一次预燃烧的条件 |            |                    | 第二次预燃烧的条件 |            |            | 模 件 的 形<br>状 |
|---------|-----------|------------|--------------------|-----------|------------|------------|--------------|
|         | 温度<br>(℃) | 时间<br>(小时) | 氧分压<br>(托)         | 温度<br>(℃) | 时间<br>(小时) | 氧分压<br>(托) |              |
| 实例 15   | 900       | 10         | $7 \times 10^{-3}$ | 830       | 10         | 80         | 圆片           |
| 16-1    | 900       | 10         | $7 \times 10^{-3}$ | 830       | 10         | 80         | 线圈           |
| 16-2    | 900       | 10         | $7 \times 10^{-3}$ | 830       | 10         | 80         | 管            |
| 17-1    | 900       | 10         | $7 \times 10^{-3}$ | 980       | 10         | 80         | 圆片           |
| 17-2    | 900       | 10         | $7 \times 10^{-3}$ | 780       | 10         | 80         | 圆片           |
| 17-3    | 900       | 10         | $7 \times 10^{-3}$ | 650       | 10         | 80         | 圆片           |
| 对照 11-1 | 360       | 10         | $7 \times 10^{-3}$ | 830       | 10         | 80         | 圆片           |
| 11-2    | 1050      | 10         | $7 \times 10^{-3}$ | 830       | 10         | 80         | 圆片           |
| 12      | 900       | 10         | 300                | 830       | 10         | 80         | 圆片           |
| 13-1    | 900       | 10         | $7 \times 10^{-3}$ | 460       | 10         | 80         | 圆片           |
| 13-2    | 900       | 10         | $7 \times 10^{-3}$ | 1050      | 10         | 80         | 圆片           |
| 14      | —         | —          | —                  | 950       | 6          | 760        | 圆片           |

表 10

| 序号      | 密度<br>(%) | Tc<br>(K) | 77K 时的 Jc<br>(A / cm <sup>2</sup> ) | 含碳量<br>(Wt%) |
|---------|-----------|-----------|-------------------------------------|--------------|
| 实例 15   | 97        | 95        | $9.2 \times 10^3$                   | 0.01         |
| 16-1    | 96        | 93        | $8.2 \times 10^3$                   | 0.01         |
| 16-2    | 96        | 93        | $8.3 \times 10^3$                   | 0.01         |
| 17-1    | 96        | 93        | $7.6 \times 10^3$                   | 0.01         |
| 17-2    | 97        | 94        | $9.1 \times 10^3$                   | 0.01         |
| 17-3    | 96        | 03        | $7.7 \times 10^3$                   | 0.02         |
| 对照 11-1 | 87        | 88        | $1.4 \times 10^2$                   | 1.5          |
| 11-2    | 88        | 89        | $2.2 \times 10^2$                   | 0.007        |
| 12      | 88        | 87        | $2.0 \times 10^2$                   | 0.18         |
| 13-1    | 88        | 88        | $2.1 \times 10^2$                   | 0.04         |
| 13-2    | 87        | 88        | $1.8 \times 10^2$                   | 0.01         |
| 14      | 89        | 90        | $3.5 \times 10^2$                   | 0.23         |

表 12

|         | 温度<br>(℃) | 密度<br>(%) | T <sub>c</sub><br>(K) | 77K 时的 J <sub>c</sub><br>(A / cm <sup>2</sup> ) | 含碳量<br>(Wt%) |
|---------|-----------|-----------|-----------------------|-------------------------------------------------|--------------|
| 实例 21-1 | 450       | 95        | 85                    | $4.7 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 21-2    | 600       | 96        | 92                    | $6.5 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 21-3    | 700       | 97        | 94                    | $7.2 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 21-4    | 800       | 97        | 94                    | $9.1 \times 10^3$                               | 0.01         |
| 21-5    | 900       | 98        | 94                    | $9.5 \times 10^3$                               | 0.01         |
| 21-6    | 950       | 97        | 93                    | $9.1 \times 10^3$                               | 0.01         |
| 对照 16   | 350       | 85        | 83                    | $1.5 \times 10^3$                               | 0.03         |
| 17      | 1050      | 90        | 81                    | $2.2 \times 10^3$                               | 0.01         |

表 13

|         | 氢局部压力<br>(Torr) | 密度<br>(%) | T <sub>c</sub><br>(K) | 77K 时的 J <sub>c</sub><br>(A / cm <sup>2</sup> ) | 含碳量<br>(Wt%) |
|---------|-----------------|-----------|-----------------------|-------------------------------------------------|--------------|
| 实例 22-1 | 0.1             | 95        | 91                    | $3.5 \times 10^3$                               | 0.03         |
| 22-2    | 0.2             | 96        | 92                    | $5.2 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 22-3    | 1.0             | 97        | 93                    | $6.5 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 22-4    | 5.0             | 97        | 93                    | $7.8 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 22-5    | 10.0            | 98        | 95                    | $9.1 \times 10^3$                               | 0.01         |
| 22-6    | 150.0           | 98        | 95                    | $9.2 \times 10^3$                               | 0.01         |
| 22-7    | 760.0           | 98        | 95                    | $9.2 \times 10^3$                               | 0.01         |
| 对照 18   | 0.05            | 91        | 85                    | $1.3 \times 10^3$                               | 0.04         |

表 14

|         | CO 局部压力<br>(Torr) | 密度<br>(%) | T <sub>c</sub><br>(K) | 77K 时的 J <sub>c</sub><br>(A / cm <sup>2</sup> ) | 含碳量<br>(Wt%) |
|---------|-------------------|-----------|-----------------------|-------------------------------------------------|--------------|
| 实例 23-1 | 0.1               | 95        | 91                    | $4.2 \times 10^3$                               | 0.03         |
| 23-2    | 0.2               | 96        | 92                    | $5.6 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 23-3    | 1.0               | 97        | 93                    | $6.6 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 23-4    | 5.0               | 97        | 93                    | $8.2 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 23-5    | 10.0              | 98        | 94                    | $9.1 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 23-6    | 150.0             | 98        | 95                    | $9.2 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 对照 19   | 0.05              | 92        | 85                    | $1.5 \times 10^3$                               | 0.04         |

表 15 (1)

|       |   | 预燃烧                |     |     | 烧结                 |     |     | 加热     | 相对   | Tc  | Jc                     |
|-------|---|--------------------|-----|-----|--------------------|-----|-----|--------|------|-----|------------------------|
|       |   | 氧分压                | 温度  | 时间  | 氧分压                | 温度  | 时间  | 氧分压    | 密度   | (K) | (A / cm <sup>2</sup> ) |
|       |   | (Torr)             | (℃) | (H) | (Torr)             | (℃) | (H) | (Torr) | (%)  |     |                        |
| 实例 24 | 1 | $8 \times 10^{-3}$ | 800 | 16  | 10                 | 870 | 100 | 800    | 97.5 | 114 | $8.7 \times 10^3$      |
|       | 2 | $8 \times 10^{-3}$ | 800 | 16  | 1                  | 870 | 100 | 800    | 97.4 | 114 | $9.2 \times 10^3$      |
|       | 3 | $8 \times 10^{-3}$ | 800 | 16  | $5 \times 10^{-2}$ | 870 | 100 | 800    | 97.1 | 112 | $9.0 \times 10^3$      |
|       | 4 | $8 \times 10^{-3}$ | 800 | 16  | 15                 | 875 | 20  | 800    | 97.2 | 112 | $8.9 \times 10^3$      |
|       | 5 | $8 \times 10^{-3}$ | 800 | 16  | $5 \times 10^{-1}$ | 750 | 100 | 800    | 96.6 | 112 | $8.2 \times 10^3$      |
|       | 6 | $8 \times 10^{-3}$ | 800 | 16  | 10                 | 860 | 100 | 30     | 97.3 | 112 | $8.5 \times 10^3$      |

表 15 (2)

|       |    | 预燃烧                |       |     | 烧结                 |       |     | 加热     | 相对   | Tc  | Jc                     |
|-------|----|--------------------|-------|-----|--------------------|-------|-----|--------|------|-----|------------------------|
|       |    | 氧分压                | 温度    | 时间  | 氧分压                | 温度    | 时间  | 氧分压    | 密度   | (K) | (A / cm <sup>2</sup> ) |
|       |    | (Torr)             | (℃)   | (H) | (Torr)             | (℃)   | (H) | (Torr) | (%)  |     |                        |
| 对照 20 | 7  | $8 \times 10^{-3}$ | 800   | 16  | 200                | 865   | 100 | 800    | 96.1 | 110 | $7.3 \times 10^2$      |
|       | 8  | $8 \times 10^{-3}$ | 800   | 16  | 30                 | 865   | 100 | 800    | 96.4 | 110 | $1.2 \times 10^3$      |
|       | 9  | $8 \times 10^{-3}$ | 800   | 16  | $3 \times 10^{-3}$ | 865   | 100 | 800    | 97.1 | 106 | $6.7 \times 10^2$      |
|       | 10 | $8 \times 10^{-3}$ | 800   | 16  | 10                 | 1,000 | 6   | 800    | 96.2 | 100 | $2.3 \times 10^2$      |
|       | 11 | $8 \times 10^{-3}$ | 800   | 16  | 10                 | 680   | 100 | 800    | 83.9 | 106 | $1.5 \times 10^2$      |
|       | 12 | $10^{-6}$          | 800   | 16  | 10                 | 850   | 100 | 800    | 97.2 | 110 | $5.4 \times 10^2$      |
|       | 13 | 30                 | 800   | 16  | 10                 | 850   | 100 | 800    | 96.3 | 110 | $7.1 \times 10^2$      |
|       | 14 | $8 \times 10^{-3}$ | 450   | 100 | 10                 | 850   | 100 | 800    | 95.2 | 83  | $3.5 \times 10^2$      |
|       | 15 | $8 \times 10^{-3}$ | 1,030 | 6   | 10                 | 850   | 100 | 800    | 97.0 | 85  | $4.1 \times 10^2$      |
|       | 16 | $8 \times 10^{-3}$ | 900   | 16  | 10                 | 850   | 100 | 15     | 97.4 | 110 | $1.2 \times 10^2$      |

表 20

|         | 温度<br>(℃) | 密度<br>(%) | T <sub>c</sub><br>(K) | 77K 时的 J <sub>c</sub><br>(A / cm <sup>2</sup> ) | 含碳量<br>(Wt%) |
|---------|-----------|-----------|-----------------------|-------------------------------------------------|--------------|
| 实例 35-1 | 550       | 97        | 118                   | $7.1 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 35-2    | 650       | 98        | 120                   | $9.2 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 35-3    | 750       | 98        | 120                   | $9.5 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 35-4    | 850       | 97        | 125                   | $9.9 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 35-5    | 900       | 95        | 120                   | $8.5 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 对照 24   | 450       | 89        | 85                    | $5.5 \times 10^2$                               | 0.03         |
| 25      | 1050      | 90        | 81                    | $2.2 \times 10^2$                               | 0.02         |

表 21

|         | 氧分压<br>( )         | 密度<br>(%) | Tc<br>(K) | 77K 时的 Jc<br>(A / cm <sup>2</sup> ) | 含碳量<br>(Wt%) |
|---------|--------------------|-----------|-----------|-------------------------------------|--------------|
| 实例 36-1 | $1 \times 10^{-3}$ | 98.5      | 125       | $9.9 \times 10^3$                   | 0.005        |
| 36-2    | $1 \times 10^{-2}$ | 98        | 120       | $9.7 \times 10^3$                   | 0.01         |
| 36-3    | $1 \times 10^{-1}$ | 98        | 120       | $9.5 \times 10^3$                   | 0.02         |
| 36-4    | 1                  | 97.5      | 115       | $9.3 \times 10^3$                   | 0.02         |
| 36-5    | 10                 | 97        | 110       | $6.2 \times 10^3$                   | 0.03         |
| 36-6    | 40                 | 96        | 105       | $2.2 \times 10^3$                   | 0.05         |
| 对照 26   | 75                 | 93        | 89        | $5.3 \times 10^2$                   | 0.15         |
| 27      | 150                | 90        | 85        | $1.5 \times 10^2$                   | 0.3          |

表 23

|         | 温度<br>(℃) | 密度<br>(%) | T <sub>c</sub><br>(K) | 77K 时的 J <sub>c</sub><br>(A / cm <sup>2</sup> ) | 含碳量<br>(Wt%) |
|---------|-----------|-----------|-----------------------|-------------------------------------------------|--------------|
| 实例 40-1 | 450       | 95        | 108                   | $4.7 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 40-2    | 600       | 96        | 115                   | $6.5 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 40-3    | 700       | 97        | 120                   | $7.2 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 40-4    | 800       | 97        | 125                   | $9.1 \times 10^3$                               | 0.01         |
| 40-5    | 900       | 98        | 125                   | $9.5 \times 10^3$                               | 0.01         |
| 对照 29   | 350       | 85        | 85                    | $1.5 \times 10^2$                               | 0.03         |
| 30      | 1050      | 90        | 81                    | $2.2 \times 10^2$                               | 0.01         |

表 24

|         | 氧分压<br>( ) | 密度<br>(%) | T <sub>c</sub><br>(K) | 77K 时的 J <sub>c</sub><br>(A / cm <sup>2</sup> ) | 含碳量<br>(Wt%) |
|---------|------------|-----------|-----------------------|-------------------------------------------------|--------------|
| 实例 41-1 | 0.1        | 95        | 108                   | $3.5 \times 10^3$                               | 0.03         |
| 41-2    | 0.2        | 96        | 110                   | $5.2 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 41-3    | 1.0        | 97        | 115                   | $6.5 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 41-4    | 5.0        | 97        | 115                   | $7.8 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 41-5    | 10.0       | 98        | 120                   | $9.1 \times 10^3$                               | 0.01         |
| 41-6    | 150.0      | 98        | 125                   | $9.2 \times 10^3$                               | 0.01         |
| 41-7    | 760.0      | 98        | 125                   | $9.2 \times 10^1$                               | 0.01         |
| 对照 31   | 0.05       | 91        | 85                    | $1.3 \times 10^2$                               | 0.04         |

表 25

|         | CO 分压<br>(Torr) | 密度<br>(%) | T <sub>c</sub><br>(K) | 77K 时的 J <sub>c</sub><br>(A / cm <sup>2</sup> ) | 含碳量<br>(Wt%) |
|---------|-----------------|-----------|-----------------------|-------------------------------------------------|--------------|
| 实例 42-1 | 0.1             | 95        | 108                   | $4.2 \times 10^3$                               | 0.03         |
| 42-2    | 0.2             | 96        | 110                   | $5.6 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 42-3    | 1.0             | 97        | 115                   | $6.6 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 42-4    | 5.0             | 97        | 115                   | $8.2 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 42-5    | 10.0            | 98        | 120                   | $9.1 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 42-6    | 150.0           | 98        | 125                   | $9.2 \times 10^3$                               | 0.02         |
| 对照 32   | 0.05            | 92        | 85                    | $1.5 \times 10^2$                               | 0.04         |