



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93120870.X

[51]Int.Cl⁵

C04B 35/00

[43]公开日 1994 年 9 月 14 日

[22]申请日 93.12.10

[30]优先权

[32]92.12.12[33]DE[31]P4241998.0

[71]申请人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 P·马珠斯基 G·派特佐
F·阿尔丁格 B·贺逊彻
S·艾尔施纳

[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 黄泽雄

H01B 12/00 H01L 39/24

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 增加超导 Bi-Sr-Ca-Cu-O 陶瓷模制品
销力的方法

[57]摘要

本发明提供了一种增加超导 Bi-Sr-Ca-Cu-O 陶瓷模制品销力的方法,该方法包括在纯氧或含氧气体中将 Bi-Sr-Ca-Cu-O 陶瓷模制品的纯相 2212 相加热到 825—900℃,为期 1—40 分钟,在这一过程中产生了二次相沉淀。

权 利 要 求 书

1. 一种增加超导 Bi-Sr-Ca-Cu-O 陶瓷模制品销力的方法, 该方法为在纯氧气或含氧气体中将 Bi-Sr-Ca-Cu-O 陶瓷模制品的纯相 2212 相加热到 $825-900^{\circ}\text{C}$, 为期 1—40 分钟, 在这一过程中产生了二次相沉淀。

2. 权利要求 1 所述的方法, 该方法包括如果 2212 相的 Bi 含量为 2.18、且 Sr/Ca 比为 $1.7/1.3-1.9/1.1$, 则在空气或纯氧气中、 $880-895^{\circ}\text{C}$ 下加热 30 分钟。

3. 权利要求 1 所述的方法, 该方法包括如果 2212 相的 Bi 含量为 2.18、且 Sr/Ca 比为 $2.2/0.8-2.3/0.7$, 则在空气或纯氧气中、 $885-895^{\circ}\text{C}$ 下加热 30 分钟。

4. 权利要求 1 所述的方法, 该方法包括如果 2212 相的 Bi 含量为 2.3、且 Sr/Ca 比为 $2/1$, 则在空气中、 $870-880^{\circ}\text{C}$ 下加热 30 分钟。

说 明 书

增加超导 Bi-Sr-Ca-Cu-O 陶瓷模制品销力的方法

陶瓷 Bi-Sr-Ca-Cu-O 超导体的工业应用(如作为复丝结构的棒束或导线束)仍极其有限,因为高温超导体在 77K 下适用磁场中目前只能传导少量电流,这种结果是由于所谓的量子化磁通线在这些材料中的磁通突变和磁通蠕变造成的,因此要想在磁场中使超导得到以工业应用,应采取合适的稳定措施[销(*pinning*)]以极大限制或完全消除磁通量突变和蠕变,通过在陶瓷超导体中引入销中心(*pinning center*),可将磁场中超导体的临界电流密度增大许多倍,在超导材料中有目的地掺入的缺陷点(如正常传导群、沉淀和第二相沉淀)构成了合适的销中心。

在实际应用中,这类超导体在温度 $T < T_c$ 和外部磁场 $H_{c1} < H_a < H_{c2}$ 下操作,以这种状况存在的材料通常有两个物态存在,即,一种物态是传输超导电流的超导体基体,另一物态是外部磁场的磁力线通过的正常传导区域。超导体基体被所述的正常传导区域渗透,正常传导区域数随磁场强度增加而增加,因存在经典的劳伦茨力($T_{\text{超导}} * H_{\text{外部}} = F_{\text{劳伦茨}}$),正常传导区域穿过超导体基体移动,这一移动

消耗了从超导电流获得的能量,所述的销中心对所述的移动的量子化磁力线构成了势能井,势井的高度取决于其本质特性,也取决于超导体的操作温度和磁场强度。

体系 $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SrO}-\text{CaO}-\text{CuO}$ 的相平衡知识是开发一种增加陶瓷 $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ 超导体销力特性的基础,尤其是作为温度的函数的超导化合物 $\text{Bi}_{2+x}(\text{Sr},\text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$ (2212 相, $T_c \leq 94\text{K}$) 的均一性范围的扩展(图 1)。

我们已经发现,通过选择合适的起始组成和退火温度,可在 2212 相的几乎是纯相的陶瓷中产生二次沉淀,该沉淀能增加所述陶瓷的销力特性。

因此本发明的目的在于提供一种增加超导 $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ 陶瓷模制品的销力的方法,该方法包括在纯氧气或含氧气体中,将 $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ 陶瓷模制品的纯相 2212 相加热到 $825-900^\circ\text{C}$,为期 1—40 分钟。

体系 $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$ 中的纯相 2212 相在“先进材料(*Advanced materials*)”,1992 年,第 508—511 页中进行了详述,在此声明直接并入本发明。2212 相的稳定范围取决于温度,因此例如对 820°C 下所述的 2212 相可用下述方式定义: $2.05/0.95 \geq \text{Sr}/\text{Ca} \geq 1.2/1.8$; Bi 含量为 2.1—2.3; Cu 含量为 2。根据本发明,通过在氧气或含氧气体中(优选的是空气)将含有 2212 相的模制品加热到特定温度范围内的某一温度,可增加所述 2212 相的销力,这一方法中退

火时间为 1—4 分钟,退火温度应按这种方式选择:达到某一温度时,纯 2212 相不再存在,而是除纯 2212 相外,还产生了多相体系,含一个或多个其它相。这样由于形成了二次沉淀,就确保了销力的增加。优选的是采用下述条件:当 2212 相的 *Bi* 含量为 2.18 和 *Sr/Ca* 比为 1.7/1.3—1.9/1.1 时,在空气或纯氧气中 880—895℃保持约 30 分钟;当 2212 相的 *Bi* 含量为 2.18、且 *Sr/Ca* 比为 2.2/0.8—2.3/0.7 时,在纯氧气中 885—895℃约 30 分钟;当 2212 相的 *Bi* 含量为 2.3、且 *Sr/Ca* 比为 2/1 时,在空气中 870—880℃约 30 分钟。参照图 1 和图 1a(参阅“先进材料”,1992 年第 509 页对应的图 2),这里将对所描述的关系进行详述,在所述图 1 中,序号 I—VII 是指下列相:

I:纯 2212 相;

II:2212 相+ $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-x}$ +(*Sr,Cu*)₃*Bi*₂O₆+*Raveau* 相;

III:2212 相+ Ca_2CuO_3 +*Y* 相;

IV:2212 相+ Ca_2CuO_3 +熔液;

V:2212 相+(*Sr,Ca*)CuO₂+(*Sr,Ca*)₃*Bi*O₆+熔液;

VI:熔液+(*Sr,Ca*)CuO₂+Cu₂O+O₂;

VII:熔液+ Ca_2CuO_3 +Cu₂O+O₂。

在图 1 中,2212 相内所标的序号 1—6 是指 2212 相中的六种不同批次的化学组成,有关的箭头是指相应批次应加热到的温度,通

过加热(退火)将所述批次控制在一个区域内,在该区域中,除存在纯 2212 相外,还存在其它相,形成二次沉淀,从而增加了销力。

实施例

采用粉末冶金和熔融浇铸的方法制备各种组成的批料,该批料组成如下:

批料 1、2、5 和 6 采用粉末冶金法制备。该批料在 750℃下焙烧 36 小时,随后在 790℃下焙烧 24 小时,在绿体压实之前,该粉末先在瓷研钵中均一化,该绿体在 820℃下烧结 60 小时(批料 1)、840℃下 60 小时(批料 2 和 6)以及 870℃下 60 小时。

批料 3 和 4 采用熔融浇铸法制备,接着将该熔融浇铸件在 865℃下烧结 60 小时。

这六批料几乎都是纯相,批料 1 的烧结体含 Ca_2CuO_2 作为二次

相(约 1 体积%), 批料 2、5 和 6 的烧结体不含二次相, 批料 3 和 4 的烧结体含 CuO 作为二次相(约 5 体积%), 通过电子束微分析测定 2212 相的化学组成, 给出了所述相的下列化学组成:

批料 1: $\text{Bi}_{2,18}\text{Sr}_{1,25-1,2}\text{Ca}_{1,75-1,8}\text{Cu}_2\text{O}_x$

批料 2: $\text{Bi}_{2,18}\text{Sr}_{1,5-1,55}\text{Ca}_{1,5-1,45}\text{Cu}_2\text{O}_x$

批料 3: $\text{Bi}_{2,18}\text{Sr}_{1,7-1,75}\text{Ca}_{1,3-1,25}\text{Cu}_2\text{O}_x$

批料 4: $\text{Bi}_{2,18}\text{Sr}_{1,8}\text{Ca}_{1,2}\text{Cu}_2\text{O}_x$

批料 5: $\text{Bi}_{2,18}\text{Sr}_{2,27}\text{Ca}_{0,73}\text{Cu}_2\text{O}_x$

批料 6: $\text{Bi}_{2,28}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$

批料 1 的烧结体接着在 875°C 下退火 5、10、20 和 30 分钟; 批料 2 的烧结体在 865°C 下退火 15、30、45 和 60 分钟; 批料 3 的烧结体在 880°C 下退火 5、15、30 和 60 分钟; 批料 4 的烧结体在 887°C 下退火 15、30、45 和 60 分钟; 批料 5 的烧结体在 885°C 和 895°C 下退火 15、30、45 和 60 分钟, 并在 850°C 下退火 24、48 和 70 小时; 批料 6 的烧结体在 880°C 下退火 15、30、45 和 60 分钟, 每批料的单个样品均未显示出任何的几何形状变化。

在空气中进行退火, 退火后于空气中在一铜板上(约 10mm 厚)对样品进行淬火, 其淬火速度对退火温度到 600°C 温度段来说为每秒大约 100K, 对 600°C 到室温的温度段来说为每秒约 10K。

采用电子显微镜和带有偏振光的光学显微镜来研究样品的组织结构,研究后令人惊奇地发现,仅15分钟后就在样品中形成了二次相沉淀,采用电子束微分析法对批料3样品的二次相沉淀分析结果表明,有以黑色、透镜状晶体形式存在的 Ca_2CuO_3 。同样在批料5的样品中有 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-x}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$ 和 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Bi}_2\text{O}_6$,在批料6的样品中有熔融体,而且在电子束微分析的帮助下,可分辨出退火前后2212相的不同化学组成。

在批料5的样品的情况下,该样品在 850°C 下退火24、48和70小时,直到70小时的退火时间之后,才获得相应的结果。随着退火时间增加,沉淀的量和最大粒度均增加了。

这样处理的样品中销中心的质量按以下方式进行确定:

在恒温($T < T_c$)下,该超导样品置于一外部磁场中,以便感应上超导电流,接着测定样品在外部磁场增加时的磁化性,外部磁场的极性改变两次。尽管施加了一相反的外部磁场,然而在样品的内部仍保持着原方向磁流(磁场逆转前的磁流),其磁化曲线显示出明显的磁滞,这是由于样品中存在销中心所致。磁化率的微分 ΔM 与销力成正比,销中心的销力阻止了量子化磁流线的运动。对样品的销力来说,另外一种可比较的办法是给出一商数 $F = [\Delta M_{300\text{高斯}}] / [\Delta M_{20,000\text{高斯}}]$,采用这一商数的另一优点是样品特定参数的无量纲化(密度、几何形状)。

对 F 来说下述是有效的:

$F=1$ 理想销, 20000 高斯的外部磁场对超导体无影响

$F \rightarrow \infty$ 无销

在 5K 和 30K 下对批料 1、2、3、4 和 6 的样品的磁滞测定结果表明每批料单个样品的磁化率是最终退火的退火时间的函数。

图 2 表示在相应的退火温度下, 商数 F (是样品在 300 高斯下的磁化率与 20000 高斯下磁化率的商) 与每一样品最后退火的退火时间的关系, 在 30K 下进行测定。该样品系列在 5 和 30 分钟下分别显示最少的商数 F 。1 指批料 1 的样品, 2 指批料 2 的样品, 3 指批料 2 的样品, 4 指批料 4 的样品, 6 指批料 6 的样品。

图 3 表示每种样品在相应的退火温度下, 商数 F (样品在 300 高斯下的磁化率与 20000 高斯下磁化率的商) 对最终退火的退火时间的作图, 是在 5K 下测定的。这样品系列不显示出最小的商数 F 或显示出极不明显的商数 F 的最小值。3 指批料 3 的样品, 4 指批料 4 的样品。

对批料 1、2、3、4 和 6 的样品来说, 图 2 在以 5 到 30 分钟的时间内显示出了最小 F 值。每一商数 F 的最小值出现在不同退火时间的原因可能是四批 2212 相的 Ca 含量不同所致, 根据图 1, Ca 含量不同, 转化温度和所形成的 Ca_2CuO_3 和熔融体的体积比明显不同 (见图 1), 因此与批料 3 和 4 的样品相比, 在批料 1 的样品中 2212 相在 875°C 下分解明显快得多, 在这种情况下形成了 Ca_2CuO_3 和熔融体的相当大的体积比。

根据样品的磁化率,可计算出样品的电流传导容量 J_c ,样品的 J_c 在 0 磁场下分别为 10^3 A/cm^2 (30K) 和 10^4 A/cm^2 (5K),在 300 高斯下分别为 10^2 A/cm^2 (30K) 和 10^4 A/cm^2 (5K),在 20,000 高斯下分别为 10^1 A/cm^2 (30K) 和 10^3 A/cm^2 (5K)。

图 4 为批料 4 未处理的 (1) 和在 887°C 下退火 30 分钟样品 (2) 的超导转化温度,是采用 AC 磁化率计测定的,两个样品的超导转变温度是相同的,虽然在约 70K 下非常低,因此在 887°C 下的退火不影响 2212 相的超导特性。

退火不增加样品的超导转化温度,5K 下商数 F 的降低不明显或远不及 30K 下明显,这表明样品中沉淀的形成导致了样品中销力的增加,仅在 5K 以上才能觉察到样品的销力增强。由于形成了二次相沉淀,因此该样品在同样的外部磁场中能传导更高的电流。

令人惊奇和出人意料的是,所述二次相沉淀在少至不到 60 分的退火时间里就形成了,而与之相关的销力也能在这一短暂的退火时间内得以增加。

图 1

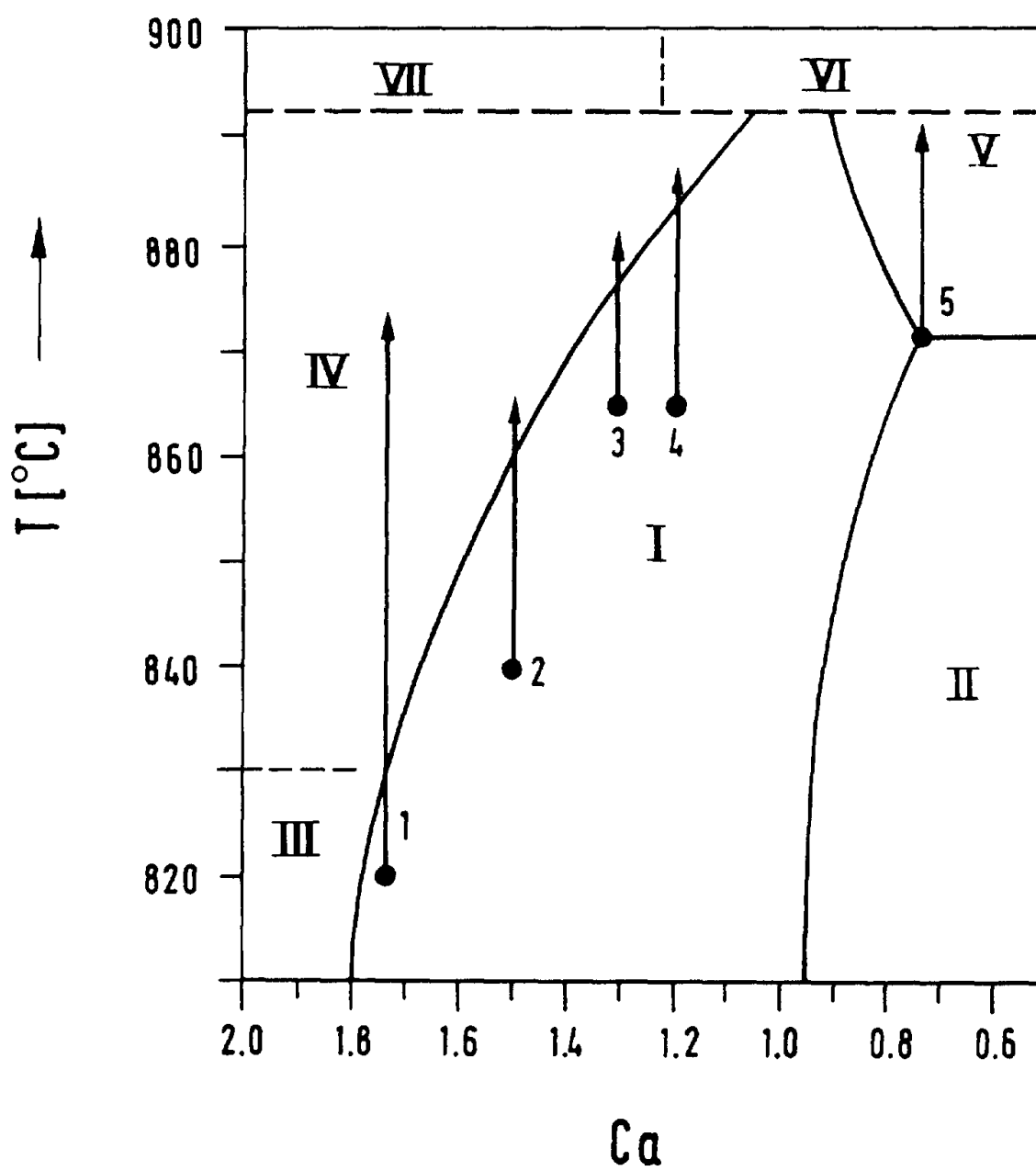


图 2

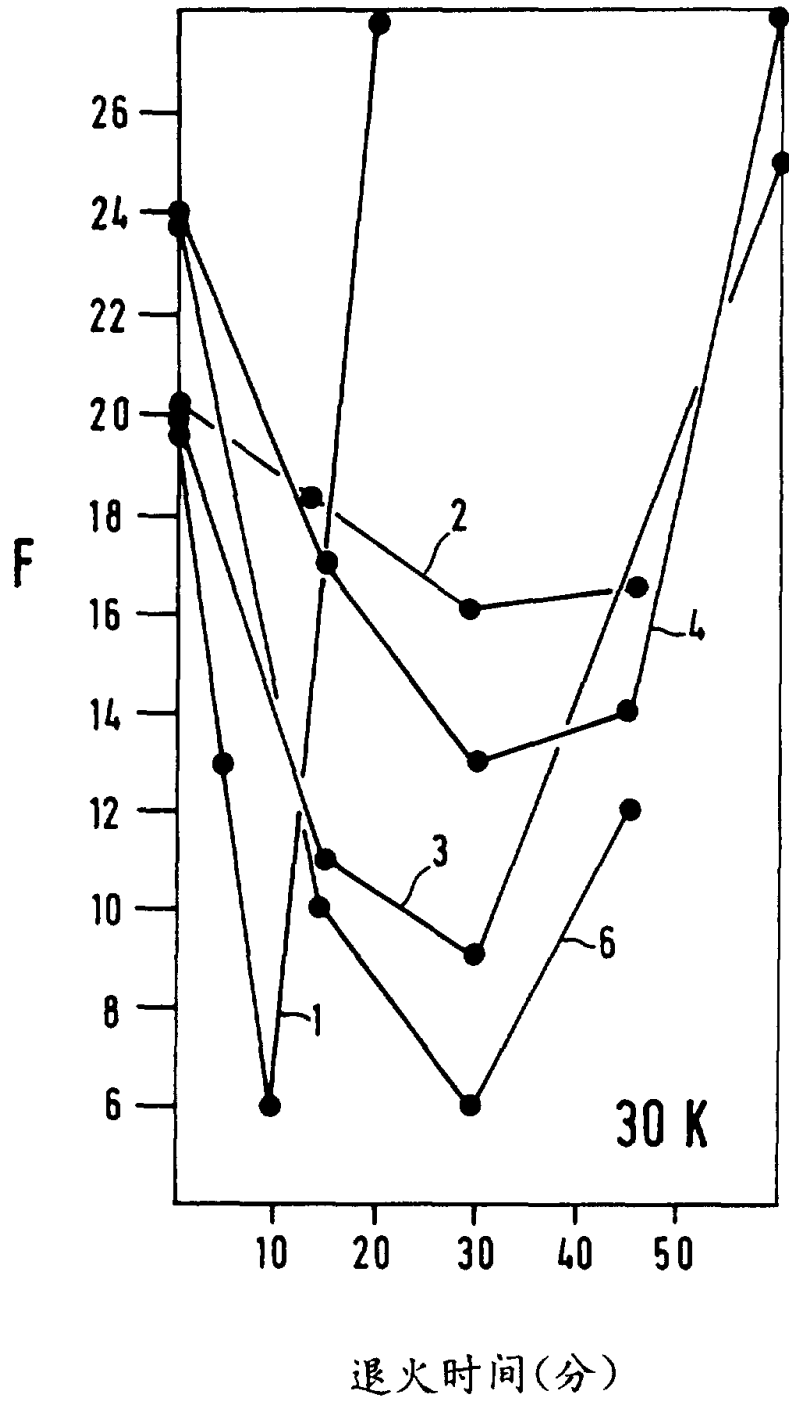
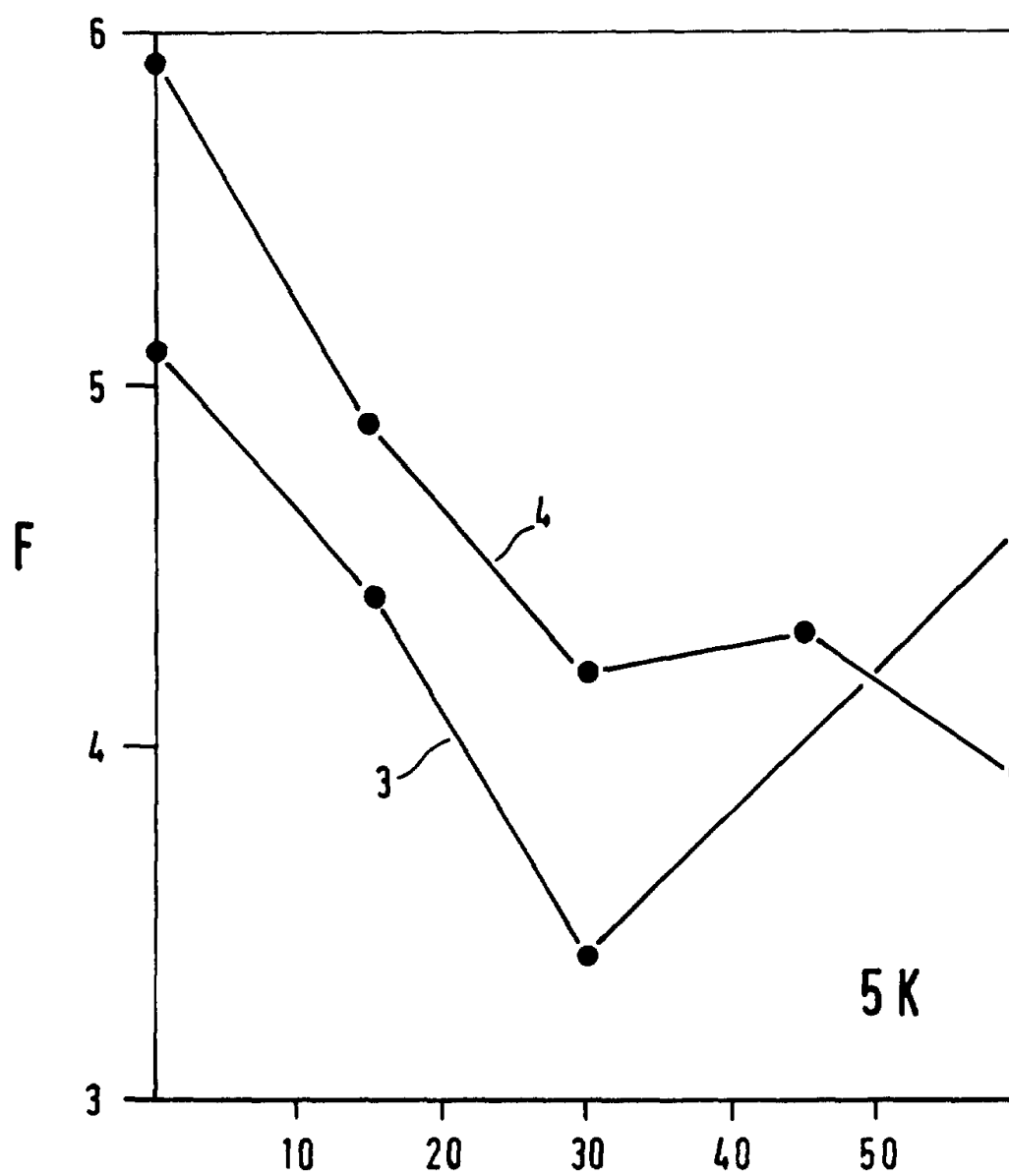


图 3



退火时间(分)

图 4

