



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88106780.6

[51] Int.Cl⁴
H01B 12/00

(43) 公开日 1989年7月12日

[22]申请日 88.9.21

[30]优先权

[32]87.9.21 [33]JP [31]236608 / 87

[32]88.7.27 [33]JP [31]187555 / 88

[71]申请人 古河电气工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 菊池祐行 城山勉助 真下启治

田中靖三 宇野直树 志贺章二

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 吴大建

说明书页数: 10 附图页数: 2

[54]发明名称 片状氧化物超导体及其制备方法

[57]摘要

本发明涉及片状氧化物超导体,主要由稀土元素或 Bi、碱土金属、铜和氧组成;具有片状外观、叠层状晶体结构并且厚度方向与晶体 C 轴一致。本发明也公开了片状氧化物超导体的制备方法。

43

权 利 要 求 书

1.一种氧化物超导体，主要由稀土金属或 Bi、碱土金属、铜和氧组成，有片状外观、叠层状晶体结构并且厚度(t)的方向作为晶体结构的c轴。

2.权利要求1所述的超导体，其特征在于此片状氧化物超导体是选自 Y-Ba-Cu-O氧化物、La-Sr-Cu-O氧化物和 Bi-Sr-Ca-Cu-O氧化物的氧化物超导体。

3.权利要求1所述的超导体，其特征在于片状氧化物超导体的厚度(t)与其长度(l)的比不小于1:2。

4.制备片状氧化物超导体的方法，该方法包括下述步骤：

加热由混合稀土元素或 Bi、碱土金属、铜金属和氧组成的氧化物超导体氧化物粉末所得到的并有软化和熔融粉末混合物所希望的组成的粉末混合物。

以 10^2 °C ~ 10^4 °C——的固化速率迅速冷却软化或熔融的粉末混合物，制备片状体；

于氧气氛中在500-1,000 °C下对片状体进行热处理；

粉碎热处理后的片状体。

5.权利要求4所述的方法，其特征在于氧化物超导体的氧化物粉末是 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 和 CuO ，并将其混合使其具有 Y-Ba-Cu-O 的组成。

6.权利要求4所述的方法，其特征在于氧化物超导体氧化物粉末是 Bi_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 和 CuO ，并将其混合使其比例为 Bi: Sr: Ca: Cu = 2:2:2:3。

7.制备片状氧化物超导体的方法，该方法包括下述步骤：

将由稀土元素或 Bi、碱土金属、铜和氧组成的并且具有所希望的组

成的氧化物超导体氧化物粉末自半熔融或熔融状态沿着超导体的纵向从一端进行冷却和固化；

将半熔融或熔融氧化物超导体氧化物粉末粉碎。

8. 权利要求7 所述的方法，其特征在于氧化物超导体氧化物粉末是由 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 和 CuO 组成，并将它们混合使其具有 $Y-Ba_2Cu_3O_{7-y}$ 的组成。

9. 权利要求7 所述方法，其特征在于氧化物超导体氧化物粉末是由 Bi_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 和 CuO 组成，并将其混合使其比率为 $Bi: Sr: Ca: Cu = 2:2:2:3$ 。

片状氧化物超导体及其制造方法

本发明涉及用于制造超导成形体或带的氧化物超导粉和其制造方法，更具体地讲，涉及取向片状氧化物超导粉和其制造方法。

已知 Y- Ba- Cu - O, La- Sr- Cu- O 或 Bi- Sr - Ca- Cu- O 等氧化物超导体为相当高温下达到超导状态的材料。

在制造由稀土元素或 Bi, 碱土金属, Cu 和氧组成的氧化物超导体(带)的方法中, 制成含构成氧化物超导体的元素的氧化物或碳酸盐等的初始材料并加以混合以获得符合要求的组合物。制成的组合物焙烧后进行粉碎。所得粉为大块粉, 然后再进行模制。该成形体进行热处理以获得氧化物超导成形体。

在按照焙烧和粉碎制带的方法中, 让金属管内充满焙烧并粉碎过的粉, 形成的结构再进行拉拔, 挤压, 轧制和锻造管加工以制成形状和尺寸都符合要求的复合线材。之后, 复合线在含氧气氛中进行热处理。

在另一常规方法中, 焙烧并粉碎后的粉进行压模, 成形体再于含氧气氛中进行热处理以获得块体。

这种氧化物超导体具有叠层钙钛矿状晶体结构。该晶体结构具有一定取向, 沿该取向电流能通过, 还有电流不能通过的另一取向。更具体地讲, 电流在 a-和 b-轴平面通过, 但不通过 c - 轴方向。

超导特性具有类似各向异性。a-和 b-轴平面的临界电流密度大于 c - 轴方向的临界电流密度。上述方法制成的氧化物超导粉具有各向同性晶体结构。因此, 其临界电流密度小于晶体 a-和 b-轴平面的临界电流密度。

本发明是考虑到上述情况而完成的, 其目的是提供具有更大临界电流密度的氧化物超导体及其制造方法。

由于常规方法制成氧化物超导体母体焙烧粉的晶体取向是任意的，所以压模该焙烧粉所得成形体没有更高的临界电流密度(J_c)

本发明目的是提供片状氧化物超导体及其制造方法，其晶体取向可按常规氧化物超导体制造方法(固相法)进行控制，其中包括粉末模制和热处理。

由稀土元素或 Bi，碱土金属，铜和氧组成的氧化物超导体具有片状外观和叠层晶体结构。超导体厚度方向与晶体c - 轴方向一致。

上述片状氧化物超导体可按以下方法制得。将氧化物超导体的各氧化物材料粉混合得到的混合材料粉加热软化或熔融。软化或熔融材料以 $10^2 - 10^4$ °C / S的固化速度迅速冷却以制成片状材料。该片状材料在含氧气氛中于500-1,000 °C进行热处理。将热处理材料粉碎而制成片状氧化物超导体。另一方面，由 Bi 或稀土元素，碱土金属，铜和氧构成的组成符合要求的氧化物超导体氧化物材料粉从纵向的一端沿一个方向从半熔融态和熔融态冷却并固化下来。之后，固化材料粉碎而得片状氧化物超导体。

图1 A和1 B为解释本发明片状氧化物超导体构成超导层的图；

图1 C和1 D为解释常规大块氧化物超导体构成超导层的图；

图2 为解释按本发明方法快速固化所得片状超导体晶体结构的图；

图3 为解释按一定取向固化制造片状氧化物超导体的方法的图；和

图4 为电炉中温度梯度线图。

如图1 A所示，本发明片状氧化物超导体具有片状结构，厚度方向(t)上的c - 轴和其平面上的a-和b-轴。如图1 A所示，l和w 为片的长度和宽度。当片状氧化物超导体在标定表面上排列时，片表面平行于标定表面，致使粉粒以层状排列，每一层厚度为t，如图1 B所示。若在平行于标志表面的方向上给超导体通电流(图1 B中箭头表示电流方向)，平面内的电流由超导体的a-和b-轴限定。如果超导层是用片状氧化物超导体形成的，则晶体取向很容易加以控制。因此，可提高临界电流密度。

作为对比，若超导层由如图1 C的常规大块粉构成，则具有更大临界电流密度的a-和b-轴并不在一个方向上对齐，而是各向同性，如图1 D所示。因此，该超导层的临界电流密度低于本发明粉制成超导层的临界电流密度。

本发明片状氧化物超导体的制造方法如下。

将具有符合要求组成的 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 等氧化物原料粉混合起来制成例如有 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 组成的原料粉。将混合原料粉模制成形。另一方面，也可将该粉在含氧气氛中于 $500-1000^\circ C$ 进行热处理以使其软化或熔融。这种软化和熔融粉然后以 $10^2-10^4^\circ C/S$ 迅速固化。

若不进行任何处理或在模制后应用混合原料粉，软化或熔融材料中的 CuO 会分解成 Cu 和 O 。因此优选的是将混合原料粉预热。预热温度因以下原因而应达到 $500-1,000^\circ C$ 。如果温度低于 $500^\circ C$ ，过量 CuO 粉会留下来加速上述分解。如果温度超过 $1000^\circ C$ ，又会增加氧损失总量。迅速冷却和固化可这样进行，即让材料在例如金属片上流动或让材料迅速在两块金属片之间冷却下来。可采用单或双辊进行这种液体迅速冷却。但是，如果固化速度为 $10^2^\circ C/S$ 或更低，则后续热处理时间长。另一方面，又难于使固化速度达到 $10^4^\circ C/S$ 或更高。因此，固化速度优选为 $10^2-10^4^\circ C/S$ 。

迅速冷却得到的固化材料(片状材料)后于含氧气氛中进行热处理。热处理温度为 $500-1000^\circ C$ 。在这种情况下，处理后温度的降低速度最好要低。结果是得到了如图1 A所示的具有片状晶体结构的氧化物材料，如图2所示。该氧化物材料晶粒厚度 t' 基本上等于片厚 t 。晶粒厚随着热处理温度和固化后迅速冷却的时间而变化。例如，若热处理在含氧气氛中于 $900^\circ C$ 进行，则在热处理时间达到约10小时时测定厚度为 $1-2\ \mu$ ，在约20-30小时时为 $3-4\ \mu$ ，在约30-40小时时为约 $5-6\ \mu$ ，在约60-70小时时为约 $10-13\ \mu$ 。厚度 (t) 与其长度 (l) 之比不小于 $1:2$ 。

上述氧化物材料粉碎后制成具有如图1 A所示大规模取向的片状氧化物超导体。在这种情况下，如果氧化物材料量小，可用研钵进行粉碎。也可使用球磨机或高能量磨碎机。

本发明另一片状氧化物超导体制造方法如下。

图3 示出了材料在一个方向上冷却和固化的情况。将含有构成氧化物超导体且组成符合要求的元素的初始材料2 放在插入石英管6 内的小船1 中，然后放入电炉3 内加热熔化。若初始材料2 以 Y为基础，则在950-1200℃达到半熔融态并在1200℃或更高温度下达到熔融态。但是，如果温度过高，则该材料会与小船1 的组成材料激烈反应。因此，反应温度优选为1500℃或更低。当材料2 加热至预定的半熔融或熔融态温度时，将带4 绕在转鼓5 上，并将小船1 移至右边，如图3 的箭头所示。

在这种情况下，焙烧材料用作初始材料2 。

小船1 优选与初始材料反应性低的 Pt 或 Pt 合金制成。

优选的是小船1 的移动速度可任意控制或达到约数拾 $\mu\text{m}/\text{S}$ 。在这种情况下，电炉3 内部具有图4 所示的温度梯度（沿纵座标的温度（T）的最低值代表室温）。当小船1 移至右边时，熔融材料2 沿一个方向从取出侧冷却和固化。当熔融材料冷至另一端时，则其晶体结构在纵向上延长。每一晶粒为片状晶粒，其长度由a-b 而限定，而其厚度方向限定在c - 轴上。

所得材料在通氧气7 构成的含氧气氛中于相对低的温度下进行，之后粉碎得取向片状氧化物超导体。若在一个方向上的冷却和固化在含氧气氛中进行，就无需进行后续热处理而得到片状氧化物超导体。

加热也无需用电炉进行。射频感应加热，红外线加热等措施可用来代替电炉加热。

为了制得 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超导体，优选的是在初始材料组成中包括稍为大量的 Cu 或 Cu 和 Ba，原因如下：若 Y: Ba: Cu 为1:2:3(mol 比)

冷却和固化后得到多相(Y_2BaCuO_5)，这会降低氧化物超导体的性能。

本发明氧化物超导体初始材料2并不仅限于以Y为基础的材料，而是可为Bi-Sr-Ca-Cu-O材料或以Tl为基础的材料。

实例1

将 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 和CuO粉混合制备具有 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 组成的粉状混合物，然后于900℃下将粉状混合物在氧气氛中加热处理5小时。在坩埚中将热处理过的物质加热、软化或熔融、自预定的温度以不同的固化速率将软化或熔融物质迅速冷却。在950℃的气氛中将迅速冷却的物质以不同的时间进行热处理，然后在一球磨机中将其粉碎。结果(包括所得片状产品的大小)总结于表1中。X射线衍射(图1 A)指出，本发明的片状产品具有其厚度(t)的方向与c轴一致的结构。在对比实例中，甚至延长加热时间也不能得到图1 A的结构，对比实例中的产品不是片状粉末而是如图1 C中所示的块状粉末。

表 1

	加热处理 的软化或 熔化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	迅速固化 速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	热处理 时间 (小时)	片状物		
				厚度 (μ)	长度 (μ)	
	1000	5×10	20	3	6.5	
	1300	10	3	3.7	9.0	
实例1	1400	10	40	5.2	10.5	
	1400	10	10	1.2	5.5	
	1400	10	30	4.0	9.0	
	1400	10	60	12.5	20.0	
对比	1400	70	30	-	-	无片 状形
实例	1400	70	60	-	-	成

将实例1 所得的厚度为 5.2μ ，长度为 10.5μ 的片状物(表1)与粘合剂捏和，并涂覆在外径为 10mm 的银棒的表面，形成厚度为 100μ 左右的膜。然后除去(例如 150°C 加热1小时)粘合剂，再把外径为 15mm 、内径为 11mm 的银管套在膜上，得到双管结构。将所得的结构直径减至外径为 1mm 。然后将所得的结构于 850°C 下在氧气流中加热约20小时，测定此结构的性质，其临界温度 $T_c = 91^\circ\text{K}$ ，临界电流密度 $J_c = 10,300 \text{ A/cm}^2$ (液氮(LN_2), 0 高斯(0 G))。用非取向的常规焙烧粉(颗粒大小为 5μ)作对比，按实例1 所述步骤制备产品，产物的 $T_c = 87^\circ\text{K}$ ， $J_c = 400 \text{ A/cm}^2$ ，均小于本发明所制得的片状产物。

实例2

称量 Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 和 CuO 粉，将其混合使它们的比为 $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 2 : 2 : 2 : 3$ 。混合物于空气中在 820°C 下焙烧5小时，焙烧物在铂坩埚中加热软化或熔融。将软化或熔融物以几个不同的冷却速率快速冷却。所得到的冷却产品(片状产品)在空气中于 870°C 下加热不同的时间，然后在球磨机中粉碎1小时，实例2 和对比实例的结果示于表2。

表 2

	加热处理 的软化或 熔化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	迅速固化 速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	热处理 时间 (小时)	片状物		
				厚度 (μ)	长度 (μ)	
	950	500	30	5.7	12.2	
	1200	10	20	5.0	11.5	
实例2	1200	10	30	7.8	15.9	
	1200	10	60	15.1	31.6	
对比	1200	70	30	-	-	无片状 物形成
实例	1200	70	60	-	-	

X射线衍射揭示，按本发明制备的片状物具有结晶结构，电流易于按片状物的纵向流通。

将表2 中厚度为7.8 μ 、长度为15.9 μ 的片状物填充于外径为10mm，内径为5 mm的银管中，然后将管进行断面缩减，至其外径为0.4mm，随后将

断面缩减管于氧气流中在850 °C下进行热处理4 小时。此导线的性质经测定为 $T_c = 98^{\circ}\text{K}$, $J_c = 1,570 \text{ A/cm}^2$ (LN, 0G)

称量 Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 和 CuO 粉，并混合之，使所得混合物的比为 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu} = 2:2:2:3$ ，将其于空气中在820 °C下焙烧5 小时。按实例2 之方法所得的产品性质，经测定为 $T_c = 87^{\circ}\text{K}$, $J_c = 110 \text{ A/cm}^2$ ，均低于本发明的片状物。

将焙烧粉末置于10 mm(宽) × 5mm(厚) × 50mm(长)的铂船中在一个方向上进行固化。固化在氧气流中进行。最高温度为1,000 °C，温度梯度为50 °C/cm，运动速度为100 μ/s。取出所得到的块状物在自动研钵中研磨15分钟，以制备片状氧化物超导体，其最大厚度为16 μ，长度为36至100 μ。按上述相同的步骤将此超导体填充于外径为10mm、内径为5mm的银管中。然后将管进行冷加工，再于氧气流中在850 °C下加热4 小时。所得产品的性质为 $T_c = 95^{\circ}\text{K}$, $J_c = 1,460 \text{ A/cm}^2$ (LN₂, 0 G)。与常规的焙烧粉末相比，使用本发明的片状物，显然是可以得到性质极好的氧化物超导体线。

实例3

将 Y_2O_3 、 BaCO_3 和 CuO 粉称重，按 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1:2:3.5$ (克分子比) 的比例混合所得到的混合物氧气流中(4升/分钟)在920 °C下焙烧20小时，按图3 所示方法将焙烧物加热熔融，并进行冷却和在一个方向上固化。此例使用10mm(宽) × 5mm(厚) × 50mm(长)的铂船，在 O_2 流(4升/分钟)中进行固化，船运动速度为100 μ/s，温度梯度为100 °C/cm，从炉中取出块状物，在自动研钵中研磨15分钟，得到厚度约20 μ、长度为100 至300 μ的片状氧化物超导体。

用X射线衍射法分析所得到的片状氧化物超导体，证明厚度的方向与晶体的c 轴是一致的。将如上述组成中的起始原料冷却，自950 °C、

1,050 °C和1,150 °C的半熔融状态或自1,250 °C和1,350 °C的熔融状态在一个方向上进行固化，实际上都得到了相同的结果。

将外径为10mm，内径为5mm的银管填充片状氧化物超导体，用槽纹辊冲、滚，制成外径为0.4mm的复合导线，此后，将复合导线于氧气流中(4升/分钟)在850 °C下加热4小时并以2 °C/分钟的速率逐渐冷却。所测得的超导体线的临界电流密度 J_c 为18,500 A/cm²(LN₂,0 G)。

以焙烧粉末填充于如上所述的银管中以制备复合导体作为对比。将此复合导线加热，其临界电流密度 J_c 低至1,500 A/cm²(LN₂,0 G)。

按本发明的制备方法，可以制备c轴与厚度方向一致的、临界电流密度大的轴向取向的片状氧化物超导体。此超导体可制成有改进的临界电流密度(J_c)的各种形状，如导线或厚膜。因此，本发明为工业提供了极大的方便。

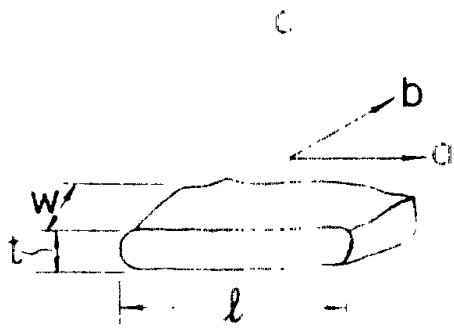


图 A

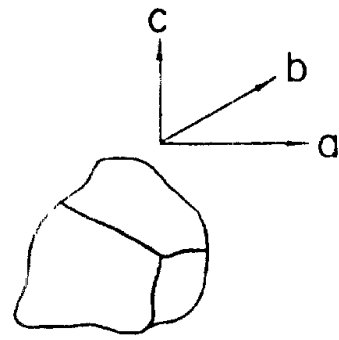


图 1C

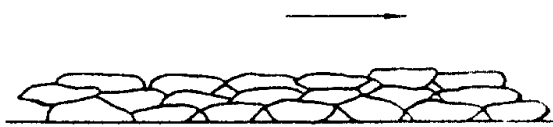


图 1B



图 1D

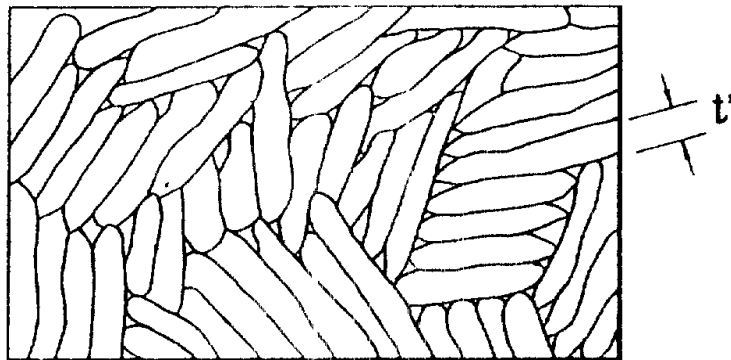


图 2

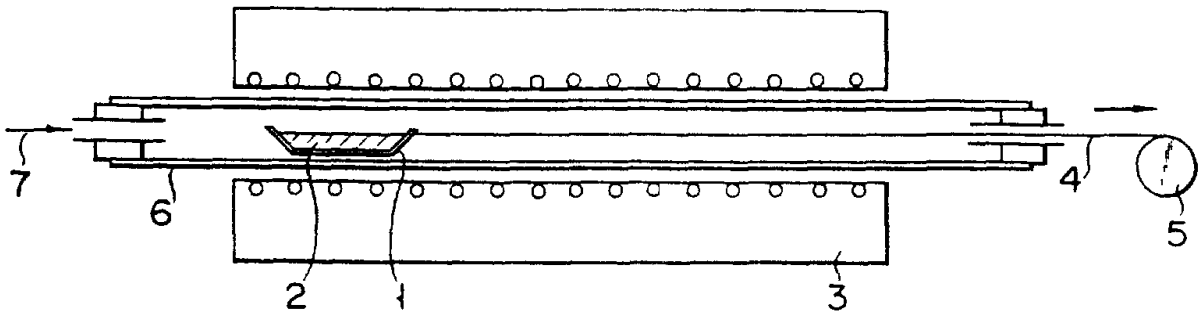


图 3

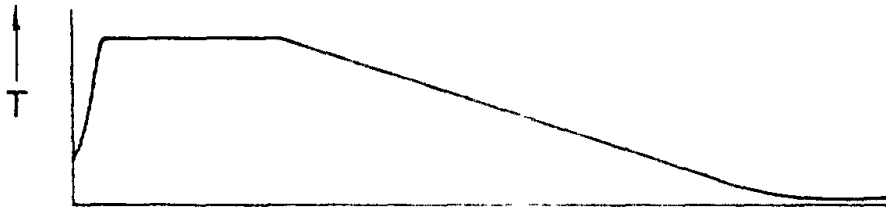


图 4