

## 粉末冶金法制取氧化物高温超导陶瓷

以高纯试剂 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO}$ 为原料, 按 $(\text{Ba}) : (\text{Y}) : (\text{Cu}) = 2 : 1 : 3$ 比例配制10克混合料, 置于乳钵中充分混合。将混合粉末装入氧化铝坩埚(容积 $30\text{cm}^3$ )或氧化铝舟皿中。不盖坩埚盖, 在空气或氧气流中于 $1203$ — $1223\text{K}$ 加热反应8—12小时。由于混合料的均匀分散程度有限和固相反应只在粒子接触点附近进行, 为了获得单相试样粉末, 需要反复加热进行3—4次反应。然后粉碎和充分混合。所得 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ (简称“2-1-3”)陶瓷粉末呈片状, 粒度 $10$ — $20\mu\text{m}$ , 但其中也有显著长大的尺寸为 $50 \times 130 \times 15\mu\text{m}^3$ 的单晶。

称取0.5克粒度小于300目的陶瓷粉末, 以 $100$ — $200\text{MPa}$ 压力模压成直径 $10\text{mm}$ 厚 $1\text{mm}$ 圆片。由于“2-1-3”化合物容易与热水反应发生分解, 因而在压制过程中应避免使用水溶液粘结剂。压制后在 $1173$ — $1223\text{K}$ 于空气或氧气流中烧结12—24小时, 炉冷。烧结体密度为理论密度( $6.35\text{Mg/m}^3$ )的70—80%, 虽然相当多孔, 但仍具有足以进行测定和操作的强度。为了改善超导性, 必须在 $773$ — $73\text{K}$ 于氧气流中热处理8小时, 然后缓冷(小于 $5\text{K/min}$ )。通过这些处理使“2-1-3”超导相斜方晶系稳定, 氧含量增高。烧结体最好在干燥器中保存。

原料粉末反应过程的热分析和X射线分析表明: 混合粉末的反应在 $1073\text{K}$ 附近开始。生成单相“2-1-3”产物的最佳温度为 $1203$ — $1223\text{K}$ 。温度低于 $1073\text{K}$ 时完全不起反应。在 $1123$ — $1173\text{K}$ , 获得部分 $\text{Y}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (蓝色, “2-2-5”)或 $\text{Ba}_2\text{YCuO}_6$ (绿色, “2-1-1”)产物和未反应 $\text{BaCO}_3$ 的混合物。超过 $1273\text{K}$ , 在生成富铜相(大概是 $\text{BaCuO}_2$ , “2-1-1”相)的同时, 固相部分熔融形成两相。

研究了 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 量对 $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-y}$ ( $X = 0.33$ 时为“2-1-3”相)化学论量比的影响。发现过量Y

即使非常少, 也会生成“1-2-1”第二相。这表明“2-1-3”相的金属元素允许组成范围很窄。

当 $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-y}$ 的 $X = 0.33$ 时, 超导起始温度 $T_{\text{c}0} = 94\text{K}$ , 转变温度范围 $\Delta T_{\text{c}}$ 约 $2\text{K}$ , 至 $90\text{K}$ 时电阻 $R = 0$ 。随着 $X$ 值增大,  $T_{\text{c}0}$ 降低,  $\Delta T_{\text{c}}$ 变宽。 $X = 0.6$ 的试样至 $77\text{K}$ 时电阻也不等于零。

在热力学上稳定的“2-1-3”相是高温正方晶系和低温斜方晶系, 两者在 $823\text{K}$ 的附近发生可逆转变。相变过程中对氧分压很敏感。由正方晶转变成斜方晶时吸收氧, 由斜方晶变成正方晶时放出氧。研究了在不同氧分压下制得的 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$ 的氧原子数( $\text{O}_1$ )和转变温度( $T_{\text{c}}$ )、转变温度范围( $\Delta T_{\text{c}}$ )的关系。结果表明: 随着氧分压升高,  $\text{O}_1$ 和 $T_{\text{c}}$ 增高,  $\Delta T_{\text{c}}$ 减小。

氧原子数对迈斯纳效应也有显著影响。 $\eta = 6.6$ — $6.8$ 时,  $T_{\text{c}} = 50$ — $60\text{K}$ ,  $\eta = 6.8$ — $7.0$ 时,  $T_{\text{c}} = 90\text{K}$ 。对“2-1-3”化合物而言, 在相变温度附近( $773$ — $873\text{K}$ )于尽可能高的氧分压下充分退火后, 必须缓慢冷却(低于 $0.08\text{K/s}$ )至 $523\text{K}$ 。

(赖高惠摘译自《日本金属学会会报》, 26(10), 943—946, 1987)

### 更正启事

本刊今年第三期刊登的《机械工程材料》和《粉末冶金技术》联合紧急启事中, 不慎将两刊邮订代号弄错, 现作更正如下:

《机械工程材料》邮订代号: 4—221

《粉末冶金技术》邮订代号: 36—60

读者可根据上述代号到各地邮局办理订阅手续。