

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0341-06

实用 Bi 系高温超导带材^①

易汉平^{1, 2}, 张劲松², 刘 庆^{1, 2}, 韩征和^{2, 3}

(1. 清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084;

2. 北京英纳超导技术有限公司, 北京 100176;

3. 清华大学 应用超导研究中心, 北京 100084)

摘 要: 介绍了 (Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (BSCCO) 带材产业化生产技术, 并就几个关键环节如前驱粉制备与预处理、导线的机械加工以及带材的形变热处理等作了详尽的阐述, 比较了世界各国的发展现状。针对特定的高温超导应用方向如超导电缆、超导磁体和电流引线等, 研究了提高长导线均匀性的关键技术, 进行 BSCCO 导线的多样化设计以降低导线的交流损耗、热导率和临界弯曲半径, 并对导线进行表面改性处理如涂镀绝缘漆和镀锡等。结合已有的研究基础, 从提高 BSCCO 带材的性能和降低生产成本出发, 指出了 BSCCO 带材产业化技术今后的发展方向。

关键词: (Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x 带材; 产业化技术; PIT 法; 实用性能

Practical BSCCO high temperature superconducting tapes

YI Han-ping^{1, 2}, ZHANG Jin-song², LIU Qing^{1, 2}, HAN Zheng-he^{2, 3}

(1. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Innova Superconductor Technology Co. Ltd, Beijing 100176, China;

3. Applied Superconductivity Research Center, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The commercial manufacturing technology of BSCCO high temperature superconducting (HTS) tapes was introduced, with emphases on synthesis and pre-treatment of the precursor, mechanical deformation and thermomechanical treatment. Comparison were made on the development status of several companies over the world. In order to meet the requirements of special application such as HTS transmission cable, HTS magnet and current leads, tremendous research efforts was made not only in enhancing the performance uniformity along the whole length of the BSCCO tapes, but also in carrying out diversified tape design to improve their application properties, which include reducing AC losses and thermal conductivity, increasing insulation properties and so on. Several research directions were put forward, based on improving the performance and lowering the manufacturing cost of BSCCO tapes.

Key words: BSCCO tapes; commercial manufacturing technology; PIT method; practical performance

高温超导 (HTS) 电力器件与常规 Cu 导体器件相比, 具有载流能力强、传输效率高、体积小、质量轻、清洁无污染、可提高电力系统稳定性和安全性等优点, 因而在电力工程上拥有广阔的应用前景。自从 1986 年瑞士苏黎士 IBM 实验室的 Bednorz 和 Muller 首次发现临界转变温度 T_c 值达 35 K 的 La_{2-x}Ba_xCuO₄ 高温超导体以来, 在全世界范围内

掀起了探索研究 HTS 的热潮, 但在已知的上百种 HTS 材料中只有 Bi 系 (BSCCO) 和 Y 系 (YBCO) 具有商业化应用前景。BSCCO 已于 1997 年实现商业化生产, YBCO 的研究工作则处于起步阶段, 由于受真空限制, 离实用化尚有一段很长的距离。

目前世界上仅有少数几家公司拥有 BSCCO 产业化技术: AMSC (美国)、Innost (北京英纳超导)、

① 基金项目: 国家“八六三”计划资助项目 (2002AA306113)

作者简介: 易汉平 (1967-), 男, 高级工程师, 硕士。

通讯作者: 易汉平, 电话: 010-67871801; E-mail: yi.hanping@innost.com

Sumitomo (日本)、EAS (德国) 以及 Trithor (德国)。各公司产业化技术发展现状的比较见表 1。国内进行 Bi 系超导带材研究的单位主要有清华大学、北京有色金属研究总院和西北有色金属研究院, 这些机构为中国 Bi 系高温超导带材的大规模产业化应用提供理论和技术上的支持。

表 1 BSCCO 高温超导线材产业化技术现状

研究开发单位	导线长度/m	临界电流 (77 K, 0 T) I_c/A	工程临界电流密度 (77 K, 0 T) J_c/J_c ($kA \cdot cm^{-2}$)
美国超导公司	100~ 400	115	> 12
北京英纳超导	100~ 1 000	90	> 9
日本 Sumitomo	100~ 400	100	> 10
德国 EAS	100~ 1 000	70	> 7
德国 Trithor	100~ 1 000	60	> 7

2003 年全球 BSCCO 带材年产量已达 1 000 km 以上, 但其大规模产业化尚需进一步提高临界电流密度(J_c), 改善长导线性能均匀性, 进行多样化设计以满足不同 HTS 产品的应用需要^[1-4]。目前商业化 BSCCO 多芯带材的 J_c 最高约为 50 kA/cm^2 (77 K, 0 T, 以下同)^[5], 而最近的磁光成像 (Magnetooptical Imaging) 研究结果表明^[6], BSCCO 单芯带材局部区域的 J_c 最高达 200 kA/cm^2 , 可见性能提高仍有很大余地。为此各国研究机构在减少非超导第二相以提高超导相的纯度、改善晶粒取向和晶粒连接性等方面做了大量研究工作^[6,7]。

一些 HTS 应用产品需要 BSCCO 带材的单线长度达到 300~ 500 m 甚至 1 000 m, 不仅 J_e , 而且沿整个导线长度范围内的性能均匀性, 决定了导线的适用性。另外, 针对特定的应用方向如超导电缆、超导磁体和电流引线等, 须降低 HTS 导线的交流损耗、热导率和临界弯曲半径, 并对导线进行表面处理如涂镀绝缘漆和镀锡, 此时导线的多样化设计就是必不可少的了。

本文将介绍 BSCCO 带材的产业化生产技术和实用性能, 并就其中的几个关键环节进行阐述。

1 BSCCO 带材产业化生产技术

世界上产业化生产 BSCCO 带材的途径是 powder in-tube (PIT) 法, 即: 将适当配比的前驱粉填充到银套管内, 拉拔至一定尺寸(圆线或六角形线)之后截成多股芯线(19, 37, 55, 85 芯等), 再次装入银套管内拉拔至 $d_1 \sim 2$ mm, 然后轧制成宽 3~ 5 mm、厚 0.20~ 0.30 mm 的带材, 最后进行多次反复的形变热处理, 使晶粒沿 $a-b$ 面择优取

向, 形成所谓的形变织构。典型的工艺流程如图 1 所示^[6]。

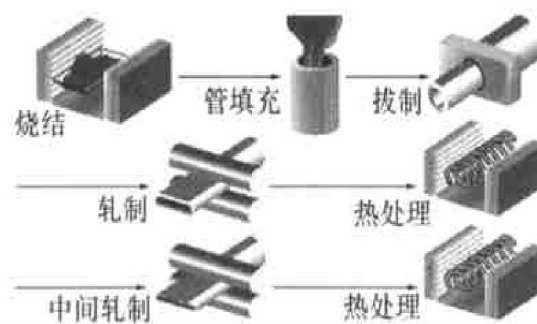


图 1 PIT 法制备 BSCCO 带材工艺流程图

整个制备过程可以概括为 3 个阶段, 即: 前驱粉的制备与预处理、导线的机械加工以及带材的反复形变热处理。

1.1 前驱粉制备与预处理

前驱粉的合成主要分为固相反应法和化学合成法 2 种^[8-10]。固相反应法比较简单, 是将 Bi_2O_3 , PbO , $SrCO_3$, $CaCO_3$ 和 CuO 按所需比例进行混合, 之后反复焙烧、研磨, 但是制得的粉末由于碳化物的存在而使其易出现离子偏聚, 杂相较多, 颗粒较粗导致粉末反应活性降低, 目前已很少采用。化学合成法通常包括以下几种。

1) 喷雾干燥 (Spray drying) 法。将 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ 5 种溶液按 $x(Bi): x(Pb): x(Sr): x(Ca): x(Cu) = 1.84: 0.35: 1.9: 2: 3$ 进行混合, 经喷雾干燥得到蓝粉, 之后再经烘干、脱硝、焙烧、研磨等处理, 获得所需的前驱粉。

2) 喷雾热裂解法 (Aerosol pyrolysis)。同 1), 区别在于喷雾干燥与热分解一次完成, 工艺重复性好, 适合于大批量生产前驱粉。

3) 冷冻干燥法 (Freeze drying)。同 1), 区别在于该方法将混合硝酸溶液置于液氮下进行冷干燥处理。

4) 其他方法: 如草酸盐共沉淀法、超声喷雾热分解法等。

前驱粉为超导相转变提供关键的相储备, 前驱粉的好坏直接决定了最终超导性能的好坏, 所以需对前驱粉进行预处理以获得合适的相成分和粉末粒径, 改善粉末均匀性, 尽可能地降低碳含量。前驱粉的主相为 $Bi-2212$ (Bi_2Sr_2Ca, Cu_2O_{8+x}), 其余为第二相, 包括 $Bi-2201$, Ca_2PbO_4 , 3221 , $(Sr, Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$ 以及 CuO 等。Innost 公司采用喷

雾干燥法制备前驱粉, 并成功地运用放氧法对前驱粉的反应活性进行监控^[11]。

1.2 机械加工

前驱粉经过处理后装入金属包套内, 装粉相对密度为 25%~50%。从化学角度上讲, 纯 Ag 是最好的包套材料, 因为 Ag 的惰性使之在高温下长时间烧结过程中不与超导粉起反应, 而且 Ag 延展性好, 可以透过氧。其缺点是力学性能差, 不能满足应用需要, 而且纯 Ag 与超导芯的机械强度差异会导致香肠效应(sausaging), 于是需要合金化。Ag-Mn, Ag-Mg-Ni, Ag-Al, Ag-Sb, Ag-Cd, Ag-Ce, Ag-Li 等都被尝试过作为外包套材料。

导线的机械加工包括拔制和轧制。超导芯的密度拔制后可达到理论密度的 65%~80%, 轧制后则为 84% 左右^[12]。

拔制过程的关键是均匀性。拔制应力的连续在线测量表明, BSCCO 导线的每道次拔制都会沿其长度范围内产生显著的应力波动, 其主要原因在于银或银合金包套的加工硬化、BSCCO 前驱粉的致密化以及复合材料对中间退火条件的高度敏感性^[13]。通过对上述因素进行细致的研究以及对拔制速度、减面率、半模角进行优化, 沿导线长度的均匀性大为改善(见图 2)。

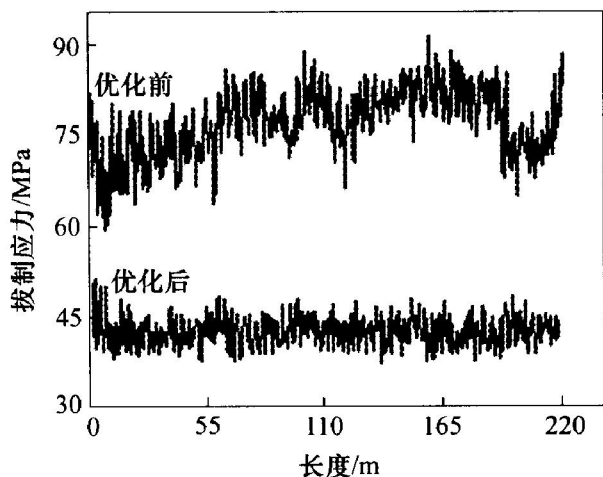


图 2 拔制工艺参数优化前后沿导线长度范围内的拔制均匀性比较

导线的均匀拔制为随后轧制的均匀性提供了良好的基础, 但仍需对轧制道次、每道次的形变量、轧辊辊径、润滑条件以及最终成形带材的截面比进行严格监控, 避免出现剪切带和香肠效应而降低导线的有效通流横截面积并破坏 Bi-2223 晶粒的织构^[1]。为此引入自由参数 $\Delta f = h/(R \Delta h)^{1/2}$ (R 为

轧辊半径, h 为厚度) 进行控制^[12], 并建立带厚带宽连续在线测量系统。这些措施的实施保证了导线的尺寸均匀性以及最终电性能的均匀性。从图 3 可以发现, Innost 公司生产的 500 m 长带材的带宽和带厚波动分别在 ± 0.1 mm 和 ± 0.01 mm 以内。

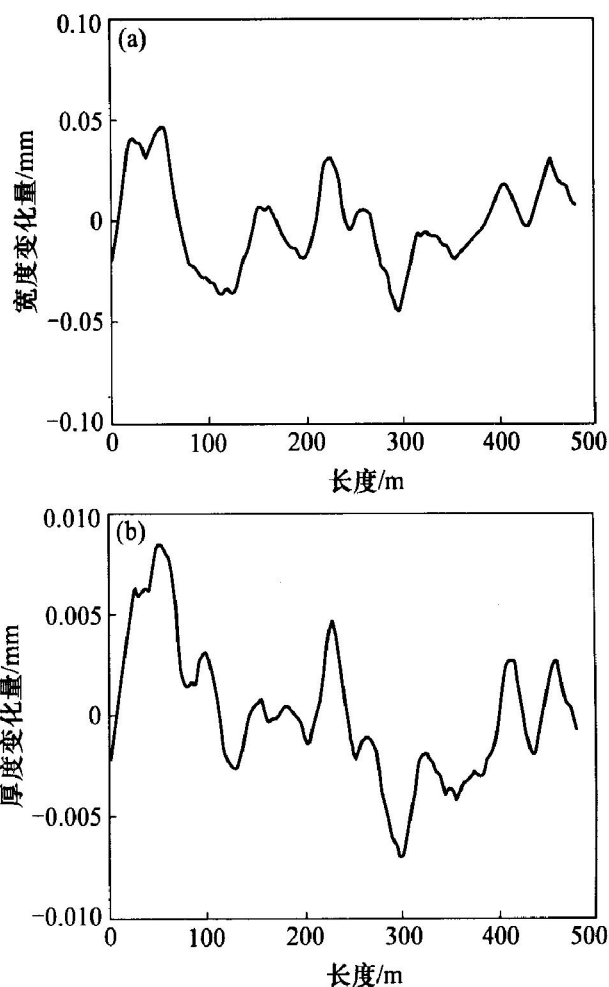
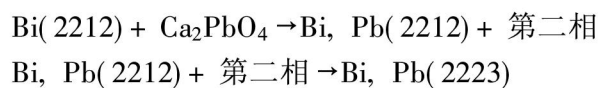


图 3 500 m BSCCO 带材的带宽和带厚波动值

1.3 形变热处理

把制备好的多芯带材放入可控气氛热处理炉中, 在一定的保护气氛条件下进行一次或多次热处理, 通过热处理使银套管内的前驱粉转变为高温超导相—Bi(2223) 相。

Bi(2223) 带材中 2223 相的形成过程主要可用下面的 2 个化学方程式表示:



Bi(2223) 相的形成机理主要有 3 种^[14]:

1) 借助于液相的形核长大机理。Bi(2223) 相由 Bi(2212), CaO 和一种由 Ca_2PbO_4 分解产生的液相反应而成。

2) 插入机理。在 Bi, Pb(2212) 晶粒中插入 Ca 和 Cu-O 层, 由 Bi, Pb(2212) 相直接转变为 Bi, Pb(2223) 相。

3) 歧化反应。由 Bi, Pb (2212) 反应生成 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi (2201) 相) 和 Bi, Pb (2223) 相。

热处理过程中影响带材最终性能的主要参数有: 温度 (820~845 °C), 保温时间 (100~200 h), 冷却速率 (0.01~10 °C/min), 氧分压 (7.5~21 kPa)。通常认为氧分压在 7.5 kPa、温度为 825 °C 时 Bi (2223) 相的形成量最大^[15]。

另一个 BSCCO 带材产业化关键技术是中间轧制, 即 2 次热处理之间的中间变形。其作用主要体现在: 使超导芯致密化, 促进 Bi (2212) → Bi (2223) 的相转变, 改善 Bi (2223) 晶粒的织构, 从而提高带材的输运性能^[6]。研究表明, 存在一个最佳形变量, 采用此形变量进行中间轧制既可以改善晶粒连接性, 又不致产生在随后热处理过程中难以愈合的裂纹, 从而使 J_c 达到最大值; 同时, 最佳形变量随前次热处理结束后残留 Bi (2212) 相的量增多而增大^[16]。

另外, 在较低温度和较低氧分压下对成品 BSCCO 带材进行后退火处理, 可以显著提高带材的 J_c , 原因是后退火提高了临界温度 T_c 、减少残余 Bi (2212) 相的量、改善晶粒连接性和磁通钉扎性能^[17, 18]。

2 实用性能研究

2.1 BSCCO 带材的典型性能

图 4 显示了 Innost 公司生产的 400m 长 BSCCO 带材的 I_c 分布, 每 10 m 测 1 个点, 判据为 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ 。可以看到, $I_c > 90 \text{ A}$ (77 K, 0 T), 波动在 5% 以内。该带材宽 4.2 mm、厚 0.23 mm, 相应的 $J_c > 9 \text{ kA}/\text{cm}^2$ 。其他性能为: 拉伸强度 (5% I_c 衰减, 77 K, 0 T) $\sigma_c \geq 100 \text{ MPa}$, 最小弯曲直径 $D_c \leq 50 \text{ mm}$ 。

2.2 BSCCO 带材的其他实用性能

1) 交流损耗。交流损耗是 HTS 实际应用中非常重要的一项指标, 减少交流损耗的方法主要有: 优化带材的截面比 (带宽: 带厚), 选择合适的基体合金材料, 在芯线间引入阻挡层以及芯线绞绞等。研究表明: 随着带材截面比增加, 交流损耗下降 (45 Hz 下, 平行场); 几种基体材料制作的带材的交流损耗依次为: $\text{Ag} > \text{AgAu} > \text{AgSb} > \text{AgMg-Ni}$ ^[19]。

2) 热导率。近几年来, 采用 BSCCO 带材制作

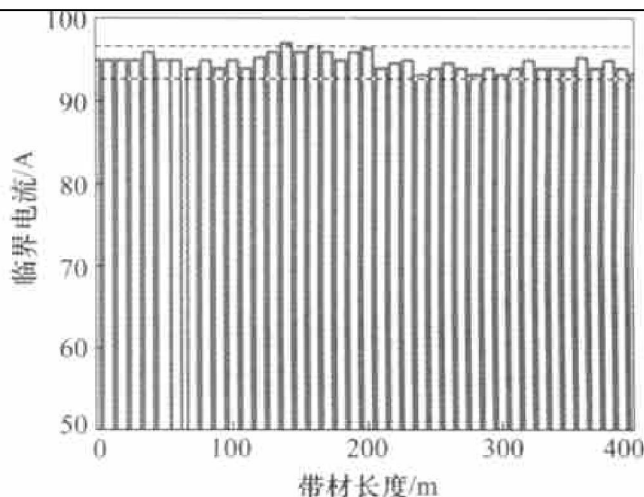


图 4 长度为 400 m 的 BSCCO 带材的 I_c 沿总长的分布

电流引线的技术正受到广泛关注。该技术的关键之一是获得低热导率的 BSCCO 带材。图 5 所示为使用不同种类合金包套 Ag-Au, Ag-Sb 和 Ag-Mg-Ni 等制作的 BSCCO 带材在 4.2~100 K 范围内热导率的变化曲线。可以看到, 添加 Au 使热导率显著降低。Innost 公司生产的第一批 AgAu/AgAu 包套组合 BSCCO 带材的 I_c 达到 75~85 A (77 K, 0 T), J_c 达到 8~9 kA/cm^2 。

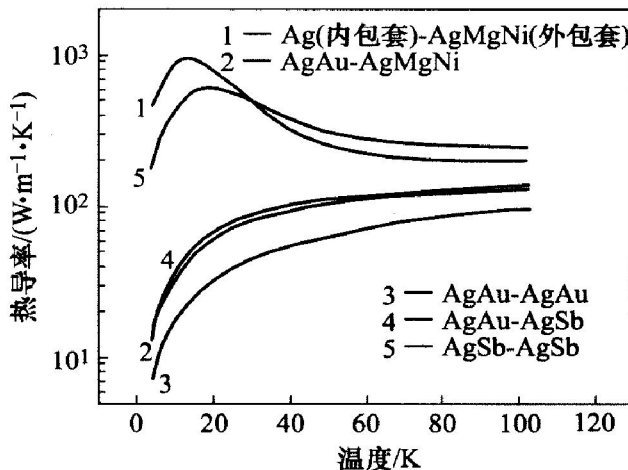


图 5 不同包套材料 BSCCO 带材的热导率

3) BSCCO 薄带材。为了拓展市场, BSCCO 带材正在向弱电应用领域开发, 比如探测线圈和小尺寸磁体。BSCCO 薄带材是一个合适的选择, 其典型尺寸为 $1.4 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$, J_c 高达 $10 \text{ kA}/\text{cm}^2$, 最小弯曲直径 $D_c < 25 \text{ mm}$ (5% I_c 衰减, 77 K, 0 T)。但在使用薄带制作超导样机时应注意其脆性。

4) BSCCO 带材表面改性。在实际应用中经常遇到诸如绝缘、焊接、防止液氮渗入等问题, 为此需对 BSCCO 带材进行表面处理, 比如涂镀绝缘漆

和镀锡等。通常, 在 BSCCO 带材表面涂镀 10~ 20 μm 的绝缘层可获得 300~ 1 000 V 的击穿电压。

3 发展与展望

自从 1997 年丹麦 NKT 集团投产世界上第一条 BSCCO 带材生产线以来, 各国在 BSCCO 带材产业化技术的研发方面取得了长足的进步, 使得 BSCCO 带材成为高温超导样机(HTS 电缆、HTS 电机、HTS 变压器、HTS 磁体等)的首选材料。然而, BSCCO 带材的大规模产业化仍面临着其他新材料曾经面临的 2 个标志性问题——提高性能和降低成本。相应地, 今后的工作重点将体现在以下两个方面。

1) 提高电性能。BSCCO 带材的主要限流机制为 Bi(2223) 相的纯度、晶粒连接性以及晶粒取向等。为此需了解 Bi(2223) 相的形成机理, 进行成相控制, 实现从 Bi(2212) $\rightarrow$ Bi(2223) 相的完全转变; 消除孔洞、第二相、裂纹等弱连接, 提高磁通钉扎强度; 优化工艺参数, 改善层状 Bi(2223) 的 c 轴织构度。

2) 降低成本。降低主要原材料(前驱粉和银包套)的成本; 强化过程控制技术, 完善关键工艺参数的在线监控, 实现千米级导线的重复生产从而提高成品率, 扩大生产规模。世界上最大的 BSCCO 带材制造商 AMSC 已于 2003 年初投产年产量为 10 000 km 的生产线。国内的现状则是: Innost 已于 2001 年底投产年产量为 200 km 的生产线, 西北有色金属研究院将于 2003 年底投产年产量为 200 km 的生产线。

4 结语

作为超导电力工程应用的首选材料, BSCCO 带材的产业化技术需要进一步完善和发展, 尤其是在几个关键环节如前驱粉制备与预处理、导线的机械加工以及带材的形变热处理等进行优化, 在提高长导线电性能的同时改善其均匀性。对于特定的高温超导应用方向如超导电缆、超导磁体和电流引线等, 需进行 BSCCO 导线的多样化设计以满足不同的应用需要——降低导线的交流损耗、热导率和临界弯曲半径, 并对导线进行表面改性处理如涂镀绝

缘漆和镀锡等。为获得 HTS 应用上的突破, 高性能、低成本的 BSCCO 带材产业化技术将是今后一段时期的发展方向。

参考文献

- [1] Arndt T J, Aubele A, Fisher B, et al. Bi-2223 tapes for application at high temperatures and high fields [J]. *Physica C*, 2002, 372 - 376: 887 - 890.
- [2] Kellers J, Masur L J. Reliable commercial HTS wires for power applications [J]. *Physica C*, 2002, 372 - 376: 1040 - 1045.
- [3] Fujikami J, Kaneko T, Ayai N, et al. Development of the industrial scale Ag/Bi-2223 tapes [J]. *Physica C*, 2002, 372 - 376: 1061 - 1064.
- [4] Balachandran P, Selvamanickam V, Haldar P, et al. Development of Ag-clad Bi-2223 superconductors for electric power applications [J]. *Supercond Sci Technol*, 1998, 11: 978 - 981.
- [5] Yuan Y, Jiang J, Cai X Y, et al. Microstructure and J_c improvements in overpressure processed Ag-sheathed Bi-2223 tapes [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2003, 13: 2921 - 2925.
- [6] Vase P, Flukiger R, Leghissa M, et al. Fabrication of Ag-sheathed Bi-2223 tapes [J]. *Supercond Sci Technol*, 2000, 13: R82 - 89.
- [7] Flukiger R, Giannini E. Bi, Pb(2223) tapes: present and future [J]. *Scent Newsletter April*, 2003, 3: 7 - 10.
- [8] Yavuz M, Maeda H, Vance L, et al. Powder production methods of BSCCO superconductors [J]. *Supercond Sci Technol*, 1998, 11: 1166 - 1172.
- [9] Dorris S E, Prorok B C, Poeppel R B. Synthesis of highly pure Bi-2223 by a two-powder process [J]. *Physica C*, 1993, 212: 66 - 74.
- [10] Wang Y L, Bian W, Zhu Y, et al. Fabrication of Ag-sheathed Bi-2223 tapes using powders produced by aerosol spray pyrolysis [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1995, 24: 1817 - 1820.
- [11] Li M Y, Chen X P, Qu T M, et al. The stability range of lead oxide compounds in BSCCO materials [A]. *Proceedings of 2003 6th European Conference on Applied Superconductivity (Eucas)* [C]. Napoli, Italy: Istituto Nazionale, 2003. 193.
- [12] Han Z, Skov-Hansen P, Freltoft T. The mechanical deformation of superconducting BSCCO/Ag composites [J]. *Supercond Sci Technol*, 1997, 10: 371 - 387.

- [13] Liu L, Han Z, Liu Q, et al. Control of homogeneity during drawing of HTS wires [A]. Proceedings of 2003 6th European Conference on Applied Superconductivity (Eucas) [C]. Napoli, Italy: Istituto Nazionale, 2003. 205.
- [14] Grivel J C, Flukiger R. Formation mechanism of the Pb free Bi-2223 phase [J]. Supercond Sci Technol, 1998, 11: 288 - 298.
- [15] Jiang J, Abell J S. Effects of precursor calcinations on J_c and microstructure of Bi-2223/Ag tapes [J]. Supercond Sci Technol, 1997, 10: 678 - 685.
- [16] Yi H P, Feng G, Liu L, et al. Effect of intermediate rolling on microstructure and J_c of Ag-sheathed tapes [A]. Proceedings of 6th European Conference on Applied Superconductivity (Eucas) [C]. Napoli, Italy: Istituto Nazionale, 2003. 213.
- [17] Jiang J, Cai X Y, Chandler J G, et al. Critical current limiting factors in post annealed (Bi, Pb)-2223 tapes [J]. IEEE Trans Appl Supercond, 2003, 13: 3018 - 3021.
- [18] Nomura S, Fuke H, Yoshino H, et al. Enhanced flux pinning in Ag-sheathed (Bi, Pb)-2223 tapes by post-annealing [J]. Supercond Sci Technol, 1993, 6: 858 - 862.
- [19] Fang J, Chen D X, Collings E W, et al. Magnetic and transport AC losses in Bi-2223/Ag tapes [A]. Proceedings of 16th International Symposium on Superconductivity (ISS) [C]. Tsukuba, Japan: ISTE, 2003. 65 - 69.
- (编辑 陈爱华)