

非常规烧结 Bi 带 J_c 及相结构的影响^①

王蔚国 宋练鹏

(中南工业大学材料系, 长沙 410083)

摘 要

对 Bi 系银基高温超导带材的烧结条件进行了详细的研究。采用常规烧结压制技术制备 Bi 系带材的 J_c 达 $3.15 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 其平均值为 $1.74 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 偏差为 $0.78 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 采用非常规烧结处理制备的 Bi 系带材的 J_c 分别为 $2.64 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 和 $2.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 最高达 $3.1 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, J_c 值波动分别在 $\pm 13\% \sim \pm 15\%$ 之间, 而常规法的 J_c 波动在 $\pm 45\%$ 之间。非常规烧结处理大幅度地提高了样品制备的稳定性和重复性, 并减少了烧结时间和压制次数。未经压制, 非常规烧结样品的临界电流比常规烧结品大; 中间压制后, 前者比后者增加的倍率大。 $J_c(B//\text{带面和 } B \perp \text{带面})$ 随磁场的变化表明非常规烧结样品的性能优于常规烧结样品。 $J_c(B \perp \text{带面})$ 随磁场的变化及在一定磁场下 J_c 随转角的变化表明, 二次压制可以提高带材的钉扎力和减小 Bi 带的各向异性。发现了非常规烧结技术可以减少 Bi 带中的非超导相且使其更加弥散分布。能谱分析表明非常规烧结 Bi 带中的非超导相为 CaSrPbO 相, 大幅度地减少了常规烧结处理的 Bi 带中的 SrCaCuO 相。非常规烧结的 Bi 带组织有晶粒取向生长的迹象。形貌观察表明压制后的 Bi 带样品存在纵向裂纹。纵向剖面的能谱元素线扫描分析表明氧化物元素分布不均匀。

关键词: 非常规烧结 J_c 压制 相结构

Bi 系带材在液氮和液氢温度, 20 T 的磁场下, J_c 仍然超过 10^4 A/cm^2 ^[1,2], 并且在 20 T, 20 K 下做的线圈产生了一个 0.35 T 的磁场。在 77 K, 114 m 的长线材 J_c 达到 10^4 A/cm^2 ^[3]。对 Bi 系带材的制备工艺已做了大量的研究^[4-8]。对带材和微结构^[9]、性能^[5,10,11]的仔细研究表明, 磁场的电流密度, 弱连接性质和带材的不可逆线性质与制备工艺有着密切的联系。砖墙结构^[12]给出了电流通道模型, 但真实情况还不清楚^[13]。目前在 77K 下报道的最高值已达到 $6.8 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ ^[14], 但达到较高 J_c 的制备工艺却差别较大^[5-8,14], 且工艺和带材性质的重复性需进一步提高。

本工作采用阶梯式或对数式升温法控制液

相的形成和数量, 达到控制带材相结构和性能的目的。

1 实验方法

选择名义成份为 $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_7$ 的配比, 采用分析纯的硝酸盐和低于分析纯的氧化物或碳酸盐, 进行硝酸盐共分解法制粉, 预烧后的粉末与 10 wt.-% Ag 粉混合, 充分研磨后装管。银管的尺寸分别为 7/4、5/3、3/2 三种(外径/内径, mm/mm), 将封头后的银管在方形轧机上轧制成 $1.4 \text{ mm} \times 1.4 \text{ mm}^2$ 的棒, 然后拉伸至 0.5 到 1 mm 直径的线材, 再轧成 0.1 mm 的薄带, 中间退火温度为 600℃。

① 本文于 1992 年 10 月 4 日收到初稿

带材在扩散炉进行烧结,烧结温度一般为830℃,中间压制压力为 $2.5 \times 10^5 \text{ N}$ 。带材 J_c 的测量采用四引线法,失超判据为 $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ 。微观组织观察采用X-650型扫描电镜。

2 实验结果及分析

2.1 烧结过程对 J_c 的影响

烧结温度的选择是决定带材性能的关键工艺。我们将带材进行不同温度烧结并采用阶梯式或对数式升温处理,烧结时间为75 h,结果如表1所示。

表1 不同烧结条件对带材 J_c (平均值)的影响

烧结方式	常 规				非常规
	827℃	830℃	832℃	835℃	830℃ ($t=20, T_0=820^\circ\text{C}$)
J_c (平均值 $10^3 \text{ A}/\text{cm}^2$)	1.2	5.3	4.8	1.85	6.2
J_c 波动	30%	21%	16%	42%	15%

非常规升温所使用的对数函数为 $T = T_0 + A \lg(t+1)$,其中 T_0 表示起始温度(单位℃), t 表示从 T_0 开始升温所用的时间(单位h), A 为与最终烧结温度、起始升温温度及升温时间有关的常数。

从表上看出 $831 \pm 1^\circ\text{C}$ 的烧结温度对本工作制备的带材较合适。温度过高或过低,不仅 J_c 较低,而且稳定性较差,非常规烧结的带材 J_c 偏差较小。另外,我们发现较宽的带材 J_c 稳定性较差,采用非常规烧结工艺效果更明显。

将带材经压制后进行830℃,50 h热处理,常规烧结的样品,在第一次烧结温度为 $831 \pm 1^\circ\text{C}$ 的情况下 J_c 平均值为 $1.8 \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ 左右,最高的达 $2.4 \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。再压再烧50 h变化不大。将第一次烧结的时间减小到50 h,采用830℃/50 h + P + 830℃/50 h + P + 830℃/50 h的工艺过程制得的带材 J_c 为 $(1.74 \pm 0.78) \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$,最高 J_c 为 $3.15 \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$,波动为 $\pm 45\%$ 。采用非常规烧结处理,第一次烧结时间为75 h,中间压一次,第二次烧

结50 h,所得两批样品的 J_c 为 $(2.64 \pm 0.36) \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ 和 $(2.0 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$, J_c 值波动分别在 $\pm 13\%$ 和 $\pm 15\%$ 之间。这说明非常规烧结处理可大幅度地提高样品制备的稳定性和重复性,并在相同的 J_c 水平上减少了烧结时间和压制次数。

另外,大批量的样品测试表明,特别是对较宽的样品,如宽度在2~6 mm之间的样品,中间压制后,非常规处理比常规处理后 J_c 增加的倍率大。这是由于非常规处理能控制液相形成和生长,使得烧结的第一阶段2223相和杂相形成均匀的缘故。

2.2 常规烧结和非常规烧结处理样品 J_c 随磁场变化的比较

图1给出了在 $B//$ 带面时归一化的 J_c 随 B 变化的结果,其中样品A的热机械过程为常规处理:830℃/50 h + P + 830℃/50 h + P + 830℃/50 h, J_{c0} 为 $2.16 \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$,样品B为非常规处理:830℃/75 h + P + 830℃/50 h, J_{c0} 为 $2.85 \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$,样品C为非常规处理:830℃/75 h + P + 830℃/50 h + P + 830℃/50 h, J_{c0} 为 $2.5 \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ 。这些 J_c 值基本在每种热机械处理过程制备的样品 J_c 的平均值附近,具有代表性。 J_{c0} 表示零场下的 J_c 。

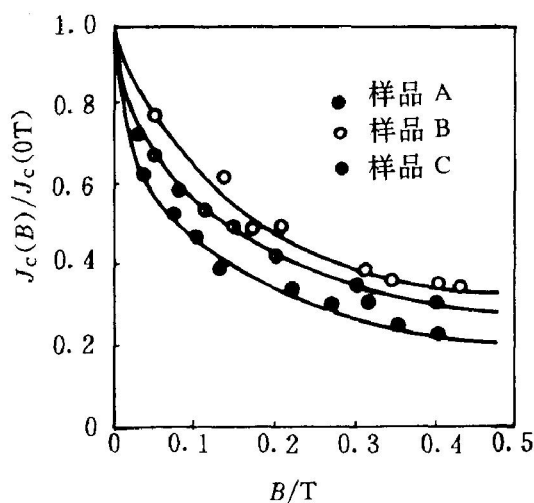


图1 $B//$ 带面时, J_c/J_{c0} 随 B 的变化

从图1中看出,非常规烧结的样品 J_c 随磁场增大衰减得比常规烧结的慢。当 $B//$ 带面

测量 J_c 时, 文献[15]报道了零场的 J_c 高, 则磁场下的 J_c 也高的实验数据, 然而 J_c 零场值不能说明带材的局域不均匀性, 晶粒连接强度和微裂纹情况^[16]。当 $B \perp$ 带面测 J_c 时, 则没有这样的规律, 如图 2 所示。

从图 2 可见非常规烧结样品的 J_c 仍优于常规烧结的样品, 而在非常规烧结样品中, 二次压制的样品优于一次压制的样品, 这说明层间耦合增加, 各向异性减弱。这在 J_c 与 θ (B 与带面垂直方向之间的夹角) 关系中得到证实。

从图 3 看出对于二次压制后的常规与非常规处理样品比较, 是非常规处理优于常规处理, 而对于压制次数比较, 是二次压制优于

一次压制, 这与块材的情况是一致的^[17,18]。压制次数增加提高了样品的整体钉扎力, 改善了各向异性。但压制次数增加会引起裂纹增加。

2.3 非常规烧结与常规烧结处理对样品组织影响的比较

图 4 给出了两种工艺制备带材的组织形貌、成份及能谱结果, 从中可见非常规烧结工艺的成份均匀性明显好于常规工艺, 其中常规工艺中的图 4(b) 中的 1、2 位置是 Sr-Ca-Cu-O 相, 而非常规工艺中的图 4(d) 中的位置是 Ca-Sr-Pb-O 相, 说明非常规工艺消除了常规工艺中粗大的 Sr-Ca-Cu-O 相, 而 Sr-Ca-Cu-O 相容易聚集长大且难以破碎。另外从图 4(c)、(d) 中看出非常规烧结工艺有晶粒生长取向现象。

图 5 给出了常规和非常规工艺的波谱元素分布情况, 从照片中看出二种工艺的 Bi 带中元素分布都不太均匀, 这是陶瓷氧化物的特点。在非常规工艺中 Pb 和 O 元素分布相对较均匀, 而常规工艺中四种元素的线分布都不均匀。二种工艺比较, 非常规工艺的元素分布均匀性优于常规工艺。由于实验条件所限, 没有比较 Bi 和 Sr 元素。

从众多的样品中看出带材普遍存在压制产生的纵向裂纹^[19], 如图 6 所示。裂纹起源于 Ag 与氧化物的界面处, 有的可分裂成两条, 这大幅度地降低了 J_c 值。这是由于 Ag 与氧化物抗变形能力明显不同造成的, 所以裂纹一般起源

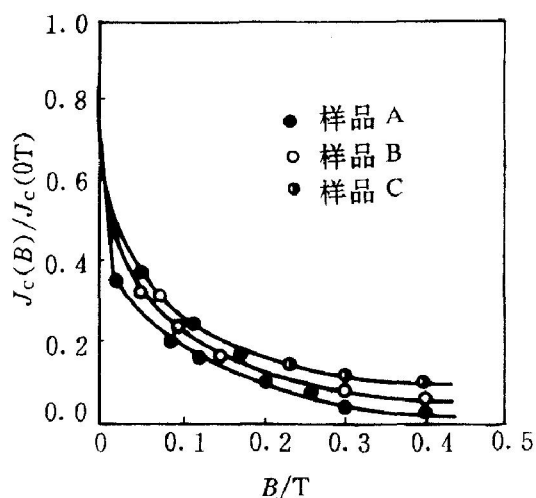


图 2 $B \perp$ 带面时, J_c/J_{c0} 随 B 的变化

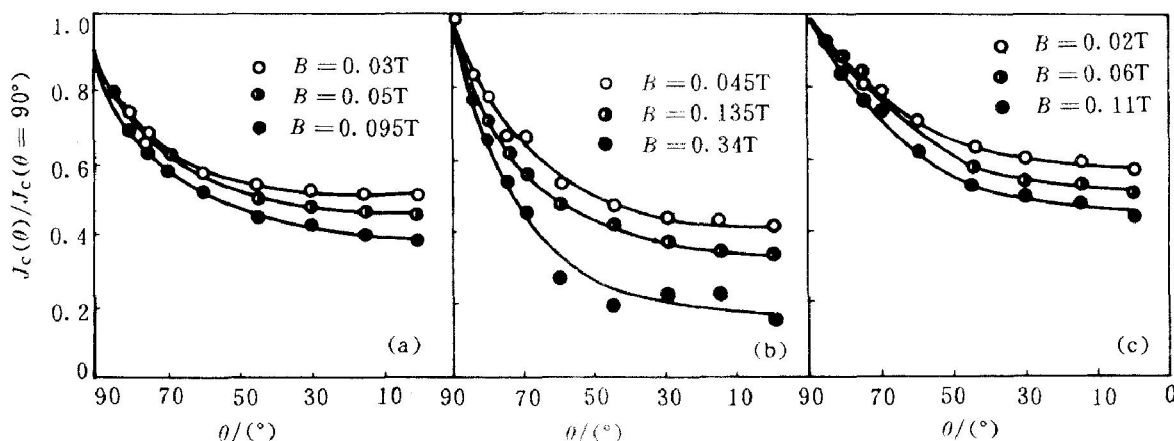


图 3 $J_c(\theta)/J_c(\theta=90^\circ)$ 与 θ 之间的关系

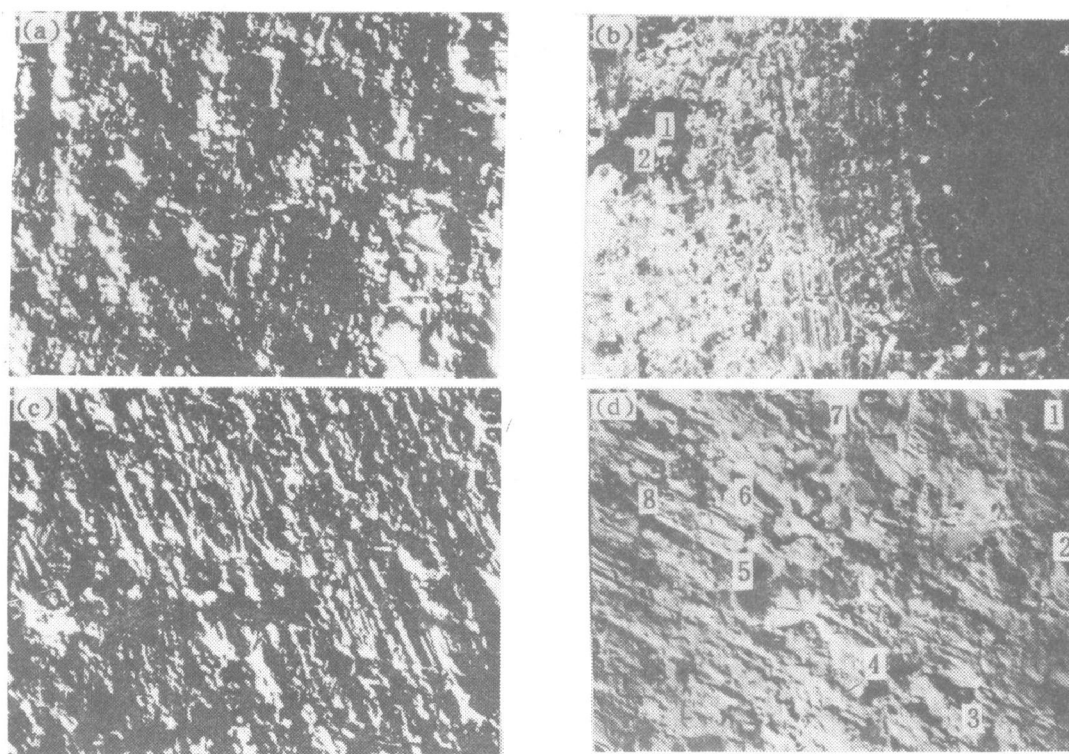


图4 常规与非常规烧结工艺的Bi带相图(×600)

(a)—常规烧结,背反射像;(b)—常规烧结二次电子像;(c)—非常规烧结,背反射像;(d)—非常规烧结,二次电子像

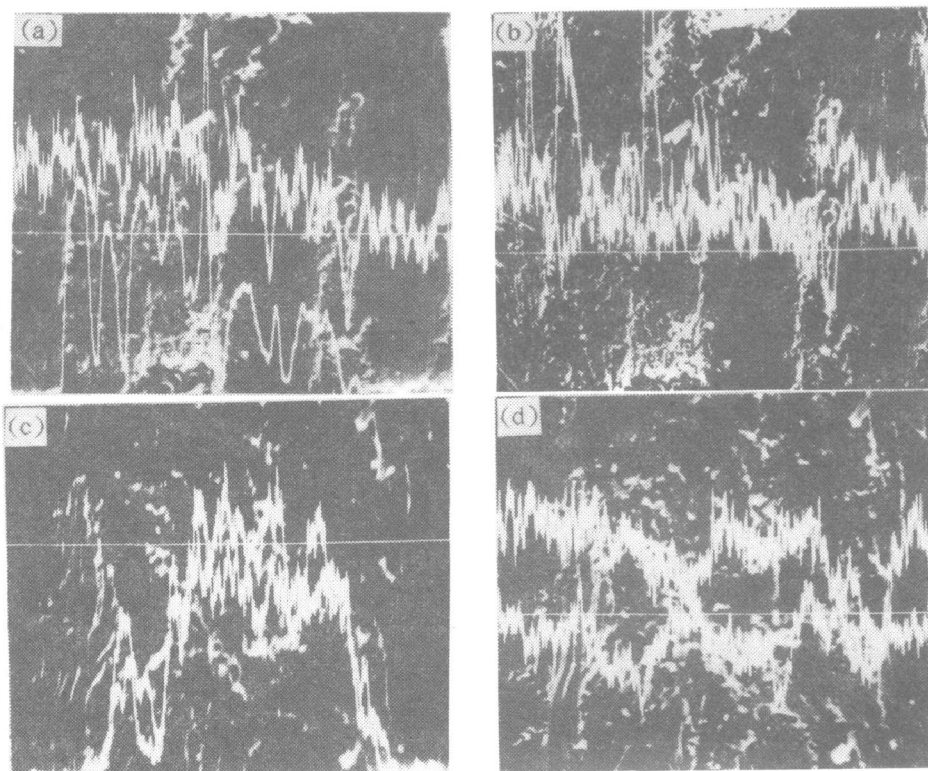


图5 纵向剖面的元素扫描分析

(a)—常规处理:上线为Cu,下线为Ca,×500;(b)—常规处理:上线为O,下线为Pb,×500;
(c)—非常规处理:上线为Ca,下线为Cu,×1000;(d)—非常规处理:上线为Pb,下线为O,×1000

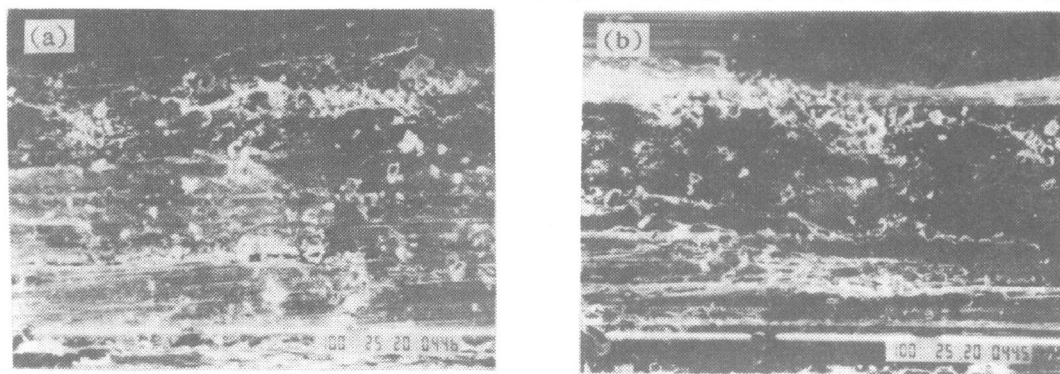


图6 压制后烧结样品的裂纹情况

(a)—裂纹在 Ag 套与氧化物的界面上；(b)—裂纹分叉情况

于 Ag 与氧化物的界面。

3 结论

(1)采用阶梯式或对数式的非常规烧结技术,可制得有较高 J_c 及具有良好稳定性和重复性的带材。

(2)在相同的 J_c 水平上,非常规烧结技术减少了压制次数和烧结时间,这对带材生产尤为有利。

(3)非常规烧结制得的带材在磁场下具有更好的性能。二次压制可提高带材的钉扎力,减小各向异性。

(4)非常规烧结技术可减少 Bi 带中的非超导相,且使其更加弥散分布,并有晶粒取向生长迹象,这对提高带材性能有利。

参考文献

1 Sato K, Shibuta N *et al.* Appl Phys Lett, 1992, 61: 714.

2 Halder P, Hoehn Jr JG *et al.* Appl Phys Lett, 1992, 61: 604.
 3 Mukai H, Shibuta N *et al.* to be published.
 4 Yamada Y, Obst B *et al.* Supercond Sci Technol, 1991, 4: 165.
 5 Dou SX, Liu HK, Guo TC. Appl Phys Lett, 1992, 60: 2929.
 6 Halder P, Hoehn Jr JG, *et al.* Appl Phys Lett. 1992, 64: 604.
 7 Xi ZP, Zhou L *et al.* Supercond Sci Technol, 1992, 5: 240.
 8 Wang WG, Huang J *et al.* M²S-HTSCXII, 1991, 5C-14.
 9 Umezawa A, Feng Y *et al.* Physica C, 1992, 198: 261.
 10 Cassidy SM, Cohen LF *et al.* Cryogenics, 1992, 32: 1034.
 11 Kato T *et al.* MRS Bulletin, 1992, 8: 52.
 12 Adamopoulos N, Evetts JE, to be published.
 13 Jin S, van Dover RB *et al.* Appl Phys Lett, 1991, 58: 868.
 14 Li Q, Brodersen K *et al.* to be published.
 15 Hikata T, Nishikawa T *et al.* Jpn J Appl Phys, 1989, 28: 1204.
 16 Flukiger R, Hensel B *et al.* Supercond Sci Technol, 1992, 5: 61.
 17 Wang WG, Zhou ML *et al.* J Appl Phys, 1990, 68: 5939.
 18 Plechacek V. Cryogenics, 1992, 32: 1010.
 19 Hellstrom EE. MRS Bulletin, 1992, 8: 45.