第 39 卷 第 8 期
2003 年 8 月 799—802 页

金属学报
ACTA METALLURGICA SINICA

Vol.39 No.8
Aug. 2003 pp.799–802

Ca 含量对 Bi–2223 超导带材的结构及电流传输性能的影响 *

姜春海 乔桂文
(中国科学院金属研究所，沈阳 110016)

摘 要 采用喷雾干燥法制备了 4 种不同 Ca 含量的 BSCCO 2223 初始粉末，并研究了 Ca 掺杂对 Bi–2223 银包套超导带材的相转化、微观结构和电流传输性能的影响. 实验表明，增加 Ca 含量促进了 2223 相的转化和提高了带材的临界电流，但同时也在超导芯中引入了较多的富 Ca 的非超导杂相. 分析认为，较高的 Ca 含量增加了体系烧结过程中液相的含量，进而促进了相转化和晶粒生长及晶间连接，因而改善了电流传输能力.

关键词 Bi–2223 超导带材， Ca 含量，电流传输性能

中图法分类号 TG132.2 **文献标识码** A **文章编号** 0412–1961(2003)08–0799–04

INFLUENCE OF Ca CONTENT ON THE MICROSTRUCTURE AND TRANSPORT PROPERTY OF Ag–SHEATHED Bi–2223 TAPES

JIANG Chunhai, QIAO Guiwen
Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016
Correspondent: JIANG Chunhai, Tel: (024)23971976, E-mail: chjiang@imr.ac.cn
Supported by National Key Basic Research and Development Programme of China (No.G1999064600)
Manuscript received 2003–01–16, in revised form 2003–03–11

ABSTRACT 4 kinds of BSCCO 2223 precursor powders with different Ca contents were prepared by spray drying method. The influence of Ca doping on the phase evolution, microstructure and transport property of Bi–2223/Ag tapes was studied. It is found that increasing the Ca content in initial stoichiometry can accelerate the 2223 phase formation and improve the transport I_c, however, much more Ca–rich non–superconducting secondary phases were also induced at the same time. It is supposed that Ca doping has increased the amount of liquid phase during the heat treatment, which in turn improved the phase formation, grain growth and grain connectivity, hence resulting in the enhanced current transport ability.
KEY WORDS Bi–2223/Ag tape, Ca content, transport property

经过十几年的发展，铜氧化物高温超导体已经进入了实际应用的开发阶段. 而在所有高温超导体当中，采用粉末装管法 (powder in tube, 简称 PIT) 制备的 Bi 系 (Bi–2223) 银包套带材由于能够承载较大的临界电流并且可以制成长线，因此成为制备诸如超导输电电缆、变压器、发电机和超导磁体等产品的候选材料 [1]. 国际上一些国家已经具备了制备几公里长线材的能力. 目前研究者们致力于解决的问题是进一步提高 Bi–2223 银包套带材的无阻载流能力和制备工艺的可重复性，以降低制造成本，使其价格能为市场所接受.

为了提高 Bi–2223 带材的临界电流密度，在带材中得到高纯度的 Bi–2223 相是一个前提条件. 自发现 Bi–Sr–Ca–Cu–O 体系超导体以来，人们一直在寻找最佳的化学配比，以期制备高纯的 Bi–2223 相. Endo 等 [2] 对此做了比较详细的研究. 令 Bi 和 Pb 原子比为 1.84 : 0.34，然后系统地变换 Sr, Ca 和 Cu 含量，最终发现，2223 相的单相区出现在化学组成为 $Bi_{1.84}Pb_{0.34}Sr_{1.91}Ca_{2.03}Cu_{3.06}O_x$ 的超导体中. 许多研究者在制备银包套带材时都认可并采用了这一化学组成 [3–5]. 其他研究者发现 [6–8]，化学配比中富余少量的 Ca 和 Cu 可以在银包套带材中得到较高的临界电流密度，其标准的化学式为

* 国家重点基础研究发展规划资助项目 G1999064600
收到初稿日期： 2003–01–16，收到修改稿日期： 2003–03–11
作者简介： 姜春海，男， 1975 年生，博士生

$Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{2.2}Cu_3O_x$. 此外在相关的报道中, 由于实验者不同, 所报道的最佳化学配比也有很大的出入. 另外 Majewski 等人 [9] 发现, 随着热处理温度的不同, 最佳的 Bi : (Bi+Pb) 比例也不同, 在 840 ℃时 Bi : (Bi+Pb) 最佳的比值为 0.81, 而随着热处理温度的升高, 这一比值也相应地增大.

由此可以看出, 目前还没有被人们普遍接受的制备 Bi-2223 相的最佳的化学组成, 而且以上工作大部分是在块状样品中进行的. 由于银包套带材中银的存在会影响体系相转化过程中的热动力学行为, 其结果与块材会有很大区别. 因此研究体系的化学组成对银包套带材的相转化行为和电流传输性能的影响是十分有意义的.

本文在固定其它元素不变的情况下, 系统地研究了化学组成为 $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.9}Ca_xCu_3O_{10}$ 的初始粉末中 Ca 含量的变化对 Bi-2223 银包套带材中的相转化、微观结构和电流传输性能的影响.

1 实验方法

通过喷射干燥法制备了化学组成为 $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.9}Ca_xCu_3O_{10+\delta}$ (x=1.9, 2.0, 2.1, 2.2) 的 4 种初始粉末. 为便于表述, 将以上样品分别标记为 Ca1.9, Ca2.0, Ca2.1 和 Ca2.2. 经过相同的预烧和球磨处理, 最终得到 4 种以 $(Bi, Pb)_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$ (Bi-2212) 为主相的初始粉末. 粉末中其它杂相为 Ca_2PbO_4, Ca_2CuO_3, CuO 等. 粉末的平均颗粒度为 2.2 μm.

采用标准的粉末装管法 (PIT) 制备 61 芯 Bi-2223 带材. 具体制备方法已在文献 [10] 中表述. 实验用的样品尺寸为 4 cm 长、 4 mm 宽和 350 μm 厚. 实验证明, 837 ℃为在空气中各个带材的最佳热处理温度. 烧结分 4 个区间, 每个区间为 70 h. 每两次烧结之间采用轴向压制, 压力为 2 GPa. 带材的临界电流 (I_c) 通过标准的直流四点引线法在液氮 (77 K) 中测量. Bi-2223 相的演化由 X 射线衍射仪测定 (CuK_α). 通过 Bi-2223 相的 (0010) 衍射峰和 Bi-2212 相的 (008) 衍射峰的相对强度来估算 Bi-2223 相的转化率 [11]. 带材的微观结构在扫描电镜 (SEM) 下观察. 用能谱分析设备 (EDXS) 测定晶粒的化学组成.

2 实验结果与分析

图 1 为装管前具有不同 Ca 含量的各初始粉末的 X 射线衍射图. 4 种粉末的主相均为 (Bi, Pb)-2212. 随着 Ca 含量的增大, Ca_2PbO_4 相的衍射峰的强度有所增强. 同时, 在 2θ=36.9° 处的衍射峰的强度得到提高. 据文献 [12], 此峰为未掺 Pb 的 Bi-2212 峰. 说明增大 Ca 含量, 促进了 Pb 和 Ca 的反应, 生成了较多的 Ca_2PbO_4, 也使未掺 Pb 的 Bi-2212 增多. 大量的实验表明, 粉末中的 Ca_2PbO_4 相与带材烧结过程中出现的液相密切相关, 而液相对 2223 相的相转化行为和微观结构具有非常大的影响.

从粉末的差热分析 (DTA) 曲线 (图 2) 上可以看到, 曲线上的第一个吸热峰随着 Ca 含量的增加向低温方向移动. 这个吸热峰一般认为是由于 Bi-2212 相与其它杂相反应引起的, 也可以认为是 (Bi, Pb)-2212 相的熔化峰. 图中标注的温度为各种粉末的起始熔化点. Ca_2PbO_4 相在 822 ℃开始分解生成 Pb^{4+} 和 Ca^{2+}[13], 其中 Pb^{4+} 要进入 Bi-2212 晶格形成 Pb 掺杂的 (Bi, Pb)-2212, 而 Ca^{2+} 则与 CuO 反应, 生成 Ca_2CuO_3[14], 与此同时, 液相开始形成. 在 Ca 含量较高的粉末中, 由于 Ca_2PbO_4 相的含量增多, 因而降低了反应体系的相分解和熔化温度.

图 3 给出了不同烧结周期后 2223 相的体积含量. 样品 Ca2.2 显示了最快的 2223 相转化速率, 并在所有带材中具有最大的 2223 相比率. 这说明增加初始化学配比中的 Ca 含量, 促进了 2223 相的形成. 在第三次烧结后, 所有样品中 2223 相的含量都有所下降. 分析认为, 这可能是由于已形成的 2223 相在随后的热处理中分解造成的.

图 4 为不同烧结周期后在各个样品中测得的临界电

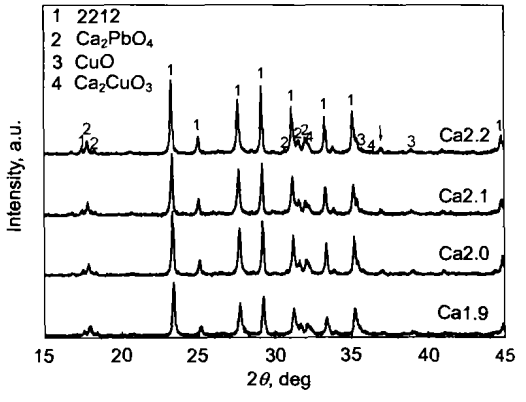

图 1 不同 Ca 含量的初始粉末的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.9}Ca_xCu_3O_{10+\delta}$ precursor powders with various Ca contents (Arrow pointed out the peak of Pb-free Bi-2212)

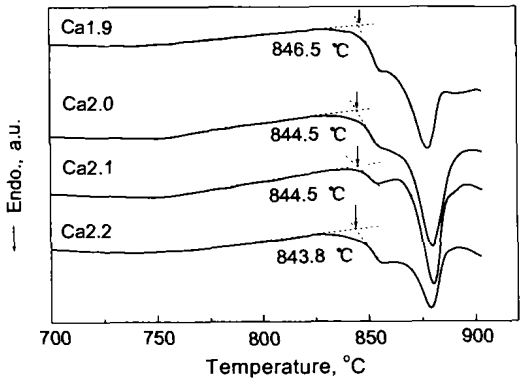

图 2 不同 Ca 含量的初始粉末的差热分析曲线

Fig.2 DTA curves of different precursor powders

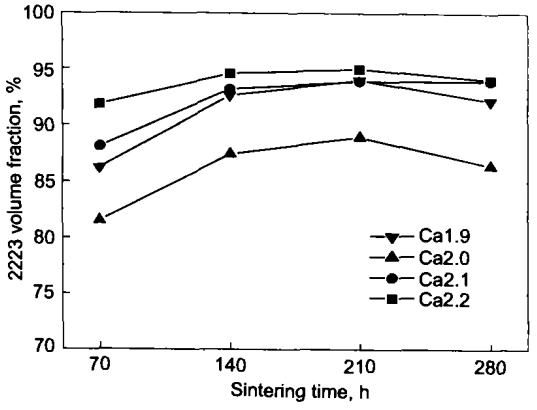

图 3　带材中 2223 相的含量随烧结时间的变化

Fig.3 The evolution of 2223 volume fraction in different tapes with respect to sintering time

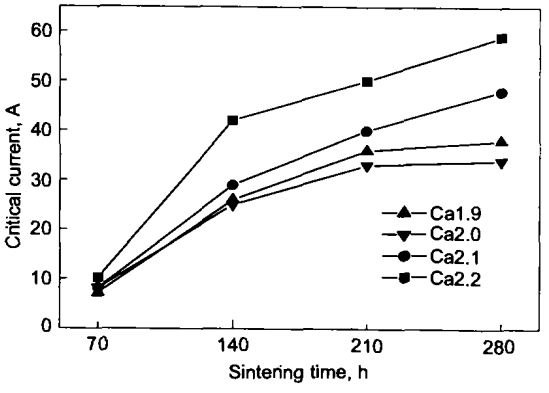

图 4　带材的超导临界电流随烧结时间的变化

Fig.4 The evolution of transport critical current of different tapes as a function of sintering time

流. 很明显, 初始粉末的 Ca 含量对带材的 I_c 具有非常显著的影响. 样品 Ca2.2 和 Ca2.1 显示了较高的临界电流. 样品 Ca2.2, Ca2.1, Ca2.0 和 Ca1.9 的最高 I_c 值分别为 59, 48, 34 和 38 A, 说明初始粉末中较高的 Ca 含量对提高 Bi-2223 超导带材的电流传输性能有利. 我们认为较高的 Ca 含量促进了粉末中 Ca_2PbO_4 相的生成. 在随后的带材热处理过程中, 较多的 Ca_2PbO_4 相降低了反应体系的熔化点, 形成了较多的液相, 从而促进了 2223 相的形核与生长, 也增强了超导晶粒间的连接和增大了超导芯的密度. 这可能是样品 Ca2.2 和 Ca2.1 具有比较高的临界电流的原因. 比较图 3 与图 4, 各样品的 I_c 值与其中的 2223 相的含量相对应, 说明带材的电流传输性能和其中的 2223 相的比率有着密切的联系. 这也证明进一步优化 BSCCO 2223 初始粉末的化学配比, 提高 2223 相的纯度对提高带材的电流传输性能的重要性.

图 5a—d 显示了第 4 次烧结后各个样品的扫描电镜显微组织. 图中黑色的晶粒由 EDXS 测定为 (Ca, Sr)$_2$CuO$_3$ (2 : 1 相) 和 (Sr, Ca)$_{14}$Cu$_{24}$O$_{41}$(14 : 24

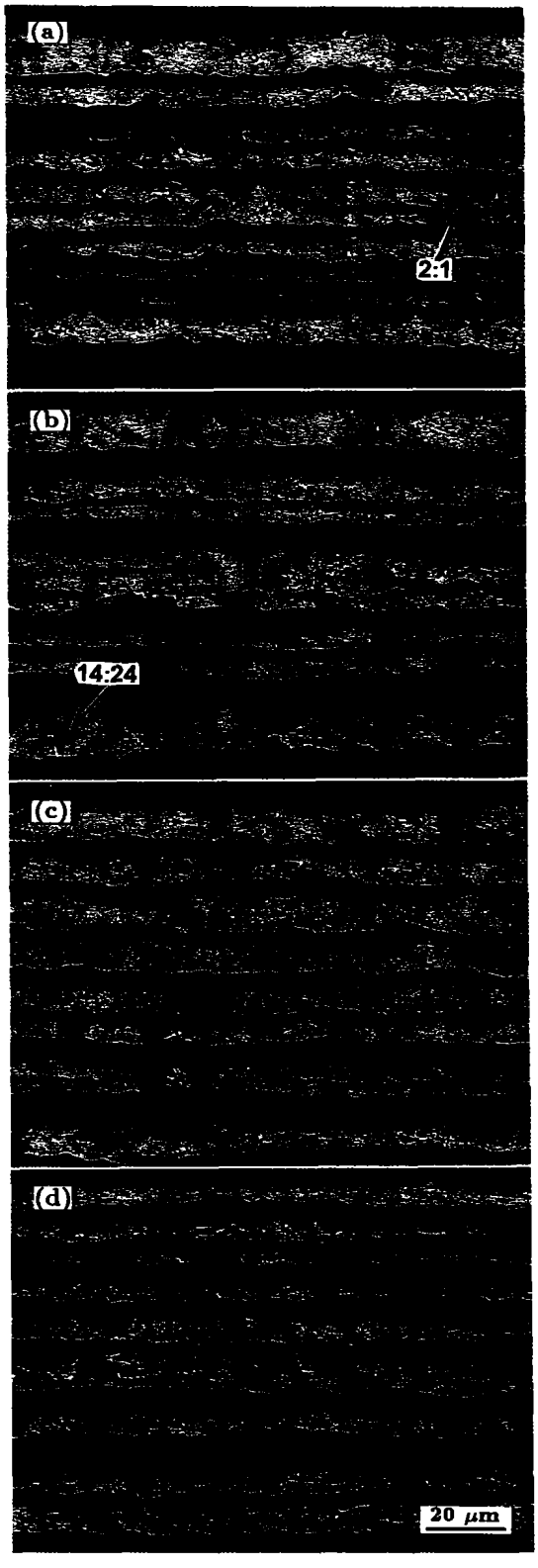

图 5　最终带材的纵截面显微形貌

Fig.5 SEM photographs taken from the longitudinal cross section of the fully processed tapes with Ca contents of 1.9 (a), 2.0 (b), 2.1 (c) and 2.2 (d), showing the increase of Ca rich second phases with increaing Ca content

相), 即富 Ca 的第二相. 由图 5 可见, 虽然样品 Ca2.2 和 Ca2.1 具有较高的 I_c, 但是同样品 Ca2.0 和 Ca1.9 相比, 它们的显微组织中存在明显多的富 Ca 的非超导第二相, 而且尺度很大, 有的已经和超导芯的尺度相当.

根据前面的分析, Ca 含量的提高促进了反应中液相的形成, 因而促进了 2223 相的形核与转化. 但是, 由于较多的液相中存在丰富的 Ca, 而 Ca 易与 Sr 和 Cu 反应生成 $(Ca, Sr)_2CuO_3$ 和 $(Sr, Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$, 所以在图 5c, d 中存在较多的富 Ca 的非超导第二相. 我们知道, 这些非超导杂相的存在对提高带材的临界电流密度是不利的. 考虑到样品 Ca2.2 中 2223 相的含量达到了 95%, 而其对应的 I_c 值与文献报道的相比仍然偏低, 这极有可能是其中的大尺度的非超导杂相限制了它的电流传输能力.

3 结论

初始粉末中的 Ca 含量对 Bi-2223 银包套高温超导带材的相转化过程, 微观结构和超导临界电流具有显著的影响. Ca 含量的增加促进了初始粉中 Ca_2PbO_4 的形成, 进而影响了烧结过程中的液相. 丰富的液相促进了相转化和微观结构的改善, 提高了带材的电流传输能力. 但多余的液相也促成了大量第二相的形成, 限制了带材的临界电流的进一步提高.

参考文献

[1] Larbalestier U E D, Gurevich A, Matthew Feldman D, Polyanskii A. *Nature*, 2001; 414: 368

[2] Endo U, Koyama S, Kawai T. *Jpn J Appl Phys*, 1989; 28: L190

[3] Fl ü kiger R, Graf T, Decroux M, Groth C, Yamada Y. *IEEE Trans Magn*, 1991; 27: 1258

[4] Hikata T, Nishikawa T, Mukai H, Sato K, Hitotsuyanaji H. *Jpn J Appl Phys*, 1989; 28: L1204

[5] Liu Y L, Grivel J C, Wang W G, Poulsen H F. *Supercond Sci Technol*, 2001; 14: 929

[6] Dou S X, Liu H K, Apperley M H, Song K H, Sorrell C C. *Supercond Sci Technol*, 1990; 3: 138

[7] Hikata T, Nishikawa T, Mukai H, Sato K, Hitotsuyanaji H. *Jpn J Appl Phys*, 1989; 28: 288

[8] Yamada Y, Obst B, Flükiger R. *Supercond Sci Technol*, 1991; 4: 165

[9] Majewski P, Kaesche S, Su H L, Aldinger F. *Physica C*, 1994; 221: 295

[10] Yoo J M, Chung H S, Ko J W, Kim H D, Sha J. *Physica C*, 1996; 267: 53

[11] Hu Q Y, Liu H K, Dou S X. *Physica C*, 1995; 250: 7

[12] Wang W G, Bain P A, Horvat J, Zeimetz B, Liu H K, Dou S X. *Supercond Sci Technol*, 1996; 9: 881

[13] Uzamaki T, Yamanaka K, Kamehara N, Niwa K. *Jpn J Appl Phys*, 1989; 28: L75

[14] Sung Y S, Hellstrom E. *Physica C*, 1995; 253: 79