(Bi,Pb)-2223带材超导芯部的熔化分解及其再形成*

李敬勇^{1,2} J.L.Soubeyroux³ 李成山² 郑会玲² L.Porcar³ 卢亚峰² R.Tournier³ 周廉^{1,2}

- 1. 西北工业大学材料学院 西安 710072
- 2. 西北有色金属研究院 西安 710016
- 3. 法国国家科学研究中心 CRETA 实验室, 格勒诺布尔 38042, 法国

摘要 分析了 (Bi,Pb)-2223 高温超导材料传导性能进一步提高的影响因素,阐述了熔化处理对改善(Bi.Pb)-2223 带材芯 部 微观结构的优越性.结果表明,传统的 (Bi,Pb)-2223 相非平衡成相机制严重制约了熔化处理工艺的效果,确立了 (Bi,Pb)-2223 相从液相中可逆再形成的可能性,研究了不同条件下 (Bi,Pb)-2223 相熔化分解 - 再形成的相演变特征. 在适当温度下, (Bi,Pb)-2223 相部分熔化分解,生成一种类似于 2212 化学计量比的液相及碱土铜酸盐 2:1-AEC 和 14:24-AEC,对于其与液相或熔体之间平衡转变关系的建立极为重要.

关键词 无机非金属材料, (Bi,Pb)-2223/Ag 带材, 分解及再形成, 平衡转变
 分类号 TH142, TM26
 文章编号 1005-3093(2007)05-0449-05

The decomposition and reformation of superconducting core in the (Bi,Pb)-2223 tape

LI Jingyong^{1,2} J.L.Soubeyroux³ LI Chengshan² ZHENG Huiling² L.Porcar³ LU Yafeng² R.Tournier³ ZHOU Lian^{1,2**} 1.Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

2.Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, P.O.Box 51, Xi'an 710016

3. CRETA/CNRS, 25 Avenue des Martyrs, 38042 Grenoble, France

* Supported by The Program Sino–French of Advanced Research of the Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China and the French Ministry of Foreign Affairs (MAE) and Ministry of Education (MENESR). Manuscript received December 12, 2006; in revised form May 28, 2007.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(029)86231079, E–mail: zhoul@c–nin.com

ABSTRACT The melting and recrystallization behaviors of (Bi,Pb)–2223 core in the Ag–sheathed tape have been investigated via static melting experiment under different conditions. The feasibility of the (Bi,Pb)–2223 reformation directly from the melt has been investigated. It is shown that a partial melting of high– T_c core at some temperature in an appreciate range, which bring a 2212–like melt and alkaline earth cuprates (AEC), especially 14:24–AEC and 2:1–AEC, is very important for establishing the equilibrium transformation between (Bi,Pb)–2223 and the melt.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, (Bi,Pb)-2223/Ag tape, decomposition and reformation, equilibrium transformation

自 20 世纪 80 年代末发现层状铜基陶瓷类高温 超导材料以来,此类超导体的研究和应用取得了很大 的进展^[1]. (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀((Bi, Pb)–2223) 超 导体具有高的临界转变温度 (T_c =110 K)、液氮温 度 (77 K) 下具有高的临界电流密度 (J_c),易于加 工成长尺寸的带材,是适宜于大规模高电流应用的 最基本的高温超导材料 ^[2-4]. 目前,千米量级的 (Bi,Pb) -2223 带材已经批量化生产,并在液氮温度 范围工作的发电机、传送电缆、限流器等方面得到应 用 ^[1,5,6]. 迄今 (Bi,Pb)-2223 带材的最高 J_c 值短样为 75 kA/cm^{2[7]},工业化带材约 40 kA/cm². 但是磁光

^{*} 国家科技部及法国外交部和教育部中法先进研究计划 PRA-MX04-04 资助项目.

²⁰⁰⁶ 年 12 月 12 日收到初稿; 2007 年 5 月 28 日收到修改稿. 本文联系人:周 廉,院士

图象显示, (Bi,Pb)-2223 局部高织构区域的 J_c 值达 300 kA/cm², 薄膜的 J_c 值更是高达 1000 kA/cm^{2[8]}.

限制 (Bi,Pb)-2223 长带 J_c 值的机制是多晶带 材晶粒之间的弱连接行为 ^[9],而不完善的晶粒排 列、较低的超导芯密度、非超导或低 T_c 第二相以 及裂纹和空隙的存在是晶粒之间存在弱连接的根 本所在 ^[10,11].研究发现,液相的存在对于 (Bi,Pb)-2223 相的形成及其微观结构特征至关重要 ^[12].充足 的液相既有利于晶粒的移动及各相之间的相互接触 与反应 ^[10],加速 (Bi,Pb)-2223 相的形成,还能减少 空隙、修复裂纹、增加超导芯的密度以及改善晶粒之 间的连接和相的均匀性 ^[5,13-15].因此,近年来旨在 产生部分液相的 (Bi,Pb)-2223 带材熔化处理工艺一 直是 Bi 系高温超导材料研究的热点之一.其中外场 (磁场、温度场等) 辅助下的熔化处理工艺,如磁场熔 化工艺 (MMP)^[13,16-21]等对于促进 Bi 系超导相的 取向生长、提高其传导性能有明显的效果.

磁场作用下的熔化处理可使 Bi-2212 块材和带 材在其全厚度上获得均匀的、平行于磁场方向的晶粒 有序排列^[22],从而使其 J_c 值大大提高^[15,16,23].尽管 (Bi, Pb)-2223 比 Bi-2212 相具有更强的各向异性磁 化率,在磁场中更容易获得高的晶粒取向,(Bi, Pb)-2223 超导体的磁场熔化处理却未能获得所期望的均 匀组织、高织构和高的临界电流密度^[19].这可能与 熔化处理中(Bi, Pb)-2223 相的生成均由 Bi-2212 转 变而来有关.按照传统的成相机制,有利于(Bi,Pb)-2223 相形成的液相是不稳定和不均匀的,而且远离 平衡态,其瞬态和局部特性难以控制,从而降低了超 导芯部的均匀性和密度,还容易形成非或低性能的超 导相. E.Giannini 等^[2] 认为,从接近平衡态的液相中 稳定地析出(Bi,Pb)-2223 相将为高温超导带材的加 工和工业化应用开辟新的前景.

有关 Bi-2212 熔化过程及其相演变的研究结 果显示,该相与碱土铜酸盐 (AEC)和液相之间存 在平衡转变关系^[2,3,24,25]. 而长期以来,(Bi,Pb)-2223 相的形成一直是通过非平衡转变途径实现的. 关于 (Bi,Pb)-2223 体系熔化处理的研究报道也均 是以前驱相 Bi-2212 的首先形成,然后再进一步 转化为 (Bi,Pb)-2223 相的技术途径为主. 最近, E.Giannini 等^[2,3]研究发现,一定条件下在没有 Bi-2212 相参与的情况下,(Bi,Pb)-2223 相可分解为 (Ca,Sr)₂CuO₃ (2:1-AEC)、(Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁ (14:24-AEC)和富 Bi、Pb 的液相,并且 (Bi,Pb)-2223 相 可以平衡地从液相中可逆再生成.这表明,(Bi,Pb)-2223 相的平衡转变是可以实现的.这与目前普遍采 用的 PIT 法的工艺路线不同, PIT 中 Bi-2212 相起 (Bi,Pb)-2223 相最佳形成温度区间非常狭窄,而 且易于受到实验条件和参数等的影响.本文作者所 在的小组研究了氧分压、最高加热温度、冷却速率等 对 (Bi,Pb)-2223 相熔化分解及缓慢冷却过程中相演 变关系的影响,确立了 (Bi,Pb)-2223 相直接从熔体中 再结晶的可能性,并对不同成相条件制备的 (Bi,Pb)-2223 带材中该超导相熔化分解及再形成过程中的相 演变行为进行了探索^[26-29].本文研究 (Bi,Pb)-2223 带材超导芯部的熔化分解及其再形成.

1 实验方法

使用传统的 PIT 法制成单芯的银包套 (Bi, Pb)-2223 带材 ^[26-29].用 PYRIX diamond 差热分析仪 测定 (Bi,Pb)-2223 相熔化温度,通过系列熔化工艺 实验,选择确定不同的氧分压条件,熔化处理的最佳 温度 (T_p) 区间.熔化处理实验在通气氛的密闭管式 炉中进行 (图 1),采用的气氛为氧分压分别为 1.6% 和 7.5% 的 O₂-Ar 混合气.在实验过程中,将短样 带材加热至最高温度 (T_p =812 ℃ (1.6%O₂)、855 ℃ (7.5%O₂)),经短时间滞留,再以 1.5 ℃/h 的速率依次 冷却至中间指定温度 (T_1)和处理结束温度 (T_E =788 ℃、801 ℃),并分别在各温度下取出试样,在室温空 气中淬火,然后用 PHILIPS PW1700 型 X 射线衍射 仪、PHILIPS XL20 扫描电镜及配套的能谱仪分别进 行相分析和显微组织观察.

2 结果与讨论

图 2 是在两种氧分压条件下, (Bi,Pb)-2223 带材 加热到熔化处理温度 T_p 并以 1.5 ℃/h 的速度逐渐冷 却到各自相应温度, 淬火试样的 XRD 图. 从图 2 可 以看出, 在不同氧分压下, 虽然 (Bi,Pb)-2223 相分解 的温度不同, 但是其熔化行为却极为相似: 经过最高 温度下短时间滞留后的淬火试样中, (Bi,Pb)-2223 相 衍射峰的强度显著减弱, 而 Bi-2201 相衍射峰的强度 则明显增强; 同时, (Bi,Pb)-2223 相的分解产物 2:1-





AEC 和/或 14:24-AEC 相的衍射峰清晰可见. 图 3 是两种条件下熔化试样贴近银层超导芯的 SEM 图. 能谱分析的结果显示,在 1.6% O₂ 条件下 (Bi,Pb)-2223 相的分解产物为一种具有 2212 化学计量比的 液相和 2:1-AEC,而 7.5%O₂ 条件下 (Bi,Pb)-2223 相 的分解产物则为具有 Bi-2212 化学计量比的液相和 2:1-AEC 与 14:24-AEC,这与 XRD 的分析结果吻 合. Bi-2201 相,是在试样淬火时由于其高的形成速 率从 (Bi,Pb)-2223 相分解所得的液相中生成的 ^[30].

当试样从熔化温度 $T_p(812 \ \mathbb{C}\pi 855 \ \mathbb{C})$ 缓慢冷 却下来,随着 Bi-2201、2:1-AEC 和 14:24-AEC 相衍 射峰强度的明显减弱以至消失, (Bi,Pb)-2223 相的衍 射峰又恢复了其绝对的主导地位 (图 2),图 4 也清 晰显示了分解产物向 (Bi,Pb)-2223 相的转变,说明 带材芯部的 (Bi,Pb)-2223 相得到了明显的回复. 在 整个 (Bi, Pb)-2223 熔化分解及再形成过程中未发现 Bi-2212 相的参与,表明从液相中直接生成 (Bi,Pb)-2223 相是可能的.

图 2 还表明, 氧分压越高, (Bi, Pb)-2223 可逆再 形成的温度也越高,这与有关氧分压对 (Bi,Pb)-2223 相形成温度影响的研究结果完全一致.在一定的氧分 压条件下,熔化温度及冷却速度对(Bi,Pb)-2223相的 回复有显著的影响,不适当的热处理工艺参数可能导 致 (Bi,Pb)-2223 相的分解及再形成行为不同. 随着 熔化处理温度的升高, (Bi,Pb)-2223 相的分解产物有 明显的区别, AEC 相析出量及其尺寸逐渐增加, 相应 的液相成分经历了从介于 (Bi,Pb)-2223 和 Bi-2212 计量比之间向 Bi-2212, 并进一步向 Bi-2201 计量比 演变的过程. 如果液相的温度过高, 在随后的缓慢冷 却过程中,(Bi,Pb)-2223相的再形成经历了两种不同 的途径: 一是从液相中直接析出, 二是由在冷却阶段 初期形成的大量 Bi-2212 相, 在温度进一步降低的过 程中逐渐转变而来.后者即目前普遍采用的(Bi,Pb)-2223 传统的成相机制,在不适当的实验条件下占据 着主导地位. 正是与传统成相机制相似的 (Bi,Pb)-2223 相的形成途径起主导作用,在整个处理过程中,



图 2 不同氧分压下, (Bi,Pb)-2223 带材熔化分解及缓慢冷却到不同温度下的 XRD 图谱
 Fig.2 XRD patterns of (Bi, Pb)-2223 tapes after melted at T_ps and slow-cooled to its corresponding T_{Is} and T_{Es} under different oxygen partial pressures: (a) 1.6% O₂, (b) 7.5% O₂



图 3 (Bi,Pb)-2223 帯材分別在 812 ℃ (1.6%O₂) 和 855 ℃ (7.5%O₂) 熔化分解后芯部的 SEM 照片
 Fig.3 SEM images of (Bi,Pb)-2223 tapes after melted at 812 ℃ under1.6% O₂ (a) and 855 ℃ under 7.5% O₂ (b)



图 4 1.6% O₂ 环境下, (Bi,Pb)-2223 带材熔化分解 (a) 及缓慢冷却 (b) 后芯部的 SEM 照片 **Fig.4** SEM images of (Bi,Pb)-2223 tape after melted (a) and slowly cooled (b) at 1.6% O₂

其缓慢的转变动力学特征只能使部分而不是全部的 (Bi,Pb)-2223 相得到回复.

由此可见,在不同温度下单芯 (Bi,Pb)-2223 带材 熔化分解及其再形成的相演变规律是,(Bi,Pb)-2223 相易于从计量比接近 Bi-2212 的液相中生成,而从计量比为近 Bi-2201 的液相中则更容易生成 Bi-2212 相.

3 结 论

采用单芯 (Bi,Pb)-2223/Ag 带材,确立了不同氧 分压条件下 (Bi,Pb)-2223 相熔化分解后从液相或熔 体中平衡再析出的可能性.在适当温度下 (Bi,Pb)-2223 相部分熔化分解,生成类似于 Bi-2212 化学计 量成分的液相及 2:1-AEC 和 14:24-AEC 相,在之后 缓慢的冷却过程中该高温超导相可从液相中重新形 成.熔化处理温度过高,(Bi,Pb)-2223 相的熔化分解 产物不利于其从液相中直接再生成,其回复过程倾向 于传统的非平衡成相途径,即在冷却过程初期首先形 成大量的 Bi-2212 相,然后再转化生成 (Bi,Pb)-2223 相.氧分压越高,(Bi,Pb)-2223 可逆再形成的温度越高.

参考文献

- V.A.Maroni, K.Venkataraman, A.J.Kropf, C.U.Segre, Y.Huang, G.N.Riley Jr., Nondestructive analysis of phase evolution and microstructure development in Ag/(Bi,Pb)₂Sr₂-Ca₂Cu₃O_x composite superconductor by 25 keV transmission X-ray diffraction, Physica C **382**, 21(2002)
- E.Giannini, I.Savysyuk, V.Garnier, R.Passerini,
 P.Toulemonde, R.Flukiger, Reversible melting and equilibrium phase formation of (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ},
 Supercond. Sci. Technol., **15**, 1577(2002)
- 3 E.Giannini, V.Garnier, I.Savysyuk, R.Passerini, G.Witz, X.D.Su, B.Seeber, L.Hua, R.Flukiger, Partial melting and HIP processing of Bi(2223): bulk and tapes, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 13(2), 3008(2003)

- 4 M.O.Rikel, R.K. Williams, X.Y.Cai, A.A.Polyanskii, J.Jiang, D.Wesoloswski, E.E.Hellstrom, D.C.Larbalestier, K.DeMoranville, G.N.Riley, Jr., Overpressure processing Bi-2223/Ag tapes, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, **11**(1), 3026(2001)
- 5 S.K.Xia, A.Polasek, L.A.Saleh, B.Marinkovic, F.Rizzo, E.T.Serra, Preparation of Bi-2223/Ag tapes by the partial melting route, Physica C, 408-410, 911(2004)
- 6 L.J.Masur, J.Kellers, F.Li, S.Fleshler, E.R.Podtburg, Industrial high temperature superconductors: perspectives and milestones, Magnet Technology Conference, Geneva, Switzerland, Sept., 24–28, 1(2001)
- 7 A.Polyanskii, V.M.Beilin, E.Yashchin, A.Goldgirsh, M.Roth, D.Larbalestier, Fast healing of deformation– induced damage in Bi–2223/Ag tapes, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, **11**(1), 3736(2001)
- 8 Y.Yuan, J.Jiang, X.Y.Cai, D.C.Larbalestier, E.E.Hellstrom, Y.Huang, R.Parrella, Significantly enhanced critical current density in Ag-sheathed (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x composite conductors prepared by overpressure processing in final heat treatment, Appl. Phys. Lett., 84, 2127(2004)
- 9 R.Zeng, J.Wang, H.K.Liu, S.X.Dou, The formation mechanism and the development of grain texture in the preparation of Ag–sheathed Bi–2223 superconducting tapes, Supercond. Sci. Technol., **11**, 770(1998)
- 10 E.Cecchetti, P.J.Ferreira, J.B.Vander Sande, A model for texture development in BSCCO high– T_c superconductors, Supercond. Sci. Technol., **13**, 1270(2000)
- 11 E.Flahaut, D.Bourgault, J.L.Soubeyroux, In situ high temperature neutron study of the Bi2212 phase formation in Ag-sheathed tapes, Physica B, **350**, e339 (2004)
- 12 W.P.Chen, H.Maeda, K.Kakimoto, P.X.Zhang, K.Watanabe, M.Motokawa, H.Kumakura, K.Itoh, Textured crystal growth of Bi(Pb)2212 bulk ceramics in high magnetic field, Journal of Crystal Growth, **204**, 69(1999)
- 13 Y.S.Liu, C.S.Li, P.X.Zhang, Z.M.Yu, H.L.Zheng, X.M.Xiong, F.S.Liu, Q.Y.Wang, Y.Feng, L.Zhou, Partial-melting process for (Bi,Pb)-2223/Ag tapes prepared using two- compound powders, Physica C, **386**, 142(2003)

- 14 H.B.Liu, Paulo J. Ferreira, John B. Vander Sande, Processing Bi-2212/Ag thick films under a high magnetic field:on the Bi-2212/Ag interface effect, Physica C, 303, 161(1998)
- 15 X.Y.Lu, A.Nagata, K.Watanabe, T.Nojima, K.Sugawara, S.Hanada, S.Kamada, Formation and texture of Bi–2223 phase during sintering in high magnetic fields, Physica C, **392–396**, 453(2003)
- 16 J.G.Noudem, J.Beille, D.Bourgault, D.Chateigner, R.Tournier, Bulk textured Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O (2223) ceramics by solidification in a magnetic field, Physica C, 264, 325(1996)
- 17 W.P.Chen, H.Maeda, K.Kakimoto, P.X.Zhang, K.Watanabe, M.Motokawa, Processing of Ag-doped Bi2212 bulks in high magnetic fields: a strong correlation between degree of texture and field strength, Physica C, **320**, 96(1999)
- 18 H.Kitaguchi, H.Miao, H.Kumakura, K.Togano, Relationship between $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ layer thickness and J_c enhancement by pre–annealing and intermediate rolling process, Physica C, **320**, 71(1999)
- 19 H.Maeda, P.V.P.S.S.Sastry, U.P.Trociewitz, J.Schwartz, K.Ohya, M.Sato, W.P.Chen, K.Watanabe, M.Motokawa, Effect of magnetic field strength in melt–processing on texture development and critical current density of Bi–oxide superconductors, Physica C, **386**, 115(2003)
- 20 H.Maeda, K.Ohya, M.Sato, W.P.Chen, K.Watanabe, M.Motokawa, A.Matsumoto, H.Kumakura, J.Schwartz, Microstructure and critical current density of Bi2212 tapes grown by magnetic melt-processing, Physica C, **382**, 33(2002)
- 21 X.Y.Lu, A.Nagata, K.Sugawara, K.Watanabe, T.Nojima, Bi-based superconductors fabricated in high magnetic fields, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 16, s11– s19(2006)
- 22 H.B.Liu, P.J.Ferreira, J.B.Vander Sande, A.Otto, Bi-2212/Ag tapes melt–grown under an elevated magnetic field (0–10 T), Physica C, **316**, 234(1999)

- 23 X.Y.Lu, A.Nagata, K.Watanabe, T.Nojima, K.Sugawara, S.Hanada, S.Kamada, Formation and texture of Bi–2223 phase during sintering in a temperature gradient, Physica C, 412~414, 602(2004)
- 24 W.P.Chen, H.Maeda, K.Watanabe, M.Motokawa, Melting behavior of Ag–doped BiPbSrCaCuO system studied by containerless melting–solidification in high magnetic field, Physica C, 357~360, 726(2001)
- 25 X.P.Chen, Z.Han, M.Y.Li, J.Meng, Q.Liu, Observation of the formation and growth of secondary phases in Bi–2223– Ag tapes, Physica C, **391**, 363(2003)
- 26 J.Y.Li, J.L.Soubeyroux, H.L.Zheng, C.S.Li, Y.F.Lu, L.Porcar, R.Tournier, L.Zhou, Phase evolution during the melting and recrystallization of ceramic core in the (Bi,Pb)-2223 tape, Physica C, 450, 56(2006)
- 27 LI Jingyong, LI Jianguo, ZHENG Huiling, LI Chengshan, LU Yafeng, ZHOU Lian, Study on the evolution of superconducting phases during the decomposition and recrystallization of (Bi,Pb)-2223 core in the Ag-sheathed tape, Rare Metals Material and Engineering, **35**(12), 1896(2006)

(李敬勇,李建国,郑会玲,李成山,卢亚锋,周 廉,(Bi, Pb)-2223 相分解 - 再形成过程中超导相之间的演变关系,稀有金属 材料与工程,**35**(12),1896(2006))

- 28 J.Y.Li, H.L.Zheng, J.G.Li, C.S.Li, Y.F.Lu, P.X.Zhang, L.Zhou, Influences of preparation processes on the melting and reformation behaviors of (Bi,Pb)-2223 core in the Ag-sheathed tape, Material Science Forum, V546~549, 1967(2007)
- 29 LI Jingyong, LI Jianguo, ZHENG Huiling, LI Chengshan, LU Yafeng, ZHOU Lian, The effect of the cooling rate on the evolution of superconducting phases during the decomposition and recrystallization of (Bi,Pb)–2223 core in the Ag–sheathed tape, Rare Metals, 25, 400(2006)
- 30 A.Polasek, P.Majewski, E.T.Serra, F.Rizzo, Insights into the phase relationships involved in the Bi-2223 melting and crystallization regions, Physica C, 408~410, 860(2004)