

原位法低温合成 MgB_2 的孔隙形成机制

吴怡芳¹, 闫果¹, 闫世成¹, 李成山¹, 李金山², 卢亚锋¹

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘要: 采用 XRD、SEM、DSC 等分析测试方法, 研究原位法低温合成 MgB_2 的孔隙形成机制。结果表明, 高能球磨后 B 小颗粒镶嵌在 Mg 大颗粒上, 热处理时 MgB_2 相首先在 Mg、B 的镶嵌区域生成。 MgB_2 相生成过程中, 闭孔隙主要是由 Kirkendall 效应造成的, 开孔隙形成的主要原因是 Mg 气化后与 B 反应形成了与环境保持连通的孔隙。

关键词: MgB_2 ; 孔隙; 球磨; 超导

中图分类号: TM26⁺2; TG 146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0647-04

自 2001 年二硼化镁被发现以来, 对 MgB_2 的研究热潮就从未停止过。由于 Mg、B 熔点差异很大, 再加上 Mg 的饱和蒸气压较高, 很容易气化, 使得 MgB_2 的结构看似简单, 但其合成过程却较为复杂。

MgB_2 的理论密度为 2.66 g/cm^3 , 而实际密度仅为理论密度的 60%~70%, 原因是 MgB_2 的制备过程中形成了大量孔隙, 这些宏观缺陷将大大影响 MgB_2 超导体的载流密度。目前, 这些孔隙形成的微观机制尚不明确, 对它的研究具有重要意义。

柯肯达尔(Kirkendall)效应^[1,2]由 Ernest Kirkendall 于 1947 年在铜-锌-铜扩散偶中发现。它通常发生于两组元的熔点和扩散系数相差悬殊的情况下, 是扩散的空位机制的间接证据。本研究探讨了原位法低温合成 MgB_2 的孔隙形成机制。

1 实验

将纯度为 99.8% Mg 粉 (粒度 $\leq 150 \mu\text{m}$) 和纯度为 90% 的工业 B 粉 (平均粒度小于 $1 \mu\text{m}$), 按摩尔比 1:2 混合, 在 SPEX8000M 高能球磨机上球磨 60 min。球磨罐为玛瑙罐, 球料比为 3:1, 转速为 800 r/min, 氩气保护。再用油压机把混合粉末压制直径 20 mm 的小块, 压力为 20 MPa。然后将试样放入 Al_2O_3 烧舟内, 装入不锈钢管中, 抽真空至 10^{-3} Pa , 充入高纯氩气后以 $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率升至一定温度进行烧结。

采用 Philips APD 1700 型 X 射线衍射仪、JSM-6460 型扫描电子显微镜和 JSM-6700 型冷场发射扫描电子显微镜分析 MgB_2 块材的相组成和微观形貌。

采用 SDT Q600 V8.0 Build 95 型热分析仪对 Mg-B 混合粉体进行 DSC 分析。

2 结果与讨论

2.1 初始粉末形貌

图 1a 和 1b 分别为初始 Mg 粉和 B 粉的 SEM 照片。由图可见, Mg 粉颗粒较大, 呈不规则形状; B 粉颗粒很细, 一维尺寸小于 $1 \mu\text{m}$, 呈团聚状。

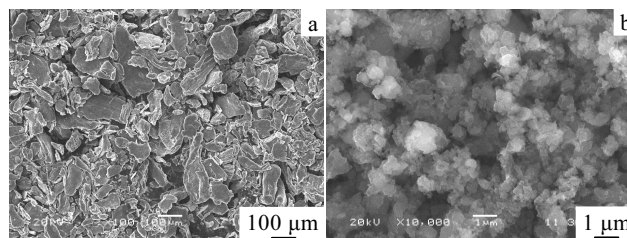


图 1 初始粉末的形貌

Fig.1 Morphologies of starting powder: (a) Mg and (b) B

2.2 高能球磨后的粉体状态

图 2 为高能球磨 60 min 后的粉体形貌。由图 2a 可以看出, 高能球磨 60 min 后 Mg 粉细化, 但粉末颗粒仍相对较大。将图 2a 放大, 发现 Mg 大颗粒表面附着了很多细小的颗粒 (见图 2b), 呈团聚状。EDS 能谱分析表明, 这是 B 细粉在球磨过程中冲撞、镶嵌在较软的 Mg 颗粒表面形成的一层包裹层。高能球磨后 Mg、B 粉末之间呈镶嵌状态, 日本学者 Hiroya Abe^[3]的工作也证实了这一点。他通过 TEM 分析还发

收稿日期: 2008-04-10

基金项目: 国家自然科学基金 (50672077); 国家“973”计划 (2006CB601004); 陕西省自然科学基金 (2006E101)

作者简介: 吴怡芳, 女, 1977 年生, 硕士, 西北有色金属研究院超导所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231079, E-mail: wyf7777@c-nin.com

现, MgB_2 相在 B 镶嵌的 Mg/B 复合层内生成, 见图 3。

末形状, 这也是 Kirkendall 效应存在的见证。

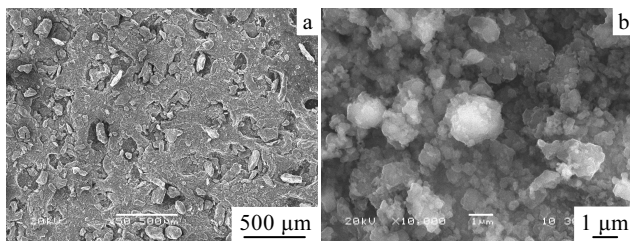


图 2 高能球磨 60 min 后的粉体形貌

Fig.2 The SEM morphologies of powder high-energy-ball milled for 60 min: (a) low-magnification and (b) high-magnification

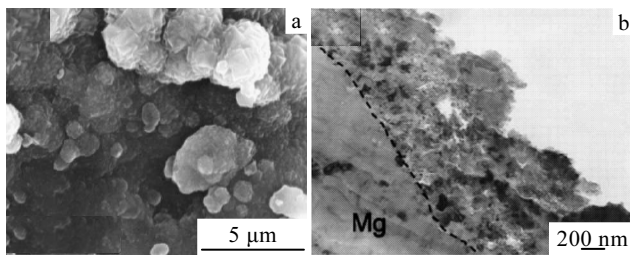


图 3 球磨 60 min 经 500 °C, 10 h 烧结后的粉末粒子结构

Fig.3 Structures of the particles sintered at 500 °C, 10 h after milling for 60 min: (a) surface structure and (b) cross-sectional structure (near surface)^[3]

2.3 低温合成 MgB_2 的机制探讨

通常, 将出现相变的扩散称为相变扩散或反应扩散。 $Mg-B$ 体系成相过程属于典型的反应扩散过程。在一定温度下, 反应扩散速率取决于形成新相的化学反应速率和原子扩散速率两个因素。图 4 为不同保温时间 650 °C 低温烧结 MgB_2 块材的 XRD 图谱。从图 4 中可以看出, MgB_2 的生成反应速度非常快, 仅 3 min 就已经完全成相。因此, 在这一温度下, Mg 、 B 之间的反应速率远远大于 Mg 、 B 原子间的扩散速率, MgB_2 生成反应的控速环节为 Mg 、 B 原子间的扩散速率。然而, 低熔点 Mg 组元扩散快, 高熔点 B 组元扩散慢, 这种不等量的原子交换会造成 Kirkendall 现象。Kirkendall 现象是扩散的空位机制的证明。Kirkendall 效应往往会产生副作用, 若晶体收缩不完全, 在低熔点金属 Mg 一侧会形成分散的或集中的空位, 总数超过平衡空间的空位浓度, 空位集结在一起形成 Kirkendall 孔隙。 MgB_2 生成反应中闭孔隙的形成原因就是 Kirkendall 效应。图 5 为不同形状的初始镁粉(球形和屑形)及其与无定形 B 粉在 650 °C 烧结 60 min 后的孔隙形貌。可以看出, 烧结后孔隙仍维持初始粉

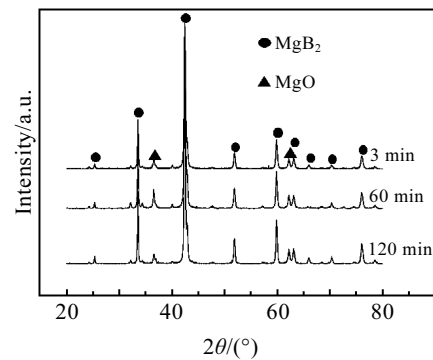


图 4 不同保温时间 650 °C 烧结 MgB_2 块材的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of MgB_2 bulks sintered at 650 °C for different time

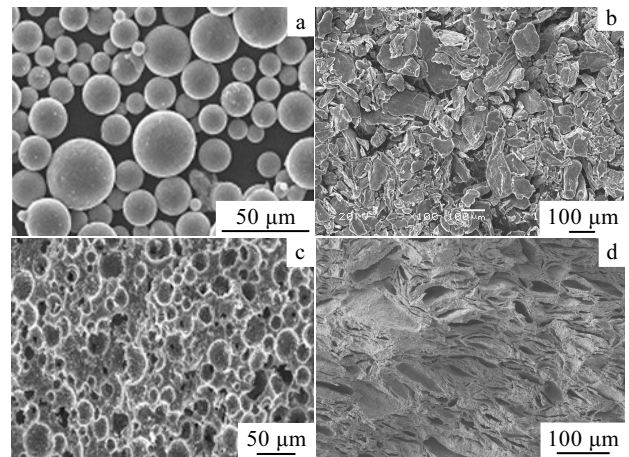


图 5 不同形状的初始 Mg 粉及其与 B 粉在 650 °C, 烧结 60 min 后相应的 MgB_2 块材的孔隙形貌

Fig.5 Morphologies of starting Mg powder with different shapes and their corresponding pores of MgB_2 bulks sintered at 650 °C for 60 min: (a) spherical Mg powder, (b) scraping Mg powder, (c) pores morphology of MgB_2 bulks started by spherical Mg powder, and (d) pores morphology of MgB_2 bulks started by scraping Mg powder

图 6 为以屑形 Mg 粉为原始粉末的压制块材在 750 °C, 60 min 烧结后的孔隙形貌。从图 6 中可以看出, 相对于 650 °C, 60 min 烧结的 MgB_2 样品(图 5d), 其闭孔隙明显减少, 对应于真空浸渍法测量的真密度显著增大(见图 7)^[4]。这是因为当烧结温度进一步提高后, 原子的扩散迁移速度加快, 烧结颈的长大速度加快, 闭孔隙的收缩更快。同时, 烧结温度提高还会使 Mg 的气化加剧, 使它在与无定形 B 反应时生成大量与环境保持连通状态的开孔隙, 对应于真空浸渍法测量的开孔孔隙度显著增大(见图 7)^[4]。

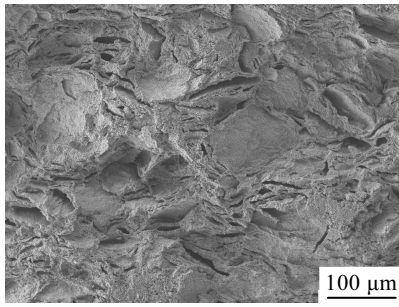


图 6 以屑形 Mg 粉为原始粉末的压制块材在 750 °C，60 min 烧结后的孔隙形貌

Fig.6 Pores morphology of the MgB₂ bulk prepared by scraping Mg powder as starting powder and sintered at 750 °C for 60 min

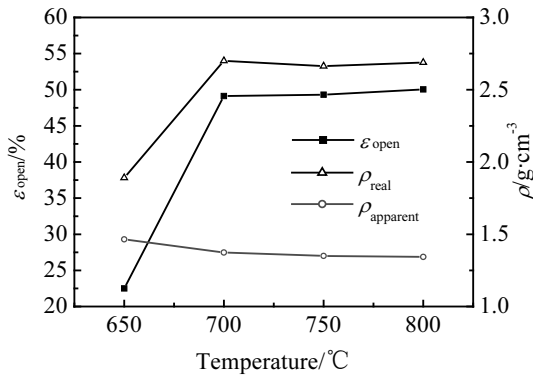


图 7 不同烧结温度下的 MgB₂ 块材的开孔孔隙度、表观密度和真密度曲线

Fig.7 The open porosity, the apparent density and the real density for MgB₂ bulks sintered at different temperatures

结合 Mg-B 混合粉末的 DSC 曲线（见图 8），绘制 MgB₂ 相形成的反应扩散过程示意图如图 9 所示。初始状态时，B 颗粒镶嵌在 Mg 颗粒上。当温度高于 580 °C 时，球形 Mg 粉与 B 粉在镶嵌区首先发生反应 $Mg(S)+2B(S) \rightarrow MgB_2(S)$ ，此时为固-固反应，形成初生 MgB₂ 产物层，对应于 DSC 曲线中的第 1 个放热峰。当温度高于 650 °C 时，未反应的固态 Mg 熔化，即 $Mg(S) \rightarrow Mg(L)$ ，对应于 DSC 曲线中的吸热峰。由于在此温度下 Mg 的饱和蒸气压较高，部分液态 Mg 随温度升高还会气化，对应于反应 $Mg(L) \rightarrow Mg(G)$ 。也就是说，当温度高于 650 °C 时，Mg(L) 和 Mg(G) 两种状态同时存在。液态 Mg(L) 原子具有高移动性，它在化学浓度梯度的推动下，通过扩散穿过初生 MgB₂ 产物层，与 B 反应生成次生 MgB₂' 产物层，对应于反应 $Mg(L)+2B(S) \rightarrow MgB_2'(S)$ 。由于液态 Mg 和固态 B 的

扩散速度差异极大，将会在低熔点的初始 Mg 区形成 Kirkendall 孔隙，也就是图 5d 和图 6 中的闭孔隙。气态 Mg(G) 的扩散速度很快，它穿过初生 MgB₂ 和次生 MgB₂' 产物层，与 B 反应生成 3 次生 MgB₂'' 产物层，对应于反应 $Mg(G)+2B(S) \rightarrow MgB_2''(S)$ ，并容易形成与环境保持连通状态的开孔隙。次生 MgB₂' 生成反应和 3 次生 MgB₂'' 生成反应对应于 DSC 曲线中的第 2 个放热峰。

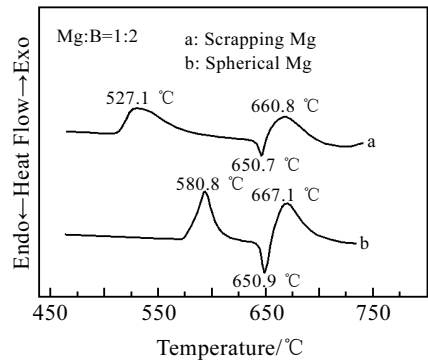


图 8 Mg:B=1:2 混合粉末的 DSC 曲线

Fig.8 DSC curves of Mg and B mixtures in 1:2 ratio

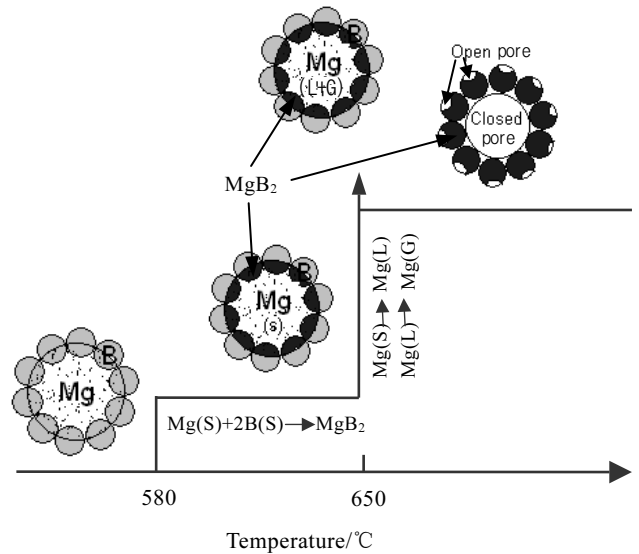


图 9 MgB₂ 相形成的反应扩散过程示意图

Fig.9 Schematic diagram of reaction-diffusion process in MgB₂ phase formation

3 结 论

- 1) 高能球磨后，无定形的 B 粉镶嵌到 Mg 颗粒上。当在氩气气氛下低温烧结时，MgB₂ 相在这一镶嵌区域形成。
- 2) Kirkendall 效应不仅在固溶体的互扩散过程中

存在, 在 Mg、B 的液固反应扩散过程中也存在。

3) MgB_2 相生成过程中, 闭孔隙主要是由 Kirkendall 效应造成的。开孔隙形成的主要原因是 Mg 气化后与 B 反应形成了与环境保持连通的孔隙。

参考文献 References

[1] Bhadeshia H K D H, Website of University of Cambridge,

<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/kirkendall.html>

[2] Feng Duan(冯端). *Metal Physics Vol.1*(金属物理学)[M]. Beijing: Science Press, 1997: 521

[3] Hiroya Abe, Makio Naito *et al. Physica C*[J], 2003, 391: 211

[4] Wu Yifang(吴怡芳), Feng Yong(冯勇), Li Jinshan(李金山) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(10):1673

The Mechanism of Pore Formation in Superconducting MgB_2 Synthesized at Low Temperature by In-Situ Process

Wu Yifang¹, Yan Guo¹, Yan Shicheng¹, Li Chengshan¹, Li Jinshan², Lu Yafeng¹

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC) the mechanism of pore formation of superconducting MgB_2 synthesized at low temperature by in-situ process was studied. It is showed that B powder was embedded into Mg powder after the ball-milling process. MgB_2 phase formed firstly in these embedded areas. The closed pores in MgB_2 bulks are caused by kirkendall effect due to the different diffusion speeds of Mg and B atoms. The open pores are caused by Mg gas.

Key words: MgB_2 ; pore; ball milling; superconductor

Biography: Wu Yifang, Master, Superconducting Materials Research Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231079, E-mail: wyf7777@c-nin.com