

粉末熔化处理工艺中 Y_2BaCuO_5 相形成机制

冯建情, 卢亚锋, 徐晓燕, 熊晓梅, 刘国庆, 张翠萍, 陈绍楷, 张平祥, 周 廉

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 研究粉末熔化处理工艺的前驱粉末在不同热处理制度下淬火形成的 Y_2BaCuO_5 粒子形貌, 并与熔融织构生长工艺和熔化粉末熔化生长工艺中的 Y_2BaCuO_5 粒子进行比较, 揭示粉末熔化处理工艺中等轴状 Y_2BaCuO_5 粒子的形成机制。结果表明, 粉末熔化处理工艺中 Y_2BaCuO_5 粒子形成等轴状的原因是其前驱粉末的组成有利于减少在包晶反应过程中形成过量的液相, 抑制了 Y_2BaCuO_5 粒子的择优生长。

关键词: 粉末熔化处理工艺; Y_2BaCuO_5 ; 热处理; 择优生长

中图分类号: TM26⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2222-04

熔化生长工艺解决了高温氧化物超导体 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y123 或 YBCO)中的弱连接问题, 从而大幅度提高了 YBCO 块材的超导性能。目前制备 YBCO 块材的熔化生长工艺主要有熔融织构生长工艺(MTG)^[1], 熔化粉末熔化生长工艺(MPMG)^[2]及粉末熔化处理工艺(PMP)^[3]等。利用熔化生长工艺制备 YBCO 超导体时, 各种工艺的差别在于前驱粉末的不同和在加热升温过程中采用不同的热处理制度。不论采取那种熔化生长工艺, 要获得高临界电流密度的材料, 在 YBCO 基体中引入颗粒细小, 分布均匀的 Y_2BaCuO_5 (211) 等第二相粒子都是关键。 Y_2BaCuO_5 相是一个高温稳态相, 属于非超导相, 通过包晶反应它可以和液相成分生成 Y123 相, 过量的 211 残留在 YBCO 基体中会起到钉扎中心的作用。在基体中引入 211 粒子可以提高 YBCO 超导体的磁通钉扎能力。本实验全面研究了 PMP 工艺中 211 粒子的形成机制, 并与 MTG 和 MPMG 工艺形成的 211 粒子形貌进行对比分析。研究结果对制备高性能的 YBCO 超导体具有重要的理论指导意义。

1 实 验

将利用固相烧结法制备的 211 粉末, $BaCuO_2$ (011) 粉末和商品 CuO 粉末按照名义成分 Y:Ba:Cu=1:2:3 的原子比配成 PMP 前驱粉末; 将采用固相烧结方法制备的 Y123 相粉末作为 MTG 和 MPMG 前驱粉末。将配好的粉末在玛瑙研钵中混合均匀后压成 120 mm×10 mm×2 mm 的块状坯料, 压力为 8 MPa。坯料经过 800 °C 的预烧后切割成尺寸为 40

mm×10 mm×2 mm 的条状样品用于淬火试验。淬火试验分为 3 类: 一是 PMP 和 MTG 前驱粉末样品随炉升温到 1100 °C 后保温 30 min, 然后淬火; 二是 PMP 和 MPMG 前驱粉末样品在升温到 1300 °C 后保温 1 h 后淬火, 然后再升温到 1100 °C 保温 30 min 后淬火; 三是在 PMP 前驱粉末中加入过量液相成分 ($BaCuO_2+CuO$) 和在 MTG 前驱粉末中加入过量 211 粉末于 1100 °C 保温 30 min 后淬火。采用日本 JEOL 公司的 JSM-6460 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的微观形貌, 利用其附带的能谱分析仪 (EDS) 分析样品中的成分。

2 结果与讨论

2.1 不同 211 相形貌的形成

图 1 所示为几种典型熔化生长工艺示意图^[4]。可以认为 YBCO 基体中的 211 粒子有 3 种^[5]: 一是 Y123 相包晶分解形成的 211 粒子, 主要形貌为柱状, 在 MTG 工艺中比较常见; 二是 Y_2O_3 和液相发生包晶反应生成的 211 粒子, 主要形貌为针状, 在 MPMG 工艺中容易形成; 三是前驱粉末中的 211 粒子保留下来, 形貌为圆形颗粒 (等轴状), 可以通过 PMP 工艺获得。图 2 所示为 MTG, PMP 及 MPMG 前驱粉末 1100 °C 保温 30 min 淬火的 SEM 照片。从图 2a 中可以看出, MTG 前驱粉末经过随炉升温在 1100 °C 经过包晶分解后形成的 211 相为比较粗大的柱状晶粒; 而 PMP 前驱粉末经过随炉升温过程, 前驱粉末会先形成 Y123 相, 再经过包晶分解为细小等轴状颗粒的 211 相 (图 2b)。

收到初稿日期: 2008-11-15; 收到修改稿日期: 2009-11-01

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (50432050) 和国家高技术研究发展计划 (2007AA03Z241)

作者简介: 冯建情, 男, 1976 年生, 博士, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231079, E-mail: fegatin999@163.com

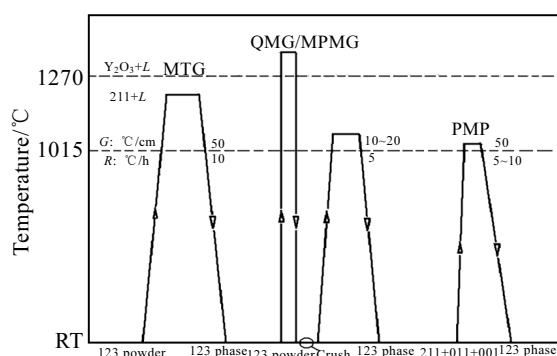


图 1 几种典型熔化生长工艺示意图

Fig.1 Schematic diagram of several typical melting growth processes^[4]

图 2c 所示为 PMP 前驱粉末到温进入包晶分解温区的淬火组织。由于生成的 Y123 相数量很少, 因此淬火组织主要为前驱粉末中被保留下来的 211 颗粒, 熔化的液相在淬火时残留在 211 粒子表面。图 2d 为 MPMG 工艺的前驱粉末在 1300 °C 保温淬火后重新升温到 1100 °C 保温 30 min 淬火形成的针状 211 粒子。

关于 211 相的形成原因进行了大量研究, 其中 MTG 工艺和 MPMG 工艺中的粒子形貌及形成原因有比较一致的结果。MTG 工艺中 211 粒子是经过 Y123 相分解而来的。根据 Griffith 等^[6,7]的研究, 211 粒子在包晶分解时在 Y123 相晶界处形核, 在 Y123 相加热到包晶分解温度时, 晶界处的 Y 浓度过饱和, 因而在晶

界处优先形核生成 211 相。同时, 研究发现, 初始的 211 粒子性质具有遗传性, 针状的 211 相在基体中会形成针状 211 相, 等轴状 211 粒子将导致基体中等轴状 211 的形成。MPMG 工艺中的 211 粒子是由 Y_2O_3 和液相发生包晶反应生成的。针状的 211 可以减少液相的流失和阻止样品在熔化生长过程中的变形。研究^[1,5]认为, 产生针状 211 相的原因是: 211 相在生长时有大量的液相保证了其在一个方向的择优快速生长。如果没有足够的液相, 其在生长时互相堵塞将不能形成针状结构。

关于 PMP 工艺中 211 粒子的研究有一些结果, 但是存在不同的看法。Zhou 等^[3]认为 PMP 工艺前驱粉末中的 211 粒子被保留下来了, 而 Kim 等^[8]认为 PMP 工艺中的 211 粒子在加热时首先生成 Y123 相, 211 粒子是由 Y123 相分解的, 和 MTG 工艺本质是一致的。因此, 为了正确认识 PMP 工艺中 211 粒子的形成机制, 首先要研究 211 粒子能否在加热过程中保留, 其次是在普通升温过程中 211 粒子的形貌和形成过程变化。

通过实验研究发现, PMP 工艺中形成的 211 粒子有两种情况: 一是原来前驱粉末中的 211 粒子, 通过快速加热到包晶分解温度使前驱粉末中的 211 粒子保留下来, 这是在 PMP 工艺制备 YBCO 时通过控制热处理制度得到的结果; 另外一种是在 PMP 工艺中的前驱粉末在普通升温速率加热过程中先形成 Y123 相, 然后由 Y123 相分解而来。从图 2 可以知道, 尽管 PMP

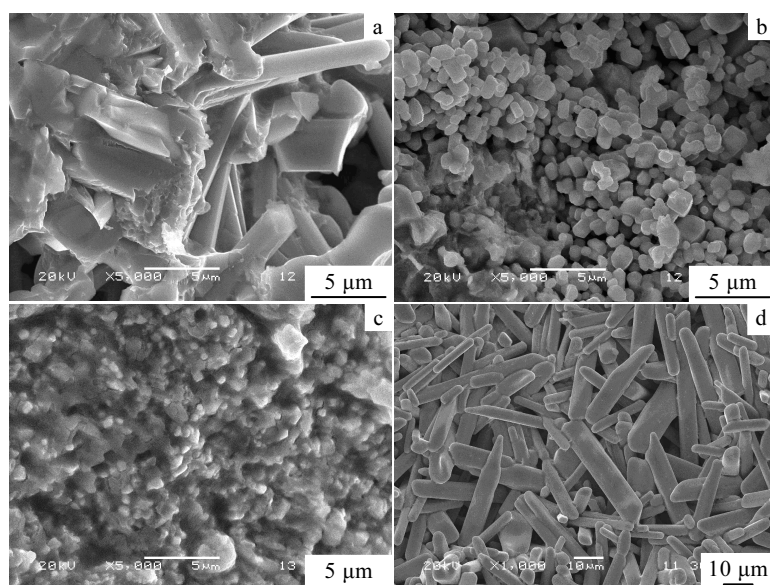


图 2 YBCO 前驱粉末 1100 °C 保温 30 min 淬火的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of YBCO precursor powder samples quenched at 1100 °C for 30 min: (a) MTG samples by furnace heating, (b) PMP samples by furnace heating, (c) PMP samples by directed into furnace, and (d) MPMG samples quenched

工艺中的 211 粒子和 MTG 工艺的 211 粒子都是由 Y123 相分解而来, 但两者的形貌有很大差别。

2.2 热处理制度对 PMP 工艺 211 粒子的影响

为了研究热处理制度对 211 粒子形貌的影响, 把 PMP 前驱粉末采用不同的热处理制度处理后淬火比较其结果。一是 PMP 前驱粉末按照 400 °C/h 的速率加热到 950 °C 保温 1 h, 使其形成 Y123 相, 然后再加热到 1100 °C 保温 30 min, 让 Y123 相再分解得到 211 相后淬火。二是把 PMP 前驱粉末按照 400 °C/h 的速率加热到 1300 °C 保温 1 h 后淬火, 然后再升温即 1100 °C 保温 30 min 淬火, 观察不同热处理制度下的 211 粒子形貌。

图 3 所示为 PMP 前驱粉末经不同热处理制度的 211 粒子 SEM 照片。图 3a 为 PMP 前驱粉末经过先形成 Y123 相后再分解形成的 211 粒子形貌。图 3b 为高温处理后 Y_2O_3 和液相反应生成的 211 粒子形貌。从图 3 中可以看出, 不管那种热处理制度得到的 211 粒子均为等轴状, 差别只是在于 211 粒子的尺寸。因此, 可以认为 PMP 工艺中 211 粒子的形貌不受热处理工艺制度的影响, 211 粒子形貌的形成可能是由 PMP 前驱粉末的性质决定的, 不同的热处理制度只是改变 211 粒子的尺寸。

2.3 前驱粉末组成对 211 相形貌的影响

通过研究和分析发现, 211 粒子的生长具有择优取向生长特性, 211 粒子的形貌与生长时的周围环境

直接相关(特别是液相环境)。MTG 和 MPMG 的前驱粉末在形成 211 粒子中, 当 211 粒子形核后周围具有较多的液相, 因而提供了 211 粒子择优取向生长的环境, 便形成柱状 211 或针状 211^[9,10]。而 PMP 前驱粉末在形成 211 粒子时周围液相环境不充分, 211 粒子在生长过程中不能得到择优取向生长的条件, 211 粒子生长过程中互相作用便形成等轴状。

为了证实液相是 211 粒子择优生长的外部环境, 在 PMP 前驱粉末中添加过量的液相成分, 观察其淬火组织就可以说明液相在 211 粒子形成中的作用。在 PMP 前驱粉末中加入 20% (质量分数, 下同) 液相成分(011+CuO), 然后按照 400 °C/h 的速率加热到 950 °C 保温 1 h 后再加热到 1100 °C 保温 1 h 淬火。同时把加入 40% 液相成分(011+CuO)的 PMP 前驱粉末加热到 1300 °C 后淬火, 然后再加热到 1100 °C 保温 30 min 淬火。图 4 所示为添加 20% 和 40% 过量液相的 PMP 前驱粉末淬火 SEM 照片。可以看出, 在 PMP 前驱粉末中添加了液相成分后, 不论是那种热处理工艺, 211 粒子均由未添加过量液相时的等轴状变成了柱状, 说明充足的液相是 211 粒子择优生长的充分条件。

图 5 所示为 MTG 前驱粉末加入过量(20%) 211 相后在 1100 °C 保温 30 min 的淬火组织。从图中可以看出 211 粒子主要为等轴状。说明在 MTG 中加入过量 211 相后导致液相成分不是很充足, 在 Y123 相分

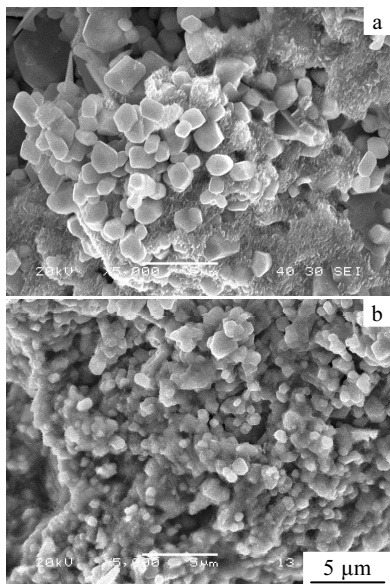


图 3 PMP 前驱粉末不同热处理温度的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of PMP precursor powders by different heat treatments: (a) quenched at 1100 °C for 30 min, and (b) quenched at 1100 °C for 30 min after holding at 1300 °C for 1 h

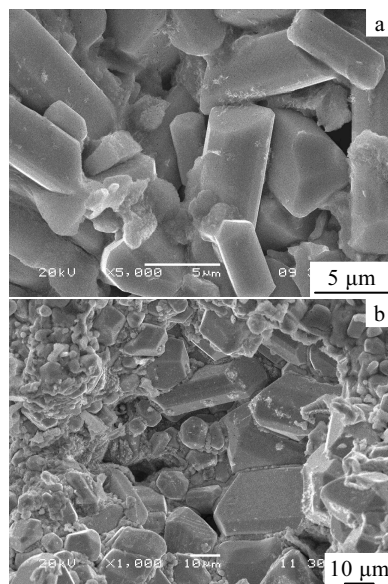


图 4 PMP 前驱粉末添加 20% 和 40% 液相成分淬火的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of PMP precursor powders doped with 20% and 40% (mass fraction) liquid phase compositions: (a) quenched at 1100 °C for 30 min and (b) quenched at 1100 °C for 30 min after holding at 1300 °C for 1 h

解成 211 相的过程中, 211 相的生长环境改变, 择优生长得到抑制, 出现等轴状 211 粒子。

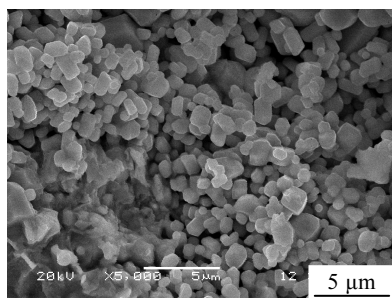


图 5 MTG 前驱粉末添加 20%(质量分数)211 相的 SEM 照片
Fig.5 SEM micrographs of MTG precursor powders doped with 20% (mass fraction) 211 phase

综合以上试验和分析结果, 可以知道, PMP 工艺中等轴状的 211 粒子形貌是由前驱粉末的性质决定的, PMP 前驱粉末的组成有利于减少在包晶反应温度区域过量液相的形成, 从而抑制 211 粒子的择优生长。同时根据前驱粉末中的遗传性可以认为, PMP 工艺中的 211 粒子在加热升温过程中即使有少量 Y123 相形成, 其分解形成的 211 粒子也不会改变为柱状。等轴状的 211 粒子在制备 YBCO 超导体时有利于 211 粒子在基体中的分布, 这有助于提高 YBCO 的临界电流密度, 充分体现了 PMP 工艺在制备高性能的 YBCO 材料方面具有的优越性。

3 结 论

1) 粉末熔化处理工艺中的 211 粒子可以通过快速加热保留下来; 在普通升温速率下, 生成等轴状的 211

粒子, 等轴状 211 粒子形成由前驱粉末的组成决定, 不受热处理制度的影响。

2) 粉末熔化处理工艺中等轴状 211 粒子的形成是由于 211 相形核后周围环境缺少充足的液相, 抑制了 211 粒子的择优生长。

参考文献 References

- [1] Jin S, Tiefel T, Sherwood R *et al. Phys Rev B*[J], 1988, 37: 7850
- [2] Murakami M, Morita M, Doi K *et al. Jpn J Appl Phys*[J], 1989, 28: 1189
- [3] Zhou Lian, Zhang Pingxiang, Ji Ping *et al. Supercond Sci Technol*[J], 1990, 3: 490
- [4] Zhang Pingxiang(张平祥). *Investigation on Microstructure and Properties of PMP Processed YBCO*(PMP法YBCO超导体的显微组织及性能研究)[D]. Shenyang: Northeast University, 1995
- [5] Sakai N, Yoo S I, Murakami M. *J Mater Res*[J], 1995, 10: 1611
- [6] Griffith M L, Huffman R T, Halloran J W. *J Mater Res*[J], 1994, 9: 1633
- [7] Chow J C L, Lo W, Dewhurst C D *et al. Supercond Sci Technol*[J], 1997, 10: 435
- [8] Kim C J, Kim Ki-Baik, Jee Young A *et al. J Mater Res*[J], 1999, 14: 1212
- [9] Kim C J, Park H W, Kim K B *et al. Supercond Sci Technol*[J], 1995, 8: 652.
- [10] Mele P, Ubaldini A, Carnasciali M M *et al. Crystal Growth & Design*[J], 2006, 6: 1761

Formation Mechanism of Y_2BaCuO_5 in Powder Melting Process

Feng Jianqing, Lu Yafeng, Xu Xiaoyan, Xiong Xiaomei, Liu Guoqing, Zhang Cuiping,
Chen Shaokai, Zhang Pingxiang, Zhou Lian

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

Abstract: The morphology of powder melting processed Y_2BaCuO_5 particles quenched in different heat treatment system was investigated, and compared with that of the Y_2BaCuO_5 particles in melt texture growth process and melt powder melt growth process. The forming mechanism of equiaxed Y_2BaCuO_5 particles in powder melting process was revealed. The results show that the composition of precursor powder make the excess liquid phase in powder melting process decrease, which inhibits the preferential growth of Y_2BaCuO_5 particles.

Key words: powder melting process; Y_2BaCuO_5 ; heat treatment; preferential growth

Biography: Feng Jianqing, Ph. D., Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231079,

E-mail: fegatin999@163.com