

文章编号: 0529-6579 (1999) 05-0114-04

先驱物的粒径对织构体 Y123 微结构的影响^{*}

罗愈业, 熊小敏, 石舜森, 吴奕初, 何振辉

(中山大学物理学系, 广州 510275)

摘 要: 研究分别用粗粉及细粉工艺制备的先驱物 (液相组份先驱物粉末 ($\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$), 异相 SnO_2) 对高温超导体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) 液相粉末熔融生长 (LPMG) 织构工艺及微结构的影响, 结果表明: 在 LPMG 工艺熔化前的 Y123 成相温区及熔融温区适当保持一段时间, 可使样品的密度及结构度得到改善; 在部分样品的晶畴内可以观察到几十到几百纳米量级的微粒, 同时有大量的微粒存在于晶界中.

关键词: 高温超导织构体; 液相粉末; 微粒效应

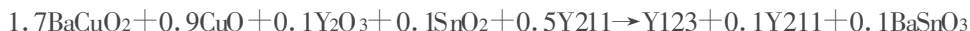
中图分类号: TM 262 **文献标识码:** A

为了改善 Y123 超导织构体材的微结构以提高其临界电流密度 J_c , 人们做了大量的研究以寻求有效的工艺与途径, 如在 Y123 母体系材中引入过量的 Y_2BaCuO_5 (Y211) 微粒并使其细化^[1], 引入异相非超导微粒 (如 SnO_2) 作为磁通钉扎中心等^[2]. 在引入异相非超导微粒时, 又会遇到微粒分布不均匀的现象^[3]. 为使微粒在开始时就尽可能地均匀分布, 本文尝试采用溶胶-凝胶法制备 Y123 相先驱物微粉, 并采用 LPMG 工艺生长 Y123 织构样品; 另一方面, 由于粒径小的粉体可降低熔点和烧结温度^[4], 原则上这又有利于抑制异相微粒在 Y123 织构生长过程中的进一步长大. 结果发现相对于 MTG 工艺, 其控温工艺必须加以调整, 同时织构体中的异相微粒分布仍不均匀. 本文就工艺调整的机理及微粒分布不均匀的原因作了分析.

1 实 验

先驱物的制备: 以纯度为 99.0% 的 BaCO_3 和 CuO 、99.99% 的 Y_2O_3 与 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR) 为原料, ① 用溶胶-凝胶法^[5] 分别制备 Y123 的液相组份 ($\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$)、 Y_2O_3 、Y211 及 SnO_2 细粉先驱物; ② 用固态反应法分别配制组份相同的先驱物粗粉, 然后分别在 $950 \sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 5~10 h. 以纯度为 99.8% 的 SnO_2 原料作为 SnO_2 粗粉. 以上细粉和粗粉的液相组份先驱物分别记为样品 A 和 B, 与 Y211 等按下式混合后分别记为 F 和 R.

按下式的左边



配备名义组份, 用超声振荡混合, 并在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 加热 2 h 后, 在 $3 \times 10^5\text{ MPa}$ 的压力下压成长

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金 (59702004) 资助项目; 广东省自然科学基金 (970134) 资助项目

收稿日期: 1999-02-15 作者简介: 罗愈业, 男, 1968 年生, 工程师.

条.

为了同时研究不同工艺对样品织构度的影响, 本文选择了不同的 LPMG 工艺生长织构样品, 其工艺如图 1 所示. 通过改变在 Y123 成相温区的保温时间 t_{r1} 及在熔融温区的保温时间 t_{r2} 以及从成相温区 T_1 到最高熔融温度 T_2 所用的时间 Δt , 得到了 F 和 R 两个系列在不同工艺下的样品.

用透射电子显微镜 (TEM) 对先驱物的粒径进行了分析; 用日本产的 S-520 型扫描

电子显微镜 (SEM) 对这些样品进行了微结构形貌观察 (图 2).

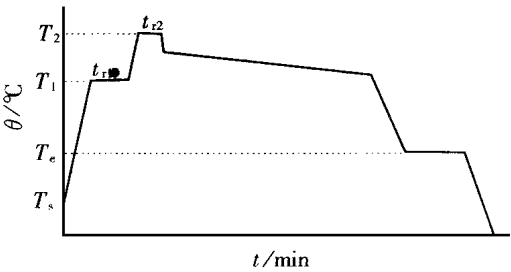


图 1 LPMG 工艺示意图
Fig 1 Pattern of procedure for LPMG

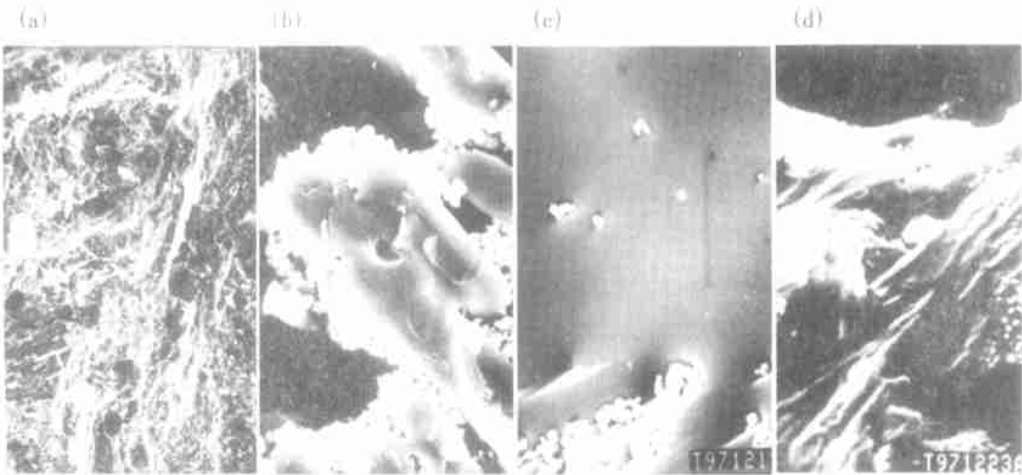


图 2 部分样品的 SEM 形貌图
Fig 2 SEM micrographs of samples prepared with different procedures

a 样品 R $t_{r1}=0\text{ min}$, $\Delta t=30\text{ min}$, $T_2=1\,020\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{r2}=0\text{ min}$
b 样品 F, $t_{r1}=30\text{ min}$, $\Delta t=30\text{ min}$, $T_2=1\,020\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{r2}=60\text{ min}$
c 样品 F, $t_{r1}=30\text{ min}$, $\Delta t=30\text{ min}$, $T_2=1\,020\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{r2}=20\text{ min}$
d 样品 R, $t_{r1}=0\text{ min}$, $\Delta t=30\text{ min}$, $T_2=1\,080\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{r2}=20\text{ min}$

2 结果与讨论

通过 TEM 观察了细粉先驱物的粒径大小及先驱物团聚情况, 结果表明, 细粉 SnO_2 及液相成分先驱物的粒径在几十纳米到几百纳米之间, 粗粉先驱物的粒径约为 μm 量级. 图 2 是不同工艺样品横断截面的 SEM 形貌图. 当在 Y123 的成相温区 T_1 (约为 $940\text{ }^\circ\text{C}$) 不保温而较快的升温速率 ($>5\text{ }^\circ\text{C/min}$) 升至最高保持温度 T_2 (约 $1\,030\text{ }^\circ\text{C}$), 然后在此温度选择不同的 t_{r2} , 得到的两组样品在断面都观察到部分绿色的 Y211. 在 SEM 观察时, 发现样品都有较多且孔径较大的空洞, F 样品的空洞比 R 样品多且大, 两样品的织构度均较差, 如图 2a; 适当降低升温速率, 样品的密度较前者有所改善, 但是效果不明显. 在 T_1 的 t_{r1} 较短 ($<10\text{ min}$) 时, F 样品的密度及织构度都比 R 样品要差. 当适当延长样品在温区 T_1

的 t_{d1} , 然后以较快的速率升温至 T_2 并在此温区再保温一段时间 t_{t2} (20 min 左右), 样品的整体收缩均匀且较致密, 样品的断面观察到的绿色 Y211 相较少, 在 SEM 形貌观察时观察到较少的空洞, 样品织构度较好, F 样品无论从密度还是织构度都有很大程度的提高, 且其织构度比 R 样品更好. 随着在 Y123 的成相温区 T_1 的 t_{t1} 的相对延长, F 样品的密度及织构度改善程度比 R 样品更为明显. 但随着在熔融温区 T_2 的 t_{t2} 的增加 (> 30 min 时), 在 SEM 可以观察到两组样品内部的空间有所增加, 密度及织构度变差; 同时可以观察到大量的颗粒吸附在样品在晶界上, 见图 2b. 当将 T_2 提高到 $1\ 080\ ^\circ\text{C}$ 以上时, 可以观察到类似于图 2b 的情形.

可见, 采用这种工艺制备的样品, 其熔融温度可以降低至 $1\ 030\ ^\circ\text{C}$ 左右, 比常规 MTG 工艺的熔融温度 $1\ 100 \sim 1\ 120\ ^\circ\text{C}$ 要低^[6].

当粉料的粒度减小, 相同质量的粉料其表面积增大, 表面能也随着增大, 粉料内吸附的气体增多, 因此在相同压力下压得的样品其致密度则较粗粉在相同条件下所得到的样品相对疏松, 细粉样品内部的毛细孔较粗粉的大. 如果样品的液相成份处于熔融的液相状态, 样品内毛细孔的虹吸力小于重力, 因此体积相对疏松的样品中的液态 (液相成份) 则较易流失; 另外, 细粉 (相对于粗粉) 由于表面能高而熔点低或更易熔化, 这也可能是细粉先驱物在相同温度下较粗粉而言液相组份更容易流失的另一种原因. 为了证明这一点, 我们在 Y123 的成相温区采用不同的保温时间及不同的升温速率升到样品的熔融温度. 对应的 SEM 的结果表明, 先在 Y123 的成相温区适当延长保温时间后再升温至样品的熔融温区并适当延长 t_{t2} , 样品的密度可以得到明显的改善, 样品的织构度也得到相应的提高. 由于在成相温区适当保持一段时间, 使 Y123 相有了更多的成相机会 ($\text{Y211} + \text{L}(\text{液相}) \rightarrow \text{Y123}$), 晶粒间的液相还有利于样品收缩, 使颗粒间存在的气孔被充分排除, 从而使其密度得以提高; 密度提高后, 样品的液相成份流失的机会大大减少, 从而保证织构生长所需的理想组份. 但在此温区保温时间过长会使样品中的晶粒长大, 从而接近与粗粉相近的尺寸. 这可能是在此温区保持时间过长后样品的织构度变差的原因之一. 在熔融温区, 液相的粘度下降, 更容易流失, 故在此温区保温时间过长不利于此工艺后段织构的生长.

为了研究先驱物尤其是异相先驱物在织构样品中存在的情形, 在 SEM 下对样品进行了更仔细的观察, 结果发现在工艺 $1\ 020\ ^\circ\text{C} \times 20\ \text{min}$ 时的 F 样品及 $1\ 080\ ^\circ\text{C} \times 20\ \text{min}$ 时的 R 样品里不均匀地存在着粒度约为几十到几百纳米量级的微粒, 部分的颗粒嵌在晶粒里, 如图 2c 及 2d, 而多数的颗粒则富集于样品的晶界上, 如图 2b. 受实验条件的限制, 暂时还无法确定这些微粒的成份. 富集的原因之一是生长前沿的固液相界面把微粒推出固相之外^[7], 另一种可能是先驱物粉末本身的微粒分布不均匀.

3 结 论

采用液相组份先驱物细粉, 用 LPMG 工艺生长 Y123 织构样品, 其工艺对 t_{d1} 及从 T_1 到 T_2 之间的升温速率敏感, 相对延长 t_{t1} 及 t_{t2} 有利于 Y123 织构样品的密度及织构度的改善, t_{t2} 过长不利于样品织构的生长; 细粉先驱物采用该工艺的熔融温度 T_2 比常规 MTG 工艺所需的温度低. 在织构样品中存在着粒度为几十纳米至几百纳米的颗粒, 这些细小的颗粒是否可以作为有效的磁通钉扎中心, 以及如何得到均匀分散在 Y123 晶畴里的微粒有待作更深入的研究.

参考文献:

- [1] McGINN P, ZHU N, CHEN W, et al. Microstructure and critical current density of zone melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ with Y_2BaCuO_5 additions [J]. *Physica (C)*, 1991, 176: 203~208.
- [2] MARINEL S, MONOT I, PROVOST J, et al. Effect of SnO_2 and CeO_2 doping on the microstructure and superconducting properties of melt textured zone $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [J]. *Supercond Sci Technol*, 1998, 11: 563~572.
- [3] HE Z H, WU M Z, BRUCHLOS G, et al. $\text{Y}_2\text{Ba}_5(\text{Sn}_{3-y-z}\text{Cu}_y\text{Pt}_z)\text{O}_x$ in textured YBCO superconductors [J]. *Physica (C)*, 1999, 312: 261~268.
- [4] BHARAGAVA A, MACKINNON I D R, YAMASHITA T, et al. Bulk manufacture of YBCO powders by coprecipitation [J]. *Phys (C)*, 1995, 241: 53~62.
- [5] 罗愈业, 游长江, 熊小敏, 等. $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的微结构及临界电流密度 [J]. *中山大学学报 (自然科学版)*, 1998, 37 (2): 26~30.
- [6] SALAMA K, SELVAMANICKAM V, GAO L, et al. High current density in bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor [J]. *Appl Phys Lett*, 1989, 54: 2352~2354.
- [7] UHLMANN D R, CHALMERS B. Interaction between particles and a solid-liquid interface [J]. *J Appl Phys*, 1964, 35: 2986.

Effects of Precursor Powder Particle Size on Microstructure in Textured Bulk Y123 Superconductor

LUO Yu-ye^{*}, XIONG Xiao-min, SHI Shun-shen, WU Yi-chu, HE Zhen-hui

Abstract: The effects of using coarse and fine powder precursors of liquid phase composition ($\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$), and secondary phase SnO_2 to grow texture $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) superconductors by the liquid-phase-powder-melt-growth (LPMG) process are investigated. The results indicate that: ① holding the samples for some time at the forming temperature (T_1) and melting temperature (T_2) of Y123 phase, is helpful for increasing the density and improving the texture growing of Y123; ② comparing to the normal MTG process, the LPMG process reduces T_2 for fine precursors; ③ some particles with tens to hundreds nanometers in size are found in the texture domains, but most of them stay in the grain boundaries.

Keywords: high T_c textured superconductor; Y123 liquid phase powders; effect of particle size

^{*} Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China