

# 高能球磨法制备 $MgB_2$ 超导材料的研究进展

杨 芳<sup>1</sup>, 闫 果<sup>2</sup>, 张平祥<sup>1</sup>, 王庆阳<sup>1</sup>, 熊晓梅<sup>1</sup>, 李少强<sup>2</sup>, 冯建情<sup>1</sup>, 李成山<sup>1</sup>, 冯 勇<sup>2</sup>

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 西部超导材料科技股份有限公司, 陕西 西安 710018)

**摘 要:** 本研究介绍了采用高能球磨法制备  $MgB_2$  超导材料的研究现状。采用高能球磨能有效细化晶粒, 有利于提高超导芯丝的致密度, 强化  $MgB_2$  晶粒的连接性, 同时晶粒细化形成的更多晶界能形成钉扎中心, 进一步提高线/带材在高磁场下的临界电流密度。还介绍了通过分步反应法和高能球磨法在常压条件下合成  $MgB_2$ , 高能球磨法可以明显减少  $MgB_2$  长线中的孔洞并提高粉体密度。

**关键词:**  $MgB_2$ ; 高能球磨; 研究进展

中图分类号: TM26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1452-05

$MgB_2$  超导体自 2001 年发现以来, 由于其临界温度为 39 K, 具有相干长度大、不存在晶界弱连接等优点, 倍受国内外科学家的关注,  $MgB_2$  经历了多年的研究已取得了相当大的进步, 它在一些特殊的领域如 MRI 磁体系统等方面得到成功应用, 然而为了全面地开发这种材料的应用潜能, 需要进一步提高临界电流密度 ( $J_c$ )<sup>[1,2]</sup>。这就需要更好地控制  $MgB_2$  材料的微观结构, 探索更有效的方法如高能球磨<sup>[3-6]</sup>、掺杂<sup>[7,8]</sup>等来提高超导性能。经过十几年大量系统的研究, 发现高能球磨和元素掺杂是提高  $MgB_2$  磁场下  $J_c$  性能最有效的方法。作者将介绍最近几年用高能球磨法制备  $MgB_2$  超导体的研究进展。

## 1 先位法制备 $MgB_2$ 块材的研究现状

$MgB_2$  块材一般有 2 个主要的方法来制备, 即先位法 (*ex situ*) 和原位法 (*in situ*)。先位法直接使用商品的  $MgB_2$  粉末, 压制成块材烧结后密度较大, 不像原位法中块材由于镁的扩散留下了很多孔洞使材料密度下降, 一般所使用的先位粉末具有从 1 至 200  $\mu m$  较宽的晶粒尺寸, 容易吸取空气中的水分出现大量团聚, 而制备  $MgB_2$  粉末时镁也易氧化成氧化镁而形成壳使  $MgB_2$  晶间连接性变差。为了改变这种情况, 常采用气氛保护下的高能球磨来降低粉末晶粒尺寸 (3~30  $\mu m$ ), 打破团聚和  $MgO$  壳, 并采用先冷压后热压烧结方法增加块材的密度。日本东京大学 H. Tanaka 等人对采用 *ex situ* 工艺所制备的样品分别经手磨和球磨后进行了微观

结构分析比较, 其结果如图 1 所示, 他们发现球磨烧结后的块材样品颗粒分布更均匀, 微观结构更好<sup>[9]</sup>。

高能球磨由于能够细化晶粒, 并且能够引入大量的晶界作为有效的钉扎中心, 目前成为  $MgB_2$  块材制备常用的方法之一。德国金属材料研究院的 Kario 等人采用高能球磨方法对  $MgB_2$  商品粉进行了不同时间的球磨, 他们发现粉末的球磨时间对  $MgB_2$  的分解影响较大<sup>[3]</sup>。其结果从 XRD (图 2) 和 DSC (图 3) 分析可知, 随着研磨时间的增加, 吸热峰的面积变大, 预示  $MgB_2$  的分解温度随着晶粒尺寸的大小而变, 晶粒越小, 分解反应

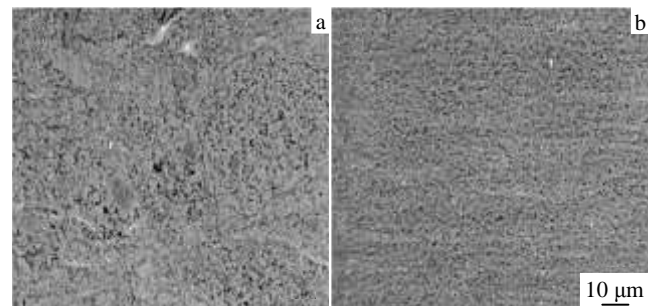


图 1 手磨和球磨  $MgB_2$  样品在 900  $^{\circ}C$ , 24 h 烧结后抛光截面的微观结构

Fig.1 Secondary electron images of cross-sectional polished surfaces of *ex situ*  $MgB_2$  bulks sintered at 900  $^{\circ}C$  for 24 h prepared from hand-milled powder (a) and ball-milled powder (b)<sup>[9]</sup>

收稿日期: 2016-05-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51302226, 51372207); 国家重点基础研究发展计划“973”计划 (2011CBA00104) 和国家高技术研究发展计划“863”计划 (2014AA032701); 陕西省自然科学基金 (2014JQ6198); 陕西省创新团队 (2013KCT-07)

作者简介: 杨 芳, 女, 1980 年生, 博士, 高级工程师, 西北有色金属研究院超导所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231079, E-mail: yangfang@c-nin.com

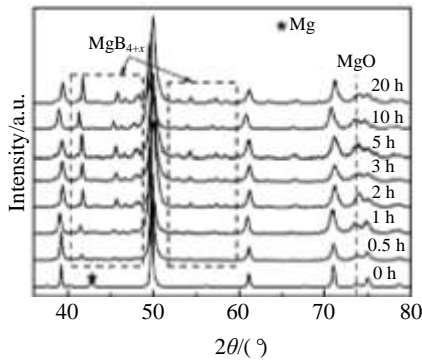


图 2 在 700 °C, 10 min HP +900 °C, 1 h 热处理后高硼化物出现  
Fig.2 Higher borides observed in bulks after 700 °C, 10 min HP + 900 °C, 1 h heat treatment<sup>[3]</sup>

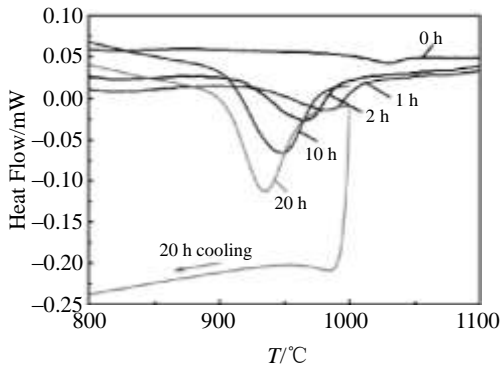


图 3 不同研磨时间下的 DSC 曲线  
Fig.3 No reversible endothermic reaction observed in any powders at high temperatures<sup>[3]</sup>

温度越低,  $MgB_2$  含量也同时降低, 达到 5 h 后,  $MgB_2$  的相含量从 98% 下降到 65%, 分解产物发现有高硼化物和氧化镁的存在, 而且反应是不可逆的, 这对块材特性有重要影响, 也意味着球磨需要较短的时间。在以前的文献中也有  $MgB_2$  样品的  $J_c$  和  $H_{irr}$  与超导化合物的晶粒尺寸呈抛物线的报道<sup>[10]</sup>。球磨 2 h 可以获得较高的不可逆场 (4.2 K 是 9 T) 和较好的  $J_c$ , 之后时间延长,  $H_{irr}$  降低。

在先位法中除了球磨时间对超导性能影响较大外, 适当的掺杂也会改变  $MgB_2$  在高场下性能恶化的状况。巴西圣保罗大学的 Rodrigues<sup>[11]</sup> 等在商品  $MgB_2$  粉中掺杂  $TaB_2$ ,  $VB_2$ ,  $AlB_2$  和高纯度 SiC 制备  $Mg_{1-x}Me_xB_2$  ( $x=0.05$ ), 或在  $Mg_{1-x}Me_xB_2$  中添加 10% 的 SiC, 结果发现高能球磨样品掺杂后在高磁场的临界电流特性要比未球磨样品好 (图 4), 这主要是由于增加了晶间连接性, 使材料密度得到提高。另外所掺杂的二硼化物  $TaB_2$ ,  $VB_2$  和  $AlB_2$  在  $MgB_2$  中可以改善低磁场的临界电流密度, 尤

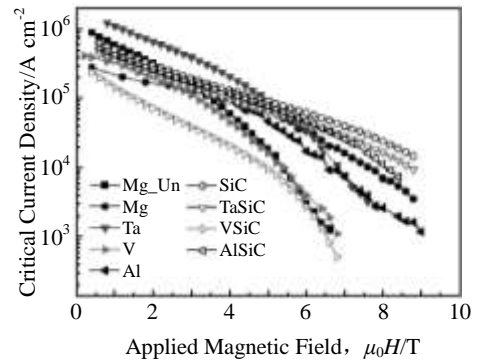


图 4  $MgB_2$  样品在热处理后临界电流密度与外磁场变化曲线  
Fig.4 Critical current densities versus applied magnetic field for  $MgB_2$  samples after heat treatment<sup>[11]</sup>

其  $TaB_2$  的添加最明显, 而同时添加二硼化物和 SiC 到  $MgB_2$  中明显改善了样品高磁场下的临界电流密度。

## 2 原位法制备 $MgB_2$ 块材的研究现状

高能球磨除了以上的 *ex situ* 法制备  $MgB_2$  块材外, 也有很多实验在 *in situ* 法中使用了高能球磨并获得了较好的效果。北京电工所应用超导重点实验室 Wang<sup>[12]</sup> 等采用了国产唐山镁粉 (99.8%, 45  $\mu m$ ) 和唐山晶态硼粉 (96%, 1  $\mu m$ ), 高能球磨前驱粉制备了  $MgB_2$  块材, 其中硼粉是菱形晶体结构, 含有少量的 MgO 杂质, 球磨时间是在 0.5~120 h, 结果显示 80 h, 5 K, 6 T 获得了最好的  $J_c$  是  $2.8 \times 10^4 A/cm^2$ , 他们的实验证实高能球磨能促进  $MgB_2$  相的形成, 细化  $MgB_2$  晶粒和增加缺陷密度, 但随球磨时间增加, 如图 5 所示, 块材的临界温度降低。  $B_{c2}$  和磁通钉扎改善, 所以有益于增强外磁场下  $J_c$  性能 (图 6)。

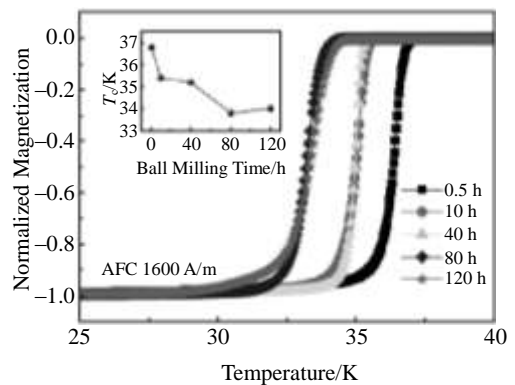


图 5  $MgB_2$  块材磁化系数与临界温度的关系 (插图为  $T_c$  与球磨时间函数关系)  
Fig.5 Normalized magnetic susceptibility versus temperature for the  $MgB_2$  bulks (Inset:  $T_c$  of  $MgB_2$  bulks as a function of ball milling time)<sup>[12]</sup>

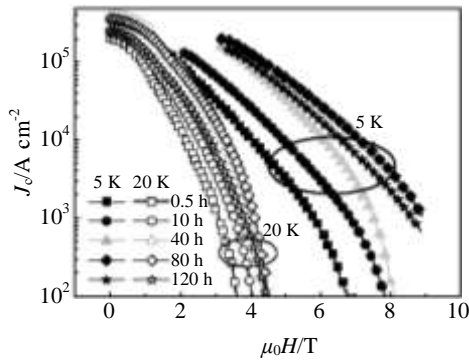


图 6 MgB<sub>2</sub> 块材在 5 K 和 20 K 时临界电流密度与外磁场变化曲线  
Fig.6 Critical current density as a function of magnetic field at 5 K and 20 K for all the MgB<sub>2</sub> bulk samples<sup>[12]</sup>

Y. F. Wu 等使用高能球磨也获得了较好的效果<sup>[13,14]</sup>, 她采用纯度为 99.8% 的 Mg 粉和 90% 的工业 B 粉, 在 750 °C 氩气气氛下烧结, 发现球磨 5 h 的样品性能最好, 在 15 K 时临界电流密度与外磁场变化曲线如图 7 所示。

另外, 作者采用分步反应和高能球磨相结合的方法也有效改善了 MgB<sub>2</sub> 的超导性能<sup>[15]</sup>。首先, 在手套箱中按一定比例均匀混合 Mg 粉, B 粉和 Ti 粉, 压块后在 900 °C 密闭氩气条件下烧结 2 h, 得到 Ti 掺杂的 MgB<sub>4</sub> 块体; 将一次烧结后的 MgB<sub>4</sub> 粉末磨碎过筛, 和补充的 Mg 粉混合后高能球磨, 球磨后粉末压块, 在密闭氩气条件下 750 °C 烧结 2 h 得到 MgB<sub>2</sub>。同时只采用高能球磨法制备了 Ti 掺杂的 MgB<sub>2</sub> 块体以作对比。对烧结后的样

品进行了微观结构和相组成等分析检测, 分步反应法与传统的固态烧结法相比, 不仅因降低了 Mg 元素的影响而提高样品组织致密性, 且更因其采用了分步混合粉末而大大地提高了元素掺杂均匀性, 图 8 给出了 2 种方法制备样品的微观结构图。研究结果表明分步法和高能球磨法相结合能够制备较为致密的 MgB<sub>2</sub> 超导材料。

### 3 MgB<sub>2</sub> 线材的研究现状

北京电工所 Wang<sup>[12,16,17]</sup>等将不同球磨时间的 Mg/B 粉采用 *in situ* PIT 法装入 Fe 管中, 拉拔到直径为 1.75 mm 的线材后, 轧制成 0.5 mm 厚 3.6 mm 宽的带材。在流动

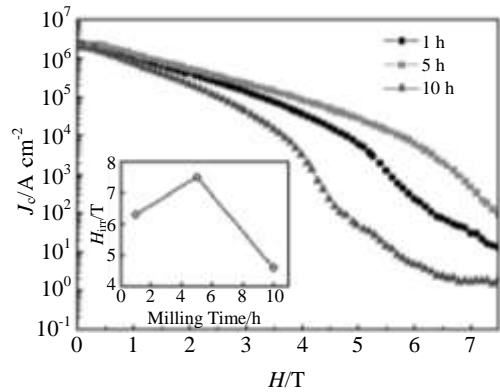


图 7 球磨不同时间后 750 °C 热处理样品在 15 K 时临界电流密度与外磁场变化曲线, 插图为 Hirr 与球磨时间函数关系  
Fig.7 Critical current density  $J_c$  as a function of  $H$  at 15 K for samples heated at 750 °C and milled for different time. Inset: the irreversible field as a function of milling time<sup>[13]</sup>

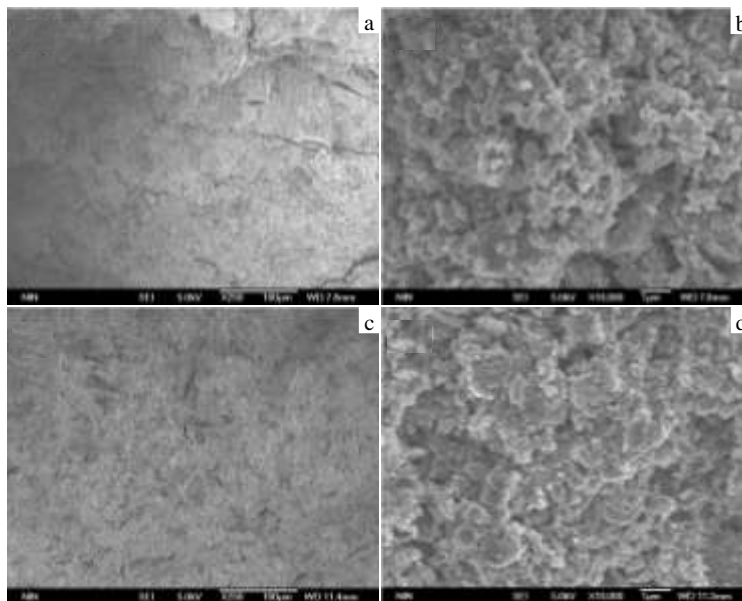


图 8 两种方法制备的样品截面 SEM 照片

Fig.8 Typical SEM images for the samples prepared by different methods: (a, b) two-step reaction method+high-energy ball milling, and (c, d) high-energy ball milling<sup>[15]</sup>

的高纯氩气氛下 700 °C 热处理 1 h。前驱粉末球磨 80 h 后的带材超导性能最好, 4.2 K, 9 T 时  $J_c$  性能为  $2.3 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup>, 是球磨 0.5 h 前驱粉末制备带材的 32 倍, 图 9 给出了 4.2 K 时 Fe 基 MgB<sub>2</sub> 带材传输  $J_c$ - $B$  性能。采用 C 掺杂后, 如图 10 所示, MgB<sub>2</sub> 带材性能进一步改善。

采用高能球磨获得纳米级的 Mg/B 前驱粉, 随后将该纳米粉装入包套管中, 冷加工成线后, 再采用较低温度热压并长时间退火的方法即可获得 PIT MgB<sub>2</sub> 带材, 该带材同时具有极细的纳米 MgB<sub>2</sub> 晶粒 (40~60 nm) 和良好致密性, 因此性能明显超过 *in situ* PIT 法的 MgB<sub>2</sub> 线带材。Gümbel 等人<sup>[6]</sup>首先采用该方法获得了高品质的 MgB<sub>2</sub> 超导块材, 该块材在未掺杂的情况下 20 K 不可逆场可以达到 6 T (磁测量, 100 A/cm<sup>2</sup>)。随后, Herrmann 等人采用该方法制备了碳掺杂的 Fe 包套 MgB<sub>2</sub> 带材, 该带材的  $J_c$  性能在 4.2 K, 10 T 下可达到 400 A/mm<sup>2</sup> (热处理为 600 °C, 3 h); 他们随后又用同样方法制作了

MgB<sub>2</sub>/Nb/CuNi 的带材 (625 °C 烧结 3 h), 该带材 4.2 K, 10 T 下,  $J_c$  达到 600 A/mm<sup>2</sup><sup>[4]</sup>。高能球磨 PIT 法是一种非常前途的可以获得好性能 MgB<sub>2</sub> 超导带材的方法。但是由于需要采用热压的方法, 因此只能制作带材, 存在一定的各向异性, 无法制成圆线, 限制了它在磁体的应用。

总的来说, 高能球磨过程中, 由于粉末颗粒不断发生断裂, 产生了大量的新鲜表面, 粉末经高能球磨到一定程度后, 粉末颗粒变得非常细小, 随着表面积的增加增加了前驱体粉末的表面活性, 具有高反应活性的前驱粉末有利于 MgB<sub>2</sub> 的生成, 有利于提高块材和线带材的密度。然而球磨所带来的氧化问题无论是在先位法还是在原位法中都是影响 MgB<sub>2</sub> 块材或线材临界电流密度的一个重要因素, MgB<sub>2</sub> 超导线带材的性能仍存在很大的提升空间。

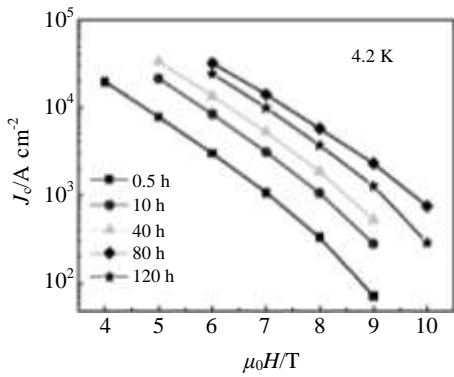


图 9 4.2 K 时 Fe 基 MgB<sub>2</sub> 带材传输  $J_c$ - $B$  性能

Fig.9 Transport  $J_c$ - $B$  properties of Fe-sheathed MgB<sub>2</sub> tapes (The measurements were performed in magnetic fields parallel to the tape surface at 4.2 K)<sup>[12]</sup>

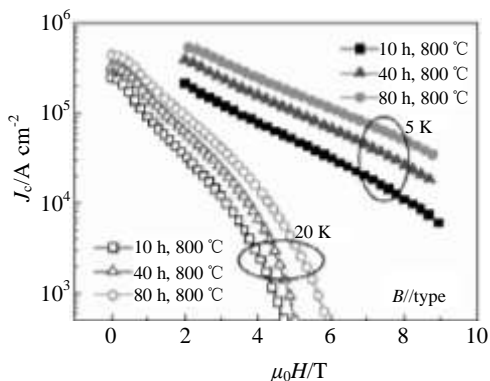


图 10 5 和 20 K 时 C 掺杂 MgB<sub>2</sub> 带材和磁场平行方向  $J_c$ - $B$  性能

Fig.10  $J_c$  versus  $B$  measured in magnetic fields parallel to the tape surface at 5 and 20 K for the milled tape samples<sup>[17]</sup>

参考文献 References

[1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muramaka T *et al. Nature*[J], 2001, 410: 63  
 [2] Herrmann M, Haessler W, Rodig C *et al. Appl Phys Lett*[J], 2007, 91: 082 507  
 [3] Kario A, Nast R, Häbler W *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2011, 24: 075 011  
 [4] Häbler W, Herrmann M, Rodig C *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2008, 21: 062 001  
 [5] Takahashi M, Okada M, Nakane T *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2009, 22: 125 017  
 [6] Gümbel A, Eckert J, Fuchs G *et al. Appl Phys Lett*[J], 2002, 80: 2725  
 [7] Ma Y W, Zhang X P, Nishijima G *et al. Appl Phys Lett*[J], 2006, 88: 072 502  
 [8] Yamada H, Uchiyama N, Matsumoto A *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2007, 20: L30  
 [9] Tanaka H, Yamamoto A, Shimoyama J *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2012, 25: 115 022  
 [10] Flukiger R, Suo H L, Musolino N *et al. Physica C*[J], 2003, 385: 286  
 [11] Rodrigues D, Silva L, Metzner V *et al. Physics Procedia*[J], 2012, 36: 468  
 [12] Wang C D, Ma Y W, Zhang X P *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2012, 25: 035 018  
 [13] Wu Y F, Lu Y F, Yan G *et al. Supercond Sci Technol*[J], 2006, 19: 1215  
 [14] Wu Y F, Lu Y F, Li J S *et al. Physica C*[J], 2007, 467: 38  
 [15] Yang F, Li S Q, Yan G *et al. J Alloys Compd*[J], 2015, 622: 714

- [16] Wang C D, Wang D L, Zhang X P *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2012, 25: 125 001
- [17] Wang C D, Ma Y W, Zhang X P *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2012, 25: 075 010

## Research Progress of MgB<sub>2</sub> Superconducting Materials Prepared by High-energy Ball Milling

Yang Fang<sup>1</sup>, Yan Guo<sup>2</sup>, Zhang Pingxiang<sup>1</sup>, Wang Qingyang<sup>1</sup>, Xiong Xiaomei<sup>1</sup>,  
Li Shaoqiang<sup>2</sup>, Feng Jianqing<sup>1</sup>, Li Chengshan<sup>1</sup>, Feng Yong<sup>2</sup>

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

(2. Western Superconducting Technologies Co., Ltd, Xi'an 710018, China)

**Abstract:** We introduced the research state quo of MgB<sub>2</sub> superconducting materials prepared by high-energy ball milling. High-energy ball milling can effectively refine grain size of MgB<sub>2</sub>, increase density of superconducting wires and enhance the connectivity of MgB<sub>2</sub> grains. Meanwhile, more grain boundaries caused by grain refining result in pinning centers and thus critical current density of wires/tapes is increased under high magnetic field. We also introduced MgB<sub>2</sub> synthesis by two-step reaction and high-energy ball milling. High-energy ball milling can reduce the void percentage and enhance the average density of MgB<sub>2</sub> long wires.

**Key words:** MgB<sub>2</sub>; high energy ball milling; research progress

---

Corresponding author: Zhang Pingxiang, Ph. D., Professor, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231079, E-mail: pxzhang@c-nin.com