

不同包套石墨烯掺杂 MgB_2 超导线材的性能

熊晓梅¹, 杨芳¹, 王庆阳¹, 闫果², 冯建情¹, 金利华¹,
刘浩然³, 潘熙锋², 郝丹², 张平祥^{1,2}

(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)

(3. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘要:分别采用 Fe 和 Nb 作为阻隔层包套材料,通过原位粉末装管法(in-situ PIT)制备出石墨烯掺杂的 $MgB_2/Fe(Nb)/Cu$ 线材和 Nb 包套未掺杂的 MgB_2 单芯线材。线材在高纯氩气保护下、670~800 °C 保温 2 h 热处理。XRD 结果显示,670 °C 热处理的线材其主相均为 MgB_2 超导相,其中 Fe 包套线材中含有 Fe_2B 杂相。3 种线材的微观结构显示,未掺杂线材基体中的孔洞相对较大,而石墨烯掺杂的 Fe、Nb 包套线材基体中的孔洞相对较小。线材样品的拉伸结果显示,热处理前由于加工硬化,3 种线材的拉伸应变值远远低于热处理后的拉伸应变值,其中铁包套线材的硬化最为严重,但无论是否热处理,Fe 包套样品的强度都是最大的。样品的四引线法传输性能测试显示,670 °C 热处理 Nb 包套掺杂线材的临界电流密度(J_c)在 4.2 K, 2 T、4 T、6 T 范围内均高于 Fe 包套掺杂线材的 J_c ,石墨烯掺杂线材(Nb、Fe 包套)在 2 T 具有更好的传输性能,Nb 包套掺杂线材的 J_c 最高可达到 4.59×10^5 A/cm²。当外加磁场大于 4 T 后,2 种包套的掺杂线材的 J_c 均低于未掺杂的线材,Fe 包套样品的超导性能降低更大,显示其掺杂未全部进入晶格,导致其在高场下磁通钉扎作用下降。

关键词: MgB_2 线材; 阻隔层; 石墨烯掺杂; 临界电流密度

中图分类号: TM26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1330-06

MgB_2 是目前发现的简单二元金属间化合物中超导转变温度 T_c (39 K) 最高的超导体^[1], 距今经历了十多年的研究历程, 现已接近商品实用化的阶段。由于 Mg 元素随温度升高容易挥发产生损耗, 同时扩散过程中在基体还会产生孔洞^[2], 这容易导致 MgB_2 的化学计量比不准确, 晶粒连接性能恶化, 因此制备成线、带材时通常采用具有一定强度的金属包套 (Cu、Fe、Ni、Ti、Monel 合金等) 约束 Mg 的挥发和产生的孔洞, 并通过拉拔和轧制完成线、带材的制备^[3-6]。

研究显示纯 MgB_2 材料晶粒间连接性较弱, 在磁场下不能承载很大的输运电流, 因此研究人员采用元素掺杂的方式提高其中高场下的传输性能。大量的实验显示, C 掺杂是所有元素掺杂中改善 MgB_2 超导性能最显著的^[7-9]。目前碳化物家族中的石墨烯 (graphene, G) 也用来掺杂到 MgB_2 晶体中, 以期提高其载流性能^[10]。石墨烯是由碳六元环组成的二维 (2D) 周期蜂窝状点阵结构, 由层间作用力较弱的石墨剥离成接近单层的薄膜, 石墨烯具有良好的导电性, 可以部分替

代同样具有六环石墨蜂窝型结构的硼 (B) 层。本研究采用 Fe 和 Nb 2 种内包套研究了石墨烯掺杂 MgB_2 单芯线材的超导特性, 通过 XRD、SEM、室温拉伸性能以及传输性能测试表征了不同包套线材的微观结构和性能。

1 实验

采用 $\leq 38 \mu m$ 球形 Mg 粉 (99.8%)、无定形纳米级 (< 350 nm) B 粉 (98.99%) 和 3~5 层 100~200 nm 的石墨烯 (99.1%) 作为掺杂元素, 根据前期 C 掺杂^[11] 线材和石墨烯块材^[12] 的研究结果, 掺杂量最高为 3 at%~10 at% 之间能够提高磁场下的临界电流密度, 因此本实验选择 G 为 8 at% 的掺杂量。前驱粉按照 Mg:B:G=1:1.92:0.08 的化学计量比共同混合, 在真空手套箱里高纯氩气保护下, 在玛瑙研钵内手工研磨 45 min, 之后分别装入内包套 Nb、Fe, 外包套是无氧 Cu 的金属管内, Nb 包套尺寸为 $\Phi 10$ mm \times 1 mm (内径、壁厚, 下同), Cu 包套尺寸为 $\Phi 13$ mm \times 1 mm; Fe 包套尺寸为

收稿日期: 2018-04-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51772250, 51372207); 陕西省自然科学基金项目 (2017ZDJC-19); 国家重点研发计划 (2017YFB0902303)

作者简介: 熊晓梅, 女, 1965 年生, 高级工程师, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231079, E-mail: bhzhang@c-nin.com

Φ8 mm×1 mm, Cu 包套尺寸为 Φ10.6 mm×1 mm。复合线材以 8%~18% 的加工率拉拔到 Φ1.0 mm, 图 1 是掺杂石墨烯的 2 种包套线材在 670 °C 热处理的微观形貌。采用同样的线材加工工艺制备了未掺杂线材。3 种线材在封闭的高纯氩气的保护下, 670 °C 保温 2 h 进行热处理, 并对 Fe/Cu 包套线材继续在 750 和 800 °C 各保温 2 h。

利用 D8 ADVANCEX 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的物相组成。采用 JSM-6700F 冷场发射扫描电镜分析样品的微观结构, JSM-6460 钨灯丝扫描电镜 EDS 进行微区 Mg 元素分布分析, 利用万能材料试验机 Instron5982 型分析线材热处理前后的室温力学性能变化。在 4.2 K、不同磁场条件下, 用标准四引线法测量了长度 100 cm 线材的 J_c 值, 电流和电位引线直接

焊接到绕在骨架上的包套材料上, 电压引线距离 50 cm, 失超判据为 1 μV/cm。

2 结果与分析

2.1 物相结构分析

图 2a 为高纯氩气保护下 670 °C 保温 2 h 热处理后 3 种线材的 XRD 图谱。其中 G 代表石墨烯, 1#、2#、3# 分别代表未掺杂铌包套线材、G 掺杂铌包套线材、G 掺杂铁包套线材。测试结果显示, 衍射峰主相均为 MgB₂ 相; 未掺杂线材的 MgB₂ 相含量略高于 G 掺杂的线材; 掺 G 线材的 MgO 相高于未掺杂的线材; 掺 G 线材中还有未反应完的 C 相存在; Fe 包套线材有残余的 Mg 相, 原因是微量 B 与 Fe 有扩散层存在, 生成了

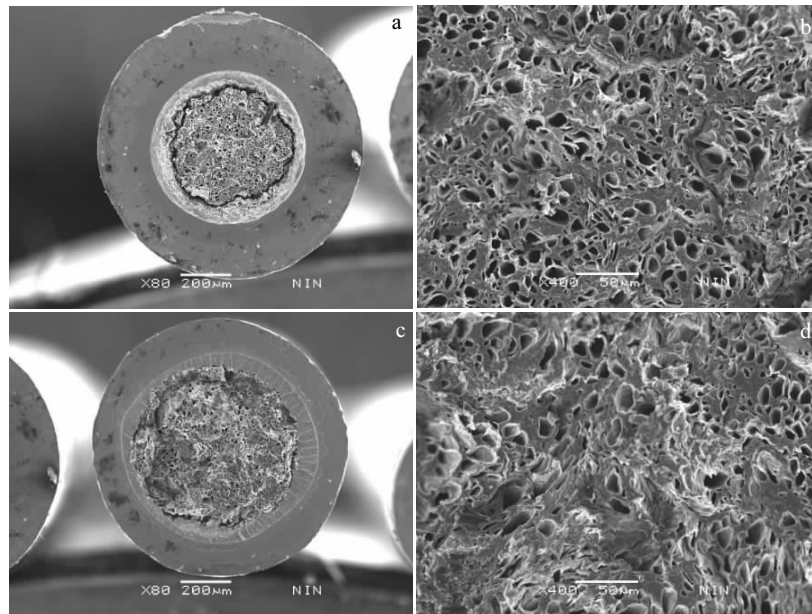


图 1 Fe/Cu/MgB_{1.92}G_{0.08} 和 Nb/Cu/MgB_{1.92}G_{0.08} 线材在 670 °C/2 h 热处理的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of Fe/Cu/MgB_{1.92}G_{0.08} (a, b) and Nb/Cu/MgB_{1.92}G_{0.08} (c, d) wires sintered at 670 °C for 2 h

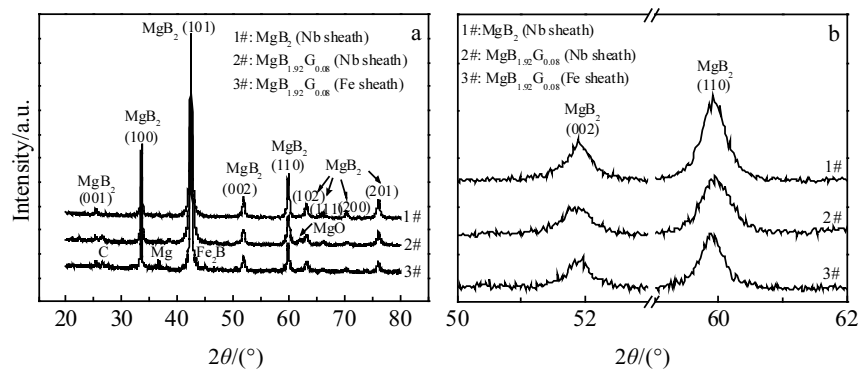


图 2 670 °C 烧结后不同线材的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of various wires sintered at 670 °C

高电阻的 Fe_2B 相, 这个结果和之前的研究是吻合的^[13], 无论掺杂还是未掺杂, Fe 包套都会和 B 发生界面扩散反应。

为了对不同包套 G 掺杂物进入 MgB_2 晶格情况进行比较, 对图 2a 中的 (002) 和 (110) 衍射峰进行了分离, 观察其峰位的变化情况, 如图 2b 所示。图中显示 2 种包套线材掺杂后峰位没有明显的移动, 说明 G 在此温度下的活性不大, 替代 B 的量是微量的。通过晶格参数计算发现, 3 种线材的 a 轴晶格参数相对于未掺杂的 a 略有降低, Fe 包套 G 掺杂降低稍小一些, 可能 Fe_2B 和未反应完的 Mg 颗粒阻碍了 B 位的替代。(未掺杂 Nb 包套线材的 a 、 c 晶格参数分别为 0.309 05、0.351 666 nm; Fe 包套 G 掺杂线材的 a 、 c 分别为 0.308 97、0.351 721 nm; Nb 包套 G 掺杂线材的 a 、 c 分别是 0.308 83、0.352 206 nm), a 轴晶格参数的收缩和 c 轴晶格参数的增加预示着 G 在 B 位的替代, 但替代程度取决于温度、掺杂量等工艺参数的控制, G 掺杂的晶格参数变化类似于其它 C 源的掺杂, 如纳米 C 、 SiC 、 $CNTs$ ^[14]等。

2.2 微观结构分析

图 3 是 3 种线材在 670 °C 热处理 2 h 后横截面的 SEM 微观结构。可以看出未掺杂 MgB_2 线材 (3c, 3f) 和掺 G (3a, 3d, 3b, 3e) 线材均有大小不等的孔洞分布在整体基体, 孔洞的形成是 Mg 反应时离开原来位置向 B 扩散形成的; 由 XRD 衍射结果计算可知, G

替代 B 是微量的, 因此大部分 G 分散在 MgB_2 基体中, 处在晶界上的 G 能够阻止 Mg 晶粒长大, 增加晶界面积, 起到晶界钉扎作用, 因此微观显示孔洞相对小于未掺杂线材。图 3a 中 Fe 包套线材的孔洞小而多, 由于 Fe 的强度高于 Nb , 在纵向拉拔过程中 Fe 也施加一个更大的横向的压应力, 使 Mg 晶粒受到挤压更容易变细变长。而 Nb 包套强度小, 作用力相对弱一些, 孔洞相比 Fe 包套而言略大一些。

为证实以上分析结果, 对未热处理线材的纵截面粉层进行了 EDS 能谱扫描 Mg 元素分析, Mg 元素形状和分布结果见图 4 中白色区域所示, Mg 元素从未掺杂线材的球形团聚状逐渐过渡到 Fe 包套 G 掺杂的细长形, 证明 Fe 包套在拉拔变形过程中所施加的力要大于 Nb , 不仅导致 Mg 有更多的纵向延伸, 而且还使 Mg 的团聚状态有所改善。

2.3 线材室温拉伸性能

图 5 是 3 种 MgB_2 线材在热处理前后的室温拉伸性能曲线。图 5a、5b 均为 $\Phi 1.0$ mm 的线材拉伸性能测试结果, 显示 Fe 包套线材热处理前后均具有较高的强度, Nb 包套 2 种线材的强度接近, 但在热处理前掺 G 的 Nb 包套线材样品的应变大于未掺杂 Nb 包套线材的应变, 而热处理后降低, 表明 G 掺杂在热处理前后对线材有一定的影响。 Nb 包套热处理前拉拔时, G 可能起到一定的润滑作用, 相对于未掺杂线材的应变要大, 热处理后的线材内部所生成的超导相是脆性相, 在包套和粉层之间

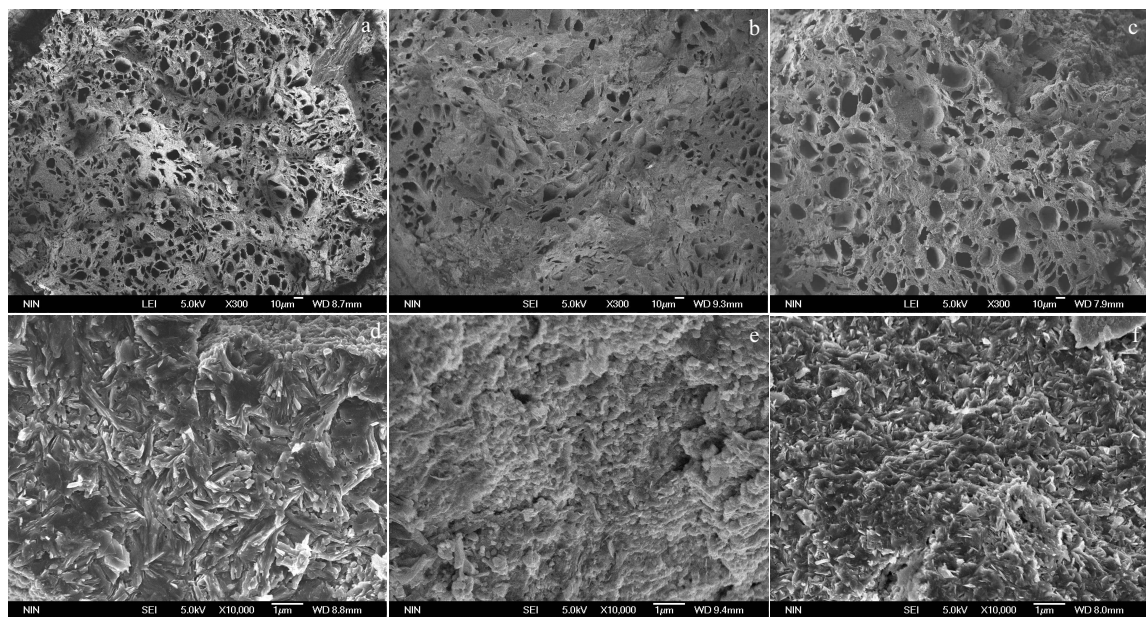


图 3 $MgB_2/Fe(Nb)/Cu$ 3 种线材横断面的 SEM 照片

Fig.3 SEM images for transverse cross section of $MgB_2/Fe(Nb)/Cu$ wires with or without doping: (a, d) Fe sheath with G doping, (b, e) Nb sheath with G doping, and (c, f) Nb sheath without doping

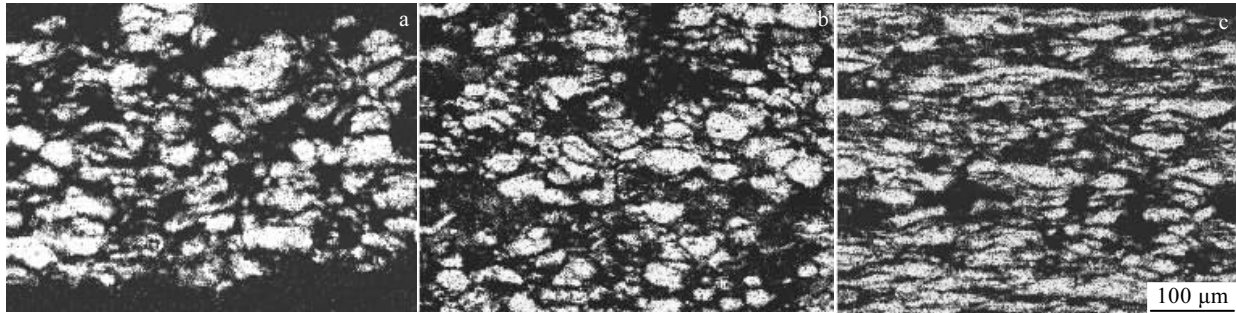


图 4 未掺杂和石墨烯掺杂线材纵截面的 EDS 能谱 Mg 元素分布

Fig.4 Mg element distributions of longitudinal section of MgB₂/Fe(Nb)/Cu wires with or without doping by EDS: (a) Nb sheath without doping, (b) Nb sheath with G doping, and (c) Fe sheath with G doping

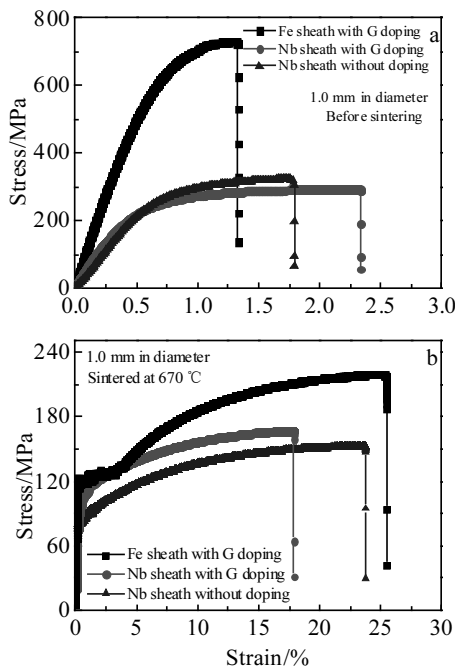


图 5 670 °C 烧结前后 MgB₂/Fe(Nb)/Cu 单芯线材的室温拉伸曲线

Fig.5 Room temperature tensile curves of mono filament MgB₂/Fe(Nb)/Cu wires before (a) and after sintering at 670 °C (b)

又有扩散层，一部分 G 被反应层包裹，可能还有少量的 G 对 Nb 产生脆化，因此 G 的润滑基本不起作用，塑性削弱，应变低于未掺杂的 Nb 包套线材。另外，图 5b 中热处理后的 3 种线材的强度降低幅度有所不同，Fe 包套降低幅度相对要大，约 3 倍多，Nb 包套约 2 倍，预示着超导相获得的应力程度不同，在工程应用时需要考虑其热应变对超导相连接性的影响。

2.4 线材传输电流分析

图 6 是 3 种线材在 4.2 K，2、4 和 6 T 磁场下的临界电流密度随磁场和热处理温度变化的测试结果，未掺杂、掺 G 的 3 种包套线材分别用 Nb(0)、Nb(G)、Fe(G) 表示。根据以往大量文献中的研究显示，MgB₂ 的临界电流密度是随着外磁场的增加逐渐变小的，因此选择几个点的外磁场，来研究其变化规律。

从图 6 中我们可以发现，在 670 °C、2 T 时， $J_c(\text{Nb(G)}, 670\text{ °C}) > J_c(\text{Fe(G)}, 670\text{ °C}) > J_c(\text{Nb(0)}, 670\text{ °C})$ ，即掺杂石墨烯的 Fe 包套线材的临界电流密度介于 Nb 包套掺杂的和未掺杂线材之间，掺杂相对于未掺杂来说更有效地增加了电流的传输通道，稳定了磁通的跳跃，2 T 的 Nb 包套掺杂石墨烯单芯线材的 J_c 可达到 $4.59 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ ，是未掺杂 Nb 包套单芯线材的 2 倍多，Fe 包套掺杂线是未掺杂 Nb 包套线材的 1.5 倍，显然在此温度下 Nb 包套掺杂对于 Fe 包套来说具有明显的优势，性能提

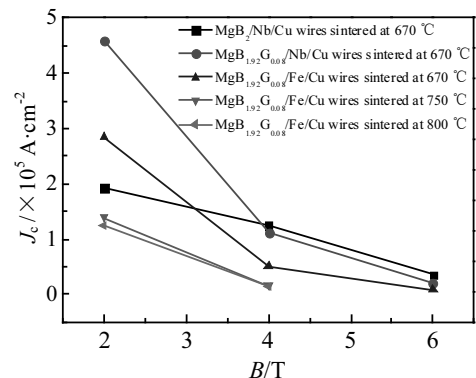


图 6 4.2 K 下未掺杂与石墨烯掺杂 MgB₂/Fe(Nb)/Cu 线材在磁场下的 J_c-B 曲线

Fig.6 J_c-B curves of MgB₂/Fe(Nb)/Cu wires with or without graphene doping at 4.2 K

高的更快,而 Fe 包套由于粉末和包套之间发生反应产生的扩散层 (Fe_2B) 阻碍了电流的通道,相对 Nb 包套来说影响较大。

为了更深入地研究 Fe_2B 对临界电流的影响,我们对 Fe 包套线材选择了更高的烧结温度 750 和 800 °C 进行热处理,期望更多的掺杂能进入晶格,产生更有效的钉扎中心,提高其高场下的超导性能,但实际结果是随着温度的提高,晶粒长大,晶界面积减小,同时电阻扩散层更厚,导致 J_c 降低,掺杂的影响远远没有扩散电阻层的影响要大。研究人员对石墨烯掺杂 MgB_2 的带材研究中发现,在 800 °C/1 h,也会有 Fe_2B 相的生成,但在外磁场平行于带材表面的测试中发现,在 650~800 °C 区间的 J - B 性能更优于未掺杂的样品^[15],预示带材中的超导晶粒之间的连接性可能更好,G 能够充分地接触到 B 而使扩散距离更短,也就更容易替代 B。

另外,4.2 K, 4 和 6 T 磁场下,由于磁场的增加,在本研究的掺杂量下,掺杂的影响减弱,甚至没有未掺杂的性能好,显然,在本实验的掺杂量和温度下,在低场是有效的,但高场下提高钉扎能力是有限的,前期实验也证实了高场下的磁通钉扎能力发挥作用必须要较高的热处理温度才能使掺杂元素更多的进入晶格^[16-19],而 Nb 在高温下强度降低,对超导相的保护能力减弱,甚至也有更厚的扩散电阻层出现^[20,21]。在此实验参数下,Nb 包套线材的传输性能始终优于 Fe 包套线材。

3 结 论

1) Fe 包套线材虽然具有较高的强度,但在包套和粉末之间产生了明显的扩散反应,形成高电阻层的 Fe_2B ,阻碍了超导电流的传输,在 670 °C 低温热处理时,该电阻层的晶粒细小且厚度较小,影响微弱,但随着温度升高,晶粒长大,扩散层变厚,其临界电流密度急剧下降,使石墨烯掺杂的优势大大降低。

2) 随着磁场升高,掺杂线材的临界电流密度均低于未掺杂线材,显示了掺杂未完全进入晶格替代 B 的位置,在高场下不但失去了磁通钉扎作用,还阻碍了超导电流的传输通路。在 4.2 K、2 T 具有最高 J_c 值的是 Nb 包套的石墨烯掺杂线材,其 J_c 值为 $4.59 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 。

参考文献 References

[1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muramaka T *et al.* *Nature*[J], 2001, 410: 63
 [2] Yan Shicheng(闫世成), Zhou Lian(周 廉), Yan Guo(闫 果) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工

程)[J], 2007, 36(7): 1260
 [3] Kováč P, Hušek I, Dobročka E *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2008, 21: 015 004
 [4] Kováč P, Birajdar B, Hušek I *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2008, 21: 045 011
 [5] Kumar R G A, Visnod K, Varghese N *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2007, 20: 222
 [6] Fang H, Gijavanekar P, Zhou Y X *et al.* *IEEE T Appl Supercon* [J], 2005,15(2): 3215
 [7] Kulich M, Kováč P, Weber H W *et al.* *Supercond Sci Technol* [J], 2011, 24: 065 025
 [8] Gajda D, Morawski A, Zaleski A J *et al.* *J Appl Phys*[J], 2016, 120: 113 901
 [9] Ma Y W, Kumakura H, Matsumoto A *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2003, 16(8): 852
 [10] Sudesh N K, Das S, Bernhard C *et al.* *Supercond Sci Technol* [J], 2013, 26(9): 095 008
 [11] Wang Qingyang(王庆阳), Yan Guo(闫 果), Liu Guoqing(刘 国庆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1440
 [12] Liu H R, Yang F, Jing L H *et al.* *J Supercond Nov Magn*[J], 2018, 31(4): 1053
 [13] Liu Guoqing(刘国庆), Yan Guo(闫 果), Wang Qingyang(王庆阳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S4): 444
 [14] Kováč P, Hušek I, Skakalova V *et al.* *Supercond Sci Technol* [J], 2007, 20: 105
 [15] Tang S P, Wang D L, Zhang X P *et al.* *J Supercond Nov Magn* [J], 2014, 27(12): 2699
 [16] Avdeev M, Jorgensen J D, Ribeiro R A *et al.* *Physica C*[J], 2003, 387(3-4): 301
 [17] Balaselvi S J, Gayathri N, Bharathi A *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2004, 17: 1401
 [18] Wang Qingyang(王庆阳), Yan Guo(闫 果), Liu Guoqing(刘 国庆) *et al.* *Chinese Journal of Low Temperature*(低温物理学报)[J], 2010, 32(2): 133
 [19] Susner M A, Bohnenstiehl S D, Dregia S A *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2014, 104(16): 162 603
 [20] Wang Qingyang(王庆阳), Zhang Pingxiang(张平祥), Yan Guo(闫 果) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(5): 881
 [21] Sun Y Y, Liu G Q, Qi M *et al.* *Physica C*[J], 2013, 485: 24

Properties of MgB₂ Superconducting Wires with Different Sheath Doped with Graphene

Xiong Xiaomei¹, Yang Fang¹, Wang Qingyang¹, Yan Guo², Feng Janqing¹,
Jin Lihua¹, Liu Haoran³, Pan Xifeng², Xi Dan², Zhang Pingxiang^{1,2}

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

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

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

Abstract: Single filament MgB₂/Fe(Nb)/Cu wires with or without graphene doping, using Fe and Nb as sheath, were fabricated by the in-situ PIT method. The heat treatment of sample was at 670~800 °C for 2 h under high purity Ar atmosphere. X-ray diffraction pattern shows the main phase of the wires with heat treatment at 670 °C is MgB₂ phase, except partial Fe₂B impurity phase in Fe sheathed MgB₂ wires. Microstructure analysis shows the hole between crystal grains in the wire without doping is bigger than that of Fe or Nb sheathed MgB₂ wire doped with graphene. Stress-strain test results show that the tensile strain values for the wire before heat treatment are lower than those of wires after heat treatment obviously. Hardenability of Fe sheathed wires is more sharpness. The strength is the maximum for Fe sheathed wires with or without heat treatment. Four probe transfer measurement properties show that the critical current density J_c of Nb sheathed wire heat treatment at 670 °C is higher than that of Fe sheathed wire at 4.2 K with the field of 2, 4 and 6 T. Nb and Fe sheathed MgB₂ wires doped with graphene possess better transfer performance at 2 T. The J_c value at 2 T reaches 4.59×10^5 A/cm² for Nb sheathed wires. When the field is higher than 4 T, the J_c values of Nb and Fe sheathed MgB₂ wires doped with graphene are lower than that of undoped wire. The transfer property of Fe sheathed wires reduce faster than those of other samples. This indicates that the dopants incompletely enter the crystal structure, leading to the reduced flux pinning function at high field.

Key words: MgB₂ wire; barrier; graphene doping; critical current density

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