

Bi-2212/Ag 多芯线材中孔洞的形成研究

徐晓燕, 郝清滨, 焦高峰, 姚 凯, 刘国庆

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 采用粉末装管法制备了多芯 Bi₂Sr₂CaCu₂O_x (Bi-2212) 线材, 在一个标准大气压 (1.01×10⁵ Pa)、氧气气氛条件下对两端封闭和两端开口的线材进行热处理, 制备了不同熔化-淬火态及晶化生长后的样品。研究了线材内部气体含量对线材直径、微观形貌以及超导相形成的影响。结果表明, 纯氧气氛下烧结的线材芯丝内部残留大量孔洞, 大尺寸孔洞形成于线材熔化阶段, 并会部分保留到最终线材内部。气体压力促使熔化的液相进入 Ag 层填充缺陷, 导致芯丝之间熔连合并, 造成线材织构下降。

关键词: Bi-2212 线材; 部分熔化工艺; 孔洞; 桥连

中图分类号: TM26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)11-3241-05

多芯 Bi₂Sr₂CaCu₂O_x (Bi-2212) 线材是最具高场磁体应用前景的超导材料之一^[1-2]。在高温超导材料中, 与 YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) 和 (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (Bi-2223)^[3-4] 必须加工成扁带才能具有高的工程临界电流密度 (J_E) 不同, Bi-2212 是唯一可以加工成具有各向同性的圆形材料, 这种圆线结构更有利于扭绞, 可以制备成卢瑟福电缆^[5]和管内电缆导体 (cable-in-conduit conductor, CICC)^[6], 被广泛应用于各种磁体领域, 如核磁共振磁体和加速器磁体等。同时, Bi-2212 超导线材具有优异的高场载流性能, 在高达 45 T 的磁场中, 4.2 K 的温度下仍然可以承载具有实际工程应用的超导电流^[7], 因此, Bi-2212 高温超导材料在高场下有着巨大的应用前景。

Bi-2212 线材通过粉末装管法 (powder-in-tube, PIT) 加工制备成多芯结构, 采用部分熔化 (partial melting process, PMP) 热处理工艺获得良好织构和载流性能^[8-9], 但其临界电流密度随着线材长度的增加呈下降趋势, 线材中心位置的性能比两端的性能减少可达 25%^[10], 严重影响线材在大型磁体中的应用, 这种现象是由不完全致密的 Bi-2212 芯丝中存在的气体造成的。Kametani 等^[11] 分析认为 J_E 与气孔密度成反比例关系。其原因是气孔将芯丝内的 Bi-2212 相分割成离散的陶瓷块, 减少了芯丝连续路径。最近 Kadar 等^[12] 采用原位 μ -CT 和 XRD 技术相结合的方法也证实了气孔存在于芯丝内部。为了减少线材中的气孔, 可以通过慢升温^[13] 或者先冷静压减少气孔密度和尺寸再进行部分熔化处理^[14] 等方法, 能部分减少较短线材中的气孔问题。甚至后者能使 Bi-2212 圆线

的临界电流密度提高 1 倍, 可见气孔对 Bi-2212 线材载流性能具有巨大的影响。

本实验研究了 2 组不同状态下的 Bi-2212 线材在熔化、生长各个阶段的微观形貌、相组成, 结合线径及气孔的变化, 明确线材中气孔的形成过程, 从而为消除 Bi-2212 超导长线气孔提供实验和理论支持。

1 实 验

图 1 为 Bi-2212 多芯圆线横截面结构示意图。采用共沉淀技术制备名义配比为 Bi: Sr: Ca: Cu=2.17: 1.94: 0.89: 2.0 的前驱粉末, 粉末装管法获得 55×18 芯丝结构的 Bi-2212 多芯复合线材。线材最终尺寸为 $\Phi 1.0$ mm。在同一根长线上截取相邻的 2 根短样品进行实验, 有效长度均为 200 mm。一根样品两端开放, 另一根样品是为了模拟长线的烧结状态, 对其两端进行密封 (目的是防止线材内部气体沿开口的两端逸出), 使气体被完全封在线材内部。密封工艺为: 首先在线材的两端各缠绕一段纯银线, 然后用氧-乙炔火焰喷枪将银丝加热熔化, 从而实现对线材两端银密封^[15]。采用图 2 所示的熔化-慢冷工艺处理 2 种线材, 同时分别在芯丝熔化温度之前的 $T_1=870$ °C 及熔化后形核生长温度前的 $T_2=880$ °C 进行淬火, 淬火介质为饱和 NaCl 盐水溶液。热处理气氛为 1.01×10⁵ Pa 的流动氧气。

采用精度为 0.001 mm 的千分尺测量线材直径的变化。对生线、熔化-淬火样品及最终烧结样品用体积比为 1:1 的 NH₃·H₂O (28% NH₃OH) 和 H₂O₂·H₂O (30% H₂O₂) 的混合液, 腐蚀 5 min, 去掉银包套, 暴露出芯丝。采

收稿日期: 2024-01-05

基金项目: 国家自然科学基金 (52277029); 陕西省自然科学基金 (2020JM-650)

作者简介: 徐晓燕, 女, 1980 年生, 硕士, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, E-mail: w_xxy@126.com

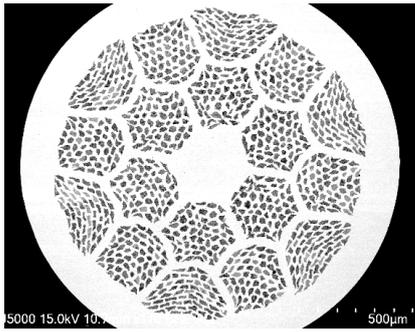


图 1 55×18 芯 Bi-2212/Ag 圆线横截面

Fig.1 Cross section of Ag-sheathed Bi-2212 round wire with the 55×18 architecture

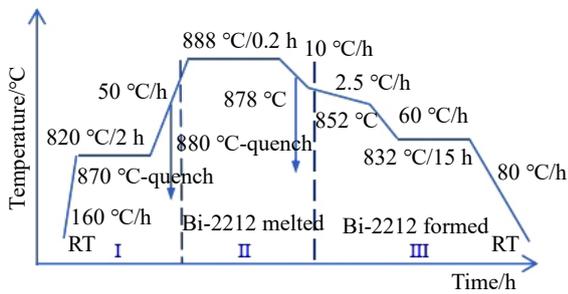


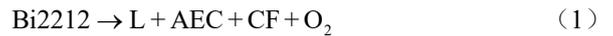
图 2 Bi-2212 线材热处理工艺示意图

Fig.2 Schematic diagram of heat treatment process for Bi-2212 wires

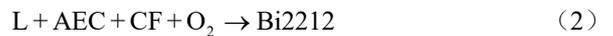
用日立 SU5000 型热场发射扫描电子显微镜对样品进行微观组织分析(SEM)和成分分析(EDS),并利用 ImageJ 图像处理软件分析孔洞在芯丝中的占比。

2 结果与讨论

Bi-2212 线材部分熔化热处理是将低连通性 Bi-2212 前驱粉末转变为具有良好连接性 Bi-2212 晶粒的过程。该熔化热处理过程可以分为 3 个阶段。第 I 阶段为室温至 Bi-2212 包晶反应温度,线材内前驱粉末基本保持生线中的粉末状态。第 II 阶段是线材中前驱粉末的熔化分解阶段,始于升温过程的包晶反应温度,经过最高熔化温度后,延续至 Bi-2212 晶粒重新形核前的温度结束。具体反应过程如下^[13]:



式中, L 表示液相, AEC 为碱土铜酸盐 $(\text{Sr,Ca})_x\text{Cu}_y\text{O}_z$ 相, CF 为铜自由相 $\text{Bi}_x(\text{Sr,Ca})_y\text{O}_z$, 该阶段是一个放氧过程。第 III 阶段起始温度为 Bi-2212 晶粒在熔体中开始形核的温度,是液相与 AEC 相、CF 相发生反应,重新生成 Bi-2212 相的过程。该反应过程可以用下式表示:



因此, Bi-2212 线材部分熔化热处理过程就是将样品升温至 Bi-2212 相的熔化温度以上,使芯丝中的前驱粉末熔化分解产生液相和若干固相,并释放氧气。随后通过缓慢冷却,使固液混合物凝固, Bi-2212 晶粒从液相中重新形核长大,从而获得具有熔融结构的高性能 Bi-2212 超导线材。

图 3 为 Bi-2212 生线横截面和热处理后两端开口、两端封闭样品的纵、横截面照片。从图 3a 圆线的亚组元图片上可以看出,热处理前的芯丝与芯丝之间是被 Ag 层间隔开的独立个体,互相没有连接。经过完全熔化生长

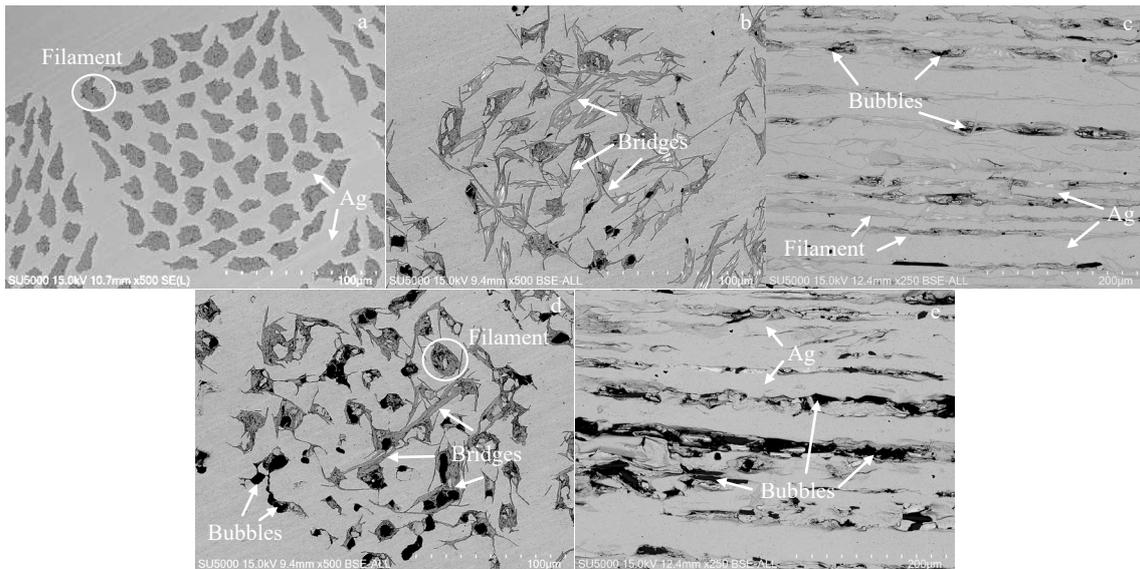


图 3 Bi-2212 生线亚组元及热处理后纵、横截面的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of vertical section and cross section of Bi-2212 wire after heat treatment: (a) a filament bundle from an unprocessed Bi-2212 wire showing discrete and separate state, (b, c) open ends sample, and (d, e) closed ends sample

之后(见图 3b 和 3e), 2 组样品芯丝之间都有大量的桥连, 但桥连方式又存在明显不同。两端开口的样品是 Bi-2212 相向外生长, 深入 Ag 层, 这种桥连通常细而窄。同时也存在部分相邻芯丝之间桥连交互的生长, 出现多个桥连交叉的现象。在两端封闭的样品中, 有 2 根甚至 2 根以上的芯丝熔合成 1 根芯丝的现象。在热处理过程中, 这种由多根芯丝熔合形成的桥连会造成银超界面的减少, 使界面诱导的沿线材长度方向 (a 轴) 的形核随之减少, 而 Bi-2212 晶粒具有典型的 a 轴取向。同时, 多根芯丝发生合并时, Bi-2212 晶粒 a 轴取向差分布会成倍增加, 表明了 a 轴芯丝织构变差。因此线材中芯丝的熔合会造成超导载流性能的降低^[16]。

另外, 在两端封闭的样品中, 几乎所有的芯丝都存在大尺寸孔洞, 其面积占整个单个芯丝面积的 1/3 以上。从纵断面上看, 芯丝 80% 以上的区域含有大尺寸的孔洞, 一些孔洞甚至贯穿整个芯丝。大尺寸孔洞的存在造成该位置超导芯丝占比的大幅下降, 减少了连续 Bi-2212 的数量, 破坏了芯丝 a 轴晶粒间的连接性。因此, 大量大尺寸孔洞会大幅降低线材整体载流性能。而两端开口样品中, 小部分亚组元芯丝里也有大尺寸孔洞, 但总体数量少于 1/10。一些无大尺寸孔洞的芯丝致密度也比较低, 呈现了一种细小孔隙与随机取向生长的 Bi-2212 晶粒交错分布的状态。在这种低密度芯丝结构中, 虽然气孔会影响超导晶粒 c 轴方向上的连接性, 但在线材长度方向上, 沿银层生长的超导晶粒具有较好的连通性(如图 3c 所示)。因此, 两端开口样品芯丝微观结构要优于两端封闭样品。

通过对比这 2 组最终完全烧结的样品, 发现气孔对 Bi-2212 线材微观结构的影响呈现明显的不同, 而 2 种不同孔隙结构线材的临界电流密度也存在巨大差异^[17]。进一步分析气孔的演变过程, 将有利于理解 2 种样品微观结构的形成机制, 并制定合理的改进方案提升样品载流性能。为了研究气孔的演变过程, 将不同热处理阶段的样品进行淬火, 并对样品线径和微观结构进行了对比分析。

图 4 给出了生线、870 °C 熔化前和完全烧结后, Bi-2212 圆线线径统计结果。图 5 为线径均值及膨胀率的变化趋势。膨胀率为热处理各阶段线径变化量 ($D-D_0$) 与原始生线线径 (D_0) 之间的比值。在升温阶段, 熔化前的 870 °C 时, 两端开口样品的线径与生线尺寸相比基本保持不变, 两端封闭的样品线径已经发生了明显膨胀, 由 $\Phi 1.0$ mm 增加至 $\Phi 1.021\sim\Phi 1.03$ mm, 膨胀率达到 2.5%。这说明, 在芯丝发生熔化之前, 前驱粉末中残余气体或是吸附、间隙气体, 可以沿粉末间隙从开放的短线两端逸出。同时, 通过密封两端将杂质气体封闭在线材内部, 并造成高温下该线材的膨胀。

经过熔化生长后, 2 种样品的线径均发生明显的膨

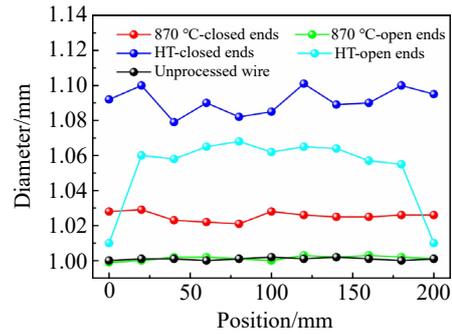


图 4 不同热处理条件下线径的统计

Fig.4 Statistics of the wire diameters with different heat treatments

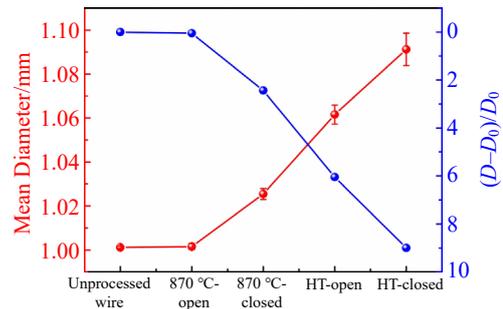


图 5 不同热处理条件下线径均值及膨胀率的变化趋势

Fig.5 Variation of the mean diameter and the expansion rate of Bi-2212 wires with different heat treatments

胀, 与生线尺寸相比, 2 端开口样品的膨胀率约为 6% (除去样品两端的点), 2 端封闭样品的膨胀率平均达到 9%。但与 870 °C 时的线径相比, 2 种样品的增加量均为 6% 左右。这一方面说明, Bi-2212 粉末熔化过程中释放的氧气含量大于粉末间隙和吸附气体的量, 熔化释放的氧气大约占总气体量的 2/3。另一方面说明了 2 种线材熔化阶段的膨胀均是陶瓷芯丝熔化解解释放的氧气造成的。

两端开放样品在芯丝熔化之前没有出现线径的膨胀, 而在熔化阶段开口端膨胀率仅为 1%, 稍稍远离开口端位置的膨胀率约为 6%。这是由于在 Bi-2212 熔化之前, 芯丝为松散的陶瓷粉末状态, 随温度升高, 间隙气体逐渐膨胀, 吸附气体逐渐脱附, 造成芯丝内部压力逐渐增加, 当芯丝内气压超过 1.01×10^5 Pa 时, 线材开口端内外存在气压差, 芯丝内的气体会沿粉末间隙从开口端持续排除线外, 因此, 通过缓慢的升温可以避免短线材在该阶段的膨胀。熔化时, Bi-2212 相迅速分解, 瞬时释放的大量氧气短时间内来不及透过 Ag 层扩散至线材外部, 仅有紧邻线材两端的气体可以从开口端逸出, 造成绝大部分线材中心位置均出现 6% 左右的膨胀。

图 6 给出了 Bi-2212 多芯线材从加工态到不同熔化生长阶段腐蚀后的背散射照片。图 6a~6c 为两端开口样

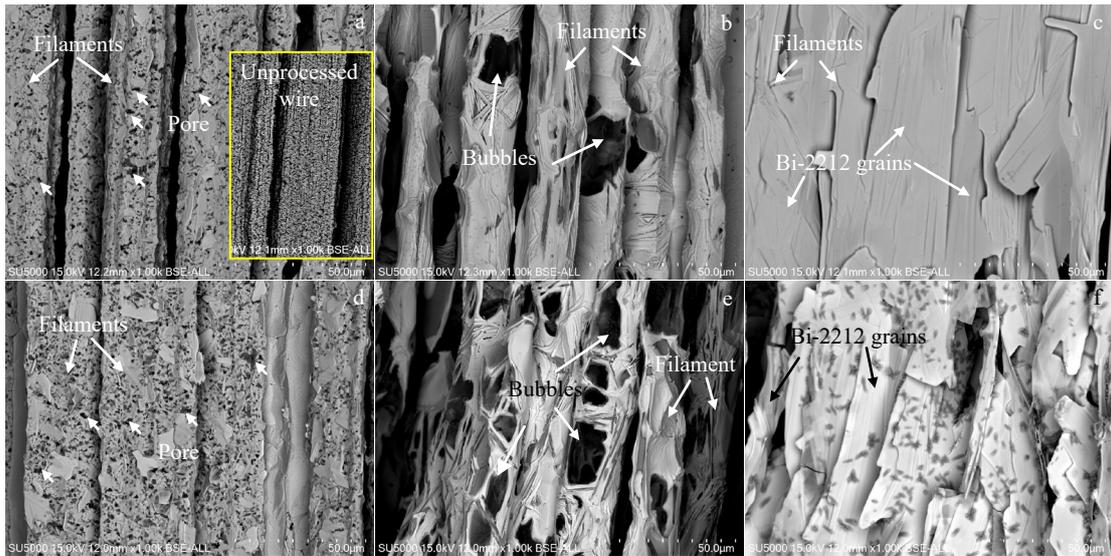


图 6 2 种样品不同熔化生长阶段腐蚀后的 BSE-SEM 照片

Fig.6 BSE-SEM images of longitudinal cross sections of filaments from quenched open ends sample (a-c) and closed ends sample (d-f) after deeply etching (the magnified area shows the filaments of Bi-2212 unprocessed wire in Fig.6a): (a, d) 870 °C before melting, (b, e) 880 °C during melting, and (c, f) full processed state

品, 图 6a 中的内插图为生线的纵向芯丝形貌, 图 6d~6f 为两端封闭的样品, 分别对应熔化前 870、880 °C 熔化中以及完全烧结 3 个阶段的深度腐蚀图片。从图中可以发现, 气孔在这 2 种样品中的变化趋势比较相似: 生线芯丝中存在 30%~40% 孔隙, 粉末为松散分布状态; 芯丝熔化前的 870 °C 时, 气孔稍微变大, 气体发生了短距离扩散, 尺寸均小于 2 μm (图 6a 和 6d 中的黑点)。经过最高熔化温度后, 粉末处于熔融状态时, 芯丝表面气孔尺寸显著增大。在两端开口的样品中, 气孔尺寸略小, 沿芯丝轴向长度仅约为 30 μm , 在芯丝内的体积占比仅约 10%; 而两端封闭的样品气孔达到 100 μm , 在芯丝内的体积占比超过 25%, 且分布非常密集。线材在最终完全烧结后, 2 种样品表面都没有明显的孔洞, 两端封闭样品中的芯丝呈碎片状, 连续性较差, 两端开口的样品 Bi-2212 晶粒是连续的片层状, 且具有更致密的熔融结构 (如图 6c 和 6f 所示)。

线材熔化过程是大尺寸孔洞的形成阶段。在该阶段, 由于陶瓷超导芯的熔化形成了气体和熔融液体共存的状态。为了降低表面能, 液体内的气体出现聚集效应, 同时包套在内部气压作用下的突然膨胀, 局部位置还会出现瞬时低气压气体聚集效应。从而在超导芯丝内部形成大尺寸孔洞, 芯丝内部气体越多, 形成的大尺寸孔洞越多。两端封闭样品中的杂质气体被完全封闭在线材内部, 而两端开口短线样品中的部分杂质气体在升温阶段已经通过开口端排出了线外, 导致两端封闭样品中的气体含量大于开口的短线样品。这也是封闭的熔化样品中

出现更多大尺寸孔洞的主要原因 (见图 6e)。

大尺寸孔洞同时具有“传承性”。通过聚焦离子束 (focused ion beam, FIB) 对芯丝内部结构进行分析发现^[1], 虽然在熔化和再结晶这 2 个阶段, 芯丝形貌发生了明显的变化, 但大尺寸孔洞没有消失, 体积也没有明显的减小。这是因为在 Bi-2212 再结晶过程中, 处于熔融液相里的近球形气孔被沿 Ag 层生长的几微米厚的 Bi-2212 晶粒包裹。但随着过冷度的增加, 气孔内部也会被长而薄的片状 Bi-2212 相分开, 形成对气孔的部分填充, 重新连接了被气孔分开的熔体区域, 呈现了一种多孔的微观结构。这种形貌特征从图 3c 和 3e 中也可以得到证实, 这 2 种最终烧结的线材中都存在孔洞, 特别是两端封闭的样品中, 几乎每个芯丝内部都存在孔洞, 而孔洞外是仅仅几个微米厚的 Bi-2212 晶粒, 还有些孔洞被跨越孔洞的 Bi-2212 晶粒分割开来。

另外, 在两端封闭样品中气体较多, 气压较大, 使得熔融液相发生了严重的长程移动, 被压入 Ag 包套层中的气孔、微裂纹甚至晶界等位置, 填充了缺陷, 促进液相透过 Ag 层与其他芯丝相连, 造成芯丝与芯丝之间的界限被破坏 (见图 6e), 影响了芯丝的独立性和完整性。这也说明了, 在两端封闭样品中, 形成大量芯丝之间融合连接的桥连模式的原因 (见图 3d)。

通过对比两端封闭和两端开口样品在不同阶段线径和微观结构的差异, 获得了 Bi-2212 长线熔化再结晶热处理过程中孔洞形成规律。其形成过程分为 3 个阶段:

(1) 熔化前, 升温过程中残余气体膨胀, 形成的大量小尺寸孔洞, 该过程使线材出现约 2.5% 的膨胀。(2) 熔化过程中, 由于 Bi-2212 相的熔化分解突然释放的氧气, 在气体聚集效应和气液界面作用下, 形成了大尺寸孔洞, 使得线材膨胀率达到 6%。同时, 部分液相填充了 Ag 层内部缺陷, 造成芯丝之间的熔连合并, 减少了界面诱导的 a 轴生长, 织构变差。(3) 晶粒生长填充孔洞阶段。在慢冷过程中, Bi-2212 晶粒优先沿线材长度方向生长, 穿过并填充孔洞, 造成孔洞尺寸的减小, 甚至消失, 但大尺寸孔洞依然会保留下来。因此, 最终线材中残留的孔洞、芯丝熔连合并而导致的织构下降问题, 是常压长线烧结性能下降的主要原因。

3 结 论

1) 通过对两端封闭和开口样品的热处理过程的淬火分析, 清楚地展现了芯丝内部气体的演变过程以及孔洞对线材微观结构的影响。Bi-2212 线材中气孔来源有 2 个方面, 一方面为粉末中的杂质气体在升温过程中的释放; 另一方面为粉末熔化过程中大量 O_2 的突然释放, 该部分气体对孔洞的形成占主要作用。

2) 熔化阶段形成的大尺寸孔洞会部分保留到最终线材芯丝内部。这些孔洞减少了连续 Bi-2212 的数量, 破坏了芯丝长度方向晶粒间的连接性。同时, 气体压力会导致芯丝之间的熔连合并, 进而造成线材织构下降。因此减少长线芯丝中总体气体的含量, 同时抑制内部压力对于 Bi-2212 相的形成, 提高晶粒连接性至关重要。

参考文献 References

- [1] Godeke A, Brouwer L N, Caspi S *et al.* *IEEE Trans Appl Supercond*[J], 2015, 25(3): 1
- [2] Weijers H W, Trociewitz U P, Marken K *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2004, 17(4): 636
- [3] Trociewitz U P, Dalban-Canassy M, Hannion M *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2011, 99(20): 202506
- [4] Grasso G, Perin A, Flükiger R. *Physica C: Superconductivity* [J], 1995, 250(1-2): 43
- [5] Hasegawa T, Ohtani N, Koizumi T *et al.* *IEEE Trans Appl Supercond*[J], 2001, 11(1): 3034
- [6] Qin J G, Wu Y, Li J G *et al.* *IEEE Trans Appl Supercond*[J], 2017, 27(4): 4801205
- [7] Miao H, Marken K R, Meinesz M *et al.* *IEEE Trans Appl Supercond*[J], 2005, 15(2): 2554
- [8] Zhang S N, Li C S, Hao Q B *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(3): 563
- [9] Cui Lijun(崔利军), Yang Fan(杨帆), Hou Fanyou(侯繁有) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2022, 51(11): 3998
- [10] Malagoli A, Kametani F, Jiang J *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2011, 24(7): 075016
- [11] Kametani F, Shen T, Jiang J *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2011, 24(7): 075009
- [12] Kadar J, Scheuerlein C, Rikel M O *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2016, 29(10): 105009
- [13] Heeb B, Gauckler L J, Heinrich H *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 1993, 22: 1279
- [14] Jiang J, Starch W L, Hannion M *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2011, 24(8): 082001
- [15] Malagoli A, Braccini V, Vignolo M *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2014, 27(5): 055022
- [16] Larbalestier D. *Workshop on Advanced Superconducting Materials and Magnets*[C]. KEK: Tsukuba Campus, 2019
- [17] Scheuerlein C, Michiel M D, Scheel M *et al.* *Supercond Sci Technol*[J], 2011, 24(11): 115004

Study on Bubbles Formation of Bi-2212/Ag Multifilament Wires

Xu Xiaoyan, Hao Qingbin, Jiao Gaofeng, Yao Kai, Liu Guoqing
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (Bi-2212) multifilament round wires were fabricated by the powder-in-tube technique. Open ends and closed ends wires were heat-treated in flowing O_2 at 1.01×10^5 Pa. Several samples at various stages of the partial melting process were prepared. The influences of the gas content inside wires on the diameters, microstructures and the phase compositions were investigated. The results show that a large number of bubbles are residual during the partial melting process of Bi-2212 filaments in pure O_2 atmosphere. Large-sized pores are formed during the melting of Bi-2212 powders, and some pores remain inside the final wires. High internal gas pressure would cause the molten phase towards the Ag layer to fill the defects, resulting the filament-to-filament bonding and the worse texture.

Key words: Bi-2212 wire; partial melting process; pore; bonding

Corresponding author: Hao Qingbin, Ph. D., Professor, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231079, E-mail: h.qb101@163.com