

ZrC 和 ZrB₂ 掺杂对 PIT 法制备 MgB₂ 带材的影响

马衍伟 高召顺

(中国科学院电工研究所, 北京 100080. E-mail: ywma@mail.iee.ac.cn)

摘要 采用 ZrC 和 ZrB₂ 掺杂在常压条件下制备了 MgB₂/Fe 超导带材. 利用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、电测和磁测等手段, 重点研究了 ZrC 和 ZrB₂ 掺杂对超导带材组织和性能的不同影响. 结果显示, ZrC 掺杂导致带材临界电流密度的降低, 临界转变温度保持不变; ZrB₂ 掺杂则显著提高了带材高场下的临界电流密度, 而临界转变温度略微下降了 0.5 K. 实验结果表明, 采用 ZrB₂ 掺杂原位 PIT 技术可制备出具有高临界电流密度的 MgB₂ 带材.

关键词 MgB₂ 超导线材 粉末套管法 临界电流密度 掺杂

自从临界温度高达 39 K 的新型超导体 MgB₂ 发现以来^[1], 科研人员进行了大量深入的研究以提高其超导性能. 然而由于缺少有效的钉扎中心, MgB₂ 临界电流密度(J_c)随着磁场强度的增加而急剧地减小, 成为限制 MgB₂ 材料应用的关键因素. 因此, 人们采用粒子辐照、热等静压和化学掺杂等方法来提高 MgB₂ 的高场下 J_c 特性, 而化学掺杂由于具有更简便快速及可进行均匀改性等特点, 成为目前改善 MgB₂ 超导性能的最有效方法^[2-6]. 实验研究已经证实, 掺杂 Zr 和 C 元素可以有效提高 MgB₂ 的不可逆场(Hirr)和 J_c 特性, 这主要是由于掺杂 Zr 和 C 可以提高材料的密度, 增强材料的磁通钉扎能力^[2,4]. 过渡金属化合物 ZrC 和 ZrB₂ 作为一种先进陶瓷材料在高温耐磨、抗氧化及耐腐蚀方面有潜在的应用价值, 它们具有良好的导热和导电性^[7]. 本工作的主要目的是研究 ZrC 和 ZrB₂ 掺杂对 MgB₂ 成相、微观结构以及 J_c 性能的影响. 通过研究发现, ZrC 和 ZrB₂ 对 MgB₂ 带材的性能有着截然不同的影响.

1 实验

实验原料为摩尔比为 1:2 的 Mg 粉(325 目, 99.8%) 和 B 粉(325 目, 99.99%), 与原子百分比为 5% 的 ZrC 或 ZrB₂ 粉末(2~5 μm)均匀混合. 然后将粉末装入外径为 6 mm, 壁厚为 1.25 mm 的铁包套管中, 先经孔型轧机加工成方形棒, 再平辊轧制成截面为 4 mm×0.5 mm 的带材, 详细制备方法请参见文献[5]. 最后在氩气保护下 600 °C 烧结 1 h 得到最终样品.

采用 X 射线衍射(XRD)仪对材料进行相分析, 用扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观结构进行分析. 在 4.2 K 下采用标准四引线法测量样品临界电流密度和磁场的关系, 失超判据为 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$, 测量过程中所

加磁场方向平行于带材的表面. 为验证结果的重复性, 我们对每种样品同时测量了多个样品.

2 结果与讨论

图 1 分别为未掺杂、掺 ZrC 和掺 ZrB₂ 带材的 XRD 谱. 从图中我们可以看到, 未掺杂样品几乎是单相的 MgB₂, Fe 的衍射峰源于铁包套材料. 从掺 ZrC 和 ZrB₂ 样品的 XRD 中可以看到较强的 ZrC 和 ZrB₂ 衍射峰, 这意味着在 600 °C 时 MgB₂ 和 ZrC 及 ZrB₂ 并

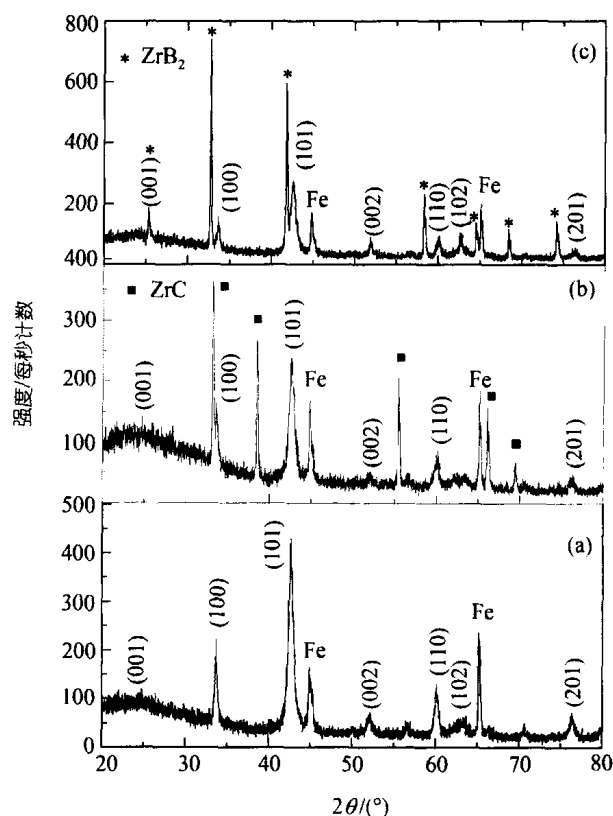


图 1 未掺杂(a)、掺 ZrC(b)和掺 ZrB₂(c)带材的 XRD 谱

没有发生明显的反应. 由于重元素 Zr 较强的 X 射线散射因子, 造成 MgB_2 衍射强度比掺杂原子百分比 5% 的 ZrC 和 ZrB_2 的衍射强度还要弱.

图 2 是未掺杂、掺 ZrC 和掺 ZrB_2 样品典型的 SEM 照片. 对比掺杂与未掺杂样品, 从高倍照片上并没观察到 MgB_2 晶粒大小的差异, 对所有样品, 平均晶粒尺寸约为 $0.2 \mu m$. 图 2(c)和(d)为 ZrC 掺杂带材的 SEM 照片, 可以很清楚地看到许多大小约为 $2 \mu m$ 的颗粒分布在 MgB_2 基体上, X 射线能谱(EDX)分析证实这些颗粒为 ZrC, 这与 ZrC 原料的晶粒大小是一致的. 相反, 在 ZrB_2 掺杂带材中没有观察到如此大的颗粒. 图 3 为 ZrB_2 掺杂样品的 EDX 分析结果, 在 MgB_2 晶粒中观测到了 Zr 的存在, 这说明 ZrB_2 可以有效地掺入到 MgB_2 中去. 并且相对于未掺杂样品, 掺 ZrB_2 带材具有较少的孔洞和更高的密度, 这可以明

显地增强 MgB_2 晶粒间的耦合效应^[5].

图 4 是利用磁化率方法测得的掺杂与未掺杂样品的超导转变温度. 从图中可以看出, 纯的和 ZrC 掺杂样品具有相同的超导起始转变温度($T_c = 35.7 K$), 尽管后者样品中含有大量 ZrC 粒子, 其转变曲线反而更陡峭. 相反地, ZrB_2 掺杂样品的超导转变温度下降到 $35.2 K$, 这也从另一方面证明了已有部分 ZrB_2 掺入到了 MgB_2 结构中. 而对于 ZrC 掺杂样品, 由于 ZrC 很难进入到 MgB_2 晶格中去, 所以其 T_c 并没有发生变化.

我们利用四引线法测量了样品的临界电流密度随外加磁场变化的特性关系. 图 5 为 $4.2 K$ 下未掺杂和掺杂样品的 J_c-B 关系曲线. 图中显示 ZrC 掺杂样品在磁场下的 J_c 值要比未掺杂样品的略低. 而对于 ZrB_2 掺杂样品可以看到, 磁场下的 J_c 得到了明显的

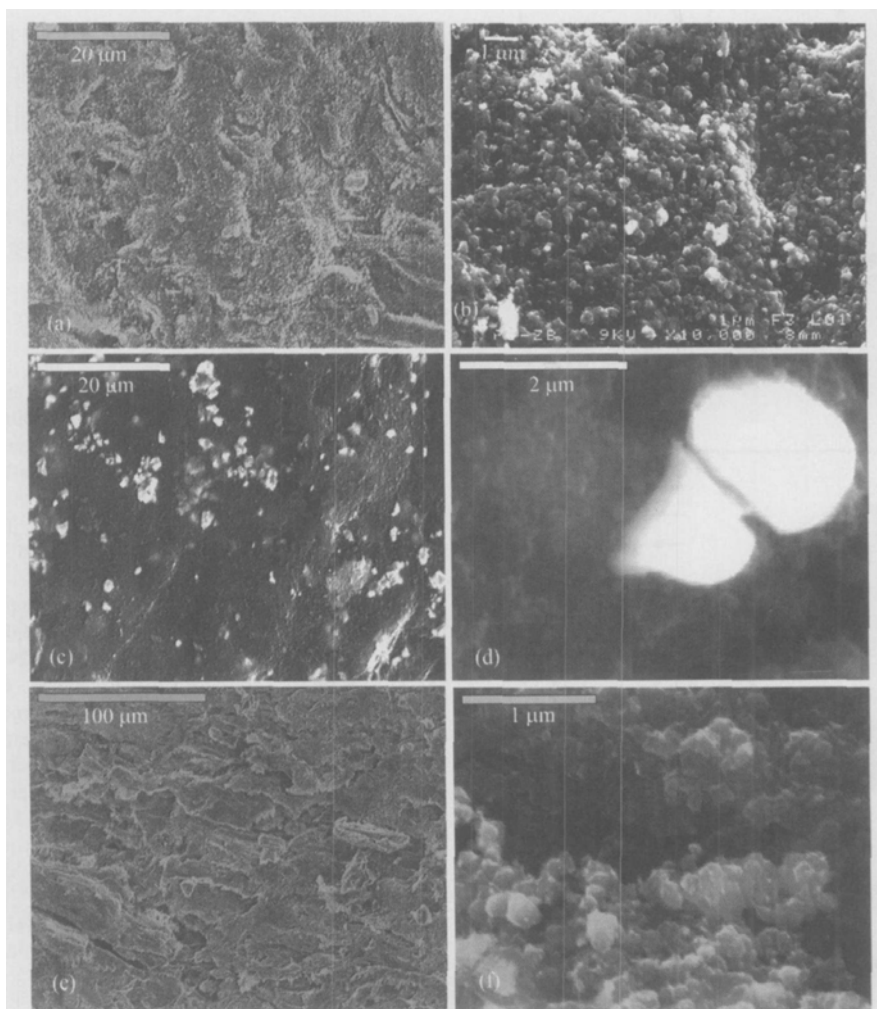


图 2 未掺杂、掺 ZrC 和掺 ZrB_2 样品的典型 SEM 图
(a), (b) ZrB_2 掺杂; (c), (d) ZrC 掺杂; (e), (f) 未掺杂

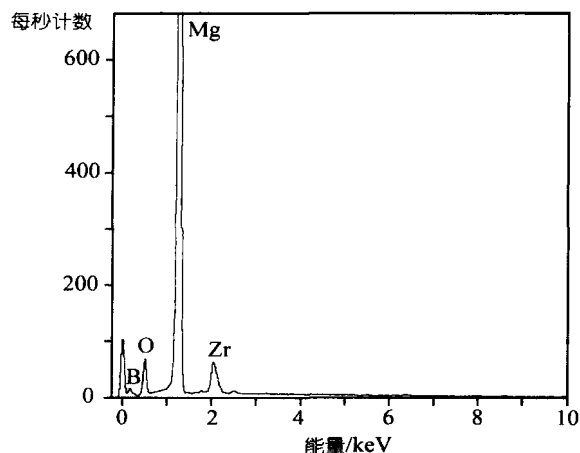


图 3 ZrB₂ 掺杂样品的 EDX 谱

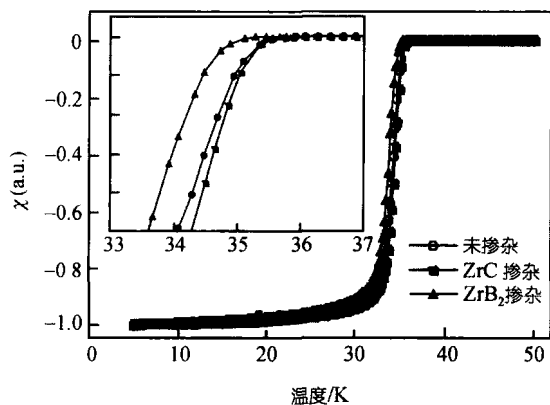


图 4 掺杂与未掺杂样品的超导转变温度

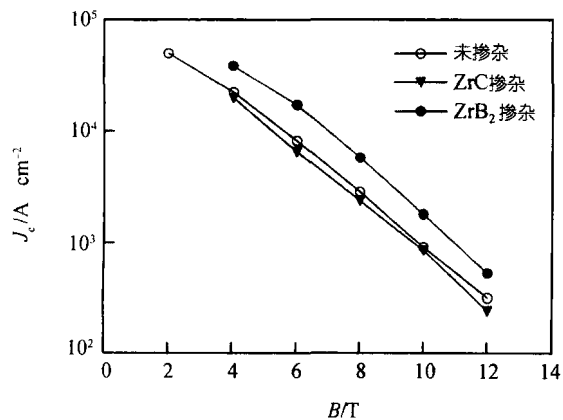


图 5 4.2 K 下未掺杂和掺杂样品的 J_c - B 关系曲线

提高, J_c 的提高主要是由于改善了样品的致密度, 这一点从 SEM 照片中可以看出. 应当指出的是, ZrB₂ 掺杂具有致密化效应, ZrB₂ 掺入 ZrC 中烧结可以降低产物的孔洞率^[7]. 高致密度的 MgB₂ 样品具有更高的

超导均匀性并能承载更大的晶界电流, 这已经被磁光效应的实验所证实^[8]. 显然, 我们的 ZrB₂ 掺杂样品在磁场中直到 12 T 仍具有很高的 J_c , 进一步证实了这一观点. 而对于 ZrC 掺杂样品, 其 J_c 值比未掺杂样品还要低. 尽管 ZrC 掺杂样品比未掺杂样品更致密, 但是由于大的 ZrC 颗粒存在于 MgB₂ 中, 阻碍了晶粒间的电流通道, 导致 ZrC 掺杂样品的 J_c 降低.

有文献报道称一些掺杂可以改善 MgB₂ 的织构程度, 同时提高样品的 J_c 和不可逆场^[9]. 由于 MgB₂ 材料本身具有轻微的各向异性, 制备具有织构化结构的样品也是提高 MgB₂ 超导体 J_c 的一种有效方法. 因此, 可以通过改善样品的微观结构和优化掺杂比例进一步提高 ZrB₂ 掺杂样品的临界电流密度.

3 结论

通过研究发现, ZrB₂ 掺杂可以显著提高 MgB₂ 带材磁场下的临界电流密度, 而 ZrC 掺杂导致临界电流密度的降低. 这两种不同的结果可以归因于 ZrC 和 ZrB₂ 掺杂对 MgB₂ 微观结构的不同影响. 研究结果表明, ZrB₂ 掺杂的 MgB₂ 带材有希望大规模实用化.

致谢 感谢日本筑波国立材料研究所 Kumakura H 和 Matsumoto A 给予的帮助. 本工作为国家自然科学基金(批准号: 50472063)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranka T, et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, 2001, 410: 63—64
- 2 Fu B Q, Feng Y, Yan G, et al. High critical current density in Ti-doped MgB₂/Cu/Ta tape by powder-in-tube process. *J Appl Phys*, 2002, 92: 7341—7344
- 3 Dou S X, Horvat J, Soltanian S, et al. Transport critical current density in Fe-sheathed nano-SiC doped MgB₂ wires. *Supercond Sci Technol*, 2004, 17: 717—720
- 4 Zhao Y, Cheng C H, Rui X F, et al. Improved irreversibility behavior and critical current density in MgB₂-diamond nanocomposites. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 2916—2918
- 5 Ma Y W, Kumakura H, Matsumoto A, et al. Microstructure and high critical current density of in situ processed MgB₂ tapes made by WSi₂ and ZrSi₂ doping. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 1181—1183
- 6 Ma Y W, Zhang X, Xu A, et al. The effect of ZrSi₂ and SiC doping on the microstructure and J_c - B properties of PIT processed MgB₂ tapes. *Supercond Sci Technol*, 2006, 19: 133—137
- 7 Kim K H, Shim K B. The effect of lanthanum on the fabrication of ZrB₂-ZrC composites by spark plasma sintering. *Mater Charact*, 2003, 50: 31—37
- 8 Shields T C, Kawano K, Holdom D, et al. Microstructure and superconducting properties of hot isostatically pressed MgB₂. *Supercond Sci Technol*, 2002, 15: 202—205
- 9 Narozhnyi V N, Fuchs G, Handstein A, et al. Comparative study of dense bulk MgB₂ materials prepared by different methods. *J Supercond*, 2002, 15: 599—601

(2005-12-12 收稿, 2006-04-13 接受)