

YBCO 带材无阻连接热退火效应研究

储梦梅¹, 赵苏串^{1†}, 陈静¹, 刘志勇^{1,2}, 周洪斌¹,
白传易¹, 周迪帆¹, 李敏娟¹, 蔡传兵^{1,2}

1. 上海大学理学院物理系, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200444;

2. 上海上创超导科技有限公司, 上海 201401

收稿日期: 2020-01-23; 接收日期: 2020-05-22

【摘要】 超导焊接是第二代高温超导(2G-HTS)带材研究的重要内容, 在两根超导带材中间生长超导连接层可实现无阻连接. 在超导连接层的生长过程中, 原来的两根超导带材需再次经历热处理, 目前这方面的研究甚少. 本文系统研究了 780 °C 热退火中, 时间、气氛对带材性能的影响. 分析了样品的显微结构、表面形貌以及临界电流密度(J_c), 结果表明: 2 h 干氮氧气氛有利于提高原始带材的性能; 湿氮氧气氛使 J_c 值降低. 这可能是湿气的存在增加了晶粒缺陷, 使杂质的扩散通道增加, 从而 Ba-Cu-O 积聚生长, 造成 YBCO 性能恶化. 在文中我们还利用 XRD 进行了应力拟合分析了应力变化.

关键词: YBCO 带材, 无阻连接, 热退火

PACS: 74.72.-h, 74.78-w, 74.70.Dd

DOI: 10.13380/j.ltpl.2020.01.003

Study on Heat Treatment Effect of YBCO Tape in Superconducting Welding

CHU Mengmei¹, ZHAO Suchuan^{1†}, CHEN Jing¹, LIU Zhiyong^{1,2}, ZHOU Hongbin¹,
BAI Chuanyi¹, ZHOU Difan¹, LI Minjuan¹, CAI Chuanbing^{1,2}

1. Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors,
Physics Department, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Shanghai Creative Superconductor Technologies Co. Ltd., Shanghai 201401, China

Received date: 2020-01-23; accepted date: 2020-05-22

【Abstract】 Realization of non-resistive, superconducting welding is of great significance for the application of second generation high-temperature superconducting (2G-HTS) tapes. Superconducting welding requires generally a superconducting joint made between two well processed HTS tapes. And these two HTS strips need to undergo the heat treatment again to induce the texture growth of the joint layer. There is yet little work focusing on the effects of repeated heat treatment on the HTS tapes. In this paper, we systematically studied the effects of re-heat time and atmosphere at 780 °C on the properties of HTS strips. The microstructure, surface morphology, and critical current density (J_c) of the sample were characterized. The results showed that re-heating in mixed dry nitrogen and oxygen

* 国家重点研发计划(2016YFF0101701)、装备部制造领域基金项目(6140923050202)、中国科学院先导项目(XDB25020200)、上海市科学技术委员会(16521108400, 16DZ0504300, 14521102800)、国家自然科学基金(51572165, 11174193)资助的课题.

† zhaosc@staff.shu.edu.cn

atmosphere for 2 hours improved the performance of the original strip, however, wet nitrogen and oxygen atmosphere decreased the J_c value. This is considered due to the presence of moisture that increases grain defects and diffusion channels for impurities, and thus accumulates Ba-Cu-O, which deteriorates YBCO performance. The stress changes during the process were as well analyzed using stress fitting based on XRD results.

Keywords: YBCO tapes, superconducting welding, heat treatment

PACS: 74.72.-h, 74.78-w, 74.70.Dd

DOI: 10.13380/j.ltpl.2020.01.003

Reference method: CHU Mengmei, ZHAO Suchuan, CHEN Jing, LIU Zhiyong, ZHOU Hongbin, BAI Chuanyi, ZHOU Difan, LI Minjuan, CAI Chuanbing, Low. Temp. Phys. Lett. **42**, 0025 (2020)

1 引言

第二代高温超导带材具有临界电流密度高、不可逆场高、交流损耗低、机械性能好、价格合理等诸多优点,有着良好的应用前景.随着性能不断提升,高温超导带材在电缆、变压器、电机、储能和故障限流器等方面得到了越来越广泛的应用.目前已可以制备千米级的超导带材,但仍不能满足实际应用对带材长度的需求.单根更长带材的均匀性难以保证,且成本昂贵,因此连接技术对超导带材的进一步实际应用至关重要.第二代高温超导带材连接方法主要包括非超导性连接和超导性连接.非超导性连接的接头存在一定阻值,运行过程中会产生焦耳热,影响应用装置的稳定性,一般可用于无需闭环运行的装置中;超导性连接又称为无阻连接,在运行过程中产生很小的焦耳热,使得闭环运行模式成为可能.因此,研究高温超导带材无阻连接有着重要的意义^[1-3].

无阻连接的实现目前主要有表面部分融化和中间涂层双向生长两种方法.表面部分融化法是以韩国高丽大学 Y. J. Park 等人为代表,该方法是基于超导层原子扩散的超导性连接,利用熔融法使超导层相互搭接,最终得到电阻低于 $10^{-17} \Omega$ 、临界电流为 84 A 的接头^[4];在此之后日本大学利用块材与带材的熔融温差形成“熔融散装结晶接头”(CJMB),获得无阻连接接头,其接头在 77 K 时临界电流为 10 A、4.2 K 时临界电流为 100 A^[5-6];岛根大学利用 KOH 蒸汽助熔 YBCO 接头实验也成功制备了无阻接头.中间涂层双向生长法是在超导层上涂覆前驱液,再将另一个超导带与涂覆了前驱液的超导带面对面搭接起来,经过热处理使前驱液双向生长形成超导接头.使用该方法获得无阻接头的主要有:九州大学利用无氟 MOD 法制作了无阻接头^[7];日本古河电气和国家材料研究所利用搭接方式在两层 YBCO 超导层中间涂覆 YBCO 前驱液,高温热处理后直接形成无阻接头^[8];日本精细陶瓷中心使用两个超导带与涂有前驱液中间层的连接带生长出一种双向织构的中间层形成无阻接头,该无阻接头电阻小于 $5 \times 10^{-13} \Omega$,在 77 K 下临界电流大于 100 A^[9].

综上所述,YBCO 超导带材的超导性连接研究中所获得的超导接头临界电流密度低,机械性能也

较差,获得的超导接头电阻仅有较少能满足闭环要求.目前对超导连接的研究主要集中在如何获得无阻接头,但无论何种方法获得的无阻接头,均没有研究为何无法获得能满足闭环要求的低电阻接头,本工作对制备无阻接头临界电流密度低问题的原因进行研究,在超导连接层的生长过程中,原来的两根超导带材需再次经历热处理,因此明确热处理时间和氛围对带材超导性能的影响机制,对今后超导无阻接头的实现有着重大意义.

2 实验

实验采用的 YBCO 超导带材由上海上创超导科技有限公司使用 MOD 工艺制备的长带,结构为 YBCO/LMO/Epi-MgO/IBAD-MgO/ Y_2O_3 /Al₂O₃/Hastelloy,厚约 1.3 μm .实验中将 YBCO 超导带材裁剪成 1.2 cm * 2 cm 的短样.

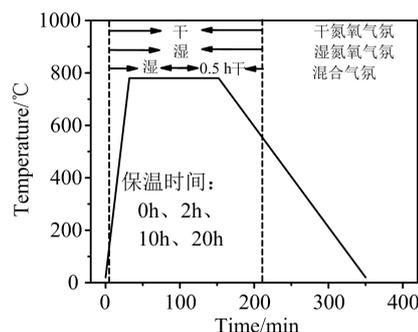


图1 YBCO 带材热处理工艺曲线图

图1 YBCO 带材热处理工艺曲线图是 MOD 法制备 YBCO 带材的典型热处理曲线的高温部分,我们采用该曲线对 YBCO 再次进行热退火.实验分两部分进行,第一部分实验保持退火温度 780°C 和气氛不变,在此过程使用的气氛是混合气氛(先通入湿氮氧后 0.5 h 通入干氮氧),热退火时间分别为 0 h、2 h、10 h 和 20 h,研究退火时间对材料性能的影响;第二部分实验保持退火温度 780°C、时间 2 h,改变热退火气氛,所使用的气氛分别是干氮氧、湿氮氧和混合气氛,研究退火气氛对带材性能的影响.

采用扫描电子显微镜(SEM)分析其表面形貌,X射线衍射仪(XRD)对带材表面的物相和织构进行分析,物性测量(MPMS magnetic property measurement system)磁滞回线利用 Bean 模型计算得到矩形薄膜超导临界电流密度 J_c .

3 结果与分析

3.1 热退火时间对 YBCO 影响

YBCO 超导带材在 780 °C 下不同时间热退火. 所采用的气氛是除最后 0.5 h 是干氮氧气氛外, 其他时间均为湿氮氧气氛的混合气氛. 利用扫描电子显微镜(SEM)对样品表面形貌进行观测. 图 2 不同

时间热退火样品的 SEM 测试图所示, 未处理样品表面镶嵌较多的取向无序颗粒, 存在少量的 a 轴取向针状晶粒, 比较平整致密, 可能还存在少量的杂质颗粒, 这是 MOD 法制备的 YBCO 带材的特征形貌. 随着热退火时间增长, YBCO 晶粒变大, 孔洞变多, 孔径变大, 出现异常大颗粒, 表面粗糙度增加.

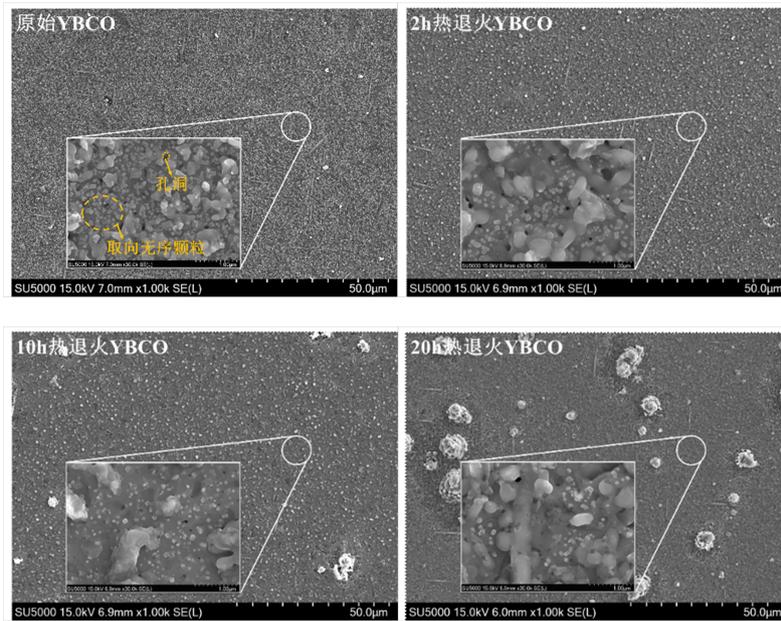


图 2 不同时间热退火样品的 SEM 测试图

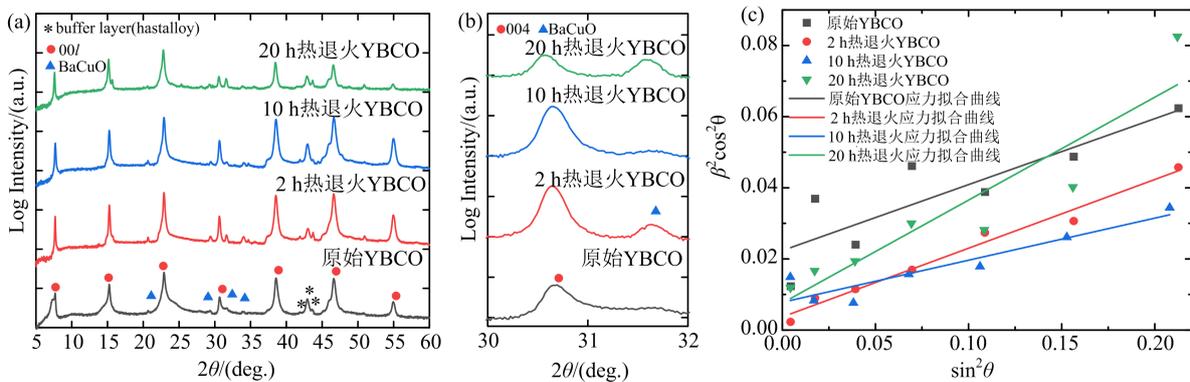


图 3 不同时间热退火 YBCO 样品(a)XRD 图;(b)XRD 25°—35°的峰形放大图;(c)应力图

图 3 不同时间热退火 YBCO 样品(a)为样品的 X 射线衍射图谱, 为分析样品结构的微小变化, 我们采用了对数坐标. 从图 3(a)中可以看出, 所有样品主峰均为 YBCO(00l)衍射峰, 说明热退火没有改变 YBCO c 轴取向. 图 3 不同时间热退火 YBCO 样品 (b)为 25°—35°的 XRD 峰形放大图, 红点标注的峰为 YBCO(004)峰, 蓝色菱形标注的是 Ba-Cu-O 峰,

随着热退火时间增加, Ba-Cu-O 峰有增大的趋势, 与 SEM 结果对比, 异常大颗粒可能是 Ba-Cu-O 杂质. 这可能是 YBCO 在烧结时未完全反应的氧化物或中间相, 例如 Ba-Cu-O 杂质, 在进一步热退火过程中, 杂质元素向晶粒外部扩散, 会在晶界或表面积聚, 如所示. 随着退火时间的增加, Ba-Cu-O 的晶粒增大, 峰强增强, 使 YBCO 的结构完整性下降. 图

3 不同时间热退火 YBCO 样品(c)是对样品 XRD 利用 William-Hall 方程: $\beta^2 \cos^2 \theta = 16\epsilon^2 \sin^2 \theta + \left(\frac{\lambda}{D}\right)^2$ 分析获得的应力拟合曲线^[10](其中 β 表示半高宽, θ 表示衍射的布拉格角, ϵ 表示样品内部应变, λ 表示 X 射线波长, D 表示平均晶粒尺度), 斜率表示了样品应力大小, 0、2 h、10 h、20 h 热退火样品斜率分别为 0.19、0.19、0.12、0.29. 可以看出 2 h 热退火后样品应力变化不大, 10h 热退火后样品应力变小, 在经过 20 h 热退火后样品应力又变大.

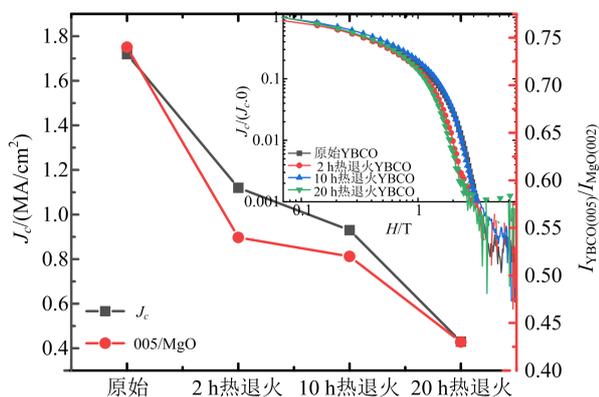


图4 YBCO 薄膜的 $I_{YBCO(005)} / I_{MgO(002)}$ 和 J_c 对热退火时间的依赖关系图;小图为 YBCO 样品临界电流密度 J_c 随外加磁场强度 H 的变化图

如图 4 是 YBCO 薄膜 005 的相对峰强, 可以看出随着退火时间的增长, 005 峰强依次降低. 小图为采用 MPMS 测量利用 Bean 模型计算得到的样品临界电流密度(J_c)随外加磁场强度 H 的变化图, 从

小图上也可以看出在 77 K 自场下 0、2 h、10 h、20 h 热退火样品的临界电流密度分别为 1.72、1.12、0.93、0.44 MA/cm², 且随着热退火时间增加样品 J_c 值依次降低, 变化趋势与 XRD 完全一致.

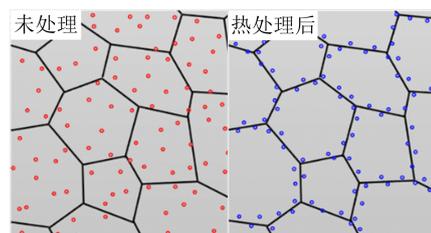


图5 样品热退火过程元素扩散与偏析模拟图

对以上实验现象做以下猜测并绘制了图 5 样品热退火过程元素扩散与偏析模拟图. 未处理样品内部具有较多的杂质、缺陷情况, 在高温下 YBCO 晶粒内的杂质元素可以通过缺陷和晶界扩散, 使晶格更加完整, 同时晶粒变大. 长时间热退火过程中使元素偏析程度的增加, 使杂质向晶界处扩散更多, 杂质颗粒异常生长.

3.2 热退火气氛对 YBCO 影响分析

为了研究热退火气氛对 YBCO 影响, 我们对 YBCO 带材在不同的气氛下 780 °C 热退火 2 h, 所用的气氛是干氮氧, 湿氮氧和混合气氛. 样品 SEM 图像如图 6 所示, 共同点是晶粒变大, 粗糙度增加. 不同点是: 干氮氧气氛下 a 轴晶粒和孔洞数目明显增多, 孔径增大; 湿氮氧气氛孔洞变化不明显, 表面较平整; 混合氮氧气氛有很多小颗粒突出表面.

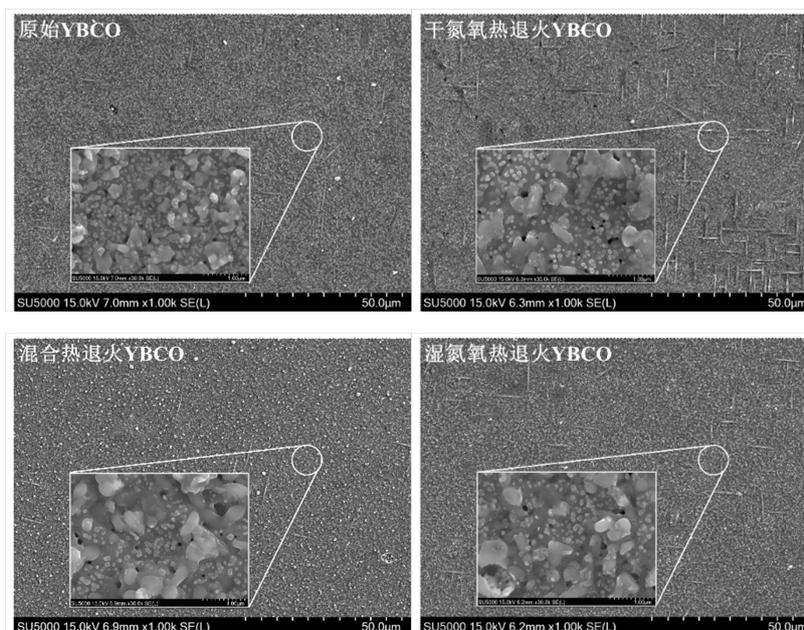


图6 2 h 热退火样品的 SEM 图

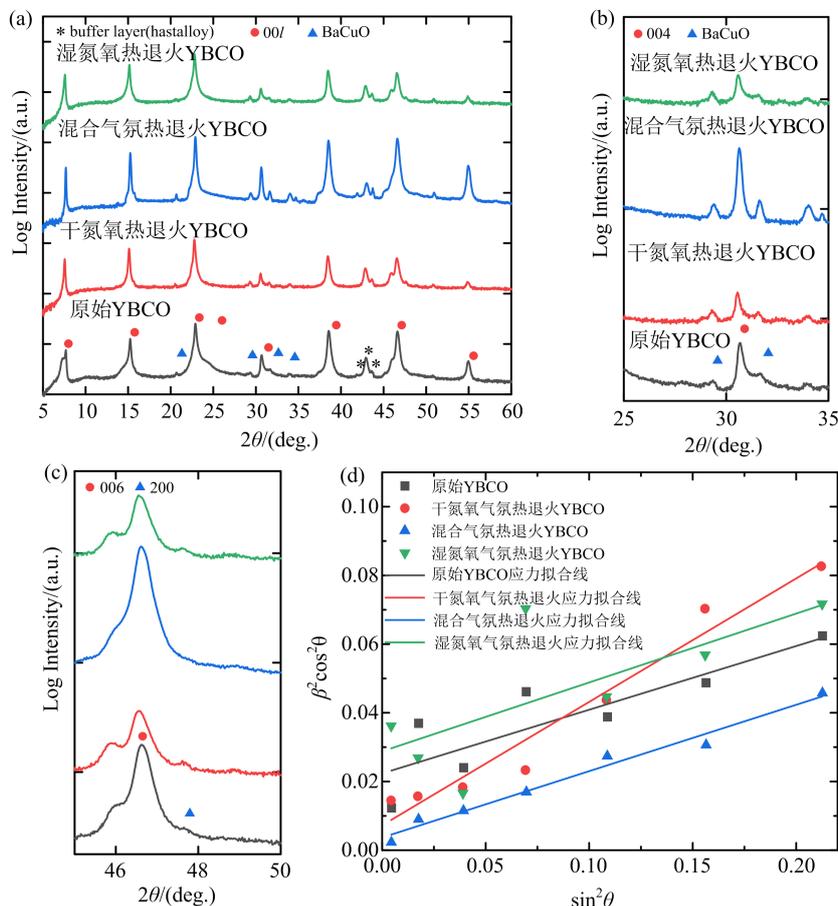


图 7 2h 热退火样品 (a) XRD 图; (b) XRD 25°-35° 和 (c) 45°-50° 的峰形放大图; (d) 应力图

如 7(a) 所示所有样品主峰均为 YBCO(00*l*) 衍射峰, 说明热退火没有改变 YBCO *c* 轴取向. XRD 的 25°-35° 的峰形放大图为图 7(b), 干氮氧和湿氮氧与原始样品相比无明显变化, 混合气氛热处理样品 Ba-Cu-O 峰最高, 推断 SEM 上突出小颗粒为 Ba-Cu-O 杂质; 将 45°-50° 的 XRD 图放大, 在该范围内 47.6° 对应 YBCO 的 *a* 轴 (200) 峰, 如图 7(c) 所示, 干氮氧和湿氮氧气氛都有微弱的 *a* 轴, 干氮氧的 *a* 轴峰更强, 混合氮氧无 *a* 轴峰出现, 与 SEM 结果一致. 如图 7(d) 所示, 原始 YBCO、干氮氧、混合和湿氮氧气氛样品的斜率分别为 0.19、0.36、0.19、0.20. 样品的应力均有所改变, 含有湿气氛下热退火样品应力变化较小, 但干氮氧气氛下的样品应力增加明显.

综合 XRD 和 SEM 的结果, 在高温下 YBCO 晶粒内的杂质元素通过缺陷和晶界扩散, 使晶格更加完整; 同时晶粒变大. 在此过程中由于 *a* 轴 YBCO 晶粒生长较快, 所以突出表面; 同时由于晶粒长大,

晶界夹角增大, 应力增大, 继而造成空隙增多, 孔径增大. 这可能是热退火应力增大的原因. 有湿气存在时, 由于湿气的腐蚀作用, 使晶粒表面缺陷增多, 元素扩散的通道增加; 湿气与原始 YBCO 中未反应完全的物质继续反应, 所以部分空洞得以填充, 孔洞减少; 混合气氛退火时, 由于湿气造成的晶粒缺陷增加, 元素扩散通道增多, 在最后 0.5 h 干氮氧气氛下, 元素严重偏析, 杂质颗粒异常生长. 图 8 是 2h 热退火各样品的 XRD(005) 峰的相对峰强, 可以看出, 干氮氧气氛 XRD 峰强最强, 混合气氛峰强最弱, 符合以上分析.

图 8 小图为样品临界电流密度 J_c 随外加磁场强度 *H* 的变化图. 所示, 干氮氧热退火处理后 J_c 值是 1.89 MA/cm², 与原始样品相比增大; 湿氮氧热退火处理后 J_c 值是 1.58 MA/cm²; 1.5 h 湿氮氧和 0.5 h 干氮氧热退火处理后样品 J_c 值为 1.12 MA/cm², 与原始样品 J_c 值相比显著降低, 这与 Ba-Cu-O 杂质异常长大密切相关.

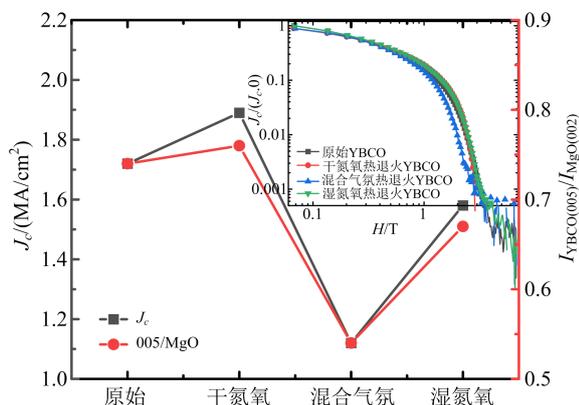


图 8 2 h YBCO 薄膜的 $I_{YBCO(005)}/I_{MgO(002)}$ 和 J_c 对热退火气氛的依赖关系图;小图为样品临界电流密度 J_c 随外加磁场强度 H 的变化图

4 结 论

本文将经过高温热退火的 YBCO 带材与原始带材作对比,研究了经过 780 °C 不同保温时间和气氛热退火后带材表面形貌、结构以及超导性能. 结果表明,在干氮氧气氛下热退火 2 h 样品 J_c 值得到提高,这可能是在高温下杂质元素通过缺陷和晶界的扩散,使晶格更加完整. 相同时间在其他气氛下热退火性能均降低,在混合气氛下 J_c 值最低,这是由于湿气造成的晶粒缺陷增加,元素扩散通道增多,在后 0.5 h 干氮氧气氛下,元素严重偏析,杂质颗粒异常生长. 在混合气氛下,随着热退火时间增长, Ba-Cu-O 的晶粒增大,峰强增强, J_c 显著下降. 在制备无阻接头时,热处理工艺需要同时考虑退火时间和退火气氛对原始 YBCO 的影响.

参 考 文 献

[1] Tosaka T, Mizuno K, Koyanagi K, Okamura T and Kuriyama T. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **18** (2008) 953.

[2] Katoyoshioka, J, Sakai N, Tajima S , Miyata S, *Phys. Conf. Ser.* **43** (2006). 166.

[3] Park D K, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **17** (2007) 3266.

[4] Y J Park , M W Lee , Ann Heesung, . *NPG Asia Materials*, **6** (2014), e98.

[5] Jin X , Yanagisawa Y , Maeda H , *Superconductor Science & Technology*, **28** (2015) 075010.

[6] Jin X , Yanagisawa Y , Maeda H, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, **28** (2018) 460260.

[7] K. Hiramatsu, R. Teranishi, K. Yamada, Y. Sato, K. Kaneko, *Physics Procedia* **81** (2016) 109 .

[8] Shinichi, Mukoyama , *Journal of Physics : Conference Series* **1054**(2018):012038.

[9] Ohki K, Nagaishi T, Kato T, . *Superconductor Science Technology*, **30** (2017) 115017.

[10] Li F, Wang S, Zhang Z, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, **564** (2019), 68.