

收集方式对喷雾热分解 Bi-2223 前驱粉末的影响 *

刘国庆^{1†}, 焦高峰¹, 徐晓燕¹, 张胜楠¹, 郑会玲¹, 马小波¹,
贾佳林¹, 李高山¹, 崔利军², 郝清滨¹, 李成山¹

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

收稿日期: 2018-09-13; 接收日期: 2019-04-10

【摘要】 采用国产喷雾热分解设备制备了 Bi-2223 前驱粉末, 分别选用一步收集和分级收集热分解后的粉末, 对不同方式收集的粉末进行了 XRD 分析、SEM 观察以及 ICP-AES 分析, 对比了粉末在相成份以及含量、外观形貌、粒径大小和元素原子配比等方面的差别, 最终发现采用一步收集方式采集的粉末在相组成、成分均匀度以及原子配比方面均优于分级收集粉末, 一步收集方式更适合于收集 Bi-2223 喷雾热分解粉末。

关键词: Bi-2223, 喷雾热分解; 粉末装管法; 一步收集, 分级收集

PACS: 7460, 7490, 0290

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.02.011

Influences of Collecting Method on the Fabrication of Bi-2223 Precursor Powders with Spray Pyrolysis Method

LIU Guoqing¹, JIAO Gaofeng¹, XU Xiaoyan¹, ZHANG Shengnan¹, ZHENG hailing¹,
MA Xiaobo¹, JIA Jialin¹, LI Gaoshan¹, CUI Lijun², HAO Qingbin¹, LI Chengshan¹

1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Shaanxi, Xi'an, 710016;

2. Western Superconducting Technologies Co. Ltd., Shaanxi, Xi'an, 710018

Received date: 2018-09-13; accepted date: 2019-04-10

【Abstract】 Bi-2223 precursor powders were fabricated based on the domestic spray pyrolysis equipment. Different powders were collected with different collection methods as one-step and graded collection process. XRD, SEM and ICP-AEC characterizations were performed to study the phase composition, microstructures, as well as the chemical composition of different powders. Based on the obtained results, it was deduced that the powders with one-step collection method exhibited higher uniformity on the phase composition, chemical composition and microstructures, thus would be more suitable for the fabrication of high property Bi-2223 tapes.

Keywords: Bi-2223; spray pyrolysis; powder in tube process; one-step collection; graded collection

PACS: 7460, 7490, 0290

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.02.011

Reference method: LIU Guoqing, JIAO Gaofeng, XU Xiaoyan, ZHANG Shengnan, ZHENG hailing, MA Xiaobo,

* ITER 计划(2015GB115000)资助的课题.

[†]a_shan123456@sohu.com

JIA Jialin, LI Gaoshan, CUI Lijun, HAO Qingbin, LI Chengshan, Low. Temp. Phys. Lett. **41**,0147 (2019)

1 引言

$\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223) 超导带材由于其易于加工、载流性能高,是目前商用化高温超导材料之一,粉末套管法(Powder-in-tube, PIT)是制备 Bi-2223 超导带的主流技术^[1]. 高质量的前驱粉是制备高性能 Bi-2223 带材的基础,因此前驱粉的基本特性很大程度上决定了带材的最终性能,其主要特性参数包括各元素间的原子配比、相组成及含量、元素分布情况、粒度及分布和碳含量等等. 相比较而言,前驱粉的元素原子配比和元素分布以及相组成对最终带材的影响最大,采用不同方法制备的前驱粉,如固相混合法、共沉淀法、喷雾干燥法和喷雾热分解法等,由于其在特性参数方面的不同,造成最终成相速度以及残存的二相粒子种类、尺寸、含量都有显著差别,导致带材载流性能存在明显差异^[2].

目前,前驱粉的制备方法包括固相混合法^[3]、溶胶凝胶法^[4]、喷雾干燥法^[5]、化学共沉淀法^[6]以及喷雾热分解法^[7]等五种,固相混合的主要缺点是很难达到均匀混合,溶胶凝胶法制备量较小且不易控制,喷雾干燥法设备简单、制备效率高,但是容易引入杂质,而普通的共沉淀法制备的粉末,由于各种物质溶解度的差别,导致最终粉末的原子配比偏差较大,喷雾热分解方法需要比较昂贵的设备支持,设备投入较大,但是其制备粉末均匀度高、后续热处理简单,而且生产效率较高,非常适合工业化生产,当前,以日本住友电气工业株式会社为代表的 Bi-2223 带材制造商,其前驱粉体的制备就是选用喷雾热分解方法^[8-9].

近年来国产喷雾热分解装备有了长足的发展,积累了不少技术以及经验,本实验采用国产喷雾热分解设备进行 Bi-2223 前驱粉的试制,选用设计的分解温度、载气流速、冷却气体流速试制了 Bi-2223 前驱粉. 分别采用分级收集以及一步收集对分解粉末进行采集,通过对不同收集方式采集的粉末进行微观形貌观察(SEM)、物相成分测试(XRD)、以及电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测试,分析了粉体在外观形貌、粒径大小、相成份以及含量和元素原子配比等方面的区别,并选用特性参数较优异的粉体制备了多芯带材,测试了其超导电性.

2 实验

首先按照 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.04}\text{O}_x$ 比例将 Bi_2O_3 、 CuO 、 CaCO_3 、 SrCO_3 以及 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶解与

硝酸中,配置成硝酸盐溶液,并对硝酸盐溶液进行过滤.

过滤后的硝酸盐溶液进行喷雾热分解,喷雾热分解过程如图 1 所示,先将热分解炉升温至设定温度,恒温 30 min 后,将硝酸盐溶液和载气同时喷入分解炉中,分解后的粉末由载气带入炉体底部,并由冷却气体将其带走,最后在收集器中收集得到粉体,尾气经处理后排空. 选用一步收集时,使用挡板(如图 1 中 7 所示)将前置的旋风收集器关闭,粉体直接在后置的过滤网收集器中收集,当选用分级收集时先使用前置旋风收集器对粉体进行一次收集,然后再使用后置过滤网收集器对粉体进行二次收集,分别对收集的粉末进行后续的分析检测. 制备过程中具体参数为:硝酸盐溶液流速 10 mL/min,分解温度(炉温) 800 °C,载气流速 40 L/min.

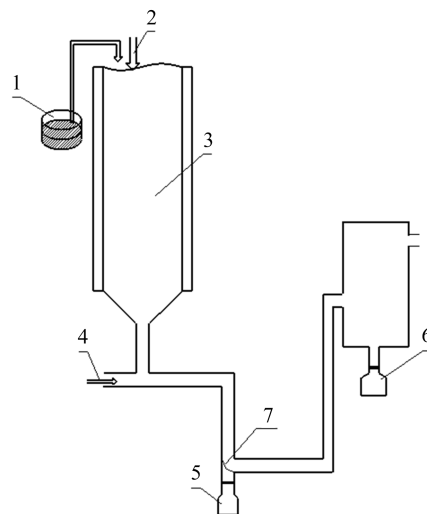


图 1 喷雾热分解制备 Bi-2223 粉末设备简图. 图中标注 1 为硝酸盐溶液, 2 为载气, 3 为喷雾热分解炉, 4 为冷却气体, 5 为前置旋风收集器, 6 为后置过滤网收集器, 7 为挡板.

Fig. 1 The schematic of spray pyrolysis process. 1-natriate solution, 2-carrying gas, 3-furnace of the spray pyrolysis process, 4-cooling gas, 5-prepositive collecting container, 6-postpositive collecting container, 7-baffle

多芯带材的制备采用 PIT 工艺,首先选用一步收集粉末进行热处理,然后进行手工装管,对装管复合体经过旋锻拉拔制得单芯线材,将单芯线材进行定尺、截断、清洗后进行一次复合,并将一次复合体进行旋锻拉拔制得多芯线,对多芯线进行平滚轧制,获得多芯带材,于 825 °C 热处理后对 Bi2223 多芯带材进行超导电性测试.

通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)等分析检测方法,研究了不同方式收集粉末在相组成、粉末微观形貌以及元素原子配比等方面的区别,采用标准的四引线法测试了最终热处理带材在 77 K,自场下的临界电流。

3 结果与讨论

3.1 XRD 测试结果

图 2 为喷雾原始粉末的 XRD 图谱,其中 a 和 b 分别为分级收集时前置旋风收集器和后置过滤网收集器粉末的 XRD 图谱,其结果显示两个收集器中的粉末均包含 $\text{CaSr}_3\text{Bi}_2\text{O}_{89}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Sr}_{11}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.7}\text{Bi}_{1.9}\text{CuO}_{6+x}$ 和 $(\text{Pb},\text{Bi})_4(\text{Sr},\text{Ca})_5\text{CuO}_{10+x}$ 四种物质,相含量上存在一定差别。两者之间主要区别在于 CuO 及其含量。前置旋风收集器中的粉末几乎不存在 CuO,而后置过滤网收集器中的粉末存在大量的 CuO。粉体成分在两个收集器中发生严重的不均匀,这可能是在热分解过程中,生成的各种氧化物由于颗粒尺寸不同、密度不同,在高速冷却气体的影响下,导致粒度较大、密度较大的物相收集在前置旋风收集器中,颗粒小、密度小的物相最终收集在后置过滤网中。然而,当采用一步过滤网对粉体进行收

集时,其颗粒尺寸、密度不同的各种粉体均在过滤网中得到收集,衍射结果如图 2 中的谱线 c,在包含 $\text{CaSr}_3\text{Bi}_2\text{O}_{89}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Sr}_{11}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 、 $\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.7}\text{Bi}_{1.9}\text{CuO}_{6+x}$ 和 $(\text{Pb},\text{Bi})_4(\text{Sr},\text{Ca})_5\text{CuO}_{10+x}$ 四种物质的同时,也包含适量的 CuO 相,粉体的均匀性得到了保证。而成分高度均匀的粉体是制备高性能带材的前提,上述的数据分析显示,一步过滤网收集可能更适合于制备出高质量的前驱粉体。

3.2 喷雾粉 SEM 测试结果

图 3 为不同收集容器中粉末的低倍 SEM 照片,其中 a 为前置旋风收集器中粉末的 SEM 照片, b 为后置过滤网收集器中粉末的 SEM 照片, c 为一步过滤网收集时粉末的 SEM 照片。从中可以看出当采用分级收集时,前置旋风收集器中的粉末形状呈球形,颗粒大小分布比较均匀,从亚微米到数微米。后置过滤网收集的喷雾粉从低倍照片看,呈吸附状,类似灰尘的吸附,颗粒很细,粒径大多小于 1 微米。当采用一步过滤网收集时,其 SEM 照片如图 3 中的 c,其颗粒大小分布不均匀,有小于 1 微米的细小颗粒,也存在者 10 微米左右的大颗粒。

随后对样品进行高倍 SEM 观察,结果如图 4 所示,当采用分级收集时,前置旋风收集器中的粉末呈现规则的球形,表面干净,不存在明显的吸附物,如图 4 中 a,后置过滤网收集器中粉末大部分为颗粒细小的吸附颗粒,同时存在少量粒径小于 1 微米的球形颗粒,如图 4 中 b。当采用一步过滤网收集时,球形颗粒和吸附物颗粒混合在一起,如图 4 中 c,球形颗粒的表面不再干净,附着了大量的吸附物,均匀的分布在一起。以上的 SEM 结果分析验证了 XRD 图谱分析中的结论,即采用分级收集将导致成分发生严重偏析,而采用一步过滤网收集则可以获得成分和形貌都比较均匀的粉体。

3.3 ICP 测试结果

图 5 为不同收集器中粉末各元素原子配比的测试结果,测试方法采用 ICP-AES 法,测试结果显示当采用分级收集时,无论前置旋风收集器中的粉末还是后置过滤网收集器中的粉末,实际元素原子配比均明显偏离名义配比,尤其铜元素在前置旋风收集器中很少,绝大多数铜被后置过滤网收集器收集。而当采用一步过滤网收集时,实际元素原子配比与名义配比接近,铜元素的原子配比存在一定程度的偏高。产生这种现象的原因很可能是由于在分级收

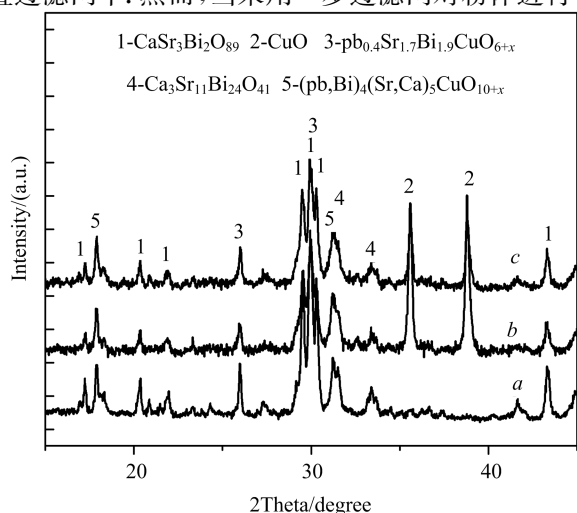


图 2 喷雾原始粉末 XRD 衍射图谱,其中 a 和 b 分别为分级收集时前置旋风收集器和后置过滤网收集器粉末的 XRD 图谱, c 为一步过滤网收集器粉末的 XRD 图谱。

Fig. 2 XRD patterns of spray pyrolysis powders. a and b are the powders from prepositive collecting container and the postpositive collecting container, respectively, and c is the powder from one-step collecting container.

集时,大量的氧化铜附着于过滤网上,在进行一步过滤网收集时,附着的氧化铜同随后续分解的粉体一同掉落至收集器中,导致最终粉体中的铜含量偏高,

更换新的过滤网后,粉末中铜元素的偏高现象将会得到改善.

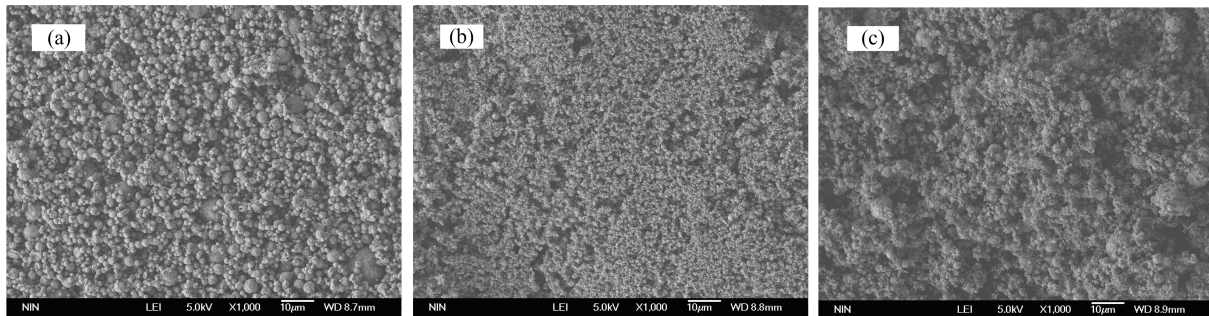


图3 低倍 SEM 照片,其中 a、b 分别为分级收集时前置旋风收集和后置过滤网收集粉末的 SEM 照片, c 为一步过滤网收集粉末的 SEM 照片.

Fig. 3 SEM iamges of Bi-2223 precursor powders under low magnification. a and b are the powders from prepositive collecting container and the postpositive collecting container, respectively, and c is the powder from one-step collecting container.

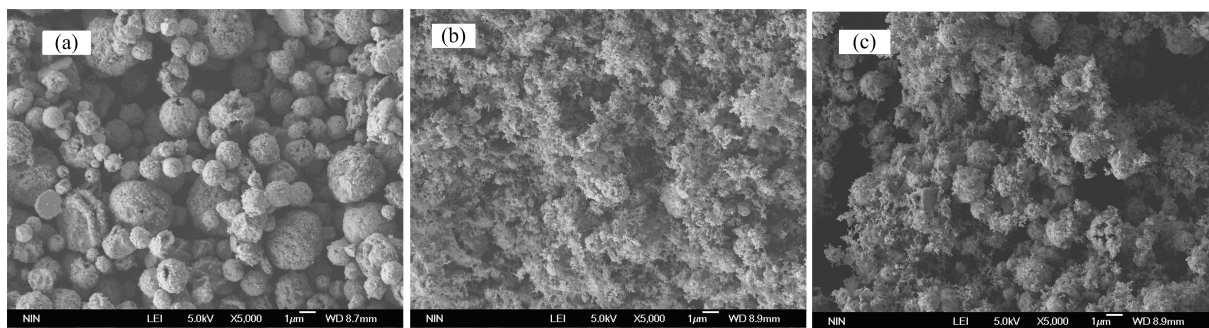


图4 高倍 SEM 照片,其中 a、b 分别为分级收集时前置旋风收集和后置过滤网收集粉末的 SEM 照片, c 为一步过滤网收集粉末的 SEM 照片.

Fig. 4 SEM iamges of Bi-2223 precursor powders under high magnification. a and b are the powders from prepositive collecting container and the postpositive collecting container, respectively, and c is the powder from one-step collecting container.

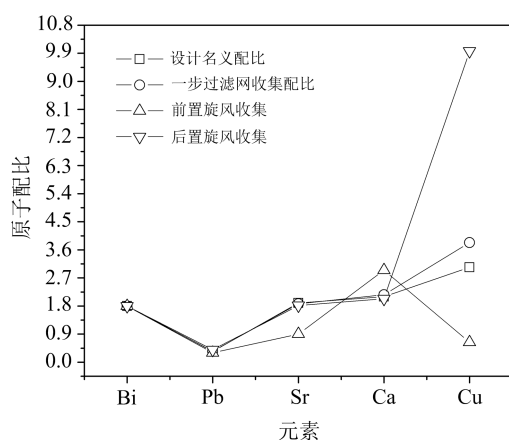


图5 不同收集器中粉末各元素原子配比

Fig. 5 Atomic proportion of different elements for the powders from different collecting-containers

综合上述,XRD、SEM 和 ICP 的分析结果均表明采用一步过滤网收集的方式较分级收集方式,可以获得均匀度较高的前驱粉体,因此,采用一步过滤网收集的粉体制备了 37 芯带材,热处理后测试其在 77K,自场条件下的临界电流.

3.4 I_c 测试结果

采用一步过滤收集的粉末,经过两次 $810^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ 的处理后,进行后续的 PIT 装管、单芯、多芯线材加工以及平辊轧制,制备了 37 芯带材(带材厚度 0.35 mm,宽度 4.5 mm),在 825°C 进行热处理后采用标准的四引线法测试了其在 77 K,自场下的临界电流,测试结果如图 6,按照 $1\ \mu\text{v}/\text{cm}$ 失超判据,其 I_c 约为 28 A,与日本住友电气工业株式会社采用喷雾热分解法制备带材的性能存在较大差距,住

友电工制备带材在 77 K, 自场下的临界电流达到了 $100 \sim 120 \text{ A}^{[10]}$. 本文所述制备工艺在经过设备改进、制备工艺参数优化后, 将大幅度提升带材的载流性能.

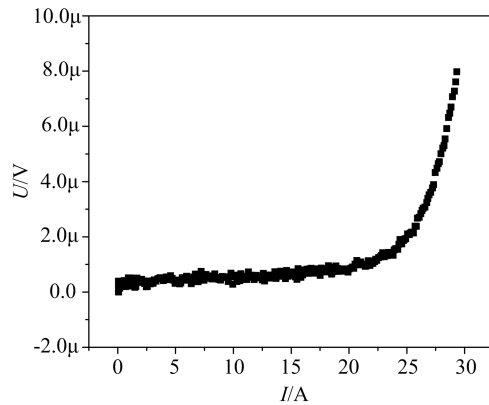


图 6 采用一步过滤网收集粉末制备 37 芯 Bi-2223 带材在 77 K, 自场条件下的 U-I 曲线

Fig. 6 The U-I curve at 77 K and self field for the 37-filament tape fabricated by precursor powders with one-step collecting method.

4 结 论

采用国产喷雾热分解设备制备了 Bi-2223 前驱

粉末, 分别采用一步收集和分级收集方式采集分解后的粉末, 对不同方式收集的粉末, 进行相组成、微观形貌以及元素原子配比等系统的分析, 发现当采用分级收集时, 前置旋风收集器中粉末几乎不存在氧化铜, 而后置过滤网收集器中粉末存在大量的氧化铜, 粉体成分在两个收集器中发生严重的不均匀. 同时, 前置前置旋风收集器中的颗粒呈规则球形, 粒径大小在 $1 \sim 10$ 微米左右, 而后置过滤网收集器中粉体粒径很细, 均小于 1 微米, 呈吸附状, 且两种收集器中粉体的化学原子配比严重偏离设计值, 不能够获得适合的前驱粉体. 当采用一步收集方式收集时, 粉末相成分均匀, 粉体颗粒呈现小包大的状态, 更有利于加速成相反应, 且粉体的化学原子配比同设计值接近. 因此, 一步过滤网收集方式收集的粉末更适合与制备 Bi-2223 多芯带材.

对一步过滤网收集的粉末热处理后制备了 Bi-2223 多芯带材, 并对多芯超导带材进行了超导电性测试, 测试结果显示, 在 77 K, 自场条件下, 带材的 I_c 约为 28 A. 未来通过优化工艺, 避免铜的污染, 制备的粉末均匀性将更高、配比更合理, 制备的带材性能也将显著提高.

参 考 文 献

- [1] 周廉, 甘子钊等, 北京: 化学工业出版社, 2007: 28.
- [2] 李成山, 东北大学博士论文, (2003), 29.
- [3] S. A. Halim, S. A. Khawaldeh, S. B. Mohamed, et. al, *Materials Chemistry and Physics*, **61**(1999), 251.
- [4] R. S. Liu, W. N. Wang, C. T. Chang, et. al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989), 2155.
- [5] C H Jiang, J M Yoo, J W Ko, et. al, *Physica C*, 386(2003), 186; *Acta Metallurgica Sinica*, **16**(2)(2003), 84.
- [6] C. Y. Shei, R. S. Liu, C. T. Chang, et. al, *Inorg. Chem.*, **29**(1990), 3117.
- [7] Jaimoo Yoo, Sunghwan Kim, Jae-woong Ko, et. al, *Supercond. Sci. Technol.*, **17**(2004), 538.
- [8] 绫井直树, CN200880000805. 9, 2009-09-30.
- [9] 晁谷和晃, 绫井直树, 下山淳一, CN201080039818. 4, 2012-05-30.
- [10] S. Kobayashi, T. Kato, K. Yamazaki, et. al, *IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY*, **15**(2)(2005), 2534.