

Effect of solid phase sintering process on MgB_2 synthesis

Zou Chengyi

Jiangxi Normal University, Nanchang

Abstract: The MgB_2 superconductive material was synthesized by means of solid sintering reaction under the flowing argon atmosphere and in the vacuum sealed quartz glass tube respectively. The effects of the phase change in Mg-B synthetic process and the ratio of powder on synthetic samples purity in solid sintering reaction were investigated in this paper. Besides, the effects of sintering technology on synthetic process of MgB_2 were also discussed.

Key words: Solid sintering reaction; Metallic compound; MgB_2 ; Superconductive material

Received:2020-02-28;Accepted:2020-03-14;Published:2020-03-16

固相烧结工艺对合成 MgB_2 的影响

邹成一

江西师范大学, 南昌

邮箱: cyzh.88@gmail.com

摘要: 分别在流动 Ar 和真空的密封石英玻璃管条件下制备了 MgB_2 超导材料。研究了固相烧结反应合成 Mg-B 过程中相的变化以及粉末配比对合成样品纯度的影响, 并讨论了烧结工艺对合成 MgB_2 的影响。

关键词: 固相烧结反应; 金属化合物; MgB_2 ; 超导材料

收稿日期: 2020-02-28; 录用日期: 2020-03-14; 发表日期: 2020-03-16

Copyright © 2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



1 引言

2001年日本首先发现了金属化合物 MgB_2 超导材料, 引起了该领域研究者的极大关注。制备 MgB_2 的方法有很多种, 但是固相烧结反应法是目前制备 MgB_2

基超导材料最常用的方法。 Mg 的熔点较低 (650 $^{\circ}C$)，而 B 的熔点达 2 300 $^{\circ}C$ ，加之在升温过程中 Mg 极易挥发和氧化，因此烧结法制备 MgB_2 所要求的实验条件较严格。通常烧结反应在密封的石英玻璃管中进行，其内充 Ar 保护或抽真空。

本研究分别在流动 Ar 和真空的密封石英玻璃管条件下制备了 MgB_2 超导材料，研究了采用固相烧结反应法合成 $Mg-B$ 过程中相的变化以及粉末配——比对合成样品纯度的影响，并讨论了烧结工艺对合成 MgB_2 的影响。

2 实验

2.1 原材料

原料为分析纯的 Mg 粉和非晶态 B 粉。非晶态 B 粉比晶态 B 粉具有更高的化学活性，在实验中容易与 Mg 粉充分反应。

2.2 试样制备及测试方法

在充有高纯 Ar 的手套箱中按不同配比称取 Mg 、 B 粉末，混合均匀后，在高纯 Al_2O_3 碾钵中充分研磨。在万能材料试验机上用钢模将其压制成 30 mm \times 6 mm \times 3 mm 的压块，压制压强为 600 MPa，保压 2 min。

将压块用 Ta 箔包裹后，置于高纯 Al_2O_3 瓷舟中，放入石英玻璃管中抽真空至 10^{-3} Pa 密封或在缓慢 Ar 气流保护下于不同工艺条件下烧结，随炉冷却至室温，研磨成细粉即可得到实验所需的烧结样品。用 RegakuD/max-2400 型 X 射线衍射仪测量晶体结构，用石墨单色器进行单色化处理，用 $Cu K\alpha$

($\lambda = 1.54056$) 特征 X 射线。

3 结果及讨论

3.1 空气中烧结样品的结构分析

图 1 为 $Mg : B = 1 : 2$ 的块材在空气中经 800 $^{\circ}C$ 保温 1 h 后的 XRD 图谱。由图 1 可以看出，烧结后的样品主要由 MgO 和 $Mg_3B_2O_6$ 组成，说明 $Mg-B$ 粉末

压块在空气中无法合成 MgB_2 ，必须在保护气氛或者真空条件下合成。

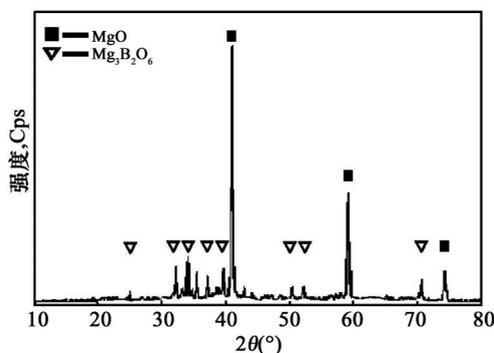


图 1 Mg-B 压块在空气中经 800 °C 烧结 1 h 后的 XRD 图谱

3.2 Ar 保护下烧结样品的结构分析

在高纯 Ar 保护下经不同工艺烧结后，样品的 XRD 图谱见图 2。

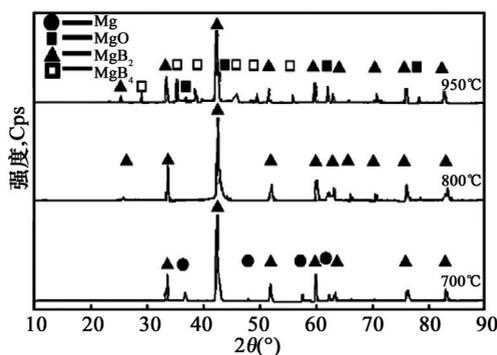


图 2 Mg-B 压块经不同温度烧结 2.5 h 后的 XRD 图谱

由图 2 可以看出，样品尽管在 700 °C 下保温了 2.5 h，之后又随炉冷却了 4.5 h，但仍残留了一部分 Mg 未能完全反应，说明在 700 °C 下，反应进行得很慢，必须进一步延长保温时间。样品经 800 °C 烧结 2.5 h，已经全部合成了较纯净的 MgB_2 。进一步将温度提高到 950 °C 烧结，样品的 XRD 图谱中除了含有 MgB_2 的衍射峰之外，还出现了 MgB_4 和 MgO 的衍射峰，这可能是因为在高温非密闭的条件下 MgB_2 不稳定，部分分解为 MgB_4 。另外，Mg 是一种还原性很强的金属，在高温时可以与作为载体的 Al_2O_3 瓷舟发生反应生成 MgO 。

为证明这一点, 将压块用 Ta 箔包裹后, 在相同的条件下烧结, 其 XRD 图谱如图 3 所示。与图 2 中 950 °C 下烧结体的 XRD 图谱相比未发现有明显的 MgO 相, 但是 MgB_4 相仍然存在。这表明 MgB_2 在高温下确实是不稳定的, 它可能分解成为 $Mg+MgB_4$, 而 Mg 在高温下如直接与 O_2 或部分氧化物接触就可能夺取其中的 O 生成 MgO 相; 如无氧存在, 则在高温下将挥发, 故图 3 中出现 MgB_4 的衍射峰。

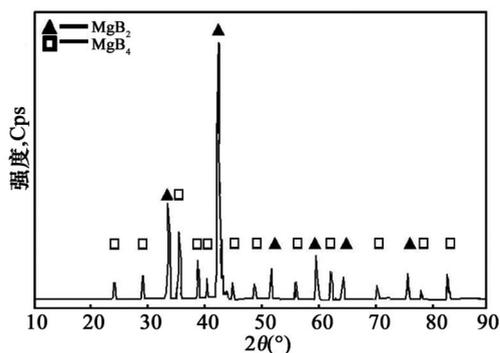


图 3 包 Ta 箔的 Mg-B 压块经 950 °C 烧结 2.5 h 后的 XRD 图谱

由此可知, 在非密闭条件下烧结 MgB_2 块材, 在温度较低时, 反应进行得很慢; 在高温下合成的 MgB_2 容易分解, 形成 MgB_4 ; 如果载体有供氧的可能性, 则易生成 MgO 杂质。最佳的合成温度为 800 °C。

3.3 Ar 保护下 Mg、B 配比对合成 MgB_2 的影响

不同成分配比的样品在 800 °C 加热 2 h 后的 XRD 图谱见图 4。由图 4 可以看出, 当压块中 $Mg : B=1 : 2$ 时, 最终的合成物为 MgO 与 MgB_4 的混合物。其中 MgB_4 的峰较强, 但 MgO 的峰也占有一定比例。这是由于在加热过程中, 压块中的 Mg 粉随着温度的升高不断挥发, 使压块成分中 B 过量, 从而合成了 MgB_4 , 而挥发出的 Mg 蒸气与 Ar 中含的微量杂质 O_2 结合, 生成了少许 MgO 。当 $Mg : B=1 : 1.75$ 时, Mg 过量 14% 左右, 但过量的 Mg 仍不足以补偿因挥发而损失的 Mg , XRD 图谱显示最终的产物主要为 MgB_2 , 其中掺杂着部分 MgB_4 , 但其衍射峰强度 22 较低。而当 $Mg : B=1 : 1.5$ 时, Mg 过量达 33%, 此时过量的 Mg 足以补偿挥发损失的 Mg , 从而使得全部的 B 粉都与 Mg 粉反应生成了 MgB_2 , 在缓慢的随炉冷却过程中, 多余的 Mg 逐渐挥发, 被 Ar 流带走, 没有明

显的 MgO 衍射峰。最终样品为较纯净的 MgB_2 块材，几乎所有的衍射峰都可以用 MgB_2 指标化。

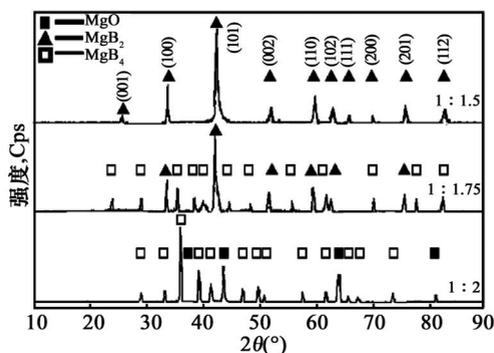


图 4 不同配比的 Mg-B 压块在 Ar 中烧结后的 XRD 图谱

由此可知，在非密闭的制备条件下，在升温及保温过程中，有大量的 Mg 逸出。因此，为保证样品纯度，必须在原料混合时控制 Mg 粉适当过量，以补充保温过程中损失的 Mg。在本实验条件下可知，在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 以上时，Mg 必须过量 30% 以上，才可以得到较纯净的 MgB_2 块材。

3.4 Ar 保护下烧结时间对合成 MgB_2 的影响

图 5 为 $Mg : B = 1 : 1.5$ 样品分别经 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h、2 h 和 4 h 后的 XRD 图谱。

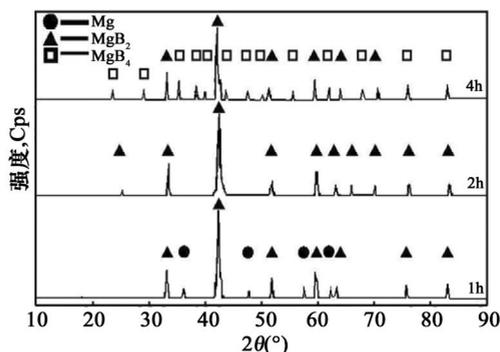


图 5 Mg-B 压块在 Ar 中经 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烧结不同时间后的 XRD 图谱

由图 5 可知，样品在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h 后，部分 Mg、B 合成为 MgB_2 ，同时残留了一部分 Mg，这说明保温时间不够，Mg、B 未能完全反应。延长保温时间至 2 h，得到的是较纯净的 MgB_2 样品，未见有过量的 Mg 相。这是由于全部的 B 粉

都与 Mg 粉反应生成了 MgB_2 ，仅残留下了少量的 Mg ，而在随炉冷却过程中，这些少量多余的 Mg 逐渐挥发，被 Ar 流带走。当延长保温时间至 4 h 时，样品中出现了 MgB_4 杂相，说明在高温下保温时间过长会造成 MgB_2 分解，出现 MgB_4 杂相。

因此，在非密闭条件下制备 MgB_2 块材，为保证样品纯度，除必须注意在原料混合时控制 Mg 粉适当过量，以补充保温过程中损失的 Mg 外，还要准确控制烧结时间和烧结温度。当温度较低时，反应进行很慢，而温度较高时合成的 MgB_2 容易分解，形成 MgB_4 杂相，使样品不纯。同时还要考虑周围的气体环境以及反应容器是否有供氧的可能性。因此一定要在真空或惰性气体保护下进行反应，反应容器也应选择高熔点、不活泼的非氧化物器皿。

3.5 密闭体系中烧结样品的结构分析

相比于流动 Ar 流下合成 MgB_2 ，在密闭体系中可以保持 Mg 较高的蒸气压，从而抑制压坯中 Mg 的挥发，因此在制定粉末配比时可以降低 $Mg : B$ 的比例。将分别按 $Mg : B=1:2$ 、 $1:1.95$ 和 $1:1.8$ 三种配比混合压制好的块材用 0.05 mm 厚的 Ta 箔包裹，放在石英玻璃管中抽真空 0.5 h，然后封口，石英管内密封段长度为 10 cm。将封好的石英玻璃管放在箱式炉中，迅速升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 1 h，水冷。图 6 为三种压块经相同的烧结工艺制成的样品的 XRD 图谱。

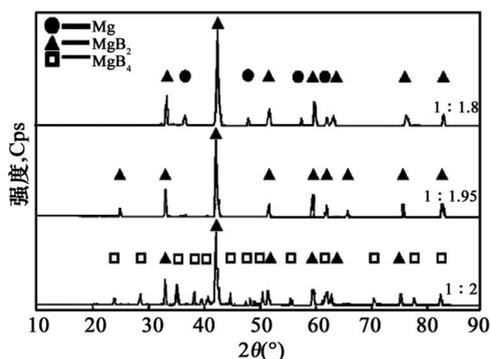


图 6 不同成分配比的 $Mg-B$ 压块在密闭体系中烧结的 XRD 图谱

由图 6 可以看出，当压块中 $Mg : B=1 : 2$ 时，最终的合成物为 MgB_2 与 MgB_4 的混合物。其中 MgB_2 的峰较强，但 MgB_4 的峰也占有一定比例。其原因是真空封装时，在加热保温过程中，仍会有部分 Mg 挥发出来，使压块成分中 B 过

量，从而合成了 MgB_4 。

当成分比为 1 : 1.95 时， Mg 稍微过量，但过量的 Mg 已足以补偿因挥发而损失的 Mg ，XRD 图谱显示最终的产物为 MgB_2 ，其中掺杂有 MgO 。而当 $Mg : B=1 : 1.8$ 时，XRD 图谱显示主要产物为 MgB_2 以及部分剩余的 Mg 。这说明 Mg 的过量已经超过了因挥发损失的 Mg ，而与在流动 Ar 下合成 MgB_2 的实验条件不同，在密闭体系下这些多余的 Mg 最终残留在样品中。

与在 Ar 流中合成 MgB_2 相比较，在非密闭体系中合成 MgB_2 ，必须控制 $Mg : B$ 为 1 : 1.5 左右，才能得到较纯净的 MgB_2 ；而在密闭体系下合成 MgB_2 ， Mg 只需稍微过量 ($Mg : B=1 : 1.95$)，即可得到较纯净的 MgB_2 样品。由此可知，在密闭的制备条件下，可降低 $Mg : B$ 的比例，从而节省原料。

3.6 密闭体系中时间对合成 MgB_2 的影响

按 $Mg : B=1 : 1.95$ 配比混合压制好的块材用

0.05 mm 厚的 Ta 箔包裹，放入石英玻璃管中抽真空 0.5 h，然后封口，石英管内密封段长度为 10 cm。将封好的石英玻璃管放在箱式炉中，迅速升温至 800 $^{\circ}C$ ，然后分别保温 0.5 h、1 h 和 1.5 h 时，取样做 XRD 分析，以分析保温时间对合成 MgB_2 的影响，其 XRD 图谱如图 7 所示。

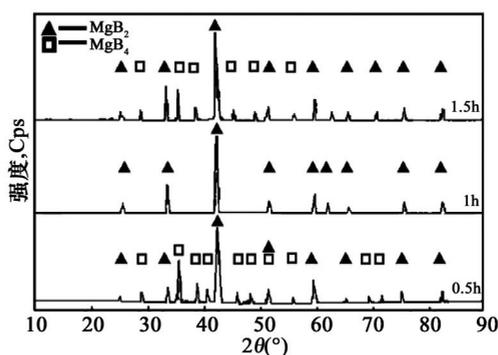


图 7 $Mg-B$ 压块在密闭体系中经 800 $^{\circ}C$ 烧结不同时间后的 XRD 图谱

由图 7 可以看出，在保温初期 (0.5 h)，部分 Mg 、 B 很快合成了 MgB_2 ，但同时共存着部分 MgB_4 ，此时样品成分很不均匀，也很不稳定。随着保温时间的延长 (1 h)， MgB_4 的衍射峰逐渐减弱直至消失，同时 MgB_2 的衍射峰加强，

可以推断,保温时间为1 h左右时,管内内压基本稳定,块材内成分趋于稳定,虽然有部分 Mg 挥发,但在配比原料时,已使 Mg 稍稍过量,剩下的 Mg 全部与 B 合成了 MgB_2 。当保温时间进一步延长(1.5 h),块材中又出现了 MgB_4 的衍射峰,说明 MgB_2 在高温时性能很不稳定,容易分解为 MgB_4 。

由此可见,在高温下烧结 $Mg-B$ 混合粉末压制的块材,必须控制好烧结时间,既要防止烧结时间不充分, MgB_2 没有完全合成,又要防止烧结时间过长,合成的 MgB_2 再次分解,造成样品成分不均匀。与流动 Ar 保护下合成 MgB_2 的实验相比较,在密闭体系下制备 MgB_2 ,其合成时间明显缩短。

4 结论

(1) 采用固相烧结法制备 MgB_2 超导块材,在制备过程中必须防止保温过程中 Mg 的氧化和挥发以及高温时 MgB_2 的分解;合成必须在保护气氛或真空条件下进行。

(2) 在 Ar 流保护气氛下烧结 MgB_2 块材过程中 Mg 挥发较为严重,必须制定合理的化学配比。在本实验条件下, $Mg : B=1 : 1.5$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 是最佳的合成条件。

(3) 在密封石英管中合成 MgB_2 可降低 Mg 与 B 的比例,缩短保温时间。在本实验条件下, $Mg : B=1 : 1.95$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 1 h 是最佳的合成条件。

参考文献

- [1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, et al. Superconductivity at 39K in Magnesium Diboride [J]. Nature, 2001 (410): 63-64.
- [2] Fujii H, Togano K, Kumakura H. Enhancement of Critical Current Densities of Powder-in-tube Processed MgB_2 Tapes by Using MgH_2 as a Precursor Powder [J]. Supercond. Sci. Tech., 2002, 15 (11): 1571-1576.
- [3] Takano Y, Takeya H, Fujii H, et al. Superconducting Properties of Bulk Materials Prepared by High Pressure Sintering [J]. Appl. Phys. Lett.,

- 2001, 78: 2914.
- [4] Eistere M, Glowacke B A, Weber H W, et al. , Enhanced Transport Currents in Cu-sheated MgB_2 Wires [J] . Super-cond. Sci. Tech. , 2002, 15: 1088.
- [5] Shieds T C, Kawano K, Holdom D, et al. Microstructure and Superconducting Properties of Hot Isostatically Pressed MgB_2 [J] . Supercond. Sci. Tech. , 2002, 15 (2) : 202.