



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02809161.2

[45] 授权公告日 2009年1月14日

[11] 授权公告号 CN 100452467C

[22] 申请日 2002.5.10 [21] 申请号 02809161.2
 [30] 优先权
 [32] 2001.5.11 [33] IT [31] MI2001A000978
 [86] 国际申请 PCT/IB2002/001594 2002.5.10
 [87] 国际公布 WO2002/093659 英 2002.11.21
 [85] 进入国家阶段日期 2003.10.30
 [73] 专利权人 艾迪森股份公司
 地址 意大利米兰
 [72] 发明人 乔瓦尼·琼基 塞尔焦·切雷萨拉
 [56] 参考文献
 JP11-234898A 1999.8.27
 JP8-288125A 1996.11.1
 JP7-245426A 1995.9.19
 JP5-276734A 1993.10.22
 JP11-248810A 1999.9.17

Synthesis and Processing of MgB₂ powders and wires. C. E. Cunningham et al. Physica C, Vol. 353. 2001

审查员 陈源

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
 商标事务所
 代理人 冯谱

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图 5 页

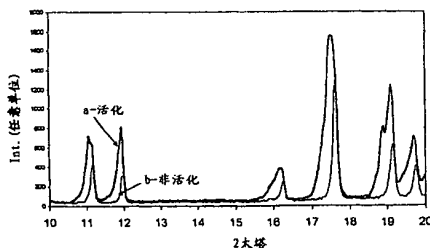
[54] 发明名称

MgB₂ 高密度超导体块状体的制备方法, 最终产品及应用

[57] 摘要

描述了一种方法, 用于制备密度接近理论值超导体块状体 MgB₂, 包括以下阶段: 晶体硼与活化粉末的形成机械活化; 所述粉末多孔锭料的形成; 多孔硼锭料和块状体前体金属镁在容器中组合, 并从而在惰性气体或低氧含量气氛中将它们密封; 在硼和镁以上组合时以高于 700°C 的温度的热处理时间大于 30 分钟, 然后通过活化的晶体硼粉末浸透液相镁。

硼粉末的X-射线衍射图: a)-活化的; b)-非活化的



1. 一种用于制备其密度接近理论值的 MgB_2 超导体块状体的方法，所述的密度是 2.25 到 2.63g/cm^3 ，其特征在于，该方法包括以下步骤：

- a) 随着活化粉末的形成，晶体硼被机械活化；
- b) 晶体硼的活化粉末多孔锭料的形成；
- c) 晶体硼的活化粉末多孔锭料和金属镁块状体前体在容器中组合，并在惰性气体或低氧含量气氛中将它们密封；
- d) 对接以上组合的硼和镁以高于 700°C 的温度热处理，时间大于 30 分钟，然后通过活化的晶体硼粉末浸透液相镁。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的晶体硼的机械活化步骤 a) 在于通过高负荷压缩实现的反复压挤碾压晶体硼薄片。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的活化的晶体硼粉末平均体积测定颗粒直径范围从 30 到 70 微米，并具有等于起始晶体硼薄片的晶体类型。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，使用通常的粉末压紧技术制备活化的晶体硼粉末锭料。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，在容器本身中通过在内部直接灌注活化晶体硼粉末并将其压紧，制备活化的晶体硼粉末锭料。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，活化的晶体硼粉末锭料表观密度高于晶体硼理论密度值 2.35g/cm^3 的 50%。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，活化的晶体硼粉末锭料纯度高于或等于 99.4%。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，活化的晶体硼粉末锭料，以粒度低于硼粉末粒度的镁粉末的形式，包含高达 20% 原

子量的镁。

9. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，活化的晶体硼粉末锭料由表面敷金属镁的活化的晶体硼粉末构成。

10. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，多孔硼锭料和金属镁块状前体在容器中组合的步骤c)，以纯度高于99%的金属镁块状前体实现。

11. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，在步骤c)有过多的Mg，使得原子量比率Mg/B大于0.5。

12. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，原子量比率Mg/B高于或等于0.55。

13. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤c)使用的容器由不会被硼和镁在温度高达1000℃侵蚀的材料构成。

14. 根据权利要求13所述的方法，其特征在于，材料是Nb, Ta, MgO, BN。

15. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤c)使用的容器由任何抗高温的材料构成，内部以不会被硼和镁在温度高达1000℃侵蚀的材料构成的衬套衬里。

16. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤d)包括在温度范围从800℃到1000℃达1-3小时的热处理。

17. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤d)的浸透是通过将活化的晶体硼粉末的多孔锭料浸入保持在惰性气体压力下的熔化的镁中通过渗透而实现。

18. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，步骤c)中金属Mg的块状前体由镁和一个或多个低熔点金属或等价的合金的块状体构成。

19. 根据权利要求18所述的方法，其特征在于，低熔点金属的出现量使得能够达到对应于该等价合金的低共熔点百分比。

20. 根据权利要求18所述的方法，其特征在于，原子量比率低

熔点金属 + 镁/硼大于 0.55, 并同时原子量比率镁/硼大于 0.5。

21. 根据权利要求 18 所述的方法, 其特征在于, 从 Ga, Sn, In 及 Zn 中选择低熔点金属。

22. 一种用根据权利要求 1 所述的方法获得的、其密度接近理论值的 MgB_2 的超导块状体。

23. 使用权利要求 22 所述的 MgB_2 的超导块状体作为诸如激光切割和射频溅射的薄膜真空沉积技术的靶极。

24. 使用权利要求 22 所述的 MgB_2 的超导块状体作为电流接通, 限流系统中的可变电感元件, 用于悬浮系统中, 医用磁共振系统, 基本粒子加速器和检测器, 能量积累系统, 线性或非线性电动机, 发电机中的永久磁体。

25. 一种用根据权利要求 1 所述的方法获得的、其密度接近理论值的 MgB_2 的超导固体最终产品。

26. 使用权利要求 25 所述的 MgB_2 的超导固体最终产品作为激光切割和射频溅射的薄膜真空沉积技术的靶极。

27. 使用权利要求 25 所述的 MgB_2 的超导固体最终产品作为电流接通, 限流系统中的可变电感元件, 用于悬浮系统中, 医用磁共振系统, 基本粒子加速器和检测器, 能量积累系统, 线性或非线性电动机, 发电机中的永久磁体。

MgB₂ 高密度超导体块状体的制备方法, 最终产品及应用

技术领域:

本发明涉及制备高密度超导体块状体 MgB₂ 的方法, 相关的固体最终产品及它们的应用。

背景技术:

近来已发现, 镁的硼化物具有最高到 39K 的超导体性质, 因而可用于封闭回路低温系统(低温冷却器), 该系统比基于使用液氮(Nagamatsu et al., Nature, 410, 63; 2001)的系统成本低。

如同所有的硼化物那样, 已知长达大约半个世纪的化合物镁的硼化物, 其特征在于, 当其处于高密度化时极高的硬度。

然而镁的硼化物硬化为最终产品, 在其化合物粉末紧压作用达到其理论密度(2.63g/cm³)接近 100% 的值, 通常需要使用高压。一般要使用几个 Gpa 量级的压力。

在文献中还知道, 从处于粉末形及块状体的硼和镁的化学计量或非化学计量混合物开始的化合物 MgB₂ 的可选择的合成方法。然而在后者情形下, 高压的使用对于获得高密度的最终产品是不可缺少的。

一个例子是由 Canfield et al.描述的, 从与液体或蒸汽相 Mg 反应的硼纤维获得 MgB₂ 纤维(Phys. Rev. Lett. 86, 2423(2001)), 具有大约 80% 理论值的估计密度。

结果只能获得密度最高到接近理论值的镁的硼化物最终产品, 因而按已知技术使用高压高温方法, 其特征为改进的超导性和机械性质。

然而在高温下使用高压限制了获得的最终产品的尺寸, 并必须使用不适于大量生产的设备。

发明内容:

因而本发明的一个目的是要以克服了已知技术中现存的缺陷的一种方法, 获得具有密度接近于理论值的超导体块状体的 MgB₂。

根据本发明，这里提供一种用于制备其密度接近理论值的 MgB_2 超导体块状体的方法，所述的密度是 2.25 到 2.63g/cm^3 ，其特征在于，该方法包括以下步骤：

- a) 随着活化粉末的形成，晶体硼被机械活化；
- b) 晶体硼的活化粉末多孔铈料的形成；
- c) 晶体硼的活化粉末多孔铈料和金属镁块状体前体在容器中组合，并在惰性气体或低氧含量气氛中将它们密封；
- d) 对按以上组合的硼和镁以高于 700°C 的温度热处理，时间大于 30 分钟，然后通过活化的晶体硼粉末浸透液相镁。

本发明的另一个目的涉及借助于本发明的方法获得的具有密度接近理论值的 MgB_2 超导体块状体或固体最终产品。

本发明的再一个的还涉及在步骤 c) 中包括使用混合有一种或多种较低熔点金属的方法，诸如 Ga, Sn, In, Zn, 或与所述金属 Mg 基合金。

本发明还涉及使用改进本发明的方法可获得的 MgB_2 块状体，作为超导体用于电流接通，限流系统中的可变电感元件，悬浮系统中，基本粒子加速器和检测器中，能量积累系统中，线性或非线性电动机，发电机中使用的永久磁体。

根据本发明的方法的基本优点在于这样的事实，即该方法允许以简单和经济的方式产生固体 MgB_2 超导体最终产品，密度达到接近理论值的值，具有对于已知的技术状态方法可获得的产品改进了的特性。从应用的观点而言，这样获得的密度值达到接近理论值的 MgB_2 ，允许能够向超导体产品传送的电流增加，并且还改进了所述最终产品的力学性质。

进一步的优点还在于这样的事实，即 MgB_2 的高密度化靶允许更成功地使用沉积技术，诸如激光切割或射频溅射，以获得沉积在各种薄膜形式的源基片上沉积的超导体材料。

附图说明：

- 图 1 示出硼粉末的 X 射线衍射图；
- 图 2 示出例 2 中使用的容器和防护衬套；
- 图 3 示出例 2 产品的 X 射线衍射图；
- 图 4 示出例 2 产品的 AC 磁化系数图；
- 图 5 示出例 4 产品的 AC 磁化系数图。

具体实施方式：

具体来说，用于制备密度接近理论值，即密度高于或等于 2.25g/cm^3 的 MgB_2 超导体块状体产生的方法在于，使硼和镁元素在密封容器中

在惰性气体或低氧含量(低于 20% 原子量 (atomic))气氛中在高温下反应, 其中至少硼是以定义为活化物适当的粒度的粉末形式并具有至少两种类似于菱形体晶胞的晶相出现。

机械活化步骤 a) 晶体硼薄片, 其尺寸为几毫米而纯度高于或等于 99.4%, 最好以高负荷压缩在“几乎静态”条件下反复碾碎, 例如这能够在水压机中实现。这种活化不仅粉末碎片极小化而有微细的颗粒尺寸(例如低于 20 微米), 这一般是旋转球磨的研磨产品, 但还允许获得保持出现在开始的薄片中的晶体类型特征的粉末, 这样使粉末更多地可浸透到液体镁中。

具体来说, 选择活化的晶体硼粉末, 使平均体积测定颗粒直径范围从 30 到 70 微米, 并且具有等于起始晶体硼薄片类型的晶体类型, 而且实际上没有氧污染。步骤 b) 包括形成活化晶体硼粉末的多孔铍料。

活化晶体硼粉末的多孔铍料的形状类似于最终产品形状, 且必须有高于晶体硼理论密度(2.35g/cm^3)50% 的表观密度。

活化晶体硼粉末的铍料另外可包含最高达 20% 原子量的镁。这种情形下, 铍料一般由活化晶体硼粉末和实际上没有氧污染且粒度低于硼的镁粉末构成。铍料还能够由活化晶体硼粉末构成, 其金属 Mg 表面覆盖并通过在惰性气氛中的热处理彼此熔焊, 使得保持铍料的多孔性, 同时提供对于其处理的力学一致性。

包含镁的铍料还必须满足以上定义的表观密度要求。

后来的步骤 c) 包括将经受热处理的成分的组合, 并在步骤 d) 转化为最终产品。组合这些成分的容器也是重要的。

步骤 c) 包括在适当的容器中放入两种成分的组合: 第一种成分是以上述活化的晶体硼粉末产生的铍料, 其纯度至少高于或等于 99.4%, 形状类似于最终产品, 且表观密度高于菱形体晶体硼的理论密度(2.35g/cm^3)D 的 50%, 最好是范围从 51% 到 56%。第二成分由纯度高于 99% 的一个或多个纯度高于 99% 的金属 Mg 块状体组成, 其在步骤 d) 在熔化后通过活化的晶体硼粉末浸透。

液相的镁最好得自金属 Mg 的块状前体的熔化。实际上也没有氧的污染。

Mg 与 B 之间的比率主要依赖于用于进行该反应所选择的技术。在任何情形下，它们都远离 MgB_2 化合物的化学计量值。具体来说，Mg 过量，使得原子量比率 Mg/B 大于 0.5，所述比率最好大于或等于 0.55。

当使用 Mg 与其它金属的混合物时，原子量比率(金属 + Mg)/B 应当大于 0.55，同时 Mg/B 大于 0.5。

低于以上规定限制的原子量比率值 Mg/B ，或(金属 + Mg)/B，引起产生产品局部致密化的反应，这将降低或完全消除关于电流传送的超导性。

实现步骤 c)的容器由一种材料构成，该材料不得被硼和镁在温度高达 1000°C 侵蚀，诸如 Nb, Ta, MgO, Bn 等或任何抗高温的材料，内部通过以上材料之一的护套衬里。以防止硼锭料和 Mg 的块状体由于形成容器的元素所至的污染。所述容器的一个例子在图 2 中提供。

该容器必须保持密封，并在步骤 d)全部处理时间期间结构上不变。必须在容器内部呈现一种惰性气体气氛，或替代地低氧(低于 20% 原子量)含量气氛，其所处压力要保证阶段 d)的整个处理期间呈现液相镁。容器的密封和机械的整体性，能够借助于焊接和/或固定在适当的机械中实现，这种机械要能够平衡反应期间所产生的内部压力，并能够防止大气氧的污染。

该方法的步骤 d)包括在高于 700°C ，在惰性气体存在下的热处理至少达 30 分钟，以允许镁一般以液相通过活化晶体硼粉末锭料的后继浸透。步骤 d)最好在温度范围 800°C 到 1000°C 进行 1-3 小时。

容器内的气氛还可以是低氧含量的气氛(低于 20% 原子量)。

具体来说，浸透可以通过将活化的硼粉末的多孔锭料浸入保持在惰性气体压力下的熔化的镁中通过渗透而实现。

浸透还可以在密封的容器中进行，在足够高的温度和允许液体镁

浸湿活化的硼粉末的气压下，通常在无氧或最小氧含量。

根据本发明的方法以下的详细说明，提供了活化浸透硼粉末的锭料，放入容器内必须的金属 Mg 的量 - 为了简化，该容器可由以上所述防止其被高温的镁和硼侵蚀的衬套适当防护的钢制成 - 其余在惰性气体或低氧含量的气氛中在保证镁在反应温度下以液相呈现的压力收集。在原子量比率 Mg/B 大于 0.5 的量呈现金属镁 Mg，必须这样安排，使一旦达到超过 650℃ 的高温，允许液体镁通过多孔锭料的浸透。

本发明中使用的晶体硼有一般菱形晶体性，其特征是对不同的晶胞参数存在至少两个不同的相：其必须事先被力学上活化，使得不改变晶体性本身并获得更快速和更有效浸透的粒度。活化硼的一种方法例如是在“几乎静态”状态下，通过高负荷压挤在压力机中碾压几毫米尺寸的浸透薄片，所述碾压不同于在旋转球磨中实现的破碎。实际上后者这一碾压类型不仅产生细得多粒度的粉末(低于 20 微米)，而且还在开始的晶体硼的晶体性中引起不希望有的变化，所述变化借助于来自粉末的 X-射线衍射检测，这时衍射线分离的消失，知留下已知的菱形晶体硼相(在数据库 JCPDS, card #11-618 中有述)：这一现象与存在于开始晶体 B 薄片中的较大的晶胞的消失相关，这种晶胞的存在可认为有利于镁的浸透。

可使用通常的粉末压紧技术制备活化的晶体硼粉末的锭料，并必须有适当的表观密度。另外，该锭料也可在容器本身中产生，通过在内部直接灌注活化晶体硼粉末并将其压紧直到达到所需的表观密度。

如以上所述，活化的晶体硼粉末的锭料可包含最高 20% 的原子量镁，并可由活化的表面涂敷金属镁的晶体硼粉末构成。

已经惊奇地发现，使用使用如上适当制备的锭料，封闭在包含适当惰性气体含量或有低氧含量的密封容器内，并保持反应物在高于温度 700℃ 至少 30 分钟，允许在已经由锭料占据的全部容积中形成 MgB_2 的 B 和 Mg 和少量金属 Mg 的反应变换。该产品均匀地分布，

而且在最终产品内，偶然存在平均尺寸小于 20 微米的空区域。不论金属镁的存在或空区域的存在对最终产品的异常超导特性没有明显影响。

替代纯液态镁，使用这种金属和一种或多种较低熔点金属诸如 Ga, Sn, In, 和 Zn, 或等价的合金的混合物，后者按所需量存在，最高到对应于等价合金的低共熔点百分比，能够等同地产生高密度化 MgB_2 最终产品，具有与使用纯金属 Mg 获得的产品有类似的超导体性质。

在 MgB_2 晶格之外并由于合金使用的金属，少数相的存在，已证明不妨碍超导性。熔点低于纯镁的这些合金的使用，通过降低液态金属在典型反应温度的黏滞性，允许反应以更快速的时间和/或以较低的温度发生，并因而是对于降低过程成本的有用方法。

按先前的观察，根据本发明的方法的主要优点在于，该方法允许以简单和经济的方式生产 MgB_2 超导固体最终产品，其密度值最高接近理论值，对于按技术状态已知方法获得的产品有改进的特性。从可应用的观点，使用这样获得的密度值接近理论值的 MgB_2 ，允许可向超导体固体最终产品传送的电流增加，并且还改进了它们的机械特性。

提供以下的例子是为了更好地理解本发明。

例子 1

从尺寸为几毫米的晶体硼薄片出发制备 20 g 的活化晶体硼粉末 (纯度 99.4%，商业来源：grade K2 of H.C. STARK, Goslar(D))，通过施加高负荷压挤碾压薄片，即将它们放置在位于压力机活塞之间的两个金属板之间，在“几乎静态”条件下向其反复施加高达 50 吨的负荷。这样碾压的粉末以 100 微米网格筛子筛选。这样筛选的粉末的 X-射线衍射频谱，在较高晶面距离部分，仍然有晶体硼相典型的衍射峰值的分离 (在文件 JCPBS 中描述的菱形晶胞，对应于准六方晶体的晶胞边 $a_0=1.095\text{nm}$, $c_0=2.384\text{nm}$ 的 card#11-618)。出现在活化粉末中的附属的衍射峰值，具有与菱形相可比的密度，并能够解释为属于有类似于对应于对应于准六方晶体的晶胞边 $a_0=1.102\text{nm}$, $c_0=2.400\text{nm}$ 菱

形晶胞的晶胞相，对于规则的菱形晶体硼相带有 1.8%相继的平均容积膨胀。作为一例，能够在图 1 表示的粉末 X-射线衍射图中观察到前五个反射的分离(粗线)，为了简化该图(细线)还指出从同一起始的薄片但以传统反复即使用旋转球磨获得的硼粉末对应的反射。

例子 2

图 2 示意表示的圆柱体钢铁容器，以厚度 100 微米的 Nb 页片衬里(图 2，其中 1 指示钢容器，2 指示防护衬套)。页片围绕内壁包裹两次，且厚度相同的两个 Nb 盘放置在钢圆柱体的底部和插塞之下。两个镁圆柱体，总重量 15.2 g 纯度 99%且直径允许它们精确插入 Nb 衬套内，相继被插入到这样衬里的容器内；例子 1 的 10.7 g 的活化晶体硼粉末被放置在以上两个 Mg 圆柱体之间，并通过重力压紧，表观密度等于菱形晶体 B 的理论密度 52%。

反应物重量要使得可获得等于 0.63 的原子量比率 Mg/B。

钢容器放置在氩流中，然后通过把插塞焊接到电极而密封。然后它被放置在一石英管中，在此在氩流中被加热到 950℃达 3 小时。陷阱到钢容器中的气体在 950℃产生大约 4 个大气压的压力，足以保证液态 Mg 相与 MgB_2 平衡的稳定性(参见 Zi-Kui et al.的文章: Preprint in Condensed-Matter Publ. Nr. 0103335, March 2001)。

冷却之后，金属容器被打开，并从中心部分取出密度 2.4 g/cm³，直径大约 17 mm 且高度大约 30 mm 的均匀致密化的圆柱体。借助于图 3 中所示从粉末 X-射线衍射的分析，验证出所述致密化圆柱体主要由 MgB_2 构成，存在少量金属 Mg 相和其它少量不可识别但在任何情形下不归因于 MgO 的峰值。

然后把这样获得的 MgB_2 圆柱体的一部分取出，以便如图 4 中所示，通过在交流电中测量其磁感系数控制其临界温度，验证超导过度有 39K 的初始 T_c ，以及曲线在转折点的扩展为 $\Delta T=0.5K$ 。

然后从该 MgB_2 圆柱体截取截面等于 6.2 mm² 长度等于 28 mm 的矩形棒，临界电流的阻力测量是在高磁场存在 4.2 K 温度下实现的。

以在对应于 100 微伏/m 电场的临界电流的测量标准(European regulation EN61788-1: 1998), 获得表 1 的值:

表 1

磁场(特斯拉)	临界流密度(A/mm ²)
9	29.0
10	12.0
11	4.5
12	2.2

例子 3(比较)

按照例子 2 中所述相同的过程, 制备一类似的容器, 使用相同量的 Mg 和与例子 1 相同来源的 11.58 g 晶体硼粉末, 但不是根据例子 1 中所述过程活化的。因而 Mg/B 反应物之间的原子量比率等于 0.58。按衬套在旋转球磨碾碎晶体硼粉末, 并以网格 100 微米的筛子筛选。精细得多的粉末被压紧到表观密度值等于理论晶体硼密度值的 57%。

在类似于例子 2 的热处理后, 所得产品从容器中取出, 该产品由两个致密化 MgB₂ 直径为 17 mm, 高度大约 8 mm 的圆柱体, 以及位于两个致密化圆柱体之间的局部反应的硼粉末组成。

例子 4

对于容器的准备和使用活化晶体硼粉末的性质和方法, 都按照例子 2 中所述的过程。除了两个圆柱体金属 Mg 之外, 还按以下总量使用金属 Zn 两个盘 (纯度 99%): Mg = 5.91 g, Zn = 4.64 g, B = 5.10 g。于是使用以下的原子量比率: (Zn+Mg)/B = 0.67; Mg/B = 0.52; Zn/Mg = 0.29。

在容器中活化的晶体硼粉末被压紧到菱形晶体硼理论值的表观密度 54%。

在以 850℃ 进行 2 小时热处理后, 从该容器取出均匀的致密化圆

柱体，直径为 14 mm，高度 22mm 以及密度 = 2.57 g/cm^3 ，在 X-射线衍射分析时，证明主要由 MgB_2 组成，有少量的含 Zn 相。

然后取出这样获得的 MgB_2 圆柱体的一部分，通过在交流电中测量磁感系数控制其临界温度，图 5 验证超导过度有 38.4K 的初始 T_c ，以及曲线在转折点的扩展为 $\Delta T=1.0\text{K}$ 。

图1

硼粉末的X-射线衍射图: a)-活化的; b)-非活化的

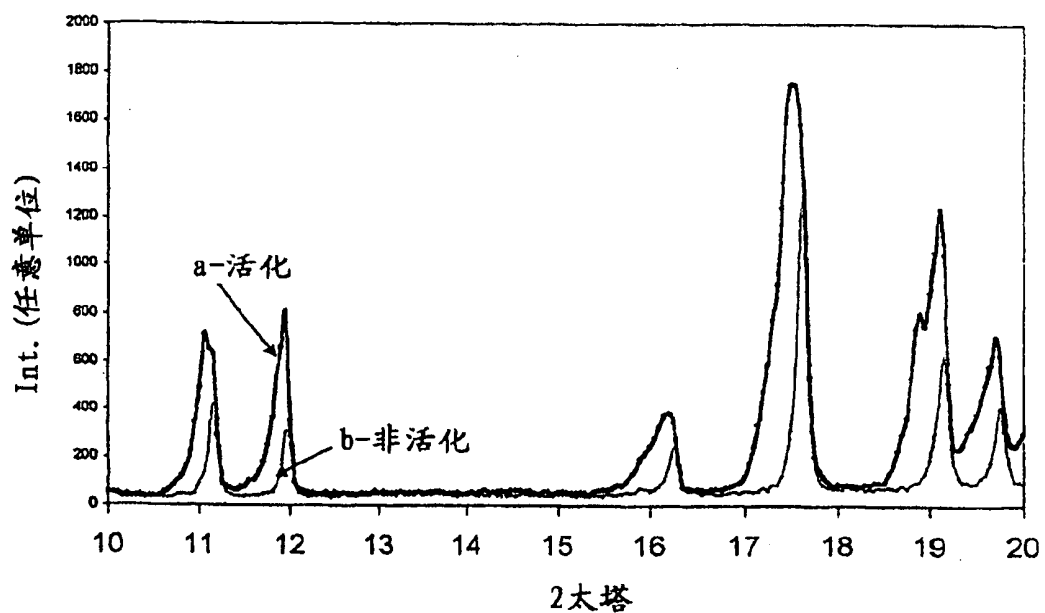
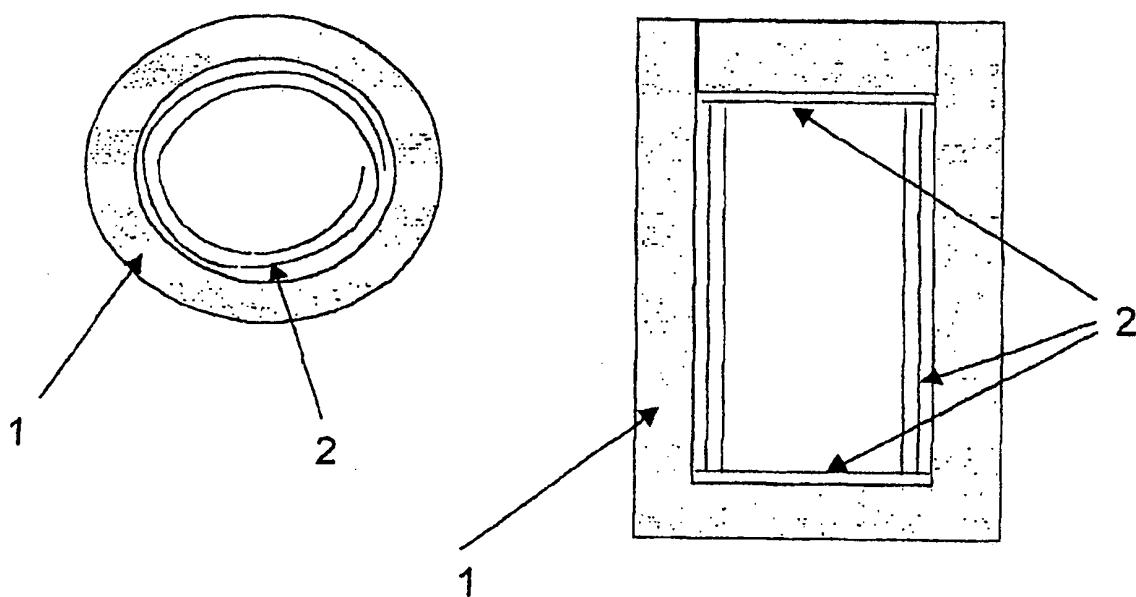


图2

- 例2中使用的容器和防护衬套



1=容器
2=防护衬套

图 3

- 例2中的产品的X-射线衍射图

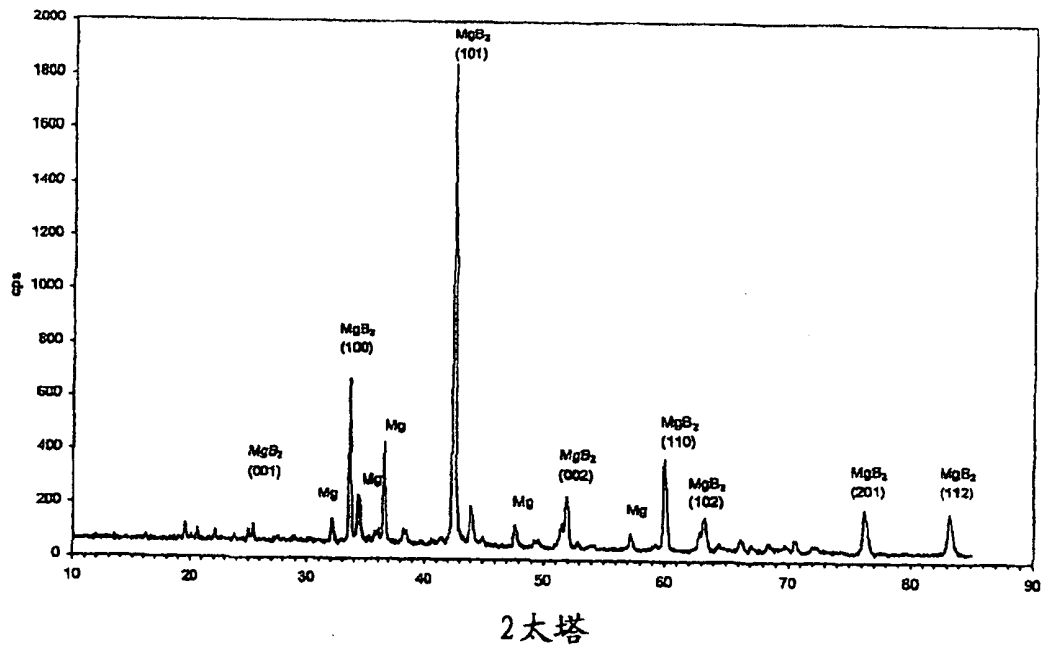


图 4

- 例2产品的AC磁化系数

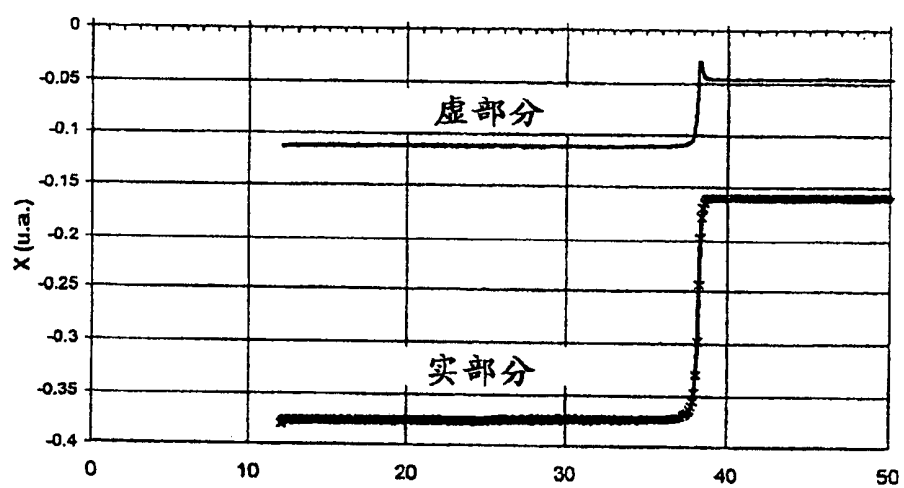


图5

- 例4产品的AC磁化系数

