

# YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>(123) 超导体的微波焊接 及其对微观结构的影响

张留琬 谢晓明 陈廷国

中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050

蔡杰 李香庭 田永贲 郭景坤

中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050

1993年5月10日收到

对 Y-系(123)相超导材料的微波焊接进行了初步研究, 结果表明微波快速焊接后的试样, 经 960℃ 空气中退火 15h 后炉冷, 其  $T_c$  可恢复至 89.7K, 比焊接前试样的  $T_c$  低 1.6K。利用电子探针对焊接前后样品的显微结构进行了比较, 发现焊区组织致密, 但在后处理过程中超导相发生了再结晶, 导致焊缝变宽, 气孔因聚集而变大。同时用电子微探针分析仪发现, 焊接后焊区普遍存在 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>x</sub> 相、Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 相和 CuO; 热处理后, Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>x</sub> 明显减少, Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 基本消失, 但 CuO 粒度变大, 更加清晰可见。

PACC: 7470; 8140; 7870G

## 一、引言

高温超导材料的出现, 引起了人们的极大兴趣。人们在研究其机理的同时, 相继推出各种功能的实用超导器件。但超导材料固有的脆性限制了它的使用范围, 人们不能随心所欲地制造各种形状的器件来满足实际应用的要求。焊接提供了一种解决这个问题的可能性。

目前, 高温超导体焊接方法的研究还刚开始。Li<sup>[1]</sup> 等用液化石油气 LPG-O<sub>2</sub> 弧焊接法对 Bi 系高温超导体块进行了焊接实验。在焊接过程中, 试样接头区域出现熔融, 且很快出现裂缝, 需要不断地加入 Bi 系超导粉末以填充这些缝隙。而且其扫描电子显微镜 (SEM) 照片显示, 其焊接热影响区较大。热处理后, 超导转变温度可达 106K, 但焊区的机械性能未见报道。Cai 等<sup>[2]</sup> 用微波加热对 Bi 系(2223)相的焊接进行了研究, 结果表明, 通过后处理, 焊缝区的(2223)高温超导相能很好地连通,  $T_c$  和室温电阻率基本上可恢复到焊前的水平, 并且, 焊区的强度比原始试样大。Strum 等<sup>[3]</sup> 对 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 进行了焊接, 经热处理后, 试样在 90K 左右仅出现电阻陡降, 但没有达到零电阻。

陶瓷材料的微波焊接是近年来发展起来的一种新的方法。它利用微波在材料中的介电损耗使陶瓷加热, 在一定的压力下完成陶瓷材料的连接。由于微波能使待焊材料接头

区局部加热,而且这种加热具有整体性,即材料表面和芯部同时加热,因此其内应力低,不易产生断裂,接头能均匀牢固地结合在一起。此外,微波加热没有热惯性,可以实现快速升、降温,升温速率一般可达 500K/min,从而可以灵活地选择焊接工艺参数,而且焊区的晶粒不会严重长大,使接头区域仍能保持良好的机械性能。

目前微波焊接研究仅局限于结构陶瓷领域,对氧化物超导材料等功能陶瓷的微波焊接研究尚属空白。

本文用微波焊接方法对  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO123) 相超导体进行了焊接,并对焊接前后样品的微观结构及超导电性进行了初步研究。

## 二、实验过程

用常规的固相反应法烧结  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (Y-123 相) 超导试样,其尺寸为  $8\text{mm} \times 8\text{mm} \times 25\text{mm}$ 。为了使待焊试样能有效地吸收微波而加热,在焊接前试样先经脱氧预处理使其成为半导体状态的四方相。两根待焊试样的接头部尽可能磨平实现面接触。接头置于电场最强区,待焊试样垂直置于石英管中,两端施加压力,以利焊接。

本文所用微波焊接装置为自行研制,其原理如图 1 所示。微波源的工作频率为 2.45GHz,功率从 0 到 830W 连续可调。系统中有一铁氧体环形器,可将加热腔体内反射回来的微波传输到水负载中,从而避免损伤微波源的磁控管。

该系统可实现快速升降温,最高速率可达 500K/min,焊接温度由高温光纤测温计测得。

本实验的焊接温度约为 1000℃,保温时间为 5min。必须指出,本系统目前尚无法直接测得焊接试样的真正温度,因为光纤温度计不能与试样接触。

电阻-温度曲线用标准四极法测量,测量电流为 1mA。用 RAX-10 衍射仪测量 X 射线衍射谱,用 EPMA-8705QH<sub>II</sub> (Shimazu) 电子探针仪进行显微结构研究和成分的定量分析。

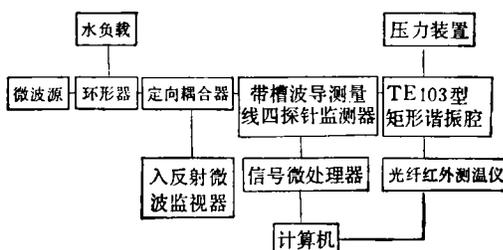


图 1 陶瓷微波焊接系统原理图

## 三、结果与讨论

### 1. 焊接和热处理对 $T_c$ 的影响

X 射线衍射分析表明,空气炉冷的 YBCO 试样为纯正交相结构,其  $R-T$  关系如图 2 曲线 a 所示,零电阻转变温度为 91.3K,室温电阻率为  $\rho_0 = 1.87\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ ,正常态表现为金属特性。由于其金属特性材料强烈反射微波,因此在微波焊接前,必须对正交 YBCO 材料进行预处理,使其能有效地吸收微波。将待焊试样置于流动的  $\text{N}_2(99.99\%)$  中 700℃ 退火 10h,经预处理的试样由于失氧变为四方相,具有半导体性质,因而其吸收

微波的能力大大增强。图 2 曲线 *b* 为经微波焊接后试样的 *R-T* 关系。由图 2 可见，试样呈半导体性质，在液氮温区未观察到超导转变，室温电阻率高达  $30.72\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 。这一高阻现象来自两个方面：一是快冷的焊接试样(包括焊区和基体)严重缺氧，二是焊区出现非超导的杂相(见后)。为了实现焊区的超导连通，对焊接试样进行了后处理，图 2 曲线 *c* 为焊接试样经  $960^\circ\text{C}$  空气退火 15h 炉冷后所得 *R-T* 关系。 $T_c$  为  $89.7\text{K}$ ，较原始试样降低  $1.6\text{K}$ ，室温电阻率  $\rho_0 = 4.91\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ ，比原始试样高。这些差别可能与焊区仍有杂相存在有关。

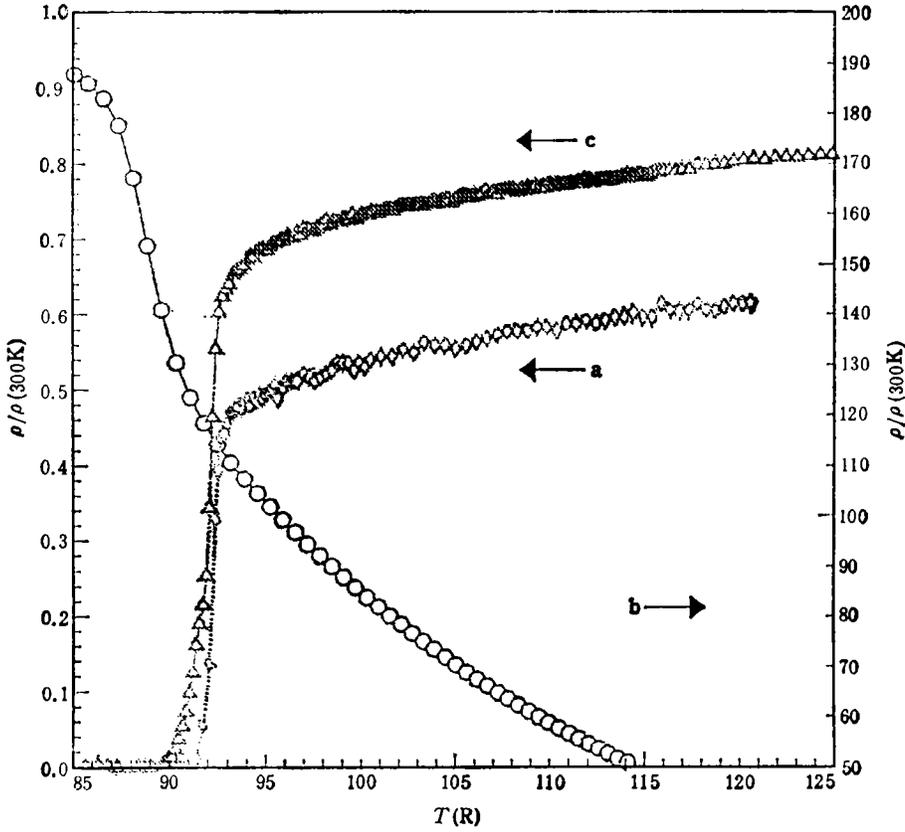


图 2 试样焊接前后的电阻温度曲线

曲线 *a* 为原始试样曲线  $\rho(300\text{K}) = 1.87\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ ；曲线 *b* 为  $900-1000^\circ\text{C}$  退火 5min 焊接后的试样  $\rho(300\text{K}) = 30.72\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ ；曲线 *c* 为  $960^\circ\text{C}$  退火 15h 热处理后的曲线  $\rho(300\text{K}) = 4.91\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$

## 2. 显微结构的变化

图 3(a), (b) (见图版 I) 分别为  $960^\circ\text{C}$  退火试样(包括焊区和基体)的二次电子显微结构照片。由图 3 可见，热处理前，焊缝模糊难辨，表明焊接良好；而热处理后，焊缝变得清晰可见，焊区的微孔隙明显减少，变得比基体致密，但出现较大的孔洞。这是微孔隙在退火过程中发生聚集的结果。这一现象在微波焊接 Bi 系超导体中也同样存在<sup>[2]</sup>，这可能

与焊区再结晶有关。

图 4(a) (见图版 II) 为微波焊接后试样接头区的显微结构照片。从图 4(a) 中可以看出, 焊区有许多杂相存在。经原位面扫描, 分别得 Y, Ba 和 Cu 三种元素的浓度分布图象, 如图 4(b), (c) 和 (d) 所示(见图版 II)。图 4 中亮区为相应元素的富集区, 而暗区为该元素的贫乏区。经电子微探针分析仪 (EPMA) 定量分析发现, 富 Y 贫 Ba 的 A 区(见图 4(b)) 为  $Y_{2.1}BaCu_{1.2}O_x$ , 即为 211 相; 贫 Y 富 Ba 的 B 区(见图 4(a)) 为  $Ba_{2-y}Cu_yO_x$ , 其中  $y = 0.5-1$ 。我们称为类 011 相; 富 Cu 的 C 区(见图 4(d)) 为 CuO。图 5 (见图版 III) 为 960°C 退火后接头区的显微结构和原位元素面扫描图象。比较图 4 与图 5 可以发现, 960°C 退火后, 211 相明显减少, 类 011 相基本消失, 但 CuO 杂相的粒度变大, 更加清晰可见。我们曾用 EPMA 探查远离焊区的基体中的杂相, 发现也有上面所述的杂相存在, 但其数量很少且分布比较均匀。

实际上, 微波焊接以及其后的退火处理与目前用熔融织构生长 (MTG) 方法制备 Y 系超导带材的过程非常相似。在急速升温时, 试样接头区发生部分熔化, 生成 211 相和液相; 在快速冷却时, 液相凝固为 011 相和 CuO。960°C 退火使部分 211 相和 011 相与 CuO 反应, 生成 123 相。以上过程基本上可用  $P(O_2) = 1\text{bar}$ , 980°C 的 Y-Ba-Cu-O 系的相图<sup>[4]</sup>来说明。但是微波焊接是一种急速升降温的过程, 不可能达到热力学平衡。

由于微波的局域加热效应, 可在与电场垂直的方向上形成极大的温度梯度场, 局域熔化生成 211 相以及后处理导致材料致密化, 因此只要选择合适的加热参数和处理工艺, 有可能用微波加热方法制取现有结构而又非常致密的高  $J_c$  的 YBCO 块体材料。此外, 通过试样的连续运动以达到连续制备长条材料。最后必须指出, 在目前的 960°C 后处理过程中在试样接头处往往出现局域裂口, 焊区微孔隙聚集为大孔洞。这些现象表明, 必须对 Y-123 材料的微波焊接工艺进行优化研究, 这方面的工作正在进行中。

[1] B. R. Li, X. Gao, W. P. Chen, *J. Less-Common. Met.*, **164-165** (1990), 660.

[2] J. Cai, X. M. Xie, J. K. Guo, *Supercond. Sci. Technol.*, **5**(1992), 599.

[3] M. J. Sturm, Z. A. Chaudury, S. A. Akbar, *Mater. Lett.*, **12**(1991), 116.

[4] K. G. Frase, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1987), C204.

# MICROWAVE JOINING OF Y-123 SUPERCONDUCTORS AND ITS EFFECT ON THE MICROSTRUCTURE

ZHANG LIU-WAN    XIE XIAO-MING    CHEN TING-GUO  
*Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica, Shanghai 200050*

CAI JIE    LI XIANG-TING    TIAN YONG-LAI    GUO JING-KUN  
*Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai 200050*

(Received 10 May 1993)

## ABSTRACT

The microwave joining of Y-123 superconductors was studied. It was discovered that after joining the joined region became denser and some impurities such as  $Y_2BaCuO_x$ ,  $Ba_{2-y}Cu_xO_z$  and CuO were easily detected. After post-annealing in air at 960°C for 15h and cooled to room temperature,  $Y_2BaCuO_x$  was obviously diminished,  $Ba_{2-y}Cu_xO_z$  almost disappeared completely. And  $T_c$  of the joined specimen was 89.7, 1.6K lower than that of the original sample. But during the post-treatment, the superconductor in the joined region was recrystallized, the joined region was widened and the holes were enlarged.

**PACC:** 7470; 8140; 7870G