

doi: 10.3969/j.issn.1005-3026.2015.02.012

机械合金化制备 Nb₃Al 超导体的工艺研究

齐 铭¹, 潘熙锋², 张平祥^{1,3}, 闫 果²

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 西部超导材料科技股份有限公司 超导材料制备国家工程实验室, 陕西 西安 710018; 3. 西北有色金属研究院 超导材料研究所, 陕西 西安 710016)

摘 要: 利用机械合金化方法制备了一系列不同的 Nb₃Al 块材, 研究了球磨时间及退火温度对 Nb₃Al 超导体成相及超导性能的影响, 并采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和磁学测量系统等详细分析了不同制备条件下 Nb₃Al 超导体的相成分、微观组织结构, 以及超导性能的变化. 结果表明: 将 Nb 和 Al 粉末混合后, 利用高能球磨设备, 球磨 1 h 即可以生成 Nb(Al)_{ss} 过饱和固溶体; 当球磨时间增加到 10 h 时, 样品粉末发生了非晶化. 通过调节球磨时间、退火温度, 成功制备出超导起始转变温度达到 15.3 K 的单相 Nb₃Al 超导体.

关键词: Nb₃Al; 机械合金化; 超导体; 球磨时间; 退火温度; 超导性能

中图分类号: TG 35 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2015)02-0208-05

Fabrication of Nb₃Al Superconductor by Mechanical Alloying

QI Ming¹, PAN Xi-feng², ZHANG Ping-xiang^{1,3}, YAN Guo²

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. National Engineering Laboratory for Superconducting Materials, Western Superconducting Technologies Co., Ltd., Xi'an 710018, China; 3. Superconducting Materials Research Lab, Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China. Corresponding author: YAN Guo, E-mail: gyan@c-nin.com)

Abstract: By fabricating a series of different mechanical alloying Nb₃Al bulks, the effects of milling time and annealing temperature on Nb₃Al phase formation were investigated. X-ray diffraction, scanning electronic microscope and magnetic property measurement system were used to analyze the phase composition, microstructure and superconducting properties of the Nb₃Al samples fabricated on different conditions. The results suggested that Nb-Al supersaturated solid solution was synthesized by mechanical alloying method as long as the stoichiometric elements powder was ball milled for 1 h, and when the ball milling time was up to 10 h, the blended powder would transform to amorphous phase. By optimizing the milling time and annealing temperature, single Nb₃Al superconductor bulk was obtained successfully and its onset transition temperature was 15.3 K.

Key words: Nb₃Al; mechanical alloying; superconductor; milling time; annealing temperature; superconducting property

与 Nb₃Sn 相比, Nb₃Al 的超导转变温度 (T_c) 为 18.9 K, 也属于 A15 结构和晶界钉扎超导体, 但具有更高的上临界场 (H_{c2}) 和高场临界电流密度 (J_c); 尤其重要的是, 它具有比 Nb₃Sn 更优良的应力-应变容许特性. 因此, Nb₃Al 超导材料在科研用高场超导磁体应用上有着巨大的潜力^[1]. 但是, 高性能的 Nb₃Al 超导体不仅要求其晶粒尺寸小于 100 nm, 同时要求 Nb 与 Al 的物质的量比

接近理想的 3:1. 根据 Nb-Al 二元相图^[2], 通过平衡态互扩散的方法在 1 900 °C 以下很难制备出单相的 Nb₃Al.

目前, 高性能的 Nb₃Al 超导体主要采用快热快冷 (rapid heating, quenching and transformation, RHQT) 或者高温熔融淬火 (liquid quenching, LQ) 的方法制备^[3]. 这两种方法均是 将 Nb 和 Al 复合体线材快速加热至 2 000 °C, 然后瞬间淬火, 从而

获得 Nb(Al)_{ss} 过饱和固溶体,最后通过低温扩散生成高质量的 Nb₃Al 超导体.但是由于快速升温过程中温度达到 2 000 ℃,远高于 Cu 的熔点,因此在热处理前要先将线材表面的 Cu 包套腐蚀除去,而热处理后还要在线材表面添加 Cu 作为稳定层,这样不利于 Nb₃Al 超导线材的制备及其应用.如果能在 Cu 的熔点以下得到 Nb(Al)_{ss},将简化 Nb₃Al 线材的制备工艺.

机械合金化 (mechanical alloying) 实际上是得到相图中偏离平衡态的不稳定相,但是 Nb₃Al 相只能通过对合金化的粉末进行退火才能得到.在球磨初始阶段 Al 溶解到 Nb 中,当球磨时间大于 5 h,会出现明显的非晶化^[4].Rock 等^[5]通过低能球磨的方法得到了含有较多杂相的 Nb₃Al. Sumption 等^[6]将机械合金化应用于制备 Nb₃Al 超导线材,获得了较高的超导性能,但是他们采用的退火方法类似于 RHQT.

虽然目前已经有更多关于机械合金化方法制备 Nb₃Al 相的报道,但是有关采用该方法制备 Nb₃Al 超导体以及该方法对超导性能影响的研究并不多.因此,本文研究了机械合金化过程中的两个关键参数 (球磨时间和退火温度) 对制备 Nb(Al)_{ss}, Nb₃Al 超导体,以及对超导性能的影响,通过优化工艺过程得到了具有超导性能的单相 Nb₃Al 超导体.

1 实验材料和实验方法

采用 Nb 粉 (44 μm (325 目), 99.8%, Alfa Aesar) 和 Al 粉 (44 μm (325 目), 99.5%, Alfa Aesar) 作为原始粉末;按 Nb 与 Al 的物质的量比为 3:1 的比例将 Nb 粉和 Al 粉混合.利用 SPEX Mixer - Mill (Model 8 000) 球磨机对混合粉末进行高能球磨,球磨罐和钢球采用 304 不锈钢,选用两种不同尺寸的钢球以减少球磨过程中粉末与球磨罐内壁和钢球间的冷焊^[7].

实验过程中为了减少球磨罐和钢球对粉末的污染,先将按配比混合的粉末在球磨罐中预磨 30 min 清洗球磨罐和钢球,球磨后的粉末不再继续使用.然后按球粉质量比 10:1 的比例装入 Nb - Al 混合粉末.为了防止粉末氧化,装粉、取粉过程在 Ar 气氛保护的手套箱内进行.将球磨后的 Nb - Al 混合粉末压块后放入管式炉中,在流通的 Ar 气中进行退火处理.

用 X 射线衍射仪 (Bruker D8 Focus) 分别表征机械合金化和退火后得到的样品的物相组成.

用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL - 6460) 和能谱 (EDS) 表征样品的微观结构和元素组成.用磁性测试系统 (MPMS) 测试样品在 4.2 K, 0.002 T 背景场中的超导转变温度,并根据磁滞回线利用毕恩模型计算其在不同温度时, J_c 随磁场的变化情况.

2 结果与讨论

2.1 球磨时间对形成 Nb(Al)_{ss} 的影响

机械合金化最初的研究目的是制备非晶相,而不是研究球磨过程中不同物相间固溶度的变化情况.在金属粉末非晶化过程中,组分之间发生内部扩散是固溶体相生成的原因.随着球磨时间不断增加,组分间的固溶度可以达到过饱和状态.

图 1 显示了 Nb, Al 原始粉末和机械合金化后得到的样品的形貌.原始 Nb, Al 粉末的形貌分别是屑状和球状的;球磨后得到的样品的形貌仍然是屑状的,但与原始 Nb 粉颗粒相比,其颗粒边缘光滑,没有明显的棱角,可以清楚地发现粉末颗粒粘焊在一起.球磨时间为 1 h 时,样品的粒度较原始 Nb 粉有所增大;随着球磨时间的增加,样品的粒度开始减小,当球磨时间增大到 10 h,样品的粒度减小到不足 10 μm.在样品的颗粒表面,除了 Nb, Al 元素外,还发现少量的 Fe 元素 (见表 1),出现 Fe 元素是由于球磨罐和钢球的污染.在

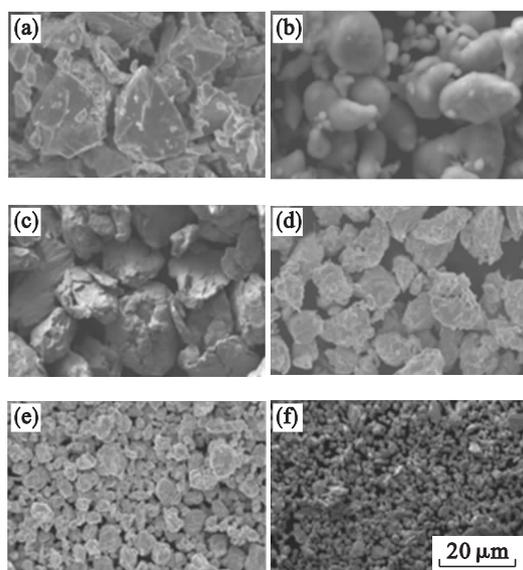


图 1 原料粉末和机械合金化后得到的样品 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of raw powders and specimens after mechanical alloying

(a) — Nb 原料粉末; (b) — Al 原料粉末; (c) — 球磨 1 h; (d) — 球磨 2.5 h; (e) — 球磨 5 h; (f) — 球磨 10 h.

球磨过程中没有发生氧化,球磨时间越长,Nb,Al 元素的物质的量比越接近 3:1.

表 1 球磨粉末的元素组成(原子数分数)

Table 1 Elements composition of the ball milled powder (fraction of number of atoms) %

球磨时间/h	Al	Fe	Nb	$n_{\text{Nb}}/n_{\text{Al}}$
1	27.61		72.39	2.622
2.5	26.33	4.49	69.18	2.627
5	24.71		75.29	3.047

在机械合金化的初始阶段,塑性的 Nb, Al 粉末颗粒在碰撞挤压作用下变形为薄片状,一少部分焊粘在钢球上.随后,这些薄片状颗粒焊合到一起形成了具有层状结构的复合物,在这一阶段,样品的粒度是逐渐增大的.随着形变的进行,样品颗粒发生明显的加工硬化,在球球、球罐高频率的撞击过程中发生疲劳断裂;此时颗粒间的焊合速度小于破碎速度,样品的粒度不断降低^[8],使得发生焊合的颗粒间的距离也变小,但是颗粒的最终粒度趋于一致.

图 2 给出了粉末样品(Nb-25%Al)经过不同球磨时间得到的 XRD 结果,球磨 10 h 得到的样品是非晶态的,其余样品具有相同的物相组成:Al 的衍射峰消失,只含有 Nb 的衍射峰.由于球磨过程中产生的应力 and Al 溶解到 Nb 的晶格中形成了 Nb(Al)_{ss},所以,此时 Nb 衍射峰与未球磨的粉末中 Nb 衍射峰相比半高宽较大,衍射峰的角度发生少量偏移.

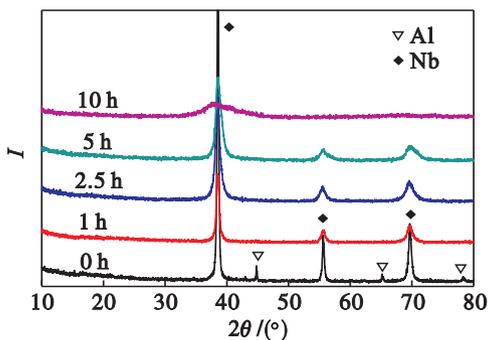


图 2 不同球磨时间样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the specimens ball milled for different time.

两种金属间化合物 Nb₃Al 和 Nb₂Al 与 Nb(Al)_{ss}相比具有更高的反应熵,因此,在球磨过程中, Nb(Al)_{ss}相也更容易形成.继续延长球磨时间,晶界体积分数和位错能的增加使得 Nb(Al)_{ss}相的自由能增大,Nb(Al)_{ss}便转变成了非晶态^[9],但并没有其他金属间化合物生成.

2.2 球磨时间对 Nb₃Al 微结构及成相的影响

图 3 给出了不同球磨时间的样品退火(退火温度 800 °C,保温 10 h)后的 XRD 结果,除了非晶态的样品以外,所有样品都有 Nb₃Al 相生成,在球磨 1 h 和 2.5 h 的样品中含有少量的 Nb₂Al 相和明显的 Nb 剩余.当球磨时间增加到 5 h,得到了单相的 Nb₃Al.

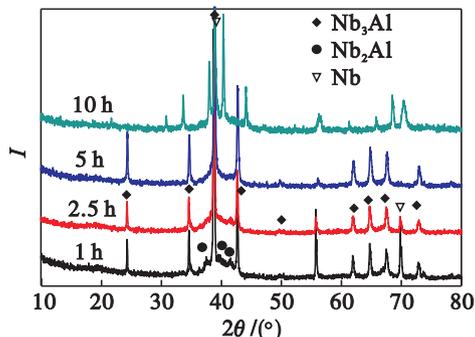


图 3 不同球磨时间的样品退火后 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the annealed specimens ball milled for different time.

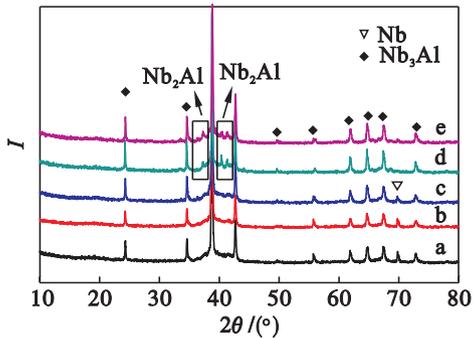
球磨时间越长,颗粒内 Nb-Al 间的扩散距离越小,同时,Nb-Al 间的固溶度也增加.球磨 1 h 和 2.5 h 的样品由于 Nb 层或富 Nb 层过厚,没有形成均匀的 Nb(Al)_{ss}相,退火过程中除了反应 Nb(Al)_{ss}→Nb₃Al 外,还有反应 Nb+Al→NbAl₃+Nb→Nb₂Al+Nb→Nb₃Al 发生^[4],因此,产物中才会有未反应完全的 Nb₂Al 和 Nb 剩余.只有通过增加球磨时间才能使 Nb 层变薄,完全形成均匀的 Nb(Al)_{ss}相,这也是球磨 5 h 的样品可以得到单相 Nb₃Al 的原因.

2.3 退火温度对 Nb₃Al 微结构及成相的影响

选择球磨 2.5 h 的样品,改变退火温度并保温 10 h,观察其对 Nb₃Al 成相的影响. XRD 结果见图 4,所有样品都含有 Nb₃Al 相,当退火温度低于 820 °C,除了 Nb₃Al 相外,还含有少量的 Nb 剩余,随着退火温度的升高,Nb₂Al 相的衍射峰开始出现,当温度升高到 950 °C,Nb 的衍射峰消失,出现明显的 Nb₂Al 相衍射峰.1 000 °C 保温 5 min,再在 800 °C 保温 10 h 的样品中除了 Nb 的衍射峰外,也含有明显的 Nb₂Al 衍射峰.

提高退火温度不但没有得到单相的 Nb₃Al,相反还会生成 Nb₂Al 相.这是由于当退火温度高于 950 °C 时,虽然可以促进反应 Nb₂Al+Nb→Nb₃Al 进行,使 Nb 完全反应,但同时 Nb₃Al 相会分解为贫 Al 的 Nb₃Al 相和富 Al 的 Nb₂Al 相^[10].1 000 °C 短时间的退火不能提供足够的动力学条件使反应 Nb₂Al+Nb→Nb₃Al 进行完全,因此还有

Nb 剩余; 另外, Nb_2Al 相不能通过 800°C 的退火再转化为 Nb_3Al 相. 因此, 只能在 820°C 以下对球磨 5 h 的样品进行退火才能得到单相的 Nb_3Al .



a— 780°C ; b— 800°C ; c— 820°C ; d— 950°C ;
e— 1000°C 保温 5 min, 再在 800°C 保温 10 h

图4 样品经不同温度退火并保温 10 h 后的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of the specimens annealed at different temperatures for 10 h

图5是球磨 5 h 的样品经过不同温度退火后的 SEM 照片: 样品结构疏松多孔, 这会减弱 Nb_3Al 晶粒的连接性, 降低电流的有效传输路径, 使临界电流密度降低; 即使退火温度提高到 950°C , 样品颗粒粒度虽然变大, 但仍然没有明显的致密化, 颗粒之间没有明显的烧结颈。

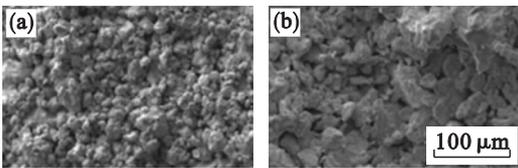


图5 样品经过不同温度退火后的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of specimens annealed at different temperatures

(a)— 800°C 退火; (b)— 950°C 退火.

2.4 Nb_3Al 超导体的性能

Nb_3Al 相的纯度和化学计量比都是影响超导性能的主要原因. 图6a给出了样品退火后的 $M-T$ 曲线, 尽管所有的样品都具有明显的超导转变, 但球磨 5 h, 800°C 退火 10 h 的样品的超导起始转变温度 $T_{c\text{-onset}}$ 可以达到 15.3 K, 而未球磨的样品只有 9.6 K. 由于所得到 Nb_3Al 相的化学计量比偏离 3:1, 所以其转变温度低于 18.9 K 的理论值. 当退火温度提高到 950°C 时, Nb_2Al 相作为杂相出现在退火后的样品中, 使得 Nb_3Al 相的化学计量比明显高于 3:1, 导致其 $T_{c\text{-onset}}$ 降低, 转变宽度增大. 不同样品的磁屏蔽信号有一定的差异. 这表明 Nb_3Al 超导体在不同样品中的体积分数不同. 但样品在零场冷却方式 (zero-field-cooled, ZFC)

下进行磁化率测量时, 假如仅样品表面层具有超导电性, 而内部是正常的, 得到的结果均相同. 因此它并不能真实地反映材料中超导相的体积分数. 另外, 与磁场 H 相关的退磁因子 D 依赖于样品的形状, 本文测试的样品为细长条状, D 值很小, 因此没有进行修正^[11].

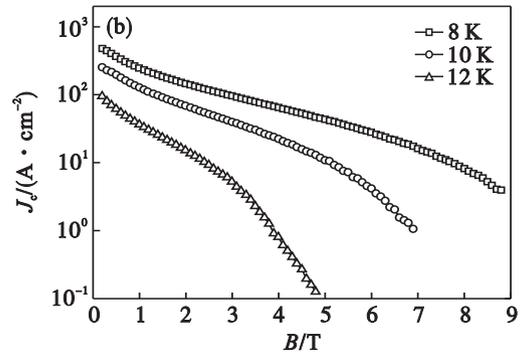
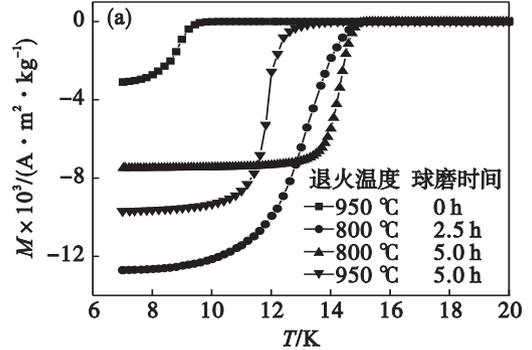


图6 样品的超导性能

Fig. 6 Superconducting properties of specimens
(a)— $M-T$ 曲线; (b)— J_c-B 曲线.

图6b是球磨 5 h, 800°C 退火 10 h 样品不同温度下的 J_c-B 曲线, J_c 由 $M-H$ 曲线根据毕恩模型 $20\Delta M/b(1-b/3a)$ 计算得出^[12], a, b 分别为垂直于磁场的边长, ΔM 为磁场 H 下的磁矩宽度, 所测矩形样品的尺寸为 $3\text{ mm} \times 2\text{ mm}$. 从图中可以发现 J_c 并不大, 但是 8 K 时 J_c 随磁场衰减的速度并不快, 说明机械合金化方法制备的 Nb_3Al 超导体适合中高场下的应用. 由于低温超导体的 J_c 主要受 T_c 的影响, 而 Nb_3Al 超导体的 T_c 受晶体长程有序化的影响, 使 T_c 降低最严重的是 Al 原子占据 Nb 原子的位置, 所以沿 $\langle 100 \rangle$ 方向 Nb 原子链的连贯性对于 T_c 的影响是非常重要的. 在热处理过程中 Nb_3Al 相的结构发生长程有序化, 对应形成均匀的 Nb 原子链, 从而获得狭窄的转变宽度和与体积分数无关的磁化率. 因此应进一步改进热处理工艺, 从而获得接近理论值的 T_c . 本文制备的样品的 T_c 还有很大的提升空间; 如果能进一步提高 T_c , 将会使 J_c 得到明显的提高.

3 结 论

1) 增加球磨时间可以降低 Nb - Al 间的扩散距离,同时使固溶度增大. 球磨 1 h 就可以得到 Nb(Al)_{ss} 固溶体;当球磨时间达到 10 h,得到了非晶态的粉末,但退火后几乎没有 Nb₃Al 相生成.

2) 退火温度高于 950 °C 不能得到单相 Nb₃Al;球磨 5 h 的样品经过 800 °C 退火 10 h 后,可以得到 $T_{c-onset}$ 为 15.3 K 的单相 Nb₃Al 超导体.

3) 如果能改善 Nb₃Al 化学剂量比,使其超导转变温度进一步提高到 17 K 以上,机械合金化的方法很有希望代替 RHQT 方法,利用粉末装管法(PIT)来制备应用于高场的 Nb₃Al 线带材.

参考文献:

- [1] Tachikawa K. Progress of metallic superconductors in Japan [J]. *Physica: C*, 2013, 484(15): 125 - 129.
- [2] Massalski T B, Okamoto H, Subramanian P R, et al. Binary alloy phase diagrams [M]. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990.
- [3] Takeuchi T. Nb₃Al conductors for high-field applications [J]. *Superconductor Science and Technology*, 2000, 13(9): 101 - 119.
- [4] Kim H S, Kum D W, Hanada S. Structural evolution during mechanical alloying and annealing of a Nb-25at % Al alloy [J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(1): 235 - 239.
- [5] Rock C, Okazaki K. Grain growth kinetics and thermal

stability in a nanocrystalline multiphase mixture prepared by low-energy ball milling [J]. *Nanostructured Materials*, 1995, 5(6): 657 - 671.

- [6] Sumption M D, Peng X, Lee E, et al. Fabrication and properties of PIT Nb-Al and Nb-Sn based superconductors [J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2003, 13(2): 3486 - 3489.
- [7] Qi M, Pan X F, Zhang P X, et al. Fabrication of Nb₃Al superconducting bulks by mechanical alloying method [J]. *Physica: C*, 2014, 501(15): 39 - 43.
- [8] Amirhossein M, Sajjad A, Morteza S, et al. The production of nanocrystalline cobalt titanide intermetallic compound via mechanical alloying [J]. *Intermetallics*, 2012, 29: 104 - 109.
- [9] Pretorius R, Marais T K, Theron C C. Thin film compound phase formation sequence: an effective heat of formation model [J]. *Materials Science and Engineering Reports*, 1993, 10(1/2): 1 - 83.
- [10] Takeuchi T, Tagawa K, Kiyoshi T, et al. Enhanced current capacity of jelly-roll processed and transformed Nb₃Al multifilamentary conductors [J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 1999, 9(2): 2682 - 2687.
- [11] 阎守胜. 高温超导材料的抗磁比率 [J]. *物理*, 1991, 20(3): 146 - 149.
(Yan Shou-sheng. The diamagnetism of the high temperature superconducting material [J]. *Physics*, 1991, 20(3): 146 - 149.)
- [12] 吉和林, 金鑫, 范宏昌. Bean 模型与不同几何形状样品中的临界电流密度 [J]. *低温物理学报*, 1992, 14(1): 12 - 16.
(Ji He-lin, Jin Xin, Fan Hong-chang. Bean model and critical current density of superconductor samples with different shapes [J]. *Chinese Journal of Low Temperature Physics*, 1992, 14(1): 12 - 16.)

(上接第 203 页)

本文提出的 MBSI 算法无需建立先验函数或模型,实现了 CAP 的无创、个体化测量,但该算法应用于临床还有几个关键问题需要解决. 论文采用的“黑箱”模型生理意义尚不明确,虽已证明脉搏波传导特性可由 FIR 函数描述,但其参数无法与心血管系统生理特性建立联系. 盲辨识技术本身还有一些理论问题需要解决,如系统阶次确定方法、可辨识条件判定标准等.

参考文献:

- [1] Rosei E A, Mancia G, O' Rourke M F, et al. Central blood pressure measurements and antihypertensive therapy: a consensus document [J]. *Hypertension*, 2007, 50(1): 154 - 160.
- [2] Nichols W W, O' Rourke M F, Vlachopoulos C. McDonald's blood flow in arteries [M]. London: Hodder Arnold, 2011: 310 - 345.
- [3] Gallagher D, Adji A, O' Rourke M F. Validation of the transfer function technique for generating central from peripheral upper limb pressure waveform [J]. *American Journal of Hypertension*, 2004, 17(11): 1059 - 1067.
- [4] Kips J G, Schutte A E, Vermeersch S J, et al. Comparison of

central pressure estimates obtained from SphygmoCor, Omron HEM-9000AI and carotid applanation tonometry [J]. *Journal of Hypertensions*, 2011, 29(6): 1115 - 1120.

- [5] Hahn J O, Reisner A T, Asada H H. Blind identification of two-channel IIR systems with application to central cardiovascular monitoring [J]. *Journal of Dynamic Systems, Measurement and Control*, 2009, 131(5): 1 - 15.
- [6] Zhang Y, Asada H. Blind system identification of noncoprime multichannel systems and its application to noninvasive cardiovascular monitoring [J]. *ASME Journal of Dynamic Systems, Measurement and Control*, 2004, 126(4): 834 - 847.
- [7] Abed-Meraim K, Qiu W, Hua Y. Blind system identification [J]. *Proceedings of the IEEE*, 1997, 85(8): 1310 - 1322.
- [8] Swamy G, Mukkamala R. Estimation of the aortic pressure waveform and beat-to-beat relative cardiac output changes from multiple peripheral artery pressure waveforms [J]. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, 2008, 55(5): 1521 - 1529.
- [9] Campbell K B, Burattini R, Bell D L, et al. Time-domain formulation of asymmetric T-tube model of arterial system [J]. *American Journal of Physiology - Heart and Circulatory Physiology*, 1990, 258(6): 1761 - 1774.
- [10] Zhang G, Hahn J O, Mukkamala R. Tube-load model parameter estimation for monitoring arterial hemodynamics [J]. *Frontiers in Physiology*, 2011, 2: 72 - 85.