

转变法制备粉末套管 Nb₃Al 超导线材 及其性能研究

陈 传¹, 白质明², 张平祥^{1,3}

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 理学院, 辽宁 沈阳 110819;
3. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 使用自主研发的快热快冷处理设备, 对粉末装管 Nb/Al 前驱线进行快热快冷处理, 然后再经过 800 °C 10 h 转变退火处理, 得到具有 Nb₃Al 超导相的超导短样. 通过扫描电镜观察分析超导样品微观结构, 发现所有样品均有 Nb₃Al 相存在, 但在靠近 Ta 管内层有少量的 Nb₂Al 相, 超导芯内有少量的 Nb 剩余. 在制冷机冷却的环境下使用四引线法测试了样品的超导性能. 结果表明, 自场下在 10.9 K 温度时, 没有铜稳定体的 Nb₃Al 超导线最高临界电流密度是 66.5 A/mm², 超导起始转变温度是 15 ~ 18 K.

关 键 词: 快热快冷转变法(RHQT); 超导线; Nb₃Al; 粉末装管; 临界电流; 临界温度

中图分类号: TM 26 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2016)02-0300-05

Properties of Powder-in-Tube Nb₃Al Superconductor Wire Prepared Using RHQT Method

CHEN Chuan¹, BAI Zhi-ming², ZHANG Ping-xiang^{1,3}

(1. School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 3. Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China. Corresponding author: BAI Zhi-ming, E-mail: baizm@126.com)

Abstract: A new apparatus was designed and fabricated for rapid heating and quenching of powder-in-tube (PIT) Nb/Al precursor. Short superconducting Nb₃Al samples were obtained after transformation annealing at 800 °C for 10 h. The SEM images indicated that the Nb₃Al phase was well formed. However, small amount of Nb₂Al exists near the Ta tube, while a few of Nb exists in the wire. Superconducting properties of the samples were studied by four probe method in cryocooler. The transport critical current density of the Nb₃Al without Cu is 66.5 A/mm² at 10.9 K in the self field, and the critical temperature is in the range of 15 – 18 K.

Key words: rapid heating/quenching and transformation(RHQT); superconductor wire; Nb₃Al; powder-in-tube(PIT); critical current; critical temperature

目前 Nb₃Sn 和 NbTi 在超导磁体中已经得到大规模应用. NbTi 的延展性高, 但由于其临界磁场低, 多应用于 12 T 以下的超导磁体中^[1]; Nb₃Sn 临界磁场比较高, 但应力应变会使 Nb₃Sn 的电流传输性能大幅度下降, 限制了其在 20 T 以上高场中的应用. 而 Nb₃Al 材料的临界温度(18.9 K)、上临界磁场(32 T)以及高磁场下的电流传输能力都高于 Nb₃Sn^[2], 并且其承受应力应变的能力也

远好于 Nb₃Sn, 辐照特性与 Nb₃Sn 相似^[3], 因此, Nb₃Al 很有希望替代 Nb₃Sn 成为下一代高磁场磁体所使用的超导线材. 但是符合 Nb/Al 原子比 3:1 的 Nb₃Al A15 相在低于 1 000 °C 时很难制备. Cu-Nb-Al 三元化合物极易生成, 所以生产 Nb₃Sn 线材所使用的青铜法并不适合于生产 Nb₃Al 线材. 从 20 世纪 70 年代开始人们就开始寻找制备 Nb₃Al 线材的方法, 目前寻找的制备方

收稿日期: 2015-09-13

基金项目: 科技部国家磁约束核聚变能研究专项(2011GB112001); 自然科学基金研究计划——青年人才项目(2015JQ5154).

作者简介: 陈 传(1986-), 男, 河南商丘人, 东北大学博士研究生; 白质明(1966-), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学教授; 张平祥(1965-), 男, 陕西宝鸡人, 东北大学教授, 博士生导师.

法大致分为三类:低温处理法、高温处理法和转变法。低温处理法得到的线材 Nb₃Al 相偏离原子比,且高场下其临界电流快速下降;高温处理法得到的线材 Nb₃Al 晶粒尺寸大,使得低场下临界电流很小;快热快冷转变法可以得到纯度较高的小晶粒 Nb₃Al 相,使得全磁场范围内线材都有很好的临界电流,且临界磁场高于 20 T,是目前为止制备千米级高性能 Nb₃Al 线材比较好的方法^[2]。日本研究人员已经用这种方法制备出了千米级 Nb₃Al 长线且绕制了实验用的小型磁体并成功励磁^[4-5]。

目前 Nb₃Al 超导线材的研究,尤其是其在核聚变反应堆磁体、加速器磁体中的应用潜力,已经得到了许多国家的关注,各国也相继开展了对 Nb₃Al 线材的研究。目前我国对 Nb₃Al 的研究处于起步阶段^[6],对低温处理法的研究取得了一定的进展^[6-8],但距离生产超导线材还有一定的距离。本文利用自主设计建造的一套设备,对快热快冷转变法制备的 Nb₃Al 短样品进行研究,并对得到的 Nb₃Al 超导短样的结构和超导性能进行分析和测试。

1 快热快冷转变法和短样处理设备

快热快冷转变法:把 Nb/Al 前驱线快速加热到 1 900 ℃ 左右,然后在很短的时间内(通常在 0.1 s 左右)冷却到低温下,就可以得到 Al 在 Nb 中的过饱和固溶体(Nb(Al)_{ss});Nb₃Al 相会在稍后的退火处理过程中由 Nb(Al)_{ss} 析出。由于要把前驱线加热到 1 900 ℃ 左右的高温,这已经超出了 Cu 的熔点,所以要在快热快冷处理之前把线材表面的 Cu 去除。

前驱线利用粉末装管法制作,工艺流程如图 1 所示。首先把直径小于 10 μm 的 Nb 粉和 Al 粉按原子比 3:1 在保护气氛下充分混合均匀后装入 Ta 管,将 Ta 管套入 Nb 管,再套入 Cu 管,形成 Ta/Nb/Cu 套管;然后经过冷拉拔得到单芯的 Nb/Al 前驱线。为避免 Nb 和 Al 反应,拉拔过程中不能退火。最终的前驱线尺寸是外直径 0.94 mm。除去外层 Cu 后直径是 0.74 mm, Nb/Al 粉末芯直径约 0.3 mm,除去 Cu 后的线电阻率是 0.397 Ω/m。

使用 Ta 管的目的,一方面是为了把 Nb/Al 粉末与 Nb 管隔开,防止 Al 在高温下与 Nb 管反应,导致粉末芯内 Nb/Al 比例发生变化;另一方面是因为 Ta 有利于线材在低场下的稳定性^[9]。

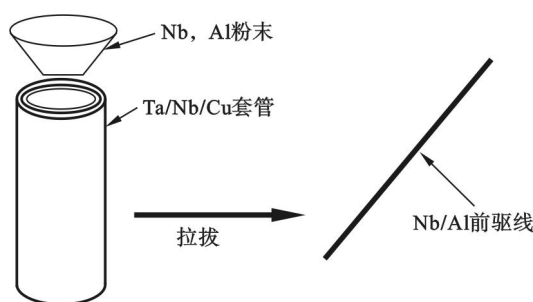


图 1 粉末装管法准备 Nb/Al 前驱线工艺流程
Fig. 1 Preparation of Nb/Al precursor using the powder-in-tube method

由于需要对样品快速加热和冷却,目前无法购买能满足这样条件的设备,且国内没有研究先例,所以针对 Nb/Al 前驱线短样品,自主设计并制造了一套设备用于快热快冷处理^[10],如图 2 所示。快速加热的方法是利用样品自身的电阻,给样品通过瞬间的大电流使样品温度快速达到所需高温;同时样品以一定的速度落入熔化的 Ga,完成淬火过程。样品的加热和冷却过程都是在真空腔中完成。

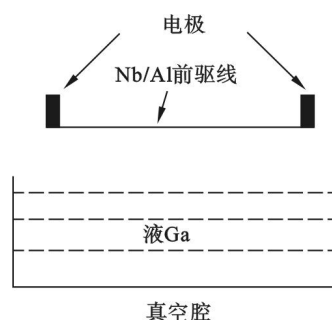


图 2 快热快冷短样处理设备结构示意图
Fig. 2 Schematic structure of the apparatus fabricated for rapid heating and quenching process

由于从加热到冷却的时间很短(通常在 0.1 s),一般温度计很难准确地测量样品的温度,所以目前是以加热电压来间接表示样品的加热温度。每次样品的长度一定,加热回路的总电阻基本也是恒定的,因此加热电压越高,样品的温度也就越高。样品的加热电压和高温保持时间由单片机控制,这些参数可以通过电脑进行设置并记录。

经过快热快冷处理后的样品,需要除去表面黏附的 Ga,然后在真空环境中进行 800 ℃,10 h 的转变退火,使 Nb(Al)_{ss} 固溶体转变析出 Nb₃Al,从而得到最终的样品。

通过扫描电子显微镜(SEM)和电子能谱(EDX)对样品的微观形貌和相成分进行分析。在制冷机传导冷却的环境下,使用四引线法对样品的临界温度和临界电流进行测试。所有的样品在

测试时都没有覆 Cu. 使用单片机采集样品的电压并发送给计算机, 计算机实时记录样品的温度和电压数据.

在温度下降到 30 K 左右时, 开始控制温度缓慢下降并给样品通 10 mA 的小电流, 测量样品的电阻随温度下降的变化, 从而得到样品的 $R-T$ 曲线, 从曲线上电阻的转变可以得到样品临界温度的信息. 由于 Nb 在 9 K 以下是超导体, 为了排除 Nb 对测量结果的影响, 超导临界电流的测量

是在 10 K 以上的温度条件下进行的.

2 结果与讨论

2.1 样品微观结构的观察与分析

选取了部分样品, 通过扫描电子显微镜观察样品的显微组织, 如图 3 所示. 其中图 3a ~ 图 3c 是 81# 样品的 SEM 图片, 其加热电压是 250 V; 图 3d 是 74# 样品的 SEM 图片, 其加热电压是 225 V.

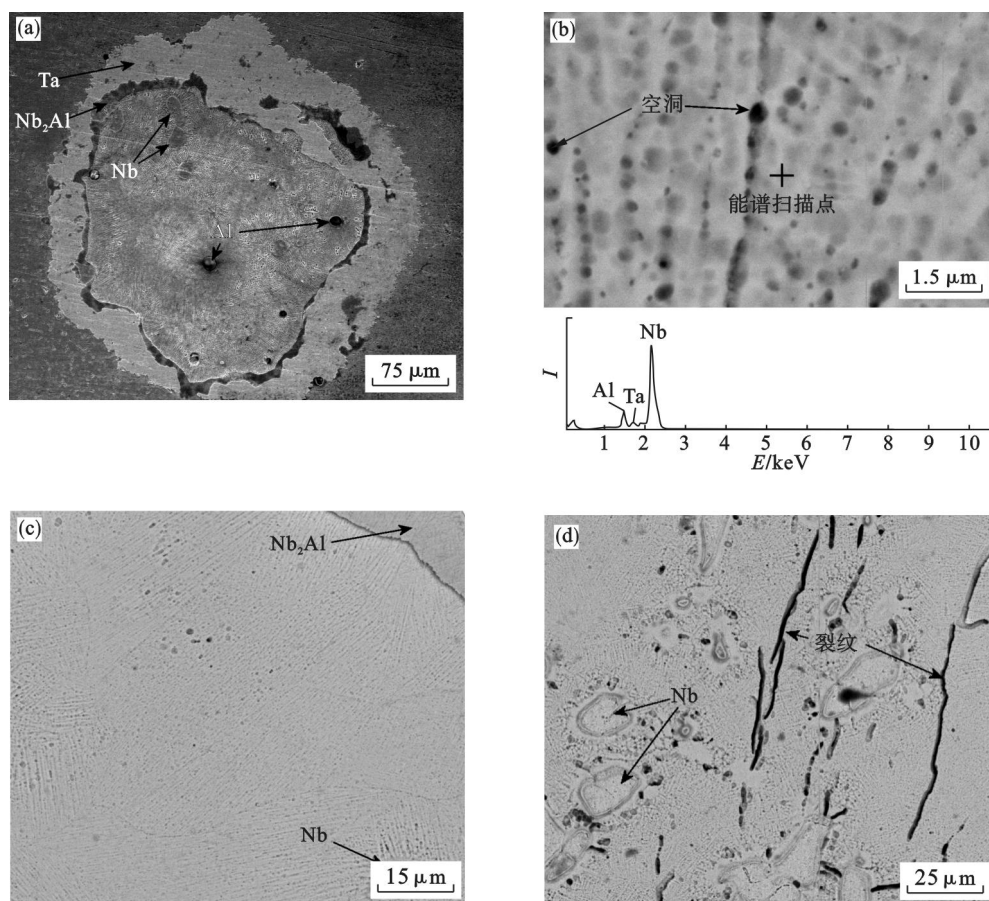


图 3 样品横截面的 SEM 图片

Fig. 3 SEM cross-section images of the samples

(a)—81# 样品超导芯全貌; (b)—81# 样品能谱扫描结果;
(c)—81# 样品背散射图像; (d)—74# 样品背散射图像.

从图 3a 可以看出, 尽管 Ta 管出现部分破损, 但已经很好地把粉末芯与 Nb 管隔离开. 在靠近 Ta 管内侧有少量的 Nb_2Al 相存在, 粉末芯中有少量 Nb 和 Al 颗粒剩余. 这可能有两方面原因: 一是在前驱线制备过程中, Nb/Al 颗粒发生局部聚集; 二是快热快冷过程中样品冷却时间过早, 没有让所有的 Nb 和 Al 反应完全, 这说明需要对此设备的快热快冷处理参数作进一步优化. 采用 EDX 能谱点扫描对 Ta 管内的粉末芯进行成分分析

(图 3b). EDX 能谱中有少量的 Ta 元素, 这可能是在样品抛光过程中把阻隔层的 Ta 引入了粉末芯. 把 Ta 扣除后, Nb 和 Al 原子数分数分别为 78.81% 和 21.19%; 可以看出, Nb_3Al 相已经偏离了原子剂量比, 这会导致临界温度低于 18.9 K 的理论值. 从图 3c 可以看出 Nb_3Al 成相均匀. Nb/Al 颗粒相互扩散反应后体积缩小, 在超导芯中留下了细微孔洞. 图 3d 是 74# 样品, 可以看出样品横截面有很多裂纹, 这些裂纹的存在会严重影响

样品的电流传输性能. 裂纹产生的机理目前尚不明确, 需要进一步的研究.

2.2 临界温度的测量结果分析

使用四引线法测量了经过不同加热电压处理的样品的临界温度. 图4是其中两个样品的临界温度测量曲线. 从图中可以看出, 74#样品起始转变点在18 K, 说明该样品存在接近化学剂量比的 Nb₃Al 超导相, 但其转变宽度是1.5 K, 这是因为该样品超导芯出现了宏观裂纹(图3d), 导致传输法测量得到的转变宽度偏大. 81#样品起始转变点在16.2 K, 说明该样品中的 Nb₃Al 相偏离了化学剂量比, 这与图3b中EDX点扫描的结果正好吻合.

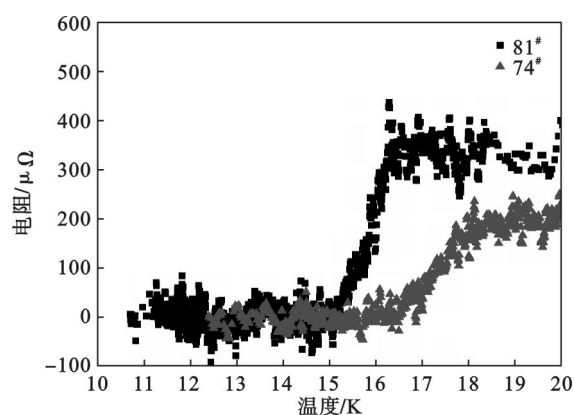


图4 传输法测量样品的临界温度结果

Fig. 4 Critical temperature measured using the four-probe method

经过大量测量对比发现, 加热电压在220 ~ 265 V处理的样品, 都有超导转变现象. 加热电压在225 ~ 260 V之间时, 样品的临界温度较高, 在15 ~ 18 K之间. 这说明225 ~ 260 V的加热电压能够把前驱线加热到1900 °C左右的高温, 使Nb/Al混合物生成Nb(Al)_{ss}固溶体, 在转变退火后生成了Nb₃Al相.

2.3 临界电流的测量结果与分析

为了排除Nb对样品临界电流测量结果的影响, 所有样品的测试均在10 K以上温度条件下进行. 样品直径是0.74 mm, 超导芯直径是0.3 mm. 失超判据是1 μV/cm. 图5a是81#样品在不同温度自场下临界电流测量结果. 该样品临界电流在10.9 K时是4.7 A; 11.3 K时是3.9 A; 13.6 K时是0.4 A. 按照超导芯直径是0.3 mm折算成临界电流密度分别是10.9 K时66.5 A/mm²; 11.3 K时55.2 A/mm²; 13.6 K时5.6 A/mm². 图5b显示74#样品在11.5 K时的临界电流只有0.35 A, 折算后的临界电流密度是4.9 A/mm².

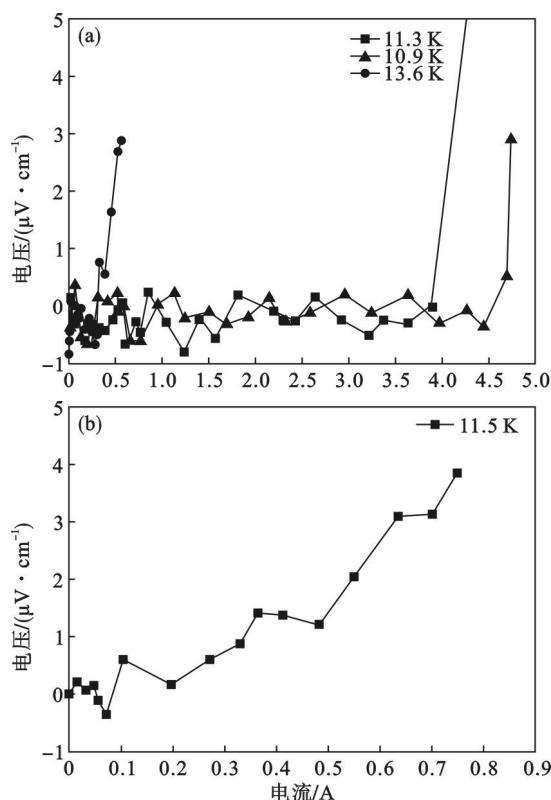


图5 两种样品的临界电流测试结果

Fig. 5 Testing results of the critical current for the two samples

(a)—81#样品曲线; (b)—74#样品曲线.

经过大量样品的对比测试发现, 样品的临界电流大小与临界温度的高低并没有固定的关系. 这是因为样品内部出现了裂纹(图3d), 裂纹处的局部电流传输能力明显下降, 导致四引线传输法测量临界温度时超导转变宽度加大, 就像74#样品的结果; 在临界电流测量时通过的电流比较大, 就表现为样品较早失超, 临界电流较低.

3 结 论

1) 利用自主设计制造的设备可以对粉末装管法Nb/Al前驱线进行快热快冷处理, 经过转变退火后的样品存在Nb₃Al超导相. 经过大量对比测量发现, 合适的加热电压范围是225 ~ 260 V.

2) 在制冷机传导冷却的环境下, 使用电流传输法测量了Nb₃Al短样品的超导临界温度和临界电流. 实验结果表明, 样品的起始转变点在15 ~ 18 K之间; 没有覆Cu的样品最大临界电流密度在10.9 K、自场下达到了66.5 A/mm².

3) 利用本设备, 通过优化快热快冷转变工艺参数, 使样品的超导相更接近化学剂量比, 消除导致宏观裂纹的因素, 这样有望制备出更高性能的Nb₃Al超导线材.

致谢 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的潘熙峰、崔利军以及东北大学博士生齐铭(现已毕业)对实验用的前驱线制备提供了很大帮助,作者在此向以上人员表示感谢。

参考文献:

- [1] 吴欢,毕延芳,吴维越,等. 新型聚变堆用超导材料 Nb₃Al 的研究现状[J]. 低温与超导,2011,39(6):24-27.
(Wu Huan, Bi Yan-fang, Wu Wei-yue, et al. Research on superconducting material Nb₃Al for application in future thermonuclear reactors[J]. *Cryogenics & Superconductivity*, 2011,39(6):24-27.)
- [2] Takeuchi T. Nb₃Al conductors for high-field applications[J]. *Superconductor Science and Technology*,2000,13(9):R101-R119.
- [3] Kurada T, Katagiri K, Kodaka H, et al. Superconducting properties of neutron irradiated Nb₃Al multifilamentary wires fabricated by the Nb-tube process[J]. *Physica B: Condensed Matter*,1996,216(3/4):230-232.
- [4] Yamada R, Kikuchi A, Barzi E, et al. Comparison between Nb₃Al and Nb₃Sn strands and cables for high field accelerator magnets[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2010,20(3):1399-1403.
- [5] Iio M, Xu Q J, Nakamoto T, et al. Test results of a Nb₃Al/Nb₃Sn subscale magnet for accelerator application[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2015, 25(3):400-405.
- [6] 崔利军,张平祥,潘熙峰,等. 高场磁体用 Nb₃Al 超导线材研究进展[J]. 中国材料进展,2015,34(1):64-72,78.
(Cui Li-jun, Zhang Ping-xiang, Pan Xi-feng, et al. Research progress of Nb₃Al superconducting wire for high-field application[J]. *Materials China*,2015,34(1):64-72,78.)
- [7] Cui L J, Yan G, Pan X F, et al. Fabrication and superconducting properties of a simple-structured jell-roll Nb₃Al wire with low-temperature heat-treatment[J]. *Physica C: Superconductivity*,2015,513:24-28.
- [8] 齐铭,潘熙峰,张平祥,等. 机械合金化制备 Nb₃Al 超导体的工艺研究[J]. 东北大学学报(自然科学版),2015,36(2):208-212.
(Qi Ming, Pan Xi-feng, Zhang Ping-xiang, et al. Fabrication of Nb₃Al superconductor by mechanical alloying[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*,2015,36(2):208-212.)
- [9] Takeuchi T, Tsuchiya K, Nakagawa K, et al. A new RHQT Nb₃Al superconducting wire with a Ta/Cu/Ta three-layer filament-barrier structure[J]. *Superconductor Science and Technology*,2012,25(6):65016-65023.
- [10] Chen C, Bai Z M, Zhang P X. Manufacture of Nb₃Al short wires by RHQT method using a newly designed apparatus[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 834/835/836:1638-1641.

(上接第 289 页)

参考文献:

- [1] Hwang C L, Lin M J. Group decision making under multiple criteria; methods and application [M]. New York: Springer-Verlay, 1987.
- [2] Zhao X, Lin R, Wei G. Fuzzy prioritized operators and their application to multiple attribute group decision making [J]. *Applied Mathematical Modelling*,2013,37(7):4759-4770.
- [3] Zhang Z, Wang C, Tian D, et al. Induced generalized hesitant fuzzy operators and their application to multiple attribute group decision making [J]. *Computers & Industrial Engineering*,2014,67:116-138.
- [4] Wu J, Liu Y. An approach for multiple attribute group decision making problems with interval-valued intuitionistic trapezoidal fuzzy numbers [J]. *Computers & Industrial Engineering*,2013,66(2):311-324.
- [5] Xu Z. Uncertain linguistic aggregation operators based approach to multiple attribute group decision making under uncertain linguistic environment [J]. *Information Sciences*, 2004,168(1):171-184.
- [6] Wang J Q, Li J J. The multi-criteria group decision making method based on multi-granularity intuitionistic two semantics [J]. *Science & Technology Information*,2009,33(1):8-9.
- [7] Liu P, Jin F. Methods for aggregating intuitionistic uncertain linguistic variables and their application to group decision making [J]. *Information Sciences*,2012,205:58-71.
- [8] 刘培德,张新. 直觉不确定语言集成算子及在群决策中的应用[J]. 系统工程理论与实践,2012,32(12):2704-2711.
(Liu Pei-de, Zhang Xin. Intuitionistic uncertain linguistic aggregation operators and their application to group decision making [J]. *Systems Engineering—Theory & Practice*, 2012,32(12):2704-2711.)
- [9] Sun B, Ma W. An approach to consensus measurement of linguistic preference relations in multi-attribute group decision making and application [J]. *Omega*,2015,51:83-92.
- [10] Merigó J M, Casanovas M, Palacios-Marqués D. Linguistic group decision making with induced aggregation operators and probabilistic information [J]. *Applied Soft Computing*, 2014,24:669-678.
- [11] Xu Z. A note on linguistic hybrid arithmetic averaging operator in multiple attribute group decision making with linguistic information [J]. *Group Decision and Negotiation*, 2006,15(6):593-604.
- [12] Xu Z. Induced uncertain linguistic OWA operators applied to group decision making [J]. *Information Fusion*,2006,7(2):231-238.
- [13] Gabus A, Fontela E. World problems, an invitation to further thought within the framework of DEMATEL [R]. Geneva: Battelle Geneva Research Center,1972.