

轧制与拉伸对 NbTiTa/Cu 多芯复合线 超导性能的影响

陈自力¹, 马 权^{1,3}, 刘向宏², 杜社军², 闫 果¹, 焦高峰¹, 张平祥¹, 周 廉¹

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 西部超导材料科技有限公司, 陕西 西安 710021)

(3. 宝鸡文理学院, 陕西 宝鸡 721004)

摘 要: 利用 Nb47Ti 和 Ta 片作为原料, 经过 3 次挤压并结合拉伸和轧制 2 种不同工艺, 通过时效热处理制备出了 NbTiTa/Cu 超导线材。通过标准四引线法测量了 2 种线材在 4.2 K 下的超导性能。结果表明, 采用拉伸法制备的 NbTiTa 线材具有更高的临界电流密度, $\phi 1.0$ mm 的超导线材 J_c 在 4.2 K、8 T 下, 超导性能达到 791 A/mm^2 。通过对线材的微观组织观察表明: 在相同条件下, 采用拉伸后的试样芯径大小均匀、铜比均匀、芯丝排列整齐且间距相等。

关键词: NbTiTa 超导线材; 临界电流密度; 时效热处理; 磁通钉扎

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)05-0812-04

NbTi 拥有优良的加工性能及超导性能, 已经大量应用在核磁共振人体成像仪及低温工程中, 占整个超导材料消耗量的 90% 左右。但是 NbTi 超导线材的顺磁极限降低了 NbTi 合金的上临界场(H_{c2}), 导致 NbTi 在 12~13 T 的磁场中即使降低运行温度也不能提高 NbTi 超导线材的临界电流密度(J_c)。为了减轻顺磁效应对 NbTi 超导体的影响, 向 NbTi 合金中加入高原子序数的元素如: Ta、Zr 等形成三元合金, 使 NbTiTa 超导体的上临界场可以达到 15.5 T。当运行温度在 2 K 左右时, 它的高场性能优于 NbTi 超导线材, 而且与 Nb₃Sn 超导材料相比, NbTiTa 超导体更具有优良的加工性能和实用价值。

为了提高 NbTi 超导体的临界电流密度, 扩展其应用范围, 目前超导线材通常采用多次时效热处理和“人工钉扎”技术。但随着应用范围的扩大, 改变传统的复杂制备工艺, 降低成本势在必行。近年来出现了多种用 Nb 片、Ti 片制备 NbTi 超导线材的工艺^[1~4], 而用 NbTi 合金片和 Ta 片制备 NbTiTa 超导线材的工艺和机理尚未研究。另一方面轧制与拉伸是加工金属材料的 2 种通用方法, 其中轧制方法道次变形量较大, 效率较高; 而拉伸方法试样尺寸公差控制精确, 表面质量好, 为了比较不同的冷加工工艺对 NbTiTa/Cu 多芯复合线材超导性能的影响, 本研究利用 Nb47Ti 片与 Ta 片交替组配, 经过挤压和拉伸、轧制 2 种不同冷加工工艺并结合时效

热处理来制备 NbTiTa/Cu 超导线材, 以便使 NbTiTa 超导体的临界电流密度在高磁场下得到大幅度地提高。

1 实 验

以纯 Nb47Ti 片和 Ta 片为原料, 把具有一定厚度的板材按照 Nb38Ti13Ta 名义成分(质量分数, % 下同)交替组配, 经线切割使芯棒的横断面周界曲率相等、纵断面相互平行, 依次装入 Cu 包套中。同时为了防止在热加工及热处理过程中 Cu-Ti 界面间发生扩散形成 TiCu 金属间化合物, 影响复合线的性能, 因此在芯棒和铜包套之间添加 Nb 阻隔层。包套经过 3 次组装、挤压后再通过轧制和拉伸 2 种工艺制备出规格分别为 $\phi 1.65$ 、 $\phi 1.25$ 、 $\phi 1.0$ mm 的 NbTiTa/Cu 超导线材。图 1 为 NbTiTa/Cu 一次包套组装示意图。

试样经过 3 次组装、挤压试样芯数为 61×78 , 然后进行 4 次时效热处理(385 °C 保温 40~70 h)^[5,6], 而 2 次热处理间加工率为 0~45%, 最终冷变形量为 0~99%, 最终附加应变 3.0~4.0; 根据最终附加应变的不同制备出 $\phi 1.65$ 、 $\phi 1.25$ 、 $\phi 1.0$ mm 不同规格的超导线材。

轧制试样采用 2/4 重冷轧机(孔型)进行换面多道次轧制, 道次压下量为 20%, 随着试样断面面积的减小, 道次压下量也随之减小; 拉伸试样采用 20 t、50 m 拉床进行多道次拉伸, 道次变形量为 20%, 随着试样断面面积的减小, 道次变形量随之减小。

收稿日期: 2008-05-02

基金项目: 国家科技部“973”项目(2005CB724004)资助

作者简介: 陈自力, 女, 1970 年生, 工程师, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231079, E-mail: czlfc2003@yahoo.com.cn

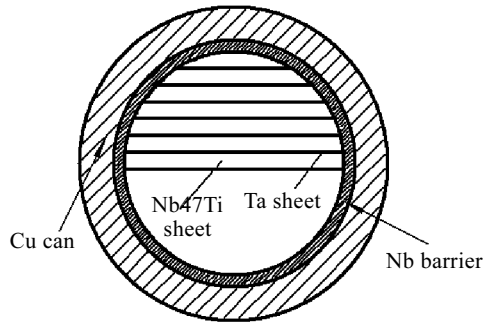


图1 NbTiTa/Cu 次级芯棒组装示意图

Fig.1 Scheme of the billet assembly

试样的临界电流测试是在法国国家研究中心的高场实验室进行。通过标准四引线法把试样浸泡在液氮中通直流电, 在温度 4.2 K、0~11 T 磁场中测量了线材的临界电流, 电位引线间距 300~800 mm; 试样长约 1 m, 绕在螺线管线圈上通直流电测 I_c , 判据为 $0.1 \mu\text{V}/\text{cm}$ 。

用称重法测铜超比, 可得 NbTi 芯丝的横截面积 S , 由 $J_c = I_c / S$ 计算临界电流密度 J_c 。同时采用 Oxford JSM-6460 扫描电子显微镜和西安交通大学 JEM-2100F 型高分辨透射电镜进行超导线材微观组织及钉扎中心的形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 轧制与拉伸线材横截面微观结构对比

制备组织结构和变形都均匀的 NbTiTa/Cu 超导线材试样, 对提高临界电流密度具有很重要的作用。试样经过 3 次挤压后采用相同变形量和热处理制度, 对于不同的冷加工方式进行减径照片到相同面积, 图 2 是轧制和拉伸试样的 SEM 照片。可以看出, 经拉伸加工的试样明显比轧制加工的试样芯丝变形均匀, 拉伸加工试样的芯丝仍保持着设计组装时的六边形形状, 排列整齐有序、无错位扭动、铜比均匀且心部和边部的变形都均匀, 具有芯径大小均匀、间距相等等优点。相反轧制试样的芯丝排列成明显的对角线形, 每簇芯丝由于变形不均匀且成不规则排列, 这对线材的后续加工造成严重影响, 引起加工过程的断线和临界电流密度的下降。

2.2 轧制与拉伸线材纵断面微观结构对比

腐蚀 NbTiTa 超导线材表面的覆铜, 观察线材的纵断面 SEM 形貌如图 3 所示。可见, 轧制样和拉伸样纵断面微观形貌基本相同, 芯丝表面良好, 且拉伸试样芯丝表面光滑, 2 个试样中每根芯丝尺寸粗细均匀无折叠和明显断芯点, 连续性较好。由于在芯棒和铜包套之间

添加 Nb 阻隔层, 避免了挤压过程 Ti 元素扩散穿过 Nb 阻隔层和 Cu 生成 TiCu 金属间化合物, 芯丝表面没有凸起物生成, 这对提高超导性能有着很重要的作用。

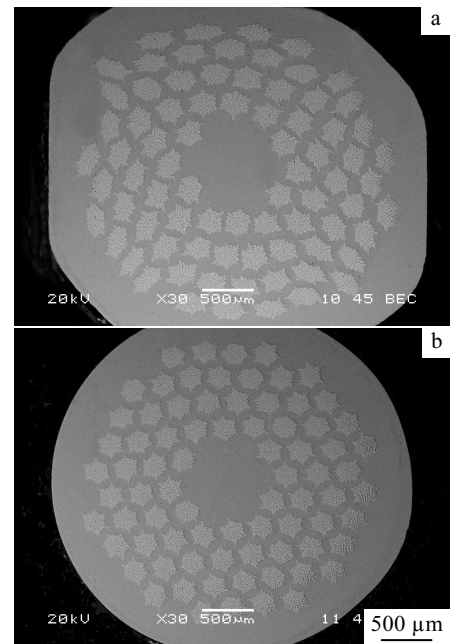


图2 轧制和拉伸试样的横断面 SEM 照片

Fig.2 SEM images in cross section of rolled (a) and drawn (b) samples

2.3 轧制与拉伸对超导性能的影响

图 4 为不同加工方法对 NbTiTa 超导线材临界电流密度和磁场的变化曲线。可以看出, 随着线径的减小, 2 种线材的 J_c 都不断升高, 拉伸试样在整个磁场范围明显高于轧制试样, $\phi 1.0 \text{ mm}$ 超导线材的 J_c 在 8 T, 4.2 K 下超导性能为 $791 \text{ A}/\text{mm}^2$; 而 9 T, 4.2 K 下 J_c 达 $546 \text{ A}/\text{mm}^2$, 2 个值都和文献[7]报道的值相当。这是由于拉伸工艺大的总加工率使试样内、外表面变形均匀, 经拉拔后产生的大量位错等缺陷增加了亚带密度, 随着时效热处理的进行使大量细小、弥散的 α -Ti 沉淀析出且成条带状均匀分布, 增加了材料的有效磁通钉扎中心(其微观形貌如图 5 所示), 这对提高临界电流密度 J_c 创造了有利条件^[8]。由此可知, 在制备超导线材时, 拉伸是首选工艺, 它既能准确控制超导线尺寸, 使其表面光洁, 又能提高临界电流密度, 非常适合批量化生产。

图 6 为不同工艺下 NbTiTa 超导线材钉扎力与磁场的变化关系。从图 6 中可以看出, 随着线径的减小, 钉扎力曲线出现了明显的差异, 在同一磁场下, 线径较小的试样表现出较大的磁通钉扎力。随着磁场的不断

增加,磁通钉扎力也在逐渐增大;当磁场增加到5 T时,拉伸试样的磁通钉扎力达到最大值。在整个磁场范围内拉伸试样的磁通钉扎力都高于轧制试样。这是因为拉伸能够使芯丝中产生更多的晶体缺陷,而采用较低的时效热处理温度,有利于 α 相形核,促进晶界 α 相析出,使 α 相更为弥散,钉扎中心 α -Ti在芯丝中的分布更为均匀,有利于钉扎力的提高。

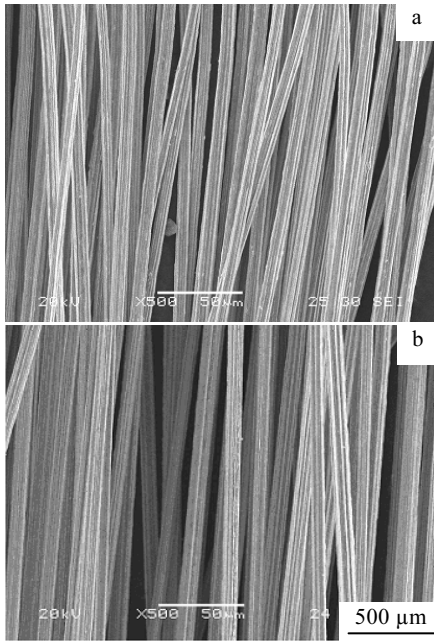


图 3 轧制和拉伸试样的纵断面 SEM 照片

Fig.3 Microstructures of longitudinal section in rolled (a) and drawn (b) samples

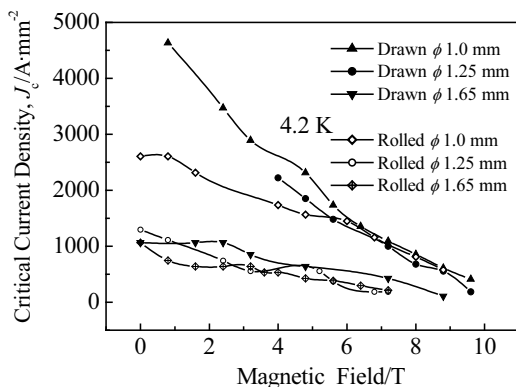


图 4 不同工艺下 NbTiTa 超导线材临界电流密度与磁场的变化关系

Fig.4 Superconducting properties versus magnetic field in NbTiTa wires prepared by different methods

与传统工艺制备的 NbTi 超导线材相比^[9], NbTiTa 超导线材在高场下具有更高的磁通钉扎力。在磁场 9 T、温度 4.2 K 下磁通钉扎力高达 6313 mN/mm²,而在相同条件下的 NbTi 线磁通钉扎力仅为 5253 mN/mm²。

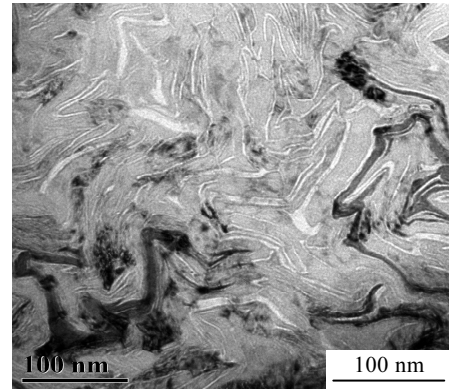


图 5 拉伸试样的 TEM 照片

Fig.5 TEM image of drawn sample

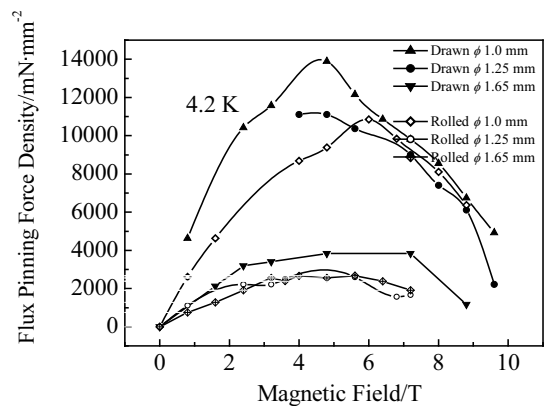


图 6 不同工艺下 NbTiTa 超导线材钉扎力与磁场的变化关系

Fig.6 Flux pinning density versus magnetic field in NbTiTa wires prepared by different methods

3 结 论

1) 用 Nb47Ti 片与 Ta 片交替组配经过挤压和多道次冷加工并结合多次时效热处理,可以制备出 NbTiTa/Cu 超导线材,既缩短了超导线材的制备周期,又降低了制造成本,而且也大大提高了临界电流密度。

2) 用片层法制备 NbTiTa/Cu 超导线材既克服了传统熔炼工艺的复杂性,提高了三元合金成分的均匀性,又避免了金属间化合物的形成。

3) 拉伸试样芯丝内部变形均匀,临界电流密度和磁通钉扎力都高于轧制试样。

参考文献 References

- [1] Wong T, Rudziak M K, Seuntjens J M *et al.* *IEEE Trans Appl Supercond*[J], 1997(7): 1126
- [2] Wong J, Rudziak M K, Capone II D W. *US Patent No. 5 158 620*[P], 1992
- [3] Wong J. *US Patent, 5230748*[P], 1993
- [4] Xie Baohai (谢宝海), Wu Xiaozu(吴晓祖), Chen Zili(陈自力) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(6): 876
- [5] Lee P J, Larbalestier D C. *J Mater Sci*[J], 1998, 23: 3951
- [6] Buckett M I, Larbalestier D C. *IEEE Trans Magn*[J], 1987, 23: 1638
- [7] Vedernikov G P, Potanina L V *et al.* *IEEE Trans Appl Supercond*[J], 2000, 10: 1
- [8] Zhang Yuheng(张裕恒). *Physics of Superconductor*(超导物理)[M]. Beijing: Science Press, 1997: 12
- [9] Chen Zili(陈自力), Du Shejun (杜社军), Liu Xianghong(刘向宏) *et al.* *Materials Review* (材料导报)[J], 2007, 21(11): 139

Effect of Rolling and Drawing on Superconducting Property in NbTiTa/Cu Multifilamentary Wires

Chen Zili¹, Ma Quan^{1,3}, Liu Xianghong², Du Shejun², Yan Guo¹, Jiao Gaofeng¹, Zhang Pingxiang¹, Zhou Lian¹

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Western Superconducting Technologies Co.Ltd, Xi'an 710021, China)

(3. Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721004, China)

Abstract: NbTiTa/Cu superconducting wires were prepared through the thermal diffusion using NbTi sheets and Ta sheets as raw materials. During the process, the rolling and drawing methods were applied after three times extrusion. The superconducting property was measured by the standard method at 4.2 K in High Magnetic Field Laboratory in France. The results indicate that a higher critical current density is obtained in the drawing wires. J_c can reach 791 A/mm² at 4.2 K and 8 T in the drawing wires with diameter of 1.0 mm. The investigation of microstructure shows that the homogenous filament, homogenous Cu/Sc ratio and same spacing between filaments are found in the drawing wires at the same conditions.

Key words: NbTiTa superconductor material; critical current density; diffusion heat treatment; flux pinning

Biography: Chen Zili, Engineer, Superconducting Material Research Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231079, E-mail:czlfc2003@yahoo.com.cn