

19 芯 MgB₂/NbCu/Monel 超导线材的制备及其性能

王庆阳¹, 张可荣², 熊晓梅¹, 杨芳¹, 郝丹³, 潘熙锋³
冯建情¹, 闫果³, 冯勇³, 张平祥^{1,3}

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 西藏民族大学, 陕西 咸阳 712082)

(3. 西部超导材料科技股份有限公司, 陕西 西安 710018)

摘要: 为了提高多芯 MgB₂ 超导线材的强度并避免加工过程中的断芯、断线现象, 采用强度较高的蒙乃尔合金 (Monel 400) 作为外包套材料, 以原位法粉末装管工艺 (*in situ* PIT) 制备了 19 芯导体结构的多芯 MgB₂ 超导线材。二次集束组装后的多芯复合线材通过拉拔、轧制和中间退火热处理相结合的方法从 $\Phi 25$ mm 加工到 $\Phi 1.0$ mm。对加工过程不同阶段的多芯复合线材进行了微观结构分析。结果表明, 多芯线材中 MgB₂ 芯丝分布较为规整, Nb 阻隔层表面较为光滑, 未出现明显破损现象。最终 $\Phi 1.0$ mm 的多芯线材中 MgB₂ 超导芯丝的平均直径约为 100 μm 。热处理后 MgB₂ 线材的抗拉强度和屈服强度分别达到 396 和 200 MPa。MgB₂ 线材的临界电流密度在 4.2 K、4 T 时达到 $1.23 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

关键词: 二硼化镁; 多芯线材; 微观结构; 力学性能; 超导性能

中图分类号: TM26; TH142.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)10-3320-05

二硼化镁 (MgB₂) 超导材料具有晶体结构简单、相干长度较大、超导临界转变温度较高、密度小、原材料价格便宜等特点。综合考虑以上各项特性, 一般认为, 这种材料能够应用在低场超导磁体、超导传输电缆、超导电机等领域, 而要实现以上这些应用, 必须首先制备出高质量的 MgB₂ 超导线材。以美国 Hyper Tech 公司^[1]和意大利 Columbus 公司^[2]为代表的几家单位已经能够制备出满足实际应用的商品化 MgB₂ 超导线材, 并已成功投入实际应用, 比如磁共振成像仪 (MRI) 中, 实现了非液氮冷却的 MRI 系统应用。

在中国, 一些单位在 MgB₂ 超导材料特别是实用化线带材方面也开展了大量研究并取得了显著的进展。中科院电工所 Wang 等人^[3]采用中心镁扩散工艺 (IMD) 制备了百米级长度的 6 芯 MgB₂ 超导线材, MgB₂ 超导层的临界电流密度 (Layer J_c) 高达 $1.2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ (4.2 K、8 T)。西北有色金属研究院 Li 等人^[4]采用原位法粉末装管工艺 (*in-situ* PIT) 成功制备出千米级长度的 6 芯 MgB₂ 超导线材, 其工程临界电流密度 (J_{ce}) 在 20 K, 1 T 下达到 $2.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 。

国际上 MgB₂ 商品导线的超导芯数一般都在 12~37 芯, 而中国 MgB₂ 长线的超导芯数一般在 6 芯左右, 会导致其交流损耗等电磁稳定性较差, 且导体结

构中采用大量的 Cu 作为稳定体材料, 其力学性能也相对较差。针对以上问题, 本研究采用强度较高的蒙乃尔合金 (Monel 400) 作为外包套, 设计并制备了 19 芯导体结构的多芯 MgB₂ 超导线材, 通过加工工艺优化, 制备出了 500 米量级长度的 MgB₂ 导线, 并对其微观结构、力学性能及超导性能进行了综合分析。

1 实验

通过原位法粉末装管工艺 (*in situ* PIT) 来制备多芯 MgB₂ 超导线材。首先在手套箱中氩气保护环境下, 将无定形 B 粉 (平均粒度 300 nm, 纯度 99%) 和 Mg 粉 (平均粒度 10 μm , 纯度 99%) 按照 Mg:B=1:2 的摩尔比混合并研磨均匀。研磨后的混合粉末填充到外径 10 mm, 内径 8 mm 的 Nb 管中, 然后将填满的 Nb 管再次组装进外径 13 mm, 内径 11 mm 的铜管中。将该复合管经过多道次拉拔工艺加工到 $\Phi 3.8$ mm, 进行表面清洗以去除油污, 并按照二次包套管的长度进行定尺截断。二次包套管采用强度较高的蒙乃尔合金, 按照 19 芯密排结构进行集束组装, 集束组装设计示意图如图 1 所示。

图 1 中 19 芯 MgB₂ 单芯线材集束组装时中心部位用一根相同直径的 NbCu 复合金属棒替换, 19 芯单芯

收稿日期: 2018-10-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51772250); 国家重点研发计划 (2017YFB0902303); 陕西省自然科学基金 (2017ZDJC-19)

作者简介: 王庆阳, 男, 1976 年生, 博士, 高级工程师, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231079, E-mail: MgB2@qq.com

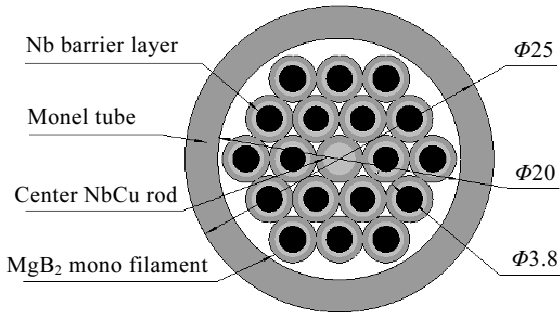


图 1 19 芯 MgB₂ 超导线材集束组装设计示意图

Fig.1 Cluster assembly with 19-filaments MgB₂ wires

线集束并一起组装到外径 25 mm、内径 20 mm、长度 2 m 的蒙乃尔管中, 19 根集束线的最大横截面尺寸略小于蒙乃尔包套的内径, 以保证组装过程顺利进行。集束组装后的多芯复合棒材经旋锻、拉拔和轧制相结合的制备工艺加工到 Φ1.4 mm。

加工到最终尺寸的线材样品在密封的石英管中进行成相热处理, 热处理制度为快速升温到 670 °C 并保温 2 h, 随后空气淬火到室温。热处理后的样品分别采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD) 和 JSM-6460 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析样品中粉末的相组成和超导芯丝的微观结构。在室温条件下, 测试线材的拉伸应力-应变性能。在 4.2 K、不同磁场条件下, 用标准四引线法测量了 MgB₂ 线材的临界电流 I_c 值, 电流和电位引线直接焊接到样品的包套材料上, 失超判据为 1 μV/cm。

2 结果及讨论

多芯复合线材制备过程中, 包套材料存在加工硬化现象。为避免发生断线现象, 在加工到 Φ8.5 mm 时进行一次中间退火热处理。考虑到前驱粉末中粉体粒度较小 (B 粉的平均粒度在 300 nm), Mg-B 体系的起始反应温度较低。综合考虑包套材料和前驱粉体这两方面的因素, 线材的中间退火制度选用 350 °C 保温 2 h 的低温去应力退火。退火后从芯丝中剥离出粉末并进行了 X 射线衍射分析, XRD 测试结果如图 2 所示。图中各衍射峰均为 Mg 的衍射峰, 未出现其它杂相, 特别是未出现氧化物杂相。说明在手套箱中氩气氛下进行前驱粉末研磨及粉末填装中完全避免了粉末的氧化。衍射图谱中未出现 B 的衍射峰是由于前驱粉末中的 B 采用的是无定形 B 粉, 且 B 粉粒度为纳米级, 所以在衍射图谱低角度出现明显的“鼓包”现象。

通过冷拉拔和中间退火工艺, 整根线材拉拔到 Φ1.4 mm, 同时截取部分线材短样继续拉拔到 Φ1.0

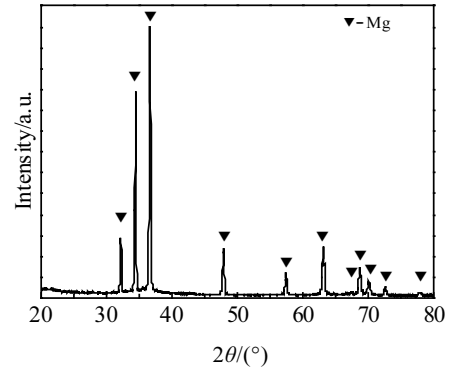


图 2 MgB₂ 线材的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of MgB₂ wires

mm。整个加工过程未出现断线现象, 拉拔到 Φ1.4 mm 时线材长度约 520 m。为了研究加工过程中多芯复合线材超导芯丝的变形规律, 在多芯线材加工到直径 8.6, 4.12, 2.03, 和 1.0 mm 等不同尺寸时取样进行横断面形貌分析, 其结果如图 3 所示。可以看到, 图 3a 和 3b 中, 即直径 4.12 mm 以上的线材, (Mg, B)/Nb/Cu 单芯复合芯丝形貌良好, 未发生错位现象, Nb 阻隔层厚度均匀。继续进行拉拔加工到直径 2.03 mm 时, 如

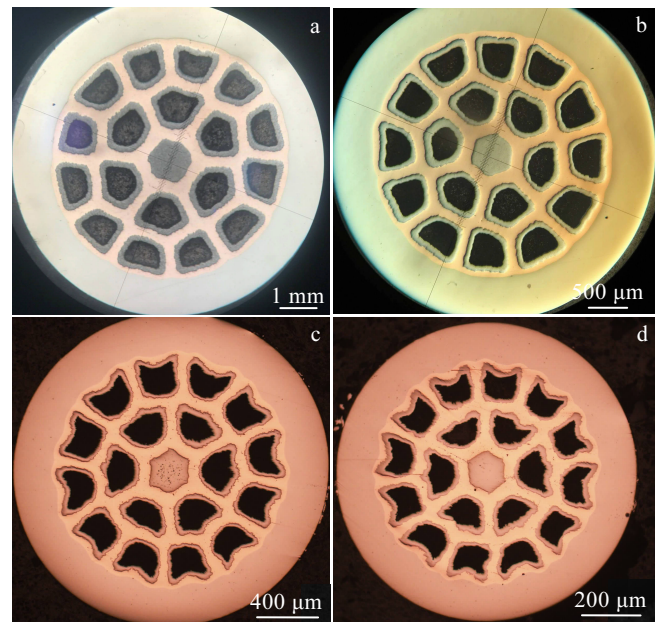


图 3 直径为 8.6, 4.12, 2.03 和 1.0 mm 时 19 芯 MgB₂ 超导线材的横截面形貌图

Fig.3 Morphologies of cross section of 19-filament MgB₂ wires with different diameters: (a) 8.6 mm, (b) 4.12 mm, (c) 2.03 mm, and (d) 1.0 mm

图 3c 所示, 外层单芯芯丝的 Nb 阻隔层向内凹陷, 且随着加工过程的继续, 该现象愈加明显, 加工到最终尺寸 1.0 mm 时, 外层芯丝横截面几乎呈现为月牙状。

出现该现象的原因主要是由于加工过程中单纯采用拉拔工艺, 拉拔过程中多芯线材受到纵向的拉拔力, 同时受到拉拔模具内壁给予的正压力和滑动摩擦力, 其中拉拔力是多芯线材变形的首要条件, 也是作用在线材上的主应力。多芯线材中外包套 Monel、阻隔层 Nb 和稳定体 Cu 作为金属材料, 是宏观连续性物质, 因此在拉拔过程中拉拔力和正压力均对其有作用力; 而单芯芯丝中的 Mg、B 混合粉末是宏观非连续性物质, 主要受到压应力, 因此粉末在该压应力的作用下向线材芯部移动, 挤压双向受力的金属材料, 从而使 Nb 阻隔层产生形变不均匀的现象。

从 $\Phi 1.4$ mm 的长线上截取短样品进行烧结热处理, 热处理制度为 Ar 气保护条件下 670 °C 保温 1 h, 热处理后的线材分别取样进行微观结构、室温拉伸力学性能和超导传输等性能检测分析。MgB₂ 多芯线材的横、纵截面的显微结构如图 4 所示。可以看到, 多芯线材中依然存在较多的孔洞, 孔洞的尺寸较小, 大约都为 5 μ m。在横截面图 4a 中近似为圆形, 在纵截面图 4b 中呈长条状, 是拉拔过程中纵向变形造成的。该孔洞的形成是原位法工艺制备 MgB₂ 超导材料的本征特性, 难以避免, 其形成机制在类似文献中均有报道^[5,6]。多芯线

材中各组元分布较为均匀, MgB₂ 超导芯丝的直径约为 100 μ m, 从纵截面图 4b 中可见体系中各组元的纵向分布均匀, Nb 阻隔层未出现破损现象, 比以前采用无氧铜作为外包套材料的线材有明显改善。说明采用强度较高的 Monel 合金作为外包套材料, 能够保证多组元的 MgB₂ 多芯线材中各组元的均匀变形。

通过多芯线材横截面图 4a 计算了该线材样品中各组元的面积及占比, 结果如表 1 所示。其中 18 根 MgB₂ 超导芯丝的面积之和占多芯线材横截面总面积的 17.91%, 与预期设计比例接近。MgB₂ 单芯芯丝面积平均值为 0.01532 mm², 外层芯丝面积偏差较小, 最小芯丝面积为 0.01441 mm², 最大芯丝面积为 0.01622 mm², 与平均值的偏差在 6% 以内。良好的超导芯丝分布为多芯线材的电流传输均匀性提供了一个基本保障。

实验中采用四引线传输法测量了 MgB₂ 线材样品在磁场下的超导电流传输性能, 失超判据为 1 μ V/cm, 测试结果如图 5 所示。样品在 4.2 K, 2、4 和 6 T 磁场下的超导临界电流分别为 942、351 和 81.2 A。根据公式 $J_c = I_c/S$ 计算样品的临界电流密度 J_c , 其中 S 为多芯线材样品中 MgB₂ 超导芯丝的面积, 由表 1 可知 $S = 0.276$ mm², 计算得到其多芯线材 J_c 性能分别为 3.15×10^5 、 1.23×10^5 和 2.83×10^4 A/cm²。根据经验, 4.2 K,

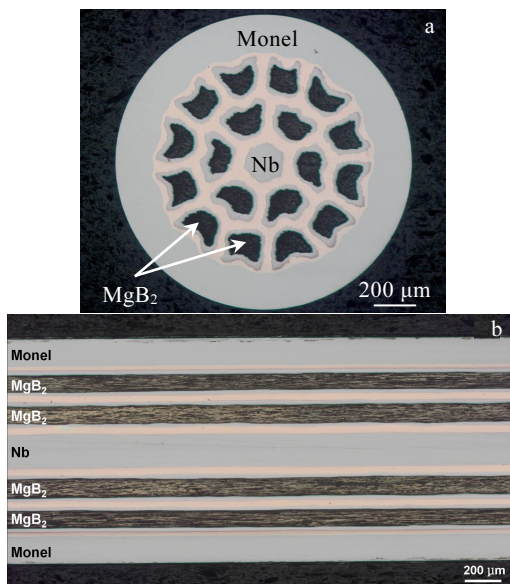


图 4 热处理后 $\Phi 1.4$ mm 19 芯 MgB₂ 线材的横截面及纵截面形貌

Fig.4 Morphologies of transverse (a) and longitudinal (b) cross section of 19 filament heat-treated MgB₂ wires with 1.4 mm in diameter

表 1 多芯 MgB₂ 线材中各组元横断面面积及面积分数
Table 1 Transverse cross section area and Area fraction of each composition in multi-filament MgB₂ wires

Composition	Area/mm ²	Area fraction/%
Monel	0.672	43.633
Cu	0.291	18.878
Nb barrier layer	0.276	17.903
Nb center bar	0.026	1.676
MgB ₂	0.276	17.91
Total area	1.539	100

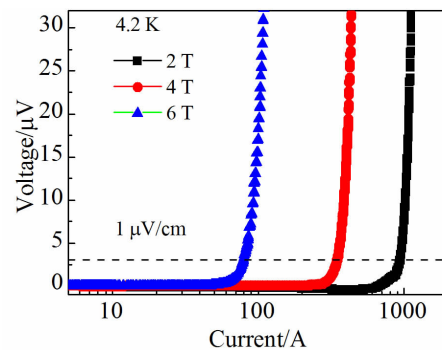


图 5 4.2 K、不同磁场下 19 芯 MgB₂ 线材的临界电流

Fig.5 Transfer critical current (I_c) of 19-filament MgB₂ wires at 4.2 K and under various magnetic fields

4 T 的超导传输性能与 20 K, 2 T 的超导传输性能接近, 而 20 K 的传输测试更为复杂和昂贵, 所以本实验中仅测试了 4.2 K 时的性能。该测试结果表明, 本实验中所研制线材能够满足 20 K, 中低磁场条件下的应用。

MgB_2 超导线材在实际应用中会面临复杂的环境, 在磁体绕制、电缆编织等过程中一般会受到拉伸、弯曲、扭转等外加应力, 在超导电流传输中, 也会受到洛仑兹力等电磁力作用, 所以制备出具有较高强度的多芯 MgB_2 线材对其实际应用至关重要。为此分析了所制备的 19 芯线材热处理前、后的室温拉伸应力-应变曲线。该拉伸试样是由 Monel、Cu、Nb 等金属和 Mg 粉、B 粉等粉末组成的较为复杂的多组元多芯结构线材, 体系中各组元的力学性能难以单独分析, 在此只是将该多芯复合体作为一个整体进行分析, 拉伸应力-应变测试曲线如图 6 所示。

由于该多芯线材试样结构复杂, 热处理前后试样的拉伸测试曲线上均未出现明显的屈服平台, 按照惯例以 0.2% 的塑性变形作为其屈服点 (σ_s 或 $\sigma_{0.2}$), 得到热处理前后试样的屈服强度分别为 620 和 200 MPa, 同时可由图中获得热处理前后试样的抗拉强度 (σ_b) 分别为 751 和 396 MPa。实验中试样的热处理温度高于该体系中 Cu 和 Monel 合金的再结晶温度, 并且这两种组元在多芯线材中的占比 >60%, 所以样品的抗拉强度和屈服强度均大幅度降低, 同时试样的可延展性大幅提高。

对于 *in-situ* PIT 工艺所制备 MgB_2 线材来说, 热处理前线材中并未形成 MgB_2 超导相, 芯丝中包覆的是 Mg 粉和 B 粉的混合相, 所以分析热处理后线材的力学性能对工程应用更具有实际意义。而 MgB_2 材料是一种具有硬脆性质的二元化合物, 其力学性能更类似于多孔陶瓷材料, 能够承受的拉伸应变较小。拉伸过程中易于

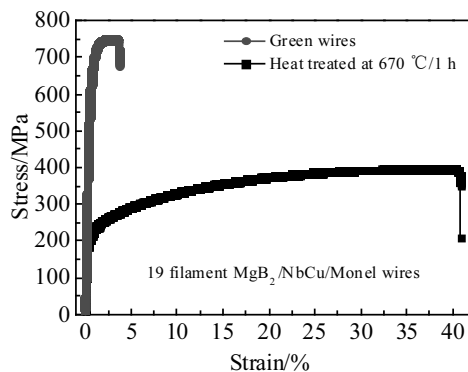


图 6 热处理前后 19 芯 MgB_2 线材的室温拉伸应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of green or heat-treated 19-filament MgB_2 wires

出现裂纹且裂纹扩展速度较快, 需要有高强度的金属予以保护。获得较高的屈服强度的多芯线材至关重要, 超过屈服点后, MgB_2 超导芯丝已经出现裂纹或超导芯丝断裂^[7,8]。以前作者采用 Cu 作为外包套制备的多芯 MgB_2 线材中, 屈服强度仅为 100 MPa 左右^[9]。本实验中, 采用 Monel 包套所制备 19 芯 MgB_2 超导线材的屈服强度提高将近 1 倍, 与国际上相关研究小组报道的性能相当^[8,10]。

3 结 论

1) 采用原位法粉末装管工艺, 以强度较高的蒙乃尔合金作为外包套材料, 可以制备 500 米量级长度的 19 芯 MgB_2 超导线材。

2) 所制备多芯线材中 MgB_2 超导芯丝分布较为规则, MgB_2 超导芯丝的平均直径为 100 μm 左右。

3) 线材的力学性能与 Cu 包套线材相比大幅提高, 其屈服强度达到 200 MPa, 抗拉强度达到 396 MPa, 比 Cu 包套 MgB_2 多芯线材的屈服强度和抗拉强度均提高 1 倍左右。线材的临界电流密度 J_c 在 4.2 K, 4 T 时达到 $1.23 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ 。

参考文献 References

- [1] Patel D, Qiu W B, Mustapić M *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2018, 31(10): 105 010
- [2] Konstantopoulou K, Hurte J, Retz P W *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2019, 32(8): 85 003
- [3] Wang Dongliang, Xu Da, Zhang Xianping *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2016, 29(6): 65 003
- [4] Li Chengshan, Yan Guo, Wang Qingyang *et al.* *Physica C-Superconductivity and Its Applications*[J], 2013, 494: 177
- [5] Vinod K, Kumar R, Syamaprasad U *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2007, 20(1): 1
- [6] Yan Shicheng(闫世成), Zhou Lian(周 廉), Yan Guo(闫 果) *et al.* *Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(7): 1260
- [7] Kovac P, Melisek T, Kopera L *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2009, 22(7): 75 026
- [8] Hanna M, Fang H, Zhou Y X *et al.* *Journal of Materials Processing Technology* [J], 2007, 181: 44
- [9] Li Chengshan(李成山), Yan Guo(闫 果), Wang Qingyang(王庆阳) *et al.* *Cryogenics & Superconductivity*(低温与超导)[J], 2014, 42(6): 1
- [10] Konstantopoulou K, Ballarino A, Gharib A *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2016, 29(8): 84 005

Fabrication and Properties of 19-Filament MgB₂/NbCu/Monel Superconducting Wires

Wang Qingyang¹, Zhang Kerong², Xiong Xiaomei¹, Yang Fang¹, Xi Dan³, Pan Xifeng³, Feng Jianqing¹,
Yan Guo³, Feng Yong³, Zhang Pingxiang^{1,3}

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

(2. Xizang Minzu University, Xianyang 712082, China)

(3. Western Superconducting Technologies Co., Ltd, Xi'an 710018, China)

Abstract: To improve the mechanical properties and to avoid the filament fracture or wire breaking in multi filament MgB₂ wire, the traditional *in-situ* powder in tube (PIT) method was introduced to the MgB₂ wires fabrication process using the Monel alloys with higher strength as the outer sheath materials. Then the MgB₂ wire with the conducting structure of 19 filaments was fabricated by the PIT method. Multi-filament compound billet was processed from $\Phi 25$ mm to $\Phi 1.0$ mm in diameter with drawing, rolling and annealing process. The results show that superconducting filament is uniformly distributed and the surface of Nb diffusion barrier is also smooth without breaking points through the microstructure analysis of the wires at each fabrication stages. The mean diameter in MgB₂ superconducting cores is around 100 μm in final wires with the diameter of $\Phi 1.0$ mm. The tensile strength and yield strength of the wire heat-treated at 670 °C/2 h is around 396 and 200 MPa, respectively. The critical current density (J_c) reaches $1.23 \times 10^5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 4.2 K, 4 T.

Key words: MgB₂ wire; multi-filament; microstructure; mechanical properties; superconducting

Corresponding author: Yang Fang, Senior Engineer, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231079, E-mail: yangfang@c-nin.com