

多芯 MgB₂ 超导线材的挤压技术及其微观结构研究

王庆阳¹, 闫果², 郝丹², 杨芳¹, 潘熙锋², 熊晓梅¹,
冯建情¹, 李成山¹, 刘向宏², 张平祥^{1,2}

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 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 超导线材中芯丝相互之间的结合强度和超导芯丝的致密度, 将传统的热挤压技术引入到 MgB₂ 线材制备过程中。采用挤压工艺制备 180 芯导体结构的多芯 MgB₂/Nb/Cu 超导线材, $\Phi 64$ mm 的复合包套通过单道次挤压工艺加工到 $\Phi 20$ mm。挤压后的线材通过冷拉拔和中间退火热处理最终加工到 $\Phi 0.81$ mm。对加工不同阶段的复合线材进行了微观结构分析, 发现多芯线材中 MgB₂ 超导芯丝分布良好, Nb 阻隔层厚度分布较为均匀, 无破损现象。通过该工艺已成功制备出百米量级长度的多芯 MgB₂ 超导线材。该技术为 MgB₂ 超导长线的制备提供了新途径。

关键词: 二硼化镁; 多芯线材; 挤压工艺; 微观结构

中图分类号: TM26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1293-05

MgB₂ 超导材料在 20~30 K 的温度区间、1~3 T 的低磁场范围内应用具有明显的技术优势, 有希望在这一工作温区替代传统的 NbTi、Nb₃Sn 等低温超导材料 (LTS) 和氧化物高温超导材料 (OHTS), 是目前国际超导材料研究的前沿技术之一。国际上在实用化 MgB₂ 超导长线带材及其应用研究方面已经取得了实质性的进展。意大利 Columbus 公司采用先位法粉末装管工艺 (*ex-situ* PIT) 制备出单根长度大于 5 km 的 18 芯 Cu/Ni 基 MgB₂ 多芯带材, 在 20 K、1.2 T 的临界电流密度 (J_c) 达到 10^5 A/cm²[1]。美国的 Hyper Tech 公司采用连续粉末装管成型工艺 (CTFF) 制备出单根长度 6~10 km 的 Monel/Cu/Nb 基多芯 MgB₂ 超导线材, 其 J_c 值在 20 K、2 T 达到 2×10^5 A/cm²[2], 同时该公司还采用改进后的中心 Mg 扩散工艺 (AIMI) 制备出第 2 代 MgB₂ 超导线材, 其传输性能比第 1 代 MgB₂ 超导线材提高 1 倍左右。

国内相关科研机构在 MgB₂ 线材带材方面也开展了大量的研究工作[3-5]。中国科学院电工研究所 Ma Yanwei 小组[6]采用有机物掺杂制备了 MgB₂ 带材, 其 J_c 可达到 4×10^4 A/cm² (4.2 K、10 T)。西北有色金属研究院闫果小组[7,8]瞄准实用化的千米量级长度多芯 MgB₂ 超导线带材展开研究, 采用原位法粉末装管工艺 (*in-situ* PIT) 进行千米级多芯 MgB₂ 线材带材的加工及热处理过程中微结构的演化及控制等研究, 探索了采用 Zr、Ti、C 等不同

元素掺杂提高 MgB₂ 性能的机理和新方法; 首次提出采用 Nb 作为中心增强体制备多芯 MgB₂ 超导线带材, 成功制备出单根长度达到 1520 m 的多芯 MgB₂ 线带材; 其临界电流密度在 20 K、1 T 下达到 1.4×10^5 A/cm²[9]。

目前 MgB₂ 长线带材的制备方法主要还是前面提到的粉末装管法和连续粉末装管成型等工艺, 其加工过程一般采用的是多道次、小加工率的冷拉拔或轧制工艺。所制备的多芯 MgB₂ 超导线材中, 其超导芯丝变形均匀性较差、超导相的孔洞较多、芯丝之间的结合较差、通常加工过程中会出现“香肠”现象。针对这一现状, 我们提出一种将传统热挤压加工技术引入到多芯 MgB₂ 超导线材的加工过程中, 通过引入较大的单道次加工变形量来提高多芯超导线材结构中超导芯丝等亚组元相互之间的结合强度和芯丝致密度, 从而提高 MgB₂ 线材的机械性能和超导性能。

1 实验

实验采用具有良好塑性变形性能、机械强度较高、化学性能相对稳定的金属 Nb 作为阻隔层材料, 采用导热、导电性能优良的无氧铜管 (OFHC) 作为稳定体材料。以先位法 MgB₂ 粉末作为装管前驱粉末, 前驱粉末的粒度中径尺寸为 0.8 μ m。该前驱粉末的相结构分析如图 1 所示, 由图中前驱粉末的 X 射线衍射 (XRD) 结果

收稿日期: 2018-04-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51772250, 51372207); 陕西省自然科学基金 (2014JM2-5060, 2017ZDJC-19); 国家重点研发计划 (2017YFB0902303)

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: wqy233@sina.com

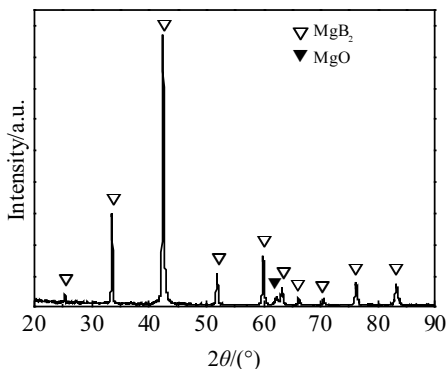


图 1 MgB₂ 装管前驱粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of MgB₂ precursor powder

可以看到,其主相为 MgB₂ 超导相,同时伴有少量的 MgO 杂质相。

将该前驱粉手工填装到 Φ10 mm×2.5 mm 的 Nb 管中,然后一起组装到 Φ13 mm×1 mm 的无氧铜管中,组装后的单芯复合线材进行多道次拉拔加工,最终加工成六方 3.1 mm 的六方棒。最终尺寸单芯复合包套六方棒的横截面形貌如图 2 所示。图中中心部位是 MgB₂ 前驱粉末,最外层是无氧铜包套层,超导粉末和无氧铜包套层之间是 Nb 阻隔层。

将该单芯六方棒按照 217 芯的密排六方进行二次复合组装,二次包套同样选用无氧铜管。中心部位 19 根超导芯丝用相同尺寸的 Nb/Cu 复合增强棒替代,密排六方角部去掉 18 根超导芯丝,边缘部位用由粗到细多种规格的 Cu 插棒填充,剩余 MgB₂/Nb/Cu 超导芯丝为 180 根,二次多芯复合组装后的挤压包套横截面如图 3 所示。组装后的二次复合包套进行真空封焊,得到挤压坯锭。

为了保证挤压坯锭具有较好的塑性和较低的变形抗力,实验中对挤压坯锭进行了预热处理。挤压后的复合棒沿长度方向尺寸均匀,表面较为光滑、无裂纹、波浪、

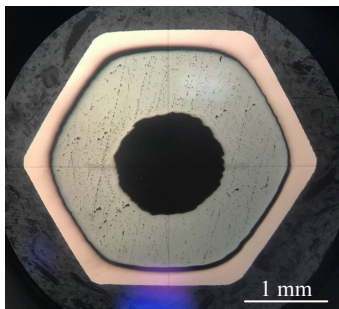


图 2 MgB₂ 单芯线材横截面形貌

Fig.2 Transverse cross section morphology of monofilament MgB₂ wires

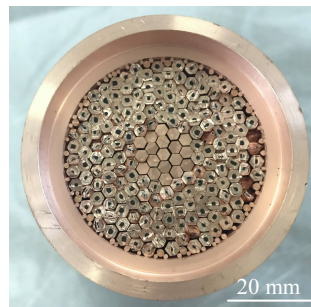


图 3 多芯 MgB₂ 超导线材组装结构图

Fig.3 Transverse structural pattern of multifilament MgB₂ wires after assembly

毛刺、气泡、起皮、香肠等缺陷。挤压后的复合棒通过轧制、拉拔等工艺最终加工到 Φ0.81 mm,线材最终长度达到 400 mm。加工过程中在不同阶段进行了微观结构分析,研究了挤压及后续加工工艺过程中 MgB₂ 芯丝的变形规律。加工到 Φ0.81 mm 的线材,在 920 °C 下烧结 20 min 进行最终热处理,并进行了微观结构及超导传输性能分析。

2 结果及讨论

挤压过程中为了降低多芯复合包套的变形抗力,实验中采用了 500 °C 保温 2 h 的预热处理工艺。挤压坯锭从 Φ64 mm 单道次挤压挤压到 Φ20 mm,挤压后的复合棒材除前端端口部位以外均较为平直,无宏观缺陷。从挤压后的棒材上截取一段打磨、抛光并进行横断面金相分析,如图 4 所示。

可以看到复合棒材中 180 根 MgB₂ 超导芯丝和 19 根中心 Nb/Cu 复合棒均已出齐,各组元的分布完全遵循密排六方结构规则,没有窜位。单芯 MgB₂ 超导芯丝的 Nb 阻隔层厚度较为均匀,无破损现象。部分芯丝的尺寸特别是中心 19 根 Nb/Cu 复合棒存在一定的差异,这是由

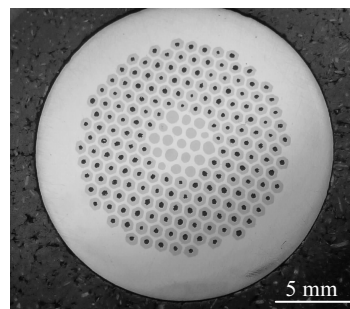


图 4 挤压后 180 芯 MgB₂ 超导线材形貌

Fig.4 Transverse cross section morphology of 180-filamentary MgB₂ wires after extrusion

于取样位置靠近挤压棒断口部位。从端部不同部位的金相分析可知, 加工过程中, 长度略长的芯丝先出现, 直径较小, 长度略短的芯丝后出现, 直径略大。靠近长度方向中间部位取样不存在这种问题, 这也从随后不同尺寸的样品横断面金相分析中均能得到证实。

挤压后的复合棒进行多道次的拉拔加工, 每道次的变形率在 10% 左右。拉拔过程中复合包套线存在加工硬化现象, 为了避免发生断芯、断线, 加工过程中进行了多次中间退火以消除加工应力缺陷, 最终拉拔到 $\Phi 0.81$ mm。加工过程中每拉拔 3~4 道次后取样进行横断面金相分析, 观察其中的超导芯丝等亚组元的变形规律。图 5 是选取了 4 个典型尺寸线材的横断面金相照片, 从图中可以看到, $\Phi 2.0$ mm 以上线材中的超导芯丝等亚组元基本上遵循密排六方结构规则, 亚组元形状近似六边形或圆形, 尺寸规格基本相近。继续向下加工, 则发现部分亚组元芯丝的位置有所波动, 靠近中心部位芯丝的形状基本上接近六边形或圆形, 而外层超导芯丝横截面呈现为不规则形状。大部分超导芯丝中 MgB₂ 相的区域被压扁, 经分析认为是多芯线材加工过程中, 靠近外侧主要受压应力, 而中心部位主要受拉应力, 在此不均匀应力作用下导致芯丝变形不规则。

加工到最终尺寸 $\Phi 0.81$ mm 时 (见图 5d), 多芯线材中 180 根超导芯丝和 19 根 NbCu 芯丝数量齐全, 但最

外一层 MgB₂ 超导芯丝的 Nb 阻隔层厚度不均匀, 向线材边缘方向伸出一个尖角。经分析认为这是由于多组元体系中不同亚组元的硬度和加工塑形存在较大的差别, 特别是退火后硬度差异更大, 所以导致硬度较大的 Nb 向 Cu 一侧“突出”。从图 5 和前面几个横截面照片中均可以看到, 多芯线材中超导相的相比例较低, 为此对比分析了单芯线和多芯线在不同尺寸时 MgB₂ 超导相的面积比, 其结果如表 1 所示。

从表中数据可以看出, 单芯线装粉后粉末填充比例 (面积比) 为 24.99%。由于采用的是松装填充工艺, 单芯线加工时存在一个致密化过程, 加工到二次组装前的尺寸六方 3.08 mm 时, MgB₂ 超导相的面积比已经降为 10.33%。在进行挤压包套二次复合组装时, 由于外包套、中心 NbCu 替换芯及边缘空隙部位 Cu 插棒的引入, 导致多芯复合线中 MgB₂ 超导相的比例再次降低大约 50%。多芯复合线材在后续的挤压、拉拔等加工过程中, 超导相比例未发生明显变化。说明只要通过计算并控制好二次组装时的超导相比例, 就能够设计并加工出满足实际要求的超导相比例的多芯 MgB₂ 超导线材。这也为以后多芯 MgB₂ 超导线材导体结构设计提供了一个实验依据。

图 6a 是 180 芯 MgB₂ 超导线材拉伸至最终尺寸 $\Phi 0.81$ mm 时, 经过酸腐蚀去掉 Cu 包套层后剩余的

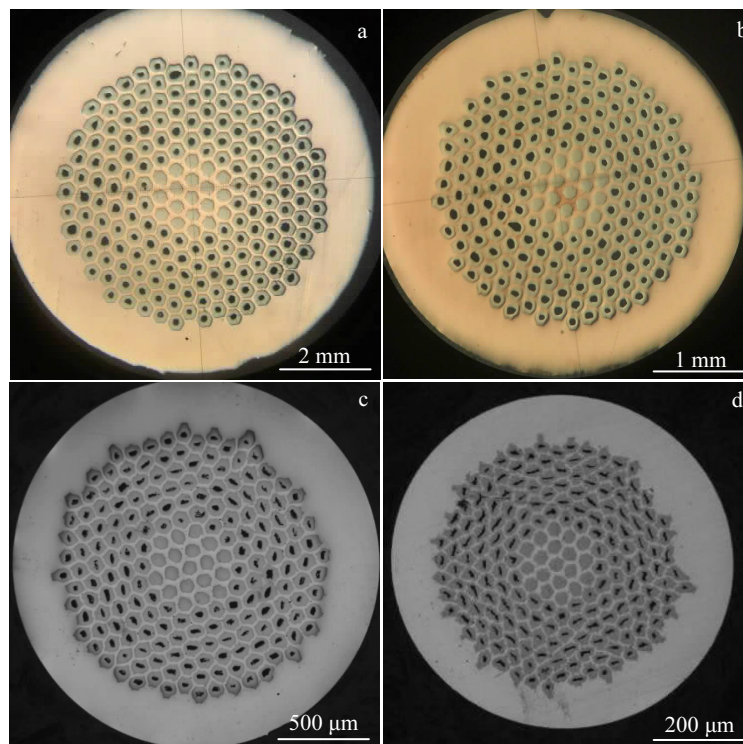


图 5 多芯 MgB₂ 超导线材加工到不同尺寸时的横截面形貌

Fig.5 Transverse cross section morphologies of multifilament wires with various sizes: (a) 8.28 mm, (b) 4.3 mm, (c) 2.12 mm, and (d) 0.81 mm

表 1 单芯和 180 芯线材中 MgB₂ 相的比例

State	Mono-filamentary		Multi-filamentary		
	After tubing	Hexagon 3.08 mm	After secondary assembly	Φ8.28 mm	Φ2.95 mm
Total area/mm ²	78.54	8.18	164.05	53.85	6.83
MgB ₂ area/mm ²	19.63	0.85	8.43	3.00	0.39
MgB ₂ proportion/%	24.99	10.33	5.29	5.38	5.76

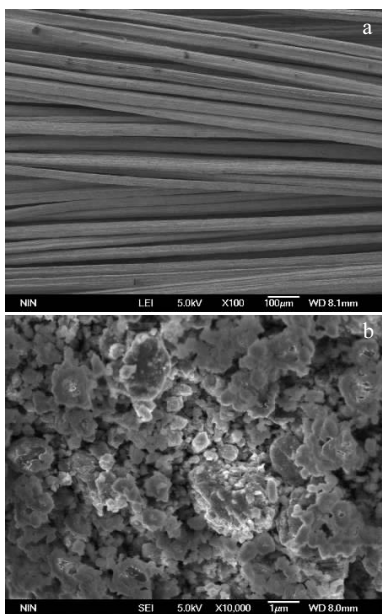


图 6 Φ0.81 mm MgB₂ 线材中超导芯丝形貌及芯丝中超导相的微观形貌

Fig.6 Longitudinal morphology of mono filamentary (a) and microstructure of MgB₂ phase (b) in Φ0.81 mm wires

MgB₂/Nb 超导芯丝纵向形貌图。可以看到，含 Nb 阻隔层的芯丝尺寸在 30~50 μm 之间，芯丝尺寸较为均匀，Nb 阻隔层表面平整，仅有极少量破损点。结合图 5d 的断面形貌可知 MgB₂ 超导芯丝的中径尺寸在 20 μm 左右。图 6b 是单根超导芯丝中 MgB₂ 超导相的微观形貌分布图，可以看到 MgB₂ 超导相的颗粒尺寸在微米量级，最小颗粒在 500 nm 左右，部分颗粒有团聚现象，尺寸在 2 μm 左右，与装管前驱粉末粒度尺寸相近。

加工到最终尺寸的 180 芯 MgB₂ 超导线材在 920 °C 下烧结 20 min 进行最终热处理，其目的是弥合 MgB₂ 超导粉体之间的连结性能。热处理后线材的微观形貌分析如图 7 所示，从图 7b 可知，虽然经过最终高温热处理，但超导芯丝中超导粉体之间依然存在间隙，粉体颗粒结

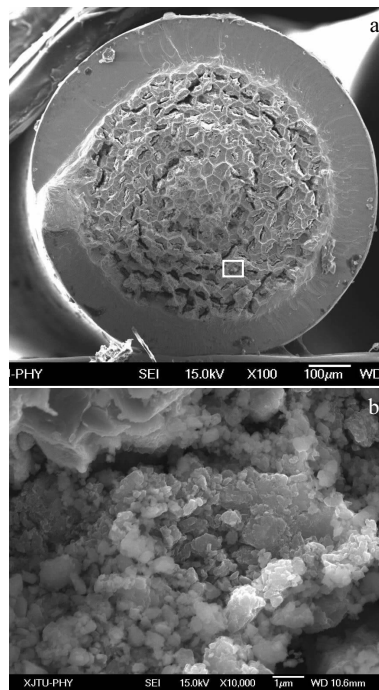


图 7 热处理后线材的横截面形貌

Fig.7 Cross section morphologies of heat-treated wires: (a) whole wire and (b) one filament

合较差，间隙的存在一般会影响到超导电流的传输。图 7a 中超导芯丝、阻隔层及基体之间的界限模糊是由于样品热处理后直接掰断，未进行打磨、抛光所致。

热处理后的线材短样品在 4.2 K，不同磁场下测试了其超导传输性能，但测试结果发现存在严重“爬坡”现象。为此将二次组装前剩余的超导单芯线加工到 Φ1.0 mm，按照以上工艺进行热处理并进行超导传输测试。

由于低场测试时通常会有 Nb 的超导分流。所以实验中测试了 1 T 以上磁场下的超导传输性能，测试结果如图 8 所示。可以看到，该单芯样品同样存在电压“爬

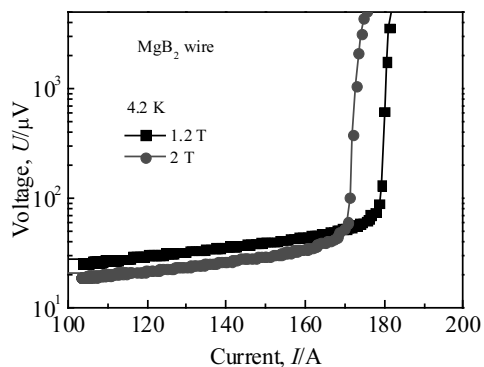


图 8 单芯 MgB₂ 超导线材的 U-I 测试曲线

Fig.8 U-I curves of monofilament MgB₂ wires

坡”现象,但是能观察到明显的超导转变点。而在多芯线材中未测试到超导传输电流,可能是由于二次复合包套采用的是无氧铜,强度较低,对芯丝粉末的约束力较低;同时结合图7的微观结构分析可知,也可能是多芯线材中超导粉体的颗粒连结性较差,晶界存在电阻这两方面的原因所致。

3 结 论

1) 采用挤压工艺成功的制备了百米量级长度的 180 芯 MgB₂ 超导线材,所制备多芯复合体横截面变形均匀,芯丝分布较为规则, MgB₂ 超导芯丝的直径达到 20 μm 左右。

2) 由于加工过程中引入了单道次变形量很大的热挤压技术,多芯超导芯丝之间的结合力更强,所以与其它加工技术相比,挤压工艺更适合于制备芯丝更多的 MgB₂ 超导线材。

3) 超导电性测试结果存在严重“爬坡”现象,下一步还要从提高包套强度方面进行导体结构优化。

参考文献 References

- [1] Marino I, Pujana A, Sarmiento G *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2016, 29: 024 005
- [2] Al Amin A, Baig T, Deissler R J *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2016, 29: 055 008
- [3] Xu Da, Wang Dongliang, Yao Chao *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2016, 29: 105 019
- [4] Ke C, Cheng C H, Yang Y *et al.* *Physics Procedia*[J], 2012, 27: 40
- [5] Liu Yongchang, Lan Feng, Ma Zongqing *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2015, 28: 055 005
- [6] Gao Zhaoshun, Ma Yanwei, Zhang Xianping *et al.* *Applied Physics Letters*[J] 2007, 91: 162 504
- [7] Wang Qingyang(王庆阳), Yan Guo(闫 果), Sulpice A *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1709
- [8] Shan Di, Yan Guo, Zhou Lian *et al.* *Cryogenics*[J], 2012, 52(10): 482
- [9] Li Chengshan, Yan Guo, Wang Qingyang *et al.* *Physica C: Superconductivity and Its Applications*[J], 2013, 494: 177

Extrusion Procedure and Microstructure Properties of Multi-Filamentary MgB₂ Superconducting Wires

Wang Qingyang¹, Yan Guo², Xi Dan², Yang Fang¹, Pan Xifeng², Xiong Xiaomei¹, Feng Jianqing¹,
Li Chengshan¹, Liu Xianghong², Zhang Pingxiang^{1,2}

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

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

Abstract: In order to improve the combine strength among filamentaries and the density of superconducting cores in multi-filamentary MgB₂ wires, the traditional hot-extrusion method was introduced to the MgB₂ wires fabrication process. The MgB₂ wire with the conducting structure of 180 cores was fabricated by the extrusion method. The compound billet was extruded from $\Phi 64$ mm to $\Phi 20$ mm in diameter with one pass extrusion. The extruded wire was fabricated to the final size $\Phi 0.81$ mm in diameter with cold drawing and mid-annealing process. The superconducting filamentary is uniformly distributed and the thickness of Nb diffusion barrier is also smooth without breaking points through the microstructure analysis of the wires at each fabrication stages. The hectometer MgB₂ wire is fabricated successful by this method. The extrusion technique is promising for producing long MgB₂ superconducting wires.

Key words: MgB₂; multi-filamentary wires; extrusion; microstructure

Corresponding author: Yan Guo, Ph. D., Professor, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231079, E-mail: gyan@c-nin.com