

特约专栏

高场磁体用 Nb_3Al 超导线材研究进展

崔利军¹, 张平祥^{1,2}, 潘熙锋¹, 闫果¹, 齐铭^{2,3}, 王大友¹,
刘向宏¹, 冯勇¹, 白质明³

(1. 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)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 东北大学, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: Nb_3Al 超导体的超导转变温度(T_c)和上临界磁场(H_{c2})与 Nb_3Sn 类似, 但具有更好的应力应变容许特性和高场临界电流密度(J_c)。因此, 被认为是下一代高场磁体应用的理想材料。目前国际上报道的 Nb_3Al 超导线材单根长度可以达到 2.6 km; 在 4.2 K 和 15 T 条件下, J_c 达到 1 000 A/mm²; 但是由于制备工艺的复杂性, 目前仍然无法实现大规模工业化应用。首先阐述了 Nb_3Al 超导材料的基本特性, 如 Nb/Al 扩散间距小、二者硬度匹配性小和低温热处理导致 Al 含量偏离化学计量比等, 以及由此带来的材料加工和热处理方面的难点; 系统介绍了近年来针对 Nb_3Al 超导线材性能提升, 在前驱体制备工艺、热处理工艺和表面覆 Cu 工艺方面的研究进展, 并对不同的工艺进行了比较分析, 重点讨论了线材制备过程中存在的关键性难点问题; 最后, 对 Nb_3Al 超导材料的发展趋势进行了展望。

关键词: Nb_3Al ; 超导线材; 制备工艺; 超导性能; 高场磁体

中图分类号: O511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)01-0064-09

Research Progress of Nb_3Al Superconducting Wire for High-Field Application

CUI Lijun¹, ZHANG Pingxiang^{1,2}, PAN Xifeng¹, YAN Guo¹, QI Ming^{2,3},
WANG Dayou¹, LIU Xianghong¹, FENG Yong¹, BAI Zhiming³

(1. West Superconducting Technologies Co., Ltd., National Engineering Laboratory for Superconducting Materials, Xi'an 710018, China)

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

(3. Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The superconducting transition temperature (T_c) and upper critical magnetic field (H_{c2}) of Nb_3Al superconductor are similar to Nb_3Sn , but it has better strain tolerance and higher critical current (J_c) at high field. Therefore, Nb_3Al superconductor is considered as a very appealing material for use in future high field application. At present, the Nb_3Al superconducting wire with 2.6 km long length had been reported, which exhibited a large J_c of 1 000 A/mm² at 4.2 K and 15 T. Due to the complexity of fabrication techniques, it can not be commercially applied. In this paper, the basic properties of Nb_3Al are introduced, such as little diffuse space, large difference in hardness and off-stoichiometric with low temperature heat-treatment. Besides, various precursor fabrication, heat-treatment and Cu cladding techniques are described and compared, and the difficulties of fabrication, processes are analysed especially. In the end, a perspective and future development of Nb_3Al superconductor are given.

Key words: Nb_3Al ; superconducting wire; fabrication techniques; superconducting properties; high field magnet

收稿日期: 2014-08-01

基金项目: 国家磁约束核聚变能研究专项(ITER)资助项目(2011GB112001); 国家自然科学基金(51302224)

第一作者: 崔利军, 男, 1984年生, 硕士, 工程师

通讯作者: 张平祥, 男, 1965年生, 教授, 博士生导师, Email: pxzhang@c-nin.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.01.06

1 前言

超导技术经过百余年的发展, 在医疗、电力、能源、交通和军事等领域得到了较为广泛的应用, 被认为是 21 世纪具有战略意义的高新技术。目前实现商业化应用的超导材料主要为 NbTi 和 Nb_3Sn 线材, 其中 Nb_3Sn

主要应用于磁场强度 10 T 以上的超导磁体^[1]。随着高磁场科学的发展，未来高场磁体应用需要性能更加优于 Nb₃Sn 的超导材料。

与 Nb₃Sn 相比，Nb₃Al 超导材料在高场条件下具有高的临界电流、上临界场和更好的应力应变容许特性，是 Nb₃Sn 的理想替代材料^[2-3]。日本的 NIMS 小组、美国的 Sumption 小组和意大利的 Ceresara 小组围绕实用化的高性能 Nb₃Al 超导长线制备开展了大量的工作，并开发了一系列 Nb₃Al 超导线材的制备工艺，取得了大量重要的成果^[4-9]。

不同于 Nb₃Sn，Nb₃Al 相只有在 1 940 ~ 2 060 °C 温度下稳定存在，平衡态的 Nb₃Al 相中的 Al 含量偏离化学计量比，其超导体性能远低于化学计量比下的理论值^[10]。此外，由于 Cu-Nb-Al 三元化合物极易生成，Nb₃Al 无法像 Nb₃Sn 一样通过青铜法来制备线材^[11]。目前，只有少数几个研究小组报道过研制出 Nb₃Al 长线，但仅限于实验室研究，生产工艺的复杂性及成品率太低等因素使得该材料还无法实现大规模商业化应用。

国际上已经实现了 NbTi 和 Nb₃Sn 超导材料的产业化，Nb₃Al 超导材料的研究还停留在实验室阶段，国内对 Nb₃Al 超导材料的研究也尚属空白。为了进一步加快我国超导材料的产业化进程，促进 Nb₃Al 超导线材相关研究工作的开展，结合 Nb₃Al 超导材料不同于其他 A15 结构超导材料的基本性质，系统介绍了 Nb₃Al 超导线材前驱体的主要制备方法、热处理工艺和相应的超导性能，以及线材的覆 Cu 工艺，重点分析了线材制备过程中存在的关键性难点问题，同时介绍了作者团队在 Nb₃Al 超导线材制备方面开展的一些研究工作。

2 Nb₃Al 超导材料的基本性质

Nb₃Al 和 Nb₃Sn 都属于 A15 型化合物，但两种材料性质有很大的差异。室温下，Nb₃Sn 相可以在 Sn 含量为 20% ~ 25% 的范围内稳定存在。从图 1 的 Nb-Al 相图可以看出，具有化学计量比的 Nb₃Al 相只有在 1 940 ~ 2 060 °C 的高温下才存在，Al 含量随着温度的降低而减少，在 1 000 °C 时 Al 含量减少到 21% 左右^[12]。因此，通过常规的低温热处理很难获得具有化学计量比的 Nb₃Al 超导体。Jorda 的研究表明 Nb₃Al 的超导性能依赖于 Al 含量的高低，超导转变温度随着 Al 含量的增加而提高^[10]。因此，化学计量比的获得是制备高性能 Nb₃Al 超导材料的关键。

Barmak K 等人在 1 000 °C 以下通过薄膜的形式系统

研究了 Nb-Al 成相规律^[13]。研究表明 Nb 和 Al 首先反应生成 NbAl₃，然后 Nb 和 NbAl₃ 继续反应生成 Nb₂Al，最后 Nb 与 Nb₂Al 反应生成 Nb₃Al，即 Nb + Al → NbAl₃ + Nb → Nb₂Al + Nb → Nb₃Al。同时研究结果表明 Nb/Al 扩散间距非常小，Al 膜厚度约为 0.1 μm 时，Nb 和 Al 完全生成 Nb₃Al，Al 膜厚度大于 0.1 μm 时，最终反应生成 Nb₃Al 和 Nb₂Al 的共存相。

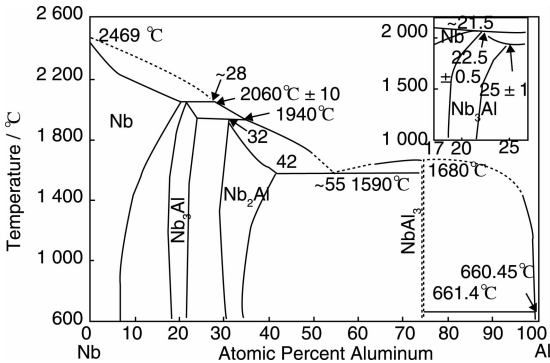


图 1 Nb-Al 二元相图^[12]

Fig. 1 Nb-Al binary phase diagram^[12]

Nb₃Al 超导材料属于晶界钉扎，小尺寸的晶粒能够有效增加晶界面积，提高钉扎力，从而提高 Nb₃Al 在磁场下的传输性能。高温热处理可以获得接近化学计量比的超导相，但是较高的热处理温度不可避免的引起晶粒长大，导致钉扎力减小。低温热处理可以获得小尺寸的晶粒，但化学计量比偏离较大。因此，制备高性能的 Nb₃Al 超导线材需要开发特殊的热处理工艺，保证材料同时具有化学计量比和小尺寸晶粒。

3 前驱体制备工艺

不同于 Nb-Sn-Cu 体系，在 Nb-Al-Cu 三元体系中会形成稳定的 NbAl₃、Nb₂Al、Laves 相和 Cu/Nb/Al 三元合金，这些相的形成阻碍了 Al 在 Cu 基体扩散形成 Nb₃Al，因此无法通过青铜法制备 Nb₃Al 超导线材。目前，Nb₃Al 超导线材前驱体的制备工艺主要有：

3.1 套管法 (Rod-in-Tube)

将 Al 棒插入 Nb 管获得单芯复合棒材，通过挤压和拉拔工序得到单芯线，再将多根单芯线进行组装、挤压和拉拔，最终获得具有多芯结构的前驱体线材。其制备工艺流程如图 2 所示。

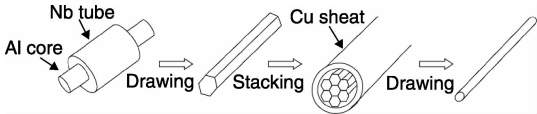


图 2 套管法制备 Nb₃Al 超导线材工艺流程

Fig. 2 Fabrication of Nb₃Al wire by the Rod-in-Tube method

套管法在 NbTi 和 Nb₃Sn 线材制备中应用较为广泛，但是在 Nb₃Al 线材制备中存在一定的难度。由于 Nb/Al 扩散间距很小，最终前驱体线材中 Al 的尺度在 0.1 μm 左右。即使采用 φ5 mm 的 Al 棒，最终加工到 0.1 μm 时，加工量高达 10⁹，接近材料加工极限。同时 Nb 和 Al 熔点相差很大，无法通过常规的退火工艺消除加工硬化。此外，Nb 和 Al 硬度差别较大，二者在加工时难以实现同步变形，很容易产生香肠状的节现象。以上因素都不利于套管法制备 Nb₃Al 长线。

NIMS 小组通过在 Al 中添加 Cu, Zn, Mg 等金属元素的方式提高 Al 的硬度，以改善二者的匹配度。该小组采用不同添加元素的 Al 合金棒制备了 Nb₃Al 超导线材，并测量了各种线材的超导性能、对比分析了线材的加工性能，如表 1 所示^[14]。可以看出，金属元素的添加有效提高了 Nb 和 Al 的匹配度，改善了前驱体线材的加工性能，同时不会与 Nb 和 Al 发生反应，析出杂相，对线材的超导性能无明显影响。

表 1 各种 Al 合金的 Nb/Al 复合体加工性能^[14]

Table 1 Workability of Nb/Al composite using various Al-based alloy cores^[14]

Composition of Al alloy (atom fraction)	Precipitation (observed by OM)	Vickers hardness		Workability of Nb/Al composite
		R = 0	R = 160	
(Nb)	—	80	130	—
(pure Al)	—	25	34	bad
5Mg	no	80	138	good
10Mg	no	102	180	very good
5Zn	no	74	84	not too bad
3Ag	no	65	80	not too bad
1Cu	no	58	—	—
2Cu	no	81	135	very good

3.2 卷绕法 (Jelly-Roll)

将 Nb 箔和 Al 箔叠放后卷绕在中心 Nb 或 Ta 棒上，装进 Nb 或 Ta 管内，通过挤压和拉拔工序获得单芯线，然后将多根单芯线进行组装、挤压和拉拔最终获得具有多芯结构的前驱体线材。其制备工艺如图 3 所示。

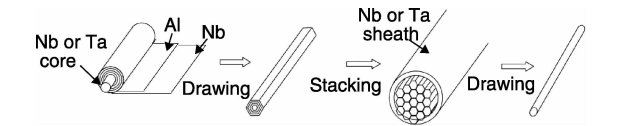


图 3 卷绕法制备 Nb₃Al 超导线材工艺流程

Fig. 3 Fabrication of Nb₃Al wire by the Jelly-Roll method

卷绕法是 Nb₃Al 前驱体制备中应用最为广泛的一种制备工艺。与套管法相比，由于可以采用起始厚度很薄的 Al 箔 (<0.1 mm)，线材的加工量将大幅减小，从而有效降低了线材的断线率，可以获得千米级的长线。日本 NIMS 小组已经能够通过卷绕法制备出单根长度达到 2.6 km 的 Nb₃Al 前驱体线材^[15]。该工艺的不足之处在于，Nb 箔和 Al 箔厚度都很小，无法对材料进行酸洗去除表面的氧化层，同时材料厚度的均一性也难以得到控制，这些因素会导致最终超导线材内部结构的不均匀性，进而导致 RHQT 热处理时发生断线。

尽管卷绕法存在一定不足，且目前无法进行批量化生产，但其具有可以大幅减小加工量的优势，仍被认为是最有希望制备 Nb₃Al 长线的前驱体制备工艺。

3.3 碎片包覆挤压法 (Clad-Chip Extrusion)

首先将 Al 片放在 Nb 片两面通过轧制获得 Al/Nb/Al 复合体，然后将该复合体切成小片装入 Nb 管内，进行挤压拉拔获得单芯线，再将多根单芯线进行组装、挤压和拉拔，最终获得多芯线前驱体。其制备工艺流程如图 4 所示^[16]。

碎片包覆挤压法同样可以采用起始厚度很薄的 Nb 片和 Al 片以减少加工量，Sakae 等人以 1 mm 厚的 Nb 片和 0.14 mm 厚的 Al 片成功制备出 37 芯的直径 0.9 mm 的 Nb₃Al 超导线材^[16]。由于 Nb 和 Al 的硬度及延展率不同，将导致二者在轧制过程中变形不同步，最终影响到 Nb 和 Al 的化学计量比。此外，大量的 Al/Nb/Al 复合体进行挤压和拉拔加工，很难保证内部变形的均匀性，不适用于千米级长线的制备。

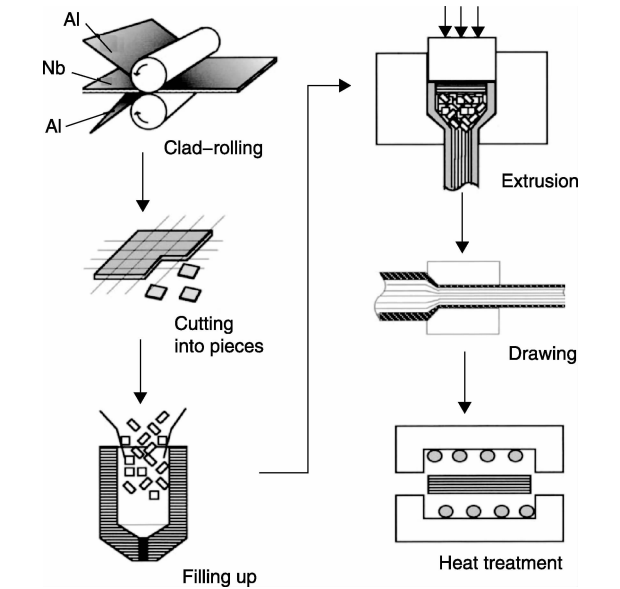


图 4 碎片包覆挤压法制备 Nb₃Al 线材工艺流程^[16]

Fig. 4 Fabrication of Nb₃Al wire by the Clad-Chip Extrusion method^[16]

3.4 粉末装管法 (Powder-in-Tube)

粉末装管法工艺流程相对简单, 是 Bi 系高温超导线材和 MgB₂ 超导线材的主要制备工艺。该工艺是将 Nb 粉和 Al 粉混合均匀, 装入 Cu 管或 Nb 管内进行拉拔获得单芯线, 然后将多根单芯线进行组装拉拔获得多芯线前驱体。其制备工艺流程如图 5 所示。

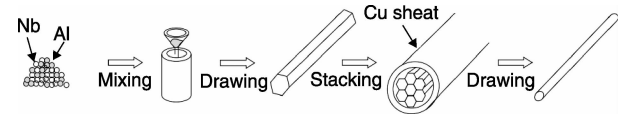


图 5 粉末装管法制备 Nb₃Al 线材工艺流程

Fig. 5 Fabrication of Nb₃Al wire by the Powder-in-Tube method

从 Nb/Al 成相规律中可以看出, Nb₂Al 和 Nb 可以直接反应生成 Nb₃Al 超导相。Sumption 等人由此尝试以 Nb₂Al 粉和 Nb 粉为原始粉末, 通过粉末装管法成功制备出 19 芯 Nb₃Al 线材, 在 4.2 K 和 12 T 条件下, J_c 达到 500 A/mm² [17]。

粉末装管法的加工性能依赖于粉末的流通性。在 Bi2212 线材加工过程中, 粉末颗粒随着加工由球状逐渐拉伸为片状, 因此具有良好的加工性能。Nb 粉和 Al 粉流通性相对较差, 随着加工量的增加, 流通性衰减较快, 很难获得一百芯以上的多芯 Nb₃Al 长线。此外, Nb 粉和 Al 粉的物质质量比达到 3:1, 混合粉末的均匀性难以得到控制。

在粉末装管法制备 Nb₃Al 线材方面, 作者研究团队采用机械合金化和粉末装管法相结合的工艺路线, 开展了一定的工作。首先将 Nb 粉和 Al 粉通过机械合金化获得过饱和固溶体 Nb(Al)ss, 然后将 Nb(Al)ss 通过粉末装管法进行拉拔, 经低温热处理即可获得 Cu 基体的 Nb₃Al 超导线材。与 Nb/Al 混合粉末直接通过粉末装管法进行拉拔相比, Nb(Al)ss 具有较好的延展性, 采用粉末装管法加工相对容易。图 6 显示了该工艺制备的不同直径的单芯 Nb₃Al 线材经低温热处理后线材的临界电流密度与磁场关系 [18]。从图 6 中可以看出, 在 4.2 K 和 12 T 条件下, 直径 1.0 mm 线材的临界电流密度达到 10⁴ A/cm² 量级。该工艺制备的 Nb₃Al 超导线材转变温度在 13 ~ 15 K 之间, 低于化学计量比 Nb₃Al 超导体的 18.7 K, 这种差别可能是由于过饱和固溶体 Nb(Al)ss 中 Al 的固溶量较低, 导致在后续低温热处理过程中析出的 Nb₃Al 超导相中 Al 含量偏离化学计量比的 25%。由于粉末装管法制备线材的致密度有限, 晶粒的连接性也是导致线材性能较低的因素。接下来的工作需要进一步优化机械合金化的工艺参数, 提高固溶体中 Al 含量和线材中晶粒的连接性, 以

获得更高转变温度和临界电流的 Nb₃Al 超导线材。

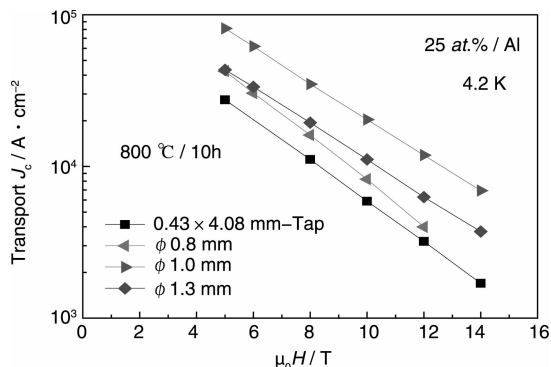


图 6 机械合金化制备 Nb₃Al 线带材的 J_c - H 关系 [18]

Fig. 6 J_c versus H curves of Nb₃Al wires and tape prepared with mechanical alloying method [18]

4 热处理工艺及超导性能

4.1 低温热处理 (Low-Temperature Process)

在商业化生产过程中, 低温热处理是一种比较经济、易于大批量进行的线材热处理方式。由于 Nb/Al 扩散间距很小和反应缓慢, 为了使 Nb 和 Al 完全反应, 采用低温热处理工艺需要将 Al 的尺度加工到 0.1 μm 以下, 并延长热处理时间。通过卷绕法将 Al 加工到 0.1 μm, 加工量大约有 10⁵, 而采用套管法将 Al 芯加工到相同尺寸时, 线材加工量高达 10¹⁰, 增加了前驱体的加工难度和断线几率。此外, Nb 和 Al 的熔点、硬度相差较大, 在低温下即会发生反应生成非超导相 Nb₂Al 和 NbAl₃, 无法进行去应力退火, 很难获得千米级的长线。

从图 1 可以看出, 在 1 000 °C 以下热处理时, Nb₃Al 中 Al 含量小于 21%, 偏离化学计量比 25%, 超导转变温度低于 15 K, 达不到 Nb₃Al 的最佳性能。意大利的 Novara 小组采用卷绕法 (Jelly-Roll) 制备了直径 0.2 mm 的 Nb₃Al 前驱体线材, 经 750 ~ 950 °C 不同时间的热处理后, 超导转变温度 T_c 在 15.48 ~ 15.62 K [19]。因此, 低温热处理很难获得高性能的 Nb₃Al 超导线材。

图 7 显示了卷绕法、套管法和粉末装管法制备的超导线材经低温热处理 (< 900 °C) 后的 J_c - B 关系 [14,20]。3 种方法制备的 Nb₃Al 前驱体线材中 Al 的尺度均小于 0.1 μm, 从图 7 中的结果看出, 经低温热处理后 J_c 虽然较低, 但 3 种线材的 J_c - B 关系基本相同。因此可以得出, Nb₃Al 超导线材的性能只与 Nb/Al 扩散间距有关, 而与前驱体的制备工艺无关。前驱体制备工艺的不同, 只会关系到线材制备的难易程度和成品率。

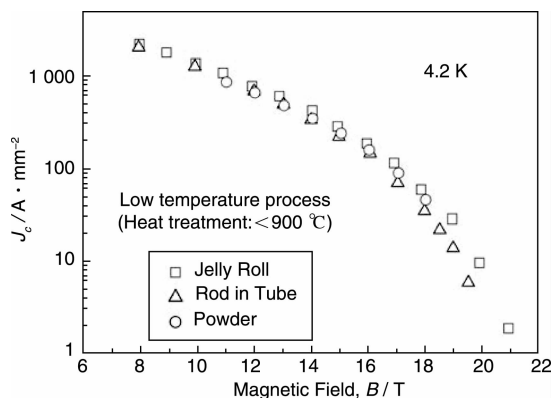


图7 各种工艺制备 Nb₃Al 线材经低温热处理后的 J_c - B 关系^[14,20]

Fig. 7 J_c versus B curves for various processed Nb₃Al wires that are heat treated at low temperature^[14,20]

4.2 快速加热和冷却(Rapid-Heating and Quenching)

为了获得具有化学计量比和小尺寸晶粒的高性能 Nb₃Al 超导线材, Y. Iijima 等人发展出了连续快速加热和快速冷却, 与后续低温退火相结合的热处理工艺(RHQT), 如图 8 所示^[21]。其原理是将 Nb₃Al 前驱体长线置于真空腔的放线轮, 以 1 m/s 的速率经三个支撑轮后盘绕在收线轮, 其中两个支撑轮作为电极, 电极间距即加热距离为 10 cm。线材进入电极范围后, 与电源形成通路以欧姆加热的方式快速加热到约 1 940 °C 以上的固溶温区, 随后在 0.1 s 的极短时间内在 50 °C 的 Ga 液槽内快速淬火, 形成过饱和固溶体 Nb(Al) ss, 最后在 800 °C 进行退火, 析出 Nb₃Al 超导体。

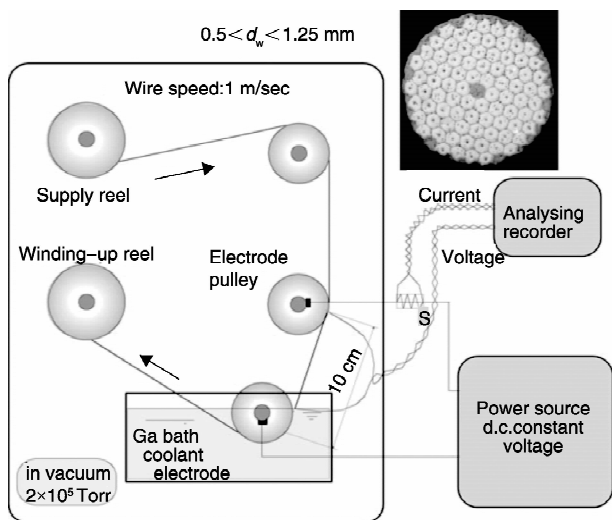


图8 连续快速加热和快速冷却制备 Nb₃Al 长线热处理装置^[21]

Fig. 8 Rapid heating and rapid quenching apparatus to fabricate Nb₃Al long wires^[21]

图 9 对 RHQT 热处理 Nb₃Al 线材^[22]、Nb₃Sn 线材^[23]和低温热处理 Nb₃Al 线材^[4]在不同磁场下的临界电流密度进行了对比, 三种线材前驱体均采用卷绕法(JR)制备。从图 9 中可以看出, 低温热处理的 Nb₃Al 线材整体性能低于 Nb₃Sn, 非铜临界电流密度 J_c 在 17 T 时低于 100 A/mm², 经 RHQT 热处理的 Nb₃Al 线材性能得到了较大的提升, 非铜临界电流密度 J_c 在 22 T 时高于 100 A/mm²。因此, RHQT 是目前制备高性能 Nb₃Al 超导线材的最佳热处理工艺。

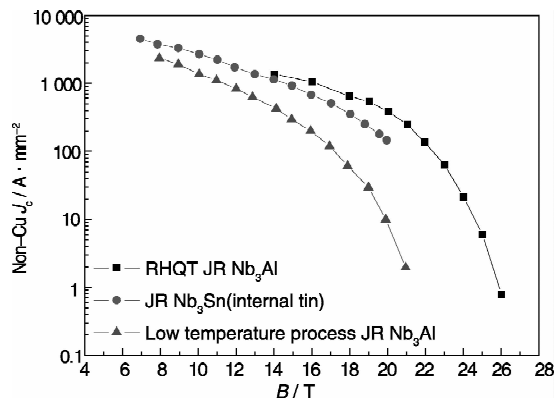


图9 RHQT 热处理 Nb₃Al 线材^[22]、Nb₃Sn 线材^[23]和低温热处理 Nb₃Al 线材^[4]的非铜临界电流密度和磁场关系曲线

Fig. 9 Non-Cu J_c versus magnetic field curves of the RHQT Nb₃Al^[22]、modified Nb₃Sn (internal tin)^[23] and low-temperature reaction Nb₃Al^[4]

为了开发出满足商业应用的千米级 Nb₃Al 超导线材, 作者研究团队也开展了基于卷绕法、套管法和粉末装管法的 Nb₃Al 超导线材制备研究工作。图 10 所示为自主设计研制的 Nb₃Al 超导短线的 RHQ 热处理装置^[24]。通过该装置对套管法(RIT)制备的 144 芯 Nb₃Al 前驱体线材进行 RHQ 热处理和后续低温成相热处理, 成功获得了 Nb₃Al 超导短样。图 11 显示了直径为 1.0 mm 和 1.3 mm 线材热处理后的磁化率曲线, 分别对两种线材的头(1#)、中(2#)、尾(3#)取样进行测试。从图 11 可以看出不同直径线材的超导转变温度 T_c 在 16.8 ~ 17.3 K 之间, 接近目前国际 Nb₃Al 超导线材的 17.8 K。

由于 RHQT 工艺需要将线材加热到 1 940 °C 以上的温区, 远高于 Cu 的熔点 1 083 °C, 在进行热处理前需要将前驱体线材表面的 Cu 腐蚀掉, 多芯线材内部的芯丝间也无法以 Cu 作为阻隔层。淬火后的线材表面会残留部分 Ga, 需要腐蚀后再进行后续的镀铜工艺。此外, 由于线材采用欧姆加热的方式, 内部芯丝的不均匀或局部断芯将极大地增加断线的几率。因此, RHQT 虽然可以获得高临界电流密度 J_c 的 Nb₃Al 超导线材, 但是特殊的热处理方式严重影响了线材的成品率, 很难获得千米级的线材。



图 10 (a) RHQ 热处理设备照片；(b) Nb₃Al 线材 RHQ 热处理加热时照片；(c) Nb₃Al 线材 RHQ 热处理冷却时照片^[24]

Fig. 10 The photos of RHQ heat treatment apparatus (a), rapid heating (b), and rapid quenching (c)^[24]

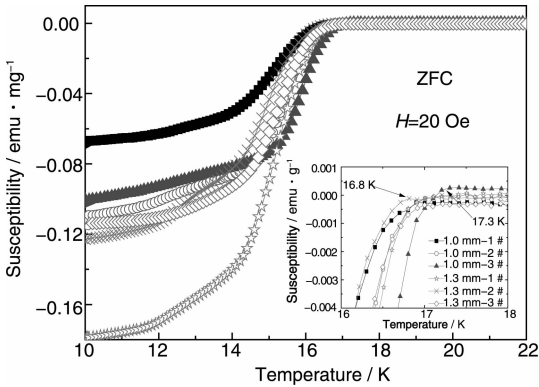


图 11 不同直径 Nb₃Al 超导线材的 $M-T$ 曲线，插图为局部放大后的曲线^[24]

Fig. 11 $M-T$ curves of Nb₃Al wire with different diameter, insert displays an enlarged view near to superconducting transition^[24]

此外，Kikuchi 等人通过透射电镜分析表明，RHQT 热处理样品中 Al 含量仍然低于化学计量比，在后续低温成相热处理时形成了大量 10 ~ 20 nm 尺度的位错^[25]，导致了 RHQT 热处理工艺虽然可以获得高 J_c 的 Nb₃Al 超导线材，但是线材的超导转变温度 ($T_c \sim 17.8$ K) 和上临界场 ($B_{c2} \sim 26$ T) 低于在高温下扩散反应制备的 Nb₃Al 超导块材^[26]。为了避免这类位错的形成，进一步提高 Nb₃Al 超导线材的超导性能，在 RHQT 基础上开发出了 TRUQ (Transformation-Heat-Based Up-Quenching)^[26] 和 DRHQ (Double Rapid Heating/Quenching)^[27] 热处理工艺，其工艺流程与 RHQT 相似，只是在快速加热和快速冷却后，增加一个在极短时间 ($t \sim 0.3$ s) 内 1 000 °C (TRUQ) 或者 1 500 °C (DRHQ) 的高温成相热处理，最后再进行 800 °C/10 h 的有序化热处理。图 12 显示了不同热处理工艺处理的 Nb₃Al 超导线材的非铜临界电流密度和磁场、临界电流密度和磁场关系^[28]，可以看出，经 TRUQ 和 DRHQ 工艺处理的 Nb₃Al 超导线材临界电流密度相对 RHQT 工艺得到了较大的提高。此外，透镜分析表明样品内部未形成位错，TRUQ 工艺制备超导线材的转变温度 T_c 提高到 18.2 K，上临界场 B_{c2} (4.2 K) 提高

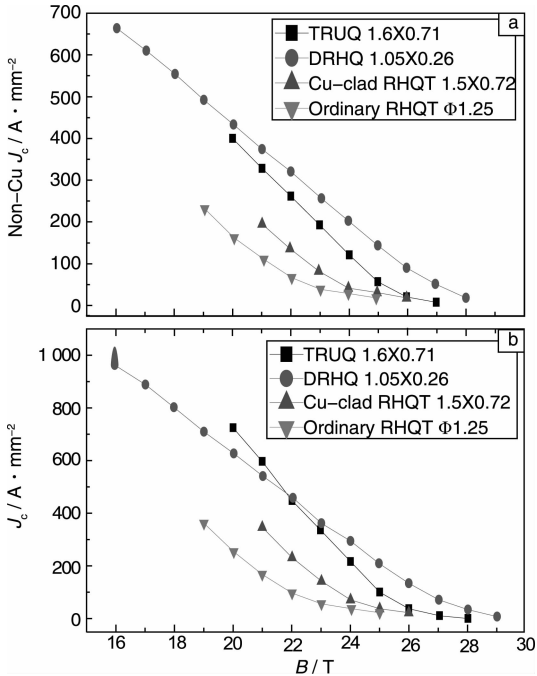


图 12 不同热处理工艺处理后的 Nb₃Al 超导线材的 non-Cu J_c-B (a) 和 J_c-B 曲线 (b)^[28]

Fig. 12 Non-Cu J_c-B (a) and J_c-B (b) curves of various heat-treated Nb₃Al superconducting wires^[28]

到 28.2 T，DRHQ 工艺制备超导线材的转变温度 T_c 提高到 18.4 K，上临界场 B_{c2} (4.2 K) 提高到 30 T。

5 磁通跳跃及导体结构设计

具有高 T_c 和高 J_c 的 Nb₃Al 超导线材需要经历 1 940 °C 以上的高温热处理，内部芯丝无法以 Cu 作为稳定基体和阻隔层，目前主要采用 Nb 作为芯丝间的阻隔层。Nb 在低场下具有超导电性，以 Nb 作为阻隔层会使超导芯丝之间发生电磁耦合，进而导致磁通跳跃的发生^[29]，因此 Nb 基体的 Nb₃Al 超导线材不适合核聚变反应堆和加速器应用。

Ta 的超导转变温度为 4.5 K，在液 He 温度 (4.2 K) 上临界场接近于零，可以认为其失去超导

电性, 不会发生磁通跳跃现象, 被认为是替代 Nb 的理想阻隔层材料, 图 13 和图 14 分别显示了 Nb 阻隔层和不同类型 Ta 阻隔层的导体结构, 及相应的 $M-H$ 曲线。Takeuchi 等人完全采用 Ta 作为阻隔层, 成功制备出 Ta 基 Nb_3Al 超导线材, 导体结构如图 13c 所示, 磁滞回线测量显示 Ta 基 Nb_3Al 超导线材在 4 K 时, 并未发生磁通跳跃, 但是在粒子加速器的工作温区 2 K, 仍存在一定的磁通跳跃现象^[30-32], 如图 14 所示。此外, Ta 的塑性相对 Nb 较差, 芯丝之间的 Ta/Ta 界面结合强度较弱, 增加了前驱体线材加

工的难度和断线率。为了消除磁通跳跃现象同时克服 Ta 带来的加工难度, Banno 等人在 Nb 阻隔层的基础上, 引入部分 Ta 作为阻隔层, 如图 13b 所示, 有效消除了 4.2 K 时 Nb 导致的磁通跳跃现象, 导线加工性能也得到了一定程度的改善。Takeuchi 随后又开发出了以 Ta/Cu/Ta 作为阻隔层的 Nb_3Al 超导线材, 导线结构如图 13 所示。这种结构设计有效消除了 1.8 K 温区的磁通跳跃现象, Cu 的引入极大地提高了界面结合强度, 提高了前驱体线材的加工性能^[33], 如图 14c 所示。

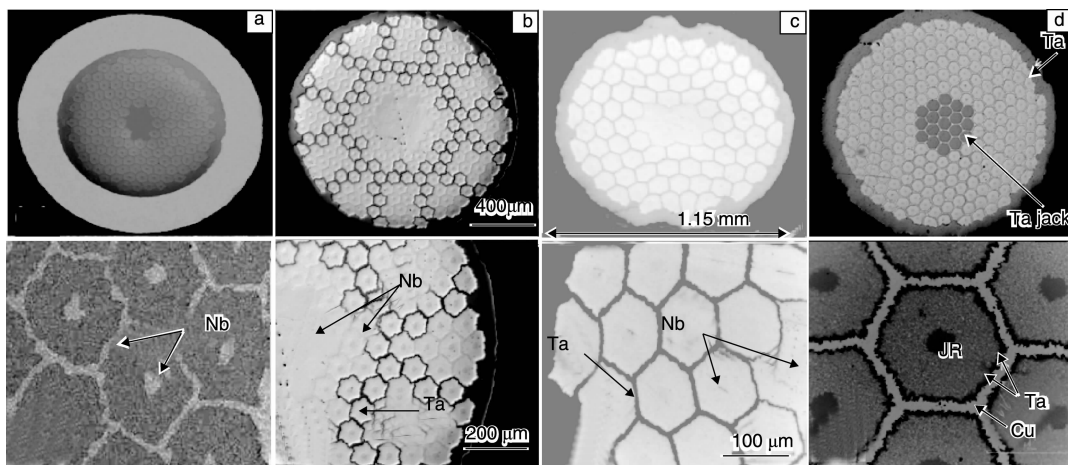


图 13 各种基体的 Nb_3Al 超导线材整体和局部放大结构图: (a) Nb 阻隔层, (b) Nb/Ta 阻隔层, (c) Ta 阻隔层, (d) Ta/Cu/Ta 阻隔层^[30-32]

Fig. 13 Images of overall and enlarged transverse cross-sections of Nb_3Al superconducting wires: (a) Nb barrier, (b) Nb/Ta barrier, (c) Ta barrier, and (d) Ta/Cu/Ta barrier^[30-32]

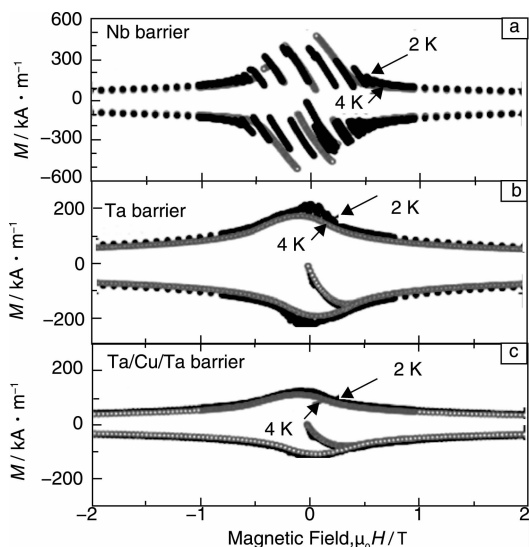


图 14 不同阻隔层 Nb_3Al 超导线材的 $M-H$ 曲线: (a) Nb 阻隔层, (b) Ta 阻隔层, (c) Ta/Cu/Ta 阻隔层^[32]

Fig. 14 $M-H$ curves of Nb_3Al superconducting wires with different barrier: (a) Nb barrier, (b) Ta barrier, and (c) Ta/Cu/Ta barrier^[32]

6 覆铜工艺

为了避免在使用过程中受电磁干扰和热干扰等因素影响导致失超, 最终的超导线材都需要以高导电率的 Cu 作为稳定基体。采用低温热处理工艺时, 前驱体单芯和多芯线材可以直接套在 Cu 管内进行加工获得 Cu 基体超导线材, 但是低温热处理工艺无法获得化学计量比的 Nb_3Al 。采用 RHQT 工艺, 由于 1 940 °C 以上的热处理温度超过了 Cu 的熔点, 无法在前驱体线的加工过程中引入 Cu, 需要在 RHQ 热处理后的线材表面进行覆 Cu, 主要有以下几种工艺:

6.1 轧制覆 Cu 工艺

RHQ 热处理形成的 Nb(Al)ss 过饱和固溶体具有较好的塑性, 可以进行一定量的冷加工^[34]。日本的 NIMS 小组将 RHQ 处理完的 Nb/Nb(Al)ss 复合体线材装进 Cu 管内直接进行拉拔, 最后在 800 °C 进行 10 h 的低温成相热处理, 成功获得 Cu 基体的 Nb_3Al 超导圆线^[35-36]。Banno 等人采用此工艺制备出 300 m 长的 Cu 基体 Nb_3Al 超导

线材, 临界电流与标准 RHQT 工艺制备的 Nb₃Al 超导线材临界电流相当。轧制覆 Cu 工艺流程简单, 但是拉拔的加工方式导致外层 Cu 与 Nb 基体的结合强度较低, 线材应力应变性能较差。

Kosuge 等人在上述工艺的基础上做了一定的改进, 将 RHQ 处理完的 Nb/Nb(Al)_{ss} 复合体线材装进 Cu 管后进行轧制, 获得 Cu 基体的 Nb₃Al 超导扁线^[37-38]。该工艺制备的线材外层 Cu 与 Nb 基体具有较好的结合强度, 改善了覆 Cu 后线材的应力应变性能, 同时二者的接触电阻降低了大约三个数量级。

6.2 离子镀和电镀工艺

RHQ 热处理后线材表面会形成一层稳定的 NbO 层, 降低了包覆层 Cu 和线材的结合强度。Akihiro 等人采用离子镀工艺在 RHQ 热处理线材表面镀一层厚度为 1 μm 的 Cu, 然后再通过电镀工艺在线材表面电镀厚度约 10 μm 的 Cu, 获得 Cu 基体的 Nb₃Al 超导线材^[39-40]。该工艺通过离子镀 Cu 破坏了线材表面的 NbO 层, 极大的增强了 Cu 基体与 Nb 的结合强度, 线材在大角度弯曲的情况下也不会出现裂纹现象。对直径 1 mm 的线材进行测试, RRR 值高达 200, 在 4.2 K 和 15 T 条件下非铜临界电流密度达到 1 000 A/mm²。离子镀和电镀工艺是目前制备高性能 Cu 基体 Nb₃Al 超导线材的理想工艺。

7 结 语

Nb₃Al 超导材料在高场下表现出优于 Nb₃Sn 的超导性能和力学性能, 在未来高场磁体应用领域极具潜力。由于材料的特殊性导致其无法通过常规的方法制备成线材, 实现商业化应用还有一系列的难题要解决:

(1) 由于 Nb/Al 扩散间距很小, 要求最终的前驱体线材 Al 的尺度小于 0.1 μm, 巨大的加工量接近材料的变形极限。此外, Nb 和 Al 熔点相差很大, 无法在线材加工过程中进行有效的去应力退火, 导致断线率进一步提高。如何减小线材的加工量或开发新的前驱体制备工艺将是前驱体长线制备的关键。

(2) Nb₃Al 的超导性能与化学计量比和晶粒大小密切相关。低温热处理可以获得细小的晶粒, 但是偏离化学计量比较大, 超导转变温度和临界电流密度都较低。高温热处理可以获得接近化学计量比的 Nb₃Al, 但是不可避免地引起晶粒长大, 导致临界电流在磁场下衰减过快。快热快冷热处理工艺 (RHQT) 是目前获得高性能 Nb₃Al 超导材料较为理想的方法, 但是线材内部结构的不均匀将极大地增加热处理时的断线率。因此, 还需要进一步地改进热处理工艺, 开发出适用于千米级长线的稳定的热处理工艺。

(3) 离子镀和电镀覆 Cu 工艺可以获得界面结合强度高、接触电阻小和应力应变性能优良的 Cu 基体, 但是该工艺流程复杂、成本高、周期长, 不利于商业化应用, 仍需探索满足商业化应用要求的新工艺。

参考文献 References

- [1] Scanlan R, Dietrich D, Zeitlin B. Development of Cost-Effective Nb₃Sn Conductors for the Next Generation Hadron Colliders[J]. *Adv Cryo Eng*, 2002, (48): 949–957.
- [2] Bray S L, Ekin J W, Kuroda T. Critical Current Degradation in Multifilamentary Nb₃Al Wires from Transverse Compressive and Axial Tensile Stress[J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 1993, 3 (1): 1 338–1 341.
- [3] Takeuchi T. Nb₃Al Conductors for High-Field Applications[J]. *Supercond Sci Technol*, 2000, (13): 101–119.
- [4] Yamada Y, Ayai N, Takahashi K, et al. Development of Nb₃Al/Cu Multifilamentary Superconductors[J]. *Adv Cryog Eng*, 1994, (40): 907–912.
- [5] Heine K, Flukiger R. Phase Formation and Critical Currents in PM Nb₃Al Multifilamentary Wires[J]. *Adv Cryog Eng*, 1990, (36): 369–373.
- [6] Saito S, Ikeda K, Ikeda S, et al. Nb₃Al Superconducting Wires Fabricated by the Clad-Chip Extrusion Method[J]. *11th Int Conf Magnet Technology*, 1989, (9): 74–77.
- [7] Eager T W, Rose R M. Improved J_c in Mechanically Fabricated Nb₃Al Wires and Ribbons[J]. *IEEE Trans Magn*, 1975, (2): 214–216.
- [8] Takeuchi T, Kuroda T, Itoh K, et al. Development of Nb Tube Processed Nb₃Al Multifilamentary Superconductor [J]. *Fusion Energy*, 1992, (11): 7–18.
- [9] Togano K, Takeuchi T, Tachikawa K. A15 Nb₃(Al, Ge) Superconductors Prepared by Transformation from Liquid Quenched Body-Centered Cubic Phase[J]. *Appl Phys Lett*. 1982, (41): 199–202.
- [10] Glowacki B A. Niobium Aluminide as a Source of High-Current Superconductors[J]. *Intermetallics*, 1999, (7): 117–140.
- [11] Livingston J D. Metallurgy of Bronze-Process A-15 Superconducting Composites [J]. *Cryst Res Tech*, 1978, (13): 1 379–1 389.
- [12] Jorda J L, Flukiger R, Junod A, et al. Metallurgy and Superconductivity in Nb-Al[J]. *IEEE Trans Magn*, 1981, (17): 557–560.
- [13] Barmak K, Coffey K R, Rudman D A, et al. Phase Formation Sequence for the Reaction of Multilayer Thin Films of Nb/Al[J]. *Appl Phys*, 1990, 67(12): 7 313.
- [14] Takeuchi T, Iijima Y, Kosuge M, et al. Effects of Additive Elements on Continuous Ultra-Fine Nb₃Al MF Superconductor[J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 1989, (25): 2 068–2 075.
- [15] Kyoji T. Recent Topics in High-Field A15 Superconductors in Ja-

- pan[J]. *Fusengdes*, 2006, (10): 2 401–2 410.
- [16] Sakae S, Hiroharu S, Akihiro K, *et al.* Superconducting Properties of Nb₃Al Wire Fabricated by the Clad-Chip Extrusion Method and the Rapid-Heating, Quenching and Transformation Treatment [J]. *Physica C*, 2002, (02): 1 373–1 377.
- [17] Sumption M, Peng X, Lee E, *et al.* Fabrication and Properties of PIT Nb-Al and Nb-Sn Based Superconductors [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2003, (13): 3 486–3 489.
- [18] Pan X F, Yan G, Qi M, *et al.* Fabrication of Nb₃Al Superconducting Wires by Utilizing the Aechanically Alloyed Nb(Al)ss Supersaturated Solid Solution with Low-Temperature Annealing [J]. *Physica C*, 2014, (502): 14–19.
- [19] Novara, Ceresara S, Sacerdoti G, *et al.* Nb₃Al Formation Temperatures Lower than 1 000 °C [J]. *IEEE Trans Magnetis*, 1975, (11): 263–265.
- [20] Thieme C L H, Pourrahi S, Schwartz B B, *et al.* Improved High Performance of Nb-Al Powder Metallurgy Processed Superconducting Wires [J]. *Appl Phys Lett*, 1984, (44): 260.
- [21] Iijima Y, Kosuge M, Takeuchi T, *et al.* Nb₃Al Multifilamentary Wires Continuously Fabricated by Rapid-Quenching [J]. *Adv Cryog Eng*, 1994, (40): 899–905.
- [22] Takeuchi T. Nb₃Al Conductors—Rapid-Heating, Quenching and Transformation Process [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2000, (10): 1 016–1 021.
- [23] McKinnell J C, Smathers D B, Siddall M B, *et al.* Improved Superconducting Critical Current Density in Modified Jell Roll Nb₃Sn by the Application of Nb Diffusion Barriers [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 1995, (5): 1 768–1 772.
- [24] Pan Xifeng (潘熙锋), Yan Guo (闫 果), Chen Zhuan (陈 传), *et al.* 高场磁体用套管法 Nb₃Al 超导线材制备及性能研究 [J]. *Science Letters*, 2014, 10: 1 360.
- [25] Kikuchi A, Iijima Y, Inoue K. Microstructures of Rapidly-Heated/Quenched and Transformed Nb₃Al Multifilamentary Superconducting Wires [J]. *IEEE Trans Appl Superconduct*, 2001, (11): 3 615–3 618.
- [26] Takeuchi T, Banno N, Fukuzaki T, *et al.* Large Improvement in High-Field Critical Current Densities of Nb₃Al Conductors by the Transformation-Heat-Based Up-Quenching Method [J]. *Supercond Sci Technol*, 2000, (13): 11–14.
- [27] Kikuchi A, Iijima Y, Inoue K. Nb₃Al Conductor Fabricated by DRHQ (Double Rapidly-Heating/Quenching) Process [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2001, (11): 3 968–3 971.
- [28] Takao T. Nb₃Al Superconductors [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2002, (12): 1 088–1 093.
- [29] Takeuchi T, Tatsumi N, Nimori S, *et al.* Manufacture and Superconductivity of Tantalum Matrix RHQT Processed Nb₃Al Superconductors [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2005, (15): 3 372–3 375.
- [30] Tsuchiya K, Kikuchi A, Takeuchi T, *et al.* Development of Tantalum Matrix Strand and Cable for High-Field Accelerator Magnet [J]. *Ald Rondvy Ranaon on*, 2011, 21(3): 2521–2524.
- [31] Takao T, Kiyosumi T, Kazuhiko N. A New RHQT Nb₃Al Superconducting Wire with a Ta/Cu/Ta Three-Layer Filament-Barrier Structure [J]. *Supercond Sci Technol*, 2012, (25): 065 016.
- [32] Banno N, Takeuchi T, Nakagawa K, *et al.* Design of Transformation-Processed Nb₃Al Conductors to Balance Drawability and Inter-Filament Decoupling [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2013, (22): 35 519–35 523.
- [33] Webb G. Cold Working Nb₃Al in the Bcc Structure and then Converting to the A-15 Structure [J]. *Appl Phys Lett*, 1978, (32): 773–777.
- [34] Takeuchi T, Iijima Y, Inoue K, *et al.* Effect of Flat-Roll Forming on Critical Current Density Characteristics and Microstructure of Nb₃Al Multifilamentary Conductors [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 1997, (7): 1 529–1 532.
- [35] Banno N, Takeuchi T, Tsuchiya T, *et al.* Fabrication of Long-Length Nb₃Al Wire by the Metastable Solid-Solution-Strand Restacking Method [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2011, (21): 2 517–2 520.
- [36] Kosuge M, Takeuchi T, Tagawa K, *et al.* Incorporation of Stabilizer to Rapid-Quenched and Transformed Nb₃Al Multifilamentary Superconductors [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2000, (10): 1 034–1 037.
- [37] Takeuchi. Nb₃Al Conductors—Rapid-Heating, Quenching and Transformation Process [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2000, (10): 1 016–1 021.
- [38] Akihiro K, Yoshihiro S, Kohei T, *et al.* Cu Ion Plating as a Technique for Enhancing the Mechanical, Electrical and Thermal Bonding Between Cu Stabilizer and the RHQT-Processed Nb₃Al Conductors [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2005, (15): 3 376–3 379.
- [39] Akihiro K, Kohei T, Michio K, *et al.* Fabrication of Cu Stabilizer into Long-Length RHQT-Processed Nb₃Al Round Wire [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2006, (16): 1 224–1 227.
- [40] Flükiger R, Jorda J L, Junod A, *et al.* Superconductivity, Atomic Ordering and Stoichiometry in the A15 Type Phase Nb₃Al [J]. *Appl Phys Comm*, 1981, (1): 9–30.

(编辑: 盖少飞 惠 琼)