

热处理工艺对先位法 MgB_2 带材 临界电流密度性能的影响

郝丹¹ 潘熙锋¹ 王大友¹ 王庆阳^{2†} 熊晓梅²
杨芳² 崔利军¹ 陈传¹ 闫果^{1,2}

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

收稿日期:2018-02-23;接收日期:2018-03-08

【摘要】 本文采用先位粉末装管法(*ex-situ* PIT)制备了 12 芯 Ni 基 MgB_2 超导带材,并研究了三种不同的热处理工艺对带材可加工性能、 MgB_2 -Ni 反应层相成分、芯丝微观结构及输运临界电流性能的影响.研究表明:通过采用适当的热处理和加工工艺,可以有效改善超导带材的可加工性能,调控 MgB_2 芯丝与 Ni 基体的反应层厚度,从而获得各组元变形均匀、晶体连接性优良的带材.采用最佳的工艺获得的带材在 4.2 K、2 T 下临界电流(I_c)达到 212 A,临界电流密度为(J_c)为 $8.8 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

关键词: MgB_2 带材,先位粉末装管法,热处理,加工硬化

PACS: 74.25.F-, 74.76.Yb

1 引言

MgB_2 因具有较高的超导转变温度(39 K)^[1]、无晶粒弱连接^[2]、加工容易且原材料成本低廉等优点,被认为是在制冷机工作温度(15~25 K)下医疗核磁共振成像仪(MRI)用超导磁体的材料^[3, 4],在 MW 级风力发电用超导电机以及超导电缆等应用上有着巨大的潜力.

实用化 MgB_2 超导线带材通常采用粉末装管法(Powder in-tube, 简称 PIT)制备;而根据前驱体粉末不同,又分为原位粉末装管法(*in-situ* PIT)和先位粉末装管法(*ex-situ* PIT)两种^[5].由于 Mg 粉易氧化,同时纳米的无定形 B 粉容易吸附空气中的 O_2 、 N_2 和水蒸气等,因此 *in-situ* 法通常需要采用昂贵的 Nb 作为阻隔层,同时 Mg 粉颗粒较大,不易于加工.

相比而言, *ex-situ* 法可以采用颗粒细小的

MgB_2 粉末作为原料,同时 MgB_2 相在热处理时比较稳定,可以采用强度高且延展性好的 Ti 或 Ni 作为包套材料.另外由于有不存在孔洞、致密性好等优点, *ex-situ* 法 MgB_2 超导带材可以采用“先绕-后反应”^[6]方式.但是 *ex-situ* 法 MgB_2 超导体晶粒连接性较差,需要采用 900 °C 的高温热处理.

本文采用 Ni 作为包套材料,采用 Cu 作为中心稳定体,研究了热处理工艺对 MgB_2 超导线带材的加工特性、 MgB_2 -Ni 反应层相成分、芯丝微观结构以及超导性能的影响.结果表明,通过优化热处理条件,可以显著改善 MgB_2 带材的塑性加工和临界电流密度性能.

2 实验方案

本次实验的采用的 MgB_2 粉末是通过将化学计量比为 1:2 的 MgH_2 粉(Alfa-Aesar, -325 目,纯度 >99 %)和无定形 B 粉(Pavezyum, 250 nm, 纯度 >

[†] mgb2@qq.com

99.8 %)在流通的 Ar 气氛下加热至 760 °C 保温 1 h 烧结而成的, MgB_2 晶粒大小约为 200 nm 左右.

将 MgB_2 粉末装入 Ni 管中, 拉伸至一定尺寸后, 获得 MgB_2 单芯线材; 裁取 12 根单芯线材, 与加强芯、Ni 包套一起, 组装获得 12 芯复合棒, 如图 1 所示, 经计算可知, 此时超导占比为 13.12 %.

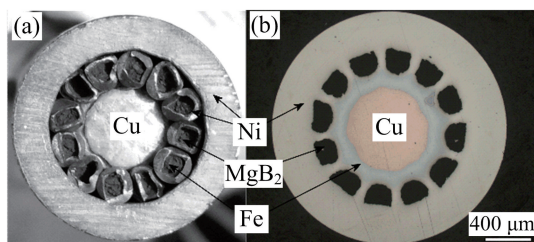


图1 MgB_2 复合线材组装图

为探索复合线材制备过程中不同热处理工艺对其结构和输运性能的影响, 本次实验采用了三种不同的热处理工艺制备 MgB_2 超导带材, 具体过程为: 将复合线材组装好后拉拔至 $\Phi 6.00$ mm, 把线材截成 3 段, 其中一段(编号 EMB1)继续进行后续拉拔, 而其余两段(编号 EMB2 和 EMB3)分别进行第一次热处理, 即在真空条件下加热至 650 °C 保温 1.5 h, 热处理后将三节线材拉拔至 $\Phi 2.10$ mm, 其中 EMB1 和 EMB3 进行 650 °C 保温 1.5 h 的第二次真空热处理, 而 EMB2 不进行热处理, 而后将三根线材轧制成厚度为 0.4 mm 的带材, 并对三根带材进行最终热处理, 即在 Ar 气氛下加热至 920 °C 保温 20 min.

采用 Shimadzu 生产的 XRD-7000 型 X 射线衍射分析仪(XRD)进行物相分析; 采用 JEOL 公司生产的 JSM-6700 场发射扫描电子显微镜(SEM)进行形貌分析, 配备的 X 射线显微分析系统(EDS)用来检测样品表面的元素含量及分布情况; 采用 Olympus 公司生产的 GX71F 型金相显微镜进行金相分析; 采用 VH-5 型显微维氏硬度计进行样品维氏硬度, 选取的载荷为 5 kg, 保压时间为 5 s. 超导带材的输运性能采用标准四引线法进行测试, I_c 判据为 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$, 测试温度为 4.2 K.

3 实验结果及讨论

图 2 为 EMB1、EMB2 和 EMB3 最终热处理后的金相照片, 从金相照片可以看出, EMB3 的芯丝及

其亚组元变形均匀; 而 EMB1 和 EMB2 样品中均存在部分芯丝与加强芯之间的 Ni 包套被挤出, 导致 MgB_2 粉末与加强芯直接接触的缺陷. EMB2 中芯丝间 Ni 包套破损导致部分芯丝粘连, 且加强芯中 Fe 包套被挤压, 导致 MgB_2 与 Cu 直接接触, 金相缺陷尤为严重. 对比三者的金相照片可以看出, EMB3 具有最佳的金相结构, 可认为具有最佳的可加工性能.

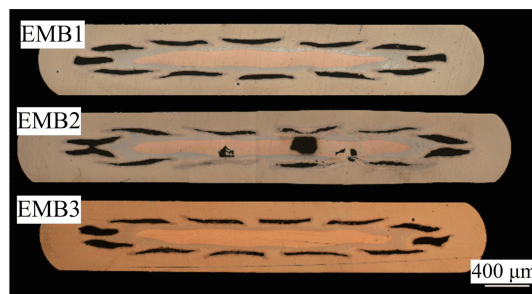


图2 EMB1、EMB2 和 EMB3 的金相照片

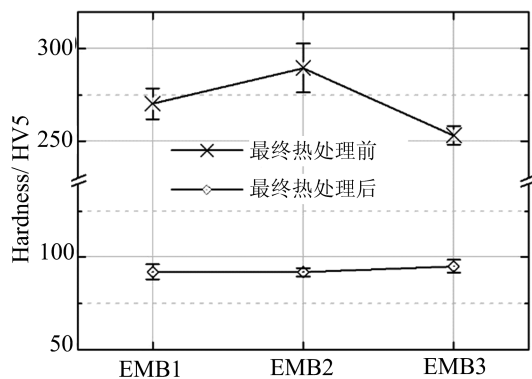


图3 EMB1、EMB2 和 EMB3 热处理前后 Ni 包套的硬度值

为了进一步探索不同热处理工艺对材料加工性能的影响, 本文测量了 EMB1、EMB2 和 EMB3 最终热处理前后带材中同一位置 Ni 包套的显微维氏硬度值, 其结果如图 3 所示. 通过图 3 可以看出, 最终热处理前带材的硬度均比较高, 其中 EMB2 的硬度值最大, EMB1 其次, EMB3 最小, 说明热处理次数越多, 带材的硬度值越小, 加工硬化得到缓解. 具有相同热处理次数的 EMB1 和 EMB2 最终热处理前的硬度值也不相同, 说明热处理顺序对 Ni 基体的硬度影响不同. 最终热处理后, 所有试样的硬度值均变为 90 HV5 左右, 说明上述热处理工艺可以有效缓解 Ni 基体的加工硬化, 提升带材的可加工性能.

通过图 2 可以看出 MgB_2 粉末与 Ni 包套界面处 (MgB_2 -Ni) 存在反应层, 为了分析该反应层的物相成分, 本文将 MgB_2 单芯线进行了热处理, 具体为

在真空条件下将两根单芯线分别加热至 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h 和 1.5 h ,而后随炉冷却.对 MgB_2 -Ni 界面进行 XRD 分析,其结果如图 4 所示.可以看出,反应层含有 MgNi_3B_2 、 Mg_2Ni 和 $\text{MgNi}_{6.7}\text{B}_2$ 三种物质,其中 MgNi_3B_2 含量最多,说明该物质为反应层的主要组成物质,与文献^[7]相符, Mg_2Ni 含量次之, $\text{MgNi}_{6.7}\text{B}_2$ 最少,且随保温时间延长, Mg_2Ni 和 $\text{MgNi}_{6.7}\text{B}_2$ 峰形越发明显,含量增加,也说明热处理工艺可以控制反应层厚度.

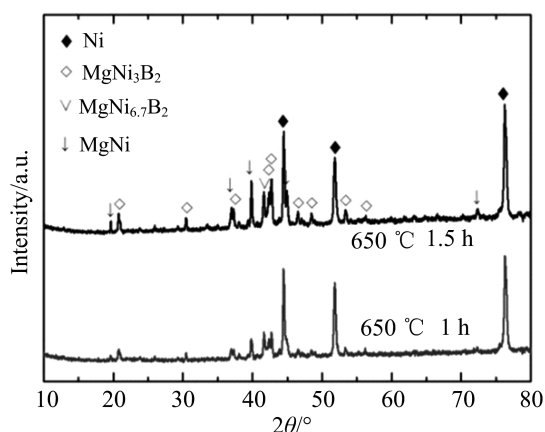


图 4 单芯线 MgB_2 -Ni 界面反应层的 XRD 分析

图 5 为单芯线加热至 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1.5 h 后 MgB_2 -Ni 界面处的 SEM 照片及能谱分析.由该图可以看出,热处理后 MgB_2 -Ni 界面处生成了厚度为 $27\text{ }\mu\text{m}$ 的反应层,该反应层由三层组成,其中靠近 MgB_2 粉末的第一层反应层表面疏松多孔,临近的第二层的表面光滑,无孔洞,整体较为紧密,靠近 Ni 基体的第三层颜色较深,并含有较多的微裂纹.对比反应层 XRD 可以看出,该三层反应层依次为 MgNi_3B_2 、 Mg_2Ni 和 $\text{MgNi}_{6.7}\text{B}_2$ 三种物质.图中的能谱分析进一步证实,反应层主要由 Mg 元素与 Ni 元素组成,而 B 元素原子序数小,在能谱中难以被检测出来.从第一层到第三层,Mg 元素含量连续降低,说明反应层是由芯丝中的 MgB_2 粉末向 Ni 基体扩散形成的.在线材加工过程中,第三层反应层内部的微裂纹导致反应层整体脱落,使得 MgB_2 粉末中混入杂质,从而导致带材输运性能下降.且随着热处理时间和次数的增加, MgB_2 -Ni 反应层越厚,因此 EMB3 样品中 MgB_2 -Ni 反应层最厚.

图 6 是 EMB1、EMB2 和 EMB3 最终热处理前后芯丝中 MgB_2 粉末的 SEM 照片.从该图可以看出,所有样品中的粉末均由大颗粒和少量小颗粒组

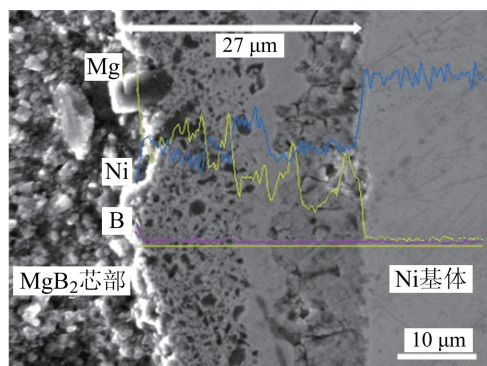


图 5 单芯线 MgB_2 -Ni 界面处热处理后的 SEM 照片及能谱分析

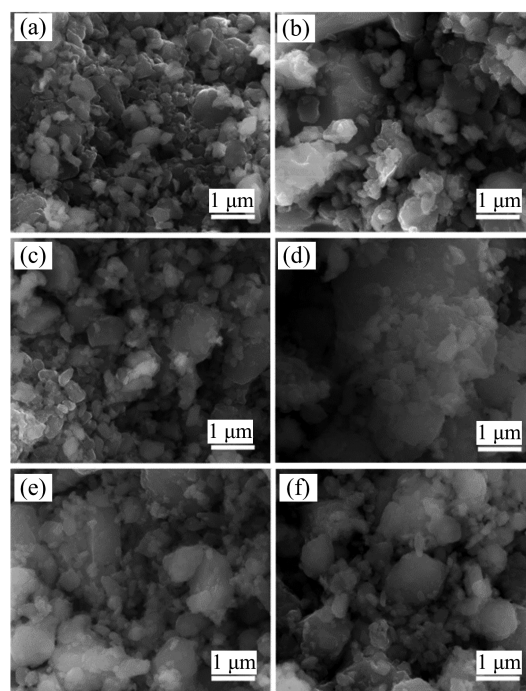


图 6 EMB1(a、b)、EMB2(c、d)和 EMB3(e、f)最终热处理前(左)后(右)芯丝中 MgB_2 粉末的 SEM 照片

成,颗粒上的晶粒也显而易见,而最终热处理前所有样品中粉末的晶粒较 MgB_2 前驱体晶粒(200 nm)明显长大,说明前几次热处理促进 MgB_2 晶粒长大,而在后期加工过程中,大颗粒被碎化,形成很多细小的颗粒;三者中 EMB3 的晶粒最大(如图 6(e)所示),这是由于 EMB3 多了一道热处理工序,说明每次热处理工艺均促进晶粒长大.最终热处理后,EMB1、EMB2 和 EMB3 中 MgB_2 晶粒明显长大,说明最终热处理起到提高晶粒的连接性的作用,从而提高带材的输运性能.

EMB1、EMB2 和 EMB3 在 0 T 、 2 T 、 4 T 和 6 T

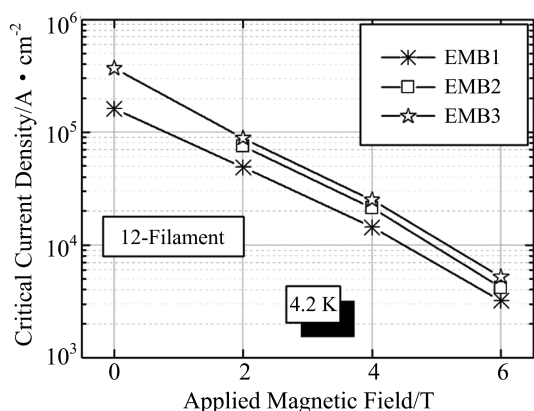


图7 EMB1、EMB2 和 EMB3 的 J_c -B 曲线

下的 J_c -B 曲线如图 7 所示.通过图 7 可以看出,在所有场强下, J_c 最高的为 EMB3,该试样在 4.2 K、2 T 下 J_c 为 $8.8 \times 10^4 A \cdot cm^{-2}$,而运输性能最差的为 EMB1,EMB2 介于两者中间.说明不同热处理工艺不仅对带材的可加工性有影响,而且对其运输性能也有影响.对于 EMB3 样品,完善的热处理制度导致其内部存在最厚的 MgB_2 -Ni 反应层,但热处理工艺缓解了 Ni 基体的加工硬化,使得带材的各组元变形均匀,芯丝间无粘连或者破损现象, MgB_2 晶粒连

接性增加,从而使得超导带材具有优良的运输性能. EMB3 加工过程中热处理次数最多,形成的反应层最厚,但在三个样品中依然具备最为优异的运输性能,说明相较于可加工性对带材超导性能的影响,反应层对带材的影响可以忽略,进一步证实了 Ni 作为包套制备 MgB_2 超导线材的优越性.对比 EMB1 和 EMB2 可以看出,在轧制前的热处理对带材的运输性能影响较大,说明在带材的加工过程中应当在合适的加工过程中选择适当的热处理制度,降低生产成本的同时也可以获得优异的运输性能.

4 结 论

本文采用 *ex-situ* PIT 法成功制备出 Ni 基 12 芯 MgB_2 超导带材,其中具有完善热处理工艺的 EMB3 样品中芯丝无破裂、各亚组元变形均匀,具有最佳的微观结构,且该热处理工艺充分缓解加工硬化的同时,可以控制 MgB_2 -Ni 界面的反应层厚度,获得的带材具有最为优异的运输性能:在 4.2 K、2 T 时 J_c 为 $8.8 \times 10^4 A \cdot cm^{-2}$.

参 考 文 献

- [1] Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J., *Nature*, **410**(2001), 63.
- [2] Larbalestier D. C., Cooley L. D., Rikel M. O., Polyanskii A. A., Jiang J., Patnaik S., Cai X. Y., *Nature*, **410**(2001), 186.
- [3] 闫果,王庆阳,刘国庆,熊晓梅,潘熙锋,冯勇,中国材料进展, **32** (2013), 550.
- [4] Pan X. F., Cheng C. H., Zhou J. D., Zhao Y., *Superconductor Science and Technology*, **22**(2009), 045015.
- [5] 王大友,闫果,王庆阳,潘熙锋,刘国庆,熊晓梅,冯勇,张平祥,中国材料进展, **34**(2015), 389.
- [6] Braccini V., Nardelli D., Penco R., Grasso G., *Physica C: Superconductivity and its Applications*, **456**(2007), 209.
- [7] Birajdar B., Braccini V., Tumino A., Wenzel T., Eibl O., Grasso G., *Superconductor Science and Technology*, **19** (2006), 916.

Influence of Heat Treatments Technique on Critical Current Density Properties of *ex-situ* MgB_2 Tapes

XI Dan¹ PAN Xifeng¹ WANG Dayou¹ WANG Qingyang²
XIONG Xiaomei² YANG Fang² CUI Lijun¹ CHEN Chuan¹ YAN Guo^{1,2}

¹ National engineering laboratory for superconducting materials, Western Superconducting Technologies Co. Ltd, Xi'an, 710018, China

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

Received date: 2018-02-23; accepted date: 2018-03-08

【Abstract】 We have prepared 12 filaments MgB_2 tapes through an *ex-situ* PIT process with three kinds of heat treatment technique. To study the effect of heat treatment technique, microstructures, MgB_2 -Ni reaction layers and transport properties of tapes were investigated. It demonstrates that the MgB_2 tape with property heat treatment technique and deformation process could own the best deformation property. As the result, this tape has the perfect microstructure, connectivity, and priority transport property: I_c values reached about 212 A and J_c values reached about $8.8 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 4.2 K and 2 T.

Keywords: MgB_2 tape, *ex-situ* PIT method, heat treatment, work hardening

PACS: 74.25.F-, 74.76.Yb