



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108399974 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 24

(21) 申请号 201810072759.9  
 (22) 申请日 2018.01.25  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 108399974 A  
 (43) 申请公布日 2018.08.14  
 (30) 优先权数据  
 62/450,116 2017.01.25 US  
 (73) 专利权人 布鲁克欧斯特有限公司  
 地址 美国新泽西州卡特雷特  
 (72) 发明人 迈克尔·菲尔德 苗汉平  
 卡洛斯·萨纳利亚  
 杰弗里·帕雷尔  
 (74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285  
 专利代理师 苏萌 钟守期  
 (51) Int. Cl.  
 H01B 12/00 (2006.01)  
 H01B 13/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
 CN 1972758 A, 2007.05.30  
 CN 104947084 A, 2015.09.30  
 JP H05334929 A, 1993.12.17  
 US 2002006527 A1, 2002.01.17  
 JP 2004035940 A, 2004.02.05  
 CN 105321626 A, 2016.02.10  
 CN 106170464 A, 2016.11.30  
 CN 1832058 A, 2006.09.13  
 C.EBRUZEK, etc. Effect of Heat Treatments on Superconducting Properties of Nb<sub>3</sub>Sn Strands Developed at GEC ALSTHONM.《IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY》.1997,  
 Carlos A. rodrigues, etc. Development, Heat Treatment Optimization and Microstructural Characterization of Nb<sub>3</sub>Sn Superconductor Wire.《IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY》.2003,

审查员 林业伟

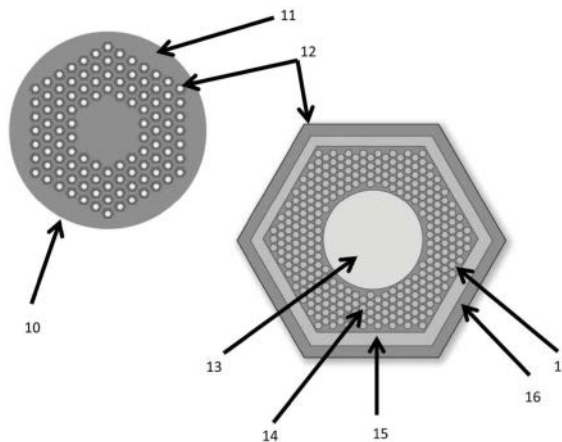
权利要求书1页 说明书4页 附图8页

(54) 发明名称

通过新型热处理提高Nb<sub>3</sub>Sn超导线中的股线临界电流密度

(57) 摘要

描述了新的用于内锡法Nb<sub>3</sub>Sn股线的热处理。所述热处理使用Nausite膜来降低η相的体积分数,从而使其液化最小化,最终导致更好地连接的Nb<sub>3</sub>Sn。除了最终的Nb<sub>3</sub>Sn反应阶段之外,所述热处理只需要一个阶段。该热处理允许临界电流密度(在16T)增加28%。



1. 一种生产高电流密度 $Nb_3Sn$ 超导导线的方法,包括以下步骤:

a. 制造包含Nb、Sn、Cu和Ti和/或Ta的掺杂剂的Cu包覆内锡法 $Nb_3Sn$ 前驱体线,其被拉制成外线直径为0.2mm至2.0mm;以及

b. 进行热处理反应,其中进行100至400小时的 $350^{\circ}C$ 至 $380^{\circ}C$ 的Cu扩散平台,并且进行24至400小时的高于 $620^{\circ}C$ 和低于 $750^{\circ}C$ 的 $Nb_3Sn$ 反应平台;

其中在步骤a)中,在扩散阻挡层内并包括扩散阻挡层的金属比率如下:

a) Nb部分按面积为50至65%,

b) Sn部分按面积为20至25%,

c) 掺杂剂元素为

a. 如果是Ta,则是Nb部分的一部分,具有Nb7.5wt%Ta的合金;或者

b. 如果是Ti,则是按面积为1至2%的Ti或Nb47wt%Ti棒,并且

d) Cu部分为余量。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中如果掺杂剂是Ti, $Nb_3Sn$ 反应平台为 $620^{\circ}C$ 至 $680^{\circ}C$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中如果掺杂剂是Ta, $Nb_3Sn$ 反应平台为 $650^{\circ}C$ 至 $700^{\circ}C$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中 $Nb_3Sn$ 反应平台时间为50至400小时。

## 通过新型热处理提高 $Nb_3Sn$ 超导线中的股线临界电流密度

### 技术领域

[0001] 本发明一般涉及超导材料及其制造工艺。更具体地,本发明提供了一种使 $Nb_3Sn$ 超导线中的临界电流密度最大化的热处理。

### 背景技术

[0002]  $Nb_3Sn$ 超导线可由几种不同的工艺制成,包括青铜法(Bronze Process) [1]、粉末套管法(Powder in Tube) [2]和内锡法(Internal Tin) [3]。对于内锡法工艺,扩散阻挡层可以是用于ITER聚变项目的单一非反应阻挡层[4],或者具有棒重新堆叠法(Rod Restack Process)中的多个分布式可反应扩散阻挡层[5]。内锡法 $Nb_3Sn$ 超导线是通过在称为“子单元”(sub elements) 12的特征的阵列中通过共同拉伸Nb、Cu和 Sn的延性金属合金(通常与Ti和/Ta合金化以用于掺杂目的)而制造,如图1所示,其重新堆叠在Cu套11中以形成完整的超导线前驱体 10。然后使用特定的热处理(通常具有多个温度保持(temperature hold))使这些“未熟”(green)组分(Nb细丝14、Nb阻挡层15、Cu基体17, Sn 13芯)进行反应,以激活 $Nb_3Sn$ 的形成[5],形成超导体。已经注意到,该热处理对股线的最终超导性能可以有很大的影响。内锡法  $Nb_3Sn$ 超导线出现后50年来, $Nb_3Sn$ 反应热处理遵循类似的多温度/时间阶段模式。过去, $Nb_3Sn$ 线的热处理使用了很多温度保持(或者停留(dwell)),其被设计成在经历相变之前均匀化Cu-Sn混合物[6],以及避免孔隙[7]。下面描述了历史上用于内锡法 $Nb_3Sn$ 股线的不同停留及使用其的理由。

[0003] 1. 初始锡混合停留(Initial Tin Mixing Dwell): 210至215°C: 该停留通常用于在超过纯Sn的熔化温度227°C之前尽可能均匀化Cu-Sn 混合物以将纯Sn转化成 $\eta$ 相(以防止其液化) [8]。也有人认为,该停留会“弄湿”晶界和防止孔隙。停留时间的长度通常为24至100小时。

[0004] 2. 青铜相混合停留(Bronze Phase Mixing Dwell): (a) 340°C: 该停留用于为了低AC损耗而设计成具有相对较低Sn含量的股线。该停留被建议在超过 $\delta$ 相的形成温度之前尽可能均匀化,因为已表明该相与孔隙有关[9]。或者(b) 400°C: 该停留与为了最大临界电流密度而设计成具有相对较高Sn含量的股线相关。如图2所示,该停留被建议在超过 $\eta$ 相的熔化温度之前[8]尽可能混合Cu-Sn以将 $\eta$ 相18转化成 $\epsilon$ 相19[10]。然而,应该提及的是,所述混合被期待是在细丝内发生 [4],而在不是芯内发生,如Sn-Nb-Cu三元膜20所允许的。

[0005] 3. 桥接防止停留(Bridging prevention dwell): 450°C: 该停留用于为了低AC损耗而设计成具有相对较低Sn含量的股线。根据报告,该停留产生大量孔隙,可以防止细丝桥接(如果这是期望的话) [11]。

[0006] 4. 细丝包停留(Filament Pack Dwell) 中青铜的分布: 575°C: 根据报告,该停留是在最小 $Nb_3Sn$ 形成和细丝内Sn的均匀分布之间的折衷[10],以在形成 $Nb_3Sn$ 的反应发生之前均匀化细丝周围的相。

[0007] 5.  $Nb_3Sn$ 反应停留( $Nb_3Sn$  Reaction Dwell): 620°C至700°C: 该最终停留是 $Nb_3Sn$ 反应阶段,其中Nb在Cu的存在下与Sn进行反应以形成 $Nb_3Sn$ 。

## 发明内容

[0008] 在第一方面,本发明提供了一种生产高电流密度 $Nb_3Sn$ 超导导线的方法,包括(a)制造包含Nb、Sn、Cu和Ti和/或Ta的掺杂剂的Cu 包覆内锡法 $Nb_3Sn$ 前驱体线,其被拉制成外线直径为0.2mm至2.0 mm; (b) 进行热处理反应,其中继续至于高于620°C和低于750°C的 $Nb_3Sn$ 反应平台并保持24至400小时之前,提供24至400小时的 350°C至380°C的Cu扩散平台。在一些情况下,在步骤a)中,在扩散阻挡层内并包括扩散阻挡层的金属比率可以是例如,按面积为50至 65%的Nb部分,按面积为20至25%的Sn部分,以及掺杂剂元素,如果是Ta,则是Nb部分的一部分,具有Nb7.5wt%Ta的优选合金,或者如果是Ti,则用作按面积为1至2%的Ti或Nb47wt%Ti棒,并且Cu部分可以是余量。

[0009] Cu扩散平台温度可以优选地为350°C至380°C。Cu扩散平台时间可以优选地为100至400小时。如果a)中的掺杂剂是Ti, $Nb_3Sn$ 反应平台可优选地为620°C至680°C。如果a)中的掺杂剂是Ta, $Nb_3Sn$  反应平台可优选地为650°C至700°C。 $Nb_3Sn$ 反应平台温度可以优选地为50至400小时。

[0010] 在第二方面,本发明提供由本文所述方法产生的高电流密度  $Nb_3Sn$ 超导导线。

## 附图说明

[0011] 图1是分布式阻挡层内锡法股线的示意图;

[0012] 图2是部分反应的子单元的显微照片,示出了膜形式的Nausite 的生长;

[0013] 图3是完全反应的子单元的显微照片,示出了因为形成Nausite 而断开的 $Nb_3Sn$ ;

[0014] 图4是部分反应的子单元的显微照片,示出了 $\eta$ 相的液化后 Nausite的快速生长;

[0015] 图5是在各种温度下作为时间函数的Nausite膜厚度的曲线图。用\*\*标记的值是随后被确认的预测值;

[0016] 图6是通过Nausite膜的Cu流的曲线图;

[0017] 图7是具有35 $\mu$ m的子单元直径的线的 $I_c$ 增加的曲线图;

[0018] 图8是使用先前的热处理和所提出的热处理线的子单元内铜含量的曲线图。

## 具体实施方式

[0019] 多年来,已经注意到,如图3所示,一些 $Nb_3Sn$ 从主环断开21 [12],因此不能对电流传输带来贡献。该断开是Sn-Nb-Cu三元相导致的,所述三元相被识别为 $(Nb_{0.75}Cu_{0.25})Sn_2$  [13]和命名为“Nausite”,其在热处理期间在两种情况下形成:

[0020] 1. Nausite的第一形成具有环(或膜)的形状,其位于Cu/Nb细丝包和Cu-Sn芯之间(如图2所示)。该Nausite膜20在408°C以下形成(Cu-Sn $\eta$ 相或 $Cu_6Sn_5$ 的熔化温度)。当形成时,Nausite膜允许Cu扩散到所述芯,同时阻挡Sn向外扩散。这种Cu扩散有利于消耗 $\eta$ 相,并且产生更多具有较高熔点的 $\epsilon$ 相。不幸的是,所述膜随着时间生长,产生更多Nausite,导致如前所述 $Nb_3Sn$ 断开。如果该阶段在210至 215°C下在内锡法混合停留阶段之前进行,或不是由210至215°C内锡法混合停留阶段进行,这点并不重要。

[0021] 2. 在 $\eta$ 相的液化时,Nausite的第二形成22在408°C以上发生,如图4所示,它表现出非常大的颗粒。液体腐蚀Nb细丝和快速产生大块的Nausite 23,从而导致(如前所述) $Nb_3Sn$ 断开。

[0022] 本文所述的新型热处理工艺有利地使用Nausite膜,从而将最高量的Cu扩散到芯中(尽可能消耗最多的 $\eta$ ,从而防止液化),同时抑制作为膜的Nausite的生长。

[0023] 本文所述的新型热处理与上述现有技术不同之处在于,本文所述的新型热处理工艺不会集中于相变或孔隙。反而,本发明的热处理工艺集中于Nausite膜的形成,从而促进Cu扩散到芯中,并尽可能防止 $\eta$ 的液化。

[0024] Nausite膜可以在400°C至350°C下在短短8小时内形成。图5示出了作为时间函数的Nausite膜厚度。由于Nausite相产生断开的 $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,所以期望较低的温度;然而,该膜似乎不会在300°C以下持续地生长。一旦形成所述膜,便会激活了Cu扩散,如图6所示,这种扩散不太依赖于400°C至370°C的温度。应当注意,Cu扩散在350°C以下减慢至无用的量。

[0025] 本文描述的热处理工艺建议将先前的青铜相混合停留替代为>100小时的~350至380°C的Cu扩散停留。例如,一次104小时的370°C的停留导致Nausite的层厚度减小46%。由于减少了Nausite的形成以及增加了Cu的扩散,该热处理将子单元尺寸为35 $\mu\text{m}$ 的线的临界电流密度(在16T)提高了27%,如图7所示。此外,150小时的360°C停留导致Nausite的层厚度减少54%(未测量临界电流密度)。

[0026] 由于Nausite膜在较高温度下快速生长,建议热处理停留为350°C至380°C,并且进行超过100小时,从而尽可能将Cu扩散到芯中,以使 $\eta$ 相青铜至 $\epsilon$ 相青铜的转化最大化。停留时间的实际限制最多约为400小时。在优选实施例中,热处理工艺可包括370°C/104小时+665°C/50小时的热处理。

#### [0027] 示例1

[0028] 为了证明热处理工艺的有效性,它是在一系列分布式阻挡层RRP<sup>®</sup>股线上进行的[14]。这些股线由相同的设计制造为具有相同的最终直径,皆为0.7mm,但在使用标准热处理程序处理时具有不同的超导性能:以25°C/小时的升温速率从室温升至210°C,在210°C下停留48小时,以50°C/小时的升温速率升温至400°C,在400°C下停留48小时,以及以75°C/小时的升温速率升温至650°C,在650°C下停留50小时。图7显示了在4.2K和12T的外加磁场下的临界电流( $I_c$ ),其用于标准热处理和具有改进的Cu混合停留的热处理,以25°C/小时的升温速率从室温升至370°C,在370°C下停留104小时,以75°C/小时的升温速率升温至650°C,在650°C下停留50小时。当应用新的热处理时,该特定的线在12T的临界电流增加了15%,并且在15T的临界电流增加了27%。该热处理允许产生比标准热处理所产生的薄46%的Nausite膜,并且使芯中的Cu含量提高了9%,如图8所示。

[0029] 确切的升温速率对热处理工艺的结果没有显著的影响。升温速率通常被选择为尽可能快,但同时仍然允许产品的均匀加热;即,对较大磁性线圈使用较慢的升温速率。升温速率的实际范围是1°C/小时至75°C/小时。

#### [0030] 参考文献

[0031] [1]A.R.Kaufmann and J.J.Pickett,“Multifilament  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  Superconducting Wire,”J.Appl. Phys.,vol.42,no.1,pp.58-58,Jan.1971.

[0032] [2]C.van Beijnen and J.Elen,“Multifilament  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  superconductors produced by the E.C.N. technique,”IEEE Trans.Magn.,vol.15,no.1,pp.87-90,Jan.1979.

[0033] [3]Y.Hashimoto,K.Yoshizaki,and M.Tanaka,“Processing and properties of

superconducting  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  filamentary wires,”Proc.Fifth Int.Cryog.Eng.Conf.ICEC, no.Kyoto,1974.

[0034] [4]R.Schwall,G.Ozeryansky,D.Hazelton,S.Cogan,and R.Rose,“Properties and performance of high current density Sn-core process MF  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,”IEEE Trans.Magn.,vol.19,no. 3,pp.1135-1138,May 1983.

[0035] [5]M.Field,J.Parrell,Y.Zhang,and S.Hong,“Critical current density in  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  superconducting wire,”U.S.Patent Publication 2006/0081307 A1,20-Apr-2006.

[0036] [6]N.Higuchi,K.Tsuchiya,C.J.Klamut,and M.Suenaga,“Superconducting Properties of  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  Multifilamentary Wires Fabricated by Internal Tin Process,”in Advances in Cryogenic Engineering Materials,A.F.Clark and R.P.Reed,Eds.Springer US,1984,pp.739-746.

[0037] [7]E.Gregory,G.M.Ozeryansky,and M.Suenaga,“Some Effects of Porosity and Hip’ing on Critical Currents in Internal-Tin-Processed Multifilamentary  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  Wires,”Brookhaven National Lab.,Upton,NY (United States),BNL-46846;CONF-9110306--1,Jan.1991.

[0038] [8]S.Fürtauer,D.Li,D.Cupid,and H.Flandorfer,“The Cu-Sn phase diagram, Part I:New experimental results,”Intermetallics,vol.34,pp.142-147,Mar.2013.

[0039] [9]S.Cogan,S.Kwon,J.Klein,and R.Rose,“Fabrication of large diameter external-diffusion processed  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  composites,”IEEE Trans.Magn.,vol.19,no.3, pp.1139-1142,May 1983.

[0040] [10]A.McInturff and D.Larbalestier,“Effect of metallurgical history on ‘ $J_c(5T)$ ’ in surface diffused multifilamentary  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,”IEEE Trans.Magn.,vol.11, no.2,pp.259-262,Mar.1975.

[0041] [11]E.Gregory,E.A.Gulko,and T.Pyon,“Improvements in the properties of internal-tin  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,”IEEE Trans.Appl.Supercond.,vol.7,no.2,pp.1498-1503, Jun.1997.

[0042] [12]J.A.Parrell,Y.Zhang,M.B.Field,P.Cisek,and S.Hong,“High field  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  conductor development at Oxford Superconducting Technology,”IEEE Trans.Appl.Supercond.,vol.13,no. 2,pp.3470-3473,2003.

[0043] [13]S.Martin,A.Walnsch,G.Nolze,A.Leineweber,F.Léaux,and C.Scheuerlein,“The crystal structure of  $(\text{Nb}_{0.75}\text{Cu}_{0.25})\text{Sn}_2$  in the Cu-Nb-Sn system,”Intermetallics,vol.80,pp.16-21,Jan. 2017.

[0044] [14]M.Field,J.Parrell,Y.Zhang,and S.Hong,“Critical current density in  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  superconducting wire,”U.S.Patent 7,368,021 B2,06-May-2008.

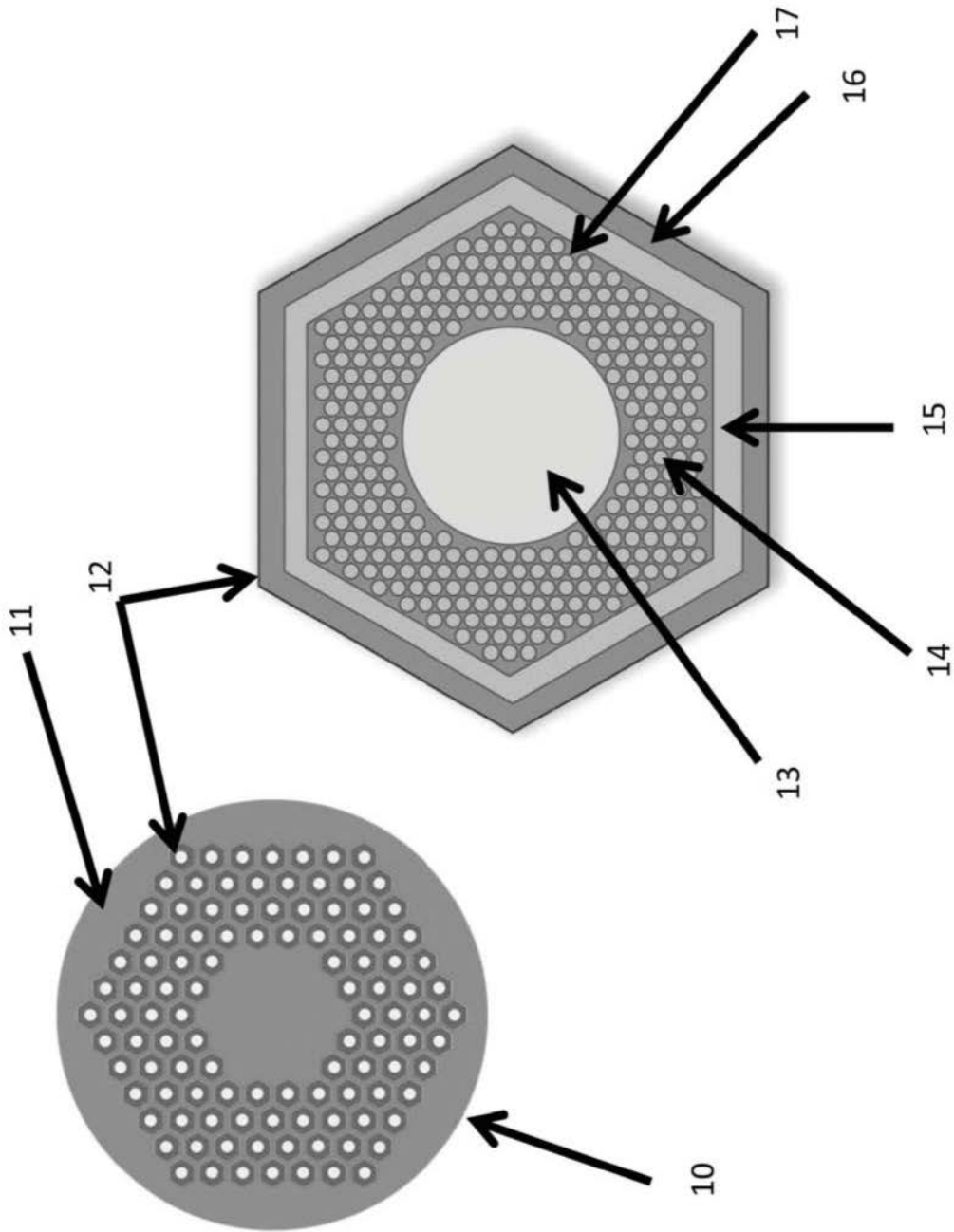


图1

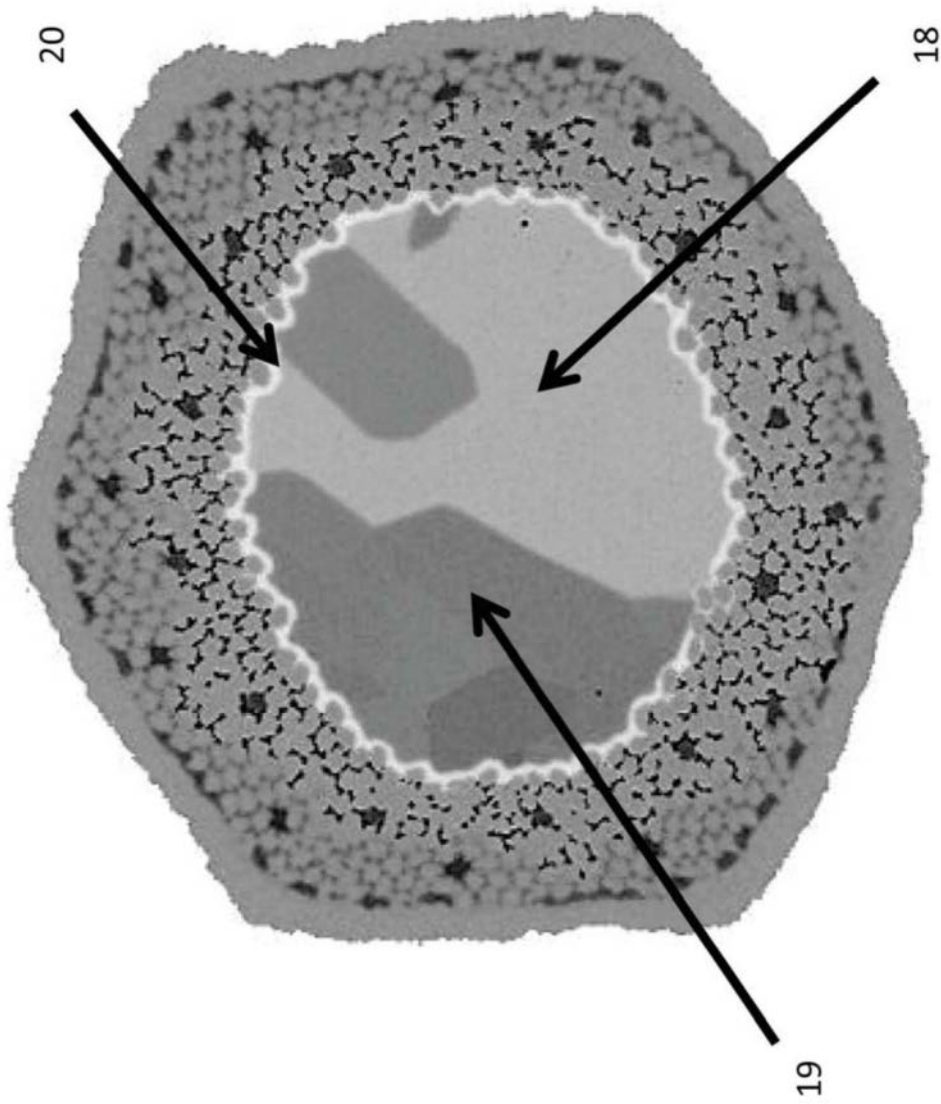


图2

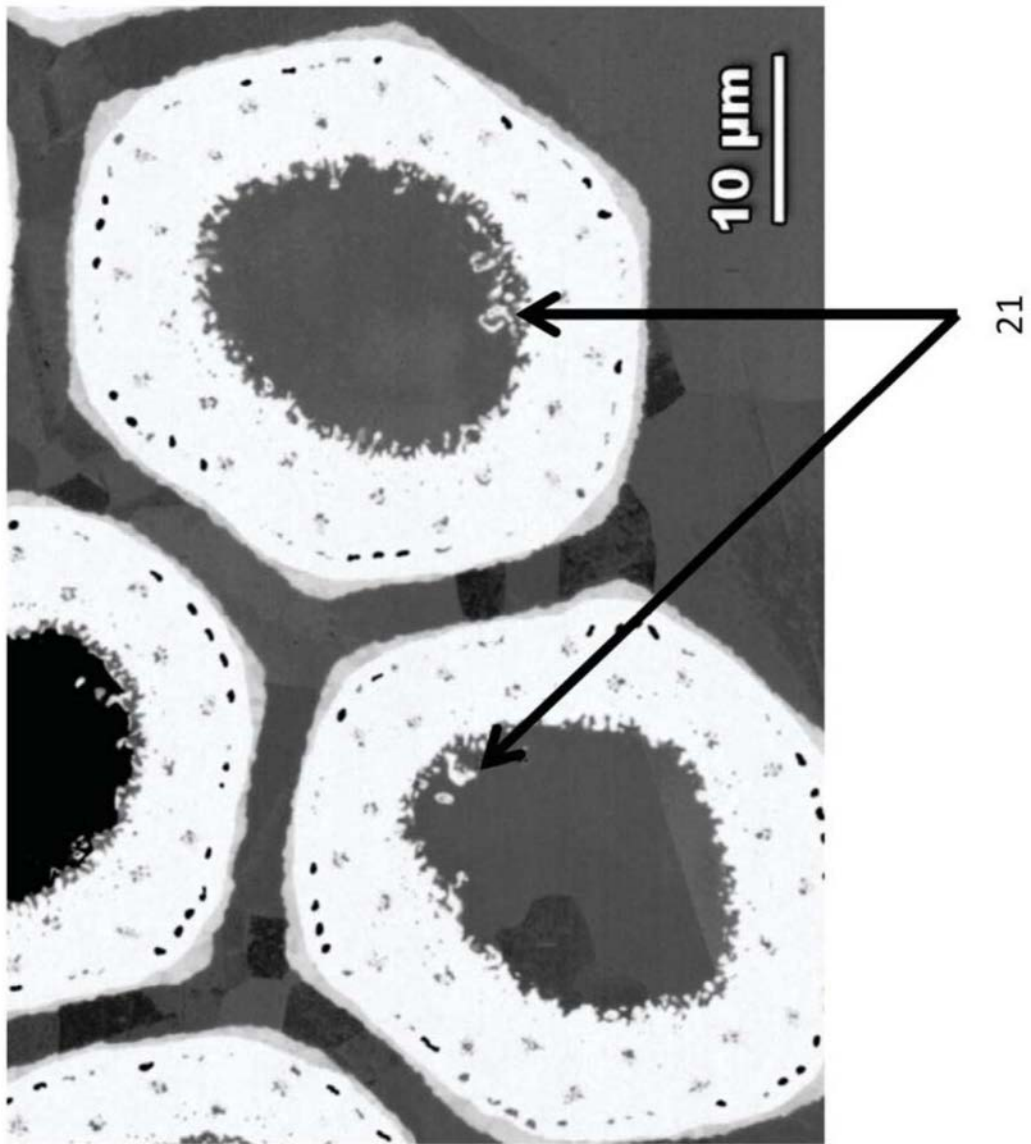


图3

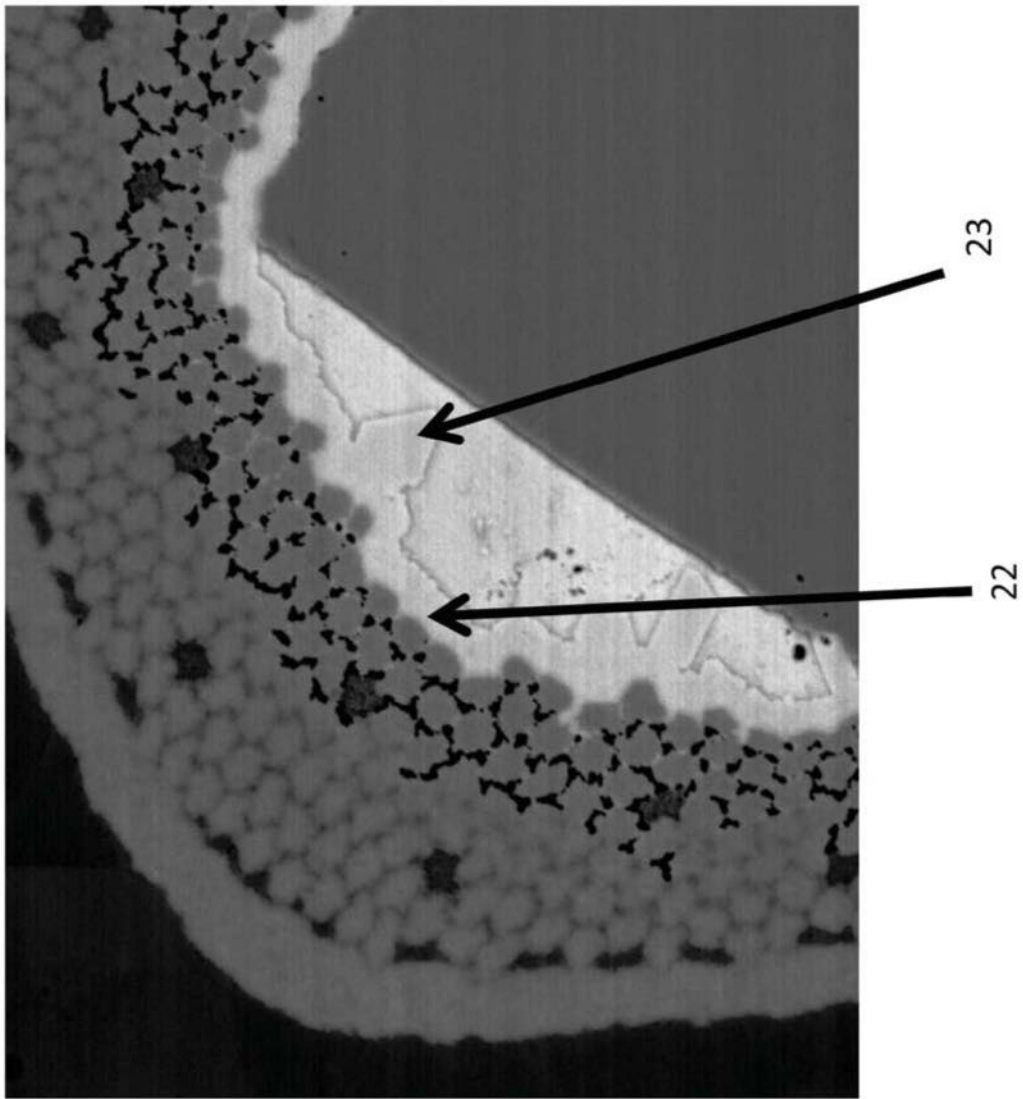


图4

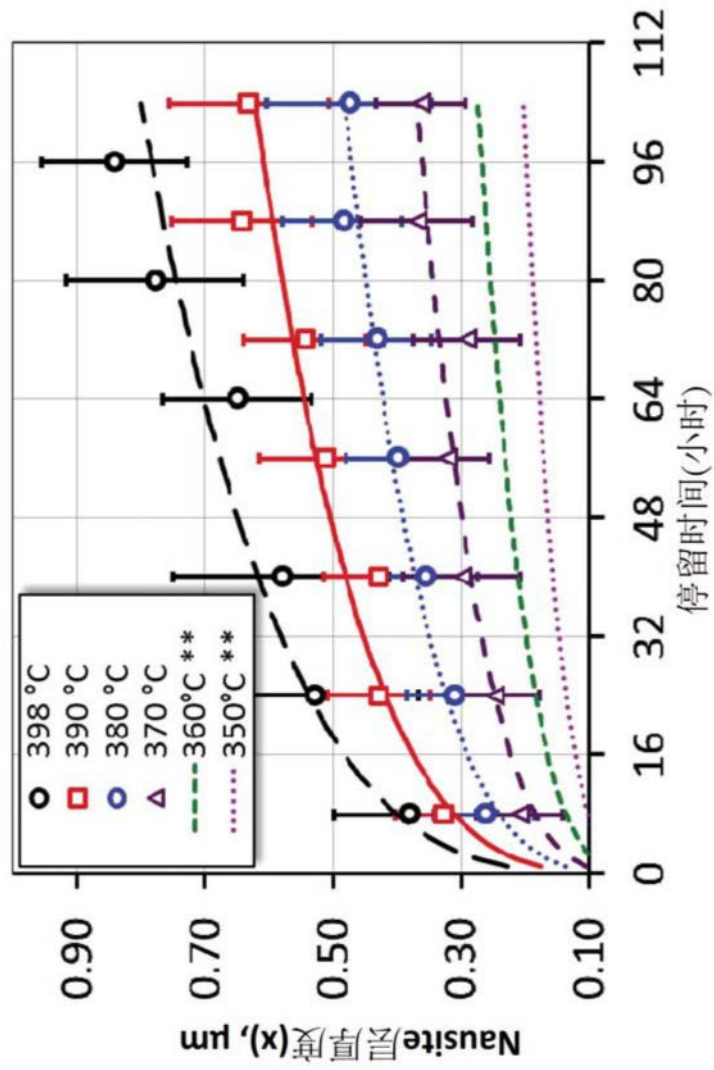


图5

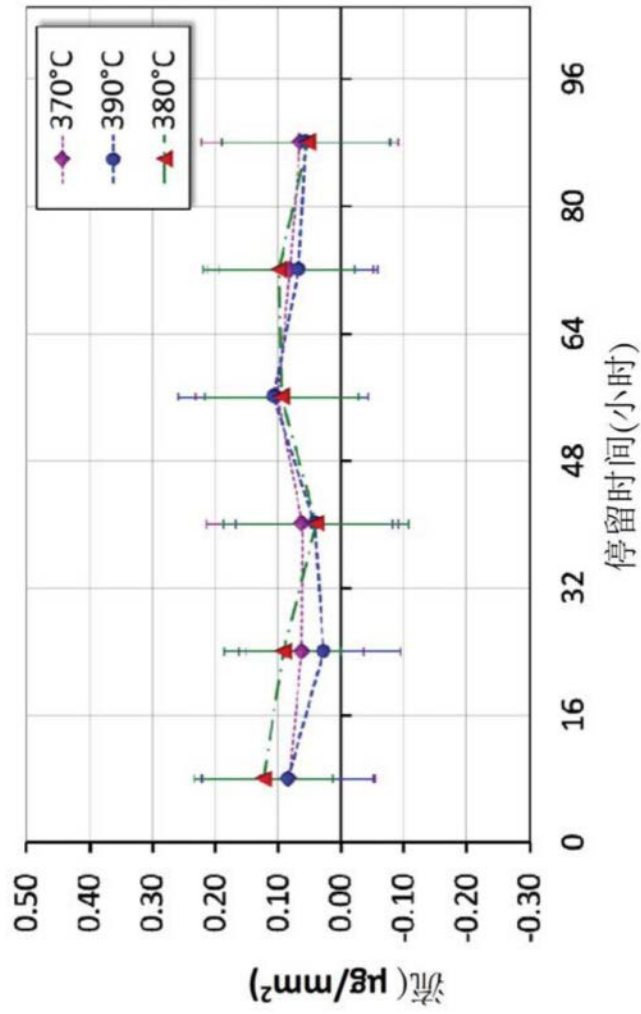


图6

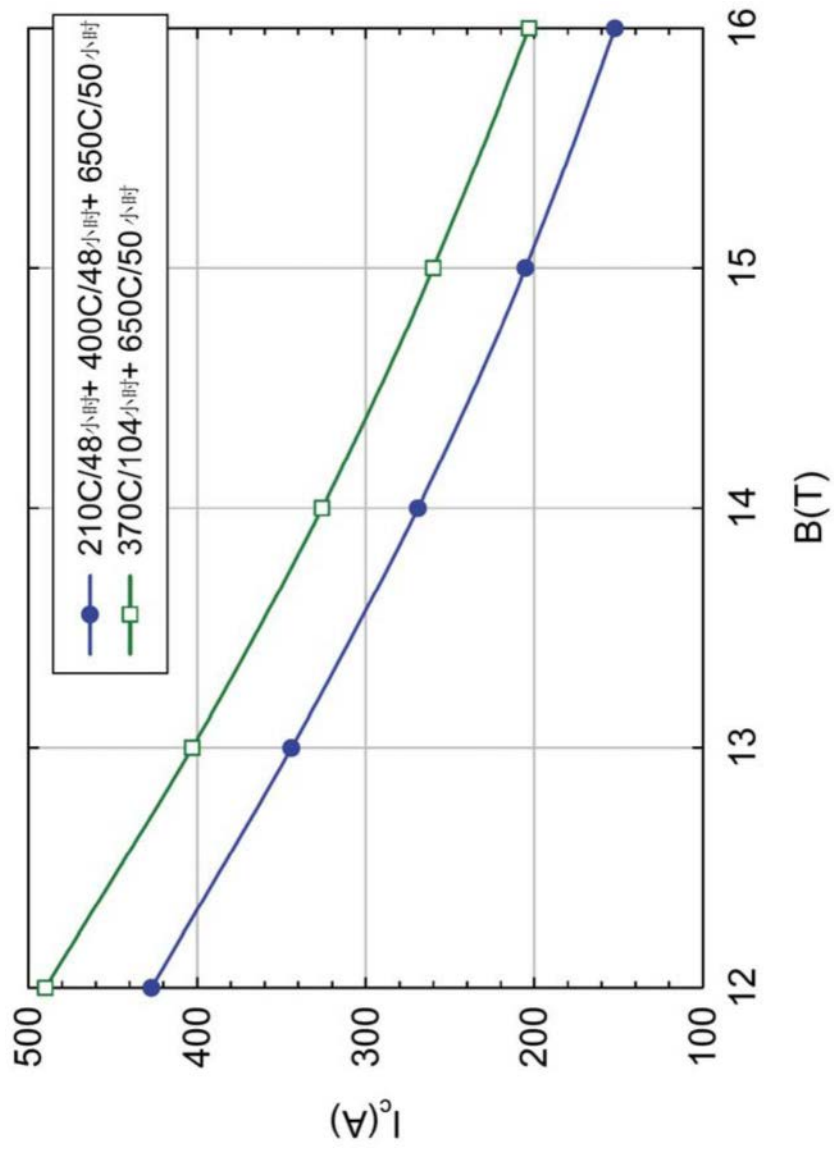


图7

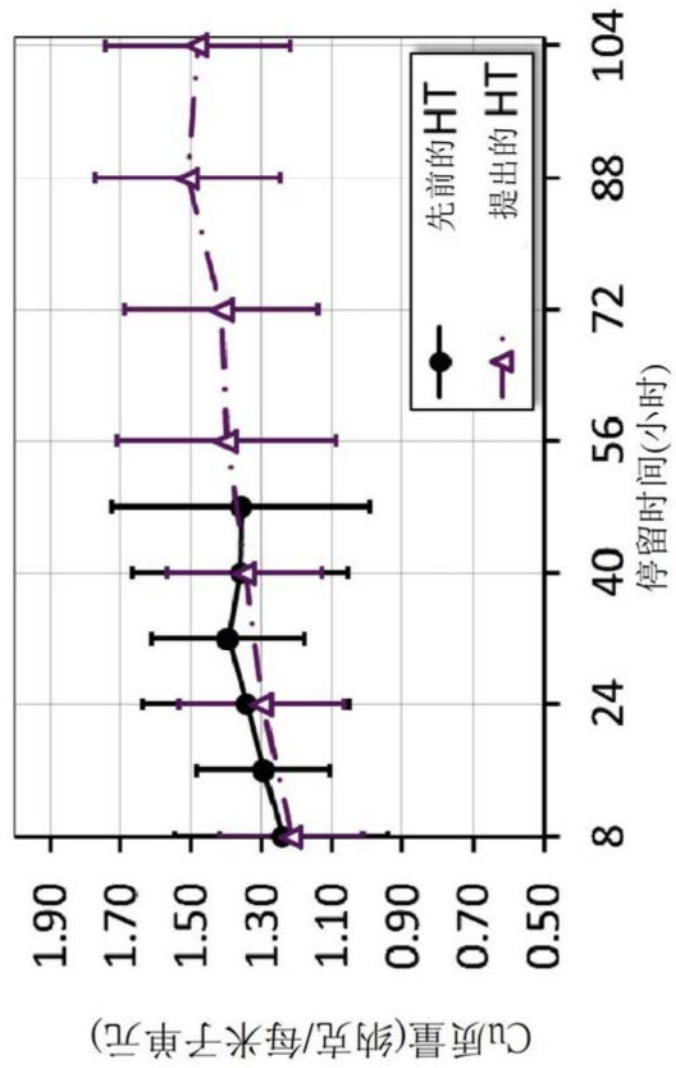


图8