



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105845278 A

(43)申请公布日 2016.08.10

(21)申请号 201610225707.1

(22)申请日 2016.04.12

(71)申请人 东南大学

地址 210096 江苏省南京市四牌楼2号

(72)发明人 余新泉 王小武 张逸芳 潘徐杰

张友法 朱海东 陈锋

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

代理人 柏尚春

(51) Int. Cl.

H01B 13/00(2006.01)

H01B 12/02(2006.01)

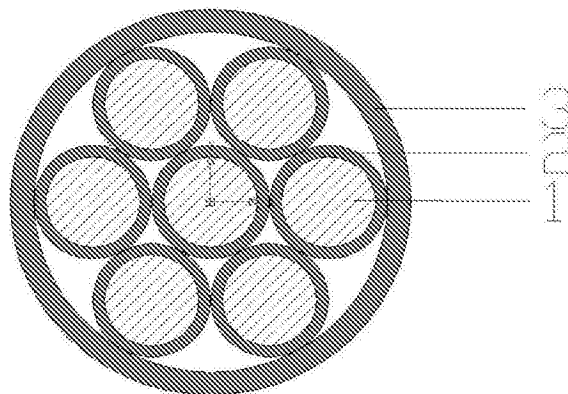
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种实用化多芯MgB₂复合超导线材的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种实用化多芯MgB₂复合超导线材的制备方法,具体步骤是:一、混合和球磨制得前驱粉末;二、将粉末填充至Fe管内;三、拉拔和中间退火处理得到单芯线材;四、将多根单芯线材用无氧铜带包覆进行旋锻和拉拔,得到多芯线材;五、真空烧结得到多芯MgB₂超导线材。结合了PIT法和CTFF法的优点,PIT法制备高质量单芯线材,并用CTFF法以单芯线材为原材料高效制备大尺度多芯MgB₂超导线材。本发明制备的大尺度多芯MgB₂超导线材既保证单芯质量又可以提高制备效率,符合超导线材实用化的要求,有利于超导材料的实际应用。



1. 一种实用化多芯 MgB_2 复合超导线材的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

第一步:在氩气保护环境下,将雾化镁粉、无定形硼粉按照原子比 $Mg:B=1.05:2-1.3:2$ 称量,混合和球磨制得前驱粉末;

第二步:将第一步所述前驱粉末装入一端封闭、经过酸洗处理后的Fe金属管中,制得填充金属管;

第三步:对第二步所述填充金属管进行拉拔和中间退火处理,得到单芯 MgB_2/Fe 线材;其中,拉拔道次加工率为8%-25%,中间退火温度为 $660^{\circ}C-720^{\circ}C$;

第四步:对第三步所述单芯 MgB_2/Fe 线材进行酸洗、定尺和截断,将多根等长单芯线材用无氧铜带包覆,得到二次填充金属管;对二次填充金属管进行旋锻和拉拔得到多芯线材,所述旋锻和拉拔道次加工率为8%-25%;

第五步:将第四步所述多芯线材两端密封,置于真空炉中进行真空烧结,得到多芯 MgB_2 超导线材。

2. 根据权利要求1所述的一种实用化多芯 MgB_2 复合超导线材的制备方法,其特征在于:第一步所述镁粉纯度为99.5%,平均粒径为 $25\mu m$;所述硼粉纯度为98%,平均粒径为 $0.53\mu m$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种实用化多芯 MgB_2 复合超导线材的制备方法,其特征在于:第一步所述氩气保护环境,氩气体积百分含量为99.999%,余量为空气。

4. 根据权利要求1所述的一种实用化多芯 MgB_2 复合超导线材的制备方法,其特征在于所述第一步中的球磨,其过程为:球磨总时间为3h,并让球磨机每隔30min停止运行5min,以防止粉末过热导致镁粉和硼粉发生反应。

5. 根据权利要求1所述的一种实用化多芯 MgB_2 复合超导线材的制备方法,其特征在于所述第二步的酸洗处理为采用浓盐酸和水组成的混合物进行酸洗,然后用水洗净残留酸液,再用无水乙醇冲洗,并将冲洗后的管材置于烘箱内,在 $30^{\circ}C-50^{\circ}C$ 条件下烘干;所述酸洗混合物浓盐酸与水的体积比为1:3-1:10。

6. 根据权利要求1所述的一种实用化多芯 MgB_2 复合超导线材的制备方法,其特征在于所述第四步的多根等长单芯线材的数量为7根或者19根,即相应制备7芯或19芯多芯线材;单芯线材为7根时,单芯线材的截面直径为 $1.5mm-2.5mm$;单芯线材为19根时,单芯线材的截面直径为 $1.0mm-1.8mm$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种实用化多芯 MgB_2 复合超导线材的制备方法,其特征在于所述第四步的无氧铜带的厚度为 $1.5mm-2.5mm$,剩余电阻率不小于100。

8. 根据权利要求1所述的一种实用化多芯 MgB_2 复合超导线材的制备方法,其特征在于所述第五步的多芯 MgB_2 超导线材的外径为 $1.0mm-1.6mm$ 。

9. 根据权利要求1所述的一种实用化多芯 MgB_2 复合超导线材的制备方法,其特征在于所述第五步的真空炉中进行真空烧结,其真空烧结条件为:在压强为 $1Pa-10Pa$ 条件下,以 $8^{\circ}C/min-15^{\circ}C/min$ 的升温速率升至 $700^{\circ}C-800^{\circ}C$ 后保温 $20min-120min$,然后以 $8^{\circ}C/min-30^{\circ}C/min$ 的降温速率冷却至室温。

一种实用化多芯MgB₂复合超导线材的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于超导材料加工工程技术领域,具体涉及一种实用化多芯MgB₂复合超导线材的制备方法。

背景技术

[0002] 2001年初,日本科学家秋光纯教授研究组首次发现MgB₂材料的超导临界转变温度T_c高达39K。与传统低温超导和氧化物高温超导体不同,MgB₂超导材料具有十分简单的化学成分和晶体结构,晶界能承载很高的电流,原材料的成本低廉。同时MgB₂的相干长度比钙钛矿型结构的氧化物超导体相干长度大,这就意味着MgB₂中更易于引入有效磁通钉扎中心。综合其各项特点,MgB₂材料在10-20K、1-3T的磁场范围内应用具有很明显的技术优势,有希望在这一工作区域替代传统低温和氧化物高温超导材料。

[0003] 而采用多芯复合包套技术可以提高超导线材的热稳定性、减小磁通跃迁和交流损耗,因此多芯复合包套是MgB₂超导线工业化应用较佳的发展方向。就现阶段而言,制备多芯MgB₂超导线材的主要方法有粉末装管(Powder In Tube,PIT)法和连续管线成型(Continuous Tube Forming/Filling,CTFF)法。粉末装管法(PIT)原本是第一代高温超导(HTS)材料(Bi系)的生产方法,它的生产工艺相对简单,是目前制备MgB₂线材的主要方法之一。该法主要工艺流程包括前驱粉末的制备及填充、轧制、拉拔、烧结等。该方法加工工艺相对成熟,粉末填充完全后制备线材性能好。但是长包套填粉困难,故限制了其线材的生产长度。连续管线成型(CTFF)法技术相对成熟,相比于PIT法,该法利用机械连续填粉技术替代手工操作,其生产效率大大提高,减少了手工操作,提高了产品的质量。但是该方法存在设备复杂、成本高、粉末流动性和填充性控制难、存在对接口、后期热处理影响线材性能等诸多弱点。目前国际上仅极少数公司已经成功的制备了千米量级的多芯MgB₂超导线带材并应用于商业生产。其中,意大利的Columbus Superconductor公司采用PIT法制备出长度为 1.53×10^3 m,直径为1.0mm的多芯MgB₂/Fe/Ni带材;美国的Hyper Tech.公司采用CTFF法制备了长1500m,直径为1.0mm的14-36芯MgB₂线材,在20K,1T下,线材性能达到 2×10^5 A/cm²。

[0004] 专利“一种多芯MgB₂超导线/带材的制备方法”(CN102280198A)及专利“一种芯部增强MgB₂超导线/带材的制备方法”(CN101989472A)中利用PIT法制备了7芯、13芯等MgB₂/Nb/Cu超导线/带材,上述方法制备的线材长度受到PIT法的限制,其长度已难再突破,限制了线材在超导电机线圈等中的应用;制备过程中使用价格昂贵的Nb管做阻隔层及中心增强体,大大提高了线材制备的成本,弱化了该超导材料本身原材料价格低廉的优势,降低了线材实际大规模应用的竞争力。专利“铁/铜复合包套二硼化镁超导长线的制备方法”(CN1945759A)中利用PIT法制备了几十米长度的MgB₂/Fe/Cu超导线材,其长度难以满足实际应用要求。专利“一种溶液包覆法制备C掺杂多芯MgB₂超导线材的制备方法”(CN103956221A)中,制备了7芯MgB₂超导短线材,其中在单芯制备中采用Nb-Ti复合管外加无氧铜管作为包套材料,其原材料价格昂贵,制备工艺复杂,不适用于大规模实际生产,制备所得到的多芯线材也难达到工业应用的长度要求。

[0005] 综上所述,低成本高效制备大尺度、高粉芯质量的多芯 MgB_2 超导线材是当前亟待解决的问题。

发明内容

[0006] 技术问题:本发明的目的是提供一种实用化多芯 MgB_2 复合超导线材的制备方法,结合了PIT法和CTFF法的优点,PIT法制备高质量单芯线材,并用CTFF法以单芯线材为原材料高效制备大尺度多芯 MgB_2 超导线材。本发明制备的大尺度多芯 MgB_2 超导线材既保证单芯质量又可以提高制备效率,符合超导线材实用化的要求,有利于超导材料的实际应用。

[0007] 技术方案:本发明的一种实用化多芯 MgB_2 复合超导线材的制备方法包括以下步骤:

[0008] 第一步:在氩气保护环境下,将雾化镁粉、无定形硼粉按照原子比 $Mg:B=1.05:2-1.3:2$ 称量,混合和球磨制得前驱粉末;

[0009] 第二步:将第一步所述前驱粉末装入一端封闭、经过酸洗处理后的Fe金属管中,制得填充金属管;

[0010] 第三步:对第二步所述填充金属管进行拉拔和中间退火处理,得到单芯 MgB_2/Fe 线材;其中,拉拔道次加工率为8%-25%,中间退火温度为660℃-720℃;

[0011] 第四步:对第三步所述单芯 MgB_2/Fe 线材进行酸洗、定尺和截断,将多根等长单芯线材用无氧铜带包覆,得到二次填充金属管;对二次填充金属管进行旋锻和拉拔得到多芯线材,所述旋锻和拉拔道次加工率为8%-25%;

[0012] 第五步:将第四步所述多芯线材两端密封,置于真空炉中进行真空烧结,得到多芯 MgB_2 超导线材。

[0013] 其中:

[0014] 第一步所述镁粉纯度为99.5%,平均粒径为25 μm ;所述硼粉纯度为98%,平均粒径为0.53 μm 。

[0015] 第一步所述氩气保护环境,氩气体积百分含量为99.999%,余量为空气。

[0016] 所述第一步中的球磨,其过程为:球磨总时间为3h,并让球磨机每隔30min停止运行5min,以防止粉末过热导致镁粉和硼粉发生反应。

[0017] 所述第二步的酸洗处理为采用浓盐酸和水组成的混合物进行酸洗,然后用水洗净残留酸液,再用无水乙醇冲洗,并将冲洗后的管材置于烘箱内,在30℃-50℃条件下烘干;所述酸洗混合物浓盐酸与水的体积比为1:3-1:10。

[0018] 所述第四步的多根等长单芯线材的数量为7根或者19根,即相应制备7芯或19芯多芯线材;单芯线材为7根时,单芯线材的截面直径为1.5mm-2.5mm;单芯线材为19根时,单芯线材的截面直径为1.0mm-1.8mm。

[0019] 所述第四步的无氧铜带的厚度为1.5mm-2.5mm,剩余电阻率不小于100。

[0020] 所述第五步的多芯 MgB_2 超导线材的外径为1.0mm-1.6mm。

[0021] 所述第五步的真空炉中进行真空烧结,其真空烧结条件为:在压强为1Pa-10Pa条件下,以8℃/min-15℃/min的升温速率升至700℃-800℃后保温20min-120min,然后以8℃/min-30℃/min的降温速率冷却至室温。

[0022] 有益效果:

[0023] 1)本发明采用PIT法制备单芯线材,线材不存在对接口,内部粉芯填充密实,保证后期线材性能。

[0024] 2)在单芯线材制备基础上,本发明采用CTFF法制备多芯线材,制备效率高,线材尺度大,更加适合实际应用。

[0025] 3)本发明雾化镁粉、无定形硼粉按照原子比 $Mg:B=1.1:2$ 称量,过量的镁粉不仅确保硼粉完全反应,而且会提高 MgB_2 材料的热连接性,并能成为有效的磁通钉扎中心提高超导电性能。

[0026] 4)本发明采用剩余电阻率不小于100的无氧铜带作为外包覆材料,导热、导电性能良好,对超导线材起散热、分流等稳定化作用。

[0027] 5)本发明线材烧结温度较低,很大程度上降低了Fe包覆材料与硼粉之间的反应,控制了反应层厚度,确保超导粉芯足量生成。

附图说明

[0028] 图1为本发明实例1制备得到的7芯线材结构示意图。

[0029] 图2为本发明实例2制备得到的19芯线材结构示意图。

[0030] 附图标记说明:1-超导粉芯;2-Fe包覆材料;3-无氧铜包覆材料。

具体实施方式

[0031] 为进一步理解本发明,下面结合具体实施例对本发明方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0032] 实施例1:

[0033] 7芯 MgB_2 超导材料的制备:

[0034] 第一步:在氩气(体积百分含量为99.999%,余量为空气)保护环境下,将雾化镁粉(纯度为99.5%,平均粒径为 $25\mu m$)、无定形硼粉(纯度为98%,平均粒径为 $0.53\mu m$)按照原子比 $Mg:B=1.1:2$ 称量,混合及球磨。球磨总时间为3h,球磨机每隔30min停止运行5min,以防止粉末过热导致镁粉和硼粉发生反应。

[0035] 第二步:将第一步所述前驱粉末装入一端封闭、经过酸洗处理后的Fe金属管中,制得填充金属管。所述酸洗处理为采用浓盐酸和水组成的混合物进行酸洗,然后用水洗净残留酸液,再用无水乙醇冲洗,并将冲洗后的管材置于烘箱内,在 $40^\circ C$ 条件下烘干。所述酸洗混合物浓盐酸与水的体积比为1:7。

[0036] 第三步:对第二步所述填充金属管进行拉拔和中间退火处理,得到外径为2mm的单芯 MgB_2/Fe 线材。其中,单道次拉拔加工率为10%,中间退火温度为 $660^\circ C$ 。

[0037] 第四步:对第三步所述单芯线材进行酸洗、定尺和截断,将7根5m长单芯线材用无氧铜带(厚度为2mm,剩余电阻率不小于100)包覆,得到二次填充金属管。对二次填充金属管进行旋锻和拉拔得到外径为1.5mm的千米级多芯线材。所述旋锻和拉拔道次加工率为10%。

[0038] 第五步:将第四步所述千米级多芯线材两端密封,并置于真空炉中进行真空烧结,得到千米级多芯 MgB_2 超导线材。所述真空烧结条件为:在压强为1Pa条件下,以 $10^\circ C/min$ 的升温速率升至 $700^\circ C$ 后保温80min,然后以 $15^\circ C/min$ 的降温速率冷却至室温。

[0039] 实施例2:

[0040] 19芯MgB₂超导材料的制备:

[0041] 第一步:在氩气(体积百分含量为99.999%,余量为空气)保护环境下,将雾化镁粉(纯度为99.5%,平均粒径为25μm)、无定形硼粉(纯度为98%,平均粒径为0.53μm)按照原子比Mg:B=1.3:2称量,混合及球磨。球磨总时间为3h,球磨仪每隔30min停止运行5min,以防止粉末过热导致镁粉和硼粉发生反应。

[0042] 第二步:将第一步所述前驱粉末装入一端封闭、经过酸洗处理后的Fe金属管中,制得填充金属管。所述酸洗处理为采用浓盐酸和水组成的混合物进行酸洗,然后用水洗净残留酸液,再用无水乙醇冲洗,并将冲洗后的管材置于烘箱内,在40℃条件下烘干。所述酸洗混合物浓盐酸与水的体积比为1:3。

[0043] 第三步:对第二步所述填充金属管进行拉拔和中间退火处理,得到外径为1.0mm的单芯MgB₂/Fe线材。其中,单道次拉拔加工率为10%,中间退火温度为660℃。

[0044] 第四步:对第三步所述单芯线材进行酸洗、定尺和截断,将19根2m长单芯线材用无氧铜带(厚度为2.5mm,剩余电阻率不小于100)包覆,得到二次填充金属管。对二次填充金属管进行旋锻和拉拔得到外径为1.0mm的百米级多芯线材。所述旋锻和拉拔道次加工率为10%。

[0045] 第五步:将第四步所述百米级多芯线材两端密封,并置于真空炉中进行真空烧结,得到百米级多芯MgB₂超导线材。所述真空烧结条件为:在压强为1Pa条件下,以10℃/min的升温速率升至700℃后保温80min,然后以15℃/min的降温速率冷却至室温。

[0046] 实施例3:

[0047] 19芯MgB₂超导材料的制备:

[0048] 第一步:在氩气(体积百分含量为99.999%,余量为空气)保护环境下,将雾化镁粉(纯度为99.5%,平均粒径为25μm)、无定形硼粉(纯度为98%,平均粒径为0.53μm)按照原子比Mg:B=1.2:2称量,混合及球磨。球磨总时间为3h,球磨仪每隔30min停止运行5min,以防止粉末过热导致镁粉和硼粉发生反应。

[0049] 第二步:将第一步所述前驱粉末装入一端封闭、经过酸洗处理后的Fe金属管中,制得填充金属管。所述酸洗处理为采用浓盐酸和水组成的混合物进行酸洗,然后用水洗净残留酸液,再用无水乙醇冲洗,并将冲洗后的管材置于烘箱内,在40℃条件下烘干。所述酸洗混合物浓盐酸与水的体积比为1:10。

[0050] 第三步:对第二步所述填充金属管进行拉拔和中间退火处理,得到外径为1.0mm的单芯MgB₂/Fe线材。其中,单道次拉拔加工率为10%,中间退火温度为660℃。

[0051] 第四步:对第三步所述单芯线材进行酸洗、定尺和截断,将19根2m长单芯线材用无氧铜带(厚度为2.5mm,剩余电阻率不小于100)包覆,得到二次填充金属管。对二次填充金属管进行旋锻和拉拔得到外径为1.0mm的百米级多芯线材。所述旋锻和拉拔道次加工率为10%。

[0052] 第五步:将第四步所述百米级多芯线材两端密封,并置于真空炉中进行真空烧结,得到百米级多芯MgB₂超导线材。所述真空烧结条件为:在压强为1Pa条件下,以10℃/min的升温速率升至700℃后保温80min,然后以15℃/min的降温速率冷却至室温。

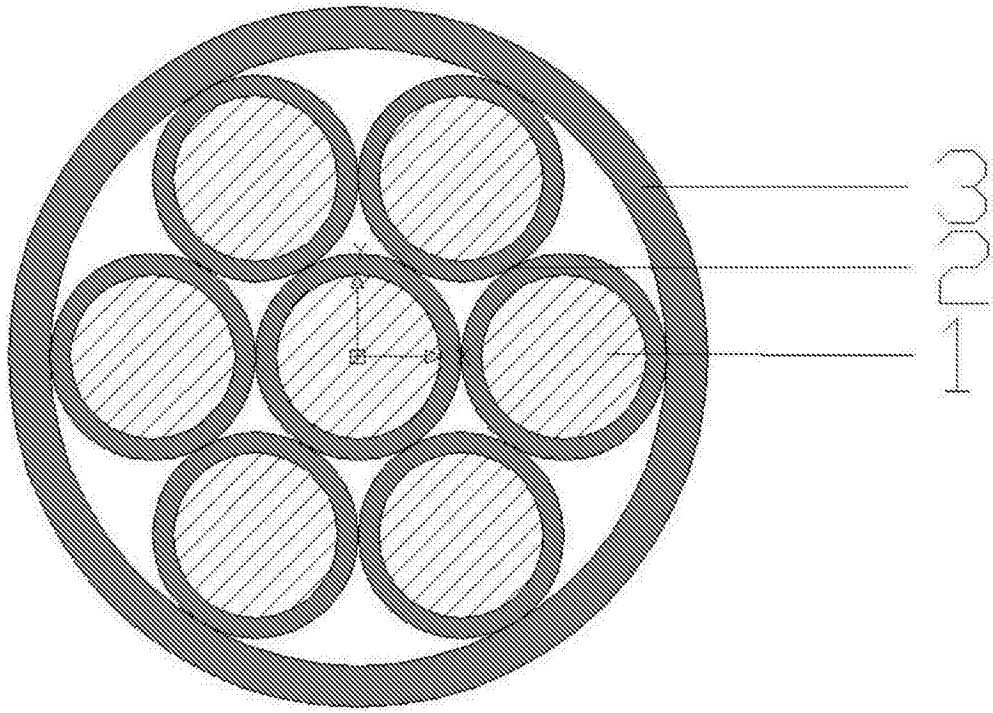


图1

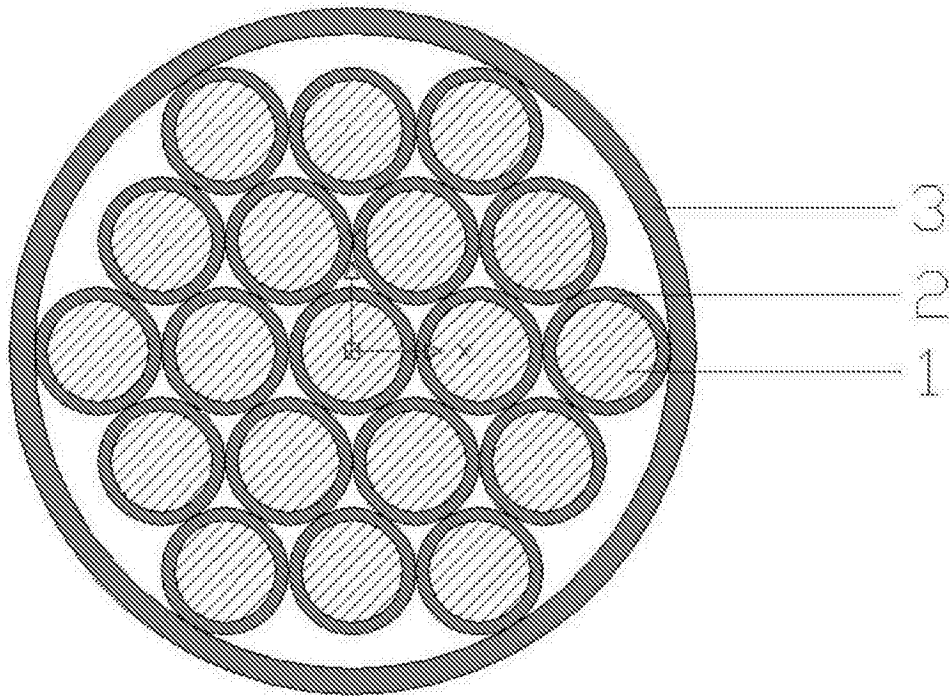


图2