

射频超导腔用高纯铌材制备

任军帅, 张英明, 郭学鹏, 席恩平, 王娟

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 采用高真空电子束炉不少于 3 次熔炼的方式制备了大规格高纯铌铸锭。高纯铌铸锭的纯度达到 99.99%, 剩余电阻率比值 (residual resistivity ratio, RRR) 稳定地大于 300, 满足了射频超导腔用高纯铌材料的要求。高纯铌铸锭的 RRR 值主要受 H、N、O、C 等间隙元素的影响, 随着熔炼次数的增加, 气体元素可有效去除, RRR 值也稳步增长。高纯铌化学元素的检测精度不能完全与 RRR 值对应, 应结合两参数来评价高纯铌铸锭的品质。

关键词: 高纯铌; RRR 值; 电子束熔炼

中图分类号: TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)02-0688-05

高纯铌是具有较高临界温度($T_c=9.2$ K)的第 II 类超导材料。由于其高临界温度、高临界磁场以及低表面电阻, 自 1967 年开始用来代替铜作为高能粒子加速器的内腔材料^[1]。纯铌超导腔的品质因素比铜腔高出 $10^5\sim 10^6$ 倍, 功率损耗小、加速场梯度高、阻抗小, 可以达到极好的能量分辨率和稳定度。而相对于 Nb_3Sn 、 $YBaCuO$ 、 MgB_2 等具有更高 T_c 的射频超导材料, 高纯铌因其优良、均衡的综合特性, 成为目前制造射频超导加速腔的首选材料。根据 2007 年发布的国际直线对撞机(international linear collider, ILC) 设计报告, 大约需要 17000 只 9 单元高纯铌射频超导腔^[2], 如图 1 所示。

美国斯坦福大学在 19 世纪 70 年代, 开发了高纯铌电子束熔炼→高纯铌板制备→半腔拉深→电子束焊接的超导腔制备工艺。此后, 各国研究人员在此工艺基础上进行了广泛深入的研究。目前, 世界超导加速器上工程化应用的大多为细晶粒超导腔。一般而言, 细晶粒

射频超导腔所用高纯铌锭要求 $RRR>300$ 。2004 年, 美国 Jefferson 实验室开始研究大晶粒高纯铌超导腔制备工艺^[1]。该工艺直接从高纯铌铸锭上切取大晶粒铌片, 然后采用铌片拉深半腔、电子束焊接成形, 大大缩短了原有工艺流程, 得到高纯铌射频超导腔体。同样, DESY、CERN、KEK 等机构研究的液压成型铜管无缝超导腔技术, 缩短工艺流程, 减少杂质污染, 从而达到更高的超导加速性能^[3]。

无论哪种射频超导腔制备工艺路线, 都首先需要生产出合格的高纯铌铸锭。各国研究人员也一直致力于进一步提升高纯铌材的品质^[4]。目前, 世界上可以生产 RRR 值大于 300 高纯铌锭的公司主要有德国 W. C. Heraeus 公司、日本 Denkai 公司、美国 Wahchang 公司、巴西 CBMM 公司等。随着中国高能物理领域的高速自主发展, 强流重离子加速器装置 (high intensity heavy-ion accelerator facility, HIAF)、加速器驱动嬗变研究装置 (China initiative accelerator driven system, CIADS) 等加速器项目的建设, 对高纯铌射频超导腔的需求将进一步增加。目前, 仅有东方钨业公司对高纯铌铸锭的制备进行了相关研究^[5]。

为了满足射频超导腔用高纯铌材的巨大需求, 提高高纯铌材品质稳定性, 进一步降低高纯铌射频超导腔工程化应用成本。本研究利用低杂质含量的原料, 采用电子束炉不少于 3 次熔炼的方式, 制备了大规格高纯铌铸锭, 固定了高纯铌铸锭的生产工艺, 实现了 $RRR>300$ 高纯铌材的稳定生产。同时, 分析了高纯铌铸锭的成分、RRR 值随熔炼次数的变化规律, 并研究了成分、取样位置、晶界对 RRR 值的影响, 以期为进一步提高高纯铌材品质提供理论支持。



图 1 9 单元高纯铌射频超导腔

Fig.1 9-cell high purity niobium RF superconducting cavity^[2]

收稿日期: 2018-02-07

作者简介: 任军帅, 男, 1989 年生, 硕士, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86224474, E-mail: rjsh.abc@163.com

1 高纯铌铸锭制备

1.1 原料成分及处理

高纯铌 RRR 值受杂质含量的影响显著,因此需从熔炼原料开始严格控制杂质含量,特别是对 W、Mo、Ta 等电子束去除效果较差的元素进行严格限制,本次熔炼所用原料的 Ta 含量小于 100 μg/g, W、Mo 小于 30 μg/g。为了去除原料表面的污染层,在熔炼前需进行酸洗处理。

1.2 高纯铌铸锭电子束熔炼

采用高真空电子束炉不少于 3 次熔炼的方式制备高纯铌铸锭,以增加熔炼过程中的杂质元素脱气、除杂反应。对于高纯铌铸锭,必须保证在高真空条件下熔炼,否则单纯增加熔炼次数难以提升高纯铌铸锭质量。一般而言,RRR 大于 300 需进行不少于 3 次熔炼,熔炼真空度小于 10⁻² Pa。熔炼真空度随时间的变化如图 2 所示。熔炼开始阶段,当电子束打到材料表面时,炉室真空度短时波动,回复到正常水平后开始正常熔炼,熔炼过程中真空度不断提升。

在高纯铌铸锭各次熔炼后,将铸锭进行扒皮处理,去除表面杂质富集层。扒皮时采用去离子水冷却,以防过热及污染。图 3 为高纯铌铸锭。

1.3 取样分析

在高纯铌铸锭的头、尾部分别切取 10 mm 厚铌片,然后在铌片中心和边部线切割切取 10 mm×10 mm×100 mm 的铌条,最后加工为 5 mm×5 mm×100 mm 的 RRR 值试样。另外切取铌块用作化学成分试样。RRR 值采用四引线法测量,经温度外延法计算获得 RRR 值:

$$RRR = \frac{U_{300\text{K}}}{U_{9.3\text{K}} - U_{300\text{K}} \times 2.1582 \times 10^{-4}} \quad (1)$$

式中, U_{9.3 K} 为铌条在温度 9.3 K 状态下测得的电压, U_{300 K} 为铌条在温度 300 K 状态下测得的电压。

金属元素分析采用辉光放电质谱 (GDMS) 法。

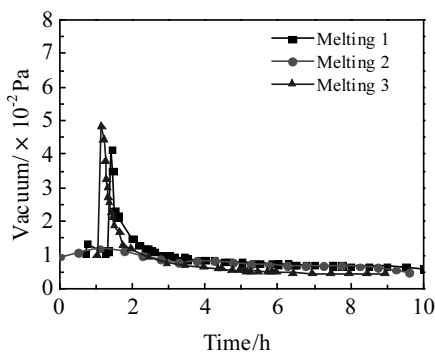


图 2 高纯铌铸锭熔炼真空度

Fig.2 Vacuum in the melting chamber of high purity Nb ingot



图 3 高纯铌铸锭

Fig.3 High purity niobium ingot

2 结果及讨论

2.1 高纯铌铸锭化学成分

铌中的杂质大致可以分为 3 类: (1) O、N、H、C 等非金属杂质; (2) Al、Fe、Ti、Cr、Cu 等蒸气压高的金属杂质; (3) W、Mo、Ta 等蒸气压低的难熔金属。O、N、H、C 等间隙元素非常易于和 Nb 反应,也是影响高纯铌材 RRR 值的主要元素,其去除需要高温 (>2000 °C)、高真空 (<10⁻² Pa) 条件。其中, N、H 元素通过分解、脱气去除; C 元素主要以 CO 的形式脱除; O 元素则主要以 NbO 的形式挥发,少量与 C 元素反应去除。高纯铌中的金属杂质则通过挥发方式去除,其去除效果与各金属元素的蒸气压有关,各金属元素的蒸气压如图 4 所示^[5]。其中, Al、Fe、Ti、Cr、Cu 等蒸气压高的金属元素含量通过电子束熔炼可有效减少,而 W、Mo、Ta 等蒸气压低的难熔金属熔炼去除效果较差。

高纯铌铸锭的化学成分随熔炼次数的变化如图 5 所示。铌在电子束熔炼时熔池温度一般可达到 3400 K 以

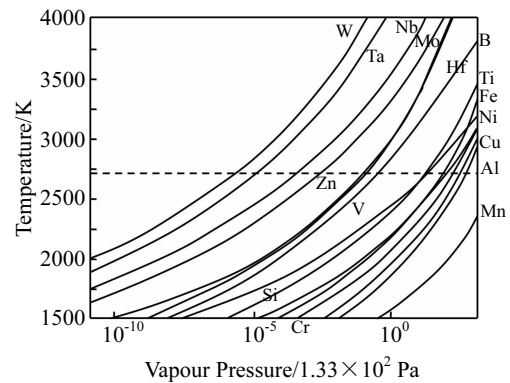


图 4 各元素的蒸气压-温度曲线

Fig.4 Vapour pressure-temperature curves of different elements^[5]

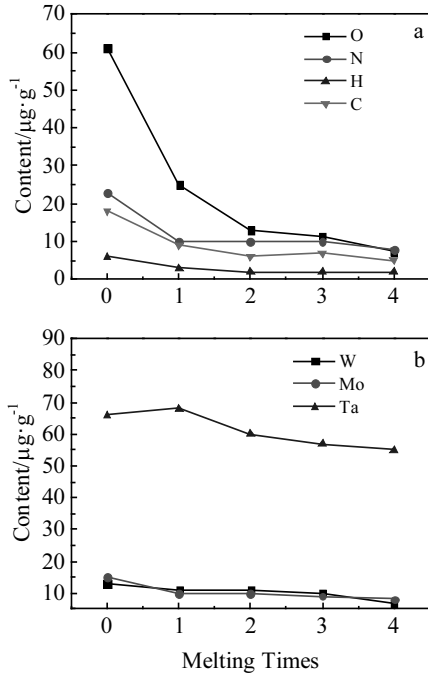


图 5 铸锭化学成分随熔炼次数的变化

Fig.5 Elements content changed with different melting times in Nb ingot: (a) O, N, H, C and (b) W, Mo, Ta

上。铌中 O、N、H、C 等非金属杂质经电子束熔炼可有效除去。实验表明，其最终含量受熔炼真空度的影响显著。在熔炼室真空 $<10^{-2}$ Pa 条件下，H 元素含量可达到 2 $\mu\text{g/g}$ ，O、N、C 元素可降至小于 10 $\mu\text{g/g}$ 。从图 4 中可以看出，W、Ta 的饱和蒸气压比铌更低，Mo 的饱和蒸气压与铌接近。因此，W、Mo、Ta 的电子束熔炼去除效果较差，虽然经过多次熔炼，杂质含量有所下降，但难有量级变化。为保证高纯铌材的品质，严格控制原料中 W、Mo、Ta 杂质的含量是十分必要的。而 Al、Fe、Ti、Cr、Cu 等蒸气压高的金属杂质比较容易挥发去除。最终铸锭的成分如表 1 所示。本研究试样（西北有色金属研究院试样，NIN ingot）超过了德国 DESY 实验室对射频超导腔用高纯铌材化学成分的要求（DESY 标准）。

2.2 高纯铌铸锭 RRR 值

高纯铌铸锭的 RRR 值随熔炼次数的变化如图 6 所示。整体上随着电子束熔炼次数的增加，铸锭的 RRR 值逐步提升。经过 3 次以上电子束熔炼，高纯铌铸锭 RRR 值可以稳定地达到 300~350。

2.3 影响 RRR 值的因素

2.3.1 化学成分

高纯铌铸锭的 RRR 值主要受化学成分的影响。相关文献给出了 RRR 值的经验公式^[5,6]：

表 1 射频超导腔用高纯铌铸锭杂质含量

Table 1 Impurity content of high pure niobium ingot used for RF superconducting cavity ($\mu\text{g/g}$)

Element	DESY standard	NIN ingot
H	≤ 2	≤ 2
N	≤ 10	≤ 10
O	≤ 10	≤ 10
C	≤ 10	≤ 10
Ta	≤ 500	≤ 100
W	≤ 70	≤ 10
Mo	≤ 50	≤ 10
Ti	≤ 50	≤ 1
Fe	≤ 30	≤ 1
Ni	≤ 30	≤ 1

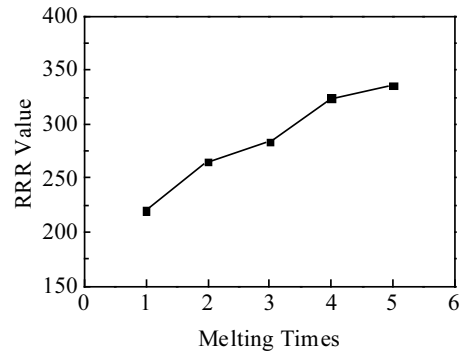


图 6 高纯铌铸锭 RRR 值随熔炼次数的变化

Fig.6 RRR value of high pure Nb ingot changed with different melting times

$$\frac{1}{RRR} = \frac{O}{5800} + \frac{N}{4400} + \frac{H}{3600} + \frac{C}{4700} + \frac{Ta}{1110000} \quad (2)$$

$$\frac{1}{RRR} = \frac{O}{5000} + \frac{N}{3900} + \frac{H}{1550} + \frac{C}{4100} + \frac{Ta}{550000} \quad (3)$$

将各次熔炼成分代入式 (2) 和式 (3) 中，计算得到的 RRR 值和实际值偏差很大，不具有实际预测意义。参照式 (2) 和式 (3) 的形式，用成分和 RRR 值做多元线性回归，得到基于实际数据的计算公式。式 (4) 只考虑了 C、N、H、O 和 Ta 元素，式 (5) 考虑了 C、N、H、O 和 W、Mo、Ta、Si、B、Hf、S 元素。

$$\frac{1}{RRR} = -0.0011 + \frac{O}{24510} + \frac{N}{4367} - \frac{H}{144927} + \frac{C}{2004} - \frac{Ta}{588235} \quad (4)$$

$$\frac{1}{RRR} = -0.0009 + \frac{O}{16556} + \frac{N}{3425} - \frac{H}{20833} + \frac{C}{2041} + \frac{W}{2584} - \frac{Mo}{741} - \frac{Ta}{76923} - \frac{Si}{19230} + \frac{B}{48309} + \frac{Hf}{3300} - \frac{S}{2222} \quad (5)$$

式(4)和式(5)的拟合效果与实际值的对比如图7所示。在趋势上可以较好地与实际值对应。但由于式(4)和式(5)是线性回归强行得到的公式,不具有实际的解释意义,可以看到公式内含有“负值”项,尤其是H含量,明显与实际相违背。根据经验,高纯铌的化学成分与RRR值基本相对应。但高纯铌纯度可达到99.99%,像H元素含量可达到 $1\mu\text{g/g}$,可能受取样污染、分析误差的影响,其分析结果精度不能完全反映RRR值。因此,需要结合RRR值和成分纯度两参数对高纯铌铸锭的品质进行评价。

钽和铌是化学性质相近的同族金属元素,在矿石中共生,较难分离。一般铌原料中含有几百 $\mu\text{g/g}$ 的Ta。本文研究了不同Ta含量铌锭的RRR值,结果表明,在小于 $300\mu\text{g/g}$ 范围内,Ta含量对RRR值没有显著影响,RRR值主要受C、N、H、O等间隙元素的影响。因此,可以通过降低原材料中对Ta的成分要求,来降低高纯铌的制备成本。

2.3.2 取样位置

图8为高纯铌铸锭同一位置的边部与心部的RRR值之差。经过统计,没有发现明显的分布规律。但在铸锭轴向,中部的RRR值较大,往铸锭头、尾端逐渐减小。

2.3.3 晶界

RRR值反映的是材料中杂质和晶格缺陷等对传导电子的散射电阻率,理论上由于晶界为杂质富集处和晶格畸变区,会对RRR值产生影响。这里分别在高纯铌晶粒内部和晶界集中区取样分析RRR值,没有发现明显规律。可能晶界对RRR值的作用较小,被其它因素的影响所遮盖。

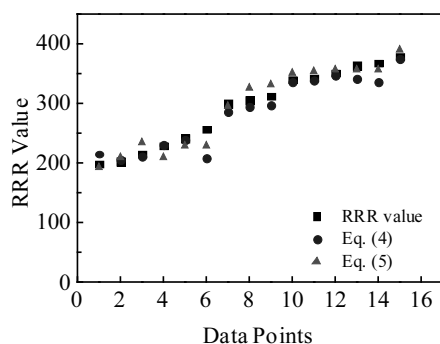


图7 式(4)和式(5)对RRR值的拟合效果

Fig.7 RRR values fitted by Eq. (4) and (5)

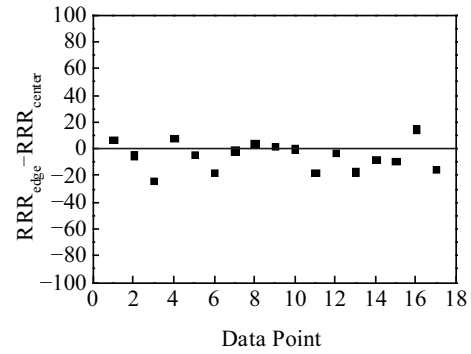


图8 高纯铌铸锭同位置边部与心部RRR值差

Fig.8 Difference of RRR values between the edge and the center of highly pure niobium ingot

3 结论

1) 选用低杂质含量铌原料,采用高真空大功率电子束炉、不少于3次熔炼的方式可以制备大规格高纯铌铸锭。高纯铌铸锭的纯度达到99.99%,RRR值稳定地大于300,满足了射频超导腔用高纯铌材的要求。

2) 高纯铌铸锭的RRR值主要受H、N、O、C等间隙元素的影响,随着熔炼次数的增加,气体元素可有效去除,RRR值也稳步增长,一般需要3次以上熔炼,RRR值即可达到300以上。

3) 高纯铌化学元素的检测精度不能完全与RRR值对应,应结合两参数来评价高纯铌铸锭的品质。

参考文献 References

- [1] Kneisel P, Ciovati G, Dhakal P *et al.* *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*[J], 2015, 774: 133
- [2] Yamamoto A. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2009, 19(3): 1387
- [3] Singer W, Singer X, Jelezov I *et al.* *Physical Review Special Topics-Accelerators and Beams*[J], 2015, 18(2): 2001
- [4] Nagata T. *Teion Kogaku*[J], 2017, 52(2): 85
- [5] Jie Weiping(颜维平), Chen Lin(陈林), He Jilin(何季麟). *Annual Conference of China Nonferrous Metals Society(中国有色金属学会学术年会)*[C]. Beijing: Central South University Press, 2010: 112
- [6] Schulze K K. *JOM*[J], 1981, 33(5): 33

Preparation of High Purity Niobium Ingot for RF Superconducting Cavity

Ren Junshuai, Zhang Yingming, Guo Xuepeng, Xi Enping, Wang Juan
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The high purity niobium ingot for RF superconducting cavities was prepared by electron beam melting of more than three times under high vacuum. The obtained high pure niobium ingots have a purity more than 99.99% and an RRR value more than 300. The purity of the niobium ingots has reached the standard specifications of RF superconducting cavities. The RRR value of high purity niobium ingot is mainly affected by interstitial impurities such as H, N, O, and C. With increasing the times of electron beam melting, the interstitial impurities can be removed effectively, and the RRR values increase steadily. RRR value and impurity content should be combined to evaluate the quality of high purity niobium, since the impurity content alone is insufficient.

Key words: high purity niobium; RRR value; electron beam melting

Corresponding author: Ren Junshuai, Master, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86224474, E-mail: rjsh.abc@163.com