

高温超导带材经高压液氮浸泡后的性能

陈志越¹, 姚周飞², 韩云武¹

(1. 上海电缆研究所有限公司, 上海 200093)

(2. 国网上海市电力公司, 上海 200437)

摘要: 高温超导带材一般运行于高压液氮的环境中, 较大的压力可能会导致液氮渗透至带材内部。当带材由低温回温至室温时, 汽化的液氮会对材料造成损伤。对高温超导带材进行高压液氮浸泡和回温处理后, 对比带材的临界电流值以判断其性能的退化情况, 分析不同的超导材料制备方式和封装工艺对液氮渗透的防护能力, 并根据实验的结果提出工艺改进方法和应用中的有效保护措施。

关键词: 高温超导带材; 高压液氮; 液氮浸泡; 临界电流

中图分类号: TM249.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4354-04

随着研究的不断突破, 高温超导 (HTS) 材料在电力、国防和医疗等领域得到了广泛的应用^[1]。由高温超导材料所制作的设备如超导电缆、超导限流器和超导变压器等, 相比传统的设备具有更高的载流能力、更低的交流损耗以及更小的体积。目前的高温超导设备如超导电缆和超导限流器等, 均会使用加工成带材的超导材料, 市场上的高温超导带材主要分为银包套的铋系高温超导材料的多芯带材 (通常被称为第一代高温超导带材) 和金属基带上外延织构生长的稀土系膜导体 (通常被称为第二代高温超导带材)^[2]。

高温超导材料为金属氧化物, 属于陶瓷材料, 其机械性能较差。为提高其机械性能, 一般会在超导材料的外面封装一层保护层。高温超导体在低于临界温度时才能由正常态转变为超导态, 因此通常将超导带材浸泡于作为冷媒的高压液氮中。由于封装工艺的问题或者带材表面的缺陷, 较高的压强可能会使液氮渗透入超导带材内, 对材料的性能产生影响^[3]。

临界电流特性决定了材料的载流性能, 是超导材料最重要性能参数, 超导材料其他性能都直接或间接的与临界电流特性相关^[4]。高温超导材料的临界电流值 (I_c) 主要受材料的温度和周围磁场强度的影响, 其他的因素通过这 2 个因素间接地影响超导材料的临界状态^[5,6]。

为了探究高压液氮对超导带材性能的影响, 分别将不同工艺的一代和二代高温超导带材在高压液氮中浸泡, 对浸泡后回温的超导带材的临界电流性能进行测试和对比。分析不同工艺的超导带材在高压液氮中浸泡后

临界电流性能的退化情况, 并研究可行的保护措施。

1 实验

将长度为 190 mm 的超导带材样品放置于压力可控的液氮储罐中, 实验中的液氮压强为 0.59 MPa。为了模拟超导长带的浸泡情况, 对带材的两端用焊锡进行部分密封, 这样由于高压被挤入带材内部的液氮在回温的过程中, 蒸发后的氮气不易从带材两端排出。超导带材每浸泡 48 h, 将带材样品取出并回温, 观察带材样品是否出现鼓包或开裂, 并通过四引线法测量带材样品的临界电流值。

2 结果与分析

2.1 一代高温超导带材

由于生产工艺的因素, 在高压液氮环境下, 一代高温超导带材更容易被液氮渗入。为提高芯密度, 部分厂商对超导带材进行过压处理^[3,7]。首先对未经过过压处理的一代超导带材和经过过压处理的一代超导带材进行对比测试。未经过过压处理工艺的一代超导带材的 3 个样品的临界电流值随浸泡的变化曲线如图 1 所示, 3 个带材样品经过反复 3 次总计 144 h 的浸泡之后均出现了鼓包, 临界电流值较浸泡前的初始值退化了 68%~83%。随着浸泡次数和时间的增加, 超导带材的临界电流值均出现了持续的衰减。这是由于一代的高温超导带材是由数十根超导芯棒组合而成^[2], 所以带材内部容易存在间隙。在高压环境中, 液氮会从两端焊接的缝隙渗透入超导带材内部, 在回温的过程中, 内部的液氮汽化, 对材料的性能造成损伤。

收稿日期: 2019-12-12

基金项目: 国家电网公司科技项目 (520940180014)

作者简介: 陈志越, 男, 1991 年生, 硕士, 上海电缆研究所有限公司超导工程技术研究中心, 上海 200093, E-mail: chenzyue@secr.com

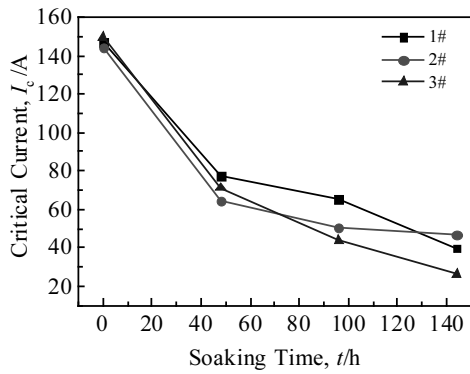


图 1 一代带材的临界电流值随浸泡时间的变化
Fig.1 Critical current of 1G tapes versus soaking time

图 2 所示为经过了过压处理工艺的一代高温超导带材在高压液氮中浸泡后临界电流值的变化，其中 1#带材经过 3 次总计 144 h 的浸泡后，临界电流值出现了明显的衰减。经过 384 h 的浸泡后，带材样品出现了鼓包，其临界电流值较初始值下降了 47%。2#和 3#带材临界电流的平均值均高于 220 A，虽然极差均高于 9 A，但是相对标准偏差均低于 3.45×10^{-2} ，所以每次浸泡后测量的临界电流值在平均值附近波动，因此带材样品的性能没有产生退化。说明一代高温超导带材经过过压处理后，芯密度得到提升，可以一定程度上防止液氮浸入带材内。

2.2 二代高温超导带材

二代高温超导带材由于使用的是镀膜的工艺，整体为层状结构。二代高温超导带材包括基带、缓冲层和超导层以及保护层^[8]，不同厂商生产的二代高温超导带材每层的工艺和材料均有不同。图 3 的样品带材为镍钨合金作为基带材料，加工完缓冲层及超导层后，在超导面和基带面都镀上银层，再使用黄铜作为保护层封装的二代高温超导带材。3 个带材样品经过 288 h 的浸泡后，其

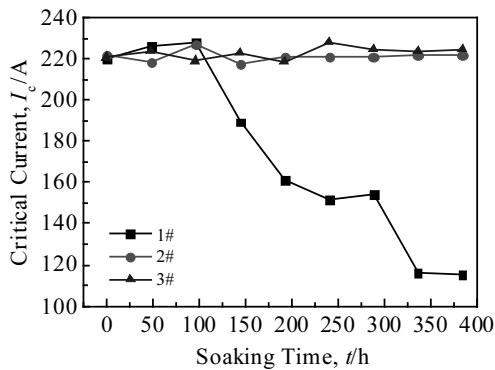


图 2 过压处理后一代带材的临界电流值随浸泡时间的变化
Fig.2 Critical current of 1G tapes after overpressure treatment versus soaking time

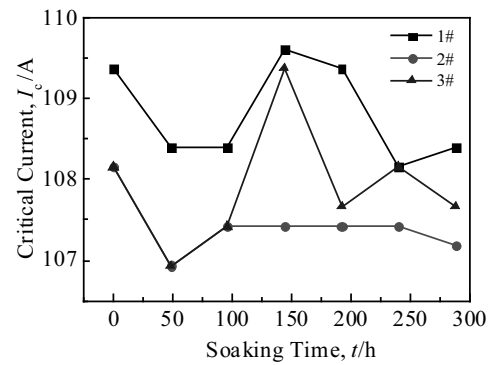


图 3 镍钨合金为基带的二代带材的临界电流值随浸泡时间的变化
Fig.3 Critical current of 2G tapes with Ni-W alloy as baseband versus soaking time

临界电流的极差均低于 3 A，标准偏差均低于 4.73×10^{-3} ，所以带材的临界电流值没有出现明显的退化。这是由于二代高温超导带材整体结构密度较高，带材内的间隙较小，且由于镍钨合金材质延展性较好，在超导带材被截断的时候，镍钨合金对切口形成了密封保护。

以哈氏合金作基带，镀完超导层后，仅在超导面一侧镀银，并使用黄铜封装的二代高温超导带材的浸泡结果如图 4 所示。1#和 2#带材样品经过 288 h 的浸泡后临界电流值的标准偏差值分别为 1.26×10^{-2} 和 1.35×10^{-2} ，因此 1#和 2#带材样品的性能均未出现衰减。3#带材经过二次 96 h 的浸泡后，临界电流值出现了大幅的衰减。经过 144 h 的浸泡之后，带材的临界电流值退化超过 50%。图 5 所示为带材两端使用焊锡密封处理后，将带材样品在高压液氮中浸泡的实验结果。取样的 3 个带材样品经过多次浸泡后，带材的临界电流的平均值均超过 120 A，不确定度均低于 1.81，极差均低于 5 A，带材的相对标准偏差均低于 1.87×10^{-2} ，因此带材的临界电流性能未

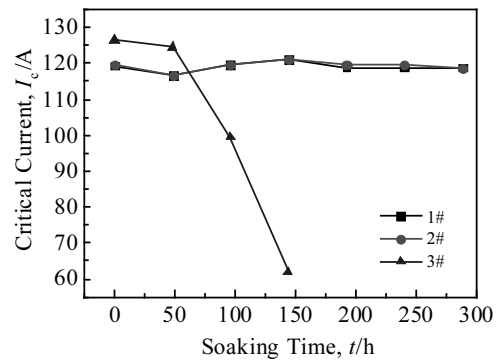


图 4 黄铜封装工艺的二代带材的临界电流值随浸泡时间的变化
Fig.4 Critical current of 2G tapes packaged with brass versus soaking time

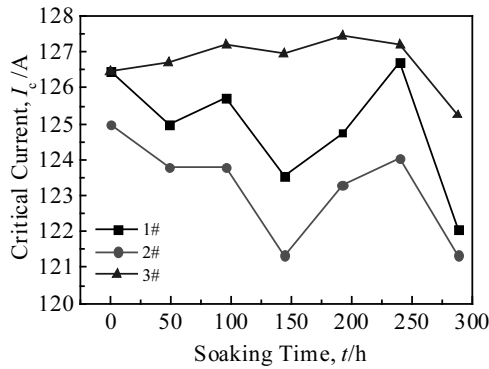


图 5 密封处理后黄铜封装工艺的二代带材的临界电流值随浸泡时间的变化

Fig.5 Critical current of 2G tapes packaged with brass after complete sealing treatment versus soaking time

出现明显的退化。因此将带材两端密封后，可以有效地防止高压液氮渗入超导带材内。

将哈氏合金作为基带，在超导面和基带面两面都镀铜，并使用硬态紫铜封装的二代高温超导带材的浸泡结果如图 6 所示。1#和 2#带材样品经过 288 h 的浸泡后其临界电流的相对标准偏差分别为 1.12×10^{-2} 和 8.97×10^{-3} ，说明 1#和 2#带材样品的性能经过浸泡后没有产生明显的衰减。实验结果显示 3#带材在经过一次浸泡之后，其临界电流值退化就超过 85%，基本失去了超导特性。3#带材样品性能与 1#和 2#带材样品性能的差异是由于产品工艺的稳定性所导致的，3#带材的内部存在间隙，致使渗入的液氮回温后汽化，破坏材料的结构。图 7 所示为将带材两端用焊锡密封处理后，带材样品在高压液氮中浸泡后临界电流的测试结果。5 个样品的不确定度均低于 2，相对标准偏差均低于 3.22×10^{-2} ，所以超导带材的临界电流值均未出现衰减。超导带材两端完全

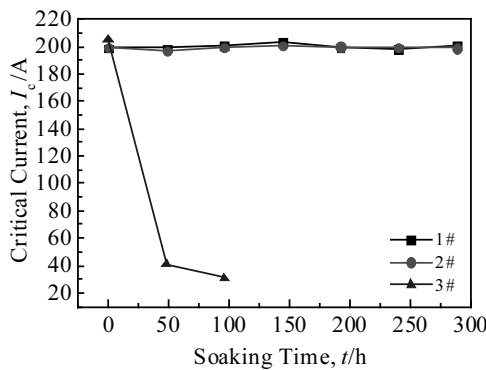


图 6 镀铜工艺的二代带材的临界电流值随浸泡时间的变化

Fig.6 Critical current of 2G tapes with copper plating versus soaking time

密封后，再在高压液氮中浸泡时，液氮难以渗入带材内。

以哈氏合金为基带，在超导面和基带面都镀上 0.5 mm 厚的银层，使用硬态紫铜封装并将两端密封的二代高温超导带材浸泡后结果如图 8 所示。1#、2#、4#和 5#带材的临界电流经过 240 h 的浸泡之后均没有出现明显的衰减，相对标准偏差不超过 1.15×10^{-3} 。3#带材经过 144 h 的浸泡后，临界电流值出现了大幅的衰减，其衰减的出现是由于带材封装的表面存在间隙，液氮由间隙浸入带材内部。3#带材样品出现大幅度的衰减后，随着浸泡的次数和时间的增加，带材的临界电流值出现了进一步的衰减。当浸泡至 240 h 时，3#带材样品的临界电流值较浸泡前初始值退化 16%。在基带面和超导面都镀上 1 mm 厚银层的超导带材测试结果如图 9 所示，1#带材在经过 144 h 的浸泡后，临界电流值出现了持续的缓慢衰退。经过 240 h 的浸泡后，带材样品的临界电流值衰减了 5.3%，其相对标准偏差为 6.02×10^{-3} ，说明样品性

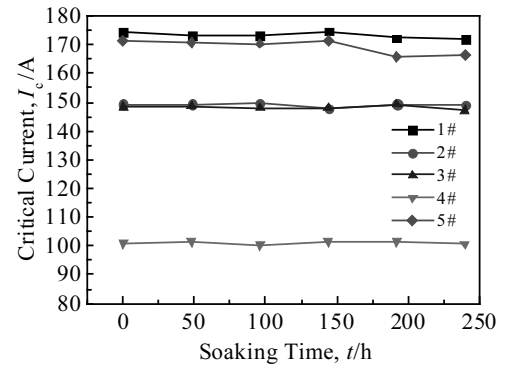


图 7 密封处理后镀铜工艺的二代带材的临界电流值随浸泡时间的变化

Fig.7 Critical current of 2G tapes with copper plating after complete sealing treatment versus soaking time

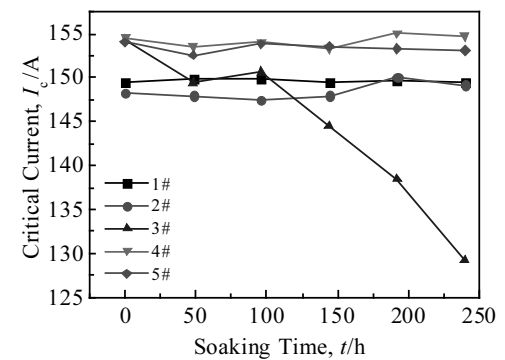


图 8 密封处理后镀薄层银工艺的二代带材的临界电流值随浸泡时间的变化

Fig.8 Critical current of 2G tapes with thin layer of silver plating after complete sealing treatment versus soaking time

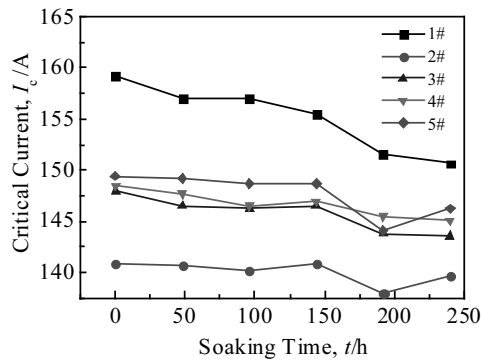


图 9 密封处理后镀厚层银工艺的二代带材的临界电流值随浸泡时间的变化

Fig.9 Critical current of 2G tapes with thick layer of silver plating after complete sealing treatment versus soaking time

能衰减并不明显。2#~5#带材样品经过 240 h 的浸泡后, 其相对标准偏差均不高于 1.69×10^{-2} , 说明 2#~5#样品的性能相对稳定。经过以上的对比可以发现镀更厚的银层可以提高带材内部的密度, 虽然银的浸润性更好, 但是镀银的厚度相对镀铜较薄, 所以镀银的带材样品在高压液氮中更容易被液氮渗透。

3 结 论

1) 通过对不同工艺的高温超导带材的对比研究, 经过过压处理工艺的一代高温超导带材在高压液氮中多次浸泡及回温后, 其临界电流性能要优于未经过过压处理

的一代高温超导带材。

2) 在二代高温超导带材中, 使用镍钨合金做基带的带材可有效地阻止液氮的渗透。二代高温超导带材的超导面和基带面同时镀上铜相比镀银可以更好地阻止液氮的渗透, 不同的封装材料也会有不同的影响。在高温超导带材的应用中, 将超导带材的两端完全密封, 可有效防止液氮在高压环境中渗入带材内部。

参考文献 References

- [1] Wang Yinshun(王银顺), Zhang Han(张瀚). *Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy*(电工电能新技术)[J], 2017, 36(10): 8
- [2] Xin Ying(信赢). *Superconducting Power Cable*(超导电缆)[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2013: 31
- [3] Wang Xingdong(王醒东). *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2014(1): 33
- [4] Lin Liangzhen(林良真). *Superconductivity Application*(超导电性及其应用)[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 1998: 267
- [5] Guo Zhichao(郭志超), Suo Hongli(索红莉), Liu Zhiyong(刘志勇) *et al.* *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2010, 41(12): 2041
- [6] Chen Zhiyue(陈志越), Han Yunwu(韩云武), Huang Yijia(黄逸佳). *Cryogenics & Superconductivity*(低温与超导)[J], 2018, 46(5): 46
- [7] Ayai N, Kikuchi M, Yamazaki K *et al.* *SEI Technical Review*[J], 2006(169): 103
- [8] Wang Wei(王伟), Liu Linfei(刘林飞), Li Yijie(李贻杰). *Modern Physics*(现代物理知识)[J], 2018(3): 51

Properties of High Temperature Superconductor (HTS) Tape After Soaking in Liquid Nitrogen Under High Pressure

Chen Zhiyue¹, Yao Zhoufei², Han Yunwu¹

(1. Shanghai Electric Cable Research Institute Co., Ltd, Shanghai 200093, China)

(2. State Grid Shanghai Municipal Electric Power Company, Shanghai 200437, China)

Abstract: The high-temperature superconductor (HTS) tape generally works in the environment of liquid nitrogen under high pressure, and liquid nitrogen may permeate into the interior of the tape because of the high pressure. As a result, the material would be damaged by the vaporized liquid nitrogen when the HTS tape recovers from low temperature to room temperature. In the present paper, the performance degeneration of material was determined after soaking in high-pressure liquid nitrogen and recovering from low temperature to room temperature by comparing the critical current value of the HTS tapes. The ability to defend liquid nitrogen penetration of the tapes with different preparation methods and encapsulation process was also analyzed. Then the improvement on production technique and effective protective measures in the application were proposed according to the results of the experiment method.

Key words: HTS tape; liquid nitrogen with high pressure; soaking in liquid nitrogen; critical current

Corresponding author: Chen Zhiyue, Master, Technologies Research Centre of Superconducting Project, Shanghai Electric Cable Research Institute Co., Ltd, Shanghai 200093, P. R. China, E-mail: chenzhiyue@secr.com