

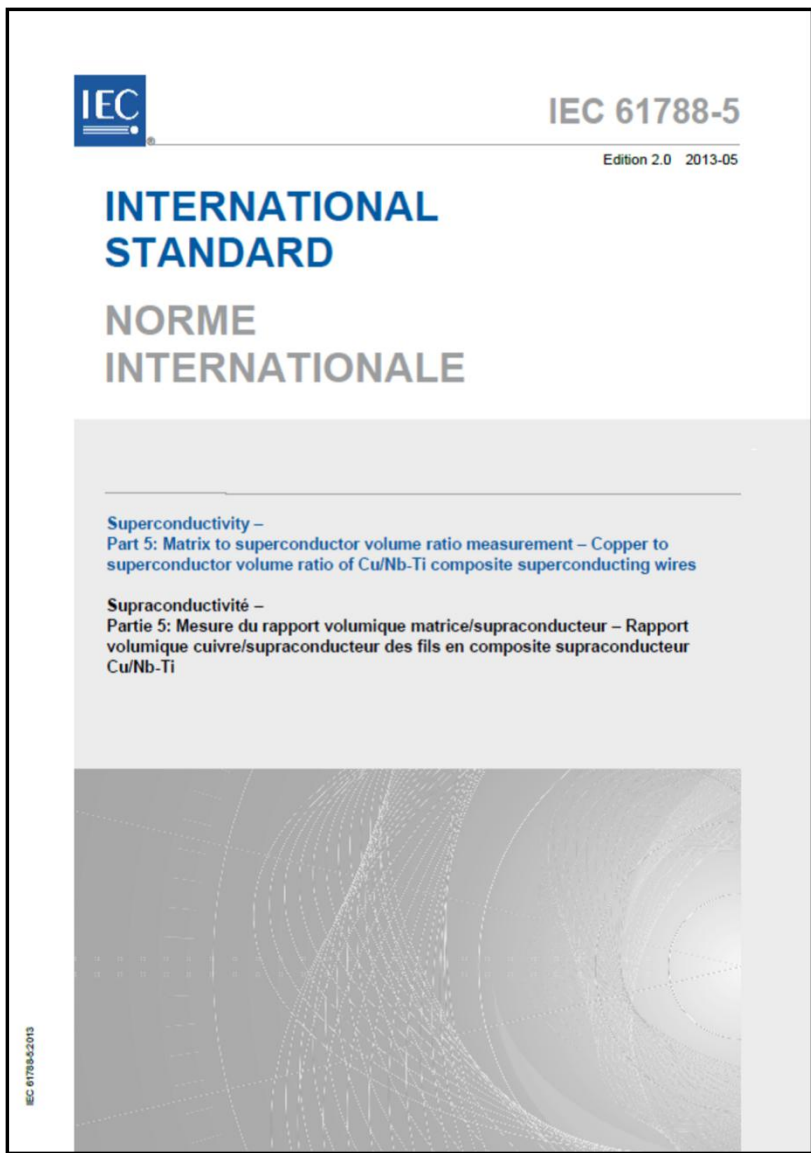
# 基体与超导体体积比测量 铜-铌钛(Cu/Nb-Ti)复合超导线 铜-超[体积]比的测量

宣讲人：冯 冉

西部超导材料科技股份有限公司

- 前言、引言
- 1 范围
- 2 规范性引用文件
- 3 术语和定义
- 4 原理
- 5 化学药品
- 6 装置
- 7 测量步骤
- 8 结果的计算
- 9 测试方法的不确定度
- 10 测试报告
- 附录铜质量法

# 前言



## 采标

翻译法等同采用 IEC 61788-5:2013

GB/T 22587-2017/IEC 61788-5:2013

本标准代替 GB/T 22587-2008, 本标准与 GB/T 22587-2008 相比, 主要对下列技术内容作了修改:

- 用术语“不确定度”代替了“准确度”和“精确度”;
- “铜的溶解”一章, 删除原有的“注 1”“注 2”, 原来的“注 4”纳入正文;
- 附录 A 由 6 章扩充到 9 章, 增加了“概述”“去除绝缘覆层、清洁、干燥”和“用第二个样品重复过程”3 章;
- 附录 B 的标题由“Nb-Ti 的密度”改成“基于 Nb-Ti 比例的密度”, 增加了表头“表 B.1 Nb-Ti 的密度”, 并且修订了“注 2”;
- 增加了资料性附录 E “关于不确定度”;
- 增加了资料性附录 F “Cu/Nb-Ti 复合超导体铜-超[体积]比测试方法的不确定度评定”;
- 增加了“参考文献”。

# 前言



ICS 77.040.99  
H 21



中华人民共和国国家标准

GB/T 22587—2017/IEC 61788-5:2013  
代替 GB/T 22587—2008

基体与超导体体积比测量  
铜-铌钛(Cu/Nb-Ti)复合超导线  
铜-超[体积]比的测量

Matrix to superconductor volume ratio measurement—Copper to  
superconductor volume ratio of Cu/Nb-Ti composite superconducting wires

(IEC 61788-5:2013, Superconductivity—Part 5: Matrix to superconductor  
volume ratio measurement—Copper to superconductor volume  
ratio of Cu/Nb-Ti composite superconducting wires, IDT)

2017-12-29 发布

2018-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布

## 归口

全国超导标准化技术委员会(SAC/TC 265)

## 起草单位

西部超导材料科技股份有限公司

中国科学院物理研究所

西北有色金属研究院

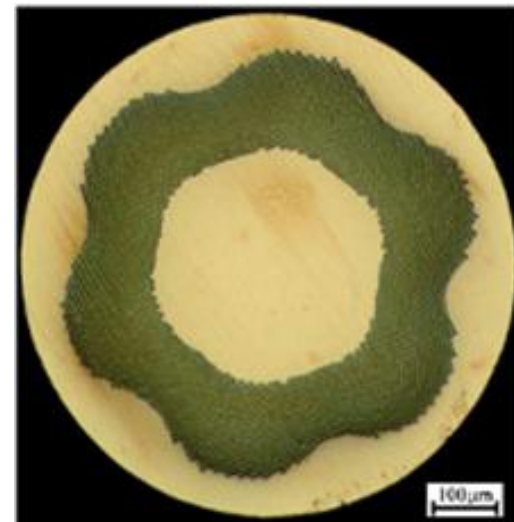
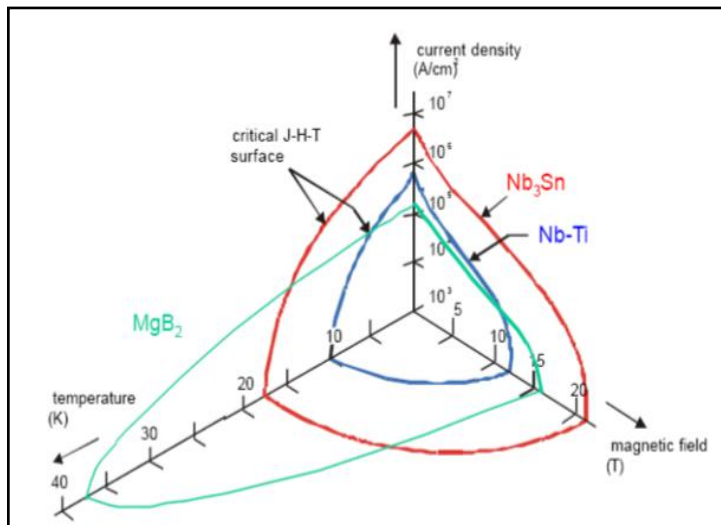
北京有色金属研究总院

华北电力大学

## 发布实施

发布：2017.12.29 实施：2018.04.01

铜-超[体积]比主要用于计算超导线材的临界电流密度。



## 正文

本标准测试方法的前提条件是**已知Nb-Ti的密度，或者已知Nb-Ti合金的体积分数**，可以依据附录B估算其密度。

铜溶解法

## 附录A

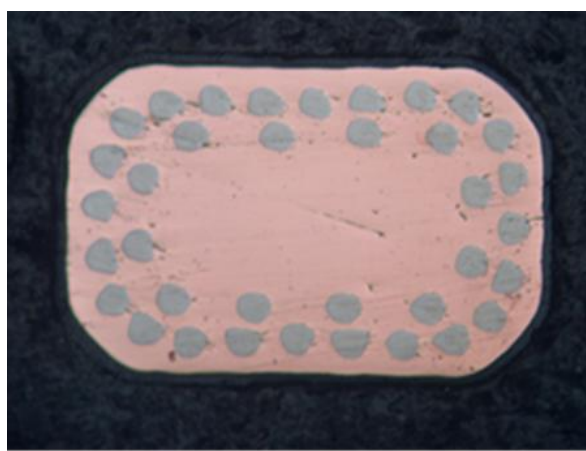
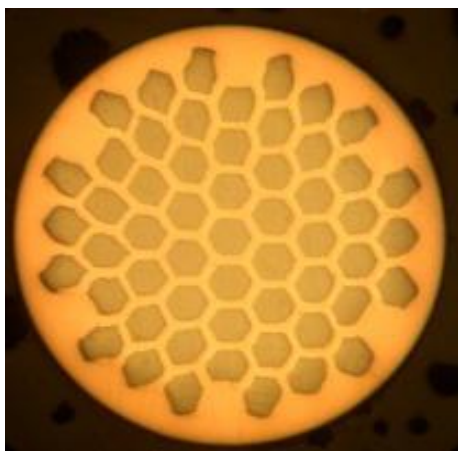
如果**Nb-Ti密度、Nb-Ti合金和/或Nb阻隔层的体积分数未知**，附录A提供了确定复合超导体中铜-超[体积]比的另一种方法——铜质量法

# 1. 范围

本标准规定了Cu/Nb-Ti复合超导导线中铜-超[体积]比的测试方法。

本方法和附录A中提供的可选方法适用于截面积为 $0.1 \text{ mm}^2 \sim 3 \text{ mm}^2$ 、Nb-Ti丝直径为 $2 \text{ }\mu\text{m} \sim 200 \text{ }\mu\text{m}$ ，铜-超[体积]比不小于0.5的Cu/Nb-Ti复合超导导线。

本标准的Cu/Nb-Ti复合测试导体具有圆形或矩形截面的单一化结构。本标准采用硝酸溶解铜，给出了常规测试所允许的偏差和其它具体的限定。



# 2. 规范性引用文件



下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

**IEC 60050-815 电工术语 超导电性**

**（ GB/T 13811 电工术语 超导电性 → GB/T 2900.100 电工术语 超导电性）**



# 3. 术语和定义

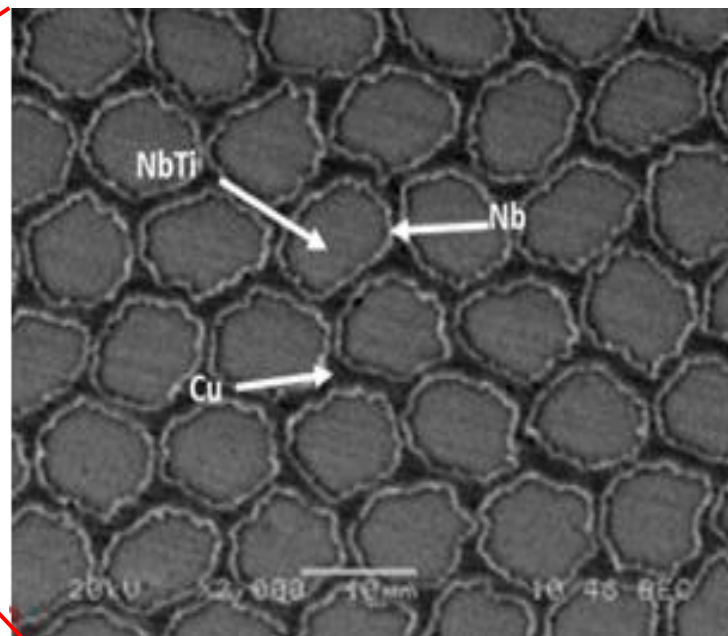
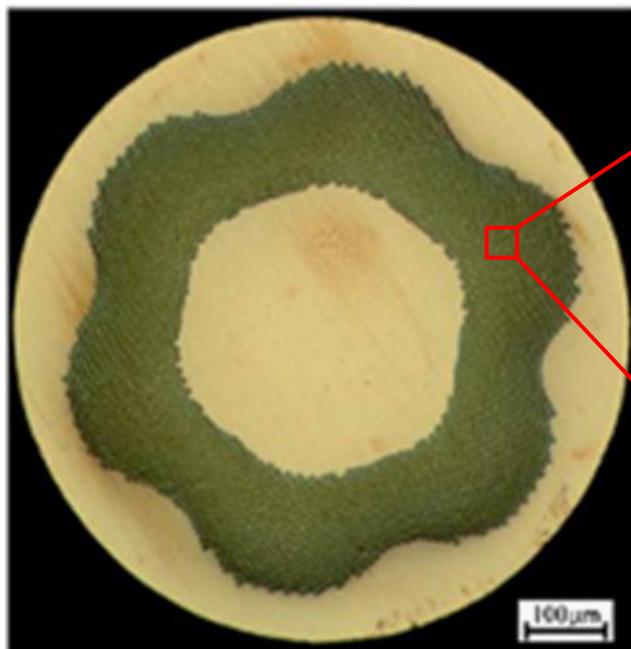


## 铜-超[体积]比

copper to superconductor volume ratio

稳定化材料铜的体积与由Nb-Ti丝和Nb阻隔层组成的非铜体积的比值。

$$R_{Cu,m} = V_{Cu} / (V_{Nb-Ti} + V_{Nb})$$

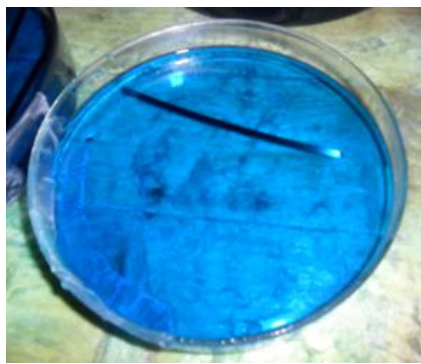




# 4. 原理



本测试方法是利用Cu/Nb-Ti复合超导线中铜可溶解于硝酸、而Nb-Ti丝和Nb阻隔层不溶于硝酸的特性。



测量样品质量后，将其浸泡在硝酸溶液中仅使铜被溶解。随后测量剩余的Nb-Ti丝和Nb阻隔层的质量。利用初始线材的体积和质量以及丝的质量确定铜-超[体积]比。

# 5. 化学药品



——由硝酸（推荐体积比为50%~65%）和蒸馏水组成的硝酸溶液

——有机溶剂

——脱脂溶剂

——乙醇

——蒸馏（纯净）水



**切记!!!**

稀释硝酸时，将硝酸缓慢加入水中

注：当采用质量比高于65%的硝酸溶液时，应该使用蒸馏水将硝酸溶液稀释到上述范围。

# 6. 装置

——通风橱

——天平

生产商给定的天平的不确定度  
等于或优于 $\pm 0.1 \text{ mg}$ 。

——干燥器或烘箱

在清洗完样品之后，应采用干燥器或烘箱来蒸发水分。

——烧杯

——表面皿

——塑料镊子

——滤纸

——温度计

——橡胶手套，防护眼镜



注：为了保护人体，应戴橡胶手套及防护眼镜以免受酸液或酸雾的伤害，样品的溶解应该在通风橱进行。

# 7. 测量步骤



## 样品质量

从待测材料中截取质量约1 g~10 g作为样品。

## 去除绝缘覆层

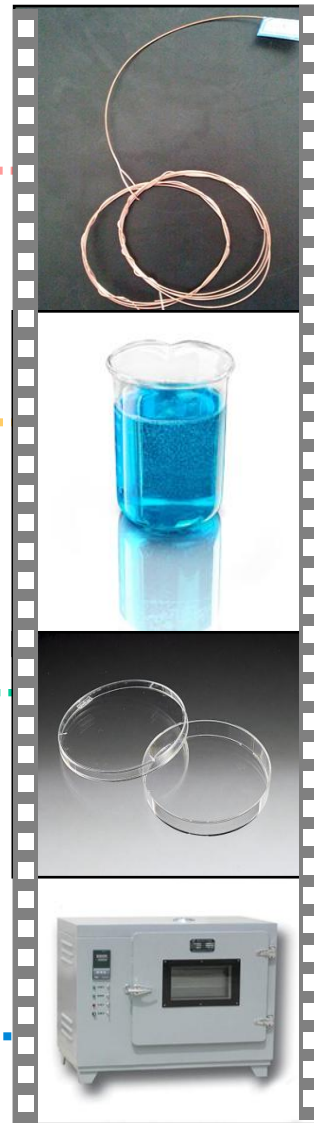
用一种**不腐蚀铜的有机溶剂**，去除样品的全部绝缘覆层。最终通过目视检查确认样品上不再残留绝缘覆层。  
如果没有去除绝缘覆层的有机溶剂，可以选用附录C中的机械去除方法

## 清洗

去除绝缘覆层之后，再用脱脂溶剂去除样品上的油污，然后用纯净水清洗，最后将样品浸泡在乙醇中脱水。也可以采用7.4描述的烘干工艺替代乙醇脱水过程。

## 干燥

将清洗过的样品置于表面皿上放入干燥器充分干燥，或在不高于60 °C的烘箱中放置0.5 h以上。如清洁样品时不使用乙醇脱水，样品放入干燥器充分干燥，或在100 °C的烘箱中放置0.5 h以上。





# 7. 测量步骤



## 样品质量测量及其重复测量

当样品冷却至35 °C或更低温度时，在称量纸上使用天平测量样品的质量。测量质量（首次测量）后，将样品从天平中取出。

为确保样品完全干燥，首次测量约10 min后，再次测量质量（第二次测量）**首次测量和第二次测量的质量差应在±0.5%之内，两次测量的平均值被视为样品的质量。**

如果质量差超过±0.5%，应该按照7.3、7.4和7.5所描述的步骤，直到两次测量的质量差在±0.5%以内。



将约150 ml的硝酸溶液倒入300 ml的烧杯中。**将样品打结以保证铜完全溶解后保留所有丝。**在通风橱里使硝酸溶液温度保持在20 °C~50 °C之间，将样品浸没在硝酸溶液中30 min至1 h以完全溶解铜。对于丝直径小于10 μm的线材，建议按照附录D进行第二次腐蚀，以确保铜完全溶解。

**注意：对每个样品进行腐蚀时，均应采用未用过的硝酸溶液。**

## 铜的溶解

**注：**当硝酸溶液溶解铜时，会产生亚硝酸盐类气体。**硝酸和亚硝酸盐类气体都对人体有害**，因此在处理硝酸溶液时，应采取一些安全预防措施，如穿好防护服并在通风室内溶解铜。此外，存储和使用中产生的酸雾也是有害的，应该遵循存储、使用和处理酸液的安全预防措施。处理硝酸溶液时，应戴橡胶手套和防护眼镜，使用塑料镊子。  
**注：**硝酸溶液的温度是指样品浸入前溶液的温度。在铜溶解过程中，硝酸溶液温度会超过50 °C。**当混合硝酸溶液时应将硝酸加入水中。**

# 7. 测量步骤



## Nb-Ti 丝的清洗及干燥

小心地将酸液从烧杯中倒入塑料污水池中，注意保留烧杯中的样品，**不得丢失任何断裂丝**。再注入蒸馏水冲洗烧杯。再用乙醇注入烧杯以取代残留的水。然后使用塑料镊子将样品（包括断的或散落的丝）置于滤纸上，放入干燥器或烘箱中，充分干燥所有的丝。

如果**滤纸上存在绿色痕迹，表明丝上残留酸液**，应该再用乙醇将酸液去除干净。

也可不用乙醇脱水的方法，采用如7.4所描述的干燥工艺处理。

如果断裂丝太多，应用新样品重复上述过程。

对于直径约10  $\mu\text{m}$ 或更小的Nb-Ti丝，当去除其基体后，将其从酸液中取出并暴露于空气中时，**该丝易燃**，因此要避免任何火源（包括火焰，热源，火花及静电放电）。

## 溶解后样品质量的测量及其重复测量

当样品冷却至35  $^{\circ}\text{C}$ 或更低温度时，使用天平测量样品的质量。测量时应使用称量纸，以免丢失断裂丝（首次测量）。为了判定Nb-Ti丝是否充分干燥，首次测量约10 min后，应该对Nb-Ti丝进行第二次质量测量。

**首次测量和第二次测量的质量差应在 $\pm 0.5\%$ 以内，两次质量测量的平均值被视为丝质量。**

如果首次测量和第二次测量的质量差超过 $\pm 0.5\%$ ，再用乙醇清洗并干燥样品，以确保两次测量的质量差在 $\pm 0.5\%$ 以内。

## 用第二个样品重复测量过程

应该用第二个样品重复7.1至7.8描述的测量步骤。

只要重复测量成功证明本方法合格，在后续的测量中就可以省去第二个样品的测量过程。但是，每隔6个月或设备、人员变更时，应该进行周期性的复检。





# 8. 结果的计算



根据下列公式计算铜比

$$\text{铜超比} = \frac{(M_w - M_{Nb-Ti}) / \rho_{Cu}}{M_{Nb-Ti} / \rho_{Nb-Ti}}$$

其中  $M_w$  是样品质量(g)

$M_{Nb-Ti}$  是Nb-Ti芯丝的质量(g)

$\rho_{Cu}$  是铜的密度, 8.93g/cm<sup>3</sup>

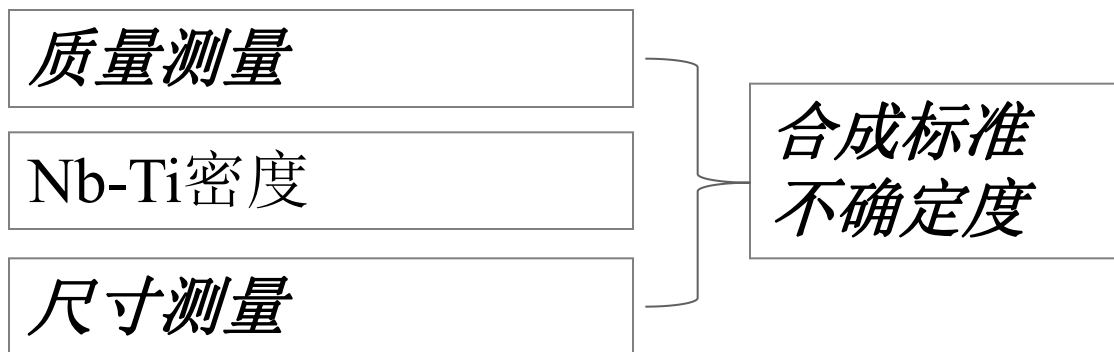
$\rho_{Nb-Ti}$  是NbTi芯丝(包含Nb阻隔层)的密度(g/cm<sup>3</sup>)

- 注：
1. 铜-超[体积]比, 按舍入取到小数点后两位。
  2. 如果测量了两个样品, 两次体积比的平均值被视为铜-超[体积]比。
  3. 如果线材制造商未给出Nb-Ti合金的密度, 可按照附录B通过内插法获得。
  4. 如果存在诸如Nb的阻隔层, 应该考虑Nb阻隔层的比例, 通过计算丝有效密度将其包括在Nb-Ti丝的质量中

# 9. 测试方法的不确定度



本方法的目标相对合成标准不确定度应**不超过2%（使用包含因子 $k=1$ ）**。附录E给出了不确定度范例。附录F给出了为制定本标准所进行的循环比对实验，得到铜溶解法的相对合成标准不确定度为0.06%，铜质量法的相对合成标准不确定度为0.2%，均不超过2%。



# 10. 测试报告



## 测试样品的标识

- a) 样品制造商名称;
- b) 标识号;
- c) 锭号;
- d) 原材料成分;
- e) 线材横截面的形状和面积、丝数、丝直径、以及Nb阻隔层。

## 铜-超[体积]比报告

- a) 每个样品的铜-超[体积]比;
- b) 所采用的Nb-Ti密度值;
- c) 样品绝缘覆层的去除方法(如有)。

## 测试条件

- a) 环境温度;
- b) 初始的硝酸溶液温度;
- c) 样品在硝酸溶液中浸泡的持续时间;
- d) 干燥持续时间。

# 附录A 铜质量法



Nb-Ti 密度、Nb-Ti 合金和/或Nb阻隔层的体积分数未知

## 样品数量

从待测材料中截取长50 cm左右、质量不超过10 g作为样品。

## 去绝缘层 清洗、干燥

参见7.2~7.4

## 长度测量

样品长度 (L) 单位为cm, 测量相对合成标准不确定度应不超过0.1%

## 线径测量

在样品长度方向上的五个不同位置, 分别测量样品横截面的直径 (圆形线材) 或两条边长 (矩形线材), 测量计算平均横截面面积 (A)。

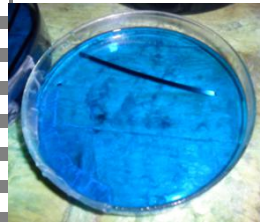
## 质量测量

样品质量 ( $M_w$ ) 单位为g。

## 溶解铜及溶 解后样品质 量的测量

采用与7.6相同的方法测量铜的质量, 采用与7.7相同的方法清洗和干燥铜溶解后的样品。

丝质量 (MNb-Ti) 单位为g, 应按照7.8的方法测定。



# 附录A 铜质量法



用第二个  
样品重复  
测量过程

应该用第二个样品重复A. 1至A. 6描述的测量步骤。

只要重复测量成功证明本方法合格，在后续的测量中就可以省去第二个样品的测量过程。但是，每隔6个月或设备、人员变更时，应该进行周期性的复检。

用铜质量法 ( $R_{Cu,m}$ ) 测量铜-超[体积]比计算铜比

$$R_{Cu,m} = V_{Cu} / (A \times L - V_{Cu}) \Rightarrow R_{Cu,m} = \frac{(M_W - M_{Nb-Ti}) / \rho_{Cu}}{A \times L - (M_W - M_{Nb-Ti}) / \rho_{Cu}}$$

其中  $M_W$ 是样品质量(g)

$M_{Nb-Ti}$ 是Nb-Ti芯丝的质量(g)

$\rho_{Cu}$ 是铜的密度, 8.93g/cm<sup>3</sup>

A是样品横截面积, cm<sup>2</sup>

L是样品长度, cm

- 注：**
1. 测量细的圆线和薄的矩形线时可能出现较大的误差，因此测量这些线时要特别注意。
  2. 矩形线的截面积 (A) (单位为cm<sup>2</sup>)，应根据制造商提供的圆角半径进行修正。如果矩形线未考虑圆角半径修正，则附录A提供的测试方法的测量不确定度较差。

## 铜溶解法

Nb-Ti密度、Nb-Ti合金和/或  
Nb阻隔层的体积分数**已知**

$$R_{Cu,m} = V_{Cu} / V_{Nb-Ti}$$

$$\text{铜超比} = \frac{(M_w - M_{Nb-Ti}) / \rho_{Cu}}{M_{Nb-Ti} / \rho_{Nb-Ti}}$$

## 铜质量法

Nb-Ti密度、Nb-Ti合金和/或  
Nb阻隔层的体积分数**未知**

$$R_{Cu,m} = V_{Cu} / (A \times L - V_{Cu})$$

$$R_{Cu,m} = \frac{(M_w - M_{Nb-Ti}) / \rho_{Cu}}{A \times L - (M_w - M_{Nb-Ti}) / \rho_{Cu}}$$





**谢谢!**