

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 39/24 (2006.01)

H01B 12/00 (2006.01)

C23C 2/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02803033.8

[45] 授权公告日 2008年5月14日

[11] 授权公告号 CN 100388520C

[22] 申请日 2002.1.2 [21] 申请号 02803033.8

[30] 优先权

[32] 2001.1.2 [33] US [31] 09/753,200

[86] 国际申请 PCT/US2002/000333 2002.1.2

[87] 国际公布 WO2002/063060 英 2002.8.15

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.27

[73] 专利权人 合成材料技术公司

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 J·翁

[56] 参考文献

US 5540787A 1996.7.30

WO0063456A2 2000.10.26

US 4776899 1988.10.11

GB 1342157 1973.12.28

US4224087 1980.9.23

US 4767470 1988.8.30

WO 0063456 A2 2000.10.26

US 4224087 1980.9.23

DEVELOPMENT OF INTERNAL - TINDIFFUSION MULTIFILAMENTARY Nb₃Sn CONDUCTORS INCLUDING HYDROSTATIC EXTRUSION. J. Q. Xu et al. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, Vol. 24 No. 2. 1988

审查员 王小东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 蔡胜有

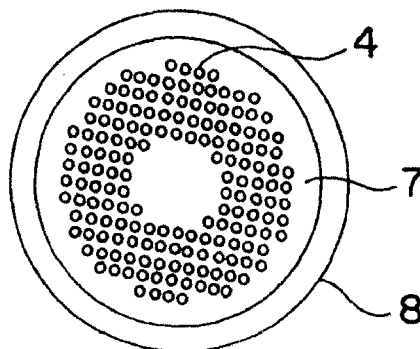
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 10 页

[54] 发明名称

铌基超导体的制造方法

[57] 摘要

通过下列方法制造铌基超导体：在展性金属的坏段中放置多个铌部件(4)，通过一系列的压缩步骤加工该复合物坏段，以便将所述铌部件形成为拉长的元件，每个铌元件具有大约 1 至 25 微米的厚度，在最后的压缩步骤之前用耐酸金属的多孔限制层(7)围绕所述坏段，将所述受限坏段浸没在酸或高温液态金属中，以便从铌元件之间除去所述展性金属，同时铌元件保持由所述多孔层限制，将受限的铌元件体暴露于能够与 Nb 反应的材料中，以形成超导体。



1. 一种制造 Nb_3Sn 超导体的方法，包括以下步骤：在展性金属的坯段中放置多个铌部件，通过一系列的压缩步骤加工该放置了多个铌部件的展性金属的复合物坯段，以便将所述铌部件形成为拉长的铌元件，每个所述拉长的铌元件具有 1 至 25 微米的厚度，用耐酸金属的多孔限制层围绕通过一系列压缩步骤加工的放置了多个铌部件的展性金属的所述坯段，其中所述多孔限制层包括拉长的铌元件并且具有相互间隔的重叠边缘，将所述用多孔限制层围绕的坯段浸没在酸中，以便从铌元件之间除去所述展性金属，同时铌元件保持由所述多孔限制层限制，将受限的铌元件体浸没在含锡的液态金属中，以使用所述液态金属涂覆所述铌元件，接着使所述锡与拉长的铌元件反应以便形成 Nb_3Sn ，该液态金属是包含最高达 95wt%Sn 和至少 13wt%Sn 的铜合金。

2. 权利要求 1 的方法，其中液态金属包含 23-25wt%Sn。

3. 权利要求 1 的方法，其中由液态金属涂覆的铌元件被从液态金属中取出后快速淬火。

4. 权利要求 1 的方法，其中液态金属包含 0.2-2.0wt%Ti。

5. 权利要求 1 的方法，其中 Nb 部件包含选自 Zr、Ti、Ta 和 Hf 中的至少一种金属。

6. 权利要求 5 的方法，其中 Nb 部件包含 1wt%Zr。

7. 权利要求 5 的方法，其中 Nb 部件包含 1.8wt%Ti。

8. 权利要求 5 的方法，其中 Nb 部件包含 10wt% Hf 和 1wt%Ti。

9. 权利要求 5 的方法，其中 Nb 部件包含 7.5wt%Ta。

10. 一种制造 Nb_3Sn 超导体的方法，包括以下步骤：在展性金属的坯段中放置多个铌部件，通过一系列的压缩步骤加工该放置了多个铌部件的展性金属的复合物坯段，以便将所述铌部件形成为拉长的铌元件，每个所述拉长的铌元件具有 1 至 25 微米的厚度，用多孔限制层围绕通过一系列压缩步骤加工的放置了多个铌部件的展性金属的所

述坯段，将所述用多孔限制层围绕的坯段浸没在第一液态金属浴中，所述第一液态金属浴包括能够溶解该展性金属的金属；随后将所述用多孔限制层围绕的坯段浸没在第二液态金属浴中，该第二液态金属浴包括能与该展性金属合金化的锡或锡合金，从而在所述拉长的铌元件之间，用所述展性金属合金代替所述展性金属，并使所述锡或锡合金与拉长的铌元件反应以便形成 Nb_3Sn 。

11. 权利要求 10 的方法，其中第一液态金属浴包括锡或铝。

12. 权利要求 10 的方法，其中第二液态金属浴包括锡-铜合金。

13. 权利要求 12 的方法，其中第二液态金属浴包括 23-25wt% 的锡。

14. 权利要求 10 的方法，其中第一液态金属浴包括纯锡。

15. 权利要求 10 的方法，其中第二液态金属浴还包含选自 Zr、Ti、Ta、Mg 和 Hf 中的至少一种金属。

16. 权利要求 15 的方法，其中第二液态金属浴包含 1wt%Zr。

17. 权利要求 15 的方法，其中铌部件包含 1wt%Zr。

18. 权利要求 15 的方法，其中第二液态金属浴包含 1.8wt%Ti。

19. 权利要求 15 的方法，其中铌部件包含 1.8wt%Ti。

20. 权利要求 15 的方法，其中第二液态金属浴包含 10wt%Hf 和 1wt%Ti。

21. 权利要求 15 的方法，其中铌部件包含 10wt%Hf 和 1wt%Ti。

22. 权利要求 15 的方法，其中第二液态金属浴包含 7.5wt%Ta。

23. 权利要求 15 的方法，其中铌部件包含 7.5wt%Ta。

24. 权利要求 10 的方法，其中将第一和第二液态金属浴加热到 700 - 1400°C 的温度。

25. 权利要求 24 的方法，其中将第一和第二液态金属浴加热到 1000 - 1200°C 的温度。

26. 权利要求 24 的方法，其中将第一和第二液态金属浴加热到 1100°C 的温度。

铌基超导体的制造方法

技术领域

本发明涉及 A-15 型多纤丝复合物超导体的制造（“A-15”指的是具有 βW 结构的金属间化合物）。这些超导体包含 Nb_3Sn 和 Nb_3Al ，并且由于它们优异的高场特性而非常重要。遗憾的是，它们是脆性化合物，难以制作为细的纤丝，因此非常昂贵。为此，易延展的 NbTi 超导体已经主宰了商业市场，尽管它们的最大磁场限于小于 8 特斯拉。在成本有效的基础上，为了使 A-15 导体商品化且使可用磁场扩大到 12 特斯拉，需要进行重大的改进。本发明也可应用到“B1”超导体 NbN 和 NbC 的制造。

背景技术

目前用于工业的现有方法的详细描述在金属手册中的文章“A-15 超导体”（Tenth Edition, Volume 2 on page 1060-1077, 作者 David B. Smathers）中描述了。目前使用两种工艺。一种工艺采用青铜合金作为基体，另一种工艺采用纯铜和纯锡芯的组合。已知第一种工艺为“青铜工艺（Bronze Process）”，后一种工艺为“内锡工艺（Internal Tin Process）”。青铜基体包含最高达 13wt%Sn，加工硬化迅速，且需要频繁的退火步骤。内锡工艺避免了这些退火步骤。然而，内锡工艺种的冷拉拔会导致结合差、纤丝质量下降和产量低。最后的拉拔和扭绞之后，将两种类型的导体加热到大约 700°C，保温 200 小时或更长时间，以便形成 Nb_3Sn 。通过先绕后反应（Wind and React）方法专门制作磁体。

得到的电流密度基本上低于理论上基于试验短试样数据得到的电流密度。贡献于该问题的是最高 700°C 的低反应温度，需要几百小时的反应热处理。当 Sn 耗尽时，Sn 的梯度减小，进一步限制了反应。在 Nb 纤丝中会留下未反应的 Nb，在剩余基体中形成 Kirkendall 型

空洞，导致导体的电流密度和机械性能下降。

需要重要的改进以便改善这些重要的 A-15 导体的高场性能并减小其成本。

在 Nb_3Sn 超导线的制造中，采用通常是钽或钽合金的阻挡层，以便防止热处理过程中锡对线外部稳定的铜的污染。在 David B. Smathers 的论文中描述了该工艺。虽然本发明所述的多孔金属护套与 Nb_3Sn 导体制造中使用的阻挡层类似，但本发明技术的应用完全是独特的。

在我较早的美国专利 Nos. 5, 034, 857 和 5, 869, 196 中，公开了一种制造非常细的钽金属纤丝的新颖方法，所述钽金属纤丝优选是用于电容器的钽。相对于细粉末，细纤丝的优点在于更高的纯度、更低的成本、截面的均匀性和容易介电渗透的，同时仍然保持用于阳极化的高表面积。截面均匀得到的电容器，具有高比电容、更低的 ESR 和 ESL、与细粉末压实体相比对形成电压和烧结温度的敏感度更低。涉及钽金属纤丝和纤维、其制造或由其制造的制品的其它专利包括美国专利 Nos. 3, 277, 564 (Webber)、3, 379, 000 (Webber)、3, 394, 213 (Roberts)、3, 567, 407 (Yoblin)、3, 698, 863 (Roberts)、3, 742, 369 (Douglass)、4, 502, 884 (Fife)、5, 306, 462 (Fife) 和 5, 245, 514 (Fife)。

通过阅读 Smather 的文章和 “Filamentary A-15 Superconductors” (by Masaki Suenaga and Alan F. Clark, Plenum Press, N.Y. Cryogenic Material Series (published 1980)) 可以得到关于 A-15 导体制造的现有技术。在该书中，C. H. Rosner, B. A. Zeitlin, R. C. X. Schwall, M. S. Walker 和 G. M. Ozeryansky 的名为 “Review of Superconducting Activities at IGC on A-15 Conductors” pages 67-79 的论文尤其总结了较早的发展。最初，采用粉末冶金法，紧接着进行 Nb 带和线的液态 Sn 表面扩散。Allen 的美国专利 No. 3, 218, 693 描述了一种方法，其中在 800 °C 至 1000 °C 之间的温度下使涂覆了 Sn 的 Nb 带和线反应，以便形成

Nb_3Sn 。通用电器 (General Electric) 和后来的 IGC 也制出了类似的产品。将线缆形式的 Nb 线用 Sn 浸蘸, 卷绕成磁体并反应; D.F. Martin 等人的美国专利 No. 3, 429, 032。在 Scanlan 和 Fietz 随后的文章 “MultiFilamentary Nb_3Sn for Superconducting Generator application” (IEEE Trans. MAG-11 page 287, March' 75) 描述了采用电镀 Sn 作为 Sn 源的 Nb_3Sn 线缆的制造。

需要新的方法来改进 Nb_3Sn 导体的加工。在 20 世纪 60 年代早期, 将纯 Nb 带、线和线缆浸蘸在熔融的 Sn 浴中, 然后在高温下反应以便形成 Nb_3Sn 。由于 Nb_3Sn 是脆性的, 因此留下未反应的 Nb 的易延展底层, 以便允许操作接着卷绕成磁体。然而, 对稳定的、细的纤丝和扭绞的导体的需求不久便使该方法被废弃。

我的较早美国专利 No. 5, 896, 196 描述了一种用来制造 Ta 电容器的方法, 其中在限制护套中制备 Ta 多纤丝。该方法描述了在最后的成型操作之后除去铜基体。外护套的好处在于不需要最后的纤丝封装, 因为现在纤丝受外护套限制和支撑。此外, 护套内部的区域精确确定为 Ta 的体积分数。

制备前体线, 该前体线包含包封在限制护套内的细 Nb 纤丝, 所述护套能够作为支撑结构。当除去铜基体并且采用液态 Sn 浸蘸工艺时, 使用 Sn 或 CuSn 合金渗透和围绕 Nb 纤丝。这里明显的好处在于完全消除了作为协处理的后续的拔丝的需要, 并且解决了目前 Nb_3Sn 导体的低产量难题。能够容易地增加 Sn 浓度会使电流密度在目前导体的基础上有实质上的提高。尽管也可以使用 Ta 和不锈钢, 但最佳实施例中的护套由 Nb 制成。通过我的前述美国专利 No. 5, 896, 196 所述的方法制造护套。以常规的方式通过挤压和拔丝, 将坯段加工到最终尺寸。然后从该前体线中除去铜基体, 并用 Sn 或 CuSn 合金基体代替。然后使用最后的反应热处理将 Nb 转化为 Nb_3Sn 。

在可选择实施例中, 通过在升高的温度下将限制坯段浸没在置换金属的熔融浴中, 从限制坯段除去原始的铜基体。该金属应是和铜成合金的金属, 优选包括锡、铝, 或者锡或铝的合金, 并且应将该金属

加热到大约 700 - 1400℃ 范围的温度，优选大约 1000 - 1200℃，更优选大约 1100℃。高温金属浴基本即时溶解铜基体并用自身代替铜基体。在一个最佳实施例中，采用高温铜-锡合金浴代替纯锡，并用铜/锡合金置换铜。

发明内容

本发明涉及一种超导体，包含多个铌纤丝，每个所述铌纤丝具有 1 - 25 微米的厚度，每个铌纤丝被至少 10 微米厚的 Nb_3Sn 合金层围绕，在 12 特斯拉的场中和 4.2°K 下，所述导体具有至少 $1000A/mm^2$ 的 J_c 。

本发明涉及一种制造 Nb_3Sn 超导体的方法，包括以下步骤：在展性金属的坯段中放置多个铌部件，通过一系列的压缩步骤加工该复合物坯段，以便将所述铌部件形成为拉长的元件，每个所述元件具有大约 1 至 25 微米的厚度，用耐酸金属的多孔限制层围绕所述坯段，其中所述多孔限制层包括拉长的元件，该元件具有相互间隔的重叠边缘，将所述受限坯段浸没在酸中，以便从铌元件之间除去所述展性金属，同时铌元件保持由所述多孔层限制，将受限的铌元件体浸没在含锡的液态金属中，以使用所述液态金属涂覆所述铌元件，接着使所述锡与 Nb 纤丝反应以便形成 Nb_3Sn ，该液态金属是包含最高达 95wt%Sn 和至少 13wt%Sn 的铜合金。

在一个实施方案中，本发明涉及一种制造 Nb_3Sn 超导体的方法，包括以下步骤：在展性金属的坯段中放置多个铌部件，通过一系列的压缩步骤加工该放置了多个铌部件的展性金属的复合物坯段，以便将所述铌部件形成为拉长的铌元件，每个所述拉长的铌元件具有 1 至 25 微米的厚度，用耐酸金属的多孔限制层围绕通过一系列压缩步骤加工的放置了多个铌部件的展性金属的所述坯段，其中所述多孔限制层包括拉长的铌元件并且具有相互间隔的重叠边缘，将所述用多孔限制层围绕的坯段浸没在酸中，以便从铌元件之间除去所述展性金属，同时铌元件保持由所述多孔限制层限制，将受限的铌元件体浸没在含锡的液态金属中，以使用所述液态金属涂覆所述铌元件，接着使所述锡与拉长的铌元件反应以便形成 Nb_3Sn ，该液态金属是包含最高达

95wt%Sn 和至少 13wt%Sn 的铜合金。

本发明还涉及另一种制造 Nb_3Sn 超导体的方法，包括以下步骤：在展性金属的坯段中放置多个铌部件，通过一系列的压缩步骤加工该复合物坯段，以便将所述铌部件形成为拉长的元件，每个所述元件具有 1 至 25 微米的厚度，用多孔限制层围绕所述坯段，将所述用多孔限制层围绕的坯段浸没在第一液态金属浴中，所述第一液态金属浴包括能够溶解该展性金属的金属；随后将所述用多孔限制层围绕的坯段浸没在第二液态金属浴中，所述第二液态金属浴包括能与该展性金属合金化的锡或锡合金，从而在所述拉长的铌元件之间，用所述展性金属合金代替所述展性金属，并使所述锡或锡合金与 Nb 纤丝反应以便形成 Nb_3Sn 。

在一个实施方案中，本发明涉及一种制造 Nb_3Sn 超导体的方法，包括以下步骤：在展性金属的坯段中放置多个铌部件，通过一系列的压缩步骤加工该放置了多个铌部件的展性金属的复合物坯段，以便将所述铌部件形成为拉长的铌元件，每个所述拉长的铌元件具有 1 至 25 微米的厚度，用多孔限制层围绕通过一系列压缩步骤加工的放置了多个铌部件的展性金属的所述坯段，将所述用多孔限制层围绕的坯段浸没在第一液态金属浴中，所述第一液态金属浴包括能够溶解该展性金属的金属；随后将所述用多孔限制层围绕的坯段浸没在第二液态金属浴中，所述第二液态金属浴包括能与该展性金属合金化的锡或锡合金，从而在所述拉长的铌元件之间，用所述展性金属合金代替所述展性金属，并使所述锡或锡合金与拉长的铌元件反应以便形成 Nb_3Sn 。

附图说明

图 1 是本发明中使用的初级坯段的示意图，图 1a 显示了横截面，图 1b 显示了展示坯段组件的纵向设置的部分切除图。

图 2 是用于本发明工艺的次级坯段的横截面示意图。

图 3 是本发明的最佳实施例的产品示意图，图 3a 显示了圆柱体状的产品，图 3b 显示了成型为矩形体之后的产品。

图 4 与图 3 类似，但显示了内部铜芯以便实现稳定性。

图 5-9 显示了在铜的酸浸过程中或之后，用于限制铌纤丝的附加系统。

图 10 是用于本发明最佳实施例的初级坯段的示意图。

图 11 显示了限制层的重叠设计。

图 12 是 Cu-Sn 相图。

图 13 显示了一些不同的超导合金的磁场和临界电流之间的关系。它取自美国专利 No. 4, 224, 087。

图 14 显示了 Nb_3Sn 层的厚度，其作为添加到基体 Nb 中的添加物 Hf 的函数。它也取自美国专利 No. 4, 224, 087。

图 15a 和 15b 是描述根据本发明可选择的制造方法的方框流程图。

具体实施方式

本发明针对细金属纤丝的制造，该金属纤丝用作与锡（举例）反应的基体以便原位生产 A-15 超导体。公开了非常小的受限纤丝体及制造方法。本发明在超导体工业中将具有最巨大的价值，它寻求开发不断提高的高磁场 A-15 超导体。金属选自金属元素、铌，尤其是 Nb 的 A-15 化合物。在一个最佳方式中，本发明的产品，金属纤丝具有小于 50 微米的直径。它们被限制在也由金属制成的、壁厚为 100 微米或更小的圆柱形护套内。形成护套的金属最好与纤丝的相同，但不

是必须相同；可以使用钽以及不锈钢。适于用作超导体的复纤丝导体通过压缩金属坯段形成，该金属坯段包含在展性金属（最好是铜）内且由其分隔，并由合适的难熔金属（最好是铌）的复纤丝构成。Nb 纤丝被拉长且在坯段内基本平行，如图 2 所示。坯段内的 Nb 纤丝 4 的阵列由金属限制层 7 围绕。该金属 7 最好（但不是必须）是与形成纤丝的金属相同的金属。金属层 7 最好沿圆周完全围绕 Nb 纤丝阵列 4 并且延伸至纤丝的整体长度。该层由展性金属 6（例如 Cu）与纤丝阵列 4 分隔，其中展性金属 6 与将纤丝 4 彼此分隔的相同。该相同的展性金属 6 还可以形成坯段的表面，防止在加热等过程中暴露限制金属层。通过常规的手段例如挤压和拔丝压缩该坯段。然后在限制金属护套 7 上穿孔（如图 3a 和 3b 中的 8 所示），使得在本发明的一个实施例的情况下，无机酸可以容易地扩散通过该多孔层，并除去分隔 Nb 纤丝的展性铜。设计这些穿孔 8 使得护套保持其限制和支撑松散 Nb 纤丝 4 的能力是重要的。更重要的是，它们基本上不应削弱整个复合物的强度或者延展性。优选，可以以连续的方式，在具有所需穿孔图案的轧机中，通过机械轧制该线来获得穿孔 8。也可以采用对本领域技术人员来说显而易见的其它手段，例如选择性化学蚀刻、激光钻孔等。限制金属必须是对用来溶解铜的酸呈惰性的金属。

典型形状应是图 3a 所示的圆形或者图 3b 所示的矩形截面。矩形的好处在于减小了完全除去铜的酸渗透距离。可以引入内部铜稳定性，如图 4 所示。Ta 包覆铜看上去是具有 Ta 扩散阻挡层的中心芯，它也减小了浸出时间。此后，用液态 Sn 或者 CuSn 合金渗透无铜的受限 Nb 纤丝束，以便在固态 Sn 或者 CuSn 合金基体中彻底覆盖并嵌埋每个 Nb 纤丝。然后使 Sn 与 Nb 反应以便在单独的步骤中形成 Nb_3Sn 。采用 $700^{\circ}C$ 至 $1000^{\circ}C$ 之间的温度，二者都在惰性气氛或者真空室中进行。可以使 Nb 纤丝部分、全部反应，或者可以在制造的后续步骤中完成，例如在磁体中绞合成缆或者卷绕之后。

在本发明的一个最佳形式中，在机械压缩步骤完成时，Nb 纤丝将具有大约 1 至 25 微米的直径。在复合物的该最佳最终形式中，Nb 纤

丝由 Cu 基体分隔，Nb-Cu 结构由 50 微米厚或更薄的 Nb 层围绕，该 Nb 层具有 50% 或者更少的有效孔隙率。当在 100°C 将该复合物浸没在 HNO₃ 和 H₂O 的酸浸池中时，铜在大约 60 分钟内被去除，留下由多孔 Nb 护套限制的微米尺寸的 Nb 纤丝束。当该无铜的 Nb 纤丝体浸没在 700°C 至 1000°C 之间的 Sn 合金浴中时，熔融 Sn 浴的表面张力和包封在护套内的 Nb 纤丝束的毛细管作用将锡牵拉到束中，在此锡完全环绕每个 Nb 纤丝。然后使 Sn 与 Nb 反应以在后来的制造阶段形成 Nb₃Sn 化合物。

对于冶金领域的技术人员来说显而易见，例如可以通过在限制层上机械穿孔来得到该孔隙率，其中穿孔 8 均匀间隔大约 0.25mm，具有 0.13mmx0.25mm 的菱形尺寸，如图 3a 和 3b 所示。

如果来自 Nb-Cu 基体的铜的酸浸导致 Nb 纤丝上难以接受的大量表面污染，这些污染物可以通过我较早的专利 5,869,169 中第 9 页 38-55 行描述的技术去除。这种去氧处理还可以提高 Nb 纤丝被液态 Sn 合金的浸润。

在除去铜之前，如果需要，可以将多股线绞合成缆 (cabled) 并压实。这将避免 Nb 纤丝的任何机械损伤，因为在这种条件下，具有 Cu 基体的线处于其最大的延展状态。然后，制成的线缆可以被浸出并渗透 Sn。

实施例 I 的导体在铌护套内包含 65.1 体积%的铜。高百分比的铜即 Nb 纤丝之间更大的间隔应使铜通过化学蚀刻更快速地除去，但也降低了导体的电流密度。为了使电流密度最大，可以机械压实蚀刻后的导体，以便在渗透之前增加 Nb 的总体积分数。

以与 Nb 带浸 Sn 所用的方式类似的连续方式进行渗透步骤。在 Sn 浴中的停留时间应尽可能的短，仅长到使线达到温度且使 Sn 完全渗透和嵌埋纤丝。这样还可以避免任何早期脆性 Nb₃Sn 的形成和进一步加工例如绞合成缆等导致的潜在损伤。

在 1000°C 大约 2wt% 的 Nb 在液态 Sn 中可溶。在这些温度在液态 Sn 浴中延长的时间会导致一些 Nb 损失。为此，用于渗透的时间应非

常短。此外，通过将纯 Nb 金属添加到浴中，在渗透之前使 Sn 饱和，可以大大避免上述情况。这可以通过例如首先在该工艺中缓慢消耗纯 Nb 带或线来完成。在小于 950°C 的温度，其它非超导化合物会快速形成。为此，浸渍温度至少应为 1000°C 或更高。同样重要的是，渗透之后要快速冷却该线，以避免 Cu 和 Sn 的大晶粒脆金属间化合物的形成。向 Sn 浴添加大量铜及其对 Nb₃Sn 层生长的影响已经由 J. S. Caslaw, *Cryogenic*, Feb. '71, pp. 51-59 报导了。Cu 的存在“催化了” Nb₃Sn 反应并且改善了 Nb₃Sn 的表面。添加最高 32wt% 的 Cu 使 J_c 显著增加。

Nb₃Sn 的 H_{c2} 和 T_c 值受 Nb 合金成份的影响。众所周知，选择性地添加 Ti 和 Ta 会增加这些值。重要的是通过适当的磁通钉扎 (flux pinning) 机制，不仅增加 H_{c2} 和 T_c，而且增加了 J_c 性能。Smathers 和 Swenaga 的文章给出了“磁通钉扎”的详细说明和目前采用的方法。所有这些方法都可以应用于本发明。除了纯 Nb，可以使用 Nb-1wt%Zr、Nb-1.5wt%Ti 和 Nb-7.5wt%Ta 的合金。还可以按卷层 (Jelly Roll) 的方式，通过在 Nb 层之间叠加 Ta、Ti、Zr 或 Hf 的任何一种的交替薄层机械地将该合金添加到 Nb 中。Ta、Ti、Zr 或 Hf 也可以呈开口网 (open mesh) 设计的形式。在 Nb 纤丝的表面也可以使用单个薄层。这将有助于减小纤丝之间桥接的可能性。除了铜，Sn 浴还应包含更少量的 Ti、Mg、Al、Zr 和 Ga。也可以借助于拉制 Ta 或 Ti 网的薄表面层将 Ta 和 Ti 添加到 Nb 中。除了铜，Sn 浴还能包含更少量的 Mg 和 Ti。

决定 Nb₃Sn 导体性能的最重要的参数是其电流密度。在高能物理领域，需要能够在 4.2°K 超过 12 特斯拉的条件下工作的加速器磁体。在 CERN 构建的用于 Large Hardon Collider 加速器的偶极磁体，利用 NbTi 在 1.9°K 仅能够工作在 10 特斯拉以下。对于 Nb₃Sn 来说，目前通过内 Sn 工艺正在达到最高的 J_c 值，并且已经报导了在 4.2°K 和 12 特斯拉下最高达 2070A/mm² 的值。青铜工艺看起来被限制在 1000A/mm² 以下，因此不考虑。对于下一代加速器磁体来说，需要

最高达 $3000\text{A}/\text{mm}^2$ 的值。

扩散阻挡层内的区域仅包含三个组分：Nb、Cu 和 Sn。只能通过增加 Nb 的体积分数才可以得到增加的 J_c 。这就要求铜相应地减少，以此增加 Sn 对 Cu 的比例。铜仅仅起 Sn 载体的作用；它本身不直接参与增加 J_c 。然而，它确实起到至关重要的作用；即允许顺利地协同处理青铜和内 Sn 的 Nb_3Sn 导体。由于当 Sn 比例增加时伴随着其可制造性的降低，因此在过去二十年进行的优化 Nb:Cu:Sn 比例的不懈努力几乎达到了它的极限。在本发明中，不存在这种极限。基体合金可以在纯 Sn 至纯 Cu 之间变化。由于最初用纯铜基体制造导体，因此可制造性不是问题。

虽然已经描述了限制护套的最佳应用方法，但应认识到，也可以通过机械手段将护套单独地应用到制成的铜铌复纤丝线上。可以采用图 5 至 9 所示的另外的附加技术。

在图 5 中，限制层螺旋形缠绕在 Cu-Nb 复合物周围，螺旋之间有足够的时间隔以便允许浸出酸的进入。

在图 6 中，将限制层在 Cu-Nb 复合物周围编织成带有多孔组织的织物。

在图 7 和 9 中，Cu-Nb 复合物承载在耐浸出的承载部件的沟槽中，但充分狭窄以便限制无 Cu 的 Nb 纤丝。

在图 8 中，绞合 Cu-Nb 线缆并使其压平，然后部分用限制层围绕。

在所有的情况下，限制层的主要要求是允许充足的孔隙，以便通过酸除去铜，以及耐硝酸的侵袭，并在除去 Cu 之后和随后用 Sn 渗透时限制和支撑松散的 Nb 纤丝。限制金属必须是不与 Sn 反应的金属，或者如果使用 Nb，必须足够厚以便使其不完全转变为 Nb_3Sn 。

出现了具有 B1 (NaCl) 晶体结构的过渡金属碳化物和氮化物，例如 NbN 和 NbC。已经显示氮化铌具有接近 19°K 的转变温度。这些重要的化合物在“Treatise on Material Science and Technology”，Vol.14, Metallurgy of Superconducting Materials, 1979 由

Thomas Luhman 和 David Dew-Hughes 编辑的,第 429-432 页中描述了。

可以采用本发明形成 NbN。严格的采用相同的步骤,多孔外护套围绕具有 Nb 纤丝的铜基体,从 Nb 纤丝上除去铜基体。取代 Sn 渗透步骤的是,在升高的温度下引入含氮气氛,在该气氛中将铌纤丝转变为氮化铌(NbN)。

从实用的观点来看,气相反应比在 1000°C 的温度范围内处理液态 Sn,是更简单和清洁的反应。NbN 纤丝可以使用刚刚反应过的或者可以要求使用金属渗透,这是出于改善稳定性的原因,如下面的参考文献所述:

L.T. Summers, J.R. Miller, "The Influence of Liquid Metal Infiltration on Superconducting Characteristics of Niobium Nitride", *Advanced in Cryogenic Eng.*, Vol. 34, pp. 835-842, 1987.

例 I - 在长 63.5cm、直径为 15.3cm 的铜棒 1 中钻 19 个孔 2,如图 1a 所示。孔的直径为 2.57cm,以平行棒的长度的方式贯穿。孔的图案如图 1a 所示。任何两个孔之间的最短距离为 5.08mm。将 1.27cm 的插头加工到铜棒的每个端部。该插头是必须的,以便在以后铜的前端和尾部可以连接。在硝酸溶液中将包含孔、铜前端和铜尾部的铜棒蚀刻干净,在水中清洗,在甲醇中清洗第二次,然后干燥。用丙酮擦净长为 61cm、直径为 2.54cm 的 19 根铌棒 2,并且插入到铜棒 3 中的孔内。将前端和尾部惰性气体保护钨极(TIG)焊到位,在 427°C 的温度下给该坯段排气到 10^{-6} 托的压力。然后密封该坯段,如图 1b 所示。

在挤压准备中,在 816°C 的温度下加热该坯段三个小时。然后挤压该坯段至直径为 2.54cm。去掉挤压棒的端部以确保均匀性,以每个模孔通道 20% 的面积减小率冷拉拔去掉端部后的棒,最后得到 3.48mm 的六边形直径。即,最终线的形状是六边形,六边形相对的平面到平面的距离是 3.48mm。在该尺寸,铌纤丝直径是 0.61mm。

拉直该线并切到 61cm 长。采用与包含 Nb 纤丝的线的相同方式,将纯铜棒拉拔成 3.48mm 直径的六边形线,弄直并切为 61cm 长。用与

初级坯段相同的方式，在硝酸中清洁两种纤丝。以对称的方式层叠 1045 个含 Nb 的纤丝 4。

用丙酮擦净截面为 0.64mm 厚、宽 45.7cm 和长 610cm 的 Nb 薄片 7，并将其沿圆周插入到清洁的铜罐 8 中，铜罐 8 内径 14.5cm、外径 16.5cm 和长 63.5cm。该薄片 7 重叠 0.3cm 以便确保连续的层。薄片的长度尺寸沿着罐的长度延伸。将纤丝的叠层插入到衬有铌的罐中（参见图 2），并且在 10^{-4} 托的真空下将铜的前端和尾部电子束焊接到位。然后在 104Mpa 的压力和 650°C 的温度下将该坯段热等静压制 4 个小时。将等静压后的坯段机加工到 15.3cm 的直径，坯段在 816°C 加热三个小时以准备挤压。然后挤压该坯段到 2.54cm 的直径。

去掉挤压棒的端部以便确保均匀性。然后以每个模孔通道 20% 的面积减小率拉拔该棒到 1.02mm 的直径，并扭绞。在此线径，Nb 纤丝的直径为 4.06 微米，铌护套的厚度为 42.6 微米。Nb 护套内 Nb 纤丝的总积分数为 34.9%。

此后，通过例如前面提到的有槽轧辊的手段在 Nb 外护套 7 上打孔，在 100°C $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 中浸出该产品 60 分钟，以便除去分隔 Nb 纤丝的铜。然后优选在 1100°C 将无铜 Nb 纤丝体浸入锡浴中，以便得到 Sn 浴最大的流动性和表面张力。采用 Ar 的惰性气氛以避免氧化。在 Sn 浴中浸蘸的持续时间应尽可能的短（小于 10 秒），以便使在该阶段形成的 Nb_3Sn 最少并使进行进一步处理的延展性最大；即绞合成缆。

例 II - 在例 I 中，如图 2 所示采用连续的护套，并且在最终尺寸给导体机械打孔，如图 3a 和 3b 所示，以便能够通过酸浸除去铜基体，接着在高温进行液态锡渗透。还示出了在加工导致之后，借助于图 5 的缠绕、图 6 的编织或者如图 7、8 和 9 所示通过将导体机械限制到支撑结构中的方式，可以独立地施加护套。

已经发现了实现相同目的的更简单和更便宜的方法。护套严格如例 I 那样构成，除了现在留下一个窄的开口，窄的开口与图 10 所示的纤丝的长度方向平行并且延伸纤丝的长度。

可以调整开口的尺寸以便通过酸浸快速除去基体的铜并且仍保持护套的限制和支撑纤丝的作用。在最终的压缩、扭绞和去铜之后，实际上制成了图 5 的缠绕例的原样复制品。护套设计可以有一些变化。例如，可以使用多于一个的开口。

扭绞操作引起外纤丝比内股线伸长得更多。当除去铜基体时，外纤丝处于张力下并且起到压缩和限制内纤丝束的作用。已经观察到在未扭绞和轻扭绞的情况下，外纤丝趋于在护套开口处片状剥落。

在 100°C HNO₃/H₂O 50/50 酸溶液中浸出该导体，以完全除去铜基体。然后使用下列 Cu-Sn 合金进行渗透试验：

Cu wt%	Sn wt%
87	13
67	33
50	50
25	75
20	80
10	90
0	100

除了 13wt%Sn 合金，对于所有的合金来说，在 1000°C 都顺利实现了渗透。该合金具有 1000°C 的液相线温度，应需要至少 1200°C 的温度，该温度超过了我们小试验炉的加温能力。

接着在 675°C 热处理 33wt% Sn 合金样品，热处理时间为 24 和 48 小时。对 48 小时样品截面的金相分析反映出，在纤丝和周围的护套中都有平均厚度 4-6 微米、基本上是 Nb₃Sn 的反应层。

如图 4 所示，可以使用中心的铜芯。作为一般的要求，需要最高达 40wt% 的铜以确保稳定的导体性能。为了防止铜芯的 Sn 污染，在图 4 中使用了 Ta 保护阻挡层。应认识到，该结构自身提供了大量的支撑，并且与本发明的外护套一起应能够一同保护内部的脆性 Nb₃Sn 纤丝。已经显示出，包含 Nb 组合物的高强度铜已经与 Nb₃Sn 导体顺利地结合使用，并且能够代替纯铜使用。（参见 *Advances in Cryogenic Eng.*, Vol. 42, Plenum Press, NY1996, pages 1423-1432）。

例 III— 虽然改善了铜基体的酸浸，但图 10 所示的开口护套设计在浸蘸之后会在线的表面上留下开口间隙。在这种情况下，尤其在扭绞条件下弯曲时，会出现破裂。图 11 所示的重叠设计基本克服了这个困难。该重叠设计在线的表面上提供了光滑的连续护套，此外在开口处提供了附加的支撑。当开口具有足够的厚度和深度时，在铜去除速度方面几乎没有观察到差别。在例 III 中，使用 0.05mmX1.00mm 的开口。此外，该设计确保所有的纤丝都完全包封在护套内，并且消除了纤丝脱离的任何可能性。

将测试样品拉拔到 1.00mm 和 0.762mm 的直径。除去铜基体并在 1100°C 在 Cu-33wt%Sn 浴中浸蘸。在 CuSn 浴中的停留时间是 10 秒。然后在氩气氛炉中在 690°C 反应 50 小时。然后在 9 和 8 特斯拉的垂直磁场中在 4.2°K 测试样品：

样品号	尺寸	9T	8T
5006-4B	1.00mm	>120 ^a	>120 ^a
5006-4B	0.762mm	120 ^a	108 ^a

基于反应原始 Nb 面积计算的 J_c 在 9 特斯拉等于 1666A/mm²。

对经过增加 Sn 浓度处理的样品的延展性进行检测。虽然更高 wt%Sn 的样品给出了优异的 Nb₃Sn 厚度值，它们仍然是脆的，这会危及线的进一步加工处理。重点指出的是，该脆性不是由 Nb 纤丝引起的，而是完全由脆的 CuSn 化合物引起的。

在机加工来自所用坩锅的 CuSn 合金的过程中，观察基体延展性的间接证据。正常程序允许 CuSn 炉冷。发现所有的高 Sn 合金都是脆的，唯独 Cu-23 至 25wt%Sn 合金例外。得到了连续的展性薄片。从 CuSn 相图中能够看出原因。在 350°C 以下，形成了大量 (~40%) 的展性 α 相化合物，且与 ϵ 化合物相平衡。

用 Cu-23、25、27、33 和 38wt%Sn 样品进行一系列的水淬火试验。从浸蘸炉快速取出这些样品并进行水淬火。除了 23~25wt%Sn 合金，对于所有其它的 Sn 合金来说弯曲试验都表现出脆性。该合金在大约 1/4' ' 直径的心棒 (mandrel) 上被显著弯曲而不断裂。为

此，对于大部分基体合金的研究，选择 Cu-23 ~ 25wt%Sn 基合金。

为了增加 Nb 纤丝包装，进一步扭绞浸出的前体线，并压实到 0.813mm 的直径，所述浸出的前体线的直径为 0.914mm 直径。整体面积减小为 20.9%，因此导致线的整体无铜电流密度成比例增加。此外，该线通过熔融的金属浴拉拔，扭绞的护套绷紧并进一步压紧和限制纤丝束。

例 IV—在本发明中，在不存在现有工艺的机械协同加工限制的情况下，完全利用向 Nb 纤丝和基体添加的合金元素的能力提供了进一步增强这些脆的 A-15 化合物导体性能的独一无二的机会。除了早先引用的参考文献，包括更近期的参考文献，这些文献总结了三十年不断努力成果，现在仍然在继续努力。其中尤其引人注意的是：Tachikawa, "Filamentary A-15 Superconductors" by Masaki Suenaga and Alan F. Clark, Plenum Press, N.Y., Cryogenic Mat. Series 1980 Page 1-12. Tachikawa, et al 4,224,087, Flukiger, et al 4,746,581, and Sakamoto, et al "Very High Critical Current Density of Bronze-processed (Nb,Ti)3Sn Superconducting Wire." IEEE Transaction, ASC volume 10, No.1, March, 2000.

研究下面的 Nb 合金：Nb-1wt%Zr、Nb-1.8wt%Ti、Nb-7.5wt%Ta 和 Nb-10wt%Hf-1wt%Ti (C-103 Wah Chang)。重点指出的是，所有这些都是市场上可以买到的；Nb-1.8wt%Ti 和 Nb-7.5wt%Ta 是专为超导市场开发的。然而 Nb-Hf 合金则不是，该合金在航空领域已经开发了四十年。如果合金 C-103 能够用于本发明，那将是非常幸运的，具有巨大的实用和商业价值，尤其考虑这种工作通常需要的时间和金钱的花费。

尤其相关的是 Tachikawa' 087，其中的图 7 和表 1（本申请的图 12 和 13）清楚地示出了与纯 Nb 相比，对于 Hf 合金化的 Nb，在 12 特斯拉电流增加 4 倍以上，Nb₃Sn 层厚度大于 2 倍。此外，在其公开文本中，Tachikawa 报导了，与没有 Hf 添加的 0.7 相比，直到机械应变超过 1% 都没有出现退化。

Martin 等人的 '032 和更近的 Rumaner and Benz, "Effects

of Oxygen and Zirconium on the Growth and Superconducting Properties of Nb₃Sn” .Met. and Mat., Trans. A, Vol.25A, Jan. '94, P. 203-212 描述了 Nb-1wt%Zr 合金中氧和锆的磁通钉扎作用。在本发明中，可以采用相同的机理。在我的前述美国专利 No. 5, 869, 196 中，我描述了对用于电容器的精细 Ta 纤丝去氧化的需要。所关心的纤丝尺寸为 1 微米或更小。当纤丝的尺寸减小时，纤丝的面积按直径的倒数 (1/D) 增加。这意味着当使用更小的纤丝时，面积会增加，因此纤丝表面上氧也会增加。在浸出步骤中，使用加热到 100°C 的 50/50 HNO₃/H₂O 浓溶液。可以产生基本量的表面氧。然后将该氧与锆结合用于磁通钉扎，正如 Martin 和 Rumaner 及 Benz 描述的。

在我们的研究中确认了使用 Nb 合金例如 Nb 1wt%Zr、Nb1.8wt%Ti、Nb7.5wt%Ta 和 Nb-10Hf-1wt%Ti 的好处。在所有情况下都看到了与纯 Nb 相比 Nb₃Sn 层厚的实质上的增加。到目前为止 Nb-10Hf-1wt%Ti 的增加是最大的，确认了 Tachikawa 的结果。在 1100°C 将下列样品浸蘸在 Cu-23wt%Sn 浴中，并在 690°C 反应 100 小时。

Nb 合金	Nb ₃ Sn 厚度 (微米)
Nb	2-4
Nb-1wt%Zr	6-8
Nb-1.8wt%Ti	6-8
Nb-7.5wt%Ta	4-6
Nb-10wt%Hf-1wt%Ti	10-12

Nb1wt%Zr 与 Nb1.8wt%Ti 看上去反应的一样好。这并不奇怪，因为 Ti 和 Zr 是非常类似的金属，应认为以相同的方式起作用。

研究的 CuSn 基体合金为：Cu-19Sn-0.37Ti、Cu-23Sn-0.25 ~ 4wt%Ti 和 Cu-23Sn-0.5 ~ 2wt%Mg。发现超过 2wt%Ti 和 Mg 的任何增加都导致不完全渗透。令人奇怪的是这种现象出现在合金添加的这个水平，并且一定与浴的表面张力改变和其有限的溶解度有关，即使是在 1100°C。此外，发现具有小于 0.5wt%Ti 的合金在促进 Nb₃Sn 生长

方面同样有效。其原因应解释为 Nb_3Sn 在 $700^{\circ}C \pm 50^{\circ}C$ 反应且 Ti 和 Mg 的溶解度极限在较低的温度更低。为此,最佳的合金基体组分应在 15-25wt%Sn 之间再加 0.2-2.0wt%Ti,其余是铜。

从所有的反应样品来看,未预料到的重大发现是明显完全没有 Kirkendall 空穴。这与 M. Naus 等人在论文中描述的商用内 Sn 导体的类似反应样品(参见“*The Interdiffusion of Cu and Sn in Internal Sn Nb₃Sn Superconductors*”, IEEE Transaction ASC Volume 10(1)983-987, 2000)形成了鲜明的对比。Kirkendall 空穴甚至出现在 Nb_3Sn 反应开始之前,其主要来源是 Cu 和 Sn 扩散工艺的直接结果。

由于不存在这些缺陷,因此期望本发明的产品与内 Sn 导体相比在机械方面应是优异的,并且应更能够抵抗来自绞合成缆、压实和其它从外部施加的应力而导致的退化。

例 V—前面的例子描述了通过酸浸除去原始的铜基体,接着进行高温液体 Cu/Sn 浸渍的步骤。这个例子提供了用于除去原始铜基体的可选方法。

该例从下列前题出发:如果能够找到将 Sn 加到铜中的令人满意的方式,可以不必除去原始的铜基体;Sn 的比例一般在 13%和 40wt%之间。确保完全除去铜是困难的,并且耗费时间。此外,热的酸去除会导致表面氧和氮污染,并且会留下剩余硝酸铜,所有这些都阻碍浸润和顺利的浸渍。

已经观察到当在 $1100^{\circ}C$ 将铜棒插入 Sn 浴中时,铜棒基本上立即溶解。基于该发现,假定这种基本上的瞬时溶解也会在铜基体中出现并且能够有效地用 Sn 基体代替铜。为了将 %Sn 限制到理想的 13-40wt%范围,可以使用 Cu-Sn 合金代替纯 Sn。增加铜应会减慢成合金的过程,因此重要的是确定对浴成份和时间的限制。参考图 15a,根据本例 V,按拉拔后未蚀刻的状态 100 选取坯段的样品,在 $1100^{\circ}C$ 将该样品浸入纯 Sn 浴 102 中 2 分钟、4 分钟、6 分钟和 8 分钟。线径为 1mm,坯段包含 2508 根 8 微米 Nb 纤丝。

甚至在 2 分钟样品中都观察到了完全的 Sn 渗透。将同样的样品保持在 Cu-25wt%Sn 浴中 5 分钟、10 分钟和 15 分钟。即使在 15 分钟的样品中仅观察到了有限的 Sn 扩散。Sn 被限制到护套的开口间隙区域。当存在足量的 Sn 时，通过形成在每个纤丝上的 Nb_3Sn 可以看到 Sn 扩散的程度。更高的温度提高了 Sn 的扩散，这仅仅是通过仅仅增加流动性和 Cu-Sn 浴与铜基体之间的混合。

参考图 15b，在本发明的该可选择工艺的最佳实施例中，采用两步浸蘸工艺：在 $1100^\circ C$ 在纯 Sn 浴中对坯段的样品 100 进行第一浸蘸 102，接着在 $1100^\circ C$ Cu-25wt%Sn 浴中进行浸蘸 104。在两种情况下，采用 Sn 的高流动性替代铜基体，再将固定量的 Cu 重新引入到基体中。

将前面浸蘸了 2、4、6 和 8 分钟的纯 Sn 样品再浸蘸第二次，第二次浸蘸的时间为 2、4、6 和 8 分钟。

样品	纯 Sn	Cu-25Sn
1	2	2
2	4	4
3	6	6
4	8	8

在所有情况下都观察到了成功的浸渍。

在令人惊奇的发现中，使用该两步工艺，基本上保持了最初的纤丝图案。当酸去除铜基体并用 CuSn 合金浸渍铜基体时，纤丝出现以任意方式凝聚的现象。这种滞留的原因可能是由于最初形成的 CuSn 两相液/半固状态，它将趋于保持纤丝位置。

在第二浴中也可以包含 Ti、Mg 和其它合金化元素。例 IV 中详述了添加 Ti、Mg 和其它合金化元素的好处。具体的，第二液态金属浴还可包含选自 Zr、Ti、Ta 和 Hf 中的至少一种金属。例如，第二液态金属浴可包含 1wt% Zr，可包含 1.8wt% 的 Ti，可包含 10wt% Hf 和 1wt% Ti，而且还可包含 7.5wt% Ta。由于在纯锡浴中的第一浸蘸过程中仍然保持了最大的液性，因此现在消除了添加这些元素的困难。

上面给出的例子实际上仅用于说明，应认识到成份、温度和时间 的变化并且上述变化都应包含在本发明的范围内。

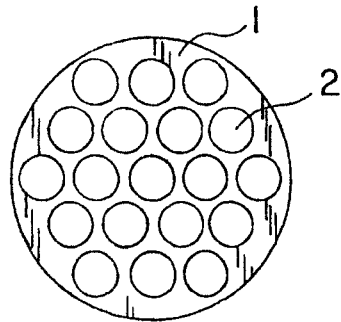


图 1A

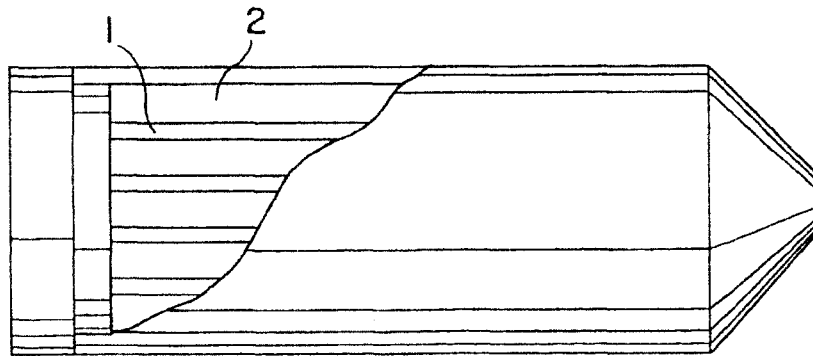


图 1B

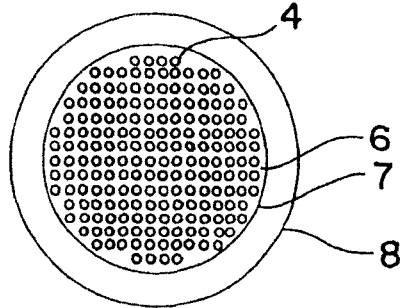


图 2

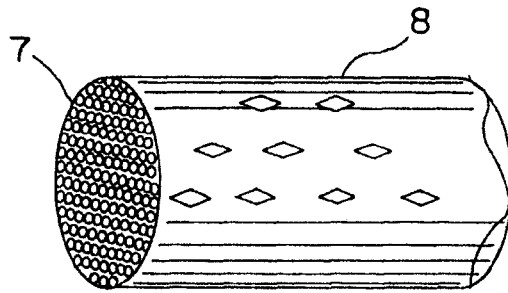


图 3A

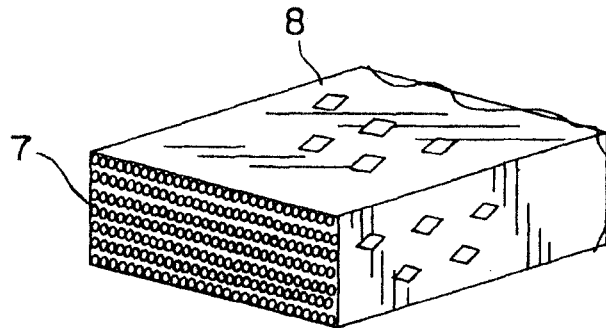


图 3B

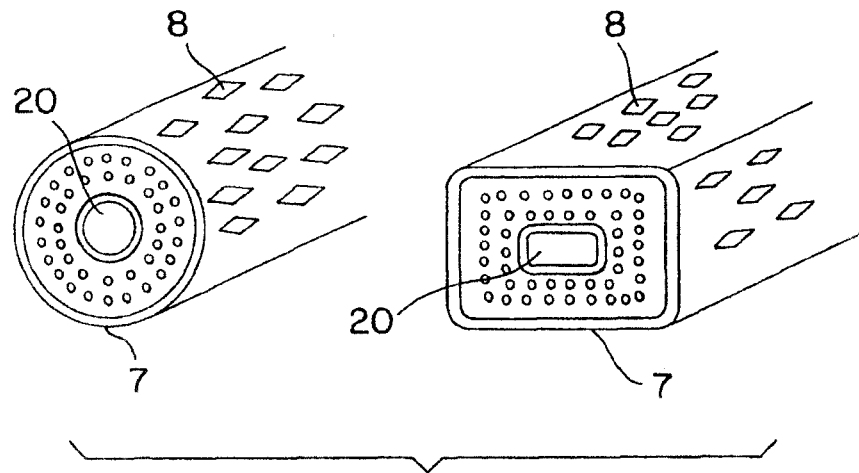


图 4

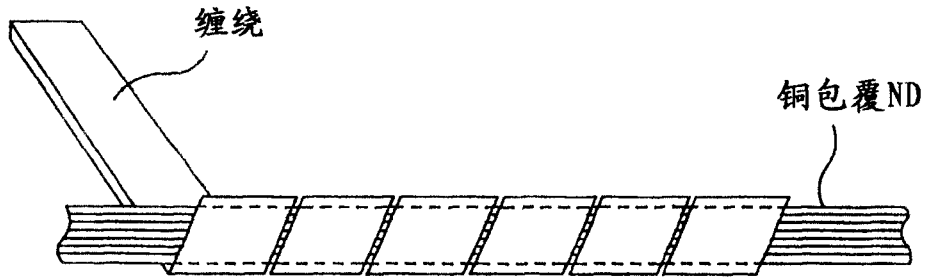


图 5

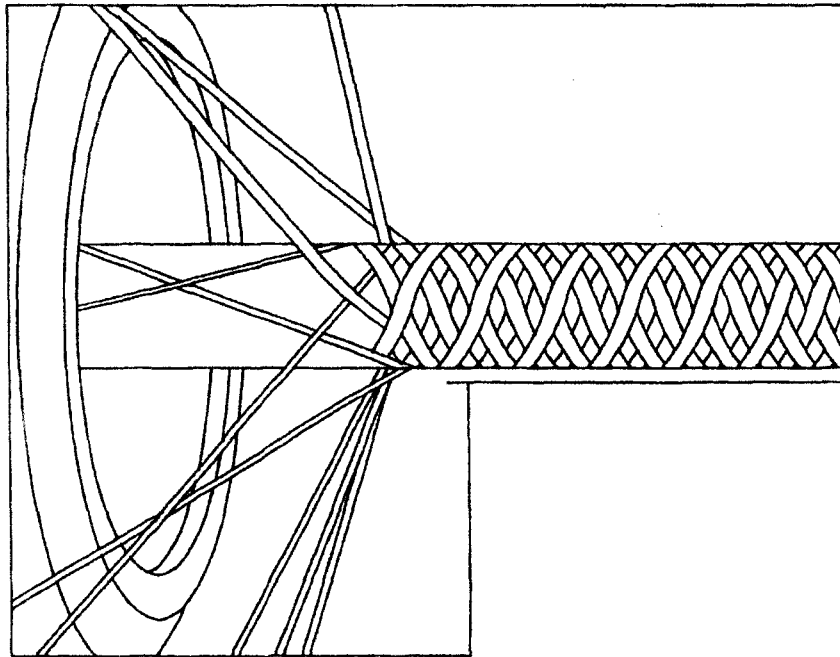


图 6

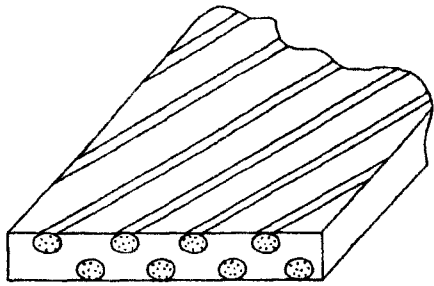


图 7

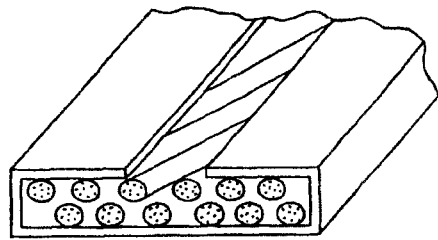


图 8

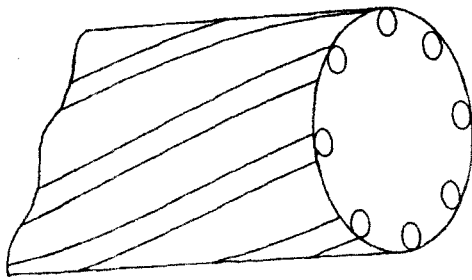


图 9

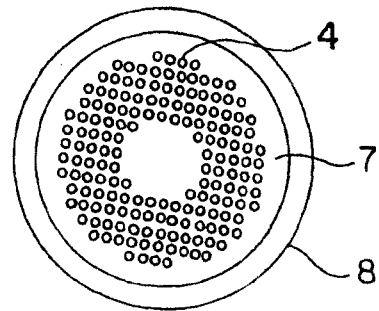


图 10

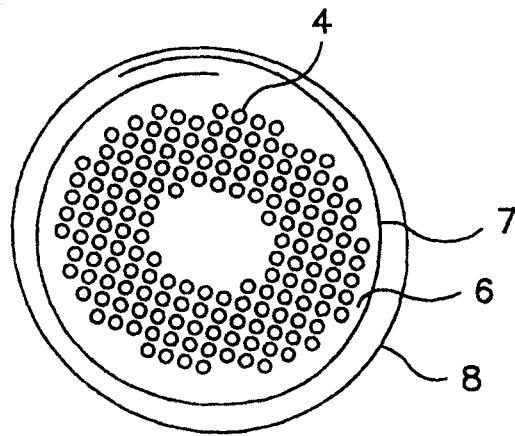


图 11

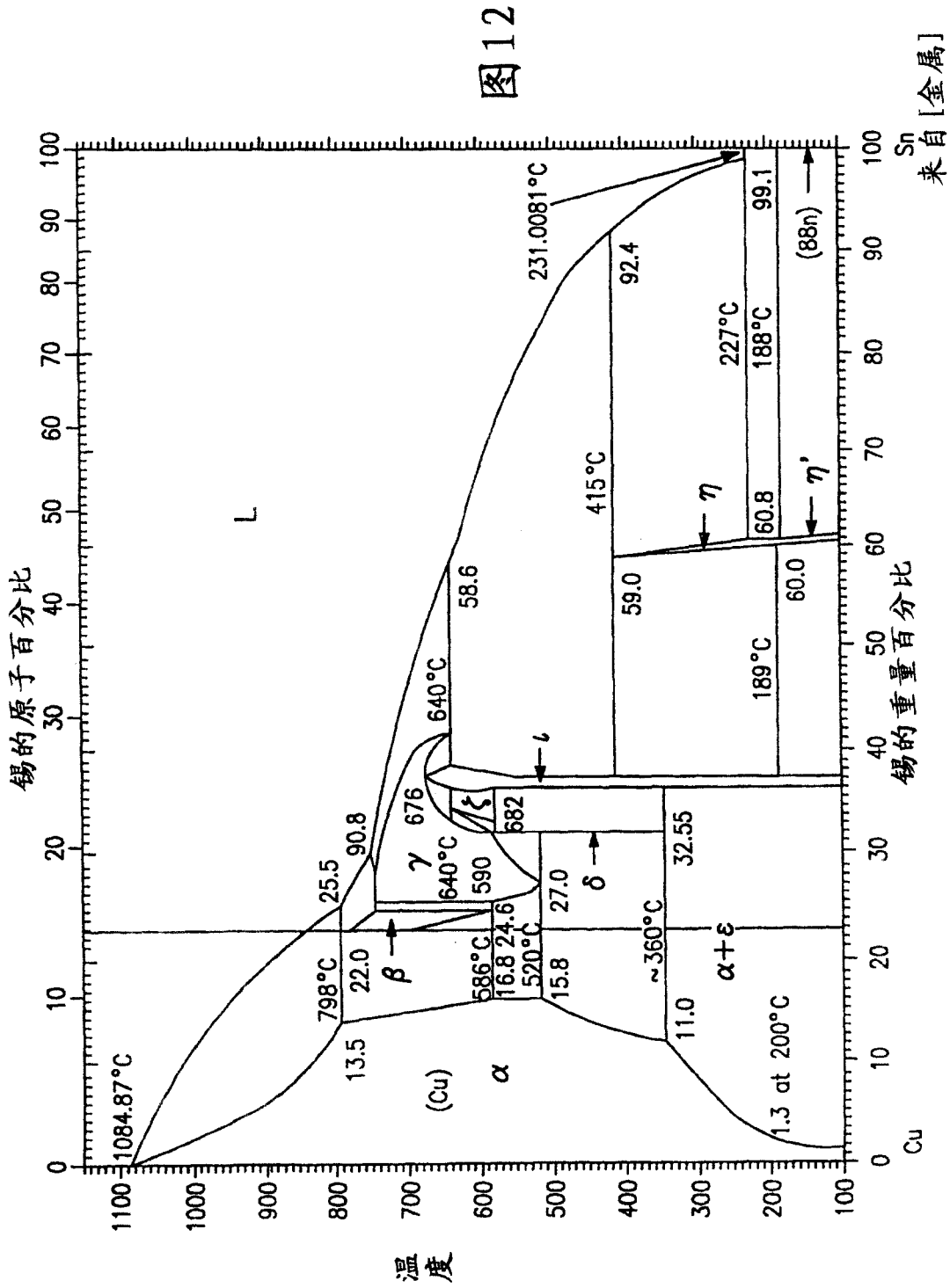


图12

来自[金属]

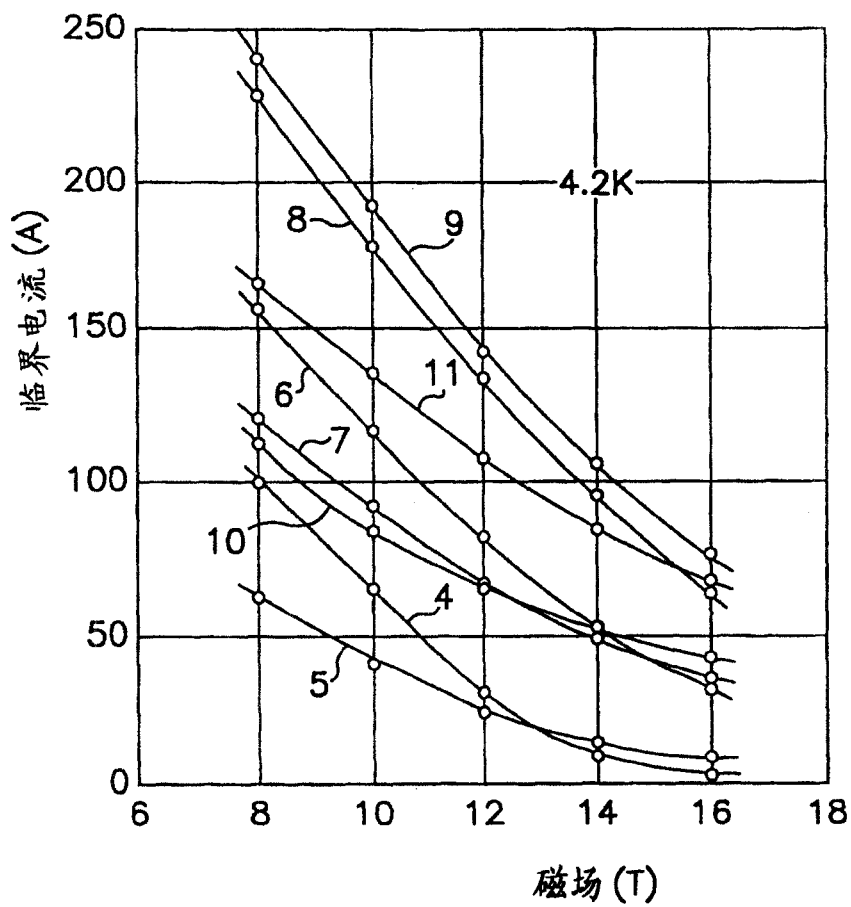


图13

表 1

例.	样品号	添加到 Nb 中的 Hf 量 (%)			Cu 基合金中各元素 (%)			Nb ₃ Sn 层的厚度 (μm)	在 4.2°K 和 15T 的临界电流密度 (X 10 ⁴ A/cm ²)	转变温度 (K.°)
		5	3	1	Sr	Ga	Al			
1	1	5	5	5	7	-	-	24	7.3	17.6
	2	5	5	5	5	4	-	17	10.2	17.6
	3	5	5	5	6	-	27	7.6	7.6	17.5
	4	-	-	-	7	4	12	1.1	1.1	17.3
	5	-	-	-	5	4	8	3.6	3.6	17.5
2	6	3	3	3	7	4	19	5.5	5.5	17.5
	7	3	3	3	5	4	13	8.5	8.5	17.5
	8	7	7	7	7	-	28	7.4	7.4	17.6
	9	7	7	7	6	-	30	7.9	7.9	17.6
3	10	5	5	5	3	9	10	12.5	12.5	17.7
	11	5	5	5	5	4	18	10.8	10.8	17.6

图 14

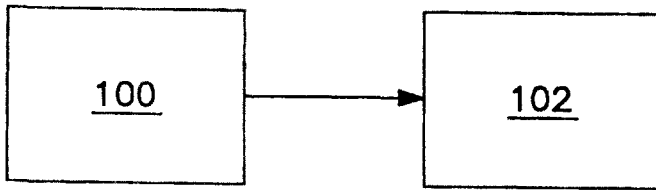


图 15A

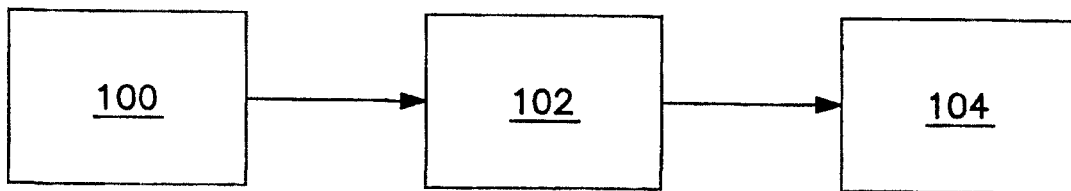


图 15B