

# 实用化超导材料研究进展与展望\*

马衍伟<sup>†</sup>

(中国科学院电工研究所 北京 100190)

2015-08-17收到

<sup>†</sup> email: ywma@mail.iee.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20151006

## Recent developments of practical superconducting materials

MA Yan-Wei<sup>†</sup>

(Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**摘要** 超导技术是21世纪具有重大经济和战略意义的高新技术,在国民经济诸多领域具有广阔的应用前景,如在超导弱电应用中的超导量子干涉器、滤波器;在超导强电应用中的电缆、限流器、电机、储能系统、变压器、磁体技术、医疗核磁共振成像、高能物理实验和高速交通运输等。实用化超导材料是超导技术发展的基础。目前,国际上发现的实用化超导材料主要有低温超导线材、铋系高温超导带材、YBCO涂层导体、MgB<sub>2</sub>线带材以及新型铁基超导带材。文章在简要介绍超导材料发展历程的基础上,重点综述了上述实用化超导材料制备及加工、性能和应用方面的最新研究进展,并对相关领域存在的问题及今后的发展作出展望。

**关键词** 超导体,超导线带材,临界电流密度,上临界场, NbTi, Nb<sub>3</sub>Sn, MgB<sub>2</sub>, 铋系高温超导带材, YBCO涂层导体, 铁基超导带材

**Abstract** Superconductivity has broad and significant potential applications, not only in energy storage, high-speed railway transportation, high-resolution magnetic resonance imaging and ultra-strong magnetic field generation, but also in potentially much larger markets for electric power equipment such as motors, generators, power transmission cables, transformers and fault-current limiters for the electric utility grid. Performance improvement in practical superconducting materials is the foundation of application development. The overall picture of superconductor conductors is diverse and developing rapidly. Currently, practical superconducting materials comprise mainly Nb-based low-temperature wires, bismuth-strontium-calcium copper oxide high-temperature superconducting tapes, yttrium barium copper oxide coated conductors, MgB<sub>2</sub> wires, and new Fe-based tapes. A review is presented here of the fabrication issues, key properties and recent developments of these materials, with an assessment of the challenges and prospects for future applications.

**Keywords** superconductors, superconducting wires, critical current density, upper critical field, NbTi, Nb<sub>3</sub>Sn, MgB<sub>2</sub>, BSCCO tapes, YBCO coated conductors, Fe-based superconducting wires and tapes

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CBA00105), 国家自然科学基金(批准号: 51320105015)资助项目

## 1 超导材料的发展概况

1911年,荷兰科学家Kamerlingh Onnes用液氮冷却汞,当温度下降到4.2 K(-268.95 °C)时,水银的电阻完全消失,这种现象称为超导电性,此温度称为超导临界转变温度(通常用 $T_c$ 表示)<sup>[1]</sup>。超导现象发现至今已经有了一百多年的发展历史,并连续在物理理论和工程应用方面取得重大进展,如获得诺贝尔的科学家包括Onnes在内已达10人,同时也导致了一门新的学科——超导科学与技术的诞生。

超导体在超导状态下具有零电阻、抗磁性和电子隧道效应等奇特的物理性质<sup>[2]</sup>,使得它拥有输电损耗小,制成器件体积小、重量轻、效率高等优点,在能源、信息、交通、科学仪器、医疗技术、国防、大科学工程等方面均具有重要的应用价值,可广泛应用于核磁共振、计算机、磁悬浮列车、电能输送、电力装备、精密导航等领域,对人类社会将产生深远影响。例如,超导材料的迈斯纳效应使人们可以用此原理制造超导悬浮列车,由于列车是在悬浮无摩擦状态下运行,这将大大提高列车的速度和安静性,并有效减少机械磨损。又如超导材料的零电阻特性可以用来输电和制造大型磁体,通常超高压输电会有很大的损耗,而利用超导体则可实现无损耗输送。

现已发现大多数金属元素以及数以千计的合金、化合物都在不同条件下显示出超导特性,如铝的超导转变温度为1.14 K,锡为3.722 K,铅为7.193 K,铌为9.5 K,铌钛合金为9.7 K<sup>[3]</sup>,铌三锡为18 K<sup>[4]</sup>。但由于低温超导体只能工作在4.2 K的液氮温区,极大限制了超导材料的应用。

1986年, Bednorz 和 Muller 发现了高温铜氧化物超导体<sup>[5]</sup>,随后朱经武等人<sup>[6]</sup>和赵忠贤等人<sup>[7]</sup>又发现了临界转变温度达90 K以上的Y-Ba-Cu-O氧化物超导体,

这个温度冲破了77 K的液氮温度大关,实现了科学史上的重大突破。液氮制冷设备简单,其价格仅相当于液氮的1/100,因而高温超导体的应用具有巨大的发展潜力。进入到21世纪,又陆续有新超导体被发现。2001年,日本科学家Akimitsu等人<sup>[8]</sup>发现了临界转变温度为39 K的 $MgB_2$ 超导体;2008年,超导家族迎来了全新铁基超导体<sup>[9]</sup>,其最高转变温度为55 K<sup>[10]</sup>。目前 $T_c$ 最高的超导材料是1993年发现的Hg-Ba-Ca-Cu-O体系,常压下 $T_c$ 为134 K,高压下可达到164 K<sup>[11]</sup>,见图1。

## 2 超导材料的分类

超导体的分类并没有统一的标准,通常的分类方法有以下几种:

(1)根据材料达到超导的临界温度可以把它们分为高温超导体和低温超导体:在强电应用领域,国际电工委员会(IEC)定义25 K以上的材料为高温超导体,25 K以下为低温超导体。

(2)超导材料按其化学组成可分为金属超导体(又可分为元素、合金、化合物等超导体)、陶瓷超导体、有机超导体以及半导体或绝缘超导体等四大类。典型金属超导体有Nb和Pb,

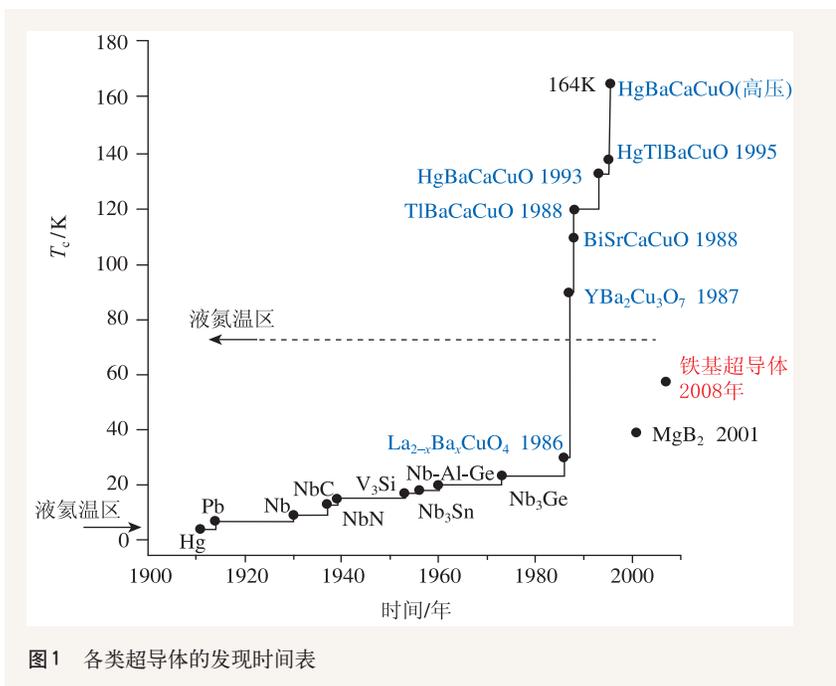


图1 各类超导体的发现时间表

NbTi, Nb<sub>3</sub>Sn, MgB<sub>2</sub>等；陶瓷类有铜基氧化物、铁基化合物等；有机类包括C<sub>53</sub>C<sub>60</sub>, K<sub>x</sub>C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>等；SiC、金刚石、石墨烯等属于绝缘类超导体。

(3)根据超导体在磁场中磁化曲线的差异,可分为两种超导体。一种称为第I类超导体,主要是金属超导体。它对磁场有屏蔽作用,也就是说磁场无法进入超导体内部。如果外部磁场过强,就会破坏超导体的超导性能。这类超导体只有两个态,即低温超导态和正常态。另一种称为第II类超导体,主要是合金和陶瓷超导体。对于第II类超导体,他们有两个临界磁场值,在两个临界值之间(混合态),材料允许部分磁场穿透材料。由于第二类超导体有较高的临界温度和临界磁场,可以通过较大的超导电流,故有较高的应用价值。利用某些第II类超导体制成的超导强磁体,目前已得到广泛应用。

实际上,早在1913年Onnes就提出了制造10 T的超导磁体的设想<sup>[12]</sup>,并且采用Pb导线进行了多次尝试,最终没能成功。主要原因是Pb属于第I类超

导体,上临界场非常低,只有0.06 T(4.2 K)。直到1952年,阿布里科索夫在朗道和金茨堡理论的基础上,才成功预言了第II类超导体和磁通涡旋的存在,并创立了阿布里科索夫磁通格子理论<sup>[13]</sup>,解释了第II类超导体在强磁场中仍能保持超导性能的现象,从而为超导材料的应用奠定了坚实的理论基础,也使得制造超导磁体成为可能。最早的超导材料应用是1954年用Nb线绕制的线圈,其中心磁场约为1 T<sup>[14]</sup>。1961年,美国贝尔实验室Kunzler等人制成了用Nb<sub>3</sub>Sn线绕制的超导磁体,其磁场达8.8 T<sup>[15]</sup>,随后他们又研制出10 T的超导磁体,也就是说,50年后终于实现了Onnes的梦想。

### 3 实用化超导材料及其应用要求

超导材料有三个重要的临界参数:临界温度 $T_c$ 、临界磁场 $H_{c2}$ 、临界电流密度 $J_c$ 。这三个值越大,其应用范围越广。不同材料有不同的临界参数值。实用化超导材料是超导技术获得广泛应用的

基础,其不仅要有较高的临界磁场(见图2),还必须能在磁场中承载非常高的电流密度。只有具有一定缺陷的第II类超导体才有较高的无阻载流能力。正如阿布里科索夫理论指出,当非理想第II类超导体的晶体结构存在缺陷,并且存在磁通钉扎中心时,其体内的磁通线排列不均匀,形成一定的磁场梯度,体内各处的涡旋电流不能完全抵消,出现体内电流,从而具有高临界电流密度。由于电流密度正比于磁场梯度,所以超导体中缺陷所产生的钉扎力越强,其电流密度就越高。因此,强电或强磁场下超导材料应用的关键是如何提高磁场下的临界电流密度!

除了具有足够高的临界电

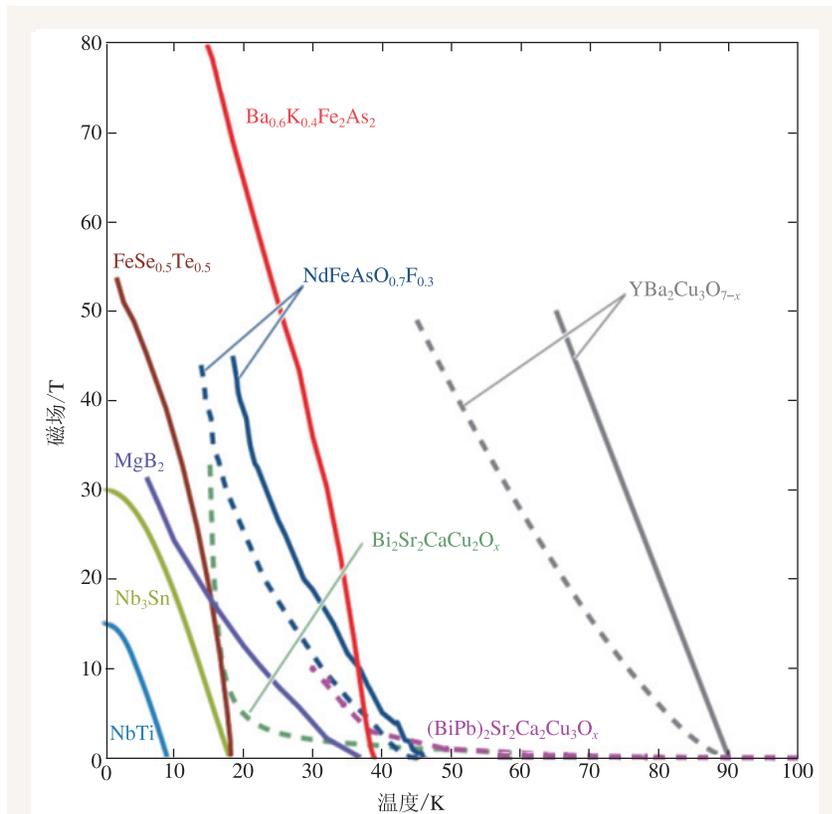


图2 实用化超导材料的温度—磁场关系<sup>[16]</sup>

流密度  $J_c$ ，实用化超导材料还必须满足以下条件：(1)大的工程电流密度  $J_e$ ；(2)小的各向异性；(3)低的交流损耗；(4)良好的热稳定性；(5)良好的机械特性；(6)易于规模化生产；(7)低成本等。总之，宏观/微观尺度的均匀性、材料性能/制备技术的综合性价比是实用化超导材料能否大规模应用的关键。

尽管目前已有数千种超导体被发现，但具有实用价值的仅以下几种：已实现商业化生产的 NbTi, Nb<sub>3</sub>Sn, 铜氧化物 BSCCO(Bi2223, Bi2212) 和 MgB<sub>2</sub>, 处于商业化前期的 YBCO 涂层导体, 以及处于实验室阶段的 2008 年刚发现的铁基超导材料。可以说, 只有低温超导材料实现了大规模应用, 当前, NbTi 和 Nb<sub>3</sub>Sn 占超导材料市场的 90%, 而 BSCCO 和 MgB<sub>2</sub> 处于应用示范阶段, YBCO 涂层导体批量制备尚未实现, 铁基超导导线还处于研发阶段。图 3 为上述几种实用化超导导线的截面结构。

## 4 低温超导材料

### 4.1 NbTi

1961 年, 美国 Hulm 等人首先报道了 NbTi 超导合金<sup>[3]</sup>, 其很快于 1968 年就被完全产业化并迅速获得广泛应用, 这主要是由于这种合金具有良好的加工塑性和很高的强度及优异的超导性能。还有很重要的一点是这种合金的原材料及制造成本远低于其他超导材料。

我们知道, NbTi 合金的  $T_c$  为 9.7 K, 其临界场  $H_{c2}$  可达 12 T, 可用来制造磁场达 9 T(4 K) 或 11 T(1.8 K) 的超导磁体<sup>[17]</sup>。NbTi 线可用一般难熔金属的熔炼方法加工成合金, 再用多芯复合加工法加工成以铜(或铝)为基体的多芯复合超导导线, 最后用时效热处理及冷加工工艺使其最终合金由  $\beta$  单相转

变为具有强钉扎中心的两相( $\alpha+\beta$ )合金, 以满足使用要求。现在的多芯复合 NbTi 线材的每根截面上排列数百芯乃至数万芯 NbTi 丝, 典型产品截面结构见图 3(a)。不同公司工艺流程稍有变化。

目前 NbTi 超导材料主要应用于制造核磁共振成像系统(MRI)、实验室用超导磁体、磁悬浮列车等, 其中 MRI 每年消耗的 NbTi 超导线约为 2500 吨左右。因此, NbTi 超导材料因其易加工、低成本和耐用, 已成为最成功的实用化、商业化的超导材料。有理由相信, NbTi 超导体在今后一段相当长时间内将继续得到广泛应用。

### 4.2 Nb<sub>3</sub>Sn

产生较高磁场的 Nb<sub>3</sub>Sn 材料是由贝尔实验室 Matthias 于 1954 年发现的<sup>[4]</sup>, 但因为其脆性大、硬度高, 因而直到 1970 年代初才实现商业化生产。Nb<sub>3</sub>Sn 是一种具有 A15 晶体结构的铌锡金属间化合物, 其超导转变温度为 18 K, 在 4.2 K 时的上临界磁场可达 25 T, 4.2 K/10 T 磁场下能承载的临界电流密度约为  $5 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>, 因此, Nb<sub>3</sub>Sn 主要用于制作 10—23 T 的超导磁体<sup>[17]</sup>。

Nb<sub>3</sub>Sn 材料因其脆性不能按照 NbTi 线同样的工艺制备, 历史上先后尝试过多种制造方法, 如气相沉积法、青铜法、扩散法、内锡法以及粉末

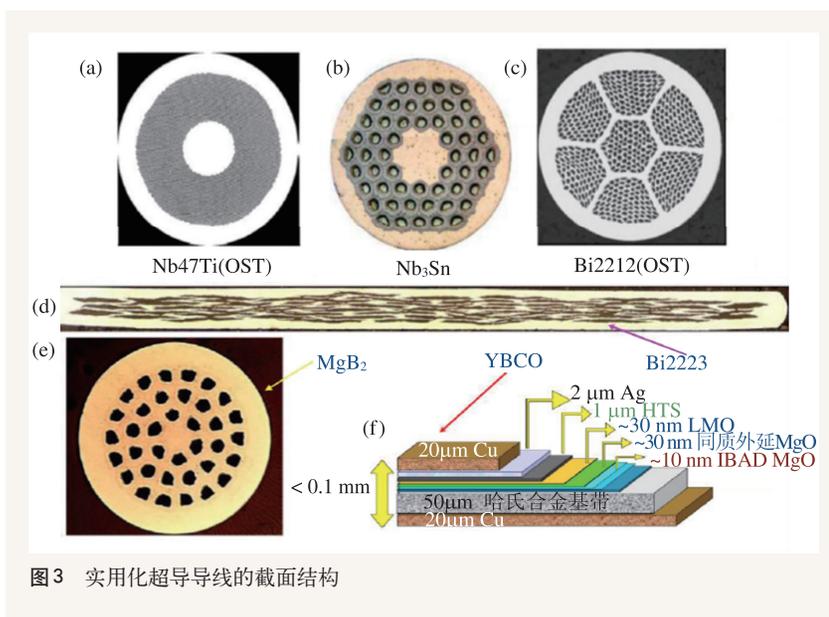


图3 实用化超导导线的截面结构

装管法等。虽然各有优缺点，加工工艺均较复杂，产品的力学性能差。实际上，青铜法一直是各种商品化 $Nb_3Sn$ 实用材料的主要制造工艺。

$Nb_3Sn$  导体主要应用于核磁共振仪(NMR)、磁约束核聚变以及高能物理的高场磁体领域，如2011年Bruker公司已采用 $Nb_3Sn$ 开发了23.5 T, 1 GHz的NMR系统。

除 $Nb_3Sn$ 以外，比较著名的A15化合物中还有 $Nb_3Al$ ，其 $T_c$ 和 $H_{c2}$ 比 $Nb_3Sn$ 要高，分别达19.1 K和32.4 T。 $Nb_3Al$ 是当前的一个研究热点<sup>[17]</sup>，主要由于它具有优异的应变特性，但是这种材料的加工窗口更窄，制备更为困难。目前日本国立材料科学研究所(NIMS)对该材料的研究工作较为突出，已能制备高性能长线，并实验绕制了高场内插线圈。

$NbTi$ 和 $Nb_3Sn$ 是目前应用最为广泛的两种超导材料。至今，用 $NbTi$ 合金线材绕制一个8 T的超导磁体，用 $Nb_3Sn$ 线材绕制一个15 T的超导磁体已经不存在任何的技术问题。这些导线的主要生产厂家是美国牛津超导(OST)公司、欧洲先进超导公司(EAS)、日本古河公司以及英国Luvata公司、中国西部超导公司等。值得一提的是，我国西部超导公司近年来承担了国际ITER计划的69%  $NbTi$  超导线材和7%  $Nb_3Sn$  超导线材任务。通过参与ITER计划，大大提升了我国低温超导导线研发和产业化能力，成为ITER项目超导线的重要供货商。

## 5 氧化物高温超导材料

### 5.1 铋系高温超导带材

1988年，日本NIMS的Maeda发现了临界温度达110 K的铋系( $BiSrCaCuO$ )氧化物超导体<sup>[18]</sup>，后经证实他们得到的是 $Bi_2Sr_2CaCu_3O_8$ (Bi2212)和 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (Bi2223)的混合物，Bi2223的 $T_c$ 为110 K，而Bi2212的 $T_c$ 是90 K。铋系超导相是一种陶瓷结构，无法直接加工成带材。通常采用粉末装管法(PIT)，即将脆性的超导粉包裹在金属套管里制备成导线。Bi2223带材工艺流程一般是先

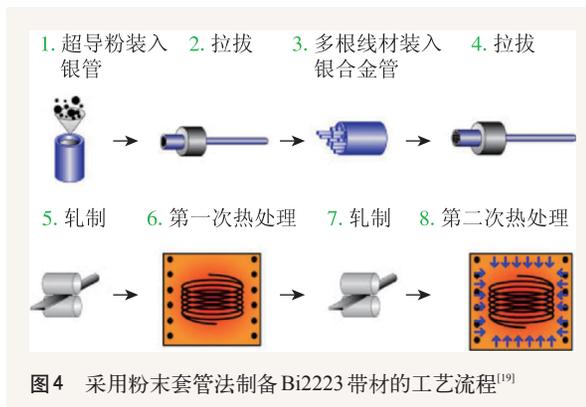


图4 采用粉末套管法制备Bi2223带材的工艺流程<sup>[19]</sup>

将原料粉末装入银管，通过拉拔轧制，然后退火热处理，见图4<sup>[19]</sup>。经过十几年的发展，利用这种方法，可以开发出长度为千米级的铋系多芯超导线材，且技术已经比较成熟，已达到商业化生产水平(被称为第一代高温超导带材)。目前工业化生产的Bi2223超导长线的临界电流(截面积为 $1\text{ mm}^2$ 的超导导线在77 K温度和0 T条件下)一般在100 A以上，最好的能达到200 A。

具备Bi2223长线批量化生产能力的厂家主要有美国超导公司、德国布鲁克公司、日本住友公司、北京英纳公司等(前2家公司已停产)。目前Bi2223导线已基本满足实用要求，并且已在超导输电电缆、磁体、发电机、变压器、限流器等多个项目中获得示范应用，特别是中国科学院电工研究所成功研制了世界首座超导变电站并进行了并网试验<sup>[20]</sup>。真正接入电网进行商业运行的1 km长三相Bi2223超导电缆安装在德国小城Essen，其电压为10 kV，总功率为40 MVA<sup>[21]</sup>。自从2014年10月正式替代原来一根110 kV的铜电缆以来，已安全运行了近1年。

然而Bi2223超导体具有较强的各向异性，在液氮温区的不可逆场较低( $<0.5\text{ T}$ )，在较小的磁场下，其临界电流会显著降低，不适合用于强磁场场合。因此，在液氮温区，Bi2223超导体主要面向“超导电缆”应用。

作为铋系的另一个分支，Bi2212是唯一可制备成各向同性圆线的铜基氧化物高温超导材料，因此，它仍然受到一些研究者的关注，主要瞄准低温高场下的内插磁体应用<sup>[17]</sup>。目前Bi2212导线存在的问题是电流密度还较低，机械性能差。最近，

美国牛津超导公司和佛罗里达高场实验室等通过高压热处理+慢升温工艺优化,大幅度减少了空洞,使得导线的工程电流密度 $J_e$ 提高到 $450\text{ A/mm}^2$  ( $4.2\text{ K}$ ,  $15\text{ T}$ )。他们合作绕制的高场内插Bi2212磁体,在 $31\text{ T}$ 的背景场下,产生了 $34\text{ T}$ 的磁场<sup>[22]</sup>。

## 5.2 钇系高温超导带材

临界温度达 $93\text{ K}$ 的钇系(YBaCuO, 缩写为YBCO)超导体是第一个被发现的 $T_c$ 超过 $77\text{ K}$ 的高温超导体<sup>[6,7]</sup>。和Bi2223相比, YBCO的各向异性 $\gamma_H$ 较弱,约为 $5-7$ 左右,同时在 $77\text{ K}$ 时具有很高的不可逆场,高达 $7\text{ T}$ ,也就是说,钇系可以在 $77\text{ K}$ 强磁场下承载较大的临界电流,是真正的液氮温区下强电应用的超导材料。由于YBCO带材在强磁场下具有更为优异的性能,近年来,它已成为超导材料的研究热点,研究重点是降低成本和提高性能。但是钇系超导体晶粒间结合较弱,难以用传统的PIT工艺制备带材,其成材通常建立在薄膜外延生长技术上,称为第二代高温超导带材(也称为涂层导体)。

第二代高温超导带材主要是由金属基带、多层隔离层、YBCO超导层、保护层等组成。金属基带一般为Ni或者Ni合金(如哈氏合金),甚至不锈钢,其厚度为 $50-100\text{ }\mu\text{m}$ ,其上沉积总厚度小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的几层隔离层,随后外延生长 $1-4\text{ }\mu\text{m}$ 的YBCO超导层,最后覆盖几个 $\mu\text{m}$ 的保护层,典型结构见图3(f)。这样的工艺结构主要是为了得到具有双轴织构特性的YBCO超导层,从而最大程度地避免材料中的大角度晶界,消除超导相之间的弱连接,获得大的传输电流。

织构化基带的制备工艺路线主要有3种:轧制辅助双轴织构基带技术(RABiTS)、离子束辅助沉积技术(IBAD)、倾斜衬底技术(ISD)。隔离层一般采用磁控溅射或脉冲激光沉积获得,除了具有阻挡原子扩散的作用外,还具有将织构传递给超导层的作用。超导层的几种主流沉积方法有:脉冲激光沉积(PLD)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)、金属有机沉积(MOD)以及电子束共蒸

发(CE)技术等。采用上述工艺获得的YBCO薄膜临界电流密度 $J_c$ 一般在 $10^6-10^7\text{ A/cm}^2$ 之间( $77\text{ K}$ ,  $0\text{ T}$ )。目前YBCO薄膜的研究重点<sup>[23]</sup>是:一个是引入人工钉扎中心,进一步提高磁场下的 $J_c$ ;另一个是通过增加YBCO薄膜的厚度来提高涂层导体的临界电流。

自1999年第一根 $100\text{ m}$ 长YBCO带材被制备出来以后,第二代高温超导带材的研发单位已逐步发展成为以企业公司为主,主要的研发单位为:美国SuperPower公司,日本Fujikura和SWCC公司,美国AMSC公司,德国THEWA公司以及韩国SuNAM公司等,其技术路线和性能指标详见表1<sup>[23]</sup>。其中美国SuperPower公司是世界上第一家制备出千米级( $1065\text{ m}$ , 2009年)的YBCO带材厂商,目前仍然保持着长度方面的世界纪录。该公司生产的首根 $1065\text{ m}$ 长YBCO带材的最小电流是 $282\text{ A/cm}$ ,整根带材的负载电流(电流 $I_c\times$ 长度 $L$ )超过 $300000\text{ A}\cdot\text{m}$ 。值得一提的是,韩国通过设立“应用超导技术发展先进能源系统”的10年计划(即DAPAS计划),经过有效组织、整合,采用合适的技术路线,近年来获得了突破性的进展,于2012年成功研制出 $1000\text{ m}$ 长的YBCO带材,其负载电流达到 $422\text{ A}\times 1000\text{ m}=422000\text{ A}\cdot\text{m}$ 。近几年来,我国进行YBCO带材产业化研发的主要单位有上海超导科技公司、苏州新材料研究所以及上海上创超导公司等。

经过近20年的发展,基于双轴织构和薄膜外延技术的第二代高温超导YBCO带材逐步发展成熟,处于产业化前夜。随着YBCO长线的量产,人们也在尝试基于YBCO带材的超导电力装置示范应用,如超导储能、超导限流器、变压器等。最近,美国Florida高场实验室和SuperPower公司合作,使用 $100\text{ A}$ 的 $100\text{ m}$ 长的YBCO带材绕制了一个高场内插线圈,在 $31\text{ T}$ 背景场下,产生了 $35.4\text{ T}$ 的磁场<sup>[24]</sup>,创造了世界纪录。

YBCO带材的缓冲层及超导层,多采用真空沉积法制备,复杂的薄膜制备工艺不仅导致其成材率较低,而且价格至今也远高于第一代Bi2223导线。因此,今后面临的挑战是进一步优化制造

表1 国外涂层导体长带的最新进展<sup>[23]</sup>

负载电流 ( $I \times L$ )/(A·m)	临界电流 $I_c$ /A	长度 $L$ /m	技术路线/组分结构/沉积工艺	主要研发单位
422000	422	1000	CE-GdBCO/IBAD-MgO/哈氏合金基带	SuNAM公司
300330	282	1065	MOCVD-YBCO/IBAD-MgO/哈氏合金基带	SuperPower公司
466752	572	816	PLD-YBCO/IBAD-GZO/哈氏合金基带	Fujikura公司
251640	466	540	MOD-YBCO/RABiTS-镍钨基带	AMSC公司
>250000	1000	>250	CE-DyBCO/ISD-MgO/哈氏合金基带	THEVA公司
155000	310	500	MOD-YBCO/IBAD-GZO/哈氏合金基带	SWCC公司

工艺，提高电流性能，降低成本，这样才有望获得规模化的电力应用。

## 6 二硼化镁线带材

2001年初发现的二硼化镁(MgB<sub>2</sub>)超导体<sup>[8]</sup>，其超导临界转变温度高达39 K。其实早在20世纪50年代MgB<sub>2</sub>就已经投入商用，MgB<sub>2</sub>超导体创造了金属间化合物超导材料临界温度的新记录。由于具有较高的转变温度，低廉的原料成本，简单的加工工艺等优点，得到了研究者的广泛关注。目前普遍认为，MgB<sub>2</sub>超导材料在1—2 T磁场以及10—20 K制冷机工作温度下的核磁共振成像系统中的超导磁体应用上有着明显的技术和成本优势。这也是国际MgB<sub>2</sub>超导体应用研究受到重视的主要原因。

目前MgB<sub>2</sub>线带材成材技术主要有以下几种：(1)粉末装管法(PIT)：该工艺由于流程相对简单，并且在Bi系高温超导带材的制备上得到了广泛应用，目前已成为制备MgB<sub>2</sub>线带材的主要技术，金属包套材料主要是Fe, Ni, Nb等。(2)连续粉末装管成型法(CTFF)：该工艺已不大常用，它是将Mg粉和B粉置于金属带上，通过连续包覆焊管的方法制备成线带材，然后在Ar保护下进行热处理。(3)中心镁扩散工艺(IMD)：在金属管的中心位置放置一根Mg棒，并将B粉及掺杂粉末混合后填充到金属管和Mg棒中间，然后进行拉拔、轧制等加工，最终进行热处理，使得Mg熔化后扩散到周围的B粉中形成MgB<sub>2</sub>超导相。因IMD工艺容易获得高致密度的线材，目前

研究较热<sup>[25]</sup>。美国、日本、意大利、澳大利亚和中国等国家正在研究开发该材料的实际生产工艺，并且能够制备长达千米的MgB<sub>2</sub>超导线带材。不过MgB<sub>2</sub>长线还存在着均匀性差、性能低等不足。

实用化MgB<sub>2</sub>超导材料的研究重点是，如何通过改进工艺努力提高线带材在磁场下的临界电流密度和上临界场，以满足实用化的需求。化学掺杂对于提高MgB<sub>2</sub>超导体磁场下的磁通钉扎能力是一种便捷和有效的方法，目前公认最有效的掺杂物质为纳米SiC和纳米C(或含C的化合物)，其中纳米SiC掺杂这一先驱性工作是由澳大利亚S. X. Dou 研究组报道的<sup>[26]</sup>。实验证明，SiC掺杂后，MgB<sub>2</sub>的不可逆场和磁场下的 $J_c$ 均获显著提高(见图5)。随后发现纳米C掺杂效果<sup>[27]</sup>和SiC类似，由于工艺相对简单，目前使用更为普遍。迄今为止，在4.2 K和10 T条件下，采用PIT法制备掺杂MgB<sub>2</sub>线带材样品的最高 $J_c$ 为 $6 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup><sup>[28]</sup>，而采用IMD法掺杂样品的 $J_c$ 高达 $1.5 \times 10^5$ <sup>[25]</sup>。

2006年，意大利Columbus公司联合其他两家公司共同开发完成了世界上第一台开放式基于MgB<sub>2</sub>的MRI系统，该系统采用GM制冷机制冷，可以产生0.5—0.6 T的磁场强度，并获得第一张人类大脑扫描图像。至今为止，他们已生产了26套上述基于MgB<sub>2</sub>的MRI系统，但由于场强过低，其性能还不能满足各种医学诊断要求。要想提高基于MgB<sub>2</sub>的MRI系统的场强(如达到1—2 T)，占领高端产品市场，就必须进一步增强MgB<sub>2</sub>磁场下的载流能力，这将是今后MgB<sub>2</sub>线带材实用化研

究所面临的主要挑战。

## 7 铁基超导导线带材

铁基超导体是日本 Hosono 在 2008 年发现的新型超导材料<sup>[9]</sup>，其最高  $T_c$  达 55 K，是继 1986 年发现铜氧化物超导体之后的第二个高温超导体体系。目前所发现的铁基超导体研究较多的主要有以下 4 个体系：1111 体系（如 SmOFeAsF, NdOFeAsF 等），122 体系（如 BaKFeAs, SrKFeAs 等），111 体系（如 LiFeAs）以及 11 体系（如 FeSe 和 FeSeTe）。其中 122 体系是目前最有实用化前景的铁基线带材，也是当前国际上的研究热点<sup>[29]</sup>。

表 2 列出了铁基超导体、铜氧化物超导体及 MgB<sub>2</sub> 超导体的一些基本超导性质<sup>[17]</sup>。从表中可以看出铁基超导体具有很多优点：铁基超导体的序参量为 s 波对称，其理论上的晶界载流能力更强；铁基超导体各向异性  $\gamma_H$  很小（1—2，122 体系）且对掺杂量不敏感，而 YBCO 超导体的各向异性  $\gamma_H$  约为 5—7，且对掺杂量极为敏感；铁基超导体上临界场可高达 100—250 T，远高于 MgB<sub>2</sub> 的 40 T，即使在 20 K 下，其上临界场也可达到 70 T<sup>[16]</sup>。这些优异的超导特性表明，铁基超导材料在高场领域具有独特的应用优势，如高场 MRI，NMR，高场超导储能系统 (SMES) 等。

由于铁基超导材料硬度高，塑性加工比较困难，因此采用粉末装管法 (PIT) 是首选的技术途径。实际上，2008 年中国科学院电工研究所就是采用 PIT 法研制出国际第一根铁基超导线材<sup>[30]</sup>。实验结果表明，122 铁基超导体晶界弱连接效应的临界角约为 9°<sup>[31]</sup>，远大于 YBCO 超导体中的 3°—5°。由此可见，与铜氧化物超导体相比，铁基超导体的晶界弱连接效应较小，能够采用成本较低的粉末装管法制备线带材，应用前景更为乐观。

目前，PIT 先位法已成为铁基超导导线带材实用化研究的重点，与 Bi2223 很相似，十分容易加工。在包套材料方面，采

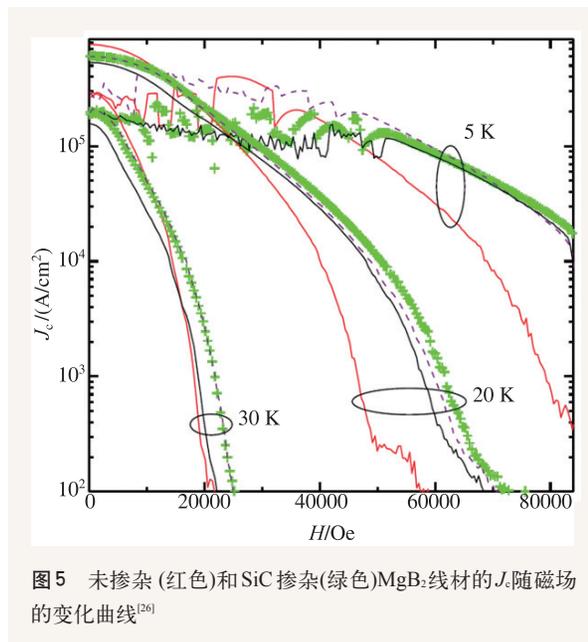


图5 未掺杂(红色)和SiC掺杂(绿色)MgB<sub>2</sub>线材的  $J_c$  随磁场的变化曲线<sup>[26]</sup>

用 Ag 包套，有效避免了反应层的生成；如果热处理时间短，Fe 和 Cu 管也是可考虑的包套材料<sup>[32]</sup>。在元素掺杂方面，Ag, Pb 和 Sn 掺杂改善了超导芯的微观形貌，其中 Ag 和 Sn 掺杂有效提高了线带材在整个磁场下的传输性能，而 Pb 掺杂只对低场下的传输电流有改善作用。在塑性形变方面，轧制织构化工艺使晶粒发生一定取向，减少大晶界角 (> 9°)，有效解决了晶界弱连接问题<sup>[29]</sup>。此外，热压、热等静压、多步轧制加冷压等新方法极大提高了超导芯致密度，传输性能获得大幅度提升，如 2014 年制备的铁基带材传输电流  $J_c$  在 4.2 K/14 T 下，达到 100000 A/cm<sup>2</sup>，标示着铁基超导材料已迈入实用化门槛<sup>[33]</sup>。国内外铁基超导导线带材的主要研

表 2 铁基超导体、铜基超导体和 MgB<sub>2</sub> 的特性参数

	铁基	铜氧化物	MgB <sub>2</sub>
费米能级	5 带	单带	双带
配对对称性	s 波	d 波	s 波
掺杂	不敏感	敏感	敏感
最高 $T_c$	55 K	134 K	39 K
$H_{c2}(0 K)$	100—250 T	~100 T	40 T
相干长度	1.5—2.4 nm(122)	1.5 nm	5 nm
各向异性( $\gamma_H$ )	1—2 (122); 2—5 (1111)	5—7 (YBCO); 50—90 (Bi 系)	~3.5

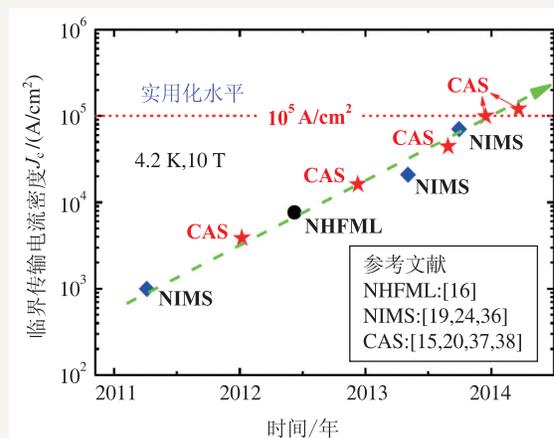


图6 国内外122体系铁基超导导线带材的最新性能比较<sup>[31]</sup>



图7 世界第一根10 m量级高性能铁基超导长线<sup>[32]</sup>

究单位为中国科学院电工研究所，日本的NIMS和东京大学，美国Florida高场实验室，意大利热那亚大学等。图6为国内外122体系铁基超导导线带材临界传输电流密度的最新进展，可以看出，我国在高性能铁基超导材料的研制中处于国际领先水平。

实现高性能长线的制备是新型铁基超导材料走向规模应用的必由之路，也是其重大技术难点之一。在前期获得优质样品的基础上，中国科学院电工研究所通过对制备过程中涉及的相组分与微结构控制、界面复合体均匀加工等关键技术的系统研究，最终成功研制出世界上第一根10 m量级的高性能122型铁基超导长线<sup>[32]</sup>(见图7)，从而为后续的批量化生产奠定了坚实基础，被誉为铁基超导材料实用化进程中的里程碑。

最近几年的快速发展表明，以粉末装管法为技术框架的实用化铁基超导导线带材将具有很高的性价比，市场潜力大。未来工作主要针对铁基超

导线的实际应用，进一步提高磁场下临界传输性能，搞清楚影响线带材 $J_c$ 的内在机制，同时探索实用化、规模化长线制备工艺路线。

## 8 结束语与展望

如文中所述，实用化超导材料NbTi, Nb<sub>3</sub>Sn, MgB<sub>2</sub>, Bi2223以及铁基超导材料均是采用拉拔、挤压或轧制等机械加工工艺获得超导导线带材，该方法制造成本低廉，易于规模化制备，而YBCO导体必须采用多层镀膜的方法，需要人们付出更多的努力，才能获得真正意义上的低成本、高性能YBCO带材。

以NbTi, Nb<sub>3</sub>Sn为代表的低温超导体已实现了商品化，其制备工艺及性能发展已完全成熟，并得到广泛的应用，尤其是在全球医疗和科学仪器方面，如用于医学诊断的核磁共振成像仪和用于谱线分析的核磁共振仪以及高能物理实验用的磁体。

MgB<sub>2</sub>超导材料由于具有加工过程相对简单，原材料成本较低等特点，在15—20 K, 1—2 T范围内的MRI超导磁体应用上将会占有一席之地。当前MgB<sub>2</sub>线带材的研究重点是努力提高磁场下的载流能力。

氧化物高温超导材料将会是液氮温区下强电应用的主角，应用前景广阔。第一代铋系高温超导带已经进入产业化阶段，极大地促进了超导应用技术的发展，如高温超导电缆、高温超导限流器、高温超导变压器等已经进入示范运行阶段。以YBCO涂层导体为代表的第二代高温超导带材正处于产业化前夜，人们正在努力推动YBCO带材向低成本、稳定化和规模化方向发展。

目前，铁基超导导线带材正处于快速发展的研发阶段。铁基超导体的突出优点是上临界磁场极高，强磁场下电流大，各向异性较小等，有望成为4.2—30 K温区超高场磁体应用的主要实用超导材料，市场潜力大。

超导技术作为21世纪的战略高技术，被世界各大国所重视，特别是实用化超导材料的研究与应用一直是国际竞争最激烈也是最活跃的领域之

一。尽管发现的超导体种类繁多,实用化超导材料却难以一蹴而就。我们相信,随着实用化超导材料性能的进一步提高和技术的成熟,将会在高

速轨道交通,高清晰的核磁共振成像,超强磁场产生,储能和大科学工程以及国家安全等方面带来大规模的应用。

## 参考文献

- [1] Onnes H K. The Resistance of Pure Mercury at Helium Temperature. Leiden Comm., May 1911, 122b
- [2] 张裕恒. 超导物理. 合肥: 中国科技大学出版社, 1997
- [3] Hulm J K, Blaughner R D. Phys. Rev., 1961, 123: 1569
- [4] Matthias B T, Geballe T H, Geller S *et al.* Phys. Rev., 1954, 95: 1435
- [5] Bednorz J G, Muller K A. Z. Phys. B, 1986, 64: 189
- [6] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J *et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 908
- [7] 赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声等. 科学通报, 1987, 32: 412
- [8] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranka T *et al.* Nature, 2001, 410: 63
- [9] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 3296
- [10] Ren Z A, Lu W, Yang J *et al.* Chin. Phys. Lett., 2008, 25: 2215
- [11] Schilling A, Cantoni M, Guo J D *et al.* Nature, 1993, 363: 56
- [12] Onnes H K. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 1913, 34b: 55
- [13] Abrikosov A, Khalatnikov I. Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 1958, 65: 551
- [14] Yntema G B. Phys. Rev., 1955, 98: 1197
- [15] Kunzler J E, Wernick J H, Hsu F S L *et al.* Phys. Rev. Lett., 1961, 6: 89
- [16] Gurevich A. Nature Mater., 2011, 10: 255
- [17] Rogalla H, Kes P H (ed.). One Hundred Years of Superconductivity. New York: CRC press, 2011
- [18] Maeda H, Tanaka Y, Fukutomi M *et al.* Jpn J. Appl. Phys., 1988, 27: L209
- [19] Sato K, Kobayashi S, Nakashima T. Jpn J. Appl. Phys., 2012, 51: 010006
- [20] Xiao L Y, Dai S T, Lin L Z *et al.* IEEE Trans. Appl. Supercond., 2012, 22: 5000104
- [21] [http://www.kit.edu/kit/english/pi\\_2014\\_15058.php](http://www.kit.edu/kit/english/pi_2014_15058.php)
- [22] Larbalestier D C, Jiang J, Trociewitz U P *et al.* Nature Mater., 2014, 13: 375
- [23] Obradors X, Puig T. Supercond. Sci. Technol., 2014, 27: 044003
- [24] Trociewitz U P, Dalban-Canassy M, Hannion M *et al.* Appl. Phys. Lett., 2011, 99: 202506
- [25] Li G Z, Sumption M D, Zwayer J B *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2013, 26: 095007
- [26] Dou S X, Soltanian S, Horvat J *et al.* Appl. Phys. Lett., 2002, 81: 3419
- [27] Ma Y W, Zhang X P, Nishijima G *et al.* Appl. Phys. Lett., 2006, 88: 072502
- [28] Häßler W, Herrmann M, Rodig C *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2008, 21: 062001
- [29] Ma Y W. Supercond. Sci. Technol., 2012, 25: 113001
- [30] Gao Z, Wang L, Qi Y *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2008, 21: 112001
- [31] Katase T, Ishimaru Y, Tsukamoto A *et al.* Nat. Commun., 2011, 2: 409
- [32] Ma Y W. Physica C, 2015, 516: 17
- [33] Lin H, Yao C, Zhang X P *et al.* Sci. Rep., 2014, 4: 6944; Zhang X P, Yao C, Lin H *et al.* Appl. Phys. Lett., 2014, 104: 202601

## 读者和编者

## 《物理》有奖征集 封面素材

为充分体现物理科学的独特之美,本刊编辑部欢迎广大读者和作者踊跃投寄与物理学相关的封面素材。封面素材要求图片清晰,色泽饱满,具有较强的视觉冲击力和很好的物理科学内涵。

被选用的封面素材提供者,均有稿酬及全年《物理》杂志相送。

请将封面素材以附件形式发至: physics@iphy.ac.cn; 联系电话: 010-82649470; 82649029。

《物理》编辑部