

# Bi-2212 线材的制备技术\*

金利华 李成山<sup>†</sup> 郝清滨

(西北有色金属研究院 超导材料研究所 西安 710016)

2020-08-05 收到

<sup>†</sup> email: csli@c-nin.com

DOI: 10.7693/wl20201104

## Progress in the fabrication of Bi-2212 wires

JIN Li-Hua LI Cheng-Shan<sup>†</sup> HAO Qing-Bin

(Superconducting Materials Research Center, Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**摘要**  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212)是唯一可制备成各向同性圆线的高温超导材料。基于其优异的工程临界电流密度和简单成材技术, Bi-2212 线材已经成功应用于多种高场磁体。文章简述了 Bi-2212 线材的粉末套管技术中前驱粉、加工和高压热处理的研究进展, 介绍了国内外线材最新性能和应用进展, 并分析了高性能线材制备的关键问题。

**关键词** 高温超导, Bi-2212 线, 粉末套管技术, 工程临界电流密度

**Abstract**  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) is the only high-temperature superconductor that can be made into isotropic round wires. Because of their excellent engineering critical current density and simple fabrication, Bi-2212 wires have been successfully applied in several kinds of high field magnets. The development of the powder in tube method, including precursor powder processing, deforming, and high pressure heat treatment, is briefly reviewed. The recent performance and applications of these wires are described, and the key issues in producing high-performance wires are discussed.

**Keywords** High-temperature superconductor, Bi-2212 wire, powder in tube, engineering critical current density

## 1 引言

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212)材料具有优异的低温高场载流性能, 是最具有高场下(>25 T)应用前景的高温超导材料之一<sup>[1]</sup>。与低温超导体  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  和  $\text{NbTi}$  线材相比, Bi-2212 超导体在液氮温度(4.2 K)的上临界磁场高达 100 T, 能够在更高的背景磁场中承载更高的临界电流密度。与高温超导  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (REBCO)涂层导体相比, 涂层导体需要多种氧化物金属材料组合以及复杂的物理化学沉积技术, 而 Bi-2212 线材的制备技术相对简单,

它可采用粉末装管经过拉拔加工成各向同性的圆线。Bi-2212 的圆线结构更容易实现多芯化和绞缆, 降低交流损耗, 相比其他矩形截面的高温超导材料, 更有利于制备管内电缆导体(CICC)、卢瑟福电缆和螺线管线圈。图 1 给出了不同超导材料在磁场下的工程临界电流密度( $J_c$ ), Bi-2212 的工程电流密度在 30 T 下超过  $1000 \text{ A/mm}^2$ <sup>[2]</sup>。基于其本征高性能、多芯圆线结构和制备技术简单的优势, Bi-2212 线材在强磁场应用领域, 如核磁共振谱仪磁体、加速器磁体以及下一代聚变工程堆用磁体等表现出极大的应用潜力<sup>[1, 2]</sup>。因此, Bi-2212 材料成为美国、欧洲、日本和中国全力发展的核心高温超导材料之一。

\* 国家重点研发计划(批准号: 2017YFE031402)资助项目

近年来 Bi-2212 长线制备研究取得了显著进展, 目前已有多家公司和研究机构可以批量化制备 Bi-2212 线材, 其中包括美国牛津仪器公司(B-OST)、欧洲 Nexans 公司、日本昭和电缆公司和西北有色金属研究院等。日本昭和电缆公司研制的多芯 Bi-2212 线材在液氮温度 10 T 磁场下临界电流密度 ( $J_c$ ) 达到  $500 \text{ kA/cm}^2$ <sup>[3]</sup>。美国牛津仪器公司(B-OST) 研制的 Bi-2212 线材的工程临界电流密度在液氮温区 45 T 磁场下仍能保持  $266 \text{ A/mm}^2$ <sup>[4]</sup>。西北有色金属研究院研制的线材在 4.2 K、14 T 磁场下的  $J_c$  达到  $760 \text{ A/mm}^2$ 。目前围绕 Bi-2212 线材的制备技术和应用研究, 已经成为超导研究领域的热点之一。本文简单概述了 Bi-2212 线材的前驱粉末制备技术、加工技术、热处理技术的研究进展, 介绍了国内外线材最新性能和应用进展, 并分析了高性能线材制备的关键问题。

## 2 Bi-2212 线材制备技术研究

Bi-2212 多芯线材由 Bi-2212 超导芯丝和银保护层构成, 其中 Bi-2212 超导芯丝承载传输电流, Ag 层为 Bi-2212 晶粒取向生长提供衬底、高温反应中渗透氧气以及为超导芯丝提供保护作用。

Bi-2212 线材一般采用粉末套管法(PIT)制备, 该方法包含三个主要技术部分: 前驱粉末制备、线材加工以及线材热处理。首先采用固相或者液相反应技术制备高纯的 Bi-2212 前驱粉末; 其次, 将前驱粉末装入银管中, 经过拉拔、定尺, 并经多次组装拉拔后得到多芯生线; 最后, 将多芯生线进行部分融化热处理得到高性能的 Bi-2212 多芯线材<sup>[5]</sup>。图 2 给出了 Bi-2212 线材的制备技术路线图。

### 2.1 前驱粉末制备技术

前驱粉末制备技术是 Bi-2212 线材制备技术的核心之一, 高质量的前驱粉末是制备高性能 Bi-2212 线材的前提条件。高质量 Bi-2212 前驱粉末具有一些重要特征参数, 例如阳离子化学计量比、相组成、粒径尺寸、第二相、杂质碳氢含量等<sup>[5]</sup>。这些参数的改变将会影响前驱粉末的均匀性和反应活性, 最终决定线材载流性能。

为了获得高质量的粉末, 研究人员开发出不同的制备方法, 实现了成分均匀前驱粉末的制备。Bi-2212 粉末制备技术包括: 熔铸、共沉淀、固相烧结、金属粉末共反应、喷雾热解、溶胶—凝胶、纳米喷雾热解化学气相冷凝、喷雾干燥、冷冻干燥等<sup>[5-7]</sup>。这些方法

分别固相或液相前驱体出发, 一般采用氧化物、碳酸盐、硝酸盐、乙酸盐、氢氧化物、金属粉末等为前驱体, 经过固相混合或者液相混合、研磨、热解后得到具有  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{CuO}$  以及  $\text{BiSrCaO}_x$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_x$  等中间相的热解粉, 将热解粉经过多步烧结和研磨粉碎, 热解粉末首先生成  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$  (Bi-2201), 然后 Bi-2201 与  $\text{CaO}$  和  $\text{CuO}$  继续反应转化为  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_x$  (Bi-2212) 晶粒<sup>[6, 7]</sup>。

在众多的制备技术中,

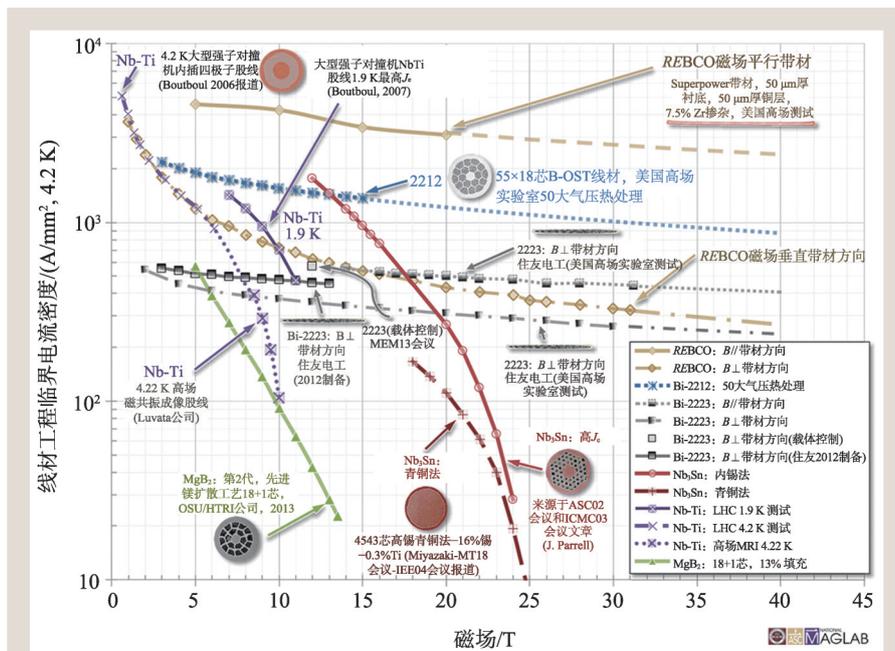


图1 不同超导材料在磁场下的工程临界电流密度

欧洲 Nexans 公司在 Bi-2212 前驱粉制备领域长期处于领先地位<sup>[8]</sup>。它采用经典的固相反应熔铸工艺,将铋、锶、钙、铜的氧化物粉末经过高温下熔融得到含有中间相的块材,将块材进一步破碎、喷射研磨、压块,然后在空气条件下经多步烧结热处理,将中间相转化为高纯度的 Bi-2212 相。最后将 Bi-2212 块材粉碎,进行造粒形成不同形状和尺寸的商业化粉末。这种技术可以实现大批量粉末的制备,能够减少非平衡相,前驱粉末的性能比较稳定。但是经过高温熔融处理,前驱粉末中容易残留少量第二相硬颗粒,影响后续加工过程中芯丝的完整性。Nexans 与 B-OST 等多家单位合作,详细研究了粉末化学计量比、相组成、第二相、粒度等对线材性能的影响,其中最关键的影响参数是粉末的化学计量比<sup>[9]</sup>。通过改变铋和铜含量,可以改变 Bi-2212 融化过程中碱土铜酸盐(AEC,  $(\text{Sr}, \text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_x$ )和无铜相( $\text{CF}, \text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{O}_x$ )的含量。通过调节 Sr/Ca 比例的范围在 1.34 到 2.25 (521—524 组分),获得最佳的前驱粉末元素计量比为  $\text{Bi}_{2.17}\text{Sr}_{1.94}\text{Ca}_{0.89}\text{Cu}_2\text{O}_x$  (521 组分 Sr/Ca=2.18)<sup>[10]</sup>。采用这一比例,前驱粉可以极大地改善 Bi-2212 长线材的微观结构和临界电流密度,线材(0.8 mm, 37×18 芯)经过高压处理后在 4.2 K、自场下的临界电流密度( $J_c$ )达到 7600 A/mm<sup>2</sup><sup>[11]</sup>。

喷雾热解技术属于典型的液相反应,Merck 公司和西北有色金属研究院采用该技术制备前驱粉。将硝酸盐溶液采用高压喷枪或者超声雾化喷入反应容器中完成分解反应,获得组分均匀的粉体。喷雾热解技术操作简单,可以实现连续制备,精确控制粉体的化学计量比和形态。喷雾热解后一般得到微米级球形粉末,不需要粉碎研磨,直接经过烧结后得到 Bi-2212 前驱粉<sup>[12]</sup>。此外,Matemateras 公司和西北有色金属研究院也采用共沉淀方法制备前驱粉末。将硝酸盐水溶液与草酸乙醇溶液混合后,形成草酸盐混合物。通过精确控制混合物的 pH 值、陈化温度和时间,减少上清液中离子残留,获得了良好化学计量比的草酸盐沉淀。经过多步研磨、热解、烧结等热处理后,得到 Bi-2212 前驱粉。喷雾热解粉末一般采用硝酸盐前驱体,经过热处理后残留碳含量较少,

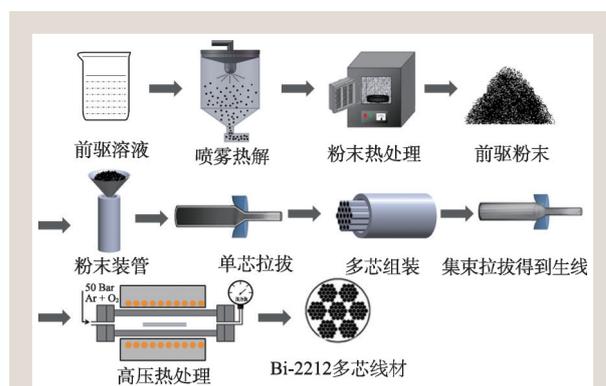


图2 Bi-2212 线材的制备技术路线

而共沉淀粉末中草酸盐为前驱体,通常会残留较高碳含量。共沉淀方法制备工艺步骤多,经过调控热处理、改变研磨的参数,可以获得具有较高相纯度、低碳含量、性质稳定的前驱粉<sup>[5]</sup>。目前采用喷雾粉末和共沉淀粉末制备的线材性能与 Nexans 商业化粉末制备线材的性能接近。

在新制备技术研究方面,2015 年美国围绕高质量 Bi-2212 粉末的批量化制备,启动了小企业创新研究(SBIR)计划,重新引入了两家公司 nGimat 公司和 Matemateras 公司研制 Bi-2212 粉末<sup>[13]</sup>。Matemateras 公司采用共沉淀方法制备前驱粉,而 nGimat 公司则采用新型纳米喷雾燃烧化学气相冷凝(nCCVC)技术制备前驱粉末。首先将有机盐溶液或者硝酸盐溶液经过喷枪形成纳米液滴,在加热板上燃烧分解形成纳米氧化物,然后将纳米氧化物经固态烧结形成 Bi-2212 前驱粉末。这种技术可以实现金属离子在原子水平上的均匀混合,得到高均匀性、高质量的 Bi-2212 粉末。共沉淀粉末中一般残留氧化铜为第二相,而 nCCVC 粉末中残留第二相主要为 AEC。在初期粉末评价过程中,采用两种粉末制备的 Bi-2212 长线材(直径 1.2 mm, 85×18 芯),Matemateras 粉末制备线材的  $J_c$  达到 530 A/mm<sup>2</sup>(4.2 K, 15 T),nGimat 粉末制备线材的  $J_c$  达到 470 A/mm<sup>2</sup>(4.2 K, 15 T),两者性能基本与 Nexans 粉末制备的线材相当。随着 nGimat 进一步优化前驱粉末的烧结热处理工艺,线材的载流性能大幅增加, $J_c$  达到 1320 A/mm<sup>2</sup>(4.2 K, 15 T)。其原因可能与采用新配比  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.86}\text{Cu}_2\text{O}_x$ ,以及前驱粉残留的 AEC 第二相具有密切关系<sup>[13]</sup>。

前驱粉末制备技术还在不断进步,通过对粉末热解及相关热处理的进一步优化,将提升批次粉末的稳定性,有望实现具有理想化学计量比、高纯相、可控第二相、粒度均匀的大批量前驱粉的制备。

## 2.2 加工技术

实用化、高载流性能的Bi-2212线材一般含有600—1000根直径为10—20  $\mu\text{m}$ 的超导芯丝,且超导芯丝在千米长度线材中连续均匀分布。Bi-2212线材采用粉末装管法工艺加工制备,将Bi-2212前驱粉填充到纯银管内,拉拔到一定尺寸,截成多股芯线后集束装入纯银管内,经过拉拔、定尺得到亚组元,将亚组元再次装入银合金管中(AgMg、AgAl、AgMn等,第二元素含量为0.2%),经过拉拔至最终尺寸的Bi-2212/Ag多芯线材。整个线材加工过程一般采用两次集束组装,芯丝尺寸和数量可以通过加工进行调节<sup>[14]</sup>。

Bi-2212单芯线材最早由美国贝尔实验室于1989年采用粉末装管法制备<sup>[15]</sup>,单芯圆线经过部分熔化处理,在磁场下能承载一定的临界电流。随后,美国IGC公司首次将粉末装管和集束拉拔技术相结合,制备出多芯线材,多芯线材的临界电流密度明显优于单芯线材的性能, $J_c$ 达到 $1650 \text{ A/mm}^2$ (4.2 K, 0 T),显示出良好的应用前景<sup>[16]</sup>。在异型线材研究方面,1999年日本Showa公司开发了一种ROSAT线材,将单芯或多芯的带材组合

后,通过对称旋转排列的方法装入银合金管中,拉拔加工成线材(图3(f))。相比于传统圆线,这种异型线材的平面银超界面增加,有利于改善Bi-2212的熔融织构和超导性能,线材 $J_c$ 达到 $2500 \text{ A/mm}^2$ (4.2 K, 0 T)<sup>[17]</sup>。为了优化多芯结构和性能,B-OST、Showa、Nexans和西北院设计了多种不同的线材结构(图3)。以B-OST为例,采用单次组装制备出 $1050 \times 1$ 芯线材;采用二次组装制备多芯线材( $27 \times 7$ 芯、 $55 \times 7$ 芯、 $85 \times 7$ 芯);以及中心引入增强芯的结构( $37 \times 18 + 1$ 、 $55 \times 18 + 1$ 、 $85 \times 37 + 1$ 、 $121 \times 18 + 1$ )(图3(a)—(e))<sup>[14]</sup>。

优化改进加工技术将有利于实现千米级长线中多芯的均匀分布。Bi-2212多芯线材超导粉末/银的界面光滑度、芯丝尺寸和分布都会影响Bi-2212线材的微观结构和性能。在拉拔加工过程中,由于银层和超导陶瓷粉末的形变不一致,会出现界面呈周期性起伏的所谓“香肠现象”。界面的香肠现象会破坏界面诱导Bi-2212的织构生长,降低线材载流性能。此外,拉拔加工过程中圆线的中心处受到的拉应力远大于边部,从而造成加工过程中线材中心处的芯丝容易出现断芯现象,降低性能。为了解决这些问题,研究人员一般通过改善加工条件,即引入低温退火去应力,采用小角度拉丝模具、降低每次加工率等,避免芯丝尺寸波动,提高加工均匀性。同时,通过在线材中部引入中心增强的结构,改善芯丝分布,以及引入热挤压和孔形轧制,减少拉拔加工,增加

前驱粉末的致密性、促进芯丝间的结合,改善断芯现象。目前B-OST公司初步实现了千米级多芯长线的批量制备,在4.2 K、20 T的工程电流密度 $J_c$ 达到 $\sim 300 \text{ A/mm}^2$ , $J_c$ 达到 $\sim 1500 \text{ A/mm}^2$ ,基本满足高场大型磁体对线材长度和性能的要求。

目前线材的加工技术已经取得长足的进步。通过对线材组装结构的设计,实现了不同种类多芯线材的制备,以及通过对加工技术的优化,解决了界面不均匀和断芯问题,提

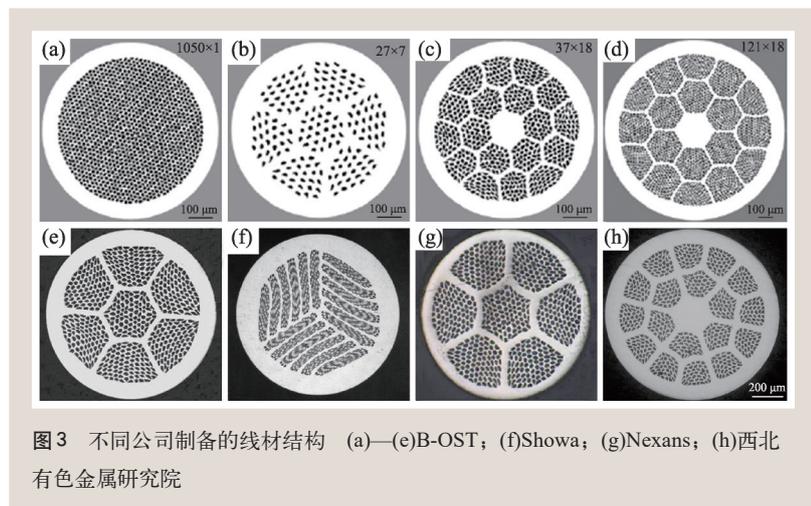


图3 不同公司制备的线材结构 (a)—(e)B-OST; (f)Showa; (g)Nexans; (h)西北有色金属研究院

高了芯丝连续性和分布均匀性。

### 2.3 部分熔化热处理

Bi-2212的热处理直接决定线材的性能,是制备技术的关键。Bi-2212晶体是一种具有层状结构的铜氧化物超导体,  $ab$ 面内的氧化亚铜层承载超导电流,晶粒间排列越致密、晶粒取向结构越高,线材承载的电流就越高。早期线材热处理采用固相反应很难改善晶粒连接性,德国真空熔炼公司首次采用部分熔化热处理工艺,得到具有熔融组织的Bi-2212的线材,极大地改善了线材的临界电流密度。部分熔化热处理工艺大致可以分为三个阶段(图4):熔化阶段, Bi-2212前驱体粉末分解为液相、碱土铜酸盐相(AEC)和无铜相(CF),释放出氧气;再结晶生长阶段,冷却过程中液相、AEC和CF之间发生包晶反应,吸收氧气,生成Bi-2212晶粒;后退火阶段,残留第二相进一步反应, Bi-2212晶粒进一步长大<sup>[18]</sup>。

部分熔化热处理过程的影响参数非常多,研究人员对众多影响参数都进行了深入详细地研究,包括升温速率、最高熔化温度、降温速率、后退火时间等(图4)。较低的升温速率可以促进线材内部氧的扩散,稳定的氧气氛保证芯丝发生均匀熔化反应。最高热处理温度( $T_{\max}$ )决定了Bi-2212是否发生熔化,目前最佳 $T_{\max}$ 的范围是884 °C—894 °C,线材熔化温度窗口主要由前驱粉末的性质和芯丝的尺寸决定。在降温过程中Bi-2212开始形核生长,一般采用两步降温,通过调节降温速率,优化过冷度,促进Bi-2212在银界面形核。过高的过冷度会导致Bi-2212发生体形核,产生随机取向晶粒、增大晶界夹角,降低Bi-2212导体的性能。在后退火过程,剩余第二相继续反应, Bi-2212晶粒将进一步长大,促进不同取向的晶粒连接<sup>[13, 18]</sup>。

线材热处理过程中,第二相(Bi-2201、AEC)残留、晶粒组织、孔洞和裂纹等也是研究重点。再结晶生长阶段的降温速

率和氧含量变化会影响第二相的含量和尺寸。Bi-2201通常与Bi-2212在包晶反应中形成共生,通过抑制第二相的尺寸可以促进Bi-2201等成为磁通钉扎中心,增加线材的性能。芯丝的组织对于线材的载流性能具有重大影响。Bi-2212晶粒具有典型 $a$ 轴取向(沿拉拔方向),属于准双轴结构。从横截面观察,单个芯丝的 $a$ 轴面内半高宽小于 $10^\circ$ ;热处理过程中,如果两个芯丝发生合并,半高宽会增加;如果发生6—7根芯丝合并,则面内半高宽甚至可大于 $25^\circ$ (图5)<sup>[19]</sup>。面内半高宽增加表明芯丝组织变差,降低超导性能。两个芯丝合并的线材的 $J_c$ 为3968 A/mm<sup>2</sup>(4.2 K, 5 T),而未出现桥连且具有良好取向的Bi-2212线材的 $J_c$ 则达到9530 A/mm<sup>2</sup>(4.2 K, 5 T)<sup>[19]</sup>。芯丝的融合或者桥连会

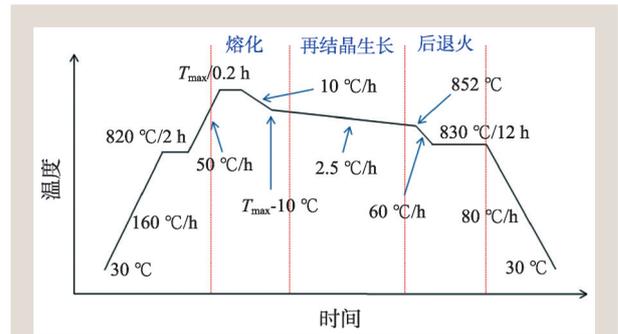


图4 Bi-2212线材的熔化热处理工艺

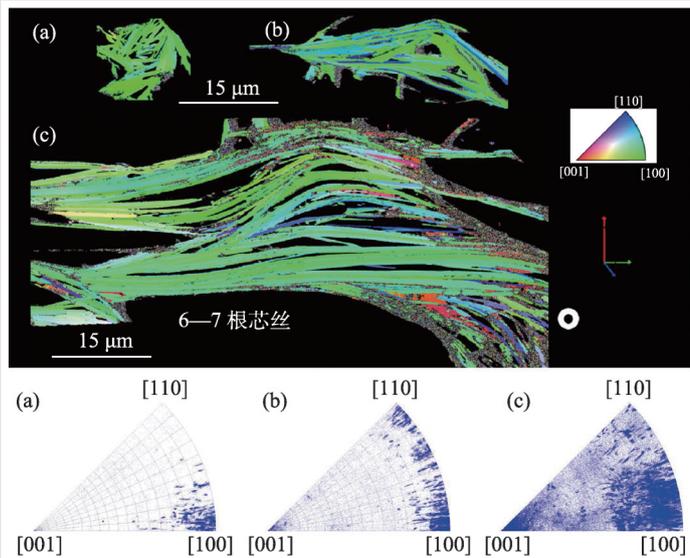


图5 不同取向芯丝的电子背散射衍射 (a)单根芯丝;(b)两根芯丝合并;(c)6—7根芯丝合并。其中上方是3种芯丝的晶粒取向图,下方是与之相对应的反极图

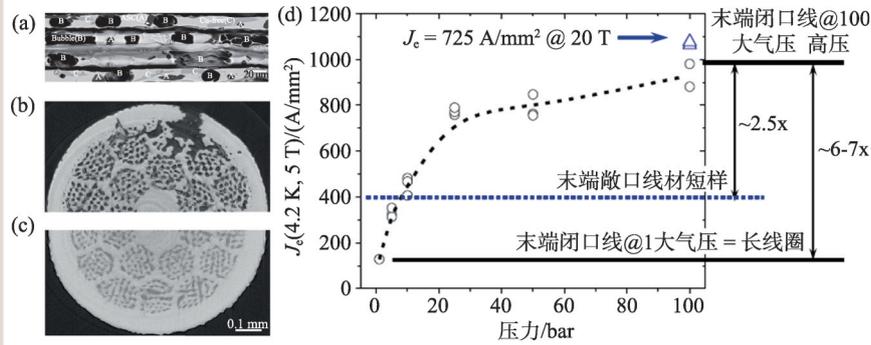


图6 不同高压热处理线材的形貌 (a)常压热处理芯丝中的孔洞纵截面; (b)常压热处理线材孔洞裂纹横截面; (c)高压热处理线材孔洞裂纹横截面; (d)不同压力下热处理样品的 $J_c$ 。

造生长界面减少, 界面诱导 $a$ 轴形核减少; 同时液相增加导致晶粒的(001)和(110)形核和生长加快, 织构变差。涂层导体必需要双轴织构以及低错配角( $3^\circ$ — $5^\circ$ )才能具有良好的性能, 而Bi-2212在较大的错配角下( $10^\circ$ — $15^\circ$ )仍然能够承载较大电流, 表明Bi-2212这种特殊的织构具有更大的增长潜力。通过进一步研究 $a$ 轴织构的形成机理, 将晶粒的错配角降低至涂层导体水平, 将极大地提升线材的超导性能。开发高织构Bi-2212线材的制备方法是下一步提高线材性能的关键之一。

长线材热处理过程中容易出现孔洞和裂纹等缺陷, 极大限制了线材的载流性能。在传统粉末装管法过程中, 线材中通常会引入杂质气体, 经过加工后Bi-2212芯丝的密度只有理论密度的65%, 余下35%是气体或空隙。气体主要来源于前驱粉中残留碳形成的 $\text{CO}_2$ 、间隙中的吸附气体 $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 、熔化过程中释放的氧气等。经过部分熔化热处理, 细小分散的气体逐渐团聚形成孔洞, 孔洞进一步放大导致线材表面产生裂纹(图6(a)和(b))<sup>[1]</sup>。这种缺陷极大地阻碍了芯丝的电传输, 孔洞密度和线材的临界电流密度成反比。为了解决这一问题, 提高芯丝的密度, 前期研究人员通过调节粉末热处理工艺降低碳含量, 采用真空除气方法减少间隙吸附气体, 可以部分减少孔洞。1993年热等静压(HIP)被首次应用于制备高温超导体, 通过消除粉末的孔隙率, 增加晶界耦合来改善传输性能。2013年美国高场实验室(NHFML)开始采用高压热处理消除孔洞, 芯丝的密度可100%接近理论密度。线材中残留的室温气体( $\sim 1$  atm)

在高温热处理时内部压力可以达到 $\sim 4$  atm, 当调节压力超过4 atm且封闭线材两端时就可以压缩残留气体, 实现芯丝致密(图6(c))。美国高场实验室详细研究了5—100 atm压力下Bi-2212芯丝的尺寸和性能变化。随着压力从1 atm增加到100 atm, 短样的载流性能提高2.5倍, 线径缩小

4.2%。Bi-2212线材的 $J_c$ 从 $400 \text{ A/mm}^2$ (4.2 K, 5 T)提高到 $1000 \text{ A/mm}^2$ (4.2 K, 5 T)(图6(d))。100 atm压力下热处理的Bi-2212线材的最佳 $J_c$ 达到 $725 \text{ A/mm}^2$ (4.2 K, 20 T)<sup>[1, 19, 20]</sup>。高压热处理提高线材密度的同时减小了线径, 提高了晶粒连接性。但是在先绞制后反应的路线下, 最终器件的孔隙率由于线材的减径会增加10%, 导致器件的机械稳定性大幅降低。由此, 研究人员进一步提出预高压技术, 通过在熔化之前的温度( $820^\circ\text{C}$ , 50 atm)对线材进行预先高压减径处理后(减径3.7%), 再进行器件绕制, 最后再对器件进行高压热处理从而避免了该问题。

综上所述, 线材的高压热处理技术是目前研究热点, 尤其是高压下的第二相调控以及晶粒取向生长。通过优化高压热处理窗口, 消除线材的孔洞和裂纹, 将进一步提高芯丝的致密度, 改善晶粒弱连接。通过调节银超界面、生长时气氛和过冷度等参数, 将增加界面形核, 提高Bi-2212晶粒的 $a$ 轴织构, 进一步提高线材的载流性能。

### 3 Bi-2212线材的性能及其应用进展

经过近几年的发展, 研究单位对前驱粉末制备、线材结构、加工技术、高压热处理技术等进行了一系列优化, 实现了线材的长度和性能的快速提升。Nexans和Showa目前能够制备平均长度约500 m的线材, 线材的 $J_c$ 大致为 $200 \text{ A/mm}^2$ (4.2 K, 20 T)。B-OST能够批量制备千米级Bi-2212线材, 其长度和性能处于世界领先地位。B-OST将Nexans的 $\text{Bi}_{2.17}\text{Sr}_{1.94}\text{Ca}_{0.89}\text{Cu}_2\text{O}_x$ 配比替换成nGimat的

Bi<sub>2.1</sub>Sr<sub>1.9</sub>Ca<sub>0.86</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 配比前驱粉末，并将芯丝增加至 990 芯，线材的  $J_c$  从 1400 A/mm<sup>2</sup>(4.2 K, 15 T) 大幅增加到 6640 A/mm<sup>2</sup>(4.2 K, 15 T)， $J_c$  达到 1320 A/mm<sup>2</sup>(4.2 K, 15 T)<sup>[13, 19]</sup>。该批次 440 m 长线在 50 个大气压下热处理， $J_c$  达到 950 A/mm<sup>2</sup>(4.2 K, 30 T)<sup>[21]</sup>。

在应用研究方面，Bi-2212 线材主要应用于高频核磁共振谱仪(NMR)磁体、加速器磁体(卢瑟福电缆)，以及聚变工程堆高场磁体(CICC 导体)等。在 NMR 磁体研究方面，2003 年日本昭和电缆公司制备的 Bi-2212 磁体在 20 T 背景场下获得 5 T 磁场，应用于研制 950 MHz 的 NMR。近期 B-OST 公司设计出含 Bi-2212 内插磁体的 30 T 全超导磁体，将应用于 1.3 GHz 的 NMR 系统。B-OST 的小口径螺线管线圈的最佳  $J_c$  达到 190 A/mm<sup>2</sup>(4.2 K, 33.8 T)，而且磁体经过 200 次的失超实验，性能没有降低。同时 B-OST 也制备大口径 Bi-2212 螺线管磁体， $I_c$  可达到 600 A (4.2 K, 12 T)，在 19 T 的背景场下产生了 3 T 的磁场。随着磁体制备技术的发展以及线材载流性能的进一步提高，将极有希望制备出大口径闭环运行的 Bi-2212 NMR 内插磁体。

在加速器磁体研究方面，美国伯克利国家实验室和费米实验室采用 Bi-2212 卢瑟福电缆绕制跑道线圈，并用于制备加速器磁体。采用 17 根 Bi-2212 线材制备的卢瑟福电缆绕制成 6 层的跑道型线圈(RC1-RC6)。前期制备的 3 个跑道型线圈(RC1-RC3)，电缆在热处理过程中出现渗漏问题，主要

原因是 Ag 与 Inconel 合金之间存在扩散反应，Ni 元素扩散至 Ag 包套中导致线材产生渗漏。通过改善电缆的阻隔层，采用复合法制备绝缘层(图 7 (a))，即内层采用 TiO<sub>2</sub> 涂层，外层采用硅铝酸盐编织物的复合结构，实现了无渗漏加速器线圈的制备<sup>[22]</sup>。采用 B-OST 新型线材制备的加速器磁体(RC5-RC6)，经大型高压设备热处理后在 4.2 K 时， $I_c$  达到 8600 A， $J_c$  达到 1020 A/mm<sup>2</sup>，可产生 3.5 T 的磁场(图 7)<sup>[19, 21]</sup>。结果表明 Bi-2212 跑道线圈满足加速器磁体的要求，未来将应用于超大尺寸加速器磁体的制备。

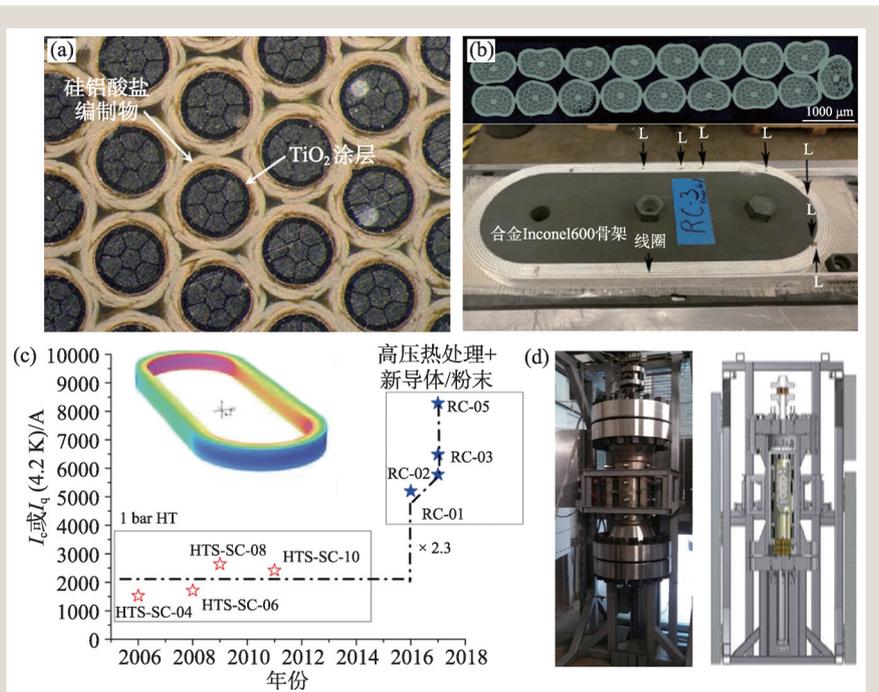


图 7 Bi-2212 加速器磁体线圈的制备 (a) 线材的绝缘；(b) 卢瑟福电缆的横截面和跑道线圈的宏观形貌；(c) 跑道线圈的性能；(d) 高压热处理设备

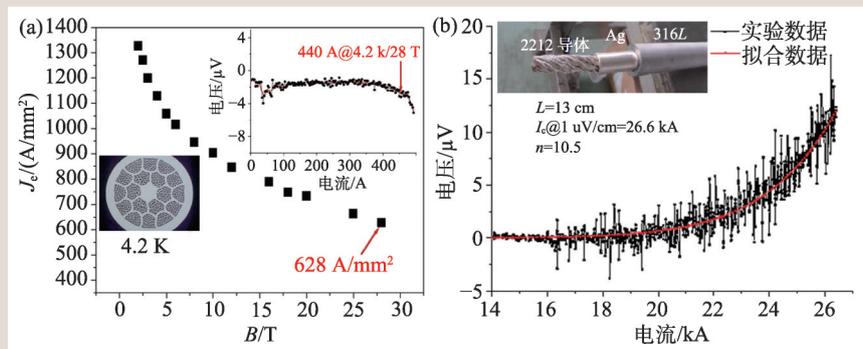


图 8 (a) Bi-2212 线材的临界电流密度；(b) Bi-2212 CICC 导体的结构和性能

## 4 国内Bi-2212线材研究进展

西北有色金属研究院是目前国内唯一一家开展Bi-2212线材制备技术研究的单位。在前驱粉末研究方面,系统研究了草酸盐共沉淀和喷雾热解技术,实现了相纯度高(~99%)、粒度尺寸均匀(~2 μm)、低碳氢等杂质含量的前驱粉末制备。在加工技术研究方面,研究了银超比、道次加工率、拉丝模模角对芯丝均匀性的影响,优化设计了多种导体结构(37×18+1芯,55×18+1芯等),解决了多芯长线的断芯问题,实现了百米量级高均匀性长线材的制备。在部分熔化热处理研究方面,研究了不同压力、气氛、温度、降温速率对线材微观结构和性能的影响,获得了最佳高压热处理窗口,并开发出新型预高压处理技术,消除了长线热处理过程中的孔洞和裂纹,得到了高致密和均匀的线材。线材在4.2 K、28 T磁场下 $I_c$ 达到440 A, $J_c$ 达到628 A/mm<sup>2</sup>(图8(a))。与中国科学院等离子体研究所合作,采用42根Bi-2212线材成功绞制出第一根CICC高温超导导体,常压处理的导体载流性能达到13 kA(4.2 K,自场),经高压处理后达到26 kA(图8(b))。

国际上Bi-2212线材已经实现了商业化生产,国内尚处于实验室成果的工程化开发阶段,长线材的性能均匀性和批次稳定性仍然存在不足。为了进一步提高线材的综合性能,需要围绕以下几个方面进行研究:(1)优化前驱粉末制备技术,充分认识前驱粉末与线材芯丝的微观结构和性能的关系。通过对比研究不同技术制备前驱粉的性质,研究前驱粉末元素比例、第二相、粒度均匀性等对芯丝结构的影响,确定影响线材性能的粉末关键特征;(2)研究高压热处理中的相演变及取向生长机理,通过优化压力、温度、降温速度、过冷度等参数,促进Bi-2212取向形核生长,减少Bi-2201、AEC相和其他杂相的形成与长大,提高最终线材中的2212相含量、2212晶粒的连接性和织构度,从而获得高载流的Bi-2212线材;(3)系统研究Bi-2212线材的磁通钉扎机制。通过引入不同元素和第二相颗粒的掺杂,进一步提升Bi-2212线材在低场和高场下的载流性能;(4)降低线材成

本。通过选择对氧气有一定透过能力并且具有较高强度和良好加工性能的材料,替换银合金包套材料,改善线材强度,降低成本;同时拓宽线材热处理窗口,减少对设备精度的依赖,提高成材率和性价比,促进Bi-2212线材的规模化应用。

## 5 总结

Bi-2212线材是唯一可制备成各向同性原线的高温超导材料。经过多年的发展,Bi-2212线材的制备技术已趋于成熟,已可批量制备高性能的千米级线材,并且在螺线管、卢瑟福电缆、CICC导体等取得了示范性应用。优化线材的高压热处理技术,改善晶粒弱连接,调节Bi-2212织构化生长,降低晶粒错配角,是继续提高Bi-2212线材载流性能的关键途径,随着其机械性能和电磁性能的进一步提升,Bi-2212线材有望在大电流缆材和高场磁体中实现规模化应用。

## 参考文献

- [1] Larbalestier D C *et al.* Nat. Mater., 2014, 13: 375
- [2] Kumakura H. ISS2014, Tokyo, Japan, 2014
- [3] Miao H *et al.* Physica C, 1998, 303: 81
- [4] Miao H *et al.* IEEE Trans. Appl. Supercond., 2005, 15: 2554
- [5] 郝清斌. 博士论文, 东北大学, 2018
- [6] Zhang Y *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2014, 27: 055016
- [7] Sager D *et al.* Physica C, 2005, 417: 85
- [8] Rikel M O *et al.* Physica C, 2001, 354: 321
- [9] Bruzek C E *et al.* Appl. Supercond., IOP Conf. Series, 2004, 182
- [10] Rikel M O *et al.* J. Phys.: Conf. Ser., 2006, 43: 51
- [11] Li P *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2017, 30: 035004
- [12] Tohge N *et al.* J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74: 2117
- [13] Jiang J *et al.* IEEE Trans. Appl. Supercond., 2019, 29(5): 6400405
- [14] Trociewitz U P. MT25, Amsterdam, The Netherlands, 2017
- [15] Heine K *et al.* Appl. Phys. Lett., 1989, 55: 2441
- [16] Motowidlo L R *et al.* IEEE Trans. Appl. Supercond., 1993, 3: 942
- [17] Ohata K *et al.* Hit Achi Cable Review, 1999, 18: 81
- [18] Shen T. Doctor thesis. Florida State University, 2010
- [19] Larbalestier D. AdvSCMws. KEK, Japan, 21—23, 2019
- [20] Kametani F *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2014, 24: 075009
- [21] Shen T *et al.* Scientific Reports, 2019, 9: 10170
- [22] Zhang K *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2018, 31: 105009

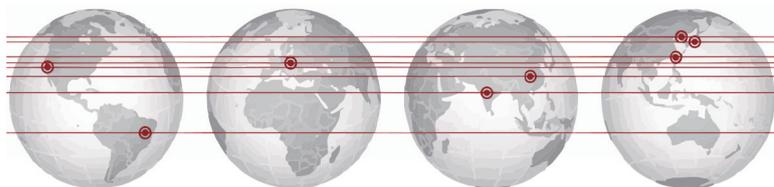


# Quantum Design China

Quantum Design中国子公司-北京  
北京市朝阳区酒仙桥路10号  
恒通商务园B22座5层501室 100015  
电话: (8610) 85120278

Quantum Design中国子公司-上海  
中国上海市静安区威海路511号  
上海国际集团大厦1405室200041  
电话: (8621) 52280980

Quantum Design中国子公司-广州  
中国广州市番禺区汉溪大道东290号  
保利大都汇A3栋1509室 511495  
电话: (8620) 8920 2739



美国Quantum Design公司中国子公司利用遍布世界的专业营销以及强大的售后团队, 与其他世界顶尖设备制造商合作, 致力于打造一个全新的代理分销网络, 为国内科研用户提供专业的产品销售和售后服务网络。即刻扫描右侧微信二维码关注我们获得更多科研及产品资讯!



## 完全无液氦综合物性测量系统 - PPMS® DynaCool™



- 脉管制冷机, 完全无需液氦;
- 全新 mK 级交流磁化率测量;
- 埃米级精度膨胀系数测量;
- 9T, 12T, 14T 多规格可选;
- 300K 降至 1.8K < 40 分钟;
- 扫场速率高达 200 Oe/sec.

## 最新一代磁学测量系统 - MPMS®3



- SQUID 灵敏度高  $1 \times 10^{-6}$  emu;
- 扫场速率高达 700 Oe/sec;
- 300K 降至 1.8K < 25 分钟;
- 全新的 DC Scan、VSM 测量模式;
- 多种测量选件: 交流磁化率、超低场、高温炉、水平旋转杆、光磁测量、极低温 He3.

## 超精细多功能无液氦低温光学恒温器 - Cryostation



- 自动控温: 3.2K - 350K 样品台 (无需液氦);
- 温度稳定性: <10mK (峰-峰值);
- 震动稳定性: <5nm (峰-峰值);
- 降温时间: 300K → 4K 仅需 2~3 小时;
- 光学窗口: 5 个光学窗口, 可选光纤引入。

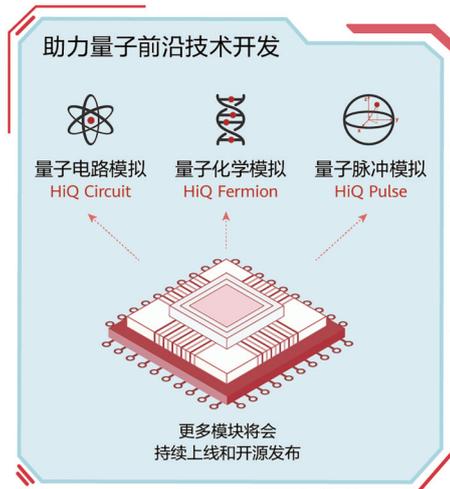
## 超导带材临界电流测量系统 - TAPESTAR™



- 最大临界电流: 1000A;
- 纵向分辨率: 1mm;
- 横向分辨率: 0.6mm;
- 带材宽度: 4mm、12mm、20mm;
- 检测方式: 无损检测, 可以检测已封装的成品线材。

# 业界领先的量子计算模拟器+云平台

## Huawei Quantum Computing



华为HiQ官网

<https://hiq.huaweicloud.com>

构建万物互联的智能世界



北京欧普特科技有限公司

# Golden WAY SCIENTIFIC 专心/专注/专业

二十年的默默耕耘，风雨兼程，铸就了欧普特人“专心”，“专注”，“专业”的风格和品质，孜孜不倦地对创新和品质的追求，让欧普特具备了全线覆盖低、中、高，超高功率激光光学元器件的加工生产和检测能力。伴随中国激光行业的蓬勃发展，欧普特愿与您共同进步，砥砺前行，为中国光电事业的发展和进步共同尽一份心力和责任。

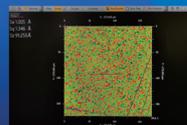
### 精密光学元件

1. 球面透镜
2. 柱面&非球面透镜
3. 光学棱镜
4. 反射镜(玻璃&金属)
5. 光学窗口
6. 偏振&消偏元件
7. 滤光片
8. 光栅

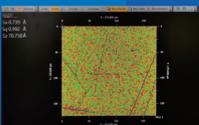


### 激光器件

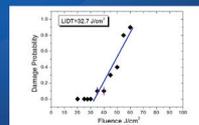
1. 扫描场镜(紫外-红外)
2. 线扫镜头
3. 紫外远心镜头
4. 中继镜
5. 扩束镜



(熔石英基材, 直径50.8mm光学窗口)



(单晶硅基材, 1070nm高反膜)



关注二维码

北京市朝阳区酒仙桥东路1号M7栋东五层

www.goldway.com.cn  
Email: optics@goldway.com.cn

Tel: +86-(0)10-8456 0667  
Fax: +86-(0)10-8456 9901