

引用格式: 熊志坤, 杨芳, 金利华, 等. Bi-2212 超导线材研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(3): 253-259.

XIONG Z K, YANG F, JIN L H, *et al.* Research Progress of Bi-2212 Superconducting Wire[J]. Materials China, 2025, 44(3): 253-259.

Bi-2212 超导线材研究进展

熊志坤¹, 杨芳¹, 金利华², 贺一轩¹, 冯建情²,
王大友³, 闫果^{1,3}, 张平祥^{1,2}

(1. 西北工业大学 超导材料与应用技术研究院, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院 超导材料研究所, 陕西 西安 710016)

(3. 西安聚能医工科技有限公司, 陕西 西安 710028)

摘要: Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} (Bi-2212) 超导体有很高的临界转变温度和极高的上临界磁场, 以及在高场下具有优异的载流性能, 这使得 Bi-2212 成为制备高场超导磁体的绝佳材料。并且, Bi-2212 是唯一可以制备成各向同性圆线的高温超导材料, 极大地简化了 Bi-2212 超导电缆和线圈的制备工艺。所以 Bi-2212 在强磁场领域, 如核磁共振、磁悬浮列车和未来可控核聚变装置等表现出极大的应用潜力。简述了 Bi-2212 多芯线材的制备工艺, 包括粉末装管工艺以及相应的前驱体粉末的制备方法、线材加工技术和部分熔融热处理工艺等, 总结了影响 Bi-2212 超导线材临界电流密度的主要因素以及提高 Bi-2212 超导线材临界电流密度的方法。

关键词: 超导材料; Bi-2212 线材; 线材制备; 粉末装管法; 临界电流密度

中图分类号: TM26 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)03-0253-07

Research Progress of Bi-2212 Superconducting Wire

XIONG Zhikun¹, YANG Fang¹, JIN Lihua², HE Yixuan¹, FENG Jianqing²,
WANG Dayou³, YAN Guo^{1,3}, ZHANG Pingxiang^{1,2}

(1. Institute of Superconducting Materials and Applied Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

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

(3. Xi'an Juneng Medical Engineering Technologies Co., Ltd., Xi'an 710028, China)

Abstract: The Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} (Bi-2212) superconductor exhibits exceptionally high critical transition temperature and upper critical magnetic field, along with outstanding current-carrying capabilities under high magnetic fields. These characteristics make Bi-2212 an ideal material for high-field superconducting magnet fabrication. Furthermore, Bi-2212 stands as the only high-temperature superconductor that can be fabricated into isotropic round wires, significantly simplifying the manufacturing processes of Bi-2212 superconducting cables and coils. Consequently, Bi-2212 demonstrates substantial application potential in high-field domains such as nuclear magnetic resonance, magnetically levitated train, and future controlled nuclear fusion devices. This article briefly describes the fabrication processes of Bi-2212 multifilamentary wires, including the powder-in-tube method, preparation techniques for precursor powders, wire processing technologies, and partial melting heat treatment processes. Furthermore, the key factors influencing the critical current density of Bi-2212 superconducting wires are summarized and strategies for enhancing their critical current density are discussed.

Key words: superconducting material; Bi-2212 wire; wire preparation; powder in tube; critical current density

收稿日期: 2023-06-25 修回日期: 2023-08-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB3800200)

第一作者: 熊志坤, 男, 2000年生, 硕士研究生

通讯作者: 杨芳, 女, 1980年生, 研究员, 博士生导师,

Email: yangfang@nwpu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202306018

1 前言

由于超导材料具有零电阻效应、完全抗磁性和约瑟夫森效应, 在电磁领域有着广泛的应用。目前强电应用的实用化超导材料主要分为两类, 一类是低温超导材料,

主要包括 NbTi 和 Nb₃Sn。NbTi 是一种合金,具有很好的延展性,很容易加工成长线,是目前技术最成熟、性能最稳定的超导线材。Nb₃Sn 是一种金属间化合物,脆性大,其载流性能较好,上临界磁场可以达到 25 T,可以在 20 T 的强磁场下应用^[1]。第二类是高温超导材料,主要包括 YBa₂Cu₃O_{6+x} (YBCO)、Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+x} (Bi-2223) 和 Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} (Bi-2212) 等。YBCO 多为涂层导体,是目前具有最高载流性能的实用超导材料,但是它具有很强的各向异性,且制备过程复杂、成本高^[2]。Bi-2223 多为带材,同样具有较强的各向异性,多用于高温低场条件下。Bi-2212 线材制备技术相较于 YBCO 涂层导体更加简单,是目前唯一可以制成各向同性圆线的高温超导材料,圆线结构可以大大简化电缆和线圈的缠绕工艺,并且超过 100 T 的上临界磁场使得该线材在 30 T 以上磁场下依旧有着较高的临界电流密度 (critical current density, J_c)^[3]。所以 Bi-2212 在核聚变磁体、粒子加速器的偶极、四极、六极和螺线管磁体等强磁场领域中具有极大的应用潜力^[4-7]。本文简述了 Bi-2212 线材制备工艺、影响 Bi-2212 线材 J_c 的主要因素以及提高 Bi-2212 线材 J_c 的方法。

2 线材制备技术

由于 Bi-2212 属于陶瓷材料,脆性大,并且导热能力差,一般要和 Ag 进行复合形成复合体。所以 Bi-2212 多芯线材主要是由 Bi-2212 芯丝和 Ag 包套组成。Bi-2212 线材一般采用粉末装管 (powder in tube, PIT) 工艺制备,Heine 等^[8] 在 1989 年首次采用了 PIT 工艺制备了 Bi-2212 圆线,在 77 K 和零磁场条件下,这些圆线的 J_c 可达 1.2×10^3 A/cm²。经过科研人员多年的研究与改进,PIT 工艺逐渐趋于成熟。PIT 工艺主要包含 3 个部分,分别为前驱体粉末制备、线材加工以及部分熔融热处理^[9]。

2.1 前驱体粉末制备

高性能的 Bi-2212 前驱体粉末在线材的制备过程中尤为重要,它是获得高载流性能 Bi-2212 线材的前提条件。影响 Bi-2212 前驱体粉末性能的参数有很多,包括阳离子物质的量的比、相组成、相含量、粉末粒度和碳氢含量^[10]等。采用高均匀性、高反应活性的前驱体粉末所制备出的线材具有高的载流能力。因此为了制备高性能的 Bi-2212 前驱体粉末,研究人员研发了多种多样的制备技术,包括固相熔铸工艺、纳米喷雾燃烧化学气相冷凝技术、喷雾热解技术以及纳米喷雾燃烧技术等。

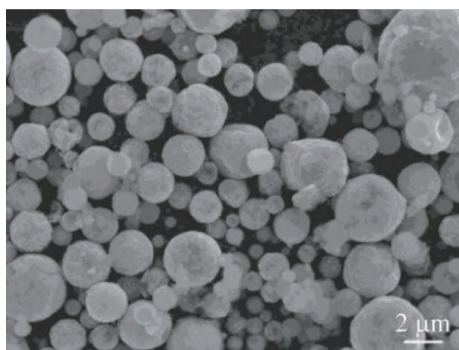
固相熔铸技术属于典型的固相反应技术,主要是将 Bi, Sr, Ca, Cu 等的氧化物粉末经过高温熔融处理后得到中间相,将中间相研磨过后进行多步烧结热处理得到

Bi-2212 块体,最后将块体研磨粉碎后得到 Bi-2212 前驱体粉末。固相熔铸工艺的优势是工艺成本低,所制备出的粉末性质稳定,能够实现大规模前驱体粉末的制备。但是在氧化物粉末经过高温熔融热处理后,容易残留第二相颗粒,从而影响后续加工过程。牛津超导技术公司^[11]使用固相熔铸技术制备出成分为 Bi_{2.17}Sr_{1.94}Ca_{0.90}Cu_{1.98}O_{8+x} 的前驱体粉末,该粉末在 4.2 K、5 T 的条件下, J_c 可以达到 5050 A/mm²,工程电流密度 (engineering current density, J_e) 达到 1014 A/mm²。

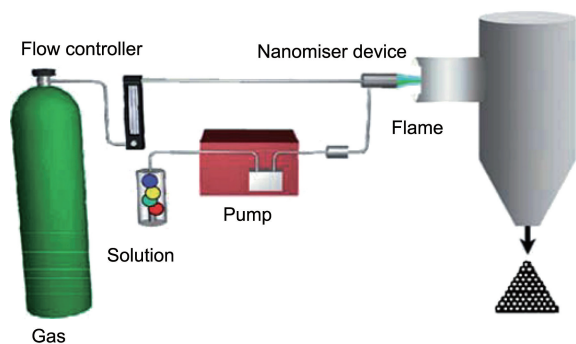
共沉淀技术是将 Bi₂O₃、SrCO₃、CaCO₃ 和 Cu 等原料与硝酸反应形成 Bi(NO₃)₃、Sr(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂ 和 Cu(NO₃)₂ 的硝酸盐混合溶液,随后向硝酸盐混合溶液中加入草酸乙醇,得到草酸盐沉淀,将草酸盐沉淀进行多步研磨和烧结热处理后即可得到 Bi-2212 前驱体粉末。共沉淀技术会在前驱体粉末中残余部分碳酸盐,碳酸盐的分解温度较高,残余的碳酸盐可能导致 Bi-2212 相形成温度升高。因此,共沉淀技术需要更多的热处理和中间研磨,以防止碳酸盐残留^[12],所以其制备流程较繁琐,制备效率低。但是该技术具有很好的参数调控性,可以通过调控热处理气氛、温度、时间以及研磨参数等来得到高性能、性质稳定、低含碳量的 Bi-2212 前驱体粉末^[13]。Matemateras 公司^[14]采用共沉淀法合成 Bi_{2.17}Sr_{1.95}Ca_{0.90}Cu_{2.03}O_{8+x} 前驱体粉末,在 4.2 K、5 T 下该粉末的临界电流 (critical current, I_c) 为 700 A, J_c 达到 1456 A/mm²。

喷雾热解技术通过将 Bi₂O₃、SrCO₃、CaCO₃ 和 Cu 等原料与硝酸反应形成的硝酸盐混合物超声雾化成为微米级液滴,将液滴喷入热解室中得到硝酸盐混合物粉末,对硝酸盐混合物粉末进行适当的研磨、烧结后即可得到 Bi-2212 前驱体粉末。喷雾热解技术操作简单,制备效率高,所得组分更加均匀、反应活性高,能够精确控制阳离子化学计量比,实现粉末的连续制备。西北有色金属研究院^[15]通过喷雾热解法制备出的 Bi-2212 前驱体粉末 (图 1),其粉体粒径分布集中,且成弥散分布,无团聚现象,采用该前驱体粉末制备的 Bi-2212 线材在 4.2 K、0 T 时 I_c 达到 712 A。

纳米喷雾燃烧化学气相冷凝技术将前驱体溶液以液滴喷射形式燃烧,使液滴分解为氧化物蒸汽,随后将这些蒸汽冷凝形成原子团簇,这些原子团簇可以合并形成尺寸在 2~100 nm 的纳米颗粒,最后将纳米颗粒经固态烧结得到 Bi-2212 前驱体粉末。纳米喷雾燃烧化学气相冷凝技术可以精确地控制前驱体粉末的成分,实现原子水平上的均匀混合,从而制备出粒径小于 10 nm 的粉体,是目前制备效率最高、性能最好的前驱体粉末制备工艺 (图 2)^[16]。美国 nGimat 公司^[14]采用该技术制备出高均匀

图1 采用喷雾热解技术制备的前驱体粉末的形态^[15]Fig.1 Morphology of precursor powder prepared by ultrasonic spray pyrolysis^[15]

性、高性能的 Bi-2212 前驱体粉末, 采用该前驱体粉末制备出的线材, 在 4.2 K、15 T 下, I_c 达到 640 A, J_c 达到 1320 A/mm², J_c 达到 6640 A/mm², 是目前性能最高的 Bi-2212 线材之一。

图2 纳米喷雾燃烧化学气相冷凝技术装置示意图^[16]Fig.2 Schematic diagram of nano combustion chemical vapor condensation device^[16]

前驱体粉末制备技术还在不断发展, 高质量的前驱体粉末对提高 Bi-2212 线材 J_c 尤为重要, 制备出具有精确物质的量的比、高纯度、高均匀性的前驱体粉末依旧是研究人员不断努力的目标。

2.2 线材加工

高载流性能、实用化的 Bi-2212 线材都是将多个超导芯丝经过数次集束组装后的多芯线材, 相较于单芯线材, 多芯线材的载流能力有了极大的提升^[17]。

Bi-2212 线材一般是先将 Bi-2212 前驱体粉末装入 Ag 管中, 拉拔到一定尺寸后得到单芯生线, 将单芯生线截成等长度的数段, 集束组装后装入 Ag 管中, 再次拉拔到一定尺寸后得到多芯生线, 对多芯生线进行部分熔融热处理后得到 Bi-2212 多芯线材。

Bi-2212 线材在其应用过程中除了要满足临界参数要求外, 还需要避免磁通跳跃以及降低交流损耗。而超导

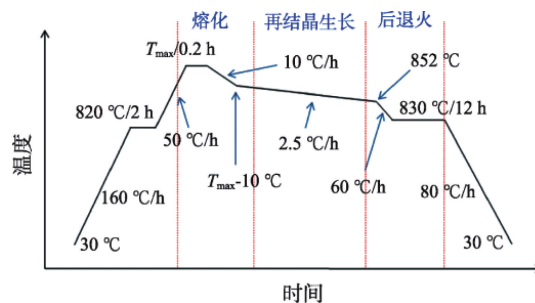
线材芯丝直径的增加会导致磁通跳跃, 因此必须细芯化; 多芯超导线材交流损耗随扭矩增加而增加, 所以必须对超导芯丝进行扭绞。这些都需要成熟的线材加工技术来实现。

Bi-2212 多芯线材主要是由 Bi-2212 芯丝和 Ag 包套组成, Bi-2212 芯丝属于陶瓷材料, 与 Ag 包套模量不同, 所以在线材加工过程中导线很难产生均匀的变形。这一方面使得 Bi-2212 芯丝和 Ag 包套界面均匀性大幅度降低, 导致部分熔融热处理过程中再结晶形成的 Bi-2212 晶粒织构度大幅度降低, 从而降低线材的载流能力; 另一方面, 由于导线中心 Bi-2212 陶瓷粉末塑性差, 在线材加工过程中, 线材中心的 Bi-2212 芯丝容易断裂, 会降低导线的载流性能。研究人员提出了多种方法来改善或解决这些问题, 如通过改善加工条件来提高加工均匀性; 通过热挤压工艺提高芯丝间的冶金结合能, 从而减少断芯现象的出现; 以及通过改进导体结构, 如在线材中心采用金属丝增强, 从而减少线材的断芯率^[18]。

通过线材加工技术制备出芯丝数量和尺寸均可调节的 Bi-2212 多芯线材可以显著提高 Bi-2212 线材的载流能力, 通过对线材加工技术的优化, 有望彻底解决线材加工过程中断芯和受力不均匀的问题, 提高芯丝的连续性和载流能力。

2.3 部分熔融热处理

Bi-2212 材料属于陶瓷材料, 具有晶间弱连接的难题, 而 Bi-2212 可以通过熔化再结晶的方式来克服弱连接, 所以部分熔融热处理工艺应运而生。在部分熔融热处理过程中, 首先升温到 Bi-2212 熔点以上将 Bi-2212 熔化; 之后在缓慢降温过程中, 使 Bi-2212 依附在 Ag 基体上再结晶, 形成高织构度的 Bi-2212 晶粒; 最后在后退火过程中, 使残留的第二相进一步转化为 Bi-2212 相(图3)^[9]。

图3 Bi-2212 线材的部分熔融热处理工艺^[9]Fig.3 Partial melting heat treatment process of Bi-2212 wires^[9]

影响部分熔融热处理工艺的参数有很多, 包括升温速率、最高熔化温度、降温速率、后退火时间等。

在升温过程中, 较低的升温速率有利于提高线材的载流能力, 常见的升温速率为 50 °C/h。较低的升温速率

有利于氧的充分扩散,热处理气氛中氧的含量对 Bi-2212 线材的载流性能有着重要的影响。西北有色金属研究院^[15]研究表明,高氧分压提高了 Bi-2212 晶粒熔化再结晶生长的均匀性,以纯氧为热处理气氛时,Bi-2212 线材在 4.2 K、12 T 的 J_c 达到了 2715 A/mm^2 ,相较于在 N_2 -0.1%(体积分数) O_2 气氛中提高了 26%。

最高熔化温度对线材的组织结构和性能有着重要的影响。当最高熔化温度过低时,Bi-2212 晶粒并不能熔化,从而影响后续的热处理加工过程;当最高熔化温度过高时,Bi-2212 处于熔融状态的时间较长,容易导致超导芯丝的耦合,从而降低晶粒织构度,降低线材的载流能力^[19]。并且超导芯丝的耦合会产生耦合电流,耦合电流横向流经 Ag 基体时会产生损耗,从而降低 Bi-2212 超导线的载流性能和稳定性^[20]。不同成分的 Bi-2212 前驱体粉末最佳的最高熔化温度不同,目前常见的最高熔化温度在 885~894 °C。

在降温过程中,Bi-2212 晶粒开始形核生长,通过调节降温速率,优化过冷度,可以提高 Bi-2212 晶粒的织构度。目前常见的降温速率为 $2.5 \text{ }^\circ\text{C/h}$,甚至更低。较低的降温速率能够提供形核较低的过冷度,使得 Bi-2212 晶粒依附于 Ag 基质非均匀形核,从而获得高织构度的晶粒,并且低的过冷度能够获得较大的 Bi-2212 晶粒,增强晶粒间的耦合,提高线材的载流能力。

较长的后退火保持时间,有利于杂质相向 Bi-2212 相的转变,从而提高线材性能,后退火保持时间一般为 12 h。

部分熔融热处理工艺是制备高性能 Bi-2212 线材的关键,直接决定线材的性能。采用合适的热处理参数,有利于制得具有高载流能力的线材。

3 影响 Bi-2212 线材临界电流密度的因素

3.1 气孔与空隙

目前 Bi-2212 线材主要采用 PIT 工艺制备,PIT 工艺的一个关键特征是粉末填充密度并不能达到 100%,这是因为在拉拔过程中引起的导体变形需要粉末颗粒在 Ag 管内滑动所致,所以一般制备的 Bi-2212 线材的密度只有理论密度的 60%~70%,残余 30%~40%的气孔与空隙^[21, 22]。

Kametani 等^[23]研究了 Bi-2212 线材中气孔的形成过程以及气孔对 Bi-2212 J_c 的影响,他们发现 Bi-2212 线材在熔炼过程中形成了大量分布不均匀的气孔,如图 4 所示,这些气孔将整个芯丝分割为数个离散部分,极大地限制了晶粒间的连通性。起初人们认为在 Bi-2212 晶粒形成以后能够将气孔完全填充,然而事实证明在 Bi-2212 晶粒形成以后气孔依旧存在,如图 5a 所示,在芯丝外部并没有气孔,然而在芯丝内部(图 5b)却存在大量的气孔,在芯丝内部可以观察到长而薄的片状 Bi-2212 晶粒生长在

气孔中,部分连接被气孔分割开的区域使得电流仅能够在部分 Bi-2212 晶粒内流通。最后他们得出导线的 J_c 随着气孔密度的增加而急剧降低的结论。

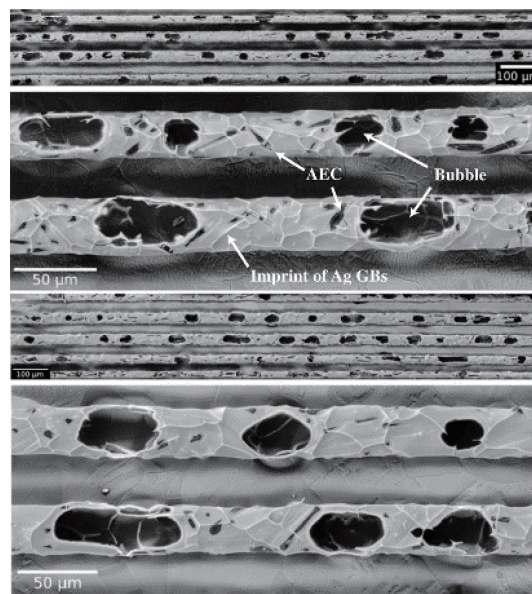


图 4 Bi-2212 线材熔融过程中的气孔的 SEM 照片^[23]

Fig. 4 SEM images of pores in the melting process of Bi-2212 wires^[23]

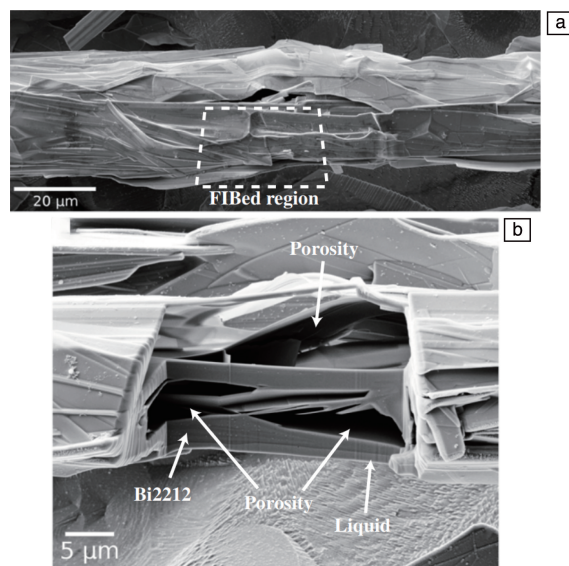


图 5 同一 Bi-2212 芯丝不同位置的 SEM 照片^[23]: (a) 芯丝外部无气孔,白色虚线区域表示聚焦离子束切割(FIBed)区域;(b) FIBed 切割后的截面显示了芯丝内部的多孔微观结构

Fig. 5 SEM images of the same filament at different locations^[23]: (a) the filament exterior showing no bubbles, the FIBed region is indicated by the white dotted line; (b) FIBed cross section revealing the porous microstructure inside the filament

此外,Bi-2212 长导线的 J_c 要远低于短导线,通常不到短导线的 50%,这主要是因为 Bi-2212 长导线在热处理过程中更容易产生气孔,并且这些气孔不容易从 Bi-

2212 长导线中排出。Malagoli 等^[24]研究了 Bi-2212 导线中与长度相关的导线膨胀和芯丝脱密问题。他们发现造成长导线 I_c 显著降低的主要原因是导线冷凝相中的碳和水等杂质在熔化时产生的气态 CO_2 和 H_2O 使得导线内部压力增加, 导线直径膨胀, 引起 Bi-2212 芯丝脱密, 从而导致长导线的 I_c 大幅度降低。而对于开口式短导线, 在热处理过程中气体可以通过导线末端逃逸, 避免导线内部压力的积聚, 从而避免了 Bi-2212 芯丝的脱密。

所以气孔与空隙的存在大幅度降低了 Bi-2212 线材的载流能力, 致密化 Bi-2212 导线, 消除气孔与空隙是改善线材 J_c 的关键方法。

3.2 晶粒结构与晶界清洁度

Bi-2212 晶粒在 Ag 包套中从熔融状态缓慢冷却时, 倾向于沿芯丝轴方向生长, 形成准双轴晶粒结构。准双轴晶粒结构度和晶界清洁度直接决定晶粒间的连接性, 从而影响线材的 J_c 。

Oloye 等^[25]研究了全致密 Bi-2212 导线中 J_c 与准双轴晶粒结构和晶界清洁度之间的关系, 他们发现具有高晶粒结构度和晶界清洁度的全致密 Bi-2212 线材的 J_c (图 6 中 C 线) 在 4.2 K、15 T 的条件下能够达到 6861 A/mm^2 , 远远高于高晶界清洁度、低晶粒结构度的线材 (图 6 中 B 线, 4.2 K、15 T 下 J_c 为 2362 A/mm^2) 和高晶界结构度、低晶界清洁度的线材 (图 6 中 A 线, 4.2 K、15 T 下 J_c 为 684 A/mm^2)。所以制备出具有高准双轴晶粒结构度和晶界清洁度的 Bi-2212 线材是提高线材 J_c 的重要方法之一。

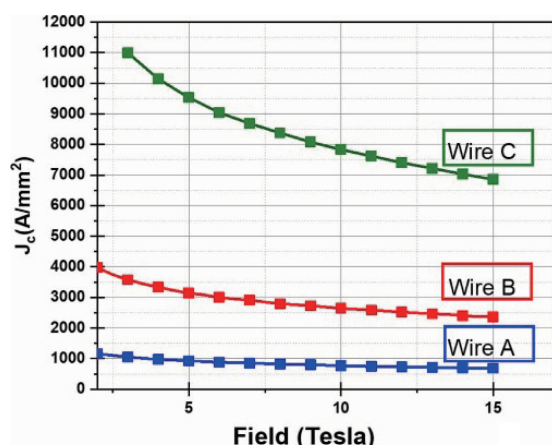


图 6 不同晶粒结构度和晶界清洁度的线材临界电流密度随磁场变化图(C 线具有高晶粒结构度和晶界清洁度; B 线具有高晶界清洁度, 但晶粒结构度较低; A 线具有高晶粒结构度, 但晶界清洁度较低)^[25]

Fig. 6 Critical current density of wire with different grain texture and grain boundary cleanliness varies with magnetic field (wire C has high grain texture and grain boundary cleanliness; wire B has high grain boundary cleanliness, but low grain texture; wire A has high grain texture but low grain boundary cleanliness)^[25]

3.3 提高 Bi-2212 线材临界电流密度的方法

综上所述, 增加芯丝致密度、提高晶粒结构度和晶界清洁度是改善 Bi-2212 线材载流能力的关键。提高晶粒结构度, 首先要避免超导芯丝的合并。超导芯丝的合并会造成生长界面减少, 使得 Bi-2212 晶粒依附在界面上的非均匀形核减少, 导致晶粒结构度降低。而在热处理过程中, 较高的最高熔化温度和较长的熔化时间容易造成线材中的芯丝合并。在降温过程中, 较快的冷却速率容易残留部分熔融相, 这些熔融相在晶界处形成非晶相, 从而严重降低晶界清洁度, 所以选用合适的热处理参数尤为重要, 如合适的最高热处理温度、较短的熔化时间以及较低的冷却速率^[25, 26]。

为了提高 Bi-2212 芯丝致密度, 消除芯丝中的气孔与空隙, 研究人员探索了多种方法, 包括冷等静压法、高压热处理法等, 冷等静压法将拉拔与轧制工艺采用适当的方法交替使用。

冷等静压法是在 Bi-2212 导线熔体加工前使用冷等静压来处理导线, 该方法能起到一定的消除气泡、致密导线的作用。Jiang 等^[21]在 Bi-2212 导线熔体加工前使用 2 GPa 的冷等静压来致密 Bi-2212 导线, 大大减少了气孔的密度和尺寸, 使线材在 4.2 K、5 T 下 I_c 增加了一倍, J_c 上升至超过 800 A/mm^2 , J_c 上升至 3600 A/mm^2 。

随后 Malagoli 等^[27]和 Leveratto 等^[28]开发出一种新的工艺, 他们将拉拔与轧制工艺以适当的方式交替使用, 在轧制阶段, 尽可能在横向上将粉末压实; 在拉拔阶段, 使粉末在纵向上流动以填充空隙, 以便在熔化阶段开始前获得最佳的粉末密度, 采用这种方法制备出的导线相对于拉拔出的导线 J_c 增加了 3 倍。并且其两端密封导线的 J_c 相较于开口式导线 J_c 仅下降了 28%, 这比在商用的美国牛津仪器公司 (B-OST) 研制的 Bi-2212 线材中观察到的 70% 的降低要低得多, 有望解决长导线因内部气体聚集造成芯丝脱密, 引起 J_c 显著降低的难题。

高压热处理是目前致密芯丝效果最好的工艺, 它能够将芯丝致密度提高到 95% 以上。高压热处理主要是在热处理过程中施加足够的高压, 一般为 5~10 MPa, 通过极高的压力来收缩 Bi-2212 芯丝周围的 Ag 基体, 利用 Ag 蠕变充分致密 Bi-2212 线材。Larbalestier 等^[29]报道了经过 10 MPa 高压热处理后的两端密封的 Bi-2212 短导线 (约 8 cm), 其芯丝密度超过 95%, 相比于没有采用高压热处理的 Bi-2212 导线, 该导线在 4.2 K、5 T 下 J_c 提高了 8 倍, 达到近 4000 A/mm^2 。

但是研究表明高压热处理后线材的线径会减少大概 4%, 这在实际应用中有很大的影响。由于 Bi-2212 导线塑性较差, 导线不易弯曲, 所以正常的线圈制造工艺通

常采用先缠绕绞制后反应的路线,而经过高压热处理,线材的线径会减少,使得最初紧紧缠绕的导线松动,导线的位置发生改变,导致器件的机械稳定性和磁场均匀性大幅度降低。为了解决这一问题,Matras 等^[30]提出了在熔化 Bi-2212 之前进行高压预致密热处理工艺,在 Bi-2212 熔点以下进行高压预致密热处理,之后对预致密后依旧具有塑性的线材进行线圈缠绕,最后对线圈进行完整的高压热处理,他们发现约 80% 的线径减小发生在 820 ℃、2 h、5 MPa 的高压预致密热处理过程中,最大限度地降低了线圈在最终高压热处理期间线径的减少。

综上所述,高压热处理利用 Ag 的蠕变使 Bi-2212 线材充分致密化,是目前增加导线致密度最有效的方法之一,但是高压热处理工艺并不能 100% 线材致密化,优化高压热处理工艺参数,消除 Bi-2212 线材中的气孔和空隙,能够进一步提高 Bi-2212 线材的致密度,从而提高它的载流能力。

4 结 语

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) 作为目前唯一可以制备成各向同性圆线的高温超导材料,是一种极具发展前景的聚变反应堆磁体超导体材料,在卢瑟福电缆、CICC 导体等中有着良好的应用。目前, Bi-2212 多芯线材主要采用粉末装管工艺制备,但是在熔化 Bi-2212 前驱体粉末时会在导体内出现气孔和空隙等,阻碍超导层之间的连通性,除此之外这些残余的气体还会造成导线内部压力积聚,导致芯丝脱密,严重损害线材的载流能力。采用高压热处理工艺能够很好地解决气孔和空隙问题,大幅度提高芯丝的致密度。进一步提高 Bi-2212 线材的载流能力可以从以下几个方面入手:① 在制备导线时,采用高纯度的粉末,并且避免杂质的吸附。② 在纯氧气氛下对 Bi-2212 导线进行部分熔融热处理,因为氧气不但可以自由通过 Ag 基体,避免导线内部产生大的压力,还可以提高 Bi-2212 晶粒熔化再结晶生长的均匀性。③ 进一步提高 Bi-2212 导线的致密度。④ 增加 Bi-2212 晶粒的准双轴织构度。相信通过技术的改进, Bi-2212 线材可以在高场磁体中得到大规模应用。

参考文献 References

- [1] 张平祥,李建峰,唐先德,等. 中国材料进展[J], 2009, 28(4): 10-15.
ZHANG P X, LI J F, TANG X D, *et al.* Materials China[J], 2009, 28(4): 10-15.
- [2] ALEXANDER M, DAVID C. LARBALESTIER Science [J], 2023, 380(6651): 1220-1222.
- [3] SHAON B, DANIEL S D, YAVUZ O, *et al.* IEEE Transactions on Applied Superconductivity[J], 2021, 31(5): 1-6.
- [4] PIERLUIG B, WALTER H F, JOSEPH V M, *et al.* Nuclear Fusion [J], 2018, 58(10): 103001.
- [5] MARKEN K R, MIAO H, MEINESZ M, *et al.* IEEE Transactions on Applied Superconductivity[J], 2003, 13(2): 3335-3338.
- [6] HANPING M, MARKEN K R, MEINESZ M, *et al.* IEEE Transactions on Applied Superconductivity[J], 2005, 15(2): 2554-2557.
- [7] WEIJERS H W, TROCIEWITZ U P, MARKEN K, *et al.* Superconductor Science and Technology[J], 2004, 17(4): 636-644.
- [8] HEINE K, TENBRINK J, THÖNER M, *et al.* Applied Physics Letters [J], 1989, 55(23): 2441.
- [9] 金利华, 李成山, 郝清滨, 等. 物理[J], 2020, 49(11): 755-762.
JIN L H, LI C S, HAO Q B, *et al.* Physics [J], 2020, 49(11): 755-762.
- [10] ZHANG Y, JOHNSON S, NADERI G, *et al.* Superconductor Science and Technology[J], 2016, 29(9): 095012.
- [11] JIANG J, FRANCIS A, ALICEA R, *et al.* IEEE Transactions on Applied Superconductivity[J], 2017, 27(4): 6400104.
- [12] LIU G Q, JIN L H, XU X Y, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2022, 51(1): 92-97.
- [13] 江林, 李成山, 熊晓梅, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2008, 265(8): 1461-1465.
JIANG L, LI C S, XIONG X M, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2008, 265(8): 1461-1465.
- [14] JIANG J, BRADFORD G, HOSSAIN S I, *et al.* IEEE Transactions on Applied Superconductivity[J], 2019, 29(5): 1-5.
- [15] CUI L J, YANG F, HOU F Y, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2022, 51(11): 3998-4002.
- [16] HUNT A, JIANG Y, ZHAO Z, *et al.* Nano-Bio-Electronic, Photonic and MEMS Packaging[M]. Berlin: Springer International Publishing, 2021: 61-79.
- [17] MOTOWIDLO L R, HALDAR P, JIN S, *et al.* IEEE Transactions on Applied Superconductivity[J], 1993, 3(1): 942-945.
- [18] 李高山, 郝清滨, 张胜楠, 等. 材料导报[J], 2014, 28(S1): 107-109.
LI G S, HAO Q B, ZHANG S N, *et al.* Materials Reports[J], 2014, 28(S1): 107-109.
- [19] JIANG J, HOSSAIN S I, BARUA S, *et al.* IEEE Transactions on Applied Superconductivity[J], 2023, 33(5): 1-5.
- [20] ARMENIO A A, LEVERATTO A, MARZI G D, *et al.* Superconductor Science and Technology[J], 2022, 35(3): 035002.
- [21] JIANG J, STARCH W L, HANNION M, *et al.* Superconductor Science and Technology[J], 2011, 24(8): 082001.
- [22] 徐晓燕, 郝清滨, 焦高峰, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2024, 53(11): 3241-3245.
XU X Y, HAO Q B, JIAO G F, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2024, 53(11): 3241-3245.
- [23] KAMETANI F, SHEN T, JIANG J, *et al.* Superconductor Science and

- Technology[J], 2011, 24(7): 075009.
- [24] MALAGOLI A, LEE P J, GHOSH A K, *et al.* Superconductor Science and Technology[J], 2013, 26(5): 055018.
- [25] OLOYE T A, MATRAS M, JIANG J, *et al.* Superconductor Science and Technology[J], 2021, 34(3): 035018.
- [26] SHEN T, JIANG J, KAMETANI F, *et al.* Superconductor Science and Technology[J], 2011, 24(11): 115009.
- [27] MALAGOLI A, BRACCINI V, VIGNOLO M, *et al.* Superconductor Science and Technology[J], 2014, 27(5): 055022.
- [28] LEVERATTO A, BRACCINI V, CONTARINO D, *et al.* Superconductor Science and Technology[J], 2016, 29(4): 045005.
- [29] LARBALESTIER D, JIANG J, TROCIEWITZ U, *et al.* Nature Materials[J], 2014, 13(4): 375–381.
- [30] MATRAS M R, JIANG J, TROCIEWITZ U P, *et al.* Superconductor Science and Technology[J], 2020, 33(2): 025010.