

特约专栏

## 二硼化镁超导带材及磁体应用研究进展

闫果<sup>1</sup>, 王庆阳<sup>2</sup>, 刘国庆<sup>2</sup>, 熊晓梅<sup>2</sup>, 潘熙锋<sup>1</sup>, 冯勇<sup>1</sup>

(1. 西部超导材料科技股份有限公司 超导材料制备国家工程实验室, 陕西 西安 710016)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710018)

**摘要:** 由于具有超导转变温度(39K)较高, 晶体结构简单, 原材料成本低廉以及长线制备容易等一系列特点, 金属间化合物二硼化镁(MgB<sub>2</sub>)超导体自2001年被日本科学家发现以来, 引起人们广泛的关注, 被认为是目前最有可能首先实现大规模工业应用的超导材料。尤其在制冷机工作温度(15~20 K)、较低磁场(1~2 T)条件下的医疗核磁共振成像仪(MRI)超导磁体应用上有着广泛的前景。本文主要围绕实用化 MgB<sub>2</sub> 超导长线(带)制备研究而展开, 重点回顾了近年来粉末套管法、连续粉末装管成型法及中心镁扩散法等 MgB<sub>2</sub> 超导带材制备及加工方面的最新研究进展; 同时综述了在 MgB<sub>2</sub> 超导带材工程临界电流密度性能改进方面的最新研究工作; 最后, 对近几年来 MgB<sub>2</sub> 超导磁体及线圈等应用研究进展进行了回顾。

**关键词:** 超导材料; MgB<sub>2</sub>; 超导带材; 超导磁体; 粉末套管法

中图分类号: TM265 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2013)09-0550-11

## Research Progress of MgB<sub>2</sub> Superconducting Wires and Tapes and Superconducting Magnet Application

YAN Guo<sup>1</sup>, WANG Qingyang<sup>2</sup>, LIU Guoqing<sup>2</sup>, XIONG Xiaomei<sup>2</sup>, PAN Xifeng<sup>1</sup>, FENG Yong<sup>1</sup>

(1. National Engineering Laboratory for Superconducting Materials, Western Superconducting Technologies Co. Ltd, Xi'an 710016, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710018, China)

**Abstract:** Due to MgB<sub>2</sub> superconductor has a series of advantages, like as high superconducting transition temperature T<sub>c</sub>, simple binary crystal structure, cheap raw-materials cost, easy fabrication process of long wire and so on, it has attracted a lot of attentions, after discovered by Japanese scientists in 2001, and is thought as one of the most promising practical superconducting materials. Especially, it has a huge potential at the application of superconducting magnets of magnetic resonance imaging (MRI) system with the operating conditions of 15~20K and 1~2 T. In this paper, we reviewed the recent development of MgB<sub>2</sub> superconducting long wires and tapes, made by Powder-In-Tube method (PIT), Continuous Tube Filling and Forming process (CTFF) and Internal Magnesium Diffusion method (IMD). Research progress at superconducting properties of engineering critical current density of MgB<sub>2</sub> superconducting wires has also been commented, and the latest studies on MgB<sub>2</sub> superconducting magnets are reviewed.

**Key words:** superconducting materials; MgB<sub>2</sub>; superconducting wires and tapes; superconducting magnets; powder in tube

### 1 前言

与传统低温超导(LTS)和氧化物高温超导体(HTS)不同, MgB<sub>2</sub> 超导材料具有十分简单的化学组成和晶体

结构, 晶界能承载较高的电流, 原材料成本低廉。同时, MgB<sub>2</sub> 的相干长度比钙钛矿型结构的铜氧化物超导体相干长度大, 这就意味着在 MgB<sub>2</sub> 中更容易引入有效磁通钉扎中心<sup>[1]</sup>。综合上述特点, 目前普遍认为 MgB<sub>2</sub> 超导材料在 1~3 T 磁场以及 10~20 K 制冷机工作温度下核磁共振(MRI)超导磁体应用上有着明显的技术和成本优势, 有希望在这一工作区域替代传统低温或者高温超导材料。在实际工程应用尤其是对于磁体应用中, 高性能 MgB<sub>2</sub> 线材是其应用的前提和基础, 本文主要针对近几年国内外对 MgB<sub>2</sub> 超导带材的研究进展进行评

收稿日期: 2013-06-11

基金项目: 国家“973”计划(2011CBA00104); 陕西省“13115”重大专项(2010ZDKG-32); 江苏省产学研联合创新资金(BY2010149)

第一作者及通信作者: 闫果, 男, 1974年生, 博士, 高级工程师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.09.05

述;同时对目前  $\text{MgB}_2$  超导磁体相关研究进展也进行了简单介绍。

## 2 $\text{MgB}_2$ 超导线带材制备工艺

目前,国际上  $\text{MgB}_2$  线带材制备技术的主要研究方向是实用化高性能超导长线带材制备加工技术。部分已经应用于低温超导材料和第一代高温超导材料的制备工艺也被用于  $\text{MgB}_2$  超导材料的制备研究。

根据制备工艺的不同,目前  $\text{MgB}_2$  线带材成材制备技术主要有以下几类。

### 2.1 粉末装管法技术

粉末装管法(Powder-in-Tube, 简称 PIT)由于工艺流程相对简单,并且在 Bi 系高温超导线带材的制备上已经得到广泛地应用,目前已成为制备  $\text{MgB}_2$  线带材的主要制备技术之一<sup>[2-5]</sup>。按照先驱粉体的不同又可以分为原位法粉末装管工艺(In-Situ PIT)和先位法粉末装管工艺(Ex-Situ PIT)。其制备流程如图 1 所示。

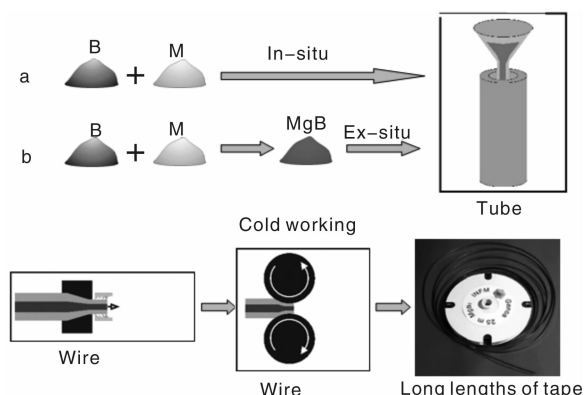


图1 粉末装管法  $\text{MgB}_2$  超导线带材制备过程

Fig. 1 Fabrication process of the PIT  $\text{MgB}_2$  superconducting wires and tapes

In-Situ PIT 工艺就是将 Mg 粉、B 粉以及掺杂粉末按照一定的摩尔比例混合研磨后装入包套管,经拉拔、轧制等加工手段加工成线带材,最后进行成相热处理。由于具有工艺流程相对简单,加工过程中易于引入元素掺杂等特点,成为目前制备  $\text{MgB}_2$  超导线带材的主要工艺之一。日本 Hitachi 公司 2005 年报道采用 In-Situ PIT 技术制备出百米量级,直径为 1 mm 的多芯  $\text{MgB}_2/\text{Fe}/\text{Cu}$  线材,其临界电流密度( $J_c$ )值达到  $380 \text{ A/mm}^2$  (4.2 K, 6 T)<sup>[6]</sup>。Ex-Situ PIT 工艺采用反应成相后的  $\text{MgB}_2$  作为先驱粉末,即直接将  $\text{MgB}_2$  超导相粉末装入金属管中,通过拉拔工艺制备成一定尺寸的线带材。该技术的特点是工艺流程简单,有利于获得致密而均匀的超导芯。为了消除加工过程中所形成的缺陷和改善晶粒连结性,在

该工艺中一般应采用最终热处理。2005 年度意大利 Columbus Superconductor 公司采用 Ex-Situ PIT 技术制备出长度  $1.53 \times 10^3 \text{ m}$ , 直径 1.0 mm 的多芯  $\text{MgB}_2/\text{Fe}/\text{Ni}$  带材,其  $I_c$  达到 185 A (20 K, 1 T)<sup>[7]</sup>。

### 2.2 连续粉末装管成型工艺

美国 Hyper Tech. 公司、俄亥俄州大学、伍伦贡大学等研究单位采用连续粉末装管成型技术(Continuous Tube Forming Filling, CTFF)制备  $\text{MgB}_2$  超导线材,其加工工艺流程图如图 2。

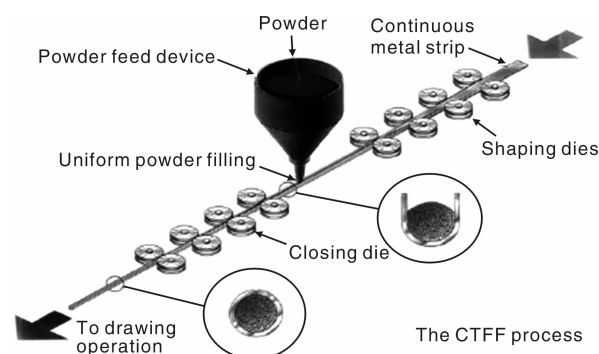


图2 连续粉末装管成型法  $\text{MgB}_2$  超导线材制备过程

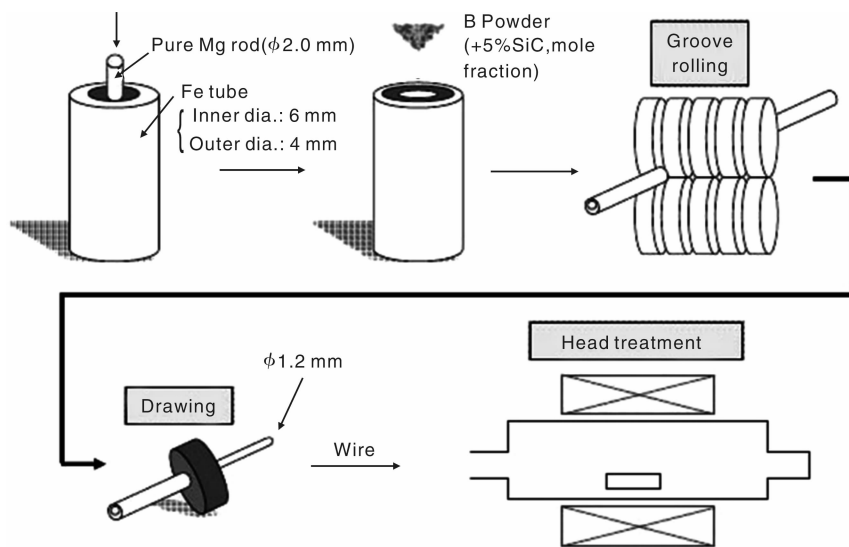
Fig. 2 Fabrication process of the CTFF  $\text{MgB}_2$  superconducting wires

该工艺是直接将 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。目前 CTFF 技术制备  $\text{MgB}_2$  线带材工艺已经基本稳定,采用 Nb 作为阻隔层, Cu/Ni 合金作为稳定体。2005 年度 Hyper Tech. 公司采用 CTFF 技术制备了 1 500 m、直径 1.0 mm 的 14~36 芯  $\text{MgB}_2$  线材,热处理温度  $700 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ , 线材性能达到  $2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  (20 K, 1 T)<sup>[8]</sup>。该技术流程曾用于 Bi 系高温超导带材,技术也相对成熟,但是存在加工设备较为复杂、成本高等缺点,目前仅有少数研究单位采用该工艺制备  $\text{MgB}_2$  线带材。

### 2.3 中心镁扩散工艺

中心镁扩散工艺(Internal Mg-Diffusion, IMD)是在金属包套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包套和 Mg 棒中间,然后进行轧制、拉拔等机械成型加工,最终进行热处理,使得 Mg 熔化后扩散到周围的 B 粉中形成  $\text{MgB}_2$  超导相,其加工流程示意图如图 3 所示。

日本物质材料研究机构(NIMS)的研究人员报道了采用该工艺制备的单芯、7 芯和 19 芯等不同导体结构  $\text{MgB}_2$  超导线材<sup>[9-10]</sup>: 采用 Fe 或 Cu - Ni 合金作为外包套材料, Ta 作为单芯的阻隔层,金属 Mg 位于包套管的中心部位并在周围填充 B + SiC 粉末。在随后的热处理

图3 中心镁扩散法  $\text{MgB}_2$  超导线材制备过程Fig. 3 Fabrication process of the IMD  $\text{MgB}_2$  superconducting wires

过程中,  $\text{Mg}$  液相渗入到  $\text{B} + \text{SiC}$  粉末并于之发生反应, 形成一层致密且晶粒细小的  $\text{MgB}_2$  超导体。在  $\text{Mg}$  的熔点附近(即  $640 \sim 645^\circ\text{C}$ ) 热处理的线材能获得最高的输运临界电流密度。该多芯线材反应层的  $J_c$  值在  $4.2\text{ K}$ ,  $10\text{ T}$  为  $9.9 \times 10^4\text{ A/cm}^2$ , 在  $20\text{ K}$ ,  $1\text{ T}$  时为  $3.3 \times 10^5\text{ A/cm}^2$ 。但是该工艺方法目前尚未有工业化长度多芯线带材的报道。

### 3 $\text{MgB}_2$ 超导带材的性能

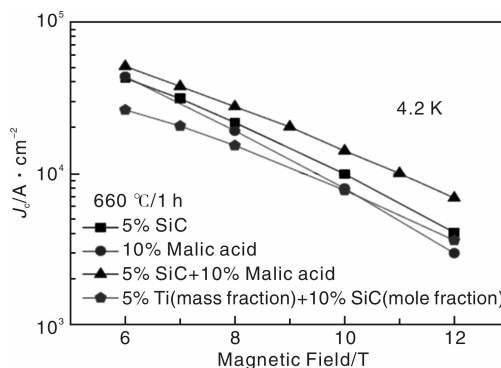
对于实用化  $\text{MgB}_2$  超导材料的研究重点是如何通过改进工艺以提高线带材在磁场背景下的临界电流密度, 以满足实用化的需求。自从  $\text{MgB}_2$  超导电性被发现以来, 为了增强  $\text{MgB}_2$  超导体在磁场下的  $J_c$  和磁通钉扎性能, 科学家们已经尝试了多种手段, 包括离子辐照技术<sup>[11-13]</sup>, 化学掺杂<sup>[14-17]</sup>, 磁场退火热处理<sup>[18-19]</sup> 以及高能球磨等<sup>[20-22]</sup>。与其它提高  $\text{MgB}_2$  磁通钉扎能力的方法相比, 化学掺杂对于提高  $\text{MgB}_2$  超导体磁场下的  $J_c$  性能被认为是一种最便捷和有效的方法, 目前被公认的最有效掺杂剂为  $\text{Ti}$  和  $\text{C}$ (或含  $\text{C}$  化合物)。由于无机碳或碳化物活性低使得掺杂效果不理想, 所以目前的掺杂源主要选择能够释放出高活性碳的有机物, 如苹果酸、甲苯等。

此外, 各种新方法、新工艺也被用于提高线带材的超导性能, 如高压热处理、复合加工技术、冷高压成型技术和高能球磨等。同时, 有少量研究小组对于线材变形机制、超导电流测试方法进行了相关研究。下面将分工艺改进及线材变形机理两部分进行论述。

#### 3.1 $\text{MgB}_2$ 超导带材的掺杂研究

Kim 研究小组<sup>[23]</sup> 首先发现苹果酸( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ ) 掺杂能

够显著提高  $\text{MgB}_2$  超导体的  $J_c$  性能,  $10\%$  苹果酸(质量分数) 掺杂后, 在  $5\text{ K}$ ,  $8\text{ T}$  下,  $J_c$  可以达到  $30\,000\text{ A/cm}^2$ ; 而纯的样品仅为  $1\,000\text{ A/cm}^2$ ; Pan 等人<sup>[24]</sup> 选用  $5\%$   $\text{SiC}$ (摩尔分数) 和  $10\%$  苹果酸(质量分数) 共同掺杂制备了  $\text{MgB}_2$  带材, 其结果显示两者共掺对于提高  $J_c$  的效果均高于单独掺杂的样品; 掺杂样品  $660^\circ\text{C}/1\text{ h}$  热处理后的  $J_c$ - $B$  曲线如图 4, 在  $4.2\text{ K}$ ,  $10\text{ T}$  时,  $J_c$  达到  $14\,600\text{ A/cm}^2$ 。他们认为共同掺杂样品  $J_c$  的提高应该归因于两种不同  $\text{C}$  源同时作用造成  $\text{C}$  替代  $\text{B}$  的量的增加以及磁通钉扎性能的改善, 同时  $5\%$   $\text{SiC}$ (摩尔分数) 和  $10\%$  苹果酸(质量分数) 掺杂, 没有降低  $\text{MgB}_2$  的晶粒连接性, 因此  $J_c$  显著提高。

图4 纳米  $\text{SiC}$  和苹果酸共掺  $\text{MgB}_2$  带材的  $J_c$ - $B$  曲线Fig. 4 the transport  $J_c$ - $B$  properties of nano-SiC and malic acid co-doped  $\text{MgB}_2$  superconducting tapes

Wang Chengduo 研究小组<sup>[25]</sup> 采用晶态  $\text{B}$  粉为原料制备了  $\text{C}$  掺杂  $\text{MgB}_2$  带材, 研究了不同球磨时间对  $\text{C}$  掺杂带材性能的影响。结果显示: 随着球磨时间的延长, 晶

粒细化明显,球磨 80 h 样品的晶粒在 50 nm 左右,而球磨 10 h 样品的晶粒尺寸分布极不均匀,小则数十纳米,大则 200 nm。细小的晶粒意味着较大的晶粒晶界,而晶界对于  $\text{MgB}_2$  材料是有效的钉扎中心,同时晶粒表面存在 10 nm 左右的析出物,也可以作为有效的钉扎中心。制备样品在 4.2 K, 10 T 条件下  $J_c$  达到 43 000 A/cm<sup>2</sup>,在 4.2 K, 12 T 条件下  $J_c$  达到 22 000 A/cm<sup>2</sup>。 $J_c$  提高的主要原因在于球磨技术不仅可以通过掺杂提高材料的上临界场、C 取代水平,同时可以很大程度上增加晶粒晶界从而引入有效的钉扎中心,此外高纯度以及高致密度的  $\text{MgB}_2$  相有利于提高材料的超导电性。

H Fujii 研究小组<sup>[26]</sup>采用行星式磨技术,以矿物油为掺杂物利用先位法(Ex-Situ)工艺制备了 Fe 包套  $\text{MgB}_2$  带材,由于晶粒的连接性较弱,造成带材的临界电流密度较低,希望通过 Mg 添加来改善其超导性能,研究结果显示,球磨采用的矿物油不但可以对粉末起到保护作用防止粉末的氧化、去除粉体表面的 MgO 杂质,而且在热处理过程中可以作为有效的 C 掺杂源,同时球磨过程在提高粉末反应活性的基础上,可以保证掺杂物的均匀分布。而过量 Mg 添加可以使得在热处理过程中分解的  $\text{MgB}_2$  相得到恢复,且有利于增强晶粒间的连接性,从而提高材料的临界电流密度,所制备样品在 4.2 K, 10 T 条件下  $J_c$  达到了 9 000 A/cm<sup>2</sup>。

Wang Dongliang 研究小组<sup>[27]</sup>采用乙酸钪为掺杂物,以 In-Situ PIT 工艺制备了  $\text{MgB}_2/\text{Fe}$  带材,乙酸钪的添加量从 0% ~ 20% (质量分数),热处理温度 700 ~ 850 °C 保温 1 h。研究了不同掺杂量对于带材微观结构以及超导电性的影响,结果显示:通过乙酸钪掺杂,带材在磁场下的临界电流密度大幅提高,在 4.2 K, 12 T 条件下,10% 掺杂样品的  $J_c$  达到了 10 000 A/cm<sup>2</sup>。他们认为该结果主要归因于乙酸钪分解的高活性 C 取代 B 导致的晶格畸变,形成了有效的钉扎中心。

S. J. Ye 研究小组<sup>[28]</sup>采用 IMD 方法制备了  $\text{MgB}_2$  超导线材,并研究了 SiC 掺杂与甲苯掺杂对 IMD 方法中  $\text{MgB}_2$  超导体临界电流密度的影响,研究结果显示:SiC 掺杂与甲苯掺杂均可以有效提高 IMD 线材的  $J_c$ ,尤其是采用(SiC + 甲苯)共同掺杂的线材,其  $J_c$  在 4.2 K, 10 T 条件下可以高达 50 000 A/cm<sup>2</sup>。同时  $J_c$ -B 结果显示, $J_c$  的提高主要归功于 C 对 B 的取代,SEM 结果发现,晶粒尺寸的减小是  $J_c$  提高的另一原因。

J. Viljamaa 研究小组<sup>[29]</sup>采用 PIT 工艺制备了掺杂质量分数为 10% 的  $\text{B}_4\text{C}$  的  $\text{MgB}_2/\text{Nb}$  单芯线材,对不同热处理温度对线材超导电性的影响进行了分析,热处理温度分别选择 650, 700, 750 和 800 °C,恒温 30 min,

XRD 测试结果显示: $\text{B}_4\text{C}$  的含量随着热处理温度的提高没有减少反而增加,可能是由于高温热处理使得 Mg 同 Nb 之间发生扩散反应,导致基体中的 Mg 缺乏导致。磁测法和传输法测试  $J_c$ -B 曲线变化趋势不一致,可能是由于 Nb 阻隔层不适合进行高温热处理,同时  $\text{B}_4\text{C}$  掺杂并没有有效改善线材的磁通钉扎情况。

### 3.2 工艺改进提高 $\text{MgB}_2$ 超导线带材的性能

目前,改进  $\text{MgB}_2$  超导线带材的工艺的主要目的是:提高线带材中超导芯丝的致密度以减少空洞,改善晶粒间的连接性从而提高线带材的  $J_c$ 。改进工艺包括冷高压致密化、冷等静压压制、孔型轧制以及多种加工工艺相结合的加工路线,其目的是在提高超导  $\text{MgB}_2$  相密度基础上,一定程度上改善其磁通钉扎特性,提高超导线带材的  $J_c$  性能。同时,也有部分研究小组试图通过改进热处理工艺或引进中间轧制工艺以提高线带材的性能。

M. A. Hossain 研究小组<sup>[30]</sup>的研究结果表明,冷高压致密化工艺(Cold High Pressure Densification, CHPD)是一种可行的提高  $\text{MgB}_2$  线带材  $J_c$  的方法,该方法适合于制备不同结构的线带材,且  $J_c$  均有大幅度的提高,尤其是在高磁场条件下。CHPD 的具体工艺流程请参考文献[31 - 32]。通过对冷高压致密化前后的多芯线材相关参数的测试,发现致密化工艺使得芯丝的质量密度以及微观硬度都得以大幅度提高,热处理后芯丝的密度由未加压的 1.0 g/cm<sup>3</sup> 增加到 1.5 GPa 冷高压处理后的 1.4 g/cm<sup>3</sup>,且维氏硬度由 1.4 GPa 增加到 3.6 GPa,为了提高压制效果,致密化过程中可以对线材进行多次冷高压压制。冷高压致密化后线带材于 650 °C Ar 保护气氛下处理 1 h,其临界电流密度随磁场的变化情况如图 5a,可以发现在整个测试磁场背景区,致密化的线材的  $J_c$  较未致密化线材提高 2 ~ 3 倍。图 5b 是线材的  $R$ - $T$  曲线,可以发现致密化后线材的电阻明显下降,间接说明了致密化改善了晶粒间的连接性。同时线材的  $n$  值在经历冷高压致密化后也由一定程度的提高,均得益于晶粒连接性的改善,该方法有望应用于长线带材的制备,从而促进  $\text{MgB}_2$  材料实用化的发展。

P. Kovac 研究小组<sup>[33]</sup>采用 GlidCop 合金(加入质量分数为 1.1% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对铜基体进行氧化物弥散强化)作为中心强化材料和外包套材料,制备了  $\text{MgB}_2/\text{Ti}/\text{Glid-Cop}$  结构的多芯线带材,加工过程先采用挤压再拉拔、孔型轧制和双向平滚轧制,导体机械强化采用中心增强和外部包套增强相结合的方法。研究了不同热处理制度对线带材微观结构以及超导电性的影响,结果表明:不同尺寸的线材适合于特定的热处理制度;Ti 具有优异的变形性,制备线带材均没有发现阻隔层 Ti 的破裂,只

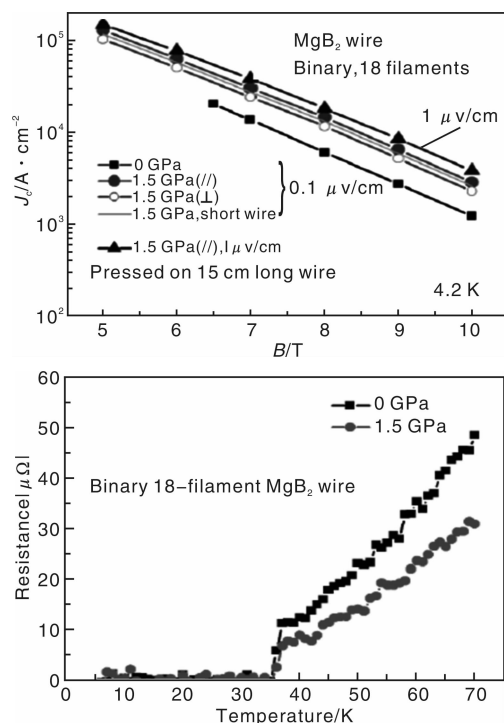


图5 CHPD 处理对 18 芯 MgB<sub>2</sub> 线材超导性能的影响：  
(a)  $J_c$ - $B$  曲线, (b)  $R$ - $T$  曲线

Fig. 5 Superconducting properties of 18 filaments MgB<sub>2</sub> superconducting wires with and without the CHPD process;  
(a)  $J_c$ - $B$  curves and (b)  $R$ - $T$  curves

是在制备的带材中存在 Ti 层厚度为 5  $\mu\text{m}$  区域; 可以制备出阻隔层完整、芯丝尺寸达到 10  $\mu\text{m}$  数量级的多芯线带材。制备线带材的芯丝尺寸同线带材尺寸的变化曲线如图 6, 最小的芯丝尺寸为 8  $\mu\text{m}$  左右, 同时阻隔层完整无破裂。一般情况下, 较粗的线带材热处理时间较长(几十分钟), 较细线带材的热处理时间较短(几分钟)。不同导体结构制备线材的临界电流密度随着芯丝尺寸的变化曲线如图 7, 采用 Ti/Glidcop 结构的线材制备了目前所报道的最小芯丝尺寸的 MgB<sub>2</sub> 线带材, 且临界电流密度随着芯丝尺寸的变化起伏不大, 比较稳定, 制备带材在 4.2 K, 5.5 T 条件下  $J_c$  稳定在 30 000 ~ 40 000  $\text{A}/\text{cm}^2$ 。其他文献报道的线材随着芯丝尺寸的变化  $J_c$  变化较大, 说明不同的导体结构只适合于制备芯丝尺寸在一定范围内的线材。

P. Kovac 研究小组<sup>[34]</sup>采用 PIT 工艺制备了 1 ~ 30 芯的 MgB<sub>2</sub> 线材, 阻隔层材料分别选用 Nb 和 Ti 两种。在 4.2 ~ 20 K 的温度范围内, 测试了低磁场条件下的临界电流密度, 不可逆应变和不可逆应力。采用多种加工变形方式相结合的技术路线, 其中 30D 表示 30 根芯丝采用拉拔制备, 30CIP 制备过程为先拉拔后等静压压制 (2.0 GPa), 30RS 制备过程为先拉拔后旋锻, 30GR 制

备过程为先拉拔再孔型轧制。结果显示: 随着芯丝数目的增加, 外包材料 GlidCop 合金所占线带材总面积的比例增加, 而芯丝面积基本稳定在 12%, 且对于 30 芯的线材的微观硬度随着变形方式的不同存在明显的差别, 30D 的制备线材的芯丝 HV0.05 硬度为 72, 而采用 30CIP 和 30RS 加工路线制备线材的硬度分别达到 185 和 147, 从侧面反映了 30CIP 和 30RS 制备线材的芯丝密度较 30D 线材高。

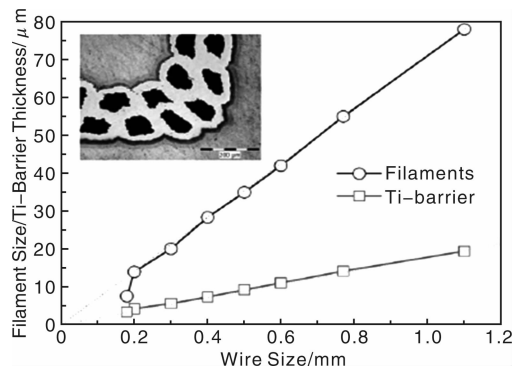


图6 MgB<sub>2</sub>/Ti/GlidCop 多芯线材的芯丝尺寸和 Ti 层厚度同线材直径的变化曲线

Fig. 6 The wires diameter dependence of cores sizes and Ti-barrier thickness at the multifilamentary MgB<sub>2</sub>/Ti/GlidCop superconducting wires

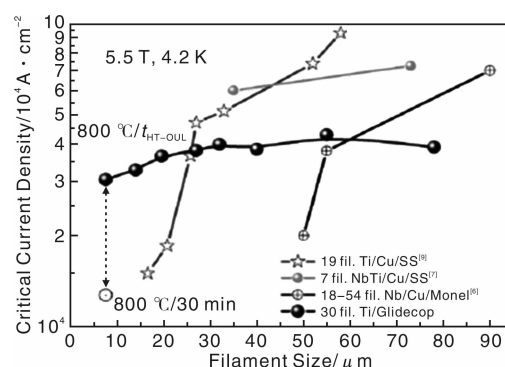


图7 不同方法 MgB<sub>2</sub> 线材的  $J_c$  随芯丝尺寸变化

Fig. 7 The filament sizes dependence of the  $J_c$  at MgB<sub>2</sub> wires with various fabrication process

不同阻隔层材料和不同工艺制备线材的微观硬度以及机械性能见表 1, 不可逆应变由于不同加工方式制备线材的微观硬度的不同而不同, 由于拉拔加工过程所受切向应力较大, 使得其不可逆应变较大, 不可逆应力的变化随着芯丝数目的增加而变大。

K. Kishimoto 研究小组<sup>[35]</sup>采用传统的 PIT 工艺, 以质量纯度为 99.9% Mg 粉、99% B 粉和 99.9% SiC 粉末为前驱粉, 选择先孔型轧制然后平辊轧制的工艺制备带材, 在孔型轧制完成后 (大约总价功率 65%) 先进行

表1 不同阻隔层材料和工艺制备的  $\text{MgB}_2$  线材微观硬度以及机械性能变化

Table 1 the HV hardness and mechanic properties of  $\text{MgB}_2$  wires with different barrier materials and fabrication methods

Wire sample	1 <sub>Nb</sub>	6 <sub>Nb</sub>	6 <sub>Ti</sub>	30 <sub>D</sub>	30 <sub>CIP</sub>	30 <sub>RS</sub>	30 <sub>GR</sub>
HV 0.05	105	120	128	72	185	147	122
$B_{1000}/\text{T}$	9.0	7.7	8.7~9.5	5.8	9.4	9.5	9.0
$\varepsilon_{\text{irr}}/\%$	0.59	-	0.67	0.80	0.56	0.60	0.64
$\sigma_{\text{irr}}/\text{MPa}$	410	-	413	483	510	526	508

500 °C 的退火再进行后续加工制备了  $\text{MgB}_2$  线带材。研究了立方铁饼加压热处理对 PIT 制备带材  $J_c$  的影响。热处理过程采用加压热处理，压力分别选择 1.33, 1.5 和 3.0 GPa, SEM 测试结果显示：加压后带材较不加压带材的芯丝面积明显减小，从加压前的 137 468  $\mu\text{m}^2$  减小到加压后的 84 416  $\mu\text{m}^2$ , 1.33 GPa 加压热处理后，带材的芯丝密度达到了 2.42 g/cm<sup>3</sup>。  $J_c$ -B 曲线显示，在 20 K 自场条件下， $J_c$  达到了 677 890 A/cm<sup>2</sup>。

P. Kováč 研究小组<sup>[36]</sup>研究了双向轧制的工艺对  $\text{MgB}_2/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{SS}$  线材性能的影响，其热处理过程为：首先将制备带材进行低温 600 °C/24 min 的处理，然后进行中间双向轧制以提高芯丝的致密度，最后进行 850 °C/30 min 的高温热处理。结果显示在 4.2 K, 8 T 下，两步热处理线材的  $J_c$  较单步热处理样品提高了 27%。  $J_c$  提高的原因是由于两步成型工艺结合了 Ex-Situ/In-Situ 两种方法的优势，而且通过中间轧制工艺提高了芯丝致密度。因此两步成型工艺适合用于提高实用化  $\text{MgB}_2$  线材的载流能力。同时，该研究小组<sup>[37]</sup>对比了两种  $\text{MgB}_2$  线材绕制线圈前和绕制后进行热处理对超导电性的影响，结果显示：先绕制后热处理样品，当  $L_t/d_w < 30 \sim 40$  ( $L_t$  至绕制线圈的扭矩， $d_w$  是线材的直径)时，临界电流发生明显的退降，而对于先反应后绕制的线材，当  $L_t/d_w$  为 38 ~ 90 时，根据热处理条件以及线材结构成分的不同，临界电流增长了 8% ~ 20%，具体结果如图 8 所示。不可逆应力的降低以及临界电流的提高皆归因于由于扭曲而产生的应力成为有效钉扎中心。

### 3.3 加工机理以及测试方法改进方面

有关  $\text{MgB}_2$  超导体的成相机理以及掺杂引入机制已经有了大量的研究，结果证实了 Mg 与 B 的反应是通过 Mg 向 B 的扩散完成，而 C 掺杂提高  $\text{MgB}_2$  的  $H_{c2}$  主要通过 C 原子替代  $\text{MgB}_2$  晶格中的 B 原子，造成  $\text{MgB}_2$  的晶格扭曲和内应力，增加能带间电子的杂质散射，从而提

高  $H_{c2}$ 。近年来，高性能多芯  $\text{MgB}_2$  超导线带材的制备发展迫切需要研究线带材加工过程中的变形机理，同时还应尝试一些新的制备工艺以及测试方法。

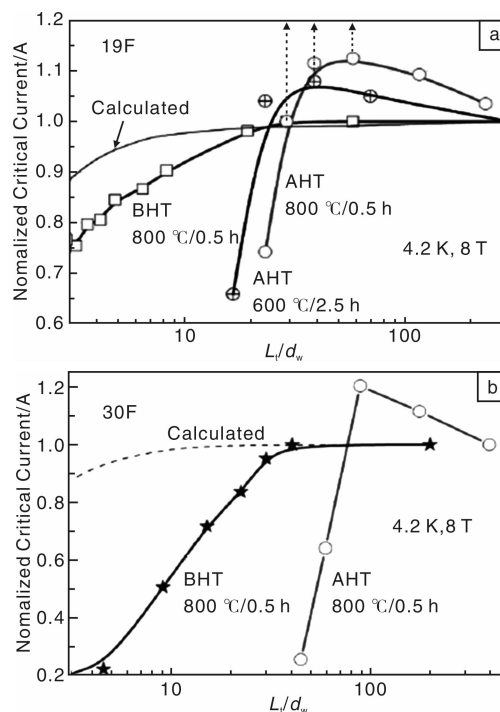


图8 19 芯和 30 芯“先绕后反应”和“先反应后绕” $\text{MgB}_2$  线材  $I_c$  随  $L_t/d_w$  变化

Fig. 8 the  $L_t/d_w$  dependence of the  $I_c$  at the “wind&react” and “react&wind”  $\text{MgB}_2$  wires with 19 and 30 filaments

M. A. Susner 研究小组<sup>[38]</sup>通过采用拉拔工艺制作了单芯线材，并研究了加工变形过程中 Mg 颗粒的变形机理。实验发现：在拉拔过程中，Mg 颗粒在外力的作用下延长形成 Mg 纤维，在热处理（热处理温度选择在 600 ~ 700 °C，恒温时间最长达 71 h）后则形成了  $\text{MgB}_2$  纤维，同时该纤维具有一定的织构。Mg 颗粒的变形过程如图 9 所示。

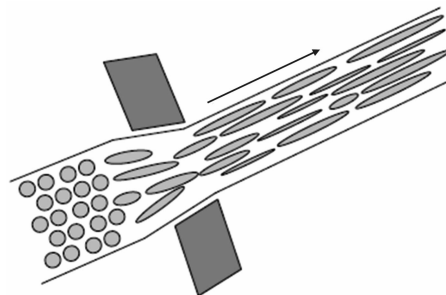


图9 拉拔过程中镁颗粒的变形过程

Fig. 9 the deformation of Mg particles during the drawing process

该线材热处理前后的 SEM 照片如图 10 所示，从图

10 中可以看出, 加工形成 Mg 纤维在热处理后成为  $\text{MgB}_2$  纤维, 具有明显的织构度,  $\text{MgB}_2$  纤维被孤立的空洞分开。从热处理温度对线材性能影响的研究结果显示, 在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  的热处理温度下完全反应生成  $\text{MgB}_2$  需要 71 h, 而  $700\text{ }^\circ\text{C}$  条件下只需要 0.5 h 就可以完成反应。热处理时间对于晶粒尺寸以及超导电性影响的研究结果如图 11, 随着热处理时间的延长, 晶粒尺寸由最初的 35 nm 逐渐增加到 53 nm, 而在 5 K, 4 T 条件下  $J_c$  由  $14\text{ }000\text{ A/cm}^2$  降低到  $9\text{ }000\text{ A/cm}^2$ ; 同时磁通钉扎力随着晶粒尺寸的增大钉扎力也相应的降低。

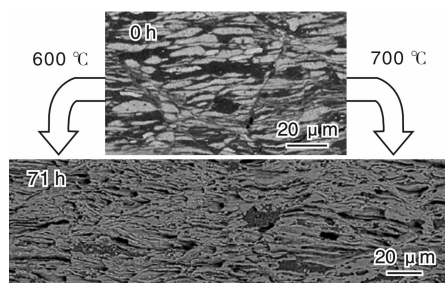


图 10  $\text{MgB}_2$  超导体热处理前后的 SEM 照片

Fig. 10 The SEM photos of  $\text{MgB}_2$  superconductors before and after the heat-treatment

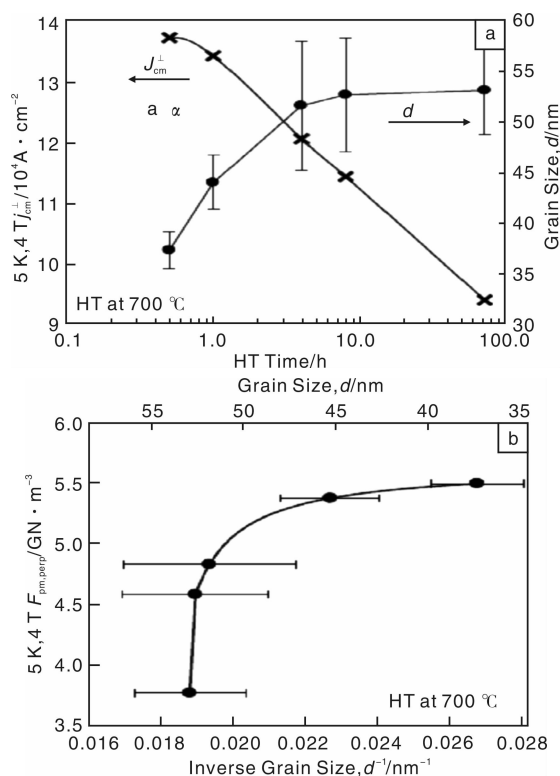


图 11 热处理时间对于晶粒尺寸以及超导电性的影响

Fig. 11 the effect of heat-treatment duration time on the grains sizes and superconducting properties of  $\text{MgB}_2$

脉冲电流测试的优点是通电时间短、产生热量

小, 而传统的直流测试由于通电时间较长、产生热量较大, 导致测试环境温度不稳定, 因此不利于测试数据的准确性。K. W. See 研究小组<sup>[39]</sup>采用脉冲电流四引线法测试了线材的临界电流, 研究了不同电流变化率对线材测试结果的影响。采用有限元分析方法研究了不同电流变化率对测试结果的影响, 结果显示, 随着脉冲电流频率的增加, 临界电流相应的增加。

H. Fujii 研究小组<sup>[40]</sup>以  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  为前驱物, 采用 PIT 工艺制备  $\text{MgB}_2$  带材, 热处理后获得近似为单相的  $\text{MgB}_2$  粉末, 制备样品在零场下获得了超高的临界电流, 但是临界电流在磁场下衰减迅速, 当磁场强度达到 1.0 T 时, 已经不存在明显的临界电流, 原因主要是由于前驱物纯度较低以及容易受到水、氧气的影响, 导致制备带材晶粒连接性差。

M. Wozniak 研究小组<sup>[41]</sup>采用 In-Situ PIT 工艺制备了添加 Cu 粉的  $\text{MgB}_2/\text{Cu}$  线材。研究了 Cu 的添加量, 原始的 Mg, B 摩尔分数以及热处理制度对于线材超导电性能的影响。结果表明: Cu 的添加加速了  $\text{MgB}_2$  相的生成, 热处理后  $\text{MgB}_2$  相含量增加, 而 Mg-Cu 合金的含量则大幅降低。过量的 Mg 可以弥补由于生成 Mg-Cu 合金而导致的 Mg 损失, 降低未反应 B 粉的含量, 然而过量的 Mg 对于 Cu 添加  $\text{MgB}_2$  的形成起到了抑制作用。

J. C. Grivel 研究小组<sup>[42]</sup>采用 In-Situ 工艺, 以无定形 B 粉、Mg 粉以及少量的低熔点金属 Bi, Se 和 Te 粉末为前驱粉, 制备了以 Cu/Nb 为包套材料的线材。研究了 Bi, Se 和 Te 粉添加对于  $\text{MgB}_2/\text{Nb}/\text{Cu}$  线材微观结构以及超导电性的影响。结果显示: 与纯样品相比, Bi 添加的样品可以明显降低成相温度, 而 Se 和 Te 粉末添加却不会降低成相温度。Bi 添加的样品的  $T_c$  轻微的增加, 而  $J_c$  较纯样品则明显降低, 主要原因是生成了中间化合物  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$ , 造成了相纯度以及晶粒连接性的降低。添加 Se 和 Te 粉末其  $T_c$  降低,  $J_c$  变化同 Bi 添加的样品类似, 由于中间产物的生成导致相纯度以及晶粒连接性的降低。

综上所述, 采用传统 PIT 工艺可以制备出不同规格尺寸以及不同结构的多芯  $\text{MgB}_2$  超导带材; 元素掺杂是提高线带材超导性能的有效途径, 目前有效的掺杂物包括 Ti, C, SiC 和碳氢化合物等; 冷高压致密化或者高压热处理可以在很大程度上提高线带材中晶粒间连接性, 从而提高其载流能力; 高能球磨 (也称机械合金化) 也是一种提高线带材超导电性的方法<sup>[43]</sup>。IMD 方法较传统 PIT 工艺制备线带材  $\text{MgB}_2$  超导层临界电流密度

高,但是该方法存在的缺陷是: $\text{MgB}_2$  超导层面积较小,因此临界电流性能和 PIT 相比没有明显的优势,同时长线制备的均匀性也很难控制。

#### 4 $\text{MgB}_2$ 磁体及应用技术研究进展

$\text{MgB}_2$  超导导线带材材料可以应用于 MRI、中子探测器、Josephson 节和 SFQ 等领域, Kumakura 研究小组制备了日本的首台医用 MRI 系统,而类似的 MRI 系统在 2007 年已经有意大利的 ASG、Paramed 和 Columbus 3 家机构合力完成。

目前,  $\text{MgB}_2$  磁体制备技术已经成为研究热点之一。意大利 Ansaldo Superconduttori 公司采用 1 500 m 长 Ex-Situ PIT  $\text{MgB}_2/\text{Fe}/\text{Ni}$  线材绕制了饼状磁体(如图 12 所示)。线材直径为 1.0 mm, 填充因子 29%。该饼状磁体的临界电流超过 300 A (14 K, 0 T)。同时该公司已经开始了无液氦制冷机系统的开发, 如图 13 所示。

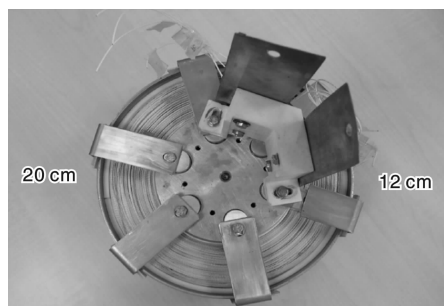


图 12 饼状的  $\text{MgB}_2$  超导磁体照片

Fig. 12 the photo of the pancake  $\text{MgB}_2$  superconducting magnet

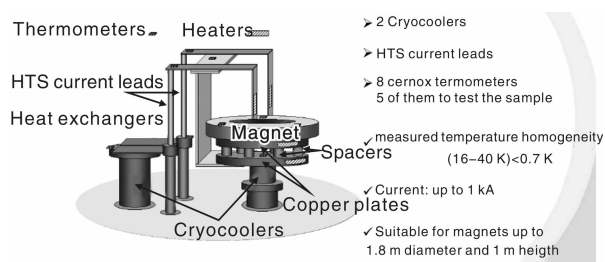


图 13  $\text{MgB}_2$  超导磁体冷却系统

Fig. 13 the refrigeration system of the  $\text{MgB}_2$  superconducting magnet

这是目前最为系统的  $\text{MgB}_2$  磁体工作, 同时 Ansaldo Superconduttori 公司已经制备出大型双饼磁体(如图 14 所示), 磁体的内径达到 1.3 m。

意大利爱迪生公司的 E Perini 与 G Giunchi<sup>[44]</sup> 制备了一个中空的  $\text{MgB}_2$  圆柱磁体, 内外直径分别是 25 mm 和 39 mm, 高 43 mm。把其放置于永磁体组附近进行场

冷, 以此考察  $\text{MgB}_2$  圆柱磁体在超导态下的磁耐受性, 这项研究可用来转移永磁体的磁能。为深入研究  $\text{MgB}_2$  磁体的磁能转移特性, 意大利爱迪生公司的 Elena Perini 等<sup>[45]</sup> 通过改变  $\text{MgB}_2$  圆柱磁体与永磁体间相对距离的方法, 研究了二者间力的相互作用及超导磁体的磁通捕获能力。

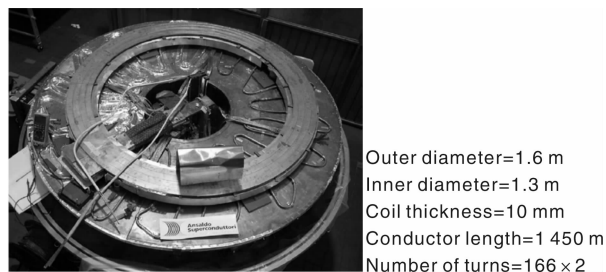


图 14 双饼状  $\text{MgB}_2$  超导磁体照片

Fig. 14 the photo of the double-pancake  $\text{MgB}_2$  superconducting magnet

中国电工所的李晓航等<sup>[46]</sup> 使用  $\text{MgB}_2/\text{Fe}/\text{Ni}/\text{Cu}$  复合带材绕制了直径 100 mm 的超导 MRI 磁体系统, 中心场可达 1.5 T。结构如图 15 所示。线圈参数与线材参数分别如表 2 和表 3 所示。

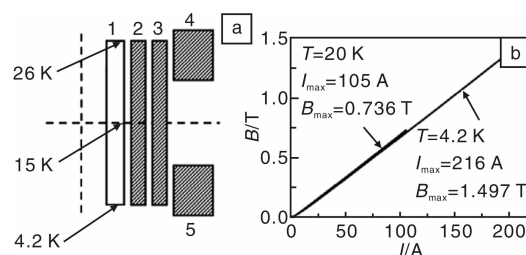


图 15  $\text{MgB}_2$  螺管磁体设计图

Fig. 15 The design of the solenoid  $\text{MgB}_2$  superconducting magnet

表 2 螺管线圈的设计参数

Table 2 Design parameters for the multi-solenoid structure

Coil number	Inner diameter/mm	Outer diameter/mm	Length/mm	Turns	Position
1	120	180	265	68 × 26	Central
2	194	234	265	68 × 18	Co-center bushing
3	250	281	265	68 × 14	Co-center bushing
4	296	373	58.5	15 × 34	Co-axis ending
5	296	373	58.5	15 × 34	Co-axis ending

日本东京大学的 N. Atomura 等人<sup>[47]</sup> 用 Hyper Tech 生产的线径为 0.84 mm 的  $\text{MgB}_2$  线材设计并绕制了一个线圈, 工作环境及线材、磁体参数如表 4 所示。



表 3 带材性能参数

Table 3 Tape specification and design parameters for the test solenoid

ape descriptions		Magnet design parameters	
Cross-section/mm <sup>2</sup>	3. 65 × 0. 65	Bore/mm	φ100
Number of filaments	14	Innner diameter/mm	φ120
Core size/mm <sup>2</sup>	0. 2	Outer diameter/mm	φ180
Resistivity/Ωm	8. 4 × 10 <sup>-8</sup>	Height/mm	265
Working space	φ50 mm	Number of layers	26
I <sub>c</sub> at 20 K, self field/A	255	Turns in each layer even/odd	67/68
I <sub>c</sub> at 20 K, 1. 5 T/A	~ 140	Working current at 20 K/A	120
I <sub>c</sub> at 4. 2 K, self field/A	> 500	Working current at 4. 2 K/A	245
I <sub>c</sub> at 4. 2 K, 1 T/A	362	Field at center B <sub>0</sub> at 20 K/T	~ 0. 73
I <sub>c</sub> at 4. 2 K, 1. 5 T/A	> 250	Field at center B <sub>0</sub> at 4. 2 K/T	1. 5

表 4 MgB<sub>2</sub> 线材绕制磁体的相关参数

Table 4 the related parameters of MgB<sub>2</sub> superconducting magnet

Operating condition					Parameters of multi strand conductor						
Constant output power/MW	Operating temperature/K	Operating current/kA	Critical current/kA	Maximum voltage/kV	Conductor type	Number of strand	Void fraction	Size of CIC conductor/ mm <sup>2</sup>	Stability margin/ J/cc		
1	20	4	8	2	Cable-in-Conduit	(6SC + 1Cu) × 3 × 4	0. 35	11. 7 × 11. 7	1. 128		
Parameters of toroidal coil											
Configur ation	Maximum stored energy/MJ	Maximum magnetic field/T	Induc tance/H	CIC conductor length/km	No. of turns per coil (SP coil × layer)	No. of unit coil	Major radius; R <sub>c</sub> /m	Minor radius; r <sub>in</sub> /m	Unit coil width/m	Centering force/MN	Distance from center point to 5 gauss line/m
Toroid	100	2. 0	12. 6	48. 7	192 (32 × 6)	18	3. 68	2. 21	0. 41	30	8. 25

5 结 语

MgB<sub>2</sub> 超导线带材具有传统低温超导体无法达到的工作温度,同时加工和制备成本也显著低于传统的 Nb-Ti、Nb<sub>3</sub>Sn 等低温超导体以及 Bi 系和涂层高温超导体;另一方面,制冷机冷却型超导磁体系统具有运行维护更方便、结构紧凑、安全性好、效率高、长时间运行不需补充液氮等优点。因此,采用 MgB<sub>2</sub> 超导线带材和制冷机冷却磁体技术研制 MRI 磁体,具有成本和技术的双重优势。磁共振成像技术在不断向高场和开放两个方向发展,由于成本和运行费用太高,3. 0 T 以上的高场强产品并不是市场主流,低场的开放型永磁 MRI 在向中小型医院普及,但由于场强只能达到 0. 4 T 左右,其性能不能满足各种医学诊断要求,而使用低温超导磁体的中场 MRI 价格降不下来,高昂的售价很难被市场接受。

由于 MgB<sub>2</sub> 超导材料具有加工过程相对简单,原材料成本较低等特点,在 20 ~ 30 K, 1 ~ 2 T 的范围内具

有广阔的应用前景,特别是 2006 年第一台基于 MgB<sub>2</sub> 超导材料 0. 6 T 的 MRI 问世后,更为其应用指明了方向。它将首先替换中场的低温超导磁体系统,同时随着材料性能的提高和技术的成熟,会向高场发展,占领 1. 5 T 等高端产品的市场,具有更高的性价比,市场潜力巨大。

参考文献 References

[1] Buzea C, Yamashita T. Review of the Superconducting Properties of MgB<sub>2</sub> [J]. *Supercond Sci Technol*, 2001, 14: R115 – R146.

[2] Yamada H, Uchiyama N, Kumakura H, *et al.* Superconducting Properties of Aromatic Hydrocarbon-Added Powder-in-Tube MgB<sub>2</sub>/Fe Tapes [J]. *IEEE Trans on Appl Supercond*, 2007, 17: 2 850 – 2 853.

[3] Song K J, Lee N J, Jang H M, *et al.* Single-Filament Composite MgB<sub>2</sub>/Stainless-Steel Ribbons by Powder-in-Tube Process [J]. *Physica C*, 2002, 370: 21 – 26.

[4] Fu B Q, Feng Y, Yan G, *et al.* High Critical Current Density in Ti-Doped MgB<sub>2</sub>/Ta/Cu Tape by Powder-in-Tube Process [J]. *J Appl Phys*, 2002, 92 (12): 7 341 – 7 344.

- [5] Kumakura H, Matsumoto A, Fujii H, *et al.* High Transport Critical Current Density Obtained for Powder-in-Tube Processed  $\text{MgB}_2$  Tapes and Wires Using Stainless Steel and Cu-Ni Tubes [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 2 435 – 2 437.
- [6] Braccini V, Nardelli D, Penco R, *et al.* Development of Exsitu Processed  $\text{MgB}_2$  Wires and Their Applications to Magnets [J]. *Physica C*, 2007, 456: 209 – 217.
- [7] Tanaka K, Kitaguchi H, Kumakura H, *et al.* Fabrication and Transport Properties of  $\text{MgB}_2$  Mono-Core Wire and Solenoid Coil [J]. *IEEE Trans on Appl Supercond*, 2005, 15 (2): 3 180 – 3 183.
- [8] Sumption M D, Bhatia M, Wu X. Multifilamentary, in Situ Route, Cu-Stabilized  $\text{MgB}_2$  Strands [J]. *Supercond Sci Technol*, 2005, 18: 730 – 734.
- [9] Togano K, Hur J, Matsumoto A, *et al.* Microstructures and Currents of Single-and Multi-Filamentary  $\text{MgB}_2$  Wires Fabricated by an Internal Mg Diffusion Process [J]. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23: 085 002.
- [10] Hur J, Togano K, Matsumoto A, *et al.* High Critical Current Density  $\text{MgB}_2/\text{Fe}$  Multicore Wires Fabricated by an Internal Mg Diffusion Process [J]. *IEEE Trans on Appl Supercond*, 2009, 19: 2 735 – 2 738.
- [11] Putti M, Braccini V, Ferdeghini C, *et al.* Neutron Irradiation of  $\text{MgB}_2$ : from the Enhancement to the Suppression of Superconducting Properties [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 112 503.
- [12] Bugoslavsky Y, Cohen L F, Perkins G K, *et al.* Enhancement of the High-Magnetic-Field Critical Current Density of Superconducting  $\text{MgB}_2$  by Proton Irradiation [J]. *Nature*, 2001, 410: 561 – 563.
- [13] Tania M Silver, Joseph Horvat, Mark Reinhard, *et al.* Uranium Doping and Thermal Neutron Irradiation Flux Pinning Effects in  $\text{MgB}_2$  [J]. *IEEE Trans on Appl Supercond*, 2004, 14 (1): 33 – 39.
- [14] Agatsuma K, Furuse M, Umeda M, *et al.* Properties of  $\text{MgB}_2$  Superconductor by Doping Impurity of SiC, Graphite, C60, and C Nano-Tube [J]. *IEEE Trans on Appl Supercond*, 2006, 16 (2): 1 407 – 1 410.
- [15] Dou S X, Soltanian S, Horvat J, *et al.* Enhancement of the Critical Current Density and Flux Pinning of  $\text{MgB}_2$  Superconductor by Nanoparticle SiC Doping [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 3 419 – 3 421.
- [16] Sumption M D, Bhatia M, Rindfleisch M, *et al.* Large Upper Critical Field and Irreversibility Field in  $\text{MgB}_2$  Wires with SiC Additions [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 092 507.
- [17] Xu X, Dou S X, Wang X L, *et al.* Graphene Doping to Enhance the Flux Pinning and Supercurrent Carrying Ability of a Magnesium Diboride Superconductor [J]. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23: 085 003
- [18] Ma Y W, Xu A X, Li X H, *et al.* Enhanced Critical Current Density of  $\text{MgB}_2$  Superconductor Synthesized in High Magnetic Fields [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2006, 45: L493 – L496
- [19] Dou S X, Yeoh W K, Shcherbakova O, *et al.* Magnetic Field Processing to Enhance Critical Current Densities of  $\text{MgB}_2$  Superconductors [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 202 504.
- [20] Xu X, Kim J H, Yeoh W K, *et al.* Improved  $J_c$  of  $\text{MgB}_2$  Superconductor by Ball Milling Using Different Media [J]. *Supercond Sci Technol*, 2006, 19: L47 – L50.
- [21] Romano G, Vignolo M, Braccini V, *et al.* High-Energy Ball Milling and Synthesis Temperature Study to Improve Superconducting Properties of  $\text{MgB}_2$  Ex-Situ Tapes and Wires [J]. *IEEE Trans on Appl Supercond*, 2009, 19 (3): 2 706 – 2 709
- [22] Dancer C E J, Prabhakaran D, Crossley A, *et al.* The Effects of Attrition and Ball Milling on the Properties of Magnesium Diboride [J]. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23: 065 015.
- [23] Kim J H, Heo Y, Matsumoto A, *et al.* Comparative Study of Mono-and Multi-Filament  $\text{MgB}_2$  Wires with Different Boron Powders and Malic Acid Addition [J]. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23: 075 014.
- [24] Pan X F, Matsumoto A, Kumakura H, *et al.* Combined Effect of Upper Critical Field and Flux Pinning on Enhancing Critical Current Density of In-Situ  $\text{MgB}_2/\text{Fe}$  Tapes with Various Carbon Sources Simultaneously Doping [J]. *Appl Phys Express*, 2012, 5: 013 102.
- [25] Wang Chengduo, Ma Yanwei, Zhang Xianping, *et al.* Significant Improvement in Critical current Densities of C-Doped  $\text{MgB}_2$  Tapes Made by High-Energy Ball Milling [J]. *Supercond Sci Technol*, 2012, 25: 075 010.
- [26] Fujii H, Ozawa K, Kitaguchi H. Improved Critical Current Density in Ex Situ Processed Carbon-Substituted  $\text{MgB}_2$  Tapes by Mg Addition [J]. *Supercond Sci Technol*, 2012, 25: 065 008.
- [27] Wang Dongliang, Gao Zhaoshun, Zhang Xianping, *et al.* Enhanced  $J_c$ -B Properties of  $\text{MgB}_2$  Tapes by Yttrium Acetate Doping [J]. *Supercond Sci Technol*, 2011, 24: 075 002.
- [28] Ye S J, Song M, Matsumoto A, *et al.* Comparison of SiC and/or Toluene Additives to the Critical Current Density of Internal Mg Diffusion-Processed  $\text{MgB}_2$  Wires [C]. Japan: ISS2011 (WTP-42), 2012.
- [29] Viljamaa J, Kario A, Dobročka E, *et al.* Effect of Heat Treatment Temperature on Superconducting Performance of B4C Added  $\text{MgB}_2/\text{Nb}$  Conductors [J]. *Physica C*, 2012, 473: 34 – 40.
- [30] Hossain M S A, Senatore C, Rindfleisch M, *et al.* Improvement of  $J_c$  by Cold High Pressure Densification of Binary, 18-Filament in Situ  $\text{MgB}_2$  Wires [J]. *Supercond Sci Technol*, 2011, 24: 075 013.
- [31] Flukiger R, Hossain M S A, Senatore C. Strong Enhancement of  $J_c$  and Birr in Binary in Situ  $\text{MgB}_2$  Wires after Cold High

- Pressure Densification[J]. *Supercond Sci Technol*, 2009, 22: 085 002.
- [32] Hossain M S A, Senatore C, Flukiger R, *et al.* The Enhanced  $J_c$  and Birr of in Situ  $MgB_2$  Wires and Tapes Alloyed with C4H6O5 (Malic Acid) after Cold High Pressure Densification [J]. *Supercond Sci Technol*, 2009, 22: 095 004.
- [33] Kovac P, Husek I, Melisek T, *et al.* Current Densities of Thin Filament  $MgB_2$ /Ti/GlidCop® Wire[J]. *Supercond Sci Technol*, 2011, 24: 105 006.
- [34] Kovac P, Melisek T, Kopera L, *et al.* Selected Properties of GlidCop R Sheathed  $MgB_2$  Wires[J]. *Supercond Sci Technol*, 2012, 25: 095 008.
- [35] Kishimoto Keisuke, Chono Satoshi, Miura Osuke, *et al.* Effect of Cubic Anvil Hot Pressing on the Critical Current Densities for In-Situ PIT  $MgB_2$  Tapes [C]. Japan: ISS2011 (WTP-41), 2012.
- [36] Kováč P, Hušek I, Melišek T. Improved Current Density of Filamentary  $MgB_2$  Wire by Two-Stage Formation[J]. *Physica C*, 2012, 475: 43–45.
- [37] P Kovac, I Husek, Melisek T, *et al.* Filamentary  $MgB_2$  Wires Twisted before and after Heat Treatment[J]. *Supercond Sci Technol*, 2011, 24: 115 006.
- [38] Susner M A, Daniels T W, Sumption M D, *et al.* Drawing Induced Texture and the Evolution of Superconductive Properties with Heat Treatment Time in Powder-in-Tube in Situ Processed  $MgB_2$  Strands [J]. *Supercond Sci Technol*, 2012, 25: 065 002.
- [39] See K W, Xu X, Horvat J, *et al.* Transport Critical Current of  $MgB_2$  Wires; Pulsed Current of Varying Rate Compared to Direct Current Method[J]. *Supercond Sci Technol*, 2011, 24: 105 009.
- [40] Fujii H, Ozawa K. Superconducting Properties of PIT-Processed  $MgB_2$  Tapes Using  $Mg(BH_4)_2$  Precursor[J]. *Supercond Sci Technol*, 2011, 24: 095 009.
- [41] Woźniak M, Hopkins S C, Gajda D, *et al.* The Effect of Copper Additions in the Synthesis of in Situ  $MgB_2$  Cu-Sheathed Wires[J]. *Physica C*, 2012, 477: 66–73.
- [42] Grivel J C, Andersen N H, Pallewatta P G A P, *et al.* Influence of Bi, Se and Te Additions on the Formation Temperature of  $MgB_2$ [J]. *Supercond Sci Technol*, 2012, 25: 015 010.
- [43] Haßler W, Herrmann M, *et al.* Further Increase of the Critical Current Density of  $MgB_2$  Tapes with Nanocarbon-Doped Mechanically Alloyed Precursor[J]. *Supercond Sci Technol*, 2008, 21: 062 001.
- [44] Perini E, Giunchi G. Field Cooling of a  $MgB_2$  Cylinder Around A permanent Magnet Stack; Prototype for Superconductive Magnetic Bearing [J]. *Supercond Sci Technol*, 2009, 22: 045 021.
- [45] Elena Perini, Giovanni Giunchi, Michela Geri, *et al.* Experimental and Numerical Investigation of the Levitation Force between Bulk Permanent Magnet and  $MgB_2$  Disk [J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2009, 19 (3): 2 124–2 128.
- [46] Li Xiaohang, Du Xiaoji, Bao Qing, *et al.* Design, Development and Experiment of a 1.5 T  $MgB_2$  Superconducting Test Magnet [J]. *Cryogenics*, 2009, 49: 286–290.
- [47] Atomura N, Takahashi T, Amata H, *et al.* Conceptual Design of  $MgB_2$  Coil for the 100 MJ SMES of Advanced Superconducting Power Conditioning System (ASPCS) [J]. *Physics Procedia*, 2012, 27: 400–403.