

实用化 MgB₂ 超导线带材制备技术研究进展

王大友¹, 闫果¹, 王庆阳², 潘熙锋¹, 刘国庆²,
熊晓梅², 冯勇¹, 张平祥^{1,2}

(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 710018)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)



闫果

摘要: MgB₂ 超导线带材在新型制冷机直接冷却超导磁共振成像仪(MRI)领域有着良好的应用前景。分析了实用化 MgB₂ 超导线带材制备中存在的关键技术问题, 详细评述了 MgB₂ 超导线带材粉末装管法(包括原位法和先位法)国内外最新研究进展, 对比分析了两种方法制备 MgB₂ 超导线带材的优缺点, 讨论了制备过程中影响 MgB₂ 超导线带材临界电流密度、超导芯丝尺寸等实用化特性的关键因素。提出了若干进一步提高 MgB₂ 超导线带材综合性能的技术途径并对实用化千米级 MgB₂ 线带材制备技术的发展进行了展望。

关键词: MgB₂; 超导线带材; 塑性变形; 临界电流密度

中图分类号: O511, TM26 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2015)05-0389-07

Progress on Fabrication of MgB₂ Superconducting Wires and Tapes

WANG Dayou¹, YAN Guo¹, WANG Qingyang², PAN Xifeng¹,
LIU Guoqing², XIONG Xiaomei², FENG Yong¹, ZHANG Pingxiang^{1,2}

(1. National Engineering Laboratory for Superconducting Materials (NELSM),
Western Superconducting Technologies Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research (NIN), Xi'an 710016, China)

Abstract: MgB₂ superconductor has a huge potential at the application of superconducting magnets of magnetic resonance imaging (MRI) system with the operating conditions of 15 ~ 20 K and 1 ~ 2T. In this paper, we introduced the recent progress on fabrication technique of practical MgB₂ superconducting wires and tapes, discussed the key factors that affect the critical current density, J_c properties of superconducting wires, and also compared the effects of drawing, rolling and hypotension process on superconducting properties of MgB₂ wires. This paper will benefit developing the fabrication technique of practical kilometer MgB₂ superconducting wires and tapes.

Key words: MgB₂; superconducting wires and tapes; plastic deformation; critical current density

1 前言

2001年日本科学家首次发现二元金属间化合物 MgB₂ 在 39 K 温度下显示出超导电性^[1], 这一发现迅速

激起了全世界范围内对该材料的研究热潮。大量实验研究表明^[2-3], 在 MgB₂ 超导体中不存在弱连接现象, 各向异性较小, 且其多晶材料即可承载非常高的临界电流, 因此, 其线带材制备难度与 YBCO、BSCCO 相比要小得多, 制造成本也非常低。此外, 通过简单的 C 及其化合物的化学法元素掺杂可以大幅提高 MgB₂ 超导线带材高场下的载流能力^[4-9], 进一步拓展了 MgB₂ 超导线带材的应用空间。现代制冷机技术的发展保证了 MgB₂ 在 10 ~ 20 K 下实现应用, 可摆脱复杂且昂贵的液氮条件束缚, 因此在制冷机直接冷却的新型超导 MRI 用超导磁体领域有广阔的应用前景。

收稿日期: 2014-07-02

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2014AA032701); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2014JM25059)

第一作者: 王大友, 男, 1981年生, 工程师

通讯作者: 闫果, 男, 1974年生, 高级工程师, Email: gyan@c-nin.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.05.11

国内外多个超导材料研发团队针对高性能 MgB_2 的制备技术开展了大量研究工作, 发现存在两个需要克服的难题。第 1, MgB_2 超导材料的维氏硬度达到 2 000 MPa, 导致很多加工技术无法制备出晶粒细小且无微裂纹的 MgB_2 线带材。同时基于这一特性, 其超导线带材导体结构设计, 需要考虑采用强度高的金属材料作为基体; 第 2, Mg-B 体系扩散反应的动力学特性会导致获得的 MgB_2 中存在大量的孔洞, 使线带材的载流能力和机械特性大幅度下降。Rowell 等人^[10] 研究发现原位烧结的 MgB_2 超导体中, 真正有效的载流面积仅 10% ~ 20%。

由于上述原因, 具有实用化价值的千米级 MgB_2 线带材制备, 一度成为 MgB_2 超导材料应用的技术瓶颈。Jin 等人^[11] 首次采用 Fe 包套的粉末装管法 (Powder-In-Tube, PIT) 制备的 MgB_2/Fe 线材在 4.2 K, 5 T 下 J_c 高于 $8.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 证明了粉末装管法可以制备出高性能的 MgB_2 超导线材。以美国 Hyper Tech 公司和意大利 Columbus 公司为代表的研究小组, 分别发展了原位粉末装管法 (in-situ PIT) 和先位粉末装管法 (ex-situ PIT), 并成功制出千米级 MgB_2 超导线带材。

本文围绕实用化千米长 MgB_2 超导线带材制备过程中需要解决的关键问题进行展开。针对 in-situ PIT 和 ex-situ PIT 法, 对目前 MgB_2 长线材带材制备技术的国内外研究现状进行了深入分析, 并对进一步提高 MgB_2 超导线带材综合性能的技术途径进行了讨论。

2 实用化 MgB_2 超导线带材制备需要解决的问题

ex-situ PIT 法和 in-situ PIT 法制备 MgB_2 超导线材的过程如图 1 所示。从图中可以看出, 两种方法最主要的区别在于所选择的前驱体粉末不同。ex-situ 法是以 MgB_2 粉末作为前驱体粉末, 将其装入金属管中, 经过旋锻、拉拔和轧制等塑性加工工艺制备成一定尺寸的线带材, 随后经过高温热处理, 即获得具有实用价值的 MgB_2 超导线带材。该方法的特点是制备工艺简单, 成本低廉, 且超导线带材有效载流面积大。但是, 该方法存在两个关键问题: 第 1, MgB_2 前驱体粉末的质量; 第 2, MgB_2 粉末之间的晶粒连接。

MgB_2 前驱体粉末的质量是影响 ex-situ PIT 法 MgB_2 超导线材性能最主要的因素之一。研究表明, 在商业的 MgB_2 粉末中存在大量 MgO 杂质和一些大颗粒的 MgB_2 晶体, 如图 2 所示。这些 MgO 杂质和大颗粒 MgB_2 的存在不利于获得具有良好晶粒连接的 MgB_2 超导体。Nakane T

等人^[12] 首先研究对比了实验室自制的和商业的 MgB_2 粉末制备的 MgB_2 超导带材的性能后发现, 利用实验室制备的高纯度、颗粒度细小且均匀度高的 MgB_2 粉末制备的 MgB_2 超导线带材具有更高的 T_c 和 J_c 性能。随后, Malagoli A 等人的研究也证实了这一结果^[13]。

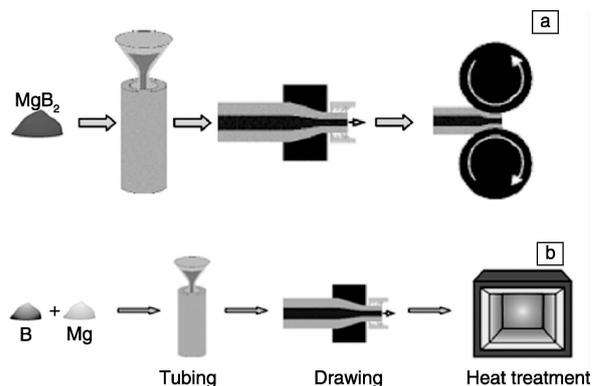


图 1 粉末装管法 MgB_2 超导线带材制备过程: (a) 先位法, (b) 原位法

Fig. 1 Fabrication process of MgB_2 superconducting wires and tapes: (a) ex-situ PIT and (b) in-situ PIT

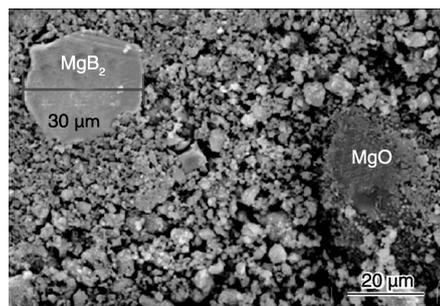


图 2 商业的 MgB_2 粉末的微观结构照片

Fig. 2 Microstructure of commercial MgB_2 powders

由于 MgB_2 属于金属间化合物, 熔点非常高, 所以采用 ex-situ 法制备的 MgB_2 超导体很难实现晶粒间理想的结合, 而弱的晶界连接性会大幅度地降低超导线带材的载流性能。图 3 是采用普通的 MgB_2 粉末制备的 MgB_2 超导带材横截面的 SEM 照片, 从图中可以看出, 由于 MgB_2 粉末间弱的晶粒连接性, 导致存在一些明显的裂纹。为了解决这一问题, Columbus 公司研究小组通常将制备好的 ex-situ MgB_2 线材轧制成薄的带材, 以及经过高温热处理 (900 $^\circ\text{C}/10 \text{ h}$), 从而改善该方法 MgB_2 超导带材的晶粒连接性。另外, Fujii 等人研究发现^[14], 通过利用新鲜的 MgB_2 粉末或去除商业的 MgB_2 粉末表面氧化层有利于改善该方法 MgB_2 超导带材的晶粒连接。

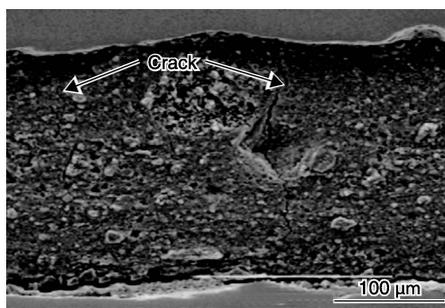


图3 先位粉末装管法制备的 MgB₂ 线材横截面 SEM 照片
Fig. 3 SEM image of cross-section of MgB₂ superconducting wires and tapes by ex-situ PIT

in-situ 法是以 Mg 粉和 B 粉的均匀混合物作为前驱体粉, 将其装入金属管内, 经过旋锻、拉拔和轧制等工艺加工成一定尺寸的复合线材; 并进行热处理, 即获得 MgB₂ 超导线材。该方法制备的 MgB₂ 超导体特点是晶粒连接好, 容易引入磁通钉扎中心, 临界电流密度 J_c 性能较好; 但是存在多孔性, 包套材料的选择比较困难。

在 in-situ 法中, Mg 粉和 B 粉的反应过程往往是通过 Mg 粉向 B 粉扩散, 生成 MgB₂ 超导体。但是, 由于所生成的 MgB₂ 体积小于 Mg 粉与 B 粉原有的体积之和, 因此在成相热处理之后, 原有 Mg 粉的位置往往会形成大量孔洞, 造成 MgB₂ 线材中多孔性特征, 如图 4 所示。这些孔洞的存在, 会造成 MgB₂ 超导体的有效载流面积较小, 因此, 如何消除这些孔洞, 提高 MgB₂ 线材的致密性和载流性能, 是 in-situ PIT 法需要解决的关键问题。

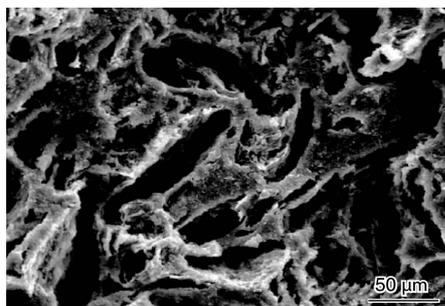


图4 原位粉末装管法制备的 MgB₂ 线材的 SEM 照片
Fig. 4 SEM image of MgB₂ superconducting wires by in-situ PIT

另一方面, 由于 Mg-B 体系中各相活性都很高, 该方法线材在热处理时, 体系中的 Mg, B 或 MgB₂ 可能与金属包套发生反应, 在超导芯丝与包套材料间形成中间反应层, 从而减少了超导体的有效载流面积, 并影响到其最终的载流性能。因此, 如何选择成本低廉、强度高、化学稳定性高, 塑性加工性以及导电、导热性能良好的材料作为包套材料, 也是制备实用化 in-situ 法 MgB₂ 超导带材的关键。

3 MgB₂ 超导长线(带)制备技术研究进展

3.1 先位粉末装管法(ex-situ PIT)

意大利 Columbus Superconductors 公司采用 ex-situ PIT 法已经实现了千米长 MgB₂ 超导带材的批量化制备。图 5 是 Columbus 公司制备的 MgB₂ 带材的导体结构(图 5a)和千米长带材(图 5b)的照片。该带材以 Ni 作为基体, 14 根 MgB₂ 超导芯丝排布在中心 Cu 棒周围, 同时 Cu 棒包裹着 Fe 阻隔层。该带材横截面尺寸为 3.5 mm × 0.65 mm(宽 × 厚), 超导体填充率约整个导体横截面积的 10%, 即 0.21 mm²。截止 2014 年 8 月, Columbus 采用 ex-situ PIT 的方法, 可以制备出单根长度达到 7 600 m 的 MgB₂ 带材。

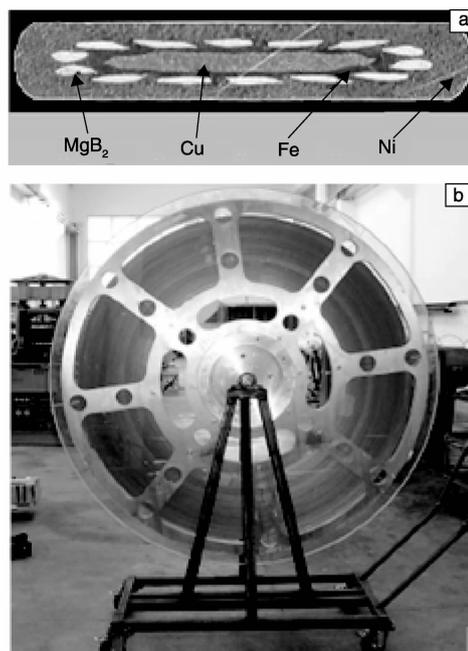


图5 Columbus 公司的 (14 + 1) 芯先位法 MgB₂ 带材^[15] 照片: (a)横截面, (b)长线^[15]

Fig. 5 Photos of ex-situ PIT MgB₂ tapes with (14 + 1) filaments prepared by Columbus company: (a) cross-section and (b) kilometer length tape^[15]

图 6 是 Columbus 公司制作的 MgB₂ 超导带材在不同温度和磁场下的临界电流性能, 从图 6a 可以看出, 该带材在 15 K、2 T 下, I_c 仍然高达 100 A。值得注意的是, 该 MgB₂ 超导带材在自场下, 载流性能非常高, 而且随温度的变化很小, 这种特性表明, ex-situ MgB₂ 超导带材在超导电缆应用中有着非常大的潜力。图 6b 显示了该 ex-situ MgB₂ 超导带材的各向异性特性。从图中可以看出, 当外磁场方向平行于带材表面时, 该带材在 4.2 K、4 T 下, I_c 为 34 ~ 35 A; 而当外磁场方向垂直于带材表面时, 其同样条件下, I_c 仅为 17 ~ 18 A。由此可知, 这种 ex-situ 的带材各向异性约为 2, 远小于 Bi2223 和 YBCO 超导带材。

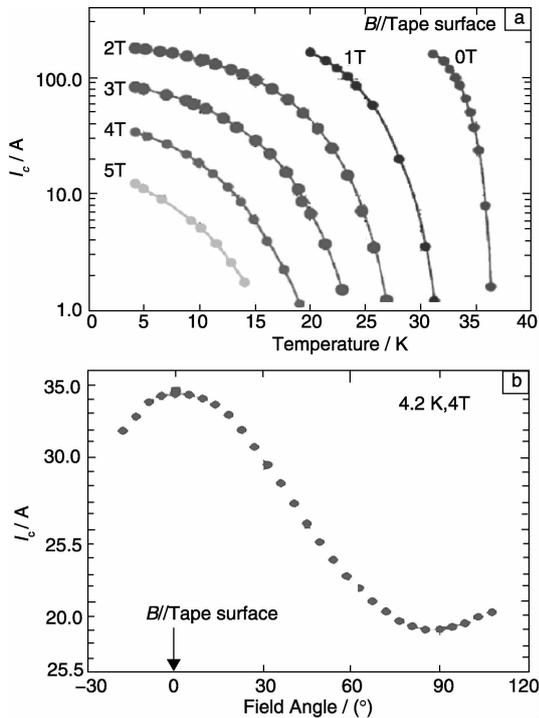


图 6 Columbus 公司先位法 MgB_2 带材超导性能^[15]: (a) 不同温度和磁场下的临界电流变化, (b) 临界电流的各向异性特征

Fig. 6 Superconducting properties of ex-situ PIT MgB_2 tapes prepared by Columbus company^[15]: (a) effect of temperature and magnetic field on critical current and (b) anisotropy of critical current under 4.2 K and 4 T

值得指出的是, 对于 ex-situ 的 MgB_2 超导带材, 由于其通常会采用高温热处理 (900 °C/10 h), 增加 MgB_2 超导体的晶粒连接性。但是热处理会大幅降低 MgB_2 超导带材的强度, 因此这种超导带材在使用前, 还需采用钎焊的方法, 在 MgB_2 带材单面或双面贴焊上 Cu 或不锈钢带, 从而使这种带材具有良好的导电、导热性以及足够高的强度, 避免带材在缠绕过程中损害超导芯丝连接性。

图 7 是 Columbus 公司 ex-situ MgB_2 超导带材在室温和低温下的机械特性, 以及 n 值随磁场的变化。从图 7a 可见, 该带材在低温和室温下, 显示出非常好的应力-应变特性, 弹性应力极限大于 0.2 %; 同时导线在 0.4% 时, 才显示出显著的破坏。图 7b 显示该带材在温度 4.2 K, 磁场小于 3 T 时, n 值超过 50, 表明该带材具有非常好的均匀性。

截止目前, 该公司 ex-situ MgB_2 带材已成功应用于工作温度 20 K, 磁场强度 0.5 T 的 MRI 超导磁体以及工作温度 23~24 K, 输运电流超过 20 kA 的超导电缆; 同时利用该带材设计的 5~10 MW 风力发电用超导电机正在研发过程中。

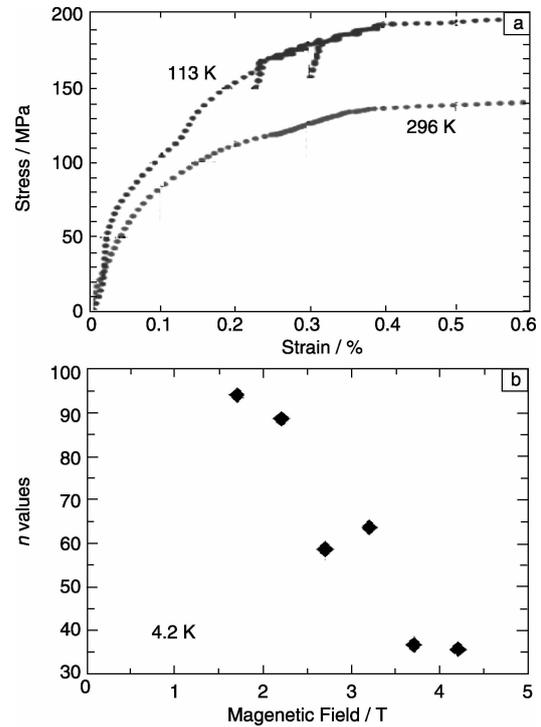


图 7 Columbus 公司先位法 MgB_2 超导带材性能^[15]: (a) 室温和低温下的应力-应变特性, (b) 4.2 K 温度下 n 值随磁场的变化

Fig. 7 Superconducting properties of ex-situ PIT MgB_2 tapes prepared by Columbus company^[15]: (a) strain-stress curves at room and low temperature and (b) n values as function of magnetic field at 4.2 K

3.2 原位粉末装管法 (in-situ PIT)

由于良好的晶粒连接和非常高的磁场下载流性能, in-situ 法 MgB_2 超导线材被认为在工作温度 10~30 K、磁场强度 1.0~1.5 T 的超导磁体和超导电缆应用上有着广泛的前景。在普通 in-situ 方法的基础上, 美国 Hyper Tech 公司发明了一种连续包覆焊管轧制方法 (Continuous Tube Forming Filling, CTFF) 制备 MgB_2 超导线材。该方法是将前驱粉末均匀倒入金属带上, 通过连续地包覆焊管、拉拔以及轧制的方法制备成线材, 然后在 Ar 气保护下进行热处理, 获得 MgB_2 超导线材。

图 8 是 CTFF 法制备的 MgB_2 超导线材横截面照片, 如图所示, 这种线材为 (18+1) 芯结构, 中心位置为 Cu, 以 Nb 为阻隔层, Monel 合金 (Cu-Ni) 作为基体。值得注意的是, 这种 CTFF 技术主要的优点是采用较小的加工量即可制备出芯数较多的 MgB_2 超导线材。由于粉末在普通金属管中流动性较差, 均匀变形的难度大, 因此, 这种方法可以很容易的在小变形量的情况下, 实现多芯超导线材的制备。但是由于其加工量较小, 导致该方法中 Mg 粉和 B 粉的填充率不大, 生成的 MgB_2 超导体多孔性严重。

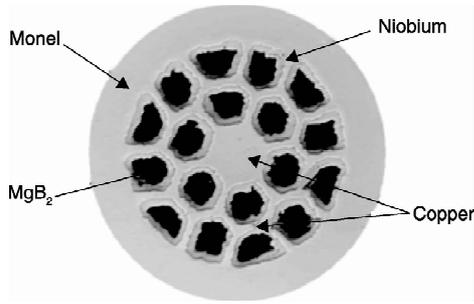


图8 CTFF 技术制备的(18+1)芯原位法 MgB₂ 线材横截面^[16]照片

Fig. 8 Photo of cross-section of (18+1) filaments in-situ PIT MgB₂ superconducting wire prepared by CTFF process^[16]

图9是Hyper Tech公司18芯 in-situ MgB₂ 超导线材不同温度下临界电流性能随磁场变化的曲线。从图中可以看出,该线材 J_c (20 K, 1 T) 达到 1.75×10^5 A/cm²; I_c 在 20 K、2 T和 4.2 K、4 T 超过 100 A。表明该线材有着非常高的载流性能。目前,该公司可制备长度 1 000 ~ 6 000 m、直径0.7~0.9 mm 的(6+1)和(18+1)芯两种结构 MgB₂ 线材,所采用的热处理条件为 700 °C/20 min。值得指出的是,这种 CTFF 流程曾用于 Bi 系高温超导带材的制备,技术也相对成熟,但具有加工设备较复杂、成本高等缺点,目前仅美国 Hyper Tech 公司使用此技术制备 MgB₂ 线带材。

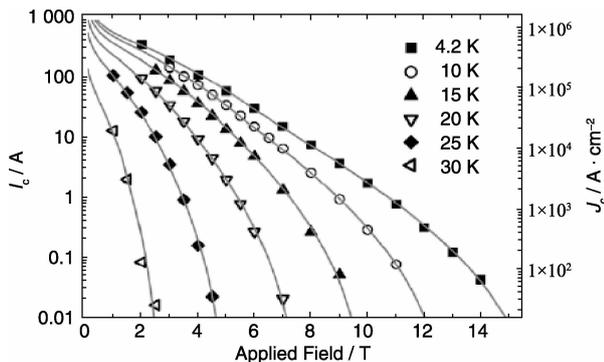


图9 Hyper Tech 公司(18+1)芯线材不同温度下临界电流性能随磁场的变化^[17]

Fig. 9 Effect of magnetic field on I_c and J_c at various temperature for (18+1) filaments in-situ PIT MgB₂ wires fabricated by Hyper Tech^[17]

图10是Hyper Tech公司第2代 in-situ 法 MgB₂ 超导线材的横截面照片。这种线材的特点是中心加工前中心存在 Mg 源,因此,同时具备了 in-situ 法和 Mg 扩散法两种 MgB₂ 超导体的特点,从而显著提高了 MgB₂ 超导线材的载流性能。从图中可以看出,该线材以 Cu 或 Monel 为基体材料,以 Nb 为阻隔层;在每根芯丝内部,由致密的 MgB₂ 超导层和中心空洞形成。

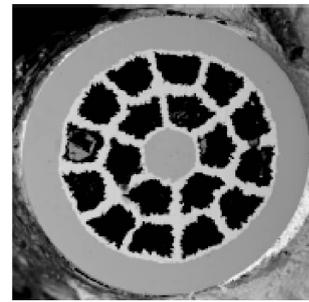


图10 Hyper Tech 第2代原位法 18 芯 MgB₂ 超导线材横截面照片^[18]

Fig. 10 Photo of cross-section of second generation in-situ 18 filaments MgB₂ superconducting wires fabricated by Hyper Tech^[18]

图11是Hyper Tech公司第2代 in-situ 法 MgB₂ 超导线材在 4.2 K 下的工程临界电流密度 J_{ec} 随磁场的变化,从图中可以看出,该方法 36 芯 MgB₂ 线材 J_{ec} 在 4.2 K, 5T 下达 2.6×10^4 A/cm², 同样条件下,18 芯和单芯线材性能分别是 5.8×10^4 和 1.2×10^5 A/cm², 该性能与该公司第1代 MgB₂ 超导线材相比,有了明显的提高。值得注意的是,该线材随着芯丝数量的增加, J_c 性能存在明显的衰减。表明其导线的均匀性加工仍然存在一定的困难。据报道,目前这种结构线材最长可加工到 100 m^[19]。

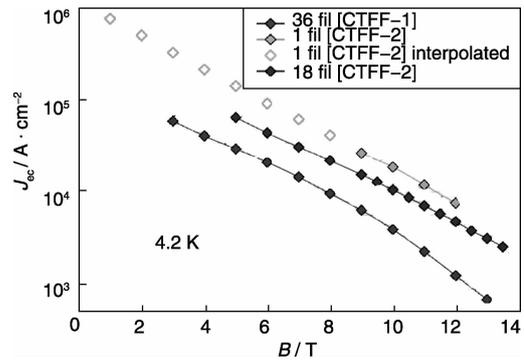


图11 Hyper Tech 第2代 in-situ 法 MgB₂ 超导线材(单芯、18 芯和 36 芯)在 4.2 K 下的工程临界电流密度 J_{ec} 随磁场的变化

Fig. 11 J_{ec} versus magnetic field at 4.2 K for second generation in-situ MgB₂ wires with single, 18- and 36-filaments by Hyper Tech

西北有色金属研究院(NIN)在普通 in-situ 法的基础上,发明了改进型 in-situ 法制备 MgB₂ 超导线材新工艺(图12)^[20-21]。该方法以 MgB₂ 粉和 Mg 屑为原料,避免了直接使用高活性的 Mg 粉和无定形 B 粉,可以显著提高 MgB₂ 超导体的致密度和载流性能,同时有效降低了线材制作成本。另外,西北有色金属研究院在该方法中引入球磨过程,替代手工研磨,从而使 MgB₂ 和 Mg 屑能够实现完全均匀的混合。

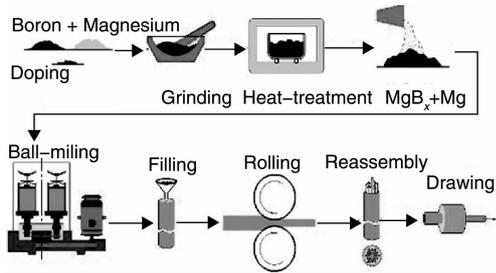


图 12 西北有色金属研究院改进型原位法制备 MgB₂ 超导线材流程示意图

Fig. 12 Schematic diagram of fabrication process of improved in-situ MgB₂ superconducting wires prepared by NIN

图 13 是西北有色金属研究院研制的改进型 in-situ 法 (6 + 1) 和 (36 + 1) 芯 MgB₂ 超导线材的导体结构照片。从图 13a 和 b 中可看出, 在 (6 + 1) 芯线材中, 阻隔层均为 Nb, 但是分别用了中心 Cu 和 Nb 两种结构, 这主要考虑了不同使用中对导线强度的要求不同。采用 Nb 作为中心增强体, 可以显著提高导线的强度。图 13c 显示了 (36 + 1) 芯 MgB₂ 超导线材结构。由于芯丝数量的增加, 这种线材具有非常低的交流损耗, 适合于风力发电用超导电机的使用; 同时由于 Nb 含量的上升, 该导线也具有非常高的强度, 在中高磁场应用中具有优势, 但同时制作成本也较高。

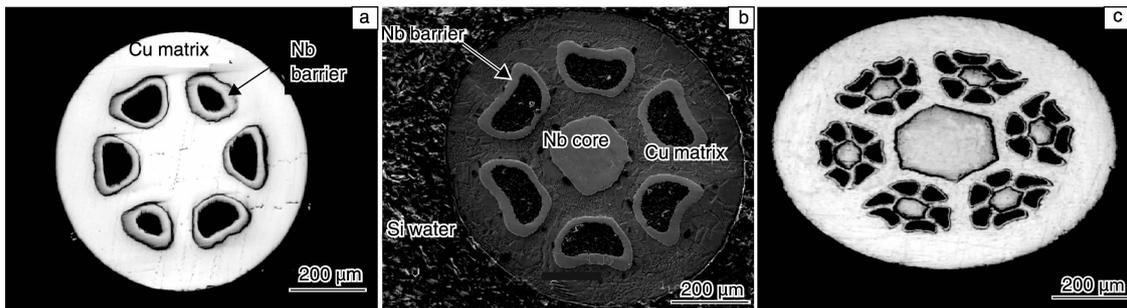


图 13 西北有色金属研究院改进型原位法 MgB₂ 超导线材横截面照片^[22-23]: (a~b) (6 + 1) 芯

Fig. 13 Photos of cross-section of improved in-situ MgB₂ superconducting wires prepared by NIN^[22-23]: (a~b) (6 + 1) filaments, (c) (36 + 1) filaments

图 14 是西北有色金属研究院 (6 + 1) 芯 Nb 中心增强 MgB₂ 超导线材在不同热处理温度下输运工程临界电流密度 J_{ec} (4.2 K) 随磁场的变化。该线材热处理时间均为 20 min。从图中可以看出, 750 °C 热处理的线材具有更高的磁场下工程临界电流密度 J_{ec} 性能, 在 4.2 K、6 T 下超过 1×10^5 A/cm²。不同热处理条件下的样品 J_c 显示出类似的磁场下衰减特性, 表明这些样品均匀性较好。目前,

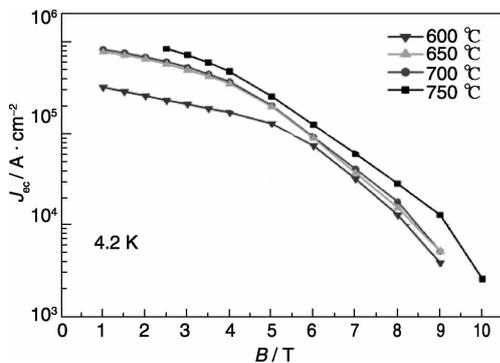


图 14 西北有色金属研究院 (6 + 1) 芯 Nb 增强型 MgB₂ 超导线材在不同热处理温度下工程临界电流密度 J_{ec} 随磁场的变化^[24]

Fig. 14 J_{ec} versus magnetic field for (6 + 1) filaments Nb-reinforced MgB₂ superconducting wires under different heat-treatment temperature by NIN^[24]

西北有色金属研究院可以制备单根长度达到 1 500 m 的 MgB₂ 超导线材, 性能与 Hyper Tech 公司相当, 而价格更加便宜^[25]。

4 结 语

从制备高性能千米长 MgB₂ 超导线材的关键技术问题入手, 分析对比了目前国际上主要的实用化 MgB₂ 超导线带材制备技术及相应的超导性能。目前国际上能够制备千米长 MgB₂ 超导线带材单位主要为意大利 Columbus、美国 Hyper Tech 和我国西北有色金属研究院, 但是它们的结构、性能和应用范围均存在一定的差异。

从目前的结果来看, 由意大利 Columbus 公司发展 ex-situ PIT 法制备的 MgB₂ 超导带材在加工技术和导线均匀性方面具有优势, 同时在成本方面具有竞争力; 美国 Hyper Tech 公司发展的 CFTT in-situ PIT 法, 所制备的 MgB₂ 超导线材虽然在载流性能上有一定的优势, 但是由于其目前性能难以满足 20 K、1.5 T 下磁共振 MRI 超导磁体的应用要求, 因此, 它的商业应用范围仍然受到限制。与 Columbus 公司的 ex-situ 法 MgB₂ 带材相比, Hyper Tech 公司的 in-situ 法 MgB₂ 线材在机械强度、导线均匀性和制作成本上还有待进一步改进。

西北有色金属研究院发展了具有特色改进型 in-situ 方法制备 MgB₂ 超导线材, 同时在导体结构上具有创造性地引入了中心 Nb 增强棒, 有效地提高了 MgB₂ 超导线材的机械强度。在此基础上, 发展了多芯、超低损耗的 MgB₂ 超导线材结构, 这种线材在 5 ~ 10 MW 风力发电用超导电机应用上具有显著优势。

参考文献 References

- [1] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T. Superconductivity at 39 K in Magnesium Diboron [J]. *Nature*, 2001, 410(6824): 63-65.
- [2] Vinod K, Abhilash R G, Kumar Syamaprasad U. Prospects for MgB₂ Superconductors for Magnet Application [J]. *Supercond Sci Technol*, 2007, 20: R1-R13.
- [3] Collings E W, Sumption M D, Bhatia M, et al. Prospects for Improving the Intrinsic and Extrinsic Properties of Magnesium Diboride Superconducting Strands [J]. *Supercond Sci Technol*, 2008, 21: 103 001.
- [4] Sergey Lee, Takahiko Masui, Ayako Yamamoto, et al. Carbon-substituted MgB₂ Single Crystals [J]. *Physica C*, 2003, 397: 7-13.
- [5] Wang Qingyang(王庆阳), Yan Guo(闫果), Liu Guoqing(刘国庆), et al. B10C 掺杂 MgB₂/NbZr/Cu 线材的超导性能研究. [J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2008, 37(S4): 83-87.
- [6] Kim J H, Zhou S, Hossain M S A, et al. Carbohydrate Doping to Enhance Electromagnetic Properties of MgB₂ Superconductors [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(14): 142 505.
- [7] Gao Z S, Ma Y W, Zhang X P, et al. Influence of Oxygen Contents of Carbohydrate Dopants on Connectivity and Critical Current Density in MgB₂ Tapes [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(16): 162 504.
- [8] Sumption M D, Bhatia M, Rindfleisch M, et al. Large Upper Critical Field and Irreversibility Field in MgB₂ Wires with SiC Additions [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 092 507.
- [9] Dou S X, Pan A V, Zhou S, et al. Substitution-Induced Pinning in MgB₂ Superconductor Doped with SiC Nano-Particles [J]. *Supercond Sci Technol*, 2002, 15: 1 587.
- [10] John M Rowell. The Widely Variable Resistivity of MgB₂ Samples [J]. *Supercond Sci Technol*, 2003, 16: R16-27.
- [11] Jin S, Mavoori H, Bower C, et al. High Critical Currents in Iron-Clad Superconducting MgB₂ Wires [J]. *Nature*, 2001, 41: 563-566.
- [12] Nakane T, Kitaguchi H, Kumakura H. Improvement in the Critical Current Density of Ex-Situ Powder in Tube Processed MgB₂ Tapes by Utilizing Powder Prepared from an In-Situ Processed Tape [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 022 513.
- [13] Malagoli A, Braccini V, Tropeano, et al. Effect of Grain Refinement on Enhancing Critical Current Density and Upper Critical Field in Undoped MgB₂ Ex-situ Tapes [J]. *J Appl Phys*, 2008, 104: 103 908.
- [14] Fujii H, Togano K, Ozawa K. Grain Coupling and Critical Current Density in Fe-Sheathed Carbon-Substituted MgB₂ Tapes Fabricated Through an Ex-situ Process Using Chemically Treated Powder [J]. *Supercond Sci Technol*, 2008, 21: 095 018.
- [15] Grasso G, Malagoli A, Ferdeghini C, et al. Large Transport Critical Currents in Unsin tered MgB₂ Superconducting Tapes [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(2): 230-232.
- [16] Michael Tomsic, Matthew Rindfleisch, Jinji Yue, et al. Development of Magnesium Diboride (MgB₂) Wires and Magnets Using in Situ Strand Fabrication Method [J]. *Physica C*, 2007, 456: 203-208.
- [17] Oh S, Kim J H, Lee C, et al. Field Temperature and Strain Dependence of the Critical Current for Multi-Filamentary MgB₂ Wire [J]. *Physica C*, 2008, 468: 1 821-1 824.
- [18] Li G Z, Sumption M D, Susner M A, et al. The Critical Current Density of Advanced Internal-Mg-Diffusion-Processed MgB₂ Wires [J]. *Supercond Sci Technol*, 2012, 25: 115-023.
- [19] Li G Z, Sumption M D, Zwyer J B, et al. Effects of Carbon Concentration and Filament Number on Advanced Internal Mg Infiltration-Processed MgB₂ Strands [J]. *Supercond Sci Technol*, 2013, 26: 095007.
- [20] Yan S C, Yan G, Lu Y F, et al. The Upper Critical Field in Micro-SiC Doped MgB₂ Fabricated by a Two-Step Reaction Method [J]. *Supercond Sci Technol*. 2007, 20: 549-553.
- [21] Yan S C, Zhou L, Yan G, et al. Effect of Mg Content in Precursors on the Volume Expansion of MgB₂ by Two-Step Reaction Method [J]. *Physica C*, 2007, 466: 96-100.
- [22] Sun Y Y, Wang Q Y, Yang F, et al. Mechanical and Superconducting Properties of 6-Filament Wires Reinforced by Cu, Cu-Nb and NbTi [J]. *Physica C*, 2012, 477: 56-62.
- [23] Sun Yuyan, Wang Qingyang, Yang Fang, et al. Mechanical and Superconducting Properties of 6-Filament MgB₂ Wires Reinforced by Cu, Cu-Nb and NbTi [J]. *Physica C*, 2012, 477: 56-62.
- [24] Wang Q Y, Yan G, Zhang P X, et al. Influence of Bending Strain on Mono- and Multi-Filamentary MgB₂/Nb/Cu Wires and Tapes [J]. *Physica C*, 2012, (3): 071.
- [25] Yan Guo(闫果), Wang Qingyang(王庆阳), Liu Guoqing(刘国庆), et al. 二硼化镁超导线带材及磁体应用研究进展 [J]. *Materials China*(中国材料进展), 2013, 32(S9): 550-560.