

超导成“材”之路——实用化高温超导材料的制备及发展*

常佳鑫^{1,2} 张胜楠^{1,†} 刘吉星¹

(1 西北有色金属研究院 超导材料研究所 西安 710016)

(2 西北工业大学材料学院 西安 710072)

2024-06-05 收到

† email: snzhang@c-nin.com

DOI: 10.7693/wl20241004

CSTR: 32040.14.wl20241004

Preparation and development of practical high-temperature superconducting materials

CHANG Jia-Xin^{1,2} ZHANG Sheng-Nan^{1,†} LIU Ji-Xing¹

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

(2 School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘 要 超导材料因具有零电阻效应、完全抗磁性以及量子隧穿效应，在电力、医疗、交通、量子计算、工业、国防等多个领域有着重要的现实意义和巨大的发展前景。自1911年超导现象被发现以来，超导理论、超导材料和超导应用技术均取得了重大进展。近年来，随着制备技术的日益成熟，高温超导材料已经从实验研究走向提升性能、突破应用的实用化阶段。文章将对超导材料的发展历程、物理特性以及分类等进行简要介绍，并系统介绍几种典型的实用化高温超导材料的基本结构、性能特点、制备技术及应用研究进展。在此基础上，对高温超导材料的性能提升和应用发展方向进行展望。

关键词 超导材料，高温超导体，制备技术，超导应用

Abstract Superconducting materials exhibit zero-resistance, the Meissner effect, and quantum tunneling. Therefore, they are of profound practical significance and have immense developmental prospects in diverse domains such as electric power, health care, transportation, quantum computing, industry, national defense and scientific experimentation. Since the discovery of superconductivity in 1911, its theory, as well as the synthesis and application of superconducting materials, have seen significant progress. In recent years, with the steady improvement of preparation techniques, experimental research on high-temperature superconductivity has progressed to a stage of enhanced performance with potential breakthrough applications. This paper will briefly review the development and physical characteristics and classification of superconducting materials, then describe recent progress in the research on several significant practical high-temperature materials, including their lattice structures, characteristics, fabrication, and applications. Further enhancement of their performance for future applications will also be discussed.

Keywords superconducting materials, high-temperature superconductors, fabrication technology, superconducting applications

* 国家重点基础研究计划(批准号: 2022YFE03150101)、西安市重大科技成果科普化作品(批准号: 2024JH-CGKP-0073)资助项目

1 引言

超导材料具有零电阻、完全抗磁性等宏观量子现象，是典型的量子材料，在电力能源、医疗装备、交通运输、量子信息计算、国防工业以及科学研究等方面有着重要的应用价值和未来前景^[1]。低温超导材料(如NbTi、Nb₃Sn)发展较早，目前已经形成系统的商业化生产，且广泛应用于核磁共振成像、聚变堆以及大型粒子加速器等装置中，但该类材料临界转变温度(T_c)低，导致其应用停留在液氦(4.2 K)温区，并需要依赖昂贵的液氦冷却系统，严重限制了超导应用的发展。直到1986年高温铜氧化物超导体的出现，突破了超导应用温度的壁垒(由液氦提升至液氮温区)，极大地拓宽了超导材料的工程化应用范围。目前，高温超导体正处于提升性能和突破应用的阶段，在这个过程中，高性能高温超导材料的批量化制备成为关键基础。

2 超导体的发现和基本特性

1911年荷兰物理学家昂内斯发现当温度降到4.2 K时，汞的电阻会突然降低到仪器探测极限以下，呈现零电阻特性^[2]。他的这一发现震惊世界，揭开了超导研究的序幕。昂内斯将这种在一定温度条件下电阻突然消失的现象称为“超导”，将处于超导状态的导体称为“超导体”。超导现象的发现是物理学领域一个具有里程碑意义的事件，它拓展了人们对物质物理性质的认识。基于此发现，昂内斯获得了1913年诺贝尔物理学奖。

在超导现象发现初期，研究人员认为零电阻是超导体的唯一本征特性。直到1933年，德国物理学家迈斯纳与奥克森菲尔德在测量锡单晶球超导体磁场分布时发现，当超导体处于超导状态时，会把所有的磁力线排出体外，这时超导体内的磁感应强度为零，表现出完全抗磁性^[3]。更重要的是，这一排出磁力线的行为与冷却和加磁场的顺

序无关，这是超导材料区别于理想导体的关键特征。这个特性被称为完全抗磁性，后来也被称为“迈斯纳效应”。因此，若要判断一种材料为超导体，该材料就必须同时具备零电阻和完全抗磁性。基于这两个特性，通过在超导材料中施加电流，有望实现大电流输运、强磁场等颠覆性技术，为超导材料强电应用奠定基础。

随着人们对超导体的深入探索，1962年，英国物理学家约瑟夫森提出了理论预言，即当两个超导体之间夹着一个厚度极小的绝缘体时，电子对可以穿过绝缘层势垒，形成超导隧道电流^[4]。在这之后不到一年的时间内，有人从实验上证实了约瑟夫森的预言。这一特殊的物理效应被称为约瑟夫森效应，也叫量子隧穿效应。这是实现量子探测或量子计算等方面应用的基础，开启了超导电子学这一研究方向，为超导体中电子对运动提供了证据，也使人们更加深入地认识了超导现象的本质，约瑟夫森也因此被授予1973年诺贝尔物理学奖。

由于以上特性，超导体在应用过程中将涉及三个重要参量，分别为临界温度 T_c 、临界电流 J_c 和临界磁场 H_c 。临界温度是指材料由正常态转变为超导态时的温度；临界电流是指当超导体中传输电流时，使超导体由超导态转变到正常态时的电流值；临界磁场是指当对超导体施加磁场时，使超导态转变为正常态的磁场强度。因此，要保证一个超导体处于超导状态就必须同时满足三个条件，即所处温度低于 T_c ，所通过的电流密度小于其所处温度下的 J_c ，以及所处的磁场小于其在该温度下 H_c 。超导体的 T_c 、 J_c 和 H_c 是互相影响、相互关联的，三个基本参数构成了超导体的三维临界曲面，只有当超导体处于三维曲面内部的状态时，才展现出超导态，反之则处于正常态。

3 超导体的分类

超导现象发现之后，物理学家一直尝试理解其本质，提出了包括二流体模型、伦敦方程等唯

象理论，但是始终无法完全解释超导现象发生的原因。直到科学家巴丁、库珀和施里弗于1957年提出了系统的超导微观理论——BCS理论。该理论把超导现象看作一种宏观量子效应：金属中自旋和动量相反的电子可以配对形成库珀对，库珀对在晶格中无损耗地运动形成超导电流。应用这一理论，超导材料中许多现象均能得到解释，BCS理论也成为迄今为止最成功的超导微观理论，三位研究人员因此获得了1972年诺贝尔物理学奖。

根据BCS理论，超导体的临界温度 T_c 应满足如下公式^[5]：

$$T_c = 1.14 \Theta_D e^{\frac{-1}{N_0 V}},$$

式中， Θ_D 为德拜温度，是材料的声子特征能量的量度，反比于原子量的平方根； N_0 为费米面的电子态密度； V 反映电声子耦合强度(库珀对耦合强度)。但并不是所有超导体均符合该理论，如铜氧化物超导体，它们的态密度都不大，但 T_c 却很高，可达100 K以上。因此，人们根据是否符合BCS超导理论将超导体分为传统超导体和非传统超导体。

此外，还可以通过界面能对超导体进行分类，界面能大于0为第I类超导体，界面能小于0为第II类超导体，界面能的正负可宏观体现在超导体的磁化性质上。如图1(a)所示^[6]，对于第I类超导体，只有一个临界磁场 H_c ，当超导体所处温度低于临界温度、磁场强度小于临界磁场时，超导体显现出无电阻且完全抗磁的超导态，当外界磁场超过临界磁场之后，超导体就会恢复到有电阻且磁场全穿透的正常态。第II类超导体则存在两个临界磁场，称为上临界磁场 H_{c2} 和下临界磁场 H_{c1} 。当外磁场 $H < H_{c1}$ 时，超导体处于超导态，随着磁场的升高($H < H_{c2}$)，外界磁场以量子化磁通的形式进入到超导体内部，超导体处于混合态，完全抗磁性被破坏，但零电阻态仍然存在，当磁场进一步提高至 H_{c2} 以上，零电阻态也彻底被破坏，超导体恢复到正常态。目前，具有实用化价值的超导体都是第II类超导体，当超导体进入混合态时，量子化的磁通束(也被称为磁通线)会

在超导体传输电流的过程中受到洛伦兹力的作用并发生运动，但这种磁通运动会带来能量耗散，引发超导失超。因此，在实用化超导材料中通常需要引入一些缺陷作为人工磁通钉扎中心，对磁通线构成钉扎作用，提高超导材料在磁场中的载流能力。

除上述两类分类标准外，在强电应用领域，国际电工委员会根据材料达到的临界转变温度将超导体划分为低温超导材料($T_c < 25$ K)和高温超导材料($T_c > 25$ K)。自超导现象被发现以来，超导材料经历了从简单金属，到合金，再到复杂化合物的发展历程，其临界温度也得到很大的提升，如图1(b)所示^[7]。目前，已经发现的超导材料有上千种，但具有实用化前景的超导材料仅不足十种，包括低温超导材料中的NbTi超导体、Nb₃Sn超导体和高温超导材料中的铜氧化物超导体、MgB₂超导体和铁基超导体。下面将着重对上述实用化高温超导材料的基本结构、特点、应用以及制备工艺等做简要介绍。

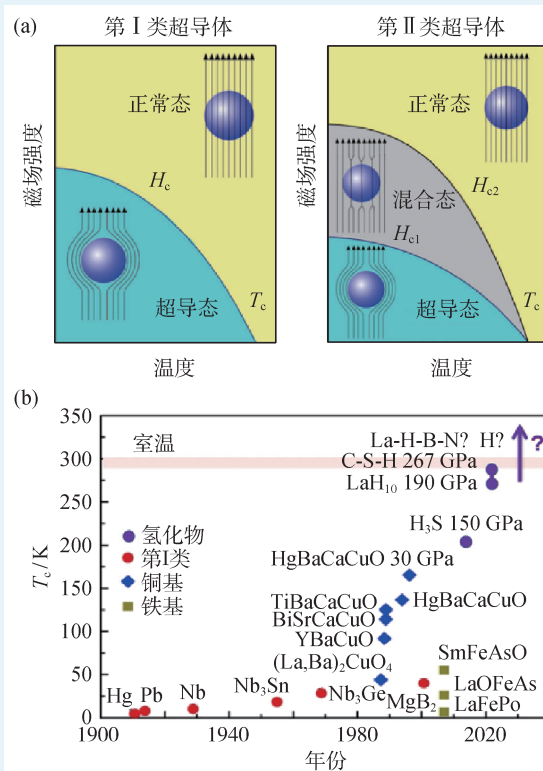


图1 (a)第I类超导体和第II类超导体的磁化性质^[6]；(b)超导材料临界温度的发展历史^[7]

4 实用化高温超导材料研究进展

4.1 铜氧化物超导材料

1986年,德国物理学家贝德诺尔茨(Johannes Georg Bednorz)和瑞士物理学家米勒(Karl Alexander Müller)在La-Ba-Cu-O铜氧化物体系中发现30 K以上的超导电性。此后,一系列临界温度 T_c 高于液氮温度的铜氧化物超导体被发现,包括 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212, $T_c \sim 85$ K), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223, $T_c \sim 110$ K), $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE为稀土元素, REBCO, $T_c \sim 92$ K), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Tl-2223, $T_c \sim 125$ K)和 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223, $T_c \sim 134$ K)等^[8-11]。其中,Tl系、Hg系铜氧化物超导材料因含有剧毒元素而被限制应用。下面介绍一下Bi系和RE系铜氧化物超导材料的基本结构、特点、应用及制备工艺。

4.1.1 Bi系超导材料

图2为Bi系铜氧化物超导体的晶体结构示意图^[12],它是一种准四方晶系,由一系列类钙钛矿型结构单元 ABO_3 和BiO双层组成。在晶体结构中, $[\text{CuO}_2]$ 层为超导层,其他层为载流子库层。根据材料中 $[\text{CuO}_2]$ 层数的不同,Bi系超导材料分为Bi-2201($[\text{CuO}_2]$ 的层数为1)、Bi-2212($[\text{CuO}_2]$ 的层数为2)和Bi-2223($[\text{CuO}_2]$ 的层数为3)等。Bi-2212和Bi-2223因其临界温度高、成材性能较好、载流能力好等优点得到了广泛的应用研究。

其中, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212)的 T_c 约85 K, H_{c2} 大于100 T(4.2 K),在低温高场条件下具有极高的载流性能。据报道在液氮温区45 T的磁场条件下,临界电流密度仍然可以达到 266 A/mm^2 ^[13]。同时,Bi-2212是目前唯一可以被制备成各向同性圆线的铜氧化物高温超导材料,使其在应用过程中,可以依托低温超导材料开发绞缆或磁体绕制技术,且无需考虑横截面方向上的各向异性问题,极大地简化了导体和磁体设计过程。另外,Bi-2212的圆线结构更容易实现多芯化和电缆绞制,从而降低交流损耗,相比其他扁带结构的高温超导材料,更有利于制备管内电缆导体、卢瑟福电缆和螺线管线圈。因此,Bi-2212被认为是低温高场下最具应用前景的高温超导材料之一^[1]。

目前,Bi-2212线材的制备一般采用粉末装管法(powder-in-tube, PIT),即先制备具有高Bi-2212含量的前驱体粉末,再将其装入纯银管中,

经过旋锻、拉拔加工成单芯线材,然后按照设计结构,使用纯银管或银合金管经过多次组装得到多芯线材,最后经过拉拔加工成一定尺寸的具有各向同性圆形截面的线材,工艺过程如图3(a)所示^[14]。

目前国际上Bi-2212的主要供应商包括欧洲Nexans公司、美国牛津仪器公司(B-OST)和日本昭和电线电缆株式会社。其中,B-OST能够批量制备千米级Bi-2212线材,

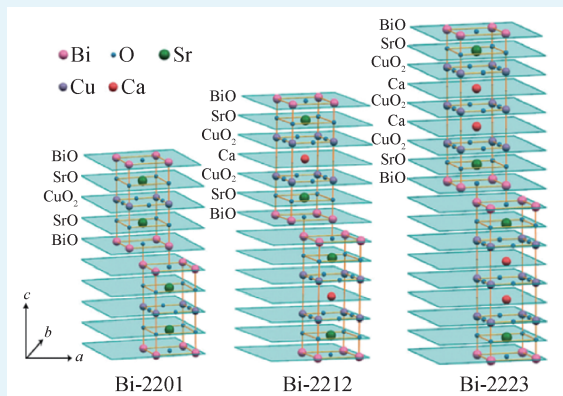


图2 Bi系超导体的晶体结构示意图^[12]

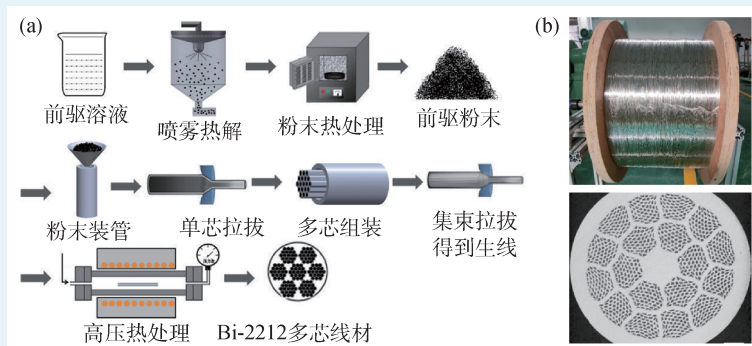


图3 (a) Bi-2212线材的制备工艺示意图^[14]; (b)西北有色金属研究院生产的千米级Bi-2212超导线材及截面

其长度和性能处于世界领先地位，并且B-OST于2019年通过使用新型的Bi-2212前驱粉末，结合高压热处理工艺，成功实现了线材载流性能的成倍提高，短样线材在4.2 K和15 T条件下的电流密度可以达到 6640 A/mm^2 [15]。

西北有色金属研究院是国内率先进行Bi-2212高温超导圆线制备技术研究的研发机构。近年来，其通过开发第三代Bi-2212纳米前驱粉末的制备技术，改进圆线结构设计和加工工艺，优化高压热处理技术等，实现了千米级长线的批量制备，千米Bi-2212超导线材及截面如图3(b)所示。目前可以提供两种芯丝结构(666芯、990芯)和3种直径尺寸(0.8 mm、1.0 mm、1.2 mm)的产品，产品超导电流密度在4.2 K、14 T条件下可达 3300 A/mm^2 。2023年，西北有色金属研究院与中国科学院等离子体物理研究所合作，开发出了基于Bi-2212超导线材的特殊超导电缆导体(CICC)和磁体的制备技术，全流程中导体的载流性能、孔隙率、电磁循环等均达到国际热核聚变实验堆(ITER)标准，磁体在50个电磁循环中未见明显的性能衰降，有效验证了Bi-2212作为高场磁体内插线圈的应用潜力。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223)是目前临界温度最高的实用化超导材料，在应用时以扁形带材为主，已经在液氮温区下运行的发电机、传输电缆、分流变压器、故障电流限制器、电动机以及储能装置等设备中实现了示范性应用。Bi-2223的制备工艺与Bi-2212类似，均为粉末装管法。首先，需要制备具有一定相组成的前驱体粉末，其主相为Bi-2212相和CuO、碱土金属铜氧化物 $((\text{Ca},\text{Sr})_x\text{Cu}_y\text{O}_z)$ ，简称AEC)等，保证Bi-2223的化学配比，然后将前驱体粉末装入纯银包套中，经过旋锻、拉拔获得单芯线材，再使用银合金管进行组装获得多芯线材，把线材加工到一定尺寸后进行轧制，获得多芯带材。最后，通过高温热处

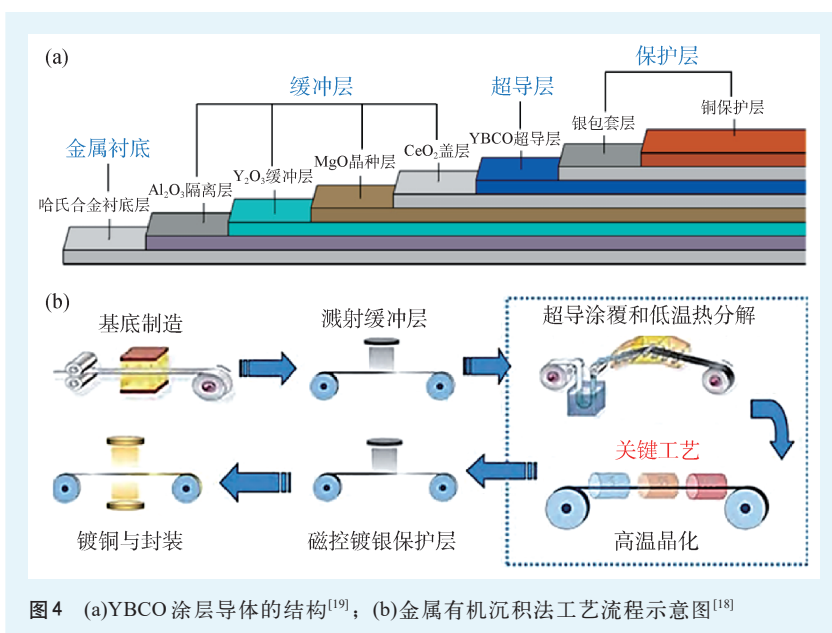


图4 (a)YBCO涂层导体的结构[19]; (b)金属有机沉积法工艺流程示意图[18]

理使前驱体中各组分发生相互反应，获得织构化排列的Bi-2223超导带材。

目前，日本住友电气工业株式会社是国际上唯一可稳定量产Bi-2223高温超导千米带材的公司，其开发的千米级带材高压热处理技术及装备，可实现千米带材的高压烧结，最终带材的载流性能在77 K自场条件下可达200 A，两千米级带材可达180 A [16]。此外，基于不同应用场合的性能需求，住友电工还开发了应用不锈钢、铜合金和镍合金作为增强带的增强型Bi-2223带材，以及银合金包套的低热导率电流引线用Bi-2223带材。其中，镍合金增强带材的临界应力可以达到 400 MPa [17]，可满足大部分高场磁体应用的需求。

国内开展Bi-2223带材研究的主要单位为西北有色金属研究院，其带材在77 K自场下载流性能约 100 A [1]，与日本住友电工的带材差距较大。近年来，为实现Bi-2223带材性能提升和制备技术及装备自主可控，西北有色金属研究院联合西部超导材料科技股份有限公司进行了工程化开发。通过研发新型超声喷雾热解粉末制备技术，实现了前驱粉末的批量化制备。通过优化带材加工技术、发展新型磁通钉扎增强技术以及机械性能增强技术，实现了500米级Bi-2223长带的稳定批量制备，77 K自场下载流性能是120 A。目前，其研发团队正在攻克千米带材高压热处理技术及装备

的“卡脖子”难题，期待将带材综合性能全面提升至国际先进水平，满足 Bi-2223 带材应用的需求。

4.1.2 REBCO 超导材料

在 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ 系列超导材料中， $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (YBCO)是首个被发现的临界温度达到 77 K 以上的铜氧化物超导体(T_c 约为 92 K)，也是研究及应用最为广泛的 RE 系超导材料^[8]。在 YBCO 线带材制备过程中，研究人员发现，YBCO 的晶间弱连接较强，且难以通过多晶粉末加工的方法进行改善。于是，多层薄膜沉积方法应运而生，通过该方法可以实现 YBCO 的双轴织构(与一般的 c 轴织构相比，可以同时实现 c 轴方向的面外取向织构和 ab 面内的面内取向织构)，从而极大改善了材料的晶间弱连接，提高了材料载流能力。通常，将基于薄膜外延和双轴织构技术发展起来的 REBCO 涂层导体结构的带材称为第二代高温超导带材 (2G-HTS)^[18]，其在液氮温区下具有更为优异的综合电磁性能。

一个典型的涂层导体结构包含金属衬底、缓冲层、超导层以及顶部的保护层，图 4(a)为我国上海超导科技股份有限公司制备的 YBCO 导体结构示意图^[19]。YBCO 涂层导体的制备过程主要包括在柔性金属基带上沉积缓冲层，然后在缓冲层上沉积超导层，从而得到柔性的涂层超导带材。目前，涂层导体中缓冲层和超导层均采用薄膜沉积的工艺进行制备，沉积方法包括不同的物理法或者化学法。实际使用的涂层导体的制备技术非常丰富，所制备带材的微结构和性能特点各不相同，成本也有较大差异。表 1 为几种典型的用于 REBCO 超导层的外延生长的薄膜制备方法^[20]，其中，金属有机沉积法工艺流程示意图如图 4(b)所示^[18]。

由于 REBCO 涂层导体具有较好的综合性能，在超导电缆、超导磁体中都具有明确的应用前景，因此，国际上关注涂层导体制备的企业较多。目前能够实现 REBCO 长带批量化制备的企业主要包括日本 Fujikura 公司、Faraday Factory 公司，美国 SuperPower 公司，韩国 SuNAM 公司等。其中，美国 SuperPower 公司是国际上首家制备出千米级 REBCO 超导带材的公司，其采用金属有机化学气相沉积(MOCVD)制备出了临界电流达到 300 A/cm 的千米级超导带材^[21]。我国上海上创超导科技有限公司、上海超导科技股份有限公司和东部超导材料科技股份有限公司分别采用金属有机沉积(MOD)、脉冲激光沉积(PLD)和金属有机化学气相沉积技术，先后实现了千米级 REBCO 超导带材的生产，使我国在涂层导体产业化和应用方面与世界同步。其中，上海超导^[22]采用沉积速率大于 100 nm/s 的高速率 PLD 技术制备的 EuBCO 超导薄膜在 77 K 自场下的 J_c 高达 2.1 MA/cm²，在 20 K 和 14 T 下的磁通钉扎力超过 340 GN/m³。

随着 REBCO 涂层导体的商业化，其在超导电力装置领域，如动力电缆、电动机、发电机、变压器和故障限流器等得到广泛应用^[23, 24]。例如，2019 年韩国电力公司(KEPCO)完成了第一个商用高温超导电缆项目，称为 Shingal 项目^[25]，该项目用一条 23 kV 的高温超导电缆连接了两个相距 1 公里的变电站。2021 年，我国在上海徐家汇地区完成了世界首条 35 kV 公里级超导输电电缆的铺设，并成功实现了连续 9 小时超过 1000 A 大负荷运行，最高承担了该地区 2/3 的电力负荷。至今已经稳定运行了三年，成功验证了超导电缆的稳定性和可靠性，为超导电力系统的开发提供了示范性案例。此外，涂层导体的高场应用也取得了显著进展，如美国高场实验室(NHMFL)通过在 31.1 T 的电阻

表 1 几种典型 REBCO 超导层外延生长的薄膜制备方法^[20]

	化学法		物理法	
	金属有机化学气相沉积(MOCVD)	金属有机沉积(MOD)	脉冲激光沉积(PLD)	电子束共蒸发(RCE)
特点	原位生长	异位生长	原位生长	异位生长
优点	沉积面积大、薄膜密度高、生产速率快	设备成本低、计量容易控制、原料 100% 利用	靶材简单、薄膜密度高、工艺较简单	成材效率高、沉积面积大、材料密度高
缺点	成相温度高、原材料昂贵	技术难度大、缺陷相对多	设备成本高、薄膜生长慢	成相控制难、磁通钉扎弱

磁体内插入 14.4 T 的 REBCO，实现了目前直流磁场的世界纪录 45.5 T^[26]。

4.2 MgB_2 超导材料

2001 年，日本研究人员发现 MgB_2 具有超导电性^[27]，引起了全世界的广泛关注，其晶体结构是由镁所构成的三角格子和硼所构成的蜂窝六角结构平面交错堆砌而成^[28]。 MgB_2 的优点包括临界温度较高 (39 K)、相干长度大 (5—6 nm)、化学成分及结构简单、晶界不存在弱连接、材料成本低、加工性能好等。综合制冷成本和材料成本之后发现， MgB_2 超导体在制冷机或液氢温度范围内 (10—20 K) 及低场 (1—5 T) 条件下具有明显的价格优势，尤其是在磁共振成像系统、特殊电缆、风力发电电机、超导磁储能等医疗和能源领域，因此 MgB_2 超导体的应用研究受到持续关注。

MgB_2 线材的制备工艺主要包括粉末装管法和中心镁扩散法 (internal Mg-diffusion, IMD) 两种^[29]，其中粉末装管技术可分为原位法和先位法。原位法制备工艺先将混合均匀的 Mg 粉和 B 粉作为前驱体粉末装入铌管内，然后经过加工获得具有特定尺寸和芯丝结构的线材，最后进行热处理，使 Mg 粉和 B 粉在线材中发生反应原位生成 MgB_2 。先位法首先将 Mg 粉和 B 粉进行反应生成 MgB_2 相，然后将 MgB_2 粉末装入到铌管中，再进行加工获得具有特定尺寸和结构的多芯线材，两种制备工艺流程如图 5(a) 所示^[30]。上述两种方法各有利弊，在原位法烧结过程中，Mg 粉反应后会在芯丝中留下许多孔洞，严重影响超导晶粒的晶间连接性，导致载流性能较低，并且 Mg 粉和 B 粉颗粒的流动性不同，线材加工性能还需继续提高；先位法制备的 MgB_2 线材尽管芯丝内的密度较高，没有大尺度的孔洞，但是粉末间晶粒连接不紧密，工程临界电流密度较低，临界磁场也较低。为了解决这两方面的问题，研究人员拓展出了分步法 (即先制备 MgB_4 ，并用 MgB_4 代替 B 粉作为前驱粉末与镁粉进行原位法工艺加工处理) 以及混合法、熔融法 ($\text{Mg}+\text{B}+\text{MgB}_2$) 等来提高 MgB_2 超导材料的载流能力。

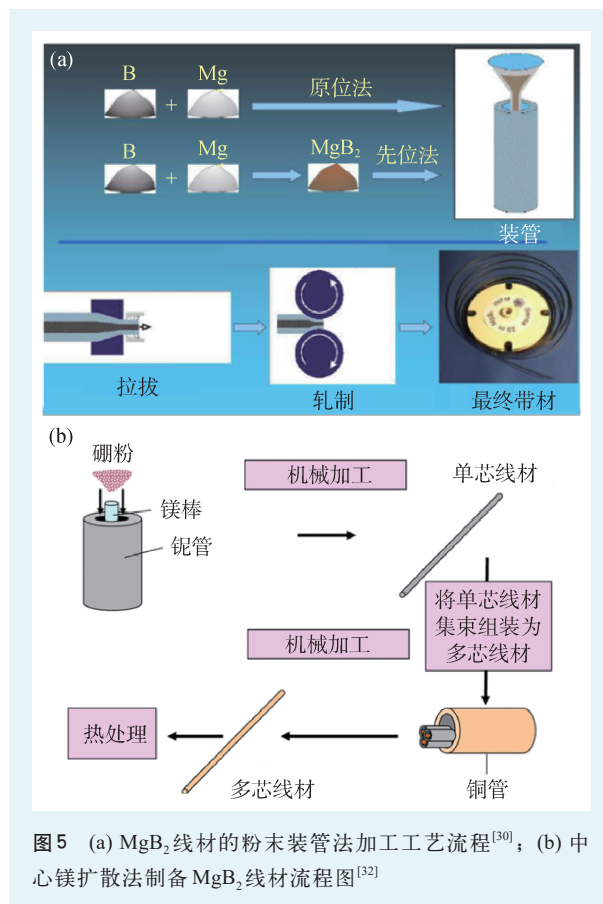


图 5 (a) MgB_2 线材的粉末装管法加工工艺流程^[30]；(b) 中心镁扩散法制备 MgB_2 线材流程图^[32]

中心镁扩散法是由 G. Giunchi 等人^[31]开发用于生产 MgB_2 线带材的新型制备技术，这种方法非常适合做多芯线材，它使用铜管作为包套材料，内部以铌管作为阻隔层，在同轴的位置放置 Mg 棒并在周围填充 B 粉，后经机械加工及热处理等工艺得到多芯线材，其工艺流程如图 5(b) 所示^[32]。该工艺在热处理时熔融的 Mg 会渗透到 B 粉中发生反应，在中间产生一个空心，而 B 粉的位置则生成了致密的 MgB_2 层，极大地避免了原位法中 Mg 粉和 B 粉反应留下大量孔洞的现象。该方法得到的线材具有优异的临界电流密度^[33]，因而在未来具有极大的应用潜力。

目前 MgB_2 超导线材已实现商业化制备，主要供应商包括意大利 ASG 公司、美国 Hyper Tech 公司、日本 Hitachi 公司、中国西北有色金属研究院和韩国 Sam Dong 公司等。Hyper Tech 公司^[34]采用连续粉末填装与成形工艺制备出单根长度大于 3 km 的 Monel/Cu/Nb 基多芯 MgB_2 线材， J_c 值在 20 K、1 T 条件下达到 2000 A/mm²。西北有色金

属研究院则是我国拥有 MgB_2 超导线材中试线的研究机构, 使我国成为继意大利、美国后第三个具备生产千米级 MgB_2 线材的国家。2022 年, 西北有色金属研究院将粉末装管法 MgB_2 线材制备技术成功转化至西部超导公司进行批量化生产, 目前已完成年产 200 km 以上线材的产能建设, 两千米级 19 芯及 37 芯结构的 MgB_2 线材 J_c 在 4.2 K 和 4 T 下达到 2000 A/mm²。此外, 西北有色金属研究院还在积极开发中心镁扩散法技术的 MgB_2 线材, 其临界电流密度可以达到传统线材的三倍以上。目前已实现了百米级 37 芯中心镁扩散法线材的制备。

4.3 铁基超导材料

2008 年, 日本化学家细野秀雄(Hideo Hosono)等人在掺氟的 LaOFeAs 中发现了临界温度为 26 K 的超导电性^[35], 这一发现打破了以往铁磁性不利于超导电性的观念, 极大拓宽了超导材料的范围, 也掀起了新一轮高温超导材料的研究热潮。此后, 中国科学院物理研究所的赵忠贤研究组将铁基超

导材料的转变温度提升至 50 K 以上, 极大推动了铁基超导材料的研究^[36]。时至今日, 铁基超导材料的研究仍然是凝聚态物理领域、材料科学领域最活跃的研究方向之一^[37]。

铁基超导材料一般具有上临界场极高(100—250 T)、各向异性较低($1 < \gamma < 2$)、本征磁通钉扎能力强等优势, 因而在高场核磁共振成像系统、高场超导储能系统、高能物理加速器等高场磁体应用领域具有广泛的应用前景。几种典型的铁基超导材料的晶体结构如图 6 所示^[38]。可以看到, 铁基超导材料具有与铜氧化物类似的层状晶体结构, 晶体结构中由 Fe 和氮族(P, As)或硫族元素(S, Se, Te)组成超导层, 其他层是为导电层提供载流子的载流子层(或称阻隔层)。按照超导层与阻隔层的不同, 可将铁基超导体分为 1111 体系(如 SmOFeAsF 等)、122 体系(如 $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 等)、111 体系(如 LiFeAs 等)、11 体系(如 FeSe 等)和其他 42622、32522 等复杂体系。

由于铁基超导材料具有非常低的各向异性, 因此可以采用传统的粉末装管法, 即经拉拔、轧制及热处理等过程获得。目前, 铁基实用化线带

材制备技术开发主要集中在 1111、122、11 等体系, 其中 122 体系被认为是目前最有实用化前景的铁基超导材料, 发展也最为迅速。美国高场实验室通过在 $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 线材制备过程中引入热等静压技术, 有效提高了该体系线材的载流性能。中国科学院电工研究所马衍伟团队也在 Ba-122 体系实用化方面开展了大量的开拓性工作, 开发了一整套低成本粉末装管法制备铁基超导线带材的关键技术, 其制备工艺如图 7(a)所示。先将原料粉末混合均匀后装入金属管中, 将金属管通过旋锻、拉拔和轧制等冷加工工艺制成线材或带材, 最后在氩气气氛下对已成型的线带材进

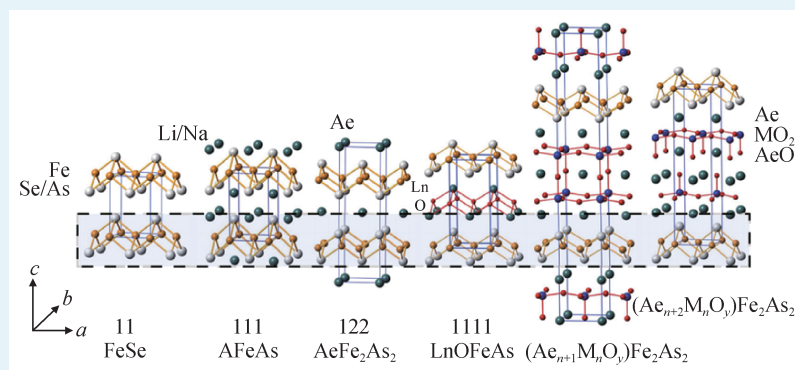


图6 典型铁基超导体的晶体结构示意图^[38]

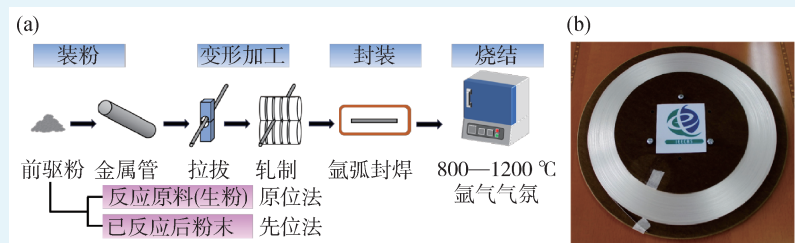


图7 (a)粉末装管法制备铁基超导线带材的工艺示意图; (b)中国科学院电工研究所制备的世界首根百米级铁基超导线^[39]

行热处理,最终得到连接性能良好的超导线带材。该工艺具有流程简单、成本低廉、有利于规模化制备以及可使用多种包套材料(如Ag、Fe、Cu、不锈钢或复合包套)等优点。基于深厚的研究基础,他们于2018年成功制备出 J_c 达到300 A/mm²(4.2 K, 10 T)的铁基百米长线(图7(b))^[39],该制备技术达到世界领先水平。同时,他们还进行了加速器磁体绕制的相关实验,验证了铁基超导材料实际应用的可行性。此外,11体系作为唯一一个不含有As的铁基超导体系,同样受到了一定的关注。美国布鲁克海文国家实验室通过制备具有涂层导体结构的Fe(Se,Te)基超导带材,在4.2 K、30 T下依然具有超过10⁵ A/cm²的载流性能^[40],有效证实了该体系在实际应用中的潜力。

5 总结

基于零电阻效应、完全抗磁性和约瑟夫森效应,超导材料可以在大电流输运、强磁场制备以及量子探测和计算等领域获得实际应用,从而为未来电力能源、交通运输、高能物理、生物医药等领域的发展提供有效助力。关于实用化高温超导材料的性能提升和应用技术发展等方面依旧需要进一步探索和研究:(1)对于超导材料而言,其相组成、相含量及分布、织构度等组织状态会显著影响材料性能,因此,应注重对材料加工制备过程中相变及组织演变等方面的研究,充分认识加工工艺、材料显微组织与性能三者间的相互关系,阐明影响线带材临界传输性能的内在机制,有利于材料加工工艺的优化及材料性能、成材率的提高;(2)系统研究高温超导材料的磁通钉扎机制,对不同温度及磁场下的磁通钉扎及磁通动力学进行研究,明确不同应用场景下高温超导材料中有效的磁通钉扎中心,从而通过第二相掺杂、元素掺杂、粒子辐照等方法引入有效人工钉扎中心,以获得自场载流性能高的高温超导材料;(3)在优化现有技术的基础上,开发探索新型材料制备技术(如Bi-2223长带高压热处理技术),助力实现更高性能、更高稳定性、更高性价比实用化高温超导线带材的批量化制备;(4)重视“产学研

用”结合,重点开发面向电力、能源、医疗和国防应用的超导电工装备,如超导电机、超导电缆、超导磁悬浮列车、核磁共振人体成像仪等,实现超导材料、超导强电和超导弱电产品协同发展和规模化应用。

超导材料在许多应用领域都具有其他材料难以替代的技术优势。在能源方面,超导电缆可以实现更大容量的电力传输和更小的传输损耗;超导限流器可以实现更快的响应速度和更高的可靠性;被称为终极能源的磁约束可控核聚变技术的核心部件,是超导磁体系统,它为核聚变技术快速发展提供了重要保障。在医疗方面,超导磁体持续助力重离子/质子加速器和高场MRI等医疗装备的升级,为癌症治疗和脑科学研究提供极大的帮助和便利。在交通方面,超导磁悬浮列车可以实现更安全、更快速的交通方式,填补高铁和飞机之间的空白。在科学研究方面,超导材料的使用将大幅提升量子计算机、加速器、NMR、单光子探测器及SQUID测量系统等设备的性能,使大科学工程研究的广度和深度随之跃升。可以预见,随着超导材料性能的不断突破和超导应用技术的发展,超导技术一定会越来越多的出现在人们的生产、生活中,并将进一步助力科技发展和人民生活水平的提高。

致谢 感谢西北工业大学材料学院杨芳教授和西北有色金属研究院李成山副总工程师、李建峰书记和张平祥院士的指导和帮助。

参考文献

- [1] 张平祥,闫果,冯建情等.中国工程科学,2023,25(1):8
- [2] 罗会仟.物理,2016,45(04):269
- [3] 罗会仟.物理,2016,45(05):339
- [4] You Q J, Nori F. Nature, 2011, 474 (7353):589
- [5] 冯端等.金属物理学(第四卷:超导电性和磁性).北京:科学出版社,2021. p.159
- [6] 罗会仟.物理,2016,45(06):408
- [7] Lilia B, Hennig R, Hirschfeld P *et al.* J. Phys.: Condens. Matter, 2022, 34: 183002
- [8] Bondarenko S I, Koverya V P, Krevsun A V *et al.* Low Temp. Phys., 2017, 43 (10):1125
- [9] Senatore C, Alessandrini M, Lucarelli A *et al.* Supercond. Sci.

- Technol., 2014, 27 (10): 103001
- [10] 蔡传兵, 刘志勇, 鲁玉明. 中国材料进展, 2011, 30 (03): 1
- [11] 蔡传兵, 潘成远, 刘志勇 等. 物理学进展, 2007, 27(04): 467
- [12] 郑贝贝, 邵玲. 材料导报, 2019, 33 (S1): 318
- [13] Miao H, Marken K R, Meinesz M *et al.* IEEE Trans. Appl. Supercond., 2005, 15: 2554
- [14] 金利华, 李成山, 郝清滨. 物理, 2020, 49 (11): 755
- [15] Jiang J Y, Bradford G, Hossain S I *et al.* IEEE Trans. Appl. Supercond., 2019, 29 (5): 6400405
- [16] Sato K I, Kobayashi S I, Nakashima T. Jpn. J. Appl. Phys., 2012, 51: 010006
- [17] Awaji S, Watanabe K, Oguro H *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2017, 30 (6): 065001
- [18] 蔡传兵, 池长鑫, 李敏娟 等. 科学通报, 2019, 64 (08): 827
- [19] Shi Y, Liu H, Liu F *et al.* Physica C: Supercond., 2018, 550: 10
- [20] 蔡传兵, 杨召, 郭艳群. 物理, 2020, 49 (11): 747
- [21] Uglietti D. Supercond. Sci. Technol., 2019, 32(5): 053001
- [22] Wu Y, Wu H F, Zhao Y *et al.* Mater. Today Nano, 2023, 24: 2588
- [23] Obradors X, Puig T. Supercond. Sci. Technol., 2014, 27(4): 044003
- [24] Shiohara Y, Taneda T, Yoshizumi M. Jpn. J. Appl. Phys., 2012, 51: 010007
- [25] Lee C, Son H, Won Y *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2020, 33 (4): 044006
- [26] Seungyong H, Kwanglok K, Kwangmin K *et al.* Nature, 2019, 570 (7762): 496
- [27] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T *et al.* Nature, 2001, 410 (6824): 63
- [28] 闻海虎. 材料研究学报, 2015, 29 (04): 241
- [29] 刘浩然, 杨芳, 王庆阳 等. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(03): 1020
- [30] 周廉, 甘子钊. 中国高温超导材料及应用发展战略研究: 中国工程院咨询项目. 北京: 化学工业出版社, 2008
- [31] Giunchi G, Ceresara S, Ripamonti G. Supercond. Sci. Technol., 2003, 16(2): 285
- [32] Hiroaki K, Jahmahn H, Kazumasa T *et al.* IEEE Trans. Appl. Supercond., 2011, 21 (3): 2643
- [33] Wang Z K, Yang F, Wang Q Y *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2024, 37: 085017
- [34] Tomsic M, Rindfleisch M, Yue J *et al.* Physica C, 2007, 456 (1-2): 203
- [35] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 30(11): 3296
- [36] 丁兆君. 科学, 2020, 72(01): 29
- [37] 徐中堂, 马衍伟. 稀有金属, 2017, 41 (05): 553
- [38] Chen X H, Dai P C, Feng D L *et al.* National Science Review, 2014, 1 (3): 371
- [39] 马衍伟. 物理学进展, 2017, 37 (1): 12
- [40] Si W D, Han S J, Shi X Y *et al.* Nat. Commun., 2013, 4: 1347



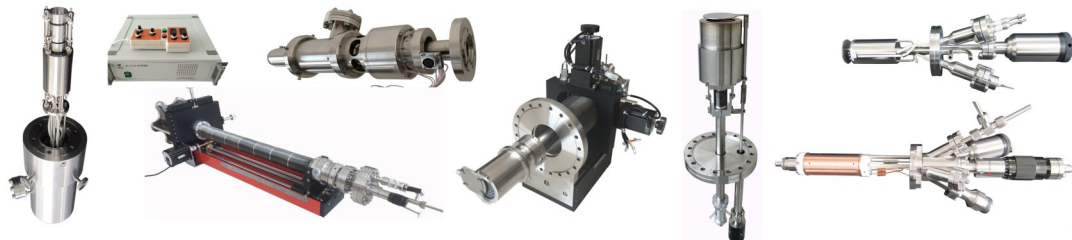
大连齐维科技发展有限公司

地址: 大连高新园区龙头工业园龙天路27号

电话: 0411-8628-6788 传真: 0411-8628-5677

E-mail: info@chi-vac.com HP: <http://www.chi-vac.com>

表面处理和薄膜生长产品: 氦离子枪、RHEED、磁控溅射靶、束源炉、电子轰击蒸发源、样品台。



超高真空腔室和薄膜生长设备: PLD系统、磁控溅射系统、分子束外延系统、热蒸发镀膜装置。

