ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИФИ»

Е. А. Дергунова, С. В. Судьев, Р. Т. Алиев

ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ А-15

Учебное пособие

Москва 2009

УДК 620.22:[621.315.5::538.945](075)
ББК 32.232я7
Д36

Дергунова Е.А., Судьев С.В., Алиев Р.Т. **Основы материаловедения сверхпроводников на основе соединений А-15.** Учебное пособие. М.: МИФИ, 2009. – 48 с.

В учебном пособии «Основы материаловедения сверхпроводников на основе соединений А-15» по дисциплине «Основы материаловедения технических сверхпроводников» рассмотрено явление сверхпроводимости и этапы развития теории этого явления, даны определения критических характеристик сверхпроводников. Описаны методы исследования и получения сверхпроводников на основе соединения А-15 и области их применения. Основное внимание уделено металловедческим проблемам получения сверхпроводников на основе интерметаллического соединения Nb_3Sn с высокими критическими свойствами.

Предназначено для студентов, специализирующихся в области физического материаловедения по специальности «Физика металлов».

Рецензент канд. физ.-мат. наук И. А. Евстюхина

Рекомендовано редсоветом МИФИ
к изданию в качестве учебного пособия

ISBN 978-5-7262-1180-0

©Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ, 2009.

Редактор Шумакова Н.В.
Оригинал-макет изготовлен Алиевым Р.Т.

Подписано в печать 11.08.09 Формат 60x84 1/16
Печ. л. 3,0. Уч.-изд. л. 3,0. Тираж 100 экз.
Изд. № 060-1. Заказ №

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ",
115409, Москва, Каширское ш., 31.
Типография МИФИ.

Оглавление

Введение 4

1. Явление сверхпроводимости. История открытия. 5

2. Развитие теоретических основ сверхпроводимости 9

3. Свойства сверхпроводников 11

4. Проблемы использования сверхпроводников в технике..... 15

5. Основные требования к техническим сверхпроводникам 17

6. Сверхпроводящие материалы 18

6.1. Классификация сверхпроводников 19

6.2. Особенности соединений со структурой А-15..... 19

7. Методы получения технических сверхпроводников на основе соединений А-15 22

8. Особенности бронзового метода получения Nb_3Sn сверхпроводников 28

8.1 Процесс образования интерметаллического соединения Nb_3Sn..... 32

8.2. Кинетика роста сверхпроводящего слоя 34

9. Методы улучшения критических и механических свойств Nb_3Sn сверхпроводников 37

Контрольные вопросы 47

Список рекомендуемой литературы..... 48

ВВЕДЕНИЕ

Усилиями ученых разных стран (России, США, Японии, стран Евросоюза, Китая и Кореи) в последние годы ведется интенсивная работа по созданию сверхпроводящих устройств для различных применений. Одновременно растет потребность в разработке сверхпроводящих материалов со все более и более высокими критическими свойствами и разработке современных методов их изготовления.

Среди наиболее известных и применяемых сверхпроводящих материалов особое место занимают сверхпроводники на основе интерметаллидов со структурой А-15. Их отличает замечательное сочетание высоких критических характеристик; температуры перехода в сверхпроводящее состояние, верхнего критического поля, плотности критического тока и возможности их получения в виде длинномерных проволоки или ленты при использовании стандартного прессового и волочильного оборудования. Самым востребованным из них является сверхпроводящее соединение Nb_3Sn, на основе которого с начала семидесятых годов XX века, благодаря открытию так называемого бронзового метода получены технические сверхпроводники для различных применений. Во ВНИИНМ создана школа материаловедения и технологии технических сверхпроводников, позволившая обеспечить ведущие позиции России среди мировых производителей этих наукоемких материалов. Высокий уровень характеристик российских сверхпроводников получен на основе многочисленных разработок, направленных на оптимизацию их конструкций, состава используемых материалов и совершенствование методов их получения. Все это позволило использовать эти материалы при создании первого в мире Токомака - 15, обмотка соленоидов магнитной системы которого состоит из Nb_3Sn сверхпроводников. Успешное завершение этой работы позволило российским ученым принять участие в конкурсном отборе производителей сверхпроводников для новой перспективной термоядерной установки ИТЭР, создание которой во многом определяет развитие термоядерной энергетики и электроэнергетики XXI века в целом. Участие в международном проекте способствовало дальнейшему развитию разработок по получению и совершенствованию сверхпроводников на основе Nb_3Sn.

1. ЯВЛЕНИЕ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ

Поведение вещества при температурах, близких к абсолютному нулю (- 273°С), сильно отличается от его поведения при обычных температурах, например, ртуть становится твердой и прочной, а некоторые металлы становятся хрупкими как стекло. Физические исследования свойств материалов при низких температурах показали, что здесь проявляются необычные эффекты, одним их которых является возникновение *сверхпроводимости*.

Прежде чем рассмотреть это явление подробно, стоит остановиться на истории его открытия.

В начале прошлого века были достигнуты достаточно низкие температуры с помощью получения сжиженных газов, таких как жидкие кислород, водород, азот (табл.1). Однако гелий не удавалось превратить в жидкость. Во многих лабораториях мира искали способ получения жидкого гелия, но сделал это впервые голландский физик Х.Камерлинг-Оннес.

Таблица 1. Температуры кипения жидких газов

Газ	Температура кипения, К	Температура кипения, °С
Гелий	4,22	-268,94
Водород	20,5	-252,66
Азот	77,4	-195,76

Этот эксперимент описан в его докладе на Первом международном конгрессе по низким температурам в Париже в 1908 году, т.е. более чем 100 лет назад.

Ожижение гелия открыло для экспериментаторов новую область вблизи абсолютного нуля (от 1 до 10 К). Ученые смогли изучать поведение различных веществ при гелиевых температурах. Х.Камерлинг-Оннес проводил исследования зависимости электрического сопротивления металлов от температуры. В представлениях о механизме электропроводности в те времена имелось много пробелов. Уже тогда было известно, что *электрический ток* – это поток свободных электронов через кристаллическую решетку ато-

мов, и что столкновения электронов с атомами приводит к появлению электрического сопротивления. Проводились исследования температурных зависимостей электрического сопротивления многих металлов. Установлено, что сопротивление в области комнатных температур прямо пропорционально температуре. Удалось установить также, что при более низких температурах сопротивление падает все слабее. В принципе предполагалось три возможных варианта (рис.1):

1 – при уменьшении температуры сопротивление может плавно снижаться до нуля;

2 – сопротивление может стремиться к какому-то определенному значению;

3 – сопротивление может пройти через минимум и при очень низких температурах снова стать бесконечно большим.

Третий вариант соответствовал представлению, согласно которому при достаточно низких температурах движение электронов прекращается и их подвижность исчезает.

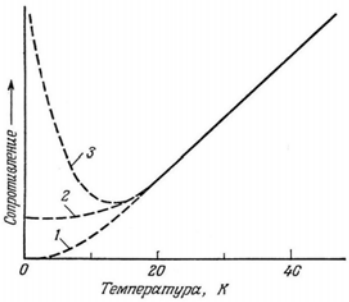


Рис.1. Температурная зависимость электрического сопротивления при низких температурах [2]

Наблюдаемое на опыте быстрое снижение сопротивления при уменьшении температуры могло указывать также на справедливость первого предположения.

Сначала Оннес исследовал образцы золота и платины, беря образцы разной чистоты (рис.2). Он нашел, что электрическое сопротивление образцов при приближении к абсолютному нулю стремится к определенному значению, т. е. соответствует второму из трех вариантов. И эта величина зависела от чистоты образцов.

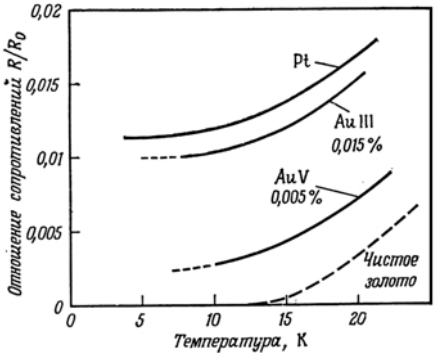


Рис.2. Электрическое сопротивление различных металлических образцов при низких температурах; влияние примесей на остаточное сопротивление

Такое представление не противоречило квантовой теории Эйнштейна, предложившего модель твердого тела, согласно которой колебательная энергия атомов при очень низких температурах должна экспоненциально уменьшаться. Поскольку согласно взглядам Оннеса (как оказалось, совершенно правильным) сопротивление очень чистых образцов определяется движением атомов, его гипотеза казалась разумной.

Свое предположение Оннес решил проверить на ртути, которая путем многократной дистилляции может быть хорошо очищена. Однако в ходе экспериментов на усовершенствованной аппаратуре он обнаружил, что наблюдаемый эффект не похож на ожидаемое понижение сопротивления: вблизи 4,1 К сопротивление резко исчезало (рис.3), практически до нуля (реально, менее 1×10^{-6} первоначального значения).

Эксперимент был повторен многократно, он брал менее чистые образцы, но результат был тем же. Ученый пришел к выводу, что ртуть перешла в новое состояние, при котором сопротивление исчезло. Сам он так говорил об этом: «В этой точке в пределах сотых долей градуса происходит внезапное падение сопротивления, противоречащее колебательной теории сопротивления».

Камерлинг-Оннес писал: «…не осталось сомнений в существовании нового состояния ртути, в котором сопротивление фактически исчезает. Ртуть перешла в новое состояние, и, учитывая его исключительные электрические свойства, это можно назвать

сверхпроводящим состоянием». Оннес вскоре обнаружил аналогичные переходы в свинце (T_c=7,2 К) и в олове (T_c=3,7 К). Так было открыто, может быть, одно из самых интересных и загадочных явлений физики XX столетия. В конце апреля 1911 г. Камерлинг-Оннес сообщил о результатах своих экспериментов Нидерландской королевской академии, а в мае 1911 г. о сверхпроводимости узнали физики всего мира.

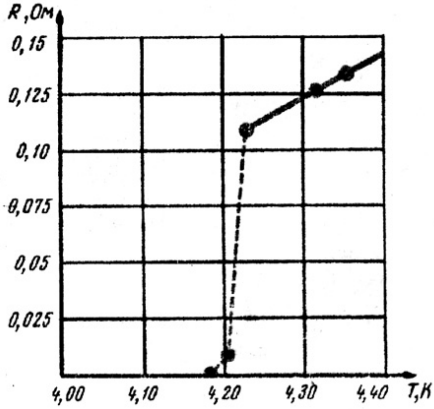


Рис. 3. Сверхпроводимость ртути

Теперь с именем Камерлинг-Оннеса связывали два существенных события в физике: получение жидкого гелия и открытие явления сверхпроводимости. В результате этих открытий в 1913 г. ему была присуждена Нобелевская премия.

В следующем году он сделал еще один интересный эксперимент: катушку из свинцового провода опускали в криостат, по ней пускали ток, который создавал магнитное поле вокруг нее, затем катушку отключали от источника тока, но он продолжал циркулировать, что было видно по отклонению стрелки компаса. Ученый рассчитал, что величина остаточного сопротивления равна 10^{-25} Ом/см, а ток мог не затухать многие годы.

2. РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

Однако как только начинали пропускать большие токи, сверхпроводимость исчезала, а также слабое магнитное поле уничтожало сверхпроводимость. То есть было обнаружено существование *критических токов*, *критического значения* *магнитной индукции* и *критической* *температуры*. Пришли к мнению, что сверхпроводимость не представляет интереса для технического применения.

Прошло 22 года и в 1933 г. другие ученые, *Мейснер и Оксенфельд*, проверили распределение магнитного поля в сверхпроводнике. Результат был неожиданным, магнитное поле в глубь проводника не проникало – сверхпроводник выталкивал поле на поверхность. Это явление было названо *эффектом Мейснера*. Дело в том, что бесконечная проводимость материалов влияет на магнитную восприимчивость в низких полях. При приложении внешнего магнитного поля в материале возникают вихревые токи (законы Фарадея, Ленца), но в сверхпроводниках они практически не затухают и тем самым предотвращают проникновение магнитного поля внутрь него.

В 1935 г. братья *Лондоны* предложили уравнения, которые позволили дать количественную оценку электрических и магнитных свойств сверхпроводников и установили связь между плотностью тока и электрическим или магнитным полем. Первое уравнение описывает идеальную проводимость: поле ускоряет электрон, движущийся в среде без сопротивления. Второе – *эффект Мейснера*; т.е. затухание магнитного поля в тонком поверхностном слое. Толщина этого слоя, которая называется *глубиной проникновения* λ, является одной из важнейших характеристик сверхпроводника и для чистых металлических сверхпроводников обычно составляет ≈500 Å.

В 1957 г. *Бардин, Купер и Шриффер* создали теорию сверхпроводимости, основанную на взаимодействии электронов с колебаниями решетки (фононами) в твердом теле. Согласно существующим представлениям, металл – это кристаллическая решетка из положительно заряженных ионов, окруженных облаком отрицательно заряженных электронов, так называемым электронным газом. Металлический кристалл как бы пропитан этим газом огром-

ной плотности. Благодаря нему весь металл нейтрален – силы отталкивания уравновешиваются силами притяжения. Если бы удалить свободные электроны из металла, то ионы, оставшиеся в узлах, имея одинаковый заряд, под влиянием кулоновского отталкивания разлетелись бы и решетка взорвалась. Ключевым моментом теории БКШ было положение о том, что ниже T_c слабое притяжение приводило к образованию из какой-то части электронов проводимости так называемых “куперовских” пар.

Могут ли одинаково заряженные электроны притягиваться друг к другу? Притягивающее взаимодействие может возникать благодаря упругим искажениям. Решетка атомных остовов обладает упругими свойствами. Атомные остовы привязаны к своим положениям не жестко и могут отклоняться от них. Если в такую решетку поместить лишь два электрона, в непосредственной близости от них произойдет некоторое притяжение окружающих положительных зарядов, т.е. решетка поляризуется. Второй электрон может реагировать на поляризованную область, испытывая притяжение к месту поляризации, т.е. к первому электрону (можно сравнить с резиновой мембраной, в которую помещены два шарика) (рис.4) [2]. Таким образом, электронная пара имеет суммарный импульс равный нулю – такие пары электронов называют куперовскими парами, поскольку именно Л. Купер впервые показал, что подобная корреляция ведет к уменьшению общей энергии.

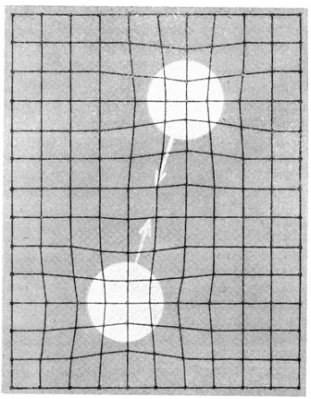


Рис. 4. Поляризация решетки атомных остовов электронами [2]

Куперовская пара состоит из двух электронов с равными и противоположно направленными импульсами и противоположными спинами. Каждая пара взаимодействует с остальными и любое нарушение в движении компенсируется поведением партнера, т.е. суммарный импульс пары равен нулю, электроны больше не рассеиваются на дефектах решетки и находятся в строгом порядке. Пару можно вырвать из конденсата, лишь разрушив ее, а на это нужна энергия, которой у фононов при такой низкой температуре нет. Размер пары составляет ~ 10^{-6} м.

При пропускании через сверхпроводник тока все пары обладают одинаковыми импульсами, направленными параллельно электрическому полю. Вследствие такого когерентного движения пары не сталкиваются с решеткой, что и является, по существу, отсутствием сопротивления.

Теория Ландау – Гинзбурга [3]. В 1949-43гг. эти ученые разработали теорию смешанного состояния, которая дает описание промежуточных состояний в реальном сверхпроводнике, где сверхпроводящие и нормальные зоны сосуществуют и чередуются. На границе зон нет резкого перехода от полностью нормального к полностью сверхпроводящему состоянию. Эту зону характеризует величина *ξ – длина когерентности, которая на порядок больше, чем величина λ – глубина проникновения.* По соотношению этих величин сверхпроводники подразделяют на сверхпроводники I рода – мягкие сверхпроводники (как правило, чистые металлы) $\lambda/\xi \approx 0{,}7$ и II рода – сплавы $\lambda > \xi$ (могут различаться в сотни раз, из-за соударения электронов с примесями).

3. СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Критический ток (по правилу Сильсби) – это ток, который создает на поверхности сверхпроводника магнитное поле, равное критическому. Значение магнитного поля, при котором начинается его проникновение в сверхпроводник, называется нижним или первым критическим полем B_{c1}. При достижении B_{c2}, так называемого, верхнего критического поля, сверхпроводимость полностью исчезает. В промежутке между этими значениями проводник находится в смешанном состоянии.

В смешанном состоянии в сверхпроводящих сплавах (по Абри-

косову – 1959 г.) проникновение магнитного поля связано с образованием особой нитевидной структуры, электроны начинают двигаться по окружностям, создавая вихри, внутри вихря сверхпроводимость отсутствует, а в пространстве между ними сохраняется. В результате сверхпроводник пронизан вихревыми нитями – квантами магнитного потока – или флюксоидами. Их можно видеть, если нанести тонкий слой магнитного порошка, частицы скапливаются там, где проникло магнитное поле и образуют решетку, аналогичную кристаллической.

Величина B_{c1} для сверхпроводников I рода слишком низка, чтобы применять их для создания катушек сверхпроводящих магнитов.

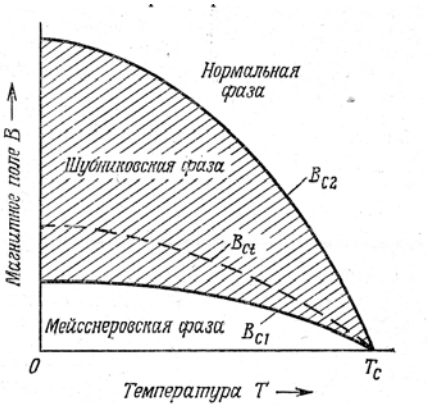


Рис. 5. Фазовая диаграмма сверхпроводника II рода (схематическое изображение)

Сверхпроводники II рода обладают сверхпроводящими свойствами вплоть до B_{c2} (рис.5). Значение B_{c2} – очень важная физическая характеристика сверхпроводника – может превосходить B_{c1} в сотни раз. Сверхпроводник II рода до B_{c1} может вести себя как идеальный диамагнетик, т.е. полностью выталкивает магнитное поле. Между нижним и верхним полем эффект Мейснера проявляется не полностью, поле частично входит в проводник в виде квантов магнитного потока (рис.6) – *флюксоидов.*

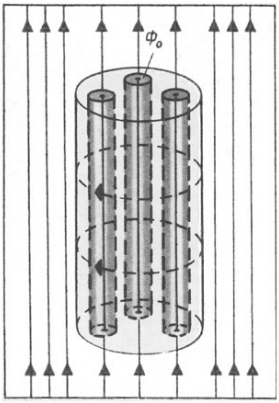


Рис. 6. Сверхпроводник II рода в смешанном состоянии

Если сверхпроводник находится в смешанном состоянии, то ток течет в тех областях, где имеется магнитное поле (это сердцевины вихрей). Было установлено, что эти вихри (или флюксоиды) могут двигаться, возникает перемещение нормальной, несверхпроводящей сердцевины. При этом движении появляется трение и, соответственно, выделение тепла, и переход в нормальное состояние. Чтобы помешать этому движению, необходимо закрепить флюксоиды. Оказалось, что это можно сделать, создав в материале неоднородности или дефекты (границы зерен, частицы примесей, вторых фаз и т.п.). Отдельные вихревые нити притягиваются к ним и закрепляются – это называется *пиннингом флюксоидов*.

Дефекты могут быть различными – частицы второй фазы, границы зерен, примеси и т.д. Чем их больше, тем больше нитей закреплено и тем больше плотность тока, протекающего по сверхпроводнику. Благодаря *пиннингу* можно создать сверхпроводники с высокими значениями критического тока и критического поля H_{c2}.

Фазовая когерентность – эффекты Джозефсон. Квантование потока свидетельствует о сильной фазовой корреляции куперовских пар между собой. Многочисленные эксперименты подтверждают, что все пары, осуществляющие перенос сверхпроводящего тока, имеют одно и то же квантовое число. При переходе к следующему квантовому числу все куперовские пары должны перейти в новое состояние. Если бы отдельная пара могла повысить свое квантовое число на единицу, в то время как остальные пары оста-

лись в прежнем состоянии, то связанное с этим изменение потока было бы намного порядков меньше, чем показывает эксперимент. Это макроскопическое заполнение одного состояния является причиной необычных свойств сверхпроводников. Находясь в одном и том же состоянии, куперовские пары должны быть согласованы между собой по всем физическим параметрам, в частности, и по фазам. Согласно сегодняшним представлениям, такая жесткая фазовая корреляция распространяется на очень большие расстояния. Именно с корреляцией куперовских пар связаны эффекты Джозефсона (так называют целый комплекс явлений). В своей теоретической работе, опубликованной в 1962 г., Б.Джозефсон показал, что при туннельных экспериментах следует ожидать просачивания куперовских пар через тонкий изолирующий слой, если его толщина составляет 10-20 Å. Довольно трудно представить себе туннелирование куперовских пар, состоящих из двух электронов с противоположными и сравнительно большими импульсами. Для лучшего понимания их можно считать новыми частицами с зарядом 2_e, массой 2_m и нулевым импульсом в отсутствие тока.

Помимо своего принципиального значения для понимания сверхпроводимости эффекты Джозефсона представляют интереснейшие возможности для их использования в измерительной технике.

Теплопроводность. Перенос тепла в металле осуществляется как свободными электронами, так и колебаниями решетки. Обычно вклад электронов значительно больше, чем вклад решетки. Поэтому основные представления о природе сверхпроводящего состояния позволяют нам легко предсказать поведение теплопроводности при температурах ниже температуры сверхпроводящего перехода T_c. В этом температурном интервале с понижением температуры все большее число свободных электронов связывается в куперовские пары и тем самым выключается из процессов обмена энергии. Вклад электронов в теплопроводность постоянно уменьшается. Важно, что в сверхпроводящем состоянии теплопроводность меньше, чем в нормальном, и так как почти все свободные электроны сконденсированы в пары и сверхпроводник начинает вести себя как изолятор. Если затем с помощью магнитного поля разрушить сверхпроводимость, то теплопроводность в металле опять

появится. На этом свойстве основано применение сверхпроводников для изготовления тепловых ключей.

4. ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЕРХПРОВОДНИКОВ В ТЕХНИКЕ

Идея использования сверхпроводимости для создания сильных магнитных полей возникла сразу же после его открытия. Уже в 1913 г. Камерлинг-Оннес решает построить сверхпроводящий магнит индукцией, равной 10 Тл, не потребляющий энергии. Однако сверхпроводимость, как выяснилось, разрушалась в магнитных полях, в тысячи раз более слабых. Поскольку такие поля (индукцией в сотые доли тесла) можно было гораздо проще получать с помощью постоянных магнитов, реализацией идеи создания сверхпроводящих магнитов никто не занялся.

В начале 30-х годов XX в., когда голландские физики Хаас и Воогд обнаружили, что сплавы свинца с висмутом сохраняют сверхпроводимость вплоть до полей с индукцией 2 Тл, работы по поиску возможностей применения сверхпроводников для создания мощных магнитов возродились. Это открытие давало возможность строить сверхпроводящие магниты по крайней мере с таким же магнитным полем.

В истории сверхпроводящих магнитов произошло весьма драматическое событие. Преемник Оннеса, новый директор Лейденской лаборатории, известный физик Кеезом решил повторить эксперимент. Он измерил критический ток сплава свинца с висмутом и нашел, что ток этот слишком мал, чтобы из этого сплава имело смысл делать проволоку для обмотки магнита. Сообщение о полученных результатах надолго затормозило дальнейшее развитие работ по созданию сверхпроводящих магнитов.

В начале 60-х годов прошлого столетия измерения на сплавах свинца с висмутом были повторены. И тогда выяснилось, что Кеезом ошибся: он сделал то, чего не имел права делать – экстраполировал данные, полученные им в слабых магнитных полях, на область сильных магнитных полей. Критический ток оказался вполне достаточным для того, чтобы из этих сплавов все же можно было изготовить пусть не очень сильные, но довольно экономичные магниты. Широко развернувшиеся вслед за этим поиски новых сверх-

проводников привели к открытию сплавов и соединений с высокими критическими параметрами. Начаты были работы по созданию проволоки, кабелей, шин из сверхпроводящих материалов.

Деградация. Однако при разработке технических сверхпроводников необходимо было учесть существование такого явления, как деградация. Дело в том, что сверхпроводник в обмотке магнита работает в метастабильном состоянии. Возмущение достаточной величины может вызвать его переход в нормальное состояние. Например, для ниобий-титанового проводника при среднем поле 6 Тл температурный запас составляет ~ 2 К, т.е. достаточно небольших тепловыделений ~ 10^{-3} Дж/см^3 и сверхпроводящее состояние разрушится. Причины возмущений разнообразны – они могут быть вызваны как внешними воздействиями (механическими, тепловыми, магнитными) так и внутренними (например, неустойчивостью магнитного потока). Это явление было обнаружено с самого начала использования сверхпроводников в 60-х годах. Последствия такого явления назывались «20-амперной катастрофой» – на проводнике диаметром 0,25 мм рабочий ток не превышал 20 А . Проблема была еще и в том, что после перехода в нормальное состояние проводник, как правило, погибал, т.е. попросту сгорал. Выгорание части обмотки происходило из-за электрического пробоя – энергия, запасенная в магните, выделялась на вышедших в нормальное состояние витках. Возникла необходимость стабилизировать ток в обмотке.

Исследования показали, что основной причиной деградации является скачкообразное проникновение магнитного поля в сверхпроводник, когда при возрастании тока и поля электромагнитная сила взаимодействия флюксоида с током становится больше силы удерживающей флюксоид на дефекте и происходит срыв флюксоида. Происходит лавинообразный срыв флюксоидов, который называется скачком потока. Стабилизировать сверхпроводящее состояние можно двумя способами. Первый заключается в том, чтобы не допустить скачков потока, приводящих к возникновению нормальной фазы, второй – в том, чтобы не допустить распространения нормальной фазы по токонесущему элементу, и чтобы она не выводила весь соленоид из сверхпроводящего состояния.

В первом случае говорят о внутренней стабилизации. Поэтому сверхпроводящие обмоточные материалы состоят из нитей сверх-

проводника, окруженных нормальным металлом с высокой электропроводностью и теплопроводностью (медь, алюминий). Из них изготовляют небольшие соленоиды с запасенной энергией в несколько сотен килоджоулей. При создании крупных сверхпроводящих систем с энергией в десятки и сотни мегаджоулей делают стационарную стабилизацию, т.е. проще говоря, повышают площадь стабилизации. В этом случае сверхпроводящая часть занимает 5 – 15 % сечения обмотки, остальное – стабилизация. Иногда применяют дополнительно принудительное охлаждение, например, в теле провода создают специальные каналы для циркуляции гелия. Этим облегчается охлаждение и возврат из сверхпроводящего состояния в нормальное.

5. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИЧЕСКИМ СВЕРХПРОВОДНИКАМ

В результате исследований поведения сверхпроводников удалось сформулировать основные **требования к техническим сверхпроводникам:**

1) высокие критические свойства (температура, поле, ток);
2) устойчивость к внутренним и внешним возмущениям;
3) определенный уровень механических свойств (прочность, пластичность и т.п.);
4) удовлетворять строгим требованиям по геометрическим размерам;
5) стабильность свойств при хранении, эксплуатации и безопасность при переходе в нормальное состояние;
6) метод изготовления сверхпроводников должен отличаться технологичностью.

Технический сверхпроводник, как правило, является сложной композитной системой. Он может содержать до десятков тысяч тонких волокон микронного диаметра и состоять из компонентов с различными механическими, теплофизическими и электрическими свойствами. Поэтому требование к технологичности метода получения является очень важным. Оно означает возможность применения обычного для металлургического производства оборудования, позволяющего изготовить не слишком дорогостоящий материал, конкурентоспособный на мировом рынке.

Твистирование. Из-за того, что сверхпроводящие волокна располагаются в токопроводящей матрице, возникает магнитная связь между ними. Эта связь невыгодна и сводит на нет преимущества многоволоконности, т.е. дробления на волокна. Проводник оказывается подвержен скачкам потока, так же как и монолитный проводник. Магнитной связи можно избежать *твистированием:* свивая композит таким образом, чтобы волокна образовали геликоидальные траектории подобно прядям каната (рис.7). Это очень эффективное средство против магнитной связи во внешнем поле.

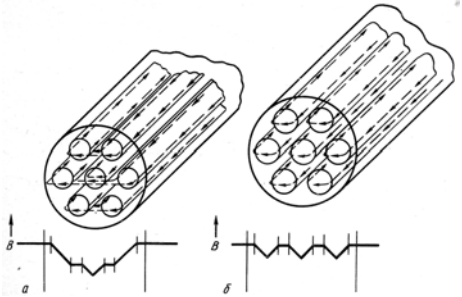


Рис.7. Композиционные проводники с магнитной связью между волокнами (*а*) с независимым поведением волокон (*б*)

6. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Известно, что сверхпроводимость в металлах является чрезвычайно распространенным явлением. Температуры перехода элементов колеблются от нескольких сотых градусов до десятков и даже сотен градусов у ВТСП материалов. Исходя из теоретических предпосылок, нет никаких препятствий для того, чтобы все металлы были сверхпроводниками. По-видимому, у многих металлов сверхпроводимость не обнаружена просто потому, что они исследованы в недостаточно чистом состоянии и при недостаточно низких температурах. Кроме того, замечено, что кристаллическое строение не является необходимым условием для существования сверхпроводимости. Было показано, что аморфные образцы, которые можно получить для многих металлов путем конденсации паров металлов на очень холодную подложку, обнаруживают сверхпроводимость.

Таблица 2. Свойства различных сверхпроводников

Сверхпроводник	Год получения	T_c, К	B_{c2}, при 4,2 К
Nb	1930	9,5	0,2*
NbZr	1962	9-11	7-9
V_3Ga, V_3Si	1964	14,5-17	21-23
Nb_3Sn	1968	17-18	24,5
Nb_3Al	1970	18,7	31
Nb_3Ge	1972	23,2	35
$Nb_3(Al_{0,8}Ge_{0,2})$	1976	20,7	41
La-Sr-Cu-O	1986	35-40	100
YBaCuO	1986	95	150*
BiSrCaCuO(2223,2212)	1987-89	102	108*
Tl…,Hg….	1990-94	125-130	-
MgB2	2002	39	15*

* при температуре 0 К

Для практического использования пригодны только те сверхпроводящие материалы, которые имеют наиболее благоприятное сочетание основных сверхпроводящих характеристик и механических свойств (табл.2).

6.1. Классификация сверхпроводников

Технические сверхпроводящие материалы можно условно разделить на две большие группы:

первая – низкотемпературные сверхпроводники (НТСП);

вторая – высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП).

В, свою очередь, НТСП делят на две подгруппы:

первая – деформируемые (NbTi, NbZr и т.д.);

вторая – недеформируемые (на основе соединений А-15, Nb_3Sn, V_3Ga и др.).

6.2. Особенности соединений со структурой А-15

Сверхпроводимость соединений со структурой типа А-15 открыта более 50 лет назад. По-видимому, такая структура благопри-

ятна для сверхпроводимости, поскольку из 73 известных фаз с подобной структурой сверхпроводимость обнаружена у 49 соединений, причем 18 из них имеют T_c, превышающую критическую температуру Nb (9,2 К). Возможно, что и остальные соединения А-15 обладают сверхпроводимостью, но только при температурах, близких к абсолютному нулю.

Первым открытым сверхпроводящим соединением с такой структурой был интерметаллид V_3Si – T_c = 17,1 , V_3Ga – T_c = =16,5/22,0, затем Nb_3Sn – T_c = 18,3 К, а B_{c2} = 23,5 Тл. Позднее, показано, что в тройном соединении $Nb_3(Al_{0,8}Ge_{0,2})$ после соответствующей термообработки $T_c \geq$ 20,7 К, B_{c2} = 41,0 Тл. Затем удалось получить двойные соединения Nb_3Al – T_c = 19,9 К, B_{c2} = =30, затем Nb_3Ga – T_c = 20,3 К и наконец Nb_3Ge – T_c = 23 К.

Долгое время эта величина – 23 К – была самой высокой среди всех сверхпроводников. Известно, что из 76 соединений А-15 46 являются сверхпроводниками.

Соединения со структурой А-15 почти всегда, за редким исключением, образуются при составе близком к стехиометрическому – A_3B. Структура А-15 (рис.8) имеет примитивную кубическую ячейку из восьми атомов и ее характерной особенностью является то, что атомы переходных металлов , т.е. атомы А образуют три взаимно перпендикулярных цепочки, атомные же подрешетки В изолированы в так называемых «карманах» этой системы цепей. Обычно фаза А-15 существует в некоторой области изменения состава, которая может включать, а может и не включать состав A_3B. Часто бывает так, что область гомогенности включает стехиометрический состав при высоких температурах, а при более низких температурах сдвигается в сторону увеличения содержания компонента А. Иногда соединения близкого к идеальному совсем не образуется.

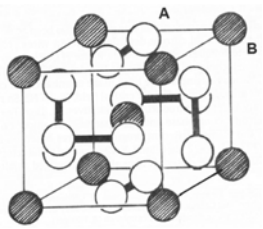


Рис. 8. Кристаллографическая структура типа А-15 (A_3B)

Атомы А – переходные металлы IVa, Va, Via групп периодической системы: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W. Атомы В – элементы IIIб и IVб групп, и металлы платиновой группы Os, Ir, Pt, Au. Отклонение от стехиометрии, образование вакансий при закалке, появление дефектов при облучении, деформации, наличие примесей приводят к нарушению симметрии и обрывам цепочек атомов А (при сохранении ОЦК подрешетки атомов В) и, следовательно, к возможному снижению T_c и B_{c2}.

Большинство фаз типа А-15 образуется по перитектическим или перитектоидным реакциям, как правило, в системах с большим количеством соединений (рис.9). Обычно соединения устойчивы в широком интервале температур. Практически все соединения этого типа гомогенны в некотором (чаще узком) интервале концентраций, области гомогенности составляют до 10-15ат %.

В области гомогенности соединений Nb_3Al и Nb_3Ga стехиометрическое соотношение соответствует температурам столь высоким, что термическое разупорядочение становится очень сильным. Соединения Nb_3Ge не существует в равновесном состоянии при стехиометрическом соотношении. Соединения Nb_3Al, Nb_3Ga и Nb_3Ge с более высокими T_c и B_{c2}, чем V_3Si, V_3Ga и Nb_3Sn при нормальных условиях содержат избыток Nb и вследствие этого значения T_c у них ниже оптимальных. На фазовой диаграмме системы Nb-Sn (рис.9) можно увидеть, что при температуре более 930 °С стабильно лишь соединение Nb_3Sn. Однако при температуре менее 845 °С стабильны еще две фазы – Nb_6Sn_5 и $NbSn_2$, при соответствующих условиях на границе двух металлов наблюдается рост всех трех фаз.

Относительная толщина слоев определяется главным образом кинетикой роста. В рассматриваемой системе наиболее быстро растет $NbSn_2$, тогда как скорость Nb_3Sn минимальна. Однако при составе 75 ат % Nb и 25 ат % Sn должен образоваться однофазный слой Nb_3Sn, так как для такой системы наиболее стабильна фаза Nb_3Sn. Она образуется по перитектической реакции при температуре 2130 °С и ~18 ат % Sn, область гомогенности максимальна при 1800 °С (от 18 до 25,1 % Sn), включая стехиометрический состав.

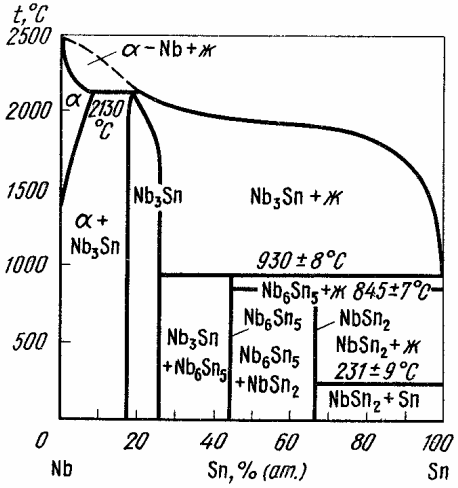


Рис.9. Диаграмма состояния Nb-Sn

7. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ А-15

Существенным недостатком этих соединений является хрупкость. Это не позволяет изготовить на их основе сверхпроводящую проволоку или ленту обычными методами деформации (обычно интерметаллическая фаза разрушается уже при деформировании на 0,2-0,5 %). Поэтому для получения таких изделий разработаны специальные методы, основанные на использовании диффузионных процессов в твердом или твердожидком состоянии.

В настоящее время известно довольно много методов получения сверхпроводников на основе соединения А-15. Это, например, так называемый метод Кунцлера, метод газотранспортных реакций, методы жидкофазной и твердофазной диффузии.

Метод Кюнцлера (или «порошок в трубе»). Впервые этот метод был предложен в 1961г. В ниобиевую трубку помещали однородную смесь порошков Nb и Sn (или Nb_2Sn и Sn) в соотношении соответствующем стехиометрическому составу. В таком виде трубку протягивали в тонкую проволоку, которая затем наматывали на соленоид. Затем проводили термообработку при температуре 900-1000 °С и в сердцевине получали соединение Nb_3Sn. Этот ме-

тод использовали также и для проводников на основе V_3Ga, $Nb_3(AlGe)$, Nb_3Al. Его недостатком является трудность регулирования состава и микроструктуры образующегося соединения.

В настоящее время этот метод усовершенствован – это так называемая PIT-технология. Процесс изготовления Nb_3Sn проводника по данной технологии в общих чертах заключается в следующем. На первом этапе необходимо получить интерметаллическое соединение Nb_2Sn в виде мелкодисперсного порошка. Далее этим соединением заполняют предварительно полученные ниобиевые трубки, покрытые медью, которая нужна при сборке композиционной заготовки в качестве стабилизации. После этого они вакуумируются и подвергаются обработке давлением для компактирования порошка, находящегося внутри. Полученные трубки профилируют на шестигранник и собирают в медный чехол. Готовая сборка заваривается, вакуумируется и подвергается обработке давлением с помощью комбинаций экструзии, прокатки и волочения до конечного размера (примерно 1мм). Во время последующей диффузионной термообработки готового провода происходит взаимодействие внутренней поверхности ниобиевых трубочек с интерметаллидом Nb_2Sn, при котором формируется сверхпроводящее соединение Nb_3Sn. Конструкция многоволоконного провода приведена на рис.10.

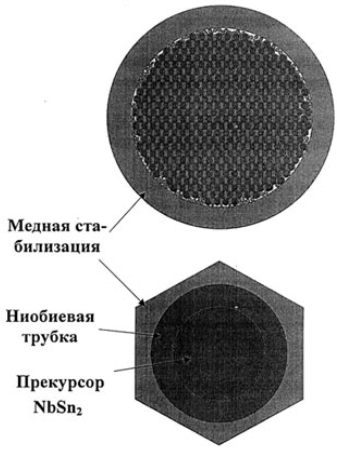


Рис.10. Конструкция проводника, изготовленного по методу «порошок в трубе»

Провода, полученные данным способом, подвергаются термообработке в течение 50-90 часов при температуре около 675 °С, что намного меньше температуры образования Nb_3Sn из чистых порошков ниобия и олова. Более низкая температура термообработки позволяет использовать более широкий спектр материалов, применяемых при намотке и последующей термообработке колец магнитов, в которых используются Nb_3Sn сверхпроводящие провода. Ниобиевая трубка подвергается неполной проработке во время отжига и, таким образом, играет роль барьера, предотвращающего диффузию олова в медную стабилизацию. При диаметре ниобиевых трубок в готовом проводе до термообработки менее 50 мкм, эффективный диаметр волокна сохраняется небольшим и, соответственно, лимитируются гистерезисные потери. Критическая плотность тока по сверхпроводящему слою также достаточно велика. Однако использование этого метода получения сверхпроводников затруднено, вследствие отсутствия в нашей стране его технологической разработки.

Метод жидкофазной реакции. Олово можно нанести на Nb фольгу при протяжке ниобиевой ленты через расплав, и в процессе нанесения или при последующей термообработке происходит образование слоя соединения Nb_3Sn. Недостатком метода являлась необходимость проведения процесса при довольно высокой температуре в интервале 900-1200 ^{o}С, что приводило к образованию крупных зерен интерметаллида. В результате материал терял механическую прочность, снижались его сверхпроводящие свойства.

Решить эти проблемы удалось при использовании так называемого метода «внутреннего источника олова». При этом источники олова в виде чистого металла или его сплава с медью распределены в медной матрице Cu/Nb композита.

Иногда используют один центральный, а иногда несколько равномерно распределенных источников Sn. Принципиальная конструкция провода с центральным источником олова приведена на рис.11.

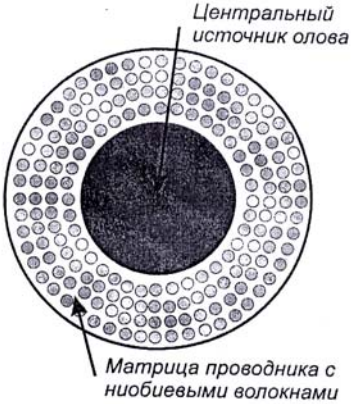


Рис.11. Конструкция провода с центральным источником олова

Наличие легкоплавкого олова в объеме композиционного прутка определяет дальнейший процесс его получения. Исключается применение операции экструзии с предварительным нагревом заготовки сверхпроводника. Требуется использование только методов холодной деформации, начиная с самого начала деформирования композиционной заготовки, что может затруднять достижение хорошей металлургической связи между элементами композиционной заготовки. Заключительная термообработка обычно проводится в несколько стадий, сначала при достаточно низких температурах (350-450 ^{o}C), для того чтобы получить бронзу при взаимодействии олова и меди и исключить вытекание олова при его нагревании. Затем отжигают при более высокой температуре для получения сверхпроводящей фазы. Несмотря на хорошие показатели по критической плотности тока (2600-2900 А/мм^2 на сечение без меди в поле 12 Тл) у проводников, полученных методом внутреннего источника олова, сложность их получения и заключительной термообработки может служить препятствием к использованию этого метода в крупномасштабных проектах.

Методы газотранспортных реакций. Например, осаждение из паровой фазы. В этом случае хлориды Nb_5Cl и $SnCl_4$, а также пары HCl подаются в горячую зону установки при температуре 700 ^{o}C, через которую протягивается лента из ниобия или нержавеющей стали. На поверхности ленты, нагретой до 1000 ^{o}C, происходит од-

новременное восстановление хлоридов с образованием слоя сверхпроводящего соединения Nb_3Sn. Этот метод применялся для получения ленты на основе Nb_3Ge с T_c 22-23 К. Для получения сверхпроводников на основе Nb_3Al, V_3Ga, $Nb_3(Al,Ge)$ можно использовать метод испарения в вакууме. Можно наносить Sn напылением, электроосаждением или погружением в расплав. Эти методы ранее применяли в США, Японии, Франции, СССР.

Методы твердофазной диффузии. Разработано несколько методов, при которых процесс образования интерметаллида происходит на стадии заключительной термообработки при твердофазной диффузии. Например, деформация закаленного твердого раствора. В соответствии с диаграммой состояния, например системы V-Ga, проводят закалку литой заготовки при большой скорости охлаждения, фиксируя при комнатной температуре высокотемпературную фазу. Затем заготовку прессуют и протягивают в проволоку, которую подвергают термообработке. В результате из твердого раствора выделяется сверхпроводящая фаза в виде тонких переплетающихся нитей V_3Ga.

Другой метод получения Nb_3Sn сверхпроводников – модифицированный метод Jelly-Roll (MJR) предложен Макдональдом. Стадии получения показаны на рис.12. Способ основан на использовании тонких листов ниобия (0,05-0,5 мм), которые прорезают и растягивают. Растянутую полосу с пустотами 45-48 % (объемн.) скручивают вместе с полоской из материала матрицы (например, бронзы, меди и т.д.), помещают в медный контейнер, герметизируют, экструдируют и затем перерабатывают в проволоку обычными способами. При необходимости используют диффузионный барьер.

При использовании процесса MJR удается добиться высокой критической плотности тока на сечении без меди, однако, при этом получаются волокна с большим эффективным диаметром (около 100 мкм и более).

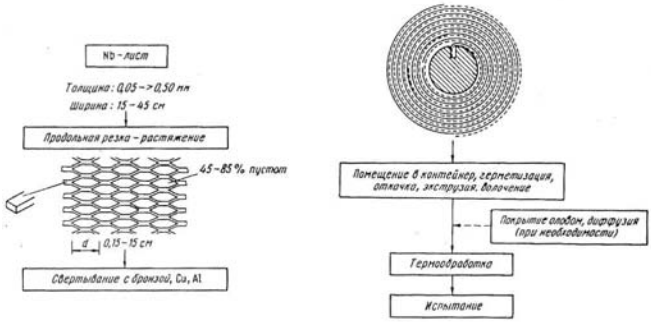


Рис.12. Схема модифицированного метода “Jelly-Roll”

В этом случае эффективным диаметром волокна является диаметр группы близко расположенных сверхпроводящих волокон, которые после диффузионной термообработки, за счет эффекта электромагнитного слияния, начинают работать как одно волокно. Естественно, такое объединение волокон приводит к значительному увеличению гистерезисных потерь.

«Бронзовый метод». Большим достижением в области создания сверхпроводников на основе фаз типа А-15 явилась разработка так называемой «бронзовой технологии». Метод получения проводников на основе соединений V_3Ga и Nb_3Sn был развит в 1969-1970 гг. Интересно, что «бронзовая технология» была независимо разработана тремя авторами из трех разных стран примерно в одно и то же время: К. Ташикавой в Японии, Кауфманом в США и Ховлетом в Великобритании. Кауфман предложил идею деформации стержней из Nb в матрице из сплава Cu-Sn, а Ташикава получил ленту на основе V_3Ga в результате реакции в твердой фазе между V и Cu-Ga. При получении проводников этим методом использовано то обстоятельство, что при повышении температуры на границах Nb/V и Cu-Sn/Ga образуется только соединение со структурой А-15. При этом удается избегать образования других фаз, получать длинномерные проводники с высоким качеством волокон, низкими гистерезисными потерями, а также с достаточно высокой критической плотностью тока. Производство сверхпроводников по данному методу можно проводить с использованием стандартного набора оборудования, имеющегося на многих промышленных предприятиях, что делает его экономически более выгодным (рис.13).

8.ОСОБЕННОСТИ БРОНЗОВОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ Nb_3Sn СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Сущность метода твердофазной диффузии (или «бронзового метода») заключается в изготовлении многоволоконного проводника путем совместной деформации композита, состоящего из Cu-Sn бронзовой матрицы и распределенных в ней тонких ниобиевых волокон (см.рис.13). При заключительной диффузионной термообработке в проводнике образуется сверхпроводящее соединение Nb_3Sn со структурой типа А-15.

Подготовка основных исходных материалов. Для получения композитов большой длины, разнородные составляющие которых имеют микронные размеры, к исходным материалам предъявляются высокие требования по химической и структурной однородности, а также по примесному составу. В связи с этим для получения сверхпроводников разработаны специальные сорта высокочистой меди, ниобия, тантала, титана, оловянной бронзы, сплава Nb-Ti и их полуфабрикатов со строго регламентированным составом и структурой.

От содержания олова в бронзе зависит количество сверхпроводящей фазы в сверхпроводнике. Обычно используют сплавы из области насыщенного α-раствора, содержащие 13-14 % олова. Эти сплавы имеют широкий интервал кристаллизации, достигающий 180 °С, что обусловливает их высокую склонность к образованию рассеянной пористости и внутрикристаллитной ликвации, приводящей к выделению по границам зерен хрупких неравновесных эвтектоидных включений, затрудняющих деформацию.

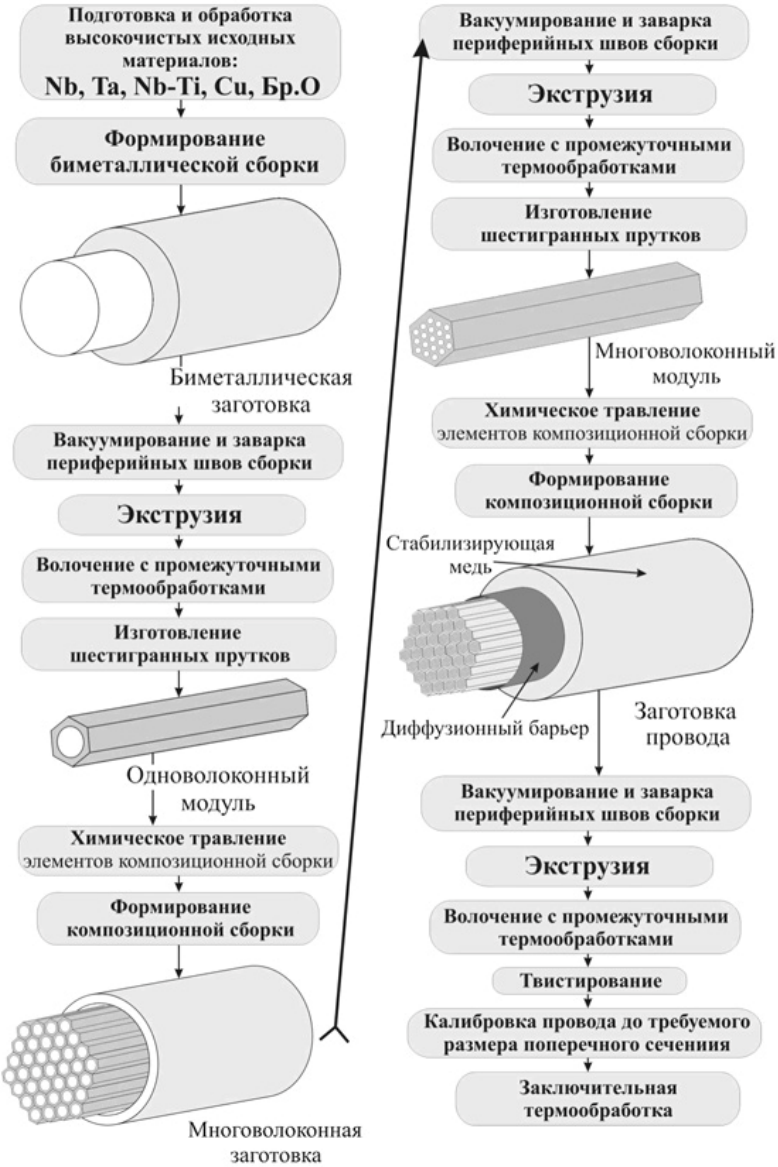
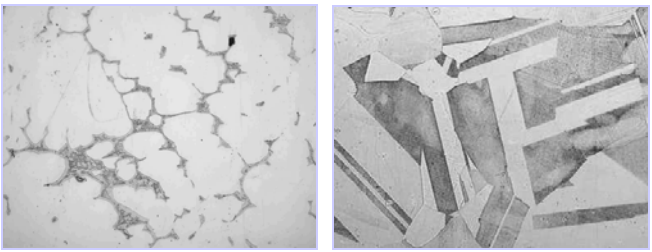


Рис.13. Схема изготовления Nb_3Sn сверхпроводников по «бронзовому методу»

Для получения как можно более однородного материала слитки оловянной бронзы подвергают гомогенизации в течение нескольких часов для растворения эвтектоида и выравнивания содержания олова по объему слитка (рис.14).

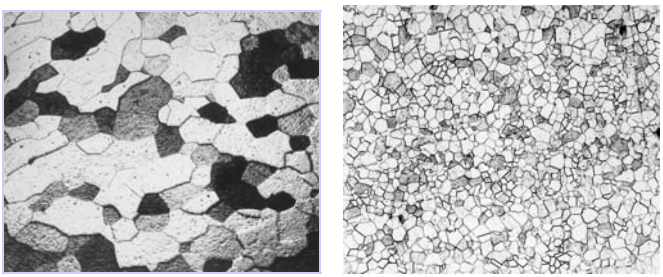
Из-за того, что бронза подвержена значительному механическому упрочнению в процессе деформации, возникает необходимость в многократных отжигах для снятия напряжений.



а б

Рис.14. Структура Cu- 14%Sn бронзы до (*а*) и после (*б*) отжига гомогенизации

Другим важным компонентом для создания сверхпроводников является ниобий. Его твердость не должна превышать 50 НВ, поскольку эта величина определяет возможность ниобия выдерживать большую степень деформации без разрушения. Чем мягче будет исходный ниобий, тем более благоприятны условия деформирования как ниобия, так и всего композита. Плавку ниобия проводят в электронно-лучевых печах, добиваясь максимального удаления примесей.



а б

Рис.15. Структура ниобиевых прутков в литом состоянии (*а*) и после рекристаллизации (*б*) с предварительной деформацией

Полученные слитки деформируют для получения прутков требуемого размера. Для улучшения механических свойств их подвергают рекристаллизационному отжигу в вакуумных печах, что обеспечивает получение не только мелкозернистой структуры, но и снятие деформационного упрочнения материала (рис.15).

Формирование биметаллических и составных заготовок. В процессе подготовки элементов для биметаллических и многокомпонентных составных заготовок основное внимание уделяется качеству их поверхности, так как наличие инородных включений и дефектов может привести к нарушению геометрии проводника и его обрывности в процессе деформации, а также к замедлению процесса образования сверхпроводящего соединения. Для контроля в этом случае применяется визуальный осмотр прутков и вихретоковый контроль. Также важным является отсутствие кривизны прутков и их точные геометрические размеры, поскольку необходимо стремиться к достижению максимально возможной плотности сборки. Недостаточная плотность сборки при деформации может привести к искажению геометрии поперечного сечения выдавленного прутка, а, следовательно, и к ухудшению критических свойств готового проводника.

Сборка многоволоконной заготовки. Экструзия. Для получения более плотной упаковки многоволоконной сборки используют прутки бронзы и ниобия шестигранного сечения. Их помещают в бронзовый контейнер в заранее подготовленной последовательности до достижения степени заполнения более 90 %. Затем контейнер закрывают бронзовыми или медными крышками, заваривают и вакуумируют. Подготовленная таким образом сборка подвергается экструзии. Температура выдавливания композита ниобий-бронза выбирается такой, чтобы различие между свойствами бронзы и ниобия было минимальным. Кроме того, температура нагрева сборки перед выдавливанием должна быть ниже температуры образования Nb_3Sn, поскольку наличие хрупкой фазы приводит к ухудшению механических свойств композита при последующем волочении и снижению критических токов готового сверхпроводника.

Волочение с промежуточными термообработками. Выдавленные прутки подвергают деформации холодным волочением, чередуя ее с промежуточными отжигами при температуре 450-

550 °C для снятия сильного наклепа бронзовой матрицы через 40-50 % деформации.

На заключительных этапах процесса изготовления композиционная проволока подвергается твистированию (скручиванию вокруг собственной оси) с требуемым шагом и калибровке.

Окончательный диффузионный отжиг, в процессе которого на волокнах образуются слои сверхпроводящего соединения Nb_3Sn, проводится в вакууме при температурах 550-800 °C в течение десятков и даже сотен часов. Толщина слоя Nb_3Sn и его структура вследствие диффузионного характера взаимодействия ниобия и бронзы определяется температурой и временем отжига, содержанием олова в бронзе, конструкцией проводника.

8.1. Процесс образования интерметаллического соединения Nb_3Sn

Для лучшего понимания процессов роста в бронзовой технологии необходимо рассмотреть соответствующую тройную фазовую диаграмму Nb-Cu-Sn (рис.15). Для этой системы характерно образование однофазного слоя соединения со структурой А-15, многофазных слоев несверхпроводящих соединений и слоев, содержащих фазу А-15 вместе с несверхпроводящими соединениями.

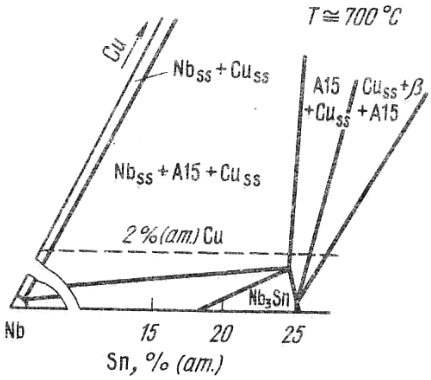


Рис.16. Фазовая диаграмма системы Nb-Cu-Sn при температуре около 700 °C

В системе Nb-Cu-Sn кроме твердых растворов на основе Nb, Cu и Cu-Sn стабильна лишь фаза со структурой А-15. На тройной фазовой диаграмме видно, что диффузионный путь из твердого раствора Cu-Sn в твердый раствор Nb-Sn проходит через фазу Nb_3Sn со структурой А-15. Таким образом, на границе ниобия и твердого раствора Cu-Sn (или бронзы) образуется только эта фаза. С термодинамической точки зрения движущей силой диффузии является наличие градиентов химических потенциалов компонентов в различных точках системы. Причем в системе, в которой протекает диффузионное взаимодействие, возможен случай, когда поток атомов какого-либо компонента направлен от точки с меньшей концентрацией к точке с большей концентрацией. Именно такая диффузия имеет место при образовании сверхпроводящего соединения в результате взаимодействия ниобия с оловянной бронзой, когда поток атомов олова направлен от точки с меньшей концентрацией (бронза) к точке с большей концентрацией (соединение Nb_3Sn).

В отличие от случая непосредственного взаимодействия ниобия с оловом здесь при температурах 550 – 850 °С не происходит образования и роста богатых легкоплавким компонентом фаз. В диффузионной зоне такой пары может образовываться и расти только соединение Nb_3Sn, поскольку химический потенциал олова в бронзе меньше, чем в соединениях Nb_6Sn_5 и $NbSn_2$, но больше, чем в интерметаллиде Nb_3Sn и ниобии.

Наличие градиента химических потенциалов является условием необходимым, но недостаточным для протекания реактивной диффузии. Окончательно возможность формирования слоя интерметаллического соединения определяется кинетикой процесса, которая, в свою очередь, зависит от скорости непосредственно химической реакции на границе раздела фаз и скорости доставки реагентов в зону реакции.

Исследования диффузионной подвижности олова в бронзе показали, что его коэффициент диффузии на несколько порядков выше, чем параметр роста слоя Nb_3Sn. Следовательно, диффузия этого элемента в бронзе не может быть фактором, лимитирующим скорость роста слоя Nb_3Sn. Определено, что фактором, контролирующим скорость роста слоев Nb_3Sn, является величина потока олова из бронзы к поверхности слоя, которая, в свою очередь, определяется разностью химических потенциалов этого элемента в бронзе и

слое. Резкое снижение скорости роста слоя Nb_3Sn при уменьшении концентрации олова в бронзе является следствием уменьшения активности этого элемента в ней. Подтверждено, что коэффициент диффузии олова в интерметаллиде Nb_3Sn превосходит коэффициент диффузии ниобия в этом соединении на несколько порядков и рост слоя сверхпроводящего интерметаллида происходит при предпочтительной диффузии атомов олова в ниобий.

8.2. Кинетика роста сверхпроводящего слоя

При исследовании кинетики роста слоев Nb_3Sn в проводниках, получаемых по «бронзовой технологии», было установлено, что зависимость толщины Nb_3Sn слоя d от времени термообработки τ подчиняется зависимости: $d = k\tau^n$, где k – константа, определенная для композита данной конструкции. Если процессом, контролирующим скорость образования слоя Nb_3Sn, является диффузия через слой уже образовавшегося соединения, то скорость роста должна подчиняться параболическому закону (n = 0.5). Если имеет место диффузия по границам зерен и размер зерен увеличивается в течение времени отжига, скорость роста будет уменьшаться по мере того, как олово будет уходить из бронзы, и показатель степени n будет меньше 0,5. Присутствие трещин в растущих слоях Nb_3Sn будет давать возможность олову поступать прямо на границу роста фазы и будет наблюдаться тенденция к независимости скорости роста слоя от его толщины (n=1).

В технических многожильных проводниках, где количество ниобиевых волокон может достигать десятков тысяч, в процессе образования слоев Nb_3Sn происходит резкое обеднение матрицы по олову, и рост слоя этого интерметаллида замедляется, так что показатель степени n становится меньше 0,5.

Как видно на рис.17, наиболее интенсивный рост слоя происходит на первой стадии взаимодействия, затем образовавшийся слой становится препятствием для диффузии олова и рост слоя замедляется. Увеличение длительности отжига при низких температурах становится малоэффективным.

Следует отметить, что скорость роста слоев Nb_3Sn в многожильных проводниках существенно зависит от их конструкции и на нее весьма сильное влияние может оказывать легирование мате-

риалов матриц и волокон различными элементами. Вследствие диффузионного характера образования может наблюдаться градиент концентрации олова по толщине сформировавшегося слоя Nb_3Sn, который может достигать нескольких процентов.

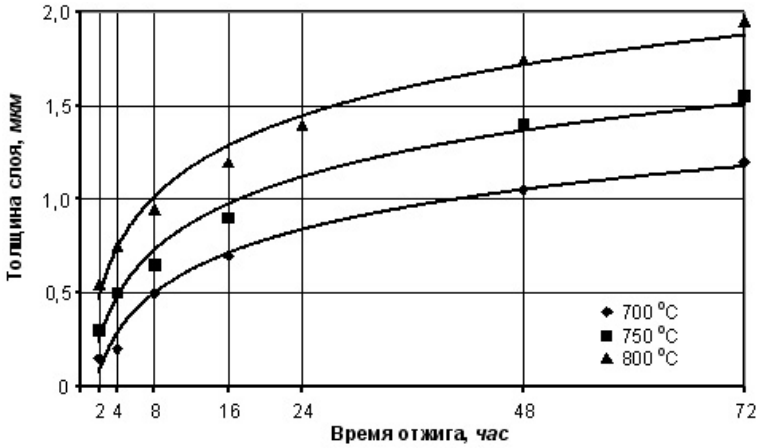


Рис.17. Кинетика роста слоя Nb_3Sn

Повышение температуры отжига способствует ускорению процесса образования сверхпроводящей фазы, однако одновременно происходит процесс роста зерен, который отрицательно сказывается на токонесущей способности сверхпроводника (рис.18).

Известно, что плотность критического тока в сверхпроводниках зависит от количества центров пининга флюксоидов (другими словами, точек закрепления квантов магнитного потока), а такими центрами в сверхпроводниках на основе соединения А-15 являются в основном границы зерен сверхпроводящей фазы. Поэтому токонесущая способность таких проводников зависит не только от количества, но и от качества сверхпроводящей фазы. В первую очередь, от размера зерен в слоях Nb_3Sn, а также от их формы. Морфология микроструктуры слоя Nb_3Sn, образующегося при взаимодействии ниобия с оловянной бронзой, качественно может быть охарактеризована следующей схемой (рис.19).

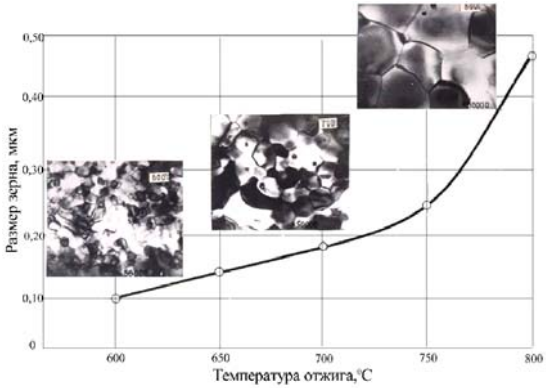


Рис.18. Зависимость толщины слоя Nb_3Sn и его зеренной структуры от температуры диффузионного отжига

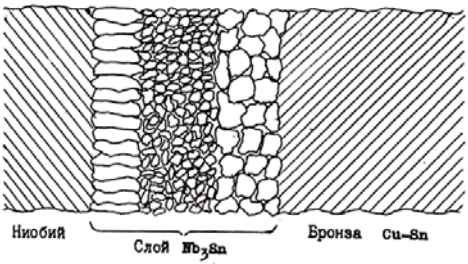


Рис.19. Схематический вид микроструктуры слоя Nb_3Sn, полученного при твердофазном взаимодействии ниобия с оловянной бронзой в многожильном проводнике

Было установлено, что слой сверхпроводящего интерметаллида А-15 может состоять из трех концентрических зон, окружающих сердцевину жилы из непрореагировавшего ниобия. Внутренняя зона, граничащая с ниобием, состоит из столбчатых зерен большого размера; центральная зона содержит мелкие равноосные зерна, которые, возможно, возникают из столбчатых во время роста слоя. Внешняя зона, граничащая с бронзовой матрицей, состоит из относительно больших равноосных зерен, которые выросли в процессе термообработки из зерен центральной зоны. Следует отметить, что соотношение размеров указанных зон существенным образом зависит от режимов термообработки, легирования материалов волокон

и матрицы, конструкции проводников, формы и геометрических размеров волокон в них.

Рассмотренные условия образования интерметаллических соединений, формирующихся при твердофазном взаимодействии, особенности строения являются важнейшими факторами, определяющими количество, состав и структуру сверхпроводящих интерметаллидов, а значит, и обусловливающими их критические свойства.

9. МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ КРИТИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Nb_3Sn СВЕРХПРОВОДНИКОВ

Увеличение содержания олова в бронзе. Высокая плотность критического тока достигается в «бронзовых» проводниках при использовании в композите оловянной бронзы с максимально возможным содержанием олова, которое не приводит к серьезным осложнениям при ее деформации как в горячем, так и в холодном состояниях. В настоящее время содержание олова в используемой бронзе повышено до 14-14,5 мас.%. Однако проводятся исследования по увеличению концентрации олова до 15 и 16 %.

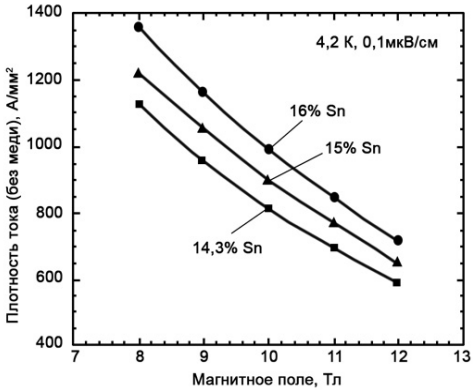
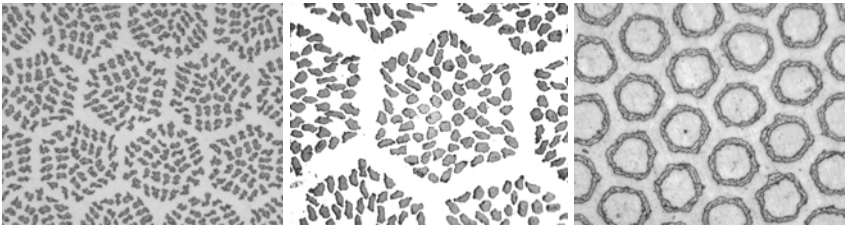


Рис.20. Зависимость плотности критического тока (на сечении без меди) от поля для проводников с различным содержанием олова в бронзе

На рис.20 показана зависимость критической плотности тока на сечении без меди в полях 8-12 Тл для проводников с различным

содержанием олова в бронзе. Все результаты получены после отжига при температуре 700 °С в течение 200 ч. Как видно на рис.20, критическая плотность тока на сечение без меди проводника с содержанием олова в бронзе 16% выше, чем с концентрацией 14,3 %. Однако применение такой бронзы увеличивает сложность процесса изготовления сверхпроводника, поскольку в структуре появляется вторая хрупкая составляющая, которая существенно затрудняет деформацию композита. Получение бронзы с повышенным содержанием олова требует разработки новых, дорогостоящих методов.

Оптимизация конструкции Nb_3Sn сверхпроводников. Важной особенностью многожильных проводников на основе соединения Nb_3Sn, отожженных по одному и тому же режиму, является зависимость конструктивной плотности тока в различных магнитных полях от диаметра проводника. При уменьшении диаметра проводника, а, следовательно, и диаметра ниобиевых волокон, конструктивная плотность тока в полях меньше 12 Тл возрастает, в то время как в более высоких полях она снижается. Так, в поле 8 Тл при уменьшении диаметра проводника с 1,5 до 0,5 мм конструктивная плотность тока возрастает более чем в 1,5 раза, однако дальнейшее уменьшение диаметра проводника до 0,3 мм приводит к снижению этой характеристики. В поле 16 Тл, наоборот, конструктивная плотность тока возрастает при увеличении диаметра проводника до 1 мм, а затем несколько снижается. Высокое значение токонесущей способности в средних магнитных полях у проводников меньшего диаметра объясняется формированием на тонких волокнах слоев Nb_3Sn с более мелкозеренной структурой, в то время как размер зерна в слоях этого интерметаллида на волокнах большего диаметра увеличен. Слои Nb_3Sn, образовавшиеся на волокнах большего диаметра, в меньшей степени подвержены воздействию сжимающих напряжений от бронзовой матрицы и, следовательно, имеют большее значение верхнего магнитного поля.



а) б) с)

Рис.21. Фрагменты структуры поперечного сечения сверхпроводников с различным количеством и формой волокон: *а* – для ИТЕР (сдвоенные волокна); *б* – для высоких полей (цепочки); *с* – экспериментальные (кольцевые волокна)

Этим объясняется большая конструктивная плотность тока в высоких магнитных полях по сравнению с проводниками малых диаметров. Отмечено, что в области высоких полей размер зерна менее важен для токонесущей способности, которая определяется, главным образом, величиной верхнего критического поля.

При создании проводников также варьируется объемное соотношение бронзы и ниобия, размер и количество волокон в нем, равномерность их распределения по сечению бронзовой матрицы, наличие диффузионных барьеров и стабилизирующих материалов и т.д.

При заданной объемной доле ниобия в проводнике увеличение количества волокон приводит, соответственно, к уменьшению их диаметра. Это обусловливает заметное возрастание поверхности взаимодействия Nb/Cu-Sn, что в значительной степени ускоряет процесс нарастания сверхпроводящей фазы. Такое увеличение количества сверхпроводящей фазы при повышении числа волокон в проводнике обеспечивает возрастание токонесущей способности (рис.21).

Оптимизация режима диффузионного отжига. Формирование соединения Nb_3Sn в многожильных проводниках при диффузионном взаимодействии ниобиевых волокон с оловом из бронзовой матрицы является сложным процессом, при проведении которого должны быть учтены все факторы, определяющие состав, структуру, механические и сверхпроводящие свойства рассматриваемых материалов. Важнейшими параметрами, регламентирующими диффузионные процессы, а значит и характеристики качества фазы Nb_3Sn, являются режимы и условия термообработки многожильных проводников на основе этого интерметаллида. Исследование

влияния режимов термообработки на состав образующихся слоев Nb_3Sn показало, что ни один режим отжига не обеспечивает получения интерметаллида стехиометрического состава. Однако с увеличением температуры отжига содержание олова в слое Nb_3Sn возрастает, что приводит к увеличению периода решетки сверхпроводящей фазы и приближению ее состава к стехиометрическому.

Значения критической температуры взаимосвязаны с характеристиками состава сверхпроводящей фазы. Важно, что повышение температуры термообработки позволяет приблизить состав фазы Nb_3Sn к стехиометрическому, увеличить критическую температуру и, следовательно, верхнее критическое поле этого интерметаллида. Однако отжиг при более низкой температуре позволяет создать мелкозернистую структуру слоя Nb_3Sn, что положительно сказывается на его токонесущей способности, но критическая температура и верхнее критическое поле при этом не являются максимальными.

Для получения высокой критической плотности тока необходимо создать мелкозеренную структуру в Nb_3Sn волокнах. Для этого используют ступенчатую термообработку. На первой низкотемпературной ступени отжига формируется мелкозернистая структура слоя Nb_3Sn, а на второй ступени, при более высокой температуре, состав этого интерметаллида приближается к стехиометрическому и увеличивается толщина слоя. Ступенчатая термообработка по режиму 575 ^{o}C 200 ч + 650 ^{o}C 150 ч используется для сверхпроводников на основе Nb_3Sn, получаемых бронзовым методом для ИТЭР. Такой режим был применен для термообработки модельной российской катушки – вставки тороидального поля (КВПТО), тестирование которой успешно прошло в Японии в 2001 году (рис. 22).

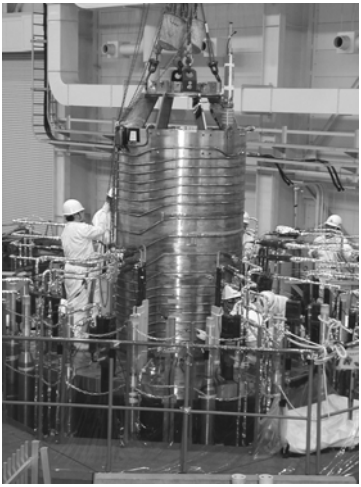


Рис.22. Подготовка к тестированию модельной российской катушки – вставки тороидального поля (КВПТО) в Японии в 2001 году

Влияние легирования на токонесущую способность Nb_3Sn сверхпроводников. Одним из наиболее перспективных методов повышения токонесущей способности сверхпроводников на основе Nb_3Sn, особенно в полях более 12 Тл, является легирование. При легировании компонентов Nb_3Sn проводников, наряду с металлургическим, применяют также искусственное легирование.

Металлургическое легирование – введение добавочных элементов в расплав металла основы, т.е. сплавление компонентов.

Искусственное или диффузионное легирование – способ легирования, при котором обогащение металла или сплава легирующим элементом осуществляется в процессе твердофазной диффузии.

При использовании легирования появляются возможности изменения физико-механических свойств многожильных проводников на основе Nb_3Sn. Как правило, оно применяется с целью улучшения деформируемости композита, ускорения образования слоев Nb_3Sn, увеличения критических характеристик и улучшения эксплуатационных свойств. Легирующие добавки можно вводить как в материал матрицы, так и в волокна или одновременно в обе составляющие.

Исследования показали, что многие легирующие элементы ока-

зывают благоприятное влияние на критические характеристики фазы Nb_3Sn. Но предпочтение отдают тем легирующим элементам, которые не приведут к ухудшению деформируемости ниобиевых волокон и бронзовой матрицы, не будут дорогими и дефицитными и дадут наибольший эффект в повышении токонесущей способности сверхпроводников. В частности, такими добавками в материал волокон считаются титан, гафний и тантал.

Например, проведенные исследования показали, что в полях выше 12 Тл плотность критического тока проводников легированных ~2ат.%Ti повышается. Это может быть связано с формированием в легированных проводниках дополнительных центров пиннинга, присутствие которых перекрывает недостаток стехиометрии фазы Nb_3Sn и выявляет приоритет действия таких дефектов, как дисперсные частицы «TiCu», карбида, нитрида и оксида титана в увеличении токонесущей способности. Кроме того, установлено, что добавление титана в ниобий увеличивает верхнее критическое поле в результате увеличения сопротивления в нормальном состоянии. При производстве композиционных сверхпроводников на основе Nb_3Sn использование сплава Nb-2ат.%Ti может осложнять процесс получения из-за его пониженной пластичности.

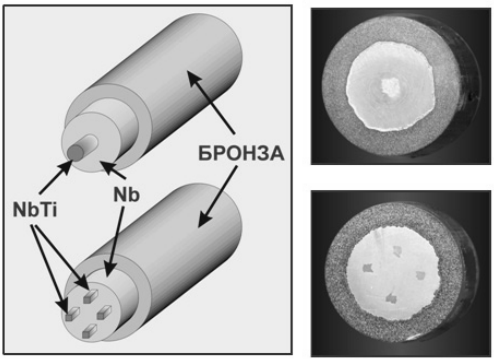


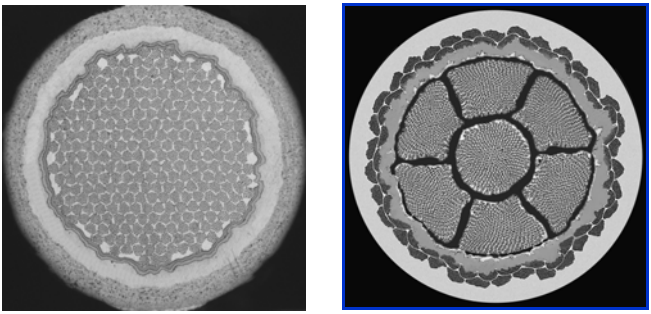
Рис.23. Искусственное легирование Nb волокон сплавом НТ-50

Для облегчения процессов деформации композиционных прутков при изготовлении Nb_3Sn сверхпроводника применяют метод так называемого «искусственного» легирования волокон, при кото-

ром в ниобиевое волокно помещают вставки из титана или ниобий-титанового сплава, с достаточно высокой пластичностью (рис.23). Диффузия титана в ниобий происходит одновременно с диффузией олова при заключительной термообработке готового сверхпроводника.

Повышение прочностных свойств Nb_3Sn сверхпроводников. Одним из недостатков Nb_3Sn сверхпроводников является высокая чувствительность сверхпроводящих свойств к деформации. При использовании Nb_3Sn проводников возникает опасность деградации критического тока единичного проводника, вследствие его возможной деформации в поперечном сечении при изготовлении кабеля. Помимо этого с увеличением уровня токонесущей способности и магнитного поля увеличивается вероятность повреждения обмоток магнитной системы под действием силы Лоренца. Для предотвращения возникновения подобных явлений в единичных проводниках и кабелях требуется увеличение механической прочности сверхпроводников. Этого можно достичь, если ввести в состав композита единичного сверхпроводящего провода высокопрочный материал, обладающий хорошей деформируемостью в холодном состоянии.

Повысить прочность сверхпроводящего провода можно путем упрочнения матричного материала, в котором распределены ниобиевые волокна, например, введением волокон из тантала или увеличением толщины диффузионного барьера из более прочного материала (обычно тантала). Однако увеличение объемной доли тантала как материала диффузионного барьера приведет к пропорциональной потере конструктивной плотности проводника и к существенному увеличению его стоимости. В настоящее время одним из перспективных способов упрочнения проводников является использование упрочненной стабилизации, обладающий достаточно высокими электропроводными свойствами (рис.24).



а) б)

Рис.24. Упрочненные сверхпроводники, полученные по бронзовому методу (*а*) и по методу внутреннего источника олова (*б*)

В ранних исследованиях предлагалось использовать в качестве упрочняющего материала компонента внутреннеокисленный сплав Cu-0.7 %Al_2O_3, затем японские исследователи предложили для упрочнения многоволоконных Nb_3Sn сверхпроводников, получаемых по бронзовой технологии, большую часть медной стабилизации заменить высокопрочным и высокоэлектропроводным сплавом Cu-Nb.

Эти сплавы представляют собой псевдосплавы меди с ниобием. Благодаря особенностям диаграммы Cu–Nb (рис.25), в которой отсутствуют промежуточные интерметаллические фазы, в процессе кристаллизации возможно образование структуры, содержащей в практически чистой высокоэлектропроводной медной матрице выделения ниобия, обеспечивающие прочность композиционного материала.

Для получения таких сплавов используется метод «плавка – деформация», сходный с «бронзовым» методом получения сверхпроводников, что делает их более удобными для применения.

Для введения упрочняющего элемента в конструкцию сверхпроводника используют два метода:

из слитка Cu-Nb получают трубную заготовку и помещают ее в пространство между наружным медным чехлом и диффузионным барьером;

из слитка Cu-Nb вначале изготовливают прутки, которые затем размещают в два слоя в пространстве между наружным медным чехлом и диффузионным барьером.

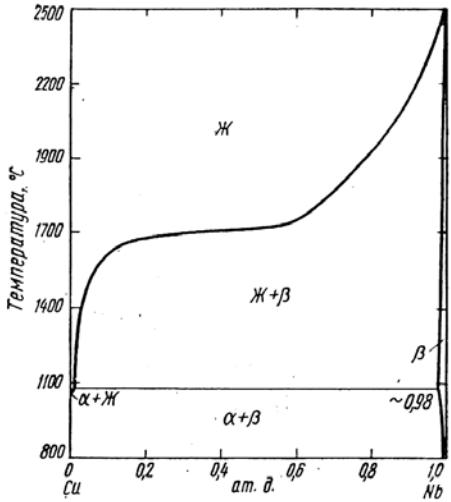


Рис.25. Диаграмма состояния сплавов системы Cu-Nb

Показано, что в проводниках диаметром 0,8 мм с упрочненной стабилизацией после отжига для снятия напряжений в бронзовой матрице значения предела прочности и предела пропорциональности, соответственно, в 1,6 и 2,1 раза выше, чем в не упрочненных проводниках. После реакционного отжига различия в прочностных свойствах сохранялись и составляли, соответственно, 1,6 и 1,7.

Провод, упрочненный микрокомпозиционным сплавом Cu-Nb, допускает заметно большие деформации без потери токонесущей способности, и максимум токонесущей способности достигается при 0,5 % удлинения, в то время как в не упрочненном образце уже при деформации более 0,3 % наблюдается деградация токонесущей способности (рис.26).

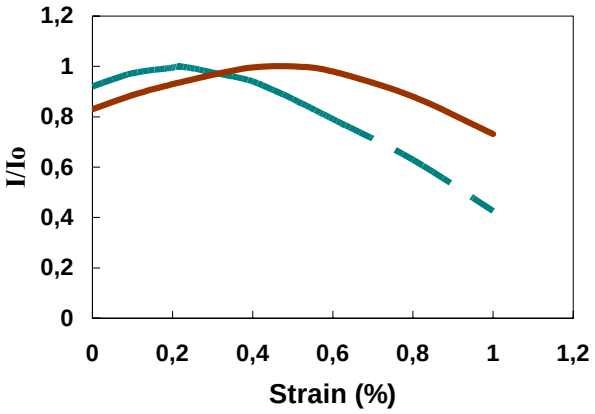


Рис.26. Зависимость критической плотности тока от величины растягивающих напряжений в упрочненном (сплошная) и неупрочненном (пунктирная линия) проводниках

Таким образом, для повышения токонесущей способности сверхпроводников и улучшения их механических свойств в основном используют следующие методы:

увеличение содержания олова в бронзе;

оптимизация конструкции сверхпроводника;

оптимизация режима диффузионного отжига;

введение легирующих добавок;

введение упрочняющих элементов.

Контрольные вопросы

1. Соотношение каких параметров позволяет подразделить сверхпроводники на сверхпроводники I и II рода?
2. С чем связано проникновение магнитного поля в сверхпроводник в смешанном состоянии?
3. Чем объясняется необходимость создания многоволоконных конструкций сверхпроводников?
4. Почему для получения сверхпроводников на основе фазы А-15 необходимы специальные методы получения?
5. Какие основные методы используют для промышленного получения сверхпроводящих проводов на основе фазы А-15?
6. С чем связана необходимость разработки специальных сортов исходных материалов для получения Nb_3Sn сверхпроводников, получаемых бронзовым методом?
7. В чем состоят особенности кинетики формирования сверхпроводящей фазы Nb_3Sn?
8. Почему заключительная диффузионная термообработка сверхпроводников, получаемых методом внутреннего источника и бронзовым методом, проводится в несколько стадий?
9. Какие способы легирования используют для введения титана в Nb_3Sn сверхпроводники и почему?
10. Как зависит критический ток Nb_3Sn сверхпроводников от состава сверхпроводящей фазы и ее структуры?
11. Как связана величина критического тока Nb_3Sn сверхпроводников с их прочностными характеристиками?

Список рекомендуемой литературы

Основная:

1. Буккель В. Сверхпроводимость. — М.: Мир, 1975.

2. Металлургия сверхпроводящих материалов: Пер. с англ. / Под ред. Т. Люмана, Д. Дью-Хьюза. — М.: Металлургия, 1984.

3. Шиков А.К., Воробьева А.Е., Никулин А.Д. Многожильные сверхпроводники на основе Nb_3Sn. Обзор.– М.: ЦНИИ атоминформ, 1986.

4. Металловедение и технология сверхпроводящих материалов: Пер. с англ. / Под ред. С. Фонера, Б. Шварца. — М.: Металлургия, 1987.

5. Черноплеков Н.А. Сверхпроводниковые технологии: современное состояние и перспективы практического применения. // Вестник РАН. 2001. Т.71. № 4. С.303 — 319.

6. Никулин Ф., Шестаков В., Шиков А. Получение и свойства многожильных сверхпроводников на основе интерметаллических соединений со структурой типа А-15. — М.: Изд-во ВНИИНМ, №14(14), 1976.

7. Шиков А. Российские низкотемпературные сверхпроводники. // Национальная металлургия. 2004. №2.

Дополнительная:

1. Сверхпроводники в энергетике. / В.А. Веников, Э.Н.Зуев, В.С. Околотин. — М.: Энергия, 1975.

2. О сверхпроводимости и о сверхтекучести. Автобиография./ В.Л. Гинзбург. Изд-во физико-математической литературы, 2006.

3. Мнеян М.Г. Сверхпроводники в современном мире. — М.: Просвещение, 1991.