



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

233473

(11)

(B1)

(22) Prihlásené 10 12 82
(21) (PV 9007-82)

(51) Int. Cl.³

H 01 B 12/00

(40) Zverejnené 13 08 84

(45) Vydané 15 09 86

(75)

Autor vynálezu

NEUSCHL JOZEF ing., SYNAK DUŠAN ing., CSc., JERGEL MILAN ing. CSc.,
IVAN JOZEF ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob zvýšenia parametrov supravodičov
z intermetallickej zlúčeniny Nb₃Sn

Účelom vynálezu je zvýšiť hrúbku vrstvy Nb₃Sn a kritický prúd difúzných Nb₃Sn supravodičov. Uvedeného účelu sa dosiahne tým, že povrchovo oxidovaná podložka zo zliatiny nióbu a zirkónia sa po disociačnom žíhaní podrobí tepelnému spracovaniu, počas ktorého sa vo vrstve podložky presýtenej kyslíkom vytvára veľké množstvo nových častíc suboxidu nióbu Nb₄O. Tieto častice vytvárajú nové vysokodifúzne dráhy, umožňujúce rýchlejšiu difúziu cínu do podložky a tým aj tvorbu hrubších vrstiev Nb₃Sn. Takto pripravená a cínom alebo zliatinou cínu pokovená podložka sa potom podrobí difúznemu žíhaniu.

Vynález sa týka spôsobu zvýšenia parametrov supravodičov z intermetallickej zlúčeniny Nb_3Sn , pripravovaných metódou difúzie z kvapalnej fázy a určených hlavne na použitie v supra-
vodivých kábloch.

Jeden zo spôsobov výroby difúzných Nb_3Sn supravodičov s vysokými kritickými prúdmi a prúdovými hustotami je založený na difúzii cínu z kvapalnej fázy do podložky so zliatinou nióbu a zirkónia, ktorej povrchová vrstva je presýtená kyslíkom. Uvedený spôsob výroby zahŕňa nasledovné technologické operácie: povrchová oxidácia, disociačné žihanie, pokovenie podložky cínom alebo zliatinou cínu a následné difúzne žihanie. Pritom disociačné žihanie a pokovenie je možné uskutočniť oddelene alebo spojiť do jednej operácie. Pri vhodne zvolených parametroch procesov povrchovej oxidácie a disociačného žihania vzniká na povrchu podložky vrstva nióbovej matrice presýtená kyslíkom, ktorá má pozitívny vplyv na tvorbu Nb_3Sn a spolu s časticami kysličníku zirkoničitého ZrO_2 zabezpečuje dosiahnutie vysokého kritického prúdu supravodiča. U takto pripravených supravodičov dosahuje vrstva Nb_3Sn v závislosti od podmienok difúzneho žihania hrúbku 1,5 až 5 μm a kritický prúdovú hustotu do $2 \cdot 10^{10} A \cdot m^{-2}$ v kolmom magnetickom poli $B = 5 T$ pri teplote 4,2 K, čo u supravodivej Nb_3Sn pásky širokej 10 mm predstavuje v rovnakých podmienkach kritický prúd 600 A až 1 400 A.

Uvedený spôsob výroby Nb_3Sn supravodičov má z hľadiska požiadaviek, ktoré sú kladené na supravodiče určené pre aplikáciu v supravodivých kábloch závažný nedostatok v tom, že v takto pripravených supravodičoch dochádza k vysokým stratám prenášanej elektrickej energie v dôsledku drsného povrchu vrstvy Nb_3Sn . Tieto straty u supravodivých pásek dosahujú hodnoty 0,1 až 1 W na $1 m^2$ plochy supravodiča pri transportnom prúde 50 A na 1 mm šírky supravodivej pásky. Pri zohľadnení geometrie supravodiča a závislosti strát na teplote vychádza, že pri transportnom prúde 50 A/1 mm by straty v Nb_3Sn páskach určených pre supravodivý kábel nemali byť väčšie ako 0,1 W/1 m^2 pri teplote 4,2 K. Vzhľadom na to, že veľkosť strát je okrem objemového pinningu fluxoidov silne závislá aj na stave povrchu Nb_3Sn , je možné straty výrazne znížiť odstránením drsného a pórovitého povrchu vrstvy Nb_3Sn . Existujú tri možnosti ako vyhladiť povrch Nb_3Sn : chemickým oleptaním, elektrolytickým alebo mechanickým leštením, pričom k zníženiu strát o 1 až 2 rády na hodnoty menšie ako cca 0,05 W/ m^2 pri transportnom prúde 50 A/mm a teplote 4,2 K je potrebné odstrániť povrchovú vrstvu Nb_3Sn o hrúbke minimálne 1 až 2 μm . Pri hrúbke vrstvy Nb_3Sn 1,5 až 5 μm však odstránenie povrchového sloja o hrúbke 1 až 2 μm má za následok výrazné zníženie hodnoty kritického prúdu a uvedená hrúbka Nb_3Sn neposkytuje záruku, že v dôsledku náhodných fluktuácií parametrov procesu vyhladzovania nedôjde k lokálnemu prerušeniu vrstvy Nb_3Sn .

Spomínané problémy, ktoré vznikajú pri vyhladzovaní povrchu Nb_3Sn , je možné odstrániť zväčšením hrúbky vrstvy Nb_3Sn pri súčasnom zachovaní jej kritickej prúdovej hustoty. Experimentálne sa zistilo, že pre rôzne teploty je hrúbka vrstvy Nb_3Sn úmerná t^m , kde t je doba difúzie a exponent m charakterizuje podmienky prípravy Nb_3Sn . Keďže pri difúzii cínu z kvapalnej fázy býva m menšie ako 0,5, je neefektívne v podmienkach kontinuálnej výroby Nb_3Sn supravodičov zväčšovať hrúbku vrstvy Nb_3Sn prostým predĺžovaním doby difúzneho žihania. Podstatne väčší prínos je možné očakávať od zmeny exponenta m , t.j. od ovplyvnenia podmienok prípravy vrstvy Nb_3Sn .

Uvedenú problematiku rieši navrhovaný spôsob zvýšenia parametrov Nb_3Sn supravodičov, ktorý umožňuje pri rovnakých podmienkach difúzneho žihania vytvárať vrstvu Nb_3Sn o väčšej hrúbke. Podstata vynálezu spočíva v tom, že podložka zo zliatin nióbu a zirkónia, ktorej povrchová vrstva je presýtená kyslíkom, sa v intervale medzi technologickými operáciami disociačného a difúzneho žihania podrobí tepelnému spracovaniu vo vákuu alebo i inertej atmosfére, počas ktorého sa vo vrstve podložky presýtenej kyslíkom vytvárajú častice suboxidu nióbu Nb_4O . Pomocou selektnej elektrónovej difrakcie a elektrónového rastrovacieho mikroskopu sa zistilo, že suboxid Nb_4O má kubickú mriežku s parametrom $a = 0,69 nm$ a plošná hustota jeho častíc, ktoré majú priemer 0,1 až 0,4 μm , dosahuje hodnoty 10^7 častíc na $1 mm^2$. Keďže difúzia po hraniciach zŕn a fáz vyžaduje podstatne nižšiu aktivačnú energiu ako difúzia objemová, vytvárajú tieto častice nové vysokodifúzne dráhy, v dôsledku čoho sa vytvá-

rajú hrubšie vrstvy Nb_3Sn a supravodič má vyšší kritický prúd. Ak sa disociačné žihanie a pokovenie uskutočňujú oddelene, je možné uvedené tepelné spracovanie urobiť pred alebo po pokovení. V prípade, že disociačné žihanie a pokovenie sa realizujú v jednej technologickej operácii, robí sa tepelné spracovanie po tejto operácii.

P r í k l a d 1

Podložka zo zliatiny nióbu s 1,5 hmotnostným % zirkónia v tvare pásky širokej 10 mm bola po povrchovej oxidácii na vzduchu, počas ktorej vzrástol obsah kyslíka v podložke o 0,34 hmotnostného %, podrobená disociačnému žihaniu vo vákuu $5 \cdot 10^{-4}$ Pa pri teplote $T_2 = 900^\circ\text{C}$ po dobu $t_2 = 4$ minúty. Nasledovné tepelné spracovanie sa robilo vo vákuu $5 \cdot 10^{-4}$ Pa pri teplote $T_3 = 400^\circ\text{C}$ po dobu $t_3 = 5$ hodín. Vo vákuu $5 \cdot 10^{-4}$ Pa bola podložka pokovená ponorením do kúpeľa z roztavenej zliatiny cínu s 26 hmotnostnými % medi pri teplote $T_p = 700^\circ\text{C}$ po dobu $t_p = 40$ s a difúzne žihaná pri teplote $T_x = 900^\circ\text{C}$ po dobu $t_x = 20$ minút. Vrstva Nb_3Sn sa skladala z povrchového sloja hrubého 1 až 2 μm , zloženého z izolovaných zŕn o rozmeroch 1 až 2 μm a z vnútorného sloja hrubého 6 μm , zloženého z tesne usporiadaných zŕn o priemere 0,2 μm . Kritický prúd takto pripravenej supravodivej pásky bol 1 655 A a kritická prúdová hustota dosiahla hodnotu $1,4 \cdot 10^{10} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ v kolmom magnetickom poli $B = 5 \text{ T}$ pri teplote 4,2 K.

P r í k l a d 2

Podložka zo zliatiny nióbu s 1,5 hmotnostným % zirkónia v tvare pásky širokej 10 mm mala po povrchovej oxidácii realizovanej zahriatím na vzduchu obsah kyslíka zvýšený o 0,34 hmotnostného %. Disociačné žihanie i pokovenie sa uskutočnilo v jednej technologickej operácii vo vákuu $5 \cdot 10^{-4}$ Pa pri teplote $T_2 = T_p = 800^\circ\text{C}$ po dobu $t_2 = t_p = 40$ s a bol použitý kúpeľ zo zliatiny cínu s 26 hmotnostnými % medi. Po tejto operácii nasledovalo tepelné spracovanie vo vákuu $5 \cdot 10^{-4}$ Pa pri teplote $T_3 = 400^\circ\text{C}$ po dobu $t_3 = 5$ hodín. Difúzne žihanie sa robilo vo vákuu $5 \cdot 10^{-4}$ Pa pri teplote $T_x = 880^\circ\text{C}$ po dobu $t_x = 11$ minút. Supravodič pripravený uvedeným spôsobom mal kritický prúd 1 445 A v kolmom magnetickom poli $B = 5 \text{ T}$ pri 4,2 K.

Uvedený spôsob zvýšenia parametrov Nb_3Sn supravodičov je možné využiť pri výrobe supravodičov z podložiek rôznych tvarov, ako aj aplikovať ho pri výrobe Nb_3Sn supravodičov určených pre použitie v supravodivých magnetických systémoch.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob zvýšenia parametrov supravodičov z intermetallickej zlúčeniny Nb_3Sn , pripravovaných metódou difúzie z kvapalnej fázy, spočívajúci v povrchovej oxidácii podložky zo zliatiny nióbu a zirkónia, disociačnom žihaní, pokovení podložky cínom alebo zliatinou cínu a následnom difúznom žihaní vyznačujúci sa tým, že podložka sa po disociačnom žihaní, alebo pred difúznym žiháním podrobí tepelnému spracovaniu vo vákuu 10^{-2} až 10^{-4} Pa alebo v inertnej atmosfére pri teplote 250 až 550°C po dobu 1 až 20 hodín.