



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

218051
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
H 01 B 12/00

(22) Prihlášené 27 12 78

(21) (PV 8894-78)

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 15 06 84

(75)

Autor vynálezu

MICHAJLOV BORIS PETROVIČ, MOSKVA (ZSSR), KRUŽLIAK JÁN ing. CSc., BRATISLAVA, SAVICKIJ JEVGENIJ MICHAJLOVIČ, JEFIMOV JURIJ VLADIMIROVIČ, MOROZ JELENA ALEXANDROVNA, MOSKVA (ZSSR)

(54) Spôsob zvýšenia charakteristík supravodivého materiálu

Vynález spadá do oblasti metalurgie a chémie. Týka sa spôsobu výroby supravodivej fólie, drôtov na báze supravodivých zlúčenín s vysokými kritickými parametrami, cestou difúzie z tekutej fázy.

Je známy spôsob prípravy supravodivých kovových vrstiev nióbu a iných prvkov na rôznych podložkách vo vákuu $1-5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg pri rôznych teplotách (ang. pat. spis č. 105 7048 z 1. 2. 1967). Predsa supravodivé prvky (niób a iné) v masívnom a tenkovrstevnom stave majú pomerne nízke kritické teploty (T_c pod 9K), malú kritickú prúdovú hustotu (J_c niekoľko A/cm²) a kritické magnetické pole (do 6KG). Preto ich použitie je obmedzené v úzkom rámci slaboprúdovej aparatury. V technickej praxi najpoužiteľnejší sa ukazuje spôsob prípravy povrchových vrstiev a zlepšenia supravodivých charakteristík vodičov na báze supravodivej zlúčeniny stanid nióbu a iných fáz so štruktúrou typu Al₅, ktorý bol opísaný v anglickom pat. spise č. 1008408 z 26. 5. 1965. Tento spôsob sa zakladá na tom, že reakčná difúzia medzi prvkami — zložkami zlúčeniny — prebieha v inertnej atmosfére alebo vo vákuu pri teplote pod bodom tavenia ťažkotaviteľného prvku v kúpeli alebo v parách ľahkotaviteľného prvku. Nedostatkom tohoto spôsobu je vytvorenie po hrúbke

nerovnomernej vrstvy na hotovom výrobku, mnohofázovosť pokrytia, nezákonitá zmena fázového zloženia a objemového pomeru fáz po dĺžke výrobku a tiež nutnosť použitia kvalitného deficitného vysokočistého nióbu ako podložky pre dosiahnutie vysokých supravodivých charakteristík.

Cieľom vynálezu je zlacnenie východiskových materiálov, zvýšenie kvality povrchu, hustoty a homogenity pokrytia a zlepšenia jeho supravodivých charakteristík, hlavne prúdovej hustoty, pri kontinuálnej výrobe supravodivej niób-cínovej fólie, drôtu alebo iného polovýrobku veľkej dĺžky difúziou z tekutej fázy. Tento cieľ sa dosahuje tým, že podložku z nióbu priemyselnej čistoty alebo legovanú do 3 hmotnostných % zirkoniom, hafniom, titanom napr. fóliu, drôt dĺžky nad 10 m pred pokrytím vo vani roztaveného cínu alebo zliatiny cínu s meďou a difúznym žiňaním pre vytvorenie supravodivej stanid nióbu zlúčeniny podrobíme anodickej oxidácii vo vodných roztokoch a ďalšej vnútornej oxidácii podpovrchovej vrstvy vo vákuu pri určitých teplotách.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že nióbová fólia alebo drôt sa podrobí vnútornej oxidácii anódickou cestou v 0,5 až 3 percentnom vodnom roztoku kyseliny fosforečnej pri

napätí 3 až 6 V . cm⁻¹ po dobu 0,5 až 30 minút, po ktorej nasleduje vnútorná oxidácia podpovrchových vrstiev vo vákuu 10⁻¹ až 10⁻⁴ torr pri teplote 500 až 1100 °K po dobu 5 až 60 minút a vnútorná oxidácia sa vykonáva žiňaním na vzduchu alebo vo vákuu do 10⁻³ torr pri teplote 300 až 1000 °K po dobu 0,5 až 20 minút bez predbežnej anodickej oxidácii.

Zavedenie predbežnej anodickej oxidácie povrchu a vnútornej oxidácie podpovrchových vrstiev nióbových napríklad fólií, drôtov do procesu prípravy supravodivých niób-cínových materiálov, zabezpečuje zlepšenie kvality povrchu, zvýšenie hustoty a homogenity supravodivej vrstvy, zväčšenie kritickej prúdovej hustoty pri zachovaní technologickej materiálov a vysokých kritických teplôt, charakteristických pre difúzne niób-cínové vrstvy a pokrytia. Predbežná anodická oxidácia povrchu a vnútorná oxidácia podpovrchových vrstiev zlepšuje zmačavosť nióbu a jeho zliatinami s meďou, čo spôsobuje získanie homogénnejšej a po hrúbke rovnomernejšej supravodivej vrstvy. Na takto pripravennej nióbovej podložke sa 1,5 až 2 zväšuje supravodivá niób-cínová vrstva po žiňaní, znižuje sa rozmer zrna supravodivej zlúčeniny 2 až 3 krát vo vytvorenej vrstve, čo v konečnom dôsledku má za následok zvýšenie kritickej prúdovej hustoty. Pri vnútornom anodickom naoxidovaní niób-cínových fólií znižuje sa anizotropia kritického prúdu v priečnom a pozdĺžnom magnetickom poli. Napr. kritický; prúd niób-cínových materiálov bez anodickej oxidácie mal pri 5T v priečnom poli 25 A/mm, v pozdĺžnom poli 34 A/mm. U materiálov pripravených v analogických podmienkach difúzneho žiňania, ale podrobených vnútornej oxidácii, kritická prúdová hustota dosahovala pri 5T v priečnom poli 50 A/mm a v pozdĺžnom 54 A/mm.

Príklad 1

Pásku z nióbu s 1,5 hmotnostných percent zirkónia, hrúbky 25 μm anodicky naoxidujeme v 1 %-nom vodnom roztoku kyseliny fosforečnej pri napätí 4 V/cm po dobu 1 minúty.

Potom pásku žiňame pri 500 °C po dobu 10 až 20 minút vo vákuu 4,5 . 10⁻¹ torr. Hneď za tým pásku pocínujeme v kúpeli cínu s 40 váhových percentami medi pri 920 °C po dobu 2 minút a žiňame vo vákuu 2 . 10⁻⁵ torr pri 870 a 920 °C po dobu 60 minút. Po tomto spracovaní kritická teplota T_c fólie je 17,6 a 17,4 K, kritický prúd 90 až 130 A/mm . š v priečnom magnetickom poli 5T pri 4,2 K.

Príklad 2

Nióbovú fóliu čistoty 99,6 váhových percent sme anodicky naoxidovali v 1 až 3 % roztoku kyseliny fosforečnej po dobu 10 minút pri 5 a 3 V/cm, žiňali vo vákuu 10⁻¹ torr pri 700 °C po dobu 40 minút, potom pocínovali pri 900 °C po dobu 4 minút v cínovom kúpeli a 30 váhových percent medi a žiňali pri 950 °C po dobu 10 minút vo vákuu 5 . 10⁻⁵ torr. Po takomto spracovaní kritická teplota T_c vzoriek sa pohybovala od 17,4 do 17,5 K a kritický prúd 32 až 40 A/mm . š v priečnom poli 5T pri 4,2 K. Na niób-cínových vzorkách pripravených v tých istých podmienkach bez predbežnej anodickej oxidácie a vnútornej oxidácie sa dosiahol kritický prúd 25 A/mm v poli 5 T pri 4,2 K a T_c dosahovalo 17,2 až 17,6 K.

Príklad 3

Nióbovú pásku s 1,5 hmotnostných percent zirkónia, hrúbky 20 μm vnútorne naoxidujeme žiňaním na vzduchu pri teplote 500 K po dobu 3 minút, po ktorej pásku pocínujeme v kúpeli cínu s 30 hmotnostnými percentami medi pri teplote 1100 K po dobu 2 minút vo vákuu 10⁻⁵ torr a žiňame pri teplote 1100 K po dobu 15 minút vo vákuu 10⁻⁵ torr. Kritický prúd takto pripravenej fólie bol 125 A/mm . š v magnetickom poli 5T.

Zvýšené kritické charakteristiky takto vyrobených materiálov dovoľuje ich použiť pre získanie vysokých polí v malom objeme, napr. supravodivých solenoidov pre rôzne oblasti vedy a techniky.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob zvýšenia charakteristík supravodivých materiálov, vytvorený cestou difúzneho žiňania, v tavenine cínu alebo zliatiny cínu s meďou pocínovanej nióbovej fólie a nióbovej fólie alebo drôtu legovaného do 3 hmotnostných percent zirkónia, hafnia alebo titanu, vyznačujúci sa tým, že nióbová fólia alebo drôt sa podrobí vnútornej oxidácii anodickou cestou v 0,5 až 3 percentnom vodnom roztoku kyseliny fosforečnej pri napätí 3 až 6 V . cm⁻¹ po dobu 0,5 až 30 minút, po ktorej nasleduje vnú-

torná oxidácia podpovrchových vrstiev vo vákuu 10⁻¹ až 10⁻⁴ torr pri teplote 500 až 1100 °K po dobu 5 až 60 minút.

2. Spôsob zvýšenia charakteristík supravodivých materiálov podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že vnútorná oxidácia sa vykonáva žiňaním na vzduchu alebo vo vákuu do 10⁻³ torr pri teplote 300 až 1000 °K po dobu 0,5 až 20 minút bez predbežnej anodickej oxidácii.