



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

232 364

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 10 12 82

(21) (PV 9008-82)

(51) Int. Cl.³ H 01 B 12/00

(40) Zverejnené 18 06 84

(45) Vydané 01 01 87

(75)

Autor vynálezu

NEUSCHL JOZEF ing.,

SYNAK DUŠAN ing. CSc.,

POLÁK MILAN ing. CSc.,

IVAN JOZEF ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

Spôsob výroby supravodičov z intermetallickej zlúčeniny Nb₃Sn

Účelom vynálezu je odstrániť závislosť parametrov difúzných Nb₃Sn supravodičov na kvalite vstupnej podložky, zvýšiť priemernú úroveň týchto parametrov a súčasne zjednodušiť technologický proces výroby. Úvedeného účelu sa dosiahne disociačným žihaním povrchovo oxidovanej podložky zo zliatiny nióbu a zirkónia, počas ktorého dochádza k tepelnému rozkladu kyslíčnikov nióbu, ale súčasne zostáva kyslík sústredený v povrchovej vrstve podložky, kde sa vytvára vrstva nióbovej matrice presýtej kyslíkom. Takto pripravená podložka sa pokryje vrstvou cínu alebo zliatiny cínu a podrobí difúznemu žihaniu.

Vynález sa týka spôsobu výroby supravodiča z intermetallickej zlúčeniny Nb_3Sn , pripravovaného metódou difúzie z kvapalnej fázy.

Známy spôsob výroby Nb_3Sn supravodiča je možné rozdeliť na tri základné technologické operácie: príprava podložky z nióbu alebo zliatiny nióbu, pokovenie podložky cínom alebo zliatinou cínu, difúzne žiňanie pokovenej podložky. Výrazné zvýšenie kritických prúdov a kritických prúdových hustôt, ktoré sa dosiahlo u komerčných Nb_3Sn supravodičov pripravených uvedenou technológiou, bolo do značnej miery umožnené využitím poznatkov o vplyve častíc kysličníka zirkoničitého ZrO_2 , nachádzajúcich sa v nióbovej podložke, na tvorbu a vlastnosti vrstvy Nb_3Sn . Častice ZrO_2 sa pripravujú vnútornou oxidáciou podložky zo zliatiny nióbu a zirkónia, pri jej difúznom nasýtení kyslíkom. Podmienkou je, aby chemický potenciál kyslíka umožňoval iba selektívnu oxidáciu, t.j. iba oxidáciu prvku zliatiny s vyššou afinitou ku kyslíku. U zliatiny nióbu a zirkónia má vyššiu afinitu ku kyslíku zirkónium, a preto sa za vhodných podmienok pri vnútornej oxidácii vytvárajú v matrici, ktorú tvorí tuhý roztok kyslíka v nióbe, nekoherentné globulárne častice kysličníka zirkoničitého ZrO_2 . V praxi sa vnútorne oxidovaná podložka zo zliatiny nióbu a zirkónia pripravuje obvykle tak, že najprv sa vhodným spôsobom /anodickou oxidáciou, zahriatím na vzduchu ap./ vytvorí na povrchu podložky vrstva kysličníkov, ktorá sa počas vnútornej oxidácie, t.j. žiňania v prostredí s parciálnym tlakom kyslíka nižším ako disociačný tlak kysličníkov nióbu vytvorených pri povrchovej oxidácii, rozkladá a uvoľnený kyslík difunduje do objemu podložky. Pritom dochádza k odstráneniu gradientu koncentrácie kyslíka v nióbovej matrici a ako výsledok

chemickej reakcie a difúzie vznikajú častice ZrO_2 . Takto pripravená podložka sa potom prechodom cez kúpeľ z roztaveného cínu alebo zliatiny cínu pokryje vrstvou tohoto kovu a podrobí difúznemu žihaniu, počas ktorého sa na jej povrchu vytvára tenká vrstva Nb_3Sn .

Uvedený spôsob výroby Nb_3Sn supravodiča má niekoľko základných nedostatkov:

Vytvorenie častíc ZrO_2 a vniknutie kyslíka do intersticiálnych polôh mriežky nióbu spôsobuje lokálne deformácie mriežky a vznik vnútorných pnutí, v dôsledku čoho sa úmerne s narastaním obsahu kyslíka v podložke zvyšuje jej pevnosť a krehkosť. Konkrétne podložka zo zliatiny nióbu s 1,5 hmotnostným % zirkónia je pri obsahu kyslíka väčšom ako cca 0,35 hmotnostného % natoľko krehká, že nie je možné ju ďalej technologicky spracovať. Keďže kritický prúd Nb_3Sn supravodiča pripraveného na vnútorne oxidovanej podložke vzrastá pri zvyšovaní obsahu kyslíka aj nad túto kritickú hranicu, predstavuje uvedené krehnutie výraznú prekážku pri ďalšom zvyšovaní parametrov supravodiča.

Z potreby dosiahnutia maximálnej hodnoty kritického prúdu supravodiča vyplýva požiadavka, aby sa obsah kyslíka v podložke čo najviac blížil k svojej kritickej hodnote, pri ktorej sa podložka stáva technologicky nespracovateľnou. Vzhľadom na rôznu hrúbku, obsah zirkónia a rýchlosť povrchovej oxidácie podložiek z uvedenej požiadavky vyplývajú vysoké nároky na presnosť stanovenia takých parametrov procesu povrchovej oxidácie, ktoré zaručujú optimálny obsah kyslíka v podložke, čo značne komplikuje tento proces.

Tvorba zlúčeniny Nb_3Sn počas difúzneho žihania je výsledkom komplexu procesov, v rámci ktorých hrajú hlavne v počiatočnom štádiu významnú úlohu procesy rozpúšťaco-usadzovacie. Preto má na kinetiku tvorby Nb_3Sn závažný vplyv hrúbka vrstvy cínu alebo zliatiny cínu, nachádzajúca sa na povrchu podložky pred difúznym žiháním. Rovnomerná hrúbka tejto vrstvy po celej ploche podložky je pritom nutnou podmienkou pre dosiahnutie homogénnych vlastností supravodiča. So splnením tejto podmienky sú však spojené značné problémy.

Difúzia cínu a nukleácia fázy Nb_3Sn sú procesy citlivé na štruktúru podložky a prímеси rôznych prvkov v podložke. Už malé rozdiely v štruktúre a obsahu prímеси v podložkách majú za nás-

ledok výrazné rozdiely v kritických prúdoch supravodičov. Dôsledkom toho je nízka reprodukovateľnosť parametrov Nb_3Sn supravodičov vyrobených v prevádzkových podmienkach aj na podložkách od jedného výrobcu a rovnako deklarovaných.

Uvedené nevýhody v podstatnej miere odstraňuje navrhovaný spôsob výroby Nb_3Sn supravodičov, ktorý umožňuje zjednodušiť výrobu a zvýšiť reprodukovateľnosť parametrov supravodičov. Podstata vynálezu spočíva v tom, že podložka sa po povrchovej oxidácii podrobí disociačnému žihaniu vo vákuu alebo inertnej atmosfére, počas ktorého dochádza k tepelnej disociácii kysličníkov nióbu, ale súčasne sa zachováva gradient kyslíka v podložke. V dôsledku toho sa na povrchu podložky vytvorí vrstva nióbovej matrice presýtenej kyslíkom, v ktorej sa nachádzajú častice suboxidu nióbu a kysličníka zirkoničitého. Tým sa na dosiahnutie vysokých kritických parametrov Nb_3Sn supravodiča využíva nielen vplyv kyslíka na zirkónium a produkt ich vzájomnej reakcie, ako pri vnútornej oxidácii podložky, ale sa využíva aj vplyv kyslíka na nióbovú matricu.

Pri správne zvolených parametroch procesu disociačného žihania sa na povrchu podložky vytvorí vrstva, ktorá má výrazne pozitívny vplyv na tvorbu a vlastnosti Nb_3Sn a umožňuje:

Dosahovať vysoké hodnoty kritického prúdu Nb_3Sn supravodičov bez zhoršenia mechanických vlastností podložky, lebo kyslík je sústredený prakticky iba v povrchovej vrstve a vnútorné vrstvy podložky, kde nedochádza k tvorbe Nb_3Sn , obsahujú málo kyslíka a zachovávajú si dobré mechanické vlastnosti.

Zjednodušiť proces povrchovej oxidácie, lebo v dôsledku sústredenia kyslíka v povrchovej vrstve podložky nie je pri výbere parametrov procesu povrchovej oxidácie potrebné brať do úvahy geometriu podložky a v dôsledku vysokého stupňa presýtenia tejto vrstvy kyslíkom aj relatívne veľké zmeny v obsahu kyslíka majú iba malý vplyv na hodnotu kritického prúdu supravodiča.

Regulovať hrúbku vrstvy cínu alebo zliatiny cínu pri pokovovaní podložky, lebo zmenou parametrov procesu disociačného žihania je možné meniť stupeň disociácie povrchovej kysličníkovej vrstvy a tým silne ovplyvňovať zmáčavosť povrchu podložky kúpeľom.

Dosahovať homogénnejšie parametre vyrábaných Nb_3Sn supravodičov, lebo presýtenie povrchovej vrstvy podložky kyslíkom v značnej miere nivelizuje diferencie v štruktúre a obsahu prí-

meší medzi jednotlivými časťami podložky alebo podložkami.

Ďalšou významnou výhodou navrhovaného spôsobu výroby Nb_3Sn supravodičov je, že v dôsledku vysokej rýchlosti disociácie kyslíčnikov nióbu pri teplotách vyšších ako 700°C umožňuje spojiť do jednej technologickej operácie disociačné žihanie a pokovenie, čo značne zefektívňuje a zjednodušuje celý technologický proces výroby.

Vrstva Nb_3Sn , ktorá sa vytvára počas difúzneho žihania na podložke s povrchovou vrstvou presýtenou kyslíkom, je zložená z rovnocasných globulárnych zŕn o priemere 0,2 až 0,3 μm , jej kritický prúd sa vyznačuje len slabou anizotropiou a kritická prúdová hustota dosahuje hodnoty až $2 \cdot 10^{10} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ v magnetickom poli $B = 5 \text{ T}$ kolmom na rovinu vzorky a pri teplote 4,2 K.

Príklad 1

Podložka zo zliatiny nióbu s 1,5 hmotnostným % zirkónia v tvare pásky širokej 10 mm, ktorej obsah kyslíka sa po povrchovej oxidácii zvýšil o 0,34 hmotnostného %, bola podrobená disociačnému žihaniu vo vákuu $5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ pri teplote $T_2 = 900^\circ\text{C}$ po dobu $t_2 = 4$ minúty. Vo vákuu $5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ sa podložka pokovila prechodom cez kúpeľ zo zliatiny cínu s 26 hmotnostnými % medi pri teplote $T_p = 700^\circ\text{C}$ po dobu $t_p = 40 \text{ s}$ a difúzne žihala pri teplote $T_z = 900^\circ\text{C}$ po dobu $t_z = 11$ minút. Po takomto spracovaní dosiahol kritický prúd supravodiča hodnotu 941 A v kolmom magnetickom poli $B = 5 \text{ T}$ pri teplote 4,2 K.

Príklad 2

Podložka zo zliatiny nióbu s 1,5 hmotnostným % zirkónia v tvare pásky širokej 10 mm bola podrobená povrchovej oxidácii zahriatím na vzduchu, po ktorej bolo zistené zvýšenie obsahu kyslíka o 0,34 hmotnostného %. Disociačné žihanie a pokovenie sa uskutočnilo v jednej technologickej operácii, realizovanej vo vákuu $5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ s použitím kúpeľa zo zliatiny cínu s 26 hmotnostnými % medi pri teplote $T_2 = T_p = 800^\circ\text{C}$ po dobu $t_2 = t_p = 40 \text{ s}$, po ktorej nasledovalo difúzne žihanie pri teplote $T_z = 880^\circ\text{C}$ po dobu $t_z = 11$ minút. Z takto pripravenej 58 m dlhej supravodivej pásky boli vybrané vzorky zo začiatku a z konca, u ktorých bol zistený kritický prúd 1 146 A a 915 A v kolmom magnetickom poli $B = 5 \text{ T}$ pri 4,2 K.

Príklad 3

232 384

Nióbová páska legovaná 1,5 hmotnostným % zirkónia a široká 10 mm mala po povrchovej oxidácii zahriatím na vzduchu obsah kyslíka zvýšený o 0,27 hmotnostného %. Vo vákuu $5 \cdot 10^{-4}$ Pa sa v jednej operácii realizovalo disociačné žiňanie i pokovenie s použitím kúpeľa zo zliatiny cínu s 26 hmotnostnými % medi pri teplote $T_2 \equiv T_p = 800^\circ\text{C}$ po dobu $t_2 \equiv t_p = 40$ s, po ktorej nasledovalo difúzne žiňanie pri teplote $T_z = 880^\circ\text{C}$ po dobu $t_z = 11$ minút. Supravodivá páska dlhá 74 m mala na začiatku kritický prúd 1 040 A a na konci 1 080 A v kolmom magnetickom poli $B = 5$ T pri 4,2 K.

Uvedený spôsob výroby Nb_3Sn supravodičov je možné využiť aj na prípravu supravodičov iných tvarov ako je páska, pričom vysoké parametre takto vyrobených supravodičov umožňujú použiť ich hlavne na konštrukciu supravodivých solenoidov s vysokými magnetickými poľami.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

232 384

1. Spôsob výroby supravodičov z intermetallickej zlúčeniny Nb_3Sn , pripravovaných metódou difúzie z kvapalnej fázy, spočívajúci v povrchovej oxidácii podložky zo zliatiny nióbu a zirkónia, pokovení podložky cínom alebo zliatinou cínu a jej následnom difúznom žíhaní vyznačujúci sa tým, že povrchovo oxidovaná podložka s obsahom kyslíka 0,2 až 0,45 hmotnostného % sa podrobí disociačnému žíhaniu pri teplote 700 až 1 000°C po dobu 10 až 600 s vo vákuu 10^{-2} až 10^{-4} Pa alebo v prostredí s parciálnym tlakom kyslíka nižším ako je disociačný tlak kysličníkov nióbu vytvorených na podložke počas povrchovej oxidácie.

2. Spôsob výroby supravodičov z intermetallickej zlúčeniny Nb_3Sn podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že povrchovo oxidovaná podložka s obsahom kyslíka 0,2 až 0,45 hmotnostného % sa v jednej technologickej operácii podrobí disociačnému žíhaniu i pokoveniu prechodom cez kúpeľ z roztaveného cínu alebo zliatiny cínu pri teplote 700 až 950°C po dobu 10 až 120 s.