ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА»

(АО «ВНИИНМ»)

На правах рукописи

Цаплева Анастасия Сергеевна

Структура и свойства сверхпроводников на основе диборида магния и разработка режимов их изготовления

05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
Абдюханов Ильдар Мансурович

Москва- 2019

Содержание

Введение 4
Глава 1. Литературный обзор 11
1.1. Структура и свойства соединения MgB_2 11
1.2. Методы получения сверхпроводников на основе диборида магния 15
1.2.1. Методы «порошок в трубе» *in-situ* и *ex-situ* 15
1.2.2. Метод внутренней диффузии магния 19
1.3. Основные технологические операции при получении сверхпроводников на основе MgB_2 22
1.4. Свойства многоволоконных композиционных сверхпроводников на основе MgB_2 и их применение 24
1.5 Факторы, определяющие свойства многоволоконных композиционных сверхпроводников на основе MgB_2 31
1.5.1. Основные исходные материалы и требования к ним 31
1.5.1.1 Магний. Основные свойства. Взаимосвязь со свойствами проводников ... 31
1.5.1.2. Бор. Основные свойства. Взаимосвязь со свойствами сверхпроводников 32
1.5.2 Методы получения сверхпроводящего соединения – MgB_2 34
1.5.3. Характеристики порошковой смеси для получения сверхпроводников. 39
1.5.4 Легирование 40
1.5.5. Материалы оболочек. Основные свойства 43
1.5.6. Влияние термообработки на структуру и свойства сверхпроводящего соединения 47
Выводы 50
Глава 2. Материалы, методики исследований и экспериментов 53
2.1. Используемые материалы и оборудование 53
2.2. Методика определения содержания примесей в исходном порошке 54
2.3. Методика проведения рентгенофазового анализа 54
2.4. Определение фракционного состава порошков 57
2.5. Измерение твердости и микротвердости 57
2.6. Методы проведения структурных исследований 57
2.7. Определение критической температуры сверхпроводников 58

2.8. Определение критического тока образцов сверхпроводников 58

Глава 3. Изготовление и исследование порошка нелегированного и легированного MgB_2 61

3.1. Исследование исходных порошков магния и бора аморфного 61

3.2. Исследование влияния режимов синтеза на процесс образования сверхпроводящего соединения MgB_2 65

Выводы к главе 3 79

Глава 4. Изготовление одноволоконных сверхпроводников методом «порошок в трубе» 80

4.1. Изготовление одноволоконных сверхпроводников методом «порошок в трубе», вариант *in-situ* 80

4.2. Изготовление одноволоконных проводников методом «порошок в трубе», вариант *ex-situ* 88

4.3. Исследование структуры и свойств материала оболочки в процессе деформации сверхпроводника 92

4.3.1. Исследование структуры и свойств ниобиевого барьера в процессе деформации сверхпроводников на основе MgB_2 92

4.3.2. Исследование структуры и свойств титановой оболочки в процессе изготовления проводника на основе MgB_2 97

Выводы к главе 4 103

Глава 5. Исследование микроструктуры и свойств сверхпроводящей фазы MgB_2 в составе изготовленных одноволоконных композиционных сверхпроводников .. 105

5.1. Микроструктура фазы MgB_2 в сверхпроводниках, изготовленных по методу *in-situ* 105

5.2. Критические свойства сверхпроводников, изготовленных по методу *in-situ* 109

5.3. Микроструктура сверхпроводников, изготовленных по методу *ex-situ* 113

5.4.Критические свойства сверхпроводников, изготовленных по методу *ex-situ* 116

Выводы к главе 5 121

Заключение 123

Список литературы 125

Введение

Технические сверхпроводники на основе MgB_2 являются сложными композиционными материалами, представляющими собой проволоку или ленту. Благодаря достаточно высокой, до 30 К, рабочей температуре этих материалов, по сравнению с традиционными низкотемпературными сверхпроводящими материалами (например, рабочая температура для сверхпроводников на основе NbTi и Nb_3Sn не превышает 4,2 К), в мире увеличивается количество проектов по созданию устройств на их основе. Их планируется использовать для изготовления токовводов в проекте по модернизации Большого Адронного Коллайдера, в линиях электропередач в Европейском проекте BESTPATH, при создании ветрогенераторов, для магнитной системы реактора Ignitor. Также они являются основой магнитной системы медицинских томографов открытого типа.

В России, в ОАО ВНИИКП, создана первая в мире гибридная линия для передачи электричества и одновременной перекачки жидкого водорода. Однако отечественные разработчики сверхпроводящих систем вынуждены ориентироваться только на зарубежные композиционные сверхпроводники на основе MgB_2, так как в нашей стране пока нет их производства.

Актуальность данной работы обусловлена необходимостью создания отечественных сверхпроводников на основе MgB_2.

Основным методом получения этих материалов на сегодняшний день является «порошок в трубе». Суть его состоит в заполнении металлической трубки порошком из частиц MgB_2 (*ex-situ*) или порошковой смесью магния и бора (*in-situ*) и дальнейшей ее деформации до требуемого размера.

Главная сложность получения сверхпроводников на основе MgB_2 состоит в том, что их компоненты обладают различными пластическими и прочностными свойствами. В состав композита входят не только металлические материалы, но и порошки, что затрудняет деформацию сложного многокомпонентного материала и может приводить к возникновению дефектов и обрывности композита. Это

обуславливает разработку новых конструкций и технологических схем получения композиционного сверхпроводника.

Электрофизические свойства изготовленного композиционного сверхпроводника зависят от свойств соединения MgB_2: фазового состава, наличия примесей и легирующих элементов и т.д. Эти параметры во многом определяются условиями получения исходных материалов, режимами изготовления композиционных сверхпроводников, режимами финальной термообработки.

Описанные проблемы вызывают необходимость подбора исходных материалов, разработки режимов синтеза MgB_2, поиска новых конструкций и технологических схем изготовления, а также определение оптимального режима термообработки сверхпроводника финального размера.

Для разработки конструкции и технологии изготовления сверхпроводника необходимо изучить свойства исходных материалов, их изменение в процессе технологического передела, в том числе в составе композиционных элементов, влияние материала конструкции на процесс синтеза сверхпроводящей фазы, ее структуру и свойства.

Цель работы - разработка конструкции и режимов изготовления композиционных проводников на основе MgB_2.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие научные задачи:

1. Исследовать и дополнить имеющиеся литературные данные о влиянии температуры, длительности отжига и предварительного компактирования исходных порошков бора и магния, на структуру и фазовый состав синтезируемой сверхпроводящей фазы MgB_2, необходимой для изготовления сверхпроводников методом «порошок в трубе», вариант *ex-situ*.
2. Исследовать влияние материала барьера (ниобий, титан) и режима заключительной термообработки на структуру и фазовый состав MgB_2 в сверхпроводниках, полученных методом «порошок в трубе», вариант *ex-situ*.
3. Изучить микроструктуру и свойства материалов диффузионных барьеров на этапах деформации сверхпроводника и в зависимости от режима

промежуточного отжига, и выработать рекомендации по оптимальным режимам промежуточных отжигов при изготовлении сверхпроводников на основе MgB_2 методом «порошок в трубе», вариант *in-situ*.

4. Исследовать структуру и фазовый состав соединения MgB_2 в зависимости от материала барьера и режима заключительной термообработки сверхпроводников, полученных методом «порошок в трубе» вариант *in-situ,* и разработать режим заключительной термообработки.

5. Разработать конструкции и режимы изготовления сверхпроводников на основе MgB_2 методом «порошок в трубе» варианты *in-situ и ex-situ*, получить и исследовать модельные образцы.

Научная новизна:

1. Получены новые данные об особенностях образования фазы MgB_2 при температурах от 750 до 900 °С при использовании порошков бора аморфного марки Б99-Б и магния марки МПФ-4, и предварительном компактировании смеси исходных порошков с давлением от 300 до 2900 МПа.

2. Получены новые данные о влиянии материала диффузионного барьера (ниобий и титан) на процесс спекания частиц MgB_2 при заключительной термообработке сверхпроводников, полученных по методу «порошок в трубе» вариант *ex-situ,* в интервале температур 750 – 1000 °С. Установлено, что термообработка при температуре 900 °С позволяет преодолеть отрицательное влияние межгранульных оксидных пленок на поверхности частиц MgB_2. Показано, что критическая температура сверхпроводников после термообработке при температуре 900 °С, 1 ч составляет 37,5 и 38,1 К при использовании ниобиевого и титанового диффузионного барьеров, соответственно. Установлено, что при увеличении температуры отжига выше 900 °С отмечается появление оксида магния и нарушение упорядоченной кристаллической структуры MgB_2 в сверхпроводниках с ниобиевым барьером.

3. Получены новые данные о совместной деформации в составе композиционного одноволоконного сверхпроводника барьеров из ниобия разной

конструкции и порошковой сердцевины. Изучена структура и свойства ниобия, характер границы раздела Cu/Nb. Изучение микротвердости ниобиевого барьера на разных этапах деформации сверхпроводников показало, что ее величина увеличивается до 180-190 HV_{μ} при истинной деформации 6,5.

4. Получены новые данные о деформации композиционного одноволоконного сверхпроводника на основе MgB_2 в титановой оболочке. Исследование твердости титановой оболочки на этапах деформации показало, что ее величина монотонно увеличивается, причем при достижении степени деформации 45 % твердость возрастает от 126 до 150 HV, а затем темп нарастания уменьшается.

5. Исследовано влияние температуры промежуточного отжига на структуру и свойства титановой оболочки. Установлено, что при увеличении температуры от 450 до 550 °С, твердость титана снижается вплоть до твердости рекристаллизованного состояния.

6. Получены новые данные по влиянию температуры синтеза соединения MgB_2 в сверхпроводниках с ниобиевым диффузионным барьером на его фазовый состав. Установлено, что при увеличении длительности термообработки с 15 до 30 мин при температуре 650 °С количество соединения MgB_2 увеличивается на 7%, при этом критическая температура сверхпроводника возрастает с 36,5 до 37,2 К. Показано, что и достижения максимальных значений критического тока таких сверхпроводников в интервале магнитных полей от 1 до 3 Тл длительность термообработки при температуре 650 °С должна составлять не менее 5 часов.

7. Получены новые данные по влиянию температуры синтеза соединения MgB_2 в сверхпроводниках с титановой оболочкой на его фазовый состав. Установлено, что при увеличении температуры термообработки с 650 °С до 700 °С критическая температура сверхпроводника возрастает с 37,6 до 38,4 К.

Практическая значимость:

1. На основе полученных данных о процессе синтеза сверхпроводящего соединения MgB_2 определены оптимальные параметры компактирования отечественных порошков магния и бора, температуры и длительности режима синтеза, которые составляют: Р- 630 МПа, Т= 750°С, длительность – 1ч.

2. Изготовлены и исследованы образцы одноволоконных композиционных сверхпроводников на основе MgB_2 по методу «порошок в трубе» варианты *in-situ и ex-situ*.

3. На основе полученных данные о влиянии температуры спекания частиц MgB_2 в сверхпроводниках, полученных методом «порошок в трубе», вариант *ex-situ,* определен оптимальный режим финального отжига: 900 °С, 1 ч при использовании ниобиевого диффузионного барьера, и 1000 °С, 1 ч в случае применения титановой оболочки.

4. На основе полученных данных о влиянии деформации и режимов разупрочняющих отжигов на механические свойства титана при волочении сверхпроводников с титановой оболочкой рекомендовано проводить через каждые 60 % деформации промежуточные отжиги при температуре 500°С в течение 1 ч в условиях вакуума. Разработанный режим позволяет не допустить образования MgB_2 на этапах волочения.

5. На основе полученных данных по влиянию температуры синтеза MgB_2 в сверхпроводниках с ниобиевым диффузионным барьером, изготовленных по методу «порошок в трубе» варианты *ex-situ* и *in-situ*, определен оптимальный режим термообработки для формирования фазы MgB_2: 650 °С, 5 ч.

6. На основе полученных данных по влиянию температуры синтеза MgB_2 в сверхпроводниках с титановой оболочкой, изготовленных по методу «порошок в трубе» вариант *in-situ*, определен оптимальный режим термообработки для получения фазы MgB_2: 700 °С, 1 ч

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования влияния условий компактирования и температуры синтеза на процесс взаимодействия бора аморфного марки Б -99Б и магния марки МПФ-4 с получением соединений бора и магния различной стехиометрии;
2. Разработанные на основе исследований режимы синтеза сверхпроводящей фазы MgB_2 для изготовления сверхпроводников по методу «порошок в трубе», вариант *ex-situ*;
3. Результаты исследования взаимосвязи режима заключительной термообработки одноволоконных сверхпроводников, полученных методом «порошок в трубе» вариант *ex-situ*, с диффузионными барьерами из ниобия и титана с их электрофизическими характеристиками: плотностью критического тока по фазе и критической температурой;
4. Результаты исследования влияния режимов изготовления и промежуточных отжигов на микроструктуру и свойства диффузионных барьеров разных конструкций из ниобия и титана;
5. Результаты исследования фазового состава и критической температуры одноволоконных сверхпроводников, полученных методом «порошок в трубе» вариант *in-situ*, с использованием диффузионных барьеров разных конструкций из ниобия и титана;
6. Обоснованные по результатам исследований технологические режимы изготовления композиционных сверхпроводников и их полуфабрикатов на основе MgB_2 по методу «порошок в трубе» варианты *in-situ и ex-situ*.

Личный вклад автора.

Автор принимал непосредственное участие в исследованиях микроструктуры и механических свойств материалов, применяемых при изготовлении сверхпроводников на основе MgB_2, проводил исследования фазового и структурного состава порошковых материалов и композиционных сверхпроводников в зависимости от режима их получения с использованием методов оптической и электронной микроскопии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Составлял планы экспериментов и проводил их, осуществлял анализ полученных результатов. Разрабатывал режимы изготовления

композиционных сверхпроводников и их полуфабрикатов, рекристаллизационных отжигов, параметров синтеза соединения MgB_2, а также подбирал условия термообработки изготовленных сверхпроводников финального размера, осуществлял отбор образцов и анализ полученных данных.

Апробация работы.

Основные научные результаты диссертационной работы докладывались на 3-х международных научно – технических конференциях: 14-я Европейская конференция по прикладной сверхпроводимости (EUCAS – 2019, г. Глазго, Великобритания), VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 2018г.); Международная конференция по магнитным технологиям (MT 25, г. Амстердам, Нидерланды, 2017); и на 5-ти российских научно – технических конференциях: II – я Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости (НКПС -2013, Москва, 2013г), Научная сессия НИЯУ МИФИ - 2015, (Москва, 2015г.), Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости (НКПС-2015, Москва, 2015г.), Материалы атомной и ядерной техники (МАЯТ-2014, Звенигород, 2014г), Материалы атомной и ядерной техники (МАЯТ-2019, Москва, 2019г).

Публикации.

Основные результаты исследований опубликованы в 11 печатных работах, включая 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК, 2 патента РФ на полезную модель, 2 патента РФ на изобретение, 1 публикацию в сборнике трудов международной конференции, 2 публикации в международном журнале, 3 публикации в сборниках трудов российских конференций.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 113 наименований; изложена на 136 страницах машинописного текста, включающего 88 рисунков, 29 таблиц.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Структура и свойства соединения MgB_2

MgB_2 имеет гексагональную структуру (типа $A1B_2$) (рисунок 1.1). Пространственная группа *P6/mmm* (D_{6h}), число формульных единиц в элементарной ячейке Z =1. Атомы бора находятся в центрах тригональных призм, в вершинах которых расположены атомы магния. Такие призмы соприкасаются всеми гранями и образуют трехмерную упаковку. Структура MgB_2 состоит из плоских гексагональных сеток магния и графитоподобных сеток бора. Последовательность чередования слоев следующая: Mg-B_2-Mg-B_2... Координационное число и координационный многогранник атомов магния — соответственно, 20 и [$MgB_{12}Mg_8$], атомов бора — соответственно, 9 и [BMg_6B_3]. Позиции атомов (в ячейке): Mg, 1a — 0,0,0; B, *2d*— 1/3, 2/3, 1/2 и 2/3, 1/3, 1/2. Параметры ячейки: *a* = 3.0834, c = 3.5213A, *c/a* =1.142. Межатомные расстояния: B-B равно 1,780; B-Mg равно 2,503, Mg-Mg (в слое) равно 3,083, Mg-Mg (между слоями) равно 3,520Å .[1, 2]

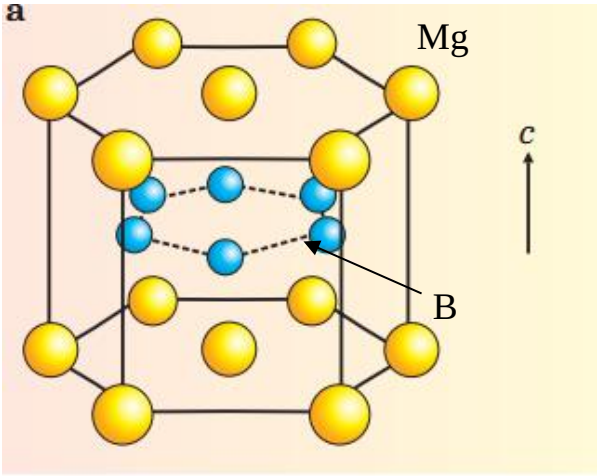


Рисунок 1.1 - Кристаллографическая структура MgB_2 [3]

Диборид магния – порошок черного цвета, является продуктом взаимодействия магния с бором при сравнительно низких температурах.

Экзотермическая реакция образования MgB_2 начинается при температуре 720 °С. Наиболее благоприятная температура для образования этого борида при синтезе из элементов - 800°С. Однако даже в этом случае происходит частичное образование высших боридов магния, содержащихся в качестве нерастворимой примеси обычно в количестве от 2 до 6 %. Свойства MgB_2 представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Физические и химические свойства MgB_2

Характеристика	Величина
Плотность, г/см^3	2,48-2,67
Температура разложения, °С	1050
Теплоемкость, кал/(моль·град)	11,43 [4]
Теплота образования, ккал/моль	13,3±0,8 [4]
Энтропия, кал/(моль·град)	8,60±0,04 [4]
Микротвердость по Виккерсу(148 Н)	10,2±0,12 ГПа [5]
Модуль Юнга	273 ГПа [5]

В 2001 г. группой ученых из Японии под руководством Акимитцу было открыто явление сверхпроводимости в этом соединении [6]. Для выяснения механизма сверхпроводимости в MgB_2 экспериментально измерили изотопический эффект на порошках $Mg(^{10}B)_2$ и $Mg(^{11}B)_2$. Замещение ^{10}B на более тяжелый изотоп ^{11}B привело к снижению T_c с 40,2 до 39,2 К, ширина перехода уменьшилась на 0,1 К (рисунок 1.2).

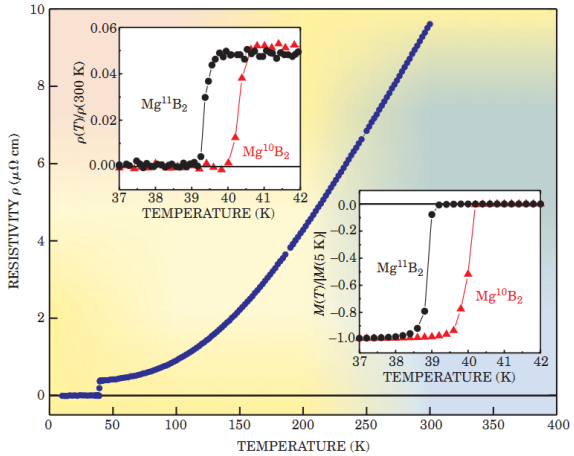


Рисунок 1.2– Зависимость сопротивления MgB_2 от температуры [3]

Оказалось, что в соединении MgB_2 впервые реализовалась модель двущелевой сверхпроводимости. В рамках модели двущелевой сверхпроводимости MgB_2 постулируется существование двух различных s-волновых сверхпроводящих щелей (большой $\Delta\sigma$ и малой $\Delta\pi$) на различных участках поверхности Ферми. Величины этих энергетических щелей существенно различны: для трехмерных (3D) π-связей между слоями атомов B и Mg имеет место «малая» щель $\Delta\pi$ (0) ~ 2,4 ± 0,1 meV, для двумерных (2D) σ-связей B-B – «большая щель» $\Delta\sigma$ (0) ~ 7,1 ±0,4 meV. С реализацией явления двущелевой сверхпроводимости в соединении MgB_2, очевидно, согласуется характер состава и структуры этого сверхпроводника, в его состав входят относительно «тяжелые» атомы $_{12}Mg^{27}$ и легкие атомы $_5B^{11}$, которые существенно различаются по атомной массе, размерам и строению электронных оболочек. На это также указывает аномальное поведение температурных зависимостей теплоемкости, теплопроводности и коэффициента теплового расширения в области низких температур, при 10-12 К. Авторы работы [7] предполагают, что это связано с переходом в сверхпроводящее состояние второй группы носителей заряда.

Критические свойства этого сверхпроводника (таблица 1.2) оказались уникальными. Во – первых, критическая температура нового сверхпроводящего соединения оказалась практически в 2 раза выше, чем у ранее известных низкотемпературных сверхпроводников - Nb_3Sn, Nb_3Al, NbTi. Во – вторых, анизотропия его сверхпроводящих свойств менее выражена, по сравнению с высокотемпературными сверхпроводниками на основе висмутовой или иттриевой керамики.

Таблица 1.2– Критические свойства диборида магния [8]

Характеристика	Величина
Критическая температура[1], К	39 ÷40
Верхнее критическое поле[2] (Тл): Hc_2//ab(0) Hc_2//c(0)	 14 ÷ 39 2 ÷ 24
Нижнее критическое поле[3] H_{c1}(0), мТл	27 ÷ 48
Поле необратимости[4] H_{irr} (0), Тл	6 ÷35
Длина когерентности[5], нм ξab(0) ξc(0)	 3,7 ÷ 12 1,6 ÷ 3,6
Глубина проникновения[6], λ(0),нм	85 ÷ 180
Температура Дебая[7], К	750 ÷ 880

Как видно, из данных, представленных в таблице 1.2, величина верхнего и нижнего критического поля, как и длина когерентности этого сверхпроводника изменяются в большом диапазоне. Это связано со степенью дефектности сверхпроводящего соединения, так верхнее критическое поле монокристалла MgB_2 составляет всего 2,5 Тл. В присутствии дефектов, таких как частицы магния, оксида магния, углерода и т.д., происходит рассеяние электронов в условиях неизменной электронной структуры, что приводит к сокращению длины свободного пробега электронов и изменению критического поля. Также с ростом дефектности MgB_2 уменьшается его длина когерентности.[9-11]

[1] Критическая температура – температура, при нагреве до которой сверхпроводник переходит в нормальное состояние;
[2] Верхнее критическое поле – величина магнитного поля, при котором сверхпроводимость в сверхпроводнике полностью исчезает
[3] Нижнее критическое поле – величина магнитного поля, при котором начинается проникновение в проводник магнитного поля;
[4] Поле необратимости – значение магнитного поля, при котором термодинамические флуктуации приводят к отрыву флюксоидов от центров пиннинга;
[5] Длина когерентности – характерная длина на которой волновая функция сверхпроводника существенно меняется
[6] Глубина проникновения – характеристика сверхпроводника, которая определяет насколько глубоко может проникнуть в него магнитное поле;
[7] Температура Дебая- температура, при которой возбуждаются все моды колебаний в данном твердом теле, приближенно указывает температурную границу, ниже которой начинают сказываться квантовые эффекты

1.2. Методы получения сверхпроводников на основе диборида магния

Соединение MgB_2 хрупко, и потому не может быть непосредственно изготовлено в виде технического проводника - провода или ленты. Существует несколько методов получения технических сверхпроводников на основе MgB_2: метод “порошок в трубе” и метод диффузии магния.

1.2.1. Методы «порошок в трубе» *in-situ* и *ex-situ*

Сущность метода «порошок в трубе» состоит в заполнении металлической трубки порошком и ее дальнейшем деформировании до необходимого размера. Различают два варианта этого метода относительно создания сверхпроводников на основе MgB_2:

- *in-situ*, в этом случае трубка заполняется смесью порошков магния и бора (принципиальная схема представлена на рисунке 1.3);

- *ex – situ*, если трубка заполняется синтезированным сверхпроводящим соединением MgB_2 (рисунок 1.4);

Одним из вариантов получения MgB_2 сверхпроводников способом «порошок в трубе» является процесс непрерывного формирования и заполнения труб. Он включает в себя изготовление провода, начиная с металлических лент, которые, протягиваясь через систему валков специальной формы, одновременно и в непрерывном режиме наполняются порошком, формируются в виде трубы и вытягиваются до необходимой толщины (рисунок 1.5) [12].

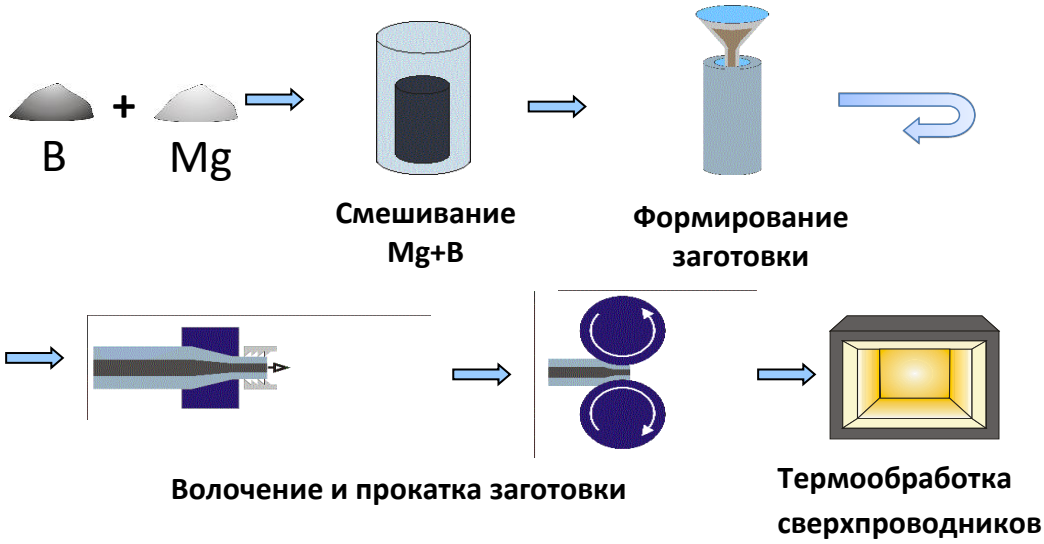


Рисунок 1.3 - Принципиальная схема получения сверхпроводников на основе MgB_2 методом «порошок в трубе», вариант *in-situ*

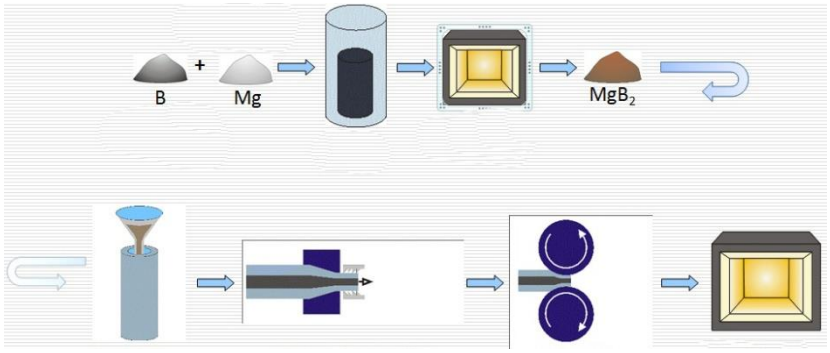


Рисунок 1.4 - Принципиальная схема получения сверхпроводников на основе MgB_2 методом «порошок в трубе», вариант *ex-situ*

К преимуществам этого способа относится доступность и дешевизна исходных материалов, достаточно легкий способ введения легирующих элементов.

Достоинствами сверхпроводников, изготовленных методом *ex – situ*, являются более высокая плотность сверхпроводящего сердечника. Кроме этого, поскольку на первом этапе изготовления сверхпроводников в металлическую трубку засыпается готовое сверхпроводящее соединение, нет необходимости проводить длительный отжиг на готовом размере. Это является преимуществом по сравнению со сверхпроводниками, изготовленными методом *in-situ*, где сначала

изготавливается готовое изделие, а лишь затем проводится отжиг для образования сверхпроводящей фазы.

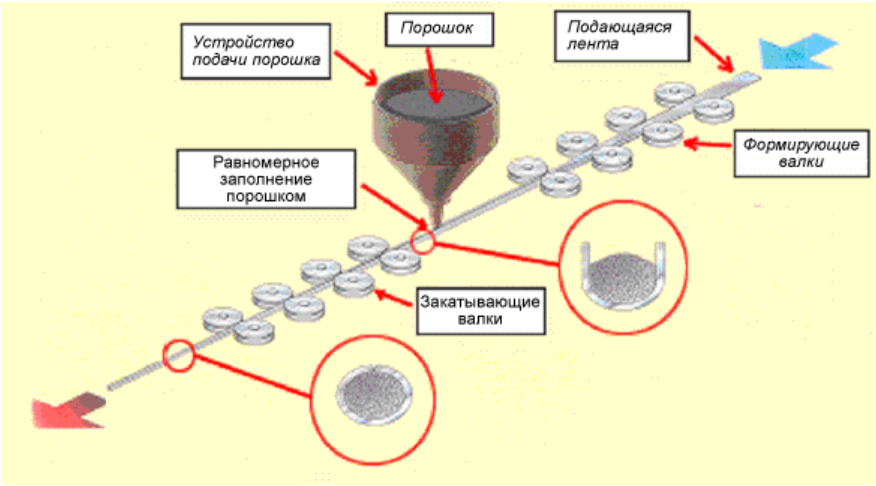


Рисунок 1.5 - Схема непрерывного процесса формирования металлической трубки и одновременного заполнения ее порошком с последующим вытягиванием провода

К существенным недостаткам проводников, полученных методом «порошок в трубе» вариантом *ex – situ*, следует отнести трудоемкость изготовления порошка сверхпроводящего соединения MgB_2 определенного фазового и гранулометрического состава.

В исследовательских лабораториях также создают экспериментальные сверхпроводники, при изготовлении которых комбинируются два указанных способа. Например, в работе [13] представлено исследование структуры сверхпроводников на основе MgB_2, полученных методом «порошок в трубе», где в качестве исходного порошка используются смеси $(MgB_2)_x + (Mg + 1{,}99B + 0{,}01C)_{1-x}$, где x - 0; 0,3; 0,5; 0,7 и 1,0.

Анализ микроструктуры полученных образцов сверхпроводников (рисунок 1.6) показал, что количество пор Киркендала уменьшается, а плотность сердечника возрастает с увеличением x. Кроме этого, магний в сердечнике действует как элемент для синтеза сверхпроводящего соединения, и в тоже время залечивает трещины и повышает связность между областями *in-situ* и *ex- situ*, т.е. снижает эффект слабых связей между отдельными частицами исходного MgB_2.

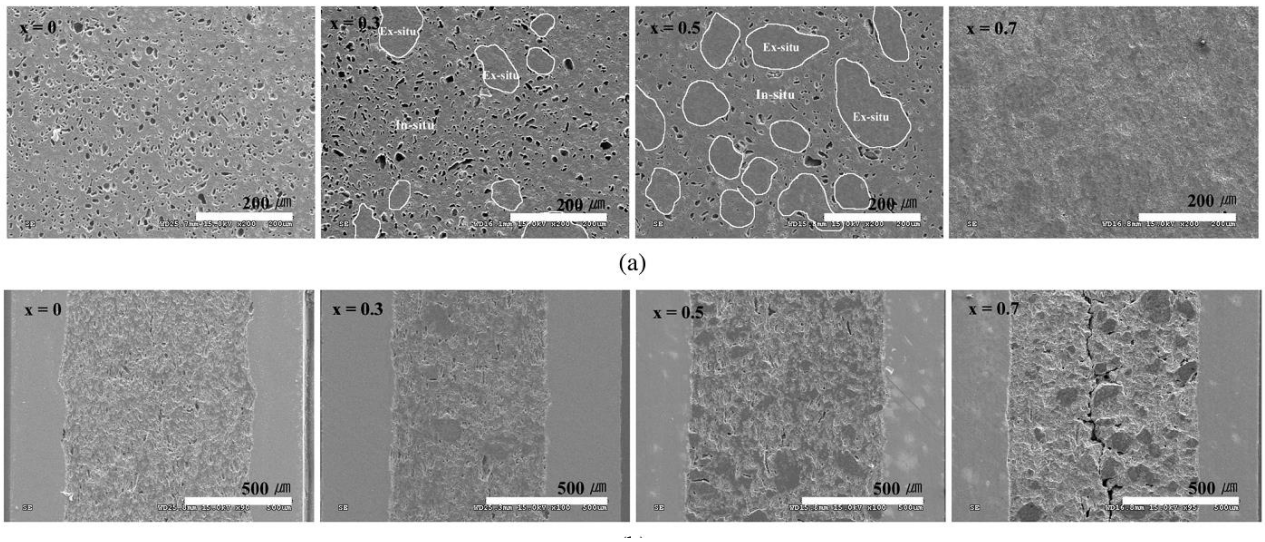


Рисунок 1.6 - Микроструктура сверхпроводящего сердечника в проводниках с исходной смесью $(MgB_2)_x + (Mg + 1{,}99B + 0{,}01C)_{1-x}$

В работе [14] рассматривается создание сверхпроводников путем формирования двойного сердечника. Схематичное изображение поперечного сечения такого сверхпроводника представлено на рисунке 1.7, а технологическая схема его изготовления на рисунке 1.8.

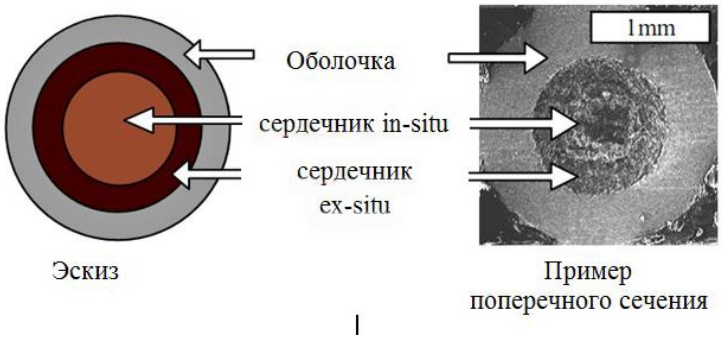


Рисунок 1.7 - Поперечное сечение проводника с двойным сердечником [14]

Согласно приведенной технологической схеме магний, находящийся в центре такого сверхпроводника, не будет реагировать с внешней (медной) оболочкой и будет способствовать повышению связности между областями *in –situ* и *ex-situ*. Предложенный способ изготовления достаточно трудоемок, но токонесущая способность полученного сверхпроводника в 3,5 раза выше, чем у сверхпроводника, изготовленного по методу *in-situ*.

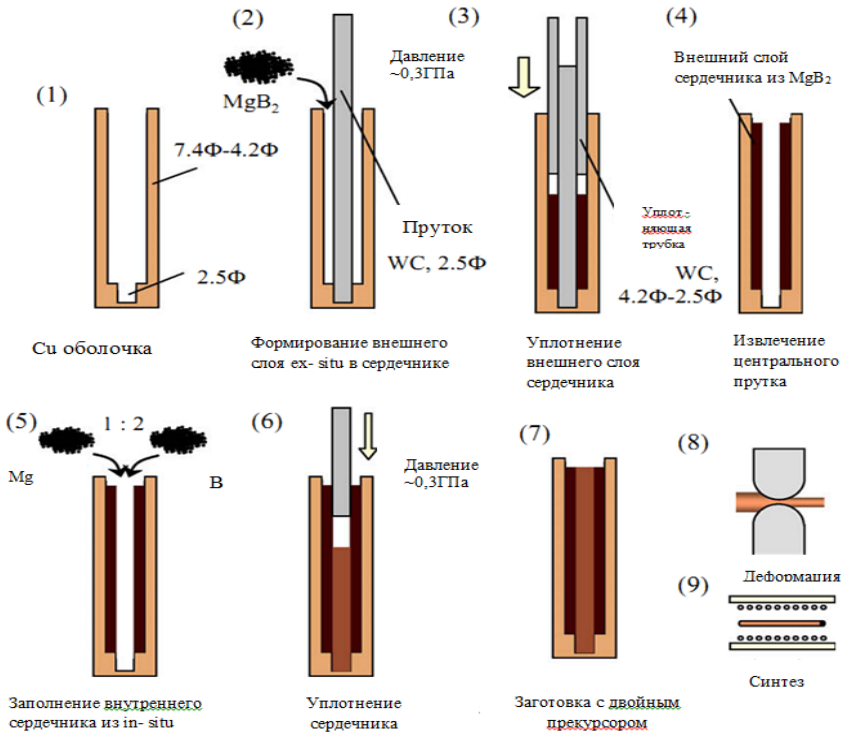


Рисунок 1.8 - Технологическая схема изготовления проводника с двойным сердечником [14]

1.2.2. Метод внутренней диффузии магния

Еще одним перспективным способом изготовления сверхпроводников на основе MgB_2 является метод диффузии. Известны его разновидности, такие как методы внутренней и внешней диффузии магния. Сущность метода внутренней диффузии магния (RLI, IMD) заключается в размещении центрального стержня из магния в металлической оболочке, вокруг которого расположен порошок бора (рисунок 1.9) и последующей деформации полученной заготовки.

В процессе термообработки сверхпроводника финального размера магний диффундирует в окружающий его слой бора с образованием сверхпроводящего соединения. При этом в центре каждого волокна, на месте стержня из магния в процессе синтеза образуется полость (рисунок 1.10). Плотность критического тока в 19 – волоконном сверхпроводнике, полученном по методу внутренней диффузии, составила $8{,}7 \cdot 10^4$ А/см^2 при 4,2 К в поле 10 Тл. [17]

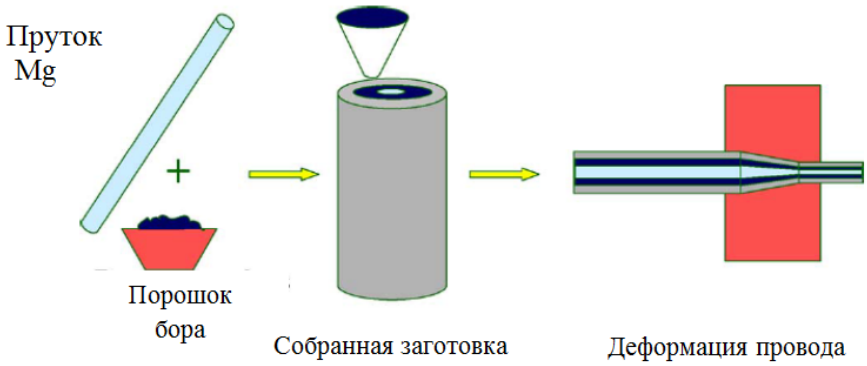


Рисунок 1.9- Принципиальная схема получения сверхпроводников на основе MgB_2 методом внутренней диффузии [15]

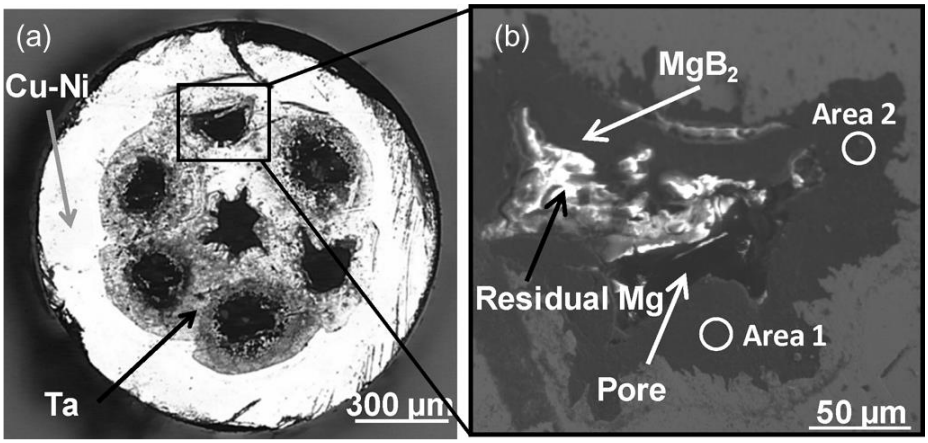


Рисунок 1.10 – Пример поперечного сечения сверхпроводника на основе MgB_2, полученного методом IMD, после отжига (а) и сверхпроводящего волокна (б) [16]

В работе [18] показано, что плотность критического тока (J_c) сверхпроводников, изготовленных по методу внутренней диффузии магния, превышает J_c сверхпроводников, полученных по методу «порошок в трубе» (рисунок 1.11). Это связано с высокой связностью кристаллов MgB_2, поскольку в области кристаллизации содержится очень малое количество пор и остаточного порошка бора с присутствием примесных фаз: оксида магния и т.д. нанометрического размера. В этом случае центрами пиннинга флюксоидов могут быть не только границы зерен MgB_2, но и наноразмерные частицы примесных фаз.

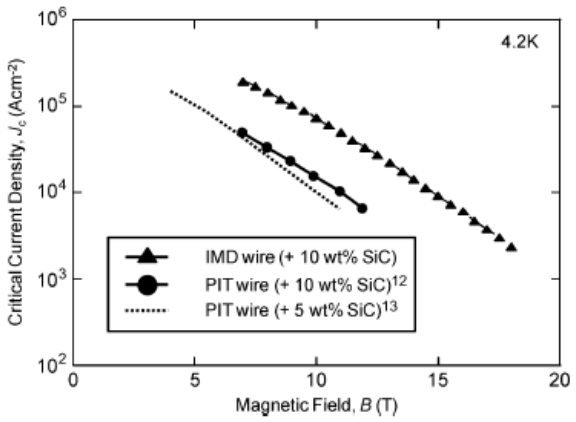


Рисунок 1.11 – Зависимость плотности критического тока проводников на основе MgB_2, изготовленных по методу IMD и «порошок в трубе» [18]

В работе [19] показано, что максимальное значение J_c сверхпроводящего слоя составило $1{,}07 \times 10^5$ А/см^2 (в магнитном поле 10 Тл, при 4,2К), а плотность критического тока для всего сверхпроводника диаметром 0,55 мм (Je - инженерная плотность критического тока) – $1{,}67 \times 10^4$ А/см^2.

В методе внешней диффузии магния порошок бора располагают в магниевой трубке с внешней оболочкой, например, из железа. На рисунке 1.12 показано продольное и поперечное сечение такого сверхпроводника.

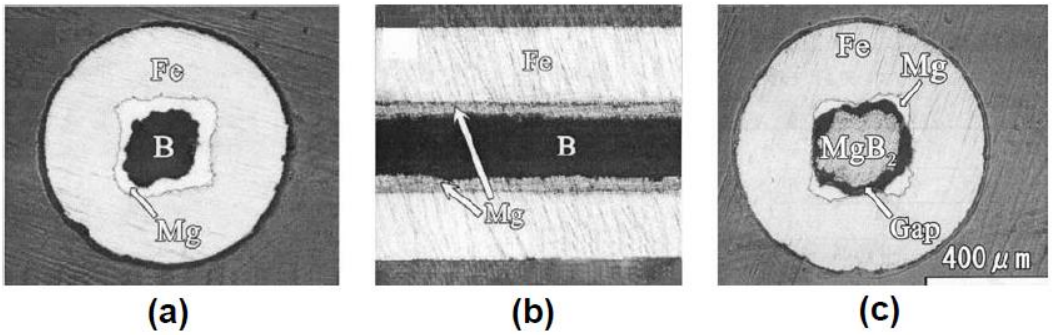


Рисунок 1.12 - Сечение одноволоконного провода MgB_2, полученного по методу внешней диффузии, а) поперечное сечение, б) продольное сечение, с) поперечное сечение после термообработки при 630 °С в течение 10ч

Полость, наблюдаемая вокруг сердцевины из MgB_2 после термообработки, образуется при диффузии магния, за счет сокращения объема порошковой

сердцевины в процессе образовании MgB_2. Jc этого провода составила ~ 400 А/мм^2 при температуре 4,2 К в магнитном поле 10 Тл [17].

1.3. Основные технологические операции при получении сверхпроводников на основе MgB_2

Конструкция сверхпроводников на основе MgB_2, как правило, состоит из центрального медного стержня, вокруг которого расположены сверхпроводящие волокна, каждое из которых окружено диффузионным барьером. Число волокон в проводнике может быть различным. Примеры поперечных сечений многоволоконных сверхпроводников показаны на рисунке 1.13. В таблице 1.3 представлены основные структурные характеристики этих сверхпроводников. [20]

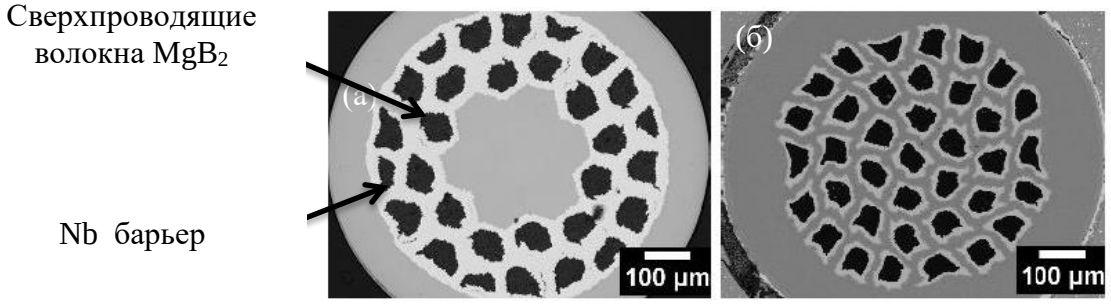


Рисунок 1.13 – Поперечные сечения проводников *in-situ* (а) и *ex- situ* (б) [20]

Таблица 1.3 - Основные характеристики структуры сверхпроводников [20]

Сверхпроводник	Диаметр, мм	Число волокон	Размер волокон, мкм	Объемная доля (%)					
				Nb	Cu	Ni	Cu-Ni	$NbNi_3$	MgB_2
ex-situ	0,83	37	56	15	-	17	46	6	16
in-situ	0,84	30	65	30	13	-	38	-	19

Подбор режимов изготовления является сложной многопараметрической задачей, решение которой должно обеспечить получение длинномерного композиционного сверхпроводника. Она включает в себя выбор способа деформирования, подбор маршрутов деформирования, в том числе определение

величины разовой деформации, типа смазки, скорости деформирования, наличие/отсутствие промежуточных отжигов. Неправильно подобранные технологические режимы приводят к неравномерному распределению порошковой смеси по длине композита, что в дальнейшем ведет к разрушению диффузионных барьеров и всего проводника [21]. Изображения процесса зарождения и роста микротрещин на поверхности ниобиевых барьеров представлены на рисунке 1.14.

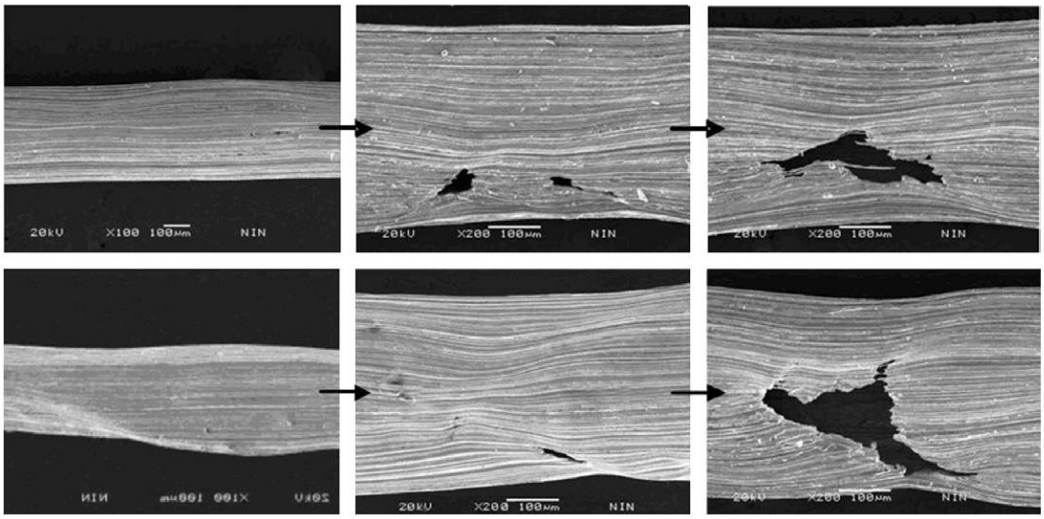


Рисунок 1.14 Структура ниобиевых барьеров в процессе деформации [21]

Как правило, основными технологическими операциями при получении сверхпроводящей композиционной проволоки являются волочение и прокатка в роликовых кассетах. В работе [22] показано, что для промышленного производства композиционных проводов деформация путем гидростатического прессования композиционной заготовки с получением композиционного прутка для дальнейшего волочения или проката, является оптимальной для получения длинномерных проводов.

Авторы работы [23] обращают внимание на распределение частиц магния в процессе волочения сверхпроводников, получаемых по варианту *in-situ*. Показано, что частицы магния в порошке бора вытягиваются вдоль направления волочения (рисунок 1.15). При этом, чем выше степень деформации, тем более вытянутыми становятся частицы.

В последнее время для получения сверхпроводников на основе MgB_2 стали применять операцию ротационного обжатия [24]. При создании сверхпроводников по методу «порошок в трубе» вариант *ex-situ* с большим числом волокон может быть использовано горячее прессование, при этом температура нагрева заготовки под прессование может достигать 450 °С [25]. Для получения большого числа сверхпроводящих волокон в сверхпроводнике используется метод двукратной сборки (рисунок 1.16).

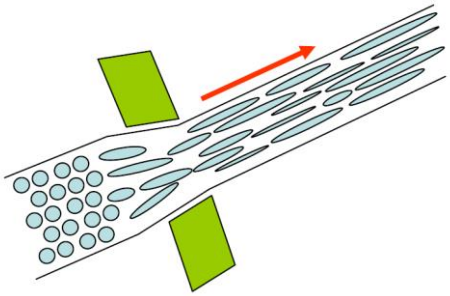


Рисунок 1.15– Деформация частиц магния в процессе волочения [23]

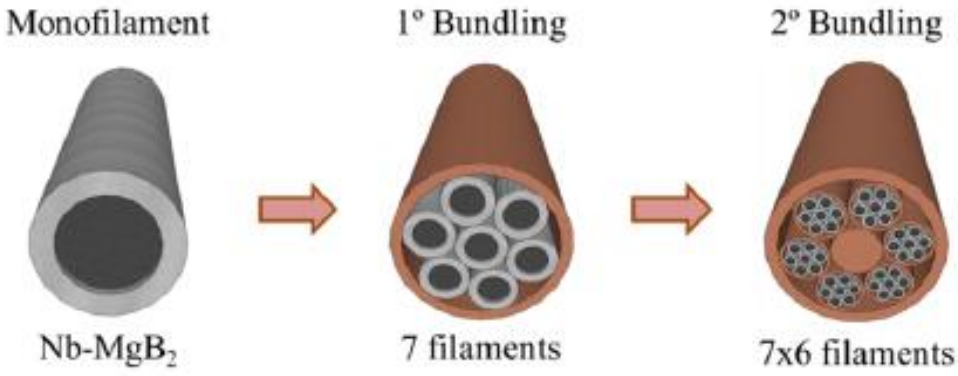


Рисунок 1.16– Схема получения сверхпроводника путем двукратной сборки [26]

1.4. Свойства многоволоконных композиционных сверхпроводников на основе MgB_2 и их применение.

В настоящее время сверхпроводники на основе MgB_2 изготавливаются несколькими фирмами – производителями (таблица 1.4). Они используют разные методы производства и получают провода различных типоразмеров [27].

Таблица 1.4- Характеристики сверхпроводников на основе MgB_2, изготовленные мировыми фирмами – производителями

Компания	Columbus Superconductor	Hypertech	Hitachi	WST	KAT
Страна	Италия	США	Япония	Китай	Корея
Метод получения	*ex-situ*	*in- situ* (CTFF)	*in- situ,* IMD	Волочение и прокатка	*in-situ*
Конструкция провода					
Диаметр, мм	1,13	0,7-0,9	1,5	<1	1,1
Количество волокон	37; 61	19;36;61	37	6;36	6
Доля сверхпроводящего соединения, %	17-20	13-18	18	18	-
Длина, км	3-4	6	1	1.2	1
Характеристики					
Плотность критического тока, А/см^2	240000	110000	80000	200000	1000000
Магнитное поле, Тл	1	2	5	3	3
Температура, К	20	20	4,2	4,2	4,2

Сверхпроводники на основе MgB_2 используются для изготовления ветрогенераторов, магнитных систем медицинских томографов, токовводов в установках физики высоких энергий. Особенно привлекательным является использование этого типа сверхпроводников в так называемой «водородной энергетике». Возобновляемая энергия, например, солнечная энергия, энергия ветра и приливная энергия, очень привлекательна для производства водорода, который, как ожидается, станет конечной энергетической средой для хранения и транспортировки во всем мире.

Научно-исследовательская ассоциация по технологиям производства водорода (HySTRA, Япония) планирует перевозить большое количество жидкого водорода, находящегося при 20 K, от Австралии до Японии. Для контроля его уровня в транспортировочных танкерах японские ученые разработали датчики из

сверхпроводников на основе MgB_2. Они характеризуются высоким разрешением и хорошей воспроизводимостью показаний. Испытания датчиков были проведены на учебном корабле «Fukae-maru» в бухте Осаки 2 февраля 2017 г. [28]. Для их изготовления использовались одноволоконные сверхпроводники на основе MgB_2, полученные методом «порошок в трубе» вариант *in-situ, Ø* 0,32 мм. В качестве оболочки применяли сплав Cu-Ni (7:3), керамическая сердцевина была легирована 10% SiC. Полученный сверхпроводник отжигали при температуре 873,15 К в течение 1 ч в атмосфере аргона. [29]

Кроме этого, японские ученые предложили использовать распределительную систему постоянного тока, состоящую из сверхпроводящих модулей, таких как кабель и накопитель энергии, и устройств возобновляемой энергетики, например, ветряков или солнечных батарей. По мнению авторов, жидкий водород, в качестве хладагента, и сверхпроводящее оборудование из сверхпроводников на основе MgB_2 выгодно использовать, поскольку двойная система передачи энергии имеет низкие потери ~ 1,3%. Эта микрораспределительная сеть может работать как автономная система [30]. Для создания прототипа кабеля такой системы использовали сверхпроводник на основе MgB_2, полученный методом «порошок в трубе» вариант *ex-situ*, в виде ленты размером 3,6х0,65 мм производства компании Columbus Superconductor, критический ток которого составил 350 А в поле 0,1 Тл.

Аналогичные сверхпроводящие 12-волоконные стренды на основе MgB_2 с медной стабилизацией в никелевой матрице использовали российские ученые для разработки и испытания экспериментальной ”гибридной“ энергетической магистрали с жидким водородом и сверхпроводящим силовым кабелем на основе MgB_2 (рисунок 1.17) [31]. В процессе эксперимента были впервые определены значения критического тока в диапазоне температур 20−26 К при вынужденном течении жидкого водорода внутри данного кабеля.

Как правило, сверхпроводники на основе MgB_2 имеют критические значения конструктивной плотности тока около 220 А/мм^2 и более в собственном поле при 20 К. Этого вполне достаточно для создания силовых сверхпроводящих

кабелей постоянного тока. Такие сверхпроводники планируют использовать для создания отдельного участка распределительной энергосети, в так называемом проекте DEMO5. Он направлен на создание кабеля постоянного тока с охлаждением до 20 К и мощностью 10 кА/3,2 ГВт.

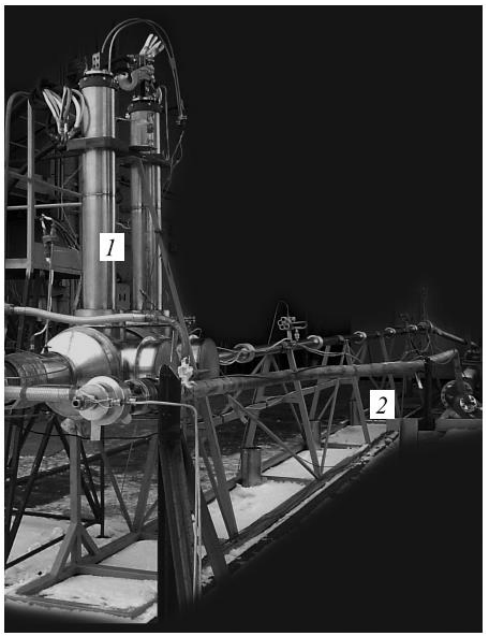


Рисунок 1.17 – Экспериментальная энергетическая гибридная магистраль:
1 –токовводы, 2- магистраль

Конструкция сверхпроводников для этого проекта разрабатывается, в настоящее время существует несколько вариантов (рисунок 1.18). Характеристики проводов представлены в таблице 1.5 [32].

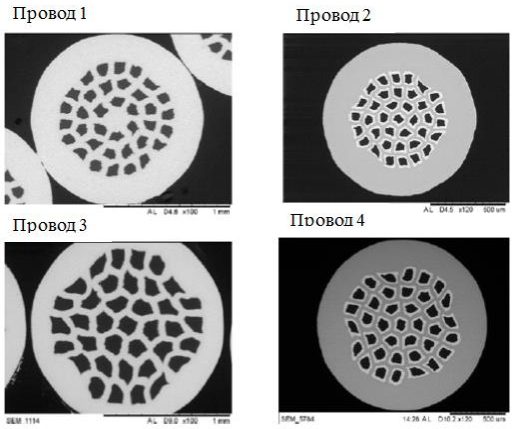


Рисунок 1.18 - Поперечные сечения проводников для проекта DEMO5

Таблица 1.5 - Характеристики проводов для проекта DEMO5

Характеристика	Провод 1	Провод 2	Провод 3	Провод 4
Диаметр, мм	1,3	1,0	1,5	1,5
Составляющие материалы	Монель, никель	Монель, никель, ниобий	Монель, никель	Монель, никель, ниобий
Доля MgB_2	17%	12%	30%	12%
I_c(20K, 1Тл), А	420	270	>650	600
I_c(4.2K, 1Тл), А	500	300	>700	>650

Кроме этого, кабели из сверхпроводников на основе MgB_2 планируется использовать для создания части токовводов при модернизации Большого Адронного Коллайдера [33]. Для этого проекта потребуется около 1000 км такого провода [34].

Другой не менее значительной областью применения сверхпроводников на основе MgB_2 является ветроэнергетика. Увеличение номинальной мощности прибрежных ветровых турбин предполагает снижение их стоимости на каждую единицу мощности. При использовании для обмоток генераторов традиционных материалов, таких как медь, для обмоток генератора, значительно увеличивается вес и габариты всей установки. Рассматриваются различные типы сверхпроводников для создания генераторов. Основное преимущество Nb-Ti сверхпроводников, которые используются при температуре 4 К, заключается в том, что промышленная технология их изготовления уже существует. Высокотемпературные сверхпроводники 2-го поколения (ВТСП-2) могут использоваться для обмотки возбуждения в диапазоне температур 30-40 К с менее дорогостоящей системой охлаждения, по сравнению с той, что требуется для низкотемпературных сверхпроводников. В среднем диапазоне температур 10-20 К, проводник MgB_2 требует меньше затрат на охлаждение, чем проводники NbTi, и их стоимость ниже, чем у ВТСП-2. В работе [35] рассматривается изготовление прототипа катушки для изготовления генератора. Для него были использованы сверхпроводники производства фирмы Columbus Superconductor, состоящие из 19 волокон в никелевой матрице с внешней медной стабилизацией. Размеры

сверхпроводника - 0,5 мм х 3 мм. Критический ток составлял 235 А при температуре 20 К и магнитном поле1,8 Тл, 370 А при 16 К и 1,8 Тл, и 545 А при 10 К и 1,8 Тл. Стоимость такого проводника для катушки - прототипа соответствует 18 000 евро (4 евро/м), для одной полномасштабной катушки сверхпроводящий материал будет стоить 60 000 евро при существующем уровне цен. В работе [36] проведено сравнение стоимости энергии на единицу мощности традиционных генераторов и генераторов проекта INNWIND.EU, изготовленных с использованием MgB_2. Показано, что этот материал позволяет снизить вес генератора для ветряка до 70 т, по сравнению с медным генератором, вес которого 500 т. Также, магний и бор не являются редкоземельными элементами, и стоимость их в ближайшей перспективе не увеличится. [37]

Еще одним применением сверхпроводников на основе MgB_2 является создание магнитных систем устройств физики высоких энергий. На территории РФ планируется строительство уникального термоядерного реактора «Игнитор» (Ignitor) [34]. Главная идея проекта — достижение условий зажигания термоядерной плазмы только с помощью омического нагрева, за счёт протекающего в тороидальном направлении тока без привлечения мощных средств дополнительного нагрева. В компании Columbus Superconductor для проекта Ignitor изготовлены сверхпроводящие провода на основе MgB_2.

Первым коммерческим применением сверхпроводников на основе MgB_2 стала бескриогенная магнитная система для медицинских томографов. Компании Columbus Supercondoctor, ASG Superconductors и Paramed совместно разработали новый вид медицинских томографов “Open-Sky” (рисунок 1.19). В настоящее время 28 таких устройств, для каждого из которых необходимо 18 км многоволоконного провода с рабочим током 90 А при 20 К, работают в больницах и клиниках по всему миру [34].



Рисунок 1.19 – Внешний вид медицинского томографа “Open-Sky”

В США разработки магнитной системы медицинских томографов с использованием сверхпроводников на основе MgB_2 ведутся, начиная с 2003г. К 2017г. разработана экспериментальная магнитная система, в которой сверхпроводники охлаждаются кристаллическим азотом. Предполагается, что такие установки будут использованы для диагностики остеопороза [38]. В работе [39] проведен анализ дальнейшего расширения рынка использования сверхпроводников на основе MgB_2 для медицинских томографов и показано, что снижение стоимости этого проводника позволит увеличить его долю.

Другими областями применения сверхпроводников на основе MgB_2 являются самолетостроение и аэрокосмическая отрасль. В работах [40, 41] показана возможность использования сверхпроводников такого типа при создании магнитов, которые необходимы для экранирования космических лучей и защиты астронавтов и космических кораблей. Как правило, в этих случаях используют сверхпроводники, оболочка которых изготовлена из титана.

Компания Hyper Tech совместно с NASA ведет работы по созданию сверхпроводящего статора и ротора для полностью электрического самолета. Специалисты компании разработали несколько типов сверхпроводников на основе MgB_2, размер сверхпроводящих волокон в которых не превышает 10 мкм, что обеспечит работы будущего статора в диапазоне частот от 1 до200Гц [42, 43].

Также сверхпроводники этого типа могут быть использованы для создания токоограничителей [44].

1.5 Факторы, определяющие свойства многоволоконных композиционных сверхпроводников на основе MgB_2

Для каждого из применений необходим свой тип сверхпроводника на основе MgB_2. В процессе разработки подбираются следующие параметры: коэффициент заполнения по керамике, размер волокон, взаимное расположение волокон, материал барьера, который отделяет порошковую часть сверхпроводника от стабилизационного материала внешней оболочки, оптимальный состав порошковой сердцевины, тип и количество легирующих элементов и т.д.

1.5.1. Основные исходные материалы и требования к ним

1.5.1.1 Магний. Основные свойства. Взаимосвязь со свойствами проводников

Для изготовления соединения MgB_2 и проводников на его основе используют порошок магния чистотой 99 или 99,9 % и размером частиц от 40 до 100 мкм или 200 – 325 меш[45]. Главное требование к магнию – минимальное содержание в его составе кислорода в виде оксида магния. Мелкодисперсный магний (порошок) легко окисляется на воздухе и поверхность частиц порошка магния (чешуек или гранул) обычно покрыта тонким слоем MgO. Поэтому, в начале технологического процесса требуется подготовка порошкового магния. Чаще всего применяют обработку магния в шаровой мельнице в инертной атмосфере. Это позволяет частично удалить оксидный слой с поверхности частиц металла. Возможна также замена металлического магния на его гидрид MgH_2. Другим вариантом подготовки порошкового магния является метод центрифужного распыления расплавленного металла - металлический магний плавится в инертной атмосфере для предотвращения окисления. По этой технологии возможно получение магния в виде ультрадисперсных (~ 4 – 6 мкм) сферических гранул. Применяется иногда и плазменное распыление в аргоне, благодаря чему можно получить

нанометрический порошок магния. Однако все эти специальные методы приготовления мелкодисперсного магния увеличивают стоимость порошка.

Частицы магния достаточно пластичны и при волочении проводника вытягиваются вдоль направления деформации. В связи с тем, что процесс синтеза сверхпроводящего соединения проходит при температурах выше температуры плавления магния, структура этого порошка не влияет на сверхпроводящие свойства всего композита.

1.5.1.2. Бор. Основные свойства. Взаимосвязь со свойствами сверхпроводников

Для изготовления сверхпроводников на основе MgB_2 используют мелкодисперсный порошок бора аморфного. Кристаллический бор имеет в основном ромбоэдрическую структуру, которая очень стабильна даже при высокой температуре. Это является препятствием для протекания полной реакции с магнием с образованием сверхпроводящей фазы. Относительно высокая температура или длительное время синтеза обычно приводят к увеличению количества фазы MgB_2 и ускорению роста ее зерен. Согласно теории пиннинга по границам зерен, сила пиннинга и плотность критического тока в этом случае снижается с увеличением размера зерен. В настоящий момент провода на основе MgB_2 с высокими характеристиками изготавливаются с использованием порошка аморфного бора, несмотря на то, что порошок кристаллического бора проще изготовить и он более дешевый, чем аморфный бор.

Аморфный бор, как правило, имеет размер частиц менее 1 мкм, (как правило, менее 0,4 мкм). Желательно использовать порошок с содержанием основного элемента не менее 99 %. Использование менее чистого бора (например, с содержанием основного компонента 95 – 97 %) приводит к некоторому ухудшению сверхпроводящих характеристик. В работе [46] показано, что использование аморфного бора после его тщательного измельчения является наиболее предпочтительным для изготовления сверхпроводников. Измельчение порошка

бора может проводиться в различных средах. Авторы работы [47] проводили исследования по влиянию среды измельчения порошка бора на токонесущую способность MgB_2. В качестве сред были выбраны толуол, ацетон, этанол. Показано, что размер частиц бора после измельчения в течение 4 часов составляет от 100 до 300 нм. Токонесущая способность MgB_2 в высоких полях при температуре 5К выше при использовании в качестве исходного материала порошка бора, измельченного в среде толуола. Это связано с тем, что толуол может предотвратить окисление борного порошка во время измельчения, а малый размер его частиц позволяет увеличить плотность границ зерен, которые представляют собой эффективные центры пиннинга. При 20 К токонесущая способность этого образца ниже, чем у образца чистого MgB_2. Вероятно, это связано с низкой связностью зерен.

Известны работы [48, 49] по получению нанопорошка кристаллического бора с использованием радиочастотной аргонной плазмы через газофазное зарождение кристаллов. Газы трихлорида бора и водорода добавлялись в аргонную радиочастотную плазму. Порошок бора инкапсулированный углеродом синтезировался тем же методом при добавлении газа метана. В ходе этого процесса на частицах бора образуются тонкие слои углерода. Основным недостатком использования мелкодисперсного бора является его высокая гигроскопичность. Влага, поглощённая порошком бора в дальнейшем может приводить к образованию оксида магния, поэтому активно ведутся работы по поиску альтернативных источников бора. Так, в работе [50] в качестве источника бора при изготовлении сверхпроводников методом IMD использовали MgB_4. Показано, что J_c таких сверхпроводников сравнима с J_c сверхпроводников, где использован бор. При этом их токонесущая способность может быть увеличена за счет снижения доли MgO в прекурсоре и возрастания степени проработки порошка MgB_4.

В работе [51] указывается, что аморфный бор предлагаемый разными коммерческими кампаниями, может содержать кристаллическую фазу богатую бором - Mg_2B_{25}, что следует учитывать при его использовании для получения сверхпроводников.

1.5.2 Методы получения сверхпроводящего соединения – MgB_2

Для изготовления сверхпроводников по методу «порошок в трубе», вариант *ex-situ* необходимо предварительно получить мелкодисперсный порошок MgB_2. Существует несколько способов его синтеза из исходных порошков.

Один из них так называемый капсульный метод, суть которого состоит в смешивании чистых порошков магния и бора, прессовании полученной смеси в таблетки, а затем размещение их в герметичной капсуле для проведения синтеза. Материалом капсулы может быть нержавеющая сталь (SUS 304), железо, тантал. Отжиг проводится чаще всего в атмосфере аргона. В таблице 1.6 кратко представлены характеристики используемых порошковых смесей и режимы отжигов.

Таблица 1.6 - Характеристика используемых для синтеза MgB_2 порошковых смесей и режимы отжига

№	Характеристика метода получения	Исходные порошки				Режим термообработки	Ссылка
		Магний	Бор	Соотношение порошков	Характеристика таблеток		
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Капсульный метод	99% чистоты	Аморфный, 99% чистоты	1,1:2	Диаметр 30 мм, толщина 9 мм, предварительное давление 12ГПа	800°С в течении 6ч, аргон	[51]
2		1-11 мкм	Аморфный, 99% чистоты	Mg_xB_2 образцы с x=0.9;1;1.1;1.2 и 1,3	Диаметр 13 мм, толщина 2,5 мм	800°С в течении 60 ч, аргон	[52]
3		99% чистоты, 11 мкм	Аморфный, 99% чистоты, 100 нм		Диаметр 13 мм, давление 7,5 ГПа	800°С в течении 1ч, поток аргона,	[53]
4		99% чистоты, менее 180 мкм	Аморфный, 99% чистоты, 300 mesh	1.1:2,0 (молярное соотношение)	Диаметр 20-30 мм, толщиной 5-9 мм, давление 12 МПа	800°С в течении 6ч, аргон	[54]

Продолжение таблицы 1.6

1	2	3	4	5	6	7	8
5		99% чистоты	Аморфный, 99% чистоты	-	-	Температуры синтеза от 700 до 920°С в потоке аргона, охлаждение в инертной атмосфере, и охлаждение до 300С в инертной атмосфере, а потом на воздухе	[55]
6		Средний размер 3х2х0,1мм^3 средний размер частиц менее 100 мкм	Средний размер части менее 10 мкм	1,0:2	Диаметр 15 мм, толщиной 2 мм,	Синтез в потоке аргона в течение 2ч при 650°С, 4ч при 750°С и 2 ч. при 950°С	[56]
7		Кристалли ческий порошок 99,8%	Кристалличес кий порошок, чистотой 99,7%			850°С, 1ч при давлении 45 кбар	[57]
8	Метод инфильтраци и	Магний металличе ский, чистотой 99,95%	Аморфный порошок бора, 99,95% чистотой		Порошок бора спресован в таблетки с давлением 2 тонн/ см^2	1000°С давление аргона 20 бар, при 1400°С давление аргона 27 бар время 2 ч.	[58]

Другим методом получения MgB_2 является метод инфильтрации, суть которого состоит в пропитке заранее сформированного пористого каркаса из более тугоплавкого компонента расплавленным более легкоплавким компонентом. В работе [59] из аморфного бора чистотой 99,99 % и средним размером частиц 44 мкм при приложении давления 5 МПа был сформирован диск Ø 20 мм и толщиной 4 мм. Плотность полученного диска составила 40 % от теоретической. Затем его располагали между двумя блоками из металлического магния коммерческой чистоты, как показано на рисунке 1.20.

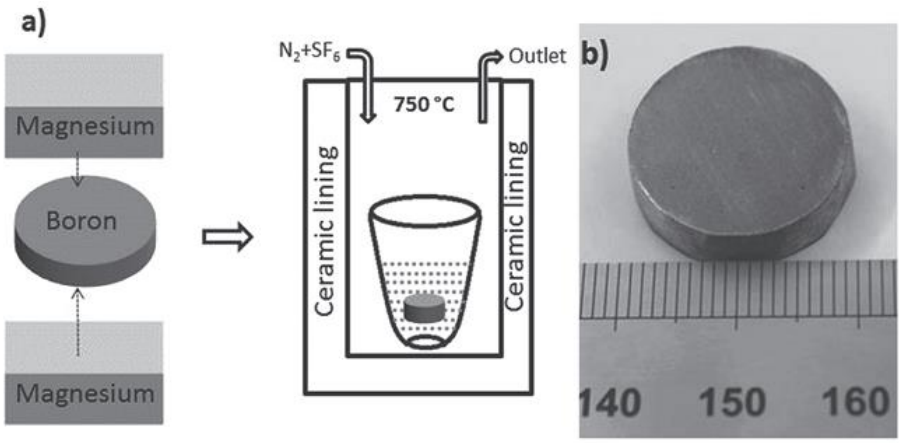


Рисунок 1.20 - Схема процесса инфильтрации (а) и фотография полученного диборида магния (б)

Термообработка проводилась при температуре 750°С в течение двух часов, защитный газ N_2 +SF_6 (95:5) использовался для снижения степени окисления магния. Фазовый анализ (РФА0 полученной таблетки показал наличие чистого магния ~13% и MgO ~5% наряду с основной фазой MgB_2. Плотность полученного образца составила примерно 90%. Характеристика другого варианта получения MgB_2 методом инфильтрации описана в таблице 1.5.

Авторы работы [60] предложили получать соединение MgB_2 с помощью теплового взрыва. Стехиометрическую смесь магния (чистотой 99,5 %) и аморфного бора (чистота 96 %) помещали в реактор из нержавеющей стали объемом 2 л, заполненный чистым (99,995 %) аргоном при давлении 7 бар. Реактор нагревался электрическим током в печи, максимальная температура нагрева 900°С. Смесь магния с бором реагирует при температуре близкой к температуре плавления магния, приводя к росту температуры порошка почти до 900°С (рисунок 1.21). Также в этой работе было проведено исследование процессов разложения и окисления полученного порошка MgB_2. На рисунке 1.22 видно, что эндотермическое разложение MgB_2 в потоке аргона происходит при температуре ~ 1050°С.

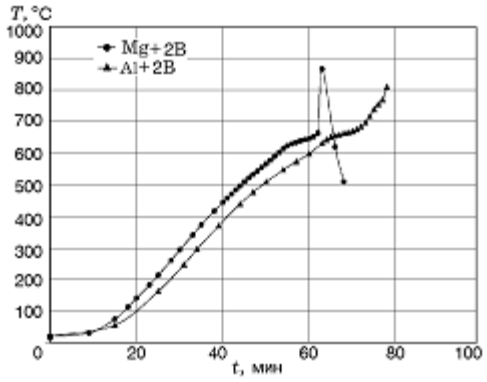


Рисунок 1.21 - Поведение смесей Al+2B и Mg+2B при нагреве в аргоне в закрытом реакторе

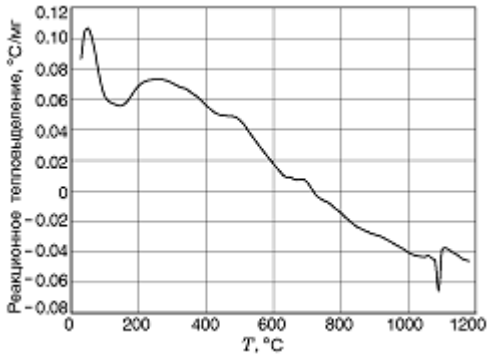


Рисунок 1.22 - Результаты дифференциального термического анализа порошка MgB_2 в потоке аргона (разложение при температуре ~ 1050°C)

Результаты термического анализа окисления MgB_2 на воздухе показаны на рисунке 1.23. Процесс протекает в две стадии. В течение первой стадии при температуре ~850°C MgB_2 окисляется без разложения. На второй стадии при температуре ~1050°C окисление происходит в ходе разложения MgB_2.

Образование MgB_2 при тепловом взрыве обусловлено наличием жидкой фазы в системе магний – бор при относительно низкой температуре, которая способствует взаимодействию бора с магнием. Жидкая фаза может включать в себя расплавленный магний, вытекающий через рыхлую оксидную пленку на поверхность частиц магния, или жидкий MgB_2. Фазовая диаграмма системы магний – бор показывает, что для стехиометрической композиции бор – магний (молярное соотношение 2:1) жидкая фаза диборида магния появляется уже при температуре ~ 630°C и улучшает контакт между частицами магния и бора и диффузию между ними, что способствует реакции между магнием и бором.

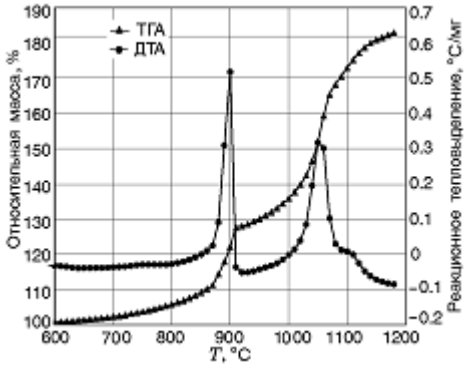


Рисунок 1.23 - Результаты дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического исследования разложения и окисления порошка MgB_2 в потоке воздуха

В работе [61] сообщается о значительном увеличении J_c в лентах *ex-situ* при использовании порошка, синтезированного в оболочке ленты, полученной по методу *in – situ*. J_c ленты усовершенствованной конструкции, выше по сравнению с J_c ленты, полученной по традиционной технологии *ex-situ*. Кроме того, в сильных полях она превосходит J_c лент *in –situ* (рисунок 1.24).

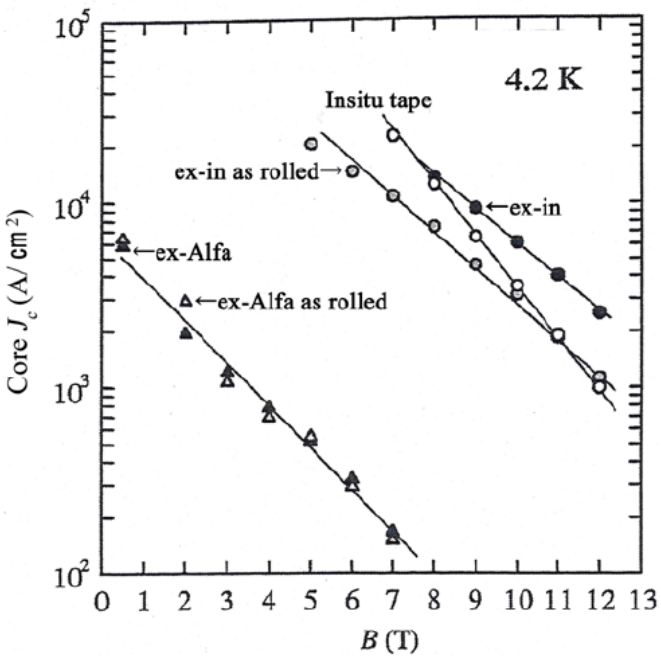


Рисунок 1.24 - Кривые зависимости плотности критического тока от магнитного поля для лент *ex-situ* MgB_2: *ex* – Alfa: ленты, полученные с использование коммерческого порошка MgB_2 Alfa Aesar (325 mesh, 99% чистота), *ex-in*: *ex-situ* лента, полученная с использование порошка MgB_2, взятого из сердцевины ленты *in –situ*

1.5.3. Характеристики порошковой смеси для получения сверхпроводников.

В ряде работ [62-64] сообщается, что для достижения высокой токонесущей способности сверхпроводников, изготовленных по методам *ex-situ* и IMD, необходимо добавлять от 5 до 50 мас.% избыточного магния. Это способствует возрастанию связности между частицами MgB_2 и, тем самым, увеличению J_c.

Кроме этого, авторы исследований сообщают о важной роли измельчения порошка. Так, в работе [65] синтезированный порошок MgB_2 мололи в планетарной мельнице с использованием шаров из карбида вольфрама в течение различного времени вплоть до 256 ч. Показано, что при увеличении длительности измельчения порошка до 144 ч J_c лент, полученных с его использованием повышается. Однако дальнейшее увеличение времени измельчения до 256 ч приводит к снижению токонесущей способности лент (рисунок 1.25). Определено оптимальное время измельчения порошка MgB_2 – 144 ч. В результате размер частиц уменьшается с 1,4 мкм до 440 нм. Использование такого мелкодисперсного недопированного порошка позволило достичь J_c образцов 10^4 А/см^2 при температуре 4,2 К и магнитном поле 10 Тл. Рост плотности критического тока обусловлен увеличением плотности границ зерен и возрастанием силы пиннинга.

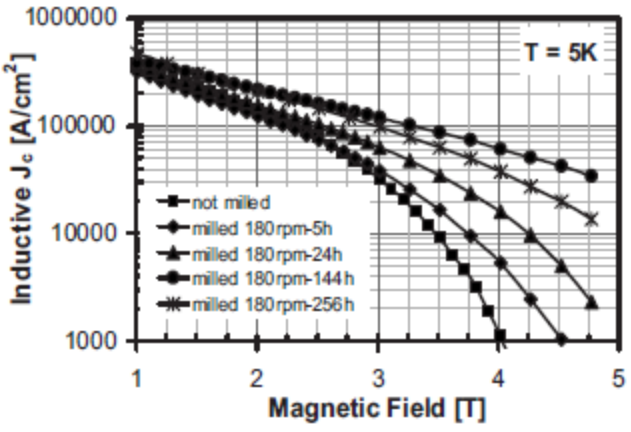


Рисунок 1.25 - Зависимость плотности критического тока от величины магнитного поля при температуре 5К для лент, изготовленных с использованием порошка MgB_2 измельченного в течение разной длительности[65]

Авторы работы [66] исследовали влияние длительности измельчения порошковой смеси магния с бором (чистота 96 %, размером частиц ~ 1 мкм) на

сверхпроводящие свойства полученного затем MgB_2. Они обнаружили, что оптимальным временем измельчения является – 80 ч. J_c таких образцов достигает величины $2,8 \cdot 10^4$ А/см^2 при температуре 5К и магнитном поле 6 Тл, что в 41 раз выше, чем у образцов, измельченных в течение 0,5ч. При увеличении этого времени до 120 ч J_c снижается вследствие возрастания доли примесей в порошке, снижения деформации кристаллической решетки и напряжений.

1.5.4 Легирование

С момента открытия сверхпроводящих свойств MgB_2 исследователи предпринимали попытки по увеличению его токонесущей способности. Были проанализированы фазы, полученные при допировании подрешетки бора атомами Be, C, N, O и подрешетки магния атомами Ca, Li, Na, Zn и Cu, а также состава MgB_2 за счет возникновения атомных вакансий в Mg – и B- подрешетках (эффекты нестехиометрии).

В работе [67] указывается, что замещение углеродом атомов бора в кристаллической решетке MgB_2 приводит к уменьшению критической температуры (T_c) и увеличению верхнего критического поля H_{c2}. С точки зрения замещения атомов магния наиболее удачным был алюминий. Различные методы синтеза допированного Al диборида магния дают разные результаты. В эксперименте, описанном в работе [68], фаза Al_2O_3 была найдена как примесная, а авторы работы [69] обнаружили, что кристаллы $Mg_{1-x}Al_xB_2$ содержат несверхпроводящую фазу $MgAlB_4$, которая кристаллизуется в зерна богатые Al. Эта кристаллическая фаза может присутствовать при очень небольшом содержании Al в образце. Авторы отмечают, что введение дефектов в слоях Mg и примесных фаз других алюминированных соединений вызывают изменения структуры сверхпроводимости MgB_2 и снижают критическую температуру соединений.

Авторы работы [70] сообщают, что допирование алюминием и кремнием не привело к значительным изменениям верхнего критического поля (H_{c2}).Тем не

менее, при низкой температуре показано увеличение J_c, при этом лучший результат достигается при легировании Si (значения J_c возрастают примерно в 3 раза). Таким образом, Si или Al действуют как центры пиннинга, по меньшей мере, при низкой температуре.

Легирование сверхпроводящего соединения железом и его оксидом ведет к снижению критической температуры, однако не увеличивает плотность критического тока[71,72]

Еще одним веществом, которое было опробовано в качестве легирующего для диборида магния, является $Y(C_2H_3O_2)_3$. В работе [73] показано, что добавление 10мас.% этого вещества позволяет достичь плотности тока 10^4 А/см^2 в магнитном поле 12 Тл при температуре 4,2 К. Это связано не только с замещением атомов бора атомами углерода, но и с наличием наночастиц YB_4, которые являются центрами пиннинга. Авторы работы [74] также указывают на более эффективное легирование диборида магния иттрием в количестве 0,005 %, по сравнению с легированием серебром. Основным механизмом увеличения центров пиннинга является образование соединений – оксидов и боридов на основе иттрия, а также соединений магния с серебром. Авторы обзора [75] рассмотрели влияние различных редкоземельных металлов и их соединений на плотность критического тока и поле необратимости. Показано, что образцы, легированные Dy_2O_3, имеют самые высокие значения плотности критического тока в сильных магнитных полях. В образцах, полученных методом *ex-situ*, введение TeO_2 приводит к наибольшему увеличению плотности критического тока и поля необратимости.

В работе [76] проведено исследование влияния допирования натрием MgB_2 в составах $Mg_{1-x}Na_xB_2$, где x-0,1; 0,2; 0,3 и показано, что присутствие натрия в соединении при x=0,1 позволяет незначительно увеличить верхнее критическое поле и поле необратимости. Исследование микроструктуры образцов методами РФА показывает несистематическую замену атомов магния в кристаллической решетке атомами натрия. Оставшийся натрий может образовывать вторые фазы, которые располагаются в зернах чистого MgB_2, и являются новыми центрами пиннинга.

Авторы работы [77] показали, что увеличение содержания углерода как легирующего вещества с 1,5 мас.% (по бору) до 16,5 мас.% не приводит к возрастанию характеристик сверхпроводников, а наоборот ведет к их значительному снижению. При этом содержание углерода 1,5 мас.% от массы бора является оптимальным. Легирование MgB_2 углеродом путем добавления различных углеродсодержащих веществ рассмотрено в работах [78-84]. Показано, что при введении каждого типа углеродсодержащего соединения или в смесь порошков магния и бора или в порошок MgB_2 необходимо подбирать оптимальное содержание легирующей добавки и режим отжига. Однако во всех случаях введение углерода в MgB_2 приводит к снижению критической температуры, увеличению поля необратимости и J_c в сильных магнитных полях или при более высокой температуре. При этом введение легирующего элемента через жидкую фазу позволяет избежать образования агломератов.

Легирование MgB_2 оловом или кобальтом приводит к снижению критической температуры [71].

Возможно легирование титаном, этот элемент имеет гексагональную кристаллическую решетку, также как и MgB_2. Он может заполнять пустоты и соединять границы зерен, так как имеет меньший молекулярный объем по сравнению с MgB_2. Обнаружено, что критическая температура сверхпроводников, легированных титаном, возрастает с увеличением содержания этого элемента. Добавление нанопорошка карбида титана в смесь порошков магния и бора в количестве 10 мас.% позволяет увеличить верхнее критическое поле и получить плотность критического тока сверхпроводника выше 10 кА/см^2 в магнитном поле 7 Тл при температуре 4,2 К. Аналогичную величину Jc можно получить при легировании смеси порошков магния и бора нанопорошком карбида кремния в количестве 5 мас.%[86]. Увеличение доли нанопорошка SiC до 16 мас.%, приводит к снижению сверхпроводящего тока между частицами MgB_2 и ослабляет межзеренную связь [87].

В работе [88] рассмотрено влияние Re, Pt, Pd на структуру и электрофизические свойства сверхпроводников. Показано, что внедрение этих

элементов в кристаллическую решетку MgB_2 невозможно. Реагируя с Mg, они образуют несверхпроводящие фазы, а также твердый раствор MgRe. Ни один из этих элементов не влияет на критическую температуру сверхпроводника.

Введение в состав смеси порошков магния и бора нанопорошка серебра в количестве 8 мас.% позволяет достичь максимального различия в поле необратимости. Содержание нанопорошка Ag - 3 мас.% в смеси Mg и B позволяет снизить температуру синтеза MgB_2 с 700 до 550 °C, при этом токонесущая способность остается сравнимой с J_c нелегированного сверхпроводника[74].

Плотность критического тока при температурах 5, 10 и 15 К может быть увеличена в диапазоне магнитных полей путем легирования полиакрилонитрилом. J_c легированных образцов уменьшалась с увеличением температуры измерения и с увеличением магнитного поля медленнее по сравнению с нелегированным образцом. Образцы, легированные от 1 до 5 мас.% полиакрилонитрилом, показали более чем 10-кратное увеличение значений J_c по сравнению с нелегированным MgB_2[89].

1.5.5. Материалы оболочек. Основные свойства

При любом методе получения проводников на основе MgB_2 важной задачей является выбор материала металлической оболочки, непосредственно окружающей керамическую сердцевину, как для внутренних волокон, так и для внешней оболочки многоволоконного проводника. Основные требования к материалу оболочек следующие:

- химическая инертность по отношению к магнию и бору;
- коэффициент термического расширения выше, чем у соединения MgB_2.

В качестве оболочек были опробованы следующие материалы: железо, медь, никель, нержавеющая сталь (типа AISI 316L), сплавы на основе меди (например, CuNi(12 %)Zn(24 %), CuNi(18 %)Zn(20 %) и др.), монель, тантал, ниобий, титан, а также биметаллические и триметаллические трубы из этих же материалов [90-93].

Медь, а также медные сплавы, вступают в химическую реакцию с магнием с образованием $MgCu_2$, причем, если термообработка проводника происходит при температуре ниже плавления магния, то применять их можно. По внутренней поверхности волокна образуется относительно тонкий слой (~5-8 мкм) $MgCu_2$. В этом случае для поддержания стехиометрии сверхпроводящего соединения необходимо в прекурсор дополнительно вводить некоторое количество магния. Образование промежуточного, балластного слоя $MgCu_2$ снижает токонесущую способность сверхпроводников. Если же термообработка сверхпроводника проводится при температуре выше 600 °С, то использование меди (и вообще медных сплавов) недопустимо.

Наиболее химически стойки к магнию и бору железо, тантал, ниобий и нержавеющая сталь и титан [94], при этом указанные материалы не должны содержать примесей, способных реагировать с магнием или бором. Железо реагирует с бором с образованием Fe_2B, но это соединение образует тонкий слой на границе металл - керамика (1-2 мкм или до 5 мкм), который препятствует дальнейшей реакции[95]. Отрицательного влияния этого слоя на характеристики проводников не выявлено. Ниобий, тантал и нержавеющая сталь (при отсутствии в ней меди) не реагируют с керамикой. Однако использование нержавеющей стали затрудняет практическое применение сверхпроводника из-за большого контактного сопротивления.

Таким образом, в качестве материалов, непосредственно контактирующих с керамикой наиболее пригодны железо, титан, тантал и ниобий. Наиболее широко в этом качестве используют ниобий и железо.

В работе [96] показано, что использование титанового барьера позволяет повысить плотность критического тока проводника на 50% после термообработки 700 °С, 30мин и на 100% после термообработки при температуре 850 °С в течение 30мин по сравнению с ниобиевым (рисунок 1.26). Использование титана в качестве барьера способствует адсорбции примесей, например, кремния или кислорода на его стенках, что также приводит к увеличению плотности тока [97]. Причина

снижения плотности критического тока сверхпроводника с ниобиевым барьером при температуре термообработки выше 700 °С еще не изучена.

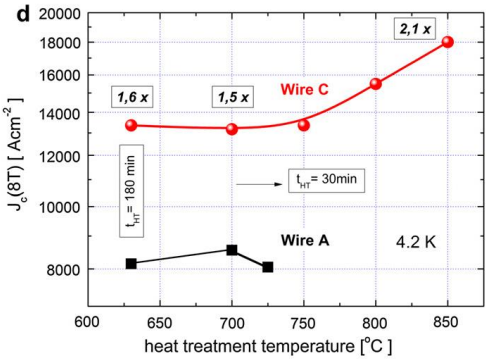


Рисунок 1.26 - Зависимость плотности критического тока от температуры термообработки сверхпроводников на основе MgB_2 *in –situ*, допированных 8мас.% SiC и различающихся материалом барьера: А – ниобий, С-титан

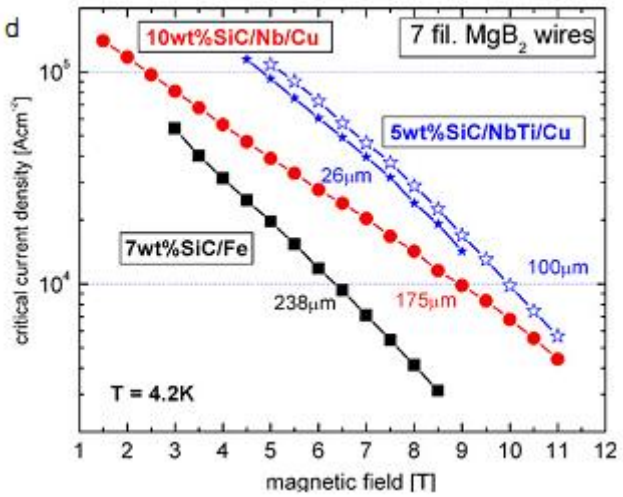


Рисунок 1.27 – Плотность критического тока для сверхпроводников с 7-ю волокнами с различными материалами оболочки

В работе [98] проведено исследование сверхпроводников на основе MgB_2, полученных методом «порошок в трубе» вариант *in-situ*, где в качестве материала оболочки использован сплав Nb - 50%Ti. На рисунке 1.27 показаны зависимости плотности критического тока сверхпроводников на основе MgB_2, полученных методом «порошок в трубе» вариант *in-situ*, с различными материалами оболочки. Сверхпроводник с Nb-Ti оболочкой, легированный 5мас.% SiC, имеет более высокую J_c в полях 6 – 11 Тл, чем сверхпроводники с Nb и Fe оболочками. Это

можно объяснить более равномерной деформацией волокна при использовании пластичной и механически прочной Nb-Ti оболочки.

По результатам измерений свойств сверхпроводников в зависимости от механического напряжения было выявлено большое значение разницы в коэффициентах термического расширения (КТР) MgB_2 и металлической оболочки. При охлаждении от температуры синтеза до комнатной и от комнатной до криогенной металлическая оболочка должна оказывать сжимающее напряжение на керамику, а внешняя оболочка – на внутренние волокна. Это связано с хрупкостью сверхпроводящего соединения и появления в нем многочисленных трещин и пор. Ниобий и тантал имеют значения КТР ниже MgB_2 (6,3 и 7,3 $\times 10^{-6}$, соответственно) и поэтому непригодны в качестве единственного материала оболочки. У остальных металлов значения КТР выше: железо - 11,8 $\times 10^{-6}$, монель ~13,9 $\times 10^{-6}$, никель 13,4 $\times 10^{-6}$, медь и медные сплавы ~16,5 – 18 $\times 10^{-6}$, нержавеющая сталь 18 $\times 10^{-6}$ K^{-1}.

В качестве внешней оболочки были попытки использовать чистую медь, как материал с наименьшим электрическим сопротивлением, но из-за ее мягкости по сравнению с любым другим материалом оболочки внутренних волокон не удалось получить проводник с удовлетворительной геометрией, и соответственно, с хорошими электрофизическими свойствами. В тоже время, наилучшая с точки зрения твердости, прочности и высокого КТР нержавеющая сталь, имеет слишком большое электрическое сопротивление [99]. Поэтому в качестве внешней оболочки обычно применяют сплавы на основе меди, в том числе монель, Glidcap (медь, упрочненная дисперсионными частицами оксида алюминия), либо железо (предпочтительней особо чистое марки ARMCO). Возможно использование биметаллической внешней оболочки, например, медь – нержавеющая сталь.

Показано, что для достижения более высоких сверхпроводящих характеристик, целесообразно применять сложную конструкцию проводника в оболочке из нескольких материалов, что позволяет использовать достоинства каждого из них.

1.5.6. Влияние термообработки на структуру и свойства сверхпроводящего соединения

В литературе достаточно подробно описаны процессы, протекающие при синтезе MgB_2 в массивных таблетках. В работе [100] исследованы образцы массивного MgB_2, изготовленного по трем схемам:

-(1) Смесь порошков Mg (98 %) и аморфного бора (99,98 %) с атомным соотношением 1:2 прессовалась в таблетки диаметром 10 мм и высотой 3 мм, при давлении 700 МПа и помещалась с трубку из нержавеющей стали. Синтез проводили по режиму 820-850 °С в течение 2 ч в среде аргона при давлении более 100МПа, плотность образца 2,43-2,45 г/см^3, и микротвердость 760-930 кг/мм^2;

-(2) Смесь магния и металлического бора (полученного из аморфного бора чистотой 96,93%) соотношением 1:2 прессовали в таблетку и затем проводили синтез при давлении 1 МПа и температуре 1000 °С в течение 2 ч в атмосфере аргона;

-(3) Смесь порошков Mg (98%) и аморфного бора (99,98%) с атомным соотношением 1,5:2 прессовали в таблетки диаметром 10 мм и высотой 3 мм, при давлении 700 МПа, таблетки заворачивали в Zr или Ta фольгу и помещали в Fe трубку. Синтез проводили при температуре 820-850°С в течение 2ч в вакууме.

По результатам рентгеновского анализа авторы работы [100] установили, что в образцах (1) и (3) присутствуют фазы MgB_2 и MgO. В образце (2) присутствуют чистый магний и диборид магния.

Предполагается следующий механизм образования MgB_2. Твердый бор растворяется в жидком магнии до тех пор, пока концентрация расплава не приблизится к составу MgB_2. После этого начнется процесс кристаллизации с образованием сначала первичных кристаллов, которые имеют оптимальный химический состав, все лишние атомы, в том числе и газовые примеси уходят в «междендритное» пространство. В результате вторичная кристаллизация в междендритном пространстве будет происходить уже при несколько другом составе расплава, поэтому вторичные кристаллы MgB_2 будут богаты кислородом и

бедны основными компонентами. Это является основной причиной появления двух фаз MgB_2 со слабо отличающимися параметрами решетки, но с разными микроструктурой и химическим составом.

В работе [101] также описано, что в керне проводника, изготовленного методом *ex –situ*, как и в массивном образце [100] обнаружено два типа кристаллов MgB_2: крупные плотные с пониженным содержанием кислорода по структуре подобные плотным областям массивного образца MgB_2; и мелкие с повышенным содержанием кислорода (4-21%), которые формируют менее плотные области.

В работе [102] рассматриваются следующие механизмы растворения компонентов и кристаллизации соединения MgB_2 на межфазной границе твердой и жидкой фаз:

А) Растворение в жидком магнии твердого порошка бора, локализованного на границе больших областей расплава, образованных чешуйками магния;

В) Растворение в жидком магнии твердого порошка бора при заполнении расплавом магния свободного пространства между частичками бора, существующего в компактированной смеси;

С) ускоренная диффузия атомов магния в твердый бор за счет увеличения диффузии в результате расплавления.

При этом кинетика растворения компонентов соединения MgB_2 может заметно различаться в указанных случаях. В результате плавления чешуек магния в образце возникают относительно крупные области расплава, окруженные конгломератом мелких частичек порошка бора. В этих условиях скорость процесса растворения бора и кристаллизации интерметаллида MgB_2, при движении межфазной границы бора в расплав магния, (механизм А) должна сильно отличаться от скорости процесса в случае заполнения расплавом магния свободного пространства между частичками бора (механизм В). Это различие обусловлено сильным увеличением общей протяженности межфазных границ при жидкофазной пропитке порошковой прессовки бора и, соответственно, увеличением общей скорости процесса растворения бора в расплаве магния и кристаллизации соединения MgB_2. Авторы [102] полагают, что с помощью именно

этого механизма формируется большая часть рыхлой составляющей образцов диборида магния со слабыми межзеренными связями и наличием на границах зерен различных примесей. Сильное проявление механизма В возможно только в случае сравнительно небольшой плотности порошка бора и спрессованной таблетки в целом. При значительном увеличении плотности порошка бора (за счет увеличения усилия прессования) его «пропитка» жидким магнием должна резко уменьшиться. При этом сохраняется и даже увеличивается активность механизма А (за счет сближения областей расплава магния), а также механизм С.

За счет увеличения скорости диффузии компонентов при растворении бора в расплаве магния градиенты их концентраций существенно уменьшаются. Это способствует увеличению протяженности области концентраций, в которой возможно независимое образование большого количества центров кристаллизации интерметаллида MgB_2, что сопровождается, как правило, уменьшением размеров кристаллитов. Тем не менее, образование плотных монолитов также возможно. При жидкофазной пропитке расплавом магния участков локализации порошка бора (механизм В) также имеются условия для образования большого числа мелких зерен интерметаллида, так как при этом реализуется возможность одновременного зарождения и роста кристаллов соединения MgB_2 по всей поверхности контакта расплава магния с дисперсным порошком бора. Этим можно объяснить мелкокристаллическую структуру как плотных, так и рыхлых областей синтезированных образцов MgB_2.

Выводы

Анализ отечественной и зарубежной литературы, посвященной свойствам как соединения MgB_2, так методам его синтеза, и получению сверхпроводящих стрендов на его основе показал, что технологические и электрофизические свойства таких сверхпроводников определяются свойствами материалов, используемых в конструкции сверхпроводника (исходных порошков бора, магния и диборида магния, диффузионных барьеров и т.д.), режимами деформирования и термообработки. Считается, что чистота бора и магния должна быть не менее 99,9%, при этом размер частичек порошка бора аморфного не должен превышать 2-3 мкм, магния – от 40 до 100 мкм.

По литературным данным основными методами получения сверхпроводников на основе MgB_2 являются «порошок в трубе» в вариантах *in-situ* и *ex-situ* и метод внутренней диффузии магния. Преимуществом методов *in-situ* и внутренней диффузии магния является сравнительная простота изготовления композиционных сверхпроводников, к недостаткам можно отнести необходимость термообрабатывать уже готовое изделие, содержащее сверхпроводник. Кроме того, вследствие уменьшения удельного объема при образовании сверхпроводящего соединения для этих методов характерно появление пористости в порошковом керне, что отрицательно сказывается на сверхпроводящих свойствах. Для метода *ex-situ* характерна возможность синтеза сверхпроводящей фазы в оптимальных условиях и заполнение композиционных проводников порошком MgB_2 с требуемой плотностью керна. К недостаткам данного метода относится необходимость деформирования композиционного провода, содержащего твердые частицы MgB_2. При этом часто требуется отжиг сверхпроводника готового размера для улучшения контакта между отдельными частицами MgB_2, в противном случае, токонесущая способность провода в целом может значительно снизиться.

В соответствующей литературе достаточно широко освещен вопрос о механизмах образования диборида магния как при высоких (выше 900°C), так и при низких (в интервале от 520 до 680°C) температурах, однако практически

отсутствуют сведения о влиянии режима термообработки для синтеза или спекания частиц MgB_2 на микроструктуру и свойства сверхпроводящего соединения в металлической оболочке.

В настоящее время исследователями определены основные подходы к легированию сверхпроводящего соединения. Считается, что повысить токонесущую способность MgB_2 можно, располагая в кристаллической решетке соединения атомы легирующего элемента, например, углерода, которые создают искажения и способствуют закреплению флюксоидов. Другим способом увеличения плотности критического тока этих сверхпроводников является введение дополнительных наночастиц, например, редкоземельных металлов или их оксидов. Показано, что основным легирующим элементом является углерод, а легирующими веществами - углеродсодержащие органические и неорганические соединения и соединения редкоземельных металлов.

В литературе приведены данные об использовании в конструкции сверхпроводящих проводников различных материалов, однако отсутствуют данные по режимам изготовления таких сверхпроводников и их компонентов (в частности, подготовки диффузионных барьеров).

Сведения о влиянии материала оболочки на процессы синтеза сверхпроводящего соединения также практически отсутствуют.

В литературе недостаточно данных по влиянию температуры и длительности отжига, а также условий предварительного компактирования исходных порошков бора и магния, на структуру и свойства синтезируемой сверхпроводящей фазы MgB_2.

Суммируя вышеизложенное, можно утверждать, что основными вопросами, требующими дополнительного изучения являются:

- определение влияния условий синтеза, в частности длительности отжига, условий предварительного компактирования исходных порошков бора и магния на структуру и фазовый состав синтезируемой сверхпроводящей фазы MgB_2, необходимой для изготовления сверхпроводников методом «порошок в трубе», вариант *ex-situ*;

- исследование влияния материала барьера (ниобий, титан) и режима заключительного отжига одноволоконных сверхпроводников на структуру и фазовый состав MgB_2 в композиционных сверхпроводниках, полученных методом «порошок в трубе», вариант *ex-situ*;
- определение влияния промежуточных термообработок на свойства материала оболочки и выработать рекомендации по оптимальным режимам промежуточных отжигов для изготовления композиционных сверхпроводников на основе соединения MgB_2 методом «порошок в трубе», вариант *in-situ*;
- исследование структуры и фазового состава MgB_2 в зависимости от материала барьера и режима заключительной термообработки сверхпроводников, полученных методом «порошок в трубе», вариант *in-situ*;
- разработка конструкции и технологических приемов получения одноволоконных сверхпроводников на основе соединения MgB_2 методом «порошок в трубе», варианты *in-situ и ex-situ*.

Глава 2. Материалы, методики исследований и экспериментов

2.1. Используемые материалы и оборудование

В качестве исходных порошковых материалов были использованы порошок бора аморфного, соответствующий ТУ 1-52-154-90 марок Б – 99В и Б-99Б с размером частиц 2-3 мкм и 1-2 мкм, соответственно, и порошок магния марки МПФ-4 согласно ГОСТ 6001-79 с размером частиц до 100 мкм.

Для получения MgB_2 порошки магния и бора смешивали с различным соотношением с помощью «пьяной» бочки в течение 1-2 часов в атмосфере высокочистого аргона. Из полученной смеси делали образцы в виде таблеток Ø 20 мм с различным предварительным усилием прессования без использования связующего (таблица 2.1). Полученные таблетки размещали в ниобиевом контейнере и подвергали отжигу в элеваторной печи «НОЖ – 1,5- 13,5» в атмосфере аргона (на проток, аргон высокочистый, давление 1,2-1,3 атм.) по разным режимам для синтеза сверхпроводящей фазы (подробнее о режимах синтеза и полученных результатах – см. главу 3). После отжига таблетки размалывали в порошок в агатовой ступке вручную.

Таблица 2.1 - Характеристика исследуемых образцов

№ образца	Соотношение компонентов смеси, Mg:B	Давление прессования, МПа	Режим отжига
1	1,1:2	322	900°С, 1ч
2	1,1:2	960	900°С, 1ч
3	1,1:2	1596	900°С, 1ч
4	1,1:2	2870	900°С, 1ч
5	1,0:2	637	850°С, 1ч
6	1,0:2	796	850°С, 1ч
7	1,0:2	960	850°С, 1ч
8	1,0:2	637	750°С, 1ч
9	1,0:2	796	750°С, 1ч
10	1,0:2	960	750°С, 1ч
11	1,0:2	637	650°С, 1ч
12	1,0:2	796	650°С, 1ч
13	1,0:2	960	650°С, 1ч

Для изготовления одноволоконных сверхпроводников использовали ниобиевые, медные и титановые полуфабрикаты. В качестве материала диффузионного барьера использовали ниобий марки НбМ по ТУ 001.395-2006 и титан марки ВТ 1-0 в соответствии с ГОСТ 19807-97. В работе использовали медь марки М0б в соответствии с ГОСТ 859-2001.

Для изготовления листового ниобиевого барьера плиту толщиной 43 мм прокатывали на стане ДУО-350 до толщины 7 мм и с толщины 7 мм до 0,3 мм - прокатывали на стане ДУО-250. При прокате деформация за проход составляла 10-15 %. Рекристаллизационный отжиг листов ниобия осуществляли в печах СНВЭ-1.3.1/16И3, СНВЭ-1.3.1/16-И4 с вакуумом не хуже $5*10^{-5}$ мм. рт. ст. Прокатку медных труб, необходимых для изготовления чехлов осуществляли на станах ХПТР 15-30.

Для изготовления проводников по методу «порошок в трубе», вариант *ex-situ* в условиях АО «ВНИИНМ» по разработанной технологии были изготовлены биметаллические трубы Ø20,2/13,25 мм.

2.2. Методика определения содержания примесей в исходном порошке

Массовые доли примесей в порошке бора аморфного определяли методом восстановительного плавления на установке ТСН 600 фирмы LECO.

2.3. Методика проведения рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ исходных порошков бора и магния проводили на дифрактометре Bruker D-8 Advance (Германия), с использованием Co Kα излучения.

Фазовый состав порошковых спрессованных образцов (таблица 2.1) и образцов синтезированного соединения MgB_2 определяли с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском порошковом дифрактометре Bruker D-8 Advance (Германия) в Co Kα излучении.

Для определения параметров кристаллических решеток основных фаз, а также их структурных характеристик, проведен анализ полного профиля дифракционной картины методом Ритвельда с использованием программного обеспечения DIFFRAC.TOPAS v.4.2. Определены размеры блоков когерентного рассеяния (БКР), т.е. совершенных, свободных от дефектов областей кристаллической решетки, а также ее микродеформации (e_0). По известным соотношениям так называемых корундовых чисел для найденных фаз оценено их количественное содержание.

Фазовый анализ в Co Kα–излучении проводили при съемке спектра в интервале углов дифракции 2θ = 20 ÷ 140 градусов с шагом 0.07 градуса и экспозицией 1.5 с в точке. Использовалась следующая система щелей: на рентгеновской трубке моторизированная щель с раскрытием 0,7 мм, а на детекторе – с раскрытием 5 мм, на трубке и на детекторе щели Соллера с расстоянием между пластинами 2,5 мм. Съемка для определения фазового состава образцов проводилась по 3 раза. Количественный фазовый анализ объектов исследования проводился с помощью программы Diffrac.Eva.

Для определения периодов кристаллической решетки синтезированного порошка соединения MgB_2 проводилась съемка отражений (110) и (102) с шагом $\Delta 2\vartheta$ = 0,02 градуса и экспозицией τ = 5 с; щель на трубке была уменьшена до 0,25 мм. Для определения межплоскостных расстояний d_{112} и d_{102} отражения (110) и (102) для каждого образца снимались по 3 раза с пересыпанием порошка. Так как для гексагональной сингонии межплоскостные расстояния связаны с параметрами решетки и индексами дифракции соотношением:

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{(H^2+H\cdot K+K^2)}{a^2} + \frac{L^2}{c^2},$$

то для определения периодов кристаллической решетки ***a*** и ***c*** решалась следующая система уравнений:

$$\begin{cases} \frac{1}{d_{112}^2} = \frac{4}{a^2} + \frac{4}{c^2} \\ \frac{1}{d_{210}^2} = \frac{28}{3} \cdot \frac{1}{a^2} \end{cases}$$

Абсолютная погрешность определения параметра *a* составила ± 0.0009 Å, а для параметра *c* – 0.0008 Å.

Рентгеноструктурный анализ порошковой сердцевины одноволоконных стрендов проводили по их поперечному сечению. Для увеличения площади анализируемой поверхности отрезки стрендов собирали в пучок и зфиксировали с помощью холодной запрессовки. Для выравнивания анализируемой поверхности проводили механическую шлифовку и полировку образцов. Фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в Co Kα–излучении при съемке спектра в интервале углов дифракции 2θ = 30–130º с шагом 0,07º и экспозицией 1,5 сек в точке. Использовалась следующая система щелей: на рентгеновской трубке моторизированная щель с раскрытием 1 мм, и, так как площадь объекта исследования невелика, дополнительно, для уменьшения расходимости рентгеновского пучка, использовался коллиматор диаметром 2 мм; на детекторе была установлена щель Соллера с расстоянием между пластинами 2,5 мм. Количественный фазовый анализ объектов исследования проводили с помощью программы Diffrac.Eva; относительная погрешность фазового анализа составляла ±3 %.

Для определения периодов кристаллической решетки фазы MgB_2, находящейся в составе стрендов, проводили съемку отражений (110) и (102) с шагом $\Delta 2\vartheta$ = 0,02 градуса и экспозицией τ = 2 с; щель на трубке была уменьшена до 0,25 мм. Для определения межплоскостных расстояний d_{110} и d_{201} отражения (110) и (102) для каждого состояния стренда снимались по 2 раза с переустановкой образца. Так как для гексагональной сингонии межплоскостные расстояния связаны с параметрами решетки и индексами дифракции соотношением

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{(H^2+H\cdot K+K^2)}{a^2} + \frac{L^2}{c^2},$$

то для определения периодов решетки *a* и *c* решалась система уравнений:

$$\begin{cases} \dfrac{1}{d_{110}^2} = \dfrac{4}{a^2} \\ \dfrac{1}{d_{102}^2} = \dfrac{4}{3} \cdot \dfrac{1}{a^2} + \dfrac{4}{c^2} \end{cases}$$

Погрешность определения периодов решетки составила ± 0,001 Å.

Для отражений (110) и (102) стрендов, находящихся во всех структурных состояниях, определялось интегральное уширение – $\beta_{(110)}$ и $\beta_{(102)}$ Погрешность определения интегрального уширения составила ± 0,05 градуса.

2.4. Определение фракционного состава порошков

Форма частиц исходных порошков бора и магния была исследована на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss Nvision 40 с приставкой Oxford X-Max. Фракционный состав порошков магния и бора был исследован методом лазерного рассеяния с помощью прибора ANALYSETTE 22 MicroTec Plus.

2.5. Измерение твердости и микротвердости

Твердость по Виккерсу на образцах ниобия и титана измеряли на твердомере SemiMacroVickers 5112 с нагрузкой 10 кг и времени нагружения 15 сек по ГОСТ 2999. Микротвердость по Виккерсу измеряли на приборе Afftri D8 при нагрузке 50г.

2.6. Методы проведения структурных исследований

Металлографический анализ поперечных и продольных сечений образцов сверхпроводника проводили с помощью оптического микроскопа Leica DM IRM. Образцы для проведения металлографического анализа готовили путем последовательной шлифовки и полировки. Обработка полученных изображений и расчет структурных составляющих (коэффициента заполнения по меди, ниобию, порошковой смеси, толщин барьера и т.д.) проводили с помощью специального графического редактора методом секущих.

Для количественного анализа разветвленности границы раздела использовали так называемый коэффициент разветвленности границы Cu/Nb ($К_р$), который определяли по формуле:

$$К_р = \frac{L_ф}{L_р},$$

где $L_ф$ - длина границы Cu/Nb, определенная по изображению поперечного сечения одноволоконного проводника с помощью графического редактора Photoshop CS 6.0, $L_р$ - длина границы Cu/Nb, рассчитанная исходя из значения площади внутри ниобиевого барьера, аппроксимированной к площади круга (рисунок 2.1.).

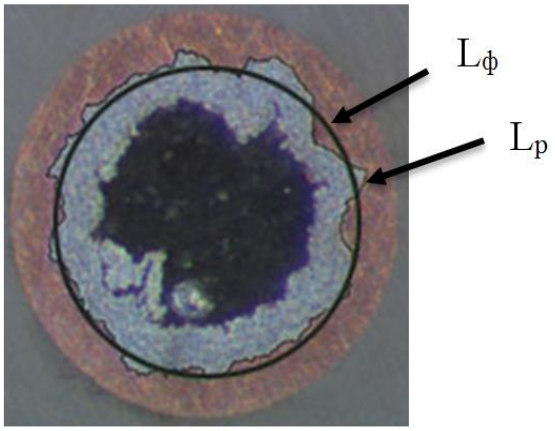


Рисунок 2.1 – Схема – пояснение к расчету коэффициента разветвления

2.7. Определение критической температуры сверхпроводников

Критическую температуру ($Т_с$) определяли по вольт-температурным характеристикам (ВТХ) образцов в соответствии с рекомендациями стандарта IEC-61788-10 на установке SR-SC-05 производства Sniper-Researches. ВТХ измерены на образцах длиной 60-70 мм, которые подпаивались к токовым и потенциальным контактам на подложке зонда, снабженного температурным датчиком Cernox CX-1030-SD-4B. Общая погрешность измерения температуры (с учетом погрешности датчика и температурных флуктуаций) для диапазона 20-40 К составляла ~30 мК.

2.8. Определение критического тока образцов сверхпроводников

Измерение критического тока стрендов Ø1 мм проводили на специальной оправке из сплава ВТ6. Стренд наматывали на оправку перед финальным отжигом

и далее не снимали с оправки до окончания измерений. По форме оправка представляет собой полый цилиндр с внешним диаметром 32 мм и закрепленными по краям цилиндра кольцами из меди (рисунок 2.2). На наружной поверхности с определенным шагом выполнена спиральная канавка, в которую перед отжигом укладывается отрезок стренда длиной ~150 см. Два-три витка измеряемого образца располагали на каждом из колец оправки и прикрепляли вместе с кольцами к цилиндру с помощью медных скобок. После термообработки к образцу на расстоянии 500 мм по длине провода припаивали потенциальные провода. На место титанового кольца устанавливали медное облуженное кольцо. Освобожденные витки стренда закрепляли вместе с кольцом и припаивали легкоплавким припоем на основе индия. Аналогичную операцию по замене кольца проводили с другого конца оправки. Получение ВАХ композиционных сверхпроводников производили четырехконтактным потенциометрическим методом на постоянном токе. Измеряемый образец с присоединенными к нему тоководами помещали в криостат с жидким гелием. Однородность магнитного поля в зоне измерения составляла 0,2 %.

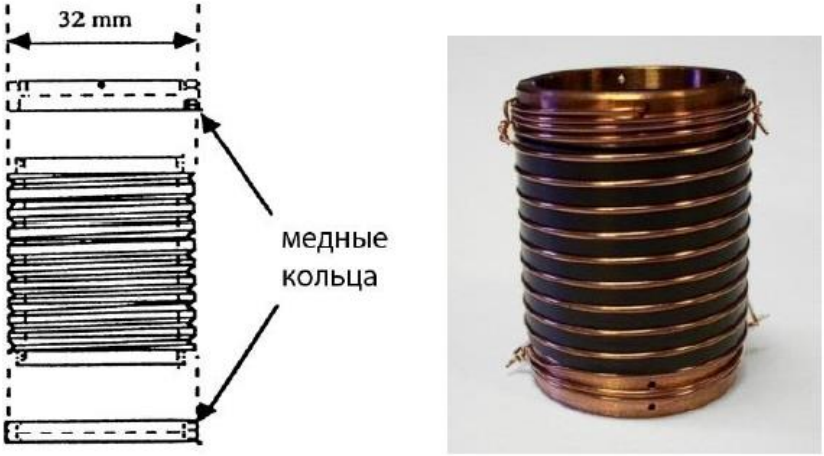


Рисунок 2.2- Оправка для измерения критического тока

Ток образца измеряли с точностью 0,5 %. После установки образца в магнитном поле непрерывно и с постоянной скоростью 1 А/с заводили ток. Ток образца измеряли по напряжению на откалиброванном резисторе, включенном

последовательно в цепь с источником тока, а напряжение на образце - микровольтметром В2-38. ВАХ записывали на двухкоординатное регистрирующее устройство. Значения критического тока определяли на уровне электрического поля 1,0 и 0,1 мкВ/см.

Кроме прямых измерений, для определения значений критического тока использовали метод, основанный на измерении кривых намагниченности. В случае пренебрежимо малых эффектов «коллективизации» сверхпроводниковых волокон композита плотность его критического тока и величина намагниченности связаны простым соотношением

$$d(B) = \frac{3\pi \cdot \Delta M(B)}{4\mu_0 \cdot J_c(B)} \cdot$$

где ΔM - ширина петли намагниченности в интересующем нас поле с индукцией B (выражается в Тл), J_c – плотность критического тока в поле B, выраженная в А/м^2, μ_0 – магнитная постоянная (1,25663706·10^{-6} Гн/м или 4π·10^{-7} Гн/м), d – диаметр в метрах. Физическая величина - намагниченность М – определяется как магнитный момент единицы объема V образца. Важно отметить, что здесь намагниченность и плотность критического тока нормируется на один и тот же объект, то есть если намагниченность нормирована на весь объем образца, то и плотность критического тока надо брать на все сечение образца (инженерная плотность критического тока), если намагниченность нормирована на объем именно сверхпроводника, то и плотность критического тока надо брать именно на сверхпроводник.

Намагниченность стрендов измеряли с помощью измерительного комплекса PPMS-9 в магнитных полях до 9 Тл, использование которого накладывало ограничение на длину образца (≤4 мм).

Глава 3. Изготовление и исследование порошка нелегированного и легированного MgB_2

3.1. Исследование исходных порошков магния и бора аморфного

Перед использованием порошок бора аморфного обеих марок Б – 99В и Б – 99Б подвергали предварительной сушке в условиях вакуума 10^{-5} мм. рт. ст. при температуре 200 °С. Режим сушки подбирали для каждой марки порошка путем последовательной термообработки по режиму 200 °С, 1 ч. в вакууме 10^{-5} мм. рт. ст., до и после которое емкость с порошком бора взвешивали. Оказалось, что после трех термообработок потери веса порошка бора составляют ~ 2 г, и после проведения четвертой термообработки по аналогичному режиму вес емкости с порошком не меняется. Необходимость сушки порошков обусловлена содержанием влаги. Химический состав порошков бора по газовым примесям представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Химический состав исходного порошка бора по газовым примесям

№	Марка порошка	Содержание элемента, % мас.		
		кислород	углерод	сера
1	Бор Б-99Б	5,0	0,32	0,02
2	Бор Б-99В	1,5	0,25	0,01

Порошок магния не подвергали сушке.

Фазовый состав порошков бора и магния определяли методом рентгенофазного анализа. На рисунке 3.1 видно, что основная доля порошка бора и обеих марок представляет собой бор аморфный – размытые пики на 25° и 42°, причем его количество в порошках примерно равно. Два других пика, соответствующие углам 16° и 32,5°, свидетельствуют о наличии в порошке оксида бора. Причем в составе порошка частицы оксида мелкие и имеют кристаллическую структуру

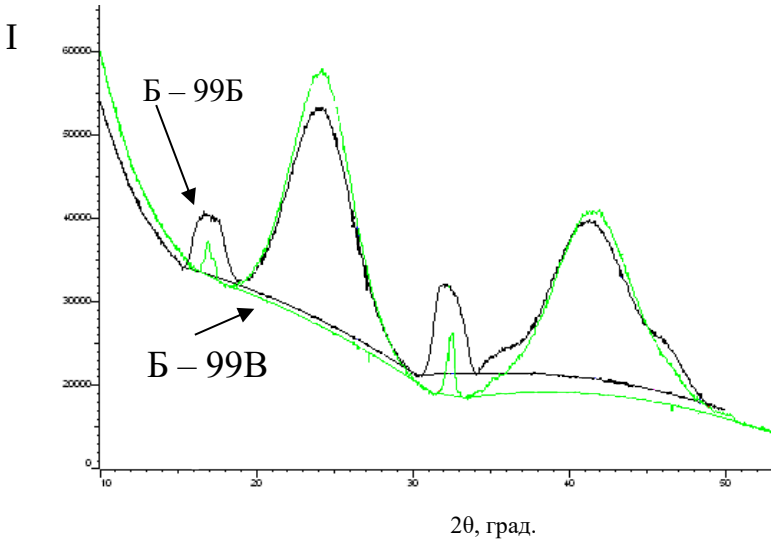


Рисунок 3.1 - Дифрактограмма порошков бора марок Б-99Б и Б-99В

На дифрактограмме порошка магния, представленной на рисунке 3.2, наблюдаются пики, соответствующие чистому магнию. Это объясняется тем, что чувствительность метода рентгенофазового анализа не позволяет увидеть пики, соответствующие оксиду магния, который образует на поверхности каждой частицы тонкую пленку.

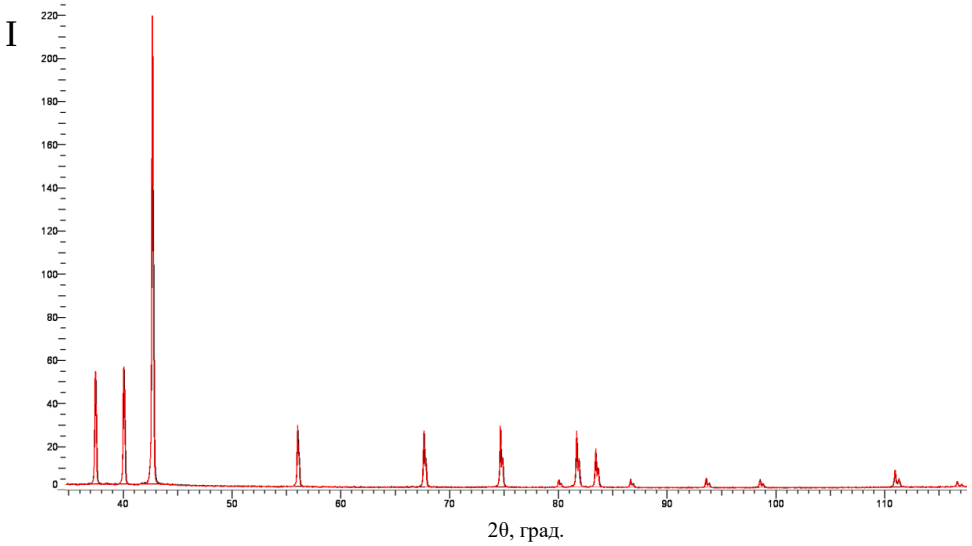
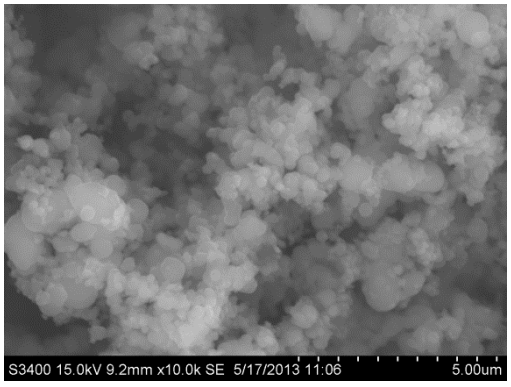


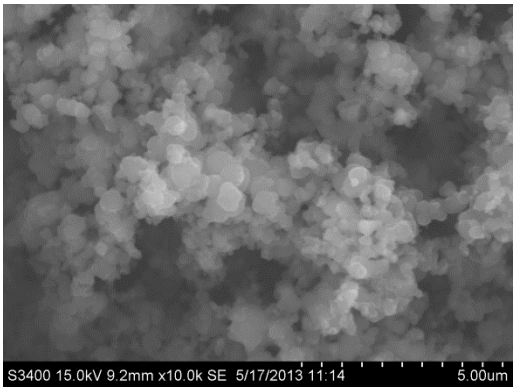
Рисунок 3.2 - Дифрактограмма порошка магния

Анализ формы частиц (рисунок 3.3) показал, что частицы бора марки Б - 99Б имеют сферическую форму и достаточно ровную поверхность, а частицы

аморфного бора Б – 99 В имеют неправильную форму и более разветвленную поверхность.



а



б

Рисунок 3.3 - Изображение частиц порошка бора: а) марки Б-99Б, б) марки Б-99В

Также можно отметить, что в составе порошка бора кроме отдельных частиц могут быть их конгломераты (рисунок 3.4).

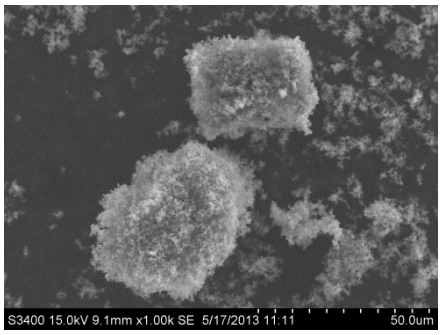


Рисунок 3.4 - Конгломераты, состоящие из частиц порошка бора

На рисунке 3.5 представлено изображение частиц порошка магния, полученное при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Частицы порошка магния представляют собой длинные скрученные полоски (стружку), размер которых составляет примерно 10х40 мкм.

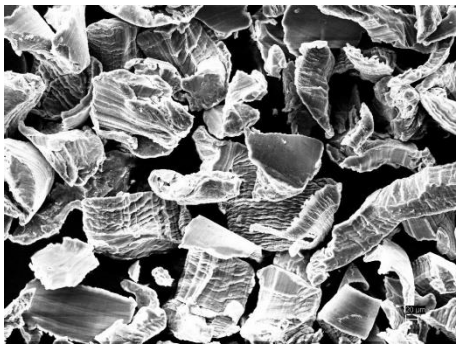


Рисунок 3.5 - Изображение частиц магния

Анализ фракционного состава порошков бора (рисунок 3.6) показал, что частицы порошка различаются по размерам. Примерно 25 % частиц бора марки Б - 99 В имеет размер менее 1,1 мкм, большая часть частиц имеет размер около 2,2 мкм. Размер частиц бора марки Б-99Б несколько больше: около 25 % - имеет размер 1,2 мкм, а большая часть - имеет размер ~ 2,7 мкм. Средний размер частиц магния составляет 205-21 мкм (рисунок 3.7).

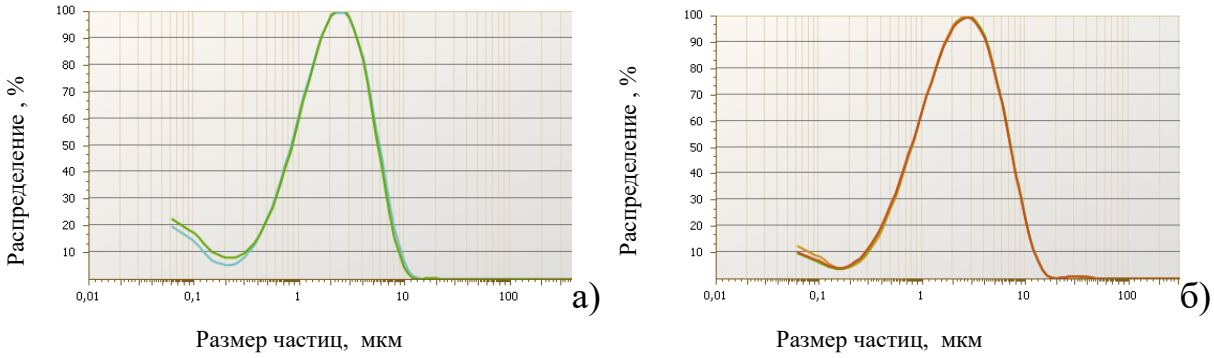


Рисунок 3.6 - Распределение частиц по размерам порошка бора марки: а) Б-99В, б) Б-99Б

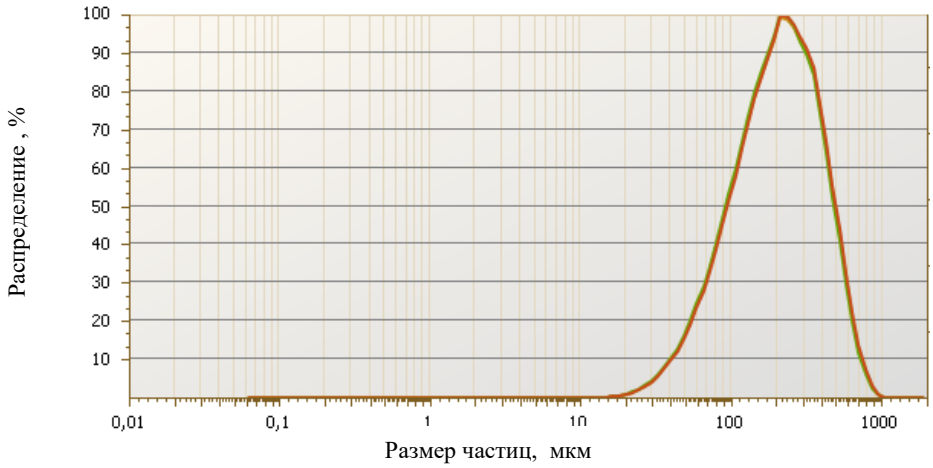


Рисунок 3.7 - Распределение частиц порошка магния марки МПФ - 4 по размерам

3.2. Исследование влияния режимов синтеза на процесс образования сверхпроводящего соединения MgB_2

Для определения условий синтеза MgB_2 капсульным методом с максимально полным превращением исходных порошков бора и магния в сверхпроводящее соединение был исследован интервал температур от 650 до 900 °С. Нижняя граница интервала выбрана с учетом температуры плавления магния, верхняя – с учетом технически приемлемой температуры синтеза, так как при более высоких температурах возможно интенсивное испарение магния из зоны синтеза.

Диапазон величин одноосного приложенного давления был определен эмпирическим методом. При засыпке порошка (любого, не только смеси магния и бора) в пресс-форму его частицы располагаются хаотически, образуя при этом так называемые мостики или арки. Приложение внешнего давления к такому свободно насыпанному порошку приводит к резкому повышению его плотности за счет заполнения пустот и пор. По мере увеличения прилагаемого давления мостики и арки разрушаются и частицы проникают в мелкие поры. На дальнейших этапах формования происходит качественное и количественное изменение границ между частицами. От трения частиц и при перемещении их друг относительно друга окисные пленки разрушаются, контакты между ними в этих местах из неметаллических переходят в металлические, происходит хрупкое разрушение

частиц порошков из твердых материалов (бор) и пластическая деформация частиц из мягких металлов (магния)[103].

С целью обоснования необходимости процесса прессования порошков был проведен следующий эксперимент. В печи при температуре 600 ºС в течение 1 часа в атмосфере аргона одновременно отжигалась таблетка из смеси со стехиометрическим соотношением магния и бора и эта же порошковая смесь без предварительного уплотнения. На рисунке 3.8 представлены результаты рентгенофазового анализа.

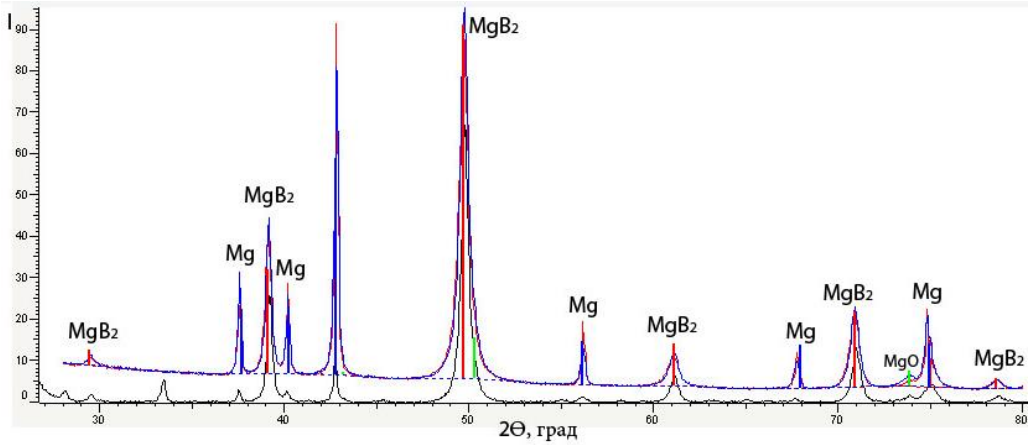


Рисунок 3.8– Дифрактограммы порошка смеси (Mg+B) (синий спектр) и таблетки из этой же смеси (черный спектр), отожжённых при температуре 600°С в течение 1ч

Анализ спектров показывает, что синтез прошел не полностью в обоих случаях. Видно, что интенсивность пиков чистого магния гораздо выше на спектре, соответствующем порошку, чем на спектре, соответствующим таблетке. Это показывает, что после отжига в составе свободно насыпанного порошка осталось больше чистого магния, и, соответственно, MgB_2 образовалось меньше, чем в предварительно спрессованной таблетке.

В дальнейшем полноту протекания синтеза определяли по данным рентгенофазового анализа: отсутствие в образце чистого магния свидетельствовало о том, что он полностью прореагировал в процессе синтеза MgB_2.

Исследование образцов из смеси порошков магния и бора после отжига по режиму 900°С в течение 1 часа

Микроструктура поверхности образцов (таблица 1, глава 2) после отжига при температуре 900°С в течение 1 часа представлена на рисунках 3.9 и 3.10. Поверхность образца №1 представляет собой чередование «рыхлых» и «плотных» областей (рисунок 3.9 а, б). Плотных областей значительно меньше, чем рыхлых и их средний размер меняется от 320 до 1235 мкм. Пористость в образце практически отсутствует. С увеличением давления предварительного прессования от 1000 до 2900 МПа, площадь, занимаемая «плотными» областями, увеличивается (рисунок 3.10 а). В образцах №3 и 4 «рыхлые» области отсутствуют (рисунок 3.10 б и в) и появляется пористость. Размер пор в образцах с увеличением давления предварительного прессования от 1500 МПа до 2900 МПа уменьшается с ~20 мкм до ~10 мкм. В образце № 4 наблюдаются трещины толщиной примерно 1 мкм, при этом «рыхлые» области отсутствуют (рисунок 3.10 г).

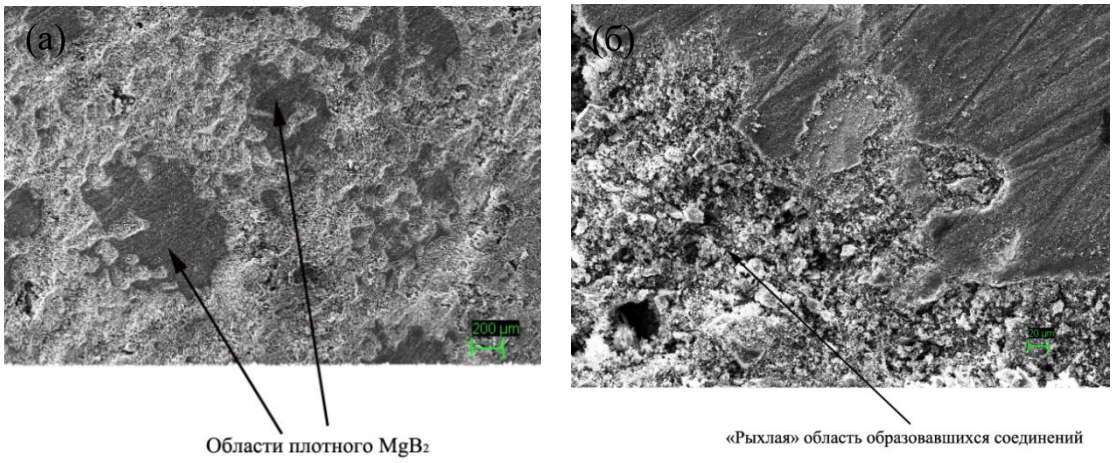
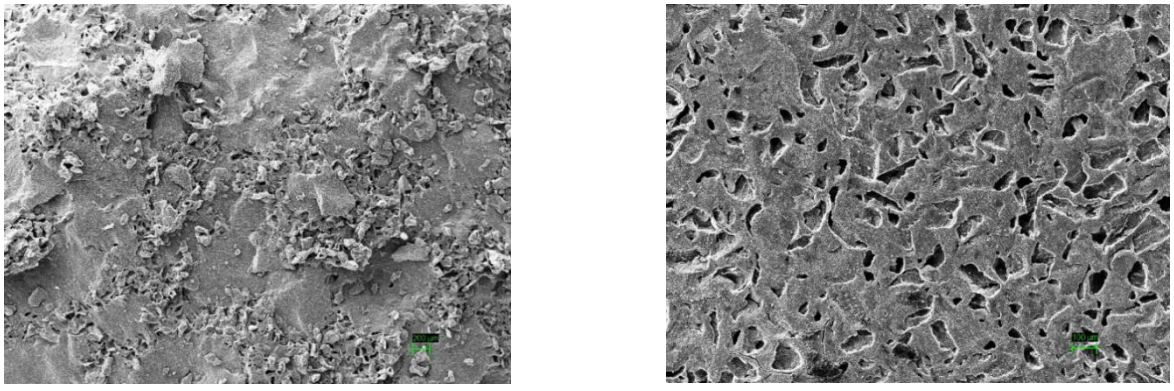
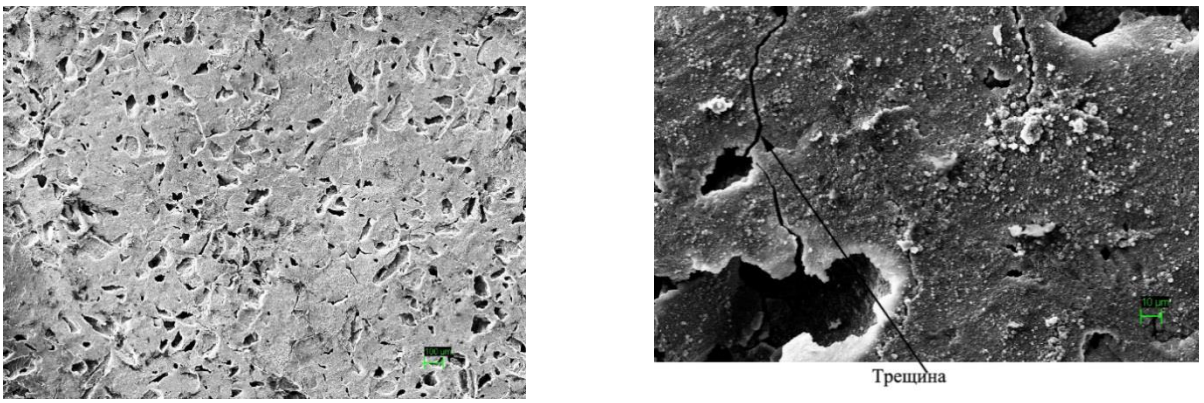


Рисунок 3.9 - Микроструктура поверхности образца №1 после отжига 900°С (а, б)



а б



в г

Рисунок 3.10 - Микроструктура поверхности образцов №2 (а), №3 (б), №4 (в, г) после отжига при температуре 900°С

Анализ дифракционных спектров, снятых с поверхности образцов №1-4 после синтеза, показал отсутствие пиков, соответствующих чистому магнию, что свидетельствует о его полном превращении в MgB_2 и другие соединения в процессе отжига. Дифрактограммы поверхности четырех образцов представлены на рисунках 3.11- 3.14. Большинство пиков на них соответствуют соединению MgB_2, однако присутствуют пики и других фаз: MgB_4, MgB_6, MgB_{12} и MgO. Анализ полученных данных показал, что интенсивность пиков этих соединений свидетельствует о небольшом количестве этих фаз. Больше всего фазы MgB_{12} находится в образце №4. Образование высших боридов связано с недостатком магния, поскольку при температуре выше температуры плавления магния (650 °С) происходит испарение этого вещества и состав оставшейся смеси пересыщен бором по отношению к стехиометрическому составу MgB_2, при этом масса образцов после термообработки уменьшается на ~ 0,05-0,1 г (1,4-2,8 %) по сравнению с исходной. Содержание оксида магния во всех образцах одинаково.

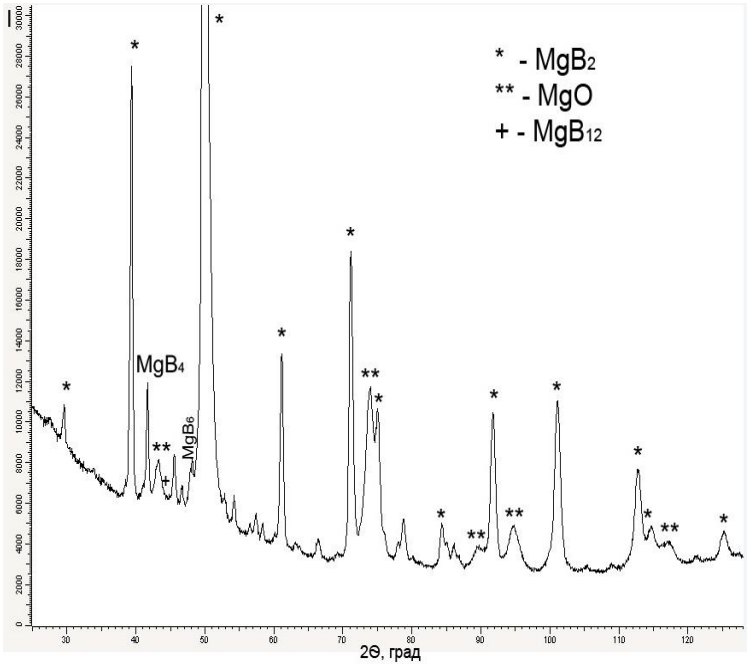


Рисунок 3.11 - Дифрактограмма образца №1

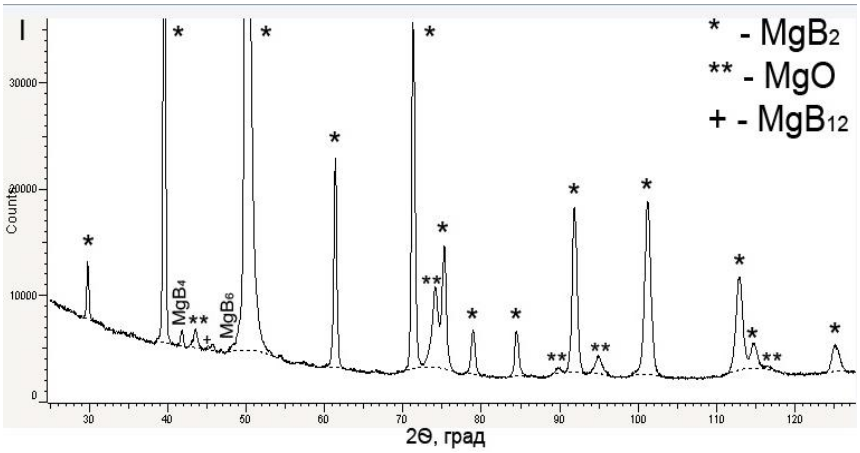


Рисунок 3.12 – Дифрактограмма образца №2

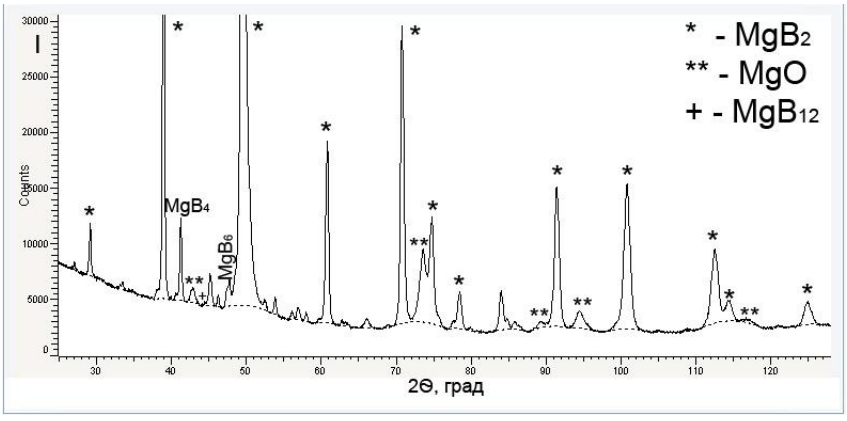


Рисунок 3.13 - Дифрактограмма образца №3

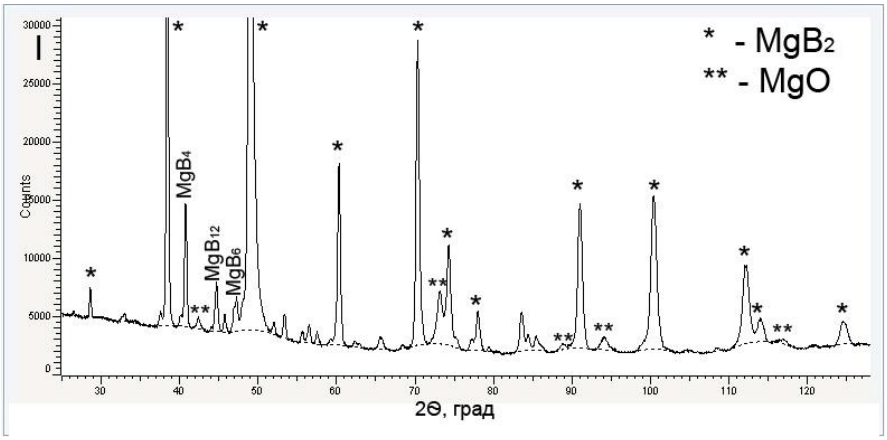
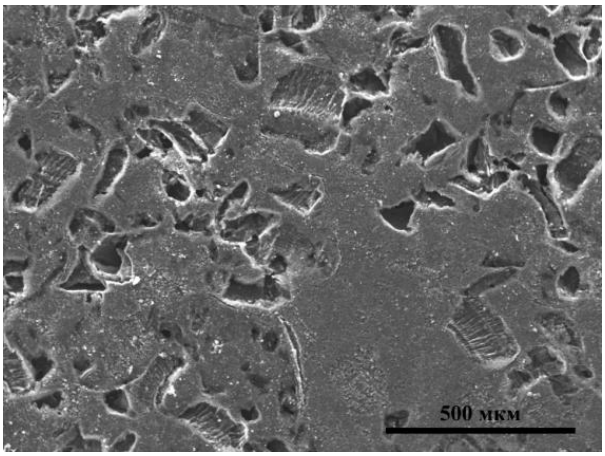


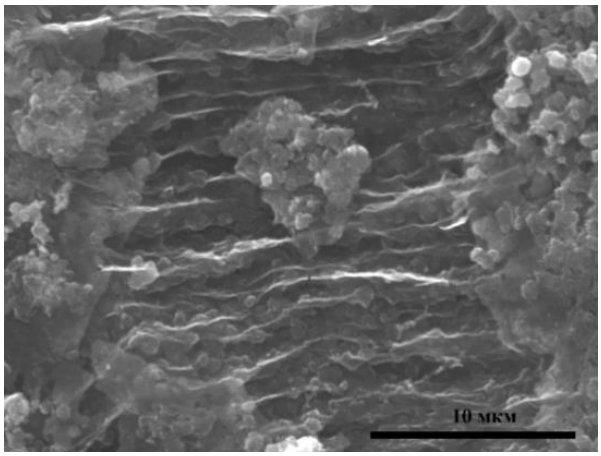
Рисунок 3.14 - Дифрактограмма образца №4

Исследование образцов из смеси порошков магния и бора после отжига по режиму 850°С в течение 1 часа

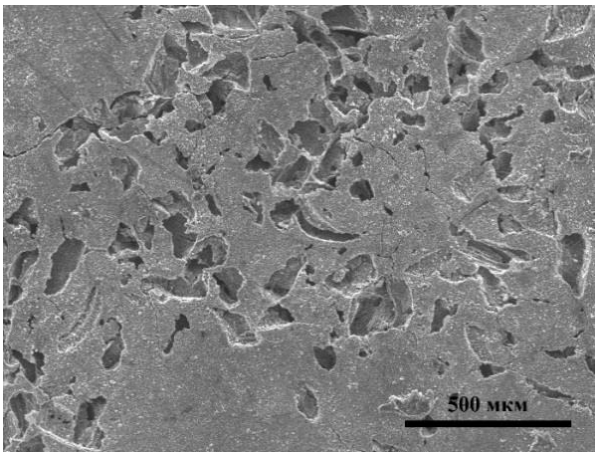
Микроструктура поверхности образцов (таблица 2.1, глава 2), термообработанных при температуре 850°С, практически одинакова вне зависимости от давления предварительного прессования и представляет собой плотную структуру с небольшим присутствием пористости (рисунок 3.15 а, в, д), также наблюдаются рельефные отпечатки (рисунок 3.15 б, г, е). Аналогичные рельефные области рассматривались в работах [100, 102], авторы которых объясняли их образование кристаллизацией частиц MgB_2 из расплава Mg, согласно модели Чернова. Другим процессом, приводящим к формированию подобного рельефа, может служить синтез диборида магния при низких температурах (до температуры плавления магния), когда на границе частиц магния и бора образуется слой сверхпроводящего соединения MgB_2, который затем, при температуре выше температуры плавления магния, не растворяется, а сохраняет свою форму и структуру. Таких рельефных областей не наблюдалось на поверхности образцов, термообработанных при температуре 900 °С, что вероятно связано с разрушением или расплавлением образовавшихся слоев диборида магния на поверхности частиц бора при более высокой температуре.



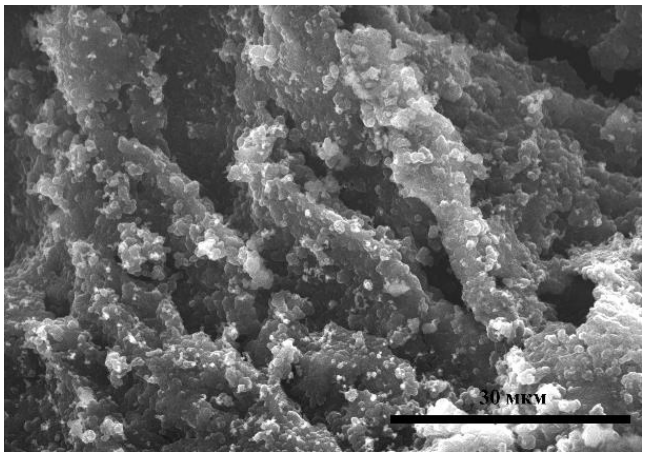
а



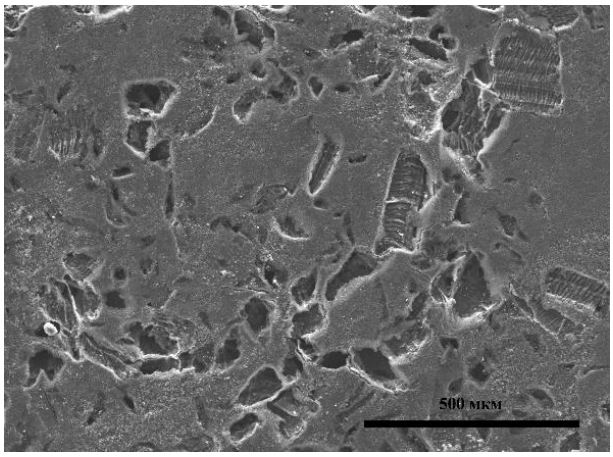
б



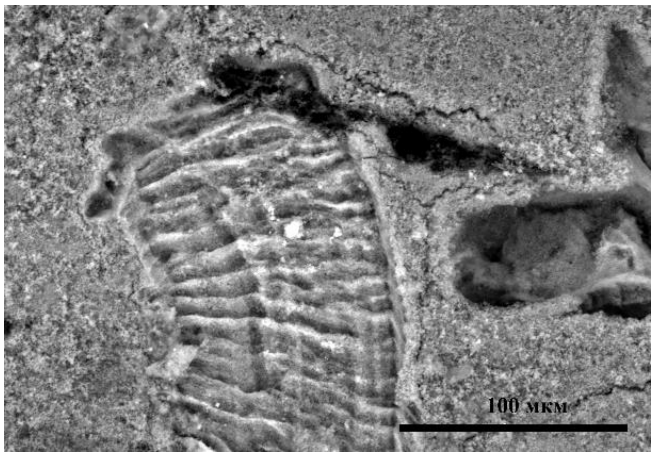
в



г



д



е

Рисунок 3.15- Микроструктура поверхности образцов №7(а, б), № 8 (в, г), №9 (д, е), термообработанных при 850°С

Из данных количественного рентгенофазового анализа, представленных в таблице 3.2, видно, что основной фазой в образцах является диборид магния, его

содержание меняется от 82,5 до 90 %. Доля примесных фаз – MgO и MgB_4-минимальна в образце №7. С увеличением давления предварительного компактирования размер блоков когерентного рассеяния (БКР)[8] образовавшегося соединения возрастает от 64 до 82 нм.

Таблица 3.2 - Структурные характеристики образцов после отжига по режиму 850°С, 1ч

№	Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, пм			БКР, нм	Кол-во, %мас.
			a	*b*	*c*		
6	MgB_2	гексагональная (P6/mmm)	308,40	–	352,54	64	82,5
	MgO	ГЦК (Fm-3m)	421,42	–	–	8	10,6
	MgB_4	орторомбическая (Pnma)	546,69	747,66	439,61	17	6,9
5	MgB_2	гексагональная (P6/mmm)	308,34	–	352,76	58	88,5
	MgO	ГЦК (Fm-3m)	422,19	–	–	8	7,0
	MgB_4	орторомбическая (Pnma)	546,82	746,76	439,34	14	4,5
7	MgB_2	гексагональная (P6/mmm)	308,43	–	352,74	82	90,0
	MgO	ГЦК (Fm-3m)	422,16	–	–	11	6,7
	MgB_4	орторомбическая (Pnma)	547,12	747,11	439,00	56	3,3

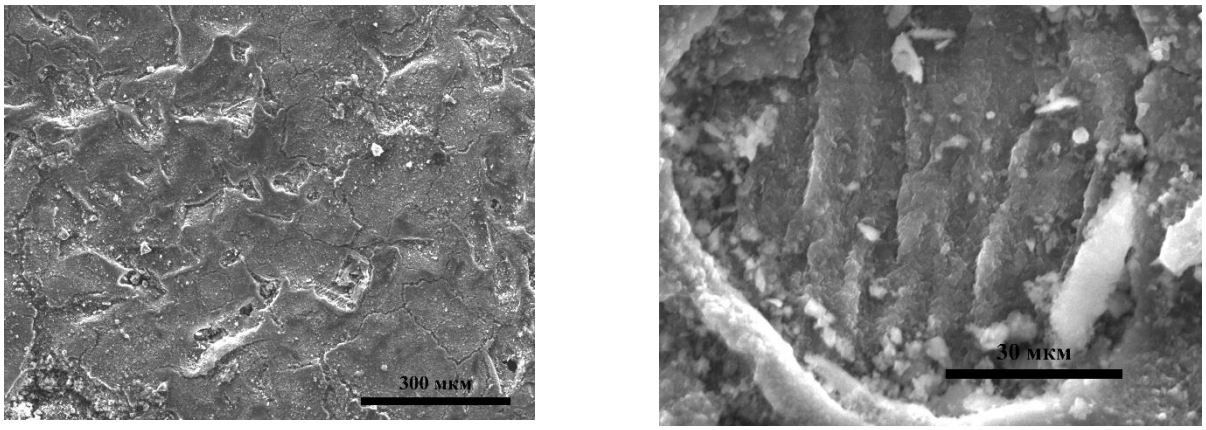
Параметры решетки образовавшегося диборида магния близки к параметрам кристаллической решетки стехиометричного соединения. Поскольку величина параметра *c* в кристаллической структуре соединения MgB_2 определяется количеством атомов Mg, то более высокие его значения в образцах № 5, 7 свидетельствуют о более полном заполнении решетки, т.е. о высокой степени стехиометричности по магнию.

Кроме того, в этих образцах количество фазы MgB_2 выше и одновременно ниже доля MgB_4, что может свидетельствовать о распаде последней с образованием MgB_2.

[8] Блок когерентного рассеяния это характерная область кристалла, рассеивающая рентгеновские лучи когерентно и независимо от других таких же областей, размер БКР в этих случаях, обычно, отождествляют со средним размером кристаллитов.

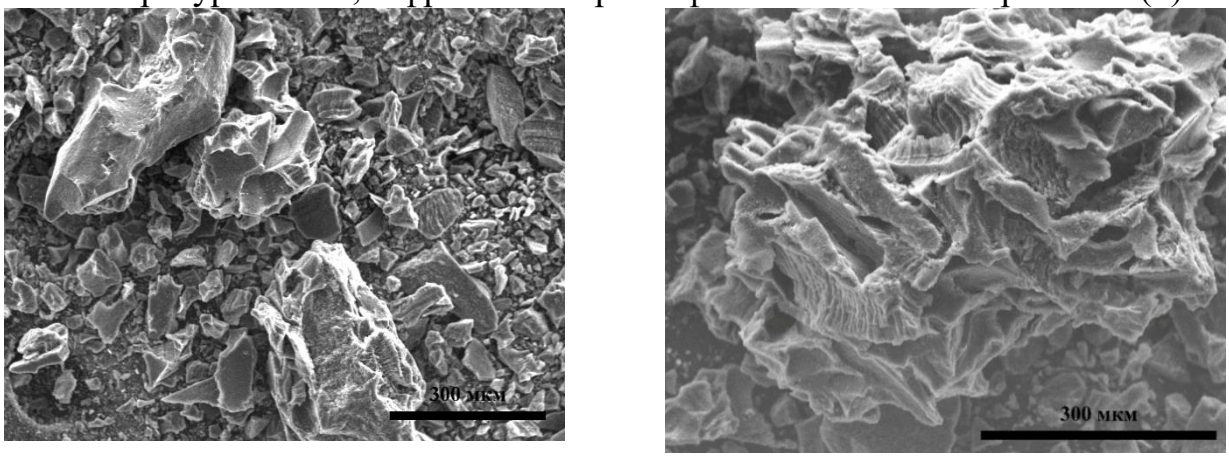
Исследование образцов из смеси порошков магния и бора после отжига при температуре 750 °С в течение 1 часа

На поверхности таблеток (таблица 2.1, глава 2) с различным усилием предварительного прессования от 650 до 1000 МПа, термообработанных при температуре 750 °С, наблюдается плотная структура синтезированного диборида магния с «рельефными» областями, «рыхлых» областей нет (рисунок 3.16 а, б). Для исследования структуры внутри образца, он был измельчен, и поверхность полученных частиц была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. В результате рельефные области были обнаружены на частицах (на их гранях) или агломератах, полученных после измельчения термообработанных таблеток (рисунок 3.17).



а б

Рисунок 3.16 - Микроструктура поверхности образца (а), термообработанного при температуре 750°С, и фрагмента «рельефной» области поверхности (б)



а *б*

Рисунок 3.17 – Микроструктура частиц образца (а, б), термообработанного при 750°С после измельчения

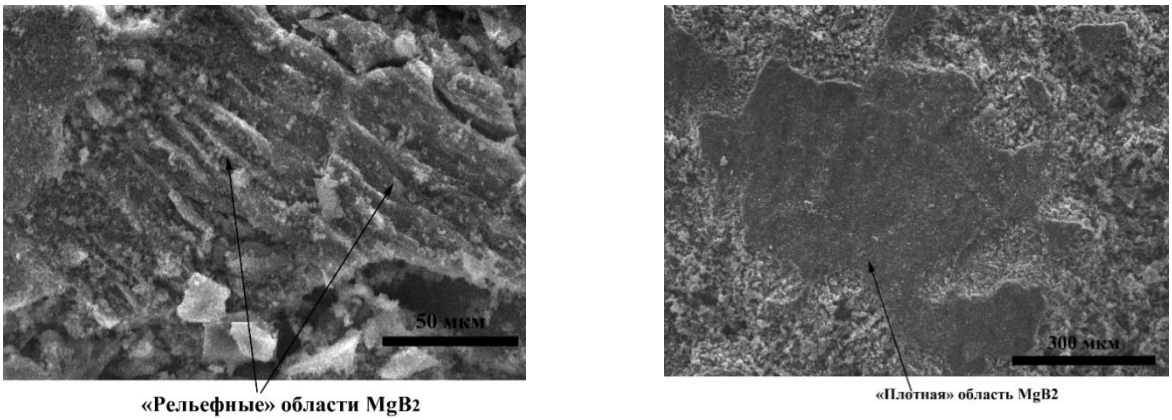
Анализ дифракционных спектров (таблица 3.3) показывает прохождение полного синтеза - образование диборида магния. Доля MgB_4 значительно ниже в термообработанных образцах № 8-10 по сравнению с образцами № 5-7. Размер блоков когерентного рассеяния при термообработке 750°С, 1ч также меньше, чем при 850°С, 1ч и составляет от 23 до 52 нм.

Таблица 3.3- Структурные характеристики образцов после отжига по режиму 750°С, 1ч

№	Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, пм			БКР, нм	e_0, %	Кол-во, %мас.
			a	*b*	*c*			
№9	MgB_2	гексагональная (P6/mmm)	308,45	–	352,79	23	0,038	73,7
	MgO	ГЦК (Fm-3m)	421,41	–	–	23	–	20,5
	MgB_4	орторомбическая (Pnma)	–	–	–	–	–	5,8
№10	MgB_2	гексагональная (P6/mmm)	308,63	–	352,71	39	0,030	94,4
	MgO	ГЦК (Fm-3m)	421,65	–	–	14	–	4,0
	MgB_4	орторомбическая (Pnma)	–	–	–	–	–	<1,6
№8	MgB_2	гексагональная (P6/mmm)	308,64	–	352,62	52	0,071	94,5
	MgO	ГЦК (Fm-3m)	421,64	–	–	16	–	4,0
	MgB_4	орторомбическая (Pnma)	–	–	–	–	–	<1,5

Исследование образцов из смеси порошков магния и бора после отжига при температуре 650°С в течение 1 часа

На поверхности образцов, термообработанных по режиму 650 °С, 1 ч, наблюдается «рыхлая» структура с небольшими участками «плотного» диборида магния, расположенными по периферии (рисунок 3.18 а, б). «Рыхлая» структура сходна с наблюдаемой структурой образца №1, отожженного при 900 °С. Эта область представляет собой множество мелких частичек диборида магния гексагональной формы, аналогичных показанным в работе [104].



а б

Рисунок 3.18 - Микроструктура фрагмента поверхности образца (а, б), термообработанного при 650°С

Рельефные области обнаружены на поверхности образца, спрессованного с минимальным давлением. Данные количественного рентгенофазового анализа свидетельствуют о неполном синтезе в образцах, количество остаточного магния на поверхности составило 2,6-2,7 % во всех образцах. Пример дифрактограммы приведен на рисунке 3.19. Содержание оксида магния одинаково на поверхности образцов после отжига по режиму 650 °С, 1ч и составляет 15,5-18 %.

Полученные результаты показывают, что все исследованные режимы отжига, кроме отжига при температуре 650 °С, позволяют практически полностью переработать исходный магний. Однако этот процесс сопровождается образованием фаз высших боридов и оксида магния. При повышении температуры до 900 °С процессы образования примесных фаз интенсифицируются, в то же время при температуре 650 °С формируется рыхлая структура соединения MgB_2, содержащая значительное количество оксида магния и малую долю остаточного магния.

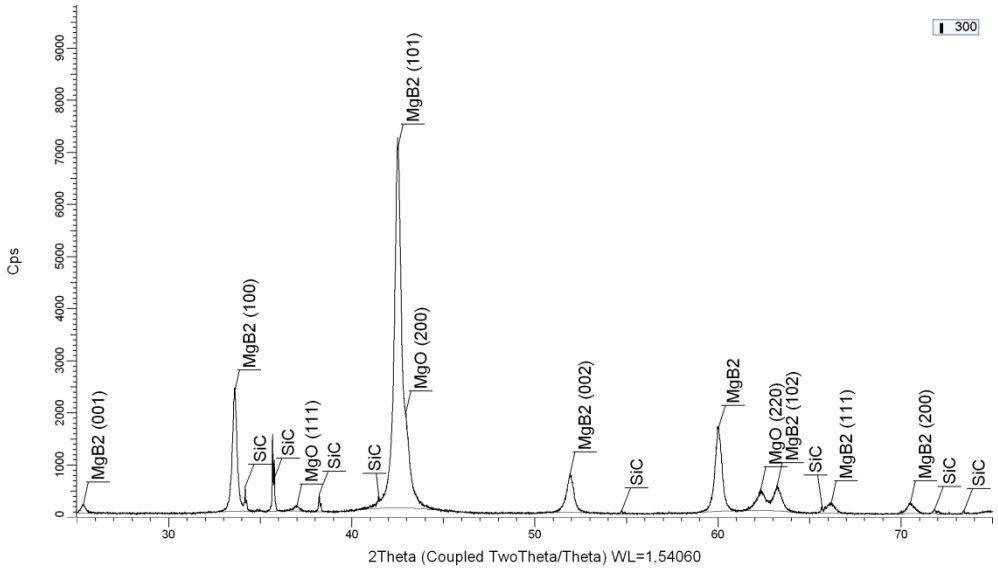


Рисунок 3.19 - Дифрактограмма поверхности образца после отжига 650°С, 1ч

Вероятно, различие в микроструктуре исследованных образцов и их фазовом составе определяется прежде всего температурой синтеза диборида магния. В работах [100,102,104,105] показано, что в процессе образования MgB_2 при температурах выше температуры плавления магния (650 ˚С) жидкофазная реакция между магнием и бором активируется при полном расплавлении магния. Механизм образования диборида магния на этой стадии может быть более сложным, чем на стадии твердофазного синтеза. В процессе нагрева до температуры отжига в объеме материала образуется большое число зародышей фазы MgB_2 на границах частиц магния и бора. При нагреве выше 650°С частицы магния расплавляются, при этом скорость переноса атомов магния из жидкости к межфазной границе взаимодействия расплава и частиц бора значительно возрастает и приводит к более интенсивному взаимодействию между остаточным магнием и бором.

Жидкофазная стадия химического взаимодействия согласно Освальдовскому механизму включает три разных процесса:

1. Перераспределение частиц - в расплаве магния отдельные частицы бора и MgB_2 свободно скользят, вращаются и снова собираются;

2. Жидкофазная реакция – остаточные частицы бора захватываются расплавленным магнием, что способствует незамедлительной контактной реакции;

3. Кристаллизация и рост зерен. Маленькие частицы MgB_2 обычно быстрее растворяются в жидкой фазе, по сравнению с большими, с образованием пересыщенного раствора. Это приводит к кристаллизации MgB_2 на поверхности образовавшихся крупных частиц MgB_2, что способствует их будущему росту.

Кроме этого, высокая упругость насыщенного пара и склонность магния к окислению с увеличением температуры синтеза приводят к более интенсивному испарению магния с поверхности таблеток и образованию все большего количества оксида магния и высших боридов, в частности MgB_4.

Влияние длительности процесса синтеза на фазовый состав MgB_2

Для оценки влияния длительности синтеза на фазовый состав MgB_2, образцы из смеси магния и бора, предварительно скомпактированные при давлении 630 МПа, были подвергнуты отжигу при температуре 750 °С в течение 15, 30 минут и 1 часа. Результаты количественного рентгеновского анализа представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Фазовый состав образцов из смеси Mg+B после отжига

Фаза	Время синтеза образца, мин.		
	15	30	60
MgB_2	79 ± 1,5	80 ± 1	81,5 ± 0,8
MgO	21 ± 1,5	20 ± 1	18,5 ± 0,8

Таким образом, в пределах погрешности измерения фазовый состав всех порошковых образцов одинаковый, а именно, порядка 80 % MgB_2 и 20 % MgO. Статистика определения фазового состава позволяет утверждать, что абсолютная погрешность определения количества фазы MgB_2 (мас.%) порядка ± 1%. В таблице 3.5 представлены результаты определения параметров кристаллической решетки фазы MgB_2.

Таблица 3.5 – Параметры решетки фазы MgB_2

Время синтеза, мин.	*a*, Å	*c*, Å	*c/a*
15	3,0835	3,5241	1,1429
30	3,0838	3,5237	1,1426
60	3,0835	3,5245	1,1430

Анализ полученных данных показывает, что параметры кристаллической решетки фазы MgB_2 не зависят от времени синтеза, как и соотношение ***c/a***, которое практически идеально для этой решетки. Во всех исследованных порошках параметры кристаллической решетки a = 3,0836 ± 0,0009 Å, c = 3,5241 ± 0,0008 Å. Тетрагональность гексагональной решетки составила 1,143.

Определение условий синтеза сверхпроводящей нелегированной фазы MgB_2 для изготовления сверхпроводников методом ex-situ

На основе полученных данных показано, что наиболее эффективно синтез нелегированного соединения MgB_2 проходит при температуре 750 °C и предварительном компактировании смеси магния марки МПФ – 4 (размер частиц 100 мкм) и бора аморфного марки Б-99Б с размером частиц 2-3 мкм с давлением ~ 630-640 МПа. Синтез при температуре 750 °C позволяет не только провести максимально полно синтез соединения MgB_2, но и получить достаточно плотную микроструктуру сверхпроводящего диборида магния, в то же время снижение температуры до уровня 650 °C позволяет избавиться от присутствия частиц высших боридов магния после отжига с получением пористой структуры минимального количества остаточного магния. Длительность отжига при температуре 750 °C может быть сокращена до 15 мин.

Выводы к главе 3

1. Для изготовления сверхпроводников методом «порошок в трубе», вариант *ex-situ*, определены оптимальные условия синтеза диборида магния. Установлено, что при использовании в качестве исходных материалов смеси порошков магния марки МПФ – 4 (размер частиц 100 мкм) и бора аморфного марки Б-99Б с размером частиц 2-3 мкм условиями, при которых процесс синтеза соединения MgB_2 идет наиболее эффективно, являются температура процесса – 750 °С и предварительное компактирование смеси исходных порошков магния и бора при давлении ~ 630-640 МПа.

2. Снижение температуры синтеза до 650 °С позволяет избавиться от присутствия частиц высших боридов магния после отжига.

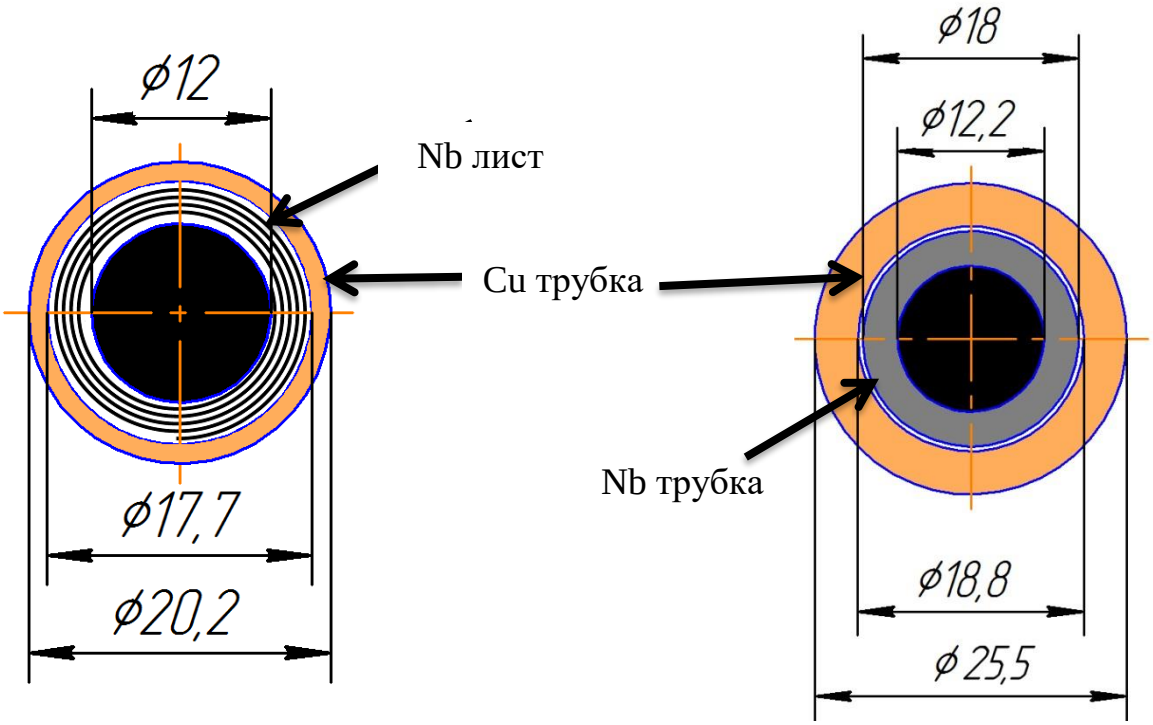
Глава 4. Изготовление одноволоконных сверхпроводников методом «порошок в трубе»

4.1. Изготовление одноволоконных сверхпроводников методом «порошок в трубе», вариант *in-situ*

В ходе работы были разработаны конструкции одноволоконных сверхпроводников, содержащих титановую оболочку и оболочку, состоящую из ниобиевого диффузионного барьера и внешней медной стабилизации. При этом ниобиевый диффузионный барьер получали двумя способами:

- скручиванием ниобиевого листа;
- изготовлением цельнометаллической ниобиевой трубки.

Эскизы разработанных конструкций представлены на рисунке 4.1, а их характеристики в таблице 4.1.



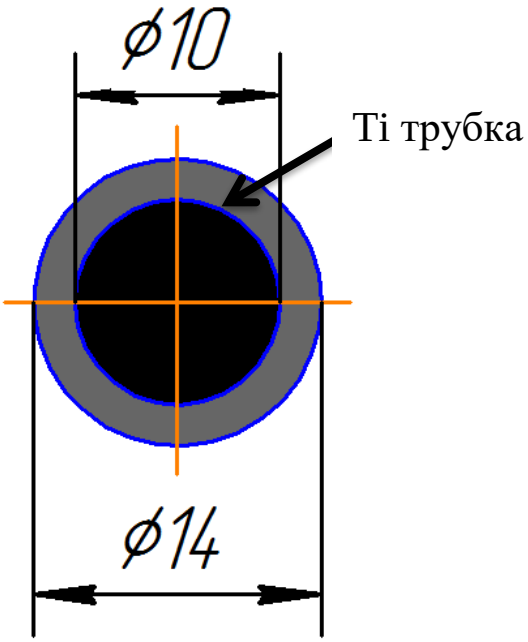


Рисунок 4.1 - Эскизы конструкций одноволоконных сборок

Таблица 4.1- Характеристики конструкций сверхпроводников

Характеристика	Тип сверхпроводника		
	№1	№2	№3
Материал внешней оболочки	медь	медь	ВТ 1-0
Наличие диффузионного барьера	Нб лист	Нб трубка	-
Соотношение Mg:B в порошковой смеси	1,1:2	1,0:2	1,1: 2
Расчетный коэффициент заполнения по порошку в исходной заготовке, %	35	23	50

В сверхпроводнике №1 ниобиевый барьер формировали путем скручивания листа в многослойную трубку. Процесс скручивания показан на рисунке 4.2, вид поперечного сечения заготовки проводника – на рисунке 4.3. Перед скручиванием лист толщиной 0,3 мм подвергали отжигу рекристаллизации при температуре 950 °С в течение 1ч в среде – вакуум. Твердость листа после отжига составила 63 HV. В сверхпроводнике №2 в качестве барьера использовали цельнометаллическую ниобиевую трубку, твердость которой равнялась 66 HV

после отжига в условиях вакуума не хуже $1 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. при температуре 1200°С в течение 1ч.

В сверхпроводнике №3 в качестве внешней оболочки и одновременно диффузионного барьера использовали трубку из титана ВТ 1 - 0. Перед изготовлением композита трубку отожгли при температуре 750 °С в условиях вакуума не хуже $1 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст., длительность отжига составила 1 ч. Измеренная на образце твердость по Виккерсу оказалась равной 126 HV.

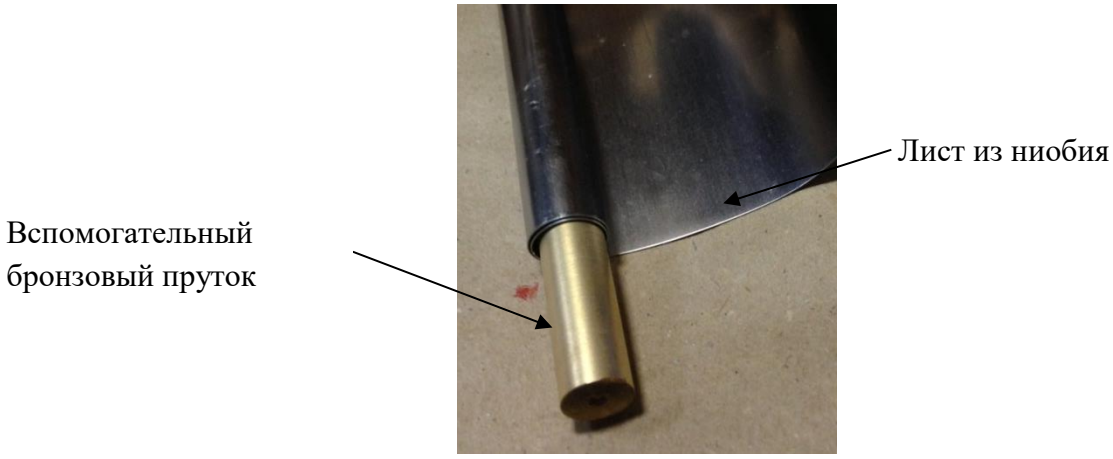


Рисунок 4.2 - Процесс скручивания ниобиевого листа вокруг вспомогательного бронзового прутка

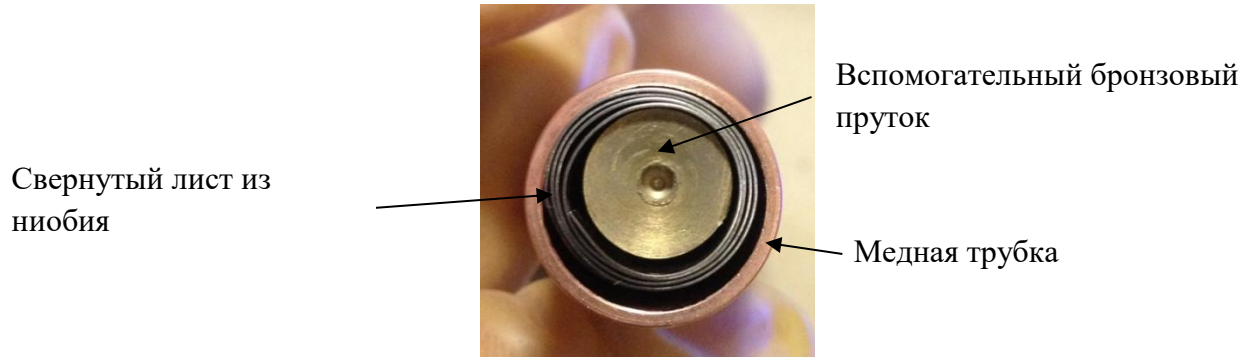


Рисунок 4.3 - Расположение скрученного листа из ниобия в медной трубке

При подготовке металлических трубок к засыпке порошковой смеси из магния и бора концы закрывали по одному из следующих способов: заварка крышек и заковка части трубы на ротационно - ковочной машине. Изображения концов заготовок представлены на рисунках 4.4 и 4.5. Смесь порошков магния и бора подвергали дегазационному отжигу при температуре 150°С в течение 3ч. Засыпка порошка в подготовленные трубки проводилась с помощью вибростенда.



Рисунок 4.4 - Внешний вид одноволоконной сборки после заварки

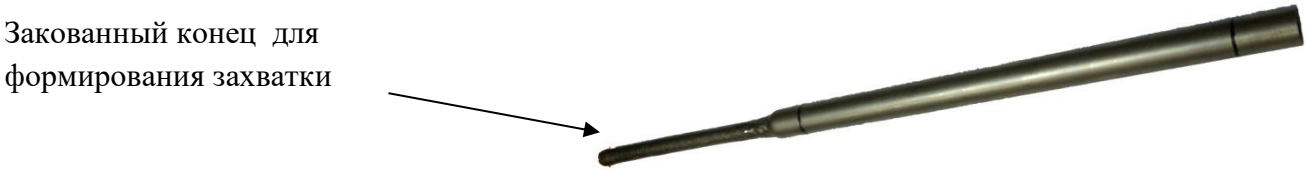


Рисунок 4.5 - Трубка из сплава ВТ 1-0, подготовленная для засыпки порошка

Провести точный расчет плотности засыпки порошка в сверхпроводник №1 не представлялось возможным ввиду наличия зазоров между слоями листового барьера. Провели предварительную оценку минимальной и максимальной величины плотности засыпки порошка, которые составили 0,46 и 0,8 г/см^3. Плотность засыпки смесью порошков заготовки сверхпроводника №2 составила 0,6 г/см^3, а проводника № 3 – 1,31 г/см^3.

После засыпки порошка полученные заготовки деформировали путем волочения до диаметров 1-0,5 мм. В процессе волочения порошковых сборок происходит не только измельчение порошка, о чем сообщают авторы работ [106, 107], но и его перераспределение по длине композита. При этом твердые частицы бора вдавливаются в более мягкие частицы магния аналогично тому, как описано в работе [108]. В процессе деформации композита с порошковой сердцевиной важно не допустить неравномерного распределения порошка, его «сосичности», а также достижения плотности порошковой сердцевины близкой к теоретической плотности материала порошка. Если это произойдет, то в продольном сечении композита будет наблюдаться фрагментация порошковой сердцевины, т. е. по длине проводника будут образовываться области либо без порошка, либо с его

меньшей долей. Для того, чтобы получить правильную геометрию по длине сверхпроводника экспериментально был подобран маршрут деформации модельных сборок с разовыми степенями за проход около 10 % на синтетической смазке со скоростью от 1 до 30 м/мин. Маршрут волочения представлен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Маршрут волочения сверхпроводника №2

№ прохода	Диаметр фильеры номинальный, мм	Относительная деформация, %	Вытяжка
1	2	3	4
0	25,5	-	-
1	24	11,4	1,13
2	23	8,2	1,09
3	22	8,5	1,09
4	21,3	6,3	1,07
5	20,3	9,2	1,10
6	19,4	8,7	1,09
7	18,5	9,1	1,10
8	17,7	8,5	1,09
9	16,95	8,3	1,09
10	16,7	2,9	1,03
11	15,65	12,2	1,14
12	15,32	4,2	1,04
13	14,45	11,0	1,12
15	13,93	7,1	1,08
16	13,5	6,1	1,06
17	13,15	5,1	1,05
18	12,75	6,0	1,06
19	12,33	6,5	1,07
20	11,89	7,0	1,08
21	11,56	5,5	1,06
22	11,2	6,1	1,07
23	10,89	5,5	1,06
24	10,56	6,0	1,06
25	10,3	4,9	1,05
26	9,92	7,2	1,08
27	9,6	6,3	1,07
28	9,33	5,5	1,06
29	9,1	4,9	1,05
30	8,81	6,3	1,07
31	8,54	6,0	1,06

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4
32	8,3	5,5	1,06
33	8	7,1	1,08
34	7,6	9,8	1,11
35	7,34	6,7	1,07
36	7,17	4,6	1,05
37	6,92	6,9	1,07
38	6,68	6,8	1,07
39	6,48	5,9	1,06
40	6,28	6,1	1,06
41	6,1	5,7	1,06
42	5,9	6,4	1,07
43	5,74	5,4	1,06
44	5,56	6,2	1,07
45	5,3	9,1	1,10
46	5,08	8,1	1,09
47	4,93	5,8	1,06
48	4,8	5,2	1,05
49	4,64	6,6	1,07
50	4,5	5,9	1,06
51	4,36	6,1	1,07
52	4,23	5,9	1,06
53	4,05	8,3	1,09
54	3,96	4,4	1,05
55	3,86	5,0	1,05
56	3,75	5,6	1,06
57	3,69	3,2	1,03
58	3,52	9,0	1,10
59	3,42	5,6	1,06
60	3,32	5,8	1,06
61	3,22	5,9	1,06
62	3,12	6,1	1,07
63	3,03	5,7	1,06
64	2,94	5,9	1,06
65	2,85	6,0	1,06
66	2,76	6,2	1,07
67	2,68	5,7	1,06
68	2,6	5,9	1,06
69	2,52	6,1	1,06
70	2,44	6,2	1,07
71	2,37	5,7	1,06
72	2,3	5,8	1,06
73	2,23	6,0	1,06
74	2,16	6,2	1,07

Продолжение таблицы 4.2

1	2	3	4
75	2,05	9,9	1,11
76	1,98	6,7	1,07
77	1,92	6,0	1,06
78	1,86	6,2	1,07
79	1,8	6,3	1,07
80	1,75	5,5	1,06
81	1,7	5,6	1,06
82	1,65	5,8	1,06
83	1,6	6,0	1,06
84	1,55	6,2	1,07
85	1,5	6,3	1,07
86	1,45	6,6	1,07
87	1,4	6,8	1,07
88	1,35	7,0	1,08
89	1,3	7,3	1,08
90	1,25	7,5	1,08
91	1,2	7,8	1,09
92	1,15	8,2	1,09
93	1,1	8,5	1,09
94	1,05	8,9	1,10
95	1	9,3	1,10

Суммарная вытяжка после волочения проводника №2 составила 650, а суммарная степень деформации - 99,85 %.

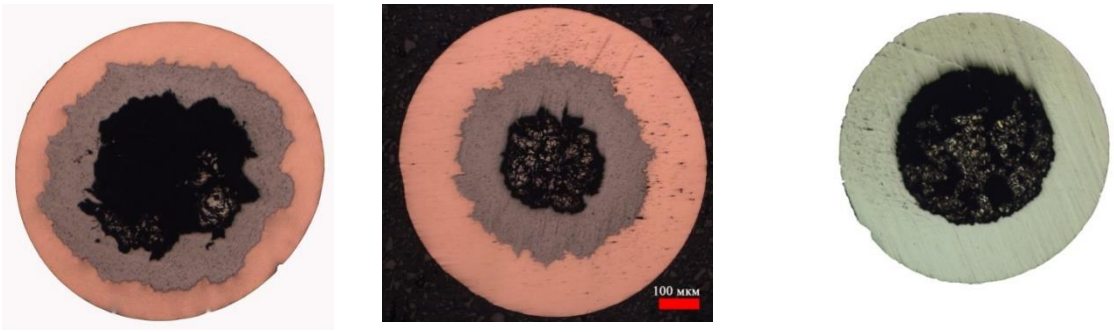
После засыпки порошковой смеси из магния и бора в титановую трубку, провели ее дегазацию в условиях вакуума при температуре 100-120 °С в течение 1 ч для удаления влаги из порошковой сердцевины. Это необходимо для предотвращения образования оксида магния при синтезе сверхпроводящего соединения. Маршрут волочения проводника №3 составляли также исходя из разовой степени деформации не более 10 %.

Кроме этого, известно, что ВТ 1-0 имеет структуру α – титана. Скольжение в α – титане протекает преимущественно по призматическим плоскостям $\{10\bar{1}0\}$ и в меньшей степени по пирамидальным плоскостям $\{10\bar{1}1\}$ и в плоскости базиса (0001). Помимо этого, пластическая деформация в титане осуществляется путем двойникования по плоскостям $\{10\bar{1}2\}$, $\{11\bar{2}1\}$, $\{11\bar{2}2\}$, $\{11\bar{2}3\}$ и $\{11\bar{2}4\}$. В отличие

от других металлов с гексагональной структурой в титане может происходить поперечное скольжение по тем же самым плоскостям, что и первичное скольжение $\{10\bar{1}0\}$[109] Этим объясняется повышенная пластичность титана по сравнению, например, с магнием. В то время как идеально плотная гексагональная упаковка имеет отношение ***c/a*** =1,63, кристаллическая решетка титана имеет ***c/a***=1,587[110]. Однако даже в этом случае при волочении необходимо проведение промежуточных разупрочняющих отжигов. Результаты работы по определению оптимального режима промежуточного отжига композиционной заготовки с титановой оболочкой представлены в п.4.4. главы 4.

Ниобий и медь достаточно имеют кубические решетки – ОЦК и ГЦК, соответственно. Это металлы с достаточно высокой пластичностью. В процессе деформации сверхпроводников, в которых присутствует ниобий и смесь магния с бором, промежуточные отжиги не проводятся. Это связано с высокой температурой рекристаллизации ниобия (~ 900°С), при которой неизбежно образование диборида магния (см. п. 3). Образование сверхпроводящего соединения в процессе деформации может привести к разрывам ниобиевого барьера и обрывности всего сверхпроводника.

На этапах деформации для проведения исследований были отобраны образцы на диаметрах от 1,5 до 0,5 мм. Структура поперечных сечений сверхпроводников до отжига представлена на рисунке 4.6.



а б в

Рисунок 4.6 - Структуры поперечных сечений проводников №1 (а), №2 (б) и №3 (в)

Для сверхпроводников №1 и №2 были рассчитаны объемные доли порошковой сердцевины при разном диаметре провода (таблица 4.3). Анализ полученных данных показывает, что при уменьшении диаметра с 1,5 до 0,5 мм доля порошковой сердцевины в сверхпроводнике № 1 почти не меняется, а в сверхпроводнике № 2 увеличивается с 11 до 14 %. При этом доля ниобиевого барьера также не меняется, а объем медной оболочки уменьшается с 60 до 55 % для сверхпроводника №2, и с 35 до 28% для проводника №1.

Таблица 4.3 - Объемная доля порошковой сердцевины в сверхпроводниках №1 и №2

Диаметр композита, мм	Объемная доля порошковой сердцевины, %	
	Сверхпроводник №1	Сверхпроводник №2
1,5	27	11,1
1,0	27,6	14,1
0,7	28	14,1
0,5	28	14,3

Фактическое значение доли порошковой сердцевины совпало с серединой интервала расчетного коэффициента заполнения по порошку для сверхпроводника №1 и значительно меньше расчетного в сверхпроводнике №2, что может быть связано с малой исходной плотностью засыпки в этой сборке.

4.2. Изготовление одноволоконных проводников методом «порошок в трубе», вариант *ex-situ*

Для изготовления сверхпроводников по методу «порошок в трубе» вариант *ex-situ* использовали биметаллическую Cu/Nb (схема изготовления показана в п. 2.1) и титановую трубку. Эскизы разработанных конструкций представлены на рисунке 4.7.

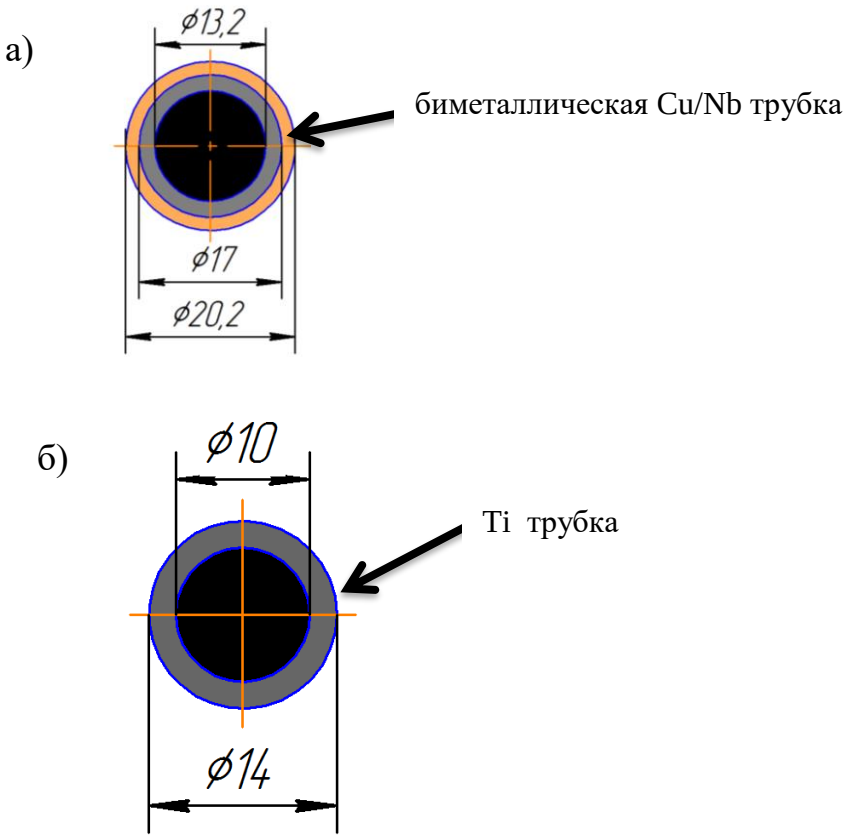


Рисунок 4.7 - Эскизы конструкций одноволоконных сборок: с использованием биметаллической Cu/Nb (а) и титановой трубок (б)

Для закрытия концов трубок перед засыпкой порошка разработали еще один способ (рисунок 4.8). Суть его состоит в изготовлении специальных пробок - заглушек, которые крепятся с торцов. Причем в одной из них предусмотрено отверстие для удаления влаги из порошковой сердцевины в процессе дегазации и последующего вакуумирования заготовок.

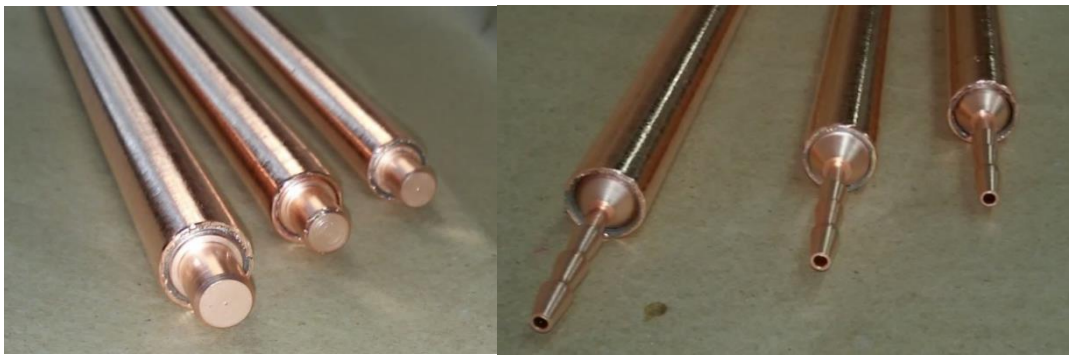


Рисунок 4.8 – Изображение передних и задних концов сборок с порошковой сердцевиной

Для засыпки в сборку сверхпроводника №4 использовали порошок с содержанием MgB_2 95% (основные примеси MgO – 2,5 % и MgB_4 – 2,5 %), размер частиц которого не превышает 20 мкм. Плотность засыпки порошка составила 0,93 г/см^3, расчетный коэффициент заполнения порошковой сердцевины в исходной заготовке составил 44 %. Затем провели дегазацию сборки при температуре 150 °С с выдержкой 3 ч в условиях вакуума. Скорость нагрева составила не более 100 °С/час. Затем волочили заготовку по ранее разработанному маршруту (таблица 4.2) с диаметра 20,2 мм до 1 мм с получением проводника №4.

Также был изготовлен сверхпроводник №5, оболочка которого выполнена из титана, а порошковая сердцевина состояла из смеси порошков диборида магния, магния и бора в следующем соотношении: 70 мас.% MgB_2 + 30 мас. % (Mg+B). Характеристики порошков магния и бора указаны в п. 2.1. и 3.1. настоящей работы, а порошка MgB_2 выше. Титановая трубка перед сборкой была подвергнута отжигу, аналогичному используемому при подготовке трубки при изготовлении сверхпроводника №3. Подготовка сборки к волочению проводилась при помощи пробок заглушек из сплава ВТ6, конструкция которых схожа с примененными для заготовки сверхпроводника №4. Плотность засыпки порошка составила 0,92 г/см^3, расчетный коэффициент заполнения порошковой сердцевины в исходной заготовке – 50 %. Затем провели дегазацию сборки при температуре 150 °С с выдержкой 3 ч. в условиях вакуума. Скорость нагрева составила не более 100 °С/час. Маршрут волочения полученной заготовки аналогичен маршруту волочения сверхпроводника №3.

Поперечные сечения сверхпроводников №4 и 5 представлены на рисунках 4.9 и 4.10.

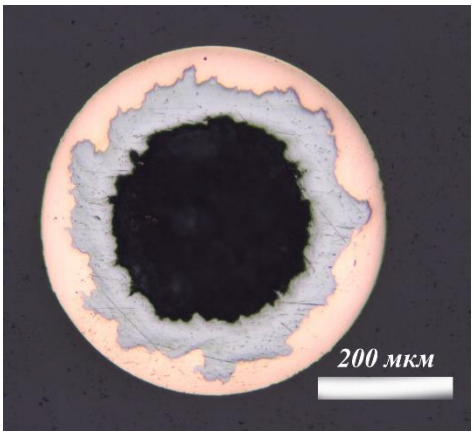
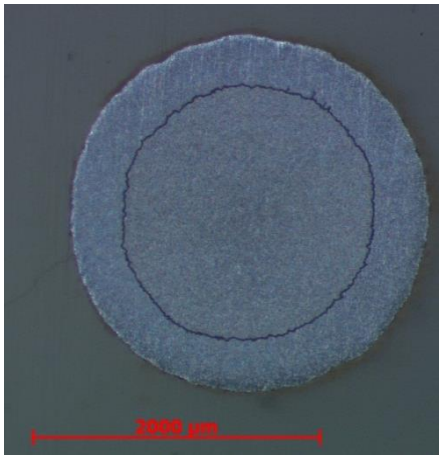
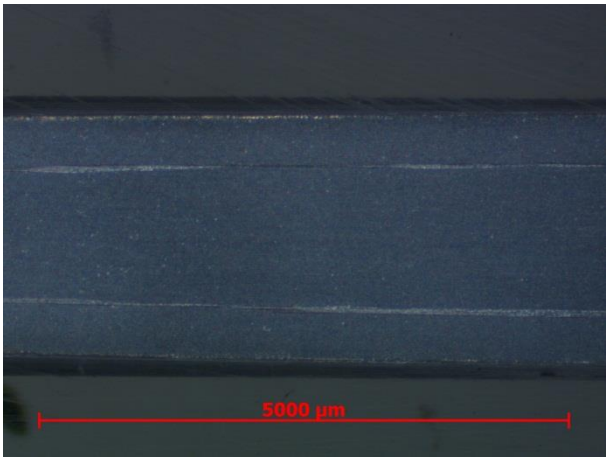


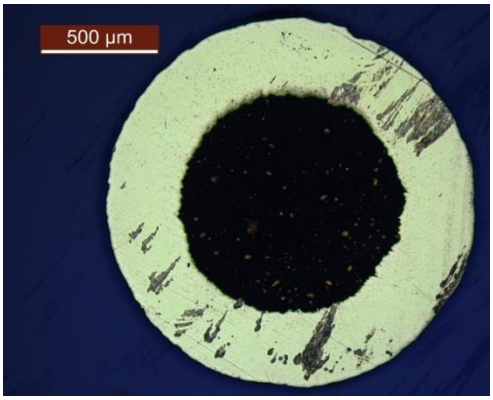
Рисунок 4.9 - Поперечное сечение сверхпроводника №4 диаметром 0,5 мм



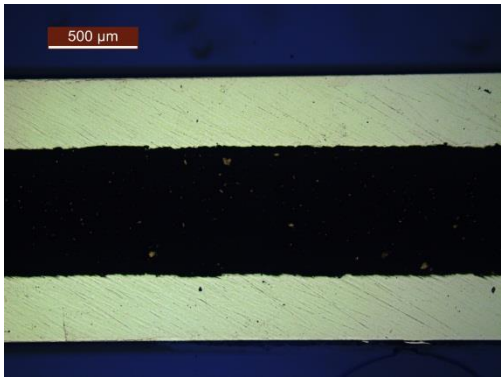
а



б



в



г

Рисунок 4.10 - Поперечные сечения сверхпроводника №5 диаметром 2,16 мм (а) и 1,56 мм (в) и продольные сечения сверхпроводника №5 диаметром 2,16 мм (б) и 1,56 мм (г)

Величина объемной доли порошковой сердцевины в сверхпроводниках №4 и 5 диаметром 1 мм составила 35 и 30 %, соответственно. Следует отметить, что полученные значения не достигают расчетных, разница составляет 9 % для сверхпроводника №4 и 20 % для сверхпроводника№ 5.

4.3. Исследование структуры и свойств материала оболочки в процессе деформации сверхпроводника

4.3.1. Исследование структуры и свойств ниобиевого барьера в процессе деформации сверхпроводников на основе MgB_2

Известно, что сверхпроводники на основе MgB_2, полученные методом «порошок в трубе», вариант *in - situ*, изготавливают путем холодной деформации. Это связано с тем что, нагрев заготовок даже до температур 600 – 650 °С может привести к образованию сверхпроводящего соединения на этапах деформирования композиционной заготовки. Агломераты хрупкого сверхпроводящего соединения могут повреждать – царапать внутреннюю поверхность ниобиевого барьера и приводить к его разрушению. В связи с этим при изготовлении проводников на основе MgB_2 методом *in-situ* невозможно проведение рекристаллизационного отжига ниобия при температурах выше 600 °С на этапах деформации композиционных заготовок.

Кроме того, для обеспечения однородности по длине волокон, содержащих порошковую сердцевину, в составе многоволоконных сверхпроводников на основе MgB_2, необходимо стремиться к минимальному разветвлению границы медь/ниобий уже на одноволоконных проводниках.

Таким образом, при изготовлении одноволоконных проводников с ниобиевым барьером важно исследование структуры и микротвердости ниобия, а также степени разветвления границы Cu/Nb на разных этапах деформации.

Анализ структуры поперечных сечений проводника №1 показал целостность медной оболочки и ниобиевого «рулонного» барьера на всех исследуемых образцах. Можно отметить, что даже с помощью оптической микроскопии слои листа в «рулонном» барьере могут быть выявлены после суммарной деформации ($\ln\mu$) до 6,5 (рисунок 4.11).

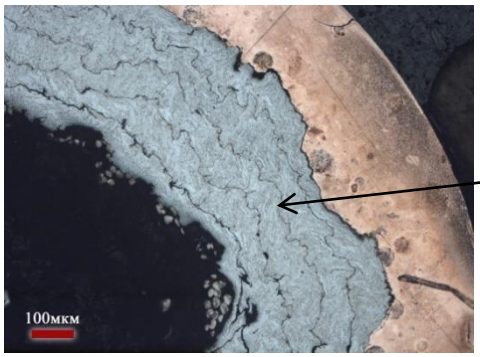
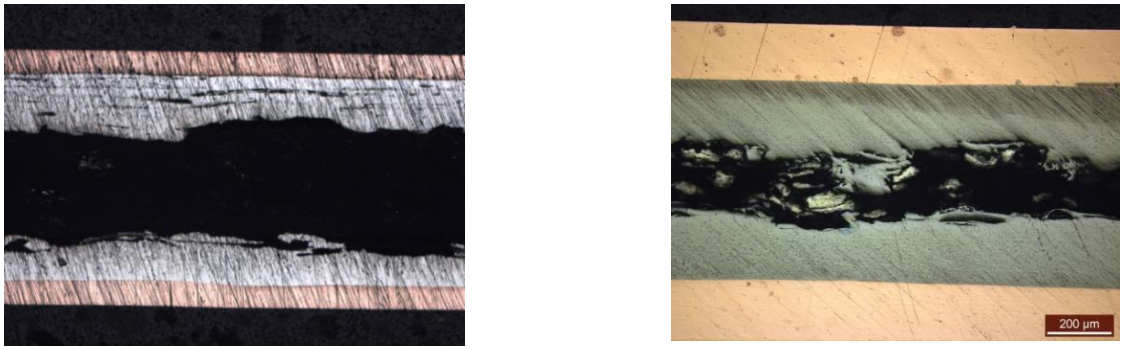


Рисунок 4.11- Фрагмент поперечного сечения проводника №1

Анализ микроструктуры продольного сечения образцов проводников №1 и №2 на разных этапах волочения одноволоконного сверхпроводника от Ø 25,5 до Ø 0,5 мм показал, что граница между ниобиевым барьером и медной оболочкой остается практически ровной, а между ниобиевым барьером и порошковой сердцевиной неравномерная, толщина ниобиевого барьера по длине проводника меняется (рисунок 4.12).



а б

Рисунок 4.12 - Фрагменты продольного сечения проводника №1 Ø 1 мм (а) и проводника №2 Ø 0,5 мм (б)

Анализ поперечных сечений, полученных одноволоконных сверхпроводников показал значительное разветвление границы раздела Cu/Nb, т.е. на поверхности ниобиевого барьера формируются протяжённые гребни и впадины, ориентированные вдоль направления волочения (рисунок 4.13).

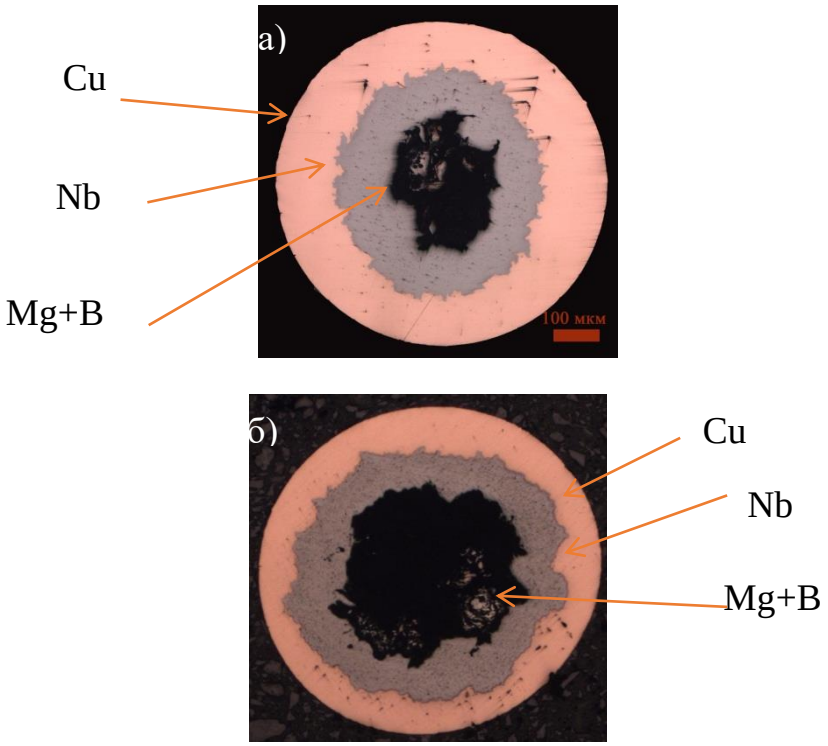


Рисунок 4.13 - Поперечные сечения проводников №2 (а) и №1 (б)

Рассчитанные значения коэффициентов разветвления границы Cu/Nb для проводников №1, 2 и 4 разных диаметров отражены в таблице 4.4.

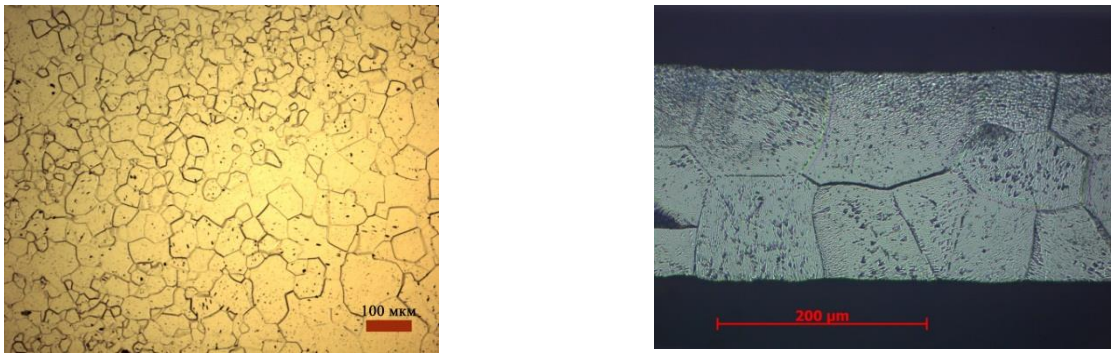
Таблица 4.4 - Коэффициент разветвления границы Cu/Nb сверхпроводников №1, 2 и 4

Диаметр проводника, мм	$K_р$ проводника №1	$K_р$ проводника №2	$K_р$ проводника №4
1,5	1,3	1,7	1,5
1,0	1,3	1,7	1,63
0,7	-	1,76	1,6
0,5	-	1,8	1,6

Анализ представленных данных показывает, что с уменьшением диаметра сверхпроводников всех типов $K_р$ меняется незначительно. Однако этот параметр выше у проводника №2, чем у проводников №1 и 4. Различие в $K_р$ может быть связано с конструкцией ниобиевого барьера и свойствами исходного ниобия. Так, для проводника №1 использовался ниобиевый лист, твердость которого в рекристаллизованном состоянии составила 63 HV, твердость ниобиевой трубки,

которая использовалась для барьера в проводнике №2 и №4 - 66 HV. Различие в величине коэффициента разветвленности границы Cu/Nb обусловлено средним размером зерна ниобия и его однородностью по сечению, а также степенью деформации сборки. Средний размер зерна ниобия на поперечном сечении ниобиевого листа составлял 100-150 мкм, а ниобиевой трубке – 100 мкм. Больший коэффициент разветвленности границы Cu/Nb в случае использования ниобиевой трубки, вероятно, связан с неоднородностью зеренной структуры ниобия (рисунок 4.14).

В связи с этим измельчение зерна в исходных ниобиевых полуфабрикатах и правильная технологическая схема изготовления, обеспечивающая формирование однородной границы Cu/Nb, позволит увеличить технологичность процесса получения сверхпроводников с ниобиевым барьером.



а б

Рисунок 4.14 – Микроструктура продольного сечения ниобиевой трубки (а) и ниобиевого листа (б)

Возрастание $К_р$ при уменьшении диаметра проводника связано с формированием в ниобии текстуры волочения, которая приводит в ОЦК металлах к развитию эффекта неравномерного утонения толщины диффузионного барьера. В работе [111] показано, что при волочении проволоки из ОЦК металлов в поперечном сечении имеет место скручивание зерен материала. Это закручивание материала перпендикулярно оси волочения - «ротационная мода» деформации - необходимая форма совместного течения, обусловленная отключением части систем скольжения при формировании текстуры деформации. С развитием

текстуры вытяжка зерна заменяется его плоской деформацией. Но ориентировка ширины ленты в смежных зернах случайная, и совместность деформации потребует местных сдвигов и изгиба. Зерно-лента закручивается в спираль около оси растяжения, в результате граница между ниобием и медью становится все более разветвленной с увеличением степени деформации. Аналогичное совместное влияние двух этих факторов (размера зерна и степени деформации) на неоднородность ниобиевого барьера в сверхпроводниках на основе NbTi сплава было показано в работе[112].

В процессе деформации волочением микротвердость ниобиевого барьера возрастает (рисунок 4.15) во всех образцах и достигает величины 180-190 HV_{μ} в сверхпроводниках диаметром 0,8-1,0 мм.

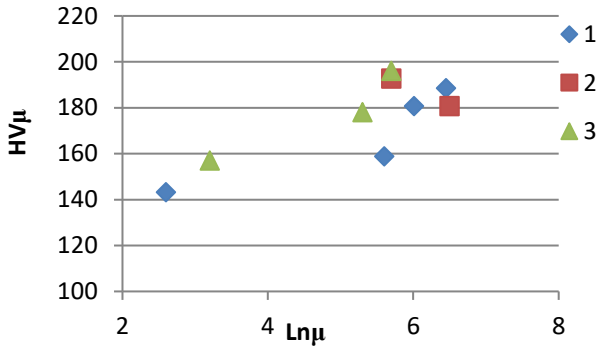


Рисунок 4.15 - Зависимость микротвердости ниобиевого барьера от lnμ в сверхпроводниках №1 (1), №2 (2) и №4 (3)

Из представленных данных можно сделать вывод о предпочтительном использовании в качестве барьера свернутого ниобиевого листа, поскольку при этом обеспечивается минимальное разветвление границы Cu/Nb. Однако исследование ряда поперечных сечений проводников этого типа показывает наличие затекания порошка под крайние слои барьера (рисунок 4.16). При волочении такие участки будут являться концентраторами напряжений и местами обрыва всего провода.

Касательно конструкции одноволоконного сверхпроводника, из исследованных способов изготовления диффузионного барьера оптимальной является использование цельнометаллической ниобиевой трубки в качестве диффузионного барьера и внешней медной трубки.

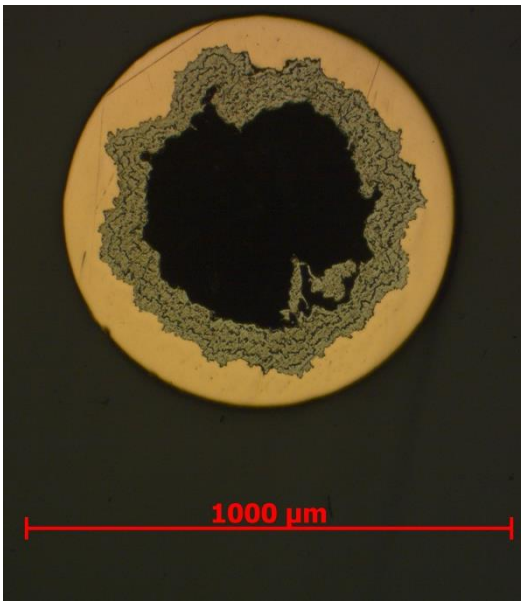


Рисунок 4.16 – Поперечное сечение сверхпроводника №1 диаметром 0,8 мм

4.3.2. Исследование структуры и свойств титановой оболочки в процессе изготовления проводника на основе MgB_2

В ходе исследования установлено, что в процессе деформации волочением твердость титановой оболочки монотонно увеличивается, причем при достижении степени деформации 45 % твердость увеличивается от 126 до 150 HV (рисунок 4.17). Затем твердость продолжает линейно возрастать при увеличении степени деформации, но темп нарастания уменьшается.

Микроструктура титановой оболочки также меняется в процессе деформации: количество двойников в теле зерна увеличивается, а образец с накопленной степенью деформации 75 % имеет практически полностью волокнистую структуру (рисунок 4.18).

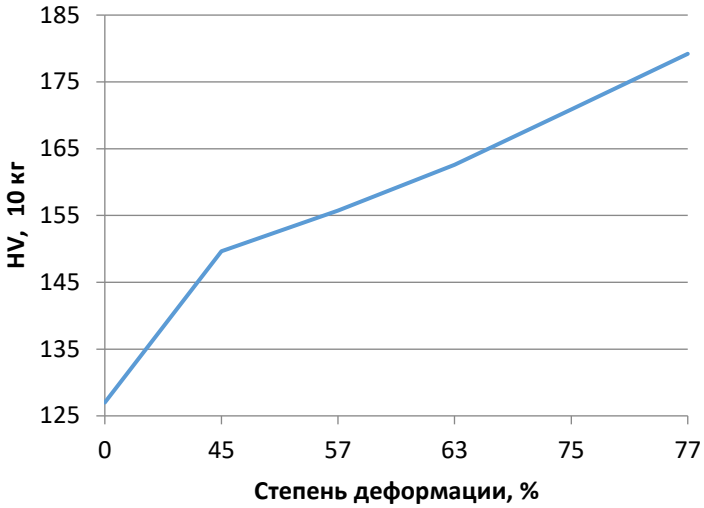


Рисунок 4.17 - Зависимость твердости (HV, 10 кг) титановой оболочки от степени деформации

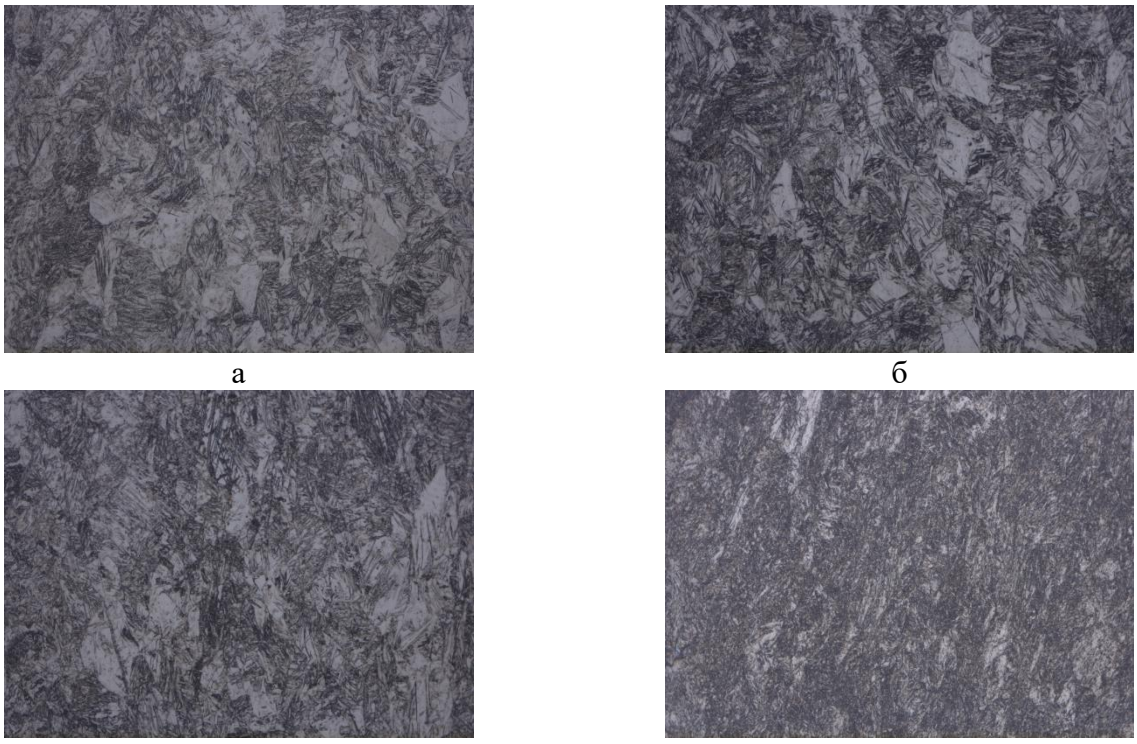


Рисунок 4.18 – Микроструктура продольного сечения титановой оболочки проводников при разных степенях деформации: а) 45%; б) 57%; в) 63%; г) 75%

Для определения оптимального режима промежуточного разупрочняющего отжига образцов проводников с титановой оболочкой провели ряд экспериментальных отжигов, режимы которых приведены в таблице 4.5. Температура отжига должна быть менее 600 °С для предотвращения образования сверхпроводящего соединения на этапах деформации, поскольку это может

привести к резкому снижению деформируемости и разрушению композита в процессе его изготовления. Все отжиги проводили в условиях вакуума с остаточным давлением 10^{-5} мм. рт. ст.

Таблица 4.5 - Режимы отжига образцов сверхпроводников с титановой оболочкой на разных этапах деформации

№ образца	Степень холодной деформации, %	Режим отжига	
1	45	550°С, 1ч	500°С, 1ч
2	57	500°С, 1ч	450°С, 1ч
3	63	500°С, 1ч	450°С, 1ч
4	75	500°С, 1ч	450°С, 1ч
5	76,5	500°С, 1ч	450°С, 1ч

В таблице 4.6 представлены результаты измерения твердости титановой оболочки на образцах проводников после отжига при различных температурах.

Таблица 4.6- Твердость титановой оболочки проводников на основе диборида магния

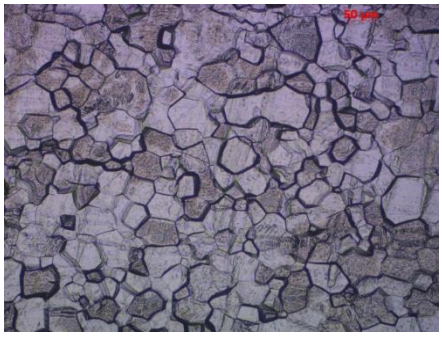
№ образца	Твердость до отжига (HV, 10 кг)	Твердость после отжига по режиму (HV, 10 кг)		
		550°С, 1ч	500°С, 1ч	450°С, 1ч
1	150±3	120±3	136±3	-
2	155±2	-	128±10	139±4
3	162±3	-	149±5	155±5
4	170±2	-	149±4	157±3
5	179±3	-	147±2	163±3

Анализ полученных значений твердости показывает, что после отжига при температуре 550 °С в течение 1ч твердость образца 1 уменьшается с 150±3 до 120±3, что соответствует твердости исходной титановой трубки. Значение твердости образца 2 (деформация ~ 57 %) близко к исходной твердости титановой трубки (HV 126) после отжига при температуре 500 °С в течение 1 ч. При снижении температуры отжига до 450°С и увеличении степени деформации до 76,5 % твердость титана возрастает примерно на 7-15 ед. по сравнению с твердостью после отжига при температуре 500 °С. Это вероятно связано с закреплением подвижных

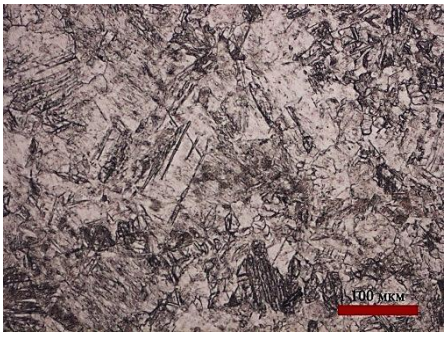
дислокаций в холоднодеформированном материале и в дислокационных стенках, возникающих при полигонизации во время отжига, атомами растворенных примесей[113].

Исследование микроструктуры образцов показывает, что полностью рекристаллизованной структуры нет ни на одном образце. На рисунке 4.19 а представлена структура поперечного сечения исходной титановой трубки после отжига при температуре 750 °С при длительности 1 ч. Микроструктура образца 1 после отжига при температуре 550°С в течение 1 ч представляет собой большое количество деформированных зерен, в теле которых наблюдаются как полосы двойникования, так и новые рекристаллизованные зерна (рисунок 4.19 б). Можно заключить, что микроструктура образца соответствует микроструктуре начала рекристаллизации. Характерная микроструктура образцов после отжига при температуре 500°С в течение 1ч представлена на рисунке 4.19 в, можно отметить уменьшение количества полос двойникования по сравнению с деформированной структурой. Микроструктура образцов после отжига при температуре 450 °С в течение 1 ч не отличается от структуры деформированного титана (рисунок 4.19 г).

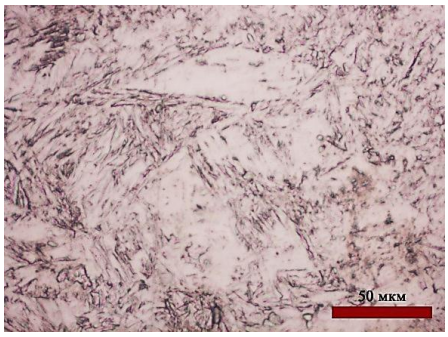
Таким образом, для разупрочнения титана предпочтительно использовать отжиг при 550-500°С. С другой стороны, при проведении этих отжигов важно не допустить образования сверхпроводящего соединения – MgB_2, поэтому наиболее предпочтительной температурой отжига является 500°С.



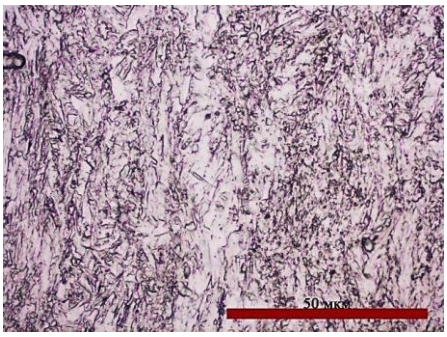
а



б



в



г

Рисунок 4.19 - Микроструктура продольного сечения титановой оболочки: а – после рекристаллизационного отжига при температуре 750°С в течение 1 ч; б- образца 1 после отжига при температуре 550 °С в течение 1 ч; в – образца 1 после отжига при температуре 500 °С в течение 1 ч; г- образца 4 после отжига при температуре 450 °С в течение 1 ч

При исследовании образцов одноволоконного сверхпроводника после проведения промежуточного отжига и последующей деформации до ~ 60% определили значение твердости титана перед следующим промежуточным отжигом. Оно равно (182±3) HV, что выше, чем у образцов, отобранных при волочении предварительно полностью рекристаллизованной трубки (таблица 4.7). Это связано с протеканием неполной рекристаллизации в материале при отжиге и последующим более интенсивным упрочнением титана. Величина твердости после отжига титановой оболочки после отжига по оптимизированному режиму составила (126±3) HV.

Исследование порошковой сердцевины сверхпроводника диаметром 1 мм после отжига по выбранному режиму показывает, что образования сверхпроводящего соединения MgB_2 не происходит (рисунок 4.20).

Таким образом, после отжига при температуре 550-500 °С твердость титановой оболочки снижается до значений, соответствующих полностью рекристаллизованному состоянию. Микроструктура продольного сечения после отжига при указанной выше температуре характерна для начала рекристаллизации.

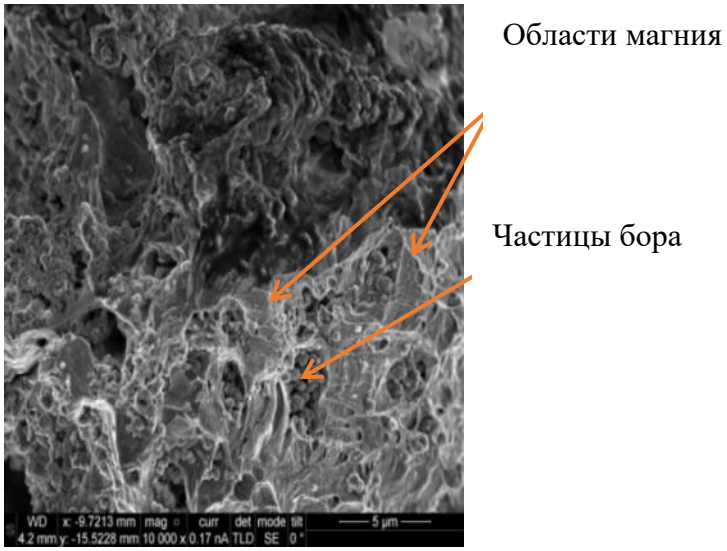


Рисунок 4.20 - Микроструктура излома проводника с титановой оболочкой диаметром 1 мм

По результатам проведенных исследований микроструктуры и механических свойств титановой оболочки на этапах деформации проводников на основе MgB_2 и после различных отжигов композита был определен оптимальный режим промежуточного разупрочняющего отжига – 500 °С, 1 ч в условиях вакуума.

Выводы к главе 4

1. Разработаны 3 конструкции одноволоконных сверхпроводников на основе диборида магния, изготовленных по методу «порошок в трубе», варианты *ex-situ* и *in-situ*. Разработанные конструкции характеризуются тем, что их внешняя оболочка выполнена из меди, а диффузионный барьер изготовлен из ниобия тремя разными способами:

- из свернутого тонкого листа;

- из цельнометаллической ниобиевой трубки;

-из предварительно изготовленной биметаллической Cu/Nb трубки.

2. Разработаны режимы изготовления и получены образцы одноволоконных сверхпроводников описанных конструкций.

3. На основе исследований микроструктуры границы раздела порошковая сердцевина/ниобиевый барьер полученных одноволоконных сверхпроводников на разных этапах деформации установлено, что степень разветвленности границы раздела практически одинакова при использовании цельнометаллической ниобиевой и биметаллической Cu/Nb трубок. При использовании ниобиевого барьера из свернутого тонкого листа, обнаружено затекание порошка под крайний ряд листа, что является недопустимым и затрудняет использование этого способа изготовления в дальнейшем.

4. Показано, что для исследованных в данной работе трех конструкций одноволоконных сверхпроводников с ниобиевым диффузионным барьером, предпочтительным является использование цельнометаллической ниобиевой трубки, в качестве диффузионного барьера, и внешней медной трубки, в качестве материала внешней медной стабилизационной оболочки.

5. Изучение микротвердости ниобиевого барьера на разных этапах деформации сверхпроводников показало, что ее величина увеличивается до 180-190 HV_{μ} при степени вытяжки 6,5.

6. Разработана конструкция одноволоконного сверхпроводника с цельной титановой оболочкой, маршрут его деформации и изготовлены образцы такого сверхпроводника.

7. Исследование твердости титановой оболочки в процессе деформации показало, что ее величина монотонно увеличивается, причем при достижении степени деформации 45 % твердость увеличивается от 126 до 150 HV, а затем темп нарастания уменьшается.

8. Показано, что после отжига при температуре 550-500 °С твердость титановой оболочки снижается до значений, соответствующих полностью рекристаллизованному состоянию. Микроструктура продольного сечения после отжига при указанной выше температуре характерна для начала рекристаллизации.

9. Установлено, что после отжига при температуре 500 °С в течение 1 ч одноволоконного сверхпроводника диаметром 1 мм с титановым барьером образования MgB_2 не происходит.

10. По результатам проведенных исследований микроструктуры и механических свойств титановой оболочки на этапах деформации сверхпроводников на основе MgB_2 и после различных отжигов композита был определен оптимальный режим ее промежуточного разупрочняющего отжига – 500 °С, 1 ч в условиях вакуума.

Глава 5. Исследование микроструктуры и свойств сверхпроводящей фазы MgB_2 в составе изготовленных одноволоконных композиционных сверхпроводников

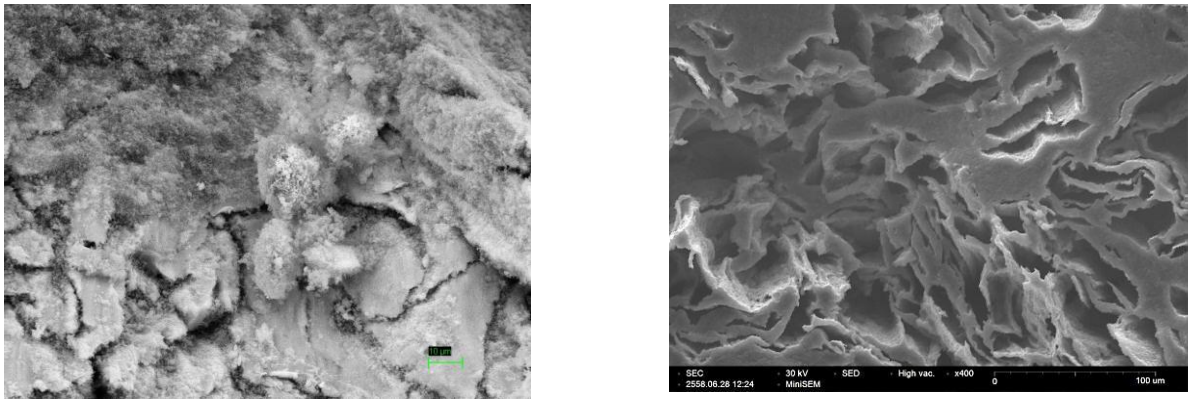
5.1. Микроструктура фазы MgB_2 в сверхпроводниках, изготовленных по методу *in-situ*

Для образования сверхпроводящего соединения стренды, полученные методом *in-situ,* как правило, термообрабатывают при температуре выше температуры плавления магния - 650 °С. Подбор оптимального режима термообработки сверхпроводников финального размера в зависимости от материалов, используемых в конструкции сверхпроводника, позволяет добиться их высокой токонесущей способности

Для исследования процесса образования MgB_2 в сверхпроводниках №1 и 3 диаметром 1 мм, оболочка которых выполнена из Cu/Nb и Ti, соответственно, провели серию термообработок при температуре 650 °С и длительности 0,25 ч, 0,5 ч и 1 ч.

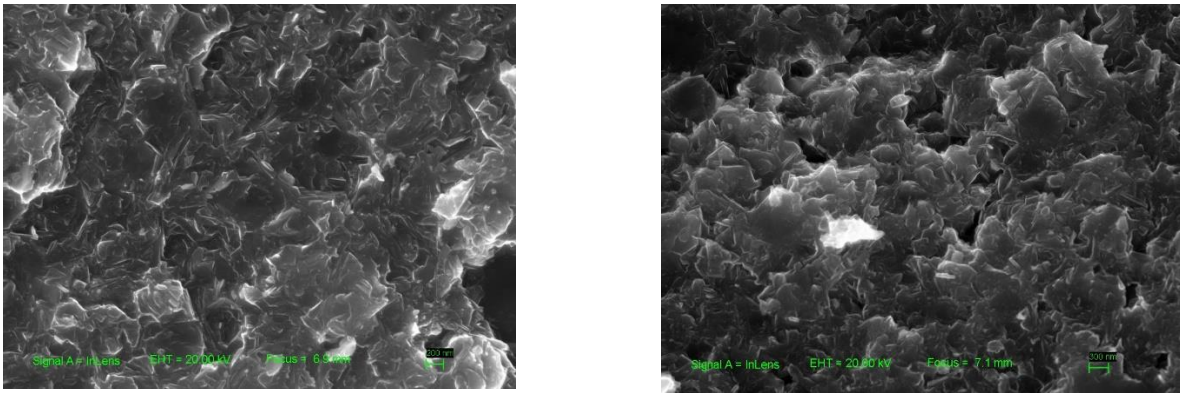
Микроструктура излома порошковой сердцевины сверхпроводника №1 представляет собой уплотненную порошковую смесь из частиц магния и бора, которые отчетливо различимы на изображениях, полученных с помощью растровой электронной микроскопии (рисунок 5.1 а). После термообработки при температуре 650°С в течение 0,25ч излом порошковой сердцевины представляет собой плотные участки синтезированного соединения, разделенные порами. Образование пор связано с уменьшением объема порошковой смеси при протекании реакции: $Mg+2B \rightarrow MgB_2$. Отдельных частиц магния не обнаружено. Микроструктура характерна для хрупкого разрушения. Показано, что термообработки в течение 0,25ч достаточно для превращения большей части порошковой смеси из Mg и B в MgB_2. Увеличение продолжительности термообработки до 0,5 ч приводит к увеличению частиц MgB_2 от 390 до 450 нм и

образованию пор между отдельными частицами и конгломератами из них (рисунок 5.2).



а б

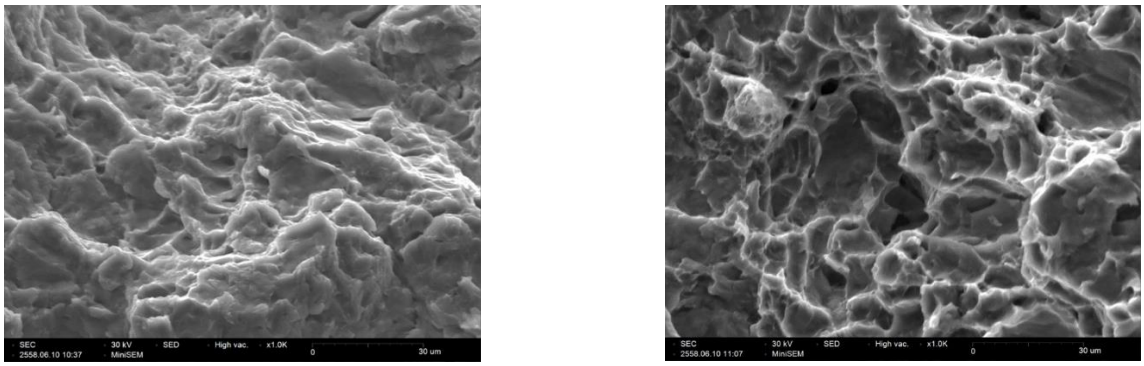
Рисунок 5.1- СЭМ-изображение излома сверхпроводника №1 до (а) и после термообработки 650 °С, 0,25 часа (б)



а б

Рисунок 5.2 - СЭМ-изображение керамической сердцевины сверхпроводника № 1 после термообработки 650 °С, 0,25 ч (а) и 650°С, 0,5ч (б)

Микроструктура порошковой сердцевины сверхпроводника №3 после термообработки по режиму 650 °С, 0,25ч другая по сравнению с микроструктурой излома сверхпроводника №1. Следствием этого является наличие непрореагировавшего пластичного магния внутри сверхпроводника с титановой оболочкой. Увеличение длительности отжига с 0,25 до 0,5 ч привело к увеличению размеров частиц MgB_2 с 7–8 нм до 17–20 нм. (рисунок 5.3) Излом характеризуется вязким разрушением и отсутствием пористости даже после отжига в течение 0,5 ч. Только после термообработки при 700 °С, 1ч на наблюдется явная пористость.



а б

Рисунок 5.3 - СЭМ-изображение микроструктуры излома проводника №3, термообработанного по режимам: 650 °С, 0,25 ч (а) и 650°С, 0,5ч (б)

Таким образом, при температуре, близкой к температуре плавления магния, процесс образования MgB_2 в сверхпроводнике №1 с оболочкой из ниобия и меди проходит более интенсивно по сравнению со сверхпроводником № 3, оболочка которого выполнена из титана. Анализ микроструктуры керамической сердцевины исследуемых образцов показал, что внутри частиц MgB_2 сверхпроводника №1 можно различить «игольчатое» строение (рисунок 5.2), в проводнике №3 такой особенности не обнаружено. Это связано с особенностями синтеза MgB_2. Различие в кинетике образования MgB_2 в исследованных сверхпроводниках вероятно обусловлено различным количеством примесей в порошковых сердцевинах. Если на поверхности кристаллов имеются адсорбированные частицы или примесные атомы, например MgO, снижающие порог образования зародышей, то критическое переохлаждение для начала роста кристаллов может снизиться. Это приведет к появлению на поверхности большой плотности зародышей и интенсивному росту кристалла. В сверхпроводниках основными примесными атомами являются атомы кислорода. Использование оболочки из титана, как в сверхпроводнике №3, позволяет снизить его содержание в порошковой сердцевине, поскольку титан обладает высоким сродством к кислороду в отличие от ниобия. В связи с этим в порошковой сердцевине сверхпроводника №1 примесных атомов кислорода больше и процесс образования диборида магния идет интенсивнее. Однако большое количество кислорода приводит к образованию большего количества

оксида магния, а значит, образующееся соединение MgB_2 будет нестехиометричным.

Результаты рентгенофазового анализа порошковой сердцевины сверхпроводника №1 (таблица 5.1) показывают, что после отжига в течение 0,25 ч основная часть магния превращается в сверхпроводящее соединение. В следующие 0,25ч процесс синтеза идет медленнее – количество оставшегося магния сокращается с 5 до 3%. Малое количество оксида магния, находящееся в керамике, не определятся методом рентгеновского анализа.

Таблица 5.1 - Результаты количественного рентгеновского анализа сверхпроводника №1 после термообработки по различным режимам

Режим термообработки	Доля фаз, %		Параметры фазы MgB_2				
	MgB_2	Mg	*a*, Å	*c*, Å	*c/a*	β_{110}, град.	β_{102}, град.
650 °C, 0,25ч	20	5	3,084	3,498	1,134	0,38	0,63
650 °C, 0,5ч	27	3	3,083	3,500	1,135	0,33	0,45

Анализ рассчитанных параметров кристаллической решетки показывает, что параметр ***a***, который определяется расстоянием между атомами Mg в базисной плоскости (0001), в пределах погрешности измерения не меняется при увеличении длительности термообработки, а параметр ***c***, т.е. расстояние между базисными плоскостями, в которых чередуются плоскости, заполненные атомами Mg и B, увеличивается. Известно, что параметр ***c*** возрастает с повышением степени переработки исходной смеси в сверхпроводящую фазу MgB_2. Это указывает на возрастание количества диборида магния увеличении длительности термообработки, при этом состав фазы стремится к стехиометрическому. Соотношение ***c/a*** в кристаллической решетке MgB_2 исследованных образцов меньше, соответствующего стехиометрическому 1,142, что свидетельствует об образовании не полностью стехиометрического соединения внутри сверхпроводника.

5.2. Критические свойства сверхпроводников, изготовленных по методу *in-situ*

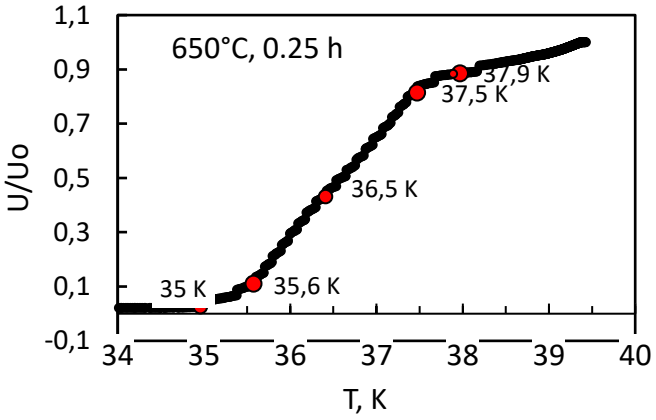
В работе проведены измерения критической температуры сверхпроводников. Вольт — температурные кривые (ВТК) сверхпроводника №1, представленные на рисунке 5.4, свидетельствуют об увеличении стехиометричности MgB_2 при возрастании времени термообработки. При увеличении длительности отжига с 0,25 до 0,5 ч размытие ВТК сверхпроводника №1 уменьшается с 2,3 до 0,58 К, что свидетельствует о возрастании однородности MgB_2 и согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

Максимальная величина критической температуры (T_c) составляет 37,26 К, что ниже теоретической температуры перехода для соединения MgB_2. Это вероятно связано с присутствием остаточного магния (таблица 5.1) в керамической сердцевине и образованием тончайших слоев оксида магния на поверхности частичек, наличие которых не определятся методом рентгеновского анализа.

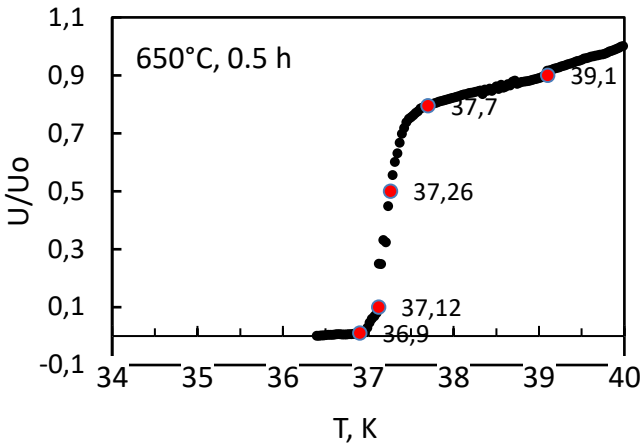
В сверхпроводнике с титановой оболочкой после термообработки при температуре 650 °С в течение 1ч T_c выше по сравнению с T_c сверхпроводника №2 и составляет 37,65 К (рисунок 5.4 в). Это вероятно связано с тем, что титановая оболочка активно связывает кислород, препятствуя образованию оксида магния и способствует образованию MgB_2, состав которого близок к стехиометрическому.

Диапазон сверхпроводящего перехода сверхпроводника №3 практически не зависит от длительности отжига при температуре 650 °С и составляет 1,1 К.

(а)



(б)



(в)

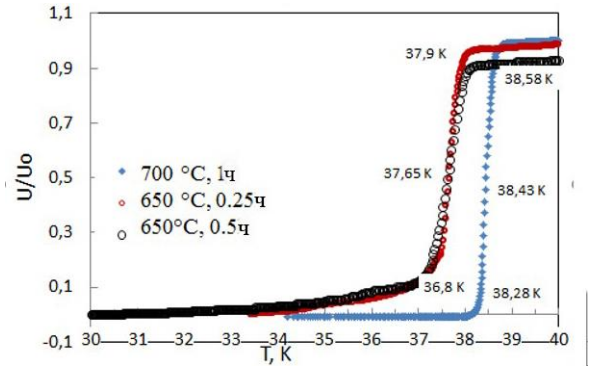


Рисунок 5.4 – Вольт - температурные кривые сверхпроводника №1 (а, б), сверхпроводника №3 (в) (U- значение напряжения в данной точке, U_0 – максимальное значение напряжения в данном сверхпроводящем переходе)

Увеличение температуры отжига с 650 до 700 °С при длительности термообработки до 1 ч приводит к возрастанию критической температуры сверхпроводнике №3 до 38,43 К и уменьшению размытия ВТК до 0,6 К. ВТК сверхпроводника №1, термообработанного при температуре 700 °С в течение 1ч, характеризуется размытием 0,76 К и температурой сверхпроводящего перехода – 38,1 К. Эти значения близки к критической температуре – 39 К соединения MgB_2 и свидетельствует о полном протекании синтеза внутри сверхпроводника.

Измерения критического тока (I_c) изготовленных сверхпроводников №1 и №2 диаметром 1 мм проводили после отжига при температуре 650°С в течение 1 ч в среде аргона. Плотность критического тока оценивали при напряженности электрического поля 0,1мВ/см. Результаты представлены в таблице 5.2

Таблица 5.2 - I_c и J_c порошковой сердцевины сверхпроводников №1 и №2 после термообработки при температуре 650 °С в течение 1 ч при температуре 4,2К

Магнитное поле, Тл	Сверхпроводник №1			Сверхпроводник №2		
	I_c, А		J_c, А/мм^2	I_c, А		J_c, А/мм^2
	$I_{c0,1}$	I_{c1}		$I_{c0,1}$	I_{c1}	
0	585	679,8	3464,4	458	469	4267,5
1	142,9	236,4	1204,6	13,9	19,9	181
2	67,2	135,0	688,4	5,6	9,1	82,8
3	36,3	85,7	436,7	2,9	5,1	46,4
4	20,3	56,8	289,4	1,6	2,9	-

Анализ полученных данных показывает, что в собственном магнитном поле J_c сверхпроводника №2 на ~ 700 А/мм^2 выше, чем у сверхпроводника № 1. При возрастании магнитного поля I_c сверхпроводника №1 уменьшается быстрее, чем у сверхпроводника №2. Это связано с составом исходной порошковой смеси (таблица 4.1, глава 4). Избыток магния, заложенный в порошковую смесь сверхпроводника №1, компенсирует испарение магния во время синтеза и обеспечивает полное использование всего порошка бора для синтеза сверхпроводящего соединения MgB_2. Кроме этого, частицы непрореагировавшего магния служат дополнительными центрами пиннинга, что способствует увеличению J_c при возрастании магнитного поля.

Повышение температуры термообработки сверхпроводника №1 с 650 до 670 °С приводит к снижению его токонесущей способности, что вероятно связано с увеличением размеров зерен сверхпроводящей фазы. С уменьшением температуры синтеза до 640 °С J_c снижается практически в два раза во всем диапазоне магнитных полей (рисунок 5.5). Вероятно, процесс синтеза сверхпроводящей фазы при этой температуре идет медленнее, чем при температуре плавления магния, и за 1 час образуется меньшее количество MgB_2, состав которого не является стехиометрическим. Увеличение времени термообработки сверхпроводника №2 с 1ч до 5ч при температуре 650 °С приводит к возрастанию критического тока, что связано с более полной проработкой исходной смеси порошков магния и бора, а также синтезом более стехиометричного соединения MgB_2 (рисунок 5.6).

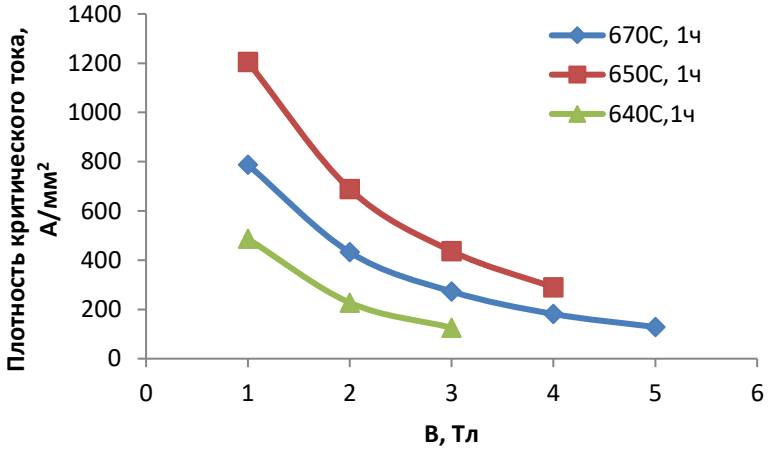


Рисунок 5.5 – Зависимость плотности критического тока сверхпроводника №1 от величины магнитного поля после разных режимов термообработки

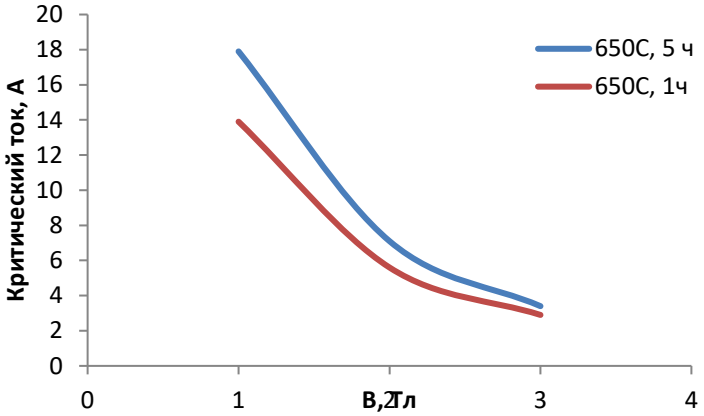


Рисунок 5.6 – Зависимость критического тока сверхпроводника №2 от величины магнитного поля после разных режимов термообработки

С целью определения изменения токонесущей способности сверхпроводников в течении времени хранения после изготовления были проведены термообработка образцов сверхпроводников №1 и 2 по режиму 650 °С, 1 ч по истечению четырех лет после изготовления. Оценка J_c в собственном магнитном поле при температуре 4,2 К после отжига показала, что токонесущая способность сверхпроводников снизилась ~2 раза. Это связано с увеличением доли влаги при хранении в порошковой сердцевине, а значит увеличением доли несверхпроводящего оксида магния в сверхпроводнике в процессе термообработки. Показано, что токонесущая способность сверхпроводников №1 и 2 снижается при увеличении температуры измерения, при этом J_c сверхпроводника №1 выше во всем интервале измеренных температур ~ 2,5 раза (рисунок 5.7).

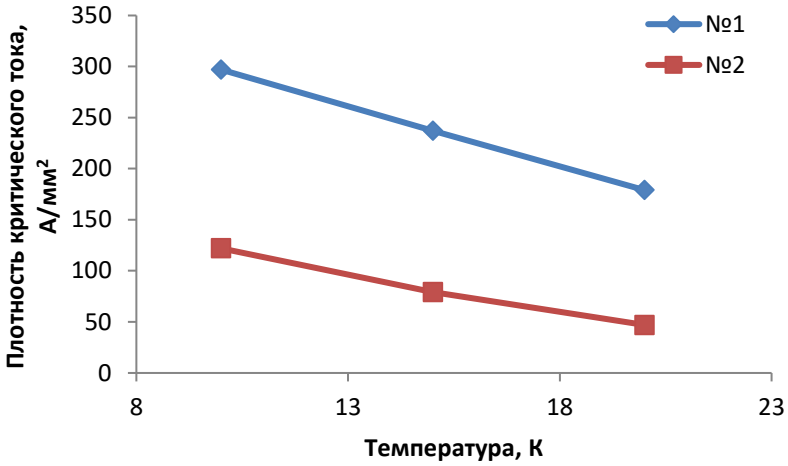


Рисунок 5.7 – Зависимость плотности критического тока сверхпроводников №1 и 2 от температуры измерения

5.3. Микроструктура сверхпроводников, изготовленных по методу *ex-situ*

После изготовления сверхпроводник №4 финального диаметра подвергали термообработке при температурах 750, 850, 900 и 1000 °С для спекания отдельных частиц MgB_2 между собой. Микроструктура излома порошковой сердцевины до и после термообработки при температурах 750, 850 °С одинакова. При анализе микроструктуры обнаружено, что размер частиц порошка снижается: размер частиц исходного порошка составлял 10-15 мкм, а в проводнике диаметром 1 мм - 1-3 мкм, а отдельные частицы имеют гораздо меньший размер до 500 нм (рисунок 5.8).

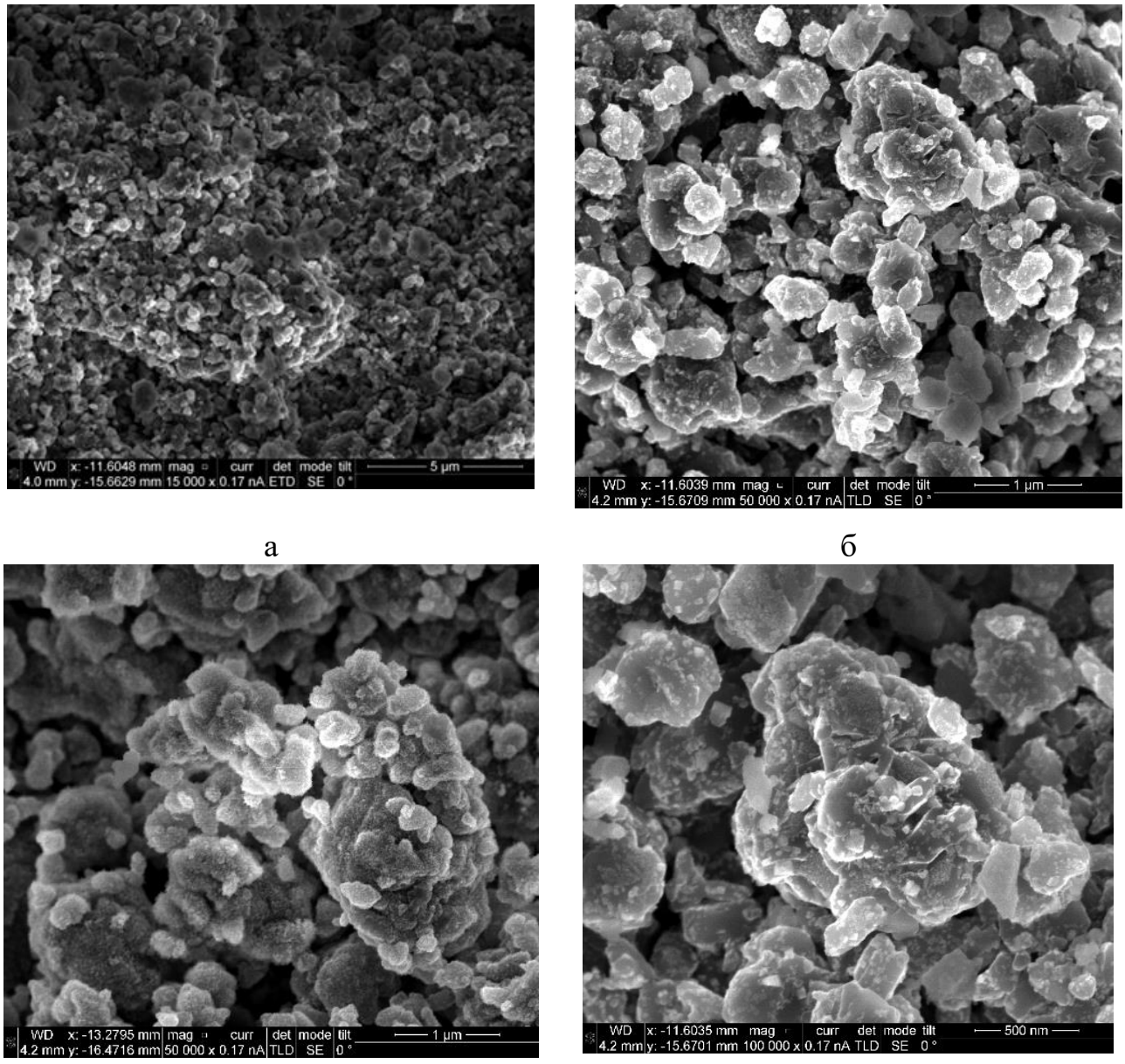
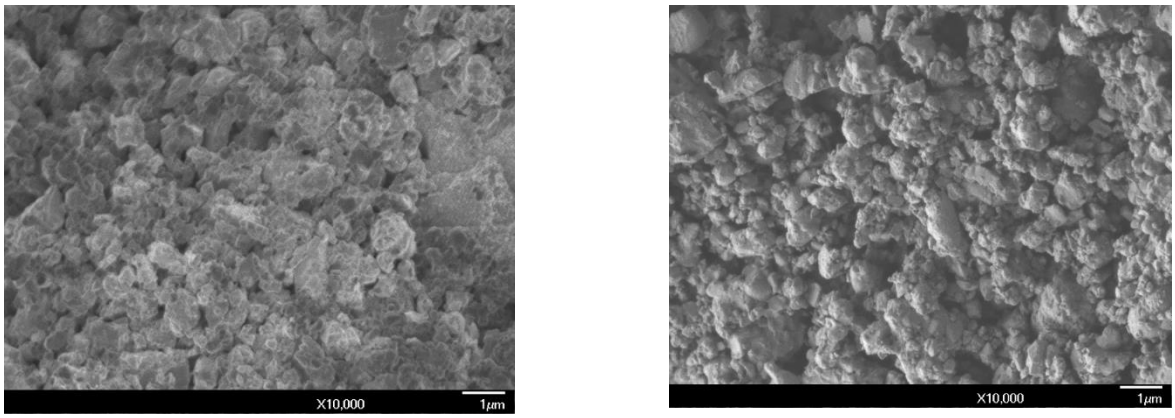


Рисунок 5.8 - СЭМ изображение порошковой сердцевины в сверхпроводнике№4 после термообработки при температуре 900 °С в течение 0,5ч (а, б, г) и 1 ч (в)

Увеличение длительности термообработки с 0,5 до 1 ч при температуре приводит к объединению частиц MgB_2 в агломераты. Внутри частиц структура меняется: если после термообработки в течение 0,5ч частицы имели игольчатое строение, то через 0,5ч последующего отжига этого не наблюдается (рисунок 5.8 в и г). Микроструктура порошковой сердцевины сверхпроводника №5 до и после термообработки при температуре 900 °С сходна, размер частиц практически одинаков (рисунок 5.9).



а б

Рисунок 5.9 - СЭМ изображение порошковой сердцевины в сверхпроводнике№5 до отжига (а) и после отжига при температуре 900°С в течение 1 ч (б)

Анализ параметров кристаллической решетки MgB_2 в сверхпроводнике №4 (таблица 5.3) показывает, что идеальное стехиометрическое соотношение атомов магния и бора наблюдается только до и после термообработки при 750 °С, когда отношения ***c/a*** равно 1,142. С увеличением температуры параметр ***c*** кристаллической решетки уменьшается, что может свидетельствовать о начале распада сверхпроводящего соединения и образовании оксида магния, а в последующем, и высших боридов. Интегральное уширение максимума (110), межплоскостное расстояние определяется параметром ***a***, практически не зависит от режима термообработки стренда. Однако уширение пика (102), межплоскостное расстояние которого зависит как от ***a***, так и от ***c,*** увеличивается с уменьшением количества фазы. Этот результат может быть объяснен—неоднородностью распределения атомов бора в кристаллической решетке MgB_2 и началом распада сверхпроводящего соединения.

Таблица 5.3 – Результаты количественного рентгеновского анализа порошковой сердцевины сверхпроводника №4 после термообработки по разным режимам

Режим термообработки	Доля фаз, %				Параметры фазы MgB_2				
	Cu	Nb	MgB_2	MgO	*a*, Å	*c*, Å	*c/a*	β_{110}, град.	B_{102}, град.
До термообработки	53	12	35	-	3,086	3,525	1,142	0,33	0,41
750 °C, 1 ч	50	10	40	-	3,081	3,520	1,142	0,35	0,28
850 °C, 1 ч	53	10	37	-	3,085	3,514	1,139	0,36	0,38
900 °C, 30 мин	53	10	37	7	3,083	3,500	1,135	0,33	0,45

5.4. Критические свойства сверхпроводников, изготовленных по методу *ex-situ*

Вольт – температурные кривые сверхпроводника №4 в зависимости от режима термообработки представлены на рисунке 5.10. Анализ приведенных кривых показывает, что сверхпроводник №4 имеет переход из нормального в сверхпроводящее состояние только после термообработки при температуре 900 °C, критическая температура равна 37,5 К. В сверхпроводниках, термообработанных при более низких температурах, переход в сверхпроводящее состояние отсутствует, несмотря на то, что данные рентгеновского анализа показывают присутствие стехиометрического MgB_2. Обнаруженное несоответствие связано с эффектом слабых связей в сверхпроводниках, изготовленных методом *ex-situ*. Оксид магния, расположенный на поверхности исходных частиц MgB_2, приводит к ослаблению связности между частицами. Известно, что слабые межгранульные связи существенно ограничивают критический ток в керамических высокотемпературных сверхпроводниках, в сверхпроводниках на основе MgB_2 также наблюдают межгранульное сопротивление. Проведение термообработки при температурах, вплоть до 900 °C, приводит к снижению негативного влияния слабых связей. При этом нужно существенно ограничивать ее длительность, чтобы избежать процесса распада MgB_2 и не допустить образования несверхпроводящих боридов.

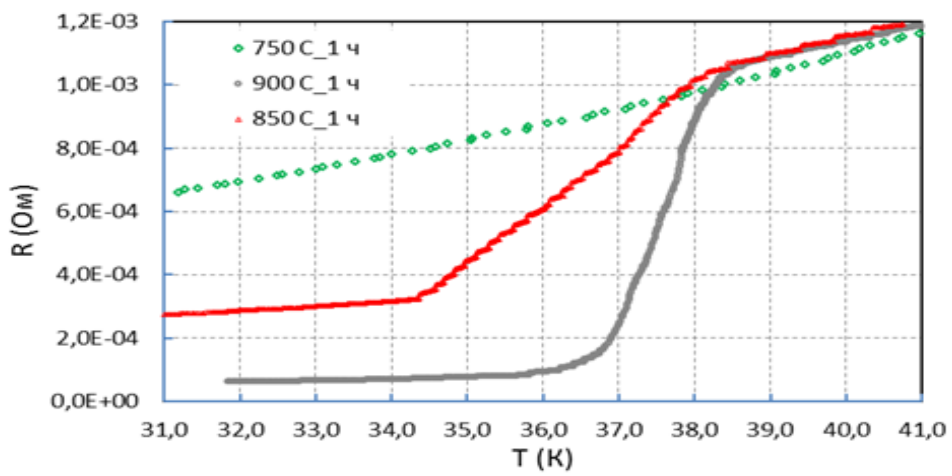
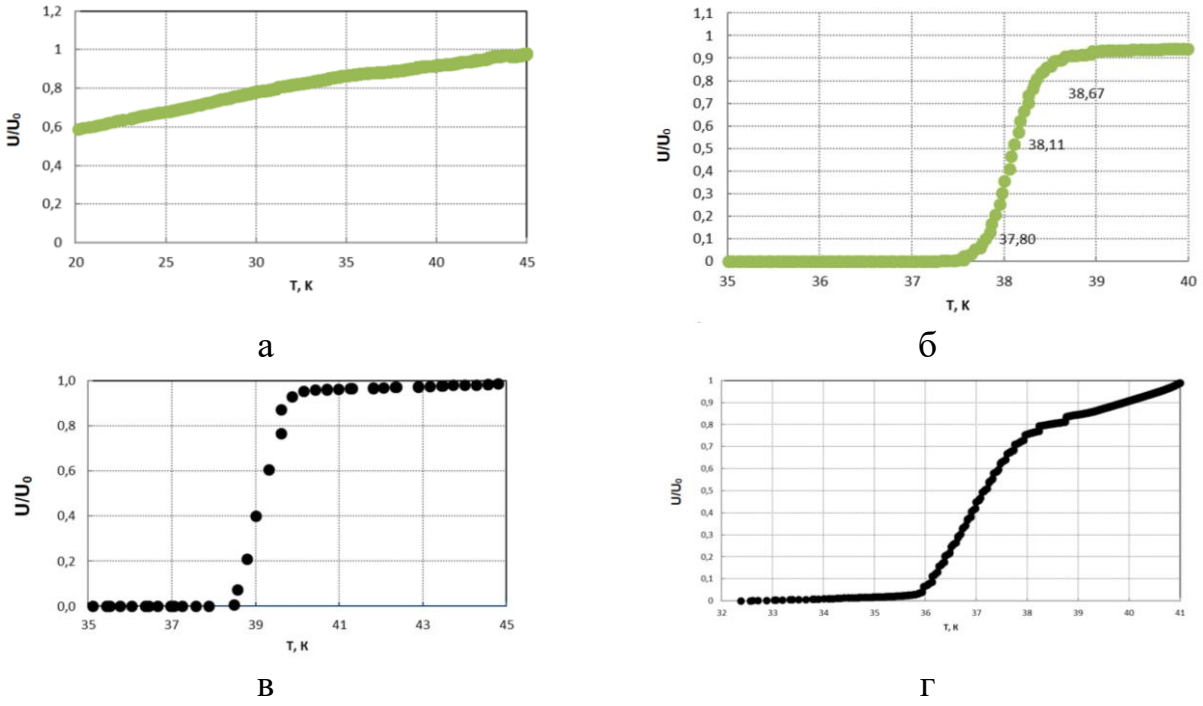


Рисунок 5.10 – Зависимость сопротивления от температуры сверхпроводника №4 после термообработок по различным режимам

В сверхпроводнике №5 наблюдается сходная картина: сверхпроводящий переход четко виден только после термообработки при температуре 900°С в течение 1ч, критическая температура составляет 38,11 К (рисунок 5.10). Увеличение температуры отжига до 1000 °С приводит к дальнейшему увеличению T_c до 39 К, что является теоретической температурой перехода MgB_2 в сверхпроводящее состояние, к снижению T_c сверхпроводника №4 на 0,5 К и значительному размытию его вольт – температурного перехода. Это указывает на дальнейший распад сверхпроводящего соединения в сверхпроводнике №4 и образование несверхпроводящих боридов. Увеличение критической температуры с повышением температуры термообработки в сверхпроводнике №5 связано с образованием более стехиометричного MgB_2. В п. 5.1. показано, что низкая теплопроводность титана по сравнению с медью и ниобием приводит к более медленным процессам образования MgB_2 и для синтеза сверхпроводящего соединения требуется более высокая температура термообработки.



а б в г

Рисунок 5.11– Вольт – температурные кривые сверхпроводника №5 после термообработок по режиму 750°С, 1ч (а), 900°С, 1ч (б), 1000°С, 1ч (в), и сверхпроводника №4 после термообработки по режиму 1000°С, 1ч (г)

Анализ петель намагниченности образцов сверхпроводников №4 и №5 показал, что при использовании ниобия в качестве диффузионного барьера плотность критического тока в собственном магнитном поле при температуре 5,5 К резко увеличивается. В связи с этим, при температуре 5,5 К оценить плотность критического тока MgB_2 можно только в поле выше 0,25 Тл.

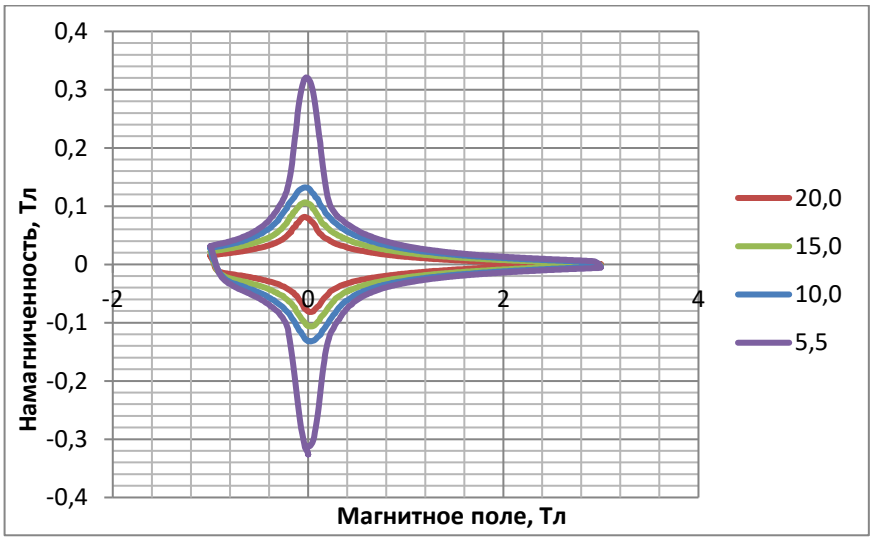


Рисунок 5.12 - Петли намагниченности сверхпроводника №4, термообработанного по режиму 1000 °С, 1ч, при температурах измерения 20К, 15К, 10К и 5,5К

Таблица 5.4 - Плотность критического тока MgB_2 образца сверхпроводника №4, термообработанного по режиму 1000 °С, 1ч (А/мм^2)

Магнитное поле, Тл	Температура измерения, К			
	5,5	10	15	20
0	2031*	830	665	503
0,5	383	317	241	170
1	200	172	135	91
1,5	128	110	83	51
2	86,5	72,5	51	25
2,5	58	46	27,3	8
*- с учетом вклада Nb барьера				

Оценка плотности критического тока сверхпроводника №4 при температурах 5,5; 10; 15; 20 К представлена в таблице 5.4, а сверхпроводника №5 – в таблице 5.5. Показано, что плотность критического тока сверхпроводника №5 увеличивается ~ в 2,5-2,7 раза при повышении температуры термообработки с 900 до 1000 °С. Следует отметить, что Jc сверхпроводника №5 выше во всем диапазоне температур измерения ~ 10%, чем у сверхпроводника №4 после одинакового режима термообработки. Это может быть связано с увеличением связности между частицами диборида магния в процессе синтеза между магнием и бором, находящимися в исходном порошке, а также присутствием частиц примесных фаз в порошковой сердцевине, которые являются центрами пиннинга флюксоидов

магнитного потока и, тем самым, способствуют увеличению плотности критического тока.

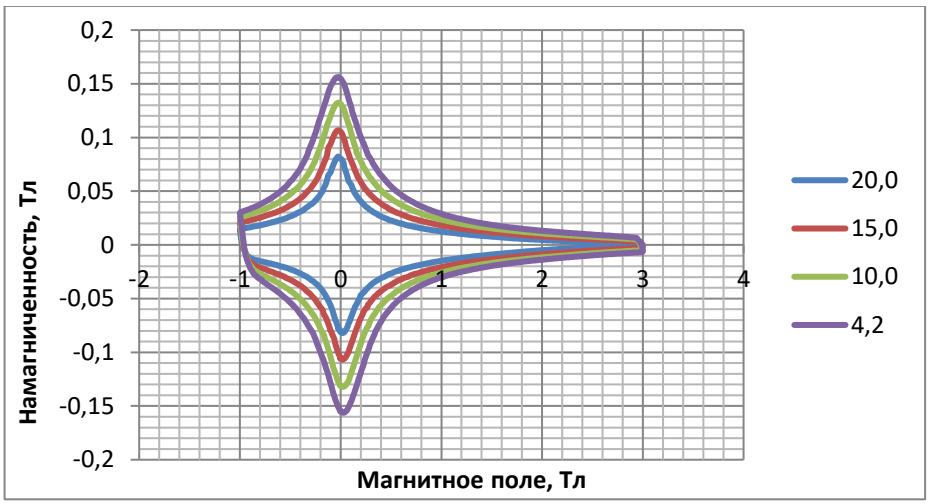


Рисунок 5.13 - Петли намагниченности сверхпроводника №5, термообработанного по режиму 1000 °С, 1ч, при температурах измерения 20К, 15К, 10К и 5,5К

Таблица 5.5 - Плотность критического тока MgB_2 образцов сверхпроводника №5 после термообработки (А/мм^2)

Магнитное поле, Тл	Режим термообработки образцов: 900 °С, 1ч				Режим термообработки образцов: 1000 °С, 1ч			
	Температура измерений, К							
	4,2	10	15	20	4,2	10	15	20
0	431	353	272	197,5	1061	900,3	722,3	561,4
0,5	142	111	82	56	387	310	237	169,4
1	76	62	46	30,5	265	170	133,5	93,4
1,5	50	40	30	18,1	131	110,6	86,6	57
2	35	28	19,5	9,5	92,4	77	57,5	33
2,5	25	19	12	4	66,4	53,4	36	16,5

Выводы к главе 5

1. Установлено, что микроструктура порошковой сердцевины сверхпроводников № 1, 2 на основе диборида магния с ниобиевым диффузионным барьером, изготовленных по методу «порошок в трубе», вариант *in-situ*, после термообработки при температуре 650°С в течение 15 мин представляет собой соединение MgB_2.

2. Показано, что оптимальной температурой термообработки сверхпроводников с ниобиевым диффузионным барьером, изготовленных по методу «порошок в трубе», вариант *in-situ*, является 650°С.

3. Установлено, что для достижения максимальных значений критического тока сверхпроводников с ниобиевым диффузионным барьером, изготовленных по методу «порошок в трубе», вариант *in-situ*, в интервале магнитных полей от 1 до 3 Тл длительность термообработки при температуре 650°С должна составлять не менее 5 часов.

4. Показано, что критический ток образца, порошковая сердцевина которого имела избыток магния (на 10 % над стехиометрическим соотношением магний/бор), выше в диапазоне температур измерений от 4,2 до 20 К, чем у образца со стехиометрическим соотношением магния и бора.

5. Показано, что критическая температура образца с титановой оболочкой, полученного методом «порошок в трубе» *in- situ* составляет 38,5 К после термообработки при температуре 700°С, 1ч.

6. Установлено, что титан, используемый в качестве материала барьера, в процессе синтеза активно взаимодействует с кислородом, который присутствует в порошковой сердцевине сверхпроводника. Это приводит к образованию меньшего объема несверхпроводящих примесных фаз, таких как оксид магния, в процессе синтеза, и способствует образованию MgB_2 более стехиометрического состава с более высокой критической температурой.

7. Показано, что критическая температура сверхпроводников, полученных методом «порошок в трубе» вариант *ex-situ*, после термообработки при

температуре 900°С, 1ч составляет 37,5 и 38,11 К при использовании ниобиевого диффузионного барьера и титановой оболочки, соответственно.

8. Показано, что термообработка сверхпроводника с титановой оболочкой, полученного методом «порошок в трубе» вариант *ex-situ,* при температуре 1000 °С позволяет преодолеть негативное влияние межгранульных слабых связей и достичь значений инженерной плотности критического тока при температуре 4,2 К в собственном магнитном поле 1061 А/мм^2.

Заключение

1. Разработаны 3 конструкции одноволоконных сверхпроводников на основе диборида магния, изготовленных по методу «порошок в трубе», варианты *ex-situ* и *in-situ*. Разработанные конструкции характеризуются тем, что их внешняя оболочка выполнена из меди, а диффузионный барьер изготовлен из ниобия тремя разными способами:

- из свернутого тонкого листа;

- из цельнометаллической ниобиевой трубки;

-из предварительно изготовленной биметаллической Cu/Nb трубки.

2. Разработаны режимы изготовления и получены образцы одноволоконных сверхпроводников описанных конструкций.

3. Показано, что для исследованных в данной работе трех конструкций одноволоконных сверхпроводников с ниобиевым диффузионным барьером, предпочтительным является использование цельнометаллической ниобиевой трубки, в качестве диффузионного барьера, и медной трубки, в качестве материала внешней медной стабилизационной оболочки.

4. Показано, что оптимальной температурой термообработки сверхпроводников с ниобиевым диффузионным барьером, изготовленных по методу «порошок в трубе», вариант *in-situ,* является 650 °С. Установлено, что для достижения максимальных значений критического тока таких сверхпроводников в интервале магнитных полей от 1 до 3 Тл длительность термообработки при температуре 650 °С должна составлять не менее 5 часов.

5. Разработана конструкция, режим изготовления и получены образцы одноволоконных сверхпроводников методом «порошок в трубе» вариант *in-situ,* оболочка которых выполнена из титана.

6. Исследование твердости титановой оболочки в процессе деформации показало, что ее величина монотонно увеличивается, причем при достижении степени деформации 45 % твердость увеличивается от 126 до 150 HV, а затем темп нарастания уменьшается.

7. При волочении сверхпроводников с титановой оболочкой для снятия деформационного упрочнения рекомендовано проводить через каждые 60% деформации промежуточные отжиги при температуре 500 °С, в течение 1 ч в условиях вакуума. Разработанный режим позволяет не допустить образования сверхпроводящего соединения на этапах волочения.

8. Показано, что оптимальной температурой синтеза сверхпроводящего соединения в сверхпроводниках с титановым барьером – является 700 °С. После термообработки при указанной температуре значение T_c сверхпроводника составляет 38 К, что почти равно критической температуре чистого сверхпроводящего соединения – 39 К. В процессе синтеза сверхпроводящего соединения при температурах 650-700 °С титан активно взаимодействует с кислородом, что позволяет получить высокую критическую температуру сверхпроводника за счет уменьшения доли примесных фаз в синтезированном соединении.

9. Исследовано влияние условий предварительного компактирования, температуры и длительности термообработки на синтез фазы MgB_2, необходимой для изготовления сверхпроводников по варианту *ex-situ*. Рекомендованы следующие режимы – температура термообработки 750 °С, длительность - 1ч, давление предварительного прессования - 640 МПа.

10. Разработана конструкция и режимы изготовления композиционных сверхпроводников, получаемого методом «порошок в трубе», вариант *ex-situ*. Показано, что их критическая температура после термообработки при температуре 900°С, 1ч составляет 37,5 и 38,11 К при использовании ниобиевого диффузионного барьера вместе с медной стабилизирующей оболочкой и титановой оболочки, соответственно.

11. Показано, что термообработка сверхпроводников, полученных методом «порошок в трубе» с использованием смеси порошков диборида магния, магния и бора, при температуре 1000 °С позволяет преодолеть негативное влияние межгранульных слабых связей и достичь значений плотности критического тока при температуре 4,2 К в собственном магнитном поле 1061 А/мм^2.

Список литературы

1. Кузьма Ю.Б. Кристаллохимия боридов/ Ю. Б. Кузьма. - Львов: Вищашк: изд-во при Львов. ун-те, 1983. - 160 с.

2. Ивановский, А. Сверхпроводящий MgB_2 и родственные соединения: синтез, свойства, электронная структура/ А. Ивановский// Успехи химии. - 2001. - т. 70, № 9

3. Canfied, P. C. Crabtree, G.W. Magnesium diboride: better late than never// Physics Today. - 2003.

4. Самсонов, Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В.А. Неронов. – М.: Атомиздат, 1975.-379с.

5. Prikhna, T. Structure and Properties of Bulk MgB_2/ World Scientific Series in Applications of Superconductivity and Related Phenomena, MgB_2 Superconducting Wires. – 2016. - с.131-157

6. Nagamatsu, J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride/ Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., Akimitsu J.// Nature. – 2001. - № 410

7. Аншукова, Н.В. Аномалии теплоемкости и теплопроводности MgB_2 при низких температурах/ Н.В. Аншукова, Б.М. Булычев, А.И. Головашкин, Л.И. Иванова// Физика твердого тела. - 2003.- , т. 45, № 7, с. 1153-1158

8. Buzea, C. Review of superconducting propoties of MgB_2/ T.Yamashita, C. Buzea//Superconductor Science and Technology. – 2001.- vol. 14, № 11

9. Красносвободцев, С.И. Зависимость верхнего критического магнитного поля от дефектности и параметры электронной структуры MgB_2/А.В. Варлашкин, А.И. Головашкин, Н.П. Шабанова, С.И. Красносвободцев// Физика твердого тела. – 2005. - т. 47, № 9, с. 1541-1545

10. Гриненко. В. Верхнее критическое поле ячеистого диборида магния /В. Гриненко// Письма в ЖЭТФ – 2007. - т. 85, № 12, с. 756-760

11. Шабанова, Н.П. Взаимосвязь критического магнитного поля и остаточного удельного сопротивления в двухзонном сверхпроводнике MgB_2/ А.И. Головашкин, Н.П. Шабанова. – 2009. - т. 51, № 4, с. 637-642

12. Method for manufacturing MgB_2 intermetallic Superconductor wires: patent 6687975 B2 USA. № 10/085748; заявл. 28.02.2002: опубл. 10.02.2004. URL: https://patents.justia.com/assignee/hyper-tech-research-inc (дата обращения 30.06.2019)

13. Park, E.C. Fabrication of C doped MgB_2 wire using mixture of in-situ and ex-situ powders/ E.C. Park, J.H. Shim, S.M. Hwang et al // IEEE transactions on applied superconductivity.- 2009.- т. 19, № 3

14. Nakane, T. Fabrication of Cu-sheated MgB_2 wire with high Jc-B performance using a mixture of in-situ and ex-situ PIT techniques/ K. Takahashi, H. Kitaguchi, H. Kumakura, T. Nakane// Physica C. - 2009. - т. 469, с. 1531-1535

15. Giunchi, G. Advancements in the reactive liquid Mg infiltration technique to produce long superconducting MgB_2 tubular wires/ G. Ripamonti, E. Perini, T. Cavallin, E. Bassani, G. Giunchi //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. - 2007.- т. 17, № 2, с. 2761-2765

16. Shimada, Y. Microstructure in high-density MgB_2 wires prepared by an internal Mg diffusion method/ Y.Shimada, Y. Kubota, S. Hata et al//IEEE Transactions on Applied Superconductivity. - 2011. - т. 21, № 3, с. 2668-2671

17. Hori, T. Superconducting propoties and structure of MgB_2 wires prepared by diffusion process using Mg rod and tube/ T. Hori, K. Wada, Y. Yamada et al// Abst. IUMRS-Int. Conf. Asia. – 2008.

18. Shimada, Y. Microstructure in high-density MgB_2 wires prepared by an internal Mg diffusion method/ Y. Shimada, Y. Kubota, S. Hata, Ken-ichi Ikeda, H. Nakashima, A. Matsumoto// IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2011. - т. 21, № 3, с. 26668-2671

19. Li, G.Z. Critical current density of advanced internal – Mg – diffusion – processed MgB_2 wires/ G.Z. Li, M. D. Sumption, M. A. Susner, Y. Yang et al.// Superconductor Science and Technology. – 2012. – vol. 25, № 11

20. Alknes, P. Mechanical properties and strain induced filament degradation of ex - itu and in - situ MgB_2 wires/ P. Alknes, M. Hagner, R. Bjoerstad, C. Scheuerlein

et al// *I*EEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2015. - DOI 10.1109/TASC.2015.2509166

21. Shan, D. Multifilamentary MgB_2 wires fracture behavior during the drawing process/ D.Shan, G.Yan, L.Zhou et al // Physica C. – 2012. - т. 483, с. 17-20

22. Kulczyk, M. Properties of seven- filament in- situ MgB_2/Fe composite deformed by hydrostatic extrusion, drawing and rolling/ M. Kulczyk, P. Kovac, I. Husek, W. Pachla // Supercond. Sci.Technol. – 2007. - т. 20, с. 607-610

23. Susner, M.A. Drawing induced texture and the evolution of superconductive properties with heat treatment time in powder-in-tube in-situ processed MgB_2 strands/ M. A. Susner, T.W. Daniels, M.D. Sumption et al// Supercond. Sci. Technol. - 2012. – vol.25, №6.

24. Kodama, M. Copper stabilized dense MgB_2 wires fabricated by two types of method: mechanical milling and internal Mg diffusion // 13th European Conference on Applied Superconductivity. 2017. URL: https://indico.cern.ch/event/659554/contributions/2709598/attachments/1527415/2388834/4MO2-02_Motomune_Kodama_Room_34.pdf (дата обращения: 30.06.2019)

25. Liu J. Advanced superconductors developed at WST//25th International conference on Magnet Technology. - Amsterdam, 2017. - https://indico.cern.ch/event/445667(дата обращения: 25.10.2019)

26. Silva L. D. Development and characterization of MgB_2 superconducting wire // 13th European conference on applied superconductivity. – Geneva, 2017. - https://indico.cern.ch/event/659554/contributions/2716237/ (дата обращения: 25.10.2019)

27. KAT introduction&products, 2015 URL:https://slideplayer.com/slide/5383589 (дата обращения: 25.10.2019)

28. First experiment on liquid hydrogen transportation by ship inside Osaka bay/ K. Maekawa, M. Takeda, T. Hamaura et al// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – vol. 278. - doi:10.1088/1757-899X/278/1/012066

29. Dynamic level-detecting characteristics of external-heating-type MgB_2 liquid hydrogen level sensors under liquid level oscillation and its application to sloshing

measurement/ K. Maekawa, M. Takeda, T. Hamaura et al// IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2017. - vol. 27, №4.- doi:10.1109/TASC.2016.2642048

30. Micro power grid system with SMES and superconducting cable modules cooled by liquid hydrogen/ T. Nakayama, T.Yagai, M. Tsuda et al// IEEE Transactions on Applied Superconductivity.-2009.-т.19, №3, с. 2062-2065

31. Экспериментальная гибридная энергетическая магистраль с жидким водородом и сверхпроводящим кабелем на основе диборида магния (MgB_2)/ В.В. Костюк, И.В. Антюхов, Е.В. Благов и др.// Письма в ЖТФ. – 2012.-т.38, №6

32. Cable conductor design for the high-power MgB_2 DC superconducting cable project of BEST PATHS/ C. E. Bruzek; A. Ballarino; G. Escamez; S. Giannelli; F. Grilli// IEEE Transactions on Applied Superconductivity.- 2017. - т. 27, № 4. - doi: 10.1109/TASC.2016.2641338

33. Ballarino A. Development of superconducting links for the Large Hadron Collider machine. - Supercond. Sci. Technol. - 2014.- т. 27, doi:10.1088/0953-2048/27/4/044024

34. Ballarino A., Flükiger R. Status of MgB_2 wire and cable applications in Europe// IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. - 2017. - т. 871. - doi :10.1088/1742-6596/871/1/012098

35. Fabrication of scaled MgB_2 racetrack demonstrator pole for a 10-MW direct – drive wind turbine generator/ N. Magnusson, J.C. Eliassen, A.B. Abrahamsen et al // IEEE Transactions on applied superconductivity. - 2018.- т. 28, № 4.

36. Comparison of Levelized cost of energy of superconducting direct drive generators for a 10 MW off - shore wind turbine/ A.B. Abrahamsen, D. Liu, N. Magnusson et al// IEEE Transactions on Applied Superconductivity.- 2018. - т. 28, № 4. - doi: 10.1109/TASC.2018.2810294

37. Masson P. Wind Turbine generators: beyond the 10 MW Frontier// Symposium on Superconducting devices for wind energy systems. - Barcelona, 2011.

38. Iwasa Y. Towards liquid-helium-free, persistent-mode MgB_2 MRI magnets: FBML experience// Supercond. Sci. Technol.-2017- https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa5fed

39. Recent advances in superconducting magnets for MRI and hadron radiotherapy: an introduction to ‘Focus on superconducting magnets for hadron therapy and MRI /J.V. Minervini, M. Parizh, M. Schipper// Supercond. Sci. Technol.- 2018 – т.31, https://doi.org/10.1088/1361-6668/aaa826

40. Space Radiation Superconducting Shields/ R.Musenich, V.Calvelli, S.Farinon et al// IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series. – 2014. - doi:10.1088/1742-6596/507/3/032033

41. Bruce R., Baudouy B. Cryogenic design of a large superconducting magnet for astroparticle shielding on deep space travel missions// Physics Procedia. – 2015. – т. 67, с.264-269

42. Superconductors Enable Lower Cost MRI Systems [электронный ресурс] URL: https://spinoff.nasa.gov/Spinoff2012/hm_6.html (дата обращения: 25.10.2019)

43. Commercial Rules for Making Money with Superconducting Applications [электронный ресурс] URL: https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/pml/high_megawatt/Tomsic-DOE-NIST-Motor-Workshop-Sept-8-Mike-Tomsic-Hyper-Tech.pdf. (дата обращения: 25.10.2019)

44. MgB_2 Sample Tests for Possible Applications of Superconducting Fault Current Limiters/ Lin Ye, M. Majoros, A. M. Campbell, T. Coombs et al.// IEEE Transactions on Applied Superconductivity. -2007. – т. 17, №2, с. 2826-2829

45. Fabrication of MgB_2 superconducting wire by in-situ PIT method/ T. Machi, S. Shimura, N. Koshizuka et al// Physica C. – 2003. – т.1, с. 1039-1042

46. Boron purity effects on structural properties of the MgB_2 obtained by Mg-reactive liquid infiltration/ L. Saglietti, E. Perini, G. Ripamonti et al.// IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2009. – т. 19, №3, с.2739-2743

47. Improved J_c of MgB_2 superconductor by ball milling using different media/ Xu, X., Kim, J., Yeoh, W., Zhang et al.// Superconductor Science and Technology. – 2006 – т.19, №11, с.47-50

48. Tailored materials for high-performance MgB_2 wire/ J.H. Kim, S. Oh, H.Kumakura, A. Matsumoto et al// Advanced materials. – 2011.-т. 23, с. 4942-4946

49. Plasma synthesized doped B powders for MgB_2 superconductors/ J.V. Marzik,R.J. Suplinskas, R.H.T. Wike et al// Physica C. – 2005.- т.423, с. 83-88

50. Fabrication and superconducting properties of internal Mg diffusion processed MgB_2 wires using MgB_4 precursors/ Da Xu, D. Wang, C.Yao et al// Supercond. Sci. Technol. – 2016.- т.29, doi:10.1088/0953-2048/29/10/105019

51. Numerical simulation of trapped field and temperature rise in MgB_2 bulks magnetized by pulsed field/ T. Naito, M. Oyama, T. Arayashki et al// IEEE Transaction on Applied Superconductivity. – 2013. – т.23, №2

52. Optimization of nominal mixing ratio of Mg to B in fabrication of magnesium diboride bulk/ Y. Zhang, C.Lu, S.H. Zhou, K. Chung, W.X.Li.// IEEE Transaction on Applied Superconductivity. – 2009. – т.19, №3, с. 2775-2779

53. Prepareting MgB_2 with excessive Mg environment sintering and two - step sintering approach/ S. Zhou,Y. Zhang, A.V. Pan et al// IEEE Transaction on Applied Superconductivity. – 2009. – т.19, №3, с. 2748-2751

54. Trapped magnetic field and vortex pinning properties of MgB_2 superconducting bulk fabricated by a capsule method/ T. Naito, T. Sasaki, H. Fujishiro// Supercond. Sci. Tehnol.- 2012. – т.25

55. Role of the grain oxidation in improving the in-field behavior of MgB_2 ex-situ tapes/ M. Vignolo, G. Romano, A. Malagoli et al// IEEE Transaction on Applied Superconductivity. – 2009. – т.19, №3, с. 2718-2721

56. Synthesis and characterization of MgB_2 superconductor/ D. K. Aswal, S. Sen, A. Singh et al// Physica C. – 2001. –т.363, с. 149-154

57. Transport and inductive critical current densities in superconducting MgB_2/ M. Dhalle, P.Toulemonde, C. Beneduce, et al// Physica C. – 2001- т. 363, с. 155-165

58. Kolesnikov N.N., Kulakov M.P. Synthesis of MgB_2 from elements// Physica C. – 2001. - т. 363, с. 166-169

59. Synthesis of dense bulk MgB_2 by an infiltraction and growth process/ A. G. Bhagurkar, A. Yamamoto, N. Hari Babu// Supercond. Sci. Technol.-2015-т.28, 015012

60. Розенбанд В., Гани А. Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва// Физика горения и взрыва. – 2014. - т. 50, № 6, с. 34-39

61. Nakane T., Kitaguchi H. Improvement in the critical current density of ex-situ powder in tube processed MgB_2 Tapes by utilizing powder prepared from an in-situ processed tape// Appl. Phys. Lett. – 2006. -т. 88, №2, doi: 10.1063/1.2163498

62. Electrical connectivity in MgB_2: the role of precursors and processing routes in controlling voids and detrimental secondary phases/ D. Matera, M. Bonura, E. Giannini, C. Senatore// IEEE Transactions on Applied Superconductivity. - 2017. - т. 27, № 4, doi: 10.1109/TASC.2017.2654545

63. Improved critical current density in ex- situ processed carbon-substituted MgB_2 tapes by Mg-addition/ H. Fujii, S. Itoh, K. Ozawa, and H. Kitaguchi// IEEE Transactions on Applied Superconductivity. - 2013. - т. 23, № 3, **doi:** 10.1109/TASC.2012.2234194

64. High temperature heat treatment on boron precursor and PIT process optimization to improve the J_c performance of MgB_2-based conductors/ M. Vignolo, G. Bovone, C. Bernini et al// Supercond. Sci. Technol. – 2013.- т.26, doi:10.1088/0953-2048/26/10/105022

65. Effect of grain refinement on enhancing critical current density and upper critical field in undoped MgB_2 ex-situ tapes/ A. Malagoli, V. Braccini, M. Tropeano et al// J. Appl. Phys. - 2008. - т. 104, doi: 10.1063/1.3021468

66. Effect of high-energy ball milling time on superconducting properties of MgB_2 with low purity boron powder/ C. Wang, Y. Ma, X. Zhang, D. Wang et al// Supercond. Sci. Technol.-2012.- т. 25, doi:10.1088/0953-2048/25/3/035018

67. Al-doping effects on the structural change of MgB_2/ J. Ma, A. Sun, G. Wei et al// J. Supercond. Nov. Magn. – 2010. - т. 23, с. 187-191

68. Doping effect of nano-alumina on MgB_2/ X.F.Rui, J.Chen, X.Chen, W.Guo, H.Zhang// Physica C: Superconductivity. – 2004.-т. 412-414,ч.1, с.312-315, https://doi.org/10.1016/j.physc.2004.02.189

69. Al substitution in MgB_2 crystals: Influence on superconducting and structural properties/ J. Karpinski, N. D. Zhigadlo, G. Schuck et al// Phys. Rev. – 2005. - B **7**1, 174506, doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.174506

70. Magnetic characterization of sintered MgB_2 samples: effect of substitution or 'doping' with Li, Al and Si/ M. R. Cimberle, M. Novak, P. Manfrinetti and A. Palenzona// Supercond. Sci. Technol. – 2002. – т.15, с.43-47

71. Kuhberger M., Gritzner G. Effects of Sn, Co and Fe on MgB_2// Physica C. – 2002. - т. 370, p. 39–43

72. Flux pinning behavior of MgB_2 doped with Fe and Fe_2O_3 nanowires/ C. Kea, C.H. Chengb, Y.Yanga et al// Physics Procedia. – 2012. - т. 27, с. 40-43

73. Enhanced J_c–B properties of MgB_2 tapes by yttrium acetate doping/ D. Wang, Z. Gao, X. Zhang et al// Supercond. Sci. Technol. – 2011. - т. 24, doi:10.1088/0953-2048/24/7/075002

74. Flux pinning in Y- and Ag-doped MgB_2/ J. Dyson, D. Rinaldi, G. Barucca et al// Advances in Materials Physics and Chemistry. – 2015. - т. 5, с. 426-438

75. Short review on rare earth and metalloid oxide additions to MgB_2 as a candidate superconducting material for medical applications/ D. Batalu, Gh. Aldica, M. Burdusel and P. Badica// Key Engineering Materials.-2015.- т. 638, с. 357-362

76. Na substitution effects on MgB_2 synthesized with a microwave-assisted technique/ A. Agostino, M. Panetta, P. Volpe et al//IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2007. - т. 17, № 2, с.2774-2777

77. Record critical current density in bulk MgB_2 using carbon-coated amorphous boron with optimum sintering conditions/ M. Muralidhar, M. Higuchi, P. Diko et al// IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. - т. 871, doi:10.1088/1742-6596/871/1/012056

78. Benzoic acid doping to enhance electromagnetic properties of MgB_2 superconductors/ Li W.X., Li Y., Zhu M.Y. et al// IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2007. - т. 2, с. 2778 – 2781

79. Effect of nano-C doping on the critical current density and flux pinning of MgB_2 tapes/ Zhang X., Ma Y., Gao Zh. et al// EEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2011. - т. 3, с. 2915 – 2718

80. Fabrication and characterization of the MgB_2 bulk superconductors doped by carbon nanotubes/ Lim J.H., Lee C.M., Park J.H. et al// IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2009. - т. 3, с. 2767 – 2770

81. Improvement of upper critical field and critical current density in single walled CNT doped MgB_2 Fe wires/ Kim J.H., Yeoh W.K., Xu X. et al// IEEE Transactions on Applied Superconductivity.- 2007. - т. 2, с. 2907 – 2910

82. Improving superconducting properties of MgB_2 by graphene doping/ Silva K.S., B.De, Xu X., Li W.X. et al// IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2011. - т. 2, p. 2686 – 2689

83. Effects of glucose doping on the MgB_2 superconductors using cheap crystalline boron/ Parakkandy J.M., Shahabuddin M., Shah M. Sh. et al// Physica C. – 2015. – т. 519, с. 137-141

84. Ağıl H., Aksu E., Gencer Ali. Role of Aniline Addition in Structural and Superconducting Properties of MgB_2 Bulk Superconductor// J. Supercond. Nov. Magn. – 2017. - т. 30, с. 2735–2740

85. Microstructural and electrical characterization of Ti and Mg doped Cu-clad MgB_2 superconducting wires/ Okur S., Kalkanci M., Yavas M. et al// Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2005. - т. 1, с. 411 – 414

86. Superconducting properties of in - situ PIT MgB_2 tapes with different ceramic powder/ Yamada Y., Nakatsuka M., Kato Y. et al// International cryogenic materials conference – ICMC. – 2006. – с.631-638

87. Transport critical current density in Fe-sheathed nano-SiC doped MgB_2 wires/ Dou S.X., Horvat J., Soltanian S. et al//IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2003. - т. 2, с. 3199 – 3202

88. Preparation and characterization of MgB_2 with Pd, Pt and Re doping/ Grivel J.-C., Pitillas A., Namazkar S. et al// Physica C: Superconductivity and its applications. – 2016. – т.520, с. 37–41

89. O-free polyacrylonitrile doping to improve the $J_c(B)$ and H_{c2} of MgB_2 wires/ Hwang S.M., Sung K., Choi J.H. et al// Physica C Superconductivity. – 2010. – т. 470(20), с. 1430-1434, doi: 10.1016/j.physc.2010.05.130

90. Interfacial reactions and oxygen distribution in MgB_2 wires in Fe, stainless steel and Nb sheaths/ C.R. M. Grovenor, L. Goodsir, C. J. Salter et al// Supercond. Sci. Technol. – 2004. - т. 17, с. 479-484, doi: 10.1088/0953-2048/17/3/030

91. MgB_2 composite wires with Fe, Nb and Ta sheaths/ P. Kovac, I. Husek, T. Melisek et al//Supercond. Sci. Technol. – 2006.- т.19, doi: 10.1088/0953-2048/19/6/031

92. Current transfer in MgB_2 wires with different sheath materials/ T. Holubek, M. Dhalle, P. Kovac// Supercond. Sci. Technol. – 2007. – т.20, doi: 10.1088/0953-2048/20/3/002

93. Influence of MgB_2 powder quality on the transport properties of Cu-sheathed MgB_2 tapes/ H. Fujii, H.Kumakura, K. Togano// Physica C. – 2001. - т. 363, с. 237-242

94. Properties of stabilized MgB_2 composite wire with Ti barrier/ P. Kováč, I. Hušek, T. Melišek, T. Holubek// Supercond. Sci. Technol. – 2007. – т.20, №8, с. 771-776, doi: 10.1088/0953-2048/20/8/008

95. High critical currents in iron-clad superconducting MgB_2 wires/ S. Jln, H. Mavoorl, C. Bover et al// Nature. - 2001. – т.411, с.563-562

96. Thermally stabilized MgB_2 composite wires with different barriers/ I. Hušek, P. Kováč, T. Melišek, L. Kopera// Cryogenics. – 2011. - т. 51, с. 550-554

97. Calculated and measured normal state resistivity of 19-filament MgB_2/Ti/Cu/stainless steel wire/L. Kopera, P. Kováč, I. Hušek// Supercond. Sci. Technol. – 2012.- т.25, doi: https://doi.org/10.1088/0953-2048/25/2/025021

98. Kováč P., Melišek T., Hušek I. Cu stabilized MgB_2 composite wire with an NbTi barrier/ Supercond. Sci. Technol. – 2010.- т.23, №4, doi: https://doi.org/10.1088/0953-2048/23/2/025014

99. Suitability of sheath materials for MgB_2 powder-in-tube superconductors/ S.I. Schlachter, A. Frank, B. Ringsdorf et al// Physica C: Superconductivity and its Applications. – 2006.- т.445-448, №1, с. 777-783, https://doi.org/10.1016/j.physc.2006.05.021

100. Механизм образования и особенности структуры массивных образцов соединения MgB_2/ Е.И. Кузнецова, С.В. Сударева, Т.П. Криницина и т.д.// Физика металлов и металловедение. – 2014. - т. 115, № 2, с. 186-197

101. Структура и стабильность сверхпроводящей сердцевины одножильного трубчатого композита MgB_2/Cu,Nb с высокими критическим током/ Т.П. Криницина, Е.И. Кузнецова, Ю.В. Блинова и т.д.// Физика металлов и металловедение. – 2014.- т. 115, № 6, с. 573-582

102. Механизмы образования массивной сверхпроводящей фазы MgB_2 при высоких температурах/ Е.И. Кузнецова, Ю.Н. Акшенцев, В.О. Есин, С.В. Сударева// Физика твердого тела. -2015. - т. 57, № 5, с. 859-865

103. Процессы порошковой металлургии/ Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В.// в 2-х т. Т.2 Формирование и спекание: Учебник для вузов., Москва: МИСИС, 2002

104. Ma Z.Q., Liu Y.C. Low temperature synthesis of MgB_2 superconductors// International materials reviews. – 2011. - т. 56, № 5/6, с. 267-286

105. Ma Z.Q., Liu Y.C. Sintering process and its mechanism of MgB_2 superconductors// Sintering of ceramics – new emerging techniques. – 2012. – с. 469-498

106. Модель измельчения материалов сердечника порошковой наплавочной проволоки при ее деформировании с уменьшением поперечного сечения/ С.К. Захаров, А.А. Протопопов, В.А. Ерофеев, П.И. Маленко// Известия ТулГУ. Технические науки. – 2014. - № 11, часть 1, с. 99-109

107. Определение энергии деформирования при измельчении порошка при прокатке и волочении/ В.А. Ерофеев, С.К. Захаров, О.В. Кузнецов// Известия ТулГУ. Технические науки. – 2014. - №11. часть. 1, с. 116-122

108. М. Бальшин, Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна, Москва: Металлургия, 1972.

109. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Буханова А.А. Механические свойства и его сплавов, Москва: «Металлургия», 1974, p. 544с.

110. А. Бочвар, Металловедение, Москва: Государственное научно – техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1956.

111. Hosford W.F. et.al.// Transactions of Metallurgical Society AIME. - 1964. - т. 230, № 1, с. 12,

112. Nonuniform deformationof niobium diffusion barriers in niobium-titanium wire/ R. Heussner, et.al// IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 1993. - т. 3, с. 757 – 760

113. И. Новиков, Теория термической обработки металлов, Москва: Металлургия, 1986.