ПРЕДПРИЯТИЕ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

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

(АО «ВНИИНМ»)

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»

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
Абдюханов Ильдар Мансурович

Москва – 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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. Такие сверхпроводники планируется использовать для изготовления токовводов в проекте 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 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 и 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 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 Б-99Б 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, 1ч 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 – 1 ч.

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, 1ч при использовании ниобиевого диффузионного барьера, и 1000 °С, 1ч 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 Б99-Б 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 129 наименований; изложена на 136 страницах машинописного текста, включающего 81 рисунок и 22 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВО ВВЕДЕНИИ обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость работы, перечислены положения, выносимые на защиту.

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ содержится обзор литературы по теме диссертации. В нем представлены общие сведения по свойствам сверхпроводящего соединения MgB_2, сверхпроводников на его основе и их применению. Описаны методы изготовления сверхпроводников, рассмотрены их особенности. Проведен анализ методов получения сверхпроводящего соединения. Рассмотрены свойства материалов, необходимых для получения сверхпроводников на основе MgB_2. Показано, что на момент начала работы в литературе не было необходимых данных по влиянию режима термообработки для синтеза и спекания частиц MgB_2 на микроструктуру и свойства сверхпроводящего соединения в металлической оболочке. Кроме этого недостаточно полно представлены данные по режимам изготовления сверхпроводников на основе MgB_2 и их компонентов (в частности, подготовки диффузионных барьеров), сведения о влиянии материала оболочки на процессы синтеза сверхпроводящего соединения, а также по влиянию температуры, длительности синтеза и условий предварительного компактирования исходных порошков бора и магния на структуру и фазовый состав синтезируемой сверхпроводящей фазы MgB_2

На основе проведенного анализа литературы была сформированы цель работы и определены задачи диссертационного исследования.

ВТОРАЯ ГЛАВА включает описание исходных материалов, технологических схем получения полуфабрикатов (листов, биметаллических труб) и методов проведения исследований их структуры и свойств.

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 в различном соотношении с помощью «пьяной» бочки в течение 1-2 часов. Из полученной смеси

делали образцы в виде таблеток Ø 20 мм с различным предварительным усилием прессования без использования связующего (таблица 1). Полученные таблетки размещали в ниобиевом контейнере и подвергали термообработке 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. После синтеза таблетки размалывали в порошок в агатовой ступке вручную.

Таблица 1 - Характеристика исследуемых образцов

№ образца	Соотношение компонентов смеси, Mg:B	Давление прессования, МПа	Режим термообработки
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.

Рентгенофазовый анализ исходных порошков бора и магния, порошковых спрессованных образцов и образцов синтезированного соединения MgB_2 проводили на дифрактометре Bruker D-8 Advance (Германия), с использованием Co Kα излучения.

Для определения параметров кристаллических решеток основных фаз, а также их структурных характеристик, проводили 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.

Рентгеноструктурный анализ одноволоконных стрендов проводили по их поперечному сечению. Для увеличения площади анализируемой поверхности отрезки стрендов собирали в пучок и фиксировали с помощью холодной запрессовки. Для выравнивания анализируемой поверхности проводили механическую шлифовку и полировку образцов. Фазовый анализ проводился 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 с. 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 параметров 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 $\tau = 2$ с; щель на трубке уменьшили до 0,25 мм. Межплоскостные расстояния d_{110} и d_{102} определяли путем съемки отражений (110) и (102) 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 параметров решетки *a* и *c* решали систему 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 параметров решетки составила ± 0,001 Å.

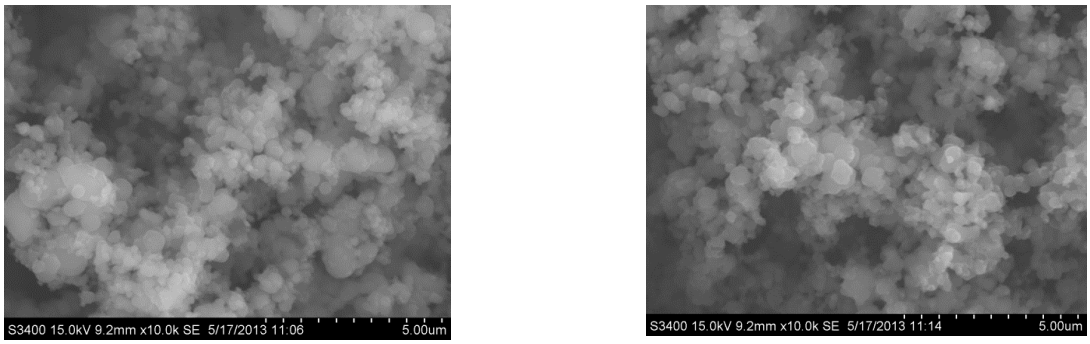
Форму частиц исходных порошков бора и магния исследовали на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss Nvision 40 с приставкой Oxford X-Max. Фракционный состав порошков магния и бора определяли методом лазерного рассеяния с помощью прибора ANALYSETTE 22 MicroTec Plus.

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

Описаны методы проведения измерения критической температуры и плотности критического тока одноволоконных сверхпроводников.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА посвящена изучению микроструктуры и фазового состава образцов синтезированного диборида магния.

Анализ формы частиц бора марки Б – 99 Б показал, что они имеют сферическую форму и достаточно ровную поверхность, а частицы аморфного бора марки Б – 99 В характеризуются неправильной формой и разветвленной поверхностью (рисунок 1).



а б

Рисунок 1 - Изображение частиц порошка бора: марка Б-99Б (а) и марка Б-99В(б)

Установлено, что в составе порошка бора кроме отдельных частиц присутствуют их конгломераты (рисунок 2).

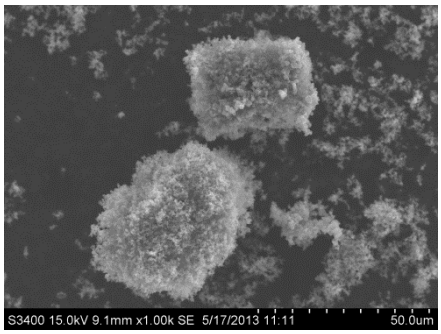


Рисунок 2 - Конгломераты, состоящие из частиц порошка бора

Частицы порошка магния представляют собой длинные скрученные полоски (стружку), размер которых составляет ~10х40 мкм (рисунок 3).

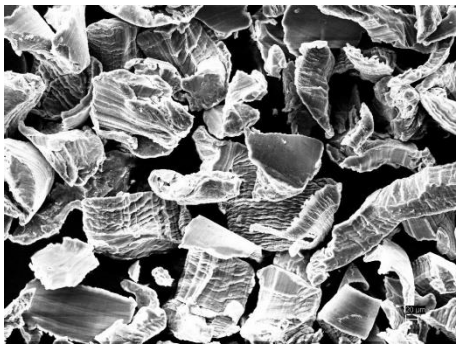


Рисунок 3 - Изображение частиц магния

Анализ фракционного состава порошков бора показал, что ~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.

Микроструктура поверхности образцов, состоящих из смеси порошков магния и бора и спресованных в таблетки, после термообработки при температуре 900^{o}С в течение 1 ч. показана на рисунках 4 и 5. Поверхность образцов представляет собой чередование «рыхлых» и «плотных» областей (рисунок 4). С увеличением давления предварительного

прессования от 1000 до 2900 МПа, площадь, занимаемая «плотными» областями, возрастает.

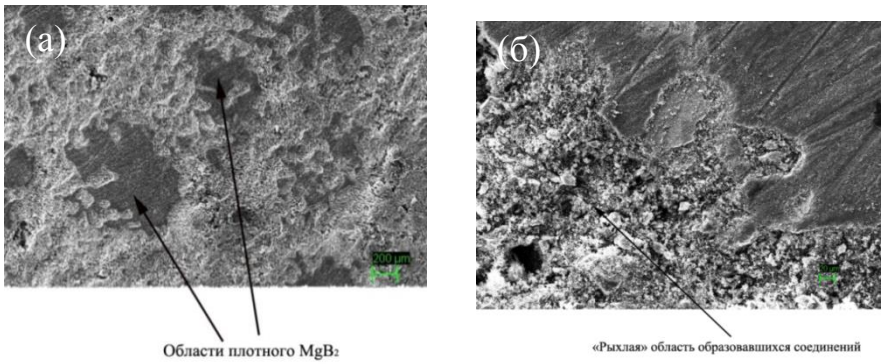
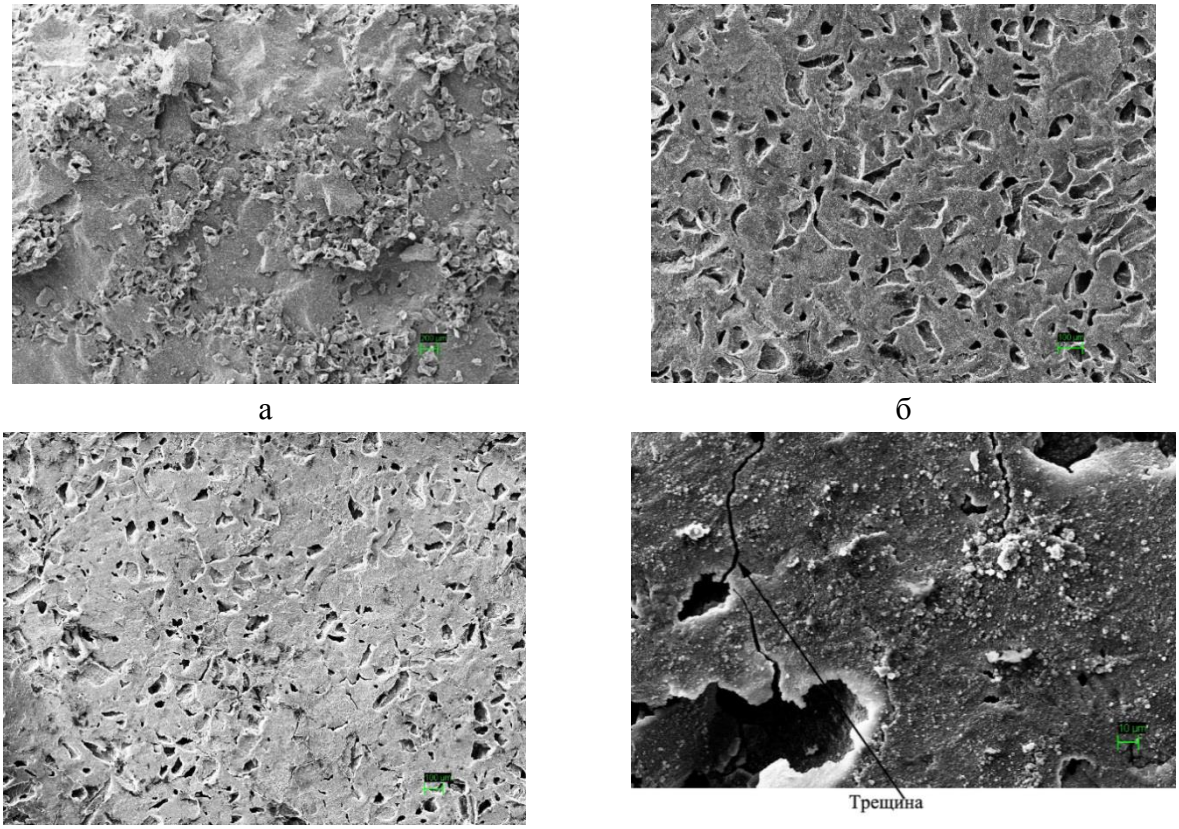


Рисунок 4 - Микроструктура поверхности образцов после термообработки 900 °С (а, б)

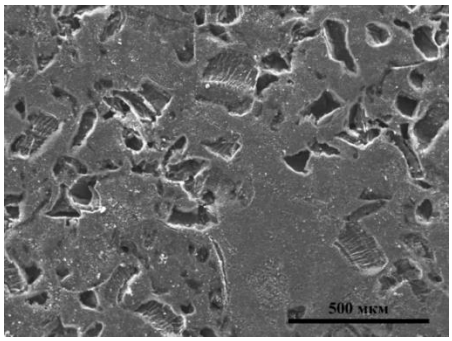


а б в г

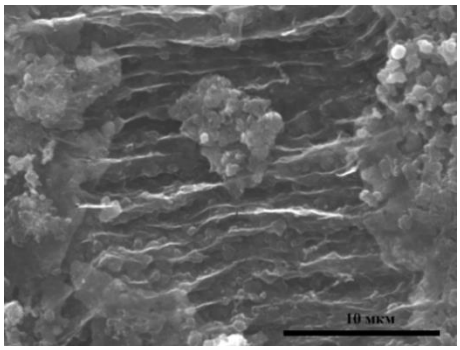
Рисунок 5 - Микроструктура поверхности образцов №2 (а), №3 (б), №4 (в, г) после термообработки при температуре 900 °С

Анализ дифракционных спектров, снятых с поверхности образцов №1-4 (таблица 1) после синтеза, показал отсутствие пиков, соответствующих чистому магнию, что свидетельствует о его полном превращении в MgB_2 и другие соединения (бориды MgB_4, MgB_{12}, MgO) в процессе синтеза. 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

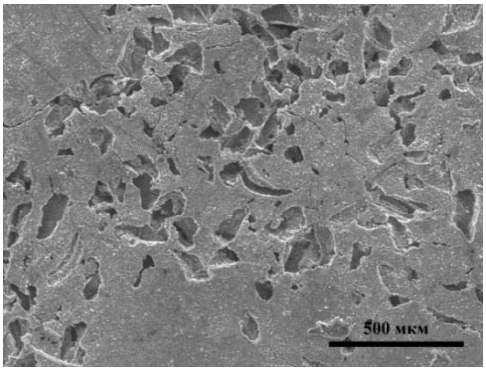
Микроструктура поверхности образцов, термообработанных при температуре 850 °С, практически одинакова вне зависимости от давления предварительного прессования и представляет собой плотную структуру с небольшим присутствием пористости (рисунок 6 а, в, д), также наблюдаются рельефные области (рисунок 6 б, г, е). Таких рельефных областей не наблюдалось на поверхности образцов, термообработанных при температуре 900 °С, что вероятно связано с разрушением или расплавлением образовавшихся слоев MgB_2 на поверхности частиц бора при более высокой температуре.



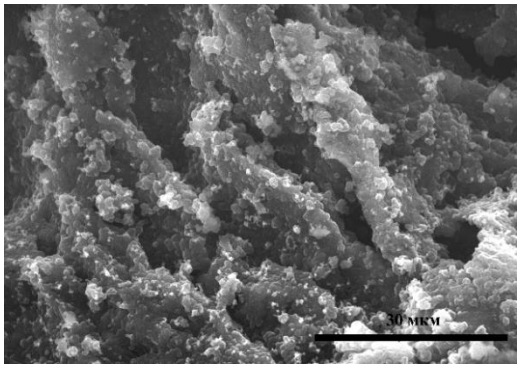
а



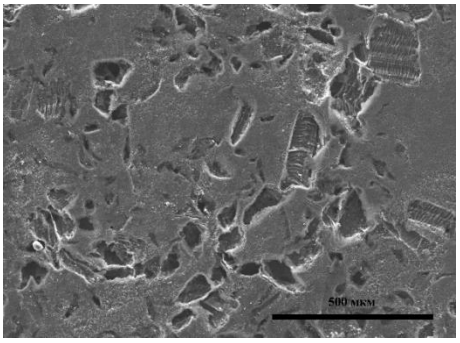
б



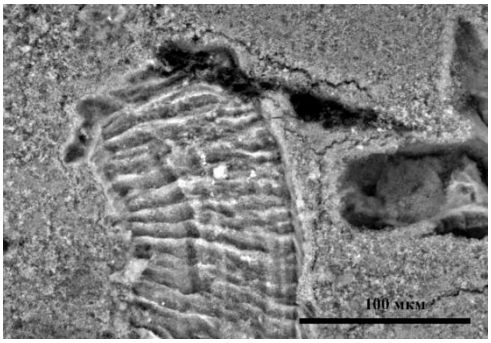
в



г



д



е

Рисунок 6 - Микроструктура поверхности образцов №7(а, б), № 8 (в, г), №9 (д, е), термообработанных при 850 °С

Данные количественного рентгенофазового анализа, представленные в таблице 2, показывают, что основной фазой в образцах является MgB_2, ее 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)[1] образовавшегося соединения возрастает с 64 до 82 нм.

Таблица 2 - Структурные характеристики образцов после термообработки по режиму 850 °С, 1 ч

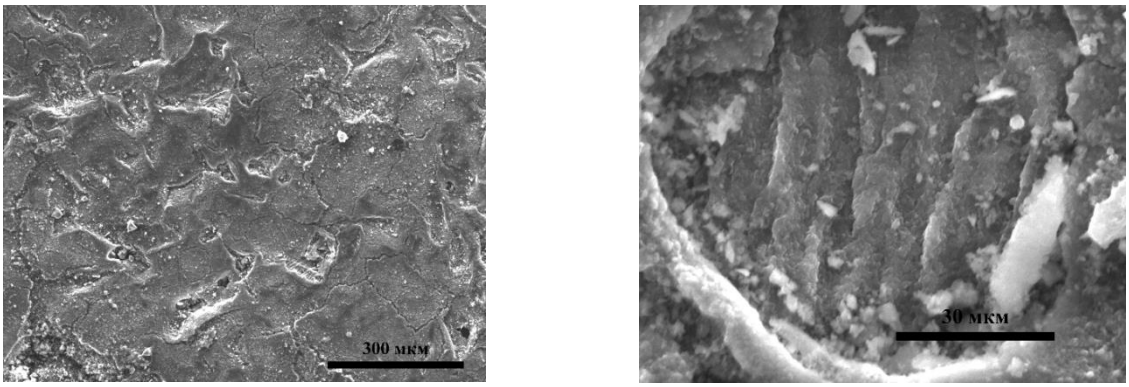
№	Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, пм			БКР, нм	Кол-во, % мас.
			a	*b*	*c*		
6	MgB_2	гексагональная (P6/mmm)	308,40	–	352,54	64	82,5
	MgO	ГЦК (Fm-3m)	421,42	–	–	8	10,6
	MgB_4	орторомбическая (Pnma)	546,69	747,66	439,61	17	6,9
5	MgB_2	гексагональная (P6/mmm)	308,34	–	352,76	58	88,5
	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 кристаллической решетки образовавшегося соединения MgB_2 близки к параметрам решетки стехиометрического соединения. Поскольку величина параметра *c* 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.

На поверхности таблеток, полученных при различном усилии предварительного прессования от 650 до 1000 МПа (таблица 1) и термообработанных при температуре 750 °С, наблюдается плотная структура синтезированного MgB_2 с «рельефными» областями, «рыхлых» областей нет (рисунок 7 а, б). Для исследования микроструктуры по всему объему образца, он был измельчен, и поверхность полученных частиц была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Рельефные области обнаружили на частицах (на их гранях) и агломератах (рисунок 8).

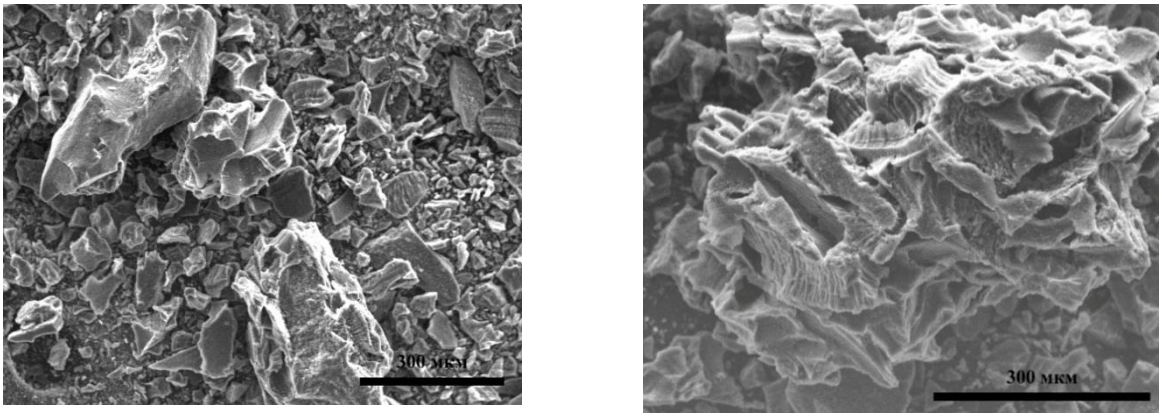
Анализ дифракционных спектров (таблица 3) показывает прохождение полного синтеза - образование MgB_2. Доля MgB_4 значительно ниже, а доля MgB_2 выше в термообработанных образцах № 8-10 по сравнению с образцами № 5-7. Размер блоков когерентного рассеяния при термообработке 750 °С, 1ч также меньше, чем при 850 °С, 1ч и составляет от 23 до 52 нм.

[1] Блок когерентного рассеяния это характерная область кристалла, рассеивающая рентгеновские лучи когерентно и независимо от других таких же областей.



а б

Рисунок 7 - Микроструктура поверхности образца (а), термообработанного при температуре 750°С, и фрагмента «рельефной» области (б)



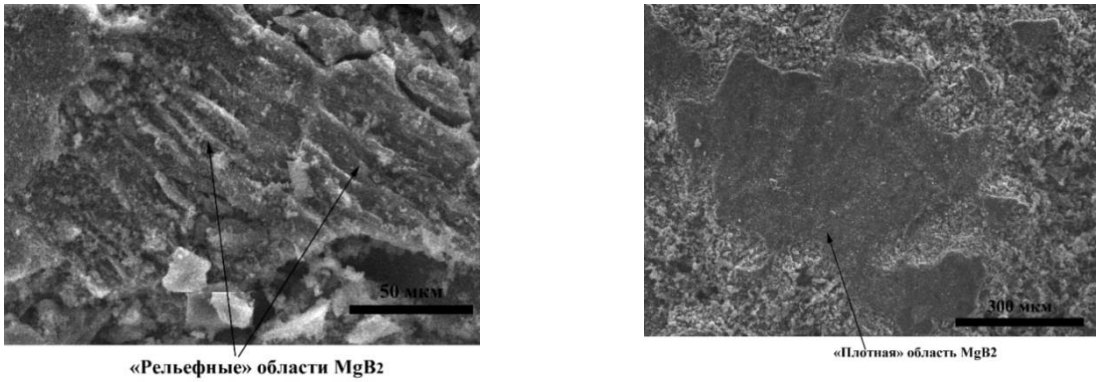
а *б*

Рисунок 8 – Микроструктура частиц образца (а, б), термообработанного при 750°С

Таблица 3- Структурные характеристики образцов после отжига по режиму 750 °С, 1 ч

№	Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, пм			БКР, нм	Кол-во, % мас.
			a	b	c		
9	MgB_2	гексагональная (P6/mmm)	308,45	–	352,79	23	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	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	94,5
	MgO	ГЦК (Fm-3m)	421,64	–	–	16	4,0
	MgB_4	орторомбическая (Pnma)	–	–	–	–	<1,5

На поверхности образцов, термообработанных по режиму 650°С, 1ч, наблюдается «рыхлая» структура с небольшими участками «плотного» MgB_2, расположенными по периферии (рисунок 9 а, б). «Рыхлая» структура сходна с наблюдаемой структурой образца №1, отожженного при 900°С. Эта область представляет собой множество мелких частичек MgB_2 гексагональной формы.



а б

Рисунок 9 - Микроструктура фрагмента поверхности образца (а, б), термообработанного при 650°С

Данные количественного рентгенофазового анализа свидетельствуют о неполном синтезе в образцах, количество остаточного магния на поверхности составило 2,6-2,7 %. Содержание оксида магния одинаково на поверхности образцов после термообработки по режиму 650 °С, 1ч и составляет 15 - 18 %.

На основе полученных данных показано, что наиболее эффективно синтез нелегированного соединения MgB_2 проходит при температуре 750 °С 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. Термообработка при температуре 750 °С позволяет не только провести максимально полно синтез соединения MgB_2, но и получить достаточно плотную микроструктуру, в то же время снижение температуры термообработки до уровня 650 °С позволяет избавиться от присутствия частиц высших боридов магния после термообработки с получением пористой структуры и минимального количества остаточного магния.

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА посвящена разработке отдельных режимов изготовления и 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.

Характеристики конструкции сверхпроводников, полученных методов «порошок в трубе» вариант *in-situ*, представлены в таблице 4.

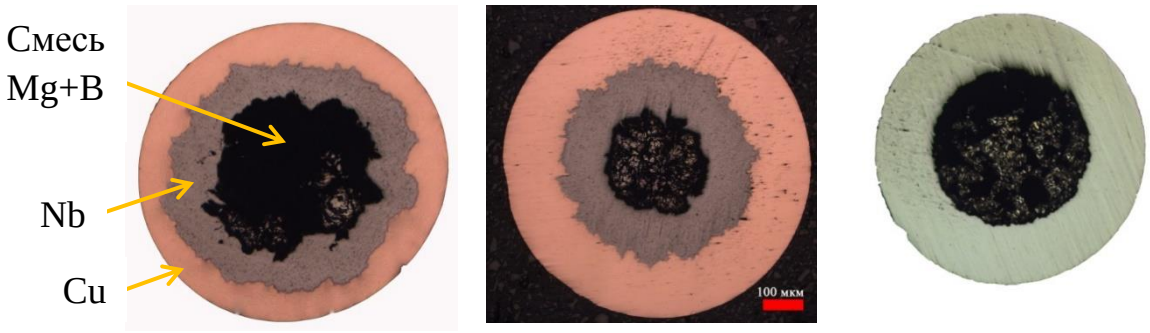
Таблица 4- Характеристики конструкций сверхпроводников

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, %	17,6-32	49	50

В сверхпроводнике №1 ниобиевый барьер формировали путем скручивания листа в многослойную трубку. Перед скручиванием лист толщиной 0,3 мм подвергали рекристаллизационному отжигу при температуре 950 °С в течение 1 ч в среде вакуума не хуже 10^{-5} мм. рт. ст. Твердость по Виккерсу 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 10^{-5} мм. рт. ст. при температуре 1200 °С в течение 1 ч. 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 10^{-5} мм. рт. ст., длительность отжига составила 1 ч. Измеренная на образце твердость по Виккерсу оказалась равной 126 HV.

Известно, что в процессе деформации композита с порошковой сердцевиной важно не допустить неравномерного распределения порошка, 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. В связи с этим экспериментально подобрали маршрут деформации модельных сборок с разовыми степенями за проход около 10 % на синтетической смазке со скоростью от 1 до 30 м/мин.

На этапах деформации для проведения исследований были отобраны образцы на диаметрах от 1,5 до 0,5 мм. Структура поперечных сечений сверхпроводников до термообработки представлена на рисунке 10.



а б в

Рисунок 10 - Структуры поперечных сечений сверхпроводников №1 (а), №2 (б) и №3 (в)

Для изготовления сверхпроводников по методу «порошок в трубе» вариант *ex-situ* использовали биметаллическую Cu/Nb и титановую трубки. В сборку засыпали порошок с содержанием MgB_2 95% (основные примеси MgO – 2,5% и MgB_4 – 2,5%), размер частиц которого не превышает 20 мкм. Расчетная плотность порошка в сборке составила 0,93 г/см^3, максимальная его доля составила 44 %. После засыпки порошка проводили дегазацию сборки при температуре 150 °С с выдержкой 3 ч в условиях вакуума.

Анализ структуры поперечных сечений сверхпроводника №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 истинной деформации (lnμ) вплоть до 6,5 (рисунок 11).

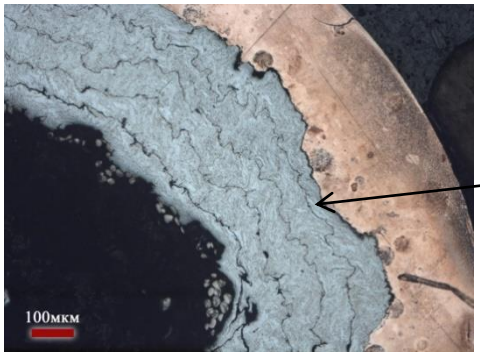
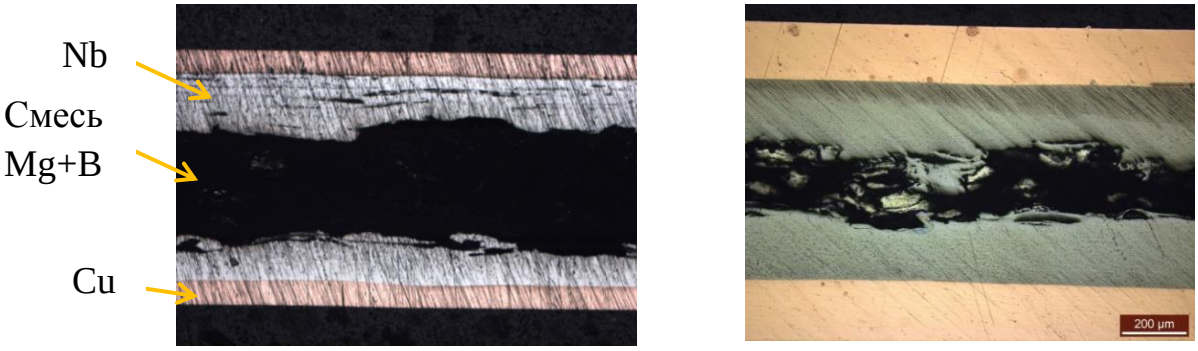


Рисунок 11- Фрагмент поперечного сечения сверхпроводника №1

Анализ микроструктуры продольного сечения образцов проводников №1 и №2 на этапах волочения от диаметра 25,5 до 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 12).



а б

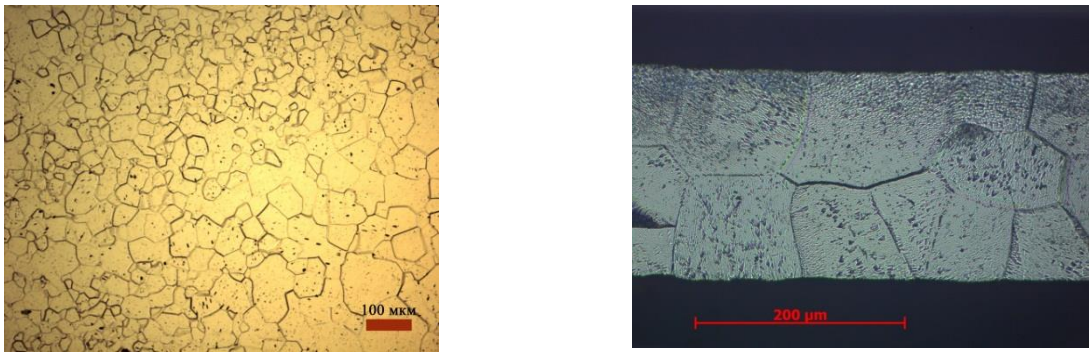
Рисунок 12 - Фрагменты продольного сечения сверхпроводника №1 Ø 1 мм (а) и сверхпроводника №2 Ø 0,5 мм (б)

Анализ поперечных сечений позволил выявить значительное разветвление границы раздела Cu/Nb, т.е. на поверхности ниобиевого барьера формируются протяжённые гребни и впадины, ориентированные вдоль направления волочения (рисунок 10).

Установлено, что с уменьшением диаметра сверхпроводников степень разветвления границы Cu/Nb меняется незначительно. В сверхпроводнике №2 можно

отметить сильную «изрезанность» границы Cu/Nb с малой амплитудой. Граница между медью и ниобием в сверхпроводнике №1 более гладкая по сравнению со сверхпроводником №2, однако наблюдаются значительные искажения ниобиевого барьера с большой амплитудой. Это 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 в поперечном сечении листа составлял 100-150 мкм, а в продольном сечении трубки – 100 мкм (рисунок 13).

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



а б

Рисунок 13 – Микроструктура продольного сечения ниобиевой трубки (а) и поперечного сечения ниобиевого листа (б)

В процессе деформации микротвердость ниобиевого барьера возрастает (рисунок 14) во всех образцах и достигает величины 180-190 HV_{μ} в сверхпроводниках диаметром 0,8-1,0 мм.

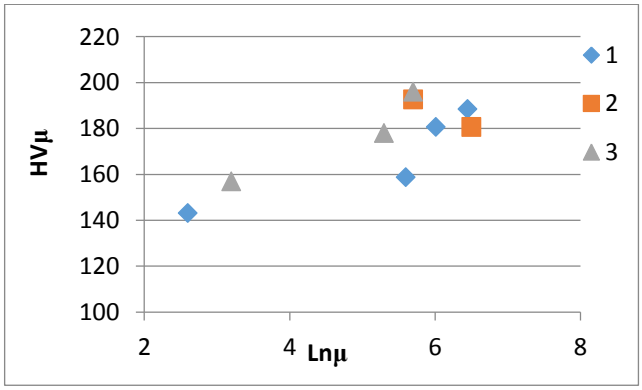


Рисунок 14 - Зависимость микротвердости ниобиевого барьера от lnμ в сверхпроводниках №1 (1), №2 (2) и №4 (3)

Исследование ряда поперечных сечений сверхпроводника, где в качестве барьера использовался скрученный ниобиевый лист, показывает наличие затекания порошка под

крайние слои барьера (рисунок 15). При волочении такие участки будут являться концентраторами напряжений и местами обрывов всего провода. Поэтому из исследованных способов изготовления диффузионного барьера оптимальным является использование цельнометаллической ниобиевой трубки в качестве диффузионного барьера и внешней медной трубки.

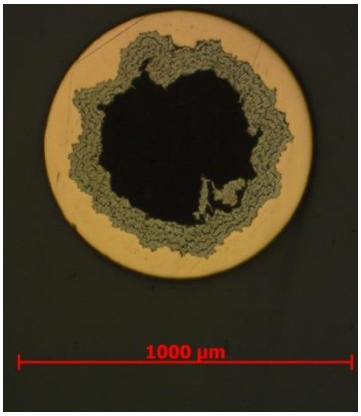


Рисунок 15 – Поперечное сечение сверхпроводника №1 диаметром 0,8 мм

Установлено, что в процессе деформации волочением твердость титановой оболочки монотонно увеличивается, причем при достижении степени деформации 45 % твердость возрастает с 126 до 150 HV (рисунок 16). Затем твердость продолжает линейно расти 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 17).

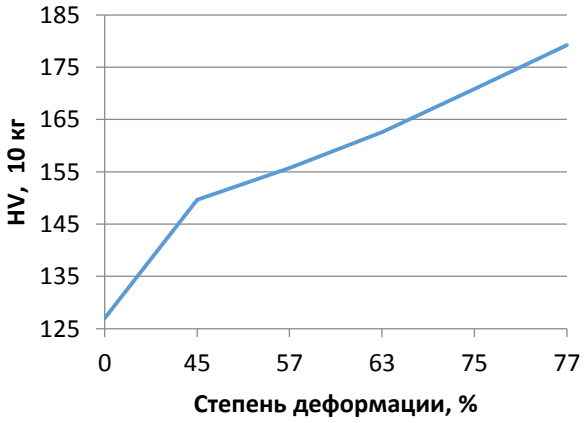
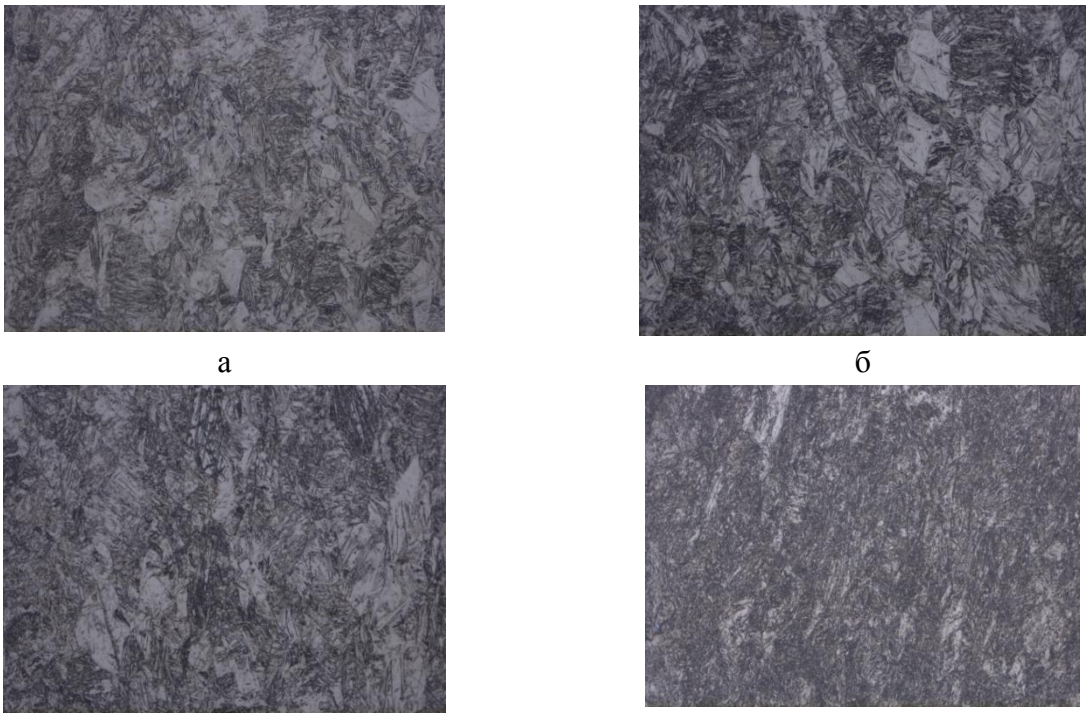


Рисунок 16 - Зависимость твердости (HV, 10 кг) титановой оболочки от степени деформации



а б в г

Рисунок 17 – Микроструктура продольного сечения титановой оболочки проводников при разных степенях деформации: 45% (а); 57% (б); 63% (в); 75% (г)

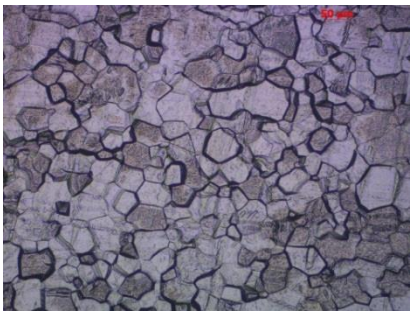
Для определения оптимального режима промежуточного разупрочняющего отжига сверхпроводников с титановой оболочкой провели ряд экспериментальных отжигов образцов (таблица 5). Анализ полученных значений твердости показывает, что после отжига при температуре 550 °С в течение 1 ч твердость образца 1 уменьшается с (150±3) HV до (126±3) HV, что соответствует твердости исходной титановой трубки. Значение твердости образца 2 (деформация ~ 57 %) близко к исходной твердости титановой трубки (126 HV) 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.

Таблица 5- Твердость по Виккерсу титановой оболочки сверхпроводников на основе диборида магния

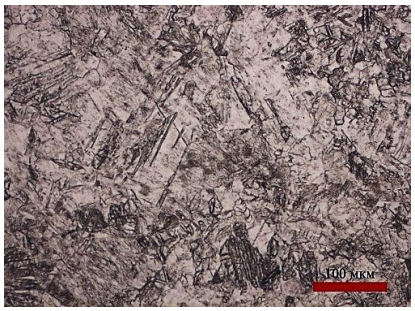
№ образца	Твердость до отжига (HV, 10 кг)	Твердость после отжига по различным режимам (HV, 10 кг)		
		550 °С, 1 ч	500 °С, 1 ч	450 °С, 1 ч
1	150±3	126±3	136±3	-
2	155±2	-	128±10	139±4
3	162±3	-	149±5	155±5
4	170±2	-	149±4	157±3
5	179±3	-	147±2	163±3

Исследование микроструктуры исследованных образцов показывает, что полностью рекристаллизация не прошла ни в одном образце. Микроструктура образца 1 после отжига при температуре 550°С в течение 1 ч характеризуется наличием как полос двойникования, так и новых рекристаллизованных зерна (рисунок 18 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 18 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 18 г).

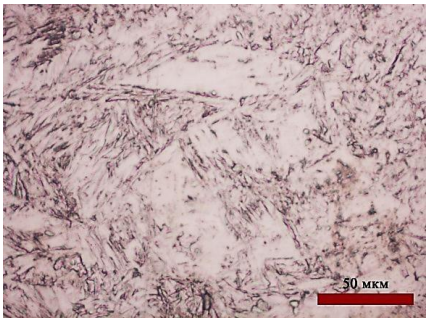
Таким образом, для разупрочнения титана предпочтительно использовать отжиг при 550-500°С. С другой стороны, при проведении этих отжигов важно не допустить образования сверхпроводящего соединения – MgB_2, поэтому наиболее предпочтительной температурой является 500°С.



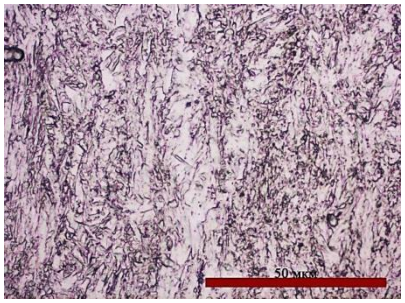
а



б



в



г

Рисунок 18 - 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 составило (182±3) HV, что выше, чем у образцов, отобранных при волочении предварительно полностью рекристаллизованной трубки. Это связано с протеканием неполной рекристаллизации в материале при отжиге и последующим более интенсивным упрочнением титана. Величина твердости по Виккерсу титановой оболочки после отжига по оптимизированному режиму составила (126±3) HV.

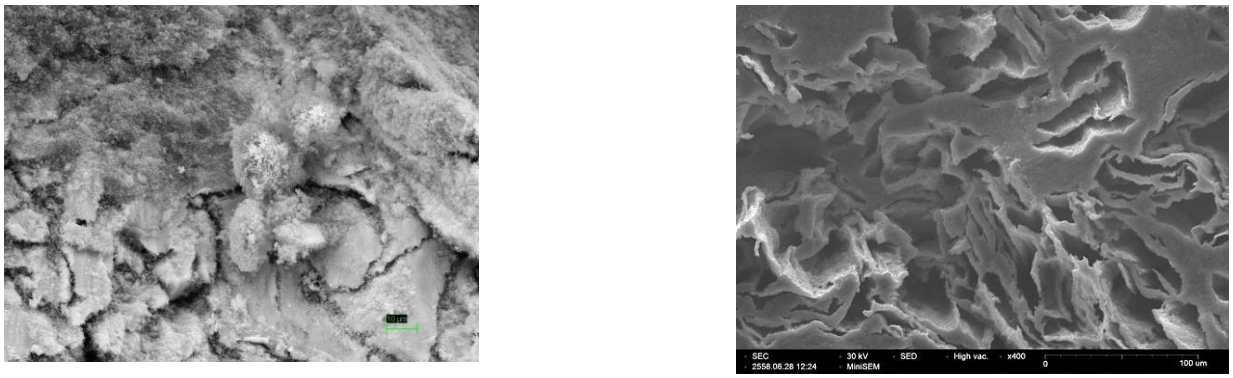
Исследование порошковой сердцевины сверхпроводника диаметром 1 мм после отжига по выбранному режиму показывает, что образования сверхпроводящего соединения MgB_2 не происходит.

Таким образом, 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 промежуточного разупрочняющего отжига – 500 °С, 1 ч в условиях вакуума.

В ПЯТОЙ ГЛАВЕ рассмотрены микроструктура и электрофизические свойства одноволоконных сверхпроводников.

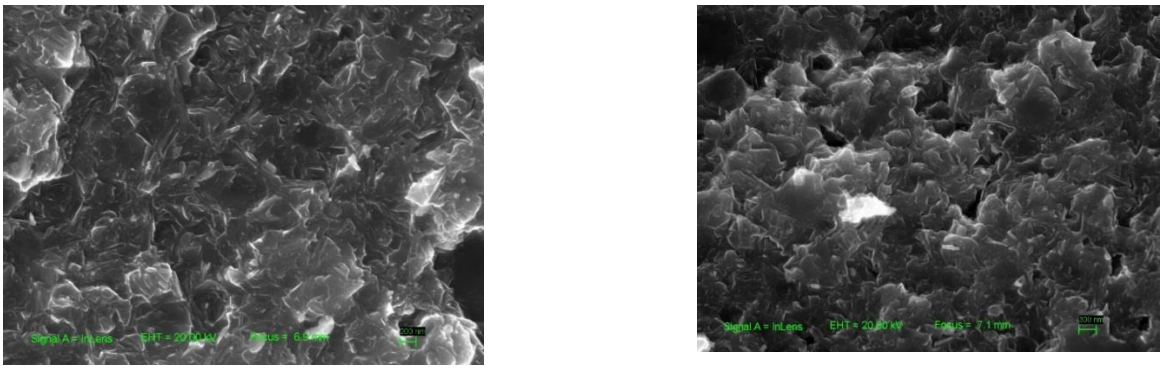
Для исследования процесса образования MgB_2 в сверхпроводниках №1 и 3 диаметром 1 мм, оболочка которых выполнена из Cu/Nb и титана, соответственно, были отобраны образцы и проведена серия термообработок при температуре 650 °С и длительности 0,25 ч, 0,5 ч и 1 ч.

Микроструктура излома порошковой сердцевины сверхпроводника №1 до термообработки представляет собой уплотненную порошковую смесь из частиц магния и бора, которые отчетливо различимы на изображениях, полученных с помощью растровой электронной микроскопии (рисунок 19). После термообработки при температуре 650 °С в течение 0,25 ч излом порошковой сердцевины представляет собой плотные участки синтезированного соединения, разделенные порами. Образование пор связано с уменьшением объема порошковой смеси при протекании реакции: $Mg+2B \rightarrow MgB$. Отдельных частиц магния не обнаружено. Микроструктура характерна для хрупкого разрушения. Показано, что термообработки в течение 0,25 ч достаточно для превращения большей части порошковой смеси из Mg и B в MgB_2. Увеличение продолжительности термообработки до 0,5 ч приводит к увеличению размера частиц MgB_2 от 390 до 450 нм и образованию пор между отдельными частицами и конгломератами из них (рисунок 20).



а б

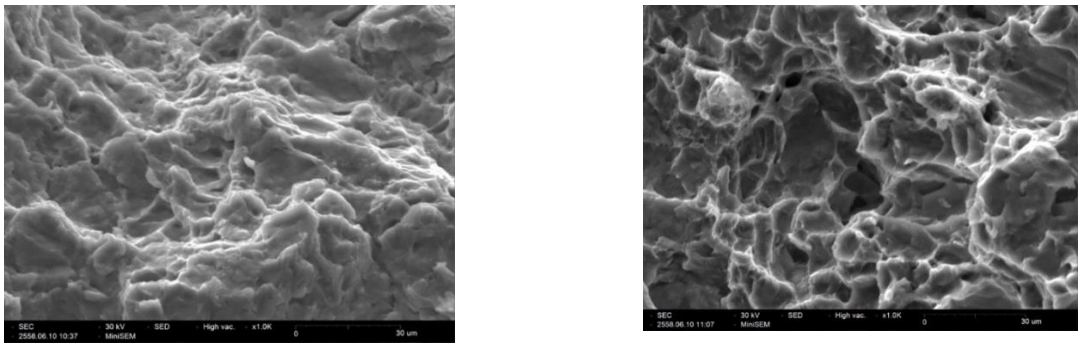
Рисунок 19 - СЭМ-изображение излома керамической сердцевины сверхпроводника №1 до (а) и после термообработки 650 °С, 0,25 ч (б)



а б

Рисунок 20 - СЭМ-изображение излома керамической сердцевины сверхпроводника № 1 после термообработок 650 °С, 0,25 ч (а) и 650°С, 0,5 ч (б)

Микроструктура излома керамической сердцевины сверхпроводника №3 после термообработки по режиму 650 °С, 0,25 ч 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 21) 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 и полная проработка магния.



а б

Рисунок 21 - СЭМ-изображение микроструктуры излома керамической сердцевины сверхпроводника №3, термообработанного по режимам: 650 °С, 0,25 ч (а) и 650°С, 0,5 ч (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 20), в образцах сверхпроводника №3 этого 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 O_2. Использование оболочки из титана, как в сверхпроводнике №3, позволяет снизить содержание O_2 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 больше и процесс образования MgB_2 идет интенсивнее. Однако большое количество O_2 приводит к образованию большего количества MgO, а значит, образующееся соединение MgB_2 будет нестехиометричным.

Результаты рентгенофазового анализа порошковой сердцевины сверхпроводника №1 (таблица 6) показывают, что после отжига в течение 0,25 ч основная часть магния превращается в сверхпроводящее соединение. В следующие 0,25 ч 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 6 - Результаты количественного рентгеновского анализа сверхпроводника №1 после термообработки по различным режимам

Режим термообработки	Доля фаз, %				Параметры фазы MgB_2				
	Cu	Nb	MgB_2	Mg	*a*, Å	*c*, Å	*c/a*	B_{110}, град.	β_{102}, град.
650 °C, 0,25 ч	60	15	20	5	3,084	3,498	1,134	0,38	0,63
650 °C, 0,5 ч	59	11	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 при повышении степени переработки исходной смеси в сверхпроводящую фазу MgB_2. Это указывает на увеличение количество MgB_2 при возрастании длительности термообработки, при этом состав фазы стремится к стехиометрическому. Следует отметить, что соотношение ***c/a*** меньше, соответствующего стехиометрическому 1,142, что свидетельствует об образовании не полностью стехиометрического соединения внутри сверхпроводника.

Вольт — температурные кривые сверхпроводника №1, представленные на рисунке 22, также свидетельствуют об увеличении стехиометричности MgB_2 при возрастании длительности термообработки. 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 6) 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 °C в течение 1 ч T_c выше по сравнению с T_c сверхпроводника №2 и

составляет 37,65 К (рисунок 22 в). Это связано с тем, что титановая оболочка активно связывает кислород, препятствуя образованию оксида магния и способствует образованию MgB_2, состав которого близок к стехиометрическому.

При увеличении длительности термообработки с 0,25 до 0,5 ч размытие вольт – температурной кривой сверхпроводника №1 уменьшается с 2,3 до 0,58 К, что свидетельствует о возрастании стехиометричности MgB_2 и согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

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

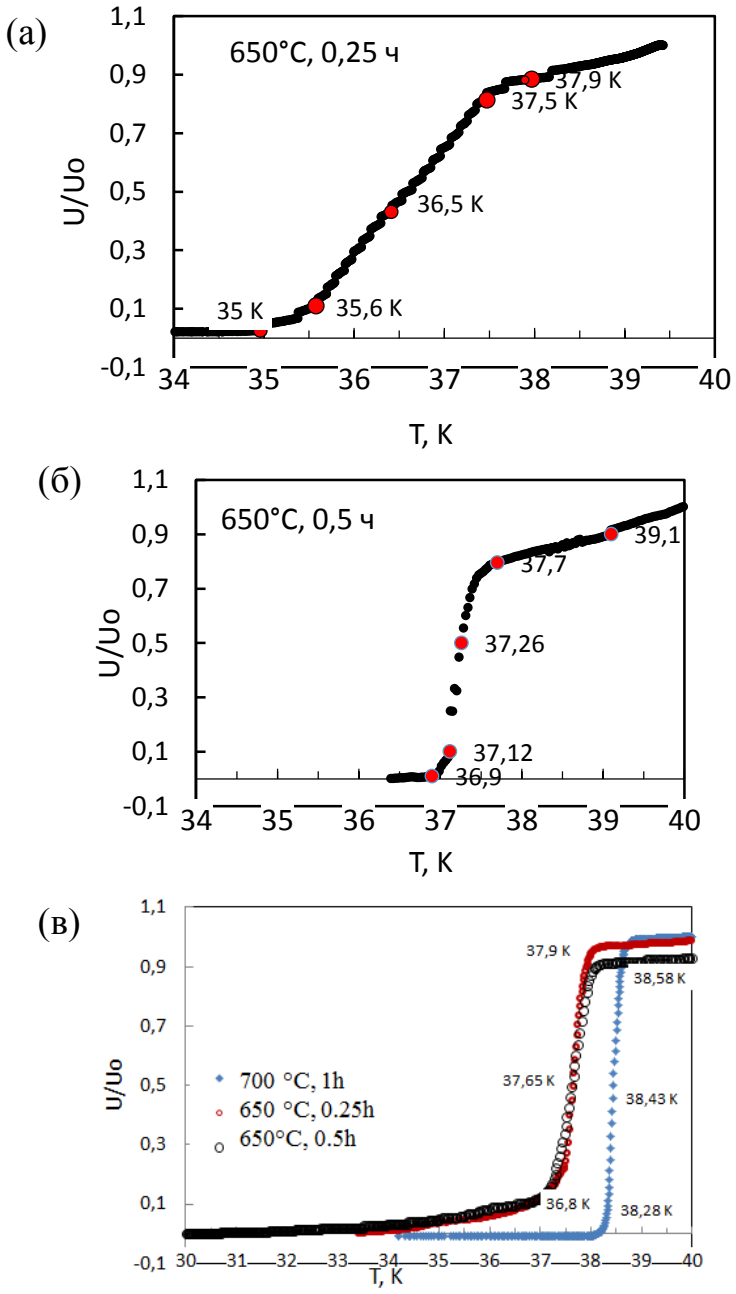


Рисунок 22 – Вольт - температурные кривые для сверхпроводника №1 (а, б) и сверхпроводника №3 (в) (U- значение напряжения в данной точке, U_0 – максимальное значение напряжения в данном сверхпроводящем переходе)

Увеличение температуры термообработки с 650 до 700 °С при длительности до 1 ч приводит к возрастанию критической температуры сверхпроводника №3 до 38,43 К, что достаточно близко к теоретической критической температуре (39 К) для соединения MgB_2.

Измерение критического тока (I_c) и определение плотности критического тока (J_c) изготовленных сверхпроводников №1 и №2 диаметром 1 мм проводили после термообработки при температуре 650 °С в течение 1 ч в среде аргона. Результаты представлены в таблице 7.

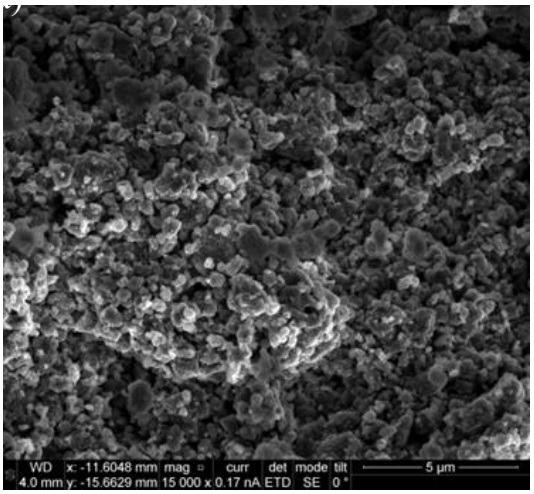
Таблица 7 - I_c и J_c порошковой сердцевины сверхпроводников №1 и №2 после термообработки при температуре 650 °С в течение 1 ч

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	25,5	53,5	272,6	2,9	5,1	46,4
4	14,4	35,6	181,4	1,6	2,9	-

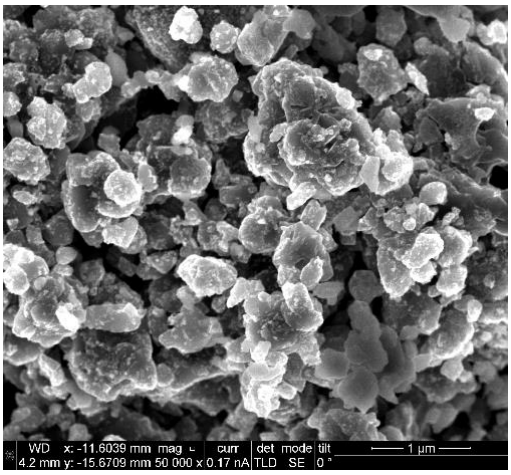
Анализ полученных данных показывает, что в собственном магнитном поле J_c сверхпроводника №2 на ~700 А/мм^2 выше, чем у сверхпроводника № 1. При возрастании магнитного поля I_c сверхпроводника №1 увеличивается быстрее, чем у сверхпроводника №2. Это связано со свойствами исходной порошковой смеси. Избыток 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. Вероятно, процесс синтеза сверхпроводящей фазы при этой температуре идет медленнее, чем при температуре плавления магния, и за 1 ч образуется меньшее количество MgB_2, состав которого не является стехиометрическим. Увеличение времени термообработки сверхпроводника №2 с 1 ч до 5 ч 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.

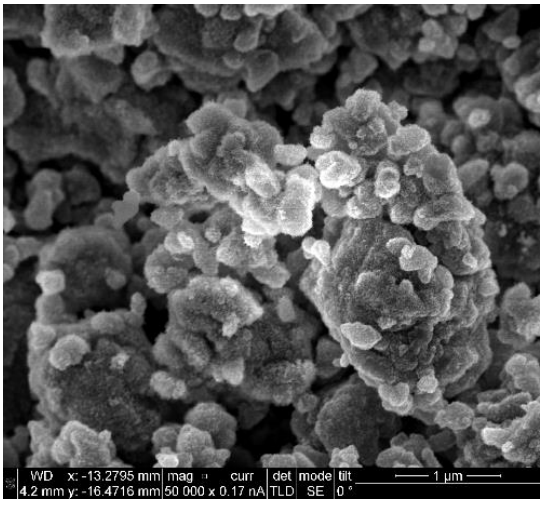
Анализ микроструктуры порошковой сердцевины сверхпроводника №4, полученного методом «порошок в трубе» вариант *ex-situ,* до и после термообработки при температуре 900 °С в течение 0,5 ч показал, что размер частиц порошка снижается с 10-15 мкм до 1-3 мкм, отдельные частицы имеют размер до 500 нм (рисунок 23).



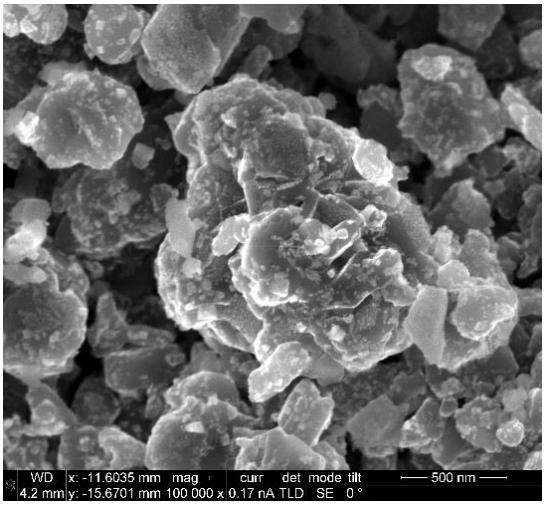
а



б



в



г

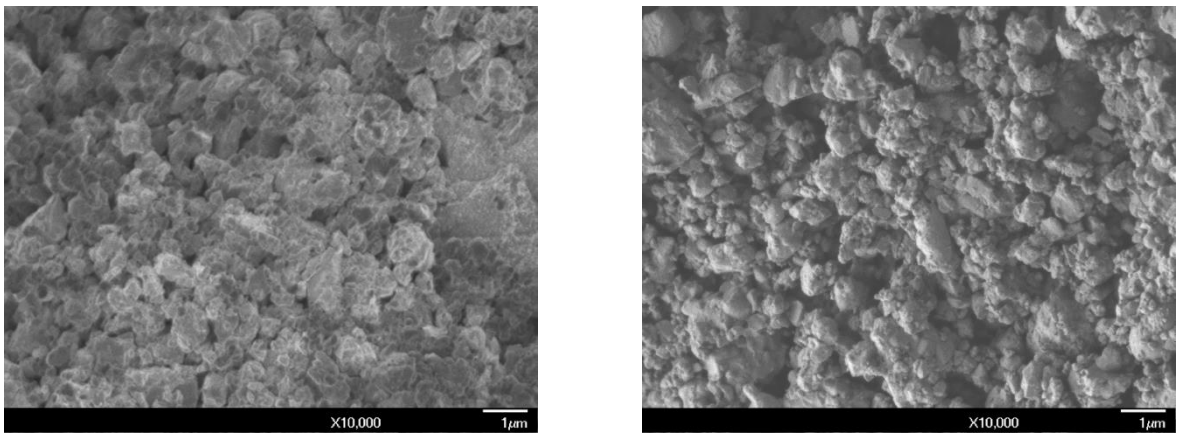
Рисунок 23 - СЭМ изображение порошковой сердцевины в сверхпроводнике №4 после термообработки при температуре 900 °С в течение 0,5 ч (а, б, г) и 1 ч (в)

При увеличении длительности термообработки с 0,5 до 1 ч частицы MgB_2 объединяются во все более крупные агломераты. Внутри частиц структура тоже меняется: если после термообработки в течение 0,5 ч частицы имели игольчатое строение, то через 0,5 ч последующей термообработки этого не наблюдается (рисунок 23 в и г).

Микроструктура порошковой сердцевины сверхпроводника №5 до и после термообработки при температуре 900 °С сходна, размер частиц практически одинаков (рисунок 24).

Анализ параметров кристаллической решетки MgB_2 в сверхпроводнике №4 (таблица 8) 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 термообработки 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.



а б

Рисунок 24 - СЭМ изображение порошковой сердцевины в сверхпроводнике №5 до (а) и после термообработки при температуре 900°С в течение 1 ч (б)

Таблица 8 – 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.	β_{102}, град.
До термообработки	53	12	35	-	3,086	3,525	1,142	0,33	0,41
750 °С, 1 ч	50	10	40	-	3,081	3,520	1,142	0,35	0,28
850 °С, 1 ч	53	10	37	-	3,085	3,514	1,139	0,36	0,38
900 °С, 30 мин	53	10	37	7	3,083	3,500	1,135	0,33	0,45

Вольт – температурные кривые сверхпроводника №4 в зависимости от режима термообработки представлены на рисунке 25. Анализ приведенных кривых показывает, что сверхпроводник имеет переход из нормального в сверхпроводящее состояние только после термообработки при температуре 900 °С, 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 объясняется 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 MgB_2 также наблюдается межгранульное сопротивление. Проведение термообработки при достаточно высоких температурах, вплоть до 900 °С, приводит к снижению негативного влияния слабых связей. При этом нужно ограничивать ее длительность, чтобы избежать процесса распада MgB_2 и не допустить образования несверхпроводящих боридов.

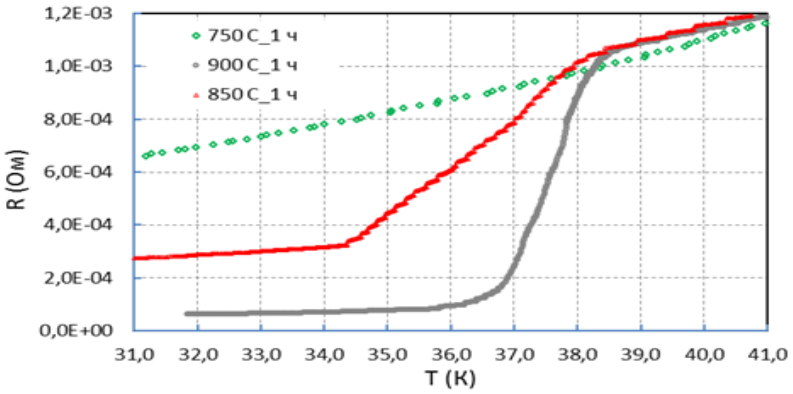
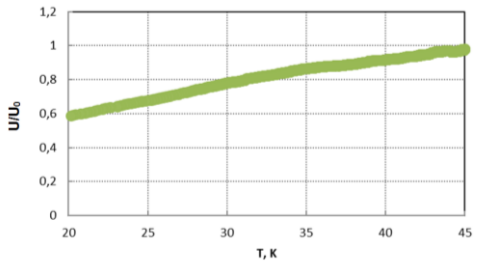
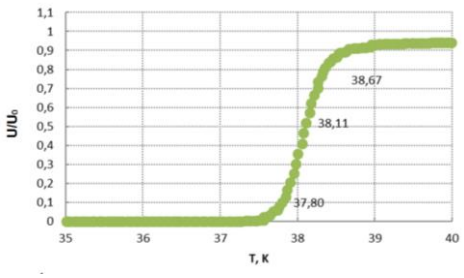


Рисунок 25 – Зависимость сопротивления от температуры сверхпроводника №4 после термообработок по различным режимам

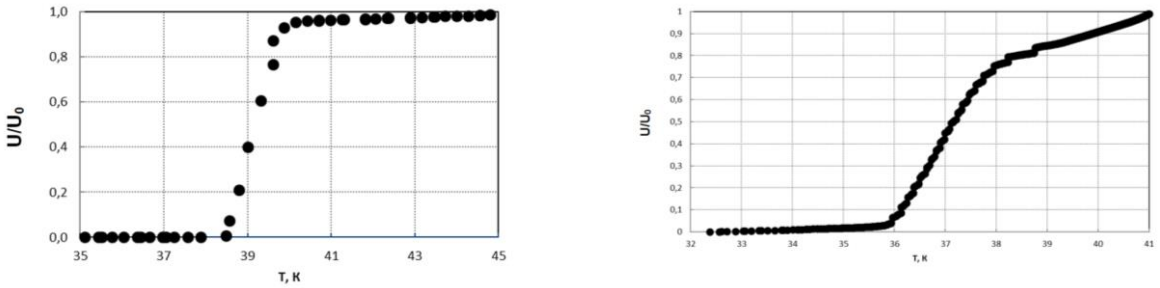
В сверхпроводнике №5 наблюдается сходная картина: сверхпроводящий переход четко виден только после термообработки при температуре 900°С в течение 1ч, критическая температура составляет 38,1 К (рисунок 26). Увеличение температуры отжига до 1000°С приводит к дальнейшему увеличению T_c сверхпроводника №5 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 до 1000°С в сверхпроводнике №5 связано с образованием более стехиометричного MgB_2 (рисунок 26). Следует отметить, что дальнейшее повышение температуры термообработки сверхпроводника №5 может привести к размытию вольт - температурной кривой и снижению критической температуры.



а



б



в г

Рисунок 26 – 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 (рисунки 27, 28) 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.

Оценка плотности критического тока сверхпроводника №4 при температурах 5,5; 10; 15; 20 К представлена в таблице 9, а сверхпроводника №5 – в таблице 10. 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 J_c сверхпроводника №5 выше во всем диапазоне температур измерения ~ на 10%, чем у сверхпроводника №4 после одинакового режима термообработки. Это может быть связано с увеличением связности между частицами диборида магния в результате 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.

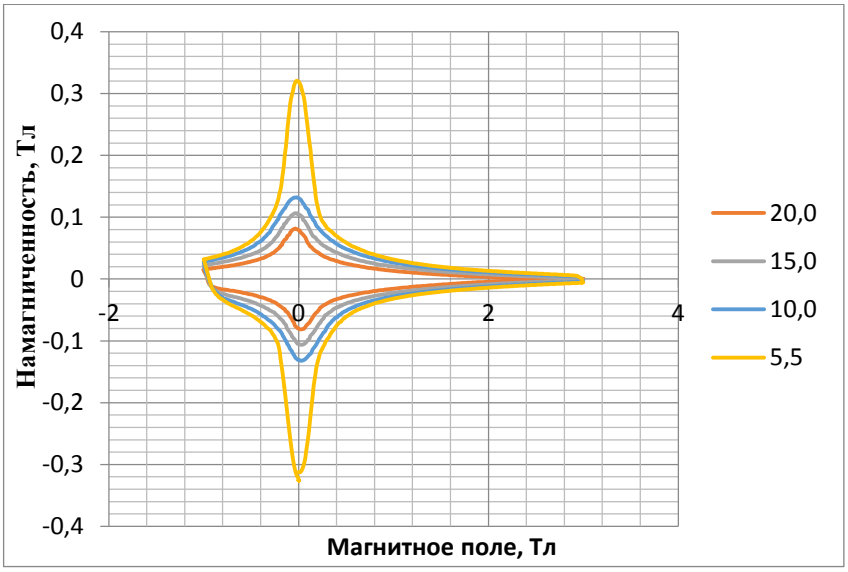


Рисунок 27 - Петли намагниченности сверхпроводника №4, термообработанного по режиму 1000 °С, 1 ч, при температурах измерения 20 К, 15 К, 10 К и 5,5 К

Таблица 9 - Плотность критического тока MgB_2 образца сверхпроводника №4, термообработанного по режиму 1000 °С, 1 ч (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				

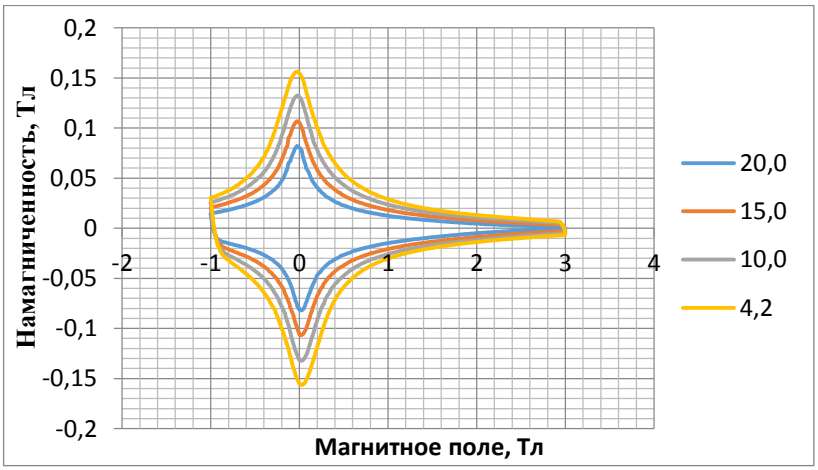


Рисунок 28 - Петли намагниченности сверхпроводника №5, термообработанного по режиму 1000 °С, 1ч, при температурах измерения 20 К, 15 К, 10 К и 5,5 К

Таблица 10 - Плотность критического тока MgB_2 образцов сверхпроводника №5 после термообработки ($А/мм^2$)

Магнитное поле, Тл	Режим термообработки образцов: 900 °С, 1 ч				Режим термообработки образцов: 1000 °С, 1 ч			
	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

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 публикаций по теме диссертации

1. Abdyukhanov I.M., **Tsapleva A.S**., Alekseev M.V., Zubok E.A. , Heat Treatment of MgB_2 Superconductors with Different Metal Sheaths // IEEE Transactions on Applied Superconductivity, vol. 28, Issue 3, 2018 . (WoS, Scopus, ВАК)

2. И.М. Абдюханов, **А.С. Цаплева**, А.В. Борисов, О.А. Крымская, М.Г. Исаенкова, Д.К. Фигуровский, Влияние условий синтеза на структуру и фазовый состав диборида магния // Материаловедение, №6, 2018, с.40-46. Abdyukhanov, I.M., **Tsapleva, A.S**., Borisov, A.V et al. Effect of Synthesis Conditions on the Structure and Phase Composition of Magnesium Diboride // Inorganic Materials: Applied Research, 2019 (WoS, Scopus, ВАК)

3. **А.С. Цаплева**, И.М. Абдюханов, Свойства и структура титановой оболочки в сверхпроводниках на основе соединения MgB_2, полученных методом «порошок в трубе» (*in- situ*) // ВАНТ Серия: Материаловедение и новые материалы, №2 (93) 2018, с. 16-22 (ВАК)

4. Microstructure and properties MgB_2 superconductors after heat treatment, I. Abduykhanov, **A. Tsapleva,** K. Bazaleeva, P. Lykyanov, M. Alekseev, A. Potanin // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series **1134** (2018) 012062 (WoS, Scopus, ВАК)

5. Способ получения сверхпроводников на основе диборида магния: пат. 2640813 Рос. Федерация: H01B 12/06 (2006.01) / Абдюханов И.М., **Цаплева А.С**., Зубок Е.А., Насибулин М.Н., Раков Д.Н.; заявитель и патентообладатель АО «ВНИИНМ» - № 2016132682; заявл. 09.08.2016.; опубл. 12.01.2018. Бюл. № 2. - 6с. (ВАК)

6. Способ получения длинномерного сверхпроводящего композиционного провода на основе диборида магния (варианты): пат. 2647483 Рос. Федерация: H01B 12/06 (2006.01) / Абдюханов И.М., **Цаплева А.С**., Зубок Е.А., Насибулин М.Н., Раков Д.Н.; заявитель и патентообладатель АО «ВНИИНМ» - № 2016132683; заявл. 09.08.2016.; опубл. 16.03.2018. Бюл. № 8. - 9с. (ВАК)

7. Сверхпроводящий провод на основе диборида магния: пат. 170080 Рос. Федерация: H01B 12/06 (2006.01) / Абдюханов И.М., **Цаплева А.С.,** Зубок Е.А., Насибулин М.Н.; заявитель и патентообладатель АО «ВНИИНМ» - № 2016132678; заявл. 09.08.2016.; опубл. 13.04.2017. Бюл. № 11. - 8с. (ВАК)

8. Сверхпроводящий провод на основе диборида магния: пат. 171955 Рос. Федерация: H01B 12/06 (2006.01) / Абдюханов И.М., **Цаплева А.С.**, Зубок Е.А., Насибулин М.Н.; заявитель и патентообладатель АО «ВНИИНМ» - № 2016132679; заявл. 09.08.2016.; опубл. 22.06.2017. Бюл. № 18. - 6с. (ВАК)

Всего по теме диссертации 8 работ

В базах WoS/Scopus 3 работы

В Перечне ВАК 8 работ (4 статьи + 4 патента)

Список публикаций в сборниках тезисов докладов и в журналах, не входящих в перечень ВАК:

1. Материаловедение сверхпроводников на основе ВТСП, диборида магния и пниктидов: учебное пособие/ Е.А. Дергунова, Д.Н. Раков, А.В. Борисов, А.С. Цаплева [Электронный ресурс]. М.: НИЯУ МИФИ, 2019,100с.
2. И.М. Абдюханов, Д.Н. Раков, А.С. Цаплева и др., Сверхпроводящие материалы на основе диборида магния, ВАНТ Серия: Материаловедение и новые материалы, №2 (89) 2017, с. 15-24
3. «Исследование структуры и свойств исходных материалов и полуфабрикатов для изготовления сверхпроводников на основе MgB_2», II – я Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости, НКПС -2013, Москва, тезисы докладов
4. «Исследование структуры и свойств исходных материалов и полуфабрикатов для изготовления сверхпроводников на основе MgB_2»,_Цаплева А.С., Абдюханов И.М., Алексеев М.В., Воробьева А.Е., Дергунова Е.А, Крылова М.В., Николаев А.В., Раков Д.А., Самусевич В.В. , Труды II – ой Национальной конференции по прикладной сверхпроводимости
5. «Исследование микроструктуры сверхпроводящего соединения и критических свойств проводников на основе MgB_2», Абдюханов И.М., Алексеев М.В., Цаплева А.С., Насибулин М.Н, Зубок Е.А., МАЯТ – 2014, тезисы докладов
6. Научная сессия НИЯУ МИФИ -2015, Москва, МИФИ, 17-19 февраля 2015г, «Анализ микроструктуры и критических свойств сверхпроводника на основе MgB_2, полученного методом in –situ», тезисы докладов
7. Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости НКПС-2015, Москва, НИЦ КИ, 25-26 ноября 2015г., «Изучение сверхпроводящей фазы MgB_2», тезисы докладов
8. Международная конференция по магнитным технологиям (МТ 25), г. Амстердам, Нидерланды, 27.08-01.09.2017, «Термообработка сверхпроводников на основе диборида магния», тезисы докладов
9. VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, 1-5 октября 2018, «Влияние термообработки на микроструктуру и свойства сверхпроводников на основе диборида магния», Сборник тезисов докладов
10. «Структура и свойства сверхпроводящей фазы MgB_2 в составе одноволоконных сверхпроводников, полученных методом «порошок в трубе», Абдюханов И.М., Алексеев М.В., Цаплева А.С., Коновалов П.В., Лукьянов П.А. МАЯТ – 2019, тезисы докладов