

ВТСП-проводники: от исследования к применению

А.Д. Никулин, А.К. Шиков, И.И. Акимов

*Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов,
Москва, Россия*

Рассмотрены материаловедческие и технологические аспекты изготовления высоко-точных сверхпроводников методом “ порошок в трубе ” на основе соединений висмutoвой системы (Bi-2212 и Bi-2223) и массивной керамики методом MTG. Показано комплексное влияние химического и фазового составов и различных технологических параметров на токонесущую способность проводников. Представлены характеристики одно-жильных и многожильных ВТСП-проводников большой длины.

Описаны некоторые применения ВТСП-проводников в криогенной электротехнике.

Введение

С открытием керамических сверхпроводников (Беднорц, Мюллер 1986 г., лаборатория IBM в Швейцарии) с высокими значениями критических температур перехода (T_c) и магнитных полей открылась возможность создания криогенных электротехнических устройств, работающих при температуре относительно дешевого и удобного в эксплуатации криоагента – жидкого азота. Задача разработки таких устройств была сильно осложнена высокой хрупкостью вновь открытых соединений, их низкой химической стабильностью, склонностью к фазовым превращениям и миграции кислорода и резкой анизотропией физических свойств, в том числе и критической плотности тока. Эти проблемы являлись следствием сложности кристаллической структуры керамических сверхпроводников и многокомпонентности их химического состава.

В случае высокоточного применения ВТСП предполагалось получение на основе ВТСП-соединений гибких обмоточных проводов с высокой токонесущей способностью, которые являлись бы техническими аналогами сверхпроводников NbTi и Nb₃Sn, но эксплуатировались бы в условиях азотного охлаждения. В отличие от ниобий-титановых и ниобий-оловянных сверхпроводников, до настоящего времени не установлено строгой корреляции между структурными характеристиками и токонесущей способностью сверхпроводников на основе ВТСП-соединений. Вместе с тем экспериментально показано, что фазовый и химический состав, морфология и размеры частиц исходного прекурсора, режимы деформации и термообработки композита Ag-ВТСП, последовательность операций и схема деформации, определяющим образом влияют на токонесущую способность сверхпроводников.

Комплексное влияние этих параметров определяет характер и степень выраженности текстуры, фазовый состав и распределение вторых фаз в керамической составляющей, которые формируются непосредственно в процессе синтеза сверхпроводящего соединения при технологической обработке.

В результате проведенных работ удалось создать основы технологии изготовления одножильных и многожильных проводников на основе сверхпроводящих соединений висмutoвой системы (Bi-2212 и Bi-2223) с критическими характеристиками, не уступающими мировому уровню. Однако для реального применения таких сверхпроводников в технике необходимо было, во-первых, существенно увеличить длину проводников (до нескольких сотен метров), во-вторых, разработать конструкцию проводников, которая бы позволяла эксплуатировать изделия в условиях циклического воздействия температуры и механических нагрузок, в-третьих, разработать технологию изготовления изделий из электроизолированных проводников.

Решение этой задачи предполагало не только увеличение объемов изготавливаемых порошков и металлических оболочек, но и оптимизацию ряда технологических факторов.

В настоящее время во ВНИИНМ им. А.А.Бочвара созданы основы технологии, позволяющей изготавливать до 500 метров ВТСП-композитов в месяц с высокой токонесущей способностью и начать опробование таких сверхпроводников в криогенных электротехнических устройствах. В частности, в сотрудничестве с НИИ Электромашин (г. Санкт-Петербург) удалось изготовить и успешно испытать в работе первый в Европе криогенный генератор дискового типа, ротор которого выполнен из ВТСП-проводника.

В работе представлены некоторые результаты комплекса исследований и разработок, осуществленных в последние годы во ВНИИНМ и направленных на создание основ технологии и применение длинномерных композиционных сверхпроводников на основе ВТСП-соединений, изготавливаемых методом “порошок-в-трубе” и массивных изделий из сверхпроводящей керамики, получаемой по методу MTG.

Разработка методов изготовления порошков ВТСП-соединений

Во ВНИИНМ разработаны несколько различных методов изготовления ВТСП-порошков, позволяющие получать технические применимые количества ВТСП-соединений. Этими методами являются криохимический, метод пиролиза аэрозолей и метод совместного осаждения из растворов оксалатов соответствующих компонентов. При отработке этих методов были оптимизированы технологические режимы, модернизировано оборудование и подготовлены условия для наращивания объемов выпуска порошков. Удалось добиться высокого качества сверхпроводящих соединений, а именно, достичь высокой дисперсности частиц порошка (их размер не более 3 мкм) и высокой гомогенности порошка по химическому и фазовому составу.

Исследования показали, что порошки, получаемые указанными тремя методами, позволяют изготавливать сверхпроводники высокого качества. Вместе с тем при переходе от лабораторной к промышленной технологии необходимо учитывать особенности методов, определяющие стоимость производства. Наилучшие характеристики прекурсора, обеспечивающие высокие сверхпроводящие характеристики, достигаются при использовании криохимического метода, однако производительность этого метода невысока. Пиролиз аэрозолей обеспечивает хорошую производительность, но его использование связано со сложностью аппаратного оформления и возможностью загрязнения порошков в процессе пиролиза. Оксалатное соосаждение лишено недостатков, свойственных двум упомянутым методам, но требует специальных приёмов обработки порошка и некоторого изменения технологических параметров при изготовлении сверхпроводника.

Изготовление композиционных сверхпроводников

Основным методом изготовления ВТСП-композитов является метод “порошок-в-трубе”. Для изготовления композиционных проводников использовались металлические оболочки – серебро или упрочненные сплавы на основе серебра. Такие материалы совместимы с высоко реакционно-способной керамической сердцевиной, не приводят к деградации критических свойств проводника, обеспечивают свободный газообмен керамической сердцевины со средой отжига при термической обработке сверхпроводников и позволяют добиться достаточной механической прочности проводника. В процессе выполнения работы были разработаны сплавы на основе серебра, упрочняемые методом внутреннего окисления и заметно повышающие стойкость ВТСП-композитов к термоциклированию и их механические характеристики.

Для заполнения металлических труб порошком была разработана методика виброзаполнения с использованием специально изготовленного вибростенда, позволяющего

заполнять трубы диаметром до 50 мм и длиной до 2 метров в сухой контролируемой атмосфере. Такая методика заполнения порошком позволяет добиваться равномерной плотности порошка по длине трубы и исключить загрязнение и увлажнение порошка.

При изготовлении композиционных проводников отрабатывались как конструкции, т.е. оптимальные размеры поперечного сечения, число и размер жил, их взаиморасположение, так и технологические режимы обработки давлением как одножильных, так и многожильных заготовок “металл-порошок”. Ряд полученных конструкций ВТСП-композитов представлен на рис.1. Удалось получить проводники с удовлетворительным качеством геометрии керамической составляющей, с числом жил до 1500 как ленточной формы, так и с круглым поперечным сечением.

Следует особо подчеркнуть те преимущества, которые предоставляют конструкция многожильного проводника в сравнении с одножильным. Во-первых, в случае многожильного композита обеспечивается высокоразвитая поверхность раздела “металлическая оболочка- керамическая жила”. При оптимальной толщине жилы 5-7 мкм создаются благоприятные условия для роста и текстурирования сверхпроводящего соединения. Во-вторых, характер растрескивания тонких сверхпроводящих жил при промежуточных деформациях (например, прокаткой) позволяет эффективно заживать возникающие трещины последующей термообработкой, в отличие от ситуации в одножильном проводнике. В-третьих, при сохранении высоких значений токонесущей способности в сравнении с одножильным проводником, многожильные проводники гораздо более стойки к воздействию циклических термических напряжений и механических нагрузок, т.е. более технически перспективны.

Таблица 1

Характеристики длинномерных сверхпроводников.

Тип проводника	Материал оболочки	Число жил	Длина, м	Поперечное сечение, мм ²	Критич. плотность тока короткого образца–аналога, А/см ² , (77 К, 0 Тл)
Bi-2212	серебро	361	50	0,25 × 4, 5	2,0 × 10 ⁵ (4,2К, 0Тл) 8,0 × 10 ⁴ (4,2К, 4Тл)
Короткий образец					
Bi-2223	серебро	1	0,03	0,18 × 3,4	4,0 × 10 ⁴ 1,3 × 10 ⁵ (4,2К, 5Тл)
Длинномерные образцы					
Bi-2223	серебро	1	1,0	0,09 × 2,0	3,1 × 10 ⁴
Bi-2223	сплав Ag-Ni-Y	19	110	0,17 × 4,9	1,2 × 10 ⁴
Bi-2223	серебро	61	200	0,3 × 4,2	3,0 × 10 ⁴ 1,35 × 10 ⁵ (4,2К, 0Тл)
Bi-2223	серебро	703	50	0,25 × 4,5	

Для проведения высокотемпературных отжигов длинномерных композитов в печах с ограниченным рабочим пространством разработана и изготовлена технологическая оснастка из жаропрочного сплава Ni-Cr, не взаимодействующая с материалом оболочки проводников и позволяющая проводить термическую обработку проводников длиной до 250 метров в одном куске.

Проведенный комплекс работ позволил достичь следующих основных результатов:

- воспроизводимого получения значений критической плотности тока больше $3 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ (77 К, 0 Тл) для коротких образцов проводников на основе соединения Bi-2223, изготавливаемых с применением промежуточного осаждения между циклами термообработки;
- воспроизводимого достижения значения критической плотности тока $2,5 - 3 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ (77 К, 0 Тл) для образцов - аналогов длинномерных проводников на основе соединения Bi-2223, получаемых с применением промежуточной прокатки между циклами термообработки;
- на коротком образце проводника на основе Bi-2223 в оболочке из серебра достичь конструктивной плотности тока $9,95 \times 10^3 \text{ А/см}^2$ (77 К, 0 Тл);
- в проводниках на основе соединения Bi-2212, как ленточной формы, так и с круглым поперечным сечением, достичь критической плотности тока более чем $2 \times 10^5 \text{ А/см}^2$ (4,2 К, 4 Тл).

Некоторые примеры использования ВТСП-композитов в криогенных электротехнических устройствах

Для применения явления высокотемпературной сверхпроводимости в реальных криогенных электротехнических устройствах необходимо не только разработать технологию получения длинномерных ВТСП-композитов, но и методику их электроизоляции.

Комплекс работ, проведенный по выбору материала и метода нанесения электротехнической изоляции на оболочку длинномерных композиционных сверхпроводников, позволил получать проводники с длиной до 250 метров с нанесенным на их оболочку электроизолирующим керамическим покрытием на основе ZrO_2 толщиной 4–6 мкм. С этой целью была разработана и изготовлена полуавтоматизированная установка для нанесения такого покрытия.

Из электроизолированных ВТСП-композиционных проводников были изготовлены модельные соленоиды галетного типа (рис.2) методами “намотка-отжиг” и “отжиг-намотка”.

Технические характеристики модельных соленоидов представлены в таблице 2. Такие соленоиды явились основой для создания реальных криогенных электротехнических устройств. В сотрудничестве с НИИ Электромашин (г. Санкт-Петербург) был изготовлен криогенный синхронный генератор дискового типа, ротор которого выполнен из 19-жильного ленточного композиционного проводника Bi-2223/Ag. Синхронные ВТСП-машины перспективны в качестве компактных, в том числе передвижных, источников питания, например, для удаленных от цивилизации районов.

Обмотка ротора этой машины выполнена из 19-жильного ленточного композиционного ВТСП-проводника Bi-2223/Ag общей длиной около 100 метров, изготовленного методом “порошок-в-трубе”. Из такого проводника были сформированы 8 цилиндрических катушек галетного типа. Модель синхронной машины испытывали во ВНИИ Электромашин при температуре жидкого азота и рабочем токе в катушках 10 А.

Результаты испытаний продемонстрировали работоспособность самой модели и ВТСП-катушек. По оценкам, модель развивает мощность до 2 кВт при 25 К.

Поперечные сечения ВТСП-проводников различных конструкций



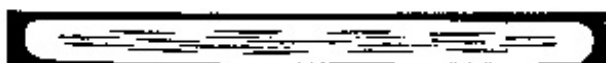
Композиционные заготовки проводников



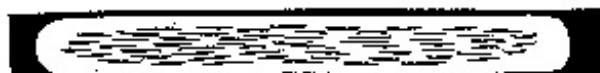
Одножильный проводник на основе Bi-2223



Многослойный сверхпроводник на основе Bi-2223



19-жильный сверхпроводник на основе Bi-2223



61-жильный проводник на основе Bi-2223

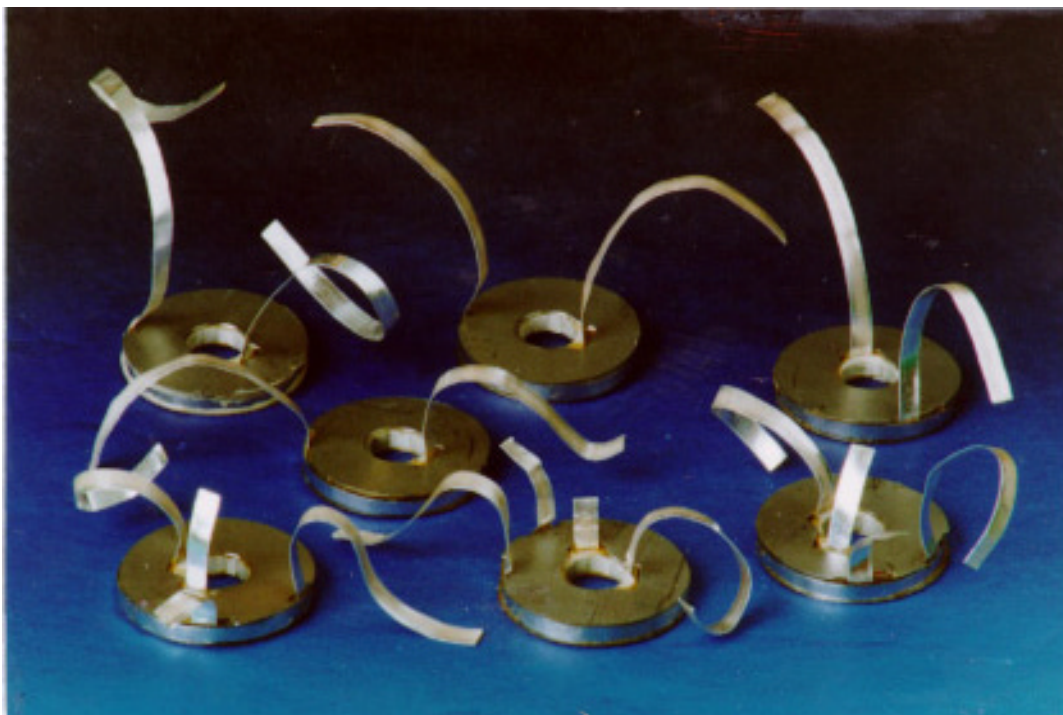


Проводники с крупным поперечным сечением диаметром 1 мм на основе Bi-2223



Продольное сечение 19-жильного сверхпроводника Bi-2223/Ag диаметром 1 мм
с скрученными жилами

Рис. 1



*Модельные галетные соленоиды на основе сверхпроводника Bi-2223/Ag.
Рис. 2*

Таблица 2

Технические характеристики некоторых соленоидов галетного типа,
производимых во ВНИИНМ.

Тип проводника	Тип магнита	Общая длина, м	Число витков	Критический ток, А	
				77 К, собственное поле	4,2 К, собственное поле
Bi-2223/Ag одножильный	галетный из 3-х совместно намотанных лент	3 куса по 5 м, общая 15 м	70	11,3	
Bi-2223/Ag одножильный	стопка из 5 галет	50	60	5,0	60
Bi-2223/Ag 19-жильный	галета	10	70	8,3	87
Bi-2223/Ag 19-жильный	галета	10	70	10	100
Bi-2223/AgNiY 19-жильный	двойная галета формы “рейстрек”*	110	110	7,3	

Другим примером использования ВТСП-композитов может служить модель токоввода, монтируемого в гелиевый транспортный сосуд. Такой токоввод выполнен из 61-жильного ленточного сверхпроводника Bi-2223/Ag. Результаты токовых испытаний этой конструкции свидетельствуют о перспективности применения ВТСП-композитов, конечно, при условии замены серебряной оболочки на менее теплопроводную.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны основы технологии производства длинномерных композиционных сверхпроводников на основе высокотемпературных сверхпроводящих соединений системы Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, включающая:
 - различные методы и соответствующее оборудование для изготовления укрупненных партий ВТСП-порошков, обладающих необходимым физико-химическим качеством;
 - методы и оборудование для обработки давлением композиционных заготовок “металл-порошок”, позволяющие изготавливать проводники с длиной единичного куска до 250 метров, с различным числом жил, размерами поперечного сечения, ленточной формы и с круглым поперечным сечением;
 - методику, оборудование и технологические режимы термической и термомеханической обработки проводников, позволяющие достигать в них высоких значений критических характеристик.
2. Разработаны методы изготовления прототипов криогенных электротехнических устройств типа магнитной катушки, включающие:
 - методику и оборудование для нанесения ультратонкого электроизоляционного керамического покрытия;
 - способы формирования изделий методом “намотка-отжиг” и “отжиг-намотка”, с длиной ВТСП-проводника до 110 метров.
3. С использованием 19-жильного ВТСП-композита Bi-2223/Ag, изготовленного во ВНИИНМ, создан и успешно испытан синхронный криогенный генератор дискового типа, развивающий мощность до 2 кВт при 25 К.
4. Опробованы ВТСП-композиты для изготовления токовводов.