

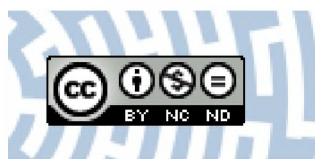


You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Metody wytwarzania MgB₂ – nowego ceramicznego nadprzewodnika

Author: Zygmunt Wokulski, Natalia Orlińska

Citation style: Wokulski Zygmunt, Orlińska Natalia. (2006). Metody wytwarzania MgB₂ – nowego ceramicznego nadprzewodnika. "Materiały Ceramiczne" (Vol. 58, nr 1 (2006) s. 21-26).



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Metody wytwarzania MgB_2 – nowego ceramicznego nadprzewodnika

ZYGMUNT WOKULSKI, NATALIA ORLIŃSKA

ZAKŁAD KRYSALOGRAFII, INSTYTUT NAUKI O MATERIAŁACH,
UNIWERSYTET ŚLĄSKI W KATOWICACH

Wstęp

Poszukiwanie nowych materiałów funkcjonalnych stanowi jeden z podstawowych celów współcześnie prowadzonych badań naukowych. W badaniach tych można wyróżnić dwa zasadnicze nurty. Do pierwszego nurtu należy zaliczyć te badania, które dotyczą technologii otrzymywania nowych materiałów wraz z dogłębnym poznanie ich podstawowych właściwości fizyko-chemicznych, natomiast do drugiego nurtu, zwykle biegnącego równoległe z pierwszym, będą zaliczały się te badania, które dotyczą aplikacji tychże materiałów. Do grupy współcześnie ważnych materiałów należą niewątpliwie materiały ceramiczne będące związkami metali z tlenem (tlenki), azotem (azotki), węglem (węgliki), borem (borki), siarką (siarczki) i krzemem (krzemki). Tworzą ceramiczne, po materiałach metalowych i polimerach, stanowią znaczącą grupę materiałów ważnych dla techniki ze względu na ich cechy funkcjonalne. Do tej klasy materiałów możemy zaliczyć zarówno ceramikę wielkotonażową, obejmującą przede wszystkim materiały budowlane, szkło oraz ceramikę sanitarną, jak i ceramikę specjalną stosowaną m.in. w elektronice, elektrotechnice, optyce, przemyśle jądrowym, hutniczym i narzędziowym. Elementy wykonane z różnych typów ceramiki charakteryzują się wysoką odpornością na ścieranie, wysokimi temperaturami pracy, a także niską reaktywnością chemiczną. Ogromne znaczenie praktyczne wśród materiałów ceramicznych znalazły ferryty, które wykorzystywane są jako elementy pamięci w komputerach, wykonuje się z nich rdzenie transformatorów wysokiej częstotliwości, czy też magnesy. Podobnie w przemyśle narzędziowym szerokie zastosowanie znalazły ceramiczne materiały typu cermetali (np. kompozycje typu TiC+TiN+NbC+Ni) na bazie, których produkowane są narzędzia skrawające.

Z punktu widzenia cech funkcjonalnych możemy wyróżnić kilka podstawowych typów ceramiki: termoceramika, ceramika mechaniczna, ceramika elektrotechniczna, optyczna, magnetyczna, bioceramika, ceramika jądrowa i ceramika nadprzewodząca.

W ostatnich dwudziestu latach obserwuje się bardzo duże zainteresowanie ceramiką nadprzewodzącą. Do 2001 roku znane były dwie grupy materiałów nadprzewodzących, tj. nadprzewodniki „klasyczne” (głównie metale) oraz wysokotemperaturowe ceramiczne nadprzewodniki (HTS-High-Tem-

perature-Superconductors) [1]. Wysokotemperaturowe ceramiczne nadprzewodniki otrzymywane są z mieszanin czystych tlenków miedzi i metali ziem rzadkich oraz węglanów: np. Ba czy K. Związek $YBa_2Cu_3O_7$ (oznaczany skrótem YBCO) był pierwszym materiałem ceramicznym, w którym stwierdzono przejście w stan nadprzewodzący przy temperaturze krytycznej T_c wyższej od temperatury wrzenia ciekłego azotu (77 K) [2]. Materiały te krystalizują w strukturze krystalicznej perowskitu, typ ABO_3 , a ich właściwości silnie zależą od zawartości tlenu. Komórka elementarna takiego nadprzewodnika składa się z szeregu warstw Cu-O, Ba-O i Y prostopadłych do osi c. O ile, w przypadku klasycznych nadprzewodników, maksymalne temperatury krytyczne przejścia w stan nadprzewodzący były rzędu $T_c \cong 24$ K, to w przypadku nadprzewodników ceramicznych (HTS) uzyskiwane temperatury krytyczne są już rzędu $T_c \cong 125$ K.

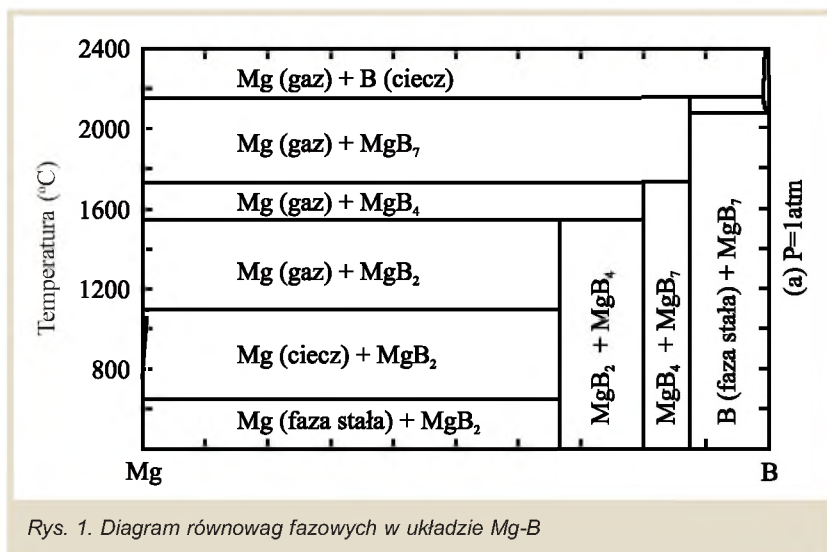
W 2001 roku pojawia się nowa, ekscytująca informacja dotycząca właściwości nadprzewodzących dwuborku magnezu (MgB_2). Grupa japońskich naukowców stwierdza, że znany od lat MgB_2 przechodzi w stan nadprzewodzący przy $T_c \cong 39$ K [3]. Od tego momentu daje się zaobserwować wzmożone zainteresowanie tym związkiem. W wielu laboratoriach na świecie zostają podjęte intensywne badania nad tym materiałem. Realizowane projekty dotyczą takich podstawowych zagadnień jak technologia otrzymywania dobrze zdefiniowanych próbek MgB_2 , jego struktury elektronowej czy też opisu obserwowanego zjawiska nadprzewodnictwa. Do dzisiaj podjęto już wiele udanych prób otrzymania MgB_2 w postaci monokrystalicznej oraz wyprodukowano pierwsze taśmy i druty z polikrystalicznego MgB_2 . Otrzymanie relatywnie dużych i dobrej jakości monokryształów MgB_2 pozwoliło na poznanie podstawowych właściwości fizycznych MgB_2 , w tym właściwości nadprzewodzących. Z kolei, możliwości praktycznego zastosowania MgB_2 , przyczyniły się również do realizacji licznych projektów badawczych dotyczących otrzymywania dobrej jakości taśm i drutów z MgB_2 . Pierwsze próby otrzymania takich drutów zostały przeprowadzone przez P. C. Confielda i in. [4]. Autorzy ci otrzymywali MgB_2 w wyniku oddziaływania par magnezu z włóknami boru o średnicy 100 μm . Jednakże technika ta nie znalazła większego praktycznego zastosowania. Obecnie taśmy i druty z nadprzewodzącego MgB_2 otrzymywane są techniką PIT (Powder-In-Tube) [5, 6].

Celem obecnej pracy jest omówienie metod otrzymywania MgB_2 w postaci monokrystalicznej oraz w postaci skon-

solidowanych polikrystalicznych taśm i drutów. W przypadku otrzymywania monokryształów przedstawiono dwie podstawowe techniki monokryształizacji MgB_2 ; tj. monokryształizację z zastosowaniem wysokich ciśnień oraz monokryształizację w zamkniętych metalowych ampulach. Z kolei w przypadku otrzymywania skonsolidowanego polikrystalicznego MgB_2 , omówiono technikę PIT.

Charakterystyka układu fazowego Mg-B

Równowagi fazowe w układzie Mg-B, były analizowane przez kilku autorów [7, 8]. W oparciu o uzyskane dane oraz przeprowadzone obliczenia termodynamiczne stwierdzono, że w układzie Mg-B występuje kilka faz, z których dobrze zdefiniowane są tylko trzy z nich; tj. MgB_2 , MgB_4 i MgB_7 (Rys. 1).



Rys. 1. Diagram równowag fazowych w układzie Mg-B

Przeprowadzone badania pokazały, że MgB_2 jest najbardziej niestabilnym związkiem spośród pozostałych borków. Ta niestabilność wynika z faktu, iż w wyniku reakcji perytektycznej MgB_2 topi się niekongruentnie powyżej temperatury 1545°C . Stąd wniosek, że wzrost kryształów MgB_2 wprost z fazy stopionej ze stechiometrycznych naważek jest niemożliwy. Aby więc otrzymać MgB_2 w postaci monokryształicznej konieczne jest spełnienie odpowiednich warunków temperaturowych i ciśnieniowych, tj. należy prowadzić procesy wzrostowe powyżej linii wrzenia Mg, czyli na granicy obszarów: ciecz + MgB_2 i gaz + MgB_2 .

Struktura krystaliczna MgB_2

Badania pokazały, że MgB_2 krystalizuje w strukturze krystalicznej typu AlB_2 , grupa przestrzenna $P6/mmm$ [3]. Ma on typowo warstwową budowę, tj. zbudowany jest z naprzemiennie ułożonych warstw heksagonalnych atomów magnezu i boru (Rys. 2).

W komórce elementarnej znajdują się dwa atomy boru i jeden atom magnezu, które zajmują następujące pozycje: atom Mg: $0\ 0\ 0$ oraz atom B: $1/3\ 2/3\ 1/2$. W temperaturze pokojowej MgB_2 charakteryzują następujące parametry sieciowe: $a = b = 0,3086\ \text{nm}$, $c = 0,3524\ \text{nm}$ i stosunek $c/a = 1,142$ [3]. Stwierdzono również, że w zależności od sposobu otrzymywania MgB_2 oraz wprowadzo-

nych domieszek, wartości parametrów sieciowych mogą ulec zmianie. Z analizy danych literaturowych wynika, że najbardziej interesującymi domieszkami są te, które są podstawiane w pozycje Mg bądź B. Potwierdzają to ostatnie badania nad otrzymywaniem kryształów roztworów stałych typu $Mg_{1-x}Al_xB_2$ [9] i $MgB_{2-x}C_x$ [10].

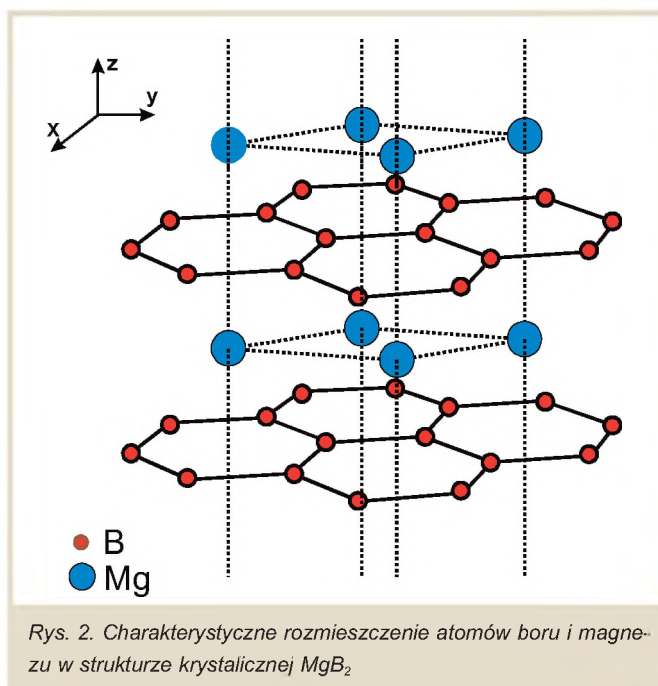
Metody otrzymywania

Kryształy MgB_2

Z chwilą pojawienia się informacji o niezwykłych właściwościach MgB_2 podjęto szereg prób otrzymania go w postaci monokryształicznej. Już pierwsze prace pokazały, że monokryształizacja MgB_2 jest bardzo trudnym zadaniem. Trudności technologiczne związane są z niekongruentnym topieniem się MgB_2 oraz bardzo dużą prężnością i reaktywnością par magnezu przy $T > 800^\circ\text{C}$. Stąd poszukiwano nowych, niekonwencjonalnych metod otrzymania monokryształów MgB_2 .

Jedną z takich metod jest krystalizacja MgB_2 z wysokotemperaturowych roztworów z wykorzystaniem Al i Cu jako wysokotemperaturowych rozpuszczalników. Jak pokazano w pracy [11] również w tym przypadku napotkano na znaczne trudności i stwierdzono, że trudno jest otrzymać duże kryształy MgB_2 z zastosowaniem tej metody. Podstawowym problemem jest tu fakt, że wymienione metale-rozpuszczalniki reagują zarówno z Mg jak i MgB_2 w wysokiej temperaturze. Powstałe w ten sposób nowe związki i roztwory stałe utrudniają krystalizację czystej

fazy MgB_2 . W ostatnim czasie podjęto udane próby otrzymywania kryształów ze stopionego Mg. Niestety tak otrzymane kryształy MgB_2 miały mikrometryczne rozmiary. Z prze-



Rys. 2. Charakterystyczne rozmieszczenie atomów boru i magnezu w strukturze krystalicznej MgB_2

prorowadzonych pomiarów zmian $R = f(T)$ wynika, że temperatura krytyczna przejścia w stan nadprzewodzący dla tych mikrokryształów wynosi $T_c = 37$ K [12].

Najczęściej kryształy MgB_2 otrzymywane są przy zastosowaniu dwóch podstawowych technik monokrystalizacji; tj. monokrystalizacji z zastosowaniem wysokich ciśnień [13, 14] oraz monokrystalizacji z mieszaniny Mg i B zamkniętej w metalowych ampulach [15, 16, 17]. W przypadku zastosowania techniki wysokich ciśnień duże osiągnięcia mają dwa zespoły badawcze [13, 14].

Zespół kierowany przez Karpińskiego [13] do otrzymywania kryształów MgB_2 wykorzystywał quasi-potrójny układ Mg-B-N. W tym przypadku źródłem azotu był tygiel wykonany z BN, w którym umieszczano stechiometryczne mieszaniny proszków Mg i B. Cały proces odbywał się w zakresie ciśnień $P = 10\text{--}30$ kbar, temperaturze $1100\text{--}2200^\circ\text{C}$ i czasie $1\text{--}3$ godzin, po czym cały układ był schładzany w czasie $1\text{--}2$ godzin. Badania pokazały, że podczas wzrostu kryształów MgB_2 w pierwszym etapie, tj. przy temperaturze $T > 1100^\circ\text{C}$, Mg zaczyna reagować z materiałem tygla, tj. z BN. Przy temperaturze $T > 1300^\circ\text{C}$ i przy ciśnieniu $P < 15$ kbar w quasi-potrójnym układzie tworzy się faza $MgNB_9$. Przy ciśnieniu $P=15$ kbar nadal występuje faza $MgNB_9$ oraz rozpoczyna się wzrost kryształów MgB_2 . Przy temperaturze $T = 2200^\circ\text{C}$ i ciśnieniach $P \geq 20$ kbar w ciągu $10\text{--}15$ min. pojawiały się kryształy MgB_2 wewnątrz osnowy $MgNB_9$. Przy wydłużonym czasie krystalizacji obserwowano zanikanie fazy $MgNB_9$ a końcowym produktem były kryształy MgB_2 oraz BN. Wynika z tego, że wzrost kryształów MgB_2 polega na powstaniu fazy pośredniej $MgNB_9$, a następnie na jej rozkładzie przy wysokiej temperaturze i ciśnieniu. Otrzymane w ten sposób kryształy miały rozmiary $1,5 \times 0,9 \times 0,2$ mm³. Pomiarzy niskotemperaturowe pokazały, że kryształy te charakteryzują się wysokimi wartościami temperatur krytycznych T_c , które zawierają się w przedziale $T_c = 37,0\text{--}39,0$ K.

Podobne badania prowadził zespół kierowany przez Lee [14]. Otrzymywali oni kryształy MgB_2 z quasi-potrójnego układu Mg-MgB₂-BN stosując ciśnienia rzędu $P = 4\text{--}6$ GPa, temperatury w przedziale $1400\text{--}1700^\circ\text{C}$ i czasy od kilku minut do godziny. Eksperymenty prowadzono używając tygli BN, wzdłuż których stosowano gradienty temperatur równe ok. $200^\circ\text{C}/\text{cm}$. Używano mieszanin Mg+ MgB_2 +BN w proporcjach 1:3:15, a jako prekursorzy stosowano proszki Mg i B. Otrzymane kryształy miały rozmiary od 0,3 do 0,7 mm i charakteryzowały się temperaturami krytycznymi przejścia do stanu nadprzewodzącego zawartymi w przedziale $T_c = 38,1\text{--}38,3$ K.

Innym sposobem otrzymywania kryształów MgB_2 jest wykorzystanie techniki wygrzewania stechiometrycznych mieszanin Mg+2B umieszczanych wewnątrz zamkniętych metalowych ampul wykonanych, np. z Mo, Nb czy stali nierdzewnej [15, 16, 17]. Autorzy tych prac podają, że napełnianie ampul substratami odbywało się w atmosferze ochronnej argonu. Zamknięte ampule umożliwiały, mimo dużej przepływności par Mg, zabezpieczenie stechiometrii substratów podczas procesu wygrzewania. Procesy wygrzewania prowadzono w temperaturowym przedziale $1050\text{--}1400^\circ\text{C}$ i w czasie od kilku godzin do kilku dni. W każdym przypadku otrzymywano wysokiej jakości kryształy MgB_2 , które charakteryzowały się temperaturami krytycznymi przejścia do stanu nadprzewodzącego z przedziału $T_c = 38,0\text{--}38,6$ K.

Taśmy i druty

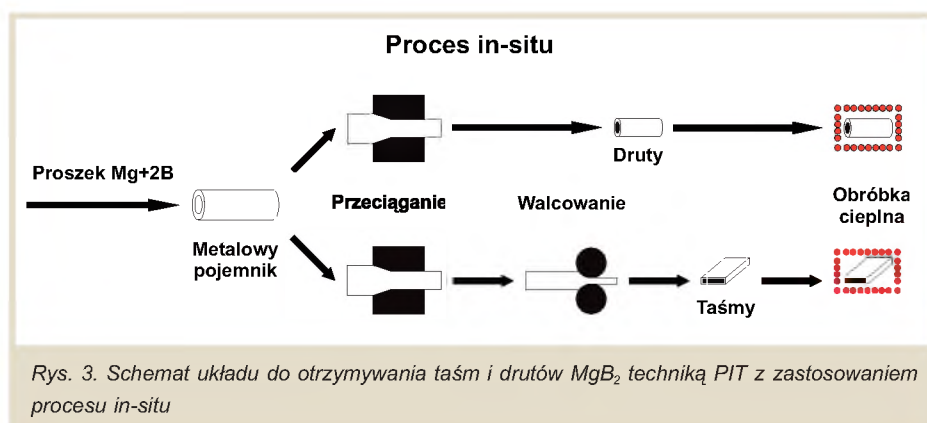
Równolegle do licznych prac nad monokrystalizacją MgB_2 , w wielu ośrodkach naukowych realizowane są intensywne prace eksperymentalne, których celem jest otrzymanie skondensowanego MgB_2 w postaci polikrystalicznych taśm i drutów. Poszukiwania te mają często czysto aplikacyjny charakter.

Udane próby otrzymania MgB_2 w postaci litej przeprowadzono stosując technikę SHS (Self-propagating High-Temperature Synthesis) [18]. W takich eksperymentach wykorzystuje się syntezę zachodzącą w wyniku samorzutnej reakcji egzotermicznej w mieszaninie Mg+2B. Metoda ta polega na sprasowaniu w pastylki (pod odpowiednim ciśnieniem) mieszaniny proszków materiału wyjściowego, a następnie na ich syntezie. Synteza zostaje zainicjowana w temperaturze rzędu 650°C , przy czym całkowity czas reakcji jest rzędu kilku sekund. W tym czasie temperatura przygotowanego wsadu może wzrosnąć do 1000°C .

Jednak jak wynika z analizy danych literaturowych, z aplikacyjnego punktu widzenia, jednym z najbardziej obiecujących sposobów otrzymywania skondensowanego MgB_2 jest technika PIT. Technika ta umożliwia w otrzymywanie w szybki sposób nie tylko jedno- ale i wielowłóknowych kompozycji taśm i drutów z polikrystalicznego MgB_2 . W zależności od składu mieszanin wyjściowych, takie taśmy i druty mogą być otrzymywane przy pomocy dwóch procesów: procesu in-situ lub procesu ex-situ.

W przypadku procesu in-situ (Rys. 3) jako substratów używa się mieszaniny składników wchodzących w skład związku MgB_2 . Zwykle używane mieszaniny mają skład stechiometryczny, tj. Mg+2B [19].

Autorzy pracy [20] podają, że używali również mieszanin typu $MgB_2+(Mg+2B)$. W dalszych pracach eksperymentalnych ujawniono, że w procesie konsolidacji mieszanin część Mg ulegała odparowaniu bądź utlenieniu do MgO. Stąd celem zapewnienia składu stechiometrycznego otrzymywanych taśm bądź drutów, do mieszanin wyjściowych zwykle dodaje się pewne nadmiarowe ilości Mg [21]. Podobnie dodanie pew-



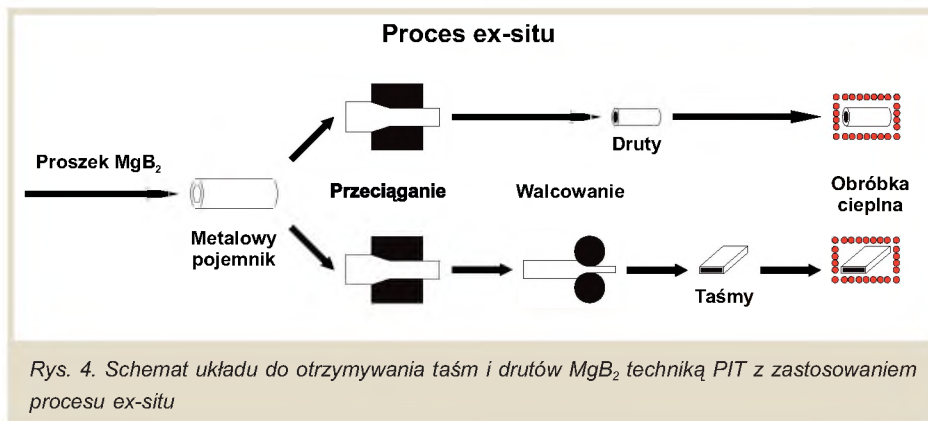
Rys. 3. Schemat układu do otrzymywania taśm i drutów MgB_2 techniką PIT z zastosowaniem procesu in-situ

nych ilości domieszek do substratów umożliwia otrzymanie końcowego produktu (taśm bądź drutów) o zmodyfikowanych właściwościach nadprzewodzących.

Z kolei proces *ex-situ* (Rys. 4.) polega na spiekaniu polikrystalicznego proszku MgB_2 [22]. Podobnie jak w przypadku procesu *in-situ*, tak i w tym procesie MgB_2 może być dodatkowo domieszkowany poprzez modyfikację składu materiału wyjściowego. Opierając się na danych literaturowych można stwierdzić, że problemy związane z otrzymywaniem dobrej jakości taśm i drutów MgB_2 dotychczas rozwiązywane są głównie na drodze eksperymentalnej.

W obu przypadkach cały proces konsolidacji rozpoczyna się od wyboru wysokiej jakości i czystości substratów. Z wcześniejszych prac wynika, że zarówno czystość jak i wielkość cząstek substratów mają istotny wpływ na wartości uzyskiwanych temperatur krytycznych T_c i prądów krytycznych J_c otrzymanych taśm i drutów [23, 24]. Stwierdzono, że w celu uzyskania odpowiedniego rozmiaru cząstek należy wybrać właściwy proces przygotowywania proszków Mg, B i MgB_2 . Obecnie stosuje się dwa sposoby, tj. kulowe mielenie w izopropanowym środowisku z odpowiednim doborem czasu i energii mielenia [25] albo przedłużone wysokoenergetyczne mielenie w gazie ochronnym [26]. Jak pokazano w pracy [27] taśmy i druty otrzymywane z proszków o rozmiarach cząstek około 3 μm charakteryzowały się najwyższymi wartościami prądów krytycznych J_c . Dalsze zmniejszanie wielkości tych cząstek powodowało obniżenie wartości J_c . Przyjmuje się, że za obniżenie wartości prądu krytycznego J_c odpowiada tworzenie się tlenku MgO na powierzchni cząstek substratów.

W procesie wykonywania nadprzewodzących taśm i drutów MgB_2 duże znaczenie ma również dobór odpowiedniego materiału metalowych rurek, w których umieszczane są proszki MgB_2 bądź $(Mg+2B)$. Takie rurki powinny zapewnić mechaniczną i termiczną stabilność wymaganą w procesie wykonywania taśm lub drutów MgB_2 . Z danych literaturowych wynika, że prowadzono szereg prób otrzymywania skonsolidowanego MgB_2 z wykorzystaniem rurek wykonanych z następujących materiałów: Fe [28], Ni [29], Cu, Ag [30], Nb [31], Ta [32], SS [33, 34]. Jeśli chodzi o właściwości otrzymanych taśm i drutów MgB_2 i ich reaktywnością z materiałami rurek stwierdzono, że najlepiej zadanie to spełniają rurki wykonane z Fe i jego stopów [35, 36]. Z drugiej jednak strony ważne jest by materiał rurki był łatwy w obróbce plastycznej. Cechy takie wykazują rurki wykonane z Ag, Cu oraz Ni i jego stopów. Istotnym jednak mankamentem tych metali jest ich duża zdolność do reagowania z MgB_2 w temperaturach 900–1000°C, w których prowadzone są procesy spiekania otrzymywanych taśm i drutów. Mimo to, z punktu widzenia odkształceń plastycznych materiału tych rurek, nadal pozostają one interesującą możliwością konsolidacji w nich MgB_2 . Natomiast problem reaktywności materiału rurek z wsadem MgB_2 bądź $(Mg+2B)$ z powodzeniem może być ominięty poprzez zastosowanie niższych temperatur



Rys. 4. Schemat układu do otrzymywania taśm i drutów MgB_2 techniką PIT z zastosowaniem procesu *ex-situ*

konsolidacji [37]. Często problem doboru odpowiedniego materiału rurki rozwiązywany jest również poprzez użycie dwóch współosiowych rurek. Rozwiązanie tego typu ma na celu zapewnienie mechanicznej stabilności otrzymywanych taśm bądź drutów.

Rurki z umieszczonymi w nich MgB_2 lub $Mg+2B$ formowane są za pomocą przeciągania oraz prasowania (walcowania). Taki tok postępowania ma na celu uzyskanie na drodze mechanicznej maksymalnie skonsolidowanego materiału wyjściowego, znajdującego się wewnątrz rurki o gęstości zbliżonej do wartości teoretycznej. Cały proces trwa tak długo, aż zostaną osiągnięte określone rozmiary poprzeczne dla taśm lub odpowiednie średnice dla drutów MgB_2 . Twardość i kruchość MgB_2 stanowi tu dodatkowy problem, znacznie utrudniając uzyskanie odpowiednich wymiarów taśm i drutów. W dalszym etapie uformowane taśmy bądź druty MgB_2 podlegają obróbce cieplnej. Procesy spiekania prowadzone są zwykle w próżni bądź w atmosferze gazu ochronnego, np. w azocie [38], argonu [39] lub argonu z dodatkiem wodoru [40] w celu uniknięcia tworzenia się tlenków. Jeśli czas spiekania jest krótki wówczas proces taki może być przeprowadzony w powietrzu. Procesy spiekania zwykle prowadzi się w czasie od kilku minut do kilku godzin. W procesie *in-situ* już po kilku minutach zaobserwowano pojawienie się czystej fazy MgB_2 . Z praktycznego punktu widzenia istotnym staje się fakt, że przy krótkich czasach procesów spiekania nie jest konieczne stosowanie wysokiej czystości gazów ochronnych, a to z kolei ma zasadnicze znaczenie w obniżeniu kosztów produkcji taśm i drutów. Dodatkowo z analizy danych literaturowych wynika, że otrzymywane taśmy bądź druty bezpośrednio po wyjęciu z pieca mogą być chłodzone zarówno w powietrzu [41], w wodzie [5], jak również w ciekłym azocie [38].

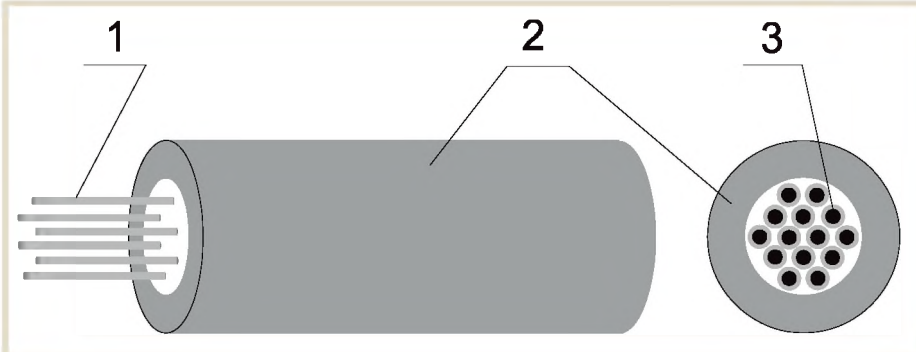
Opanowanie technologii wytwarzania taśm i drutów z MgB_2 umożliwiło wyprodukowanie pierwszych kabli nadprzewodzących [42]. W szczególności opanowanie procesu produkcji wielowłóknowych kompozycji taśm i drutów MgB_2 ma bardzo duże znaczenie praktyczne (Rys. 5).

W chwili obecnej można wyróżnić dwie podstawowe metody otrzymywania takich wielowłóknowych kompozycji taśm i drutów MgB_2 [43]. Pierwsza z nich polega na umieszczeniu wewnątrz metalowej rurki pojedynczych drutów bądź taśm MgB_2 przygotowanych techniką PIT (Rys. 6).

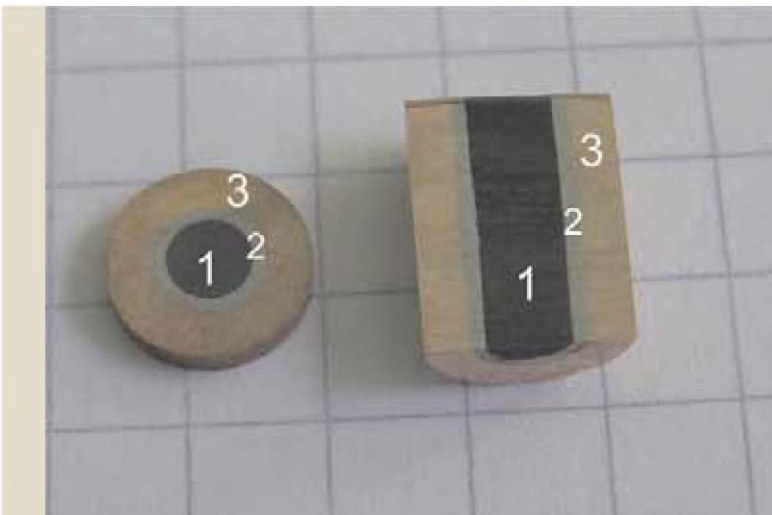
Druga metoda polega na wykorzystaniu metalowych (zwykle żelaznych) prętów z symetrycznie nawierconymi otworami w ich wnętrzach, w których umieszcza się proszek MgB_2 (Rys. 7).



Rys. 5. Schemat wielowłóknowej taśmy otrzymanej techniką PIT, gdzie: 1 – końcowa postać mikrotaśm MgB_2 , 2 – metalowa rurka, np. z Fe



Rys. 6. Schemat produkcji wielowłóknowych taśm bądź drutów techniką PIT z wykorzystaniem metalowej rurki. 1 – mikrodruty MgB_2 otrzymane techniką PIT, 2 – metalowa rurka, 3 – MgB_2



Rys. 8. Fotografia drutów MgB_2 otrzymanych techniką PIT z zastosowaniem konsolidacji metodą wybuchową: 1 – skonsolidowany polikrystaliczny MgB_2 , 2 – żelazna rurka, 3 – miedziana rurka

W pierwszym przypadku we wnętrzu metalowej rurki (np. Cu) umieszcza się wiązkę pojedynczych taśm bądź drutów MgB_2 , a następnie poddaje się ją dalszej obróbce mechanicznej, w tym przeciąganiu. W wyniku przeciągania można uzyskać wielowłóknowy kompozyt (kabel) o określonej liczbie drutów MgB_2 o żądanym przekroju poprzecznym.

W drugim przypadku metalowy pręt w pierwszej fazie podlega wstępnemu przeciąganiu. Po tym procesie, w zależności od tego czy chcemy otrzymać druty czy taśmy, pręt zostaje przeciągnięty bądź sprasowany celem uzyskania odpowiednich wymiarów poprzecznych.

Z przeprowadzonych badań wiadomo, że jakość otrzymanych wielowłóknowych kompozytów (kabeli), podobnie jak w przypadku jednowłóknowych taśm i drutów zależy od całego procesu przygotowania oraz obróbki mechanicznej.

Poza tym wiadomo, że proces wygrzewania jednowłóknowych tworzyw MgB_2 znacznie zwiększa ich gęstość, a tym samym prowadzi do uzyskania wyższych wartości krytycznych gęstości prądów. Dlatego dodatkowo, oprócz obróbki mechanicznej, zarówno w przypadku wielowłóknowych taśm jak i drutów, warto w końcowym etapie zastosować proces wygrzewania.

W ostatnim czasie podjęto także kilka udanych prób otrzymania drutów MgB_2 zmodyfikowaną techniką PIT z zastosowaniem metody wybuchowej [44]. Metoda ta umożliwia ograniczenie obróbki mechanicznej do minimum przy jednoczesnej eliminacji etapu wysokotemperaturowego spiekania. Konsolidacja proszku MgB_2 metodą wybuchową [45] jest procesem zagęszczania i łączenia cząstek. Dokonuje się ona podczas przejścia fali uderzeniowej przez porowate medium.

W eksperymencie wykorzystano proces ex-situ otrzymywania drutów nadprzewodzącego MgB_2 . Celem mechanicznego wzmocnienia układu, w eksperymencie materiał wyjściowy umieszczony był w dwóch współosiowych metalowych rurkach. Proces konsolidacji MgB_2 został przeprowadzony w dwóch różnych wariantach użytych rurek. W pierwszym przypadku proszek MgB_2 umieszczano w żelaznej rurce, którą następnie współosiowo umieszczono wewnątrz rurki z miedzi. W drugim przypadku proszek MgB_2 umieszczony został w miedzianej rurce, a następnie rurka ta została ulokowana w rurce stalowej. Następnie rurki z tak umieszczonym proszkiem MgB_2 były zamykane metalowymi korkami. Tak przygotowane układy rurek umieszczano wewnątrz układu wybuchowego, w którym detonację ładunku wybuchowego pobudzano detonatorem generującym falę płaską. Jak pokazano na rys. 8 i 9 tak otrzymane próbki skonsolidowanego polikrystalicznego MgB_2 charakteryzują się dobrym zagęszczeniem oraz równomiernym rozkładem materiału we wnętrzu każdej rurki.

Podsumowanie

W artykule scharakteryzowano układ fazowy Mg-B oraz strukturę krystaliczną MgB_2 . Omówiono sposoby otrzymywania MgB_2 w postaci mono- jak i polikrystalicznej. Zwrócono uwagę na możliwość otrzymania dobrej jakości monokryształów przy użyciu dwóch technik: techniki z zastosowaniem wysokich temperatur i wysokich ciśnień oraz techniki wygrzewania materiałów wyjściowych w metalowych ampu-

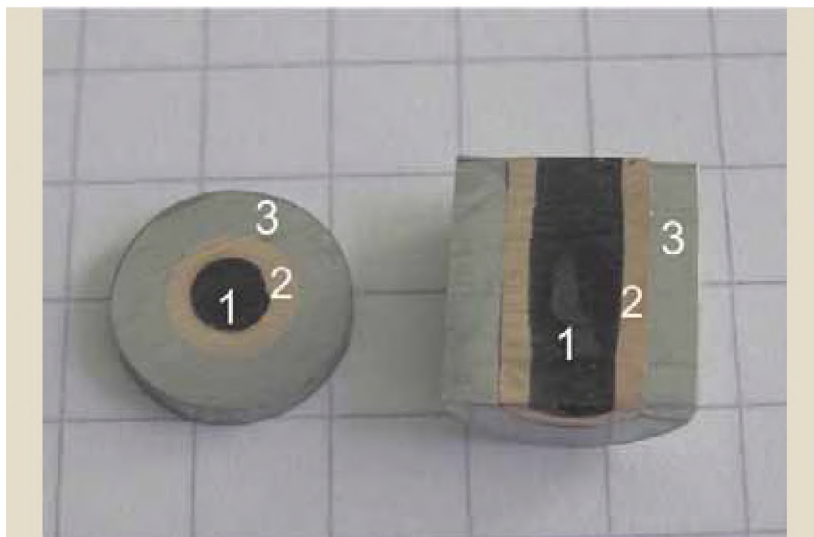
łach. Omówiono preparatykę związaną z otrzymywaniem jedno- i wielowłóknowych taśm i drutów MgB_2 techniką PIT. Przedyskutowano dwa procesy: proces in-situ i proces ex-situ. Pokazano, że jakość otrzymanego materiału zależy od wielu czynników, tj. jakości i wielkości ziaren materiału wyjściowego, wyboru procesu, procesu formowania, temperatury i czasu obróbki cieplnej oraz materiału użytych rurek.

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować Panu dr inż. Józefowi M. Paszuli z Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie za skonsolidowanie próbek MgB_2 metodą wybuchową.

Literatura

- [1] M. Cyrot, D. Pavuna, Wstęp do nadprzewodnictwa; Nadprzewodniki wysokotemperaturowe, Wyd. PWN, Warszawa, (1996) str. 19.
- [2] J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Physik B., 64, 189 (1986).
- [3] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature, 410, 63 (2001).
- [4] P.C. Confield, D.K. Finnemore, S.L. Bud'ko, J.E. Ostenson, G. Lapertot, Phys. Rev. Lett., 86, 2423 (2001).
- [5] C.E. Cunningham, C. Petrovic, G. Lapertot, S.L. Bud'ko, F. Laabs, W. Straszheim, D.K. Finnemore, P.C. Canfield, Physica C, 353, 5 (2001).
- [6] C. Buzea T. Yamashita, Superconductors, Science & Technology, 14, No. 11, 115 (2001).
- [7] M.E. Jones, R.E. Marsh, J. Am. Chem. Soc., 76, 1434 (1953).
- [8] V. Russell, R. Hirst, F.A. Kanda, A.J. King, Acta Cryst., 6, 870 (1953).
- [9] J.S. Slusky, N. Rogado, K.A. Regan, M.A. Hayward, P. Khalifah, T. He, K. Inumarus, S. Loureiro, M.K. Haas, H.W. Zandbergen, R.J. Cava, Nature (London), 410, 343 (2001)
- [10] Z.H. Cheng, B.G. Shen, J. Zhang, S.Y. Zhang, T.Y. Zhao, H.W. Zhao, J. Appl. Phys., 91, 7125 (2002).
- [11] D. Souptel, G. Behr, W. Löser, W. Kopylov, M. Zinkevich, J. Alloys Compounds, 349, 193 (2003).
- [12] W. Du, D. Xu, H. Zhang, X. Wang, G. Zhang, X. Hou, H. Liu, Y. Wang, J. Crystal Growth, 268, 123 (2004).
- [13] J. Karpiński, S.M. Kazakow, J. Jun, M. Angst, R. Puzniak, A. Wisniewski, P. Bordet, Physica C, 385, 42 (2003).
- [14] S. Lee, Physica C, 385, 31 (2003).
- [15] M. Xu, H. Kitazawa, Y. Takano, J. Ye, K. Nishida, H. Abe, A. Matsushita, N. Tsujii, G. Kido, Appl. Phys. Lett., 9, 2779 (2001).
- [16] Kijoon H. P. Kim, Jae-Hyuk Choi, C.U. Jung, P. Chowdhury, Hyun-Sook Lee, Min-Seok Park, Heon-jung Kim, J.Y. Kim, Z. Du, Eun-Mi Choi, Mun-Seog Kim, W.N. Kang, Sung-ik Lee, G.Y. Sung, J.Y. Lee, Phys. Rev. B., 65, 100510 (2002).
- [17] Y. Machida, S. Sasaki, H. Fujii, M. Furuyama, I. Kakeya, K. Kadowaki, Phys. Rev. B., 67, 094507 (2003).
- [18] K. Przybylski, L. Stobierski, J. Christ, A. Kolodziejczyk, Physica C, 387, 148 (2003).
- [19] B. A. Glowacki, M. Majors, M. Vickers, J. E. Evetts, Y. Shi, I. McDougall, Supercond. Sci. Technol., 14, 193 (2001).
- [20] A.V. Pan, S. Zhou, H. Liu, S.X. Dou, Supercond. Sci. Technol., 16, 639 (2003).
- [21] E. Martinez, R. Navarro, cond-mat/0306090.
- [22] W. Pachla, A. Presz, R. Diduszko, P. Kováč, I. Hušek, Supercond. Sci. Technol., 15, 1281 (2002).
- [23] P. Kováč, I. Hušek, T. Melišek, J.C. Grivel, W. Pachla, V. Štrbik, R. Diduszko, J. Homeyer, N.H. Andersen, Supercond. Sci. Technol., 17, L41 (2004).
- [24] H.L. Suo, P. Lezza, D. Uglietti, C. Beneduce, V. Abächerli, R. Flükiger, Appl. Supercond., 13, 3265 (2002).
- [25] H.L. Suo, C. Beneduce, M. Dhallé, N. Musolino, J.Y. Genoud, R. Flükiger, Appl. Phys. Lett. 79 3116 (2001).
- [26] A. Gümbel, J. Eckert, G. Fuchs, K. Nenkov, K.H. Müller, L. Schultz, Appl. Phys. Lett. 80, 2725 (2002).
- [27] R. Flükiger, H.L. Suo, N. Musolino, C. Beneduce, P. Toulemonde, P. Lezza, Physica C, 385, 286 (2003).
- [28] P. Kovac, I. Husek, Ch. Grovenor, Ch. Salter, Supercond. Sci. Technol. 16, 292 (2003).
- [29] G. Grasso, A. Malagoli, D. Marré, E. Bellingeri, V. Braccini, S. Roncallo, N. Scati, A.S. Siri, Physica C, 378-381, 899 (2002).
- [30] S. Soltanian, X.L. Wang, J. Horvat, A.H. Li, H.K. Liu, S.X. Dou, Physica C, 382, 187 (2002).
- [31] G. Giunchi, S. Ceresara, G. Ripamonti, A. Di Zenobio, S. Rossi, S. Chiarelli, M. Spadoni, R. Wesche, P.L. Bruzzone, Supercond. Sci. Technol., 16 285 (2003).
- [32] W. Goldacker, S.I. Schlachter, S. Zimmer, H. Reiner, Supercond. Sci. Technol., 14, 787 (2001).
- [33] H. Kitaguchi, A. Matsumoto, H. Hatakeyama, K. Kumakura, Supercond. Sci. Technol., 17, 486 (2004).
- [34] K.J. Song, N.J. Lee, H.M. Jang, H.S. Ha, D.W. Ha, S.S. Oh, M.H. Sohn, Y.K. Kwon, K.S. Ryu, cond-mat/0106124.
- [35] S. Jin, H. Mavoori, C. Bower, R.B. van Dover, Nature, 411, 563 (2001).
- [36] H. Kumakura, A. Matsumoto, H. Fujii, K. Togano, Appl. Phys. Lett., 79, 2435 (2001).
- [37] B.A. Glowacki, M. Majoros, M.E. Vickers, B. Zeimetz, Physica C, 372-376, 1254 (2002).
- [38] X.L. Wang, S. Soltanian, J. Horvat, M.J. Qin, H.K. Liu, S.X. Dou, Physica C, 361, 149 (2001).
- [39] A. Serquis, L. Civale, D.L. Hammon, J.Y. Coulter, X.Z. Liao, Y.T. Zhu, D.E. Peterson, F.M. Mueller, Appl. Phys. Lett., 82, 1754 (2003).
- [40] S.I. Schlachter, W. Goldacker, J. Reiner, S. Zimmer, B. Liu, B. Obst, IEEE Transactions of Appl. Supercond., 13, 3203 (2003).
- [41] E. Martinez, L.A. Angurel, R. Navarro, Supercond. Sci. Technol., 15, 1043 (2002).
- [42] B.A. Glowacki, M. Majoros, M. Vicker, M. Eisterer, S. Toenies, H. W. Weber, M. Fukutomi, K. Komori, K. Togano, Supercond. Sci. Technol., 16, 297 (2003).
- [43] H.L. Suo, C. Beneduce, X.D. Su, R. Flükiger, Supercond. Sci. Technol., 15, 1058 (2002).
- [44] N. Orlińska, Z. Wokulski, J. M. Paszula, G. Dercz: "Modyfikacja techniki PIT w otrzymywaniu skonsolidowanego MgB_2 " - XXXIII Szkoła Inżynierii Materiałowej - SIM 2005, Kraków-Ustroń 4.X-7.X. 2005, str. 281-286.
- [45] E. Szewczak, J. Paszula, A. V. Leonov, H. Matyja, Mater. Sci. Engineering. A., 226-228, 115 (1997).



Rys. 9. Fotografia drutów MgB_2 otrzymanych techniką PIT z zastosowaniem konsolidacji metodą wybuchową: 1 – skonsolidowany polikrystaliczny MgB_2 , 2 – miedziana rurka, 3 – stalowa rurka