

LNF-68/7
29 Febbraio 1968

G. Pasotti e N. Sacchetti: TECNOLOGIA DEI MATERIALI
SUPERCONDUTTORI PER ELEVATI CAMPI MAGNETICI

LNF-68/7

Nota interna: n. 392
29 Febbraio 1968

G. Pasotti e N. Sacchetti: TECNOLOGIA DEI MATERIALI SUPERCONDUTTORI PER ELEVATI CAMPI MAGNETICI. -

INTRODUZIONE. -

I solenoidi superconduttori possono essere oggi realizzati con un notevole numero di materiali superconduttori in varie forme.

Scopo di questa relazione è di passare in rassegna questi materiali e di dare gli elementi di progetto in vista della realizzazione pratica di quel materiale che oggi sembra avere le migliori caratteristiche.

Diremo subito, che da un punto di vista pratico, quali sono le qualità che deve avere un "buon" conduttore realizzato con materiali superconduttori.

- 1) - Elevata densità di corrente critica ad alti campi magnetici.
- 2) - Elevato carico di rottura a trazione.
- 3) - Buona stabilizzazione contro le improvvise transizioni dallo stato superconduttore verso lo stato normale.

La proprietà 1) è evidentemente quella che più immediatamente è legata alla realizzazione di magneti ad alto campo. D'altra parte un elevato carico di rottura è indispensabile perché il conduttore possa resistere agli elevati sforzi elettromagnetici che si determinano nei magneti ad alto campo. Circa il punto 3) diremo soltanto che col termine "instabilità" s'intende il fatto sperimentale che a basso campo (~ 20 kG) e a densità

2.

di corrente non eccessivamente elevata si possono avere improvvise transizioni verso lo stato normale accompagnate da dissipazioni di energia elettrica. Tali transizioni, ovviamente dannose, si possono evitare "stabilizzando" il superconduttore con metodi opportuni (p. es. rivestimento del superconduttore con rame o argento puri). Su tale argomento torneremo comunque più diffusamente nel seguito.

1. - CENNI DI TEORIA. -

a) - Generalità sui superconduttori. -

I superconduttori oggi noti sono classificati in tre categorie in relazione al loro diverso comportamento in presenza di un campo magnetico applicato^(1, 2).

1) Superconduttori del I° tipo (p. es. Sn, In, Al) caratterizzati dall'espulsione completa delle linee di flusso magnetico dal loro interno, eccetto che per una zona superficiale la cui profondità λ è dell'ordine dei 500 Å (effetto Meissner). Tale espulsione si verifica per tutto l'intervallo di valori di H compresi tra 0 e H_C (campo critico)^(x).

Un superconduttore di questo tipo può condurre corrente ma tale conduzione è essenzialmente superficiale limitandosi alla zona di profondità λ .

2) Superconduttori del II° tipo (p. es. Nb, V) in cui si verifica l'effetto Meissner per valori di H tra 0 e un certo valore H_{C1} (primo campo critico) mentre si ha poi penetrazione di flusso all'interno del campione con la contemporanea formazione di nuclei normali interni (attraverso cui penetra il campo) immersi in una massa superconduttrice. Attorno a tali nuclei si avvolgono correnti superconduttrici che impediscono al campo di penetrare nella zona superconduttrice. Una struttura di questo tipo prende il nome di struttura a vortici^(o). L'ordine di grandezza dei nuclei normali è di 50 Å mentre la distanza tra due successivi nuclei è dell'ordine di 100 ÷ 200 Å in campi elevati. Schematicamente la situazione è riportata in Fig. 1. Senza entrare nei dettagli accenniamo che, a differenza di quelli del I° tipo, la natura intrinseca di questi superconduttori è tale che in campi abbastanza alti è più favorevole dal punto di vista termodi-

(x) - S'intende per campo critico quel campo H_C che distrugge completamente lo stato superconduttore. H_C è funzione della temperatura ed è zero alla cosiddetta "temperatura critica" T_C . Analogamente si definisce la corrente critica I_C .

(o) - Vogliamo rilevare che all'interno di un vortice si sovrappone al campo applicato dall'esterno il campo magnetico dovuto alla corrente superconduttrice che costituisce il vortice stesso.

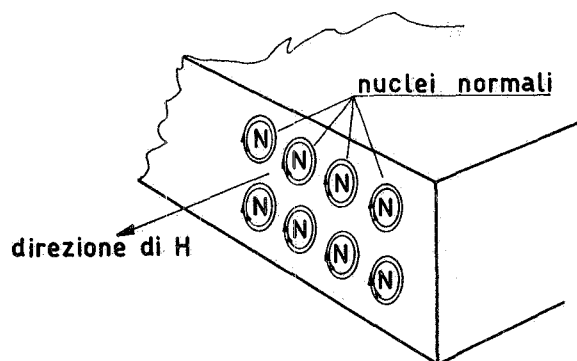


FIG. 1 - Struttura schematica di un superconduttore del II° tipo immerso in un campo magnetico H .

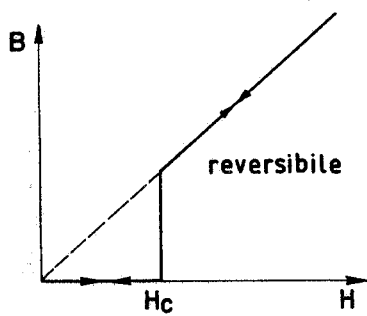
namico la formazione di una struttura mista di questo tipo piuttosto che l'effetto Meissner. Questa situazione si protrae fino ad un certo valore H_{C2} (secondo campo critico) oltre il quale il campione diventa normale eccetto che in una zona superficiale che resta superconduttrice fino ad un certo campo H_{C3} oltre il quale scompare ogni traccia di stato superconduttore. La conduzione di corrente per campi compresi tra H_{C1} e H_{C2} avviene allora attraverso tutta la massa superconduttrice dal momento che la distanza tra i vortici è dell'ordine di λ .

3) Superconduttori del III° tipo (leghe e composti intermetallici) la cui struttura è simile a quella del II° tipo ma che presentano un comportamento magnetico fortemente irreversibile e presentano quindi fenomeni d'isteresi. In Fig. 2 e 3 sono riportati molto schematicamente il comportamento magnetico e la corrente critica in funzione del campo applicato per i tre tipi di superconduttori. L'irreversibilità riscontrata nei superconduttori del III° tipo è indubbiamente legata al fatto che la struttura fisica di questi materiali è di solito poco omogenea e presenta inoltre una elevata densità di difetti fisici (p. es. dislocazioni) e d'impurità chimiche. E' pensabile allora che esista un'azione di ancoraggio dei vortici da parte delle impurità e dei difetti attraverso qualche meccanismo ancora non ben precisato. In altre parole, mentre nei superconduttori del II° tipo la struttura a vortici scompare non appena il campo magnetico scende sotto H_{C1} (reversibilità), in quest'ultimi tale struttura permane anche a campo nullo (irreversibilità). In un certo senso si può pensare che i difetti e le impurità si comportino nei riguardi del moto dei vortici come buche di potenziale ed è chiaro allora che i vortici potranno ancora muoversi qualora venga loro fornita, in qualche modo, una certa energia. Considerazioni teoriche più approfondite mostrano che a tale moto, che si può effettivamente avere in alcune condizioni sperimentali, è associata una certa dissipazione d'energia in seno al materiale.

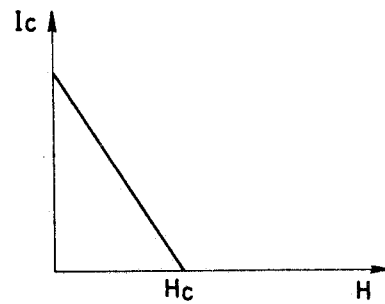
Se questa dissipazione in un certo punto supera un determinato valore critico essa può provocare un eccessivo riscaldamento locale con conseguente innalzamento della temperatura. Risulta evidente allora che in queste condizioni si possono avere transizioni locali verso lo stato normale e tale stato può propagarsi rapidamente in seno al materiale provocando la transizione in una zona di dimensioni abbastanza grandi.

Notiamo che per quanto riguarda un conduttore percorso da corrente è sufficiente che si abbia una transizione che interessi tutta la se

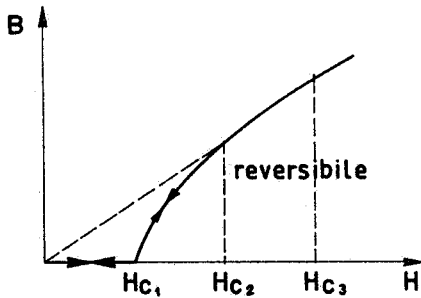
4.



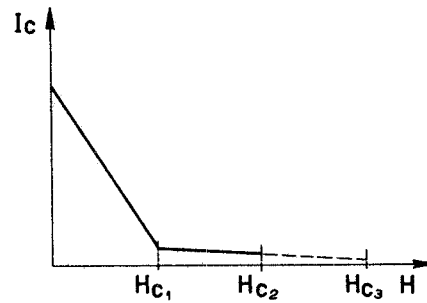
2a)



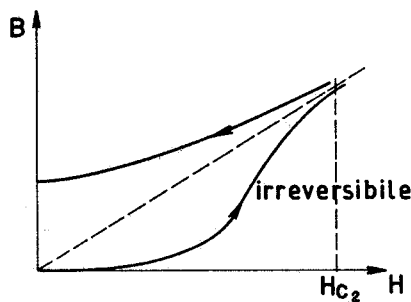
3a)



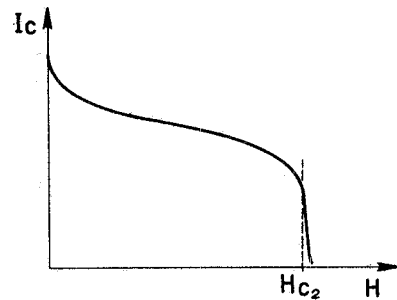
2b)



3b)



2c)



3c)

FIG. 2 - Comportamento magnetico dei tre tipi di superconduttori:

- 2a) - I^o tipo
- 2b) - II^o tipo
- 2c) - III^o tipo

FIG. 3 - Corrente critica in funzione del campo applicato per i tre tipi di superconduttori:

- 3a) - I^o tipo
- 3b) - II^o tipo
- 3c) - III^o tipo

zione per interrompere la corrente stessa. E' chiaro allora dal punto di vista della capacità di portare corrente qual'è la differenza tra superconduttori del II^o e del III^o tipo.

Per quelli del II^o tipo la struttura a vortici dipende solo dalle proprietà intrinseche del superconduttore e dal campo magnetico applicato. Una corrente che passa attraverso un materiale di questo tipo provoca inevitabilmente delle instabilità che non permettono di raggiungere un valore elevato della corrente stessa.

Per i superconduttori del III^o tipo, invece, la struttura a vortici resta ancorata ai difetti e alle impurità permettendo il passaggio di corrente molto elevata attraverso la zona superconduttrice intersecata dai vortici. Naturalmente tale situazione cessa quando la corrente arriva

ad un valore tale che l'energia d'interazione tra essa e i vortici supera la energia di "legame" tra vortici e centri di ancoraggio.

Riferendoci alla Fig. 3c) i valori I_C e H_C corrispondenti al "ginocchio" della curva sono dell'ordine di 10^3 A/mm² e 100 ± 200 kG rispettivamente.

b) - Stabilità dei superconduttori ad alto campo. -

Praticamente l'esistenza di un numero sufficiente di difetti e di impurità è assicurata dai particolari metodi di preparazione di tali materiali (trattamenti termici, lavorazioni a freddo, aggiunta di impurezze, ecc.) che danno luogo a strutture non omogenee dal punto di vista fisico e chimico.

D'altra parte esiste il problema delle transizioni improvvise che, per quanto intrinsecamente ineliminabili possono essere ridotte nei loro effetti dissipativi. Cioè si può fare in modo che la potenza dissipata non superi mai il valore critico per cui iniziano i fenomeni catastrofici.

In altre parole si può con metodi opportuni "stabilizzare" il conduttore contro queste transizioni. Facciamo presente, come già accennato nell'introduzione, che le instabilità più forti si manifestano a basso campo (~ 20 kG). I motivi per cui avviene ciò non sono completamente chiari per quanto il modello proposto da Anderson⁽³⁾ qualche anno fa preveda una dipendenza della potenza dissipata dall'inverso del campo magnetico applicato.

All'atto pratico un materiale superconduttore viene stabilizzato ponendolo in stretto contatto termico con un metallo ad elevata conducibilità termica ed elettrica: p. es. con rame o argento puri. Questo metallo di stabilizzazione ha principalmente due effetti:

1) L'elevata conducibilità termica permette una rapida dissipazione nel bagno d'elio del calore prodotto nel superconduttore. Come da dato indicativo riportiamo che se la potenza termica per unità di superficie dissipata nell'elio non supera $0,7$ watt/cm² il salto di temperatura tra metallo di stabilizzazione e bagno d'elio resta inferiore a 1°K , cosa del tutto accettabile praticamente^(x). Si capisce allora che, se non vi fosse il metallo di stabilizzazione, si potrebbero facilmente formare delle zone puntuali nel superconduttore in cui la potenza dissipata supererebbe il limite su indicato e che la cattiva conducibilità termica del superconduttore manter-

(x) - Questo limite di $0,7$ Watt/cm² è significativo in quanto per potenze specifiche maggiori cambia completamente il meccanismo con cui l'elio porta via il calore del metallo. Tale cambiamento comporta subito salti di temperatura molto maggiori ($\sim 10^\circ\text{K}$), del tutto inaccettabili praticamente.

6.

rebbe localizzate^(o).

Appare inoltre chiaro che, per avere una buona stabilizzazione, è necessario anche realizzare superconduttori con almeno una dimensione piccola (nastri o fili sottili) altrimenti le transizioni che si verificano lontano dalla superficie darebbero luogo inevitabilmente al processo catastrofico prima descritto.

2) Nel caso che si verifichi lo stesso per qualche motivo la transizione di una intera sezione del conduttore il metallo di stabilizzazione dev'essere in grado di sopportare temporaneamente la corrente elettrica che fluiva nel superconduttore mantenendo la potenza dissipata a un livello inferiore a quello indicato. Contemporaneamente il conduttore si raffredda e ritorna nello stato superconduttore, di nuovo in grado cioè, di sopportare corrente. Inoltre teniamo presente che molti fenomeni di instabilità si manifestano durante transienti, per esempio durante l'eccitazione di un magnete superconduttore, e dipendono in maniera complicata da come varia la corrente nel magnete. La presenza di materiale ad alta conducibilità elettrica agisce come corto circuito per le correnti parassite⁽⁴⁾.

Un conduttore stabilizzato in modo da soddisfare completamente a questi requisiti si dice "totalmente stabilizzato". All'atto pratico però la quantità di metallo di stabilizzazione è in questo caso molto elevata e solitamente ci si accontenta di stabilizzare parzialmente il conduttore.

2. - CONFRONTO TRA I VARI MATERIALI. -

I materiali superconduttori più comunemente studiati sinora sono i seguenti:

- 1) Leghe a base di Nb-Zr
- 2) Leghe a base di Nb-Ti
- 3) Composti intermetallici a base di V(V₃Ga, V₃Si)
- 4) Composti intermetallici a base di Nb(Nb₃Sn, Nb₃Al, Nb₃Ge).

E' stato inoltre di recente prodotto in America un nuovo materiale (4Nb₃Al + 1Nb₃Ge) che potrà forse in futuro inserirsi tra i materiali adatti a costruire bobine.

Riportiamo anzitutto in tabella I a titolo orientativo le principali caratteristiche dei materiali suddetti.

(o) - Ricordiamo che la conduttività termica del Nb₃Sn è inferiore di un fattore $10^4 \div 10^5$ rispetto a quella del rame usato per la stabilizzazione.

TABELLA I

MATERIALE	Temperatura critica (T_c) ($^{\circ}\text{K}$)	Campo magnetico critico (H_c) a 4.2°K (KG)	Densità di corrente media nel filo (J_m) a 4.2°K (A/mm ²)	Limiti del campo magnetico (H) cui si riferiscono le densità di corrente (KG)
Nb - 25% Zr, Nb - 33% Zr	10,8	70 + 80	150 - 400 ⁽⁵⁾	20 - 60
Nb - 40% Ti, Nb - 46% Ti	10,5	100 - 110	150 - 800 ⁽⁵⁾	20 - 90
Nb ₃ Sn	18,3	190 - 240	{ 200 - 600 ^(5,6) } 50 - 200 ⁽⁷⁾	50 - 150
Nb ₃ Al	18,3	-	-	-
Nb ₃ Ge	17	-	-	-
V ₃ Ga	14,3	196 - 210	5 - 30 ⁽⁷⁾	50 - 150
V ₃ Si	17	210 - 230	50 - 200 ⁽⁷⁾	50 - 150

Facciamo dapprima un confronto fra i materiali dei punti 1 e 2 che sono stati i primi ad essere usati correntemente per la costruzione di bobine.

a) - Come si vede in tabella I il Nb-Ti ha prestazioni elettromagnetiche superiori al Nb-Zr ed aggiungiamo che ha anche un costo di produzione inferiore. Sui fili di Nb-Ti è inoltre più facile applicarvi il rame di stabilizzazione: si applica infatti prima di trafilare il filo, cosa che non è possibile con il Nb-Zr a causa della reattività dello Zr con il Cu ad alte temperature; per applicare il Cu su questo ultimo materiale bisogna ricorrere a difficili deposizioni elettrolitiche. Lo Zr inoltre reagisce durante la trafilatura con le impurezze interstiziali (O, H, N, C, etc.....) rendendo fragile il filo di Nb-Zr. Per contro il Nb-Ti presenta maggior instabilità elettrica rispetto al Nb-Zr ma questa difficoltà è facilmente superabile mettendo un più forte spessore di rame attorno al filo.

Nel complesso appare evidente la superiorità delle leghe a base di Nb-Ti su quelle di Nb-Zr.

b) - Ricuocendo per alcune ore queste leghe a temperature di $700 \div 800^{\circ}\text{C}$ si aumenta la corrente che possono sopportare a bassi campi magnetici; però se ne diminuisce la stabilità e la densità di corrente che possono sopportare ad alti campi magnetici. Queste leghe ricotte servono generalmente per la preparazione di nastri e cavi totalmente stabilizzati (per es. il cavo Supergenico della AVCO) che sono adatti per costruire bobine di grandi dimensioni e basso campo magnetico ($H = 30 \div 40 \text{ kG}$).

c) - I materiali dei punti 3 e 4 hanno tutti struttura cristallina tipo tungsteno (v. Fig. 4). Tra questi il Nb₃Sn è l'unico ad essere prodot

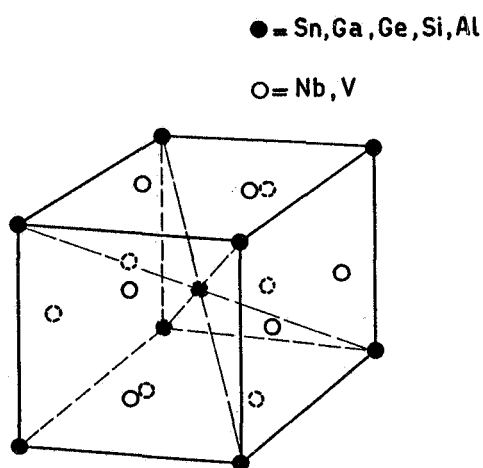


FIG. 4-Struttura cristallina tipo W/β di alcuni composti in termetallici superconduttori.

to su base industriale; esso appare per ora il più interessante sia per le prestazioni elettromagnetiche (v. Tab. I) sia per le minori difficoltà che richiede la sua produzione rispetto agli altri materiali^(*). Infatti:

1) il Nb_3Al ha una temperatura di formazione assai più elevata del Nb_3Sn ($1600 \div 1800^\circ C$ contro ai $950 \div 1000^\circ C$ del Nb_3Sn); a temperature inferiori si formano altre fasi ($NbAl_3$ e Nb_2Al) difficili da eliminare anche con successivi trattamenti a temperature elevate;

2) Il Nb_3Ge richiede un raffreddamento dalla temperatura di formazione estremamente rapido ($\sim 10^6^\circ C / \text{sec}$) che è possibile realizzare solo con metodi molto particolari; senza questo rapidissimo raffreddamento anziché Nb_3Ge si forma una lega più povera di Nb che ha una temperatura di transizione inferiore ai $7^\circ K$;

3) Per i materiali a base di V il primo inconveniente risiede nella difficoltà di reperire V sufficientemente puro e sotto forma di piattine o fili sufficientemente sottili.

Il V_3Si può essere prodotto mediante tre metodi: diffusione del Si nel V, sinterizzazione da polveri, deposizione su di un opportuno supporto del V_3Si formatosi mediante complesse reazioni chimiche dai cloruri dei costituenti. Quest'ultimo metodo, per quanto sembri possibile, non ci risulta che sia stato per ora applicato; si tratta ad ogni modo di un metodo estremamente più complesso degli altri due^(o).

Sono stati preparati⁽⁷⁾ campioni di V_3Si facendo diffondere per $2 \div 20$ ore vapori di Si su di un filo di V del diametro di 0,5 mm mantenuto a $1000^\circ C$ ottenendo caratteristiche $J(H)$ praticamente uguali a quelle ottenute dagli stessi sperimentatori per i fili di Nb_3Sn . Sono stati inoltre⁽⁷⁾ ottenuti campioni di filo di V_3Si per sinterizzazione da polveri con risultati praticamente uguali.

Viceversa i risultati ottenuti con campioni di V_3Ga ^(7, 8) preparati con metodi analoghi sono piuttosto deludenti (v. Tab. I).

d) È stato recentemente prodotto alla Bell Telephon Lab.⁽⁹⁾ un nuovo materiale a base di Nb-Ge-Al che è ancora superconduttore alla

(*) - Vedi § 3.

(o) - Vedi per es. nella parte 3 i tre metodi suddetti applicati alla produzione del Nb_3Sn .

temperatura dell'idrogeno liquido ($20,4^{\circ}\text{K}$); a 16°K ha un campo magnetico critico $H_c = 150 \text{ kG}$ ed a $4,2^{\circ}\text{K}$ $H_c = 213 \text{ kG}$. Gli studi su questo materiale, la cui produzione sembra essere piuttosto difficile sono per ora diretti più ad indagare la caratteristica $H(T)$ che la caratteristica $J(H)$ ^(x) ed è quindi prematuro per ora pensare adesso alla realizzazione di conduttori da usare in bobine.

e) - E' interessante infine notare il comportamento del Nb-N che non figura nella tabella I e che ha un campo magnetico critico a 0°K $H_0 = 150 \text{ kG}$ e $T_c = 16^{\circ}\text{K}$. In Fig. 5 riportiamo l'andamento $J(H)$ ⁽⁷⁾ per provini ottenuti riscaldando a 1500°C per 22 ore fili di Nb in un ambiente di azoto a varie pressioni ($10 \div 200 \text{ Atm}$). Per pressioni inferiori a 10 atm il picco che appare in Fig. 5 risulta più spostato verso i bassi campi ed è ancora più pronunciato.

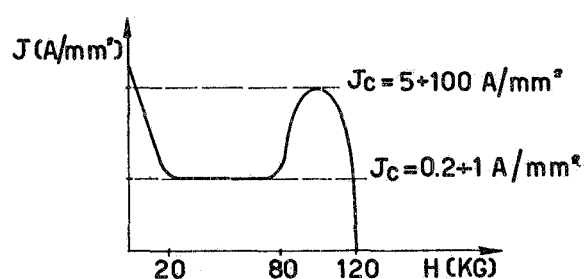


FIG. 5 - Andamento di massima della caratteristica $J(H)$ per il Nb-N. L'altezza del massimo dipende dalla pressione dell'azoto e dalla temperatura e dal tempo di ricottura. I migliori risultati si hanno per 150 Atm , 1500°C e 22 ore ⁽⁷⁾.

Da quanto detto sinora il materiale che più si presta alla realizzazione di conduttori per costruire bobine fino a campi magnetici di $70\text{-}80 \text{ kG}$ è il NbTi. Per campi magnetici più elevati il Nb₃Sn non sembra per ora avere concorrenti tenendo conto sia delle prestazioni che dei metodi di produzione.

3. - METODI DI PRODUZIONE DEL Nb₃Sn E CARATTERISTICHE DEI PRODOTTI. -

Il Nb₃Sn è stato sinora prodotto essenzialmente mediante 3 metodi:

- 1) sinterizzazione da polveri;
- 2) riduzione da cloruri dei costituenti;
- 3) diffusione dello Sn nel Nb.

(x) - Comunicazione privata.

10.

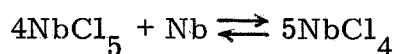
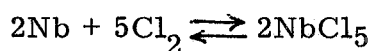
1) - Metodo della sinterizzazione. -

Questo metodo è stato il primo ad essere usato (Kunzler 1961⁽¹⁰⁾). Il procedimento per ottenere il filo è il seguente^(10, 11): si mescolano polveri di Nb e Sn in proporzioni stechiometriche; si comprimono queste polveri in un tubo di Nb, si trafilava il tubo sino ad ottenere un filo del diametro voluto e lo si ricuocce sotto vuoto a circa 1000 °C per alcune ore. Il filo così ottenuto è però rigido e non può quindi essere avvolto; per ottenere bobine occorre prima avvolgere il filo e poi ricuocere le bobine così ottenute. Naturalmente questo metodo presenta inconvenienti notevoli (difficoltà d'isolamento delle spire, allentamento delle stesse, difficoltà a fare supporti che resistano a 1000 °C, ecc).

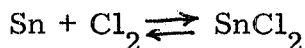
Attualmente questo procedimento è studiato praticamente solo per ottenere blocchi massicci di superconduttore da usare come concentratore di flusso o per ottenere bobine di poche spire da eccitare mediante pompe di flusso (che per altro presentano alcuni inconvenienti tecnici).

2) - Metodo della riduzione da cloruri. -

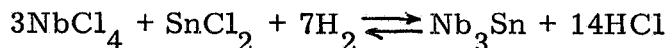
Questo metodo è stato studiato a fondo dalla RCA^(12 ÷ 16) che ha così prodotto una tra le migliori piattine superconduttrici attualmente in commercio. Il procedimento è schematicamente il seguente (v. Fig. 6): nel primo forno (900°C) si hanno le seguenti reazioni



nel secondo forno (800°C)



nel forno principale (700°C):



Nel forno principale scorre una piattina di acciaio inox^(x), dello spessore di 40 μ e larghezza 2,3 mm (oppure 12,7 mm) che viene riscaldata a 1000°C per resistenza propria mediante due contatti di carbone alle estremità. Tutto il processo avviene in contenitori di quarzo alle cui estremità si trovano delle camere piene di elio sotto pressione per separare la

(x) - Hastelloy della Stellite Division Union Carbide Corporation.

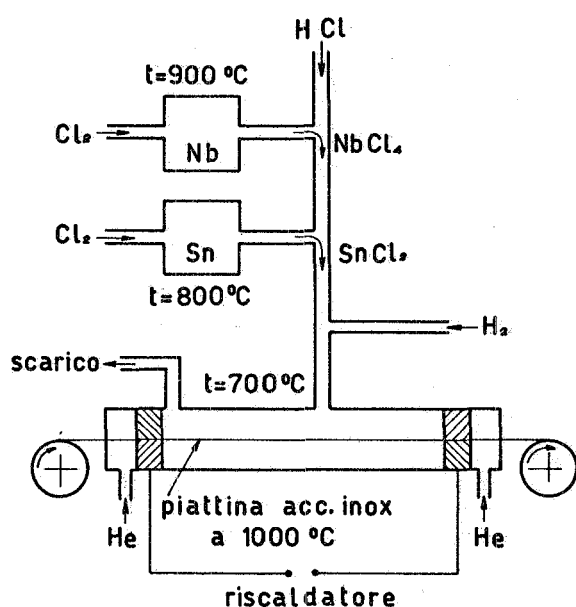


FIG. 6 - Schema del processo di riduzione da cloruri per la produzione di Nb_3Sn (14).

denti (sembra per es. che T_c sia $\approx 13^\circ\text{K}$ anziché 18°K). Questo materiale intermedio ha una buona densità di corrente critica (J_c) fino a 60 kG poi inizia a transire facendo abbassare notevolmente la corrente totale sopportata dal nastro. Questo effetto è evidentemente assai sensibile per gli spessori sottili.

Inoltre il Nb_3Sn prodotto con il metodo dei cloruri in spessori sottili, ha un campo magnetico critico H_c più basso ($s = 3,8 \mu$, $H_c = 174 \text{ kG}$; $s = 10 \mu$, $H_c = 220 \text{ kG}$); pare che ciò sia dovuto agli sforzi meccanici tra supporto e deposito causati dai diversi coefficienti di temperatura dei due materiali. Quindi dovendo depositare Nb_3Sn su acciaio inox è necessario fare sempre spessori di almeno $5\text{-}6 \mu$ per parte.

3) - Metodo della diffusione. -

Questo è il metodo di gran lunga più usato^(6, 7, 17, 18) sia per la sua grande semplicità sia perché conduce a risultati molto simili a quelli ottenuti con il complicato sistema della deposizione da cloruri. Tra gli altri seguono il metodo della diffusione la Compagnie Sans Fils (C. S. F.), National Research Corporation (N. R. C.) e la General Electric (G. E.). Il procedimento è il seguente: si parte da una piattina molto sottile di niobio, particolarmente vantaggiosa sia per la flessibilità sia per l'elevato rapporto superficie/volume, si immerge per qualche minuto il Nb nello Sn fuso (od eventualmente in un ambiente saturo di vapore di Sn) e poi si ricuoca a circa 1000°C . Su entrambe le facce della piattina viene poi applicato uno strato di Cu di stabilizzazione (la G. E. tramite saldatura, la C. S. F. e la N. R.

zona di reazione dall'esterno. Inoltre si rende necessaria l'introduzione di HCl supplementare (v. Fig. 6) per evitare l'accumulo di NbCl_3 che si forma facilmente a 700°C . Lo spessore dei depositi di Nb_3Sn varia tra 5 e 10μ per parte a seconda del tipo di piattina. La piattina viene poi stabilizzata mediante la deposizione elettrolitica di $10\text{-}15 \mu$ di Ag per parte; lo spessore totale del nastro superconduttore risulta così circa 0,08 mm.

L'acciaio inox usato come supporto reagisce con i primi vapori di Nb_3Sn formando un composto a struttura tungsteno β che è ottimo per lo sviluppo del successivo strato di Nb_3Sn ma che ha proprietà superconduttrici più sca-

C. tramite deposizione elettrolitica) ed in alcuni casi anche un nastro di acciaio inox da ciascuna parte onde rinforzarlo meccanicamente. Le dimensioni di alcune delle piattine prodotte dalle ditte su citate sono riportate in tabella II. Per maggiori dettagli tecnici su i vari parametri che intervengono nel processo di diffusione su nastri rimandiamo al § 4.

TABELLA II

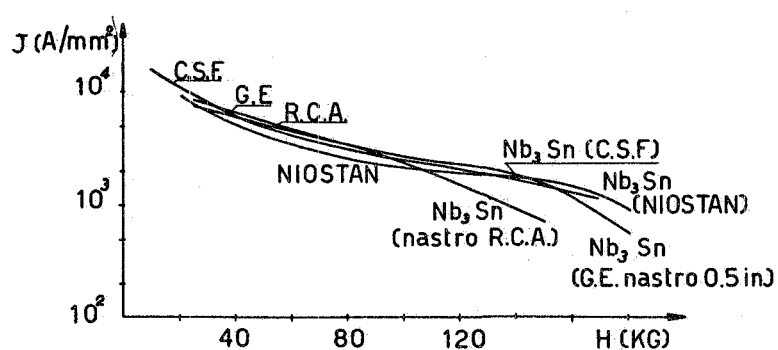
	N. R. C.	G. E.	C. S. F.
Larghezza (mm)	3-6-25	12	6,4 - 12,7 - 20
Spess. tot. Nb ₃ Sn (μ)	15	4,6	2 + 3
" " Nb di partenza (μ)	28	10	10 + 20
" " Cu (μ)	15	26	10 + 20
" " acciaio inox (μ)	--	26	--
" " piattina (μ)	~ 58	~ 62	~ 30 + 35

Altri sperimentatori⁽⁷⁾ hanno usato invece fili del diametro di 0,5 mm ricotti a 800-1200°C per un'ora, e quindi immersi per 1 - 60 minuti nello stagno fuso e di nuovo ricotti per 5 - 240 minuti. Più alta era la temperatura e lunghi i tempi della seconda ricottura più alta era la temperatura di transizione e netta la transizione stessa. Un buon compromesso tra risultati e tempo impiegato è il seguente: $t = 1000^\circ\text{C}$, immersione per 15', ricottura per 60', temperatura di transizione ottenuta $T_c = 17,8^\circ\text{K}$. Gli stessi sperimentatori hanno poi ottenuto un cavo superconduttore infilando 522 dei fili suddetti in un tubo di Nb e trafilandolo fino ad un diametro di 0,7 mm. In tal modo è stata creata artificialmente una struttura filamentare di Nb₃Sn.

Le caratteristiche $J(H)$ riferite al solo strato superconduttore delle piattine prodotte dalla G. E. , N. R. C. , C. S. F. e R. C. A. , formano un fascio di curve che si incrociano varie volte tra loro e non differiscono mai più di un 20-30% nella densità di corrente per tutti i campi magnetici normalmente utilizzati (v. Fig. 7). A titolo di esempio confrontiamo in tabella III le caratteristiche più salienti di una piattina ottenuta per riduzione da cloruri (R. C. A.) con una di quelle ottenute per diffusione (G. E.).

Come si vede la piattina G. E. è più stabilizzata di quella della R. C. A. , mentre quest'ultima presenta miglior resistenza a trazione, in parte dovuta alla maggior percentuale di acciaio inossidabile nella sezione ed in parte al tipo di acciaio inossidabile usato.

Il filo multiplo di cui abbiamo parlato prima (522 filamenti) sopporta una densità di corrente media sulla sezione, inferiore a quella delle piattine R. C. A. , G. E. , ecc. per campi magnetici inferiori a circa 150 kG, ma mentre a questo valore di campo le densità di corrente delle



piattine crolla rapidamente, quella del filo multiplo conserva praticamente lo stesso valore fino oltre i 220 kG.

FIG.7-Densità di corrente in funzione di H per alcuni nastri superconduttori.

TABELLA III

	Piattina G. E.	% della sez.tot.	Piattina R. C. A. tipo R60214	% della sez.tot.
Spess. tot. Nb ₃ Sn (μ)	4,6	7,4%	13	16
" " metallo stabilizz. (μ)	26	42 %	25	31
" " acciaio inox (μ)	26	42 %	40	50
" " piattina (μ)	62		80	
su spez. corti				
- dens. di corr. sul Nb ₃ Sn a 50 kG (\perp) (A/mm ²)	$\sim 6 \cdot 10^3$		$\sim 5 \cdot 10^3$	
- idem a 100 kG (A/mm ²)	$\sim 2,5 \cdot 10^3$		$\sim 2,2 \cdot 10^3$	
- dens. di corr. media sulla piattina a 100 kG (\perp) (A/mm ²)	$\sim 1,8 \cdot 10^2$		$\sim 3,5 \cdot 10^2$	
raggio minimo di curvatura senza deterioram. del Nb ₃ Sn (mm).	2,5		≈ 6	

E' stato trovato^(14, 16) sperimentalmente che un leggero eccesso di stagno nel composto Nb₃Sn provoca un aumento nella densità di corrente mentre un eccesso di niobio ne provoca una diminuzione. Così, per una lega corrispondente a 4Nb-1Sn, si è misurata una densità di corrente pari a circa 1/5 di quella del Nb₃Sn. Questo fenomeno è legato all'esistenza di fasi più ricche di stagno (Nb₃Sn₂, Nb₂Sn₃) che si separano a temperature inferiori agli 800°C, e che hanno campi critici inferiori. E' possibile allora che a campi magnetici abbastanza alti si abbia transizione di queste fasi che, analogamente a quanto detto sui difetti e sulle impurezze, possono agire da centri di ancoraggio per i vortici⁽¹⁹⁾.

Si può in questo modo ottenere un materiale con buone prestazioni in corrente a campi dell'ordine di 60-80 kG. Vogliamo accennare ancora che è importante nel considerare le curve critiche, la direzione di H rispetto a quella di J. Solitamente le migliori caratteristiche si hanno quando

H è parallelo a J. Ciò si verifica per i nastri della N.R.C. e della C.S.F.^(x); per i nastri della G. E. sembra che non vi siano direzioni preferenziali mentre per i nastri della R. C. A. le migliori prestazioni si hanno per H e J perpendicolari tra di loro.

Prima di concludere il presente paragrafo vogliamo accennare brevemente all'influenza che impurità di zirconio presenti nel niobio hanno sulla corrente critica del Nb_3Sn formato per diffusione.

Secondo i dati sperimentali^(7, 22) la presenza dello zirconio nel niobio di base in percentuale fino al $5 \div 7\%$ provoca un aumento della corrente critica I_c .

Per percentuali maggiori (15%) tale effetto si manifesta in misura inferiore. E' pensabile allora un miglioramento delle proprietà superconduttrici del Nb_3Sn per questa via per quanto fino ad oggi non si ha notizia di un conduttore realizzato con questo metodo.

D'altra parte non siamo in grado di precisare l'influenza sulle proprietà meccaniche del niobio da parte dello zirconio mentre è ovvia la importanza che tali proprietà, hanno, oltre quelle superconduttrici, nel determinare le possibilità d'impiego pratico di un conduttore di questo tipo.

4. - ANALISI DEL PROCESSO DI PRODUZIONE DI UN NASTRO DI Nb_3Sn PER DIFFUSIONE. -

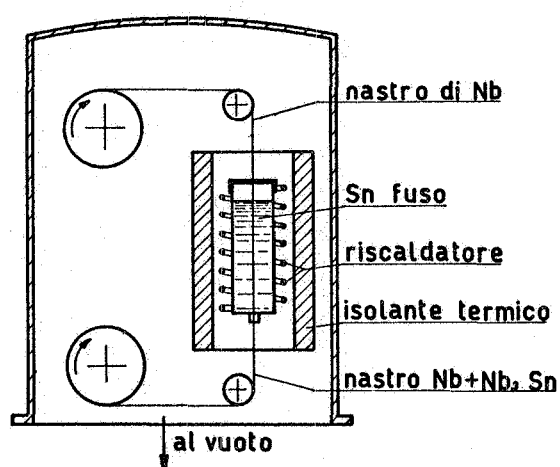
Ci proponiamo in questo paragrafo di analizzare in dettaglio i vari elementi che intervengono nel processo di diffusione in vista della realizzazione pratica di un nastro di Nb_3Sn .

Schematicamente si pensa di procedere nella maniera seguente: un nastro di niobio viene fatto passare in un bagno di stagno fuso sotto vuoto, a temperatura opportuna, e lo stagno, diffondendo nel niobio, dà luogo ad uno strato superficiale di Nb_3Sn di un certo spessore. Il nastro viene poi raffreddato e successivamente stabilizzato applicandovi sopra una certa quantità di metallo puro (rame o argento). In Fig. 8 riportiamo uno schema d'assieme dell'apparecchiatura.

I parametri più importanti sono, a nostro avviso, i seguenti:

- a) la temperatura a cui avviene la diffusione
- b) problemi relativi al vuoto
- c) velocità di raffreddamento del nastro depositato e analisi delle fasi

(x) - Secondo la C. S. F. è importante anche l'angolo tra il piano del nastro e la direzione di H (essendo sempre J perpendicolare ad H). Le migliori caratteristiche si hanno, nei loro nastri, quando tale angolo è nullo.



d) supporto di deposizione del Nb_3Sn
e) stabilizzazione.

FIG. 8 - Disposizione schematica di un apparecchio per la produzione di nastro di Nb_3Sn per diffusione.

a) Temperatura a cui avviene la diffusione. -

1) Il composto Nb_3Sn si forma a temperature superiori a circa 900°C come riportato da tutti gli sperimentatori. A temperature inferiori si formano anche composti a percentuale diversa Nb_3Sn_2 , Nb_2Sn_3 , ecc. le cui caratteristiche superconduttrici sono nettamente inferiori a quelle del Nb_3Sn . Sono stati proposti diversi diagrammi di stato per il sistema niobio-stagno e in Fig. 9 ne riportiamo due tra i più attendibili.

D'altra parte esiste un limite superiore della temperatura oltre cui non si può salire in quanto il Nb_3Sn diventa instabile a 2000°C .

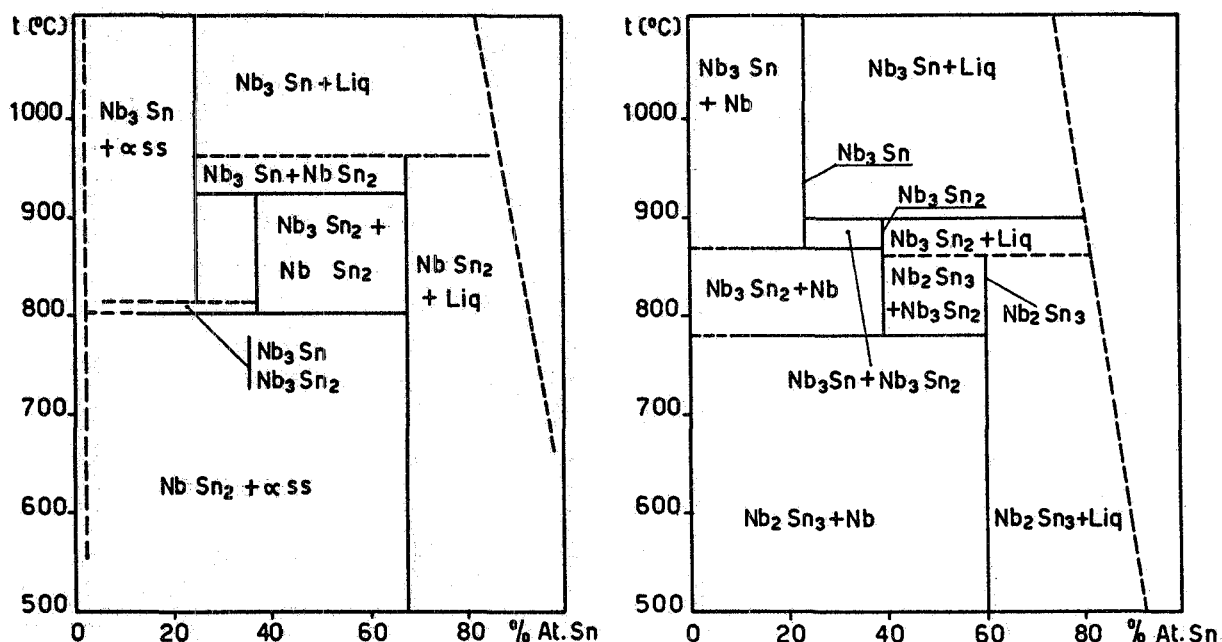


FIG. 9 - Diagrammi di fase proposti per il sistema Nb-Sn

9a) - secondo H. J. Levinsten e E. Buehler⁽⁶⁾

9b) - secondo T. B. Reed et al.⁽¹¹⁾

2) La temperatura è inoltre un parametro importantissimo nel processo di diffusione in sé. Da essa dipende il coefficiente di diffusione che può essere scritto nella forma^(20, 21)

$$(1) \quad D = D_0 \exp (- Q/kT)$$

dove Q è l'energia di attivazione, indipendente dalla temperatura, mentre D compare nell'espressione che dà la profondità di penetrazione media per diffusione^(20, 21):

$$(2) \quad d = (4Dt)^{1/2} \quad (\text{dove } t \text{ è il tempo})$$

definita come quella distanza per cui la concentrazione del materiale che diffonde (nel nostro caso Sn) si è ridotta di $1/e$ rispetto alla concentrazione massima. D dipende tramite D_0 e Q sia dal materiale che diffonde sia da quello in cui avviene la diffusione. Nella tabella IV sono riportati i valori di D a due diverse temperature per la diffusione di stagno in niobio ottenuti applicando la (2) ai dati della ref. (6).

TABELLA IV

T	D
940°C	1.7 10^{-10} cm ² /sec
1.040°C	6.6 10^{-10} cm ² /sec

Tali valori corrispondono alla formazione, in tempi dell'ordine di 2 min., di strati dello spessore di qualche micron (rispettivamente 3μ a 940°C e $5 \div 6 \mu$ a 1.040°C).

Si può dire quindi che con questi valori di D il processo a queste temperature è sufficientemente rapido da permetterne l'utilizzazione in un processo di produzione.

E' difficile dire a questo punto quale sia l'effettivo meccanismo microscopico per cui avviene la diffusione. Probabilmente si ha un processo di diffusione di volume dello stagno nel niobio⁽²²⁾ cui però si sovrappone un meccanismo di diffusione attraverso le dislocazioni che dovrebbe essere particolarmente efficace data l'elevata densità di dislocazioni alla temperatura in esame ($\sim 1000^\circ\text{C}$).

I valori di D prima riportati non si riferiscono quindi ad un particolare meccanismo di diffusione ma si riferiscono al processo nella sua globalità.

3) Un altro argomento importante per ciò che riguarda la scelta della temperatura di diffusione vicino ai 1000°C è costituito dalla dipendenza della densità di corrente critica J_c del superconduttore dalla temperatura di formazione del composto. Sperimentalmente è stato os-

servato⁽²³⁾ che J_c ad un campo di 80 kG assume il suo massimo valore per temperature di diffusione vicino a 1000°C (pare che il miglior valore sia 970°C) con un andamento in funzione della temperatura in questa regione riportato in Fig. 10. Fisicamente un comportamento di questo ti

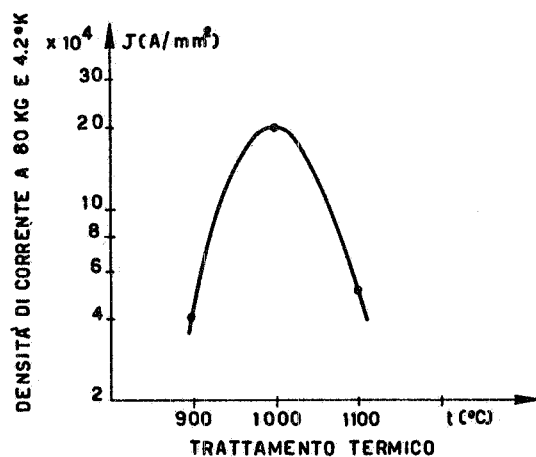


FIG. 10 - Corrente critica del Nb_3Sn in funzione della temperatura del trattamento termico⁽²³⁾

po può essere capito qualitativamente nella maniera seguente. Abbiamo già detto che la capacità di portare corrente di un superconduttore di questo tipo è strettamente legata all'esistenza di filamenti superconduttori e quindi al loro numero ed alle loro dimensioni trasversali^(x). D'altra parte l'esistenza di tali filamenti e il loro numero sono legati strettamente alla presenza di difetti strutturali nel materiale e in particolare alla densità di dislocazioni. Inoltre il campo critico di ogni filamento dipende dalle dimensioni trasversali del filamento stesso crescendo al diminuire di tali dimensioni secondo la relazione

$$(3) \quad H_{c\text{filament.}} \simeq H_c(\lambda/D) \quad (\text{valida per } D < \lambda)$$

dove H_c è il campo critico del materiale massiccio, D una lunghezza che caratterizza le dimensioni trasversali del filamento e λ vale circa 10^{-5} cm.

Allora è chiaro che una temperatura di formazione del composto troppo bassa non dà una densità di dislocazioni sufficientemente alta mentre una temperatura troppo elevata favorisce la ricristallizzazione in seno al composto (notiamo che la temperatura di ricristallizzazione del niobio è 1050°C) riducendo così la densità di dislocazioni e provoca inoltre un eccessivo aumento nelle dimensioni dei filamenti.

b) Problemi relativi al vuoto. -

I requisiti cui deve soddisfare l'impianto di vuoto in cui avviene la reazione di diffusione sono naturalmente condizionati dai possibili effetti dei gas residui sui materiali presenti. Distinguiamo tra gli effet

(x) - Ricordando quanto detto circa la struttura dello stato superconduttore in questi materiali notiamo che le dimensioni dei filamenti superconduttori coincidono praticamente con le distanze tra i vortici.

ti sul niobio e quelli sul Nb_3Sn .

Diremo subito che sul Nb_3Sn la presenza⁽²²⁾ di ossigeno e di idrogeno in percentuali dell'ordine del $3 \div 4\%$ atm riduce di molto la corrente critica; ancora maggiore è l'effetto dell'azoto che in percentuali di appena $0,3\%$ atm porta questa riduzione a circa un fattore dieci.

Per quanto riguarda il niobio le capacità di assorbimento di ventano sensibili a temperature superiori ai 300°C per i gas più comuni. Per es. l'assorbimento di azoto in 1 ora a 400°C è pari circa al 250% atm a pressione atmosferica⁽²⁴⁾.

Tale assorbimento provoca un aumento della resistenza meccanica a trazione che nell'esempio citato è dell'ordine del 30% . Effetti di assorbimento circa 4 volte maggiori si hanno a temperature di 1000°C .

Malgrado l'aumento della resistenza meccanica del supporto, utile dal punto di vista pratico, l'assorbimento dei gas è da evitare a causa degli effetti nocivi sulle proprietà superconduttrici del Nb_3Sn .

E' chiara allora la necessità di aver un sistema di vuoto abbastanza spinto dell'ordine almeno di 10^{-6} mm di Hg. Inoltre è da evitare l'uso di pompe a mercurio data l'estrema facilità di contaminazione dello stagno da parte del mercurio stesso. E' consigliabile quindi l'uso di pompe ad olio o turbomolecolari.

c) Velocità di raffreddamento. -

Dai metodi adottati in altri laboratori si può dedurre che la velocità di raffreddamento del deposito di Nb_3Sn dalla temperatura di formazione ($\sim 970^\circ\text{C}$) a quella ambiente è piuttosto elevata, dell'ordine dei $10 \div 15$ min. Cioè in sostanza si lascia raffreddare il deposito nella campana sotto vuoto sfruttando la conduzione termica del gas residuo e dei supporti meccanici.

Il fatto che il raffreddamento sia abbastanza veloce favorisce, il congelamento di difetti reticolari formati ad alta temperatura nella matrice cristallina e quindi, visto come i filamenti superconduttori sono ancorati a tali difetti (in particolare alle dislocazioni), tende a stabilizzare tali filamenti a bassa temperatura.

Inoltre, a temperature più basse abbiamo visto che si hanno fasi più ricche di stagno. La velocità di raffreddamento influisce allora sulla concentrazione di queste fasi e quindi sulle caratteristiche superconduttrici del deposito. E' chiaro allora che una velocità elevata di raffreddamento favorisce il "congelamento" della fase Nb_3Sn e quindi elevati campi critici mentre una velocità moderata, per la presenza di fasi spurie, dà un composto a campo critico inferiore con densità di corrente un pò superiore a campi intermedi.

L'analisi delle fasi ottenute solitamente viene eseguita me-

dianze diffrazione dei raggi X oppure con analisi microscopica superficiale dopo aver opportunamente trattato per via elettrolitica il campione per mettere in risalto le varie fasi.

d) Supporto di deposizione del Nb_3Sn . -

Il supporto per il materiale superconduttore scelto nel nostro caso, come abbiamo già detto, è costituito da un nastro di niobio. Tale scelta ha il vantaggio che il materiale stesso che dà luogo al deposito superconduttore utilizzabile è anche quello che fornisce la necessaria robustezza meccanica al tutto.

1) E' essenziale che il supporto abbia un elevato carico di rottura e nel caso del niobio tale carico è abbastanza elevata a temperatura ambiente e vale circa 35 Kg/mm^2 per il Nb ricotto e circa 50 Kg/mm^2 per il Nb crudo. Inoltre è ragionevole pensare che, partendo da un nastro allo stato incrudito, il trattamento termico che tale nastro subisce durante la formazione del Nb_3Sn ($\sim 950^\circ\text{C}$) non dovrebbe provocare un'eccessiva ricottura dato che la ricristallizzazione avviene oltre i 1.050°C e la durata di tale trattamento è solo di qualche minuto.

2) Inoltre il Nb_3Sn ha un coefficiente di dilatazione termica assai prossimo a quello del niobio ($7 \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$) e questo è molto importante per evitare rotture nel deposito superconduttore durante il raffreddamento fino alle temperature d'impiego pratico ($4,2^\circ\text{K}$).

3) Si deve poi avere la possibilità di impiegare nastri sufficientemente sottili ed ancora sufficientemente robusti. Nel caso del niobio si può arrivare a spessori dell'ordine dei 10μ iniziali che si riducono a circa 6 a processo di diffusione ultimato. Quest'ultimo punto è importante perché riguarda direttamente gli sforzi cui viene sottoposto il deposito superconduttore mentre il nastro viene avvolto per la costruzione di un magnete. E' chiaro che l'asse neutro, che non subisce cioè sollecitazioni, è proprio l'asse del nastro di niobio e quindi in relazione ai prevedibili raggi di curvatura è necessario avere il deposito di Nb_3Sn quanto più vicino a tale asse^(o). A titolo di esempio riportiamo che con un nastro di niobio di spessore iniziale $\sim 10 \mu$ su cui sia fatto un deposito di $\sim 2 \mu$ per parte può essere piegato senza rompere il deposito di Nb_3Sn fino ad un raggio di curvatura di $\sim 5 \text{ mm}$.

4) Per quanto riguarda infine gli effetti di eventuali trattamenti chimici cui deve essere sottoposto il niobio prima della reazione di diffusione ricordiamo che, mentre il vapor d'acqua e i composti alcalini lo infragiliscono, gli acidi di uso più comune lasciano inalterate le sue caratteristiche meccaniche.

(o) - Riportiamo che data l'estrema fragilità del Nb_3Sn il deposito superconduttore si rompe per un allungamento dello 0,2%.

e) Stabilizzazione. -

Sulla necessità di stabilizzare il nastro depositato abbiamo già discusso nel § 1). L'applicazione del metallo di stabilizzazione può avvenire per due vie: deposizione elettrolitica, saldatura a stagno di un nastro di rame o argento. Lo spessore del metallo applicato, che per una totale stabilizzazione dovrebbe essere dell'ordine di qualche decimo di millimetro, viene di solito limitata a poche decine di micron per non ridurre troppo la densità media di corrente sulla sezione totale del nastro. Estrema importanza riveste la purezza del metallo per ottenere una bassissima resistività elettrica alla temperatura dell'elio liquido (4,2°K) a cui i contributi importanti alla resistività, per metalli ben ricotti, provengono dalle impurità residue e dall'effetto magnetoresistivo piuttosto forte ai campi magnetici cui sono sottoposti questi conduttori.

Un buon grado di purezza è quello per cui $\rho_{300^{\circ}\text{K}} / \rho_{4,2^{\circ}\text{K}} = 100 \div 150(\text{x})$.

Prima di concludere il capitolo facciamo presente che è possibile irrobustire meccanicamente il nastro mediante l'applicazione di due nastri (uno per parte) di acciaio inox dello spessore di qualche centesimo di millimetro.

Questo procedimento può essere necessario per nastri destinati alla costruzione di solenoidi di grande diametro in cui gli sforzi di trazione sul conduttore dovuti agli sforzi elettromagnetici sono ovviamente molto forti.

E' nostro desiderio ringraziare il Prof. G. Sacerdoti per l'incoraggiamento durante la stesura del lavoro e la lettura critica del manoscritto.

(x) - Nel caso di applicazione del metallo per via elettrolitica è necessario ottenere un deposito molto omogeneo per avere un alto rapporto $\rho_{300^{\circ}\text{K}} / \rho_{4,2^{\circ}\text{K}}$. Tale condizione è ben soddisfatta con densità di corrente di circa 1 A/dm². Molto importanti sono inoltre la purezza dell'elettrolita, la sua temperatura e la sua concentrazione.

BIBLIOGRAFIA. -

- (1) - P. G. Gennes, Superconductivity of metals and alloys, W. A. Benjamin inc. N. Y. (1966).
- (2) - B. B. Goodman, Type II superconductors, Progs. Rept. Phys. XXIX, 445 (1966).
- (3) - P. W. Anderson e Y. B. Kim, "Hard superconductivity: theory of the motion of the Abrikorov flux lines", Revs. Modern Phys. 36, 39 (1964).
- (4) - H. C. Schindler and F. R. Nyman, Electromagnetic performance of niobium-Stannide ribbon, R. C. A. Review 25, 570 (1964).
- (5) - A. C. Prior, A Comparative Review of Materials for Construction of Superconducting Solenoids, Cryogenics, Giugno 1967.
- (6) - O. Smulkowski, Procédé d'elaboration et Propriétés d'un Conducteur Souple en Nb₃Sn, Presentato a: Les Champs Magnetiques Intenses. Colloque International, Grenoble 1966.
- (7) - E. Saur and H. Witzgall, Properties of High Field Superconductors in Magnetic Fields up to 230 kOe. Les Champs Magnetiques Intenses. Colloque International, Grenoble 1966.
- (8) - K. Tachikawa and Y. Tanaka, Proceeding of V₃Ga Wires and Their Superconductive Properties, Japan J. Appl. Phys. 5, 834 (1966).
- (9) - B. T. Matthias, McNiff et al., Superconductivity at 20 Degrees Kelvin, Science 156, 465 (1967).
- (10) - J. E. Kunzler et al., Superconductivity in Nb₃Sn at High Current density in a magnetic fields of 88 kGauss, Phys. Rev. Letters 6, 89 (1961).
- (11) - T. B. Reed et al., The Niobium - Tin System: Stability Ranges and Superconducting Properties of Nb₂Sn₃ and Nb₃Sn₂ - Tanenbaum, "Superconductors" Interscience Publishers, New York 1962.
- (12) - H. C. Schindler and R. I. Green, Improved Stability of Nb₃Sn Ribbon by Plating or Cladding with a High-Conductivity Metal, R. C. A. Suppl.
- (13) - H. C. Schindler, Electromagnetic Performance of Nb₃Sn Vapor - Deposited Ribbon up to 200 kGauss, R. C. A. Suppl.
- (14) - J. J. Hanak et al., Preparation and Properties of Vapor-Deposited Niobium-Stannide, R. C. A. Review 3, 342 (1964).
- (15) - L. J. Vieland, High-Temperature Phase Equilibrium and Superconductivity in the System Niobium-Tin, R. C. A. Review 3, 366 (1964).
- (16) - J. J. Hanak et al., Some Physical Properties of Deposited Nb₃Sn, Proceeding High Magnetic Fields 1961.
- (17) - M. G. Benz, Superconducting Properties of Diffusion Processed Niobium-Tin-Tape. Report 66-C-044 G. E. Febbraio 1966.
- (18) - E. I. Saur and J. P. Wurm, Preparation and Superconductive Properties of Nb₃Sn, Coated Niobium Samples Proceeding High Magnetic Fields 1961.
- (19) - D. B. Montgomery, Measurements on Niobium-Tin-Samples in 200 kG Continuous Fields, Appl. Phys. Letters 6, 108 (1965).

22.

- (20) - D. Lazarus, Diffusion in Metals, Solid State Physics 8, 71 (1960), ed. by Seitz and Turnbull.
- (21) - R. Gay, Cours de cristallographie, livre II, Gauthier-Villars, ed. Paris (1959).
- (22) - W. De Sorbo, The influence of impurities and solutes (primarily Zr) on the high-current-carrying, high field Nb₃Sn superconductor - Cryogenics, 4, 218 (1964).
- (23) - J. H. Wernick, Metallurgical Aspects of high field superconducting materials, in "Superconductors" p. 35 ed. by Tanenbaum, Intersc. Publ. N. Y. (1962).
- (24) - G. L. Miller, Tantalum and Niobium, ed. Butterworths - London (1959).