

LNF-70/18
5 Maggio 1970

G. Pasotti, M.V. Ricci, N. Sacchetti, G. Sacerdoti e M. Spadoni:
RISULTATI PRELIMINARI RIGUARDANTI LA REALIZZAZIONE
DI NASTRI SUPERCONDUTTORI DI Nb_3Sn . -

LNF-70/18

Nota interna: n. 474
5 Maggio 1970

G. Pasotti, M. V. Ricci, N. Sacchetti, G. Sacerdoti e M. Spadoni: RI-
SULTATI PRELIMINARI RIGUARDANTI LA REALIZZAZIONE DI NA-
STRI SUPERCONDUTTORI DI $Nb_3Sn^{(x)}$.

INTRODUZIONE -

Nel presente lavoro vengono riportati e discussi i risultati pre-
liminari sulla realizzazione di nastri superconduttori di Nb_3Sn ottenuti
con il metodo della diffusione dello stagno nel niobio.

Vogliamo premettere alcune considerazioni generali sull'utilità
dei materiali superconduttori di tipo "hard". Ciò che li rende così interes-
santi dal punto di vista pratico è la loro capacità di portare densità di
corrente eccezionalmente elevate in alti campi magnetici, restando super-
conduttori. Ciò ha permesso, negli ultimi anni, la realizzazione di mac-
chine elettriche (magneti, motori, accumulatori di energia, ecc.) nelle
quali non si ha alcuna dissipazione di energia termica.

Quando sono possibili ambedue le soluzioni, tradizionale e super-
conduttrice, la seconda, come vedremo, permette spesso una notevole
economia. Vi sono inoltre alcune applicazioni (campi magnetici molto e-
levati ed uniformi, accumulatori di energia, ecc.) che sono state rese pos-
sibili solo dall'uso dei superconduttori.

Il confronto economico va fatto mettendo in conto da una parte l'e-
levato costo del materiale superconduttore e dell'apparecchiatura crio-

(x) - Ricerca eseguita in collaborazione CNEN-CNR, con finanziamenti
CNR.

genica e dall'altra il costo degli impianti, dei circuiti di alimentazione e di raffreddamento, che nella maggior parte dei casi, è, a parità di prestazioni, assai più elevata. A questo va aggiunta la drastica riduzione dei costi di esercizio per gli apparati che utilizzano materiali superconduttori.

A conferma di ciò citiamo tre esempi. Per il grande magnete superconduttore (circa 5 m di diametro) della camera a bolle dei Laboratori Argonne (USA) capace di un campo massimo di circa 18 KG è stato calcolato un risparmio annuo di circa 400.000 dollari rispetto all'equivalente impianto tradizionale, a parità di costo iniziale. Per il motore superconduttore da 3.250 HP realizzato recentemente in Inghilterra, si è ottenuto un costo di 130.000 sterline contro 220.000, ed un peso di solo 40 ton. contro 370 ton., con un rendimento maggiore. Per ottenere un campo dell'ordine di 100 KG in un volume di alcuni centimetri cubici, è sufficiente, nel caso di un magnete superconduttore, un alimentatore da 5-10 V, 100 A e poche decine di litri di He liquido; usando solenoidi in rame (National Magnet Laboratory, MIT) occorre un alimentatore da alcuni megawatt e un flusso d'acqua di raffreddamento di alcune migliaia di litri al minuto.

In base a queste considerazioni è nato il programma di realizzazione di materiali superconduttori presso i Laboratori Nazionali di Frascati.

Attualmente, tra i vari materiali prodotti, quello che a parità di corrente sopporta i campi magnetici più elevati è il composto intermetallico a struttura tipo tungsteno β Nb₃Sn. Per avere un'idea delle sue qualità diremo che esso è in grado di sopportare densità di corrente dell'ordine di 200-300 A/mm² in campi magnetici dell'ordine di 150 KG rimanendo ancora superconduttore. Esso può essere ottenuto in vari modi⁽¹⁺⁴⁾ ma il più semplice di essi è ancora il metodo della diffusione da noi adottato. Tale metodo consiste essenzialmente in una reazione di diffusione dello stagno nel niobio a temperature dell'ordine dei 1000°C, secondo un meccanismo microscopico non ancora del tutto chiaro, ma che presumibilmente è il risultato di una diffusione di volume e di una diffusione lungo il bordo dei grani.

Le proprietà superconduttrici del materiale ottenuto dipendono fortemente dai tempi e dalle temperature di reazione, dallo stato superficiale, dalla purezza del niobio e dai trattamenti termici da esso subiti.

La nostra ricerca si è finora occupata di ottimizzare questi parametri con risultati che saranno diffusamente esposti nel paragrafo dedicato ai dati sperimentali.

Vogliamo ancora aggiungere che un materiale praticamente utilizzabile deve essere "stabilizzato" contro le improvvise transizioni

verso lo stato normale. A tale scopo si usa porre in stretto contatto con il Nb_3Sn un metallo normale ad alta conducibilità termica ed elettrica. Non entreremo qui in dettaglio sulla teoria della "stabilizzazione" abbastanza trattata nella letteratura^(5,6). Per quanto riguarda il nostro programma di sviluppo ci limiteremo a dire che abbiamo recentemente iniziato ad affrontare questo problema costruendo un dispositivo per l'applicazione di rame puro sul nastro di Nb_3Sn e che entro breve tempo cominceranno misure sull'efficienza della stabilizzazione ottenuta.

DESCRIZIONE DELL'APPARATO E DELLA TECNICA DI PRODUZIONE -

L'apparecchiatura sperimentale per la produzione del nastro di Nb_3Sn tramite diffusione è riportata schematicamente in Fig. 1. Essa consiste in un banco da vuoto di tipo tradizionale costituito da una pompa rotativa ed una a diffusione ad olio, con trappola ad azoto liquido, capace di assicurare un vuoto di circa 10^{-6} torr nella campana in cui è installato l'impianto di produzione. Tale impianto consiste essenzialmente in due crogiuoli C ed E pieni di stagno fuso mantenuto a due opportune temperature T_1 e T_2 nei quali viene fatto scorrere a velocità costante un nastro sottile (qualche centesimo di millimetro) di niobio puro, mediante un sistema di puleggie.

Le fasi di produzione sono le seguenti. Innanzitutto si procede ad un decapaggio chimico del nastro di niobio con una soluzione di acido nitrico e fluoridrico in acqua. Questa operazione è necessaria per eliminare le impurità superficiali (grassi, scorie, ossidi) e attivare la superficie in modo da favorire il processo di diffusione dello stagno nel niobio. Il nastro viene quindi montato nel sistema sotto vuoto in modo da seguire il percorso indicato in Fig. 1. Nel tratto BC il nastro viene preriscaldato (per effetto Joule) ad una temperatura T_p per degassare ed attivare ulteriormente la superficie. Nel crogiuolo C avviene una prima diffusione dello stagno nel niobio. Da tale crogiuolo il nastro esce ricoperto di stagno e il processo di diffusione può quindi continuare nel tratto CD poichè il nastro viene mantenuto, in questo tratto, ad una temperatura T_D abbastanza elevata, sempre per effetto Joule^(x). L'esigenza di suddividere il processo di diffusione in due fasi successive nasce principalmente dal fatto che lo stagno fuso ad alta temperatura attacca molto rapidamente il niobio e quindi se il tempo d'immersione del nastro fosse molto lungo, questo potrebbe spezzarsi. Data l'alta temperatura del tratto CD, quella parte dello stagno che non è diffusa formando Nb_3Sn evapora, cosicchè quando il nastro raggiunge il punto D non vi è più traccia di stagno sulla superficie. Poichè è molto difficile saldare di-

(x) - In un nuovo sistema di produzione, che è in avanzato stato di progettazione, la zona di diffusione CD verrà riscaldata per via indiretta in modo da eliminare le attuali fluttuazioni di T_D dovute alla presenza dello stagno che modifica la sezione del nastro.

rettamente il rame di stabilizzazione sul Nb_3Sn senza danneggiarlo, è necessario trattare in qualche modo tale superficie. In molti casi si segue una ramatura elettrolitica che peraltro presenta notevoli difficoltà tecniche. Nel nostro caso si procede ad una ulteriore stagnatura del nastro nel crogiuolo E tenuto ad una temperatura T_2 abbastanza alta per ottenere una buona stagnatura ma comunque inferiore a T_D in modo da non influire sul Nb_3Sn già formato. Le temperature T_p e T_D vengono mantenute costanti a mezzo di alimentatori stabilizzati in corrente e vengono lette con un pirometro ottico con una precisione di $\pm 5^\circ C$. Le temperature T_1 e T_2 dei due crogiuoli vengono misurate da termocoppie Pt - PtRh 10% ancora a $\pm 5^\circ C$. Tali termocoppie sono utilizzate anche per comandare un dispositivo elettronico che controlla l'alimentazione dei crogiuoli stessi.

E' chiaro che, fissata la velocità di scorrimento del nastro e la geometria dell'impianto, abbiamo quattro parametri (T_1 , T_2 , T_p , T_D) che devono essere ottimizzati per ottenere un nastro con le migliori caratteristiche superconduttrici possibili. Anche su questo punto torneremo nel paragrafo dedicato alla discussione dei risultati sperimentali.

DESCRIZIONE DELL'APPARATO E DELLA TECNICA DI MISURA -

Le proprietà superconduttrici dei nastri prodotti vengono determinate mediante misura della corrente critica I_c in un campo magnetico statico parallelo al piano del nastro e perpendicolare alla direzione della corrente. Il campo magnetico è ottenuto per mezzo di un solenoide superconduttore con diametro interno pari a 4 cm e in grado di generare un campo massimo di 72 KG a 4.2°K. La disposizione schematica dell'insieme è riportata in Fig. 2. I campioni di nastro, della lunghezza standard di 3 cm, vengono montati su un portacampioni (v. Fig. 3) che può essere introdotto nel campo magnetico e poi estratto, una volta effettuata la misura, senza che vi sia la necessità di diseccitare il magnete. In questo modo siamo riusciti ad ottenere una notevole rapidità nell'esecuzione delle prove, cosa indispensabile dato il numero elevato dei campioni da esaminare (alcune centinaia a tutt'oggi). Sia i cavi che portano la corrente al campione in prova che quelli che alimentano il magnete sono stati realizzati con una tecnica speciale⁽⁷⁾ che permette di ridurre al minimo il consumo di elio liquido. In parallelo a ciascun campione è montato uno shunt di rame di circa 1 mOhm di resistenza, che ha il duplice scopo di stabilizzare il campione mentre è superconduttore e di evitarne la distruzione all'atto della transizione, dati gli elevati valori di corrente in gioco. La transizione (v. Fig. 4) viene rivelata registrando la tensione (nulla quando il campione è superconduttore) prelevata tra due punti distanti 2 cm. Si definisce, analogamente a quanto fatto in altri laboratori, che il campione è transito allo stato normale quando tale tensione ha raggiunto il valore di 10 μV .

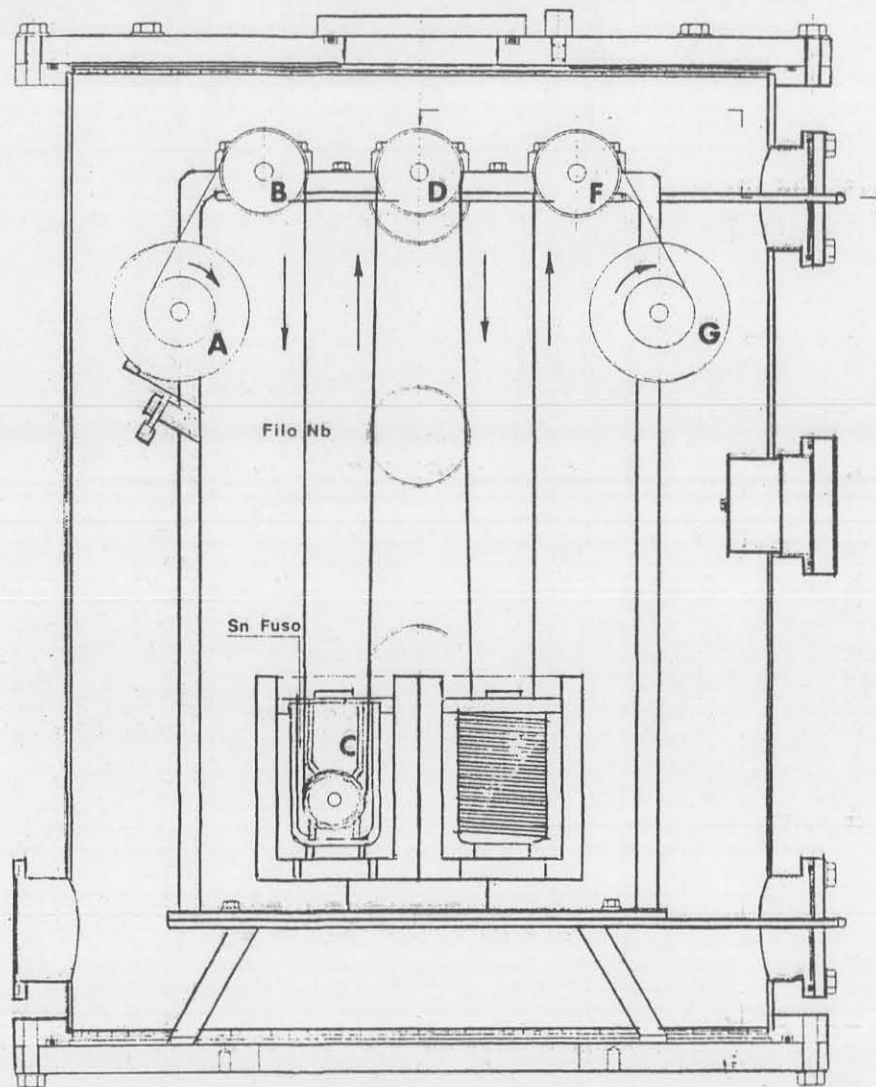


FIG. 1 - Disegno schematico dell'impianto di produzione con relativa campana da vuoto.

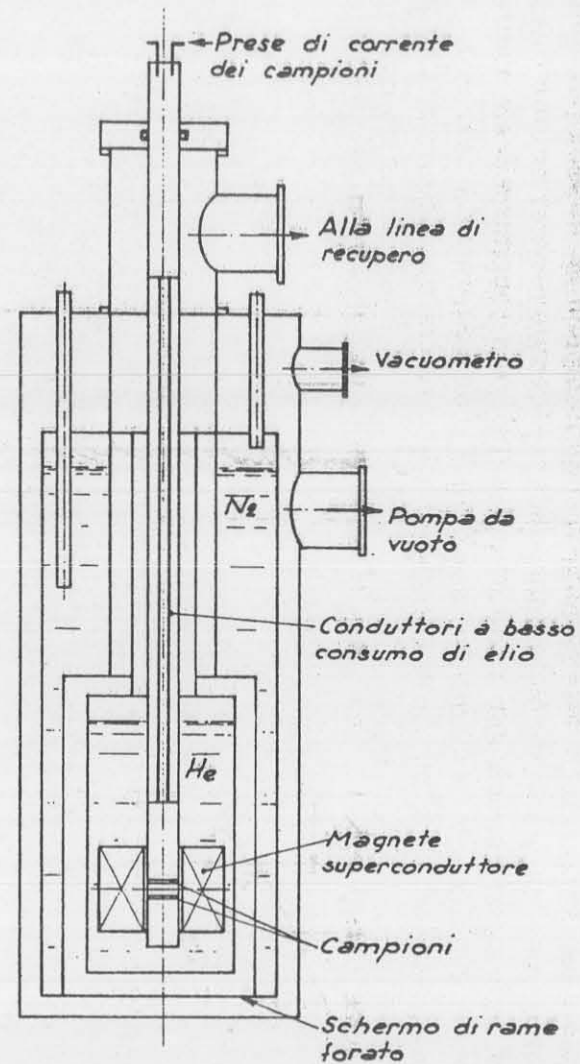


FIG. 2 - Disposizione schematica dell'apparato di misura.

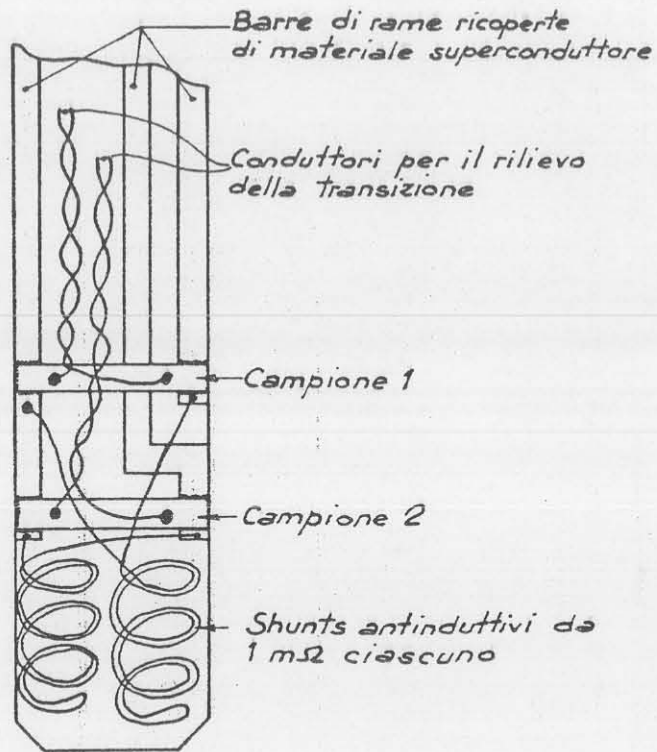


FIG. 3 - Disposizione schematica del portacampioni.

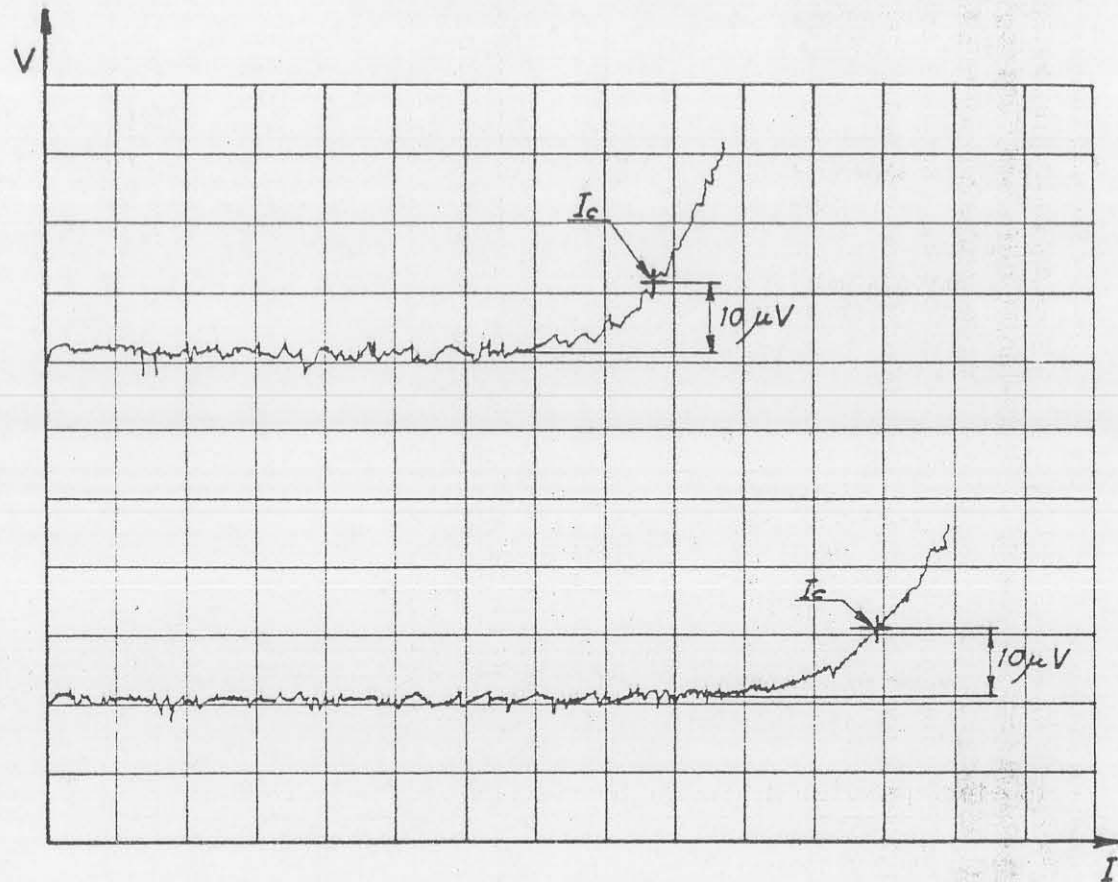


FIG. 4 - Riproduzione di due tipiche curve di transizione ottenute con un registratore X-Y.

Notiamo ancora che la transizione viene misurata in campo magnetico fisso aumentando la corrente nel campione da zero fino a raggiungere I_c . Definita I_{c0} la corrente critica ad un determinato valore H_0 del campo, l'andamento di I_c/I_{c0} in funzione del campo è indipendente dal campione scelto ed è in accordo con quello del Nb_3Sn prodotto da ditte estere. Ciò permette di prevedere quale sarà la corrente critica del nastro in un intorno abbastanza ampio di H_0 .

Sui campioni da noi prodotti è stato inoltre eseguito un esame microscopico, dopo aver attaccato elettrochimicamente la superficie, in modo da mettere in evidenza le varie fasi, distinguibili in base alla loro diversa colorazione. Ciò permette di determinare lo spessore medio della fase Nb_3Sn .

RISULTATI SPERIMENTALI E DISCUSSIONE -

Come detto nell'introduzione, le temperature T_p , T_1 , T_D e T_2 influenzano fortemente le proprietà superconduttrici del nastro prodotto. Il procedimento seguito per la loro ottimizzazione è il seguente:

a) Sono state fissate le temperature T_1 , T_D e T_2 ad un valore ($\sim 950^\circ C$) tale che, in base al diagramma di fase del sistema Nb-Sn (v. Fig. 5), si avesse sicuramente formazione di Nb_3Sn . Si è quindi variata T_p fra 850 e $1000^\circ C$. La corrente critica dei campioni così prodotti è risultata praticamente indipendente da T_p e, in generale, piuttosto bassa. Presumibilmente ciò è imputabile ad una ricottura del materiale in una delle fasi del processo successiva alla formazione di Nb_3Sn . Si è allora ridotto drasticamente il valore di T_2 portandolo a circa $400^\circ C$. Ciò ha portato innanzitutto ad un generale miglioramento delle proprietà superconduttrici e inoltre ad un pronunciato massimo di I_c per $T_p = 950^\circ C$. Il comportamento di I_c in funzione di T_p è riportato in Fig. 6.

b) L'ottimizzazione di T_1 e la conferma della validità della scelta precedentemente fatta per T_p è stata ottenuta producendo una serie di campioni di Nb_3Sn variando sia T_1 che T_p da $900^\circ C$ a $1000^\circ C$. Durante queste prove, per mettere meglio in evidenza le possibili correlazioni tra T_1 e T_p abbiamo eliminato la fase di diffusione nel tratto CD e di stagnatura nel crogiuolo E ($T_D = T_2 =$ temperatura ambiente). I risultati sperimentali di queste prove sono riassunti in Fig. 7. Da essi risulta evidente che le migliori proprietà superconduttrici si hanno per T_1 e T_p intorno a $950^\circ C$. Vogliamo inoltre notare che i valori di I_c della Fig. 7 sono inferiori a quelli di Fig. 6 pur essendo questi ultimi misurati in un campo magnetico di valore doppio. Ciò dimostra in maniera evidente l'importanza dei processi successivi assenti nella serie di dati di Fig. 7.

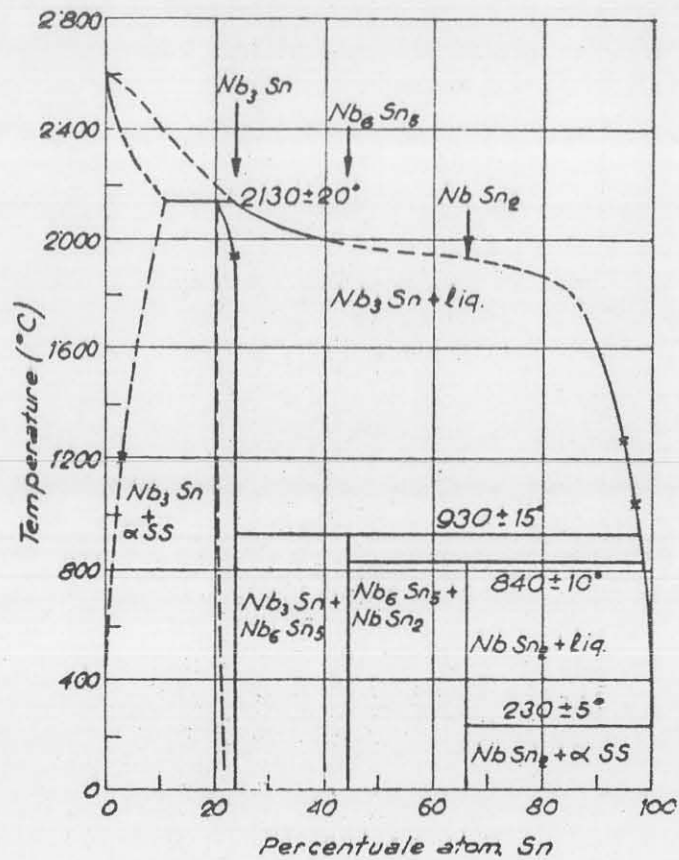


FIG. 5 - Diagramma di fase del sistema Nb-Sn secondo Vieland e Vucht⁽⁹⁾.

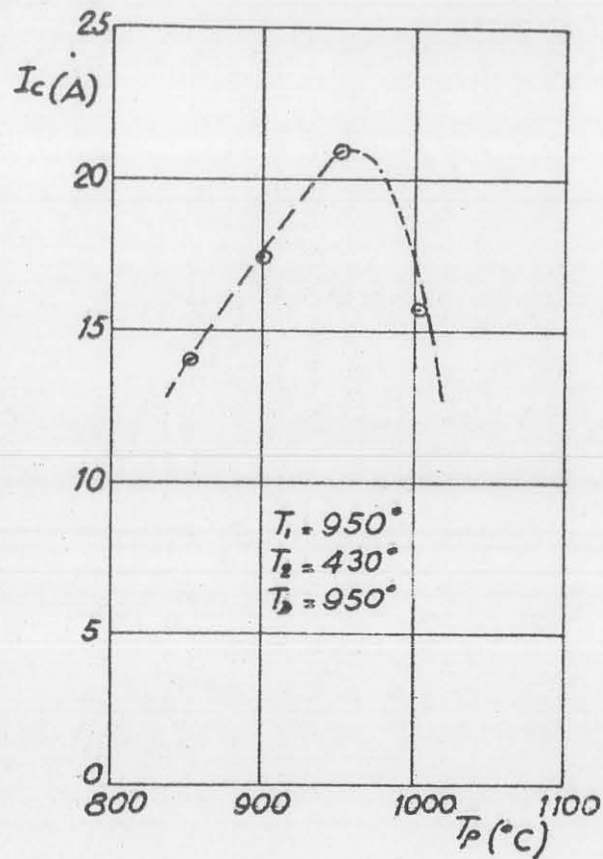


FIG. 6 - Andamento della corrente critica di un nastro di Nb_3Sn in funzione della temperatura di preriscaldamento T_p misurata a $B_0 = 64$ KG. Dimensioni del nastro di supporto 2×0.03 mm, velocità di scorrimento 5 m/h, Nb purezza 99.9% parzialmente ricotto.

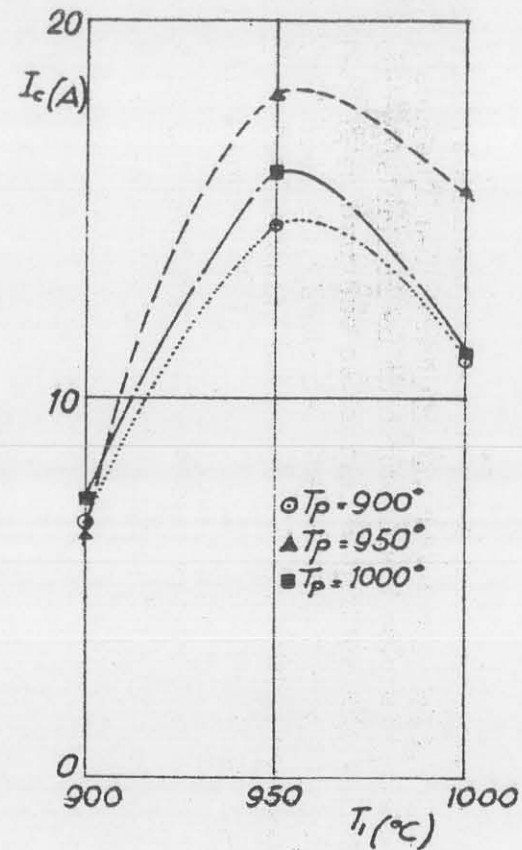


FIG. 7 - Andamento della corrente critica in funzione di T_1 per diversi valori di T_p , misurata a $B_0 = 32$ KG. Dimensione del nastro di supporto 2×0.1 mm, velocità di scorrimento 5 m/h, Nb 99.9% parzialmente ricotto.

c) Il grafico di Fig. 8 si riferisce alla fase successiva di ottimizzazione di T_2 e di T_D . In esso sono riportati i risultati sperimentali relativi a misure di corrente critica I_C per campioni ottenuti mantenendo costanti T_p e T_1 a 950°C e variando le altre due temperature. Da tale grafico appare abbastanza evidente che le migliori proprietà superconduttrici si ottengono quando T_D è compreso tra 800 e 900°C e T_2 tra 400 e 700°C . In particolare i migliori risultati finora ottenuti sono relativi alle temperature $T_2 = 600^\circ\text{C}$ e $T_D = 850-900^\circ\text{C}$.

I risultati finora esposti si riferiscono a campioni prodotti usando come niobio di base del materiale la cui analisi nominale è la seguente: Fe 0.02%, Ta 0.02%, C 0.02%, altri (Ni, Mo, Si, Mg) 0.04%. Tale materiale è parzialmente ricotto. Recentemente abbiamo usato anche un nastro di niobio della stessa purezza nominale, non ricotto. Campioni ottenuti con questo nastro hanno mostrato, a parità di condizioni di produzione, correnti critiche che sono superiori di circa il 20%. Questi risultati preliminari sono riportati in Fig. 9.

Questo aumento di corrente critica è comprensibile in quanto, come è noto, la presenza di un notevole numero di difetti reticolari (ridotto dalla ricottura) esalta l'azione di ancoraggio delle linee vorticali quando il materiale è superconduttore⁽¹⁾, aumentando così la corrente critica. Resta comunque aperta la questione di vedere se l'ottimizzazione dei parametri fatta per il primo materiale sia ancora valida nel caso del niobio non ricotto.

Prima di concludere il presente paragrafo riportiamo in Fig. 10 alcuni risultati sperimentali relativi a Nb_3Sn formato su una piattina di Nb drogato con l'1% di Zr. La presenza dello zirconio dovrebbe aumentare la capacità di ancoraggio delle linee vorticali⁽⁸⁾ e quindi produrre un aumento della corrente critica. Non si sono per ora verificati gli attesi miglioramenti di I_C rispetto ai dati delle Figg. 8 e 9, ma bisogna tenere presente che questi dati si riferiscono ad un solo tipo di piattina drogata con una sola percentuale di zirconio (1%) e che le temperature di produzione usate quasi certamente non sono le migliori per questo materiale. Lo studio sistematico degli effetti della drogatura del niobio di base ovviamente richiede l'uso dei nastri con percentuali di zirconio diverse e una nuova ottimizzazione dei parametri di produzione; ciò fa parte del programma di sviluppo futuro.

Infine abbiamo eseguito alcune prove con velocità di scorrimento inferiore di un fattore 3 rispetto a quella usata per tutti gli altri campioni. L'aumento di I_C (circa del 10%), ovviamente dovuto al maggior spessore di Nb_3Sn formatosi, non giustifica l'uso di una velocità di scorrimento così bassa a causa della lentezza con cui viene prodotto il nastro.

In Fig. 5 abbiamo riportato il diagramma di fase del sistema

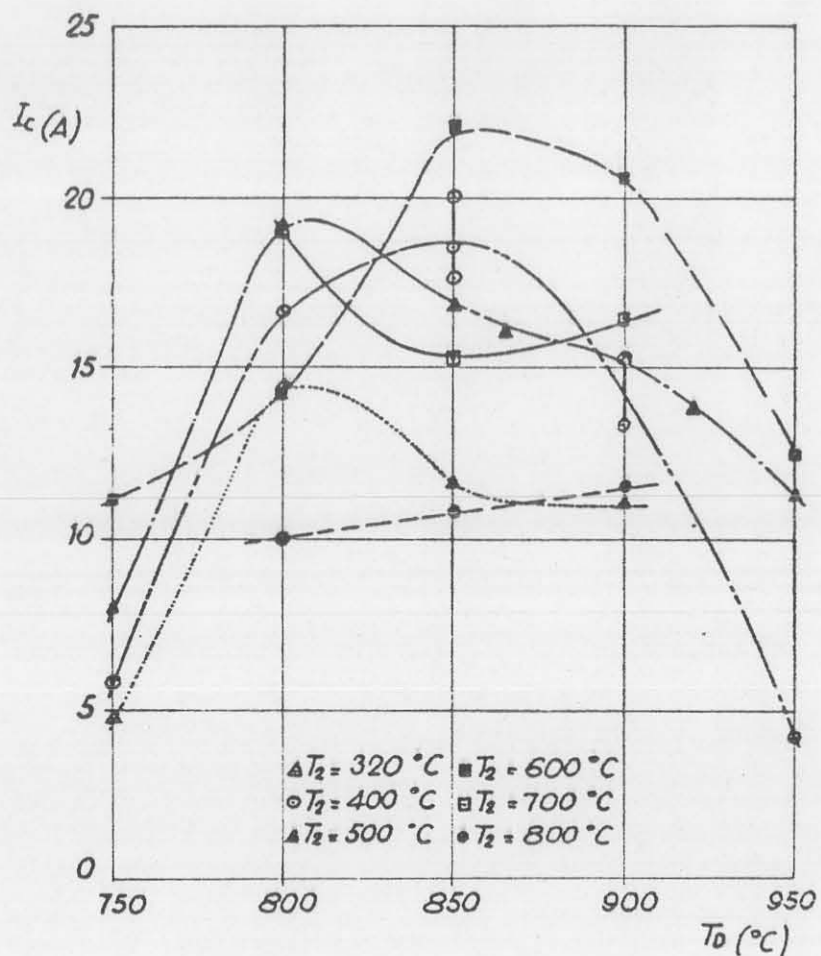


FIG. 8 - Andamento della corrente critica in funzione di T_D per diversi valori di T_2 misurata a $B_0 = 64$ KG. Dimensione del nastro 2×0.1 mm, velocità di scorrimento 5 m/h, Nb 99.9% parzialmente ricotto.

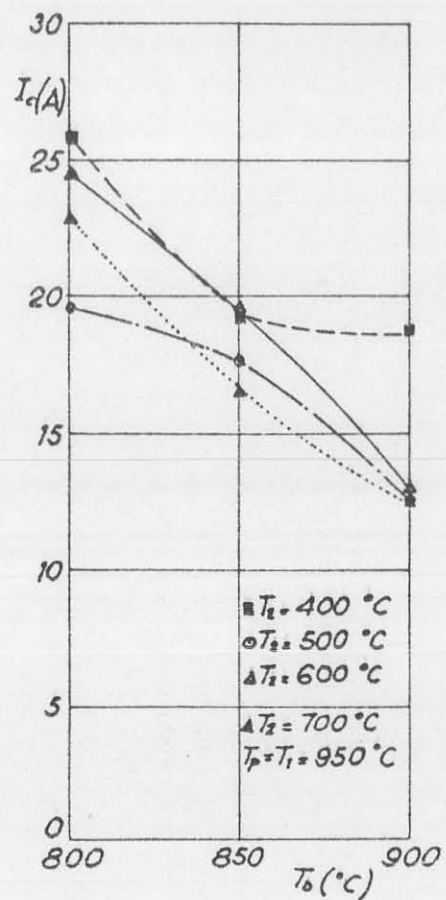


FIG. 9 - Andamento della corrente critica in funzione di T_D per diversi valori di T_2 misurata ad un campo $B_0 = 64$ KG. Dimensione del nastro 2×0.03 mm, velocità di scorrimento $v = 5$ m/h, Nb 99.9% non ricotto.

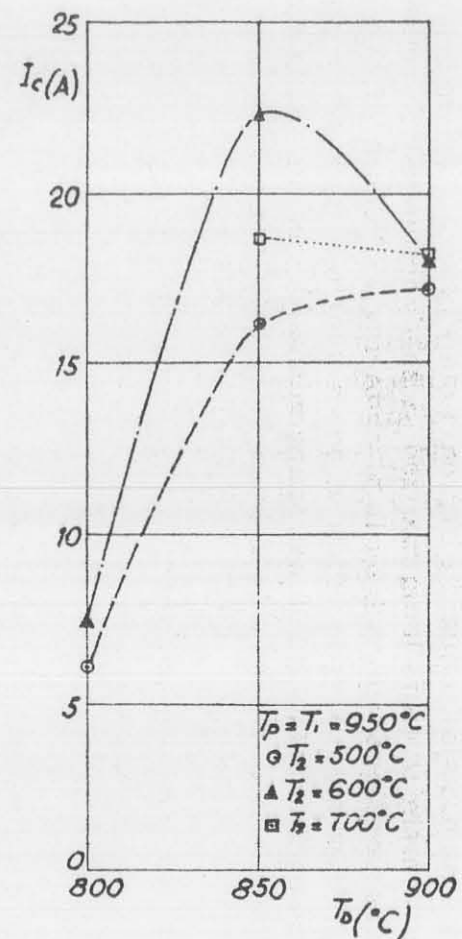


FIG. 10 - Andamento della corrente critica in funzione di T_D per diversi valori di T_2 misurata ad un campo $B_0 = 64$ KG. Dimensione del nastro 2×0.1 mm, velocità di scorrimento $v = 5$ m/h, Nb + 1% Zr.

niobio-stagno secondo la bibl. (9). Data la difficoltà di distinguere una fase dall'altra, tale diagramma è suscettibile di modificazioni nel futuro. Di questo diagramma sono state proposte in passato altre versioni e quella da noi riportata è una delle più attendibili. Come si vede, la zona in cui si ha prevalente formazione di Nb_3Sn è al di sopra dei $930^\circ C$, ma, nella zona ricca di niobio, tale composto può formarsi anche a temperature notevolmente inferiori. A queste temperature si possono formare contemporaneamente composti ricchi di stagno la cui presenza può esserci in una certa misura utile. Il fatto che le migliori proprietà superconduttrici da noi misurate corrispondano alle temperature $T_1 = 950^\circ C$ e T_D dell'ordine degli $850^\circ C$ o leggermente inferiori, può essere spiegato, sulla base del diagramma di fase, nel modo seguente. Il processo di diffusione comporta ovviamente un gradiente della concentrazione dello stagno nel niobio. Ciò porta all'esistenza di una regione in cui oltre al Nb_3Sn si ha formazione di altre fasi più ricche di stagno con campi critici notevolmente inferiori a quelli del Nb_3Sn . Tali fasi, mescolate al Nb_3Sn , sono normali a $4.2^\circ K$ e possono agire come centri di ancoraggio per le linee vorticali aumentando notevolmente la corrente critica I_C del materiale. Quindi l'optimum osservato intorno agli $850^\circ C$ può essere dovuto ad un compromesso tra la quantità di Nb_3Sn che si forma e il numero di centri d'ancoraggio che così s'introducono. Per quanto riguarda l'influenza di T_2 , temperatura a cui avviene la stagnatura del nastro già formato, si può pensare che l'optimum trovato per T_2 compreso tra 400 e $600^\circ C$ sia indicativo del fatto che per temperature superiori si possono avere sia effetti di ricottura che eccessiva formazione di fasi spurie, mentre per temperature inferiori la stagnatura risulta scadente.

RINGRAZIAMENTI -

Gli autori desiderano ringraziare vivamente per la fattiva collaborazione durante le varie fasi del lavoro i Sigg. C. Mastacchini e S. Ribezzo ed inoltre, per la realizzazione del controllo automatico dell'alimentazione, il Sig. E.P. Balsamo.

BIBLIOGRAFIA -

- (1) - G. Pasotti e N. Sacchetti, L'Elettrotecnica n. 9 (1969).
- (2) - P. Smulkowski, Colloque International sur les Champs Magnetiques Intenses, Grenoble, 1966.
- (3) - M.G. Benz, General Electric Report 66-C-044 (1966).
- (4) - J.J. Hanak et al., RCA Rev. 3, 342 (1964).
- (5) - M.V. Ricci, Proc. Intern. School of Applied Phys., Erice (Trapani), 1969, in corso di pubblicazione.
- (6) - E.R. Schrader, J. Appl. Phys. 40, 2077 (1969).
- (7) - K.R. Efferson, Rev. Sci. Instr. 38, 1776 (1967).
- (8) - W. De Sorbo, Cryogenics 4, 218 (1964).
- (9) - J.H.N. Van Vucht et al., Philips Res. Reports 20, 136 (1965).