

УДК [669.24.055:669.3]:538.945

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОЛОЧКИ ИЗ МОНЕЛИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА  
МНОГОВОЛОКОННЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ  $MgB_2$   
МЕТОДОМ PIT**

**К.К. Дихтиевская<sup>1,2,3</sup>, А.С. Цаплева<sup>1</sup>, К.С. Войтов<sup>3</sup>, А.И. Карцев<sup>2,3</sup>, И.М. Абдюханов<sup>1</sup>**

**<sup>1</sup>АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт  
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва**

**<sup>2</sup>НИТУ «МИСИС», Москва**

**<sup>3</sup>МГТУ им. Н.Э. Баумана», Москва**

*В настоящее время существует несколько производителей, выпускающих  $MgB_2$  сверхпроводники, которые применяются в аппаратах МРТ открытого типа (MRO) и работают при температуре 20 К. Так как все производители являются зарубежными, вопрос о создании отечественных сверхпроводников достаточно актуален.*

*В данной работе приведены результаты исследования оболочки из медно-никелевого сплава, который является наиболее подходящим по механическим и электрофизическим свойствам для производства рассматриваемого типа сверхпроводников. Изучены особенности изменения механических характеристик и микроструктуры данного материала в процессе деформирования.*

Ключевые слова: сверхпроводник, диборид магния, оболочка сверхпроводника, микроструктура, монель.

**MICROSTRUCTURES AND MICROHARDNESS OF MONEL SHEATH  $MgB_2$   
SUPERCONDUCTORS MANUFACTURED BY PIT METHOD**

**К.К. Dikhtievskaya<sup>1,2,3</sup>, А.С. Tsapleva<sup>1</sup>, А.И. Karcev<sup>2,3</sup>, К.С. Voytov<sup>3</sup>, I.M. Abdyukhanov<sup>1</sup>**

**<sup>1</sup>JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow**

**<sup>2</sup>NITU MISIS, Moscow**

**<sup>3</sup>BMSTU, Moscow**

*Currently, there are several manufacturers producing  $MgB_2$  superconductors, which are used in open-type MRI (MRO) devices and operate at a temperature of 20 K. Since all manufacturers are foreign, the issue of creating domestic superconductors is quite relevant.*

*This paper presents the results of the study of the copper-nickel alloy shell, which is the most suitable in terms of mechanical and electrophysical properties for the production of the considered type of superconductors. The peculiarities of changes in mechanical characteristics and microstructure of this material in the process of deformation are studied.*

Keywords: superconductor,  $MgB_2$ , sheath of superconductor, microstructure, monel.

### Введение

О сверхпроводимости соединения  $MgB_2$  сообщил японский учёный Акимицу и его группа в начале 2001 года [1].  $MgB_2$  является перспективным материалом для применения в линиях электропередач с хладагентом в виде жидкого водорода [2], в аппаратах магнитно-резонансной терапии [3] и других областях. Преимущества сверхпроводников на основе  $MgB_2$  включают относительную простоту изготовления, доступность компонентов и более высокую критическую температуру перехода (~39 К) в сверхпроводящее состояние по сравнению с  $NbTi$  сверхпроводниками [4]. В связи с этим работы по разработке  $MgB_2$  сверхпроводников и повышению их электрофизических характеристик являются актуальным направлением в области электроэнергетики, медицины и других отраслях.

Известно также применение сверхпроводников на основе диборида магния для ускорителей элементарных частиц. Такие крупные проекты, как LHC (Large Hadron Collider) или Большой адронный коллайдер [5], для модернизации которого в межгосударственной научной организации Европейского союза – ЦЕРН (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire, CERN) разработали линию электропередачи с гелиевым охлаждением. Эта линия включала 2 кабеля длиной 20 м, температура эксплуатации которой составила 24 К [6]. В работе [7] рассматривалась возможность применения  $MgB_2$  сверхпроводников для устройств СКИФ (Сибирский Кольцевой Источник Фотонов), где в качестве источников синхротронного излучения используются сверхпроводящие вигглеры и ондуляторы. В настоящее время такие устройства создаются на основе  $NbTi$  сверхпроводников, а применение  $MgB_2$  сверхпроводников позволит уйти от охлаждения жидким гелием в пользу более экономичных систем на основе жидкого водорода.

На сегодняшний день  $MgB_2$  сверхпроводники уже получают в промышленных масштабах [8]. Наиболее распространёнными способами их производства являются такие как: метод «порошок в трубе» (PIT), внутреннего источника магния [9] и гибридный метод, сочетающий в себе оба вышеуказанных. Метод PIT подразумевает процесс заполнения трубной заготовки порошком с последующим её деформированием и в связи с этим считается наиболее технологичным. Основные производители, такие как ASG Superconductors (Италия), Hitachi (Япония), WST (Китай) и HyperTech (США), отдают предпочтение ему. Возможны два варианта получения провода методом PIT: ex-situ, где оболочка заполняется уже синтезированным порошком, и in-situ, где оболочка заполняется смесью исходных порошков ( $Mg+B$ ), а синтез сверхпроводящего соединения происходит в результате заключительной термической обработки провода, который сопровождается уменьшением объема. Поэтому плотность их сверхпроводящей порошковой сердцевины ниже, чем у полученных методом ex-situ, на 25%.

В качестве оболочки для изготовления одноволоконных сверхпроводников используются различные металлические материалы. Важно, чтобы этот материал слабо

взаимодействовал с элементами порошковой сердцевины или был инертным по отношению к ней. Авторы [10] в качестве оболочки использовали титановый сплав, который по сравнению с оболочкой из железа или меди не образует интерметаллических соединений в зоне контакта порошка с трубой при термообработке. Вследствие активности магния оболочки из железных, медных сплавов и алюминия могут снижать токонесущую способность из-за образования прослойки в виде несверхпроводящих фаз [11]. Отмечается [12], что использование танталовой оболочки позволяет достигать максимальной критической температуры, а ниобиевой – максимальных значений критического тока

Многоволоконные сверхпроводники получают путём сборки нескольких одноволоконных субэлементов в металлический чехол и дальнейшей деформации заготовки до готового размера проводника. При выборе материала оболочки учитываются такие его электрофизические свойства, как КТР и удельное электрическое сопротивление, которые влияют на стабильность работы сверхпроводника. Чем ниже сопротивление, тем больше теплопроводность и стабильность в работе магнитной системы. Наиболее применяемым материалом оболочки считается чистая медь, которая обладает высокой тепло- и электропроводностью наряду с алюминием, а также медные или медно-никелевые сплавы. Кроме того, материал оболочки должен обладать высокими прочностными свойствами, которые позволят деформировать многоволоконную заготовку волочением. Обычно в качестве материала оболочки используют медь, упрочнённую наночастицами  $Al_2O_3$  (Glidcop) [13]. Такое армирование позволяет повысить механические свойства, необходимые для деформирования ее в составе композита. Также для повышения механических свойств оболочки сверхпроводника могут применять медно-никелевые сплавы, например Монель 400 [14, 15].

Количество субэлементов может варьироваться от 7 до 61 шт. Наиболее распространённый коммерческий сверхпроводник на основе  $MgB_2$  состоит из 18 субэлементов диаметром 0,8 мм и медного стабилизирующего сердечника, его производит компания ASG Superconductors (рис. 1).

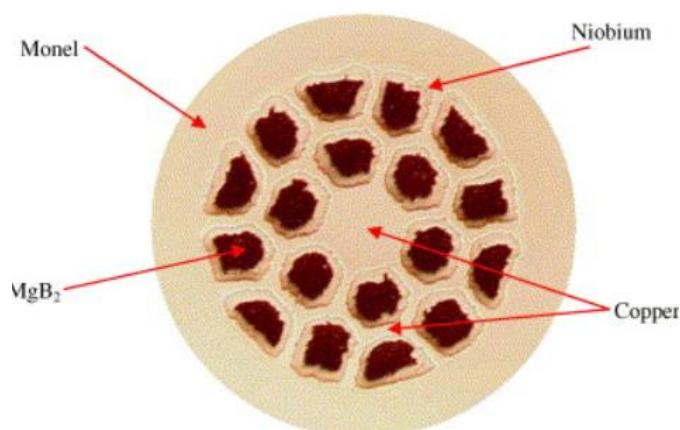


Рис. 1. Поперечное сечение сверхпроводника на основе  $MgB_2$  производства Columbus [13]

ASG Superconductors является ведущим производителем ex-situ проводов на основе  $MgB_2$ , критическая плотность тока ( $J_c$ ) достигает  $10^3$  А/мм<sup>2</sup> в поле 3 Тл при 4,2 К.

Ниже приведены различные конструкции сверхпроводников на основе диборида магния, разработки которых принадлежат ведущим производителям данного типа сверхпроводников (рис. 2). Корейский производитель SamDong использует в качестве оболочки медно-никелевый сплав, а для барьера – ниобий, японский производитель Hitachi в качестве барьера использует железо, а для оболочки – медно-никелевый сплав, HyperTech использует несколько медных субэлементов, ниобий в качестве барьера и медно-никелевый сплав в качестве оболочки. Все рассмотренные производители используют вариант in-situ, а оценочный коэффициент заполнения по сверхпроводнику составляет 10-15% [16]. Как уже было отмечено, Columbus, ныне ASG Superconductors использует медно-никелевый сплав для материала оболочки, и в одном из вариантов конструкций никель в качестве стабилизатора вместо меди.

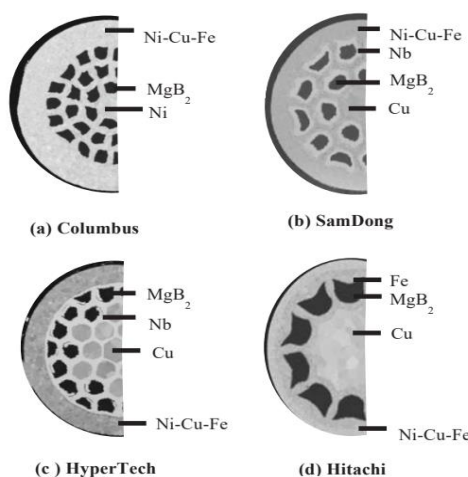


Рис. 2. Поперечные сечения сверхпроводника на основе  $MgB_2$  основных производителей [16]

Анализ результатов, приведенных в литературных источниках, показал, что наиболее подходящим материалом оболочки многоволоконного сверхпроводника на основе  $MgB_2$  является медно-никелевый сплав (CuNiFe) или монель марок НМЖМц 28-2,5-1,5 и Монель 400. Химический состав марки НМЖМц 28-2,5-1,5 нормирован ГОСТ 492-2006 [17], а марки Монель 400 стандартом компании Special Metals Corporation, которая является владельцем торговой марки MONEL.

Целью данной работы явилась разработка рекомендаций по оптимизации режимов промежуточных термообработок в процессе деформации композиционной заготовки с использованием оболочки из монели для получения сверхпроводника на основе  $MgB_2$ .

### Материалы и методы

В настоящей работе исследована структура исходной трубы из монели марки НМЖМц диаметром 25×21 мм, которая использовалась в качестве материала внешней оболочки для получения многоволоконного сверхпроводника, а также структура оболочки из монели в составе сверхпроводника.

Многоволоконный проводник на основе диборида магния был получен методом РИТ (вариант ex-situ) и состоял из следующих элементов: оболочки из монели, 12 одноволоконных субэлементов с Cu/Nb барьером и медного сердечника (рис. 3).

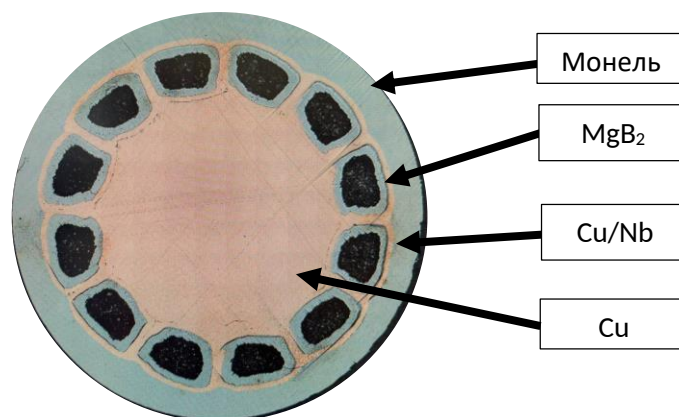


Рис. 3. Поперечное сечение многоволоконного сверхпроводника на основе  $MgB_2$

Промежуточные термообработки композиционной заготовки в процессе деформирования для получения проводника  $\varnothing 1$  мм проводили в вакуумной электропечи сопротивления в условиях вакуума не хуже  $3 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. при 450, 500 и 550 °С, 1 ч.

Микротвёрдость образцов исходной и деформированной трубы из монели в составе композиционной заготовки диаметром от 1 до 25 мм измеряли на твердомере Affri DM8 по шкале Виккерса с нагрузкой HV 0,2. Среднее значение микротвердости определяли с помощью построения матрицы отпечатков  $3 \times 3$ .

Для изучения микроструктуры были подготовлены металлографические шлифы продольных сечений образцов проводника. Исследования проводились с помощью микроскопа Leica DM18A в светлом поле в интервале увеличений от 100 до 1000 крат.

### Экспериментальная часть

Микроструктура продольного сечения бесшовной трубы размером  $25 \times 21$  мм из монели после рекристаллизационного отжига в условиях вакуума не хуже  $3 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. при 700 °С в течение 1 ч. представлена на рис. 4.

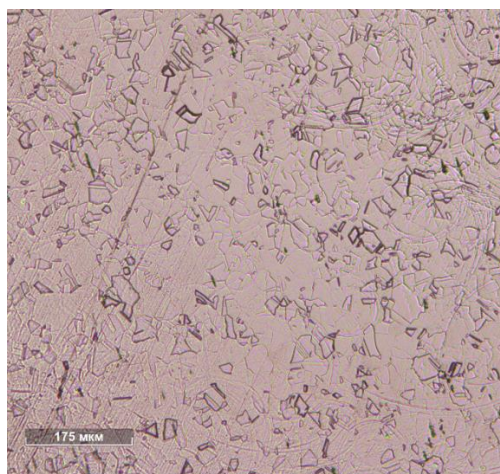


Рис. 4. Микроструктура образца от продольного сечения трубы (25×21 мм) из монели марки НМЖМц

Металлографический анализ показал, что структура рекристаллизована полностью и состоит в основном из равноосных зерен размером 35 мкм. При этом микротвёрдость по Виккерсу для трубы после рекристаллизационного отжига понизилась с 260 до  $105 \pm 5$  HV.

Было отмечено, что в процессе волочения композитной заготовки с начального диаметра 25 мм до 1 мм с суммарной степенью деформации 99,84% твёрдость повышается, что, по-видимому, связано с межкристаллитной деформацией, которая происходит за счёт перемещения одних зёрен относительно других. Так как медно-никелевый сплав имеет сложную тригональную кристаллическую решётку (рис. 5) [18], в процессе деформирования происходит зеркальная переориентация структуры материнского кристалла в определённой плоскости, вследствие чего образуются двойники деформации.

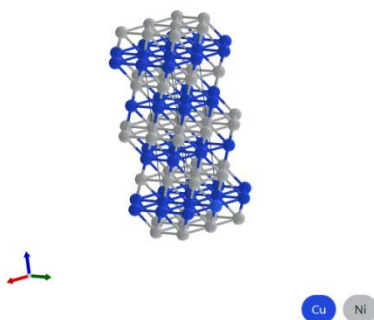


Рис. 5. Кристаллическая решётка медно-никелевого сплава НМЖМц [18]

Так как известно, что предел суммарной относительной деформации монели марки НМЖМц по литературным данным составляет ~94% [17], то промежуточную термообработку для снятия остаточных напряжений проводили при достижении степени деформации 84% для того, чтобы избежать возникновения локальных

зародышей трещин. Температура термообработки варьировалась в диапазоне от 450-550 °С, что связано с низкой температурой плавления магния (~650 °С), а также температурой воспламенения магния (473 °С), который может присутствовать в небольшом количестве в виде порошка. Результаты измерения микротвёрдости представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты измерения микротвёрдости оболочки из монели марки НМЖМц в составе композиционной заготовки

№, п/п	Температура термообработки, °С	Микротвёрдость по Виккерсу, НV
1	450	211±5
2	500	206±5
3	550	200±5

Анализ результатов измерения микротвёрдости образцов показал, что повышение температуры термообработки от 450 до 550 °С незначительно снижает микротвёрдость. Отмечено, что разница значений при температуре 450 и 500 °С составляет всего 5 НV.

Изменение микротвёрдости монели в процессе деформации с промежуточными отжигами представлено на рис. 6.

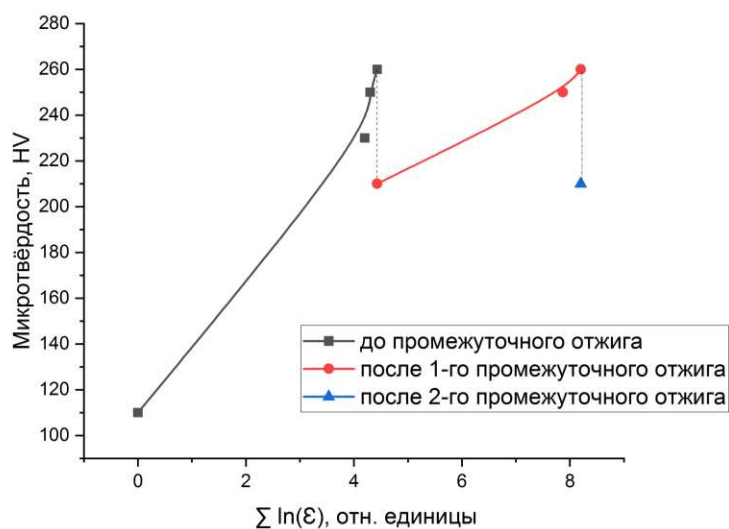


Рис. 6. Зависимость микротвёрдости оболочки из монели НМЖМц от натурального логарифма вытяжки

Как видно на рис. 6, после проведения термообработки твёрдость снижалась на 20%, что позволяло проводить дальнейшую деформацию без критических повреждений оболочки из монели.

На рис. 7 изображена микроструктура поперечного сечения оболочки из монели в составе полученного композиционного сверхпроводника.

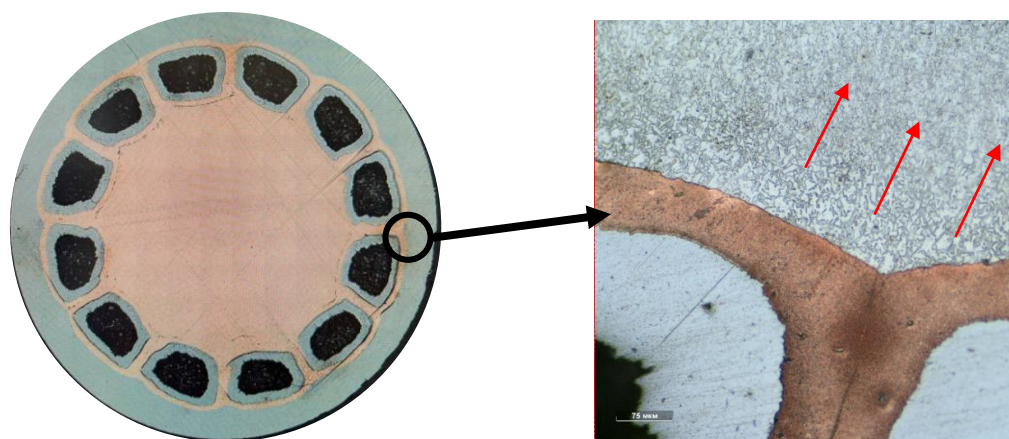


Рис. 7. Микроструктура поперечного сечения оболочки монели НМЖМц в составе композиционного сверхпроводника

Было отмечено, что наблюдается градиент размера зерна от центра к месту контакта с медью (красные стрелки), которая является оболочкой одноволоконных субэлементов. Такой градиент указывает на неравномерность деформирования монели по объёму.

### Выводы

В работе проведено исследование микроструктуры и механических свойств исходной трубы, а также оболочки из монели в конструкции многоволоконного сверхпроводника на основе  $MgB_2$ .

Учитывая ограничение температуры промежуточного отжига в процессе деформирования композиционной заготовки с чехлом из монели в связи с низкой температурой плавления магния, подобрана оптимальная температура промежуточной термообработки. Данный режим соответствует значению  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа в условиях вакуума и позволяет снижать микротвёрдость на 20%.

Полученные результаты исследования позволили разработать и обосновать режимы термомеханической обработки композиционных многоволоконных заготовок сверхпроводников на основе  $MgB_2$ , получаемых методом РИТ, с использованием оболочки из монели.

### Список литературы

1. Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride // *Nature*. 2001. Vol. 410(6824) P. 63.
2. Волков Э.П., Костюк В.В., Карпышев А.В., Фирсов В.П. // *Изв. РАН. Энергетика* – 2011 – №1 – С. 3-6.
3. Dipak Patel, Akiyoshi Matsumoto, Hiroaki Kumakura, Minoru Maeda, Su-Hun, Kim Hao, Liang Yusuke  $MgB_2$  Superconducting Joint Architecture with the Functionality to Screen External Magnetic Fields for MRI Magnet Applications // *INTERFACES, AND APPLICATIONS* – 2022.

4. Абдюханов И.М., Раков Д.Н., Цаплева А.С., Белотелова Ю.Н., Коновалов П.В., Котова Е.В. *Сверхпроводящие материалы на основе диборида магния // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: материаловедение и новые материалы – 2017 – №2 (89) – С. 15-24.*
5. Y. Yang, I. Falorio, J. Pelegrin, E. A. Young, and A. Ballarino *Transient Thermo-electrical Behaviour of MgB<sub>2</sub> Cables in the Superconducting Links for the High Luminosity Upgrade of the LHC// IEEE Transactions on Applied Superconductivity – 2016.*
6. *WORLD-RECORD CURRENT IN THE MGB<sub>2</sub> SUPERCONDUCTOR Issue No. 16-17/2014 – April 2014 <https://cds.cern.ch/journal/CERNBulletin/2014/16/News%20Articles/1693853?ln=en>.*
7. Шкаруба В.А., Брагин А.В., Волкова А.А., Ерохина А.И., Зорин А.В., Казанцев Ф.П. *Сверхпроводящие вигглеры и ондуляторы для генерации синхротронного излучения на накопителе «СКИФ» // Письма в журнал Физика элементарных частиц и атомного ядра – 2023.*
8. A. Ballarino and R. Flükiger 2017 *J. Phys.: Conf. Ser.* 871 012098  
*Status of MgB<sub>2</sub> wire and cable applications in Europe*
9. Ye S, Song M, Matsumoto A, Togano K, Takeguchi M, Ohmura T and Kumakura H 2013 *Supercond. Sci. Technol.* 26.
10. G Liang, H Fang, M Hanna, F Yen, B Lv, M Alessandrini, S Keith, C Hoyt, Z Tang and K Salama *Development of Ti-sheathed MgB<sub>2</sub> wires with high critical current density – Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006).
11. T. Nakane, K. Takahashi, H. Kitaguchi, H. Kumakura *Fabrication of Cu-sheathed MgB<sub>2</sub> wire with high J<sub>c</sub>-B performance using a mixture of in situ and ex situ PIT techniques Physica C: Superconductivity Volume 469, Issues 15–20, 15 October 2009, P. 1531-1535.*
12. P Kovač, I Husek, T Melisek, M Kulich and V Strbik *Supercond MgB<sub>2</sub> composite wires with Fe, Nb and Ta Sheaths. Sci. Technol.* 19 (2006).
13. P Kováč, I Hušek, M Kulich, J Kováč, T Melišek, L Kopera and W Pachla *Multi-core MgB<sub>2</sub> wire with a Ti barrier and a reinforced Al+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sheath Supercond. Sci. Technol.* 31 (2018).
14. Tomsic M., Rindfleisch M., Jinji Yue, McFadden K., Doll D., Phillips J., Mike D. Sumption, Bhatia M., Scot Bohnenstiehl, Collings E.W. *Development of magnesium diboride (MgB<sub>2</sub>) wires and magnets using in situ strand fabrication method.*
15. M Tomsic, M Rindfleisch, J Yue, K McFadden *Development of magnesium diboride (MgB<sub>2</sub>) wires and magnets using in situ strand fabrication method - Physica C , 2007 - Elsevier*
16. Kozo OSAMURA, Hidetoshi OGURO, Shutaro MACHIYA, Yoshimitsu HISHINUMA and Hiroyasu TANIGUCHI. *Microstructure Dependence of Mechanical Property of Commercial MgB<sub>2</sub> Composite Wires MgB<sub>2</sub> Superconductor: Current Status and Prospects of Material Developments and Applications b. 2021.*
17. *Межгосударственный стандарт. ГОСТ 492-2006. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ. Никель. Цинк Технические условия. Марки. СТАНДАРТИНФОРМ, 2011.*
18. Niraj Nayan, Gaurav Singh P.M., Souza c, S.V.S Narayana Murty, M. Venkatesh, B.R.N.V. Shivram, P. Ramesh Narayanan, M. Mohan, S.K. Jha – *Hot workability and microstructure control in Monel 400 (Ni–30Cu) alloy: An approach using processing map, constitutive equation and deformation modeling Materials Science and Engineering: A Volume 825, 21 September 2021, 141855*
19. <https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1225687?chemsys=Cu-Ni>.