

УДК:661.65

**СВ-СИНТЕЗ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА МАГНИЯ
В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СИЛЫ****С. Толендиулы*¹, А.Н. Байдельдинова², С.М. Фоменко², Г.И. Ксандопуло²,
З.А. Мансуров², Р.Г.Абдулкаримова², Ч. Дананнгода³, К. Мартиросян³**¹Казахский Национальный Университет им. аль - Фараби, 050040, Алматы, Казахстан²Институт проблем горения, 050012, Алматы, Казахстан³Университет Техас-Рио Гранд Валлей, 78520, Браунсвилль, США*¹sanat_tolendiuly@mail.ru**Абстракт**

Исследована возможность получения сверхпроводящего материала на основе диборида магния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при воздействии центробежной силы. СВ-синтез образцов диборида магния из металлических порошков магния и бора проводили в высокотемпературной центрифуге. Скорость вращения центрифуги варьировалась от 2000 до 2500 оборотов в минуту. В результате исследований подобраны оптимальные условия синтеза сверхпроводящего диборида магния. С помощью магнитометрических измерений на установке Quantum Design PPMS EverCool-II были определены параметры критической температуры перехода (T_c) в сверхпроводящее состояние. Установлено, что критическая температура перехода образцов находится в интервале 37.5-38К. Приведены расчетные данные предела плотности тока (J_c) в собственном магнитном поле, которая находится в диапазоне $0.8-1 \cdot 10^8$ А/см². Установлено, что значение скорости вращения вала центрифуги существенно влияет на синтез и на сверхпроводящие характеристики диборида магния.

Ключевые слова: диборид магния, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, высокотемпературная центрифуга, сверхпроводимость

Введение

В 2001 году японскими учеными была открыта сверхпроводимость диборида магния [1]. Высокий интерес к сверхпроводникам на основе диборида магния обусловлен их практическим потенциалом для использования в криоэлектронных устройствах при температуре жидкого водорода. Вопросы различных применений сверхпроводящих материалов стали обсуждаться практически сразу после открытия явления сверхпроводимости. Наибольшее применение сверхпроводники нашли в настоящее время в области создания сильных магнитных полей. Современная промышленность производит из сверхпроводников второго рода разнообразные провода и кабели, используемые для изготовления обмоток сверхпроводящих магнитов, с помощью которых получают значительно более сильные поля (бо-

лее 20 Тл), чем при использовании железных магнитов. Применение сверхпроводимости может привести к созданию сверхбыстрых электронно-вычислительных машин. [2-3].

На сегодняшний день существует несколько способов синтеза сверхпроводящего материала, таких как взрывной синтез, метод in-tube, CVD и т.д. Диборид магния синтезируют магнийтермическим восстановлением борсодержащих соединений при взрывном нагружении смеси порошков магния и бора. Также известны способы синтеза диборида магния из стехиометрических и нестехиометрических смесей порошкового бора и компактного магния в вакууме, в атмосфере инертного газа в муфельной печи при температуре 800-875°C в течение 1-1,5 часов [4-7]. Благодаря использованию внешнего давления удастся существенно подавить нежелательный процесс – испарение магния при синтезе MgB_2 и получить материал с отличными функциональными характеристиками – плотность на уровне 98% от теоретического значения, высокие значе-

ния сверхпроводящих характеристик и механических свойств [8].

И одним из перспективных способов синтеза диборида магния является самораспространяющийся высокотемпературный синтез в той или иной модификации. В данной работе аналогичный эффект воздействия внешнего давления создается путем проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в реакторе высокотемпературной центрифуги [9]. Лабораторный вариант этого устройства, разработанного для исследования процессов горения в условиях вращения [10] позволяет развивать угловую скорость до 525 с^{-1} . При этом горение в оксидных системах может переходить в сверхадиабатический режим и создавать поток кластеров металла, тепловая и кинетическая энергия которого обуславливает старт и необратимость химических реакций с высоким Аррениусовским барьером [11].

Ранее нами [12] проведены эксперименты по синтезу новых материалов в режиме СВС в высокотемпературной центрифуге. Центробежная сила, оказывает влияние на скорость потока кластеров,

температуру процесса и вязкость жидкой фазы. Атакующий потенциал кластеров восстановленного металла также сказывается на формировании промежуточных и конечных продуктов синтеза, обеспечивая высокую степень конверсии [13]. Высокая скорость нарастания температуры в волне горения ведет к формированию неравновесной метастабильной структуры, изменению растворимости примесей и, вследствие действия этих факторов, к искажению кристаллической решетки. С помощью данной установки можно создать следующие условия: температуру реакций СВС до 3000 К, и центробежное ускорение до 2000g. Высокотемпературная центрифуга (рисунок 1) состоит из трех основных частей: двигатель, вал с закрепленными на нем тремя реакторами, система инициирования горения в ходе вращения. В качестве реакторов используются кварцевые трубки диаметром 35 мм и длиной 130 мм, размещенные в металлических гильзах, закрытых с обеих сторон крышками. Для выхода газов, образующихся в процесс горения, и для поджига иницирующего состава в крышках имеются отверстия.

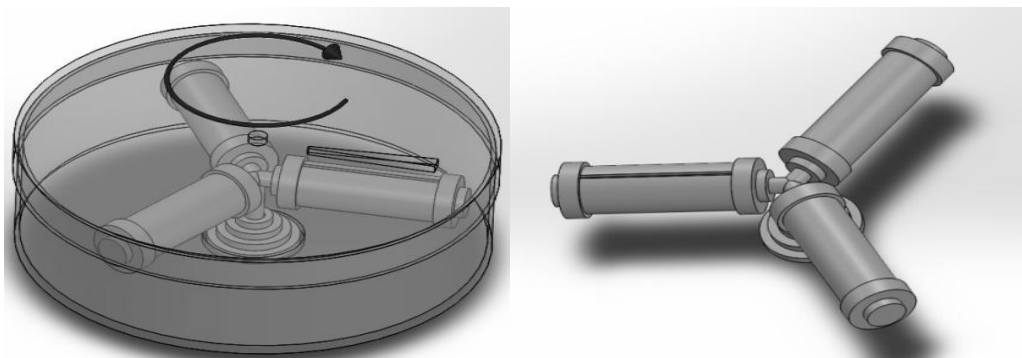


Рис. 1 – Схема основных элементов высокотемпературной центрифуги

Экспериментальные результаты

Для синтеза сверхпроводящего диборида магния использовали порошок аморфного бора (В94 марки А, 20 мкм) и порошок магния (марки МПФ-1, 250 мкм). Тщательно перемешанную смесь (Mg 55.3%, В 44,7%) из исходных порошков магния и аморфного бора прессовали в стальной цилиндрической пресс – форме с

усилием 0,4 GPa. Нестехиометрическую смесь (избыток магния) готовили с целью восполнения возможных потерь магния при синтезе вследствие его высокой летучести. Так как система магний и бор слабоэкзотермическая, для возбуждения СВС- реакции была использована иницирующая смесь следующего состава ($55\% \text{CuO} + 12\% \text{Al} + 33\% \text{Al}_2\text{O}_3$), которая являлась источником атакующих класте-

ров меди. В таблице 1 представлены оптимально подобранные входные данные по

приготовлению исходной смеси для проведения СВС в центрифуге.

Таблица 1 – Входные данные приготовленной смеси для проведения СВС центрифуге

Масса таблетки, г	Масса кварцевой трубки, г	Схема слоя	Масса слоя, г	Высота слоя, см
14-16	58-60	55%CuO + 12%Al + 33% Al ₂ O ₃	10-11	~4,5
		Mg + B (d = 3 см)	14,7-15	1
		Зерна кварцита	10-11	3

Схема загрузки исходной смеси в реактор высокотемпературной центрифуги показана на рисунке 2.

Фазовый состав синтезированных продуктов исследовали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-4М. Для определения сверхпроводящих характеристик образцов был применен магнитометрический метод анализа

(в режимах ZFC и FC) с помощью криогенного оборудования Quantum Design PPMS EverCool-II. Топографию и микроструктуру поверхности образцов, а также качественный анализ состава в точечной области осуществляли на растровом электронном микроскопе JSM-6510LA «JEOL», Япония.

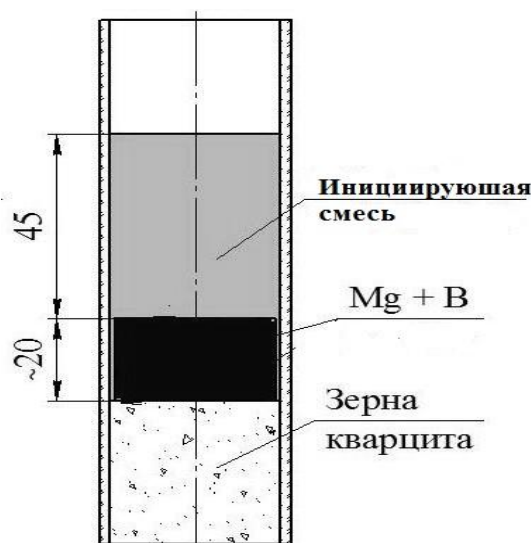


Рис. 2 – Схема загрузки исходной смеси в реактор высокотемпературной центрифуги

Согласно полученным результатам рентгенофазового анализа продуктов синтеза, (таблица 2) достигнута главная цель эксперимента – в ходе внепечного процесса в течение 0,8 с. получен диборид магния. На его долю приходится 61-70 массовых % продукта синтеза. Кроме MgB₂ в данной системе образовались следующие фазы: оксид магния (16 - 22%),

Таблица 2 - Результаты РФА после СВ-синтеза

а также были идентифицированы в небольшом количестве Mg, MgB₄, SiO₂ и интерметаллидные фазы CuMg₂, AlB₂. Как видно из таблицы 2, превышение скорости вращения над оптимальной (2000 об/мин) уменьшает выход сверхпроводящей фазы (MgB₂) в конечном продукте.

Состав исходной смеси и скорость вращения	Содержание, масс. %						
	MgB ₂	MgO	CuMg ₂	SiO ₂	MgB ₄	Mg	AlB ₂
Mg + B (Mg-55.3%; B-44.7%) 2000 об/мин	69.2	21.7	1.8	1.5	3.8	1.9	-
Mg + B (Mg-55.3%; B-44.7%) 2500 об/мин	61.0	15.5	3.7	2.0	10.4	-	7.3

Вероятно, при увеличении скорости вращения реактора повышается температура в реакционной зоне, при этом исходные порошки (магний и бор) начинают взаимодействовать с иницирующей смесью и образуют интерметаллидную фазу (CuMg₂, AlB₂). На рисунке 3, представлена фотография образца после СВ-синтеза в высокотемпературной центрифуге. Видно, что исследуемый образец со-

хранил свою изначальную форму, также можно отметить что, на поверхности образца образовался пленочный слой бурого цвета из интерметал-лидных фаз CuMg₂ и AlB₂. Полагаясь на данный результат, можно предположить, что иницирующая смесь во время СВ-синтеза не только передала свою тепло-вую энергию, но и частично провзаимодействовала с поверхностным слоем образца.



Рис. 3 – Внешний вид образца после СВС в высокотемпературной центрифуге

Методом магнитометрических измерений (Quantum Design PPMS EverCool-II) в области температур 4.2—100 К и магнитных полей 10 Ое были измерены сверхпроводящие характеристики образцов в режиме ZFC и FC. Исследуемый образец охлаждался в нулевом внешнем магнитном поле от комнатной температуры до 4,2 К, после чего прикладывался малое магнитное поле (10 Ое). Далее в этом постоянном поле проводилось измерение магнитного момента (ZFC) образца при

увеличении температуры. И далее образец снова охлаждался до 4,2 К в этом же поле (FC).

При измерении температурных зависимостей намагниченности образцов, было обнаружено уменьшение магнитного момента образцов при температурах 37<T<38К, предшествующее резкому отклику магнитного момента при переходе материала в диамагнитное состояние при T= 37.5К (рисунки 4-5).

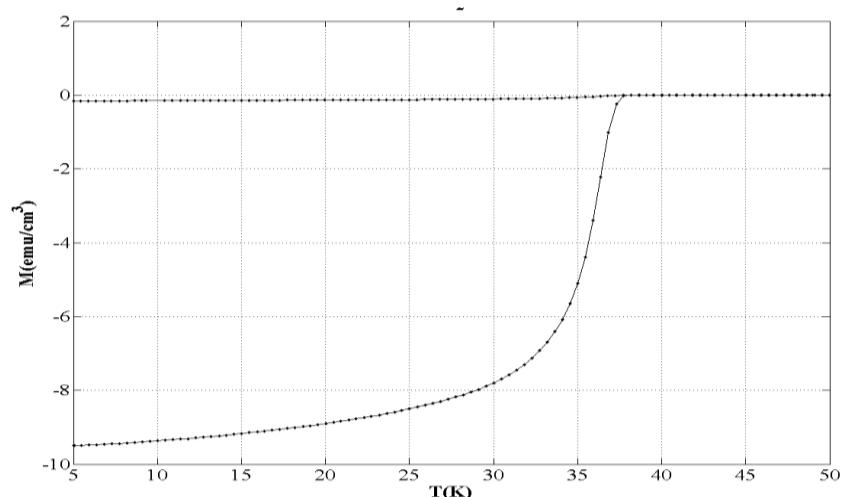


Рис. 4 - Температурная зависимость изменения величины магнитных моментов образцов, полученных в центрифуге при 2000 об/мин

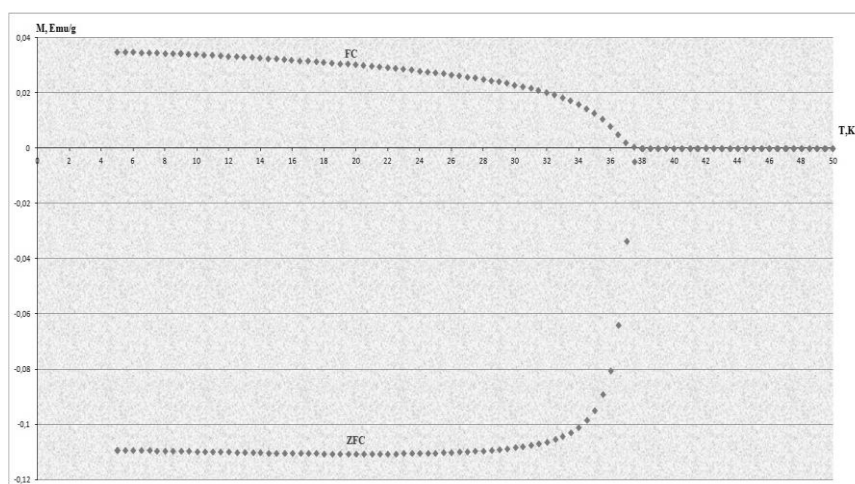


Рис. 5 - Температурная зависимость изменения величины магнитных моментов образцов, полученных в центрифуге при 2500 об/мин

Данная температура характеризует температуру перехода из нормального состояния в сверхпроводящее, что свидетельствует о зарождении сверхпроводящей фазы в образцах при данных криогенных температурах. Полученные результаты, свидетельствуют, что скорость вращения реактора при СВ-синтезе не оказывает существенного влияния на критическую температуру перехода образцов.

Произведен расчет и анализ одной из основных характеристик сверхпроводимости – критической плотности тока. Согласно полученным результатам (рисунок 6) на сканирующем электронном микроскопе, средние размеры частиц находится

в пределах 250-300 нм. Величину предела критической плотности тока образцов рассчитали с помощью формулы Бина [13]:

$$J_c = 30 \cdot \Delta M / d,$$

где J_c - плотность критического тока образцов,

d - средний размер частиц, в нашем случае в пределах $2.5 \cdot 10^{-5}$ см. ΔM – разность в уменьшении и увеличении кривой намагничивания, определенные по магнитному гистерезису (рисунок 7).

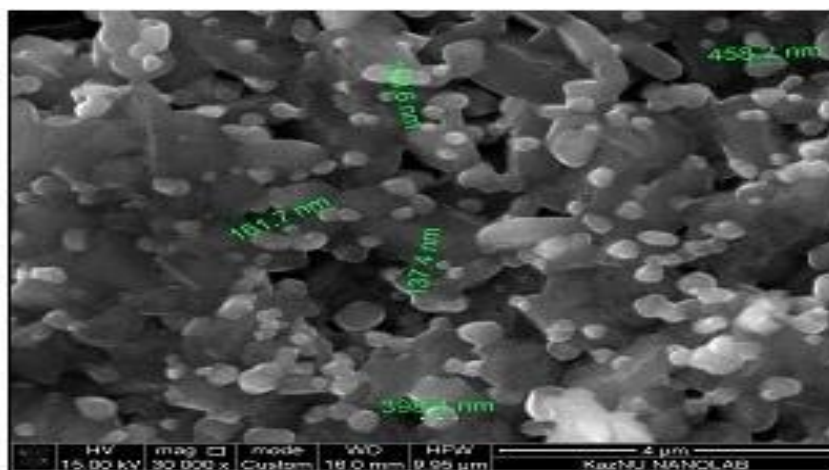
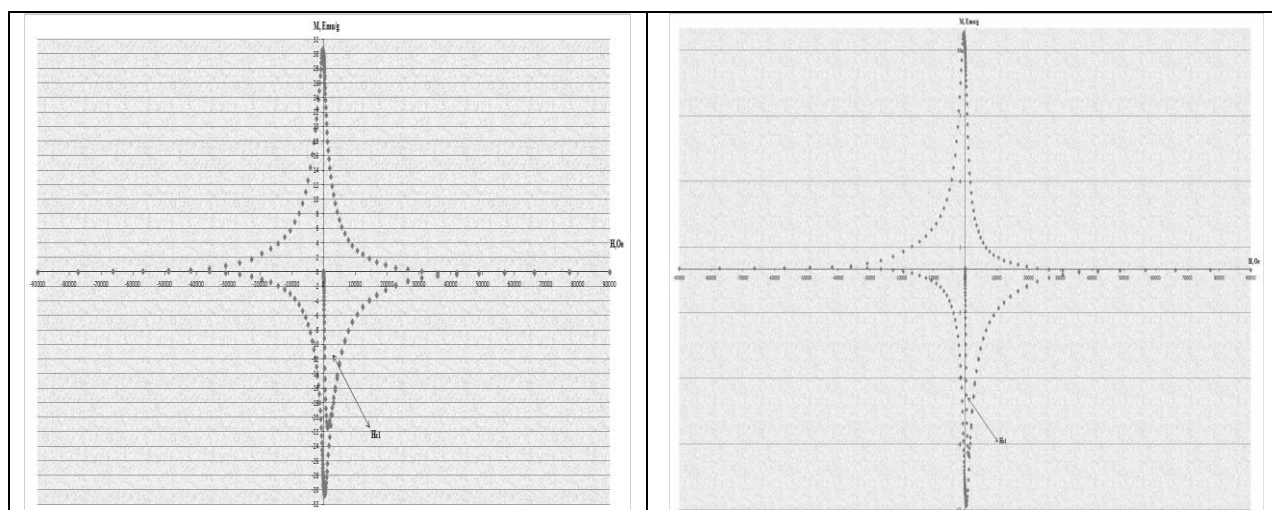


Рис. 6 - Микрофотография диборида магния полученного в СВС-центрифуге



а – 2000 об/мин,

б – 2500 об/мин

Рис. 7 - Кривые петли гистерезиса

С использованием данной зависимости найдены также значения критической плотности тока порошков MgB_2 , синтезированных при разных скоростях вращения в собственном магнитном поле. Установлено, что увеличение скорости вращения в центрифуге при синтезе диборида магния, плавно увеличивает значение

предельной плотности тока $J_c(0)$ в образцах до $1 \cdot 10^8 \text{ A/cm}^2$. В таблице 3, приведены основные сверхпроводящие характеристики композита на основе диборида магния, синтезированного при различном воздействии центробежного ускорения.

Таблица 3 - Сверхпроводящие характеристики полученных СВС образцов

Наименование образца (скорость вращения реактора)	Критическая температура перехода, К	Предельная плотность тока, A/cm^2
А (2000 об/мин)	37.5	$0.9 \cdot 10^8$
Б (2500 об/мин)	38	$1 \cdot 10^8$

Заключение

Синтезирован диборид магния в ходе внепечного процесса в СВС-центрифуге. Установлено, что центробежное ускорение способствует интенсификации процесса и сокращению периода формирования структуры сверхпроводника. Увеличение скорости вращения в центрифуге до 2500 об./мин, плавно увеличивает значение предельной плотности тока $J_c(0)$ в образцах диборида магния до $1 \cdot 10^8 \text{ А/см}^2$. При этом инъекция примесей в поверхностные слои синтезируемого материала не оказывает существенного влияния на критическую температуру перехода образцов в сверхпроводящее состояние.

В связи с этим дальнейшие исследования влияния центробежного ускорения на процессы СВ-синтеза диборида магния и сверхпроводящие свойства композита на его основе представляются весьма перспективными.

Литература

- [1] Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y. and Akimitsu J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride, *Nature*, 2001, V. 410, N 63, P. 4.
- [2] Phillips J.C. *Physics of High-Tc Superconductors* // J.C. Phillips. - Boston: Academic Press, 1989, V. 5, N 3, P. 393.
- [3] Shackelford J.F. *Introduction to Material Science for Engineers* / J.F. Shackelford. - Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 2000, V.4, N 52, P. 877.
- [4] Eom C.B., Lee M.K., Choi J.H., Belenky L.J. High Critical Current Density and Enhanced Irreversibility Field in Superconducting MgB_2 Thin Films // *Nature*, 2001, V. 411, P. 558-560.
- [5] Jones M., Marsh R., The Preparation and Structure of Magnesium Boride, MgB_2 // *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, V. 76, N 5, P. 1434-1436.
- [6] Патент 2202515 Российская Федерация, МПК⁵ C01B35/04. Способ получения диборида магния / Дьячкова Т.В., Тютюник А.П., Зубков В.Г., Зайнулин Ю.Г.; Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН; заявл. 03.04.2001; опубл.20.04.2003.
- [7] Palnichenko A.V., Vyaselev O.M., Sidorov N.S. Influence of Rb, Cs and Ba on superconductivity of magnesium diboride // *Письма в ЖЭТФ*, 2007, Т.86, В 4, С. 304–306.
- [8] Prikhna T.A. Modern superconductive materials for electrical machines and devices working on the principle of levitation // *Fizika Nizkikh Temperatur*, 2006, V. 32, N 4/5, P. 661–676.
- [9] Ksandopulo G.I. The efficiency of the Centrifuge is force action on the propagation mechanism of SHS – wave // *Eurasian Chemical – Technological Journal*, 2014, V.16, N 1, P. 35-39.
- [10] Пат. РК №68317. Высокотемпературная центрифуга / Ксандопуло Г.И., Шевченко В.Н., Байдельдинова А.Н.; опубл. 26.05.2010.
- [11] Ksandopulo G.I. Non – chain autoacceleration of the self – propagating high temperature synthesis (SHS) wave at rotation conditions // *International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis*, 2015, V. 24, N 1, P. 8-13.
- [12] Толендиулы С., Байдельдинова А.Н., Абдулкаримова Р.Г., Ксандопуло Г.И., Мартиросян К.С., Фоменко С.М., Акимхан А.М., Самораспространяющийся высокотемпературный синтез диборида магния в высокотемпературной центрифуге // *Известие НАН РК*, 2015, Т. 3, В 411, С. 40 – 44.
- [13] Ksandopulo G.I., Baideldinova A.N., Omarova K.I., Ainabayev A.M. Initiating Potential of Centrifugally Accelerated Metal Particles in the Inorganic Synthesis Reactions // *Eurasian Chemical-Technological Journal*, 2014, V.16, N1, P. 49-53.
- [14] Bean C.P. Magnetization of High-Field Superconductors // *Rev.Mod.Phys*, 1964, V. 36, P. 31-39.

SH-SYNTHESIS OF SUPERCONDUCTING COMPOSITE BASED ON MAGNESIUM DIBORIDE UNDER THE EFFECT OF CENTRIFUGAL FORCE

S. Tolendiuly^{*1}, A.N. Baydeldinova², S.M. Fomenko², G.I. Ksandopulo²,
Z.A. Mansurov², R.G. Abdulkarimova², C. Dannangoda³, K. Martirosyan³

¹ Al-Farabi Kazakh National University, 050040, Almaty, Kazakhstan

² Institute of combustion problems, 050012, Almaty, Kazakhstan

³ University of Texas-Rio Grande Valley, 78520, Brownsville, USA

^{*1} sanat_tolendiuly@mail.ru

Abstract

The superconducting material based on magnesium diboride by self-propagating high temperature synthesis (SHS) under the effects of centrifugal force is considered a possibility of an investigation. SH-synthesis of magnesium diboride samples from magnesium and boron powders were performed in a high centrifuge. The spin speed of centrifuge was varied from 2000 to 2500 rpm. The optimum conditions of synthesis of superconducting magnesium diboride were selected. The critical transition temperature (T_c) parameters were determined by using magnetometric measurements on installing Quantum Design PPMS EverCool-II. It was found that the critical transition temperature of the samples is in the range 37.5-38K. The critical current density (J_c) of sample in its own magnetic field was calculated, which is equally $0.8-1 \cdot 10^8 \text{ A/cm}^2$. It is found that the value of the centrifuge shaft speed significantly influences on the synthesis and superconducting characteristics of magnesium diboride.

Key words: magnesium diboride, self-propagating high temperature synthesis, high temperature centrifuge, superconductivity.

ЦЕНТРДЕН ТЕПКІШ КҮШ ЖАҒДАЙЫНДА МАГНИЙ ДИБОРИДІ НЕГІЗІНДЕ АСАӨТКІЗГІШ КОМПОЗИТІН ӨЖС ӘДІСІ АРҚЫЛЫ АЛУ

С. Төлендіұлы^{*1}, А.Н. Байдельдинова², С.М. Фоменко², Г.И. Ксандопуло²,
З.А. Мансуров², Р.Г. Абдулкаримова², Ч. Дананигода³, К. Мартиросян³

¹ Өл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, 050040, Алматы, Қазақстан

² Жану мәселелер Институты, 050012, Алматы, Қазақстан

³ Техас-Рио Гранд Валлей Университеті, 78520, Браунсвилль, АҚШ

^{*1} sanat_tolendiuly@mail.ru

Аннотация

Магний дибориді негізіндегі асаөткізгіш матриалды өздігінен жанатын жоғары температуралы (ӨЖС) әдіс арқылы алу және оған центрдент тепкіш күштің әсерін зерттеу мүмкіндігі қарастырылған. Магний және бор ұнтақтарын қолдана отырып, магний диборидін ӨЖС арқылы жоғары температуралы центрифугада алынған. Центрифуганың айналу жылдамдығы минутына 2000-нан 2500-ға дейін жиілікте болды. Зерттеу нәтижесінде асаөткізгіш магний диборидін алудың ықшамдалған түрі жасалды. Үлгілердің асаөткізгіштік критикалық ауысу (T_c) температурасын Quantum Design PPMS EverCool-II қондырғысында магитометрлік әдісті қолдана отырып анықталды және оның көрсеткіштері шамамен 37.5-38K тең болды. Сонымен қоса, үлгілердің критикалық ток тығыздығы есептелді және олардың көрсеткіштері шамамен $0.8-1 \cdot 10^8 \text{ A/cm}^2$ тең болды. Асаөткізгіш магний диборидінің сипаттамаларына және синтез жағдайына, центрифуганың айналу жылдамдығының әсері бар екендігі анықталды

Кілт сөздер: магний дибориді, өздігінен жанатын жоғары температуралы синтез, жоғары температуралық центрифуга, асаөткізгіштік.