

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA

SCUOLA DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI



LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZA E INGEGNERIA DEI
MATERIALI

TESI DI LAUREA

**Studio dell'effetto delle deformazioni meccaniche
sulle proprietà di trasporto di fili
superconduttori in Nb_3Sn per applicazioni alla
fisica delle alte energie**

Relatori:

Prof. Paolo Piccardo

Dott. Riccardo Musenich

Correlatore:

Prof. Davide Peddis

Candidata:

Michela Bracco

Anno Accademico 2020-2021

Abstract

Lo sviluppo di magneti ad alto campo per futuri acceleratori di particelle richiede di abbandonare la lega (NbTi) attualmente utilizzata in favore di materiali superconduttori con campo critico più elevato, come ad esempio il composto intermetallico Nb_3Sn .

La densità di corrente critica di tale materiale risulta però estremamente sensibile agli sforzi ed alle deformazioni meccaniche.

Sebbene il trattamento termico che porta ad ottenere la fase superconduttiva e fragile Nb_3Sn avvenga dopo l'avvolgimento e l'assemblaggio dei magneti, gli stress residui dovuti alle deformazioni meccaniche, al raffreddamento a temperature criogeniche e alle forze di Lorentz sono comunque inevitabili.

La progettazione dei magneti basati sul Nb_3Sn non può pertanto prescindere dalla conoscenza dell'effetto degli stress e delle relative deformazioni sulle proprietà di trasporto di questi cavi superconduttori.

Scopo della tesi è, quindi, lo studio degli effetti delle deformazioni meccaniche su campioni di fili basati su Nb_3Sn mediante analisi metallografiche, microscopia elettronica, calorimetria, XRD e misure di magnetizzazione.

L'attività è stata svolta principalmente nei laboratori della sezione di metallurgia del dipartimento di chimica e chimica industriale dell'università di Genova e dell'INFN (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare), sezione di Genova.

Indice

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduzione | 4 |
| 2 | Richiami di superconduttività | 7 |
| 3 | Nb₃Sn | 15 |
| 3.1 | Introduzione | 15 |
| 3.2 | Caratteristiche | 16 |
| 3.3 | Tecnologie di produzione dei fili | 19 |
| 3.4 | Cavi Rutherford | 23 |
| 4 | Metodi di Caratterizzazione | 26 |
| 4.1 | Protocollo di lavoro | 27 |
| 4.2 | Trattamento termico | 28 |
| 4.3 | SEM e Microscopia ottica: Preparazione dei campioni | 31 |
| 4.3.1 | Inglobatura in resina | 31 |
| 4.3.2 | Lucidatura | 32 |
| 4.4 | DSC: Differential Scanning Calorimetry | 32 |
| 4.5 | Misure di Magnetizzazione | 33 |
| 4.5.1 | Preparazione dei campioni | 34 |
| 5 | Analisi e Risultati | 36 |
| 5.1 | DSC: Differential Scanning Calorimetry | 36 |
| 5.2 | SEM e Microscopia Ottica | 38 |

| | | |
|----------|-------------------------------------|-----------|
| 5.3 | Misure di Magnetizzazione | 72 |
| 6 | Conclusioni | 76 |
| | Bibliografia | 77 |

Capitolo 1

Introduzione

Il Large Hadron Collider (LHC) al CERN è l'acceleratore di particelle più potente al mondo. Utilizza magneti superconduttori per piegare e focalizzare fasci di protoni con energie fino ai 6.5 TeV. Ad oggi, LHC non è in funzione per poter realizzare operazioni di manutenzione e di implementazione per aumentare la luminosità, ovvero il numero di eventi per unità di tempo per sezione d'urto, nelle regioni di interazione delle particelle (High Luminosity - LHC). Nel frattempo, si è dato il via ad attività di ricerca e sviluppo (*Research & Development, R&D*) per poter realizzare in futuro acceleratori di particelle più potenti (Future Circular Collider, FCC), in cui sono necessari campi magnetici più elevati e, quindi, cavi superconduttori più performanti.

Ancora oggi, infatti, i magneti superconduttori che operano negli acceleratori di particelle sono basati sulla lega NbTi che ha temperatura critica $T_c=9.2\text{K}$ e campo magnetico critico $B_{c2}=14.5\text{K}$ [1]. I futuri acceleratori di particelle, però, richiedono dei magneti di dipolo che producano 16T o più [1], [2]. Per questo motivo è obbligatorio muoversi verso superconduttori con migliori prestazioni. Una delle prime scelte è il composto intermetallico Nb_3Sn , che è già utilizzato per avvolgere solenoidi ad alto campo magnetico. Esistono, poi, altre opzioni, anche più performanti, che sono esplorate, ad esempio i superconduttori ad alta temperatura (*High Temperature Superconductors*),

come $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212). Il problema di tutti questi materiali è che, a differenza di Nb-Ti, sono molto fragili e le loro proprietà di trasporto sono influenzate pesantemente dalle deformazioni [3].

La procedura per produrre un magnete basato sul Nb_3Sn è la seguente: il cavo è ottenuto intrecciando fili contenenti i precursori, poi vengono realizzati gli avvolgimenti che sono successivamente assemblati nella struttura finale. Alla fine il magnete viene sottoposto ad un trattamento termico a circa 700°C per ottenere la fase Nb_3Sn [2]. Sebbene con questo tipo di procedimento, detto *wind and react*, le deformazioni meccaniche avvengano prima del trattamento termico, il materiale superconduttore subisce forti stress dovuti al raffreddamento a temperature criogeniche e alle forze di Lorentz. Si ha, quindi, un forte impatto sulla corrente massima che il magnete può trasportare nelle condizioni di temperatura e campo magnetico di lavoro [1], [4]. In magneti ad alto campo molto performanti, questo comporta delle limitazioni alle condizioni di utilizzo ed è per questo necessario conoscere il comportamento del cavo in condizioni di stress.

Il comportamento sotto stress di vari tipi di fili in Nb_3Sn è stato ampiamente studiato per diverse applicazioni, ad esempio per la fusione nucleare controllata all'interno del progetto ITER [5]. Tuttavia, i risultati non possono essere direttamente applicati ad altri tipi di fili poiché dipendono dall'architettura e dai metodi di preparazione. Infatti i fili superconduttori hanno una certa complessità: sottili filamenti circondati da barriere di diffusione in una matrice conduttiva, ognuno formato da subelementi contenenti i precursori.

Lo scopo della mia tesi è stato, quindi, lo studio dell'effetto delle deformazioni meccaniche su fili di Nb_3Sn utilizzati per creare prototipi di magneti per i futuri acceleratori di particelle. Il lavoro si inserisce in un progetto più ampio con una durata di tre anni (2020-2023) condotto dall'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN) in collaborazione con il CERN di Ginevra.

Lo studio si concentra sugli effetti delle deformazioni elastiche subite dai fili già trattati termicamente e sulle deformazioni meccaniche sui fili prima del

trattamento termico, come ad esempio la deformazione plastica dovuta alla creazione del cavo e degli avvolgimenti per realizzare il magnete finale.

In particolare, è stata prestata attenzione allo studio degli effetti della deformazione prima della reazione con lo scopo di quantificare come questa inficiasse le proprietà di trasporto e di magnetizzazione e dopo la reazione per cercare di individuare quale fosse il limite di deformazione per evitare danni permanenti.

Durante l'attività sono state usate principalmente analisi di tipo metallografico, analisi termiche e misure di magnetizzazione che serviranno, insieme a simulazioni agli elementi finiti eseguite dall'INFN, per creare un modello in grado di descrivere al meglio il comportamento di questi tipi di superconduttori.

Capitolo 2

Richiami di superconduttività

Il fenomeno della superconduttività fu osservato per la prima volta dal fisico olandese Heike Kamerlingh Onnes nel 1911, quando, facendo misure di conducibilità elettrica di metalli puri a temperature molto basse, si accorse del brusco crollo a zero della resistività del mercurio a circa 4K. Il comportamento osservato era completamente inaspettato e Kamerlingh Onnes diede a questo fenomeno il nome di superconduttività: un nuovo stato della materia.

Il passaggio da stato normale a stato superconduttore ad una certa temperatura, detta temperatura critica (T_c), è, quindi, un cambio di stato termodinamico a tutti gli effetti.

In Figura 2.1 si può vedere la differenza di andamento della resistività in funzione della temperatura tra un metallo non superconduttore e un superconduttore. Si nota come nel metallo normale anche a temperature tendenti a 0K sia presente una certa resistività residua, mentre nel superconduttore si abbia un crollo improvviso della resistività alla temperatura critica e non ci sia resistività residua.

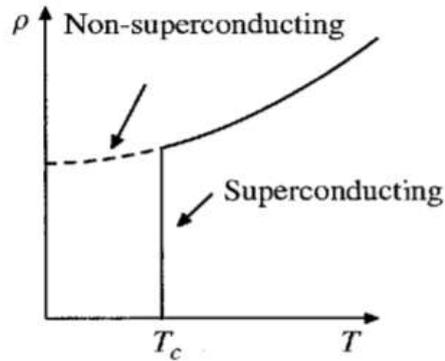


Figura 2.1: Confronto tra le resistività di un metallo normale e di un superconduttore in funzione della temperatura [6].

Ad oggi sappiamo che non solo il mercurio, ma molti elementi della tavola periodica in condizioni diverse di pressione e/o temperatura presentano questo tipo di comportamento (Figura 2.2).

| H ? | | S | | s-d | | | | | | | | | | | | | | | | s-p | | | | | | He |
|--------------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------|-----------|-----------|-------------|------------|-------------------|--------------|----|------------|------------|-----------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|--------------------|-------------------|---------------------|---------------------|--------------------|----|----|--|----|
| Li 20 50 GPa | Be 0,026 | Element 7, (K) applied pressure | | | | | | | | | | | | | | | | B 11 250 GPa | C 4 E-doped | N 6 | O 0,6 120 GPa | F | Ne | | | |
| Na | Mg | Ca 15 150 GPa | Sc 0,3 21 GPa | Ti 0,4 | V 5,3 | Cr | Mn | Fe 2 24 GPa | Co | Ni | Cu | Zn 0,9 | Ga 1,1 | Ge 6,4 13 GPa | As 2,7 24 GPa | Se 7 13 GPa | Br 1,4 180 GPa | Kr | Al 1,19 | Si 6,5 12 GPa | P 6 17 GPa | S 17 160 GPa | Cl | Ar | | |
| K | Rb | Sr 4 50 GPa | Y 0,6 15 GPa | Zr 0,6 | Nb 9,2 | Mo 0,92 | Tc 7,8 | Ru 0,5 | Rh 0,0003 | Pd | Ag | Cd 0,85 | In 3,4 | Sn 3,72 | Sb 3,6 8,5 GPa | Te 7,4 35 GPa | I 1,2 25 GPa | Xe | Cd | Ge | As | Se | Br | Kr | | |
| Cs 1,5 5 GPa | Ba 5 15 GPa | La 5,9 | Hf 0,13 | Ta 4,4 | W 0,01 | Re 1,7 | Os 0,65 | Ir 0,14 | Pt | Au | Hg 4,15 | Tl 2,39 | Pb 7,2 | Bi 8,5 9 GPa | Po | At | Rn | Cd | Ge | As | Se | Br | Kr | | | |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| s-f | | | Ce 1,7 5 GPa | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu 1,1 10 GPa | | | | | | | | | | |
| | | | Th 1,4 | Pa 1,4 | U 0,2 | Np 0,075 | Pu | Am 0,8 | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr | | | | | | | | | | |

Figura 2.2: Elementi superconduttori evidenziati nella tavola periodica [7].

Tra questi il Niobio (Nb) è l'elemento che, a pressione atmosferica, presenta la maggior temperatura critica (9,2 K). Nel corso degli anni il fenomeno della superconduttività è, poi, stato riscontrato in numerosi composti che presentano temperature critiche e proprietà molto diverse tra loro.

La scomparsa della resistenza alla temperatura critica non è, però, l'unica proprietà particolare dei materiali superconduttori. Al loro interno si verificano, infatti, anche l'effetto Meissner-Ochsenfeld e il diamagnetismo perfetto.

L'effetto Meissner-Ochsenfeld consiste nell'espulsione del campo magnetico esterno applicato al superconduttore da parte del superconduttore stesso. Questo effetto è una proprietà di equilibrio termico, infatti, non dipende dalla storia del campione; l'espulsione del campo avviene sia che il campo venga applicato prima del raffreddamento fino a T_c sia che sia applicato dopo il raffreddamento. Se il diamagnetismo fosse solo una conseguenza della resistività elettrica nulla, invece, nel caso in cui il raffreddamento avvenisse dopo l'applicazione del campo esterno, questo rimarrebbe intrappolato all'interno del materiale (Figura 2.3).

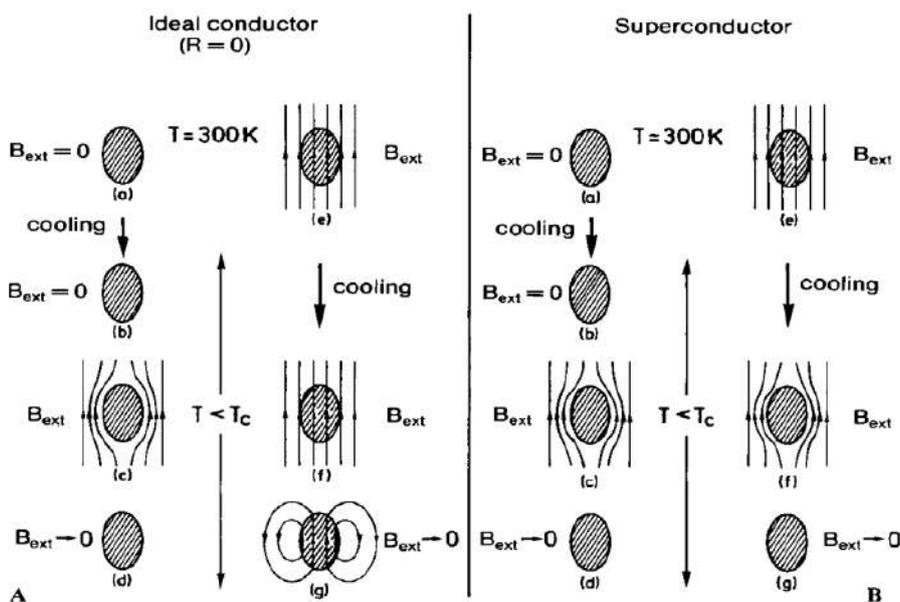


Figura 2.3: Differenza tra i comportamenti di un metallo e di un superconduttore quando viene applicato un campo magnetico esterno [8].

Poiché il campo magnetico interno al superconduttore deve essere mantenuto nullo, all'interno devono necessariamente crearsi delle correnti schermanti

che producano un campo magnetico uguale e opposto al campo magnetico esterno applicato. In questo modo si ha $B_{\text{tot}}=0$.

Ma, si ha anche che:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.1)$$

dove B è l'induzione magnetica, H è il campo magnetico e M la magnetizzazione.

Quindi, si ottiene che:

$$\vec{M} = -\vec{H} \quad (2.2)$$

La suscettività magnetica è poi definita come:

$$\chi = \left. \frac{dM}{dH} \right|_{H=0} \quad (2.3)$$

Per i superconduttori, allora:

$$\chi = -1 \quad (2.4)$$

La suscettività magnetica negativa è tipica di materiali diamagnetici, ovvero, materiali capaci di schermare parte del campo magnetico esterno. Poiché i superconduttori hanno suscettività negativa e schermano completamente il campo magnetico esterno, essi sono considerati dei perfetti diamagneti.

Quanto descritto fino ad ora vale per campi magnetici esterni relativamente bassi, ma per campi più elevati si distinguono due situazioni diverse.

Il primo caso è quello dei superconduttori di tipo I, in cui il campo interno al superconduttore rimane nullo fino a quando non si raggiunge un certo valore di campo magnetico esterno, detto campo critico H_c , superato il quale sparisce il comportamento superconduttore.

Molti superconduttori, invece, si comportano in maniera più complessa e sono detti superconduttori di tipo II. In questo caso sono presenti due valori di campo critico, quello inferiore H_{c1} e quello superiore H_{c2} .

Per valori inferiori ad H_{c1} , il comportamento è quello tipico di un superconduttore (fase Meissner) e valgono le stesse proprietà dei superconduttori di tipo I. Quando il campo applicato, però, supera il valore di H_{c1} , rimanendo al di sotto di H_{c2} , si crea una situazione particolare in cui il campo magnetico esterno inizia a penetrare all'interno del materiale e la magnetizzazione perde il suo andamento lineare in funzione del campo e inizia a risalire, avvicinandosi a zero.

Aumentando il campo oltre H_{c2} si ha, infine, la distruzione del comportamento superconduttore e la transizione a stato normale (Figura 2.4).

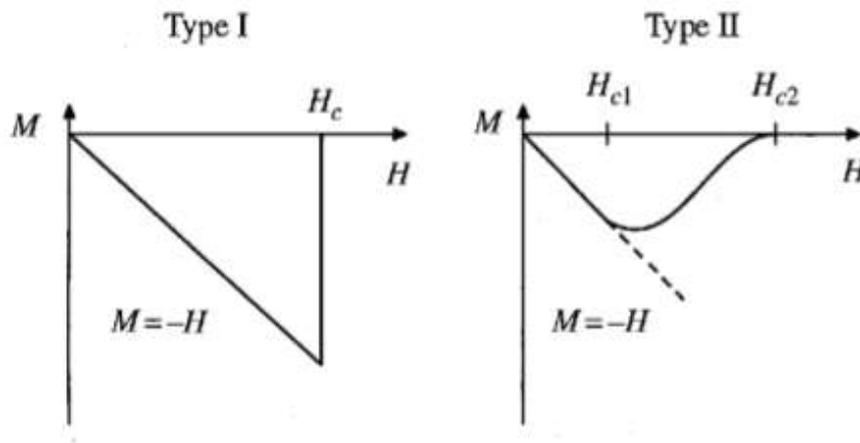


Figura 2.4: Magnetizzazione in funzione del campo H nei due diversi tipi di superconduttore [6].

Il particolare comportamento dei superconduttori di tipo II quando il campo applicato è compreso tra H_{c1} e H_{c2} è dovuto alla formazione di una fase mista intermedia, la fase di Shubnikov, caratterizzata dalla presenza di vortici di flusso quantizzato $\phi_0 = h/2e$, detti vortici di Abrikosov. Ognuno di questi vortici è costituito da una regione in cui una supercorrente circola attorno

ad un piccolo centro attraverso il quale entrano le linee di flusso del campo magnetico esterno. In questo modo il campo viene schermato nel resto del superconduttore (Figura 2.5).

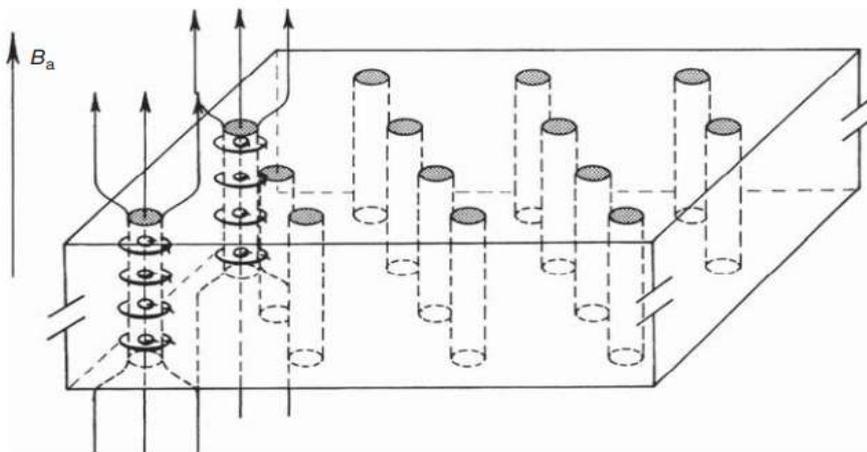


Figura 2.5: Schema della fase di Shubnikov [7].

Per entrambi i tipi di superconduttori, i valori di campo critico dipendono dalla temperatura e vanno a zero quando viene raggiunta la temperatura critica T_c (Figura 2.6).

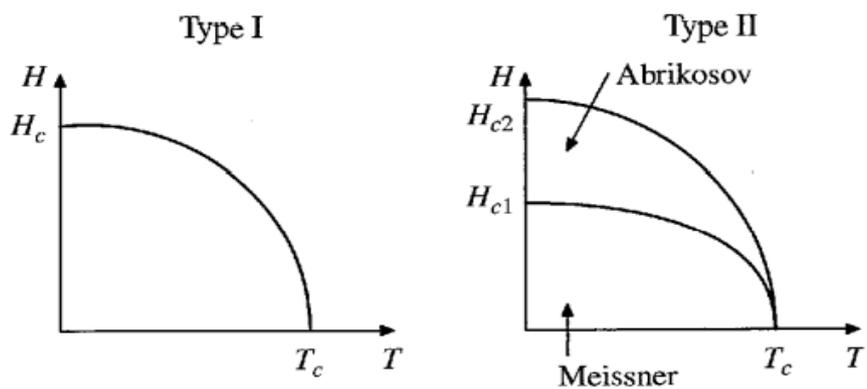


Figura 2.6: Grafico H-T per superconduttori di tipo I e di tipo II [6].

La spiegazione del fenomeno superconduttivo si deve, in particolare, a J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer che nel 1957 formularono una teoria che dà spiegazione microscopica del comportamento dei superconduttori; teoria che prende il nome di BCS dalle iniziali dei loro cognomi.

La teoria BCS si basa sul fatto che esistono delle interazioni attrattive mediate dai fononi tra gli elettroni vicini al livello di Fermi che comportano la formazione di coppie di elettroni, dette *coppie di Cooper*. Esse rappresentano, quindi, i portatori di carica elettrica. Essendo bosoni condensati in uno stato, le coppie si muovono se sottoposte a campi elettrici e/o magnetici senza attrito e in maniera coerente; la resistenza elettrica del materiale è, quindi, nulla.

C'è, però, un limite a questo comportamento. Esiste, infatti, nello spettro di eccitazione del superconduttore un gap di energia 2Δ che corrisponde all'energia necessaria a rompere una coppia di Cooper in due elettroni singoli. Quando viene raggiunto questo valore di energia una coppia si rompe causando una perturbazione del sistema e, di conseguenza, il collasso della superconduttività.

L'energia 2Δ può essere raggiunta, ad esempio, a causa del passaggio di una corrente. Si può, quindi, definire una densità di corrente critica J_c per la quale si ha il passaggio allo stato conduttore normale.

Questo è sicuramente vero per i superconduttori di tipo I, mentre nei superconduttori di tipo II il fenomeno è più complesso.

Quando, infatti, sul superconduttore circola una corrente, vengono prodotte forze di Lorentz che agiscono sui vortici causandone il movimento. I vortici muovendosi producono calore, quindi, la temperatura del materiale aumenta fino alla transizione allo stato normale. Questo fenomeno, nei superconduttori cosiddetti "duri", è limitato grazie al "flux pinning": i vortici vengono ancorati in buche di potenziale costituite da difettosità del reticolo, come impurezze, difetti e bordi grano.

La densità di corrente critica può, quindi, essere definita come il valore di densità di corrente al quale la forza di Lorentz supera la forza di pinning

causando il disancoraggio dei vortici e l'inizio della degradazione della superconduttività. Tuttavia, il disancoraggio avviene anche a correnti inferiori per attivazione termica (*flux creep*) e di conseguenza all'aumentare della corrente si osserva un incremento della resistività continuo che è descritto dalla legge di potenza:

$$\rho = \rho_c \left(\frac{J}{J_c} \right)^n \quad (2.5)$$

dove J_c è la densità di corrente critica e n è un valore dipendente dall'energia di pinning e, nei fili superconduttori, dallo stato di degradazione dei filamenti (deformazioni, rotture, ecc.). Poiché la transizione è continua, la corrente critica viene definita operativamente secondo criteri che possono essere basati sulla resistività ($\rho_c = 10^{-14} \Omega m$) o sulla differenza di potenziale per unità di lunghezza.

Temperatura critica, campo magnetico critico e densità di corrente critica sono, quindi, parametri molto importanti anche dal punto di vista ingegneristico perché permettono di individuare fino a che punto un materiale può presentare comportamento superconduttore. Occorre tener presente che, diversamente dalla temperatura critica e dal campo critico, la densità di corrente critica dipende fortemente dalla storia del materiale, cioè dalle deformazioni meccaniche e dai trattamenti termici subiti.

Capitolo 3

Nb₃Sn

3.1 Introduzione

Come detto in precedenza, i materiali superconduttori sono molteplici e possono essere sia elementi puri che leghe di più elementi insieme.

In particolare gli elementi puri sono quasi tutti poco interessanti dal punto di vista applicativo per la fisica alle alte energie perché mal sopportano campi magnetici elevati e possono trasportare quantità di corrente non significative.

Il niobio, però, presenta le caratteristiche di un superconduttore di tipo II e può, quindi, tollerare campi magnetici piuttosto alti. Il Nb e alcune sue leghe sono stati, perciò, investigati a lungo come possibili materiali per costruire magneti per la fisica alle alte energie.

Cavi di Nb trafilati a freddo furono il primo passo per la costruzione di fili in grado di trasportare correnti elevate. Si scoprì poi che il composto Nb₃Sn era in grado di raggiungere campi magnetici elevati, ma subito non si diffuse a causa delle difficoltà legate alla sua fragilità e ai fili piuttosto spessi. Il primo superconduttore commercializzato fu, invece, il Nb-Zr e, successivamente il Nb-Ti che è poi diventato quello con le più ampie applicazioni [1].

Tuttavia, come già detto all'inizio, i futuri acceleratori di particelle richiedono magneti in grado di generare campi superiori al campo critico del Nb-Ti

e si rende, quindi, necessario muoversi verso superconduttori più performanti [1] [5]. Si è iniziato, quindi, a prendere in considerazione il Nb_3Sn , nonostante i problemi legati alla fragilità.

3.2 Caratteristiche

Il Nb_3Sn è un superconduttore di tipo II con temperatura critica $T_c=18\text{K}$ ed è un composto intermetallico che presenta struttura cristallografica A15. La stechiometria di questo tipo di composti è A_3B , dove gli atomi di tipo B sono posizionati agli spigoli e al centro della struttura cubica e quelli di tipo A sulle facce del cubo. Una particolare caratteristica della struttura è che gli atomi A sono disposti in modo da formare catene lineari tra loro ortogonali che corrono parallele agli assi cristallografici (Figura 3.1).

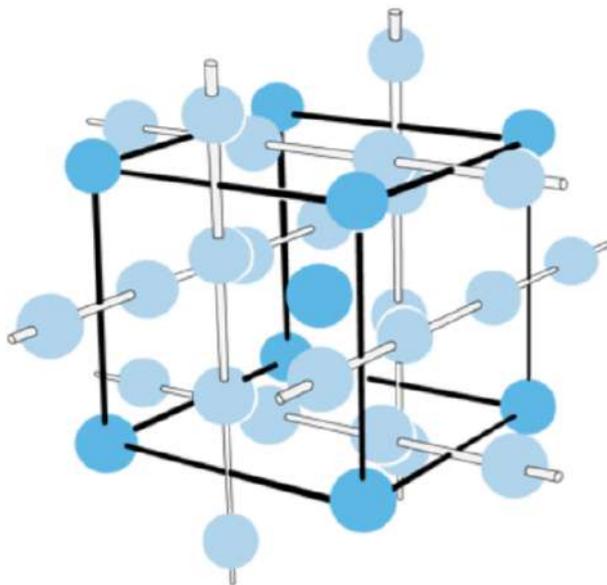


Figura 3.1: Struttura cristallografica A15 [9].

Questo tipo di struttura è un tipico esempio di struttura *topologically close-packed* (tcp) che risulta dall'impacchettamento di poliedri di varie dimensioni

in modo da sistemare atomi di dimensioni diverse. Le fasi intermetalliche che presentano questo tipo di struttura sono conosciute come fasi di Frank-Kaspar [10].

Molti intermetallici appartenenti a tale classe di composti presentano buone proprietà superconduttive e, come per altri superconduttori di tipo II, la loro densità di corrente critica dipende dalla microstruttura della fase.

In particolare, per il Nb_3Sn , la J_c in campi magnetici elevati è inversamente proporzionale al diametro medio dei grani fino a quando i grani non diventano più piccoli di 30-50 nm. Inoltre, per massimizzare l'area dei bordigrano per ottenere maggior effetto di *flux pinning*, il Nb_3Sn può essere dopato o sintetizzato con una reazione allo stato solido a temperature non troppo elevate (550 – 700°C) [10].

Come si evince dal diagramma di fase Nb-Sn, la fase A15 Nb_3Sn è stabile quando il contenuto di stagno è compreso tra 19 e 25.5 at.% (Figura 3.2).

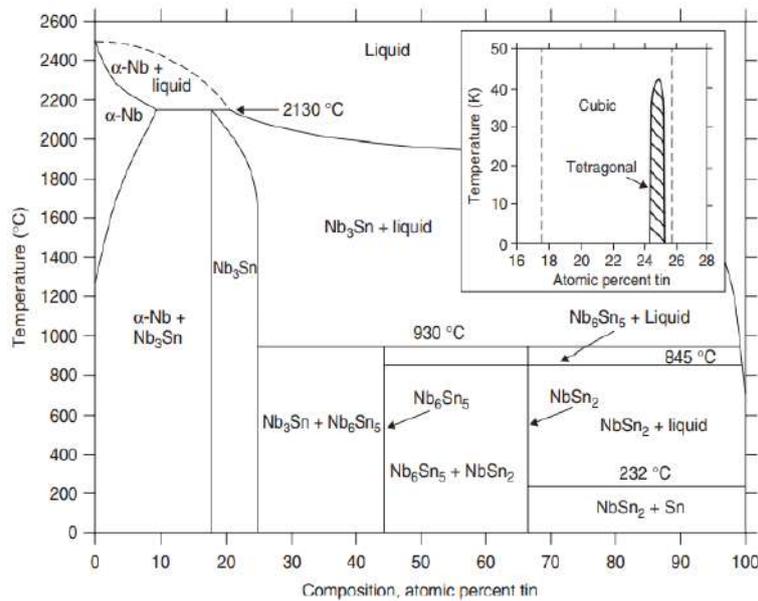


Figura 3.2: Diagramma di fase Nb-Sn [7].

La concentrazione di Sn non influenza solo la stabilità della fase, ma anche le caratteristiche superconduttive del composto. In particolare, la temperatura critica e il campo magnetico critico superiore hanno un andamento quasi lineare con la percentuale atomica di stagno (Figura 3.3).

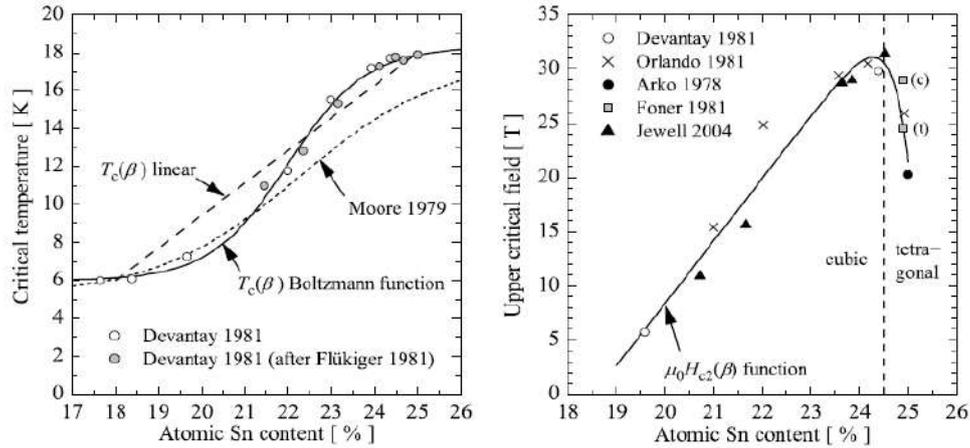


Figura 3.3: Andamento della temperatura critica e del campo magnetico critico in funzione della percentuale atomica di Sn [4].

Intorno al 24 at.% di Sn, quindi, la temperatura critica satura a 18K e il campo critico raggiunge un massimo per poi diminuire piuttosto velocemente. Questo è dovuto al fatto che al 24.5 at.% di Sn a bassa temperatura il composto subisce una trasformazione da fase cubica a fase tetragonale e, di conseguenza, le sue proprietà variano. Per evitare questa trasformazione è possibile fare piccole aggiunte di titanio (≥ 1.3 at.% di Ti) o di tantalio (≥ 2.8 at.% di Ta) che, occupando i siti del niobio, aiutano a stabilizzare la fase cubica. In questo modo si può ottenere un campo critico di circa 30T e una temperatura critica di 18K [4].

Un'altra caratteristica del Nb_3Sn è che le deformazioni influenzano le proprietà di trasporto e in particolare la corrente critica.

Grandi deformazioni possono provocare danni severi e irreversibili al superconduttore poiché provocano cricche e fratture nella fase A15 che è molto

fragile. Deformazioni più modeste, invece, possono far variare le proprietà superconduttive introducendo instabilità nel reticolo che portano a distorsione tetragonale e influenzando le interazioni elettrone-elettrone. I danni così provocati possono, però, essere reversibili [4].

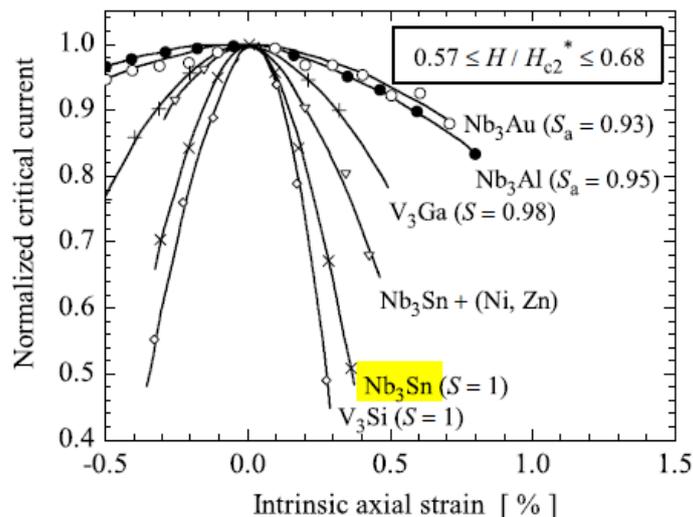


Figura 3.4: Sensibilità alla deformazione della corrente critica per superconduttori di tipo A15 con diverso grado di disordine (in evidenza Nb_3Sn) [4].

3.3 Tecnologie di produzione dei fili

Al giorno d'oggi la produzione di fili di Nb_3Sn si basa sull'assemblaggio di rame, stagno e niobio in billette che poi vengono estruse e/o trafilate a freddo per ottenere fili con il diametro desiderato. Si ottengono così dei fili composti da filamenti più sottili immersi in una matrice di rame, delimitati da barriere di diffusione (di Nb o Ta), contenenti i precursori, principalmente Cu, Nb e Sn, disposti in modo regolare. Il composto intermetallico è formato poi tramite una reazione allo stato solido a temperatura intorno ai $700^\circ C$.

La temperatura alla quale avviene il trattamento termico è inferiore rispetto a quella richiesta per la formazione di Nb_3Sn partendo da una miscela

binaria di Nb e Sn. Infatti, l'aggiunta del rame destabilizza le fasi indesiderate NbSn_2 e Nb_6Sn_5 che potrebbero formarsi a discapito di Nb_3Sn , consentendo la formazione solo di Nb_3Sn , come mostrato in figura (Figura 3.5) [7]. Questo consente di prevenire l'eccessiva crescita dei grani e, quindi, di aumentare l'efficienza di pinning.

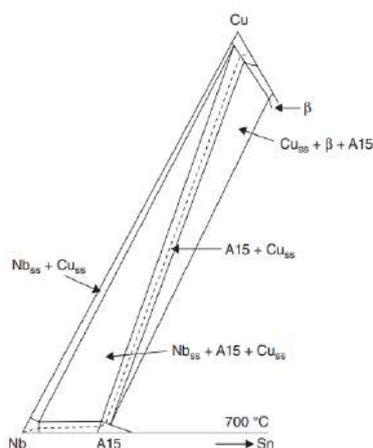


Figura 3.5: Diagramma di fase ternario Nb-Sn-Cu [7].

La presenza di una matrice normale a bassa resistenza in rame si rende necessaria come protezione in caso di transizione del superconduttore a stato normale. Infatti, essa è in grado di condurre il calore lontano dalla superficie dei filamenti perché possiede alta conducibilità termica, di assorbire una quantità notevole di calore grazie all'elevato calore specifico e di diminuire il riscaldamento indotto per effetto Joule quando il superconduttore transisce a conduttore normale [11].

Un'importante caratteristica di fili così ottenuti è che i filamenti all'interno risultano essere avvolti attorno all'asse del filo (*twisting*) in modo da ridurre le correnti indotte in fase di carica/scarica o dalle variazioni del campo esterno (*eddy currents*) e da migliorare la stabilità rispetto ai *flux jumps* [11].

Industrialmente le principali tecniche utilizzate sono tre: *bronze route*, *internal tin* (IT) e *powder-in-tube* (PIT).

Nella tecnica *bronze route* si parte da filamenti di niobio dispersi in una matrice di bronzo ricco in stagno. Il tutto viene solitamente avvolto con una barriera di diffusione costituita di materiale inerte rispetto al rame (Ta, Nb o Va) e inserito in una custodia di rame puro; la billetta così ottenuta viene poi estrusa e trafilata per ottenere il filo (Figura 3.6).

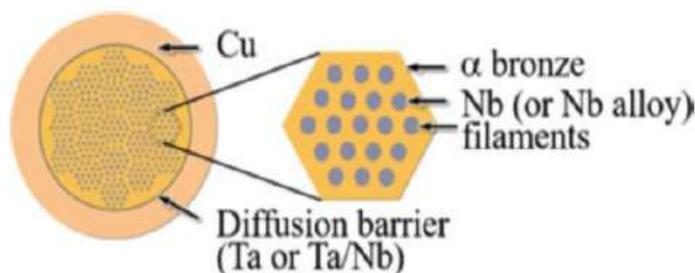


Figura 3.6: Schema di un filo di Nb_3Sn ottenuto con tecnica *bronze route* [2].

Il limite di questa tecnica è la quantità di stagno che effettivamente va a reagire con il niobio. Infatti, il contenuto di stagno nel bronzo è limitato dalla solubilità (9.1 at.% di Sn nel bronzo) e dal fatto che non tutto lo stagno può essere utilizzato per la reazione con i filamenti di niobio.

Questo limite porta alla formazione di una frazione piuttosto elevata di composto Nb-Sn non stechiometrico non superconduttore per campi magnetici elevati.

La piccola frazione di Nb_3Sn ricca in Sn, combinata con il fatto che un po' dello spazio del filo è occupato da bronzo, comporta una densità di corrente non-Cu non molto elevata ($J_c \simeq 1000 \text{ A/mm}^2$ a 4.2K e 12T) [1].

Una tecnica alternativa alla *bronze route* che produce fili con densità di corrente critica più alta è la tecnica *internal tin* (IT). Questo processo consiste nell'assemblaggio di fili di Nb o di lega di Nb attorno ad una sbarretta di Sn puro o di lega di Sn in una matrice di rame. Poi, come nella *bronze route*, attorno ai componenti così assemblati viene posta una barriera che previene la diffusione dello Sn e il tutto viene inserito in una custodia in rame puro. Anche

in questo caso la billetta così ottenuta viene estrusa e trafilata per ottenere fili più piccoli (Figura 3.7).

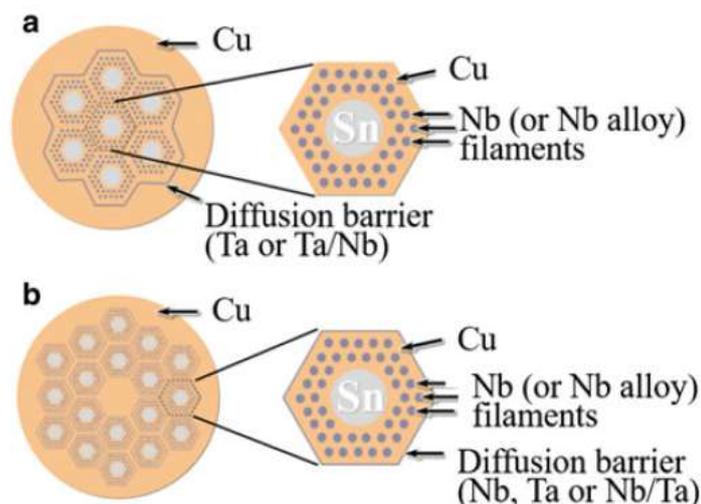


Figura 3.7: Schema di un filo di Nb_3Sn ottenuto con tecnica *internal tin*. (a) Barriera di diffusione singola. (b) Barriera di diffusione attorno ad ogni subelemento. [2].

Il fatto che sia presente un *core* in Sn fa sì che venga evitato il problema della quantità limitata di stagno a causa della solubilità nel bronzo. Infatti, in questo tipo di fili si riesce ad avere la quantità di Sn necessaria a consentire una reazione completa molto vicina alla stechiometria del composto. Ottimizzando ancora il processo inserendo la giusta quantità di Sn, aggiungendo anche elementi di lega come il Ti o il Ta, riuscendo a controllare la taglia dei grani e controllando l'architettura del filo, si riesce poi ad ottimizzare il processo ottenendo fili con densità di corrente critica non-Cu elevata: per fili ottenuti con *Restacked Rod Process* (RRP[®]) si ha $J_c \simeq 3000 \text{ A/mm}^2$ a 4.2K e 12T [1].

La terza tecnica adottata per produrre fili in Nb_3Sn industrialmente è la *powder-in-tube* (PIT) che consiste nel riempire tubi di Nb con polvere fine di $NbSn_2$ in una matrice di rame puro. I componenti così assemblati sono poi estrusi, trafilati e trattati termicamente per ottenere Nb_3Sn (Figura 3.8).

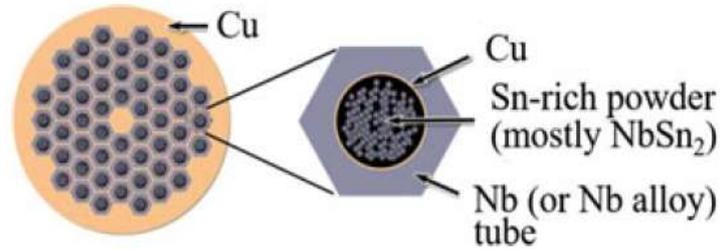


Figura 3.8: Schema di un filo di Nb_3Sn ottenuto con tecnica *powder-in-tube* [2].

Grazie all'ottimizzazione del layout, all'utilizzo di polveri preparate a regola d'arte, all'inserimento di Ta in lega all'interno del tubo di Nb, si ottengono fili che hanno densità di corrente critica non-Cu pari $J_c \simeq 2500 \text{ A/mm}^2$ a 4.2K e 12T [1].

Le proprietà di trasporto dei fili realizzati con tecniche diverse, differiscono perché la microstruttura e la microchimica del Nb_3Sn sono fortemente influenzate dalla tecnica di fabbricazione e dalle fasi che si formano durante il trattamento termico [12]. Inoltre, la degradazione delle proprietà di trasporto causata da deformazioni applicate durante il processo di creazione dei cavi e dei magneti è diversa per i diversi tipi di filo [13]. Per questo motivo è importante conoscere le proprietà dei diversi fili per poter decidere i più adatti a una specifica applicazione.

3.4 Cavi Rutherford

I magneti degli acceleratori di particelle utilizzano grandi cavi che portano alte correnti per ridurre l'induttanza magnetica, che è un parametro importante per la protezione del magnete durante il quench, cioè la transizione a stato normale. Per raggiungere il livello richiesto di corrente, vengono uniti numerosi fili in parallelo e poi vengono twistati intorno all'asse del cavo. Cavi di questo tipo consentono di ridurre la lunghezza del pezzo richiesta per la produzione, il numero di spire nel magnete e una redistribuzione della corrente tra gli strand

in caso di difetti localizzati. Il tipo di cavo più utilizzato negli acceleratori di particelle è il cavo Rutherford che possiede eccellenti proprietà meccaniche, elettriche e termiche e che è utilizzato nella grande maggioranza dei magneti realizzati con Nb-Ti [2], [11].

Un cavo Rutherford è realizzato intrecciando i fili attorno all'asse del cavo e successivamente appiattendolo il tutto. Vengono così realizzati cavi piatti a due strati che possono avere sezione rettangolare o leggermente trapezoidale per adattarsi al meglio alla forma del magnete. La conformazione del cavo permette di ridurre le perdite di accoppiamento e di assicurare una distribuzione di corrente uniforme. La corrente critica del cavo è data dalla somma delle correnti critiche dei singoli strand che dipende anche dalla degradazione dei fili durante il cablaggio e dalla distribuzione della corrente nella sezione trasversale del cavo [2].

Inoltre, per poter controllare le perdite dovute alle correnti parassite, è necessario aumentare la resistenza di contatto tra strand su piani diversi. Questo può essere fatto ricoprendo i fili con un metallo, come il cromo, che resista al trattamento ad alta temperatura. Tuttavia, per assicurare un buon passaggio di corrente è necessario avere basse resistenze di contatto tra gli strand adiacenti. Quindi, il modo migliore di ridurre gli effetti delle correnti parassite mantenendo bassa la resistenza di contatto tra strand adiacenti, è inserire un sottile strato resistivo al centro, tipicamente di acciaio inossidabile [11].

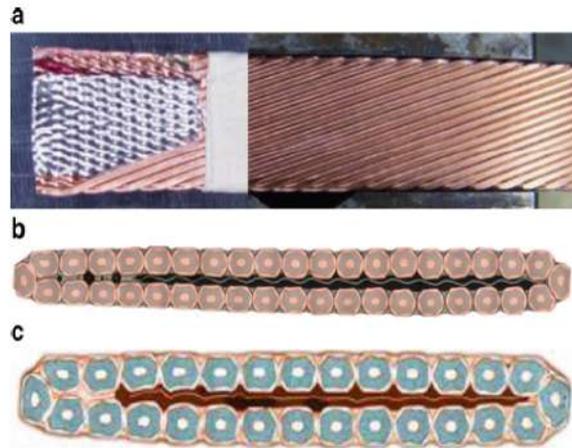


Figura 3.9: a) Cavo Rutherford con core di acciaio inossidabile - b) e c) Sezioni di cavi Rutherford con numero diverso di strand e core in acciaio inossidabile [2]

Creare un cavo Rutherford comporta inevitabilmente deformazioni sui fili, soprattutto ai bordi del cavo, che devono, quindi, essere minimizzate per ottenere le migliori performance possibili. Tuttavia, per avere la quantità sufficiente di corrente e una certa stabilità meccanica, i cavi Rutherford devono essere piuttosto compatti. Quindi, la realizzazione di questi cavi si basa sul riuscire ad ottimizzare questo delicato equilibrio [14].

Per quanto riguarda il Nb_3Sn questo è ancora più importante a causa dell'elevata fragilità del composto e dell'influenza che le deformazioni hanno sulle proprietà di trasporto.

Capitolo 4

Metodi di Caratterizzazione

Le analisi sono state svolte per identificare attraverso metodi metallografici le caratteristiche microstrutturali dei fili in Nb₃Sn, ottenuti con tecnica *Internal Tin*, a vari livelli di preparazione:

- Fili singoli prima del trattamento termico;
- Cavi Rutherford e fili estratti da essi;
- Fili dopo il trattamento termico e la formazione di Nb₃Sn;
- Fili con una certa deformazione applicata prima e dopo il trattamento termico.

I fili analizzati sono di due tipi, prodotti per realizzare cavi che sono utilizzati per due magneti differenti denominati MQXF (per il progetto HiLHC) e FalconD (un prototipo di dipolo ad alto campo per il futuro collider per adroni). I fili hanno diametri diversi: 0.85mm (MQXF) e 1mm (FalconD). Anche per i cavi Rutherford i tipi di filo utilizzati sono due: quello di MQXF e un altro da 0.7mm di diametro per dipoli da 11T.

Inoltre, si è cercato di contribuire al processo di modellizzazione attraverso misure che permettono l'individuazione delle varie trasformazioni e in un secondo momento delle loro energie di attivazione.

4.1 Protocollo di lavoro

Il lavoro si è basato principalmente su due tipi di analisi: microscopia ottica ed elettronica (SEM e EDS, Energy Dispersive X-ray Spectrometry, abbinato) e calorimetria a scansione differenziale (DSC).

Al microscopio ottico e al SEM sono state acquisite immagini e fatte analisi di fili vergini, dopo trattamento termico e dopo deformazioni di vario tipo (cavi Rutherford e laminazione controllata) al fine di identificare le caratteristiche microstrutturali e verificare le composizioni delle fasi e dei componenti dei fili.

Le misure calorimetriche al DSC sono state effettuate anch'esse su fili vergini, dopo trattamento termico e dopo deformazione per verificare le tipologie di trasformazioni, le temperature, le energie scambiate e le energie di attivazione per la formazione delle diverse fasi.

Infatti, conoscere la termodinamica e le trasformazioni di fase durante il trattamento termico è importante per lo sviluppo dei futuri superconduttori a base di Nb_3Sn perché questi fattori influenzano la microstruttura e, quindi, la qualità del filo. Inoltre, è fondamentale perché il diagramma di fase del sistema Cu-Nb-Sn è ancora incompleto [12].

Inizialmente sono state effettuate misure su campioni diversi (vergine, deformato e trattato termicamente) con la stessa rampa di riscaldamento per poter osservare le temperature alle quali avvengono i fenomeni endotermici ed esotermici e poterli così identificare.

Come passo successivo si è scelto di effettuare misure a diverse rampe di riscaldamento per poter poi estrapolare le energie di attivazione relative a trasformazione di fase, transizioni di fase se presenti e a processi di recupero delle deformazioni, come ad esempio la ricristallizzazione. In particolare, lo scopo di questa seconda parte di misure è tentare di verificare la quantità di incrudimento, se presente, e l'intensità del processo di rilassamento del reticolo, identificando l'energia di attivazione del fenomeno di distensione, la tempe-

ratura del processo, che dipende, a parità di composizione, dall'intensità di incrudimento, e, una volta applicata una deformazione sul filo trattato, verificare che il rilassamento sia comparabile con quello che avviene durante il primo processo di trasformazione. Per mancanza di tempo e materiali, questa seconda fase non è stata ancora realizzata, ma potrà essere svolta più avanti nel corso dei tre anni del progetto in cui è inserito il lavoro di tesi.

4.2 Trattamento termico

Per poter osservare la formazione di Nb_3Sn all'interno dei fili è stato necessario prima sottoporli al trattamento termico. Questo tipo di trattamento viene condotto in 3 step necessari per la formazione della fase ottimale. Nel primo step, la temperatura mantenuta al di sotto dei $227^\circ C$ consente la formazione di un sottile strato di una fase Cu-Sn (fase ϵ) con punto di fusione più alto che funziona da contenitore per lo stagno liquido sopra i $227^\circ C$. Solitamente viene mantenuta una temperatura di $210^\circ C$ per circa 1-3 giorni. Questo step è seguito da un secondo in cui viene mantenuta una temperatura di $400^\circ C$ per 1-2 giorni, che consente una diffusione appropriata dello stagno all'interno dei filamenti, ma previene anche perdite di stagno attraverso la matrice. La fase superconduttiva è, poi, formata durante il terzo step del trattamento termico ad una temperatura compresa tra i $620^\circ C$ e i $750^\circ C$. Durante questo ultimo passaggio si ottiene la microstruttura ottimale, critica per il *flux pinning* [2].

Il trattamento eseguito è quello descritto nell'articolo [15] e cioè:

1. Riscaldamento da temperatura ambiente fino a $210^\circ C$ a $50^\circ C/h$ e mantenimento a $210^\circ C$ per 48h;
2. Riscaldamento da $210^\circ C$ a $400^\circ C$ a $50^\circ C/h$ e mantenimento a $400^\circ C$ per 48h;

3. Riscaldamento da 400°C fino a 665°C a 50°C/h e mantenimento a 665°C per 72h, a differenza di quanto riportato nell'articolo che indica di mantenere la temperatura per 50h.

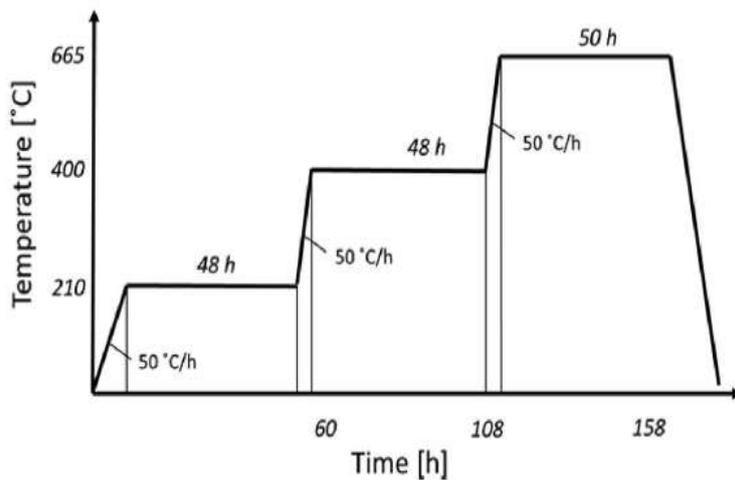


Figura 4.1: Curva T-t per il trattamento termico di formazione del Nb₃Sn [15].

Tutto il trattamento è stato eseguito in argon e l'atmosfera inerte è stata mantenuta con due diversi metodi a seconda dei campioni che sono stati trattati:

- Fiale di quarzo chiuse con argon all'interno;
- Forno in grado di lavorare in flusso di argon, che si è reso necessario utilizzare a causa della dimensione dei *vamas*, ovvero avvolgimenti realizzati per misure di corrente critica (Figura 4.2).



Figura 4.2: Forno del CNR-Spin di Genova utilizzato per la cottura di alcuni campioni per le misure di magnetizzazione e dei vamas.

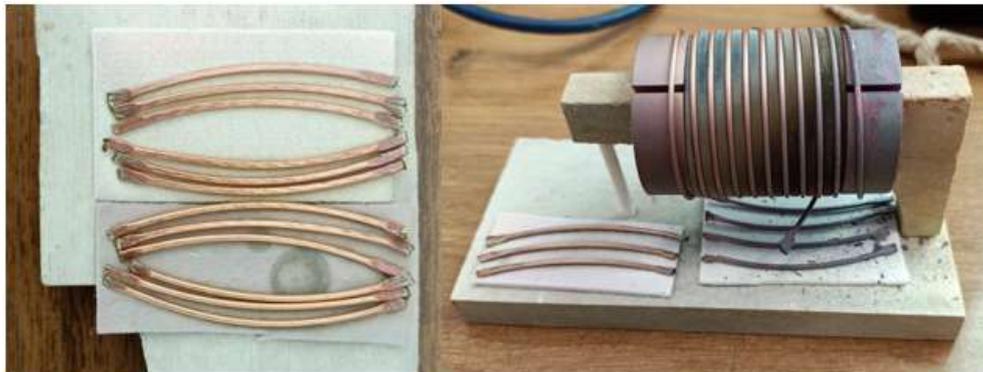


Figura 4.3: Esempio di alcuni campioni dopo trattamento termico.

4.3 SEM e Microscopia ottica: Preparazione dei campioni

I campioni sono stati preparati inglobando in resina alcuni pezzi di filo di circa 1 o 2 cm che poi sono stati lucidati per rendere la superficie adatta ad essere osservata al microscopio.

4.3.1 Inglobatura in resina

La maggior parte delle volte i campioni sono stati inglobati a caldo in resina conduttiva per poterli osservare direttamente al SEM senza il bisogno di doverli ricoprire con un sottile strato d'oro per renderli conduttivi. Nel caso di alcuni campioni, però, si è reso necessario utilizzare una resina a freddo non conduttiva poiché per l'inglobatura in resina conduttiva serve applicare una certa pressione che potrebbe deformare i fragili fili di Nb_3Sn .

Per preparare la resina a caldo sono stati inseriti nell'apposito macchinario il campione, un misurino di resina fenolica conduttiva a base di grafite e un misurino abbondante di resina fenolica. Il riscaldamento è avvenuto a 180°C per circa 12-15 minuti ed è stato seguito da un raffreddamento di uguale durata; è stata utilizzata una forza di 42 KN per pressare il tutto.

L'inglobatura a freddo è stata effettuata utilizzando resina epossidica che richiede la miscelazione della resina (epicloridrina e bisfenolo A) e dell'agente reticolante (trietilentetrammina) con un rapporto 25:3 per circa 2 minuti. Al termine il composto è stato versato lentamente nello stampo con all'interno il campione e poi si è lasciato reticolare spontaneamente il tutto a temperatura ambiente per almeno 12h. Nella preparazione di questo tipo di resina è stato importante assicurarsi di inglobare meno aria possibile per evitare la formazione di bolle che potrebbero dare fastidio nell'osservazione del campione.

4.3.2 Lucidatura

La lucidatura dei campioni è stata eseguita utilizzando carte abrasive a base di SiC a grana sempre più fine e panni appositi con sospensioni di diamante a diverse granulometrie secondo il seguente procedimento:

1. Carta abrasiva, grana 180 per 1 minuto e 30 secondi;
2. Carta abrasiva, grana 320 per 2 minuti;
3. Carta abrasiva, grana 500 per 2 minuti;
4. Carta abrasiva, grana 800 per 2 minuti e 30 secondi;
5. Carta abrasiva, grana 1000 per 3 minuti;
6. Panno Dur con sospensione di diamante 6 μm per 3 minuti;
7. Panno Mol con sospensione di diamante 3 μm per 3 minuti;
8. Panno Nap con sospensione di diamante 1 μm per 3 minuti;
9. Panno Nap con sospensione di diamante 0.25 μm per 3 minuti.

Per i passaggi con le carte abrasive si sono utilizzati acqua, forza di 20 N/120N e velocità di rotazione di 250 rpm. Per quelli con i panni la sospensione di diamante ha svolto anche funzione di lubrificante, la forza usata è stata 25 N/ 150 N e la velocità di rotazione sempre 250 rpm. Dopo ogni step con il panno il campione e il panno stesso sono stati lavati facendo andare sapone per 30s e acqua per 40s.

4.4 DSC: Differential Scanning Calorimetry

Le misure al DSC sono state effettuate su tre diversi tipi di campioni:

- Filo di FalconD non trattato termicamente e non deformato;
- Estratti di cavo Rutherford non trattati termicamente;
- Filo di FalconD trattato termicamente.

Per tutti e tre i campioni le analisi sono state eseguite con velocità di riscaldamento $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, da 20°C a 730°C , in flusso di argon. Le temperature iniziale e finale (20°C e 730°C) sono state mantenute per 5 minuti. I campioni sono stati preparati inserendo piccoli pezzi di filo all'interno di un crogiolo di tantalio in modo che i pezzi riempissero quasi completamente il crogiolo per una miglior raccolta dei dati sullo scambio termico.

4.5 Misure di Magnetizzazione

Le misure sono state eseguite utilizzando un Magnetometro a Campione Vibrante (VSM). Per le prime misure è stato utilizzato il magnetometro in dotazione all'ENEA a Frascati (Figura 4.4), mentre per le future misure verrà utilizzato quello presente nei laboratori dell'INFN di Salerno.

Il VSM permette di effettuare misure di momento magnetico sfruttando il fenomeno dell'induzione elettromagnetica. Il funzionamento prevede che il campione venga fatto oscillare sinusoidalmente tra due bobine di *pick-up*, e che, se magnetizzato, produca una tensione, dovuta alla variazione del flusso magnetico concatenato alle bobine, con frequenza pari a quella di vibrazione e ampiezza proporzionale al momento magnetico. Quest'ultimo viene, quindi, ricavato dai valori di tensione misurati dallo strumento, preventivamente calibrato utilizzando un campione con momento magnetico noto.

Attraverso un sistema di refrigerazione criogenica possono essere eseguite misure su campioni allo stato superconduttore, da cui possono essere estrapolati i valori di corrente critica J_c necessari per comprendere la degradazione dei fili dovuta agli stress.



Figura 4.4: Il VSM in dotazione al gruppo ENEA a Frascati.

4.5.1 Preparazione dei campioni

I campioni su cui le misure sono state eseguite sono stati estratti dal filo MQXF, di diametro 0.85 mm e preparati in modo che avessero diversi gradi di deformazione:

- Filo vergine, senza deformazione;
- Estratti di cavo Rutherford;
- Fili vergine, laminati al 5%;
- Fili vergine, laminati al 15%;
- Fili vergine, laminati al 25%.

La laminazione è stata eseguita utilizzando un laminatoio meccanico a rulli e dopo la laminazione i campioni sono stati trattati termicamente come descritto precedentemente.

Successivamente, è stato necessario tagliare i campioni in piccoli pezzi da 5mm ciascuno, in modo che fossero adatti al portacampione dello strumento. Questo passaggio è particolarmente delicato perché il taglio può produrre deformazioni indesiderate. Per questo motivo è necessario trovare un metodo di taglio dei campioni che minimizzi gli effetti dovuti a eventuali vibrazioni, riscaldamento, piccole pressioni, ecc. Purtroppo per adesso non si è riuscito a trovare un metodo perfetto e si sono tagliati i campioni semplicemente con le forbici.

Capitolo 5

Analisi e Risultati

5.1 DSC: Differential Scanning Calorimetry

I grafici ottenuti risultano pressoché identici per i campioni di filo non deformato e non trattato termicamente e di strand estratti dal cavo Rutherford (non trattato termicamente): i picchi si presentano nelle stesse posizioni e sono molto simili tra di loro. Per i campioni trattati termicamente, invece, non si osservano particolari picchi fatta eccezione per un piccolo picco endotermico circa alla temperatura di reazione del Nb_3Sn che indica che prima del DSC era presente una piccola porzione di campione che non aveva reagito completamente.

Risulta essere più interessante, quindi, concentrarsi sui primi due campioni i cui grafici presentano picchi. Qui verrà presentato solo uno dei due grafici poiché essi sono praticamente uguali; in particolare, viene presentato quello relativo al filo non deformato e non trattato termicamente (Figura 5.45).

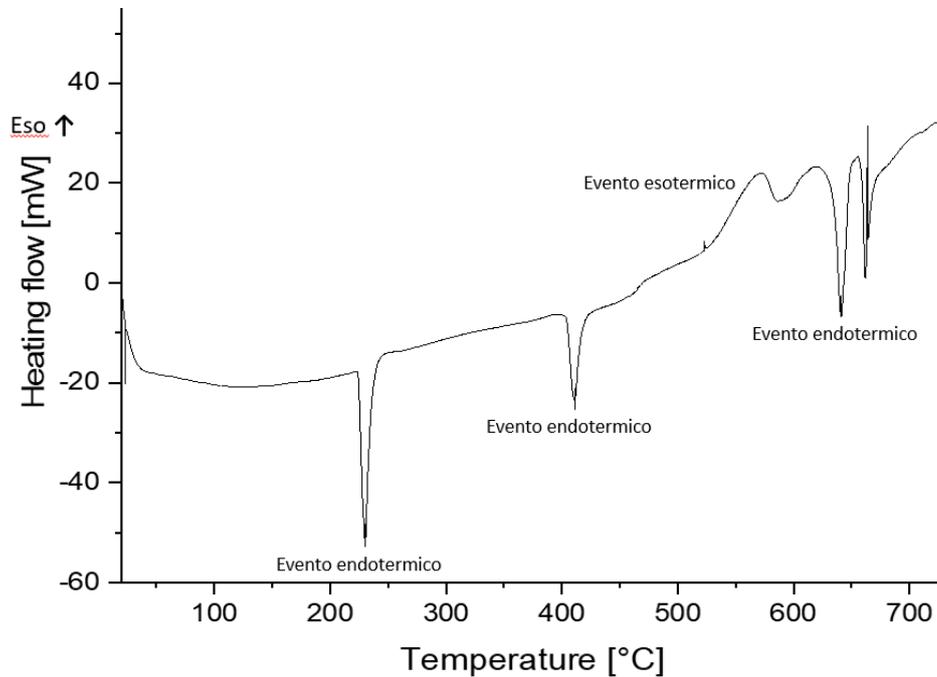


Figura 5.1: Grafico risultante dall'analisi DSC su un filo non trattato e non deformato di FalconD.

Da un confronto con i dati in letteratura ([16], [17]), si possono individuare le trasformazioni che hanno prodotto i picchi:

- Picco endotermico a 230°C: trasformazione eutettica $L \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5(\eta) + (\text{Sn})$
- Picco endotermico a 410°C: trasformazione peritettica $\text{Cu}_6\text{Sn}_5(\eta) \rightarrow \text{Cu}_3\text{Sn}(\epsilon) + L$
- Picco esotermico intorno ai 550°C: possibile formazione della fase NbSn_2 che diventa poi Nb_6Sn_5
- Picco endotermico intorno ai 640 - 660°C: decomposizione delle fasi Cu_3Sn e Nb_6Sn_5 e aumento della fase Nb_3Sn .

Per capire meglio quello che si è formato dopo ogni picco sono state effettuate delle ricotture a diverse temperature scelte arbitrariamente in modo che fossero comprese negli intervalli tra i picchi e dopo ogni picco. Quindi, si è scelto di ricuocere alcuni campioni a 375°C, altri a 435°C, altri ancora a 500°C e infine a 600°C e si sono poi realizzate delle micrografie. I risultati sono riportati nella sezione successiva.

5.2 SEM e Microscopia Ottica

Sono state acquisite micrografie di fili diversi tra loro per tipologia, per deformazione subita o per diverso trattamento termico allo scopo, come già detto in precedenza, di capire quali trasformazioni e degradazioni subisce questo tipo di superconduttore così realizzato. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti per ogni tipo di filo analizzato.

Fili vergine di FalconD, 1 mm di diametro

Per prima cosa sono state osservate struttura e composizione di un filo così come è stato ricevuto, quindi, senza deformazioni applicate e con il trattamento termico ancora da effettuare.

Dalla micrografia ottica (Figura 5.2a) si osserva l'architettura tipica di un filo in Nb₃Sn realizzato con tecnica *Internal tin*: una matrice, all'interno della quale sono dispersi regolarmente con geometria esagonale dei subelementi, a loro volta composti da più di un elemento. Si nota infatti, come ogni subelemento abbia geometria propria: forma pressoché esagonale, con un bordo più scuro e un core interno più chiaro. Nella seconda immagine (Figura 5.2b), la sezione longitudinale ci permette di capire come all'interno del filo i subelementi siano twistati e distorti.

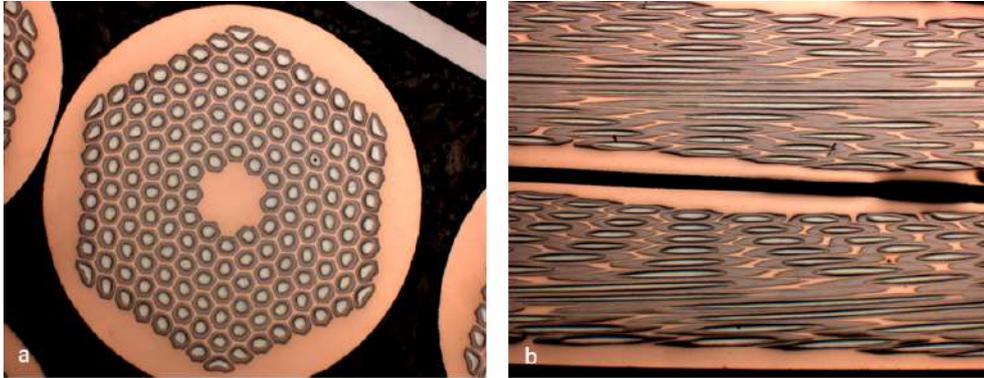


Figura 5.2: Micrografia ottica di un filo in sezione trasversale (a) e longitudinale (b).

Grazie all'uso del microscopio elettronico, si può poi osservare anche la struttura di ogni singolo subelemento e si può, grazie all'analisi EDS abbinata al SEM, ottenere la sua composizione.

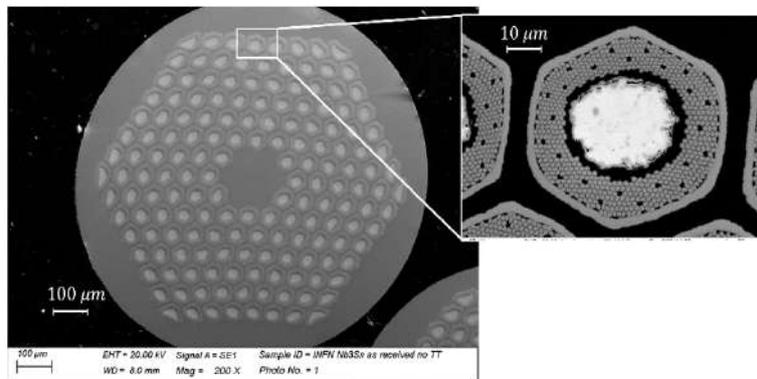


Figura 5.3: Micrografia SEM di un filo con ingrandimento su un subelemento.

L'ingrandimento al SEM (Figura 5.3) mette in evidenza la struttura del subelemento, composto da una barriera esterna, numerosi fili molto sottili disposti regolarmente, una matrice più scura e un core interno. Per verificare la composizione dei vari componenti è stata, quindi, effettuata un'analisi EDS.

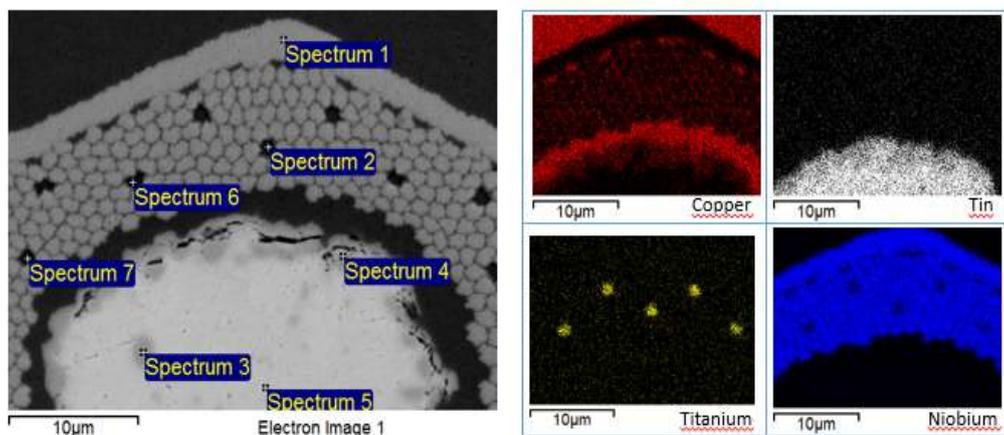


Figura 5.4: Micrografia SEM con indicazione dei punti su cui è stata effettuata l'analisi EDS e mappa a colori che mette in evidenza gli elementi presenti.

| Spectrum | Ti [at.%] | Cu [at.%] | Nb [at.%] | [Sn at.%] |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Spectrum 1 | 0 | 3.2 | 96.8 | 0 |
| Spectrum 2 | 46.7 | 14.1 | 39.1 | 0.1 |
| Spectrum 3 | 0 | 50.5 | 0 | 49.5 |
| Spectrum 4 | 0 | 51.4 | 0.2 | 48.4 |
| Spectrum 5 | 0 | 1 | 0 | 99 |
| Spectrum 6 | 29.7 | 31.1 | 39.2 | 0 |
| Spectrum 7 | 38.8 | 21.4 | 39.7 | 0.1 |

Tabella 5.1: Risultati analisi EDS sull'immagine SEM (Figura 5.4).

Dai risultati ottenuti (Tabella 5.1) si può confermare la tipica composizione di un filo di Nb_3Sn non ancora reagito: filamenti composti da una barriera in niobio, da filamenti in niobio ai quali vengono inframezzati regolarmente dei filamenti di titanio, da una matrice in rame e un nucleo in stagno il tutto immerso in una matrice di rame. Si può notare anche che alcuni elementi hanno già interagito tra di loro. In particolare, lo stagno del nucleo e il rame

della matrice hanno già dato origine all'interfaccia a fenomeni di diffusione e formazione di fasi Sn-Cu (ad esempio, Spettro 4 in tabella 5.1).

La mappa a colori (Figura 5.4) è stata poi realizzata per dare un'idea visiva immediata della distribuzione degli elementi all'interno del filamento.

Cavo Rutherford 11T, fili da 0.7 mm di diametro

Anche per il cavo Rutherford la prima cosa fatta è stata quella di osservare il cavo come è stato consegnato, senza ulteriori deformazioni e trattamenti.

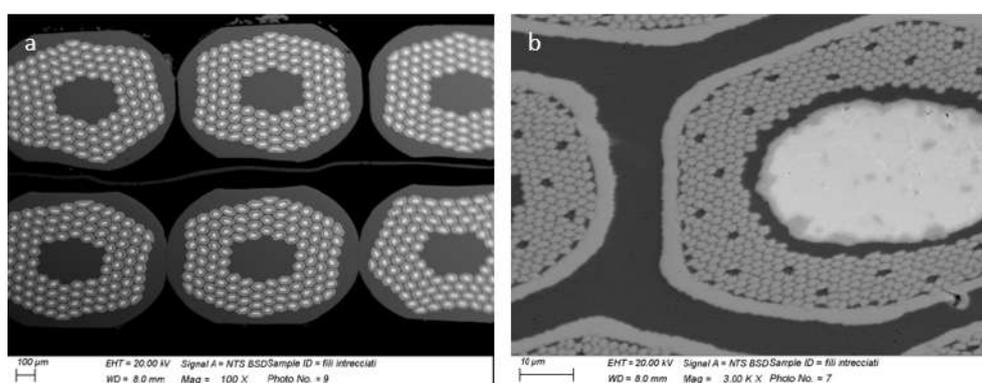


Figura 5.5: Micrografia SEM della sezione del cavo (a) con dettaglio su un subelemento (b).

Dalle immagini acquisite (5.5) è ben evidente come i fili subiscano delle distorsioni dovute proprio alla lavorazione meccanica per creare il cavo Rutherford: sia i singoli fili che i subelementi risultano deformati. In questo caso non è stata effettuata alcuna analisi EDS perché la composizione risulta essere la stessa del filo precedente, nonostante questo sia più sottile e contenga meno subelementi.

Osservando la micrografia della sezione del cavo (Figura 5.5a) si nota che tra i due strati è presente la sottile lamina di acciaio inossidabile utile, come detto nel capitolo sui cavi Rutherford, per ottimizzare le proprietà di trasporto del cavo.

Fili di FalconD, 1 mm di diametro, trattati termicamente

Il passaggio successivo all'osservazione di fili e cavi così come sono stati ricevuti è stato effettuare il trattamento termico su alcuni pezzi di filo per poter capire quello che si verifica a seguito della reazione.

Da una prima osservazione al microscopio ottico (Figura 5.6) è evidente che il trattamento termico ha prodotto dei cambiamenti all'interno dei filamenti. Il nucleo, che prima risultava essere molto chiaro, ad esempio, adesso sono presenti delle porzioni nere.

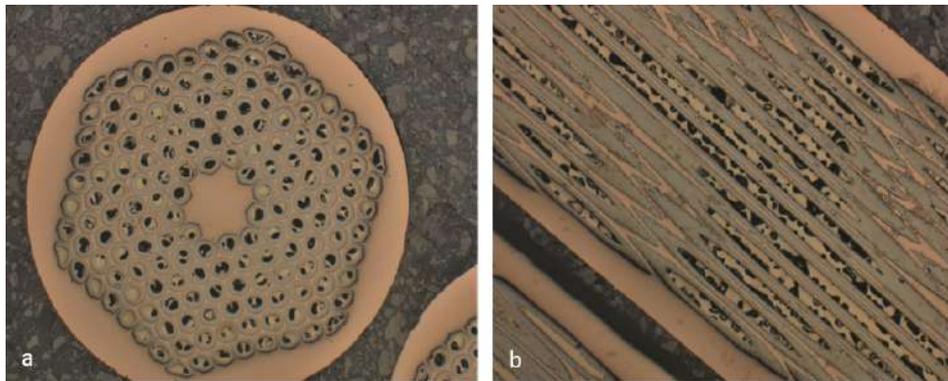


Figura 5.6: Micrografia ottica di un filo trattato termicamente - a) Sezione trasversale, b) Sezione longitudinale.

Per comprendere meglio ciò che è stato prodotto dalla reazione avvenuta in seguito al trattamento termico si è reso necessario l'uso delle analisi SEM-EDS.

Già dalla mappa a colori (Figura 5.7) degli elementi presenti si nota che lo stagno, prima presente al centro, adesso si è distribuito nella zona in cui è presente anche il niobio, lasciando alcuni vuoti (zone nere), dovuti alla diffusione, nel nucleo del filamento. Si può, quindi, ipotizzare che si sia effettivamente formato il Nb_3Sn , cosa che viene confermata dei risultati delle analisi EDS riportati in tabella (Tabella 5.2).

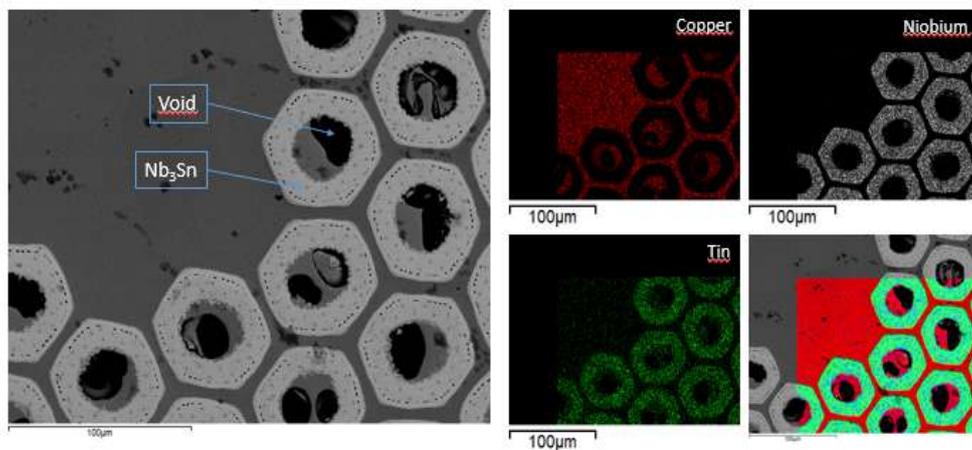


Figura 5.7: Micrografia SEM con indicazione dei punti su cui è stata effettuata l'analisi EDXS e mappa a colori che mette in evidenza gli elementi presenti.

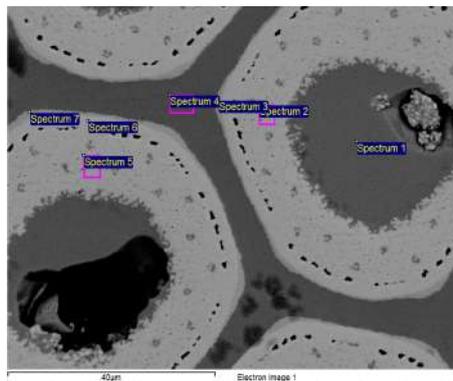


Figura 5.8: Micrografia SEM di un subelemento del filo con indicazione dei punti su cui è stata effettuata l'analisi EDS.

Gli spettri 2 e 5 (Tabella 5.2) mostrano che nel punto in cui prima del trattamento erano presenti i filamenti di Nb, adesso è presente un composto contenente niobio e stagno e che la concentrazione di stagno è pari circa al 22%; ovvero compresa nell'intervallo di composizione della fase Nb_3Sn (19-25% at.).

| Spectrum | Ti [at.%] | Cu [at.%] | Nb [at.%] | [Sn at.%] |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Spectrum 1 | 0 | 96.1 | 0.2 | 3.7 |
| Spectrum 2 | 0.8 | 3.5 | 74.1 | 21.6 |
| Spectrum 3 | 0 | 43.2 | 55.1 | 1.7 |
| Spectrum 4 | 0 | 99.7 | 0 | 0.3 |
| Spectrum 5 | 0.9 | 3.8 | 73.1 | 22.2 |
| Spectrum 6 | 0.1 | 6.0 | 86.4 | 7.6 |
| Spectrum 7 | 0.1 | 99.2 | 0.4 | 0.4 |

Tabella 5.2: Risultati analisi EDS sull'immagine SEM (Figura 5.8).

La conferma che lo stagno è migrato ed ha reagito con il niobio è data anche dal fatto che al centro del filamento sia rimasto un bronzo allo stagno basso legato corrispondente alla soluzione solida, che ha reticolo cfc come il rame e che presenta, quindi, elevata tenacità (Spettro 1, tabella 5.2). Inoltre, in molti subelementi sono presenti i tipici vuoti che si formano durante il trattamento termico dovuti alla diffusione.

Dagli spettri 2 e 5 (Tabella 5.2) si osserva, inoltre, che anche il titanio ha diffuso all'interno del composto andando presumibilmente ad occupare alcuni siti del Nb nel reticolo per poter svolgere la sua funzione di stabilizzazione della fase e innalzamento del campo magnetico critico superiore, come già descritto in precedenza.

Fili di FalconD, 1 mm di diametro, trattati termicamente, poi deformati del 20%

Le immagini acquisite sul campione laminato dopo il trattamento termico sono servite per poter osservare qualitativamente la fragilità della fase Nb₃Sn, già rilevata dal fatto che i fili trattati termicamente si riescano a spezzare con le mani. Dalle immagini acquisite al microscopio ottico (Figura 5.9) si nota,

infatti, come tutti i subelementi presentino evidenti fratture che si estendono in tutto il filo. La matrice di rame e il centro del filamento in bronzo risultano, invece, essere intatti per la loro maggior tenacità. Il filo mantiene così la sua forma, anche se un po' schiacciato dalla laminazione, ma non presenta più la continuità che permette il suo funzionamento come superconduttore.

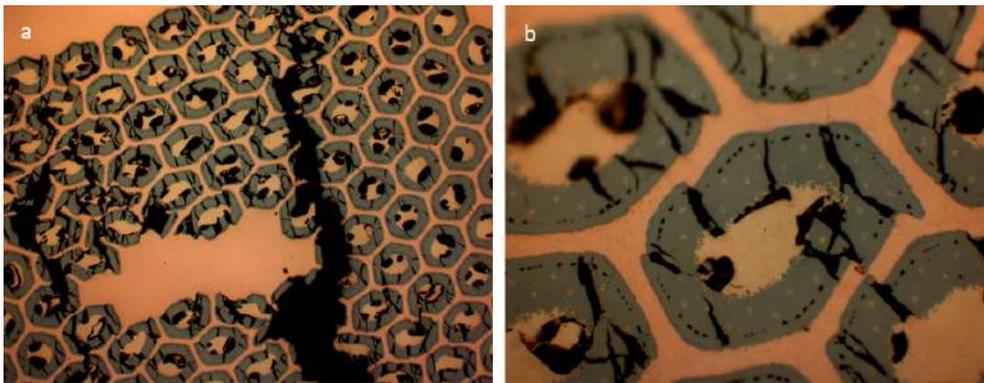


Figura 5.9: Micrografia ottica di una porzione di filo (a) con ingrandimento sui suoi subelementi(b).

Fili di FalconD, 1 mm di diametro, dopo misure con DSC

Dopo aver effettuato le misure al DSC di piccoli estratti di filo, si è cercato di capire a quali eventi fossero legati i picchi risultanti dalla misura al DSC, grazie all'utilizzo di micrografie e analisi EDS.

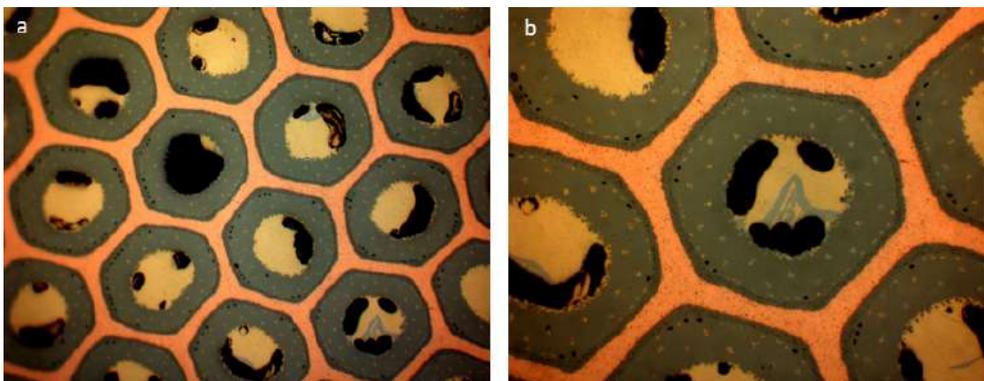


Figura 5.10: Micrografia ottica di una porzione di filo (a) con ingrandimento su un subelemento(b).

Già dalle foto al microscopio ottico e maggiormente da quelle al SEM, è evidente che il riscaldamento dovuto alla misura al DSC abbia comportato un cambiamento all'interno dei filamenti. Si notano, infatti, cambiamenti di colore e la presenza di buchi al centro dei subelementi. Inoltre, in alcuni filamenti si osservano zone più chiare rispetto al grigio più scuro del nucleo dopo trattamento termico (Figura 5.11). Poiché le zone più chiare, con la tecnica degli elettroni retrodiffusi utilizzata, corrispondono a zone in cui sono presenti elementi a peso atomico maggiore, si può ipotizzare che la fase grigio chiaro osservato sia una fase più ricca in stagno. Effettuando le analisi EDS, quindi, si cerca di capire se sia effettivamente così e quale sia la composizione della fase.

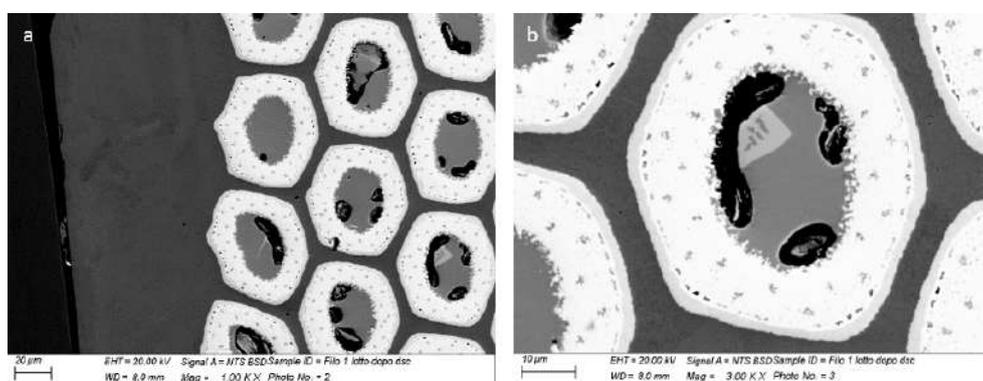


Figura 5.11: Micrografia SEM di subelementi del filo (a) con ingrandimento su un subelemento (b).

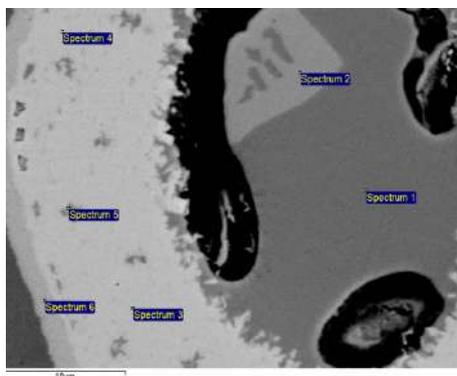


Figura 5.12: Micrografia SEM di un subelemento del filo con indicazione dei punti su cui è stata effettuata l'analisi EDS.

| Spectrum | Ti [at.%] | Cu [at.%] | Nb [at.%] | [Sn at.%] |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Spectrum 1 | 0 | 90.62 | 0 | 9.38 |
| Spectrum 2 | 0 | 78.68 | 0 | 21.32 |
| Spectrum 3 | 1.16 | 2.95 | 73.96 | 21.92 |
| Spectrum 4 | 1.54 | 10.19 | 67.18 | 21.10 |
| Spectrum 5 | 1.03 | 3.96 | 73.61 | 21.40 |
| Spectrum 6 | 0 | 3.54 | 96.46 | 0 |

Tabella 5.3: Risultati analisi EDS sull'immagine SEM (Figura 5.12).

Dai dati dello spettro 2 (Tabella 5.3), si può dedurre che la fase più chiara sia fase Cu-Sn δ . La causa della presenza di questa fase risiede nel fatto che la diffusione dello Sn nel Nb attraverso il Cu è incompleta poiché la cinetica è troppo lenta per permettere la completa formazione di Nb₃Sn durante il tempo di misura. Comunque tutte le trasformazioni previste sono avvenute e c'è stata formazione di Nb₃Sn, come si può vedere dagli spettri 3, 4 e 5 (Tabella 5.3).

Fili vergini di MQXF, 0.85 mm di diametro

Le immagini e le analisi su fili di MQXF così come sono stati ricevuti sono state realizzate per verificarne la struttura.

Osservando ad un basso ingrandimento (Figura 5.13) si può già notare che questo tipo di fili è costituito da un numero minore di subelementi rispetto al filo di FalconD, ma che la struttura interna è comunque la stessa. Si tratta, infatti, di fili realizzati con la stessa tecnica, ovvero la *Internal tin*.

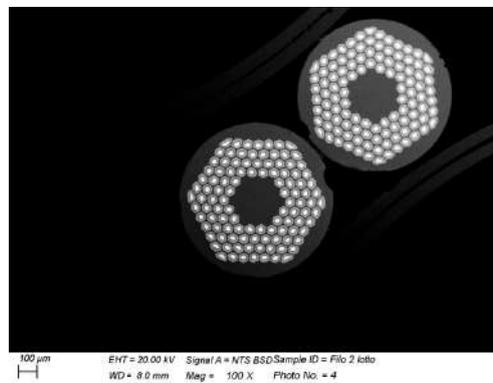


Figura 5.13: Micrografia SEM di due fili.

Ingrandendo maggiormente (Figura 5.14) si può vedere che i subelementi si presentano pressoché identici a quelli dei fili di FalconD: barriera di diffusione in niobio, filamenti di niobio ai quali sono alternati dei filamenti in titanio, matrice di rame e nucleo interno di stagno. Anche in questo caso è presente una piccola quantità di fase Cu-Sn all'interfaccia tra rame e stagno.

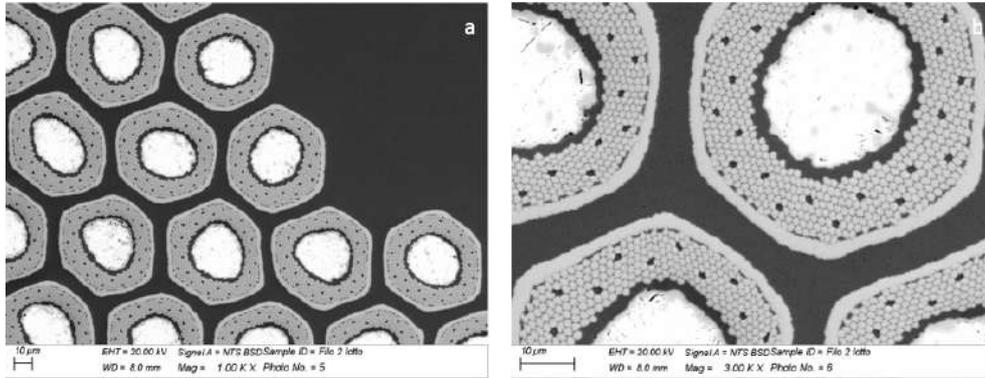


Figura 5.14: Micrografia SEM di subelementi del filo (a) con ingrandimento (b).

Fili di MQXF, 0.85 mm di diametro, trattati termicamente

Il filo di MQXF sono stati, quindi, trattati termicamente per rendere possibile la formazione del Nb_3Sn e osservati per accertare l'avvenuta formazione dell'intermetallico.

Dalle foto al microscopio ottico si nota la presenza di zone di vuoto e di zone in cui il colore è cambiato all'interno del nucleo. Questo porta ad ipotizzare che la reazione sia effettivamente avvenuta. Per confermarlo si procede con l'acquisizione di immagini e analisi al SEM-EDS (Figure 5.16 e 5.17).

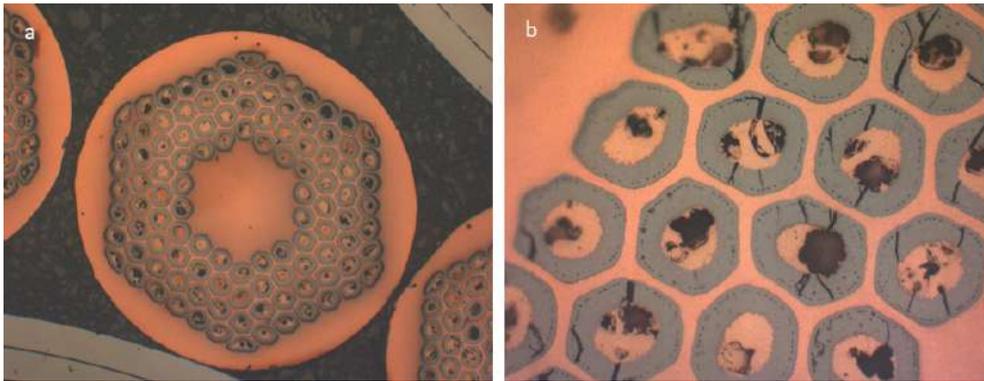


Figura 5.15: Micrografia ottica di un filo (a) con ingrandimento sui suoi subelementi (b).

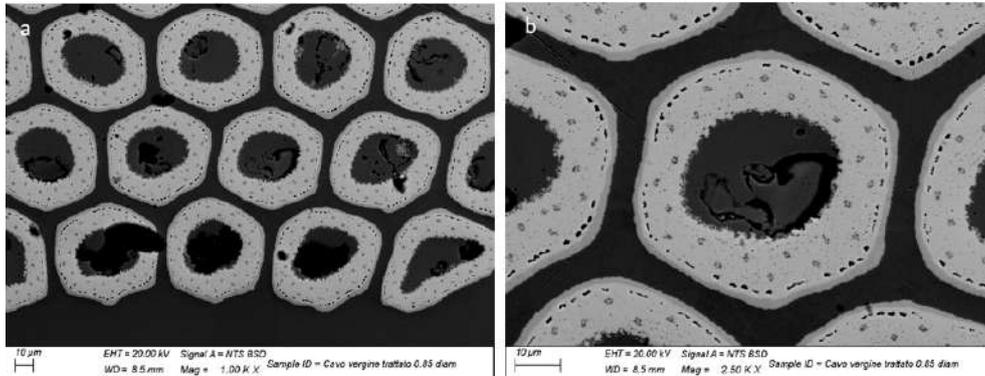


Figura 5.16: Micrografia SEM di subelementi del filo (a) con ingrandimento (b).

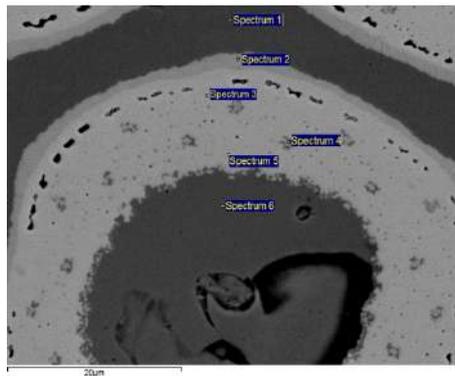


Figura 5.17: Micrografia SEM di un subelemento del filo con indicazione dei punti su cui è stata effettuata l'analisi EDS.

I risultati delle analisi EDS, riportati in tabella (Tabella 5.4), confermano l'avvenuta reazione; la concentrazione percentuale atomica dello stagno nella porzione di filo che dovrebbe contenere il Nb_3Sn (spettri 3 e 5), infatti, è di circa il 21-22%, ovvero compresa nell'intervallo di composizione della fase (19-25% at.). Al centro del filamento (spettro 6), inoltre, lo stagno non è quasi più presente, ma, diffondendo nel niobio, ha lasciato bronzo e vuoti.

| Spectrum | Ti [at.%] | Cu [at.%] | Nb [at.%] | [Sn at.%] |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Spectrum 1 | 0 | 100 | 0 | 0 |
| Spectrum 2 | 0 | 5.43 | 94.57 | 0 |
| Spectrum 3 | 1.20 | 3.28 | 74.42 | 21.1 |
| Spectrum 4 | 1.51 | 49.96 | 36.75 | 11.78 |
| Spectrum 5 | 0 | 6.50 | 71.60 | 21.89 |
| Spectrum 6 | 0 | 97.45 | 0 | 2.55 |

Tabella 5.4: Risultati analisi EDS sull'immagine SEM (Figura 5.17).

Fili estratti da cavo Rutherford di MQXF, 0.85 mm di diametro, trattati termicamente

Fili estratti da un cavo Rutherford sono stati trattati termicamente per verificare quale impatto abbia la deformazione dovuta alla lavorazione meccanica sulla formazione e sulle prestazioni del Nb_3Sn . In particolare, grazie alle micrografie e alle analisi EDS si può valutare se i fili risultino deformati e se il Nb_3Sn si formi.

Le immagini al microscopio ottico (Figura 5.18) mostrano che esiste una certa deformazione del filo e dei subelementi e che la reazione di formazione del Nb_3Sn dovrebbe essere avvenuta: presenza di vuoti e cambiamento di colore al centro dei subelementi.

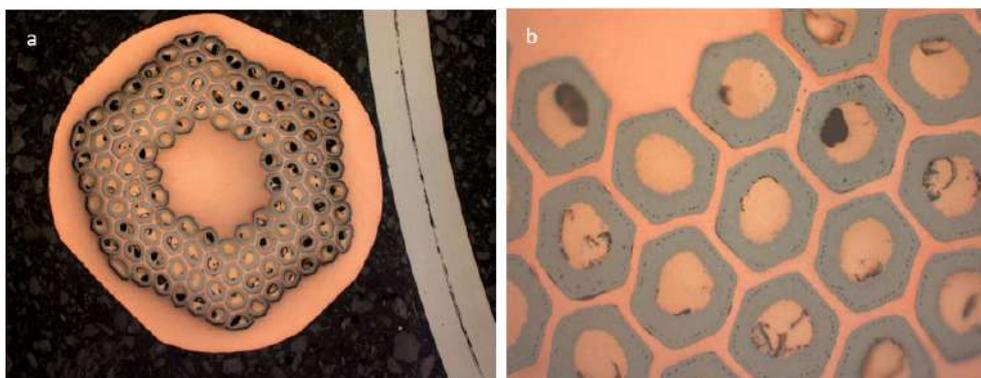


Figura 5.18: Micrografia ottica di un filo (a) con ingrandimento sui suoi subelementi(b).

Le immagini al SEM confermano ciò che si osserva nelle immagini al microscopio ottico e mostrano anche che nella zona in cui normalmente sono presenti solo i filamenti di niobio c'è una densificazione e i fili di niobio risultano praticamente indistinguibili tra loro, segno che si dovrebbe essere formato il Nb₃Sn.

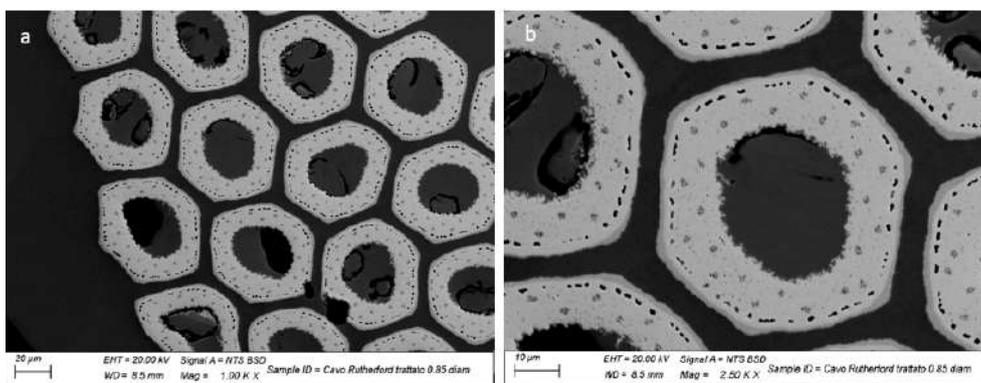


Figura 5.19: Micrografia SEM di subelementi del filo (a) con ingrandimento (b).

La mappa a colori (Figura 5.20) mette in evidenza la presenza dello stagno e del niobio nella stessa zona e cioè nella zona in cui si è formato il Nb₃Sn.

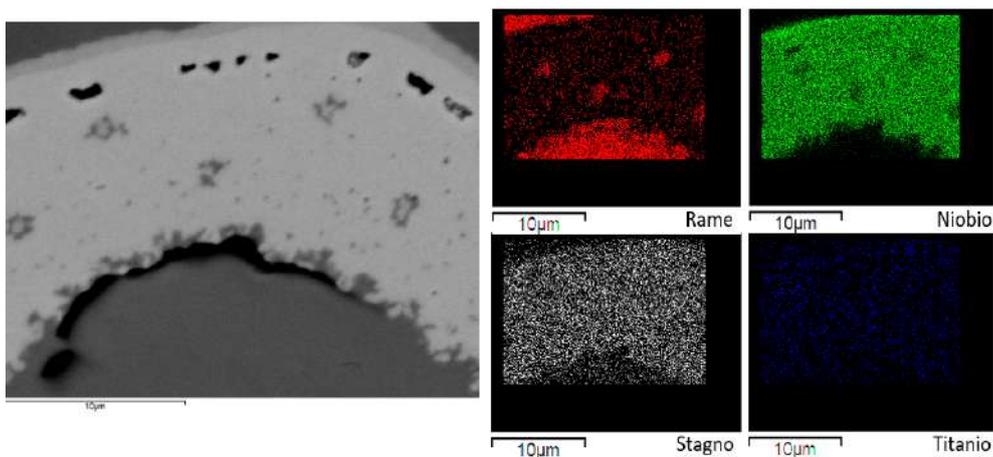


Figura 5.20: Micrografia SEM con mappa a colori che mette in evidenza gli elementi presenti.

Fili di MQXF, 0.85 mm di diametro, deformati opportunamente, trattati termicamente

Dopo aver osservato l'effetto della deformazione dovuta alla realizzazione del cavo Rutherford, si procede con l'analisi dell'effetto di deformazioni opportunamente applicate per simulare le conseguenze di possibili stress applicati ai fili. In particolare, i fili sono stati laminati al 5%, 15% e 25%.

Laminati al 5%

In questi fili si nota che sono presenti vuoti e cambiamento di colore dovuti all'avvenuta reazione e che sia i subelementi che i fili stessi sono poco deformati. La deformazione imposta, infatti, non è particolarmente elevata. (Figure 5.21 e 5.22).

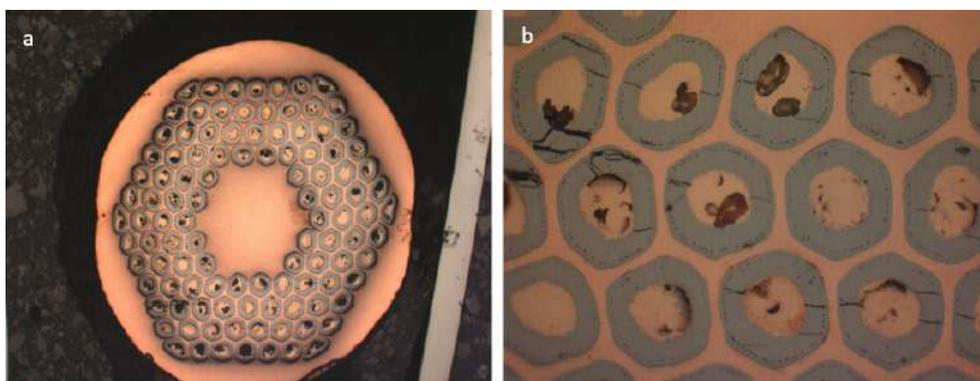


Figura 5.21: Micrografia ottica di un filo (a) con ingrandimento sui suoi subelementi(b).

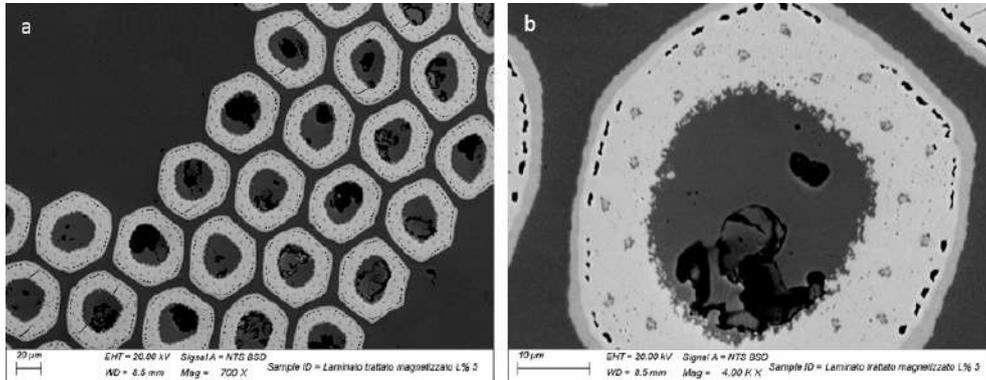


Figura 5.22: Micrografia SEM di un filo (a) con ingrandimento sui suoi subelementi(b).

Viene, quindi, eseguita un'analisi EDS su un singolo subelemento che conferma che il Nb_3Sn si è formato.

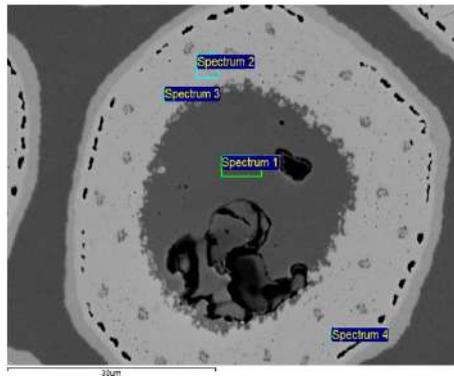


Figura 5.23: Micrografia SEM di un subelemento del filo con indicazione dei punti su cui è stata effettuata l'analisi EDXS.

Osservando i risultati delle analisi (Tabella 5.5) si nota che il Nb_3Sn si è formato (Spettri 2 e 4), ma che nella zona più vicina al centro è ancora presente una fase intermedia Cu-Nb-Sn (Spettro 3). Probabilmente, c'è stato qualche fattore esterno che non ha consentito la completa formazione del Nb_3Sn .

| Spectrum | Ti [at.%] | Cu [at.%] | Nb [at.%] | [Sn at.%] |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Spectrum 1 | 0 | 97.80 | 0 | 2.20 |
| Spectrum 2 | 1.16 | 5.10 | 71.99 | 21.75 |
| Spectrum 3 | 2.30 | 28.54 | 53.23 | 15.93 |
| Spectrum 4 | 1.73 | 3.73 | 70.93 | 23.02 |

Tabella 5.5: Risultati analisi EDS sull'immagine SEM (Figura 5.23).

Laminati al 15%

I fili laminati al 15%, prevedibilmente, risultano essere maggiormente deformati, soprattutto ai bordi. Anche in questo caso si osserva la formazione di vuoti, il cambiamento di colore al centro e la densificazione della zona dei filamenti di niobio (Figure 5.24 e 5.25).

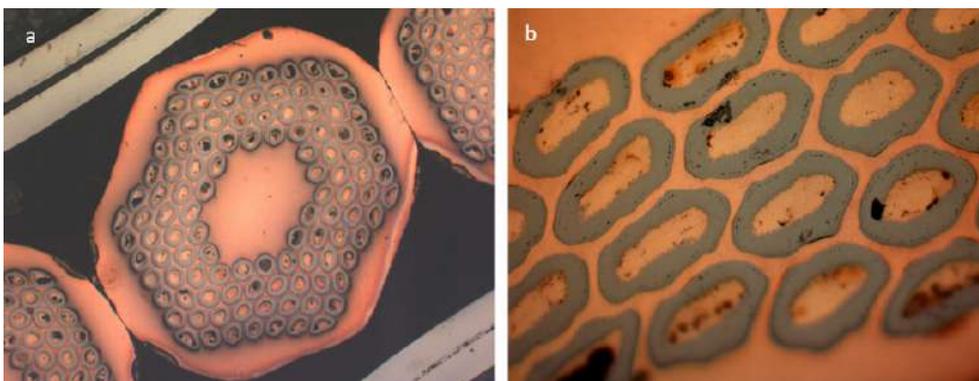


Figura 5.24: Micrografia ottica di un filo (a) con ingrandimento sui suoi subelementi(b).

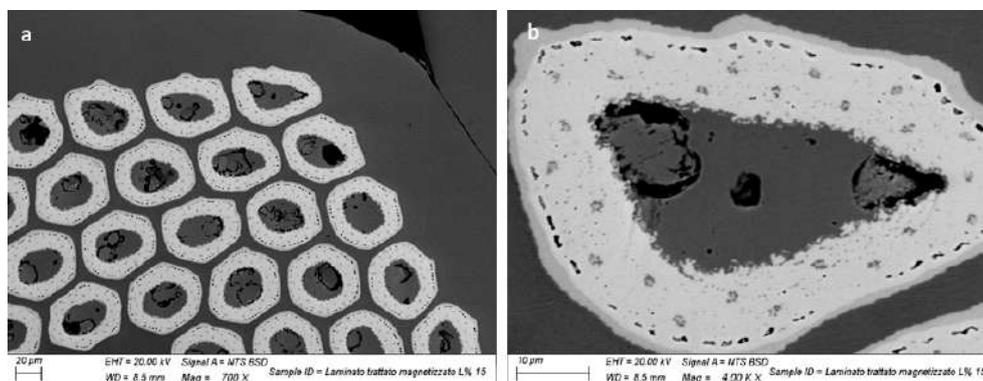


Figura 5.25: Micrografia SEM di un filo (a) con ingrandimento sui suoi subelementi(b).

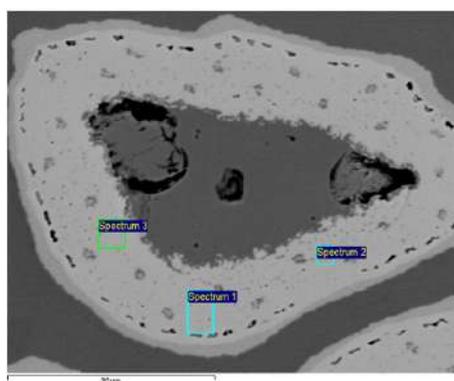


Figura 5.26: Micrografia SEM di un subelemento del filo con indicazione dei punti su cui è stata effettuata l'analisi EDXS.

Dalle analisi EDS (Tabella 5.6) si osserva, inoltre, che in questo caso la reazione di formazione del Nb_3Sn è avvenuta completamente: in tutti e tre i punti in cui è stata eseguita l'analisi la concentrazione di Sn è circa pari al 22% at. (Spettri 1, 2 e 3).

| Spectrum | Ti [at.%] | Cu [at.%] | Nb [at.%] | [Sn at.%] |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Spectrum 1 | 0 | 4.01 | 74.09 | 21.90 |
| Spectrum 2 | 1.08 | 7.09 | 70.33 | 21.50 |
| Spectrum 3 | 1.10 | 3.42 | 73.96 | 21.51 |

Tabella 5.6: Risultati analisi EDS sull'immagine SEM (Figura 5.26).

Laminati al 25%

Nel caso dei fili laminati al 25% si osserva un'importante deformazione sia del filo in sé (Figura 5.27a) sia dei subelementi (Figure 5.27b e 5.28). Anche in questo caso, sia dalle immagini al microscopio ottico sia da quelle al SEM, si può ipotizzare l'avvenuta reazione di formazione del Nb₃Sn.

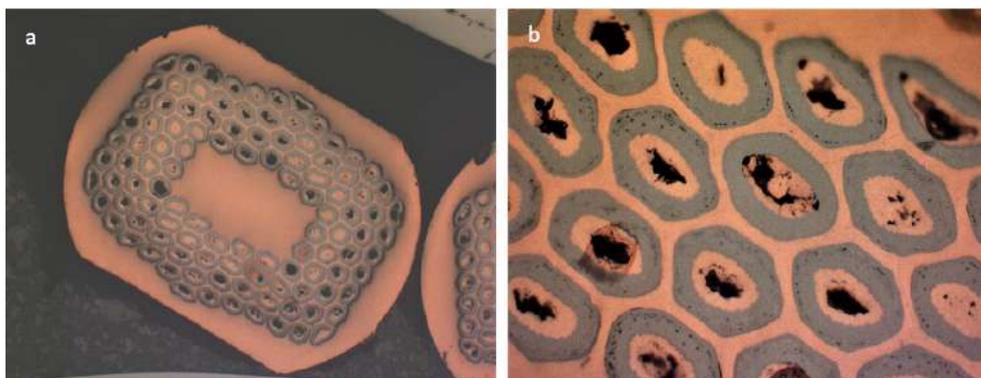


Figura 5.27: Micrografia ottica di un filo (a) con ingrandimento sui suoi subelementi(b).

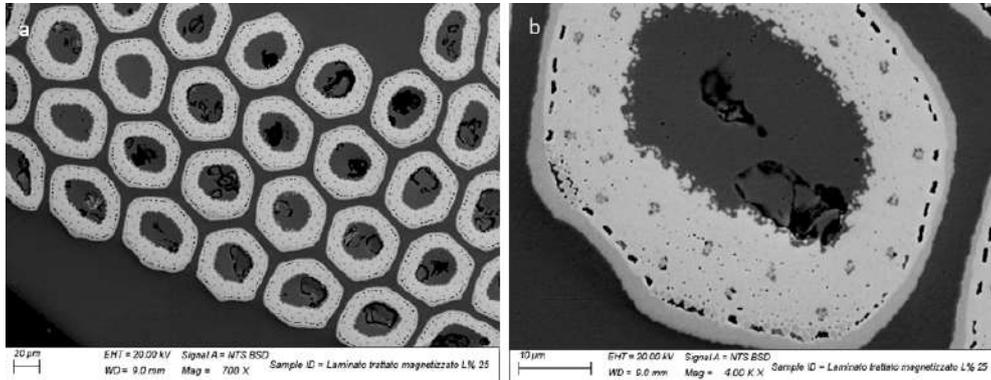


Figura 5.28: Micrografia SEM di un filo (a) con ingrandimento sui suoi subelementi(b).

Per capire se sia vero quanto ipotizzato viene eseguita, anche in questo caso, l'analisi EDS che conferma la formazione del Nb_3Sn (Tabella 5.7).

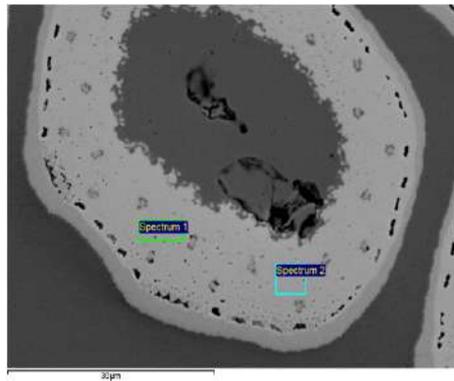


Figura 5.29: Micrografia SEM di un subelemento del filo con indicazione dei punti su cui è stata effettuata l'analisi EDXS.

Fili di FalconD, 1 mm di diametro, ricotti a temperature intermedie

I campioni di cui seguono immagini e analisi sono stati realizzati per capire le trasformazioni corrispondenti ai picchi nel diagramma risultante dall'analisi al

| Spectrum | Ti [at.%] | Cu [at.%] | Nb [at.%] | [Sn at.%] |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Spectrum 1 | 1.34 | 3.26 | 74.00 | 21.40 |
| Spectrum 2 | 1.04 | 3.85 | 73.65 | 21.46 |

Tabella 5.7: Risultati analisi EDS sull'immagine SEM (Figura 5.29).

DSC. Le temperature alle quali sono avvenute le ricotture sono, quindi, state decise arbitrariamente prendendo le temperature subito dopo ogni picco, come detto precedentemente.

Ricottura a 375°C

Dopo aver mantenuto il campione a 375°C per circa un giorno, si notano, sia nelle immagini al microscopio ottico che in quelle al SEM, alcune zone più scure nel nucleo dei subelementi dovute presumibilmente alla formazione di una fase Cu-Sn (Figure 5.30 e 5.31).

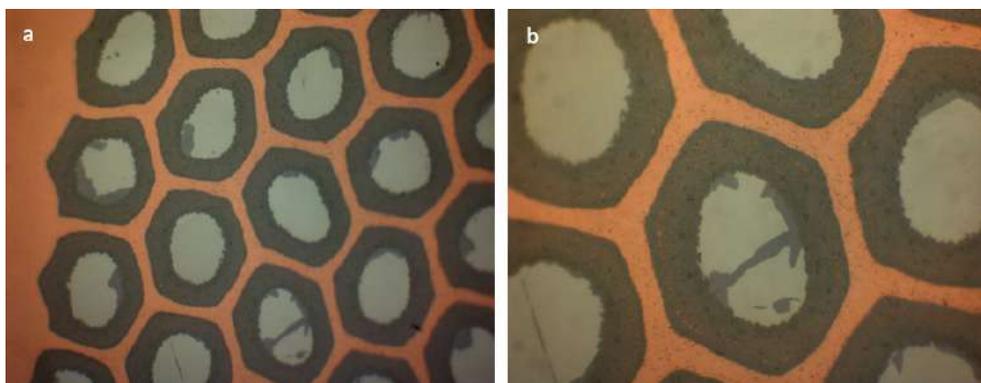


Figura 5.30: Micrografia ottica di una porzione di filo (a) con ingrandimento su un subelemento(b).

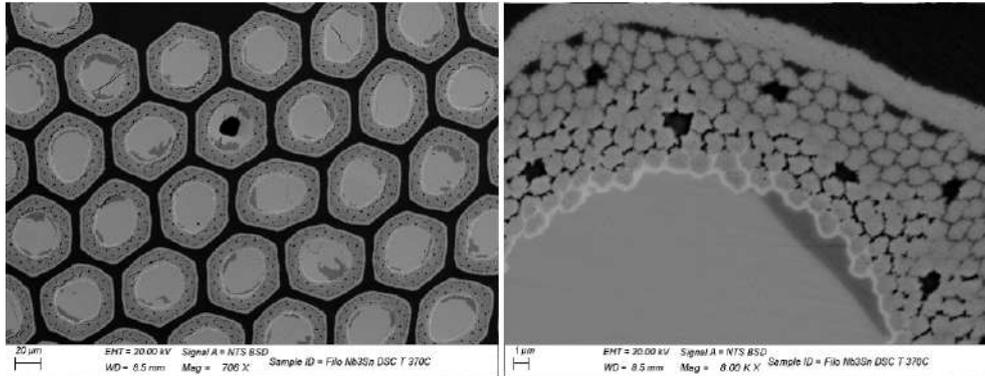


Figura 5.31: Micrografia SEM di un filo (a) con ingrandimento sui suoi subelementi(b).

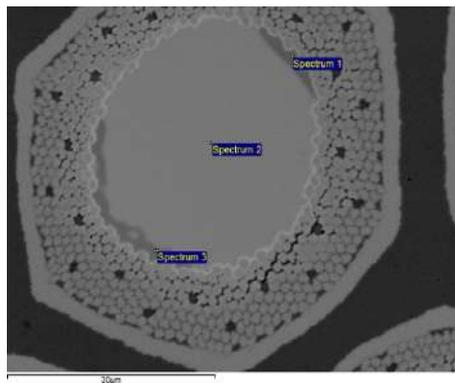


Figura 5.32: Micrografia SEM di un subelemento del filo con indicazione dei punti su cui è stata effettuata l'analisi EDXS.

Analizzando con l'EDS le zone del nucleo, ovvero quelle interessate dalle trasformazioni di fase, si vede come la zona più scura sia una fase Cu-Sn ricca in rame, mentre quella chiara abbia concentrazioni percentuali atomiche di rame e stagno simili (Tabella 5.8). Da un confronto con il diagramma di fase Cu-Sn si identificano, quindi, le fasi ϵ , Cu_3Sn (Spettro 1 e 3), e η , Cu_6Sn_5 (Spettro 2).

Si nota anche che a questa temperatura né lo stagno, né il rame interagiscono ancora con il niobio, anche se inizia a vedersi la formazione di un'interfaccia di diffusione nella zona di confine.

| Spectrum | Cu [at.%] | [Sn at.%] |
|------------|-----------|-----------|
| Spectrum 1 | 72.75 | 27.25 |
| Spectrum 2 | 54.04 | 45.96 |
| Spectrum 3 | 72.92 | 27.08 |

Tabella 5.8: Risultati analisi EDS sull'immagine SEM (Figura 5.32).

Ricottura a 435°C

All'interno dei subelementi dei fili ricotti fino a 435°C iniziano a vedersi più zone di colorazione diversa (Figure 5.33 e 5.34a) e, in particolare, si verifica la formazione di grani di forma regolare all'interfaccia Nb-Cu-Sn (5.34b).

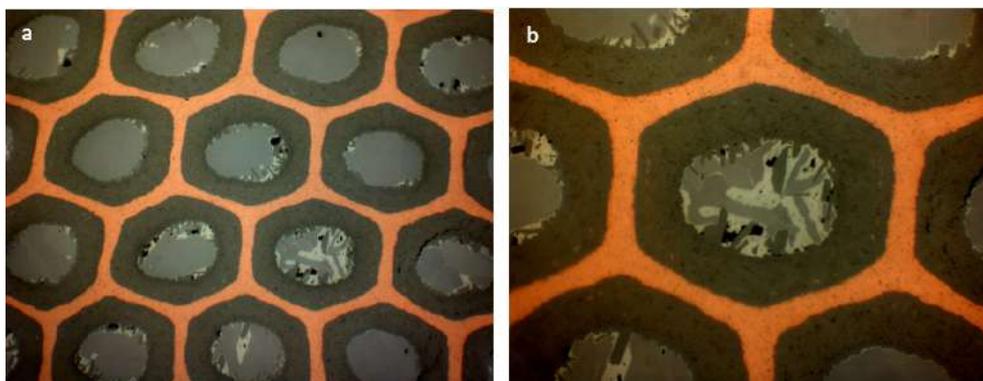


Figura 5.33: Micrografia ottica di una porzione di filo (a) con ingrandimento su un subelemento(b).

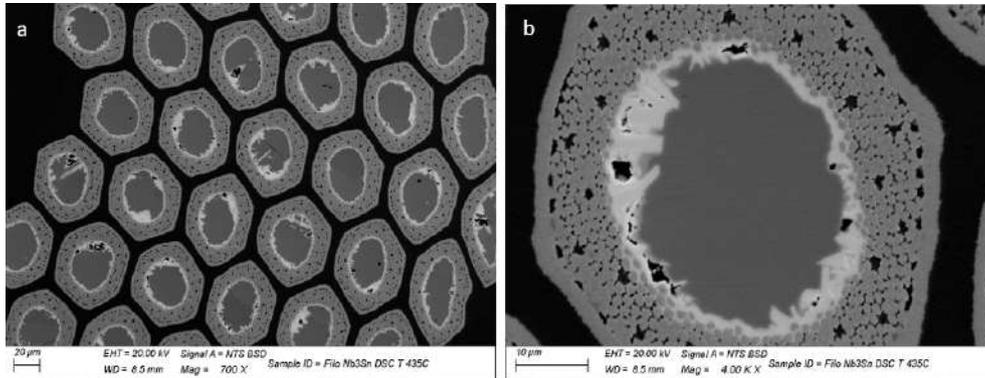


Figura 5.34: Micrografia SEM di un filo (a) con ingrandimento sui suoi subelementi(b).

La mappa a colori (Figura 5.35) rivela che nella zona dei grani si ha la presenza di stagno e di niobio. Si ipotizza, quindi, la formazione di una fase già Nb-Sn non ancora corrispondente a quella Nb₃Sn. Per comprendere meglio la composizione si effettuano, allora, le analisi EDS.

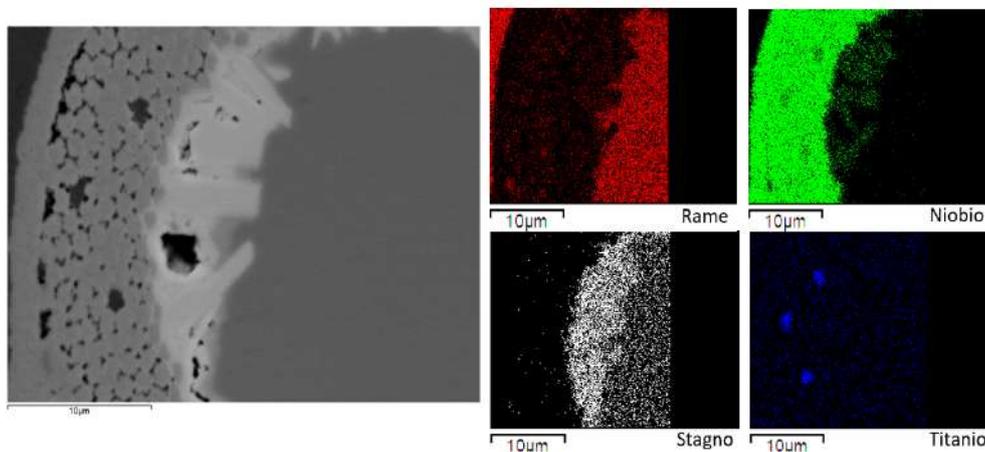


Figura 5.35: Micrografia SEM di un subelemento del filo con mappa a colori che mette in evidenza gli elementi presenti.

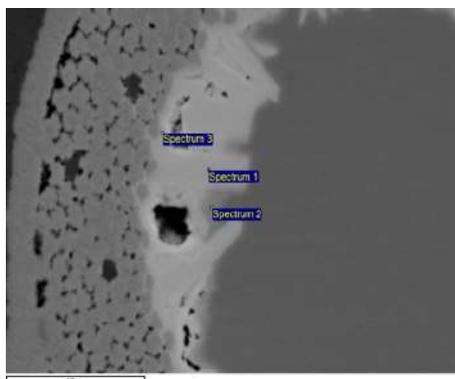


Figura 5.36: Micrografia SEM di un subelemento del filo con indicazione dei punti su cui è stata effettuata l'analisi EDXS.

Dalle composizioni risultanti dall'analisi (Tabella 5.9), si comprende meglio che i grani formati sono composti sì da niobio e stagno, ma anche, in più piccola percentuale, da rame (Spettri 1 e 3); a questa temperatura, quindi, si è già formata la fase ternaria Cu-Nb-Sn. Inoltre, è presente comunque una fase Cu-Sn più scura (Spettro 2) rispetto a quella ternaria e la zona più lontano dal nucleo non ha ancora iniziato a reagire.

| Spectrum | Cu [at.%] | Nb [at.%] | [Sn at.%] |
|------------|-----------|-----------|-----------|
| Spectrum 1 | 12.25 | 22.91 | 64.84 |
| Spectrum 2 | 53.00 | 0.17 | 46.83 |
| Spectrum 3 | 5.24 | 51.00 | 43.76 |

Tabella 5.9: Risultati analisi EDS sull'immagine SEM (Figura 5.36).

Ricottura a 500°C

Le immagini al microscopio ottico (Figura 5.37) e quelle al SEM a più basso ingrandimento (Figura 5.38a) mostrano una situazione apparentemente simile a quella che si ha dopo la ricottura a 435°C: presenza di grani più scuri all'interno dei subelementi. In realtà, andando a maggior ingrandimento (Figure

5.38b e 5.39), si osserva che i grani di fase ternaria non sono più di un colore uniforme, ma risultano screziati.

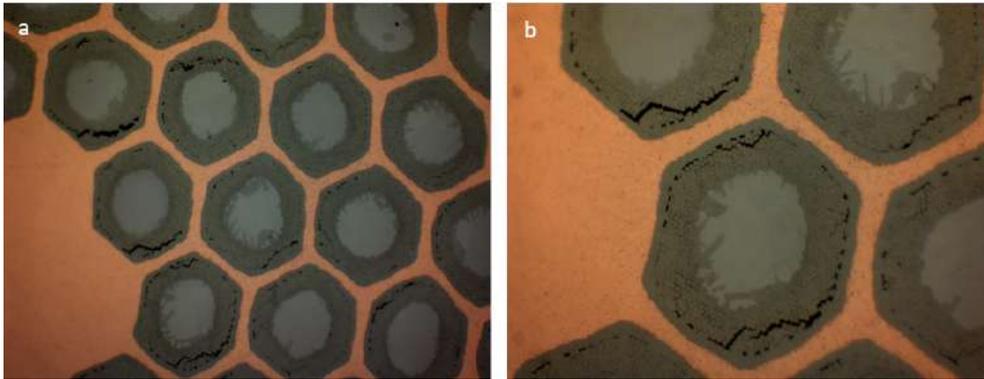


Figura 5.37: Micrografia ottica di una porzione di filo (a) con ingrandimento su un subelemento(b).

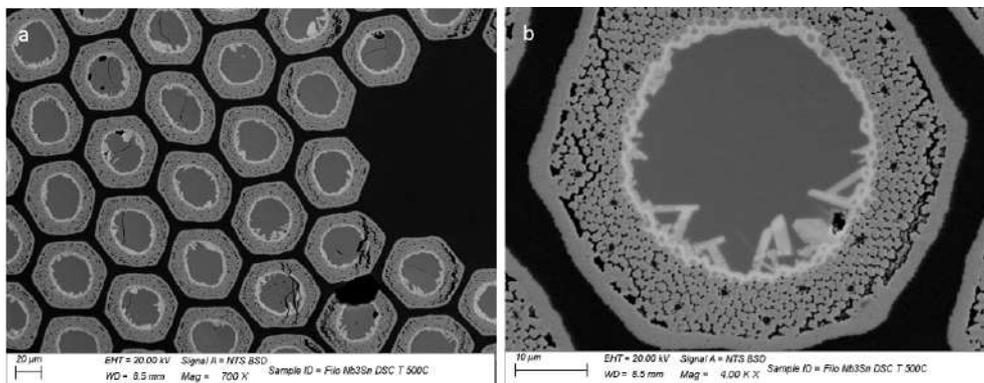


Figura 5.38: Micrografia SEM di un filo (a) con ingrandimento sui suoi subelementi(b).

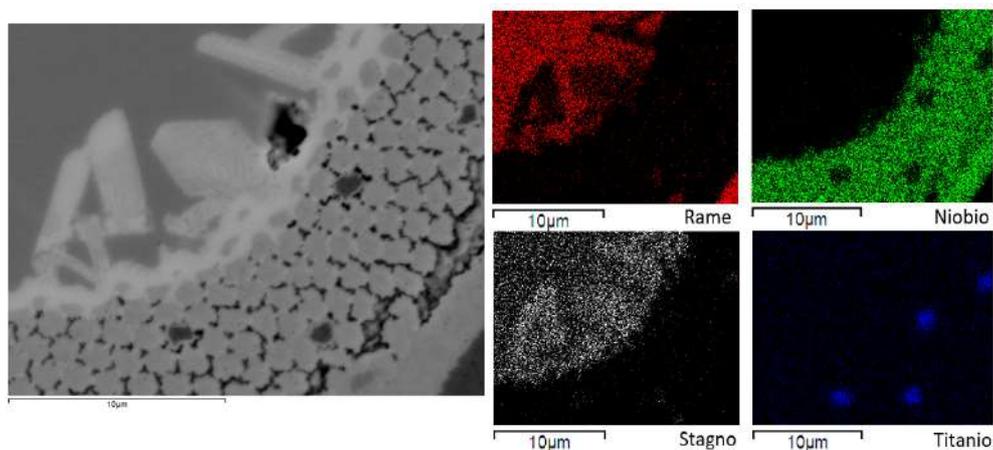


Figura 5.39: Micrografia SEM di un subelemento del filo con mappa a colori che mette in evidenza gli elementi presenti.

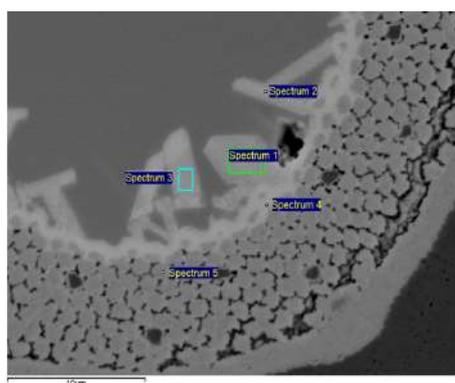


Figura 5.40: Micrografia SEM di un subelemento del filo con indicazione dei punti su cui è stata effettuata l'analisi EDXS.

L'analisi (Tabella 5.10) rivela che i grani sono composti da una fase ternaria Cu-Sn-Nb con quantità di Nb e Cu simili e prevalenza di Sn (Spettri 1, 2 e 3) e che oltre la zona dei grani, lo stagno è riuscito a diffondere tra i filamenti di niobio e sta iniziando a formarsi una fase Sn-Nb (Spettro 4). La zona più distante dai grani è, invece, composta ancora principalmente da niobio, sebbene sia comunque già presente una piccola percentuale di stagno (Spettro 5).

| Spectrum | Cu [at.%] | Nb [at.%] | [Sn at.%] |
|------------|-----------|-----------|-----------|
| Spectrum 1 | 27.29 | 21.49 | 51.21 |
| Spectrum 2 | 25.02 | 19.78 | 55.20 |
| Spectrum 3 | 26.11 | 22.16 | 51.74 |
| Spectrum 4 | 2.29 | 41.82 | 55.89 |
| Spectrum 5 | 2.11 | 92.45 | 5.43 |

Tabella 5.10: Risultati analisi EDS sull'immagine SEM (Figura 5.40).

Ricottura a 600°C

Dopo il trattamento a 600°C, si nota, già dalle immagini al microscopio ottico (Figura 5.41e ancora di più da quelle al SEM (Figura 5.42), che i grani presenti a 435°C e a 500°C sono ora molto più piccoli o quasi del tutto scomparsi e che si sono formati all'interno del nucleo alcuni buchi. Si osserva anche che sono presenti zone chiare attorno ai filamenti di niobio più vicini al centro, dovute, presumibilmente, alla presenza dello stagno.

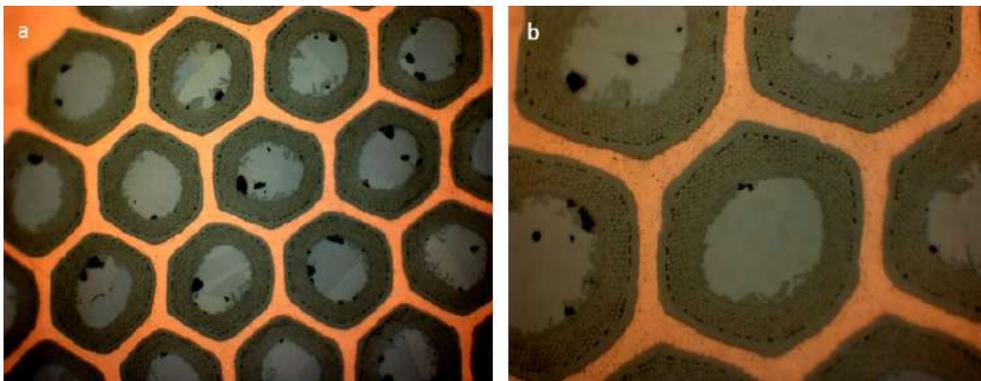


Figura 5.41: Micrografia ottica di una porzione di filo (a) con ingrandimento su un subelemento(b).

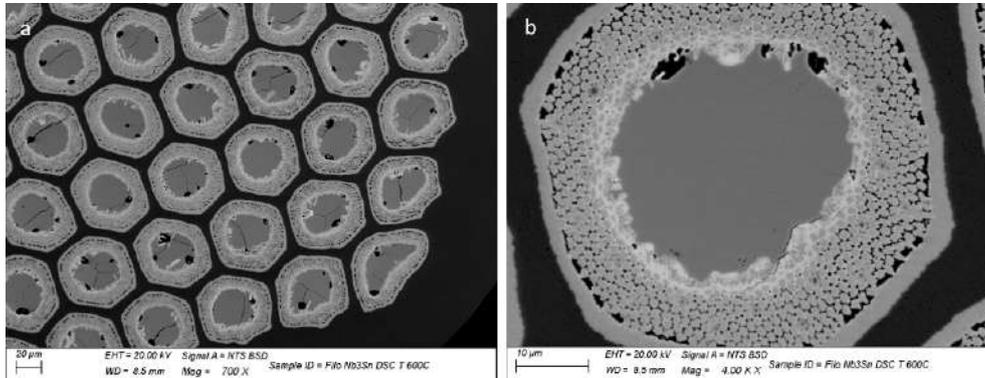


Figura 5.42: Micrografia SEM di un filo (a) con ingrandimento sui suoi subelementi(b).

Inoltre, dalla mappa a colori (Figura 5.43) risulta evidente che lo stagno abbia diffuso quasi in tutta la zona occupata dal niobio e, in modo particolare, sia concentrato nelle zone che originariamente erano occupate dai filamenti di titanio, che, probabilmente, ha iniziato anch'esso a migrare.

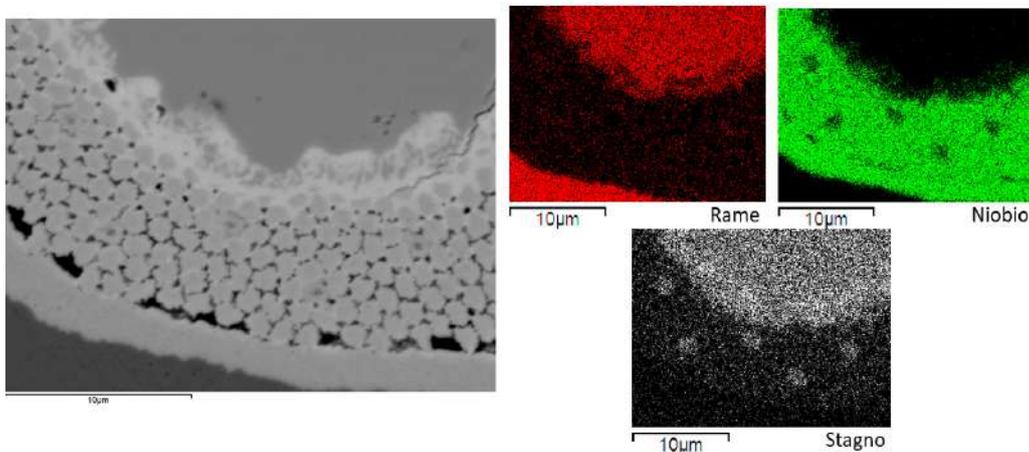


Figura 5.43: Micrografia SEM di un subelemento del filo con mappa a colori che mette in evidenza gli elementi presenti.

L'analisi EDS permette, infine, di individuare nella zona centrale più scura ancora presenza di fase Cu-Sn, riconducibile alla fase Cu-Sn ϵ (Spettro 1) e

nella zona all'interfaccia la fase ternaria Cu-Sn-Nb (Spettri 2 e 3) che si sta, però, trasformando lasciando lo stagno libero di reagire solo con il niobio per formare poi Nb₃Sn. In particolare la fase la cui composizione è indicata nello spettro 2 è identificabile con la fase Nb₆Sn₅, che dovrebbe essere precursore di Nb₃Sn.

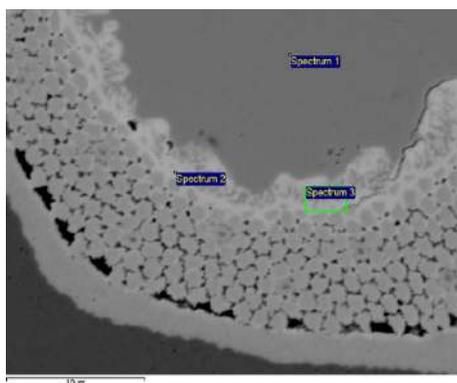


Figura 5.44: Micrografia SEM di un subelemento del filo con indicazione dei punti su cui è stata effettuata l'analisi EDXS.

| Spectrum | Cu [at.%] | Nb [at.%] | [Sn at.%] |
|------------|-----------|-----------|-----------|
| Spectrum 1 | 73.75 | 0 | 26.25 |
| Spectrum 2 | 5.45 | 55.11 | 39.44 |
| Spectrum 3 | 28.63 | 33.51 | 37.86 |

Tabella 5.11: Risultati analisi EDS sull'immagine SEM (Figura 5.44).

Fili estratti da cavo Rutherford 11T, 0.7 mm di diametro dopo analisi DSC

Ad una prima osservazione al microscopio ottico (Figura 5.45) è ben visibile il tipico aspetto di un filo che ha subito trattamento termico e formazione

conseguente di Nb₃Sn. In realtà, andando ad ingrandimento maggiore, grazie all'utilizzo del microscopio elettronico (Figura 5.46), si nota che all'interfaccia con il nucleo è presente qualche fase diversa da quelle che si hanno quando il trattamento termico è completo. Questo avviene perché, come spiegato già nella descrizione del filo di FalconD non deformato e non trattato dopo DSC, il tempo al quale il campione rimane ad alta temperatura non è sufficiente per permettere la completa formazione del Nb₃Sn.

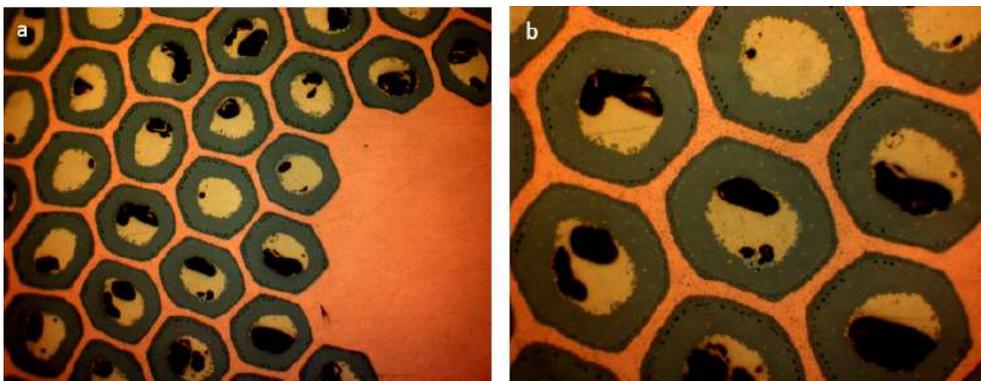


Figura 5.45: Micrografia ottica di una porzione di filo (a) con ingrandimento su un subelemento(b).

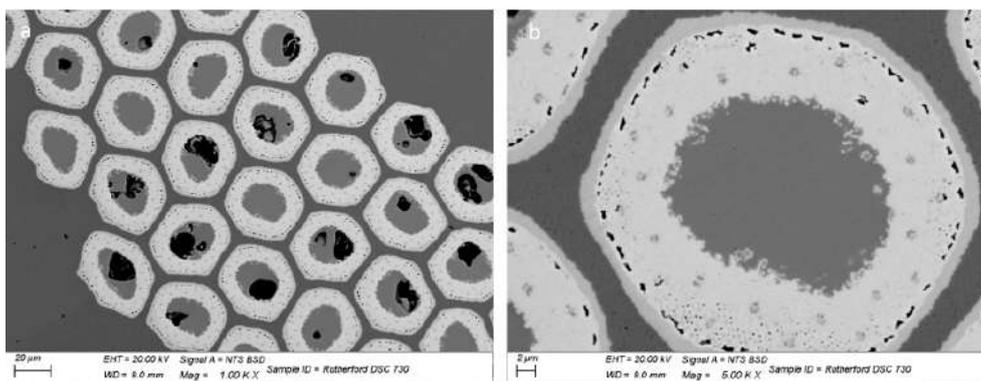


Figura 5.46: Micrografia SEM di una porzione di filo (a) con ingrandimento su un subelemento(b).

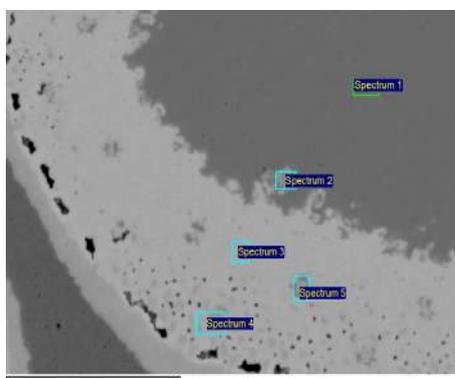


Figura 5.47: Micrografia SEM di un subelemento del filo con indicazione dei punti su cui è stata effettuata l'analisi EDXS.

La presenza di questa fase intermedia è confermata anche dai risultati dell'analisi EDS (Tabella 5.12). Nella zona all'interfaccia (Spettro 2) si osserva la presenza di una fase ternaria Cu-Sn-Nb, con elevato contenuto di rame che indica proprio che la fase ternaria sta scomparendo per lasciare spazio al Nb_3Sn . Si può, poi, osservare che la formazione di quest'ultimo è avvenuta nella zona più vicina al nucleo (Spettro 3), mentre nella zona più esterna e in quella originariamente occupata dal titanio (Spettri 4 e 5) la reazione non è del tutto completa e si ha ancora presenza di titanio e di rame, proveniente dalla matrice.

| Spectrum | Ti [at.%] | Cu [at.%] | Nb [at.%] | [Sn at.%] |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Spectrum 1 | 0 | 92.33 | 0 | 7.67 |
| Spectrum 2 | 0 | 64.18 | 23.07 | 12.74 |
| Spectrum 3 | 0.93 | 4.04 | 72.43 | 22.60 |
| Spectrum 4 | 4.37 | 11.47 | 66.44 | 17.72 |
| Spectrum 5 | 2.06 | 32.66 | 48.86 | 16.42 |

Tabella 5.12: Risultati analisi EDS sull'immagine SEM (Figura 5.47).

Fili di FalconD, 1 mm di diametro, trattati termicamente, dopo analisi DSC

Le immagini al microscopio ottico (Figura 5.48) e al SEM a ingrandimento minore (Figura 5.49a) mostrano, anche in questo caso, il tipico aspetto di un filo nel quale è avvenuta la reazione.

Tuttavia da un ingrandimento maggiore (Figura 5.49b) e poi dall'analisi EDS (Figura 5.50 e Tabella 5.13) si evince che la reazione è avvenuta (Spettri 2, 3 e 4), ma non è ancora completa, soprattutto nella zona in origine occupata dal titanio del subelemento (Spettro 5). Come ulteriore dimostrazione del fatto che la reazione sia incompleta si possono ancora distinguere i filamenti di niobio che sono, di norma, indistinguibili in un filo reagito completamente.

Il fatto che il trattamento termico non abbia portato ad una reazione completa, come avvenuto negli altri casi, fa pensare che qualche fattore esterno, che, però, non è stato individuato, possa aver disturbato leggermente il processo.

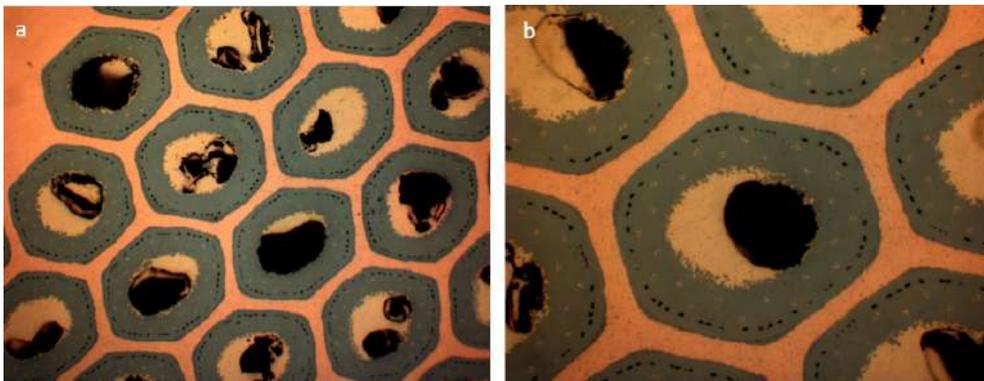


Figura 5.48: Micrografia ottica di una porzione di filo (a) con ingrandimento su un subelemento(b).

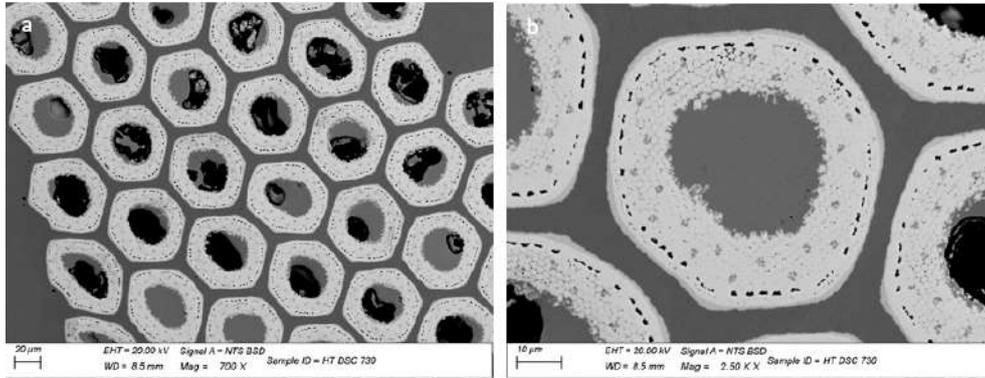


Figura 5.49: Micrografia SEM di una porzione di filo (a) con ingrandimento su un subelemento(b).

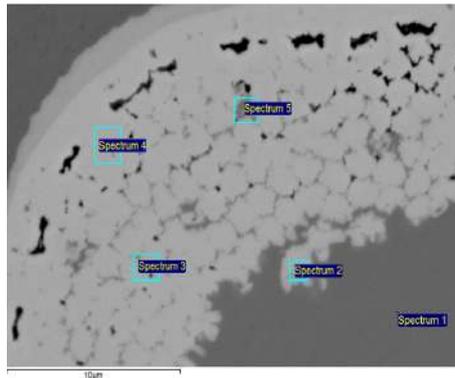


Figura 5.50: Micrografia SEM di un subelemento del filo con indicazione dei punti su cui è stata effettuata l'analisi EDXS.

5.3 Misure di Magnetizzazione

Il grafico (Figura 5.51) ottenuto dalle misure di magnetizzazione mostra per tutti i campioni il ciclo tipico dei superconduttori. Dall'analisi dei cicli d'isteresi sarebbe possibile stimare la densità di corrente critica. Tuttavia, quelli

| Spectrum | Ti [at.%] | Cu [at.%] | Nb [at.%] | [Sn at.%] |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Spectrum 1 | 0 | 95.1 | 0 | 4.9 |
| Spectrum 2 | 0 | 10.92 | 67.37 | 21.71 |
| Spectrum 3 | 0 | 7.83 | 71.09 | 21.08 |
| Spectrum 4 | 0 | 2.97 | 74.46 | 22.57 |
| Spectrum 5 | 3.08 | 38.99 | 43.34 | 14.59 |

Tabella 5.13: Risultati analisi EDS sull'immagine SEM (Figura 5.50).

presentati sono i risultati delle prime misure e non è stato possibile dai dati disponibili ottenere valori attendibili di J_c . E' però possibile fare un confronto tra i vari campioni analizzati. Si nota infatti che le aree dei cicli di isteresi sono scalate in base alla deformazione subita prima del trattamento termico; in particolare, più il filo risulta deformato più il ciclo si fa stretto. Questo significa che la deformazione deprime le proprietà di trasporto nonostante sia stata imposta prima del trattamento termico.

Caso particolare è quello del campione estratto dal cavo Rutherford (curva più scura) che risulta essere più performante nonostante sia il più deformato. Esso appartiene, però, ad un filo diverso rispetto agli altri e potrebbe, inoltre, essere stato estratto in una porzione di cavo poco deformata.

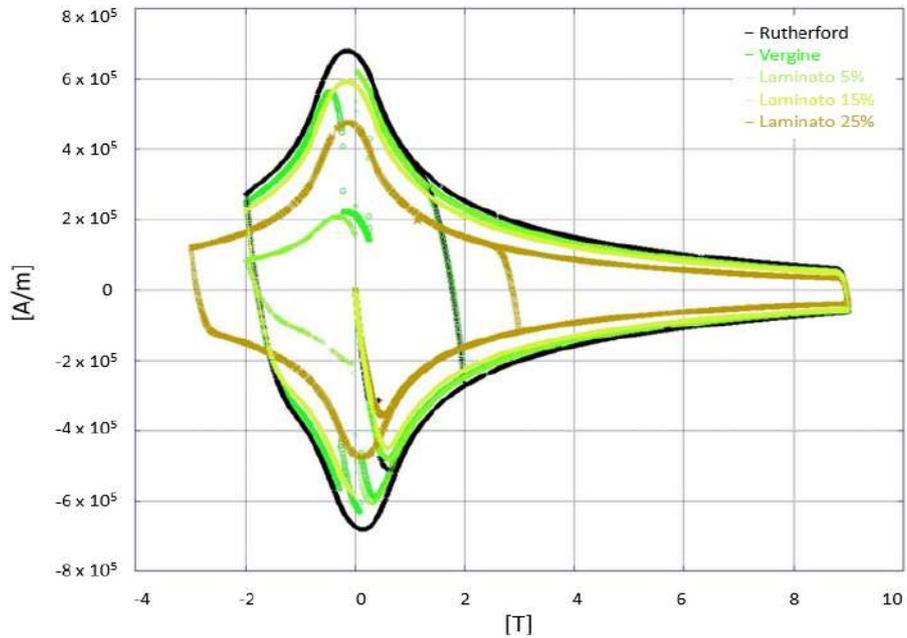


Figura 5.51: Risultati delle misure di magnetizzazione.

Altro fenomeno che si osserva in alcuni cicli è l'interruzione del ciclo in un punto dovuto all'effetto dei *flux jump*, problema di stabilità tipico del Nb_3Sn , dovuto al fatto che i filamenti non sono abbastanza piccoli e che la densità di corrente critica, a basso campo, è molto elevata.

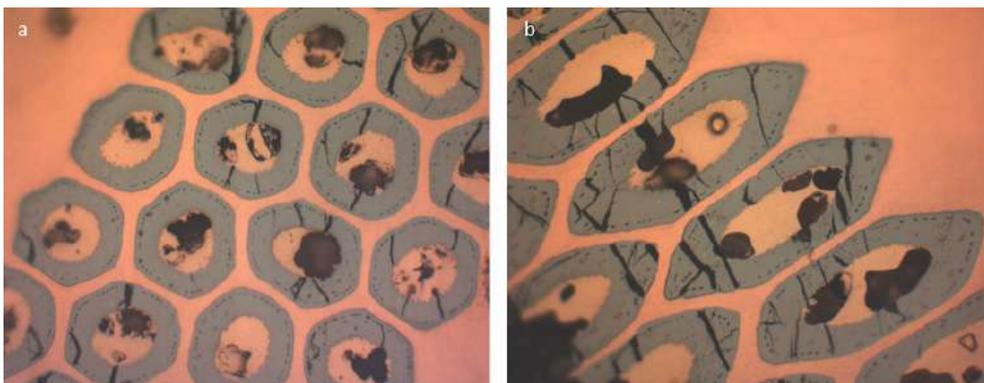


Figura 5.52: Microscopie ottiche di campioni usati per le misure di magnetizzazione.

Una volta completate le campagne di misura, i cicli di magnetizzazione così ottenuti verranno utilizzati per estrapolare, tramite un modello matematico, i valori di densità corrente critica che verranno poi confrontati con quelli ottenuti da misure dirette di corrente critica per valutare le performance di questo tipo di fili e cavi.

Capitolo 6

Conclusioni

Durante la tesi sono state svolte varie analisi su fili superconduttori basati su Nb_3Sn che sono alla base della realizzazione dei dipoli ad alto campo di futuri acceleratori di particelle. In particolare, sono state svolte analisi su fili ai quali sono state applicate deformazioni meccaniche controllate prima del trattamento termico che porta alla formazione della fase Nb_3Sn . Utilizzando il microscopio ottico, il microscopio elettronico e dell'analisi EDS ad esso abbinata, sono state ottenute la struttura e la composizione dei fili e la loro composizione prima e dopo la formazione della fase superconduttiva. Tali risultati sono importanti sia per l'interpretazione delle misure di magnetizzazione e di corrente critica, sia per poter effettuare successivamente un'analisi agli elementi finiti e poter creare un modello di previsione del comportamento nelle condizioni di lavoro. In particolare, è stato possibile osservare come la deformazione influisca sulle proprietà del materiale e sia, quindi, necessario prestare particolare cautela nei cicli di deformazione per raggiungere la forma finale. Infatti, prima del trattamento termico è possibile deformare i fili senza creare fratture, ma l'impossibilità di applicare ricotture di distensione, a causa dell'impatto che avrebbero sulla formazione di fasi, fa sì che nel filo rimangano degli stress residui. Inoltre, una volta ricotto, il filo diventa estremamente fragile ed anche una minima sollecitazione produce fratture interne alla fase

superconduttiva Nb₃Sn, inficiandone rapidamente la possibilità di utilizzo.

L'analisi DSC, insieme alla caratterizzazione al microscopio di campioni ricotti a temperature intermedie, ha permesso, inoltre, di comprendere meglio l'evoluzione delle fasi all'interno dei fili durante il trattamento termico che porta alla formazione del Nb₃Sn.

Attraverso le misure di magnetizzazione si è ottenuta una prima stima della densità di corrente critica in funzione del campo magnetico. Si sono inoltre osservate instabilità a basso campo dovute al fenomeno del *fluxjump*.

Sulla base dei dati raccolti si conferma, quindi, l'efficacia della caratterizzazione metallografia e calorimetrica per contribuire alla comprensione del comportamento dei fili. Quindi, è possibile prospettare i seguenti passi futuri:

- Continuare le analisi al DSC a *rate* di riscaldamento diversi per poter valutare le energie di attivazione dei fenomeni osservati;
- Valutare la correlazione esistente tra difetti microstrutturali indotti dalla deformazione del filo trattato termicamente e perdita della funzionalità, cercando di definire la sollecitazione minima a cui l'alterazione inizia;
- Effettuare caratterizzazione EBSD (electron backscattered diffraction) di campioni metallografici per identificare i parametri di reticolo delle fasi e i cambiamenti dovuti all'utilizzo (distorsioni, orientazioni, ...);
- Misurare cambiamenti di diametro e di lunghezza per capire quanto la formazione di Nb₃Sn e dei vuoti influisca sulla dimensione e conseguentemente sulle proprietà di trasporto.

Il lavoro di tesi così svolto rappresenta, quindi, un punto di partenza dello studio di un importante aspetto delle caratteristiche di fili e cavi in Nb₃Sn, fondamentale per lo sviluppo di futuri acceleratori di particelle per la fisica alle alte energie.

Bibliografia

- [1] L. Bottura, A. Godeke, *Superconducting Materials and Conductors: Fabrication and Limiting Parameters*, Rev. Accel. Sci. Tech., Volume 5, 2021
- [2] *Nb₃Sn Accelerator Magnets Designs, Technologies and Performance*, edito da D. Schoerling, A. V. Zlobin, Springer Open 2019
- [3] B. Seeber, A. Ferreira, V. Abächerli, T. Boutboul, L. Oberli, and R. Flükiger, *Transport Properties up to 1000 A of Nb₃Sn Wires, Under Transverse Compressive Stress*, IEEE transactions on applied superconductivity, vol. 17, no. 2, June 2007
- [4] A. Godeke, *A review of the properties of Nb₃Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state*, Supercond. Sci. Technol. 19, 2006
- [5] D. Ciazynski, *Review of Nb₃Sn conductors for ITER*, Fusion Engineering and Design 82, 2007
- [6] J. F. Annet, *Superconductivity, Superfluids and Condensates*, Oxford University Press, 2004
- [7] Edito da P.Seidel, *Applied Superconductivity, Handbook on Devices and Applications*, Volume 1, Wiley-VCH, 2015

- [8] H. Ibach, H. Lüth, *Solid-State Physics - An Introduction to Principles of Materials Science*, Springer, 2009
- [9] M. Brian Maple, *A15 phases*, Access Science, McGraw-Hill, 2018
- [10] *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment*, Volume 8: *Structure and Properties of Nonferrous Alloys*, edito da R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, volume edito da K.H. Matucha, VCH, 1996
- [11] E. Barzi, A. V. Zlobin, *Research and Development of Nb₃Sn Wires and Cables for High-Field Accelerator Magnets*, IEEE Transaction on Nuclear Science, Vol.63, NO.2, 2016
- [12] C. Scheuerlein, J. Andrieux, M. Michels, F. Lackner, C. Meyer, R. Chiriac, F. Toche, M. Hagner and M. Di Michiel, *Effect of the fabrication route on the phase and volume changes during the reaction heat treatment of Nb₃Sn superconducting wires*, Supercond. Sci. Technol. 33, 2020
- [13] R.Flükiger, D. Uglietti, C. Senatore, F.Butac, *Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires*, Cryogenics 48, 2008, 293–30
- [14] D.R. Dietderich, A. Godeke, *Nb₃Sn research and development in the USA – Wires and cables*, Cryogenics 48, 2008
- [15] F. Lackner, N. Bourcey, P. Ferracin, P. Jozwiak, T. Ohnweiler, P. Revilak, F. Savary, and S. Triquet, *Analysis of Temperature Uniformity During Heat Treatment of Nb₃Sn Coils for the High-Luminosity LHC Superconducting Magnets*, IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 26, NO. 4, 2016
- [16] C. Scheuerlein, M. Di Michiel, G. Arnau Izquierdo, F. Buta, *Phase Transformations During the Reaction Heat Treatment of Internal Tin*

- Nb₃Sn Strands With High Sn Content*, IEEE Transaction on Applied Superconductivity, Vol. 18, NO. 4, 2008
- [17] C. Scheuerlein, J. Andrieux, M. Michels, F. Lackner, C. Meyer, R. Chiriac, F. Toche, M. Hagner, M. Di Michiel, *Effect of the fabrication route on the phase and volume changes during the reaction heat treatment of Nb₃Sn superconducting wires*, Supercond. Sci. Technol. 33, 2020
- [18] L. Bottura, G. de Rijk, L. Rossi, E. Todesco, *Advanced Accelerator Magnets for Upgrading the LHC*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, VOL. 22, NO. 3, 2012
- [19] B. Bordini, P. Alknes, L. Bottura, L. Rossi and D. Valentinis, *An exponential scaling law for the strain dependence of the Nb₃Sn critical current density*, Supercond. Sci. Technol. 26, 2013
- [20] A. J. Wuis, B. Bordini, A. Ballarino, L. Oberli, H. H. J. ten Kate, *Characterization of Nb₃Sn Rutherford Cables for the LHC 11-T Dipole Magnet*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, VOL. 24, NO. 3, 2014
- [21] C. Scheuerlein, M. Di Michiel, G. Arnau, R. Flükiger, F. Buta, I. Pong, L. Oberli, L. Bottura, *Coarse Nb₃Sn Grain Formation and Phase Evolution During the Reaction of a High Sn Content Internal Tin Strand*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, VOL. 21, NO. 3, 2011
- [22] E. Barzi, N. Andreev, M. Karppinen, V. Lombardo, F. Nobrega, D. Turrioni, R. Yamada, A. V. Zlobin, *Development and Fabrication of Nb₃Sn Rutherford Cable for the 11 T DS Dipole Demonstrator Model*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, VOL. 21, NO. 3, 2011
- [23] A. V. Zlobin, I. Novitski, E. Barzi, V. V. Kashikhin, J. Carmichael, S. Caspi, Guram Chlachidze, S. Krave, C. Orozco, D. Schoerling, S. Stoynev, D. Tommasini, D. Turrioni, *Development and First Test of the 15T*

- Nb₃Sn Dipole Demonstrator MDPCT1*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, VOL. 30, NO. 4, 2020
- [24] H. Müller, Th. Schneider, *Heat treatment of Nb₃Sn conductors*, Cryogenics 48, 2008
- [25] A. Devred, D. E. Baynham, L. Bottura, M. Chorowski, P. Fabbriatore, D. Leroy, A. den Ouden, J. M. Rifflet, L. Rossi, O. Vincent-Viry, and G. Volpini, *High Field Accelerator Magnet R&D in Europe*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, VOL. 14, NO. 2, 2004
- [26] N. Mitchell, *Mechanical and magnetic load effects in Nb₃Sn cable-in-conduit conductors*, Cryogenics 43, 2003
- [27] J. Lachmann, N. Huber, A. Leineweber, *Nausite and NbSn₂ – Growth and distinction of structural related intermetallic phases in the Cu–Nb–Sn system*, Materials Characterization 168, 2020
- [28] G. Ambrosio, *Nb₃Sn High Field Magnets for the HighLuminosity LHC Upgrade Project*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, VOL. 25, NO. 3, 2015
- [29] J. Fleiter, A. Ballarino, A. Bonasia, B. Bordini, D. Richter, *Optimization of Nb₃Sn Rutherford Cables Geometry for the High-Luminosity LHC*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, VOL. 27, NO. 4, 2017
- [30] A. Godeke, *Performance boundaries in Nb₃Sn superconductors*, Ph.D. thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2005
- [31] L. Rossi, L. Bottura, *Superconducting Magnets for Particle Accelerators*, Reviews of Accelerator Science and Technology Vol. 5, 2012
- [32] A. Ballarino, L. Bottura, *Targets for R&D on Nb₃Sn Conductor for High Energy Physics*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, VOL. 25, NO. 3, 2015

- [33] A. Ballarino, S. C. Hopkins, B. Bordini, D. Richter, D. Tommasini, L. Bottura, M. Benedikt, M. Sugano, T. Ogitsu, S. Kawashima, K. Saito, Y. Fukumoto, H. Sakamoto, H. Shimizu, V. Pantsyrny, I. Abdyukhanov, M. Shlyakov, S. Zernov, F. Buta, C. Senatore, I. Shin, J. Kim, J. Lachmann, A. Leineweber, S. Pfeiffer, T. Baumgartner, M. Eisterer, J. Bernardi, A. Malagoli, V. Braccini, M. Vignolo, M. Putti, C. Ferdeghini, *The CERN FCC Conductor Development Program: A Worldwide Effort for the Future Generation of High-Field Magnets*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 29, NO. 5, 2019