



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΥΠΕΡΑΓΩΓΩΝ ΥΨΗΛΩΝ ΚΑΙ  
ΧΑΜΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΩΑΝΝΗ Δ. ΘΕΟΔΩΡΑΚΟΠΟΥΛΟΥ**  
Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:**  
**Α. ΜΑΜΑΛΗΣ**  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2014**



# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

## ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΥΠΕΡΑΓΩΓΩΝ ΥΨΗΛΩΝ ΚΑΙ ΧΑΜΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΙΩΑΝΝΗ Δ. ΘΕΟΔΩΡΑΚΟΠΟΥΛΟΥ**  
Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού

### ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Α. Γ. ΜΑΜΑΛΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π. (Επιβλέπων)  
(Επιβλέπων)
2. Δ. Ε. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Α. ΚΛΑΔΑΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.

### ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

1. Α. Γ. ΜΑΜΑΛΗΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
2. Δ. Ε. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
3. Α. ΚΛΑΔΑΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
4. Χ. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ, Καθ. Ε.Μ.Π.
5. Ε. ΧΡΙΣΤΟΦΟΡΟΥ, Καθ. Ε.Μ.Π.
6. Μ. ΟΞΕΝΚΙΟΥΝ, Καθ. Ε.Μ.Π.
7. Δρ. Δ. ΝΙΑΡΧΟΣ, Ερ. Α' ΕΚΕΦΕ

ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2014

*Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανώτατη Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε. Μ. Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202).*

*Στην σύζυγο μου Ανθή*

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	I
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	IV
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Η ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ</b> .....	1
<b>1.A Η εξέλιξη των υπεραγωγών από την ανακάλυψη τους μέχρι σήμερα</b> .....	1
<b>1.B Βασικές αρχές</b> .....	4
1.B.1 Πότε εμφανίζεται η υπεραγωγιμότητα; .....	4
1.B.2 Οι εξισώσεις London.....	5
1.B.3 Η θεωρία Ginzburg – Landau.....	6
1.B.4 Η θεωρία BCS .....	8
1.B.5 Το διαμαγνητικό φαινόμενο Meissner – Η μαγνητική αιώρηση .....	9
1.B.6 Το φαινόμενο Josephson .....	11
1.Γ Τύποι υπεραγωγών .....	13
1.Γ.1 Οι Υπεραγωγοί τύπου I.....	13
1.Γ.2 Οι Υπεραγωγοί τύπου II – Ενδιάμεση κατάσταση .....	14
<b>1.Δ Το μοντέλο κρίσιμης κατάστασης του Bean</b> .....	16
<b>1.E Θεωρία στροβίλων - Το φαινόμενο της “χιονοστιβάδας”</b> .....	18
<b>1.ΣΤ Μαγνητο-οπτικές μέθοδοι</b> .....	19
<b>1.Z Εφαρμογές των υπεραγωγών</b> .....	20
1.Z.1 Υπεραγωγίμη συσκευή κβαντικής συμβολής – Superconducting quantum interference device (SQUID) .....	22
1.Z.2 Υπεραγωγίμο τραίνο μαγνητικής αιώρησης (MAGLEV) .....	23
1.Z.3 Το ηλεκτρικό πλοίο MHD.....	26
1.Z.4 Περιοριστές ρεύματος – Fault current limiters.....	27
1.3.Γ Υπεραγωγίμα καλώδια μεταφοράς ρεύματος.....	28
1.3.Δ Υπεραγωγίμες γεννήτριες ρεύματος.....	30
1.3.Ε Υπεραγωγίμη ανεμογεννήτρια.....	32
1.3.ΣΤ Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας – Superconducting magnetic energy storage systems (SMES) .....	32
1.3.Z Εφαρμογές των υπεραγωγών στην ιατρική.....	35
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	38
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΟ ΔΙΒΟΡΙΔΙΟ ΤΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ <math>MgB_2</math></b> .....	42
<b>2.A Η ανακάλυψη του υπεραγωγού <math>MgB_2</math></b> .....	42
2.B Η κρυσταλλική δομή του $MgB_2$ .....	43
2.Γ Οι βασικές ιδιότητες του $MgB_2$ .....	44
2.Δ Σύνθεση και μορφοποίηση του $MgB_2$ .....	45
2.Δ.1 Μέθοδος διάχυσης.....	45
2.Δ.2 Μηχανική κραματοποίηση.....	46
2.Δ.3 Θερμή ισοστατική συμπίεση .....	46
2.Δ.4 Μέθοδος στερεάς καύσης SHS .....	47
2.Δ.5 Σύνθεση με χρήση της τεχνολογίας των μικροκυμάτων.....	49
2.Δ.6 Παρασκευή συρμάτων και ταινιών με τη μέθοδο σκόνη σε σωλήνα	

PIT .....	50
2.Δ.7 Εκρηκτική συμπίεση κόνεων.....	52
2.Δ.8 Μέθοδοι παρασκευής υμενίων MgB <sub>2</sub> .....	53
2.Ε Μέθοδοι χαρακτηρισμού των υπεραγωγών .....	55
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>58</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΑΓΩΓΟΥ MgB<sub>2</sub>: ΕΚΡΗΚΤΙΚΗ ΣΥΜΠΙΕΣΗ - ΔΙΕΛΑΣΗ ΜΠΙΓΙΕΤΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΗΜΑ.....</b>	<b>62</b>
<b>3.Α Σύνθεση του MgB<sub>2</sub> από τα στοιχεία του με χρήση της μεθόδου της     εκρηκτικής συμπίεσης .....</b>	<b>62</b>
3.Α.1 Κατασκευή δοκιμών εκρηκτικής συμπίεσης.....	64
<b>3.Β Διέλαση μπιγέτων κόνεων MgB<sub>2</sub>.....</b>	<b>71</b>
<b>3.Γ Χαρακτηρισμός φάσεων των δειγμάτων της εκρηκτικής συμπίεσης.....</b>	<b>74</b>
3.Γ.1 Ακτινογραφήματα XRD προ της θερμικής κατεργασίας.....	74
3.Γ.2 Κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός XRD μετά τη θερμική κατεργασία.....	77
<b>3.Δ Αναλύσεις XRD των δειγμάτων της διέλασης .....</b>	<b>81</b>
<b>3.Ε Ηλεκτρονική μικροσκοπία.....</b>	<b>83</b>
3.Ε.1 Δομικός χαρακτηρισμός SEM προ της θερμικής κατεργασίας.....	83
3.Ε.2 Μικρογραφήματα SEM των δειγμάτων της διέλασης και της εκρηκτικής συμπίεσης μετά τη θερμική κατεργασία.....	85
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>88</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΤΗΣ ΕΚΡΗΚΤΙΚΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΚΩΔΙΚΑ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ LS DYNA.....</b>	<b>90</b>
<b>4.Α Εισαγωγικές έννοιες.....</b>	<b>90</b>
<b>4.Β Περιγραφή του μοντέλου .....</b>	<b>90</b>
<b>4.Γ Αποτελέσματα αριθμητικής προσομοίωσης.....</b>	<b>96</b>
4.Γ.1 Προφίλ πίεσης.....	98
4.Γ.2 Θερμικά προφίλ .....	99
4.Γ.3 Διαστάσεις δειγμάτων, πυκνότητα και πορώδες .....	100
<b>4.Δ Βελτιστοποίηση της εκρηκτικής συμπίεσης με αριθμητική     μοντελοποίηση.....</b>	<b>102</b>
4.Δ.1 Επιλογή των αρχικών παραμέτρων (inputs) και των χαρακτηριστικών απόδοσης (outputs) .....	103
4.Δ.2 Ανάλυση αρχικής προσομοίωσης .....	106
4.Δ.3 Μη παραμετρική βελτιστοποίηση - Μέτωπο Pareto .....	108
4.Δ.4 Καθορισμός βαρών των χαρακτηριστικών απόδοσης και προσδιορισμός της τελικής αντικειμενικής συνάρτησης .....	111
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>114</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....</b>	<b>115</b>

<b>5.A Μηχανικές ιδιότητες, σκληρότητα, πορώδες</b> .....	115
5.A.1 Δοκιμές .....	115
5.A.2 Σκληρομετρήσεις .....	116
<b>5.B Μαγνητική συμπεριφορά, υπεραγώγιμες ιδιότητες</b> .....	117
5.B.1 Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο εναλλασσόμενου ρεύματος .....	117
5.B.2 Μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης.....	121
5.B.3 Μετρήσεις μαγνήτισης και μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο συνεχούς ρεύματος .....	122
5.B.4 Υπολογισμός της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος.....	128
5.B.5 Υπολογισμός της δύναμης αγκύρωσης .....	133
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	136
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ SUPERCONDUCTING MAGNETIC ENERGY STORAGE SYSTEM (SMES) ΜΕ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟ ΠΗΝΙΟ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟ ΑΠΟ MgB<sub>2</sub></b> .....	138
<b>6.A Συσκευές αποθήκευσης ενέργειας SMES</b> .....	138
<b>6.B Υπεραγώγιμο σωληνοειδές της συσκευής αποθήκευσης ενέργειας         SMES: Μια καινοτομική προσέγγιση</b> .....	140
6.B.1 Σχεδιαστική μελέτη.....	140
6.B.2 Αριθμητική προσομοίωση του σωληνοειδούς της συσκευής SMES .....	140
6.B.3 Κατανομές μαγνητικού πεδίου και πυκνότητας ρεύματος του σωληνοειδούς.....	143
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	148
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ</b> .....	149
<b>7.A Σύνθεση και μορφοποίηση του υπεραγωγού MgB<sub>2</sub></b> .....	149
<b>7.B Αριθμητική προσομοίωση της μεθόδου της εκρηκτικής συμπίεσης</b> .....	150
<b>7.Γ Μηχανικές μαγνητικές και υπεραγώγιμες ιδιότητες</b> .....	152
<b>7.Δ Αριθμητική προσομοίωση συστήματος αποθήκευσης ενέργειας         SMES</b> .....	153
<b>7.Ε Προτάσεις για μελλοντική εργασία</b> .....	154
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b> .....	155

## **ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ**

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντά μου, Καθηγητή και Ακαδημαϊκό Α. Γ. Μάμαλη για την εμπιστοσύνη που έδειξε αναθέτοντάς μου το θέμα της διδακτορικής διατριβής.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής μου Καθηγητή και Διευθυντή του Εργαστηρίου του Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών Δ. Μανωλάκο και Καθηγητή Α. Κλαδά για τις ουσιαστικές παρατηρήσεις και επισημάνσεις τους όπως επίσης και για την πολύτιμη βοήθεια τους στην ολοκλήρωση της διατριβής.

Επιθυμώ επίσης να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον Καθηγητή Ε. Χριστοφόρου ο οποίος με αγκάλιασε πραγματικά ανοίγοντάς μου τις πόρτες του εργαστηρίου του για να μπορέσω να πραγματοποιήσω μέρος από τις πειραματικές μου δοκιμές.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και την Καθηγήτρια Μ. Ώξενκιουν-Πετροπούλου για τις παρατηρήσεις της στο κείμενο της διατριβής.

Ευχαριστίες οφείλω και στον Ερευνητή Α' του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος Δρ. Μ. Πίσσα ο οποίος με βοήθησε με τις μαγνητικές μετρήσεις των δειγμάτων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας των Κατεργασιών ξεκινώντας από τον Δρ. Α. Βορτσέλα για την πολύτιμη βοήθεια του με την αριθμητική μοντελοποίηση, τον Δρ. Γ. Κούζιλο, τον Δρ. Α. Μαρκόπουλο, τον Δρ. Π. Κωστάζο, καθώς και το τεχνικό και διοικητικό προσωπικό του εργαστηρίου.

Παρακάτω παρατίθενται πληροφορίες σχετικά με τα Εργαστήρια που πραγματοποιήθηκαν οι πειραματικές μετρήσεις και γίνεται αναφορά στα πρόσωπα που συμμετείχαν.

## **ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ**

α) Τα πειράματα της εκρηκτικής συμπίεσης, πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο του Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών με Διευθυντή τον Καθηγητή Κο Α. Γ. Μάμαλη στο ΕΜΠ / Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στον



εκρηκτικό θάλαμο του Εργαστηρίου με χειριστή της συσκευής εκρηκτικής συμπίεσης τον τεχνίτη Κο Γ. Μίχα.

β) Οι Μετρήσεις μικροσκληρότητας, οι δοκιμές θλίψης και η φωτογράφιση των δειγμάτων της εκρηκτικής συμπίεσης διεξήχθησαν στο Εργαστήριο του Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών με Διευθυντή τον Καθηγητή Κο Α. Γ. Μάμαλη στο ΕΜΠ / Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών.

γ) Η θερμική κατεργασία, οι μετρήσεις XRD και SEM και η μελέτη των υπεραγωγίων ιδιοτήτων (μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης, μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο εναλλασσομένου ρεύματος) των δειγμάτων της εκρηκτικής συμπίεσης έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας με Διευθυντή τον Καθηγητή Κο Γ. Παπαδημητρίου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Κου Ε. Χριστοφόρου στο ΕΜΠ / Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών.

δ) Οι Μετρήσεις μαγνήτισης και μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο συνεχούς ρεύματος των δειγμάτων της εκρηκτικής συμπίεσης, διεξήχθησαν στο Εργαστήριο του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών υπό την επίβλεψη του Ερευνητή Α' Δρος Μ. Πίσσα στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

ε) Τα πειράματα της διέλασης, έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο του Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών με Διευθυντή τον Καθηγητή Κο Δ. Μανωλάκο στο ΕΜΠ / Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στην υδραυλική πρέσα του Εργαστηρίου με χειριστή τον τεχνίτη Κο Ν. Μελισσά.

στ) Οι Μετρήσεις SEM και XRD των δειγμάτων της διέλασης, διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας με Διευθυντή τον Καθηγητή Κο Χ. Παναγόπουλο υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Κου Ε. Χριστοφόρου στο ΕΜΠ / Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών.

ζ) Οι Μετρήσεις μαγνήτισης και μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο συνεχούς ρεύματος των δειγμάτων της διέλασης, διεξήχθησαν στο Εργαστήριο του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών υπό την επίβλεψη του Ερευνητή Α' Δρ. Μ. Πίσσα στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Σημείωση: Τα πειράματα της διέλασης και οι μετρήσεις SEM και XRD καθώς και οι μετρήσεις μαγνήτισης και μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο συνεχούς ρεύματος των δειγμάτων της διέλασης, πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με τον Μηχανολόγο Μηχανικό ΕΜΠ Α. Αθανασίου - Ιωάννου στο πλαίσιο της προπτυχιακής διπλωματικής του εργασίας [“Μορφοποίηση του υπεραγωγού  $MgB_2$  με τη μέθοδο powder-in-tube και

χαρακτηρισμός του" Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, 2009]. Τα βελτιωμένα υπεραγώγιμα χαρακτηριστικά του υπεραγωγού  $MgB_2$  που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της διέλασης, όπως παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 5, βασίζονται σε παρόμοιες μετρήσεις μαγνήτισης και κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος με τις αντίστοιχες που αναφέρονται στη διπλωματική εργασία του Α. Αθανασίου – Ιωάννου. Η διαφοροποίηση είναι ότι οι εν λόγω μετρήσεις που παρουσιάζονται στην παρούσα διδακτορική διατριβή ελήφθησαν με μεγαλύτερη ακρίβεια.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η σύνθεση και η μορφοποίηση του υπεραγωγίμου υλικού διβορίδιο του Μαγνησίου, χρησιμοποιώντας της μέθοδο της εκρηκτικής συμπίεσης κόνεων καθώς και ο προσδιορισμός των μηχανικών, των μαγνητικών και των ηλεκτρικών του ιδιοτήτων. Εκτός από τις πειραματικές μετρήσεις, πραγματοποιήθηκε αριθμητική προσομοίωση και βελτιστοποίηση της κατεργασίας.

Η διδακτορική διατριβή ξεκινά στο πρώτο κεφάλαιο με τη θεωρία της υπεραγωγιμότητας όπου και αναλύονται οι βασικές αρχές που έχουν αναπτυχθεί για την εξήγηση του φαινομένου από την ανακάλυψη του μέχρι σήμερα. Ακολουθεί η κατηγοριοποίηση των υπεραγωγών σε τύπου I και II, ενώ γίνεται και μια εκτεταμένη αναφορά στις τωρινές και τις μελλοντικές εφαρμογές τους.

Το δεύτερο κεφάλαιο σχετίζεται με το υλικό το οποίο μελετά η εργασία, συγκεκριμένα δίνονται στοιχεία για το πότε ανακαλύφθηκε, ποια είναι η κρυσταλλική του δομή και ποιες οι χαρακτηριστικές του ιδιότητες. Επίσης παρουσιάζονται τρόποι για τη σύνθεση και τη μορφοποίηση του υπεραγωγίμου υλικού, με τους οποίους είναι δυνατή η κατασκευή καλωδίων και υμενίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πρακτικές εφαρμογές. Στη συνέχεια αναλύονται οι μέθοδοι χαρακτηρισμού της δομής και των υπεραγωγίμων του ιδιοτήτων.

Στο τρίτο κεφάλαιο όπου ξεκινά και το πειραματικό μέρος της εργασίας, αναλύονται οι τεχνικές σύνθεσης και διαμόρφωσης που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των δειγμάτων του διβοριδίου του Μαγνησίου. Για το συγκεκριμένο υλικό εφαρμόστηκε η τεχνική σκόνη σε σωλήνα – powder in tube σε συνδυασμό με την εκρηκτική συμπίεση κόνεων. Για λόγους σύγκρισης, παρασκευάστηκε και ένα δείγμα με την τεχνική της διέλασης, ούτως ώστε να γίνει μια μελέτη στην επιρροή που έχει η μέθοδος κατεργασίας στις υπεραγωγίμες ιδιότητες του υλικού. Ακολουθεί ανάλυση των φάσεων χρησιμοποιώντας τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X και μελέτη της μορφολογίας της επιφάνειας των δειγμάτων σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Από τη μελέτη των αναλύσεων XRD και των μικρογραφημάτων SEM προέκυψε ότι το προϊόν της εκρηκτικής συμπίεσης είναι ένα διφασικό κυρίως υλικό αποτελούμενο από Mg, B. Για το λόγο αυτό τα δείγματα δέχθηκαν περαιτέρω θερμική κατεργασία, σε υψηλές θερμοκρασίες έως 950 °C. Μετά τη θερμική κατεργασία το τελικό προϊόν ήταν MgB<sub>2</sub> το οποίο σε κάποιες περιπτώσεις περιείχε και προσμίξεις MgO.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η αριθμητική προσομοίωση της μεθόδου της εκρηκτικής συμπίεσης με χρήση του κώδικα πεπερασμένων στοιχείων LS DYNA. Γίνεται μια αναλυτική περιγραφή του μοντέλου που κατασκευάστηκε, αναλύονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης που περιλαμβάνουν τα προφίλ πίεσης και θερμοκρασίας που αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια της κατεργασίας και γίνεται αναφορά στις τελικές διαστάσεις, την πυκνότητα και το πορώδες των δειγμάτων. Από την προσομοίωση LS DYNA προέκυψε ότι η μέγιστη πίεση εμφανίζεται στην περιφέρεια του δείγματος και έλαβε τιμή ίση με 5000 MPa, ενώ η αντίστοιχη μέγιστη θερμοκρασία στο εσωτερικό του συμπίεσματος έφτασε στιγμιαία τους 350 °C. Στη συνέχεια αναλύεται η βελτιστοποίηση της προσομοίωσης ξεκινώντας με την επιλογή των αρχικών παραμέτρων και των μεταβλητών απόδοσης, ακολουθεί μη παραμετρική βελτιστοποίηση χρησιμοποιώντας το μέτωπο Pareto σε διαστάσεις 2X2 και 3X3 και η βελτιστοποίηση ολοκληρώνεται με την επιλογή των βαρών και τον προσδιορισμό της τελικής αντικειμενικής συνάρτησης. Με βάση τα αποτελέσματα της βελτιστοποίησης οι αρχικές παράμετροι που μπορούν να προσδώσουν στον υπεραγωγό τις καλύτερες δυνατές ιδιότητες είναι το μήκος L και η διάμετρος D του εκρηκτικού μέσου.

Στο πέμπτο κεφάλαιο μελετώνται οι μηχανικές, οι μαγνητικές και οι υπεραγωγίμες ιδιότητες του υλικού. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται δοκιμές μικροσκληρότητας, μονοαξονικής θλίψης και μετρήσεις πορώδους. Μελετάται η μαγνητική συμπεριφορά με μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο εναλλασσόμενου και συνεχούς ρεύματος από όπου προσδιορίζεται και η κρίσιμη θερμοκρασία του υπεραγωγού. Παρουσιάζεται η καμπύλη της ηλεκτρικής αντίστασης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και οι βρόγχοι υστέρησης της μαγνήτισης του υλικού όπως μετρήθηκαν από το μαγνητόμετρο SQUID. Ακολουθεί ο υπολογισμός της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος των δειγμάτων της εκρηκτικής συμπίεσης και της διέλασης με χρήση του μοντέλου κρίσιμης κατάστασης του Bean και προσδιορίζεται η δύναμη αγκύρωσης. Η μετάπτωση στην υπεραγωγίμη φάση στην πλειοψηφία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες 37 – 38 K. Η σύγκριση των δύο μεθόδων κατεργασίας έδειξε ότι το δείγμα της εκρηκτικής διαμόρφωσης παρουσιάζει βελτιωμένα υπεραγωγίμα χαρακτηριστικά με την πυκνότητα ρεύματος να φθάνει τα  $4.6 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> ενώ το αντίστοιχο  $J_c$  των δειγμάτων της διέλασης ήταν μια τάξη μεγέθους μικρότερο. Ο μηχανισμός αγκύρωσης των δειγμάτων της διέλασης ήταν τα όρια των κόκκων ενώ για το δείγμα της εκρηκτικής συμπίεσης ήταν οι προσμίξεις MgO / μεταβολή της παραμέτρου τάξης.

Στο έκτο κεφάλαιο γίνεται ο σχεδιασμός και η αριθμητική προσομοίωση του σωληνοειδούς μιας συσκευής αποθήκευσης ενέργειας SMES το οποίο είναι κατασκευασμένο από διβορίδιο του Μαγνησίου. Η μοντελοποίηση έγινε με χρήση του κώδικα πεπερασμένων στοιχείων Finite Element Method Magnetics από όπου προέκυψαν οι κατανομές της πυκνότητας ρεύματος και του μαγνητικού πεδίου του πηνίου χρησιμοποιώντας τις ιδιότητες του υλικού οι οποίες προσδιορίστηκαν πειραματικά. Το μοντέλο προσομοίωσης του σωληνοειδούς συσκευής SMES υπερεκτιμά την πυκνότητα ρεύματος κατά μια τάξη μεγέθους σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις λόγω της ύπαρξης δινορευμάτων.

Στο τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συμπεράσματα της διατριβής και οι προτάσεις για μελλοντική εργασία.

Από τα παραπάνω **η πρωτοτυπία της διδακτορικής διατριβής** συνοψίζεται στα παρακάτω σημεία:

- Σύνθεση και μορφοποίηση του υπεραγωγίμου υλικού διβορίδιο του Μαγνησίου με τη μέθοδο της εκρηκτικής συμπίεσης κόνεων in-situ PIT
- Διερεύνηση της επίδρασης δύο διαφορετικών μεθόδων κατεργασίας στις υπεραγωγίμες ιδιότητες του  $MgB_2$ . α) εκρηκτική συμπίεση in-situ PIT, β) διέλαση ex-situ PIT
- Αριθμητική προσομοίωση της εκρηκτικής συμπίεσης με χρήση του κώδικα πεπερασμένων στοιχείων LS DYNA
- Βελτιστοποίηση της προσομοίωσης με τη μέθοδο επιφάνειας απόκρισης και το μέτωπο Pareto
- Σχεδιασμός και δημιουργία μοντέλου σωληνοειδούς SMES με χρήση του κώδικα πεπερασμένων στοιχείων Finite Element Method Magnetics.

## ABSTRACT

The aim of the current PhD thesis was the synthesis and forming of Magnesium diboride superconducting material, using the explosive compaction technique, as well as the determination of the mechanical, magnetic and electrical properties of the material. Besides the experimental measurements, numerical simulation and optimisation of the explosive compaction was carried out.

The thesis begins in the first chapter with the analysis of the different theories of superconductivity which have been suggested for the explanation of this phenomenon from the time it was discovered until today. The two different types of superconductors are discussed, while their current and future applications are reported.

The second chapter is concerned with the material that is studied in this work, more specifically it gives information about when it was discovered, what is its crystal structure and what are its characteristic properties. Moreover, the various synthesis and forming methods that are currently used for the production of films and wires which can be used for practical applications are analysed. The methods of structure characterisation and determination of the material's superconducting properties are outlined.

The experimental part of this thesis starts in chapter three, where the synthesis and forming techniques which were used for the construction of the Magnesium diboride samples are analysed. For this specific material the powder in tube method was employed in combination with the explosive compaction of powders. For comparison purposes, another sample was prepared this time using the extrusion technique in order to perform an assessment on the effect of the forming procedure on the superconducting properties of the material. The phase analysis using the x-ray diffraction method and the surface morphology on a scanning electron microscope of the samples are presented at the end of this chapter. The XRD and SEM analyses reveal that the product of the explosive compaction is a bi-phase material consisting of Mg, B. For this reason the specimens were undergone further heat treatment at elevated temperatures up to 950 °C. After heat treatment the final product was MgB<sub>2</sub> which in some cases contained MgO inclusions.

A finite element model of the explosive compaction using the FEM code LS DYNA is presented on the fourth chapter. A detailed description of the model that was constructed is carried out and the results of the numerical simulation which include the pressure and temperature profiles that are developed during the forming procedure are presented.

Moreover, the final dimensions, the density and the porosity of the samples are determined. The maximum pressure was detected at the core circumference and reached 5,000 MPa, whereas the corresponding maximum temperature was 350 °C. An optimisation of the simulation is performed starting with the selection of the inputs and outputs, while the procedure involves non parametric optimisation using 2X2 and 3X3 Pareto fronts. The optimisation is then completed with the selection of the weights and the determination of the final objective function. According to the results of the optimization the input that will give the best properties to the superconductor are the length and the diameter of the explosive.

The fifth chapter includes studies of the mechanical, magnetic and superconducting properties of the material. More specifically, microhardness and porosity measurements as well as uniaxial compression tests are presented. The magnetic behaviour of the material is analysed by means of AC and DC magnetic susceptibility measurements and the critical temperature is recorded. Additionally, the resistivity of the material is presented as a function of the temperature and the magnetisation hysteresis loops measured by the SQUID magnetometer are given. The calculation of the critical current density of the samples was carried out using Bean's critical state model and the pinning force was determined. The transition to the superconducting state for the majority of samples occurred at temperatures of 37 – 38 K. The comparison of the two methods revealed that the sample produced by the explosive compaction has improved superconducting characteristics having a critical current density of  $4.6 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  whereas the corresponding  $J_c$  of the extrusion specimens was an order of magnitude lower. The pinning mechanism of the extrusion samples was the grain boundaries and that of the explosive compaction samples was the MgO inclusions / variation of order parameter.

In the sixth chapter one can see the design and numerical simulation of the coil of a SMES device, which is constructed by Magnesium diboride. The modeling was performed using Finite Element Method Magnetics software package, which was employed to produce the current density and magnetic field distributions using as inputs, the material's properties that were determined experimentally. The simulation model overestimates the current density by an order of magnitude compared to the experimental measurements due to eddy currents.

Finally, the conclusions of this thesis and suggestions for future work are outlined in the seventh chapter.

The **originality** of this PhD thesis is outlined in the following points:

- Synthesis and forming of Magnesium diboride superconducting material, using the explosive compaction technique in-situ PIT
- Investigation of the effect of two different forming methods in the superconducting properties of  $\text{MgB}_2$ ; a) explosive compaction technique in-situ PIT, g) extrusion ex-situ PIT
- Numerical simulation of explosive compaction using the finite element code LS DYNA
- Optimisation of the numerical simulation using the Response Surface method and the Pareto front
- Design and construction of a model of the superconducting solenoid of a SMES device using the finite element code Finite Element Method Magnetics.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Η ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

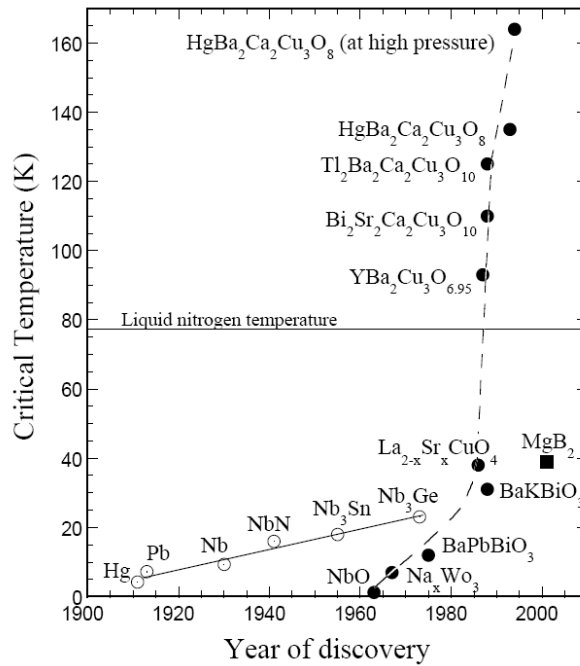
### 1.Α Η εξέλιξη των υπεραγωγών από την ανακάλυψη τους μέχρι σήμερα

Η πρόοδος της επιστήμης χαρακτηρίζεται γενικά από πολλές και μεγάλες ανακαλύψεις τόσο στη θεωρία όσο και σε πειραματικό επίπεδο. Μια επιφανειακή μόνο παρατήρηση αυτών των ανακαλύψεων μπορεί να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι αυτές φαντάζουν με μια σειρά από τυχαία συμβάντα, κάτι το οποίο όμως σε πολλές περιπτώσεις είναι λανθασμένο. Πολύ συχνά οι επιστημονικές ανακαλύψεις λαμβάνουν χώρα όταν υπάρχουν οι κατάλληλες προϋποθέσεις, όταν δηλαδή υπάρχουν επαρκείς τεχνικές ικανότητες, ο απαραίτητος εξοπλισμός καθώς επίσης και το κατάλληλο θεωρητικό υπόβαθρο. Η ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας, η ιδιότητα δηλαδή συγκεκριμένων υλικών να παρουσιάζουν μηδενική ηλεκτρική αντίσταση κάτω από ειδικές συνθήκες, από τον Ολλανδό φυσικό Heike Kamerlingh Onnes και τους συνεργάτες του το 1911 αποδεικνύει αυτόν τον ισχυρισμό. Το γεγονός ότι δεν υπήρχαν σαφείς ενδείξεις για την πρόβλεψη ενός τέτοιου φαινομένου, κάνουν την ανακάλυψη της υπεραγωγιμότητας ιδιαίτερα σημαντική. Ο Onnes αφού κατάφερε να υγροποιήσει το ήλιο και έχοντας πλέον την ικανότητα και τα μέσα να επιτύχει ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες της τάξεως των μερικών μόλις βαθμών K, κατά τη διάρκεια πειραμάτων, παρατήρησε μια απότομη πτώση της ηλεκτρικής αντίστασης του υδραργύρου η οποία πρακτικά μηδενιζόταν κάτω από τους 4,2 K. Αυτή ήταν η αρχή της μελέτης του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας [1.1, 1.2].

Το 1933, οι Meissner και Ochsenfeld καθώς μετρούσαν τη μαγνητική ροή στο εσωτερικό δειγμάτων μολύβδου και κασσιτέρου, ανακάλυψαν μια ακόμη ξεχωριστή ιδιότητα των υπεραγωγών. Διαπίστωσαν ότι κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία, οι υπεραγωγοί γίνονται τέλεια διαμαγνητικά υλικά, αποβάλλοντας τη μαγνητική ροή από το εσωτερικό τους. Το φαινόμενο αυτό λέγεται φαινόμενο Meissner. Οι Ginzburg και Landau, κατάφεραν το 1950 να εξηγήσουν με ιδιαίτερη επιτυχία το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας μακροσκοπικά, και να εξάγουν χρήσιμα συμπεράσματα για τις χαρακτηριστικές ιδιότητες πολλών υπεραγωγίων υλικών. Παρόλα αυτά, οι πρώτοι που διατύπωσαν τη δική τους θεωρία για την επεξήγηση της υπεραγωγιμότητας σε μικροσκοπική κλίμακα ήταν οι Bardeen, Cooper και Schiffer το 1957 και είναι γνωστή ως θεωρία BCS. Η βασική αρχή της θεωρίας BCS είναι η ζεύξη των ηλεκτρονίων (ο σχηματισμός ζευγών Cooper) από την εμφάνιση ηλεκτροστατικών ελκτικών δυνάμεων μεταξύ όμοια φορτισμένων σωματιδίων που οφείλεται στην

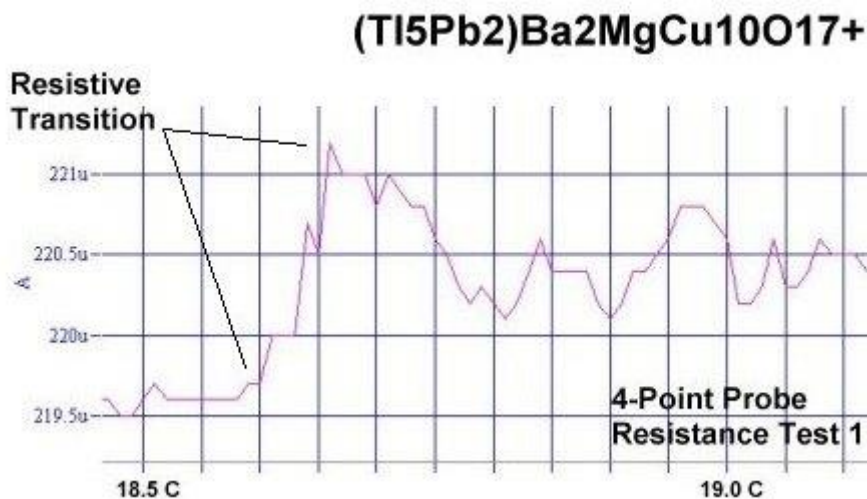
αλληλεπίδραση ηλεκτρονίου - φωνονίου. Την ίδια χρονιά ο Abrikosov διαχώρισε τους υπεραγωγούς σε δύο κατηγορίες, στους υπεραγωγούς τύπου I και τύπου II. Πέντε χρόνια αργότερα, ο Josephson παρατήρησε το συναρπαστικό φαινόμενο σήραγγος Josephson κατά το οποίο όταν μεταξύ δύο υπεραγωγών παρεμβάλλεται ένα πολύ λεπτό μη υπεραγώγιμο στρώμα, τότε δημιουργείται υπεραγώγιμο ρεύμα μηδενικής αντίστασης το οποίο διαπερνά τη διεπιφάνεια.

Μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του '80, το υπεραγώγιμο υλικό που κατείχε την πρώτη θέση όσον αφορά τη μεγαλύτερη κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  ήταν το μίγμα  $Nb_3Ge$ , το οποίο περνούσε στην υπεραγώγιμη φάση στους 23 K περίπου [1.3]. Ύστερα από μερικά χρόνια και συγκεκριμένα το 1986, έγινε μια πολύ σημαντική ανακάλυψη από τους Bednorz και Müller οι οποίοι μετά από πειράματα που έκαναν στο εργαστήριο της IBM στο Rüslikon στη Ζυρίχη, διαπίστωσαν ότι η κεραμική ένωση La-Ba-Cu-O είναι υπεραγωγός και μάλιστα με ιδιαίτερα υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία που φτάνει τους 30 K [1.4]. Η σημασία της ανακάλυψης αυτής έγκειται στο γεγονός ότι ουσιαστικά σηματοδοτεί την έναρξη της υπεραγωγιμότητας υψηλών θερμοκρασιών, κάτι το οποίο έδωσε στους Bednorz και Müller το βραβείο Νόμπελ φυσικής ένα χρόνο αργότερα το 1987, ενώ άνοιξε το δρόμο για την ανακάλυψη πληθώρας νέων ενώσεων του ίδιου τύπου. Στη συνέχεια οι M. K. Wu και P. W. Chu ανακοίνωσαν την ύπαρξη υπεραγωγιμότητας στην ένωση Y-Ba-Cu-O με κρίσιμη θερμοκρασία που αγγίζει τους 93 K και ένα χρόνο αργότερα, ανακαλύφθηκαν οξειδία του Cu με βάση το Bi και το Ti, ενώσεις που παρουσιάζουν μηδενική αντίσταση στους 110 K και 125 K αντίστοιχα [1.5]. Το 1993, παρουσιάστηκε μια ακόμη ένωση αυτή τη φορά με βάση τον Hg η οποία συγκαταλέγεται μεταξύ των οξειδίων του Cu που διαθέτουν την υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία αφού το  $T_c$  του εν λόγω υπεραγωγού φθάνει τους 135 K. Στο Σχ. 1.1 παρουσιάζονται διάφορα οξειδία του Cu όπως και άλλες μεταλλικές υπεραγώγιμες ενώσεις με βάση τη χρονολογία ανακάλυψής τους. Όσον αφορά τις θερμοκρασίες μετάβασης, είναι προφανές ότι τα οξειδία του Cu υπερέχουν των μεταλλικών ενώσεων αφού όπως φαίνεται το Y-Ba-Cu-O σε συνθήκες υψηλής πίεσης εμφανίζει υπεραγώγιμα χαρακτηριστικά σε θερμοκρασία 164 K [1.6].

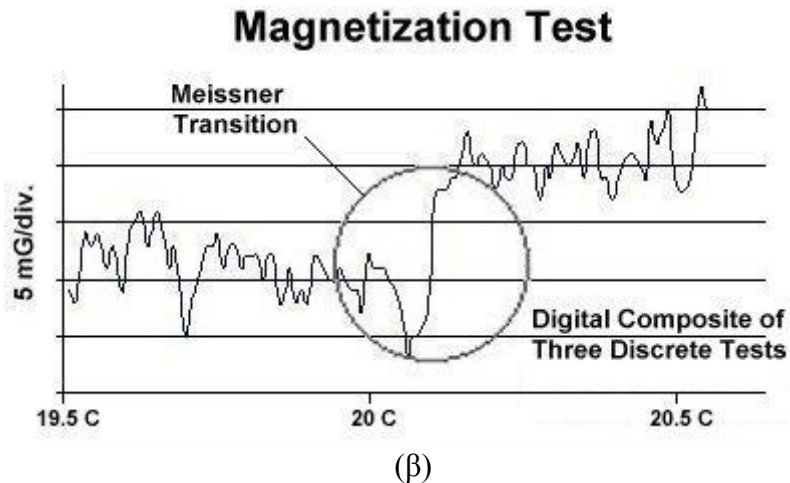


Σχ. 1.1 Η εξέλιξη των υπεραγωγών από την ανακάλυψη τους [1.6]

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ένωση που εμφανίζει την υψηλότερη καταγεγραμμένη κρίσιμη θερμοκρασία σήμερα η οποία παρασκευάστηκε τον Μάρτιο του 2011, είναι η  $(\text{TI}_5\text{Pb}_2)\text{Ca}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_{17+}$ . Με βάση τους ισχυρισμούς των ερευνητών που την ανακάλυψαν, η μετάβαση στην υπεραγώγιμη φάση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία που αγγίζει τους 20 °C, πολύ κοντά δηλαδή στη θερμοκρασία του δωματίου που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα. Η τιμή αυτή επαληθεύτηκε με δοκιμές μέτρησης της ηλεκτρικής αντίστασης τεσσάρων σημείων (Four point probe method) καθώς και με μετρήσεις μαγνήτισης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχ. 1.2 (α, β) [1.7].



(α)



Σχ. 1.2 Μετρήσεις (α) της ηλεκτρικής αντίστασης και (β) της μαγνήτισης της ένωσης  $(\text{Ti}_5\text{Pb}_2)\text{Ca}_2\text{Cu}_{10}\text{O}_{17+}$  [1.7]

## 1.B Βασικές αρχές

### 1.B.1 Πότε εμφανίζεται η υπεραγωγιμότητα;

Ένα υπεραγώγιμο υλικό παρουσιάζει μετάβαση από την κανονική στην υπεραγώγιμη κατάσταση, όταν η θερμοκρασία του είναι χαμηλότερη μιας συγκεκριμένης θερμοκρασίας η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε υλικό και ονομάζεται κρίσιμη θερμοκρασία ή θερμοκρασία μετάβασης στην υπεραγώγιμη φάση  $T_c$ . Επίσης, η ένταση του εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου δεν πρέπει να ξεπερνά μια συγκεκριμένη τιμή  $H_c$  και η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει το υλικό να παραμένει κάτω από την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος του υπεραγωγού  $J_c$ . Από τις παραμέτρους αυτές το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο μεταβάλλεται μόνο σε σχέση με τη θερμοκρασία και η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και μαγνητικό πεδίο, ενώ οι σχέσεις που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό τους είναι:

για το κρίσιμο μαγνητικό πεδίο

$$H_c = H_o \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (1.1)$$

και για την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος

$$J_c = \frac{30\Delta M}{R} \quad \text{ή} \quad J_c = \frac{40\Delta M}{D} \quad (1.2)$$

όπου  $H_o$  είναι η ένταση του μαγνητικού πεδίου σε θερμοκρασία 0 K,  $\Delta M$  το πλάτος της καμπύλης μαγνήτισης και  $R, D$  η ακτίνα και το πάχος του δείγματος όταν πρόκειται για κυλινδρικό δοκίμιο και ράβδος αντίστοιχα [1.8, 1.9].

### 1.B.2 Οι εξισώσεις London

Η πρώτη προσέγγιση προς την εξήγηση του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας έγινε από τους αδερφούς London το 1935 όταν διατύπωσαν δύο εξισώσεις γνωστές ως πρώτη και δεύτερη εξίσωση London, οι οποίες περιγράφουν το μαγνητικό και το ηλεκτρικό πεδίο ενός μεταλλικού υπεραγωγού ως ακολούθως [1.2, 1.10]:

$$E = \frac{d}{dt} (\Lambda J_s) \quad (1.3)$$

$$h = -c \operatorname{curl}(\Lambda J_s) \quad (1.4)$$

με το  $\Lambda$  να ισούται με  $\Lambda = \frac{m}{n_s e^2}$ .

Στις παραπάνω εξισώσεις  $E$  είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου,  $J_s$  η πυκνότητα ρεύματος,  $h$  η μαγνητική επαγωγή,  $c$  η ταχύτητα του φωτός και  $n_s, m$  και  $e$  η συγκέντρωση, η μάζα και το φορτίο των υπεραγωγίων ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Η πρώτη εξίσωση δίνει πληροφορίες σχετικά με το ηλεκτρικό πεδίο από όπου προκύπτει το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της μηδενικής ηλεκτρικής αντίστασης του υπεραγωγού, ενώ η σχέση (1.4) σε συνδυασμό με την εξίσωση Maxwell:

$$\operatorname{curl} h = \frac{4\pi J}{c} \quad (1.5)$$

καταλήγει στην τελική μορφή της εξίσωσης

$$\nabla^2 h = \frac{1}{\lambda^2} h \quad (1.6)$$

η οποία ουσιαστικά υποδηλώνει την αποβολή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου από το εσωτερικό του υλικού, όπως αναλυτικά εξηγείται παρακάτω, στην περιγραφή του φαινομένου Meisner. Το μέγεθος  $\lambda$  ονομάζεται βάθος διείσδυσης και υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\lambda = \left( \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.7)$$

το οποίο όπως φαίνεται μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία σύμφωνα με τον ακόλουθο εμπειρικό τύπο [1.8]:

$$\lambda(T) = \frac{\lambda(0)}{\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (1.8)$$

Όπως προκύπτει από την παρακάτω σχέση, η μείωση της έντασης του μαγνητικού πεδίου που εισχωρεί μέσα στον υπεραγωγό γίνεται εκθετικά:

$$B(\chi) = B_0 e^{-\frac{\chi}{\lambda}} \quad (1.9)$$

ενώ το βάθος διείσδυσης αυξάνεται όσο η θερμοκρασία πλησιάζει την κρίσιμη θερμοκρασία μετάπτωσης και γίνεται άπειρο όταν καταστραφεί η υπεραγωγιμότητα, κάτι το οποίο συναντάται στους απλούς αγωγούς [1.2].

### 1.B.3 Η θεωρία Ginzburg – Landau

Η υπεραγώγιμη κατάσταση στην κβαντομηχανική είναι γενικά μια κατάσταση η οποία λαμβάνει χώρα σε μακροσκοπική κλίμακα. Για αυτό το λόγο οι Ginzburg – Landau ανέπτυξαν το 1950 μια μακροσκοπική θεωρία για την ερμηνεία του φαινομένου της υπεραγωγιμότητας. Συγκεκριμένα, η υπεραγώγιμη κατάσταση χαρακτηρίζεται από μια κυματοσυνάρτηση  $\Psi(r)$  όπου  $r$  η θέση του ηλεκτρονίου στο χώρο. Αυτή η κυματοσυνάρτηση ονομάζεται παράμετρος τάξης η οποία εκφράζεται ως εξής:

$$\Psi(r) = |\Psi(r)| e^{i\theta(r)} \quad (1.10)$$

όπου  $\theta(r)$  είναι η φάση της κυματοσυνάρτησης.

Η παράμετρος τάξης μπορεί να δεχθεί κανονικοποίηση ούτως ώστε το μέγεθος  $|\Psi(r)|^2$  να ισούται με:

$$|\Psi(r)|^2 = n_s \quad (1.11)$$

το οποίο δίνει την πυκνότητα των υπεραγώγιμων ηλεκτρονίων, ή αντίστοιχα:

$$|\Psi(r)|^2 = \frac{n_s}{2} \quad (1.12)$$

όταν πρόκειται για την πυκνότητα των ζευγών Cooper στη θέση  $r$ .

Στα πλαίσια της θεωρίας Ginzburg-Landau γίνεται η εισαγωγή ενός νέου μεγέθους το οποίο ονομάζεται μήκος συνάφειας  $\xi$  και υπολογίζεται ως εξής:

$$\xi(T) = \left( \frac{\hbar^2}{2m|a|} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.13)$$

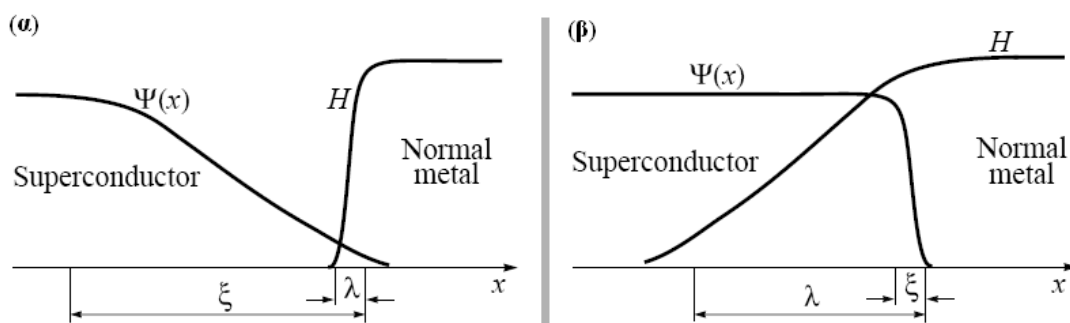
όπου  $a$  είναι ο συντελεστής διαστολής.

Το μήκος συνάφειας είναι μια χαρακτηριστική κλίμακα η οποία σχετίζεται με τις μεταβολές της παραμέτρου τάξης. Χρησιμοποιώντας το βάθος διείσδυσης που αναφέρθηκε παραπάνω και το μήκος συνάφειας, οι Ginzburg-Landau όρισαν την παράμετρο GL η οποία συμβολίζεται με  $\kappa$  ισούται με:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (1.14)$$

Το αδιάστατο αυτό μέγεθος χαρακτηρίζει τον κάθε υπεραγωγό και επιτρέπει την κατηγοριοποίηση του, ενώ είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας σε οριακές συνθήκες κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία του υλικού.

Ένα παράδειγμα που αναπαρίστανται γραφικά τα παραπάνω μεγέθη παρουσιάζεται στο Σχ. 1.3 όπου φαίνεται η μεταβολή του μαγνητικού πεδίου στο χώρο. Για  $\kappa \gg 1$ , είναι εμφανής η ενδιάμεση κατάσταση όπου συνυπάρχουν η υπεραγωγίμη και η κανονική φάση [1.11].



Σχ. 1.3 Μεταβολές του μαγνητικού πεδίου και της παραμέτρου τάξης στη διεπιφάνεια ενός υπεραγωγού και ενός κανονικού μετάλλου για (α)  $\kappa \ll 1$  και (β)  $\kappa \gg 1$  [1.11].

### 1.B.4 Η θεωρία BCS

Το 1957, μερικά χρόνια μετά από τη διατύπωση της θεωρίας Ginzburg-Landau, οι Bardeen, Cooper και Schrieffer ανακοίνωσαν τη δική τους εξήγηση σε επίπεδο μικροσκοπικό αυτή τη φορά για την υπεραγωγιμότητα, με την κατασκευή μιας κυματοσυνάρτησης η οποία βασιζόταν στη σύζευξη ηλεκτρονίων. Η κυματοσυνάρτηση που προσαρμόστηκε για την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας, χρησιμοποιήθηκε σαν βάση για τη θεωρία της υπεραγωγιμότητας σε μέταλλα. Οι Bardeen, Cooper και Schrieffer έδειξαν ότι η υπεραγωγιμότητα είναι μια κατάσταση της ύλης στην οποία ζεύγη ηλεκτρονίων κινούνται προς μία κατεύθυνση. Η κεντρική ιδέα της θεωρίας BCS βασίζεται στην ανακάλυψη του Cooper, ο οποίος το 1956 έδειξε ότι είναι δυνατή η ζεύξη δύο ηλεκτρονίων μέσα σε ένα στερεό υπό την παρουσία δυναμικού έλξης ανεξαρτήτως του αν το δυναμικό αυτό είναι ασθενές ή όχι. Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το κρυσταλλικό πλέγμα επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να έλκονται μεταξύ τους παρά την ύπαρξη αμοιβαίων απωστικών δυνάμεων Coulomb. Ο δεσμός αυτός που σχηματίζεται μεταξύ των ηλεκτρονίων λέγεται ζεύγος Cooper. Η θεωρία BCS μπορεί επίσης να εξηγήσει ικανοποιητικά το ενεργειακό διάκενο  $\Delta$  το οποίο είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση των δεσμών των ημισωματιδίων (ηλεκτρόνια που περικλείονται από το μέσο στο οποίο κινούνται). Όπως προκύπτει, για κάθε υπεραγωγό σε θερμοκρασία ίση με το απόλυτο μηδέν, το ενεργειακό διάκενο σχετίζεται με τη θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση:

$$2\Delta(0) = 3.52K_B T_c \quad (1.15)$$

όπου  $K_B$  η σταθερά Boltzmann.

Η βασική αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων η οποία είναι υπεύθυνη για την υπεραγωγιμότητα εξασφαλίζεται από το φαινόμενο του ισοτόπου. Αποδείχθηκε πειραματικά ότι διαφορετικά ισότοπα του ίδιου υπεραγωγού έχουν διαφορετικές κρίσιμες θερμοκρασίες όπως προκύπτει από τη σχέση:

$$T_c = \frac{\Sigma \text{σταθερά}}{M^a} \quad (1.16)$$

όπου  $M$  η μάζα του ισοτόπου.



Ο εκθέτης  $\alpha$  για την πλειονότητα των μεταλλικών υπεραγωγών παίρνει την τιμή 0.5 με εξαίρεση το Ru και το Zr για τα οποία το  $\alpha$  είναι μηδέν όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.1 από όπου προκύπτει ότι το φαινόμενο του ισοτόπου δεν υφίσταται πάντα και μπορεί να απουσιάζει ακόμα και σε συμβατικούς υπεραγωγούς.

Στοιχείο	$\alpha$
Mg	0.5
Sn	0.46
Re	0.4
Mo	0.33
Os	0.21
Ru	0 ( $\pm 0.05$ )
Zr	0 ( $\pm 0.05$ )

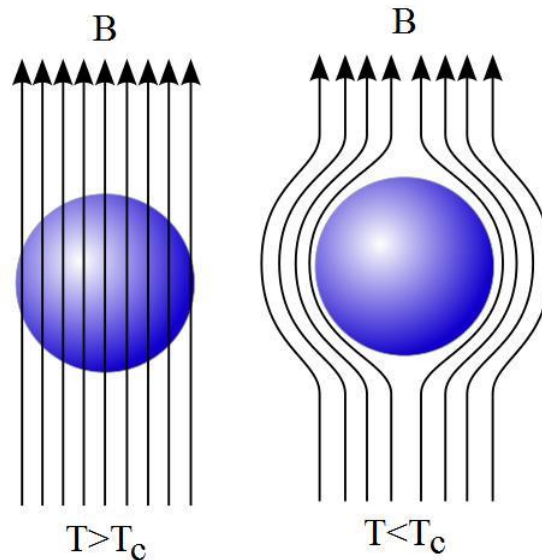
Πίνακας 1.1 Φαινόμενο ισοτόπου – τιμές παραμέτρου  $\alpha$  [1.11]

Το μηχανικό ανάλογο που περιγράφει τις ταλαντώσεις των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι το σύστημα μάζα – ελατήριο με συχνότητα ταλάντωσης ανάλογη της  $\sqrt{M}$ . Συνεπώς η ύπαρξη του φαινομένου του ισοτόπου φανερώνει ότι η υπεραγωγιμότητα σχετίζεται φανερά με τις ταλαντώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος μέσα στο οποίο κινούνται τα ηλεκτρόνια. Αυτό αποδεικνύεται από το γεγονός ότι η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το κρυσταλλικό πλέγμα αποτελεί στην πραγματικότητα τον μηχανισμό της ηλεκτρικής αντίστασης σε ένα κοινό μέταλλο. Αυτή ακριβώς η αλληλεπίδραση, υπό ειδικές συνθήκες βέβαια, ευθύνεται και για την εμφάνιση μηδενικής ηλεκτρικής αντίστασης στους υπεραγωγούς. Από την άλλη ακόμη και σε άριστους αγωγούς όπως είναι ο χαλκός, ο χρυσός και το ασήμι, η ασθενής αλληλεπίδραση δεν προκαλεί υπεραγωγιμότητα ούτε καν σε θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν [1.11].

### 1.B.5 Το διαμαγνητικό φαινόμενο Meissner – Η μαγνητική αιώρηση

Έως το 1933 επικρατούσε η άποψη ότι οι υπεραγωγοί ήταν απλά ιδανικοί αγωγοί με μηδενική αντίσταση. Η ερευνητική δουλειά όμως των W. Meissner και R. Ochsenfeld οι οποίοι μελέτησαν τις μαγνητικές ιδιότητες στο εσωτερικό δειγμάτων κασσιτέρου και μολύβδου, έδειξε ότι ο ισχυρισμός αυτός είναι λάθος αφού κάθε υπεραγωγίμο υλικό σε θερμοκρασία  $T < T_c$  εμφανίζει τέλειο διαμαγνητισμό αποβάλλοντας από μέσα του το εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο κάτι το οποίο γίνεται με τη

βοήθεια ρευμάτων η ροή των οποίων αντιτίθεται του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου ανεξάρτητα από τη διαδικασία που έχει επιλεγεί για την ψύξη του υπεραγωγού [1.12]. Αυτό σημαίνει ότι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την κρίσιμη, η μαγνητική επιδεκτικότητα του υλικού  $\chi_v = -1$  και η ένταση του μαγνητικού πεδίου  $B$  μηδενίζεται μέσα στο σώμα του υπεραγωγού όπως φαίνεται στο Σχ. 1.4:



Σχ. 1.4 Φαινόμενο Meissner, αποβολή του μαγνητικού πεδίου σε θερμοκρασίες  $T < T_c$  [1.15]

Στην πραγματικότητα υπάρχει μια διείσδυση του μαγνητικού πεδίου σε ένα πολύ λεπτό επιφανειακό στρώμα πάχους ίσο με το βάθος διείσδυσης  $\lambda_L$ . Για το μηδενισμό του  $B$  δημιουργείται στην επιφάνεια ένα συνεχές ρεύμα το οποίο προκαλεί μια μαγνήτιση ή αλλιώς μαγνητική ροπή ανά μονάδα επιφάνειας  $M$  τέτοια ώστε στο εσωτερικό του υπεραγωγού να ισχύει:

$$4\pi M + H = 0 \quad (1.17)$$

όπου  $H$  είναι το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Όπως προκύπτει, δεν υπάρχει κατανάλωση ενέργειας από το ρεύμα που διαρρέει την επιφάνεια του υπεραγωγού εξαιτίας της μηδενικής ηλεκτρικής αντίστασης. Στην περίπτωση που εξωτερικό πεδίο εφαρμοστεί σε θερμοκρασία υψηλότερη από την κρίσιμη και στη συνέχεια ακολουθήσει ψύξη του υλικού με σκοπό αυτό να περάσει στην υπεραγώγιμη φάση, έχει παρατηρηθεί ότι το πεδίο αυτό θα παραμένει εγκλωβισμένο στο σώμα του υπεραγωγού μέχρι τη στιγμή που η θερμοκρασία

ξεπεράσει την κρίσιμη κατά την απόψυξη, όσο δηλαδή παραμένει το υλικό στην υπεραγώγιμη κατάσταση ανεξαρτήτως της ύπαρξης ή μη του εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου.

Αποτέλεσμα του τέλει διαμαγνητισμού των υπεραγωγών είναι το φαινόμενο της μαγνητικής αιώρησης το οποίο παρουσιάζεται στο Σχ. 1.5 όπου φαίνεται να ίπταται ένας μόνιμος μαγνήτης μικρού σχετικά μεγέθους πάνω από έναν υπεραγωγό ο οποίος ψυχωμένος βρίσκεται σε υπεραγώγιμη κατάσταση Meissner:



Σχ. 1.5 Μαγνητική αιώρηση μαγνήτη πάνω από έναν υπεραγωγό ο οποίος βρίσκεται σε θερμοκρασία μικρότερη της  $T_c$  [1.15]

Η δύναμη της βαρυτικής έλξης υπερνικείται από τις μαγνητικές δυνάμεις που δέχεται ο μαγνήτης εξαιτίας της κυκλοφορίας των υπερ-ρευμάτων στην επιφάνεια του υπεραγωγού [1.11].

### 1.B.6 Το φαινόμενο Josephson

Μια ακόμη εκδήλωση της κβαντικής φύσης των υπεραγωγών εμφανίστηκε με την ανακάλυψη του φαινομένου Josephson ή αλλιώς της “ασθενούς υπεραγωγιμότητας”, λόγω της σύζευξης δύο υπεραγωγών με έναν ασθενή δεσμό. Το 1962, ο Josephson μετά από πειράματα παρατήρησε ότι όταν υπάρχει ηλεκτρικό ρεύμα σε δύο υπεραγωγούς οι οποίοι χωρίζονται από έναν πολύ λεπτό μονωτή πάχους μόνο μερικών nm, τότε δημιουργείται μια ροή συζευγμένων ηλεκτρονίων διαμέσου του μονωτή χωρίς την εφαρμογή τάσης στα άκρα του. Το φαινόμενο αυτό δημιουργίας

ρεύματος μηδενικής τάσης λέγεται φαινόμενο Josephson συνεχούς ρεύματος (DC) το οποίο είχε αρχικά προβλεφθεί θεωρητικά πριν από την πειραματική του επιβεβαίωση [1.16]. Πρέπει να σημειωθεί ότι το συνεχές αυτό ρεύμα  $I$  οφείλεται στο φαινόμενο σήραγγος και είναι ανάλογο του ημιτόνου της διαφοράς φάσης  $\Phi$  κατά μήκος του μονωτή με εύρος τιμών από  $-I_c$  έως  $I_c$  όπως προκύπτει από την ακόλουθη σχέση:

$$I(t) = I_c \sin[\Phi(t)] \quad (1.18)$$

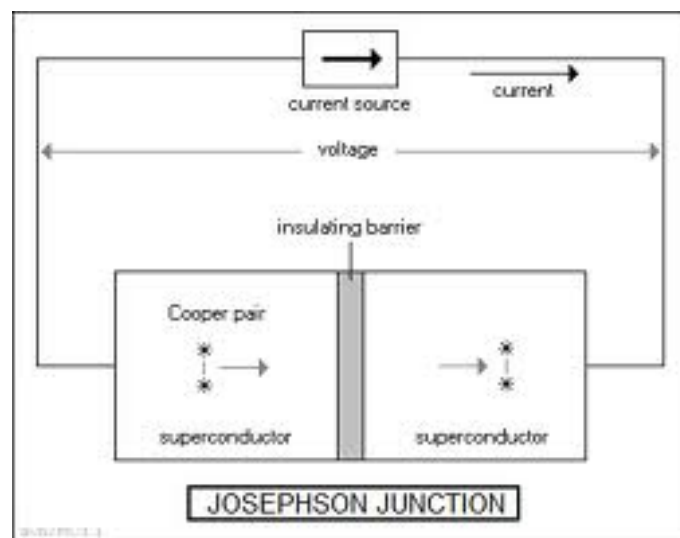
όπου  $I_c$  η κρίσιμη ένταση ρεύματος του υπεραγωγού.

Ο Josephson μελέτησε επίσης και την περίπτωση εφαρμογής μιας σταθερής τάσης στα άκρα της σήραγγος από όπου προκύπτει εναλλασσόμενο υπερ-ρεύμα αυτή τη φορά το οποίο αλλάζει φορά με συχνότητα  $\omega$  που εξαρτάται μόνο από την εφαρμοζόμενη τάση  $V_{DC}$ , το φορτίο του ηλεκτρονίου  $e$  και τη σταθερά Planck  $h$ :

$$\omega = \frac{2eV_{DC}}{h} \quad (1.19)$$

Το ρεύμα αυτό των ζευγών Cooper ονομάζεται φαινόμενο Josephson εναλλασσομένου ρεύματος (AC) [1.17].

Ένα παράδειγμα ασθενούς συνδέσμου Josephson φαίνεται στο Σχ. 1.6:



Σχ. 1.6 Το φαινόμενο Josephson [1.18]

Στην πραγματικότητα, το φαινόμενο Josephson υπάρχει όχι μόνο σε συνδέσεις τύπου σήραγγος αλλά και σε άλλα είδη ασθενών συνδέσμων, όπως για παράδειγμα στη

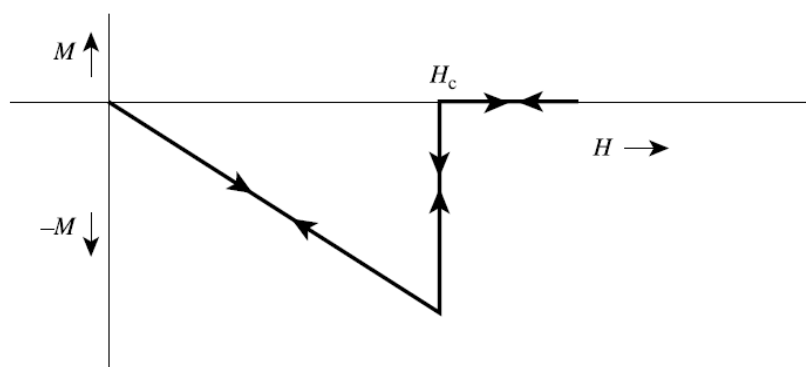
περίπτωση που μια υπεραγώγιμη ράβδος κοπεί σε δύο κομμάτια και ενωθεί στη συνέχεια με έναν μονωτή το πάχος του οποίου θα είναι μεγάλο ώστε να χαθεί εντελώς η επαφή των δύο υπεραγώγιμων τμημάτων και κατά συνέπεια η αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Μια άλλη περίπτωση είναι να γίνει η ένωση με ένα μονό στρώμα ξένων ατόμων ούτως ώστε να διατηρηθεί ισχυρός δεσμός μεταξύ των δύο τμημάτων και μια τρίτη περίπτωση περιλαμβάνει ένα στρώμα ενδιάμεσου πάχους τέτοιο που να δημιουργηθεί ένας ασθενής δεσμός μεταξύ των υπεραγώγιμων τμημάτων. Η τελευταία περίπτωση ονομάζεται ασθενής δεσμός και χρησιμοποιείται κατά κόρον σε μελέτες του φαινομένου Josephson [1.11].

### 1.Γ Τύποι υπεραγωγών

Οι υπεραγωγοί χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο διεισδύουν οι μαγνητικές γραμμές στο σώμα του υλικού όταν περνάνε από την υπεραγώγιμη κατάσταση Meissner στην κανονική, αυξανόμενου του εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου. Αυτό σχετίζεται επίσης και με την τιμή της παραμέτρου GL ( $K$ ) η οποία όπως αναφέρθηκε εξαρτάται από το βάθος διείσδυσης και το μήκος συνάφειας.

#### 1.Γ.1 Οι Υπεραγωγοί τύπου I

Η πλειοψηφία των στοιχειωδών υπεραγωγών καθώς και ένας μικρός αριθμός κραμάτων είναι τύπου I. Δηλαδή, στην υπεραγώγιμη κατάσταση αποβάλλουν εντελώς το μαγνητικό πεδίο από μέσα τους και παρουσιάζουν αύξηση της μαγνήτισης με το πεδίο έως μια συγκεκριμένη τιμή  $H_c$ , σε δεδομένη πάντα θερμοκρασία, πάνω από την οποία καταστρέφεται ακαριαία η υπεραγωγιμότητα όπως φαίνεται στο Σχ. 1.7:

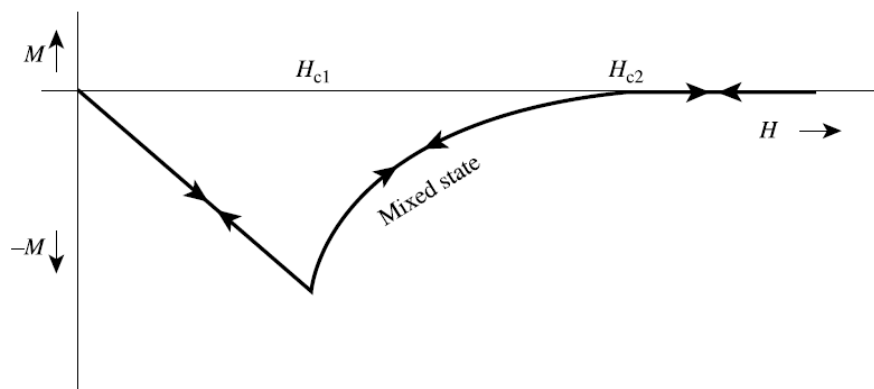


Σχ. 1.7 Μαγνητική συμπεριφορά υπεραγωγών τύπου I [1.19]

Με τη μείωση του πεδίου η υπεραγώγιμη κατάσταση επανέρχεται και η καμπύλη μαγνήτισης παίρνει πάλι την αρχική της μορφή, στην ιδανική περίπτωση πάντα που δεν υπάρχει μαγνητική υστέρηση. Οι υπεραγωγοί τύπου I διακρίνονται επίσης και από την τιμή της παραμέτρου  $\kappa$  η οποία είναι πάντα μικρότερη από  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  [1.11, 1.19].

### 1.Γ.2 Οι Υπεραγωγοί τύπου II – Ενδιάμεση κατάσταση

Οι υπεραγωγοί τύπου II οι οποίοι ανακαλύφθηκαν από τον Abrikosov το 1957, παρουσιάζουν τελείως διαφορετική συμπεριφορά αφού διαθέτουν δύο τιμές κρίσιμου μαγνητικού πεδίου  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$ . Συγκεκριμένα, για ένταση πεδίου έως το  $H_{c1}$  συμπεριφέρονται σαν υπεραγωγοί τύπου I αποβάλλοντας εξολοκλήρου τη μαγνητική ροή από το εσωτερικό τους ενώ για πεδία  $H_{c1} < H < H_{c2}$  περνάνε σε μια ενδιάμεση κατάσταση κατά την οποία η ηλεκτρική αντίσταση είναι μηδέν, λαμβάνει όμως χώρα μερική διείσδυση των μαγνητικών γραμμών έως την τιμή  $H_{c2}$  που το υλικό παύει να είναι υπεραγωγός. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι διότι η ενέργεια της διεπιφάνειας μεταξύ της κανονικής και της υπεραγώγιμης κατάστασης είναι θετική στους υπεραγωγούς τύπου I και αρνητική στους υπεραγωγούς τύπου II. Η μαγνητική συμπεριφορά ενός υπεραγωγού τύπου II φαίνεται στο Σχ. 1.8, όπου είναι διακριτές η υπεραγώγιμη, η ενδιάμεση και η κανονική κατάσταση.

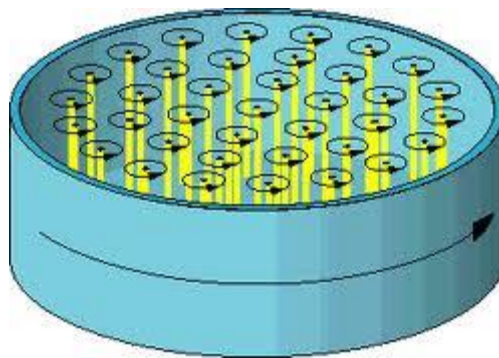


Σχ. 1.8 Καμπύλη μαγνήτισης υπεραγωγών τύπου II [1.19]

Οι δύο παράμετροι που καθορίζουν τον τύπο του υπεραγωγού, το βάθος διείσδυσης και το μήκος συνάφειας, λειτουργούν ταυτόχρονα στα όρια μεταξύ της κανονικής και της υπεραγώγιμης κατάστασης. Ο λόγος τους  $\kappa$  στην περίπτωση των υπεραγωγών τύπου II είναι μεγαλύτερος από  $\frac{1}{\sqrt{2}}$ . Η ύπαρξη της ενδιάμεσης κατάστασης οφείλεται

στην παρουσία των διεπιφανειών των κανονικών και των υπεραγωγίων περιοχών όπου η συνολική ενέργεια τελικά μειώνεται ως αποτέλεσμα της αύξησης της ενέργειας από τη διείσδυση του μαγνητικού πεδίου η οποία αντισταθμίζεται στη μείωση της ενέργειας από τον σχηματισμό ζευγών Cooper μέσα στο μήκος συνάφειας.

Όταν η ένταση του πεδίου βρίσκεται μεταξύ των τιμών  $H_{c1}$  και  $H_{c2}$ , ο υπεραγωγός βρίσκεται στην ενδιάμεση κατάσταση και παρατηρείται ο σχηματισμός μη υπεραγωγίων περιοχών από τη μερική διείσδυση της μαγνητικής ροής στο υλικό. Οι περιοχές αυτές ονομάζονται στρόβιλοι και όπως φαίνεται στο Σχ. 1.9 υπάρχουν κυκλικά υπεραγωγία ρεύματα τα οποία κινούνται γύρω από τους στρόβιλους:



Σχ. 1.9 Σχηματική αναπαράσταση των στρόβιλων και των κυκλικών υπεραγωγίων ρευμάτων που τους περιστοιχίζουν [1.20]

Ο κάθε στρόβιλος κατέχει μια συγκεκριμένη θέση στο χώρο εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων των ρευμάτων που κινούνται γύρω του. Παρόλα αυτά, οι στρόβιλοι μπορούν να μετακινούνται μέσα στον υπεραγωγό με την αύξηση του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου γεγονός το οποίο όμως προκαλεί μια μορφή ψευδο-αντίστασης και με αυτό τον τρόπο καταστρέφεται η υπεραγωγιμότητα. Επειδή όμως η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος  $J_c$  του υπεραγωγού εξαρτάται από την κίνηση των στρόβιλων στο εσωτερικό του, γίνεται μια προσπάθεια από τους ερευνητές να βρεθούν τρόποι για την ακινητοποίηση τους, κάτι το οποίο επιτυγχάνεται με τη δημιουργία διαφόρων ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα. Οι ατέλειες αυτές έχουν τη μορφή παραμενουσών παραμορφώσεων, τάσεων και στρεβλώσεων του κρυσταλλικού πλέγματος, όπως επίσης και διαφόρων προσμίξεων στις οποίες λαμβάνει χώρα η αγκύρωση των στρόβιλων [1.21, 1.22].

### 1.Α Το μοντέλο κρίσιμης κατάστασης του Bean

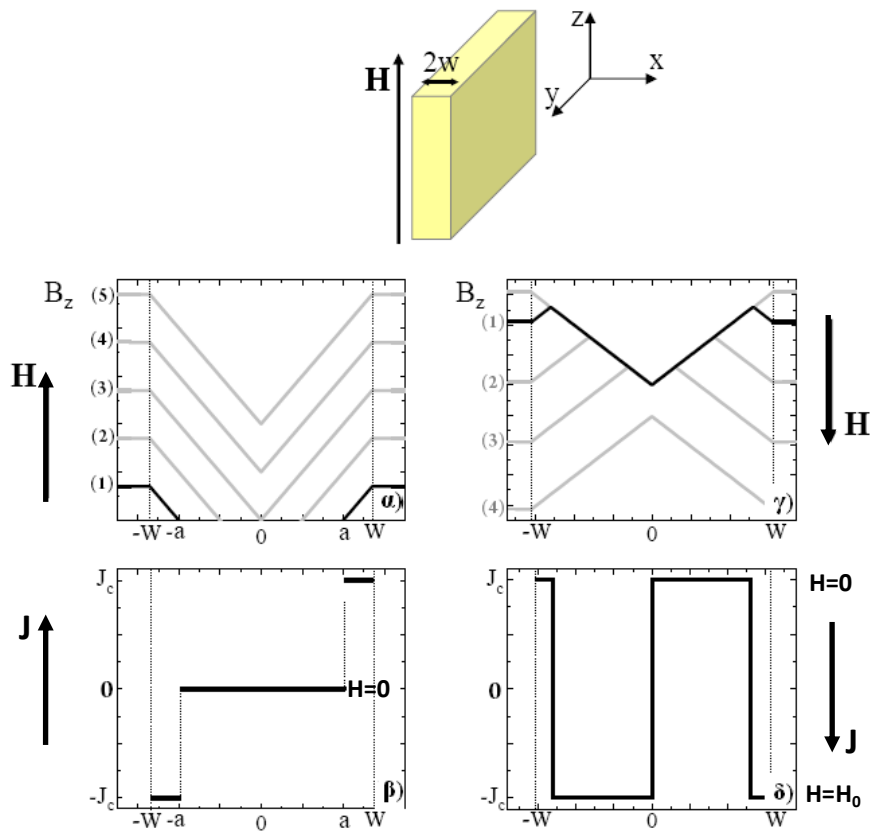
Το 1962 ο Αμερικάνος φυσικός Charles P. Bean, ο οποίος εργάστηκε αρχικά στο τμήμα έρευνας και ανάπτυξης της General Electric και αργότερα ως καθηγητής στο Rensselaer Polytechnic Institute, του Troy της Νέας Υόρκης, πρότεινε ένα μοντέλο το οποίο δίνει μια μακροσκοπική εξήγηση της μη αναστρέψιμης μαγνητικής συμπεριφοράς (μαγνητική υστέρηση) των υπεραγωγών τύπου II. Παρόλο που παρουσιάστηκε πριν από περίπου μισό αιώνα, το μοντέλο αυτό αποτελεί ακόμα και σήμερα ένα βασικό εργαλείο για την κατανόηση των μαγνητικών ιδιοτήτων των υπεραγωγών. Σύμφωνα με το μοντέλο η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος,  $J_c(B)$  είναι σταθερή χωρίς να ληφθεί υπόψη η επίδραση που έχουν τυχόν χωρικές μεταβολές της μαγνητικής επαγωγής  $B$  στην κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος  $J_c$  [1.9]. Αυτή η παραδοχή ισχύει στην περίπτωση που το εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο είναι πολύ μεγαλύτερο από το ιδίω πεδίο του προς εξέταση δείγματος. Παρόλο που σε πρώτη ματιά το μοντέλο φαίνεται απλοϊκό, δίνει μια πολύ καλή ποσοτική περιγραφή πολλών πειραματικών παρατηρήσεων. Οι λύσεις που προσφέρει, εξαρτώνται από τη γεωμετρία και τον προσανατολισμό του δείγματος σε σχέση με το επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το προς εξέταση δείγμα είναι μια πλάκα απείρου μήκους, που εκτίθεται σε εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο  $H$  παράλληλο στον άξονα  $Z$ , όπως φαίνεται στο Σχ. 1.21. Όσο το επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο είναι μικρότερο από το κάτω κρίσιμο μαγνητικό πεδίο  $H_{c1}$ , η μαγνητική επαγωγή  $B$  παραμένει μηδενική στο εσωτερικό του υπεραγωγού εξ' αιτίας ρευμάτων προστασίας που ρέουν σε μια απόσταση ίση με το βάθος διείσδυσης του London στην επιφάνεια του υπεραγωγού. Όταν ξεπεραστεί η τιμή του κρίσιμου πεδίου  $H_{c1}$  με αυξανόμενο εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο, οι στρόβιλοι κινούνται προς το κέντρο του δείγματος διατηρώντας μια συγκεκριμένη κατανομή με σταθερή κλίση  $dB = dx$ . Τα προφίλ του μαγνητικού πεδίου μέσα στο δείγμα δίνονται από την παρακάτω σχέση:

$$B_z(x) = \begin{cases} 0 & |x| < a \\ \mu_0(|x| - a)J_c & a \leq x \leq \omega \\ H & |x| > \omega \end{cases} \quad (1.20)$$

όπου  $a$  είναι η απόσταση του μετώπου της ροής από το κέντρο του δείγματος.



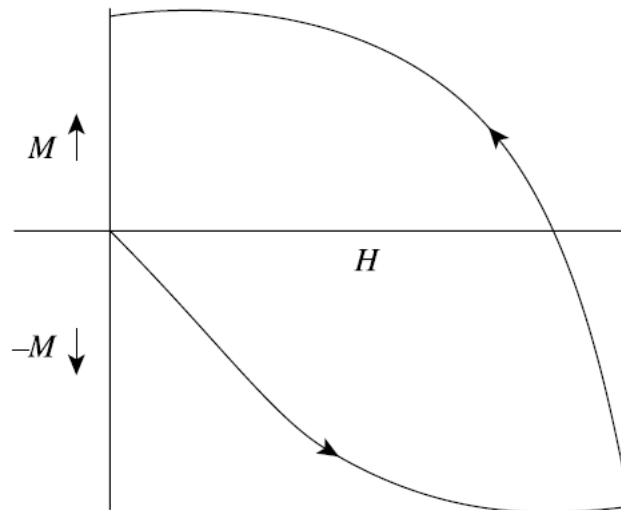
Η πυκνότητα ρεύματος είναι ίση με  $J_c$  σε όλες τις περιοχές που έχει γίνει διείσδυση της μαγνητικής ροής και φυσικά μηδέν στην υπεραγώγιμη κατάσταση Meissner.



Σχ. 1.21 Σχηματική απεικόνιση της κατανομής της μαγνητικής ροής και των ρευμάτων σε μια υπεραγώγιμη πλάκα στην οποία εφαρμόζεται μαγνητικό πεδίο  $H$ , για (α), (β) αυξανόμενο εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο και (γ), (δ) μειούμενο μαγνητικό πεδίο. Πάνω από τις κατανομές παρουσιάζεται ο προσανατολισμός της πλάκας και η διεύθυνση του πεδίου [1.23].

Μετά την πλήρη διείσδυση των μαγνητικών γραμμών στο δείγμα, αυξανόμενου του μαγνητικού πεδίου, το προφίλ της ροής διατηρεί μια σταθερή κλίση με προς τα πάνω μετατόπιση λόγω της αύξησης του αριθμού των μαγνητικών στροβίλων. Το μαγνητικό πεδίο  $H$  στο άκρο του υπεραγωγού γίνεται τότε ίσο με  $J_c w$  και αντιπροσωπεύει το μέγιστο μαγνητικό πεδίο το οποίο δημιουργείται από το κέντρο του δείγματος. Στην περίπτωση που το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο αρχίσει να μειώνεται, μεταβάλλονται αντίστοιχα η μαγνητική ροή και η κατανομή του ρεύματος στον υπεραγωγό όπως φαίνεται στα Σχ. 1.21 (γ, δ). Η μείωση αυτή σημαίνει και αντίστοιχη μείωση της πυκνότητας των στροβίλων στα άκρα του δείγματος και με

αυτό τον τρόπο διατηρείται μια αρνητική κλίση της ευθείας ίση με  $\frac{dB}{dx}$  για κάθε τιμή του πεδίου. Επιπροσθέτως το ρεύμα αλλάζει πρόσημο στις περιοχές αυτές, αλλά το μέτρο του παραμένει ίσο με  $J_c$ . Όταν το πεδίο αντιστρέφεται προφανώς αντιστρέφεται και το ρεύμα δημιουργώντας έτσι υψηλές τιμές εγκλωβισμένης μαγνητικής ροής στον υπεραγωγό όταν η ένταση του εξωτερικού πεδίου μηδενιστεί. Η μαγνητική αυτή υστέρηση φαίνεται ξεκάθαρα στο Σχ. 1.22 [1.19, 1.23 – 1.26].



Σχ. 1.22 Βρόγχος μαγνητικής υστέρησης υπεραγωγών τύπου II [1.19]

### 1.Ε Θεωρία στροβίλων - Το φαινόμενο της “χιονοστιβάδας”

Όπως είναι γνωστό, όταν η ένταση του εξωτερικά επιβαλλόμενου μαγνητικού πεδίου υπερβεί το κάτω κρίσιμο πεδίο  $H_{c1}$  ενός υπεραγωγού τύπου II, λαμβάνει χώρα διεύθυνση του υλικού από υπεραγώγιμους στροβίλους αποτελούμενους από έναν πυρήνα που βρίσκεται σε κανονική κατάσταση και από υπερ-ρεύματα ακτίνας μόλις μερικών nm, τα οποία κινούνται κυκλικά γύρω από τον πυρήνα. Σε έναν τέλειο υπεραγώγιμο κρύσταλλο, οι στροβίλοι λαμβάνουν θέσεις στη μορφή ενός εξαγωνικού κρυσταλλικού πλέγματος λόγω της αλληλεπίδρασης των απωστικών δυνάμεων που παράγονται από τους στροβίλους και των μαγνητικών δυνάμεων που ασκούνται από το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο [1.27]. Στους πραγματικούς υπεραγωγούς, οι ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος ενεργούν σαν κέντρα αγκύρωσης εμποδίζοντας την κίνηση των στροβίλων. Αυτή η αλληλεπίδραση μεταξύ της αγκύρωσης και του εξωτερικού πεδίου το οποίο όσο αυξάνεται ωθεί όλο και περισσότερους στροβίλους στο εσωτερικό του υπεραγωγού προκαλεί μια ασταθή κατάσταση η οποία είναι

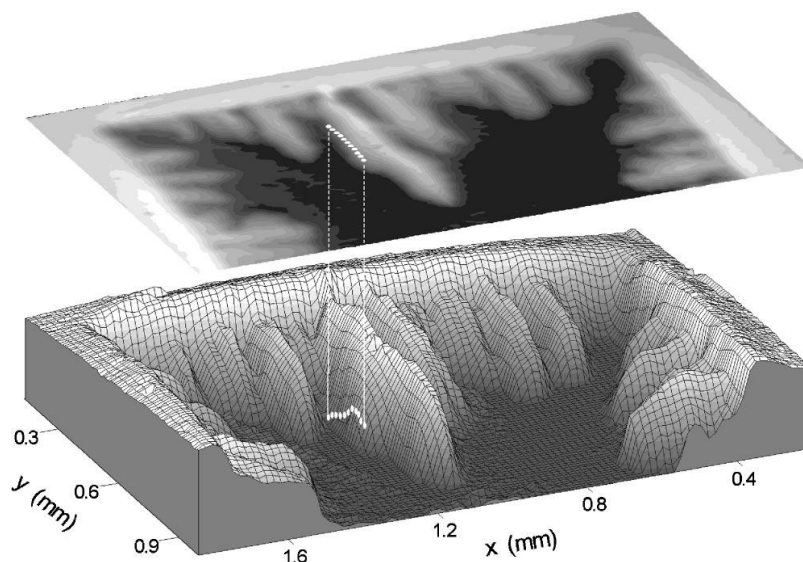
γνωστή ως κρίσιμη κατάσταση του Bean. Οι ερευνητές για την καλύτερη κατανόηση του φαινομένου παρομοιάζουν το σύστημα σαν έναν αμμόλοφο στην κορυφή του οποίου προστίθενται κόκκοι άμμου σε αναλογία με τους στρόβιλους που συνεχώς προστίθενται στο εσωτερικό του υπεραγωγού με την αύξηση του μαγνητικού πεδίου. Η τριβή μεταξύ των κόκκων αντιστοιχεί στα κέντρα αγκύρωσης τα οποία δεν επιτρέπουν την κίνηση των στρόβιλων, ενώ η βαρυτική έλξη της γης λειτουργεί με παρόμοιο τρόπο όπως και το μαγνητικό πεδίο. Όταν η κλίση του αμμόλοφου ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή, η άμμος αρχίζει να καταρακυλά όπως ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση της χιονοστιβάδας. Έτσι λοιπόν πήρε το όνομα το φαινόμενο αυτό, το οποίο είναι γνωστό ως το φαινόμενο της “χιονοστιβάδας”. Την εποχή του Bean, ένα άλλο είδος φαινόμενο παρόμοιου τύπου που αφορά τους στρόβιλους τράβηξε το ενδιαφέρον των ερευνητών, το οποίο ονομάζεται *flux jump* και σχετίζεται με τις απότομες μεταβολές της μαγνητικής ροής. Πιο συγκεκριμένα, εάν η αύξηση του εξωτερικού πεδίου γίνει σε υψηλούς ρυθμούς και η θερμοχωρητικότητα καθώς και η θερμική αγωγιμότητα του υλικού είναι μικρές, οι στρόβιλοι οι οποίοι θα εισβάλουν στον υπεραγωγό θα προκαλέσουν με την κίνηση τους απώλεια θερμότητας με αποτέλεσμα να γίνει τοπική αύξηση της θερμοκρασίας. Με αυτό τον τρόπο, οι στρόβιλοι θα αποκολληθούν από τις θέσεις αγκύρωσης δημιουργώντας έτσι μια νέα κίνηση η οποία με τη σειρά της προκαλεί επιπλέον αύξηση της θερμοκρασίας. Η διαδικασία αυτή, μπορεί να προκαλέσει δραστική μείωση της μαγνήτισης αφού ουσιαστικά “καθαρίζει” μεγάλες περιοχές του υλικού που βρίσκονται στην κρίσιμη κατάσταση του Bean [1.28].

### 1.ΣΤ Μαγνητο-οπτικές μέθοδοι

Μετά από πολλές προσπάθειες οι ερευνητές κατάφεραν να παρατηρήσουν το φαινόμενο της χιονοστιβάδας με τη χρήση της τεχνολογίας της μαγνητο-οπτικής απεικόνισης και των ηλεκτρονικών συστημάτων συλλογής δεδομένων. Η τεχνική αυτή αναπτύχθηκε από τους Alers και De Sorbo οι οποίοι είχαν σαν στόχο να απεικονίσουν την κατανομή της μαγνητικής ροής των υπεραγωγών όταν αυτοί βρίσκονται στην ενδιάμεση κατάσταση [1.30, 1.31]. Ο Faraday ήταν ο πρώτος που απέδειξε ότι υπάρχει μια αλληλοσύνδεση μεταξύ του φωτός και του μαγνητισμού, όταν παρατήρησε σε ένα από τα πειράματά του ότι το επίπεδο της πόλωσης μιας γραμμικά πολωμένης ακτίνας, περιστρέφεται με το πέρασμα του μέσα από κομμάτι γυαλιού, όταν ένα μαγνητικό πεδίο εφαρμόζεται παράλληλα στη διεύθυνση διάδοσης

της ακτίνας [1.32]. Η πειραματική αυτή διαπίστωση λέγεται φαινόμενο Faraday και ενέπνευσε πολλούς ερευνητές προς την ανακάλυψη και άλλων παρόμοιων μαγνητο-οπτικών φαινομένων. Κάποια παραδείγματα είναι το φαινόμενο Kerr, ο κυκλικός και γραμμικός μαγνητικός διχρωσμός, καθώς και τα φαινόμενα Cotton-Mouton και Voight [1.33 – 1.37]. Όλα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των υπεραγωγίων και των μαγνητικών υλικών σε εφαρμογές όπως η απεικόνιση των μαγνητικών περιοχών, οι μαγνητικοί αισθητήρες, οι μη καταστρεπτικοί έλεγχοι κ.α. [1.38, 1.39].

Ένα παράδειγμα μαγνητο-οπτικής απεικόνισης της διείσδυσης της μαγνητικής ροής σε ένα υπεραγωγίμο έλασμα πάχους 30 mm, κατασκευασμένο από Nb φαίνεται στο Σχ. 1.23 [1.29].



Σχ. 1.23 Τοπογραφία της μαγνητικής ροής σε έλασμα από Nb όπου φαίνεται καθαρά το φαινόμενο της χιονοστιβάδας [1.29].

### 1.Z Εφαρμογές των υπεραγωγών

Από τότε που ανακαλύφθηκε η υπεραγωγιμότητα, υπήρξε πολύ μεγάλο ενδιαφέρον για τη χρήση τους στα ηλεκτρονικά συστήματα, προφανώς λόγω των ιδιαίτερων ηλεκτρικών τους χαρακτηριστικών, όπως προέκυψε όμως και οι μαγνητικές τους ιδιότητες είναι πολύ σημαντικές αφού χρησιμοποιούνται σήμερα σε πολλές εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας. Μια από τις πιο ενδιαφέρουσες εφαρμογές των υπεραγωγών είναι η χρήση τους ως αγωγοί μεταφοράς ηλεκτρισμού μηδενικής αντίστασης στα διάφορα δίκτυα παροχής ηλεκτρικού ρεύματος. Σε περίπτωση που

γινόταν αντικατάσταση των σημερινών χάλκινων καλωδίων με υπεραγώγιμους αγωγούς, θα είχε ως αποτέλεσμα την τεράστια οικονομία αφού δε θα υπήρχε απώλεια ενέργειας κατά τη μεταφορά ούτε η ανάγκη μετασχηματισμού του ηλεκτρισμού σε ρεύμα υψηλότερης τάσης. Έχει υπολογιστεί ότι 115 κιλά ψυχώμενου υπεραγωγού είναι αρκετά για την αντικατάσταση 9 τόνων χάλκινου καλωδίου. Επίσης για την ενίσχυση των παλαιών πλέον υποδομών ηλεκτρικής ενέργειας, οι υπεραγωγοί χρησιμοποιούνται στην κατασκευή γεννητριών, μετασχηματιστών, υπόγειων καλωδίων, σύγχρονων πυκνωτών, συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας και περιοριστών ρεύματος. Η υψηλή απόδοση των υπεραγώγιμων καλωδίων έχει ως αποτέλεσμα την κατασκευή ηλεκτρικών συστημάτων τα οποία είναι πιο αξιόπιστα, πιο αποδοτικά και πιο φιλικά προς το περιβάλλον. Ένας άλλος τομέας στο οποίο η υπεραγωγιμότητα βρίσκει εφαρμογή είναι οι μεταφορές. Οι υπεραγωγοί σήμερα κάνουν δυνατή τη χρήση νέων τεχνολογιών στις μεταφορές οι οποίες περιλαμβάνουν συστήματα προώθησης πλοίων, τραίνα μαγνητικής αιώρησης και μετασχηματιστές έλξης σε γραμμές τραίνων. Επίσης στην ιατρική γίνεται εφαρμογή της τεχνολογίας των υπεραγωγών σε μαγνητικούς τομογράφους, σε συσκευές για μαγνητική εγκεφαλογραφία και απεικόνιση μαγνητικών πηγών καθώς και στη μαγνητοκαρδιολογία, οι οποίες είναι μέθοδοι που επιτρέπουν τον έλεγχο της καρδιακής και εγκεφαλικής λειτουργίας. Στις βιομηχανίες των αναπτυγμένων χωρών γίνεται μια προσπάθεια αντικατάστασης των συμβατικών ηλεκτροκινητήρων υψηλής ισχύος με νέους υπεραγώγιμους ηλεκτροκινητήρες, γεγονός που θα επιφέρει σημαντική οικονομία στην κατανάλωση ρεύματος. Επίσης όσον αφορά τη βιομηχανία, υπάρχουν προτάσεις για τη χρήση ισχυρών υπεραγώγιμων μαγνητών στον καθαρισμό του νερού, στον εξαγνισμό διαφόρων υλικών καθώς και στην παραγωγική διαδικασία. Στις τηλεπικοινωνίες και ειδικότερα στην κινητή τηλεφωνία, τα τελευταία περίπου δέκα χρόνια οι υπεραγωγοί χρησιμοποιούνται ως φίλτρα για την ενίσχυση του σήματος εκπομπής και λήψης, ενώ ηλεκτρονικά chips που κατασκευάζονται από υπεραγωγούς χαμηλών θερμοκρασιών προσφέρουν αυξημένη απόδοση σε πολλές εμπορικές και στρατιωτικές εφαρμογές.

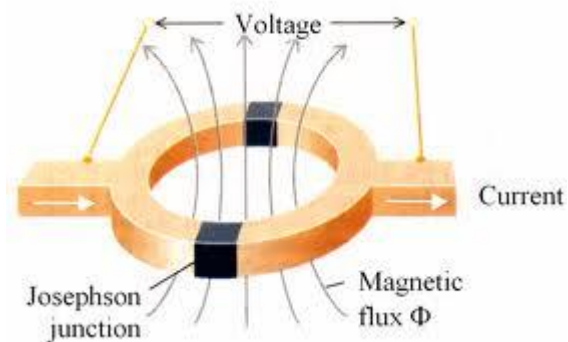
Στις ενότητες που ακολουθούν γίνεται μια ανάλυση των πιο βασικών εφαρμογών των υπεραγωγών.

### 1.Z.1 Υπεραγώγιμη συσκευή κβαντικής συμβολής – Superconducting quantum interference device (SQUID)

Οι συσκευές SQUID ή αλλιώς μαγνητόμετρα, βλ. Σχ. 1.24 (α), είναι διατάξεις που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση πολύ ασθενών σημάτων όπως είναι για παράδειγμα οι μικρές αλλαγές που συμβαίνουν στο πεδίο ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας του ανθρώπινου σώματος. Όπως φαίνεται και στο Σχ. 1.24 (β), τα SQUID αποτελούνται από μικροσκοπικούς υπεραγώγιμους βρόγχους οι οποίοι περιέχουν επαφές Josephson και με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να ανιχνεύσουν απειροελάχιστες μεταβολές στην ενέργεια.



(α)



(β)

Σχ. 1.24 (α) Μαγνητόμετρο SQUID και (β) υπεραγώγιμος δακτύλιος με τις ενώσεις Josephson [1.40]

Το υλικό κατασκευής των SQUID είναι συνήθως ένα κράμα Pb με 10% Au ή In ή/και Nb ενώ υπάρχουν διαθέσιμοι δύο διαφορετικοί τύποι αυτών των συσκευών. Το SQUID ραδιοσυχνότητας (RF) που περιέχει μια ένωση Josephson στον υπεραγώγιμο βρόγχο και το SQUID συνεχούς ρεύματος (DC) το οποίο αποτελείται από δύο ενώσεις Josephson. Στην πρώτη περίπτωση γίνεται μέτρηση της μαγνητικής ροής που δημιουργείται όταν ένα εξωτερικό κύκλωμα διαρρέεται από εναλλασσόμενο ρεύμα του οποίου η τάση μεταβάλλεται εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του με τον υπεραγώγιμο βρόγχο. Ο άλλος τύπος SQUID που σημειωτέον έχει πολύ μεγαλύτερη

ευαισθησία από τον πρώτο, διαθέτει δύο επαφές Josephson σε παράλληλη διάταξη ούτως ώστε το πέρασμα των ηλεκτρονίων να χαρακτηρίζεται από κβαντική συμβολή, εξαρτώμενη από την ισχύ του μαγνητικού πεδίου μέσα στο βρόγχο. Τα μαγνητόμετρα SQUID DC επιδεικνύουν αντίσταση ακόμη και σε ιδιαίτερα μικρές μεταβολές του μαγνητικού πεδίου και στην προκειμένη περίπτωση είναι η χωρητικότητα που επιτρέπει την ανίχνευση τόσο μικρών αλλαγών [1.41]

Πριν μερικά χρόνια έγινε η κατασκευή και η μελέτη των χαρακτηριστικών λειτουργίας μιας διάταξης SQUID η οποία διαθέτει επαφές Josephson αποτελούμενες από νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος, όπως αναφέρεται αναλυτικά στην παραπομπή [1.42].

### 1.Z.2 Υπεραγώγιμο τραίνο μαγνητικής αιώρησης (MAGLEV)

Τα τραίνα μαγνητικής αιώρησης θεωρούνται ως η βασικότερη εφαρμογή των υπεραγωγών υψηλών θερμοκρασιών. Αυτό γίνεται αμέσως αντιληπτό αν αναλογιστεί κανείς ότι η εξέλιξη των συμβατικών τραίνων, όσον αφορά την ταχύτητα ταξιδιού, από την εποχή που άρχισαν να κατασκευάζονται έως και σήμερα είναι ουσιαστικά πολύ μικρή. Μόνο η Γαλλία, η Γερμανία και η Ιαπωνία κατάφεραν να κατασκευάσουν τα λεγόμενα τραίνα υψηλών ταχυτήτων τα οποία μπορούν να αναπτύξουν ταχύτητες έως και 290 περίπου χιλιόμετρα ανά ώρα. Αυτό επετεύχθη με την εξέλιξη των σιδηροτροχιών, η συντήρηση όμως των οποίων είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα και δαπανηρή. Αναλογιζόμενοι τις απώλειες ενέργειας λόγω της τριβής που αναπτύσσεται από την επαφή που έχουν οι τροχοί του τραίνου με τις ράγες, οι επιστήμονες επικεντρώθηκαν στον σχεδιασμό και την ανάπτυξη ενός νέου είδους τραίνου το οποίο ίπταται πάνω από την τροχιά χρησιμοποιώντας τεχνολογία που είναι βασισμένη στο φαινόμενο Meissner. Τα τραίνα αυτά ονομάστηκαν MAGLEV (Magnetic Levitation) και βρίσκονται ακόμα σε πειραματικό στάδιο στην Ιαπωνία και στη Γερμανία. Το Ιαπωνικό τραίνο Maglev MLX01 που φαίνεται στο Σχ. 1.25 έχει μεταφέρει συνολικά πάνω από ένα εκατομμύριο ανθρώπους σε όλη την περίοδο των δοκιμών του. Η ιδέα αυτή της μετακίνησης με οχήματα μαγνητικής αιώρησης τύπου MAGLEV είναι αρκετά παλιά και πρωτοπαρουσιάστηκε στις αρχές του περασμένου αιώνα. Παρόλα αυτά για την εφαρμογή της σχετικά απλής αυτής ιδέας απαιτείται μεγάλη τεχνολογική πρόοδος.



Σχ. 1.25 Το Ιαπωνικό υπεραγώγιμο τρένο Maglev MLX01 σε περίοδο δοκιμών [1.43]

Τα υπεραγώγιμα τρένα υψηλών ταχυτήτων ανυψώνονται λόγω της μαγνητικής απώθησης και προωθούνται κατά μήκος μιας υπερυψωμένης τροχιάς με τη βοήθεια ισχυρών μαγνητών οι οποίοι είναι προσκολλημένοι στο σώμα του οχήματος. Δεν υπάρχει φυσική επαφή των τρένων με την τροχιά, δεν χρειάζονται κινητήρα και δεν καταναλώνουν καύσιμα. Αντιθέτως κινούνται με μαγνητική προώθηση με χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας με την οποία τροφοδοτούνται τα πηνία που είναι τοποθετημένα στην τροχιά. Συγκριτικά με τα πλοία, τα αυτοκίνητα, τα φορτηγά και τα συμβατικά τρένα, τα οχήματα MAGLEV μπορούν και μεταφέρουν επιβάτες και φορτία με πολύ υψηλότερες ταχύτητες και μικρότερο κόστος, καταναλώνοντας ταυτόχρονα λιγότερη ενέργεια. Αν συγκριθούν με τα αεροπλάνα τα οποία κινούνται σε παρόμοιες ταχύτητες, τα τρένα αυτά μπορούν και μεταφέρουν μεγαλύτερο αριθμό επιβατών και βαρύτερο φορτίο πάλι με πολύ μικρότερο λειτουργικό κόστος. Επίσης δεν υπάρχει μηχανική φθορά επειδή υπάρχει ισοκατανομή των φορτίων εξαιτίας του γεγονότος ότι το MAGLEV δεν ακουμπά στην τροχιά, κατά συνέπεια η διάρκεια ζωής του είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτή των συμβατικών οχημάτων μετακίνησης. Από περιβαλλοντολογικής άποψης, τα οχήματα αυτά μπορούν να βοηθήσουν στη μείωση των εκπομπών CO<sub>2</sub> αφού δεν ρυπαίνουν με καυσαέρια το περιβάλλον, ενώ είναι ήσυχα κατά τη λειτουργία τους αφού ο παραγόμενος θόρυβος παραμένει σε χαμηλά επίπεδα κάτι το οποίο είναι πολύ σημαντικό ειδικά όταν κινούνται σε αστικές περιοχές. Η ασφάλεια είναι ένα ακόμη από τα πλεονεκτήματα του MAGLEV, διότι λόγω της υπερυψωμένης τροχιάς αποφεύγεται το ενδεχόμενο συγκρούσεων με άλλα οχήματα όπως αυτοκίνητα και φορτηγά.



Όσον αφορά τον μηχανισμό της μαγνητικής ανάρτησης του τραίνου, έχουν αναπτυχθεί δύο διαφορετικές διαμορφώσεις:

α) Η ελκτική ηλεκτρομαγνητική ανάρτηση - electromagnetic suspension (EMS) η οποία χρησιμοποιεί ηλεκτρομαγνήτες στο σώμα του τραίνου που έλκονται προς την σιδηροτροχιά. Οι μαγνήτες έχουν σχήμα U και αγκαλιάζουν από κάτω την τροχιά με αποτέλεσμα η ελκτική δύναμη που δημιουργείται να ανυψώνει το τρένο.

β) Η ηλεκτροδυναμική ανάρτηση - electrodynamic suspension (EDS) η οποία ανυψώνει το τρένο με τη βοήθεια απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται από τα ρεύματα που διαρρέουν την αγωγίμη τροχιά.

Οι μαγνήτες και στα δύο προαναφερθέντα συστήματα συνδέονται στο σώμα του τραίνου μέσω μιας δευτερεύουσας ανάρτησης αποτελούμενης από ελατήρια και αποσβεστήρες. Παρόλα αυτά υπάρχει μια βασική διαφορά μεταξύ των δύο συστημάτων ανάρτησης, αυτή η διαφορά είναι το διάκενο που χωρίζει το τρένο και την τροχιά. Στην πρώτη περίπτωση το διάκενο είναι πολύ μικρό της τάξεως των 10 – 12 mm, ενώ όταν πρόκειται για συστήματα της δεύτερης κατηγορίας, το διάκενο είναι αρκετά μεγαλύτερο φτάνοντας τα 250 mm. Αυτό σημαίνει ότι όταν χρησιμοποιείται η ηλεκτρομαγνητική ανάρτηση, πρέπει υποχρεωτικά να διαθέτει ένα σύστημα ελέγχου ακριβείας ικανό να διατηρεί το μικρό διάκενο.

Όσον αφορά τη σταθερότητα του τραίνου κατά τη διάρκεια του ταξιδιού, αυτή εξασφαλίζεται από τις παραγόμενες μαγνητικές δυνάμεις που αντιστέκονται στην κίνηση του οχήματος που προκαλείται από τους κάθετους ανέμους κρατώντας το πάντα σε κοντινή απόσταση τροχιά. Επίσης σε περίπτωση που δεχθεί δυνάμεις που τείνουν να το ανυψώσουν, η δύναμη αιώρησης μειώνεται αφού αυξάνεται η απόσταση από την τροχιά με αποτέλεσμα να επανέρχεται τελικά στη σωστή θέση. Από την άλλη αν ασκηθούν δυνάμεις οι οποίες σπρώχνουν το τρένο προς τα κάτω, η δύναμη αιώρησης το αποτρέπει από να έρθει σε επαφή με την τροχιά.

Ένα από τα προβλήματα που έχει το MAGLEV είναι το υψηλό κόστος λειτουργίας του, διότι για την ψύξη των μαγνητών που βρίσκονται στη βάση του, οι οποίοι είναι κατασκευασμένοι από υπεραγωγούς χαμηλών θερμοκρασιών απαιτείται η χρήση υγρού He. Η αντικατάσταση των υπαρχόντων μαγνητών με νέους μαγνήτες κατασκευασμένους από υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών αποτελεί μια ουσιαστική βελτίωση του τραίνου μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο τις ενεργειακές

δαπάνες του, αφού πλέον θα μπορεί να χρησιμοποιείται το υγρό  $N_2$  ως ψυκτικό μέσο [1.43. 1.44].

### 1.Z.3 Το ηλεκτρικό πλοίο MHD

Σχεδόν όλα τα κρουαζιερόπλοια, τα εμπορικά και τα πολεμικά πλοία που κατασκευάζονται σήμερα χρησιμοποιούν ηλεκτροκινητήρες οι οποίοι δίνουν κίνηση στις προπέλες τους. Υπάρχουν επίσης και βενζινοκινητήρες που λειτουργούν σαν ηλεκτρογεννήτριες και παρέχουν ηλεκτρικό ρεύμα στους ηλεκτρικούς κινητήρες του πλοίου. Ένα πολύ σημαντικό τμήμα των μοντέρνων πλοίων είναι το σύστημα πρόωσης το οποίο τοποθετείται μέσα σε ειδικά σχεδιασμένα καλύμματα υδροδυναμικού σχήματος και προσκολλούνται στο σκαρί του πλοίου. Μοιάζουν μάλιστα αρκετά με τους κινητήρες αεροσκάφους που είναι τοποθετημένοι στις πτέρυγες με τη διαφορά ότι οι προωθητές των πλοίων εκτός από την πρόωση χρησιμοποιούνται και τον έλεγχο της κατεύθυνσης τους. Ένα τέτοιο παράδειγμα παρουσιάζεται στο Σχ. 1.26:



Σχ. 1.26 Ηλεκτρικοί προωθητές πλοίων [1.45]

Μέχρι σήμερα όλοι οι προωθητές κατασκευάζονται από συμβατικούς ηλεκτροκινητήρες, ενώ σχεδόν το 70% των πλοίων διαθέτουν συστήματα πρόωσης τέτοιου τύπου.

Η πιο ανεπτυγμένη τεχνολογία που αφορά τα πλοία και είναι ακόμα βέβαια υπό εξέλιξη, είναι αυτή των υπεραγώγιμων προωθητών. Συγκεκριμένα, το πολεμικό των Ηνωμένων Πολιτειών για την κάλυψη των αναγκών του, υπέγραψε συμβόλαιο με την Αμερικάνικη εταιρεία παρασκευής υπεραγώγιμων καλωδίων και ταινιών American

Superconductor Corporation για τον σχεδιασμό και την κατασκευή υπεραγωγίων ηλεκτροκινητήρων οι οποίοι θα αντικαταστήσουν τους υπάρχοντες, αφού θα είναι μικρότεροι σε μέγεθος, ελαφρύτεροι και θα καταναλώνουν λιγότερη ηλεκτρική ενέργεια [1.45].

### 1.Z.4 Περιοριστές ρεύματος – Fault current limiters

Οι αστάθειες του ηλεκτρικού δικτύου ισχύος λόγω των συνεχώς αυξανόμενων αναγκών και των γηρασμένων υποδομών είναι ένα πολύ σοβαρό πρόβλημα για τους εθνικούς οργανισμούς παροχής ηλεκτρικής ενέργειας. Η χωρητικότητα των γραμμών μεταφοράς ρεύματος δεν επαρκεί, αναλογιζόμενοι την αύξηση της ικανότητας των γεννητριών, με αποτέλεσμα πολλές φορές να διαρρέονται από μεγαλύτερα ρεύματα που υπερβαίνουν τις δυνατότητες του εξοπλισμού του συστήματος. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται υπεραγωγιμοί περιοριστές ρεύματος οι οποίοι είναι καινοτόμες συσκευές σχεδιασμένες για την προστασία του ηλεκτρικού δικτύου από συνθήκες ρεύματος σφάλματος (fault current) και βρίσκουν εφαρμογή στην βελτίωση της σταθερότητας και της ποιότητας ολόκληρου του ηλεκτρικού συστήματος. Οι περιοριστές ρεύματος ένα παράδειγμα των οποίων φαίνεται στο Σχ. 1.27, χρησιμοποιούν τη μετάβαση των υπεραγωγών από την υπεραγωγίμη στην κανονική κατάσταση, μεταβάλλοντας έτσι την αντίστασή τους από μηδενική σε πεπερασμένη, με σκοπό τον περιορισμό των υψηλών ρευμάτων που μπορούν να προκύψουν για παράδειγμα από βραχυκυκλώματα στους σταθμούς ηλεκτρικής ενέργειας.



Σχ. 1.27 Περιοριστής ρεύματος [1.46]

Τέτοιου είδους βραχυκυκλώματα προκαλούνται από γηρασμένη ή κατεστραμμένη μόνωση, από χτύπημα κεραυνού ή από άλλα απρόβλεπτα συμβάντα. Επίσης, σφάλματα στο δίκτυο συμβαίνουν όταν η ένταση του ρεύματος που διαρρέει τα διάφορα τμήματα δεν βρίσκεται σε φυσιολογικά επίπεδα, προκαλώντας έτσι την επί μέρους ή την ολική καταστροφή του ηλεκτρικού συστήματος. Εάν δεν γίνεται λοιπόν έλεγχος, το επακόλουθο ρεύμα περιορίζεται μόνο από την σύνθετη αντίσταση του συστήματος μεταξύ της τοποθεσίας που προέκυψε το πρόβλημα έως και τις πηγές ισχύος. Το παραγόμενο ρεύμα μπορεί έτσι να φτάσει έως και εκατό φορές της έντασης του φυσιολογικού, γεγονός που προφανώς οδηγεί σε μηχανικές και θερμικές καταπονήσεις, οι οποίες είναι ανάλογες του τετραγώνου της τιμής του ρεύματος.

Όπως προαναφέρθηκε, τα νέα συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας τα οποία έχουν αυξημένες δυνατότητες και οι αναβαθμίσεις των διαφόρων δικτύων, είναι πιθανές αιτίες δημιουργίας προβλημάτων στο δίκτυο. Είναι λοιπόν αναγκαίο για τις επιχειρήσεις να λάβουν μέτρα για την καταπολέμηση αυτών των προβλημάτων. Τα νέα μέτρα είναι η εγκατάσταση νέων υποσταθμών ή η αναβάθμιση πολλαπλών διαχωριστών δικτύου, για τα οποία χρειάζεται να επενδυθούν μεγάλα ποσά. Οι περιοριστές ρεύματος μειώνουν κατά πολύ το κόστος αυτό, αφού με τη χρήση τους αποτρέπουν τη φθορά των διαχωριστών δικτύου προστατεύοντας ταυτόχρονα τον υπόλοιπο εξοπλισμό. Η επένδυση σε έξυπνες τεχνολογίες όπως οι περιοριστές ρεύματος έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση ή τον μηδενισμό του κόστους των διαχωριστών δικτύου και των ασφαλειών, ενώ ταυτόχρονα αποφεύγονται καθυστερήσεις που προκύπτουν από την αναβάθμιση του υπάρχοντα εξοπλισμού. Σε κάποιες περιπτώσεις, η ένταση του ρεύματος στους μετασχηματιστές μπορεί να ξεπεράσει έως και είκοσι φορές την ένταση του φυσιολογικού ρεύματος. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί με τη χρήση περιοριστών ρεύματος οι οποίοι δεν επιτρέπουν στο ρεύμα να υπερβεί κατά πολύ την ένταση του δικτύου, αυξάνοντας έτσι τη διάρκεια ζωής των μετασχηματιστών. Όσον αφορά το εθνικό δίκτυο, με τους υπεραγωγίσιμους περιοριστές ρεύματος αποφεύγονται οι διακοπές ρεύματος, μειώνονται οι πτώσεις τάσης και βελτιώνεται η συνολική αξιοπιστία και η σταθερότητα του δικτύου [1.47].

### 1.3.Γ Υπεραγωγήμα καλώδια μεταφοράς ρεύματος

Οι υπεραγωγοί λόγω της μηδενικής τους ηλεκτρικής αντίστασης είναι ιδανικοί για εφαρμογές όπως η μεταφορά ηλεκτρικού ρεύματος. Τα υπεραγωγήμα καλώδια ως ιδανικοί αγωγοί θα μπορούν να μεταφέρουν ρεύμα σε μεγάλες αποστάσεις για να

τροφοδοτήσουν τις πόλεις χωρίς απώλειες. Το γεγονός όμως ότι δεν είναι πρακτική η ψύξη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες χιλιάδων χιλιομέτρων αγωγού καθώς και το ιδιαίτερα υψηλό κόστος για την πραγματοποίηση αυτού του εγχειρήματος, έχει περιορίσει τη χρήση των υπεραγωγίων καλωδίων. Παρόλα αυτά, συστήματα υπεραγωγίων καλωδίων βρίσκονται σε λειτουργία σε διάφορες τοποθεσίες σε ολόκληρο τον κόσμο, επιδεικνύοντας αξιοπιστία και υψηλή απόδοση. Στο Σχ. 1.29 φαίνονται οι εγκαταστάσεις του τοπικού δικτύου στο Long Island των Ηνωμένων Πολιτειών όπου χρησιμοποιούνται υπεραγωγία καλώδια για τη μεταφορά εναλλασσομένου ρεύματος.

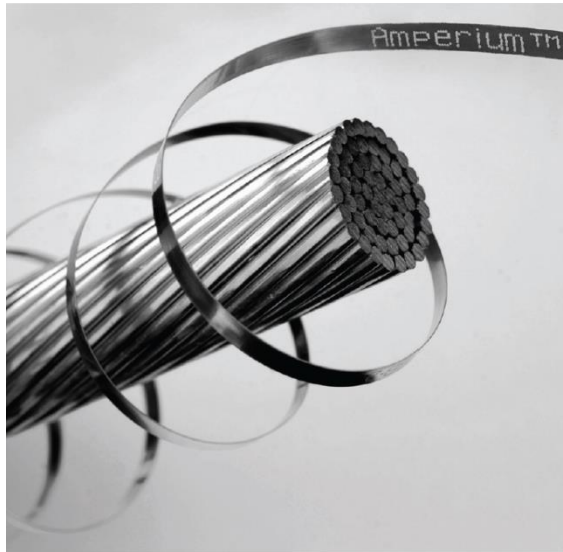


Σχ. 1.29 Δίκτυο υπεραγωγίων καλωδίων τάσης 138 kV [1.48]

Τα πλεονεκτήματα των υπεραγωγίων αγωγών μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας είναι:

- α) Η υψηλή ισχύς
- β) Η αυξημένη απόδοση λόγω των μηδενικών απωλειών
- γ) Το μικρό μέγεθος των καλωδίων
- δ) Η απλοποίηση της διανομής εξαιτίας του ελέγχου ακριβείας στα τερματικά συνεχούς ρεύματος
- ε) Η ελαχιστοποίηση της αλληλεπίδρασης με τα υπάρχοντα δίκτυα εναλλασσομένου ρεύματος.

Σήμερα, η εταιρεία American Superconductor Corporation, προσφέρει καλώδια που κατασκευάζονται από υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών όπως φαίνονται στα Σχ. 1.29 (α, β):



(α)



(β)

Σχ. 1.29 Υπεραγωγίμα καλώδια (α) χωρίς και (β) με την ειδική επένδυση για την ψύξη τους σε χαμηλές θερμοκρασίες [1.49, 1.50]

Τα συγκεκριμένα καλώδια είναι γνωστά ως υπεραγωγίμα καλώδια δεύτερης γενιάς 2G και διατίθενται με επικάλυψη μπρούτζου ή χαλκού ενώ έχουν την ικανότητα να μεταφέρουν ρεύμα με πυκνότητα εκατό φορές μεγαλύτερη από εκείνη των συμβατικών καλωδίων χαλκού φθάνοντας τα  $9300 \text{ A/cm}^2$ . Διαθέτουν επίσης υψηλή μηχανική αντοχή και σταθερότητα κάτι το οποίο είναι πολύ σημαντικό ειδικά όταν χρησιμοποιούνται ως τυλίγματα υπεραγωγίμων πηνίων [1.48 – 1.50].

### 1.3.Δ Υπεραγωγίμες γεννήτριες ρεύματος

Οι γεννήτριες γενικά μετατρέπουν τη μηχανική ενέργεια σε ηλεκτρική χρησιμοποιώντας το πεδίο ενός ρότορα, ο οποίος με την περιστροφή του παράγει τάση στον οπλισμό. Παρόλο που στις σημερινές γεννήτριες χρησιμοποιούνται τυλίγματα από αγωγούς χαλκού, η αντικατάστασή τους με υπεραγωγίμα καλώδια θα βελτίωνε κατά πολύ την απόδοσή τους αφού δεν υπάρχει μείωση ισχύος λόγω απωλειών.

Οι υπεραγωγίμες γεννήτριες έχουν τη μορφή του Σχ. 1.30 και η κύρια εφαρμογή τους θα ήταν η παραγωγή ενέργειας σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Εκτός από την



κατασκευή νέων γεννητριών, υπάρχει και η επιλογή αναβάθμισης των υπαρχόντων με την τοποθέτηση σε αυτές ψυχομένων υπεραγωγίων καλωδίων.



Σχ. 1.30 Υπεραγωγίμη γεννήτρια [1.51]

Τα πλεονεκτήματα των υπεραγωγίων γεννητριών είναι:

- α) Η αύξηση στη συνολική απόδοση σε σχέση με τις συμβατικές γεννήτριες κατά 50%
- β) Η μείωση των εξόδων εγκατάστασης
- γ) Η αύξηση του συνολικού χρόνου ζωής
- δ) Η μείωση του αρχικού κεφαλαίου και του κόστους λειτουργίας
- ε) Η αύξηση της σταθερότητας του ηλεκτρικού δικτύου.

Η απώλεια ισχύος στις γεννήτριες λαμβάνει χώρα κυρίως στα τυλίγματα του ρότορα καθώς και στις ράβδους του σπλισμού. Αν τα εξαρτήματα αυτά αντικατασταθούν από άλλα κατασκευασμένα από υπεραγωγίμα υλικά, οι απώλειες πρακτικά θα μηδενιστούν. Επίσης οι υπεραγωγίμες γεννήτριες είναι πολύ ελαφρύτερες και πιο μικρές από τις συμβατικές με αποτέλεσμα να γίνεται εξοικονόμηση πολύτιμου χώρου. Τέλος, ένα πολύ βασικό πλεονέκτημα των γεννητριών αυτών εκτός των μηδενικών απωλειών, είναι η μειωμένη επαγωγική αντίσταση του σπλισμού που προσφέρει αυξημένη σταθερότητα καθώς και η ικανότητα που έχουν να υποστούν υπερδιέγερση επιτρέποντας τη διόρθωση του συντελεστή ισχύος χωρίς την προσθήκη πυκνωτών στο σύστημα ηλεκτρικής ισχύος [1.52].

### 1.3.Ε Υπεραγώγιμη ανεμογεννήτρια

Οι ανεμογεννήτριες είναι το επόμενο μεγάλο σύνορο για την αιολική ενέργεια. Παρόλο που έχουν μεγάλες προοπτικές, ο αριθμός των συνολικών εγκαταστάσεων είναι σχετικά περιορισμένος λόγω του υψηλού κόστους κατασκευής, λειτουργίας και συντήρησης. Ο κύριος στόχος σήμερα είναι η μείωση των δαπανών και για αυτό το λόγο όλα τα τμήματα έρευνας και ανάπτυξης των κατασκευαστικών εταιρειών ανεμογεννητριών, προσπαθούν να βελτιώσουν την απόδοσή τους. Ένας από τους τρόπους που μπορεί να επιτευχθεί αυτό, είναι με την τοποθέτηση υπεραγώγιμων γεννητριών το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των διαστάσεων και κατ' επέκταση του κόστους κατασκευής των ανεμογεννητριών. Επίσης, η λειτουργία και η συντήρηση λιγότερων, πιο απλών και πιο αξιόπιστων ανεμογεννητριών μειώνει κατά πολύ το κόστος παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας στα αιολικά πάρκα. Χρησιμοποιώντας μικρότερα και ελαφρύτερα καλύμματα για την υπεραγώγιμη γεννήτρια, τα δομικά στοιχεία της κατασκευής της ανεμογεννήτριας καθώς και η όλη διαδικασία της εγκατάστασης κοστίζουν λιγότερα χρήματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι μια υπεραγώγιμη γεννήτρια των 10 MW η οποία είναι απευθείας συνδεδεμένη στον άξονα που κινούν τα πτερύγια, ζυγίζει περίπου 150 τόνους και έχει μήκος πιο μικρό από 5 μέτρα. Αν συγκριθεί η γεννήτρια αυτή με άλλες συμβατικές της ίδιας ισχύος, θα διαπιστωθεί ότι είναι σαφώς ελαφρύτερη ενώ ταυτόχρονα έχει πολύ μικρότερες διαστάσεις.[1.53].

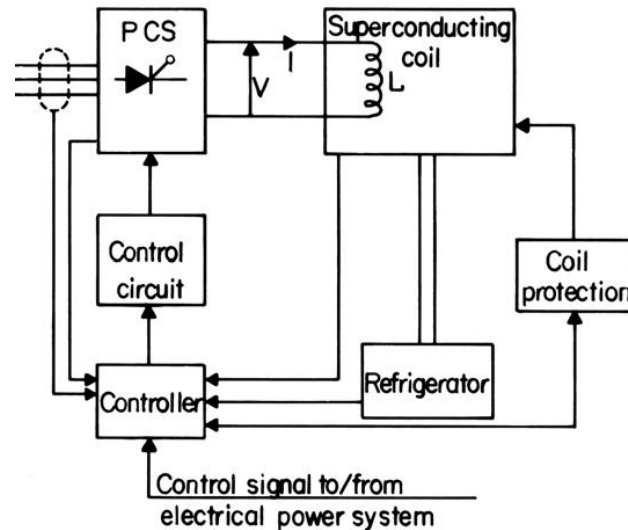
### 1.3.ΣΤ Συστήματα αποθήκευσης ενέργειας – Superconducting magnetic energy storage systems (SMES)

Τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας SMES είναι μια καινοτόμος τεχνολογία με την οποία είναι δυνατή η αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας από το δίκτυο, στο μαγνητικό πεδίο ενός πηνίου κατασκευασμένου από υπεραγώγιμο σύρμα. Ένα από τα πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά του SMES, είναι η ικανότητα που έχει της άμεσης αποφόρτισης, πράγμα που σημαίνει ότι μπορεί να τροφοδοτήσει το τοπικό δίκτυο με υψηλή ισχύ σε περιπτώσεις διακοπής ρεύματος ή πτώσης τάσεως.

Μια τυπική διάταξη SMES η οποία απεικονίζεται στο Σχ. 1.31, αποτελείται από τα εξής τμήματα:



- α) Το υπεραγώγιμο σωληνοειδές
- β) Το σύστημα ψύξης
- γ) Το σύστημα μετατροπής ενέργειας
- δ) Το σύστημα ελέγχου.



Σχ. 1.31 Βασικές διατάξεις ενός συστήματος αποθήκευσης ενέργειας SMES [1.54]

Το υπεραγώγιμο πηνίο, το οποίο είναι και η καρδιά του συστήματος είναι υπεύθυνο για την αποθήκευση της ηλεκτρικής ενέργειας μέσα στο μαγνητικό πεδίο. Η μέγιστη ενέργεια που μπορεί να αποθηκευτεί εξαρτάται από το μέγεθος και τη γεωμετρία του πηνίου καθώς και από τα χαρακτηριστικά του αγωγού ο οποίος καθορίζει το μέγιστο ρεύμα. Τα σημερινά συστήματα που βρίσκονται σε λειτουργία, χρησιμοποιούν κράματα Nb-Ti τα οποία απαιτούν υγρό He για την ψύξη τους κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία του υπεραγωγού. Κάποια άλλα ερευνητικά κυρίως συστήματα έχουν κατασκευαστεί από υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών. Ο αριθμός των συσκευών SMES που είναι σε λειτουργία είναι σχετικά μικρός κατά συνέπεια δεν υπάρχει ακόμα μεγάλη εμπειρία όσον αφορά τον βέλτιστο σχεδιασμό του πηνίου. Η πιο βασική θεώρηση στον σχεδιασμό του σωληνοειδούς της συσκευής SMES είναι η επίτευξη του μέγιστου δυνατού ρεύματος μέσα στον αγωγό. Αυτό εξαρτάται από το μέγεθος του αγωγού, το υπεραγώγιμο υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένος, το μαγνητικό πεδίο και τη θερμοκρασία λειτουργίας. Οι μαγνητικές δυνάμεις που δημιουργούνται, μπορεί να είναι μεγάλες όταν πρόκειται για πηνία σημαντικού μεγέθους, για το λόγο αυτό η μηχανική αντοχή της κατασκευής του SMES πρέπει να

είναι τέτοια ώστε να αντέχει τα αναπτυσσόμενα φορτία. Επίσης, το πηνίο πρέπει να ικανό να δεχτεί τάσεις που κυμαίνονται συνήθως από 10 kV έως 100 kV.

Το σύστημα ψύξης των συσκευών αυτών πρέπει να διατηρεί τη θερμοκρασία αρκετά χαμηλά, ώστε τα καλώδια να βρίσκονται σε υπεραγώγιμη κατάσταση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται υγρό He σαν ψυκτικό μέσο δεδομένου ότι οι υπεραγωγοί είναι χαμηλών θερμοκρασιών. Υπάρχουν ένας ή περισσότεροι συμπιεστές για το υγρό He και ένα κάλυμμα κενού το οποίο ονομάζεται ψυχρό δοχείο. Μέσα στο δοχείο εισέρχεται το He σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το οποίο όμως είναι υπό πίεση και με αυτόν τον τρόπο παράγεται το υγρό He που θα ψύξει το υπεραγώγιμο σωληνοειδές. Όπως και στην περίπτωση ενός απλού καταψύκτη, απαιτείται ισχύς για τη λειτουργία του συστήματος ψύξης, συνεπώς ο σχεδιασμός και η κατασκευή των συσκευών SMES πρέπει να είναι τέτοια ώστε να κρατηθούν οι απώλειες στο ελάχιστο.

Το σύστημα μετατροπής ισχύος των SMES χρησιμοποιεί διαφορετική τεχνολογία από άλλες συσκευές αποθήκευσης ενέργειας. Κατά αρχήν το πηνίο μεταφέρει ρεύμα σε κάθε στάδιο της φόρτισης και από τη στιγμή που αυτό ρέει προς μια κατεύθυνση, το σύστημα μετατροπής ισχύος πρέπει να παράγει μια θετική τάση κατά μήκος του πηνίου όταν αποθηκεύεται ενέργεια, κάτι το οποίο προκαλεί αύξηση του ρεύματος. Κατά παρόμοιο τρόπο, όταν πραγματοποιείται αποφόρτιση, τα ηλεκτρονικά του συστήματος ρυθμίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να φαίνεται ότι υπάρχει φορτίο κατά μήκος του πηνίου. Αυτό προκαλεί αρνητική τάση αποφορτίζοντας έτσι το πηνίο. Προφανώς το γινόμενο της εφαρμοζόμενης τάσης επί το στιγμιαίο ρεύμα ισούται με την παραγόμενη ισχύ. Οι κατασκευαστές των SMES, σχεδιάζουν τα συστήματα αυτά με τέτοιο τρόπο ώστε τόσο το ρεύμα του πηνίου όσο και η τάση να μην ξεπερνούν τα όρια ασφαλείας, συνεπώς η δυναμικότητα του συστήματος μετατροπής ισχύος, καθορίζει και τη δυναμικότητα του SMES. Στην ουσία το σύστημα μετατροπής ισχύος, παρέχει την αλληλεπίδραση της αποθηκευμένης ενέργειας με το εναλλασσόμενο ρεύμα του δικτύου.

Το σύστημα ελέγχου εξασφαλίζει τη σχέση μεταξύ των αναγκών ισχύος του τοπικού δικτύου και της ροής ισχύος από και προς το πηνίο του SMES. Αυτό που κάνει είναι να λαμβάνει σήματα από το δίκτυο και πληροφορίες από το πηνίο του SMES. Με την ολοκλήρωση της λήψης των σημάτων, καθορίζεται και η απόκριση του συστήματος ελέγχου το οποίο εκτός των άλλων είναι υπεύθυνο και για τον προσδιορισμό της κατάστασης στην οποία βρίσκεται το πηνίο, το σύστημα ψύξης και τα υπόλοιπα

τμήματα του SMES. Διατηρεί επίσης την ασφάλεια της συσκευής και στέλνει πληροφορίες στον χειριστή για την κατάσταση της. Οι σύγχρονες συσκευές έχουν τη δυνατότητα σύνδεσης και στο διαδίκτυο, προσφέροντας έτσι παρατήρηση και έλεγχο από μακριά.

Τα πλεονεκτήματα των συστημάτων αποθήκευσης ενέργειας SMES είναι η ποιότητα της ενέργειας (σταθερές συνθήκες) που προσφέρουν, ειδικά σε περιπτώσεις που οι πτώσεις τάσεις μπορούν να προκαλέσουν τη διακοπή της λειτουργίας κινητήρων μεταβλητής ταχύτητας με καταστροφικές για την παραγωγική διαδικασία συνέπειες. Σε αντίθεση με τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, το υπεραγώγιμο πηνίο του SMES δεν βασίζεται σε κάποια χημική αντίδραση για τη λειτουργία του με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μείωση στην απόδοση του με το πέρασμα του χρόνου. Βελτιώνει επίσης τις δυνατότητες του δικτύου μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας, αφού όλη η αποθηκευμένη στο πηνίο ενέργεια προσφέρεται στο δίκτυο χωρίς απώλειες. Τέλος, δεν υπάρχουν κινούμενα μέρη με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά η αξιοπιστία του συστήματος σε σχέση με άλλες συμβατικές συσκευές αποθήκευσης [1.54 – 1.56].

### 1.3.Z Εφαρμογές των υπεραγωγών στην ιατρική

Μια περιοχή που οι υπεραγωγοί μπορούν να πραγματοποιούν μια λειτουργία ικανή να σώζει ζωές, είναι στην επιστήμη της ιατρικής. Οι γιατροί χρειάζονται τρόπους διάγνωσης βλαβών που προκαλούνται στον οργανισμό χωρίς όμως να απαιτείται να γίνει ο έλεγχος χειρουργικά. Η τεχνική αυτή με την οποία είναι δυνατόν να γίνει απεικόνιση του εσωτερικού του ανθρώπινου σώματος λέγεται μαγνητική τομογραφία, η Αγγλική ορολογία της οποίας είναι Magnetic Resonance Imaging ή εν χάρη συντομίας MRI και έχει εξελιχθεί σε ένα από τα πιο ισχυρά μη επεμβατικά μέσα στη διαγνωστική ιατρική και έρευνα. Στηρίζεται στον προσδιορισμό της ενέργειας που απελευθερώνεται από τα άτομα  $H_2$  τα οποία βρίσκονται στα μόρια του λίπους και στο νερό που υπάρχει μέσα στο σώμα, όταν γίνει εφαρμογή σε αυτό ενός ισχυρού μαγνητικού πεδίου που παράγεται από υπεραγώγιμους μαγνήτες. Η ενέργεια αυτή είναι δυνατόν να καταγραφεί και να απεικονιστεί με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή. Μια άλλη χρήση του μαγνητικού τομογράφου είναι η παροχή πληροφοριών για τη φυσικοχημική δομή των ιστών, τη διάχυση ρευστών και την κίνηση τους [1.57]. Η μαγνητική τομογραφία ανακαλύφθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1940, η πρώτη όμως εξέταση ασθενούς έγινε στις 3 Ιουλίου του 1977 και

χρειάστηκε 3 ολόκληρες ώρες για την παραγωγή της εικόνας, εξαιτίας των περιορισμένων δυνατοτήτων που είχαν τα υπολογιστικά συστήματα της εποχής.

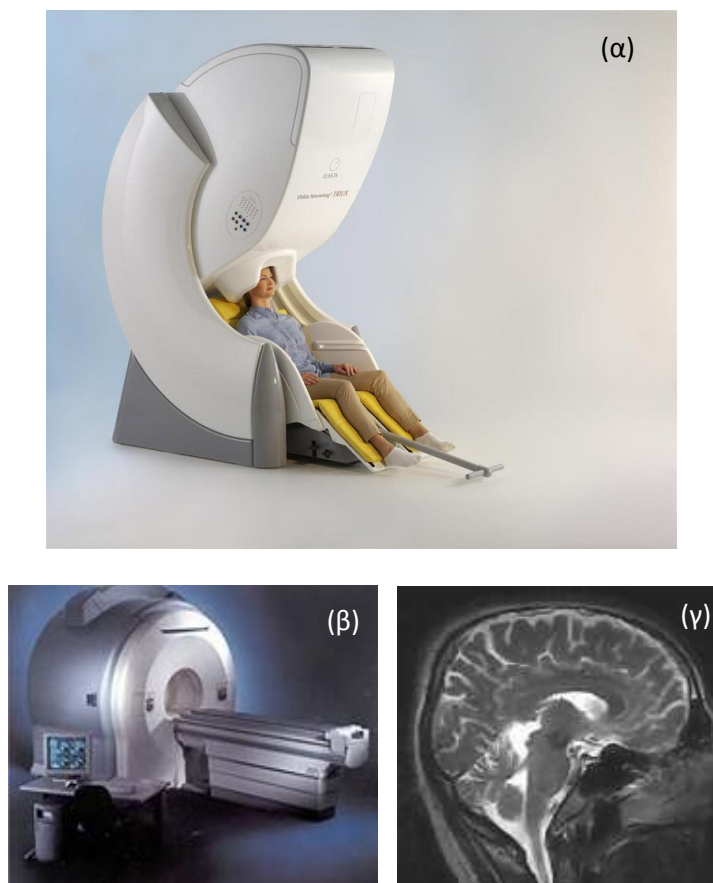
Ο τρόπος λειτουργίας των συσκευών MRI βασίζεται στην τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού ή αλλιώς NMR (Nuclear magnetic resonance), η οποία είναι μια φασματοσκοπική μέθοδος που χρησιμοποιούν οι επιστήμονες για να συλλέξουν πληροφορίες σχετικά με τις χημικές και φυσικές ιδιότητες των μορίων. Ο Μαγνητικός Πυρηνικός Συντονισμός ανακαλύφθηκε το 1946 από τους Bloch και Purcell και για αυτή τους την ανακάλυψη τιμήθηκαν με το βραβείο Nobel φυσικής το 1952. Αρχικά η μέθοδος MRI χρησιμοποιήθηκε μόνο ως τομογραφική τεχνική απεικόνισης η οποία παρήγαγε μια εικόνα του σήματος από το NMR σε μια λεπτή τομή του ανθρώπινου σώματος. Σήμερα με την εξέλιξη της τεχνολογίας, οι συσκευές MRI μπορούν να κάνουν και απεικόνιση του όγκου του ανθρώπινου τμήματος που χρειάζεται εξέταση. Τα βασικά μέρη ενός μαγνητικού τομογράφου είναι τα πηνία του κυρίως μαγνήτη, τα πηνία ραδιοσυχνότητας RF και το πηνίο κλίσης. Οι κύριοι τύποι μαγνητών που χρησιμοποιούνται είναι οι υπεραγωγιμοί, οι ωμικοί και οι μόνιμοι, οι οποίοι έχουν εύρος συνήθως από 0,08T έως 4T. Η πλειοψηφία βέβαια των συστημάτων MRI χρησιμοποιούν υπεραγωγιμους μαγνήτες οι οποίοι παράγουν πολύ ισχυρά και σταθερά μαγνητικά πεδία. Το συνηθέστερο υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των μαγνητών είναι το κράμα Nb-Ti, πρόκειται δηλαδή για υπεραγωγός χαμηλών θερμοκρασιών, το οποίο είναι πολύ αξιόπιστο αλλά απαιτεί σύστημα ψύξης με υγρό He για να παραμένουν οι μαγνήτες σε υπεραγωγίμη κατάσταση. Τα πηνία RF που χρησιμοποιούνται για να συντονίσουν τους πυρήνες, είναι πηνία που περιβάλλουν το σώμα ή το κεφάλι, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και μικρά επίπεδα πηνία τοποθετημένα κατευθείαν στο κεφάλι ή το σώμα. Υπάρχει και το πηνίο κλίσης, το οποίο διαφοροποιεί τοπικά το ομογενές πεδίο ώστε να μπορεί να ανακτηθεί πληροφορία από κάθε σημείο του [1.57, 1.58].

Μια άλλη τεχνική που χρησιμοποιείται στην ιατρική και σχετίζεται με τους υπεραγωγούς είναι η τεχνική απεικόνισης μαγνητικών πηγών ή Magnetic Source Imaging (MSI). Με την μέθοδο αυτή συλλέγονται πληροφορίες σχετικά με τη λειτουργία του εγκεφάλου μέσω ενός σαρωτή. Ο σαρωτής ανιχνεύει τα πολύ μικρά μαγνητικά πεδία τα οποία παράγονται από τις περιοχές του εγκεφάλου που βρίσκονται σε δραστηριότητα. Για την ανίχνευση των πεδίων αυτών η τεχνολογία MSI βασίζεται στη διακριτική ικανότητα των SQUID τα οποία όπως αναφέρθηκε παραπάνω αποτελούνται από υπεραγωγιμες επαφές Josephson. Το ανθρώπινο σώμα

## Η θεωρία της Υπεραγωγιμότητας

παράγει πολύ μικρά ρεύματα στους νευρώνες του εγκεφάλου και στους εν λειτουργία μύες, δημιουργώντας έτσι μαγνητικά πεδία. Όταν για παράδειγμα ένας νευρώνας ενεργοποιείται, παράγεται ένας παλμός φορτίου ο οποίος διατρέχει τον νευρώνα. Το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από έναν νευρώνα είναι αδύνατο να ανιχνευτεί, όταν όμως ενεργοποιείται ταυτόχρονα ένα σύμπλεγμα αποτελούμενο από χιλιάδες νευρώνες, οι οποίοι είναι ευθυγραμμισμένοι μεταξύ τους, παράγεται ένα μαγνητικό πεδίο το οποίο μπορεί να μετρηθεί από ένα SQUID που είναι τοποθετημένο πάνω στο κρανίο του ανθρώπου. Η εξέταση που πραγματοποιείται με ανίχνευση των μαγνητικών πεδίων του εγκεφάλου λέγεται μαγνητο-εγκεφαλογραφία η οποία βέβαια πραγματοποιείται σε ειδικά διαμορφωμένους χώρους προστατευμένους από τα εξωτερικά πεδία και τους θορύβους [1.59, 1.60].

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα συστήματα MSI και MRI για την εξέταση του εγκεφάλου και του σώματος, ενώ στην τελευταία εικόνα φαίνεται το εσωτερικό ενός ανθρώπινου κρανίου:



Σχ. 1.32 Συσκευές (α) MSI, (β) MRI και (γ) η απεικόνιση ενός ανθρώπινου κρανίου [1.61, 1.62]

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1.1] K. Fossheim and A. Sudbø, “*Superconductivity Physics and Applications*” John Willey & Sons, 2004.
- [1.2] M. Tinkham, “*Introduction to Superconductivity*”, 2<sup>nd</sup> ed. McGraw-Hill, 1996.
- [1.3] J. R. Gavaler, *Applied Physics Letters*, vol. 23, pp. 480, 1973.
- [1.4] G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B*, vol 64, pp. 189, 1986.
- [1.5] C. W. Chu, M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, J. L. Huang and Q. Wang, *Physical Review Letters*, vol. 58, pp. 908, 1987.
- [1.6] A. Marouchkine, “*Room Temperature Superconductivity*”, Cambridge International Science Publishing, 2004.
- [1.7] <http://www.superconductors.org/20C.htm>.
- [1.8] V. V. Schmidt, “*The Physics of Superconductors Introduction to Fundamentals and Applications*”, Springer, 2010.
- [1.9] C. P. Bean, *Reviews of Modern Physics*, vol. 36, pp. 31, 1964.
- [1.10] F. London and H. London, *Proceedings of the Royal Society*, A 149 866, pp. 71, 1935.
- [1.11] A. Marouchkine, “*Room-Temperature Superconductivity*”, Cambridge International Science Publishing, 2004.
- [1.12] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften*, vol. 21, pp. 787, 1933.
- [1.15] [http://en.wikipedia.org/wiki/Meissner\\_effect](http://en.wikipedia.org/wiki/Meissner_effect).
- [1.16] B. D. Josephson, *Physics Letters*, vol. 1, pp. 251, 1962.
- [1.17] [http://en.wikipedia.org/wiki/Josephson\\_effect](http://en.wikipedia.org/wiki/Josephson_effect).
- [1.18] <http://www.google.gr/search?q=josephson+junction&hl=el&prmd=imvnsb&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=RenUTrjLII2G-wah46yADw&sqi=2&ved=0CEMQsAQ&biw=1440&bih=761>.
- [1.19] B. D. Cullity and C. D. Graham, “*Introduction to Magnetic Materials*”, IEEE Press, 2009.
- [1.20] <http://www.google.gr/search?q=superconducting+vortices+images&hl=el&client=firefox-a&hs=CoU&rls=org.mozilla:el:official&channel=s&prmd=imvns&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=gTjVTs7RFo7S4QTI-qHXAQ&ved=0CCwQsAQ&biw=1440&bih=761>.

- [1.21] <http://www.superconductors.org/terms.htm>.
- [1.22] Γ. Χρυσουλάκης και Δ. Παντελής, “*Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*”, Παπασωτηρίου, 1996.
- [1.23] E. Zeldov, J. R. Clem, M. McElfresh, and M. Darwin, *Physical Review B*, vol. B49, 9802, 1993.
- [1.24] E. H. Brandt, *Physical Review B*, vol. B48, 6699, 1993.
- [1.25] E. H. Brandt and G. P. Mikitik, *Physical Review B*, vol. B76, 064526, 2007.
- [1.26] Lawrence Dresner, “*Stability of Superconductors*”, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [1.27] A. A. Abrikosov, *Soviet Physics, JETP* 5, pp. 1174, 1957.
- [1.28] E. Altshuler, *Reviews of Modern Physics*, vol. 76, p. 471, 2004.
- [1.29] E. Altshuler, T. H. Johansen, Y. Paltiel, P. Jin, O. Ramos, K. E. Bassler, G. Reiter, E. Zeldov, and C. W. Chu, cond-mat/0208266, 2002.
- [1.30] P. B. Alers, *Physical Review Letters*, vol. 105, pp. 104, 1957.
- [1.31] W. D. Sorbo, *Physical Review Letters*, vol. 4, pp. 406, 1960.
- [1.32] M. Faraday, *Philosophical Transactions*, vol. 136, pp. 1, 1846.
- [1.33] J. Kerr, *Philosophical Magazine Letters*, vol. 3, pp. 321, 1877.
- [1.34] A. Cotton, *Compt. Rend.*, vol. 120, pp. 1044, 1895.
- [1.35] P. Zeeman, *Philosophical Magazine Letters*, vol. 43, pp. 226, 1897.
- [1.36] A. Cotton and H. Mouton, *Ann. Chem. Phys.*, Vol. 11, pp. 145, 1907.
- [1.37] W. Voight, *Magneto und Electrooptik*, Teubner, Leipzig, 1908.
- [1.38] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, *Science*, Vol. 306, pp. 1910, 2004.
- [1.39] P. Joubert, Y. L. Diraison, and J. Pinassaud, *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, vol. 25, pp. 197, 2007.
- [1.40] <http://cnx.org/content/m22750/1.3/>.
- [1.41] <http://searchcio-midmarket.techtarget.com/definition/superconducting-quantum-interference-device>.
- [1.42] J. P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu και M. Monthieux, *Nature Nanotechnology*, vol. 1, pp. 53, 2006.
- [1.43] <http://www.lanl.gov/orgs/mpa/stc/train.shtml>.
- [1.44] <http://www.21stcenturysciencetech.com/articles/Summer03/maglev2.htm>.
- [1.45] <http://www.lanl.gov/orgs/mpa/stc/ship.shtml>.

[1.46] [http://www.google.gr/imgres?q=fault+current+limiters+pictures&hl=el&sa=X&biw=1440&bih=761&tbm=isch&prmd=imvns&tbnid=zKVwa2KddDSrZM:&imgrefurl=http://www.innopower.com/english/product.htm&docid=sO245nuo7AueqM&imgurl=http://www.innopower.com/english/images/20090302images/image007.jpg&w=564&h=285&ei=p3PYTtaEA4ih4gTj\\_Jj8DQ&zoom=1&iact=hc&vpx=365&vpy=306&dur=4948&hovh=159&hovw=316&tx=129&ty=68&sig=105803547048050874803&page=1&tbnh=89&tbnw=177&start=0&ndsp=28&ved=1t:429,r:8,s:0](http://www.google.gr/imgres?q=fault+current+limiters+pictures&hl=el&sa=X&biw=1440&bih=761&tbm=isch&prmd=imvns&tbnid=zKVwa2KddDSrZM:&imgrefurl=http://www.innopower.com/english/product.htm&docid=sO245nuo7AueqM&imgurl=http://www.innopower.com/english/images/20090302images/image007.jpg&w=564&h=285&ei=p3PYTtaEA4ih4gTj_Jj8DQ&zoom=1&iact=hc&vpx=365&vpy=306&dur=4948&hovh=159&hovw=316&tx=129&ty=68&sig=105803547048050874803&page=1&tbnh=89&tbnw=177&start=0&ndsp=28&ved=1t:429,r:8,s:0)

[1.47] <http://www.superconductivitynewsupdate.com/newsletters/PDF/FaultCurrentLimitersOct2007.pdf>.

[1.48] [http://www.altenergymag.com/emagazine.php?art\\_id=1371](http://www.altenergymag.com/emagazine.php?art_id=1371).

[1.49] <http://www.amsc.com/library/index.html>.

[1.50] <http://www.google.gr/search?q=hts+superconducting+cables+pictures&hl=el&prmd=imvns&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ei=a5LYToPRFoaeOsTU5c4O&ved=0CB0QsAQ&biw=1440&bih=761>.

[1.51] [http://www.google.gr/imgres?q=HTS+generators+pictures&hl=el&client=firefox-a&sa=X&rls=org.mozilla:el:official&channel=s&biw=1440&bih=761&tbm=isch&prmd=imvns&tbnid=T-6VBFrQuIY5vM:&imgrefurl=http://www.conectus.org/technology.html&docid=5kXBBxnK8WnO4M&imgurl=http://www.conectus.org/images/HTS\\_generator\\_1.jpg&w=600&h=365&ei=qFHXToj9ApqksaYuaXDAG&zoom=1&iact=rc&dur=519&sig=105803547048050874803&page=1&tbnh=101&tbnw=166&start=0&ndsp=28&ved=1t:429,r:1,s:0&tx=103&ty=39](http://www.google.gr/imgres?q=HTS+generators+pictures&hl=el&client=firefox-a&sa=X&rls=org.mozilla:el:official&channel=s&biw=1440&bih=761&tbm=isch&prmd=imvns&tbnid=T-6VBFrQuIY5vM:&imgrefurl=http://www.conectus.org/technology.html&docid=5kXBBxnK8WnO4M&imgurl=http://www.conectus.org/images/HTS_generator_1.jpg&w=600&h=365&ei=qFHXToj9ApqksaYuaXDAG&zoom=1&iact=rc&dur=519&sig=105803547048050874803&page=1&tbnh=101&tbnw=166&start=0&ndsp=28&ved=1t:429,r:1,s:0&tx=103&ty=39).

[1.52] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1083>.

[1.53] <http://www.amsc.com/library/index.html>.

[1.54] <http://climatetechwiki.org/technology/jiqweb-ee>.

[1.55] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1123>.

[1.56] <http://www.superpower-inc.com/content/superconducting-magnetic-energy-storage-smes>.

[1.57] <http://www.fmrib.ox.ac.uk/>.

[1.58] <http://imasun.lbl.gov/~budinger/medhome.html>.

[1.59] <http://www.lanl.gov/orgs/mpa/stc/biodev.shtml>.

[1.60] <http://www.cis.rit.edu/htbooks/mri/chap-1/chap-1.htm>.

[1.61] <http://www.superconductors.org/uses.htm>.



[1.62] <http://www.supraconductivite.fr/en/index.php?p=applications-medical-meg>.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΤΟ ΔΙΒΟΡΙΔΙΟ ΤΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ $MgB_2$

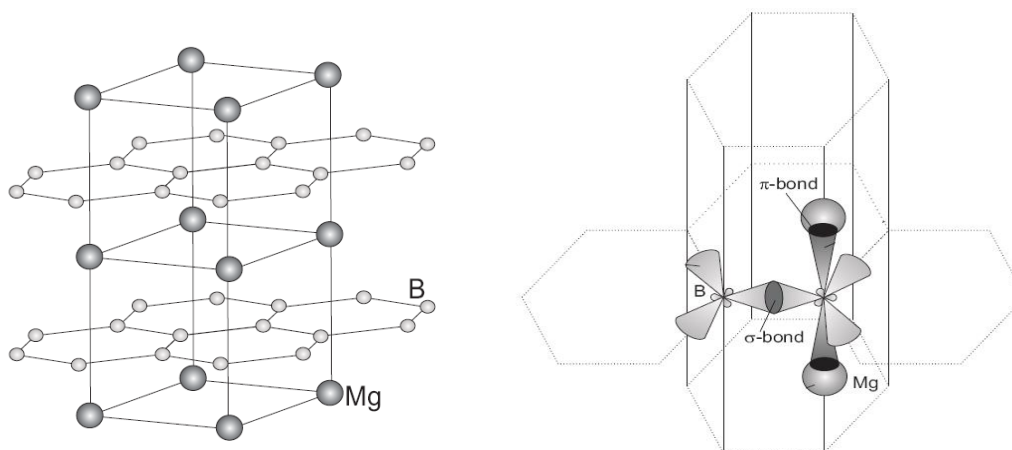
### 2.Α Η ανακάλυψη του υπεραγωγού $MgB_2$

Το διβορίδιο του Μαγνησίου είναι μια αρκετά παλιά ενδομεταλλική ένωση η οποία δεν είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον μέχρι τη στιγμή που οι J. Akimitsu και J. Nagamatsu ανακοίνωσαν σε μια εργασία τους το 2001, ότι το υλικό αυτό είναι υπεραγωγός με κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης τους 39 K [2.1]. Η κρίσιμη θερμοκρασία του  $MgB_2$  είναι η υψηλότερη ανάμεσα σε άλλες απλές μεταλλικές υπεραγωγίμες ενώσεις και βορίδια και δεδομένου ότι δεν είναι οξείδιο, το νούμερο αυτό είναι εντυπωσιακό. Παρόλα αυτά η  $T_c$  του  $MgB_2$  είναι σχετικά χαμηλή συγκρινόμενη με τους άλλους υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών. Η υψηλή κρίσιμη θερμοκρασία σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει, οφείλεται στον τύπο της ηλεκτρονικής δομής του και στους ισχυρούς δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ των ηλεκτρονίων μέσα στα στρώματα του B. Άλλα στοιχεία εκτός της κρίσιμης θερμοκρασίας που κάνουν το  $MgB_2$  τόσο ενδιαφέρον είναι το μεγάλο μήκος συνάφειας το οποίο φτάνει τα 50 Å γεγονός που σημαίνει ότι τα όρια των κόκκων δεν διαθέτουν ασθενείς δεσμούς με αποτέλεσμα η κρίσιμη πυκνότητα του ρεύματος μεταφοράς να ξεπερνά σε κάποιες περιπτώσεις τα  $10^6$  Acm<sup>2</sup> και το άνω κρίσιμο μαγνητικό πεδίο να βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα αφού σε μετρήσεις που έγιναν σε υμένια από  $MgB_2$ , το  $H_{c2}$  αγγίζει τα 40 T σε θερμοκρασίες από 5 έως 25 K [2.2, 2.3]. Οι ιδιότητες αυτές προκάλεσαν ένα κύμα δημοσιεύσεων την πενταετία από το 2001 έως το 2006 οι οποίες αφορούσαν μελέτες για την εξήγηση του μηχανισμού της υπεραγωγιμότητας, τη σύνθεση και τη μορφοποίηση του  $MgB_2$  όταν αυτό είναι σε μορφή κόνεων, λεπτών υμενίων, καλωδίων, ταινιών κ.α. καθώς και για την επιρροή που έχει στα υπεραγωγίμα χαρακτηριστικά του η προσθήκη άλλων στοιχείων στη σύνθεση του. Παράλληλα έγιναν και έρευνες για την ανακάλυψη και άλλων βοριδίων με παρόμοια ή υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία [2.4 – 2.10]. Όσον αφορά το μηχανισμό υπεραγωγιμότητας του  $MgB_2$ , φαίνεται να έχει εξηγηθεί με βάση τη θεωρία BCS, με την οποία υποστηρίζεται ότι η ροή των ηλεκτρονίων μέσα από το κρυσταλλικό πλέγμα δημιουργείται από τον σχηματισμό ζευγών Cooper εξαιτίας της αλληλεπίδρασης ηλεκτρονίου – φωνονίου [2.11, 2.12]. Η σύνθεση του  $MgB_2$  από τα στοιχεία του σε μη προστατευμένη ατμόσφαιρα όπως για παράδειγμα με την τεχνική της άλεσης σε σφαιρόμυλο υψηλής ενέργειας, προκαλεί οξείδωση καθώς και την εμφάνιση μιας νέας φάσης αυτής του MgO η οποία ωστόσο λειτουργεί ευεργετικά για τις

υπεραγώγιμες ιδιότητες του  $MgB_2$  [2.13, 2.14]. Εξαιτίας της ψαθυρής συμπεριφοράς του υλικού έχουν γίνει προσπάθειες για τη μορφοποίηση του σε συμπίεσματα υψηλής πυκνότητας με μονοαξονική συμπίεση, πυροσυσσωμάτωση, ισοστατική συμπίεση εν θερμώ, εκρηκτική συμπίεση κ.α. Το  $MgB_2$  είναι γενικά γνωστό ως κρυσταλλικός υπεραγωγός όταν βρίσκεται σε μορφή συμπίεσματος. Για το λόγο αυτό, οι δεσμοί μεταξύ των κόκκων και οι υπεραγώγιμες και μη υπεραγώγιμες φάσεις εντός και ανάμεσα σε αυτούς, είναι πολύ σημαντικές για τη βελτίωση των υπεραγώγιμων χαρακτηριστικών του υλικού. Ειδικά για πρακτικές εφαρμογές, έχουν γίνει έρευνες που αποσκοπούν στην αύξηση της κρίσιμης πυκνότητας του  $MgB_2$  μελετώντας την αγκύρωση των στροβίλων μέσα στους κρυσταλλίτες και τους δεσμούς που τους συνδέουν μεταξύ τους. Για την βελτίωση της σύνδεσης των κόκκων, η κατεργασία θα πρέπει γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφευχθεί το υψηλό πορώδες και οι μικρορωγμές, καθώς επίσης και ο σχηματισμός μεγάλων μη υπεραγώγιμων περιοχών στα όρια των κρυσταλλιτών. Από την άλλη, η μελέτη της αγκύρωσης των στροβίλων μέσα στους κόκκους είναι σημαντική προκειμένου να αναγνωρισθούν αποτελεσματικοί τρόποι ακινητοποίησης τους όπως είναι για παράδειγμα οι προσμίξεις, οι παραμορφώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος κλπ [2.14 – 2.21].

### 2.B Η κρυσταλλική δομή του $MgB_2$

Το  $MgB_2$  έχει ατομική μάζα ίση με 24.305 g/mol και ανήκει στις ενδομεταλλικές ενώσεις. Η κρυσταλλική δομή του, όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 2.1 (α) αποτελείται από κυψελοειδείς στοιβάδες ατόμων Β Γραφιτικού τύπου, οι οποίες διαχωρίζονται από αλλεπάλληλες στοιβάδες ατόμων Mg εξαγωνικού τύπου. Οι παράμετροι του κρυσταλλικού πλέγματος είναι  $a = 0.3085\text{nm}$  και  $c = 0.3523\text{nm}$ . Στη δομή αυτή, τα άτομα του Mg βρίσκονται στο κέντρο των εξαγώνων που δημιουργούν τα άτομα του Β και προσφέρουν τα ηλεκτρόνια τους στα επίπεδα του Β. Όπως φαίνεται και στο Σχ. 2.1 (β), η δομή του  $MgB_2$  αποτελείται από δύο διαφορετικούς τύπους δεσμών, τους  $\sigma$  και τους  $\pi$ . Οι δεσμοί  $\sigma$  είναι ομοιοπολικοί και σχηματίζονται μεταξύ ατόμων Β, ενώ οι  $\pi$  είναι ιοντικοί δεσμοί Β – Mg. Οι ισχυροί αυτοί δεσμοί επιφέρουν μεγάλη διασπορά ηλεκτρονίων – ιόντων και συνεπώς ισχυρή ζεύξη μεταξύ ηλεκτρονίων και φωνονίων. [2.22 – 2.24].



Σχ. 2.1 (α) Η κρυσταλλική δομή του  $MgB_2$  και (β) οι δεσμοί  $\sigma$  και  $\pi$  [2.25]

## 2.Γ Οι βασικές ιδιότητες του $MgB_2$

Κάποιες από τις χαρακτηριστικές υπεραγώγιμες ιδιότητες του  $MgB_2$  έχουν προσδιοριστεί τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά. Τα συγκεντρωτικά στοιχεία φαίνονται στον Πίνακα 2.1 ο οποίος περιλαμβάνει το μήκος συνάφειας  $\xi$ , το βάθος διείσδυσης  $\lambda$ , το ενεργειακό διάκενο  $\Delta$ , το οποίο έχει μια τιμή για κάθε τύπο δεσμού ( $\pi$  και  $\sigma$ ), το άνω κρίσιμο  $H_{c2}$ , το κάτω κρίσιμο  $H_{c1}$  και το μη αναστρέψιμο  $H_{irr}$  μαγνητικό πεδίο.

Παράμετρος	Πειραματικές Τιμές	Θεωρητικές Τιμές
Μήκος Συνάφειας (nm)	$\xi_{ab}(0) = 3.7 - 12$	-
	$\xi_c(0) = 1.6 - 3.6$	-
Βάθος διείσδυσης (nm)	$\lambda(0) = 85 - 180$	Καθαρό δείγμα ab $\lambda(0) = 39.2$
		Καθαρό δείγμα c $\lambda(0) = 39.7$
		Ακάθαρτο δείγμα ab $\lambda(0) = 105.7$
		Ακάθαρτο δείγμα c $\lambda(0) = 316.5$
Ενεργειακό Διάκενο (meV)	$\Delta_\sigma(0) = 5.5 - 8.2$	$\Delta_\sigma(0) = 7.09$
	$\Delta_\pi(0) = 1.5 - 3.5$	$\Delta_\pi(0) = 2.70$
Άνω Κρίσιμο Πεδίο (T)	$H_{c2} \parallel ab(0) = 14 - 39$	-
	$H_{c2} \parallel c(0) = 2 - 24$	-
Κάτω Κρίσιμο Πεδίο (mT)	$H_{c1}(0) = 27 - 48$	-
Μη αναστρέψιμο Πεδίο (T)	$H_{irr}(0) = 6 - 35$	-

Πίνακας 2.1 Χαρακτηριστικές ιδιότητες του υπεραγωγού  $MgB_2$  [2.26 – 2.28]

Όπως όλοι οι υπεραγωγοί τύπου II έτσι και το  $MgB_2$  έχει δύο κρίσιμα μαγνητικά πεδία το άνω και το κάτω. Οι τιμές του  $H_{c1}$  κυμαίνονται από 27 έως 48 mT, ενώ το  $H_{c2}$  στη διεύθυνση του επιπέδου ab παίρνει τιμές από 14 έως 39 T και στη διεύθυνση

c από 2 έως 24 T, αναλόγως με τη μορφή που είχαν τα δείγματα με τα οποία έγιναν τα πειράματα. Το βάθος διείσδυσης μετρήθηκε σε δύο τύπους δειγμάτων, σε δείγματα καθαρά και σε δείγματα που είχαν προσμίξεις. Το  $\lambda$  του καθαρού δείγματος όπως προσδιορίστηκε από τη θεωρητική μελέτη έχει σχεδόν τη ίδια τιμή και στις δύο διευθύνσεις, στην περίπτωση του ακάθαρτου όμως παρουσιάζει σημαντική διακύμανση. Οι πειραματικές μετρήσεις από την άλλη έχουν ένα εύρος από 85 έως 180 nm. Το μήκος συνάφειας στη διεύθυνση ab είναι αρκετά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο μέγεθος στη διεύθυνση c, αφού στην πρώτη περίπτωση φτάνει έως και τα 12 nm, ενώ το  $\xi_c$  δεν ξεπερνά τα 3.6 nm. Οι θεωρητικές και οι πειραματικές τιμές των ενεργειακών διακένων φαίνεται να συμφωνούν αρκετά και συγκεκριμένα το  $\Delta_\sigma$  που προσδιορίστηκε πειραματικά φτάνει τα 8.2 meV ενώ το θεωρητικό είναι λίγο μεγαλύτερο από τα 7 meV. Το αντίστοιχο πειραματικό διάκενο για τους δεσμούς π αγγίζει τα 3.5 meV, με το θεωρητικό να βρίσκεται κατά τι χαμηλότερα στα 2.7 meV [2.26 – 2.29].

### 2.Δ Σύνθεση και μορφοποίηση του MgB<sub>2</sub>

Ο απώτερος σκοπός των ερευνητών που μελετούν τις ιδιότητες των υπεραγωγών, είναι η ανακάλυψη μεθόδων σύνθεσης και διαμόρφωσης οι οποίες θα βελτιώσουν τα χαρακτηριστικά εκείνα που είναι χρήσιμα σε πρακτικές εφαρμογές. Ένα παράδειγμα είναι η αύξηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος, η ικανότητα δηλαδή του αγωγού να μεταφέρει μεγαλύτερο ρεύμα ανά μονάδα επιφάνειας. Για τη σύνθεση του MgB<sub>2</sub> χρησιμοποιούνται σήμερα οι κλασικές αλλά και κάποιες νέες μέθοδοι παρασκευής. Το πλεονέκτημα με το MgB<sub>2</sub> είναι ότι είτε στη σύνθεση είτε στη μορφοποίηση τα αρχικά υλικά είναι άμεσα διαθέσιμα από τους προμηθευτές χημικών. Το MgB<sub>2</sub> διαμορφώνεται κυρίως σε σύρματα, ταινίες και λεπτά υμένια, προϊόντα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή υπεραγωγίων συσκευών όπως γεννήτριες, ηλεκτροκινητήρες, διατάξεις SQUID, SMES, MRI κ.α. Παρακάτω αναλύονται οι βασικότερες τεχνικές σύνθεσης του MgB<sub>2</sub>.

#### 2.Δ.1 Μέθοδος διάχυσης

Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, γίνεται ανάμιξη των αρχικών υλικών, συνήθως κόνεων Mg και B στη στοιχειομετρική αναλογία του MgB<sub>2</sub> και ακολουθεί θέρμανση σε προστατευόμενη ατμόσφαιρα για αρκετές ώρες σε θερμοκρασία αρκετά υψηλότερη από τους 650 °C, που είναι και το σημείο τήξης του Μαγνησίου. Σε αυτή

την περίπτωση η σύνθεση του  $MgB_2$  πραγματοποιείται με την διάχυση του Mg, το οποίο βρίσκεται σε υγρή μορφή, μέσα στο B. Εναλλακτικά έχουν γίνει μελέτες που αφορούν τη σύνθεση του  $MgB_2$  με τα αρχικά υλικά να έχουν συμπιεστεί σε μορφή δισκίου [2.30 - 2.32].

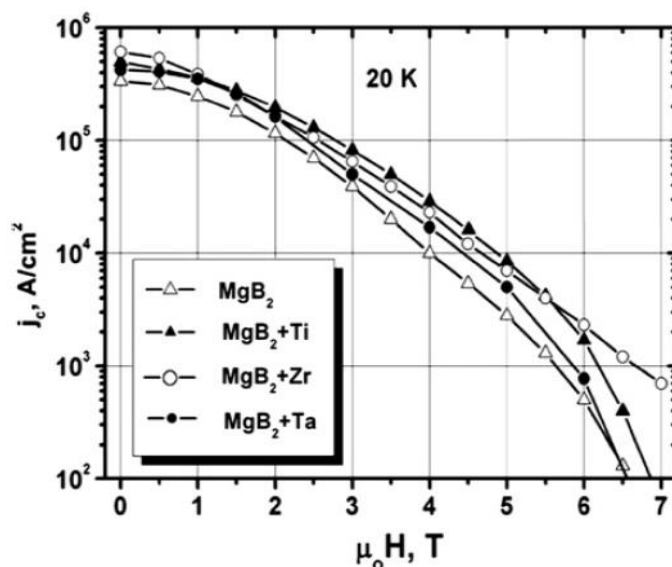
### 2.Α.2 Μηχανική κραματοποίηση

Η μηχανική κραματοποίηση είναι μια γνωστή μέθοδος για την προετοιμασία άμορφων, ημικρυσταλλικών και νανοκρυσταλλικών υλικών. Τα αρχικά υλικά που είναι και σε αυτή την περίπτωση κόνεις Mg και B, τοποθετούνται μέσα σε έναν ισχυρό παλινδρομικό ή περιστροφικό σφαιρόμυλο, όπου δέχονται επαναλαμβανόμενες κρούσεις από τα κινούμενα σφαιρίδια και υπόκεινται σε συνεχείς θραύσεις και ψυχρή συγκόλληση των σωματιδίων τους. Η σύνθεση πραγματοποιείται με αντίδραση στερεάς κατάστασης σε συνθήκες που καθορίζονται με βάση το επιθυμητό αποτέλεσμα. Σε περίπτωση που οι σκόνες παραμείνουν στον σφαιρόμυλο για μεγάλο χρονικό διάστημα, έχει παρατηρηθεί ότι το τελικό προϊόν εμφανίζει προσμίξεις προερχόμενες πιθανόν από το φιαλίδιο μέσα στο οποίο λαμβάνει χώρα η διαδικασία, ενώ επηρεάζεται αρνητικά και η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης. Για αυτό το λόγο ακολουθεί ανόπτηση προς αποκατάσταση του προβλήματος. Η χρήση της τεχνικής αυτής για έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην παρασκευή υψηλής καθαρότητας νανοκρυσταλλικού  $MgB_2$  [2.33 – 2.36].

### 2.Α.3 Θερμή ισοστατική συμπίεση

Η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται με ταυτόχρονη εφαρμογή πίεσης και θερμότητας σε σκόνες Mg και B, παράγοντας συμπίεσματα υψηλής πυκνότητας, χωρίς την εμφάνιση μικρορωγμών, έχοντας ταυτόχρονα βελτιωμένες μηχανικές αντοχές. Με χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής είναι δυνατόν να παρασκευαστούν δισκία και σύρματα από  $MgB_2$  με ιδιαίτερα χαμηλό πορώδες και αυξημένη κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος. Επίσης η διαδικασία αυτή προκαλεί την δημιουργία ατελειών στην κρυσταλλική δομή του  $MgB_2$ , δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο νέα κέντρα αγκύρωσης των υπεραγωγίων στροβίλων. Με την εισαγωγή επιπρόσθετων στοιχείων στα αρχικά υλικά όπως το Ti, το Zr και το Ta, οι υπεραγωγίμες ιδιότητες βελτιώνονται αισθητά, όπως φαίνεται στο Σχ. 2.2 που παρουσιάζονται τα

αποτελέσματα από τις μετρήσεις της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος σε δισκία  $\text{MgB}_2$  με και χωρίς προσμίξεις:

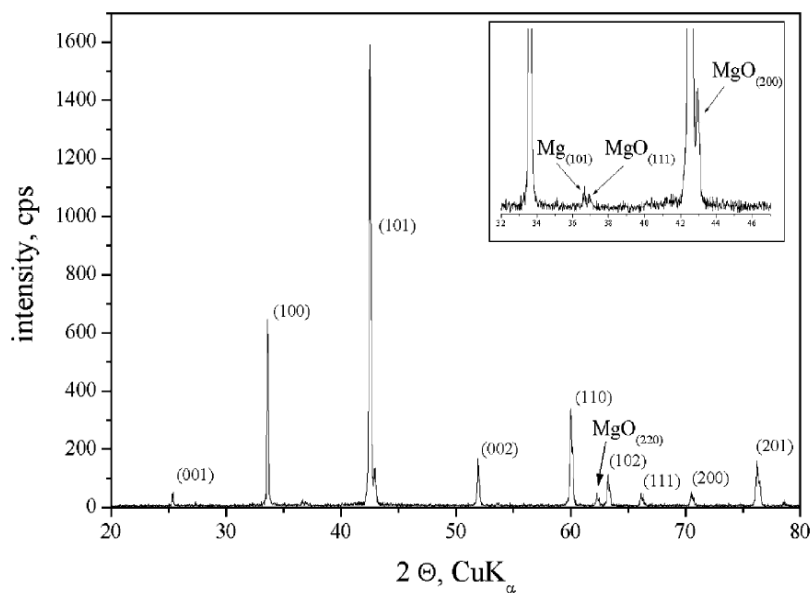


Σχ. 2.2 Πειραματικά μετρήσεις της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος δισκίων  $\text{MgB}_2$  που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της θερμής ισοστατικής συμπίεσης [2.37]

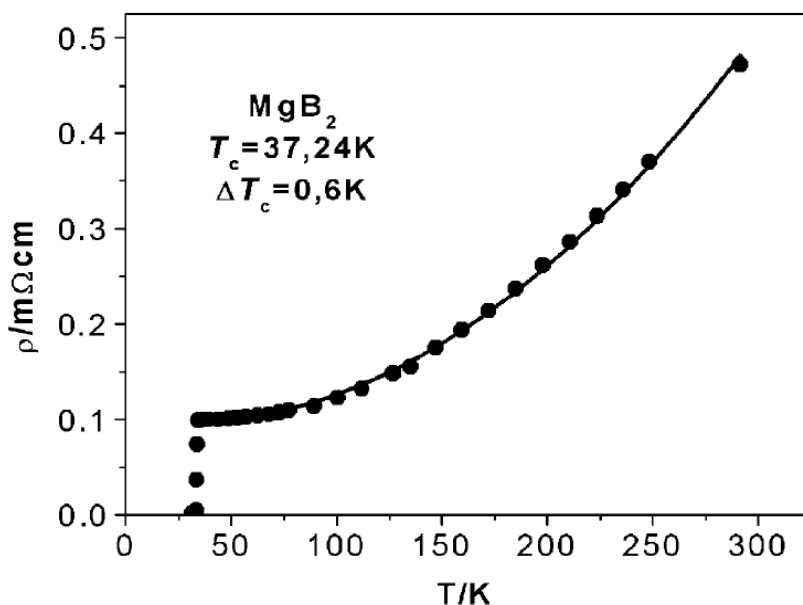
Από τη μελέτη των καμπυλών, η προσθήκη του Zr φαίνεται να αυξάνει αρκετά την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος του  $\text{MgB}_2$  σε χαμηλά πεδία, ενώ το Ti προσφέρει στο δείγμα τις υψηλότερες επιδόσεις όταν το μαγνητικό αυξηθεί έως και τα 5 T [2.37].

### 2.Α.4 Μέθοδος στερεάς καύσης SHS

Η Τεχνική σύνθεσης στερεάς καύσης ή όπως λέγεται στην Αγγλική self propagating high temperature synthesis, είναι μια πολύ σύντομη διαδικασία κατά την οποία οι αρχικές σκόνη του Mg και του B θερμαίνονται σημειακά, προκαλώντας ένα κύμα από εξώθερμες αντιδράσεις, ξεκινώντας συνήθως από την κορυφή του δείγματος κινούμενοι προς το εσωτερικό, με αποτέλεσμα τη δημιουργία  $\text{MgB}_2$ . Στα Σχ. 2.3 (α, β) παρουσιάζονται οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αντίστασης και της ανάλυσης φάσεων XRD σε δείγματα  $\text{MgB}_2$  που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο SHS. Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.3 (α) εκτός από το  $\text{MgB}_2$ , υπάρχουν και φάσεις Mg και MgO. Το Mg προφανώς δεν πρόλαβε να αντιδράσει λόγω του μικρού χρόνου που διαρκεί η σύνθεση ενώ το MgO εμφανίστηκε από τη μερική οξείδωση που το Mg. Η κρίσιμη θερμοκρασία όπως φαίνεται στο Σχ. 2.3 (β) είναι πολύ κοντά στη θεωρητική ξεπερνώντας τους 37 K.



(α)



(β)

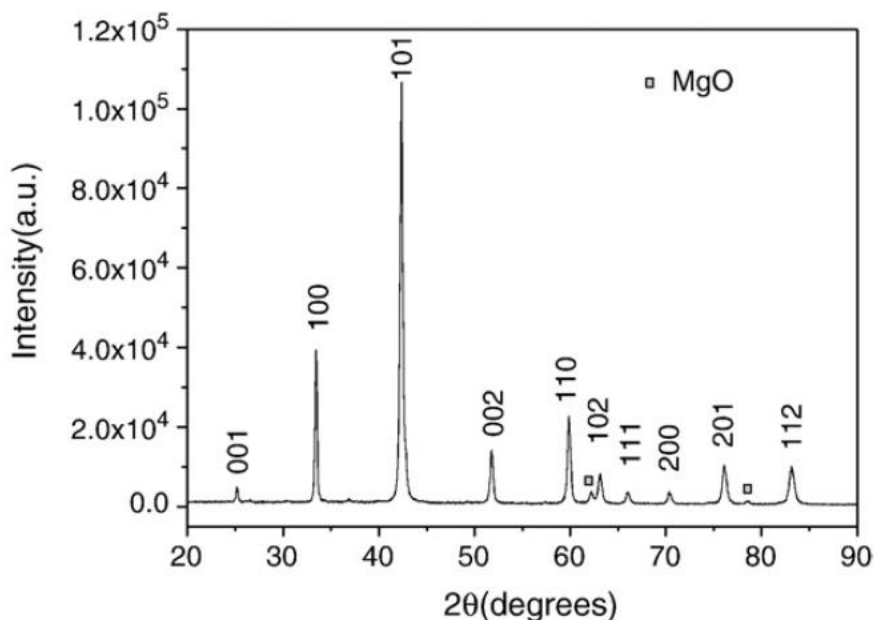
Σχ. 2.3 (α) Ακτινογράφημα XRD και (β) μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης του δείγματος  $\text{MgB}_2$  που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο SHS [2.38]

Πρέπει να σημειωθεί ότι το συγκεκριμένο πείραμα έγινε με χρήση κόνεων Mg και B σε στοιχειομετρική αναλογία  $\text{Mg} / \text{B} = 1.12$ , ενώ πριν τη σύνθεση, οι σκόνες μορφοποιήθηκαν σε δισκία διαμέτρου 20 mm και πάχους 10 mm. Η διαδικασία της παρασκευής έλαβε χώρα σε έναν θάλαμο με αδρανή ατμόσφαιρα, σε θερμοκρασία 1000 °C και διήρκησε μόλις 2 δευτερόλεπτα [2.38].

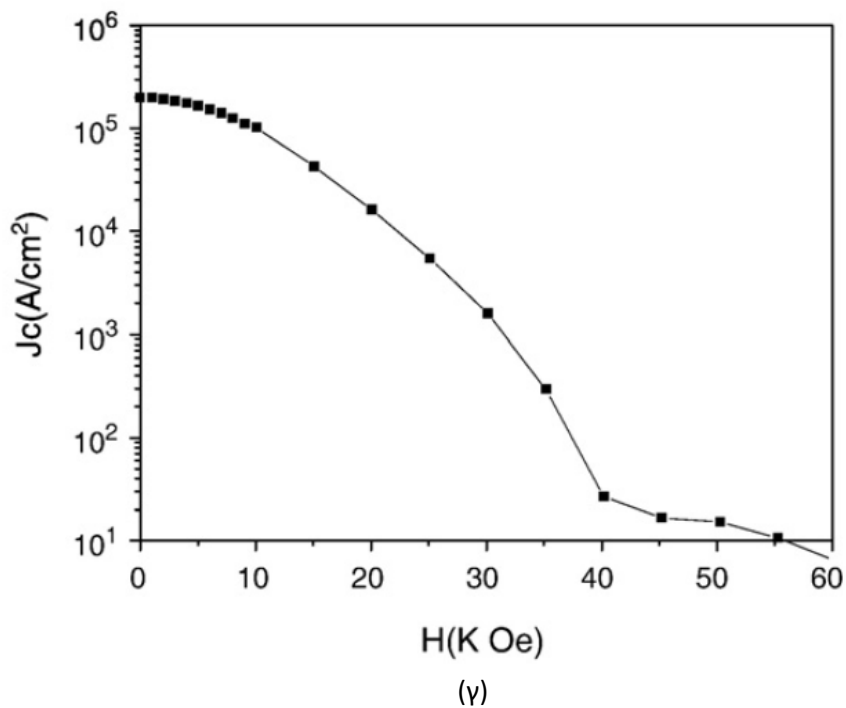
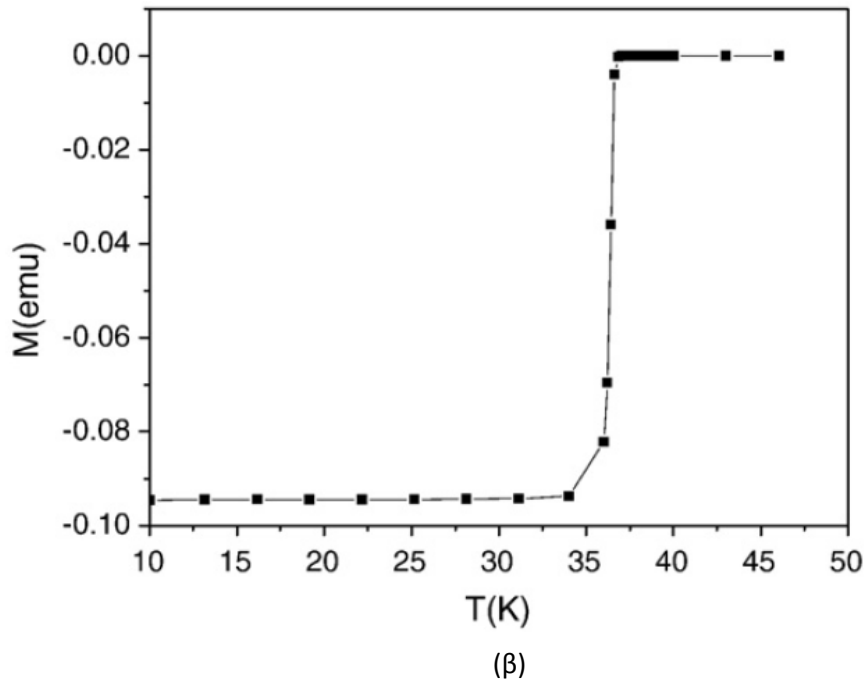


### 2.Δ.5 Σύνθεση με χρήση της τεχνολογίας των μικροκυμάτων

Μια μέθοδος όχι πολύ συνηθισμένη για τη σύνθεση του  $MgB_2$  είναι εκείνη με χρήση μικροκυμάτων όπως περιγράφεται στην παραπομπή [2.39]. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις έτσι και τώρα, οι πρώτες ύλες είναι σκόνες Mg και B οι οποίες αναμιγνύονται, με περίσσεια Mg αυτή τη φορά λόγω της πτητικότητας του, σε έναν ειδικό θάλαμο Glove Box με ατμόσφαιρα Ar. Τα δείγματα στη συνέχεια τοποθετούνται σε έναν φούρνο μικροκυμάτων σωληνωτού τύπου, όπου και παραμένουν για μερικά λεπτά σε θερμοκρασία 750 °C. Στα Σχ. 2.4 (α – γ) παρουσιάζονται η ανάλυση φάσεων XRD, η μαγνητική επιδεκτικότητα του δείγματος σε πεδίο συνεχούς ρεύματος και η καμπύλη της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος. Από τον χαρακτηρισμό των φάσεων προκύπτει ότι υπάρχει σχηματισμός MgO παρόλο που ανάμιξη έγινε σε αδρανή ατμόσφαιρα. Η καμπύλη της μαγνητική επιδεκτικότητας δείχνει απότομη μετάβαση στην υπεραγώγιμη κατάσταση σε θερμοκρασιακό εύρος μόλις μερικών βαθμών K, ενώ η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος φτάνει τα  $2 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> σε ίδιο μαγνητικό πεδίο, απόδοση αρκετά υψηλή πιθανόν λόγω των προσμίξεων MgO που λειτουργούν σαν κέντρα αγκύρωσης.



(α)

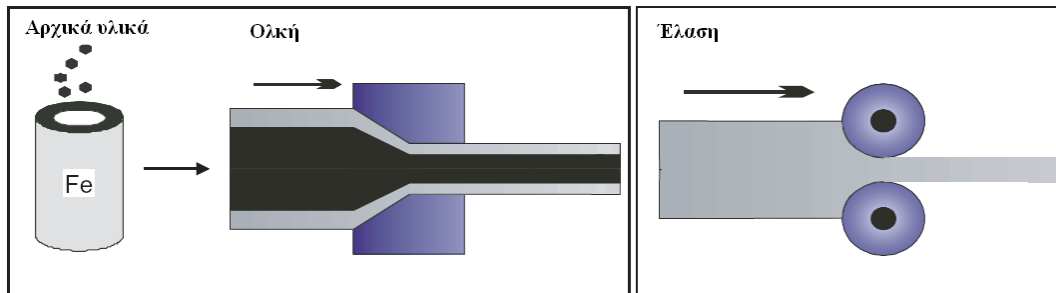


Σχ. 2.4 (α) Ανάλυση XRD, (β) DC μαγνητική επιδεκτικότητα και (γ) κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος του δείγματος  $MgB_2$  που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο των μικροκυμάτων [2.39]

### 2.Δ.6 Παρασκευή συρμάτων και ταινιών με τη μέθοδο σκόνη σε σωλήνα PIT

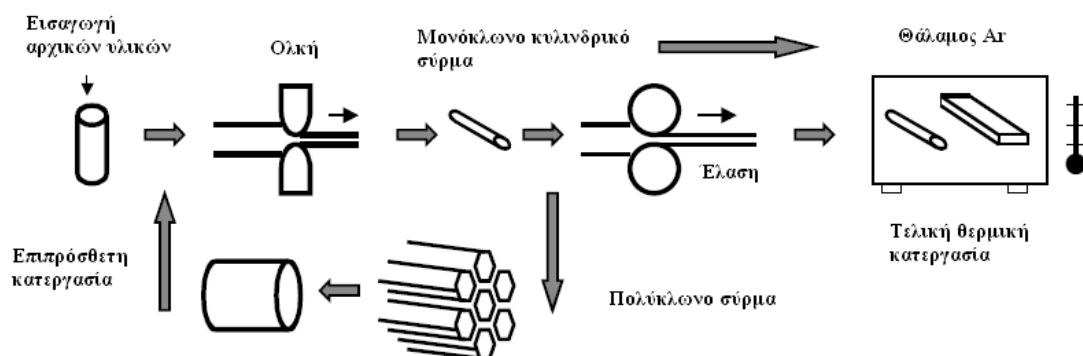
Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την παρασκευή συρμάτων και ταινιών  $MgB_2$  μεγάλου μήκους είναι η λεγόμενη τεχνική powder in tube ή εν συντομία PIT. Σε αντίθεση με

τις άλλες περιπτώσεις, τα αρχικά υλικά μπορεί να είναι είτε σκόνες Mg και B οπότε η διαδικασία λέγεται in-situ, είτε έτοιμη σκόνη  $MgB_2$  με αντίστοιχη ονομασία ex-situ. Όπως φαίνεται στο Σχ. 2.5, οι πρώτες ύλες τοποθετούνται μέσα σε ένα μεταλλικό δοχείο το οποίο στη συνέχεια μορφοποιείται με την κατεργασία της ολκής οπότε και παρασκευάζεται ο ζητούμενος αγωγός με συμπαγή πυρήνα και ομοιόμορφες ιδιότητες σε όλο του το μήκος. Ακολουθεί έπειτα έλαση με σκοπό τη δημιουργία ταινιών.



Σχ. 2.5 Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου PIT [2.40]

Η εισαγωγή των αρχικών υλικών στο μεταλλικό δοχείο γίνεται σε πολλές περιπτώσεις μέσα σε ατμόσφαιρα Ar ή  $N_2$  για την αποφυγή της εισροής σε αυτά  $O_2$  και υγρασίας. Συνήθως δεν προηγείται κάποιας μορφής συμπίεση των κόνεων πριν την κατεργασία και η αρχική διάμετρος του δοχείου κυμαίνεται από 5 έως 20 mm αναλόγως με το ποιο θα είναι το τελικό προϊόν. Όταν πρόκειται για την παρασκευή πολύκλωνων συρμάτων, η διαδικασία επαναλαμβάνεται όπως παριστάνεται γραφικά στο παρακάτω σχήμα:



Σχ. 2.6 Διεργασία παραγωγής ταινιών, μονόκλωνων και πολύκλωνων συρμάτων χρησιμοποιώντας την τεχνική PIT [2.41]

Για την περαιτέρω κατεργασία του σύρματος εκτός της ολκής και της έλασης, χρησιμοποιούνται και η τεχνική της ακτινικής σφυρηλάτησης και της έλασης μορφής. Έχει αποδειχθεί ότι η έλαση γενικά προκαλεί στο υλικό μεγάλη συμπίεση εξαιτίας της μικρής ζώνης παραμόρφωσης και της υψηλής δύναμης που εφαρμόζεται. Αυτό έχει σαν επακόλουθο τη βελτίωση της σύνδεσης των κόκκων του υλικού με τα γνωστά ευεργετικά αποτελέσματα στα υπεραγωγία του χαρακτηριστικά. Μια ακόμη σημαντική ιδιότητα που έχουν τα σύρματα και οι ταινίες που παρασκευάζονται με αυτή τη μέθοδο είναι ο κρυσταλλικός προσανατολισμός, η κανονική δηλαδή κατανομή των κόκκων, με τον οποίο επιτυγχάνεται η ανεμπόδιστη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Τα πολύκλινα σύρματα έχουν συνήθως εξαγωνική διατομή όπως φαίνεται στο Σχ. 2.41 και απαιτείται σωστή επαφή μεταξύ των επιμέρους τμημάτων ώστε να αποφευχθεί η μετακίνηση τους και η καταστροφή του προϊόντος. Από την άλλη, η ίδια λογική μπορεί να ακολουθηθεί και στην περίπτωση των ταινιών, μόνο που είναι πιο εύκολη διαδικασία λόγω του κανονικού σχήματος που έχουν οι ταινίες [2.41]. Όταν επιλέγεται η τεχνική *ex-situ* PIT, ιδίως για την Παρασκευή ταινιών, μετά τη διαμόρφωση ακολουθεί θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες από 600 έως 1000 °C για να αποκτήσει πάλι ο υπεραγωγός τις αρχικές του ιδιότητες. Η *in-situ* PIT αν και έχει περισσότερες δυσκολίες, παρουσιάζει ταυτόχρονα και πολλά πλεονεκτήματα όπως για παράδειγμα τη δυνατότητα προσθήκης άλλων στοιχείων στα αρχικά υλικά πριν την σύνθεση του MgB<sub>2</sub>. Όσον αφορά το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του μεταλλικού δοχείου που φιλοξενεί τις σκόνες, υπάρχουν διάφορες επιλογές όπως SS, Cu, Ag, Ni, Fe, Ta κ.α. Εκείνο που έχει μεγάλη σημασία είναι η κατεργασιμότητα και η χημική συμβατότητα του υλικού του δοχείου με το MgB<sub>2</sub> (να μη αντιδρά με τις σκόνες που βρίσκονται μέσα του). Συνήθως όταν επιλέγονται σκληρά υλικά όπως οι χάλυβες, η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος των παραγόμενων ταινιών είναι αρκετά ικανοποιητική, από την άλλη η επιλογή του Ag ή του Ta ανεβάζει το κόστος παραγωγής. Ο Fe φαίνεται ότι προτιμάται για την παρασκευή υπεραγωγίων συρμάτων από MgB<sub>2</sub>, αφού ως φερρομαγνητικό υλικό προσφέρει προστασία του πυρήνα από το εξωτερικό πεδίο, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει το υλικό αυξημένες τιμές  $J_c$  [2.42].

### 2.Α.7 Εκρηκτική συμπίεση κόνεων

Εκτός από τη στατική συμπίεση που αναφέρθηκε προηγουμένως, υπάρχει και η περίπτωση που η μορφοποίηση των αρχικών υλικών μέσα στο μεταλλικό σωλήνα της

μεθόδου PIT να γίνεται με τη μορφή εκρηκτικής φόρτισης. Η κατεργασία αυτή ονομάζεται εκρηκτική συμπίεση και το υλικό παραμορφώνεται σε πολύ υψηλούς ρυθμούς από τα παραγόμενα ωστικά κύματα. Σε αυτή την περίπτωση, ποσότητα εκρηκτικής ύλης τοποθετείται γύρω από το μεταλλικό σωλήνα η οποία και διεγείρεται ηλεκτρικά. Η συγκεκριμένη μέθοδος αναλύεται λεπτομερώς στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας, αφού ήταν μια από τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων του  $MgB_2$ .

### 2.Α.8 Μέθοδοι παρασκευής υμενίων $MgB_2$

Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές για την παρασκευή υμενίων από  $MgB_2$  οι οποίες βασίζονται κυρίως στην εναπόθεση και τη διάχυση. Οι πιο βασικές από αυτές παρατίθενται παρακάτω:

- α) Η παλμική εναπόθεση laser (Pulsed Laser Deposition ή PLD)
- β) Η ταυτόχρονη εξάτμιση και εναπόθεση των δύο συστατικών Mg και B (co – evaporation)
- γ) Η εναπόθεση αιωρήματος Mg και B (deposition from suspension)
- δ) Η διάχυση του Mg (Mg diffusion)
- ε) Η μαγνητικά υποβοηθούμενη εναπόθεση με βομβαρδισμό ιόντων (magnetron sputtering).

Η μέθοδος PLD χρησιμοποιεί ένα ισχυρό παλμικό laser με το οποίο δημιουργείται πλάσμα από τον κινούμενο στόχο του προς εναπόθεση υλικού. Αυτή είναι μια διαδικασία που λαμβάνει χώρα μέσα σε ένα θάλαμο με δυνατότητα δημιουργίας υψηλού κενού στο εσωτερικό του. Το πλάσμα αυτό εναποτίθεται διαδοχικά πάνω σε ένα θερμαινόμενο υπόστρωμα και με κάθε παλμό του laser γίνεται εναπόθεση ενός μονομοριακού στρώματος, καθιστώντας έτσι εφικτό τον ακριβή έλεγχο του πάχους του υμενίου που τελικά θα εγκατασταθεί πάνω στο υπόστρωμα [2.43].

Η ταυτόχρονη εξάτμιση και εναπόθεση των συστατικών Mg και B, πραγματοποιείται σε ειδικό θάλαμο υψηλής θερμοκρασίας MBE, διατηρώντας ταυτόχρονα συνθήκες υποπίεσης στο εσωτερικό του. Η εξάτμιση των υλικών γίνεται συνήθως με κελιά Knudsen ή / και με ακτίνα ηλεκτρονίων. Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται η

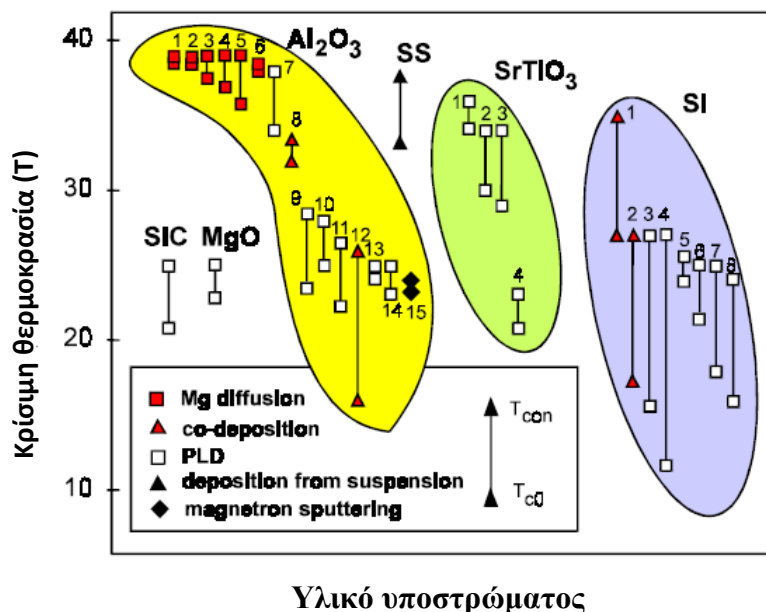
εναπόθεση των δύο στοιχείων σε ένα θερμαινόμενο μεταλλικό υπόστρωμα με θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 250 έως 280 °C [2.44].

Η προετοιμασία των υμενίων με την τεχνική της εναπόθεσης αιωρήματος των αρχικών υλικών, γίνεται αφού πρώτα αυτά αναμειχθούν σε διάλυμα ακετόνης μέσα σε ένα δοχείο, στη βάση του οποίου υπάρχει ένα μεταλλικό υπόστρωμα. Στη συνέχεια, με την εξάτμιση της ακετόνης, λαμβάνει χώρα εναπόθεση της πρώτης ύλης πάνω στο υπόστρωμα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές έως ότου το στρώμα του υλικού αποκτήσει το επιθυμητό πάχος και ακολουθεί συμπίεση της σκόνης προκειμένου να αυξηθεί η πυκνότητα του υμενίου. Πριν την θερμική κατεργασία, τοποθετείται πάνω από το συμπιεσμένο ένα όμοιο με το υπόστρωμα μεταλλικό κομμάτι και υπάρχει συνεχής ροή Ar με σκοπό την προστασία του από οξείδωση. Η θερμική κατεργασία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες υψηλότερες του σημείου τήξεως του Mg, ενώ ακολουθούνται διάφορα θερμοκρασιακά προφίλ [2.45].

Μια πολύ βασική μέθοδος που χρησιμοποιείται στην παρασκευή λεπτών υμενίων  $MgB_2$ , είναι αυτή της διάχυσης του Mg μέσα στο B. Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιούνται ίνες B και Mg οι οποίες τυλίγονται σε ένα πολύ λεπτό έλασμα Ta. Έπειτα ακολουθεί θερμική κατεργασία σε κλίβανο στους 850 – 900 °C για περίπου δύο ώρες και μετά την ψύξη αφού ολοκληρωθεί η σύνθεση αφαιρείται το έλασμα και λαμβάνεται το υμένιο του  $MgB_2$  [2.46].

Τέλος υπάρχει και η τεχνική κατά την οποία η εναπόθεση είναι μαγνητικά υποβοηθούμενη και πραγματοποιείται με βομβαρδισμό ιόντων ή πλάσματος αερίου (magnetron sputtering). Σε σύγκριση με τις απλές μεθόδους εναπόθεσης με βομβαρδισμό ιόντων, η μέθοδος magnetron sputtering προσφέρει αυξημένο ρυθμό εναπόθεσης λόγω της ενίσχυσης του πλάσματος πάνω από το στόχο με τη βοήθεια του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου. Τα υμένα εγκαθίστανται σε υποστρώματα  $SrTiO_3$  τα οποία έχουν υποστεί λείανση σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες μεταξύ 100 και 110 °C [2.47].

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται οι κρίσιμες θερμοκρασίες των υμενίων από  $MgB_2$  που έχουν παρασκευαστεί με τις μεθόδους που προαναφέρθηκαν όπως παρουσιάζονται στην παραπομπή [2.48]. Όπως προκύπτει από τη μελέτη του διαγράμματος, η μέθοδος με διάχυση Mg προσφέρει τις πιο υψηλές  $T_c$ , ενώ τα υμένα που παρήχθησαν με τη μέθοδο της εναπόθεσης αιωρήματος Mg και B εμφανίζουν τις κατώτερες επιδόσεις.



Σχ. 2.7 Οι κρίσιμες θερμοκρασίες μετάβασης των λεπτών υμενίων από MgB<sub>2</sub> που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές τεχνικές. Παρουσιάζονται επίσης και τα διάφορα υποστρώματα [2.48].

## 2.Ε Μέθοδοι χαρακτηρισμού των υπεραγωγών

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των υπεραγωγίων υλικών χωρίζονται κατά αρχήν στις μεθόδους χαρακτηρισμού της δομής τους που περιλαμβάνουν:

- α) Αναλύσεις XRD, οι οποίες βασίζονται στην τεχνική της περίθλασης ακτίνων X
- β) Μικρογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

και κατά δεύτερον στις μεθόδους μελέτης των υπεραγωγίων ιδιοτήτων που σχετίζονται με:

- α) Τις μαγνητικές ιδιότητες των υλικών που μελετώνται με μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο συνεχούς και εναλλασσόμενου ρεύματος, καθώς και με την ανάλυση του βρόγχου μαγνήτισης των υπεραγωγών.
- β) Τις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών οι οποίες προσδιορίζονται από την ηλεκτρική αντίσταση του υλικού σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

Η μέθοδος ανάλυσης φάσεων με χρήση της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων X, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής καθώς και για την

ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ενός αγνώστου υλικού. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης από την άλλη, είναι ικανό να παράγει εικόνες στερεών σωμάτων σε πολύ υψηλή μεγέθυνση και με αυτόν τον τρόπο γίνεται εξέταση της μικροδομής του δείγματος, ενώ με χρήση της λειτουργίας EDS είναι δυνατόν να δώσει πληροφορίες και για τη σύσταση της επιφάνειας. Αυτές είναι δύο πολύ βασικές μέθοδοι και χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην έρευνα που αφορά στους υπεραγωγούς. Περισσότερες πληροφορίες για την αρχή λειτουργίας τους υπάρχουν στις παραπομπές [2.49, 2.50].

Η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι ένα πολύ σημαντικό μέγεθος το οποίο παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των υπεραγωγών. Συνήθως παρίσταται γραφικά συναρτήσει της θερμοκρασίας και έτσι επιτρέπει τον προσδιορισμό της κρίσιμης θερμοκρασίας του υλικού. Η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι μια μέτρηση του μαγνητισμού που φέρει το υλικό και διακρίνεται σε δύο κατηγορίες:

α) Στη μαγνητική επιδεκτικότητα AC η οποία μετράται σε πεδίο εναλλασσομένου ρεύματος, είναι μιγαδικός αριθμός και κατά τη διάρκεια της μετάβασης του υλικού από την κανονική στην υπεραγώγιμη κατάσταση το πραγματικό της μέρος από μηδέν γίνεται ίσο με - 1

β) Στη μαγνητική επιδεκτικότητα DC η οποία αντιπροσωπεύει τη μεταβολή της μαγνητικής ροπής του υλικού σε σχέση με τη θερμοκρασία και υπολογίζεται σε συνθήκες ψύξης με μη μηδενικό (field cooled) και μηδενικό (zero field cooled) εξωτερικό πεδίο.

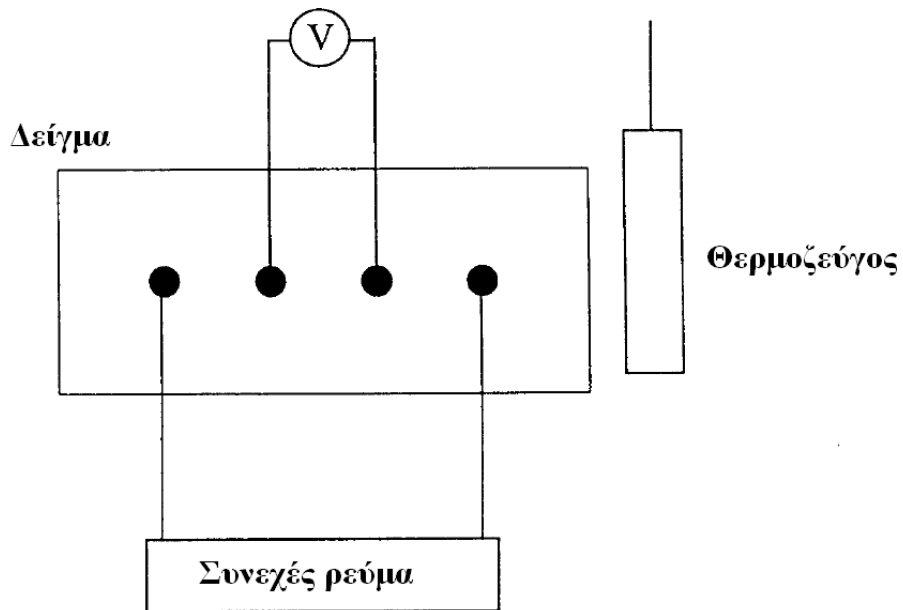
Εκτός από τις μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας είναι δυνατόν να προσδιοριστεί και ο βρόγχος μαγνήτισης του υπεραγωγού που δεν είναι τίποτα άλλο από τη μεταβολή της μαγνητικής ροπής σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Οι καμπύλες αυτές παρέχουν πληροφορίες για την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος του υλικού η οποία υπολογίζεται με εφαρμογή του μοντέλου κρίσιμης κατάστασης του Bean που αναλύθηκε παραπάνω.

Η πιο κοινή τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης των υπεραγωγών είναι η μέθοδος τεσσάρων σημείων ή αλλιώς four-point probe method. Η διάταξη απεικονίζεται σχηματικά παρακάτω και αποτελείται από τέσσερις επαφές που βρίσκονται κατά μήκος του υπεραγωγού στις οποίες προσκολλώνται καλώδια με χρήση μια αγώγιμης κολλητικής ουσίας. Σε δύο από τα τέσσερα σημεία εφαρμόζεται τάση όπως φαίνεται στο σχήμα και αν το υλικό είναι αγώγιμο θα αρχίσει



## Το Διβορίδιο του Μαγνησίου

να διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα. Αν υπάρχει αντίσταση, σύμφωνα με το νόμο του Ohm θα εμφανιστεί τάση στα άλλα δύο σημεία, ενώ σε περίπτωση που το υλικό είναι σε υπεραγωγική κατάσταση και έχει μηδενική αντίσταση, η τάση θα είναι ίση με το μηδέν. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η καταγραφή της ηλεκτρικής αντίστασης του υπεραγωγού κατά τη διάρκεια της ψύξης του, με αποτέλεσμα να μπορεί έτσι να προσδιοριστεί η κρίσιμη θερμοκρασία του.



Σχ. 2.15 Διάταξη μέτρησης της ηλεκτρικής αντίστασης με τη μέθοδο four point probe.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [2.1] J.Nagamatsu, N.Nakagawa, T.Muranaka, Y.Zenitani, J.Akimitsu, *Nature*, vol. 410. pp. 63, 2001.
- [2.2] D.C.Larbalestier, L.D.Cooley, M.O.Rikel, A.A.Squiteri, M.T.Naus, C.B.Eom, X.Y.Cai, D.M. Feldmann, A.Gurevich, A.A.Polyaniskii, J.Jiang, S.Patnaik, E.E.Hellstrom, R.J.Cava, K.A.Regan, N.Rogada, M.A.Hayward, T.He,J.S.Slusky, P.Khalifah, K.Inumaru και M.Haas, *Nature*, vol. 410, pp.186, 2001.
- [2.3] M.Kambara, N.H.Babu, E.S.Sadki, J.R.Cooper, H.Minaminami, D.A.Cardwell, A.M.Campbell και I.H.Inove, *Superconductor Science and Technology*, vol. 14, pp.15, 2001.
- [2.4] I. Felner, *Physica C*, vol. 353, pp.11, 2001.
- [2.5] D. P. Young, P. W. Adams, J. Y. Chan και F. R. Fronczek, 2001, cond-mat/0104063.
- [2.6] V. A. Gasparov, N. S. Sidorov, I. I. Zverkova και M. P. Kulakov, 2001, cond-mat/0104323.
- [2.7] D. Kaczorowski, A. J. Zaleski, O. J. Zogal και J. Klamut, 2001, cond-mat/0103571.
- [2.8] G. K. Strukova, V. F. Degtyareva, D. V. Shovkun, V. N. Zverev, V. M. Kiiiko, A. M. Ionov και A. N. Chaika, 2001, cond-mat/0105293.
- [2.9] R. da Silva, J. H. S. Torres και Y. Kopelevich, 2001, cond-mat/0105329.
- [2.10] T. He et al, 2001, cond-mat/0103296.
- [2.11] S. L. Budko, G. Lapertot, C. Petrovic, C. E. Cunningham, N. Anderson, P. C. Canfield, *Physical Review Letters*, vol 86, pp. 1877, 2001.
- [2.12] J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V.P. Antropov, and L. L. Boyer, *Physical Review Letters*, vol. 86, pp. 4656, 2001.
- [2.13] B. J. Senkowicz, R. Perez Moyet, R. J. Mungall, J. Hedstrom, O. N. C. Uwakweh, E. E. Hellstrom, D. C. Larbalestier, *Superconductor Science and Technology*, vol. 19, pp. 1173, 2006.
- [2.14] A. G. Mamalis, E. Hristoforou, I. D. Theodorakopoulos and T. Prikhna, *Superconductor Science and Technology*, vol. 23, 095011, 2010.

- [2.15] B. J. Senkowicz, A. Polyanskii, R. J. Mungall, Y. Zhu, J. E. Giencke, P. M. Voyles, C. B. Eom, E. E. Hellstrom και D. C. Larbalestier, *Superconductor Science and Technology*, vol. 20, pp. 650, 2007.
- [2.16] A. Serquis, I. Civale, D. L. Hammon, X. Z. Liao, J. Y. Coulter, Y. T. Zhu, M. Jaime, D. E. Peterson, F. M. Mueller, V. F. Nesterenko και Y. Gu, *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 2847, 2003.
- [2.17] B. J. Senkowicz, J. E. Giencke, S. Patnaik, C. B. Eom, E. E. Hellstrom, και D. Larbalestier, *Applied Physics Letters*, vol. 86, 202502, 2005.
- [2.18] A. Serquis A, L. Civale, J. Y. Coulter, D. L. Hammon, X. Z. Liao, Y. T. Zhu, D. E. Peterson, F. M. Mueller, V. F. Nesterenko και S. S. Indrakanti, *Superconductor Science and Technology*, vol. 17, L35, 2004.
- [2.19] Y. Takano, H. Takeya, H. Fujii, H. Kumakura, T. Hatano, K. Togano, H. Kito H και H. Ihara H, *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 2914, 2001.
- [2.20] G. Y. Sung, S. H. Kim, J. Kim, D. C. Yoo, J. W. Lee, J. Y. Lee, C. U. Jung, M. S. Park, W. N. Kang, D. Zhonglian και S. I. Lee, cond-mat/0102498.
- [2.21] S. X. Dou, X. L. Wang, J. Hrovat, D. Milliken, E. W. Collings και M. D. Sumption, cond-mat/0102320.
- [2.21] A. Handstein, D. Hinz, G. Fuchs, K. H. Muller, K. Nenkov και O. Gutfleisch, cond-mat/0103408.
- [2.22] C. Buzea και T. Yamashita, *Superconductor Science and Technology*, Vol. 14, pp. 115, 2001.
- [2.23] J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V.P. Antropov και L. L. Boyer, *Physical Review Letters*, Vol. 86, pp. 4656, 2001.
- [2.24] R. L. Meng, B. Lorenz, Y. S. Wang, J. Cmaidalka, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, J. K. Meen, C. W. Chu, *Physica C*, vol. 382, pp. 113, 2002.
- [2.25] P. C. Canfield akai G. W. Crabtree, *Physics Today*, vol. 56, pp. 34, 2003.
- [2.26] H. Schmidt, J. F. Zasadzinski, K. E. Gray και D. G. Hinks, *Physica C*, vol. 385, pp. 221, 2003.
- [2.27] A. Brinkman et al., *Physical Review B*, vol. 65, 180517, 2002.
- [2.28] A. A. Golubov et al., *Physical Review B*, vol. 66, 054524, 2002.
- [2.29] T. Yildirim, “*The Surprising Superconductor*”, Materials today, Elsevier Science Ltd, pp. 40, 2002.
- [2.30] I. Πέτρου, “*Παρασκευή και χαρακτηρισμός της υπεραγωγικής φάσης διβορίδιο του μαγνησίου MgB<sub>2</sub>*”, Διπλωματική εργασία, 2005.

- [2.31] A. G. Mamalis, E. Hristoforou, D. E. Manolakos, T. Prikhna, I. D. Theodorakopoulos and G. Kouzilos, *IEEE Transactions on applied superconductivity*, vol. 10, pp. 20, 2009.
- [2.32] T. Wu, J. K. F. Yau, Y. M. Cai, Y. G. Cui, D. W. Gu, P. F. Yuan, G. Q. Yuan, L. J. Shen, X. Jin, *Physica C*, vol. 386, pp. 638, 2003.
- [2.33] A. Gumbel, J. Eckert, G Fuchs, K. Nenkov, N. H. Muller και L. Schultz, *Applied Physics Letters*, vol. 80, pp. 2725, 2002.
- [2.34] O. Perner, W. Hassler, C. Fischer, F. Fuchs, B. Holzapfel, L. Schultz και J. Eckert, *IEEE Transactions of Applied Superconductivity*, vol. 15, pp. 3192, 2005.
- [2.35] Y. D. Gao, J. Ding, G. V. S. Rao, P. V. R. Chowdari, W. X. Sun και Z. X. Shen, *Physical Status Solidi A*, vol. 191, pp. 548, 2002.
- [2.36] B. J. Senkowicz, J. E. Giencke, S. Patnaik, C. B. Eom, E. E. Hellstrom και D. C. Labalestier, *Applied Physics Letters*, vol. 86, 202562, 2005.
- [2.37] T. Prikhna, W. Gawalek, Y. Savchuk, N. Sergienko, V. Moshchil, S. Dub, V. Sverdun, L. Kovalev, V. Penkin, M. Zeisberger, M. Wendt, G. Fuchs, T. Habisreuther, D. Litzkendorf, P. Nagorny και V. Melnikov, *Physica C*, vol. 460, pp. 595, 2007.
- [2.38] K. Przybylski, L. Stobierski, J. Chmist, A. Kołodziejczyk, *Physica C*, vol. 387, pp. 148, 2003.
- [2.39] Q. Xia, J. Yi, Y. Peng, S. Luo, L. Li, *Materials Letters*, vol. 62, pp. 4006, 2008.
- [2.40] *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2006.
- [2.41] W. Goldacker και S.I. Schlachter, “*Preparation and Properties of Advanced MgB<sub>2</sub> Wires and Tapes*”.
- [2.42] M. Majoros, B. A. Glowacki και A. M. Kampbell, *Physica C*, vol. 334, pp. 129, 2001.
- [2.43] H. Krebs, M. Weisheit, J. Faupel, E. Suske, T. Scharf, C. Fuhse, M. Stormer, K. Sturm, M. Seibt, H. Kijewski, D. Nelke, E. Panchenko και M. Buback, “*Pulsed Laser Deposition (PLD) - a Versatile Thin Film Technique*”.
- [2.44] Y. Harada, M. Uduka, Y. Nakanishi, N. Yoshimoto, M. Yoshizawa, *Physica C*, vol. 412, pp. 1383, 2004.
- [2.45] A.H. Li, X.L. Wang, M. Ionescu, S. Soltonian, J. Horvat, T. Silver, H.K. Liu, και S.X. Dou, *Physica C*, vol. 36, pp. 73, 2001.
- [2.46] J.H. Kim, H.R. Yoon, W. Jo, J.W. Kim, K.H. Kim, *Physica C*, vol. 445, pp. 793, 2006.

[2.47] M. Akinaga, *Cryogenics*, vol. 43, pp. 567, 2003.

[2.48] C. Buzea και T. Yamashita, cond-mat/0108265.

[2.49] J. R. Connolly, “*Introduction to X-Ray Powder Diffraction*”, 2007.

[2.50][http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.htm](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.htm)

1.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΥΠΕΡΑΓΩΓΟΥ MgB<sub>2</sub>: ΕΚΡΗΚΤΙΚΗ ΣΥΜΠΙΕΣΗ - ΔΙΕΛΑΣΗ ΜΠΙΓΙΕΤΩΝ ΜΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΠΕΡΙΒΛΗΜΑ

#### 3.Α Σύνθεση του MgB<sub>2</sub> από τα στοιχεία του με χρήση της μεθόδου της εκρηκτικής συμπίεσης

Το κυρίως ερευνητικό έργο της παρούσας διδακτορικής διατριβής επικεντρώθηκε στη σύνθεση και την κατεργασία του διβοριδίου του μαγνησίου (MgB<sub>2</sub>) από τα στοιχεία του προς δημιουργία υπεραγωγίου υλικού, με χρήση της μεθόδου της εκρηκτικής συμπίεσης και της διέλασης κόνεων [3.1]. Η εκρηκτική συμπίεση είναι μια συμφέρουσα από οικονομικής άποψης τεχνική ευρείας χρήσεως, για τη δημιουργία συμπαγούς υλικού από πρώτη ύλη σε μορφή κόνεως. Αυτή η εξαιρετικά ταχεία μέθοδος στερεοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη δημιουργία μοναδικών μικροδομών μεταλλικών κραμάτων και κεραμικών. Κατά τη διάρκεια της εκρηκτικής συμπίεσης, η επιφάνεια των κόκκων παραμορφώνεται σε μεγάλο βαθμό δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο εξαιρετικής ποιότητας δεσμούς μεταξύ τους. Η μέθοδος της εκρηκτικής συμπίεσης βασίζεται στη διάδοση ωστικών κυμάτων τα οποία μεταδίδονται στο προς συμπίεση υλικό συνήθως μέσω ενός λεπτότοιχου χαλύβδινου δοχείου. Η τεχνική αυτή είναι γνωστή ως “powder in tube technique” (PIT) [3.2]. Με αυτόν τον τρόπο παράγονται υψηλές πιέσεις για χρονική διάρκεια μερικών ms, οι οποίες εξαρτώνται από τη μάζα και τον τύπο του εκρηκτικού καθώς και από τον τρόπο με τον οποίο τα ωστικά κύματα μεταδίδονται στο εσωτερικό του χαλύβδινου δοχείου. Η στερεοποίηση της σκόνης προκαλείται από την κίνηση του τοιχώματος του δοχείου, το οποίο επιταχύνεται προς τον άξονα συμμετρίας του, αμέσως μετά την πυροδότηση του εκρηκτικού. Με βάση την θεωρία διάδοσης κυμάτων, ο αρχικός θλιπτικός παλμός που παράγεται από την έκρηξη, συνοδεύεται από ακολουθία εφελκυστικών και θλιπτικών κυμάτων οδηγώντας αρχικά στην κατάρρευση του μεταλλικού δοχείου και εν συνεχεία στην κατάρρευση των κόνεων στο εσωτερικό του. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας είναι ένα υψηλής πυκνότητας συμπέσμα με την προϋπόθεση ότι έχει μεταφερθεί ικανό ποσό ενέργειας το οποίο απελευθερώθηκε από την έκρηξη στο εσωτερικό του δοχείου. Σε αντίθετη περίπτωση το παραγόμενο υλικό θα έχει υψηλό πορώδες [3.3].

Παρόλο που η κρίσιμη θερμοκρασία μετάπτωσης του διβοριδίου του μαγνησίου στην υπεραγωγίμη κατάσταση είναι σχετικά χαμηλή συγκρινόμενη με άλλους υπεραγωγούς τύπου II, το υλικό αυτό έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας

λόγω της αξιοσημείωτης απλότητας της μικροδομής του η οποία επιτρέπει τη συσχέτιση με ακρίβεια της δομής-μικροδομής με τις υπεραγωγίμες ιδιότητες του υλικού καθώς και την ανάπτυξη άλλων υλικών με παρόμοιου τύπου εξαγωνική δομή. Έχουν αναφερθεί προσπάθειες για τη σύνθεση του MgB<sub>2</sub> με χρήση της μεθόδου της αυτό-διαδιδόμενης σύνθεσης υψηλής θερμοκρασίας (SHS) με ικανοποιητικά αποτελέσματα, όπως επίσης και για την κλασική πλέον τεχνική σύνθεσης με αντίδραση στερεάς κατάστασης η οποία είναι μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους παρασκευής MgB<sub>2</sub> από τα στοιχεία του [3.4 - 3.9]. Μια άλλη μέθοδος παρασκευής είναι η σύνθεση του MgB<sub>2</sub> σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία, η οποία χρησιμοποιείται με ταυτόχρονο εμποτισμό με Ta ή Ti και έχει στόχο τη βελτίωση των υπεραγωγίμων ιδιοτήτων του υλικού [3.10 – 3.14]. Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχει πληθώρα μεθόδων που εφαρμόζονται για την κατεργασία του MgB<sub>2</sub>. Μεταξύ αυτών είναι η εκρηκτική συμπίεση όπου τα αρχικά υλικά μορφοποιούνται σε ιδιαίτερα υψηλό ρυθμό παραμόρφωσης, η έλαση, η διέλαση, η ολκή κ.α. οι οποίες είναι κατεργασίες όπου λαμβάνουν χώρα πολύ μικρότερες ταχύτητες παραμόρφωσης και χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή συρμάτων και ταινιών. Όλες οι παραπάνω μέθοδοι ακολουθούν την ίδια τεχνική powder in tube και τα αρχικά υλικά είναι είτε έτοιμη σκόνη MgB<sub>2</sub> (ex-situ), είτε κόνεις Mg και B οι οποίες αναμειγνύονται προτού τοποθετηθούν μέσα στο σωλήνα (in-situ). Όσον αφορά το υλικό του μεταλλικού περιβλήματος που χρησιμοποιείται στη μέθοδο PIT, ο σίδηρος, ο άργυρος, ο ανοξείδωτος χάλυβας και το νικέλιο φαίνεται να είναι τα πιο διαδεδομένα στοιχεία, με τον σίδηρο και τον ανοξείδωτο χάλυβα να κατέχουν την πρώτη θέση στις προτιμήσεις των ερευνητών διότι με τα στοιχεία αυτά οι ιδιότητες του υπεραγωγού παραμένουν ανεπηρέαστες [3.4, 3.6, 3.8, 3.9]. Επίσης σε περιπτώσεις που απαιτείται θερμική κατεργασία / πυροσυσσωμάτωση μετά τη μορφοποίηση, κυρίως όταν τα αρχικά υλικά είναι κόνεις Mg και B, ή όταν κρίνεται απαραίτητη η βελτίωση των δεσμών μεταξύ των κόκκων του κατεργασμένου υλικού, επιλέγεται συνήθως ο σίδηρος Fe ή ο ανοξείδωτος χάλυβας SS σαν υλικό κατασκευής του σωλήνα, με σκοπό να αποφευχθεί η αντίδραση μεταξύ του περιβλήματος και των αρχικών υλικών.

Οι θερμοκρασίες των θερμικών κατεργασιών μετά τη μορφοποίηση του υλικού κυμαίνονται μεταξύ 600 °C και 1000 °C ενώ η διαδικασία μπορεί να διαρκέσει από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες. Έχει αναφερθεί ότι σε μερικές περιπτώσεις το MgB<sub>2</sub> δεν μπορεί να διατηρήσει την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος σε υψηλά επίπεδα όταν αυξάνεται η θερμοκρασία ή το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο, γεγονός το οποίο

οφείλεται στα ασθενή χαρακτηριστικά αγκύρωσης του υπεραγωγού. Για αυτό το λόγο, πολλές ερευνητικές ομάδες προσπάθησαν να βελτιώσουν την απόδοση του MgB<sub>2</sub> εισάγοντας προσμίξεις στα αρχικά υλικά πριν την κατεργασία προσφέροντας με αυτόν τον τρόπο επιπλέον κέντρα αγκύρωσης [3.10 – 3.12, 3.14 – 3.17]. Ύστερα από μελέτες που έγιναν σε υπεραγωγία καλώδια και ταινίες που κατασκευάστηκαν από MgB<sub>2</sub> με μεταλλικό περίβλημα από χάλυβα ή σίδηρο, βρέθηκε ότι η απόδοση των υπεραγωγών όσον αφορά την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος αγγίζει τα  $10^7$  A/cm<sup>2</sup> σε ιδίο μαγνητικό πεδίο και τα  $10^5$  A/cm<sup>2</sup> σε πεδία 4 – 6.5 T και σε χαμηλές θερμοκρασίες [3.4 – 3.8].

Γενικά μπορεί να θεωρηθεί ότι η παρασκευή του υπεραγωγού MgB<sub>2</sub> από κόνεις Mg και B με χρήση της ενέργειας που εκλύεται από την έκρηξη κατά τη διάρκεια της εκρηκτικής συμπίεσης, είναι μια σχετικά εύκολη, γρήγορη και οικονομική τεχνική. Συγκριτικά με άλλες μεθόδους όπως για παράδειγμα η θερμή ισοστατική συμπίεση κόνεων, η χρήση ειδικού εξοπλισμού δεν είναι απαραίτητη, συγκαταλέγοντας με αυτό τον τρόπο την εκρηκτική συμπίεση μεταξύ των κορυφαίων τεχνικών για βιομηχανικές εφαρμογές. Δεδομένου ότι η υπεραγωγιμότητα έχει μεγάλη επίπτωση σε πολλούς τεχνολογικούς τομείς όπως για παράδειγμα στην παραγωγή ηλεκτροκινητήρων και μαγνητικών αισθητήρων καθώς και στην τεχνολογία μεταφοράς και αποθήκευσης ενέργειας, η βιομηχανική εκμετάλλευση του υπεραγωγού MgB<sub>2</sub> θεωρείται ιδιαίτερα σημαντική. Ύστερα από έρευνες που έγιναν, εκτιμάται ότι 15% περίπου της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας χάνεται κατά τη μεταφορά της, γεγονός που αποδεικνύει τη σημασία της χρήσης υπεραγωγίων γραμμών μεταφοράς ρεύματος με μηδενικές απώλειες. Υπό το πρίσμα αυτό, το MgB<sub>2</sub> δύναται να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή υπεραγωγίων καλωδίων, ταινιών και πηνίων, η μορφοποίηση των οποίων λαμβάνει χώρα σε ιδιαίτερα υψηλές πιέσεις λόγω της χαμηλής κατεργασιμότητας των κεραμικών υπεραγωγίων υλικών. Το πρόβλημα της χαμηλής κατεργασιμότητας μπορεί να ξεπεραστεί με χρήση της μεθόδου PIT σε συνθήκες εκρηκτικής φόρτισης, μια εφαρμογή της οποίας είναι η παραγωγή στιβαρών μονόκλωνων και πολύκλωνων υπεραγωγίων καλωδίων με μεταλλικό περίβλημα και ομοιόμορφες ιδιότητες σε όλο τους το μήκος.

### 3.A.1 Κατασκευή δοκιμίων εκρηκτικής συμπίεσης

Στα πλαίσια των πειραμάτων της εκρηκτικής συμπίεσης, κατασκευάστηκαν συνολικά έξι μεταλλικά χαλύβδινα δοχεία κυλινδρικής διατομής με εφαρμογή της μεθόδου in-



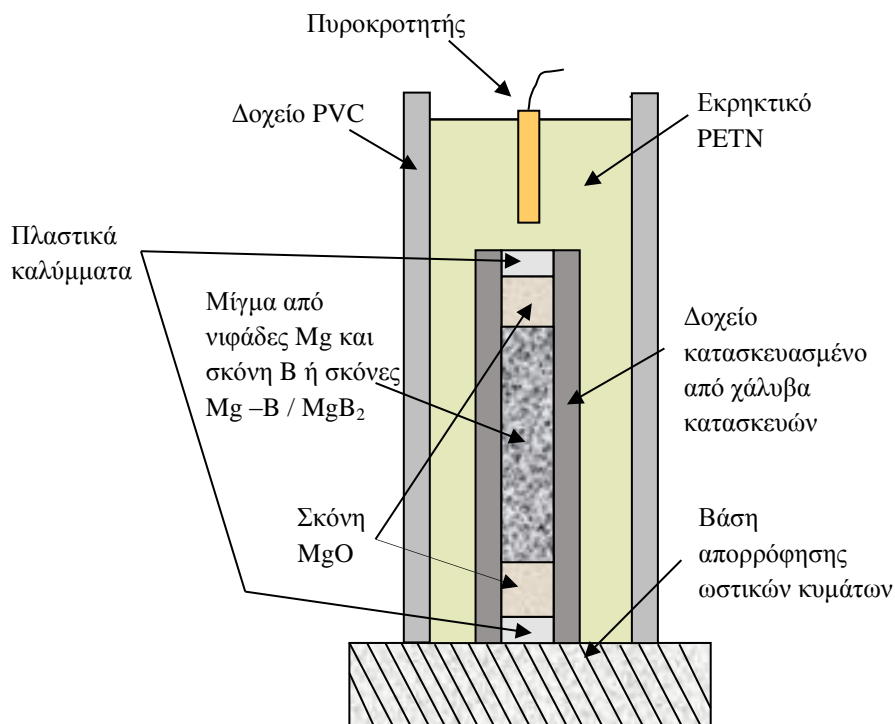
situ και ex-situ powder in tube που περιείχαν Mg, B καθώς και MgB<sub>2</sub>. Τα αρχικά υλικά ήταν σκόνη (powder) ή νιφάδες (flakes) Mg μεγέθους 300 – 600 μm, σκόνη B και έτοιμη σκόνη MgB<sub>2</sub>, τα οποία στερεοποιήθηκαν εφαρμόζοντας εκρηκτική φόρτιση εξωτερικά του χαλύβδινου δοχείου. Πριν την in-situ κατεργασία, οι σκόνες αλέστηκαν για 1 – 2 ώρες στη στοιχειομετρική αναλογία του MgB<sub>2</sub> καθώς και σε περίσσεια Mg/B σε παλινδρομικό μύλο υψηλής ενέργειας με χαλύβδινα σφαιρίδια τύπου Spex. Η ταχύτητα παλινδρόμησης ήταν μερικές χιλιάδες κύκλοι το δευτερόλεπτο, ενώ χρησιμοποιήθηκε ένα σφαιρίδιο για τη μίξη των κόνεων σε φιαλίδιο των 50 ml. Κατά τη διάρκεια της μίξης, ήταν επιβεβλημένη η εισαγωγή ακετόνης στο μίγμα ανά τακτά χρονικά διαστήματα για την αποφυγή δημιουργίας συσσωματωμάτων. Το αποτέλεσμα της κατεργασίας της εκρηκτικής συμπίεσης, ήταν ένα μείγμα συμπιεσμένου υλικού Mg-B με ιδιαίτερα μικρό ποσοστό πορώδους όπως προέκυψε από τις σχετικές μετρήσεις που έλαβαν χώρα μετά το πέρας των πειραμάτων. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο Σχ. 3.1 και είναι σχεδιασμένη με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτυγχάνεται η απευθείας μετάδοση των ωστικών κυμάτων που παράγονται από την έκρηξη στο εσωτερικό του δοχείου προκαλώντας την αύξηση της πυκνότητας του συμπιέσματος και τη μείωση του πορώδους του υλικού λόγω της θραύσης των αρχικών κόκκων και της κατάρρευσης των διακένων, ενώ δημιουργούνται νέες διεπιφάνειες και κρυσταλλικές ατέλειες οι οποίες συνεισφέρουν στη βελτίωση των υπεραγωγικών ιδιοτήτων του συμπιέσματος, αφού λειτουργούν ως επιπρόσθετα κέντρα αγκύρωσης των μαγνητικών στροβίλων.

Το εκρηκτικό τοποθετήθηκε σε ένα δοχείο κυλινδρικής διατομής κατασκευασμένο από PVC στη βάση του οποίου ήταν τοποθετημένος ο μεταλλικός κύλινδρος που περιείχε το προς κατεργασία υλικό. Όλη η διάταξη εγκαταστάθηκε πάνω σε ένα ειδικά σχεδιασμένο έλασμα πάχους 25 mm το οποίο απορροφά μέρος της ενέργειας που απελευθερώνεται από την έκρηξη.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στον εκρηκτικό θάλαμο του Εργαστηρίου του Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ, ο οποίος είναι χτισμένος σε ειδικά θεμέλια και έχει την ικανότητα να αντέχει εκρηκτική φόρτιση ισοδύναμη με αυτή που προκαλείται από την εκτόνωση 1 kg TNT, ενώ ο τύπος του εκρηκτικού που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα ήταν PETN με μάζες 330, 350, 370, 430 & 450 g. Τα αρχικά υλικά ήταν νιφάδες Mg καθαρότητας 99% με σημείο τήξης τους 651 °C και πυκνότητα 1,75 g/cm<sup>3</sup>, σκόνη Mg 98,5 % καθαρότητας, με σημείο τήξης τους 651 °C και πυκνότητα

## Σύνθεση και Μορφοποίηση του Υπεραγωγού MgB<sub>2</sub>

1,74 g/cm<sup>3</sup> ενώ η σκόνη B ήταν καθαρότητας 99%, με σημείο τήξης τους 2.550 °C και πυκνότητα 1,73 g/cm<sup>3</sup>.



Σχ. 3.1 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης της εκρηκτικής διαμόρφωσης

Στα άκρα του χαλύβδινου δοχείου χρησιμοποιήθηκε σκόνη MgO διότι κατά τη διάρκεια της έκρηξης και λόγω των αλληλεπιδράσεων των ωστικών παλμών στις περιοχές αυτές, μέρος του υλικού από το εσωτερικό του μεταλλικού δοχείου διαφεύγει αμέσως μετά την έκρηξη, επιτρέποντας τη δημιουργία ενός συμπίεσματος υψηλής πυκνότητας στο κεντρικό κυρίως τμήμα του δοχείου. Η προσθήκη του MgO δεν επιδρά στη σύσταση του μείγματος Mg-B η οποία στις περισσότερες περιπτώσεις ταυτίζεται με τη στοιχειομετρική αναλογία του MgB<sub>2</sub>.

Μετά το πέρας της εκρηκτικής συμπίεσης των δειγμάτων, τα μεταλλικά δοχεία τεμαχίστηκαν σε δισκία με πάχος 15 – 25 mm για τη μεταλλογραφική παρατήρηση αλλά και λεπτότερα πάχους 1 – 2 mm για τον κρυσταλλογραφικό χαρακτηρισμό, χρησιμοποιώντας μια συσκευή κοπής Struers, ενώ ακολούθησε λείανση των επιφανειών της κάθε τομής σε λειαντικό μηχάνημα του ίδιου κατασκευαστικού οίκου. Στη συνέχεια έλαβε χώρα η θερμική κατεργασία και η μελέτη της δομής των δισκίων στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του ΕΜΠ. Συγκεκριμένα, για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ένας θάλαμος με κυλινδρικό στοιχείο θέρμανσης κατασκευασμένο από χαλαζία και η

## Σύνθεση και Μορφοποίηση του Υπεραγωγού MgB<sub>2</sub>

θερμική κατεργασία πραγματοποιήθηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα η οποία δημιουργήθηκε με διαδοχικές πλύσεις του αέρα στο εσωτερικό του θαλάμου με αέριο Ar. Η αδρανής ατμόσφαιρα είναι απαραίτητη για την αποφυγή οξειδωσης διότι ως γνωστόν το μαγνήσιο οξειδώνεται εύκολα. Φωτογραφίες των δειγμάτων πριν και μετά τη θερμική κατεργασία φαίνονται στα Σχ. 3.2 και 3.3.



Σχ. 3.2 Δείγματα Mg και B μετά την εκρηκτική συμπίεση



Σχ. 3.3 Δισκία MgB<sub>2</sub> μετά την ολοκλήρωση της θερμικής κατεργασίας

Το θερμοκρασιακό προφίλ που χρησιμοποιήθηκε κατά της διάρκεια της σύνθεσης του MgB<sub>2</sub> είναι:

- 1) θέρμανση στους 650 °C με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 15 K/min
- 2) παραμονή στους 650 °C για δύο ώρες
- 3) αύξηση της θερμοκρασίας στους 750 °C με ρυθμό 5 K/min
- 4) παραμονή στους 750 °C για δύο ώρες
- 5) αύξηση της θερμοκρασίας στους 950 °C με ρυθμό 4 - 4,5 K/min
- 6) παραμονή στους 950 °C για δύο ώρες

7) ψύξη έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος σε χρονική διάρκεια 24 ωρών.

Πληροφορίες σχετικά με τα πειράματα, όπως οι διαστάσεις των δειγμάτων καθώς και οι ποσότητες των αρχικών υλικών και του εκρηκτικού που χρησιμοποιήθηκαν, φαίνονται στα παρακάτω Σχ. 3.4 και 3.5 και στους Πίνακες 3.1 και 3.2.

Πρέπει να σημειωθεί ότι το πάχος των πλαστικών καλυμμάτων ήταν 5 mm, ενώ το υλικό του μεταλλικού φορέα ήταν χάλυβας κατασκευών, στοιχεία κοινά για όλα τα δείγματα της εκρηκτικής συμπίεσης.

### ΠΕΙΡΑΜΑ 1 – ΔΕΙΓΜΑ: Νιφάδες Mg & σκόνη B

Φορές κόνεων: Κυλινδρικός σωλήνας

Υλικό: Χάλυβας κατασκευών

Ύψος: 100 mm

Εξωτερική διάμετρος: 15 mm

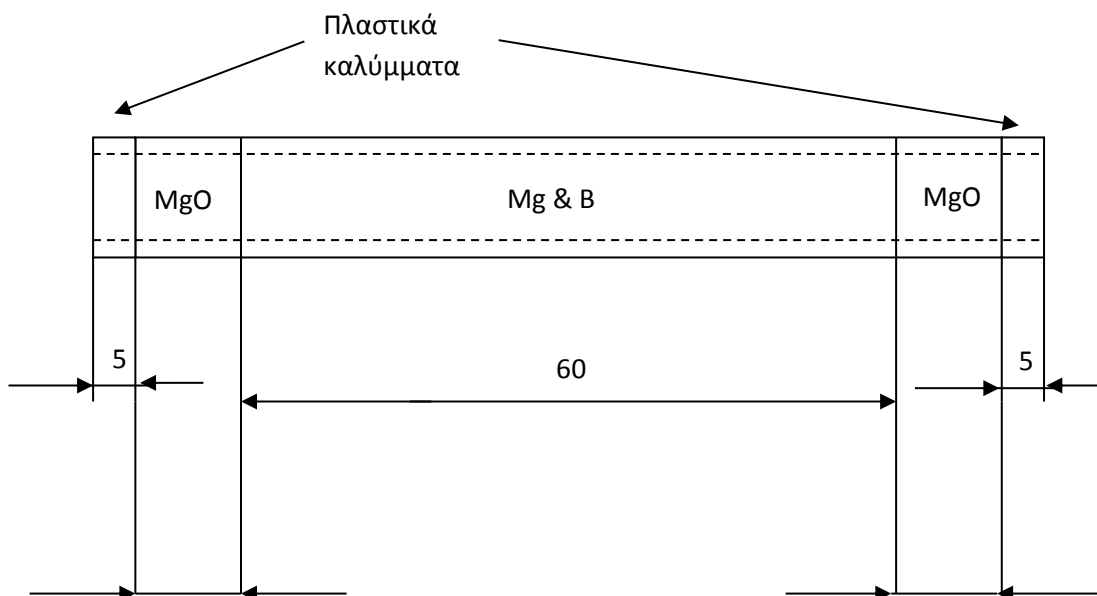
Εσωτερική διάμετρος: 12,3 mm

Μάζα εκρηκτικού: 350,4 g

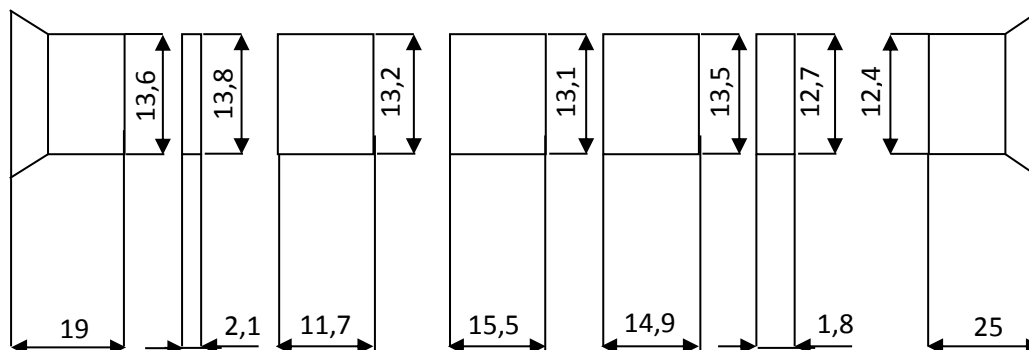
Μάζα MgO: 3,9 g

Μάζα (Mg + B): 8,5 g

Mg / B = 1,12



Σχ. 3.4 Διαστάσεις του κυλινδρικού μεταλλικού φορέα των κόνεων του πρώτου πειράματος



Σχ. 3.5 Διαστάσεις των δισκίων του πρώτου πειράματος

Πεί/μα	Αρχικό μίγμα κόνεων	Ύψος (mm)	Εξωτερική διάμετρος (mm)	Εσωτερική διάμετρος (mm)	Μάζα εκρηκτικού (g)	Μάζα MgO (g)	Μάζα Mg + B (g)	Αναλογία Mg / B
1	Νιφάδες Mg & σκόνη B	100	15	12,3	350,4	3,9	8,5	1,12
2	Νιφάδες Mg & σκόνη B	97,5	15	12,2	370	3,1	9,3	0,69
3	Κόνεις Mg & B	99,5	15	12	370,2	3,8	9,5	1,06
4	Νιφάδες Mg & σκόνη B	100	14,9	12,1	450	3,6	9,5	1,12
5	Κόνεις Mg & B	100	15	12	430	3,7	9,3	1,1
6	Σκόνη MgB <sub>2</sub>	75	15	12,1	331,6	2,46	7	-

Πίνακας 3.1 Στοιχεία παραμέτρων των πειραμάτων της εκρηκτικής συμπίεσης

Πεί/μα	Ύψος πυρήνα Mg + B (mm)	Ύψος πυρήνων MgO (mm)	Πάχος-διά/τρος 1ου δισκίου (mm)	Πάχος-διά/τρος 2ου δισκίου (mm)	Πάχος-διά/τρος 3ου δισκίου (mm)	Πάχος-διά/τρος 4ου δισκίου (mm)	Πάχος-διά/τρος 5ου δισκίου (mm)	Πάχος-διά/τρος 6ου δισκίου (mm)	Πάχος-διά/τρος 7ου δισκίου (mm)
1	60	15	19-13,6	2,1-13,8	11,7-13,2	15,5-13,1	14,9-13,5	1,8-12,7	25-12,4
2	57,5	15	20,3-12,6	2,7-12,9	14,4-13,1	13,3-13,5	3,9-13,8	13,2-13,7	20,7-11,2
3	59,5	15	19-13,2	2,8-13,3	13,4-13,5	15,5-13,6	13,5-13,4	2,9-12,9	22-12,6
4	60	15	20-13,4	2,1-13,4	12-13,6	14,3-13,3	14,7-13,8	1,8-12,8	26-12,2
5	60	15	20,5-12,9	2,2-13,2	14-13,2	10,2-13,6	2,2-13,6	12,7-13,8	23,1-11,39
6	45	15	22,8-14,3	1,22-13,8	2,3-14,1	14-14,51	14,4-14,11	22,7-13,6	-

Πίνακας 3.2 Διαστάσεις των δισκίων μετά τον τεμαχισμό των αρχικών μεταλλικών φορέων

Ο δομικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (XRD) σε ένα περιθλασίμετρο Siemens και στη συνέχεια καταγράφηκαν οι μικρογραφίες των επιφανειών με τη χρήση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM Jeol, ενώ η ανάλυση EDS των δειγμάτων έγινε με ένα φασματομέτρο Noran το οποίο ήταν συνδεδεμένο στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM.

Επιπλέον μετρήσεις που έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο του Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ αφορούσαν στη μικροσκληρότητα κατά Vickers των δισκίων, με χρήση ενός μικροσκληρομέτρου Leitz καθώς και στην αντοχή των δειγμάτων σε αξονική θλιπτική φόρτιση με χρήση μιας συσκευής δοκιμών αντοχής υλικών Instron και με σκοπό τον προσδιορισμό της ποιότητας του δεσμού μεταξύ των δύο υλικών B και Mg. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ρυθμό φόρτισης 5 mm / min. Το ποσοστό του πορώδους των δισκίων υπολογίστηκε ψηφιακά από την εξέταση των φωτογραφιών των δειγμάτων με χρήση ενός μικροσκοπίου Leica. Τέλος εξετάστηκαν οι υπεραγώγιμες ιδιότητες των δειγμάτων και συγκεκριμένα μετρήθηκε η ηλεκτρική τους αντίσταση και υπολογίστηκαν η κρίσιμη θερμοκρασία μετάπτωσης, η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος και η δύναμη αγκύρωσης. Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν σχετικά με την απόδοση του υπεραγωγού βασίστηκαν σε μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο εναλλασσόμενου και συνεχούς ρεύματος σε χαμηλές

θερμοκρασίες (θερμοκρασιακή περιοχή υγρού He) δεδομένου ότι η κρίσιμη θερμοκρασία του MgB<sub>2</sub> αγγίζει τους 39 K και το υγρό N<sub>2</sub>, παρότι οικονομικότερο, δεν κρίθηκε ικανό για την ψύξη των δειγμάτων. Οι μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” με χρήση ενός μαγνητομέτρου SQUID Quantum Design sample property.

### 3. Β Διέλαση μπιγερών κόνεων MgB<sub>2</sub>

Παρόλο που η εκρηκτική συμπίεση κόνεων όπως θα αναφερθεί και παρακάτω χρησιμοποιήθηκε με ιδιαίτερη επιτυχία για την κατασκευή δειγμάτων MgB<sub>2</sub>, κρίθηκε σκόπιμη η εφαρμογή ακόμη μιας τεχνικής μορφοποίησης για τη διερεύνηση της επίδρασης των διαφορετικών μεθόδων κατεργασίας στις υπεραγωγίμες ιδιότητες του υλικού. Για το λόγο αυτό κατασκευάστηκε ένα επιπρόσθετο μεταλλικό σωληνάριο, με έτοιμη σκόνη MgB<sub>2</sub> (ex-situ powder in tube), το οποίο υπέστη τρεις διαδοχικές ψυχρές διελάσεις στην υδραυλική πρέσα τύπου SMG μέγιστης φόρτισης 1MN, του Εργαστηρίου του Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών όπως φαίνεται στα Σχ 3.6 (α, β). Τα χαρακτηριστικά της σκόνης MgB<sub>2</sub> που αγοράστηκε από την εταιρεία Alfa Aesar με αριθμό Stock No. 88149, ήταν καθαρότητα 98 % και σημείο τήξεως 800 °C.



(α)



(β)

Σχ. 3.6 (α) Υδραυλική πρέσα SMG 1MN και (β) πειραματική διάταξη ψυχρής διέλασης

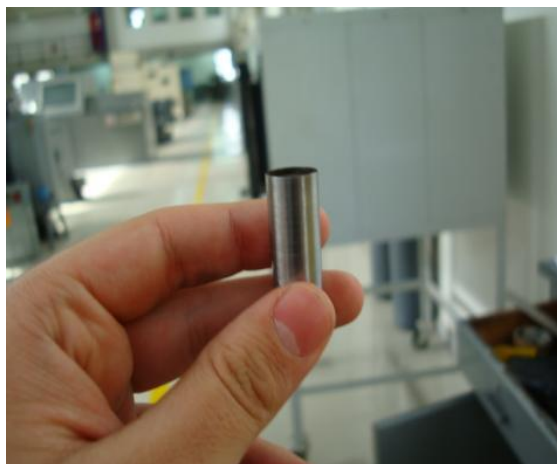
Η διέλαση είναι μια γρήγορη και απλή διαδικασία η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη μορφοποίηση υπεραγωγίων μπιγетών με μεταλλικό περίβλημα. Κατά τη διάρκεια της διέλασης, το δείγμα συμπιέζεται με την επιβολή εξωτερικής δύναμης από το έμβολο της υδραυλικής πρέσας και παραμορφώνεται πλαστικά ενώ περνάει μέσα από μια χαλύβδινη μήτρα συγκεκριμένης γεωμετρίας και διαστάσεων. Το αποτέλεσμα της κατεργασίας είναι μια ράβδος μειωμένης κυκλικής διατομής σε σύγκριση με την αρχική διάμετρο του δείγματος, ενώ το εσωτερικό του σωλήνα αποτελείται από σκόνη MgB<sub>2</sub> συμπιέζεται και δημιουργείται ένα συμπαγές υλικό. Τα προϊόντα της διέλασης δύναται να υποστούν διαδοχική διαμόρφωση όπως για παράδειγμα έλαση ή ολκή, με σκοπό τη δημιουργία υπεραγωγίων ταινιών και καλωδίων τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πρακτικές εφαρμογές. Πρέπει να σημειωθεί ότι στην συγκεκριμένη τεχνική μορφοποίησης δεν κρίθηκε αναγκαία η χρήση σκόνης MgO στις άκρες του μεταλλικού δοχείου όπως στην περίπτωση της εκρηκτικής συμπίεσης, διότι δεν έχουμε απώλεια υλικού λόγω της διαφορετικής φύσεως της κατεργασίας. Επίσης, σε αντίθεση με την εκρηκτική συμπίεση όπου και τα δύο άκρα σφραγίστηκαν με πλαστικά καλύμματα, σε αυτή την περίπτωση το χαλύβδινο περίβλημα είχε το ένα άκρο κλειστό σχηματίζοντας ημικυκλική απόληξη όπως φαίνεται στο Σχ. 3.6 (α). Με τον τρόπο αυτό διευκολύνεται αφενός η κίνηση του δείγματος μέσα στη μήτρα και αφετέρου μειώνονται οι πιθανότητες πρόκλησης βλάβης στον πειραματικό εξοπλισμό ή στο προς κατεργασία υλικό. Σημαντικό ρόλο σε αυτό έπαιξε και η χρήση λιπαντικού μεταξύ του περιβλήματος και της μήτρας, που στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν σκόνη γραφίτη αναμεμιγμένη με λιπαντικό έλαιο.





(α)

(β)



(γ)

Σχ. 3.7 (α) Το αρχικό δείγμα πριν την κατεργασία, (β) το δισκίο του δείγματος μετά τη διέλαση και (γ) το μεταλλικό σωληνάριο μετά το δεύτερο πάσο.

Στο συγκεκριμένο πείραμα, το περιεχόμενο του μεταλλικού δοχείου ήταν υψηλής καθαρότητας σκόνη MgB<sub>2</sub> με μάζα 7,9 g η οποία υπέστη συνολικά τρεις διελάσεις όπως φαίνεται στα Σχ. 3.7 (β) και (γ) με σκοπό αφενός τη μείωση της διαμέτρου του σωληναρίου και αφετέρου τη συμπίεση της σκόνης ούτως ώστε να δημιουργηθεί ένας συμπαγής υπεραγωγίμος πυρήνας. Μετά από κάθε κατεργασία και με χρήση της συσκευής κοπής Struers, τμήματα του δοχείου με τη μορφή δισκίων, αφαιρούνταν από το αρχικό δείγμα, τα οποία στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για τον δομικό χαρακτηρισμό του υλικού κατά τη διάρκεια των διαφόρων φάσεων της κατεργασίας. Η διαδικασία της διέλασης ολοκληρώθηκε σε τρία στάδια, με αντίστοιχη μείωση της διαμέτρου του δείγματος στο πρώτο πάσο από τα 13 στα 11 mm, στο δεύτερο πάσο από τα 11 στα 10.3 mm και τέλος στο τρίτο πάσο από τα 10.3 στα 8 mm. Υπήρχε επίσης η δυνατότητα καταγραφής του εφαρμοζόμενου στο δείγμα φορτίου με τη βοήθεια ενός πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου ο οποίος ήταν τοποθετημένος στη γραμμική φόρτισης (load string) της υδραυλικής μηχανής και δεχόμενος κάθε φορά την αντίστοιχη δύναμη από το έμβολο της πρέσας, παρήγαγε μια τάση ανάλογη της παραμόρφωσης του. Το σήμα του κρυστάλλου μετά από τη σχετική ενίσχυση

αποτυπωνόταν σε καταγραφικό χαρτί και με μια απλή μετατροπή ήταν δυνατό να υπολογιστεί η δύναμη που ασκούσε το έμβολο. Το εύρος του καταγεγραμμένου φορτίου και στα τρία στάδια της κατεργασίας ήταν από 7.5 έως 37 kN περίπου, ενώ η μέγιστη τιμή σημειώθηκε, όπως ήταν αναμενόμενο, κατά τη διάρκεια του τρίτου πάσου όπου ο βαθμός συμπίεσης του υλικού ήταν υψηλότερος.

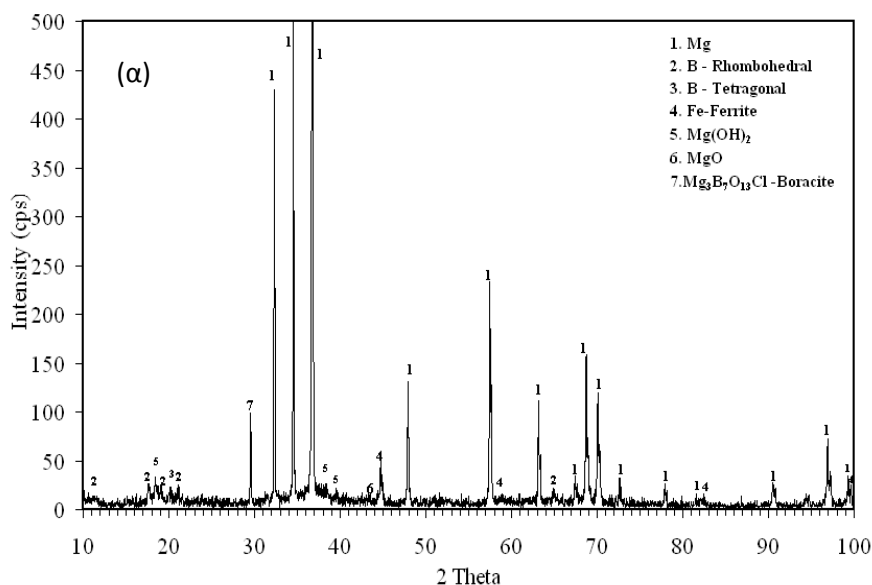
### 3.Γ Χαρακτηρισμός φάσεων των δειγμάτων της εκρηκτικής συμπίεσης

#### 3.Γ.1 Ακτινογραφήματα XRD προ της θερμικής κατεργασίας

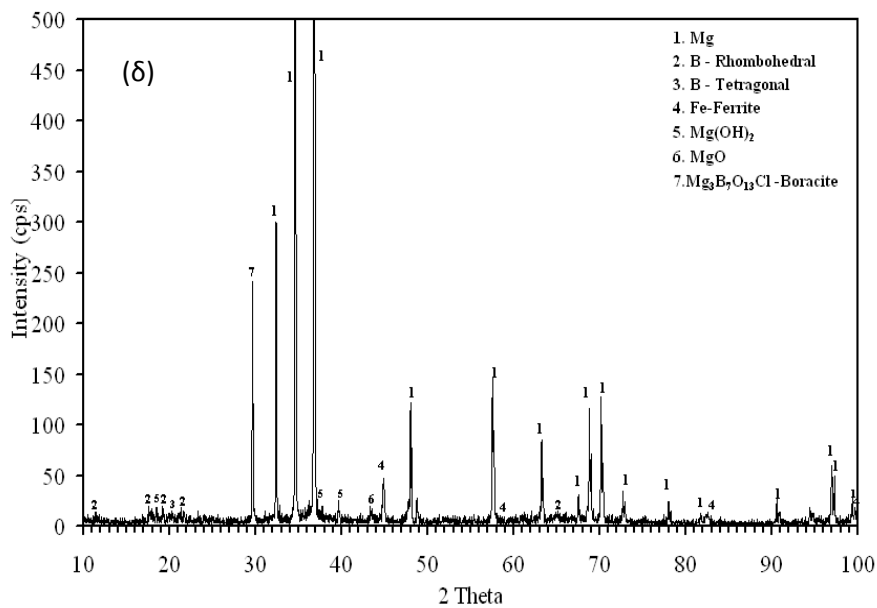
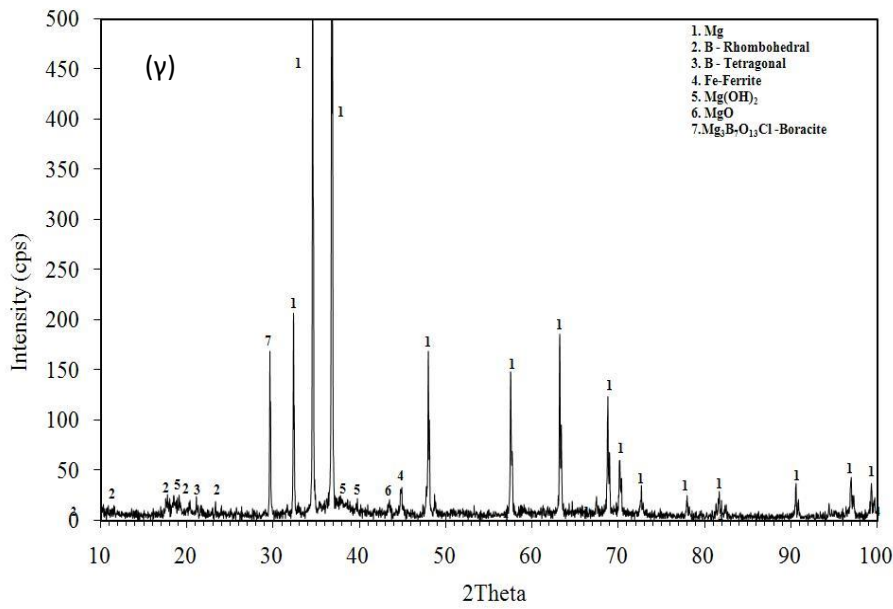
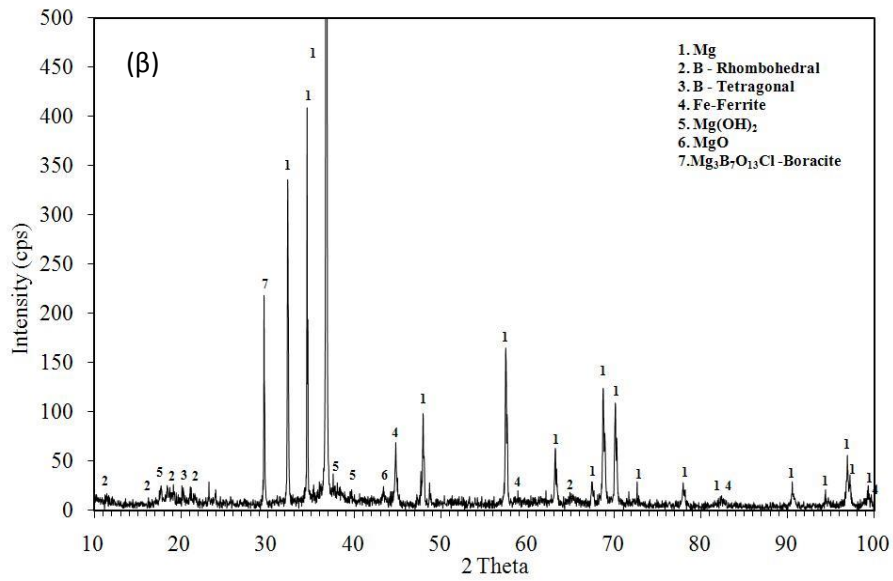
Ο χαρακτηρισμός των δισκίων προτού πραγματοποιηθεί η θερμική τους κατεργασία στον θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας, είχε κοινό αποτέλεσμα για όλες τις κατηγορίες των διαφορετικών δειγμάτων. Το προϊόν της εκρηκτικής συμπίεσης ήταν ένα διαφασικό κυρίως υλικό αποτελούμενο από Mg και B όπως φαίνεται στα Σχ. 3.8 (α – στ). Αξίζει να σημειωθεί ότι σε κάποια από τα δείγματα με τις νιφάδες Mg και τη σκόνη B, η περιεκτικότητα σε Mg ήταν ελαφρώς αυξημένη, ενώ σε άλλες περιπτώσεις η σύσταση του μίγματος επιλέχθηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχει περίσσεια B, με σκοπό πάντα τη διερεύνηση της διαφοροποίησης της σύστασης του μίγματος στις ιδιότητες του υπεραγωγού. Από τα ακτινογραφήματα που παρουσιάζονται στα Σχ. 3.8, τα Σχ. 3.8 (α) και Σχ. 3.8 (β) αντιστοιχούν στα δείγματα που παρήχθησαν από κόνεις Mg και B στη στοιχειομετρική αναλογία του MgB<sub>2</sub>, στο Σχ. 3.8 (γ) φαίνονται οι μετρήσεις του δισκίου της εκρηκτικής συμπίεσης που παρασκευάστηκε με χρήση 450 g εκρηκτικού PETN, ενώ στα Σχ. 3.8 (δ – στ) παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα των δειγμάτων με αρχικά υλικά τις νιφάδες Mg και τη σκόνη B στη στοιχειομετρική αναλογία του MgB<sub>2</sub>, με περίσσεια B και περίσσεια Mg αντίστοιχα.

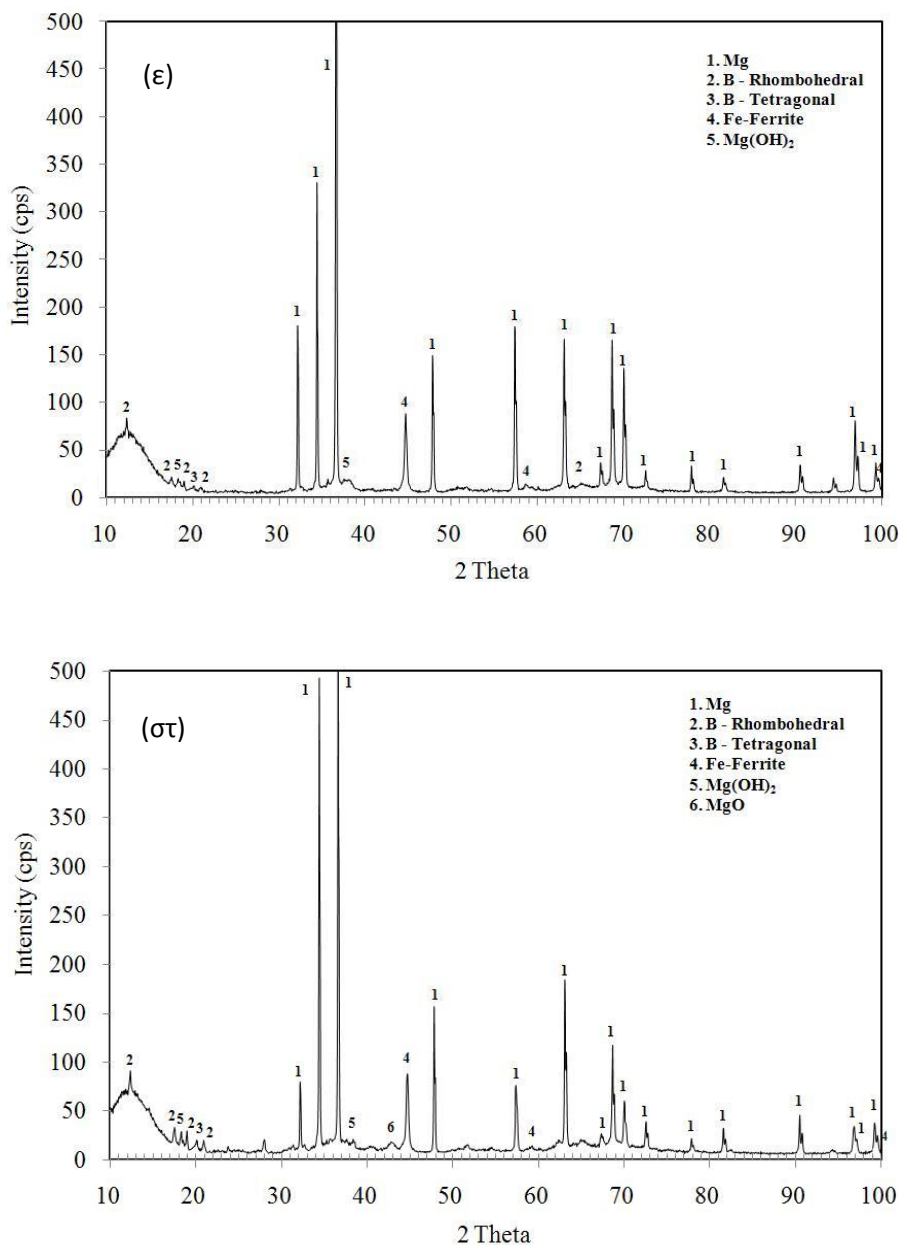
Μετά το πέρας της εκρηκτικής συμπίεσης των αρχικών κόνεων, σε κανένα από τα δείγματα δεν εντοπίστηκε η φάση του MgB<sub>2</sub> γεγονός που οφείλεται στο ότι η μέγιστη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της κατεργασίας δεν υπερβαίνει τους 315 °C, η οποία είναι βέβαια κατά πολύ μικρότερη του σημείου τήξεως του Mg. Το σημείο αυτό ουσιαστικά σηματοδοτεί την έναρξη της αντίδρασης μεταξύ των δύο υλικών, με σκοπό τη δημιουργία του ζητούμενου υπεραγωγού. Επιπροσθέτως, η διάρκεια της κατεργασίας με τη μέθοδο της εκρηκτικής συμπίεσης όπως αναφέρθηκε παραπάνω, είναι της τάξεως των μερικών μόνο ms, κατά συνέπεια δεν υπήρχε αρκετός χρόνος να αντιδράσουν τα αρχικά υλικά μεταξύ τους, αφού όπως αποδεικνύεται και από τα

αποτελέσματα των αναλύσεων XRD των δειγμάτων μετά τη θερμική κατεργασία, ο μηχανισμός σύνθεσης του MgB<sub>2</sub> από τα αρχικά του υλικά είναι διάχυση μακράς διάρκειας, διαδικασία η οποία ολοκληρώνεται σε σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα συγκριτικά πάντα με τη χρονική διάρκεια της έκρηξης. Γενικά μπορεί να θεωρηθεί ότι η έκρηξη είναι αδιαβατική και οι αλλαγές που λαμβάνουν χώρα από τη διάδοση του εκρηκτικού κρουστικού κύματος δεν συνοδεύονται από μεταφορά θερμότητας. Συνεπώς, η άνοδος της θερμοκρασίας των αρχικών υλικών κατά τη διάρκεια της εκρηκτικής συμπίεσης οφείλεται στην αναπτυσσόμενη τριβή μεταξύ των κόκκων του υλικού από την πίεση που δέχονται λόγω της έκρηξης και όχι στη θερμότητα που μεταφέρεται στις κόνεις μέσω του μεταλλικού σωλήνα. Η μελέτη των διαγραμμάτων XRD, αποκάλυψε την παρουσία και άλλων φάσεων πλην του Mg και του B, οι οποίες είναι Fe, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgO και Mg<sub>3</sub>B<sub>7</sub>O<sub>13</sub>Cl. Η τελευταία ένωση παρουσιάζει ενδιαφέρον λόγω της ύπαρξης Cl ανάμεσα στα στοιχεία της, το οποίο προφανώς προέρχεται από το κυλινδρικό δοχείο που ήταν κατασκευασμένο από PVC και φιλοξένησε το σφραγισμένο δείγμα καθώς και το εκρηκτικό. Από την άλλη, στα Σχ. 3.8 (ε) και (στ) παρατηρείται απουσία της εν λόγω ένωσης όπως επίσης και του MgO στο Σχ. 3.8 (ε) μόνο, διότι από ότι φαίνεται, αφενός η παρουσία του πλαστικού δοχείου δεν επηρέασε ούτε στο ελάχιστο τη σύσταση των δειγμάτων στα συγκεκριμένα πειράματα και αφετέρου αποτράπηκε η οξείδωση του Mg, προφανώς λόγω της περίσσειας B.



## Σύνθεση και Μορφοποίηση του Υπεραγωγού MgB<sub>2</sub>





Σχ. 3.8 (α – στ) Διαγράμματα XRD πριν τη θερμική κατεργασία

### 3.Γ.2 Κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός XRD μετά τη θερμική κατεργασία

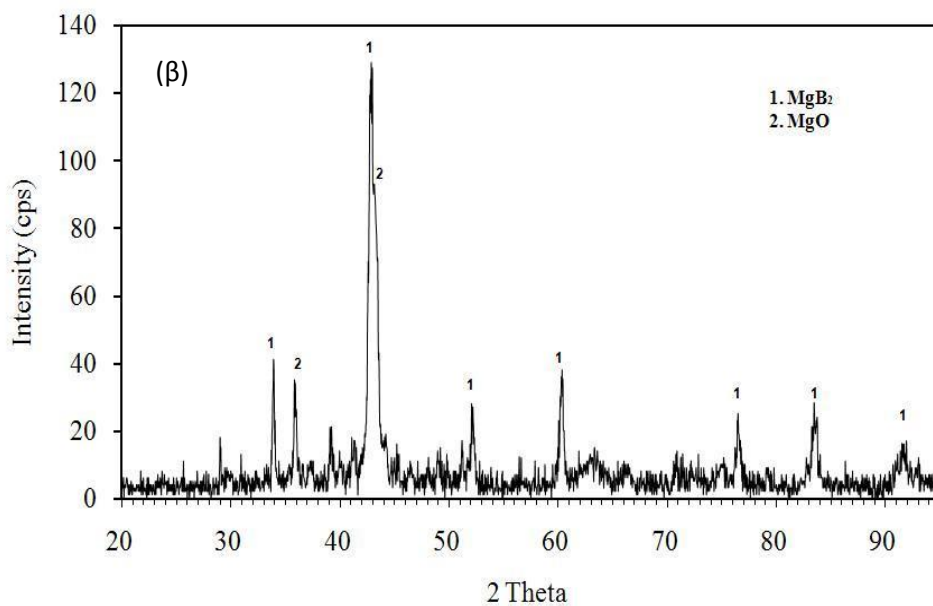
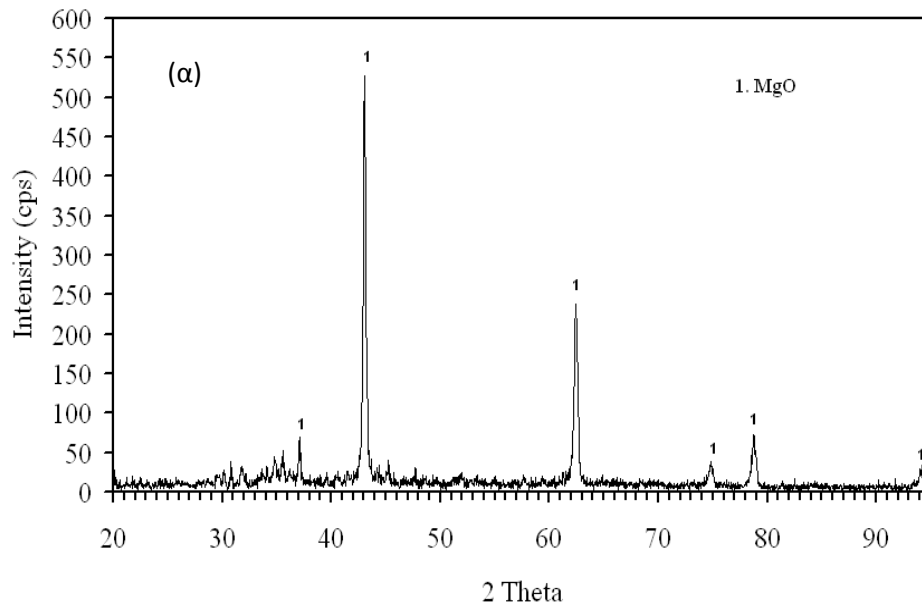
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των αναλύσεων XRD μετά την θερμική κατεργασία, όπου η παρουσία της υπεραγώγιμης φάσης MgB<sub>2</sub> γίνεται αντιληπτή σε όλα τα δείγματα εκτός του δισκίου που παρασκευάστηκε από νιφάδες Mg και σκόνη B όπως φαίνεται στα Σχ. 3.9 (α), (β). Στην τελευταία περίπτωση το διάγραμμα XRD περιείχε MgO κατά κύριο λόγο, γεγονός που οφείλεται σε μερική οξείδωση του Mg από τον αέρα που εγκλωβίστηκε στο μεταλλικό δοχείο πριν την εκρηκτική συμπίεση καθώς και σε ολική οξείδωση του Mg κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας λόγω της ύπαρξης O<sub>2</sub> μέσα στον θάλαμο κατεργασιών, ως

αποτέλεσμα της μη ολοκληρωτικής αφαίρεσης του από τις εκπλύσεις του θαλάμου με αδρανές αέριο Ar. Παρόλα αυτά, υπάρχουν “ίχνη” της υπεραγωγικής φάσης MgB<sub>2</sub>, σε πολύ μικρές όμως ποσότητες που δεν ξεπερνούν το 2% της συνολικής μάζας και εντοπίζεται κυρίως στη διεπιφάνεια του Mg και του B και συγκεκριμένα κάτω από το επιφανειακό στρώμα του MgO όπως αποδεικνύεται εξάλλου και από τα διαγράμματα της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο εναλλασσόμενου ρεύματος του υλικού, τα οποία παρουσιάζουν πτώση της καμπύλης της μαγνητικής επιδεκτικότητας  $X'$  σε θερμοκρασία 37,4 K. Λόγω του μεγάλου μεγέθους των κόκκων του Mg, η διάχυση του στο B δεν ολοκληρώθηκε ποτέ και έτσι φαίνεται να υπάρχει μια εξάρτηση του τελικού προϊόντος της θερμικής κατεργασίας από το μέγεθος των κόκκων των αρχικών υλικών.

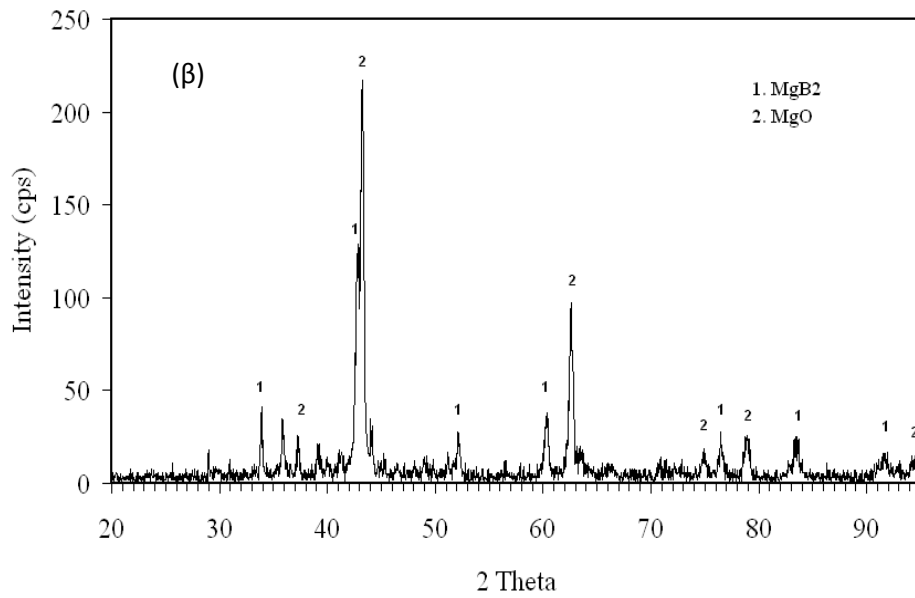
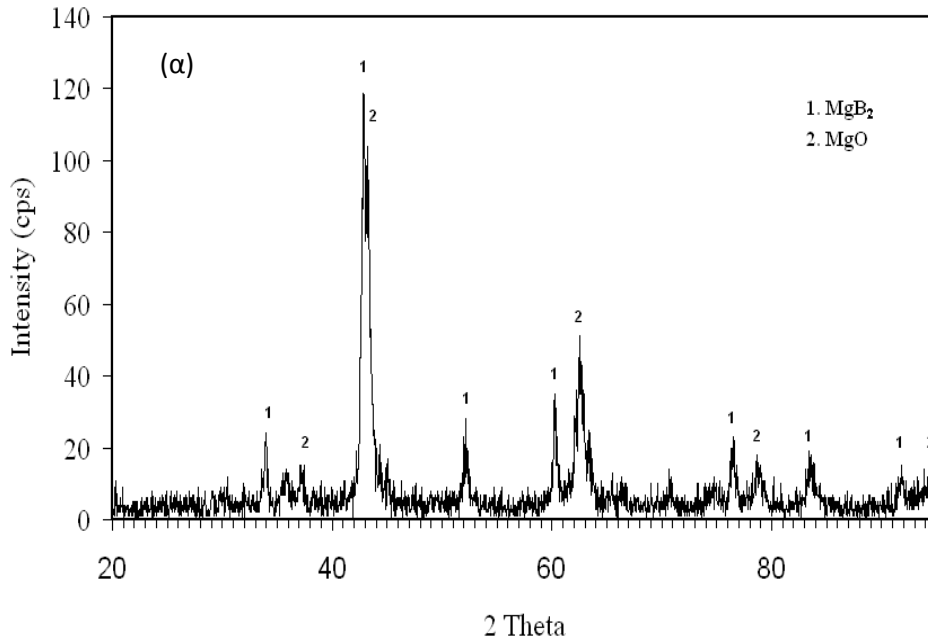
Το αποτέλεσμα δε της θερμικής κατεργασίας στην περίπτωση των κόνεων Mg και B, ήταν ο σχηματισμός MgB<sub>2</sub> καθώς και η δημιουργία ορισμένης ποσότητας MgO. Ο μηχανισμός της σύνθεσης του MgB<sub>2</sub> ενεργοποιήθηκε κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας και συγκεκριμένα τη χρονική στιγμή που ξεκίνησε η τήξη του επιφανειακού στρώματος του Mg η οποία οδήγησε στη διάχυση του στο B. Η βαθμιαία τήξη όχι μόνο της επιφάνειας αλλά και του εσωτερικού του υλικού έλαβε χώρα με την αύξηση της θερμοκρασίας και το αποτέλεσμα ήταν η σύνθεση του υπεραγωγού MgB<sub>2</sub> όπως προκύπτει και από τις αναλύσεις XRD. Στα Σχ. 3.10 (α – γ) παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων MgB<sub>2</sub> που μορφοποιήθηκαν με διαφορετικές ποσότητες εκρηκτικού και υπέστησαν θερμική κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία με περιορισμένη παρουσία O<sub>2</sub> (λιγότερο από 1% μέσα στην αδρανή ατμόσφαιρα του θαλάμου). Στις αναλύσεις XRD όπως ήταν αναμενόμενο, φαίνονται καθαρά οι φάσεις MgB<sub>2</sub> και MgO, με τις αντίστοιχες κορυφές να διακρίνονται σε γωνίες 42,5° και 43°. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι σε κάποια διαγράμματα το ύψος των κορυφών φαίνεται να είναι διαφορετικό (υψηλότερες κορυφές) σε σύγκριση με τα άλλα, το οποίο οφείλεται στο διαφορετικό πάχος των δισκίων που μετρήθηκαν στο περιθλασίμετρο XRD. Πρέπει να αναφερθεί ότι η παρουσία του MgO οφείλεται κατά κύριο λόγο στην έκθεση των αρχικών υλικών στον αέρα και όχι τόσο στην οξείδωση των δειγμάτων κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας αφού η ποσότητα O<sub>2</sub> μέσα στο θάλαμο ήταν ιδιαίτερα περιορισμένη. Γενικά όμως μπορεί να θεωρηθεί ότι η παρουσία O<sub>2</sub> κατά τη διάρκεια θερμικής κατεργασίας μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα την αδυναμία σχηματισμού

## Σύνθεση και Μορφοποίηση του Υπεραγωγού MgB<sub>2</sub>

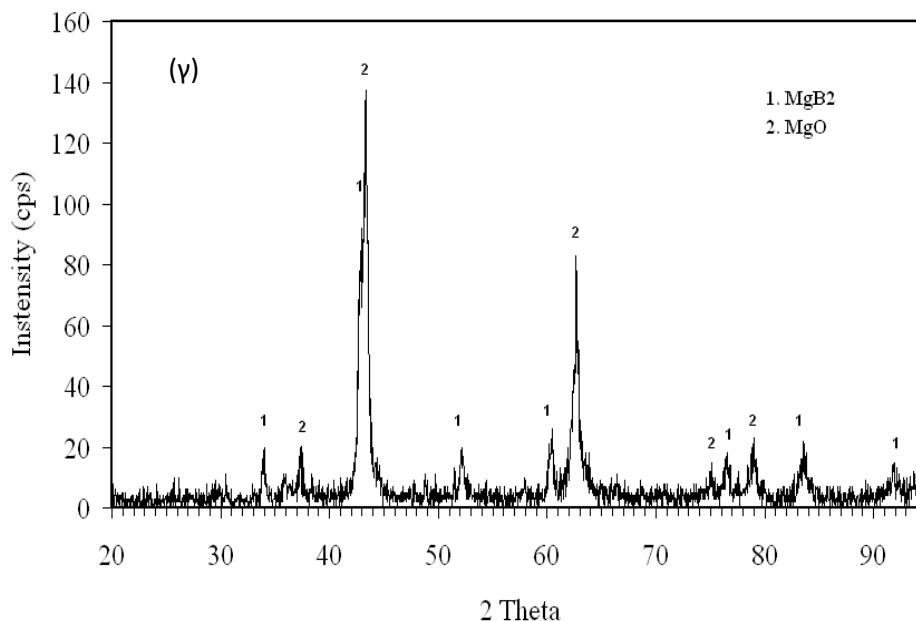
του υπεραγωγού MgB<sub>2</sub>, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι εκτενείς πλύσεις με υψηλής καθαρότητας Ar είναι αναγκαίες για την προστασία των αρχικών δειγμάτων.



Σχ. 3.9 Ακτινογραφήματα XRD των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν από (α) νιφάδες Mg και σκόνη B και υπέστησαν οξείδωση και (β) από κόνεις Mg και B η θερμική κατεργασία των οποίων πραγματοποιήθηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα απουσία O<sub>2</sub>.





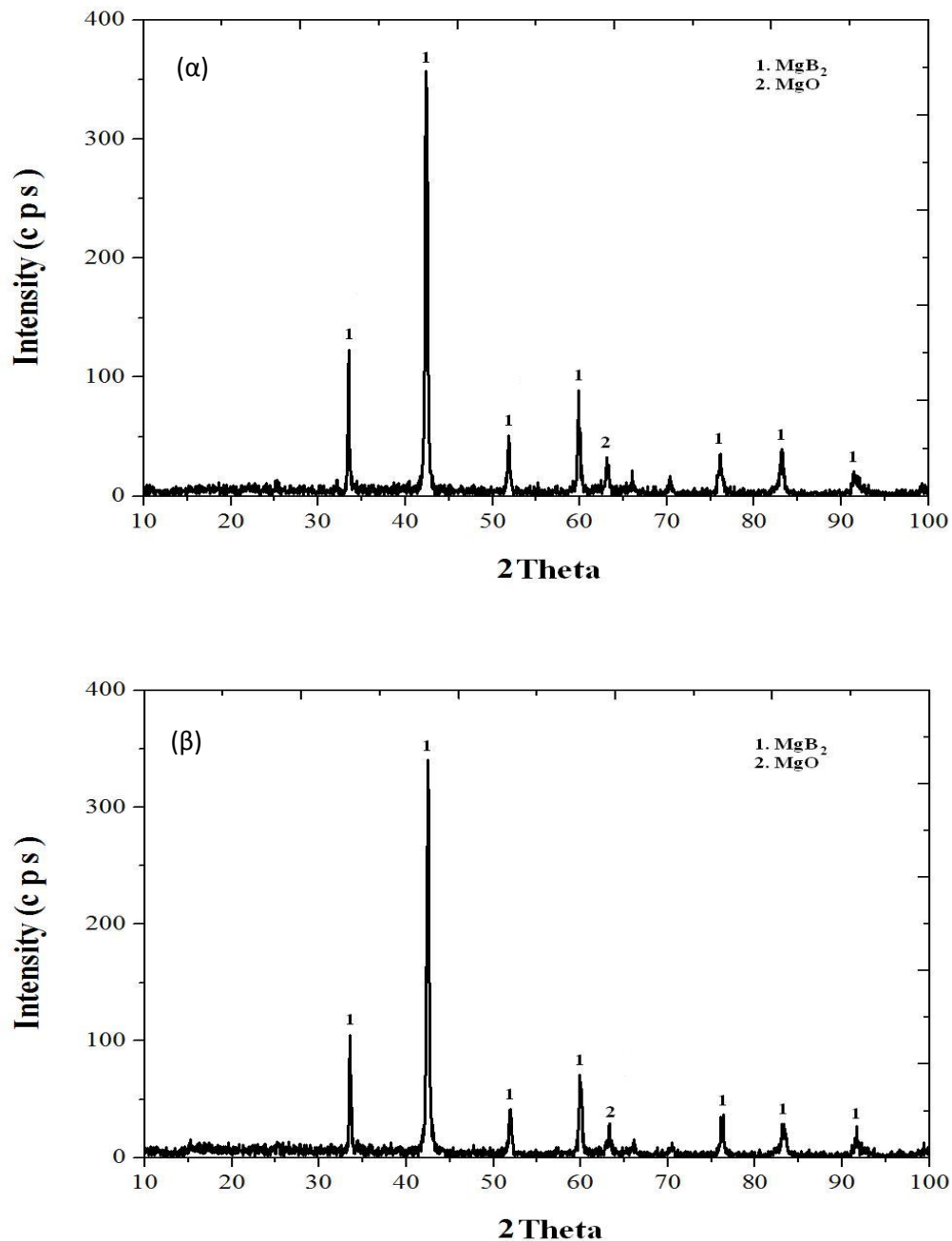


Σχ. 3.10 Μετρήσεις XRD μετά τη θερμική κατεργασία των δειγμάτων τα οποία παρήχθησαν από κόνεις Mg και B με χρήση (α) 332 g, (β) 450 g και 430 g εκρηκτικού PETN αντίστοιχα. Το επίπεδο συμπίεσης των δειγμάτων διαφέρει αφού έγινε χρήση διαφορετικών ποσοτήτων εκρηκτικού, ενώ η υπεραγώγιμη φάση MgB<sub>2</sub> είναι εμφανής σε όλα τα δείγματα.

### 3.Δ Αναλύσεις XRD των δειγμάτων της διέλασης

Μετά το πέρας της κατεργασίας της διέλασης και ακολουθώντας παρόμοια διαδικασία όπως και στην περίπτωση της εκρηκτικής συμπίεσης, πραγματοποιήθηκε τεμαχισμός του μεταλλικού σωλήνα σε δισκία και ακολούθησε λείανση και κρυσταλλογραφικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων με καταγραφή των μετρήσεων XRD στο περιθλασίμετρο ακτίνων X, όπως παρουσιάζονται στα Σχ. 3.11 (α) και (β) τα οποία αντιστοιχούν στα δείγματα που υπέστησαν μία και τρεις διελάσεις αντίστοιχα. Οι αναλύσεις XRD ως αναμενόμενο, είναι σχεδόν πανομοιότυπες αφού πρόκειται για το ίδιο δείγμα με τη μόνη διαφορά ότι ο βαθμός συμπίεσης στη δεύτερη περίπτωση είναι υψηλότερος λόγω του μεγαλύτερου αριθμού διελάσεων που έχει δεχθεί το υλικό. Η κρυσταλλική δομή ακολουθεί τη γνωστή εξαγωνική μορφή του υπεραγωγίου υλικού MgB<sub>2</sub>, το οποίο αποτελεί και την κυρίαρχη φάση όπως προκύπτει από την αναγνώριση των κορυφών σε γωνία 2θ περίπου 42,5°. Στην περίπτωση της διέλασης που η κατεργασία χαρακτηρίζεται *ex-situ*, μόνο μερική οξείδωση του Mg παρατηρείται με εμφάνιση της αντίστοιχης κορυφής του MgO στα ακτινογραφήματα XRD σε γωνία 2θ ίση με 63°. Η ύπαρξη εγκλεισμάτων MgO στη δομή του υπεραγωγού αποτελεί σε

πολλές περιπτώσεις πλεονέκτημα δημιουργώντας επιπρόσθετα κέντρα αγκύρωσης στην υπεραγωγίμη κατάσταση, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος που τον διαρρέει όπως αναλυτικά αναφέρεται παρακάτω. Από την άλλη, οι διαδοχικές διελάσεις μπορούν να προκαλέσουν την εμφάνιση πλεγματοειδών παραμορφώσεων του υπεραγωγού κάτι το οποίο είναι σημαντικό για την περαιτέρω βελτίωση των υπεραγωγίμων ιδιοτήτων του υλικού που πραγματοποιείται με την αύξηση του άνω κρίσιμου πεδίου  $H_{c2}$  [3.18, 3.19].

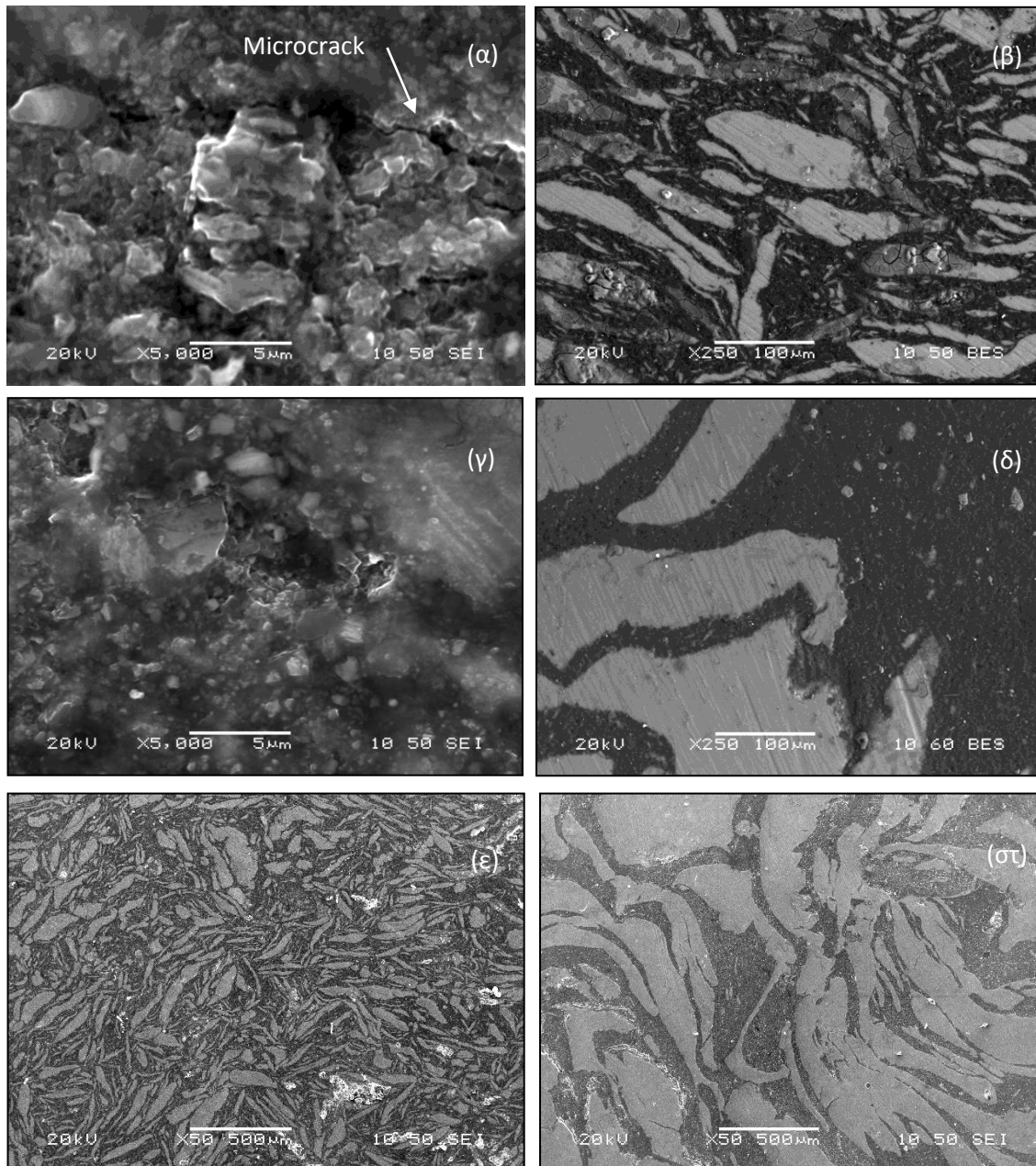


Σχ. 3.10 Διαγράμματα XRD των δειγμάτων της διέλασης που παρασκευάστηκαν με (α) ένα και (β) τρία πάσα στην υδραυλική πρέσα

### 3.Ε Ηλεκτρονική μικροσκοπία

#### 3.Ε.1 Δομικός χαρακτηρισμός SEM προ της θερμικής κατεργασίας

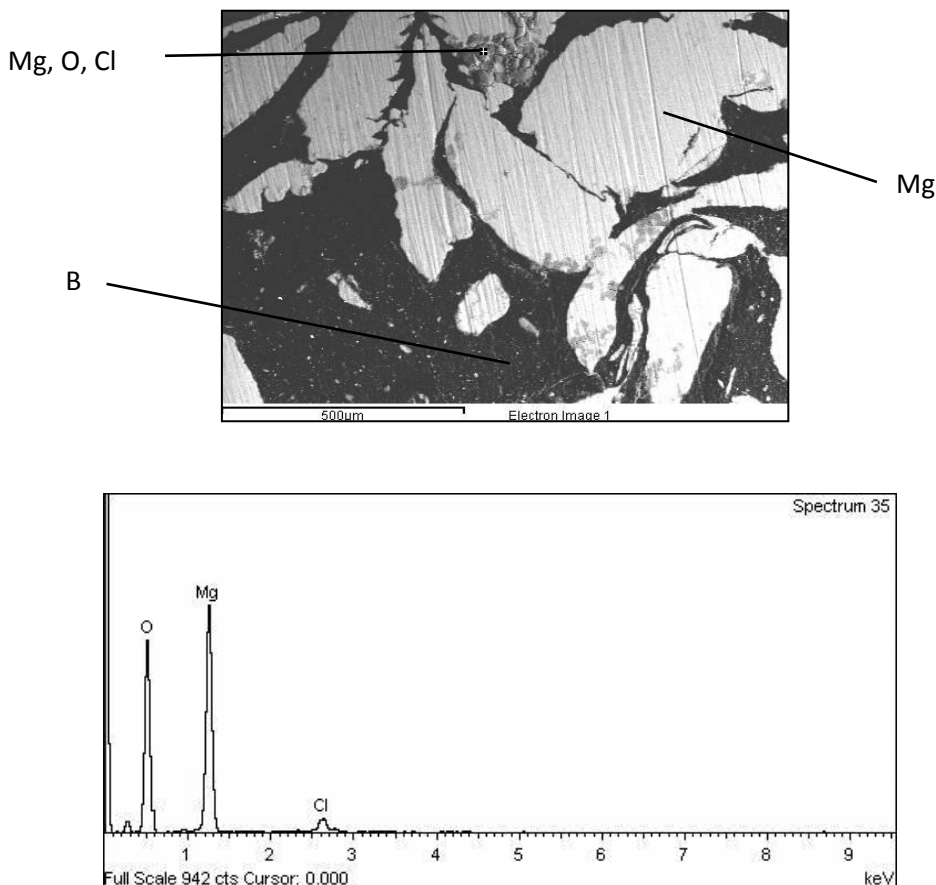
Προκειμένου να χαρακτηριστεί το υλικό ως προς τη σύσταση και τη δομή του μετά την εκρηκτική συμπίεση, τα κυλινδρικά δισκία όπως προαναφέρθηκε υποβλήθηκαν σε μετρήσεις XRD ενώ η μικροδομή τους φωτογραφήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM. Τα μικρογραφήματα SEM των δειγμάτων πριν τη θερμική κατεργασία παρουσιάζονται στα Σχ. 3.12 (α – στ). Όπως προκύπτει από τα Σχ. 3.12 (δ, στ), το μέγεθος των νιφάδων Mg είναι ιδιαίτερα μεγάλο και ξεπερνά σε κάποιες περιπτώσεις τα 2 μm, ενώ οι κόκκοι του B είναι κατά πολύ μικρότεροι φθάνοντας περίπου τα 2 μm. Η εικόνα είναι διαφορετική στα Σχ. 3.12 (β, ε) όπου ο μέσος όρος του μεγέθους των κόκκων της σκόνης Mg, φαίνεται να είναι αρκετά μικρότερος φθάνοντας τα 250 μm περίπου, ενώ η κοκκομετρία του B παραμένει η ίδια όπως και στην προηγούμενη περίπτωση. Στις παρατηρήσεις SEM φαίνονται επίσης και οι δύο ξεχωριστές φάσεις των συμπιεσμάτων και συγκεκριμένα οι σκουρόχρωμες περιοχές αποτελούνται από B, ενώ με ανοιχτό μεταλλικό χρώμα διακρίνεται το Mg και σε κάποια σημεία η οξείδωση που έχει υποστεί από την έκθεση του στον αέρα. Όσον αφορά τη μορφολογία των δειγμάτων, δεν φαίνεται να υπάρχει ιδιαίτερος προσανατολισμός των κόκκων του διαφασικού υλικού, παρατηρείται όμως από το σχήμα των νιφάδων, ότι το Mg, ως όλκιμο υλικό έχει δεχθεί μεγάλες πλαστικές παραμορφώσεις. Έτσι άλλωστε εξηγείται και το γεγονός ότι δεν υπάρχουν ενδοκρυσταλλικές θραύσεις από την εκρηκτική συμπίεση, αφού αυτό είναι γνώρισμα των κεραμικών κυρίως υπεραγωγών, οι οποίοι είναι ψαθυρά υλικά, κάτι που δεν ισχύει στη συγκεκριμένη περίπτωση δεδομένου ότι η κεραμική υπεραγώγιμη φάση MgB<sub>2</sub> δε σχηματίστηκε πριν τη θερμική κατεργασία, όπως άλλωστε αποδεικνύεται και από τις αντίστοιχες αναλύσεις XRD. Στο Σχ. 3.12 (α) σε μικρογραφία υψηλής μεγέθυνσης (X5000), διακρίνεται έντονα μια μικρορωγμή στη δομή του δείγματος η οποία προέρχεται από την ενίσχυση των εφελκυστικών τάσεων που αναπτύχθηκαν λόγω της υπέρθεσης των ανακλάσεων, με τη μορφή εφελκυστικών παλμών, του προσπίπτοντος θλιπτικού ωστικού κύματος που δημιουργήθηκε από την έκρηξη. Από την άλλη, η ακανόνιστη μορφή των νιφάδων υποδηλώνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ωστικών κυμάτων και των αλληπάλληλων ανακλάσεων τους, με αποτέλεσμα την εκτεταμένη πλαστική παραμόρφωση του υλικού όπως φαίνεται στο Σχ. 3.12 (στ).



Σχ. 3.12 Μικροδομές SEM σε διάφορες μεγεθύνσεις των δειγμάτων της εκρηκτικής συμπίεσης που παρήχθησαν από (α, β, ε) κόνεις Mg και B και (γ, δ, στ) νιφάδες Mg και σκόνη B.

Εκτός από την παρατήρηση της μικροδομής των δειγμάτων πριν τη θερμική κατεργασία, έγινε και στοιχειακή χημική ανάλυση SEM – EDS, με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων X (X-ray Energy Dispersive Spectroscopy) τα αποτελέσματα της οποίας συμφωνούν γενικά με τα αντίστοιχα ευρήματα των μετρήσεων XRD. Μια εκ των αναλύσεων παρουσιάζεται ενδεικτικά στο Σχ. 3.13 όπου διακρίνονται καθαρά οι δύο φάσεις του Mg και του B, καθώς και η περιοχή του δείγματος που έλαβε χώρα οξείδωση του Mg, με τον ποσοτικό προσδιορισμό των

στοιχείων στο συγκεκριμένο σημείο που έγινε η μέτρηση να δείχνει ότι το μετρούμενο υλικό αποτελείται από 60,69% οξείδια, 36,75% Mg και υπολείμματα Cl σε ποσοστό 2,56%, τα οποία όπως προαναφέρθηκε προέρχονται από το δοχείο που φιλοξένησε το χαλύβδινο δοχείο και το εκρηκτικό.



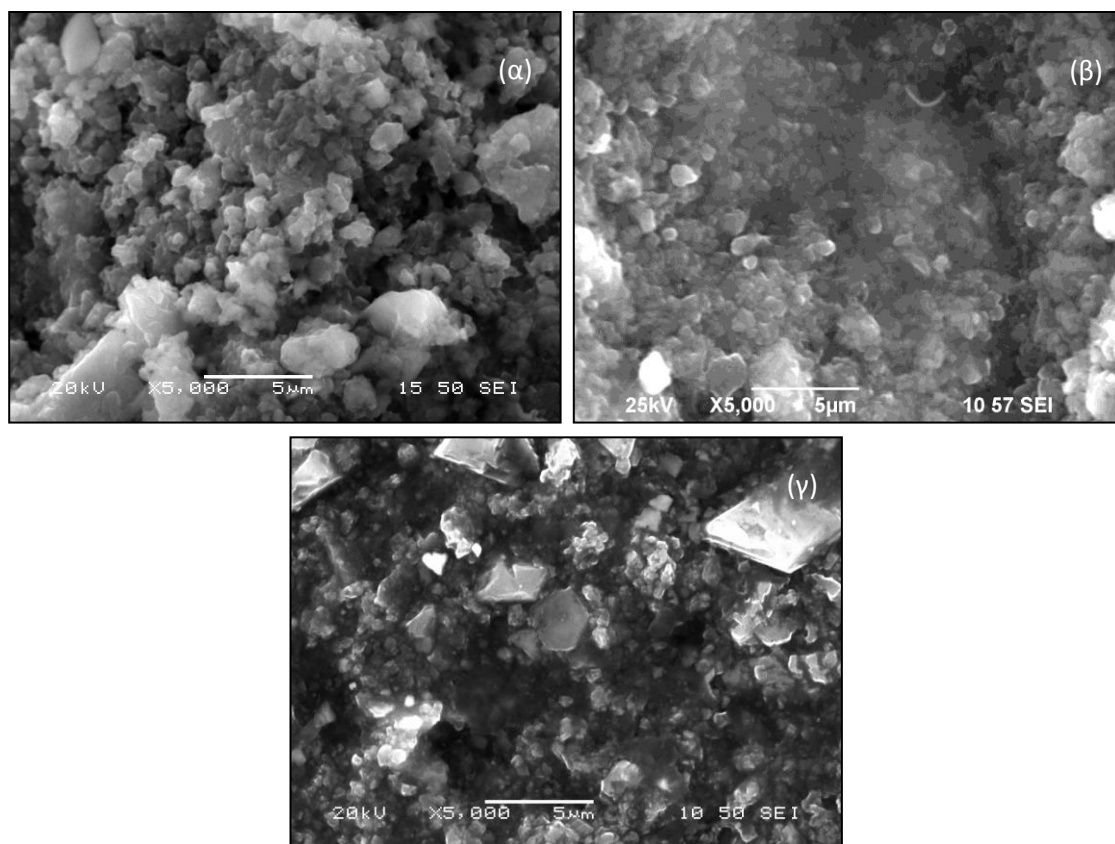
Σχ. 3.13 Φάσμα ακτίνων X του δείγματος από νιφάδες Mg και σκόνη B.

### 3.E.2 Μικρογραφήματα SEM των δειγμάτων της διέλασης και της εκρηκτικής συμπίεσης μετά τη θερμική κατεργασία

Τα μικρογραφήματα SEM των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της διέλασης σε μεγέθυνση X5000 φαίνονται στα Σχ. 3.14 (α, β). Παρατηρείται ότι η κοκκομετρία του υλικού κυμαίνεται μεταξύ 1- 5 μm και συγκεκριμένα το δείγμα που παρασκευάστηκε με τρεις διελάσεις φαίνεται να είναι ιδιαίτερα λεπτόκοκκο, λόγω του υψηλότερου βαθμού συμπίεσης που υπέστη, με μέσο όρο μεγέθους κόκκων το 1 μm. Από τις παρατηρήσεις SEM γίνεται αμέσως αντιληπτό ότι δεν υπάρχει προσανατολισμός των κόκκων μετά τη μορφοποίηση, προκαλεί όμως εντύπωση το γεγονός ότι δεν προκλήθηκε η θραυσματοποίηση τους από την εφαρμογή του φορτίου κατά τη διάρκεια της διέλασης, κάτι το οποίο δεν παρατηρήθηκε ούτε μετά από το τρίτο πάσο που η

μέγιστη δύναμη έφθασε τα 37 kN. Αυτό οφείλεται αφενός στον μικρό βαθμό μείωσης της διατομής που εφαρμόστηκε σε κάθε πάσο και αφετέρου στο σχετικά χαμηλό φορτίο όπως και στον ρυθμό επιβολής του κατά τη διάρκεια της κατεργασίας. Οι δεσμοί των κόκκων που έχουν σχηματισθεί δεν είναι πολύ καλής ποιότητας, ειδικότερα του δείγματος της πρώτης διέλασης, ενώ εμφανίζονται κενά μεταξύ των κόκκων, κάτι το οποίο ήταν βέβαια αναμενόμενο αφού δεν ακολούθησε πυροσυσσωμάτωση μετά το πέρας της κατεργασίας, κρατώντας έτσι το πορώδες σε σχετικά υψηλά επίπεδα. Η εικόνα παρουσιάζεται βελτιωμένη στο Σχ. 3.14 (β) όπου μετά την τρίτη διέλαση το πορώδες του υλικού φαίνεται να είναι μειωμένο.

Η μικροδομή του δείγματος της εκρηκτικής συμπίεσης μετά τη θερμική κατεργασία και έπειτα από τη σχετική λείανση, φωτογραφήθηκε και παρουσιάζεται στο Σχ. 3.14 (γ). Το μέγεθος των κόκκων σε αυτή την περίπτωση αγγίζει κατά μέσο όρο τα 3 μm, ενώ διακρίνονται και αρκετά μεγαλύτεροι μεμονωμένοι κόκκοι υλικού που ξεπερνούν τα 6 μm. Η σύνδεση δε των κόκκων, σε αντίθεση με τα δείγματα της διέλασης, κρίνεται πολύ ικανοποιητική ενώ το πορώδες βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα.

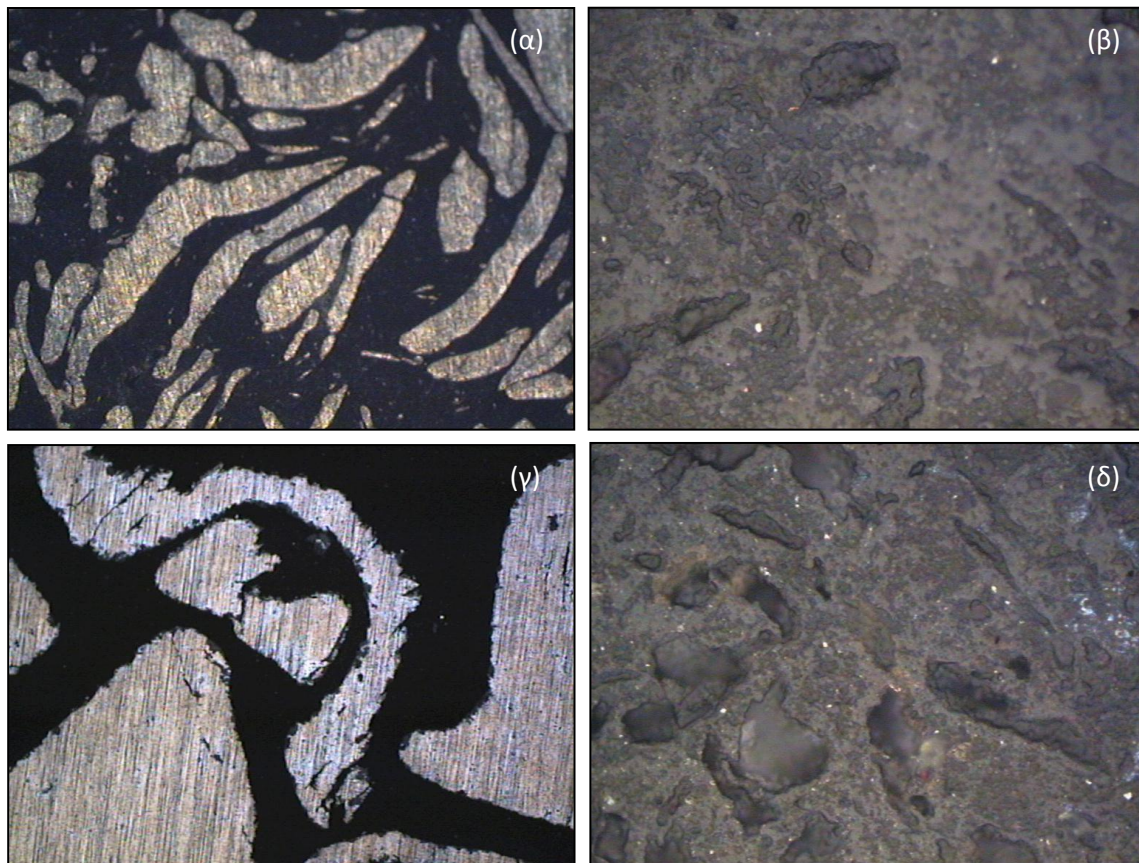


Σχ. 3.14 Μικροδομές SEM των δειγμάτων (α) της διέλασης ενός πάσου, (β) της διέλασης τριών πάσων και (γ) της εκρηκτικής συμπίεσης μετά τη θερμική κατεργασία.



## Σύνθεση και Μορφοποίηση του Υπεραγωγού MgB<sub>2</sub>

Συμπεράσματα σχετικά με τα επίπεδα πορώδους των συμπιεσμάτων της εκρηκτικής συμπίεσης εξάγονται και από τις αντίστοιχες φωτογραφίες των δισκίων όπως καταγράφηκαν από το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο και παρουσιάζονται στα Σχ. 3.15 (α – δ). Συγκεκριμένα στις φωτογραφίες των Σχ. 3.15 (α, β) φαίνονται οι επιφάνειες των δισκίων που παρήχθησαν από κόνεις Mg και B και νιφάδες Mg και σκόνη B αντίστοιχα, πριν τη θερμική κατεργασία, ενώ οι αντίστοιχες εικόνες μετά τη θερμική κατεργασία παρουσιάζονται στα Σχ. 3.15 (β, δ).



Σχ. 3.15 Εικόνες μικροσκοπίου πριν (αριστερά) και μετά (δεξιά) τη θερμική κατεργασία των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν από (α, β) κόνεις Mg και B και (γ, δ) νιφάδες Mg και σκόνη B.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [3.1] A. G. Mamalis, E. Hristoforou, D. E. Manolakos, T. Prikhna, I. D. Theodorakopoulos and G. Kouzilos, *IEEE Transactions on applied superconductivity*, vol. 10, pp. 20, 2009.
- [3.2] A. G. Mamalis, E. Hristoforou, I. D. Theodorakopoulos, T. Prikhna, *Superconductor Science and Technology*, vol. 23, 095011, 2010.
- [3.3] M.A. Meyers, *Dynamic Behaviour of Materials*, Ed. Willey, N.Y., 1994.
- [2.4] H. Kumakura, A. Matsumoto, H. Fujii and K. Togano, *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 2435, 2001.
- [3.5] T. Machi, S. Shimura, N. Koshizuka and M. Murakami, *Physica C*, vol. 392, pp. 1039, 2003.
- [3.6] A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Kitaguchi, H. Fujii and K. Togano, *Physica C*, vol. 382, pp. 207, 2002.
- [3.7] X. L. Wang, S. Soltanian, J. Horvat, A. H. Liu, M. J. Qin, H. K. Liu and S. X. Dou, *Physica C*, 361149, 2001.
- [3.8] H. L. Suo, C. Beneduce, M. Dhalle, N. Musolino, J. Y. Genoud and R. Flükiger, *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 3116, 2001.
- [3.9] B. A. Glowacki, M. Majoros, M. Vickers, J. E. Evetts, Y. Shi and I. McDougall, *Superconductor Science and Technology*, vol. 14 pp. 193, 2001.
- [3.10] T. A. Prikhna, W. Gavwalek, Y. Savchuk, N. Sergienko, M. Wendt, T. Habisreuther, A. Mamalis, J. Noudem, X. Chaud, V. Turkevich, P. Nagorny, A. Kozyrev, J. Dellith, C. Schmidt, D. Litzkendorf, U. Dittrich and S. Dub, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 10 pp. 1017, 2008.
- [3.11] T. A. Prikhna, W. Gawalek, Y. M. Savchuk, V. E. Moshchil, N. V. Sergienko, T. Habisreuther, M. Wendt, R. Hergt, C. Schmidt, J. Dellith, V. S. Melnikov, A. Assmann, D. Litzkendorf and P. A. Nagorny, *Physica C* vol. 402, pp. 223, 2004.
- [3.12] T. A. Prikhna, W. Gawalek, A. B. Surzhenko, V. E. Moshchil, N. V. Sergienko, Y. M. Savchuk, V. S. Melnikov, P. A. Nagorny, T. Habisreuther, S. N. Dub, M. Wendt, D. Litzkendorf, J. Dellith, C. Schmidt, G. Krabbes and A. V. Vlasenko, *Physica C*, vol. 372 pp. 1543, 2002.
- [3.13] T. A. Prikhna, W. Gawalek, N. Novikov, Y. Savchuk, M. Zeisberger, A. G. Mamalis, N. Sergienko, V. Moshchil, M. Wendt, T. Habisreuther, S. X. Dou, S. Dub,



V. Melvikov, C. Shmidt, J. Dellith, and P. Nagorny, *Journal of Materials Processing Technology.*, vol. 181, pp. 71, 2007.

[3.14] Y. Yang, D. Zhao, T. M. Shen, G. Li, Y. Zhang, Y. Feng, C. H. Cheng, Y. P. Zhang and Y. Zhao, *Physica C*, vol. 468 pp. 1202, 2008.

[3.15] Y. Zhao, C. H. Cheng, Y. Feng, T. Machi, D. X. Huang, L. Zhou, N. Koshizuka and M. Murakami, *Physica C*, vol. 386, pp. 581, 2003.

[3.16] M. Pissas, D. Stamopoulos, N. Zhigadlo and J.Karpinski, *Physical Review B*, 75.184533, 2007.

[3.17] M. Pissas, D. Stamopoulos, S. Lee and S. Tajima <cond-mat/0312350>.

[3.18] J. H. Kim, S. X. Dou, D. Q. Shi, M. Rindfleisch and M Tomsic, *Superconductor Science and Technology*, vol. 20, pp. 1026, 2007.

[3.19] M. Vignolo, G. Romano, A. Malagoli, V. Braccini, M. Tropeano, E. Bellingeri, C. Fanciulli, C. Bernini, V. Honkimaki, M. Putti, C. Ferdeghini, *IEEE Transactions on applied superconductivity*, vol. 19, pp. 2718, 2009.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΤΗΣ ΕΚΡΗΚΤΙΚΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΚΩΔΙΚΑ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ LS DYNA

### 4.A Εισαγωγικές έννοιες

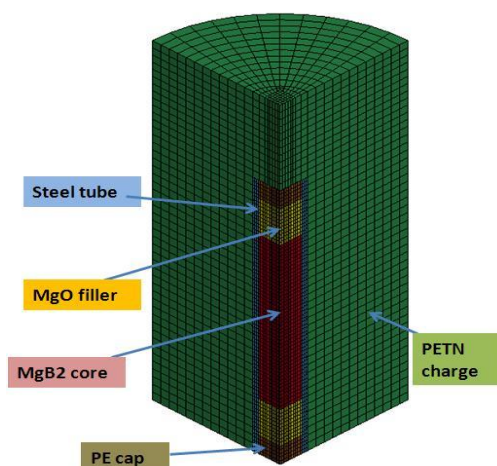
Η πειραματική διερεύνηση των συνθηκών της εκρηκτικής συμπίεσης είναι πρακτικά αδύνατη λόγω της ιδιαίτερης φύσης των πειραμάτων, επομένως στοιχεία σχετικά με την πίεση, τη θερμοκρασία και τις τάσεις που αναπτύσσονται στο δείγμα κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης, τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στην τελική διαμόρφωση του προϊόντος της κατεργασίας, είναι διαθέσιμα μόνο μέσω της αριθμητικής προσομοίωσης και συγκεκριμένα από τις προβλέψεις του μοντέλου που την περιγράφει. Για το λόγο αυτό, η εκρηκτική συμπίεση του υπεραγωγού  $MgB_2$  προσομοιώθηκε με χρήση του κώδικα πεπερασμένων στοιχείων LS DYNA.

Η κατασκευή του μοντέλου πεπερασμένων στοιχείων γίνεται με τον αρχικό σχεδιασμό της προς μελέτη κατασκευής χρησιμοποιώντας τον προεπεξεργαστή (preprocessor) του κώδικα LS DYNA, αφού έχει γίνει ο διαχωρισμός των επιμέρους τμημάτων από τα οποία απαρτίζεται η κατασκευή. Στη συγκεκριμένη περίπτωση τα επιμέρους τμήματα είναι το εκρηκτικό PETN, το χαλύβδινο δοχείο που φιλοξενεί τις υπεραγωγίμες σκόνες, τα πλαστικά καλύμματα, η σκόνη  $MgO$  και ο πυρήνας ο οποίος αποτελείται από  $MgB_2$ . Στη συνέχεια δημιουργείται το πλέγμα των πεπερασμένων στοιχείων (mesh) και ορίζονται τα μοντέλα τα οποία περιέχουν πληροφορίες σχετικές με τις ιδιότητες των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν. Έπειτα επιλέγονται οι αρχικές παράμετροι (inputs) όπως είναι οι συνθήκες φόρτισης, οι διεπιφάνειες, οι καταστατικές εξισώσεις πίεσης και οι θερμικές παράμετροι. Ακολουθεί η επίλυση του προβλήματος στον επιλυτή (solver) του προγράμματος από όπου τελικά λαμβάνονται τα τελικά αποτελέσματα της αριθμητικής προσομοίωσης. Επιπρόσθετα αναλυτικά στοιχεία σχετικά με τα διάφορα στάδια της μοντελοποίησης καθώς και πληροφορίες που αφορούν την επιλογή των αρχικών παραμέτρων υπάρχουν στην παραπομπή [4.1].

### 4.B Περιγραφή του μοντέλου

Το πρόβλημα της προσομοίωσης χαρακτηρίζεται αξονοσυμμετρικό και κατά συνέπεια η δημιουργία ενός δισδιάστατου αξονοσυμμετρικού μοντέλου θα ήταν επαρκής για τη μοντελοποίηση της κατεργασίας. Παρόλα αυτά, με βάση τις

προβλέψεις άλλων μη συμμετρικών κατασκευών, δημιουργήθηκε ένα τρισδιάστατο μοντέλο και η γεωμετρία μοντελοποιήθηκε στο ένα τέταρτο της συνολικής με σκοπό τη μείωση του συνολικού χρόνου υπολογισμού και της υπολογιστικής ισχύος, αφού πρώτα ορίστηκαν τα επίπεδα συμμετρίας και τέθηκαν περιορισμοί κίνησης και περιστροφής, όπως φαίνεται στο Σχ. 4.1.



Σχ. 4.1 Τρισδιάστατο μοντέλο της αριθμητικής προσομοίωσης

Ο συνολικός χρόνος της προσομοίωσης ορίστηκε στα 50  $\mu$ s, χρονικό διάστημα ίσο με αυτό που απαιτείται για να διασχίσει ο ήχος απόσταση ίση με δύο φορές το μήκος του δείγματος, ούτως ώστε να συμπεριληφθεί στην ανάλυση των αποτελεσμάτων ο αρχικός θλιπτικός παλμός που δημιουργήθηκε από την έκρηξη καθώς και η πρώτη του ανάκλαση η οποία έχει τη μορφή εφελκυστικού κύματος. Η γεωμετρία του μοντέλου είναι σχετικά απλή με αποτέλεσμα να μην έχει ιδιαίτερη σημασία το μέγεθος και ο συνολικός αριθμός των στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν. Το χρονικό βήμα εξαρτάται σε όλες τις περιπτώσεις από την λεπτομέρεια του πλέγματος του χαλύβδινου δοχείου, το οποίο πρέπει να έχει πάχος ίσο με τουλάχιστον τρία στοιχεία ώστε να μελετηθεί με ακρίβεια η καμπτική συμπεριφορά της κατασκευής. Εναλλακτικά, το πλέγμα του μεταλλικού σωλήνα θα μπορούσε να κατασκευαστεί από κελυφοειδή στοιχεία μεγάλου πάχους τα οποία χρησιμοποιούνται σε περίπτωση που το πάχος του σωλήνα δεν είναι συγκρίσιμο σε σχέση με τη διάμετρο του.

Από όλα τα επιμέρους τμήματα της πειραματικής διάταξης μόνο το δοχείο που κατασκευάστηκε από PVC το οποίο φιλοξένησε το εκρηκτικό και το δείγμα, δε μοντελοποιήθηκε αριθμητικά, διότι αφενός αποσυντίθεται πλήρως κατά τη διάρκεια της έκρηξης λόγω της ιδιαίτερα χαμηλής αντοχής του στα ωστικά φορτία και

αφετέρου δεν έχει καμία απολύτως επίδραση στη συμπίεση των κόνεων. Από την άλλη, τα δύο πλαστικά καλύμματα παρόλο που τήκονται αρκετά γρήγορα, επηρεάζουν την διάδοση του παραγόμενου από την έκρηξη προσπίπτοντος κύματος καθώς και την ανάκλαση του στο κάτω άκρο του μεταλλικού κυλινδρικού δοχείου με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η αξονική μετατόπιση των κόνεων μέσα στο σωλήνα και για αυτό το λόγο συμπεριλήφθηκαν στους υπολογισμούς του μοντέλου.

Το εκρηκτικό PETN μοντελοποιήθηκε με βάση την καταστατική εξίσωση Jones-Wilkins-Lee (JWL) η οποία συνδέει την πίεση με τον ειδικό όγκο ως ακολούθως [4.2]:

$$p = A \left( 1 - \frac{\omega}{R_1 V} \right) e^{-R_1 V} + B \left( 1 - \frac{\omega}{R_2 V} \right) e^{-R_2 V} + \frac{\omega E}{V} \quad (4.1)$$

ενώ το μοντέλο πλαστικότητας Steinberg χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση του μεταλλικού δοχείου, αφού είναι κατάλληλο για φαινόμενα στα οποία λαμβάνουν χώρα πολύ υψηλοί ρυθμοί παραμόρφωσης ( $> 10^5 \text{ s}^{-1}$ ). Το όριο διάτμησης  $G$  και η τάση διαρροής  $\sigma_y$  εξαρτώνται από την πίεση και τη θερμοκρασία του υλικού και υπολογίζονται ως εξής:

$$G = G_0 \left[ 1 + b p V^{1/3} - h \left( \frac{E_i - E_c}{3R'} - 300 \right) \right] e^{-\frac{fE_i}{E_m - E_i}} \quad (4.2)$$

$$\sigma_y = \sigma_0 \left[ 1 + \beta (\gamma_i + \bar{\varepsilon}^p) \right]^n \left[ 1 + b' p V^{1/3} - h \left( \frac{E_i - E_c}{3R'} - 300 \right) \right] e^{-\frac{fE_i}{E_m - E_i}} \quad (4.3)$$

Όπου  $E_c$  είναι η ενέργεια θλίψης,  $E_m$  η ενέργεια τήξης, ενώ  $E_i$  και  $\gamma_i$  είναι η αρχική ενέργεια και η διατμητική παραμόρφωση του υλικού αντίστοιχα. Για τον ακριβή υπολογισμό της πίεσης, το μοντέλο του Steinberg πρέπει να συνδυαστεί με την καταστατική εξίσωση Grüneisen η οποία έχει τις ακόλουθες μορφές ανάλογα με την εντατική κατάσταση [4.2].

$$\text{σε θλίψη: } p = \frac{\rho_0 C^2 \mu \left[ 1 + \left( 1 - \frac{\gamma_0}{2} \right) \mu - \frac{a}{2} \mu^2 \right]}{\left[ 1 - (S_1 - 1) \mu - S_2 \frac{\mu^2}{\mu + 1} - S_3 \frac{\mu^3}{(\mu + 1)^2} \right]^2} + (\gamma_0 + a \mu) E \quad (4.4)$$

$$\text{σε εφελκυσμό: } p = \rho_0 C^2 \mu + (\gamma_0 + a\mu)E \quad (4.5)$$

$$\text{όπου } \mu = \rho / \rho_0 - 1$$

Κατά τη διάρκεια της κατεργασίας, η κατάσταση των κόνων μετατρέπεται από μια μη συνεκτική κοκκώδης μορφή σε μια πλήρως στερεά μορφή υψηλής πυκνότητας με ταυτόχρονη μη αντιστρέψιμη μείωση του συνολικού όγκου του υλικού. Το μοντέλο που επιλέχθηκε για τη μελέτη αυτής της συμπεριφοράς είναι το Geologic Cap Model, το οποίο αποτελεί μια παραλλαγή του μοντέλου Drucker-Prager cap που χρησιμοποιείται στην εδαφομηχανική. Το μοντέλο cap χαρακτηρίζεται από μια επιφάνεια διαρροής τριών τμημάτων όταν αναπαρίσταται στον χώρο  $J_1 - \sqrt{J_{2,D}}$  όπως φαίνεται στο Σχ. 4.2 (α) όπου  $f_1$  είναι το περίγραμμα του κύκλου Mohr,  $f_2$  η επιφάνεια διαρροής εξαρτώμενη από την πυκνότητα και  $f_3$  η διακοπή της εφελκυστικής τάσης τα οποία υπολογίζονται από τις αντίστοιχες εξισώσεις [4.2, 4.3]:

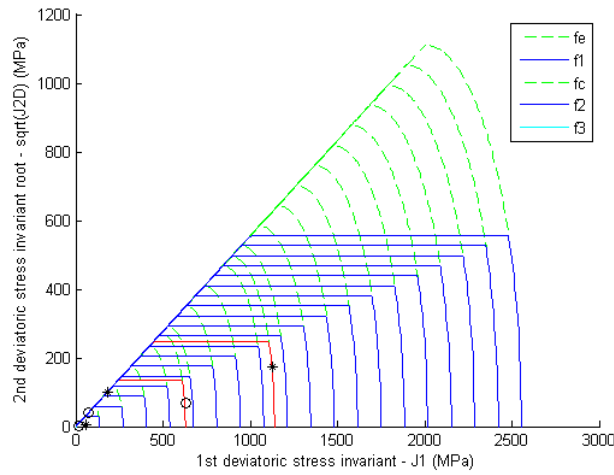
$$\left\{ \begin{array}{l} f_1 = \sqrt{J_{2D}} - \min(F_e(J_1), T_{mises}) \\ f_2 = \sqrt{J_{2D}} - F_c(J_1, K) \\ f_3 = T_{cutoff} - J_1 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} F_e(J_1) = a - \gamma e^{-\beta J_1} + \theta J_1 \\ F_c(J_1, K) = \frac{1}{R} \sqrt{[X(K) - L(K)]^2 - [J_1 - L(K)]^2} \\ X(K) = K + RF_e(K) \\ L(K) = \begin{cases} K, & K > 0 \\ 0, & K \leq 0 \end{cases} \\ T_{mises} = |X(K) - L(K)| \end{array} \right. \quad (4.6)$$

Ο συντελεστής κράτνσης  $K$  σχετίζεται με την ογκομετρική πλαστική παραμόρφωση μέσω του ακόλουθου εκθετικού νόμου κράτνσης:

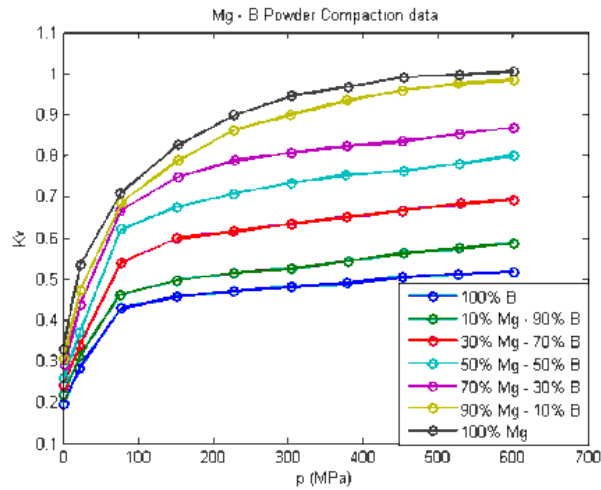
$$\varepsilon_{vp} = W \left( 1 - e^{-D(X(K) - X_0)} \right) \quad (4.7)$$

Ο έλεγχος της ορθότητας λειτουργίας του μοντέλου cap γίνεται με χρήση μετρήσεων από δοκιμές μονοαξονικής, τριαξονικής και διαμετρικής θλίψης. Συγκεκριμένα για το MgB<sub>2</sub> χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα της παραπομπής [4.3], για τις κόνεις Mg και B οι καμπύλες των Σχ. 4.2 (α - γ) [4.4] και για το MgO τα

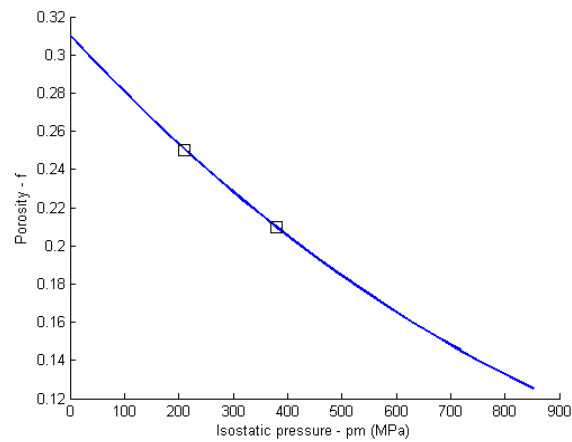
αποτελέσματα της παραπομπής [4.2]. Όλα τα στοιχεία των υλικών του μοντέλου cap παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1.



(α)



(β)



(γ)

Σχ. 4.2 (α) Μοντέλο cap για τον υπεραγωγό  $MgB_2$ , (β) και (γ) πειραματικές καμπύλες συμπίεσης κόνεων  $MgB_2$  και Mg και B

Υλικό	Mg53 B47 (p)	Mg51.5 B48.5(p)	Mg41 B59 (p)	MgB <sub>2</sub> (p)	MgO	Steel	PETN	PVC
Μοντέλο	GCM	GCM	GCM	GCM	GCM	Steinberg	JWL	Pl. Isot.
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.19	1.40	1.36	1.35	1.40	7.85	0.88	0.9
K [MPa]	2.00e5	2.06e5	2.49e5	1.40e5	1.49e4	-	-	800
G [MPa]	7.47e4	7.68e4	9.30e4	1.18e5	1.17e4	$G_0=7.7e4$	-	300
Χαρακτηριστικά μοντέλου					$\alpha=26,634$ $\beta=0.063$ $\gamma=8.004$ $\theta=0.12$	$Y_0=340\text{MPa}$ $Y_{max}=2500\text{MPa}$ $\beta=43$ $n=0.35$ $b=2.6e-5\text{MPa}^{-1}$ $h=4.5e-4\text{K}^{-1}$ $C=4600\text{m/s}$ $S_I=1.49$ $\gamma_0=2.17$	$D=4800$ $P_{cj}=4000$ $A=3.486e5$ $B=1.129e4$ $\omega=0.24$ $R_I=7$ $R_2=2$ $E=2000$	$Y_0=21$ $E_{tan}=1.6$
Θερμοχωρητικότητα [J/gK]	1.298	1.307	1.370	0.960	0.960	0.486	1.130	2.000
Θερμική αγωγιμότητα. $t_c$ [W/mmK]	0.0036	0.114	0.113	0.098	0.0535	0.0519	0.00021	0.02
Θερμοκρασία τήξης $T_m$ [°C]	800	650	650	650	2780	2107	-	120
Λανθάνουσα θερμότητα $hl$ [J/g]	-	195.7	190.4	151.2	1910	267	-	165

Πίνακας 4.1 Ιδιότητες των κόνων και των υλικών από τα οποία κατασκευάστηκαν ο μεταλλικός σωλήνας και το πλαστικό δοχείο

Πρέπει να σημειωθεί ότι το μειονέκτημα του μοντέλου cap έγκειται στο γεγονός ότι είχε αρχικά σχεδιαστεί για εφαρμογές εδαφομηχανικής, θεωρώντας συνθήκες στατικής φόρτισης με χαμηλό ρυθμό παραμόρφωσης. Επιπροσθέτως, όλες οι μηχανικές δοκιμές για τον έλεγχο της ορθότητας του μοντέλου ήταν στατικές συνεπώς, η συμπεριφορά του αριθμητικού μοντέλου του υλικού προβλέπεται να είναι πιο “μαλακή” από το αντίστοιχο πειραματικό. Επίσης τα μέτρα όγκου του εκρηκτικού και των πλαστικών καλυμμάτων του δοχείου είναι πολύ μικρότερα σε μέγεθος, συγκρινόμενα με εκείνα του χαλύβδινου σωλήνα και των κόνων, με αποτέλεσμα το μοντέλο να υπόκειται σε διείσδυση επαφής. Για το λόγο αυτό, ένας αλγόριθμος επαφής τύπου segment είναι πιο κατάλληλος από την συνήθη διατύπωση βάσει

συνάρτησης ποιής. Στη συγκεκριμένη περίπτωση του “ήπιου” περιορισμού, η ακαμψία της διεπιφάνειας επαφής βασίζεται στις κομβικές μάζες και στο μέγεθος του χρονικού βήματος. Όταν χρησιμοποιείται η συνάρτηση ποιής το πλέγμα του εκρηκτικού PETN διεισδύει μέσα στα υπόλοιπα τμήματα του μοντέλου και η λύση εκφυλίζεται γρήγορα, συνεπώς η επιλογή του “ήπιου” περιορισμού είναι απαραίτητη. Το πρόβλημα προσομοίωσης των εκρηκτικών ωστικών κυμάτων αντιμετωπίζεται με την εισαγωγή ενός επιπρόσθετου μεγέθους, του συντελεστή απόσβεσης στη συνολική πίεση, με σκοπό την μετατροπή των ωστικών ασυνεχειών σε γρήγορα μεταβαλλόμενες συνεχείς περιοχές μετάβασης. Με τη μέθοδο αυτή επιτυγχάνεται μια ελεύθερη διαταραχών λύση, ενώ ισχύουν οι συνθήκες αναπήδησης Rankine-Hugoniot σε όλη την περιοχή διάδοσης του κύματος. Ο συντελεστής απόσβεσης μετατρέπεται σύμφωνα με την παραπομπή [4.5], ως ακολούθως:

$$q = \rho l(Q_1 \dot{\epsilon}_{kk}^2 - Q_2 a \dot{\epsilon}_{kk}) \quad \text{εάν } \dot{\epsilon}_{kk} < 0 \quad (4.8)$$

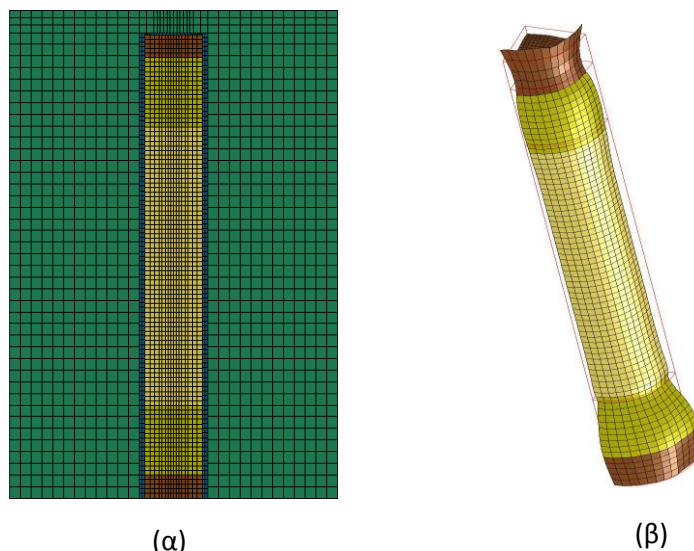
και 
$$q = 0 \quad \text{εάν } \dot{\epsilon}_{kk} > 0 \quad (4.9)$$

όπου  $Q_1=0.6$  and  $Q_2=0.15$

### 4.Γ Αποτελέσματα αριθμητικής προσομοίωσης

Το πλέγμα του αριθμητικού μοντέλου αποτελείται από το εκρηκτικό μέσο, το μεταλλικό δοχείο, τη σκόνη  $MgO$ , τα πλαστικά καλύμματα και τις σκόνη  $MgB_2$  παρίσταται σχηματικά στο Σχ. 4.3 (α), ενώ η γεωμετρία και το τελικό σχήμα του συμπίεσματος μετά την κατεργασία παρουσιάζεται στο Σχ. 4.3 (β). Όπως φαίνεται, μετά την εκρηκτική συμπίεση η γεωμετρία του κεντρικού τμήματος του δείγματος παραμένει κυλινδρική, ενώ τα άκρα έχουν υποστεί σημαντική παραμόρφωση εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων των ωστικών κυμάτων. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι λαμβάνει χώρα ανάκλαση των κυμάτων με τη μορφή θλιπτικών / εφελκυστικών ωστικών παλμών, πραγματοποιείται όμως και ταυτόχρονη υπέρθεση των κυμάτων στις συγκεκριμένες περιοχές κάτι το οποίο προκαλεί την παραμόρφωση ακανόνιστης μορφής του υλικού.

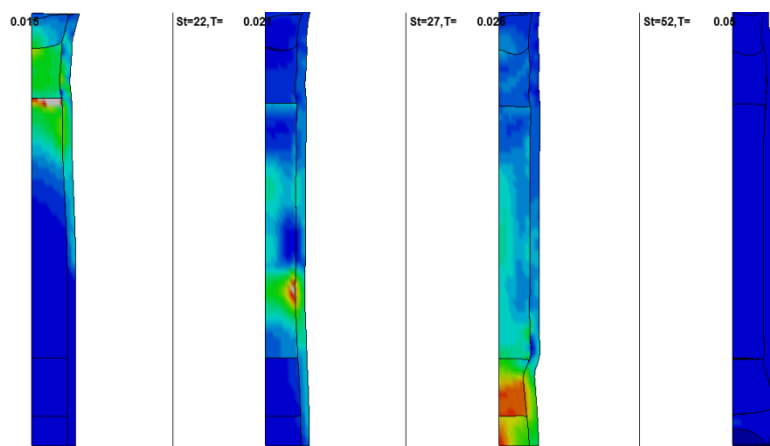




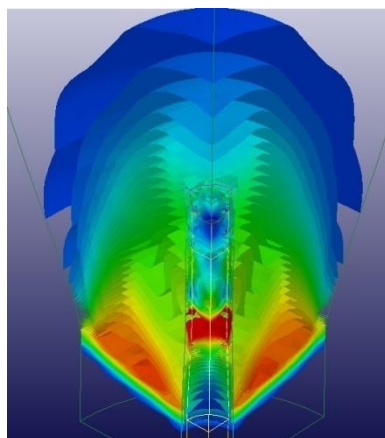
Σχ. 4.3 (α) Πλέγμα του αριθμητικού μοντέλου, (β) τελικό σχήμα του συμπιέσματος μέσα στο μεταλλικό δοχείο

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της αριθμητικής μοντελοποίησης προκύπτει ότι τα αρχικά υλικά μέσα στο χαλύβδινο σωλήνα υφίστανται μη αντιστρέψιμη συμπίεση, η οποία οφείλεται στα θλιπτικά κύματα που παράγονται από την έκρηξη και διαπερνούν το μεταλλικό περίβλημα προκαλώντας μείωση στη διάμετρο και αύξηση στο μήκος του δείγματος. Ο σωλήνας έχει την τάση να ολισθήσει προς τα άνω και δέχεται διατμητική καταπόνηση κατά το πάχος του σε μεγάλο βαθμό από τις αναπτυσσόμενες δυνάμεις τριβής. Κατά την απελευθέρωση του άνω πλαστικού πώματος προκαλείται στένωση του αντίστοιχου άκρου του σωλήνα και διόγκωση του κάτω άκρου του με εγκλωβισμό σε αυτό του άλλου πώματος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το δείγμα είναι αρχικά στερεωμένο στο μεταλλικό έλασμα που χρησιμοποιείται για την απορρόφηση μέρους της εκρηκτικής ενέργειας. Η δημιουργία των δύο λαιμών όπως φαίνεται στο Σχ. 4.3 (β) εξηγείται από τον υψηλότερο βαθμό συμπιεστότητας του MgO συγκριτικά με το MgB<sub>2</sub>.

Μέσα στο υλικό, η διάδοση του προσπίπτοντος ωστικού κύματος κατά μήκος του άξονα συμμετρίας του δείγματος απεικονίζεται γραφικά στα Σχ. 4.4 (α, β) ενώ οι ανακλάσεις του φθίνουν σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα και δεν είναι εύκολα διακριτές. Οι εφελκυστικές τάσεις που δημιουργούνται στο δείγμα από τις ανακλάσεις του αρχικού θλιπτικού παλμού είναι σχετικά μικρής έντασης, ενώ τα δευτερεύοντα κύματα που αναπτύσσονται στο MgO από τις ανακλάσεις στη διεπιφάνεια MgB<sub>2</sub> - MgO ακολουθούν τον αρχικό παλμό σε χρονικά διαστήματα 4 μs το οποίο αντιστοιχεί σε διαδρομή 20 mm.



(α)



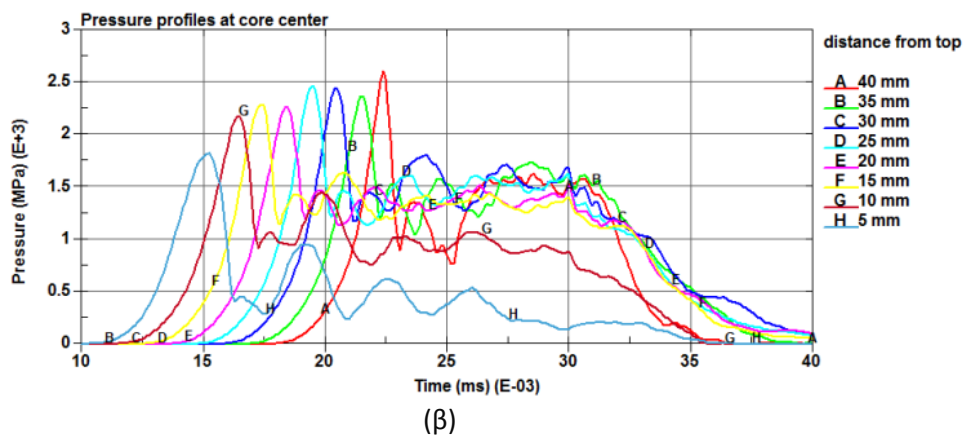
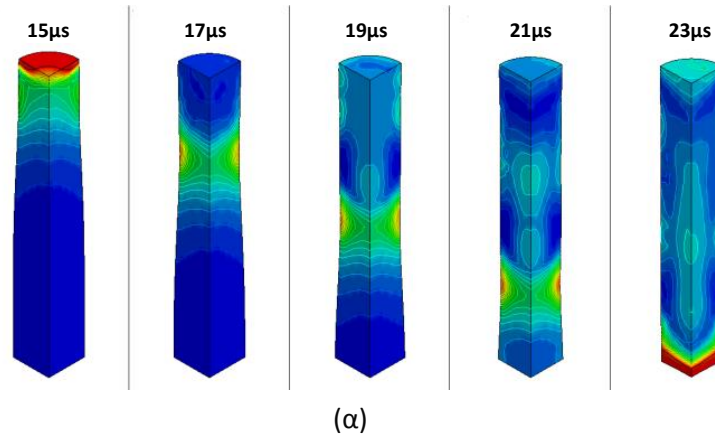
(β)

Σχ. 4.4 Σχηματική απεικόνιση της διάδοσης του ωστικού κύματος μέσα από το δείγμα του υπεραγωγού  $MgB_2$  (α) κατανομή της πίεσης του συμπιέσματος, (β) κατανομή της πίεσης συμπεριλαμβανομένου και του εκρηκτικού PETN.

#### 4.Γ.1 Προφίλ πίεσης

Ένα από τα σημαντικότερα συμπεράσματα που εξάγονται από την αριθμητική μοντελοποίηση σχετίζεται με την κατανομή της πίεσης μέσα στο δείγμα. Η μέγιστη πίεση του ωστικού κύματος που δημιουργείται από την έκρηξη που διαδίδεται μέσα από το συμπέσμα των κόνεων σχετίζεται άμεσα με την πυκνότητα του δείγματος καθώς και με τη μηχανική αντοχή του. Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 4.2 και τα Σχ. 4.5 (α, β), η μέγιστη πίεση είναι υψηλότερη στη βάση και στην περιφέρεια του πυρήνα του κυλίνδρου. Η ποσότητα του εκρηκτικού δεν φαίνεται να επηρεάζει τη μέγιστη πίεση, αφού η διάμετρος του δοχείου από PVC που περιέχει το δείγμα και το εκρηκτικό παραμένει σταθερή σε όλα τα πειράματα και κάθε φορά η επιπλέον

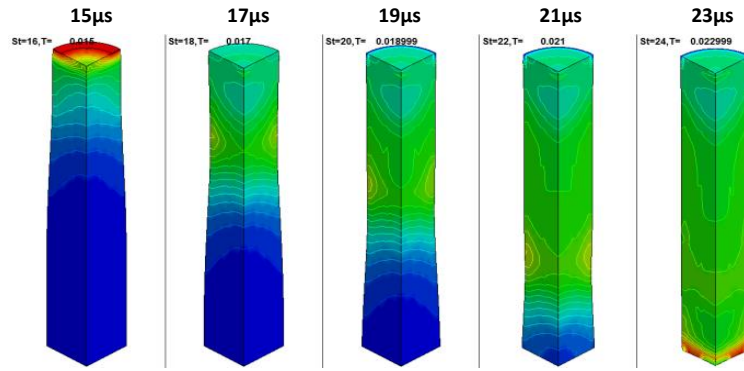
ποσότητα που εισάγεται στο δοχείο τοποθετείται πάνω από τον μεταλλικό σωλήνα χωρίς να μεταβάλλει ουσιαστικά τις συνθήκες της κατεργασίας.



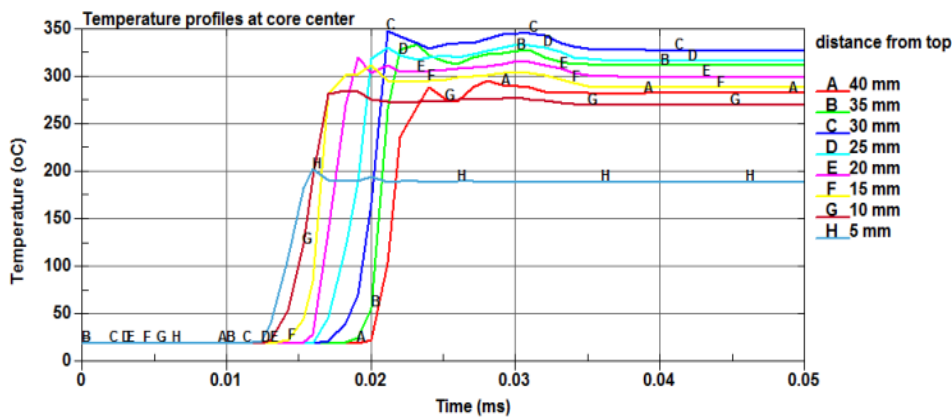
Σχ. 4.5 (α) Προφίλ πίεσης στο εσωτερικό του συμπιέσματος, (β) κατανομή πίεσης σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά μήκος του άξονα συμμετρίας του δείγματος

### 4.Γ.2 Θερμικά προφίλ

Η εκρηκτική συμπίεση θεωρείται αδιαβατική διαδικασία λόγω της πολύ μικρής της χρονικής διάρκειας, με αποτέλεσμα τα προς κατεργασία υλικά, να θερμαίνονται στιγμιαία εξαιτίας του μετασχηματισμού του παραγόμενου πλαστικού έργου σε θερμότητα ενώ ελάχιστα επηρεάζονται από τη θερμότητα που μεταδίδεται στο εσωτερικό του σωλήνα από την έκρηξη. Το εκρηκτικό αναφλέγεται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, παρόλα αυτά με βάση τη μοντελοποίηση, λόγω της θερμοχωρητικότητας του χαλύβδινου δοχείου δεν επιτρέπεται η μετάδοση της θερμότητας στο περιεχόμενο του μεταλλικού κυλίνδρου με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται σταθεροποίηση της θερμοκρασίας μετά το πέρας της εκρηκτικής συμπίεσης όπως φαίνεται και στα Σχ. 4.5 (α, β).



(α)



(β)

Σχ. 4.5 (α) Προφίλ κατανομής θερμοκρασιών στο εσωτερικό του συμπίεσματος, (β) κατανομή θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά μήκος του άξονα συμμετρίας του δείγματος

Το σημείο τήξης του Mg είναι  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , θερμοκρασία που σηματοδοτεί και την έναρξη του μετασχηματισμού του μίγματος των κόνεων Mg και B, σε  $\text{MgB}_2$ . Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.2 η μέγιστη θερμοκρασία δεν ξεπερνά τους  $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ , για το λόγο αυτό απαιτείται θερμική κατεργασία του δείγματος σε αδρανή ατμόσφαιρα μετά τη μορφοποίηση. Η θερμική κατεργασία ήταν αναγκαία στα πειράματα in-situ, που τα αρχικά υλικά ήταν κόνεις Mg και B.

#### 4.Γ.3 Διαστάσεις δειγμάτων, πυκνότητα και πορώδες

Οι μεταβολές στις φυσικές διαστάσεις των δειγμάτων που υπέστη το υλικό από την κατεργασία μετά το πέρας των πειραμάτων, συμφωνούν γενικά με τις διαστάσεις που υπολογίστηκαν από την αριθμητική μοντελοποίηση, βλ. Πίνακα 4.2, ενώ από τις προβλέψεις που αφορούν στις μέγιστες πιέσεις προκύπτει ότι το πορώδες του υλικού

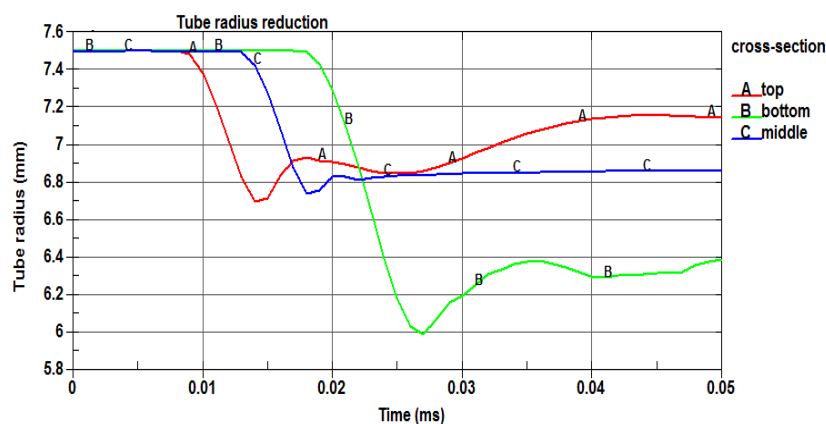
## Αριθμητική Προσομοίωση της Κατεργασίας

διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα (από 11% έως 15%) και η μετρούμενη πυκνότητα συγκλίνει με τη θεωρητική πυκνότητα του υλικού.

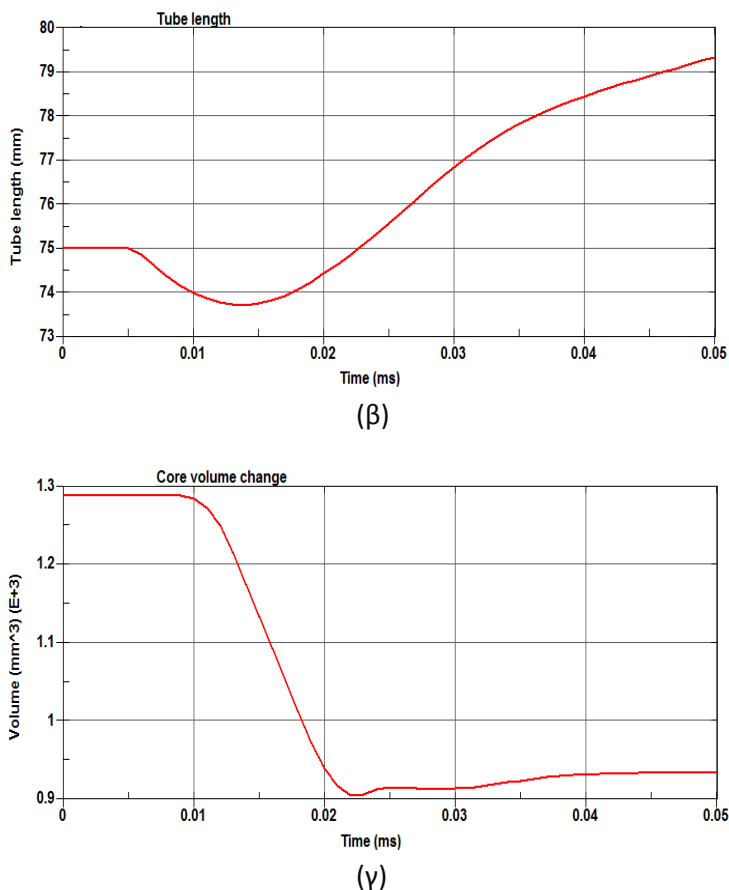
Στα Σχ. 4.6 (α - γ) φαίνονται οι αλλαγές της ακτίνας (στο άνω άκρο, στο κέντρο και στο κάτω άκρο του σωλήνα), του μήκους και του όγκου του δείγματος που παρασκευάστηκε από κόνεις MgB<sub>2</sub> οι οποίες έλαβαν χώρα αμέσως μετά τη έκρηξη, από τη διάδοση του προσπίπτοντος κύματος στο χρονικό διάστημα από μηδέν έως 0,05 ms, με βάση τις προβλέψεις του αριθμητικού μοντέλου.

Πείραμα	1	2	3	4	5	6
Μέγιστη πίεση p peak (min) [MPa]	2600	2600	2900	3000	2500	1750
Μέγιστη πίεση p peak (max) [MPa]	5080	4230	6790	5500	3820	4800
Μέγιστη θερμοκρασία T (μέσος όρος) [°C]	201	291	242	277	315	300
Πλαστική παραμόρφωση (μέσος όρος)	0.441	0.475	0.451	0.423	0.482	0.347
Μέγιστος ρυθμός παραμόρφωσης (μέσος όρος) [s <sup>-1</sup> ]	1.59E+05	1.60E+05	1.52E+05	1.46E+05	1.42E+05	9.06E+04
Μέγιστη κύρια τάση (max) [MPa]	16.14	0.84	198	190	12.47	1576
Επιμήκυνση σωλήνα	7.4%	4.2%	6.4%	-3,2%	-0,5%	5.7%
Μείωση διαμέτρου σωλήνα	-9.5%	-9.3%	-7.7%	-7,8%	-7,4%	-8.7%
Πυκνότητα ρ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.82	2.00	1.87	1.88	1.97	2.35
Πορώδες f	15.0%	11.1%	13.3%	12.2%	12.4%	11.6%

Πίνακας 4.2 Αποτελέσματα προσομοίωσης της εκρηκτικής συμπίεσης κόνεων



(α)



Σχ. 4.6 Γραφική αναπαράσταση των μεταβολών στις διαστάσεις και στον όγκο του δείγματος MgB<sub>2</sub>.

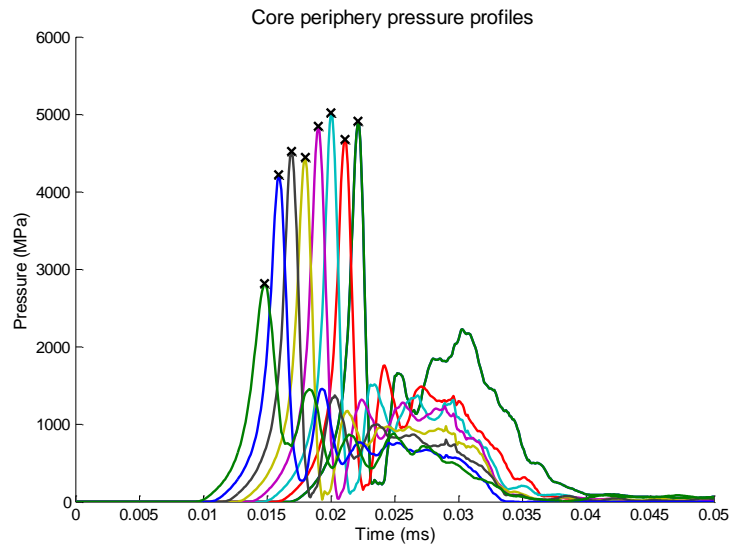
#### 4.Δ Βελτιστοποίηση της εκρηκτικής συμπίεσης με αριθμητική μοντελοποίηση

Όπως είναι γνωστό, η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την κατεργασία των κόνεων στην τεχνική PIT έχει μεγάλη επίπτωση στα υπεραγωγία χαρακτηριστικά του υλικού. Γενικά μπορεί να θεωρηθεί ότι η ποιότητα του δεσμού των κόκκων του δείγματος μετά τη μορφοποίηση επιδρά καθοριστικά σε σημαντικές ιδιότητες του υπεραγωγού όπως η κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης και η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος. Κατά συνέπεια, κρίθηκε σκόπιμο να γίνει βελτιστοποίηση του μοντέλου LS DYNA της εκρηκτικής συμπίεσης που παρουσιάστηκε παραπάνω, με στόχο την παραγωγή ενός προϊόντος με κατά το δυνατόν βελτιωμένες υπεραγωγίμες ιδιότητες. Από τα αποτελέσματα της αριθμητικής προσομοίωσης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2 παραπάνω, η μέγιστη πίεση  $p_{peak}$ , η μέγιστη εφαρμοζόμενη τάση  $s_{max}$  και οι μεταβολές στις διαστάσεις του δείγματος φαίνεται να έχουν επίδραση στο τελικό αποτέλεσμα της εκρηκτικής συμπίεσης, το μέγεθος όμως που πραγματικά

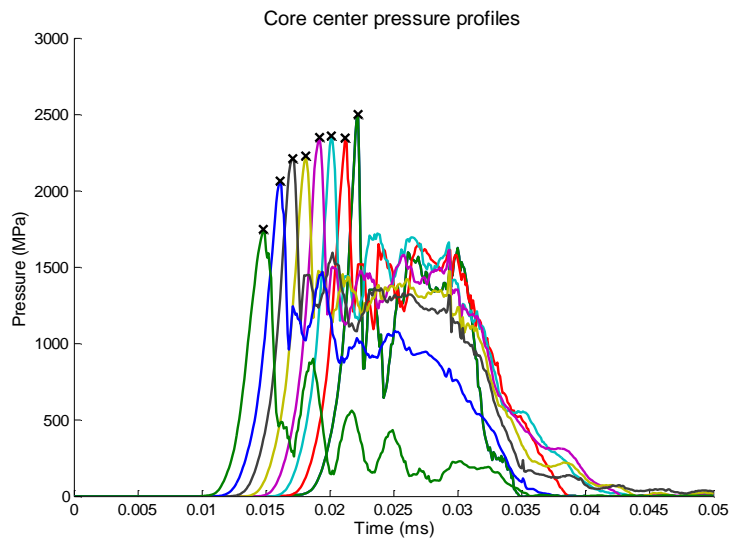
σχετίζεται άμεσα με την απόδοση του υπεραγωγού είναι το πορώδες  $f$  αφού από αυτό ουσιαστικά καθορίζεται ο ενεργός υπεραγωγίμος όγκος του υλικού.

### 4.Δ.1 Επιλογή των αρχικών παραμέτρων (inputs) και των χαρακτηριστικών απόδοσης (outputs)

Η βελτιστοποίηση του μοντέλου της εκρηκτικής συμπίεσης πραγματοποιήθηκε αφού πρώτα έγινε επιλογή των αρχικών παραμέτρων και των χαρακτηριστικών απόδοσης του μοντέλου. Μεταξύ των διαφόρων διαθέσιμων μεταβλητών η εξωτερική διάμετρος του χαλύβδινου περιβλήματος  $d$ , το μήκος  $L$  και η διάμετρος  $D$  του εκρηκτικού μέσου που περιβάλλει το δείγμα επιλέχθηκαν σαν αρχικές παράμετροι. Από την άλλη, τα χαρακτηριστικά απόδοσης τα οποία καθορίζουν την αποτελεσματικότητα της προσομοίωσης ήταν η μέγιστη πίεση  $p_{peak}$ , η μέγιστη κύρια τάση  $s_{max}$ , το πορώδες  $f$ , η ομοιομορφία της ακτίνας του δείγματος  $u$  και η μάζα του εκρηκτικού  $m$ . Τα χαρακτηριστικά απόδοσης προσδιορίστηκαν από τις μεταβολές της περιφέρειας και της μείωσης της ακτίνας του πυρήνα, του προφίλ των πιέσεων στο κέντρο του πυρήνα, της μέγιστης κύριας τάσης του μεταλλικού περιβλήματος και του όγκου του πυρήνα σε συνάρτηση με τον χρόνο όπως φαίνονται στα Σχ. 4.7 – 4.10. Τα προφίλ πίεσης στα Σχ. 4.7 (α, β) υπολογίστηκαν από μετρήσεις σε σχετικά μεγάλο αριθμό πεπερασμένων στοιχείων στον κεντρικό άξονα συμμετρίας, κατά μήκος και στην περιφέρεια του πυρήνα του δείγματος. Οι μέγιστες πιέσεις και κατά συνέπεια οι μέσοι όροι τους προσδιορίστηκαν από μετρήσεις που έλαβαν χώρα κατά τη διάδοση του αρχικού μετώπου μέσα από το δείγμα για τη χρονική περίοδο από 0 – 0.025 ms. Πρέπει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τις προβλέψεις του αριθμητικού μοντέλου, οι μέγιστες τιμές της πίεσης που καταγράφηκαν στην περιφέρεια του πυρήνα έφθασαν τα 5000 MPa, μέγεθος το οποίο είναι περίπου δύο φορές μεγαλύτερο από την αντίστοιχη μέγιστη πίεση στο κέντρο του πυρήνα η οποία δεν ξεπέρασε τα 2500 MPa. Επίσης οι μέγιστες πιέσεις που δημιουργούνται από τον αρχικό προσπίπτοντα θλιπτικό παλμό χρονικά εμφανίζονται όπως το μέτωπο πλησιάζει το κάτω άκρο του δείγματος δηλαδή λίγο πριν τα 0.0025 ms κάτι το οποίο σημαίνει ότι η απόσβεση του κύματος ξεκινά ουσιαστικά μετά την πρώτη ανάκλαση.



(α)

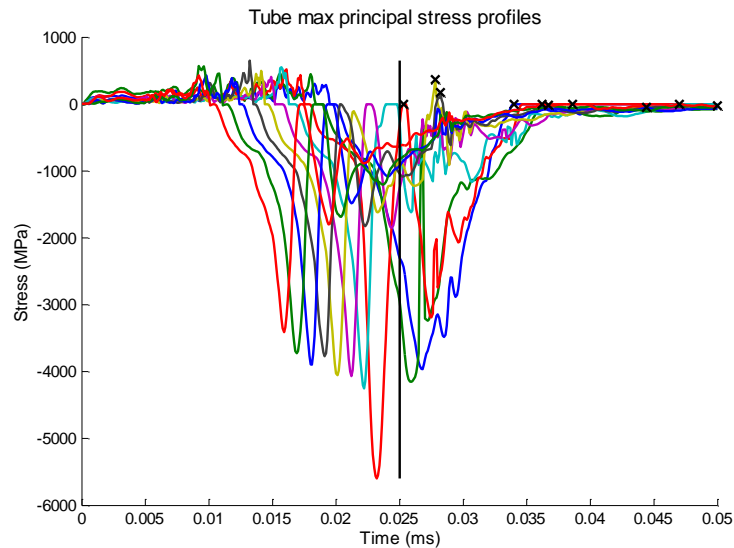


(β)

Σχ. 4.7 Προφίλ και μέγιστες τιμές πιέσεων σε διάφορα σημεία (α) στην περιφέρεια και (β) στο κέντρο του πυρήνα του δείγματος

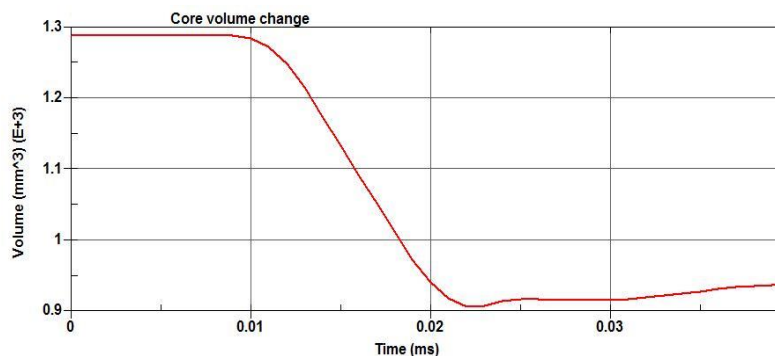
Όσον αφορά τις τάσεις που αναπτύσσονται ως συνέπεια της έκρηξης και συγκεκριμένα οι τάσεις κατά μήκος του δείγματος, παρουσιάζονται γραφικά στο Σχ. 4.8. Σε αυτή την περίπτωση όμως οι υπολογισμοί έγιναν τη χρονική περίοδο από 0.025ms έως 0.05 ms, μετά δηλαδή από την πρώτη ανάκλαση, διότι πριν το πέρασμα του αρχικού μετώπου ο πυρήνας του δείγματος θεωρείται ότι βρίσκεται ακόμα σε μορφή σκόνης, γεγονός που σημαίνει ότι ο ίδιος δεν είναι ικανός να δεχθεί εφελκυστικές τάσεις παρά μόνο το μεταλλικό του περίβλημα.



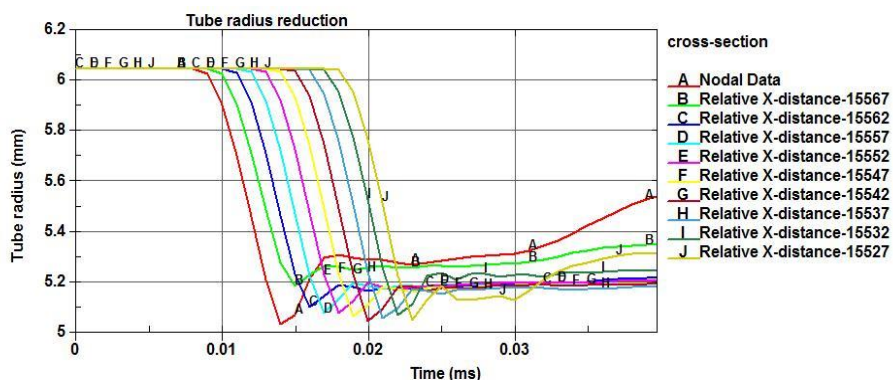


Σχ. 4.8 Μέγιστες κύριες τάσεις κατά μήκος του πυρήνα

Η μεταβολή του όγκου του πυρήνα και η μείωση της διαμέτρου του χαλύβδινου δοχείου, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στον υπολογισμό του πορώδους και της ομοιομορφίας τις ακτίνες του δείγματος φαίνονται στα Σχ. 4.9 και 4.10. Όπως ήταν αναμενόμενο, ο όγκος του συμπέσματος μειώνεται με τη διέλευση του αρχικού θλιπτικού ωστικού κύματος φθάνοντας τα  $0.9 \times 10^3 \text{ mm}^3$  τη χρονική στιγμή 0.022 ms λίγο πριν δηλαδή την πρώτη ανάκλαση. Το προφίλ τη μεταβολής της ακτίνας του μεταλλικού δοχείου ακολουθεί το ίδιο μοτίβο στα πρώτα 0.022 ms, παρόλα αυτά η ομοιομορφία του δείγματος μειώνεται στη συνέχεια όπως προκύπτει από τις διακυμάνσεις που παρατηρούνται στις καμπύλες.



Σχ. 4.9 Μεταβολή του όγκου του πυρήνα από τη διέλευση του ωστικού μετώπου



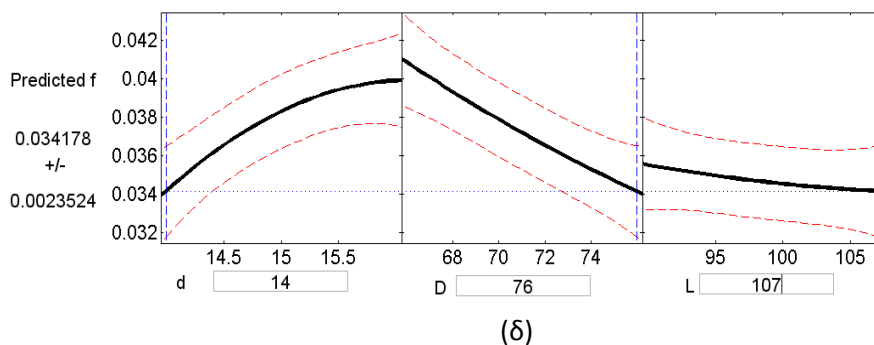
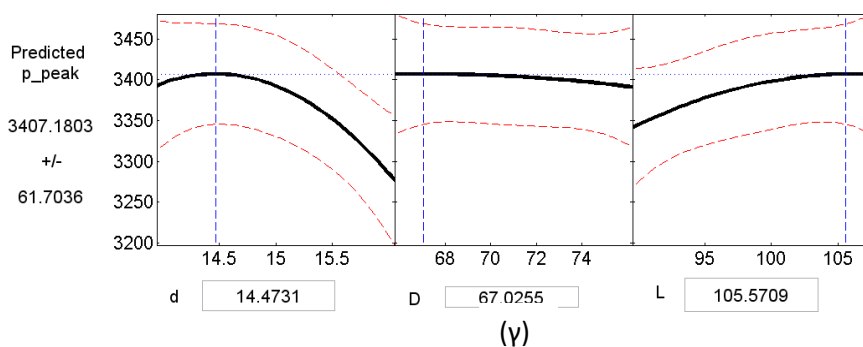
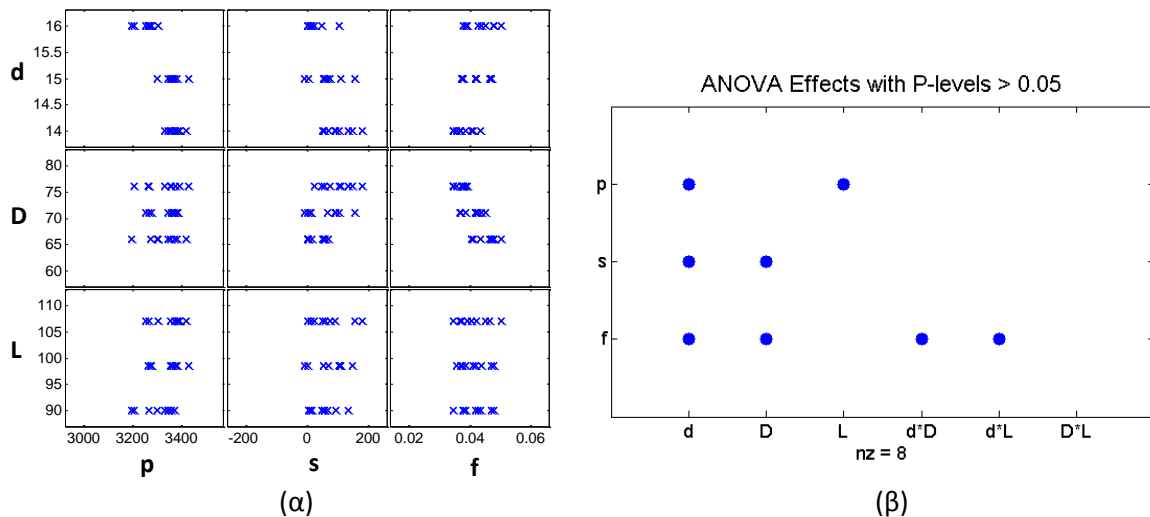
Σχ. 4.10 Μεταβολή της ακτίνας του χαλύβδινου περιβλήματος σε ένα σημείο αναφοράς και σε διάφορα άλλα σημεία σε συγκεκριμένες αποστάσεις από αυτό

#### 4.Α.2 Ανάλυση αρχικής προσομοίωσης

Η αρχική προσομοίωση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας έναν σχεδιασμό τύπου L9 Taguchi ο οποίος επεκτάθηκε σε πλήρες παραγοντικό (Full Factorial) με 27 σημεία και 7 μεταβλητές για τις αναλύσεις μεταβλητών ANOVA (Analysis of Variance) και επιφάνειας απόκρισης (Response Surface) όπως παρουσιάζονται παρακάτω στα Σχ. 4.11 (α-δ). Ο πίνακας μεταβλητών στο Σχ. 4.11 (α) είναι μια γραφική αναπαράσταση των διαφορετικών συνδυασμών μεταξύ των αρχικών παραμέτρων και των χαρακτηριστικών απόδοσης της προσομοίωσης, ενώ η ανάλυση μεταβλητών ANOVA όπως φαίνεται στο Σχ. 4.11 (β) δείχνει τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Είναι προφανές ότι η πίεση  $p$  είναι το μόνο μέγεθος το οποίο εξαρτάται από το μήκος  $L$  του δοχείου που περιέχει το εκρηκτικό και το δείγμα, είναι όμως όπως φαίνεται ανεξάρτητη από τη διάμετρο  $D$  του δοχείου. Σαν γενική εικόνα, δεν υπάρχει σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεταβλητών η οποία θα πρέπει να ληφθεί υπόψη στους υπολογισμούς. Η ανάλυση επιφάνειας απόκρισης όπως παρουσιάζεται στα Σχ. 4.11 (γ, δ) χρησιμοποιήθηκε στον προσδιορισμό των βέλτιστων τιμών της μέγιστης πίεσης  $p_{peak}$  και του πορώδους  $f$ . Στη συγκεκριμένη περίπτωση θεωρήθηκε ότι η πίεση είναι βέλτιστη όταν λαμβάνει μέγιστες τιμές, ενώ το πορώδες θα πρέπει να παραμείνει σε όσο το δυνατόν χαμηλότερα επίπεδα ούτως ώστε ο ενεργός υπεραγωγίμος όγκος του υλικού να είναι μέγιστος. Τα αποτελέσματα της αριθμητικής προσομοίωσης για τον σχεδιασμό του πλήρους παραγοντικού φαίνονται στον Πίνακα 4.3 και συμπεριλαμβάνουν τις ελάχιστες, τις μέγιστες και τις μέσες τιμές των χαρακτηριστικών απόδοσης όπως επίσης και την τυπική απόκλιση τους. Η μέση τιμή της ομοιομορφίας της ακτίνας του δείγματος  $\mu$  όπως προκύπτει από τον Πίνακα 4.3, είναι ιδιαίτερα μικρή και συνεπώς μπορεί να αμεληθεί.

## Αριθμητική Προσομοίωση της Κατεργασίας

Επιπροσθέτως, η σχετικά μικρή τυπική απόκλιση της μέγιστης πίεσης, συνιστά την ανάθεση χαμηλής βαρύτητας της συγκεκριμένης μεταβλητής στους υπολογισμούς. Με αυτό τον τρόπο, η βελτιστοποίηση της προσομοίωσης εστιάζει στον προσδιορισμό των βέλτιστων τιμών του πορώδους και της πίεσης τα οποία όπως προαναφέρθηκε, έχουν σημαντική επίδραση στις υπεραγωγίμες ιδιότητες του MgB<sub>2</sub>.



Σχ. 4.11 (α) Πίνακας μεταβλητών, (β) ANOVA, ανάλυση απόκρισης επιφάνειας για (γ) τις μέγιστες πιέσεις και (δ) το πορώδες

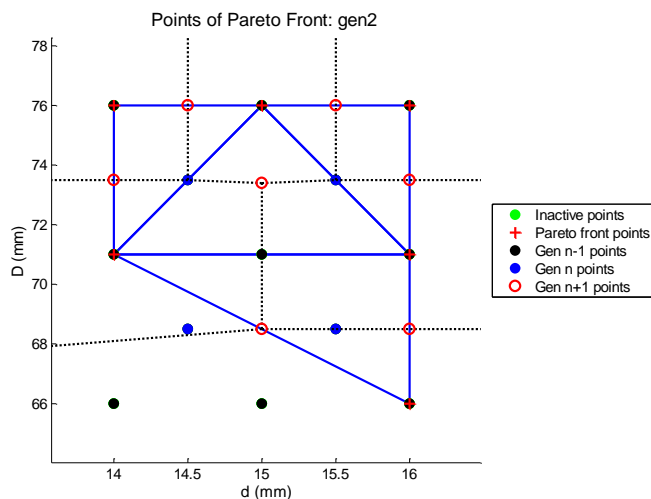
Σχεδιασμός πλήρους παραγοντικού 27 σημείων	Μέγιστη πίεση p peak (MPa)	Μέγιστη τάση s peak (MPa)	Πορώδες f	Ομοιομορφία ακτίνας δείγματος u (mm)	Μάζα εκρηκτικού m (g)
max	3432	179	5,05%	0,117	251,2
min	3197	-8	3,48%	0,054	87,7
std	62	52	0,45%	0,018	52,3
mean	3333	64	4,15%	0,086	160,6

Πίνακας 4.3 Αποτελέσματα αριθμητικής προσομοίωσης

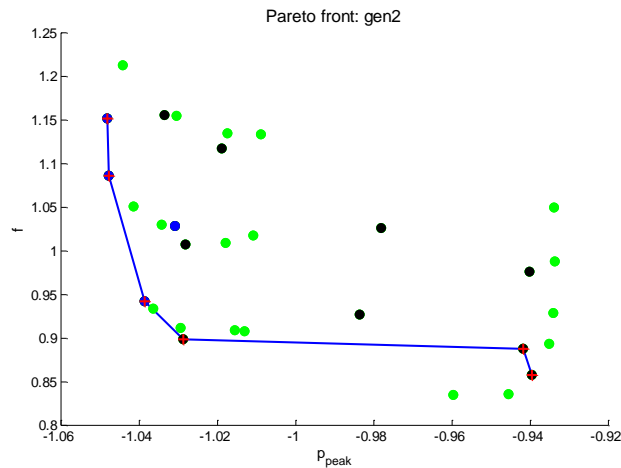
#### 4.Δ.3 Μη παραμετρική βελτιστοποίηση - Μέτωπο Pareto

Η βελτιστοποίηση του μοντέλου πεπερασμένων στοιχείων της εκρηκτικής συμπίεσης πραγματοποιήθηκε με χρήση της μεθόδου μη παραμετρικής βελτιστοποίησης Pareto. Το μέτωπο Pareto είναι η τοποθεσία των πειραματικών σημείων τα οποία είναι βέλτιστα υπό την προϋπόθεση της επιλογής κατάλληλων βαρών στην αντικειμενική συνάρτηση, ενώ τα σημεία που δεν ανήκουν στο μέτωπο δε θα είναι ποτέ βέλτιστα ανεξαρτήτως ποια θα είναι η επιλογή τους, όπως περιγράφεται αναλυτικά στην παραπομπή [4.6]. Η βελτιστοποίηση που συγκλίνει σε ολόκληρο και όχι σε ένα μόνο σημείο του μετώπου Pareto καλείται μη παραμετρική. Η τεχνική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί στην επίλυση παρόμοιων προβλημάτων από πολλούς ερευνητές βλ. [4.7 – 4.9]. Μια καλή προσέγγιση του μετώπου Pareto μπορεί να αποτελέσει τη βάση για την εφαρμογή ενός στοχαστικού αλγόριθμου. Κάθε βελτιστοποίηση πρέπει να συγκλίνει πάντα σε ένα σημείο του μετώπου Pareto γιατί σε αντίθετη περίπτωση δε μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωμένη. Από την άλλη, μια πολυπαραμετρική βελτιστοποίηση απαιτεί ο προσδιορισμός των βαρών να γίνει κατ' απόλυτο τρόπο, είναι όμως σημαντική η ποσοτικοποίηση των συμβιβασμών οι οποίοι λαμβάνουν χώρα κατά την επιλογή των βαρών, όπως επίσης και η μεταβολή που προκαλείται στα βέλτιστα σημεία. Με αυτόν τον τρόπο, χρησιμοποιώντας τα πειραματικά σημεία από τον αρχικό σχεδιασμό πλήρους παραγοντικού, πραγματοποιήθηκε η κατασκευή του μετώπου Pareto για κάθε περίπτωση. Όπως προαναφέρθηκε, η μεταβολή της ομοιομορφίας της ακτίνας είναι ασήμαντη, για το λόγο αυτό δεν συμπεριλήφθηκε στους υπολογισμούς μειώνοντας έτσι στις τρεις τις μεταβλητές απόδοσης. Με αυτό τον τρόπο, οι διαστάσεις του προβλήματος μειώνονται σε 3X3 χωρίς να επηρεάζεται

η αποτελεσματικότητα της βελτιστοποίησης. Είναι όμως δυνατό να γίνει απλοποίηση του προβλήματος σε μεγαλύτερο βαθμό με επιπρόσθετη μείωση του μετώπου Pareto σε 2X2 όπως φαίνεται στα Σχ. 4.12 (α, β), όπου δεν λαμβάνονται υπόψη η μέγιστη κύρια τάση και το μήκος του δοχείου που κατασκευάστηκε από PVC. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για τον προσδιορισμό της επόμενης γενιάς σημείων της προσομοίωσης είναι οι κορυφές των κελιών Voronoi, έχοντας τα κέντρα τους στο μέτωπο Pareto μαζί με τα γειτονικά τους σημεία. Συμπεριλαμβάνονται επίσης και τα σημεία στο μέσο των πλευρών των τριγώνων Delaunay του μετώπου Pareto όπως παρίστανται γραφικά στο Σχ. 4.12 (α). Όπως φαίνεται στο Σχ. 4.12 (β), η απότομη κλίση του σχήματος της βέλτιστης καμπύλης υποδηλώνει ότι υπάρχει μόνο ένας περιορισμένος αριθμός συμβιβασμών που μπορούν να γίνουν μεταξύ του πορώδους και της μέγιστης πίεσης. Μπορεί να θεωρηθεί ότι η βελτιστοποίηση έχει ολοκληρωθεί όταν η πυκνότητα των σημείων στον χώρο των μεταβλητών μέσα στην περιοχή που έχει καλυφθεί από το πλέγμα φθάνει ένα δοσμένο όριο. Το όριο αυτό καθορίζεται από απλές θεωρήσεις οι οποίες στη συγκεκριμένη περίπτωση αφορούν στην εξωτερική διάμετρο του μεταλλικού δοχείου  $d$  για την οποία το όριο ορίστηκε στα 0.25mm, στη διάμετρο  $D$  και στο μήκος  $L$  του εκρηκτικού για τα οποία το όριο έλαβε τιμή ίση με 1mm.



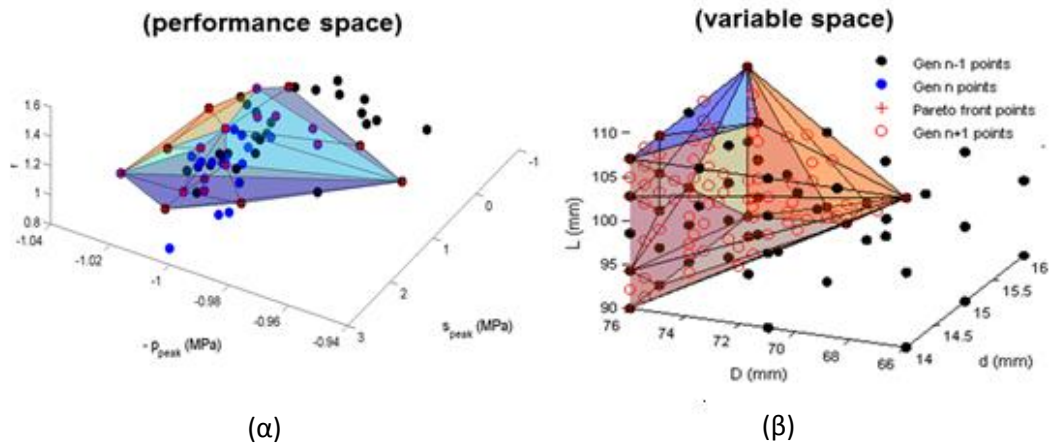
(α)



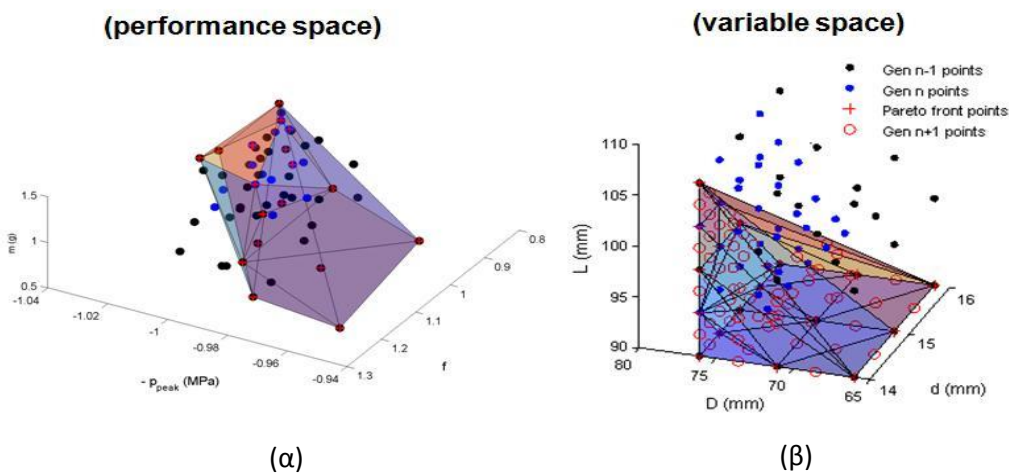
(β)

Σχ. 4.12 (α) Σημεία του μετώπου Pareto και (β) μέτωπο Pareto μεγέθους 2x2, θεωρώντας την πίεση  $p$  και το πορώδες  $f$  ότι είναι συναρτήσεις της εξωτερικής ακτίνας του μεταλλικού δοχείου  $d$  και της διαμέτρου του εκρηκτικού  $D$

Μια επέκταση του μετώπου Pareto στους χώρους των μεταβλητών και απόδοσης σε διάσταση 3X3 το οποίο περιλαμβάνει την εξωτερική διάμετρο του μεταλλικού δοχείου  $d$ , τη διάμετρο  $D$  και το μήκος  $L$  του πλαστικού δοχείου, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη βελτιστοποίηση της μέγιστης πίεσης  $p$ , της κύριας τάσης  $s$  και του πορώδους  $f$  παρουσιάζεται στα Σχ. 4.13 (α, β). Σε αυτή την περίπτωση, στην επιφάνεια του μετώπου Pareto έχει παρεμβληθεί μια κυβική καμπύλη “spline”. Όπως προκύπτει από το σχήμα του μετώπου Pareto, βλ. Σχ. 4.13 (α), είναι ευκολότερη η βελτιστοποίηση του πορώδους του δείγματος, (ελάχιστο δηλαδή πορώδες) παρά να γίνουν βελτιώσεις στη μέγιστη πίεση και στην κύρια τάση. Στο Σχ. 4.13 (β) φαίνεται η περιοχή των σημείων του μετώπου Pareto που έχει καλυφθεί από το πλέγμα στον χώρο των μεταβλητών, από όπου μπορεί να προσδιοριστεί η περιοχή που βρίσκεται ο βέλτιστος σχεδιασμός. Ένα διαφορετικό σχέδιο βελτιστοποίησης στο οποίο λαμβάνεται υπόψη και το κόστος παραγωγής με την εισαγωγή της μάζας του εκρηκτικού  $m$  στον χώρο μεταβλητών παρουσιάζεται στα Σχ. 4.14 (α, β). Τα αποτελέσματα είναι μόνον ενδεικτικά αφού το πειραματικό σύνολο δεν επεκτάθηκε για να συμπεριλάβει την γειτονική περιοχή των σημείων του μετώπου Pareto στον χώρο μεταβλητών. Όπως φαίνεται, τα περισσότερα σημεία της προηγούμενης βελτιστοποίησης βρίσκονται εκτός της περιοχής που έχει καλυφθεί από το πλέγμα.



Σχ. 4.13 Επέκταση του μετώπου Pareto σε διάσταση 3Χ3 (α) στον χώρο απόδοσης και (β) στον χώρο μεταβλητών



Σχ. 4.14 Τροποποιημένο μέτωπο 3Χ3 μέτωπο Pareto (α) στον χώρο απόδοσης και (β) στον χώρο μεταβλητών λαμβάνοντας υπόψη το κόστος παραγωγής με την εισαγωγή της μάζας του εκρηκτικού στο χώρο μεταβλητών

#### 4.Δ.4 Καθορισμός βαρών των χαρακτηριστικών απόδοσης και προσδιορισμός της τελικής αντικειμενικής συνάρτησης

Η επιλογή των βαρών τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην αντικειμενική συνάρτηση βασίστηκε στη μεταβολή των χαρακτηριστικών απόδοσης και στο σχήμα του μετώπου Pareto. Σε κάθε χαρακτηριστικό απόδοσης ανατέθηκε μια συγκεκριμένη τιμή βάρους η οποία επιλέχθηκε με βάση την επίδραση του στο τελικό προϊόν της κατεργασίας. Πιο αναλυτικά, το βάρος της μέγιστης πίεσης  $w_1$  ορίστηκε στο 0.1 λόγω των μικρών διακυμάνσεων που μπορούν να παρατηρηθούν στις μετρήσεις, ενώ η μέγιστη τάση έλαβε βάρος  $w_2$  ίσο με 0.2 διότι θεωρείται υψηλής σημασίας

χαρακτηριστικό απόδοσης. Επιπροσθέτως, το πορώδες όπως προαναφέρθηκε είναι η πιο σημαντική παράμετρος συνεπώς η τιμή του βάρους του  $w_3$  τέθηκε στο 0.5. Από την άλλη, η ομοιομορφία της ακτίνας του δείγματος έλαβε μηδενική τιμή βάρους  $w_4$  εξαιτίας της ιδιαίτερα χαμηλής τυπικής απόκλισης που έχει το εν λόγω μέγεθος, ενώ το βάρος της μάζας του εκρηκτικού  $w_5$  τέθηκε στο 0.2 αφού είναι εξίσου σημαντική όσο και η μέγιστη τάση.

Μετά την επιλογή των βαρών, σχηματίστηκε η αντικειμενική συνάρτηση η οποία συνδυάζει όλα τα χαρακτηριστικά απόδοσης, ενώ δέχθηκε κανονικοποίηση με διαίρεση όλων των όρων της με τις μέσες τιμές τους όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3. Η τελική αντικειμενική συνάρτηση φαίνεται παρακάτω:

$$I = -w_1 \cdot \frac{p}{\bar{p}} + w_2 \cdot \frac{s}{\bar{s}} + w_3 \cdot \frac{f}{\bar{f}} + w_4 \cdot \frac{u}{\bar{u}} + w_5 \cdot \frac{m}{\bar{m}} \quad (4.10)$$

Με βάση τα παραπάνω, έγινε ο υπολογισμός μιας νέας ανάλυσης επιφάνειας απόκρισης δευτέρου βαθμού από όλα τα διαθέσιμα σημεία και με αυτόν τον τρόπο ολοκληρώθηκε η βελτιστοποίηση. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την αριθμητική προσομοίωση πριν και μετά από την ολοκλήρωση της βελτιστοποίησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4. Στην πρώτη γραμμή το αρχικό σετ αντιστοιχεί στα χαρακτηριστικά απόδοσης της αρχικής προσομοίωσης, η δεύτερη γραμμή περιλαμβάνει το συνολικό αριθμό των λύσεων και οι επόμενες γραμμές FF και FU σχετίζονται με την ανάλυση πλήρους παραγοντικού καθώς και με την ανάλυση που περιλαμβάνει όλα τα υπόλοιπα σημεία εκτός του αρχικού αντίστοιχα. Το σετ Pareto που ακολουθεί αντιστοιχεί στα βέλτιστα σημεία των FF και FU ενώ οι γραμμές RSM-p, RSM-s και RSM-f περιλαμβάνουν τις βελτιστοποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν με χρήση της μεθόδου επιφάνειας απόκρισης σε σχέση με τη μέγιστη πίεση, την κύρια τάση και το πορώδες αντίστοιχα. Ο σκοπός των τριών τελευταίων αναλύσεων ήταν η μεμονωμένη βελτιστοποίηση ούτως ώστε να επιτευχθούν βέλτιστα αποτελέσματα για κάθε ένα μέγεθος ξεχωριστά. Στην τελευταία γραμμή παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα της βελτιστοποίησης μετά τον σχηματισμό της αντικειμενικής συνάρτησης.



## Αριθμητική Προσομοίωση της Κατεργασίας

Σετ	Σημεία	Μέγιστη πίεση p peak (MPa)	Μέγιστη τάση s peak (MPa)	Πορώδες f	Ομοιομορφία μεταβολής ακτίνας δείγματος u (mm)	Μάζα εκρηκτικού m (g)
Αρχικό	1	3368	-8	4,20%	0,093	160,1
Όλα (μέσος όρος)	66	3348	78	3,99%	0,080	171,5
Πλήρες παραγοντικό FF (μέσος όρος)	27	3333	64	4,15%	0,086	160,6
Εναπομείναντα σημεία FU (μέσος όρος)	39	3359	87	3,88%	0,076	179,0
Pareto (μέσος όρος)	19	3349	68	3,99%	0,078	172,8
Μέθοδος απόκρισης επιφάνειας ως προς την πίεση p, RSM-p	1	3197	179	5,05%	0,117	187.2
Μέθοδος απόκρισης επιφάνειας ως προς την τάση s, RSM-s	1	3405	-484	2,74%	0,138	87.7
Μέθοδος απόκρισης επιφάνειας ως προς το πορώδες f, RSM-f	1	3405	5	3,95%	0,112	251.2
Τελικό	1	3206	48	3,80%	0,087	117,1

Πίνακας 4.4 Συνοπτικά αποτελέσματα της βελτιστοποιημένης τεχνικής κατεργασιών με εκρηκτική συμπίεση

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

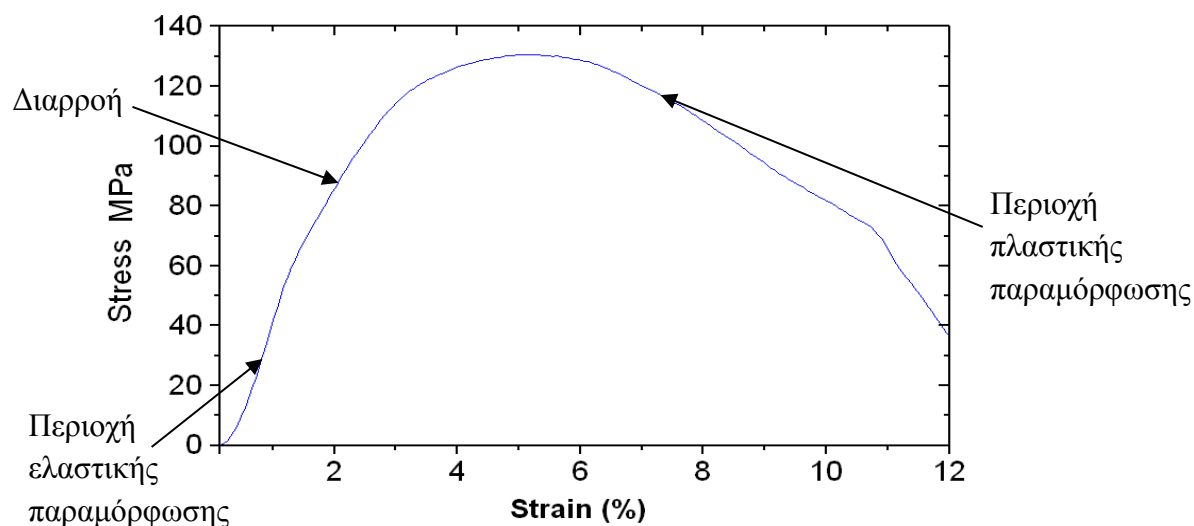
- [4.1] Ε. Βοττέα, “Εκρηκτική συμπίεση υπεραγώγιμων κεραμικών υλικών προηγμένης τεχνολογίας: Πειραματική και αριθμητική μοντελοποίηση”, Διδακτορική διατριβή, 2003.
- [4.2] Α. Γ. Mamalis, Ι. Ν. Vottea and D. Ε. Manolakos, *Physica C: Superconductivity*, Vol. 341, pp. 2433, 2000.
- [4.3] Μ. S. Nielsen, Μ. Η. Hancock, Μ. Eriksen, J. Ι. Bech and Ν. Bay, *Proc. 24<sup>th</sup> RISØ International Symposium on Materials Science*, pp. 81-82, 2003.
- [4.4] Α. Ν. Bekrenev, V. V. Lenivkin and G. Ι. Gorelov, *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauki*, vol. 4, pp. 174, 1996.
- [4.5] LS-DYNA Theory Manual, Ch. 21, LSTC Corporation, Livermore California, 2006.
- [4.6] Ι.Υ. Kim and O. L. de Weck, *Struct. Multidisc. Optim.*, vol. 29, pp. 149, 2005.
- [4.7] Ε. Soury, Α. Η. Behraves, Ε. Rouhani Esfahani, Α. Zolfaghari, *Materials and Design*, vol. 30, pp. 4183, 2009.
- [4.8] L. Wie and Y. Yang, *J. Mater. Proc*, vol. 208, pp. 499, 2008.
- [4.9] G. Sun, G. Li, Z. Gong, X. Cui, X. Yang and W. Li, *Materials and Design*, vol. 31, pp. 1917, 2010.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΜΑΓΝΗΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

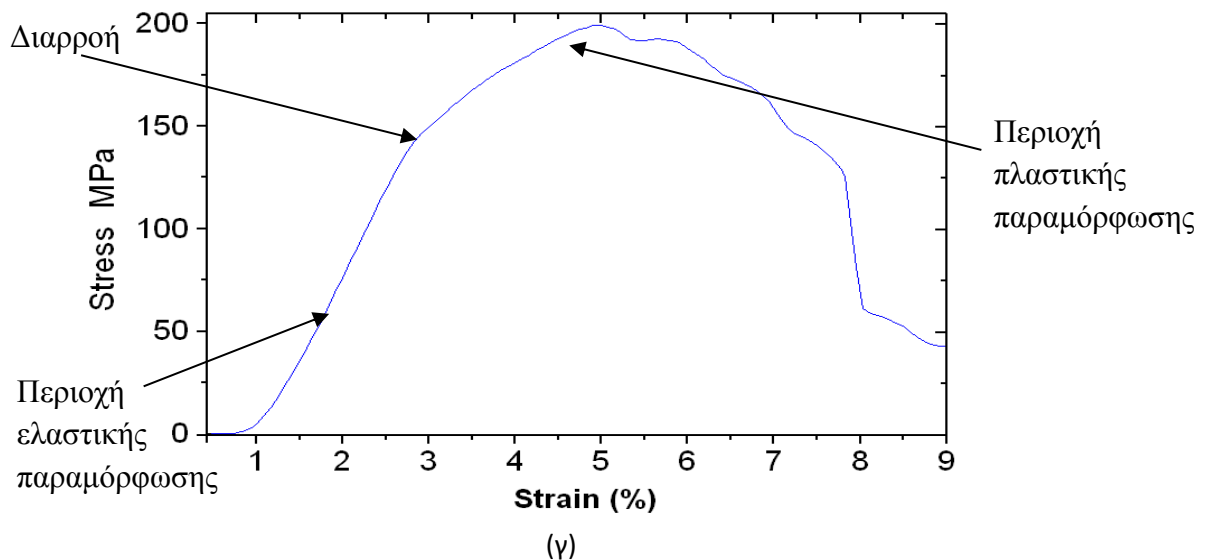
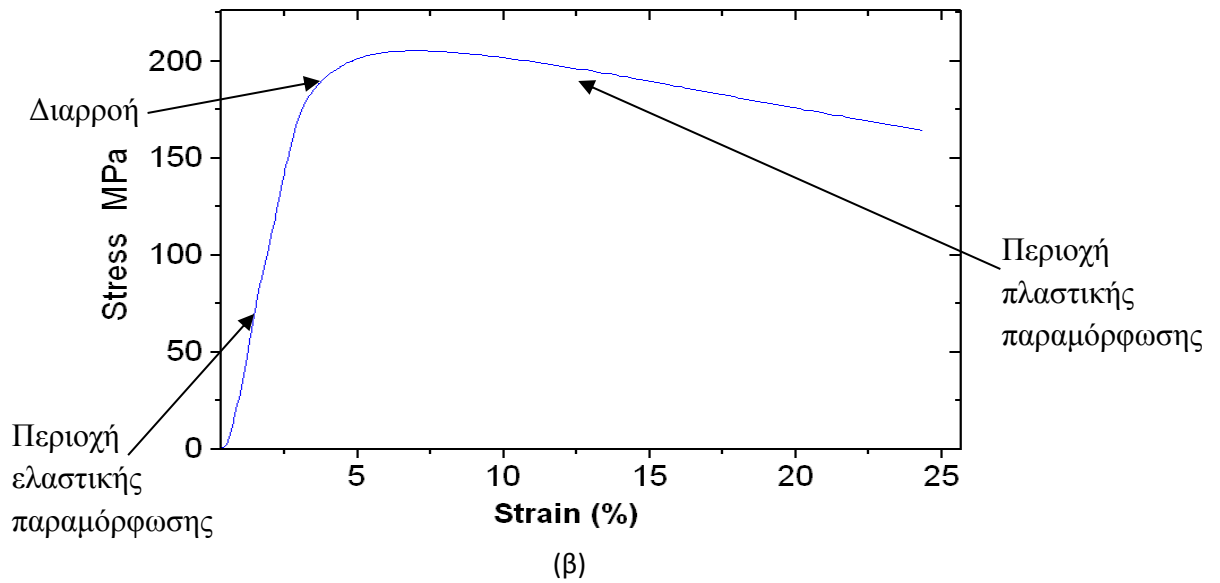
### 5.A Μηχανικές ιδιότητες, σκληρότητα, πορώδες

#### 5.A.1 Δοκιμές θλίψης

Εκτός των μετρήσεων XRD και SEM, εξετάστηκε και η συμπεριφορά των υλικών σε συνθήκες μηχανικής καταπόνησης και συγκεκριμένα θλιπτικής φόρτισης αφού πρώτα αφαιρέθηκε προσεκτικά το μεταλλικό τους περίβλημα. Αυτού του είδους η δοκιμές ήταν σημαντικές για την εξαγωγή συμπερασμάτων ως προς την ποιότητα του δεσμού που δημιουργήθηκε μεταξύ των δύο υλικών, του Mg και του B. Με αυτόν τον τρόπο εξετάστηκε και κατά πόσο η εκρηκτική συμπίεση που υποβλήθηκαν τα αρχικά υλικά ήταν επιτυχής. Μετά το πέρας των δοκιμών σχηματίστηκαν οι καμπύλες τάσεων παραμορφώσεων για κάθε δείγμα (βλ. Σχ. 5.1) από όπου προέκυψε ότι και στις τρεις διαφορετικές περιπτώσεις, τα υλικά συμπεριφέρθηκαν κατά τον ίδιο τρόπο, αφού η μέγιστη τάση (αντοχή σε θλίψη) εμφανίστηκε σε παραμόρφωση 5% για όλα τα δείγματα. Η μέγιστη καταγεγραμμένη τιμή θλιπτικής τάσης ήταν 200 MPa και αντιστοιχεί στα δισκία που κατασκευάστηκαν από σκόνης Mg και B. Η αντοχή σε θλίψη των υπολοίπων δειγμάτων και συγκεκριμένα εκείνων που τα αρχικά υλικά ήταν σκόνη B και νιφάδες Mg, ήταν σαφώς μικρότερη αφού δεν ξεπέρασε τα 130 MPa και οφείλεται στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε Mg καθώς και στο σχετικά μεγάλο μέγεθος των κόκκων. Όπως προκύπτει από τις καμπύλες, μετά τη μέγιστη τάση ξεκινά η αποκόλληση των κόκκων των δύο υλικών γεγονός που οδηγεί σε πτώση της τάσης. Αυτό εξηγείται από τη μορφή της καμπύλης και συγκεκριμένα από τις αυξομειώσεις στην τάση που εμφανίζονται μετά από παραμόρφωση 5%.



(α)

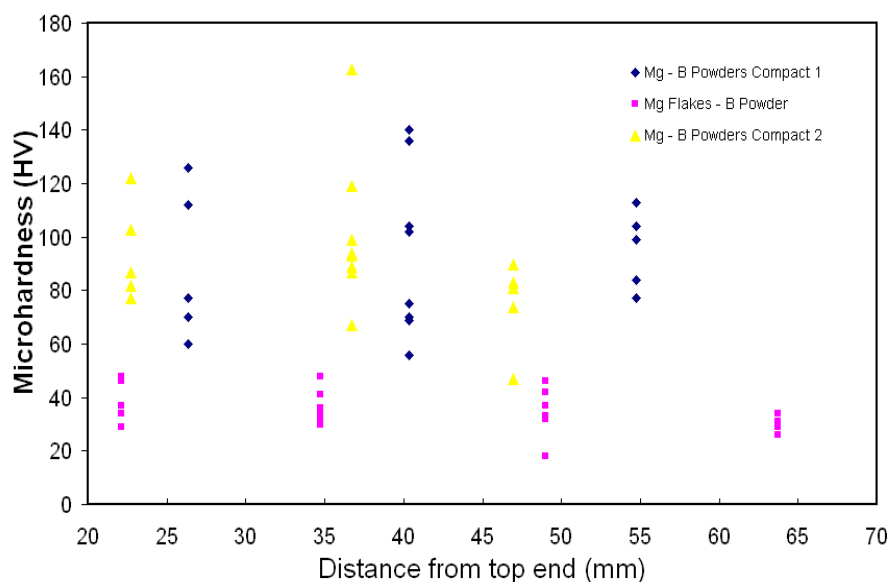


Σχ. 5.1 Καμπύλες τάσεων-παραμορφώσεων σε θλιπτική φόρτιση των δειγμάτων που κατασκευάστηκαν από (α) νιφάδες Mg-σκόνη B, (β) και (γ) σκόνες Mg-B.

### 5.A.2 Σκληρομετρήσεις

Η σκληρότητα των δειγμάτων πριν τη θερμική κατεργασία μετρήθηκε και παρουσίασε μεγάλες διακυμάνσεις λόγω της παρουσίας δύο διαφορετικών φάσεων στο υλικό με μεγάλες διαφορές στη σκληρότητα τους όπως φαίνεται στο Σχ. 5.2. Η χαμηλότερη τιμή που καταγράφηκε ήταν 18 HV και η υψηλότερη 160 HV. Επιπροσθέτως, οι διαφορές στις μετρήσεις οφείλονται και στις διαφορετικές συνθήκες κάτω από τις οποίες διεξήχθησαν οι κατεργασίες, όπου χρησιμοποιήθηκαν χαλύβδινα δοχεία με διαφορετικές ως προς το μήκος διαστάσεις καθώς και

διαφορετικές ποσότητες εκρηκτικού. Μπορεί να θεωρηθεί ότι οι παραπάνω συνθήκες επηρέασαν το επίπεδο συμπίεσης των δειγμάτων με αποτέλεσμα να διαφοροποιείται η σκληρότητα τους. Η χαμηλότερη τιμή σκληρότητας μετρήθηκε στο δισκίο με τις νιφάδες μαγνησίου ενώ η υψηλότερη τιμή αντιστοιχεί στο δείγμα που αποτελείται από σκόνες Mg και B και κυρίως σε μετρήσεις που έγιναν σε περιοχή όπου υπήρχε περίσσεια B.



Σχ. 5.2 Μετρήσεις μικροσκληρότητας των δειγμάτων που κατασκευάστηκαν από νιφάδες Mg και σκόνη B και σκόνες Mg και B χωρίς να έχουν υποστεί θερμική κατεργασία.

Η σύνθεση του  $MgB_2$  από τα στοιχεία του, με χρήση της μεθόδου της εκρηκτικής συμπίεσης και εν συνεχεία με θερμική κατεργασία στους  $950\text{ }^\circ\text{C}$  ήταν επιτυχής. Τα δείγματα που εμφάνισαν τις βέλτιστες υπεραγώγιμες ιδιότητες, όπως αναφέρεται αναλυτικά και παρακάτω, ήταν εκείνα που παρήχθησαν από σκόνες Mg και B, ενώ η ποιότητα του δεσμού που δημιουργείται από την εκρηκτική συμπίεση όπως προκύπτει από τα διαγράμματα τάσεων παραμορφώσεων κρίνεται ικανοποιητική.

### 5.B Μαγνητική συμπεριφορά, υπεραγώγιμες ιδιότητες

#### 5.B.1 Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο εναλλασσόμενου ρεύματος

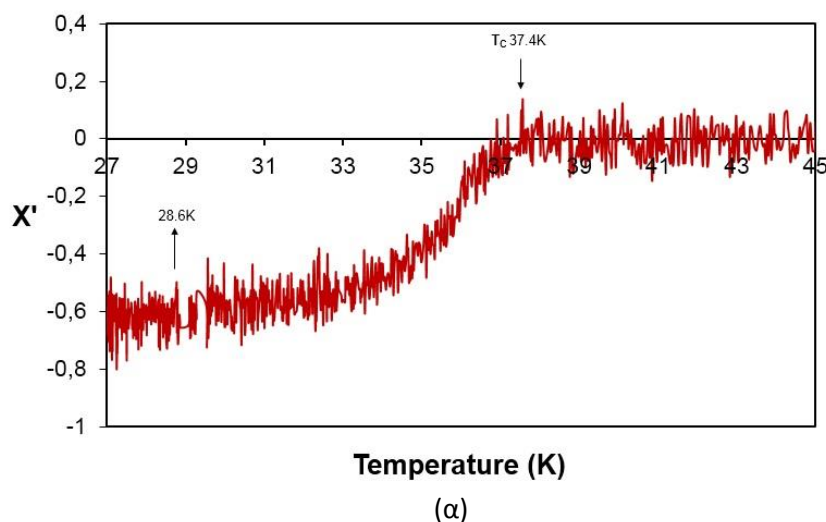
Προκειμένου να γίνει η αξιολόγηση και ο χαρακτηρισμός του  $MgB_2$  όσον αφορά τις υπεραγώγιμες ιδιότητες του υλικού, μελετήθηκε η μαγνητική επιδεκτικότητα του υπεραγωγού σε πεδίο εναλλασσόμενου ρεύματος (AC magnetic susceptibility  $X'$ ) με

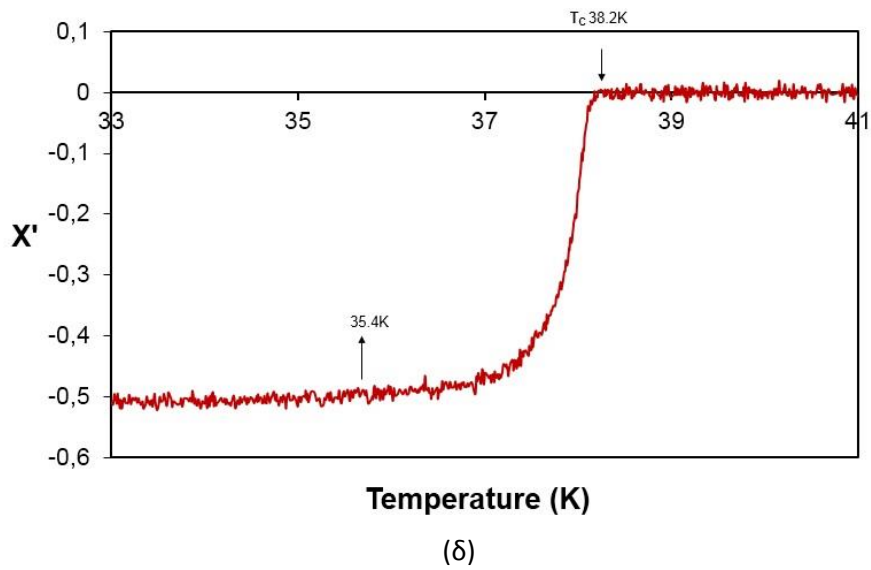
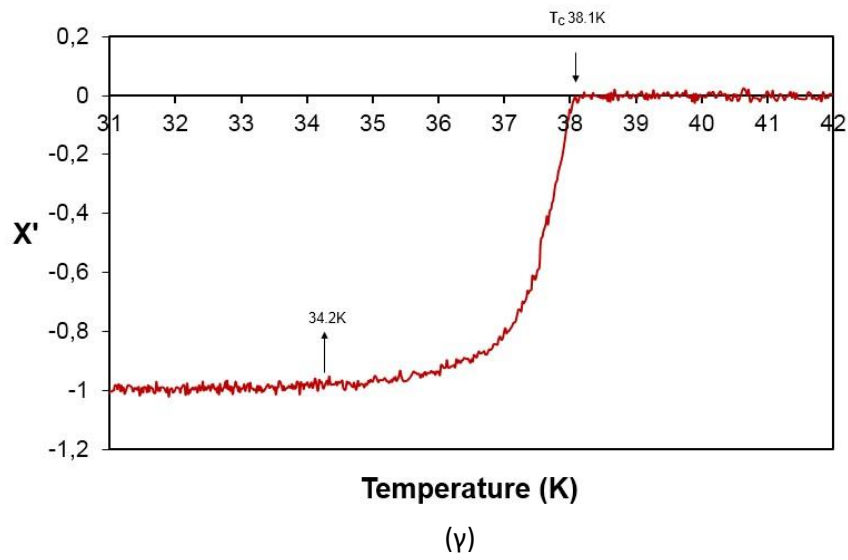
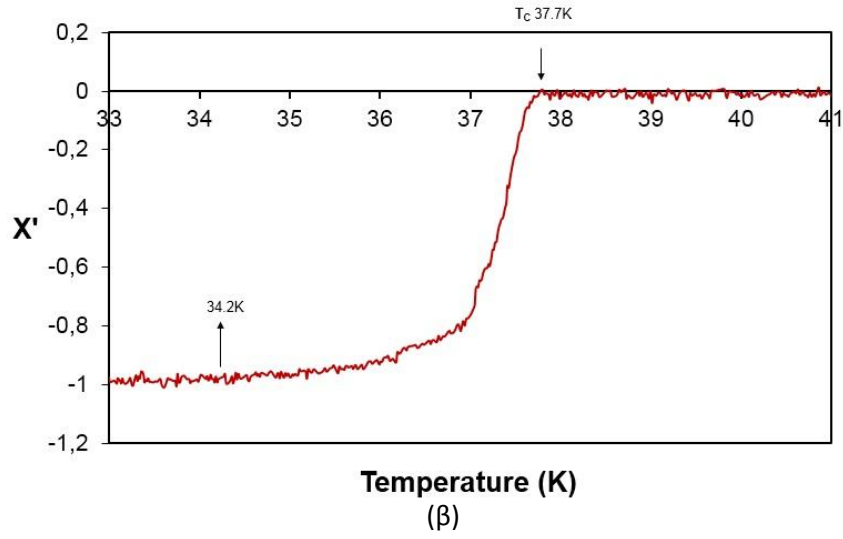
χρήση της τεχνικής Hall. Η μαγνητική επιδεκτικότητα είναι μια ιδιότητα των υπεραγωγών η οποία μας παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τα υπεραγώγιμα χαρακτηριστικά τους. Συγκεκριμένα από τις πειραματικές μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας των διαφόρων δειγμάτων της εκρηκτικής συμπίεσης, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  του  $MgB_2$ . Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στα Σχ. 5.3 (α - ε).

Πρέπει να σημειωθεί ότι, όπως φανερώνουν και τα διαγράμματα XRD στα Σχ. 3.8, κανένα από τα δείγματα δεν περιείχε την υπεραγώγιμη φάση  $MgB_2$  προτού λάβει χώρα η θερμική κατεργασία τους στο θάλαμο Ar ούτως ώστε να επιτυγχάνεται μετάβαση στην υπεραγώγιμη κατάσταση με την πτώση της θερμοκρασίας. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της κατεργασίας, δεν ευνοήθηκε ο σχηματισμός του  $MgB_2$  λόγω του μη επαρκούς ποσού ενέργειας που εκλύθηκε από την έκρηξη και απορροφήθηκε από το αρχικό συμπέσμα κατά τη διάρκεια της εκρηκτικής συμπίεσης. Η ενέργεια αυτή, ήταν σαφώς μικρότερη από την απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού για τον σχηματισμό του  $MgB_2$  η οποία επιτρέπει την αντίδραση των αρχικών υλικών Mg και B, με σκοπό τη δημιουργία του ζητούμενου υπεραγωγού  $Mg+2B \rightarrow MgB_2$ . Για αυτό το λόγο κανένα από τα δισκία δεν εμφάνισε υπεραγώγιμα χαρακτηριστικά.

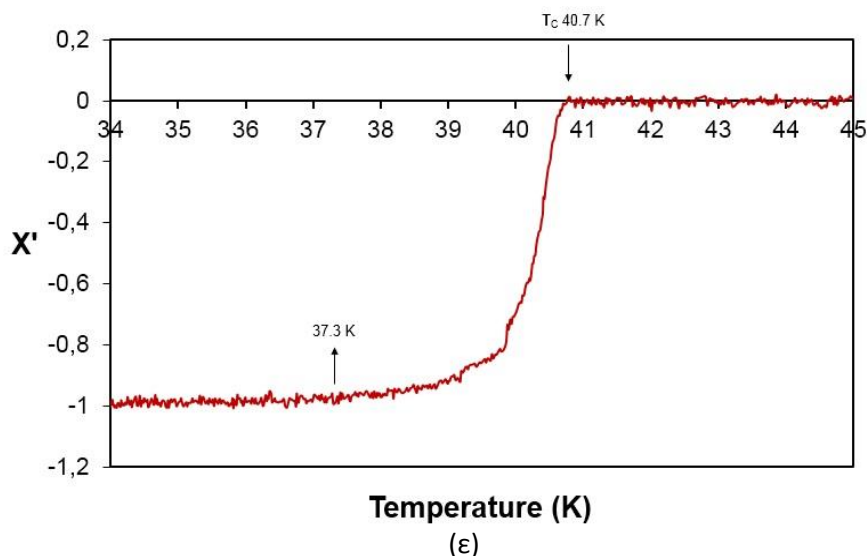
Μετά τη θερμική κατεργασία, εξετάστηκαν οι διαμαγνητικές ιδιότητες όλων των δειγμάτων και καταγράφηκε η εξάρτηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας  $X'$  από τη θερμοκρασία. Όπως φαίνεται στο Σχ. 5.33 (α), οι μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας του δισκίου που παρασκευάστηκε από νιφάδες Mg και σκόνη B, όπου η παρουσία του  $MgB_2$  είναι περιορισμένη σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μικρογραφημάτων SEM και των μετρήσεων XRD, η έναρξη της μετάπτωσης στην υπεραγώγιμη κατάσταση παρατηρείται σε θερμοκρασία  $T_{onset}$  ίση με 37.4 K. Οι αντίστοιχες μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας των δειγμάτων που παρήχθησαν από κόνεις Mg και B τα οποία υπέστησαν μερική οξείδωση, κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης και της θερμικής κατεργασίας, με ταυτόχρονο σχηματισμό  $MgO$ , αναπαρίστανται γραφικά στα Σχ. 5.33 (β - δ). Όπως προκύπτει από τις καμπύλες, οι κρίσιμες θερμοκρασίες  $T_c$  που καταγράφηκαν είναι 37.7 K, 38.2 K και 38.1 K οι οποίες φαίνονται να βρίσκονται κοντά στη θεωρητική κρίσιμη θερμοκρασία του  $MgB_2$  και κατά τι χαμηλότερες από ότι έχει αναφερθεί σε έρευνες που έχουν γίνει σε υπεραγώγιμα δείγματα  $MgB_2$  του ίδιου τύπου με χαλύβδινο εξωτερικό περίβλημα. Αυτό οφείλεται κυρίως στη δημιουργία ατελειών με τη μορφή οξειδίων του

μαγνησίου στην κρυσταλλική δομή του υλικού, τα οποία εμφανίστηκαν κυρίως κατά τη φάση της εκρηκτικής συμπίεσης αλλά και τη χρονική περίοδο που τα δείγματα φιλοξενήθηκαν μέσα στο θάλαμο θερμικών κατεργασιών, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η θερμοκρασία που σηματοδοτεί την έναρξη της μετάβασης του υλικού από την κανονική στην υπεραγώγιμη φάση, η οποία σημειωτέον ολοκληρώνεται σε θερμοκρασιακό εύρος 3 - 4 K. Στην περίπτωση του δείγματος που παρασκευάστηκε από νιφάδες Mg και σκόνη B, το αντίστοιχο εύρος αγγίζει τους 8 K, βλ. Σχ. 5.3 (α). Η μαγνητική επιδεκτικότητα του δείγματος του οποίου η σύνθεση έλαβε χώρα σε αδρανή ατμόσφαιρα, παρουσιάζεται στο Σχ. 5.3 (ε). Η πλήρης έλλειψη O<sub>2</sub> είχε σαν αποτέλεσμα την απουσία προσμίξεων MgO, προσδίδοντας με αυτό τον τρόπο βελτιωμένη απόδοση στο υλικό όσον αφορά τις υπεραγώγιμες ιδιότητες, με την κρίσιμη θερμοκρασία έναρξης  $T_{onset}$  να φτάνει τους 40.7 K. Συγκριτικά με τα μερικώς οξειδωμένα δείγματα, η συγκεκριμένη κρίσιμη θερμοκρασία βρίσκεται 2 - 3 K υψηλότερα, ενώ η διαδικασία της μετάβασης πραγματοποιείται σε εύρος 3 K. Πρέπει να σημειωθεί ότι η κρίσιμη θερμοκρασία του μη οξειδωμένου δείγματος είναι κατά τι υψηλότερη της θεωρητικής κρίσιμης θερμοκρασίας του MgB<sub>2</sub>, γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει μια σχετική απόκλιση των μετρήσεων της διάταξης Hall που χρησιμοποιήθηκε από τις πραγματικές μετρήσεις.







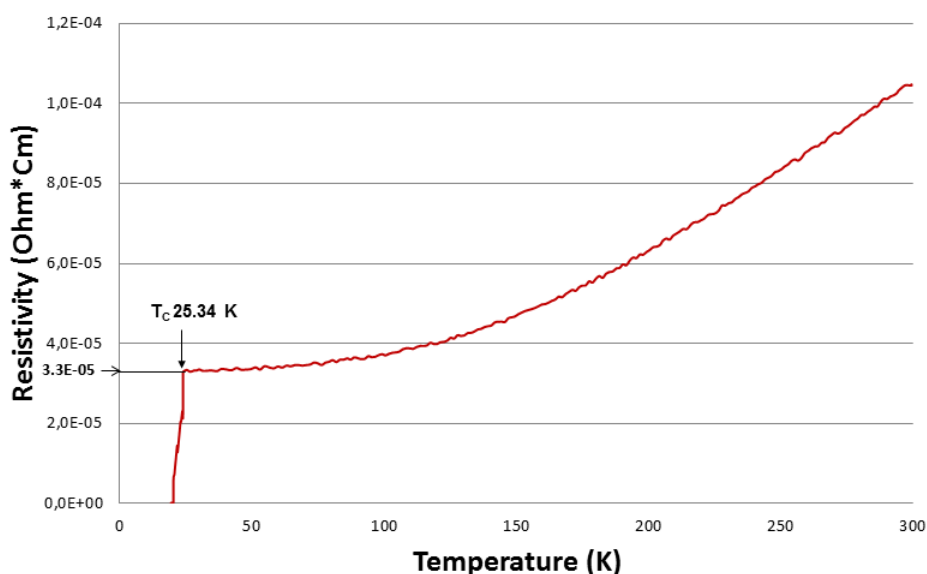


Σχ. 5.3 Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο εναλλασσομένου ρεύματος των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν (α) από νιφάδες Mg και σκόνη B, (β - δ) από κόνεις Mg και B και (ε) σε αδρανή ατμόσφαιρα απουσία  $O_2$ .

### 5.B.2 Μετρήσεις ηλεκτρικής αντίστασης

Ένας εναλλακτικός τρόπος αξιολόγησης των ιδιοτήτων του υπεραγωγού, είναι ο προσδιορισμός του ρεύματος μεταφοράς και ειδικότερα οι μετρήσεις της ειδικής αντίστασης σε κρυογενικές συνθήκες με χρήση της μεθόδου Van Der Pauw. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι, η ειδική αντίσταση των δειγμάτων που υπέστησαν μερική οξείδωση πρακτικά μηδενίστηκε σε θερμοκρασίες της τάξεως των 15 - 30 K, πράγμα που σημαίνει ότι η κρίσιμη θερμοκρασία του υλικού φαίνεται να είναι χαμηλότερη της θερμοκρασίας που υπολογίστηκε από τις μετρήσεις της μαγνητικής επιδεκτικότητας. Συγκεκριμένα, οι κρίσιμες θερμοκρασίες των δειγμάτων με βάση τις μαγνητικές μετρήσεις  $T_{c/ac}$  αγγίζουν τους 37 - 38 K, ενώ οι αντίστοιχες τιμές θερμοκρασίας όπως προκύπτουν από τις καμπύλες της ειδικής αντίστασης  $T_{c/R}$  είναι μειωμένες κατά 8 - 9 K φτάνοντας τους 29 K. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την ύπαρξη οξειδίων του μαγνησίου στο δείγμα, τα οποία επηρεάζουν σημαντικά τις υπεραγώγιμες ιδιότητες του υλικού. Η απόκριση της μαγνητικής επιδεκτικότητας όπως παρουσιάζεται παραπάνω, επιτρέπει την παρατήρηση της πτώσης της καμπύλης του  $X'$  ακόμα και στις περιπτώσεις που υπάρχει απουσία υπεραγώγιμου δρόμου, κάτι το οποίο θα επέτρεπε το μηδενισμό της αντίστασης του αγωγού. Συνεπώς, η μαγνητική ροή οδηγείται εκτός των υπεραγώγιμων περιοχών σε θερμοκρασίες άνω της  $T_{c/R}$ , παρόλο που μέρος του συνολικού όγκου του αγωγού βρίσκεται σε μη

υπεραγώγιμη κατάσταση. Από την άλλη, η εμφάνιση ροής ρεύματος μηδενικής αντίστασης, επιβάλλει την ύπαρξη τουλάχιστον ενός υπεραγώγιμου δρόμου μέσα από τον αγωγό [5.1]. Μια τυπική καμπύλη της μεταβολής της ειδικής αντίστασης με τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχ. 5.4, η οποία αντιστοιχεί στο δείγμα που παρασκευάστηκε απουσία  $O_2$ . Η μετάβαση στην υπεραγώγιμη κατάσταση ξεκινά στους 25.34 K η οποία όπως και στην περίπτωση των μερικώς οξειδωμένων δισκίων, απέχει αρκετά από τις αντίστοιχες τιμές  $T_{clac}$ . Σε αυτή την περίπτωση η πτώση της κρίσιμης θερμοκρασίας όπως αναλυτικά αναφέρεται παρακάτω, οφείλεται κυρίως σε παραμορφώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος που προέρχονται από τη μορφοποίηση που δέχεται το δείγμα.

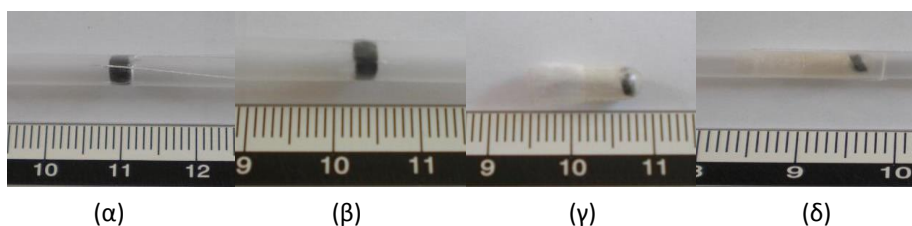


Σχ. 5.4 Εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης από τη θερμοκρασία του δείγματος που δεν υπέστη οξείδωση. Η μετάβαση στην υπεραγώγιμη κατάσταση λαμβάνει χώρα στους 25.34 K.

### 5.B.3 Μετρήσεις μαγνήτισης και μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο συνεχούς ρεύματος

Οι καμπύλες μαγνήτισης των υπεραγώγιμων δειγμάτων  $MgB_2$  οι οποίες βασίζονται στις μετρήσεις μαγνήτισης των υλικών όπως καταγράφηκαν στο μαγνητόμετρο SQUID μετά το πέρας της κατεργασίας παρουσιάζονται στα Σχ. 5.6 (α-δ). Πρέπει να σημειωθεί ότι, το συγκεκριμένο μαγνητόμετρο μπορεί να δεχθεί δείγματα κυλινδρικής γεωμετρίας και διαμέτρου 3 - 4 mm περίπου, συνεπώς πριν από τις μετρήσεις, το μεταλλικό περίβλημα των δισκίων αφαιρέθηκε προσεκτικά και ακολούθησε μείωση της διαμέτρου του πυρήνα στις επιθυμητές διαστάσεις. Τα τρία διαφορετικά δείγματα προερχόμενα από τα δισκία της 1<sup>ης</sup>, 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> διέλασης καθώς και το δείγμα της

εκρηκτικής συμπίεσης παρουσιάζονται στα Σχ. 5.5 (α - δ). Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες, οι πυρήνες βρίσκονται μέσα σε πλαστικά διάφανα δοχεία κατασκευασμένα από πολυπροπυλένιο και έχουν σταθεροποιηθεί με τη χρήση νήματος. Η σωστή τοποθέτηση των δειγμάτων στο δειγματοφορέα του μαγνητομέτρου είναι πολύ σημαντική διότι η θέση τους μέσα στο όργανο μπορεί να μεταβάλει τη γωνία επιβολής του μαγνητικού πεδίου στον υπεραγωγό και κατά συνέπεια να επηρεαστεί σημαντικά η ακρίβεια της μέτρησης.



Σχ. 5.5 Υπεραγώγιμα δείγματα  $MgB_2$  πριν την τοποθέτησή τους στο μαγνητόμετρο SQUID

Κάθε καμπύλη αντιστοιχεί σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, ενώ οι μονάδες που επιλέχθηκαν ήταν  $emu/cm^3$  για τη μαγνητική ροπή και kOe για το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στις γραφικές παραστάσεις, βλ. Σχ. 5.6 (α - γ), η μορφή των καμπυλών των δειγμάτων της διέλασης ακολουθεί το αναμενόμενο μοτίβο που συναντάται στους περισσότερους υπεραγωγούς με μείωση της μαγνητικής ροπής όσο αυξάνει το πεδίο, ενώ παράλληλα παρατηρείται βελτιωμένη απόδοση του υπεραγωγού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του δείγματος που παρασκευάστηκε με εκρηκτική συμπίεση, οι καμπύλες μαγνήτισης του υλικού παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις στην μετρούμενη μαγνητική ροπή κυρίως σε χαμηλά πεδία, οι οποίες είναι γνωστές ως flux jumps, βλ. Σχ. 5.6 (δ) και οφείλονται στο φαινόμενο της “χιονοστιβάδας” το οποίο προκαλεί τις “χιονοστιβάδες των υπεραγώγιμων στροβίλων”. Οι διακυμάνσεις αυτές είναι τυπικό γνώρισμα υπεραγωγών με υψηλή κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος  $J_c$ , ενώ οι “χιονοστιβάδες των υπεραγώγιμων στροβίλων” σχετίζονται με τις θερμικές ανισορροπίες του υπεραγωγού. Ανάλογα με τον ρυθμό αύξησης του εφαρμοζόμενου πεδίου και τα θερμικά χαρακτηριστικά του υλικού, δύναται να λάβει χώρα αποβολή θερμότητας η οποία προέρχεται από την μετακίνηση των υπεραγώγιμων στροβίλων και είναι υπεύθυνη για την αύξηση της θερμοκρασίας τοπικά, γεγονός που επιφέρει διακοπή της αγκύρωσης των μαγνητικών

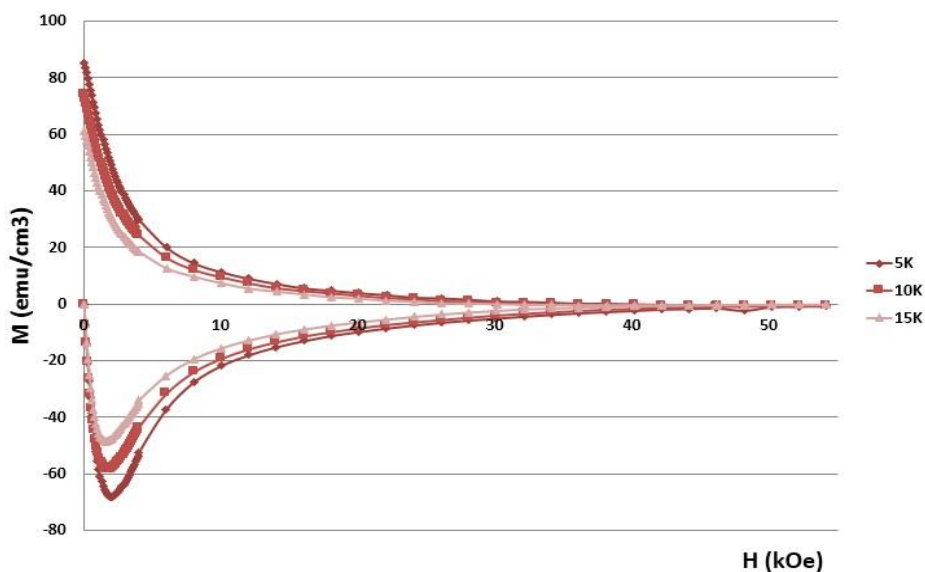
στροβίλων στη συγκεκριμένη κατάσταση, επηρεάζοντας με αυτόν τον τρόπο τη μαγνητική ροή και κατ' επέκταση την μορφή των καμπυλών μαγνήτισης του υπεραγωγού.

Στη συνέχεια και όσο αυξάνεται το μαγνητικό πεδίο, οι καμπύλες αποκτούν μια πιο στρωτή μορφή όπου φαίνεται να μειώνεται η μαγνήτιση του υλικού με την αύξηση της θερμοκρασίας και του πεδίου. Συγκριτικά με τη μαγνητική ροπή των δειγμάτων της διέλασης που κατέγραψε το μαγνητόμετρο SQUID, οι αντίστοιχες μετρήσεις του δισκίου της εκρηκτικής συμπίεσης είναι αυξημένες κατά μια τάξη μεγέθους περίπου, γεγονός που εξηγεί και την βελτιωμένη απόδοση του υπεραγωγού όσον αφορά την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος.

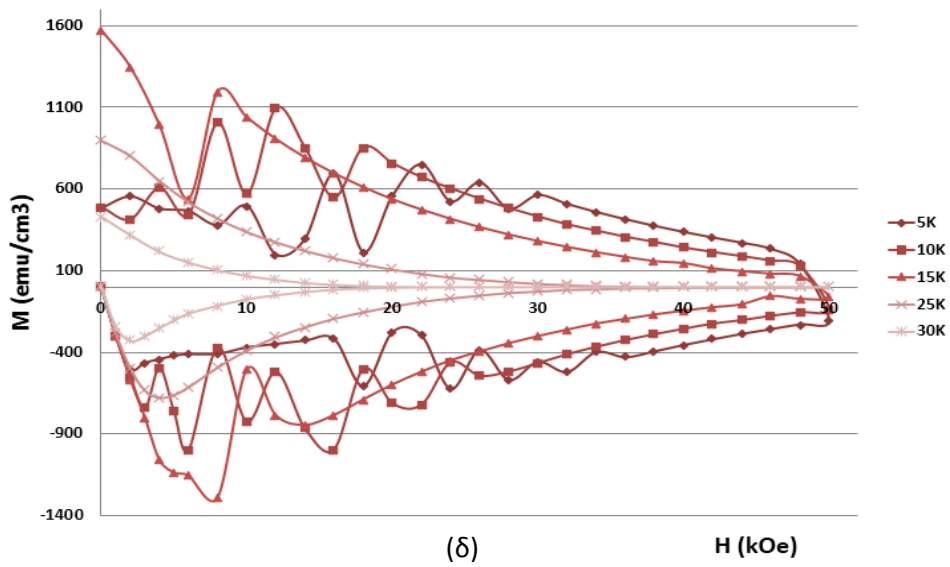
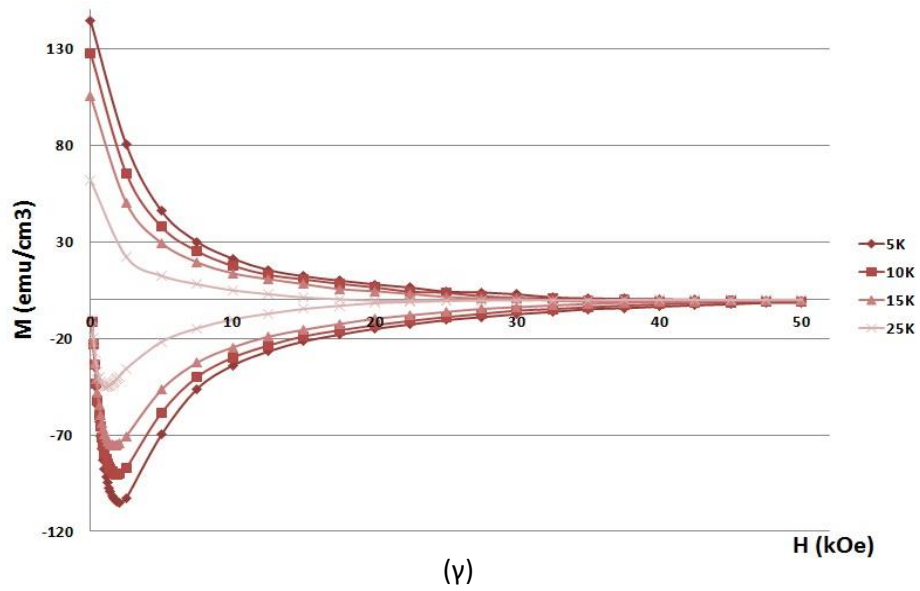
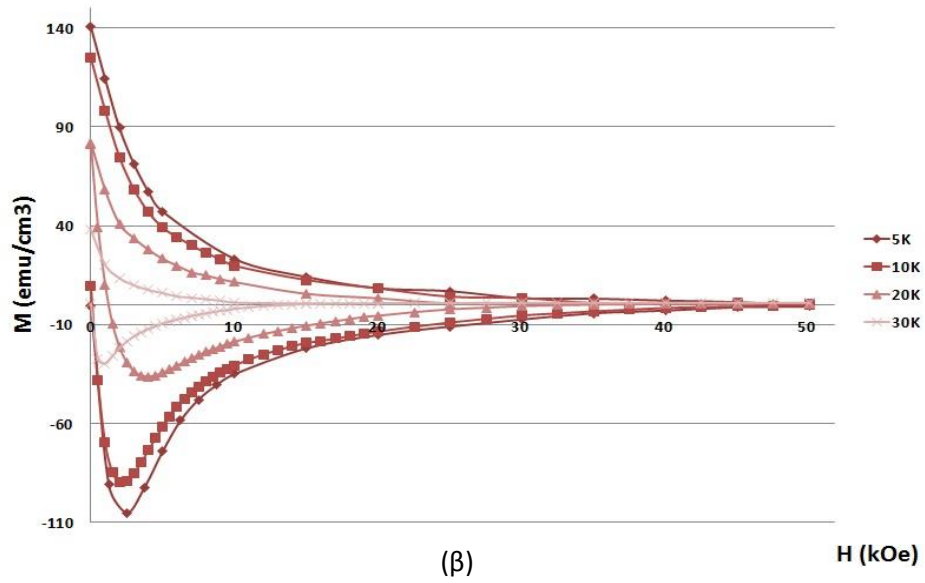
Η κρίσιμη θερμοκρασία μετάπτωσης  $T_c$  στην υπεραγώγιμη κατάσταση προσδιορίστηκε εξετάζοντας την εξάρτηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας του υλικού από τη θερμοκρασία σε πεδίο συνεχούς ρεύματος και σε καταστάσεις ψύξης με μηδενικό (zero field cooled) και μη μηδενικό πεδίο (field cooled) όπως φαίνονται στα Σχ. 5.7 (α-δ). Όλες οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε σταθερό εξωτερικό μαγνητικό πεδίο 100 Oe εκτός του δείγματος της εκρηκτικής συμπίεσης όπου εφαρμόστηκε πεδίο 50 Oe. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στα σχήματα, οι κρίσιμες θερμοκρασίες όλων των δειγμάτων της διέλασης βρίσκονται πολύ κοντά στη θεωρητική κρίσιμη θερμοκρασία του  $MgB_2$  και συγκεκριμένα λίγο κάτω από τους 39 K, ενώ το θερμοκρασιακό εύρος μετάβασης είναι της τάξης των 5 - 8 K. Αυτό σημαίνει ότι η συμπίεση της σκόνης σε αυτό το επίπεδο ελάχιστα επηρεάζει την κρίσιμη θερμοκρασία του υπεραγωγού, παρόλα αυτά παρατηρείται μια σχετική μείωση του  $T_c$  με την αύξηση του επιπέδου συμπίεσης το οποίο οφείλεται κυρίως στην εντατική κατάσταση και στην παραμένουσα παραμόρφωση της κρυσταλλικής δομής μετά την κατεργασία του υλικού. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι παραμορφώσεις – εξαρθρώσεις της κρυσταλλικής δομής λειτουργούν ευεργετικά για τις υπεραγώγιμες ιδιότητες του υλικού και συγκεκριμένα για το άνω κρίσιμο πεδίο  $H_{c2}$  όπως επίσης και για την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος  $J_c$  [5.2 – 5.6]. Όπως προκύπτει από το Σχ. 5.7 (γ) που αντιστοιχεί στο δείγμα που υπέστη τρεις διελάσεις, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο συνεχούς ρεύματος και σε μαγνητικό πεδίο ίσο με 10 kOe με σκοπό τη διερεύνηση της συμπεριφοράς του υπεραγωγού σε υψηλότερα πεδία από όπου μπορεί να παρατηρηθεί η απαξίωση του σε αυτές τις συνθήκες αφού παρατηρείται πτώση της καμπύλης της μαγνητικής επιδεκτικότητας. Εξάλλου, το θερμοκρασιακό εύρος μετάπτωσης φαίνεται να είναι ιδιαίτερα μεγάλο, ξεπερνώντας

κατά πολύ τους 20 K. Η κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  του δείγματος της εκρηκτικής συμπίεσης βρίσκεται κατά τι χαμηλότερα συγκριτικά με τα άλλα δείγματα, αφού η μετάβαση ξεκινά στους 37 K, είναι όμως απότομη και πραγματοποιείται σε θερμοκρασιακό εύρος μόλις 3 K. Αυτό οφείλεται κυρίως στη διαφορετική μέθοδο παρασκευής που εφαρμόστηκε η οποία όπως αναφέρθηκε και παραπάνω είναι υπεύθυνη για τις παραμορφώσεις που υπέστη η κρυσταλλική δομή του υλικού, καθώς επίσης και σε πιθανές ατέλειες με τη μορφή νάνο-εγκλεισμάτων, όπως προκύπτει και από τα ακτινογραφήματα XRD μετά τη θερμική κατεργασία, που σχηματίστηκαν κυρίως κατά τη διάρκεια προετοιμασίας των αρχικών υλικών (Mg και B) [5.7, 5.8]. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι σημαντικές διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των καμπύλων της μαγνητικής επιδεκτικότητας των μετρήσεων όπου έλαβαν χώρα σε ψύξη με μηδενικό (ZFC) και μη μηδενικό (FC) πεδίο, χαρακτηρίζουν υπεραγωγούς με υψηλή δύναμη αγκύρωσης η οποία παγιδεύει τη μαγνητική ροή κατά τη διάρκεια της ψύξης σε μη μηδενικό πεδίο [5.9].

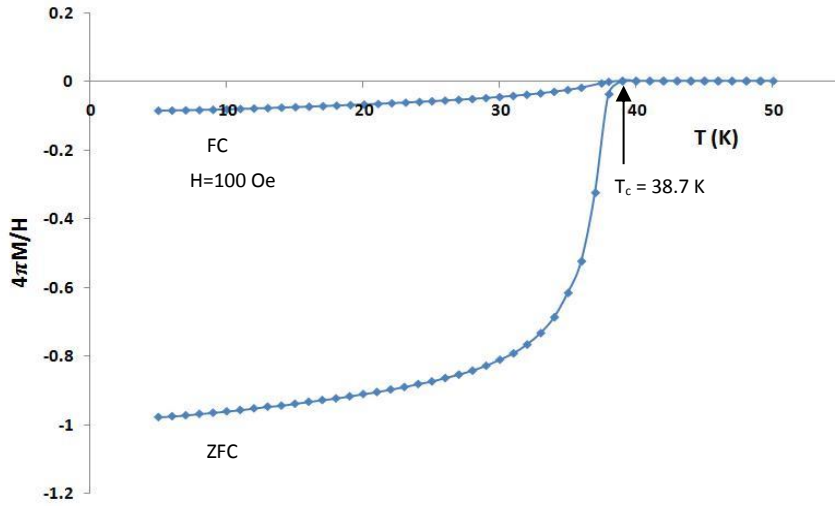
Από τα Σχ. 5.7 (α - δ) και συγκεκριμένα από τις μετρήσεις σε συνθήκες ZFC, δύναται να υπολογιστεί η αναλογία σε όγκο του υλικού που βρίσκεται σε υπεραγώγιμη κατάσταση. Για όλα τα δείγματα της διέλασης σε χαμηλή θερμοκρασία, το εν λόγω ποσοστό αγγίζει το 100%, ενώ για το δείγμα της εκρηκτικής διαμόρφωσης το αντίστοιχο μέγεθος βρίσκεται στο 90% του συνολικού όγκου στις ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες.



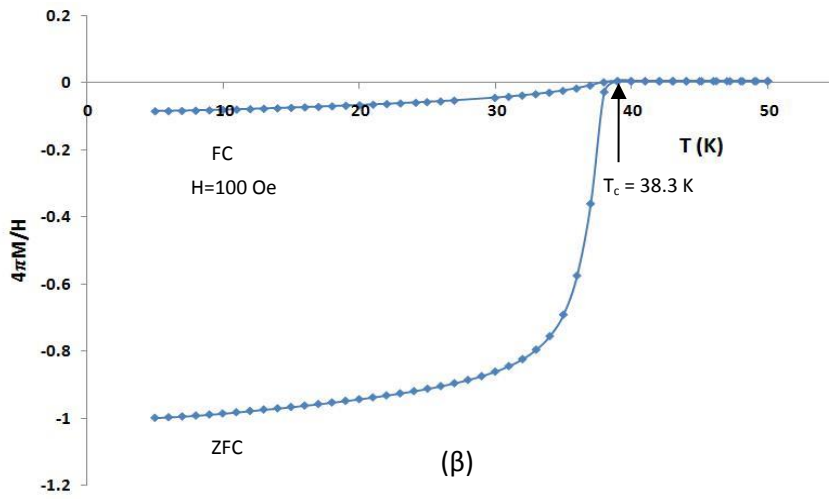
(α)



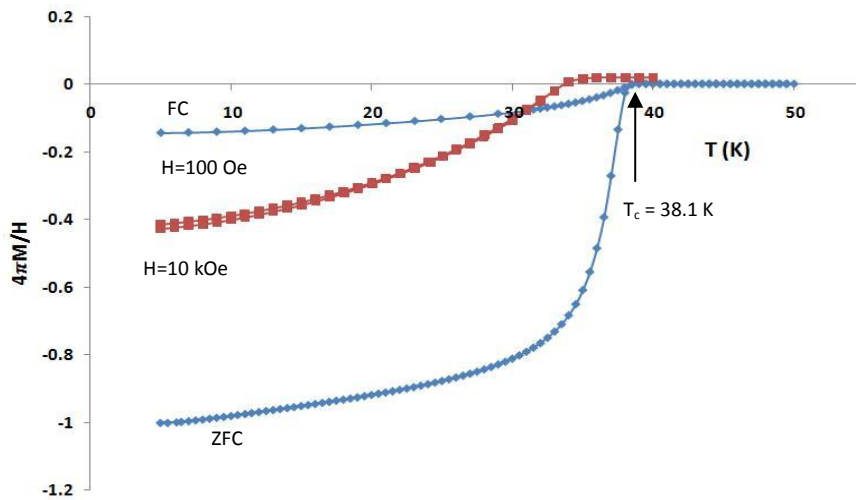
Σχ. 5.6 Βρόγχοι υστέρησης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με (α) μία, (β) δύο, (γ) τρεις διελάσεις και (δ) με εκρηκτική συμπίεση.



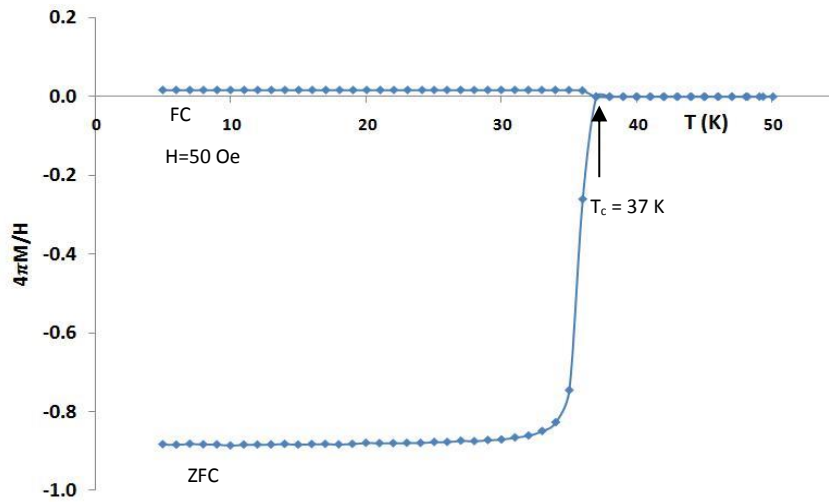
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχ. 5.7 Καμπύλες μαγνητικής επιδεκτικότητας σε σταθερό πεδίο συνεχούς ρεύματος των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με (α) μία, (β) δύο, (γ) τρεις διελάσεις και (δ) με εκρηκτική συμπίεση.

#### 5.B.4 Υπολογισμός της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος

Η εξάρτηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος  $J_c$  του  $MgB_2$  από το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο υπολογίστηκε από τις καταγεγραμμένες μετρήσεις του μαγνητομέτρου SQUID, από όπου προέκυψαν οι καμπύλες μαγνήτισης του υλικού σε διάφορες θερμοκρασίες σε συνάρτηση με το πεδίο όπως φαίνεται στα Σχ. 5.6 (α - δ). Για τον υπολογισμό του  $J_c$  χρησιμοποιείται η συνολική μη αναστρέψιμη μαγνητική ροπή η οποία είναι:

$$M_{irr} = \frac{M_{tot}^{desc} - M_{tot}^{asc}}{2} \quad (5.1)$$

από την (5.1) προκύπτει ότι:

$$M_{irr} = \frac{-M_{irr}^{asc} + M_{rev}^{asc} - M_{irr}^{desc} - M_{rev}^{desc}}{2} = -M_{irr}^{asc} \quad (5.2)$$

ενώ η αναστρέψιμη μαγνητική ροπή είναι ίση με:

$$M_{rev} = \frac{M_{tot}^{asc} + M_{tot}^{desc}}{2} \quad (5.3)$$



η οποία βέβαια είναι σαφώς μικρότερη σε μέγεθος από τη μη αναστρέψιμη μαγνητική ροπή  $M_{irr}$  και επομένως μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Στις παραπάνω εξισώσεις τα  $M_{rev}^{asc}$ ,  $M_{rev}^{desc}$ ,  $M_{irr}^{asc}$ ,  $M_{irr}^{desc}$ ,  $M_{tot}^{asc}$ ,  $M_{tot}^{desc}$  είναι η αναστρέψιμη, μη αναστρέψιμη και συνολική μαγνητική ροπή του αναρριχώμενου και του βυθιζόμενου κλάδου του μαγνητικού βρόγχου υστέρησης αντίστοιχα. Σύμφωνα με το μοντέλο κρίσιμης κατάστασης του [5.10], η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος μιας ορθογώνιας ράβδου πάχους  $D$  για πεδίο  $H \geq H^*$  είναι:

$$J_c = \frac{40\Delta M}{D} \quad (5.4)$$

με 
$$H^* = \frac{\pi J_c D}{5} \quad (5.5)$$

ενώ στην περίπτωση κυλίνδρου ακτίνας  $R$ , η κρίσιμη πυκνότητα για πεδίο  $H > H^*$  υπολογίζεται ως εξής:

$$J_c = \frac{30\Delta M}{R} \quad (5.6)$$

όπου 
$$-4\pi\Delta M = \frac{H^*}{3} \quad (5.7)$$

και 
$$H^* = \frac{4\pi J_c R}{10} \quad (5.8)$$

Οι διαστάσεις και η γεωμετρία των δειγμάτων του  $MgB_2$  χωρίς το μεταλλικό περίβλημα φαίνονται στα Σχ. 5.5 (α-δ), από όπου προκύπτει ότι όλα τα δείγματα είναι κατά προσέγγιση κυλινδρικής διατομής με διαμέτρους μεταξύ 3 και 7 mm. Επομένως, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (5.6) και τις αντίστοιχες καμπύλες μαγνήτισης του υλικού, είναι δυνατόν να υπολογιστεί η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του μαγνητικού πεδίου για όλα τα δείγματα. Πρέπει να σημειωθεί ότι το  $\Delta M$  αντιστοιχεί στο πλάτος της καμπύλης μαγνήτισης  $M - H$  με μονάδες μέτρησης  $\text{emu/cm}^3$ .

Οι μετρήσεις τις κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος όλων των δειγμάτων παρίστανται γραφικά στα Σχ. 5.8 (α-δ), ενώ συγκεντρωτικά αποτελέσματα  $J_c$  για διάφορες συνθήκες πεδίου και θερμοκρασίας φαίνονται στον Πίνακα 5.1. Όπως παρατηρείται στον πίνακα, η υψηλότερη καταγεγραμμένη τιμή κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος είναι

$4.6 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  σε πεδίο 3.2 T και θερμοκρασία 5 K η οποία αντιστοιχεί στο δείγμα που παρασκευάστηκε με εκρηκτική συμπίεση, βλ. Σχ. 5.8 (δ). Για πεδία όμως μικρότερα των 3 T ο υπολογισμός του  $J_c$  δεν είναι ακριβής λόγω των μεγάλων διακυμάνσεων που παρουσιάζουν οι καμπύλες μαγνήτισης του υλικού οι οποίες οφείλονται στην επίδραση του φαινομένου της “χιονοστιβάδας” (avalanche effect) όπως φαίνεται στο Σχ. 5.6 (δ). Είναι προφανές παρατηρώντας τα Σχ. 5.6 (δ) και 5.8 (δ), ότι οι μεγάλες μεταβολές της μαγνητικής ροπής αντικατοπτρίζονται και στις αντίστοιχες καμπύλες της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος. Κάτω από τους 15 K και για πεδία έως 5 T, η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος ξεπερνά τα  $10^5 \text{ A/cm}^2$ , γεγονός που σημαίνει ότι το υλικό παρουσιάζει έντονα χαρακτηριστικά αγκύρωσης των μαγνητικών στροβίλων. Σε θερμοκρασίες άνω των 25 K η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος μειώνεται δραματικά στα  $3.8 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$  σε μαγνητικό πεδίο 3.6 T.

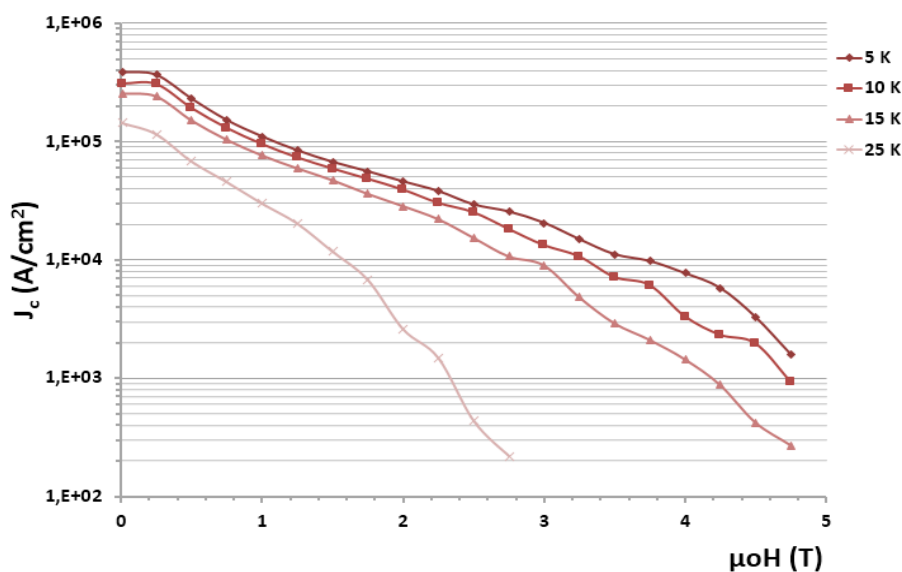
Οι βελτιωμένες υπεραγώγιμες ιδιότητες που παρατηρούνται, οφείλονται κυρίως στον τρόπο κατεργασίας του υλικού. Η συμπίεση της υπεραγώγιμης σκόνης σε πολύ υψηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης και εν συνεχεία η θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες έχει σαν αποτέλεσμα τη βελτίωση των δεσμών μεταξύ των κόκκων του υλικού, γεγονός που οδηγεί σε αύξηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος που μπορεί να διαρρέει τον υπεραγωγό. Επιπροσθέτως, η ύπαρξη στοιχείων όπως το MgO με τη μορφή νάνο-εγκλεισμάτων, βελτιώνει την απόδοση του υπεραγωγού σε μέσα και υψηλά πεδία όπως φαίνεται και από τις καμπύλες, διότι λειτουργούν σαν κέντρα αγκύρωσης των μαγνητικών στροβίλων. Οι ατέλειες παρόλα αυτά σε χαμηλά πεδία λειτουργούν τις περισσότερες φορές αρνητικά, προκαλώντας την απαξίωση του υπεραγωγού καταλαμβάνοντας μέρος της ενεργής υπεραγώγιμης περιοχής του υλικού [5.11 – 5.13].

Ενδεικτικές τιμές τις κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος του δείγματος που υπέστη μία διέλαση είναι  $1.1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  σε πεδίο 1 T και θερμοκρασία 5 K καθώς και  $2.0 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  σε υψηλότερο πεδίο 3 T και θερμοκρασία 5 K. Όπως ήταν αναμενόμενο, σε υψηλότερες θερμοκρασίες η απόδοση του υπεραγωγού μειώνεται δραματικά και η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος μόλις που φτάνει τα  $4.3 \times 10^2 \text{ A/cm}^2$  σε πεδίο 2.5 T και θερμοκρασία 25 K.

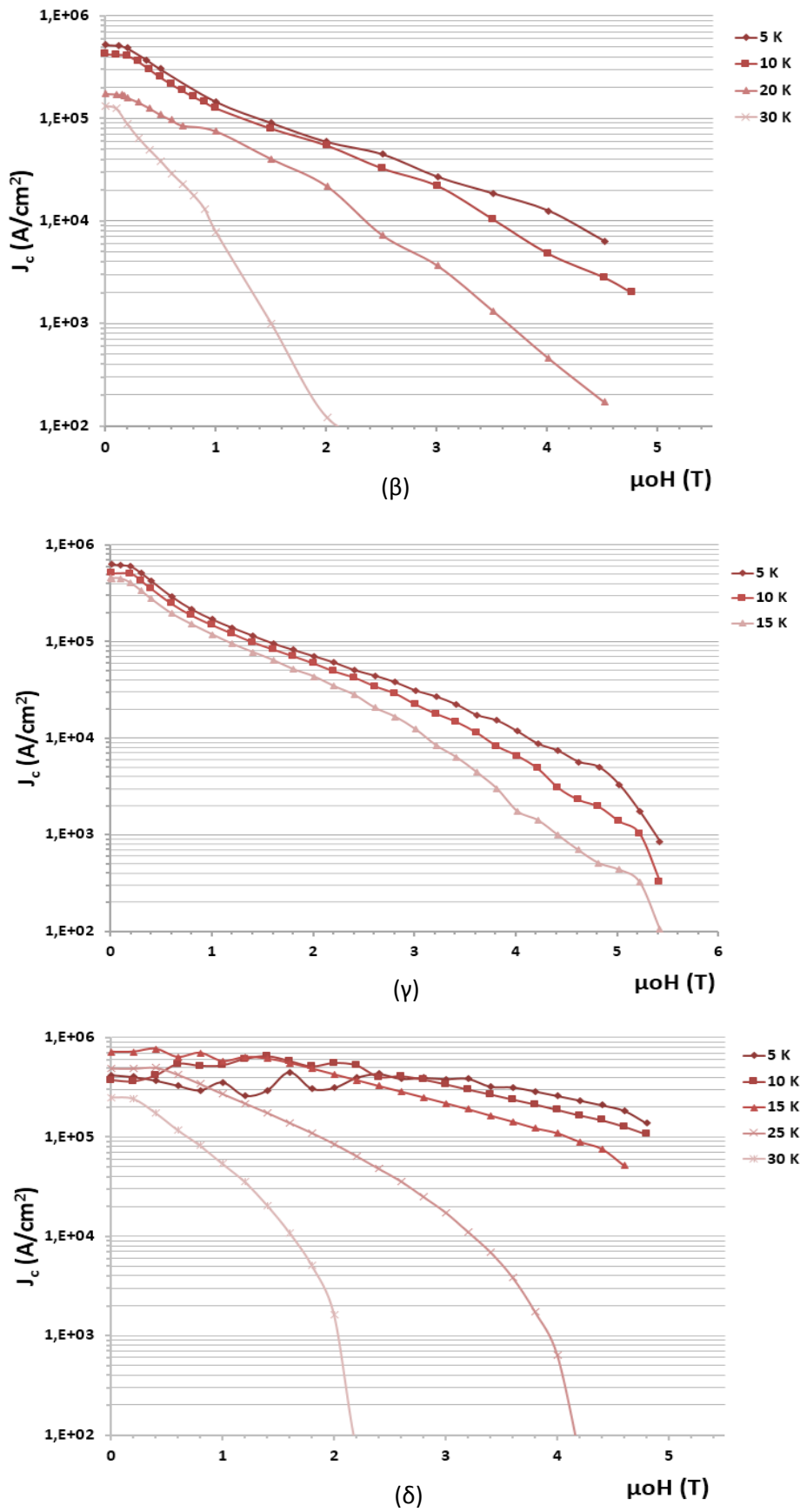
Μπορεί να θεωρηθεί γενικά ότι σε υψηλότερα επίπεδα συμπίεσης των κόκκων, η μεταξύ τους συνεκτικότητα βελτιώνεται σημαντικά με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται ενίσχυση των υπεραγώγιμων ιδιοτήτων του υλικού, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από μελέτες που έχουν γίνει σε δείγματα  $\text{MgB}_2$  με παραμένουσα παραμόρφωση τα

οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερα αυξημένο άνω κρίσιμο πεδίο το οποίο μεταφράζεται σε βελτιωμένη κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος σε υψηλά πεδία [5.3 – 5.6, 5.14]. Η θεώρηση αυτή αποδείχθηκε και στην πράξη αφού το δείγμα που υπέστη δύο διελάσεις εμφάνισε κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος που άγγιξε τα  $1.2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$  σε μαγνητικό πεδίο 1 T και θερμοκρασία 5 K, ενώ παρατηρήθηκε πτώση του  $J_c$  σε πεδίο 2.5 T και θερμοκρασία 20 K φτάνοντας τα  $7.3 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ . Μεταξύ των δειγμάτων της διέλασης, εκείνο που παρασκευάστηκε με τρεις διελάσεις παρουσιάζει τα πιο ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά, αφού διατηρεί την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος πάνω από  $10^4 \text{ A/cm}^2$  σε πεδία που ξεπερνούν τα 3 T, ενώ η θερμοκρασία βρίσκεται πάνω από τους 15 K, απόδοση που θεωρείται ικανοποιητική για δείγματα  $\text{MgB}_2$  που δεν έχουν υποστεί θερμική κατεργασία.

Με γνώμονα το γεγονός ότι οι παραμένουσες παραμορφώσεις / στρεβλώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος που προέρχονται από την κατεργασία που υφίσταται το υλικό, επιδρούν γενικά θετικά στην απόδοση του υπεραγωγού όσον αφορά την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος, ενώ κατά κανόνα υπεισέρχεται και μια σχετική πτώση στην κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης, η θερμική κατεργασία μετά τη διέλαση μπορεί να θεωρηθεί σαν μια βελτίωση του υπεραγωγού η οποία οδηγεί σε ανακρυστάλλωση του υλικού ενισχύοντας έτσι τη συνεκτικότητα και κατά συνέπεια την ποιότητα του δεσμού των κόκκων. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται ιδιαίτερα υψηλές τιμές κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος.



(α)



Σχ. 5.8 Εξάρτηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος από το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο των δειγμάτων MgB<sub>2</sub> που παρασκευάστηκαν με διάλαση (α) ενός, (β) δύο (γ) τριών πάσων και (δ) με εκρηκτική συμπίεση

Δείγμα	Μαγνητικό πεδίο $B$ (T)	Θερμοκρασία $T$ (K)	Κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος $J_c$ (A/cm <sup>2</sup> )
1 <sup>η</sup> Διέλαση	1	5	$1.1 \times 10^5$
	3	5	$2.0 \times 10^4$
	2.5	25	$4.3 \times 10^2$
2 <sup>η</sup> Διέλαση	1	5	$1.2 \times 10^5$
	3	5	$2.7 \times 10^4$
	2.5	20	$7.3 \times 10^3$
3 <sup>η</sup> Διέλαση	1	5	$1.5 \times 10^5$
	3	5	$3.1 \times 10^4$
	2.6	15	$2.0 \times 10^4$
Εκρηκτική συμπίεση	3.2	5	$3.8 \times 10^5$
	3	15	$2.5 \times 10^5$
	2	30	$1.6 \times 10^3$

Πίνακας 5.1 Μετρήσεις της κρίσιμης πυκνότητα ρεύματος των δειγμάτων της διέλασης και της εκρηκτικής διαμόρφωσης

### 5.B.5 Υπολογισμός της δύναμης αγκύρωσης

Η εξάρτηση της δύναμης αγκύρωσης από το εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο μπορεί να υπολογιστεί από τις μετρήσεις μαγνήτισης και την κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος εφαρμόζοντας το μοντέλο κρίσιμης κατάστασης του Bean. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η μαγνητική επαγωγή υπολογίζεται ως ακολούθως:

$$B = \frac{\int H dv}{\int dv} \quad (5.9)$$

και 
$$4\pi M = B - H \quad (5.10)$$

εφαρμόζοντας μονάδες SI στην παραπάνω εξίσωση η μαγνητική επαγωγή είναι ίση με:

$$B = \mu_0(M + H) \quad (5.11)$$

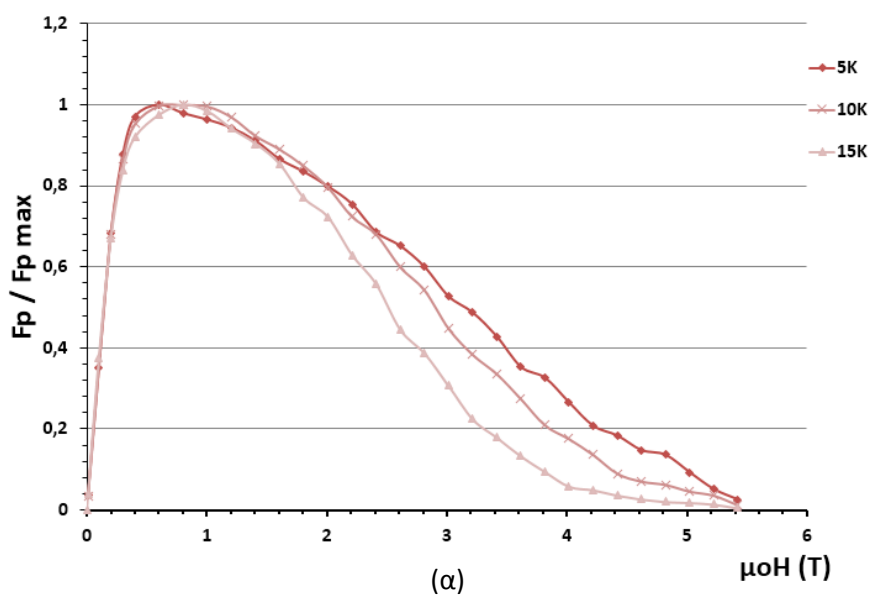
όπου  $\mu_0$  είναι η μαγνητική διαπερατότητα στο κενό. Η πυκνότητα της δύναμης αγκύρωσης  $f_p$  περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

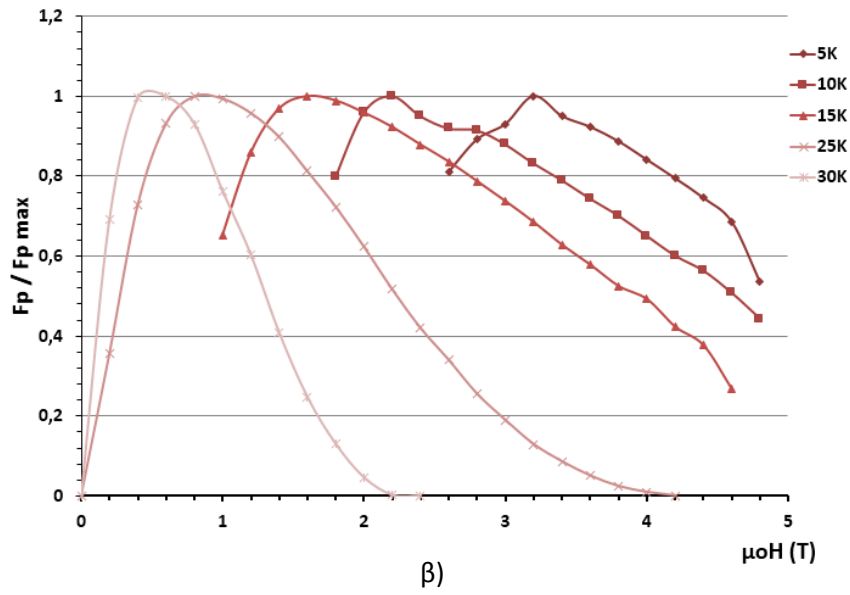
$$f_p = \vec{B} \times \vec{J}_c \quad (5.12)$$

Από όπου προκύπτει ότι:

$$f_p = \mu_0(M + H)J_c \quad (5.13)$$

Οι πυκνότητα της δύναμης αγκύρωσης των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με εκρηκτική διαμόρφωση και με διέλαση φαίνονται στα Σχ. 5.9 (α, β). Όπως προκύπτει από τις καμπύλες του δείγματος της εκρηκτικής διαμόρφωσης, βλ. Σχ. 5.9 (β), η μετατόπιση των κορυφών προς υψηλότερα πεδία υποδηλώνει αυξημένη κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος σε σχέση με το δείγμα που παρασκευάστηκε με διέλαση, βλ. Σχ. 5.9 (α), το οποίο παρουσιάζει μέγιστο λόγο  $f_p/f_{max}$  σε πεδίο μικρότερο του 1 T. Από την μορφή των καμπυλών προκύπτει ότι ο μηχανισμός αγκύρωσης στην περίπτωση του δείγματος της διέλασης είναι τα όρια των κόκκων. Στην περίπτωση του δείγματος της εκρηκτικής διαμόρφωσης, η διεύρυνση των καμπυλών και η μετατόπιση προς την κατεύθυνση υψηλότερων πεδίων των κορυφών του λόγου της πυκνότητας της δύναμης αγκύρωσης, υποδηλώνει την ύπαρξη επιπρόσθετων κέντρων αγκύρωσης με τη μορφή νάνο-εγκλεισμάτων MgO ή / και λόγω της μεταβολής της παραμέτρου τάξης, με βάση τα οποία εξηγείται η εμφάνιση υψηλής δύναμης αγκύρωσης σε υψηλά πεδία, όπως αναφέρεται και στην ερευνητική δουλειά των Cooley, Eom και Tarantini [5.12, 5.13, 5.15].





Σχ. 5.9 Η πυκνότητα της δύναμη αγκύρωσης σε συνάρτηση με το εφαρμοζόμενο πεδίο (α) του δείγματος που υπέστη 3 διελάσεις και (β) του δείγματος της εκρηκτικής συμπίεσης

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [5.1] J. Petrou, E. Hristoforou, D. Stamopoulos and A. Valasiadis, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 161, pp. 33, 2005.
- [5.2] S. K. Chen, , X. Xu, J. H. Kim, S. X. Dou and J. L. MacManus-Driscoll, *Superconductor Science and Technology*, vol.22, 125005, 2009.
- [5.3] J. H. Kim, S. Oh, X. Xu, J. Joo, M. Rindfleisch, M. Tomsic, and S. X. Dou, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, pp. 7477, 2009.
- [5.4] J. H. Kim, S. X. Dou, Sangjun Oh, M. Jerčinović, E. Babić, T. Nakane, and H. Kumakura, *Journal of Applied Physics*, vol. 104, 063911, 2008.
- [5.5] X. Z. Liao, A. Serquis, Y. T. Zhu, L. Civale, D. L. Hammon, D. E. Peterson, F. M. Mueller, V. F. Nesterenko and Y. Gu, *Superconductor Science and Technology*, vol. 16, pp. 799, 2003.
- [5.6] A. Serquis, Y. T. Zhu, E. J. Peterson, J. Y. Coulter, D. E. Peterson, and F. M. Mueller, *Applied Physics Letters*, vol. 79, pp. 4399, 2001.
- [5.7] J. H. Kim, S. X. Dou, D. Q. Shi, M. Rindfleisch and M. Tomsic, *Superconductor Science and Technology*, vol. 10, pp. 1026, 2007.
- [5.8] M. Vignolo, G. Romano, A. Malagoli, V. Braccini, M. Tropeano, E. Bellingeri, C. Fanciulli, C. Bernini, V. Honkimaki, M. Putti, C. Ferdeghini, *IEEE Transactions on applied superconductivity*, vol. 19, pp. 2718, 2009.
- [5.9] Y. Takano, H. Takeya, H. Fujii, H. Kumakura, T. Hatano, K. Togano, H. Kito, and H. Ihara, *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 2914, 2001.
- [5.10] C. P. Bean, *Reviews of Modern Physics*, vol. 36, pp. 31, 1964.
- [5.11] P. Kováč, I. Hušek, T. Melišek, J. C. Grivel, W. Pachla, V. Štrbík, R. Diduszko, J. Homeyer and N. H. Andersen, *Superconductor Science and Technology*, vol. 17, pp. L41, 2004.
- [5.12] L. Cooley, S. Xueyan and D. Larbalestier, *Transactions on applied superconductivity*, vol. 13, pp. 3280, 2003.
- [5.13] C. B. Eom, M. K. Lee, J. H. Choi, L. J. Belenky, X. Song, L. D. Cooley, M. T. Naus, S. Patnaik, J. Jiang, M. Rikel, A. Polyanskii, A. Gurevich, X. Y. Cai, S. D. Bu, S. E. Babcock, E. E. Hellstrom, D. C. Larbalestier, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, T. He, J. S. Slusky, K. Inumaru, M. K. Haas & R. J. Cava, *Nature*, vol. 411, pp. 558, 2001.



[5.14] S. K. Chen, X. Xu, J. H. Kim, S. X. Dou and J. L. MacManus-Driscoll, *Superconductor Science and Technology*, vol. 22, 12500, 2009.

[5.15] C. Tarantini, H. U. Aebersold, C. Bernini, V. Braccini, C. Ferdeghini, U. Gambardella, E. Lehmann, P. Manfrinetti, A. Palenzona, I. Pallecchi, M. Vignolo, M. Putti, *Physica C*, vol. 463-465, pp. 211, 2007.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ SUPERCONDUCTING MAGNETIC ENERGY STORAGE SYSTEM (SMES) ΜΕ ΥΠΕΡΑΓΩΓΙΜΟ ΠΗΝΙΟ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΟ ΑΠΟ $MgB_2$

### 6.Α Συσκευές αποθήκευσης ενέργειας SMES

Τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας (Superconducting Magnetic Energy Storage systems SMES) αποτελούν σήμερα μια πολύ βασική εφαρμογή των υπεραγωγών, λόγω της αυξημένης απόδοσης τους, του σύντομου χρόνου φόρτισης και αποφόρτισης καθώς και των υψηλών ποιοτικών χαρακτηριστικών ενέργειας που προσφέρουν [6.1 - 6.7]. Με τη χρήση των συσκευών SMES, υπάρχει η δυνατότητα άμεσης διάθεσης ενέργειας στο δίκτυο, η οποία επιτυγχάνεται με την αποφόρτιση του υπεραγωγίμου πηνίου τους. Σε περιπτώσεις που οι απαιτήσεις για ενέργεια είναι μεγάλες, οι διατάξεις SMES μπορούν να καλύψουν τις εκάστοτε ανάγκες, για μικρό σχετικά χρονικό διάστημα, το οποίο εξαρτάται κάθε φορά από τη μέγιστη απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια. Μια ξαφνική πτώση τάσεως σε ένα σύστημα ηλεκτρικής ενέργειας μπορεί να καταστρέψει τα επί μέρους τμήματα που είναι ευαίσθητα στις απότομες αυτές μεταβολές. Για την προστασία των εν λόγω συστημάτων, συχνά χρησιμοποιούνται διατάξεις SMES οι οποίες συνδέονται στο κύκλωμα ελέγχου των ηλεκτρονικών ισχύος του συστήματος και όταν απαιτηθεί, απελευθερώνουν σε μερικά μόνο ms την αποθηκευμένη στο υπεραγωγίμο πηνίο τους ηλεκτρική ενέργεια, ανακτώντας με αυτό τον τρόπο την τάση του κυκλώματος, ενώ ταυτόχρονα διαθέτουν και υψηλή αποδοτικότητα κύκλου λειτουργίας. Επίσης, παρόλο που δεν διαθέτουν υψηλή πυκνότητα ισχύος (η ισχύς ανά μονάδα επιφάνειας) ή πυκνότητα ρεύματος (η ενέργεια που αποθηκεύεται σε ένα σύστημα ανά μονάδα όγκου), οι συσκευές SMES προσφέρουν καλή ισορροπία μεταξύ των δύο κάτι το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για εφαρμογές όπως τα ηλεκτρονικά συστήματα αεροσκαφών.

Συγκρινόμενα με άλλες συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, οι απώλειες των διατάξεων SMES θεωρούνται ότι είναι από τις χαμηλότερες, διότι η ενέργεια καταναλώνεται μόνο στον εναλλάκτη του συστήματος, με αποτέλεσμα η απόδοση του να φτάνει έως και 95%. Επιπροσθέτως, σε αντίθεση με τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, οι διατάξεις SMES έχουν τη δυνατότητα απεριόριστου αριθμού φορτίσεων και αποφορτίσεων χωρίς να λαμβάνει χώρα απαξίωση του συστήματος από τη μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική και αντιστρόφως και με αυτό τον τρόπο δεν

υπόκεινται σε μείωση της απόδοσης τους καθ' όλη τη διάρκεια ζωής τους. Η αξιοπιστία των συστημάτων SMES είναι επίσης ιδιαίτερα υψηλή, δεδομένου ότι δεν υπάρχουν κινούμενα μηχανικά μέρη στα οποία θα μπορούσε να προκληθεί βλάβη από φθορά και κατ' επέκταση από αστοχία υλικού.

Πρόσφατα έγιναν εμπορικά διαθέσιμα υπεραγώγιμα καλώδια και ταινίες υψηλών θερμοκρασιών δευτέρης γενιάς (2G) σε μεγάλα μήκη, με αποτέλεσμα να θεωρείται πλέον σχετικά εύκολη η κατασκευή του σωληνοειδούς των συσκευών SMES με αυτού του τύπου τους υπεραγωγούς. Για τον σωστό όμως σχεδιασμό και την κατασκευή της συσκευής, πρέπει να είναι διαθέσιμες πληροφορίες που σχετίζονται με την κατανομή του μαγνητικού πεδίου καθώς και με το κρίσιμο ρεύμα που διαρρέει το υπεραγώγιμο πηνίο κατά τη λειτουργία του. Επίσης, οι μέγιστες επιτρεπόμενες τάσεις που αναπτύσσονται στις διατάξεις SMES παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχεδιασμό τους, για αυτό και είναι πρωτεύουσας σημασίας οι μηχανικές ιδιότητες των υπεραγώγιμων καλωδίων ή ταινιών από τα οποία κατασκευάζεται το πηνίο. Σε πολλές περιπτώσεις μάλιστα γίνεται επικάλυψη των υπεραγωγών με χαλύβδινες ταινίες για την ενίσχυση της μηχανικής αντοχής τους.

Η αριθμητική προσομοίωση του σωληνοειδούς των συσκευών SMES, είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού και τον προσδιορισμό της μέγιστης απόδοσης των διατάξεων αυτών. Στην παρούσα εργασία γίνεται αναφορά στη διερεύνηση των ηλεκτρομαγνητικών χαρακτηριστικών μιας συγκεκριμένης διαμόρφωσης του πηνίου το οποίο κατασκευάζεται από το υπεραγώγιμο κεραμικό υλικό  $MgB_2$ , καθώς και μια σύγκριση των προβλέψεων του μοντέλου με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [6.1, 6.3, 6.5, 6.7]. Ο υπεραγωγός  $MgB_2$  ο οποίος παράγεται με τη μέθοδο της εκρηκτικής συμπίεσης, αξιολογήθηκε σχετικά με την καταλληλότητα του για χρήση σε τέτοιου είδους εφαρμογές, ενώ οι υπεραγώγιμες ιδιότητες του υλικού που χρησιμοποιήθηκαν στη μοντελοποίηση έχουν υπολογιστεί πειραματικά και αναφέρονται παραπάνω. Το ηλεκτρομαγνητικό μοντέλο που παρουσιάζεται, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της κατανομής του μαγνητικού πεδίου και της πυκνότητας ρεύματος του πηνίου σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, ενώ γίνεται και μια σύγκριση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τα ευρήματα από τις πειραματικές μετρήσεις.

### 6.B Υπεραγωγίμο σωληνοειδές της συσκευής αποθήκευσης ενέργειας SMES: Μια καινοτομική προσέγγιση

#### 6.B.1 Σχεδιαστική μελέτη

Το αριθμητικό μοντέλο του σωληνοειδούς που παρουσιάζεται, είναι σχεδιασμένο με τέτοιο τρόπο ώστε να ενσωματώνει τα υπεραγωγίμα καλώδια με μεταλλικό περίβλημα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο powder-in-tube [6.8]. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα προϊόντα της εκρηκτικής συμπίεσης από τα προαναφερθέντα πειράματα έχουν γενικά μεγάλη διάμετρο η οποία φτάνει κατά μέσο όρο τα 14 mm, γεγονός που επιφέρει δυσκολίες στην περαιτέρω διαμόρφωση των δειγμάτων και στον τελικό σχηματισμό καλωδίων με σκοπό τη δημιουργία ενός πηνίου κυλινδρικής γεωμετρίας. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητη η μείωση της διαμέτρου των καλωδίου με επιπλέον μορφοποίηση και συγκεκριμένα με χρήση της τεχνικής της έλασης μορφής, με τη βοήθεια της οποίας η τελική διάμετρος των δειγμάτων δεν ξεπερνά τα 0,97 mm. Επιπλέον στοιχεία όσον αφορά τις φυσικές διαστάσεις των καλωδίων, είναι η εσωτερική διάμετρος του πυρήνα που κατασκευάστηκε από  $MgB_2$ , και φτάνει τα 0,71 mm, ενώ η ενεργή υπεραγωγίμη επιφάνεια είναι  $0,4 \text{ mm}^2$ . Τα χαρακτηριστικά αυτά των καλωδίων χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικά στοιχεία για τον σχεδιασμό της αριθμητικής προσομοίωσης του σωληνοειδούς, που εκτός των άλλων αποτελείται από έναν πυρήνα διαμέτρου 150 mm, ο οποίος έχει ύψος 150 mm, ενώ το τύλιγμα του πηνίου διαθέτει τέσσερις σπείρες κατασκευασμένες από κυλινδρικά καλώδια υπεραγωγού  $MgB_2$  με είκοσι τέσσερις περιστροφές στην κάθε σπείρα και ενεργή επιφάνεια  $44,72 \text{ mm}^2$ .

#### 6.B.2 Αριθμητική προσομοίωση του σωληνοειδούς της συσκευής SMES

Ο κώδικας πεπερασμένων στοιχείων “Finite Element Method Magnetics” (FEMM) χρησιμοποιήθηκε για τη μοντελοποίηση του υπεραγωγίμου πηνίου της διάταξης SMES σε δύο διαστάσεις, ενώ για την επίλυση του προβλήματος το μοντέλο θεωρήθηκε αξονοσυμμετρικό χρησιμοποιώντας το  $\frac{1}{4}$  της συνολικής κατασκευής για την εξοικονόμηση υπολογιστικού χρόνου. Οι υπολογισμοί βασίστηκαν στην παραδοχή ότι η πυκνότητα ρεύματος διανέμεται σε ολόκληρη τη διατομή της κάθε σπείρας και με αυτό τον τρόπο πραγματοποιήθηκε μια μελέτη με σκοπό τον προσδιορισμό της κατανομής του μαγνητικού πεδίου και της πυκνότητας ρεύματος του εν λειτουργία πηνίου σε διάφορες θερμοκρασιακές συνθήκες. Αναφορικά με τον

τρόπο επίλυσης του προβλήματος από τον κώδικα FEMM, πρέπει να σημειωθεί ότι το μαγνητικό πεδίο  $B$  υπολογίζεται από τις εξισώσεις του Maxwell ως ακολούθως:

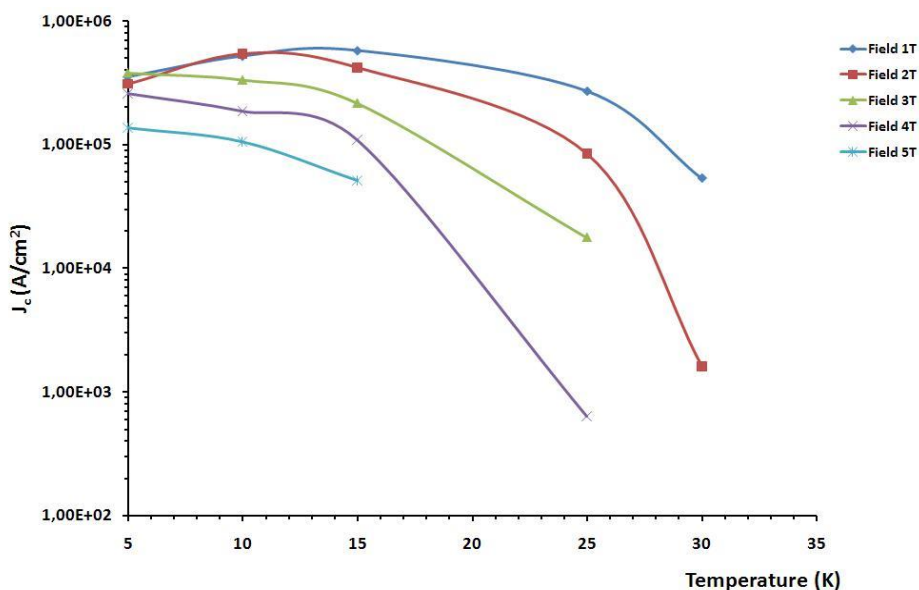
$$\nabla \cdot B = 0 \quad (6.1)$$

ενώ στα προβλήματα που σχετίζονται με τη ροή του ρεύματος χρησιμοποιείται η σχέση:

$$-(\sigma + j\omega\varepsilon)\nabla^2 V = 0 \quad (6.2)$$

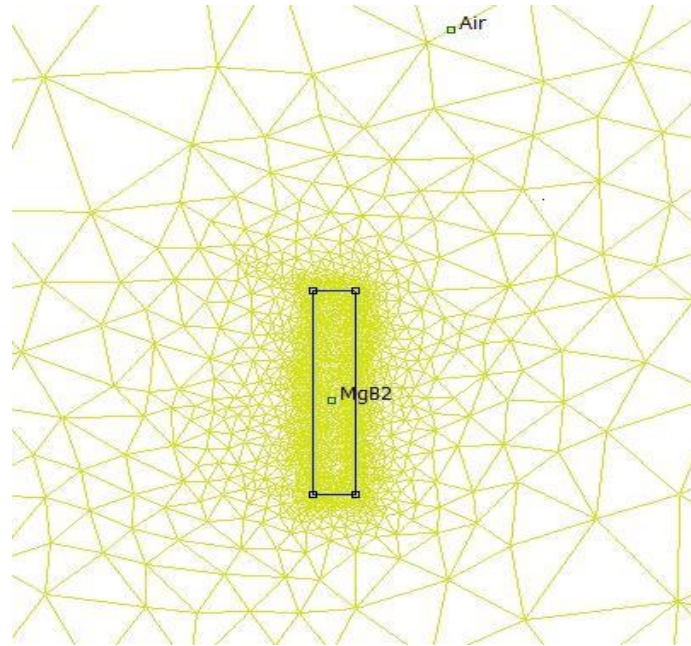
όπου  $\sigma$ ,  $\omega$ ,  $\varepsilon$  και  $V$  είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα, η συχνότητα, η διηλεκτρική σταθερά και το ηλεκτρικό δυναμικό αντίστοιχα.

Προκειμένου να πραγματοποιηθεί η μελέτη της ηλεκτρομαγνητικής συμπεριφοράς του σωληνοειδούς και κατ' επέκταση να προσδιοριστεί η απόδοση του συστήματος αποθήκευσης ενέργειας SMES, απαιτούνται στοιχεία που σχετίζονται με την εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος του υπεραγωγού από το εξωτερικά επιβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο και τη θερμοκρασία, τα οποία ορίζονται ως αρχικά δεδομένα στην αριθμητική προσομοίωση. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκαν οι χαρακτηριστικές καμπύλες της πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με το πεδίο για μετρήσεις έως και τα 5 T, όπως παρίστανται γραφικά στο Σχ. 5.8 (δ) καθώς και η μεταβολή του  $J_c$  με τη θερμοκρασία για διάφορες τιμές πεδίου όπως φαίνεται στο Σχ. 6.1. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος μειώνεται δραστικά με την άνοδο της θερμοκρασίας, ενώ κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης, η μέγιστη τιμή του  $J_c$  δεν ξεπερνά τα  $10^3 \text{ A/cm}^2$ . Για θερμοκρασίες κάτω από 10 K και σε αναλογία με τις αντίστοιχες καμπύλες του Σχ. 5.8 (δ), τα αποτελέσματα παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις σε αυτές τις συνθήκες, προφανώς εξ' αιτίας του φαινομένου της "χιονοστιβάδας" που οδηγεί τον υπεραγωγό σε ασταθή κατάσταση όπως αναλυτικά αναφέρθηκε παραπάνω.



Σχ. 6.1 Εξάρτηση της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος από τη θερμοκρασία για διάφορες τιμές του πεδίου

Μετά από τον προσδιορισμό των αρχικών δεδομένων της προσομοίωσης από τις καμπύλες των Σχ. 5.8 (δ) και 6.1, τον καθορισμό των οριακών συνθηκών, των χαρακτηριστικών του πλέγματος και της περιοχής, όπως επίσης και των φυσικών και υπεραγωγικών ιδιοτήτων του υπό διερεύνηση υπεραγωγικού υλικού, κατασκευάστηκε το δισδιάστατο μοντέλο πεπερασμένων στοιχείων με χρήση του κώδικα FEMM, το οποίο αποτελείται από 46486 κόμβους και 92504 τριγωνικά στοιχεία. Στο Σχ. 6.2 φαίνεται η γραφική απεικόνιση του πλέγματος του υπεραγωγικού σωληνοειδούς μαζί με τα περιβάλλοντα στοιχεία του και όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η πυκνότητα του πλέγματος μεταβάλλεται ανάλογα με την ακρίβεια της λύσης που απαιτείται. Συγκεκριμένα, το πλέγμα επιλέχθηκε να είναι πιο πυκνό στην περιοχή που βρίσκεται το πηνίο με σκοπό την αύξηση της ακρίβειας αριθμητικής λύσης στα σημεία ενδιαφέροντος, διότι είναι σημαντικό ο σχεδιασμός του πλέγματος να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να ελαχιστοποιούνται τα σφάλματα στις περιοχές όπου απαιτείται υψηλή ανάλυση.



Σχ. 6.2 Πλέγμα της προσομοίωσης του υπεραγωγίμου σωληνοειδούς της συσκευής SMES

### 6.B.3 Κατανομές μαγνητικού πεδίου και πυκνότητας ρεύματος του σωληνοειδούς

Ενδεικτικά αποτελέσματα από την προσομοίωση που αφορούν τις κατανομές της πυκνότητας ρεύματος και του μαγνητικού πεδίου του υπεραγωγίμου πηνίου παρουσιάζονται στα Σχ. 6.3 και 6.4 αντίστοιχα. Για λόγους σύγκρισης, η αριθμητική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε δυο θερμοκρασίες και συγκεκριμένα στους 15 K και στους 30 K, με σκοπό τον προσδιορισμό της μεταβολής στην απόδοση του πηνίου που επιφέρουν οι διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας. Είναι προφανές ότι με τη μείωση της θερμοκρασίας αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος που δύναται να μεταφέρει ο υπεραγωγός και κατά συνέπεια ο ρυθμός με τον οποίο μπορεί να πραγματοποιηθεί η αποθήκευση και η έκλυση ενέργειας από το σωληνοειδές.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 6.3 (α), η μέγιστη τιμή του μαγνητικού πεδίου  $B$  εντοπίζεται κυρίως στα άκρα του πηνίου φθάνοντας τα 1,22 T σε θερμοκρασία 15 K. Συγκρίσιμες τιμές πεδίου μπορούν επίσης να παρατηρηθούν στο κεντρικό τμήμα του σωληνοειδούς, σε αυτήν όμως την περίπτωση, το  $B$  δεν ξεπερνά τα 0,9 T στις ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες. Οι αντίστοιχες προβλέψεις του μοντέλου που σχετίζονται με την πυκνότητα ρεύματος η οποία είναι χαρακτηριστική του εκάστοτε υπεραγωγού φθάνουν τα  $5.34 \times 10^8 \text{ A/m}^2$  όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 6.4 (α). Σε αναλογία με την κατανομή του μαγνητικού πεδίου, η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος  $J$  εντοπίζεται στα

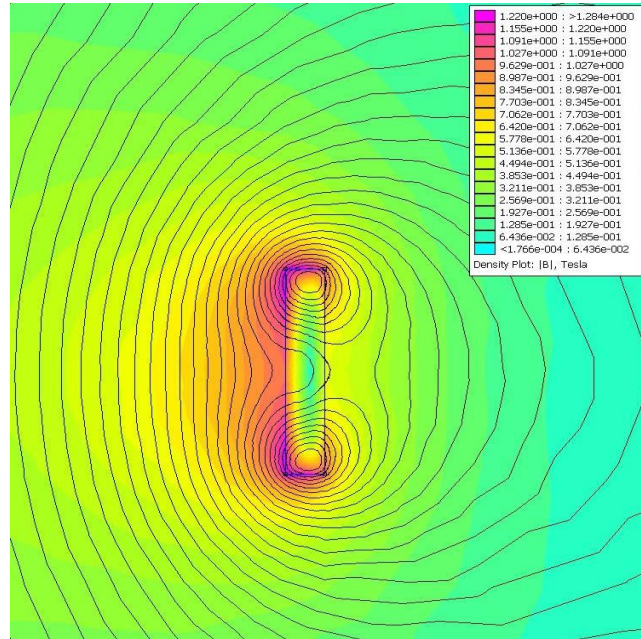
άκρα του πηνίου όντας μεγαλύτερη κοντά στην επιφάνεια των αγωγών και μειωμένη σε μεγαλύτερα βάθη, κάτι το οποίο είναι σε πλήρη συμφωνία με το επιδερμικό φαινόμενο (skin effect) που επιβάλλει η ροή του ρεύματος να πραγματοποιείται κυρίως επιφανειακά του αγωγού.

Η επίλυση του προβλήματος σε υψηλότερη αυτή τη φορά θερμοκρασία (30 K), αποκαλύπτει τη σημαντική διαφοροποίηση που προκαλεί στις ιδιότητες του υπεραγωγού η αλλαγή των συνθηκών, με τη μέγιστη τιμή του  $B$  να μην ξεπερνά σε καμία περίπτωση τα 0,11 T. Από την άλλη, όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, η κατανομή του πεδίου ακολουθεί το ίδιο μοτίβο όπως και στην προηγούμενη αριθμητική λύση που πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 15 K, βλ. Σχ. 6.3 (α, β). Οι προβλέψεις του μοντέλου FEMM σχετικά με την πυκνότητα ρεύματος στους 30 K παρουσιάζονται στο Σχ. 6.4 (β) και η μέγιστη τιμή του  $J$  φαίνεται να αγγίζει τα  $2.6 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>.

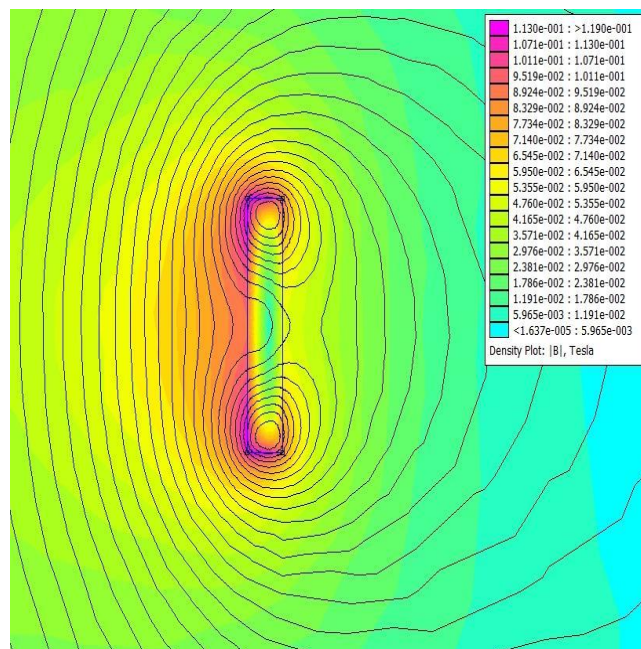
Μπορεί να θεωρηθεί ότι οι σημαντικές μεταβολές που παρατηρούνται στα χαρακτηριστικά του μαγνητικού πεδίου και της πυκνότητας ρεύματος του πηνίου στις δυο διαφορετικές θερμοκρασίες, οφείλονται στην απαξίωση του υπεραγωγού που προκαλείται με την αύξηση της θερμοκρασίας ειδικότερα κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία μετάβασης του υλικού. Αν συγκριθούν οι προβλέψεις του μοντέλου FEMM, όσον αφορά την πυκνότητα ρεύματος του πηνίου, με τις αντίστοιχες τιμές της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος του MgB<sub>2</sub>, παρατηρείται ότι το  $J_c$  που υπολογίστηκε πειραματικά με χρήση του μοντέλου κρίσιμης κατάστασης του Bean, βρίσκεται περίπου μια τάξη μεγέθους υψηλότερα από το  $J$  που προσδιορίστηκε από την αριθμητική προσομοίωση. Αυτό εξηγείται από την ύπαρξη δινορευμάτων που δημιουργούνται εξαιτίας της υψηλής ειδικής αγωγιμότητας  $\sigma$  του υλικού, η οποία στα πλαίσια της αριθμητικής προσομοίωσης και σε συμφωνία με τη σχετική βιβλιογραφία θεωρήθηκε ίση με 304 MS/m [6.1].

Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης που αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι σε συμφωνία με τα ευρήματα της ερευνητικής δουλειάς των Yuan et al. [6.5], οι οποίοι παρουσιάζουν τα στοιχεία λειτουργίας και τη σχεδιαστική μελέτη μιας συσκευής SMES αποτελούμενη από μια σπείρα. Η αριθμητική προσομοίωση τους, προβλέπει τη μέγιστη τιμή του μαγνητικού πεδίου να φθάνει τα 1,5 T, ενώ η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος φαίνεται ότι ξεπερνά τα  $5.34 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>, τιμές που βρίσκονται πολύ κοντά στα χαρακτηριστικά του πεδίου και της πυκνότητας ρεύματος του σωληνοειδούς της παρούσας εργασίας.



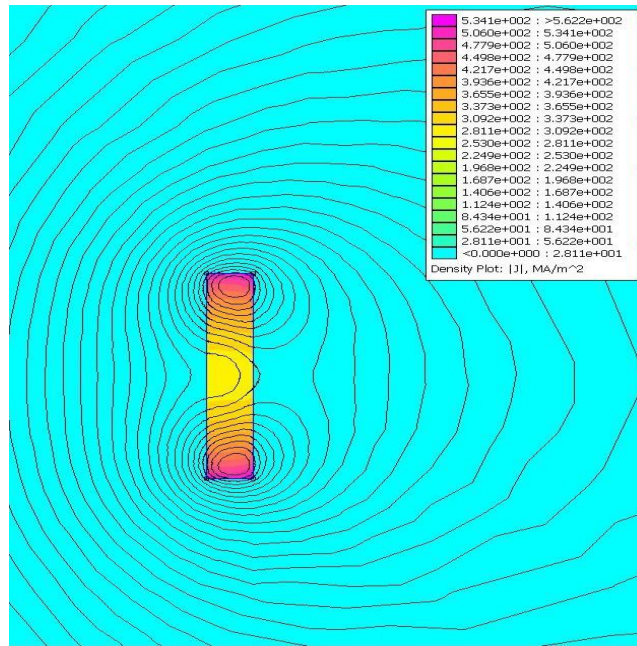


(α)

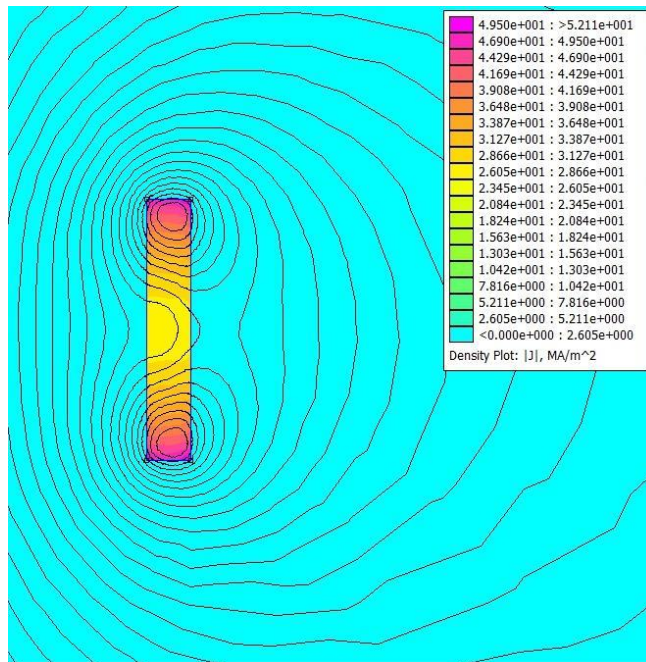


(β)

Σχ. 6.3 Κατανομή του μαγνητικού πεδίου του σωληνοειδούς σε θερμοκρασίες (α) 15K και (β) 30K



(α)



(β)

Σχ. 6.4 Κατανομή της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος του σωληνοειδούς σε θερμοκρασίες (α) 15K και (β) 30K

Συμπερασματικά και με βάση τα τελικά αποτελέσματα της προσομοίωσης, μπορεί να αναφερθεί ότι το MgB<sub>2</sub> είναι ιδανικό για την κατασκευή πηγών συσκευών αποθήκευσης ενέργειας τύπου SMES, διότι παρά τις σχετικά υψηλές απαιτήσεις σε

ψύξη κατά τη διάρκεια λειτουργίας του, η ιδιαίτερα χαμηλή τιμή αγοράς του και η υψηλή πυκνότητα ρεύματος που μπορεί να μεταφέρει, το κάνουν ελκυστικό για αυτού του είδους εφαρμογές.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [6.1] R. Musenich, P. Fabbriatore, S. Farinon, C. Ferdeghini, G. Grasso, M. Greco, A. Malagoli, R. Marabotto, M. Modica, D. Nardelli, A. S. Siri, M. Tassisto, and A. Tumino, *IEEE Transactions of Applied Superconductivity*, vol. 15, pp. 1452, 2005.
- [6.2] Z. Hong, A. M. Campbell, and T. A. Coombs, *Superconductor Science and Technology*, vol. 19, pp. 1246, 2006.
- [6.3] M. Modica, S. Angius, L. Bertora, D. Damiani, M. Marabotto, D. Nardelli, M. Perrella, M. Razeti, and M. Tassisto, Design, *IEEE Transactions of Applied Superconductivity*, vol. 17, pp. 2196, 2007.
- [6.4] A. G. Mamalis, E. Hristoforou, I. D. Theodorakopoulos and T. Prikhna, *Superconductor Science and Technology*, vol. 23, 095011, 2010.
- [6.5] W. Yuan, A. Campbell, and T. Coombs, *Institute of Physics: Conference Series*, vol. 234, 032068, 2010.
- [6.6] A.R. Kim, S. Y. Kim, K. M. Kim, J. G. Kim, S. Kim, M. Park, I. K. Yu, S. Lee, M. H. Sohn, H. J. Kim, J. H. Bae and K. C. Seong, *IEEE Transactions of Applied Superconductivity*, accepted for publication, 2011.
- [6.7] J. M. Rey, M. Bruchon, X. Chaud, F. Debray, T. Lécrevisse, E. Mossang, and P. Tixador, *IEEE Transactions of Applied Superconductivity*, accepted for publication, 2011.
- [6.8] A. Mamalis, E. Hristoforou, D. Manolakos, T. Prikhna, I. Theodorakopoulos and G. Kouzilos, *IEEE Transactions of Applied Superconductivity*, vol. 19, pp. 20, 2009.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ- ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Ο βασικός στόχος της παρούσας ερευνητικής εργασίας ήταν η σύνθεση και η κατεργασία του διβοριδίου του μαγνησίου χρησιμοποιώντας τη μέθοδο “powder in tube” καθώς επίσης και ο προσδιορισμός των υπεραγωγίων ιδιοτήτων του κεραμικού αυτού υλικού. Δεδομένου ότι πολλές φορές είναι ιδιαίτερα δύσκολη η παρατήρηση και η καταγραφή της πειραματικής διαδικασίας, θεωρήθηκε χρήσιμο εκτός της πειραματικής διερεύνησης, να πραγματοποιηθεί και αριθμητική προσομοίωση με κώδικες πεπερασμένων στοιχείων τόσο της εκρηκτικής συμπίεσης όσο και της ηλεκτρομαγνητικής συμπεριφοράς του  $MgB_2$ . Παρακάτω παρουσιάζονται περιληπτικά, τα συμπεράσματα που εξάγονται από κάθε πειραματικό κεφάλαιο της εργασίας.

**7.Α Σύνθεση και μορφοποίηση του υπεραγωγού  $MgB_2$** 

Ο υπεραγωγός  $MgB_2$  παρασκευάστηκε με επιτυχία από λεπτόκοκκες σκόνες / νιφάδες Mg και B και έτοιμη σκόνη  $MgB_2$ , χρησιμοποιώντας τις μεθόδους της εκρηκτικής συμπίεσης και της ψυχρής διέλασης. Η κατεργασία έγινε με χρήση της τεχνικής ex-situ και in-situ “powder-in-tube” όπου τα αρχικά υλικά τοποθετήθηκαν σε χαλύβδινα κυλινδρικά δοχεία με τα οποία πραγματοποιήθηκε η συμπίεση των κόνεων. Στην περίπτωση της εκρηκτικής συμπίεσης, η φόρτιση των δειγμάτων έγινε σε ειδικά σχεδιασμένο θάλαμο ικανό να αντέξει τις υψηλές πιέσεις που παράγονται από την εκτόνωση των εκρηκτικών υλών. Κατά τη διάρκεια της κατεργασίας το υλικό δέχθηκε μεγάλες πλαστικές παραμορφώσεις ενώ ταυτόχρονα έλαβε χώρα και πυροσυσσώματωση των κόκκων από τις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύχθηκαν για πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Μετά από μελέτη των αναλύσεων XRD και των μικρογραφημάτων SEM προέκυψε ότι το προϊόν της εκρηκτικής συμπίεσης είναι ένα διφασικό κυρίως υλικό αποτελούμενο από Mg, B παρατηρήθηκαν όμως και ίχνη  $MgO$ . Για το λόγο αυτό τα δείγματα δέχθηκαν και περαιτέρω κατεργασία, θερμική αυτή τη φορά, με θέρμανση στους 950 °C για αρκετές ώρες, η οποία πραγματοποιήθηκε σε ειδικό θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας Ar, προκειμένου να σχηματισθεί η υπεραγωγίμη φάση  $MgB_2$ . Επιπλέον μετρήσεις XRD μετά τη θερμική κατεργασία έδειξαν ότι τα δείγματα αποτελούνταν πλέον κατά το μεγαλύτερο μέρος τους από το κεραμικό υπεραγωγίμο υλικό  $MgB_2$ , ευνοήθηκε όμως και ο σχηματισμός  $MgO$  κάτι το οποίο συνέβη πιθανότατα λόγω της ύπαρξης μικρής ποσότητας  $O_2$  μέσα

στο θάλαμο των θερμικών κατεργασιών. Το  $MgB_2$  ξεκίνησε να σχηματίζεται στη διεπιφάνεια των φάσεων Mg και B και ο μηχανισμός σύνθεσης του ήταν η διάχυση μακράς διάρκειας. Από τα τελικά αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των φάσεων του υλικού, προκύπτει ότι το μέγεθος των κόκκων των αρχικών κόνεων επηρεάζει τη διάχυση του B μέσα στο Mg και κατά συνέπεια τη διαδικασία της σύνθεσης του  $MgB_2$ .

Όσον αφορά τα δείγματα της διέλασης, η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ex-situ “powder in tube” με αρχικό υλικό την έτοιμη σκόνη  $MgB_2$ . Σε αυτή την περίπτωση το τελικό προϊόν της κατεργασίας ήταν ως αναμενόμενο το  $MgB_2$  το οποίο όμως υπέστη μερική οξείδωση πιθανόν από την έκθεση των αρχικών κόνεων στον ατμοσφαιρικό αέρα. Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM έδειξαν ότι αλλάζει η κοκκομετρία του δείγματος μετά από κάθε πάσο διέλασης, όπως επίσης και το πορώδες του συμπιέσματος το οποίο προφανώς μειώνεται αφού αυξάνει το επίπεδο συμπίεσης του υλικού.

### **7.B Αριθμητική προσομοίωση της μεθόδου της εκρηκτικής συμπίεσης**

Η μέθοδος της εκρηκτικής συμπίεσης προσομοιώθηκε με χρήση του κώδικα πεπερασμένων στοιχείων LS DYNA με σκοπό τη διερεύνηση των συνθηκών της κατεργασίας όπως η πίεση, η θερμοκρασία και οι τάσεις που αναπτύσσονται στο δείγμα κατά τη διάδοση των κρουστικών κυμάτων από το εσωτερικό του. Η αριθμητική προσομοίωση είναι ένα χρήσιμο εργαλείο το οποίο βοηθά στην κατανόηση της επίπτωσης που έχει η μεταβολή των συνθηκών της εκρηκτικής συμπίεσης στην ποιότητα του τελικού προϊόντος της μορφοποίησης.

Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκε ένα τρισδιάστατο μοντέλο της πειραματικής διάταξης και λόγω συμμετρίας η γεωμετρία προσομοιώθηκε στο ένα τέταρτο της συνολικής. Για την ακριβή μοντελοποίηση του εκρηκτικού PETN χρησιμοποιήθηκε η καταστατική εξίσωση Jones-Wilkins-Lee (JWL), ενώ για το μεταλλικό δοχείο κρίθηκε ως καταλληλότερο το μοντέλο πλαστικότητας Steinberg. Τέλος η μελέτη της συμπεριφοράς των κόνεων έγινε με χρήση του Geologic Cap Model. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της αριθμητικής προσομοίωσης, η μέγιστη πίεση που αναπτύσσεται στο δείγμα υπερβαίνει τα  $3.8 \times 10^3$  MPa, ενώ η ελάχιστη πίεση συναντάται στη κεντρική περιοχή του δείγματος με τιμή που φθάνει τα  $1.75 \times 10^3$  MPa. Η θερμοκρασία φαίνεται ότι διατηρείται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα αφού σε καμία περίπτωση δεν ξεπερνά κατά μέσο όρο τους  $310$  °C μόνο στιγμιαία φτάνει τους

350 °C, γεγονός που εξηγεί το λόγο γιατί η θερμική κατεργασία των δειγμάτων ήταν απαραίτητη για το σχηματισμό του  $MgB_2$  μετά την εκρηκτική συμπίεση. Τα επίπεδα πορώδους όλων των συμπίεσμάτων με βάση τα αποτελέσματα της αριθμητικής προσομοίωσης παραμένουν κάτω από το 15%, ενώ το σχήμα και οι διαστάσεις των δειγμάτων συμφωνούν με τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις που ελήφθησαν μετά την κατεργασία.

Όπως συμπεραίνεται από τη μελέτη του μοντέλου, είναι δυνατόν να βελτιστοποιηθεί η κατεργασία με κατάλληλη επιλογή των αρχικών παραμέτρων της προσομοίωσης ούτως ώστε να επιτευχθεί το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα όσον αφορά την ποιότητα του τελικού προϊόντος της κατεργασίας και ταυτόχρονα να κρατηθεί το κόστος σε χαμηλά επίπεδα. Η βελτιστοποίηση του αρχικού μοντέλου της εκρηκτικής συμπίεσης πραγματοποιήθηκε με την επιλογή των αρχικών μεταβλητών οι οποίες είναι η εξωτερική διάμετρος του χαλύβδινου περιβλήματος  $d$ , το μήκος  $L$  και η διάμετρος  $D$  του εκρηκτικού PETN, ενώ τα αντίστοιχα χαρακτηριστικά απόδοσης που θεωρούνται σημαντικά είναι η μέγιστη πίεση  $p_{peak}$ , η μέγιστη κύρια τάση  $s_{max}$ , το πορώδες  $f$ , η ομοιομορφία της ακτίνας του δείγματος  $u$  και η μάζα του εκρηκτικού  $m$ . Ο σχεδιασμός της βελτιστοποίησης ήταν τύπου L9 Taguchi ο οποίος στη συνέχεια επεκτάθηκε σε Full Factorial, ενώ η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μη παραμετρική βελτιστοποίηση Pareto διαστάσεων 2X2 και 3X3. Με την κατάλληλη επιλογή των βαρών σχηματίστηκε η αντικειμενική συνάρτηση και ελήφθησαν τα τελικά αποτελέσματα. Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι η μέγιστη πίεση και το πορώδες τα οποία επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις υπεραγωγίμες ιδιότητες των συμπίεσμάτων, είναι δυνατόν να βελτιστοποιηθούν ανεξάρτητα, μεταβάλλοντας το μήκος και τη διάμετρο του πλαστικού δοχείου που παρασκευάστηκε από PVC και φιλοξενεί το δείγμα και το εκρηκτικό. Μπορεί επίσης να θεωρηθεί ότι η ποιότητα του τελικού προϊόντος εξαρτάται εκτός των άλλων και από την ποσότητα του εκρηκτικού που χρησιμοποιείται στην κατεργασία. Επιπροσθέτως, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στην ακτίνα των συμπίεσμάτων συνεπώς δεν κρίθηκε σκόπιμη η βελτιστοποίηση του συγκεκριμένου μεγέθους. Όσον αφορά το πορώδες των δειγμάτων, σύμφωνα με τις προβλέψεις του μοντέλου μετά τη βελτιστοποίηση, κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα αφού δεν ξεπερνά το 3.8% κάτι το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την απόδοση του υπεραγωγού.

### 7.Γ Μηχανικές μαγνητικές και υπεραγώγιμες ιδιότητες

Μετά το πέρας της εκρηκτικής συμπίεσης εξετάστηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων και συγκεκριμένα η αντοχή σε θλίψη και η σκληρότητα. Οι καμπύλες τάσεων παραμορφώσεων έδειξαν ότι τα δείγματα συμπεριφέρονται με παρόμοιο τρόπο σε συνθήκες μονοαξονικής θλιπτικής φόρτισης με τη μέγιστη τάση να εμφανίζεται σε παραμόρφωση 5%. Από την άλλη η σκληρότητα των δειγμάτων παρουσίασε μεγάλες διακυμάνσεις γεγονός που εξηγείται από την ύπαρξη δύο ξεχωριστών φάσεων στα συμπίεσματα με τελείως διαφορετική σκληρότητα, αφού οι μετρήσεις έλαβαν χώρα πριν τη θερμική κατεργασία.

Οι υπεραγώγιμες ιδιότητες των υλικών μελετήθηκαν ως προς τη μεταβολή της μαγνητικής τους επιδεκτικότητας σε πεδίο εναλλασσομένου ρεύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Από τις μετρήσεις προέκυψε ότι το υλικό που παρασκευάστηκε από σκόνες Mg και B διαθέτει την ικανότητα μετάπτωσης στην υπεραγώγιμη φάση σε θερμοκρασίες 37 – 38 K. Στην περίπτωση όμως του δείγματος όπου τα αρχικά υλικά ήταν νιφάδες Mg και σκόνη B, λόγω της περιορισμένης παρουσίας του  $MgB_2$ , το υλικό παρουσιάζει μια αργή μετάβαση στην υπεραγώγιμη κατάσταση με θερμοκρασία έναρξης τους 37,4 K. Όσον αφορά τα υπόλοιπα δείγματα οι κρίσιμες θερμοκρασίες τους κυμαίνονται σε παρόμοια επίπεδα πάντα όμως ελαφρώς πιο κάτω από την θεωρητική κρίσιμη θερμοκρασία του  $MgB_2$  πιθανόν λόγω της παρουσίας  $MgO$  το οποίο σχηματίστηκε λόγω της έκθεσης των αρχικών υλικών στον αέρα πριν την εκρηκτική συμπίεση και κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας. Το θερμοκρασιακό εύρος κατά το οποίο τα υλικά ολοκληρώνουν τη μετάβαση τους από την κανονική στην υπεραγώγιμη κατάσταση είναι 3 - 4 K για τα δείγματα που κατασκευάστηκαν από σκόνες Mg και B ενώ το αντίστοιχο εύρος για τα δισκία από νιφάδες Mg και σκόνη B υπερβαίνει τους 8 K.

Εκτός από τον προσδιορισμό της κρίσιμης θερμοκρασίας των δειγμάτων εξετάστηκε και η επίδραση των διαφορετικών μεθόδων μορφοποίησης του  $MgB_2$  στις υπεραγώγιμες ιδιότητες του υλικού και συγκεκριμένα στην κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος. Όπως αποδείχθηκε, τα δισκία που παρασκευάστηκαν με εκρηκτική συμπίεση και εν συνεχεία δέχθηκαν θερμική κατεργασία, ήταν εκείνα με την υψηλότερη κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος η οποία έφθασε τα  $4.6 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> σε πεδίο 3.2T και θερμοκρασία 5 K. Αυτό προφανώς εξηγείται από την καλή ποιότητα του δεσμού που δημιουργήθηκε μεταξύ των κόκκων του υλικού μετά τη θερμική κατεργασία γεγονός που εκτός των άλλων βοήθησε να διατηρηθεί το πορώδες σε



χαμηλά επίπεδα. Οι μετρήσεις μαγνήτισης υποδεικνύουν την ύπαρξη μεγάλων μεταβολών στη μαγνητική ροπή ειδικά σε πεδία μικρότερα από 3T, κάτι το οποίο αντικατοπτρίζεται και στις αντίστοιχες μετρήσεις της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος. Τα δείγματα της διέλασης από την άλλη φαίνεται να βελτιώνουν την απόδοση τους με την αύξηση του επιπέδου συμπίεσης, παρόλα αυτά η μέγιστη κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος σε πεδίο 3 T ήταν μια τάξη μεγέθους χαμηλότερη της αντίστοιχης κρίσιμης πυκνότητας του δείγματος της εκρηκτικής συμπίεσης. Επιπροσθέτως το  $J_c$  των δειγμάτων της διέλασης μειώνεται σημαντικά γρηγορότερα με την αύξηση του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου κάτι το οποίο υποδηλώνει μικρή πυκνότητα κέντρων αγκύρωσης μέσα στον υπεραγωγό. Η διερεύνηση των υπεραγωγίων ιδιοτήτων των δειγμάτων ολοκληρώθηκε με τον προσδιορισμό της κρίσιμης θερμοκρασίας τους με χρήση των καμπυλών της μαγνητικής επιδεκτικότητας σε πεδίο συνεχούς ρεύματος καθώς και με τον υπολογισμό της δύναμης αγκύρωσης. Η έναρξη της μετάβασης φαίνεται να λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 1-2 K κάτω από τη θεωρητική κρίσιμη θερμοκρασία του  $MgB_2$ , ενώ η μορφή των καμπυλών της δύναμης αγκύρωσης συναρτήσει του πεδίου δίνει πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό αγκύρωσης των υπεραγωγών. Οι δύο μέθοδοι κατεργασίας που εφαρμόστηκαν προσδίδουν διαφορετικές ιδιότητες στα δείγματα και συγκεκριμένα στην περίπτωση του δείγματος της διέλασης ο μηχανισμός αγκύρωσης των υπεραγωγίων στροβίλων είναι τα όρια των κόκκων, ενώ για το δείγμα της εκρηκτικής συμπίεσης τα κέντρα αγκύρωσης εμφανίζονται λόγω των προσμίξεων και πιθανόν λόγω της μεταβολής της παραμέτρου τάξης.

Συμπερασματικά, εξετάζοντας τα καταγεγραμμένα αποτελέσματα μπορεί να θεωρηθεί ότι οι δεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ των κόκκων παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην κρίσιμη πυκνότητα ρεύματος του  $MgB_2$  ενώ η ύπαρξη νάνο-εγκλεισμάτων  $MgO$  λειτουργεί θετικά αφού βελτιώνει τα χαρακτηριστικά αγκύρωσης του υπεραγωγού.

### 7.Δ Αριθμητική προσομοίωση συστήματος αποθήκευσης ενέργειας SMES

Το  $MgB_2$  επιλέχθηκε σαν υλικό κατασκευής του σωληνοειδούς ενός συστήματος αποθήκευσης ενέργειας SMES, οπότε και έγινε μια διερεύνηση για να διαπιστωθεί η καταλληλότητα του συγκεκριμένου υπεραγωγού για αυτές τις εφαρμογές. Παρά τις σχετικά υψηλές απαιτήσεις του σε ψύξη συγκρινόμενο πάντα με άλλους υπεραγωγούς υψηλών θερμοκρασιών, το  $MgB_2$  θεωρείται κατάλληλο για αυτές τις χρήσεις κυρίως

λόγω της υψηλής πυκνότητας ρεύματος που προσφέρει και της ιδιαίτερα ελκυστικής τιμής του. Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκε ο σχεδιασμός και κατασκευάστηκε ένα δισδιάστατο μοντέλο του υπεραγωγίου πηνίου μιας διάταξης SMES με χρήση του κώδικα πεπερασμένων στοιχείων Finite Element Method Magnetics (FEMM). Με βάση τις προβλέψεις της αριθμητικής προσομοίωσης, τα χαρακτηριστικά της πυκνότητας ρεύματος του πηνίου είναι υποδεέστερα των αντίστοιχων πειραματικών μετρήσεων της κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος του υλικού αφού το  $J$  φθάνει μόλις τα  $5.34 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ , το οποίο δικαιολογείται από την ύπαρξη των παραγόμενων δινορευμάτων. Από την άλλη η μέγιστη τιμή της έντασης του μαγνητικού πεδίου  $B$  δεν ξεπερνά τα 1.22 T, ενώ όπως προκύπτει από τις κατανομές του μαγνητικού πεδίου και της πυκνότητας ρεύματος και για τα δύο προαναφερθέντα μεγέθη οι μέγιστες τιμές εμφανίζονται στα άκρα του υπεραγωγίου σωληνοειδούς.

### 7.Ε Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Η πειραματική εργασία της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι εκτεταμένη, παρόλα αυτά θα μπορούσε να διεξαχθεί επιπλέον έρευνα η οποία κατά τη γνώμη του συγγραφέα θα πρέπει να εστιάσει κυρίως στη βελτίωση των υπεραγωγίων χαρακτηριστικών των δειγμάτων της διέλασης με περαιτέρω θερμική κατεργασία, ούτως ώστε να επιτευχθούν υψηλότερες τιμές κρίσιμης πυκνότητας ρεύματος.

Όσον αφορά την αριθμητική προσομοίωση, το μοντέλο του υπεραγωγίου σωληνοειδούς θα μπορούσε να βελτιωθεί με μια τρισδιάστατη ανάλυση αυτή τη φορά, με χρήση του κώδικα πεπερασμένων στοιχείων ANSYS ο οποίος κρίνεται καταλληλότερος του FEMM για τέτοιου είδους εφαρμογές, ενώ είναι δυνατή και η βελτιστοποίηση του σχεδιασμού του πηνίου με στόχο πάντα τη μέγιστη απόδοση της διάταξης SMES. Τέλος, μπορεί να πραγματοποιηθεί και ένας έλεγχος της ακρίβειας του μοντέλου με την κατασκευή μιας πραγματικής συσκευής SMES και τη διεξαγωγή μετρήσεων έτσι ώστε να γίνει σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τις προβλέψεις του μοντέλου.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### Λίστα δημοσιεύσεων

1. A.G. Mamalis, E. Hristoforou, D.E. Manolakos, P. Svec, T. Prikhna, **J.D. Theodorakopoulos**, G. Kouzilos, “**Explosive compaction and synthesis of MgB<sub>2</sub> superconductor using the powder in tube technique**”, *Fifth Japanese – Mediterranean and Central European Workshop - JAPMED5, Journal of Optoelectronics and advanced materials*, Vol. 10, No. 5, 2008, pp. 1000-1004.
2. Athanasios G. Mamalis, Evangelos Hristoforou, *Member IEEE*, Dimitrios E. Manolakos, Tatiana Prikhna, **Ioannis Theodorakopoulos**, and Georgios Kouzilos, “**Explosively concolidated powder-in-tube MgB<sub>2</sub> superconductor aided by post-thermal treatment**”, *IEEE Transactions on applied superconductivity*, Vol. 19, No. 1, 2009, pp. 20-27.
3. A. G. Mamalis, E. Hristoforou, **I. D. Theodorakopoulos**, T. Prikhna, “**Critical Current Density Investigations of Explosively Compacted and Extruded Powder-In-Tube MgB<sub>2</sub> Superconductors**”, *Superconductor Science and Technology*, Vol. 23, No. 9, 2010, pp. 095011.
4. A. G. Mamalis, K. N. Spentzas, G. Kouzilos, **I. Theodorakopoulos**, N. G. Pantelelis “**On the High-Density Polyethylene Extrusion: Numerical, Analytical and Experimental Modeling**”, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 29, Issue 3, 2010, pp. 173-184.
5. Athanasios G. Mamalis, **Ioannis D. Theodorakopoulos**, Achilleas K. Vortselas, “**Numerical Simulation of Explosively Compacted Powder-In-Tube MgB<sub>2</sub> Superconductor**” *3<sup>rd</sup> Symposium on Explosion, Shock wave & High-energy reaction Phenomena 2010 International, Material Science Forum*, Vol. 673, 2011, pp. 131-136.
6. Athanasios G. Mamalis, Antonios Kladas, **Ioannis D. Theodorakopoulos**, “**Numerical Simulation of MgB<sub>2</sub> Superconducting Magnetic Energy Storage Coil**”, *Seventh Japanese – Mediterranean and Central European Workshop – JAPMED7, Material Science Forum*, Vol. 721, 2012, pp. 33-38.
7. A. G. Mamalis, **I. D. Theodorakopoulos**, A. K. Vortselas, “**Optimisation of the Explosive Compaction Process for Powder-In-Tube MgB<sub>2</sub> Superconductors Using Numerical Simulations**”, *Second International Conference on Material Modelling (ICMM2), Technische Mechanik*, Vol. 32, 2-5, 2012, pp. 416-424.
8. A. Athanasiou-Ioannou, **I. D. Theodorakopoulos**, “**Improving the Characteristics of Powder-In-Tube MgB<sub>2</sub> Superconductor Fabricated Using the Extrusion Technique**”, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 27, 4, 2014, pp. 1041-1047.

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

### ΙΩΑΝΝΗΣ ΘΕΟΔΩΡΑΚΟΠΟΥΛΟΣ

Διεύθυνση κατοικίας: 15 Priestley Court, HP13 7WZ High Wycombe, UK

Ημερομηνία γέννησης 15/11/1975,

Τηλ: +447880187717, 6947992602, E-mail: [johnlanc@hotmail.com](mailto:johnlanc@hotmail.com)

### ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

11/2006 - Σήμερα **Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Τομέας Τεχνολογίας των Κατεργασιών.**

*Υποψήφιος Διδάκτορας*

- Διδακτορική διατριβή: "Διαμόρφωση υπεραγωγών υψηλών και χαμηλών θερμοκρασιών".

10/2001 - 09/2002 **University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST), Department of Mechanical Aerospace and Manufacturing Engineering, Applied Mechanics Division, Manchester, United Kingdom.**

*Master of Science in Impact and Explosion Engineering*

- **Μαθήματα:** Plasticity, Elasticity, Impact Engineering I, II, Composites I, II, Shell Structures, Numerical Methods and mathematical tools, Finite elements, Instrumentation and Experimentation, Explosion Engineering.
- **Διπλωματική εργασία:** "The Split Hopkinson Pressure Bar for low density cellular materials"

Σκοπός της εργασίας ήταν ο προσδιορισμός της δυναμικής συμπεριφοράς πορώδων υλικών χαμηλής πυκνότητας, σε συνθήκες δυναμικής φόρτισης με υψηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε με χρήση της συσκευής Split Hopkinson Pressure Bar.

10/1999 - 06/2001 **University of Lancaster, Department of Mechanical Engineering, Lancaster, United Kingdom.**

*Bachelor of Engineering with Honours in Mechanical Engineering.*

- **Μαθήματα:** Various courses in Engineering, Mathematics and Computing.
- **Διπλωματική εργασία:** "Energy audit of the engineering building".

02/1994 - 09/1999 **ΤΕΙ Πειραιά, Τμήμα Μηχανολογίας**

- **Μαθήματα:** Μηχανολογικό σχέδιο, Στοιχεία Μηχανών, Αντοχή υλικών, Μηχανολογικό Εργαστήριο
- **Πτυχιακή Εργασία:** "Μονάδα συμπαραγωγής για την κάλυψη των αναγκών θέρμανσης και ηλεκτρισμού των κτιρίων του ΤΕΙ Πειραιά".

### ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

08/2004 - σήμερα **INSTRON Division of ITW Ltd UK. Μηχανικός Πωλήσεων συσκευών μελέτης μηχανικής αντοχής υλικών και ποιοτικού ελέγχου, INSTRON.**

*Θέση: Sales engineer*

05/2004 - 08/2012 **Αναλυτικές Συσκευές Α.Ε. Διευθυντής Πωλήσεων και εφαρμογών συσκευών μελέτης μηχανικής αντοχής υλικών και ποιοτικού ελέγχου, INSTRON.**

*Θέση: Sales manager and applications engineer*

## Παράρτημα

---

04/1999 – 10/1999 Ολυμπιακή Αεροπορία, Τεχνική βάση, Τμήμα βαριάς συντήρησης αεροσκαφών.

*Πρακτική άσκηση*

### ΔΙΔΑΣΚΑΛΙΑ

11/2006 – Σήμερα Επικουρική διδασκαλία στο Εργαστήριο του Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ. Εργαστηριακές ασκήσεις:

- Διάτρηση μεταλλικών τεμαχίων
- Θραύση ψαθυρών υλικών
- Ηλεκτροδιάβρωση
- Δυναμική απόκριση εργαλειομηχανών
- Φθορά κοπτικού εργαλείου

### ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΠΡΟΣΟΝΤΑ

- **Ισοτιμία και αντιστοιχία από ΔΟΑΤΑΠ και μέλος του Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδος από 15/06/2006**
- **Γνώσεις Η/Υ:** Microsoft Office, Windows, Internet, Mathcad, Matlab.
- **Γλώσσες:** Ελληνικά, Αγγλικά (άπταιστα)
- **Δίπλωμα οδήγησης,** (αυτοκινήτου και μοτοσυκλέτας)
- **Σεμινάριο πωλήσεων,** Ελληνική Εταιρεία Διοίκησης Επιχειρήσεων – ΕΕΔΕ, Αθήνα, Φθινόπωρο 2004
- **Σεμινάριο τεχνικών πωλήσεων,** σε συστήματα αντοχής υλικών INSTRON, High Wycombe, U.K., Σεπτέμβριος 2004
- **Σεμινάριο τεχνικών πωλήσεων,** σε θαλάμους κλιματικών συνθηκών VÖTSCH, Balingen, Germany, Μάρτιος 2007
- **Σεμινάριο πωλήσεων,** “Πωλήσεις σε μεγάλους πελάτες”, Salesworks Sales and Marketing Specialists, Αθήνα, Δεκέμβριος 2008.
- **Σεμινάριο πωλήσεων,** “Spin Selling”, Lane End, UK, Σεπτέμβριος 2012.

### ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

- Υποτροφία ύψους £3,000 από το Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC), Manchester, United Kingdom 2001.