

## **Тема 2.2 «Материалы высокой проводимости, сверхпроводниковые материалы»**

### **Материалы высокой проводимости**

Важнейшими твердыми проводниковыми материалами в электроустановках являются металлы и их сплавы, среди которых особую группу составляют металлы высокой проводимости, имеющие удельное сопротивление в нормальных условиях не более  $0,1 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$ .

Металлы высокой проводимости используют для проводов, токопроводящих жил кабелей, обмоток электрических машин и трансформаторов, контактов и т.п.

По классической электронной теории металлов в узлах кристаллической решетки размещены ионы, а внутри решетки находится электронный газ, состоящий из коллективизированных (свободных) электронов. Механизм прохождения тока в металлах обусловлен движением свободных электронов под действием электрического поля. Поэтому металлы называют проводниками с электронной проводимостью.

Наряду с высокой электрической проводимостью чистые металлы обладают хорошей пластичностью, ковкостью, высокой теплопроводностью. Сплавы обладают меньшей пластичностью, чем чистые металлы, но они более упруги и имеют более высокую механическую прочность.

Важными характеристиками проводников являются ТКЛР, разрушающее напряжение при растяжении, удлинение при разрыве, твердость, температура плавления, удельная теплоемкость и др.

Из проводниковых материалов с высокой тепло- и электропроводностью самым замечательным материалом для проводов было серебро. Его удельное сопротивление при комнатной температуре составляет примерно  $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , теплопроводность  $418 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ . Однако этот материал слишком дорог и редок, поэтому серебро используют только для ответственных контактов, т.к. оно не только идеальный проводник, но и не окисляется в процессе работы, значит, не ухудшаются свойства контакта со временем. Отметим, что другие, более привычные проводники, такие как медь или алюминий окисляются кислородом воздуха, превращаясь в непроводящие окислы, ухудшая или даже предотвращая омический контакт. Для проводов именно их и используют, потому что по электропроводности их можно поставить на 2-е и 3-е место после серебра.

К широко распространенным материалам с высокой проводимостью относят медь и алюминий.

#### **Медь**

Медь (не более  $4,7 \cdot 10^{-3} \%$  массы земной коры) – мягкий материал красноватого оттенка, удельное сопротивление при  $20^\circ \text{C}$  –  $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ , температурный коэффициент сопротивления –  $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$ , плотность при  $20^\circ \text{C}$  –  $8,89 \text{ т/м}^3$  прочность при растяжении  $200 \text{ МПа}$ , теплопроводность  $\sim 400 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ , температура плавления  $1083^\circ \text{C}$ .

Достоинствами меди являются:

- малое удельное сопротивление;
- достаточно высокая механическая прочность;
- удовлетворительная стойкость к коррозии;
- хорошая технологичность (обрабатываемость);
- относительная легкость пайки и сварки.

Из меди изготавливают тонкую проволоку круглого и прямоугольного сечения. При холодной протяжке получают твердотянутую (твердую) медь МТ, которая имеет высокий предел прочности при растяжении, малое удлинение при разрыве, хорошую твердость и упругость при изгибе.

При отжиге меди получают мягкую (отожженную) медь ММ, которая обладает пластичностью, имеет меньшую, чем у МТ, твердость и небольшую прочность, но достаточно большое удлинение при разрыве и, что очень важно, более низкое удельное сопротивление.

Различают твердую МТ и мягкую ММ медь. Твердую медь используют для контактных проводов, шин распределительных устройств, коллекторных пластин электрических машин, а мягкую медь – в основном в качестве токопроводящих жил кабелей и проводов.

Медь является сравнительно дорогим и дефицитным материалом, поэтому ее надо расходовать не только экономно, но и заменять другими материалами. Чаще всего для замены меди используют алюминий.

### **Алюминий**

При меньшем дефиците, чем медь, относительной доступности и дешевизне алюминий стал вторым по значению проводниковым материалом, поскольку обладает достаточно большой проводимостью и стойкостью к коррозии.

Алюминий (7,5 % массы земной коры) – это серебристо-белый металл, отличающийся малой твердостью и другими невысокими механическими свойствами. Удельное сопротивление при 20 °С –  $2,8 \cdot 10^{-8}$  Ом·м, плотность при 20 °С – 2,7 т/м<sup>3</sup>, температурный коэффициент сопротивления  $4 \cdot 10^{-3}$  1/К, теплопроводность ~ 200 Вт/(м·К), температура плавления 660 °С, прочность при растяжении 80 МПа. Он относится к легким металлам (почти в 3,5 раза легче меди).

Поскольку сопротивление алюминиевого провода при одинаковых длине и сечении в 1,63 раза выше, чем медного, то для получения провода с таким же электрическим сопротивлением, как у меди, необходимо в 1,63 раза увеличивать его сечение (иначе говоря, брать более толстый алюминиевый провод). Практически это означает, что диаметр алюминиевого провода будет примерно в 1,3 раза больше медного, поэтому замена меди на алюминий не всегда возможна.

Из алюминия изготавливают тонкую фольгу, мягкую (АМ), полутвердую (АПТ) и твердую (АТ) проволоки, а также шины прямоугольного сечения. Кроме того, алюминий применяют для экранов, электродов и корпусов конденсаторов.

На воздухе алюминий очень быстро окисляется и покрывается тонкой пленкой оксида ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с большим электрическим сопротивлением, противостоящей дальнейшему проникновению кислорода воздуха вглубь металла. В то же время пленка создает большие переходные сопротивления в местах контакта алюминиевых проводов и значительно затрудняет пайку алюминия обычными методами.

В местах контакта алюминия с другими металлами при их увлажнении возможна гальваническая коррозия, приводящая к его разрушению. Это вызвано тем, что при наличии воды или влаги возникает местная гальваническая пара с достаточно высоким значением эдс. Во избежание образования гальванических пар места контакта алюминия тщательно защищают от влаги, например, покрывают их лаками или герметиками.

Алюминиевые провода и токоведущие детали можно соединять горячей или холодной сваркой, а также пайкой с применением специальных припоев и флюсов

### **Другие металлические проводники**

В качестве проводникового материала можно использовать и железо (сталь). Это относительно дешевый и доступный материал, имеющий значительно более высокое удельное сопротивление по сравнению с алюминием и медью (для чистого железа оно составляет около  $0,1 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$ ). Если рассматривать сталь, т.е. железо с добавками углерода и других элементов, то  $\rho$  еще выше. Кроме того, на переменном токе сопротивление стали выше, чем на постоянном.

В качестве проводника обычно используют **мягкую сталь** с содержанием углерода  $0,10\text{--}0,15\%$ , которую применяют для шин, рельсов электрического транспорта (метро, железные дороги, трамвай). В линиях электропередачи часто используют сталеалюминевый провод, представляющий собой сердечник, свитый из стальных жил и обвитый снаружи алюминиевой проволокой. Сердечник определяет главным образом механическую прочность, а алюминий – электрическую проводимость.

Недостатком обычной стали является малая стойкость к коррозии, поэтому поверхность стальных проводов защищают слоем более стойкого материала, чаще всего цинком.

В качестве проводниковых материалов для линий электрического транспорта, пластин коллекторов электрических машин, токоведущих пружин и других контактных деталей используют **бронзы**. Это сплавы на основе меди, но превосходящие ее по механической прочности, упругости, сопротивлению, истиранию и коррозионной стойкости.

### **Благородные металлы**

К благородным относятся наиболее химически стойкие металлы:

**Платина** – обладает наибольшей химической стойкостью, применяется для изготовления термопар и контактных сплавов.

**Золото** – используется как контактный материал.

**Серебро** – металл, обладающий наименьшим сопротивлением и высокой пластичностью. Применяется для изготовления контактов, радиочастотных кабелей, в припоях, в качестве защиты медных проводов.

### **Тугоплавкие металлы**

К тугоплавким относятся металлы с температурой плавления выше 1700°C – вольфрам, молибден, тантал, ниобий, хром, ванадий, титан, цирконий и рений. В основном используются в качестве нагревательных элементов. Т.к. при нагревании на воздухе до высоких температур интенсивно окисляются с образованием летучих соединений, предназначены для работы в вакууме или защитной среде.

### **Контактные материалы**

Место контакта характеризуется:

- высокими плотность тока и энерговыделением;
- микропробоями, переходящими в дугу (размыкание контактов выключателя), что приводит к расплавлению и деформации материала в области контакта;
- трением при движении одной части контакта о другую.

Поэтому материалы для контактов должны обладать **особыми свойствами**:

- высокой электро- и теплопроводностью;
- стойкостью против коррозии, электрической эрозии и уноса материала;
- не свариваться;
- иметь высокую износостойкость на истирание.

Для слаботочных контактов обычно используют благородные или тугоплавкие металлы и сплавы на основе этих металлов.

**Вольфрам** лучше всех противостоит дуговым разрядам, практически не сваривается, (благодаря высокой температуре плавления), не изнашивается (благодаря высокой твердости). Однако вольфрам не стоек против коррозии и окисления, лучше всего работает в вакууме, в атмосфере водорода или азота.

Для сильноточных контактов используют т.н. псевдосплавы, получаемые методами порошковой металлургии.

**Псевдосплав** – спеченная смесь двух порошков, один из которых является более тугоплавким. При этом более легкоплавкая компонента является более тепло- и электропроводной. Используют следующие псевдосплавы: серебро-окись кадмия, серебро-графит, серебро-никель, серебро-вольфрам, медь-графит, медь-вольфрам.

Для мощных цепей контакты делают накладными, на медь укрепляют пластины из Ag+W, либо Cu+W псевдосплава.

Для мощных размыкающих контактов с большими токами дуги (до 100 АК) используют медь-графит контакты. Они хуже свариваются, однако сильно изнашиваются под действием дуги. Псевдосплав с большим количеством графита (более 5%) используется щеток в скользящих контактах.

## Сверхпроводниковые материалы

У многих металлов и сплавов при очень низких температурах, близких к абсолютному нулю ( $-273^{\circ}\text{C}$ ), наблюдается резкое уменьшение удельного сопротивления практически до нуля. Это явление получило название сверхпроводимости. Эффект сверхпроводимости обнаружен минимум у 27 металлов. В принципе свойство сверхпроводимости характерно практически для всех материалов.

Протекание тока в проводниках всегда связано с потерями энергии, т.е. с переходом энергии из электрического вида в тепловой вид. Согласно классической электронной теории движение носителя заряда происходит в электрическом поле равноускоренно до столкновения с дефектом структуры или с колебанием решетки. После столкновения, если оно неупругое, как столкновение двух пластилиновых шариков, электрон теряет энергию, передавая ее решетке из атомов металла. В этом случае принципиально не может быть сверхпроводимости. Оказывается, сверхпроводимость появляется только при учете квантовых эффектов. Если учесть, что электрон может поляризовать ближайшим к нему атом решетки, т.е. чуть-чуть притянуть его к себе за счет действия кулоновской силы, то этот атом решетки чуть-чуть сместит следующий электрон. Образуется как бы связь пары электронов. При движении электрона, второй компонент пары, как бы воспринимает энергию, которую передает электрон атому решетки. Получается, что если учесть энергию пары электронов, то она при столкновении не меняется, т.е. потери энергии электронов не происходит! Такие пары электронов называются куперовскими парами.

Сверхпроводимость была обнаружена в экспериментах при сверхнизких температурах, вблизи абсолютного нуля температур. По мере приближения к абсолютному нулю колебания решетки замирают.

Сверхпроводимость обнаружили по двум явлениям: во-первых, по факту исчезновения электрического сопротивления, во-вторых, по диамагнетизму. Первое явление понятно – если пропускать определенный ток  $I$  через проводник, то по падению напряжения  $U$  на проводнике можно определить сопротивление  $R = U/I$ . Исчезновение напряжения означает исчезновение сопротивления как такового.

Второе явление требует более подробного рассмотрения. Если рассуждать логически, то отсутствие сопротивления тождественно абсолютной диамагнитности материала. Действительно, представим себе небольшой опыт. Будем вводить сверхпроводящий материал в область магнитного поля. Согласно закону Джоуля-Ленца, в проводнике должен возникать ток, полностью компенсирующий изменение магнитного потока, т.е. магнитный поток через сверхпроводник как был нулевым, так и остается нулевым. В обычном проводнике этот ток затухает, т.к. у проводника есть сопротивление. Только после этого в проводник проникает магнитное поле. В сверхпроводнике он не затухает. Это означает, что протекающий ток приводит к полной компенсации магнитного поля внутри себя, т.е. поле в него не

проникает. С формальных позиций нулевое поле означает, что магнитная проницаемость материала равна нулю  $\mu = 0$ , т.е. тело проявляет себя абсолютным диамагнетиком.

В сверхпроводниках протекание тока не сопровождается потерями энергии, т.к. нет сопротивления. Кроме того, внешнее магнитное поле не проникает в сверхпроводник, а огибает его. Т.е. они являются идеальными диамагнетиками с магнитной проницаемостью  $\mu = 0$  и поэтому выталкиваются из магнитного поля.

Состояние сверхпроводимости разрушится:

- 1) повышением температуры;
- 2) сильным внешним магнитным полем;
- 3) большой плотностью тока.

Возможное применение сверхпроводимости:

- линии электропередач без потерь;
- получение сверхсильных магнитных полей;
- электрические машины со сверхпроводящими обмотками;
- измерительные приборы высокой точности;
- сверхпроводящий индуктивный накопитель.

Явление выталкивания сверхпроводников из магнитного поля положено в основу транспорта на магнитной подушке.

Существует даже несколько проектов компьютеров на сверхпроводниках. Актуальность проблемы микроминиатюризации с помощью полупроводников заключается в том, что даже малое выделение энергии в очень малом объеме может привести к значительным перегревам и остро встает проблема отвода тепла.

Эта проблема особенно актуальна для суперкомпьютеров. Оказывается, в микрочипах локальные тепловые потоки могут достигать значений киловатт на квадратный сантиметр. Убрать тепло обычными путями, с помощью обдува воздухом не удастся. Предложили убрать корпуса микросхем и обдувать непосредственно микрокристалл. Здесь возникла проблема слабой теплопередачи в воздух. Следующим шагом предложили залить все жидкостью и отводить тепло кипением жидкости на этих элементах. Жидкость должна быть очень чистой, не содержать микрочастиц, не вымывать ничего из многочисленных элементов компьютера. Пока эти вопросы полностью не решены. Исследования проводятся с фторорганическими жидкостями.

В сверхпроводниковых компьютерах таких проблем нет, т.к. нет потерь. Однако само охлаждение оборудования до криогенных температур требует немало затрат. При этом, чем ближе к абсолютному нулю – тем больше затраты. Причем зависимость нелинейная, она даже сильнее, чем обратно пропорциональная зависимость.

Температурную шкалу в криогенной области условно делят на несколько областей по температурам кипения сжиженных газов: гелиевая (ниже 4,2 К), водородная 20,5 К, азотная 77 К. Поэтому сверхпроводящие

материалы, работающие при гелиевых температурах, хотя были открыты более 80 лет назад, до сих пор не нашли применения в энергетике.

Можно отметить, что очередные попытки разработать действующее криогенное устройство предпринимаются после каждого из прорывов в технологии. Прогресс в технологии привел к тому, что появились сплавы, которые обладали лучшими характеристиками по критической индукции и температуре. Так в начале 70-х годов был бум по исследованию станнида ниобия  $Nb_3Sn$ . У него  $B_c=22$  Тл, а  $T_c=18$  К. «Простые» сверхпроводники получили название сверхпроводников первого рода, а «сложные» - сверхпроводников второго рода.

Новые интерметаллические соединения не обладают пластичностью металлов, поэтому попутно решался вопрос, как делать протяженные элементы типа проводов из хрупких материалов. Разработали несколько вариантов, в том числе создание композитов типа слоеный пирог с пластичными металлами, например медью, нанесение интерметаллов на медную подложку и т.п., что пригодилось при разработке сверхпроводящей керамики.

Следующим радикальным шагом в исследовании сверхпроводимости явилась попытка найти сверхпроводимость в оксидных системах. Смутная идея разработчиков состояла в том, что в системах содержащих вещества с переменной валентностью возможна сверхпроводимость, причем при более высоких температурах. Были исследованы двойные системы, т.е. состоящие из двух разных оксидов. Здесь не удалось найти сверхпроводимость. И только в тройных системах  $BaO-La_2O_3-CuO$  в 1986 г была обнаружена сверхпроводимость при температуре 30-35 К. за эту работу Беднорц и Мюллер получили Нобелевскую премию в следующем, 1987 г. Интенсивные исследования родственных составов в течение года привели к обнаружению сверхпроводимости в системе  $BaO-Y_2O_3-CuO$  при температуре 90 К. В 1999 году в Японии введен в пробную эксплуатацию сверхпроводящий кабель, соединяющий две станции метро. Кабель сделан по технологии «сэндвича», т.е. хрупкая керамика в нем находится между двумя слоями упругой и пластичной меди. Изоляцией и одновременно, хладоагентом, является жидкий азот.