



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

MIKA LAINE

**NbTi-SUPRAJOHTIMEN MUUTOSVYÖHYKKEEN
ANALYSOINTI RESISTIIVISYYTTÄ MITTAAMALLA**

Diplomityö

Tarkastaja: Professori Tarmo Lipping
Tarkastaja ja aihe hyväksytty Tieto- ja
sähkötekniikan tiedekunta-neuvoston
kokouksessa 8.6.2011

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Tietotekniikan koulutusohjelma

LAINÉ MIKA: NbTi-SUPRAJOHTIMEN MUUTOSVYÖHYKKEEN
ANALYSOINTI RESISTIIVISYYTTÄ MITTAAMALLA

Diplomityö, 56 sivua

Lokakuu 2011

Pääaine: Tietoliikennetekniikka

Tarkastaja: Professori Tarmo Lipping

Avainsanat: Suprajohtavuus, muutosvyöhyke, resistiivisyys, mittaus

Suprajohtimien tärkein kaupallinen sovelluskohde on magneettikuvauslaitteistojen suprajohdinmagneetit. Ylivoimaisesti suurin osa magneettien johtimista valmistetaan niobititaanista. Valmistusmäärien kasvaessa tuotantotehokkuus ja raaka-aineiden mahdollisimman täysi hyödyntäminen korostuvat. Valmistusprosessin tuottavuus ja saanto on oltava tuotteen laatua vaarantamatta parempi kuin kilpailijoilla.

Kuumapursotus on eräs NbTi-suprajohtimen valmistusvaihe, jossa tuotteen molempiin päihin syntyvän epäkurantin osuuden, ns. muutosvyöhykkeen, taloudellinen ja tehokas poistaminen on kilpailukyvyn kannalta tärkeää. Liian suuret poistot huonontavat saantoa ja aiheuttavat näin ollen ylimääräisiä kustannuksia. Liian pienet poistot taas teettävät turhaa työtä ja aiheuttavat mahdollisia laatuongelmia. Muutosvyöhykkeen poistot on määritelty gravimetrisesti tehtävillä testeillä, jotka ovat vieneet paljon aikaa ja resursseja sekä ovat välillä aiheuttaneet liian suuria yksittäisiä poistoja.

Tässä työssä suunniteltiin ja toteutettiin suprajohtimen muutosvyöhykkeen analysointiin ja poistoon laitteisto, joka toimii langan resistiivisyyttä mittaamalla. Kyseisellä menetelmällä on mahdollista tutkia ainetta rikkomatta muutosvyöhykkeen tilaa reaaliajassa. Laitteistoon toteutettiin myös mittausohjelmisto käyttämällä LabVIEW-ohjelmointiympäristöä. Mittausohjelmistosta pyrittiin tekemään mahdollisimman helppokäyttöinen ja vähällä perehdytyksellä omaksuttava.

Laitteisto otettiin nopeasti tuotantokäyttöön ja aiemmin keskeneräisille tuotteille tehdyistä gravimetrisistä mittauksista on luovuttu kokonaan. Järjestelmän tarkkuus on osoitettu olevan lähes gravimetrisen mittauksen tasoa, mutta reaaliaikainen muutosvyöhykkeen tarkkailu tekee siitä saannon kannalta ylivoimaisen verrattuna aikaisempaan käytäntöön.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
Master's Degree Programme in Information Technology

**LAINÉ MIKA: ANALYZING UNSTEADY-STATE OF NbTi-
SUPERCONDUCTOR BY MEASURING RESISTIVITY**

Master of Science Thesis, 56 pages
October 2011

Major: Communications engineering

Examiner: Professori Tarmo Lipping

Keywords: Superconductivity, unsteady-state, resistivity, measurement

Superconducting magnets for magnetic resonance imaging equipment are the most important commercial application for superconductors. Most of the magnet wires are manufactured from niobium titanium. By the increasing volumes, production efficiency and the complete use of raw materials are becoming very important. Productivity and yield of the manufacturing process have to be better than with the competitors without compromising the quality.

Hot extrusion is a manufacturing phase for NbTi superconducting wire. So called unsteady-state is generated to both ends of a product in that process. Economical and efficient removal of this obsolescent part is very important for the competitiveness. Too large removal of the wire is decreases the yield and causes additional costs. Too small removal may generate unnecessary work and is a potential source of quality problems. The removal of the unsteady-state is conventionally done by gravimetric tests which have take a long time and lot of resources. They also tend to cause too large individual removals from time to time.

The equipment for removing the unsteady-state by measuring the resistivity of the wire was planned and carried out in this thesis. This method makes it possible to inspect non-destructively the unsteady-state in real time. The software was also developed for the equipment using the LabVIEW programming environment. The measurement software was aimed to become easy to use and possible to adopt with very little training.

The equipment was quickly adopted for use in production and the gravimetric measurements which have been made in the past for incomplete products have been abandoned. Accuracy of the system has been shown to be almost at the level of the gravimetric measurements, but the real-time monitoring of the unsteady state makes it superior in terms of yield compared to the former practice.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Luvata Pori Oy:n suprajohdin yksikössä.

Haluan esittää kiitokseni työn tarkastajalle professori Tarmo Lippingille ja ohjaajana toimineelle yliopisto-opettaja Matti Monnoselle. Lisäksi kiitän Luvata Pori Oy:n puolelta ohjaajana toiminutta diplomi-insinööri Mikael Holmia monenlaisista neuvoista sekä tekniikan lisensiaatti Ben Karlemaa diplomityön aiheesta ja kannustuksesta työn aikana.

Kiitokset kuuluvat myös diplomi-insinööri Juha Kellokoskelle suuresta avusta käytännön testauksessa sekä muille työkavereille vinkeistä ja tsemppauksesta työn edetessä.

Eritiskiitokset Ari Savolaiselle, Ilkka Vastamaalle ja Arto Kuusiaholle monista hienoista opiskeluhetkistä sekä muskettisoturihengestä harjoitustöissä ja tentteihin valmistautumisissa.

Lopuksi kiitän lasteni isovanhempia Leaa ja Raimoa useasti järjestetystä työrauhasta. Suurimmat kiitokset kuuluvat vaimolleni Marikalle ja lapsilleni Aleksille ja Olivialle, ilman teitä tämä ei olisi onnistunut.

Ulvilassa 9.10.2011

Mika Laine

SISÄLLYS

Tiivistelmä.....	ii
Abstract	iii
Alkusanat.....	iv
Käytetyt merkinnät ja lyhenteet	vi
1. Johdanto	1
2. Suprajohtimet	2
2.1. Suprajohtavuus ilmiönä	2
2.2. BCS-teoria	3
2.3. Magneettikenttä ja suprajohtavuus	4
2.4. Suprajohtavat materiaalit.....	6
2.5. Suprajohtimien rakenne ja sovellukset.....	6
2.6. Suprajohtimen valmistus	7
3. Resistiivisyys.....	10
3.1. Metallien sähkönjohtavuuteen vaikuttavat tekijät.....	10
3.1.1. Metallien sähkönvastuksen fysikaalinen tausta.....	11
3.1.2. Lämpöliike ja epäpuhtaudet	14
3.2. Kuparin resistiivisyys	15
3.2.1. IACS ja jäännösvastussuhde.....	16
3.2.2. Kuparin resistiivisyyteen vaikuttavat tekijät	18
3.3. Niobititaanin resistiivisyys	18
3.3.1. Niobi	19
3.3.2. Titaani.....	19
3.3.3. Lejeeringit.....	19
3.3.4. Nb47Ti.....	20
3.4. Suprajohtimen resistiivisyys huoneenlämpötilassa	21
3.4.1. Suprajohtimen alfa ja muutosvyöhyke	21
3.4.2. Suprajohtimen alfan ja resistiivisyyden korrelointi.....	25
3.4.3. Suprajohtimen muokkausasteen ja lämpötilavaihteluiden vaikutus alfan laskentaan	28
4. Laitteisto muutosvyöhykkeen analysointiin.....	30
4.1. Resistanssin mittaaminen langasta	30
4.2. Langan halkaisijan mittaaminen.....	33
4.3. Johtimen lämpötilan mittaaminen	34
4.4. Mittausohjelmisto ja liitynnät.....	35
4.4.1. Datayhteys	35
4.4.2. Mittausohjelmisto	36
4.5. Mittaukset ja tulosten analysointi.....	41
5. Yhteenveto ja johtopäätökset	50
Lähteet.....	53

KÄYTETYT MERKINNÄT JA LYHENTEET

A	Poikkipinta-ala
a	Kiihtyvyys
B_c	Kriittinen magneettivuon tiheys
B_{c1}	Tyypin II suprajohteen ensimmäinen kriittinen magneettivuon tiheys
B_{c2}	Tyypin II suprajohteen toinen kriittinen magneettivuon tiheys
d_1	Lähtöhalkaisija
d_2	Loppuhalkaisija
e	Elektronin varaus
E	Sähkökenttä
E_F	Fermienergia
F	Voima
I	Sähkövirta
J	Virrantiheys
J_c	Kriittinen virrantiheys
l	Johtimen pituus
l	Elektronin keskimääräinen vapaa matka
m	Näytteen massa
m	Elektronin massa
m^*	Elektronin efektiivinen massa fermipinnalla
m_{sc}	Näytteen suprajohtavan osuuden massa
N	Johtavuuselektronien määrä
R	Resistanssi
R	Pearsonin korrelaatiokerroin

R^2	Regressiomallin selityskerroin
R_{20}	Resistanssi huoneenlämmössä
R_{Cu}	Suprajohtimen kuparin osuuden resistanssi
R_{kok}	Suprajohtimen kokonaisresistanssi
R_{NbTi}	Suprajohtimen niobititaanin osuuden resistanssi
T	Lämpötila
T_c	Kriittinen lämpötila
U	Jännite
V	Tilavuus
v_d	Elektronien keskimääräinen nopeus
v_F	Elektronien ferminopeus
Δt	Lämpötilaero
ρ	Resistiivisyys
ρ_i	Residuaalinen vastus
ρ_t	Kidevärähtelyistä aiheutuva ominaisvastus
τ	Relaksaatioaika

1. JOHDANTO

Niobititaanista valmistetun suprajohtimen valmistusprosessiin kuuluu yleisesti kuumapursotus. Pursotuksen seurauksena syntyy tuotteen molempiin päihin epäkurantti osuus, jota kutsutaan muutosvyöhykkeeksi. Muutosvyöhykkeen poistaminen taloudellisesti ja tehokkaasti on yritykselle kilpailuetu. Mikäli poistoja tehdään liikaa, huononnetaan saantoa, jolloin hukataan kallista raaka-ainetta. Liian pienet poistot taas aiheuttavat ylimääräistä työtä jälkikäteen tehtävinä poistoina tai voivat luoda laatuongelmia, mikäli virheellistä poistoa ei havaita ajoissa.

Muutosvyöhykkeen poistot tehdään poistamalla johdinta kelalta vyyhdille käsin ja määrittämällä yksittäisestä lyhyestä näytteestä gravimetrisella testillä kupari/suprajohtava -aines -suhteen eli alfan arvo, jonka mukaan seuraava poisto tehdään. Poistoja jatketaan, kunnes johdintyyppikohtainen vaadittu toleranssi saavutetaan. Poistot kuluttavat paljon aikaa ja resursseja sekä aiheuttavat toisinaan liian suuria yksittäisiä poistoja.

Tässä työssä tutkitaan suprajohtimen huoneenlämpötilavastuksen arvon korrelointia alfan kanssa. Johtimen alfa lasketaan ainetta rikkomatta suoritetuista mittauksista, käyttäen tässä työssä määritettyjä laskukaavoja. Työn aikana rakennettiin laitteisto, jolla jatkuva-aikainen muutosvyöhykkeen mittaaminen voidaan toteuttaa siten, että poisto voidaan tehdä monitorilta seurattavan kuvaajan avulla johdinta katkaisematta. Lisäksi saatava informaatio tallennetaan kuumapursotuksen optimoimista silmällä pitäen.

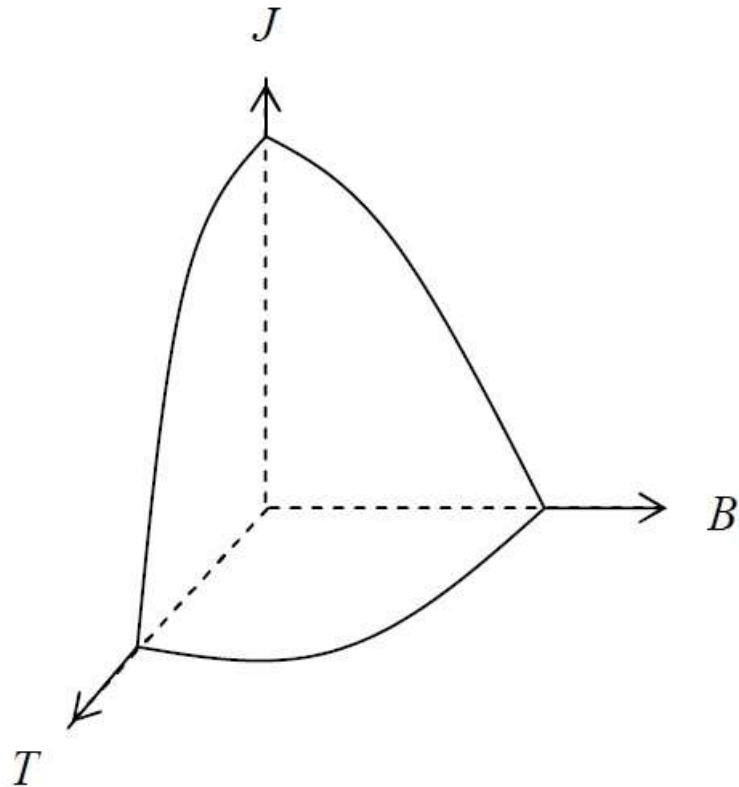
Toisessa luvussa tutkitaan suprajohtavuutta ilmiönä, suprajohtimien materiaaleja, rakennetta ja sovelluksia sekä suprajohtimen valmistusprosessia. Luvussa kolme esitellään resistiivisyyttä ja metallien sähkönjohtavuuteen vaikuttavia tekijöitä sekä tutustutaan kuparin ja niobititaanin ominaisuuksiin. Lisäksi perehdytään suprajohtimen alfaan ja muutosvyöhykkeeseen sekä niiden määrittämiseen resistiivisyyttä mittaamalla. Neljännessä luvussa esitellään laitteisto muutosvyöhykkeen analysointiin sekä käydään läpi mittausohjelmiston suunnittelu ja ohjelmointi. Luvun lopussa esitellään toteutettuja mittauksia ja niiden tuloksia. Viimeisessä luvussa on yhteenveto ja johtopäätökset sekä jatkokehitysehdotuksia.

2. SUPRAJOHTIMET

Vuonna 1908 Kamerling Onnes onnistui Leidenin yliopistossa nesteyttämään heliumia ja saavuttamaan sen avulla noin yhden kelvinin lämpötilan. Tutkiessaan lämpötilan vaikutusta puhtaan elohopean resistiivisyyteen vuonna 1911, hän havaitsi, että tapa, jolla elohopean resistiivisyys pieneni lämpötilan laskiessa oli hyvin yllättävä. Sen sijaan, että resistiivisyys olisi pienentynyt vähitellen lämpötilan lähestyessä absoluuttista nollapistettä, se putosikin neljän kelvinin paikkeilla hyvin jyrkästi. Tämän lämpötilan alapuolella elohopealla ei esiintynyt lainkaan sähköistä vastusta. Onnes totesi elohopean siirtyneen tilaan, jossa materiaalilla on erityiset sähköiset ominaisuudet. Kyseistä tilaa hän kutsui suprajohtavaksi. Onnes julkaisi useita artikkeleita löydöstään ja vuonna 1913 hänet palkittiin fysiikan Nobel-palkinnolla materiaalien ominaisuuksien tutkimisesta erittäin matalissa lämpötiloissa. Onnesin löydön myötä sai alkunsa suprajohtavuuden tutkimus ja nykyisin suprajohteita käytetään kaupallisissa sovelluksissa silloin, kun tarvitaan erityisen hyvää johtavuutta tai sovellus vaatii hyvin suurta sähkövirtaa. [1;2]

2.1. Suprajohtavuus ilmiönä

Suprajohtavassa tilassa olevan materiaalin resistanssi katoaa lähes kokonaan ja sähkövirta kulkee tällöin ilman vastusta tasavirtakäytössä. Tämä tapahtuu lämpötilan laskiessa materiaalille ominaisen kriittisen lämpötilan T_c alapuolelle. Ei-suprajohtavan materiaalin, kuten kuparin, resistanssi laskee lämpötilan laskiessa, mutta lasku hidastuu lämpötilan lähestyessä absoluuttista nollapistettä ja lopulta kappaleeseen jää pohjaresistanssi. Kriittinen lämpötila ei kuitenkaan ole ainoana rajoituksena suprajohtavuudelle. Virrantiheyden J ja magneettivuon tiheyden B on myös oltava materiaalille ominaisten kriittisten arvojen J_c ja B_c alapuolella. Kuvassa 2.1 on esitetty lämpötila-virrantiheys-magneettivuokoordinaatistoon muodostuva pinta, jonka alapuolella materiaali muuttuu suprajohtavaksi.



Kuva 2.1. Kriittisen lämpötilan, magneettivuon sekä virrantiheyden muodostama pinta kolmiulotteisessa koordinaatistossa.

Suprajohtavat materiaalit siis menettävät sähköisen vastuksensa tasavirtasovelluksissa. Ajettaessa suprajohtimen läpi tasavirtaa, siinä ei synny lämpöä. Käytettäessä vaihtovirtaa, sähkövirran suunnan ja suuruuden muutos saa aikaan muutoksia magneettikentässä. Nämä muutokset aiheuttavat virran suuntaisen magneettikentän, joka aiheuttaa lämpöä. Muuttuvasta magneettikentästä ja virrasta syntyvää lämpöä nimitetään vaihtovirtahäviöiksi (*AC-losses*). Ne ovat merkittävä lisä suprajohtimien jäädytyskustannuksiin. [3.]

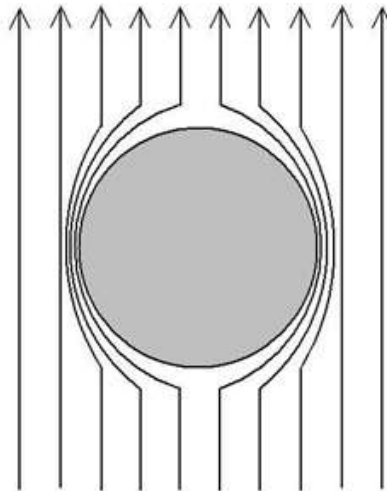
2.2. BCS-teoria

Yhdysvaltalaiset fyysikot John Bardeen, Leon Cooper ja John Schrieffer julkaisivat vuonna 1957 teorian, jonka oleellisin osa on fononivuorovaikutukseen perustuva Cooperin parien muodostuminen. Keksijöidensä sukunimien mukaan nimetyssä BCS-teoriassa esitetään, että Cooperin pareiksi kutsutut elektroniparit toimivat sähkövirran kuljettajina materiaalin ollessa suprajohtavassa tilassa. Jotta elektronipari voi muodostua, kiderakenteen lämpövärtely on oltava riittävän vaimeaa. Tästä seuraa se, että suprajohtavuus esiintyy vain tietyn aineelle ominaisen kriittisen lämpötilan alapuolella. Cooperin parit kulkevat materiaalin hilassa esteettömästi, jolloin resistanssin nousua aiheuttavilta törmäyksiltä muiden Cooperin parien tai metallijohteen atomien kanssa vältytään ja sähkövirta kulkee täysin ilman vastusta. Lämpötilan

noustessa hilavärähtelyt voimistuvat ja nousun jatkuessa yli kriittisen lämpötilan T_c Cooperin pari hajoaa kahdeksi erilliseksi elektroniksi. Kriittisen lämpötilan yläpuolella esiintyy resistanssia, joka aiheutuu elektronien törmäilystä atomeihin ja muihin elektroneihin. BCS-teorian avulla voidaan laskea lähes kaikki suprajohteiden ominaisuudet. Kriittisen lämpötilan arvoa ei ole kuitenkaan kyetty laskemaan teoreettisesti. [3;4;5]

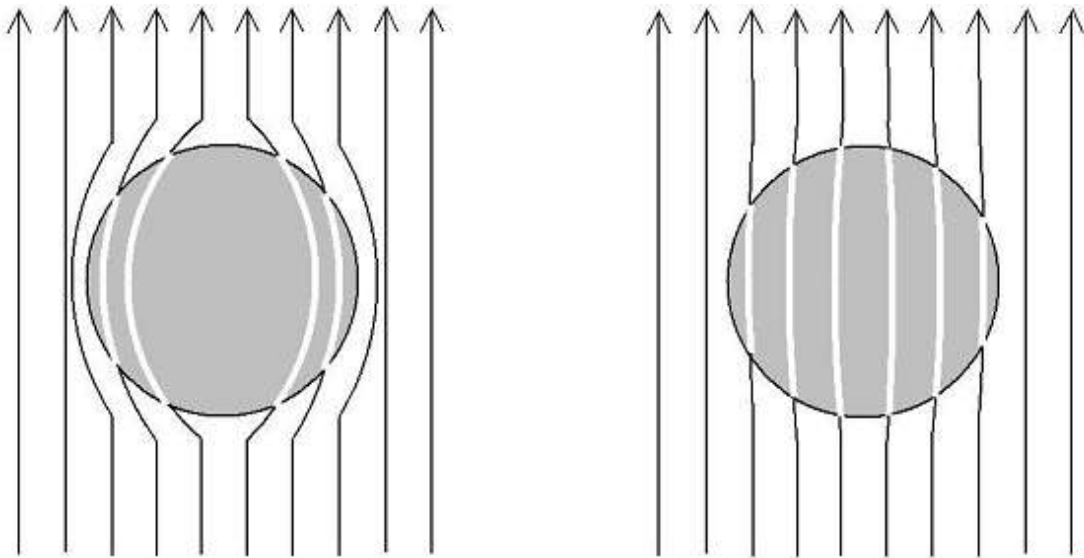
2.3. Magneettikenttä ja suprajohtavuus

Suprajohteet jaetaan I- ja II-tyyppiin sen perusteella, miten ne käyttäytyvät ulkoiselle magneettivuolle altistettuina. Suurin osa suprajohtavista aineista on I-tyyppiä. Tämä tarkoittaa sitä, että suprajohtavassa tilassa aine käyttäytyy kuvan 2.2 mukaisella tavalla, jossa johteen sisällä ei ole magneettivuota. Magneettikentän kasvaessa kriittistä magneettivuontiheyttä suuremmaksi suprajohtava tila menetetään äkillisesti, jonka seurauksena magneettivuo tunkeutuu aineeseen. I-tyypin suprajohteilla on vain yksi kriittinen magneettivuontiheys B_c , jonka lukuarvo on tyypillisesti niin alhainen (< 0.1 T), ettei I-tyypin suprajohteille ole käyttöä energiasovelluksissa.



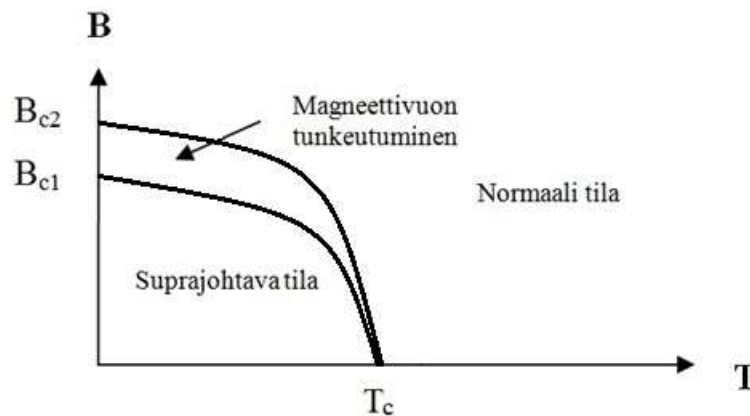
Kuva 2.2. Suprajohte ulkoiselle magneettivuolle altistettuna.

II-tyypin suprajohteille on ominaista asteittainen siirtyminen normaalitilaan ulkoisen magneettivuontiheyden kasvaessa. Alhaisilla B :n arvoilla käyttäytyminen on kuvan 2.2 mukaista, mutta tietyllä aineen ominaisella arvolla magneettivuo alkaa tunkeutua kappaleeseen kuvan 2.3 osoittamalla tavalla. Magneettivuon tunkeutumista mallinnetaan ns. vuoputkilla, joita kuvan valkoiset viivat kuvaavat. Oleellista on, että aine menettää suprajohtavan tilan ainoastaan vuoputken tilavuuden osalta muun osan kappaleesta säilyessä suprajohtavana. Suprajohtava tila menetetään koko kappaleessa vasta sitten, kun ulkoinen magneettivuo kasvaa niin voimakkaaksi, että vuoputket täyttävät koko kappaleen.



Kuva 2.3. Magneettivuon tunkeutuminen II-tyyppin suprajohteeseen.

Kuvan 2.3 mukaisesta käyttäytymisestä seuraa, että II-tyyppin suprajohteilla on kaksi kriittistä magneettivuontiheyden arvoa. Todella alhaisilla magneettivuon arvoilla II-tyyppin aine käyttäytyy kuvan 2.2 tavoin, jolloin johteen sisällä ei ole magneettivuota. Ulkoisen magneettivuontiheyden kasvaessa, alemman kriittisen magneettivuontiheyden B_{c1} jälkeen materiaalilla ei ole resistanssia, mutta kappaleeseen alkaa tunkeutua magneettivuota (kuva 2.4).



Kuva 2.4. Magneettivuontiheys lämpötilan funktiona II-tyyppin suprajohteessa.

Ulkoisen magneettivuontiheyden kasvaessa edelleen, vuoputkien normaalijohtavat ytimet menevät päällekkäin, ja suprajohtavuus menetetään koko kappaleessa. Tällöin ollaan ylemmässä kriittisessä magneettivuontiheydessä B_{c2} . Yleensä B_{c1} :n arvo on samaa suuruusluokkaa kuin I-tyyppin suprajohteiden B_c , mutta B_{c2} voi aineesta riippuen ylittää jopa yli kymmeneen teslaan. [3;6;7]

2.4. Suprajohtavat materiaalit

Suprajohteet voidaan ryhmitellä I- ja II-tyyppien lisäksi suprajohteen kriittisen lämpötilan T_c , tai oikeammin jäädytyksessä käytettävän aineen mukaan matalan (*LTS, Low Temperature Superconductors*) ja korkean (*HTS, High Temperature Superconductors*) lämpötilan suprajohteisiin. Matalan lämpötilan suprajohteet jäädytetään nestemäisellä heliumilla, kun taas korkean lämpötilan suprajohteiden jäädyttämiseen käytetään teoriassa nestemäistä typpeä, käytännön sovelluksissa kuitenkin nekin jäädytetään yleensä heliumilla.

Suprajohtavia yhdisteitä tunnetaan tuhansia, mutta vain muutamia voidaan hyödyntää erilaisissa sovelluksissa. Niobititaanista valmistetut suprajohtimet jäädytetään nestemäisellä heliumilla. Niobititaani on kuparimatriisiin sijoitettuna helposti muotoiltava metalliseos, josta saadaan vedettyä käämeissä tarvittavat kilometrien mittaiset johtimet.

Niobitinasta tehdyt suprajohtimet kestävät korkeampia magneettikenttiä kuin niobititaanijohtimet. Niobitinajohtimilla saavutetaan jopa yli 20 teslan kenttiä, mutta materiaali on haurasta ja vaatii niobititaania monimutkaisempia käsittelytekniikoita. Nb_3Sn -johtimet ovat myös huomattavasti niobititaanijohtimia kalliimpia. Korkean lämpötilan suprajohteista tutkituimpia ovat yttriumin, bariumin, kuparin ja hapen yhdiste sekä vismutin, lyijyn, strontiumin, kalsiumin, kuparin ja hapen yhdisteet. HTS-johteiden kriittisen lämpötilan ennätys normaalissa ilmanpaineessa tehtiin vuonna 1994, $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ -seoksella. Laboratorio-olosuhteissa tehdyssä kokeessa materiaali pysyi suprajohtavassa tilassa vain hetken, kriittisen lämpötilan ollessa 138 K [8]. Korkeimmassa lämpötilassa toimivan suprajohteen titteli on aikojen saatossa ollut kiistanalainen, sillä kokeet eivät ole aina olleet toistettavissa. Korkean lämpötilan suprajohteiden sähkömagneettiset ominaisuudet eivät ole vielä kilpailukykyisiä perinteisiin suprajohteisiin verrattuna. Tällä hetkellä teollisessa tuotannossa ovat NbTi- ja Nb_3Sn -suprajohtimet.

NbTi-johtimien valmistukseen käytetään NbTi-seoksia, joissa titaaniin osuus on valmistajamaasta, teknologian tasosta ja käyttösovellutuksesta riippuen 40-53 painoprosenttia. Johtimien matriisimateriaalina käytetään kryogeenista kuparia, joka on edullisen jäännösvastussuhteen omaavaa hapetonta johdinkuparia.

2.5. Suprajohtimien rakenne ja sovellukset

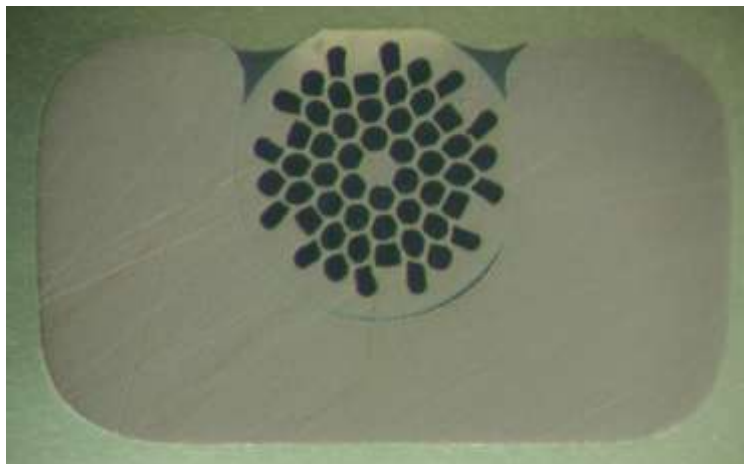
Tässä työssä keskitytään lähinnä NbTi-suprajohtimien tarkasteluun. Teollisessa tuotannossa olevat suprajohtimet ovat yleensä monisäiejohtimia, joissa yksittäiset niobititaanisäikeet on sijoitettu hyvin johtavaan kuparimatriisiin. Suprajohdemateriaalit ovat yleensä huonoja lämmönjohteita, joka on ongelmallista normaalitilaan siirtymisen kannalta, sillä suprajohtavan tilan menettämistä seuraava lämmönkehitys on tyypillisesti voimakasta. Matriisimetallin tehtäviä onkin johtaa syntynyt lämpö mahdollisimman laajalle alueelle, jotta normaalialueen syntykohdan lämpötila jää alhaisemmaksi sekä

tarjota virralle edullisempi reitti normaalitilaan siirtymisen yhteydessä. Pahimmillaan lämpötilan nousu aiheuttaa suprajohtavan materiaalin palautumisen normaaliin tilaan. Tätä ilmiötä kutsutaan nimellä *quench*. Matriisimateriaalin tarkoituksena on siis kuljettaa lämpöä pois suprajohtimesta ja toisaalta toimia hätävaihtoehtona suprajohtavan materiaalin palautuessa paikallisesti normaalitilaan.

Suprajohtavia magneetteja käytetään lääketieteen ja suurenergiafysiikan erilaisissa sovelluksissa. Suprajohtavuutta hyödynnetään ihmiskehon pehmeiden kudosten sisäisessä havainnoimisessa. Magneettikuvauksella (*MRI, Magnetic Resonance Imaging*) ihmiskehosta voidaan paljastaa kasvaimia ja erilaisia sisäisiä vammoja. Suurenergiafysiikan tutkimuslaitteet ovat järeän luokan supermikroskooppeja, joilla päästään tutkimaan alkeishiukkasten osia törmäyttämällä hiukkasia toisiinsa lähes valon nopeudella ja tutkimalla hajonneiden hiukkasten liikeratoja. Eräs tunnetuimmista hiukkaskiihdyttimistä on Cerniin rakennettu LHC. Fuusio on yksi tulevaisuuden houkuttelevimmista energian tuotantotavoista. Suprajohdinmagneettien luoman voimakkaan magneettikentän avulla pidetään koossa fuusioreaktoreissa polttoaineena käytettävää kuumaa plasmaa. Menetelmä perustuu siihen, että plasma on ionisoitunutta kaasua, joka johtaa hyvin sähköä. Muita suprajohdinsovelluksia ovat muun muassa korkeakenttämagneetit, levitaatiojunat ja suprajohtavat sähkömagneettiset energiavarastot (*SMES, Superconducting Magnetic Energy Storage*).

2.6. Suprajohtimen valmistus

Monisäikeisten NbTi- ja Nb₃Sn-suprajohdinten valmistus perustuu tavanomaisiin metallurgisiin muokkaus- ja lämpökäsittelyihin. Valmistusvaiheessa on käytettävä ainoastaan korkealuokkaisia puhtaita raaka-aineita, täsmällisesti optimoitua valmistusta sekä tarkkaa laatukontrollia kaikissa valmistustyön osavaiheissa. NbTi-johtimet ovat suprajohdinominaisuuksiltaan vaatimattomampia ja hinnaltaan edullisempia kuin Nb₃Sn-johtimet. Suurin osa maailman suprajohdemagneeteista käämitään NbTi-suprajohtimista. Kuvassa 2.5 on poikkileikkaus 54-säikeisestä kuparikanavaan tinatusta (*WIC, Wire In Channel*) suprajohtimesta.

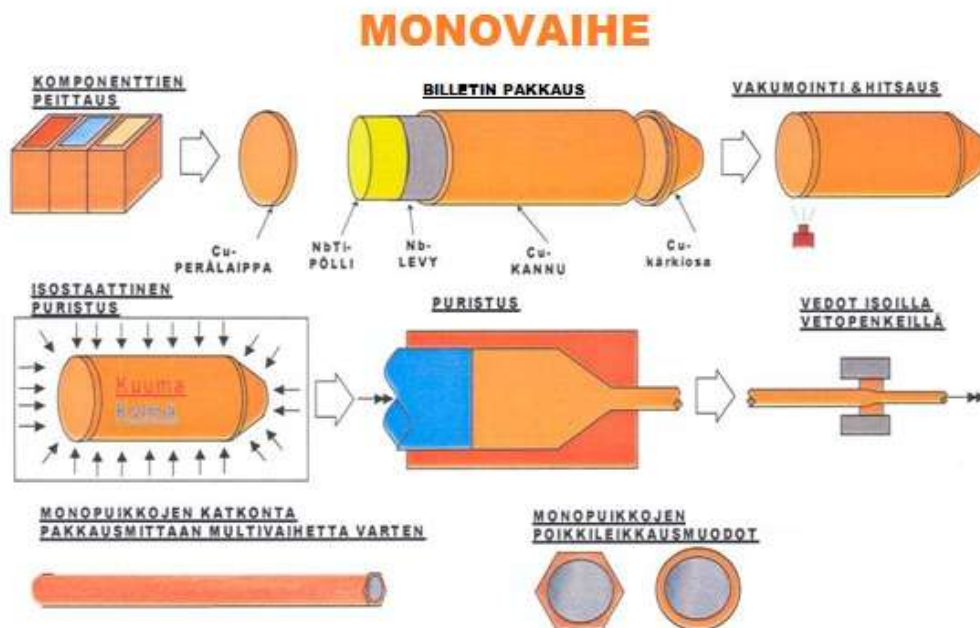


Kuva 2.5. OK54 WIC suprajohtimen poikkileikkaus

NbTi-suprajohtimen tuotantoprosessi on monivaiheinen. Prosessi muodostuu karkeasti seuraavista vaiheista:

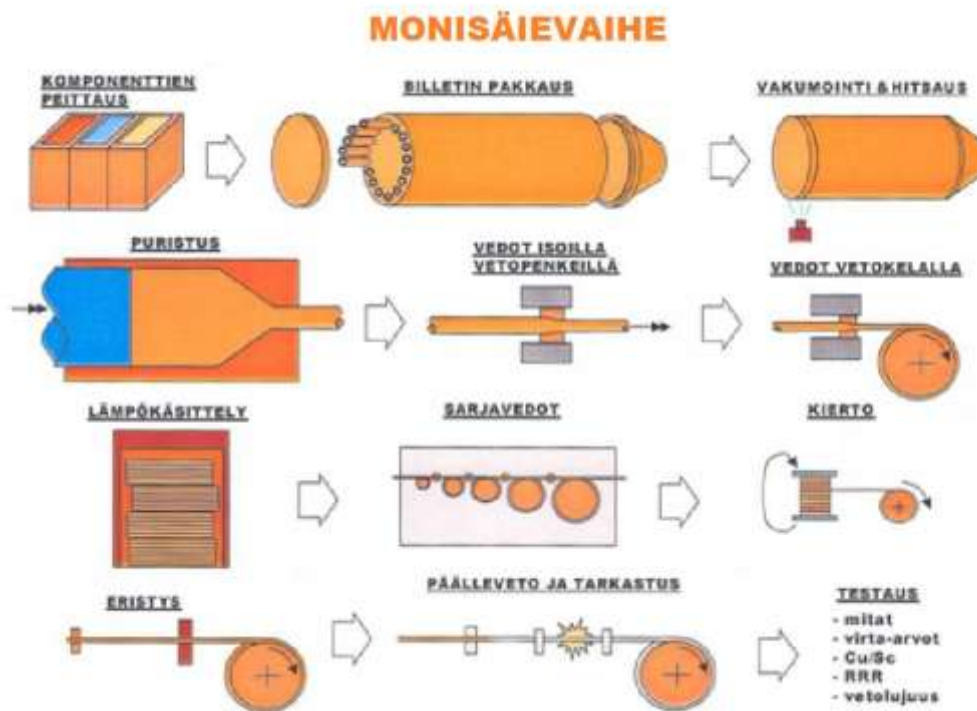
- monotankojen pakkaus
- pursotus
- vedot ja katkaisu määrämittäisiksi palasiksi
- monisäikeisen puristeen pakkaus
- pursotus
- vedot
- lämpökäsittelyt
- viimeistelyt
- testaus ja raportointi
- tuotteen lähetys

Johtimen valmistus alkaa ns. monovaiheesta (kuva 2.6), jossa yksi fluorivetyhapossa peitattu niobititaanitanko asetetaan typpi- ja rikkihappokylvyissä puhdistettuun kupariseen lieriöön. Kuparilieriön päähän hitsataan laippa ja syntynyt kapseli vakuumoidaan eli siihen imetään tyhjiö. Tämän jälkeen kapseli kuumapursotetaan noin kahdeksan metrin tangoksi. Pursotuslämpötila on huomattavasti matalampi kuin tavallisen kuparin kuumapursotuslämpötila. Pursotuslämpötilaa on kontrolloitava huolellisesti, koska yli 600 °C lämpötilat vahingoittavat suprajohtavia ominaisuuksia. Pursotetusta tangosta tehdään toistuvilla vetovaiheilla halutun paksuinen pyöreä tai kuusikulmainen muoto ja mono katkotaan monisäiepakkauspituuteensa.



Kuva 2.6. Suprajohtimen monovaiheen valmistusprosessi [9]

Monovaihetta seuraa monisäievaiheen valmistusprosessi, jonka päävaiheet on esitetty kuvassa 2.7. Valmistetut monokomponentit pakataan uudelleen kupariseen lieriöön. Tuotteesta riippuen komponenttien lukumäärä voi vaihdella muutamista kappaleista useisiin tuhansiin. Pakkauksen jälkeen kapselille tehdään vastaavat toimenpiteet kuin monovaiheessa eli hitsaus, vakumointi ja kuumapursotus. Vaativissa tuotteissa tehdään lisäksi alihankintana elektronisuihkuhitsaus, normaalisti tehtävän TIG-hitsauksen sijaan ja isostaattinen puristus ennen kuumapursotusta, tyhjän tilan minimoimiseksi kapselin sisältä. Pursotuksen jälkeen tanko vedetään raskailla penkkitietolaitteilla vetorenkaiden läpi noin 32 mm halkaisijaan asti.



Kuva 2.7. Suprajohtimen monisäievaiheen valmistusprosessi [9]

Suora tanko taivutetaan kiepille, siihen rakennetulla laitteella, ja vedetään yhä pienempään mittaan vetotyökalujen läpi. Vetovaiheiden välillä johdin käy lämpökäsittelyissä, jotka kestävät kymmeniä tunteja ja niiden lukumäärät sekä sijainnit valmistusohjelmassa optimoidaan asiakkaan johtimelle asettamien suoritusarvo-vaatimusten mukaan. Yhtä vetoaskelta ennen valmiin langan loppuhalkaisijaa, joka vaihtelee alle puolen ja kahden millimetrin välillä, on vuorossa langan kierto. Kierrossa johtimen sisällä olevat NbTi-säikeet muodostavat asiakasvaatimuksen mukaisen kierteen pituuden, jolla minimoidaan vaihtovirtahäviöt valmiissa sovelluksessa. Kierron jälkeisen tasoitusvedon jälkeen lanka, joko eristetään tai pyörrevirtatarkastetaan paljaana, mikäli eristystä ei vaadita. Lopuksi tuote testataan asiakasvaatimusten mukaan ja lähetetään asiakkaalle, kaapeloitavaksi tai WIC-prosessiin (kuva 2.5) tinattavaksi kuparikanavaan.

3. RESISTIIVISYYS

Tässä kappaleessa kerrotaan resistiivisyydestä eli ominaisvastuksesta ilmiönä ja siihen vaikuttavista tekijöistä. Lisäksi tutustutaan kuparin ja niobititaanin ominaisuuksiin sekä esitellään mitä termit muutosvyöhyke ja alfa suprajohdimissa merkitsevät.

Resistiivisyydellä tarkoitetaan aineelle ominaista kykyä vastustaa sähkövirran kulkua. Se kuvaa, minkälainen sähköinen resistanssi muodostuu tietyn kokoisesta kappaleesta ainetta. Ominaisvastuksen ρ SI-järjestelmän mukainen yksikkö on ohmimetri. Ominaisvastuksen käänteisarvo on sähkönjohtavuus.

3.1. Metallien sähkönjohtavuuteen vaikuttavat tekijät

Metallien sähkönjohtavuus perustuu metallisidoksen luonteeseen, joka sallii elektronien suhteellisen vapaan liikkeen materiaalin hilarakenteessa. Sähkönjohtavuuden rajoitteet johtuvat elektronien sironnasta niiden liikkua materiaalisissa. Sironna on fysikaalinen prosessi, missä säteily, esimerkiksi valo tai liikkuva hiukkanen, muuttaa suuntaansa kohdatessaan esteen tai tiheyden muutoksen aineessa, jossa se kulkee. Sironnaan vaikuttavat useat toisistaan riippuvat tekijät, jotka tekevät sähkönjohtavuudesta monimutkaisen tarkastelukohteen. [10.]

Sähkönvastusta lisäävät kaikki elektronien liikettä haittaavat tekijät metallissa, kuten hilavärähtelyt, epäpuhtaudet ja kiderakenteiden virheet.

Hyvin matalia lämpötiloja lukuun ottamatta hilan lämpövärähtelyt aiheuttavat suurimman osan sähkövastuksesta. Sähkönvastukseen vaikuttaa myös paikallinen epäpuhtauspitoisuus, epäpuhtauksien järjestäytyminen sekä magneettinen järjestys ja näistä seuraavat poikkeavat elektronivyörakenteet, joilla on huomattava vaikutus erityisesti matalan lämpötilan sähkönjohtavuuteen.

Tämän työn kannalta on merkittävää sähkönvastuksen R mittaaminen. Ohmin lain mukaan virtapiiriin läpi kulkeva virta on sitä suurempi, mitä suurempi jännite johtimen päiden välillä vaikuttaa. Kääntäen voidaan todeta, että piirissä kulkeva sähkövirta on sitä pienempi, mitä suurempi vastus piirissä on eli virta on kääntäen verrannollinen resistanssin suuruuteen. Tunnettaessa johtimeen syötetty sähkövirta I ja mitattaessa siihen syntyvä jännite U , voidaan määrittää syntyvä vastus

$$R = \frac{U}{I}. \quad (3.1)$$

Johtimesta, jolla on pituus l ja poikkipinta-ala A voidaan määrittää ominaisvastus

$$\rho = \frac{RA}{l} = \frac{UA}{Il}. \quad (3.2)$$

Vastaavasti, vastus voidaan laskea ominaisvastuksesta kaavalla

$$R = \rho \frac{l}{A}. \quad (3.3)$$

Resistiivisyys on materiaalin ominaisuus ja resistanssi tietyn kappaleen ominaisuus. Niiden välillä pätee kaava (3.3).

3.1.1. Metallien sähkövastuksen fysikaalinen tausta

Seuraavassa tarkastellaan sähkövastusta elektronien liikkeen tasolla klassisen sekä kvanttimekaanisen teorian kannalta.

Klassisen metallien virrankuljetuksen mallin kehitti vuonna 1900 Paul Drude, ennen kvanttiteorian keksimistä [11]. Sen mukaan valenssielektronit, joiden varaus on e ja massa m , vapautuvat elektronikaasuun. Ne eivät enää kuulu jollekin tietylle atomille ja voivat siten liikkua melko vapaasti metallien hilassa sähkökentässä E syntyvän voiman F aiheuttamassa liikkeessä,

$$F = eE, \quad (3.4)$$

jonka kiihtyvyys

$$a = \frac{eE}{m}. \quad (3.5)$$

Elektronit törmäävät hilan ioneihin keskimääräisen ajan, relaksaatioajan τ , välein ja pysyvät siten termisessä tasapainossa hilan kanssa. Niiden keskimääräinen nopeus v_d kentän suuntaan on

$$v_d = a \tau = \frac{eE\tau}{m}. \quad (3.6)$$

Virran tiheys J saadaan johtavuuselektronien määrästä N tilavuusyksikköä V kohden kaavalla

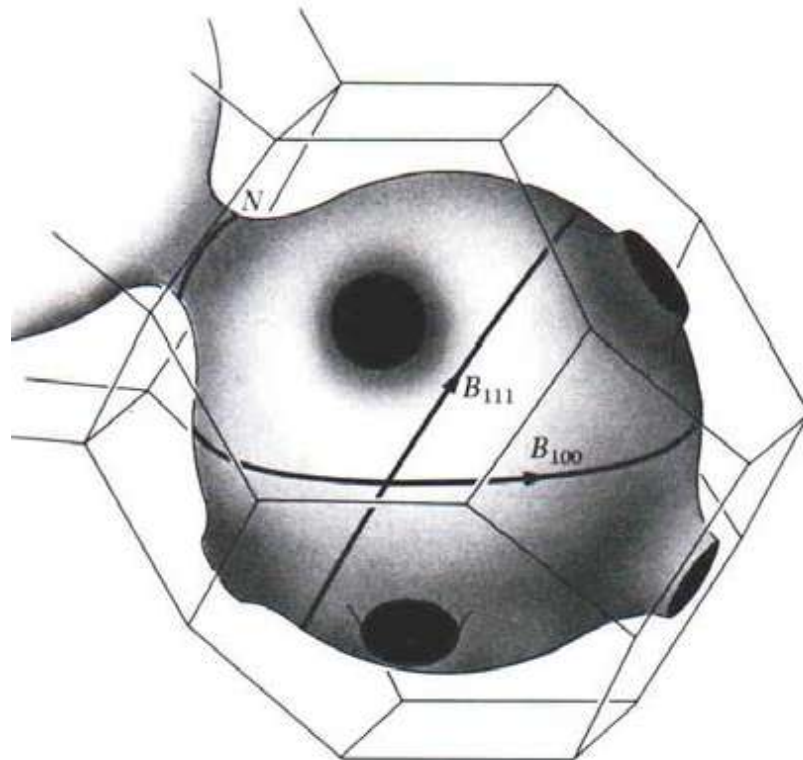
$$J = \frac{N}{V} e v_d. \quad (3.7)$$

Druden teorian mukaan ominaisvastuksen yhteys elektronien liikkeeseen metallin hilassa voidaan ilmaista yhtälöllä

$$\rho = \frac{m}{N e^2 \tau}. \quad (3.8)$$

Elektronien massa on niin pieni, että niiden käyttäytyminen noudattaa kvanttimekaniikan lakeja. Epäpuhtauksien aiheuttamien häiriöiden ja lämmönjohtavuuden selittämiseksi on käytettävä kvanttimekaanisia malleja, joissa käytetään elektronien liikkuvuuden kuvaamiseen energiatiloja, fermienergian ja -pinnan käsitteitä sekä elektronin aaltoluonnetta. Fermienergia on kvanttimekaaninen käsite, jolla tarkoitetaan elektronisysteemin ylintä miehitettyä energiatilaa absoluuttisessa nollassa. Fermienergia koskee elektronien lisäksi kaikkia muitakin fermioneja eli normaalin aineen hiukkasia. Fermienergia voidaan ymmärtää teoreettisella ajatuksella, jossa systeemiin, alimmalta energiatilalta lähtien, lisätään yksi kerrallaan partikkeleja. Kaikkien partikkelien ollessa järjestelmässä, on fermienergia ylimmän miehitetyn tilan energia. Käytännössä tämä tarkoittaa, että vaikka aine olisi jäädytetty absoluuttiseen nollassa, liikkuvat elektronit silti ja nopeimmalla elektronilla on kineettinen energia, joka vastaa fermienergiaa. Tätä nopeutta kutsutaan ferminopeudeksi v_F . [10;12]

Kullakin alkuaineella on tietty määrä energiatiloja, joilla voi Paulin kielto säännön mukaisesti olla kullakin vain kaksi elektronia. Absoluuttisessa nollassa elektronit täyttävät alimmat energiatilat fermienergian arvoon E_F saakka. Tällöin uloimmat elektronit sijaitsevat fermipinnalla (kuva 3.1), joka erottaa varatut energiatilat vapaista. Vain fermipinnan läheisyydessä olevat elektronit osallistuvat sähkön johtamiseen. Lämpötilan noustessa energia kasvaa ja elektroneja siirtyy yhä ylemmille tiloille ja ne liikkuvat hilassa. [13.]



Kuva 3.1. Kuparin fermipinta [14]

Metallit jaetaan yksinkertaisiin ja sekaverhoisiin ulkoelektronirakenteensa perusteella. Metalleja, joiden johde-elektronit ovat lähes vapaaelektronimallin mukaisia, sanotaan yksinkertaisiksi metalleiksi (*simple metals*). Kuitenkin esimerkiksi kuparin kiderakenne on pintakeskinen kuutiollinen ja sillä on yksi valenssielektroni atomia kohden. Tällä perusteella kupari olisi yksinkertainen metalli. Atomytimet ovat kuitenkin niin suuria, että niiden välinen vuorovaikutus vaikuttaa sähkönjohtavuuteen. Täten kuparia ei voida täysin laskea yksinkertaiseksi metalliksi. Kuparin ja muiden jalometallien johdealueella on kvanttitiloja vain s-tiloja. Ulkokuorien samankaltaisuudesta johtuu, että jaksollisessa järjestelmässä samalla pystyrivillä kuparin kanssa olevat hopea ja kulta vaikuttavat vain vähän kuparin sähkönjohtavuuteen. Useimmilla epäpuhtausatomeilla on myös d-tiloja, joita on määrällisesti s-tiloja enemmän. Transitio- ja lantanidimetallit, joiden ulkokuorilla on myös d- ja f-elektroneja, kuuluvat sekaverhoisiin atomeihin. [3;15.]

Sähkönvastus riippuu siitä, missä määrin elektronit siirtyvät alkutilalta lopputilalle. Tämä taas riippuu tilatiheydestä. Kunkin epäpuhtausatomin haitallisuusaste riippuu vapaiden ja varattujen tilojen lukumäärästä ja sijainnista kuparin valenssielektroneihin nähden. [16.]

Epäpuhtauden aiheuttamaa sirontaa voidaan kuvata seuraavasti: Elektroni saapuu lämpövarähtelyn vaikutuksesta siirtyneen epäpuhtausatomin lähistölle. Jos elektronin ja atomin välillä tapahtuu vuorovaikutusta, elektronin kulkusuunta muuttuu. Jos uusi suunta on jo varattu eli siellä on elektroni, jolla on sama nopeus ja spin kuin suuntaa muuttaneella elektronilla, sirontaa sille ei voi tapahtua. Spin on yksi tärkeimmistä elektronin ominaisuuksista. Sen voidaan ajatella olevan tietynlaista elektronin pyörimistä. Spiniä ei kuitenkaan tule ymmärtää klassiseksi pyörimisliikkeeksi, vaan se on elektronin kvanttimekaaninen ominaisuus. [17;18]

Elektronirakenteen erilaisuuden lisäksi myös epäpuhtausatomin ytimen varaus poikkeaa kuparin ytimien varauksesta. Elektronien on kompensoitava varausero, jotta materiaali pysyisi sähköisesti neutraalina. Tästä aiheutuu epäpuhtausatomin ympärille ylimääräinen häiriökenttä. Kuparimatriisissa erkautuneina yhdisteinä olevien epäpuhtausatomien uloimmat elektronit osallistuvat sidoksen muodostamiseen ja elektronirakenne muuttuu. Tämän vuoksi yhdisteiden aiheuttama lisä sähkönvastukseen on hilaan liuenneiden atomien vaikutusta pienempi. Sidostyyppi vaikuttaa häiriökentän suuruuteen. Lisäksi yhdistepartikkelit aiheuttavat poikkeavalla koollaan sähkönvastusta aiheuttavia jännityskenttiä. Samoin muiden epätäydellisyyksien aiheuttamat häiriökentät saavat elektronit poikkeamaan reitiltään. Edellisten perusteella voidaan määritellä mikrorakenteesta riippuva elektronin törmäysten välillä kulkema keskimääräinen vapaa matka

$$l = v_F \tau. \quad (3.9)$$

Mitä suurempi l on, sitä kauemmin elektroni kulkee ennen siroamistaan ja sitä parempi johtavuus on. Vaihtovirran alaisena elektronit eivät välttämättä ehdi kulkea

koko vapaata matkaansa ennen virran kääntymistä. Täten ero saman materiaalin tasavirran ja vaihtovirran vastusten välillä on sitä suurempi mitä suurempi keskimääräinen vapaa matka on. Sen määritelmä perustuu elektronien keskimääräiseen sirontatodennäköisyyteen, eikä se varsinaisesti ole sirontakohtien välinen etäisyys. Elektronit siroavat kuitenkin täydellisyydestä poikkeavista hilan kohdista alueella, jonka tilavuus on l^3 . [16;19;20]

3.1.2. Lämpöliike ja epäpuhtaudet

Lämpöliike saa kiteen atomit värähtelemään tasapainoasemansa ympärillä. Lähellä absoluuttista nollapistettä aineen sisäinen liike on vähäistä. Lämpötilan noustessa metallihilaan järjestäytyneet positiiviset ytimet alkavat värähdellä. Hilan säännöllisyys vähenee, jolloin elektronien sirontatodennäköisyys kasvaa. Tätä sähkövastusta voimakkaasti lisäävää ilmiötä kutsutaan fononisironnaksi. [21.]

Kasvava terminen energia aiheuttaa yhä suurempia hilavärähtelyitä. Fononisironta riippuu atomien järjestyksestä ja magneettisista vuorovaikutuksista ja tämän vuoksi lämpötilariippuvuudessa havaitaan useita epäjatkuvuuskohtia eli sähkövastus ei ole lineaarisesti muuttuva eri lämpötilojen välillä. [22;23]

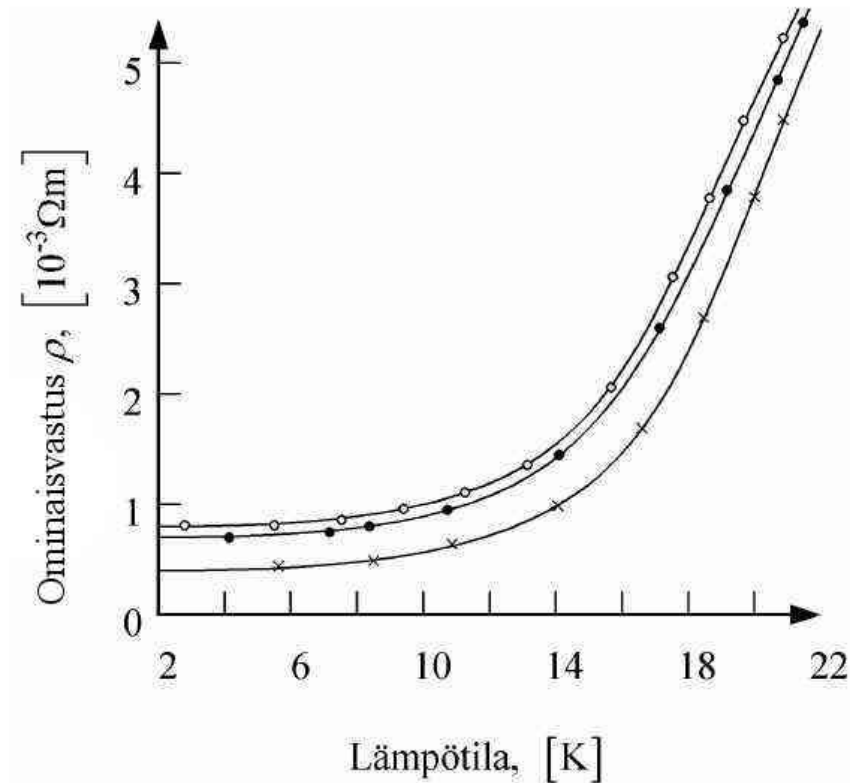
Hilavärähtelyt siis pienentävät johtavuutta lämpötilan kasvaessa. Jos $\Sigma_{s,i}$ on epäpuhtauksien ja $\Sigma_{s,t}$ hilavärähtelyn aiheuttama makroskooppinen vaikutusala, voidaan kokonaismakroskooppinen vaikutusala Σ_s kirjoittaa niiden summana. Tässä oletetaan, että nämä kaksi sirontamekanismia voidaan toisistaan riippumatta laskea yhteen. Tällöin

$$\frac{1}{\tau} = v_F \Sigma_s = v_F (\Sigma_{s,i} + \Sigma_{s,t}) \quad (3.10)$$

ja metallin ominaisvastus voidaan vastaavasti kirjoittaa muodossa

$$\rho = \frac{m^* v_F}{\left(\frac{N}{V}\right)^2 \epsilon} (\Sigma_{s,i} + \Sigma_{s,t}) = \rho_i + \rho_t, \quad (3.11)$$

missä m^* on elektronin efektiivinen massa fermipinnalla. Residuaalinen vastus ρ_i on epäpuhtauksien aiheuttama ominaisvastus metallissa. Se on käytännössä lämpötilasta riippumaton. Vastaavasti ρ_t on kidevärähtelyistä aiheutuva ominaisvastus, joka kasvaa lämpötilan funktiona. Yhtälö (3.11) tunnetaan Matthiessenin sääntönä. Kuvassa 3.2 on esitetty kolmen natriumkappaleen ominaisvastus lämpötiloissa 2-22 K. Näytteissä epäpuhtausatomien tiheydet ovat keskenään erilaiset, mutta havaitaan, että resistiivisyydet vaihtelevat tasaisesti lämpötilasta riippumatta. Ne osoittavat yhtälön (3.11) kuvaavan kvalitatiivisesti oikein ominaisvastuksen riippuvuutta eri osatekijöistä. [24.]



Kuva 3.2. Kolmen erilaisen natrium-kappaleen vastus [24]

Matthiessenin sääntö on peräisin 1800-luvulla lämpötila-alueella 0-100 °C suoritetuista mittauksista. Kyseisellä lämpötilavälillä se pitääkin paikkansa mittaustarkkuuden rajoissa. Säännöstä havaitaan kuitenkin poikkeuksia matalissa lämpötiloissa tietyillä alkuaineilla ja hilavirheillä. [23.]

Matthiessenin säännössä tehdään joitakin yksinkertaistavia oletuksia. Elektronien sironta oletetaan isotrooppiseksi ja elastiseksi. Epäpuhtaudet eivät säännön puitteissa muuta perusaineen elektronirakennetta, eivätkä vaikuta hilavärähtelyyn. Relaksaatioajan oletetaan pysyvän suhteellisen vakiona fermipinnan läheisyydessä. Todellisuudessa johde-elektronien sironta on kuitenkin epäelastista ja anisotrooppista. Elektronien määrä ja hilavärähtelyistä aiheutuva sironta muuttuvat keskimääräisen atomitilavuuden, atomimassan, valenssin ja elektroni-fononi -vuorovaikutuksen muuttuessa. Erityisesti magneettiset alkuaineet aiheuttavat poikkeuksia. Magneettisten epäpuhtauksien aiheuttama epänormaali sähkönjohtavuuskäyttäytyminen on yhteydessä energian nopeaan muutokseen fermipinnan läheisyydessä. [16.]

3.2. Kuparin resistiivisyys

Kuparilla on hyvä sähkönjohtavuus, joka muuttuu lämpötilan funktiona. Huoneenlämmössä sähkönvastus on huomattavasti suurempi kuin matalissa lämpötiloissa. Lämpötilan edelleen kasvaessa sähkönvastus kasvaa entisestään. [19.]

Puhtaiden metallien sähkönvastus on noin 10 K:n lämpötilasta lähtien verrannollinen lämpötilan viidenteen potenssiin. Se muuttuu suoraan verrannolliseksi Debye-lämpötilassa, joka on kuparilla 343,5 K. [20;23]

3.2.1. IACS ja jäännösvastussuhde

Kuparin sähkönjohtavuus ilmaistaan usein IACS-prosentteina. (*International Annealed Copper Standard*). Käytössä olevan kuparin johtavuuden standardiarvo, 100 % IACS, perustuu IEC:n (*International Electrotechnical Commission*) v. 1913 tekemään sopimukseen, jonka mukaan mainittu 100 % johtavuus on sellaisella kuparilla, jonka vastus 20 °C lämpötilassa on 1,5328 ohmia mitattuna 1 m pituisella ja 1 g painoisella kuparilangalla. Kuparin muokkausaihioiden kaupassa ilmoitetaan johtavuus tämän mukaan ns. massajohtavuutena, koska vastusmittauksessa näytelangan massa on punnitsemalla helpompi mitata kuin määrittää mitattavan langan tilavuus tarkasti.

Vuoden 1913 jälkeen on kuparin puhtausaste yleisesti noussut niin, että useimpien maiden standardeissa on määrätty sähköteknillisiin tarkoituksiin tulevan pehmeäsihehkutetun kuparin sähkönjohtavuuden minimiarvoksi yli 100 % IACS. [25.]

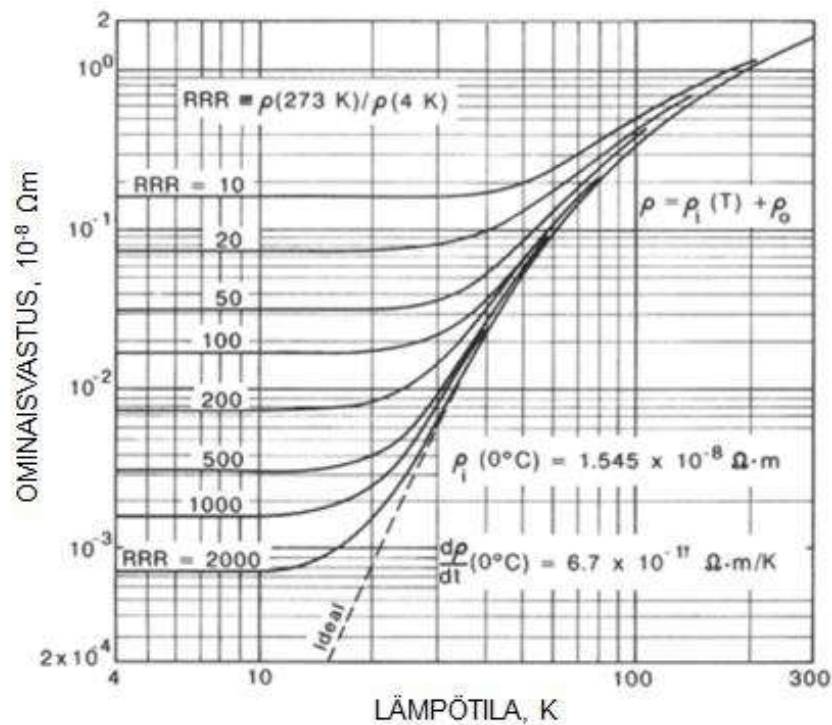
Kuparin sähkönvastus on erittäin matalissa lämpötiloissa pieni, eikä sitä voida kuvata riittävällä tarkkuudella IACS -prosentteina. Sen sijaan käytetään standardoimatonta suuretta jäännösvastussuhde, RRR (*Residual Resistance Ratio*). Se on huoneenlämpötilassa 20 °C (293 K) ja heliumin kiehumispisteessä -269 °C (4,2 K) mitattujen ominaisvastusten suhde ja siten yksikötön luku:

$$RRR = \frac{\rho_{293K}}{\rho_{4,2K}}. \quad (3.12)$$

Kuvasta 3.3 nähdään, että matalan lämpötilan sähkönvastus on aina huomattavasti pienempi kuin huoneenlämpötilan sähkönvastus ja erot eri puhtausasteiden kuparien välillä ovat suuremmat matalissa lämpötiloissa. Vaikka vaihtelut sähkönvastusta aiheuttavissa tekijöissä vaikuttavatkin vastuksen suuruuteen kaikissa lämpötiloissa, erot pienenevät lämpötilan kohotessa. Hapettoman kuparin huoneenlämpötilan vastusarvot sijoittuvat erittäin pienelle välille (1,67-1,73 $\mu\Omega\text{cm}$). Näin ollen RRR-arvojen vaihtelut johtuvat merkittävistä eroista nimenomaan matalan lämpötilan sähkönvastuksissa.

Jäännösvastussuhteen mittauksesta ei ole olemassa kansainvälistä standardia, joten kirjallisuudessa annettuihin arvoihin on suhtauduttava harkintaa käyttäen. Yhdysvalloissa RRR-arvon osoittajan arvo mitataan huoneenlämpötilan sijaan veden jäätymispisteessä 0 °C (273 K). Huoneenlämpötiloissa käytetään vaihtelevasti myös 295 ja 300 K arvoja. Erot mittauslämpötiloissa vaikuttavat hieman jäännösvastussuhteen arvoihin. Sen sijaan matalan lämpötilan eroavaisuudet eivät aiheuta tulokseen virhettä, mikäli käytettävä lämpötila on riittävän alhainen, eikä hilavärähtely vielä vaikuta resistiivisyyden arvoon. Suprajohtimilla alempana lämpötilana käytetään hieman suprajohtimen kriittisen lämpötilan yläpuolella olevaa arvoa, koska nestemäisessä heliumissa virta kulkee vielä kokonaan suprajohtavassa osuudessa, eikä matriisimetallin

vastusta pystyttyä mittaamaan. Tällöin käytettävä lämpötila on 15 K luokkaa. Myös näytelangan kovuusaste ja läpimitta vaikuttavat mittaustulokseen. [3;26.]



Kuva 3.3. Kuparin ominaisvastus lämpötilan funktiona [27]

Suhdeluvun etu pelkkään matalan lämpötilan sähkönvastuksen arvoon verrattuna on mittauspituudesta ja mittauspinta-alasta sekä kalibroinnin epätarkkuudesta johtuvista virheistä eron pääseminen. Jäännösvastussuhdetta mitattaessa näytteen pituus on mittausteknisistä syistä huomattavasti lyhyempi kuin IACS -standardissa määritelty.

Puhtaille muokkaamattomille erilliskiteille saadaan mitattua kymmenien tuhansien yksiköiden suuruisia RRR-arvoja. Normaalitytuotannossa olevan hapettoman kuparin arvot vaihtelevat 200 ja 800 välillä. Huonoimmillaan hapettoman kuparin RRR-arvot ovat suurilla muokkausasteilla tai epäpuhtauspitoisuuksilla luokkaa 50.

Käytännössä matalan lämpötilan sovelluksiin hyväksyttävältä kuparilta vaaditaan valun jälkeen tietty RRR-arvo lopputuotteen laadun varmistamiseksi. NbTi-suprajohtimiin käytettävän kuparin minimiarvo on yleisesti 300.

Matalan huoneenlämpötilavastuksen ehdoton edellytys on pieni matalan lämpötilan sähkönvastus. Siten jäännösvastussuhteen arvoa voidaan suuntaa-antavasti arvioida myös huoneenlämpötilassa suoritetuilla IACS-mittauksilla. Jäännösvastussuhde ei kuitenkaan ole lineaarinen sähkönjohtavuuden suhteen, vaan sen arvon kasvu nopeutuu sähkönjohtavuuden parantuessa. Samalla sähkönjohtavuuden muutos nostaa enemmän hyvää kuin huonoa jäännösvastussuhdetta. Vaikka suprajohtimissa käytetään lähtöarvoltaan korkeaa RRR-arvoa, putoaa se korkean muokkausasteen takia paljon lähtöarvoaan matalammalle tasolle. Edellisestä päätellen voidaan kuitenkin olettaa, että

vaihtelevat jäännösvastussuhteen arvot eivät juuri vaikuta suprajohtimen kuparimatriisiin sähkönvastukseen huoneenlämpötilassa.

3.2.2. Kuparin resistiivisyyteen vaikuttavat tekijät

Kuvasta 3.3 ilmenee, että kuparin hilavärähtelyiden voimakas vaikutus sähkönvastukseen alkaa 10 K:n yläpuolella. Tuon lämpötilan alapuolella voidaan havaita virheiden ja epäpuhtauksien aiheuttama osuus sähkönvastuksesta. Tällöin lämpöliikkeestä johtuvan osuuden voidaan katsoa olevan merkityksetön ja kuparin resistiivisyys riippuu voimakkaasti sen puhtaudesta ja muokkausasteesta.

Huoneenlämmössä kuparin sähkönvastuksesta yli 99 % aiheutuu atomiytimien lämpöliikkeestä ja häviävän pieni loppuosa epäpuhtauksista, hilavirheistä ja muista epäsäännöllisyyksistä. Hapettoman kuparin sähkönvastuksen on todettu kasvavan lähes lineaarisesti 76 ja 300 K:n välisissä lämpötiloissa. [28.]

Kuparin rakeet muokkautuvat kylmämuokkauksen aikana liukumalla. Dislokaatioiheys kasvaa ja syntyvät sisäiset jännitykset lujittavat metallia. Muokkauksen aikana metalliin muodostuu vakansseja, dislokaatioita ja muita hilavirheitä, jotka vaikeuttavat elektronien liikkumista rakenteessa ja kasvattavat sähkönvastusta. Matalissa lämpötiloissa sähkönvastus on niin pieni, että pienenkin muokkauksen vaikutus on huomattava. Tästä syystä hapettoman kuparin jäännösvastusmittaukset tehdään pehmeäksihelikutetussa tilassa, mutta käytännön sovelluksissa on tarvittavien mekaanisten ominaisuuksien saavuttamiseksi usein jätettävä metalli muokattuun tilaan. Huoneenlämpötilan sähkönvastusta muokkaus lisää kuitenkin vain vähän verrattuna hilavärähtelyistä aiheutuvaan vastukseen.

3.3. Niobititaanin resistiivisyys

Niobititaani on niobin ja titaanin seos, jota käytetään teollisten tyyppin II suprajohtinten materiaalina. NbTi -suprajohtimen kriittinen lämpötila on 10 K ja se säilyttää suprajohtavat ominaisuutensa käytännössä alle 10 teslan magneettikentässä. Niobititaani on käytetyin suprajohtava materiaali, noin 90 % osuudella kaikista suprajohtinsovelluksista sen mekaanisten ominaisuuksiensa ja muokkautumisensa ansiosta. Suprajohtimen valmistuksessa niobititaani muokkaantuu noin 200 mm halkaisijasta jopa kymmenesosaan ihmisen hiuksen paksuudesta.

Niobititaanin resistiivisyys on huoneenlämmössä 42 kertaa suurempi kuin kuparilla. Suprajohtemateriaalien normaalitilan resistiivisyys on yleensäkin huomattavasti korkeampi kuin tavallisten sähkönjohteiden resistiivisyys. Pelkästä suprajohtavasta materiaalista valmistettu johdin olisi ongelmallinen normaalitilaan siirtymisen yhteydessä, sillä suuri resistiivisyys tarkoittaa samalla voimakasta lämmönkehitystä. Kun suprajohteen rinnalla on hyvin sähköä johtavaa matriisimetallia, kuten kuparia, pääsee virta kiertämään normaalitilaan siirtyneen kohdan pienemmän resistiivisyyden omaavaa reittiä pitkin.

3.3.1. Niobi

Niobi on harvinainen, pehmeä, harmaa ja sitkeä siirtymämetalli. Se on alkuaine, jonka kemiallinen merkki on Nb ja järjestysluku 41. Fysikaalisilta ja kemiallisilta ominaisuuksiltaan se muistuttaa tantaalia. Niobi löydettiin jo 1800-luvun alussa, mutta kaupalliseen käyttöön se tuli vasta 1900-luvun alussa. Brasilia on johtava niobin tuottaja. Niobia käytetään lähinnä seosmetallina erikoisteräksissä, joissa seokset sisältävät niobia enintään 0,1 prosenttia. Sillä on jo merkittävä vaikutus teräksen lujuuteen. Hyvän lämmönkestävyytensä ansiosta niobia sisältäviä seoksia käytetään esimerkiksi suihkumoottoreissa ja rakettimoottoreissa. Niobia käytetään seoksina myös suprajohtavissa materiaaleissa sekä tarvittaessa diffuusiosuojana suprajohtimen kuparimatriisin ja niobititaanisäikeiden välillä. Muita sovelluksia niobiumille ovat muun muassa ydinvoimateollisuus, elektroniikka, optiikka ja koruteollisuus. Niobin sulamispiste on 2477 °C ja ominaisvastus 293 K lämpötilassa 15 $\mu\Omega\text{cm}$. [29;30]

3.3.2. Titaani

Titaani esiintyy maankuoressa ilmeniitti ja rutiili -mineraaleina ollen 0,63 %:n osuudellaan hyvin yleinen metalli. Titaanin tiheys on 4,54 g/cm^3 vaihdellen hieman eri seosten suhteen. Titaani on materiaalina erittäin reaktiivinen ja sen sulakäsittely, kuten valaminen, vaatii erityisolosuhteet. Titaanin tiheys on runsas puolet teräksen tiheydestä ja lujuus on mahdollista nostaa lujimpien terästen tasolle. Titaania käytetään kohteissa, joissa vaaditaan erityisen hyvää korroosionkestävyyttä ja hyvää lujuus-painosuhdetta. Pääosa titaanista käytetään seostettuna ilmailu-, avaruus- ja sotatarviketeollisuudessa, mutta erityisesti seostamattomien titaanien käyttö on lisääntynyt puunjalostusteollisuuden, kemian prosessiteollisuuden ja voimalaitosten rakennemateriaaleina kohteissa, joissa ruostumattomien terästen korroosionkestävyys on riittämätön. Titaanin sulamispiste on 1668 °C ja ominaisvastus huoneenlämmössä on 42 $\mu\Omega\text{cm}$ [31;32]

3.3.3. Lejeeringit

Metalliseos eli lejeerinki koostuu kahdesta tai useammasta alkuaineesta, joihin sisältyy ainakin kaksi metallia. Metalliseokset ovat koostumuksesta, muokkaus- ja lämpökäsittelyhistoriasta riippuen rakenteeltaan joko yksi- tai useampifaasisia. Lähes kaikki tekniset metallituotteet ovat jonkinlaisia seoksia. Seostuksen avulla optimoidaan metallien valmistus- ja käyttöominaisuuksia, esimerkiksi parannetaan kuumamuokattavuutta, hitsattavuutta, kuumalujuutta, virumislujuutta ja iskusitkeyttä. Puhtaita seostamattomia metalleja käytetään lähinnä seoselementteinä metalliseosten valmistamisessa.

Toisin kuin puhtailla metalleilla, metalliseoksilla ei ole yhtä ainutta sulamispistettä, vaan sulamislämpötila-alue, jossa esiintyy sulan ja kiinteän faasin sekoitus. Lämpötilaa, jonka alapuolella metalliseos on kokonaan kiinteässä olomuodossa, kutsutaan

solidukseksi ja lämpötilaa, jonka yläpuolella metalliseos on kokonaan sula, kutsutaan likvidukseksi. Monilla metalliseoksilla on tietty koostumus, jolla esiintyy kiinteä sulamispiste. Tällaista koostumusta kutsutaan eutektiseksi seokseksi. Metalliseokset kuuluvat homogeenisiin seoksiin eli niissä ei ole erotettavissa selkeää faasirajaa seoksen komponenttien välillä, mutta seoskomponentit eivät ole kemiallisesti sitoutuneet toisiinsa yhdisteeksi. Hyvinkin pienet seosainelisäykset tai epäpuhtaudet voivat aiheuttaa merkittäviä muutoksia metalliseoksen kemiallisissa ja fysikaalisissa ominaisuuksissa.

Metalliseosten resistiivisyys on aina suurempi kuin seostettujen aineiden resistiivisyydet puhtaina alkuaineina. Syynä on se, että seosten atomien järjestys eli jaksollisuus on puhtaita metalleja pienempi ja elektronien sironta siksi vastaavasti suurempi. [3;16.]

3.3.4. Nb47Ti

Kuten kohdassa 2.4 mainittiin, suprajohdimissa käytettävästä niobititaanista on titaanin osuus 40–53 painoprosenttia. Yleisimmin käytetty seossuhde on Nb47Ti, jossa seoksesta 53 % koostuu niobista ja loput 47 % titaanista. Kyseiseen jakaumaan on päädytty kokemusperäisesti ja se on eräänlainen kompromissi johtimen suoritusarvojen ja muokattavuuden kannalta. Myös titaanin huomattavasti edullisempi hinta niobiin nähden puoltaa mahdollisimman suurta titaanin osuutta. Niobititaanin valaminen on hyvin haastavaa, johtuen materiaalien erilaisista sulamispisteistä. Valmiin Nb47Ti valanteen toivottavia ominaisuuksia ovat:

- Seosaineiden oikea koostumus (± 1 paino % Ti) korkeiden kriittisten magneettikenttien saavuttamiseksi.
- Tasainen koostumus läpi koko valanteen, jotta varmistetaan optimaaliset mekaaniset ominaisuudet koko yksittäisen niobititaanisäikeen matkalla.
- Kemiallinen homogeenisuus, jotta varmistetaan tasainen saostuminen kiderakenteessa.
- Matalia ja hallittuja epäpuhtaustasoja vaaditaan ennustettavien suprajohdinvien ja mekaanisten ominaisuuksien kannalta.
- Kovien hiukkasten, tyypillisesti niobirikastumien, poistaminen veto-ongelmien ja säiekatkeamisten ehkäisemiseksi.
- Pieni ja yhtenäinen raekoko korkean kriittisen virran takaamiseksi. Raekoon tulisi olla pienempi kuin 6 ASTM. Raekokonumerot määritellään neliötuumalla, 100X suurennuksella, näkyvistä rakeista ASTM E112 standardin mukaan.
- Alhainen kovuus helpottaa muokkausta pehmeän kuparin kanssa. Kovuuden tulisi olla alle 170 HV, joka vastaa suunnilleen normaalia rakenneterästä.

Kriittinen virrantiheys J_c on suprajohdinvien tärkeimpiä ominaisuuksia. Niobititaanista valmistettujen suprajohdinvien virrantiheydet ovat kehittyneet 1980 -

luvulta noin 2000 A/mm^2 (@5T, 4,2 K) jopa 4000 A/mm^2 , joka on kuitenkin saavutettu ainoastaan hetkellisesti laboratorio-olosuhteissa. Käytännön sovelluksissa huippuluokkaa edustaa noin 3300 A/mm^2 . Kustannustehokkuudessaan niobititaani-suprajohdin on ylivoimainen kilpailijoihinsa nähden. Ainoastaan Nb_3Sn -suprajohtimet ovat niobititaanin uhkana kohteissa, joissa vaaditaan korkeissa magneettikentissä toimivia johtimia. Niobititanin käyttökohteet ovat kuitenkin täysin erilaisia kuin niobititaanijohtimilla, johtuen korkeista valmistuskustannuksista. [33;34]

Nb47Ti seosteisen niobititaanin ominaisvastusvastusta ei pystytä päättämään sen seosaineiden resistiivisyyksistä (luku 3.3.3), vaan se on todennettava mittauksilla. D. Z. Pavičićin ja K. D. Magličin vuonna 2002 tekemän tutkimuksen mukaan Nb47Ti :n ominaisvastus lämpötilassa t_K lasketaan kaavalla

$$\rho = 6,0765 \cdot 10^{-7} + 4,3652 \cdot 10^{-10} t_K - 5,3132 \cdot 10^{-14} t_K^2. \quad (3.13)$$

Kaavan (3.13) mukaan Nb47Ti :n resistiivisyys lämpötilassa 293,2 K on $73 \mu\Omega\text{cm}$. [35.]

3.4. Suprajohtimen resistiivisyys huoneenlämpötilassa

Kuten kappaleessa 2.1 todettiin, suprajohtimen resistiivisyys häviää tietyn kriittisen lämpötilan alapuolella. Tällöin johdin toimii täysin häviöttömästi tasavirtasovelluksissa. Yleinen mielenkiinnon kohde suprajohtimien sähkönjohtavuudessa onkin matalan lämpötilan käyttäytyminen ja ominaisuudet. Tässä työssä on kuitenkin olennaista suprajohtimen huoneenlämpötilan resistiivisyys ja sen muutokset. Tässä kappaleessa tutustutaan lähemmin suprajohtimen matriisimetallin ja suprajohtavan aineksen suhteeseen, sen todentamiseen ja vaikutukseen johtimen huoneenlämpötilavastukseen.

3.4.1. Suprajohtimen alfa ja muutosvyöhyke

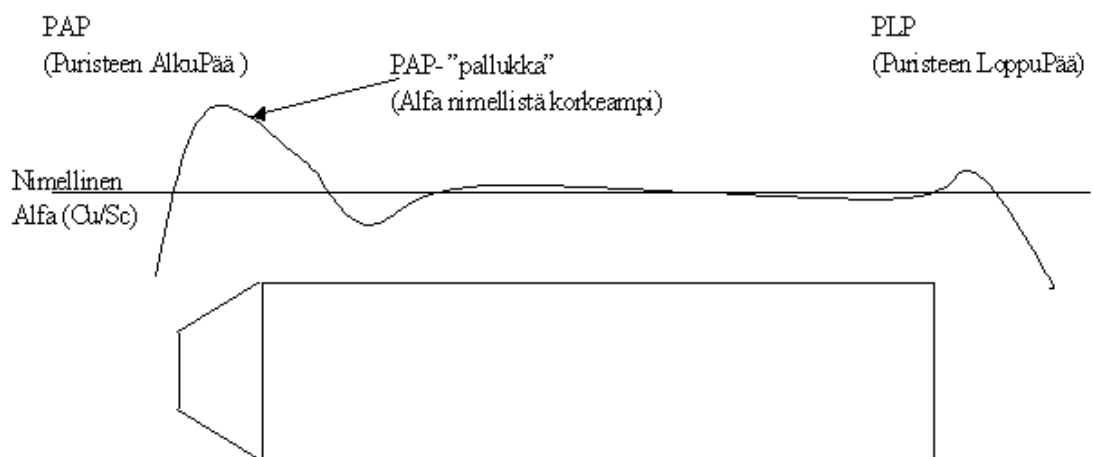
Suprajohtimen sähköisiin ominaisuuksiin vaikuttaa ns. Cu/Sc-suhde (*copper to superconductor-ratio*), joka kuvaa langan kuparin ja suprajohtavien elementtien suhdetta johtimen poikkipinta-alassa. Jotta sähkönjohtavuus olisi tasainen koko johtimessa, pitää perusainepitoisuuksien olla keskenään määritellyssä suhteessa. Tällä varmistetaan johtimen tasalaatuisuus koko sen pituudelta. Cu/Sc-suhdetta kutsutaan yleisesti alfaksi.

Alfan selvittäminen tapahtuu gravimetrisellä eli massa-analyttisellä menetelmällä, jossa määritetään kuparin massa suhteessa suprajohtavan osuuden massaan johtimessa ja muunnetaan se vastaamaan suhdetta poikkipinta-alassa. Testaus suoritetaan liuottamalla typpihapolla, tarkkuusvaa'alla punnitusta näytteestä pois kupari, jolloin jäljelle jäävät ainoastaan niobititaanisäikeet. Laskemalla suprajohtavan osuuden ja kuparin painojen suhde saadaan selville johtimen alfa.

$$\text{Alfa} = \frac{m - m_{sc}}{m_{sc}} \cdot \text{alfakerroin}, \quad (3.14)$$

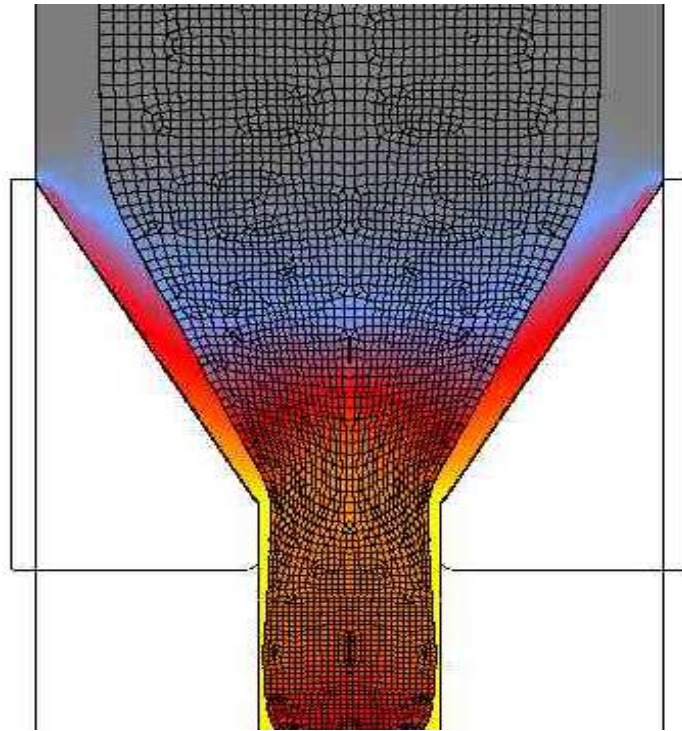
jossa m on näytteen kokonaismassa ennen liuottamista, m_{sc} on suprajohtavan osuuden massa kuparin poiston jälkeen ja alfakerroin on kuparin ja niobititaanin ominaispainoista laskettu suhdeluku, massasuhteen muuttamiseksi pinta-alasuhteeksi.

Suprajohtimen molemmissa päissä on kuumapursotuksen jäljiltä ns. muutosvyöhyke, jossa alfa ei ole sama kuin johtimen loppuun asti jalostettavalla vakiintuneella alueella, vaan säikeiden epämuodostuneisuudesta johtuen voi kuparin osuus seoksessa olla liian suuri tai pieni. Alfa arvot vaihtelevat johtimen matkalla suunnilleen kuvan 3.4 mukaisesti. Kuvan käyrä esittää alfan käyttäytymisen johtimen alkupäästä (PAP, Puristeen AlkuPää) loppupäähän (PLP, Puristeen LoppuPää). Suprajohtimen alkupäässä on kohouma, jota kutsutaan pallukaksi. Siinä alfa on nimellistä arvoa korkeampi eli alueella on enemmän kuparia suhteessa suprajohtavaan osuuteen kuin ns. vakiintuneella alueella (*steady state*). Johtimen loppupäässä alfa lähtee jyrkkään laskuun, jolloin suprajohtavaa ainesta on suhteessa enemmän kuin kuparia.



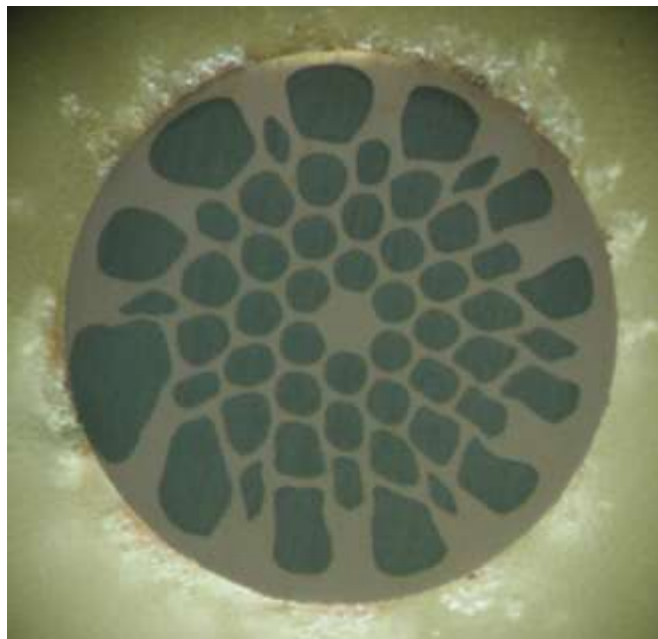
Kuva 3.4. NbTi- suprajohtimen alfan käyttäytyminen johtimen alku- ja loppupään muutos-vyöhykkeillä.

Muutosvyöhykkeiden pituus ei ole kuvan 3.4 mukaisessa suhteessa, vaan kuvassa on ainoastaan tuotu ilmi alfan muutosten ilmeneminen kuumapursotuksen jäljiltä. Kuvassa 3.5 on tietokonemallinnus monopuristeen pursotuksen aloituksesta, josta ilmenee pallukan muodostuminen kuparin ja niobititaanin virtausten seurauksena. Kuvassa mustana ruudukkona näkyvän niobititaanin suhde ulompana olevaan kupariin muuttuu pursotuksen edetessä. Kyseisenlaiset muutokset monisäikeisessä langassa tasoittuvat tuotannon edetessä pitkälle matkalle, koska noin kahdeksan metrin mittainen pursotettu tanko venyy 2 mm muutosvyöhykkeen poistohalkaisijaan mennessä noin 8 kilometriä pitkäksi langaksi.



Kuva 3.5. Tietokonemallinnus pallukan muodostumisesta monopuristeen kuumapursotuksen alituksessa.

Muutosvyöhyke ilmenee paitsi vakiintuneesta alueesta poikkeavina alfan arvoina myös poikkileikkauksessa näkyvinä NbTi-säikeiden kokoeroina ja jopa puuttuvina säikeinä. Kuvassa 3.6 näkyy erään 54-säikeisen langan poikkileikkauskuva, jossa säikeet ovat vielä hyvin erikokoisia toisiinsa nähden. Kyseisen johtimen nimellinen alfa on 1,24 ja kuvan esittämässä, muutosvyöhykkeeltä tehdyssä näytteessä se on 0,95.



Kuva 3.6. Poikkileikkaus suprajohtimen muutosvyöhykkeeltä, jossa niobititaanisäikeet ovat vielä toisiinsa verrattuina erikokoisia.

Tuotantoprosessin edetessä johtimen päistä poistuu epäkuranttia osuutta työvaiheiden mukana, mutta saavutettaessa 2 mm:n halkaisija tehdään edellä mainittu tarkempi muutosvyöhykkeen poisto. Tässä vaiheessa johtimesta poistetaan kelan pinnalta työohjeen määrittelemä pituus lankaa, aluksi tyypillisesti noin 50 metriä. Kuvassa 3.7 poistetaan vyyhtiä lankaa suprajohdinkelalta. Poisto tapahtuu käsin ja poistettava pituus määritellään poistettujen kierrosten ja kehän pituuden tulona. Kun riittävä määrä kierroksia on poistettu kelalta, lanka katkaistaan, vyyhti romutetaan ja kelan pinnalta otetaan lyhyt, noin kymmenen sentin mittainen näyte, josta tehdään alfan määrittäminen gravimetrisellä menetelmällä.



Kuva 3.7. Muutosvyöhykkeen poisto käynnissä.

Kuvatulla tavalla tehty yksittäinen alfan määrittäminen kestää kaikkine työvaiheineen pari tuntia. Tosin näytteiden hapotusta ja uunissa kuivausta tehdään useiden eri suprajohtimien näytteille samanaikaisesti. Saadun tuloksen mukaan poistetaan lisää lankaa kelalta ja tehdään uusi alfan määrittäminen lyhyestä näytteestä. Näin jatketaan, kunnes johdintyyppikohtainen vaadittu toleranssi saavutetaan. Yleinen asiakasvaatimus on, että johtimen alkupään pallukka pitää olla poistettuna lopputuotteesta, jolloin muutosvyöhykkeen poistossa pitää olla dokumentoituna alfan korkeimman arvon ohitus ja alfan laskeva trendi. Johtimen loppupäässä riittää alfan arvon nouseminen ohi määritetyn alarajan. Johtimen alkupään muutosvyöhykkeen poistoon tarvitaan yleensä 4-8 poistoa ja näytettä sekä loppupäähän muutama vähemmän. Kokonaisuudessaan poistoprosessi voi kestää yli kahdeksan tuntia.

Tämän työn tarkoituksena on suunnitella ja toteuttaa laitteisto, jolla muutosvyöhykkeen poisto voidaan tehdä ainetta rikkomatta, langan resistiivisyyttä tutkimalla. Laitteisto on tarkoitettu yhdistämään jo käytössä olevaan pyörrevirtatarkastuslinjaan, jonka kautta jokainen tuotannossa oleva suprajohdin kulkee. Kyseinen pyörrevirtatarkastus suoritetaan samassa kahden millimetrin halkaisijassa kuin muutosvyöhykkeen poistokin.

3.4.2. Suprajohtimen alfan ja resistiivisyyden korrelointi

Kuten luvussa 3.3 todettiin, on niobititaanin resistiivisyys huoneenlämmössä yli 40 kertaa suurempi kuin kuparilla. NbTi:n suuremman resistiivisyyden vuoksi alfan muuttuessa kuparin poikkipinta-alan muutokset ovat helpommin havaittavissa. Mittaamalla suprajohtimen vastusta huoneenlämmössä, ei suprajohtavassa tilassa, voida alfa ja sen muutokset havaita ilman lankaa tuhoavaa gravimetristä testausta. NbTi -suprajohdin sisältää itse asiassa kaksi rinnakkaista vastusta, suprajohtavan osuuden eli niobititaanin R_{NbTi} ja kuparin R_{Cu} , joista johtimen kokonaisresistanssi voidaan laskea. Rinnan kytkettyjen vastusten yhteinen resistanssi R_{kok} on yksittäisten resistanssien käänteislukujen summan käänteisluku,

$$\frac{1}{R_{kok}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_n} . \quad (3.15)$$

Tämä nähdään siitä, että rinnan kytkettyjen vastusten yli vaikuttaa sama jännite U . Ohmin lain mukaisesti saadaan

$$U = R_1 I_1 = R_2 I_2 = \dots = R_n I_n , \quad (3.16)$$

joten n :nen vastuksen läpi kulkeva virta I on Kirchoffin piirilakien mukaan

$$I = I_1 + I_2 + \dots + I_n = \frac{U}{R_1} + \frac{U}{R_2} + \dots + \frac{U}{R_n} = U \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_n} \right) = \frac{U}{R_{kok}} . \quad (3.17)$$

Suprajohtimen kokonaisresistanssi R on siis,

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_{Cu}} + \frac{1}{R_{NbTi}} . \quad (3.18)$$

Kuparin osuuden resistanssi voidaan laskea kaavalla

$$R_{Cu} = \frac{\rho_{Cu} l}{A_{Cu}} , \quad (3.19)$$

jossa ρ_{Cu} on kuparin ominaisvastus, A_{Cu} on kuparin osuuden poikkipinta-ala ja l on johtimen mittauspituus. Niobititaanin osuus lasketaan vastaavasti

$$R_{NbTi} = \frac{\rho_{NbTi} l}{A_{NbTi}}, \quad (3.20)$$

jossa ρ_{NbTi} on ominaisvastus ja A_{NbTi} poikkipinta-ala niobititaanille. Kyseisen johtimen resistiivisyys saadaan kaavasta

$$\frac{1}{R} = \left(\frac{A_{Cu}}{\rho_{Cu}} + \frac{A_{NbTi}}{\rho_{NbTi}} \right) \cdot \frac{1}{l}, \quad (3.21)$$

johon niobititaanin poikkipinta-alan osuus lasketaan kokonaisalan ja kuparin poikkipinta-alan erotuksena

$$A_{NbTi} = A - A_{Cu}. \quad (3.22)$$

Kaava muuttuu tällöin muotoon

$$\frac{1}{R} = \left(\frac{A_{Cu}}{\rho_{Cu}} + \frac{A - A_{Cu}}{\rho_{NbTi}} \right) \cdot \frac{1}{l}. \quad (3.23)$$

Jotta lasketusta suprajohtimen vastuksesta voidaan päätellä johtimen alfa, pitää yhtälöstä (3.23) ratkaista kuparin poikkipinta-ala

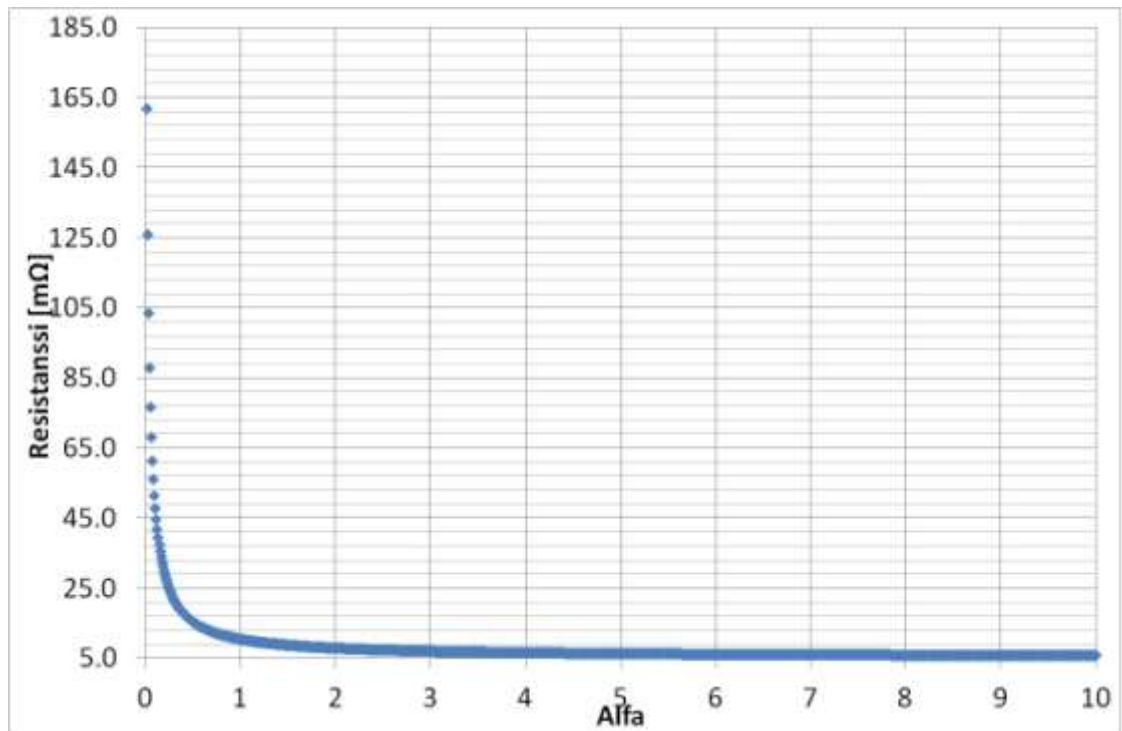
$$A_{Cu} = \frac{\rho_{Cu} AR - \rho_{Cu} \rho_{NbTi} l}{(\rho_{Cu} - \rho_{NbTi}) R}, \quad (3.24)$$

josta kokonais- ja kuparin poikkipinta-alojen avulla saadaan laskettua alfan arvo

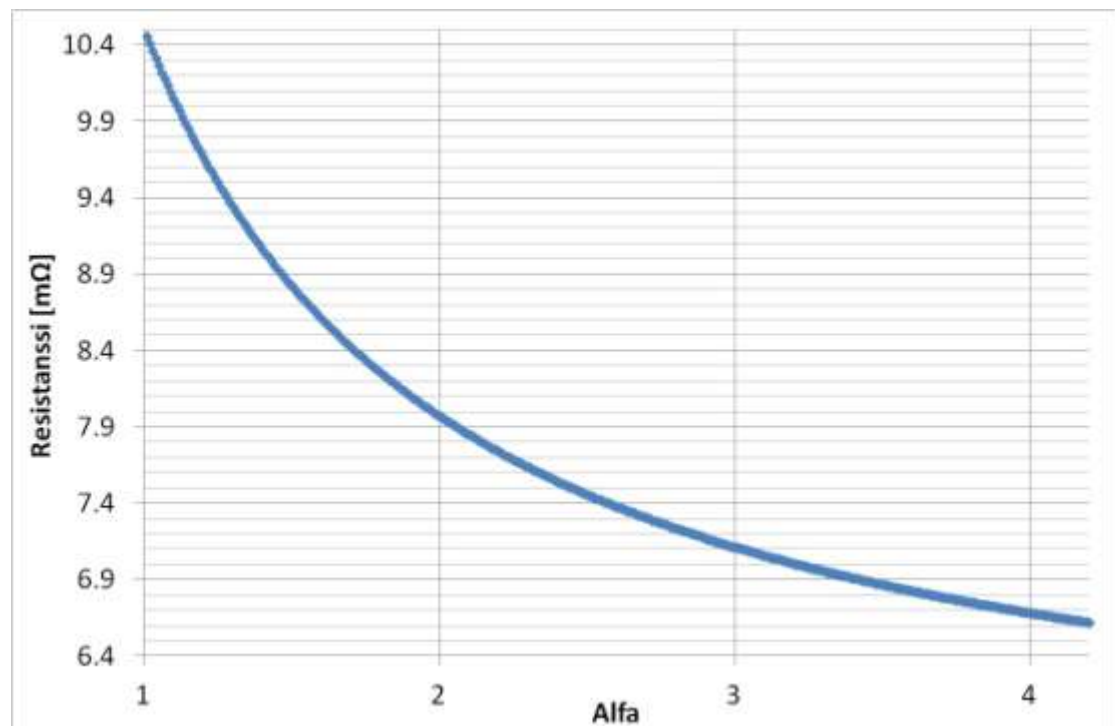
$$\text{Alfa} = \frac{A_{Cu}}{A - A_{Cu}}. \quad (3.25)$$

Kuvan 3.8 kuvaaja on piirretty yhtälöiden (3.21) ja (3.25) avulla, käyttäen laskennassa johtimen halkaisijana 2,003 mm ja mittauspituutena yhtä metriä. Siitä ilmenee alfan ja resistiivisyyden yhteys alfan arvojen 0 ja 10 välillä. Alfa ollessa nolla johtimen resistanssi on sama kuin niobititaanin resistanssi. Alfa kasvaessa kohti ääretöntä kyseisen johtimen resistanssin arvo lähestyy kuparin resistanssia. Tämä johtuu siitä, että alfan arvolla nolla johtimessa ei ole ollenkaan kuparia, ainoastaan niobititaania ja vastaavasti alfan lähestyessä ääretöntä johdin sisältää pelkkää kuparia.

Tähän työhön liittyen kiinnostavimmat alfan arvot ovat 1 ja 4 välillä, koska valtaosa tuotannossa olevista johtimien nimellisalfoista mahtuu tuohon haarukkaan. Kuvassa 3.9 näkyy tarkemmin alfan käyttäytyminen kyseisellä vaihteluvälillä, pituudeltaan metrin ja halkaisijaltaan 2,003 mm suprajohtimelle. Kuvaajasta nähdään, että alfan kasvaessa johtimen milliohmin vaihtelu vastuksessa vaikuttaa alfan arvoon olennaisesti.



Kuva 3.8. Kuvaajassa näkyy pituudeltaan 1 metrin ja halkaisijaltaan n. 2 mm suprajohtimen alfan ja resistanssin suhde alfan arvojen 0 ja 10 välillä.



Kuva 3.9. Kuvaajassa näkyy alfan ja resistanssin välinen riippuvuus alfan arvojen 1 ja 4 välillä halkaisijaltaan 2 mm ja 1 metrin pituiselle suprajohtimelle.

Koska muutosvyöhykkeen poisto tehdään normaalisti kahden millimetrin halkaisijassa ja rakennettavan mittauslinjaston kannalta on järkevää mitata noin metrin

pituista johtimen osaa, kuvan 3.9 resistanssien vaihteluväli on sellainen, jota laitteistossa käytettävän vastusmittarin on kyettävä tarkasti mittaamaan.

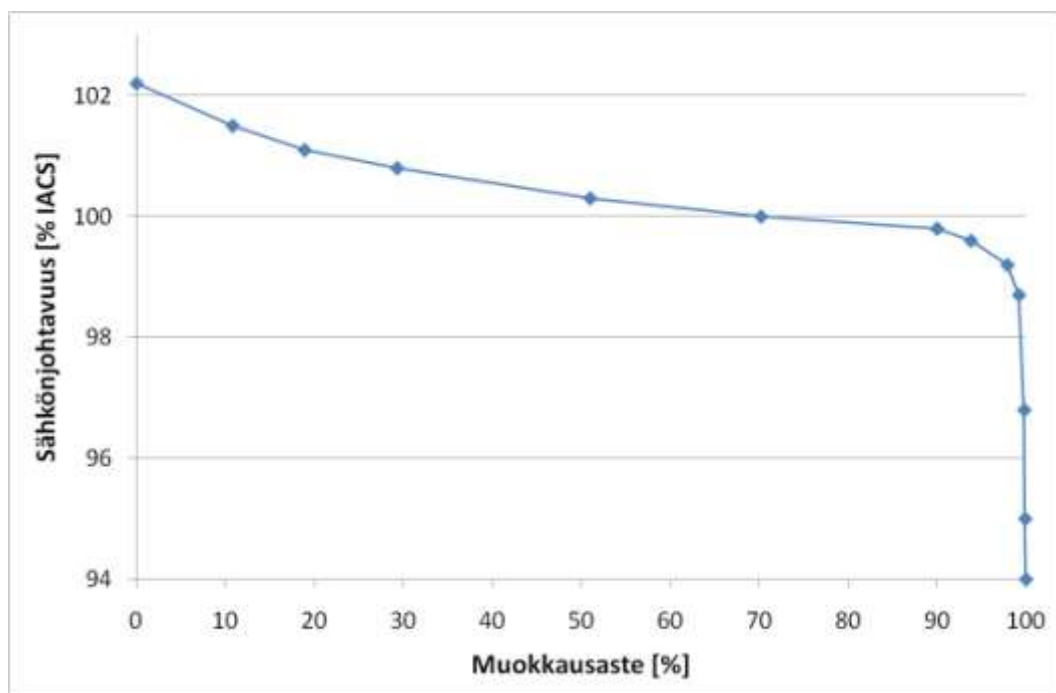
3.4.3. Suprajohtimen muokkausasteen ja lämpötilavaihteluiden vaikutus alfan laskentaan

Kuparin muokkausasteella on vain pieni merkitys sähkönvastukseen huoneenlämmössä, kuten luvussa 3.2.2 todettiin. Nb47Ti -seosteisen niobititaanin osalta aiheesta ei löydy tutkimustuloksia.

Suprajohtimen muokkausaste lasketaan lähtöhalkaisijan d_1 ja loppuhalkaisijan d_2 mukaan langan poikkipinta-alan pienenemisenä,

$$\text{Muokkausaste \%} = \frac{d_1^2 - d_2^2}{d_1^2} \cdot 100. \quad (3.26)$$

Kuvan 3.10 esittämältä kuvaajalta voidaan tarkistaa vedetyn langan sähkönjohtavuus muokkausasteen mukaan. Muokkaamattoman hapettoman kuparin sähkönjohtavuus on 102 % IACS. Esimerkkinä kuvissa 3.8 ja 3.9 käytettävän 2,003 mm paksun langan muokkausaste kuparin osalta: Kyseisen suprajohtimen viimeinen lämpökäsittely on halkaisijassa 5,98 mm, jolloin kaavan (3.26) mukaan muokkausasteeksi saadaan 67 %. Kuvan 3.10 kuvaajan mukaan kyseisen langan kuparin sähkönjohtavuus on muokkauksen jälkeen noin 100,2 % IACS. Kyseinen sähkönjohtavuuden arvo otetaan huomioon alfan laskennassa kuparin ominaisvastuksen arvoa valittaessa. Kuparin sähkönjohtavuus 100 % IACS on sähkönvastuksena 1,724 $\mu\Omega\text{cm}$, jolloin 100,2 % IACS on vastuksena 1,721 $\mu\Omega\text{cm}$. [36.]



Kuva 3.10. Hapettoman kuparin sähkönjohtavuus muokkausasteen funktiona [36.]

Luvussa 3.2.2 todettiin lämmön aiheuttaman hilavärähtelyn vaikuttavan suuresti metallien sähkönjohtavuuteen. Resistanssi riippuu siis lämpötilasta, mutta tämä yhteys jätetään usein huomioimatta, sillä muutokset ovat useimmissa tilanteissa pieniä. Alfa laskennassa langan vastus on kuitenkin tiedettävä erittäin tarkasti, jotta päästäisiin muutosalueen poiston kannalta riittävään tarkkuuteen.

Metallijohtimen resistanssi riippuu lämpötilasta yhtälön

$$R = R_{20}(1 + \alpha \Delta t) \quad (3.27)$$

mukaisesti. Siinä Δt on vallitseva lämpötilaero verrattuna huoneenlämpöön ja R_{20} merkitsee resistanssia 20 °C:ssa. Lämpötilakerroin α on aineelle ominainen vakio. Metallijohtimen resistanssi riippuu lämpötilan lisäksi johtimen pituudesta, sen poikkipinta-alasta ja aineen ominaisvastuksesta kaavan (3.3) mukaisesti. Yhtälö (3.27) voidaan tämän avulla muokata muotoon

$$\rho = \rho_{293K}(1 + \alpha \Delta t). \quad (3.28)$$

Johtimen alfa lämpötilakompensointi saadaan tehtyä vaihtamalla kaavan (3.24) kuparin ja niobititaanin ominaisvastusten tilalle kaavan (3.28) mukaisesti lasketut arvot.

Lämpötilakerroin kuparille on verrannollinen kuparin ominaisvastukseen. Koska kuparin sähkönvastuksen on todettu kasvavan lähes lineaarisesti 76 ja 300 K:n välisissä lämpötiloissa (luku 3.2.2), on 100 % IACS kuparille määritetty lämpötilakertoimeksi 20 °C lämpötilassa 0,00394 1/°C. Tämä tarkoittaa käytännössä, että kuparin sähkönvastus kasvaa 0,394 % jokaisella kasvavalla lämpöasteella. [37;38]

Niobititaanin resistiivisyyttä käsiteltiin luvussa 3.3.4. Luvussa todettiin, että kaavalla (3.13) voidaan laskea suoraan Nb47Ti:n resistiivisyys halutussa lämpötilassa. Kyseisen kaavan mukaan laskettuna Nb47Ti:n lämpötilakerroin on 0,05540 1/°C eli resistanssi kasvaa 0,055 % lämpötilan noustessa asteella.

4. LAITTEISTO MUUTOSVYÖHYKKEEN ANALYSOINTIIN

Tämän työn tarkoituksena oli rakentaa laitteisto, jolla suprajohtimen muutosvyöhykkeen poisto voidaan suorittaa ainetta rikkomatta sekä kerätä lisää tietoa alfan käyttäytymisestä koko suprajohtimen pituudella. Tässä kappaleessa käydään läpi laitteiston suunnittelu ja toteutus.

Toteutettu laitteisto olisi tarkoitus ottaa teolliseen tuotantokäyttöön, jolloin aiemmasta manuaalisesta johtimen poistosta ja gravimetrisestä mittauksesta voitaisiin luopua. Laitteisto lisättäisiin jo olemassa olevaan 2 mm halkaisijassa tehtävään pyörrevirtatarkastukseen, jolloin varsinainen langan purku- ja kelauslaitteisto olisi jo olemassa. Järjestelmään kuuluvan ohjelmiston pitäisi näyttää alfan arvo reaaliaikaisena sekä tallentaa tiedot myöhempää tarkastelua varten. Laitteiston on tarkoitus koostua seuraavista osista:

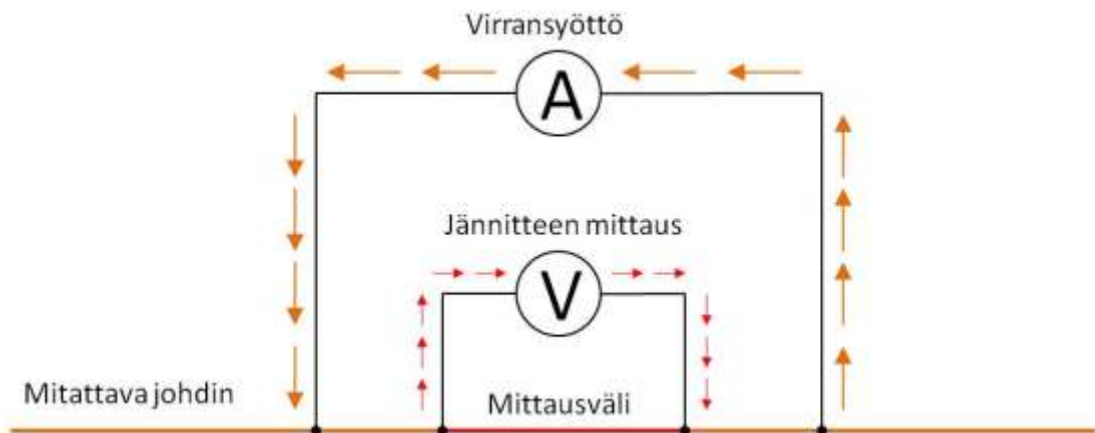
- mittauspenkki
- sähköisen kontaktin lankaan mahdollistavat rullat
- mikro-ohmimittari
- langan halkaisijan mittauslaite
- tuotantohallin lämpötilan mittaus
- tietokone ohjelmistoinen
- tietoliikenneyhteydet mittalaitteisiin

4.1. Resistanssin mittaaminen langasta

Resistanssin suora mittaus yleismittarilla on helppoa ja nopeaa, kun tarkkuusvaatimukset eivät ole kovin suuria. Tällöin käytetään ns. kaksipistemenetelmää, jossa yleismittari tuottaa sisäisen jännitelähteensä avulla tietyn vakiosuuruisen sähkövirran tutkittavan vastuksen läpi ja mittaa virran aiheuttaman jännitehäviön, jonka se muuntaa resistanssiksi.

Koska rakennettavassa laitteistossa vaaditaan erittäin tarkkoja mittaustuloksia, vastuksen mittaus toteutetaan ns. nelipistemenetelmällä. Siinä vastusmittarin ja tutkittavan vastuksen välille kytketään kuvan 4.1 mukaisesti kahdet johtimet. Toisten johtimien kautta mittari syöttää vakioidun, johdin- ja ylimenoresistansseista riippumattoman virran ja toisten johtimien kautta se mittaa tutkittavan vastuksen yli muodostuvan jännitteen. Mitattaessa jännitettä suoraan vastuksen navoista, eivät johtimet aiheuta juuri lainkaan systemaattista virhettä. Perinteisesti käytetyllä kahden johtimen menetelmällä johdin- ja liitosresistanssit vaikuttavat saatavaan tulokseen ja

johtimien aiheuttama resistanssi estäisi suprajohdimessa tutkittavien erittäin pienten resistanssivaihteluiden havaitsemisen. [39;40]



Kuva 4.1. Nelipistemittauksen kytkentä

Resistanssin mittaukseen hankittiin mikro-ohmimittari, Sefelec MGR10 (kuva 4.2). Laitteen mittauksen resoluutio on $0,1 \mu\Omega$ ja ilmoitettu tarkkuus $\pm 0,03 \%$. Laitteen käyttämä mittausvirta-alue on $10 \mu\text{A}$ - 10A [41]. Mitä korkeampi mittauskohteeseen syötettävä virta on, sitä tarkemmin vastus pystytään mittaamaan. Koemittauksia tehtiin aluksi käyttäen laitteen suurinta mahdollista virta-arvoa, 10 ampeeria, mutta tasaista resistanssia ei pystytty mittaamaan. Pysäytettäessä mitattava lanka paikoilleen, vastusarvo nousi hitaasti korkeammaksi, eikä vakiintunut ollenkaan. Ryömintäilmiön pääteltiin johtuvan liian suuresta mittausvirrasta, joka lämmitti lankaa. Mittausvirtaa pienennettiin asteittain, kunnes paikoillaan olevasta langasta saatiin vakiintunut vastusarvo. Käytettäväksi virraksi valittiin lopulta kolme ampeeria.



Kuva 4.2. Sefelec MGR10 mikro-ohmimittari.

Teollisuushallin lämpötila vaihtelee vuodenaikojen mukaan ja jopa vuorokausitasolla muutamilla asteilla. Lämpötilan vaikutus vastukseen on olennainen pyrittäessä alfan tarkkaan laskentaan. Sefelec MGR10 tarjoaa mahdollisuuden kuparin ja alumiinin resistanssin kompensoimiseen haluttuun lämpötilaan pt100-anturilla, joka mittaa lämpötilaa 0,1 asteen tarkkuudella. Kuten luvussa 3.4.3 todettiin, suprajohtimen sisältämän niobititaanin vastuksen lämpötilavaikutus on alfan laskennan kannalta merkitsevää, jolloin mittarin suorittama lämpötilakompensointi pelkälle kuparille katsottiin riittämättömäksi. Lämpötilan mittauksen suorittamisesta suoraan tietokoneelle palataan luvussa 4.3.

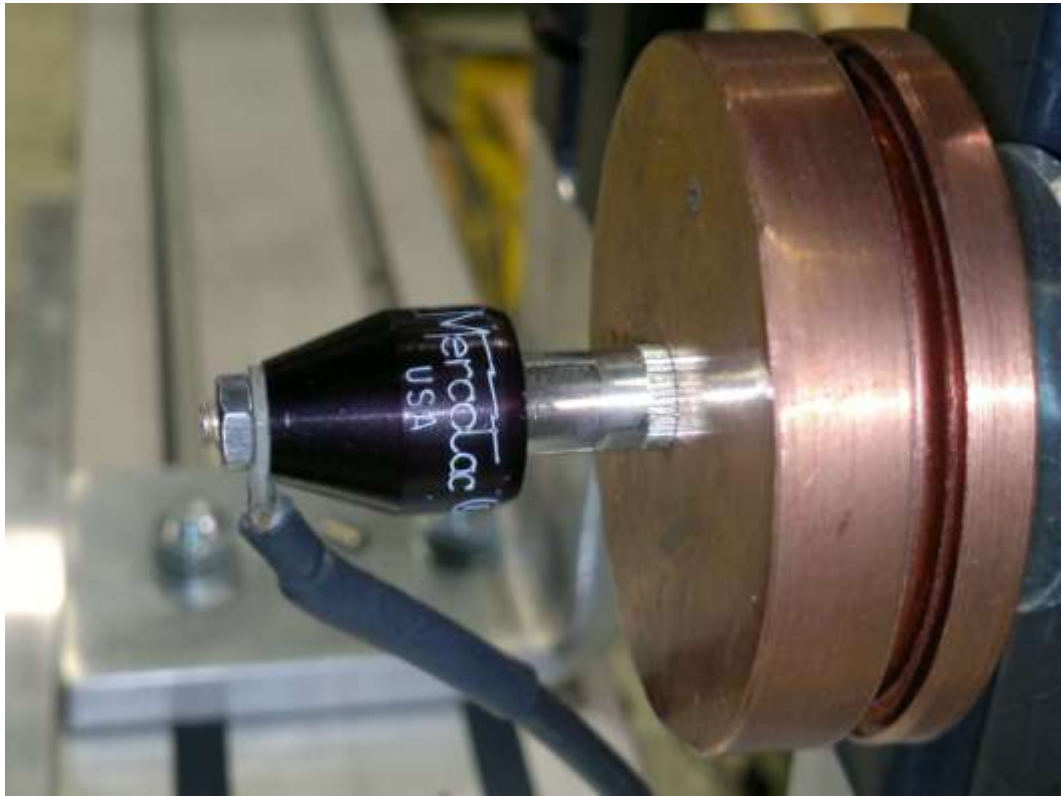
Mitattaessa vastusta liikkuvasta suprajohtimesta, on mittaus toteutettava pyörivillä rullilla, jotta lankaa ei vaurioiteta hankauksella. Tarkoitusta varten valmistettiin neljä laakeroitua rullaa kuparista. Ne kiinnitettiin pneumaattisesti pystysuunnassa liikkuvaan alustaan (kuva 4.3). Mahdollisuus liikuttaa mittauspenkkiä ylös ja alas helpottaa langan pujottamista rullien kautta varsinaisessa tuotantotyössä.



Kuva 4.3. Mittauspenkki, johon on kiinnitetty kuparirullat ja laserskanneri

Sähköinen yhteys pyörivistä kuparirullista mikro-ohmimittarin johtimiin on mahdollista toteuttaa usealla eri tavalla. Kontakti voidaan luoda laahaimilla tai hiiliharjoilla, mutta niiden kuluminen asettaa haasteita laitteiston luotettavalle toiminnalle. Virran johtaminen laakereiden läpi aiheuttaa liikaa häiriötä, laakerin huonosti sähköä johtavan materiaalin ja laakerin sisällä käytettävän voitelun vuoksi.

Ratkaisuksi valittiin elohopeapyöröliitin, jonka valmistaja on yhdysvaltalainen Mercotac. Liittimet kestävät 10 ampeerin virran ja aiheuttavat mittausjärjestelmään alle 1 milliohmin suuruisen tasaisen vastuksen. Niiden kestävä pyörintänopeus ja lämpötila-alue soveltuivat myös tarkoitukseen. Kuvassa 4.4 nähdään kuparirullaan kiinnitetty pyöröliitin. [42.]



Kuva 4.4. Kuparirulla, johon on kiinnitetty Mercotac 110 pyöröliitin.

Koko mittauslinjaston suunnittelussa tulee välttää ylimääräisiä sähköä johtavia kontaktipintoja lankaan, kuten metallisia ohjureita. Useampi kuin yksi ylimääräinen sähköinen kontaktipinta langalle aiheuttaa rinnakkaisen vastuksen, jossa ohmimittari mittaa vastusta myös mittausrullien ulkopuolelta. Mitä parempi sähköinen kontakti ylimääräisillä kosketuspinoilla on toistensa kanssa, sitä pienemmäksi mitattu kokonaisresistanssi pienenee ja aiheuttaa poikkeamia tuloksiin.

4.2. Langan halkaisijan mittaaminen

Määritettäessä ominaisvastusta yksi suureista on tilavuus. Jotta alfan laskeminen suprajohtimesta olisi mahdollista, on tiedettävä vastuksen lisäksi langan pituus ja halkaisija. Laitteiston mittauspenkissä olevien kuparirullien välimatka on vakio, mutta mitattavan langan halkaisija voi muuttua vetorenkkaan, tuotetyypin ja jopa itse alfan mukaan jatkuvasti. Näin ollen järjestelmän pitää pystyä mittaamaan langan tarkkaa halkaisijaa reaaliaikaisesti. Mittausta yritettiin aluksi käyttämällä lyhyestä näytteestä penkkilaserilla mitattua halkaisijaa, jota käytettiin koko muutosvyöhykkeen alfan

laskentaan. Langan halkaisijan todettiin kuitenkin muuttuvan alfan mukaan, siis niobititaanin määrän muuttuessa ja laitteistoon oli asennettava kiinteä lasermittalaite. Käyttöön otettiin vuonna 1992 valmistettu vanha mittalaite, jonka tarkkuudessa ja käytettävyydessä oli paljon haasteita. Pian tarkoitusta varten hankittiin Beta LaserMike Accuscan 5010 laserskanneri (kuva 4.5). Kyseisen laitteen mittausalue on 0,1-10 mm ja resoluutio 0,0001 mm, tarkkuuden ollessa $\pm 0,0005$ mm.[43.]



Kuva 4.5. Beta LaserMike Accuscan 5010 laserskanneri

Laserskanneri kiinnitettiin mittauspenkin keskelle, jolloin se mittaa juuri samaa kohtaa kuin vastusmittarikin. Langan värinän ehkäisemiseksi asennettiin keraaminen ohjausrulla laitteen etupuolelle. Ohjurien materiaaliksi valittiin sähköjohtamaton aine, jotta lanka ei muodostaisi sähköistä kontaktia mittauspenkkiin.

4.3. Johtimen lämpötilan mittaaminen

Pinnaltaan kuparia olevan suprajohtimen lämpötilan mittaaminen osoittautui ongelmalliseksi. Laitteistoja ohuen ja kiiltävän langan lämpötilan mittaamiseen ei ollut saatavilla. Lähimmät sovellukseen mahdolliset mittalaitteet toimivat vain yli 50 °C lämpötiloissa, jotka olivat liian suuria tähän järjestelmään. Lisäksi ne olivat erittäin kalliita. Tyydyttiin siis mittaamaan vain tuotantohallin lämpötilaa. Hallin lämpötilan mittaaminen toteutettiin Dallas Semiconductor Corp.:in suunnittelemana 1-wire -väylällä. 1-wire tarjoaa matalanopeuksisen tiedonsiirron, signaloinnin ja virransyötön yhdellä johdinparilla. Kahdesta johtimesta toinen on maa ja toinen datajohdin.

Liikennöinti kaapelissa tapahtuu kaksisuuntaisesti. Väylään liitettäviä komponentteja kutsutaan orjiksi ja väylää ohjaavaa mikrotietokonetta isännäksi. Vain isäntä voi aloittaa tiedonsiirron väylällä. Tietokone lähettää signaalin laitteelle, joka vastaa pyyntöön saada tietoa. Varsinaista erillistä jännitelähdettä ei tarvita, koska tarvittava käyttöjännite tulee tietokoneen lähettämän signaalin mukana. 1-Wire -väylän liikennöinti alkaa aina nollauspulssilla. Isäntä eli tietokone asettaa väylän aktiiviseksi 480-960 μ s ajaksi. Lähetettyään nollauspulssin tietokone jää kuuntelemaan väylää. Nollauspulssin saatuaan laite eli orja aktivoi väylän 15-50 μ s kuluttua, 60-240 μ s ajaksi. Väylän siirtonopeus on 16,3 kbps. 1-Wire komponentein yhteen saatettua kokonaisuutta kutsutaan nimellä MicroLan. MicroLan -verkko koostuu isäntäpiiristä, johdotuksesta sekä 1-Wire -komponenteista. Verkon isäntänä voidaan käyttää tietokoneen lisäksi yleisiä mikro-ohjaimia kuten 8051-piiriä. 1-Wire -väylään voidaan kytkeä lähes sata komponenttia riippuen komponenttien virrankulutuksesta.

1-wire -väylän liitynnäksi tietokoneeseen valittiin DS9490R USB-adapteri, koska tietokoneen molemmat sarjaportit olivat jo käytössä. Adapteriin liitettiin RJ11 liittimellä DS18S20 lämpötila-anturi, jolla voi mitata lämpötiloja -55-125 °C välillä, tarkkuuden ollessa $\pm 0,5$ °C. Järjestelmä antaa mahdollisuuden reaaliaikaisen lämpötilan saamiseksi suoraan tietokoneelle sekä lämpötilatietojen seuraamisen pidemmältä aikaväliltä.[44.]

4.4. Mittausohjelmisto ja liitynnät

Mittausohjelmisto toteutettiin LabVIEW:lla. Se on National Instrumentsin kehittämä visuaalinen ohjelmointiympäristö, joka käyttää ohjelmointikielensä graafista G-kieltä. LabVIEW on kehitetty lähinnä tieteellisiin ja teknisiin tarpeisiin, mittaamaan ja analysoimaan erilaisista mittalaitteista tulevia signaaleja sekä esittämään mittausten tulokset.

Mittausohjelmiston käyttöliittymästä oli tarkoitus tehdä mahdollisimman yksinkertainen ja helppokäyttöinen, jotta laajaa käyttäjäkoulutusta ja monisivuisia ohjeita ei tarvittaisi. Datayhteys tietokoneen ja mittauslaitteiden välillä toteutettiin ns. sarjaportilla eli RS-232 sarjaliikennestandardilla.

4.4.1. Datayhteys

RS-232 on yksi eniten käytetyistä sarjaliikenneväylistä tietotekniikassa. RS eli *Recommended Standard* tarkoittaa suositeltavaa standardia, joka on kahden laitteen välinen yhteys, jossa dataa siirretään bitti kerrallaan sarjamuotoisena. RS-232 -portti sisältää yhdeksän johdinta. Datan siirto sarjaväylällä tapahtuu kahden siirtojohdon avulla. Toinen johdin on lähetettävää dataa varten ja toinen on vastaanotettavaa dataa varten. Portti sisältää myös yhden maajohtimen. Muut johtimista ovat vuonohjausta varten. Signaalitasot vaihtelevat sovellusten mukaan ± 5 voltista ± 12 volttiin.

Sekä mikro-ohmimittarin, että laserskannerin tulokset luetaan sarjaportin kautta siten, että tietokoneen kaksi erillistä sarjaporttia ovat käytössä. Mikro-ohmimittari toimii yksisuuntaisesti eli sen sarjaportille välittämiä tietoja ainoastaan luetaan.

Laserskanneri toimii kaksisuuntaisesti, joten ohjelmiston pitää ensin lähettää laitteelle kysely, johon laserskanneri vastaa lähettämällä pyydetyn tiedon. Laitteen ja tietokoneen välillä keskustellaan yksinkertaisilla ASCII- koodin tekstipohjaisilla komennoilla, jotka on kuvattu laserskannerin ohjekirjassa.

Kumpikaan laite ei tarvitse vuokontrollia, joten RTS ja CTS -signaaleja ei käytetä. Käytännössä yhdeksänjohtimisista suorista sarjakaapeleista vastusmittarissa on käytössä vain kaksi ja laserskannerissa kolme johdinta.

RS-232:n datapaketin koko on vain yksi tavu eli 8 bittiä, minkä vuoksi se soveltuu käytettäväksi kaikkein yksinkertaisimmissakin laitteissa. Tiedonsiirtonopeudet vaihtelevat yleensä välillä 1200-115200 baudia, mutta tätä suurempiakin on mahdollista käyttää. Baudilla tarkoitetaan ohjaus- ja databittien määrää yhteensä sekunnissa. Yksiköllä bittiä/s (bps) tarkoitetaan siirrettyjen databittien määrää. RS-232:n datapaketissa on aloitusbitti, 8 databittiä, valinnainen pariteettibitti lähetyksen oikeellisuuden tarkistukseen ja 1, 1,5 tai 2 lopetusbittiä. Dataliikenne on NRZ - tyyppistä, eli bittien välillä ei käydä nollassa. Molemmissa laitteissa käytetään nopeutta 9600 baudia, 8 databittiä, ei tarkistusbittiä sekä yhtä lopetusbittiä. Tällaisesta yhdistelmästä käytetään laitteiden asetuksissa nimitystä 8N1. [45.]

Lämpötilan mittaukseen käytettävä 1-wire -väylä käytiin läpi luvussa 4.3 ja itse lämpötilan mittaukseen perehdytään tarkemmin seuraavassa luvussa.

4.4.2. Mittausohjelmisto

National Instrumentsin kehittämä visuaalinen ohjelmointiympäristö LabVIEW:n ohjelmia kutsutaan virtuaali-instrumenteiksi (*Virtual Instrument*), koska ne pyrkivät muistuttamaan ulkoasultaan fyysisiä laitteita, kuten oskilloskooppia tai yleismittaria. Jokainen virtuaali-instrumentti koostuu kahdesta osasta, jotka ovat käyttöliittymä (*Front Panel*) ja lohkoakaavio (*Block Diagram*). Käyttöliittymä sisältää kaiken käyttäjälle näkyvän, kuten säätimet, kytkimet, mittarit ja graafiset kuvaajat. Lohkoakaaviossa ovat puolestaan funktiot ja toiminnan määräävät komponentit. Ohjelmointi tapahtuu G-kielen peruskuvakkeita, ohjelmointiympäristössä olevia valmiita funktioita sekä syöttö- ja tulokuvakkeita käyttäen. Peruskuvakkeet ilmaisevat jonkin perusoperaation, kuten esimerkiksi yhteen- tai vähennyslaskun. Syöttö- tai tulostietojen kuvakkeet ovat tiedonvarastointipaikkoja, joita käytetään muissa operaatioissa. Valmiit funktiot ovat ympäristöön tehtyjä aliohjelmia eli ohjelmiston mukana toimitettuja virtuaali-instrumentteja. Kuvakkeiden väliset yhteydet toteutetaan johdotuksilla, joissa tieto virtaa tarvittavista operaatioista toisiin vuokaavioiden tapaan.[46.]

Mittausohjelmiston käyttöliittymä avautuu Alfa mittaus-ikonista tietokoneen työpöydällä. Ohjelman käynnistyttyä käyttäjälle aukeaa kuvassa 4.6 näkyvä alkukyselyikkuna, johon täytetään vaaditut tiedot. Lomakkeeseen syötetään suprajohdinten identifikaationumero, valmistusohjelman ilmoittamat toleranssirajat kyseisen tuotteen alfalle sekä tieto siitä, onko aloituspäänä suprajohdinten PAP vai PLP. Tietokoneeseen yhdistettiin myös kosketusnäyttö, jotta ohjelman painonappeja voisi käyttää suoraan ruutua koskettamalla.



Kuva 4.6. Mittausohjelmiston alkutietojen kysely

Mittauksen käynnistyttyä ohjelma piirtää mittausrullien ja laserskannerin kautta kulkevan suprajohdinten alfan reaaliaikaisesti kuvaajalle, jossa on merkittynä myös alfan toleranssirajat (kuva 4.7). Ruudun oikeassa reunassa näkyy hallin lämpötila, yläreunassa suprajohdinten tiedot sekä indikaattori, joka värillään ilmoittaa, onko alfa kunnossa vai ei. Ruudun alalaidassa näkyvät ulkoisten mittareiden arvot sekä painonapit mittaustaukoa ja mittauksen lopettamista varten.



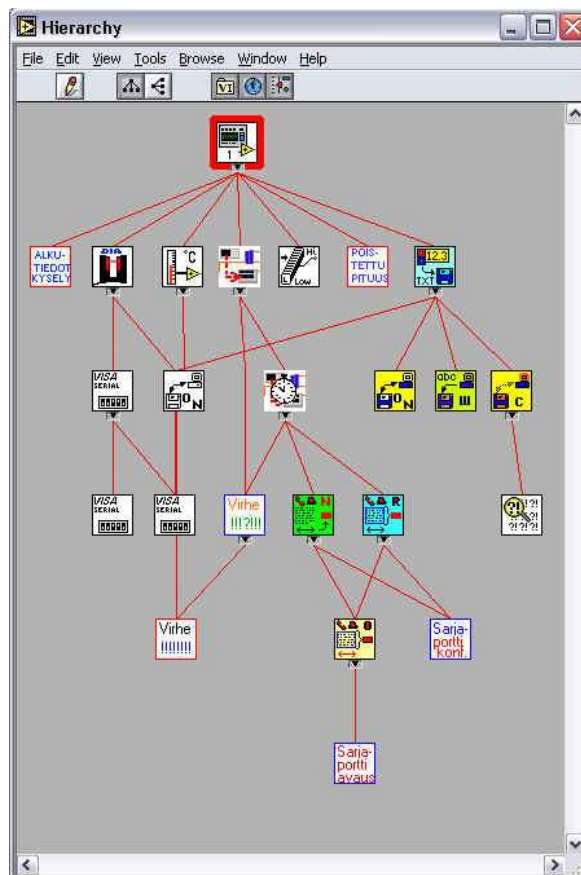
Kuva 4.7. Alfa mittaus käynnissä

Alfan arvon saavutettaessa hyväksyttävän arvon, painetaan ohjelman lopetusnappia. Tällöin käyttäjältä kysytään poistetun langan pituus (kuva 4.8) ja mittaustiedot tallennetaan mahdollista myöhempää tarkastelua varten.



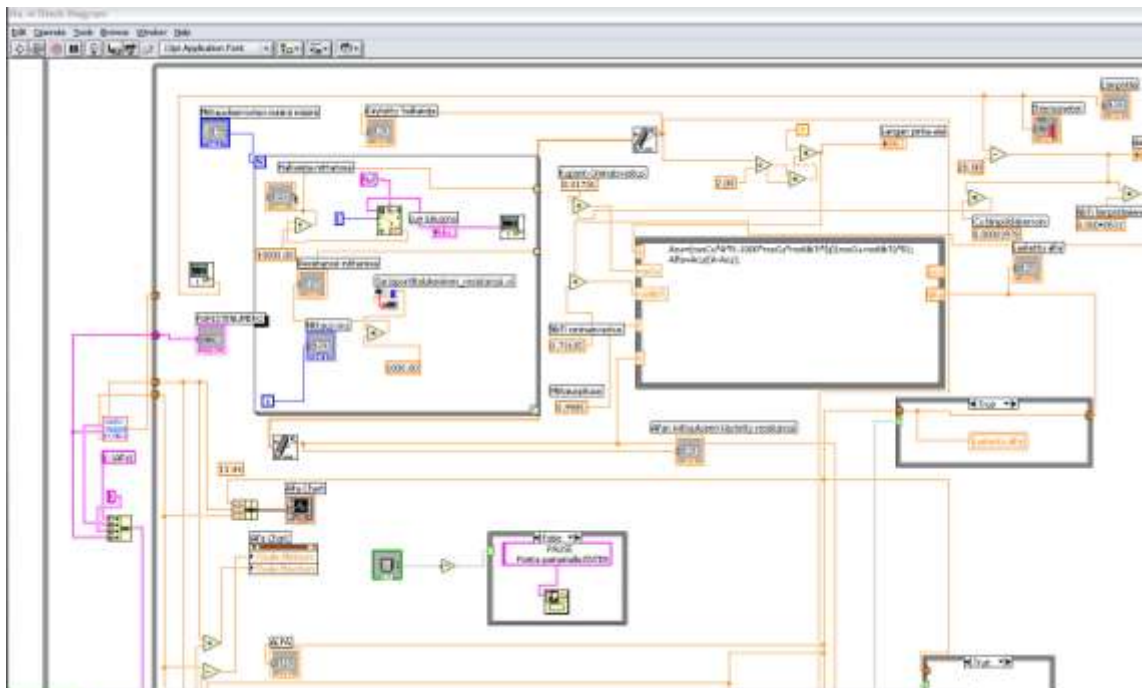
Kuva 4.8. Poistetun metrimäärän kysely

Mittausohjelmisto koostuu virtuaali-instrumentti Alfa.vi lisäksi paristakymmenestä siihen kuuluvasta aliohjelmasta (SubVI). Kuvassa 4.9 näkyy aliohjelmien hierarkia pääohjelmaan nähden.



Kuva 4.9. Mittausohjelmiston virtuaali-instrumenttien hierarkia

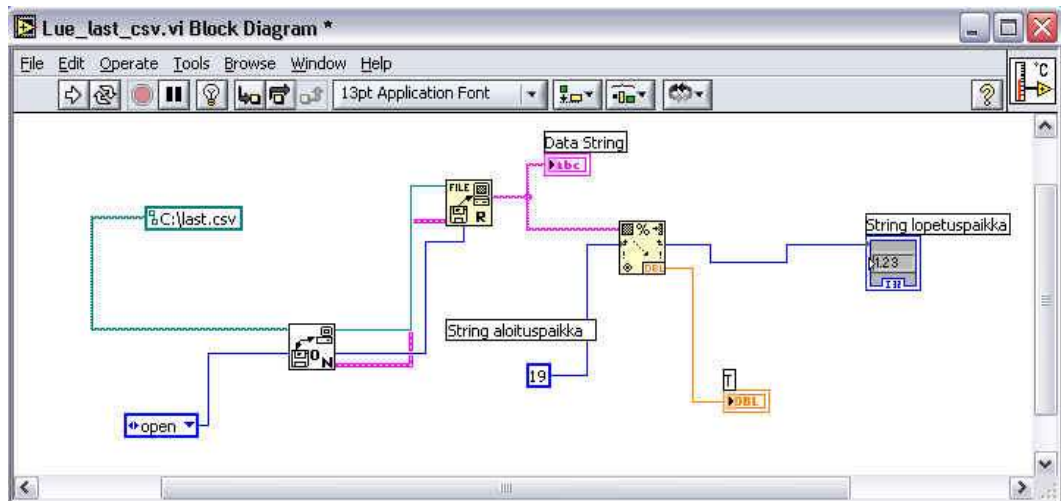
Kuvassa 4.10 on näkymä pääohjelman lohkokaaviosta. Ohjelman suoritus alkaa sekvenssirakenteella, jonka ensimmäisessä vaiheessa tehdään muutosvyöhykkeen poisto ja toisessa sekvenssirakenteessa tehdään mittaushjelmiston sulkemisoperaatiot. Ensimmäisen vaiheen ajo alkaa vuokaavion tapaan edeten vasemmalta oikealle. Aluksi käynnistetään alkukysely.vi, jossa avataan aiemmin mainittu alkukyselyikkuna. Tämän jälkeen siirrytään while-looppiin, jonka sisällä suoritetaan laitteiden lukeminen ja alfan laskenta sekä kuvaajaan piirtäminen. Mikro-ohjaimittarin ja laserskannerin lukeminen suoritetaan siten, että mittaustulosten lukemiseen tarvittavat aliohjelmat on sijoitettu for-looppiin. Tämän tarkoituksena on ajaa erikseen määriteltävä määrä mittauksia, joista alfan laskentaan valitaan yksittäisten mittausten mediaani, jolla pyritään suodattamaan pois mahdollisia virhelukemia. Mediaani sopii tarkoitukseen paremmin kuin itse mittalaitteiden tarjoama keskiarvokorjaus. Kokemuspäisesti kierrosten lukumääräksi valittiin viisi, joka on riittävä poistamaan harhamittaukset, mutta ei vielä hidasta liikaa itse alfan laskemista.



Kuva 4.10. Näkymä pääohjelman lohkokaaviosta

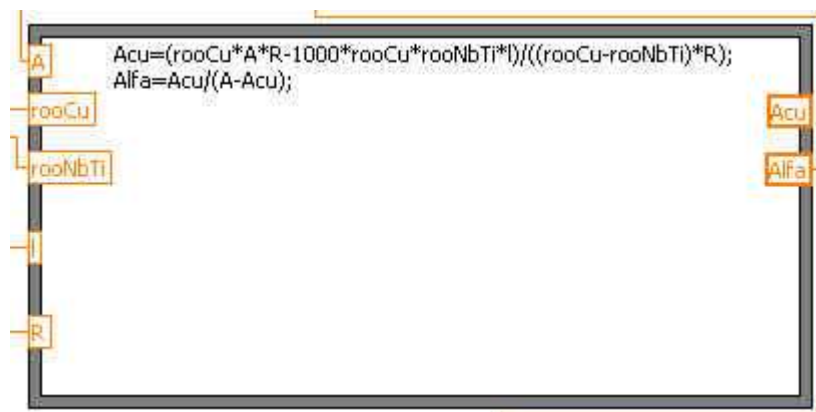
Halkaisijan ja resistanssin mediaanien valintojen jälkeen luetaan hallin lämpötila. Luvussa 4.3 valittuun USB-lukijaan ei yrityksistä huolimatta löytynyt sopivia ajureita, joilla tulokset olisi voitu lukea suoraan LabVIEW -ohjelmistoon. Lämpötilan lukeminen toteutettiin siten, että tietokoneeseen asennettiin *DS18x palvelu* -niminen ohjelma. Se tallentaa DS18x20 lämpötila-antureiden mittaustuloksia taustalla, eli toimii Windows ympäristössä palveluna. [47.] Tämän jälkeen tehtiin LabVIEW -ympäristöön aliohjelma, joka lukee palvelun kiintolevyllä tallentamasta csv-tiedostosta sen hetkisen hallin lämpötilan. Lisäksi ohjelma tallentaa lämpötilatiedot erilliseen tiedostoon, jolloin

hallin lämpötilavaihteluita voi seurata pitkältä aikaväliltä. Lämpötilan lukemiseen tehdyn aliohjelman lohkokaavio on esitettyä kuvassa 4.11.



Kuva 4.11. Lämpötilan lukemiseen kiintolevyiltä tehdyn aliohjelman lohkokaavio

Suprajohtimen sisältämän kuparin ominaisvastus kompensoidaan kaavan (3.28) avulla ja niobititaanin osuuden ominaisvastus lasketaan kaavalla (3.13), käyttäen edellä luettua lämpötilan arvoa. Laserskannerin tuottaman halkaisijatiedon mukaan lasketaan johtimen poikkipinta-ala. Mittauspyörien välinen etäisyys on ennalta asetettuna mittauspituuden syöttökuvakkeeseen. Kerätyillä tiedoilla lasketaan alfan arvo kaavainsolmussa (*Formula Node*). Kaavainsolmussa ovat kaavat (3.24) ja (3.25), joilla lasketaan vasemman reunan syöttökuvakkeiden mukaan oikean reunan Alfa-tulostietoon arvo käytettäväksi edelleen lohkokaaviossa.



Kuva 4.12. Kaavainsolmu, jossa lasketaan alfa annettujen arvojen mukaan

Laskettu alfan arvo esitetään käyttöliittymän kuvaajassa ja sen mukaan ohjataan väriä indikaattorissa, joka ilmaisee onko alfa toleranssirajoissa. Arvo luetaan myös tallennettavaa mittaustiedostoa varten puskuriiin, johon kirjoitetaan lisäksi alfan laskentaan käytetyt lähtöarvot. Mikäli keskeytystä ei tule ohjelman tauon tai lopetuksen

muodossa, siirrytään while-loopin alkuun ja aloitetaan mittalaitteiden lukeminen uudelleen.

Ohjelman lopetuksessa puskurii kerätyistä mittauksista tehty tiedosto nimetään suprajohtimen tunnuksen mukaan ja tallennetaan kansioon mittauspään PAP tai PLP mukaan.

4.5. Mittaukset ja tulosten analysointi

Mittaustulosta voi pitää aina vain arviona mitattavan suureen arvosta. Lopullinen tulos riippuu monesta tekijästä. Tulokseen vaikuttavia tekijöitä voivat olla esimerkiksi ympäristön vaikutus mittauksiin, mittalaitteen äärellinen resoluutio tai analogisen mittarin lukemistarkkuus. Mitatun ja mitattavan arvon erotusta kutsutaan mittausvirheeksi. Se jakaantuu systemaattiseen ja satunnaiseen virheeseen. Systemaattinen virhe on vakiosuuruista tai muuttuu säännönmukaisesti. Mikäli se syntyy tunnetusta ilmiöstä, on sitä mahdollista kompensoida. Satunnaista virhettä ei voida kompensoida, mutta sitä voidaan redusoida lisäämällä mittauspisteitä mittaukseen. Satunnainen virhe on yleensä normaalijakautunutta. [48.]

Korrelaatio on todennäköisyyslaskennassa ja tilastotieteessä käytetty käsite, joka kuvaa kahden muuttujan keskinäistä riippuvuutta. Korrelaatiokerroin tarkoittaa aineistosta laskettua havaintojen välistä riippuvuutta. Tarkalleen korrelaatiokerroin on numeerinen mitta satunnaismuuttujien väliselle lineaariselle riippuvuudelle. Riippumattomien muuttujien välillä ei korrelaatiota ole. Korrelaatio on standardoitu muuttujien kovarianssi, joka taas on lineaarisen yhteyden voimakkuutta mittaava tunnusluku. Yleensä korrelaatiolla tarkoitetaan Pearsonin korrelaatiokerrointa. [50.]

Pearsonin korrelaatiokerroin R kuvaa lineaarisen riippuvuuden voimakkuutta. Korrelaatiokerroin voi saada arvoja, jotka ovat $-1:n$ ja $1:n$ välillä. Korrelaatiokerroimen arvo on 1 silloin, kun kaikki hajontakaavion pisteet ovat samalla nousevalla suoralla. Korrelaatiokerroimen arvo on -1 silloin, kun kaikki hajontakaavion pisteet ovat samalla laskevalla suoralla. Korrelaatiokerroimen arvo 0 merkitsee, ettei muuttujien välillä ole minkäänlaista lineaarista riippuvuutta. Korrelaatiokerroimeen ei liity mitään mittayksikköä, joten eri muuttujapareille laskettuja korrelaatiokerroimia voidaan vertailla keskenään. Lähes aina otoksesta laskettu kahden muuttujan välinen korrelaatio poikkeaa nolasta. Tähän poikkeamaan voi olla syynä sattuma tai se voi olla merkinä muuttujien välisestä todellisesta lineaarisesta riippuvuudesta. Tähän ei kuitenkaan pystytä määrittämään täsmällistä rajakohtaa, jota suurempi kerroin olisi osoitus todellisesta riippuvuudesta. Jos kyseessä on pieni otoskoko, tarvitaan suurempi kerroin lineaarisen riippuvuuden osoittamiseksi. [50.]

Korrelaatiokerroimen neliön R^2 (*R square*) eli ns. selityskertoimen tehtävä on kertoa, kuinka monta prosenttia selitettävän muuttujan y arvojen muutoksista voidaan selittää selitettävän muuttujan x avulla. Selityksastetta kuvaava selityskerroin saadaan jakamalla selitetty jäännösneliösumma kokonaisneliösummalla. Pieni selityskerroin ilmaisee, että muuttujalla x ei ole paljon painoarvoa muuttujan y arvojen vaihtelussa. Suuri

selityskerroin kertoo mallin kuvaavan hyvin aineistoa, jolloin x selittää yksin suurimman osan y :tä koskevista arvojen vaihteluista. [51.]

Verrattaessa gravimetrisen ja resistiivisen mittaustavan tulosten oikeellisuutta, on otettava huomioon, että varsinaista referenssinäytettä ei ole olemassa. Gravimetrisesti toteutettu mittausta on ainetta rikkova menetelmä, joten sillä ei pystytä täysin arvioimaan toistettavuutta. Yksittäisten niobititaanisäikeiden lievän paksuusvaihtelun (*sausaging*) vuoksi alfan arvot muuttuvat jonkin verran jokaisessa näytteessä, jonka lisäksi hajontaa aiheuttaa näytteiden punnituksen tarkkuus, huuhteluiden laatu ja kosteuden poiston tehokkuus. Alfa mittausta resistiivisyyttä tutkimalla antaa mahdollisuuden saman näytteen tutkimiseen myös ajan funktiona, jolloin virheen voidaan olettaa tulevan ainoastaan ympäristöstä tai mittalaitteista.

Gravimetrisen menetelmän mittaustulosten hajontaa voidaan arvioida suorittamalla useita mittauksia peräkkäisistä lyhyistä näytteistä. Lisäksi punnituksen tarkkuutta voidaan arvioida punnitsemalla samaa näytettä useita kertoja eri ajankohtina. Punnitukseen käytetään Mettler AE200 vaakaa, jonka näyttötarkkuus on 0,1 mg ja ilmoitettu tarkkuus $\pm 0,1$ mg. [49.] Punnituksen toistettavuutta testattiin punnitsemalla samaa noin neljän gramman painoista näytettä eri vuorokauden aikoina, useana päivänä peräkkäin. Mittausten keskihajonnaksi saatiin 0,5 mg, jonka pääteltiin johtuvan siitä, että vaikkakin mittaustila on vakiolämpöinen, sijaitsee vaaka ikkunan edessä, johon paistaa osan päivää aurinko. Punnitut tulokset olivat johdonmukaisesti suuremmat iltapäivisin, aurinkoisina päivinä. Kuuma säteily ilmeisesti lämmitti joitain vaa'an komponentteja antaen poikkeavia tuloksia. Koska punnitukset ennen kuparin poistoa ja poiston jälkeen tehdään muutaman tunnin sisällä toisistaan, ei kyseisellä vaihtelulla katsottu olevan käytännön merkitystä.

Gravimetrisen mittauksen luotettavuutta tutkittiin katkomalla noin metrin mittainen suprajohtimen palanen kymmeneen osaan, joista jokaisesta mitattiin alfa. Tämä toistettiin muutamilla erillisillä suprajohtimilla. Taulukossa 4.1 näkyvät erään johtimen mitatut arvot ja niistä lasketut tulokset. Mittausten keskihajonnaksi saatiin 0,001 ja vaihteluväliksi 0,002. Resisttiivisen menetelmän luotettavuutta voidaan arvioida vertaamalla pitkällä aikavälillä tehtyjen erillisten mittauksen tuloksia vastaaviin gravimetrisen menetelmän tuloksiin.

Mittausten keskinäistä vertailua varten suoritettiin testi, jossa analysoitiin suprajohtimen PAP:n pallukka ensin resisttiivisesti ja sitten gravimetrisesti. Testiin otettiin suprajohtin, jonka nimellinen alfa oli 1,24. Resisttiivinen mittausta aloitettiin normaalisti kelan pinnalta, joka oli suprajohtimen PAP. Mittauksessa etenevään lankaan kiinnitettiin kymmenen metrin välein teippi, jossa oli identifikaatio resisttiivisestä mittauspisteestä. Alfa saavuttaessa hyväksyttävän arvon mittausta pysäytettiin ja lanka katkaistiin. Merkityt kohdat kelatusta langasta katkaistiin näytteiksi ja ne kierrettiin jousimaiselle rullalle, jotta säikeet olivat hapotuksen jälkeen helpommin punnittavissa. Näytteet asetettiin paperille mittaustulosten järjestykseen (kuva 4.13).

Taulukko 4.1. Gravimetrisellä menetelmällä mitattujen näytteiden arvot

m	m_{sc}	alfa
3.828	1.287	1.324
3.815	1.283	1.324
4.420	1.488	1.322
4.141	1.393	1.324
4.017	1.351	1.324
4.087	1.376	1.323
3.828	1.288	1.324
4.110	1.383	1.324
4.030	1.355	1.325
4.623	1.555	1.324
4.015	1.350	1.325
3.264	1.097	1.325
Keskiarvo		1.324
Keskihajonta		0.001
Vaihteluväli		0.002



Kuva 4.13. Punnitusta varten katkaistut ja kierretyt näytteet mittausjärjestyksessä.

Näytteet punnittiin yksitellen ja painot merkittiin tietokoneelle. Kuvassa 4.14 punnitaan näytettä Mettler AE200 vaa'alla.



Kuva 4.14. Näytteen punnitus ennen kuparin poistoa.

Näytteet asetettiin 60 % typpihappoon, jossa niistä liuotettiin pois kuparimatriisi. Kuvassa 4.15 on käynnissä näytteiden liuotusprosessi. Kuparin reagoidessa typpihapon kanssa syntyy voimakas kiehumisreaktio, jonka seurauksena vapautuu kellertävänä näkyvää typpidioksidia. Aluksi täysin kirkas neste muuttuu ensin vihreäksi ja myöhemmin siniseksi, sisältäen kiteytynyttä kuparioksidia.



Kuva 4.15. Kuparin poisto punnituista näytteistä typpihapolla.

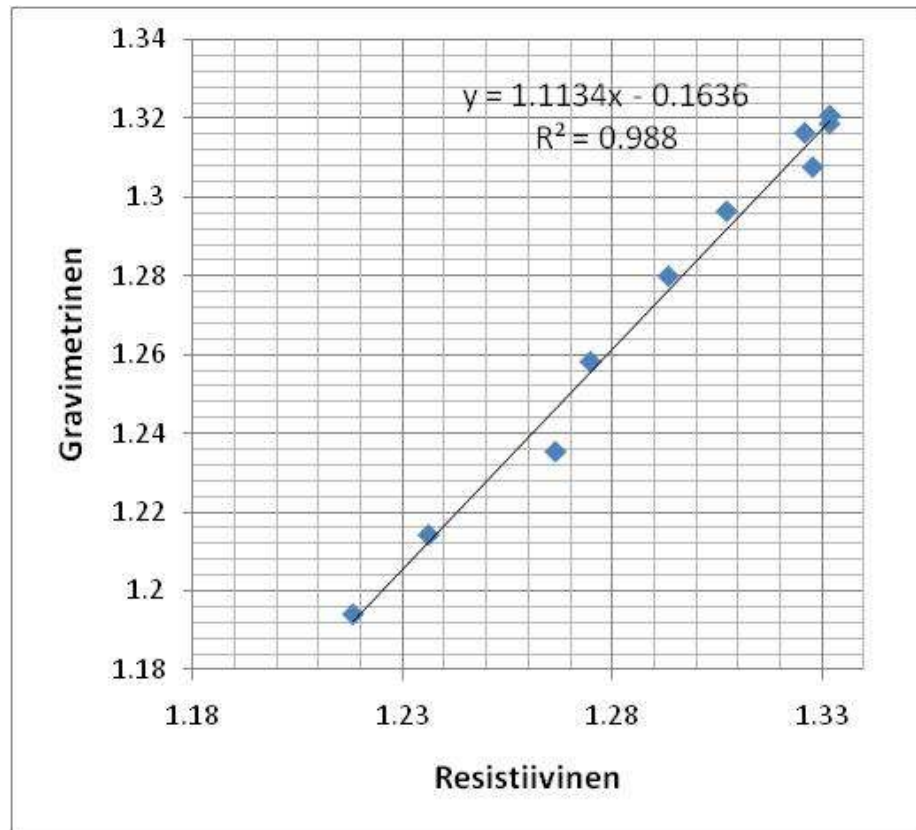
Kuparin liuettua täysin typpihappoon, näyteastioihin jääneet niobititaanisäikeet huuhdeltiin huolellisesti vedellä. Näytteet esikuivattiin imeyttämällä ylimääräinen neste paperipyyhkeisiin, jonka jälkeen ne laitettiin 70 °C lämpöiseen kuivatusuuniin parin tunnin ajaksi. Uunissa kuivatut näytteet asetettiin paperille samaan järjestykseen kuin ennen hapotusta (kuva 4.16) ja punnittiin jälleen yksitellen.



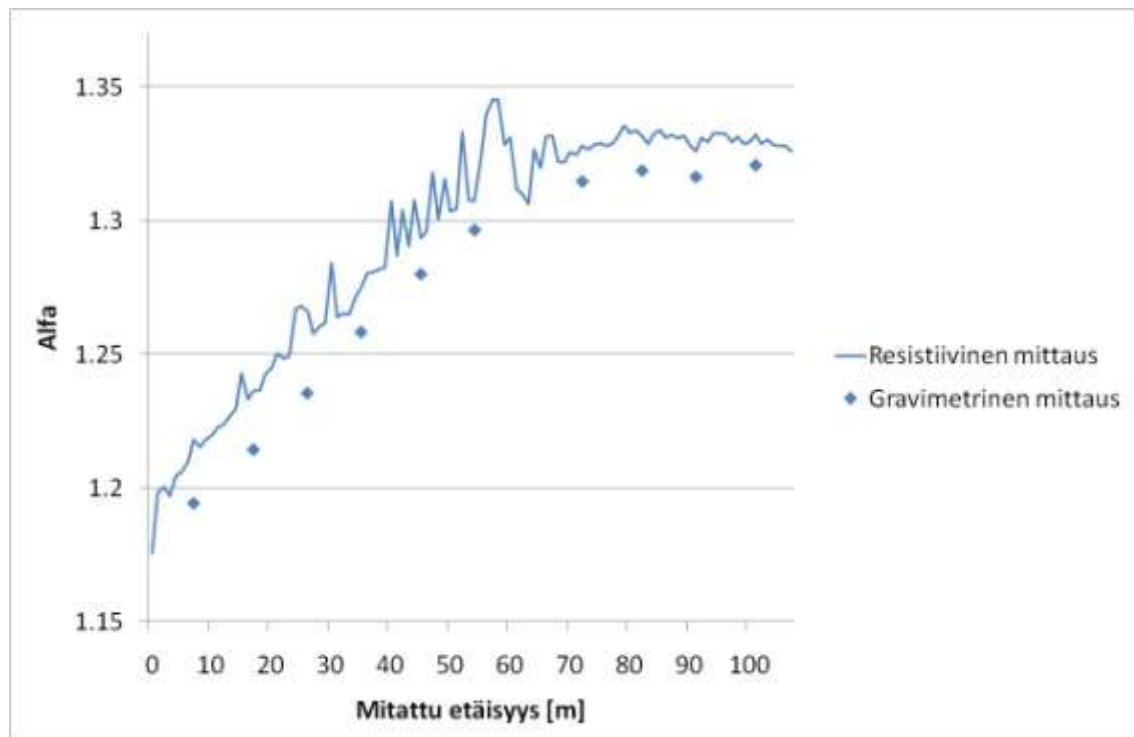
Kuva 4.16. Kuparin liuotuksen jälkeen huuhdellut ja kuivatut näytteet.

Näytteiden alfat laskettiin ja yhdistettiin samaan taulukkoon resistiivisen mittauksen tulosten kanssa. Hajontakuviosta 4.17 ilmenee tulosten keskinäinen vastaavuus. Tulosten Pearsonin korrelaatiokerroin R on 0,994. Testille laskettu selityskerroin R^2 on 0,988, joka tarkoittaa, että 98,8 % gravimetrisistä mittauksista on selitettävissä resistiivisillä mittauksilla. Mittaukset korreloivat paria pientä poikkeavaa mittausta lukuun ottamatta erittäin hyvin, mutta itse mittauservoissa näytti olevan eroja.

Tuloksista piirrettiin erilainen kuvaaja (kuva 4.18). Kuvaajassa on yhtenäisellä viivalla jatkuva resistiivinen mittaus ja yksittäiset gravimetriset mittaukset vastaavissa kohdissa pituuden funktiona. Gravimetrisesti mitattujen näytteiden arvot havaittiin olevan johdonmukaisesti hieman pienempiä kuin vastaavien resistiivisten mittausten arvot. Etsittäessä syytä tähän ilmeni, että ongelma oli lämpötilan mittauksessa. Kelalta tuleva lanka oli todellisuudessa kylmempää kuin hallissa vallitseva lämpötila, jota käytettiin mittausten kompensointiin. Liian pieneksi kompensoidut ominaisresistanssin arvot kuparille ja niobititaanille aiheuttivat liian suuret alfan arvot mittauksessa. Hetken paikallaan ollut ja hallin lämpötilaan tasaantunut lanka antoi totuudenmukaisemman, hieman pienemmän arvon.

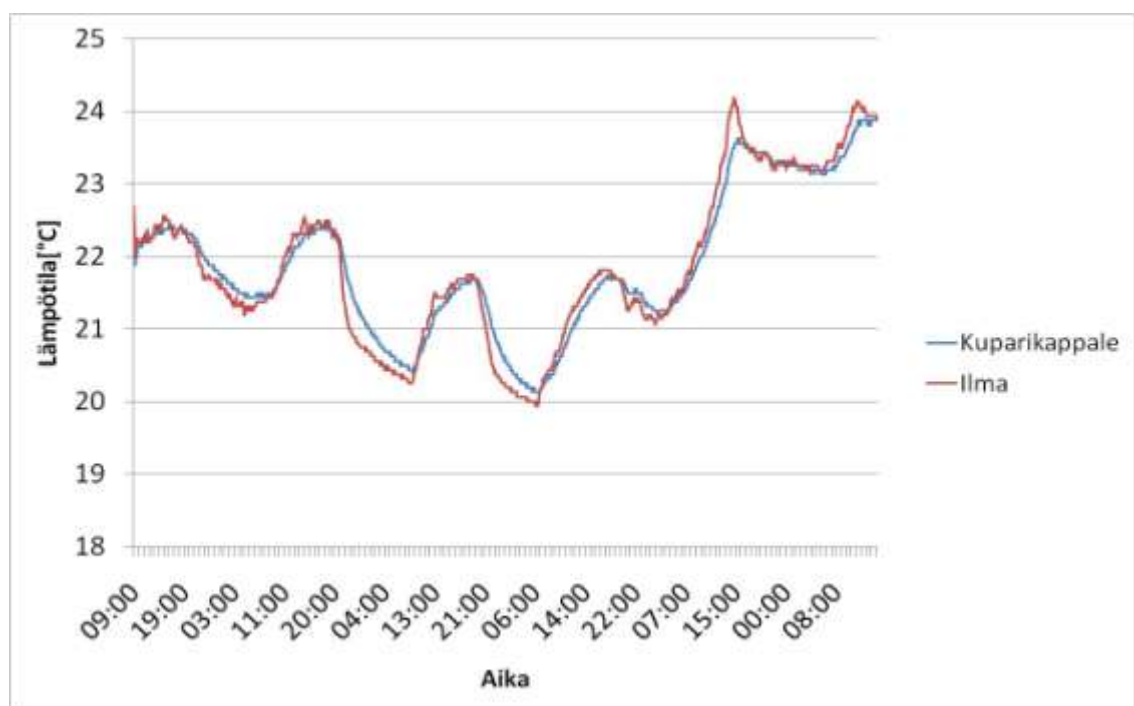


Kuva 4.17. Gravimetrisella ja resistiivisellä mittaustavalla suoritettujen mittausten hajontakuviokuva sekä regressiosuoran yhtälö ja selityskertoimen R^2 .



Kuva 4.18. Suprajohtimen pallukan poiston resistiivisen mittauksen kuvaaja, johon on lisätty gravimetrisesti mitatut yksittäiset tulokset.

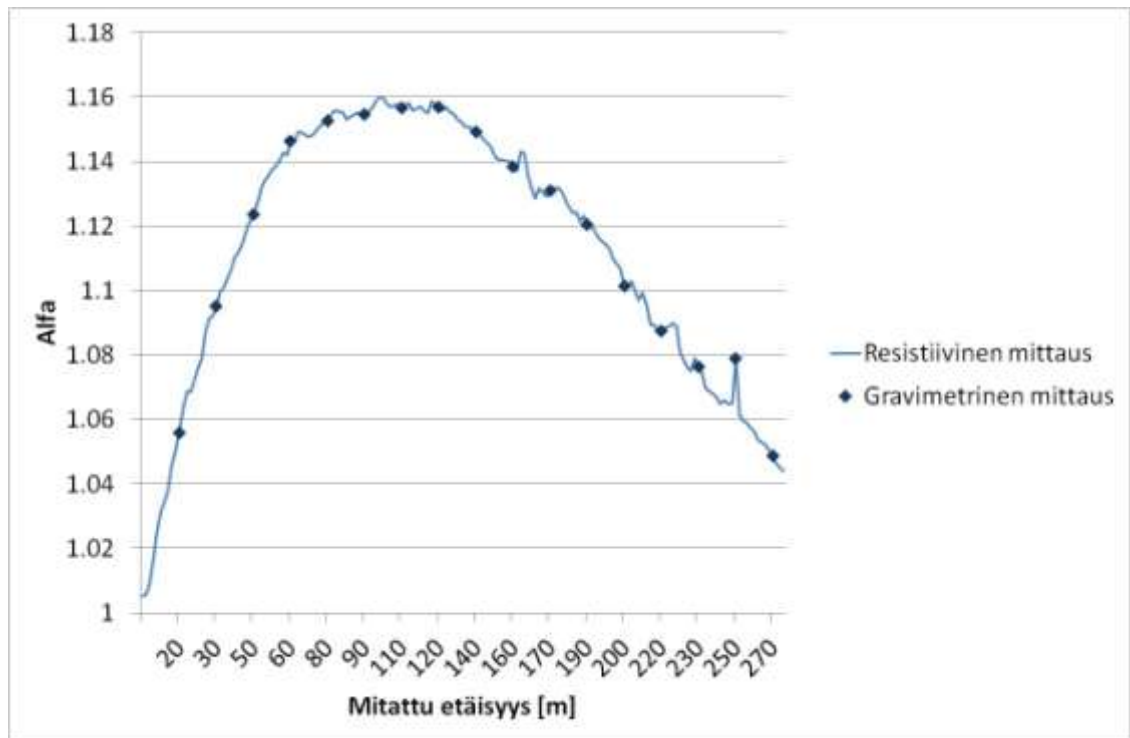
Hallin lämpötilan nopea vuorokautinen vaihtelu on ongelmallista, koska painava kelallinen suprajohdinta ei reagoi tuotantohallin nopeisiin lämpötilanvaihteluihin. Vaikkakin ongelma on akuutti vain kuumimpina kesäpäivinä, ratkaisuksi toteutettiin lämpötila-anturin sijoittaminen kiinni painavaan kuparikappaleeseen, joka reagoi hitaammin lämpötilan vaihteluihin. Kuvasta 4.19 käy ilmi suoraan hallin ilmasta ja kiinteästä kappaleesta mitattujen lämpötilojen ero viiden vuorokauden ajalta. Tosin tässä vaiheessa lämpötilavaihtelu ei ollut enää niin suurta kuin varsinaisilla kesähelteillä, jolloin hallin lämpötila läheni 30 astetta. Vuorokausivaihtelun vaikutusta tuloksiin saadaan selkeästi rajoitettua kyseisellä toimenpiteellä. Mikäli ongelma on jatkossa edelleen akuutti, voidaan lämpötilan mittaus tehdä painavammasta kappaleesta tai esimerkiksi lämpöeristetystä rasiasta, jolloin vaihtelua saadaan tasattua enemmän.



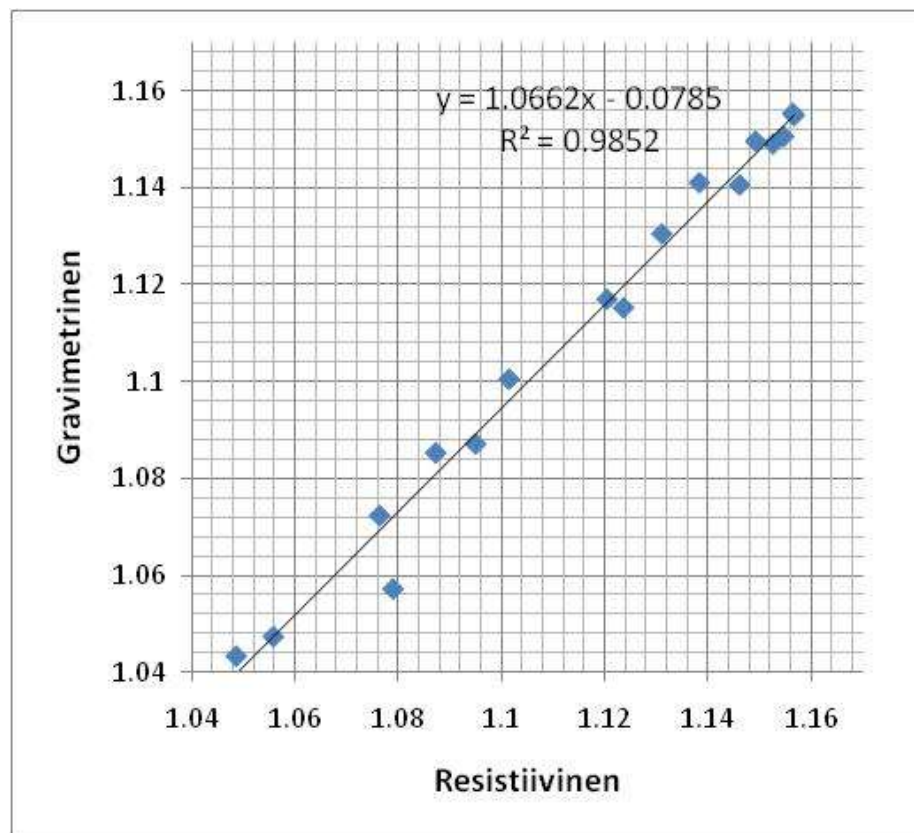
Kuva 4.19. Hallin vuorokautinen lämpötilan vaihtelu mitattuna suoraan ilmasta sekä kuparikappaleesta kappaleesta käsin.

Lämpötilaongelman ratkettua toistettiin edellisen kaltainen koe. Tällä kertaa tuotteen nimellinen alfa oli 0,94, mutta muuten testi oli täysin edellistä vastaava. Langasta poistettiin yhteensä 270 m johdinta ja kelauksen aikana merkittiin lankaan 17 kohtaa, jotka purettiin kelalta, katkottiin ja kierrettiin näytteiksi. Kuvassa 4.20 on esitettyä testin tulokset samalla tavalla kuin kuvassa 4.18. Tällä kertaa mittauspisteiden vastaavuus näyttää lähes täydelliseltä. Jopa 250 metrin kohdalta löytyvä mittaushäiriöltä näyttävä piikki on gravimetrisesti todennettu muutos langan alfassa.

Kuvassa 4.21 on hajontakuvio edellisen testin tuloksista. Korrelaatiokerroin R on 0,993 ja selityskerroin R^2 on 0,985. Tulos on korrelaatioltaan samaa tasoa kuin ensimmäiseksi esitetyn testin tulokset, mutta nyt arvojen numeerinen vastaavuus keskenään on huomattavasti parempi.

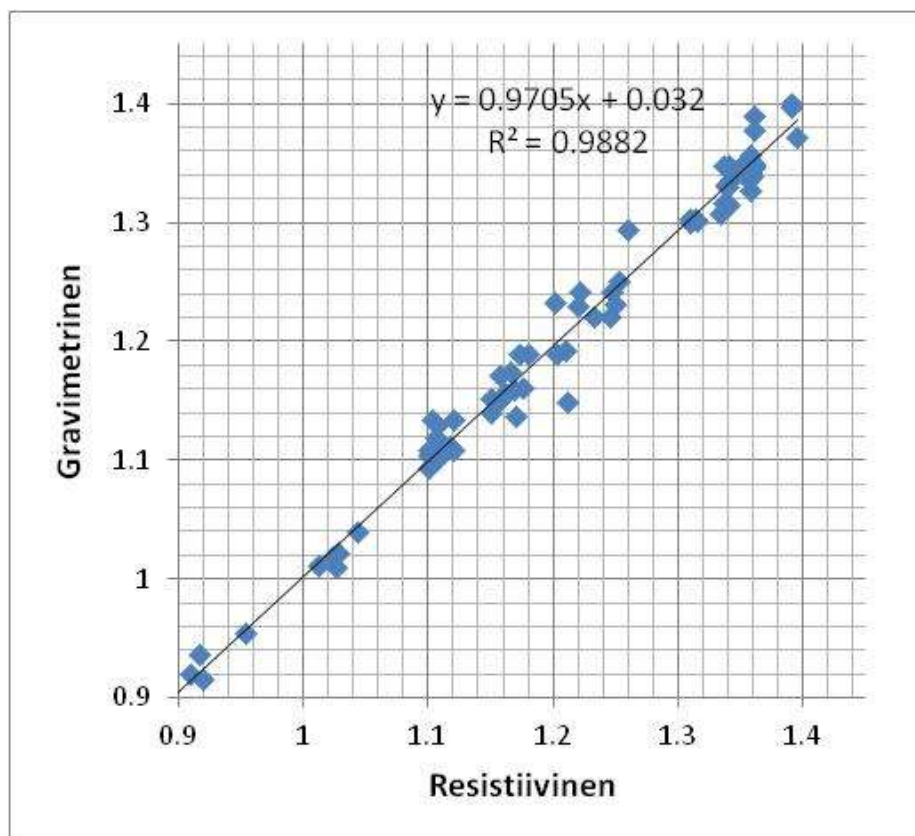


Kuva 4.20. Resistiivisen mittauksen kuvaaja, johon on lisätty gravimetrisesti mitatut yksittäiset tulokset nimellisarvoltaan 0,94 alfaiselle suprajohtimelle.



Kuva 4.21. Gravimetrisellä ja resistiivisellä mittaustavalla suoritettujen mittausten hajontakuvi, jossa näkyy regressiosuoran yhtälö ja selityskerroin R^2 .

Luotettavuuden varmentamiseksi tuotannosta kerättiin parin kuukauden ajalta mittaustuloksia, jotka on esitetty kuvassa 4.22. Niistä ilmenee, että gravimetrisellä menetelmällä tehdyt mittaukset korreloivat hyvin resistiivisten mittausten kanssa. Tuloksissa on otettava huomioon, että resistiivisellä menetelmällä mitatut arvot ovat muutosvyöhykkeen poistosta 2 mm:n halkaisijassa ja gravimetrisesti mitatut lopputuotteesta. Mittausten välille mahtuu useita työvaiheita, joissa tuotteesta poistuu vaihtelevia määriä lankaa. Lisäksi muutosvyöhykkeen poistokohdissa alfan vaihtelu on suurimmillaan, jolloin pienetkin langan hävikit voivat myös todellisuudessa vaikuttaa alfan arvoon huomattavasti. Mittausten korrelaatiokertoimeksi saatiin 0,994 ja selityskertoimeksi 0,988. Resisttiivinen mittaus on näin ollen todennettavissa 98,8 prosenttisesti gravimetrisillä mittauksilla. Tuloksia voidaan pitää täysin luotettavina tuotantokäyttöä ajatellen.



Kuva 4.22. Gravimetrisella ja resistiivisellä mittaustavalla suoritettujen mittausten korrelaatio, johon lisätty regressiosuoran yhtälö ja selityskerroin.

Mittausjärjestelmä on ollut tuotantokäytössä jo useita kuukausia, vaikkakin pieniä tarkennuksia on jouduttu tekemään useaan otteeseen. Suurimmat ongelmat mittaukseen syntyvät lämpötilojen vaihtelusta. Äärimmäisenä keinona on mahdollista pakottaa mitattavan langan lämpötila vakioksi esimerkiksi tasalämpöisen vesialtaan avulla. Koska lämpötilaongelmia mittaukseen syntyy kuitenkin vain lämpimimpinä kesäpäivinä, ei tällaiseen järjestelyyn ole tarvetta ryhtyä. Vesialtaan rakentaminen ja ylläpito tulisi hyvin kalliiksi ja se hidastaisi ja hankaloittaisi linjan sujuvaa käyttöä.

5. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Suprajohtimen kuumapursotuksessa syntyy tuotteen molempiin päihin ns. muutosvyöhyke. Kyseinen osa johdinta pitää poistaa ennen tuotteen toimittamista asiakkaalle. Poistot tehtiin aikaisemmin gravimetrisellä testauksella yksittäisistä näytteistä. Näytteiden manuaalinen ottaminen suprajohdinkeloista kulutti resursseja ja aiheutti ajoittain liian suuria yksittäisiä poistoja. Tuloksissa oli myös joskus virheitä näytteiden puutteellisen kuparin poiston tai riittämättömän kuivauksen takia.

Tässä työssä suunniteltiin ja toteutettiin laitteisto suprajohtimen muutosvyöhykkeen tutkimiseen ja poistoon ainetta rikkomatta. Tarkoituksena oli tutkia miten suprajohtimen alfa oli pääteltävissä johtimen vastuksesta huoneenlämmössä.

Työssä käytiin läpi suprajohtavuuden perusteita sekä johtimien rakennetta ja käyttöä. Tutustuttiin metallien sähkönjohtavuuteen vaikuttaviin tekijöihin sekä kuparin ja niobititaanin resistiivisyyteen. Esiteltiin mittauslaitteistoon tarvittavat osakokonaisuudet ja liitynnät sekä käytiin läpi järjestelmän käyttöön suunnitellun ja ohjelmoidun mittausohjelmiston rakenne. Lopuksi perehdyttiin järjestelmällä tehtyihin mittauksiin ja niiden onnistumiseen.

Mittausta varten rakennettiin testilinja, jossa käytettiin iäkstä, mutta tarkaksi havaittua milliohmimittaria. Tulosten rohkaisemana tilattiin uusi mikro-ohmimittari ja testejä jatkettiin. Laitteisto otettiin tuotantokäyttöön helmikuussa 2011 ja se lisättiin osaksi jo käytössä olevaa 2 mm:n pyörrevirtatarkastuslinjaa. Uusi toimintatapa otettiin operaattoreiden puolesta vastaan innostuneesti. Kaikki ymmärsivät kuinka paljon heidän työnsä helpottui, kun lankavyöhtien poistaminen keloilta ja yksittäisten näytteiden kanssa näpertely loppui.

Alfan määrityksen kannalta kriittinen langan halkaisijan mittaus suoritettiin aluksi lyhyestä näytteestä erillisellä lasermittalaitteella ja saatua halkaisijaa käytettiin koko muutosvyöhykkeen alfan laskentaan. Langan halkaisijan todettiin kuitenkin muuttuvan itse alfan muutoksen seurauksena ja laitteistoon oli asennettava kiinteä mittalaite. Käyttöön otettiin lähes kaksikymmentä vuotta vanha lasermittalaite, jonka tarkkuudessa ja käytettävyydessä oli paljon ongelmia. Suhteellisen nopeasti tehtiin päätös uuden laserin hankkimisesta. Pitkän toimitusajan ja odotuksen päätteeksi mittausohjelmistoon konfiguroitu laite toimi moitteettomasti ja nosti mittausten tarkkuuden uudelle tasolle. Myös linjan mekaaniset osat uusittiin ja vanha testilinja sai jäädä odottamaan mahdollisia uusia testauskohteita.

Suurimmat ongelmat esiintyivät kesähelteiden myötä. Johtimen lämpötila alfan laskennan kannalta oli tiedetty tärkeäksi parametriksi, mutta sen mittaamisen ongelmallisuutta ei osattu arvioida. Koska johtimen suora lämpötilan mittaus ei ollut

mahdollista, tyydyttiin mittaamaan tuotantohallin lämpötilaa. Kuumimpien päivien aiheuttamat useiden asteiden vuorokautiset muutokset tulivat ongelmallisiksi, koska painavat suprajohdinkelat eivät seuranneet samaa lämpötilavaihtelua. Ratkaisuna toteutettiin lämpötilan mittaaminen painavaan kuparikappaleeseen kiinnitetystä anturista, joka tasoitti vuorokautista vaihtelua. Kyseinen ongelma on tosin akuutti ainoastaan kesäisin, mutta vaatii lisää pohdintaa ennen seuraavan vuoden lämpimiä säitä.

Lopulta monien vaikeuksien ja muutosten jälkeen elokuussa tehdyt testit osoittivat laitteiston toimivuuden. Kuvassa 4.20 esitetyn testimittauksen tarkkuus oli jopa kaikkien odotusten yläpuolella. Keskenäisestä tuotteesta tehtävien muutosvyöhykkeen poistojen tuloksia verrattiin pitkältä aikaväliltä lopputuotteiden mittauksiin. Vertailua jatketaan edelleen. Tähänastisissa tuloksissa korrelaatiokerroin mittausten välillä on yli 0,99.

Kaikille tuotteille normaalistikin suoritettavaan 2 mm pyörrevirtatarkastukseen integroitu muutosvyöhykkeen poisto kestää nykyään noin kymmenen minuuttia johtimen päätyä kohden. Aikaisemmin usean poiston vaatinut prosessi vei aikaa jopa yli kahdeksan tuntia. Tehokkuuden lisäämiseksi gravimetrisellä mittauksella tehdyillä poistoilla oli tapana kerätä useita tuotteita odottamaan poistoja. Tuotantoprosessin materiaalivirtauksen kannalta ei ole toivottavaa, että tuotteet kerääntyvät odottamaan yksittäisen vaiheen käynnistymistä. Eräkoon pienentyminen useista tuotteista yhteen on lyhentänyt koko tuotteen pitkää läpimenoaikaa useilla päivillä. Muutosvyöhykkeen poisto ensimmäisestä päästä tehtiin aikaisemmin ennen 2 mm pyörrevirtatarkastusta ja toisesta päästä sen jälkeen, joten nyt kahden täysin erillisen työvaiheen poistuminen on selkeyttänyt tuotannonohjausta. Palaute operaattoreilta on ollut erittäin positiivista ja linjan helpokäyttöisyyttä sekä toimivuutta on kiitelty.

Jo nyt tarkempien poistojen ansiosta vuosittaiset säästöt parantuneen saannon myötä nousevat kymmeniin tuhansiin euroihin, mutta kehittämällä pyörrevirtatarkastuslinjan kelauslaitteistoa, olisi mahdollista ohjata tuotteita eri asiakkaille PAP:n maksimialfan mukaan. Toimimalla näin välttyttäisiin poistamasta johdinta, joka olisi suoritusarvoiltaan riittävää johonkin toiseen sovellukseen.

Jokainen mittaustapahtuma tallennetaan kaikkien muuttujien kanssa myöhempiä tarkastelua silmälläpitäen. Mittaustulosten alustava tarkastelu on osoittanut, että muutosvyöhykkeen ns. pallukka on eri suprajohdinyksilöissä hyvinkin erilainen korkeudeltaan ja pituudeltaan. Mikäli mittausten analysoinnilla löydettäisiin avaimet kuumapursotuksen parametrien muokkaamiseen siten, että muutosvyöhykkeen pituus ja muoto saataisiin optimoitua ja vaihtelua pienennettyä, puhuttaisiin jopa kymmenkertaisista säästöistä nykyiseen verrattuna. Myös kokonaisten johtimien resistiivisyyden mittauksia on tehty ja mahdollisuuksia niiden hyödyntämiseen tutkitaan. Tarvittaessa asiakkaalle voidaan osoittaa johtimen tasalaatuisuus koko sen matkalta. Tämä ei ole aikaisemmin ollut mahdollista.

Lopputuotteen alfat testataan edelleen gravimetrisesti. Mikäli resistiivinen menetelmä osoitetaan pitkäaikaisissakin testeissä gravimetristä täysin vastaavaksi, voidaan myös valmiin tuotteen alfojen mittauksiin tehdä oma laitteistonsa. Muutamat

alustavat testit matala-alfaisilla langoilla vaikuttavat erittäin rohkaiseilta. Järjestely vapauttaisi paljon resursseja kiireellisessä mittauslaboratoriossa.

Luvata Superconductorsilla on sisartehtaat Waterburyssa Yhdysvalloissa ja Zhongshanissa Kiinassa. Molemmissa tehtaissa alfojen määritykset tehdään vielä gravimetrisesti.

LÄHTEET

- [1] Narlikar A. V., Ekbote S. N. Superconductivity and Superconducting Materials, New Delhi 1983, South Asian Publishers. 294 p.
- [2] Wilson, M. N. Superconducting Magnets, New York 1983, Oxford Science Publications. 290 p.
- [3] Collings, E. W. Applied Superconductivity, Metallurgy, and Physics of Titanium Alloys. Volume 1, Fundamentals, New York 1986, Plenum Press. 808 p.
- [4] Balachandran, U., Collings, E.W., Goyal, A. Processing of Long Lengths of Superconductors. Warrendale 1993, The Minerals, Metals & Materials Society. 362 p.
- [5] Laughton, M.A., Warne D.F. Electrical Engineer's Reference Book. 16. painos 2003, Elsevier Science. 1431 p.
- [6] Buckel, W., Kleiner, R. Superconductivity: Fundamentals and Applications. Second edition 2004, John Wiley & Sons, inc. 454 p.
- [7] Mikkonen, R. SMG-4250 Suprajohtavuus sähköverkossa. Kurssimateriaali, Tampere 2010, Tampereen teknillinen yliopisto. 121 s.
- [8] Dai, P., Chakoumakos, B.C., Sun, G.F., Wong, K.W., Xin, Y., Lu, D.F. Synthesis and neutron powder diffraction study of the superconductor $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ by Tl substitution. 1995, Physica C Superconductivity. pp. 201-206.
- [9] Prosessikuvaus. 2002, Luvata Pori Oy.
- [10] Thuneberg, E. 763628S Kondensoidun materian fysiikka. Kurssimateriaali, Oulu 2009, Oulun yliopisto. 130 s.
- [11] Mäntylä, T. Sähkövirran opetusmallit lukiossa. Pro gradu – tutkielma, Helsinki 2003, Helsingin yliopisto. 126 s.
- [12] Young, H. D., Freedman, R. A. University Physics. 10th edition 2006, Addison-Wesley. 708 p.
- [13] Sah, C-T. Fundamentals of Solid-State Electronics. First edition London 1991, World Scientific. 1010 p.

- [14] Chang, M-C. Intro to Solid State Physics [WWW]. Kurssimateriaali, Taipei [viitattu 30.1.2011], National Taiwan Normal University, Saatavissa: http://phy.ntnu.edu.tw/~changmc/Teach/SS/SS_note/chap09.pdf. 140 p.
- [15] Rantala, T. 72481 Kiinteän olomuodon fysiikka. Kurssimateriaali, Tampere 2002, Tampereen teknillinen yliopisto. 88 s.
- [16] Rossiter, P. L. The Electrical Resistivity of Metals and Alloys. 1991, Cambridge University Press. 434 p.
- [17] Rantala, T. 72122 Puolijohdefysiikka I. Kurssimateriaali, Tampere 2001, Tampereen teknillinen yliopisto. 100 s.
- [18] Enqvist, K. Spin -- aineen merkillinen perusominaisuus. Dimensio 5(1996), Helsinki , MAOL ry. s. 4-8
- [19] Fickett, F. R. Electrical Properties of Materials and Their Measurement at Low Temperatures, Washington 1982, NBS. 68 p.
- [20] Hummel, R. E. Electronic Properties of Materials. Third Edition, Gainesville 2001, Springer. 438 p.
- [21] Thuneberg E. 763333A Kiinteän aineen fysiikka. Kurssimateriaali, Oulu 2011, Oulun yliopisto. 33 s.
- [22] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. Eight edition, New York 2005, Wiley. 680 p.
- [23] Ekin, J. W. Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements. First edition, New York 2006, Oxford University Press. 673 p.
- [24] Tulkki, J. Johdatus kvanttifysiikkaan. Kurssimateriaali, Helsinki 2005, Aalto-yliopisto. 335 s.
- [25] Davis, J. R. Copper and Copper Alloys. First edition, Materials Park 2001, ASM International. 652 p.
- [26] Kittel, P. Advances in Cryogenic Engineering. Part 43A 1998, Birkhäuser. pp. 71-76.
- [27] Cryogenic Properties of Copper [WWW]. [viitattu 1.7.2011]. Saatavissa: <http://www.copper.org/resources/properties/cryogenic/homepage.html>

- [28] Thompson, C. A., Fickett, F. R. Electrical Resistivity of Copper Alloys Between 76 K and 300 K. Part 38B 1992, The National Institute of Standards and Technology. pp. 1177 – 1182
- [29] Niobium (Nb) - Chemical Properties, Health and Environmental Effects [WWW]. [viitattu 4.7.2011]. Saatavissa: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/nb.htm>
- [30] Maglić, K. D., Perović, N. Lj., Vuković, G.S., Zeković, Lj. P. Specific Heat and Electrical Resistivity of Niobium Measured by Subsecond Calorimetric Technique. Vol. 15. No. 5, 1994, International Journal of Thermophysics. pp. 963 - 972
- [31] Donachie, M. J. Titanium: a Technical Guide. Second edition Materials Park 2000, ASM International. 381 p.
- [32] Journal of Physics: Scientific Instruments. Part 22 1989, Institute of Physics. pp. 1 - 522
- [33] Lee, P. J., LARBALÉSTIER, D. C. Niobium-Titanium Superconducting Wires: Nanostructures by Extrusion and Wire Drawing. Atlanta 2003, Wire Journal International. 8 p.
- [34] Lee, P. J., LARBALÉSTIER, D. C. New Developments in Niobium Titanium Superconductors [WWW]. Madison [viitattu 15.7.2011]. Saatavissa: <http://epaper.kek.jp/p95/ARTICLES/TPE/TPE01.PDF>. 6 p.
- [35] Pavičić, D. Z., Maglić, K. D. Specific Heat and Electrical Resistivity of 53 % Niobium-47 % Titanium Alloy Measured by Subsecond Calorimetric Technique. Vol. 23. No. 5, 2002, International Journal of Thermophysics. pp. 1319 – 1325
- [36] Muokkauksen vaikutus hapettoman kuparin sähkönjohtavuuteen. 1991, Outokumpu Poricopper Oy, Metallilaboratorio. 3 s.
- [37] Copper Wire Tables. Washington 1966, National Bureau of Standards. 45 p.
- [38] Piiparinen, M. FYSP104 F4: Sähköopin perusteet. Kurssimateriaali, Jyväskylä 2005, Jyväskylän yliopisto. 25 s.
- [39] Kuphaldt, T.R. Kelvin (4-wire) Resistance Measurement [WWW]. All About Circuits: Volume I—DC [viitattu 21.6.2011]. Saatavissa: http://www.allaboutcircuits.com/vol_1/c

- [40] Zhai, C. Two-Point and Four-Point Methods for Measuring Small Resistances [WWW]. [viitattu 21.6.2011]. Saatavissa: http://www.sciencebuddies.org/science-fair-projects/project_ideas/Elec_p025.shtml
- [41] MGR10 [WWW]. [viitattu 22.6.2011]. Saatavissa: <http://www.sefelec.com/en/milliohmmeter-microhmmeter-MGR10>
- [42] Model 110 [WWW]. [viitattu 22.6.2011]. Saatavissa: <http://www.mercotac.com/html/110.html>
- [43] Accuscan 500 Series [WWW]. [viitattu 27.6.2011]. Saatavissa: http://www.betalasermike.com/component/option,com_docman/task,doc_view/gid,151/ang
- [44] High-Precision 1-Wire Digital Thermometer [WWW]. [viitattu 27.6.2011]. Saatavissa: http://metrology.hut.fi/courses/S-108.1010/Luento7_2005.pdf
- [45] Strangio, C. E. The RS232 Standard [WWW]. [viitattu 5.7.2011]. Saatavissa: http://www.camiresearch.com/Data_Com_Basics/RS232_standard.html
- [46] Product Information: What is NI LabVIEW? [WWW]. [viitattu 12.7.2011]. Saatavissa: <http://www.ni.com/labview/whatis/>
- [47] DS18x palvelu [WWW], [viitattu 14.7.2011]. Saatavissa: <http://www.mrsoft.fi/ohj03.htm>
- [48] Mittaustekniikan perusteet / luento 7 [WWW]. Kurssimateriaali, [viitattu 14.7.2011]. Aalto-yliopisto, Saatavissa: http://metrology.hut.fi/courses/S-108.1010/Luento7_2005.pdf . 36 s.
- [49] Mettler Balance - Specifications [WWW]. [viitattu 25.8.2011]. Saatavissa: <http://daphne.palomar.edu/mettlerbalance/specifications.htm>
- [50] Mellin, I. Lineaarinen regressioanalyysi, tilastollinen riippuvuus ja korrelaatio [WWW]. Kurssimateriaali, Helsinki 2007, [viitattu 30.8.2011], Aalto-yliopisto, Saatavissa: <http://math.tkk.fi/opetus/sovtodb/luennot/TILRI100.pdf>. 116 s.
- [51] Elliot, A. C., Woodward, W. A. Electronic Statistical analysis quick reference guidebook: with SPSS examples. Thousand Oaks 2007, Sage Publications, Inc. 259 p.