ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, 2020, том 121, № 5, с. 522–527

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 548.735.6

ТЕКСТУРА Nb-ВОЛОКОН И Nb_3Sn-ФАЗЫ В ТЕХНИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ, ПОЛУЧЕННЫХ БРОНЗОВЫМ МЕТОДОМ И МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО ИСТОЧНИКА ОЛОВА

© 2020 г. А. С. Цаплева[a], *, И. М. Абдюханов[a], К. О. Базалеева[a], А. А. Александрова[a], М. В. Алексеев[a]

[a]*АО "Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара", ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия*

**e-mail: ASTsapleva@bochvar.ru*

Поступила в редакцию 03.06.2019 г.
После доработки 13.08.2019 г.
Принята к публикации 15.11.2019 г.

Исследовали текстуру ниобия в композиционных Nb_3Sn сверхпроводниках, полученных методом внутреннего источника олова и бронзовым методом, а также в субэлементе, необходимом для получения композита по методу внутреннего источника олова. Показано, что до реакционной термообработки ниобиевые структурные составляющие имеют текстуру волочения типа (110), а после реакционной термообработки преимущественной ориентировки зерен сверхпроводящего соединения Nb_3Sn не наблюдается.

Ключевые слова: текстура, ниобий, Nb_3Sn, сверхпроводник

DOI: 10.31857/S0015323020040154

ВВЕДЕНИЕ

Nb_3Sn-сверхпроводники относятся к низкотемпературным сверхпроводящим материалам с рабочей температурой 4.2 K. Они широко используются при изготовлении магнитов для спектрометров ядерного магнитного резонанса, магнитных систем термоядерных реакторов и современных ускорительных комплексов.

В настоящее время требования к таким материалам, а прежде всего к их токонесущей способности, возрастают. Известно, что величина критического тока Nb_3Sn сверхпроводников зависит от стехиометричности этого соединения, а также определяется размером его зерен. С возрастанием плотности границ зерен, а значит с увеличением центров пиннинга флюксоидов, токонесущая способность этих материалов увеличивается [1].

В ранних исследованиях была изучена взаимосвязь между ориентировкой исходных зерен ниобия и образовавшихся зерен Nb_3Sn. Показано, что в модельных образцах, изготовленных из прокатанного и монокристаллического ниобия и сплава Cu–5.5 мас. % Sn, соединение Nb_3Sn имеет более высокую скорость роста в Nb волокнах, имеющих текстуру типа (013), по сравнению с волокнами с преимущественной ориентировкой зерен (011) [2]. Это различие объясняется большей поверхностной энергией в направлении типа ⟨013⟩, а значит меньшим энергетическим барьером для зарождения зерен Nb_3Sn. В этом случае большое количество центров зародышеобразования приводит к образованию сверхпроводящего слоя с более мелкозеренной структурой. Установлено, что скорость зернограничной диффузии олова при этом увеличивается.

Анализ взаимосвязи текстуры ниобия или его сплавов с направлением преимущественного роста сверхпроводящих зерен в технических сверхпроводниках, полученных методом внутреннего источника олова (ВИП), показал, что ниобиевые волокна или трубка до реакционной термообработки имеют текстуру волочения вдоль кристаллографического направления типа ⟨110⟩. Рост зерен Nb_3Sn в процессе реакционной термообработки в сверхпроводниках, полученных ВИП методом, идет преимущественно в направлении ⟨100⟩ [3].

В данной работе рассмотрена текстура ниобия в Nb_3Sn сверхпроводниках, полученных бронзовым и ВИП методом, до и после реакционной термообработки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Проведено исследование текстуры ниобия и Nb_3Sn-фазы в образцах композиционных сверхпроводников.

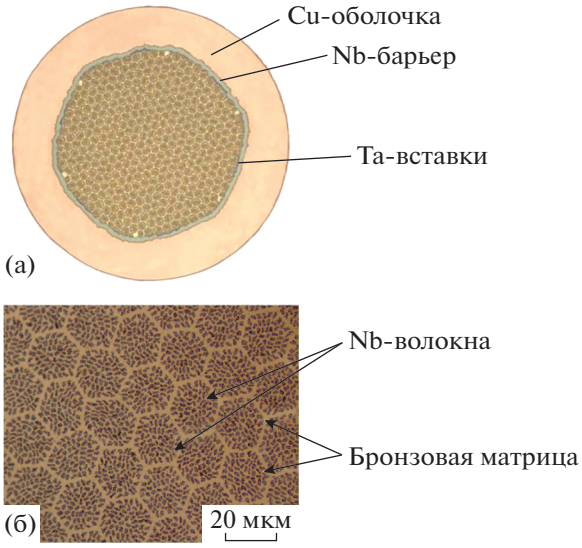

Рис. 1. Поперечное сечение образца 1 (а) и фрагмент поперечного сечения при большем увеличении (б).

Образцы 1 и 2 – образцы Nb_3Sn-сверхпроводника диаметром 0.82 мм, полученного бронзовым методом, до и после реакционной термообработки соответственно. Поперечное сечение образца 1 характеризуется закономерным расположением Nb волокон в бронзовой матрице (Cu–14 мас. % Sn–0.25 мас. % Ti), окруженной ниобиевым барьером с танталовыми вставками и медной оболочкой (рис. 1а, 1б).

Образцы 3 и 4 – образцы Nb_3Sn-сверхпроводника диаметром 1 мм, изготовленного методом ВИП, до и после реакционной термообработки соответственно. Поперечное сечение образцов характеризуется заданным расположением 37 композиционных субэлементов в медной оболочке (рис. 2а).

Образец 5 – композиционный субэлемент с размером “под ключ” 4.2 мм, который используется для получения сверхпроводника методом ВИП. В центре субэлемента расположен источник олова, который окружают ниобиевые волокна, размещенные в медной матрице. Каждое ниобиевое волокно представляет собой композит, состоящий из субволокон высокочистого ниобия и сплава HT47. Медная матрица покрыта ниобиевым барьером и слоем меди (рис. 2б).

Рентгеноструктурному анализу подвергались поперечные сечения образцов.

Съемка проводилась на рентгеновском дифрактометре D8 Advance в CoK_α-излучении. Для определения типа текстуры Nb с исследуемых образцов были сняты рентгеновские спектры в интервале углов дифракции $2\theta = 15°–130°$.

Параметры текстуры выявлялись по неполным прямым полюсным фигурам (ППФ). Для их построения была проведена съемка в текстурной

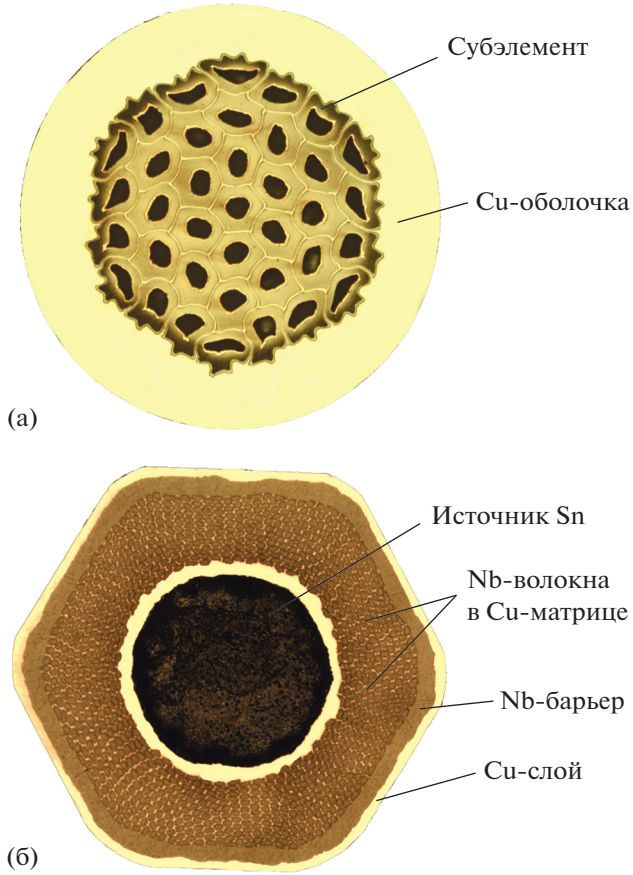

Рис. 2. Поперечное сечение образца 3 (а) и 5 (б).

приставке с пошаговым поворотом образца в плоскости, перпендикулярной его поверхности (угол ψ изменялся от 0° до 80° с шагом 5°); для каждого угла ψ варьировался угол поворота образца в собственной плоскости (угол φ: изменялся от 0° до 360° с шагом 5°). Построение ППФ проводилось для отражения Nb (220). Для учета расфокусировки образца при его повороте относительно плоскости фокусировки была проведена съемка эталонного бестекстурного образца – рекристаллизованного ниобия, в тех же диапазонах углов поворота. По изменению интенсивности отражения Nb (220) при повороте эталона были введены поправочные коэффициенты интенсивности. Обработка ППФ проводилась в программе Surfer.

Объемная доля зерен Nb, у которых кристаллографическое направление типа ⟨110⟩ совпадает с направлением волочения, ω_{110} определялась, как

$$\omega_{110} = V_{110}/V_{ППФ},$$

где V_{110} и $V_{ППФ}$ – это объемы текстурных максимумов и всей полюсной фигуры соответственно.

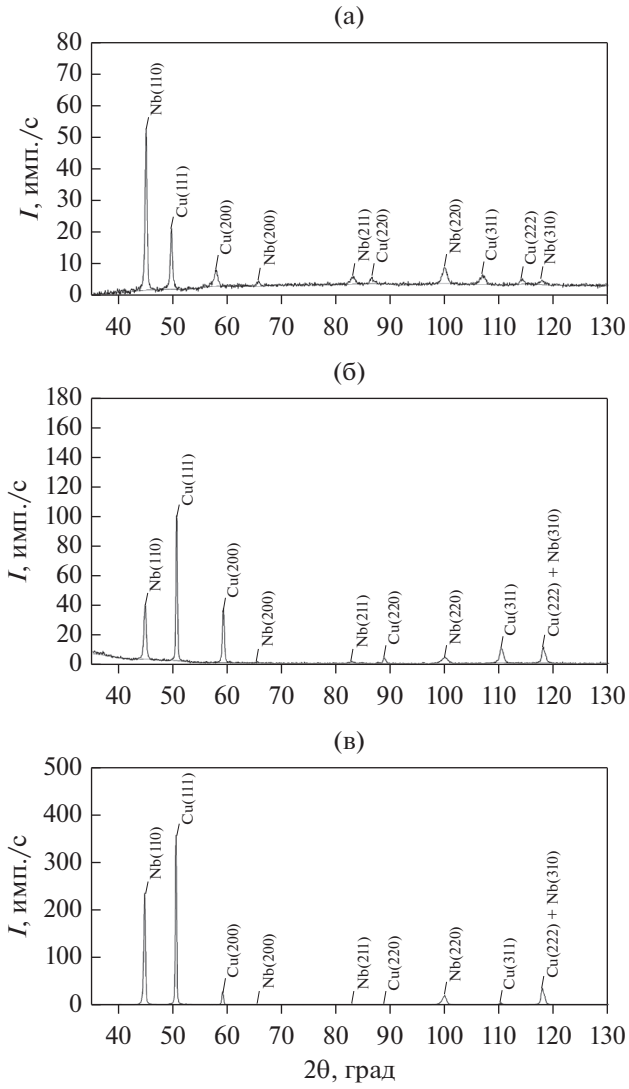

Рис. 3. Дифрактограммы образцов 1(а), 3(б), 5(в).

Угол рассеяния текстуры Nb $\Delta\psi$ оценивался по средней полуширине текстурного максимума на ППФ между рассеянием вдоль осей OX и OY.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Следует отметить, что при получении Nb_3Sn сверхпроводников основной технологической операцией является волочение. Вытяжка ниобия от слитка до сверхпроводника готового размера составляет 2.8×10^{10} и 3×10^{13} в случае применения бронзового метода и ВИП соответственно. В связи с этим предполагается, что ниобий в композите будет иметь аксиальную текстуру, при этом ось текстуры будет совпадать с направлением растягивающих напряжений. На рис. 3 приведены рентгенографические спектры образцов 1, 3, 5.

На спектрах всех исследованных образцов присутствуют отражения двух фаз: Nb и Cu. Необъяснимым и требующим дальнейшего изучения представляется тот факт, что на спектрах образцов 3 и 5 отсутствуют отражения от Sn. Межплоскостные расстояния фазы Cu в образцах 3 и 5, с одной стороны, и в образце 1, с другой стороны, существенно отличаются. В первом случае присутствует чистая медь, а во втором – твердый раствор на основе меди (оловянная бронза): растворение в твердом растворе более крупных атомов Ti и Sn приводит к увеличению параметра решетки.

При сравнении экспериментально полученных значений интенсивностей отражений от Nb с табличными значениями можно видеть, что относительная интенсивность отражений (110) и (220) значительно превышает интенсивность этих отражений при стохастической ориентировке кристаллов. Это позволяет утверждать, что во всех исследуемых объектах присутствует текстура: кристаллографическая плоскость типа {110}, преимущественно совпадает с поперечной плоскостью сверхпроводника, перпендикулярной направлению волочения.

На рис. 4–6 приведены 3D-реконструкции прямых полюсных фигур образцов, а также их сечения. Все три ППФ имеют схожий вид: на них наблюдается максимум интенсивности полюсной плотности в центре ППФ (0; 0), а также кольцо повышенной полюсной плотности, соответствующее наклону $\psi \approx 60°$, на образцах 1 и 3 также наблюдается повышение полюсной плотности к краю ППФ (ψ стремится к 80°). Данный вид ППФ свидетельствует о формировании в Nb-волокнах всех исследованных образцов аксиальной текстуры ⟨110⟩: т.е. кристаллографическое направление этого типа совпадает с направлением волочения. Дополнительные кольца максимальной полюсной плотности соответствуют отражениям от других плоскостей совокупности {110}: в кубической решетке они располагаются под углами 60° и 90° друг к другу. При этом острота текстуры в исследованных образцах была разной. В образце 5 полюсная плотность ω_{110} составляет 12%, т.е. примерно каждый восьмой кристаллит имеет ориентацию, совпадающую с преимущественной, в образцах 1 и 3 – доля текстурированных зерен в 2 раза больше (табл. 1). Это связано с различной вытяжкой Nb с момента рекристализованного отжига. Она составляет 6.8×10^2, 3.1×10^6 и 1.9×10^7 для образцов 5, 1 и 3 соответственно.

Исследование степени рассеяния текстуры ($\Delta\psi$) показало, что в образце 5 размытие максимума интенсивности полюсной плотности невелико: при $\psi = 80°$ полюсная плотность не увеличена. Это объясняется, прежде всего, наименьшей степенью деформации ниобия в этом образце.

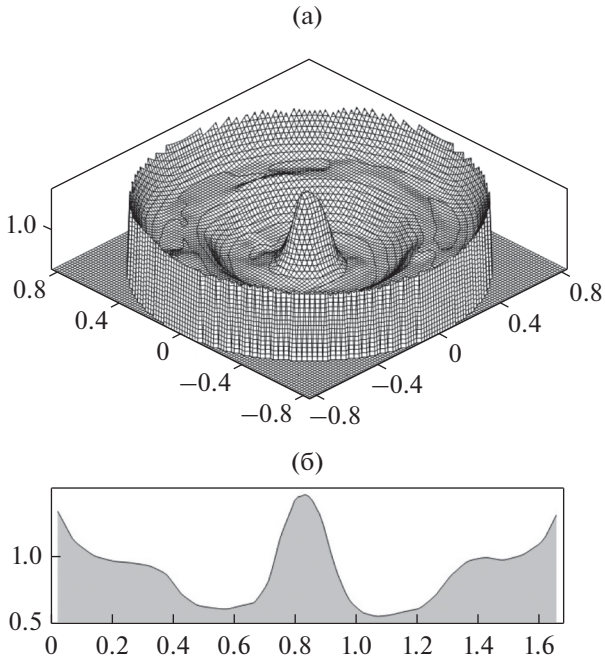

Рис. 4. 3D-реконструкция прямой полюсной фигуры ниобия в образце 1 (а) и ее профиль (б).

Исследование текстуры Nb образцов 1 и 3 до реакционной термообработки показало, что степень рассеяния в этих образцах практически одинакова. Третье текстурное кольцо, которое появляется на ППФ, связано именно с этим рассеянием. Максимум, соответствующий $\psi = 90°$, в этих образцах размыт до углов, меньших 80°.

Однако характер текстуры ниобиевых волокон в этих образцах различен. Способ изготовления сверхпроводников методом ВИП предполагает получение композиционных стрендов малого диаметра путем деформации без промежуточных отжигов. По этой причине текстура ниобиевых волокон в образце 3 представляет собой аксиальную текстуру волочения, характерную для ОЦК-металлов. Образец 1 получен бронзовым методом, технологическая схема которого включает промежуточные отжиги при температурах около 480°C в течение 10–30 мин [4]. Волокна ниобия в сверхпроводнике имеют достаточно малый размер, вплоть до 2–3 мкм, при этом средний размер зерна составляет 100 ± 50 нм [5], поэтому можно считать структуру ниобиевых волокон нанометрической. Согласно исследованиям, представленным в работе [5], признаки рекристаллизации в ниобии наблюдаются при низкотемпературном отжиге 300–500°C. Этот процесс характеризуется опережающим ростом отдельных зерен. Считается, что в ОЦК-металлах текстура рекристаллизации зависит от ориентировки зародышей [6]. Ниобиевые волокна в образцах 1 и 3 подвергаются преимущественно деформации волочением, вероятно, поэтому текстура рекристаллизации ниобия характеризуется избирательным ростом центров с ориентировкой {110}. Острота текстуры рекристаллизации, как показано в работе [7], существенно зависит от температуры промежуточного отжига, а возникновение в ходе отжига новых зародышей рекристаллизации приводит к размытию текстуры ниобия. Вследствие этого полюсная плотность ω_{110} в образце 1 невелика.

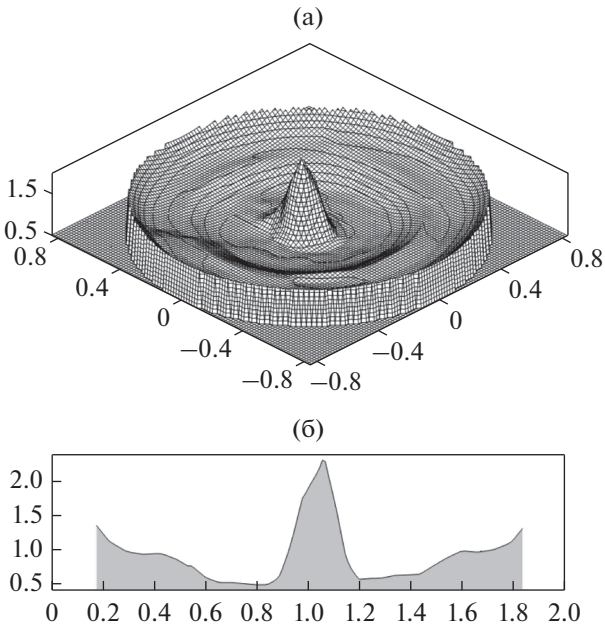

Рис. 5. 3D-реконструкция прямой полюсной фигуры ниобия в образце 3 (а) и ее профиль (б).

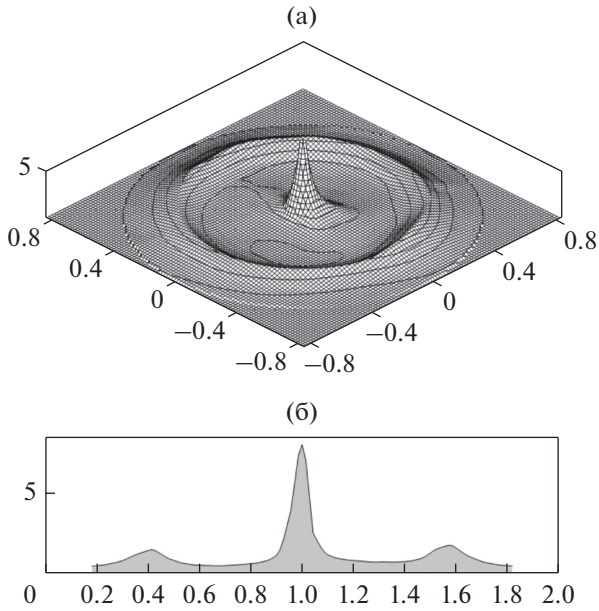

Рис. 6. 3D-реконструкция прямой полюсной фигуры в образце 5 (а) и ее профиль (б).

Таблица 1. Параметры текстуры ниобия в образцах 1, 3, 5

№ образца	5	3	1
ω_{110},%	12	28	24
$\Delta\psi$, град	6	17	13

Для образования сверхпроводящего соединения Nb_3Sn образцы подвергли реакционной термообработке по ступенчатому режиму, температура завершающей ступени составляла более 640°C, а длительность превышала 30 ч. При этом следует отметить, что в сверхпроводниках, получаемых по бронзовому методу, формирование сверхпроводящего слоя идет путем твердофазной восходящей диффузии олова из бронзовой матрицы к ниобиевым волокнам. Содержание олова в бронзе в таких сверхпроводниках составляет от 14 до 18.5 мас. % [4, 8], что недостаточно для полной проработки ниобиевого волокна, поэтому, как правило, в центре каждого из них остается непрореагировавший ниобий. Использование метода ВИП позволяет значительно увеличить концентрацию олова в матрице за счет введения элементов из чистого олова. В таких сверхпроводниках во время первой ступени реакционной термообработки происходит расплавление олова и образование высокооловянной бронзы. Наличие оловянных элементов обеспечивает полную проработку ниобиевых волокон и высокий уровень концентрации олова в сверхпроводящем слое после реакционной термообработки [9].

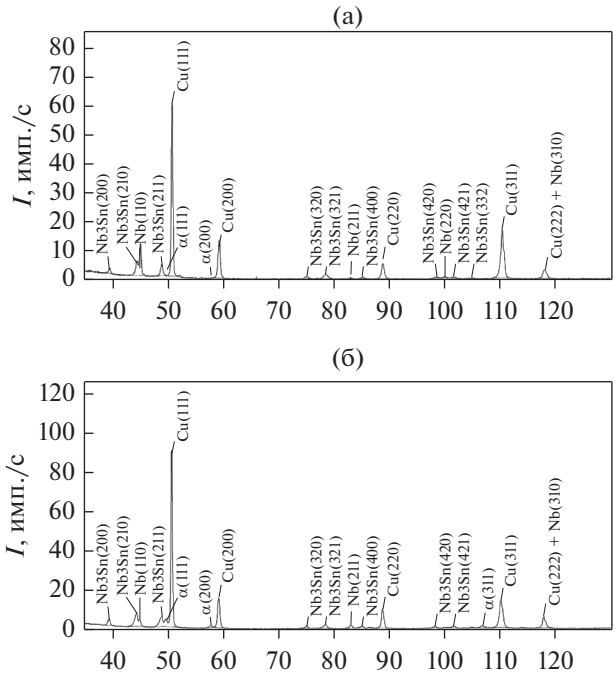

Рис. 7. Дифрактограммы образцов 2 (а) и 4 (б).

На образцах 2 и 4 после термообработки проведены рентгеноструктурные исследования. Текстура ниобия не выявлена, что, вероятно, связано с его малым количеством в композитах (рис. 7). О преимущественной ориентации зерен Nb_3Sn в исследованных образцах судить сложно.

Из работ других авторов известно, что процессы, протекающие в ниобиевых волокнах при реакционной термообработке одновременно с диффузией олова, не успевают привести к выравниванию структурных состояний зерен, а сформировавшееся в волокнах неоднородное распределение деформационного наклепа контролирует диффузию олова в ниобий и образование интерметаллида. Как следствие, характер структурной неоднородности ниобиевых волокон наследуется слоем интерметаллида Nb_3Sn, образовавшимся в процессе реакционной термообработки [10]. В работе [11] исследовано поперечное сечение сверхпроводящих Nb_3Sn волокон методом EBSD и показано, что после реакционного отжига соединение Nb_3Sn не имеет ярко выраженной текстуры.

Исследование ориентации зерен сверхпроводящего соединения Nb_3Sn авторами работы [12] показало, что с увеличением температуры реакционной термообработки вплоть до 850°C зерна Nb_3Sn предпочтительно ориентируются вдоль направления (210) и (221), что не было обнаружено ни в настоящем исследовании, ни авторами работ [10, 11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены рентгеноструктурные исследования композиционных сверхпроводников на основе Nb_3Sn, полученных методом ВИП и бронзовым методом, а также субэлемента, необходимого для изготовления сверхпроводника первым из указанных методов.

Показано, что до реакционной термообработки ниобий в исследуемых образцах имеет аксиальную текстуру: кристаллографическое направление типа ⟨110⟩ совпадает с направлением волочения. При этом в образце сверхпроводника, полученного ВИП-методом, и субэлемента наблюдается текстура волочения ниобия, а в образце сверхпроводника, полученного бронзовым методом, наиболее вероятна текстура рекристаллизации ниобия.

В сверхпроводниках обоих типов после реакционной термообработки преимущественной ориентации зерен сверхпроводящей фазы не выявлено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Godeke A.* A review of the properties of Nb_3Sn and their variation with A 15 composition, morphology and strand state // Supercond. Sci. Technol. 2006. V. 19. P. 68–80.

2. *Santra S., Suwas S., Paul A.* Effect of Nb orientation and deformation on the growth of Nb_3Sn intermetallic superconductor by bronze technique // Phil. Magazine Letters. 2015. V. 95. № 10. P. 504–510.
3. *Scheuerlein C., Arnau G., Alknes P.* Texture in state – of-the-art Nb_3Sn multifilamentary superconducting wires // Supercond. Sci. Technol. 2014. V. 27. P. 025013.
4. *Dergunova E., Kurilkin M., Vasiliev A., Karateev I., Vorobieva A., Abdyukhanov I., Nasibulin M., Alekseev M.* The study of Nb_3Sn Phase formation process in multifilamentary superconductors for high magnetic field systems // IEEE Trans. Appl. Superconductivity. 2015. V. 25. № 3. P. 6001004.
5. *Дегтярев М.В., Воронова Л.М., Чащухина Т.И., Шинявский Д.В., Левит В.И.* Рекристаллизация ниобия с субмикрокристаллической структурой при нагреве выше и ниже температуры термоактивируемого зарождения // ФММ. 2016. Т. 117. № 11. С. 1151–1159.
6. *Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М.* Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСИС, 2005. 432 с.
7. *Воронова Л.М., Чащухина Т.И., Дегтярев М.В.* Текстура рекристаллизации при отжиге ниобия с субмикрокристаллической структурой // ФММ. 2018. Т. 119. № 9. С. 932–939.
8. *Taniguchi H. and Kikuchi A.* Practical Bronze Alloy for Nb_3Sn Superconductors// TEION KOGAKU (Journal of the Cryogenic and Superconductivity Society of Japan). 2012. T 47. № 8. C. 526–533.
9. *Попова Е.Н., Дерягина И.Л.* Оптимизация микроструктуры слоев Nb_3Sn в сверхпроводящих композитах // ФММ. 2018. Т. 119. № 12. С. 1290–1296.
10. *Перлович Ю.А., Исаенкова М.Г.* Структурная неоднородность текстурованных металлических материалов. М.: НИЯУ МИФИ, 2015. 396 с.
11. *Sandim M.J.R., Sandim H.R.Z., Zaefferer S., Raabe D., Awaji S., Watanabe K.* Electron backscatter diffraction study of Nb_3Sn superconducting multifilamentary wire // Scripta Materialia. 2010. V. 62. P. 59–62.
12. *Taillard R., Ustinov A.* Evolutions of Grains during the Heat Treatments of Internal-Tin Nb_3Sn// Adv. Cryog. Eng. Mater. 2000. V. 46. P. 959–966.