

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ
«РОСАТОМ»

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА
А.А. БОЧВАРА»
(АО «ВНИИНМ»)

На правах рукописи

КРЫЛОВА МАРИЯ ВЛАДИМИРОВНА

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ И
РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ Nb₃Sn СВЕРХПРОВОДНИКОВ ДЛЯ
СОВРЕМЕННЫХ УСКОРИТЕЛЕЙ**

Специальность 2.6.1 –
«Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
Кандидат технических наук
Дергунова Елена Александровна
Научный консультант
Кандидат технических наук
Абдюханов Ильдар Мансурович

Москва – 2022

Оглавление

| | |
|--|----|
| Введение..... | 5 |
| 1. Обзор зарубежной и отечественной литературы..... | 11 |
| 1.1 Структура и свойства Nb ₃ Sn фазы. | 11 |
| 1.2 Требования к Nb ₃ Sn сверхпроводникам..... | 13 |
| 1.3 Основные факторы, влияющие на критические характеристики Nb ₃ Sn..... | 15 |
| 1.4 Диаграмма состояния Cu-Sn..... | 30 |
| 1.5 Фазообразование в системах Nb – Sn и Nb – Sn – Cu..... | 32 |
| 1.6 Кинетика и механизм фазообразования в Nb ₃ Sn сверхпроводниках..... | 36 |
| 1.7 Промышленные сверхпроводники на основе Nb ₃ Sn, полученные разными методами. Метод внутреннего источника олова (ВИП) 42 | 42 |
| 1.8 Варианты конструкции сверхпроводников с внутренним источником олова..... | 47 |
| 1.9 Режимы РТО Nb ₃ Sn сверхпроводников..... | 54 |
| 1.10 Взаимосвязь конструкции и величины J_c | 64 |
| Выводы..... | 70 |
| 2. Методическая часть..... | 72 |
| 2.1. Метод получения образцов..... | 72 |
| 2.2. Подготовка образцов для металлографического и фрактографического анализов..... | 74 |
| 2.3. Оптическая микроскопия..... | 75 |
| 2.4. Сканирующая электронная микроскопия..... | 76 |
| 2.5. Микрорентгеноспектральный анализ..... | 77 |

| | |
|---|-----|
| 2.6. Просвечивающая электронная микроскопия | 78 |
| 2.7. Обработка цифровых изображений. Расчеты зеренных структур и морфологических областей..... | 80 |
| 2.8. Процесс подготовки образцов и проведение РТО..... | 81 |
| 2.9. Измерение I_c , J_c , J_{layer} | 82 |
| 2.10. Измерение параметра RRR | 83 |
| 2.11. Статистическая обработка | 84 |
| Глава 3. Исследуемые образцы и режимы РТО | 86 |
| 3.1 Исследуемые образцы | 86 |
| 3.2 Разработка режимов РТО | 91 |
| Глава 4. Особенности фазообразования в системе Nb-Sn-Cu при РТО образцов, полученных трубным методом..... | 93 |
| Выводы к главе 4..... | 100 |
| Глава 5. Особенности фазообразования в системе Nb-Sn-Cu при РТО образцов с общим диффузионным барьером | 101 |
| Выводы к главе 5..... | 120 |
| Глава 6. Особенности фазообразования в системе Nb-Sn-Cu при РТО образцов с распределенным диффузионным барьером | 121 |
| Выводы к главе 6..... | 140 |
| Глава 7. Исследование взаимосвязи структуры и состава сверхпроводящей фазы с количеством медных разделителей в конструкции Nb_3Sn сверхпроводников..... | 141 |
| Выводы к главе 7..... | 146 |
| Глава 8. Влияние экспериментальных режимов РТО на структуру и свойства Nb_3Sn сверхпроводников..... | 147 |
| Выводы к главе 8..... | 161 |

| | |
|---|-----|
| Благодарности | 165 |
| Список сокращений и условных обозначений..... | 166 |
| Список используемых источников..... | 167 |

Введение

Актуальность проблемы. Прошло более 110 лет с момента открытия сверхпроводимости и более 65 лет с момента обнаружения сверхпроводящих свойств у химического соединения Nb_3Sn . Не смотря на открытие других материалов с более высокими критическими характеристиками, Nb_3Sn до сих пор остается лучшим сверхпроводящим материалом для области высоких магнитных полей (12 Тл и выше).

Одним из основных применений технических сверхпроводников на основе Nb_3Sn сегодня является физика высоких энергий: магнитные системы термоядерной и ускорительной техники, к материалам которых предъявляются все более высокие требования.

Масштабной задачей последних лет является разработка Nb_3Sn сверхпроводников для модернизации Большого Адронного Коллайдера (БАК) - *High-Luminosity Large Hydron Collider (HL-LHC)* и строительства Кольцевого Коллайдера Будущего (*Future Circle Collider - FCC*). Основной проблемой изготовления Nb_3Sn сверхпроводников для этих проектов является сложность достижения сочетания повышенной критической плотности тока (J_c) при высоком уровне стабильности.

Сверхпроводник представляет собой сложный композит, состоящий из нескольких основных компонентов (Nb, Sn, Cu) и дополнительных легирующих элементов (Ti, Ta, Zr и др.). Сверхпроводящее соединение Nb_3Sn образуется в процессе реакционной термообработки (далее РТО) готового провода. Расчет, оптимизация размерных соотношений конструктивных элементов и разработка оптимальных режимов многостадийной термообработки при получении сверхпроводников являются основными задачами, которые необходимо решать для повышения их токонесущей способности и других электрофизических характеристик.

Цель работы. Разработка конструкции и режимов термообработки Nb_3Sn сверхпроводников с повышенной токонесущей способностью для

магнитной системы *HL-LHC* (модернизированного Большого Адронного Коллайдера с повышенной светимостью).

Задачи:

1. Уточнение механизма формирования сверхпроводящей Nb₃Sn фазы в сверхпроводниках нового поколения, получаемых методом внутреннего источника подпитки оловом (ВИП), в процессе реакционной термообработки (РТО).

2. Изучение взаимосвязи конструкционных параметров и режимов РТО со структурой сверхпроводящей фазы и электрофизическими свойствами Nb₃Sn сверхпроводников, изготовленных различными вариантами метода ВИП (трубным, с общим диффузионным барьером, с распределенным диффузионным барьером).

3. Разработка рекомендаций по оптимизации конструкции и режимов РТО Nb₃Sn сверхпроводников, получаемых методом ВИП, с повышенной токонесущей способностью (величиной плотности критического тока – J_c) при сохранении высокого значения относительного остаточного электросопротивления (*RRR- Residual- resistivity ratio*) медной стабилизации.

4. Изготовление партии Nb₃Sn сверхпроводников в промышленных условиях для магнитной системы *HL-LHC* и определить их сверхпроводящие свойства.

Научная новизна.

1. Получены новые данные о закономерностях процессов фазообразования на стадиях РТО в Nb₃Sn сверхпроводниках, изготовленных методом ВИП различных конструкций: трубный, с общим и с распределенным диффузионными барьерами.

2. Получены данные о влиянии режимов РТО (температуры, длительности выдержки, количества промежуточных стадий) на структуру и свойства Nb₃Sn сверхпроводников.

3. Определена взаимосвязь конструкционных параметров (размера волокна, толщины медной прослойки, соотношения элементов в композите Cu/Sn/Nb) и структуры сверхпроводящей фазы со свойствами Nb₃Sn сверхпроводников.

4. Изучен механизм фазообразования на промежуточных стадиях РТО на экспериментальных образцах Nb₃Sn сверхпроводников в области радиальных медных разделителей.

Практическая значимость работы.

1. Обоснованы конструкционные параметры Nb₃Sn сверхпроводника (размеры и соотношение входящих в его состав компонентов: волокон, медных прослоек и диффузионных барьеров) с повышенной токнесущей способностью при сохранении требуемого уровня стабилизации.

2. Оптимизированы режимы РТО, позволившие повысить токнесущую способность Nb₃Sn сверхпроводников для магнитной системы *HL-LHC* при сохранении высоких стабилизирующих свойств медной оболочки.

3. Впервые в отечественной практике изготовлены экспериментальные и опытно-промышленные партии Nb₃Sn сверхпроводников, на которых достигнуты рекордные в России значения критической плотности тока до 2707 А/мм² (при температуре 4,2 К, в магнитном поле 12 Тл).

Положения, выносимые на защиту:

1. Особенности диффузии и реакционного взаимодействия в системе Cu-Sn-Nb в процессе РТО Nb₃Sn сверхпроводников различных конструкций, полученных методом ВИП.

2. Взаимосвязь структуры и состава сверхпроводящей фазы с электрофизическими характеристиками (J_c , RRR) Nb₃Sn сверхпроводников.

3. Зависимости структуры и состава сверхпроводящей фазы от режимов реакционной термообработки и конструкционных параметров Nb_3Sn сверхпроводников.

4. Рекомендации по оптимизации режимов РТО и конструкционных параметров Nb_3Sn сверхпроводников с высокой токонесущей способностью для *HL-LHC* при сохранении требуемых стабилизирующих свойств медной составляющей.

Личный вклад автора.

Автор принимала непосредственное участие в разработке конструкций, технологии получения и режимов термообработки Nb_3Sn сверхпроводников, изготовленных методом ВИП. Самостоятельно планировала, проводила эксперименты и анализировала их результаты. Проводила подготовку образцов ко всем видам исследований при комнатной (~ 300 К) и криогенных ($\sim 4,2$ К) температурах. Принимала непосредственное участие в исследованиях микроструктуры и состава Nb_3Sn сверхпроводников с применением современных методов металлографического анализа (оптическая, сканирующая, просвечивающая электронная микроскопия, микрорентгеноструктурный и фрактографический анализы). Приняла участие во внедрении оптимизированной технологии получения Nb_3Sn сверхпроводников и в авторском сопровождении процесса изготовления опытно-промышленных партий на заводе АО «ЧМЗ» (г. Глазов) для программы модернизации магнитной системы Большого Адронного Коллайдера (*High-Luminosity Large Hadron Collider*).

Апробация работы.

Результаты работы представлены в виде докладов на научно – прикладных конференциях и конкурсах: Международная научно-техническая конференция «Информатика и технологии. Инновационные технологии в промышленности и информатике» ("МНТК ФТИ-2016"), г. Москва, 2016 г.; Международная научно-техническая конференция "Информатика и технологии. Инновационные технологии в

промышленности и информатике" ("МНТК ФТИ-2017"), г. Москва, 2017 г.; IX Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат», ВИАМ, г. Москва, 2017 г.; Конференция «Материалы атомной науки и техники» (МАЯТ-2017), АО «ВНИИНМ», г. Москва, 2017 г.; Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход». Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, г. Геленджик. 2017 г.; *FCC week*, г. Амстердам, 2018 г.; Новое в магнетизме и магнитных материалах, НМММ-23, г. Москва, 2018 г.; Российская конференция по электронной микроскопии, РКЭМ – 23, г. Черноголовка, 2018 г.; *27th International Cryogenics Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference, ICEC-ICMC*, г. Оксфорд, 2018 г.; 33-й Бочваровский конкурс, АО «ВНИИНМ», г. Москва, 2018 г.; Российская научно-техническая конференция с международным участием. «Информатика и технологии. Инновационные технологии в промышленности и информатике» («МНТК ФТИ-2019»), г. Москва. 2019 г.; Открытая научно-техническая конференция, АО ЧМЗ, г. Глазов, 2019 г.; Конференция «Материалы атомной науки и техники (МАЯТ-2019)», АО «ВНИИНМ», г. Москва, 2019 г.; Молодежный конкурс «Инновационный лидер атомной отрасли – 2019», г. Москва, 2019 г.

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 6 статей в журналах, включенных в текущий перечень ВАК, базы данных Web of Science/Scopus; 5 статей, включенных в ядро РИНЦ; 1 патент на изобретение; 3 заявки на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 8 глав, заключения, списка литературы из 210 наименований. Материал работы изложен на 189 страницах печатного текста, включает 116 рисунков и 23 таблицы.

Работа проводилась в рамках «Соглашения о сотрудничестве в области научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ между

Европейской Организацией по Ядерным Исследованиям («ЦЕРН») и
Высокотехнологическим научно-исследовательским институтом
неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара (АО
«ВНИИНМ») 2015 - 2020 гг.

1. Обзор зарубежной и отечественной литературы

Nb_3Sn сверхпроводники широко используются в различных магнитных установках физики высоких энергий. Для создания масштабных магнитных установок, способных работать в сильных магнитных полях, требуются Nb_3Sn сверхпроводники с высокими электрофизическими характеристиками. Факторы, влияющие на характеристики сверхпроводников, известны, но возможности оптимизации их конструкций и режимов реакционной термообработки для достижения требуемых свойств далеко не исчерпаны. Хорошо освоенная технология получения, удовлетворительные механические свойства, позволяющие изготавливать обмотку магнитных систем, низкая стоимость по сравнению с другими сверхпроводниками, например, такими как Nb_3Al , ВТСП и др., делают Nb_3Sn сверхпроводники более предпочтительными для работы в высоких магнитных полях (12-20 Тл).

1.1 Структура и свойства Nb_3Sn фазы.

Первые данные о кристаллической структуре типа A15 или β -W появились в 1931 году при исследовании метастабильного электролитически осажденного слоя WO_3 [1]. При этом, первым обнаруженным соединением со структурой A15 и типичным составом A_3B (общая формула A_3B , где A – переходный элемент групп IVa, Va, VIa, а B – элементы IIIb и IVb групп и металлы платиновой группы) был силицид хрома Cr_3Si в работе [2] в 1933 г.

Интерметаллическое соединение Nb_3Sn также имеет структуру типа A15 со сложной кубической решеткой (Рисунок 1) [3]. В данной ОЦК решетке атомы Sn располагаются по вершинам и в центре ячейки, а атомы Nb на его гранях, т.е. на одну грань приходится два атома Nb. Электронная зонная структура представлена квазиодномерными цепочками атомов Nb (зона проводимости вдоль цепочек значительно превосходит зону, расположенную перпендикулярно к ним). Координационное число для атомов ниобия – 14, для олова – 12. Размеры радиусов атомов Nb и Sn близки (0,147 нм и 0,158 нм, $\Delta R \sim 7\%$). Размерный фактор атомов бинарного

соединения ($R_{Nb}/R_{Sn} < 1$) играет важную роль в устойчивости соединения. Атомы Nb связаны дополнительными ковалентными связями. Наиболее важным в структуре является рекордно плотное расположение атомов ниобия с межатомным расстоянием 0,265 нм среди всех соединений со структурой A15. Размер элементарной кристаллической ячейки кристалла 5,289 (Å). Расстояние между цепочками атомов Nb в трех взаимно перпендикулярных плоскостях на 10-15 % меньше, чем в кристаллографической ОЦК решетке чистого Nb. Именно особенности такого плотного расположения играют важнейшую роль в сверхпроводимости Nb₃Sn.

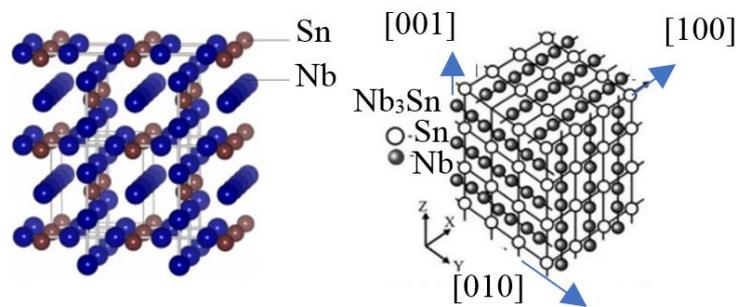


Рисунок 1 - Объемная пространственная атомная структура ячеек Nb₃Sn

Фактически, фаза Nb_{1-β}Sn_β, образующаяся в системе Nb-Sn, имеет широкий диапазон состава ($0,18 \leq \beta \leq 0,25$) [4]. Эта фаза может быть стабильна при температурах 43-1948 К. Для состава менее 24,5 ат. % Sn этот диапазон еще шире от ~0-1948 К.

Свойства Nb₃Sn фазы приведены ниже (Таблица 1).

Таблица 1 – Свойства Nb₃Sn [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12], [13]

| | |
|--|-----------------|
| Температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c , К | 17,2 -18,3* |
| ΔT_c , К | 0,22 |
| Верхнее критическое поле $H_{c2}(0)$, Тл | 25-35 |
| Термодинамическое критическое поле, Тл | 0,52 |
| Нижнее критическое поле $H_{c1}(0)$, Тл | 0,038 |
| Температура мартенситного превращения T_m , К | 40 - 50 |
| Параметр решетки при комнатной температуре, нм | 0,5291-0,5293** |
| Тетрагональное искажение a/c , 10 К | 1,008-1,0026 |
| Тетрагональное искажение a/c , 4 К | 1,0062 |
| Средний атомный объем, 10 К, см ³ /моль | 11,085 |
| Константа Зоммерфельда γ , мДж/К ² моль | 13,7 |
| Глубина проникновения Лондона λ (нм), 0 К | 60-124*** |
| Длина когерентности ξ (нм), 0 К | 3-6 |
| Параметр Гинзбурга-Ландау λ/ξ (κ) | 34 |

| | |
|---|---------|
| Пределы по содержанию олова, ат. % | 18-25 |
| Температура Дебая Θ_D , К | 234 |
| Сверхпроводящая энергетическая щель Δ , мэВ | 3,4 |
| Электрон-фононная константа взаимодействия λ_{ep} | 1,6-1,8 |

* 18,3 К – T_c для идеального стехиометрического монокристалла Nb₃Sn. T_c промышленных сверхпроводников обычно варьируется в диапазоне 17,2-17,8 К из-за нестехиометрии и напряженного состояния.

** в работе [5] приводится значение 0,5246 нм

Исходя из атомного веса и плотности составных элементов, теоретический стехиометрический состав соединения Nb₃Sn должен содержать: 75 ат. % Nb и 25 ат. % Sn или 70,13 масс. % Nb и 29,87 масс. % Sn. Теоретическая плотность Nb₃Sn соединения составляет 8,9 г/см³. Соединение Nb₃Sn относится к жестким сверхпроводникам II- го рода.

1.2 Требования к Nb₃Sn сверхпроводникам

В зависимости от предназначения к Nb₃Sn сверхпроводникам предъявляют ряд требований по геометрическим и электрофизическим параметрам. А именно:

1) Определенные геометрические размеры сверхпроводника: заданные значения диаметра сверхпроводника и минимальная единичная длина куска. Обычно требуемый диаметр варьируется в пределах 0,7 – 1,5 мм, а единичная длина куска от 100 до 10000 м. Чем больше получаемая длина сверхпроводника, тем более стабильна технология и свойства по его длине.

2) Геометрия поперечного сечения. Ввиду сложной конструкции и технологии получения сверхпроводников, особую важность приобретает контроль геометрии поперечного сечения. Необходимо гарантировать целостность субэлементов и волокон, отсутствие сильных искажений, смещений, разрывов в структуре, посторонних включений и других критичных дефектов.

3) Определенное соотношение стабилизирующей и сверхпроводящих частей сверхпроводника, так называемый параметр «Cu/не Cu». Увеличение доли Cu оболочки выше требований снижает токовые

характеристики, а недостаточное количество Cu снижает магнитную стабильность.

4) Шаг и направление твиста (скрутки сверхпроводника вокруг собственной оси). Обычно шаг твиста должен быть в пределах 13-17 мм, что является достаточным условием значительного снижения кооперативных потерь.

5) Токонесущая способность и потери. Основным параметром, представляющим интерес для изготовителей магнитов, является плотность критического тока (J_c), определяемая как отношение максимальной величины критического тока к площади сечения сверхпроводника без медной оболочки, поскольку это позволяет проводить прямое сравнение качества сверхпроводников разной конструкции. Критический ток (I_c) определяют по переходу кривой напряжение-ток, либо с помощью резистивного критерия, либо как критерий электрического поля. Токонесущая способность в требованиях обычно выражается через I_c или удельную плотность тока J_c . Более высокая токонесущая способность позволяет широко варьировать конструкцию магнита, уменьшать его профиль, снижать расход материалов и криотехники, что, в конечном итоге, снижает цену (\$/килоамперметр).

Значения тока сопровождаются информацией по следующим параметрам: температура; магнитное поле, при котором проводят измерения; электрическое поле (обычно 0,1 мкВ/см); критерий удельного сопротивления (обычно 10^{-14} Ом*м), определяющий переход от сверхпроводящего в нормальное состояние.

Потери могут выражаться через значение гистерезисных потерь Q , либо эффективный диаметр (d_{eff}). В настоящее время существуют две категории Nb_3Sn сверхпроводников, основанных на различиях в конструкции. Один тип имеет низкую J_c (обычно <1000 А / мм² при 4,2 К, 12 Т), но очень маленький d_{eff} (обычно ≤ 6 мкм) и соответственно низкие Q порядка 200 мДж/см²; другой тип имеет высокую J_c (выше 2000 А/мм² для 4,2

К, 12 Т), но большой размер субэлемента (как правило > 35 мкм), хотя есть сверхпроводники с d_{eff} 12 мкм [14].

6) Параметр тепловой стабильности RRR . Обычно к сверхпроводникам предъявляют требования по RRR выше 100-150 единиц. Это значение является гарантией чистоты внешней стабилизирующей медной оболочки.

7) Параметр резистивного перехода n отображает степень однородности свойств сверхпроводника и качество волокон. Как правило, параметр n должен быть выше 20 единиц.

8) Определенные прочностные характеристики с достаточным уровнем пластичности, позволяющим провести намотку на катушку или скрутку в кабель.

9) Достаточный уровень устойчивости к циклическому воздействию температуры, напряжений, облучения и др. факторов.

10) Цена является одним из определяющих факторов при разработке конструкции и внедрении технологии. Для проектов $HL-LHC$ и FCC цена за Nb_3Sn стренд варьировалась в пределах 1,5-6 \$/ килоамперметр.

В ЦЕРНе был сформирован ряд требований к Nb_3Sn сверхпроводникам для проекта $HL-LHC$ (Таблица 2).

Таблица 2 - Основные требования к Nb_3Sn сверхпроводникам для проекта $HL-LHC$ [15]

| Параметр | Финальная стадия |
|-----------------------------|------------------|
| Диаметр, мм | ~1 |
| $Cu/non\ Cu$ | ~1 |
| $J_c(12Тл, 4,2\ К), А/мм^2$ | ≥ 2450 |
| RRR | ≥ 150 |
| D_{eff} | ≤ 50 |

1.3 Основные факторы, влияющие на критические характеристики

Nb_3Sn

Величина J_c Nb_3Sn сверхпроводников определяется количеством и качеством получаемой фазы. Это, в свою очередь, определяется рядом факторов: конструкцией сверхпроводника, режимом термообработки,

структурой ниобиевых волокон, природой и местонахождением легирующих компонентов.

1.3.1 Влияние размера и формы зерна на критические характеристики Nb_3Sn

В магнитных полях до 14 Тл ключевым фактором, управляющим величиной J_c сверхпроводника, является размер зерна Nb_3Sn сверхпроводящей фазы (1). Например, в поле 12 Тл подсчитан предпочтительный размер зерна равный 14 нм [16]. Границы зерен и различные выделения в них являются основными центрами пиннинга флюксоидов (квантов магнитного потока) в Nb_3Sn сверхпроводниках [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25],

$$J_c = c \cdot d^{-n} \quad (1)$$

где c – константа, зависящая от обработки материала; d – размер зерна; n – показатель степени (от 0,5 до 1).

Ниже представлен график зависимости силы пиннинга (F_p) от размера зерна (Рисунок 2).

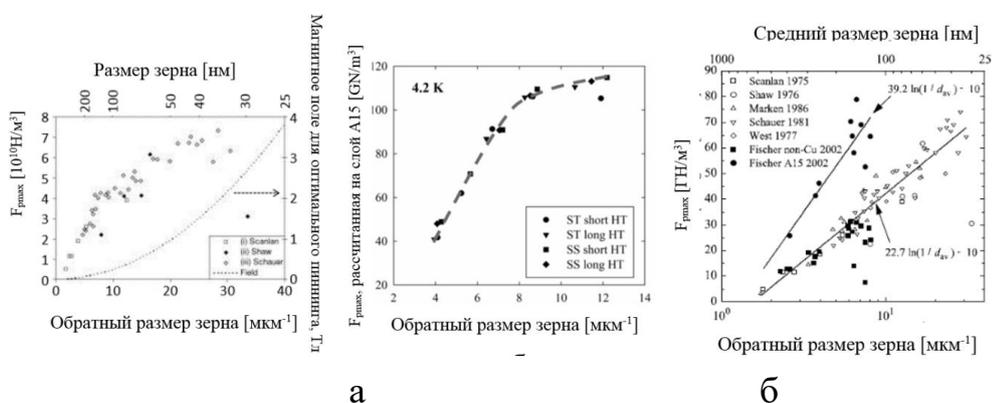


Рисунок 2 – Зависимость силы пиннинга от размера зерна в полях до 4 Тл (а) [26] и в поле 12 Тл (б, в) [27], [28], [16]

Видно, что увеличение F_p с уменьшением зерна вплоть до 40 нм в поле до 4 Тл представляет собой иррациональную функцию с графиком в виде ветви параболы (Рисунок 2а).

В работе Сканлана и др. [17] показано, что с уменьшением размера зерна с 530 до 80 нм F_p увеличилась в 8 раз.

Выделения дополнительных фаз, при размерах близких к длине когерентности, выполняют роль центров пиннинга, в тоже время препятствуя росту зерен, что приводит к повышению J_c .

В высоких магнитных полях, согласно модели Крамера [29], сила пиннинга практически не зависит от микроструктуры Nb_3Sn слоя, а, в большей степени, определяется его составом. В этой области магнитного поля зависимость $F_p(B)$ описывается уравнением (2) [10]:

$$F_p(B) = 1,5625\sqrt{5}F_{\max} \cdot \sqrt{(B / B_{c2})} \cdot (1 - B / B_{c2})^2 \quad (2)$$

Таким образом, в высоких магнитных полях повышение J_c может быть получено исключительно за счет увеличения B_{c2} .

В работе [30] проанализирован состав и T_c крупных и мелких зерен, характерных для структуры Nb_3Sn сверхпроводников, полученных методом РИТ («порошок в трубе»). Было показано, что крупные зерна, сформированные около источника олова, ближе по составу к стехиометрическому, чем мелкие зерна и имеют T_c 18,2 К, тогда как мелкие зерна только - 17,7 К.

Что касается влияния формы зерен Nb_3Sn на J_c , то наиболее предпочтительными являются мелкие равноосные зерна. С одной стороны, эта структура обеспечивает более высокую величину J_c за счет большей плотности границ зерен, по сравнению с крупными зернами. С другой стороны, в этой структуре состав ближе к стехиометрическому, а уровень локальных напряжений меньше, чем в вытянутых зернах. Кроме того, столбчатые зерна имеют более бедный по олову состав (<20 ат.%) и меньшую величину B_{c2} и T_c , за счет внутренних напряжений [31], [32]. Кроме этого, в работе [33] сообщалось, что столбчатые зерна, образующиеся, в основном, при бронзовом методе получения, имеют более низкую F_p , чем равные по площади равноосные зерна в сверхпроводниках с высокой J_c . Например, в работе [34], показано, что столбчатые зерна обладают в два раза меньшей F_p по сравнению с равноосными в полях до 10 Тл. Ниже приведены графики

зависимости F_p от формы зерен в сверхпроводниках, полученных бронзовым методом (Рисунок 3 а). В работе [28] приведены зависимости J_c от плотности границ зерен в полях 5-20 Тл (Рисунок 3 б). Показано, что с увеличением плотности границ зерен с 2 до 4 $\mu\text{м}^{-1}$ (т.е. с уменьшением среднего размера зерна с 500 до 250 нм) наблюдается значительное увеличение J_c в полях 5-10 Тл. В 5 Тл выявлено наиболее выраженное влияние плотности границ зерен, позволяющее за счет уменьшения среднего размера зерна в 2 раза увеличить J_c в 3 раза (до 1800 $\text{А}/\text{мм}^2$). При этом в полях 15-20 Тл влияние размера зерна на J_c незначительно.

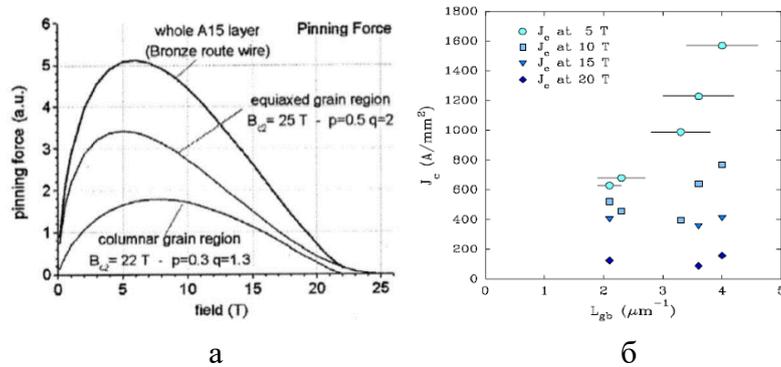


Рисунок 3 - Зависимость F_p от магнитного поля для слоев с равноосными и столбчатыми зёрнами Nb_3Sn [34] (а), влияние плотности границ зерен на J_c Nb_3Sn в сверхпроводниках, изготовленных РИТ методом [28] (б)

Таким образом, на величину J_c в полях до 15 Тл влияет доля мелкозеренной области сверхпроводящей фазы по отношению ко всему сечению сверхпроводника и размерный фактор. Например, в сверхпроводниках, полученных методом внутреннего источника подпитки оловом (далее ВИП), площадь мелкозеренной области занимает порядка 60 %, а трубным и РИТ (порошок в трубе) методами - всего 40 % (подробнее о методах получения Nb_3Sn сверхпроводников см. п. 1.7, 1.8). Однако отмечено, что в высоких полях более 15 Тл влияние размерного фактора на J_c значительно уменьшается.

1.3.2 Влияние содержания олова (β) на критические характеристики Nb_3Sn

Зависимость T_c от содержания Sn (3), согласно функции Больцмана, линейна в интервале 21 - 24 ат. % Sn (Рисунок 4) [16].

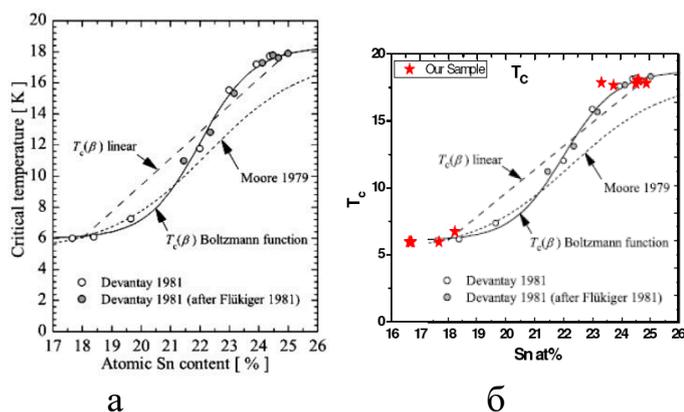


Рисунок 4 - Зависимость T_c от содержания олова β в системе $Nb_{1-\beta}Sn_\beta$ (а) [16]; (б) [35]

$$T_c(\beta) = \frac{-12,3}{1 + \exp\left(\frac{\beta-0,22}{0,009}\right)} + 18,3 \quad (3)$$

T_c при содержании олова 18 ат. % составляет 6,1 К. Максимальное значение T_c - 18,3 К достигается при стехиометрическом составе 25-26 ат. % Sn и высокой степени упорядочения кристаллической решетки. Но T_c реального Nb_3Sn сверхпроводника обычно ниже и составляет 17,2-17,8 К из-за сложности достижения стехиометрии и влияния деформации. V_{c2} сначала возрастает с линейным коэффициентом ~ 5 Тл/ат. % до 24 ат. % Sn. Максимальное значение V_{c2} достигается при 24,5 ат. % Sn – 31,4 Тл, затем наблюдается резкое уменьшение V_{c2} , при приближении β к стехиометрии (Рисунок 5 а).

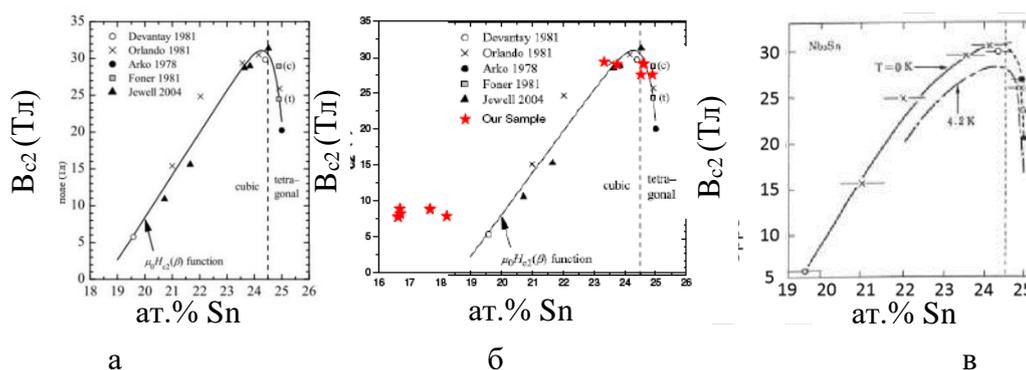


Рисунок 5- Зависимость V_{c2} от содержания олова в системе $Nb_{1-\beta}Sn_\beta$. [36], [16] (а); [35] (б); при температуре 4,2 К (в) [12]

Считалось, что при содержании Sn выше 24,5 ат. % при 43 К Nb_3Sn претерпевает тетрагональное преобразование, что сильно ухудшает сверхпроводящие свойства из-за уменьшенной плотности состояний. Эта кривая описывается уравнением (4) [16].

$$\mu_0 H_{c2}(\beta) = -10^{-30} \exp\left(\frac{\beta}{0,00348}\right) + 577\beta - 107 \quad (4)$$

В 2011 году эта кривая была уточнена Zhou на более однородных бинарных образцах без примесей О и Н [35]. Резкого падения H_{c2} не наблюдалось, при содержании более 24,5 ат.% Sn оно не превышало 2 Тл (Рисунок 5б), тогда как в литературных данных говорилось о падении в 10 Тл. Таким образом, вопрос о резком падении H_{c2} в Nb_3Sn фазе при содержании $Sn > 24,5$ ат.% и его причинах остается дискуссионным (подробнее о тетрагональном переходе см. в п. 1.5).

H_{c2} реальных Nb_3Sn сверхпроводников варьируется в диапазоне 21,6 – 28 Тл (Рисунок 6).

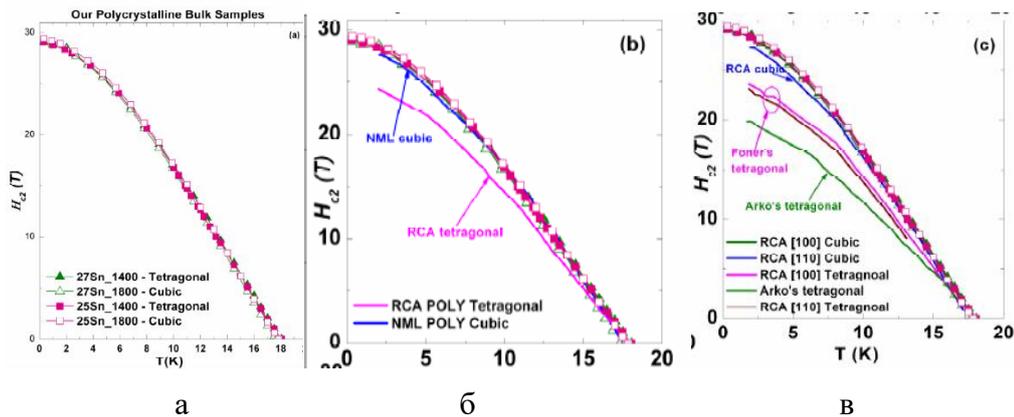


Рисунок 6 - Характерные кривые H_{c2} - T_c : а) объемных Nb_3Sn образцов, б) сравнение с поликристаллом Фонера, в) сравнение с монокристаллами Фонера и Арко [4], [37], [38]

Фактически, максимальные значения H_{c2} (30-35 Тл) были получены на пленках [6], [39], а в объемных однородных образцах максимальное H_{c2} было в интервале 29,2-29,4 Тл (~ 0 К) [40], [35], [16] и 31,5 Тл (~ 0 К) [41]. Рекордное значение 35,7 Тл (0 К) было получено на бинарных объемных образцах, изготовленных методом измельчения порошков ниобия и олова и отожженных при температуре 600 °С в течение 24 часов [41]. При этом T_c на последних образцах была отмечена, как очень низкая (15,1 К).

В связи с такой сильной зависимостью V_{c2} от состава, следует обратить особое внимание на градиент содержания олова по сечению слоя фазы Nb_3Sn сверхпроводников. Ниже приведены типичные градиенты по Sn для бронзового и ВИП методов получения сверхпроводников. Показано, что в бронзовом варианте градиент выше и варьируется от 17 до 24 ат. %, тогда как в волокнах ВИП этот градиент значительно меньше и содержание Sn находится в пределах 23-24 ат. % (Рисунок 7) [10].

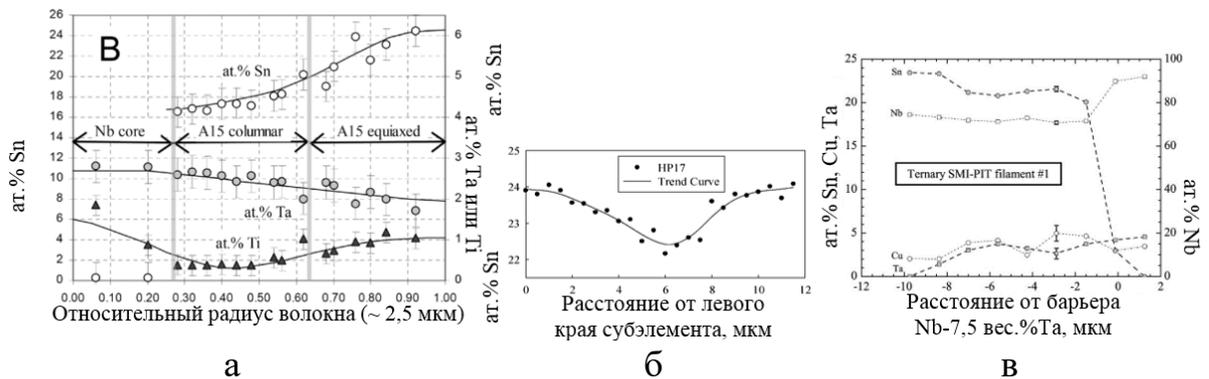


Рисунок 7 – Характерные кривые градиентов по содержанию олова в волокнах сверхпроводников, полученных бронзовым методом (а), методом ВИП (б) [10] и РИТ [42]

Как показано ниже (Рисунок 8), ρ_0 максимально при β 0,18 (90 мкОм*см), затем при увеличении доли Sn до 0,25 оно значительно снижается до ~ 4 мкОм*см.

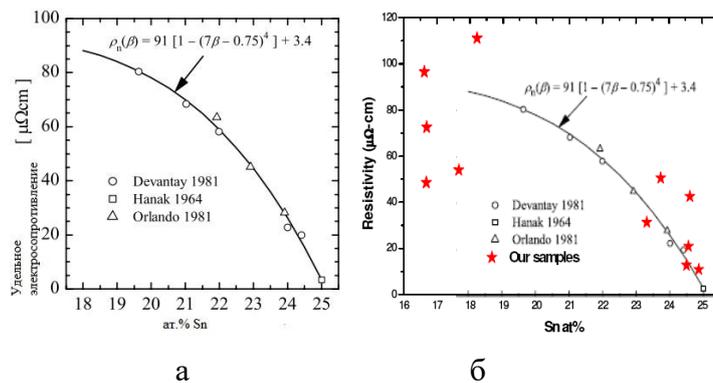


Рисунок 8- Удельное сопротивление ρ_0 в зависимости от состава β в системе типа A15 для $Nb_{1-\beta}Sn_{\beta}$; [35] (б)

В работе Орландо и др. [39] исследовалось влияние температуры фазообразования, облучения, состава и легирующих добавок на электросопротивление и соответствующее V_{c2} пленочных Nb_3Sn образцов. Основной вывод состоял в том, что максимального V_{c2} (30 Тл) образцы

достигали при удельном электросопротивлении 15-30 мкОм*см (Рисунок 9 а). T_c уменьшалось при удельном электросопротивлении выше 30 мкОм*см. Увеличения электросопротивления можно достичь путем некоторого уменьшения содержания Sn (до 24-24,5 ат. %), а также путем добавления легирующих элементов (Рисунок 9 б).

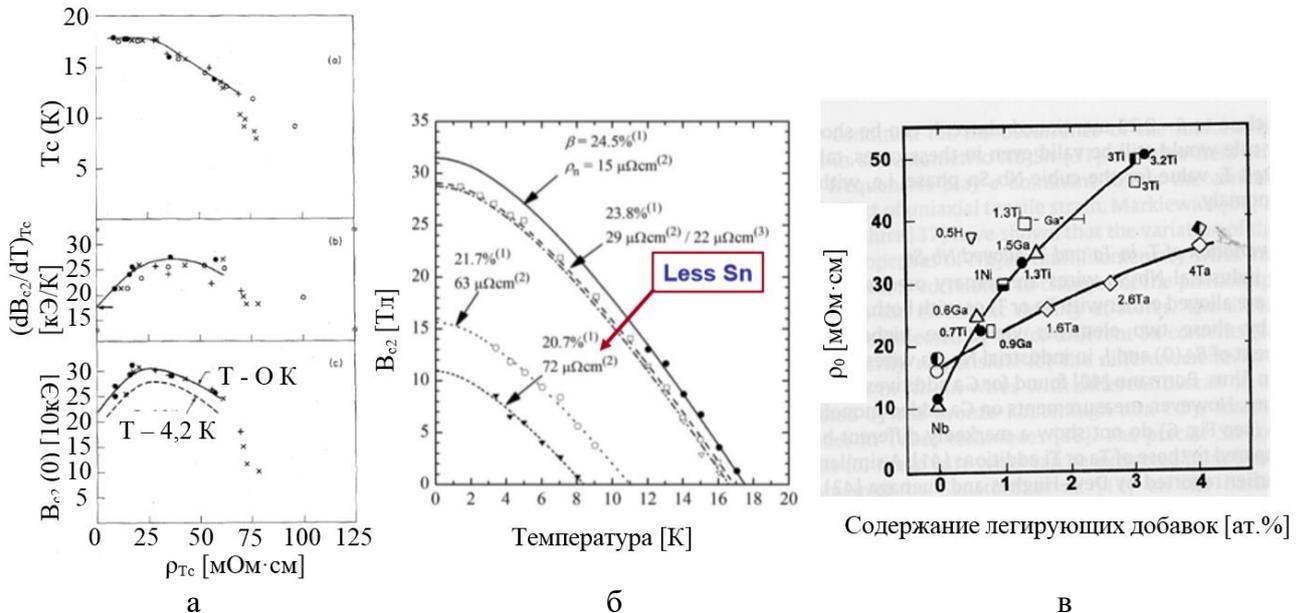


Рисунок 9- Зависимость удельного электросопротивления от T_c , V_{c2} [39], [43] (а, б), от содержания легирующих добавок: Ta, Ti, Ga, Ni (в) $\mu\Omega$

В работах [44], [45], [35], [26] было показано влияние содержания Sn в Nb_3Sn на параметр кристаллической решетки. А именно, при увеличении концентрации Sn до стехиометрического соотношения (25 ат. %) в соединении, параметр решетки Nb_3Sn приближается к теоретическому значению 5,293 нм (Рисунок 10).

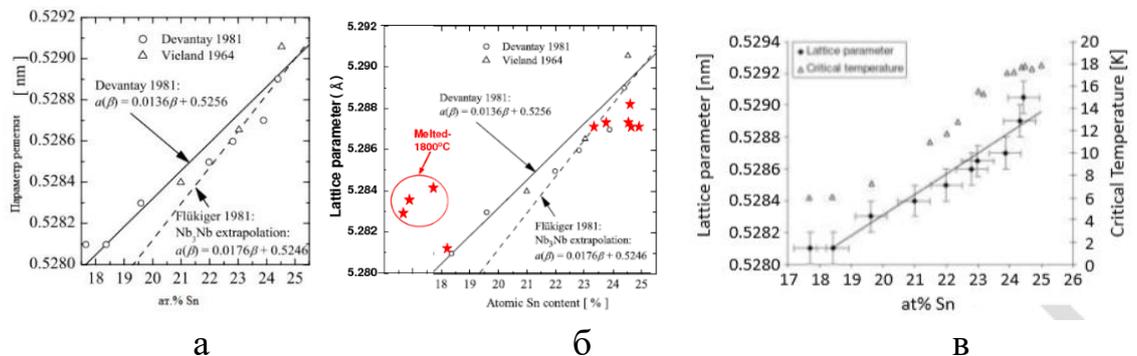


Рисунок 10 – Влияние содержания олова на параметр решетки: данные Девантая и Виланда (а) [44], [45], данные Жоу (б) [35], (в) данные Хопкинса [26]

1.3.3 Влияние кристаллографической осевой ориентации на критические характеристики Nb_3Sn

Nb_3Sn сверхпроводники, получаемые методом ВИП, до реакционной термообработки (далее РТО) содержат элементы из чистого Nb и Cu. Важно понимать, как может их микроструктура и текстура, сформированная в процессе предварительной деформации, повлиять на критические характеристики Nb_3Sn фазы после РТО.

В работе [46] показана связь толщины образующегося слоя Nb_3Sn при РТО 800 °C/100 ч с исходной ориентацией Nb волокон. При ориентации монокристалла ниобия (110) толщина слоя минимальна 2-2,2 мкм, при ориентации (111) она возрастала до 3,3-3,5 мкм, максимальная же толщина слоя была на поликристаллическом холоднодеформированном ниобии 9-9,4 мкм. Однако в работе [47] в многоволоконных композитах, полученных волочением, не было обнаружено яркой наследственности между текстурой Nb волокон и текстурой полученного слоя Nb_3Sn (Рисунок 11). Кроме этого, в работах [48], [49] предполагается, что случайная текстура более предпочтительна для увеличения J_c за счет увеличения прочности скрепления зерен. Влияние разориентации зерна намного меньше влияния размерного фактора.

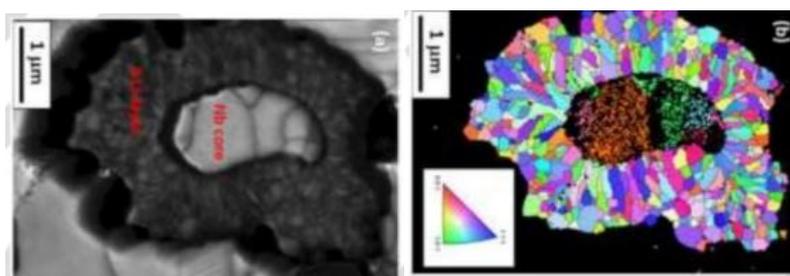


Рисунок 11 - Карта кристаллографической ориентации зерен и соответствующая обратная полюсная фигура, полученные EBSD, на проволоке, легированной Ti [50]

В работах [51], [52], [53] были проведены измерения B_{c2} и T_c монокристаллов Nb_3Sn с различной кристаллографической ориентацией (Рисунок 12 а).

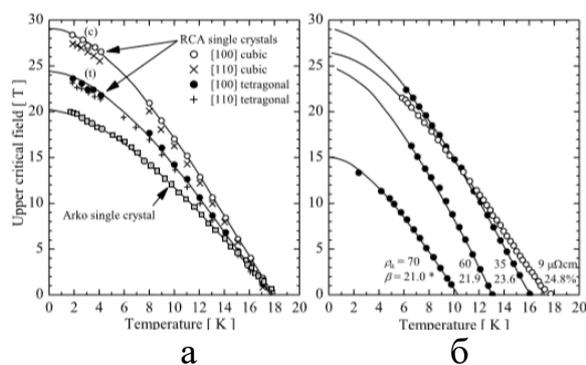


Рисунок 12 - Параметры B_{c2} и T_c образцов монокристаллов и поликристаллов Nb₃Sn с различной кристаллографической ориентацией, типом решетки и содержанием Sn [51], [52], [53]

Если T_c монокристаллов не отличалось, то B_{c2} с ориентацией [100] было на 1 Тл выше, чем у [110]. В этой же работе сравнивались критические свойства монокристаллов и поликристаллов (пленочные образцы) с различным содержанием Sn (Рисунок 12 б). Показано, что B_{c2} в них при содержании 24,8 ат. % Sn находилось на одном уровне ~30 Тл. При этом уменьшение содержания Sn сразу отражается на B_{c2} , значительно снижая его значение. В этом же исследовании сравнили B_{c2} кристаллов с кубической и тетрагональной решеткой.

Отмечено, что B_{c2} кристаллов с кубической решеткой было на 5-10 Тл выше, чем с тетрагональной, а на значение T_c тип кристаллической решетки не влиял.

1.3.4 Влияние деформации и напряжений на критические характеристики Nb₃Sn

Известно, что увеличение степени деформации уменьшает T_c материалов. Так, в случае 80% деформации Nb, T_c уменьшается с 9,39 до 9,12 К, ширина перехода в сверхпроводящее состояние увеличивается с 0,01 до 0,03-0,04 К [54].

Среди всех соединений A15 Nb₃Sn обладает наибольшей чувствительностью J_c к деформации [55]. Эти напряжения могут привести к разрушению хрупкой сверхпроводящей фазы, к тетрагональному искажению кристаллической решетки или же повлиять на электрон-электронное или электрон-фононное взаимодействие [55]. Суммарные эффекты деформации

увеличивают величину беспорядка. Их влияние сопоставимо с облучением или недостатком Sn. Деформация в 3 раза сильнее влияет на B_{c2} , чем на T_c . Изменения могут быть как обратимыми, так и необратимыми. Также отмечено, что J_c после определенной величины напряжений падает вне зависимости от того какой они природы: растягивающие или сжимающие. Остаточные деформации (обычно сжимающие) сохраняются в проволоке и после РТО. Исследования возможности уменьшения вредных напряжений и усиления устойчивости Nb_3Sn сверхпроводников к деформации продолжаются. Отмечено, что с ростом поля чувствительность критических свойств Nb_3Sn к деформации возрастает [12], [16], [56].

Напряженное состояние фазы в композите сильно влияет не только на B_{c2} . Даже сравнительно небольшое увеличение степени деформации приводит к значительному уменьшению B_{c2} , T_c и J_c [57]. В работе [58] сравнивали влияние степени деформации на J_c Nb_3Sn сверхпроводников, полученных бронзовым и ВИП методами. Показано, что образцы, полученные ВИП методом, намного чувствительнее к деформации, чем образцы бронзового варианта [58], [59].

Известно, что Nb_3Sn сверхпроводник в магнитных системах претерпевает следующие виды напряжений:

1) *Изгибающие напряжения от предварительной намотки на катушку.* Для Nb_3Sn сверхпроводников, полученных бронзовым методом, пороговая деформация, при которой начинается разрушение волокон, составляет 0,5-1 % в зависимости от соотношения бронзы и Nb. Увеличение доли бронзы сдвигает пороговую деформацию к большим значениям.

В работе [58] было проведено сравнение интенсивности образования трещин при изгибающих напряжениях на Nb_3Sn сверхпроводниках, полученных бронзовым и ВИП методами. Было показано, что в «бронзовых» сверхпроводниках после РТО при изгибающих напряжениях трещинообразование носит локальный характер, а у ВИП образцов – коллективный.

Было показано, что на ВИП образцах трещины в основном зарождаются у внутренней поверхности Nb барьера, где действуют растягивающие напряжения, а тормозятся у внешней поверхности Nb барьера, где сжимающие напряжения. Было отмечено, что увеличение объемной доли матричной Cu не уменьшало количество трещин, а более близкое расположение периферийных субэлементов к поверхности сверхпроводника - увеличивало его.

Так же в этой работе было выявлено влияние длительности РТО на количественный фактор трещинообразования. С уменьшением ее длительности количество трещин значительно снижалось, но при этом также снижалась и доля получаемой сверхпроводящей фазы. Это связывали с наличием остаточного Nb в сердцевине волокон, являющегося упрочняющим элементом. Кроме того, было отмечено, что остаточная ϵ -фаза в центре субэлементов способствует трещинообразованию.

В работе [60] изучали влияние деформации изгиба при изготовлении кабеля на снижение J_c сверхпроводников, получаемых разными методами. В исследуемых катушках радиус изгиба составлял 90 мм для проводов $\varnothing 0,7$ мм (0,2 % деформации). Было показано, что на сверхпроводниках ВИП и MJR (Modified Jelly Roll – метод скручивания листов) как на отдельных образцах, так и в кабеле J_c снижалась соответственно на 5 и 7%.

Деформация в результате осевых сжатий на промышленных сверхпроводниках, в зависимости от метода, изготовления колеблется в интервале от 0,05 до 0,4%. Показано, что критические свойства при увеличении изгибающих напряжений деградируют намного сильнее, чем при растягивающих.

2) *Растягивающие осевые напряжения.* Эти напряжения возникают при предварительной намотке провода на катушку. Пороговое значение деформации у сверхпроводников бронзового варианта, при которой наблюдается разрушение волокон, составляет 1,2 %, при этом у ВИП сверхпроводников это значение намного ниже 0,5-0,7 % [58], [61].

3) *Сжимающие поперечные напряжения.* В работах Флюкегера и Мондонико [62], [63] сравнивается влияние поперечных и продольных напряжений на деградацию J_c . Было показано, что поперечные напряжения влияют намного сильнее. При этом использование фиксирующей эпоксидной смолы перераспределяет и уменьшает поперечные напряжения, действующие на сверхпроводник.

4) *Дифференциальные тепловые сжатия.* Такая деформация наблюдается во время охлаждения из-за разницы в коэффициентах теплового сжатия составляющих элементов композита. Известно, что медная матрица имеет в два раза больший КЛТР, чем Nb_3Sn и Nb , поэтому при охлаждении с 300 до 4 К матрица уменьшается на 0,3%, в то время как Nb_3Sn только на 0,18%. Это вызывает дополнительные осевые сжатия [64], [65], [66], [67], [68], [69]. Напряжения от таких сжатий снижают как T_c , B_{c2} , F_p , так и J_c [70], [71], [72], [73].

5) Также КЛТР сверхпроводника отличается от окружающей скрутку конструкционной стали. В результате от сжатия может произойти деформация сверхпроводника, достигающая 0,6-0,9% [74].

6) *Циклические усталостные нагрузки.* В работе [75] изучалось влияние разного количества циклов (1000, 10000, 30000) на образование трещин после термообработки сверхпроводников, полученных бронзовым методом и методом ВИП (диаметр волокна 3 и 6 мкм, соответственно). Были выявлены основные типы образующихся трещин: по месту образования - на пустотах и на непрореагировавшем Nb ; и по направлению - осевые и радиальные. Обнаружено, что радиальные трещины образовывались, в основном, на участках с пустотами, а осевые трещины были связаны, в основном, с непрореагировавшим Nb . Усилие деформации и модуль Юнга ВИП образцов были выше, чем у «бронзовых», но они разрывались раньше: при деформации 0,83%, тогда как «бронзовые» образцы при 1,2%.

7) *Электромагнитные силы Лоренца.* Эти силы возникают вследствие высоких транспортных токов в высоких магнитных полях. В

работе [76] показано, что напряжения по-разному влияют на целостность Nb_3Sn сверхпроводников, полученных разными методами. Например, сверхпроводники, полученные ВИП-методом, более чувствительны к циклическим нагрузкам: так множественное появление трещин после 10000 циклов наблюдается при 0,7 % деформации, а у сверхпроводников, полученных бронзовым методом, при 1% [75].

Данные по влиянию изгибающих и растягивающих напряжений на токнесущую способность сверхпроводников, полученные этими методами, достаточно противоречивы. Тем не менее, судя по результатам работы [58], существенно большую деградацию при одних и тех же деформациях испытывают сверхпроводники, полученные методом ВИП, чем “бронзовые” сверхпроводники [59].

В целом величина пороговой деформации для Nb_3Sn сверхпроводников находится в пределах деформации 0,6-1% или 30-40 кг/мм² (МПа). При деформациях, превышающих пороговую в 2 раза, наблюдается обратимая деградация J_c , при дальнейшем повышении деформации происходит разрушение сверхпроводящего слоя, и деградация J_c становится необратимой (Рисунок 14). На величину пороговой деформации влияют размер волокон, расстояния между ними, легирование, режимы термообработки и количество пор Киркендалла после термообработки [77], [75].

Добавки Zr в ниобиевые волокна [78] или Вe в матрицу [79] увеличивают допустимую деформацию в 1,3 раза. А упрочняющие элементы из сплава Cu-18 % Nb увеличивают временное сопротивление разрыву на 20-25 % [80], [81]. В качестве армирующих материалов также упоминается использование оксидов [82] и Та сердечника [83]. Примеры конструкции сверхпроводника с упрочняющими вставками приведены ниже (Рисунок 13). В работах [84], [85] было отмечено, что при температуре 900 °C все же возможна пластическая деформация Nb_3Sn сверхпроводников через механизм ползучести.

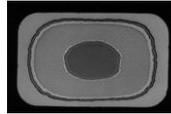


Рисунок 13 - Пример конструкции Nb₃Sn сверхпроводников с армирующими элементами

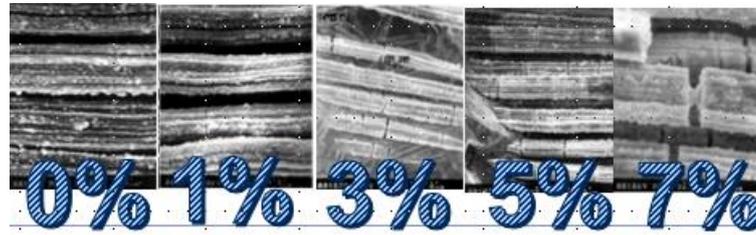


Рисунок 14 – Влияние степени деформации (0-7 %) на целостность волокон Nb₃Sn [86]

Известно также, что при изготовлении кабелей для предотвращения разрушения Nb₃Sn фазы, вследствие действия сил Лоренца перпендикулярно течению тока, и, соответственно оси провода, используют жесткие стальные упрочняющие конструкции и пропитку эпоксидной смолой.

1.3.5 Соотношение B_{c2} и T_c в Nb₃Sn

Анализ большого количества работ показал, что вне зависимости от методов получения Nb₃Sn (PIT, «бронзовый метод», тонкие пленки, моно- и поликристалл), формы образца (моно-, поликристалл, объемный сверхпроводник), состава, легирования (нелегированный, легированный титаном), зеренной структуры, термообработки и напряженного состояния, кривые зависимости $B_{c2} - T_c$ имеют одинаковый вид (Рисунок 15). Математически кривые описываются как ветви обратной параболы: максимальное значение B_{c2} наблюдается при температуре близкой к нулю, при этом максимальное T_c наблюдается в нулевом магнитном поле.

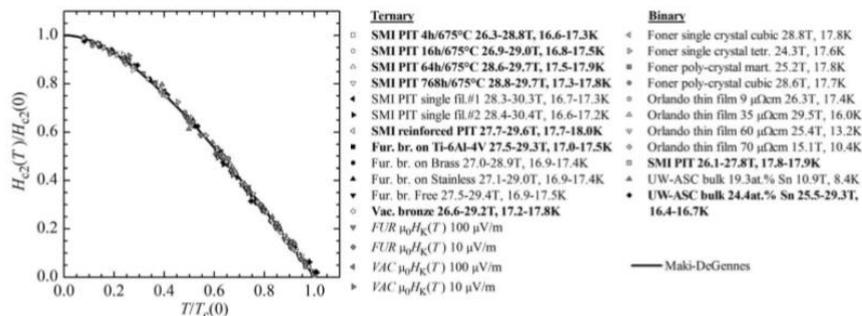


Рисунок 15 – Кривые $B_{c2} - T_c$ различных типов Nb₃Sn сверхпроводников [16]

1.4 Диаграмма состояния Cu-Sn

Первая фазовая диаграмма Cu-Sn была представлена в работе Хейкока и Невилла в 1901 году [87]. Современная диаграмма используется без изменений, начиная с 1944 года [88]. Система Cu-Sn имеет ряд перитектических превращений и два превращения эвтектоидного типа (рисунок 34).

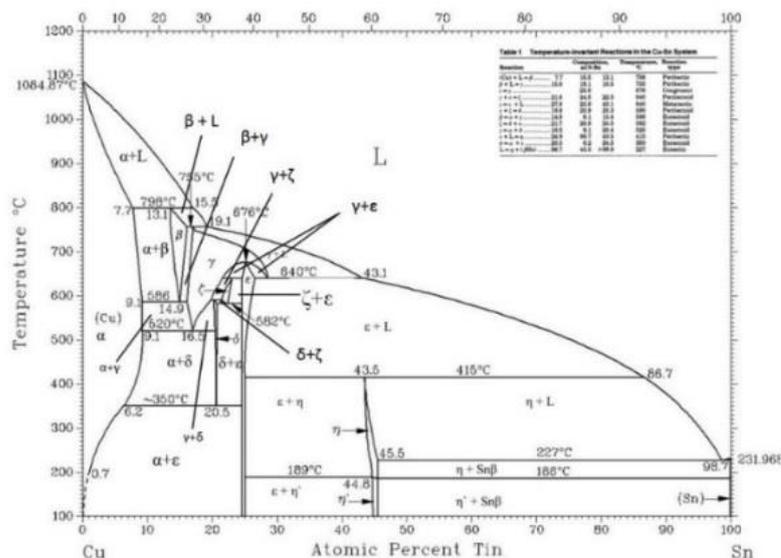


Рисунок 16- Характерная фазовая диаграмма Cu-Sn [89], [90], [91]

Предельная растворимость Sn в Cu соответствует 15,8 мас. %, а Cu в Sn меньше 0,01 мас.%. Сплавы этой системы характеризует склонность к неравновесной кристаллизации.

Возможно образование следующих фаз:

α – однородный твердый раствор Sn в Cu (15,8 масс. %) с кубической гранецентрированной решеткой. В реальных условиях охлаждения значительно сужается область α -твердого раствора, микротвердость возрастает с увеличением содержания Sn, а электросопротивление выше при высоком содержании Sn, чем у ϵ фазы;

β – неупорядоченный твердый раствор электронного типа на базе соединения Cu_5Sn с кубической объемно-центрированной решеткой, образуется по перитектической реакции при 798°C;

γ – упорядоченный твердый раствор Sn в Cu на базе химического соединения ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) электронного типа с ОЦК решеткой. Образуется в зависимости от температуры двумя способами:

- при 520°C в точке с концентрацией 27 ат. % Sn из смеси кристаллов фаз α и δ ;

- при $\sim 670^\circ\text{C}$ в сплавах, содержащих $\sim 38\%$ Sn, путем превращения из интерметаллического соединения электронного типа (ϵ).

Граница области γ имеет сложную конфигурацию, кривые ликвидуса и солидуса почти касаются друг друга, что указывает на склонность сплавов этой группы к образованию химических соединений.

Δ – электронное соединение светло-серого цвета игольчатой формы $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ (32,6 мас. % Sn) со сложной кубической решеткой. Образуется при превращении из смеси α и ϵ (Cu_3Sn) при 350°C .

ϵ – электронное соединение Cu_3Sn с ромбической решеткой. Имеет сопротивление ниже, чем у α с содержанием Sn близким к 9,1 ат. %.

ζ – соединение CuSn .

η – химическое соединение Cu_6Sn_5 , различают гексагональную η и моноклинную структуру η' .

Почти чистое Sn (твердый раствор Cu в Sn).

Далее приведены некоторые характеристики, полученные на модельных образцах (Таблица 3).

Таблица 3 – Физические свойства и термодинамические характеристики основных соединений Cu-Sn [7], [92], [93], [94]

| | ат.(масс.)% Sn | Плотность, кг/м ³ | Температура °C | Энергия активации (кДж/моль) | Коэффициент диффузии (см ² /с) [7] | ρ , мкОм·см |
|---|--------------------------|------------------------------|----------------|------------------------------|---|------------------|
| Cu- α | 0-9,1 (0-15,8) | 9034 | До 1084 | | | |
| β | 13,1-15,8 (22-25,9) | 9711 | 586-798 | | | |
| γ | 15,4-27,5 (25,4-41,5) | 8978 | 520-755 | | | |
| δ $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ | 20,3-20,8 (32,2-32,9) | 8961 | 440 | | $1,9 \cdot 10^{-9}$ | |

| | | | | | | |
|--|--------------------------|------------|--------------|-----------|--|------|
| δ Cu ₄₁ Sn ₁₁ | 20,3-20,8 (32,2-32,9) | 8961 | 350-590 | 412±10,9 | 2,22·10 ⁻⁵ - 3,82·10 ⁻⁵ | |
| ζ | 20,9-22,4 (33,1-35) | - | 582-640 | | | |
| ε Cu ₃ Sn | 24,5-26 (37,7-39,6) | 9140-11330 | 150 | | 1,2·10 ⁻¹⁷ | |
| ε Cu ₃ Sn | 24,5-26 (37,7-39,6) | 9140-11330 | 210 | | 6,4·10 ⁻¹⁷ | |
| ε Cu ₃ Sn | 24,5-26 (37,7-39,6) | 9140-11330 | 240 | | 6,6·10 ⁻¹⁸ | |
| ε Cu ₃ Sn | 24,5-26 (37,7-39,6) | 9140-11330 | 340 | | 3,2·10 ⁻¹⁴ | |
| ε Cu ₃ Sn | 24,5-26 (37,7-39,6) | 9140-11330 | 400 | | 4,2·10 ⁻¹³ | |
| ε Cu ₃ Sn | 24,5-26 (37,7-39,6) | 9140-11330 | 150-227 | 102±5,94 | 2,12·10 ⁻⁵ - 3,35·10 ⁻⁵ | 8,8 |
| ε Cu ₃ Sn | 24,5-26 (37,7-39,6) | 9140-11330 | 227-676 | 52,3±3,19 | 3,35·10 ⁻¹¹ - 2,83·10 ⁻¹¹ | 8,8 |
| η Cu ₆ Sn ₅ | 43,5 (57,95-60,93) | 8430-8450 | 150 | | 4,8·10 ⁻¹⁸ | |
| η Cu ₆ Sn ₅ | 43,5 (57,95-60,93) | 8430-8450 | 210 | | 1,6·10 ⁻¹⁶ | |
| η Cu ₆ Sn ₅ | 43,5 (57,95-60,93) | 8430-8450 | 227-415(408) | 98,4±2,74 | 1,29·10 ⁻⁶ - 7,11·10 ⁻⁷ | 17,5 |
| Sn | >99 | 7290 | До 232 | | | |

Также получены некоторые ориентировочные скорости роста слоев [95]:

ε фазы Cu₃Sn при 400 °С 3,56-4,82 10⁻¹⁴ м²/с;

η фазы Cu₆Sn₅ при 400 °С 0,62-0,75 10⁻¹⁴ м²/с

Несмотря на то, что двойная система Cu-Sn известна уже давно, многие важные физические свойства системы твердых сплавов при комнатной температуре изучены недостаточно.

1.5 Фазообразование в системах Nb – Sn и Nb – Sn – Cu

Фазообразование в системе Nb – Sn. Открытие сверхпроводимости в Nb₃Sn вызвало интерес к соединениям в области двойных систем Nb – Sn, которым ранее уделялось немного внимания (Рисунок 17). В фазовой диаграмме, созданной в 1959 году (через 4 года после открытия Nb₃Sn), не были идентифицированы две наиболее легко формирующиеся фазы. Спустя 3 года эти фазы были обнаружены, но неправильно обозначены как Nb₃Sn₂ и Nb₂Sn₃. Лишь спустя шестнадцать лет после открытия Nb₃Sn была построена

правильная фазовая диаграмма системы Nb-Sn (в 1970 г.) с ее тремя характерными и уникальными интерметаллическими фазами: Nb_3Sn , Nb_6Sn_5 и $NbSn_2$. В некоторых деталях вопросы остаются до сих пор. Представление о границах стабильности Nb_3Sn фазы сильно менялось в широком диапазоне температур и концентраций (Рисунок 17 а). В литературе известно более 50 разнообразных вариантов фазовых диаграмм состояния системы Nb-Sn. Растворимость Sn в Nb незначительна и при комнатной температуре составляет 8,5 ат.%. Ниже (Рисунок 17 б) представлена одна из последних версий фазовой диаграммы Nb – Sn (2002 г).

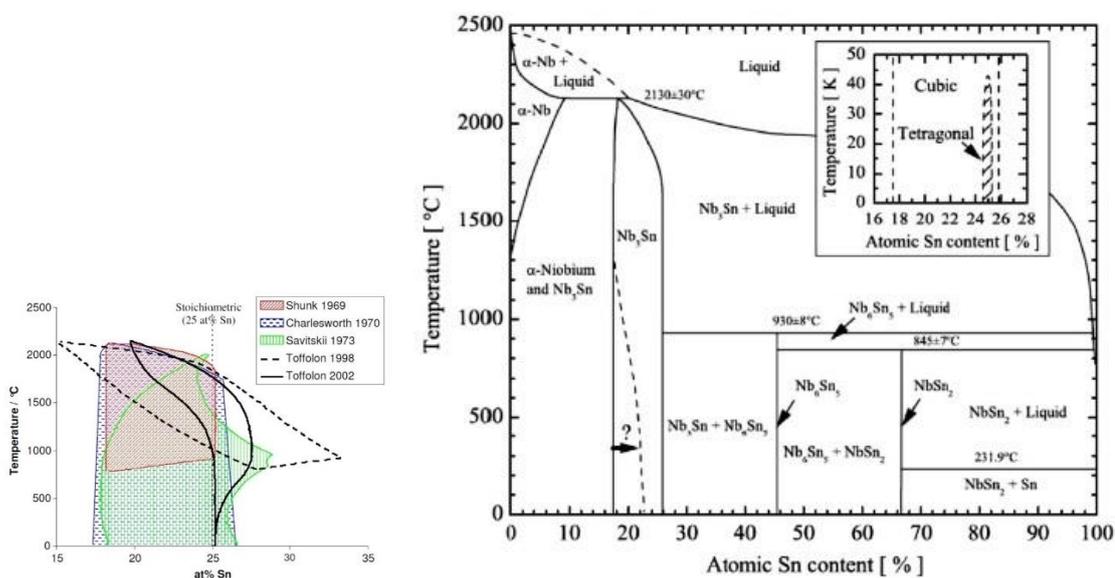


Рисунок 17 - Сравнение областей стабильности Nb_3Sn фазы, исходя из нескольких равновесных фазовых диаграмм разных лет [26] (а), одна из последних версий (б)

В случае взаимодействия Nb с Sn соединение Nb_3Sn может образовываться только при температуре выше 930°C; при более низких температурах образуются другие интерметаллиды Nb_6Sn_5 и $NbSn_2$ с T_c 2,07 К и 2,68 К соответственно [100], что ниже T_c чистого олова (3,7 К) и температуры кипения жидкого He (4,2 К). При определенных условиях на границе раздела могут формироваться все три фазы, при этом наиболее быстро будет образовываться $NbSn_2$.

Фазообразование в системе Nb – Sn-Cu. Немецкими исследователями Dietrich, Lefranc и Müller (Siemens AG) в 60-х годах было обнаружено, что в присутствии Cu, Ag или Au образуется только соединение Nb_3Sn , и, при этом,

при более низких температурах. Также ими было продемонстрировано, что Nb_3Sn образуется уже в течение часа при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$. В системе $Nb - Cu - Sn$ кроме твердых растворов на основе Nb , Cu и $Cu - Sn$ стабильна лишь фаза со структурой A15. Данное обстоятельство является большим преимуществом Nb_3Sn перед Nb_3Al и Nb_3Ge . Cu является наиболее предпочтительной добавкой, по сравнению с Ag или Au , из-за наименьшей стоимости [96].

Таким образом, Cu в Nb_3Sn сверхпроводниках выполняет несколько функций: формирование $Cu-Sn$ фазы, служащей источником Sn при образовании фазы A15; ускорение формирования Nb_3Sn [97]; снижение температуры реакции, позволяющей ограничивать рост зерна, что, в свою очередь, увеличивает J_c ; подавляет образование нежелательных фаз Nb_6Sn_5 и $NbSn_2$. В работе [98] показано, что 5 ат.% Cu достаточно, чтобы снизить температуру формирования A15 до $450\text{ }^\circ\text{C}$. А в работе [92] отмечено, что Nb_3Sn может образовываться и вовсе при $400\text{ }^\circ\text{C}$, однако, даже спустя 100 ч его количество оставалось незначительным.

Тройные фазовые диаграммы $Nb-Sn-Cu$ изучены в работах [99], [100], [101], [98], [102], [103] (Рисунок 18), однако, они противоречат друг другу в фазовой области. По мнению авторов работы [104], повышение стабильности Nb_3Sn объясняется тем, что Cu является растворителем для Sn . При увеличении концентрации Cu активность Sn уменьшается, что приводит к образованию более бедного по Sn соединения Nb_3Sn (25 ат. % Sn) по сравнению с Nb_6Sn_5 (45 ат. % Sn) и $NbSn_2$ (67 ат. % Sn). Растворимость Cu в A15 при $675\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $\sim 1,7$ ат. %. В работе [105] показано, что при комнатной температуре Cu в соединении Nb_3Sn присутствует, главным образом, по границам зерен. Важно также отметить, что увеличение содержания Cu до 30 масс. % приводит и к постепенному ослаблению и практически полному исчезновению текстуры в формирующемся интерметаллиде Nb_3Sn [97]. Кроме этого, необходимо иметь в виду, что добавки меди уменьшают параметр решетки с $5,291$ до $5,286\text{ \AA}$.

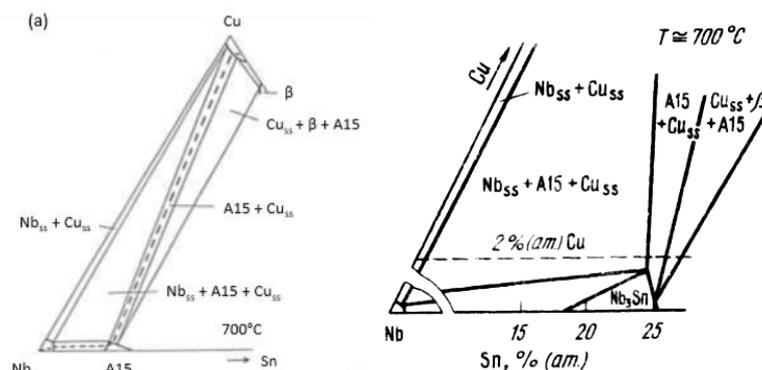


Рисунок 18 – Разрез фазовой диаграммы Nb-Cu-Sn при 700°C [12], [98]

В работе [106] исследовали ленточные Nb_3Sn образцы, полученные методом протяжки Nb фольги через ванну с жидким Sn, легированным Cu с последующей РТО при 1000 °С. Был обнаружен эффект возрастания I_c в ~ 4 раза, что было обусловлено образованием частиц несверхпроводящих фаз твердого раствора Cu, уже при малых ее количествах, вследствие ее незначительной растворимости в Nb_3Sn . Эти частицы, по-видимому, являлись центрами пиннинга флюксоидов.

Тетрагональный переход. В 1967 году Майлфертом и др. было обнаружено, что при охлаждении ниже температуры 30-45 К соединение Nb_3Sn , при содержании Sn 24,5 – 25,2 ат %, испытывает мартенситное превращение из кубической в тетрагональную структуру с соотношением $c/a \sim 0,9938$ при 4 К и $\sim 0,9921$ при 10 К (Рисунок 19) [107], [108]. По данным работы [108], тетрагональное превращение происходит вследствие упругих деформаций. Мартенситное превращение незначительно снижает T_c (до 17,8 К). Существуют противоречивые данные по влиянию мартенситного превращения на B_{c2} . По данным работы [109] мартенситный переход снижает B_{c2} до 21,4 Тл, исследования же стехиометричных кристаллов Nb_3Sn с мартенситным переходом, проведенные в работах [40], [110], [35], не выявили падения B_{c2} (29-30 Тл). В работах [111], [112], [113], [114] было отмечено, что тетрагональный переход Nb_3Sn соединения снижает модуль упругости с 127-165 ГПа при комнатной температуре на 30 % (до 100 ГПа) у

легированных сверхпроводников и на 60% у нелегированных при снижении температуры ниже 35 К.

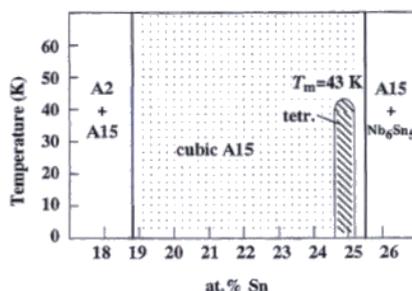


Рисунок 19– Фазовая диаграмма для Nb-Sn системы в области низких температур [108]

1.6 Кинетика и механизм фазообразования в Nb₃Sn сверхпроводниках

Необходимо отметить кардинальную разницу в скорости формирования интерметаллических соединений в твердом и жидком состояниях. Присутствие одного из компонентов в жидком состоянии повышает скорость фазообразования на порядки. Процесс образования Nb₃Sn осуществляется за счет реактивной твердожидкой зернограничной диффузии. Этот процесс зависит не только от расстояния, времени, но также от температуры, термодинамики и градиентов химических потенциалов.

При твердофазной диффузии механизм зарождения Nb₃Sn можно представить следующим образом: в процессе термообработки атомы Sn из бронзовой матрицы диффундируют в волокна Nb, создавая в них градиент концентрации по сечению. Когда концентрация Sn превышает предел растворимости, начинается формирование тонкого слоя Nb₃Sn, состоящего из мелких зерен. По мере увеличения длительности РТО толщина слоя возрастает, происходит рост первоначально образовавшихся зерен в результате вторичной рекристаллизации.

В сверхпроводниках с внутренним источником олова в процессе термообработки наблюдаются несколько стадий [115], [116], [117], [118]:

- плавление олова;
- реакционное диффузионное взаимодействие Sn с Cu с образованием расплава бронзы;
- смачивание Nb расплавом бронзы;

- растворение Nb в жидкости;
- превышение предела растворимости;
- кристаллизация слоя Nb₃Sn;
- диффузионное преобразование слоя Nb₃Sn.

Диффузионное взаимодействие Sn с Cu. В результате взаимодействия Sn с Cu формируются слои Cu₃Sn, Cu₆Sn₅. Схематично этапы формирования слоев представлены ниже (Рисунок 20).

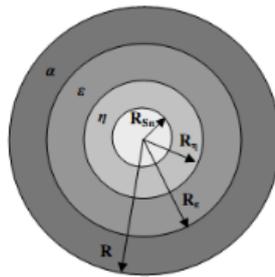


Рисунок 20 – Схема радиального роста слоев ε, η фаз во время термообработки [95]

Распределение массы олова в фазах ε, η в диапазоне температур 150-227° С можно выразить следующим уравнением(5) [95]:

$$\Pi R_0^2 \rho_{Sn} = \Pi R_{Sn}^2 \rho_{Sn} + \Pi (R_\eta^2 - R_{Sn}^2) \rho_\eta w_\eta^{Sn} + \Pi (R_\varepsilon^2 - R_\eta^2) \rho_\varepsilon w_\varepsilon^{Sn} \quad (5)$$

R_0 - первоначальный радиус Sn сердечника; R_{Sn} - внешний радиус Sn сердечника спустя время t ; R_η - внешний радиус фазы Cu₆Sn₅ спустя время t ; R_ε - внешний радиус фазы Cu₃Sn спустя время t ; ρ_{Sn} – плотность Sn; ρ_η – плотность фазы Cu₆Sn₅; ρ_ε – плотность фазы Cu₃Sn; w_η^{Sn} – массовая доля Sn в фазе Cu₆Sn₅; w_ε^{Sn} – массовая доля Sn в фазе Cu₃Sn

В работе [95] были рассчитаны скорости роста ε и η фаз при температурах 210 °С и 400 °С на различных конструкциях модельных сверхпроводников с одним субэлементом. Было показано, что при 210° С скорость роста ε – фазы составляет $7,3 \cdot 10^{-17}$ м²/с, а η-фазы $1,97 \cdot 10^{-16}$ м²/с. При 400 °С скорость роста ε – фазы варьировалась в пределах $3,56 - 4,82 \cdot 10^{-14}$ м²/с, а η-фазы была в разы ниже и варьировалась в пределах $0,62 - 0,75 \cdot 10^{-14}$ м²/с, а на одном из образцов и вовсе отсутствовала.

Коэффициенты диффузии Sn и легирующих компонентов в Nb_3Sn , Nb, Cu. Химический коэффициент диффузии Sn в α -CuSn (6) подсчитан в работе Ойкавы и Хосоя [119]:

$$D = (2 \times 10^{-2}) 10^{0,133c} \exp\left(-\frac{156 \times 10^3}{8,314T}\right) \text{ см}^2/\text{сек} \quad (6)$$

c – концентрация олова, ат. %; T – температура.

Показано, что на коэффициент диффузии Sn влияет температура, исходное содержание олова в бронзовой матрице и тип диффузии (пограничная или объемная).

В работе [120] было изучено влияние температуры РГО на коэффициенты диффузии Sn через слой Nb_3Sn , полученные для сверхпроводников, изготовленных бронзовым методом, с содержанием Sn в бронзовой матрице 10 масс %. Было выявлено, что с увеличением температуры с 600 до 800 °C коэффициент диффузии Sn в Nb_3Sn возрастает на порядок с $0,025 \cdot 10^{-11}$ см²/с до $0,63 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

В работе [120] отмечено, что понижение доли Sn в матрице с 10 до 5 масс. % приводит к понижению коэффициента диффузии на два порядка.

В работе [121] был определен коэффициент диффузии Sn через Nb_3Sn по границам зерен. Было выявлено, что при 600 °C он составляет $0,1 \cdot 10^{-11}$ см²/с, что значительно выше, чем у коэффициента объемной диффузии.

Зависимости некоторых коэффициентов диффузии Sn в различных фазах от температуры представлены ниже (Рисунок 21).

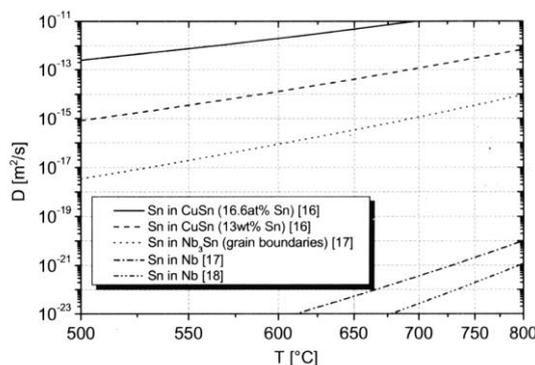


Рисунок 21 - Зависимость коэффициентов диффузии олова в различных фазах от температуры [121]

Кроме этого, в литературе приводятся коэффициенты диффузии некоторых легирующих компонентов:

Cu в Nb $4,8 \cdot 10^{-16}$ м²/с (700 °С); Ti в Cu $1,6 \cdot 10^{-18}$ м²/с (700 °С) [122];

Ti в Nb $1,48 \cdot 10^{-21}$ м²/с (700 °С) [123]; Ti в Nb $1,1 \cdot 10^{-16}$ м²/с (994 °С);

Zr в Nb $1,3 \cdot 10^{-24}$ м²/с (1000 К) [124]; Zr в Nb $5 \cdot 10^{-20}$ м²/с (1300 К) [124].

Важно отметить, что элементы с более низкой температурой плавления диффундируют быстрее [125]. Диффузия Sn является доминирующим процессом на всех этапах РТО. В случае взаимной диффузии, когда коэффициенты отличаются, поры Киркендалла образуются вакансионным способом [126].

Искажения, вносимые в материал в процессе деформации, приводят к увеличению диффузионной активности взаимодействующих материалов на 2-3 порядка [127], [128].

Рост слоя интерметаллидов. Начальная скорость формирования интерметаллидов описывается с помощью энергии активации Q (7) [129]:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7)$$

k – константа роста зерна; Q – энергия активации роста зерен новой фазы; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

В работе [130] была подсчитана энергия активации при пограничной диффузии Sn к Nb равная 53 ккал/моль. Отмечено, что она снижалась до 49 ± 3 ккал/моль, если дополнительно происходила объемная диффузия. В работе [119] при 730 °С энергию активации оценили как 156 ккал/моль (650 кДж/моль) на образцах с матрицей α -CuSn. В работе [129] в трубных образцах Nb₃Sn энергия активации в интервале температур 675-700 °С была подсчитана как 101,4 кДж/моль для крупных зерен и 267,7 кДж/моль для мелких зерен.

Скорость роста слоя новой фазы обратно пропорциональна толщине слоя x (8):

$$\frac{dx}{d\tau} = kx \quad (8)$$

k – константа скорости роста слоя, связанная с коэффициентом взаимной диффузии D_v (9); τ – время взаимодействия.

$$k = 2D_v \frac{\Delta C}{C} \quad (9)$$

ΔC – концентрационный интервал существования фазы на равновесной диаграмме состояния; C – средняя концентрация

Увеличение толщины слоя x со временем описывается параболическим уравнением (10) [130], [131]:

$$x = kt^n \quad (10)$$

где x – толщина слоя фазы; k – константа скорости роста слоя; t – время взаимодействия.

В случае диффузии атомов Sn через бронзу к Nb параметр $n=2$, а при диффузии через образовавшийся слой Nb_3Sn $n=0,5$. По мере обеднения бронзы по Sn скорость роста будет уменьшаться, n будет меньше 0,5, снижаясь до 0,17-0,2. На параметр n влияет также наличие трещин в волокне.

Также существует три варианта отклонения от представленной выше закономерности по скорости роста слоя:

- 1) изменение скорости диффузии элемента на границе раздела двух сред за счет фазового превращения;
- 2) изменение механизма диффузии в процессе роста слоя;
- 3) уменьшение концентрации диффундирующего элемента в матрице (истощение матрицы)

В реальных сверхпроводниках степень n сильно варьируется в пределах 0,35 – 0,67 и т.д.

При низких температурах преобладает зернограничная диффузия, при высоких температурах – объемная.

В частности, рост толщины слоя за счет диффузии Nb и Sn через Nb_3Sn выражается следующим уравнением:

$$x^2 = 2/a \cdot D \cdot \Delta C \cdot t \quad (11)$$

x – толщина слоя фазы; D – коэффициент взаимной диффузии; t – время взаимодействия; a – константа, связанная с концентрацией; ΔC – разность концентраций Sn в жидком металле и в фазе Nb₃Sn

Кристаллизация слоя происходит как путем диффузии Sn вглубь от поверхности Nb, что приводит к образованию мелких равноосных зерен, так и путем роста слоя в сторону Sn, что приводит к появлению крупных, четко ограниченных кристаллов [132].

Зависимость среднего размера зерна от времени термообработки пропорциональна времени отжига в степени 0,2 для многоволоконных сверхпроводников, т.е. величине $\tau^{0,2}$ [133]. Диффузионный поток будет зависеть от характера и протяженности границ между зернами, температуры, состава и градиента концентрации [134].

В работе [17] на образцах многоволоконных Nb₃Sn сверхпроводников экспериментально получена зависимость размера зерна от температуры (Рисунок 22).

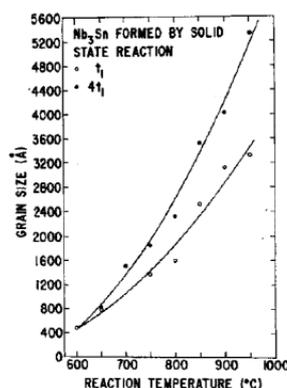


Рисунок 22 – Размер зерна в зависимости от температуры для Nb₃Sn сверхпроводников [17]

В работе [86] приведена кинетика роста слоя для Nb₃Sn сверхпроводников, полученных бронзовым методом (Рисунок 23).

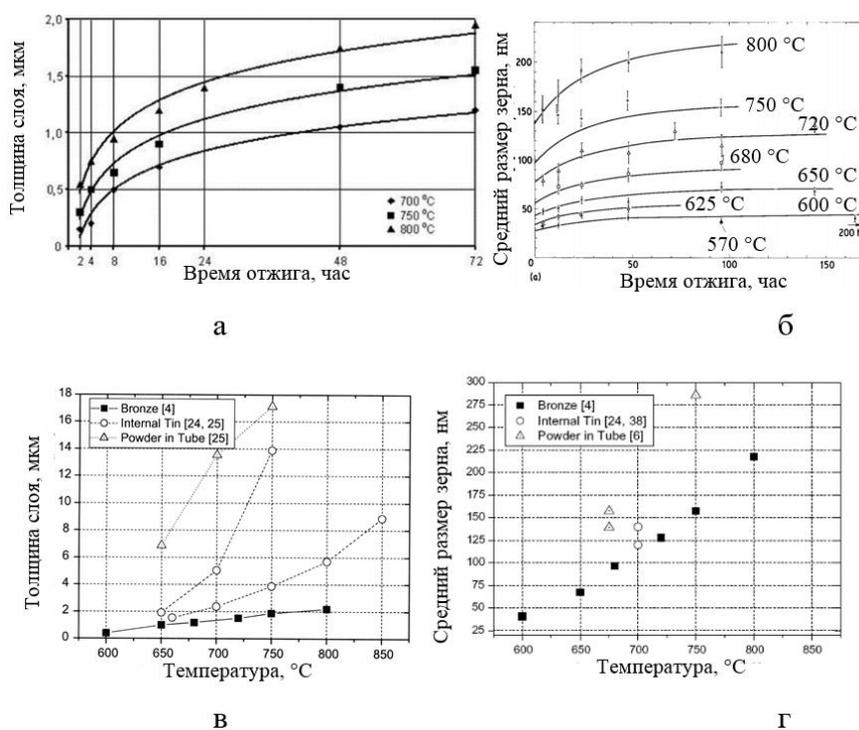


Рисунок 23 - Кинетика роста: (а) слоя Nb₃Sn бронзового варианта [86], (б) среднего размера зерна Nb₃Sn бронзового варианта [135], (в) слоя Nb₃Sn (бронзовый вариант, внутренний источник, порошок в трубе) [121] в зависимости от температуры отжига, (г) среднего размера зерна Nb₃Sn (бронзовый вариант, внутренний источник, порошок в трубе) [121]

Как видно из приведенных графиков (Рисунок 23) рост слоя происходит в основном в начальный период времени в соответствии со степенной функцией до 16-25 часов. В дальнейшем рост зерен незначителен с увеличением выдержки до 72-150 часов. Кроме этого, показано, что рост слоя интенсифицируется с увеличением температуры: в меньшей степени для Nb₃Sn сверхпроводников, полученных бронзовым вариантом и в большей степени для полученных по методу РИТ.

1.7 Промышленные сверхпроводники на основе Nb₃Sn, полученные разными методами. Метод внутреннего источника олова (ВИП)

Сверхпроводящие соединения, в том числе и Nb₃Sn, сами по себе не могут быть использованы в качестве обмоточного материала для различных магнитных систем, даже незначительные воздействия (механические, тепловые, магнитные) могут вывести их из сверхпроводящего в нормальное состояние. Интерметаллическое соединение Nb₃Sn, является весьма хрупким. Фаза разрушается, как уже упоминалось выше, при деформации 0,2-0,5 %.

Непосредственно из Nb_3Sn невозможно изготовить проволоку или ленту, которые необходимы для практического использования.

Поэтому Nb_3Sn технические сверхпроводники представляют собой сложные композиционные системы, включающие в себя несколько разнородных материалов, выполняющие различные функции и строго соответствующие целому комплексу требований.

Известны следующие методы изготовления Nb_3Sn сверхпроводников: внутренний источник подпитки оловом (ВИП) с распределенным барьером (ИТ – internal tin «внутренний источник», RRP – rod-restack process «метод перестановки прутков»), ВИП с общим барьером (SBIT – single barrier internal tin), бронзовый метод (Bronze), порошок в трубе (ПИТ – powder in tube), трубный метод (ИТТ – internal tin tube), метод рулетного скручивания (MJR – modified jelly roll), протяжка ниобиевой ленты через Sn расплав, изготовление слоистой ленты, газофазное осаждение. Критические свойства Nb_3Sn сверхпроводников, полученных разными методами, представлены ниже (Рисунок 24).

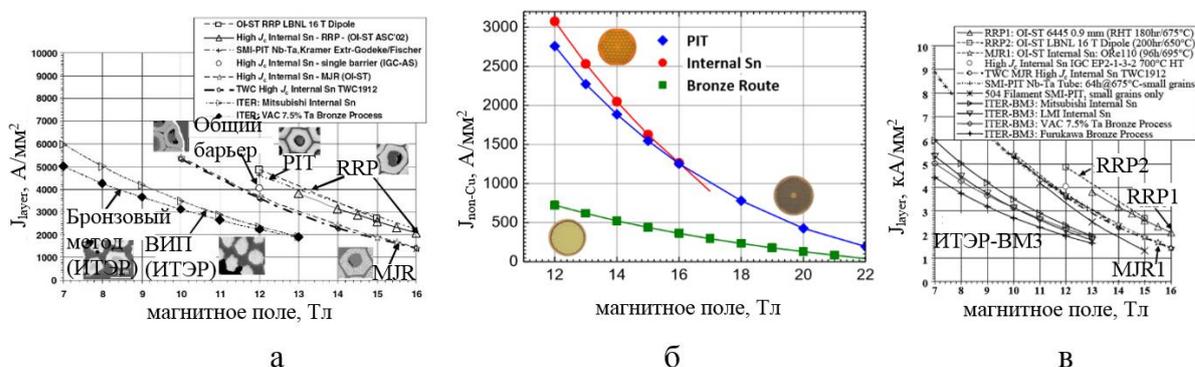


Рисунок 24 – J_c на сверхпроводящий слой (J_{layer}) (а, в) [136], [33] и J_c (б) [63], [137] в Nb_3Sn сверхпроводниках, полученными разными методами

Наибольшие значения J_{layer} и J_c были достигнуты методами ВИП (RRP) и ПИТ. При 12 Тл можно достичь $J_{layer} \sim 5000 \text{ A/mm}^2$, при значении 16 Тл можно добиться величины $J_{layer} \sim 2000 \text{ A/mm}^2$. Показано явное преимущество по величине J_c в высоких полях 12 - 16 Тл сверхпроводников, полученных методом ВИП (ИТ, RRP), в свою очередь метод SBIT позволяет получать

сверхпроводники с меньшими гистерезисными потерями, более высоким параметром RRR и относительно высокой J_c .

В 1960х годах получили развитие технологии многоэтапного изготовления Nb_3Sn сверхпроводников круглого сечения по бронзовому и PIT методам [138], [139], [140], [141], [142].

Основными достоинствами бронзового метода являются: технологичность, стабильность, низкие гистерезисные потери ($< 190 \text{ мДж/см}^3 \pm 3 \text{ Тл}$), возможность получения небольшого эффективного диаметра ($< 5 \text{ мкм}$) и однородность свойств по длине. Недостатками метода является относительно невысокая J_c ввиду ограничений по содержанию Sn в матрице (не более 16 масс. %), что приводит и к низкому содержанию Sn в слое ($\sim 21 \text{ ат. \%}$) и большому его градиенту ($\sim 3 \text{ ат. \%}$). Наибольшая величина J_c получена на уровне 1177 А/мм^2 (12 Тл, 4,2 К) [143]. Недостатком метода также является относительно высокая длительность технологического цикла (до 9 месяцев). В том числе большую длительность (до 3 недель) имеет РТО из-за относительно низкой активности Sn в твердой фазе.

Достоинством метода PIT является возможность получения высоких значений J_c , в том числе за счет легирования и оксидирования смеси порошков. Кроме этого, активность Sn в порошке намного выше, чем в других вариантах изготовления, что позволяет проводить короткие низкотемпературные РТО (около 3 дней) и достигать высокой однородности Sn по слою с градиентом около 0,3 ат. %, что дает наилучший T_c [144]. T_c по слою в сверхпроводниках, изготовленных PIT методом может варьироваться от 16,5 до 18 К, тогда как в других методах это значение в среднем достигает 17 К. Также важно отметить, что из-за низкого содержания Sn PIT сверхпроводники испытывают минимальные дифференциальные тепловые сжатия из-за разницы КЛТР составляющих компонентов при охлаждении и соответствующие потери по токонесущей способности у сверхпроводников, полученных этим методом минимальны (Таблица 4). Максимальная J_c

получена на уровне 2700 А/мм² (12 Тл, 4,2 К) [145]. А максимальное количество субэлементов составило 504 (35 мкм). Недостатком метода является технологическая сложность получения ультрамелкодисперсных (менее 3 мкм) и уплотненных порошков, необходимость использования специального оборудования для получения финального композиционного провода, ввиду наличия мало пластичной матрицы. Таким образом, эта технология намного дороже других вариантов изготовления ~ в 4-5 раз.

Таблица 4 – Деградация J_c Nb₃Sn сверхпроводников, изготовленных разными методами, при приложенной нагрузке *

| Метод изготовления | 100 МПа | 200 МПа |
|--------------------|---------|---------|
| PIT | 2-4 % | 5-8 % |
| Bronze | 7-10 % | 18-22 % |
| MJR | 10-12 % | 40-45 % |

* J_c померено при 4,2 К и 11 Тл

Относительно более технологичным можно считать метод ВИП. Его отличие от метода PIT заключается в том, что в составе субэлемента в качестве фазообразующих компонентов используются не смеси порошков внутри Nb трубки, а источник чистого или легированного Sn. Nb в субэlemente находится либо в виде трубы (трубный метод ВИП), либо в виде распределенных в Cu матрице Nb волокон, окруженных распределенным диффузионным Nb/Nb-Ta или Ta барьером (RRP, RIT), либо окруженных общим диффузионным барьером (SBIT).

Отдельной вариацией метода является MJR [146], где в конструкциях композитов используются субэлементы, внутри которых Sn сердечник, оборачивается в виде «рулета» чередующимися сетками Nb и Cu внутри диффузионного барьера. Наибольшая J_c , достигнутая на образцах, полученных данным методом, составляет 3000 А/мм² (12 Тл, 4,2 К), а наибольшее количество субэлементов - 91 [147], [148]. Недостатком метода MJR можно считать увеличенное количество по сравнению с другими вариантами пор Киркендалла вследствие разности скорости диффузии меди и олова, а также высокую стоимость и ограничения по весу исходных

заготовок (не более 35 кг). С 2001 года MJR сверхпроводники не производятся.

Достоинством метода ВИП является возможность получения высоких значений J_c за счет увеличения количества и улучшения качества получаемой фазы по сравнению с бронзовым методом. Максимальная зарегистрированная J_c составляет 3500 А/мм² в поле 12 Тл при 4,2 К [149] (и 2500 А/мм² у трубного метода). Важно также отметить значительно меньшую длительность технологического цикла (3-6 месяцев), что является экономически выгодным. Если сравнивать ВИП с MJR, то первый вариант экономически эффективнее. Кроме того, при его использовании легче снизить эффективный диаметр, снизить долю балластной Cu и масштабировать его для промышленного выпуска. Недостатком метода ВИП является технологическая сложность, что связано с невозможностью горячего прессования и промежуточных отжигов ввиду наличия в составе композита легкоплавкого Sn. Поэтому финальную заготовку необходимо подвергать большой степени холодной пластической деформации, достигающей значений истинной деформаций порядка 12. Для того, чтобы композиционный материал выдержал такую деформацию в холодную, требуется тщательный подбор и подготовка исходных материалов, а также разработка определенной конструкции субэлементов и финальной заготовки, что является весьма сложной задачей. Также отрицательным фактором данного метода является меньшая стабильность свойств, большие гистерезисные потери и большая неоднородность свойств по длине по сравнению с бронзовым методом, как в поперечном, так и в продольном сечении. В последние десятилетия ведутся работы по усовершенствованию технологии ВИП метода для уменьшения гистерезисных потерь и увеличению J_c в высоких полях.

Первое авторское свидетельство, в котором был описан метод ВИП, было разработано в 1974 г во ВНИИНМ [150]. В это же время появились первые публикации Mitsubishi Electric во главе с Хашимото [151], [152]. В

работах Хашимото использовался сплав Sn-20Cu. В связи с началом работ по проекту ИТЭР в 1990-х разработки метода ВИП интенсифицировались в Цейтлиным (Zietlin) в IGC/AS. А после в 2000-х фирма OST в рамках программы США активизировала разработки ВИП сверхпроводников с высокими значениями J_c для ускорителей элементарных частиц. В настоящее время существует ряд зарубежных фирм, разрабатывающих и изготавливающих Nb₃Sn сверхпроводники различной конструкции методами ВИП, РИТ и бронзовым (Рисунок 25).

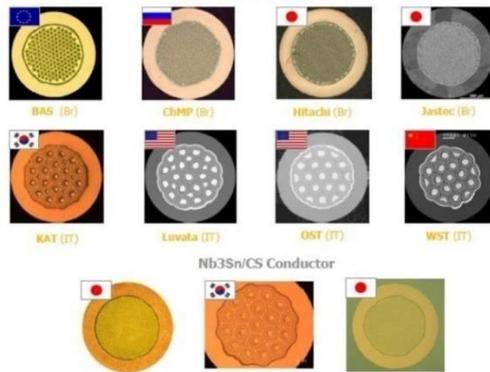


Рисунок 25 – Структура поперечного сечения стрендов основных производителей Nb₃Sn сверхпроводников для проекта ИТЭР

1.8 Варианты конструкции сверхпроводников с внутренним источником олова

На всем протяжении истории технических Nb₃Sn сверхпроводников их конструкции претерпели многочисленные изменения. Одни из первых вариантов были одноволоконными и содержали Nb волокно в виде сердечника, окруженного одним или несколькими кольцами с источником олова или наоборот сердечника олова, окруженного ниобиевым кольцом (Рисунок 26 а-в). В качестве источника Sn зачастую использовался сплав Sn-Cu. Более сложные варианты конструкций содержали распределенные Nb волокна и источники Sn внутри Ta диффузионного барьера, окруженного Cu стабилизирующей оболочкой (Рисунок 26 г-е).

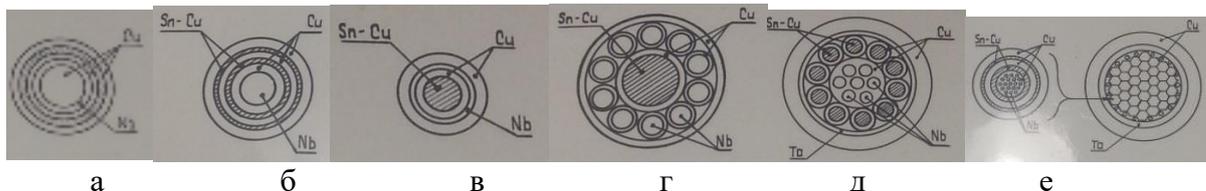


Рисунок 26 - Первые одноволоконные ВИП: а) Nb и Sn в виде кольца; б) Nb сердечник окружен кольцами Sn-Cu; в) Sn-Cu сердечник окружен Nb кольцом [153]; с) распределенными волокнами и источниками Sn; г) Nb волокна окружают источник Sn; д) Nb волокна и источник Sn распределены внутри Ta барьера; е) двухэтапная конструкция с 37 субэлементами, состоящими из Nb волокон, окруженными кольцевыми источниками Sn, внутри Ta барьера [153]

В АО «ВНИИНМ» разрабатывались семимодульные конструкции с различным соотношением компонентов и с модификациями упрочненного микрокомпозитом «in-situ» Ta барьера. Основной особенностью конструкций являлось то, что сначала изготавливали многоволоконные Cu-Nb модули и только при получении финальной сборки их оборачивали тонкими Sn листами (Рисунок 27, Рисунок 28).



Рисунок 27 - Схема семимодульной композиционной сборки с оборачиванием [154]

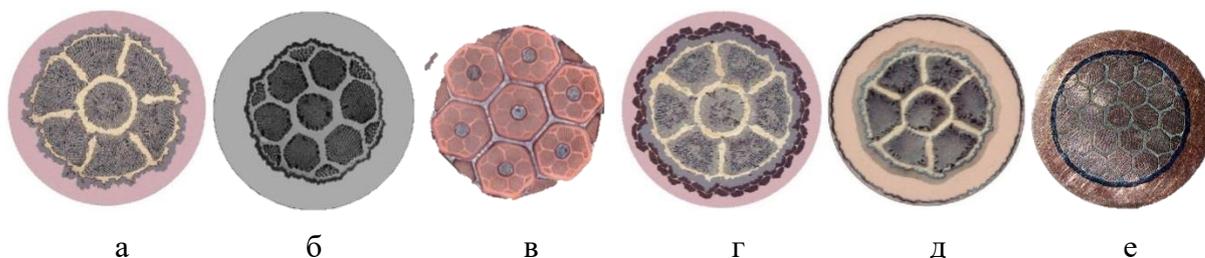


Рисунок 28 - Модульные конструкции с оборачиванием Sn: а) штатный 7-ми модульный вариант; б) модификация с дополнительными композиционными вставками; в) модификация с Sn сердечником и оборачиванием; г) модификация с дискретными упрочняющими вставками; д) модификация со сплошным упрочняющим кольцом; е) модификация с увеличенным количеством субэлементов [154]

Известно, что для магнитных систем физики высоких энергий необходимы стабильные сверхпроводники с высокой J_c , низкой себестоимостью и относительно высокими механическими свойствами в составе кабеля. Исходя из этих требований, производители Nb_3Sn сверхпроводников выбрали различные пути для достижения цели:

1) Фирма OST (сейчас Bruker) шла по пути постепенного увеличения количества составляющих субэлементов. Но в качестве основной технологии был выбран метод RRP. Именно этим методом были получены сверхпроводники с наиболее высокой J_c . Основные усилия в настоящее время направлены на увеличение стабильности получаемых сверхпроводников.

2) Фирма BrukerEAS в настоящее время занимается разработкой Nb_3Sn сверхпроводников методом PIT. Несмотря на то, что эта технология в несколько раз дороже других вариантов, она позволяет использовать в составе легирующие компоненты, в том числе оксид циркония, что может теоретически позволить в несколько раз увеличить J_c в области высоких полей.

3) Кампания SuperTech в качестве основы выбрала наиболее экономически выгодный трубный метод изготовления Nb_3Sn сверхпроводников. Основным направлением развития было увеличение количества субэлементов при сохранении высокого уровня J_c ;

4) Фирмы Jastec, KAT, SH Copper Products, WST (Корея, Китай, Япония) занимаются разработкой Nb_3Sn сверхпроводников повышенной стабильности с общим диффузионным барьером. Основные усилия этих фирм направлены на повышение J_c .

Современные исследования в основном ведутся в области разработок конструкций с различным расположением, соотношением и размерным фактором составляющих компонентов. Но, помимо этого, во всем мире экспериментируют с легирующими добавками, их концентрацией и расположением (в матрице, в олове, в ниобиевых волокнах), а также использованием разделительных вставок.

Конструкции с распределенным барьером в основном разрабатывались фирмой OST. Кроме этого, в литературе встречаются различные варианты такого типа конструкций фирм Supergenics, Cambridge, LMI, ВНИИНМ, Alstom, Luvata. Количество субэлементов варьируется от 18 до 258 (

Рисунок 29). В некоторых конструкциях дополнительно используются разделительные медные вставки. Зачастую в сердцевине в области растягивающих деформаций используются медные шестигранники. Наилучший результат достигнут у компании OST – 1300-1400 А/мм² (16 Тл, 4,2 К), RRR > 150, $D_{eff} \sim 40$ мкм.

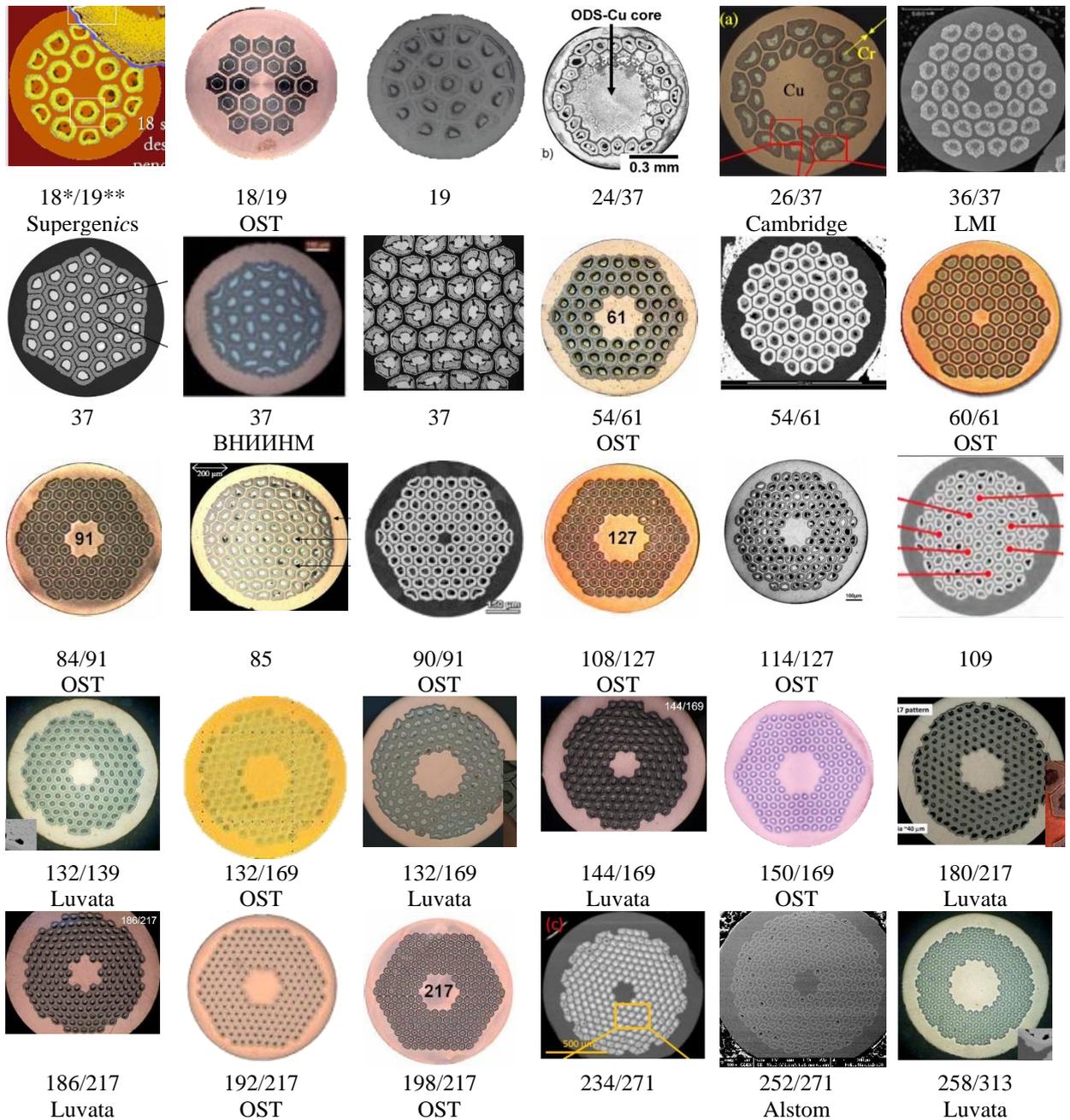
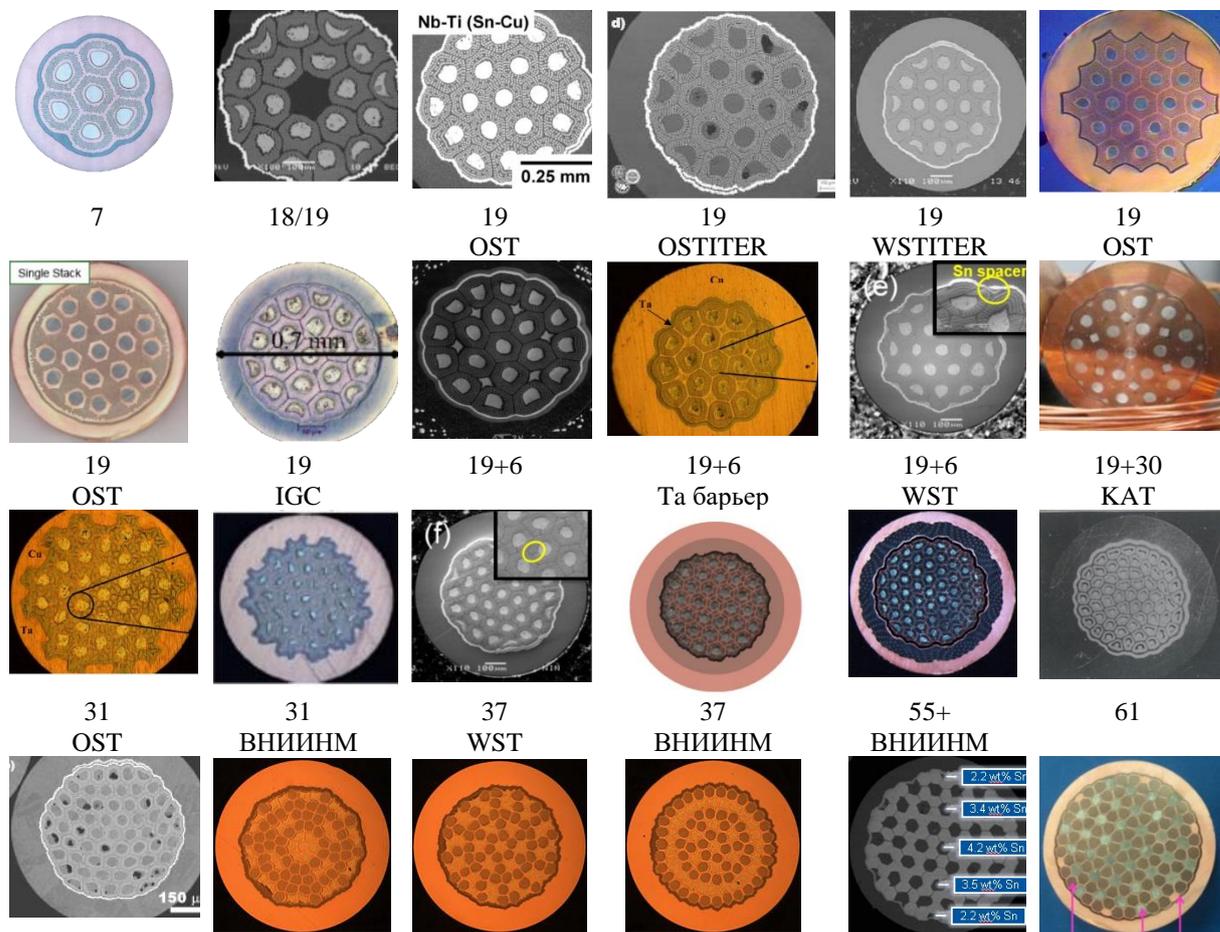


Рисунок 29 - Различные варианты конструкций Nb₃Sn сверхпроводников ВИП с распределенным барьером [155], [156], [157], [158], [159], [160], [161], [162], [163], [164], [165], [166], [167], [168], [169], [170], [171] (* - количество сверхпроводящих субэлементов, ** - количество сверхпроводящих субэлементов + количество медных шестигранников в сердечнике сверхпроводника)

Конструкции с общим диффузионным барьером являются намного стабильнее других вариантов Nb₃Sn сверхпроводников. Но при этом, из-за большего закладываемого объема балластного материала, труднее добиться высоких значений J_c . Для обмоток центрального соленоида ИТЭР основной конструкцией с внутренним источником олова являлись сверхпроводники с общим барьером. Большое количество зарубежных фирм занимается модернизацией именно этого варианта конструкций: OST, IGC, ВНИИНМ, КАТ, Jastec, Mitsubishi, HP Copper, WST. Количество субэлементов варьируется от 7 до 421. Количество Nb волокон, их разделение специальными вставками и расположение варьируется в широких пределах. В качестве барьера используется как Nb, так и Ta трубы или листы. В отдельных случаях в качестве барьера используется сочетание Nb и Ta (Рисунок 30). Наибольших успехов достигли фирмы Кат -2300 А/мм² (12 Тл), 1100 А/мм² (16 Тл) и Jastec - 2600 А/мм² (12 Тл), 16 Тл до 1000 А/мм² (16 Тл) при RRR 135.



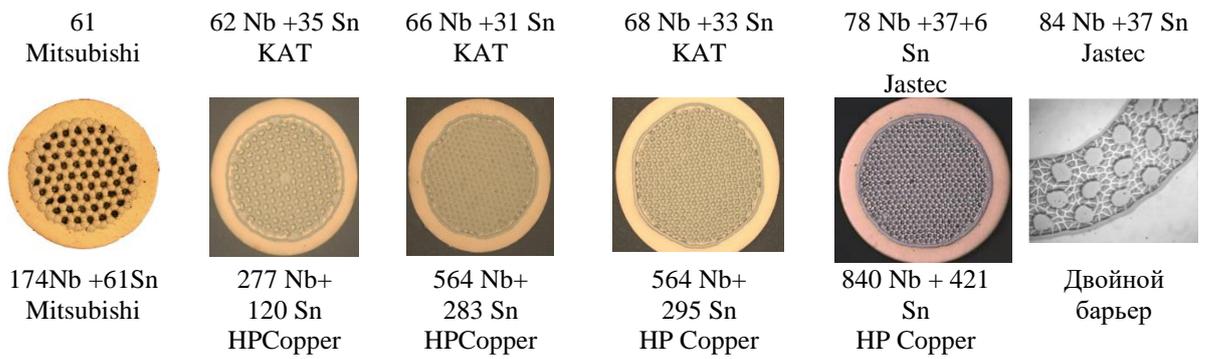
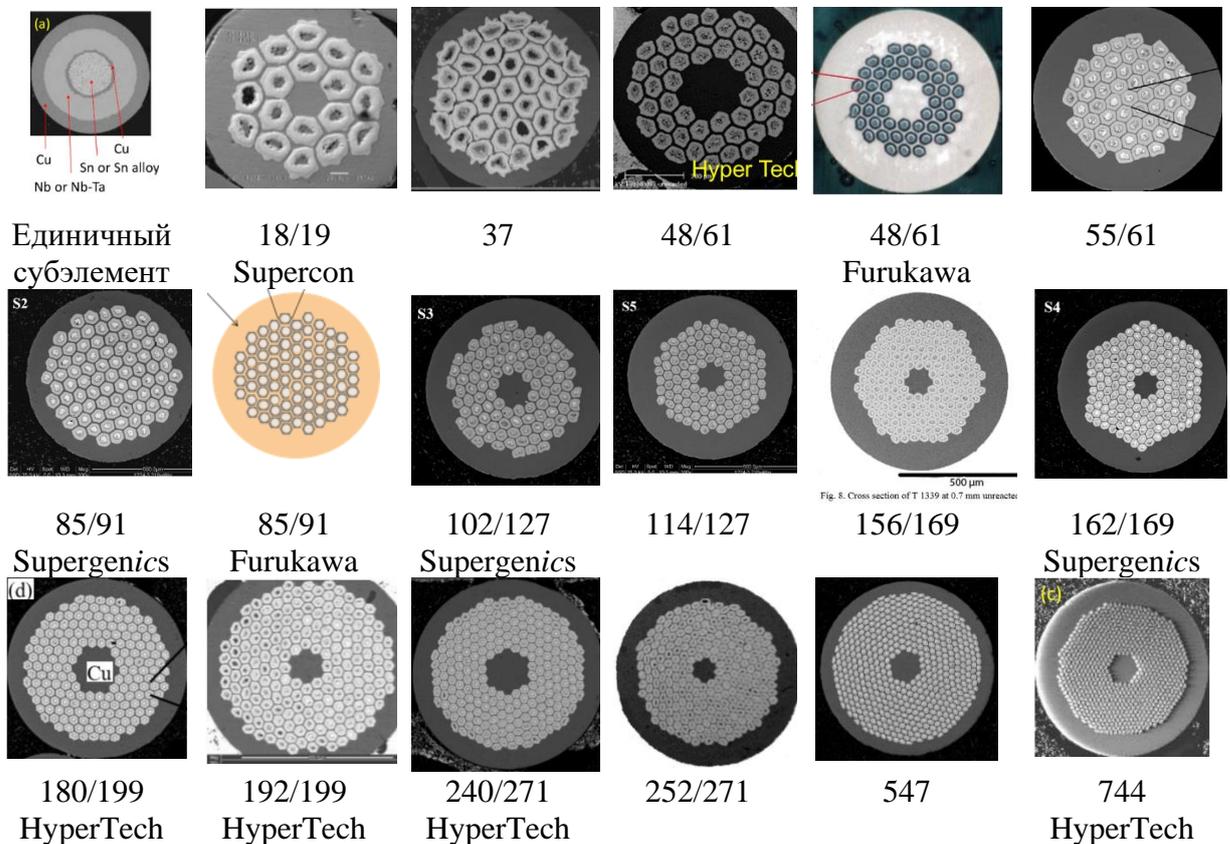
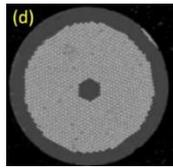


Рисунок 30 - Варианты конструкций Nb_3Sn сверхпроводников с общим диффузионным барьером [162], [163], [167], [168], [169], [161], [172], [173]

Трубный вариант, как наиболее простой и экономически выгодный в настоящее время активно развивается в основном усилиями компании HyperTech. Кроме этого, такой вариант исполнения встречается у фирм Furukawa, Supercon, Supergenics. В качестве базового субэлемента используется прутковый источник чистого или легированного Sn внутри Nb или Nb-Ta трубы. Количество субэлементов варьируется от 18 до 1248. Наибольших результатов достигла фирма HyperTech. При уровне $J_c \sim 2400$ А/мм² (12 Тл) ей удалось значительно снизить уровень D_{eff} до 12 мкм (Рисунок 31).





1248

HyperTech

Рисунок 31 - Конструкции Nb₃Sn сверхпроводников трубного варианта [61], [174], [175]

Легирующие добавки. Известно, что основными добавками в Nb₃Sn сверхпроводниках являются Ti и Ta. Ti могут добавлять в состав Sn сердечника, но это зачастую приводит к образованию крупных включений интерметаллидов, что нежелательно. Кроме того, Ti добавляют в виде сплава HT47, либо в состав волокон, либо в состав волоконной области субэлементов в разном соотношении. Ta добавляют либо в состав барьера, либо в состав волокон в виде коммерческого сплава Nb -7,5 мас.% Ta (Рисунок 32). Для снижения гистерезисных потерь в конструкциях, кроме уменьшения размера субэлементов и твистирования, используются разделительные вставки на основе Cu или Ta (Рисунок 33).

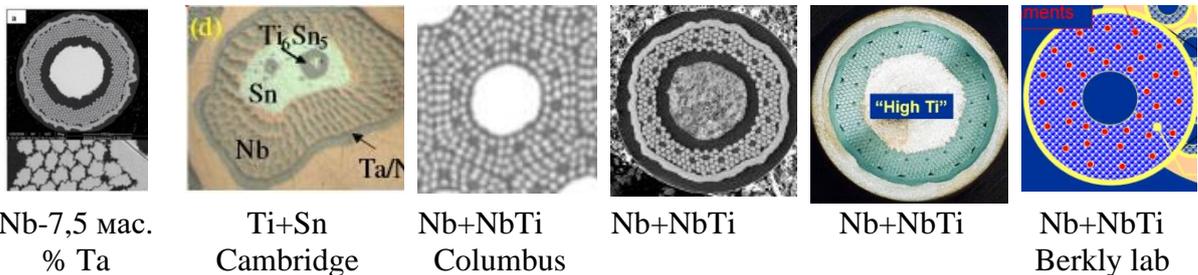


Рисунок 32 - Различные варианты искусственного легирования Nb₃Sn сверхпроводников [161]

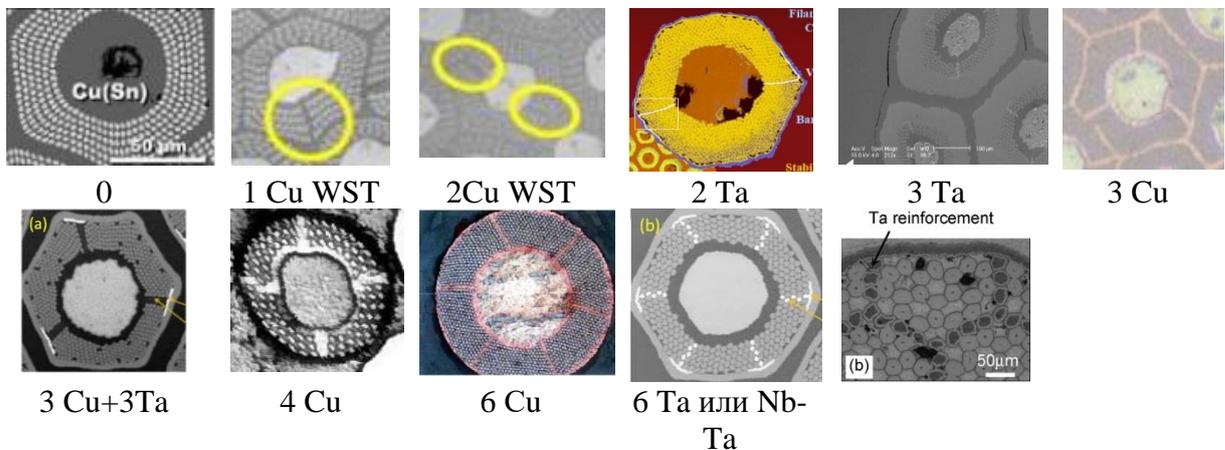


Рисунок 33 - Различные варианты использования разделительных вставок в Nb₃Sn сверхпроводниках [161]

1.9 Режимы ПТО Nb₃Sn сверхпроводников

Хрупкое интерметаллическое соединение Nb₃Sn образуется в процессе длительной реакционной термообработки (ПТО), которую проводят в готовом изделии, когда провод намотан на магнитную катушку.

На структуру и фазовый состав соединения влияют несколько факторов: скорость нагрева, температура, длительность выдержки. Режим ПТО подбирается исходя из концентрации Sn, наличия легирующих добавок, размерных соотношений элементов конструкции.

В работе [153] анализировалось влияние скорости нагрева на структуру образующегося Nb₃Sn слоя в условиях жидкофазного взаимодействия. При малых скоростях нагрева (10 °C/сек) образующиеся кристаллы Nb₃Sn не формируют сплошного слоя. При увеличении скорости нагрева (> 200 °C/сек), как правило образуется сплошной мелкозернистый слой фазы. В промышленной практике доступные скорости сильно ограничены: для ИТЭР это 5-50 К/ч (0,001-0,01 °C/сек). В работе [26] (Рисунок 34) изучалось влияние скорости нагрева в широком диапазоне на равномерность распределения Sn по сечению матрицы. Было показано, что меньшая скорость нагрева приводит к более полному обеднению матрицы по Sn и формированию более крупных зерен Nb₃Sn фазы. Кроме того, в этой работе отмечено, что медленный нагрев более эффективен по сравнению с изотермической выдержкой для образования Nb₃Sn соединения.

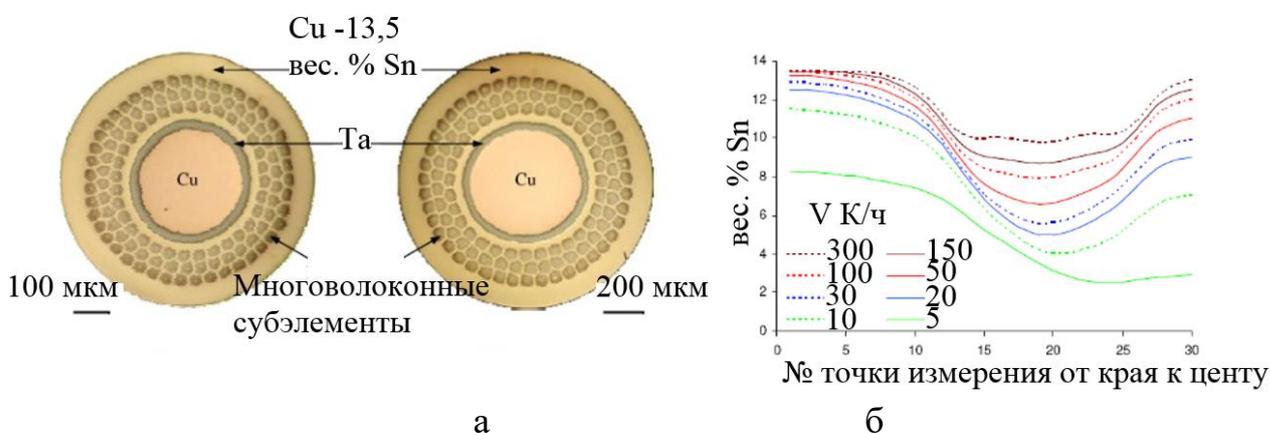


Рисунок 34 – Поперечное сечение ВИП образца NS6000 (а) и влияние скорости нагрева до 725 °C на равномерность распределения Sn в матрице (б) [26]

Особенностью РТО Nb_3Sn сверхпроводников, изготовленных методом ВИП, является необходимость определенных температурных ступеней, которые с одной стороны регулируют твердожидкое состояние матрицы в процессе отжига. С другой стороны, задачей оптимизации режима РТО является оптимизация температуры и длительности выдержки, в результате достижения компромисса между тем, чтобы обеспечить мелкодисперсную зеренную структуру и при этом добиться наиболее близкого к стехиометрическому состава. Известно, что увеличение температуры и выдержки при РТО приводит к повышению T_c и B_{c2} .

Процесс фазообразования в проводнике, получаемом методом ВИП, происходит в твердожидком состоянии. В работе [7] показано, что при 210 °С, даже при длительных выдержках (168 ч), большая часть Sn все еще не прореагировала с Cu. В работе [176] установлено, что начальная стадия должна быть выбрана таким образом, чтобы количество жидкой фазы не превышало 70%. Это должно обеспечить сохранение геометрии сверхпроводника. В работе [92] отмечалось, что более высокие температуры первой ступени приводят к меньшей пористости и большим толщинам Cu-Sn слоев и меньшему количеству непрореагировавшего Sn. Идеальным является полное смешивание Cu и Sn, чтобы Nb волокна взаимодействовали с одинаковой по составу бронзой. Судя по изотерме (Рисунок 35), можно сделать вывод, что в отдаленных от источника Sn волокнах будет образовываться Nb_3Sn , а в волокнах, взаимодействующих с богатой по Sn бронзой, будут в первую очередь, в зависимости от концентрации, образовываться $NbSn_2$, Nb_6Sn_5 , а также тройной фазы Cu-Sn-Nb «Наусит» (Рисунок 35 в).

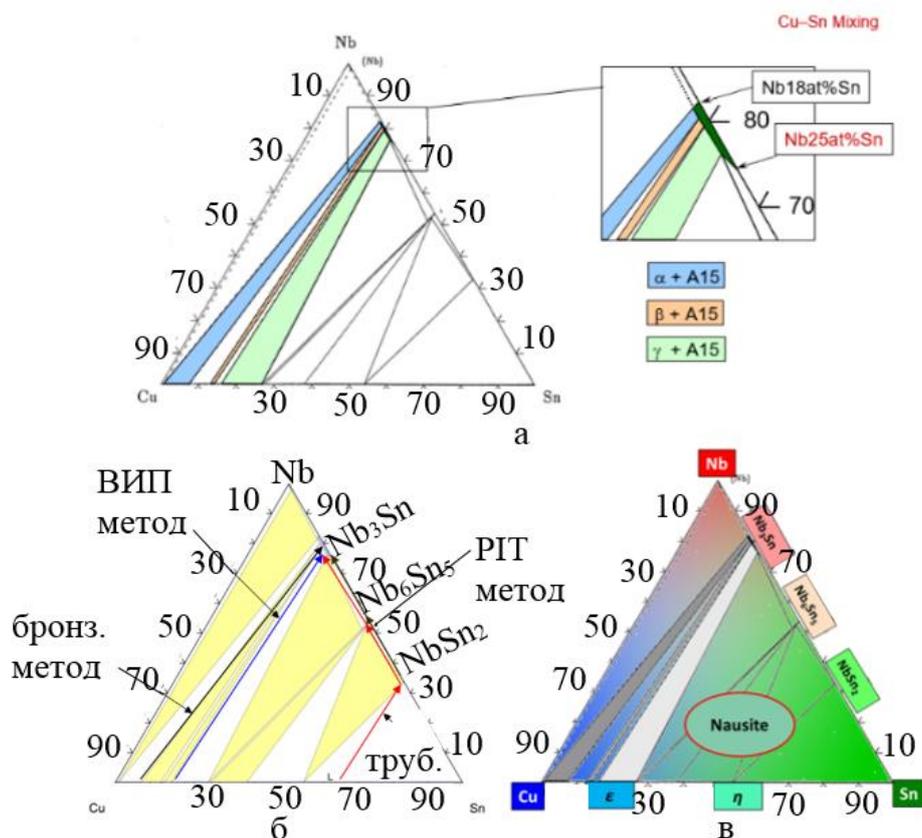


Рисунок 35 – Тройная Cu-Sn-Nb фазовая диаграмма (изотерма 675 °C): а – общая схема, б – пути фазообразования в зависимости от метода получения Nb₃Sn [177], [103], в – образование наусит фазы [178]

Выводы различных работ по влиянию первых ступеней на J_c , T_c , B_{c2} довольно противоречивы. В работах [179], [180] показано, что варианты смешивания Cu-Sn в сверхпроводниках с высоким содержанием Sn не оказывают существенного влияния на критические характеристики. Это влияние более существенно при высоком содержании Cu. В работе [181] показано, что отсутствие первых ступеней привело к снижению J_c на 15 %.

В работе [180] методом нейтронной дифрактографии изучили процесс фазообразования при температурах до 660 °C на образцах ВИП. Показано, что фазы ϵ , η образуются при 210 °C, исчезают при 580 °C. δ -фаза появляется при 450 °C, при повышении температуры превращается в γ -фазу и Nb₃Sn. Nb₃Sn фаза появляется при температуре 600 °C и быстро растет. Некоторые возможные последовательности формирования фаз в типичных проводах после различных РТО приведены ниже (Рисунок 36).

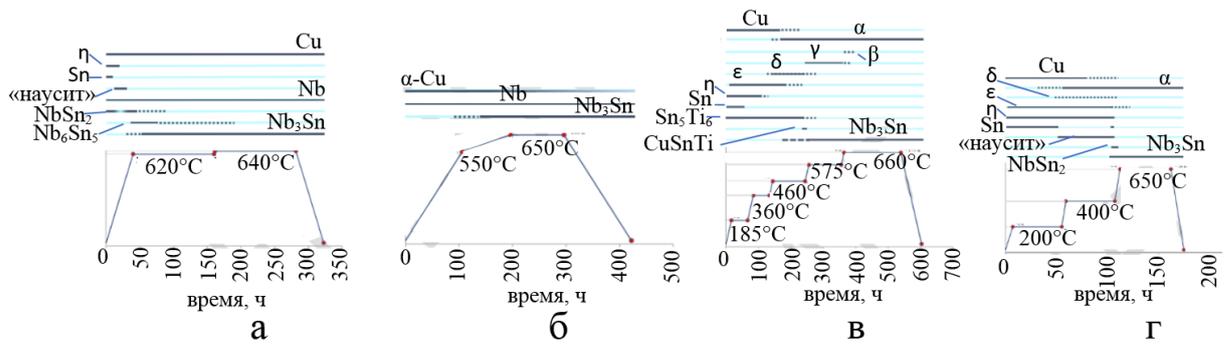


Рисунок 36 - Фазовые преобразования после некоторых режимов РТО сверхпроводников: РИТ (а), бронзового метода (б), ВИП с низким (в) и высоким (г) содержанием Sn [182], [92], [183]

Важнейшим моментом является выбор фазообразующей температуры и выдержки. В работах [17], [22], [184], [129] показано, что более низкие температуры приводят к меньшему размеру зерна, но при этом к большему градиенту по Sn. Ниже приведен пример влияния высоких температур на размер зерна в сверхпроводниках ВИП, легированных Ta и Ta с Ti (Рисунок 38 а) [27]. В настоящее время для большинства Nb₃Sn сверхпроводников выбирают режимы РТО при 615-700 °С, получая средний размер зерна около 100 - 200 нм. Для работы в более низких полях предпочтителен выбор более низких температур и меньших длительностей РТО, а в более высоких полях некоторым преимуществом обладают более высокие температуры и длительности [26]. В работе же [180] отметили, что температура изменяет скорость образования фазы, форму зерна, но не влияет на конечный состав фазы А15. В работе [10] все же отмечают влияние температуры реакции на содержание Sn в сверхпроводящей фазе и на В_{с2}. Ниже представлены графики влияния температуры и длительности выдержки для различных методов: бронзовый, РИТ, ВИП (Рисунок 37, Рисунок 38, Рисунок 39, Рисунок 40, Рисунок 42, Рисунок 43). Если рассматривать температуру 675°С, то размер зерен в РИТ сверхпроводниках ~ 130 нм без Ta и 150 нм, в легированных Ta [16], а в образцах проводниках фирмы Vacuumschmelze, полученных бронзовым методом, после РТО при 650°С размер зерна находится в интервале 90-150 нм [185], а у Фурукавы около 150 нм [186], у них же в образцах ВИП размер зерна современных образцов варьируется от 90 до 140

нм [185]. Начиная с 1980х до настоящего времени отмечается прогресс по уменьшению размера зерна у получаемых Nb_3Sn сверхпроводников. Увеличение температуры и времени выдержки не только приводит к увеличению количества $A15$, но и приближает его состав к равновесной концентрации Sn по слою в сверхпроводниках, полученных бронзовым методом (Рисунок 44 а). Подобное исследование также было проведено на ВИП конструкциях с 54 субэлементами. Было показано, что увеличение длительности и температуры РТО приводит к снижению J_c в поле 12 Тл, но увеличивает J_c в поле 16 Тл (Рисунок 45) [170]. По-видимому, это связано с тем, что в области высоких полей большее влияние на J_c имеет близость состава слоя к стехиометрическому, чем размерный фактор центров пиннинга. Правда в работах [10], [16] было показано, что увеличение выдержки при термообработке в сверхпроводниках, полученных методом ВИП и РИТ, в большей степени влияет на полноту проработки субэлемента, чем на выравнивание концентрации олова по слою (Рисунок 44 б, в). Ниже также представлено распределение по Sn с низким градиентом у образца Nb_3Sn сверхпроводника, полученного методом РИТ, после различных РТО (Рисунок 46) и скорость образования слоя в зависимости от выдержки (Рисунок 47).

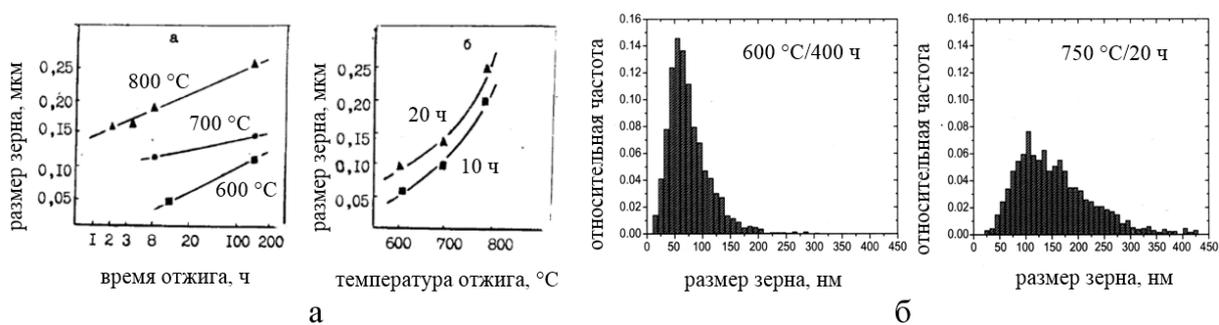


Рисунок 37 – Влияние температуры и длительности выдержки на размер (а) [120] и распределение (б) [121] зерен по размеру в нелегированных сверхпроводниках, полученных бронзовым методом

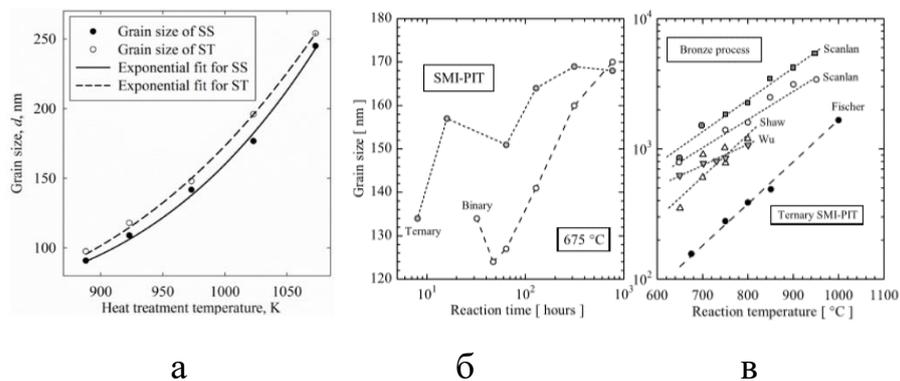


Рисунок 38 - Влияние высоких температур на размер зерна в ВИП [27] (а), сравнительное влияние температуры и длительности выдержки на размер зерна для сверхпроводников, полученных методом *PIT*(б) и бронзовым методом (в) [16], [28], [185], [186], [17], [25], [187]

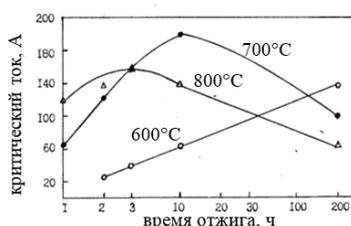


Рисунок 39 – Влияние времени РТО на I_c (8,3 Тл) в сверхпроводниках, полученных бронзовым методом (0,16x1,93 мм, 6859 волокон, матрица – 10 мас. % Sn) [120]

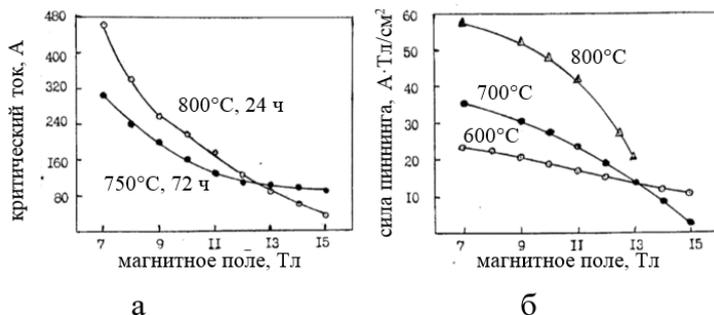


Рисунок 40 - Влияние температуры на I_c (а) и F_p (б) сверхпроводника (бронзовый метод, 7225 волокон, матрица Cu- 9 мас. % Sn) в 7-15 Тл [120], [121]

В работе [120] рассматривалось влияние температуры и длительности РТО на параметр решетки Nb_3Sn сверхпроводников, получаемых бронзовым методом. Было отмечено, что с увеличением температуры параметр решетки приближается к стехиометрическому. Длительность же термообработки имеет более сложный характер влияния, так наибольший параметр решетки получен при коротких выдержках (Рисунок 41).

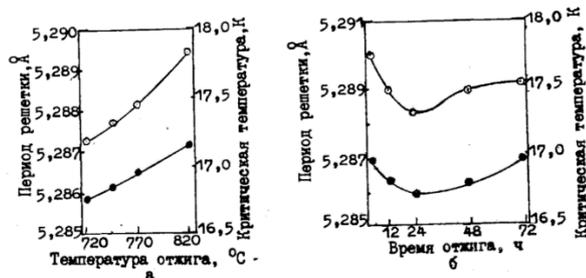


Рисунок 41 – Зависимость периода решетки слоев Nb_3Sn , полученных бронзовым методом (\varnothing 1 мм, 7225 волокон, 10 масс. % Sn в матрице), от температуры (а) и длительности (б) РТО

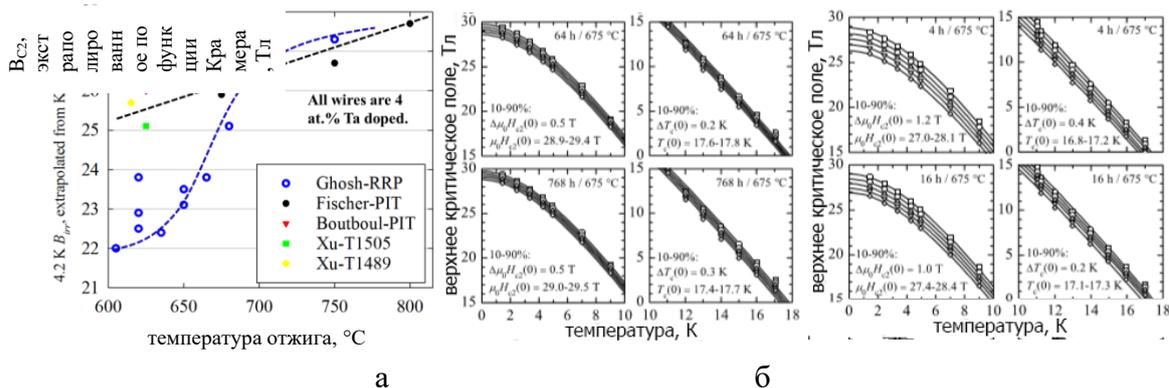


Рисунок 42 – Влияние длительности РТО на B_{c2} сверхпроводников, полученных методом ВИП, трубным методом и РИТ [145], [188], [189], [10] (а), влияние длительности термообработки на B_{c2} и T_c РИТ образца с 7,5 масс. %Ta [16] (б)

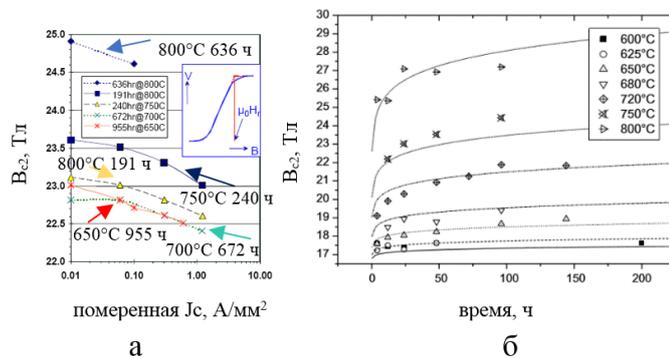


Рисунок 43 - Влияние температуры РТО на величину B_{c2} сверхпроводников, полученных бронзовым методом [190] (а), [121] (б)

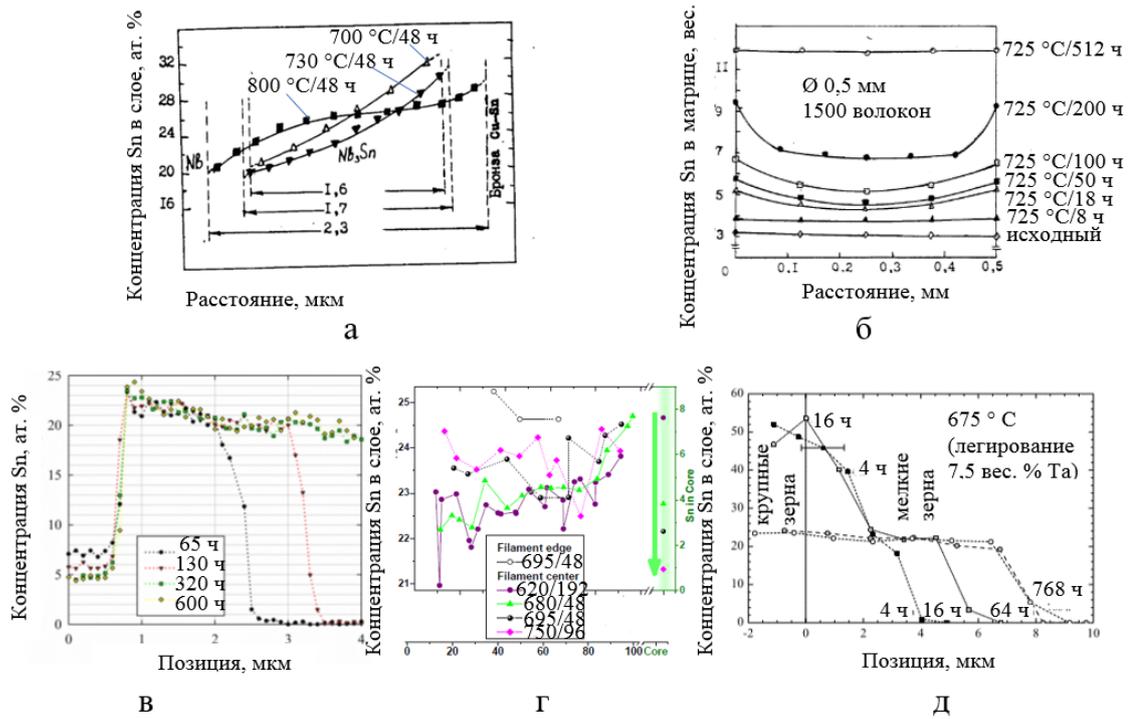


Рисунок 44 - Влияние температуры и длительности термообработки на распределение содержания Sn по слою Nb₃Sn, полученного бронзовым методом (а, б), методом ВИП конструкции 54/61 с Nb-7,5масс.% Ta (650 °C) (в) [167], методом ВИП после разных РТО (г), методом РИТ (д) [120], [10], [16]

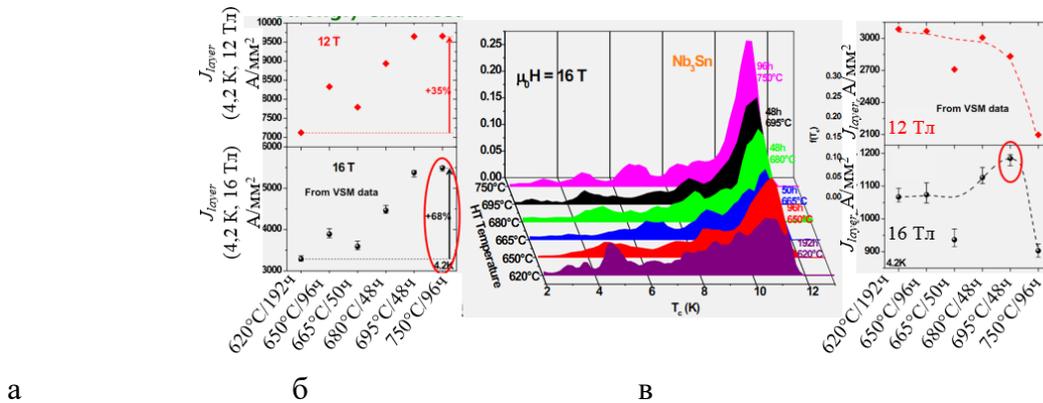


Рисунок 45 - Влияние температуры и выдержки РТО на J_{layer} (а), T_c (б), J_c (в) Nb₃Sn ВИП сверхпроводников конструкции 54/61 в полях 12 и 16 Тл [170]

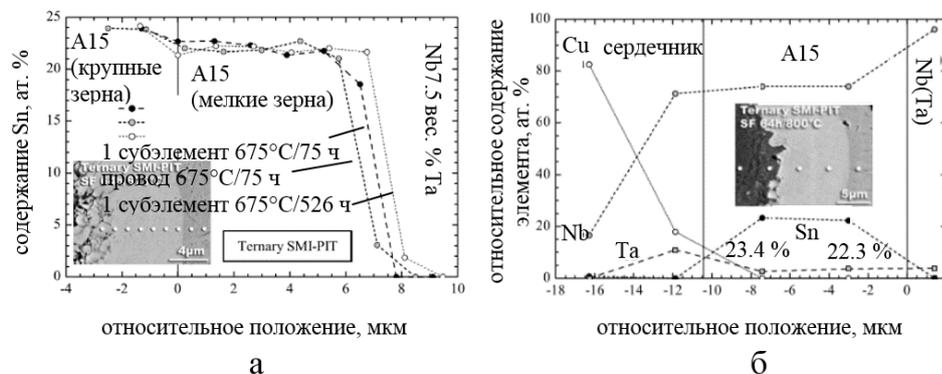


Рисунок 46 - Распределение по Sn в субэлементах образца Nb₃Sn сверхпроводника, полученного методом РИТ (Nb-7,5% Ta) после РТО 675 °C/75 ч, 526 ч (а), а также 800 °C/64 ч (б) [16]

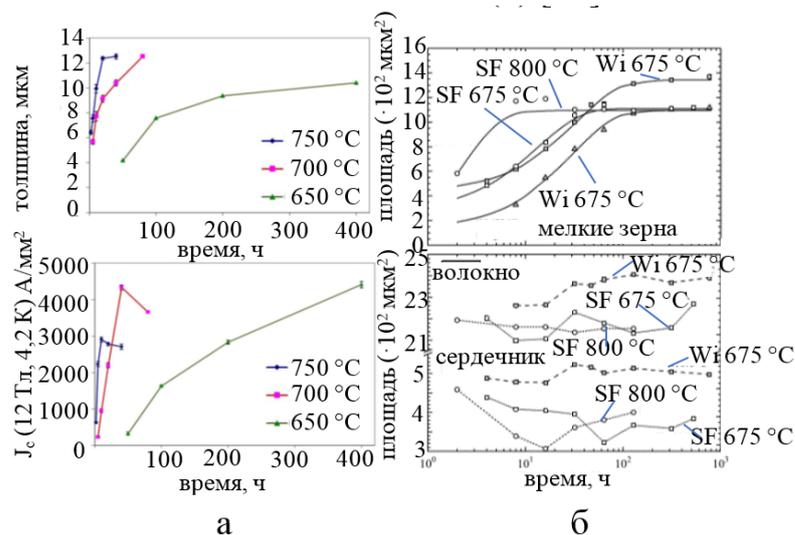


Рисунок 47 - Зависимость скорости образования слоя Nb₃Sn и J_c от времени выдержки при 650-750° C(а) [191], при 675°С (б) [16] на SMI PIT 192-субэлементных нелегированных образцах Ø 1 мм (50 мкм суб.) (а) [191], одноволоконных SF и многоволоконных WI образцах, легированных 7,5масс. % Ta (б) [16]

В присутствии Cu самая низкая температура фазообразования составляла 600 °С. При этой температуре интерметаллид формируется медленно: для роста слоя толщиной 1 мкм требуется ~500 ч [17].

После РТО в сверхпроводнике наблюдается образование пор Киркендалла. Выделяют несколько причин их образования: различие скоростей диффузии Sn и Cu, разные плотности фаз, плавление Sn, разложение η -фазы [192], [193], [119]. Поры, образующиеся из-за разных скоростей диффузии и разной плотности фаз, относят к твердофазным, они неизбежны и считаются безвредными. Поры, возникшие при плавлении Sn и разложении η -фазы, относятся к жидкофазным, они считаются вредными и необходимо их избегать. Схематично динамика изменения пористости с повышением температуры приведена ниже (Рисунок 48) [92].

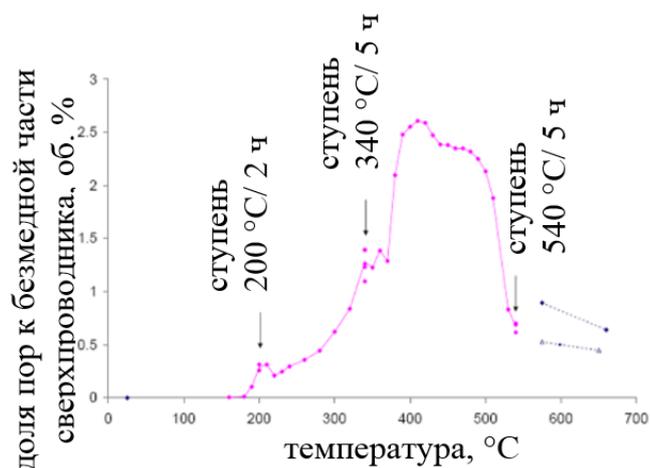


Рисунок 48 - Изменение пористости в слое Nb₃Sn с повышением температуры ВИП сверхпроводника [92]

В последнее время подходы к подбору режимов РТО ВИП сверхпроводников несколько изменились по сравнению с 70-ми годами. В сверхпроводниках с высокой J_c невозможно избежать образования жидкости, применяя низкотемпературные стадии. Современные конструкции с улучшенными диффузионными барьерами устраняют проблему т.н. «оловянных» взрывов, поэтому искажение геометрии волокон из-за образования жидкой фазы на современных конструкциях незначительно.

Известно, что в результате РТО изменяются и геометрические размеры составляющих. При взаимодействии с Sn Nb волокна увеличиваются в размерах в 1,3-1,38 раза [131], [153], при этом Cu прожилки между волокнами уменьшаются в 0,7 раза. Увеличение происходит практически только в радиальном направлении, а в осевом оно не превышает 1 %.

В работе [16] изучалось изменение размеров компонентов многоволоконных образцов, полученных методом РИТ. Здесь трубные субэлементы увеличивались в размерах на 10 %.

Более полное исследование было проведено в работе [58], в которой было рассчитано увеличение площади внутри диффузионного барьера (без Cu стабилизации), изготовленных разными методами после РТО (Таблица 5).

Таблица 5 - Сравнение увеличения площади диффузионного барьера после РТО, полученных бронзовым и ВИП методами [58]

| Производитель | Увеличение площади внутри диффузионного барьера | |
|----------------------------------|---|-----|
| | мкм ² | % |
| <i>EAS (бронзовый метод)</i> | 3316 | 1,4 |
| <i>Hitachi (бронзовый метод)</i> | 4700 | 1,9 |
| <i>Mitsubishi (ВИП)</i> | 9058 | 3,6 |
| <i>Oxford (ВИП)</i> | 11371 | 5,1 |

Было показано, что в ВИП - образцах после РТО увеличение площади внутри диффузионного барьера значительно больше и составляет 3,6-5,1 %, по сравнению с образцами, изготовленными «бронзовым» методом (1,4-1,9 %).

1.10 Взаимосвязь конструкции и величины J_c

Основными факторами, влияющими на токонесущую способность сверхпроводника, при выборе его конструкции, являются размеры и форма Nb волокон, размеры межволоконных расстояний и субэлементов, концентрация каждого компонента, толщина барьера и медных прослоек между субэлементами [194], [195], [196].

Оптимизация размера Nb волокна необходима для его более полной и быстрой проработки, а также уменьшения неоднородности сверхпроводящего слоя по составу. Уменьшение размера волокна способствует увеличению поверхности взаимодействия с Sn, что интенсифицирует процесс формирования сверхпроводящей фазы. Но необходимо учитывать, что размер волокна ниже некоторого значения может, из-за неоднородности деформации, привести к «сосисочности» волокон, обрывности, слиянию и искажению геометрии в целом, что снижает J_c [197]. В работе [198] показано, что таким критическим значением на сверхпроводниках бронзового варианта было 1,5 мкм. Дальнейшее уменьшение волокна приводило к ухудшению его однородности и уменьшению J_c (Рисунок 49).

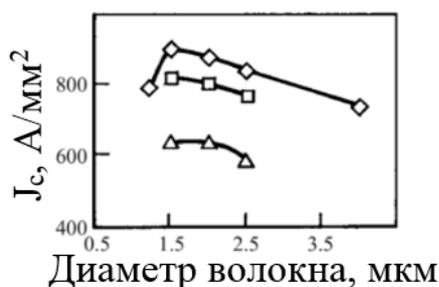


Рисунок 49 – Зависимость J_c от диаметра волокна на сверхпроводниках, полученных бронзовым методом [198]

В работе [92] отмечалась взаимосвязь структуры зерен с формой волокон. В волокнах округлой формы зерна характеризовались более равноосной формой, чем в плоских и овальных волокнах.

Не менее важным является выбор оптимальной конструкции, размера и количества субэлементов. С одной стороны, увеличение количества субэлементов и соответствующее уменьшение их размера, приводит к снижению гистерезисных потерь и влиянию трещин, образующихся при эксплуатации, на снижение электрофизических характеристик [58]. С другой стороны, усложняется сборка заготовки, снижается ее технологичность, наблюдается деградация J_c и более сложным становится сохранение высокого RRR в процессе РТО.

Наиболее очевидным фактором является линейная зависимость получаемой J_c от расчетной доли Nb и Sn (Рисунок 50).

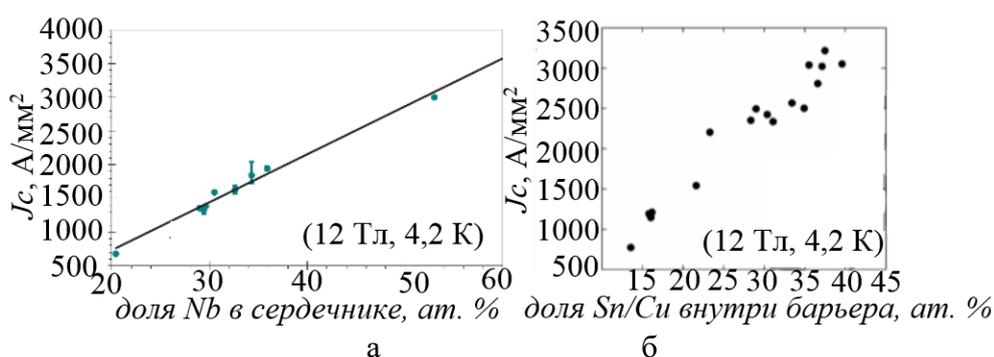


Рисунок 50 – Зависимость J_c ВИП сверхпроводников от расчетной доли Nb (а) [164], и доли Sn (б) [199], [200] после аналогичных режимов РТО

Многие работы [133], [201], [120], [202], [58] были посвящены влиянию доли Sn на механические и электрофизические характеристики (Рисунок 51).

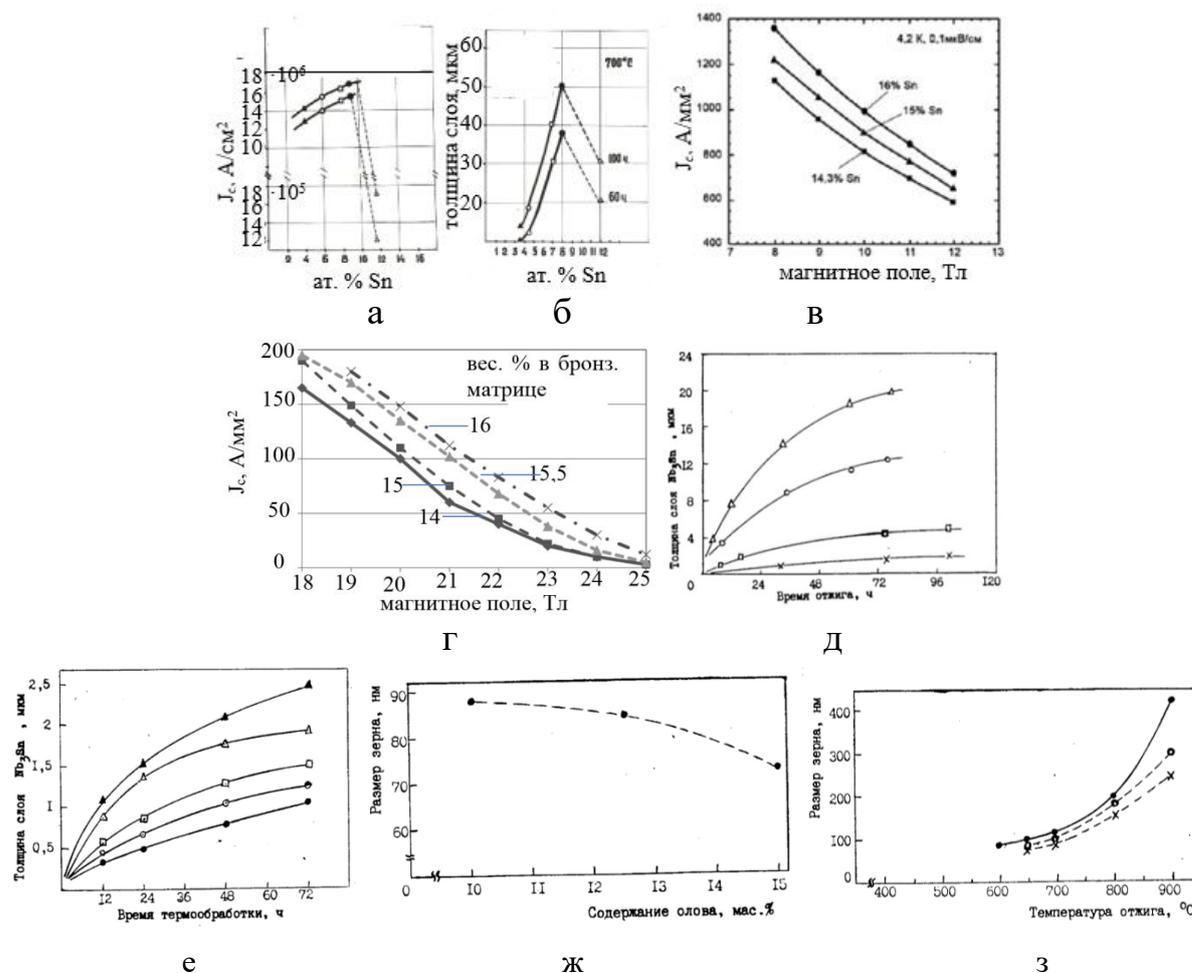


Рисунок 51 – Зависимости J_c (4 Тл, 4,2 К) в «бронзовых» сверхпроводниках (а) и толщины слоя (б) от доли Sn (ат.%) в матрице, J_c от магнитного поля(в, г), толщины слоя от времени РТО при 700°C (▲- 3,66 ат.% Sn; ○- 4,49 ат.% Sn; ●- 7,5 ат.% Sn; △- 11,8 ат.% Sn) (д); толщины слоя от времени РТО (○- 8,5 масс.% Sn, 750°C; ●- 10 масс.% Sn, 700°C; △- 10 масс.% Sn, 800°C; ▲- 13 масс.% Sn, 800°C) (7225 волокон)(е); размера зерна от содержания олова при ТО 650°C (слой 0,8 мм)(ж) и размера зерна от времени (з) при различном содержании Sn в матрице (●- толщина слоя 1 мкм, 10 масс.% Sn, ○- толщина слоя 0,8 мм, 10 масс.% Sn, X- толщина слоя 1 мм, 15 масс.% Sn) [120], [133], [201], [203], [204]

Авторы работы [202] отмечают, что увеличение остаточного Sn в матрице (бронзовый вариант, α -фаза) и мелкозернистая структура улучшают прочность композита в целом, что является благоприятным фактором для эксплуатации в условиях высоких магнитных полей. Однако после РТО ВИП проводников, как показано в работе [58], ϵ -фаза, содержащая остаточное Sn, не останавливает, а способствует распространению трещин.

Показано, что максимальная J_c достигается при предельной растворимости Sn в Cu (7,5 ат. % или 14 мас. %), далее она снижается. При этой концентрации наблюдается максимальная толщина Nb_3Sn слоя (50 мкм).

T_c также увеличивается с приближением Sn к пределу растворимости в Cu матрице до 18,3К, дальнейшее увеличение концентрации Sn снижает T_c до 18,1 К [205].

В работе же [206] не было обнаружено эффекта влияния содержания Sn в бронзе выше предела растворимости на J_c . В работе [207] было показано, что увеличение содержания Sn с 14 до 16 масс. % в бронзовой матрице не приводило к значительному изменению B_{c2} и T_c (Рисунок 52).

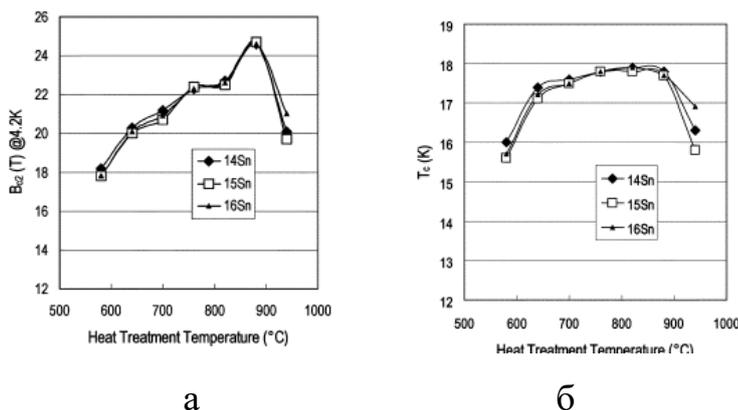


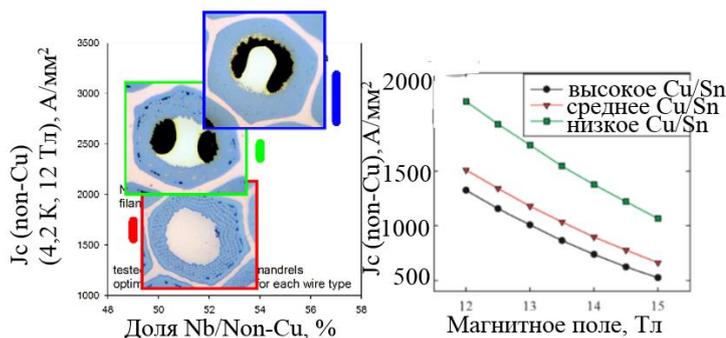
Рисунок 52 - Влияние содержания олова в бронзовой матрице на B_{c2} (а) и T_c (б) в широком интервале температур [207]

Кроме того важно отметить, что увеличение содержания Sn в бронзовой матрице с 10 до 13 масс.% снижает поверхностное натяжение с 970 до 925 мДж/см (950 °C), тем самым улучшая условия физического контакта и снижая температуру взаимодействия с Nb.

В целом, можно заключить, что повышение содержания Sn в сверхпроводящем слое приводит к увеличению химического потенциала и диффузионной активности Sn, уменьшению диффузионного расстояния при взаимодействии с Nb и, вследствие этого, уменьшению размера зерна Nb_3Sn [10].

Важно отметить, что в ВИП сверхпроводниках удастся повысить и долю Nb с 0,15-0,3 до 0,4-0,55, что приводит к заметному увеличению количества сверхпроводящей фазы (Рисунок 53). А увеличение расчетного соотношения Sn к Nb [180] способствует увеличению B_{c2} и J_c в высоких полях. С учетом частичной проработки барьера, а также частичной

проработки Cu в области субэлемента обычно закладывают соотношение Nb/Sn не как 3:1, а как (2÷2,11):1 (ат. доли). Увеличение доли Sn в композите, а также уменьшение размера волокон приводит к увеличению содержания Sn в слое Nb₃Sn [208]. Авторы работы приводят данные о том, что увеличение отношения Sn к Nb с 0,57 до 0,66 приводит к увеличению его концентрации в слое Nb₃Sn с 18 до 21%, а уменьшение диаметра волокна с 5 до 2,7 мкм увеличивает долю Sn в слое с 20,7 до 21,3 ат.%.



а б
Рисунок 53 - Влияние увеличения доли Nb (а) [158] и Cu (б) [199] на J_c ВИП сверхпроводников

Влияние соотношения Nb:Sn на RRR. Авторы работы [209] отмечают, что регулирование соотношения Nb:Sn в сверхпроводниках ВИП (с размером субэлемента 50 мкм) с 3,4:1 до 3,6:1 позволяет контролировать величину RRR. При небольшом уменьшении J_c (с 2900 до 2850 величина RRR возрастает в три раза и составляет 220). Было показано, что при использовании субэлементов размером ~ 35 мкм и увеличении соотношения Nb:Sn до 4,1:1 величина RRR была более 100, но при этом J_c упала до 1800 A/mm². Также было установлено, что увеличение толщины диффузионного барьера на 30 % привело к двукратному увеличению RRR (до 218).

Влияние доли Cu в составе сверхпроводника на структуру. Известно, что доля Cu должна быть как можно меньше, но при этом достаточной для фазообразующей реакции. Это соотношение обычно берется в диапазоне 0,2-0,4 (ат. доли). Так для ВИП сверхпроводников объемное соотношение Cu/Sn колеблется от 3:1 до 1:1, а в сверхпроводниках с общим барьером от 5:1 до

9:1, в трубном методе оно находится в интервале от 4:5 до 1:2. Кроме того, доля Cu и Sn влияет на морфологию зеренной структуры Nb₃Sn. Если атомное соотношение Cu/Sn больше 1,2, то, в основном, образуется ε-фаза, а в дальнейшем мелкозеренная фаза Nb₃Sn. Если атомное соотношение Cu/Sn меньше 1,2, то увеличивается доля крупных зерен Nb₃Sn [10], что нежелательно, т.к. они снижают J_c проводника (Рисунок 54). По этой причине в сверхпроводниках, полученных бронзовым методом, почти не образуются крупные зерна. С другой стороны, увеличение содержания Cu приводит к большему градиенту по Sn в слое Nb₃Sn и к снижению B_{c2} с 25,1 до 21,8 Тл [10].

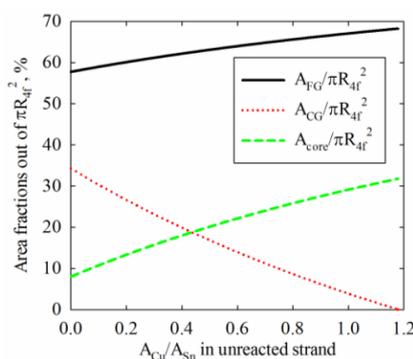


Рисунок 54 - Влияние доли Cu к Sn на долю получаемой мелкозеренной области Nb₃Sn

Ниже приведены общие рекомендации, выбранные из патентной литературы, по оптимизации параметров сверхпроводника для достижения величины J_c 3000 А/мм² в поле 12 Тл, при 4,2 К (Таблица 6).

Таблица 6 - Основные параметры Nb₃Sn сверхпроводников, необходимые для создания провода, удовлетворяющего требованиям HL-LHC [210]

| Параметр | Диапазон | |
|--|-------------|------------------|
| | Расширенный | Предпочтительный |
| Объемная доля Nb от площади сверхпроводника за вычетом медной стабилизации, % | 50 – 65 | 55 – 60 |
| Sn мас. % (Sn мас. % + Cu мас. %) внутри диффузионного барьера включительно, % | 45 – 65 | 50 – 60 |
| Объемное соотношение Cu к Nb в волоконной области, % | 0,10 – 0,30 | 0,15 – 0,25 |
| Атомное соотношение Nb / Sn | 2,7 – 3,7 | 3,1 – 3,6 |
| Диаметр Nb волокна, мкм | 0,5 – 7 | 1 – 5 |
| Толщина Nb диффузионного барьера, мкм | 0,8 – 11 | 1,5 – 8 |
| Объемная доля Nb барьера от общего Nb, % | 20 – 50 | 25 – 35 |

Выводы

В литературном обзоре рассмотрено современное состояние научных исследований и достижений в области технических сверхпроводников на основе Nb_3Sn . Проведен анализ путей достижения повышенной J_c и стабильности в полях 11÷16 Тл Nb_3Sn сверхпроводников для модернизации дипольных магнитов самой крупной в мире ускорительной системы *LHC*.

Показано, что достижение высоких электрофизических характеристик сверхпроводника требует многостороннего подхода, включающего в себя оптимизацию конструкции, разработку режимов технологического передела и заключительной РТО.

Анализ значительного количества работ, посвященных повышению J_c и стабильности Nb_3Sn сверхпроводников, предназначенных для высокопольных магнитных систем, снижению их гистерезисных потерь и деградации свойств в составе кабеля, показал, что одновременное достижение всего комплекса свойств пока остается труднодостижимым.

Показано, что в зарубежной практике для достижения высоких электрофизических характеристик используют следующие подходы:

- изготовление сверхпроводников методами ВИП, РИТ и трубного с увеличенной долей Sn;
- оптимизация размеров составляющих компонентов, позволяющих уменьшить пути диффузии, снизить гистерезисные потери и более полно проработать волоконную область при сохранении стабилизирующих свойств и технологичности процесса получения провода;
- оптимизация соотношений компонентов, позволяющих получить максимальное значение J_c при сохранении стабилизирующих свойств и технологичности;
- оптимизация РТО, позволяющей получить максимальное количество качественной Nb_3Sn фазы при сохранении стабилизирующих свойств;
- использование легирующих компонентов Ti, Ta для повышения B_{c2} и J_c в высоких магнитных полях.

Несмотря на имеющиеся результаты научных исследований, полученные данные в этой области недостаточны и часто противоречивы. Нет понимания зависимости электрофизических характеристик от размеров составляющих компонентов для сверхпроводников с общим и распределенным диффузионным барьером. Недостаточно понимание влияния соотношения Cu/Sn в зоне Sn сердечника и Cu разделителей на формирование крупно- и мелкозеренной структуры фазы Nb₃Sn и механизма этого процесса. Нет полного понимания влияния промежуточных ступеней РТО и длительности высокотемпературной РТО на процесс образования и структуру Nb₃Sn слоя.

Поэтому целью данной работы являлась разработка конструкции и режимов реакционной термообработки Nb₃Sn сверхпроводников с повышенной токонесущей способностью для магнитной системы *HL-LHC* (модернизированного Большого Адронного Коллайдера с Повышенной Светимостью).

2. Методическая часть

Образцы Nb_3Sn сверхпроводников опытных и промышленных партий подвергали длительной высокотемпературной РТО по различным режимам. Далее термообработанные образцы подготавливали для оптической, сканирующей, просвечивающей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа. Полученные изображения обрабатывали в графическом редакторе, получая статистические данные по распределению размера зерен, их столбчатости, объемной доли различных морфологических групп и т.д. Кроме того, на термообработанных образцах проводили измерения I_c , J_c , J_{layer} , параметра RRR .

2.1. Метод получения образцов

Образцы были изготовлены методом ВИП, при этом расположение и конфигурации элементов композита (волоконной области, барьера, медных разделителей и др.) отличались. Рассмотрены три основные конструкции стрендов:

1) «трубный вариант» (1 серия образцов): наиболее простая конструкция, в которой нет волоконной области, а Nb трубка несет как фазообразующую, так и барьерную функцию.

2) «общий барьер» (2 серия образцов): отличается наиболее надежной стабилизацией. Источники Sn окружены Nb волокнами равномерно распределенными в Cu матрице, отделенной от Cu стабилизации общим Nb или Ta барьером.

3) «распределенный барьер» (3 серия образцов): конструкция, позволяющая получить наибольшее значение J_c , в которой каждый источник Sn окружен волоконной областью в Cu матрице и диффузионным барьером.

Схемы получения каждого из вариантов представлены ниже (Рисунок 55).

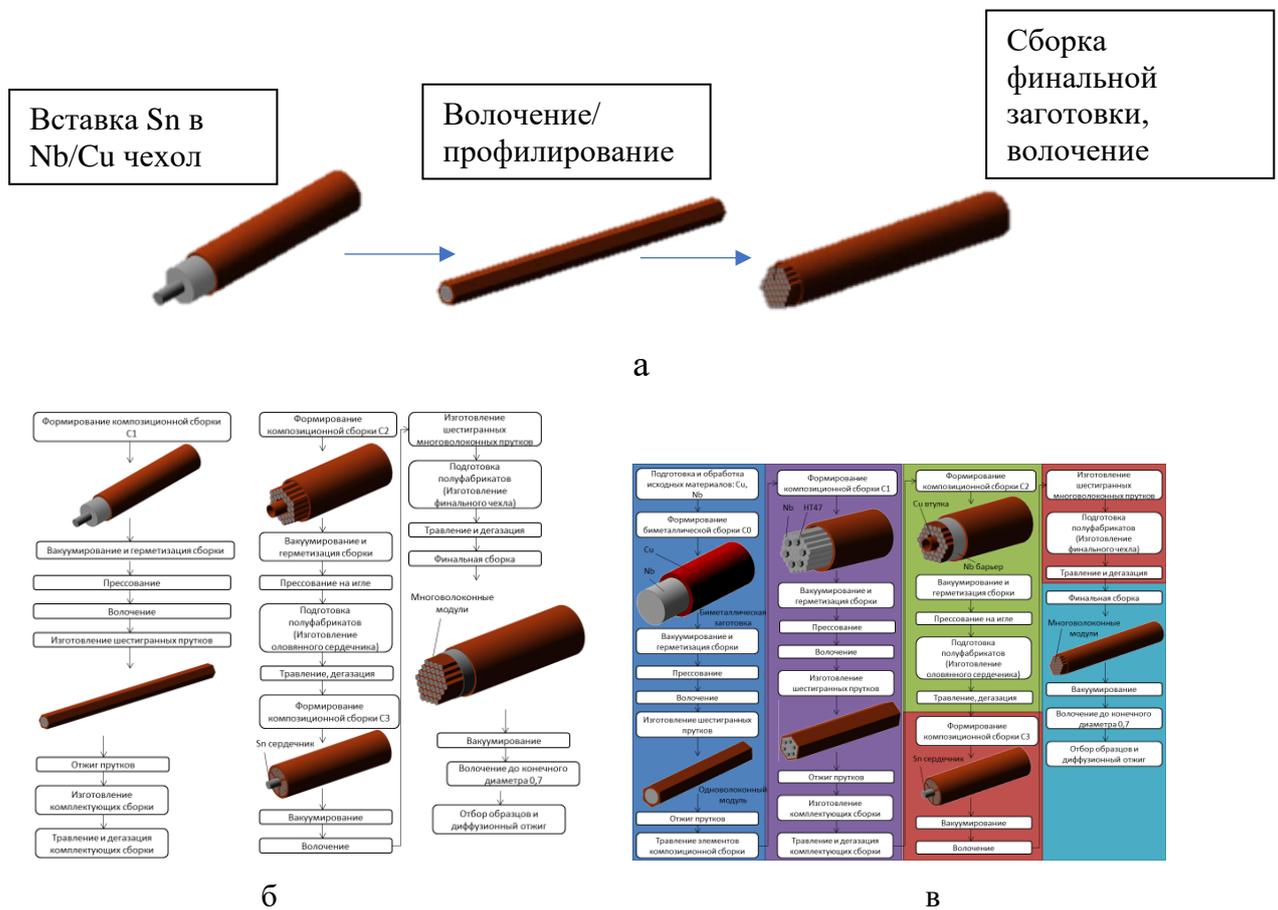


Рисунок 55 – Схемы получения образцов трех вариантов: а – трубный, б – общий барьер, в – распределенный барьер

Все три варианта изготовления ВИП сверхпроводников характеризуются многостадийностью.

Трубный метод - наиболее простой и экономичный вариант, который включает стадию изготовления трубной заготовки Cu/Nb/Cu, ее прессование, вставку сердечника из Sn, холодную пластическую деформацию методом волочения сначала триметаллической сборки, а потом финальной композиционной заготовки, содержащей несколько субэлементов в Cu стабилизирующей оболочке.

Изготовление сверхпроводников с общим диффузионным барьером несколько сложнее и включает в себя большее количество этапов. В данном случае формируется трубная многоволоконная заготовка, где каждое волокно из Nb в Cu оболочке содержит вставку из NbTi (искусственное легирование). Далее идут операции сборки элементов и вставки сердечника из Sn и холодной пластической деформации композиционных заготовок. Общий диффузионный Nb или Ta барьер вставляется на последней стадии

формирования многосубэлементной заготовки внутри Cu стабилизирующей оболочки.

Изготовление сверхпроводников с распределенным диффузионным барьером отличается наличием барьера вокруг каждого субэлемента. В данном случае диффузионный Nb или Ta барьер помещается в сборку на стадии формирования односубэлементной заготовки.

Особенностью данного метода является применение холодной пластической деформации на стадиях формирования субэлемента с сердечником из Sn и получения финального композита, что связано с низкой $T_{пл} Sn 230\text{ }^{\circ}C$. Композит становится монолитным за счет процессов холодного схватывания и сварки во время волочения. К чистоте и однородности исходных материалов предъявляются чрезвычайно высокие требования, так как наличие инородных включений, частиц хрупких фаз, нерекристаллизованных участков, заусенцев, являющихся концентраторами напряжений, приводят к высокой обрывности проводников.

2.2. Подготовка образцов для металлографического и фрактографического анализов

Структуру и состав фаз образцов в продольном поперечном сечении, до и после различных стадий РТО анализировали на поверхности шлифов и изломов.

Приготовление шлифов осуществлялось в несколько этапов:

- 1) горячая автоматическая запрессовка;
- 2) полуавтоматическая шлифовка с использованием воды;
- 3) ручная полировка с использованием суспензий.

На первом этапе образцы длиной около 15 мм закрепляли в специальном медном держателе с использованием проводящего скотча в качестве закрепителя.

Дальнейшее приготовление шлифов включает в себя многоэтапный последовательный процесс полуавтоматической шлифовки на установке

PresiMecatech 334 с подачей воды на шлифовальных бумагах с постепенным снижением абразивности: 150, 300, 800, 1200, 1800, 2400 и алмазных сукнах (54 мкм и 18 мкм). Скорость вращения 200 об/мин, время шлифовки на шаг 2-4 минуты, усилие 13-22 ньютонов.

Далее вручную на установке PresiMinitech 265 на полировальных ворсистых сукнах с использованием суспензий на основе SiC (9 мкм, 6 мкм, 3 мкм, 1 мкм) проводили промежуточные этапы полировки.

Для фрактографического анализа получали изломы образцов. Образцы помещали в специальное устройство (обратный пресс, Рисунок 56) и разрывали в азоте для получения плоского скола.

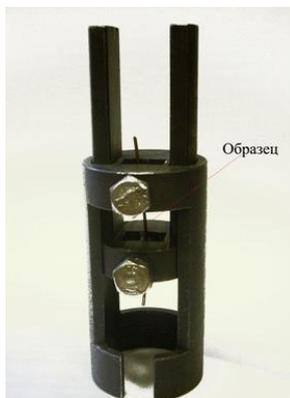


Рисунок 56 - Общий вид образца, помещенного в устройство обратного пресса

2.3. Оптическая микроскопия

Общий вид поперечного сечения образцов, а также его фрагментов получали на оптическом инвертированном микроскопе Leica DMi8A с использованием увеличительных объективов: x7, x100, x200, x500, x1000, x1500 и дополнительного множителя x1,5 (Рисунок 57).



Рисунок 57 – Общий вид оптического инвертированного микроскопа Leica DMi8A

2.4. Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующую электронную микроскопию с увеличением до 1280000х проводили с использованием следующего оборудования:

растровый электронный микроскоп *Carl Zeiss Nvision 40*;

растровый электронно-ионный микроскоп Helios Nanolab 600i с максимальной разрешающей способностью 0,8 нм при энергии 15 кВ;

растровый двухлучевой электронный микроскоп *Versa 3D FEI (Thermofisher)* с максимальной разрешающей способностью 0,8 нм при 30 кВ.

При получении изображений использовались детекторы вторичных и обратно рассеянных электронов в режиме высокого вакуума. Детекторы серии вторичных электронов SE использовали для получения изображения с высокой разрешающей способностью и глубиной резкости до 0,8 мм, что дает качественный топографический контраст. Детекторы обратно рассеянных электронов использовали для получения высококонтрастных изображений материалов в зависимости от атомного номера (чем больше атомный вес элемента, тем ярче выявляемая фаза). В работе использовались детекторы *ETD (SE)*, *CDEM (SE)*, *CBS (BSE)*.

Комплексный детектор вторичных и обратно рассеянных электронов Эвернхарта-Торнли *ETD (SE)* использовали для получения стереоскопического изображения топографии поверхности. Использовались такие вариации детекторов вторичных электронов, как внутрилинзовый детектор вторичных электронов *TLD (SE)*, *InLens (SED)* и *CDEM (SE)* - детектор ионной визуализации вторичными электронами. Многосегментный круговой детектор обратно рассеянных электронов *CBS (BSE)*, позволял получать высококонтрастные изображения материалов в зависимости от атомного номера.



а



б



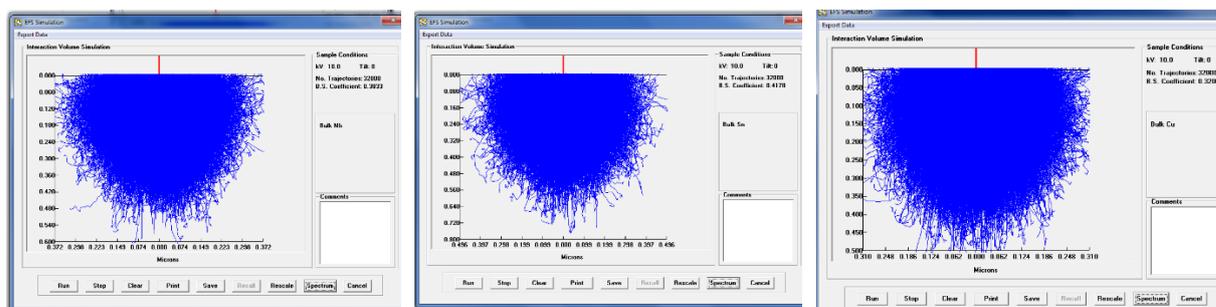
в

Рисунок 58 - Растровые электронные микроскопы, используемые в работе: а - *Carl Zeiss Nvision 40*, б – *Helios Nanolab 600i*, в - *Versa 3D FEI (Thermofisher)*

2.5. Микрорентгеноспектральный анализ

Качественное и количественное микрорентгеноспектральное исследование (далее МРС) проводили с помощью системы микроанализа *Oxford* с кремниевым детектором дрейфа *X-Max* у *Carl Zeiss Nvision 40*, а также *Versa 3DFEI (Thermofisher)*.

Для точного измерения состава в конкретной области предварительно определили форму и размер области взаимодействия электронного пучка с образцом. С помощью алгоритма Монте-Карло был смоделирован эффект случайного рассеивания электронов в диапазоне напряжений от 10 до 30 кВ при взаимодействии с образцами таких материалов, как Nb, Cu и Sn – основных составляющих элементов Nb_3Sn сверхпроводников (Рисунок 59). Объем взаимодействия с образцом был рассчитан исходя из достаточного сигнала и минимального объема взаимодействия. Минимальное наблюдаемое рассеивание отмечено при 10 кВ на Cu (0,62 мкм), а наибольшее при том же напряжении на Sn (0,992 мкм). С увеличением напряжения до 30 кВ эффект рассеивания возрастает в 7 раз. Таким образом, в качестве предпочтительного напряжения было выбрано значение в 10 кВ.



0,744 мкм 10 кВ

Nb

0,992 мкм 10 кВ

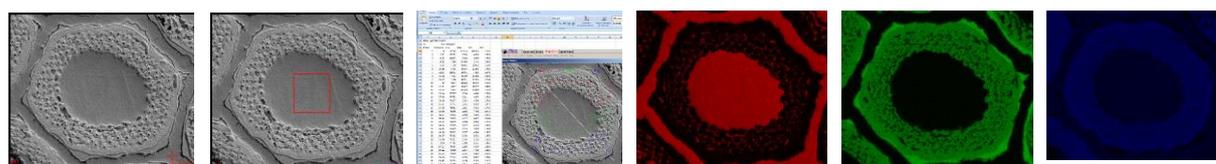
Sn

0,620 мкм 10 кВ

Cu

Рисунок 59 - Визуализация эффекта рассеивания электронного сигнала при напряжении в 10 кВ в зависимости от материала объекта исследования

С помощью энергодисперсионного анализа получали информацию по составу в атомных и массовых процентах в точках, областях, по линии, а также строили карты распределения по элементам различных структурных составляющих образцов Nb₃Sn после РТО (Рисунок 60).



а

б

в

г

д

е

Рисунок 60 - Различные виды ЭДС анализа: а - точечный анализ, б – анализ по области, в – по линии, г - карта распределения по Cu, г – Sn, д – Nb

2.6. Просвечивающая электронная микроскопия

Образцы для ПЭМ подготавливали в несколько этапов:

Подготовка образца провода длиной около 5 мм проводилась путем шлифовки в продольном направлении для визуализации сверхпроводящих волокон в матрице и формирования плоской гладкой поверхности (Рисунок 61 а,б), необходимой для обработки образца ионным пучком;

Размещение образца, для получения поперечного среза, используя *Helios Nanolab 600i* или *Versa 3D FEI*, выбор анализируемого участка;

Нанесение слоя Pt толщиной около 1,5 мкм на выбранный участок образца с помощью газовой инжекционной системы (ГИС). Этот слой необходим для предотвращения распыления материалов участка образца ионным пучком при вытравливании ламели;

Вытравливание канавки глубиной около 14 мкм с обеих сторон от защитного слоя Pt с помощью фокусированного ионного пучка ФИП (энергией 30 кВ и током 6.5 нА) (Рисунок 61 в);

Отсоединение ламели от провода посредством наклона столика с образцом на 45° относительно нормали к ионному пучку и протравливанием ионным пучком по периметру;

Отделение ламели от провода, перенос к медной сетке и приварка ламели с Cu сеткой иглой микроманипулятора Omniprobe 200 (США) с помощью ГИС;

Окончательное утонение ФИП с двух сторон в следующих режимах:

а) 30 кВ; 0,92 нА; б) 30 кВ; 0,28 нА; в) 5 кВ; 48 пА; г) 2 кВ; 28 пА.

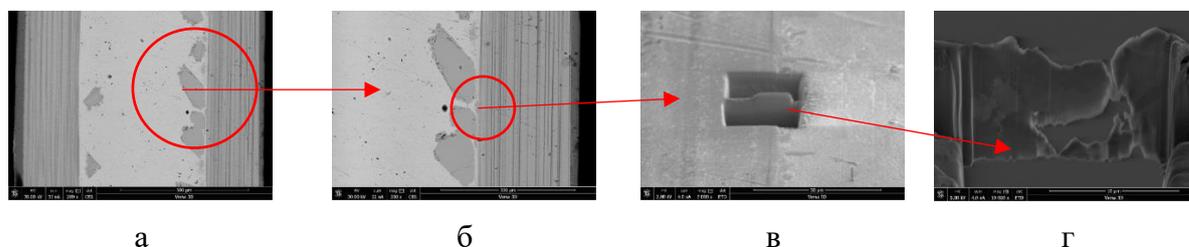


Рисунок 61– Этапы подготовки ламели образца: а) РЭМ изображение механически подготовленного шлифа сверхпроводника; б) увеличенное изображение; в) вытравленные ФИП канавки с исследуемым материалом; г) РЭМ изображение образца, готового к ПЭМ

Полученные ламели образцов Nb_3Sn сверхпроводников (Рисунок 61 г) исследовали в ПЭМ *TITAN 80-300*, снабженном корректором сферической абберации пробы, в режимах светлого поля и темного поля. В последнем случае использовали кольцевой детектор электронов, рассеянных на большие углы (высокоугловой кольцевой детектор темного поля - ВУКДТП) при сканировании образца. В таком режиме контраст определяется номером элемента – Z , светлые области соответствуют более тяжелым элементам. Ускоряющее напряжение в обоих режимах составляло 300 кВ. Для определения химического состава использовалась приставка для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа - *EDXS (EDAX, США)*.

ПЭМ - анализ, в сочетании с рентгеновским энергодисперсионным микроанализом, а также рентгеновской дифракцией, позволил выявить

морфологические особенности зеренной структуры, фазовый состав образцов, а также их кристаллографическое строение, благодаря разрешению вплоть до атомного и субангстремного уровня.

2.7. Обработка цифровых изображений. Расчеты зеренных структур и морфологических областей

Благодаря хрупкости Nb_3Sn фазы, исследование особенностей морфологии ее зеренной структуры было возможно методом фрактографии на плоском изломе. В работе проведен анализ типов зерен, а также количественный анализ доли каждой морфологической группы зерен, их размеров и статистическая обработка результатов. Для этого полученные изображения излома образцов обрабатывали в графическом редакторе (Рисунок 62) с применением случайных и взаимно перпендикулярных секущих. Были рассчитаны следующие параметры: средний размер зерна, распределение среднего размера зерна, а также коэффициент столбчатости.

Средний размер зерна d_m рассчитывали по формуле (12)

$$d_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{l_i}{m_i} \quad (12)$$

Где l_i – длина секущей, мкм; m_i – количество пересечений границ зерен секущей, ед. (не менее 10 пересечений); n – количество секущих, ед. (не менее 100).

Коэффициент столбчатости $K_{ст}$ определялся по формуле (13).

$$K_{ст} = \frac{d_{m1}}{d_{m2}} \quad (13)$$

где d_{m1} – средний размер зерна ряда 1 параллельных секущих, нм; d_{m2} – средний размер зерна ряда 2 параллельных секущих, нм, при том, что секущие рядов 1 и 2 взаимно перпендикулярны (рисунок 5 ж).

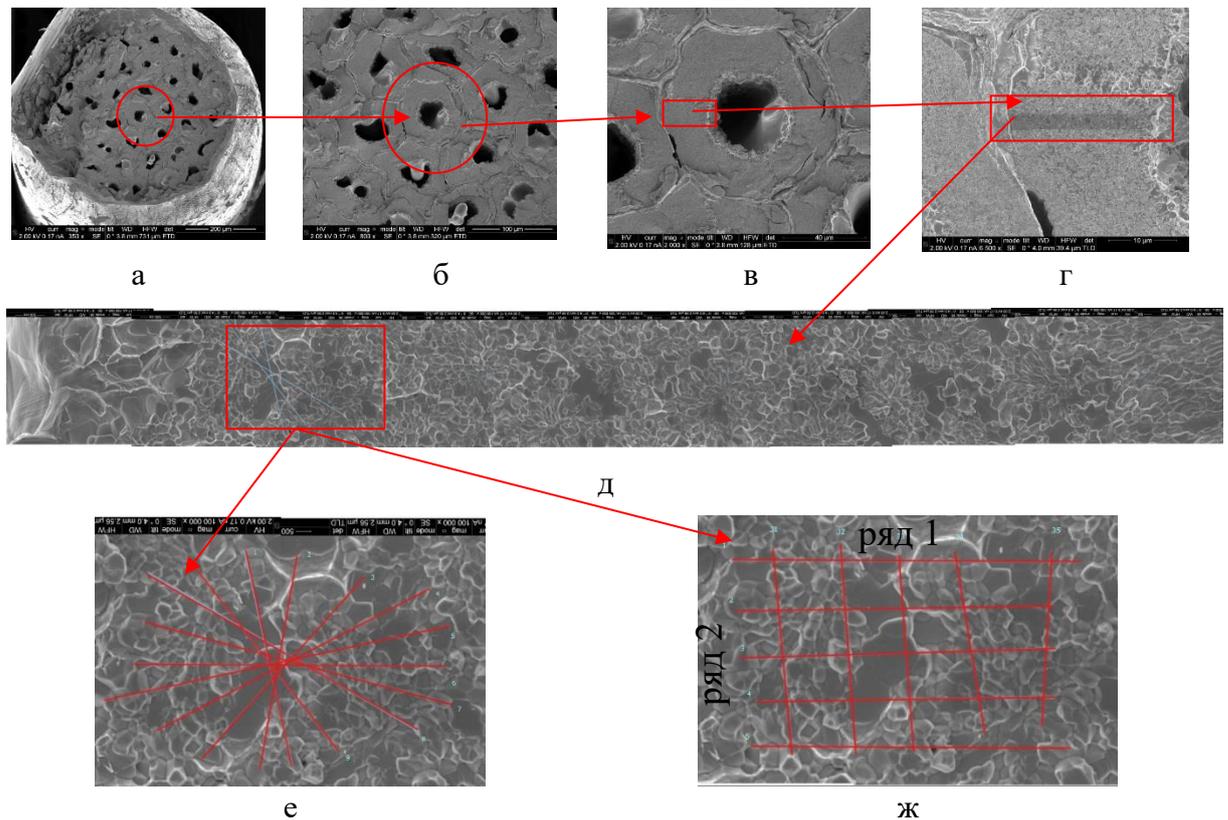


Рисунок 62– Поэтапное увеличение и фиксация изображения поперечного излома Nb_3Sn сверхпроводника: а) общий вид излома $\times 350$; б) увеличенная область центральных субэлементов $\times 800$; в) центральный субэлемент $\times 2000$; г) центральный субэлемент $\times 6500$; д) слой Nb_3Sn зерен $\times 100000$; е) случайные секущие $\times 100000$; ж) взаимно-перпендикулярные секущие $\times 100000$

2.8. Процесс подготовки образцов и проведение РТО

Образцы для измерений I_c предварительно подвергали РТО. Для этого отрезки длиной 1 м наматывали на катушки из сплава Ti-6Al-4V диаметром 32 и высотой 40 мм, со специальными канавками с шагом 3,2 мм и Cu кольцами (Рисунок 63 а, б).



Рисунок 63- Общий вид катушки (а) и комплекта образцов, подготовленных к РТО (б)

Термическое сжатие оправок из данного сплава в диапазоне температуры от 273 до 10 К составляет -0,152 %, что практически совпадает с термическим сжатием Nb_3Sn фазы (-0,15 %) и поэтому не вносит

дополнительных термических напряжений в сверхпроводящий слой. Поэтому этот материал катушек выбран для РТО при температурах до 700 °С и последующих низкотемпературных (до 4,2 К) измерений ВАХ.

Образцы для структурных исследований и измерения RRR длиной 100 мм отжигали на плоских стальных оправках. Таким образом, зеренная структура, получаемая на проводах после РТО, соответствует результатам электрофизических измерений I_c , J_c , RRR .

РТО осуществлялся в вакуумных электропечах типа СНВЛ и СНВЭ. Отклонения температуры в рабочей зоне (при 600-690 °С) не превышали ± 2 °С. Вакуум в объеме печи в процессе отжига находился на уровне $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., натекание не превышало 1 л*мкм/с. Во избежание вытекания олова концы образцов были сплюснены.

2.9. Измерение I_c , J_c , J_{layer}

Образцы на катушках после РТО монтировали на специальные измерительные зонды. Концы образцов припаивались к Си концевым кольцам с помощью припоя на основе Sn-5 масс. % Ag. Из 1 метра намотанного образца для измерения напряжения было доступно 0,5 м. Длина передачи тока составляла около 50 мм. Приложенное магнитное поле было направлено параллельно оси катушки. Воспроизводимость измерений находилась в пределах 1% по 4-м образцам.

Напряжение на сверхпроводнике измеряли с использованием четырехточечного зонда при температуре 4,2 К и постоянном приложенном поле 12 Тл с увеличением тока, получая вольт - амперную характеристику (ВАХ).

Программное обеспечение Labview использовалось для управления магнитом, источником тока и записью отклика напряжения через образец.

Критический ток I_c образца композиционного сверхпроводника определяли, исходя из результатов ВАХ, измеренной при заданном значении индукции магнитного поля и температуре жидкого гелия. Определение I_c

изготовленных Nb_3Sn стрендов проведено транспортным методом в соответствии со стандартом IEC 61788-2:2006 с использованием сверхпроводящего соленоида (максимальная индукция магнитного поля в центре соленоида 13 Тл), размещенного в гелиевом криостате, и стенда SR-SC-03 Sniper-ResearchesLtd, предназначенного для регистрации вольт-температурных характеристик (ВТХ) и ВАХ сверхпроводников. Запись ВАХ производили после размещения специального держателя образца в центре соленоида (расположенного в ванне жидкого гелия) и установки требуемого значения индукции магнитного поля (12 Тл) в соленоиде. Скорость ввода тока в образец составляла не более 3 А/с, что обеспечивало отвод Джоулева тепла на токовых контактах образца, и снижалась до 0,5 А/с вблизи сверхпроводящего перехода. Значения критического тока I_c определены по критерию продольной напряженности электрического поля $E_c = 10$ мкВ/м или 0,1 мкВ/см. Расстояние между потенциальными контактами на образце составляло 500 мм.

J_c получали путем деления I_c на расчетную площадь поперечного сечения сверхпроводника, исключая площадь S_i стабилизирующей оболочки.

Плотность критического тока на слой J_{layer} получали путем деления I_c на площадь поперечного сечения мелкозеренной области сверхпроводящей фазы образца, рассчитанной по результатам электронно – микроскопического анализа.

2.10. Измерение параметра RRR

Параметр RRR определяли, в соответствии со стандартом IEC61788-11 как отношение сопротивлений образца при комнатной и криогенной температуре (R_{273K}/R_{20K}). Сопротивление при комнатной температуре приводилось к температуре 273 К с учетом температурного коэффициента сопротивления $\alpha=0,0039$ °C⁻¹.

Электрическое сопротивление образца при криогенной температуре определяли после захлаживания температурной камеры измерительного зонда, снабженной датчиком температуры типа Cernox, в парах жидкого гелия и стабилизации температуры вблизи 20 К. Сопротивление образца определяли путем снятия напряжения на участке длиной примерно 50 мм при пропускании постоянного стабилизированного тока плотностью не более 1 А/мм². Общая погрешность определения параметра RRR составляла не более 2 %.

2.11. Статистическая обработка

Для оценки точности измерений проводили статистический анализ результатов измерений.

Определяли доверительный интервал для среднего арифметического значения измерений.

Доверительную вероятность выбирали $P=0,95$.

Среднее квадратичное отклонение рассчитывали по формуле(14):

$$S = \sqrt{\frac{\sum \Delta x_i^2}{n-1}}, \quad (14)$$

$x_i - i$ значение выборки;

n – количество измерений.

В свою очередь доверительный интервал рассчитывали по формуле(15):

$$\Delta x_{\text{сн}} = \frac{S \cdot t_{\text{сн}}}{\sqrt{n}} \quad (15)$$

S – стандартное отклонение;

$t_{\text{сн}}$ – коэффициент Стьюдента;

n – количество измерений.

Коэффициент Стьюдента является справочной величиной и определяется исходя из размера выборки для выбранной доверительной вероятности.

Глава 3. Исследуемые образцы и режимы РТО

3.1 Исследуемые образцы

Для исследования были получены образцы экспериментальных и опытно-промышленных партий сверхпроводников, изготовленные в АО «ВНИИНМ» и в АО ЧМЗ в период 2015-2017 гг методом ВИП в соответствии со схемами изготовления (Рисунок 55).

Образцы были отобраны от заднего по ходу волочения конца сверхпроводника после отрезки дефектной части на диаметрах (от 1,5 мм до 0,36 мм).

Общий вид поперечного сечения и основные конструкционные параметры исследуемых образцов представлены ниже (Рисунок 64, Рисунок 65).

Все конструкции сверхпроводников условно разделены на три типа.

Трубный вариант. Образец № 1-1 с упрощенной конструкцией, где каждый источник олова окружен трубным ниобиевым барьером.

Общий диффузионный барьер. 8 вариантов конструкций Nb_3Sn сверхпроводников с общим диффузионным барьером: Ta барьер в образцах 2-1; 2-2; 2-3; 2-4; 2-5; Nb – в образце 2-6; Ta барьер с внешним композиционным Cu-Nb упрочнением (№ 2-7); слои Nb и Ta барьеров (образец № 2-8). Количество субэлементов варьируется от 7 до 37. В центре каждого субэлемента расположен Sn источник, окруженный Nb волокнами в Cu матрице. Nb волокна, легированные Ti, разделены в каждом субэлементе на секторы несколькими Cu разделителями.

Распределенный барьер. Образцы третьего варианта отличаются от второго тем, что диффузионные барьеры размещены вокруг каждого субэлемента.

Представлено 11 вариантов модификации данного типа конструкции (№3), отличающихся количеством субэлементов (от 19 до 54), их расположением, соотношением (Nb: Sn: Cu), а также использованием

разделителей волоконной области и материалом разделителей. В этих конструкциях Nb-волокна также легированы Ti.

Расчетные характеристики исследуемых образцов приведены ниже (Таблица 7).

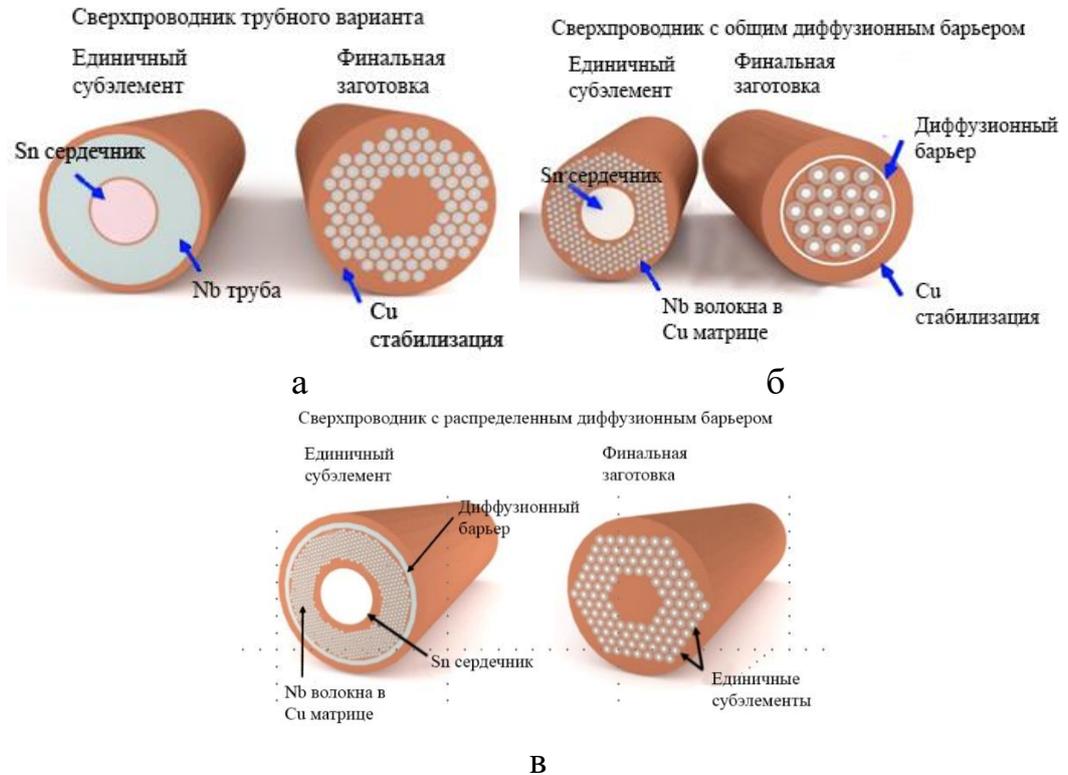
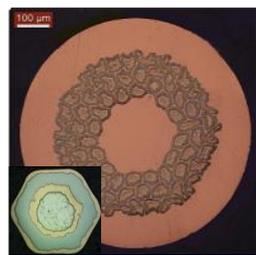
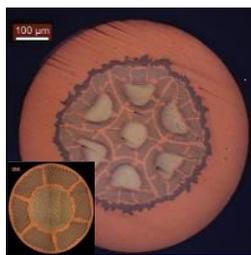


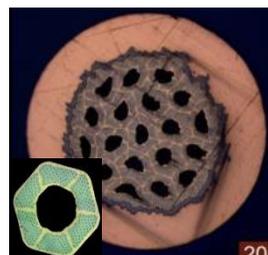
Рисунок 64 - Схематичное изображение составляющих компонентов композитов и соответствующих субэлементов трех типов: а – трубный вариант, б – вариант с общим диффузионным барьером, в - вариант с распределенным барьером



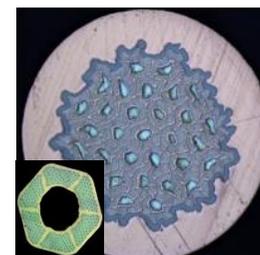
№1-1 (ВИП1-2)



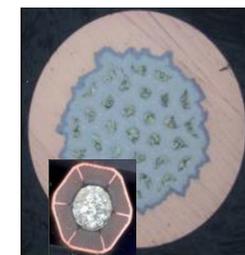
№2-1 (ВИП4-7)



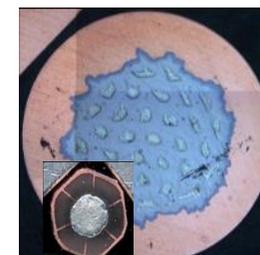
№2-2 (ВИП4-19)



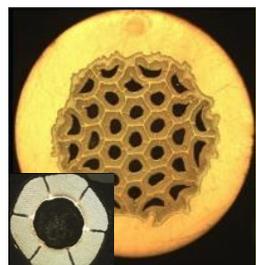
№2-3 (ВИП 4-31)



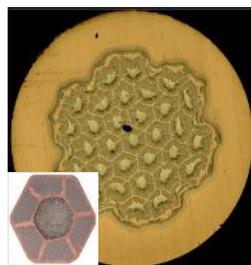
№2-4 (9-1-16)



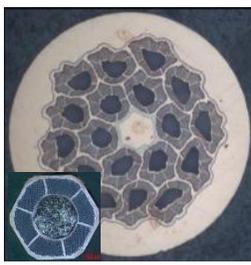
№2-5 (9-4-17)



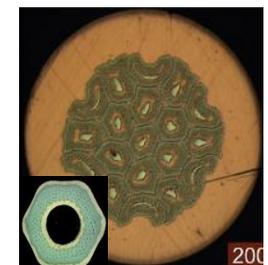
№2-6 (9В-3-17)



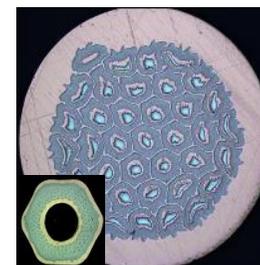
№2-7 (16-1-17)



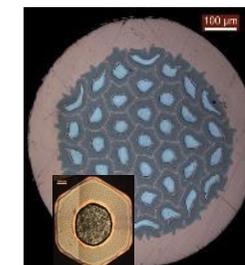
№2-8 (СНИ)



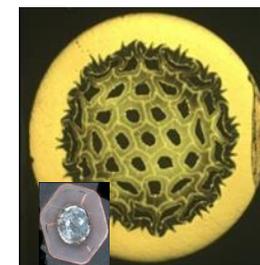
№3-1 (ВИП5-19)



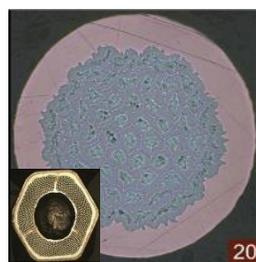
№3-2 (ВИП5-37)



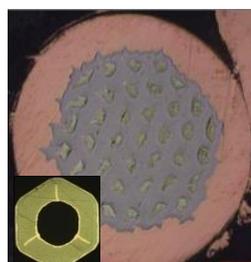
№3-3 (ВИП6-37)



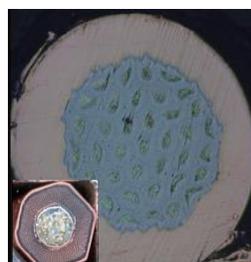
№3-4 (11-1-16)



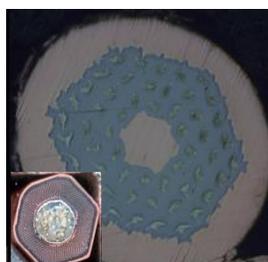
№3-5 (12-1-16)



№3-6 (11-2-17)



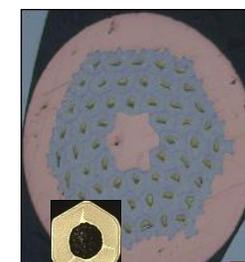
№3-7 (11-3-17)



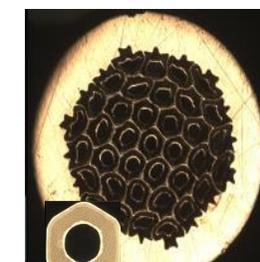
№3-8 (11-4-17)



№3-9 (13-1-16)



№3-10 (136-1-17)



№3-11 (11-10-17)

Рисунок 65 – Общий вид поперечного сечения образцов Nb_3Sn сверхпроводников различных конструкций, полученных методом ВИП

Таблица 7– Исходные характеристики исследуемых образцов

| № | Маркировка | Ø провода, мм | L (макс. получаемая длина), м (Ø, мм) | Кол-во субэлементов | Размер (S*) суб., мкм | Кол-во волокон в проводнике | Ø волокна, мкм | $\frac{Cu_{об}}{Nb_{об}}$ (LAR) | $\frac{Nb_{ат}}{Sn_{ат}}$ Без учета барьера | Доля балласта, % (без учета внешней Cu)*** |
|------|------------|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---|--|
| №1-1 | ВИП1-2 | 0,36 0,7 1,0 1,5 | 75 (0,7) | 66 | 25 50 70 110 | 66 | 25 50 70 110 | - | 3,6** | - |
| №2-1 | ВИП4-7 | 0,36 0,5 0,7 1,0 | 300 (0,7) | 7 | 76 108 135 217 | 2352 | 3 4,5 5,5 7,5 | 0,284 | 2,0 | 47 |
| №2-2 | ВИП4-19 | 0,36 0,5 0,7 1,0 1,5 | 120 (0,7) | 19 | 48 60 93 138 205 | 6308 | 2 2,5 3,8 5,5 8,5 | 0,284 | 2,0 | 47 |
| №2-3 | ВИП 4-31 | 0,36 0,5 0,7 1,0 | 280 (0,7) | 31 | 35 54 75 106 | 10292 | 1,4 2,0 3,0 4,5 | 0,284 | 2,0 | 47 |
| №2-4 | 9-1-16 | 0,7 | 6 (0,7) | 31 | 80 (75) | 50592 | 1,5 | 0,201 | 2,1 | 36 |
| №2-5 | 9-4-17 | 0,7 | 65 (0,7) | 31 | 80 (84) | 50592 | 1,5 | 0,175 | 2,8 | 35 |
| №2-6 | 9в-3-17 | 0,9 | 826 (1) | 31 | 90 | 41478 | 2,5 | 0,181 | 2,6 | 38 |
| №2-7 | 16-1-17 | 0,7 1 | 282 (1) | 31 | 70 100 (105) | 9300 | 4,5 | 0,217 | 3,7 | 46 |
| №2-8 | СНИ | 0,7 | | 18/19 | 105 | 25272 | 1,9 | 0,413 | 1,7 | 42 |

*Диаметр вписанной окружности шестигранного элемента

**В образце №1-1 соотношение $Nb_{ат}/Sn_{ат}$ определялось с учетом ниобиевого барьера

***объемная доля, 1/2 области барьера + вся область Cu матрицы по отношению к площади сверхпроводника без внешней стабилизации

| № | Маркировка | Ø провода, мм | L (макс. получаемая длина), м (Ø, мм) | Кол-во субэлементов | Размер (S*) суб, мкм | Кол-во волокон в проводнике | Ø волокна, мкм | $\frac{Cu_{об}}{Nb_{об}}$ (LAR) | $\frac{Nb_{ат}}{Sn_{ат}}$ (с учетом 1/2 барьера) | Доля балласта, % (без учета внешней Cu)* |
|-------|------------|----------------------------|---------------------------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------|--|--|
| №3-1 | ВИП5-19 | 0,36 0,5 0,7 1,0 | 65 (1) | 19 | 54 74 95 137 | 3420 | 1,9 2,7 3,8 5,4 | 0,29 | 3,4 | 41 |
| №3-2 | ВИП5-37 | 0,36 0,5 0,7 1,0 | 200 (1) | 37 | 42 56 76 113 | 6660 | 1,5 2,1 2,9 4,2 | 0,29 | 3,4 | 41 |
| №3-3 | ВИП6-37 | 0,36 0,5 0,7 | 60 (1) | 37 | 40 60 80 | 29082 | 0,9 1,2 1,7 | 0,16 | 2,2 | 24 |
| №3-4 | 11-1-16 | 0,7 | 27 (0,7) | 37 | 80 | 35409 | 1,4 | 0,25 | 2,4 | 29 |
| №3-5 | 12-1-16 | 0,7 | 75 (0,7) | 61 | 60 | 58377 | 1,2 | 0,25 | 1,7 | 25 |
| №3-6 | 11-2-17 | 0,36; 0,5; 0,7 | 29 (0,7) | 37 | 80 | 35409 | 0,8 1,1 1,5 | 0,25 | 1,9 | 26 |
| №3-7 | 11-3-17 | 0,7 | 408 (0,7) | 37 | 80 | 35409 | 1,3 | 0,3 | 2,0 | 27 |
| №3-8 | 11-4-17 | 0,7 | 293 (0,7) | 54/61 | 60 | 51678 | 1 | 0,3 | 2,3 | 25 |
| №3-9 | 13-1-16 | 0,7 | 21 (0,7) | 37 | 75 | 35409 | 1,3 | 0,25 | 2,2 | 23 |
| №3-10 | 136-1-17 | 0,7 | 17 (0,7) | 54/61 | 60 | 51678 | 1,2 | 0,246 | | |
| №3-11 | 11-10-17 | 0,7; 0,82; 0,9; 1 | 1312 (1) | 37 | 80; 90; 100; 110 | 35076 | 1,3 1,6 1,7 1,9 | 0,3 | 2,4 | 27 |

*объемная доля, 1/2 области барьера + вся область матричной Cu по отношению к площади сверхпроводника без внешней стабилизации

3.2 Разработка режимов РТО

Образцы, описанные в главах 4-7, были термообработаны по 6 режимам (Рисунок 66). Изучена структура и свойства образцов после различных режимов РТО с выдержкой на заключительной стадии от 25 до 100 часов. Применяли следующие обозначения режимов РТО: например, 7/25 – 7 режим, выдержка 25 часов при 665 °С, а 3/50 – 3 режим, выдержка 50 часов при 665 °С, а режим 3 – номинальная выдержка 100 часов при 665 °С.

В главе 8 для выявления механизма, динамики фазообразующих процессов, а также влияния промежуточных этапов были разработаны специальные экспериментальные режимы РТО (Рисунок 67).

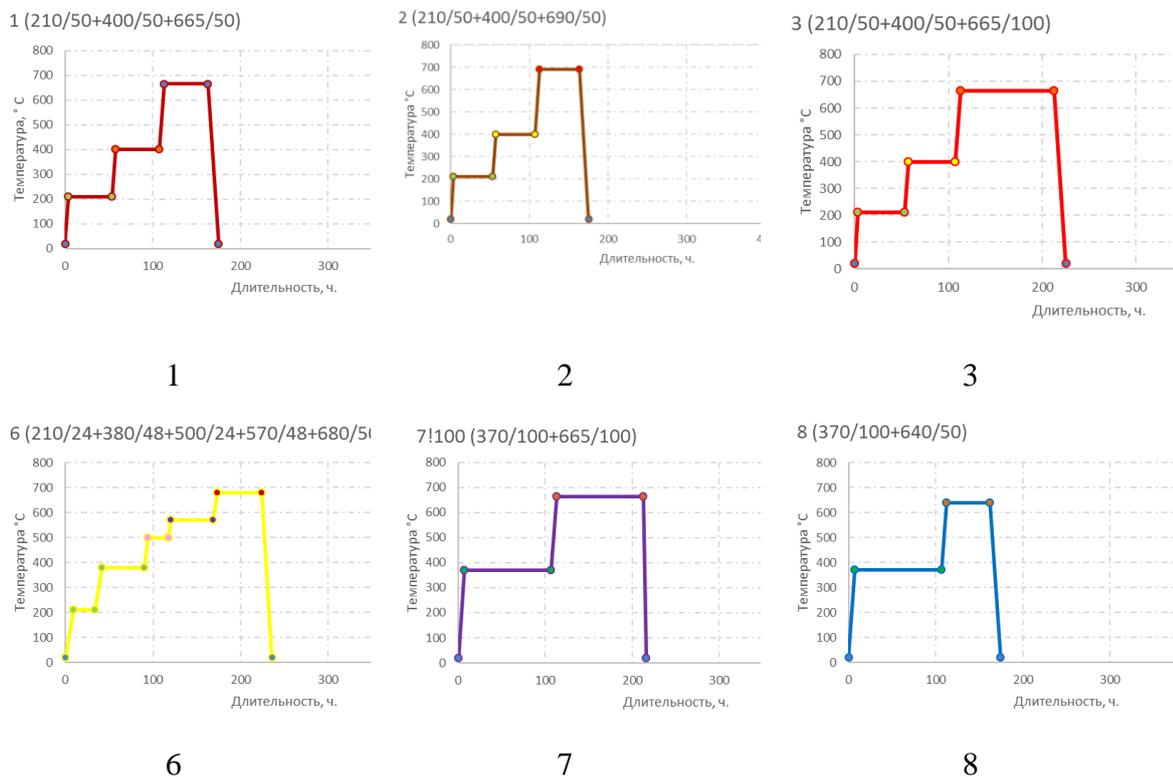
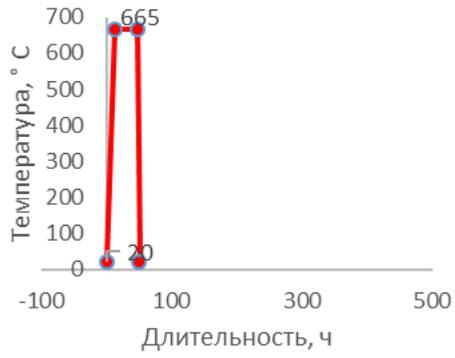
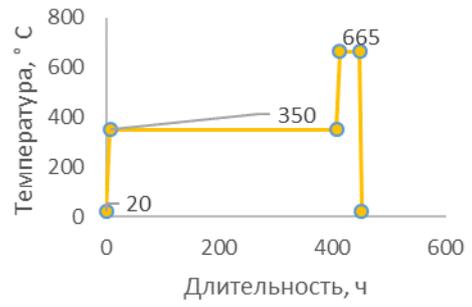


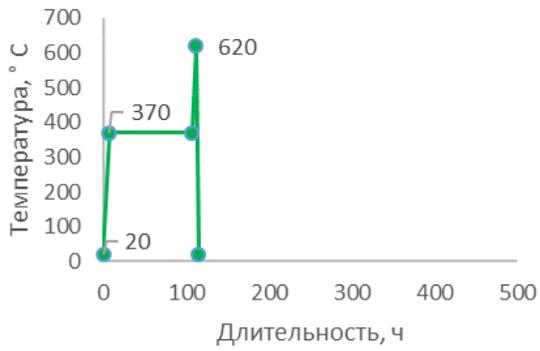
Рисунок 66 - Режимы РТО образцов ВИП сверхпроводников на основе Nb₃Sn



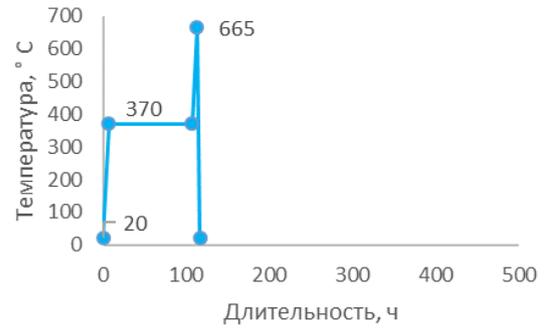
а) Э0



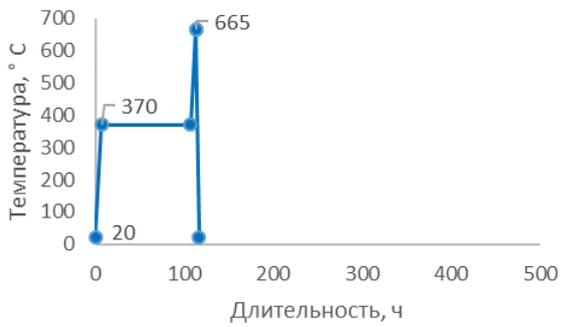
б) Э1



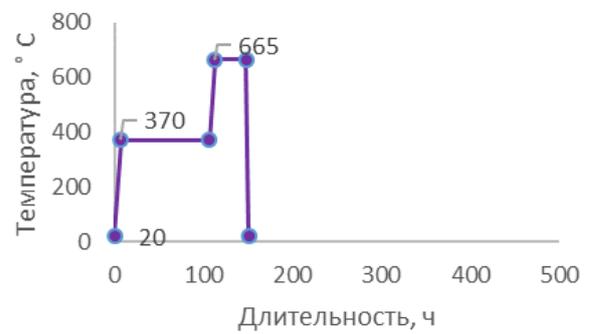
в) Э3



г) Э4



д) Э5



е) режим (№7/35)

Рисунок 67 – Графики режимов РТО исследуемых Nb₃Sn сверхпроводников

Глава 4. Особенности фазообразования в системе Nb-Sn-Cu при РТО образцов, полученных трубным методом

Трубный метод является наиболее простым и экономически выгодным вариантом изготовления Nb-Sn-Cu композитов с использованием источников Sn в виде прутков, помещенных в Nb трубные заготовки. Здесь Nb совмещает одновременно фазообразующую и барьерную функции (Рисунок 68).

На образцах №1-1 Ø 0,7 мм и 0,36 мм проведен качественный и количественный анализ структуры сверхпроводящей фазы и исследована ее зависимость от температуры РТО (режимы №1 и №2) и размеров составляющих элементов. Характерная геометрия поперечного сечения этого типа образцов до РТО представлена ниже (Рисунок 68).

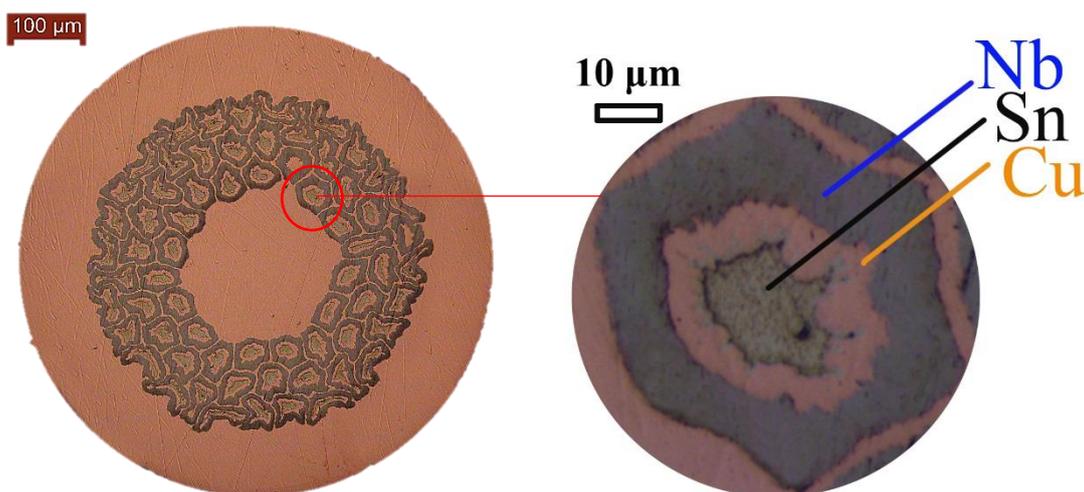


Рисунок 68–Характерный общий вид поперечного сечения образцов Nb-Sn-Cu, полученных трубным методом №1-1 (ВИП 1-2) Ø 0,7 мм и составляющего субэлемента до РТО

Влияние режима РТО. На образце №1-1 Ø 0,7 мм после РТО по режимам №1 и №2 на внутренней поверхности кольца каждого субэлемента было обнаружено образование двух слоев Nb-Sn фаз, отличающихся по цвету и структуре (Рисунок 69). Фрактографический и МРС - анализы показали, что внутренний слой фазы в области, ближайшей к источнику Sn, состоит из крупных (до 1-2 мкм) зерен Nb₃Sn с содержанием Sn~24-26 ат.% Sn; а внешний слой – из мелких (до 200 нм) зерен Nb₃Sn с содержанием Sn

~ 22 ат. % (Рисунок 70, Рисунок 71 а, б). Известно, что величина J_c в полях до 12 Тл связана с количеством образующейся фазы и плотностью границ зерен в ней. Было изучено влияние температуры РТО на количество полученной фазы, размер зерен, соотношение крупнозеренной и мелкозеренной фаз, уровень остаточного олова и состав фазы.

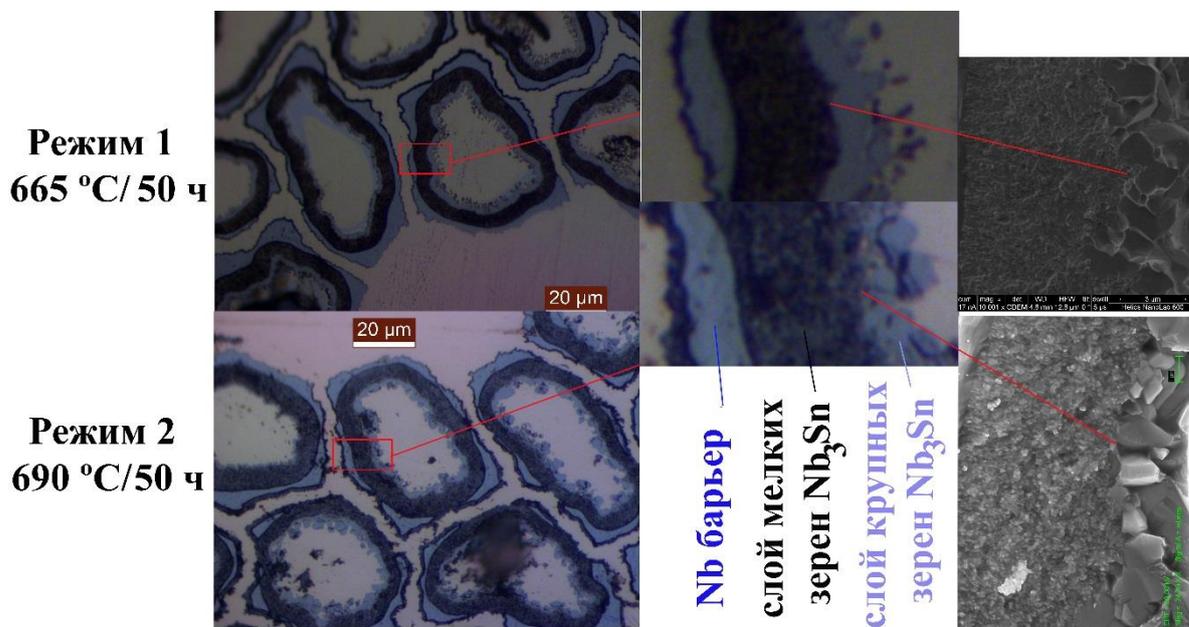


Рисунок 69 - Зеренная структура Nb_3Sn фазы образца №1-1Ø 0,7 мм после РТО по режимам №1, №2

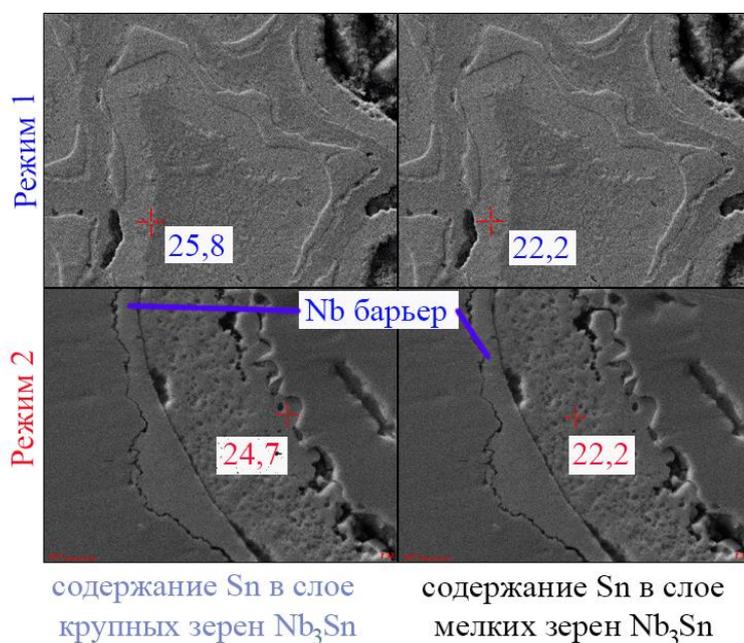


Рисунок 70 – Содержание Sn в области (ат. %) крупных и мелких зерен Nb_3Sn на образце №1-1 Ø 0,7 мм после режимов РТО №1 и №2

В результате количественного анализа полученной структуры было выявлено, что более высокая температура РТО (690 °C) позволяет увеличить

общее количество фазы (с 42 до 50 % от площади субэлемента) и снизить объемную долю крупных зерен (с 37 до 20 % от площади сверхпроводящей фазы) при увеличении среднего размера мелких зерен со 150 до 190 нм (Рисунок 71).

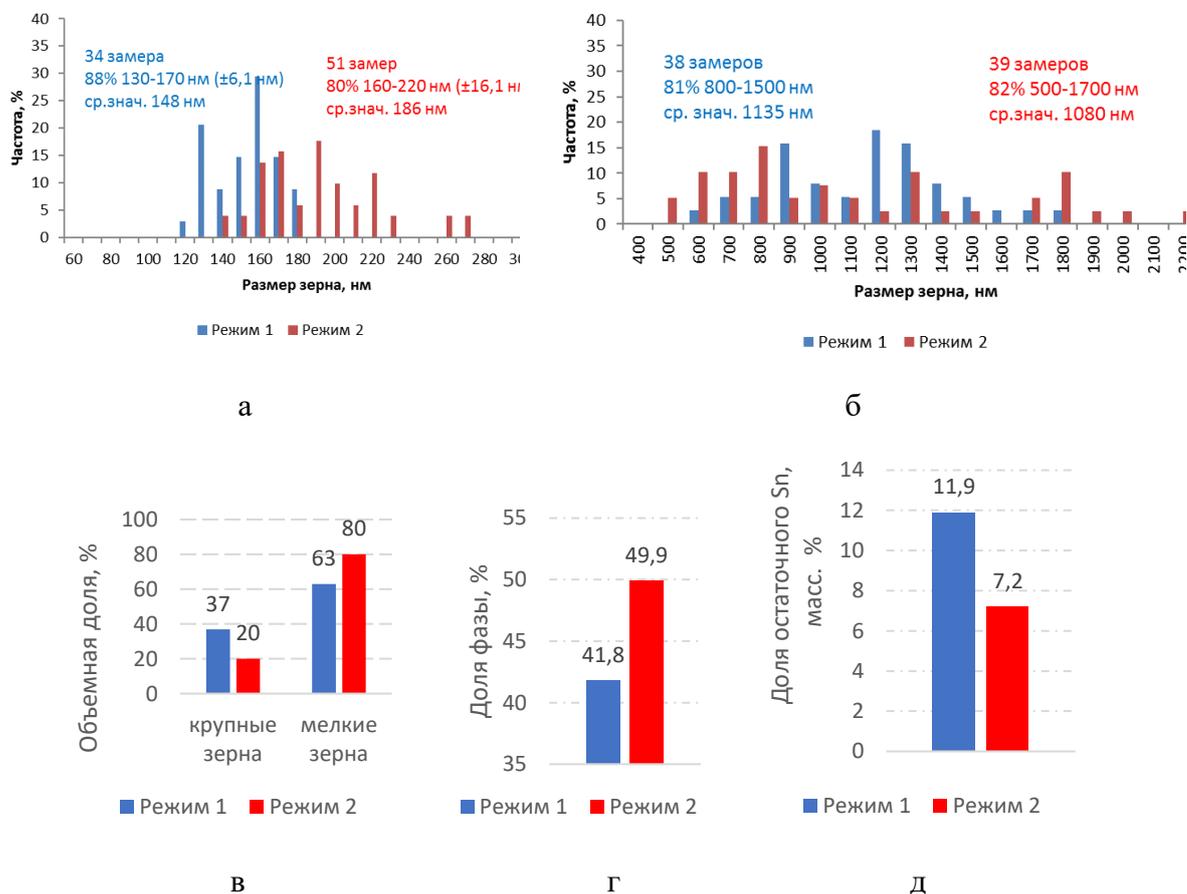


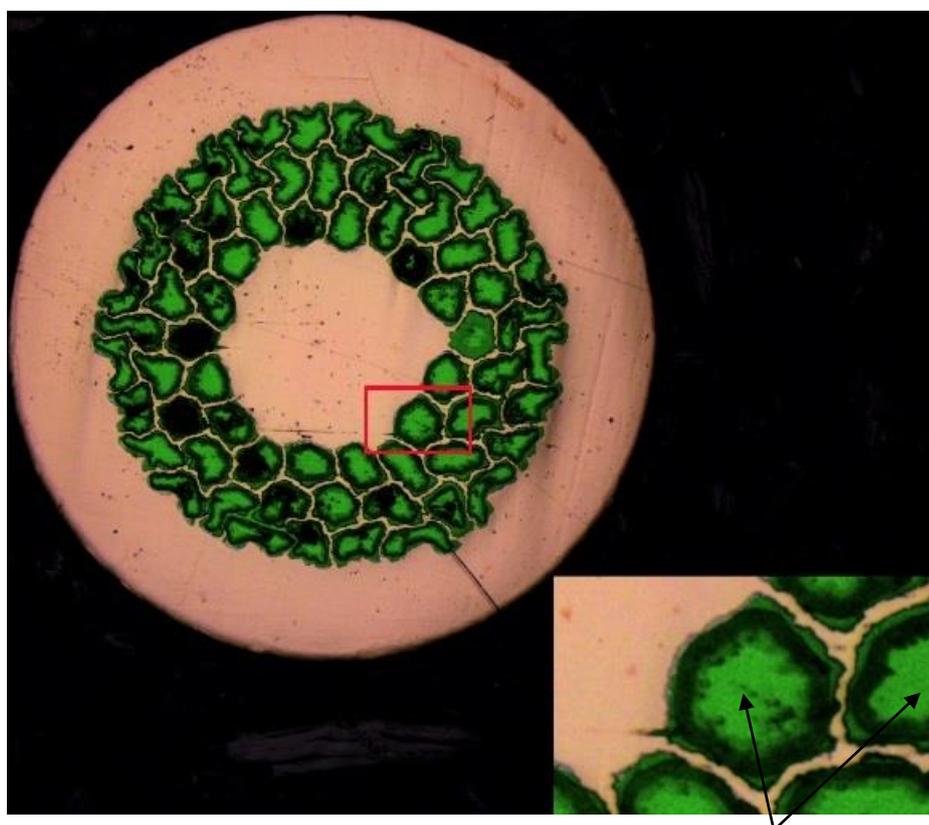
Рисунок 71 - Результаты количественного анализа зеренной структуры Nb_3Sn фазы образца №1-1Ø 0,7 мм после РТО №1 и №2: а – распределение равноосных мелкодисперсных зерен, б – распределение крупных зерен, в – объемная доля крупных и мелких зерен, г – доля сверхпроводящей фазы по отношению к площади субэлементов, д - содержание остаточного олова

Показано (Рисунок 71 г), что повышение температуры финальной стадии РТО с 665 до 690 °С существенно снижает величину остаточного Sn для образцов Ø 0,7 мм с 11,9 до 7,3 масс. %. В центре субэлементов этих образцов Ø 0,7 после РТО по режимам № 1 и № 2 не было выявлено каких-либо фаз кроме α -фазы (раствора Sn в Cu). Градиент концентрации Sn не превышал 0,9 масс. %.

Соотношение Nb к Sn в сверхпроводящей фазе является важной характеристикой, влияющей на T_c и B_{c2} , величины которых приближаются к

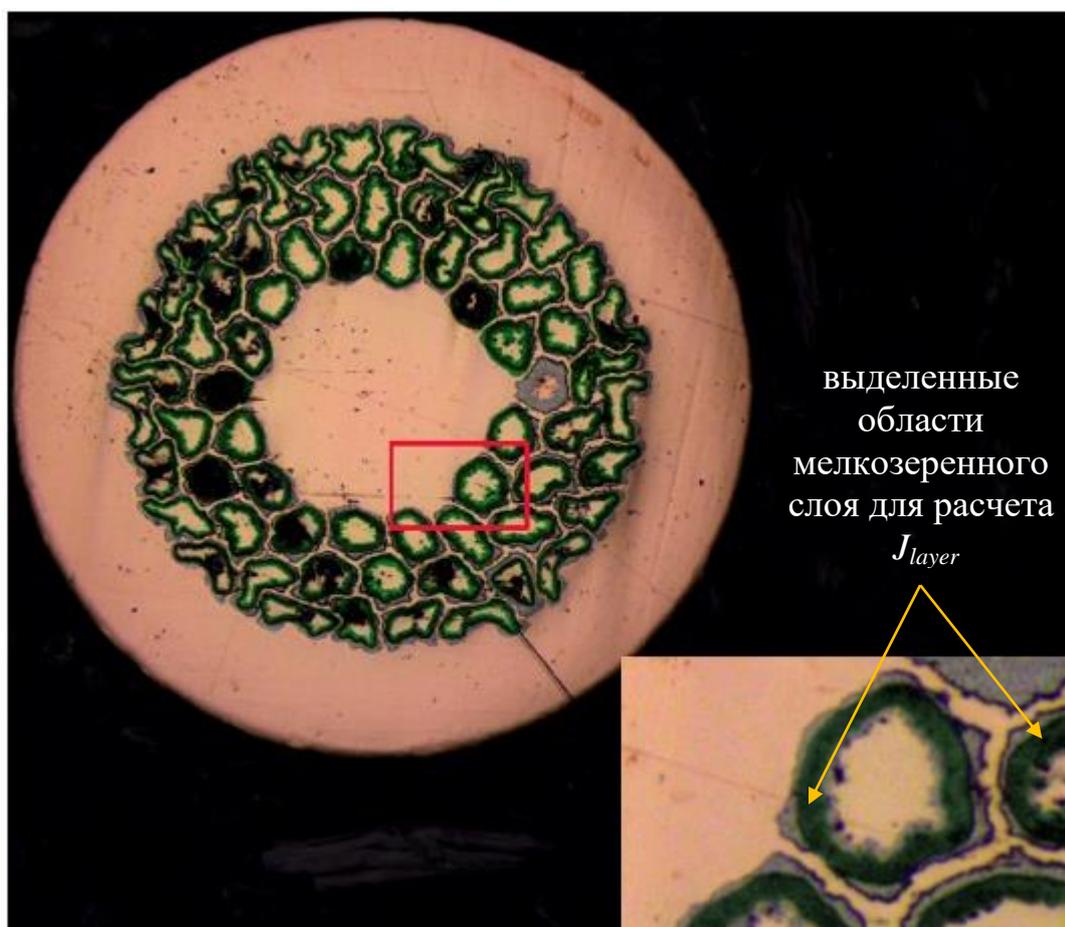
максимуму в интервале значений 75,5/24,5 - 75/25. На полученных образцах после РТО по режимам №1, №2 соотношение Nb/Sn (ат. %) в слое находилось соответственно на уровне 76,8/23,2 и 77,3/22,7. Таким образом, повышение температуры позволяет получить большее количество сверхпроводящей фазы со сниженным содержанием Sn.

Влияние режимов РТО на сверхпроводящие характеристики. Для анализа на образце 1-1 после режимов РТО 1 и 2 были определены следующие параметры: J_c , J_{layer} (12 Тл, 4,2 К) и параметр RRR. Общий вид сверхпроводника с выделенной областью субэлементов для расчета J_c и Nb₃Sn слоя для расчета J_{layer} представлен ниже (Рисунок 72).



а

выделенные области
субэлементов для расчета J_c



б

Рисунок 72 - Общий вид поперечного сечения Nb_3Sn сверхпроводника, изготовленного трубным методом, после РТО по режиму 2 с выделенной зеленым цветом областью субэлементов для расчета J_c (а) и Nb_3Sn слоев мелкозеренной области для расчета J_{layer} (б)

С ростом температуры отмечено повышение J_c на 13 % с 594 A/mm^2 до 669 A/mm^2 (12 Тл, 4,2 К) и при этом понижение на 34 % J_{layer} с 2242 до 1671 A/mm^2 (12 Тл, 4,2 К). Это показало, что повышение температуры РТО позволяет поднять J_c в большей степени за счет увеличения количества фазы, а не улучшения его качества. Кроме этого, был определен параметр RRR и установлено, что его величина не менялась в зависимости от режима РТО. Однако отмечено, что параметр RRR находился на низком уровне и составлял только 3-4 единицы. Это связано с наличием участков субэлементов, в которых произошла диффузия Sn в Cu стабилизацию из-за полной проработки Nb барьера и его преобразования в Nb_3Sn (Рисунок 73).

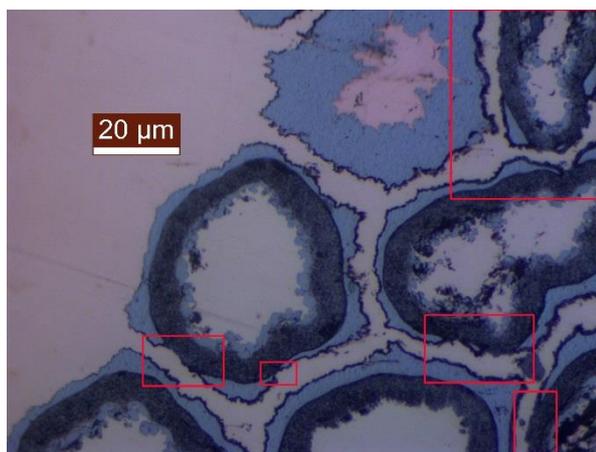


Рисунок 73 - Фрагмент поперечного сечения Nb_3Sn сверхпроводника, изготовленного трубным методом, после РТО с выделенными участками полного преобразования Nb барьера в Nb_3Sn слой

Влияние размерного фактора. Исследование микроструктуры и состава проводилось на образцах №1-1 0,7 мм и Ø 0,36 мм после РТО по режиму №1 (Рисунок 74). На образце Ø 0,36 мм размер субэлемента (25 мкм), толщина ниобиевых трубок (3,5 мкм) в 2 раза меньше, чем у образца Ø 0,7. В работе изучалось влияние уменьшения путей диффузии на изменение относительного количества сверхпроводящей фазы, ее морфологию и состав.

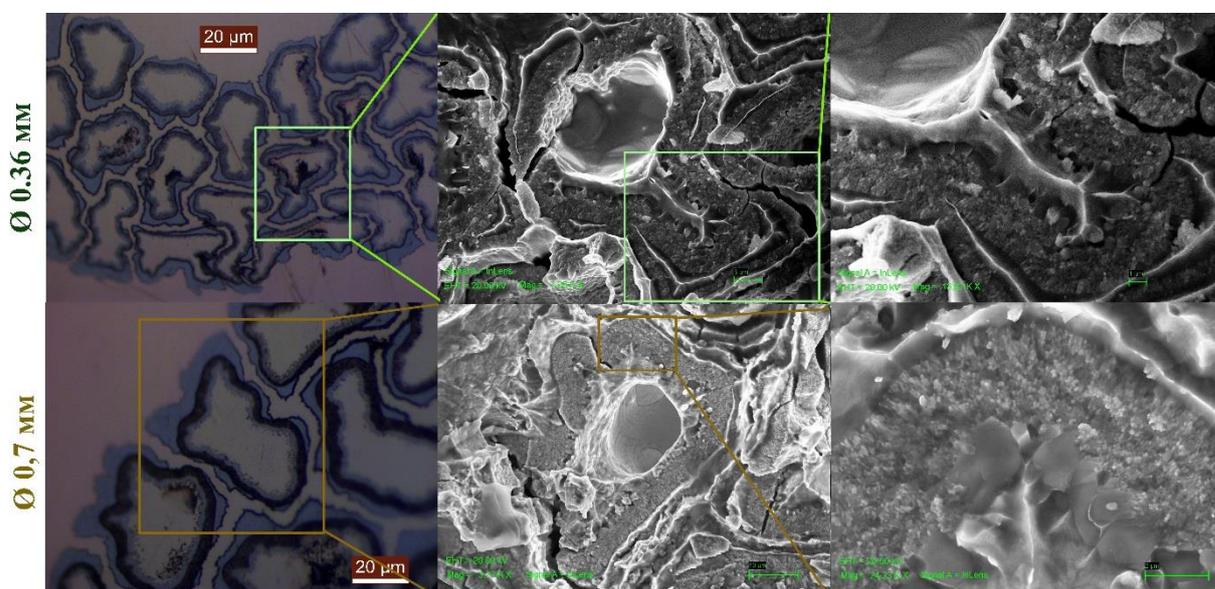


Рисунок 74 - Зернистая структура Nb_3Sn фазы образца №1-1 Ø 0,7 и Ø 0,36 мм после РТО по режиму №1

В результате количественного анализа полученной структуры было выявлено, что уменьшение размерных составляющих позволяет получить большее количество фазы (с 42 до 47 % от площади субэлемента) с меньшей

объемной долей крупных зерен Nb₃Sn (с 37 до 32 % от площади сверхпроводящей фазы), при этом средний размер мелких зерен Nb₃Sn находится на одном уровне (~ 150 нм) (Рисунок 75).

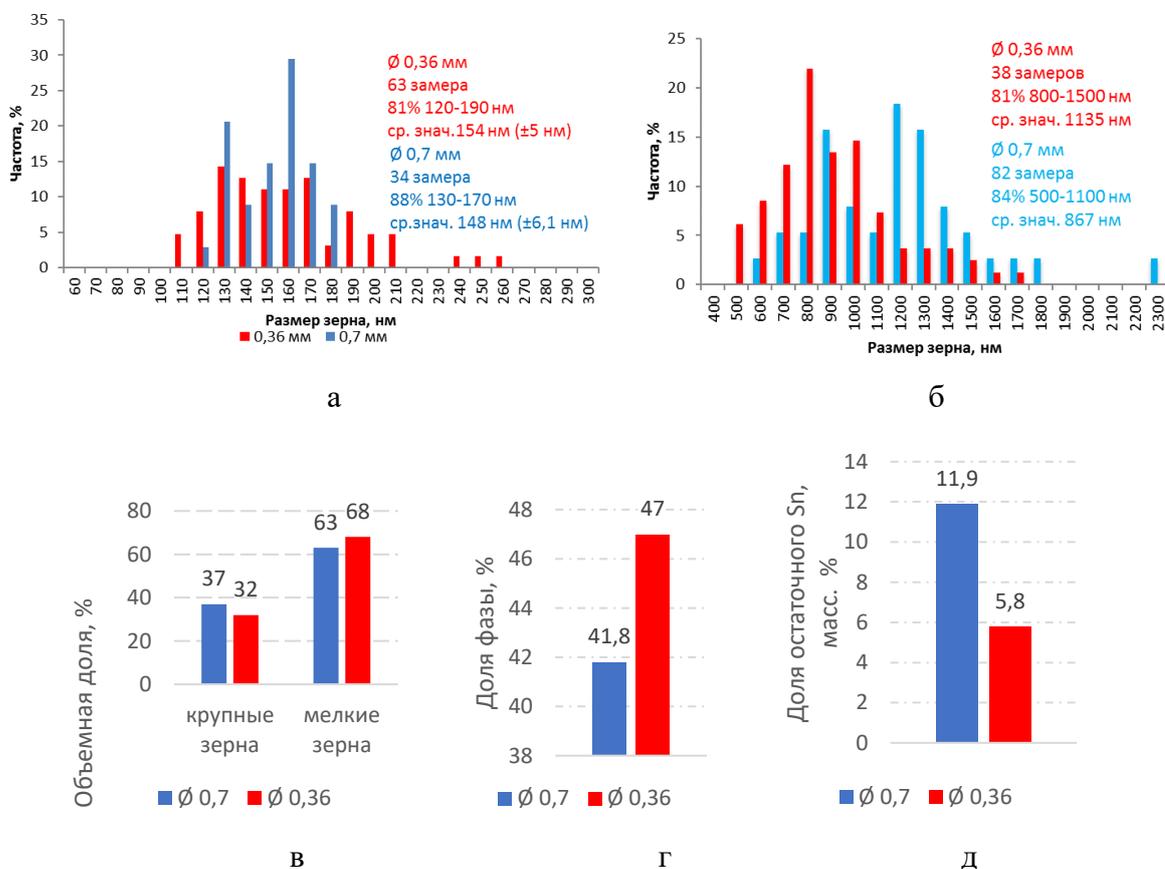


Рисунок 75 - Результаты количественного анализа зеренной структуры Nb₃Sn фазы образцов №1-1 Ø 0,7 мм и Ø 0,36 мм после РТО №1: а – распределение равноосных мелкодисперсных зерен, б – распределение крупных зерен, в – объемная доля крупных и мелких зерен, г – доля сверхпроводящей фазы по отношению к площади субэлементов, д -доля остаточного олова

В результате МРС - анализа было выявлено, что уменьшение размера субэлемента с 50 до 25 мкм в 2 раза снижает величину остаточного Sn с 11,9 до 5,8 масс. % (Рисунок 75 г).

На полученных образцах 1-1 Ø 0,7 мм и Ø 0,36 мм после РТО по режиму №1 соотношение Nb/Sn (ат. %) в слое находилось примерно на одном уровне (76,8/23,2 до 77,6/22,4).

В результате определения электрофизических характеристик было выявлено, что с уменьшением субэлемента J_c (12 Тл, 4,2 К) повышается на 19 % - с 594 А/мм² до 705 А/мм², J_{layer} (12 Тл, 4,2 К) – находится на одном

уровне $\sim 2206-2242 \text{ A/мм}^2$, а параметр RRR при этом уменьшается с 11 до 3 единиц.

Выводы к главе 4

Отмечено, что в образцах трубного варианта в области ниобиевой трубы, прилегающей к источнику олова, формируется Nb_3Sn слой, состоящий из двух зон с крупными и мелкими зёрнами.

Показано, что на Nb_3Sn сверхпроводниках, полученных трубным методом, повышение температуры последней стадии РТО с 665 до 690 °С увеличивает количество сверхпроводящей фазы на 8 %, на 17% снижает долю крупных зёрен в ней и снижает на 40 % содержание остаточного Sn, что приводит к повышению J_c (12 Тл, 4,2 К) на 13% с 594 A/мм^2 до 669 A/мм^2 .

Выявлено, что уменьшение размера субэлемента в 2 раза с 50 до 25 мкм на 5 % увеличивает количество фазы, на 5 % уменьшает долю крупных зёрен в ней и на 50 % снижает величину остаточного Sn, что и приводит к повышению J_c (12 Тл, 4,2 К) на 19 % с 594 A/мм^2 до 705 A/мм^2 .

Показана принципиальная возможность достижения J_c порядка 700 A/мм^2 в Nb_3Sn сверхпроводниках, получаемых трубным методом, при оптимизации размера субэлемента и режима РТО за счёт получения большего количества сверхпроводящей фазы с повышенной долей мелких зёрен. Отмечено, что при этом параметр RRR находится на низком уровне (3-11 единиц) и для его повышения рекомендована корректировка конструкции: увеличение толщины ниобиевого барьера на 30 %.

Глава 5. Особенности фазообразования в системе Nb-Sn-Cu при РТО образцов с общим диффузионным барьером

Конструкция Nb₃Sn сверхпроводников такого типа считается более предпочтительной с точки зрения стабилизации, поскольку общий барьер более надежно предотвращает диффузию Sn из центральной области в Cu оболочку. При этом барьер и Cu между субэлементами занимают значительную часть поперечного сечения, сокращая площадь сверхпроводящей фазы, и, являясь балластными, снижают J_c . Основной задачей при изучении образцов данной конструкции являлась оптимизация соотношений, размеров составляющих элементов и режимов РТО.

Были разработаны конструкции и технология изготовления экспериментальных партий с общим диффузионным барьером различных модификаций (2-1 ВИП4-7, 2-2 ВИП 4-19, 2-3 ВИП 4-31, 2-4 2-С4-9-1-16, 2-5 2-С4-9-4-17, 2-6 2-С4-9в-1-17, 2-7 2-С4-16-1-17, 2-8 СНИ). Геометрия поперечного сечения этих образцов до РТО представлена ниже (Рисунок 76). На образцах этих партий $\varnothing 0,36 \div 1,0$ мм были проведены исследования структуры, состава промежуточных фаз, а также морфологии зеренной структуры Nb₃Sn фазы и уровня остаточного Sn после различных режимов РТО. Перечень образцов представлен ниже (Таблица 8).

В образцах 2-1, 2-2, 2-3, 2-5, 2-6 в Nb волокнах, окруженных Cu оболочкой, имеются центральные вставки из сплава Nb – 50 масс. % Ti для искусственного легирования. В Nb волокнах образца 2-4, вместо одной центральной, используются распределенные по периферии вставки из NbTi сплава. В волоконной области субэлементов образцов 2-1 ÷ 2-6 расположены по 6 Cu разделителей. Количество субэлементов в финальных заготовках образцов 2-1 ÷ 2-6 варьируется от 7 до 31: 2-1 (7 субэлементов); 2-2 (19 субэлементов); 2-3, 2-4, 2,5, 2-6 (31 субэлемент).

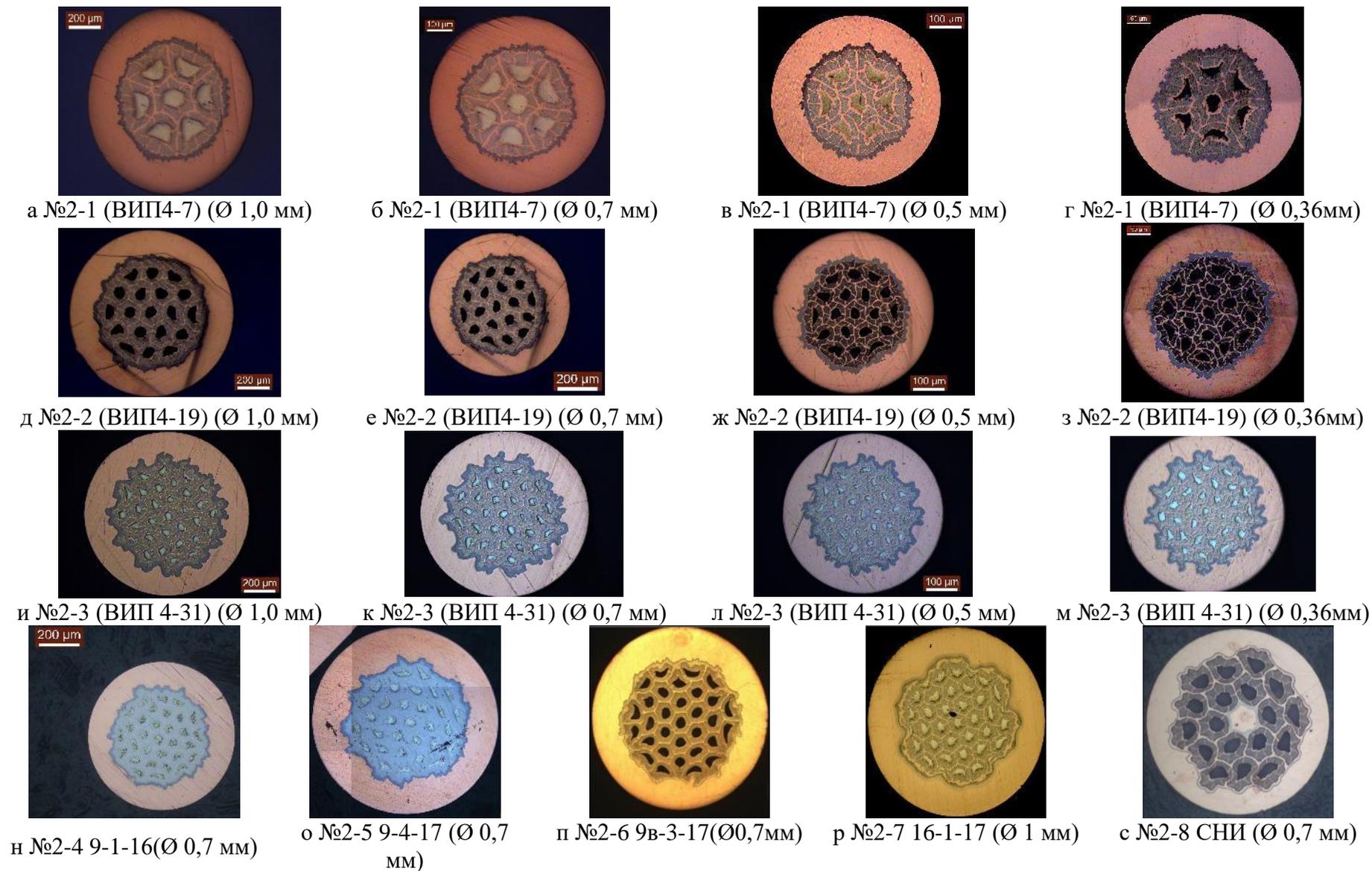


Рисунок 76–Структура поперечного сечения образцов с общим диффузионным барьером (Ø 0,36÷1 мм)

Таблица 8– Исходные данные исследуемых образцов с общим барьером

| № | Маркировка | Ø провода, мм | Кол-во суб. | S суб., мкм | Кол-во волокон | Ø волокна, мкм | $\frac{Cu_{об}}{Nb_{об}}$ | $\frac{Nb_{ат}}{Sn_{ат}}$ | Cu/Sn внутри суб., ат. % | Cu/Sn внутри барьера, ат. % | Доля балласта, %* | Толщина барьера | Материал барьера |
|------|--------------------------------|---------------|-------------|-------------|----------------|----------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------|---------------------------|
| №2-1 | ВИ П4- 7 | 0,36 | 7 | 76 | 235 | 3 | 0,28 4 | 2,0 | 1,9 | 1,91 | 47 | 10 | Та |
| | | 0,5 | | 108 | | 4,5 | | | | | | 14 | |
| | | 0,7 | | 135 | | 5,5 | | | | | | 20 | |
| | | 1,0 | | 217 | | 7,5 | | | | | | 29 | |
| №2-2 | ВИ П4- 19 | 0,36 | 19 | 48 | 630 | 2 | 0,28 4 | 2,0 | 1,9 | 1,91 | 47 | 10 | Та |
| | | 0,5 | | 60 | | 2,5 | | | | | | 14 | |
| | | 0,7 | | 93 | | 3,8 | | | | | | 20 | |
| | | 1,0 | | 138 | | 5,5 | | | | | | 29 | |
| №2-3 | ВИ П 4- 31 | 0,36 | 31 | 35 | 102 | 1,4 | 0,28 4 | 2,0 | 1,9 | 1,91 | 47 | 10 | Та |
| | | 0,5 | | 54 | | 2,0 | | | | | | 14 | |
| | | 0,7 | | 75 | | 3,0 | | | | | | 20 | |
| | | 1,0 | | 106 | | 4,5 | | | | | | 29 | |
| №2-4 | 9-1- 16 (9- 1- 17) | 0,7 | 31 | 80 | 505 | 1,5 | 0,20 1 | 2,1 | 1,3 | 1,27 | 36 | 8 | Та |
| | | | | (75) | | 92 | | | | | | | |
| №2-5 | 9-4- 17 | 0,7 | 31 | 80 (84) | 505 92 | 1,5 | 0,17 5 | 2,8 | 1,5 | 1,48 | 35 | 8 | Та |
| №2-6 | 9в- 3- 17 | 0,9 | 31 | 90 | 414 78 | 2,5 | 0,18 1 | 2,6 | 1,7 | 1,74 | 38 | 20 | Nb |
| №2-7 | 16- 1- 17 | 0,7 1 | 31 | 70 100 | 930 0 | 3 4,2 | 0,21 7 | 3,7 | 3,5 | 3,48 | 46 | 11 15 | Та+ Nb+ in- situ |
| №2-8 | СН И | 0,7 | 18/1 9 | 105 | 252 72 | 1,9 | 0,41 3 | 1,7 | 1,9 | 1,89 | 42 | 5 | Та +Nb |

* объемная доля суммарной площади диффузионного барьера и Си матрицы по отношению к площади сверхпроводника без внешней стабилизации

Образцы 2-1, 2-2, 2-3 имеют идентичное соотношение Cu/Sn/Nb, но разный размер субэлементов, а 2-3, 2-4, 2-5 на Ø 0,7 мм имеют разное соотношение Cu/Sn/Nb при одинаковом размере субэлементов (75-80 мкм).

Диффузионный барьер в образцах 2-1, 2-2, 2-3, 2-4, 2-5 изготовлен из Та. На образце 2-6 используется Nb барьер.

В образце 2-7 NbTi вставки расположены по периферии каждого волокна, а в финальной заготовке имеются 37 субэлементов (31

полноразмерных субэлементов и 6 субэлементов – вставок меньшего размера) с Cu разделителями в каждом субэлементе, в качестве барьера используется многослойный чехол, состоящий из Ta вставок, Nb трубы и внешнего упрочнителя «in situ» (Nb-Cu).

В конструкции образца 2-8 в конструкции используются волокна с двумя вариантами легирования NbTi вставками: с расположением в центре каждого волокна, а также с расположением по периферии в виде окружающей прослойки. Финальная заготовка состоит из 18 субэлементов с Cu/Mn разделителями в каждом. Cu стабилизация расположена не только снаружи, но и в центральной области. В качестве барьера используется два тонкостенных Nb чехла: один расположен снаружи и защищает внешнюю Cu оболочку от диффузии Sn в процессе РТО, другой расположен в центральной области, защищая внутреннюю Cu стабилизацию.

Исследовано влияние следующих конструкционных параметров, имеющих определяющее влияние на J_c : размерный фактор (величина субэлемента, волокна), доля балласта (композиционной Cu матрицы и барьера в сердечнике), а также соотношение фазообразующих компонентов (Nb/Sn).

Размер волокна в исследуемых образцах варьировался от 1,5 мкм (на образцах 2-4 и 2-5 Ø 0,7 мм с 50000 волокон) до 7,5 мкм (на образце 2-1 Ø 1 мм с 2000 волокон). Гистограмма распределения размера волокон по партиям представлена ниже (Рисунок 77 а).

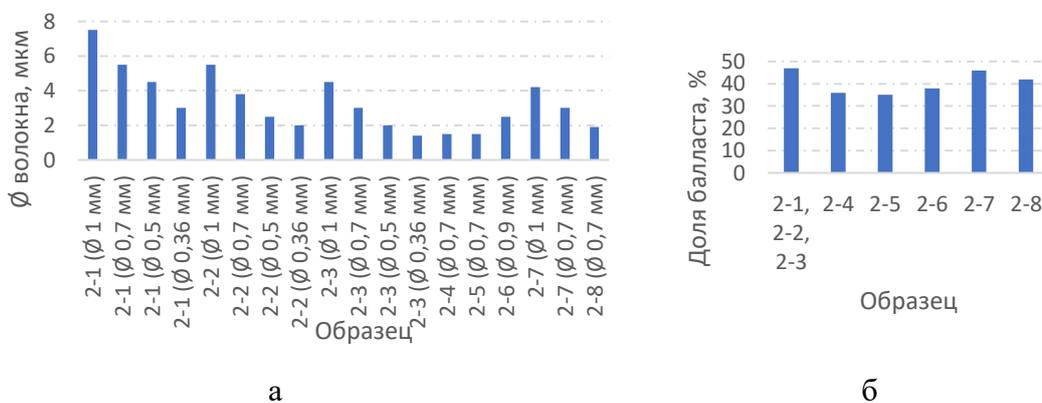


Рисунок 77 - Распределение размеров волокон (а), доли балласта (б) в образцах с общим диффузионным барьером

Доля балласта в исследуемых образцах варьировалась от 35 до 47 % (Рисунок 77 б). Наибольшая доля балласта составила 47 % на образцах 2-1, 2-2, 2-3, поскольку особенностью их конструкции была наибольшая доля Cu матрицы (соотношение Cu/Nb 0,28) и наибольшая толщина Ta барьера (20 мкм на Ø 0,7 мм), не участвующего в фазообразовании. Наименьшая доля балласта была на партии 2-5, которая составила 35 %, благодаря наименьшему количеству Cu матрицы (соотношение Cu/Nb 0,175) и наименьшей толщине Ta барьера (8 мкм на Ø 0,7 мм), по сравнению с остальными образцами.

Влияние доли балласта на J_c . После РТО образцов по режимам 3 и 7 были сопоставлены электрофизические характеристики образцов в зависимости от доли балласта. В результате анализа был определен уровень J_c с увеличением доли балласта: так, повышение доли балласта с 36 до 47% на образцах 2-4 и 2-3 соответственно, при одинаковом соотношении Nb/Sn (~2) после РТО 3 приводит к падению J_c с 1853 до 1645 А/мм² (4,2 К, 12 Тл). Также повышение доли балласта с 36 до 42 % на образцах 2-4 и 2-8, соответственно, при одинаковом соотношении Nb/Sn (~2) после РТО 7 приводит к падению J_c с 1997 до 1365 А/мм² (4,2 К, 12 Тл).

Влияние размера волокна на J_c . На образцах 2-1, 2-2, 2-3 с одинаковой конструкцией субэлементов, соотношением Nb/Sn (2) и долей балласта (47 %) было проведено исследование зависимости J_c от размера волокна после РТО по одинаковому режиму (Рисунок 78) (разброс J_c при одинаковом размере волокна и одной и той же РТО не превышал 2 %). Анализ результатов показал, что уменьшение размера волокна на образцах этих партий с 5,5 до 3 мкм приводит к значительному увеличению J_c с 1226 до 1541 А/мм² после РТО 7. Аналогично и после РТО 3 при уменьшении размера волокна с 3,8 до 3 мкм наблюдается увеличение J_c с 1473 до 1645 А/мм².

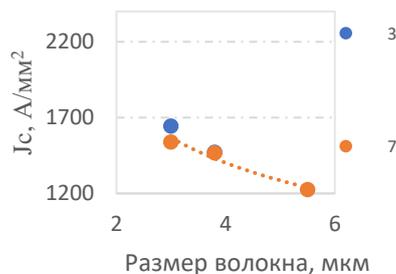


Рисунок 78 - Зависимости J_c в образцах с общим диффузионным барьером после РТО по режимам 3 и 7 от размера волокна

Параметр RRR и диаметр сверхпроводника. На образцах 2-1, 2-2, 2-3 после различных режимов отжига 1-6 отмечена общая тенденция снижения RRR с уменьшением диаметра сверхпроводника, так при уменьшении диаметра сверхпроводника с 1 до 0,36 мм величина RRR снизилась в 2,5 раза (Рисунок 79). Такая тенденция объясняется сходом внешней медной оболочки при волочении (и снижением Cu/nop Cu с уменьшением диаметра), а также утонением диффузионного барьера. Таким образом, для сохранения параметра RRR на высоком уровне (≥ 150) не рекомендуется уменьшение диаметра сверхпроводника ниже 0,5 мм.

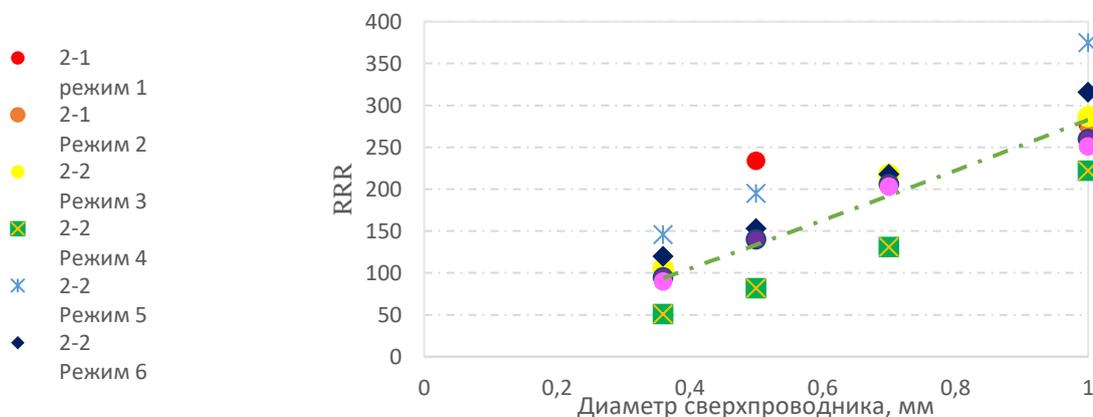
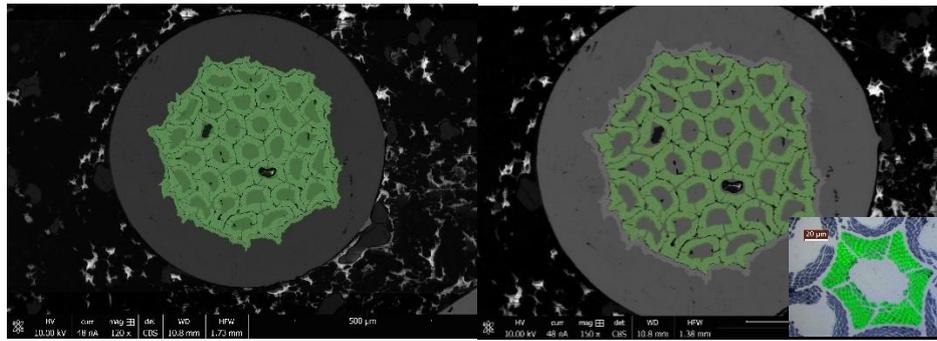


Рисунок 79 - Распределение параметра RRR сверхпроводников образцов 2-1, 2-2, 2-3 в зависимости от диаметра сверхпроводника

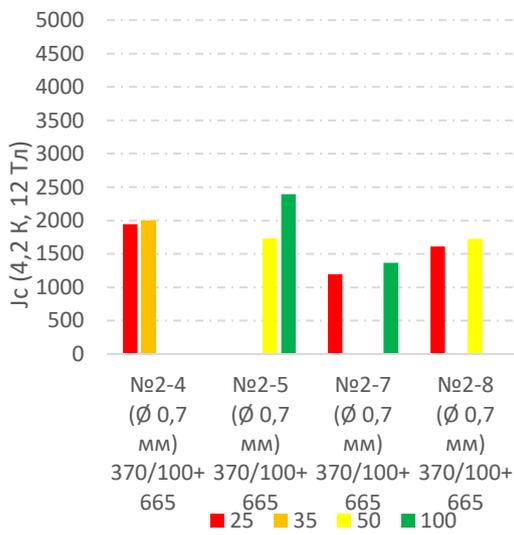
Кроме того, на образцах были сопоставлены полученные значения J_c , J_{layer} (выделенные области поперечного сечения сверхпроводника, использованные для расчетов приведены на рисунке 80 а, Рисунок 80 б), доли сформированной Nb_3Sn фазы по отношению к площади сверхпроводника без Cu стабилизации и RRR в зависимости от режимов РТО (Рисунок 81).



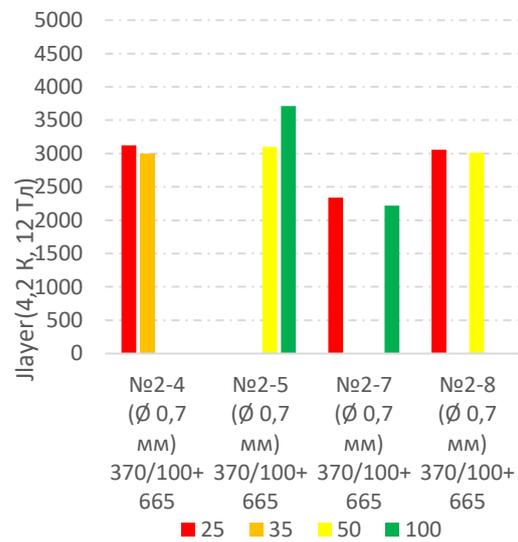
а

б

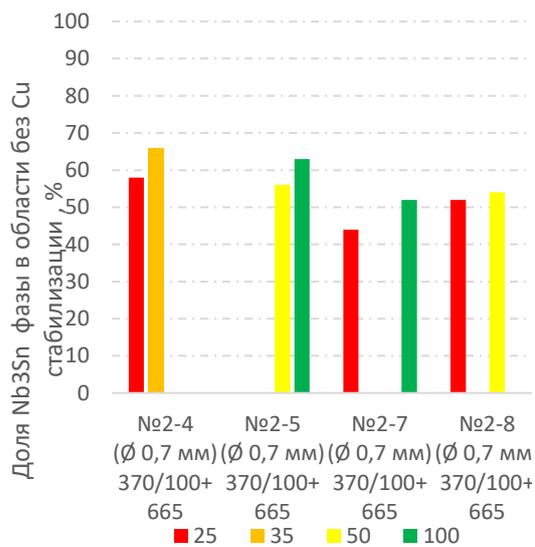
Рисунок 80 - Структура поперечного сечения Nb₃Sn сверхпроводника с общим диффузионным барьером после РТО с выделенной областью сердечника для расчета J_c (а) и площади сечения Nb₃Sn слоя для расчета J_{layer} (б)



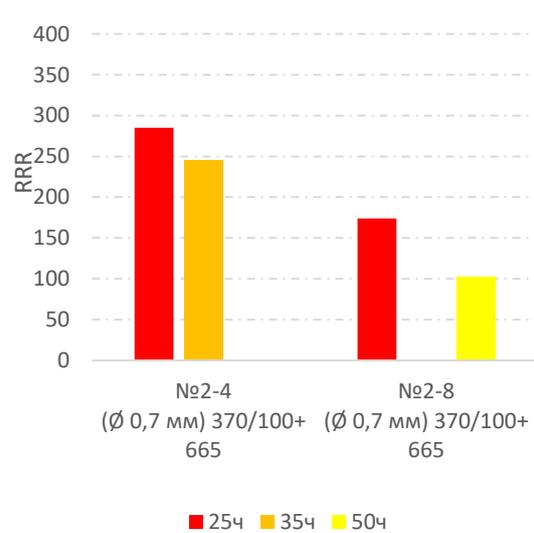
а



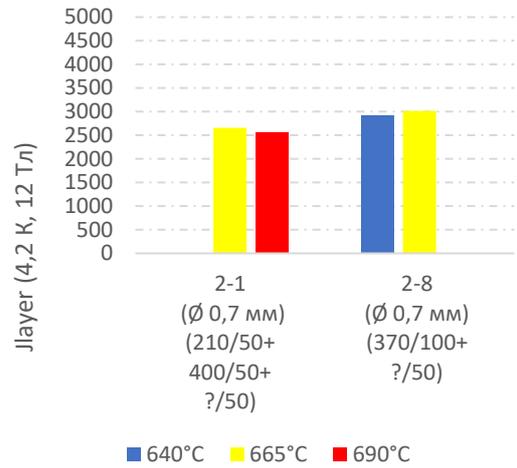
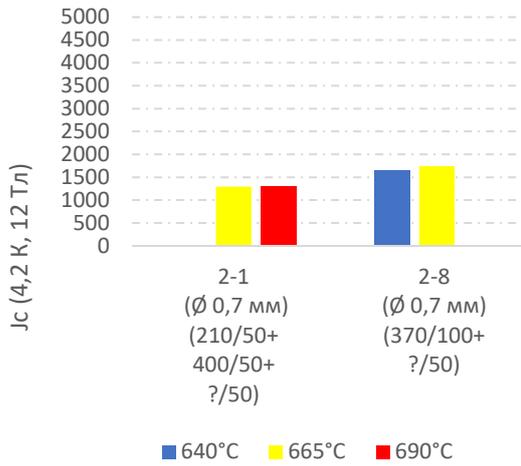
б



в

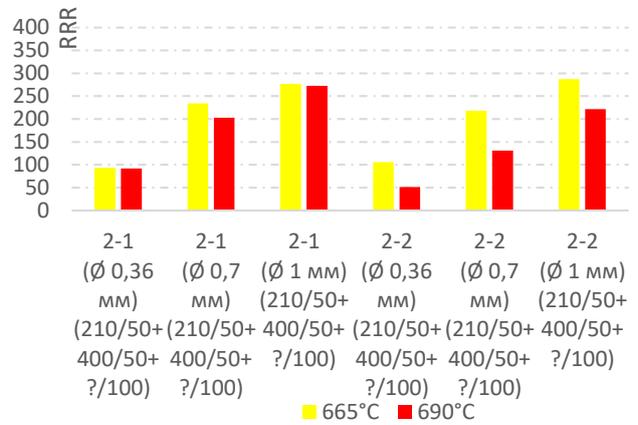
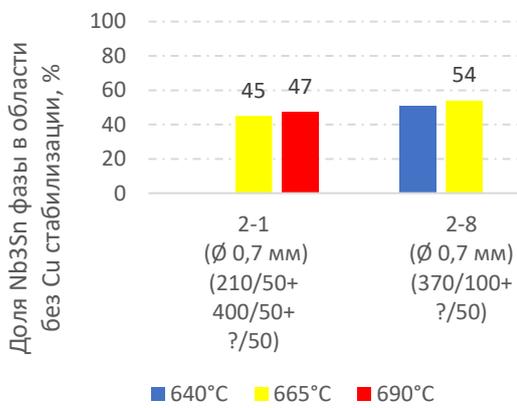


г



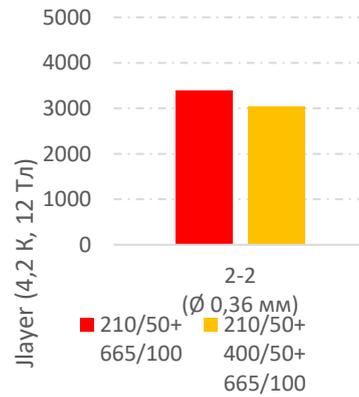
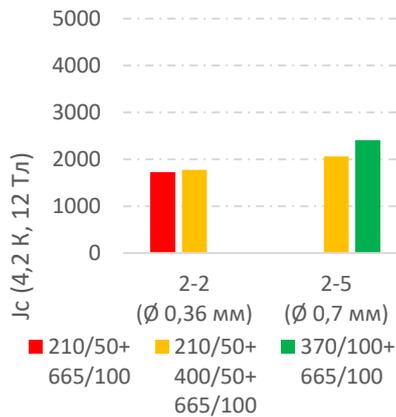
Д

е



Ж

з



И

К

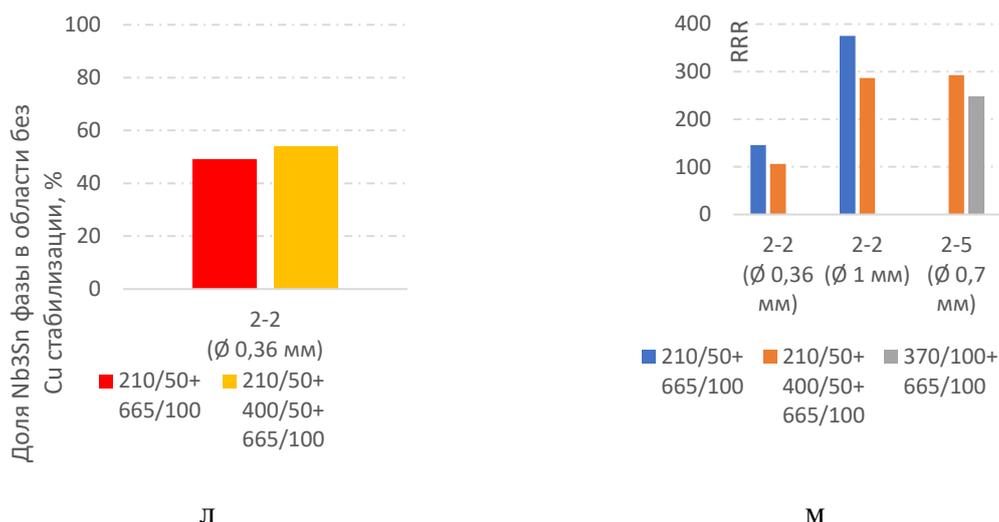


Рисунок 81 - Характеристики (J_c , J_{layer} , доля фазы, параметр RRR) образцов с общим диффузионным барьером при разных длительностях РТО (а, б, в, к), температурах последней стадии РТО (г, д, е, л), с разными промежуточными стадиями РТО (ж, з, и, м)

Как видно из анализа гистограмм, увеличение длительности и температуры РТО оказывают противоположное влияние на значения J_c и RRR . С увеличением длительности последней стадии РТО (на 10-75 часов) на образцах 2-4, 2-7, 2-8 (\varnothing 0,7 мм) J_c в зависимости от конструкции, в основном, возрастает на 3-14 %. (Рисунок 81 а) за счет увеличения количества получаемой Nb₃Sn фазы (на 2-8 %) (Рисунок 81 в). На образце № 2-5 J_c при увеличении длительности РТО на 50 часов возрастает еще сильнее (на 40 %), что связано не только с увеличением количества фазы (на 7 %), но и ее качества (Рисунок 81 б), о чем свидетельствует увеличение J_{layer} (с 3100 до 3700 А/мм²). Параметр RRR с увеличением длительности РТО на всех образцах заметно падает на 14-40 % (Рисунок 81 г).

Увеличение температуры последней стадии РТО с 640 до 690 °С оказывает незначительное влияние на J_c (на образцах 2-1, 2-8 наблюдается возрастание J_c до 6 %) (Рисунок 81 д), при этом параметр RRR падает на 13-50% (Рисунок 81 з).

Увеличение длительности и температуры на промежуточных этапах РТО положительно сказывается на J_c (на образцах 2-2, 2-5 наблюдается

возрастание J_c на 3-16 %) (Рисунок 81 и), но приводит к снижению RRR (на 15-27%) (Рисунок 81 м).

Таким образом, на повышение J_c в большей степени влияет увеличение длительности финишной стадии РТО, а на повышение RRR – снижение ее температуры.

Влияние режимов РТО и параметров конструкции на количество и качество Nb_3Sn фазы. Величина J_c Nb_3Sn сверхпроводников зависит от качества сверхпроводящей фазы: от размера, формы зерен и ее состава. Для изучения влияния режимов РТО и параметров конструкции образцов с общим диффузионным барьером на зеренную структуру и состав слоя Nb_3Sn был проведен количественный микроструктурный и МРС - анализы (Рисунок 82).

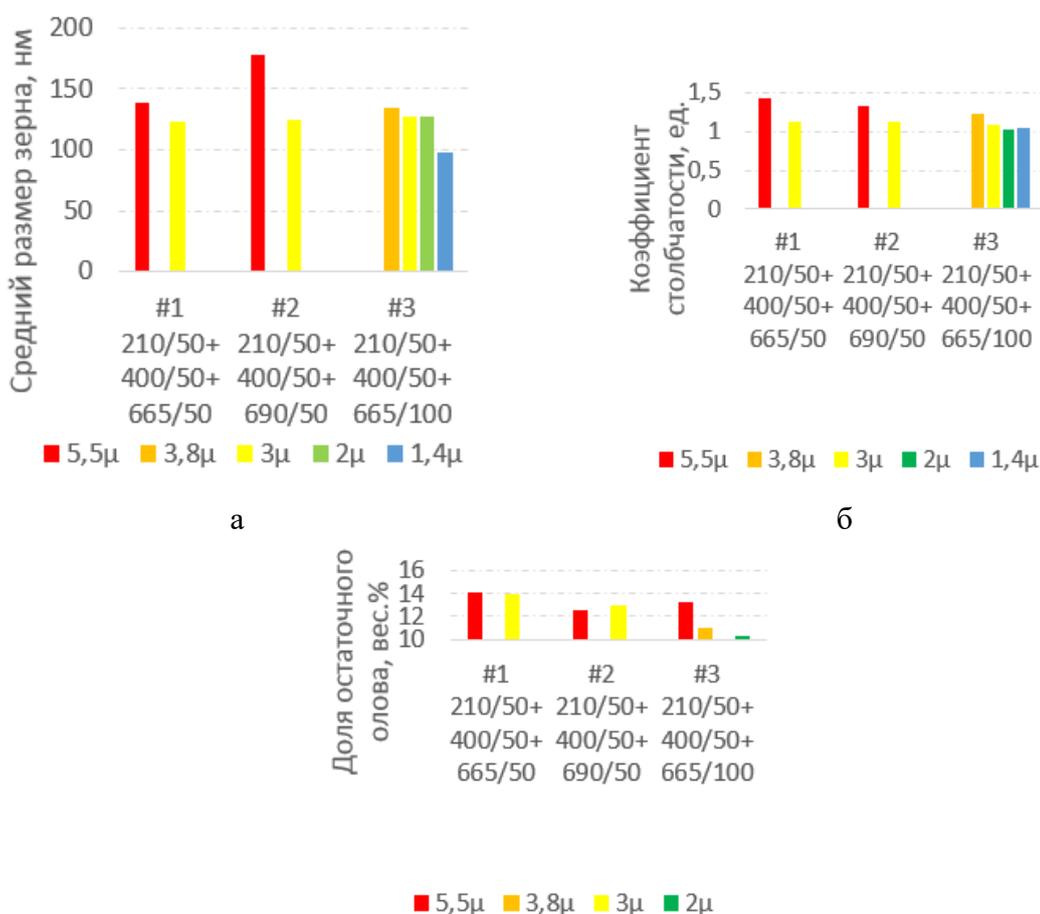


Рисунок 82 – Распределение параметров микроструктуры образцов 2-1, 2-2, 2-3, с общим диффузионным барьером в зависимости от режима РТО (1, 2, 3) и размера волокна (1,4 – 5,5 мкм): а – среднего размера зерна, б – коэффициента столбчатости, в – доли остаточного Sn

Установлено, что с уменьшением размера волокна для образцов 2-1, 2-2, 2-3 с 5,5 до 1,4 мкм после режима РТО 3 снижается средний размер зерна (с 135 до 98 нм) и коэффициент столбчатости (с 1,08 до 1,02). Увеличение температуры РТО с 665 до 690°C оказывает существенное влияние на морфологию зеренной структуры (увеличивает средний размер зерна со 140 до 180 нм и снижает коэффициент столбчатости с 1,4 до 1,3) образцов с крупными волокнами (~ 5,5 мкм) и практически не влияет на структуру (средний размер зерна 120-130 нм, коэффициент столбчатости ~ 1,1) образцов с малыми размерами волокон (менее 3 мкм) (Рисунок 82 а, б).

Установлено, что с уменьшением размера волокна для образцов 2-1, 2-2, 2-3 с 5,5 до 2 мкм после режима РТО 3 понижается доля остаточного олова (с 13 до 10 масс.%) (Рисунок 82 в).

Наибольшая J_c (2400 А/мм², 12 Тл, 4,2 К) была получена на образце 2-5, после РТО 7, что можно связать с совокупностью следующих факторов: уменьшенный размер волокна (1,5 мкм), уменьшенная доля балласта (35 %), отсутствие избытка Sn (атомное соотношение Nb/Sn 2,8) и длительная РТО. Правильность расчетного соотношения Nb/Sn подтверждается относительно низким содержанием остаточного Sn (4,5 масс. %). Средний размер зерна после этого режима РТО составил порядка 70,6 нм.

Полнота проработки волоконной зоны. На всех исследуемых образцах после различных режимов РТО проведен анализ полноты проработки зоны Nb волокон в Nb₃Sn фазу. Отсутствие областей остаточного Nb является показателем с одной стороны оптимальных размеров Nb волокон, межволоконных Cu прослоек и соотношения Cu/Nb, а с другой стороны оптимального сочетания температуры и длительности высокотемпературной стадии РТО.

На образцах 2-1 было показано, что при достаточно большом размере волокна ~7,5 мкм необходимы более длительные РТО при более высоких температурах для полного фазового превращения. Так, после РТО 1 наблюдаются зоны остаточного Nb, причем, в основном, в области краевых

и искаженных субэлементов. Только с увеличением выдержки до 100 ч все волокна полностью проработаны (Рисунок 83).

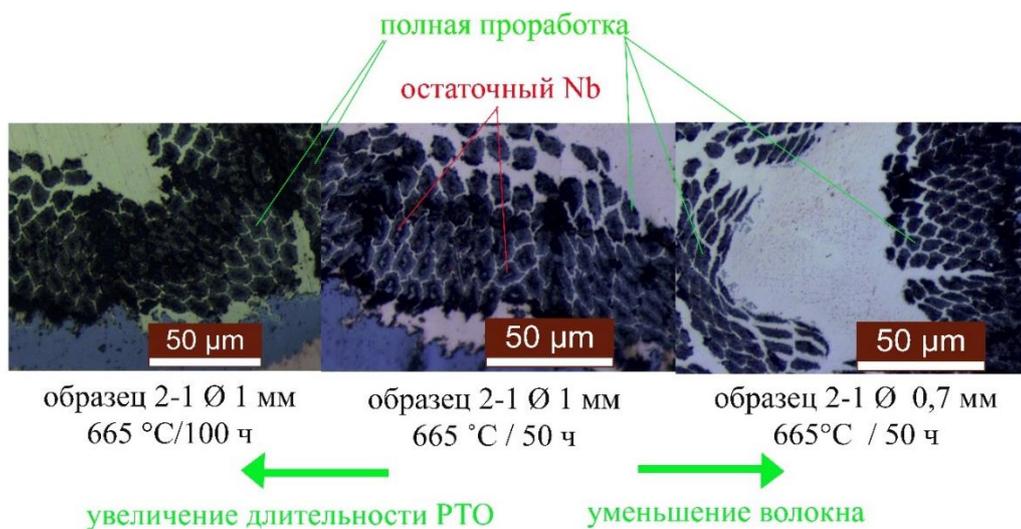


Рисунок 83 - Микроструктура Nb волокон в образце № 2-1

При уменьшении размера волокна до 5,5-3 мкм на образцах 2-1, 2-2, 2-3 даже после укороченных режимов 1 и 2 происходит полное преобразование Nb в Nb_3Sn (Рисунок 83).

Отмечено, что на образцах 2-4, 2-5, 2-6 с уменьшенным размером волокна 1,5-3 мкм после РТО наблюдаются зоны остаточного Nb в краевых искаженных субэлементах. Это связано с тем, что в этих образцах низкая доля межволоконной Cu. Для сравнения на образцах 2-3, 2-8, где после РТО Nb полностью преобразован в Nb_3Sn , отношение Cu/Nb составляет $\geq 0,284$, тогда как на 2-4, 2-5, 2-6 $\leq 0,2$. По-видимому, узкие Cu прослойки в случае искажений формы субэлементов локально схлопываются, затрудняя проработку волоконной зоны (Рисунок 84).

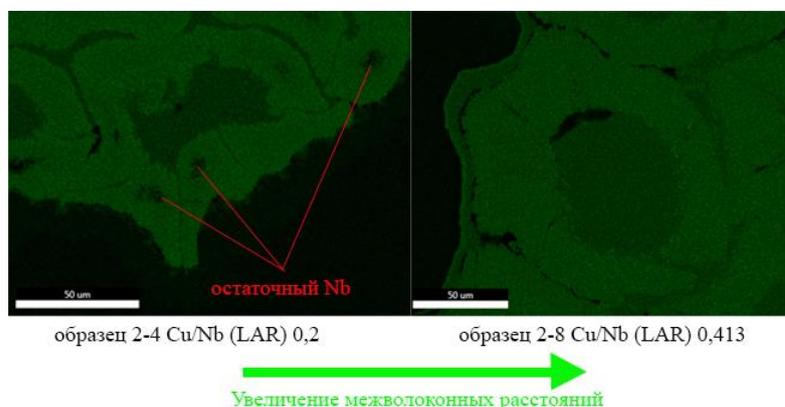


Рисунок 84 - Микроструктура Nb волокон в образцах № 2-4 и 2-8 \varnothing 0,7 мм после РТО $665^\circ\text{C}/25$ ч

Соотношение Nb/Sn. На образцах 2-3 и 2-7 Ø 0,7 мм с разным расчетным атомным соотношением Nb/Sn от 2 до 3,7 единиц после РТО 665°C/ 100 ч был проведен МРС - анализ состава сверхпроводящей фазы и содержания остаточного Sn (Таблица 9). При этом доля медной составляющей и диффузионного барьера (доля балласта) в этих образцах находилась на одном уровне и составляла 46-47 %, а размер волокна составлял – 3 мкм.

Таблица 9 - Соотношение Nb/Sn (ат. %) в сверхпроводящем слое и содержание остаточного Sn в образцах 2-3, 2-5, 2-7 Ø 0,7 мм после РТО 665°C/ 100 ч

| Образец | Расчетное атомное соотношение Nb/Sn | Содержание остаточного Sn, мас. % | Атомное соотношение Nb/Sn _в Nb ₃ Sn фазе | J_c , А/мм ² | J_{layer} , А/мм ² |
|---------|-------------------------------------|-----------------------------------|--|---------------------------|---------------------------------|
| 2-3 | 2 | 10,6 | 78,9/21,1 | 1645 | 2800 |
| 2-5 | 2,8 | 4,5 | 77/23 | 2400 | 3700 |
| 2-7 | 3,7 | 1,7 | 78,3/21,7 | 1365 | 2200 |

Было выявлено, что в образце 2-7 с избытком закладываемого ниобия ($Nb_{ат.}/Sn_{ат.}$ 3,7) после РТО наблюдается низкое содержание остаточного олова в сердечнике, что свидетельствует о практически полном преобразовании имеющегося в составе сверхпроводника олова в Nb₃Sn фазу. Тем не менее в структуре волоконной области имеются участки непроработанного ниобия, что является показателем неоптимального закладываемого соотношения и как следствие причиной достаточно низкого значения J_c (1365 А/мм²).

В образце 2-3 с избытком закладываемого олова ($Nb_{ат.}/Sn_{ат.}$ 2) после РТО наблюдается полное преобразование ниобиевых волокон в Nb₃Sn фазу. Но при этом наблюдается достаточно высокое содержание остаточного олова (10,6 вес. %), что также свидетельствует о неоптимальном расчетном составе, хотя J_c на этом образце было значительно выше (1645 А/мм²).

Отдельно был происследован образец 2-8 с составом $Nb_{ат.}/Sn_{ат.}$ 2,8 и со сниженной долей балласта 35 %. Учитывая совокупные факторы: долю внешней оболочки и долю балласта в сердечнике, то было возможно

сравнение полученной J_c этого образца и образца 2-3, так как площадь полученного Nb_3Sn слоя этих образцов находилась на одном уровне $\sim 0,1$ mm^2 .

Было выявлено, что оптимальным расчетным соотношением Nb/Sn для получения наибольшей J_c с лучшим составом фазы является 2,8 ед., позволяющим достигнуть $2400 A/mm^2$ при RRR ~ 250 с содержанием Sn в сверхпроводящем слое ~ 23 ат. %. Тем не менее, расчетное соотношение возможно увеличить до 2,9-3 для получения большего количества фазы и снижения содержания остаточного Sn менее 4 вес. %.

Исследование однородности распределения Sn по сверхпроводящей фазе. Методом ПЭМ - анализа были исследованы образцы 2-4; 2-5 $\varnothing 0,7$ мм после РТО 3. Ламель представляла собой фрагмент поперечного сечения $\sim 10 \times 10$ мкм (Рисунок 85). Поскольку диаметр волокна на партиях 2-4, 2-5 был $\sim 1,5$ мкм, а при объемном увеличении при фазообразовании в 1,3 раза составлял ~ 2 мкм, то исследуемая область на фотографии содержала ~ 25 волокон.

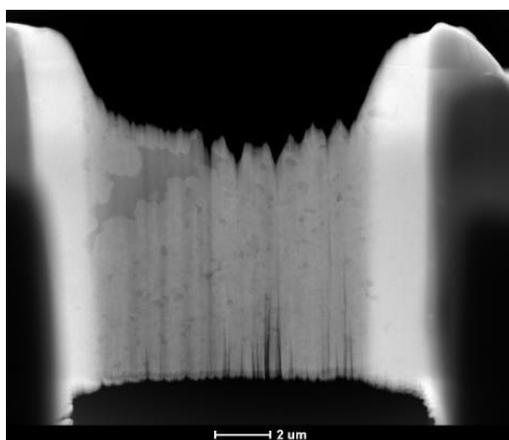


Рисунок 85 – ПЭМ изображение фрагмента поперечного сечения (ламели) от образца 2-4 с общим диффузионным барьером $\varnothing 0,7$ мм после РТО 3

По сечению ламелей от образца 2-4 было проведено несколько характеристических прямых, по длине которых проведен анализ элементного состава (Рисунок 86).

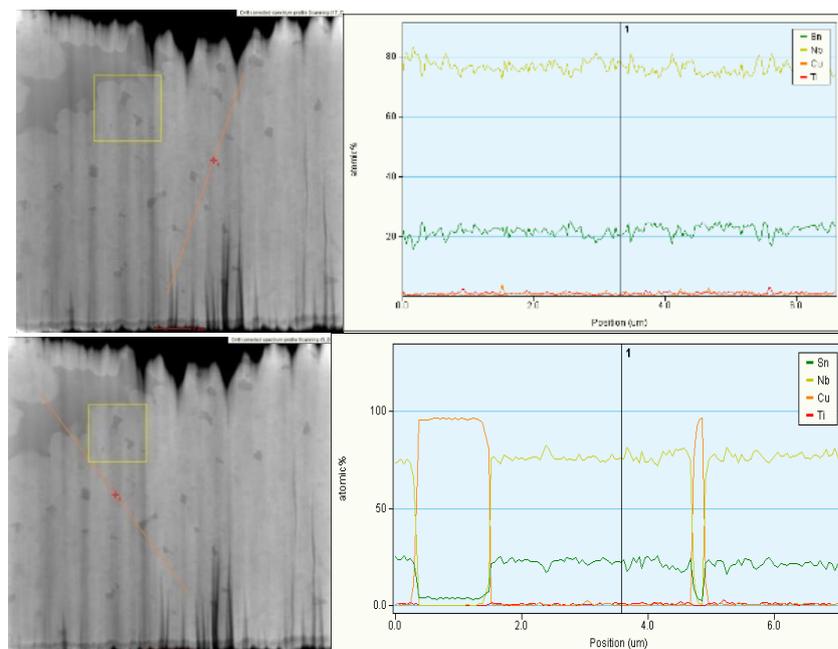


Рисунок 86 - Характеристические прямые и соответствующий элементный состав на ламели поперечного сечения партии 2-4 (\varnothing 0,7 мм; РТО 3)

Результаты анализа показали, что нет ярко выраженного монотонного снижения или повышения доли Sn по фазе при удалении от источника Sn. Такой тенденции не выявлено ни по всей характеристической линии, ни по участкам, соответствующим отдельным волокнам.

Содержание включений в фазе. Содержание Ti находилось на уровне шумов (до 2 ат. %), но по сечению ламели образца 2-4 были выявлены относительно крупные включения, содержащие Ti, размером порядка 9 нм и плотностью распределения ~ 25 -50 на 100 мкм^2 , а на образце 2-5 – размером ~ 45 нм с плотностью распределения ~ 44 на 100 мкм^2 . Характерные участки с такими включениями приведены ниже (Рисунок 87), (Рисунок 88).

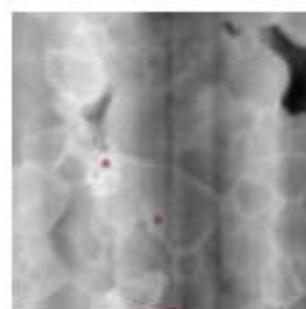
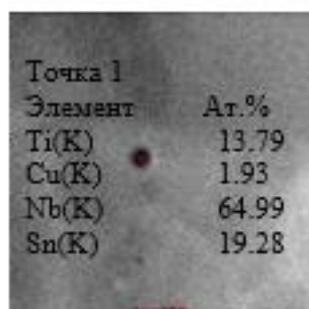


Рисунок 87 – Характерные титаносодержащие включения на ламели поперечного сечения партии 2-4 (\varnothing 0,7мм; РТО 3)

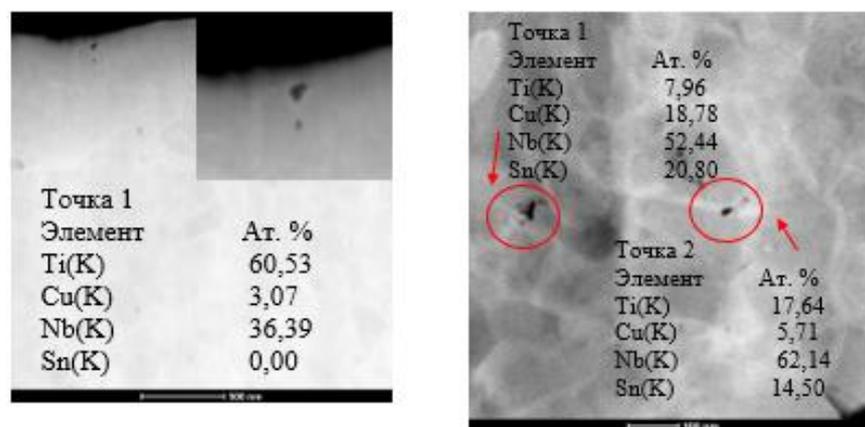


Рисунок 88 – Характерные титаносодержащие включения на ламели поперечного сечения партии 2-5 (Ø 0,7мм; режим РТО 3)

Кроме того, на образцах 2-4 и 2-5 были обнаружены содержащие Cu островки размером 120-300 нм с плотностью распределения в фазовой области 50-166 на 100 мкм². (Рисунок 89).

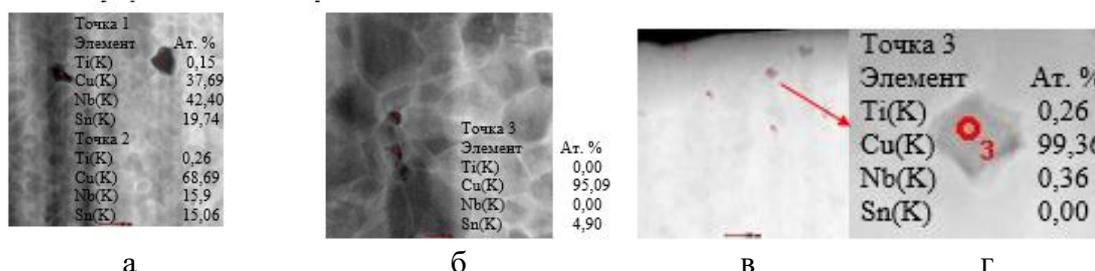


Рисунок 89 – Характерное изображение Cu островка на образцах (Ø 0,7 мм; режим ТО 3): 2-4 (а, б); 2-5 (в, г)

Механизм и динамика промежуточного фазообразования в системе Nb-Sn-Cu. Для изучения основных этапов реакционного взаимодействия на промежуточных стадиях РТО был рассмотрен образец 2-3 Ø 0,7 мм в исходном состоянии, а также в процессе нагрева от 20 °С до 665 °С и выдержки по режимам РТО 3, 6, 7. Стадии РТО, на которых отбирали образцы приведены ниже (Таблица 10).

Таблица 10 - Перечень промежуточных стадий РТО образца 2-3 Ø 0,7 мм по режимам РТО 3, 6, 7, на которых отбирали образцы для исследования процесса фазообразования

| | Режим РТО | | |
|--|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| | 3 | 6 | 7 |
| | Описание режима РТО | | |
| | 210°C/50ч+ 400°C /50ч+665°C /100ч | 210°C /50ч+ 400°C /50ч+665°C /100ч | 370°C /100ч+665°C /100ч |
| | Промежуточная стадия | | |
| | 210 ⁰ С 30 мин | 210 ⁰ С 30 мин | - |
| | 210 ⁰ С 24 ч | 210 ⁰ С 24 ч | - |

| | | | |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Фазообразование Cu-Sn | 210 ⁰ С 50 ч | - | - |
| | 400 ⁰ С 30 мин | 380 ⁰ С 30 мин | 370 ⁰ С 30 мин |
| | 400 ⁰ С 50 ч | 380 ⁰ С 48 ч | 370 ⁰ С 50 ч |
| | - | - | 370 ⁰ С 100 ч |
| | - | 500 ⁰ С 30 мин | - |
| | - | 500 ⁰ С 24 ч | - |
| | - | 570 ⁰ С 30 мин | - |
| Фазообразование Nb-Sn | 665 ⁰ С 30 мин | 680 ⁰ С 30 мин | 665 ⁰ С 30 мин |
| | 665 ⁰ С 50 ч | 680 ⁰ С 25 ч | - |
| | 665 ⁰ С 100 ч | 680 ⁰ С 50 ч | 665 ⁰ С 50 ч |

В ходе проведенного анализа были выявлены следующие фазовые фазообразования (Рисунок 90):

1) При нагреве до 210⁰С (ниже $T_{пл}$ олова) начинается твердофазное взаимодействие Sn из центрального источника и окружающей его Cu с образованием богатой по Sn фазы η - Cu₆Sn₅ и богатой по Cu фазы ε - Cu₃Sn.

2) При выдержке при 210⁰С наблюдается рост η и ε фаз, а также смещение области этих фаз ближе к первому ряду Nb волокон.

3) После выдержки при 370-400⁰С 30 мин. чистое Sn отсутствует, оно полностью преобразовано в η и ε фазы, которые уже занимают практически все внутреннее пространство субэлемента. η фаза расположена в основном в центральной области субэлементов, ε фаза - в зоне радиальных Cu вставок и в межволоконном пространстве. В зоне первого ряда Nb волокон (в направлении от источника Sn) формируются тонкие прослойки тройного соединения «наусит» (Cu-Sn-Nb). За счет разницы скорости диффузии Cu и Sn начинают возникать поры Киркендалла. Поры в основном расположены в зоне источника Sn, в Cu радиальных и межсубэлементных прослойках, где все еще присутствуют зоны чистой Cu.

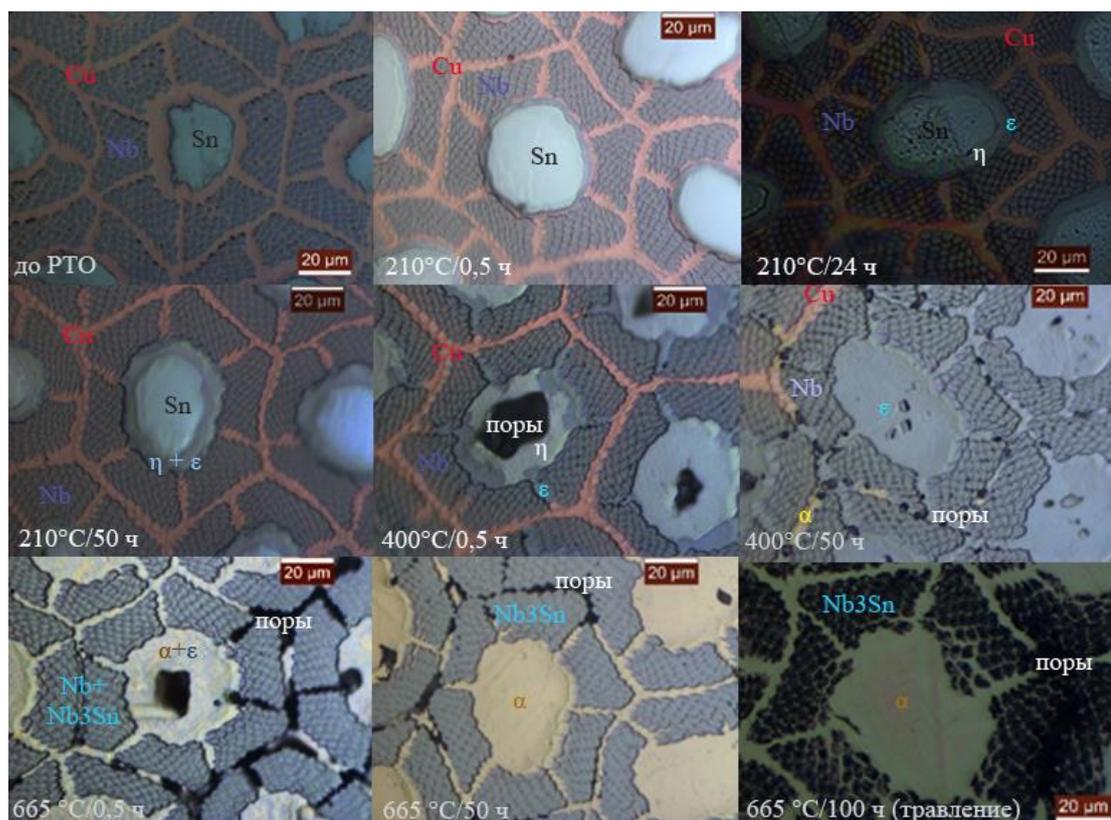
4) При 370-400 °С и выдержке 48-100 ч происходит постепенное преобразование η в ε фазу. Зона ε фазы увеличивается, занимая пространство за пределами субэлемента. В первых рядах Nb волокон, присутствуют прослойки тройного соединения «наусит» (Cu-Sn-Nb). В межсубэлементном пространстве все еще присутствует Cu, которая

частично преобразована в α -фазу. Даже при выдержке 100 часов в междисэлементном пространстве все еще присутствует медь.

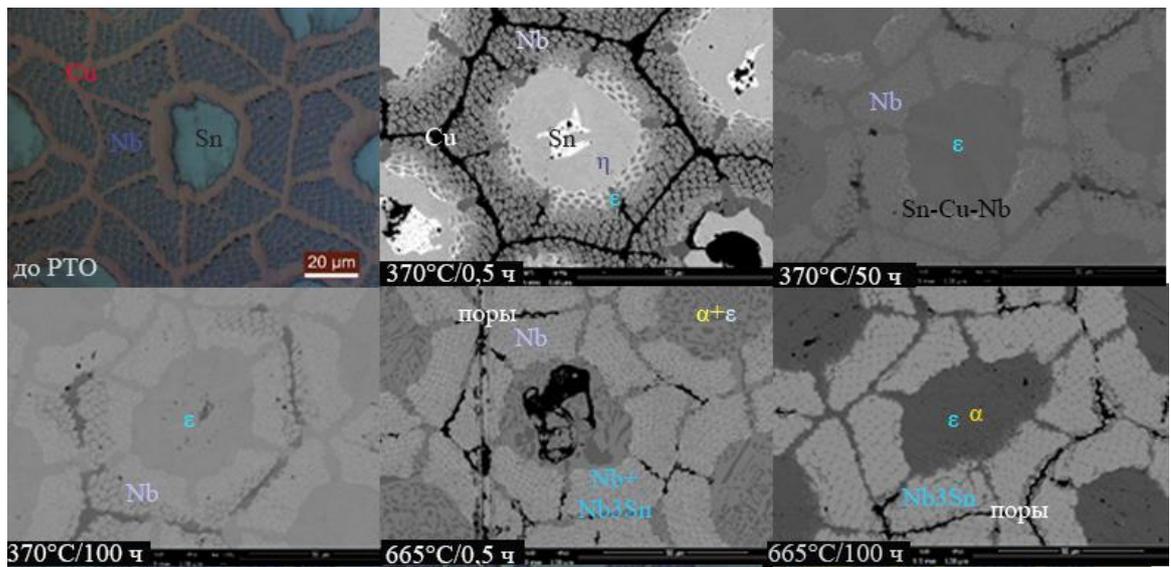
5) Повышение температуры в интервале 500-570 °C приводит к дальнейшему преобразованию междисэлементной Cu в ε фазу, которое практически завершается при 570 °C.

6) При выдержке при 665 °C 30 мин. начинается образование Nb_3Sn в виде тонкого слоя вокруг каждого волокна. А в бронзовой матрице идет обеднение ε фазы по Sn с образованием α -фазы.

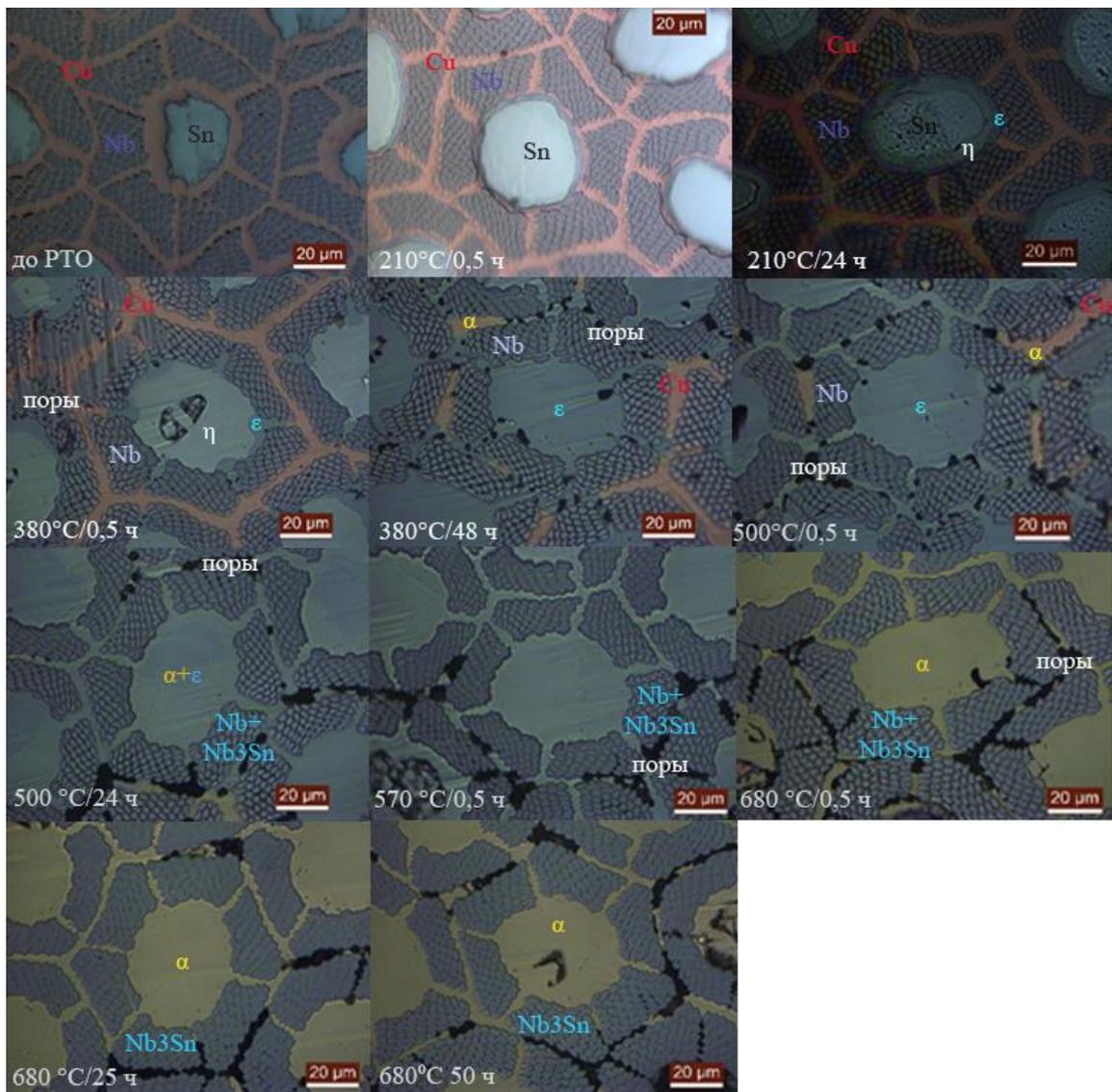
7) Заключительная стадия при 665 °C с выдержкой 25-100 ч приводит к полному превращению всех Nb волокон в Nb_3Sn . При этом матрица обеднена по Sn и преобразована в α -фазу. При повышении температуры до 680 °C даже при выдержке 30 мин за счет обеднения по Sn вся зона ε фазы преобразуется в α -фазу.



а



б



в

Рисунок 90 - Стадии преобразований в субэлементарной зоне на промежуточных этапах РТО 3 (а), 6 (б), 7 (в) на образце 2-3 (общий барьер) Ø 0,7 мм

Выводы к главе 5

Показано, что оптимизация конструкции сверхпроводников с общим диффузионным барьером путем уменьшения доли балласта (с 47 до 35 %), размера волокна (с 7,5 до 3 мкм), достижения атомного соотношения Nb/Sn до $\sim 2,8$, а также увеличения длительности (с 25 до 100 ч) последней стадии РТО позволяет достичь уровня 2400 A/мм^2 (12 Тл, 4,2 К) при $\text{RRR} > 200$.

Показано, что на повышение J_c в большей степени влияет увеличение длительности последней стадии РТО с 25 до 100 часов, чем повышение ее температуры (с 640 до 690 °С).

Отмечено, что на образцах при достаточно большом размере волокна $\sim 7,5$ мкм для полного фазового превращения необходимы режимы РТО с большей длительностью при более высокой температуре. Показано, что при уменьшении размера волокна до 5,5-3 мкм и увеличении объемного соотношения Cu/Nb до 0,4 даже при укороченных выдержках РТО (25-50 ч) происходит полное преобразование ниобия в Nb_3Sn .

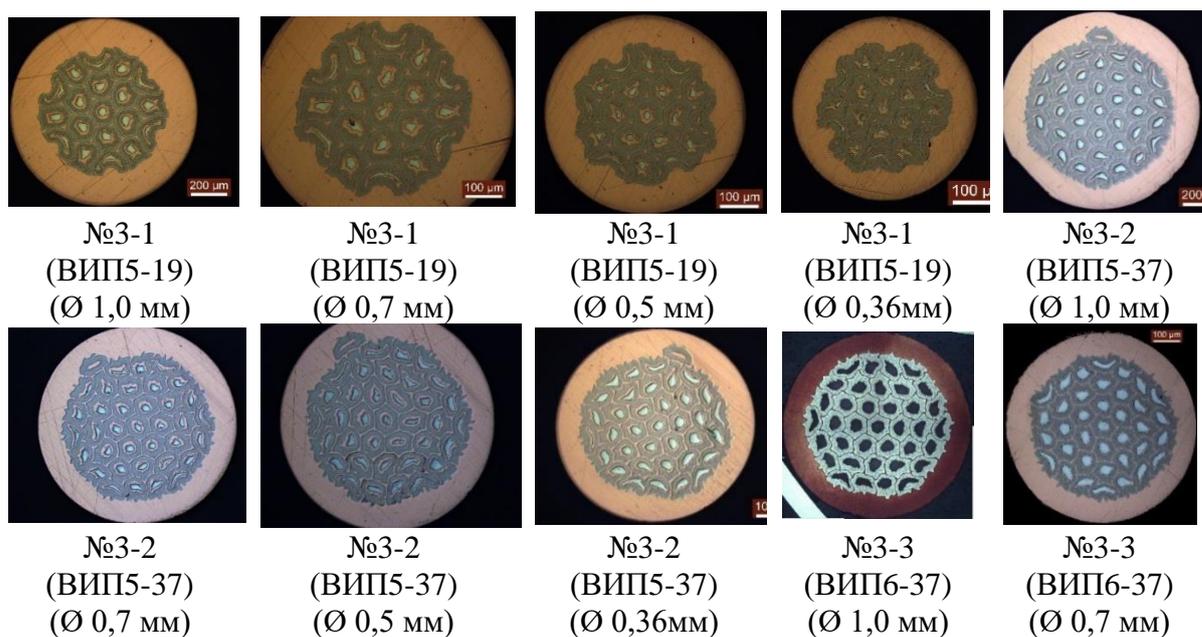
Показано, что повышение температуры РТО больше сказывается на структуре более крупных волокон (> 3 мкм). Было выявлено, что с уменьшением \varnothing волокна с 4 до 1,4 мкм после РТО происходит совершенствование зеренной микроструктуры: уменьшение размера и столбчатости получаемых зерен (ср. размер зерна 98 нм вместо 138 нм, а коэффициент столбчатости 1,04 вместо 1,22). Это объясняется укороченными путями диффузии олова к ниобию, что приводит к быстрому преобразованию Nb волокна в Nb_3Sn .

Установлено, что увеличение температуры (с 665 до 690 °С), длительности выдержки (с 25 до 100 ч) и уменьшение размера волокна позволяет снизить содержание остаточного олова на 2-4 мас. %.

Глава 6. Особенности фазообразования в системе Nb-Sn-Cu при РТО образцов с распределенным диффузионным барьером

В данных конструкциях достижима наиболее высокая J_c за счет снижения площади, занимаемой балластным материалом. При этом электрофизические свойства данных сверхпроводников более чувствительны к деформации, искажениям структуры и режимам РТО. При разработке конструкции и оптимизации режима РТО такого типа сверхпроводников основной задачей являлось достижение высокой J_c при сохранении высокой стабилизирующей функции Cu оболочки.

Были разработаны различные конструкции, и технология изготовления экспериментальных партий с распределенным диффузионным барьером: 3-1 (ВИП5-19), 3-2 (ВИП 5-37), 3-3 (ВИП 6-37), 3-4 (2-С4-11-1-16), 3-5 (2-С4-12-1-16), 3-6 (2-С4-11-2-17), 3-7 (2-С4-11-3-17), 3-8 (2-С4-11-4-17), 3-9 (2-С4-13-1-16), 3-10 (13б-1-17), 3-11 (2-С4-11-10-17). Геометрия поперечного сечения этих образцов до РТО и их параметры представлены ниже (Рисунок 91, Таблица 11). На образцах этих партий $\varnothing 0,36 \div 1,0$ мм были проведены исследования структуры, состава промежуточных фаз, морфологии Nb_3Sn фазы и уровня остаточного Sn после различных режимов РТО.



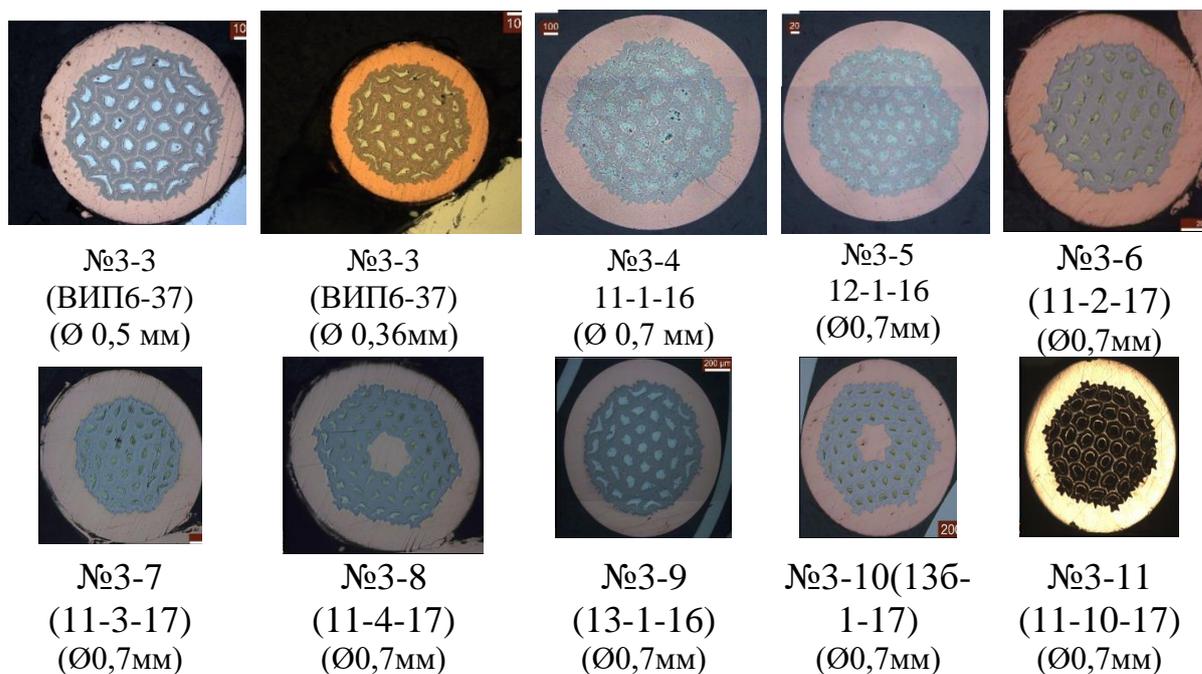


Рисунок 91 - Поперечное сечение исследуемых образцов с общим диффузионным барьером (Ø 0,36÷1 мм)

Образцы 3-3 (ВИП 6-37), 3-7 (2-С4-11-3-17), 3-8 (2-С4-11-4-17), 3-11 (2-С4-11-10-17) имеют аналогичную конфигурацию внутри каждого волокна, а также субэлементов в целом. В Nb волокнах, окруженных Cu оболочкой, используются распределенные по периферии вставки из NbTi с 50 мас. % Ti. Эти образцы объединяет количество и размер составляющих компонентов в финальных заготовках (37 субэлементов), за исключением партии 3-8, в которой 54 субэлемента, а Cu стабилизация расположена дополнительно и в центральной части сверхпроводника. Эти образцы отличаются размером волокон, толщиной распределенного Nb барьера, а также соотношении Cu/Sn/Nb.

Образцы 3-1 (ВИП 5-19), 3-2 (ВИП 5-37) отличаются от вышеперечисленных конструкцией Nb волокон. В них используется центральная вставка из NbTi (50 мас. % Ti). В финальной заготовке образца 3-1 используется 19 субэлементов, а образца 3-2 - 37 субэлементов.

Образцы 3-4 (2-С4-11-1-16), 3-5 (2-С4-12-1-16), 3-6 (2-С4-11-2-17), 3-9 (2-С4-13-1-16), 3-10 (13б-1-17) имеют усложненную конструкцию: в них NbTi вставки расположены по периферии каждого волокна. Во всех финальных заготовках имеются 37 субэлементов (за исключением образца

3-5, состоящего из 61 субэлемента, а также образца 3-10, в котором по аналогии с образцом 3-8 также 54 субэлемента с центральной и внешней Cu стабилизацией). Во всех образцах размещены три Cu разделителя в волоконной области субэлемента. В качестве барьера в образцах 3-4, 3-5, 3-6 используется Nb с Ta вставками около каждого радиального Cu разделителя. В образцах 3-9, 3-10 используется двойной диффузионный барьер (Nb/Ta). Основные конструкционные параметры исследуемых образцов (Таблица 11) представлены ниже.

Таблица 11– Параметры исследуемых образцов с распределенным барьером до РТО

| № | Маркировка | Ø провода, мм | Количество субэлементов | Размер (S*) суб., мкм | Количество волокон | Ø волокна, мкм | $\frac{Cu_{06}}{Nb_{06}}$ (LAR) в волоконной области | Nb/Sn внутри субэлемента, ат. % | Cu/Sn внутри субэлемента, ат. % | Объемная доля балласта**, % | Объемная доля барьера, % |
|-------|------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| №3-1 | ВИП 5-19 | 0,36 0,5 0,7 1,0 | 19 | 54 74 95 137 | 3420 | 1,9 2,7 3,8 5,4 | 0,29 | 3,4 | 2,86 | 41 | 25,5 |
| №3-2 | ВИП 5-37 | 0,36 0,5 0,7 1,0 | 37 | 42 56 76 113 | 6660 | 1,5 2,1 2,9 4,2 | 0,29 | 3,4 | 2,86 | 41 | 25,5 |
| №3-3 | ВИП 6-37 | 0,36 0,5 0,7 | 37 | 40 60 80 | 29082 | 0,9 1,2 1,7 | 0,162 | 2,2 | 0,8 | 24 | 18,8 |
| №3-4 | 11-1-16 | 0,7 | 37 | 80 | 35409 | 1,4 | 0,245 | 2,4 | 1,26 | 29 | 15,3 |
| №3-5 | 12-1-16 | 0,7 | 61 | 60 | 58377 | 1,2 | 0,245 | 1,7 | 0,74 | 25 | 19,2 |
| №3-6 | 11-2-17 | 0,36; 0,5; 0,7 | 37 | 80 | 35409 | 0,8 1,1 1,5 | 0,253 | 1,9 | 0,8 | 26 | 18,3 |
| №3-7 | 11-3-17 | 0,7 | 37 | 80 | 35409 | 1,3 | 0,296 | 2 | 0,95 | 27 | 17,7 |
| №3-8 | 11-4-17 | 0,7 | 54/61 | 60 | 51678 | 1 | 0,296 | 2,3 | 0,9 | 25 | 17,7 |
| №3-9 | 13-1-16 | 0,7 | 37 | 75 | 35409 | 1,3 | 0,246 | 2,2 | 0,87 | 23 | 13,8 |
| №3-10 | 136-1-17 | 0,7 | 54/61 | 60 | 51678 | 1,2 | 0,246 | 2,2 | 0,87 | 23 | 13,8 |

| | | | | | | | | | | | |
|-------|----------|----------------------------|----|---------------------------|-------|--------------------------|-------|-----|------|----|------|
| №3-11 | 11-10-17 | 0,7; 0,82; 0,9; 1 | 37 | 80; 90; 100; 110 | 35076 | 1,3 1,6 1,7 1,9 | 0,301 | 2,4 | 1,11 | 27 | 17,7 |
|-------|----------|----------------------------|----|---------------------------|-------|--------------------------|-------|-----|------|----|------|

* диаметр вписанной окружности шестигранного элемента

**объемная доля, 1/2 области барьера + вся область Си матрицы по отношению к площади сверхпроводника без внешней стабилизации

Исследовано влияние на J_c следующих конструкционных параметров: размерный фактор (величина субэлемента и волокна), доля балласта (композиционной Си матрицы и половины толщины барьера в сердечнике) и соотношение компонентов (Nb/Sn/Cu).

Размер волокна в исследуемых образцах варьировался от 0,8 мкм (на образце 3-6 с количеством волокон 35 тысяч на диаметре 0,36 мм) до 5,4 мкм (на партии 3-1 с 3 тысячами волокон на диаметре 1,0 мм). Гистограмма распределения размеров волокон по партиям представлена ниже (Рисунок 92).

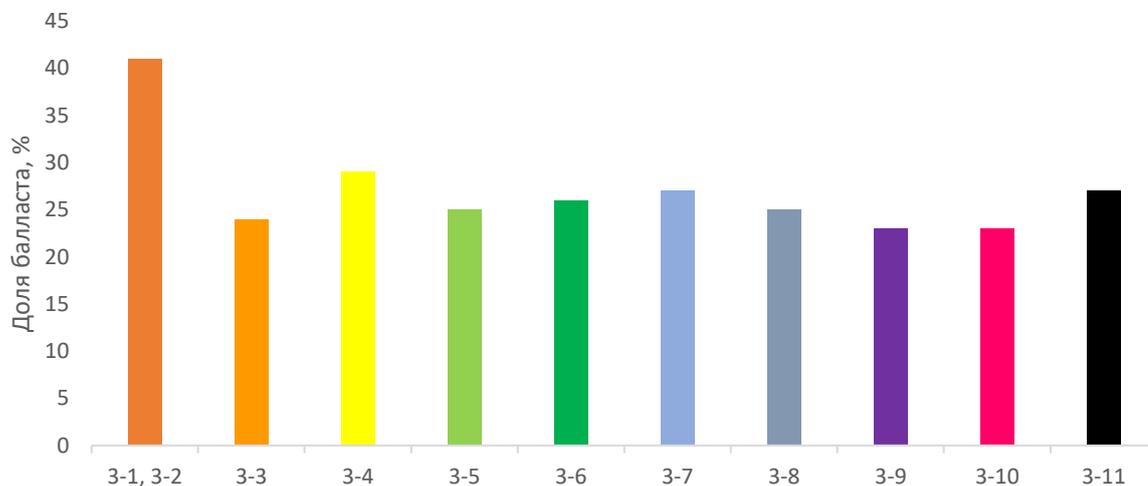


Рисунок 92 - Размеры волокон в образцах различной конструкции с распределенным диффузионным барьером

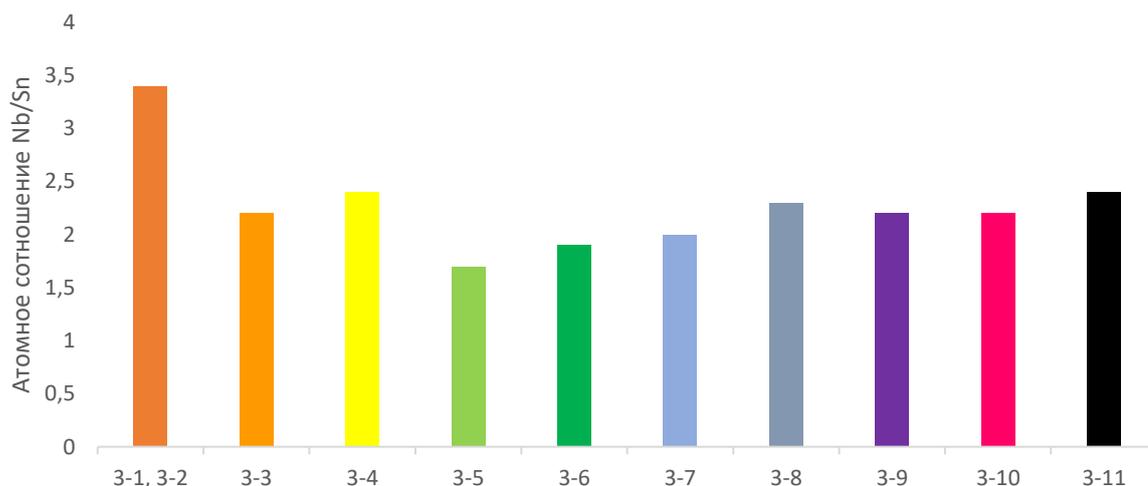
Доля балласта в образцах достаточно низкая и находилась в диапазоне от 23 до 29 %, за исключением партий 3-1 и 3-2 с высокой долей Си составляющей и диффузионного барьера (доля балласта 41 %) (Рисунок 93 а). Анализ электрофизических характеристик после РТО по режимам 3, 6, 7, 8 показал, что величина J_c на образцах 3-1 и 3-2 находится в интервале 1900-

2200 А/мм² 12 Тл, 4,2 К, тогда как на остальных образцах величина J_c составляла 1900-2800 А/мм².

Расчетное атомное соотношение Nb/Sn в исследуемых образцах варьировалось от 1,7 до 3,4 (Рисунок 93 б).



а



б

Рисунок 93—Доля балласта в образцах с распределенным диффузионным барьером (а) и расчетное атомное соотношение Nb/Sn

Анализ зависимости J_c от размера единичного волокна (Рисунок 94 а) показал, что уменьшение волокна с $\sim 4,2$ до $1,5$ мкм и применение РТО по режиму 3 позволило увеличить J_c на 15 % с 1900 до 2200 А/мм². А уменьшение волокна с ~ 2 до $1,3$ мкм после РТО по режиму 7 - с 2077 до ~ 2500 А/мм². Это связано с сокращением путей диффузии Sn к Nb, что позволило получить более качественную мелкозеренную структуру Nb₃Sn. На образце 3-11 J_c значительно выше, чем на образцах 3-1, 3-2, что связано

с меньшей долей балласта (3-11 – 27 %; 3-1, 3-2 – 41 %) и соответственно большей долей мелкозеренной фазы после РТО (3-11 – 67-71 %; 3-1, 3-2 – 55-63 %).

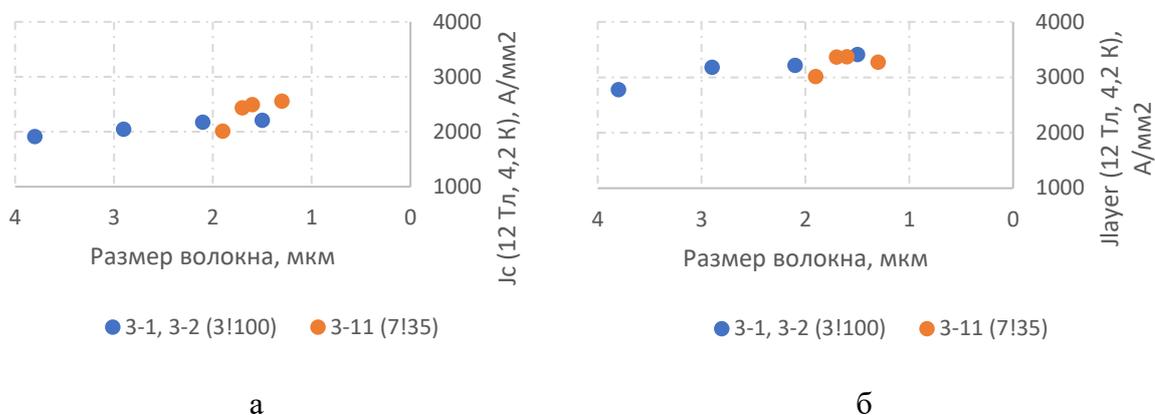
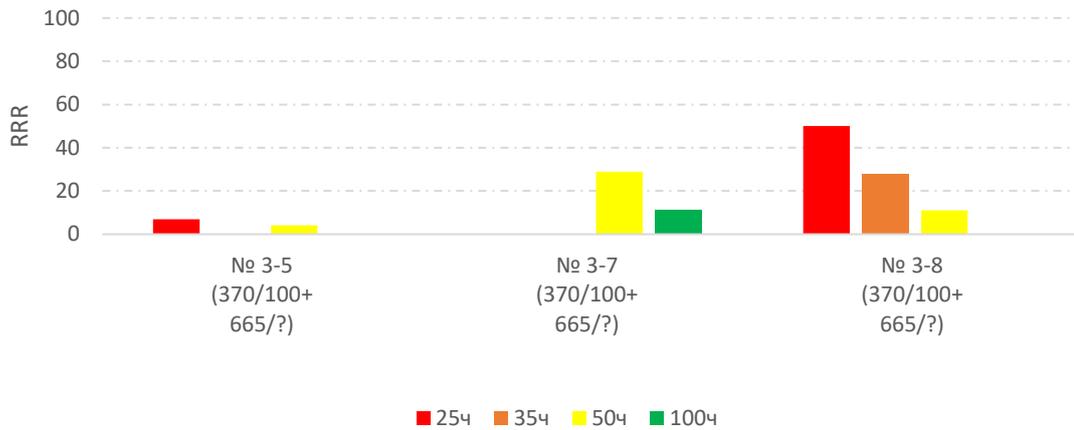


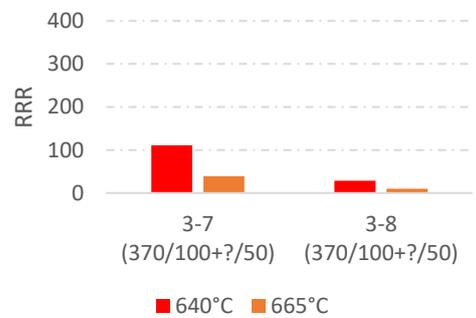
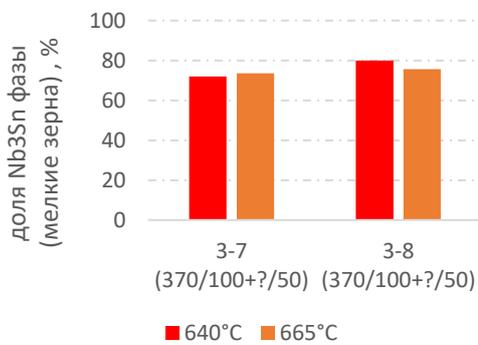
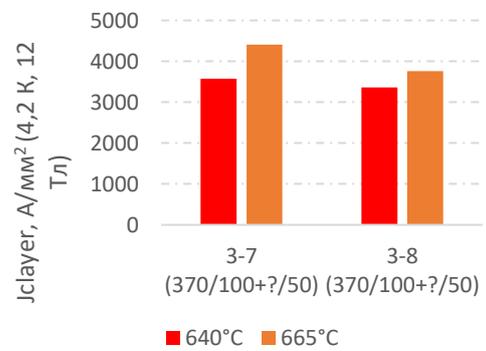
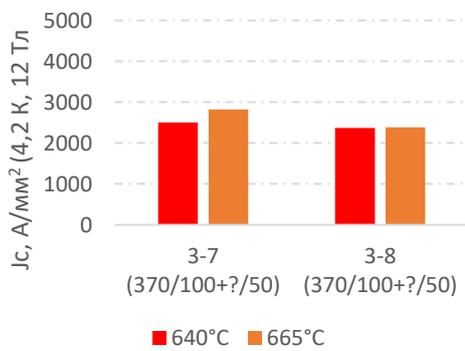
Рисунок 94 – Зависимость J_c (а) и J_{layer} (б) в образцах с распределенным диффузионным барьером (3-6, 3-11) после РТО по режимам 3!100 и 7!35 от размера волокна

Были сопоставлены полученные значения J_c , J_{layer} , количества Nb_3Sn фазы и параметра RRR в зависимости от изменения режимов РТО (длительности, температуры, количества промежуточных стадий) (Рисунок 95).

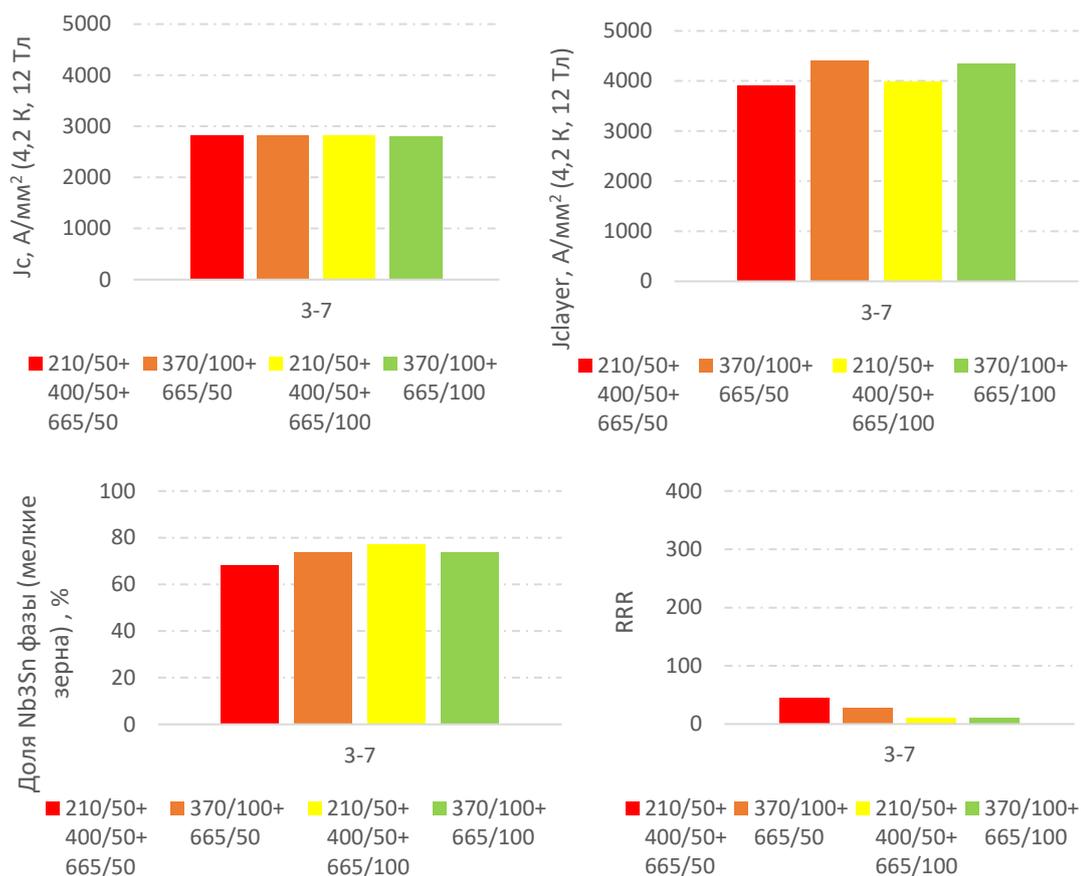




а



б



В

Рисунок 95 – Характеристики (J_c , J_{clayer} , доля мелкозеренной фазы и RRR) образцов (\varnothing 0,7 мм) с распределенным диффузионным барьером после РТО: с разной длительностью(а) и температурой (б) последней стадии, в -с разными промежуточными стадиями (в)

Показано, что с увеличением выдержки последней стадии с 25 до 100 часов J_c (12 Тл, 4,2 К) возрастает незначительно (с 2701 до 2801 А/мм² на образце № 3-7 и с 2297 до 2372 А/мм² на образце № 3-8). Однако при этом значение RRR падает в несколько раз (с 29 до 11 на образце № 3-7 при увеличении длительности РТО с 50 до 100 ч, с 50 до 11 на образце № 3-8 при увеличении длительности РТО с 25 до 50 ч). Возрастание J_c (12 Тл, 4,2 К) при увеличении длительности последней стадии РТО с 25 до 100 ч происходит в основном за счет увеличения J_{clayer} (с 3904 до 4348 А/мм² на образце № 3-7 и с 3661 до 3792 А/мм² на образце 3-8), т.е. улучшения качества фазы, но при этом количество фазы на этих образцах практически не меняется (56-58 %) (Рисунок 95 а).

С увеличением температуры последней стадии РТО с 640 до 665 °С наблюдается возрастание J_c (12 Тл, 4,2 К) (с 2503 до 2826 А/мм² на образце № 3-7 и с 2372 до 2383 А/мм² на образце № 3-8). Однако при этом значение RRR падает в 3-4 раза (с 111 до 39 на образце № 3-7, с 29 до 10 на образце № 3-8). Возрастание J_c происходит в основном за счет увеличения J_{layer} (с 3572 до 4404 А/мм² на образце № 3-7 и с 3361 до 3761 А/мм² на образце 3-8), т. е. улучшения качества фазы, но при этом количество фазы практически не меняется и составляет 72-74% на образце № 3-7 и 80-76 % на образце № 3-8 (Рисунок 95 б).

Было показано, что увеличение длительности (с 50 до 100 ч) и температуры (с 200 до 400 °С) на промежуточных этапах РТО практически не влияет на J_c образцов с распределенным диффузионным барьером (увеличение на 1-1,5 %), но приводит к значительному снижению RRR более в 4 раза.

В работе проводилось сравнение J_{layer} (12 Тл, 4,2 К) сверхпроводников с распределенным диффузионным барьером различных конструкций (Рисунок 96).

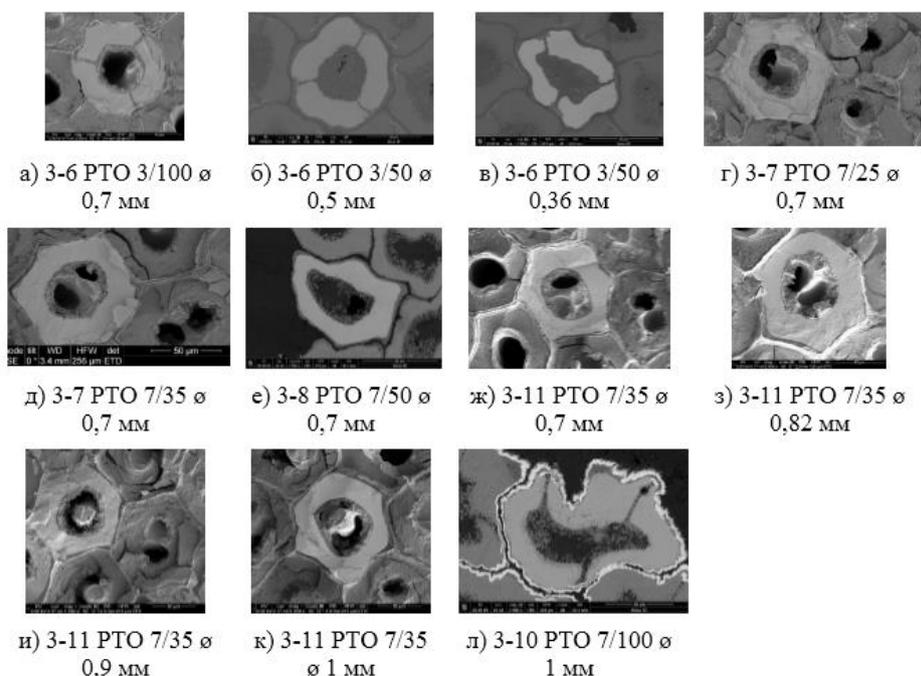


Рисунок 96 – Структура поперечного сечения субэлементов в образцах с распределенным диффузионным барьером с выделенными областями мелкозеренного слоя Nb₃Sn для расчета J_{layer}

Величина J_{layer} (Таблица 12) на образцах находилась в диапазоне от 2500 до 3700 А/мм², а расчетное значение J_{layer} (>4000 А/мм²) было достигнуто только на образце 3-7 Ø 0,7 мм после РТО 3!100, 7!50, 7!100. Тем не менее оптимальное сочетание относительно высоких J_c , J_{layer} и параметра RRR было достигнуто только на образце 3-11 после РТО 7!35.

Таблица 12 – J_{layer} исследуемых партий с распределенным диффузионным барьером

| № | Образец | J_c , А/мм ² | J_{layer} , А/мм ² | RRR |
|----|-----------------------|---------------------------|---------------------------------|-------|
| 1 | 3-1 (3!100) Ø 0,7 мм | 1915 | 2779 | 6 |
| 2 | 3-2 (7!50) Ø 0,7 мм | 1788 | 2509 | 15 |
| 3 | 3-2 (3!100) Ø 0,7 мм | 2050 | 3183 | 5,3 |
| 4 | 3-3 (7!50) Ø 0,7 мм | 2376 | 3255 | 31 |
| 5 | 3-4 (7!50) Ø 0,7 мм | 2526 | 3314 | 4,7 |
| 6 | 3-5 (7!50) Ø 0,7 мм | 2276 | 2579 | 4,1 |
| 7 | 3-6 (3!100) Ø 0,7 мм | 2806 | 3722 | 5 |
| 8 | 3-7 (3!50) Ø 0,7 мм | 2819 | 3907 | 46 |
| 9 | 3-7 (3!100) Ø 0,7 мм | 2813 | 3985 | 11,4 |
| 10 | 3-7 (7!50) Ø 0,7 мм | 2826 | 4404 | 29 |
| 11 | 3-7 (7!100) Ø 0,7 мм | 2801 | 4348 | 11,2 |
| 12 | 3-8 (7!50) Ø 0,7 мм | 2383 | 3761 | 10 |
| 13 | 3-8 (7!100) Ø 0,7 мм | 2372 | 3792 | 5 |
| 14 | 3-10 (7!50) Ø 0,7 мм | 1959 | 3080 | 28 |
| 15 | 3-10 (7!100) Ø 0,7 мм | 2152 | 3413 | 245 |
| 16 | 3-11 (7!35) Ø 0,7 мм | 2556 | 3272 | 162 |

Исследование особенностей морфологии микроструктуры Nb₃Sn.

Практически на всех образцах с распределенным диффузионным барьером после РТО был обнаружен слой крупнозеренной Nb₃Sn фазы (размер зерна от 200 нм до 3 мкм), расположенный около источника олова, а также слой мелких зерен (средний размер зерна до 200 нм) (Рисунок 97 а). Однако отмечено, что на образцах 3-1, 3-2 зоны крупных зерен отсутствовали (Рисунок 97 б).

Отмечено, что на образцах с общим диффузионным барьером (Рисунок 98) такого крупнозеренного слоя около источника олова также не было обнаружено.

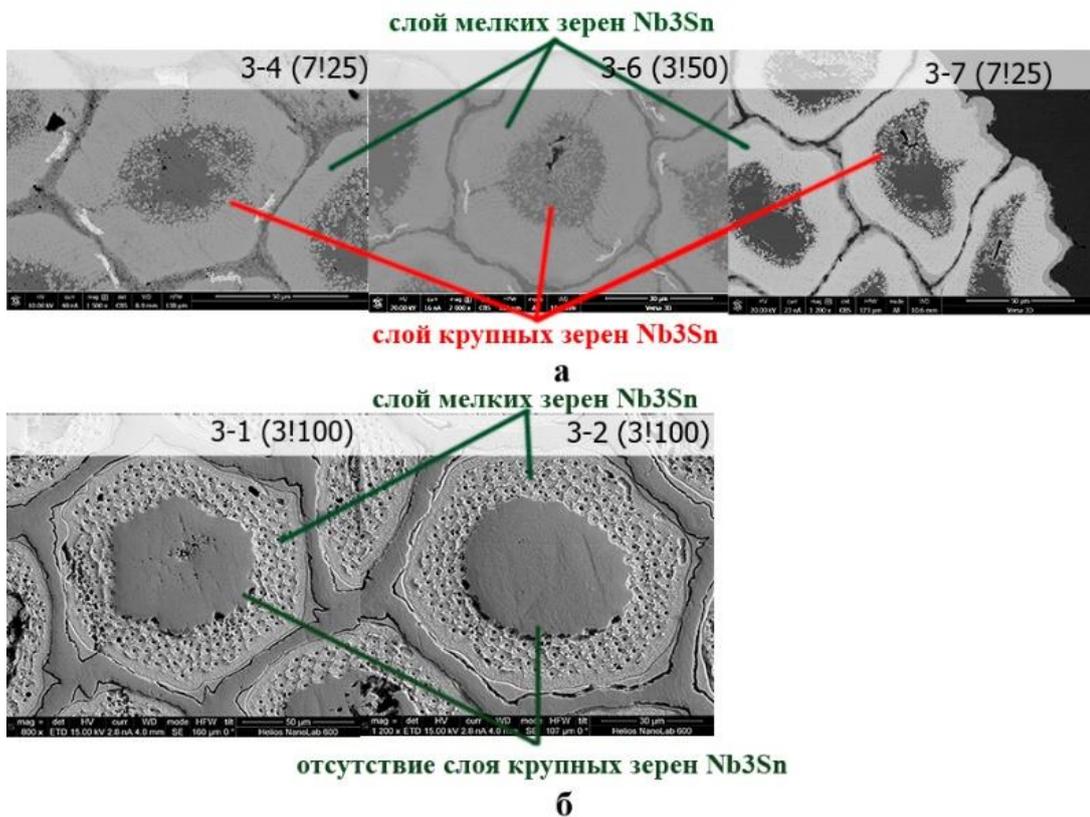
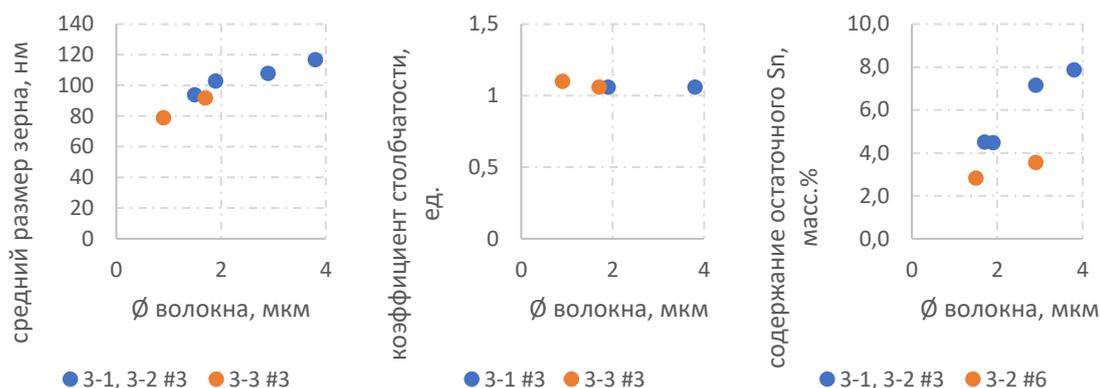


Рисунок 97 – Характерные фрагменты структуры около источника Sn в образцах с распределенным Nb барьером \varnothing 0,7 мм: а - с крупными зернами Nb₃Sn фазы, б – с отсутствием слоя крупных зерен Nb₃Sn фазы

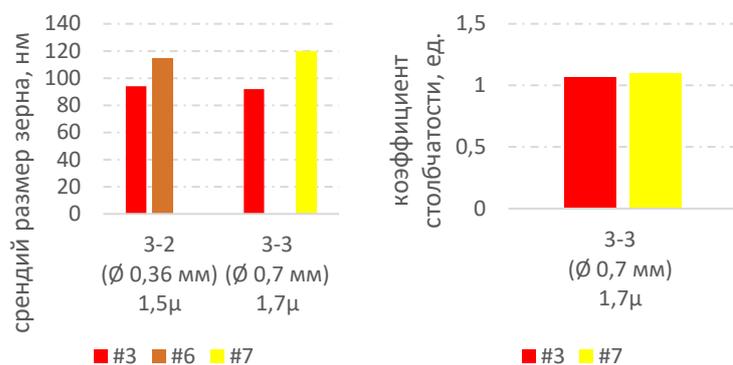


Рисунок 98 – Характерные фрагменты структуры Nb₃Sn фазы около источника Sn на образцах с общим Nb барьером \varnothing 0,7 мм

Была изучена взаимосвязь режимов РТО и параметров конструкции сверхпроводника со структурными характеристиками и составом мелкозеренной части слоя Nb₃Sn. Была обнаружена корреляция размера зерна и доли остаточного Sn с размером ниобиевого волокна на образцах 3-1, 3-2, 3-3 (Рисунок 99).



а



б

Рисунок 99 - Параметры микроструктуры образцов 3-1, 3-2, 3-3 с распределенным диффузионным барьером в зависимости от размера волокна (0,9 – 3,8 мкм) (а), от РТО (№3, №6, №7) (б)

С уменьшением волокна на образцах наблюдается общая тенденция к снижению среднего размера зерна на 10% (со 120 до 100 нм на образцах 3-1, 3-2 и с 90 до 80 нм на образце 3-3), а также содержания остаточного Sn (в 1,8 раз на образцах 3-1, 3-2 и в 1,3 раза на образце 3-3). При этом наблюдалось формирование равноосной зеренной структуры Nb_3Sn на образцах с размером волокна 0,9 мкм, так и при 3,8 мкм.

Наименьший размер зерна (79 нм) и наиболее близкие к равноосным зерна получены после РТО 3 и размере волокна 0,9 мкм.

При этом было выявлено, что образование в результате РТО крупнозеренной области Nb_3Sn около источника олова связано с расчетной величиной Cu/Sn внутри диффузионного барьера: чем оно выше, тем меньше крупных зерен в результате РТО образуется. Было выявлено, что

крупные зерна Nb_3Sn фазы около источника олова образуются при атомном соотношении $Cu/Sn \leq 1,27$ (Рисунок 100).

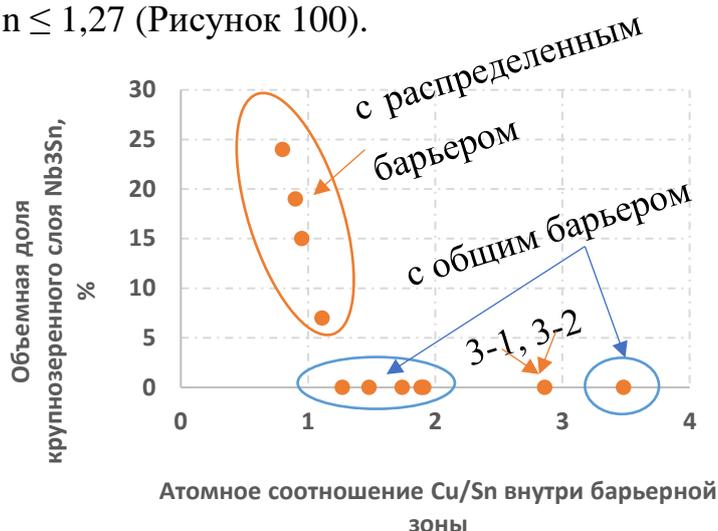


Рисунок 100 – Объемная доля крупнозеренной фазы Nb_3Sn в зависимости от атомного соотношения Cu/Sn на образцах промышленных партий с общим и распределенным Nb барьером $\varnothing 0,7$ мм после РТО при температуре $665^\circ C$ и выдержке 50 ч

МРС - анализ образцов показал, что в составе такой крупнозеренной фазы наблюдается большее содержание Sn (25-28 ат. %), чем в мелкозеренной, располагающейся в смежной области, но дальше от источника олова (24-26 ат.%). Для выявления механизма образования слоя крупных зерен Nb_3Sn на образцах 3-2, 3-3, 3-4, 3-5 были проведены исследования процессов фазообразования на промежуточных стадиях РТО по режиму 7 (Рисунок 101).

Анализ микроструктуры показал, что на промежуточных стадиях образцы с различным соотношением Cu/Sn отличаются характером фазообразования на границе с первым рядом ниобиевых волокон и, как следствие, структурой сверхпроводящего слоя в этой области. На образце 3-2 увеличена доля Cu (атомное соотношение Cu/Sn 2,86). На стадии $370^\circ C/100$ ч богатая по Sn тройная фаза $Cu-Sn-Nb$ формируется в межволоконном пространстве. В дальнейшем это сказывается на несколько увеличенном размере зерен вокруг каждого волокна.

На образцах 3-3, 3-4, 3-5 с уменьшенной долей Cu (атомным соотношением $Cu/Sn \leq 1,26$) характер фазообразования на промежуточной стадии совершенно иной. Уже в начале стадии $370^\circ C$ тройная фаза $Cu-Sn-$

Nb формируется перед первым рядом ниобиевых волокон, а также в зоне радиальных прослоек (для образцов 3-4 и 3-5), трансформируясь затем в $NbSn_2$, Nb_6Sn_5 и только на финишной стадии при 665 °С происходит образование Nb_3Sn с относительно крупным размером зерен (ок. 1 мкм) в этих областях. Более подробные исследования механизма образования крупных зерен Nb_3Sn представлены в главе 7.

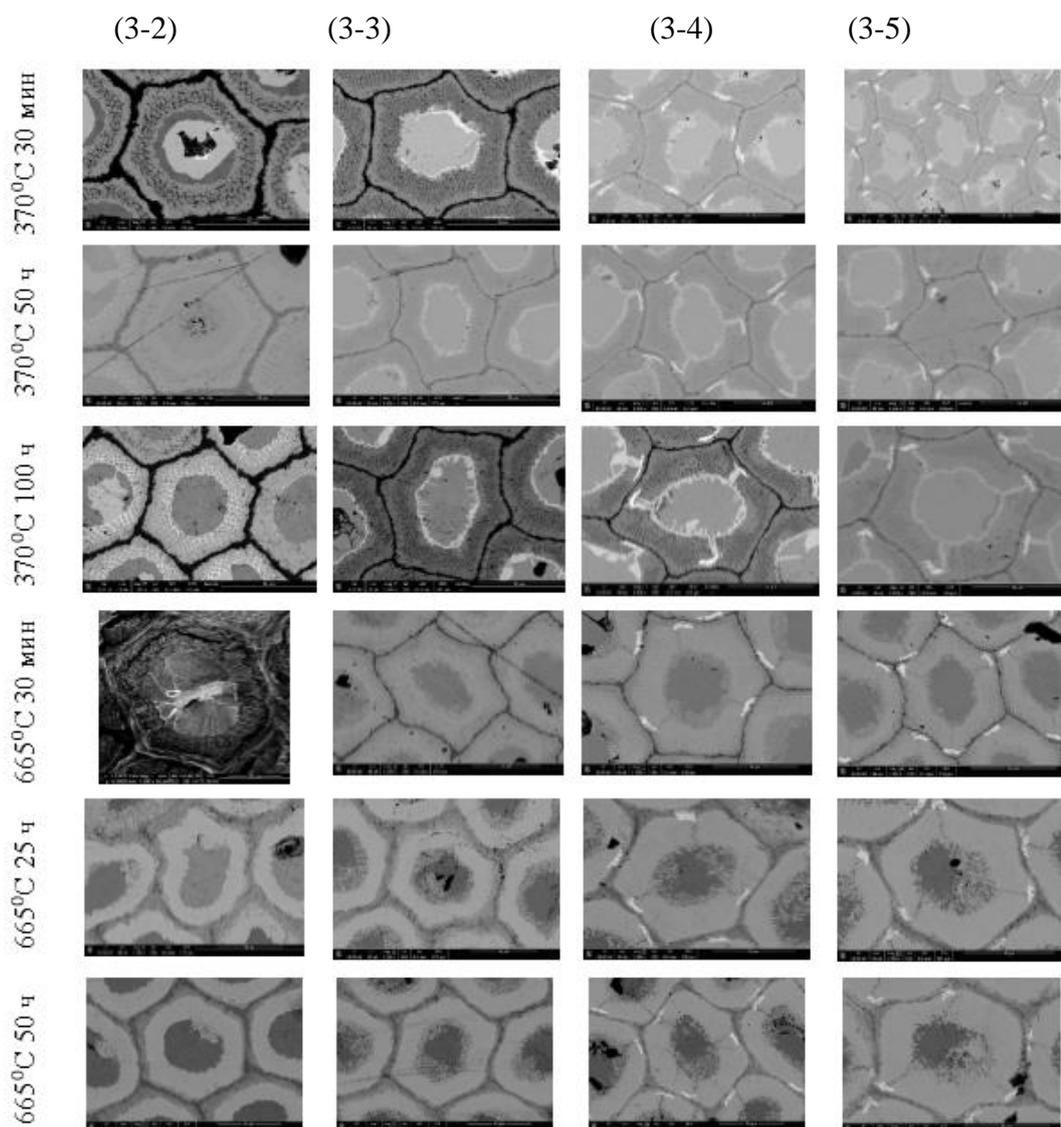


Рисунок 101 - Стадии преобразований в субэлементной зоне на промежуточных этапах РТО 7 на образцах 3-2, 3-3, 3-4, 3-5 (распределенный барьер) Ø 0,7 мм

Механизм и динамика промежуточного фазообразования в системе Nb-Sn-Cu были рассмотрены на примере образца с распределенным барьером 3-2 Ø 0,7 мм в процессе нагрева и выдержки от 20⁰С до 665⁰С

(РТО 3, 6). Стадии РТО, на которых отбирали образцы, приведены ниже (Таблица 13).

Таблица 13 - Перечень промежуточных стадий РТО для образца 3-2 Ø 0,7 мм по режимам 3, 6, 7

| | № стадии | Режим РТО | |
|-------------------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| | | 3 | 6 |
| | Описание режима | 210/50+400/50+665/100 | 210/50+400/50+665/100 |
| Область фазообразования Cu-Sn | 1 | 210 ⁰ С 30 мин | 210 ⁰ С 30 мин |
| | 2 | 210 ⁰ С 24 ч | 210 ⁰ С 24 ч |
| | 3 | 210 ⁰ С 50 ч | - |
| | 4 | 400 ⁰ С 30 мин | 380 ⁰ С 30 мин |
| | 5 | 400 ⁰ С 50 ч | 380 ⁰ С 48 ч |
| | 6 | - | - |
| | 7 | | 500 ⁰ С 30 мин |
| | 8 | | 500 ⁰ С 24 ч |
| | 9 | | 570 ⁰ С 30 мин |
| Область фазообразования Nb-Sn | 10 | 665 ⁰ С 30 мин | 680 ⁰ С 30 мин |
| | 11 | 665 ⁰ С 50 ч | 680 ⁰ С 25 ч |
| | 12 | 665 ⁰ С 100 ч | 680 ⁰ С 50 ч |

Были выявлены следующие стадии фазовых преобразований (Рисунок 102):

1) При нагреве до 210⁰С (ниже $T_{пл}$ Sn) начинается твердофазное взаимодействие Sn из центрального источника и окружающей его Cu с образованием богатой по Sn фазы η - Cu₆Sn₅ и богатой по Cu фазы ϵ - Cu₃Sn.

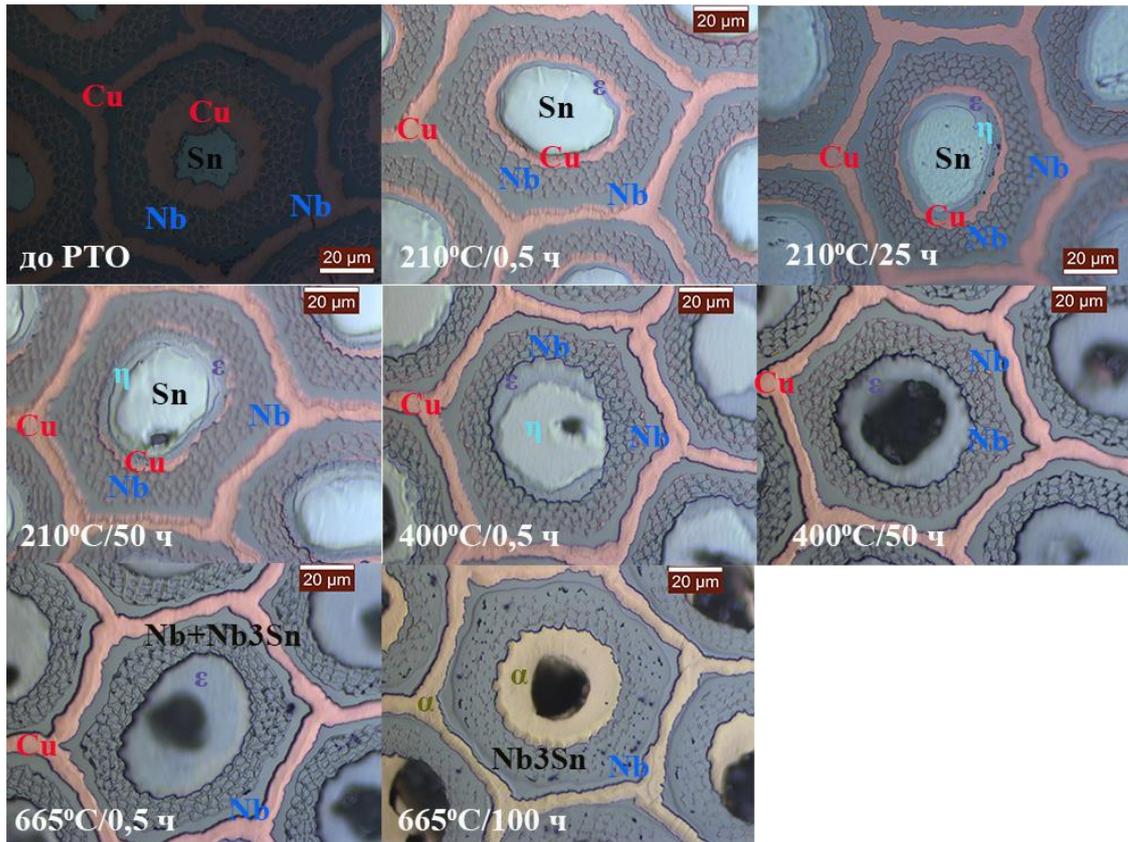
2) При выдержке при 210 °С наблюдается рост η и ϵ фаз, а также смещение области этих фаз ближе к первому ряду Nb волокон.

3) При 370-400 °С, 30 минут зоны чистого олова отсутствуют, оно полностью преобразовано в η и ϵ фазы, которые уже занимают практически все субэлементное пространство. η фаза расположена в основном в центральной области источника олова, а ϵ фаза в зоне ниобиевых волокон. За счет разницы в скоростях диффузии меди и олова начинают возникать поры Киркендалла, в основном расположенные в зоне источника олова, около барьеров.

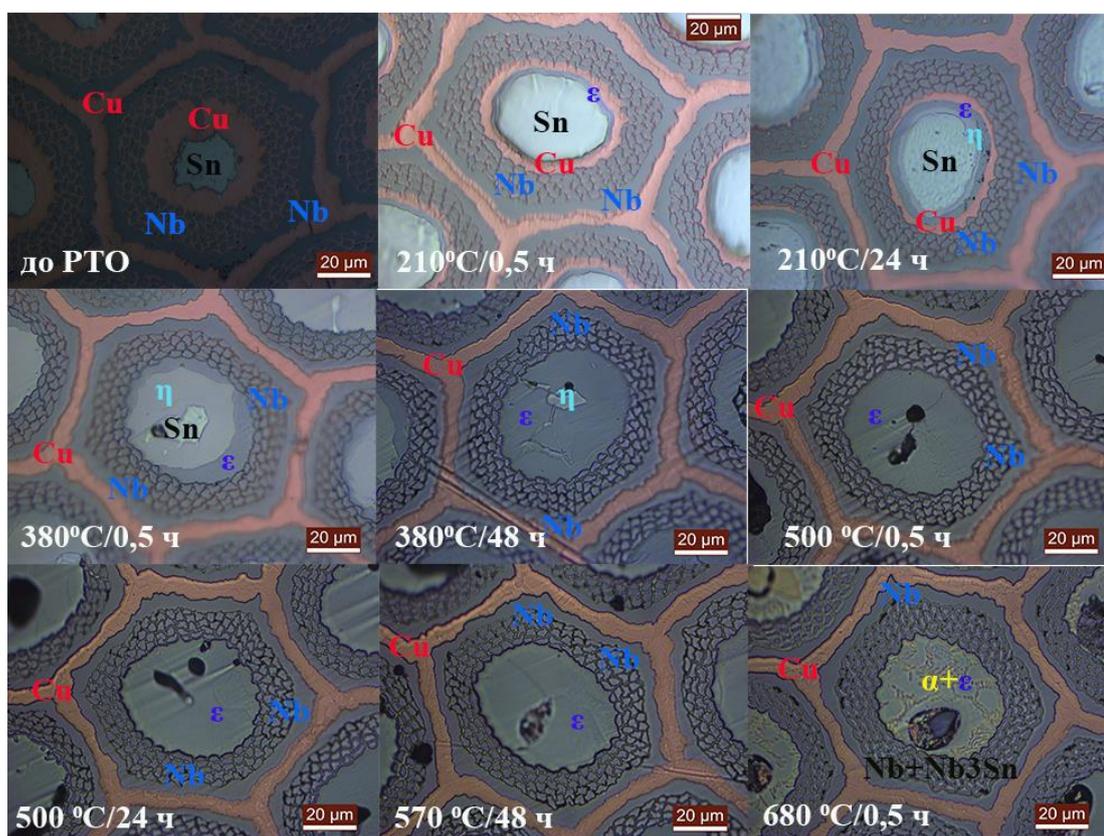
4) При 370-400 °С 48-100 ч происходит практически полное преобразование η в ϵ фазу. Зона ϵ фазы увеличивается, занимая пространство всего субэлемента.

5) При 665°C 30 мин наблюдается начало образования Nb_3Sn на периферии каждого волокна. В матрице идет обеднение ϵ фазы по олову и образование локальных участков бедных по олову растворов α -фазы.

6) При 665°C 25-100 ч все ниобиевые волокна преобразованы в Nb_3Sn . Вся матрица обеднена по олову и преобразована в α -фазу. В локальных участках при выдержках более 25 ч может наблюдаться бронза за пределами диффузионных барьеров.



а



б

Рисунок 102 - Стадии преобразований в субэлементарной зоне на промежуточных этапах РТО 3 (а), б (б) на образце 3-2 Ø 0,7 мм

Полнота проработки волоконной зоны. На всех исследуемых образцах после различных режимов РТО проведен анализ полноты проработки волоконной зоны с образованием Nb_3Sn . Отсутствие областей остаточного Nb является, показателем оптимального размера волокна, межволоконных прослоек и соотношения Cu/Nb, а также оптимального сочетания температуры и длительности высокотемпературной РТО.

Почти на половине образцов были обнаружены локальные участки непроработанного Nb. Такой эффект был замечен вне зависимости от размера волокна (1,5-4,5 мкм), длительности РТО (25-100 ч), соотношения Cu/Nb (0,162-0,301), соотношения Nb/Sn (1,7-3,4), расположения непроработанного субэлемента (краевого или центрального). Отмечено, что по-разному могут быть проработаны смежные по расположению и аналогичные по форме субэлементы на одном образце: один проработан полностью, в области около источника Sn присутствуют крупные зерна

Nb_3Sn ; другой не проработан полностью (присутствует остаточный Nb), а также полностью отсутствует фаза крупных Nb_3Sn зерен (Рисунок 103).

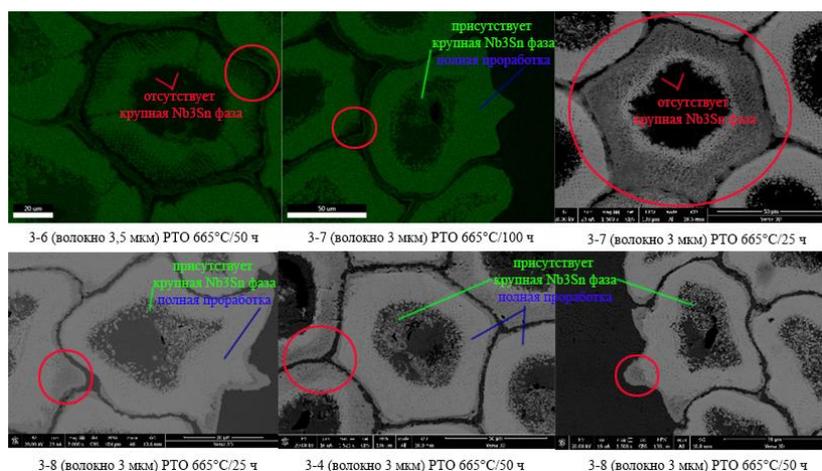


Рисунок 103 – Примеры изображений структуры поперечного сечения образцов сверхпроводников с распределенным барьером с участками остаточного Nb (выделено красным цветом)

Исследование влияния расчетного атомного соотношения Nb/Sn на состав и свойства Nb_3Sn фазы. На образцах 3-2, 3-4, 3-5, 3-6, 3-11 Ø 0,7 мм с разным расчетным атомным соотношением Nb/Sn от 1,7 до 3,4 после РТО 665°C/ 50 ч был проведен микрорентгеноспектральный анализ состава сверхпроводящей фазы и содержания остаточного Sn (Таблица 14).

Таблица 14 - Соотношение Nb/Sn (ат. %) в слое Nb_3Sn с распределенным барьером после РТО при температуре 665 °С и выдержке 50 ч

| Образец | Расчетное атомное соотношение Nb/Sn | Расчетное атомное соотношение Cu/Sn | Содержание остаточного Sn, вес. % | Содержание Sn в Nb-Sn фазе, ат. % | J_c , А/мм ² | RRR |
|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-----|
| 3-5 | 1,7 | 0,74 | 10,3 | 25,1 | 2276 | 4,1 |
| 3-6 | 1,9 | 0,8 | 9,9 | 24,42 | 2819 | 46 |
| 3-11* | 2,4 | 1,11 | 9,03 | 23,8 | 2556 | 162 |
| 3-2 | 3,4 | 2,86 | 11,4 | 23,3 | 1788 | 15 |

выдержка при финальной стадии РТО образца составляла 35 ч.

Выявлено, что с увеличением расчетного атомного соотношения Nb/Sn уменьшается содержание Sn в Nb_3Sn фазе, а также содержание остаточного Sn в источнике за исключением образца 3-2. Выпад на образце 3-2, где наблюдается наибольшее содержание олова в сердечнике не смотря на наибольшее расчетное соотношение Nb/Sn, объясняется тем, что на этом образце еще и самое высокое атомное соотношение Cu/Sn – 2,86, что

является лимитирующим условием для образования богатой по олову крупнозеренной фазы, поэтому его большее количество остается в источнике. Обнаружено, что оптимальным закладываемым атомным соотношением Nb/Sn для получения оптимального сочетания J_c (2556 А/мм²) и RRR (162) является 2,4 ед., а соотношением Cu/Sn – 1,11 единиц.

Эта конструкция была выбрана для масштабирования в заводских условиях АО «ЧМЗ» для проекта HL-LHC. При изготовлении 12 км сверхпроводников на диаметре Ø 1 мм после РТО 7/35 были достигнуты J_c 2707 А/мм² и RRR 269. Показано, что для еще большего повышения J_c и RRR расчетное атомное соотношение Nb/Sn в дальнейших работах возможно повысить до 2,5-2,7 единиц за счет получения большего количества сверхпроводящей фазы и снижения содержания остаточного Sn (Таблица 14).

Выводы к главе 6

Показано, что уменьшение размера волокна с 4,5 до 1,3 мкм приводит к значительному увеличению J_c (12 Тл, 4,2 К) до 2500 А/мм², что связано с более полной проработкой волокон при РТО и формированием в них фазы Nb₃Sn с более мелким зерном (со 120 до 70 нм).

Обнаружено, что увеличение длительности и температуры РТО незначительно увеличивает J_c (12 Тл, 4,2 К) (до 10 %), но приводит к значительному снижению RRR (более чем в 4 раза).

Выявлена взаимосвязь расчетного значения Cu/Sn и структуры образующегося соединения Nb₃Sn. В образцах с атомным соотношением $Cu/Sn \leq 1,27$ формируется два сплошных кольцевых слоя Nb₃Sn с крупным (более 200 нм) и мелким зерном (менее 200 нм), а при атомном соотношении $> 1,27$ формируется мелкозернистая структура с отдельными участками крупных зерен Nb₃Sn на периферии каждого волокна.

Показано, что оптимизация конструкции сверхпроводников с распределенным диффузионным барьером путем уменьшения доли балласта (<27 %), размера волокна до 2,0 мкм и достижения атомного соотношения Nb/Sn ~ 2,4 позволяет добиться J_c 2707 А/мм² (12 Тл, 4,2 К) при высоком параметре RRR 269.

Глава 7. Исследование взаимосвязи структуры и состава сверхпроводящей фазы с количеством медных разделителей в конструкции Nb₃Sn сверхпроводников

В многоволоконных сверхпроводниках диаметром 1-0,7 мм субэлементы и, соответственно, их структурные составляющие, имеют микронные размеры. Диффузионные и реакционные процессы в них происходят очень быстро, в течение долей минуты, и зафиксировать их особенности достаточно сложно.

Поэтому, для более детального исследования процессов фазообразования, специально отбирали односубэлементные модельные образцы отличающихся конструкций диаметром 1 мм, в которых структурные элементы были на порядок больше. Их конструкции отличались количеством радиальных медных разделителей — три, шесть и без разделителей (Рисунок 104).

Образцы подвергали РТО 370°С/100ч и 665°С с выдержками 10, 20, 30, 60 минут, 25 часов.

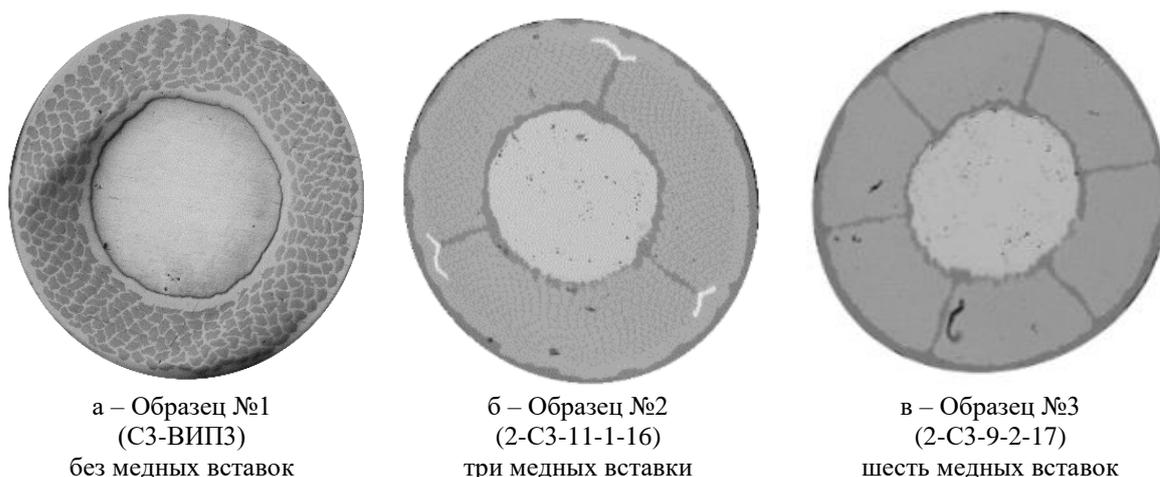


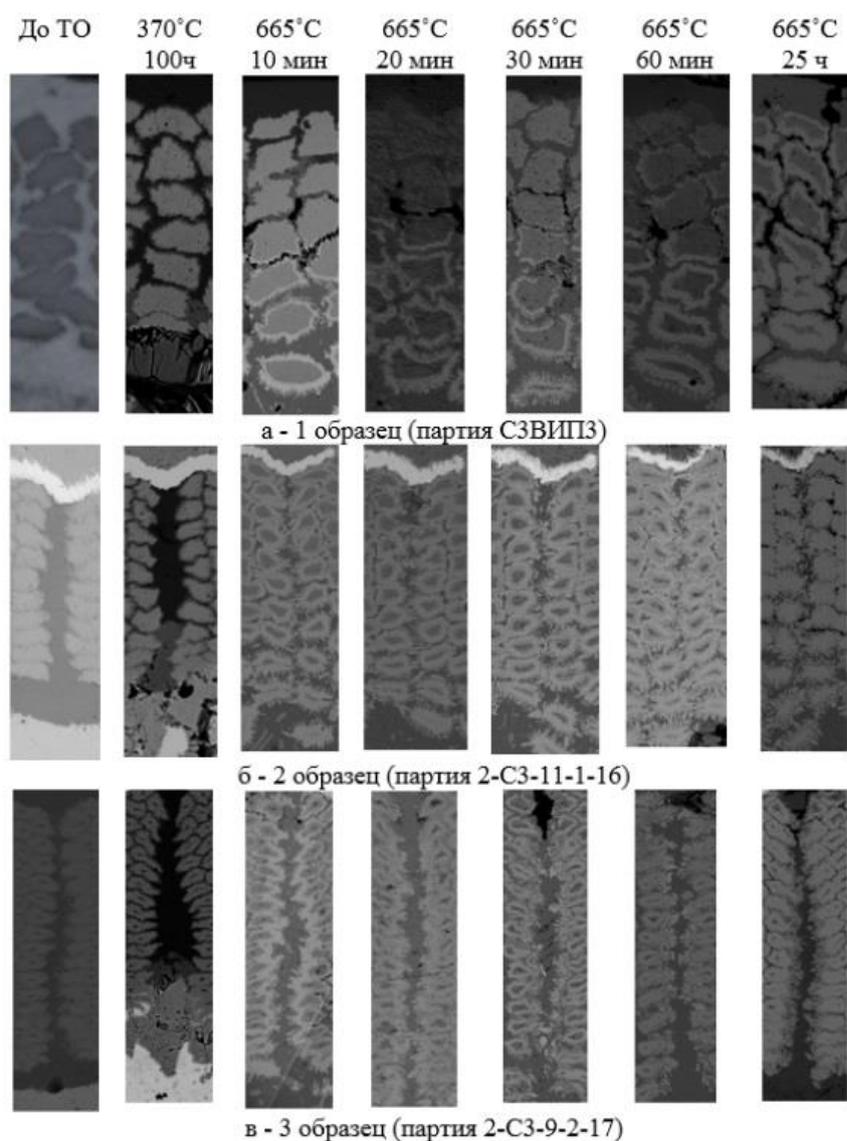
Рисунок 104 – Поперечное сечение субэлементов Ø 1 мм с различным количеством радиальных Си разделителей

Ниже (Таблица 15) представлены характеристики структурных составляющих образцов.

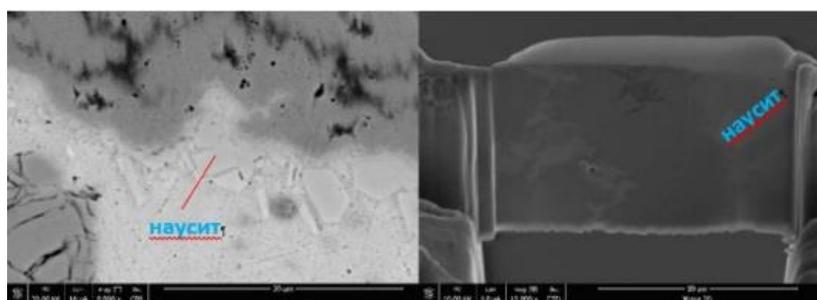
Таблица 15- Размерные характеристики исследуемых образцов

| № и маркировка образца | Ø сверхпроводника, мм | Об. доля Sn, % | Об. доля Cu, % | Толщина Si прослойки вокруг источника Sn, мкм | Lar | Тип распределения легирующих NbTi компонентов | Толщина Si разделителей, мкм | Ø волокна, мкм | Кол-во волокон, шт. |
|------------------------|-----------------------|----------------|----------------|---|-------|---|------------------------------|----------------|---------------------|
| 1 (СЗ-ВИПЗ) | 1 | 27 | 29 | 53 | 0,32 | Равномерно по объему волокна | - | 24 | 388 |
| 2 (2-СЗ-11-1-16) | 1 | 21 | 21,6 | 23 | 0,245 | по периферии волокна | 18 | 15 | 957 |
| 3 (2-СЗ-9-2-17) | 1 | 18,6 | 23,3 | 16 | 0,175 | в центре волокна | 10 | 13 | 1632 |

Ниже представлены изображения поперечного сечения образцов трех конструкций после различных стадий РТО (Рисунок 105).



а



а

б



г



д

| Point 1 | Element | Atomic % |
|---------|---------|----------|
| | Ti(K) | 0 |
| | Cu(K) | 10 |
| | Nb(K) | 22 |
| | Sn(K) | 68 |
| Point 2 | Element | Atomic % |
| | Ti(K) | 0 |
| | Cu(K) | 10 |
| | Nb(K) | 18 |
| | Sn(K) | 72 |
| Point 3 | Element | Atomic % |
| | Ti(K) | 0 |
| | Cu(K) | 0 |
| | Nb(K) | 0 |
| | Sn(K) | 100 |

е

Рисунок 105– Фрагменты структуры поперечного сечения образцов \varnothing 1 мм после различных стадий РТО (а), фрагмент поперечного сечения после $370^{\circ}\text{C}/100\text{ч}$ (б), ламель (в), исследуемые по составу области (г), электронограмма (д), состав наусит фазы (е) на образце 3 2-СЗ-9-2-17 (СЭМ)

На первом этапе РТО ($370^{\circ}\text{C}/100\text{ч}$) в зоне Cu разделителей на образцах 2 и 3 выявлены участки ε -фазы Cu_3Sn , а в зоне источника - η -фазы Cu_6Sn_5 . Отмечено, что в зоне Cu разделителей эти процессы происходят интенсивнее, чем между волокнами. На первом образце без Cu разделителей эти фазы интерметаллидов образуются в виде двух слоев: более разветвленного Cu_6Sn_5 (4-10 мкм) и более равномерного Cu_3Sn вокруг первого ряда волокон (ср. толщина 7,1 мкм)

Таким образом, наличие крупных Cu разделителей способствует локальной интенсификации встречной диффузии Cu и Sn . На границе первого ряда Nb волокон на всех трех типах образцов обнаружен слой наусит фазы с богатым по Sn составом (10 ат. % Cu , 18-22 ат. % Nb , 68-72 ат. % Sn) (Рисунок 105).

На второй стадии ($370^{\circ}\text{C}/100\text{ч} + 665^{\circ}\text{C}/10\text{ минут}$) отмечено образование фазы Nb_6Sn_5 в виде зерен вытянутой формы на волокнах, примыкающих к источнику Sn и Cu разделителям. Их длина составляет 1-3

мкм, а толщина 0,2 - 0,8 мкм. Предположительно эта фаза образуется из фаз наусит и Cu_6Sn_5 , сформированных при 370°C . Тонкий слой Nb_3Sn формируется только волокнах, на расстоянии более 30 мкм от первого ряда волокон. Средний размер зерен этой фазы на всех трех образцах составляет 60 нм. Предположительно образование этой Nb_3Sn -фазы произошло в процессе преобразования двух, ранее сформированных фаз Cu_3Sn и α -фазы (менее 9,1 ат. % Sn).

Также на этой стадии отмечено формирование пор Киркендалла в связи с большой разницей (почти на порядок) скоростей диффузии Cu и Sn ($3,67 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ и $6,49 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ соответственно [125], [126]). Эти поры в дальнейшем присутствуют в образцах после всех стадий термообработки. Кроме этого, наблюдается смещение первых рядов ниобиевых волокон. Это связано с тем, что на первой стадии вокруг них образуется легкоплавкая фаза Cu_6Sn_5 (с температурой плавления 415°C), которая превращается в жидкость при повышении температуры. При этом Nb волокна первого ряда смещаются к центру субэлемента. Отмечено, что чистое Sn на этой стадии уже не выявляется, поскольку оно переходит в состав фаз Cu_6Sn_5 и Cu_3Sn .

На третьей стадии на всех образцах ($370^\circ\text{C}/100 \text{ ч} + 665^\circ\text{C}/20 \text{ минут}$) зона Nb_3Sn фазы растет по направлению к центру в первых рядах волокон, а также формируется на внешней границе Nb/Cu на волокнах, расположенных дальше от источника Sn. Кроме этого, на образцах 2 и 3 фазообразование на границе волокон отмечено не только в направлении от источника Sn, но и в направлении от медных разделителей, которые уже насыщены Sn.

В период с четвертой по шестую стадию (с $665^\circ\text{C}/30 \text{ минут}$ по $665^\circ\text{C}/25 \text{ часов}$) на всех образцах наблюдается постепенное увеличение толщины Nb_3Sn слоя (на 2-2,5 мкм), и, одновременно, рост среднего размера зерна (с 70 до 100-130 нм). При этом нестабильная фаза Nb_6Sn_5 , образование которой обнаружено на стадии $665^\circ\text{C}/10 \text{ минут}$, сначала растет как в длину (до 2-5 мкм), так и в ширину (до 0,2-2 мкм). Однако после 60 минут

выдержки наблюдается преобразование этой фазы с практически полным превращением в Nb_3Sn с крупными зернами округлой формы размером 0,4-2 мкм. Необходимо минимизировать формирование рыхлой и крупнозернистой фазы, образованной из Nb_6Sn_5 , поскольку это приводит к уменьшению плотности межзеренных границ, и, соответственно, к снижению плотности критического тока.

При анализе микроструктуры образцов после 10, 20, 30, 60 минут выдержки при $665^\circ C$ было выявлено заметное отставание фазообразования на периферийном ряде волокон, по сравнению с процессами на первых от источника Sn рядах волокон. Отмечено, что наиболее интенсивный рост слоя происходит уже в первые 10 мин (25-30% проработанного волокна), после 60 минут проработано в среднем 50-75% площади поперечного сечения волокна. Вместе с тем, отмечено, что с увеличением длительности выдержки уменьшается разница между толщиной Nb_3Sn слоя на волокнах первого ряда и периферийного. При этом можно сказать, что медные разделители быстро насыщаются оловом и становятся дополнительными его источниками для ниобиевых волокон, расположенных на периферии. Если для образцов с медными разделителями уже после 20 минут выдержки при $665^\circ C$ разница по толщине слоя первого и крайнего ряда волокон составляет 50-90 %, то уже после 60 минут – 25-50 %. В то же время для партии без медных разделителей даже после 60 минут выдержки эта разница составляет 80 %.

Заметных отличий в кинетике фазообразования в образцах 2 и 3 (с тремя и шестью медными разделителями) не обнаружено. Напротив, прослеживаются общие тенденции: интенсивное фазообразование Nb_6Sn_5 в области медных разделителей, их схлопывание из-за смещения волокон в этой зоне и более медленное фазообразование Nb_3Sn на периферийных волокнах.

Выводы к главе 7

Изучены механизмы фазообразования на модельных образцах сверхпроводников, полученных по методу ВИП, с медными разделителями и без них на промежуточных стадиях РТО.

Выявлено образование фазы Nb_6Sn_5 с радиально вытянутыми зернами в волоконной области вблизи источника олова и медных разделителей. Показано, что это связано с образованием в прилегающей зоне богатых по олову фаз наусит и Cu_6Sn_5 . Процесс образования Nb_6Sn_5 на границе Nb/Sn отмечен на всех типах образцов уже после 10 минут выдержки при 665°C . В свою очередь после термообработки уже в течение 30 минут при 665°C наблюдается распад фазы Nb_6Sn_5 , большая часть которой преобразуется в крупнозеренную фазу Nb_3Sn .

Установлено, что в области источника олова наблюдается смещение в расположении Nb волокон, что связано с присутствием легкоплавких высокооловянных фаз, которые на этой стадии превращаются в жидкость. В более глубоких слоях, где образуются только фазы Cu_3Sn и α -фаза происходит твердофазное взаимодействие между ниобием и оловом, поэтому нарушения в расположении волокон не происходит.

Установлено, что в периферийных слоях волоконной зоны образуется только Nb_3Sn фаза. Обнаружено, что на образцах с медными разделителями близко расположенные к ним волокна прорабатываются быстрее, чем без разделителя. Установлено, что Cu разделители быстро насыщаются оловом и служат дополнительными проводниками для его диффузии.

Таким образом, при конструировании Nb_3Sn сверхпроводников, получаемых методом ВИП, необходимо учитывать, что использование Cu разделителей, с одной стороны, может интенсифицировать диффузию олова и способствовать ускорению формирования сверхпроводящей фазы, но, с другой стороны, их присутствие может приводить к увеличению доли крупнозеренной Nb_3Sn фазы, нарушению порядка в расположении Nb волокон, и, в конечном счете, привести к снижению J_c .

Глава 8. Влияние экспериментальных режимов РТО на структуру и свойства Nb₃Sn сверхпроводников

Изучения кинетики фазообразующих процессов проводили на образцах 3-11 Ø 0,9 мм с распределенным ниобиевым барьером. Для выявления влияния промежуточных стадий отжига на получаемую структуру и свойства были разработаны режимы РТО (Рисунок 67):

Э0) нагрев +50°С/ч до 665°С, выдержка 35 ч, остывание с печью (-200 °С/ч);

Э1) нагрев +50 °С/ч до 350 °С, выдержка 400 ч, нагрев 50°С/ч до 665 °С, выдержка 35 ч, остывание с печью (-200 °С/ч);

Э3) нагрев +50 °С/ч до 370 °С, выдержка 100 ч, нагрев 50 °С/ч до 620 °С, остывание с печью (-200 °С/ч);

Э4) нагрев +50 °С/ч до 370 °С, выдержка 100 ч, нагрев 50 °С/ч до 665 °С, остывание с печью (-200 °С/ч);

Э5) нагрев +50 °С/ч до 370 °С, выдержка 100 ч, нагрев 50 °С/ч до 665 °С, выдержка 0,5 ч, остывание с печью (-200 °С/ч);

7/35) нагрев +50 °С/ч до 370 °С, выдержка 100 ч, нагрев 50 °С/ч до 665 °С, выдержка 35 ч, остывание с печью (-200 °С/ч);

Для исследования возможности оптимизации характеристик сверхпроводников была изучена взаимосвязь режима РТО с J_c и характеристиками слоя Nb₃Sn.

Влияние длительности низкотемпературной ступени РТО (режимы Э0, Э1, 7/35) на J_c (Рисунок 106 а, Таблица 16). Наибольшая величина J_c 2435 А/мм² (12 Тл, 4,2 К) достигнута после режима 7/35 с промежуточной ступенью 370 °С/100 ч. При отсутствии данной ступени (режим Э0) J_c снижается менее, чем на 100 А/мм², но при этом общая длительность термообработки снижается в три раза (по сравнению с режимом 7/35) и составляет чуть более двух суток. А увеличение времени выдержки низкотемпературной стадии до 400 ч (режим Э1) не только заметно удлиняет РТО, но и приводит к снижению J_c на 371 А/мм².

Влияние высокотемпературной ступени РТО (режимы Э3, Э4, Э5, 7/35) на J_c (Рисунок 106 б, Таблица 16). Как упоминалось выше наибольшая J_c 2435 А/мм² достигнута после полного цикла РТО по режиму 7/35 (370 °С/100 ч +665/35 ч.).

Влияние длительности нагрева и выдержки. В процессе нагрева с 370 до 665 °С (нагрев 5 ч со скоростью 50 °С/ч) (режим Э3) J_c уже достигает более 10% (~ 367 А/мм², 12 Тл, 4,2 К) от величины J_c , полученной после полного цикла РТО по режиму 7/35 (далее $J_{c7/35}$); а более длительный нагрев в течение 6 ч со скоростью 50 °С/ч. (Э4) привел к увеличению J_c (более 50% от $J_{c7/35}$, ~ 1075 А/мм²). Выдержка 665 °С 30 мин. (Э5) приводит к достижению ~ 65 % от $J_{c7/35}$ (~ 1532 А/мм²).

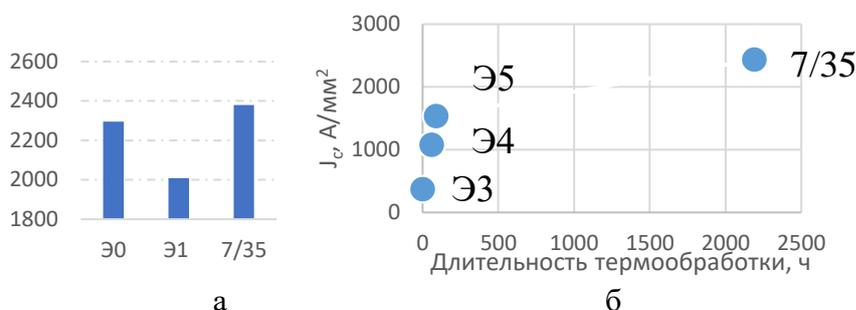


Рисунок 106 – J_c образца 3-11 после различных режимов отжига (а) и (б) на разных стадиях РТО 7/35 (Э3, Э4, Э5, финишная стадия)

Влияние режима РТО на J_{layer} . Центральные субэлементы исследуемых образцов после различных режимов термообработки с выделенными областями фазового слоя, по площади которых проводились расчеты величины J_{layer} , приведены ниже (Рисунок 107).

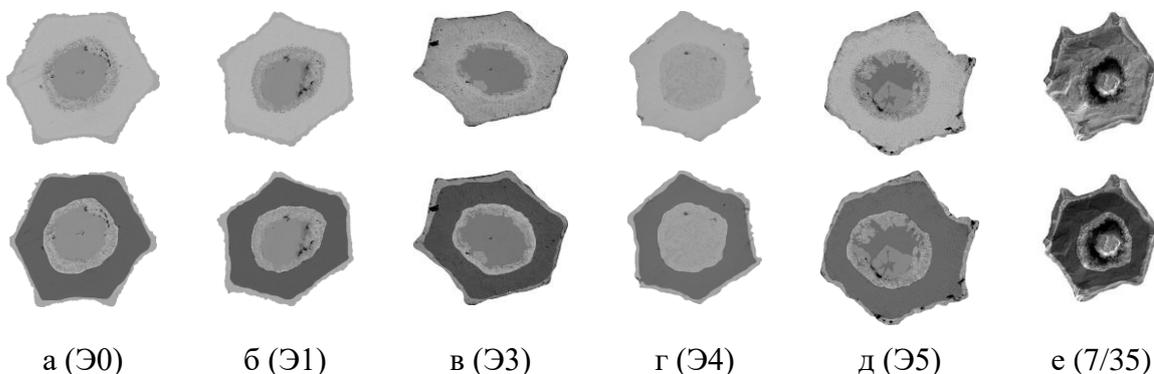


Рисунок 107 – Центральные субэлементы исследуемых образцов после различных режимов РТО с выделенными областями Nb₃Sn слоя

Ниже представлены результаты расчета J_{layer} (12 Тл, 4,2 К) в зависимости от режимов РТО (Таблица 16).

Анализ полученных данных показал, что максимальное значение J_{layer} достигнуто после РТО без промежуточной ступени Э0 (3704 А/мм²), при этом количество сверхпроводящей фазы меньше, чем после режима 7/35. А после режима Э1 J_{layer} составляла 3091 А/мм². При этом количество сверхпроводящего слоя (площадь мелких зерен в поперечном сечении сверхпроводника) и его качество (J_{layer}) значительно ниже, чем после отжига 7/35.

Таблица 16 – J_{layer} (12 Тл, 4,2 К) в зависимости от режимов РТО

| Режим ТО | Длительность ТО, дн. | Ср. площадь зоны мелких зерен в субэlemente, мкм ² | J_c , А/мм ² | J_{layer} , А/мм ² |
|----------------------------|----------------------|---|---------------------------|---------------------------------|
| Э0(665°C/35ч) | 2,1 | 4845 | 2296 | 3704 |
| Э1(350°C/400ч+665°C/35ч) | 18,8 | 5080 | 2009 | 3091 |
| Э3*(370°C/100ч+620°C) | 4,79 | 2351 | 367 | 1219 |
| Э4*(370°C/100ч+665°C) | 4,84 | 3321 | 1075 | 2531 |
| Э5*(370°C/100ч+665°C/0,5ч) | 4,86 | 4086 | 1532 | 2930 |
| 7/35(370°C/100ч+665°C/35ч) | 6,7 | 5414 | 2435 | 3434 |

Проведен анализ скорости образования сверхпроводящего слоя на промежуточных стадиях по режимам Э3, Э4, Э5. Отмечено, что, начиная с режима Э3, наблюдается резкий рост количества фазы и улучшение его качества. На этой стадии уже проработано более 40% волоконной области. После 6-часового нагрева до 665 °С (режим Э4) количество фазы увеличивается в 1,5 раза, а J_{layer} возрастает более чем в 2 раза. А выдержка 30 мин при 665 °С была уже достаточна, чтобы получить более 75% проработанной волоконной области с высоким значением J_{layer} (2930 А/мм²). Таким образом, РТО по режиму Э4 приводит к самому интенсивному по скорости фазообразованию, а при увеличении выдержки до 35 ч (режим 7/35) прорабатывается весь ниобий и происходит выравнивание состава фазы Nb₃Sn по объему.

Влияние режимов РТО на толщину сверхпроводящего слоя и долю остаточного ниобия в волоконной области. После режимов Э3, Э4, Э5

наблюдаются участки непроработанного ниобия в центре волокон, доля которого в среднем снижается с 42% (режим Э3) до 10% (режим Э5) (Рисунок 112, Рисунок 113).

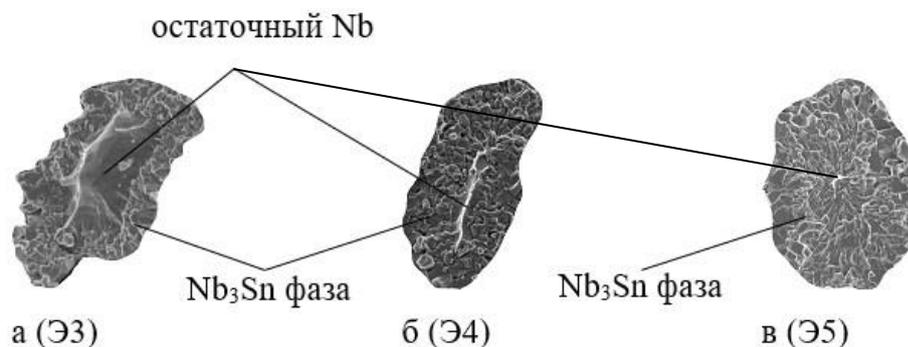


Рисунок 108 – Зернистая структура отдельного волокна с остаточным ниобием после режимов термообработки Э3, Э4, Э5

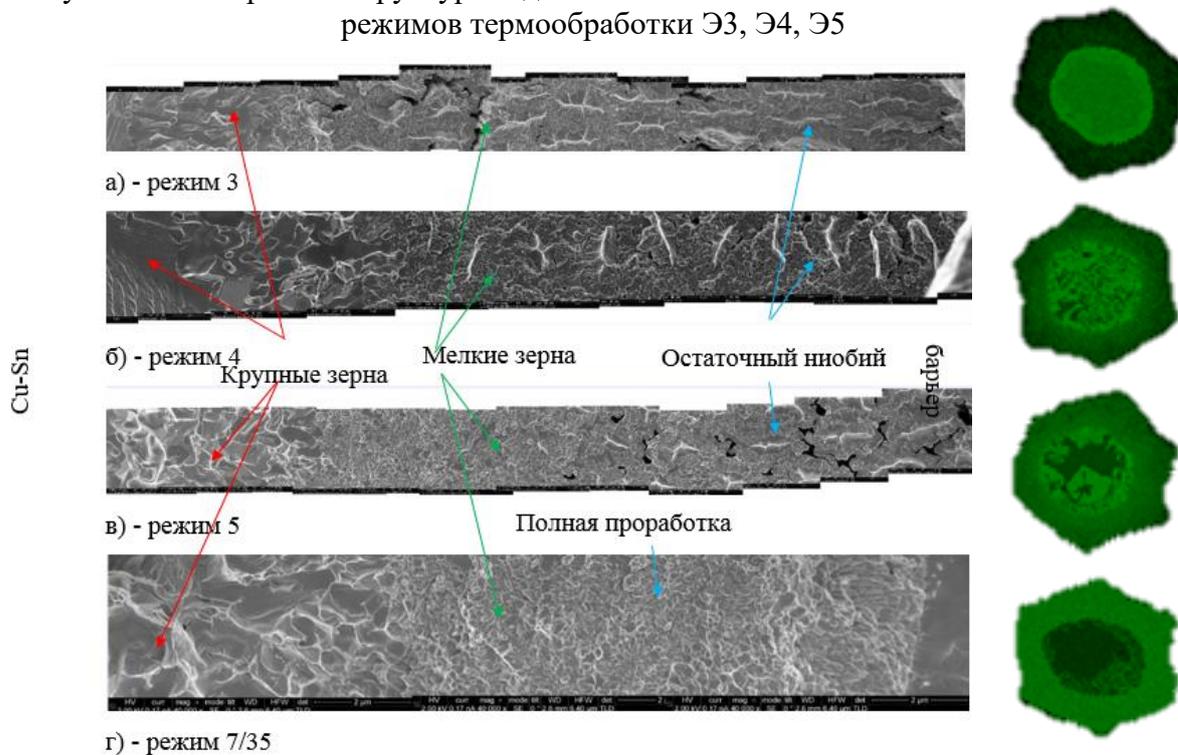


Рисунок 109 – Фрагменты структуры поперечного сечения образцов после РТО по режимам Э3,4,5,7/35 и соответствующие карты распределения по Sn центральных субэлементов

Количественный анализ по толщине слоя и соотношению проработанных и непроработанных областей представлен ниже (Таблица 17, Рисунок 110).

Таблица 17 – Количественный анализ доли проработки волоконной области после режимов Э3, 4, 5 и штатного режима 7/35

| Параметр | Режим термообработки | | | |
|----------------------------|----------------------|------|------|------|
| | Э3 | Э4 | Э5 | 7/35 |
| Доля ост. Nb, % | 41,8 | 20,3 | 10,8 | 0 |
| Доля Nb ₃ Sn, % | 58,2 | 79,7 | 89,2 | 100 |
| Ср. толщ слоя, нм | 284 | 513 | 763 | 1600 |

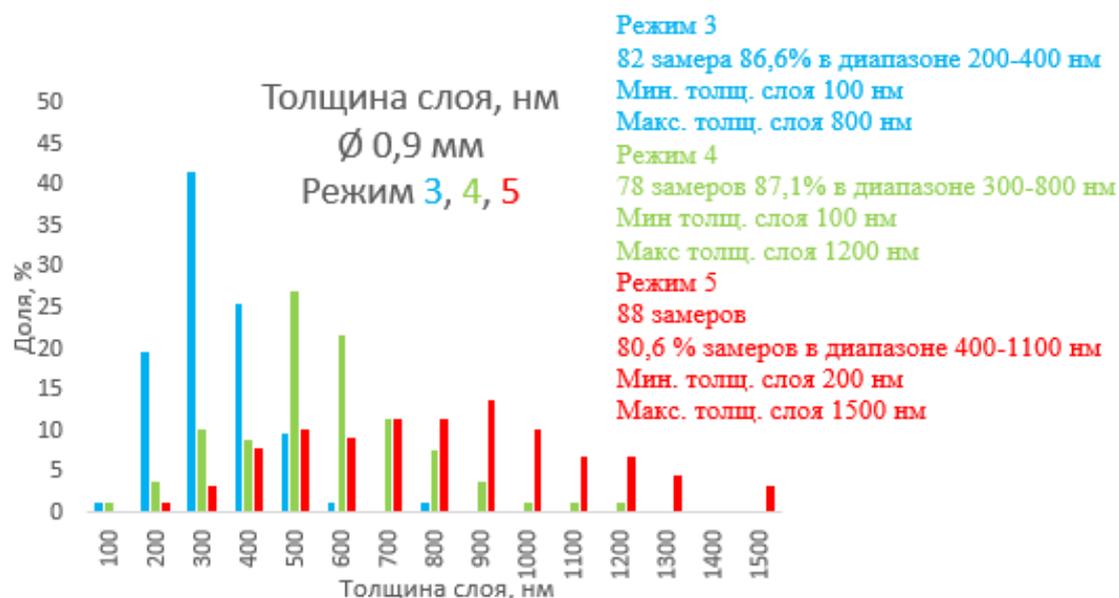


Рисунок 110 – Распределение толщины слоев на волокнах образцов после режимов 3, 4, 5

При нагреве до 620 °С (режим Э3) образуется Nb₃Sn слой толщиной ~ 280 нм, а доля проработки составляет ~ 60 %. При повышении температуры до 665 °С (режим Э4) рост слоя интенсифицируется, его толщина увеличивается в среднем до 513 нм, а доля проработки в целом составляет ~ 80 %. Кроме этого, отмечено отсутствие остаточного ниобия в волокнах первого ряда (на расстоянии 1 мкм от источника олова). При получасовой выдержке при этой температуре (Э5) толщина слоя в среднем составляет 763 нм, а доля проработки ~ 90 %. Остаточный ниобий отсутствует на расстоянии 3-9 мкм от источника олова.

Влияние режима РТО на морфологию зеренной структуры. В сверхпроводящей фазе наблюдалось формирование трех группы зерен: крупные, расположенные около источника олова; мелкие равноосные, в глубинной волоконной области; столбчатые, около ниобиевого барьера (Рисунок 111).

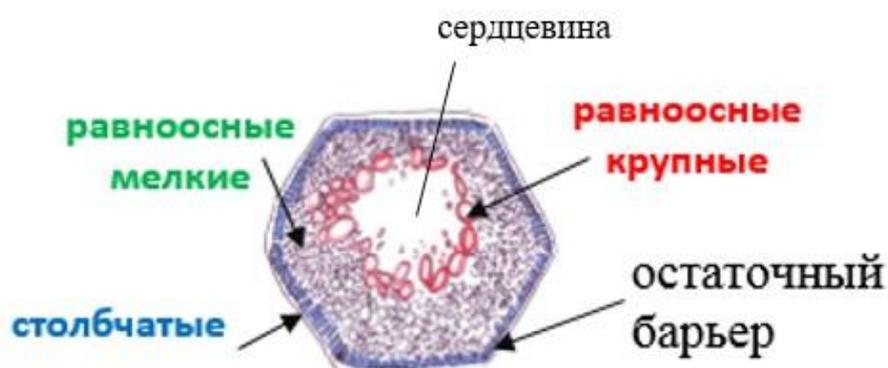


Рисунок 111 – Схематичное изображение морфологии зеренной структуры в субэлементе

Были проведены измерения площади, доли и распределения размеров зерен в каждой морфологической группе после различных режимов РТО (Таблица 18, Таблица 19* после РТО Э3, Э4, Э5 наблюдается неполное преобразование Nb волокон в Nb₃Sn фазу (Рисунок 108)

Таблица 19, Рисунок 112, Рисунок 113).

Таблица 18 – Площади морфологических групп зерен после различных режимов термообработки

| Расчетный параметр в среднем на субэлемент | Режим термообработки | | | | | |
|--|----------------------|------|-------|------|------|------|
| | Э0 | Э1 | Э3 | Э4 | Э5 | 7/35 |
| Средняя площадь остаточного барьера, мкм ² | 919 | 689 | 1289 | 1244 | 1022 | 1012 |
| Толщина столбчатых зерен Nb ₃ Sn, нм | 2082 | 1500 | 400 | 640 | 778 | 3000 |
| Средняя площадь крупных зерен Nb ₃ Sn, мкм ² | 1340 | 1418 | 1412 | 1146 | 1153 | 1284 |
| Средняя площадь мелких зерен Nb ₃ Sn, мкм ² | 4840 | 5042 | 2351 | 3321 | 4086 | 5445 |
| Средняя площадь остаточного Nb, мкм ² | 0 | 0 | 1595* | 937* | 544* | 0 |
| Средняя площадь сердцевины, мкм ² | 2573 | 2505 | 2940 | 2620 | 2504 | 2919 |

* после РТО Э3, Э4, Э5 наблюдается неполное преобразование Nb волокон в Nb₃Sn фазу (Рисунок 108)

Таблица 19 - Доли морфологических групп зерен после различных режимов РТО

| Тип зеренной области | Режим термообработки | | | | | |
|----------------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Э0 | Э1 | Э3 | Э4 | Э5 | 7/35 |
| Крупные зерна, % | 22±0,2 | 22±0,2 | 38±0,2 | 26±0,2 | 22±0,2 | 19±0,2 |
| Мелкие зерна, % | 78±0,2 | 78±0,2 | 62±0,2 | 74±0,2 | 78±0,2 | 81±0,2 |

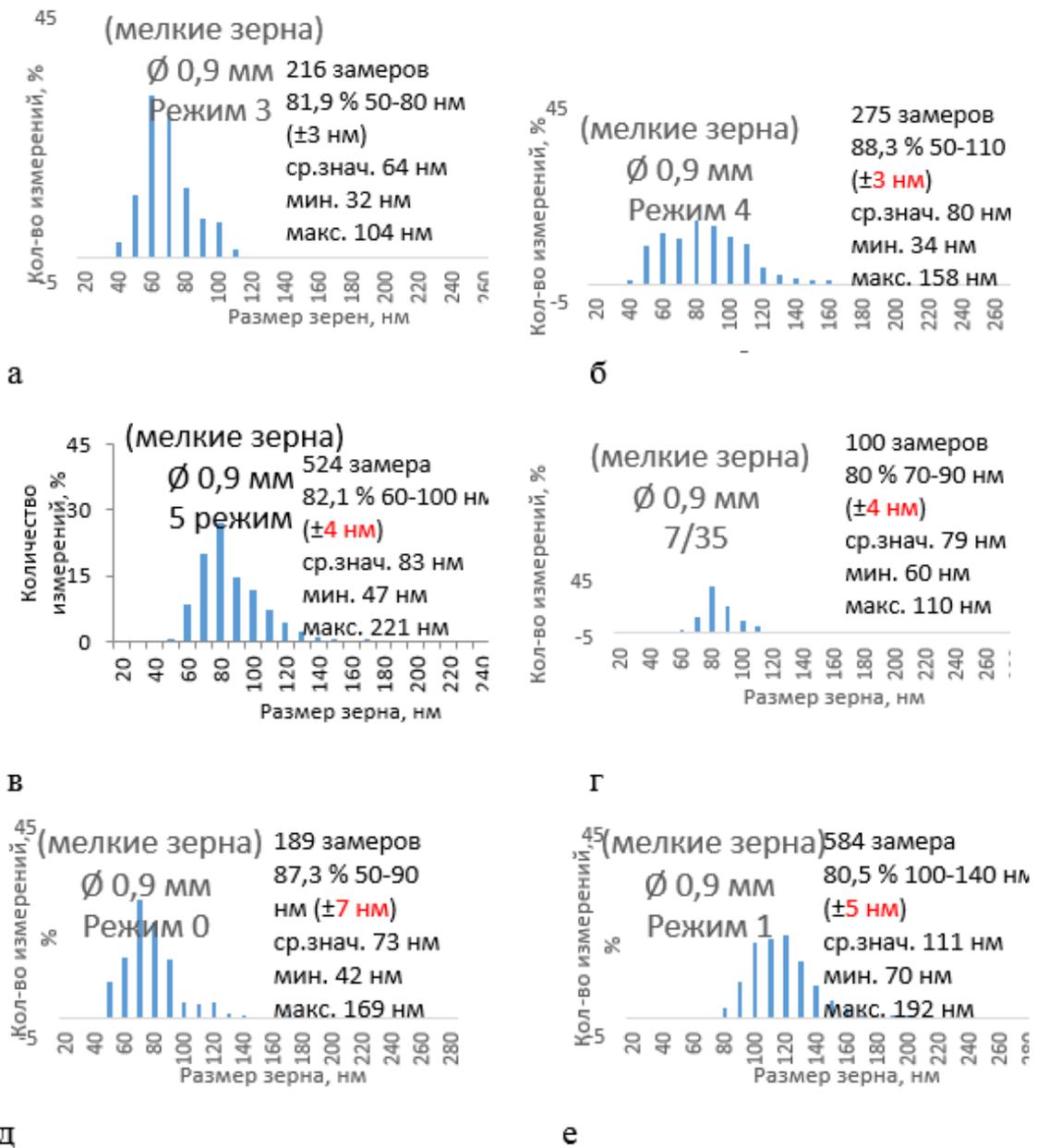
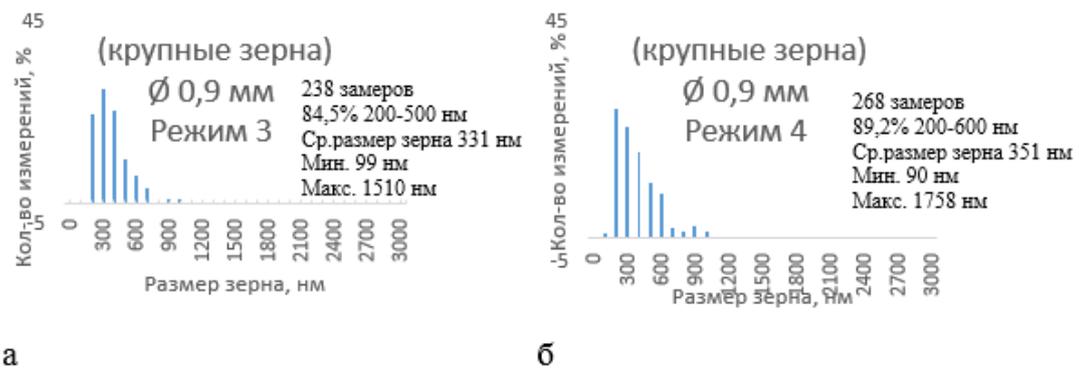


Рисунок 112 – Гистограммы распределения зерен после режимов (Э3, 4, 5, 0, 1 и 7/35)



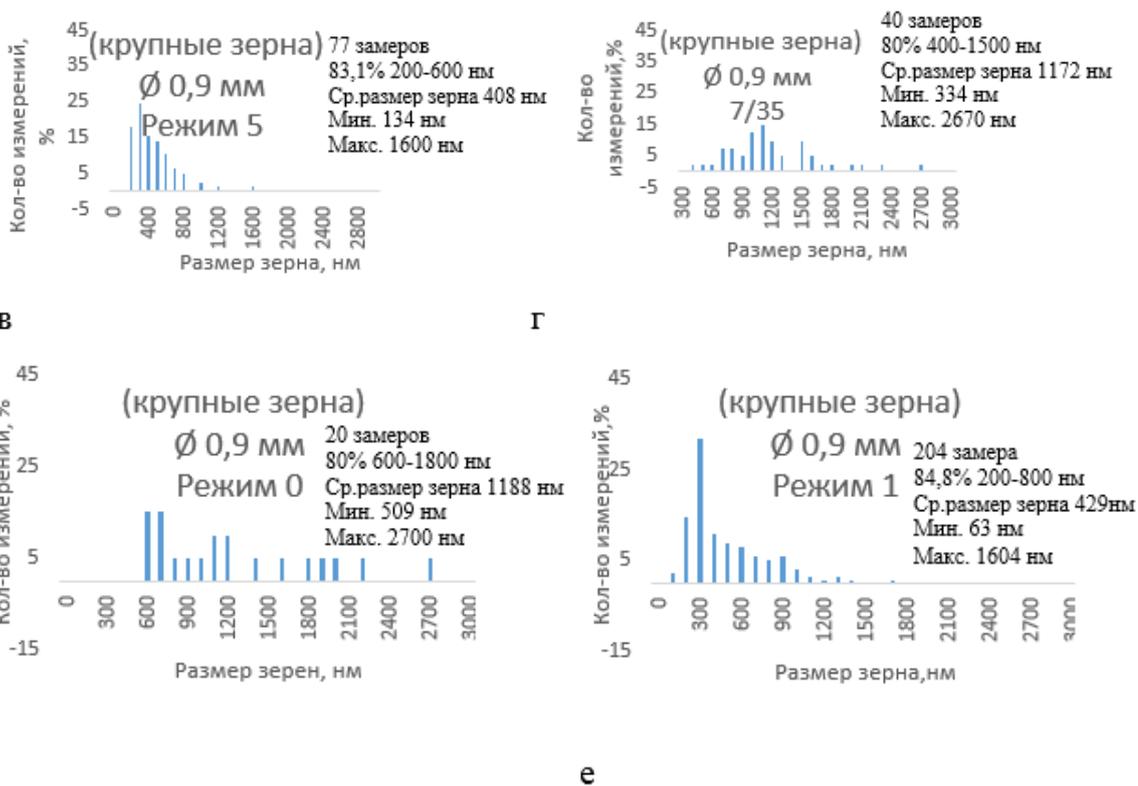


Рисунок 113 – Гистограммы распределения размеров крупных зерен после режимов (3, 4, 5, 0, 1 и 7/35)

Было установлено, что максимальное количество сверхпроводящей фазы (5445 мкм²), содержащей наибольшую долю мелкозеренной структуры (81%) были получены по режиму РТО 7/35, что соответствовало достижению максимальной J_c 2435 А/мм². После режимов Э3, Э4, Э5 количество крупной фазы больше по сравнению с 7/35 режимом. Установлено, что доля этой фазы снижается с повышением температуры и длительности выдержки с 38 до 22 %. На модельных образцах проведен анализ этого феномена и показано, что это связано с промежуточными преобразованиями более крупных и вытянутых зерен Nb₆Sn₅ в более раздробленную Nb₃Sn фазу.

Доля крупнозеренной фазы после режимов 0, 1, 7/35 находится на одном уровне (19-22 %), но размер зерен в ней значительно отличается. Было установлено, что модификация промежуточной ступени РТО (350 °С/400 ч для Э1) может приводить к значительному измельчению зерна

крупнозеренной фазы по сравнению с размером зерна, полученного по режимам 7/35 и Э0. Отмечено, что средний размер крупного зерна после Э1 составляет порядка 430 нм, в то время как после 7/35 и Э0 он составляет порядка 1180 нм.

На стадиях Э3, Э4, Э5 наблюдается резкий рост площади мелкозеренной фазы с 2351 (Э3) до 4086 мкм² (Э5). На заключительной стадии 7/35 площадь этой фазы достигает порядка 5445 мкм².

Установлено, что увеличение температуры и длительности выдержки на низкотемпературной стадии (далее н/т/с) (Э1) не приводит к увеличению площади мелкозеренной фазы, а отсутствие промежуточной ступени (Э0) приводит к уменьшению ее площади.

Нагрев образца до температуры 620 °С (Э3) приводит к началу образования слоя мелкозеренной сверхпроводящей фазы с достаточно узким распределением размера зерен 32-104 нм, с основной массой значений (81,9%) в области 50-80 нм и средним значением 64 нм. При повышении температуры до 665 °С (Э4) наблюдается резкий рост размера зерен (ср. знач. 80 нм). Диапазон размеров зерен расширяется и смещается в большую сторону (34-158 нм) с основной массой значений (88,3%) в области 50-110 нм. При получасовой выдержке при 665 °С диапазон значений смещается еще дальше к значениям 47-221 нм. Максимум пика при этом сужается (82,1% 60-100 нм). После 35 часов выдержки (7/35), структура становится еще более однородной с более узким диапазоном и максимумом при 80 % 70-90 нм и с еще большим смещением левой границы диапазона значений до 60 нм.

Показано, что увеличение длительности н/т/с (350 °С с 100 до 400 ч для Э1) приводит к заметному увеличению размера зерна (ср. знач. 111 нм, диапазон значений 70-192 нм, а максимум 80,5% 100-140 нм). Отсутствие же промежуточной ступени (Э0) позволяет снизить средний размер зерна до 73 нм, сдвигает влево как общий диапазон измерений в интервал 42-169 нм, так и максимум пика 87,3 % измерений в интервал 50-90 нм.

Влияние режимов РТО на площадь остаточного барьерного ниобия и толщину слоя столбчатых зерен. Отмечено, что площадь остаточного барьерного ниобия заметно зависит от режимов РТО. После образования сверхпроводящего слоя нем максимальное значение площади остаточного ниобия (1289 мкм²) получено после промежуточного режима Э3 (620 °С). С увеличением температуры до 665 °С (Э4) его площадь снижается до 1244 мкм², а при получасовой выдержке (Э5) наблюдается интенсивное образование столбчатых зерен, что снижает площадь остаточного барьерного ниобия до 1022 мкм². При дальнейшей 35 часовой выдержке (режим 7/35) его площадь практически не меняется (1012 мкм²).

Отмечено еще большее влияние РТО на величину доли остаточного ниобия после режима Э1 с увеличенной выдержкой промежуточной термообработки. Его доля снизилась на 30 % по сравнению с режимом 7/35.

Столбчатые зерна в слое на барьере (Рисунок 114, Таблица 20) наблюдаются уже на промежуточной стадии (Э3), на стадии Э5 его толщина возрастает в два раза с 400 до 778 нм. Максимальная толщина слоя столбчатых зерен отмечена на образцах после режима 7/35 (до 3000 нм). После режима с длительной промежуточной стадией (Э1 – 400ч) толщина слоя столбчатых зерен значительно меньше 1500 нм. После отжига Э0 без промежуточной ступени толщина слоя столбчатых зерен также меньше (~2000 нм).

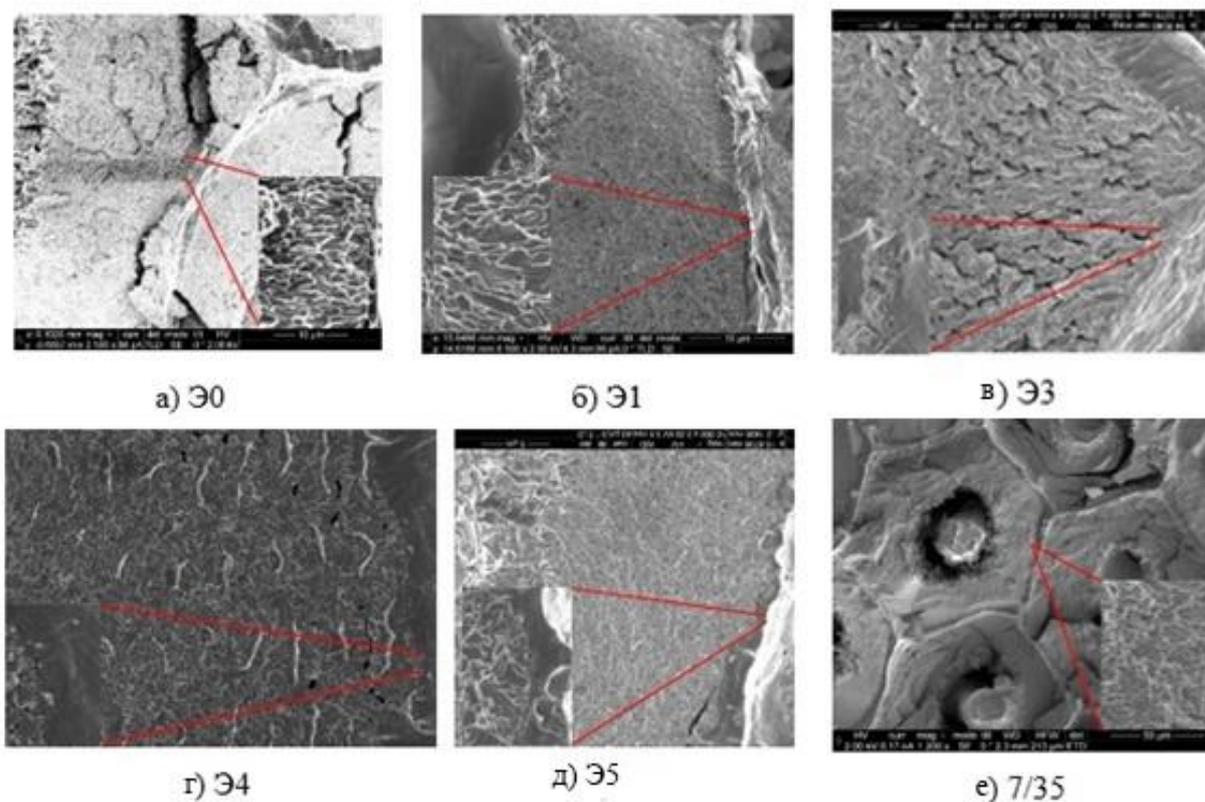


Рисунок 114 –Фрагменты структуры барьерной зоны, частично проработанной в сверхпроводящую фазу со столбчатыми зёрнами в образцах после режимов Э0, 1, 3, 4, 5 и 7/35

Таблица 20 – Размеры характеристики столбчатых зёрен на барьерах образцов после РТО Э0, 1, 3, 4, 5 и 7/35

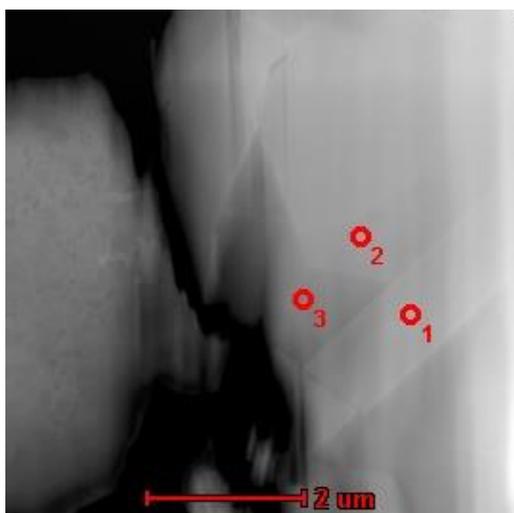
| Режим ТО | Толщ.слоя, нм | Ср.размер зерна, нм | Коэффициент столбчатости ($K_{ст}$) | Кол-во замеров |
|----------|---------------|---------------------|---------------------------------------|----------------|
| 0 | 2082 | 93 | 1,8 | 25 |
| 1 | 1500 | 118 | 1,5 | 86 |
| 3 | 400 | 77 | 1,2 | 6 |
| 4 | 640 | 106 | 1,4 | 6 |
| 5 | 778 | 69,1 | 1,4 | 12 |
| 7/35 | 3000 | 87,4 | 1,4 | 10 |

Изучение процесса образования крупных зёрен вокруг источника Sn.

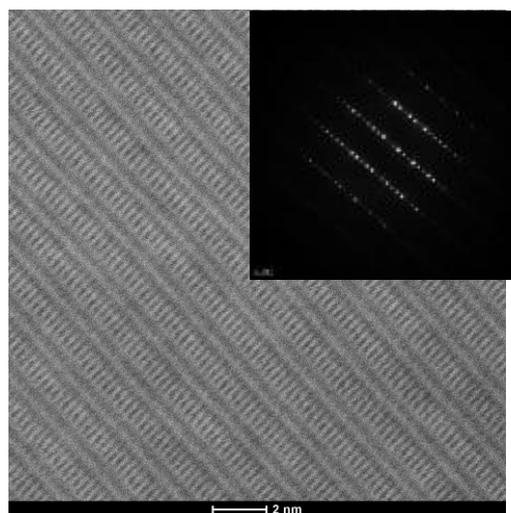
Для изучения процесса фазообразования на промежуточных стадиях и при высокотемпературной выдержке (Рисунок 16) была проведена экспериментальная РТО по режиму 370°С/100 ч + 665°С/10 минут.

Обнаружено образование фазы Nb_6Sn_5 с орторомбической кристаллической сингонией, которая формируется на периферии волокна в виде зёрен игольчатой формы (ее состав: ~ Nb 48 ат. %, Sn 47 ат. %, Cu 5 ат. %) (Рисунок 116). В центральной части волокна образуется соединение

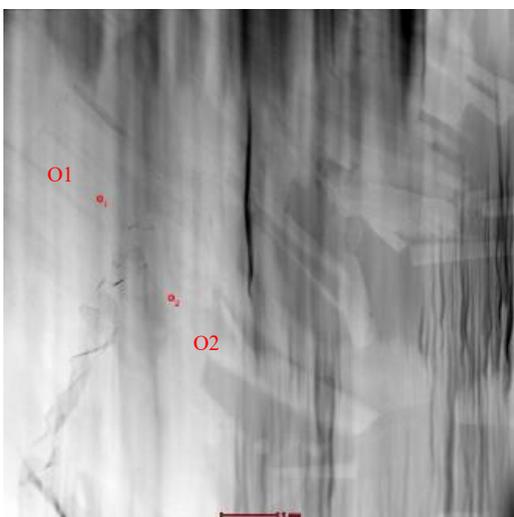
NbSn_2 (~ Nb 62 ат. %, Sn 31,3 ат. %, Cu 6,5 ат. %, Ti 0,2 ат. %). Было установлено, что формирование этих богатых по олову фаз связано с частичным растворением ниобия на промежуточной стадии при $370^\circ\text{C}/100$ ч в фазе, имеющей состав ~ Nb 18 ат. %, Sn 72 ат. %, Cu 10 ат. % (т. н. «наусит» - фаза).



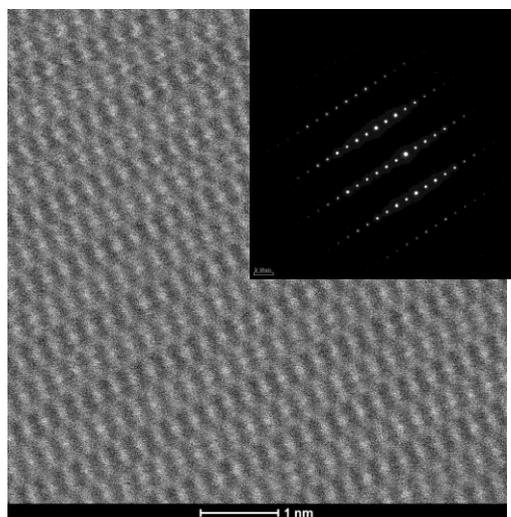
а



б



в



г

Рисунок 115 – ПЭМ изображения фрагмента образца сверхпроводника в волоконной зоне около источника олова после РТО ($370^\circ\text{C}/100$ ч + $665^\circ\text{C}/10$ минут): МРС – анализ O1 – 10 ат. % Cu, 22 ат. % Nb, 68 ат. % Sn, O2 – 10 ат. % Cu, 18 ат. % Nb, 72 ат. % Sn, O3 – 100 % Sn (а); атомная решетка и электронограмма (б) тройной фазы «наусит»; МРС – анализ O1 – 2,5 ат. % Cu, 59 ат. % Nb, 38,5 ат. % Sn, O2 – 2,5 ат. % Cu, 62,5 ат. % Nb, 31 ат. % Sn (в), атомная решетка и электронограмма (г) фазы Nb_6Sn_5

При исследовании состава фазы в зависимости от режима РТО методом МРС - анализа (Таблица 21) было установлено, что в

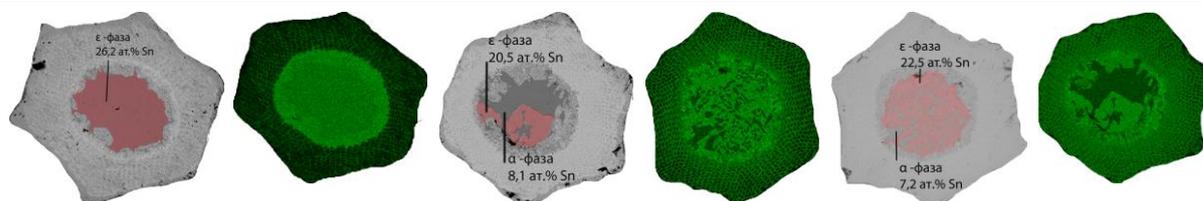
образовавшемся слое при 620°C (Э3) находится небольшое количество олова (~ 16 ат.%) с высоким градиентом его распределения по слою (> 4 ат.%).

При повышении температуры до 665°C (режим Э4) значительно увеличивается содержание олова в слое (22,2 ат. %), но градиент остается достаточно высоким (~ 4 ат. %). Выдержка при этой температуре 30 мин. (Э5) приводит к повышению количества олова до 22,9 ат. %, но при этом разброс значений уменьшается до 3,4 ат.%. Увеличение выдержки до 35 часов (7/35) позволяет полностью проработать ниобий. Отмечено максимальное содержание олова в слое (~ 23,3 ат. %) при его низком градиенте (~ 2,3 ат. %).

Увеличении длительности н/т/с (350°C/400 ч.) приводит к более равномерному распределению олова по слою ($\leq 1,2$ ат. %), но при этом его содержание в слое не изменилось. Исключение н/т/с (Э0) позволяет получить самый низкий градиент по олову (1 ат. %), но при этом его содержание в слое не достигает стехиометрического состава (19,4 ат. %).

Таблица 21 – Состав сверхпроводящей фазы в образцах сверхпроводников после режимов РТО Э0, 1, 3, 4, 5 и 7/35

| Режим ТО | Доля Sn в фазе, ат. % | Градиент по олову, ат. % | Кол-во точек |
|----------|-----------------------|--------------------------|--------------|
| 0 | 19,4 | 1,0 | 51 |
| 1 | 19,3 | 1,2 | 48 |
| 3 | 16,0 | 4 | 25 |
| 4 | 22,2 | 4 | 22 |
| 5 | 22,9 | 3,4 | 115 |
| 7/35 | 23,3 | 2,3 | 138 |



а (режим 3)

б (режим 4)

в (режим 5)

Рисунок 116 – Изображения структуры и карт распределения по Sn поперечного сечения центральных субэлементов после режимов РТО Э3, Э4, Э5

Исследование доли остаточного Sn. Был проведен точечный анализ доли остаточного Sn в центральной области (Таблица 22, Рисунок 116).

Таблица 22 – Доля остаточного олова в центральной области на образцах сверхпроводников после режимов Э 0, 1, 3, 4, 5 и 7/35

| Режим ТО | Ост. доля олова, ат. % | Градиент по олову, ат. % | Кол-во точек |
|----------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| 0 | 5,7 | 0,04 | 3 |
| 1 | 2,35 | 0,07 | 3 |
| 3 | 26,2 | 0,13 | 3 |
| 4 | 22,5(ϵ)+7,2(α) | 1,23(ϵ)+0,36(α) | 3(ϵ)+6(α) |
| 5 | 20,5(ϵ)+8,1(α) | 0,6(ϵ)+0,7(α) | 3(ϵ)+5(α) |
| 7/35 | 6,1 | 1,1 | 6 |

При анализе уровня остаточного Sn в образцах после РТО 3, 4, 5 было выявлено заметное отличие. Так после РТО по режиму 3 (промежуточный нагрев с 370°C до 620°C в течение 5 ч и остывание) в центральной области обнаружена только одна ϵ -фаза с содержанием $\sim 26,2$ ат. % Sn. При дальнейшем нагреве в течение часа до 665°C (режим 4) происходит интенсивное фазообразование, центральная область обедняется по олову и при остывании мы наблюдаем две равновесные фазы ϵ (22,5 ат. %) и α (7,2 ат. %). При часовой выдержке (режим 5) центральная область еще больше обедняется по олову (20,5 ат. % для ϵ -фазы) и областей с α фазой становится значительно больше.

На остальных образцах (после режимов Э 0, 1, 7/35) в центральной области наблюдается только обедненная α -фаза. Максимальное содержание по олову обнаружено после режимов 0 и штатного (~ 6 ат. % по олову). Режимы термообработки с модификациями Э1 и Э2 позволяют значительно снизить остаточное содержание олова в центре до 2 и 3 ат. % соответственно. Это говорит о том, что при РТО в процессе диффузии из центральной области ушло наибольшее количество олова.

При изучении влияния режима РТО на долю Sn между субэлементами было установлено, что эта доля после всех режимов (кроме Э1) пренебрежимо мала ($\leq 0,5$ ат. %) (Таблица 23). Отмечено, что режим Э1 отличается самой длительной н/т/с (~ 400 ч), что привело к полной проработке барьера и попаданию олова в межсубэлементное пространство ($\sim 0,9$ ат. %).

Таблица 23 – Данные по содержанию олова в межсубэлементном пространстве после различных режимов отжига (Э 0, 1, 3, 4, 5 и 7/35)

| Режим ТО | Доля олова между суб., ат. % | Градиент по олову, ат. % | Кол-во точек |
|----------|------------------------------|--------------------------|--------------|
| 0 | 0,4 | 0,2 | 14 |
| 1 | 0,9 | 0,6 | 14 |
| 3 | 0,1 | 0,1 | 3 |
| 4 | 0,1 | 0,2 | 3 |
| 5 | 0,1 | 0,03 | 3 |
| 7/35 | 0,2 | 0,1 | 6 |

Выводы к главе 8

Установлено, что максимальная J_c получена после РТО (370 °С/100 ч + 665 °С/35 ч) (2380 А/мм²) (12 Тл, 4,2 К), что связано с образованием наибольшего количества фазы (5445 мкм² на субэлемент), где более 80 % приходится на мелкозеренную структуру с размером зерен 60 - 110 нм. Содержание олова в слое после этой термообработки находится на высоком уровне (~ 23,3 ат. %) с низким градиентом (~ 2,3 ат. %).

Отмечено, что, выдержка 30 мин. при 665 °С уже достаточна, для проработки более 75% волоконной области (4086 мкм² на субэлемент), что позволяет достичь высокого значения $J_c \sim 1532$ А/мм² (12 Тл, 4,2 К).

Выявлено, что удаление промежуточной ступени 370 °С/100 ч (режим Э0 665 °С/35) снижает в три раза длительность РТО и при этом незначительно сказывается на величине J_c (менее, чем 5 %). После этого режима получено максимальное значение параметра J_{layer} 3704 А/мм², что свидетельствует о формировании мелкозеренной структуры сверхпроводящей фазы (ср. размер зерна 73 нм). При этом отмечено, что количество фазы меньше по сравнению с получаемым по режиму 7/35.

Установлено, что увеличение времени выдержки на низкотемпературной стадии при 350 °С/400 ч (Э1) не приводит к увеличению J_c и площади мелкозеренной фазы по сравнению с режимом 7/35. Здесь $J_c \sim$ на 371 А/мм² меньше, чем у образца после режима 7/35, что

связано со значительным увеличением размера зерна. (ср. размер ~ 111 нм, разброс 70-192 нм, а максимум пика 80,5% 100-140 нм).

Выявлена прямая зависимость площади остаточного барьерного ниобия к режимам РТО. Максимальное значение площади составило 1289 мкм² и отмечено после промежуточного режима Э3 (620 °С). С увеличением температуры до 665 °С (Э4) его площадь снижается до 1244 мкм², а при выдержке 30 мин. (Э5) наблюдается интенсивный рост на барьере столбчатых зерен, снижающих площадь остаточного барьерного ниобия до 1022 мкм². При увеличении выдержки до 35 ч его площадь практически не меняется (1012 мкм²).

Отмечено еще большее влияние РТО на долю остаточного барьерного ниобия после режимов Э1 и Э2 с увеличенными выдержками на промежуточных стадиях (снижение на 30 и 27% по сравнению с режимом 7/35, соответственно).

Выявлено, что на промежуточном этапе РТО Э5 (370 °С/100 ч + 665 °С/10 минут) образуется фаза Nb₆Sn₅ с орторомбической кристаллической сингонией, которая формируется на периферии волокна в виде зерен игольчатой формы, состава (~ Nb 48 %, Sn 47 %, Cu 5 ат. %). В центральной части волокна образуется интерметаллид NbSn₂ (~ Nb 62 %, Sn 31,3 %, Cu 6,5 %, Ti 0,2 %). Формирование этих богатых по олову фаз связано с частичным растворением на промежуточной стадии 370 °С/100 ч ниобия в наусит фазе (Sn-Nb-Cu) состава (~ Nb 18%, Sn 72%, Cu 10 ат. %).

Заключение

Выявлено, что расчетное соотношение Cu/Sn влияет на структуру образующегося соединения Nb₃Sn. В образцах с атомным соотношением $Cu/Sn \leq 1,27$ в субэлементах образцов формируется два сплошных кольцевых слоя Nb₃Sn с крупным (более 200 нм) и мелким зерном (менее 200 нм), при атомном соотношении $> 1,27$ формируется мелкозеренная структура с отдельными участками увеличенных зерен Nb₃Sn на периферии каждого волокна.

Установлено, что формирование крупных зерен (> 200 нм) в соединении Nb₃Sn, снижающих токонесущую способность, происходит при взаимодействии Nb волокон с богатыми по Sn фазами: тройным соединением «наусит» CuNb₂Sn₇ и Cu₆Sn₅. При повышении температуры до 665 °С в результате растворения Nb формируются фазы NbSn₂ и Nb₆Sn₅ с орторомбической кристаллической сингонией, образуя зерна игольчатой формы, а при выдержке более 60 мин эти фазы распадаются, превращаясь в Nb₃Sn с укрупненными зернами. При этом формирование мелких зерен Nb₃Sn фазы (до 200 нм), повышающих токонесущую способность, наблюдается в случае взаимодействия Nb волокон с бедными по Sn фазами: Cu₃Sn и α - фазой.

Установлена зависимость механизма фазообразования от наличия Cu разделителей в конструкции сверхпроводника. Показано, что с одной стороны, их присутствие интенсифицирует диффузию Sn и ускоряет образование Nb₃Sn, а с другой, способствует увеличению доли крупных зерен и нарушению порядка расположения волокон Nb, что приводит к снижению J_c .

Обнаружено, что большая часть Nb₃Sn фазы (~80 %) формируется в процессе нагрева с 620 до 665 °С (в течение 1 ч со скоростью 50 °С/ч), что позволяет получить уже на этой стадии $J_c = 1075$ А/мм² (12 Тл, 4,2 К). Увеличение выдержки до 35 ч приводит к полной проработке Nb волокон, при этом величина J_c повышается до 2435 А/мм² (12 Тл, 4,2 К).

Показано, что увеличение длительности РТО на заключительной ступени (с 50 до 100 ч) значительно повышает J_c (до 40 %) в сверхпроводниках с общим диффузионным барьером. В то время как в сверхпроводниках с распределенным диффузионным барьером с увеличением длительности отжига с 25 до 100 ч J_c возрастает незначительно (не более чем на 9 %).

Установлено, что повышение температуры заключительной стадии РТО до 690 °С и уменьшение размера субэлемента в 2 раза до 25 мкм в Nb₃Sn сверхпроводниках, получаемых трубным методом, приводит к повышению J_c (12 Тл, 4,2 К) на 13-19 % до ~ 700 А/мм² (12 Тл, 4,2 К).

Показано, что оптимизация конструкции сверхпроводников с общим диффузионным барьером путем уменьшения доли балласта (до 35 %), размера волокна (до 1,5 мкм) и достижения атомного соотношения Nb/Sn до ~ 2,8, позволяет достичь уровня 2400 А/мм² (12 Тл, 4,2 К) при RRR~ 250.

Показано, что оптимизация конструкции сверхпроводников с распределенным диффузионным барьером путем уменьшения доли балласта (< 27 %), размера волокна до 1,9 мкм и достижения атомного соотношения Nb/Sn ~ 2,4, приводит к повышению J_c до 2707 А/мм² (12 Тл, 4,2 К) при RRR> 150.

Впервые в России в промышленных условиях получена партия Nb₃Sn сверхпроводника с распределенными источниками олова и длиной единичного куска более 1,5 км (общей длиной 12 км) со значением $J_c > 2450$ А/мм² (при 12 Тл и 4,2 К) для магнитной системы HL-LHC и поставлены в ЦЕРН.

Благодарности

Диссертация посвящается моим родителям, Крыловой Елене Владимировне и Крылову Владимиру Васильевичу, оказавшим огромную поддержку, без которых эта работа не состоялась бы.

Выражаю благодарность моему первому научному руководителю Фигуровскому Д.К., содействовавшему подготовке диссертационной работы на первых ее порах. Искренне признательна моему второму научному руководителю Дергуновой Е.А., внесшей огромный вклад в написание и редактирование этого труда. Благодарю Алиева Р.Т. за помощь в воплощении многих идей в жизнь, основного генератора конструкторских решений, за полезные замечания, а также Зубка Е.А. за ценные технологические решения.

Благодарна сотрудникам, руководившим проектом, директору отделения и моему научному консультанту Абдюханову И.М., Панцырному В.И., Алексееву М.В., Цаплевой А.С., а также сотрудникам ТВЭЛ Зернову С.М. и Шляхову М.Ю.

Большая благодарность всему коллективу цеха ВНИИНМ за реализацию сложных технологических решений, отдельная благодарность Потапенко М.М.

Благодарю сотрудников П-423, П-428, П-429 АО «ВНИИНМ», коллектив цеха № 87 АО ЧМЗ, а также ресурсный центр зондовой и электронной микроскопии «Нанозонд» НИЦ КИ.

Список сокращений и условных обозначений

$\rho_{уд}$ – удельное электросопротивление (значения приводились при температуре 20°C), Ом*м

НТСП – низкотемпературные сверхпроводники;

ВТСП – высокотемпературные сверхпроводники;

ОЦК – объемно-центрированная кубическая решетка;

T_c – критическая температура сверхпроводящего перехода, К;

B_{c2} – верхнее критическое поле, Тл;

I_c – критический ток, А;

J_c – плотность критического тока, А/мм²;

J_{layer} – плотность критического тока на сверхпроводящий слой, А/мм²;

F_p – сила пиннинга;

D_{eff} – эффективный диаметр, мкм;

ВИП- метод внутреннего источника подпитки оловом, используемый для получения Nb₃Sn сверхпроводников;

РТО – реакционная термообработка;

н/т/с – низкотемпературная стадия;

в/т/с – высокотемпературная стадия;

LAR – local area rotation, соотношение объемных долей Nb/Cu в волоконной области;

Кабель — это обмотка сверхпроводящего магнита, состоящая из сверхпроводящих стрендов в количестве от 20 (в небольшом кабеле Резерфорда) до 1000 и более;

Стренд — это единичный проводник диаметром ~ 1 мм. Nb₃Sn стренд содержит сверхпроводящие волокна в медной или бронзовой матрице, один или несколько диффузионных барьеров (Nb или Ta) и медную стабилизацию;

Nb₃Sn волокно - часть композиционного проводника, которая в основном несет электрический ток, как правило имеет диаметр от 1 до 6

мкм, может объединяться в агломерации в процессе реакционной термообработки, что увеличивает его эффективный диаметр (D_{eff}).

Список используемых источников

- [1] Hartmann, Hellmuth; Ebert, Fritz; Bretschneider, Otto , «Elektrolysen in Phosphatschmelzen. I. Die elektrolytische Gewinnung von α - und β -Wolfram,» *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, т. 198, № 116, 1931.
- [2] B. Boren, «"X-Ray Investigation of Alloys of Silicon with Chromium, Manganese, Cobalt and Nickel". Ark. Kern., Min. Geol. 11A (10): 2–10,» 1933.
- [3] J.Muller, «A-15-type superconductors,» *Repts.Progr.Phys.*, т. 43, № 5, pp. 641-687, 1980.
- [4] A. Godeke, «A review of the properties of Nb₃Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state,» *Supercond. Sci. Technol.*, т. 19, № 8, pp. R68-R80, 2006.
- [5] G. Stewart, «Superconductivity in the A15 structure,» *Physica C*, т. 514, pp. 28-35, 2015.
- [6] T.P. Orlando, E.J. McNiff Jr., S. Foner, M.R. Beasley, «Critical fields, Pauli paramagnetic limiting, and material parameters of Nb₃Sn and V₃Si,» *Phys. Rev. B*, т. 19, p. 4545, 1979.
- [7] S. Mattafirri, «Kinetics of phase growth during the Cu-Sn diffusion process and the Nb₃Sn formation. Optimization of superconducting properties.,» *Диссертация*, 2002.
- [8] P.R. Bosomworth, and G.W. Cullen, «Energy gap of superconducting Nb₃Sn,» *Physical Review*, т. 160, № 2, pp. 346-347, 1967.

- [9] V. Guritanu, W. Goldacker, F. Bouquet, Y. Wang, R. Lortz, G. Goll and A. Junod, *Phys. Rev B*, т. 70B, p. 184526, 2004.
- [10] X. Xu, «Prospects for Improving the Critical Current Density of Superconducting Nb₃Sn Strands via Optimization of Nb₃Sn Fraction, Stoichiometry, and Grain Size,» *Dissertation*, 2016.
- [11] D.F. Moore, R.B. Zubeck, J.M. Rowell and M.R. Beasley, *Phys. Rev*, т. 20B, № 2721, 1979.
- [12] D. A. Cardwell and D. S. Ginley, «Handbook of Superconducting Materials: Institute of Physics,» 2003.
- [13] D. Larbalestier, «Superconducting materials--A review of recent advances and current problems in practical materials,» *IEEE Transactions on Magnetics* , т. 17, № 5, pp. 1668-1686, 1981.
- [14] X. Peng et al., «Strain and Magnetization Properties of High Subelement Count Tube-Type Nb₃Sn Strands,» *IEEE Trans. Appl. Supercond*, т. 21, pp. 2559-2562, 2011.
- [15] A. Ballarino and L. Bottura, «Targets for R&D on Nb₃Sn Conductor for High Energy Physics,» *IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY*, т. 25, № 3, 2015.
- [16] A. Godeke, *Performance Boundaries in Nb₃Sn Superconductors*, 2005.
- [17] R.M. Scanlan, W.A. Fietz, E.F. Koch, «Flux pinning centers in superconducting Nb₃Sn,» *J. Appl. Phys*, т. 46, № 5, pp. 2244-2249, 1975.
- [18] S. Ochiai, S. Osamura, «Influence of grain size and upper critical field on global pinning force of bronze-processed Nb₃Sn compound,» *Acta Metall.*, т. 34, № 12, pp. 2425-2433, 1986.

- [19] W. Schauer and W. Schelb, «Improvement of Nb₃Sn high field critical current by a two stages reaction,» *IEEE Trans. Magn.*, 1981.
- [20] L. D. Cooley and P. J. Lee, «Shift of flux-pinning force curve in Nb₃Sn thin films with very fine grain size,» 2000.
- [21] A.W. West, R.D. Rawlings, «A transmission electron microscopy investigation of filamentary superconducting composites, Journal of,» *Materials Science*, 1977.
- [22] J.D. Livingston, *Phys.Stat. Sol. A*, 1977.
- [23] J.J.Hanak, R.E.Enstrom, «Flux pinning in Nb₃Sn grain boundaries,» *Труды 10 конференции по физике низких температур*, 1966.
- [24] J.D.Livingstone, « Grain size in A-15 reaction layers,» *Phys. Stat. Sol*, 1977.
- [25] B.J.Shaw, «Grain size and film thickness of Nb₃Sn formed by solid state diffusion in the range 650-800 degrees C,» *J.Appl.Phys.*, т. 47, № 5, pp. 2143-2145, 1976.
- [26] S. C. Hopkins, *Optimisation, Characterisation and Synthesis of Low Temperature Superconductors by Current-Voltage Techniques*, 2007.
- [27] X. Xu, M. D. Sumption, and E. W. Collings, «Influence of Heat Treatment Temperature and Ti doping on Low Field Flux Jumping and Stability in (NbTa)₃Sn Strands,» *Supercond. Sci. Technol*, т. 27, № 095009, 2014.
- [28] C. M. Fischer, «Investigation of the relationships between superconducting properties and Nb₆Sn₅ reaction conditions on powder-in-tube Nb₃Sn conductors,» *Master thesis, University of Wisconsin-Madison*, 2002.

- [29] E.J.Kramer, «Scaling laws for flux pinning in hard superconductors,» *J.Appl.phys.*, т. 44, pp. 1360-1370, 1973.
- [30] H. Veringa, et al., *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, т. 30, pp. 813-821, 1984.
- [31] N. J. Pugh, J. L. M. Robertson, E. R. Wallach, J. R. Cave, R. E. Somekh, and J. E. Evetts, «Microstructure development in bronze route Nb₃Sn and (Nb,Ta)₃Sn multifilamentary composites,» *IEEE Transactions on Magnetics*, т. 21, pp. 1129-1132, 1985.
- [32] E.R. Wallach and J.E. Evetts, *Adv. Cryog. Eng.*, т. 32, pp. 911-923, 1986.
- [33] P. J. Lee and D. C. Larbalestier, «Microstructure, Microchemistry and the Development of Very High Nb₃Sn Layer Critical Current Density,» *IEEE Trans. Appl. Supercond.* , т. 15, pp. 3474-3477, 2005.
- [34] U. D., «Electromechanical properties, microstructure and critical current of Nb₃Sn wires,» *PhD Thesis* , 2006.
- [35] J. Zhou, «The effects of variable tin content on the properties of A15 superconducting niobium-3-tin,» *Ph.D. thesis*, 2011.
- [36] R. Flukiger, D. Uglietti, C. Senatore, F. Buta, «Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires,» *Cryogenics*, т. 48, pp. 293-308, 2008.
- [37] E. Gregory, G. Ozeryansky, and M. Suenaga, *BNL*, т. 46846, 1992.
- [38] S. Cogan, D. Holmes and R. Rose, *J. Appl. Phys.* , т. 51, № 8, 1980.

- [39] T. P. Orlando, et al. , «The Role of Disorder in Maximizing the Upper Critical Field in the Nb-Sn System,» *IEEE Trans. Magn.*, т. 17, pp. 368-369, 1981.
- [40] J. Zhou, Y. Jo, Z. Hawn Sung, H. Zhou, P. J. Lee, and D. C. Larbalestier., «Evidence that the upper critical field of Nb₃Sn is independent of whether it is cubic or tetragonal,» *Appl. Phys. Lett.*, т. 99, № 122507, 2011.
- [41] L. D. Cooley, Y. F. Hu and A. R. Moodenbaugh, «Enhancement of the upper critical field of Nb₃Sn utilizing disorder introduced by ball milling the elements,» *Appl. Phys. Lett.*, т. 88, p. 142506, 2006.
- [42] Senatore et al., *Supercond. Sci. Technol.* , т. 20 , pp. 217-222, 2007.
- [43] M. C. Jewell, A. Godeke, P. J. Lee and D.C. Larbalestier, «The upper critical field of stoichiometric and off-stoichiometric bulk, binary Nb₃Sn,» *Adv. Cryog. Eng.*, т. 711, pp. 474-478, 2004.
- [44] H. Devantay, J.L. Jorda, M. Decroux, J. Muller and R. Flukiger, *J. Mat. Sci.*, т. 16, № 2145, 1981.
- [45] V. L., *RCA Rev.* , т. 25, № 36, 1964 .
- [46] Бычков Ю.Ф., Жофов .И., Ковалева В.А., Русаков А.А., Смирнов Е.А., Соколов Н.А., Федоров Г.Б., Шиков А.К., «Изучение особенностей образования интерметаллида Nb₃Sn при диффузионном взаимодействии,» *Металлургия и металловедение чистых металлов*, pp. 63-68, 1980.
- [47] Cogan S., Rose R., «Crystallographic Texturing in Nb₃Sn Multifilamentary Superconducting Composites,» *J. Appl. Phys.*, т. 51, № 3, pp. 1711-1713, 1980.
- [48] A.M. Campbell and J.E. Evetts, *Adv. Phys.*, т. 21, № 90, 1972.

- [49] K. Togano and K. Tachikawa, *J. Appl. Phys.*, т. 50, № 5, pp. 3495-3499, 1979.
- [50] M. Sandim, D. Tytko, A. Kostka, P. Choi, S. Awaji, K. Watanabe, «Grain boundary segregation in a bronze-route Nb₃Sn superconducting wire studied by atom probe tomography,» *Superconductor Science and Technology*, т. 26, p. 055008, 2013.
- [51] Foner S and McNiff E , «Jr 1976 Phys. Lett. A 58 318».
- [52] Foner S and McNiff E Jr , «1981 Solid State Commun. 39 959».
- [53] A. Godeke, «TOPICAL REVIEW: A review of the properties of Nb₃Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state,» *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) R68–R80.
- [54] М. Л.Ф., «"Физико-химическое исследование сверхпроводящих сплавов на основе ниобия",» *Диссертация*, 1973.
- [55] C.B. Müller and E.J. Saur, «Influence of the mechanical constraints on the superconducting transition of Nb₃Sn-coated niobium wires and ribbons,» *Adv. Cryog. Eng.*, т. 8, pp. 574-578, 1962.
- [56] G. Mondonico, B. Seeber, C. Senatore, R. Flükiger, V. Coarto, G. De Marz and L. Muzzi, *J. Appl. Phys.*, т. 108, № 093906, 2010.
- [57] Люман Т., Дью-Хьюз Д., *Металлургия сверхпроводящих материалов*, 1984.
- [58] М. С. JEWELL, «THE EFFECT OF STRAND ARCHITECTURE ON THE FRACTURE PROPENSITY OF NB₃SN COMPOSITE WIRES,» *Диссертация*, 2008.
- [59] C. Sborchia, «ITER Superconducting Magnets,» *Lecture on Fusion Reactor Engineering, Politecnico of Turin (I)*, 2011.

- [60] G. Ambrosio et al., «Development of react & wind common coil dipoles for VLHC,» *IEEE Trans. Appl. Sup.*, т. 11, № 1, p. 2457, 2001.
- [61] D. X. Peng, «Reduce Nb₃Sn strand deformation when fabricating high J_c Rutherford cables,» 2017.
- [62] W. Specking, W. Goldacker and R. Flükiger, *Adv. Cryog. Eng.*, т. 34, № 569, 1988.
- [63] G. MONDONICO, «Analysis of electromechanical properties of A15 type superconducting wires submitted to high mechanical loads,» *Dissertation*, 2013.
- [64] J. W. Ekin et al., «Compressive Pre-Strain in High-Niobium-Fraction Nb₃Sn Superconductors,» *IEEE Trans. Appl. Supercon*, т. 15, pp. 3560-3563, 2005.
- [65] Ekin J.W., «Mechanical propertiwis and strain effects in superconductors,» *Supecond. Mater. Sci.: Met. Fabr. and App. Proc. NATO adv. Study*, 1981.
- [66] Tanaka Y., Furuto Y., Inoue I., e.a., «Multifilamentary strasured compound superconductor,» *Cryogenics*, т. 17, № 4, pp. 233-241, 1977.
- [67] Z. G., «Influence of strain on Nb₃Sn multifilament conductors,» *J.Appl.Phys.*, т. 49, pp. 4141-4143, 1978.
- [68] Luhman T., Suenaga M., «The influence of thermally induced matrix stresses on the superconducting pro[erties of Nb₃Sn wire conductors,» 1977.
- [69] Luhman T., Suenega M., «Effects of stresses, induced by thermal contraction of a bronze matrix, on the superconducting pro[erties of Nb₃Sn wires,» *Appl.Phys.Lett.*, т. 29, pp. 61-63, 1976.

- [70] R. G., «Enhancement of the critical current of multifilamentary Nb₃Sn conductors by tensile stress,» *J.Appl.Phys.*, т. 48, № 9, pp. 3858-3863, 1977.
- [71] R. G., «Improvement of the critical current of multifilamentary Nb₃Sn conductors under tensile stress,» *Dig. Intermfg. conf. Los Angeles*, pp. 31-36, 1977.
- [72] G. Rupp, «Improvement of the critical current of multifilamentary Nb₃Sn conductors under tensile stress,» *IEEE Trans. Magn.*, т. 13, № 5, pp. 1565-1567, 1977.
- [73] E. J.W., «Mechanisms for critical-current degradations in NbTi and Nb₃Sn multifilamentary wires,» *IEEE*, pp. 127-130, 1977.
- [74] J. Ekin, «Strain effects in superconducting compounds,» *Adv. cryo. eng.*, т. 30, pp. 823-836, 1984.
- [75] M. K. Sheth, «FATIGUE BEHAVIOR OF Nb₃Sn COMPOSITE STRANDS USED FOR ITER MAGNETS,» *Диссертация*, 2011.
- [76] G. d. Rijk, *FCC week 2016*, 2016.
- [77] Rupp G., Wohleeben K., Springer E., «Filament-size dependence on the critical current of multifilamentary Nb₃Sn conductors,» *IEEE*, pp. 1622-1624, 1981.
- [78] Luhman T., Kaiho K., Suenga M., «Effect of alloying on the strain response of critical currents in Nb₃Sn conductors,» *Adv.Cryog.Eng.Mter.*, т. 26, pp. 543-550, 1980.
- [79] T.Luhman, «Effects of Be alloy additions to the bronze matrix of Nb₃Sn monofilament wires,» *J.Appl.Phys.*, т. 50, № 5, pp. 3756-3776, 1979.
- [80] А.К. Шиков, В.И. Панцырный, А.В. Воробьева, Н.А. Беляков, К.А. Мареев, С.В. Судьев, В.В. Сергеев, Е.А.

Дергунова, И.М. Абдюханов , «Исследование микроструктуры и свойств Nb₃Sn сверхпроводников для магнитной системы реактора ИТЕР» «Металловедение и термическая обработка металлов,» "Металловедение и термическая обработка металлов" (МуТОМ), изд. «Машиностроение», т. 11, pp. 55-63, 2004.

- [81] A. Shikov, V. Pansyrnyi, A. Vorobieva, A. Silaev, N. Belyakov, I. Potapenko, et al., «Investigation of the multifilamentary (Nb,Ti)(3)Sn conductors with CuNb reinforced stabilizer,» *Ieee Transactions on Applied Superconductivity*, т. 7, pp. 1372-1375, 1997.
- [82] J. A. Parrell, M. B. Field, Z. Youzhu, and H. Seung, «Advances in Nb₃Sn strand for fusion and particle accelerator applications,» *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, т. 15, pp. 1200-1204, 2005.
- [83] T. Miyazaki, N. Matsukura, T. Miyatake, M. Shimada, K. Takabatake, K. Itoh, et al., «Development of bronze-processed Nb₃Sn superconductors for 1GHz NMR magnets,» *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, т. 44, pp. 935-941, 1998.
- [84] R.N. Wright and G. Dixon, «The elastic modulus and flow stress of Nb₃Sn at elevated temperatures,» *Met. Trans. A.*, т. 19A, № 1129, 1988.
- [85] R.N. Wright et al., «Plastic deformation in Nb₃Sn and V₃Si,» *J. Metals*, т. 36, № 57, 1984.
- [86] А. Р. Теймурович, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ Nb₃Sn СВЕРХПРОВОДНИКОВ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ, 2018.

- [87] C.T. Heycock and F.H. Neville, *Proc. R. Soc. London*, т. 69, pp. 320-329, 1901.
- [88] G. Raynor, *Annotated Equilibrium Diagram Series: No. 2*, London: *The Institute of Metals*, 1944.
- [89] N. Saunders and A. P. Miodownik, «The Cu-Sn (Copper-Tin) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*,» т. 11, pp. 278-287, 1990.
- [90] S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid, and H. Flandorfer, «The Cu–Sn phase diagram, Part I: New experimental results,» *Intermetallics*, т. 34, pp. 142-147, 2013.
- [91] D. Li, P. Franke, S. Fürtauer, D. Cupid, and H. Flandorfer, «The Cu–Sn phase diagram part II: New thermodynamic assessment,» *Intermetallics*, т. 34, pp. 148-158, 2013.
- [92] I. Pong, «Phase and Microstructure Development during Multi-stage Heat Treatment of ‘Internal Tin’ Ti-doped Nb₃Sn Superconducting Multifilamentary Wire,» *Dissertation*, 2008.
- [93] C. K. Chung, J.-G. Duh, and C. R. Kao, «Direct evidence for a Cu-enriched region at the boundary between Cu₆Sn₅ and Cu₃Sn during Cu/Sn reaction,» *Scripta Materialia*, vol. 63, pp. 258-260, 7// 2010., т. 63, pp. 258-260, 2010.
- [94] K. N. Tu, «Cu/Sn interfacial reactions: thin-film case versus bulk case," *Materials Chemistry and Physics*,» т. 46, pp. 217-233, 1996.
- [95] R. K. Dhaka, «Sn AND Ti DIFFUSION, PHASE FORMATION, STOICHIOMETRY, AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF INTERNAL-Sn-TYPE Nb₃Sn CONDUCTORS,» *Диссертация*, 2007.

- [96] «<http://www.kitcometals.com/charts/Copper.html>,» [В
Интернете].
- [97] С. Н.А., «Изучение образования и структуры
сверхпроводящего соединения Nb₃Sn при его получении на
ниобии и ниобиевых сплавах,» 1978.
- [98] G. LeFranc and A. Müller, *J. Less-Comm. Met*, 1976.
- [99] R.H. Hopkins, G.W. Roland and M.R. Daniel, *Metallurgical
Trans.: Phys. Metallurgy and Mat. Sci*, т. 8А, № 91, 1977.
- [100] U. Zwicker and L. Rinderer, *Zeitschrift für Metallkunde* , т.
66, № 738, 1975.
- [101] W.L. Neijmeijer and B.H. Kolst, *Zeitschrift für Metallkunde* ,
т. 78, № 730, 1987.
- [102] N.V. Ageeva and L.A. Petrovoj, *Diagrammy Sostoyaniya
Metallicheskih Sistem* , т. 28, 1982.
- [103] W. L. Neijmeijer, «Microstructural and Kinetic Studies of the
Manufacturing of Superconducting Nb₃Sn,» *Dissertation*, 1988.
- [104] Yamasaki H., Kimura Y., «Fabrication of Nb₃Sn
superconductors by the solid-liquid diffusion method using Sn rich
Cu-Sn alloys,» *Cryogenics*, т. 22, № 2, pp. 89-93, 1982.
- [105] M.Suenaga, W.Jansen , «Chemical compositions at and near
the grain boundaries in bronze-processed superconducting Nb₃Sn,»
Applied Physics Letters, т. 43, pp. 791-794, 1983.
- [106] Ефимов Ю.В., Михайлов Б.П., Мороз Е.А., «Влияние
легирования на свойства соединения Nb₃Sn.,» *Изв. АН СССР.
Сер. Металлы*, № 5, pp. 168-172, 1979.
- [107] R. Mailfert, B.W. Batterman, J.J. Hanak, «Low temperature
structural transformation in Nb₃Sn,» *Physics Letters A*, т. 24, pp.
315-316, 1967.

- [108] Flukiger R., Schauer W, Specking W, Schmit B and Springer E, «Low temperature phase transformation in Nb₃Sn multifilamentary wires and the strain dependence of their critical current density,» *IEEE Trans. Magn.*, т. 17, № 2285, 1981.
- [109] A. Arko, D. Lowndes, F. A. Muller, L. W. Roeland, J. Wolfrat, A.T. van Kessel, H. W. Myron, and F. M. Muller, *Phys. Rev. Lett.*, т. 40, № 24, 1978.
- [110] J. Zhou, «The Effects of Variable Tin Content on the Properties of A15 Superconducting Niobium-3-Tin,» *Диссертация*, 2011.
- [111] M. Hojo et al., «Direct measurement of elastic modulus of Nb₃Sn using extracted filaments from superconducting composite wire and resin impregnation method,» *Physica C*, т. 814, pp. 445-448, 2006.
- [112] D.S. Easton et al., «A prediction of the stress state in Nb₃Sn superconducting composites,» *J. Appl. Phys.*, т. 51, № 2748, 1980.
- [113] J.F. Bussière et al., «Effects of ternary additions on Young's modulus and the martensitic transformation of Nb₃Sn,» *Adv. Cryo. Eng. (Materials)*, т. 28, № 453, 1982.
- [114] N. Mitchell, «“Finite element simulations of elasto-plastic processes in Nb₃Sn strands,» *Cryogenics*, т. 45, № 501, 2005.
- [115] Прибытков Г.А., Итин В.И., Савицкий Е.М., «Кинетика растворения ниобия и его сплавов с оловом в жидком олове,» *Изв. высш. учебн. заведений. Сер. Цвет. мет.*, т. 2, pp. 83-86, 1979.
- [116] Антонченко Р.В., Дыбков В.И., «О растворении ниобия и тантала в жидком алюминии,» *Изв. АН СССР. Сер. Металлы*, т. 1, pp. 217-222, 1976.

- [117] Еременко В.Н., Натанзон Я.В., Дыбков В.И., «Получение неразъемных соединений алюминия с тугоплавкими металлами,» *Автоматическая сварка*, т. 1, pp. 27-30, 1976.
- [118] Д. В.И., «Рост интерметаллической фазы на границе раздела твердого и жидкого металлов,» *Журнал физич. химии*, т. 53, № 11, pp. 2868-2871, 1979.
- [119] П. В.И., «Разработка основ технологии получения технических ниобий-оловянных сверхпроводников с использованием процессов жидкофазного взаимодействия,» *Диссертация*, 1980.
- [120] H. Oikawa and A. Hosoi, «Interdiffusion in Cu-Sn Solid-Solutions - Confirmation of Anomalously Large Kirkendall Effect,» *Scr. Metall.*, т. 9, № 8, pp. 823-828, 1975.
- [121] Шиков А.К., Воробьева А.Е., Никулин А.Д., Многожильные сверхпроводники на основе Nb₃Sn, ЦНИИАтоминформ, 1996.
- [122] H. Müller and Th. Schneider, «Heat Treatment of Nb₃Sn Conductors,» *Cryogenics*, т. 48, № 323, 2008.
- [123] Iijima Y., Hoshino K., Hirno K., «Diffusion of titanium in copper,» *Met. Trans. A.*, т. 8A, pp. 997-1001, 1977.
- [124] Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э., «Процессы взаимной диффузии в сплавах,» *М. Наука*, pp. 203-236, 1973.
- [125] H. Mehrer, «Diffusion in Solid Metals and Alloys,» *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, 1990.
- [126] V. M. Falchenko, L. N. Larikov and V. R. Ryabov, «Diffusion Process in Solid-Phase Welding of Materials,» *Mashinostroenie Publishers*, 1975.

- [127] R. E. Reed-Hill, «Physical Metallurgy Principles,» *Reza Abbaschian*, 1991.
- [128] K.J. Faase, P.J. Lec, J.C. Mc. Kinell, D.C. Larbalestier, «Diffusional reaction rates through the Nb WRAP in SSC and other advanced multifilamentary Nb-46.5 wt. % Ti composires,» *Advanced in Cryogenic Engineering (Materials)*, 1992.
- [129] В.Д.Железняков, О.Ф. Шевякова, «Исследование взаимодействия меди со сплавом НТ-50 в интервале температур 200-800 градусов С,» *Отчет*, 1985.
- [130] H.H. Farrel, G.H. Gilmer, M.Suenaga, «Diffusion mechanism for the growth of Nb₃Sn intermetallic layers.,» *Thin Solid films*, pp. 253-264, 1975.
- [131] B. E. Vishal Ryan Nazareth, «CHARACTERIZATION OF THE INTERDIFFUSION MICROSTRUCTURE, A15 LAYER GROWTH AND STOICHIOMETRY IN TUBE-TYPE Nb₃Sn COMPOSITES,» *Dissertation*, 2008.
- [132] K. Kwasnitza, A.V. Marlikar, H.U. Nilsen, D.Salathe, «Growth and structural studies of multifilamentary Nb₃Sn formed by solid state diffusion,» *Cryogenics*, pp. 715-718, 1980.
- [133] Энман В.К., Баранов И.А., Трегубов В.Н., «Исследование процесса получения покрытий Nb₃Sn на ниобии,» *Изв. АН СССР, Сер. Металлы*, т. 5, pp. 105-108, 1973.
- [134] Ш. А.К., «Исследование влияния термообработки на процессы образования и критические свойства фазы Nb₃Sn в многожильных сверхпроводниках,» *Диссертация*, 1980.
- [135] R. E. Reed-Hill, *Physical Metallurgy Principles*, Boston: PWS Publishing Company, 1991.

- [136] W. SCHELB, «Electron microscopic examination of multifilamentary bronze-processed Nb₃Sn,» *Journal of material science*, т. 16, pp. 2575-2582, 1981.
- [137] Peter J. Lee a, David C. Larbalestier., «Microstructural factors important for the development of high critical current density Nb₃Sn strand.,» *Cryogenics*, т. 48, pp. 283-292, 2008.
- [138] C. Senatore, «Superconductivity and its applications. Lecture 8,» 2011.
- [139] «Патент (Англия)». Патент №1203292, 1966.
- [140] Kaufmann A.R., Pickett I.I., «Multifilament Nb₃Sn superconducting wire,» *Bull Amer. Phys. Soc.*, т. 15, pp. 838-840, 1970.
- [141] M.Suenaga, W.B.Sampson, «Superconducting properties of multifilamentary V₃Ga wires,» *Apl.Phys.Lett.*, т. 18, pp. 584-586, 1972.
- [142] D.C. Larbalestier, P.E. Madsen, J.A. Lee, *IEEE Trans.Magn.*, 1975.
- [143] Kunzler J.E., Buehler E., Hsu F.S.L., Wernick J.H., «Superconductivity in Nb₃Sn at high current density in a magnetic field of 88 Kgauss,» *Phys. Rev. Lett.*, т. 6, № 1, p. 89, 1961.
- [144] T. Miyatake, Y. Murakami, H. Kurahashi, S. Hayashi, K. Zaitso, B. Seeber, G. Mondonico, and Y. Nabara, *IEEE Trans. Appl. Supercond*, т. 22, № 4805005, 2012.
- [145] C. Haws, «Investigations of the inhomogeneity of a powder-in-tube Nb₃Sn conductor,» *Master thesis, University of Wisconsin-Madison*, 2000.
- [146] T. Boutboul, L. Oberli, A. den Ouden, D. Pedrini, B Seeber, and G. Volpini, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, т. 19, № 3, 2009.

- [147] W. McDonald, «Composite Superconductor Construction by Modified Jelly Roll Method, Teledyne WahChang». 1981.
- [148] R.M. Scanlan and D.R. Dietderich, «Progress and plans for the US HEP conductor development program,» *IEEE Trans. Appl. Supercond*, т. 13, № 2, pp. 1054-1057, 2003.
- [149] P.J. Lee and D.C. Larbalestier, «“Advances in superconducting strands for accelerator magnet application,» *Proc. of 2003 IEEE Particle Accelerator Conference, IEEE catalogue 03CH37423*, pp. 151-155, 2003.
- [150] S. Bhartiya, M. D. Sumption, X. Peng, E. Gregory, M. J. Tomsic, E. W. Collings, «Investigation of the Effects of Low Temperature Heat Treatments on the Microstructure and Properties of Multifilamentary, Tube-Type Nb₃Sn Strands,» *IEEE Trans. Appl. Supercond*, т. 19, pp. 2588-2592, 2009.
- [151] К. Г. К. В. Б. А. Н. А. Д. И. Филькин В.Я., «Авторское свидетельство № 96856». 1974.
- [152] Y. Hashimoto, K. Yoshizaki and M. Tanaka, *Proc. ICEC-5, K. Mendelssohn*, 1974.
- [153] Hashimoto, Y., Yoshizaki, K., and Tanaka, M., *Proceedings of 5th International Cryogenic Conference, Kyoto, Japan*, 1974.
- [154] Sergey V. Sudyev, Victor I. Pantsyrny, Alexandra E. Vorobyeva, Nikolay A. Beliakov, and Vladimir V. Sergeev, «Development of Internal Tin Strands With Enhanced Current Capacity and Improved Mechanical Properties,» *IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY*, т. 21, № 3, pp. 2575-2578, 2011.

- [155] A. K. Ghosh and D.R. Dietderich, A. Godeke, «RRP-Nb₃Sn Conductor for the LHC Upgrade Magnets,» *Hi-Lumi LARP collaboration meeting Frascati, Italy Nov 14-16, 2012*, 2012.
- [156] R. Flükiger, «Superconductivity for Magnets,» 2012.
- [157] E. Barzi, D. Turrioni, and A. V. Zlobin, «Progress in Nb₃Sn RRP strand studies and rutherford cable development at FNAL,» *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, т. 24, № 3, p. 6000808, 2014.
- [158] J.A. Parrell, M.B. Field, H. Miao, A. Wu, K. Damborsky, Y. Huang, «Development of Nb₃Sn (and Bi-2212) strands in preparation for the FCC,» *FCC week*, 2016.
- [159] P. J. Lee, «Superconductor status and Superconductor status and prospects,» *VLHC Annual Meeting, Danfords, Port Jefferson, Long Island, NY, Oct 16-18, 2000*, 2000.
- [160] A. K. Ghosh, «WBS 2.4.2STRAND PROCUREMENT,» *LARP Collaboration Meeting* , 2006.
- [161] А. Р.Т., «Производство Nb₃Sn сверхпроводников с внутренним источником олова с высокой токонесущей способностью,» *Обзор зарубежной литературы. Версия 1.1.*, 2016.
- [162] Jeffrey A. Parrell, Youzhu Zhang, Michael B. Field, and Seung Hong, «Development of Internal Tin Nb₃Sn Conductor for Fusion and Particle Accelerator Applications,» *IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY*, т. 17, № 2, 2007.
- [163] Mike Sumption, X. Xu, and E.W. Collings, «Prospects of Nb₃Sn performance enhancement for high field fcc applications,» *FCC week 2016*, 2016.

- [164] Emanuela Barzi and Alexander V. Zlobin, «Research and Development of Nb₃Sn Wires and Cables for High-Field Accelerator Magnets,» *IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE*, 2015.
- [165] Charlie Sanabria, Michael Field, P. J. Lee, Hanping Miao, D. C. Larbalestier and Jeffrey Parrell, «Significant improvement of J_c in small Ds RRP® wires through heat treatment changes and phase control,» *ASC 2016, Denver, CO*, 2016.
- [166] D. Larbalestier, «Superconductor development – update from the 2016,» *Low Temperature/High Field Superconductor Workshop (LTHFSW2016 – Santa Fe NM February 8-10, 2016*.
- [167] A. Ballarino, «The FCC Conductor Development Plan,» *FCC Week 2016*, 2016.
- [168] A. Ballarino, «Development of Superconductors for Future Large Scale Applications,» *25th International Conference on Magnet Technology*, 2017.
- [169] Simon Hopkins, Bernardo Bordini, Amalia Ballarino, «The FCC Conductor Development Programme,» *FCC Week 2018*, 2018.
- [170] D. Larbalestier, «Superconductors for Next Generation Accelerator Magnets and HTS Magnets,» *Workshop on Advanced Superconducting Materials and Magnets (AdvSCMws 2019) KEK, Japan*, 2019.
- [171] H. Kanithi, «LUVATA View on the Dream Nb₃Sn Conductor for FCC,» *FCC Week, Washington, DC, March 2015*, 2015.
- [172] S. Kazuyoshi, «Development of Nb₃Sn wire and high field superconducting magnet in JASTEC,» *Workshop on advanced superconducting materials and magnet @ KEK, Japan 23rd Jan. 2019*, 2019.

- [173] T. Ogitsu, T. Nakamoto, M. Sugano, S. Awaji Tohoku Univ., H. Oguro, A. Vallarino, M. Benedict, K. Miyashita, Y. Suzuki, K. Saito, S. Kawashima, Y. Fukumoto, H. Sakamoto, T. Fukushima, H. Shimizu, «Development of Nb₃Sn in Japan,» 2016.
- [174] E. Gregory, «Improvement of the Properties of Tubular Internal-Tin Nb₃Sn,» *Final Report*, 2017.
- [175] H. Sakamoto, «Development of superconductors at Furukawa Electric Group,» *25 th International Conference on Magnet Technology*, 2017.
- [176] Никулин А.Д., Панцырный В.И., Казаков Э.Г., Варгин В.А., Парко А.В., Коновалов Ю.В., Антипова Е.В., Паршева С.Л., «Разработка конструкции, технологии изготовления и термообработки многожильных стабилизированных сверхпроводников на основе соединения Nb₃Sn с внутренним источником олова и повышенной токонесущей способностью. Выбор режима гомогенизирующей термообработки.» *Отчет*, 1985.
- [177] P. Villars, A. Prince and H Okamoto, eds., *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, ASM, 1995.
- [178] D. Larbalestier, «ITER – a superconducting machine: looking back – and looking forward,» *ITER XIVth and Final Conductor Meeting*, 2015.
- [179] M. T. Naus, «OPTIMIZATION OF INTERNAL-Sn Nb₃Sn COMPOSITES,» *Диссертация*, 2002.
- [180] Z. Chaowu, «SUPERCONDUCTIVITY OPTIMIZATION AND PHASE FORMATION KINETICS STUDY OF INTERNAL-Sn Nb₃Sn SUPERCONDUCTING WIRES,» *Dissertation*, 2007.

- [181] D.R. Dietderich, J. Glazer, C. Lea, W.V. Hasenzahl and J.W. Morris, Jr., *IEEE Trans. Mag.*, 1985.
- [182] M. Di Michiel and C. Scheuerlein, «Phase transformations during the reaction heat treatment of powder-in-tube Nb₃Sn superconductors,» *Superconductor Science and Technology*, т. 20, 2007.
- [183] I. Pong, L.-R. Oberli, and L. Bottura, «Cu diffusion in Nb₃Sn internal tin superconductors during heat treatment,» *Superconductor Science and Technology*, т. 26, № 105002, 2013.
- [184] C.E. Bruzek, P. Sultan, E. Sirot., C. Kohler, P. Mocaër, F. Peltier and G. Grunblatt, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 1997.
- [185] P.J. Lee and D.C. Larbalestier, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, т. 11, № 3671, 2001.
- [186] P.J. Lee, A.A. Squitieri and D.C. Larbalestier, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, т. 10, № 979, 2000.
- [187] I.W. Wu, D.R. Dietderich, J.T. Holthius, W.V. Hassenzahl and J.W. Morris, «Crystall current density of bronze-processed multifilamentary Nb₃Sn-wires with magnesium addition to the matrix,» *IEEE Trans. Mag.*, 1983.
- [188] A. K. Ghosh, E. A. Sperry, J. D'Ambra, L. D. Cooley, «Systematic changes of the Nb-Sn reaction with time, temperature, and alloying in restacked-rod-process (RRP) Nb₃Sn strands,» *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, т. 19, pp. 2580-2583, 2009.
- [189] X. Xu, E. W. Collings, M. D. Sumption, C. Kovacs and X. Peng,, «The effects of Ti addition and high Cu/Sn ratio on tube type (Nb,Ta)₃Sn strands, and a new type of strand designed to reduce unreacted Nb ratio,» *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, т. 24, № 600904, 2014.

- [190] M. Sumpston, «Superconducting Materials Development - Current Status and Future Directions. LTS Materials.,» *Applied Superconductivity Conference, Chicago, Illinois USA*, 2008.
- [191] E. Barzi et al., «Nb₃Sn phase growth and superconducting properties during heat treatment,» *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, т. 13, № 2, p. 3414, 2003.
- [192] C. Scheuerlein, M. Di Michiel, and A. Haibel, «On the formation of voids in internal tin Nb₃Sn superconductors,» *Applied Physics Letters*, т. 90, 2007.
- [193] I. Pong, S. C. Hopkins, X. Fu, B. A. Glowacki, J. A. Elliott, and A. Baldini, «Microstructure development in Nb₃Sn(Ti) internal tin superconducting wire,» *Journal of Materials Science*, т. 43, pp. 3522-3530, 2008.
- [194] K. Tachikawa, H. Izawa, Y. Ikeda, T. Koyata, T. Takeuchi and K. Watanabe, *Adv. Cry. Eng. (Materials)*, т. 50B, № 387, 2004.
- [195] K. Egawa, Y. Kubo, T. Nagai, T. Sone, K. Hiramoto, O. Taguchi, H. Kitakoga, M. Wake, T. Shintomi and S. Nakayama, *Adv. Cry. Eng. (Materials)*, т. 50B, № 403, 2004.
- [196] A. Vorobieva, A. Shikov, V. Pantsyrnyi, E. Dergunova, K. Mariiv, D. Farafonov, L. Vojdaev and V. Lomaev, *Presented at the Applied Superconductivity Conference, Oct. 3–8, Jacksonville FL, USA*, 2004.
- [197] S. Okuda, M. Suenaga and R.L. Sabatini, , *J. Appl. Phys.*, т. 54, № 1, pp. 289-302.
- [198] Shikov A.K., Panstsrnyi V.I., Vorob'eva A.V., Dergunova E.A., Sud'ev S.V., Mareev K.A., Belyakov N.A., Abdyukhanov I.M. and Sergeev V.V. , «Microstructure and properties of Nb₃Sn superconductors for the magnet system of the international

thermonuclear experimental reactor,» *Metal Science and Heat Treatment*, т. 46, 2004.

- [199] X. Xu, «A review and prospects for Nb₃Sn superconductor development,» *AUTHOR SUBMITTED MANUSCRIPT - SUST-102258.R1*, 2016.
- [200] P. J. A. Z. Y. a. H. S. Field M B, « Critical current density in Nb₃Sn superconducting wire». Патент US pat. 0081307 A1 , 2006.
- [201] Iwaki G., Sato J., Inaba S. and Kikuchi K., «Development of bronze-processed Nb₃Sn superconducting wires for high field magnets,» *IEEE transactions on applied superconductivity*, т. 12, № 1, 2002.
- [202] W.D. Markiewicz and R.E. Goddard, , *IEEE Trans. Appl. Supercon.*, т. 12, № 1, pp. 1063-1066, 2002.
- [203] Kazuyoshi SAITO, Kyoji ZAITSU, «Nb₃Sn Wire Technology for High-field Superconducting Magnet,» *KOBELCO TECHNOLOGY REVIEW*, т. 34, 2016.
- [204] Suenaga M., Horigami O., Luhman T., «Effect of Sn concentration on the critical current density of Nb₃Sn formed t the Nb-(Cu-Sn alloy) interface,» *Appl. Phys. Lett.*, т. 25, № 10, pp. 624-627, 1974.
- [205] Zwicker U., Pack D., Wigge K., Blaufelder C., «Influence of additions of growth nd superconducting properties of A15 diffusion layers,» *Z. Metllk*, pp. 514-521, 1979.
- [206] M.T. Naus, P.J. Lee and D.C. Larbalestier, *IEEE Trans. Appl. Supercon.*, т. 11, № 1, pp. 3569-3572, 2001.
- [207] H. Kurahashi, K. Itoh, S. Matsumoto, T. Kiyoshi, H. Wada, Y. Murakami, H. Yasunaka, S. Hayashi, and Y. Otani, «Effect of Third-Element Additions on the Upper critical Field of Bronze-

Processed Nb₃Sn,» *IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY*, т. 15, № 2, pp. 3385-3388, 2005.

- [208] Murakami Y., Miyazaki T., Hase T. et. al., «Dependence of superconductor on het treatment condition,» *Proc. 59th Meeting on Cryogenics and Superconductivity* , pp. 156-159, 1998.
- [209] Michael B. Field, Youzhu Zhang, Hanping Miao, Michael Gerace, and Jeffery A. Parrell, «Optimizing Nb₃Sn Conductors for High Field Applications,» *IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY*, т. 24, № 3, 2014.
- [210] «US20110190139 A1». 2011.