

УДК 621.315.55:621.771

## СОВМЕСТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ДЕФОРМАЦИИ И ТОКА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СПЛАВА

© Владимир Владимирович Столяров

[vlst@yauza.ru](mailto:vlst@yauza.ru)

***Аннотация.** Исследовано влияние импульсного тока на деформируемость, структуру и свойства после электропластической деформации сверхпроводника на основе сплава Nb-47вес.%Ti. Показано, что введение импульсного тока при прокатке позволяет получить нанокристаллическую структуру в сплаве и повысить его микротвердость, а так же выявить электропластический эффект в материале. Установлено, что электропластическая деформация не подавляет эффект сверхпроводимости.*

Известно, что технические низкотемпературные сверхпроводники на основе сплава NbTi до сих пор являются наиболее широко используемым материалом в производстве сверхпроводящих магнитных систем для научного и промышленного назначения, начиная от медицинских диагностических ядерно магнитно-резонансных томографов, магнитных сепараторов и до термоядерного реактора, такого как Международный Экспериментальный Термоядерный Реактор [1,2].

Сверхпроводник из сплава NbTi традиционно изготавливается путем сборки многоволоконной заготовки из одножильных проводов и дальнейшей регламентированной термомеханической обработки, которая включает дробную холодную деформацию и низкотемпературное старение между циклами [3]. Стандартная технологическая схема производства является многостадийной, с большими истинными деформациями, энерго- и трудоемкой и очень продолжительной во времени. При этом, в процессе изготовления, в сверхпроводнике должна сформироваться наноструктура с равномерным распределением высокодисперсных выделений проводящей фазы размером 3-10 нм в сверхпроводящей матрице, за счет чего достигается высокая плотность критического тока, необходимая для возникновения сверхпроводимости в проводах [4,5].

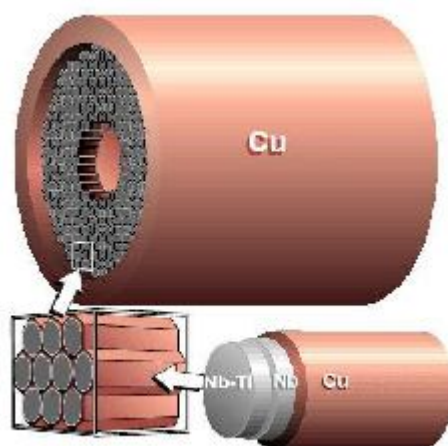
В работах [6,7,8] было показано, что совмещение деформации с импульсным током для различного вида материалов приводит к снижению напряжений течения, измельчению микроструктуры, а также повышает деформируемость, микротвердость и другие механические характеристики материала. Предполагается, что эти эффекты связаны с взаимодействием электронов проводимости с дефектами кристаллической решетки при деформации материалов. Влияние импульсного тока на скачки напряжений при растяжении в технически чистом титане VT1-0 и титановом сплаве Ti<sub>49,3</sub>Ni<sub>50,7</sub> показано в работе [6]. В работах [7, 8] демонстрируется, что эффект тока является структурно-чувствительным свойством, зависящим от дисперсности структуры и режимов тока. Большая часть опубликованных работ связана с исследованием влияния импульсного тока в таких материалах, как сталь, вольфрам, сплавы с эффектом памяти формы и др. При этом отсутствуют работы по исследованию влияния тока при деформации в сверхпроводниковых материалах. Особенно актуальными для подобного изучения являются современные сверхпроводниковые композиты на основе сплава NbTi. Как упоминалось ранее, одножильные провода являются базой для создания многоволоконного конечного

сверхпроводника, и для понимания особенностей данного материала именно одножильные образцы подверглись исследованию в первую очередь.

Целью работы является исследование особенностей деформации с импульсным током и возможности ее применения для получения сверхпроводящей проволоки из композита Cu-Nb-NbTi.

### Методика проведения исследований

Исследования проводились на одножильных, промежуточного размера прутках  $\varnothing 9 \times 120$  мм, изготовленных на Чепецком механическом заводе (ОАО ЧМЗ) при научном руководстве ВНИИ неорганических материалов им. А.А. Бочвара, из сплава Nb-47вес.%Ti<sup>1</sup>. В прутке ниобий-титановая сердцевина отделена от стабилизирующей медной матрицы диффузионным барьером из ниобия (рис. 1). Фазовый состав исходного сплава представляет собой твердый раствор замещения  $\beta$ -Ti в Nb и выделения фазы  $\alpha$ -Ti [9].



**Рис.1.** Схематическое изображение композиционной одножильной и многожильной заготовки [10]

Прокатка с током проводилась на установке, состоящей из прокатного стана, валки которого имеют калибры от 1 до 7 мм, генератора импульсного тока и осциллографа. Прокатка осуществлялась при комнатной температуре с постоянной скоростью 50 мм/с, в ступенчатом режиме при регулируемом разовом обжатии по диаметру 50 и 100 мкм. Плотность тока составляла  $j=100$  А/мм<sup>2</sup>, а длительность импульса  $\tau=120 \cdot 10^{-6}$  с. Осуществлялась прокатка с током прутка до  $\varnothing 3$  мм, чтобы в дальнейшем можно было выполнить структурные исследования методом просвечивающей электронной микроскопии. Истинная деформация  $e = \ln d_0^2 / d^2$  ( $d_0$ ,  $d$  - диаметр прутка до и после прокатки) после прокатки составляла 0,81; 1,34; 1,62; 1,83; 2,13; 2,20.

Отжиг проводился в муфельной печи при температуре  $380^{\circ}$  и  $400^{\circ}$  и времени выдержки 1 час с последующим охлаждением в печи [4].

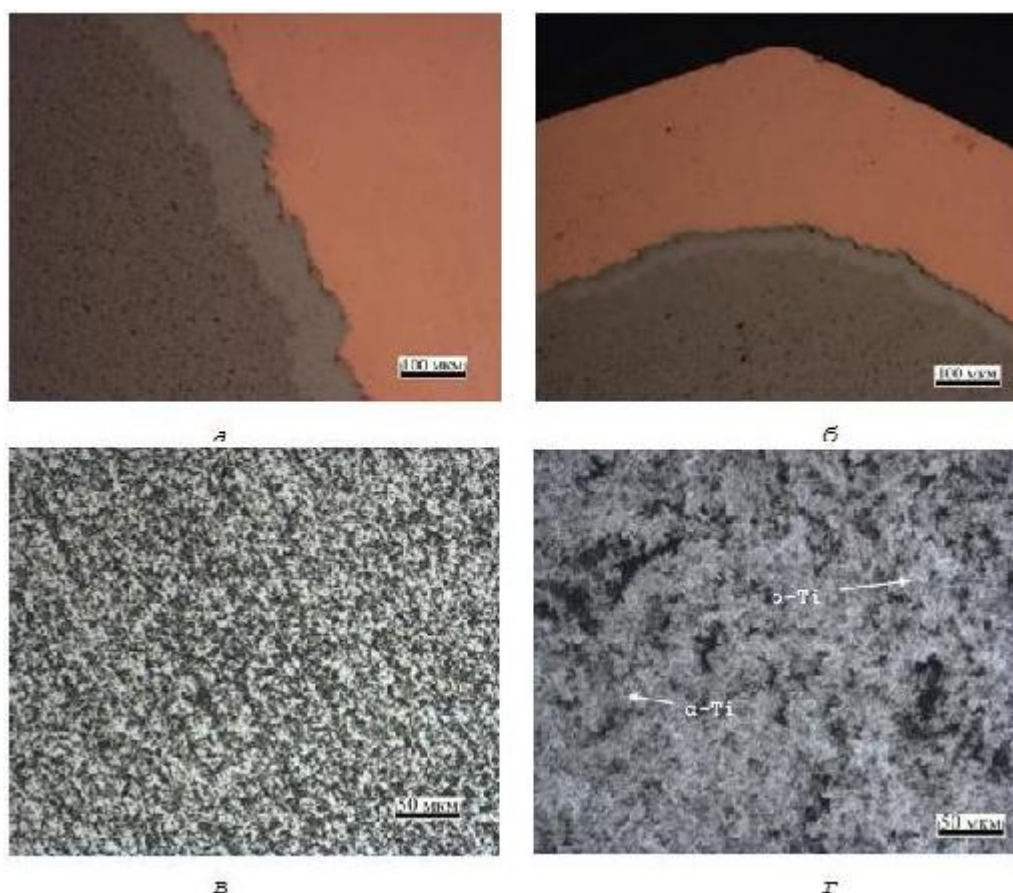
Механические свойства образцов без разрушения оценивались методом микротвердости на приборе ПМТ-3М при нагрузке 100 г и выдержке 10-15 с. Статические испытания на растяжение с применением импульсного тока проводились для выявления особенностей проявления деформационного поведения (скачки напряжений). Испытания осуществлялись при комнатной температуре на горизонтальной разрывной машине ИР 5081-20 со скоростью 0.5 мм/мин с подключением генератора для пропускания через образец импульсного тока с установленными параметрами – плотностью тока  $j = 100$  А/мм<sup>2</sup> и длительностью  $\tau = 120$  мкс. Для определения параметров тока использовался осциллограф.

Исследования методами оптической и электронной микроскопии проводились соответственно на световом микроскопе Axiovert 40 MAT для образцов в поперечном сечении прутка в исходном, холоднокатанном, отожженном состояниях и в состоянии после прокатки с током, и на микроскопе JEM – 2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ в светлопольном и темнопольном изображениях.

Для определения критической плотности тока  $J_c$  сверхпроводника измеряли вольт-амперную характеристику при магнитной индукции 1, 3 и 5 Тл. Образцы для измерений вольт-амперной характеристики представляли собой провод сечением  $1 \text{ мм}^2$  и длиной 2 м, полученный методом прокатки с током и последующим конечным отжигом для снятия напряжений при температуре  $250^\circ$  в течении 15 минут. Расчет критической плотности тока осуществлялся по формуле:  $J_c = I_c / S$ , где  $I_c$  – критический ток, А;  $S$  – площадь сечения образца,  $\text{мм}^2/\text{см}^2$ .

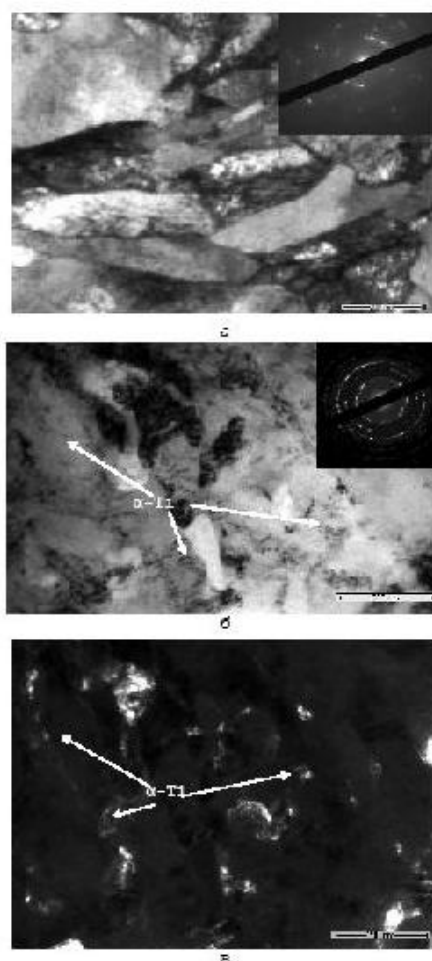
### Результаты исследований и их обсуждение

*Деформируемость.* Сравнительный эксперимент показал, что при прокатке без тока и с током образцы хорошо деформируются без растрескивания, и в обоих случаях материал без затруднений катался до деформации  $\epsilon = 4,4$ . Однако введение тока при прокатке позволило увеличить степень обжатия при единичном проходе с 50 до 100 мкм, что свидетельствует о некотором технологическом преимуществе данного метода. Таким образом, в результате применения импульсного тока деформируемость при единичном обжатии увеличивается.



**Рис.2.** Микроструктура образцов в поперечном сечении: а) исходное состояние, до травления,  $\epsilon=0$ ; б) после прокатки с током, до травления,  $\epsilon=2,2$ ; в) исходное состояние NbTi сердцевины,  $\epsilon=0$ ; г) NbTi сердцевина после прокатки с током,  $\epsilon=2,2$

*Микроструктура.* На рис.2 (а, б) видно, что толщина поверхностного и барьерного слоя уменьшается, соответственно с 1000 мкм до 250 мкм и с 100 мкм до 30 мкм. Микроструктура NbTi зоны в исходном состоянии характеризуется дисперсными зёрнами размером 30-50 мкм (рис.2,в). После деформации с импульсным током вид микроструктуры NbTi части образца (рис.2,г) позволяет судить о двухфазном характере сплава, состоящем из дифрагирующей, более темной области  $\beta$ -NbTi матрицы и выделений  $\alpha$ -Ti в виде тонких светло-серых лент толщиной 3-7 мкм [10].



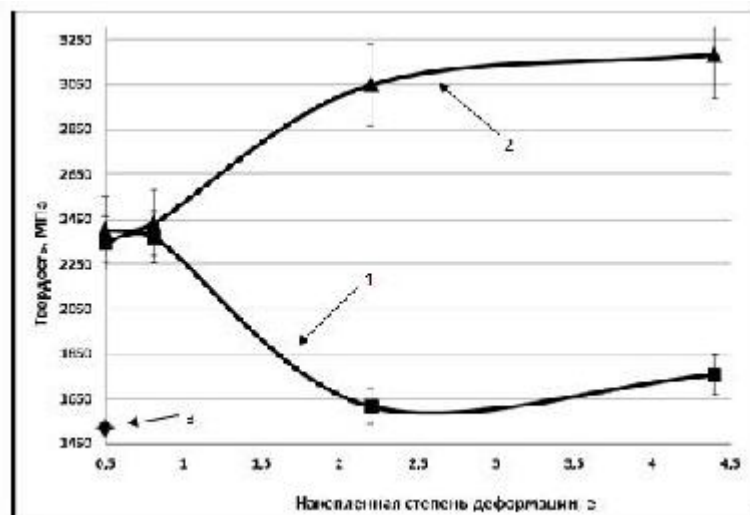
**Рис.3.** Микроструктура сплава Nb - 47масс.% Ti: а) после прокатки с током без отжига,  $\epsilon = 2,2$ ; б) после прокатки с током и отжига при  $400^\circ$ ,  $\epsilon = 2,2$ ; в) после прокатки с током и отжига при  $400^\circ$ ,  $\epsilon = 2,2$  (темнопольное изображение в рефлексе фазы  $\alpha$ -Ti).

В связи с малым размером зёрен в деформированном состоянии, их измерили методом просвечивающей электронной микроскопии до и после термической обработки (при  $T=400^\circ$ ). На рис.3(а) можно наблюдать ультрамелкозернистую структуру. Размеры отдельных бета зёрен приближаются к 100-200 нм. Встречающиеся крупные зёрна являются следствием их рекристаллизации и роста. Вид электронограмм является промежуточным между видами, которые соответствуют крупнозернистой и наноструктуре. Постдеформационный отжиг при  $400^\circ$ , (рис.3,б) приводит к более однородной и измельченной структуре, размер зёрен основной фазы которой составляет менее 100 нм. Отмечается кольцевой характер электронограммы, вид которой характерен для нанокристаллической структуры. Предполагается, что множество наноструктурных выделений соответствует фазе  $\alpha$ -Ti [4,11]. Темнопольное изображение структуры (рис.3,в) этого же участка в рефлексе фазы  $\alpha$ -Ti

позволяет более точно определить размер и объемную долю данной фазы, которые соответственно составляют 1-4 нм и менее 10%.

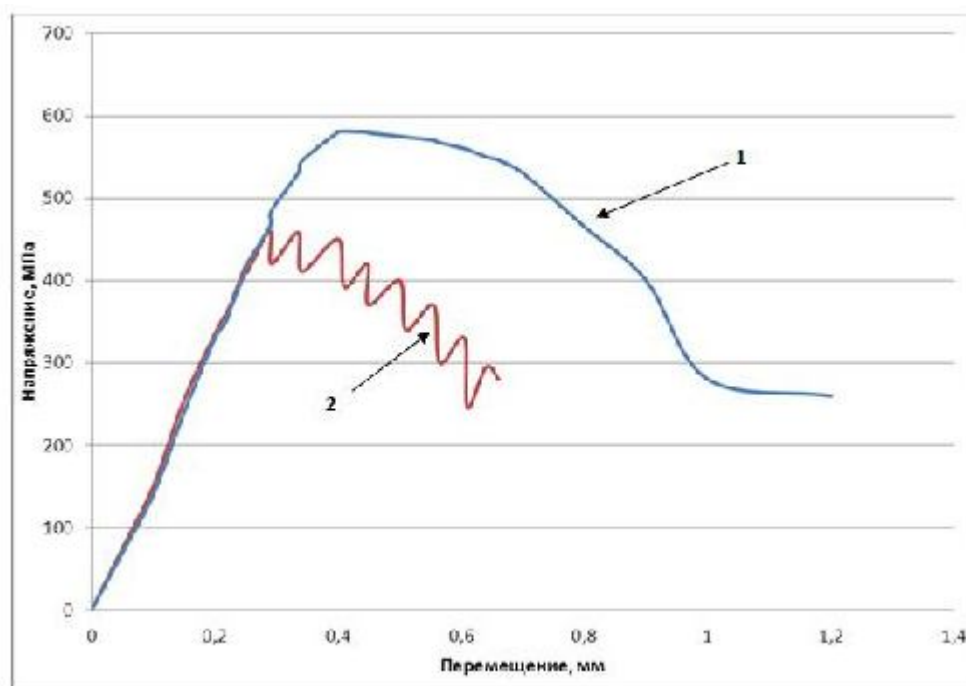
#### *Влияние отжига (на упрочнение) в процессе деформации*

В процессе холодной прокатки, с увеличением накопленной деформации микротвердость в ниобий-титановой сердцевине растет незначительно с 1562 до 1810 МПа (на 14%), что обусловлено деформационным упрочнением. В ниобиевом и медном слое так же наблюдается тенденция к росту микротвердости. Далее были получены данные по микротвердости сплава в ходе холодной прокатки с промежуточными отжигами, температура которых составляла 380°, так как в интервале температур 380-400° происходит наиболее интенсивное выделение частиц  $\alpha$ -Ti [12,13]. При деформации  $\epsilon = 0,5$  наблюдается повышение микротвердости на 33-36% (с 1521 до 2346 МПа) по сравнению с данными при холодной прокатке, что связано со старением и выделением упрочняющей фазы  $\alpha$ -Ti: при нагреве происходит распад метастабильной  $\beta$ -фазы с выделением дисперсных частиц  $\alpha$ -фазы, сопровождающийся упрочнением. Значительное снижение микротвердости (на 30-32%) после достижения степени деформации  $\epsilon = 0,81$ , может быть связано с рекристаллизацией в процессе отжига и частичным растворением упрочняющей  $\alpha$ -фазы, которая является метастабильной и может как образовываться, так и растворяться в процессе отжига. В процессе прокатки с импульсным током ниобий-титановая сердцевина и ниобиевый слой имеют постоянный рост микротвердости с 2402 МПа ( $\epsilon = 0,50$ ) до 3182 МПа ( $\epsilon = 4,40$ ) и с 1850 МПа ( $\epsilon = 0,50$ ) до 2080 МПа ( $\epsilon = 2,20$ ) соответственно. Причем значения почти в 2 раза превышают значения микротвердости после холодной прокатки. Микротвердость меди на начальном этапе деформирования также увеличивается (с 815 до 1852 МПа), но в процессе прокатки её слой уменьшается, а влияние нагрева в процессе прокатки с током сохраняется, поэтому после накопленной степени деформации  $\epsilon = 3,0$  значения микротвердости постепенно снижаются вплоть до значения 1654 МПа при  $\epsilon = 4,40$ . На основании полученных результатов был построен график (рис.4), отражающий динамику изменения микротвердости в центральной части прутка в ходе холодной прокатки и прокатки с импульсным током с последующими отжигами. В процессе накопления деформации влияние прокатки сказывается слабо на увеличение микротвердости.



**Рис.4.** Зависимость микротвердости от истинной степени деформации в процессе холодной прокатки и прокатки с током с последующими отжигами образцов из сплава Nb-47вес.%Ti: 1 - холодная прокатка + отжиг 380°; 2 – прокатка с током + отжиг 380°, 3 – точка, соответствующая значению микротвердости после холодной прокатки.



*Особенность деформационного поведения*

**Рис 5.** Диаграмма растяжения сплава NbTi после прокатки с током и отжига: 1 - без тока; 2 - с импульсным током, плотностью  $j = 100 \text{ А/мм}^2$ .

На рис. 5 приведены диаграммы растяжения с током и без тока образцов после прокатки с током и последующего отжига. Из сравнения двух кривых видно, что введение в образец одиночных импульсов тока приводит к появлению прыжков напряжения «вниз», а также значительно снижает предел текучести и прочности металла на 100-130 МПа. Прыжки напряжения составляют 40-60 МПа и с увеличением деформации их амплитуда так же увеличивается при одинаковой плотности тока,  $j = 100 \text{ А/мм}^2$ . Причем, прыжки при подаче импульсов тока появляются на стадии пластической деформации, что подтверждает физическую природу эффекта, выявленную ранее в титановых сплавах [6].

*Сверхпроводящие свойства*

Для исследования сверхпроводящих свойств в композиционном материале были получены результаты измерения  $I_c$  и определения  $J_c$  по вольт-амперной характеристике, представленные в таблице. Из расчетов следует, что в магнитном поле 5 Т, которое наиболее близко к полям массового применения NbTi сверхпроводников, значение плотности тока составляет  $8,7 \times 10^3 \text{ А/см}^2$ , что на порядок ниже чем в многоволоконном сверхпроводнике ( $3-8 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ ) [2,3,4,]. Результаты проведенного исследования свидетельствуют о возможности применения прокатки с током для получения сверхпроводящей проволоки из композита Cu-Nb-NbTi. Наличие критической плотности тока в испытуемых образцах подтверждает наличие токонесящей способности, присутствие выделений альфа-фазы и, соответственно, сверхпроводящие свойства.

Индукция магнитного поля В, Тл	I <sub>c</sub> , А	J <sub>c</sub> , А/см <sup>2</sup>
1	265	26500
3	147	14700
5	87	8700

### Выводы

1. Деформируемость сверхпроводящего композита при единичном обжатии при прокатке с током увеличивается по сравнению с холодной прокаткой;
2. Прокатка с током ( $\epsilon=2,2$ ) и последующий отжиг при 400° приводят к формированию двухфазной наноструктуры в одножильном сверхпроводнике с размером зерен матрицы и выделений, соответственно, 100 и 4 нм; объемная доля частиц составляет ~10%;
3. В процессе прокатки происходит деформационное упрочнение сплава, степень которого при прокатке током выше, чем при холодной прокатке;
4. Наличие скачков напряжения на диаграмме растяжения с током подтверждает физическую природу эффекта, проявляемого для других материалов;
5. Показано, что одножильный композит после прокатки с током обладает токонесящей способностью, обусловленной наличием наночастиц  $\alpha$ -фазы. Оптимизация режимов обработки, направленных на увеличение объемной доли  $\alpha$ -фазы, сможет существенно повысить сверхпроводящие свойства.

### Список литературы

1. Potanina L.V., Shikov A.K., Vorobieva A.E. et al. Nb<sub>3</sub>Sn and NbTi multifilamentary wires with enhanced heat capacity // AIP Conf. Proc. 2008. V.986. P. 349 -356.
2. J.F. Li, P.X. Zhang, X.H. Liu et al. The microstructure of NbTi superconducting composite wire for ITER project // Physica C. 2008. V.468. P.1840–1842.
3. Потанина Л.В. Исследование качества двойных NbTi и тройных NbTiTa сплавов и разработка сверхпроводников на их основе для различных технических применений. Автореф. дисс. канд-та тех. наук / Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А.Бочвара. – М., 2006. 175 с.
4. Chernyi O.V., Andrievskaya N.F., Ilicheva V.O. et al. The microstructure and critical current density of Nb-48 wt.%Ti superconductor with very high alpha-Ti precipitate volume and very high critical current // AIP Conf. Proc. 2002. V.48. P. 883-890.
5. Ксенофонов В.А., Лазарева М.Б., Мазилова Т.И. и др. Локальное распределение элементов в  $\beta$ -фазе сверхпроводящего сплава ниобий-титан // Физика низких температур. 2008. № 11. Т.34. С.1127-1130.
6. Федоткин А.А., Столяров В.В. Особенности деформационного поведения наноструктурных титановых сплавов при растяжении под действием импульсного тока // Машиностроение и инженерное образование. 2012. №1. С.28-35.

7. Семендеева О.В., Учеваткина Н.В., Столяров В.В. Микроструктура и деформируемость сплава ВТ6, подвергнутого электропластической прокатке // Деформация и разрушение материалов. 2011. №8. С.20-23.
8. Потапова А.А., Столяров В.В. Структурные изменения при электропластической прокатке и отжиге в прутке сплава TiNi // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2010. №10. С. 68-71
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем под ред. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. 872с.
10. Lee P. J., Larbalestier D.C. Niobium-Titanium Superconducting Wires: Nanostructures by Extrusion and Wire Drawing // Invited presentation at Interwire. 2001. P. 1-8.
11. J. Somerkoski, C. Fiamozzi, Zignani Metallurgical Processes in NbTi Filaments as a Function of Isothermal Annealing Time // Physics Procedia. 2012. V.36. P. 1516-1521.
12. Beloshenko V.A., Konstantinova T.E., Matrosov N.I. et al. Equal-Channel Multi-Angle Pressing Effect on the Properties of NbTi Alloy// J. Superconduct. Novel Magnetism. 2009. V. 22. P.505-510.
13. Матросов Н.И., Чишко В.В., Сенникова Л.Ф. Влияние термообработки на свойства сверхпроводящей проволоки, полученной с применением равноканального многоугольного прессования // Вопросы материаловедения. 2007. №2 (50). С.1-10.