

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА  
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

*На правах рукописи*

Валова-Захаревская Евгения Григорьевна

**СТРУКТУРА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ И ТОКОНЕСУЩАЯ  
СПОСОБНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Nb<sub>3</sub>Sn, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПО  
БРОНЗОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ И МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО ИСТОЧНИКА  
ОЛОВА**

Специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
Попова Елена Нахимовна,  
доктор технических наук,  
старший научный сотрудник

## Оглавление

Введение.....	4
1 Структура и свойства сверхпроводящих композитов на основе Nb <sub>3</sub> Sn (обзор литературных источников).....	10
1.1 Общие сведения о сверхпроводимости и открытие соединения Nb <sub>3</sub> Sn.....	10
1.2 Методы изготовления и конструкция проводников на основе Nb <sub>3</sub> Sn.....	13
1.3 Микроструктура и кинетика формирования сверхпроводящих слоёв Nb <sub>3</sub> Sn.....	18
1.4 Влияние температуры и длительности диффузионного отжига и легирования на структуру и свойства композитов на основе Nb <sub>3</sub> Sn.....	26
1.5 Постановка задач исследования.....	30
2 Материалы и методика эксперимента.....	31
2.1 Описание образцов.....	31
2.2 Электронно-микроскопические исследования.....	34
2.3 Определение параметров структуры сверхпроводящих слоёв.....	36
3 Структура сверхпроводящей фазы Nb <sub>3</sub> Sn в композитах разной конструкции в зависимости от легирования и режима отжига.....	37
3.1 Влияние температуры и длительности диффузионного отжига на структуру слоёв Nb <sub>3</sub> Sn и критический ток в композитах с кольцевыми Nb волокнами.....	37
3.1.1 Морфология ниобиевых волокон и слоёв Nb <sub>3</sub> Sn.....	37
3.1.2 Структура слоёв Nb <sub>3</sub> Sn в стрендах с кольцевыми волокнами в зависимости от температуры и длительности диффузионного отжига.....	42
3.2 Структура слоёв Nb <sub>3</sub> Sn и плотность критического тока в композитах с распределёнными источниками олова в зависимости от температуры и длительности диффузионного отжига, легирования матрицы Mn и дизайна.....	46
3.2.1 Морфология ниобиевых волокон и слоёв Nb <sub>3</sub> Sn.....	46
3.2.2 Структура сверхпроводящих слоёв Nb <sub>3</sub> Sn.....	50
3.3 Влияние условий двухступенчатого отжига на формирование сверхпроводящих слоев в композитах, изготовленных по бронзовой технологии.....	53
3.3.1 Морфология Nb волокон и слоя Nb <sub>3</sub> Sn после первой ступени диффузионного отжига, 575 °C/100 ч.....	53
3.3.2 Морфология Nb волокон и слоя Nb <sub>3</sub> Sn после укороченного двухступенчатого отжига 575 °C/100 ч+650 °C/100 ч.....	57
3.3.3 Морфология Nb волокон и слоя Nb <sub>3</sub> Sn после стандартного диффузионного отжига, 575 °C/150 ч + 650 °C/200 ч.....	60
3.3.4 Зарождение слоев Nb <sub>3</sub> Sn на первой ступени диффузионного отжига.....	62

3.3.5	Влияние продолжительности двухступенчатого отжига на структуру сверхпроводящих слоёв .....	68
3.4	Сравнение композитов разного дизайна.....	73
4	Кинетика формирования сверхпроводящих слоёв Nb <sub>3</sub> Sn и токонесущая способность композитов .....	78
4.1	Морфология «бронзовых» стрендов со спаренными Nb волокнами .....	78
4.2	Структура слоёв Nb <sub>3</sub> Sn, формирующихся при разных температурах .....	86
4.3	Толщина слоя Nb <sub>3</sub> Sn в зависимости от температуры и времени отжига .....	96
4.4	Расход олова из бронзовой матрицы.....	97
4.5	Зависимость силы пиннинга от среднего размера зёрен Nb <sub>3</sub> Sn в сверхпроводящих композитах, изготовленных по разным технологиям .....	98
4.5.1	Функции для описания экспериментальных данных $F_{p,max}(d)$ .....	98
4.5.2	Интерпретация параметров $ F_{p,max}(0) $ и $\delta$ .....	104
4.6	Модель, связывающая объёмную долю, размер зёрен и их статистическое распределение с силой пиннинга в Nb <sub>3</sub> Sn в «бронзовых» композитах со спаренными Nb волокнами .....	106
4.7	Пример применения количественной модели.....	116
4.8	Коэффициент эффективности стрендов, изготовленных по бронзовой технологии со спаренными Nb волокнами при различных режимах диффузионного отжига.....	120
	Заключение.....	123
	Благодарности .....	124
	Список работ автора.....	125
	Список сокращений и условных обозначений .....	127
	Список литературы.....	128

## Введение

### **Актуальность и степень разработанности темы исследования.**

Современные научные задачи порождают ряд требований к материалам, используемым для создания научных установок. В новейших ускорителях частиц для физики высоких энергий, в токамаках для физики плазмы, в установках ядерного магнитного резонанса для молекулярной биологии используются сильные магнитные поля. Эти поля генерируются с помощью соленоидов на основе сверхпроводящих проводов. Материалы для таких установок должны обладать высокими и стабильными характеристиками, технологичностью производства и быть коммерчески привлекательными.

В уникальном проекте Интернационального термоядерного экспериментального реактора (ИТЭР) в катушках тороидального поля и центрального соленоида используются многоволоконные проводники на основе  $Nb_3Sn$ , в том числе изготовленные в России. Для реакторов термоядерного синтеза нового поколения требуется создание сверхпроводников с увеличенной токонесущей способностью для получения полей 16 Тл. В проекте модернизации Большого адронного коллайдера с целью увеличения светимости (High Luminosity Large Hadron Collider) и в масштабном проекте создания Кольцевого коллайдера будущего (Future Circle Collider) также запланировано использовать сверхпроводящие соленоиды на основе  $Nb_3Sn$ .

Основной сложностью изготовления сверхпроводников на основе  $Nb_3Sn$  для этих проектов является достижение повышенной критической плотности тока при высоком уровне стабильности. При любом способе изготовления сверхпроводников на основе  $Nb_3Sn$  исследователи стремятся получить максимально высокие характеристики, определяющиеся, прежде всего, структурой сверхпроводящих слоёв, в которых границы зёрен служат основными центрами пиннинга магнитного потока. Именно поэтому для повышения критической плотности тока необходимо увеличивать площадь границ зёрен, т.е. измельчать зерно в сверхпроводящих слоях. Кроме того, токонесущая способность многоволоконных проводников определяется количеством сверхпроводящей фазы, то есть глубиной проработки исходных ниобиевых волокон, а также её качеством, то есть близостью состава фазы  $Nb_3Sn$  к стехиометрии, и внутренней структурой сверхпроводящих слоёв (морфологией, средним размером зерна, равномерностью распределения зёрен по размерам).

Для обеспечения оптимального комплекса свойств и достижения максимально возможной токонесущей способности требуется усовершенствовать конструкцию

композиционных проводников, подбирать варианты легирования и оптимизировать режимы диффузионных отжигов.

Таким образом, существует потребность разработки научной основы для дальнейшего усовершенствования структуры и свойств сверхпроводящих композитов на основе  $Nb_3Sn$ .

**Цель работы** — определить влияние легирования и режимов отжига на структуру сверхпроводящих слоёв в композитах разной конструкции и построить модель, связывающую объёмную долю зёрен равноосной морфологии и статистическое распределение зёрен по размерам с максимально достижимой силой пиннинга в композитах на основе  $Nb_3Sn$ .

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определить объёмную долю равноосной сверхпроводящей фазы, средний размер и статистическое распределение зёрен  $Nb_3Sn$  по размерам в композитах разной конструкции в зависимости от легирования и режима отжига.

2. Установить кинетику формирования сверхпроводящих слоёв  $Nb_3Sn$  при реакционной диффузии между ниобиевыми волокнами и бронзовой матрицей в стрендах, изготовленных по «бронзовой» технологии, со спаренными Nb волокнами.

3. Предложить количественный параметр, характеризующий максимальную токонесящую способность сверхпроводящих композитов на основе  $Nb_3Sn$  в сильных магнитных полях и рассчитываемый из объёмной доли равноосных зёрен сверхпроводящей фазы, размеров зёрен и их статистического распределения.

В качестве **объектов** исследования выбраны сверхпроводящие композиты на основе интерметаллида  $Nb_3Sn$  разной конструкции, изготовленные по «бронзовой» технологии и методу внутреннего источника олова.

**Методологические основы исследования.**

Исследованные в работе сверхпроводящие композиты на основе  $Nb_3Sn$ , а также их режимы отжигов были разработаны и выполнены в АО «ВНИИНМ им. Ак. Бочвара», там же проведены измерения токовых характеристик — критических токов и критических плотностей тока. Основными методами характеризации структуры выбраны просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ. Статистическая обработка результатов анализа структурных параметров выполнена с применением программы SIAMS-600.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Максимальные значения критического тока достигаются при определенной объёмной доле и размерах равноосных зёрен сверхпроводящей фазы  $Nb_3Sn$ , получаемых в результате оптимальных вариантов диффузионного отжига и легирования.

2. Кинетика формирования сверхпроводящих слоёв в стрендах, изготовленных по «бронзовой» технологии, позволяет получить одинаково эффективную структуру в интервале температур 575–650 °С при длительности диффузионного отжига 10–100 ч.

3. Рассчитываемый из экспоненциальной зависимости силы пиннинга, статистического распределения размеров зёрен равноосной сверхпроводящей фазы и её объёмной доли новый количественный параметр характеризует максимальную токнесущую способность многоволоконных сверхпроводников в сильных магнитных полях.

### **Научная новизна**

Установлена кинетика формирования сверхпроводящих слоёв в промышленных сверхпроводниках для ИТЭР, изготовленных по бронзовой технологии, со спаренными ниобиевыми волокнами. Показано, что в исследованном диапазоне параметров диффузионного отжига температура в большей степени влияет на структуру и скорость формирования сверхпроводящего слоя  $Nb_3Sn$ , чем его длительность.

Обнаружено, что сверхпроводники на основе  $Nb_3Sn$  имеют константу материала  $\delta = 175$  нм, названную характеристической глубиной, на которой происходит экспоненциальное уменьшение плотности силы пиннинга. В поликристаллическом сверхпроводнике это расстояние отсчитывается от межзёренных границ сверхпроводящей фазы.

Впервые предложен количественный параметр, связывающий статистическое распределение зёрен по размерам и объёмную долю равноосной сверхпроводящей фазы  $Nb_3Sn$  в стренде с максимальной токнесущей способностью этого стренда в сильных магнитных полях.

### **Научная и практическая значимость**

Установлено, что сокращение длительности диффузионного отжига промышленных сверхпроводников с 350 до 200 ч обеспечивает увеличение количества равноосной фазы  $Nb_3Sn$  и меньший размер зёрен этой фазы. В дополнение к этому, сокращение длительности отжига экономически выгодно, а также уменьшает риск неконтролируемой диффузии олова через диффузионный барьер в наружную медную оболочку.

Предложенный в диссертации коэффициент эффективности стрендов  $K_{eff}$  позволяет ранжировать сверхпроводники по их качеству, исходя из их структуры, что допускает не проводить измерения критических токов в сильных магнитных полях при низких температурах.

**Достоверность полученных в работе результатов** обеспечивается их устойчивой воспроизводимостью, использованием аттестованных измерительных приборов и экспериментальных установок, аттестованных методик измерений и методов обработки экспериментальных данных, в том числе, в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН г. Екатеринбург (Россия). В данной работе было проведено комплексное исследование сверхпроводящих композитов методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, что позволило получить результаты, согласующиеся с современными научными представлениями.

**Соответствие паспорту специальности.** Содержание диссертации соответствует пункту 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» и пункту 6 «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами» Паспорта специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа соответствует требованиям, установленным пунктом 14 Положения о присуждении ученых степеней. Текст диссертации представляет собой научно-квалификационную работу, не содержит заимствованного материала без ссылки на автора и (или) источник заимствования, не содержит результатов научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов.

**Апробация результатов.** Материалы диссертации докладывались на многочисленных российских и международных конференциях: Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (2009, 2010, 2011, 2012, 2015, 2016, 2017 гг.); Научно-техническая школа-семинар по ядерным технологиям для молодых ученых, специалистов, студентов и аспирантов (Екатеринбург, 2017); Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа (2016, 2017); 6-я школа «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и наноиндустрии» (Екатеринбург, 2013); VIII Сибирский семинар по высокотемпературной сверхпроводимости и смежным проблемам (Красноярск, 2010); XXVI конференция по электронной микроскопии и 4-я

Школа молодых ученых «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов» (Зеленоград, 2016); III Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости (Москва, 2015); XXXVII Совещание по физике низких температур (Казань, 2015); XIII Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов (Екатеринбург, 2014); European Conference on Applied Superconductivity (2015, 2017 гг.); 28th International Conference on Low Temperature Physics (Гётеборг, Швеция, 2017); International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (Мадрид, Испания, 2013; Париж, Франция, 2014; Амстердам, Нидерланды, 2018); International Conference on Diffusion in Materials (Хайфа, Израиль, 2017).

Исследования были выполнены в рамках государственных заданий по темам «Кристалл» («Структура и свойства поли- и монокристаллических материалов для электроэнергетики: массивные, пленочные и композитные сверхпроводники и конструкционные сплавы на основе никеля, меди и железа», г. р. № 01201463330) и «Давление» («Влияние давления, деформации и термической обработки на структуру, фазовый состав и физико-механические свойства металлов, интерметаллидов, конструкционных и функциональных сплавов и композитов», г. р. №AAAA-A18-118020190104-3) при финансовой поддержке Президиума УрО РАН (проекты № 15-17-2-11 «Получение высоких физико-механических свойств в металлах и сплавах для транспорта, энергетики и аэрокосмической техники за счёт структурных и фазовых превращений в результате воздействия большой пластической деформации, высокого давления и температуры» и № 18-10-2-24 «Формирование в металлических и керамических материалах структурного состояния, обеспечивающего комплекс высоких физико-механических свойств, с использованием пластической деформации в условиях квазистационарного давления») и РФФИ (проект № 16-33-430 «Изучение зависимости скорости роста и морфологии зёрен сверхпроводящего слоя  $Nb_3Sn$ »).

**Личный вклад автора.** Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии под руководством научного руководителя ведущего научного сотрудника, доктора технических наук Е.Н. Поповой. Постановка задач исследования проводилась диссертантом совместно с научным руководителем ведущим научным сотрудником, доктором технических наук Е.Н. Поповой.

Автором лично проведена обработка электронно-микроскопических изображений структуры и расчёт электронограмм всех исследованных материалов; выполнен анализ геометрических параметров сверхпроводящих слоёв  $Nb_3Sn$  и их зёрновой структуры, произведена статистическая обработка полученных результатов.



Нелинейный регрессионный анализ экспериментальных данных зависимости максимальной плотности силы пиннинга от среднего размера зерна  $Nb_3Sn$  в сверхпроводящих композитах проводился диссертантом совместно со старшим научным сотрудником, кандидатом физико-математических наук Е.Ф. Таланцевым.

Автор участвовала в подготовке образцов для просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (совместно с ведущим научным сотрудником, доктором технических наук Е.Н. Поповой и старшим научным сотрудником, кандидатом технических наук И.Л. Дерягиной) и в работе на микроскопах (совместно с ведущим научным сотрудником, доктором технических наук Е.Н. Поповой, научным сотрудником Н.В. Николаевой, старшим научным сотрудником, кандидатом технических наук И.Л. Дерягиной и старшим научным сотрудником, кандидатом химических наук Е.И. Патраковым).

Изготовление композитов, измерение их электрических характеристик проведено в АО «ВНИИНМ им. ак. Бочвара».

Кроме того, автор принимала участие в обсуждении полученных результатов, написании статей и тезисов докладов, выступала на российских и международных конференциях с устными и стендовыми докладами.

**Публикации по результатам работы.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 14 статьях в рецензируемых журналах, включённых в Перечень ВАК и индексируемых в базах научных публикаций РИНЦ, Web of Science и Scopus [A1 – A14].

### **Структура и объём работы**

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка цитируемой литературы.

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения. В первой главе приведён обзор литературных источников. Вторая глава посвящена описанию образцов и методов эксперимента, используемых в работе. В третьей главе представлены результаты исследования структуры сверхпроводящей фазы  $Nb_3Sn$  в композитах разной конструкции в зависимости от легирования и режима отжига. Четвёртая глава посвящена изучению кинетики формирования сверхпроводящих слоёв  $Nb_3Sn$  и токонесущей способности композитов. В Заключении приведены основные выводы.

Общий объём работы составляет 135 страниц, в том числе 92 рисунка и 16 таблиц. Список литературы содержит 111 наименований.

# 1 Структура и свойства сверхпроводящих композитов на основе $Nb_3Sn$ (обзор литературных источников)

## 1.1 Общие сведения о сверхпроводимости и открытие соединения $Nb_3Sn$

Многие металлы, сплавы и интерметаллические соединения проходят через фазовый переход при охлаждении до *критической температуры*,  $T_c$ , в состояние с нулевым электрическим сопротивлением, и это явление называется *сверхпроводимостью*, которая была открыта в 1911 году Камерлинг-Оннесом. Интересной особенностью сверхпроводимости является *эффект Мейснера*, который заключается в полном вытеснении магнитного поля из сверхпроводника ниже  $T_c$ . Эффект Мейснера сохраняется в сверхпроводнике до некоторого *критического магнитного поля*  $H_c$ , выше которого проводник возвращается в нормальное состояние, причем  $H_c$  является зависимой от температуры величиной.

В присутствии приложенного магнитного поля  $H$  различают два типа сверхпроводников — I и II рода. В сверхпроводниках I рода магнитный поток совершенно экранирован от внутреннего объема сверхпроводника экранирующими токами вдоль его поверхности вплоть до термодинамического критического поля  $H_c$ . Магнитное поле экспоненциально спадает от поверхности сверхпроводника на глубину магнитного проникновения  $\lambda$ . Выше  $H_c$  магнитный поток полностью проникает внутрь и сверхпроводимость теряется. Сверхпроводники II рода показывают полное исключение магнитного потока только вплоть до низшего критического поля  $H_{c1}$  ( $H_{c1} \ll H_c$ ). Выше  $H_{c1}$  магнитный поток проникает внутрь в виде квантованных потоковых вихрей, которые называются вихрями Абрикосова или линиями магнитной индукции. Они формируют решетку нормально проводящих областей с диаметром в 2 раза больше сверхпроводящей длины когерентности  $\xi$ . Сверхпроводящий объем экранируется от нормальных областей токами сверхпроводимости, охватывая линии магнитной индукции на глубину  $\lambda$  внутрь объема. Как только приложенное магнитное поле возрастает выше  $H_{c1}$ , плотность линий магнитной индукции возрастает до верхнего критического поля  $H_{c2}$ , линии магнитной индукции начинают перекрываться ( $B = \mu_0 H$ ) и сверхпроводник испытывает фазовый переход второго рода в нормальное состояние.

Если в сверхпроводнике II рода протекает ток переноса, сила Лоренца действует на вихревую решетку, и её перемещение приведет к рассеиванию и разрушит нулевую резистивность. Линии магнитной индукции можно закрепить с помощью несовершенств решетки, таких как примеси, дефекты или границы зёрен, которые принято называть

центрами пиннинга, а их размеры и количество определяют силу, с которой закрепляется магнитный поток — силу пиннинга [1].

С момента открытия явления сверхпроводимости прошло более ста лет, на протяжении которых были открыты и разрабатывались новые сверхпроводящие материалы. Сверхпроводники II рода известны с 1930 года, а их классификация была принята в 1962 году [2]. Высокотемпературная сверхпроводимость, обнаруженная в купратах в 1986 году, продвинула критическую температуру сверхпроводящего перехода ( $T_c$ ) в диапазон температур жидкого азота, а диборид магния  $MgB_2$  — соединение, у которого была зарегистрирована сверхпроводимость в 2001 году — демонстрирует перспективность для применения выше 20 К (температура жидких водорода и неона) [3].

Для всех практических применений, требующих значительных транспортных токов или работы с большим магнитным полем, требуются сверхпроводники II рода. Критическая плотность тока как функция магнитного поля является ключевым параметром при выборе подходящего сверхпроводящего материала, и на рисунке 1.1 приведены конкретные значения при температуре жидкого гелия (4.2 К). После длительного периода разработки купраты — YBCO ( $YBa_2Cu_3O_7$ ) и BSCCO ( $Bi_2Sr_2CaCu_2O_9$ ,  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ) — начинают использоваться в крупномасштабных проектах, а  $MgB_2$  уже вступает в коммерческое производство, однако доминирующими материалами по экономическим причинам остаются композиты Nb-Ti и  $Nb_3Sn$  [4].

Несмотря на конкуренцию с недавно обнаруженными материалами, спрос на высокопроизводительные проводники на основе  $Nb_3Sn$  является высоким и постоянно растущим, и они рекомендованы для многих проектов токамаков и ускорителей частиц как в России, так и за рубежом [5–7].

$Nb_3Sn$  является соединением с кристаллической структурой типа A15. Ещё в середине прошлого столетия эти соединения привлекли большое внимание исследователей, поскольку именно в них были обнаружены рекордные на то время температуры сверхпроводящего перехода, максимальная из которых, 23.2 К, была зафиксирована у  $Nb_3Ge$  [9]. Интерес к сверхпроводникам со структурой A15 не угасает, поскольку на их основе возможно получение композиционных проводников с такими высокими критическими характеристиками, до которых ВТСП-материалам пока ещё достаточно далеко.  $Nb_3Sn$  предпочтительнее для новых применений, требующих работы в сильных полях, из-за высоких сверхпроводящих параметров ( $T_c = 18.0$  К и  $H_{c2} = 22.5$  Тл при 4.2 К) [10] и простоты производства по сравнению с другими соединениями A15. Химическая формула этих соединений —  $A_3B$ . Атомы элемента В занимают места объёмно-

центрированной кубической ячейки, а атомы элемента А расположены попарно на гранях куба, образуя семейства ортогональных линейных цепочек, в которых расстояние между атомами является кратчайшим для такой ячейки (рисунок 1.2). В качестве атома А выступают переходные элементы IV, V или VI групп (например, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, W), тогда как атомами В могут быть как переходные элементы (преимущественно VIII группы: Co, Ni, Pd, Pt, Au), так и непереходные (Si, Al, Ga, Sn).

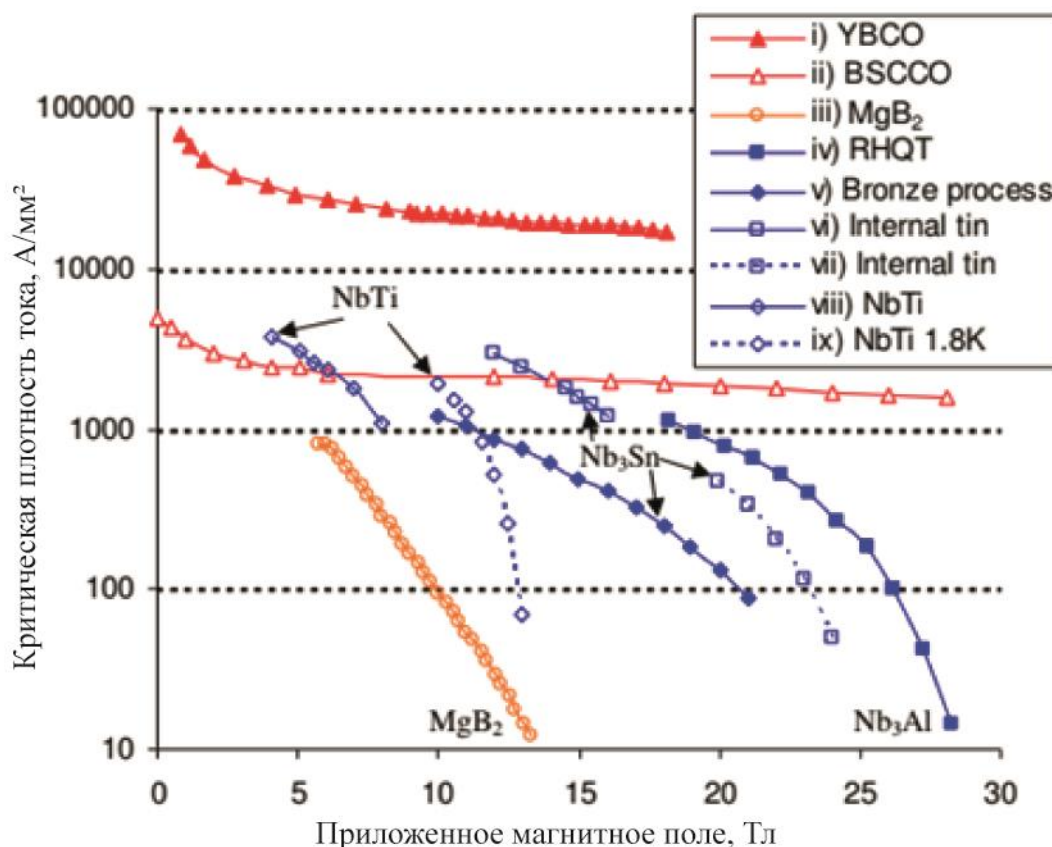


Рисунок 1.1 — Зависимость критической плотности тока от приложенного магнитного поля  $J_c(B)$  при 4.2 К [8]

Интерметаллид Nb<sub>3</sub>Sn был впервые получен и протестирован в 1954 году [11], но понадобилось 17 лет для разработки первой экспериментальной многожильной проволоки Nb<sub>3</sub>Sn [12], а относительно полная фазовая диаграмма Nb-Sn с тремя интерметаллическими фазами Nb<sub>3</sub>Sn, Nb<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> и NbSn<sub>2</sub> была опубликована в 1970 г. (рисунок 1.3) [13]. Более поздняя версия опубликована в [14], но принципиальных отличий в ней нет. Основным моментом, который следует отметить, является широкая область гомогенности Nb<sub>3</sub>Sn — 18–25 ат.% Sn.

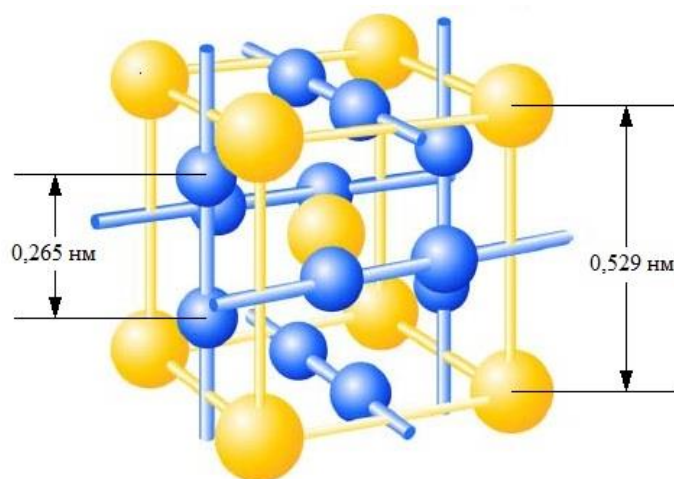


Рисунок 1.2 — Схематическое представление элементарной ячейки A15 ( $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ). Желтые сферы — атомы Sn в ОЦК решетке, синие сферы — ортогональные цепочки атомов Nb, делящие пополам грани ОЦК [15]

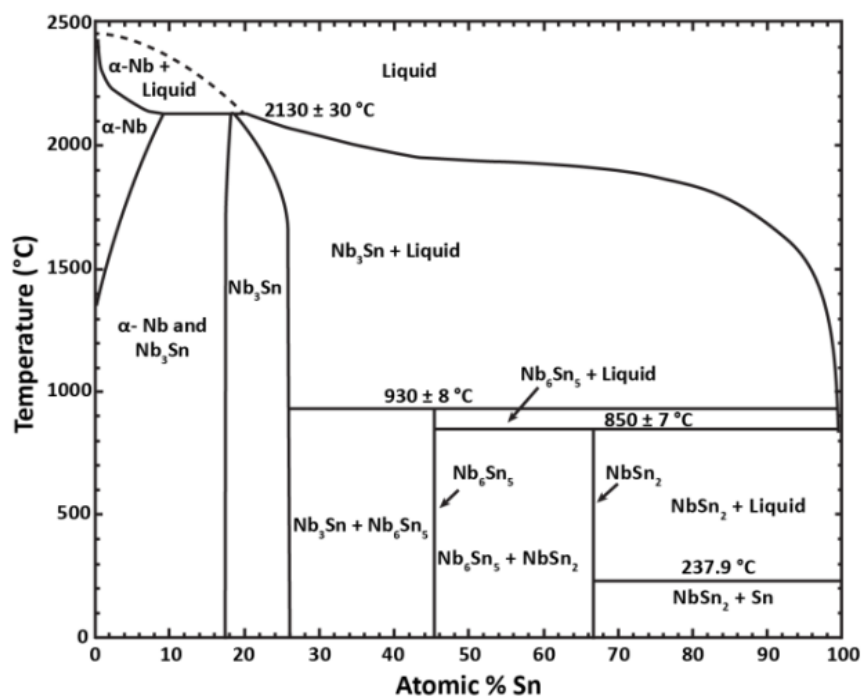


Рисунок 1.3 — Фазовая диаграмма системы Nb-Sn [13]

## 1.2 Методы изготовления и конструкция проводников на основе $\text{Nb}_3\text{Sn}$

Поскольку интерметаллид  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  является очень хрупким, его невозможно изготовить в виде тонкого длинного провода. Для изготовления проводов на основе  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  разработаны различные технологии, основой которых является формирование хрупкой сверхпроводящей фазы на конечном этапе изготовления длинномерного провода. Создается композит из пластичных исходных материалов с разными вариантами сборки, а интерметаллическое соединение образуется путем диффузионного отжига после волочения

проволоки до конечного размера. Различные маршруты изготовления многоволоконных сверхпроводников на основе  $Nb_3Sn$  анализируются и сравниваются в ряде работ [16–18]. Основными на сегодняшний день являются бронзовый метод [12, 19–21], метод внутреннего источника олова [22–24] и «порошок в трубе» [25, 26].

Бронзовая технология была первым эффективным методом производства сверхпроводящей композиционной проволоки [12]. В этом методе Nb стержни помещаются в высоколегированную оловом бронзовую матрицу, которая окружена стабилизирующей медью. Затем заготовка протягивается до конечного диаметра. Бронзовая матрица окружается барьером (чаще всего Ta или Nb-Ta), препятствующим диффузии олова в высокочистую стабилизирующую медь. После финальной протяжки провод подвергается диффузионному отжигу для формирования фазы  $Nb_3Sn$  путем реакционной диффузии между Sn из бронзы и Nb волокнами. Поперечное сечение композита, изготовленного по бронзовой технологии (до диффузионного отжига), показано на рисунке 1.4.

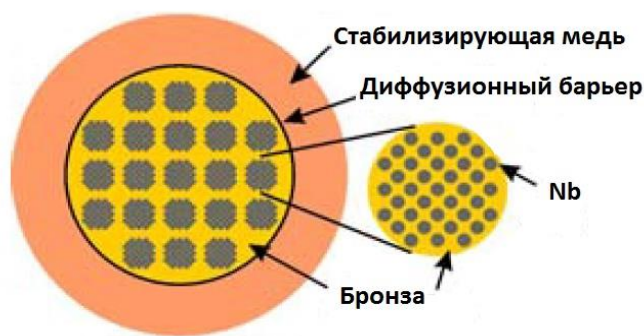


Рисунок 1.4 — Схема поперечного сечения композита при бронзовой технологии

Главное достоинство бронзового метода — возможность изготовления длинных проводов (более 2 км) с очень маленьким диаметром волокон (2–5 мкм), что приводит к низким гистерезисным потерям. Кроме того, в формировании  $Nb_3Sn$  можно использовать все сечение провода (без стабилизирующей меди). Основным недостатком бронзового метода — механическое упрочнение бронзы, которое приводит к необходимости частых промежуточных отжигов (после каждого уменьшения площади на 50%). Это делает метод более трудоёмким, и в процессе промежуточных отжигов возможно формирование фазы  $Nb_3Sn$ , которая будет затруднять дальнейшую протяжку провода. К другим недостаткам относят ограниченную растворимость олова в бронзе и относительно низкую активность олова, приводящую к долгому времени реакции, при котором в слоях  $Nb_3Sn$  появляются большие градиенты олова. Частично преодолеть эти недостатки позволил новый метод изготовления бронз (Оспрей-метод), при котором можно растворить в меди до 16 мас. % олова, что положительно сказывается на токонесущей способности конечного продукта

[27]. Провода, изготовленные бронзовым методом, имеют относительно небольшие (по сравнению с другими твердофазными методами) плотности критического тока (около  $1000 \text{ А/мм}^2$  (при 12 Тл и 4.2 К), однако в настоящий момент он остаётся наиболее надёжным в производстве проводов. Кроме того, следует отметить, что возможности этого метода ещё далеко не исчерпаны, и продолжается поиск новых конструкций, способов легирования и режимов отжига для оптимизации этих проводников. Частично эти задачи решались и в рамках настоящей работы.

Чтобы преодолеть ограничение по количеству олова в бронзовой матрице и обеспечить более высокие значения  $J_c$ , был разработан так называемый метод внутреннего источника олова. В этом методе ниобиевые волокна помещают не в бронзу, а в чистую медь, а Sn вводят отдельно, либо в чистом виде, либо в виде сплава на основе этого элемента. Вначале этот метод был разработан для единичного источника Sn, расположенного в центре субэлемента композита [28]. Каждый такой субэлемент окружается диффузионным барьером либо из Nb, либо из Nb-Ta. Поперечное сечение такого провода представлено на рисунке 1.5.

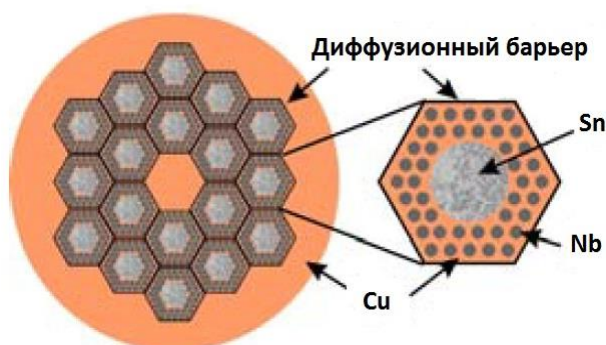


Рисунок 1.5 — Схема поперечного сечения композита, изготовленного по методу внутреннего источника олова

Сверхпроводящие слои, формирующиеся после отжига в стрендах такой конструкции, значительно различались по толщине в зависимости от положения волокна в композите, а именно — от расстояния между Nb волокном и источником Sn. Чем дальше располагалось волокно от источника Sn, тем более тонкие слои фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  формировались в таких волокнах. Для решения этой проблемы была разработана конструкция ВИП-композитов (то есть, композитов с внутренним источником питания — оловом, как их называют в русскоязычной литературе) с распределёнными источниками олова [29, 30], и именно такие композиты исследованы в настоящей работе. Распределённые источники олова представляют собой оловянную фольгу, обернутую вокруг группы ниобиевых волокон. Такие источники Sn более равномерно распределены по поперечному сечению

композита, что обеспечивает лучшие условия для диффузионного перераспределения Sn и формирования более однородных сверхпроводящих слоёв.

Главным достоинством метода внутреннего источника олова является достижение более высокого соотношения олово/медь по сравнению с бронзовым методом, что приводит к более высокой плотности критического тока. Также в процессе протяжки не требуются промежуточные отжиги. Главным недостатком этого метода является образование полостей в тех местах, где находились источники олова, т. к. легкоплавкое олово вытекает из этих областей при термической обработке. Другой недостаток — это наличие так называемого «бриджинг»-эффекта, или эффекта близости, между ниобиевыми волокнами, который приводит к большим гистерезисным потерям и намагничиванию [31]. За последние годы достигнуто существенное повышение критической плотности тока, и в промышленных сверхпроводниках с внутренними источниками олова достигнуто рекордное значение  $J_c = 3000 \text{ А/мм}^2$  (12 Тл, 4.2 К) [32].

Выбор того или иного маршрута изготовления многоволоконного проводника определяется требуемым уровнем критического тока ( $I_c$ ), критической плотности тока ( $J_c$ ) и гистерезисными потерями. Например, согласно требованиям к  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  стрендам для ИТЭР, уровень  $J_c$  (без стабилизирующей меди) при 4.2 К в поле 12 Тл должен быть выше  $750 \text{ А/мм}^2$  при уровне гистерезисных потерь меньше  $1000 \text{ мДж/мм}^3$  [5]. Такой уровень критической свойств обеспечивают проводники, изготовленные и по бронзовой технологии, и методом внутреннего источника олова.  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  является лидирующим кандидатом и для нового поколения магнитов ускорителей с полями выше 14 Тл [7], для которых требуются так называемые стренды с повышенной критической плотностью тока. Например, большой адронный коллайдер (БАК) требует производства проводов на основе  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  с  $J_c$  (без стабилизирующей меди) на уровне  $3000 \text{ А/мм}^2$  в поле 12 Тл, что может обеспечить только применение методов внутреннего источника или порошка в трубе [7]. Для ВИП проводов с повышенной  $J_c$  значения этого параметра находятся в интервале  $1700\text{--}3400 \text{ А/мм}^2$  [8, 33]. Современные стренды на основе  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  для термоядерного синтеза характеризуются более низкими  $J_c$ . Например, у стрендов, предназначенных для проекта ИТЭР,  $J_c$  (без стабилизирующей меди) составляет  $990 \text{ А/мм}^2$  в случае бронзовой технологии [34] и  $1100 \text{ А/мм}^2$  для стрендов с внутренними источниками олова [33].

Для улучшения стабильности и уменьшения потерь переменного тока рекомендуются конструкции проводников с большим количеством волокон. При формировании методом твердофазной диффузии в многожильных конструкциях уменьшают диффузионные расстояния, увеличивая скорость реакции, и тем самым



уменьшая трудности, связанные с распределением напряжений, что обеспечивает лучшую механическую поддержку для хрупкой сверхпроводящей фазы.

Как отмечено выше, многоволоконные бронзовые проводники производятся в несколько этапов, причем волокна собираются вместе в субэлементы или пучки. Расположение волокон и субэлементов выбирается как для удобства изготовления, так и для эффективности их упаковки; размеры волокон и пропорции каждого материала в составе композита являются основными параметрами конструкции. В связи с неоднородностью, вносимой деформацией, при сборке может произойти некоторый контакт между волокнами, что частично компенсирует преимущества многожильного дизайна. Локальное истощение бронзовой матрицы вблизи периферических волокон в субэлементе также может препятствовать достижению достаточного потока олова из-за большего количества центральных волокон, что приводит к неоднородности и более медленному образованию  $Nb_3Sn$  [35]. Поскольку диффузионные расстояния и локальные концентрации Sn зависят от количества волокон и геометрии проволоки, существуют очевидные преимущества в тщательном проектировании и оптимизации дизайна композита. Эти проблемы также будут рассмотрены в настоящей работе.

Также могут быть важны более тонкие эффекты и неоднородность меньшего масштаба. Например, в [36] обнаружено уменьшение критической плотности тока  $J_c$  при уменьшении размера волокон и высказано предположение, что за этот эффект ответственно широкое распределение волокон по размерам. В работе [37] выявлено несколько источников неоднородности — градиенты состава по слоям  $Nb_3Sn$  и внутри зёрен, а также изменения сверхпроводящих параметров между волокнами, и показано, как они влияют на ширину сверхпроводящего перехода и вольт-амперные характеристики проводника.

Уменьшение неоднородности проводников может быть достигнуто путём регулирования размеров волокон, соотношения ниобий–бронза и состава матрицы. Увеличение промежутков между волокнами и уменьшение расстояний между субэлементами позволяют получить более равномерное распределение волокон в композите, а использование спаренных волокон увеличивает плотность критического тока [38]. Сверхпроводники со спаренными Nb волокнами изучены и в настоящей работе. Во ВНИИНМ были также разработаны проводники с кольцевыми Nb волокнами, в которых вместо стрежней ниобия в бронзовую матрицу помещают Nb трубки [39]. При этом бронзовая матрица, являющаяся источником олова для формирования фазы  $Nb_3Sn$ , оказывается не только снаружи, но и внутри каждого волокна. Преимущества и недостатки такого дизайна рассмотрены в экспериментальной части настоящей работы.

Для работы с большими токами и сильными магнитными полями сверхпроводники должны быть стабилизированы для сохранения токонесущей способности и предотвращения преждевременного срыва сверхпроводимости. Во всех современных многоволоконных сверхпроводниках на основе  $Nb_3Sn$  для тепловой и электрической стабилизации используется внешняя оболочка из высокочистой меди, причем процент стабилизирующей меди в поперечном сечении варьируется в очень широких пределах (20–60 %) в зависимости от назначения сверхпроводника [6, 32]. При создании той или иной конструкции композита, следует учитывать и его механическую прочность, поскольку критический ток изготовленных по бронзовой технологии сверхпроводников на основе  $Nb_3Sn$  очень чувствителен к деформации [40].

Одним из способов повышения прочности является армирование волокнами из вольфрама, тантала или титана, имеющими высокий модуль упругости [41]. Хотя Ta и Ti уступают вольфраму по величине модуля упругости, предполагалось, что они будут служить не только для упрочнения, но и в качестве источника легирующих элементов, которые проникают в сверхпроводящий слой в процессе диффузионного отжига и улучшают его свойства. Исследования показали, что армирование титаном приводит к его избыточному поступлению в  $Nb_3Sn$ , в результате которого снижаются  $T_c$  и  $J_c$ . В случае же применения тантала сверхпроводящие характеристики повышаются.

Представляет безусловный интерес упрочнение сверхпроводников на основе  $Nb_3Sn$  композитом Cu–Nb [42]. Оказалось, что многоволоконная сверхпроводящая проволока, упрочненная композитом Cu–15%Nb или Cu–20%Nb, имеет достаточно хорошие механические и сверхпроводящие характеристики в высоких магнитных полях, особенно если Nb волокна легированы титаном. Согласно [42], условный предел текучести  $\sigma_{0.2}$  в композитах Cu/ $Nb_3Sn$ , Cu/(Nb,Ti) $_3$ Sn и CuNb/(Nb,Ti) $_3$ Sn — 180, 170 и 320 МПа, соответственно, то есть упрочнение композитом Cu–Nb приводит к повышению  $\sigma_{0.2}$  в 1.8 раза. Возможности применения упрочняющей оболочки из композита Cu–Nb к сверхпроводникам на основе  $Nb_3Sn$  в настоящее время успешно изучаются и во ВНИИНМ им. ак. Бочвара, и уже получен целый ряд ценных и обнадеживающих результатов [43].

### ***1.3 Микроструктура и кинетика формирования сверхпроводящих слоёв $Nb_3Sn$***

Токонесущая способность многоволоконных проводников на основе  $Nb_3Sn$  определяется количеством сверхпроводящей фазы, то есть глубиной проработки ниобиевых волокон, а также её качеством, то есть составом и структурой.

Как отмечено выше,  $Nb_3Sn$  может существовать в широком диапазоне составов, и от количества олова в этом соединении зависят критическая температура, критический ток и верхнее критическое поле. Как видно на рисунке 1.3, область существования  $Nb_3Sn$  распространяется в сторону недостатка олова, а не его избытка. Дефицит олова приводит к избытку атомов Nb в подрешётке Sn и эквивалентен беспорядку с дополнительными точечными дефектами. Радиусы атомов Nb и Sn близки, а параметр решётки медленно меняется с составом (рисунок 1.6а) [44]. Температура сверхпроводящего перехода растёт с увеличением степени дальнего порядка и с приближением состава к стехиометрическому. Верхнее критическое поле демонстрирует почти линейное увеличение с ростом концентрации олова в кубической решетке  $Nb_3Sn$ , однако для большинства образцов, богатых Sn,  $H_{c2}$  достигает плато или имеет небольшое уменьшение для кубической структуры, а затем резко падает для тетрагональной (рисунок 1.6б) [45]. Очевидно, что контроль стехиометрии и степени порядка  $Nb_3Sn$  очень важен для практических проводников, особенно в приложениях с высокими магнитными полями, из-за их сильного влияния на  $T_c$  и  $H_{c2}$ .

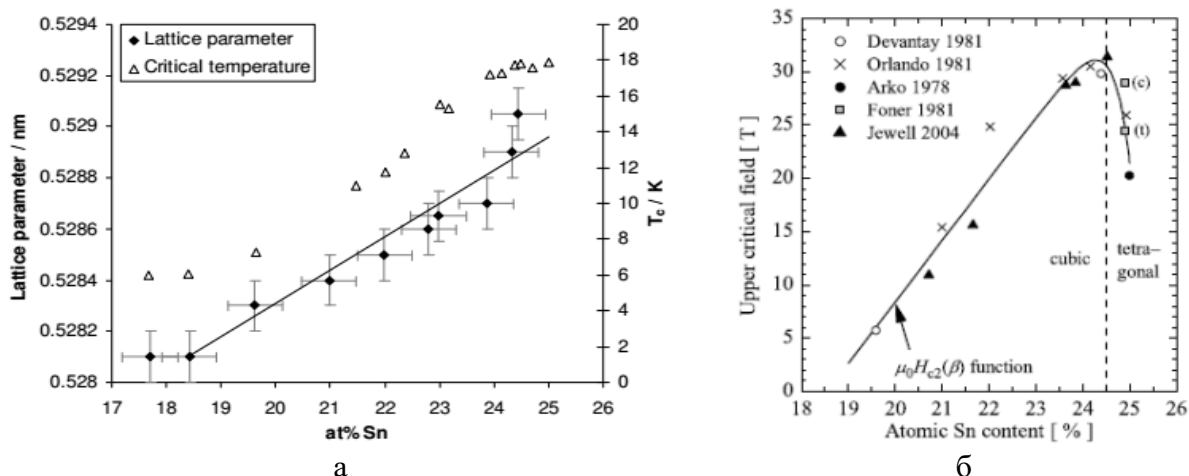


Рисунок 1.6 — Свойства  $Nb_3Sn$  в зависимости от состава: а — параметр решётки (сплошные символы и линия) и критическая температура (открытые символы) [44], б — верхнее критическое поле [45]

Устойчивость любого сверхпроводника к переносу транспортного тока в приложенном магнитном поле может быть количественно определена плотностью силы пиннинга  $\vec{F}_p$ , определяемой как векторное произведение плотности критического тока  $\vec{J}_c$  и приложенного магнитного поля  $\vec{B}$ :

$$\vec{F}_p(J_c, B) = \vec{J}_c \otimes \vec{B}. \quad (1.1)$$

Для изотропного сверхпроводника и максимальной геометрии силы Лоренца, т.е. когда  $\vec{J}_c \perp \vec{B}$ , Крамер [46] и Дью-Хьюз [47] предложили широко используемое выражение для амплитуды плотности силы пиннинга [48]:

$$|\vec{F}_p(B)| = F_{p,max} \times \frac{(p+q)^{p+q}}{p^p q^q} \times \left(\frac{B}{B_{c2}}\right)^p \times \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^q, \quad (1.2)$$

где  $F_{p,max}$ ,  $B_{c2}$ ,  $p$  и  $q$  — параметры нелинейной регрессии, при этом,  $B_{c2}$  — верхнее критическое поле,  $F_{p,max}$  — амплитуда плотности силы пиннинга.

В то время как верхнее критическое поле  $B_{c2}$  является одним из основных параметров для данной сверхпроводящей фазы, три других параметра в уравнении (1.2), то есть  $F_{p,max}$ ,  $p$  и  $q$ , зависят от микроструктуры сверхпроводника, наличия вторых фаз и т. д. В соответствии с подходом, предложенным в [47], форма  $|\vec{F}_p(B)|$  (определяемая параметрами  $p$  и  $q$ ) отражает первичный механизм пиннинга в образце. В работе [47] рассчитаны теоретические значения  $p$  и  $q$  для различных механизмов пиннинга, в частности, для пиннинга на точечных дефектах (PD) и на границах зёрен (GB).

Последний параметр в уравнении (1.2) —  $F_{p,max}$  — представляет максимальную производительность данного сверхпроводника в приложенном магнитном поле. Таким образом, задача повышения силы пиннинга непосредственно связана с формированием определенной структуры сверхпроводника с оптимальным количеством таких центров. Для повышения критических токов реальных сверхпроводящих материалов необходима разработка технологических процессов, формирующих микроструктуру с оптимальным количеством и геометрией центров пиннинга. В многочисленных публикациях показано [3, 15, 49–54], что в сверхпроводниках на основе  $Nb_3Sn$  границы зёрен являются самыми эффективными центрами пиннинга и  $F_{p,max}$  зависит от среднего размера зёрен  $d$ . Любые факторы, способствующие измельчению зёрен в диффузионных слоях, повышают  $I_c$ . Например, с уменьшением размера зёрен в два раза  $I_c$  увеличивается в четыре раза, и поэтому измельчение зёрен является одним из основных способов обеспечения высоких сверхпроводящих характеристик многоволоконных проводников [55]. Регулировать размер зёрен можно как легированием, так и подбором оптимальных режимов диффузионного отжига [4].

Следуя традиционной методологии [48], в [15] предположили, что, поскольку границы зёрен являются основными центрами пиннинга в  $Nb_3Sn$ , существует оптимальный размер зерна  $d_{opt}$ , при котором могут быть достигнуты максимальные характеристики для данного провода при данном приложенном магнитном поле  $B$ . Это поле обратно

пропорционально расстоянию между линиями потока в гексагональной вихревой решётке  $a_{\text{hexagonal}}$  [15, 56] при приложенном магнитном поле  $B$ , которое можно обозначить как  $B_{\text{match}}$  при максимальной плотности силы пиннинга:

$$d_{\text{opt}} = a_{\text{hexagonal}} = \left(\frac{4}{3}\right)^{1/4} \times \left(\frac{\phi_0}{B_{\text{match}}}\right)^{1/2}, \quad (1.3)$$

где  $\phi_0 = \frac{h}{2e}$  — сверхпроводящий квант магнитного потока.

Из уравнения (1.3) рассчитывается соответствующее приложенное магнитное поле  $B_{\text{match}}$  при определённом размере зерна  $d_{\text{opt}}$ . С другой стороны [15], максимальные значения силы пиннинга  $F_{p,\text{max}}$  наблюдаются при  $B_{\text{match}}$ :

$$B_{\text{match}}(d_{\text{opt}}) = B_{F_{p,\text{max}}}(d_{\text{opt}}) = \left(\frac{4}{3}\right)^{1/2} \times \left(\frac{\phi_0}{d_{\text{opt}}^2}\right). \quad (1.4)$$

Традиционный подход [15, 51] к представлению зависимости  $F_{p,\text{max}}(d)$  заключается в использовании обратного полулогарифмического графика (рисунок 1.7).

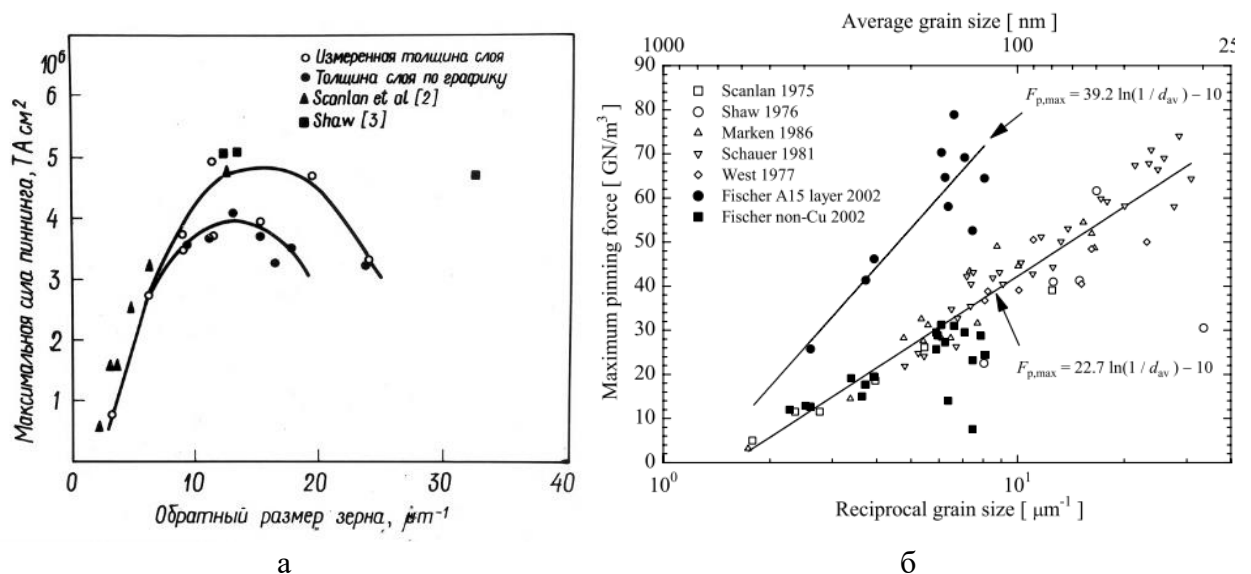


Рисунок 1.7 — Зависимость силы пиннинга от обратного размера зерна [15, 51]

В работе [15] предложена следующая форма зависимости  $F_{p,\text{max}}(d)$ :

$$F_{p,\text{max}}(d) = A \times \ln(1/d) + B, \quad (1.5)$$

где свободные параметры  $A = 22.7$  и  $B = -10$ .

Для получения высоких и стабильных сверхпроводящих характеристик необходимо учитывать не только средний размер зёрен, но и их морфологию и разброс по размерам, то есть однородность распределения центров пиннинга по всем направлениям.

Многочисленные исследования показали, что в композитах, изготовленных «бронзовым» методом, зёрна в диффузионном слое не одинаковы по форме, размерам и составу [18, 57, 58]. Они образуют три concentрических зоны разной морфологии вокруг каждого волокна: зону столбчатых зёрен, прилегающих к ниобию, зону мелких равноосных зёрен и, наконец, наружную зону из крупных равноосных зёрен на границе с бронзовой матрицей. Такая закономерность распределения зёрен по форме и размерам схематически показана на рисунке 1.8.

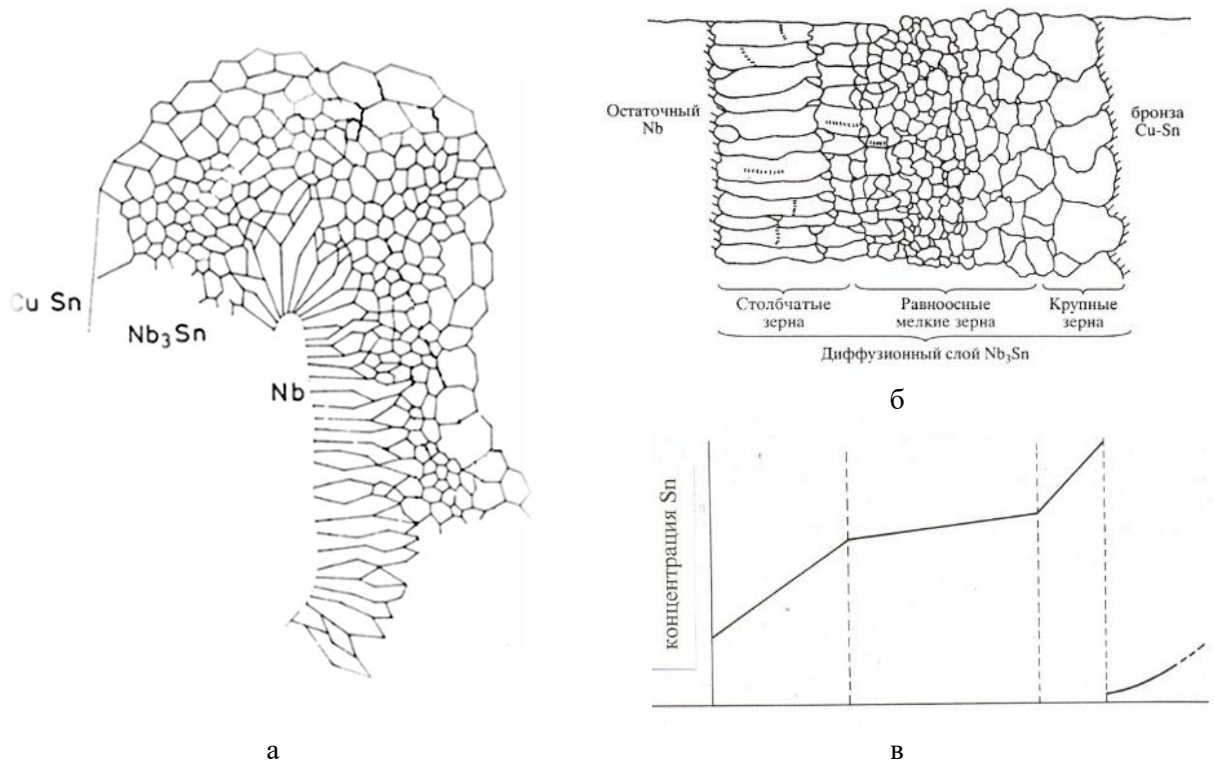


Рисунок 1.8 — Схематическое изображение морфологии диффузионного слоя  $Nb_3Sn$  в поперечном (а) [57] и продольном (б) сечениях с концентрационным профилем распределения Sn (в) [58]

У столбчатых зёрен длинная ось приблизительно в 5 раз больше их диаметра. Диаметр зёрен из среднего, мелкозернистого, слоя ( $d$ ) приблизительно равен короткой поперечной оси столбчатых зёрен, а диаметр крупных зёрен составляет  $5-10d$ . Кроме того, крупные зерна имеют неправильную форму. Согласно [58], такая морфология наблюдается при всех температурах и длительностях отжига, однако микроструктура слоя чувствительна к условиям реакции. Температура и время отжига влияют на относительное количество всех морфологических зон и на размер зерна в пределах каждой из них. Так, доля столбчатых зёрен уменьшается при повышении температуры отжига, а доля крупных зёрен увеличивается с повышением температуры и с увеличением длительности отжига. Эти две тенденции приводят к тому, что самая большая доля равноосных мелких зёрен получается при промежуточных температурах и при такой длительности отжига, когда до 90% ниобия

превращается в  $Nb_3Sn$ . Средний размер зёрен в мелкозернистом слое растёт монотонно с повышением температуры и времени реакции. По мнению многих авторов морфология слоёв  $Nb_3Sn$  в проводниках с внутренним источником олова в принципе такая же, как у бронзовых проводников, но с большей долей равноосных зёрен [59, 60]. Однако другие авторы обнаружили значительно меньше столбчатых зёрен в ВИП-проводниках или даже не обнаружили их совсем [3, 61]. Это разногласие обсуждается и находит свое объяснение в экспериментальной части настоящей работы, в разделе 3.2.

На настоящий момент не существует однозначного объяснения происхождения столбчатых зёрен в слоях  $Nb_3Sn$  многоволоконных сверхпроводников, хотя вопрос этот неоднократно обсуждался в литературе. Например, согласно [36], эта морфология определяется концентрацией Sn на границе раздела между Nb волокнами и бронзовой матрицей. По мнению авторов, концентрация Sn, как правило, недостаточна для формирования новых зёрен, и уже сформировавшиеся зёрна просто растут в радиальных направлениях. Но в этом случае, при более высоких температурах, когда отток олова с границы раздела будет быстрее, столбчатые зёрна должны преобладать, что на самом деле не наблюдается и противоречит данным работы [58].

Другое объяснение даётся в работах [57, 62, 63], где предполагается, что равноосные зёрна возникают в результате разрыва столбчатых под действием напряжений в процессе образования и роста сверхпроводящего слоя. Образование  $Nb_3Sn$  из ниобия сопровождается увеличением объёма на 37%, главным образом, за счёт расширения в радиальных направлениях, и именно благодаря этому возникают внутренние напряжения, монотонно возрастающие по направлению к границе раздела с бронзовой матрицей [62]. При некоторой критической толщине слоя растягивающие напряжения превысят предел упругости, после чего должна произойти релаксация, например, за счёт разрушения столбчатых зёрен. Предполагается, что дислокации накапливаются вблизи вершины столбчатых зёрен, и их края отделяются с образованием равноосных зёрен [63]. В рамках этой модели столбчатые зёрна зарождаются в начале реакционной термообработки, после чего образование  $Nb_3Sn$  происходит путем роста столбчатых зёрен и их последующего разрушения. Авторы этих публикаций полагают, что такая модификация структуры возможна под действием дислокаций, однако ни в столбчатых, ни в равноосных зёрнах дислокации или иные дефекты не наблюдаются.

Одно из разумных объяснений существованию перехода от столбчатых зёрен к равноосным даётся в более современной работе [18], авторы которой полагают, что длинные столбчатые зёрна нестабильны и должны распадаться с образованием равноосных

зёрен, чтобы уменьшалось поверхностное натяжение. Тем не менее, ни одно из объяснений не представляется полностью удовлетворительным и надежным, поскольку, согласно многочисленным экспериментальным данным, в том числе и полученным в настоящей работе, столбчатые зёрна сохраняются в последних порциях сверхпроводящего слоя, примыкающих к остаточному ниобию, и не распадаются на равноосные зёрна. Поэтому в главе 3 настоящей работы предлагается несколько иное объяснение наблюдающейся морфологии слоёв  $Nb_3Sn$ , основанное на механизме, предложенном в работах [64, 65].

Этот механизм заключается в следующем. Олово диффундирует в Nb волокна, создавая определенный градиент концентрации по их сечению. После того, как достигается насыщение, в волокнах образуются мелкие зародыши фазы  $Nb_3Sn$ . По мере протекания диффузионного отжига количество и размер этих зародышей увеличиваются, и они сливаются в единый конгломерат из практически бездефектных зёрен наноразмеров. Одновременно с этим происходят процессы роста зёрен и диффузия олова в более глубокие участки волокон с образованием там новых зародышей. С увеличением времени и температуры отжига толщина слоёв сверхпроводящей фазы увеличивается, то есть происходит более глубокая проработка Nb волокон. При этом возможно укрупнение уже сформированных нанокристаллических зёрен  $Nb_3Sn$ . Установление «зародышевого» механизма формирования слоёв фазы  $Nb_3Sn$  позволило авторам указанных работ предложить двухступенчатый диффузионный отжиг, с помощью которого удаётся стабилизировать и усовершенствовать нанокристаллическую структуру сверхпроводящих слоёв. Подробно вопрос о влиянии температуры и длительности диффузионного отжига на формирование и микроструктуру слоёв  $Nb_3Sn$  рассматривается в разделе 1.4.

Кинетика роста фаз в диффузионной зоне подробно рассмотрена в монографии [66]. Ещё в 1939 году был теоретически предсказан параболический закон роста фаз,  $L = kt^n$  (где  $k$  — константа скорости роста фазы,  $L$  — толщина диффузионного слоя,  $t$  — время диффузионного отжига,  $n = 0.5$ ), и в обычных условиях взаимной диффузии в многофазных системах он, как правило, выполняется. Однако при определенных условиях в реальных системах возможно отклонение от параболического закона, то есть  $n \neq 0,5$ . Следует отметить три основные причины такого отклонения: 1) изменение скорости диффузии элемента на границе раздела двух сред за счёт фазового превращения; 2) изменение механизма диффузии в процессе роста слоя; 3) уменьшение концентрации диффундирующего элемента в матрице (истощение матрицы).

Кинетика роста диффузионных слоёв в композитах на основе  $V_3Ga$  и  $Nb_3Sn$  рассмотрена в целом ряде работ [67–73], не все данные которых согласуются между собой.



В частности, имеются различные данные о кинетике формирования этих фаз и об экспериментальных значениях параметра  $n$  в законе роста. Например, в [67] утверждается, что рост соединения  $V_3Ga$  контролируется объёмной диффузией, а авторы работы [68] полагают, что в случае  $Nb_3Sn$  контролирующей является зернограничная диффузия в растущем слое. При этом в работе [69] для одноволоконного композита  $Nb/Cu-Sn$ , содержащего 12 масс. %  $Sn$  в матрице, обнаружено  $n = 0.67$ , и авторы объясняют столь высокое значение тем, что скорость роста контролируется процессом на границе раздела. В противоположность этому, в работе [68] в композите из 19 волокон ниобия в оловянной бронзе получено значительно более низкое значение  $n = 0.35$ , и авторы предположили, что в этом случае процесс роста зёрен накладывается на процесс зернограничной диффузии олова через образующийся слой.

Возможные модели кинетики роста соединений А-15 при твердофазной диффузии обсуждаются в [70, 71]. Авторы этих работ представляют процесс роста состоящим из двух ступеней: (1) диффузия атомов В ( $Sn$  или  $Ga$ ) из бронзовой матрицы  $\alpha$  к границе раздела  $\alpha/\beta$  (где  $\beta$  — это  $Nb_3Sn$  или  $V_3Ga$ ), и (2) диффузия атомов В через слой соединения  $\beta$  к границе раздела между образовавшимся слоем и волокном,  $\beta/F$ , где реакция приведёт к дальнейшему образованию соединения  $Nb_3Sn$  или  $V_3Ga$ . Суммарная скорость реакции контролируется более медленным из этих последовательных процессов.

Диффузия атомов В через реакционный слой может происходить либо по объёму, либо по границам зёрен. Как правило, объёмная диффузия доминирует при высоких температурах. Обычно для этих сверхпроводников используют температуру отжига порядка 700 °С. Согласно [70], такая температура отжига по сравнению с точкой плавления этих соединений не препятствует ни той, ни другой диффузии, поэтому в работе рассмотрены обе эти возможности. При этом для объёмной диффузии получен параболический закон роста ( $n = 0.5$ ), а для зернограничной диффузии в слое А-15 получены значения  $n$  от 0.25 до 0.5. Авторы предлагают несколько моделей роста для объяснения наблюдаемых вариаций экспоненциального множителя.

Если предположить, что поверхность раздела между волокном А ( $Nb$  или  $V$ ) и матричным сплавом ( $Cu-Sn$  или  $Cu-Ga$ ) остаётся стационарной при диффузионном отжиге, а атомы В ( $Sn$  или  $Ga$ ) пересекают эту поверхность раздела и диффундируют через образовавшийся слой к реакционной поверхности раздела для дальнейшего формирования соединения, то скорость процесса может контролироваться диффузией атомов В через матричный сплав или через слой соединения. Когда диффузия атомов В в матричном сплаве контролирует скорость роста слоя, то значения  $n$ , выведенные из модели скорости роста,

лежат в интервале 0.5–0.67. При малом расстоянии эффективной диффузии в матрице  $n$  стремится к 0.5, поэтому при коротких отжигах можно ожидать параболический закон роста. При большом расстоянии эффективной диффузии  $n$  стремится к 0.67, что и наблюдалось в работе [69] после длительных отжигов.

Когда рост слоя контролируется диффузией атомов В через слой соединения, то диффузионный механизм может быть либо объёмным, либо зернограничным, и в обоих случаях возможен параболический закон роста,  $n = 0.5$ , но при наложении роста зёрен на процесс зернограничной диффузии, например, при высоких температурах отжига, экспоненциальный множитель может понижаться до 0.25.

В работах [72, 73] исследована кинетика формирования сверхпроводящих слоёв  $Nb_3Sn$  в одно- и многоволоконных композитах Nb/Cu-Sn с бронзовой матрицей, легированной Zr, Zn, Mg. Обнаружено, что как в нелегированных, так и в легированных композитах наблюдается параболический закон роста диффузионного слоя и сделан вывод, что рост слоя контролируется зернограничной диффузией. Кроме того, показано, что легирующие добавки в бронзовую матрицу — Zr, Zn и Mg — приводят к увеличению скорости роста сверхпроводящего слоя  $Nb_3Sn$  и его толщины. Более подробно влияние легирования на кинетику роста, структуру и свойства сверхпроводящих слоёв обсуждается в следующем разделе.

#### ***1.4 Влияние температуры и длительности диффузионного отжига и легирования на структуру и свойства композитов на основе $Nb_3Sn$***

С учетом всего вышеизложенного о структуре, свойствах и кинетике формирования соединения  $Nb_3Sn$ , становится очевидным, что токонесущая способность сверхпроводников на его основе зависит от целого ряда факторов, на которые можно влиять, прежде всего, через режимы термической обработки. Диффузионный отжиг должен выбираться таким, чтобы увеличить относительное количество среднего мелкозернистого слоя, сохранить в нем как можно меньший средний размер зёрен и приблизить его состав к стехиометрическому. Для этого не только подбирают оптимальные режимы термообработки, но и изменяют конструкцию проводника, уменьшают диаметр ниобиевых волокон, увеличивают количество олова в бронзовой матрице и применяют легирование [20, 74, 75].

Выбор оптимальной термообработки является сложной задачей, поскольку она определяется очень многими факторами, такими как конструкция и метод изготовления сверхпроводника, концентрация Sn, диффузионные расстояния для олова в матрице,

присутствие легирующих добавок, предполагаемое остаточное содержание Sn и Nb в проводнике [15]. В промышленной практике часто рекомендуется изотермическая обработка, скорректированная путем проб и ошибок для соответствия спецификации. Например, в [76] проводились многочисленные термообработки в интервале 600–750 °С для оптимизации критического тока проводников, изготовленных бронзовым методом и предназначенных для разных магнитных полей. Такой метод подходит для нахождения изотермической обработки, обеспечивающей максимальный критический ток для данного конкретного применения, но он дорогостоящий и отнимает много времени. При этом нет никакой гарантии, что наилучшая токонесущая способность будет соответствовать выбранной изотермической обработке.

В работах [77, 78] изучалось влияние изотермических отжигов разной длительности на толщину сверхпроводящих слоёв, критическую температуру и степень дальнего порядка проводников, изготовленных по бронзовой технологии. Согласно полученным данным, температуры 700–750 °С являются самыми предпочтительными с точки зрения критических характеристик соединения Nb<sub>3</sub>Sn, однако, следует помнить и о необходимости создавать максимальное количество центров пиннинга, а для этого обеспечивать как можно более мелкое зерно в слоях Nb<sub>3</sub>Sn, и с этой точки зрения температуры отжига должны быть значительно ниже.

Для нахождения разумного компромисса между тенденцией к улучшению стехиометрии с одной стороны, ростом зёрен с другой, а также обеспечения наилучшей токонесущей способности проводников, в целом ряде работ был предложен двухступенчатый диффузионный отжиг [53, 79, 80]. Основная идея этих работ заключается в том, что на низкотемпературной длительной стадии образуются слои Nb<sub>3</sub>Sn с более мелкими зёрнами, а при более высокой температуре состав приближается к стехиометрии. На основании предложенного в [64, 65] механизма зарождения сверхпроводящих слоёв не на самой границе ниобия с матрицей, а в приграничных слоях Nb волокон, идею двухступенчатого отжига можно представить несколько иначе. При низкотемпературном отжиге образуется большее количество зародышей фазы Nb<sub>3</sub>Sn, и при последующей высокотемпературной обработке структура получается более дисперсной по сравнению с одноступенчатым высокотемпературным отжигом, то есть, двухступенчатый отжиг способствует стабилизации нанокристаллической структуры сверхпроводящих слоёв, что нашло подтверждение в целом ряде последующих публикаций [81–83].

Двухступенчатый отжиг по режиму 575 °С, 150 ч + 650 °С, 200 ч был общепринят при изготовлении «бронзовых» проводников [30, 84], однако из экономических

соображений требуется сокращать суммарное время отжига. Сокращенный отжиг по режиму 575 °С, 100 ч + 650 °С, 100 ч был разработан во ВНИИНМ им. ак. Бочвара, и влияние его на структуру проводников оценивалось в работе [83]. В экспериментальной главе 4.5 настоящей работы эти исследования продолжены.

Основным способом повышения сверхпроводящих характеристик композитов на основе Nb<sub>3</sub>Sn, особенно в сильных магнитных полях, является легирование. Именно благодаря легированию удалось расширить область применения этих композитов до более высоких магнитных полей (выше 12 Тл) [85]. Легирующие элементы влияют на сверхпроводящие характеристики двумя путями. Во-первых, они могут непосредственно растворяться в кристаллической решетке сверхпроводящей фазы (при этом изменяется температура сверхпроводящего перехода, верхнее критическое поле, полевая зависимость критического тока). Во-вторых, легирующие элементы могут изменять структуру и скорость роста сверхпроводящего слоя (в этом случае меняются критическая плотность тока и критический ток) [64].

В последние десятилетия появилось большое количество публикаций о влиянии титана и ряда других легирующих элементов (Ta, Hf, Ge, Zr, Ga, Ce) на свойства сверхпроводников на основе Nb<sub>3</sub>Sn [79, 86–89]. В настоящее время наиболее перспективной легирующей добавкой представляется Ti, который вводят и в ниобиевые волокна, и в бронзовую матрицу, поскольку обнаружено его положительное влияние на скорость роста сверхпроводящих слоёв и их толщину, а также на критические характеристики сверхпроводника [86–89]. Титан и тантал занимают места ниобия в решетке Nb<sub>3</sub>Sn, и титан активно диффундирует в слои Nb<sub>3</sub>Sn, независимо от того, добавлен ли он к бронзе или ниобию [87, 88]. Титан и тантал увеличивают верхнее критическое поле  $H_{c2}$  Nb<sub>3</sub>Sn за счёт увеличения удельного сопротивления сверхпроводника в нормальном состоянии. Важно отметить, что легирование титаном также приводит к более низкой чувствительности композитов к внутренним напряжениям, то есть к более стабильным характеристикам [79].

В Институте физики металлов в тесном сотрудничестве с ВНИИНМ им. ак. Бочвара на протяжении многих лет проводятся систематические исследования легированных разными способами и различными легирующими элементами сверхпроводников на основе Nb<sub>3</sub>Sn. Так, в работах [90–92] изучено распределение Ti (при введении его как в бронзовую матрицу, так и в Nb волокна) и Ga (при введении в бронзовую матрицу) в технических многожильных сверхпроводящих композитах. В Nb волокна Ti вводился как простым металлургическим, так и «искусственным» легированием [93]. Последнее заключается в том, что в каждое волокно ниобия предварительно вводят стержни из чистого титана или

сплава НТ-50 (Ti-Nb). При таком способе легирования в результате взаимной диффузии ниобия и титана происходит равномерное распределение легирующего элемента. Важно отметить, что при искусственном легировании титан проникает в бронзовую матрицу через слой  $Nb_3Sn$  только после очень длительных диффузионных отжигов. При металлургическом легировании Nb волокон титаном, как и при непосредственном введении Ti в бронзовую матрицу, возможно понижение пластичности последней за счёт образования в ней хрупких интерметаллидов и окислов [90, 91]. Вообще, проблема пластичности бронзовой матрицы при изготовлении многоволоконных легированных композитов стоит достаточно остро с учётом того, что приходится работать с предельно высоким содержанием Sn в бронзе. Этой проблеме посвящены работы [92, 94], в которых показано, что большинство легирующих элементов, такие как Ga, Zn, Al, приводят к понижению пластичности бронзы за счёт уменьшения ЭДУ и интенсификации сдвиговых процессов (двойникования, образования дефектов упаковки, выделения хрупкой  $\epsilon$ -фазы). Главным же выводом, сделанным на основании изучения распределения легирующих элементов в «бронзовых» сверхпроводниках, является то, что легирующие добавки диффундируют из одной составляющей композита в другую и в растущий диффузионный слой. В [90] дается кинетическое обоснование существования интенсивных диффузионных потоков Ti из одной составляющей композита в другую. В исследованиях [95, 96] показано, что количество Ti, особенно при введении его в Nb волокна, должно быть оптимальным, поскольку при повышенной концентрации Ti возможно увеличение размеров зёрен  $Nb_3Sn$ , то есть, ухудшение нанокристаллической структуры сверхпроводящих слоёв.

Влияние таких легирующих элементов, как Zr, Mg, Zn, введенных в бронзовую матрицу, на кинетику формирования и тонкую структуру сверхпроводящих композитов на основе  $Nb_3Sn$  рассмотрено в работах [72, 73]. Обнаружено, что все изученные легирующие добавки приводят к увеличению скорости роста сверхпроводящего слоя и его толщины. При этом легирующие элементы переходят из бронзовой матрицы в диффузионный слой и образуют в нем частицы окислов. Наиболее дисперсные окислы образует Zr, что приводит к торможению роста зёрен и к их измельчению. Высказано предположение, что одной из причин заметного увеличения толщины диффузионного слоя  $Nb_3Sn$  при легировании может быть ускорение зернограничной диффузии олова за счёт очищения границ зёрен по кислороду при образовании окислов на основе легирующих добавок. Аналогичный механизм влияния Zr на измельчение зёрен  $Nb_3Sn$  — торможение роста зёрен частицами окислов  $ZrO_2$  — рассматривается в работах [97, 98].

Несмотря на большой накопленный экспериментальный материал, можно с уверенностью утверждать, что возможности легирования для повышения сверхпроводящих характеристик композитов на основе  $Nb_3Sn$  далеко не исчерпаны. Особенно это касается современных композиционных проводников, содержащих десятки и сотни тысяч волокон. Поэтому необходимы дальнейшие исследования, в частности, направленные на выявления механизма влияния тех или иных легирующих элементов на структуру и свойства в зависимости от их количества и способа введения в композит. В экспериментальной части настоящей работы продолжены исследования влияния титана при его введении в  $Nb$  волокна или бронзовую матрицу на структуру и морфологию слоёв  $Nb_3Sn$ , кинетику их формирования и сверхпроводящие характеристики многоволоконных проводников разного дизайна, а также влияние марганца при легировании им матрицы.

### **1.5 Постановка задач исследования**

Принимая во внимание экспериментальные и теоретические данные рассмотренных в обзоре работ, посвященных исследованиям сверхпроводящих композитов, можно сделать следующий вывод — несмотря на более чем полувековую историю исследований, и в настоящее время наблюдается значительный интерес к этим материалам как перспективным для фундаментальных и прикладных задач.

На основании вышеизложенного была сформулирована *цель работы* — определить влияние легирования и режимов отжига на структуру сверхпроводящих слоёв в композитах разной конструкции и построить модель, связывающую объёмную долю зёрен равноосной морфологии и статистическое распределение зёрен по размерам с максимально достижимой силой пиннинга в композитах на основе  $Nb_3Sn$ .

Для достижения указанной цели были поставлены следующие *задачи*:

1. Определить объёмную долю равноосной сверхпроводящей фазы, средний размер и статистическое распределение зёрен  $Nb_3Sn$  по размерам в композитах разной конструкции в зависимости от легирования и режима отжига.

2. Установить кинетику формирования сверхпроводящих слоёв  $Nb_3Sn$  при реакционной диффузии между ниобиевыми волокнами и бронзовой матрицей в стрендах, изготовленных по «бронзовой» технологии, со спаренными  $Nb$  волокнами.

3. Предложить количественный параметр, характеризующий максимальную токнесущую способность сверхпроводящих композитов на основе  $Nb_3Sn$  в сильных магнитных полях и рассчитываемый из объёмной доли равноосных зёрен сверхпроводящей фазы, размеров зёрен и их статистического распределения.

## 2 Материалы и методика эксперимента

В работе проведено исследование микроструктуры сверхпроводящих композитов на основе соединения  $Nb_3Sn$ . Исследованные образцы являются промышленными проводниками, изготавливаемыми для высокотехнологичных электротехнических нужд, в частности, для создания обмоток электромагнитов для ускорителей элементарных частиц и термоядерных реакторов, в которых требуются сильные магнитные поля. Они изготовлены и предоставлены для исследования ВНИИНМ им. ак. Бочвара. Режимы отжига разработаны и отжиги проведены также во ВНИИНМ им. ак. Бочвара, и там же измерены сверхпроводящие характеристики (критические токи, критическая плотность тока) композитов на основе  $Nb_3Sn$ .

Основными методами исследования были выбраны электронная микроскопия (сканирующая и просвечивающая) и рентгеновский энергодисперсионный анализ.

### 2.1 Описание образцов

Изучение влияния способа легирования и режимов диффузионного отжига на морфологию Nb-волокон и тонкую структуру сверхпроводящих слоёв  $Nb_3Sn$  многоволоконных проводников проводили на образцах композитов, характеристики которых представлены в таблице 2.1. Конструкция таких композитов разработана для применения в проекте ИТЭР. Эти композиты представляют собой тонкую проволоку диаметром 0.82 мм, они изготовлены по «бронзовой» технологии и содержат 13212 спаренных Nb волокон в бронзовой матрице. Титан вводили в бронзовую матрицу композитов обычным, металлургическим, способом, а для легирования Nb волокон применяли «искусственное» легирование, то есть, в центр каждого волокна механически вводили стержень из сплава NT50 (Nb-Ti) [93], причем количество титана регулировалось исходным диаметром этих стержней. Собранный заготовка окружена ниобиевым барьером с танталовыми вставками и помещена в трубку из стабилизирующей меди. В процессе диффузионного отжига формируются сверхпроводящие слои  $Nb_3Sn$ , начиная с границ раздела Nb волокон и бронзовой матрицы. Формирование нанокристаллической структуры сверхпроводящих слоёв  $Nb_3Sn$  изучалось на первой (575 °C, 100 ч) и второй (650 °C, 100 ч) ступенях укороченного диффузионного отжига, а также при стандартном диффузионном отжиге для ИТЭР (575 °C, 150 ч + 650 °C, 200 ч) [84]. Для удобства изложения этим образцам присвоен шифр БР (бронзовая технология).

Таблица 2.1 — Параметры легирования и режимы диффузионного отжига.

№ обр.	Ti, мас. % (способ легирования)	Режим отжига		
		575 °C/100 ч	575 °C/100 ч + 650 °C/100 ч	575 °C/150 ч + 650 °C/200 ч
БР1	нелегированный	+	+	
БР2	1.11 (Nb волокна)	+		
БР3	1.20 (Nb волокна)	+	+	
БР4	1.33 (Nb волокна)	+		+
БР5	1.51 (Nb волокна)	+		
БР6	1.55 (Nb волокна)	+	+	+
БР7	1.75 (Nb волокна)	+		+
БР8	0.24 (матр. Cu-Sn)	+	+	+

На образце БР6 из этой таблицы отдельно изучалась кинетика роста и структурные параметры слоёв Nb<sub>3</sub>Sn, для чего он подвергался во ВНИИНМ им. ак. Бочвара отжигам при 575 °C в течение 10, 50 и 100 ч; при 650 °C — 10, 50 и 100 ч и при 750 °C — 10 и 50 ч. Волокна искусственно легированы вставкой сплава НТ-50 в количестве 1.55 масс. % титана. Бронзовая матрица содержит 14.04% олова, не легирована. Обозначения образцов и их режимы отжига представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 — Температура и время отжига исследованных образцов

Образец	Температура отжига, °C	Время отжига, ч
БР6-1	—	—
БР6-2	575 °C	10
БР6-3	575 °C	50
БР6-4	575 °C	100
БР6-5	650 °C	10
БР6-6	650 °C	50
БР6-7	650 °C	100
БР6-8	750 °C	10
БР6-9	750 °C	50

На образцах с кольцевыми (трубчатыми) Nb волокнами проведено сравнение структуры и морфологии сверхпроводящих слоёв после различных по температуре и длительности диффузионных отжигов (таблица 2.3). Композиты с кольцевыми волокнами также разработаны, изготовлены, термически обработаны и протестированы в АО «ВНИИНМ» [39]. Они содержат 7 субэлементов с 271 Nb трубкой (всего 1897 кольцевых Nb волокон) в бронзовой матрице, отделенных от стабилизирующей меди ниобиевым барьером. Согласно технической спецификации, конечный диаметр провода составляет 0.62 мм, внешний диаметр Nb трубок — 7.1 мкм, толщина их стенки — 0.9 мкм. Режимы



диффузионного отжига и критические токи (при 12 Тл и 4.2 К), измеренные во ВНИИНМ, представлены в таблице 2.3. Им присвоен шифр К (кольцевые).

Таблица 2.3 — Режимы диффузионного отжига и критические токи (при 12 Тл и 4.2 К) образцов с кольцевыми Nb волокнами

№ образца	Режим диффузионного отжига	Критический ток $I_c$ , А
К1	575 °C/300 ч	101
К2	625 °C/150 ч	95.5
К3	625 °C/300 ч	98
К4	675 °C/50 ч	78
К5	675 °C/100 ч	75
К6*	575 °C/150 ч + 650 °C/200 ч	92
К7	575 °C/150 ч + 625 °C/100 ч	99
К8	575 °C/100 ч + 625 °C/50 ч	101

\* Стандартный отжиг для ИТЭР [84].

Внешний вид поперечного сечения образцов, описанных в таблицах 2.1–2.3, представлен на рисунке 2.1.

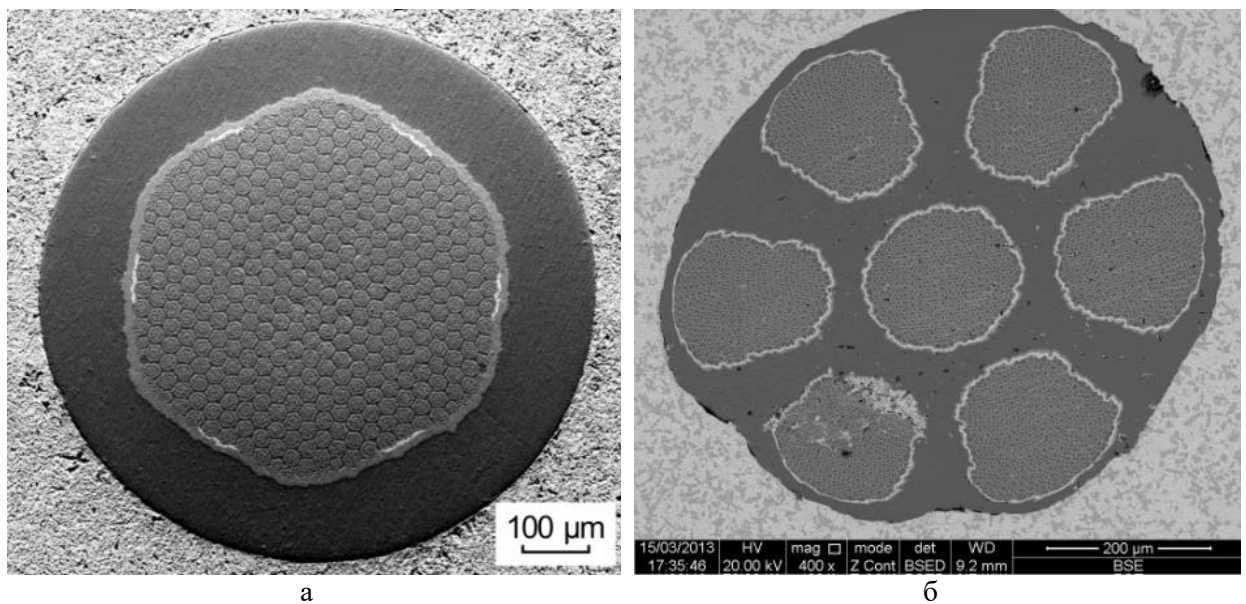


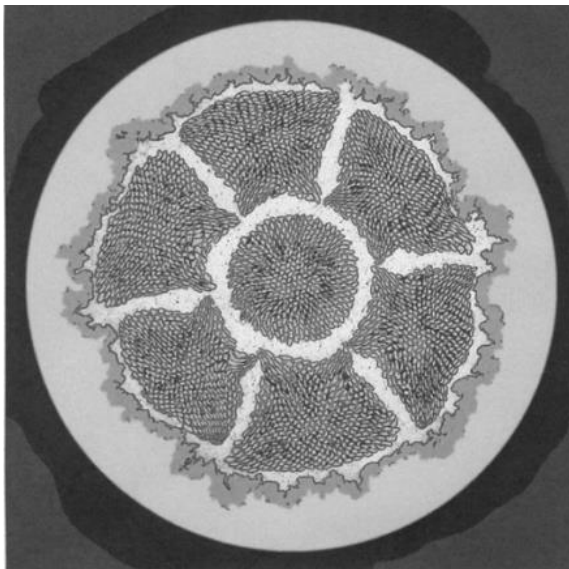
Рисунок 2.1 — Внешний вид образцов сверхпроводящих композитов со спаренными (а) и кольцевыми (б) ниобиевыми волокнами

Как показано в литературном обзоре, наряду с «бронзовой» технологией промышленные сверхпроводники на основе  $Nb_3Sn$  изготавливают и методом внутреннего источника олова, в разработках ВНИИНМ им. Бочвара их называют композитами с внутренним источником питания, или ВИП-композитами [29, 30]. В настоящей работе исследованы несколько образцов с 7 распределёнными источниками олова, описанных в таблице 2.4. Внешний вид этих образцов в поперечном сечении показан на рисунке 2.2.

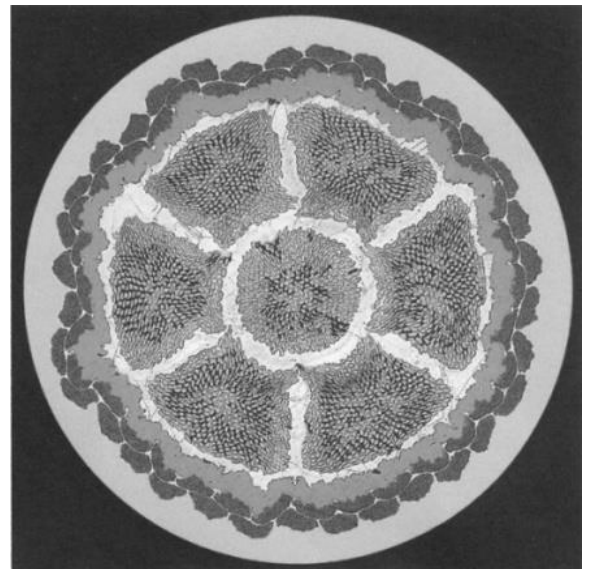
Все образцы, представленные в таблицах 2.1–2.4, являются сверхпроводниками на основе соединения  $Nb_3Sn$ .

Таблица 2.4 — Описание ВИП-композиатов

Шифр	Число и $\varnothing$ Nb волокон	$\varnothing$ обр., мм	Состав	Доля Sn, %	Доля стаб. Cu, %
ВИП1	2947; 5.2 мкм	0.6	Nb-2Ti/Cu-Mn/Sn	20.2	38.0
ВИП2	2947; 4.9 мкм, оболочка меди упрочнена композитом Cu/Nb	0.6	Nb-2Ti/Cu-Mn/Sn	20.2	40.0
ВИП3	2947; 5.2 мкм	0.6	Nb-2Ti/Cu/Sn	21.0	22.5
ВИП3*					
ВИП3**					
ВИП4	5635 Nb; 3.6 мкм	0.7	Nb-2Ti/Cu/Sn	16.4	55.0



а



б

Рисунок 2.2 — Внешний вид образцов ВИП-композиатов с 7 распределёнными источниками олова: а — стабилизирующая медная оболочка не упрочнена, б — стабилизирующая медь упрочнена вставками композита Cu/Nb

## 2.2 Электронно-микроскопические исследования

Электронно-микроскопическое изучение выполняли на просвечивающих электронных микроскопах JEM-200CX (JEOL), CM 30 SuperTwin (Phillips) и сканирующих электронных микроскопах Quanta-200 (FEI), оборудованном системой EDAX (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия — ЭДРС) и Inspect F (FEI). Использовалось оборудование отдела электронной микроскопии ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

СЭМ исследования проводили на изломах и шлифах в поперечном сечении образцов. Изломы готовили путем охлаждения образцов в жидком азоте с последующим

изгибанием до разрыва. Шлифы готовили вручную влажным способом, последовательно применяя шлифовальную бумагу зернистостью от P120 до P6000, затем производили полировку на мокром бильярдом сукне с добавлением взвеси водной дисперсии оксида хрома, промывали последовательно дистиллированной водой и этиловым спиртом. Для получения топографического контраста и снятия модифицированного слоя с поверхности образца применялся травитель из смеси трех концентрированных кислот — азотной, серной и плавиковой — в соотношении 3:2:1. Съёмку проводили в режиме вторичных электронов, а также в режиме обратно-рассеянных электронов с использованием контраста, учитывающего разницу массы ядер элементов.

На шлифах также производился микроанализ (методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии) для оценки концентраций входящих в состав элементов в различных компонентах композита. Микроанализ бронзовой матрицы после диффузионного отжига проводился в нескольких точках композита (стрелка) между субэлементами, как показано на рисунке 2.3. Полученные в разных точках значения усреднялись.

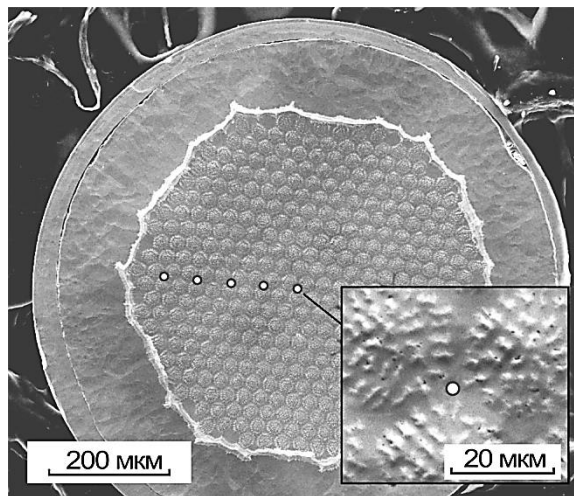


Рисунок 2.3 — Общий вид поперечного шлифа композита с обозначенными точками для микроанализа бронзовой матрицы после диффузионного отжига

Для получения фольг для ПЭМ исследований кусочки проволоки утоняли вручную с двух сторон на наждачных полотнах от крупного (P120) до мелкого (P1500). Для приготовления фольг из образцов композитов эти утонённые пластинки подвергали химической полировке в смеси из трёх концентрированных кислот — азотной, серной и плавиковой — в соотношении 3:2:1, промывали в дистиллированной воде и высушивали. Съёмку полученных таким образом образцов производили в светлых и тёмных полях с увеличением до 100 000 для выявления всех особенностей тонкой структуры. Для

идентификации фаз использовали метод микродифракции от выбранного участка. Проводился и электронографический анализ.

### ***2.3 Определение параметров структуры сверхпроводящих слоёв***

Структуру сверхпроводящих слоёв в работе характеризовали по толщине сверхпроводящего слоя, доле столбчатых и равноосных зёрен, а также среднему размеру зёрен и среднему квадратическому отклонению (СКО) распределения зёрен по размерам.

Определение толщины сверхпроводящего слоя производили по снимкам приготовленных в жидком азоте поперечных изломов проволоки, полученных на сканирующем электронном микроскопе.

Средний размер зёрен определяли двумя методами — по снимкам ПЭМ и по снимкам СЭМ. На снимках ПЭМ была получена зёрненная структура слоёв на продольных фольгах. На снимках СЭМ зёрненную структуру смотрели на поперечных изломах. В расчёт брались только равноосные зёрна.

Далее подготовленные изображения (с выделенным контрастом граничных областей зёрен фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ) обрабатывались в специализированной программе SIAMS-600 (SIAMS). В основе этой программы лежит метод секущих и моделирование зёрен сферами, что правомерно, поскольку мы рассматриваем только равноосные зёрна. В качестве выходных данных программы для анализа зёрен на изображении мы получали данные о количестве зёрен и среднем диаметре каждого зерна. Далее эта информация статистически обрабатывалась.

Количественный анализ проводился на СЭМ-изображениях Nb-волокон из разных (центральных и периферических) участков субэлементов. Для статистической обработки были взяты изображения 7–9 волокон из 3–4 субэлементов каждого композита. Следует отметить, что тщательное изучение общих срезов каждого образца показало, что нет больших различий в субэлементах и Nb волокнах внутри каждого образца, что делает статистическую обработку такого количества волокон достаточно надёжной.

### 3 Структура сверхпроводящей фазы $Nb_3Sn$ в композитах разной конструкции в зависимости от легирования и режима отжига

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [А2, А3, А7-А14].

#### 3.1 Влияние температуры и длительности диффузионного отжига на структуру слоёв $Nb_3Sn$ и критический ток в композитах с кольцевыми $Nb$ волокнами

В этом разделе исследовано влияние режимов диффузионного отжига на глубину проработки  $Nb$  волокон и на морфологию и структуру слоёв  $Nb_3Sn$  в композитах с кольцевыми волокнами. Режимы отжига исследованных композитов и их критические токи (в поле 12 Тл, при 4.2 К) по данным АО «ВНИИНМ» описаны в таблице 2.3.

В многоволоконных сверхпроводящих композитах традиционной конструкции (со сплошными волокнами ниобия) после всех стадий деформации размер  $Nb$  волокон (в зависимости от их количества в композите) в поперечном сечении составляет 2.5–3 мкм в композитах с одиночными волокнами и 2–4 мкм — в композитах со спаренными волокнами. Соответственно, для образования в процессе диффузионного отжига сплошного слоя  $Nb_3Sn$ , распространяющегося на всю глубину волокна, олово должно диффундировать из бронзовой матрицы в волокна ниобия на глубину не менее 1.5 мкм.

В конструкции композита с кольцевыми волокнами использование трубок ниобия вместо сплошных  $Nb$  стержней и наличие в этом случае двухсторонней реакционной поверхности (внешняя и внутренняя поверхность трубки) позволяет снизить необходимую для образования сплошного слоя  $Nb_3Sn$  глубину диффузии олова (при толщине стенки трубки 0.9 мкм) до 0.45 мкм. Благодаря этому полного преобразования ниобия в сверхпроводящую фазу  $Nb_3Sn$  можно добиться за более короткое время отжига. Для улучшения нанокристаллической структуры образовавшихся слоёв  $Nb_3Sn$  (уменьшения доли столбчатых зёрен и размеров равноосных зёрен) необходимо подбирать условия температурно-временных режимов диффузионного отжига [81].

##### 3.1.1 Морфология ниобиевых волокон и слоёв $Nb_3Sn$

На рисунке 3.1 представлено поперечное сечение композита с кольцевыми  $Nb$  волокнами. Одной из особенностей таких композитов является неравномерность распределения деформации провода в поперечном сечении, в результате чего периферийные стренды приобретают не круглую, а зауженную к центру провода форму (рисунки 3.1а, б). В участках периферийных стрендов, находящихся ближе к центру

композита, Nb волокна из-за неравномерной деформации имеют в поперечном сечении форму не колец, а сильно вытянутых эллипсов (рисунок 3.1в). Во-вторых, трубки ниобия внутри каждого стренда, включая центральный, деформированы неравномерно по толщине. Поэтому большинство трубчатых Nb волокон имеют переменную толщину стенок. В итоге сформированные после диффузионного отжига в трубках ниобия слои зёрен  $Nb_3Sn$  также имеют переменную толщину. В отдельных волокнах толщина слоя  $Nb_3Sn$  меняется от 0.5 мкм до 2 мкм.

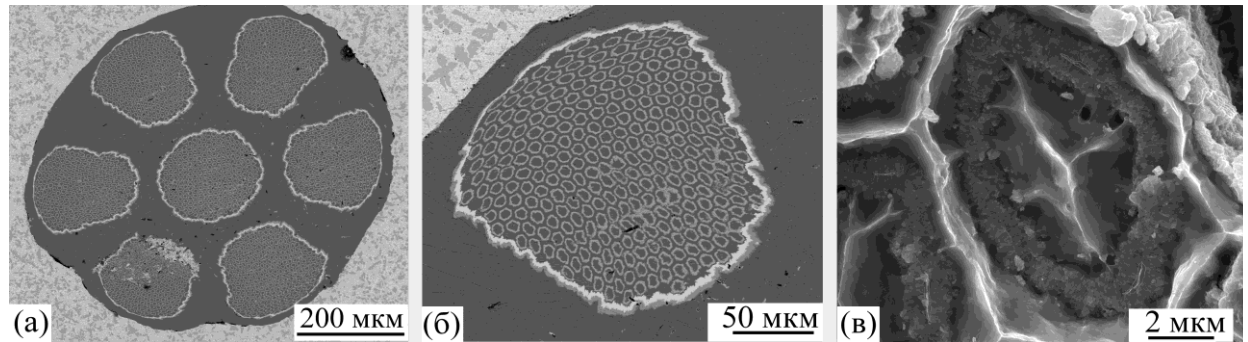


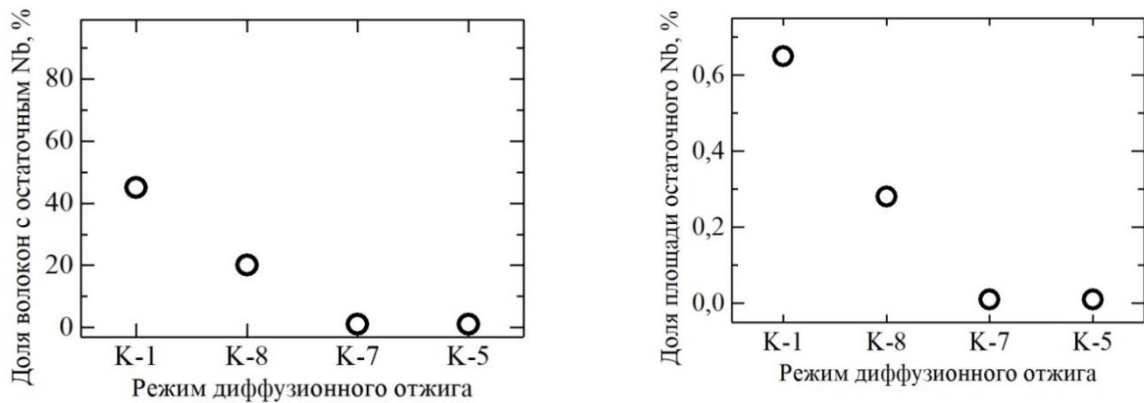
Рисунок 3.1 — Поперечные сечения композита с кольцевыми волокнами: а — общий вид; б — периферийный стренд; в — кольцевое Nb волокно с зёрнами  $Nb_3Sn$  (излом)

Проведенное фрактографическое исследование показало, что в большинстве образцов сохраняются участки остаточного ниобия, размер и количество которых зависят от режима диффузионного отжига. Из трех образцов с максимальными значениями  $I_c$  (образцы К1, К7 и К8 с  $I_c = 101, 99$  и  $101$  А, соответственно, см. таблицу 2.3, с. 45) наибольшая доля остаточного ниобия присутствует в проводнике после длительного одноступенчатого диффузионного отжига  $575\text{ °C}/300$  ч (образец К1). Доля не полностью проработанных кольцевых волокон в этом образце составляет 41%, а площадь областей остаточного ниобия по отношению к площади сверхпроводящей фазы  $\sim 0.6\%$  (рисунок 3.2).

В образце К8 добавление второй ступени диффузионного отжига с температурой  $625\text{ °C}$ , несмотря на двукратное сокращение общей длительности отжига до 150 ч, приводит к уменьшению доли волокон с остаточным ниобием до 22%. При этом доля площади остаточного ниобия снижается до 0.33% (рисунок 3.2). Увеличение времени двухступенчатого отжига на 50 ч на каждой ступени приводит к полной проработке всех Nb волокон (рисунок 3.2, образец К7). Однако, несмотря на полную проработку волокон, этот композит обладает немного более низким значением критического тока (99 А), чем образцы К1 и К8 (101 А).

Полная проработка Nb волокон обнаружена и в композите, подвергнутом одноступенчатому диффузионному отжигу 100 ч при повышенной температуре  $675\text{ °C}$  (образец К5, рисунок 3.2). Тем не менее, этот композит имеет минимальное значение

критического тока (75 А). Следовательно, образцы К1 и К8 обладают некоторыми преимуществами с точки зрения совершенства нанокристаллической структуры сверхпроводящих слоев, которые и позволяют им выигрывать в итоге по токовым характеристикам. Следует подчеркнуть, что в целом во всех образцах с кольцевыми волокнами количество остаточного Nb очень маленькое по сравнению с рассмотренными ниже композитами со сплошными волокнами, поэтому, безусловно, не оно определяет токнесущую способность таких композитов.



К1 — 575 °C/300 ч; К5 — 675 °C/100 ч; К7 — 575 °C/150 ч + 625 °C/100 ч; К8 — 575 °C/100 ч + 625 °C/50 ч

а

б

Рисунок 3.2 — Влияние режимов диффузионного отжига на наличие остаточного ниобия в центральном субэлементе композита: а — доля волокон с остаточным ниобием; б — доля площади остаточного ниобия в поперечном сечении волокон

Рассмотрим более детально морфологию исследуемых композитов. Начнем с композита К1, подвергнутого одноступенчатому диффузионному отжигу 575 °C/300 ч (рисунок 3.3). Толщина слоя Nb<sub>3</sub>Sn в полностью проработанных волокнах этого композита составляет, в основном, 0.8–0.9 мкм, т.е. соответствует заданным конструктивным параметрам. Тем не менее, существуют отдельные более узкие (0.5 мкм) и более широкие (1.8 мкм) участки слоя Nb<sub>3</sub>Sn. В тех участках, где толщина трубки не превышает заданных конструктивных параметров (0.9 мкм), морфология зёрен сверхпроводящей фазы практически идеальна: слой Nb<sub>3</sub>Sn состоит только из мелкодисперсных равноосных зёрен с небольшим разбросом по размерам (рисунок 3.3а).

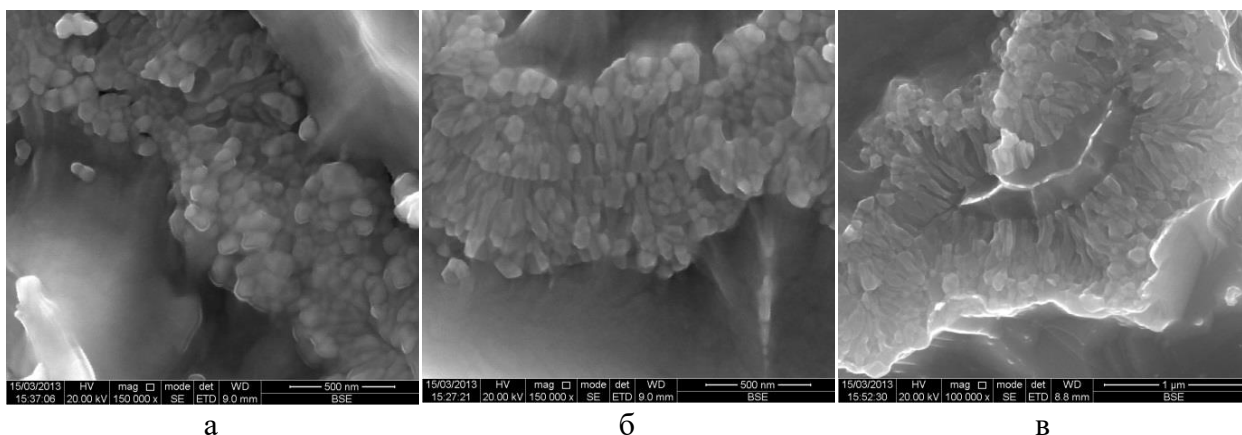


Рисунок 3.3 — Морфология слоя  $Nb_3Sn$  в кольцевых волокнах образца К1, отжиг  $575\text{ }^\circ\text{C}/300\text{ ч}$ . СЭМ-изображения излома в режиме вторичных электронов

В участках, где толщина Nb трубки превышает 1 мкм, в структуре  $Nb_3Sn$  появляется слой столбчатых зёрен, которые, согласно [99, 100], обладают меньшей концентрацией олова и более низкими  $V_{c2}$  и  $I_c$  по сравнению с равноосными зёрнами. Однако толщина локальных участков слоя столбчатых зёрен в утолщенных от 1 мкм до 1.3 мкм стенках трубок не превышает 130 нм, и сами столбчатые зёрна мелкие (рисунок 3.3б). На тех участках, где толщина трубки более 1.3 мкм, в образовавшемся сверхпроводящем слое выявляются области остаточного ниобия, к которым всегда прилегает слой более крупных (до 250 нм в продольном размере) столбчатых зёрен  $Nb_3Sn$  (рисунок 3.3в).

Таким образом, если толщина трубок в отдельных участках превышает 1.3 мкм, то после диффузионного отжига  $575\text{ }^\circ\text{C}/300\text{ ч}$  в них остаются области непроработанного ниобия, и прилегающие к ним зерна  $Nb_3Sn$  имеют столбчатую форму. В то же время, как будет показано ниже, низкая температура отжига способствует тому, что средний размер зёрен фазы  $Nb_3Sn$  и разброс по размерам в этом композите, несмотря на длительный отжиг, остаются минимальными, за счет чего и получен высокий критический ток, 101 А.

Таким же высоким значением критического тока обладает образец К8 после двухступенчатого отжига  $575\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ ч} + 625\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ ч}$ . При таком режиме отжига степень проработки Nb волокон увеличивается, и полная проработка кольцевых Nb волокон наряду с преобладанием равноосных зёрен  $Nb_3Sn$  наблюдается даже в участках толщиной 1.5 мкм (рисунок 3.4а). Более глубокая проработка ниобия является следствием более высокой температуры на второй ступени отжига и, соответственно, более активной диффузии олова в ниобий, а сохранение мелкозернистой структуры обеспечивается двухступенчатой обработкой. Тем не менее, небольшое количество остаточного ниобия в виде тонких полосок все же сохраняется в некоторых трубках (рисунок 3.4б), и на многих участках зона столбчатых зёрен шире, чем равноосных (рисунок 3.4в).



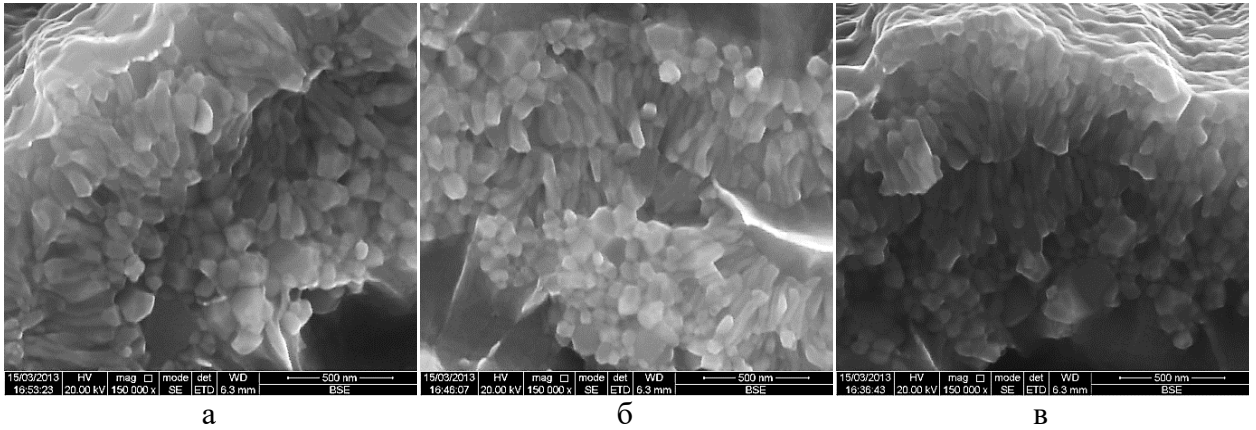


Рисунок 3.4 — Морфология слоя  $Nb_3Sn$  в кольцевых волокнах образца К8, отжиг  $575\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ ч} + 625\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ ч}$ . СЭМ-изображения излома в режиме вторичных электронов

Увеличение времени выдержки на каждой ступени диффузионного отжига на 50 часов (образец К7,  $575\text{ }^\circ\text{C}/150\text{ ч} + 625\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ ч}$ ) приводит к полной проработке всех волокон композита даже в наиболее толстых участках трубок. Однако толщина слоев равноосных зёрен в этом композите меньше, а, соответственно, зона столбчатых зёрен шире, чем в образцах К1 и К8. Толщина слоя равноосных зёрен в образце К1 после одноступенчатого отжига достигает  $0.9\text{ }\mu\text{m}$ , а в образце К7 после двухступенчатого отжига даже в тонких участках трубок с толщиной стенки менее  $0.7\text{ }\mu\text{m}$  присутствуют столбчатые зерна размером  $200\text{--}250\text{ nm}$ . Кроме того, есть и более крупные равноосные зерна, т.е. увеличивается разброс по размерам. В более толстых участках трубок толщина слоев столбчатых зёрен в этом композите возрастает до  $600\text{ nm}$ . В результате таких изменений критический ток этого композита несколько ниже, чем у К1 и К8, он составляет  $99\text{ A}$ , но это достаточно высокое значение.

Рассмотрим морфологию слоев  $Nb_3Sn$  в композитах К4 (отжиг  $675\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ ч}$ ) и К5 (отжиг  $675\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ ч}$ ), обладающих самыми низкими значениями  $I_c$  ( $78$  и  $75\text{ A}$ , соответственно) (рисунок 3.5).

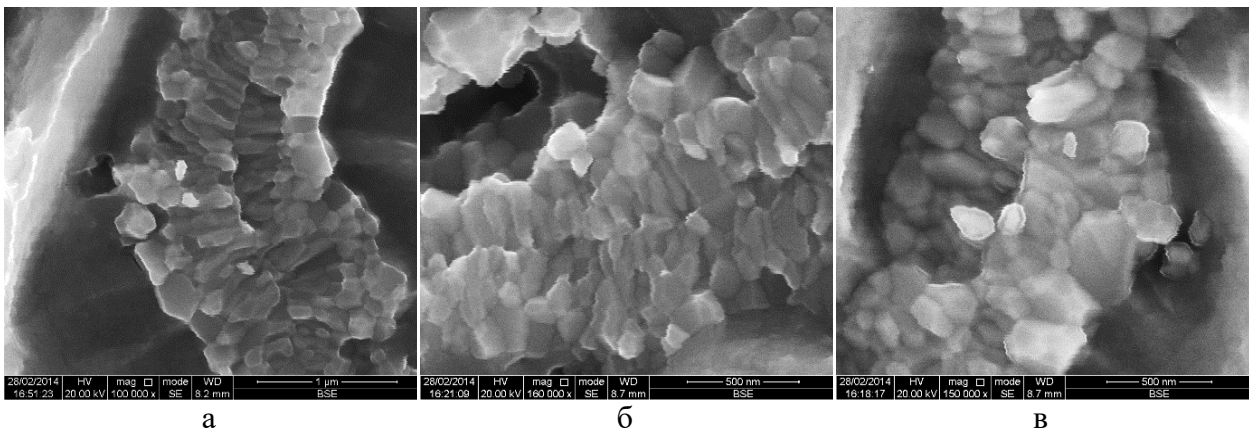


Рисунок 3.5 — Морфология слоя  $Nb_3Sn$  в кольцевых волокнах образцов К4, отжиг  $675\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ ч}$  (а) и К5, отжиг  $675\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ ч}$  (б, в). СЭМ-изображения излома

Отжиг по режимам 675 °C/50 ч и 675 °C/100 ч обеспечил полную проработку ниобиевых волокон, но структура сверхпроводящих слоёв несовершенна. Зона столбчатых зёрен шире, чем равноосных, и размеры столбчатых зёрен крупнее, чем у описанных выше образцов (рисунки 3.5а, б). Кроме того, в зонах, соседствующих с бронзовой матрицей, происходит аномальный рост зёрен, особенно в образце К5, где размеры некоторых зёрен достигают 400–480 нм (рисунок 3.5в). Рост размера зёрен при этих режимах отжига показывает, что для данной конструкции композита температура 675 °C является слишком высокой. Высокая температура активизирует процессы рекристаллизации зёрен, что вызывает не только укрупнение равноосных зёрен, но и резкое увеличение разброса зёрен по размерам. Рост размера зёрен приводит к уменьшению силы пиннинга и к снижению критического тока.

### 3.1.2 Структура слоёв $Nb_3Sn$ в стрендах с кольцевыми волокнами в зависимости от температуры и длительности диффузионного отжига

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии на продольных фольгах образцов с кольцевыми волокнами дополняют СЭМ исследования и позволяют дать количественную оценку зёрненной структуры сверхпроводящих слоёв. Следует отметить, что при этом методе исследования столбчатые зёрна выявляются редко, и судить об их количестве и размерах лучше на основании СЭМ исследований поперечных сечений образцов. При ПЭМ исследованиях лучше выявляется структура равноосных зёрен и разброс по размерам от самых мелких до аномально крупных.

Наиболее совершенной структурой сверхпроводящих слоёв, с преобладанием мелких равноосных зёрен и с малым разбросом по размерам, обладают образцы К1 (отжиг 575 °C/300 ч) и К8 (отжиг 575 °C/100 ч + 625 °C/50 ч (рисунок 3.6), и именно они демонстрируют самые высокие значения критического тока (101 А). При длительном отжиге 625 °C/300 ч структура также совершенна, лишь с небольшим увеличением среднего размера зёрен (рисунок 3.6б), и критический ток достаточно высокий — 98 А.

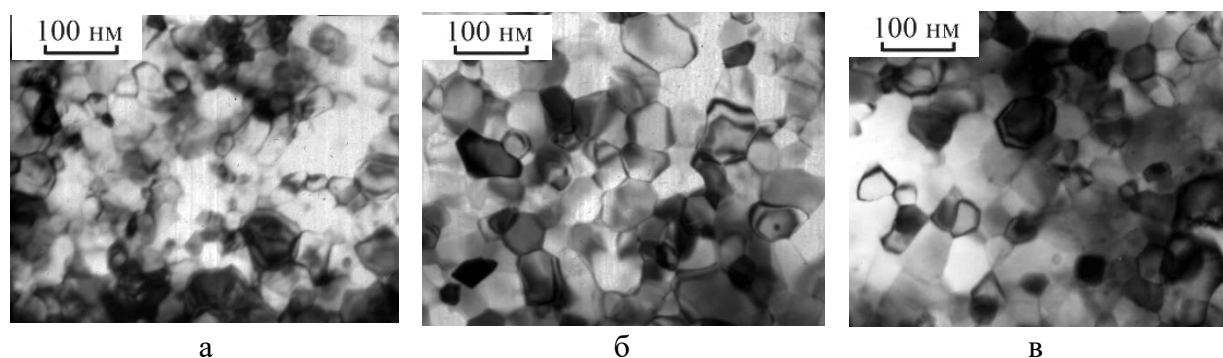


Рисунок 3.6 — Структура слоя  $Nb_3Sn$  в образцах К1, отжиг 575 °C/300 ч (а); К3, отжиг 625 °C/300 ч (б) и К8, отжиг 575 °C/100 ч + 625 °C/50 ч (в)

К композитам этого дизайна был также применен двухступенчатый отжиг  $575\text{ }^{\circ}\text{C}/150\text{ ч} + 650\text{ }^{\circ}\text{C}/200\text{ ч}$  (образец К6). По сравнению с отжигом образца К8 не только увеличена длительность выдержки на обеих ступенях, но и повышена температура второй ступени. Это привело к заметному увеличению и среднего размера зёрен  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , и разброса по размерам (рисунок 3.7а). В результате критический ток понизился до 92 А. Следовательно, для такой геометрии Nb волокон этот режим отжига не является оптимальным в отличие от традиционных бронзовых композитов со сплошными (непрерывными) волокнами. В поисках более коротких и простых режимов отжига на этих образцах опробовали также одинарный отжиг при более высокой температуре,  $675\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в течение 50 или 100 ч (образцы К4 и К5). Оказалось, что даже при относительно короткой выдержке при этой температуре (50 ч) происходит интенсивный рост размеров зёрен, и одни зёрна в 3–4 раза крупнее других. При этом наблюдаются и широкие слои крупных зёрен, соседствующие со слоем мелких зёрен (рисунок 3.7б), и большой разброс по размерам в пределах одного участка (рисунок 3.7в). Такое неблагоприятное изменение структуры привело к понижению критического тока до 78 А.

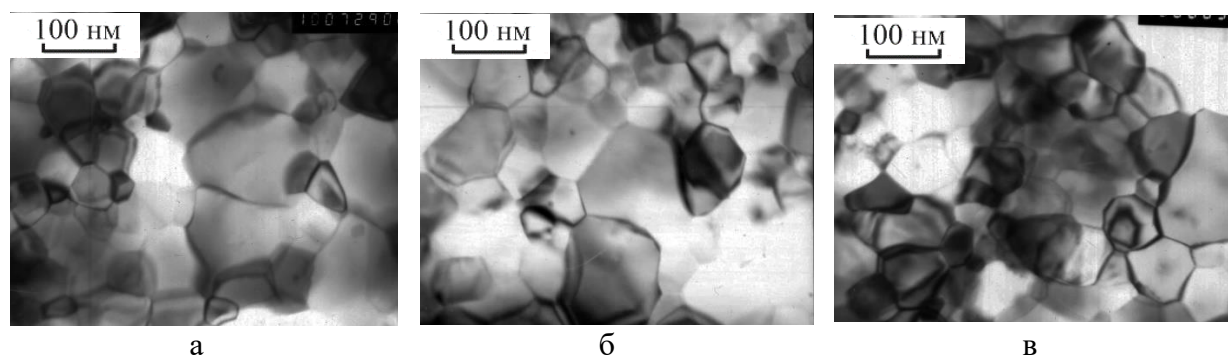


Рисунок 3.7 — Структура слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  в образцах К6, отжиг  $575\text{ }^{\circ}\text{C}/150\text{ ч} + 650\text{ }^{\circ}\text{C}/200\text{ ч}$  (а) и К4, отжиг  $675\text{ }^{\circ}\text{C}/50\text{ ч}$  (б, в)

Увеличение длительности отжига при  $675\text{ }^{\circ}\text{C}$  до 100 ч приводит к аномальному росту зёрен и снижению критического тока до 75 А (образец К5, рисунок 3.8). Аномальный рост зёрен проявляется в том, что размеры отдельных зёрен в несколько раз превышают размеры окружающих их «обычных» зёрен. Следовательно, температура отжига  $675\text{ }^{\circ}\text{C}$  неприемлема для композитов с кольцевыми волокнами, которые более чувствительны к температуре отжига.

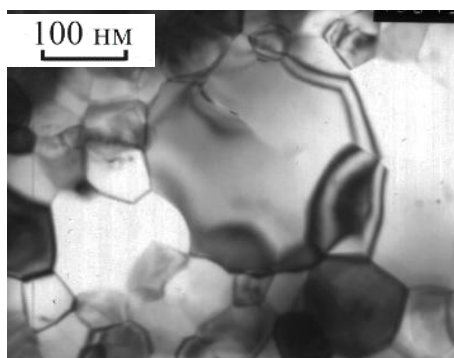


Рисунок 3.8— Структура слоя  $Nb_3Sn$  в образце K5, отжиг  $675\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ ч}$

Таким образом, варьируя режимы диффузионного отжига, можно существенно изменять значения критического тока (разница между минимальными и максимальными токами составляет более 25%) (таблица 3.1). Параметры зёрновой структуры сверхпроводящих слоев приведены в таблице 3.1. Проведенный анализ позволил установить корреляцию между критическим током и средним размером зёрен фазы  $Nb_3Sn$  (рисунок 3.9).

Таблица 3.1 — Режимы диффузионного отжига, параметры распределения зёрен  $Nb_3Sn$  по размерам и критические токи  $I_c$  (12 Тл, 4.2К) композитов с кольцевыми волокнами

Шифр	Режим отжига	$D_{\min}-D_{\max}$ , нм	$D_{\text{ср}}$ , нм	СКО, нм	$I_c$ , А
K1	$575\text{ }^\circ\text{C}$ , 300 ч	20–120	55	15	101
K2	$625\text{ }^\circ\text{C}$ , 150 ч	25–220	67	21	95.5
K3	$625\text{ }^\circ\text{C}$ , 300 ч	20–150	61	19	98
K4	$675\text{ }^\circ\text{C}$ , 50 ч	25–320	92	26	78
K5	$675\text{ }^\circ\text{C}$ , 100 ч	25–450	95	32	75
K6	$575\text{ }^\circ\text{C}$ , 150 ч + $650\text{ }^\circ\text{C}$ , 200 ч	25–230	80	23	92
K7	$575\text{ }^\circ\text{C}$ , 150 ч + $625\text{ }^\circ\text{C}$ , 100 ч	25–250	59	19	99
K8	$575\text{ }^\circ\text{C}$ , 100 ч + $625\text{ }^\circ\text{C}$ , 50 ч	20–220	55	17	101

$D_{\min}$  и  $D_{\max}$  — минимальный и максимальный диаметр равноосных зёрен  $Nb_3Sn$ ;  $D_{\text{ср}}$  — средний размер зёрен  $Nb_3Sn$ , СКО — среднее квадратичное отклонение распределения;  $I_c$  (12 Тл, 4.2К) — критический ток.

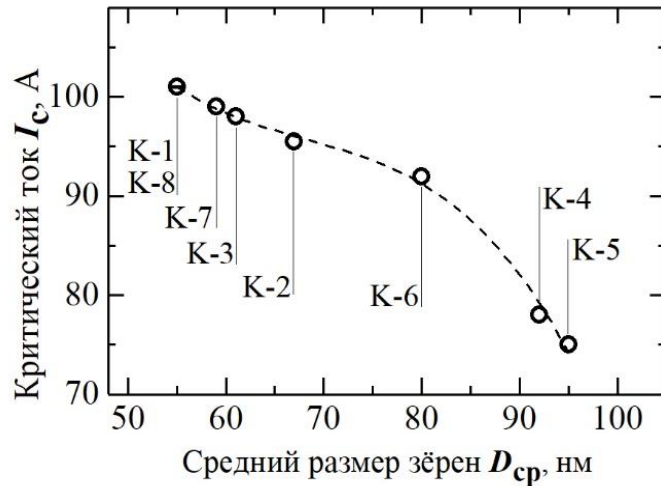


Рисунок 3.9 — Зависимость критического тока проводников с кольцевыми волокнами от среднего размера зёрен  $Nb_3Sn$  после разных режимов диффузионного отжига

Полученные данные свидетельствуют о том, что на критический ток композитов с кольцевыми Nb волокнами влияет не только глубина проработки волокон, но и средний размер зерна, разброс зёрен по размерам, а также морфология зёрен фазы  $Nb_3Sn$ . В композитах с кольцевыми волокнами наличие остаточного ниобия и слоя столбчатых зёрен являются следствием неравномерной деформации трубок ниобия в процессе экструзии и многоступенчатой вытяжки композита от состояния исходной сборки до готового провода. При этом не столь важно изменение формы сечения трубки (от кольца к эллипсу), сколь важно избегать локальных утолщений (свыше 1.5 мкм) трубок. На микроструктуру диффузионных слоёв температура отжига влияет в большей степени, чем его продолжительность. Отметим, что в композитах с кольцевыми волокнами структура сверхпроводящей фазы более чувствительна к режимам отжига, чем в проводниках со сплошными волокнами ниобия, рассмотренных ниже.

Конструкция композита с кольцевыми волокнами является достаточно перспективной с прикладной точки зрения. Как показано в литературном обзоре, в структуре слоёв  $Nb_3Sn$  многоволоконных сверхпроводников традиционной конструкции на основе сплошных ниобиевых волокон всегда присутствует зона столбчатых зёрен и, как правило, остаточный ниобий. В то же время слои сверхпроводящей фазы композита с кольцевыми волокнами, толщина которых не превышает заданную техническими условиями величину (0.9 мкм), состоят, как показано в настоящей работе, только из равноосных зёрен. Варьируя режимы диффузионного отжига, можно минимизировать средний размер зерна в слоях сверхпроводящей фазы, что крайне важно для повышения  $I_c$ .

### **3.2 Структура слоёв $Nb_3Sn$ и плотность критического тока в композитах с распределёнными источниками олова в зависимости от температуры и длительности диффузионного отжига, легирования матрицы Mn и дизайна**

В настоящем разделе ставилась задача установления корреляции между  $J_c$  и структурой сверхпроводящих слоёв  $Nb_3Sn$  в многоволоконных композитах с распределёнными источниками олова (ВИП-проводники) в зависимости от режимов диффузионного отжига, легирования матрицы композита марганцем, количества ниобиевых волокон и наличия упрочняющих вставок Cu/Nb.

Исследованные проводники (таблица 2.4, рисунок 2.2) подвергались разным режимам многоступенчатого отжига. Многоступенчатые отжиги применяют для композитов, получаемых методом внутреннего источника олова, с целью улучшения количества и качества диффузионного слоя  $Nb_3Sn$  [101]. Первые низкотемпературные стадии (в интервале 200–400 °С) необходимы для растворения в медной матрице олова, диффундирующего из источников, и превращения её в бронзу. Последующие отжиги проводятся для формирования сверхпроводящих слоёв  $Nb_3Sn$  в Nb волокнах за счёт поступления в них Sn из матрицы, причём разделение их на два этапа позволяет стабилизировать и усовершенствовать зёрненную структуру сверхпроводящей фазы так же, как это происходит при «бронзовой» технологии [80].

#### **3.2.1 Морфология ниобиевых волокон и слоёв $Nb_3Sn$**

СЭМ исследования показали, что большинство волокон композитов ВИП1–ВИП3 не содержат остаточного ниобия. Тем не менее, наиболее полно проработаны волокна композита ВИП2, в котором проработаны полностью практически все волокна, в то время как в образцах ВИП1 и ВИП3 в некоторых волокнах присутствуют островки остаточного ниобия, продольные размеры которых достигают 1 мкм. Отметим, что остаточный ниобий присутствует только в волокнах, размер которых превышает 7 мкм (при среднем размере волокна 5.2 мкм, образец ВИП1, таблица 2.4). Отсутствие остаточного ниобия и полная проработка всех Nb волокон в образце ВИП2, по-видимому, обусловлены более равномерной деформацией данного композита, что, в свою очередь, связано с наличием в конструкции этого провода вставок упрочняющего микрокомпозита Cu-18Nb. О более равномерной деформации упрочненного композита (образец ВИП2) свидетельствует то, что после деформации большая часть волокон этого проводника сохраняют округлую форму поперечного сечения, в то время как в неупрочнённом композите большинство волокон после деформации имеют удлиненную изогнутую форму поперечного сечения (ср.

рисунки 3.10а, б). Согласно [43], проводники с упрочнением, действительно, не только имеют более высокую прочность и лучшую обрабатываемость, но и обладают более высокими сверхпроводящими характеристиками, то есть присутствие дополнительной высокопрочной оболочки из сплава Cu-18%Nb приводит к лучшим условиям деформирования внутренних областей стрендов и благоприятно влияет на качество получаемого слоя.

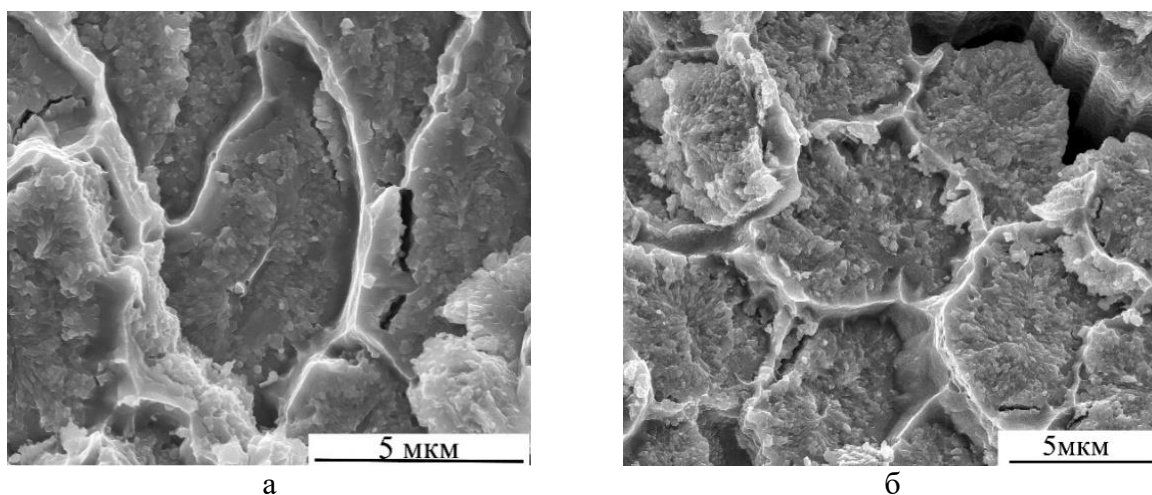


Рисунок 3.10 — Фрагменты изломов образцов ВІП1 (а) и ВІП2 (б)

Композит ВІП4 отличается от композитов ВІП1–ВІП3 бóльшим числом волокон в матрице, что приводит в итоге к меньшему диаметру Nb-волокон на конечном диаметре провода (таблица 2.4). Можно было ожидать, что вследствие меньшего диаметра все Nb волокна этого композита будут проработаны полностью по завершении диффузионного отжига. Однако после диффузионного отжига  $375\text{ }^{\circ}\text{C}/48\text{ ч} + 575\text{ }^{\circ}\text{C}/48\text{ ч} + 650\text{ }^{\circ}\text{C}/150\text{ ч}$  практически все волокна этого композита содержат значительное количество остаточного ниобия (до 50% в поперечном сечении). И только после добавления ещё одной ступени отжига (режим термообработки  $375\text{ }^{\circ}\text{C}/48\text{ ч} + 575\text{ }^{\circ}\text{C}/48\text{ ч} + 650\text{ }^{\circ}\text{C}/150\text{ ч} + 675\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ ч}$ ) все волокна композита ВІП4 проработаны полностью. Эти результаты свидетельствуют о том, что диффузия Sn проходит более интенсивно в образцах ВІП1–ВІП3, чем в образце ВІП4. Если бы причиной более низкой проработки Nb волокон образца ВІП4 являлась только меньшая концентрация олова в матрице, то по завершении отжига  $375\text{ }^{\circ}\text{C}/48\text{ ч} + 575\text{ }^{\circ}\text{C}/48\text{ ч} + 650\text{ }^{\circ}\text{C}/150\text{ ч}$  мы бы наблюдали не только остаточный ниобий в волокнах этого композита, но и близкую к нулю концентрацию олова в матрице. Однако остаточная концентрация Sn в матрице композита после этого режима отжига остаётся на уровне 5 мас. %. Следовательно, причиной более низкой проработки Nb волокон в композите ВІП4 по сравнению с композитами ВІП1–ВІП3 является бóльшая плотность волокон ниобия в медной матрице, что, по-видимому, затрудняет диффузию олова.

Как упоминалось в литературном обзоре, в волокнах композитов, полученных по бронзовой технологии, зёрна  $Nb_3Sn$  формируются в виде концентрических слоёв различной морфологии (крупные равноосные, затем мелкие равноосные, затем столбчатые). По мнению многих авторов (см., например, [59]) морфология слоёв  $Nb_3Sn$  в проводниках с внутренним источником олова в принципе такая же, как у бронзовых проводников, хотя некоторые другие авторы обнаружили значительно меньше столбчатых зёрен в последних или даже не обнаружили их совсем [3, 61]. Это разногласие можно объяснить тем, что, как показано ниже, в проводниках с внутренним источником олова, действительно, морфология зёрен  $Nb_3Sn$  отличается от наблюдаемой в бронзовых композитах.

Во всех исследованных ВИП-композитах обнаружены зёрна  $Nb_3Sn$  различной морфологии. Однако, в отличие от бронзовых композитов, в ВИП-композитах участки зёрен различной морфологии расположены не в виде концентрически расположенных зон вокруг остаточного ниобия, а хаотично. При этом относительная доля столбчатых зёрен и количество крупных равноосных зёрен в разных композитах заметно отличаются (рисунок 3.11).

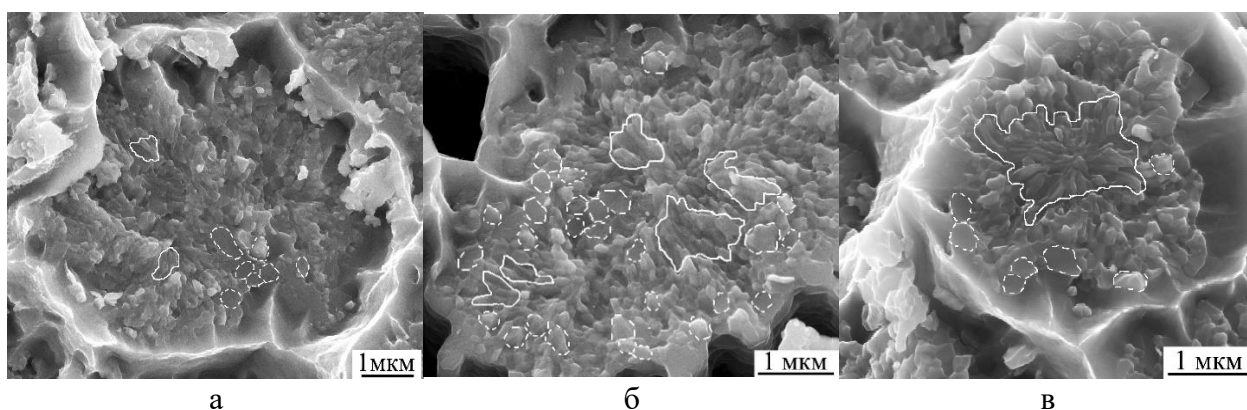


Рисунок 3.11 — Изломы отдельных волокон в образцах ВИП2 (а), ВИП3 (б) и ВИП4 (в). Сплошными линиями обведены зоны столбчатых зёрен; пунктиром показаны крупные равноосные зёрна

Так, например, в образце ВИП2 доля столбчатых зёрен минимальна (рисунок 3.11а). Самое большое количество крупных равноосных зёрен (с размерами 400–500 нм) обнаружено в композите ВИП3 (рисунок 3.11б). Самые широкие слои столбчатых зёрен, отличающихся крупными размерами, присутствуют в композите ВИП4 (рисунок 3.11в). Методика расчёта относительной доли равноосных и столбчатых зёрен  $Nb_3Sn$  описана в разделе 2.3. Согласно этому анализу, относительная доля столбчатых зёрен в исследованных композитах невелика, она составляет 4 % у образца ВИП1, 2% у образца ВИП2, 6 % у образца ВИП3 и 14 % у образца ВИП4.



Согласно данным рентгеновского микроанализа с площадки  $100 \times 100$  мкм центрального стренда образца ВИП1 (рисунок 3.12а), в спектре характеристического излучения составляющих элементов присутствует слабая линия марганца (рисунок 3.12б), свидетельствующая о присутствии этого элемента в малых концентрациях. В то же время в спектре микроанализа отдельного волокна с образовавшимся слоем  $Nb_3Sn$  (участок микроанализа отмечен белым крестиком на рисунке 3.12в), линия марганца отсутствует (рисунок 3.12г).

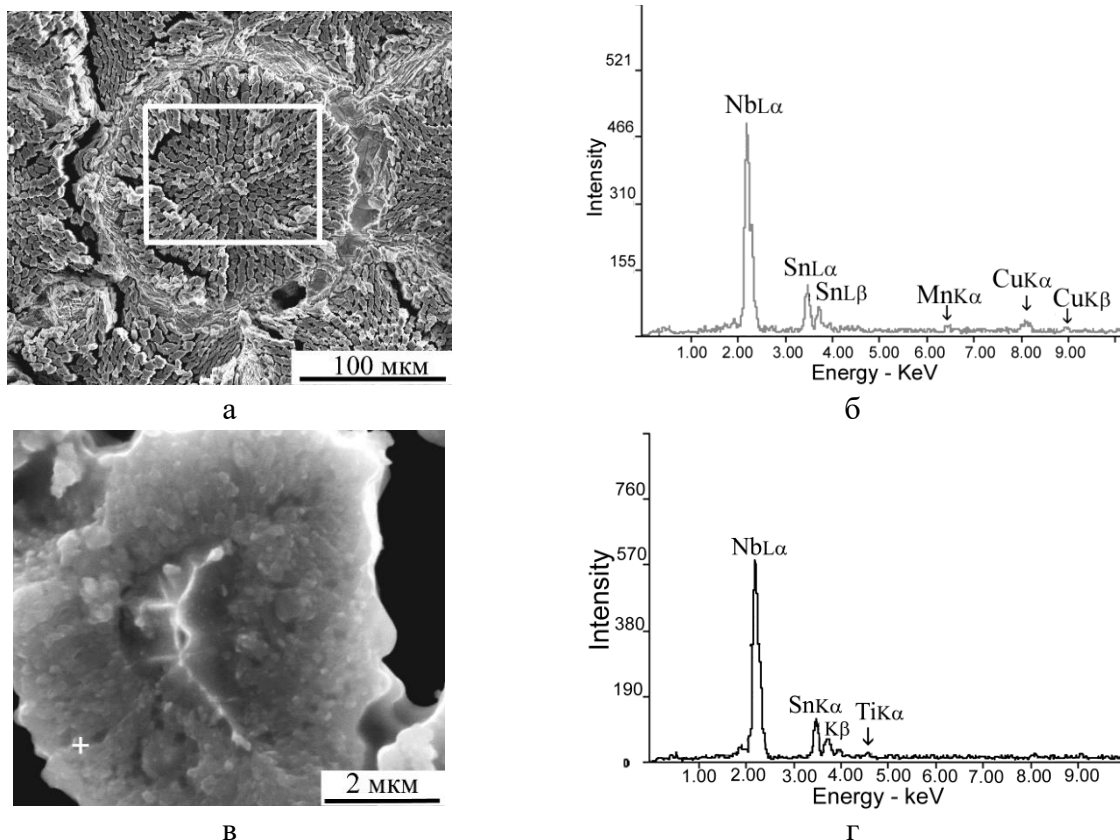


Рисунок 3.12 — СЭМ-изображение центрального стренда образца ВИП1 (а) и отдельного волокна в нем (в) и спектры характеристических линий элементов (б, г) с участков, отмеченных прямоугольником на рисунке 3.12а и крестиком на рисунке 3.12в, соответственно

Таким образом, марганец, в пределах чувствительности микроанализатора EDAX, не обнаружен в Nb волокнах и сверхпроводящих слоях после диффузионного отжига. Следовательно, можно заключить, что Mn в основном остаётся в матрице, куда он и был изначально введён, в отличие от таких элементов, как Ti, Zr, Zn и Mg, которые активно диффундируют в слой  $Nb_3Sn$ , как показано ранее на «бронзовых» проводниках [72, 75].

### 3.2.2 Структура сверхпроводящих слоёв $Nb_3Sn$

Подробнее структуру сверхпроводящих слоёв изучали методом ПЭМ на продольных сечениях композитов. Методика подготовки образцов для этого исследования представлена в разделе 2.2, а дальнейшая обработка снимков описана в разделе 2.3.

В сверхпроводящих слоях всех исследованных композитов можно выделить участки нескольких типов, преобладание которых в том или ином образце зависит и от геометрии проводника, и, в большей степени, от режима диффузионного отжига. Наиболее желательны участки с мелкими равноосными зёрнами, равномерными по размерам. Они в большей степени характерны для образцов ВИП2 и ВИП3 (отжиг  $375\text{ }^\circ\text{C}$ , 48 ч +  $575\text{ }^\circ\text{C}$ , 48 ч +  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , 150 ч), но присутствуют и в образце ВИП3\* с повышенной температурой последней ступени отжига (отжиг  $375\text{ }^\circ\text{C}$ , 48 ч +  $575\text{ }^\circ\text{C}$ , 48 ч +  $675\text{ }^\circ\text{C}$ , 150 ч) (рисунок 3.13а).

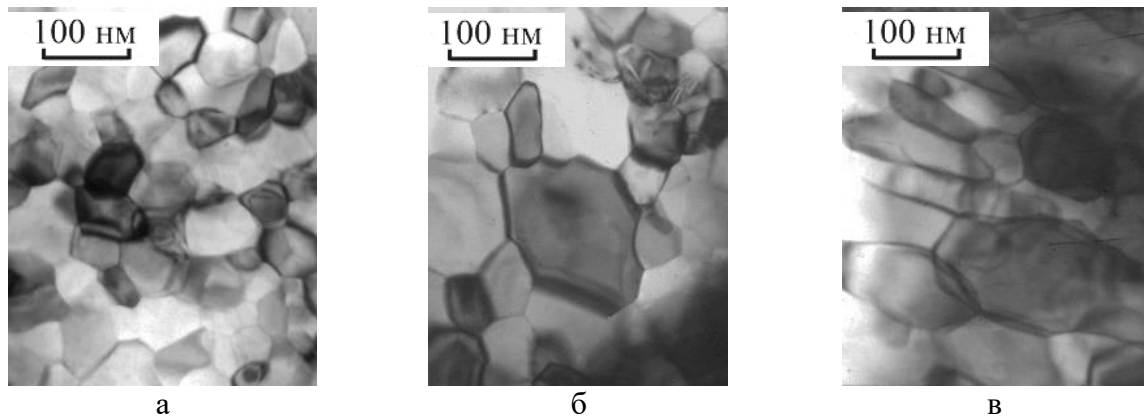


Рисунок 3.13 — Структура слоя  $Nb_3Sn$  в образце ВИП3\* (отжиг  $375\text{ }^\circ\text{C}/48\text{ ч} + 575\text{ }^\circ\text{C}/48\text{ ч} + 675\text{ }^\circ\text{C}/150\text{ ч}$ )

В каждом из исследованных образцов наблюдаются также и участки с большим разбросом зёрен по размерам. На таких участках обычно крупное зерно окружено значительно более мелкими зёрнами. Такие участки особенно характерны для образцов с повышенной температурой отжига (образец ВИП3\*, рисунок 3.13б) и после 4-ступенчатого отжига (образцы ВИП3\*\* и ВИП4). Участки с вытянутыми (столбчатыми) зёрнами (рисунок 3.13в) при исследовании продольных фольг в просвечивающем микроскопе встречаются во всех образцах редко, что связано не с их отсутствием, а с тем, что в продольном сечении фольги столбчатые зерна могут выглядеть как равноосные. Поэтому об истинном количестве столбчатых зёрен можно судить только по описанным выше данным от поперечных сечений, полученных на изломах проволоки в сканирующем микроскопе.

Результаты анализа изображений приведены в таблице 3.2. Если сравнивать структуру слоёв в образцах ВИП1 и ВИП2, различающихся наличием в последнем упрочняющей оболочки Cu-Nb, то основное их различие заключается в меньшем разбросе зёрен по размерам у образца ВИП2 (29.5 нм по сравнению с 34.8 нм), в то время как средний размер зёрен приблизительно одинаков. Это является подтверждением отмеченного выше наблюдения, что в присутствии упрочнённой оболочки деформация ниобиевых волокон происходит более равномерно, в результате чего формирующиеся сверхпроводящие слои тоже более равномерны по размерам. Кроме того, оба эти образца отличаются максимальной долей равноосных зёрен. Эти их структурные особенности обеспечивают самые высокие значения критической плотности тока в образцах ВИП1 и ВИП2 (таблица 3.2).

Таблица 3.2 — Параметры структуры слоёв Nb<sub>3</sub>Sn в композитах с распределёнными источниками олова

Образец	$J_c$ , А/мм <sup>2</sup>	Доля равноосных зёрен, %	$D_{ср}$ , нм	$D_{мин}-D_{макс}$ , нм	СКО, нм
ВИП1	2270	96	94	25–280	35
ВИП2	2280	98	96	25–260	30
ВИП3	2023	94	95	25–290	34
ВИП3*	1215	95	108	25–320	38
ВИП3**	—	95	130	30–400	43
ВИП4	850	86	120	30–330	39

ВИП3\* отжигали по режиму с повышенной температурой последней ступени, у ВИП3\*\* добавлена 4-я высокотемпературная ступень 700 °С, 50 ч

$J_c$  — критическая плотность тока;  $D_{ср}$  — средний размер зёрен Nb<sub>3</sub>Sn;  $D_{мин}$  и  $D_{макс}$  — минимальный и максимальный диаметр равноосных зёрен Nb<sub>3</sub>Sn; СКО — среднее квадратичное отклонение распределения.

Образец ВИП3 имеет такое же количество волокон и такой же режим отжига, как образцы ВИП1 и ВИП2, но почти вдвое меньшую долю стабилизирующей меди (таблица 2.4). При одном и том же конечном диаметре образцов ВИП1, ВИП2 и ВИП3, меньшая доля стабилизирующей меди в конструкции стренда должна приводить к большему расстоянию между ниобиевыми волокнами композита. Увеличение расстояния между волокнами приводит к более медленному поступлению олова в волокна, и в итоге к увеличению доли столбчатых зёрен в этом образце до 6 % в отличие от 4 % у образца ВИП1 и 2 % у образца ВИП2. Поскольку столбчатые зерна имеют меньшую концентрацию олова, чем равноосные, то увеличение доли столбчатых зёрен в слоях фазы Nb<sub>3</sub>Sn приводит к снижению сверхпроводящих характеристик. Таким образом, более низкая критическая плотность тока в образце ВИП3, по-видимому, обусловлена именно увеличением количества столбчатых зёрен. Кроме того, можно предположить, что легирование

марганцем матрицы образцов ВИП1 и ВИП2, также оказывает положительное влияние на формирование оптимальной структуры сверхпроводящих слоёв. По-видимому, наличие Mn в бронзе способствует более активной диффузии олова во время отжига, что обеспечивает более высокую долю мелких равноосных зёрен в слоях Nb<sub>3</sub>Sn.

Для изучения возможности дальнейшего повышения токонесущей способности проводников за счет изменения режимов диффузионного отжига, образец ВИП3 подвергали отжигу с повышенной температурой третьей ступени (образец ВИП3\*, отжиг 375 °C/48 ч + 575 °C/48 ч + 675 °C/150 ч) и четырехступенчатому отжигу (образец ВИП3\*\*, 375 °C/48 ч + 575 °C/48 ч + 650 °C/150 ч + 700 °C/50 ч). Увеличение температуры третьей ступени диффузионного отжига до 675 °C привело к росту среднего размера зерна с 95 нм до 108 нм и увеличению разброса зёрен по размерам. При этом, хотя доля столбчатых зёрен не увеличилась, увеличение  $D_{ср}$  и СКО привело к понижению  $J_c$  в 1.6 раза.

Добавление четвертой ступени отжига (700 °C/50 ч) привело к ещё большему укрупнению зёрен и большему разбросу по размерам и к появлению большого количества аномально крупных зёрен (с размерами до 400 нм). В целом, доля крупных (более 200 нм) равноосных зёрен в этом образце доходит до 50%.

В образце ВИП4 после 4-х ступенчатого отжига средний размер зёрен и разброс по размерам близки к значениям для образца ВИП3\*\*, и только немного меньше за счет более низкой температуры 4-й ступени отжига. При этом особенностью этого образца является заметно более высокая (14 %) доля столбчатых зёрен, и результатом таких структурных изменений является почти в 3 раза более низкая критическая плотность тока по сравнению с образцами ВИП1 и ВИП2. Таким образом, геометрия и режим отжига образца ВИП4 далеки от оптимальных.

Обобщая полученные результаты, можно сказать, что поскольку все исследованные образцы практически не отличались степенью проработки Nb волокон, то есть, почти не содержали остаточного ниобия, основным фактором, влияющим на уровень их критической плотности тока, являются, в первую очередь, микроструктурные характеристики сверхпроводящих слоёв Nb<sub>3</sub>Sn. Высокий уровень доли мелкозернистых равноосных зёрен Nb<sub>3</sub>Sn в композитах ВИП1 и ВИП2 обеспечивает высокий уровень  $J_c$ , в то время как большое количество столбчатых зёрен, максимальный средний размер равноосных зёрен и большой разброс по размерам в образце ВИП4 могут быть причинами резкого снижения критической плотности тока.

Безусловно, кроме микроструктурных факторов есть ещё ряд конструктивных и технологических параметров, влияющих на токонесущую способность сверхпроводников,

таких как диаметр провода, количество волокон в матрице, расстояние между волокнами, радиальная неоднородность (последняя присутствует во всех проводах различного дизайна [102]). Так, например, в композитах с внутренним источником олова, имеющих конструкцию и состав, идентичные образцу ВИП1 (с таким же числом Nb волокон и источников Sn и с медной матрицей, легированной Mn), но с другим диаметром (0.82 мм) и другой термообработкой (пятиступенчатый диффузионный отжиг), уровень  $J_c$  составил 860 А/мм<sup>2</sup> [103], что удовлетворяет требованиям ИТЭР, но в 2.5 раза ниже, чем у образца ВИП1, исследованного в настоящем разделе.

### ***3.3 Влияние условий двухступенчатого отжига на формирование сверхпроводящих слоев в композитах, изготовленных по бронзовой технологии***

Как упоминалось в обзоре литературных источников, для производства проводов на основе Nb<sub>3</sub>Sn для ИТЭР изначально был принят достаточно продолжительный многоступенчатый диффузионный отжиг, содержащий 2 основных ступени — 150 часов при 575 °С и 200 часов при 650 °С. Однако, сокращение длительности отжига важно по следующим причинам. Во-первых, с экономической точки зрения — уменьшение затрат на изготовление позволяет сохранить ресурсы и увеличивает конкурентные преимущества продукта. Во-вторых, при сокращении термообработки снижается риск ухудшения свойств стабилизирующей меди из-за возникающих при отжиге загрязнений.

Для изучения формирования нанокристаллической структуры сверхпроводящих слоев Nb<sub>3</sub>Sn на первой (575 °С, 100 ч) и второй (650 °С, 100 ч) ступенях укороченного диффузионного отжига и выявления влияния легирования титаном на их морфологию и тонкую структуру, а также для сравнения со стандартным диффузионным отжигом выбраны композиты, представленные в таблице 2.1.

#### ***3.3.1 Морфология Nb волокон и слоя Nb<sub>3</sub>Sn после первой ступени диффузионного отжига, 575 °С/100 ч***

Фрактографическое исследование композита позволяет детально изучить морфологию зёрен сверхпроводящей фазы, оценить размеры сформировавшегося сверхпроводящего слоя и области остаточного ниобия. Оценивая влияние режимов диффузионного отжига на формирование и структуру слоев сверхпроводящей фазы, рассмотрим сначала структуру композитов после первой ступени отжига, 575 °С/100 ч, затем после двухступенчатого отжига по сокращенному режиму (575 °С/100 ч + 650 °С/100 ч) и, в заключение, после стандартного режима для ИТЭР (575 °С/150 ч +

650 °C/200 ч). Анализ полученных результатов будем проводить в последовательности от нелегированного образца к образцам с легированными титаном ниобиевыми волокнами, а затем с легированной бронзовой матрицей.

**Нелегированный композит Nb/Cu-Sn (Образец БР1).** Поверхность излома нелегированного образца представлена на рисунке 3.14. После первой ступени диффузионного отжига вокруг каждого ниобиевого волокна образуется слой соединения  $Nb_3Sn$  толщиной 400–700 нм, но количество остаточного ниобия на этой стадии обработки больше, чем образовавшейся сверхпроводящей фазы.

Согласно данным микроанализа, в нелегированном композите в краевой части волокон соотношение Nb:Sn смещено относительно стехиометрии в сторону избытка ниобия, начиная от 3.3 и достигая в отдельных участках 4.5, то есть фаза  $Nb_3Sn$  имеет дефицит олова, что вообще характерно для композитов, получаемых «бронзовым» методом. При приближении к центральной части волокна соотношение Nb:Sn резко возрастает, что свидетельствует о наличии большого количества остаточного ниобия.

Широкая (до 1.5–1.8 мкм) зона остаточного ниобия хорошо видна на полученных изображениях (рисунок 3.14). Основную часть образовавшегося слоя  $Nb_3Sn$  составляют очень мелкие равноосные зерна. Иногда слой равноосных зёрен располагается вплоть до области остаточного ниобия, но чаще к области остаточного ниобия примыкают столбчатые зерна, которые, хотя и ещё очень мелкие, различимы при увеличениях 50 000–100 000. Размеры самых крупных столбчатых зёрен (по длинной оси) не превышают 120 нм, а большая часть этих зёрен имеет размеры менее 60 нм. Зона равноосных зёрен в рассматриваемом образце значительно шире, чем столбчатых.

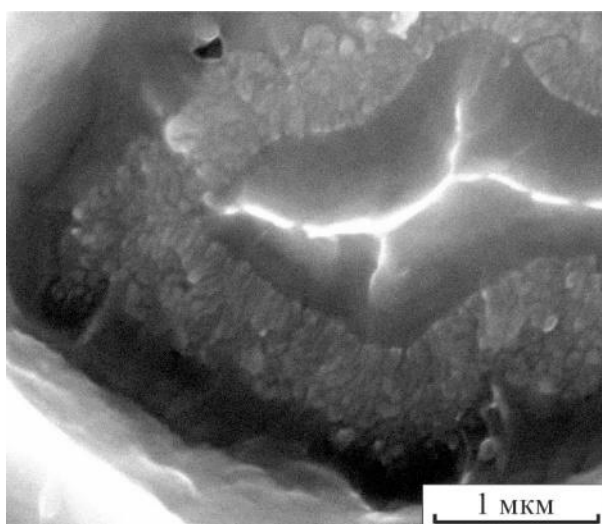


Рисунок 3.14 — Поверхность излома нелегированного композита Nb/Cu-Sn (БР1) после первой ступени диффузионного отжига 575 °C/100 ч

**Искусственное легирование ниобиевых волокон титаном (образцы БР3, БР6 и БР7).** Поверхность излома образцов с легированными Ti ниобиевыми волокнами показаны на рисунке 3.15. Анализируя полученные изображения, можно отметить, что при таком легировании образование фазы  $Nb_3Sn$  происходит быстрее, и уже на первой ступени диффузионного отжига образуются более толстые сверхпроводящие слои, хотя по-прежнему количество остаточного ниобия значительно, особенно в некоторых волокнах.

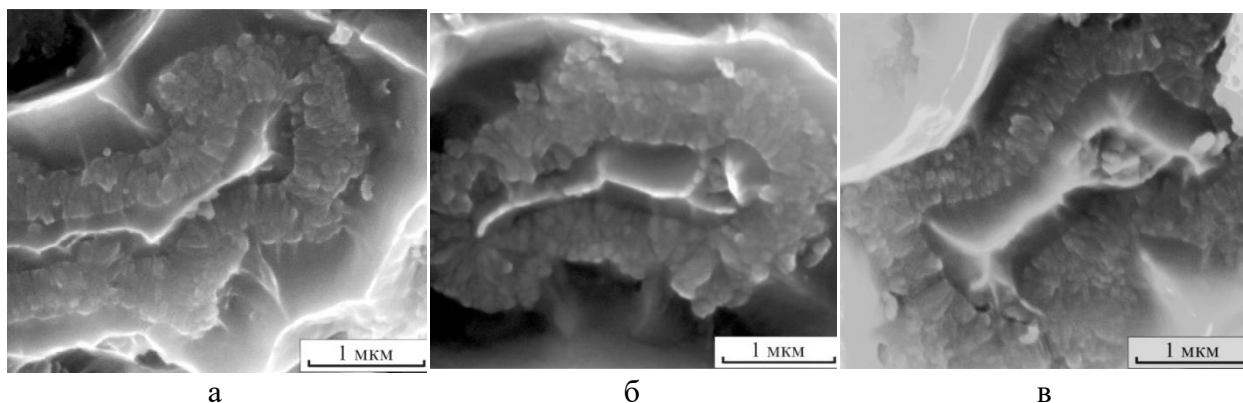


Рисунок 3.15 — Поверхности излома композитов с легированными титаном ниобиевыми волокнами после первой ступени диффузионного отжига, 575 °C/100 ч:  
 а — композит Nb-1.20% Ti/Cu-Sn (БР3); б — композит Nb-1.55% Ti/Cu-Sn (БР6);  
 в — композит Nb-1.75% Ti/Cu-Sn (БР7)

Как видно на приведенных снимках, области остаточного ниобия имеют сильно искаженную форму, и в центре некоторых волокон четко видны не растворившиеся на этой ступени отжига вставки сплава НТ50 (Nb-Ti) (рисунки 3.15б, в). Тем не менее, часть титана на первой ступени диффузионного отжига уже растворилась и перешла в образовавшийся слой фазы  $Nb_3Sn$ . Об этом свидетельствуют данные микроанализа, согласно которым содержание титана в сверхпроводящих слоях растет, а в остаточном ниобии его количество уменьшается по сравнению с исходным состоянием. Кроме того, об интенсивной диффузии титана из центра ниобиевых волокон в образующийся слой  $Nb_3Sn$  свидетельствует и тот факт, что формирование сверхпроводящей фазы происходит более активно, и уже на первой ступени диффузионного отжига образуются более толстые слои  $Nb_3Sn$  по сравнению с нелегированным проводником. Важно отметить, что в легированных титаном композитах соотношение Nb:Sn ближе к стехиометрическому составу (см. таблицу 3.3).

Более быстрый рост толщины сверхпроводящих слоев в композитах с легированными титаном ниобиевыми волокнами приводит к изменению морфологии этих слоев, а именно, увеличивается относительное количество столбчатых зёрен по сравнению с равноосными (рисунки 3.15, таблица 3.3). Кроме того, увеличиваются и размеры зёрен, и столбчатых, и равноосных, особенно при переходе от 1.20 к 1.55 и 1.75 мас. % Ti.

**Композит с легированной титаном бронзовой матрицей (образец БР8).**

Поверхность излома образца с легированной бронзовой матрицей показана на рисунке 3.16. При легировании титаном бронзовой матрицы происходит более активное зарождение сверхпроводящих слоев уже на первой ступени диффузионного отжига. На снимках видно, что слои получаются более толстыми по сравнению с предыдущими образцами (нелегированными или с легированными титаном ниобиевыми волокнами), а количество остаточного ниобия уменьшается.

Обратим особое внимание на морфологию слоев фазы  $Nb_3Sn$ . На большом количестве участков в волокнах этого композита вблизи зоны остаточного ниобия после первой ступени диффузионного отжига отсутствуют столбчатые зерна, и к ниобию прилегают мелкие равноосные зерна. Отдельные участки со столбчатыми зёрнами наблюдаются и в этом образце, но они не составляют сплошного слоя по всему периметру остаточного ниобия (рисунок 3.16). В целом, по морфологии образовавшиеся в этом образце диффузионные слои отличаются тем, что количество равноосных зёрен значительно больше, чем столбчатых, а размеры зёрен меньше, чем при легировании волокон. Состав слоёв в образце БР8 близок к стехиометрическому, с небольшим отклонением в сторону недостатка олова в некоторых участках. Таким образом, по всем показателям легирование бронзовой матрицы оказывает наиболее благоприятное влияние на формирование сверхпроводящих слоев  $Nb_3Sn$  и их структуру.

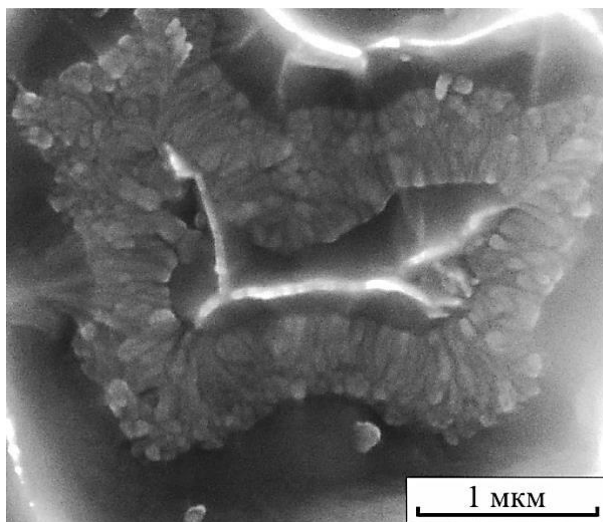


Рисунок 3.16 — Поверхность излома композита  $Nb/Cu-Sn-0.24 Ti$  (БР8) после первой ступени диффузионного отжига  $575\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ ч}$



Таблица 3.3 — Характеристики структуры композитов после первой ступени диффузионного отжига, 575 °C/100 ч (содержание титана указано в исходном состоянии, до отжига)

Обр.	Ti, мас. %	Nb:Sn	L, нм	L <sub>p</sub> , нм	L <sub>ст</sub> , нм	L <sub>ст</sub> /L <sub>p</sub>	D <sub>ст,макс</sub> , нм	D <sub>p,макс</sub> , нм
БР1	–	3.3–4.5	400–700	400–600	50–150	0–15	120	90–100
БР3	1.20 в Nb	3.2–3.5	500–1000	300–400	150–250	0–75	150	120–150
БР6	1.55 в Nb	3.2–3.8	600–1000	300–400	300–500	1–20	200	200
БР7	1.75 в Nb	3.0–3.6	600–1200	300–400	300–600	1–25	230	180–200
БР8	0.24 в бр.	3.2–3.4	500–1000	400–800	50–150	0–20	120	90–100

L — ширина слоя Nb<sub>3</sub>Sn; L<sub>p</sub> — ширина зоны равноосных зёрен Nb<sub>3</sub>Sn, L<sub>ст</sub> — ширина зоны столбчатых зёрен, D<sub>ст,макс</sub> и D<sub>p,макс</sub> — максимальный продольный размер столбчатых и максимальный диаметр равноосных зёрен; Nb:Sn — соотношение между Nb и Sn (в ат. %) в слоях Nb<sub>3</sub>Sn.

На основании полученных данных по образцам после первой ступени диффузионного отжига можно сделать следующие выводы. На первой ступени отжига образуются сверхпроводящие слои Nb<sub>3</sub>Sn относительно тонкие, и доля остаточного ниобия значительно выше, чем Nb<sub>3</sub>Sn, особенно в нелегированных образцах. Но скорость роста диффузионных слоев фазы Nb<sub>3</sub>Sn и, следовательно, их толщина, зависят от способа легирования композита и концентрации титана. Эти различия наиболее заметны уже после первой ступени диффузионного отжига. Максимальная ширина слоев Nb<sub>3</sub>Sn после первой ступени отжига наблюдается в искусственно легированных Nb волокнах с концентрацией 1.55–1.75 мас. % Ti. При этом с ростом концентрации Ti в ниобиевых волокнах увеличивается не только общая ширина слоев сверхпроводящей фазы, но и активно растут столбчатые зерна, приводя к увеличению отношения ширины зоны столбчатых зёрен к ширине зоны равноосных зёрен. Наименьшее соотношение толщины столбчатых зёрен к равноосным наблюдается у нелегированного образца и композита с легированной бронзовой матрицей.

### 3.3.2 Морфология Nb волокон и слоя Nb<sub>3</sub>Sn после укороченного двухступенчатого отжига 575 °C/100 ч + 650 °C/100 ч

**Нелегированный композит Nb/Cu-Sn (образец БР1), отжиг 575 °C/100 ч + 650 °C/100 ч.** Поверхности излома этого образца показаны на рисунке 3.17. Диффузионные слои Nb<sub>3</sub>Sn стали значительно толще по сравнению с первой ступенью отжига, но, тем не менее, во всех волокнах присутствует зона остаточного ниобия, размеры которой находятся в пределах 200–300 нм, то есть, в несколько раз меньше, чем после первой ступени отжига. В то же время слой сверхпроводящей фазы увеличился по всему периметру волокна в 1.5–2 раза и достигает теперь в некоторых волокнах 1.4 мкм. Четко различается зона столбчатых и зона равноосных зёрен, и размеры зёрен в обеих зонах заметно увеличились за счет

процессов роста зёрен и их рекристаллизации на второй ступени отжига. Особенно укрупнились столбчатые зерна. Отношение толщины зоны равноосных и столбчатых зёрен различно в разных участках спаренных волокон, но в среднем по образцу зона столбчатых зёрен более чем в два раза шире, в то время как после первой ступени отжига наблюдалось обратное соотношение.

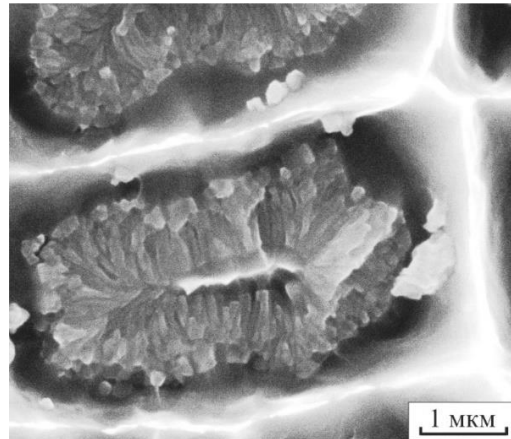


Рисунок 3.17 — Поверхность излома нелегированного композита (БР1) после двухступенчатого отжига  $575\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ ч} + 650\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ ч}$

#### Искусственное легирование ниобиевых волокон титаном (образцы БР3 и БР6).

Легирование ниобиевых волокон титаном в количестве 1.2 мас. % не отразилось заметным образом на толщине слоев сверхпроводящей фазы и ее морфологии после второй ступени диффузионного отжига по сравнению с нелегированным образцом. Остаточный ниобий присутствует практически во всех волокнах этого композита, и в большинстве волокон ширина области остаточного ниобия 150–300 нм (рисунок 3.18а). Зёрна сверхпроводящей фазы, как и в предыдущем образце, заметно укрупнились, а ширина зоны столбчатых зёрен приблизительно в два раза больше, чем равноосных.

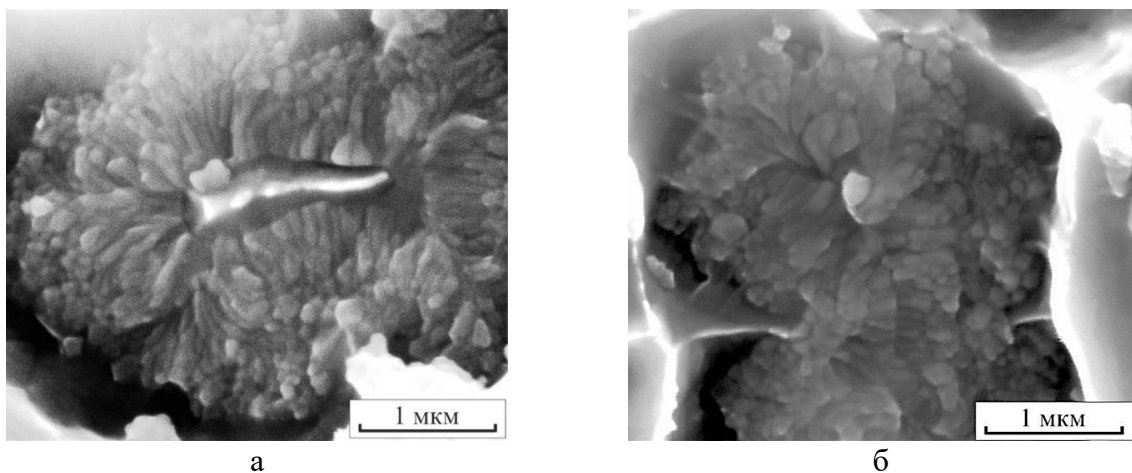


Рисунок 3.18 — Поверхности излома легированных композитов после двухступенчатого отжига  $575\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ ч} + 650\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ ч}$ : а — композит Nb(1.20% Ti)/Cu-Sn (БР3); б — композит Nb(1.55% Ti)/Cu-Sn (БР6)

Увеличение концентрации титана до 1.55 мас. % приводит к более полной проработке ниобиевых волокон после двухступенчатого отжига. В некоторых волокнах остаточный ниобий полностью отсутствует (рисунок 3.18б), несмотря на то, что длительность второй ступени отжига не 200 ч, как было принято ранее, а 100 ч. В тех волокнах, в которых остаточный ниобий все же присутствует, ширина этой зоны не превышает 200 нм. Зона столбчатых зёрен во многих волокнах этого образца узкая, а зона равноосных зёрен значительно шире, чем в предыдущих образцах, и в целом по этому образцу ширина зон равноосных и столбчатых зёрен приблизительно одинакова.

**Композит с легированной титаном бронзовой матрицей (образец БР8).** Во всех волокнах композита с легированной бронзовой матрицей после двухступенчатого отжига сохраняется в небольшом количестве остаточный ниобий, шириной 200–300 нм (рисунок 3.19).

В сверхпроводящей фазе на границе с бронзовой матрицей присутствуют крупные (до 300 нм) равноосные зерна, количество которых невелико, затем следует слой равноосных зёрен с размерами порядка 100 нм и менее и, наконец, к остаточному ниобию примыкает слой столбчатых зёрен с продольными размерами 200–300 нм. В большинстве волокон ширина слоя столбчатых зёрен либо равна ширине слоя равноосных, либо несколько меньше, и только на небольшом количестве участков ширина слоя столбчатых зёрен несколько превышает ширину слоя равноосных зёрен.

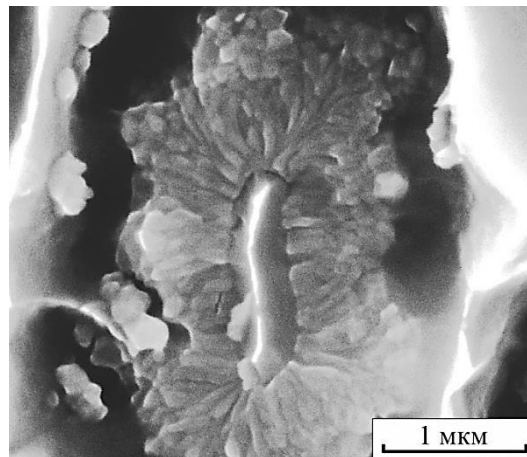


Рисунок 3.19 — Поверхность излома композита с легированной бронзовой матрицей Nb/Cu-Sn-0.24Ti (БР8), после двухступенчатого отжига 575 °C/100 ч + 650 °C/100 ч

Основные результаты изучения толщины диффузионных слоев и их морфологии в образцах разного состава после двухступенчатой обработки приведены в таблице 3.4. Отметим, что во всех образцах состав сверхпроводящей фазы близок к стехиометрическому, лишь с небольшим отклонением в сторону недостатка олова, т.е. Nb:Sn составляет 3.0–3.3.

Таблица 3.4 — Характеристики структуры композитов после укороченного двухступенчатого диффузионного отжига (содержание титана указано в исходном состоянии, до отжига)

№	Ti, мас.%	L, нм	L <sub>р</sub> , нм	L <sub>ст</sub> , нм	L <sub>ст</sub> /L <sub>р</sub>	D <sub>ст, макс</sub> , нм	D <sub>р, макс</sub> , нм
БР1	—	900 – 1400	300 – 400	400 – 900	2.5	450	300
БР3	1.20 в Nb	900 – 1400	300 – 500	400 – 800	2.0	400	200
БР6	1.55 в Nb	1200 – 1500	500 – 700	500 – 700	1.0	350	250
БР8	0.24 в бр.	900 – 1400	600 – 800	100 – 300	0.7	250	250

L — ширина слоя Nb<sub>3</sub>Sn; L<sub>р</sub> — ширина зоны равноосных зёрен Nb<sub>3</sub>Sn, L<sub>ст</sub> — ширина зоны столбчатых зёрен, D<sub>ст, макс</sub> и D<sub>р, макс</sub> — максимальный продольный размер столбчатых и максимальный диаметр равноосных зёрен.

В таблице 3.4 видно, что проведение второй ступени диффузионного отжига приводит во всех образцах, как и ожидалось, к росту ширины сверхпроводящего слоя, то есть к более глубокой проработке Nb волокон и уменьшению количества остаточного ниобия. Применение сокращенного по времени двухступенчатого отжига (575 °C/100 ч + 650 °C/100 ч) обеспечивает достаточно полную проработку ниобиевых волокон, особенно в проводнике с 1.55 мас. % Ti в ниобиевых волокнах, но некоторое количество остаточного ниобия сохраняется в большинстве волокон.

### 3.3.3 Морфология Nb волокон и слоя Nb<sub>3</sub>Sn после стандартного диффузионного отжига, 575 °C/150 ч + 650 °C/200 ч

Два композита — с легированными 1.51% Ti ниобиевыми волокнами и с легированной 0.24% Ti бронзовой матрицей — исследовались после более длительного двухступенчатого диффузионного отжига (образцы БР5 и БР8 в таблице 2.1). Снимки их изломов представлены на рисунке 3.20.

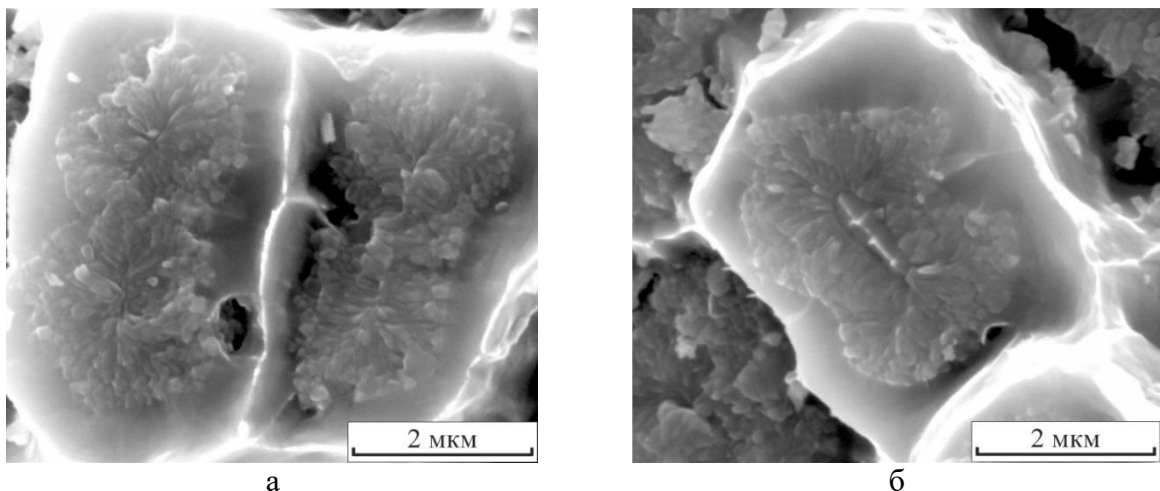


Рисунок 3.20 — Поверхности излома композитов после двухступенчатого отжига 575 °C, 150 ч + 650 °C, 200 ч: а — с легированными волокнами Nb(1.51Ti)/Cu-Sn (БР5), б — с легированной бронзовой матрицей Nb/Cu-Sn-0.24Ti (БР8)

Композит Nb(1.51%Ti)/Cu-Sn (BP5) после такого режима отжига характеризуется высокой степенью проработки Nb волокон, и во многих волокнах нет остаточного ниобия (рисунок 3.20а). Но и при сокращенном отжиге в легированных композитах также наблюдалась глубокая проработка ниобиевых волокон, и в композите с 1.55 мас. % Ti были получены даже более толстые диффузионные слои (см. таблицу 3.5). Более длительный диффузионный отжиг приводит не только к глубокой проработке ниобиевых волокон, но и к заметному укрупнению размеров зёрен сверхпроводящей фазы, как равноосных, так и столбчатых. Размеры отдельных столбчатых зёрен достигают 400 нм. Ширина зоны столбчатых зёрен практически во всех участках волокон превышает ширину зоны равноосных зёрен.

В образце с легированной бронзовой матрицей после этого режима отжига многие ниобиевые волокна проработаны полностью, без остаточного ниобия. Этот образец отличается более мелкими размерами зёрен по сравнению с предыдущим и, что наиболее важно, в нем преобладают не столбчатые, а равноосные зёрна (рисунок 3.20б).

Величины, характеризующие морфологию слоёв для указанных композитов, приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 — Характеристики структуры композитов после длительного двухступенчатого диффузионного отжига (содержание титана указано в исходном состоянии, до отжига)

№	Ti, мас. %	L, нм	L <sub>р</sub> , нм	L <sub>ст</sub> , нм	L <sub>ст</sub> /L <sub>р</sub>	D <sub>ст, макс</sub> , нм	D <sub>р, макс</sub> , нм
BP5	1.51 в Nb	900–1100	300–400	500–800	1.4	400	300
BP8	0.24 в бр.	750–1000	500–800	200–400	0.4	250	250

L — ширина слоя Nb<sub>3</sub>Sn; L<sub>р</sub> — ширина зоны равноосных зёрен Nb<sub>3</sub>Sn, L<sub>ст</sub> — ширина зоны столбчатых зёрен, D<sub>ст, макс</sub> и D<sub>р, макс</sub> — максимальный продольный размер столбчатых и максимальный диаметр равноосных зёрен.

Сравнение данных из таблиц 3.4 и 3.5 показывает, что при более длительном диффузионном отжиге (575 °C/150 ч + 650 °C/200 ч) достигается незначительно более глубокая проработка ниобиевых волокон, но при этом возможно увеличение размеров зёрен фазы Nb<sub>3</sub>Sn и разброса по размерам, особенно при повышенном содержании титана в ниобиевых волокнах. При этом можно снова отметить, что при более длительном двойном диффузионном отжиге более совершенной структурой и морфологией сверхпроводящих слоев обладает проводник с легированной бронзовой матрицей.

### 3.3.4 Зарождение слоев $Nb_3Sn$ на первой ступени диффузионного отжига

СЭМ исследования на поперечных шлифах и изломах позволяют судить о составе и морфологии сверхпроводящих слоев, а для изучения процесса их формирования был применен метод ПЭМ на продольных фольгах.

Во всех исследованных композитах после первой ступени диффузионного отжига,  $575\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ ч}$ , наблюдается множество участков, на которых одновременно присутствует остаточный ниобий, насыщенный зародышами фазы  $Nb_3Sn$ , и мелкие (размерами порядка  $20\text{ нм}$ ) зёрна этой фазы (рисунок 3.21). Наиболее наглядно сосуществование ниобия и  $Nb_3Sn$  демонстрируют темнопольные изображения, полученные в рефлексах этих фаз (рисунок 3.21в). На электронограммах при этом также сосуществуют яркие слегка размытые рефлексы от одной из плоскостей обратной решетки ниобия и дебаевские кольца из мелких рефлексов сверхпроводящей фазы (рисунок 3.21б). Таким образом, снова подтверждается предложенный авторами работ [64, 65] «зародышевый» механизм формирования сверхпроводящих слоёв АЗВ при диффузионном отжиге многоволоконных проводников на основе  $Nb_3Sn$ . Важно отметить, что этот механизм одинаков для нелегированных и легированных титаном композитов, при введении Ti либо в Nb волокна, либо в бронзовую матрицу.

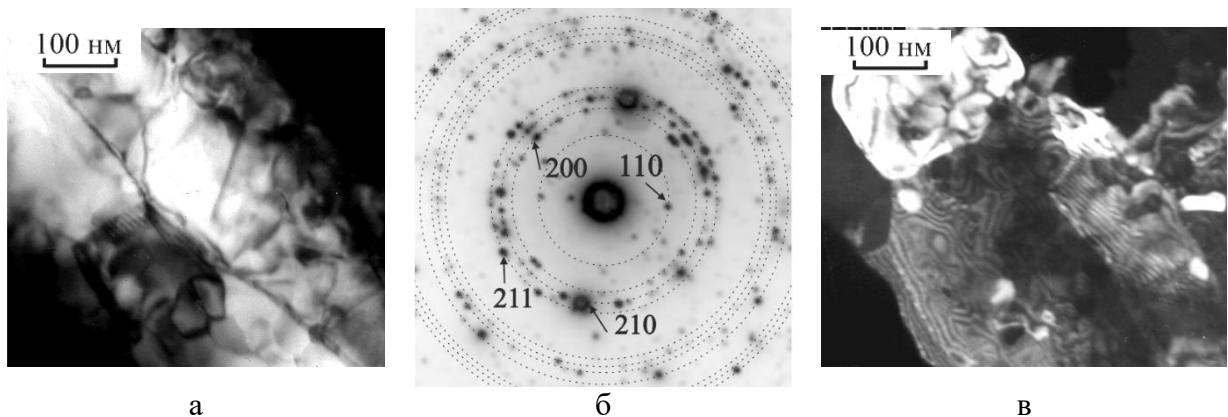


Рисунок 3.21 — Зарождение слоя  $Nb_3Sn$  в композите Nb/Cu-Sn-0.24Ti (БР8) на первой ступени отжига  $575\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ ч}$ : а — светлое поле; б — электронограмма, в — тёмное поле в рефлексах  $(110)_{Nb}$ ,  $(210)_{Nb_3Sn}$  и  $(211)_{Nb_3Sn}$

Наряду с участками, на которых внутри ниобиевых волокон ещё идет зарождение сверхпроводящей фазы, во всех композитах уже на первой ступени диффузионного отжига образовались и сплошные слои этой фазы. Следует отметить, что при просвечивающей микроскопии продольных фольг зоны разной морфологии в сверхпроводящих слоях не выявляются, видны преимущественно равноосные, практически бездефектные зерна, причем размеры их заметно меньше, чем после высокотемпературных отжигов. Рассмотрим подробнее структуру сверхпроводящих слоев после первой ступени отжига композитов.

### Нелегированный композит Nb/Cu-Sn (образец БР1).

По данным сканирующей микроскопии, после первой ступени отжига  $575\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ ч}$ , в этом композите образовались довольно тонкие слои  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  (таблица 3.3), и сохранилось большое количество остаточного ниобия. Структура сверхпроводящего слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  представлена на рисунке 3.22.

Как видно из снимков, в основном наблюдаемые участки имеют однородную мелкозёрненную структуру (как на рисунке 3.22а), крупных зёрен и включений вторых фаз не обнаружено. При съёмке композита на просвет, обнаружено большое количество участков с остаточным ниобием, снимки которых практически идентичны изображениям на рисунке 3.21. На таких участках также наблюдаются и отдельные зёрна ниобия, и мелкие зародыши сверхпроводящей фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , что подтверждается данными электронограмм (рисунок 3.22б).

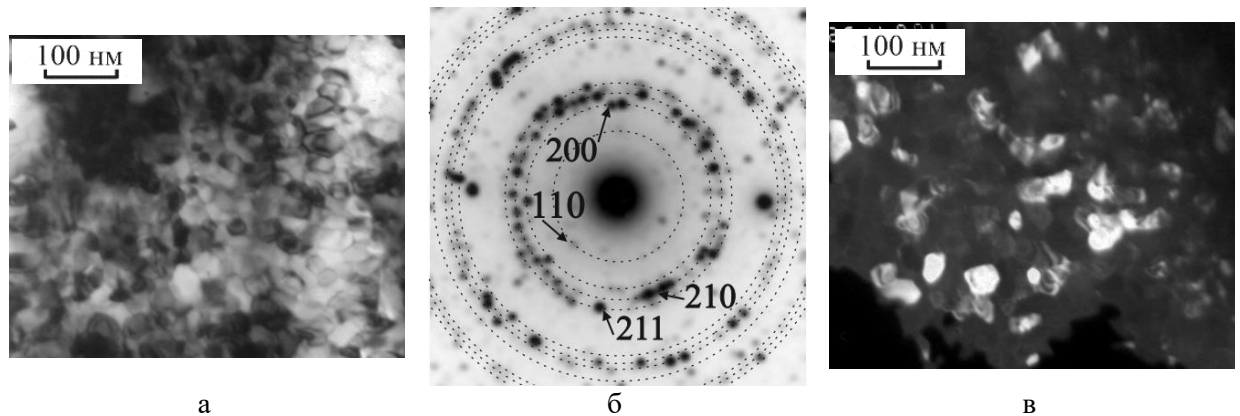


Рисунок 3.22 — Структура слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  в нелегированном образце Nb/Cu-Sn (БР1), после отжига  $575\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ ч}$ : а — светлое поле; б — электронограмма, в — темнопольное изображение в рефлексах  $(210)_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$  и  $(211)_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$

**Композит Nb-1.11Ti/Cu-Sn со спаренными Nb волокнами, легированными Ti в количестве 1.11 мас. % (БР2).** По данным сканирующей микроскопии, после первой ступени отжига  $575\text{ }^{\circ}\text{C}/100\text{ ч}$ , в этом проводнике образовались тонкие слои  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  с достаточно хорошей стехиометрией (таблица 3.3), и сохранилось большое количество остаточного ниобия. Это подтверждается и данными просвечивающей микроскопии.

На рисунке 3.23 представлена структура сверхпроводящего слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Участки сплошного слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  в этом образце показаны на рисунке 3.23а. Зёрна сверхпроводящей фазы мелкие (размерами порядка 30–50 нм) и равноосные, что характерно для первой ступени диффузионного отжига. Зарождение слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  внутри ниобиевых волокон хорошо видно на участке, показанном на рисунке 3.23б. Внутри обширных областей остаточного ниобия располагаются зародыши и зёрна фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Они видны и на светлопольном, и на темнопольных изображениях в соответствующих рефлексах (см.

рисунок 3.23б). На электронограмме преобладают дебаевские кольца из рефлексов фазы  $Nb_3Sn$ , но есть и слегка размытые яркие рефлексы остаточного ниобия.

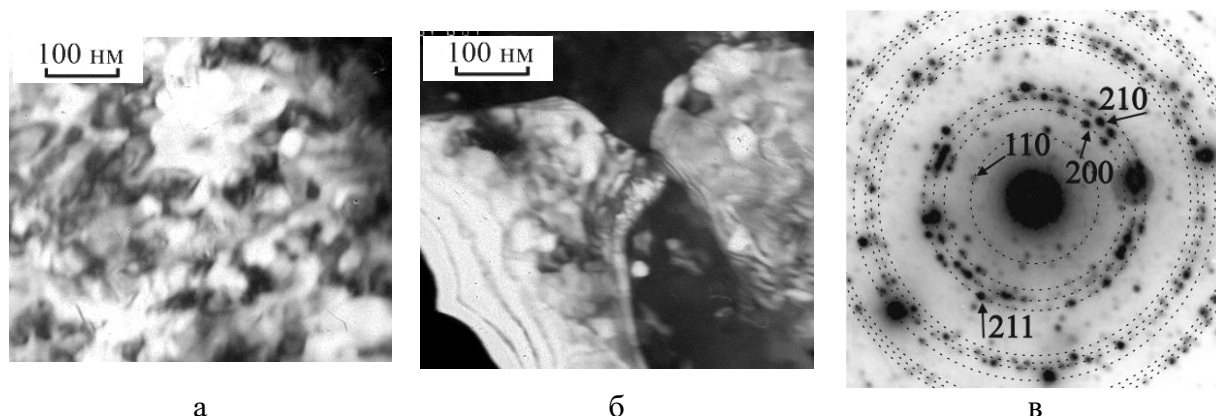


Рисунок 3.23 — Структура слоя  $Nb_3Sn$  в композите Nb-1.11Ti/Cu-Sn (БР2), после отжига 575 °С, 100 ч: а — светлопольное изображение; б — тёмное поле в рефлексах  $(110)_{Nb}$ ,  $(210)_{Nb_3Sn}$  и  $(211)_{Nb_3Sn}$ , в — электронограмма

**Композит Nb-1.33Ti/Cu-Sn со спаренными Nb волокнами, легированными Ti в количестве 1.33 мас. % (БР4).** Этот образец содержит больше титана в ниобиевых волокнах по сравнению с предыдущим. На рисунке 3.24 представлены участки сплошного слоя  $Nb_3Sn$ , образовавшиеся в этом образце на первой ступени диффузионного отжига, 575 °С, 100 ч. Несмотря на то, что на представленных снимках очевидна мелкозернистая структура сверхпроводящего слоя, в данном композите заметно и некоторое различие в размерах этих мелких равноосных зёрен, то есть увеличился разброс зёрен по размерам. Таким образом, с увеличением содержания титана в композите по сравнению с предыдущим образцом увеличивается неоднородность слоя. Несмотря на то, что количество образовавшегося слоя  $Nb_3Sn$  увеличилось, на снимках этого композита так же, как и у предыдущих образцов, обнаружено большое количество участков остаточного ниобия с зародышами сверхпроводящей фазы  $Nb_3Sn$ .

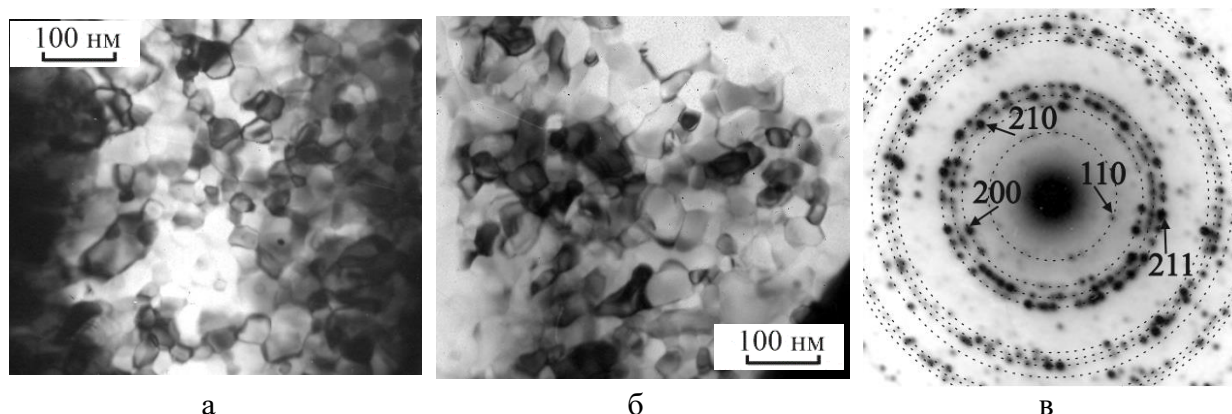


Рисунок 3.24 — Структура слоя  $Nb_3Sn$  в образце БР4 (Nb-1.33Ti/Cu-Sn) после отжига 575 °С/100ч: а, б — светлопольные изображения, в — электронограмма



**Композит Nb-1.51Ti/Cu-Sn со спаренными Nb волокнами, легированными Ti в количестве 1.51 мас. % (образец БР5).** Этот образец содержит ещё большее количество титана в ниобиевых волокнах по сравнению с предыдущим. Структура сверхпроводящего слоя Nb<sub>3</sub>Sn, образовавшегося в этом образце на первой ступени отжига, 575 °C/100 ч, представлена на рисунке 3.25. Зерна сверхпроводящей фазы в этом композите остаются мелкими (размерами порядка 40–50 нм) и равноосными. Но на представленных снимках становится ещё более заметной неоднородность слоев Nb<sub>3</sub>Sn. Появляются участки, на которых присутствуют частицы второй фазы, которые показаны стрелками на рисунке 3.25в. Анализ дополнительных рефлексов на электронограммах позволяет сделать вывод, что эти частицы принадлежат интерметаллиду Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Вблизи таких частиц заметно укрупнение зёрен сверхпроводящего слоя, как видно на рисунке 3.25в. В этом композите так же, как и у предыдущих образцов, обнаружено большое количество участков остаточного ниобия с зародышами сверхпроводящей фазы Nb<sub>3</sub>Sn, хотя в целом количество образовавшегося сверхпроводящего слоя становится больше с увеличением содержания Ti в ниобиевых волокнах.

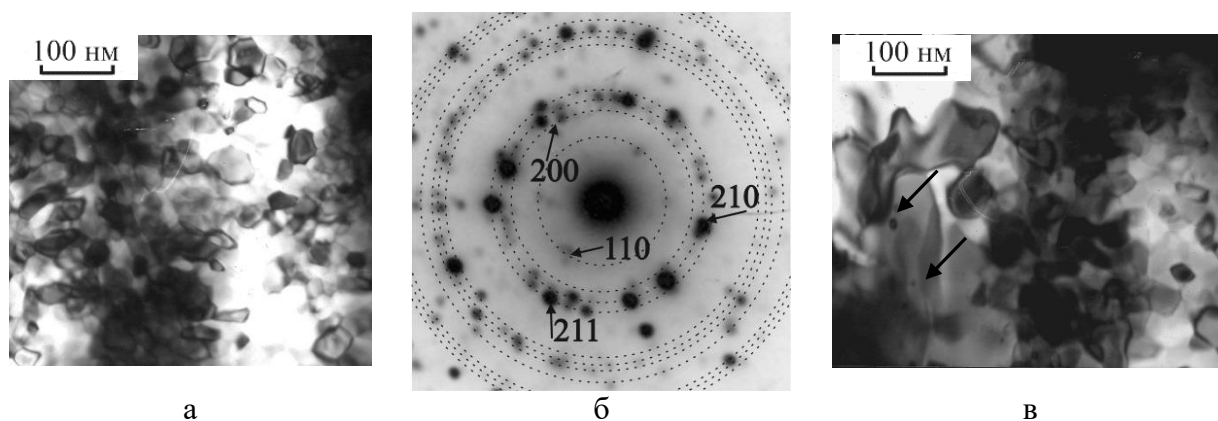


Рисунок 3.25 — Структура слоя Nb<sub>3</sub>Sn в образце БР5 (Nb-1.51Ti/Cu-Sn), после отжига 575 °C/100 ч: а, в — светлые поля, б — электронограмма

**Композит Nb-1.75Ti/Cu-Sn со спаренными Nb волокнами, легированными Ti в количестве 1.75 мас. % (образец БР7).** Этот образец содержит самое большое количество титана в ниобиевых волокнах по сравнению с предыдущими. По данным сканирующей электронной микроскопии у данного композита наблюдаются самые толстые слои сверхпроводящей фазы и наименьшее количество остаточного ниобия. Структура сверхпроводящих слоев этого композита после первой ступени отжига, 575 °C, 100 ч, представлена на рисунке 3.26. Очевидно, что неоднородность зёрненной структуры заметно увеличилась по сравнению с предыдущими образцами. Хотя в структуре много мелких и равноосных зёрен, на многих участках с ними соседствуют значительно более крупные зёрна неправильной формы. Повсеместно обнаруживаются участки, на которых видно

присутствие частиц вторых фаз, принадлежащих интерметаллидам титана с оловом и медью и сложным окислам  $Ti_2Nb_{10}O_{29}$  (показаны стрелками на рисунке 3.26а), что приводит в этих местах к образованию укрупненных и неравноосных зёрен  $Nb_3Sn$ . В работах [86, 87] высказывается предположение, что при образовании частиц на основе  $Ti$  границы зёрен фазы  $Nb_3Sn$  очищаются от сегрегаций и становятся более подвижными, в результате чего и происходит рост зёрен сверхпроводящего слоя. Возникшая по этой причине неоднородность зёрненной структуры хорошо видна на рисунке 3.26а.

Несмотря на то, что при исследовании этого композита методом СЭМ были обнаружены наименьшие области остаточного ниобия, на снимках ПЭМ у этого композита так же, как и у предыдущих образцов, были обнаружены участки остаточного ниобия с зародышами сверхпроводящей фазы  $Nb_3Sn$ . Темнопольное изображение такого участка представлено на рисунке 3.26в. На электронограмме преобладают дебаевские кольца из рефлексов фазы  $Nb_3Sn$ , но есть и слегка размытые яркие рефлексы остаточного ниобия.

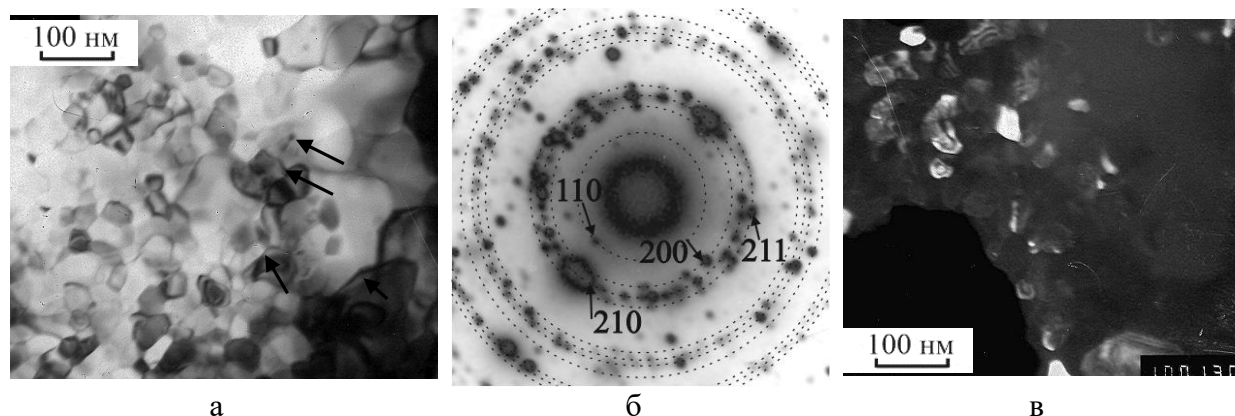


Рисунок 3.26 — Структура слоя  $Nb_3Sn$  в образце БР7 ( $Nb-1.75Ti/Cu-Sn$ ) после отжига  $575\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ ч}$ : а — светлое поле; б — электронограмма, в — темное поле в рефлексах  $(210)_{Nb_3Sn}$  и  $(211)_{Nb_3Sn}$

**Композит  $Nb/Cu-Sn-0.24Ti$  с бронзовой матрицей, легированной  $Ti$  в количестве 0.24 мас. % (образец БР8).** Тонкая структура этого образца после первой ступени отжига  $575\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ ч}$  представлена на рисунке 3.27. Как видно из снимков, в основном, наблюдаемые участки имеют очень однородную мелкозёрненную структуру, похожую на структуру нелегированного образца. Крупных зёрен и включений вторых фаз не обнаружено. При съёмке композита на просвет были обнаружены и участки с остаточным ниобием, но количество таких участков невелико.

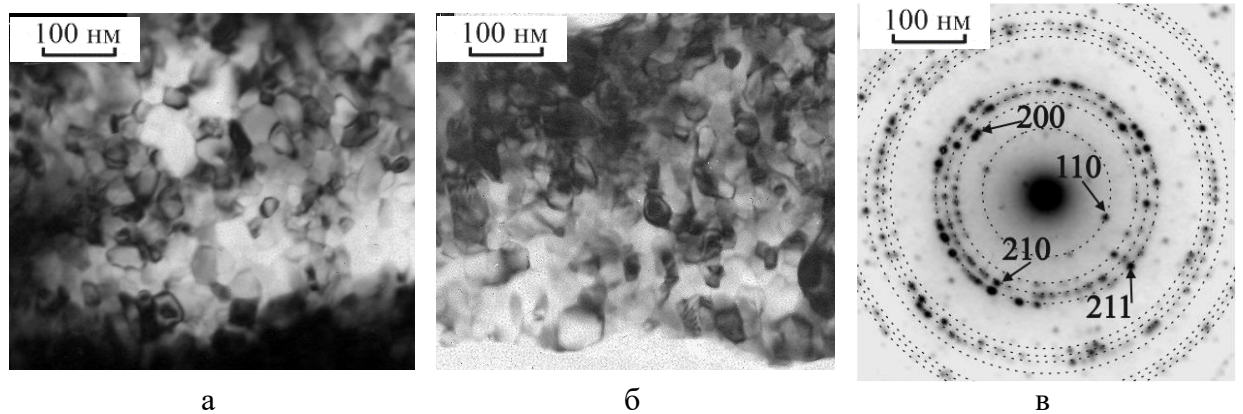


Рисунок 3.27 — Структура сверхпроводящего слоя  $Nb_3Sn$  в образце БР8 (Nb/Cu-Sn-0.24Ti) после отжига 575 °С, 100 ч: а, б — светлые поля, в — электронограмма

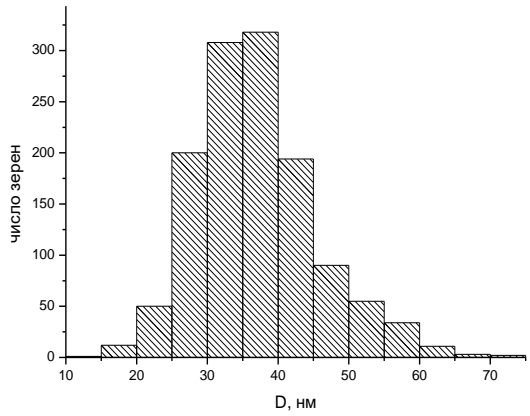
После графической и статистической обработки снимков сверхпроводящих слоёв были построены гистограммы распределения зёрен  $Nb_3Sn$  по размерам. При этом, прежде всего, ставилась задача выявить влияние легирования титаном волокон или матрицы на нанокристаллическую структуру диффузионных слоёв. Гистограммы распределения зёрен по размеру в исследованных образцах после первой ступени отжига представлены на рисунке 3.28, а результаты этих исследований обобщены и приведены в таблице 3.6.

Как видно из таблицы 3.6, легирование титаном приводит во всех образцах к возрастанию как среднего размера зёрен сверхпроводящей фазы, так и к увеличению максимального размера зерна и в целом большему разбросу зёрен по размеру. Особенно этот эффект заметен при повышенном содержании этой легирующей добавки в ниобиевых волокнах (1.51 и 1.75 мас. % Ti). Ранее в работах [86, 87] был обнаружен этот эффект при двухступенчатом диффузионном отжиге. При этом стоит помнить о том, что легирование титаном позволяет повысить скорость роста сверхпроводящего слоя. В целом, из легированных композитов самая мелкодисперсная структура сверхпроводящего слоя получается при легировании титаном бронзовой матрицы, что согласуется с изложенными выше данными сканирующей микроскопии.

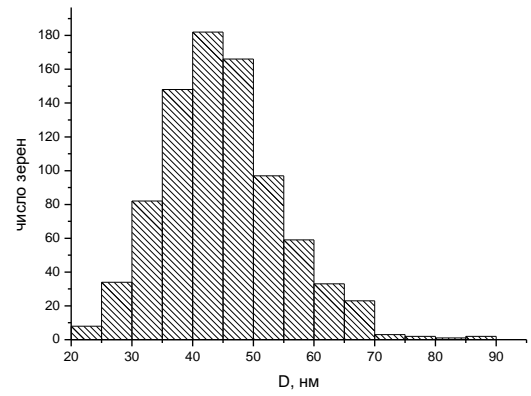
Таблица 3.6 — Параметры распределения зёрен  $Nb_3Sn$  по размерам в композитах после первой ступени отжига 575 °С/100 ч

№ п/п	Ti, мас. %	$D_{\text{мин}}-D_{\text{макс}}$ , нм	$D_{\text{ср}}$ , нм	СКО, нм
БР1	—	15–72	37	8.5
БР2	1.11 в Nb	15–90	45	10.0
БР4	1.33 в Nb	20–100	45	11.2
БР5	1.51 в Nb	20–110	47	13.0
БР7	1.75 в Nb	20–150	50	13.9
БР8	0.24 в бронзе	15–100	38	9.1

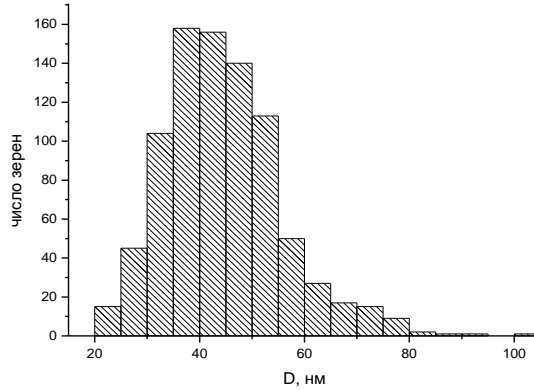
$D$  — размер зёрен, СКО — среднее квадратичное отклонение распределения.



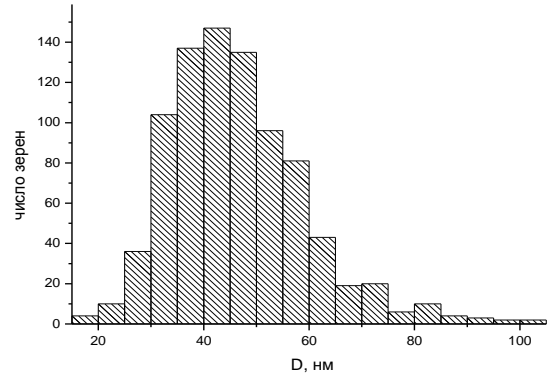
Образец БР1 – Nb/Cu-Sn



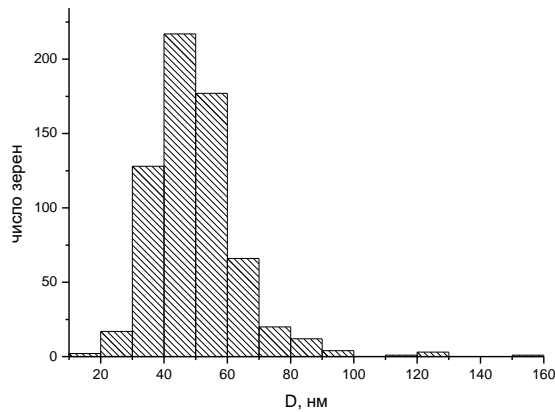
Образец БР2 – Nb-1.11Ti/Cu-Sn



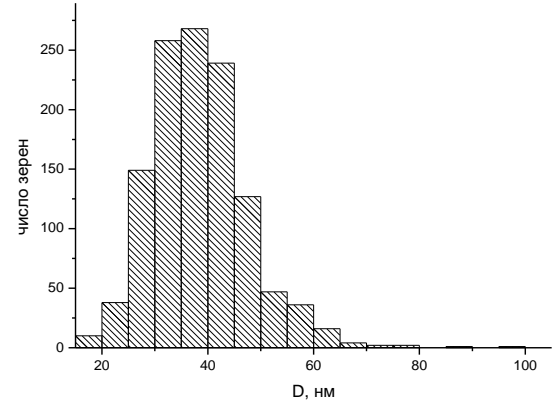
Образец БР4 – Nb-1.33Ti/Cu-Sn



Образец БР5 – Nb-1.51Ti/Cu-Sn



Образец БР7 – Nb-1.75Ti/Cu-Sn



Образец БР8 – Nb/Cu-Sn-0.24Ti

Рисунок 3.28 — Гистограммы распределения по размерам зёрен сверхпроводящей фазы  $Nb_3Sn$  после первой ступени диффузионного отжига  $575\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ ч}$

### 3.3.5 Влияние продолжительности двухступенчатого отжига на структуру сверхпроводящих слоёв

В разделе проведено сравнение структуры композитов после отжигов с одной и двумя ступенями. При этом, отслежено различие в тонкой структуре как после укороченного двухступенчатого диффузионного отжига ( $575\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ ч} + 650\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ ч}$ ), так и после принятого ранее отжига ( $575\text{ }^\circ\text{C}/150\text{ ч} + 650\text{ }^\circ\text{C}/200\text{ ч}$ ).

Рассмотрим подробнее, как меняется структура сверхпроводящих слоев  $Nb_3Sn$  после каждой ступени диффузионного отжига.

**Нелегированный композит Nb/Cu-Sn (образец БР1).** На рисунке 3.29 представлена структура сверхпроводящего слоя в нелегированном композите после одноступенчатого и после укороченного двухступенчатого диффузионного отжига. Очевидно, что после второй ступени диффузионного отжига происходит значительное укрупнение зёрен в сверхпроводящем слое, но в основном в этом образце наблюдаются участки с зёрнами равноосной формы, с небольшим разбросом по размерам.

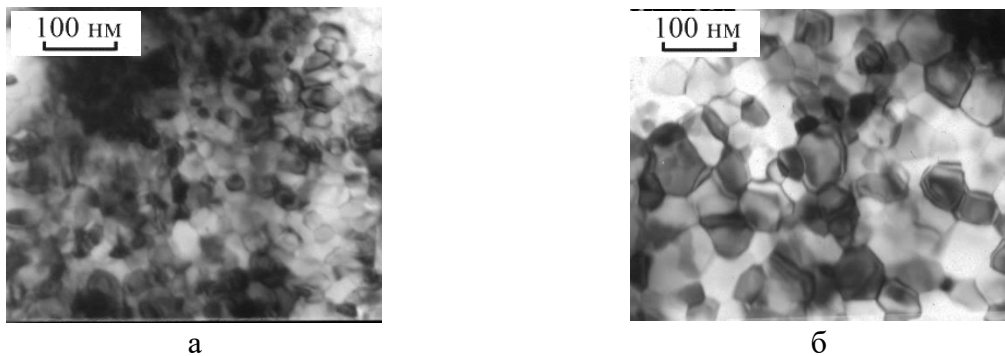


Рисунок 3.29 — Структура сверхпроводящих слоев  $Nb_3Sn$  в нелегированном композите Nb/Cu-Sn (образец БР1): а — после одноступенчатого отжига 575 °C/100 ч; б — после двухступенчатого отжига 575 °C/100 ч + 650 °C/100 ч

**Композит Nb-1.2Ti/Cu-Sn со спаренными Nb волокнами, легированными Ti в количестве 1.2 мас. % (образец БР3).** На рисунке 3.30 представлена структура сверхпроводящего слоя в легированном композите после первой ступени и после двухступенчатого диффузионного отжига.

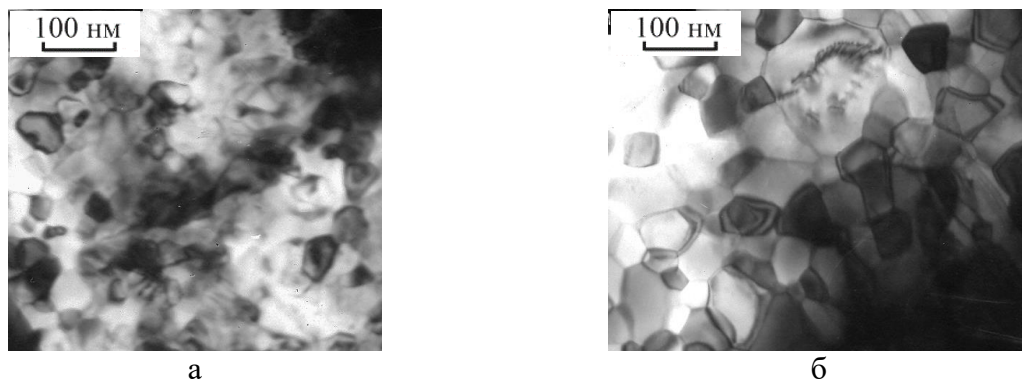


Рисунок 3.30 — Структура сверхпроводящих слоев  $Nb_3Sn$  в образце БР3 (Nb-1.2Ti/Cu-Sn): а — после первой ступени отжига 575 °C/100 ч; б — после двухступенчатого отжига 575 °C/100 ч + 650 °C/100 ч

После второй ступени диффузионного отжига также наблюдается укрупнение зёрен в сверхпроводящем слое. Для диффузионного слоя  $Nb_3Sn$  этого образца в целом характерны равноосные зёрна с небольшим разбросом по размерам (рисунок 3.30б). В рассматриваемом образце после двухступенчатого отжига обнаружены участки с неравномерными по форме

и размерам зёрнами, хотя относительное количество таких участков невелико. На некоторых снимках видны зёрна разной морфологии — крупные, мелкие и слегка вытянутые.

**Композит Nb-1.55Ti/Cu-Sn со спаренными Nb волокнами, легированными Ti в количестве 1.55 мас. % (образец БР6).**

На рисунке 3.31 представлена структура сверхпроводящего слоя в композите с 1.55 мас. % Ti в Nb волокнах после первой ступени и после разных режимов двухступенчатого диффузионного отжига. По сравнению с предыдущим образцом, наблюдается несколько больший средний размер зёрен и после первой ступени, и после укороченного двухступенчатого отжига, хотя в целом различия невелики. В этом образце, как и в предыдущем, наблюдается существенное увеличение размеров зёрен при проведении второй ступени укороченного диффузионного отжига. При этом следует отметить, что существенных различий в структуре слоя при проведении укороченного или традиционного отжига не наблюдается. В некоторых крупных зернах есть мелкие круглые частицы вторых фаз, но их количество по всему образцу весьма незначительно.

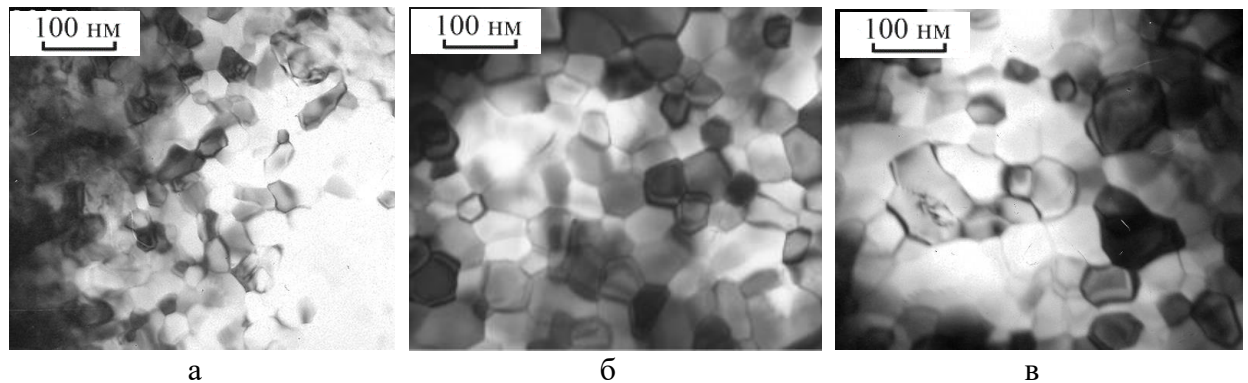


Рисунок 3.31 — Структура сверхпроводящих слоев  $Nb_3Sn$  в образце БР6 (Nb-1.55Ti/Cu-Sn): а — после первой ступени отжига 575 °C/100 ч; б — после отжига 575 °C/100 ч + 650 °C/100 ч; в — после отжига 575 °C/150 ч + 650 °C/200 ч

**Композит Nb/Cu-Sn-0.24Ti со спаренными Nb волокнами и с бронзовой матрицей, легированной 0.24 мас. % Ti (образец БР8).**

В целом, для образца с легированной бронзовой матрицей прослеживается похожая зависимость от режимов диффузионного отжига, как и у предыдущего, а именно, при двухступенчатых отжигах зерна заметно крупнее, чем после первой ступени, но между укороченным и традиционным отжигами различия невелики. Типичные участки сверхпроводящих слоев после трех разных режимов отжига представлены на рисунке 3.32. Отжиг на второй ступени при более высокой температуре приводит к значительному увеличению зёрен сверхпроводящей фазы по сравнению с первой ступенью (ср. рисунки 3.32а и 3.32б, в). При этом увеличение продолжительности обеих ступеней диффузионного

отжига не сказывается в сильной степени на тонкой структуре слоя  $Nb_3Sn$  (ср. рисунки 3.32б и 3.32в). Важно отметить, что при всех рассмотренных отжигах зёрнистая структура сверхпроводящих слоев заметно более дисперсная и однородная при легировании бронзой матрицы титаном по сравнению с легированием ниобиевых волокон.

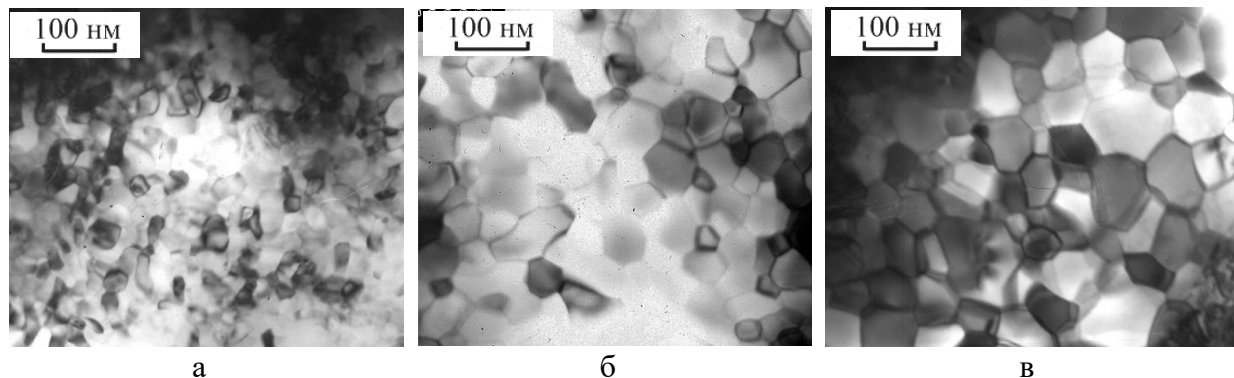


Рисунок 3.32 — Структура сверхпроводящих слоев  $Nb_3Sn$  в образце БР8 ( $Nb/Cu-Sn-0.24Ti$ ): а — после первой ступени отжига  $575\text{ °C}/100\text{ ч}$ ; б — после отжига  $575\text{ °C}/100\text{ ч} + 650\text{ °C}/100\text{ ч}$ ; в — после отжига  $575\text{ °C}/150\text{ ч} + 650\text{ °C}/200\text{ ч}$

Полученные после обработки снимков данные по распределению зёрен сверхпроводящей фазы  $Nb_3Sn$  по размерам после разных режимов диффузионного отжига обобщены и представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 — Параметры распределения зёрен  $Nb_3Sn$  по размерам в композитах после первой ступени ( $575\text{ °C}/100\text{ ч}$ ), после укороченного двухступенчатого диффузионного отжига ( $575\text{ °C}/100\text{ ч} + 650\text{ °C}/100\text{ ч}$ ) и после стандартного отжига ( $575\text{ °C}/150\text{ ч} + 650\text{ °C}/200\text{ ч}$ )

№ обр.	Ti, мас. %	Термообработка					
		$575\text{ °C}/100\text{ ч}$		$575\text{ °C}/100\text{ ч} + 650\text{ °C}/100\text{ ч}$		$575\text{ °C}/150\text{ ч} + 650\text{ °C}/200\text{ ч}$	
		$D_{\text{ср}}$ , нм	СКО, нм	$D_{\text{ср}}$ , нм	СКО, нм	$D_{\text{ср}}$ , нм	СКО, нм
БР1	—	37	9	68	19	—	—
БР3	1.20 в Nb	42	12	69	19	—	—
БР6	1.55 в Nb	48	12	72	20	79	26
БР8	0.24 в бр.	38	9	66	18	67	21

$D_{\text{ср}}$  — средний размер зёрен, СКО — среднее квадратичное отклонение распределения.

Гистограммы распределения зёрен  $Nb_3Sn$  по размерам в «бронзовых» композитах представлены на рисунке 3.33.

После двухступенчатого отжига размеры зёрен в сплошных диффузионных слоях становятся приблизительно в 1.5–2 раза больше, увеличивается и разброс зёрен по размерам. Как видно из представленной таблицы, средний размер зёрен сильно зависит от температуры отжига, и в меньшей степени от его продолжительности. Этот результат

согласуется с данными, полученными в [80]. С увеличением продолжительности двухступенчатого отжига возрастает разброс зёрен по размерам.

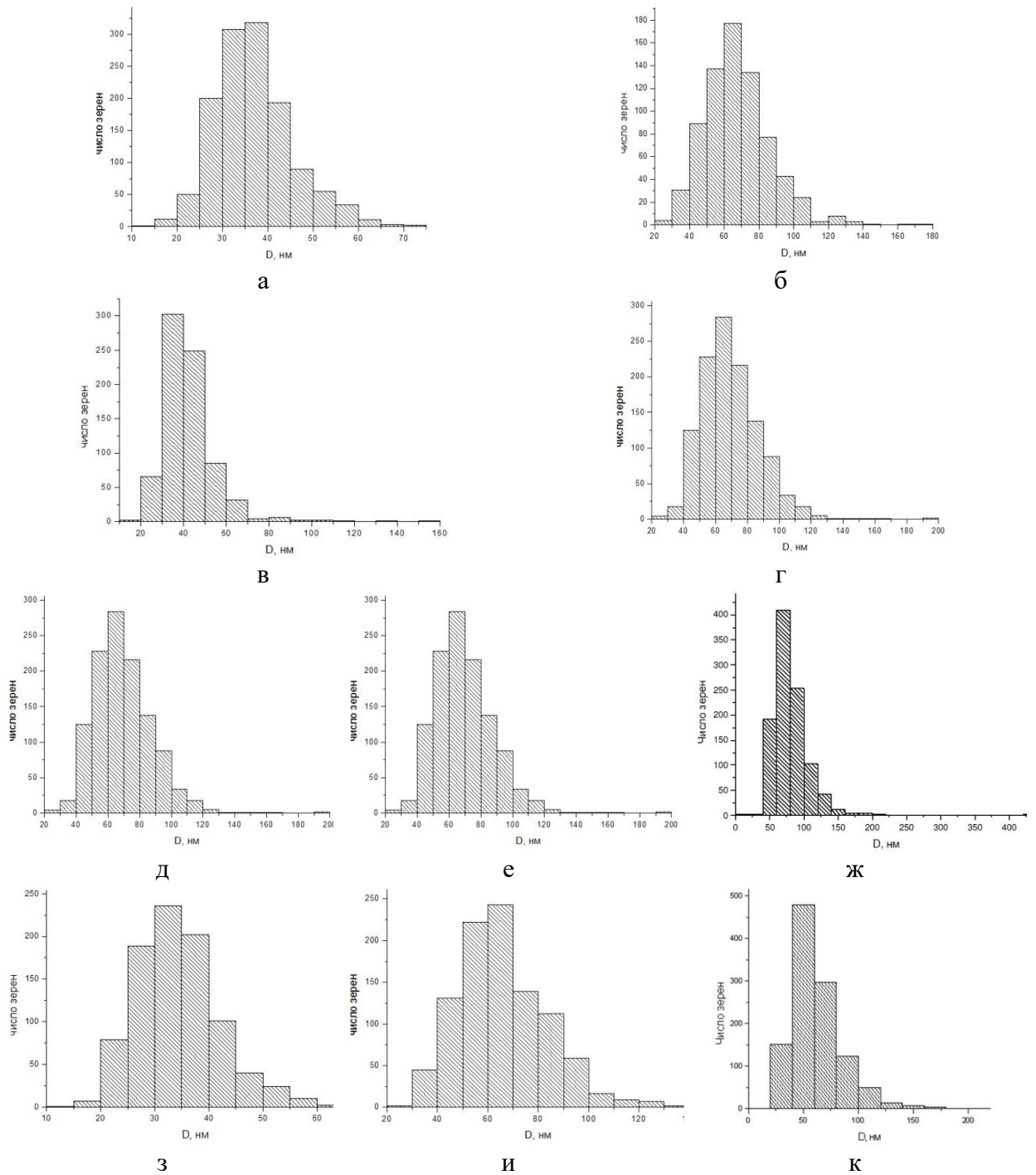


Рисунок 3.33 — Гистограммы распределения зёрен Nb<sub>3</sub>Sn по размерам после отжигов: а, б — образец БР1 (Nb/Cu-Sn) после 575 °C/100 ч (а) и 575 °C/100 ч + 650 °C/100 ч (б); в, г — образец БР3 (Nb-1.2Ti/Cu-Sn) после 575 °C/100 ч (в) и 575 °C/100 ч + 650 °C/100 ч (г); д, е, ж — образец БР6 (Nb-1.55Ti/Cu-Sn) после 575 °C/100 ч (д), 575 °C/100 ч + 650 °C/100 ч (е) и 575 °C/150 ч + 650 °C/200 ч (ж); з, и, к — образец БР8 (Nb/Cu-Sn-0.24Ti) после 575 °C/100 ч, 575 °C/100 ч + 650 °C/100 ч (и) и 575 °C/150 ч + 650 °C/200 ч (к)



В работе [95] установлена корреляция между размерами зёрен сверхпроводящей фазы и критической плотностью тока многоволоконных проводников на основе  $Nb_3Sn$  (чем меньше средний размер зёрен, тем выше критический ток). На основании полученных в настоящей работе данных можно ожидать, что композиты, подвергавшиеся более короткому двухступенчатому отжигу по сравнению с принятым ранее режимом, будут обладать достаточно высокими сверхпроводящими характеристиками.

### 3.4 Сравнение композитов разного дизайна

Для разработки конструкции сверхпроводников нового поколения с более высокими характеристиками сверхпроводящей фазы необходимо исследовать влияние способа сборки и метода изготовления композитов на структуру и морфологию слоев  $Nb_3Sn$ , а также влияние этих структурных характеристик на  $J_c$  проводов, и именно такие исследования проведены в настоящей работе.

В настоящем разделе из большого количества ранее изученных проводников на основе  $Nb_3Sn$ , изготовленных по бронзовой и ВИП технологиям, различающихся по геометрии, режимам термообработки и другим технологическим параметрам, были выбраны композиты с самыми высокими  $J_c$  в каждой группе. Все исследованные образцы были спроектированы, изготовлены и испытаны на значениях  $I_c$  и немедных  $J_c$  во ВНИИНМ, а их основные конструкционные характеристики приведены в таблице 3.8.

Изученные бронзовые композиты отличаются формой Nb волокон (сплошные или кольцевые) и режимом легирования Ti. Титан вводили либо в бронзовую матрицу (металлургическое легирование), либо в Nb волокна путем искусственного легирования. Режимы диффузионного отжига образцов также указаны в таблице 3.8.

Таблица 3.8 — Технологические параметры сравниваемых композитов

Образец	Технология изготовления и легирования	Ø, мм	Sn, %	Тип волокон	Число волокон	Режим диффузионного отжига, °С/ч	$J_c$ , А/мм <sup>2</sup> (4.2 К, 12 Тл)
К8	Бронзовый, 1.1%Ti в Nb	0.62	13.7	кольцевые	1897	575/100+625/50	2200
БР1	Бронзовый, 0.24%Ti в матрице	0.82	14.6	спаренные	13200	575/150+650/200	997
БР2	Бронзовый, 1.1%Ti в Nb	0.82	13.7	спаренные	12850	575/150+650/200	874
ВИП1	ВИП, 1.9%Ti в Nb	0.70	20.2	сплошные	2947	375/48+575/48+650/150	2270

Как упоминалось в литературном обзоре и показано в предыдущих разделах, в бронзовых композитах зёрна в диффузионных слоях не одинаковы по своей форме и размерам. Концентрация Sn в слое  $Nb_3Sn$  является самой высокой в зоне, соседствующей с бронзовой матрицей, и иногда уменьшается в зоне столбчатых зёрен до нижнего предела существования фазы  $Nb_3Sn$ . Так как границы зёрен в таких сверхпроводниках служат основными центрами пиннинга, для достижения максимальной токонесущей способности необходимо увеличить относительную долю средней мелкозернистой зоны с небольшим средним размером зерна и небольшим разбросом зёрен по размеру, что может быть достигнуто оптимизацией режимов отжига, изменением геометрии композита, увеличением количества олова в бронзовой матрице.

Излом кольцевого Nb волокна показан на рисунке 3.34а. Бронзовая матрица в этом композите (образец К8) расположена как на внешней стороне кольцевых Nb волокон (вытравлена на рисунке 3.34а), так и внутри Nb трубок. Практически всё Nb волокно превратилось в мелкозернистый сверхпроводящий слой, с очень узкими островками остаточного Nb в срединной части стенки волокна (показаны стрелками). Все волокна в этом образце, отвечают конструктивным требованиям (толщина стенки кольцевых волокон — 0.9 мкм) и полностью преобразуются в фазу  $Nb_3Sn$  (рисунок 3.34б). В некоторых утолщённых участках волокна, где толщина стенок превышает 1.5 мкм, присутствуют узкие области остаточного Nb, но их доля пренебрежимо мала.

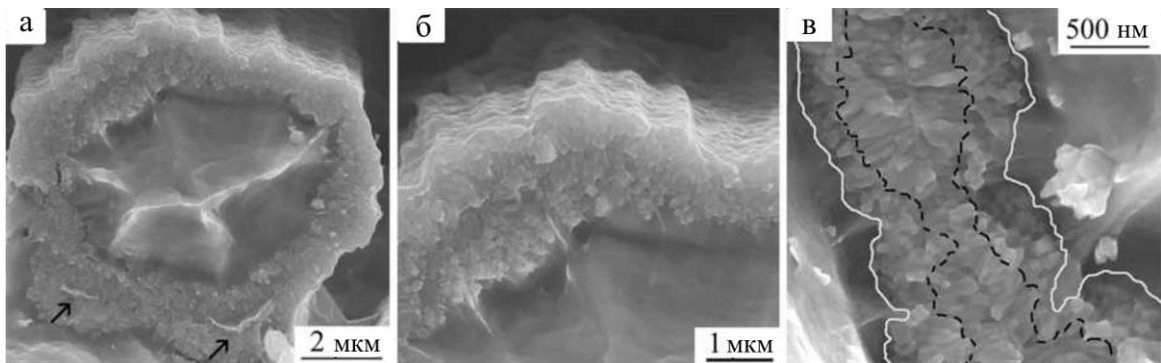


Рисунок 3.34 — Структура композита с кольцевыми Nb волокнами (образец К8)

Как показано в разделе 3.1, морфология слоёв  $Nb_3Sn$  в композитах с кольцевыми Nb волокнами также зависит от толщины волокон. В волокнах с технологически заданной толщиной (0.9 мкм) доля равноосных зёрен достигает 75–80% (рисунок 3.34б), тогда как в утолщённых участках (до более чем 1 мкм) доля равноосных зёрен снижается, значительно выше становится доля столбчатых зёрен (рисунок 3.34в, зона столбчатых зёрен обозначена пунктирной линией). Тем не менее, следует отметить, что продольные размеры столбчатых зёрен в этом образце достаточно малы (100–120 нм), а общая толщина зоны столбчатых

зёрен составляет 200–300 нм. Равноосные зёрна в этом образце имеют размеры около 50 нм, а доля значительно более крупных зёрен (до 200 нм) вблизи внешней границы раздела с бронзовой матрицей пренебрежимо мала.

В бронзовом композите БР-1 со сплошными Nb волокнами и матрицей, легированной Ti, большинство Nb волокон полностью трансформировались в сверхпроводящую фазу. Остаточные области Nb с поперечными размерами 200–300 нм присутствуют в небольших количествах только в волокнах диаметром более 2.5 мкм. Как упоминалось ранее, образование столбчатых зёрен неизбежно в бронзовых многоволоконных композитах. Однако в образцах с легированной Ti матрицей во многих одиночных волокнах имеются расширенные области ( $> 1$  мкм), в которых наблюдаются только равноосные зёрна Nb<sub>3</sub>Sn, а в областях со столбчатыми зёрнами последние имеют размер не более 170–200 нм и образуют тонкие зоны, тогда как ширина зон равноосных зёрен достигает 1.2–1.4 мкм.

В бронзовом композите БР2 со сплошными Nb волокнами, легированными 1.1% Ti, практически все волокна превращаются в фазу Nb<sub>3</sub>Sn (рисунок 3.35а), но зона столбчатых зёрен шире по сравнению с композитом с легированной Ti матрицей, а сами зёрна более крупные, с более высоким аспектным соотношением (таблица 3.9).

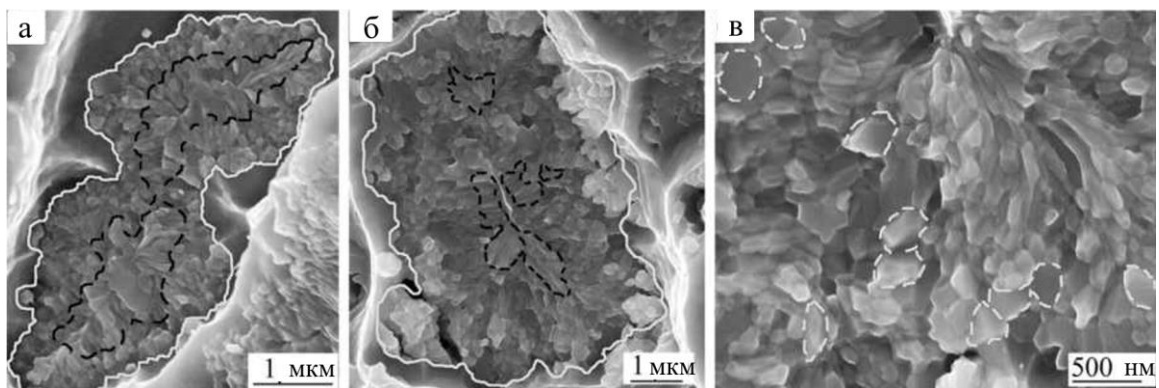


Рисунок 3.35 — Структура сверхпроводящего слоя: а — в бронзовом композите с легированными волокнами (образец БР2); б, в — в композите с внутренними источниками олова (образец ВИП1)

Средний размер равноосных зёрен и СКО распределения зёрен по размеру в этом образце также больше. Этот результат вполне ожидаем, поскольку, как показано в предыдущем разделе, в композитах с волокнами, искусственно легированными Ti (в количестве 1.1–1.75 мас.% Ti), существует не только такой положительный эффект, как более высокая скорость роста сверхпроводящей фазы, но также и два отрицательных эффекта — образование более широких зон столбчатых зёрен и увеличение средних размеров зёрен при более высоких концентрациях Ti, что приводит к снижению плотности критического тока.

В ВИП-композитах плотность критического тока в общем случае выше, чем в бронзовых композитах в 2–3 раза [104], а в образце ВИП1  $J_c$  достигает 2270 А/мм<sup>2</sup> (4.2 К, 12 Тл). Многоступенчатый отжиг этого образца (см. таблицу 3.8) приводит к практически полной трансформации всех Nb волокон в фазу Nb<sub>3</sub>Sn. В отличие от бронзовых проводников, в ВИП композитах не наблюдается четкого разделения сверхпроводящих слоёв на зоны различной морфологии, а зёрна различной морфологии расположены хаотично. Области столбчатых зёрен не образуются в виде сплошных слоёв, окружающих остаточный Nb, но присутствуют в разных областях волокон, а не только в центре (рисунки 3.35б, в). Структура равноосных зёрен в этих проводниках не является совершенной, она неоднородна, причем мелкие и крупные зёрна соседствуют друг с другом, и в результате средний размер зерна больше, а СКО шире, чем в бронзовых проводниках (таблица 3.9). Однако ВИП технология позволяет получить существенно более высокую долю равноосных зёрен с близким к стехиометрическому составу сверхпроводящей фазы (до 96%, см. таблицу 3.9), и именно эта особенность определяет наивысшую плотность критического тока этого образца, несмотря на более крупные зёрна. Кроме того, следует иметь в виду, что состав равноосных зёрен ближе к стехиометрии, что также имеет большое значение для достижения высокой токонесущей способности этих проводов.

Таблица 3.9 — Характеристики состава и морфологии слоев Nb<sub>3</sub>Sn

Образец	Sn, ат.%	Nb/Sn	L <sub>p</sub> , нм	L <sub>ст</sub> , нм	F, %	D <sub>ср</sub> , нм	СКО, нм	c/a
К8	22.5	3.4	324	240	65	50	17	3.2
БР1	21.3	3.7	854	233	60	62	24	3.7
БР2	19.8	4.1	610	390	56	77	29	4.4
ВИП1	23.1	3.3	1510	350	96	92	35	2.9

Nb/Sn — соотношение между Nb и Sn (в ат. %) в слоях Nb<sub>3</sub>Sn; L<sub>p</sub> — ширина зоны равноосных зёрен Nb<sub>3</sub>Sn; L<sub>ст</sub> — ширина зоны столбчатых зёрен; F — доля равноосных зёрен Nb<sub>3</sub>Sn; D<sub>ср</sub> — средний размер зёрен Nb<sub>3</sub>Sn; СКО — среднее квадратичное отклонение распределения, c/a — аспектное соотношение столбчатых зёрен.

Следует подчеркнуть, что наряду с морфологией и структурой слоёв Nb<sub>3</sub>Sn состав этих слоёв имеет не меньшее значение. С помощью микроанализатора EDS была измерена концентрация Sn в сверхпроводящей фазе Nb<sub>3</sub>Sn после диффузионного отжига в образцах, и полученные средние значения также представлены в таблице 3.9. Согласно этим данным, концентрация Sn в фазе A15 различается в зависимости от способа изготовления, начальной концентрации Sn в матрице для бронзовых композитов (таблица 3.8), а также от особенностей конструкции проводов. Среди бронзовых композитов самая высокая концентрация Sn в сверхпроводящих слоях наблюдается в образцах с кольцевыми Nb волокнами, хотя их бронзовая матрица не содержит наибольшего количества Sn. В этом

случае кольцевая форма волокон обеспечивает оптимальную диффузию олова как снаружи, так и изнутри волокон, что приводит к высокой концентрации Sn в сверхпроводящих слоях. В то же время минимальная температура отжига обеспечивает минимальные средние размеры зерна. Эти факторы играют определяющую роль в максимальной  $J_c$  ( $2200 \text{ A/mm}^2$ ) этих проводников по сравнению с другими бронзовыми композитами. В бронзовых композитах со сплошными Nb волокнами использование легированной Ti матрицы из бронзы с высокой концентрацией Sn обеспечивает более высокую концентрацию Sn в образце БР1 по сравнению с образцом БР2, что наряду с меньшим средним размером зерна и более высокой долей равноосных зёрен обеспечивает более высокие значения  $J_c$  в образце БР1 по сравнению с образцом БР2.

## 4 Кинетика формирования сверхпроводящих слоёв Nb<sub>3</sub>Sn и токонесущая способность композитов

Кинетику роста и структурные параметры слоёв Nb<sub>3</sub>Sn, формирующихся при разных по температуре и длительности диффузионных отжигах, изучали на проводниках, изготовленных по бронзовой технологии, состав и режимы отжига которых приведены в таблицах 2.1 и 2.2 (образец БР6), а поперечное сечение в исходном состоянии показано на рисунке 2.1а.

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [А1, А4–А6, А15].

### 4.1 Морфология «бронзовых» стрендов со спаренными Nb волокнами

Как показано выше, в композитах на основе Nb<sub>3</sub>Sn, изготовленных по «бронзовой» технологии, сверхпроводящие слои имеют зоны разной морфологии — столбчатые зёрна, прилегающие к остаточному ниобию, мелкие равноосные зёрна и более крупные зёрна часто неправильной формы. Основное влияние на морфологию оказывает режим (температура и длительность) диффузионного отжига. Поскольку в зоне мелких зёрен количество границ, которые являются центрами пиннинга, больше, и распределены они более равномерно, то для получения оптимальных токовых характеристик следует подбирать такой отжиг, при котором эта зона преобладает.

В настоящей главе кинетика формирования сверхпроводящих слоев изучена на примере одного из композитов, конструкция которого разработана для ИТЭР, а именно, обр. БР6, имеющего состав Nb-1.55Ti/Cu-14Sn и подвергнутого диффузионному отжигу при 575, 650 и 750 °С от 10 до 100 ч.

Фрактографическое исследование композита позволяет детально изучить морфологию зёрен сверхпроводящей фазы, оценить толщину сформировавшегося сверхпроводящего слоя и области остаточного ниобия. Оценивая влияние режимов диффузионного отжига на формирование и структуру слоев сверхпроводящей фазы, рассмотрим сначала структуру композитов после отжига при низкой температуре. Анализ полученных результатов будем проводить в последовательности от меньшего к большему времени диффузионного отжига.

Общий вид многоволоконного композита показан на рисунке 4.1а. Как показано на рисунке 4.1б, после многократного холодного волочения и диффузионного отжига спаренные волокна сохраняют форму гантели, но их форма несколько искажена, а диаметр неоднороден вдоль оси проволоки. После диффузионного отжига волокна частично

переходят в фазу  $Nb_3Sn$ , как правило, в более толстых волокнах площади остаточного ниобия шире.

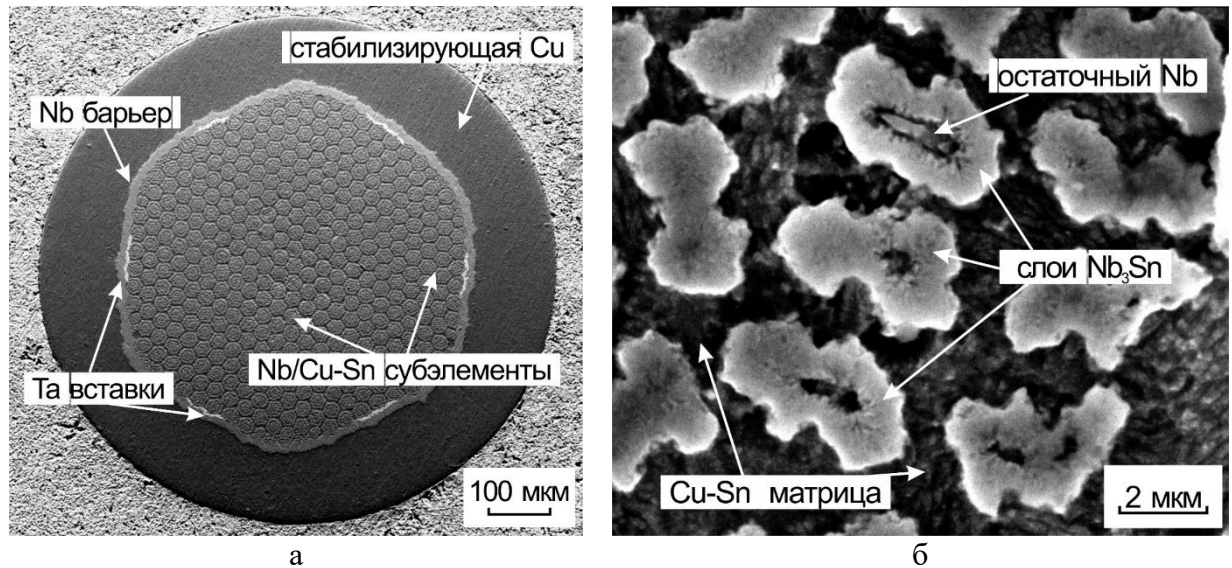


Рисунок 4.1 — СЭМ-изображения поперечного шлифа, образец БР6-4 (575 °С, 100 ч): а — общий вид композита; б — группа волокон с разной степенью превращения Nb в  $Nb_3Sn$ .

#### Исходный образец (БР6-1).

Исходный образец БР6-1 — это композит до диффузионного отжига, но после серии промежуточных термообработок по режимам, близким к указанным в [105]. В процессе деформации композитные проволоки обычно подвергаются промежуточным отжигам при температуре 500 °С. Общая продолжительность этих коротких термообработок не превышает 1 ч. Снимки поверхности излома этого образца представлены на рисунке 4.2.

Тонкие слои сверхпроводящего соединения формируются как на поверхности некоторых волокон ниобия, так и на внутренней поверхности ниобиевого барьера. Формирование  $Nb_3Sn$  до диффузионного отжига является результатом промежуточных отжигов. Присутствие интерметаллида  $Nb_3Sn$  приводит к хрупкому разрушению через эти слои на границе «бронзовая матрица/Nb волокно», что показано на рисунке 4.2а, а также на границе раздела «матрица/барьер» (рисунок 4.2б). Вблизи вставки из тантала граница раздела «матрица/Ta» сохраняет свою целостность, а составляющие композита демонстрируют пластичное разрушение, тогда как по всем слоям  $Nb_3Sn$ , сформированным в соседних Nb волокнах на расстоянии около 60 мкм от Ta вставки, показанной на рисунке 4.2в и рисунке 4.2г, развивается хрупкое разрушение.

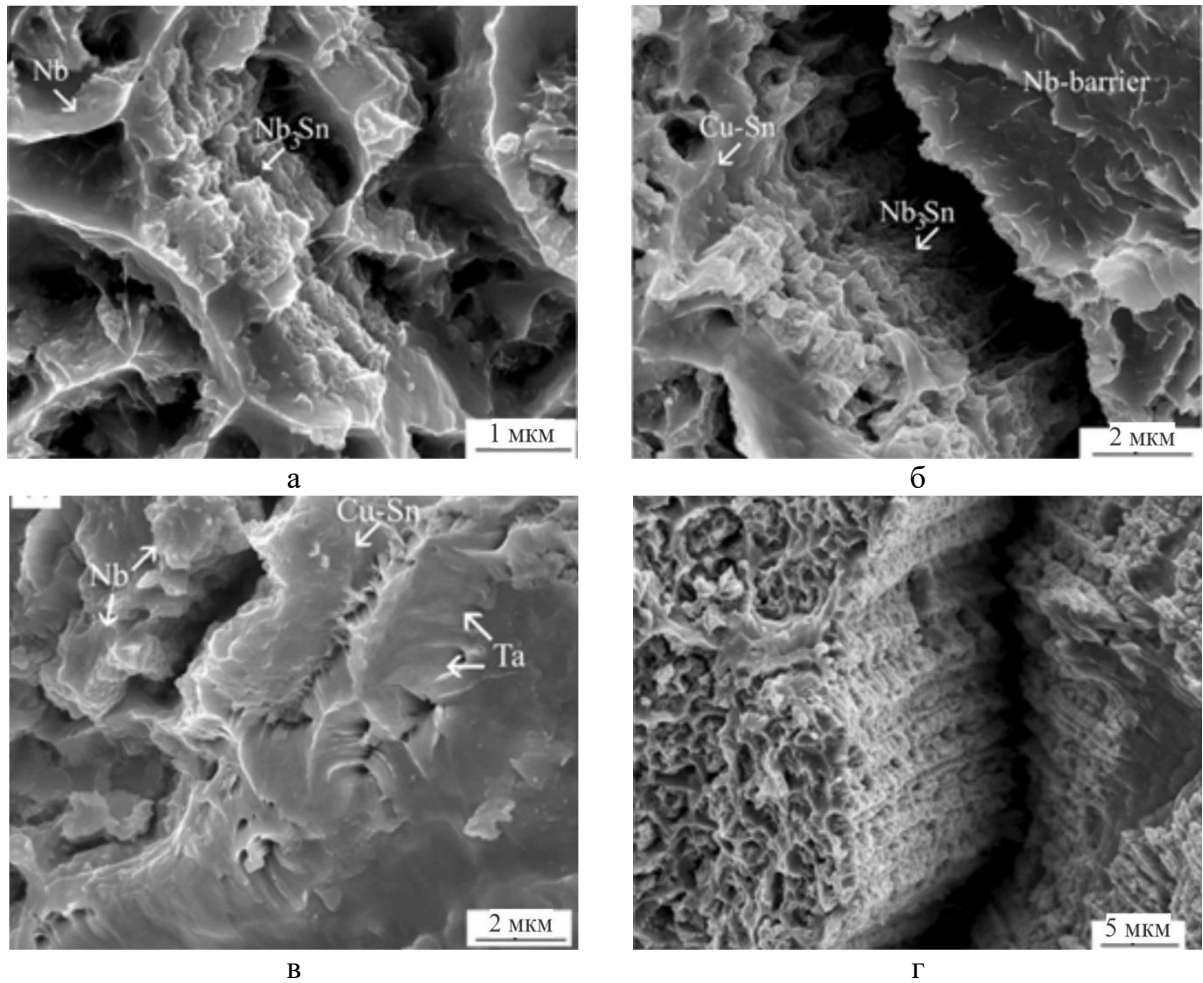


Рисунок 4.2 — Поверхность излома композита Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn до диффузионного отжига (образец БР6-1)

#### Отжиг при температуре 575 °С (образцы БР6-2, БР6-3 и БР6-4).

На рисунке 4.3 представлены снимки поверхности излома композита Nb–1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига в течение 10 часов при 575 °С (образец БР6-2). После короткого диффузионного отжига вокруг каждого Nb волокна образуется слой  $Nb_3Sn$ , при этом остаточный ниобий сохраняет сплошность на поперечном изломе всех волокон, т.е. толщина полученных слоёв сверхпроводящего интерметаллида при данном режиме термообработки пока не ограничена физическими размерами исходного ниобиевого волокна.

Широкие зоны остаточного ниобия хорошо видны на полученных изображениях (показаны стрелкой на рисунке 4.3а) из-за характерного контраста между пластичным разрушением ниобия и хрупким разрушением образца по границам зёрен вдоль сверхпроводящей фазы. Основную часть образовавшегося слоя  $Nb_3Sn$  составляют очень мелкие равноосные зёрна (показаны стрелками на рисунке 4.3б). Иногда слой равноосных зёрен располагается вплоть до области остаточного ниобия, но практически повсеместно к области остаточного ниобия примыкают столбчатые зёрна, которые, хотя и ещё очень



мелкие, различимы при больших увеличениях. Зона равноосных зёрен в рассматриваемом образце значительно шире, чем столбчатых.

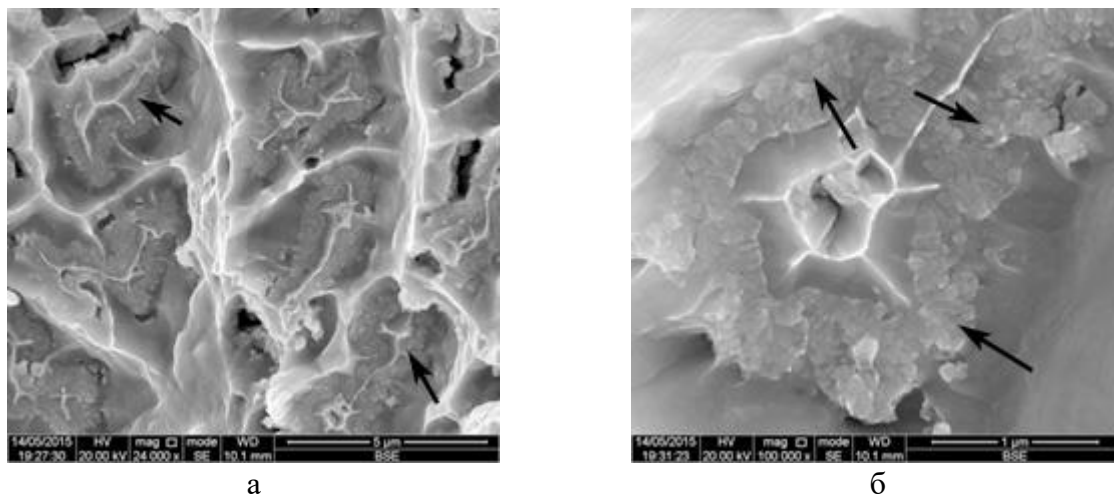


Рисунок 4.3 — Поверхность излома композита Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига 575 °C/10 ч (образец БР6-2): а — стрелками показан остаточный ниобий, б — стрелками показаны равноосные зёрна

На рисунке 4.4 представлен снимок поверхности излома композита Nb–1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига в течение 50 ч при 575 °C (образец БР6-3).

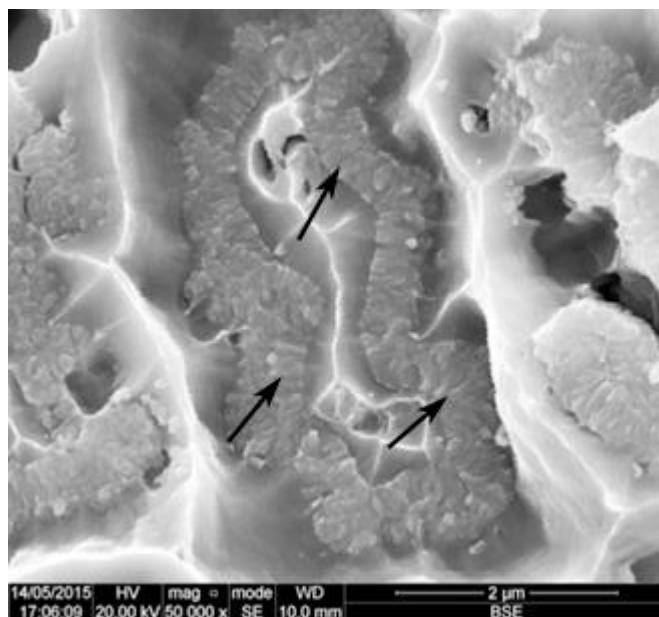


Рисунок 4.4 — Поверхность излома композита Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига 575 °C/50 ч (образец БР6-3), стрелками показана зона столбчатых зёрен

При указанном режиме диффузионного отжига образуются более широкие сверхпроводящие слои, однако, во всех волокнах ещё сохраняется сплошная зона остаточного ниобия. В некоторых волокнах, имеющих небольшую толщину в поперечном сечении, зона остаточного ниобия очень узкая и залегает далеко от краёв волокон, в то время как слой Nb<sub>3</sub>Sn широкий. Слой состоит преимущественно из мелких равноосных

зёрен, при этом зона столбчатых зёрен становится более ярко выраженной (отмечена стрелками на рисунке 4.4).

На рисунке 4.5 представлены снимки поверхности излома композита Nb–1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига в течение 100 часов при температуре 575 °С (образец БР6-4). Первым обращает на себя внимание значительное увеличение степени проработки волокон (превращения Nb в фазу Nb<sub>3</sub>Sn) — зона остаточного ниобия становится узкой, в некоторых волокнах, наиболее полно сохранивших гантелеобразную форму, зона остаточного Nb выглядит как два отдельных небольших островка (см. рисунок 4.5б).

При данной более продолжительной термообработке происходит укрупнение размеров зёрен как в зоне столбчатых, так и в зоне равноосных зёрен. Важно отметить, что при этом в зоне равноосных зёрен не наблюдаются крупные равноосные зёрна вблизи бронзовой матрицы. Зона столбчатых зёрен имеет меньшую протяженность, но увеличенную толщину относительно рассмотренных ранее образцов.

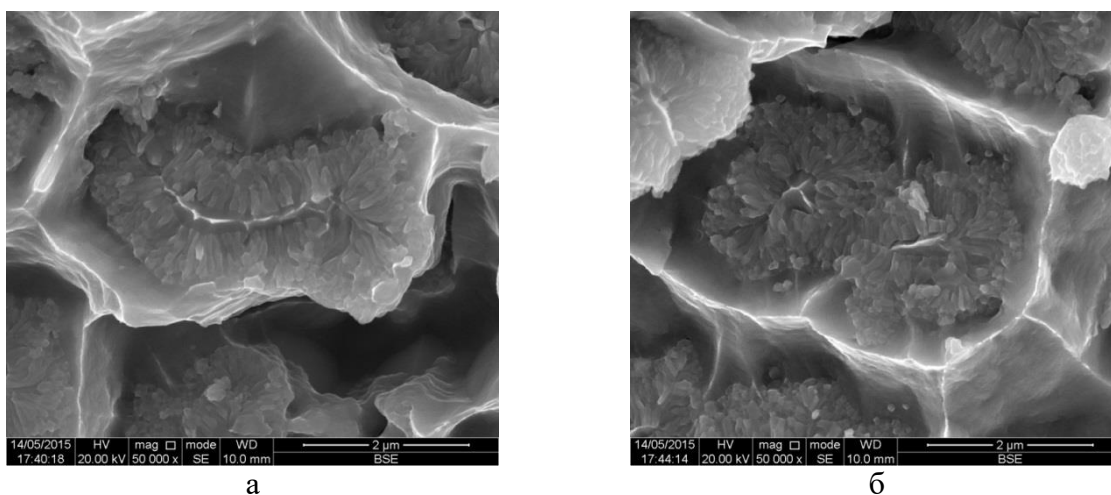


Рисунок 4.5 — Поверхность излома композита Nb–1,55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига 575 °С/100 ч (образец БР6-4)

#### **Отжиг при температуре 650 °С (образцы БР6-5, БР6-6 и БР6-7).**

На рисунке 4.6 представлены снимки поверхности излома композита Nb–1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига в течение 10 ч при 650 °С (образец БР6-5).

При данном отжиге формируются достаточно широкие сверхпроводящие слои, при этом в зоне равноосных зёрен вблизи матрицы появляются крупные зёрна, они показаны стрелками на рисунке 4.6а. В зоне остаточного ниобия в некоторых волокнах наблюдаются не растворённые полностью вставки сплава НТ-50, как показано стрелкой на рисунке 4.6б.

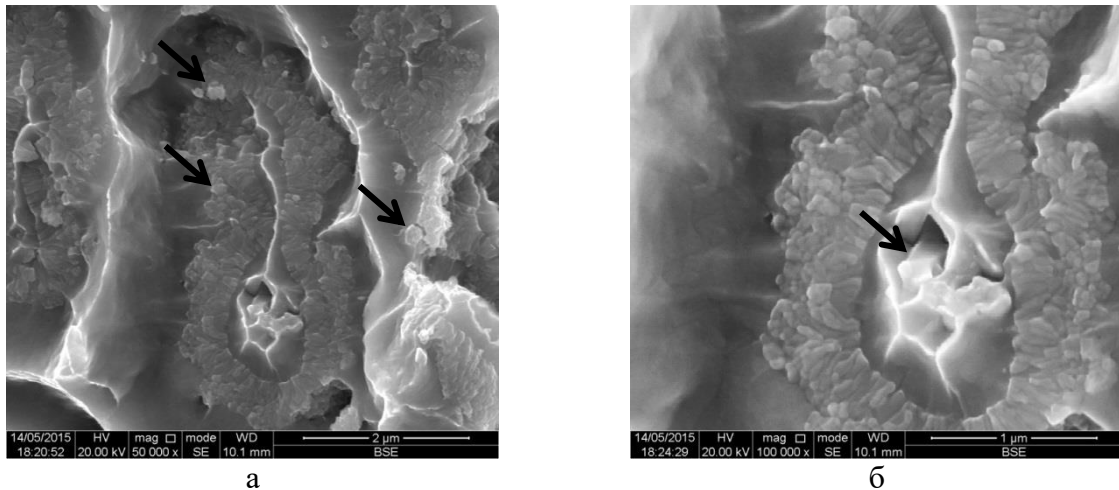


Рисунок 4.6 — Поверхность излома композита Nb-1,55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига 650 °C/10 ч (образец БР6-5), стрелками показаны крупные зёрна (а) и нерастворенная полностью вставка НТ-50 (б)

На рисунке 4.7 представлены снимки поверхности излома композита Nb–1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига в течение 50 ч при 650 °C (образец БР6-6).

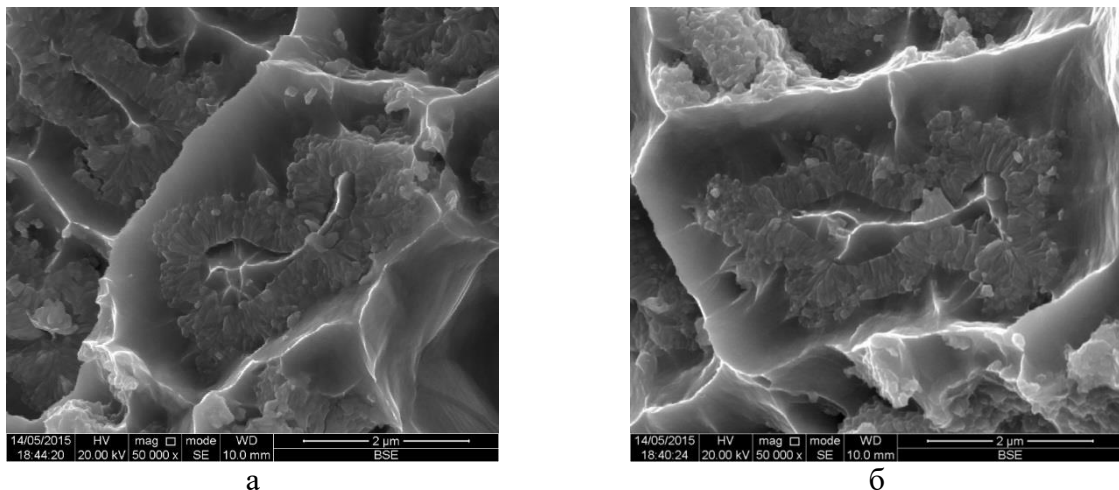


Рисунок 4.7 — Поверхность излома композита Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига 650 °C/50 ч (образец БР6-6).

Фрактологическое исследование не показало значительных отличий морфологии волокон и образовавшегося сверхпроводящего слоя от имеющих в образце БР6-5, отожженном при такой же температуре в течение существенно меньшего времени. Однако, можно отметить более широкую зону столбчатых зёрен, а также увеличенное аспектное отношение (т.е. соотношение длины к ширине) в этих столбчатых зёрнах.

На рисунке 4.8 представлены снимки поверхности излома композита Nb–1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига в 100 ч при температуре 650 °C (образец БР6-7). Видно, что образовавшиеся слои Nb<sub>3</sub>Sn настолько широкие, что зона остаточного ниобия сохраняется только в толстых волокнах в виде удлиненной тонкой светлой полосы в центральной части волокна. Размеры зёрен увеличились как в зоне равноосных зёрен, так и

в зоне столбчатых зёрен, в обеих зонах наблюдаются более крупные зёрна (показаны стрелками на рисунке 4.8б).

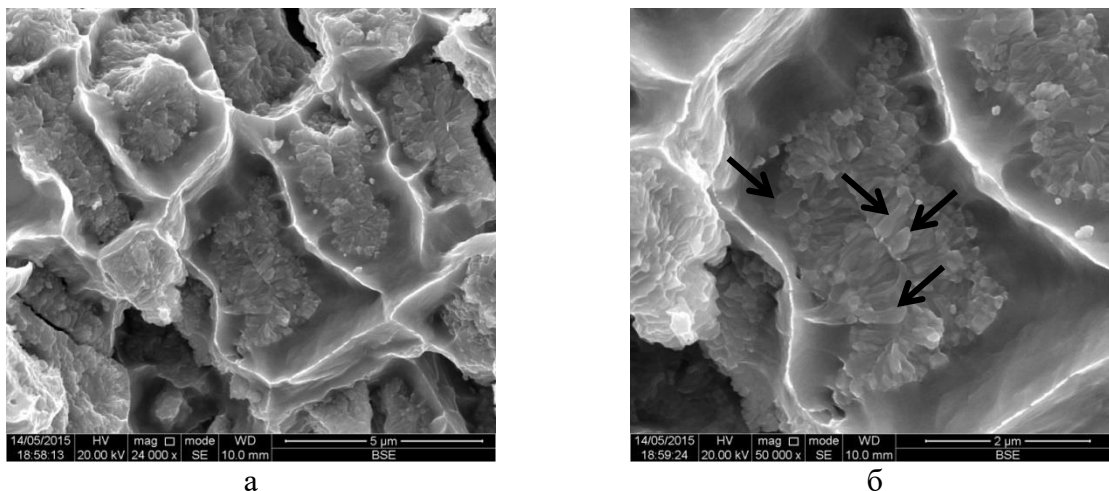


Рисунок 4.8 — Поверхность излома композита Nb-1,55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига 650 °С/100 ч (образец БР6-7), стрелками показаны anomalно крупные зёрна

#### Отжиг при температуре 750 °С (образцы БР6-8 и БР6-9).

На рисунке 4.9 представлена поверхность излома образца БР6-8 (отжиг 10 ч при 750 °С). Морфология волокон и сверхпроводящего слоя после короткого отжига при высокой температуре существенно отличается от морфологии в рассмотренных ранее образцах. Ниобиевые волокна проработаны практически полностью — лишь в самых утолщенных участках сохраняются еле заметные области остаточного ниобия, они показаны стрелкой на рисунке 4.9. Подавляющее же большинство волокон в данном образце состоят из фазы Nb<sub>3</sub>Sn и демонстрирует хрупкое разрушение по всему поперечному сечению.

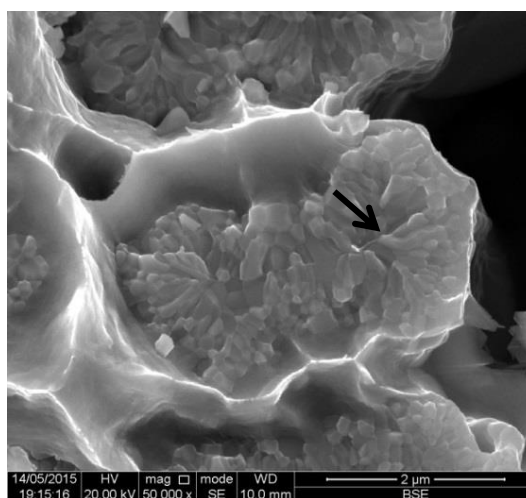


Рисунок 4.9 — Поверхность излома композита Nb-1,55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига 750 °С/10 ч (образец БР6-8), стрелками показаны области остаточного ниобия

Морфология зёрен хорошо различима в сверхпроводящем слое даже при относительно малом увеличении, поскольку размеры зёрен крупные в обеих зонах. При этом, в зоне равноосных зёрен количество ещё более укрупненных зёрен таково, что они начинают формировать кольцо на границе с бронзовой матрицей.

На рисунке 4.10 представлены снимки поверхности излома образца БР6-9 (отжиг 50 ч при 750 °С). Увеличение времени отжига при данной температуре не привело к значимым изменениям в наблюдаемой морфологии сверхпроводящего слоя. Структура волокон в композите, в целом, аналогична обнаруженной в образце БР6-8.

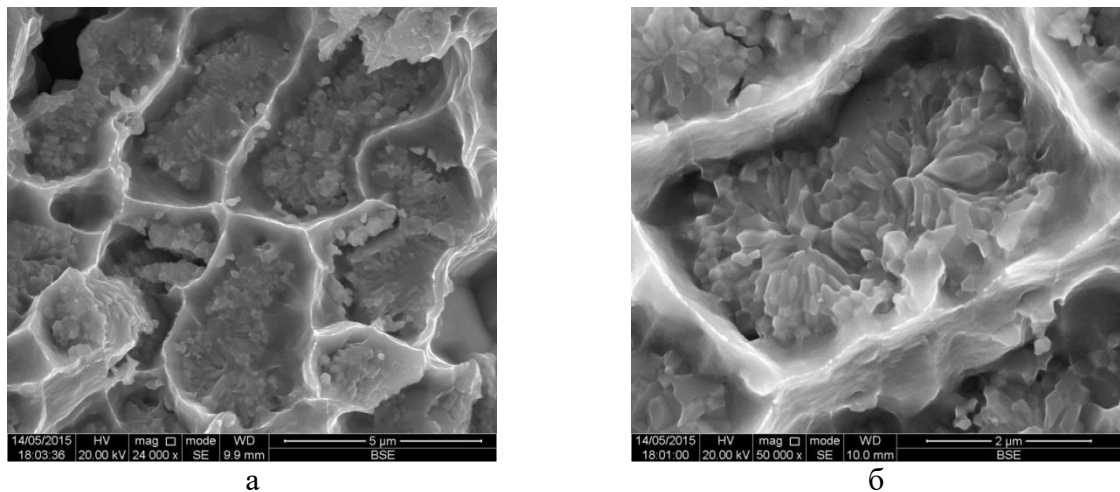


Рисунок 4.10 — Поверхность излома композита Nb-1,55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига 750 °С/50 ч (образец БР6-9).

По результатам проведенных фактографических исследований была проведена количественная оценка соотношения долей зёрен разной морфологии в сверхпроводящих слоях. Относительные доли зон различной морфологии в сверхпроводящих слоях определялись с помощью программы обработки изображений ImageMagick (GNU). Методика такой оценки подробно описана в разделе 2.3. По каждому образцу были отобраны снимки изломов, на которых хорошо видна граница остаточного ниобия, а также морфология зёрен сверхпроводящей фазы. Результаты представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 — Доля столбчатых зёрен в сверхпроводящем слое Nb<sub>3</sub>Sn, %

Температура, °С	Время отжига, ч					
	10		50		100	
575	БР6-2	36	БР6-3	40	БР6-4	44
650	БР6-5	36	БР6-6	41	БР6-7	34
750	БР6-8	37	БР6-9	38		

Из полученных данных видно, что столбчатые зёрна составляют чуть более трети объёма сверхпроводящего слоя при всех исследованных температурах, что является обычным соотношением для композитов, изготовленных по «бронзовой» технологии [44,

55]. Согласно [58], доля столбчатых зёрен должна уменьшаться с повышением температуры отжига. При коротком отжиге (10 ч) слои слишком тонкие, и эта тенденция не выявляется, доля столбчатых зёрен практически одинакова. При более длительных отжигах, действительно, имеется тенденция к уменьшению доли столбчатых зёрен с повышением температуры (от 40 до 38% при 50 ч для 575 и 750 °С и от 44 до 34% для 575 и 650 °С, соответственно).

С увеличением времени отжига при 575 °С наблюдается увеличение доли столбчатых зёрен (рисунок 4.11). Однако, эта тенденция не сохраняется при отжиге при 650 °С — в этом случае самая широкая зона столбчатых зёрен (41%) обнаружена при выдержке 50 ч, а при более длительном отжиге она уменьшается до 34%.

Таким образом, очевидно, что морфология сверхпроводящих слоёв  $Nb_3Sn$  зависит и от температуры, и от длительности диффузионного отжига.

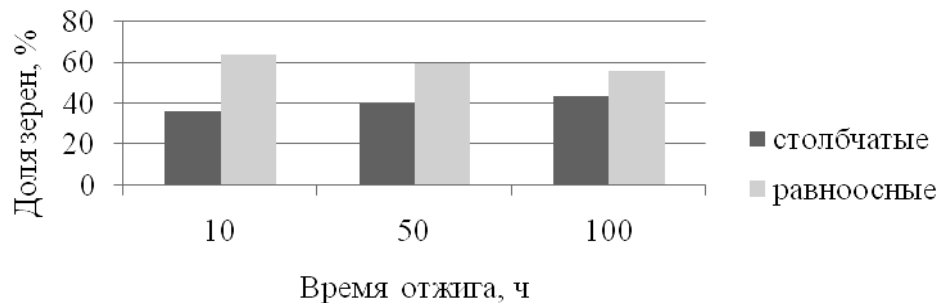


Рисунок 4.11 — Доли зёрен разной морфологии в образцах, отожженных при температуре 575 °С при разном времени отжига

#### 4.2 Структура слоёв $Nb_3Sn$ , формирующихся при разных температурах

Проведенные методом СЭМ исследования на поперечных шлифах и изломах позволяют судить о составе и морфологии сверхпроводящих слоёв, а для изучения процесса их формирования был применен метод просвечивающей электронной микроскопии.

##### Исходный образец (БР6-1).

При исследовании исходного образца на просвет в основном наблюдаются участки с характерной структурой ниобия или бронзы. Однако, на некоторых участках обнаружено зарождение фазы  $Nb_3Sn$  (рисунок 4.12). Как отмечено выше, образование некоторого количества этой фазы происходит в процессе изготовления тонкого многоволоконного провода, включающем промежуточные отжиги. На светлопольных изображениях с таких участков (например, рисунок 4.12а) наблюдается структура ниобия, отсутствует характерная для  $Nb_3Sn$  мелкая зёрненная структура с чёткими границами, а на электронограммах сосуществуют яркие слегка размытые рефлексы от одной из плоскостей

обратной решётки ниобия и дебаевские кольца из мелких рефлексов сверхпроводящей фазы (вставки на рисунках 4.12а, б). Ещё более наглядно сосуществование ниобия и  $Nb_3Sn$  демонстрируют темнопольные изображения, полученные в рефлексах этих фаз (рисунок 4.12б). На снимках, снятых в рефлексе ниобия и близких рефлексах  $Nb_3Sn$  светятся непроработанный ниобий и отдельные частицы (зародыши) сверхпроводящей фазы, попавшие в отражающее положение. Таким образом, подтверждается предложенный авторами работ [64, 65] «зародышевый» механизм формирования сверхпроводящих слоёв  $A_3B$  при диффузионном отжиге многоволоконных проводников на основе  $Nb_3Sn$ .

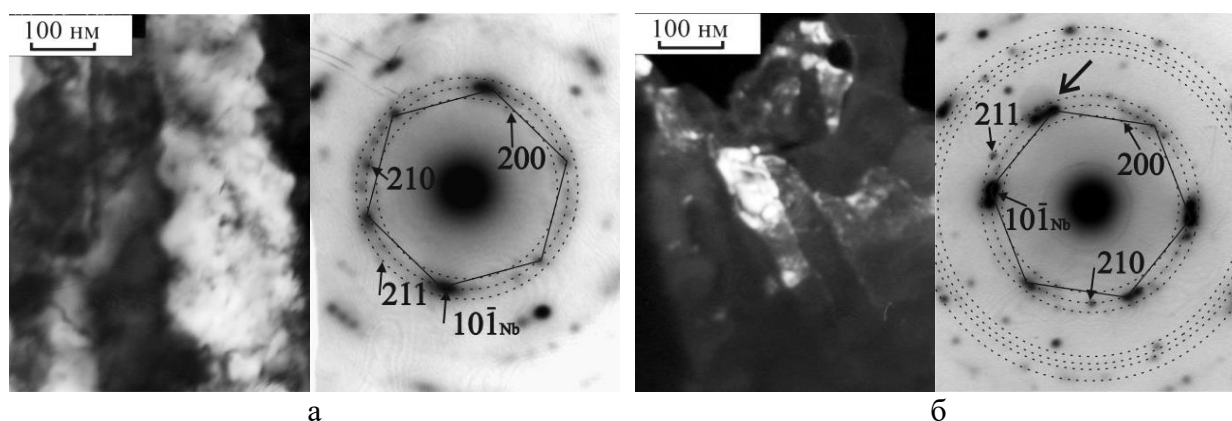


Рисунок 4.12 — Композит Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn до диффузионного отжига (БР6-1): а — Nb волокно, светлое поле и электронограмма, б — тёмное поле в рефлексах  $(110)_{Nb}$  и  $(110)_{Nb_3Sn}$ , апертура отмечена большой стрелкой на электронограмме рядом

#### Отжиг при температуре 575 °С (образцы БР6-2, БР6-3 и БР6-4).

На рисунке 4.13 представлены снимки ПЭМ композита Nb–1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига в течение 10 часов при 575 °С (образец БР6-2).

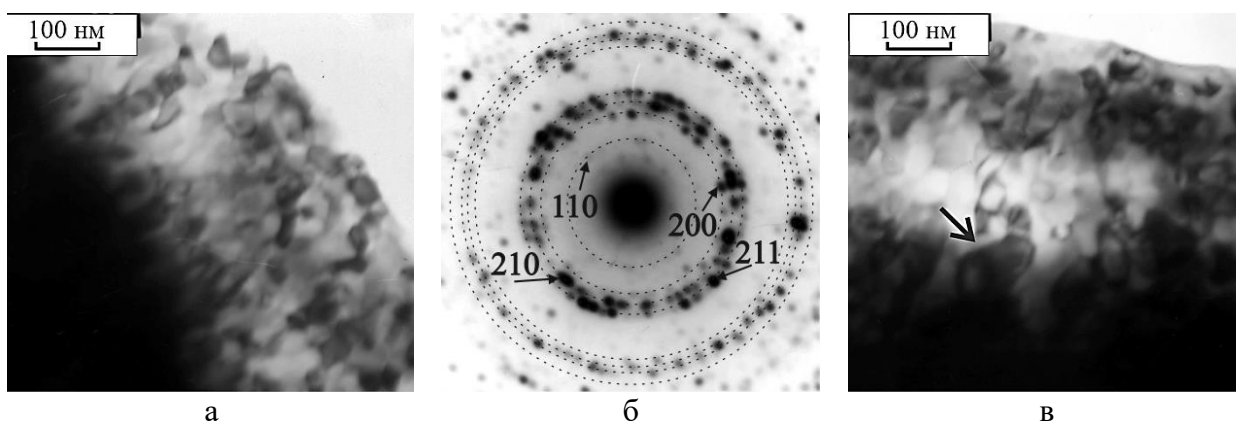


Рисунок 4.13 — Композит Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига 575 °С/10 ч (БР6-2): а, в — светлопольные изображения структуры слоёв  $Nb_3Sn$ , стрелкой отмечено anomalно крупное зерно, б — электронограмма

После короткого низкотемпературного диффузионного отжига вокруг каждого Nb волокна формируются сплошные слои сверхпроводящей фазы, хотя они ещё очень тонкие и существенная часть волокна представляет собой остаточный ниобий. Именно Nb и

наблюдается на большинстве участков, но встречаются и участки со сплошным слоем  $Nb_3Sn$ , который состоит преимущественно из очень мелких равноосных зёрен, с небольшим разбросом по размерам (рисунки 4.13а, в).

С увеличением времени отжига при  $575\text{ }^\circ\text{C}$  до 50 ч количество ниобия, трансформированного в сверхпроводящую фазу, увеличивается. Хотя из-за высокой локальности метода ПЭМ трудно определить относительное количество сверхпроводящей фазы и остаточного ниобия, но при изучении большого количества снимков с этого образца можно видеть, что по сравнению с предыдущим образцом количество участков с остаточным ниобием уменьшается, встречается много участков, на которых в Nb в большом количестве выделяются зародыши фазы  $Nb_3Sn$ , а на большинстве участков видны сплошные слои сверхпроводящей фазы.

На рисунке 4.14 представлена структура слоя  $Nb_3Sn$  композита Nb–1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига 50 ч при  $575\text{ }^\circ\text{C}$  (образец БР6-3). Как видно на рисунках, диффузионные слои этого образца состоят из мелких зёрен равноосной формы, с небольшим разбросом по размерам (рисунки 4.14а, в). При этом в некоторых более крупных зернах есть мелкие круглые частицы вторых фаз (указаны стрелками). Количество этих частиц по всему образцу весьма незначительно. Предположительно, это фаза  $Ti_6Sn_5$ , т.к. наблюдаемые на некоторых электронограммах дополнительные рефлекссы (их очень мало, т.к. и частиц мало) ближе всех именно к этой фазе. Такие же частицы были обнаружены в аналогичных композитах в работах [95, 96], где обсуждается их влияние на зёрненную структуру сверхпроводящих слоёв и показано, что в областях с большим количеством этих частиц (в композитах с высоким содержанием Ti в Nb волокнах) возможно увеличение размеров зёрен  $Nb_3Sn$ .

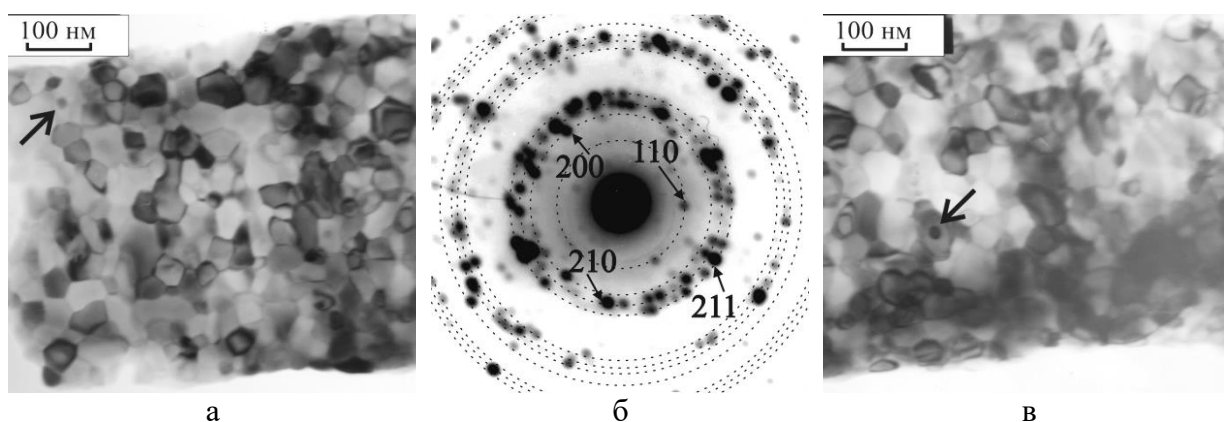


Рисунок 4.14 — Композит Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига  $575\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ ч}$  (БР6-3): а, в — светлопольные изображения структуры слоёв  $Nb_3Sn$ , стрелками показаны круглые частицы фазы  $Ti_6Sn_5$ , б — электронограмма



На рисунке 4.15 представлены снимки ПЭМ композита Nb–1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига 100 ч при 575 °С (образец БР6-4). При данном отжиге в образце ещё встречаются участки непроработанного ниобия, но участков со сформировавшимся сверхпроводящим слоем Nb<sub>3</sub>Sn значительно больше, чем в предыдущих образцах. При длительном низкотемпературном диффузионном отжиге формируется преимущественно мелкозернистая структура, однако в слое заметна неоднородность, и вблизи границы слоя с бронзовой матрицей наблюдаются более крупные равноосные зёрна (рисунок 4.15а). Кроме того, в приграничных с остаточным ниобием областях заметны участки с вытянутыми столбчатыми зёрнами. Их аспектное соотношение невелико, но уже ярко видна их неравноосная форма (рисунок 4.15в).

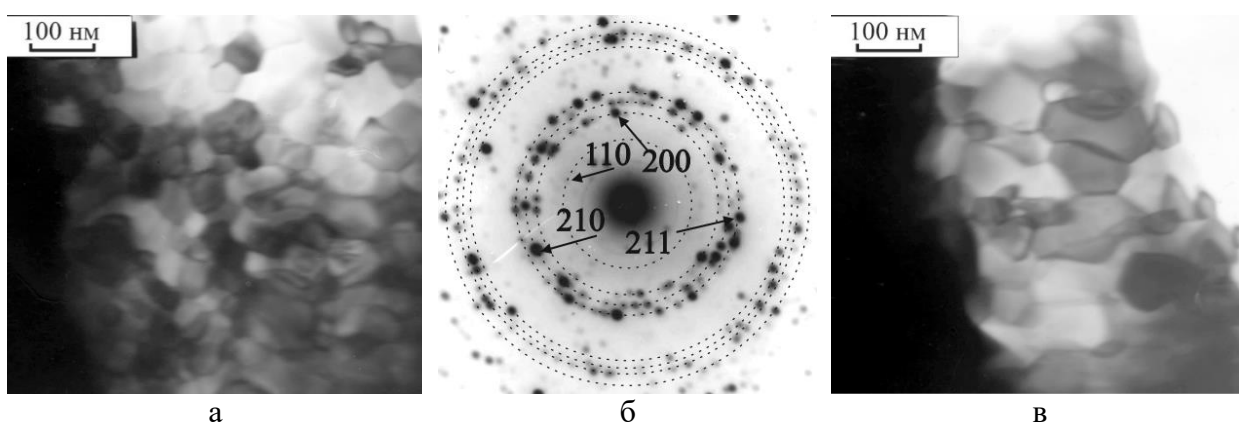


Рисунок 4.15 — Композит Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига 575 °С/100 ч (БР6-4): а, в — светлопольные изображения структуры слоёв Nb<sub>3</sub>Sn, б — электронограмма

На рисунке 4.16 представлены гистограммы распределения зёрен Nb<sub>3</sub>Sn по размерам в сверхпроводящих слоях, сформированных при диффузионном отжиге с разной продолжительностью при температуре 575 °С. При коротком отжиге (10 ч, БР6-2, рисунок 4.16а) наблюдаемая структура слоя достаточно совершенна, средний размер зёрен маленький (34 нм), разброс по размерам невелик (17–62 нм), а СКО распределения составляет 7.2 нм, то есть распределение достаточно узкое.

На рисунке 4.16б представлена гистограмма распределения зёрен Nb<sub>3</sub>Sn по размерам после отжига 50 ч при температуре 575 °С (БР6-3). Наблюдаемая структура слоя однородна, средний размер зёрен остается маленьким (39 нм), разброс по размерам небольшой (22–79 нм), а СКО распределения составляет 9 нм, то есть распределение зёрен по размерам при исследованном режиме отжига сохраняется узким.

По сравнению с образцами с меньшими длительностями отжига при той же температуре в образце БР6-4 гистограмма становится шире, появление крупных зёрен дает ощутимый вклад в параметры распределения (рисунок 4.16в). Средний размер зёрен

сохраняется небольшим (51 нм), разброс по размерам 23–135 нм, а СКО распределения составляет 16.2 нм.

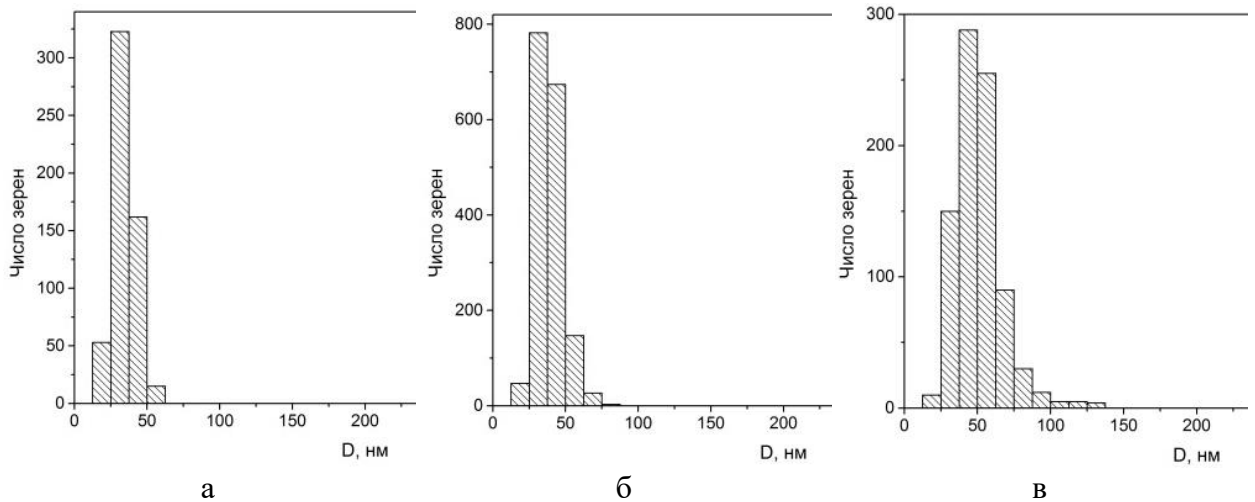


Рисунок 4.16 — Гистограммы распределения зёрен  $Nb_3Sn$  по размерам в композите Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига при температуре 575 °C: а — 10 ч (БР6-2), б — 50 ч (БР6-3), в — 100 ч (БР6-4)

#### Отжиг при температуре 650 °C (образцы БР6-5, БР6-6 и БР6-7).

На рисунке 4.17 представлена структура сверхпроводящего слоя композита Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига в течение 10 ч при 650 °C (образец БР6-5). Она отличается от структуры слоя в образце, отожженном 10 ч при более низкой температуре, большей неоднородностью. Большое количество очень мелких зёрен соседствует с крупными и даже anomalно крупными зёрнами (рисунок 4.17а). В образце присутствуют и участки со столбчатыми зёрнами (рисунок 4.17в).

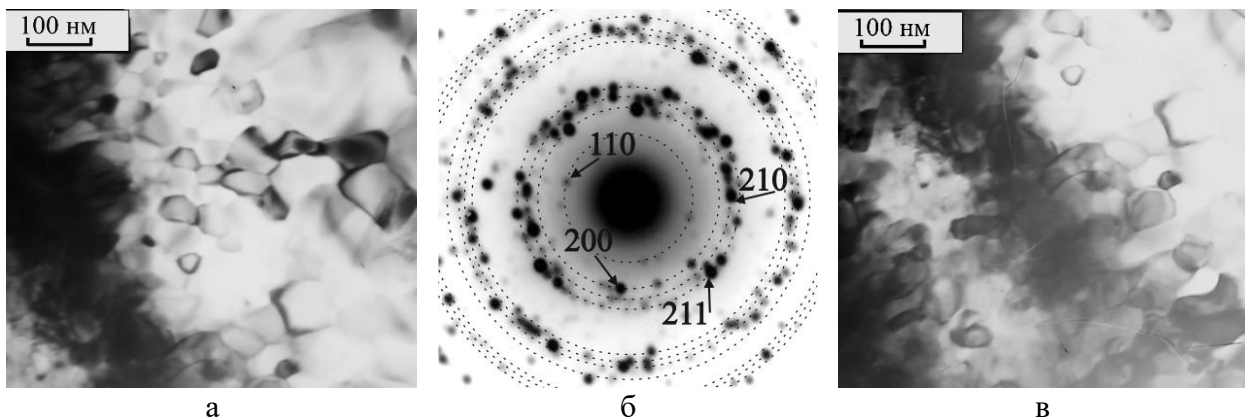


Рисунок 4.17 — Структура сверхпроводящего слоя композита Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига 650 °C/10 ч (образец БР6-5): а, в — светлопольные изображения, б — электронограмма

На рисунке 4.18 представлена структура сверхпроводящего слоя композита Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига 50 ч при 650 °C (образец БР6-6). В образце наблюдаются довольно большое количество непроработанного ниобия. На снимках видно,

что неоднородная структура слоёв сохраняется — рядом с очень крупными зёрнами располагаются мелкие равноосные, но размер последних уже больше. Так же в крупных зёрнах заметны круглые частицы, которые, предположительно, принадлежат фазе  $Ti_6Sn_5$  (отмечены стрелками на рисунке 4.18в).

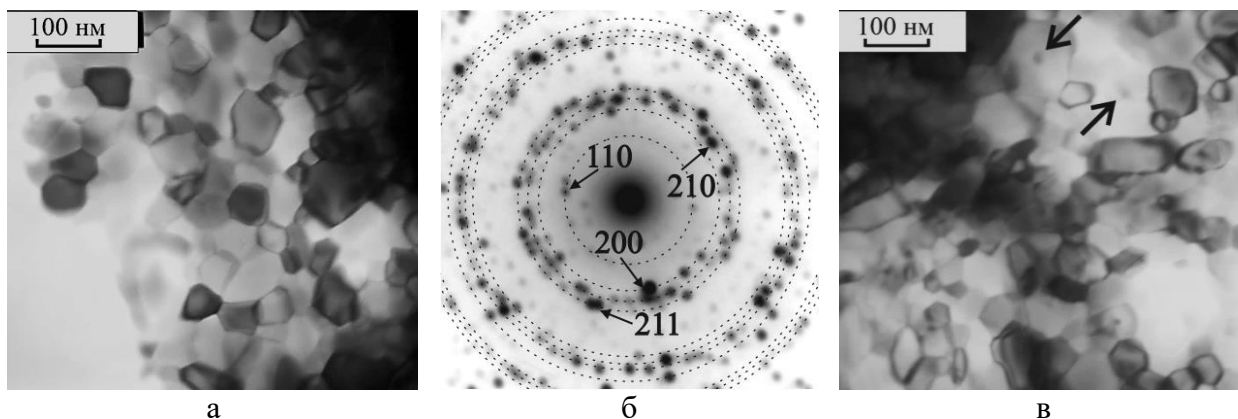


Рисунок 4.18 — Структура сверхпроводящего слоя композита Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига 650 °C/50 ч (БР6-6): а, в — светлопольные изображения, стрелками показаны круглые частицы фазы  $Ti_6Sn_5$ , б — электронограмма

На рисунке 4.19 представлены снимки ПЭМ композита Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после диффузионного отжига в течение 100 ч при 650 °C (образец БР6-7). После более длительного отжига структура диффузионных слоёв выравнивается — совсем маленьких зёрен становится значительно меньше и самые крупные зерна уже не кажутся аномально большими. В этом образце непроработанный ниобий не зафиксирован. Это не значит, что его совсем нет, поскольку метод просвечивающей электронной микроскопии очень локален, но этот факт свидетельствует о достаточно хорошей проработке волокон в образце.

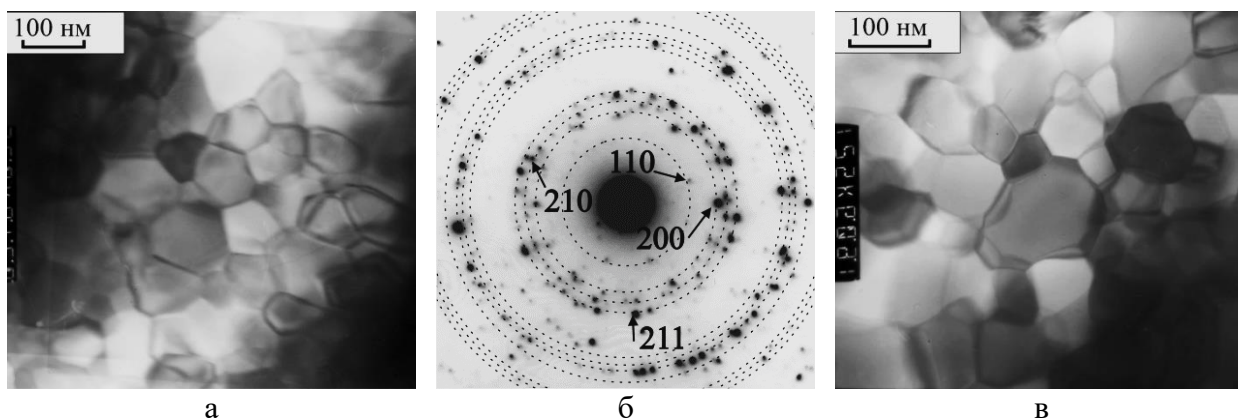


Рисунок 4.19 — Структура сверхпроводящего слоя композита Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига 650 °C/100 ч (БР6-7): а, в — светлопольные изображения, б — электронограмма

На рисунке 4.20 представлены гистограммы распределения зёрен  $Nb_3Sn$  по размерам в композитах, подвергнутых диффузионному отжигу при температуре 650 °C.

Распределение зёрен по размерам в композите БР6-5 показано на гистограмме, представленной на рисунке 4.20а, в ней отражена неоднородность слоя. Из-за влияния крупных зёрен средний размер равноосных зёрен получается не столь малым (45 нм), разброс по размерам 24–95 нм, а СКО распределения составляет 12.5 нм.

Гистограмма, полученная в образце БР6-6 с отжигом длительностью 50 ч и показанная на рисунке 4.20б, не отражает бимодальности в распределении зёрен по размеру, поскольку учитывает количество зёрен каждого размера и служит для относительного сравнения образцов в зависимости от времени и температуры диффузионного отжига. Средний размер зёрен сохраняется небольшим (54 нм), разброс по размерам 25–111 нм, а СКО распределения составляет 13.5 нм.

При увеличении продолжительности отжига до 100 ч (композит БР6-7, рисунок 4.20в) отсутствие большого количества мелких зёрен приводит к увеличению среднего размера зёрен (79 нм), разброс по размерам становится значительно больше (18–237 нм), а СКО распределения составляет 24.7 нм, т.е. распределение зёрен по размерам при исследованном режиме отжига широкое.

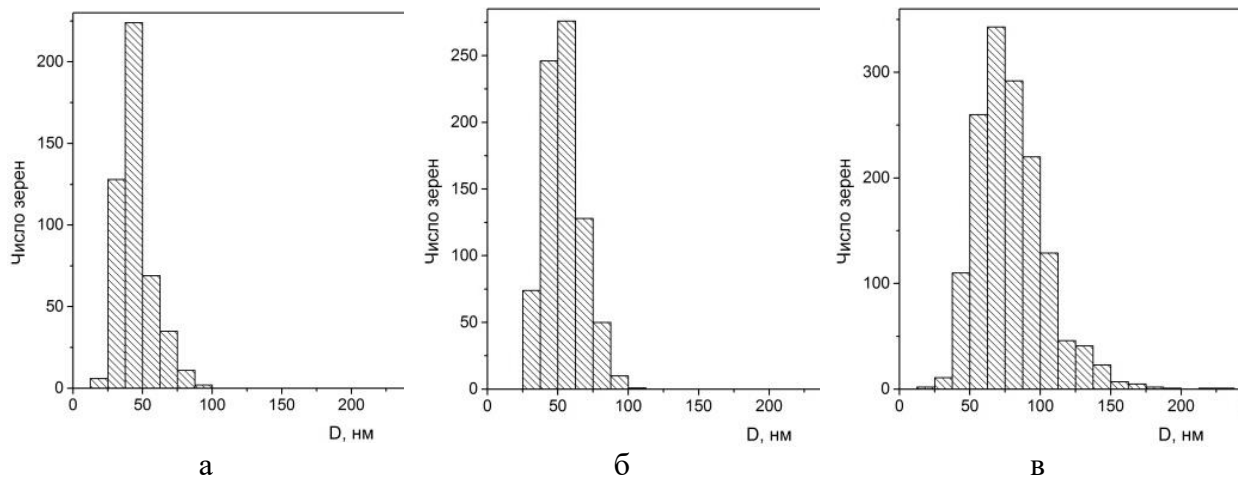


Рисунок 4.20 — Гистограммы распределения зёрен  $Nb_3Sn$  по размерам в композите Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига при температуре 650 °С:  
а — 10 ч (БР6-5), б — 50 ч (БР6-6), в — 100 ч (БР6-7)

#### Отжиг при температуре 750 °С (образцы БР6-8 и БР6-9).

На рисунке 4.21 представлены снимки ПЭМ композита Nb–1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига 10 ч при 750 °С (образец БР6-8). При такой температуре даже после относительно короткого отжига образовавшийся сверхпроводящий слой состоит из крупных равноосных зёрен (рисунки 4.21а, в). В образце не наблюдаются мелкие зёрна и участки непроработанного ниобия, что может быть вызвано их малым количеством и локальностью методики.

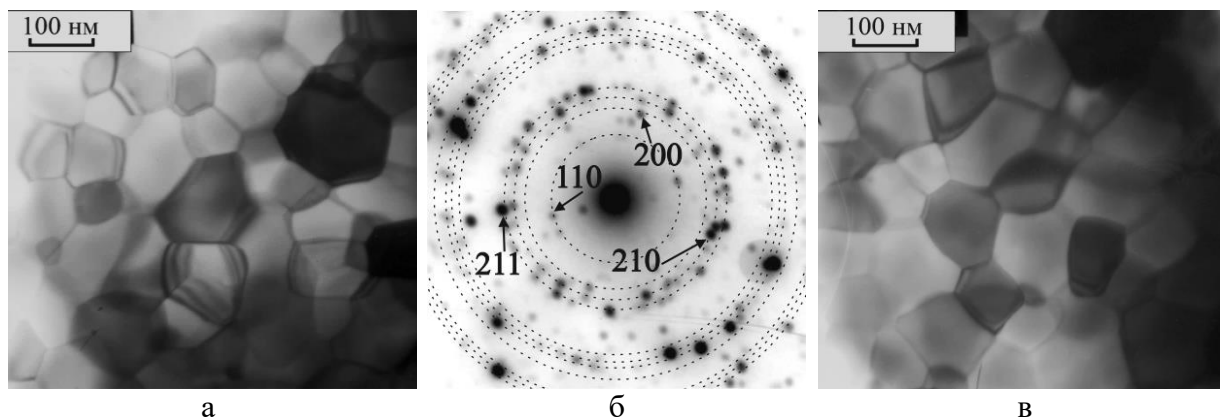


Рисунок 4.21 — Структура сверхпроводящего слоя композита Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига 750 °C/10 ч (обр. БР6-8): а, в — светлопольные изображения и, б — электронограмма

На рисунке 4.22 представлены снимки ПЭМ композита Nb–1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига в течение 50 ч при 750 °C (образец БР6-9). Структура сформировавшегося сверхпроводящего слоя крайне неоднородна, зёрна заметно крупнее, чем в рассмотренных выше образцах, есть и аномально крупные зёрна, и значительный разброс по размерам (рисунки 4.22а, в). На электронограммах при этом не формируются почти сплошные кольца из рефлексов Nb<sub>3</sub>Sn, как в предыдущих образцах, рефлексов на них заметно меньше (рисунок 4.22б). В крупных зернах присутствуют округлые частицы, такие же, как и в ранее рассмотренных образцах, они отмечены стрелками на рисунке 4.22а. Зон остаточного ниобия в этом образце методом просвечивающей электронной микроскопии не зафиксировано.

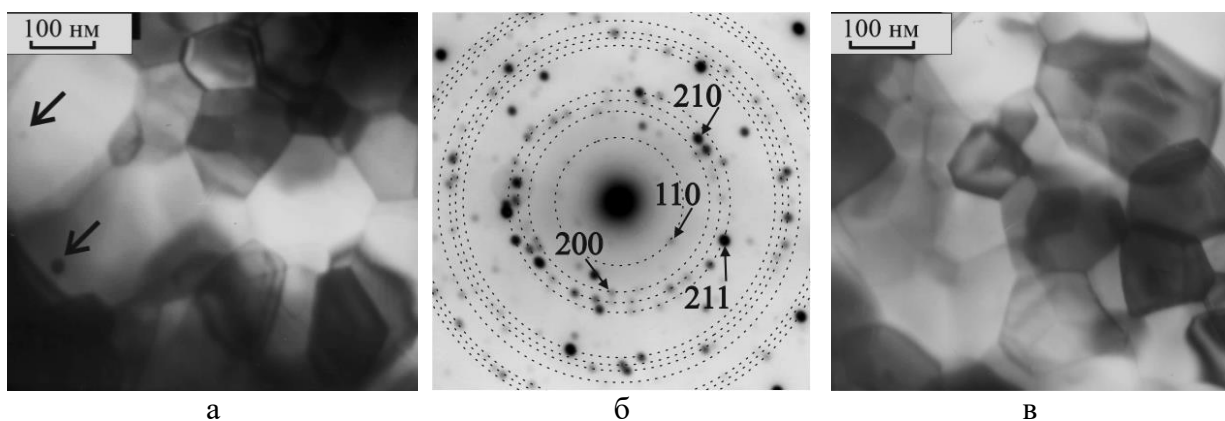


Рисунок 4.22 — Структура сверхпроводящего слоя композита Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига 750 °C/50 ч (БР6-9): а, в — светлопольные изображения, стрелками показаны круглые частицы вторых фаз, б — электронограмма

По сравнению с ранее рассмотренными образцами гистограмма образца БР6-8, представленная на рисунке 4.23а, намного шире, наблюдаемая при ПЭМ структура полностью отражена в параметрах распределения зёрен по размеру. Средний размер зёрен становится большим (130 нм), разброс по размерам 64–267 нм, а СКО распределения

составляет 34.9 нм. На рисунке 4.23б представлена гистограмма распределения зёрен  $Nb_3Sn$  по размерам в образце БР6-9, она также в полной степени характеризует наблюдаемую структуру слоя. Средний размер зёрен — 137 нм, разброс по размерам очень большой (54–350 нм), а СКО распределения составляет 51.9 нм, то есть распределение очень широкое.

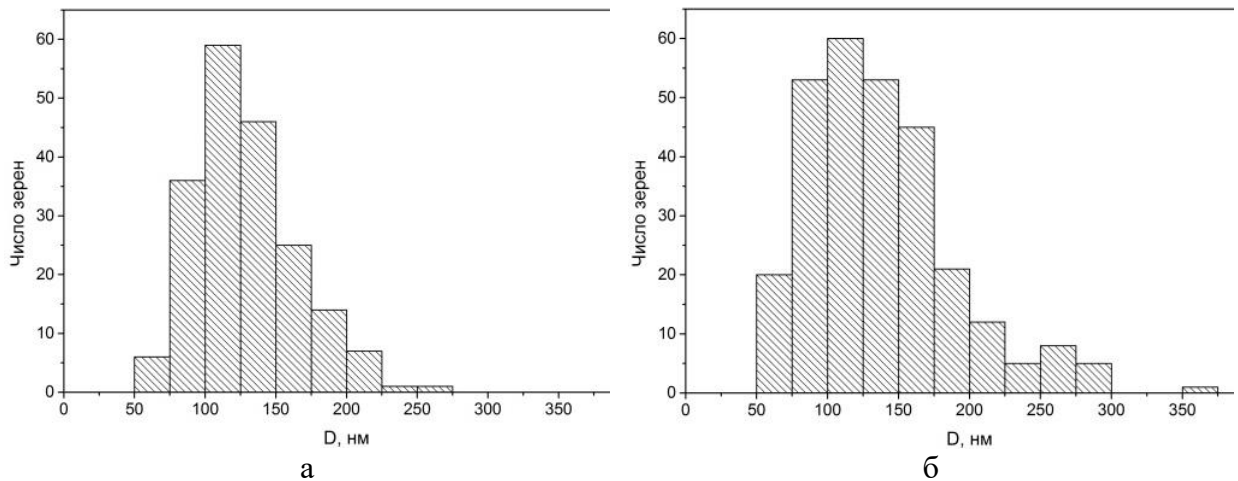


Рисунок 4.23 — Гистограммы распределения зёрен  $Nb_3Sn$  по размерам в композите Nb-1.55 мас. % Ti/Cu-Sn после отжига при температуре 750 °С: а — 10 ч (БР6-8), б — 50 ч (БР6-9)

Проанализируем описанные выше данные. На рисунке 4.24 показана структура слоёв  $Nb_3Sn$  после 10-часового отжига при разных температурах, а на рисунке 4.25 — после отжига при 650 °С с разной длительностью. Очевидно, что и температура, и время диффузионного отжига существенно влияют на зёрненную структуру диффузионных слоёв, причем роль температуры в исследованном диапазоне значительно больше, что согласуется с данными работы [80].

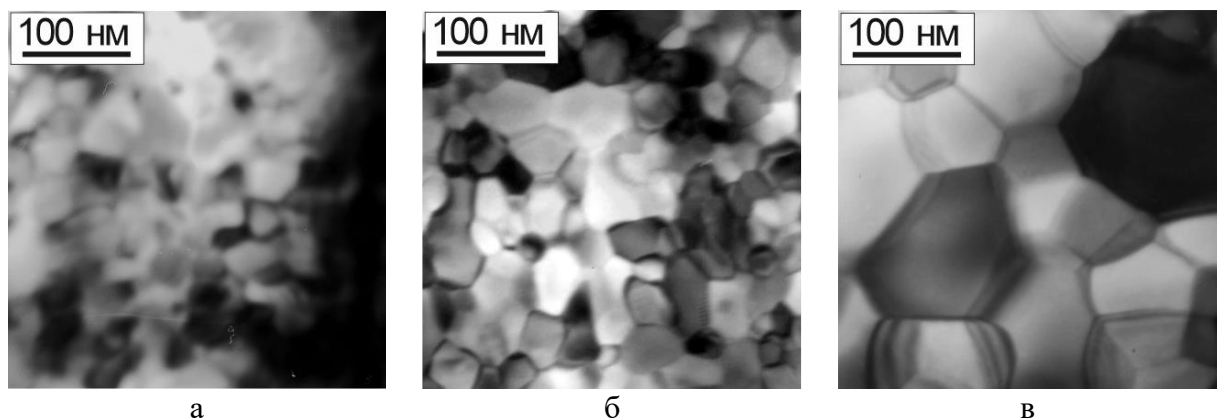


Рисунок 4.24 — Структура слоя  $Nb_3Sn$  после 10-часового отжига при разных температурах: а — 575 °С (БР6-2), б — 650 °С (БР6-5), в — 750 °С (БР6-8)

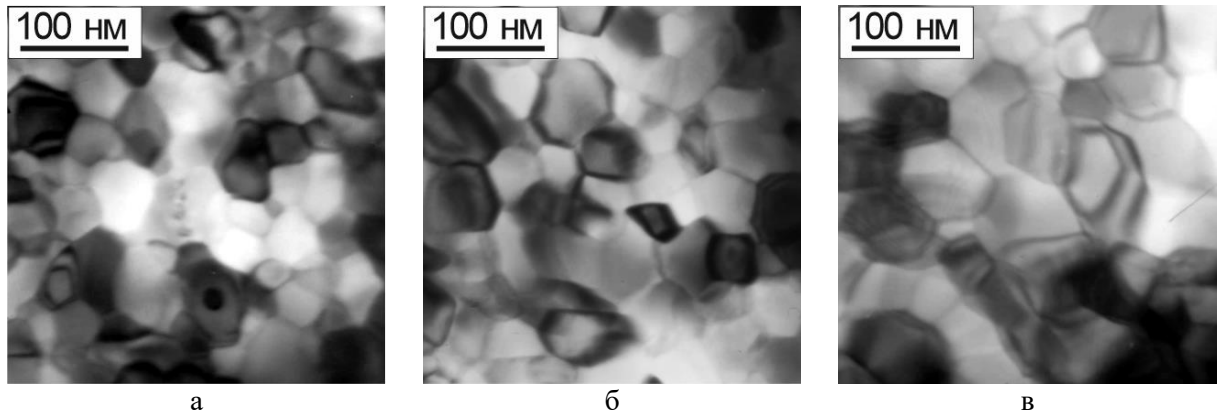


Рисунок 4.25 — Структура сверхпроводящего слоя в образцах с разным временем отжига при 650 °С: а — 10 ч (БР6-5), б — 50 ч (БР6-6), в — 100 ч (БР6-7)

Результаты анализа размеров зёрен сверхпроводящего слоя получали по данным просвечивающей и сканирующей микроскопии. В первом случае исследовали изображения продольных фольг композитов. Во втором случае использовались изображения изломов композитов в поперечных сечениях. Значения среднего размера равноосных зёрен (с СКО этого значения), полученные при обработке изображений, представлены на рисунке 4.26. Описанные выше данные для продольных фольг отражают аналогичные тенденции, за исключением того факта, что средний размер зерна по данным ПЭМ немного меньше из-за того, что при ПЭМ разрешаются более мелкие зёрна.

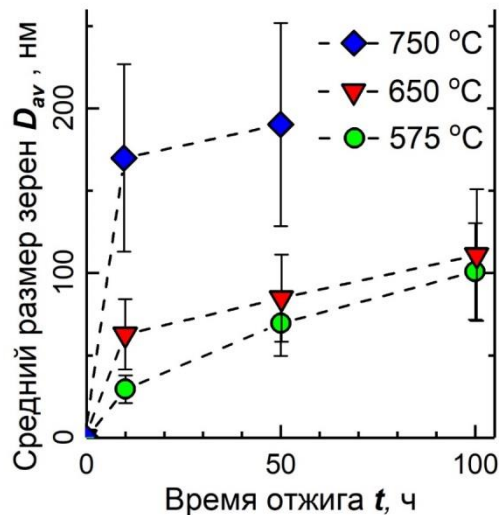


Рисунок 4.26 — Средний размер зёрен  $Nb_3Sn$  в зависимости от времени отжига при разных температурах (по данным СЭМ). Вертикальные планки — СКО распределения

Как видно из представленных данных, при 750 °С даже при кратковременном отжиге в течение 10 ч средний размер равноосных зёрен значительно превышает таковой после длительного низкотемпературного отжига. Напомним, что для получения высоких токнесущих характеристик в сильных магнитных полях важны не только размеры зёрен сверхпроводящей фазы и разброс по размерам, от которых зависит количество и

равномерность распределения центров пиннинга, но и концентрация атомов Sn в сверхпроводящей фазе. В крупных зёрнах содержание Sn ближе к стехиометрическому, а наименьшее количество Sn наблюдается в столбчатых зёрнах. Поэтому нужен разумный баланс между хорошей стехиометрией и достаточно мелкими размерами равноосных зёрен.

### 4.3 Толщина слоя $Nb_3Sn$ в зависимости от температуры и времени отжига

Методика определения толщины сверхпроводящих слоев в «бронзовых» композитах со спаренными ниобиевыми волокнами подробно описана в разделе 2.3.

СЭМ-изображения изломов ниобиевых волокон со слоями  $Nb_3Sn$  после отжига при 575 °С, 650 °С и 750 °С в течение 10 ч представлены на рисунке 4.27. Значения средней толщины слоя  $L$  со стандартным отклонением (СКО) этого значения для различных режимов отжига представлены в таблице 4.2 и показаны в виде графика на рисунке 4.28.

На рисунках 4.27 и 4.28 видно, что при 750 °С рост сверхпроводящего слоя происходит намного быстрее. После короткого отжига (10 ч) в образце БР6-5 (650 °С) формируются несколько более толстые слои, чем в образце БР6-2 (575 °С), но при этом в образце БР6-8 (750 °С) достигается практически полное превращение ниобия в  $Nb_3Sn$  в большинстве волокон. При более низких температурах, даже после 100 часов отжига, не достигается полная проработка Nb волокон, и в них присутствует остаточный ниобий, хотя при 650 °С волокон с остаточным ниобием не так много.

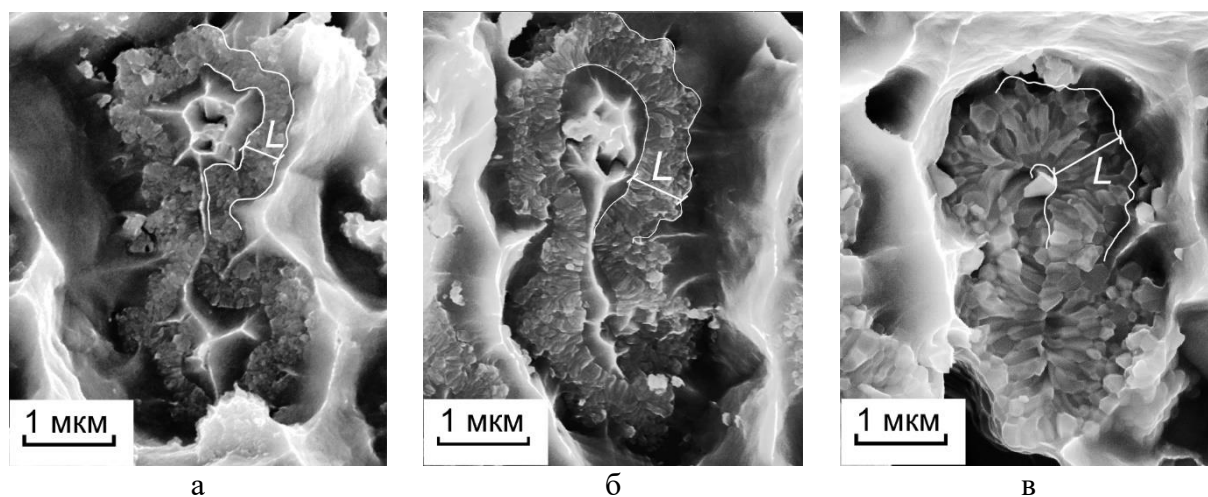
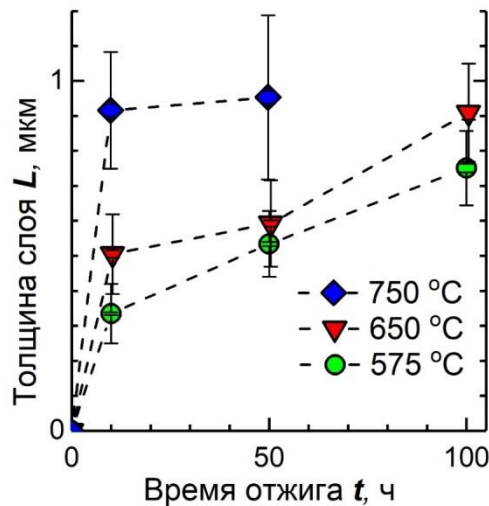


Рисунок 4.27 — СЭМ изображения изломов Nb волокон со слоями  $Nb_3Sn$  после отжига 10 ч при разной температуре: а — 575 °С (БР6-2), б — 650 °С (БР6-5), в — при 750 °С (БР6-8)



Таблица 4.2 — Средняя толщина слоёв Nb<sub>3</sub>Sn, нм

Температура, °С	Время отжига, ч					
	10		50		100	
575	БР6-2	330	БР6-3	520	БР6-4	750
650	БР6-5	470	БР6-6	590	БР6-7	910
750	БР6-8	850	БР6-9	950		

Рисунок 4.28 — Средняя толщина сверхпроводящего слоя Nb<sub>3</sub>Sn в зависимости от времени и температуры отжига, планками отмечены СКО.

СКО данных, полученных в настоящей работе, очень широкое, поэтому очень сложно найти точный показатель роста толщины сверхпроводящего слоя. Тем не менее, очень грубая оценка показывает, что рост толщины слоя при 575 °C наиболее полно соответствует параболическому закону ( $m = 0.45$ ). При более высоких температурах (650 °C и 750 °C) наблюдается значительное отклонение от этого закона ( $m = 0.35$  и  $0.23$  соответственно). В [75] параболический закон, связанный с зернограничной диффузией, наблюдался в одноволоконных композитах, но скорость роста увеличивалась в образцах с бронзовыми матрицами, легированными Zr, Zn или Mg. В [106] подтверждено, что в композитах Nb/Cu-Sn фактически единственным диффундирующим компонентом является Sn, и его содержание в бронзовой матрице является наиболее важным фактором, определяющим скорость роста.

#### 4.4 Расход олова из бронзовой матрицы

По данным микроанализа бронзовых матриц после отжига можно судить о количестве олова, которое диффундировало в ниобиевые волокна, что косвенно указывает на количество образующегося соединения Nb<sub>3</sub>Sn и его состав. Методика определения содержания олова в бронзовой матрице после диффузионного отжига описана в разделе 2.2.

На рисунке 4.29 расход олова, рассчитанный как разница между его начальным и конечным (после отжига) содержанием в бронзовых матрицах, показан в зависимости от времени отжига при разных температурах.

В принципе, результат вполне ожидаем — чем выше температура отжига, тем быстрее происходит расход олова из бронзовой матрицы и образование  $Nb_3Sn$ , что согласуется с рядом других исследований [27, 107]. Однако интересно отметить, что существует определенная корреляция в поведении толщины слоя и расхода олова при отжиге, а именно, значения этих параметров после 50-часового отжига намного ближе, чем после 10 и 100 часов для  $575\text{ }^\circ\text{C}$  и  $650\text{ }^\circ\text{C}$  (ср. рисунки 4.28 и 4.29).

Кроме этого, закономерности изменения этих косвенных значений составов слоев хорошо согласуются с таковыми для толщин и среднего размера зёрен (см. рисунок 4.26). Таким образом, можно найти разумный компромисс для получения более толстых слоёв с мелкозернистой структурой и достаточно высоким содержанием олова, чтобы обеспечить максимально возможную токонесущую способность конкретного сверхпроводника.

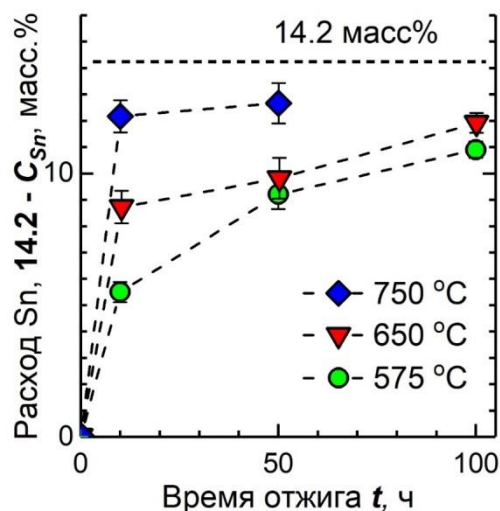


Рисунок 4.29 — Расход олова из бронзовой матрицы в зависимости от времени диффузионного отжига при разных температурах, рассчитанный как разность между исходной и остаточной (после отжига) концентрациями Sn в матрице

## 4.5 Зависимость силы пиннинга от среднего размера зёрен $Nb_3Sn$ в сверхпроводящих композитах, изготовленных по разным технологиям

### 4.5.1 Функции для описания экспериментальных данных $F_{p,max}(d)$

Как показано в литературном обзоре, токонесущая способность сверхпроводников второго рода определяется, прежде всего, силой пиннинга, то есть силой закрепления линий магнитного потока, проникающих в сверхпроводник, и эта сила зависит от микроструктуры, а именно, от количества и расположения центров пиннинга.

Традиционный подход к представлению зависимости  $F_{p,max}(d)$  заключается в использовании обратного полулогарифмического графика (рисунок 1.7) [15, 51]. Анализ указанного в разделе 1.3 выражения для  $F_{p,max}(d)$  (уравнение (1.5)) показал, что с этой моделью связаны как минимум три фундаментальные проблемы:

1. Логарифмическая функция, используемая в уравнении (1.5), как и все другие математические функции, может работать только с безразмерной переменной, тогда как переменная в этом уравнении имеет размерность, обратную длине.

2. Другая проблема заключается в пределе этого уравнения для больших размеров зерна. На рисунке 4.30 представлены на линейном графике данные  $|F_{p,max}(d)|$  с рисунка 1.7б и показаны обе стороны экстраполяции уравнения (1.5) в диапазоне  $20 \text{ нм} \leq d \leq 800 \text{ нм}$ , являющемся обычным диапазоном размеров зёрен в проводниках  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . На рисунках 1.7 и 4.30 видно, что уравнение (1.5) при  $d \geq D = 650 \text{ нм}$ :

$$|F_{p,max}(d)|_{d \geq D = 650 \text{ нм}} = |(A \times \ln(1/d) + B)|_{d \geq D = 650 \text{ нм}} \leq 0 \quad (4.1)$$

что является запрещенным неравенством в математике.

С физической точки зрения уравнение (4.1) показывает, что при  $d = D = 650 \text{ нм}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  теряет свои сверхпроводящие свойства, то есть переходит в нормальное состояние. По определению,  $|F_{p,max}(d)|$  — это абсолютный максимум плотности силы пиннинга для данного сверхпроводника при данной температуре и любом приложенном поле ( $|F_{p,max}|$  достигается при приложенном поле  $B = B_{Fp,max}$ ). Если это значение равно нулю, то  $|F_p(d)|$  для этого сверхпроводника при любом другом поле  $B \neq B_{Fp,max}$  также равно нулю. Это означает отсутствие сверхпроводящего состояния при любом приложенном поле для  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  с размерами зёрен  $d \geq D = 650 \text{ нм}$ , что противоречит эксперименту.

3. Ещё одна проблема применимости уравнения (1.5) связана с малыми размерами зерна:

$$\lim_{d \rightarrow 0} |F_{p,max}(d)| = \lim_{d \rightarrow 0} (A \times \ln(1/d) + B) = \infty, \quad (4.2)$$

что нефизично, потому что когда средний размер зерна  $d$  становится сравнимым с двойной длиной когерентности  $2\xi(T)$  (которая является диаметром ядра нормального вихря), дальнейшее уменьшение размера зерна не должно вызывать каких-либо изменений в закреплении магнитного потока, а значит, и в амплитуде  $|F_{p,max}(d)|$ .

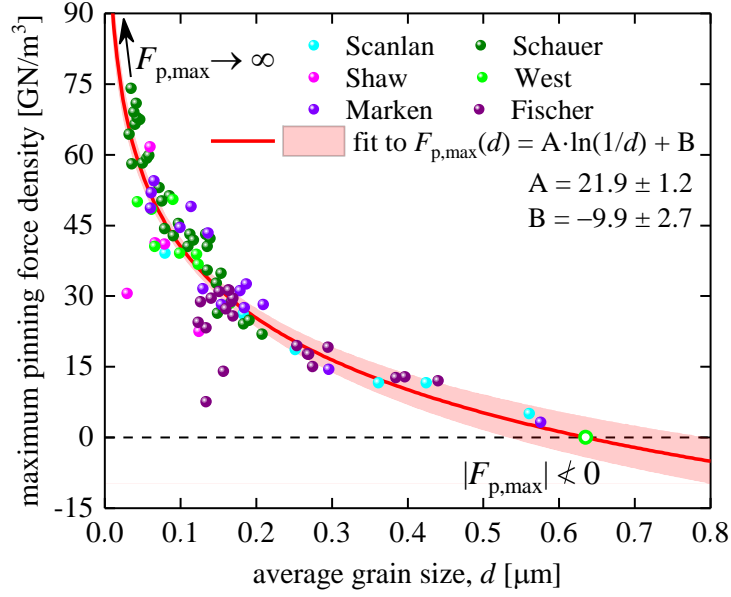


Рисунок 4.30 — Данные  $|F_{p,max}(d)|$  с рисунка 1.7 (по данным Fischer [49] и Godeke [15]) на линейном графике и кривая, соответствующая уравнению (4.3) [15]. Исходные данные представлены Marken [50], West *et al* [51], Fischer [49], Shaw [52], Schauer *et al* [53], и Scanlan *et al* [54]

В экспериментах со многими аналитическими функциями, которые могут использоваться для нелинейной регрессии зависимости  $|F_{p,max}(d)|$ , показанной на рисунках 1.7 и 4.30, найдено простое [15] и физически обоснованное выражение:

$$|F_{p,max}(d)| = |F_{p,max}(0)| \times e^{-\frac{d}{\delta}}, \quad (4.3)$$

где  $|F_{p,max}(0)|$  и  $\delta$  — свободные параметры. Эта функция демонстрирует физически обоснованные пределы:

$$\lim_{d \rightarrow \infty} |F_{p,max}(d)| = \lim_{d \rightarrow \infty} \left( |F_{p,max}(0)| \times e^{-\frac{d}{\delta}} \right) = 0, \quad (4.4)$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} |F_{p,max}(d)| = \lim_{d \rightarrow 0} \left( |F_{p,max}(0)| \times e^{-\frac{d}{\delta}} \right) = |F_{p,max}(0)| < \infty. \quad (4.5)$$

Ниже предложена интерпретации для параметров  $|F_{p,max}(0)|$  и  $\delta$ . Но прежде продемонстрируем применимость уравнения (4.3) для общедоступных наборов данных для сверхпроводников на основе  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , изготовленных по разным технологиям.

### Проводники, изготовленные по бронзовой технологии

Для анализа были использованы наборы данных  $|F_{p,max}(d)|$  из статьи [15]. Godeke в работе [108] отметил, что Fischer собрал необработанные данные  $|F_{p,max}(d)|$  [49], и эти данные называются «все данные до 2002 г.», этот набор данных включен в работу [15] как данные «*the non-Cu area*». На рисунке 4.31, этот самый большой из имеющихся в открытом

доступе набор данных для проводников  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , изготовленных по бронзовой технологии, проанализировали с помощью предложенной модели (уравнение (4.3)). Полученные параметры были следующими —  $|F_{p,max}(0)| = 74 \pm 3 \frac{\text{ГН}}{\text{м}^3}$ , и  $\delta = 176 \pm 12$  нм. Параметры имеют низкую зависимость ( $\sim 0.87$ ), что указывает на то, что модель (уравнение (4.3)) не является чрезмерно параметризованной.

### Проводники, изготовленные по методу «порошок в трубе»

Для анализа были использованы наборы данных  $|F_{p,max}(d)|$  из работ Fischer [49] и Xu *et al* [109]. На рисунке 4.32 показаны результаты нелинейного регрессионного анализа этого набора данных с помощью уравнения (4.3).

Интересно отметить, что полученное значение  $\delta = 175 \pm 13$  нм очень близко к значению, полученному для образцов, изготовленных по бронзовой технологии.

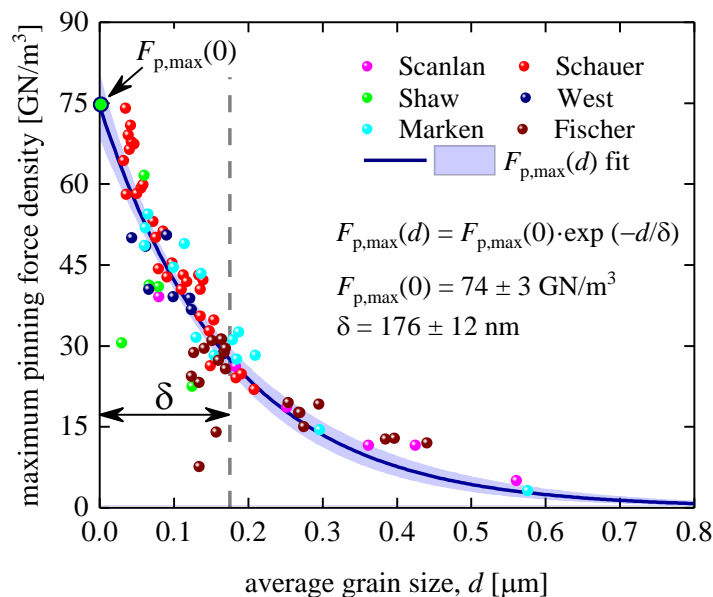


Рисунок 4.31 — Максимальная плотность силы пиннинга  $|F_{p,max}(d)|$  в зависимости от среднего размера зёрен  $d$  для проводников  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , изготовленных по бронзовой технологии, и кривая, соответствующая уравнению (4.3). Исходные данные взяты из работ Marken [50], West *et al* [51], Fischer [49], Shaw [52], Schauer *et al* [53], и Scanlan *et al* [54]. Проводники  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  изготовлены по бронзовой технологии. Полученные параметры  $|F_{p,max}(0)| = 74 \pm 3 \frac{\text{ГН}}{\text{м}^3}$ ,  $\delta = 176 \pm 12$  нм; качество аппроксимации 0.9248.

Доверительный интервал 95% отмечен сиреневым цветом

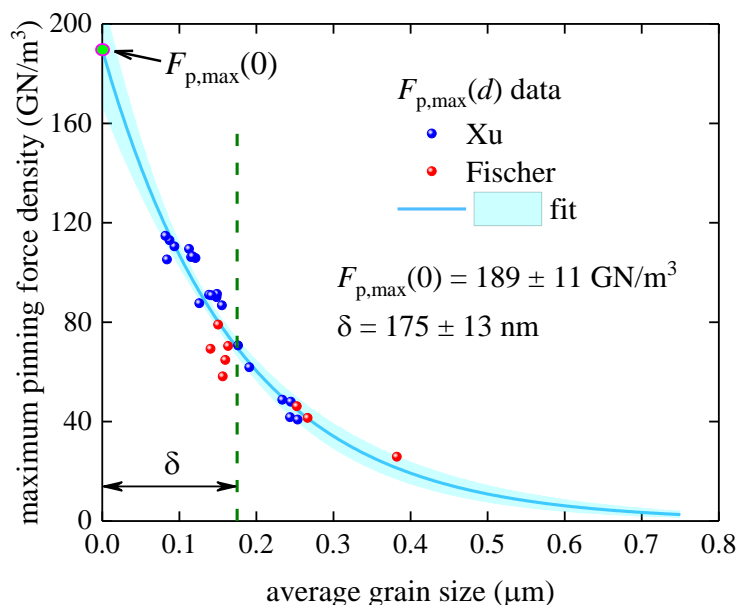


Рисунок 4.32 — Максимальная плотность силы пиннинга  $|F_{p,max}(d)|$  в зависимости от среднего размера зёрен  $d$  для проводников  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , изготовленных по методу «порошок в трубе», и кривая, соответствующая уравнению (4.3) для слоёв  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  в проводниках, изготовленных по методу «порошок в трубе» [49, 109]. Исходные данные взяты из работ Fischer [49] и Xu *et al* [109]. Полученные параметры  $|F_{p,max}(0)| = 189 \pm 11 \frac{\text{GN}}{\text{m}^3}$ ,  $\delta = 175 \pm 13 \text{ nm}$ ; качество аппроксимации 0.9093. Доверительный интервал 95% отмечен голубым цветом

### Проводники, изготовленные Flükiger *et al* по бронзовой технологии

Flükiger *et al* [3] представили полные кривые  $|\vec{F}_p(B)|$  для четырёх образцов, изготовленных по бронзовой технологии. На рисунке 4.33 данные  $|\vec{F}_p(B)|$  [3] для проводников  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  с различными размерами зёрен  $d$  промоделированы функцией из уравнения (4.3), и из этих данных извлечены значения  $B_{F_{p,max,exp}}(d)$  для каждого образца.

Следует отметить, что исследовательская группа Flükiger *et al* использовала процедуру нормирования абсолютного значения плотности силы пиннинга, отличную от той, которая применялась другими исследовательскими группами [49–54]. Поэтому этот набор данных проанализирован отдельно (рисунок 4.34). Хотя в этом наборе данных всего четыре точки с данными  $|F_{p,max}(d)|$ , этот набор данных проанализировали с помощью уравнения (4.3) чтобы оценить надежность подхода к извлечению характеристической длины  $\delta$  из ограниченного набора данных  $|F_{p,max}(d)|$ . Полученное значение  $\delta = 146 \pm 15 \text{ nm}$  находится в том же диапазоне, что и значения  $\delta$ , полученные в результате нелинейной регрессии уравнением (4.3) больших наборов данных (рисунки 4.31 и 4.32).

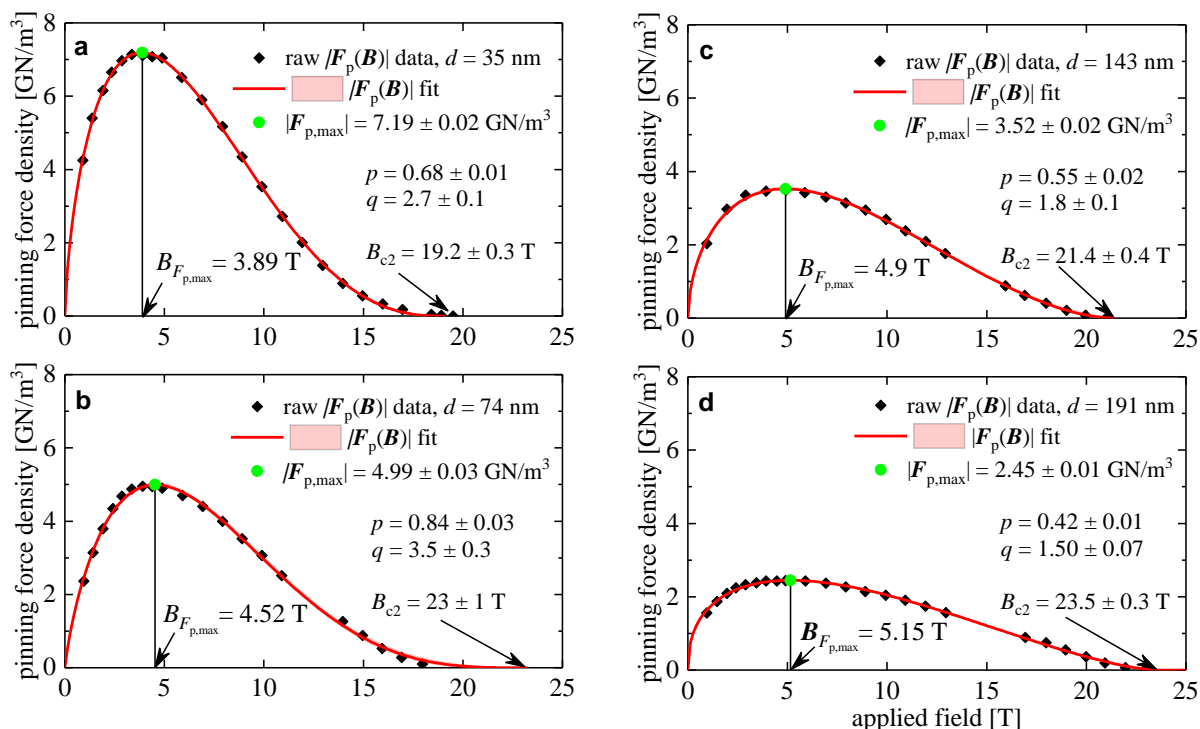


Рисунок 4.33 — Зависимость плотности силы пиннинга  $F_p$  от приложенного магнитного поля  $B$  для «бронзовых» сверхпроводников с различным средним размером зерна  $d$ : а —  $d = 35$  нм; параметры  $F_{p,max} = 7.19 \pm 0.02$  ГН/м<sup>3</sup>,  $B_{c2} = 19.2 \pm 0.3$  Тл,  $p = 0.68 \pm 0.01$ ,  $q = 2.7 \pm 0.1$ ; качество аппроксимации — 0.9997; б —  $d = 74$  нм; параметры  $F_{p,max} = 4.99 \pm 0.03$  ГН/м<sup>3</sup>,  $B_{c2} = 23 \pm 1$  Тл,  $p = 0.84 \pm 0.03$ ,  $q = 3.5 \pm 0.3$ ; качество аппроксимации — 0.9982; в —  $d = 143$  нм; параметры  $F_{p,max} = 3.52 \pm 0.02$  ГН/м<sup>3</sup>,  $B_{c2} = 21.4 \pm 0.4$  Тл,  $p = 0.55 \pm 0.02$ ,  $q = 1.8 \pm 0.1$ ; качество аппроксимации — 0.9987; г —  $d = 191$  нм; параметры  $F_{p,max} = 2.45 \pm 0.01$  ГН/м<sup>3</sup>,  $B_{c2} = 23.5 \pm 0.3$  Тл,  $p = 0.42 \pm 0.01$ ,  $q = 1.50 \pm 0.07$ ; качество аппроксимации — 0.9986. Параметры  $p$  и  $q$  определены с помощью уравнения Крамера-Дью-Хьюза (уравнение (1.2)). Исходные данные взяты из работы Flükiger *et al* [3]. Доверительные интервалы 95% отмечены розовым цветом (видны при увеличении изображения)

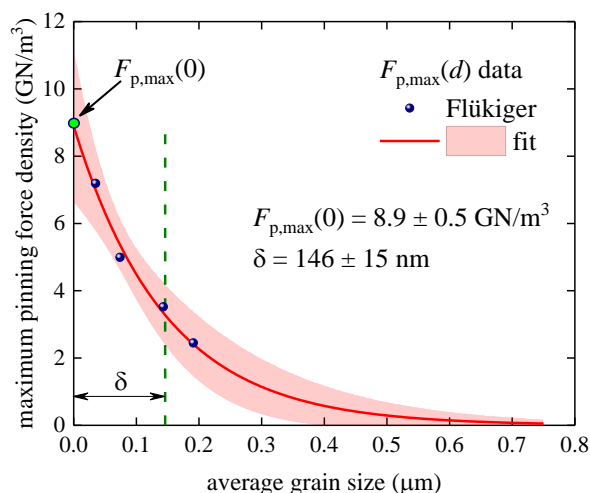


Рисунок 4.34 — Максимальная плотность силы пиннинга  $|F_{p,max}(d)|$  в зависимости от среднего размера зерна  $d$  для образцов, изготовленных по бронзовой технологии, и кривая, соответствующая уравнению (4.3). Исходные данные взяты из работы Flükiger *et al* [3]. Полученные параметры  $|F_{p,max}(0)| = 8.9 \pm 0.5$  ГН/м<sup>3</sup>,  $\delta = 146 \pm 15$  нм. Качество аппроксимации — 0.9837. Доверительный интервал 95% отмечен розовым цветом

### 4.5.2 Интерпретация параметров $|F_{p,max}(0)|$ и $\delta$

Основной результат проведенного анализа заключается в том, что сверхпроводники  $Nb_3Sn$  обладают константой материала  $\delta$ , названной характеристической глубиной, которая находится в диапазоне  $146 \text{ нм} \leq \delta \leq 176 \text{ нм}$  и характеризует максимальные собственные характеристики реальных многоволоконных проводников на основе  $Nb_3Sn$  под действием внешнего магнитного поля.

Этот результат можно объяснить двумя гипотезами, основанными на интерпретации того, что один из двух членов умножения в формальном определении плотности силы пиннинга (уравнение (1.1)) демонстрирует экспоненциальное спадание при диаметре зёрна, равному характеристической глубине  $\delta$ .

**Экспоненциальная зависимость плотности критического тока  $|\vec{J}_c|$  от размера зерна при  $|F_{p,max}|$ .**

Эта интерпретация основана на аналоге экспоненциального спада  $\sim e^{-\frac{x}{\lambda}}$  (более точно, зависимости  $\sim \frac{\cosh(\frac{x}{\lambda})}{\cosh(\frac{d}{\lambda})}$ , где  $d$  — полутолщина сверхпроводника прямоугольного сечения, а толщина слоя  $\lambda$  — лондоновская глубина проникновения [110]) плотности транспортного тока в собственном поле от границы раздела «сверхпроводник/вакуум», что является законом Лондона. Учитывая, что в условиях сильных магнитных полей границы раздела в поликристаллическом  $Nb_3Sn$  являются границами зёрен, это естественным образом приводит к уравнению (4.3), где толщина слоя (по которому течёт бездиссипативный транспортный ток при условии максимума силы пиннинга) является характеристической глубиной  $\delta$ . Схематическое изображение  $\delta$ -слоя в поликристаллической фазе  $Nb_3Sn$  показано на рисунке 4.35.

В этой интерпретации зёрна большого размера ( $d \gg \delta$ ) являются менее эффективными областями для переноса бездиссипативного транспортного тока, поскольку центральные области этих крупных зёрен не вносят вклад в перенос транспортного тока (рисунок 4.35), и плотность тока уменьшается по экспоненциальному закону. В то же время мелкие зёрна ( $d \leq \delta$ ) являются очень эффективными областями для протекания бездиссипативного транспортного тока (рисунок 4.35), поскольку вся площадь поперечного сечения зерна работает примерно с одинаковой эффективностью.



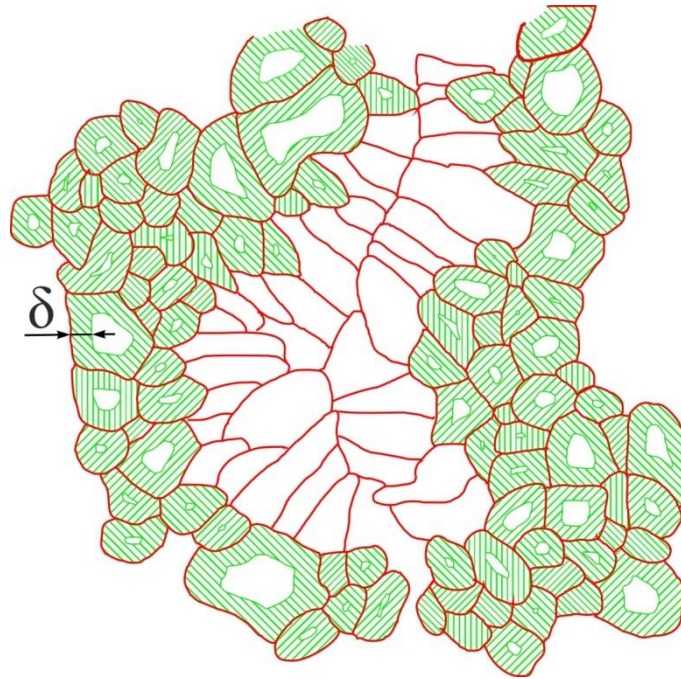


Рисунок 4.35 — Схематическое изображение эффективных областей ( $\delta$ -слой) в зоне равноосных зёрен  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  в поперечном сечении.

**Экспоненциальная зависимость магнитного поля  $|\vec{B}|$  от размера зёрен при  $|F_{p,max}|$ .**

Альтернативная интерпретация основана на предположении, что потенциал пиннинга магнитного потока имеет экспоненциальную зависимость  $\sim e^{-\frac{x}{\delta}}$ . В результате бездиссипативный ток может протекать только в тонком слое (толщиной  $\delta$ ) с обеих сторон границ зёрен, так как пиннинг потока там силён и вихри могут удерживаться потенциалом против силы Лоренца. В этой интерпретации центральные области зёрен большого размера ( $d \gg \delta$ ) также не вносят вклад в перенос бездиссипативного транспортного тока во внешнем магнитном поле, поскольку вихри не удерживаются достаточно сильно против силы Лоренца. В то время как малоразмерные зёрна ( $d \leq \delta$ ) очень эффективно переносят бездиссипативный транспортный ток (рисунок 4.35), поскольку вихри удерживаются потенциалом силы пиннинга по всему поперечному сечению зерна.

Интересно отметить, что схема эффективных областей, через которые может проходить бездиссипативный транспортный ток, одинакова для обоих сценариев (рисунок 4.35). Таким образом, текущая интерпретация результата заключается в том, что наибольшие характеристики токонесущей способности сверхпроводников на основе  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  в магнитном поле определяются слоем с характеристической глубиной  $\delta \cong 175$  нм, который окружает границы зёрен с обеих сторон.

Следует также отметить, что максимальная сила пиннинга  $|F_{p,max}(J_c, B)|$  представляет собой абсолютный максимум векторного произведения плотности

критического тока  $\vec{J}_c$  и приложенного магнитного поля  $\vec{B}$  при любой заданной температуре. В данном исследовании проанализированы значения  $|F_{p,max}|$ , полученные из проекции  $|F_p(B)|$  [46–48] кривой  $|F_p(J_c, B)|$ . Однако те же максимальные значения могут быть получены из проекции  $|F_p(J_c)|$  [111] кривой  $|F_p(J_c, B)|$ .

Основным результатом этого анализа является то, что сверхпроводники на основе  $Nb_3Sn$  при максимальной эффективности в условиях приложенного магнитного поля имеют константу материала  $\delta = 175$  нм, которая одинакова для композитов, изготовленных по «бронзовой» технологии и технологии «порошок в трубе», что интерпретируется как характеристическая глубина слоя вокруг границ зёрен, в котором протекает бездиссипативный транспортный ток.

В данной модели  $|F_{p,max}(0)|$  является максимально достижимым значением плотности силы пиннинга для данного сверхпроводящего материала (которое теоретически достижимо при стремлении диаметра зёрен к двукратному значению длины когерентности  $2\xi(T)$ ), поэтому в рамках данной модели, как мы уже указывали выше, создание структур с размером зёрен меньше значения  $2\xi(T = 1.9K) = 7$  нм нецелесообразно.

#### **4.6 Модель, связывающая объёмную долю, размер зёрен и их статистическое распределение с силой пиннинга в $Nb_3Sn$ в «бронзовых» композитах со спаренными $Nb$ волокнами**

Сравнивать композиты на основе  $Nb_3Sn$ , изготовленные по различным технологиям, можно на основании критической плотности тока в стренде  $J_{c,wire}$ :

$$J_{c,wire}(B, 4.2K) = \frac{I_c(B, 4.2K)}{S_{wire}}, \quad (4.6)$$

где  $I_c(B)$  — критический ток в приложенном магнитном поле,  $S_{wire}$  — полная площадь стренда без наружной медной оболочки.

Исходя из уравнения (4.6), необходимо знать критический ток в приложенном магнитном поле данного проводника и площадь поперечного сечения стренда. Однако,  $J_{c,wire}(B, 4.2K)$  и  $I_c(B, 4.2K)$  являются функциями, зависящими от приложенного магнитного поля, поэтому представляется разумным использовать вместо них постоянную величину, которая бы характеризовала максимально возможную токонесущую способность  $Nb_3Sn$ . В качестве такой универсальной величины, как мы показано в разделе 4.5.1, можно использовать максимальную величину плотности силы пиннинга в  $Nb_3Sn$ , которая не зависит от приложенного магнитного поля. При этом, мы не рассматриваем её зависимость

от температуры, поскольку все измерения критических токов в промышленных проводниках  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  проводятся при температуре 4.2К.

$$F_{p,\max} = \frac{\mathbb{F}_p^F}{S_{\text{wire}}}, \quad (4.7)$$

где  $F_{p,\max}$  — максимальная плотность силы пиннинга,  $\mathbb{F}_p^F$  — абсолютная сила пиннинга в стренде единичной длины.

Так как стренд состоит из одинаковых волокон, общее число которых равно  $G$ , наше рассмотрение можно ограничить площадью поперечного сечения элемента, содержащего одно волокно. На рисунке 4.36 представлен пример такого элемента. Форма элемента неважна, т.к. его площадь  $S_{\text{element}}$  задаётся формулой:

$$S_{\text{element}} = \frac{S_{\text{wire}}}{G}, \quad (4.8)$$

где  $G$  — количество волокон.

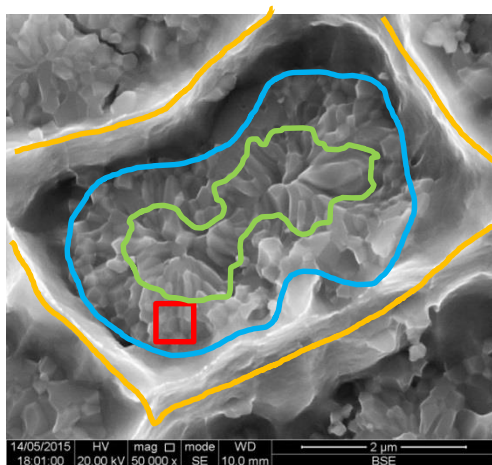


Рисунок 4.36 — Схема одного элемента в поперечном сечении сверхпроводника: жёлтой линией ограничена площадь одного элемента ( $S_{\text{element}}$ ), голубой линией — площадь волокна ( $S_{\text{filament}}$ ), между зелёной и голубой линиями — площадь сверхпроводящей фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  с равноосными зёрнами ( $S_{\text{filament,eq}}$ ), красной линией — малый участок (фрагмент) равноосной сверхпроводящей фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , наблюдаемый на одном электронно-микроскопическом снимке ( $S_{\text{fragm}}$ )

Поскольку

$$S_{\text{wire}} = G \times S_{\text{element}}, \quad (4.9)$$

$$\mathbb{F}_p^F = G \times \mathbb{F}_{p,\text{element}}^F, \quad (4.10)$$

где  $\mathbb{F}_{p,\text{element}}^F$  — абсолютная сила пиннинга в одном элементе, уравнение (4.7) можно записать в виде:

$$F_{p,\max} = \frac{G \times \mathbb{F}_{p,\text{element}}^F}{G \times S_{\text{element}}} = \frac{\mathbb{F}_{p,\text{element}}^F}{S_{\text{element}}}. \quad (4.11)$$

Так как матрица композита не является сверхпроводящей и бездиссипативный транспортный ток в полях выше 16 Тл течёт только в зоне равноосных зёрен фазы Nb<sub>3</sub>Sn (поскольку в них достигается необходимая концентрация олова, см. рисунок 1.6), абсолютная сила пиннинга магнитного потока в одном элементе стренда является абсолютной силой пиннинга в равноосной сверхпроводящей фазе Nb<sub>3</sub>Sn одного волокна:

$$\mathbb{F}_{p,\text{element}}^F = \mathbb{F}_{p,\text{filament,eq}}^F, \quad (4.12)$$

где  $\mathbb{F}_{p,\text{filament}}^F$  — абсолютная сила пиннинга в одном волокне,  $\mathbb{F}_{p,\text{filament,eq}}^F$  — абсолютная сила пиннинга в равноосной сверхпроводящей фазе Nb<sub>3</sub>Sn одного волокна.

Для определения абсолютной силы пиннинга в одном элементе, рассчитаем сначала абсолютную силу пиннинга  $\mathbb{F}_{p,\text{fragm}}^F$ , создаваемую малым участком (фрагментом) равноосной сверхпроводящей фазы Nb<sub>3</sub>Sn, наблюдаемым на одном электронно-микроскопическом снимке (типичные размеры такого участка показаны красным квадратом на рисунке 4.36).

Учитывая определение плотности силы пиннинга, выражение, определяющее абсолютную силу пиннинга одного равноосного зерна  $\mathbb{F}_{p,\text{grain}}^F$ , будет иметь следующий вид:

$$\mathbb{F}_{p,\text{grain}}^F(d) = F_{p,\max}(d) \times S_{\text{grain}} = F_{p,\max}(d) \times \frac{\pi d^2}{4}, \quad (4.13)$$

где  $S_{\text{grain}} = \frac{\pi d^2}{4}$  — площадь поперечного сечения одного равноосного зерна сверхпроводящей фазы диаметра  $d$  (при допущении, что равноосное зерно имеет сферическую форму),  $F_{p,\max}(d)$  — максимальная плотность силы пиннинга в зерне диаметра  $d$ .

Типичный электронно-микроскопический снимок фрагмента равноосной сверхпроводящей фазы Nb<sub>3</sub>Sn приведён на рисунке 4.37а. Методика определения размеров зёрен приведена в разделе 2.3. На рисунке 4.37б изображена гистограмма распределения зёрен по диаметрам для этого малого участка.

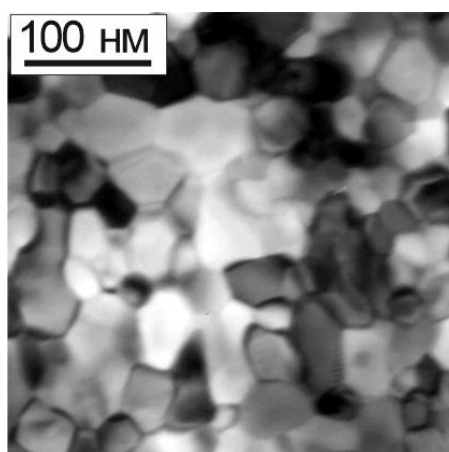
Исходя из (4.13), абсолютная сила пиннинга  $\mathbb{F}_{p,\text{fragm}}^F$ , создаваемая малым участком (фрагментом) равноосной сверхпроводящей фазы Nb<sub>3</sub>Sn, наблюдаемым на одном электронно-микроскопическом снимке, будет равна:

$$\mathbb{F}_{p, \text{fragm}}^F = \sum_{i=1}^N F_{p, \text{max}}(d_i) \times \left( \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \right), \quad (4.14)$$

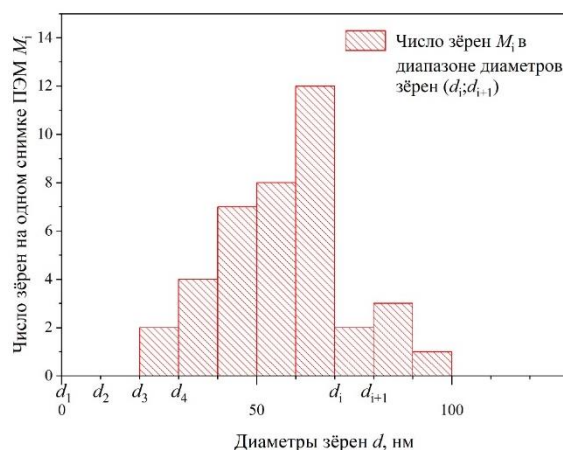
где  $\sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4}$  — сумма площадей всех зёрен фрагмента в диапазоне диаметров зёрен  $(d_i; d_{i+1})$ ,  $M_i$  — количество зёрен в диапазоне диаметров зёрен  $(d_i; d_{i+1})$ ,  $F_{p, \text{max}}(d_i)$  — плотность силы пиннинга в зёрнах, имеющих диаметры в диапазоне  $(d_i; d_{i+1})$ ,  $N$  — количество столбцов в гистограмме распределения зёрен по диаметрам.

При этом, площадь фрагмента равноосной сверхпроводящей фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , наблюдаемого на одном электронно-микроскопическом снимке  $S_{\text{fragm}}$ , будет равна:

$$S_{\text{fragm}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4}. \quad (4.15)$$



а



б

Рисунок 4.37 — Зёрненная структура малого участка сверхпроводящей фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  равноосной морфологии: а — ПЭМ-изображение, б — гистограмма распределения зёрен по диаметрам

При обработке достаточно большого количества малых участков заметно, что распределения равноосных зёрен по диаметрам на гистограммах, полученных в различных частях волокна и разных волокон в одном стренде, идентичны. Поэтому можно считать, что плотности силы пиннинга в малом участке равноосной сверхпроводящей фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  и в равноосной сверхпроводящей фазе  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  одного волокна равны:

$$F_{p, \text{max}, \text{filament}, \text{eq}} = F_{p, \text{max}, \text{fragm}} = \frac{\mathbb{F}_{p, \text{fragm}}^F}{S_{\text{fragm}}} = \frac{\mathbb{F}_{p, \text{filament}, \text{eq}}^F}{S_{\text{filament}, \text{eq}}}, \quad (4.16)$$

где  $F_{p, \text{max}, \text{filament}, \text{eq}}$  — плотность силы пиннинга в равноосной сверхпроводящей фазе  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  одного целого волокна,  $F_{p, \text{max}, \text{fragm}}$  — плотность силы пиннинга в малом участке равноосной сверхпроводящей фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , наблюдаемом на одном электронно-микроскопическом снимке,  $\mathbb{F}_{p, \text{filament}, \text{eq}}^F$  — абсолютная сила пиннинга в равноосной

сверхпроводящей фазе Nb<sub>3</sub>Sn одного целого волокна,  $S_{\text{filament,eq}}$  — площадь равноосной сверхпроводящей фазы Nb<sub>3</sub>Sn в одном волокне.

Следовательно, абсолютную силу пиннинга в равноосной сверхпроводящей фазе Nb<sub>3</sub>Sn одного целого волокна (область равноосных зёрен показана на рисунке 4.36 между зелёной и голубой линиями) можно вычислить по следующей формуле:

$$\mathbb{F}_{\text{p,filament,eq}}^F = \frac{S_{\text{filament,eq}}}{S_{\text{fragm}}} \times \mathbb{F}_{\text{p,fragm}}^F. \quad (4.17)$$

Принимая во внимание (4.12) и (4.17), уравнение (4.11) приобретает следующий вид:

$$F_{\text{p,max}} = \frac{\mathbb{F}_{\text{p,element}}^F}{S_{\text{element}}} = \frac{S_{\text{filament,eq}}}{S_{\text{fragm}} \times S_{\text{element}}} \times \mathbb{F}_{\text{p,fragm}}^F. \quad (4.18)$$

В уравнении (4.18)  $\mathbb{F}_{\text{p,fragm}}^F$  определяется по формуле (4.14),  $S_{\text{fragm}}$  — по формуле (4.15), а  $S_{\text{element}}$  — по формуле (4.8). Следовательно, уравнение (4.18) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} F_{\text{p,max}} &= \frac{S_{\text{filament,eq}}}{S_{\text{fragm}} \times S_{\text{element}}} \times \mathbb{F}_{\text{p,fragm}}^F = & (4.19) \\ &= \frac{S_{\text{filament,eq}}}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \times \frac{S_{\text{wire}}}{G}} \times \sum_{i=1}^N F_{\text{p,max}}(d_i) \times \left( \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \right) = \\ &= \frac{G \times S_{\text{filament,eq}}}{S_{\text{wire}} \times \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4}} \times \sum_{i=1}^N F_{\text{p,max}}(d_i) \times \left( \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \right). \end{aligned}$$

Подставляя в явном виде выражение  $F_{\text{p,max}}(d_i)$ :

$$F_{\text{p,max}}(d_i) = F_{\text{p,max}}(0) \times e^{-\frac{d_i}{\delta}} \quad (4.20)$$

в выражение (4.19), получаем:

$$F_{\text{p,max}} = \frac{G \times S_{\text{filament,eq}}}{S_{\text{wire}} \times \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4}} \times \sum_{i=1}^N F_{\text{p,max}}(0) \times e^{-\frac{d_i}{\delta}} \times \left( \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \right). \quad (4.21)$$

Поскольку  $F_{\text{p,max}}(0)$  является константой материала Nb<sub>3</sub>Sn и входит в уравнение (4.21) как постоянный множитель, то вынесем его за знак суммы:

$$F_{\text{p,max}} = F_{\text{p,max}}(0) \times \frac{G \times S_{\text{filament,eq}}}{S_{\text{wire}} \times \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4}} \times \sum_{i=1}^N e^{-\frac{d_i}{\delta}} \times \left( \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \right) = \quad (4.22)$$

$$= F_{p,\max}(0) \times \frac{G \times S_{\text{filament,eq}}}{S_{\text{wire}}} \times \frac{\sum_{i=1}^N e^{-\frac{d_i}{\delta}} \times \left( \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \right)}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4}}.$$

В результате, финальное уравнение, предлагаемое в данной диссертации, имеет вид:

$$F_{p,\max} = F_{p,\max}(0) \times K_{\text{eff}}, \quad (4.23)$$

где

$$K_{\text{eff}} = \frac{G \times S_{\text{filament,eq}}}{S_{\text{wire}}} \times \frac{\sum_{i=1}^N e^{-\frac{d_i}{\delta}} \times \left( \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \right)}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4}} \quad (4.24)$$

является коэффициентом эффективности стренда. Этот коэффициент, в свою очередь, раскладывается на два множителя:

$$K_{\text{eff}} = k_{s,\text{eq}} \times K_{\text{eff,Nb3Sn}}, \quad (4.25)$$

где

$$k_{s,\text{eq}} = \frac{G \times S_{\text{filament,eq}}}{S_{\text{wire}}} = \frac{S_{\text{wire,eq}}}{S_{\text{wire}}} \quad (4.26)$$

является коэффициентом удельной доли равноосной фазы в стренде, этот коэффициент зависит от конструкции композита, а

$$K_{\text{eff,Nb3Sn}} = \frac{\sum_{i=1}^N e^{-\frac{d_i}{\delta}} \times \left( \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \right)}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4}} \quad (4.27)$$

является коэффициентом эффективности равноосной фазы Nb<sub>3</sub>Sn, который зависит от доли в равноосной фазе Nb<sub>3</sub>Sn зёрен разного размера.

Коэффициент эффективности стренда  $K_{\text{eff}}$  определяется температурой и длительностью диффузионного отжига, способом легирования и количеством легирующего элемента.

Фундаментальным свойством уравнения (4.23) является то, что  $K_{\text{eff}}$  рассчитывается исключительно из данных, полученных в ходе микроскопических исследований, а сверхпроводящие свойства описаны постоянным множителем — константой. Таким образом, в данной диссертационной работе нам удалось связать электронные свойства (в частности, сверхпроводящий пиннинг магнитного потока) со структурой материала.

Рассмотрим подробнее, как определяется коэффициент удельной доли равноосной фазы в стренде  $k_{S,eq}$  на примере композита, изготовленного по бронзовой технологии со спаренными ниобиевыми волокнами.

Как следует из (4.26), на  $k_{S,eq}$  влияет не только внешний диаметр стренда и количество ниобиевых волокон, но и форма этих волокон. Перейдём к определению площади равноосной сверхпроводящей фазы  $Nb_3Sn$  в одном волокне  $S_{filament,eq}$ .

Поскольку сверхпроводящая фаза  $Nb_3Sn$  состоит из зёрен как равноосной, так и столбчатой морфологии, площадь равноосной сверхпроводящей фазы  $Nb_3Sn$  в одном волокне рассчитывается по формуле:

$$S_{filament,eq} = f_{eq} \times S_{filament,Nb_3Sn}, \quad (4.28)$$

где  $f_{eq}$  — доля равноосных зёрен в слое  $Nb_3Sn$ ,  $S_{filament,Nb_3Sn}$  — площадь сверхпроводящей фазы  $Nb_3Sn$  в одном волокне.

Для определения доли равноосных зёрен в слое  $Nb_3Sn$   $f_{eq}$  использовали следующий способ. Поскольку на СЭМ снимках изломов хорошо видны границы остаточного ниобия, а также морфология зёрен сверхпроводящей фазы, в слое можно выделить зоны различной морфологии и определить соотношение площадей, занимаемых столбчатыми и равноосными зёрнами на поперечном сечении. Пример такого изображения приведён на рисунке 4.38.

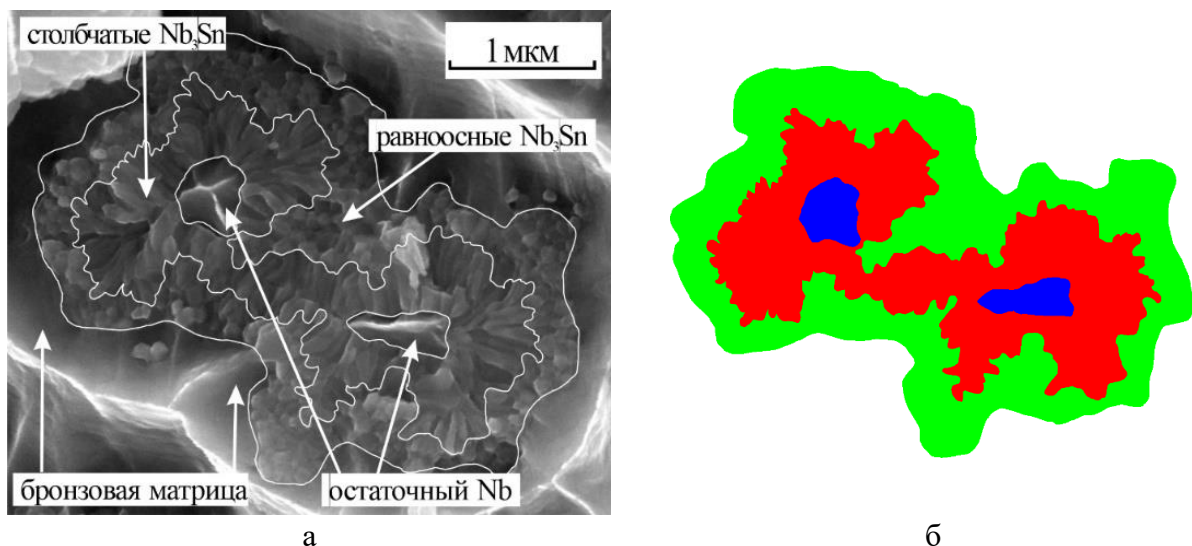


Рисунок 4.38 — Пример графической обработки СЭМ изображений изломов для определения доли зёрен разной морфологии в слое и степени проработки волокон: а — выделенные границы раздела «матрица/ $Nb_3Sn$ », «зона равноосных зёрен/зона столбчатых зёрен», « $Nb_3Sn$ /остаточный Nb» (перечислены по направлению от внешнего края к центру волокна), б — заполнение каждой зоны волокна отдельным цветом



Относительные доли зёрен различной морфологии в сверхпроводящих слоях определяли с помощью программы обработки изображений ImageMagick (GNU). Сначала отмечалась граница в слое между зёрнами разной морфологии (рисунок 4.38а). Области разной морфологии были окрашены в разные цвета, и соотношение было вычислено из пропорции количества пикселей каждого цвета (рисунок 4.38б). Полученные значения усреднялись по нескольким волокнам с целью уменьшения ошибки.

Площадь сверхпроводящей фазы  $Nb_3Sn$  в одном волокне  $S_{\text{filament}, Nb_3Sn}$  рассчитывается следующим образом:

$$S_{\text{filament}, Nb_3Sn} = S_{\text{filament}} - S_{Nb}, \quad (4.29)$$

где  $S_{\text{filament}}$  — площадь всего волокна,  $S_{Nb}$  — площадь ниобия, не прореагировавшего в процессе диффузионного отжига.

Поскольку в качестве заготовки для создания спаренных волокон в исследованных композитах используются 2 шестигранных прутка, конечные гантелеобразные (в поперечных сечениях) ниобиевые волокна можно аппроксимировать шестигранниками, как изображено на рисунке 4.39 (ниже).

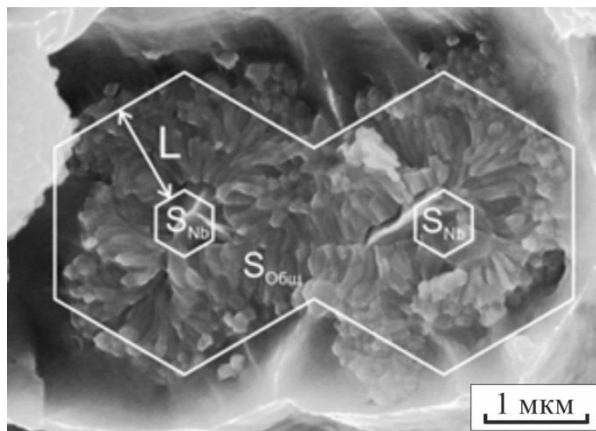


Рисунок 4.39 — Фрактограмма спаренного волокна со слоем  $Nb_3Sn$  и схема аппроксимирующей фигуры для расчёта эквивалентной толщины сверхпроводящего слоя ( $L$ ).

Площадь двух правильных шестигранников можно выразить через радиус вписанной окружности следующим образом:

$$S = 2 \times 2\sqrt{3}L^2 = 4\sqrt{3}L^2, \quad (4.30)$$

где  $L$  — радиус вписанной окружности (в нашем случае, если волокно не имеет остаточного ниобия, то  $L = L_{\text{filament}}$ , а для площади, занимаемой ниобием,  $L = L_{Nb}$ , рисунок 4.40).

Тогда уравнение (4.29) переписывается следующим образом:

$$S_{\text{filament,Nb}_3\text{Sn}} = 4\sqrt{3}L_{\text{filament}}^2 - 4\sqrt{3}L_{\text{Nb}}^2 = 4\sqrt{3}(L_{\text{filament}}^2 - L_{\text{Nb}}^2) =$$

$$= 4\sqrt{3}(L_{\text{filament}} - L_{\text{Nb}}) \times (L_{\text{filament}} + L_{\text{Nb}}).$$
(4.31)

Из схемы на рисунке 4.40 следует:

$$L_{\text{filament}} = L_{\text{Nb}_3\text{Sn}} + L_{\text{Nb}}.$$
(4.32)

где  $L_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$  — толщина слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , определяемая в ходе электронно-микроскопических исследований,  $L_{\text{filament}}$  — эквивалентная толщина слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  в волокне без остаточного ниобия,  $L_{\text{Nb}}$  — эквивалентная толщина зоны остаточного ниобия.

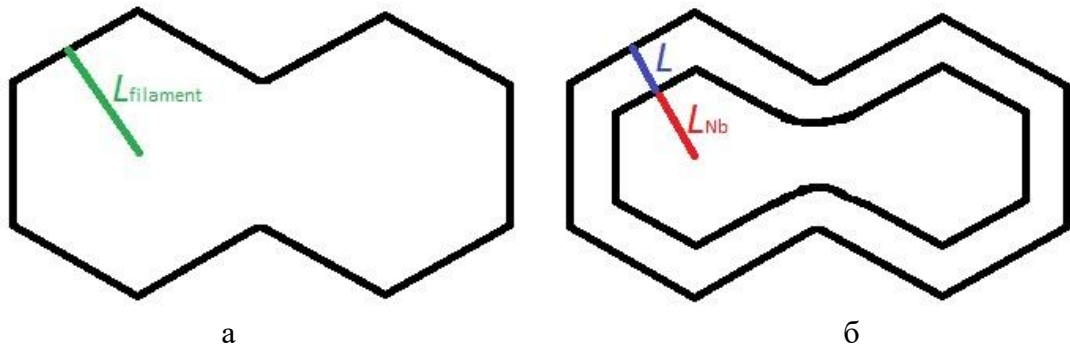


Рисунок 4.40 — Схема спаренного волокна: а — без остаточного ниобия, б — волокно с остаточным ниобием и наружным слоем сверхпроводящей фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ .  $L_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$  — толщина слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , определяемая в ходе электронно-микроскопических исследований,  $L_{\text{filament}}$  — эквивалентная толщина слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  в волокне без остаточного ниобия,  $L_{\text{Nb}}$  — эквивалентная толщина зоны остаточного ниобия

Толщина сверхпроводящего слоя  $L_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$  обычно определяется на поперечных сечениях композита как кратчайшее расстояние между фазовыми границами «бронзовая матрица– $\text{Nb}_3\text{Sn}$ » и « $\text{Nb}_3\text{Sn}$ –остаточный Nb».

По изображению излома рассчитываются площади всего волокна  $S_{\text{filament}}$  или остаточного ниобия  $S_{\text{Nb}}$ , затем находится эквивалентная толщина  $L_{\text{filament}}$  или  $L_{\text{Nb}}$ , при допущении, что диффузия идет равномерно по всей границе волокна:

$$L_{\text{filament}} = \sqrt{\frac{S_{\text{filament}}}{4\sqrt{3}}},$$
(4.33)

$$L_{\text{Nb}} = \sqrt{\frac{S_{\text{Nb}}}{4\sqrt{3}}}.$$
(4.34)

С учётом (4.32) уравнение (4.31) принимает вид:

$$S_{\text{filament,Nb}_3\text{Sn}} = 4\sqrt{3}(L_{\text{Nb}_3\text{Sn}}) \times (L_{\text{Nb}_3\text{Sn}} + L_{\text{Nb}} + L_{\text{Nb}}) =$$
(4.35)

$$= 4\sqrt{3}L_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \times (L_{\text{Nb}_3\text{Sn}} + 2L_{\text{Nb}}).$$

Количество остаточного ниобия определяется по СЭМ-изображениям как площадь, занимаемая остаточным ниобием  $S_{\text{Nb}}$ , следовательно, уравнение (4.35) можно для удобства переписать в виде:

$$\begin{aligned} S_{\text{filament,Nb}_3\text{Sn}} &= 4\sqrt{3}(L_{\text{Nb}_3\text{Sn}}) \times (L_{\text{Nb}_3\text{Sn}} + 2L_{\text{Nb}}) = \\ &= 4\sqrt{3}L_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \times \left( L_{\text{Nb}_3\text{Sn}} + 2\sqrt{\frac{S_{\text{Nb}}}{2\sqrt{3}}} \right). \end{aligned} \quad (4.36)$$

В некоторых случаях удобнее рассчитывать  $S_{\text{filament,Nb}_3\text{Sn}}$  через величины  $L_{\text{filament}}$  и  $L_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$ :

$$\begin{aligned} S_{\text{filament,Nb}_3\text{Sn}} &= S_{\text{filament}} - S_{\text{Nb}} = 4\sqrt{3}L_{\text{filament}}^2 - 4\sqrt{3}L_{\text{Nb}}^2 = \\ &= 4\sqrt{3}(L_{\text{filament}}^2 - (L_{\text{filament}} - L_{\text{Nb}_3\text{Sn}})^2) = \\ &= 4\sqrt{3}(2 \times L_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \times L_{\text{filament}} - L_{\text{Nb}_3\text{Sn}}^2). \end{aligned} \quad (4.37)$$

При исследовании скорости роста сверхпроводящих слоёв  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  был использован метод прямого измерения, имеющий два подвида. Первый — это измерение кратчайшего расстояния между границами на изображениях, полученных на шлифах (рисунок 4.41а). Второй — который представляется наиболее интересным и полезным для определения кинетики роста сверхпроводящей фазы — это измерение толщины слоя по изображениям изломов образцов с учетом направления диффузии (рисунок 4.41б).

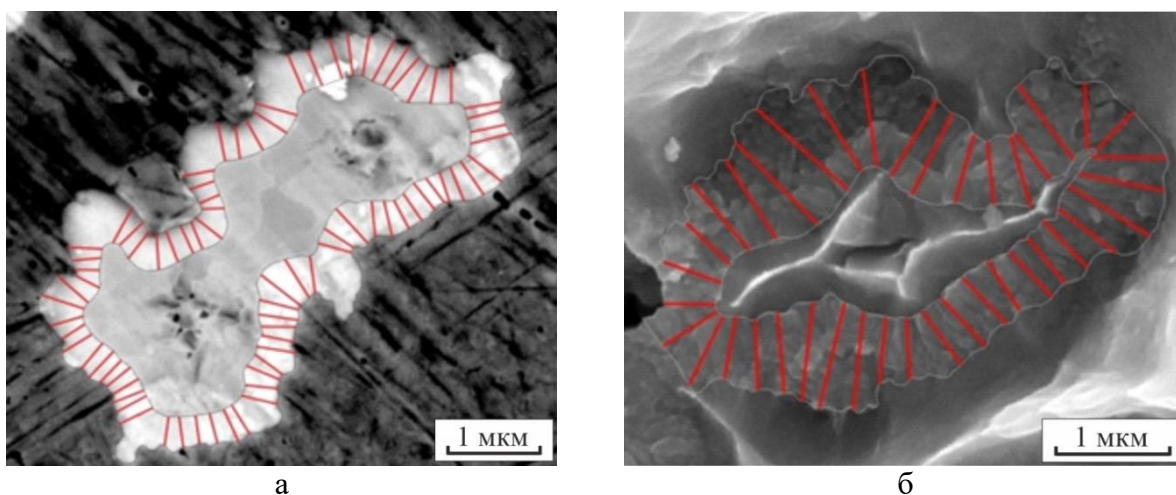


Рисунок 4.41 — Прямые замеры толщины сверхпроводящего слоя: а — измерение кратчайшего расстояния между границами фаз на СЭМ изображениях поперечных шлифов композита, б — измерение толщины слоя по СЭМ снимкам изломов образцов с учетом направления диффузии

В качестве направления диффузии мы рассматриваем длинную ось столбчатых зёрен. В каждом волокне через равные промежутки времени проводили 80–100 измерений от границы слоя с остаточным ниобием до матрицы. Волокна были выбраны как из центральных, так и из периферических субэлементов. Полученные значения были статистически обработаны: проведена проверка выбросов, значения проверены по критериям и соответствуют нормальному распределению.

С учетом (4.28) и (4.37), площадь равноосной сверхпроводящей фазы  $Nb_3Sn$  в одном волокне рассчитывается по формуле:

$$\begin{aligned} S_{\text{filament,eq}} &= f_{\text{eq}} \times S_{\text{filament,Nb3Sn}} = \\ &= f_{\text{eq}} \times 4\sqrt{3} \times (2 \times L_{\text{Nb3Sn}} \times L_{\text{filament}} - L_{\text{Nb3Sn}}^2). \end{aligned} \quad (4.38)$$

В результате, коэффициент удельной доли равноосной фазы  $k_{S,\text{eq}}$  в стренде, изготовленном по бронзовой технологии со спаренными ниобиевыми волокнами, будет иметь вид:

$$k_{S,\text{eq}} = \frac{G \times S_{\text{filament,eq}}}{S_{\text{wire}}} = \frac{G \times f_{\text{eq}} \times 4\sqrt{3} \times (2 \times L_{\text{Nb3Sn}} \times L_{\text{filament}} - L_{\text{Nb3Sn}}^2)}{S_{\text{wire}}}. \quad (4.39)$$

Величины  $f_{\text{eq}}$ ,  $L_{\text{filament}}$  и  $L_{\text{Nb3Sn}}$  определяются из микроскопических исследований, а  $S_{\text{wire}}$  и  $G$  закладывается при изготовлении стренда.

#### 4.7 Пример применения количественной модели

Продемонстрируем применение предложенного метода для композитного проводника, изготовленного по бронзовой технологии со спаренными волокнами, конструкция которого разработана с учётом требований, предъявляемым к сверхпроводникам для ИТЭР. Для примера выбран композит, диффузионный отжиг которого проводили при температуре 750 °С в течение 50 часов.

Типичное ПЭМ изображение малого участка равноосной сверхпроводящей фазы  $Nb_3Sn$  и соответствующая гистограмма распределения зёрен по размеру показаны на рисунке 4.42. На рисунке 4.42 также отмечены синими линиями фактические значения диаметров зёрен,  $d_{ij}$ , внутри диапазонов  $(d_i; d_{i+1})$ . Для наглядности для некоторых зёрен указаны фактические индексы  $i$  и  $j$ .

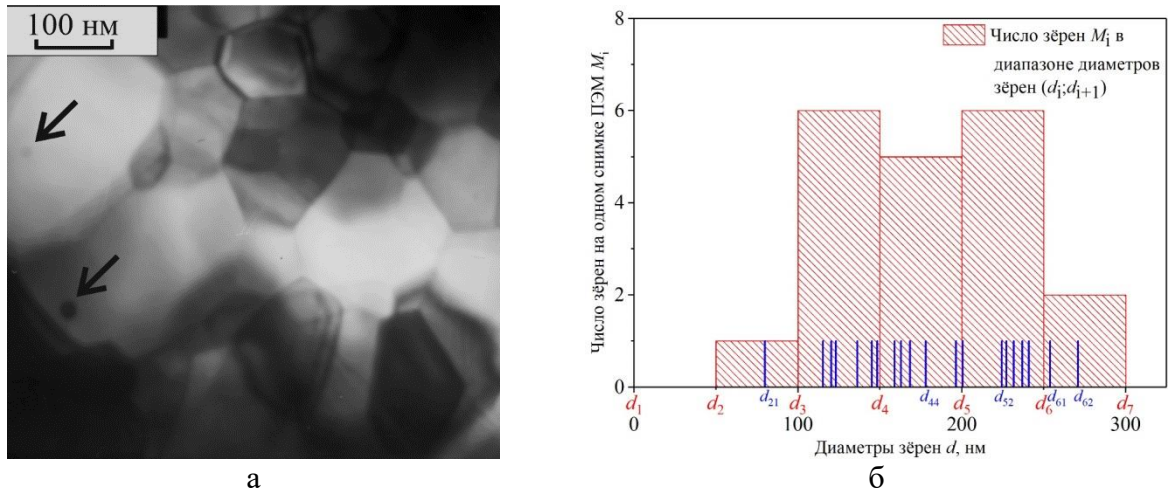


Рисунок 4.42 — Зёрненная структура малого участка сверхпроводящей фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  равноосной морфологии в композите после отжига  $750\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ ч}$ : а — ПЭМ-изображение, б — гистограмма распределения зёрен этого фрагмента по диаметрам. Синими линиями отмечены фактические значения диаметров зёрен,  $d_{ij}$ , внутри диапазонов  $(d_i; d_{i+1})$ . Для наглядности указаны фактические индексы  $i$  и  $j$  некоторых зёрен

Для построения гистограммы распределения зёрен по диаметрам в равноосной фазе  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  было обработано 32 таких ПЭМ изображений. Полученная гистограмма показана на рисунке 4.43.

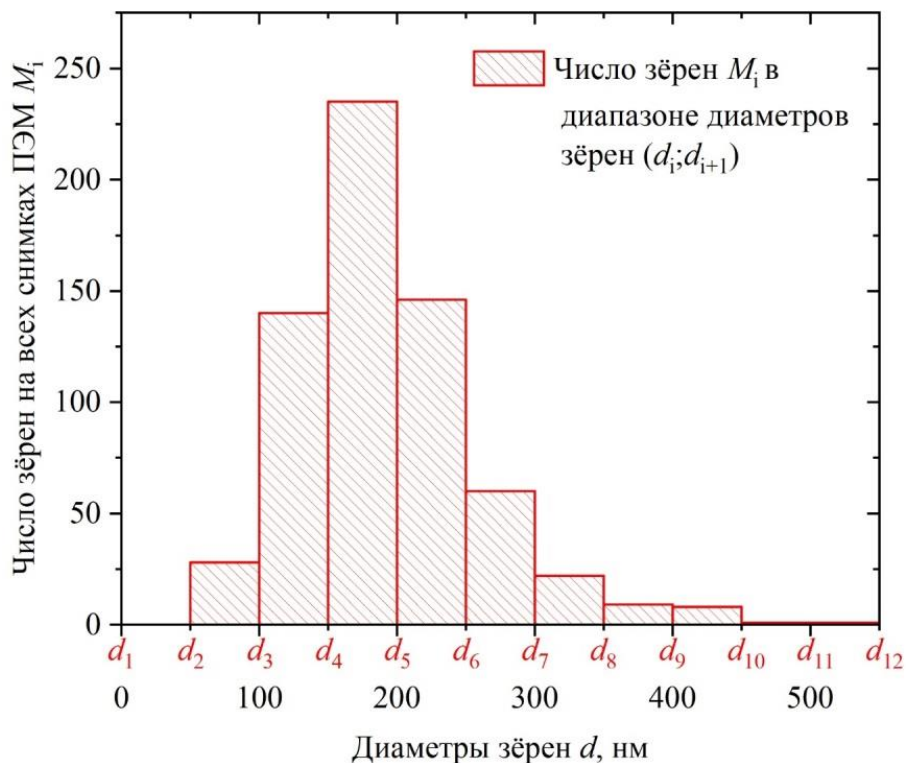


Рисунок 4.43 — Гистограмма распределения по диаметрам равноосных зёрен сверхпроводящей фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  на всех снимках ПЭМ в композите после диффузионного отжига  $750\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ ч}$

Согласно уравнению (4.24), необходимо рассчитать суммарную площадь, занятую равноосной фазой на всех обработанных снимках,  $\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} = \sum_{i=1}^N S_i$ . Для этого,

пересчитаем гистограмму с числа зёрен на площадь, занимаемую зёрнами в данном диапазоне диаметров  $(d_i; d_{i+1})$ . Гистограмма тогда будет иметь следующий вид, показанный на рисунке 4.44.

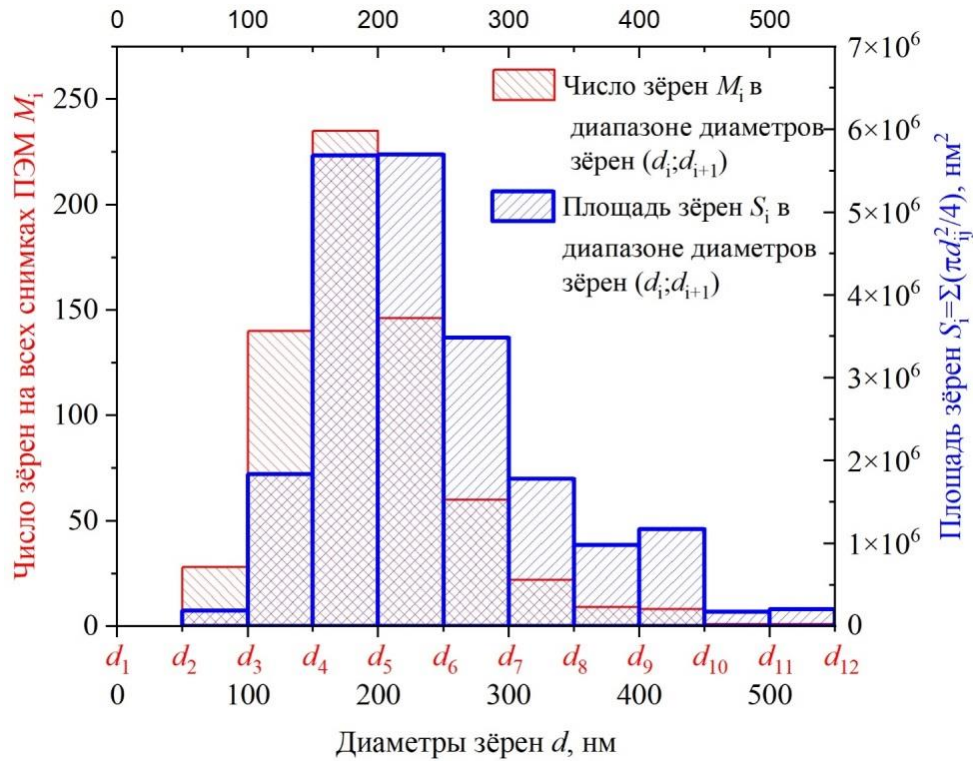


Рисунок 4.44 — Гистограммы распределения зёрен по диаметрам и рассчитанных площадей, занимаемых равноосными зёрнами сверхпроводящей фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  в диапазоне диаметров  $(d_i; d_{i+1})$  на всех снимках ПЭМ в композите после диффузионного отжига  $750^\circ\text{C}/50$  ч

Далее находим величины членов суммы:  $e^{-\frac{d_i}{\delta}} \times \left( \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \right)$ , где  $\delta = 175$  нм (как показано в разделе 3.1). Данные величины показаны на гистограмме на рисунке 4.45.

Хотя зёрна с диаметрами из этих диапазонов занимают большие площади в поперечном сечении сверхпроводящего стренда, на рисунке 4.45 продемонстрировано, что члены  $e^{-\frac{d_i}{\delta}} \times \left( \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \right)$  с большими значениями  $d_i$  практически не дают вклада в общую сумму:

$$\sum_{i=1}^N e^{-\frac{d_i}{\delta}} \times \left( \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \right). \quad (4.40)$$

Поскольку суммарная площадь равноосной фазы на всех обработанных снимках,  $\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} = \sum_{i=1}^N S_i$ , уже рассчитана ранее, то с помощью (4.40) находим искомый коэффициент эффективности слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$   $K_{\text{eff}, \text{Nb}_3\text{Sn}}$ , который в данном случае равен:

$$K_{\text{eff,Nb3Sn}} = \frac{\sum_{i=1}^N e^{-\frac{d_i}{\delta}} \times \left( \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \right)}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4}} = \frac{5\,894\,075 \text{ нм}^2}{21\,206\,143 \text{ нм}^2} = 0.278. \quad (4.41)$$

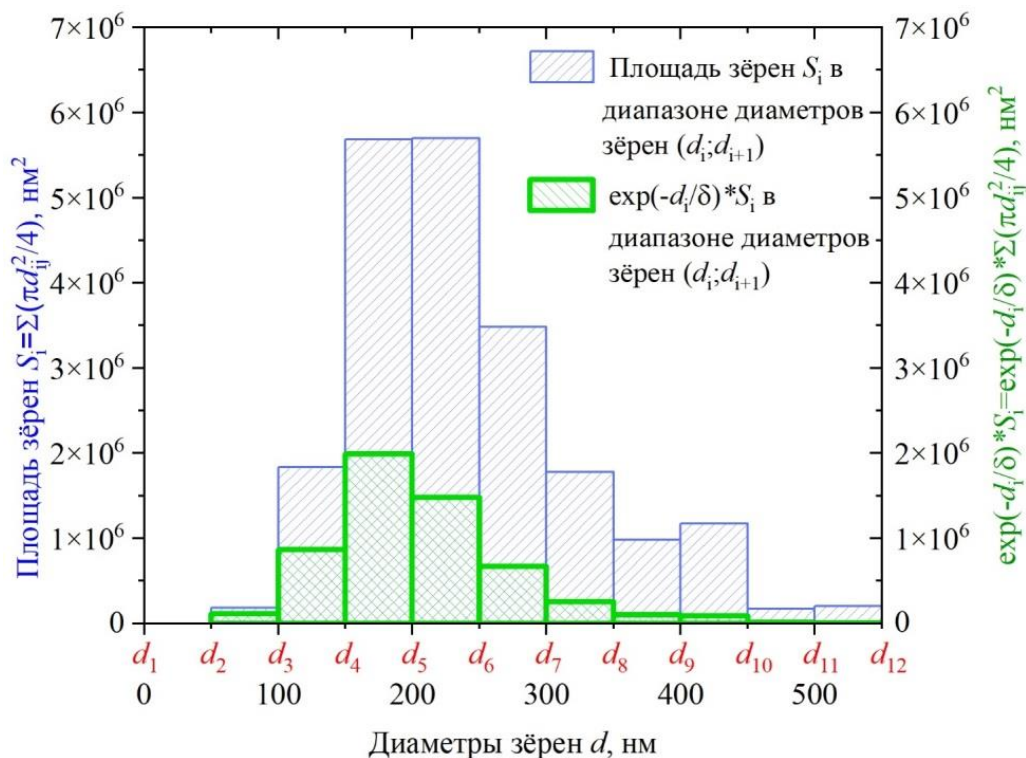


Рисунок 4.45 — Гистограмма распределения площадей равноосных зёрен  $S_i = \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4}$  и членов суммы  $e^{-\frac{d_i}{\delta}} \times S_i$  в диапазоне диаметров  $(d_i; d_{i+1})$  сверхпроводящей фазы Nb<sub>3</sub>Sn в композите после отжига 750 °C/50 ч

Далее перейдем к расчёту коэффициента удельной доли равноосной фазы  $k_{S,\text{eq}}$ .

В общем виде он имеет следующий вид согласно формуле (4.39), но поскольку образец с исследуемыми параметрами диффузионного отжига не содержит остаточного ниобия, т.е.  $L_{\text{Nb3Sn}} = L_{\text{filament}}$ , то уравнение (4.39) приобретает вид:

$$k_{S,\text{eq}} = \frac{G \times f_{\text{eq}} \times 4\sqrt{3} \times (2 \times L_{\text{Nb3Sn}} \times L_{\text{filament}} - L_{\text{Nb3Sn}}^2)}{S_{\text{wire}}} = \frac{G \times f_{\text{eq}} \times 4\sqrt{3} \times L_{\text{filament}}^2}{S_{\text{wire}}}, \quad (4.42)$$

где  $S_{\text{wire}} = 0.264 \times 10^{12} \text{ нм}^2$ ,  $G = 13212$  волокон для проводника такой конструкции, а  $f_{\text{eq}} = 0.62$  и  $L = 950 \text{ нм}$ .

В результате получаем:

$$k_{S,\text{eq}} = \frac{G \times f_{\text{eq}} \times 4\sqrt{3} \times L_{\text{filament}}^2}{S_{\text{wire}}} = \frac{13212 \times 0.62 \times 4\sqrt{3} \times (950 \text{ нм})^2}{0.264 \times 10^{12} \text{ нм}^2} = 0.194. \quad (4.43)$$

Следовательно, коэффициент эффективности равноосной фазы Nb<sub>3</sub>Sn, сформированной в данном стренде:

$$K_{\text{eff}} = k_{S,\text{eq}} \times K_{\text{eff,Nb}_3\text{Sn}} = 0.194 \times 0.278 = 0.054. \quad (4.44)$$

В следующем разделе данная методика будет применена к образцам, изготовленным по бронзовой технологии со спаренными Nb волокнами, отличающимся температурой и продолжительностью диффузионного отжига.

#### **4.8 Коэффициент эффективности стрендов, изготовленных по бронзовой технологии со спаренными Nb волокнами при различных режимах диффузионного отжига**

Сравним коэффициент эффективности стрендов после различных температур и продолжительности диффузионного отжига.

В таблице 4.3 приведены режимы отжига для всех композитов, исследованных в данном разделе диссертации. Как следует из эксперимента, для всех образцов данной конструкции  $L_{\text{filament}} = 950$  нм. Для расчёта коэффициента удельной площади равноосной фазы  $k_{S,\text{eq}}$  использовали уравнение (4.39).

Таблица 4.3 — Коэффициенты эффективности слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$   $K_{\text{eff,Nb}_3\text{Sn}}$ , коэффициенты удельной доли равноосной фазы  $k_{S,\text{eq}}$  и коэффициенты эффективности стренда  $K_{\text{eff}}$  для образцов после различных режимов диффузионного отжига

Образец	$T$ , °C	$t$ , ч	$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4}$ , нм <sup>2</sup>	$\sum_{i=1}^N e^{-\frac{d_i}{\delta}} \left( \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \right)$ , нм <sup>2</sup>	$K_{\text{eff,Nb}_3\text{Sn}}$	$L$ , нм	$f_{\text{eq}}$	$k_{S,\text{eq}}$	$K_{\text{eff}}$
БР6-2	575	10	2.654E+05	2.181E+05	0.822	330	0.64	0.115	0.094
БР6-3	575	50	3.314E+06	2.104E+06	0.635	520	0.60	0.149	0.095
БР6-4	575	100	6.879E+06	3.552E+06	0.516	750	0.56	0.167	0.086
БР6-5	650	10	1.401E+06	9.007E+05	0.643	470	0.64	0.149	0.096
БР6-6	650	50	2.812E+06	1.591E+06	0.566	590	0.59	0.158	0.089
БР6-7	650	100	3.298E+06	1.516E+06	0.460	910	0.66	0.206	0.095
БР6-8	750	10	1.010E+07	3.271E+06	0.324	850	0.63	0.195	0.063
БР6-9	750	50	2.121E+07	5.894E+06	0.278	950	0.62	0.194	0.054

$T$  — температура отжига, °C;  $t$  — время отжига, ч;  $\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4}$  — суммарная площадь равноосной фазы на всех обработанных снимках, нм<sup>2</sup>;  $\sum_{i=1}^N e^{-\frac{d_i}{\delta}} \left( \sum_{j=1}^{M_i} \frac{\pi d_{ij}^2}{4} \right)$  — числитель коэффициента эффективности слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$   $K_{\text{eff,Nb}_3\text{Sn}}$ , нм<sup>2</sup>;  $K_{\text{eff,Nb}_3\text{Sn}}$  — коэффициент эффективности слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ;  $L$  — толщина слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , нм;  $f_{\text{eq}}$  — доля в слое равноосных зёрен;  $k_{S,\text{eq}}$  — коэффициент удельной доли равноосной фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ;  $K_{\text{eff}}$  — коэффициент эффективности стренда.



Как можно видеть в таблице 4.3, композиты БР6-3 и БР6-7 имеют одинаковый  $K_{\text{eff}} = 0.095$ , но при этом они имеют абсолютно разную структуру волокон (ср. морфологию волокон на рисунках 4.4 и 4.8), а также зёрненную структуру (рисунки 4.14 и 4.19, соответственно). Волокна композита БР6-3 содержат большое количество остаточного ниобия, количество образовавшейся равноосной фазы относительно небольшое, но её зёрна имеют малые диаметры. А волокна композита БР6-7 практически не содержат остаточный ниобий, в этом стренде образуется максимальное количество равноосной фазы, но диаметры зёрен при этой термообработке в полтора раза больше (средние размеры зёрен 70 и 111 нм, соответственно).

В этом смысле стренд БР6-5, имеющий наивысший  $K_{\text{eff}} = 0.096$ , характеризуется сбалансированным сочетанием всех структурных параметров (толщина сверхпроводящего слоя  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , доля равноосной фазы в слое и гистограммы распределения зёрен равноосной фазы по диаметрам).

При этом можно заметить, что стренды после диффузионного отжига при температуре  $750^\circ\text{C}$  (композиты БР6-8 и БР6-9) имеют более низкие значения  $K_{\text{eff}}$ . Несмотря на большое количество образовавшейся в этих образцах фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , эта фаза содержит не максимальную долю равноосных зёрен, а диаметры равноосных зёрен значительно больше. Это приводит к более, чем полторакратному снижению  $K_{\text{eff}}$ .

На рисунке 4.46 представлена зависимость коэффициента эффективности стренда  $K_{\text{eff}}$  от температуры и времени диффузионного отжига в виде диаграммы  $K_{\text{eff}}(T, t)$  (рисунок 4.46а) и в виде проекции  $K_{\text{eff}}(t)$  для разных температур отжига (рисунок 4.46б).

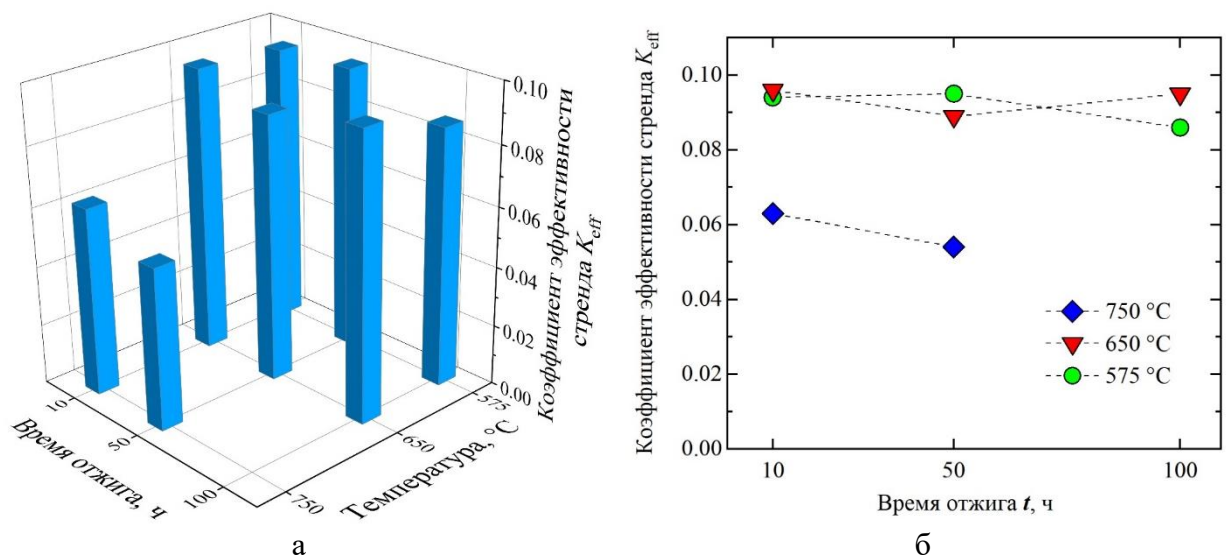


Рисунок 4.46 — Зависимость коэффициента эффективности стренда  $K_{\text{eff}}$  от температуры и времени диффузионного отжига: а — диаграмма  $K_{\text{eff}}(T, t)$ , б — проекция  $K_{\text{eff}}(t)$  для разных температур отжига

АО «ВНИИНМ им. Ак. Бочвара» предоставил для исследований уже оптимизированные стренды, поэтому различия в  $K_{\text{eff}}$  не такие большие, как можно было бы ожидать. Этому способствовала огромная проведенная работа по оптимизации конструкции и режимов легирования композита. Поскольку эти композиты предназначены для проектов мега-саенс, то очень трудно осуществить с инженерной точки зрения равномерные и быстрые нагрев и охлаждение многотонных конструкций сверхпроводящих магнитов. Поскольку синтез фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  происходит уже после финальной сборки всего изделия при однократном нагреве (в процессе которого осуществляется диффузионный рост фазы), то цена ошибки чрезвычайно высока. В работе показано, что одинаково эффективная структура волокон формируется в интервале температур и длительностей отжига, достаточно широком для практического применения исследованной конструкции стрендов в крупномасштабных проектах.

Предложенный в диссертации  $K_{\text{eff}}$  является легко рассчитываемым (исключительно из результатов электронно-микроскопических исследований) количественным параметром, характеризующим максимальную токонесущую способность сверхпроводящих проводов в сильных внешних магнитных полях.

## Заключение

Обобщая полученный экспериментальный материал, можно выделить следующие основные результаты:

1. Определена объёмная доля равноосных зёрен сверхпроводящей фазы  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  и построены гистограммы распределения зёрен этой фазы по размерам в композитах разного типа, на основании чего установлены параметры диффузионных отжигов и легирования, обеспечивающие высокую токонесущую способность проводников в сильных магнитных полях (12 Тл, 4.2 К).

2. Установлена кинетика формирования сверхпроводящих слоёв в стрендах, изготовленных по «бронзовой» технологии со спаренными Nb волокнами: при низкой температуре (575 °С) наблюдается параболический закон роста, показывающий, что рост слоя определяется скоростью зернограничной диффузии; при более высоких температурах (650 °С и 750 °С) наблюдается значительное отклонение от этого закона из-за увеличения размера зёрен и обеднения бронзовой матрицы по олову.

3. Предложен новый количественный параметр — коэффициент эффективности стренда  $K_{\text{eff}}$  — для аттестации токонесущей способности многоволоконных коммерческих проводов  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , изготовленных по различным технологиям. Данный параметр рассчитывается из объёмной доли равноосной фазы, размеров зёрен, статистического распределения зёрен по размерам, дизайна стренда и обнаруженной экспоненциальной зависимости плотности силы пиннинга от размера зёрен  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ . Необходимо отметить, что данный параметр потенциально может применяться для аттестации многожильных коммерческих проводов, изготовленных из других сверхпроводников.

## **Благодарности**

Автор выражает огромную благодарность и признательность своему научному руководителю д. т. н. Поповой Елене Нахимовне и к. т. н. Дерягиной Ирине Леонидовне, в сотрудничестве и под руководством которых получены результаты настоящей работы. Автор также благодарна за большой вклад в работу и поддержку к. ф.-м. н. Таланцеву Евгению Фёдоровичу. Автор благодарна Николаевой Нине Васильевне и к. х. н. Патракову Евгению Ивановичу за профессионализм и помощь при проведении структурных исследований методом сканирующей электронной микроскопии. Автор благодарит коллектив лаборатории прецизионных сплавов и интерметаллидов и заведующего отделом д. т. н. Дегтярёва Михаила Васильевича за доброжелательную научную атмосферу.

Автор также благодарит своих соавторов к. т. н. Абдюханова Ильдара Мансуровича и к. т. н. Цаплеву Анастасию Сергеевну (АО «ВНИИНМ им. Ак. Бочвара») за предоставленные для исследований образцы сверхпроводящих композитов.

## Список работ автора

Статьи в рецензируемых журналах:

- A1. Characteristic Length for Pinning Force Density in Nb<sub>3</sub>Sn / E.F. Talantsev, E.G. Valova-Zaharevskaya, I.L. Deryagina, E.N. Popova. – Текст: непосредственный // *Materials*. — 2023. — V. 16. — P. 5185—5198.
- A2. Effect of Intermediate Heat Treatment on the Formation and Structure of Superconducting Layers in Multifilamentary Nb<sub>3</sub>Sn-Based Wires / E.N. Popova, I.L. Deryagina, E.G. Valova-Zaharevskaya – Текст: непосредственный // *Defect and Diffusion Forum*. — 2019. — V. 391. — P. 239—245.
- A3. Effect of Sn Concentration in Bronze Matrix on the Pre-Reaction Formation of Nb<sub>3</sub>Sn Layers in Bronze-Processed Superconducting Strands of Different Design / I. Deryagina, E. Popova, E. Patrakov, E. Valova-Zaharevskaya, I. Abdyukhanov, A. Tsapleva, M. Alexeev – Текст: непосредственный // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. — 2018. — V. 28. — P. 8252722–8252726.
- A4. Effect of diffusion annealing regimes on the structure of Nb<sub>3</sub>Sn layers in ITER-type bronze-processed wires / E.G. Valova-Zaharevskaya, E.N. Popova, I.L. Deryagina, I.M. Abdyukhanov, A.S. Tsapleva. – Текст: непосредственный // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2018. — V. 969. — P. 12055–12060.
- A5. Growth Rate and Morphology of Nb<sub>3</sub>Sn Layers in ITER-Type Bronze-Processed Wires Under Different Diffusion Annealing Regimes / E. Valova-Zaharevskaya, E. Popova, I. Deryagina, I. Abdyukhanov, A. Tsapleva, M. Alekseev – Текст: непосредственный // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. — 2018. — V. 28. — P. 6001305–6001309.
- A6. Характеризация структуры сверхпроводящего слоя в процессе его формирования в композитах Nb/Cu–Sn, изготовленных по бронзовой технологии / Е.Г. Валова-Захаревская, Е.Н. Попова, И.Л. Дерягина, И.М. Абдюханов, М.О. Курилкин, А.С. Цаплева, М.В. Алексеев – Текст: непосредственный // *Ядерная физика и инжиниринг*. — 2017. — V. 8. — P. 56–61.
- A7. Effect of Nb<sub>3</sub>Sn layer structure and morphology on critical current density of multifilamentary superconductors / I.L. Deryagina, E.N. Popova, E.I. Patrakov, E.G. Valova-Zaharevskaya – Текст: непосредственный // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2017. — V. 440. — P. 119–122.
- A8. Structure of superconducting layers in bronze-processed and internal-tin Nb<sub>3</sub>Sn-based wires of various designs / I. Deryagina, E. Popova, E. Patrakov, E. Valova-Zaharevskaya – Текст: непосредственный // *Journal of Applied Physics*. — 2017. — V. 121. — P. 233901–233908.

- A9. Влияние режимов отжига на структуру сверхпроводящих слоев  $Nb_3Sn$  в композитах с внутренними источниками олова / Е.Н. Попова, И.Л. Дерягина, Е.Г. Валова-Захаревская, Е.И. Патраков – Текст: непосредственный // Физика металлов и металловедение. — 2016. — V. 117. — P. 1063–1072.
- A9a. Effect of Annealing Regimes on the Structure of  $Nb_3Sn$  Superconducting Layers in Composites with Internal Tin Sources / E.N. Popova, I.L. Deryagina, E.G. Valova-Zakharevskaya, E.I. Patrakov – Текст: непосредственный // Physics of Metals and Metallography. — 2016. — V. 117. — P. 1028–2064.
- A10. Effect of Diffusion Annealing and Design of Internal Tin Wires on the Structure and Morphology of Superconducting  $Nb_3Sn$  Layers / I. Deryagina, E. Popova, E. Patrakov, E. Valova-Zaharevskaya – Текст: непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. — 2016. — V. 26. — P. 6000706–6000711.
- A11. Morphology and Structure of  $Nb_3Sn$  Diffusion Layers in Superconductors with Tubular Nb Filaments / E.N. Popova, I.L. Deryagina, E.I. Patrakov, E.G. Valova-Zaharevskaya – Текст: непосредственный // Defect and Diffusion Forum. — 2015. — V. 364. — P. 139–146.
- A12. The  $Nb_3Sn$  layers formation at diffusion annealing of Ti-doped multifilamentary Nb/Cu–Sn composites / E.N. Popova, I.L. Deryagina, E.G. Valova-Zaharevskaya – Текст: непосредственный // Cryogenics. — 2014. — V. 63. — P. 63–68.
- A13. Влияние легирования и режимов диффузионного отжига на формирование нанокристаллических слоев  $Nb_3Sn$  в композитах Nb/Cu-Sn со спаренными Nb волокнами / Е.Н. Попова, И.Л. Дерягина, Е.Г. Захаревская, Е.П. Романов, Е.А. Дергунова, А.Е. Воробьева, С.М. Балаев – Текст: непосредственный // Материаловедение. — 2012. — V. 11. — P. 31–36.
- A14. Влияние способа легирования и геометрии композита на структуру нанокристаллических слоев  $Nb_3Sn$  в сверхпроводящих композитах Nb/Cu-Sn / И.Л. Дерягина, Е.Н. Попова, Е.Г. Захаревская, Е.П. Романов, А.Е. Воробьева, Е.А. Дергунова, С.М. Балаев – Текст: непосредственный // Журнал Сибирского федерального университета. Серия «Математика и физика». — 2011. — V. 4. — P. 149–161.

## Список сокращений и условных обозначений

АО «ВНИИНМ им. ак. Бочвара» — акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара», г. Москва

ИТЭР, ITER — Интернациональный термоядерный экспериментальный реактор

СЭМ — сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия

$J_c$  — плотность критического тока сверхпроводника

$F_{p,max}$  — максимальная плотность силы пиннинга

$\delta$  — характеристическая толщина

$D_{cp}, D_{av}, d$  — средний размер зёрен

$D_{мин}, D_{min}$  — минимальный размер зёрен

$D_{макс}, D_{max}$  — максимальный размер зёрен

СКО — среднеквадратическое отклонение

ОД — ось деформации

Стренд — это единичный композитный проводник диаметром  $\sim 1$  мм.  $Nb_3Sn$  стренд содержит сверхпроводящие волокна в медной или бронзовой матрице, один или несколько диффузионных барьеров (Nb или Ta) и медную стабилизацию

## Список литературы

1. Шмидт, В. В. Теория сверхпроводников с высокими критическими полями и токами / В. В. Шмидт. – Текст : непосредственный // *Металловедение и металлофизика сверхпроводников.* – 1965. – С. 17-28.
2. Stromberg, T. F. Negative surface free-energy effects in superconducting Niobium / T. F. Stromberg, C. A. Swenson – Текст : непосредственный // *Physical Review Letters.* – 1962. – Т. 9. – № 9. – С. 370-374.
3. Optimization of Nb<sub>3</sub>Sn and MgB<sub>2</sub> wires / R. Flükiger, C. Senatore, M. Cesaretti, F. Buta, D. Uglietti, B. Seeber – Текст : непосредственный // *Superconductor Science and Technology.* – 2008. – Т. 21. – № 5. – С. 054015.
4. Низкотемпературные и высокотемпературные сверхпроводники и композиты на их основе / Е. П. Романов, С. В. Сударева, Е. Н. Попова, Т. П. Криницина. – Екатеринбург : УрО РАН, 2009. – 516 с. – Текст : непосредственный.
5. Pantsyrny, V. Nb<sub>3</sub>Sn material development in Russia / V. Pantsyrny, A. Shikov, A. Vorobieva – Текст : непосредственный // *Cryogenics.* – 2008. – Т. 48. – № 7-8. – С. 354-370.
6. Dietderich, D. R. Nb<sub>3</sub>Sn research and development in the USA – Wires and cables / D. R. Dietderich, A. Godeke – Текст : непосредственный // *Cryogenics.* – 2008. – Т. 48. – № 7-8. – С. 331-340.
7. Ballarino, A. Targets for R&D on Nb<sub>3</sub>Sn conductor for high energy physics / A. Ballarino, L. Bottura – Текст : непосредственный // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity.* – 2015. – Т. 25. – № 3. – С. 1-6.
8. Lee, P. J. Non-stabilizer critical current density vs. applied field.
9. Вонсовский, С. В. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений / С. В. Вонсовский, Ю. А. Изюмов, Э. З. Курмаев. – М. : Наука, 1977. – Текст : непосредственный.
10. Scanlan, R. M. Superconducting materials / R. M. Scanlan – Текст : непосредственный // *Annual Review of Materials Science.* – 1980. – Т. 10. – № 1. – С. 113-132.
11. Superconductivity of Nb<sub>3</sub>Sn / B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller, E. Corenzwit – Текст : непосредственный // *Physical Review.* – 1954. – Т. 95. – № 6. – С. 1435-1435.
12. Kaufmann, A. R. Multifilament Nb<sub>3</sub>Sn superconducting wire / A. R. Kaufmann, J. J. Pickett – Текст : непосредственный // *Journal of Applied Physics.* – 1971. – Т. 42. – № 1. – С. 58-58.
13. Charlesworth, J. P. Experimental work on the niobium-tin constitution diagram and related studies / J. P. Charlesworth, I. Macphail, P. E. Madsen – Текст : непосредственный // *Journal of Materials Science.* – 1970. – Т. 5. – № 7. – С. 580-603.
14. Reassessment of the Nb-Sn system / C. Toffolon, C. Servant, J. C. Gachon, B. Sundman – Текст : непосредственный // *Journal of Phase Equilibria.* – 2002. – Т. 23. – № 2. – С. 134-139.
15. Godeke, A. A review of the properties of Nb<sub>3</sub>Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state / A. Godeke – Текст : непосредственный // *Superconductor Science and Technology.* – 2006. – Т. 19. – № 8. – С. R68-R80.
16. Nb<sub>3</sub>Sn multifilamentary superconductors: an updated comparison of different manufacturing routes / M. Thoner, H. Krauth, A. Szulczyk, K. Heine, M. Kemper – Текст : непосредственный // *IEEE Transactions on Magnetics.* – 1991. – Т. 27. – № 2. – С. 2027-2032.
17. Microstructure and superconducting properties comparison of bronze and internal tin process Nb<sub>3</sub>Sn strands for ITER / P. X. Zhang, Y. Feng, X. H. Liu, C.G. Li, K. Zhang, X.D. Tang, Y. Wu – Текст : непосредственный // *Physica C: Superconductivity and its Applications.* – 2009. – Т. 469. – № 15-20. – С. 1536-1540.



18. Grain growth, morphology, and composition profiles in industrial Nb<sub>3</sub>Sn wires / D. Uglietti, V. Abacherli, M. Cantoni, R. Flukiger – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2007. – Т. 17. – № 2. – С. 2615-2618.
19. Characteristics of Nb<sub>3</sub>Sn multifilamentary wires for a.c. use developed by the bronze process using diffusion barrier techniques / O. Miura, K. Matsumoto, Y. Tanaka, N. Uno – Текст : непосредственный // Superconductor Science and Technology. – 1996. – Т. 9. – № 3. – С. 218-226.
20. Development of the Nb<sub>3</sub>Sn bronze strand of TF conductor sample for testing in SULTAN facility / A. Shikov, V. Pansyrny, A. Vorobieva, E. Dergunova, L. Vogdaev, N. Kozlenkova, K. Mareev, V. Tronza, V. Sytnikov, A. Taran, A. Rychagov – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2009. – Т. 19. – № 3. – С. 1466-1469.
21. Grain boundary segregation in a bronze-route Nb<sub>3</sub>Sn superconducting wire studied by atom probe tomography / M. J. R. Sandim, D. Tylko, A. Kostka, P. Choi, S. Awaji, K. Watanabe, D. Raabe – Текст : непосредственный // Superconductor Science and Technology. – 2013. – Т. 26. – № 5.
22. Rodrigues, C. A. Development, heat treatment optimization and microstructural characterization of Nb<sub>3</sub>Sn superconductor wire / C. A. Rodrigues, J. P. B. Machado, D. Rodrigues. – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2003. – Т. 13. – № 2. – С. 3426-3429.
23. Microstructure development in Nb<sub>3</sub>Sn(Ti) internal tin superconducting wire / I. Pong, S. C. Hopkins, X. Fu, B.A. Glowacki, J.A. Elliott, A. Baldini – Текст : непосредственный // Journal of Materials Science. – 2008. – Т. 43. – № 10. – С. 3522-3530.
24. Pong, I. Cu diffusion in Nb<sub>3</sub>Sn internal tin superconductors during heat treatment / I. Pong, L.-R. Oberli, L. Bottura – Текст : непосредственный // Superconductor Science and Technology. – 2013. – Т. 26. – № 10. – С. 105002.
25. Hawes, C. D. Measurements of the microstructural, microchemical and transition temperature gradients of A15 layers in a high-performance Nb<sub>3</sub>Sn powder-in-tube superconducting strand / C. D. Hawes, P. J. Lee, D. C. Larbalestier – Текст : непосредственный // Superconductor Science and Technology. – 2006. – Т. 19. – № 3. – С. S27-S37.
26. Sn concentration gradients in Powder-in-Tube superconductors / M. Cantoni, C. Scheuerlein, P.-Y. Pflüger, F. de Borman, J. Rossen, G. Arnau, L. Oberli, P.J. Lee – Текст : непосредственный // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – Т. 234. – № 2. – С. 022005.
27. Influence of Ta and Ti Doping on the High Field Performance of (Nb, Ta, Ti)<sub>3</sub>Sn Multifilamentary Wires based on Osprey Bronze with High Tin Content / V. Abächerli, D. Uglietti, P. Lezza, B. Seeber, R. Flükiger, M. Cantoni, P.-A. Buffat – Текст : непосредственный // Journal of Physics: Conference Series. – 2006. – Т. 43. – С. 18-21.
28. Влияние легирования, режимов отжига и геометрии композитов с внутренним источником олова на структуру и свойства сверхпроводящего слоя / Е. Н. Попова, Л. А. Родионова, С. В. Сударева, Е. П. Романов, В. И. Панцырный, И. И. Потапенко, А. К. Шиков – Текст : непосредственный // Физика металлов и металловедение. – 1994. – Т. 77. – № 4. – С. 94-102.
29. The investigation of production process features and properties of Nb<sub>3</sub>Sn superconductors with extended internal tin sources / V. I. Pansyrny, A. D. Nikulin, A. K. Shikov, A. V. Parno, N. A. Beljakov, I. I. Potapenko – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Magnetics. – 1992. – Т. 28. – № 1. – С. 866-869.
30. Investigation on structure and properties of superconducting internal tin wire to be used for high field magnetic systems / V. I. Pansyrny, A. K. Shikov, N. A. Beljakov, I. I. Potapenko, A. V. Parno, A. D. Nikulin – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Magnetics. – 1994. – Т. 30. – № 4. – С. 2415-2418.

31. Superconductor and cable R&D for high field accelerator magnets at Fermilab / E. Barzi, G. Ambrosio, N. Andreev, P. Bauer, D. Chichili, M. Fratini, L. Elementi, J. Hoffman, P.J. Limon, S. Mattafirri, J.-M. Rey, R. Yamada, A.V. Zlobin – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2002. – Т. 12. – С. 1009-1013.
32. High field Nb<sub>3</sub>Sn conductor development at oxford superconducting technology / J. A. Parrell, Y. Zhang, M. B. Field, P. Cisek, S. Hong – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2003. – Т. 13. – № 2. – С. 3470-3473.
33. Internal tin Nb<sub>3</sub>Sn conductors engineered for fusion and particle accelerator applications / J. A. Parrell, Y. Zhang, M. B. Field, M. Meinesz, Y. Huang, H. Miao, S. Hong, N. Cheggour, L.F. Goodrich – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2009. – Т. 19. – № 3. – С. 2573-2579.
34. Production of Nb<sub>3</sub>Sn bronze route strands with high critical current and their study / I.M. Abdyukhanov, A.E. Vorobyeva, N.A. Beliaikov, E.A. Dergunova, K.A. Mareev, V.M. Lomaev, N.V. Tractirnikova, R.T. Aliev, A.K. Shikov – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2012. – Т. 22. – № 3. – С. 6000404-6000404.
35. Boyd-Lee, A. D. Modelling layer growth in Nb<sub>3</sub>Sn superconductors / A. D. Boyd-Lee. – University of Cambridge, 1990. – Текст : непосредственный.
36. Okuda, S. Influence of metallurgical factors on superconducting current densities in «bronze-processed» Nb<sub>3</sub>Sn multifilamentary wires / S. Okuda, M. Suenaga, R. L. Sabatini – Текст : непосредственный // Journal of Applied Physics. – 1983. – Т. 54. – № 1. – С. 289-302.
37. Effect of micro and macrononhomogeneity of Nb<sub>3</sub>Sn strands on E-I characteristics / N. Kozlenkova, A. Shikov, V. Pantsyrnyi, A. Vorobieva, A. Mitin, E. Klimenko – Текст : непосредственный // Physica C: Superconductivity and its Applications. – 2004. – Т. 401. – № 1-4. – С. 87-93.
38. Study of Nb<sub>3</sub>Sn strand with enhanced characteristics for ITER / A. Vorobieva, A. Shikov, A. Silaev, E. Dergunova, V. Lomaev, M. Nasibulin, K. Mareev, S. Kuznetsov – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2001. – Т. 11. – № 1. – С. 3588-3590.
39. Development and research of the Nb<sub>3</sub>Sn superconductor with improved structure of superconductive layer / A. E. Vorobieva, A. K. Shikov, V. I. Pantsyrny, E.A. Dergunova, K.A. Mareev, D.A. Farafonov, L.I. Vojdaev, V.M. Lomaev – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2005. – Т. 15. – № 2 PART III. – С. 3407-3409.
40. Haken, B. ten. The strain dependence of the critical properties of Nb<sub>3</sub>Sn conductors / B. ten Haken, A. Godeke, H. H. J. ten Kate – Текст : непосредственный // Journal of Applied Physics. – 1999. – Т. 85. – № 6. – С. 3247-3253.
41. Arai, K. Study of new type of Nb<sub>3</sub>Sn fiber-reinforced-superconductor / K. Arai. – Текст : непосредственный – Текст : непосредственный // Bulletin of the Faculty of Engineering, Yokohama National University. – 1996. – Т. 45. – С. 110.
42. Highly strengthened multifilamentary (Nb,Ti)<sub>3</sub>Sn wires stabilized with CuNb composite / K. Watanabe, S. Awaji, K. Katagiri, K. Noto, K. Goto, M. Sugimoto, T. Saito, O. Kohno – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Magnetics. – 1994. – Т. 30. – № 4. – С. 1871-1874.
43. Nb<sub>3</sub>Sn superconducting wire, reinforced by Cu-Nb microcomposite material / V. Pantsyrnyi, A. Shikov, A. Vorobieva, S. Soudiev, V. Sergeev, E. Dergunova, I. Sinitsyn, N. Beliaikov, S. Kukin – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2004. – Т. 14. – № 2. – С. 996-999.
44. The physical and structural properties of superconducting A15-type Nb-Sn alloys / H. Devantay, J. L. Jorda, M. Decroux, J. Muller, R. Flükiger – Текст : непосредственный // Journal of Materials Science. – 1981. – Т. 16. – № 8. – С. 2145-2153.
45. Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb<sub>3</sub>Sn wires / R. Flükiger, D. Uglietti, C. Senatore, F. Buta – Текст : непосредственный // Cryogenics.

– 2008. – Т. 48. – № 7-8. – С. 293-307.

46. Kramer, E. J. Scaling laws for flux pinning in hard superconductors / E. J. Kramer – Текст : непосредственный // Journal of Applied Physics. – 1973. – Т. 44. – № 3. – С. 1360-1370.

47. Dew-Hughes, D. Flux pinning mechanisms in type II superconductors / D. Dew-Hughes. – Текст : непосредственный // Philosophical Magazine. – 1974. – Т. 30. – № 2. – С. 293-305.

48. Ekin, J. W. Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements / J. W. Ekin. – Oxford, UK : Oxford University Press, 2006. – 704 с. – Текст : непосредственный

49. Fischer, C. M. Investigation of the Relationships between Superconducting Properties and Nb<sub>3</sub>Sn Reaction Conditions in Powder-in-Tube Nb<sub>3</sub>Sn Conductors / C. M. Fischer. – Master Thesis, University of Wisconsin-Madison, 2002. – 110 с. – Текст : непосредственный.

50. Marken, K. R. Characterization Studies of Bronze-Process Filamentary Nb<sub>3</sub>Sn Composites / K. R. Marken. – PhD Thesis, Wisconsin Univ., Madison, USA, 1986. – Текст : непосредственный.

51. West, A. W. A transmission electron microscopy investigation of filamentary superconducting composites / A. W. West, R. D. Rawlings – Текст : непосредственный // Journal of Materials Science. – 1977. – Т. 12. – № 9. – С. 1862-1868.

52. Shaw, B. J. Grain size and film thickness of Nb<sub>3</sub>Sn formed by solid-state diffusion in the range 650–800 °C / B. J. Shaw. – Текст : непосредственный // Journal of Applied Physics. – 1976. – Т. 47. – № 5. – С. 2143-2145.

53. Schauer, W. Improvement of Nb<sub>3</sub>Sn high field critical current by a two-stage reaction / W. Schauer, W. Schelb. – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Magnetics. – 1981. – Т. 17. – № 1. – С. 374-377.

54. Scanlan, R. M. Flux pinning centers in superconducting Nb<sub>3</sub>Sn / R. M. Scanlan, W. A. Fietz, E. F. Koch. – Текст : непосредственный // Journal of Applied Physics. – 1975. – Т. 46. – № 5. – С. 2244-2249.

55. Larbalestier, D. C. Micro- and macro-structural factors which may control the superconducting properties of Nb<sub>3</sub>Sn multifilamentary composite superconductors / D. C. Larbalestier – Текст : непосредственный // Cryogenics. – 1995. – Т. 35. – № SUPPL. 1. – С. 15-18.

56. Tinkham, M. Introduction to Superconductivity / M. Tinkham. – 2nd. – Mineola, New York, USA : Dover Publications, 2004. – 454 с. – Текст : непосредственный.

57. Pugh, N. J. A transmission electron microscopy study of bronze-processed Nb<sub>3</sub>Sn and (Nb, Ta)<sub>3</sub>Sn multifilamentary superconducting wire / N. J. Pugh, J. E. Evetts, E. R. Wallach – Текст : непосредственный // Journal of Materials Science. – 1985. – Т. 20. – № 12. – С. 4521-4526.

58. The microstructure and critical current characteristic of a bronze-processed multifilamentary Nb<sub>3</sub>Sn superconducting wire / I. W. Wu, D. R. Dietderich, J. T. Holthuis, M. Hong, W.V. Hassenzahl, J.W. Morris, Jr. – Текст : непосредственный // Journal of Applied Physics. – 1983. – Т. 54. – № 12. – С. 7139-7152.

59. Investigation of multifilamentary Nb<sub>3</sub>Sn strand for ITER by internal Sn process / P. X. Zhang, L. Zhou, X. D. Tang, C.G. Li, Y. Wu, K. Li, G. Yan, M. Yang, Y. Feng, X.H. Liu, P.D. Weng, Y.F. Lu – Текст : непосредственный // Physica C: Superconductivity and its Applications. – 2006. – Т. 445-448. – № 1-2. – С. 819-822.

60. Flux pinning effect of cubic equiaxed morphology and its Ti stabilizing in Nb<sub>3</sub>Sn superconductors / C. Zhang, L. Zhou, A. Sulpice, J.-L. Soubeyrou, X. Tang, C. Verwaerde, G. K. Hoang – Текст : непосредственный // Science in China, Series E: Technological Sciences. – 2009. – Т. 52. – № 10. – С. 3071-3075.

61. Lee, P. J. Microstructure, microchemistry and the development of very high Nb<sub>3</sub>Sn layer critical current density / P. J. Lee, D. C. Larbalestier – Текст : непосредственный // IEEE

Transactions on Applied Superconductivity. – 2005. – Т. 15. – № 2. – С. 3474-3477.

62. Cave, J. R. Cracking and layer growth in Nb<sub>3</sub>Sn bronze route material / J. R. Cave, C. A. F. Weir – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Magnetics. – 1983. – Т. 19. – № 3. – С. 1120-1123.

63. Wallach, E. R. The development of microstructure in multifilamentary bronze route A15 composites / E. R. Wallach, J. E. Evetts – Текст : непосредственный // Advances in Cryogenic Engineering Materials. – 1986. – Т. 32. – С. 911-923.

64. Тонкая структура легированных многожильных композитов на основе соединений A<sub>3</sub>B и ее влияние на сверхпроводящие характеристики / Е. Н. Попова, С. В. Сударева, Е. П. Романов, Л. А. Родионова. – Текст : непосредственный // Физика металлов и металловедение. – 1994. – Т. 78. – № 5. – С. 73-84.

65. Попова, Е. Н. Исследование сверхпроводящих композитов на основе соединений со структурой A15 и высокопрочных проводников Cu-Nb / Е. Н. Попова, Е. П. Романов, С. В. Сударева. – Текст : непосредственный // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 96. – № 2. – С. 31-44.

66. Гуров, К. П. Взаимная диффузия в многокомпонентных металлических системах / К. П. Гуров, Б. А. Карташкин, Ю. Э. Угасте. – Москва : Наука, 1981. – 352 с. – Текст : непосредственный.

67. Weinman, L. S. Improved critical current capability of V<sub>3</sub>Ga formed in a V-6Ga/Cu-15Ga composite / L. S. Weinman, R. A. Meussner, D. G. Howe – Текст : непосредственный // Solid State Communications. – 1974. – Т. 14. – № 3. – С. 275-277.

68. Farrell, H. H. Grain boundary diffusion and growth of intermetallic layers: Nb<sub>3</sub>Sn / H. H. Farrell, G. H. Gilmer, M. Suenaga – Текст : непосредственный // Journal of Applied Physics. – 1974. – Т. 45. – № 9. – С. 4025-4035.

69. Dew-Hughes, D. The effect of aluminum additions on Nb<sub>3</sub>Sn produced in the solid state / D. Dew-Hughes, T. S. Luhman, M. Suenaga – Текст : непосредственный // Nuclear Technology. – 1976. – Т. 29. – № 3. – С. 268-273.

70. Models for growth kinetics of A-15 compounds by solid state diffusion / B. V Reddi, S. Ray, V. Raghavan, A. V Narlikar – Текст : непосредственный // Philosophical Magazine A. – 1978. – Т. 38. – № 5. – С. 559-568.

71. Growth kinetics of monofilamentary Nb<sub>3</sub>Sn and V<sub>3</sub>Ga synthesized by solid-state diffusion / B. V Reddi, V. Raghavan, S. Ray, A. V. Narlikar – Текст : непосредственный // Journal of Materials Science. – 1983. – Т. 18. – № 4. – С. 1165-1173.

72. Влияние легирования на кинетику формирования сверхпроводящих слоев и тонкую структуру композитов Nb/Cu-Sn / Е. Н. Попова, В. В. Попов, Е. П. Романов, Л. А. Родионова, С. В. Сударева, А. Е. Воробьева, А. К. Шиков – Текст : непосредственный // Физика металлов и металловедение. – 1996. – Т. 81. – № 6. – С. 109-117.

73. Influence of doping elements on the reaction diffusion processes in Nb/Cu-Sn composites / V. V. Popov, E. N. Popova, S. V. Rodionova, E. P. Romanov, S. V. Sudareva – Текст : непосредственный // Металлофизика и новейшие технологии. – 1999. – Т. 21. – № 2. – С. 84-88.

74. Lee, P. J. Microstructural factors important for the development of high critical current density Nb<sub>3</sub>Sn strand / P. J. Lee, D. C. Larbalestier. – Текст : непосредственный // Cryogenics. – 2008. – Т. 48. – № 7-8. – С. 283-292.

75. Effect of doping, composite geometry and diffusion annealing schedules on the structure of Nb<sub>3</sub>Sn Layers in Nb/Cu-Sn wires / E. N. Popova, V. V Popov, E. P. Romanov, S. V. Sudareva, E. A. Dergunova, A. E. Vorobyova, S. M. Balaev, A. K. Shikov – Текст : непосредственный // Defect and Diffusion Forum. – 2008. – Т. 273-276. – С. 514-519.

76. Mueller, H. Heat treatment optimization of differently alloyed Nb<sub>3</sub>Sn superconductors / H. Mueller, T. Schneider – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2005. – Т. 15. – № 2. – С. 3403-3406.

77. Agarwal, S. K. Ordering of Nb<sub>3</sub>Sn layer formed in the bronze process - II: The dilemma of kinetics / S. K. Agarwal, K. C. Nagpal, A. V. Narlikar – Текст : непосредственный // *Solid State Communications*. – 1986. – Т. 58. – № 2. – С. 89-92.
78. Long-range atomic order, crystallographical changes and strain sensitivity of J<sub>c</sub> in wires based on Nb<sub>3</sub>Sn and other A15 type compounds / R. Flükiger, R. Isernhagen, W. Goldacker, W. Specking – Текст : непосредственный // *Advances in Cryogenic Engineering Materials*. – 1984. – Т. 30. – С. 851-858.
79. Ochiai, S. Comparison of mechanical and superconducting properties of titanium-added Nb<sub>3</sub>Sn composite wire with those of non-added ones / S. Ochiai, K. Osamura, M. Maekawa – Текст : непосредственный // *Superconductor Science and Technology*. – 1991. – Т. 4. – № 6. – С. 262-269.
80. Müller, H. Heat treatment of Nb<sub>3</sub>Sn conductors / H. Müller, T. Schneider – Текст : непосредственный // *Cryogenics*. – 2008. – Т. 48. – № 7-8. – С. 323-330.
81. Влияние геометрии композитов Nb/Cu-Sn и режимов диффузионного отжига на структуру нанокристаллического слоя Nb<sub>3</sub>Sn / Е. Н. Попова, Л. А. Родионова, В. В. Попов, Е. П. Романов, С. В. Сударева, Е. А. Дергунова, А. Е. Воробьева, О. В. Малафеева, А. К. Шиков – Текст : непосредственный // *Материаловедение*. – 2005. – № 3. – С. 14-18.
82. Solid-state diffusion formation of nanocrystalline Nb<sub>3</sub>Sn layers at two-staged annealing of multifilamentary Nb/Cu-Sn wires / E.N. Popova, I.L. Deryagina, E.P. Romanov, E.A. Dergunova, A.E. Vorobyova, S.M. Balaev – Текст : непосредственный // *Journal of Nano Research*. – 2011. – Т. 16. – С. 69-75.
83. Эволюция нанокристаллической структуры сверхпроводящих слоев Nb<sub>3</sub>Sn при двухступенчатом отжиге композитов Nb/Cu-Sn, легированных титаном / И. Л. Дерягина, Е. Н. Попова, Е. П. Романов, Е. А. Дергунова, А. Е. Воробьева, С. М. Балаев – Текст : непосредственный // *Физика металлов и материаловедение*. – 2012. – Т. 113. – № 4. – С. 413-427.
84. Nb<sub>3</sub>Sn superconducting strand development in Japan for ITER / M. Nishi, K. Yoshida, T. Ando, Y. Takahashi, T. Isono, Y. Nunoya, M. Sugimoto, F. Hosono, Y. Wadayama, H. Ogata, Y. Yasukawa, T. Sasaki, H. Tsuji – Текст : непосредственный // *Cryogenics*. – 1994. – Т. 34. – № supp-S1. – С. 505-508.
85. Sharma, R. G. Review on the fabrication techniques of A-15 superconductors / R. G. Sharma – Текст : непосредственный // *Cryogenics*. – 1987. – Т. 27. – № 7. – С. 361-378.
86. The study of Nb<sub>3</sub>Sn phase content and structure dependence on the way of Ti doping in superconductors produced by bronze route / E. Dergunova, A. Vorobieva, I. Abdjukhanov, K. Mareev, S. Balaev, R. Aliev, A. Shikov, A. Vasiliev, M. Presnyakov, A. Orekhov – Текст : непосредственный // *Physics Procedia*. – 2012. – Т. 36. – С. 1510-1515.
87. Электронно-микроскопическое исследование структуры композитов Nb/Cu-Sn с легированными титаном ниобиевыми жилами / Л. А. Родионова, Е. Н. Попова, С. В. Сударева, Е. П. Романов, А. Е. Воробьева, Е. А. Дергунова, О. В. Малафеева, А. Д. Никулин, К. А. Мареев, Н. Е. Хлебова, А. К. Шиков – Текст : непосредственный // *Физика металлов и материаловедение*. – 1991. – № 12. – С. 100-110.
88. Effects of the IVa element additions on composite-processed Nb<sub>3</sub>Sn / K. Tachikawa, T. Takeuchi, T. Asano, Y. Iijima, H. Sekine – Текст : непосредственный // *Advances in Cryogenic Engineering Materials*. – 1982. – Т. 28. – С. 389-398.
89. (Nb,Ta,Ti)<sub>3</sub>Sn multifilamentary wires using Osprey bronze with high tin content and NbTa/NbTi composite filaments / V. Abächerli, D. Uglietti, B. Seeber, R. Flükiger – Текст : непосредственный // *Physica C: Superconductivity*. – 2002. – Т. 372-376. – С. 1325-1328.
90. Распределение титана в структуре разных составляющих сверхпроводящих композитов на основе Nb<sub>3</sub>Sn / Е. Н. Попова, Л. А. Родионова, С. В. Сударева, А. Е. Воробьева, Е. А. Дергунова, А. М. Чукин, А. К. Шиков, А. Д. Никулин, Е. П. Романов – Текст :

непосредственный // Физика металлов и металловедение. – 1993. – Т. 75. – № 2. – С. 112-118.

91. Влияние легирования галлием на структуру и свойства сверхпроводящего композита с  $Nb_3Sn$  / Е. Н. Попова, Л. А. Родионова, С. В. Сударева, Н.В. Николаева, А.К. Шиков, А.Е. Воробьева, Е.А. Дергунова, А.М. Чукин – Текст : непосредственный // Физика металлов и металловедение. – 1993. – Т. 75. – № 2. – С. 119-124.

92. Структура и механические свойства легированной бронзовой матрицы сверхпроводящих композитов с  $Nb_3Sn$  / Л. А. Родионова, Е. Н. Попова, С. В. Сударева, А.Е. Воробьева, Е.А. Дергунова, А.К. Шиков – Текст : непосредственный // Физика металлов и металловедение. – 1992. – № 1. – С. 93-99.

93. The investigation of the effect of niobium artificial doping with titanium on  $Nb_3Sn$  superconductors properties / A. Nikulin, A. Shikov, A. Vorobjova, N. Khlebova, O. Malafeeva, V. Pansyrnyi, A. Silaev, N. Beliaikov, M. Semin – Текст : непосредственный // Advances in Cryogenic Engineering Materials. – 1996. – Т. 42. – С. 1337-1343.

94. Влияние разных способов деформации на структуру бронзовой матрицы композитов на основе  $Nb_3Sn$  / Е. Н. Попова, Л. А. Родионова, С. В. Сударева, Е.П. Романов, Н.Е. Хлебцова, А.М. Чукин – Текст : непосредственный // Физика металлов и металловедение. – 1993. – Т. 76. – № 2. – С. 144-152.

95. Распределение Ti в композитах на основе  $Nb_3Sn$  со спаренными Nb волокнами / Е.Н. Попова, С.В. Сударева, Е.П. Романов, И.Л. Дерягина, Л.В. Елохина, Е.А. Дергунова, С.М. Балаев, А.Е. Воробьева, А.К. Шиков – Текст : непосредственный // Материаловедение. – 2009. – № 10. – С. 52-57.

96. Ti redistribution in multifilamentary Nb/Cu-Sn composites / E.N. Popova, V.V Popov, E.P. Romanov, S.V. Sudareva, E.A. Dergunova, A.E. Vorobyova, A.K. Shikov, S.M. Balaev – Текст : непосредственный // Defect and Diffusion Forum. – 2009. – Тт. 283-286. – С. 649-656.

97. Rumaner, L. E. Effect of oxygen and zirconium on the growth and superconducting properties of  $Nb_3Sn$  / L. E. Rumaner, M. G. Benz – Текст : непосредственный // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1994. – Т. 25. – № 1. – С. 203-212.

98. Rumaner, L. E. The role of oxygen and zirconium in the formation and growth of  $Nb_3Sn$  grains / L. E. Rumaner, M. G. Benz, E. L. Hall – Текст : непосредственный // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1994. – Т. 25. – № 1. – С. 213-219.

99. The influence of Ti doping methods on the high field performance of  $(Nb,Ta,Ti)_3Sn$  multifilamentary wires using osprey bronze / V. Abächerli, D. Uglietti, P. Lezza, B. Seeber, R. Flukiger, M. Cantoni, P.-A. Buffat – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2005. – Т. 15. – № 2 PART III. – С. 3482-3485.

100. Flükiger, R. Materials for classical and high-Tc superconducting tapes and wires at 4.2 K / R. Flükiger. – Текст : непосредственный // Superconductor Science and Technology. – 1997. – Т. 10. – № 12. – С. 872-875.

101. Heat treatments, microstructure and properties of internal-tin  $Nb_3Sn$  / R. Taillard, C. Verwaerde, C. E. Bruzek, P. Sulten – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 1997. – Т. 7. – № 2. – С. 1504-1507.

102. Lee, P. J.  $Nb_3Sn$ : macrostructure, microstructure, and property comparisons for bronze and internal Sn process strands / P. J. Lee, A. A. Squitieri, D. C. Larbalestier. – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2000. – Т. 10. – № 1. – С. 979-982.

103. Recent progress in a development of  $Nb_3Sn$  internal tin strand for fusion application / S. V. Sudyev, A. K. Shikov, V. I. Pansyrny, A.E. Vorobieva, N.A. Beliaikov, V.V. Sergeev, I.A. Golovchanskiy, S.M. Zernov, K.M. Abramushin – Текст : непосредственный // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – Т. 234. – № 2. – С. 022037.

104. Longitudinal and transverse cross-sectional microstructure and critical current

density in Nb<sub>3</sub>Sn superconductors / I. Pong, L. R. Oberli, L. Bottura, C. Scheuerlein. – Текст : непосредственный // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2011. – Т. 21. – № 3. – С. 2537-2540.

105. Способ изготовления композитного сверхпроводника на основе соединения Nb<sub>3</sub>Sn / Э. И. Плашкин, Е. В. Никуленков, Н. И. Салунин, А.К. Шиков, Г.П. Ведерников, В.С. Беляев, О.В. Малафеева, А.Е. Воробьева, А.Г. Силаев – RU, 2000. – URL: <https://patenton.ru/patent/RU2152657C1> (дата обращения: 25.10.2023). – Текст : электронный.

106. Diffusion and growth mechanism of Nb<sub>3</sub>Sn superconductor grown by bronze technique / T. Laurila, V. Vuorinen, A. K. Kumar, A. Paul – Текст : непосредственный // Applied Physics Letters. – 2010. – Т. 96. – № 23. – С. 231910.

107. Xu, X. A model for the compositions of non-stoichiometric intermediate phases formed by diffusion reactions, and its application to Nb<sub>3</sub>Sn superconductors / X. Xu, M. D. Sumption – Текст : непосредственный // Scientific Reports. – 2016. – Т. 6. – № October 2015. – С. 1-9.

108. Godeke, A. Performance Boundaries in Nb<sub>3</sub>Sn Superconductors / A. Godeke. – PhD Thesis, University of Twente, Enschede, Netherlands, 2005. – Текст : непосредственный.

109. Xu, X. Internally oxidized Nb<sub>3</sub>Sn strands with fine grain size and high critical current density / X. Xu, M. D. Sumption, X. Peng – Текст : непосредственный // Advanced Materials. – 2015. – Т. 27. – № 8. – С. 1346-1350.

110. Superconductivity / C. P. Poole, H. Farach, R. Creswick, R. Prozorov. – 2nd. – London, UK : Academic Press, 2007. – 646 с. – Текст : непосредственный.

111. Talantsev, E. F. New Scaling Laws for Pinning Force Density in Superconductors / E. F. Talantsev – Текст : непосредственный // Condensed Matter. – 2022. – Т. 7. – № 4. – С. 74.