

Влияние деформационно-термических обработок с использованием равноканального многоугольного прессования и низкотемпературного волочения на сверхпроводящие свойства ниобий-титановых сплавов

В.А. Белошенко, В.Ю. Дмитренко, В.В. Чишко

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, г. Донецк, 72, 83114, Украина
E-mail: chishko@ukr.net*

В.И. Соколенко, О.И. Волчок

*ИНЦ ХФТИ НАН Украины, ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: vsokol@kipt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 28 января 2014 г., опубликована онлайн 23 июня 2014 г.

Исследовано влияние комбинированной деформации, включающей равноканальное многоугольное прессование (РКМУП), низкотемпературное (77 К) волочение, и термообработки на плотность критического тока проволочных сверхпроводников на основе сплавов Nb–Ti. Для сплава НТ-50 установлены рациональные параметры деформационно-термической обработки с использованием РКМУП, обеспечивающие улучшение функциональных свойств сверхпроводника на его основе. Выполнен качественный анализ пиннинга вихрей на структурных неоднородностях исследуемых сплавов.

Досліджено вплив комбінованої деформації, що включає рівноканальне багатокутове пресування (РКБКП), низькотемпературне (77 К) волочіння, та термообробки на щільність критичного струму дрітних надпровідників на основі сплавів Nb–Ti. Для сплаву НТ-50 встановлено раціональні параметри деформаційно-термічної обробки з використанням РКБКП, що забезпечують поліпшення функціональних властивостей надпровідника на його основі. Виконано якісний аналіз пінінгу вихорів на структурних неоднорідностях сплавів, які досліджено.

PACS: 81.40.Ef Холодная обработка, упрочнение; отжиг, регенерация, перекристаллизация; текстуры;
61.72.Mm Границы зерен, двойниковые границы;
74.60.Ge Пиннинг, движение магнитного потока, динамика вихревых решеток;
74.60.Jg Критические токи.

Ключевые слова: Nb–Ti, равноканальное многоугольное прессование, низкотемпературное (77 К) волочение, плотность критического тока, сила пиннинга.

1. Введение

Высокие значения плотности критического тока J_c у сверхпроводников обеспечиваются в результате пиннинга магнитного потока на таких элементах структуры как вторичные фазы, высокоугловые границы зерен, скопления дислокаций [1–4]. Характер, размер, плотность и распределение структурных элементов зависят от технологических режимов применяемых

обработок. Анализ связи между структурным состоянием сверхпроводников и их критическими параметрами представлен в работе [5].

Ранее в ДонФТИ НАН Украины был предложен метод равноканального многоугольного прессования (РКМУП, ЕСМАР) и показано, что включение РКМУП в технологическую схему получения сверхпроводящих проводов на основе сплава Nb–Ti обеспечивает формирование высокооднородной нанокристаллической

структуры с большой плотностью границ зерен и выделений вторичной α -фазы, что позволяет значительно улучшить функциональные свойства сверхпроводников [6,7]. Авторами настоящей работы были установлены оптимальные деформационные режимы РКМУП, а также температурно-временные режимы последующей заключительной термообработки (ТО) [8,9].

В цикле работ, выполненном в НИЦ ХФТИ [10–12], показано, что деформация Nb–Ti сверхпроводников волочением при 77 К увеличивает степень дисперсности субструктуры β -твердого раствора и создает термодинамические предпосылки для ускорения распада β -фазы с выделением α -Ti при последующих ТО. В этом случае существенно (в 10 раз) сокращается продолжительность отжига, обеспечивающего максимальную объемную концентрацию мелкодисперсных частиц α -Ti и, соответственно, высокие значения критического тока.

Полученные результаты обуславливают целесообразность исследования влияния комбинированного воздействия с использованием РКМУП и низкотемпературного волочения на функциональные свойства сверхпроводников на основе сплавов Nb–Ti с целью установления рациональных параметров применяемых обработок.

2. Материалы и методы исследований

В качестве исходных заготовок использовали биметаллические (1 волокно) и многоволоконистые (211 волокон) прутки диаметром 15 мм с сердечником из сплава Nb + 50 мас.% Ti (НТ50) и Nb + 60 ат.% Ti (60Т) в медной (М0б) матрице.

Часть заготовок деформировали гидроэкструзией (ГЭ), обеспечивающей равномерность деформации и низкую обрывность проводов, до диаметра 3,6 мм с единичной степенью деформации $\varepsilon \leq 1,2$, а затем волочили с частными деформациями $\varepsilon \leq 0,2$ для получения сверхпроводящей проволоки диаметром 0,3 мм. Вторую часть заготовок подвергали РКМУП с накоплен-

ной величиной деформации $\varepsilon = 3,28$ (4 прохода); 6,56 (8 проходов) и 9,84 (12 проходов), после чего деформировали ГЭ и волочением по указанным выше режимам и маршрутам с суммарной величиной монотонного формоизменения $\varepsilon = 7,82$. Третья часть заготовок деформировалась с применением низкотемпературного (77 К) волочения. Заключительную термообработку деформированных образцов проводили в вакууме 10^{-5} Торр, промежуточные ТО отсутствовали. Используемые схемы деформационно-термической обработки приведены в табл. 1.

РКМУП осуществляли продавливанием заготовки через трехугольную деформирующую систему из четырех пересекающихся каналов одинакового сечения с половинными углами пересечения $\Theta_1 = 80^\circ$, $\Theta_2 = 70^\circ$, $\Theta_3 = 80^\circ$ при степени деформации за один проход $\varepsilon_1 = 0,82$. Экспериментальная технологическая оснастка РКМУП подробно описана в работе [6].

Низкотемпературное (77 К) волочение осуществляли на специальном устройстве [13], конструктивная и кинематическая схема которого обеспечивала нормальный ход волочения за счет того, что место приложения тягового усилия и очаг деформации находились в одинаковых температурных условиях (среда жидкого азота).

Коэффициент объемного содержания сплава Nb–Ti в исследуемых образцах определяли весовым методом:

$$K = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{\text{NbTi}}}{\rho_{\text{Cu}}} \left(\frac{m}{m_{\text{NbTi}}} - 1 \right)} \cdot 100\%,$$

где m и m_{NbTi} — масса сверхпроводящей проволоки и сверхпроводника в ней, ρ_{NbTi} и ρ_{Cu} — плотность сверхпроводника и медной оболочки. Погрешность не превышала 1%.

Микротвердость NbTi сердечника H_μ определяли по стандартной методике с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,5 Н. Относительная погрешность в определении H_μ не превышала 5%.

Таблица 1. Параметры деформационно-термической обработки Nb–Ti сверхпроводников

Материал сердечника	Количество волокон	Схема деформационной обработки	Коэффициент объемного содержания сплава Nb–Ti	Параметры заключительной ТО
НТ50	1	ГЭ + волочение ($\varepsilon = 7,82$)	72,2%	$T = 273, 603, 623, 653, 673 \text{ К}$ Выдержка — 1 ч
		РКМУП ($\varepsilon = 9,84$) + ГЭ + волочение ($\varepsilon = 7,82$)	64,7%	
	211	ГЭ + волочение ($\varepsilon = 7,82$)	45,87%	
		РКМУП ($\varepsilon = 3,28$) + ГЭ + волочение ($\varepsilon = 7,82$)	47,78%	
		РКМУП ($\varepsilon = 6,56$) + ГЭ + волочение ($\varepsilon = 7,82$)	39,78%	
60Т	1	РКМУП ($\varepsilon = 9,84$) + ГЭ + волочение ($\varepsilon = 7,82$)	47,1%	
		ГЭ + волочение ($\varepsilon = 7,82$)	50,48%	
		РКМУП ($\varepsilon = 9,84$) + ГЭ + волочение ($\varepsilon = 7,82$)	45,47%	
		РКМУП ($\varepsilon = 9,84$) + ГЭ + волочение ($\varepsilon = 5,05$) + низкотемпературное волочение ($\varepsilon = 2,77$)	45,47%	$T = 673 \text{ К}$ Выдержка — 1 ч, 4 ч, 40 ч

Критический ток проволочных (длиной до 200 мм и диаметром 0,3 мм) образцов в деформированном и термообработанном состояниях измеряли четырехзондовым резистивным методом при температуре 4,2 К в поперечном внешнем магнитном поле с индукцией 1–12 Тл (критерий — 0,1 мкВ/см). Величина плотности критического тока J_c рассчитывалась по формуле

$$J_c = \frac{I_c}{S},$$

где I_c — величина критического тока, S — площадь сверхпроводящего сплава NbTi.

С целью уменьшения ошибки при определении J_c проводили до пяти параллельных испытаний образцов, взятых с разных отрезков сверхпроводящей проволоки, на основании которых находили среднее арифметическое значение. Разброс экспериментальных данных при этом не превышал 5%.

Силу пиннинга определяли по формуле

$$\mathbf{F}_p = [\mathbf{J}_c \times \mathbf{B}],$$

где J_c — плотность критического тока в соответствующем магнитном поле B .

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Влияние величины деформации РКМУП на плотность критического тока

Зависимости J_c сверхпроводящей биметаллической проволоки на основе сплава NT50 от температуры заключительной ТО подобны установленным ранее для сплава 60Т [6,8]. А именно, включение РКМУП со степенью деформации $\varepsilon = 9,84$ приводит к повышению J_c в деформированном состоянии на 25%. Заключительная ТО при 623 К (1 ч) незначительно (до 7%) увеличивает значения плотности критического тока. Образцы такой проволоки, полученные с применением РКМУП, характеризуются более высокими значениями J_c по сравнению с образцами, полученными без РКМУП. Увеличение температуры ТО до 673 К практически не изменяет значения плотности критического тока в магнитном поле 3 Тл и снижает ее в магнитных полях 5 и 7 Тл. При этом образцы, полученные с применением РКМУП, характеризуются более низким уровнем плотности критического тока по сравнению с образцами, не подвергавшимися предварительной обработке РКМУП.

Для многоволоконистой (211 волокон) проволоки на основе сплава NT50 в деформированном состоянии максимальное значение $J_c = 1900 \text{ А/мм}^2$ в магнитном поле с индукцией 5 Тл и наблюдается при той же величине деформации РКМУП $\varepsilon = 9,84$ (рис. 1). У образцов многоволоконистой проволоки, полученных по другим технологическим схемам (см. табл. 1), ее величина из-

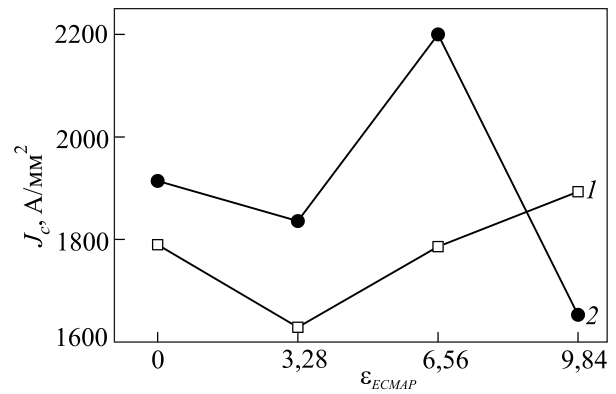


Рис. 1. Зависимости плотности критического тока многоволоконистой (211 волокон) сверхпроводящей проволоки (\varnothing 0,3 мм) на основе сплава NT50 от степени предварительной деформации РКМУП: до ТО (1), после ТО (573 К) (2).

меняется в пределах от 1560 до 1800 А/мм². После отжига максимум $J_c = 2250 \text{ А/мм}^2$ в поле 5 Тл достигается при степени деформации РКМУП $\varepsilon = 6,56$ ($J_c = 1910 \text{ А/мм}^2$ для образца, не подвергавшегося РКМУП) и температуре заключительной ТО 573 К, что можно считать рациональными параметрами деформационно-термической обработки.

3.2. Влияние деформации РКМУП в сочетании с низкотемпературным (77 К) волочением на микротвердость и плотность критического тока

На рис. 2 приведены результаты измерений микротвердости биметаллической сверхпроводящей проволоки на основе сплава 60Т в зависимости от длительности выдержки при температуре 673 К. Видно, что включение этапа низкотемпературного волочения в технологи-

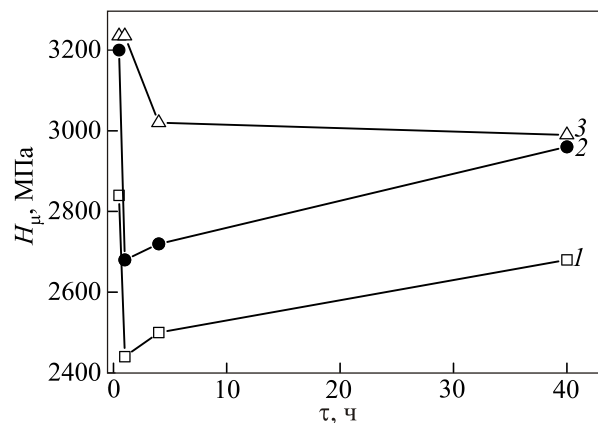


Рис. 2. Зависимости микротвердости биметаллической сверхпроводящей проволоки (\varnothing 0,3 мм) на основе сплава 60Т от длительности ТО (673 К) для различных схем деформации: ГЭ + волочение ($\varepsilon = 7,82$) (1); РКМУП ($\varepsilon = 9,84$) + ГЭ + волочение ($\varepsilon = 7,82$) (2); РКМУП ($\varepsilon = 9,84$) + ГЭ + волочение ($\varepsilon = 5,05$) + низкотемпературное волочение ($\varepsilon = 2,77$) (3).

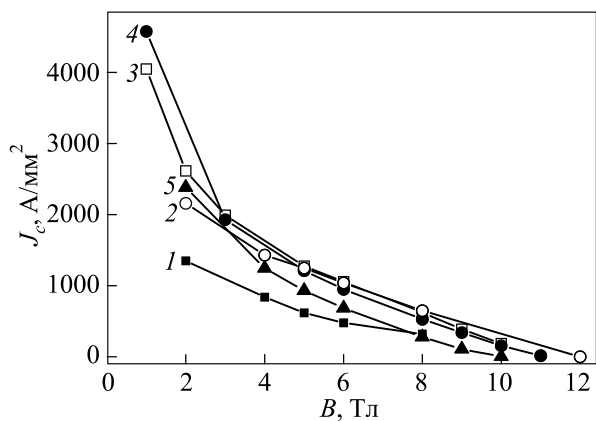


Рис. 3. Зависимости плотности критического тока биметаллической сверхпроводящей проволоки (\varnothing 0,3 мм) на основе сплава 60Т от индукции магнитного поля после применения различных схем деформационно-термических обработок: ГЭ + волочение ($\epsilon = 7,82$) + ТО (673 К, 1 ч) (1); РКМУП ($\epsilon = 9,84$) + ГЭ + волочение ($\epsilon = 7,82$) + ТО (673 К, 1 ч) (2); РКМУП ($\epsilon = 9,84$) + ГЭ + волочение ($\epsilon = 5,05$) + низкотемпературное волочение ($\epsilon = 2,77$) + ТО (673 К, 1 ч) (3); РКМУП ($\epsilon = 9,84$) + ГЭ + волочение ($\epsilon = 5,05$) + низкотемпературное волочение ($\epsilon = 2,77$) + ТО (673 К, 4 ч) (4); РКМУП ($\epsilon = 9,84$) + ГЭ + волочение ($\epsilon = 5,05$) + низкотемпературное волочение ($\epsilon = 2,77$) + ТО (673 К, 40 ч) (5).

ческую схему обработки сверхпроводника обуславливает повышение H_{μ} во всем исследованном интервале длительности ТО. Поскольку изменения H_{μ} коррелируют с поведением объемного содержания α -фазы при ТО [14], можно ожидать роста плотности критического тока.

Комбинирование РКМУП и низкотемпературного волочения с традиционными методами обработки давлением (ГЭ и волочением) и ТО (673 К, 1 ч) приводит к увеличению плотности критического тока (до 20%) в интервале индукций магнитного поля $B = 1-4$ Тл (рис. 3). В более высоких полях наблюдается снижение J_c . Увеличение длительности ТО от 1 до 4 ч повышает значения J_c в малых магнитных полях (до 10%), в средних и высоких полях наблюдается ее снижение. Рост J_c связан с тем, что ТО приводит к увеличению объемного содержания выделений α -фазы, являющихся наиболее эффективными центрами пиннинга в малых магнитных полях. Наблюдаемое в средних и высоких (5–11 Тл) магнитных полях уменьшение J_c связано, вероятно, с ростом зерен и уменьшением плотности дислокаций. При увеличении длительности ТО до 40 ч J_c снижается практически во всем исследованном интервале магнитных полей. Таким образом, подтверждается вывод, сделанный в работе [9], что 1 ч является оптимальной продолжительностью ТО для повышения J_c .

3.3. Оценка объемной силы пиннинга

Исследованные образцы сплавов НТ50 и 60Т характеризуются различной объемной силой пиннинга F_p . В деформированном состоянии многоволоконистый (211 волокон) сверхпроводник на основе сплава НТ50, полученный с применением РКМУП ($\epsilon = 9,84$), имеет более высокое значение F_p практически во всем исследованном интервале индукции внешнего магнитного поля (рис. 4(а)). Термическая обработка (1 ч), повышая значения объемной силы пиннинга, изменяет характер ее поведения — максимум F_p наблюдается при величине деформации РКМУП $\epsilon = 6,56$ (рис. 4(б)). Эта особенность проявляется во всем исследованном интервале температур ТО (573–673 К).

В соответствии с существующими представлениями [15–17] положение максимума функции $F_p(B)$ зависит от типа и размеров центров пиннинга. Положение максимума зависимости $F_p/F_{p\max}(B/B_{c2})$ для многоволоконистого сверхпроводника на основе НТ50, полученного без применения РКМУП, при $B/B_{c2} = 0,44$ свидетельствует о преимущественном влиянии на критический ток границ зерен (рис. 5). Расположение мак-

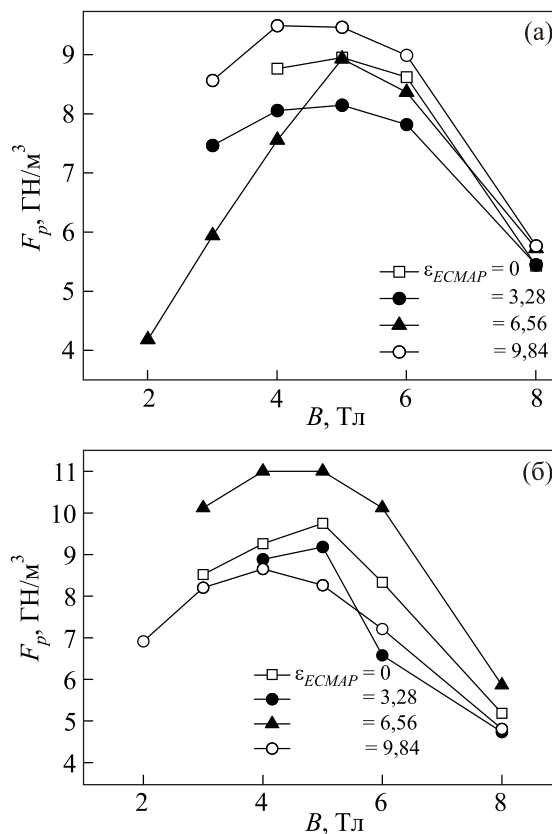


Рис. 4. Зависимости объемной силы пиннинга многоволоконистой (211 волокон) сверхпроводящей проволоки (\varnothing 0,3 мм) на основе сплава НТ50 от индукции приложенного магнитного поля и степени деформации РКМУП: до ТО (а), после ТО (573 К, 1 ч) (б).

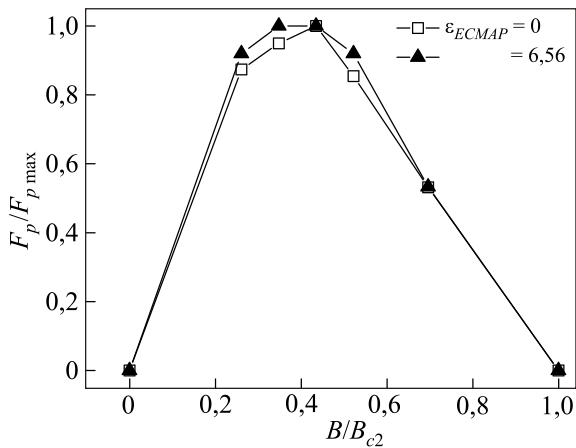


Рис. 5. Зависимости приведенной силы пиннинга многоволоконистой (211 волокон) сверхпроводящей проволоки (\varnothing 0,3 мм) на основе сплава НТ50 от приведенной индукции магнитного поля после ТО (573 К, 1 ч).

сумма F_p для образца, полученного с применением РКМУП ($\epsilon = 6,56$), в более широкой области значений индукции магнитного поля ($B/B_{c2} \approx 0,3-0,5$) по сравнению с образцом, не подвергавшимся такой обработке, указывает на то, что границы зерен и нанодисперсные выделения α -Тi фактически в равной мере являются эффективными центрами пиннинга. Аналогичная картина наблюдалась ранее для сплава 60Т [6], где было показано, что к увеличению силы пиннинга и уширению области ее максимальных значений приводят изменение морфологии и объемного содержания выделений α -фазы при ТО, а также измельчение и гомогенизация структуры под влиянием комбинированной пластической деформации [18].

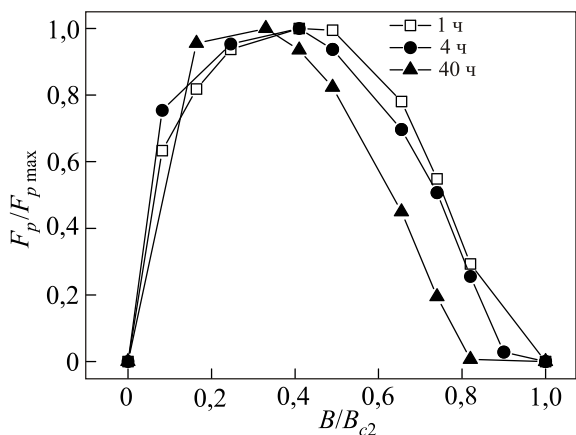


Рис. 6. Зависимости приведенной силы пиннинга биметаллической сверхпроводящей проволоки (\varnothing 0,3 мм) на основе сплава 60Т, деформированной с использованием этапа низкотемпературного волочения, от приведенной индукции магнитного поля и длительности ТО (673 К).

При использовании в технологии обработки сверхпроводящей проволоки низкотемпературного волочения обнаруженный эффект сохраняется (рис. 6). С увеличением длительности ТО (673 К) до 40 ч область максимальных значений F_p смещается в сторону малых значений индукции магнитного поля. Это свидетельствует о том, что основными центрами пиннинга в данном случае являются выделения α -Тi. Снижение при этом J_c (рис. 3) может быть обусловлено выделением в процессе ТО α -фазы с размерами, далекими от оптимальных для эффективного пиннинга магнитного потока.

4. Выводы

1. Установлено, что включение РКМУП со степенью деформации $\epsilon = 6,56$ в технологическую схему обработки многоволоконистого (211 волокон) сверхпроводящего провода из сплава НТ50 в медной матрице в сочетании с заключительной ТО (573 К, 1 ч) обеспечивает повышение до 20% плотности критического тока.

2. Показано, что комбинирование РКМУП и низкотемпературного (77 К) волочения с традиционными методами обработки давлением в сочетании с ТО (673 К, 1 ч) приводит к дополнительному увеличению ($\approx 20\%$) плотности критического тока сверхпроводящего провода на основе сплава 60Т в интервале индукций магнитного поля $B = 1-4$ Тл. При этом проведение длительной заключительной ТО нецелесообразно.

Показано, что использование РКМУП при деформационно-термической обработке Nb–Ti сверхпроводников значительно увеличивает силу пиннинга и расширяет область ее максимальных значений. Наблюдаемый эффект сохраняется при включении в технологическую схему получения сверхпроводящего провода этапа низкотемпературного волочения.

1. L.D. Cooley, P.J. Lee, and D.C. Larbalestier, in: *Handbook of Superconducting Materials*, Institute of Physics Publishing, Ltd, Bristol (2003).
2. O.V. Chernyi, N.F. Andrievskaya, V.O. Picheva, G.E. Storozhilov, P.J. Lee, and A.A. Squitieri, *Adv. Cryog. Eng.* **48**, 883 (2002).
3. А.М. Гришин, *ФНТ* **9**, 277 (1983) [*Low Temp. Phys.* **9**, 138 (1983)].
4. D.C. Larbalestier, A.W. West, W. Starch, W. Warnes, P.J. Lee, P. McDonald, W. O’Larey, and P. Hemachalam, *IEEE Transact. Magnet.* **21**, 269 (1985).
5. В.И. Соколенко, Я.Д. Стародубов, *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники* **5**, 33 (2000).
6. В.А. Белошенко, Н.И. Матросов, В.В. Чишко, О.Н. Миронова, Э.А. Медведская, Д. Гайда, А. Залеский, В.П. Дьяконов, Р. Пужняк, Г. Шимчак, *ФНТ* **34**, 768 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 606 (2008)].

7. Н.И. Матросов, В.В. Чишко, Л.Ф. Сенникова, *Вопросы материаловедения* **2** (50), 60 (2007).
8. V.A. Beloshenko, T.E. Konstantinova, N.I. Matrosov, V.Z. Spuskanyuk, V.V. Chishko, D. Gajda, A.J. Zaleski, V.P. Dyakonov, R. Puźniak, and H. Szymczak, *J. Supercond. Novel Magnet.* **22**, 505 (2009).
9. В.А. Белошенко, В.В. Чишко, Н.И. Матросов, В.П. Дьяконов, D. Gajda, A. Zaleski, R. Puźniak, R. Szymczak, H. Szymczak, *ФНТ* **36**, 1295 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 1045 (2010)].
10. В.К. Аксенов, О.И. Волчок, В.М. Горбатенко, В.Е. Емлянинов, М.Б. Лазарева А.В. Мац, В.С. Оковит, Я.Д. Стародубов, О.В. Черный, Л.А. Чиркина, *ФНТ* **20**, 595 (1994) [*Low Temp. Phys.* **20**, 471 (1994)].
11. О.В. Черный, Я.Д. Стародубов, О.И. Волчок, Г.Е. Сторожиков, *Способ изготовления Nb–Ti проводов, Патент Украины №42487А, Бюлл. №9* (2001).
12. O.V. Chernyi, G.E. Storozhilov, N.F. Andrievskaja, V.O. Pichova, Ya.D. Starodubov, O.I. Volchok, L.A. Chirkina, M.B. Lazareva, and V.S. Okovit, *Transact. Appl. Superconduct.* **15**, 3502 (2005).
13. О.И. Волчок, Л.И. Дмитренко, В.А. Емлянинов, Н.А. Яес, *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники* **13**, 159 (2003).
14. В.А. Белошенко, В.В. Чишко, *ФММ* **114**, 65 (2013).
15. Е.М. Савицкий, Ю.В. Ефимов, Я. Кружляк, *Физико-химические основы получения сверхпроводящих материалов*, Металлургия, Москва (1981).
16. E.J. Kramer, *Adv. Cryog. Engin. Mater.* **28**, 307 (1982).
17. С.В. Сударева, *ФММ* **30**, 915 (1970).
18. В.А. Белошенко, Н.И. Матросов, В.Ю. Дмитренко, В.В. Чишко, *Металлофизика и новейшие технологии* **32**, 52 (2010).

Influence of thermo-mechanical treatments using equal-channel multi-angle pressing and low-temperature drawing on the superconducting properties of niobium-titanium alloys

V.A. Beloshenko, V.Yu. Dmitrenko, V.V. Chishko, V.I. Sokolenko, and O.I. Volchok

The effect of combined deformation, including equal-channel multi-angle pressing (ECMAP), low-temperature (77 K) drawing and thermal treatment on the critical current density of wire superconductors based on Nb–Ti alloys is investigated. For the alloy NT-50 rational parameters of the thermo-mechanical treatment using ECMAP are mounted that improve the functional properties of the superconductor on its base. Performed a qualitative analysis of vortex pinning on structure nonuniformities of the alloys.

PACS: 81.40.Ef Cold working, strengthening; annealing, regeneration, recrystallization; textures;
 61.72.Mm Grain boundaries, twin boundaries;
 74.60.Ge Pinning, magnetic-flux motion, dynamics of vortex lattice;
 74.60.Jg Critical currents.

Keywords: Nb–Ti, equal-channel multiple-angle pressing, low-temperature (77 K) drawing, critical-current density, pinning force.