

PASC: 61.72.Mm, 68.37.Lp

Г.Е. Сторожилов¹, Н.Ф. Андриевская¹, М.А. Тихоновский¹, М.П. Старолат¹, И.Н. Шаповал¹, В.А. Белошенко², Н.И. Матросов², В.В. Чишко²

ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СПЛАВЕ НТ-50 ПРИ КОМБИНИРОВАННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

¹Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108, Украина
E-mail: storozhilov@kipt.kharkov.ua

²Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: chishko@ukr.net

Исследованы закономерности влияния немонотонной интенсивной пластической деформации (ИПД) методами многоазовой осадки–выдавливания (МОВ), равноканального многоуглового прессования (РКМУП) и их комбинацией (МОВ + РКМУП) в сочетании с последующей монотонной деформацией гидроэкструзией (ГЭ) и волочением (В) на формирование субзеренной структуры и выделений α -Ti-фазы в сверхпроводящем сплаве НТ-50.

Ключевые слова: ниобий-титановые сплавы, интенсивная пластическая деформация, субзеренная структура, электронная микроскопия

Введение

Известно [1], что процесс изготовления сверхпроводящих проводов из Nb–Ti-сплавов типа НТ-50 можно разделить на 3 этапа: 1) предварительную деформационную обработку, 2) многократную термообработку (ТО) в сочетании с промежуточной деформацией, 3) заключительную пластическую деформацию. Высокий уровень плотности критического тока J_c , являющейся главной характеристикой технических сверхпроводников, достигается оптимизацией структуры на всех этапах изготовления проводов. Основной вклад в величину J_c вносит пиннинг вихрей магнитного потока на выделениях α -Ti-фазы, образующихся при распаде метастабильного β -твердого раствора. При заданных температурных условиях процесс распада определяется видом предварительной деформационной обработки, величиной и температурно-скоростными условиями ее проведения. В данной работе изучена эволюция структуры β -твердого раствора сплава НТ-50 на этапе предварительной деформационной обработки, которая осуществлялась различ-

ными методами немонотонной ИПД в сочетании с последующей монотонной пластической деформацией.

Материалы и методы исследований

В работе использован сплав Nb–49.7 wt% Ti, полученный методом дуговой плавки. Исходные компоненты: Ti губчатый марки ТГ-105 и Nb электронно-лучевой плавки НЭ-2. Содержание примесей составляло, wt%: C < 0.04, N < 0.03, O < 0.05, Fe < 0.06.

Использованные деформационные маршруты предварительной обработки сплава НТ-50 (до проведения 1-й ТО прутка Ø 3.5 mm) приведены на рис. 1. Величины суммарной истинной деформации на различных стадиях представлены в таблице.

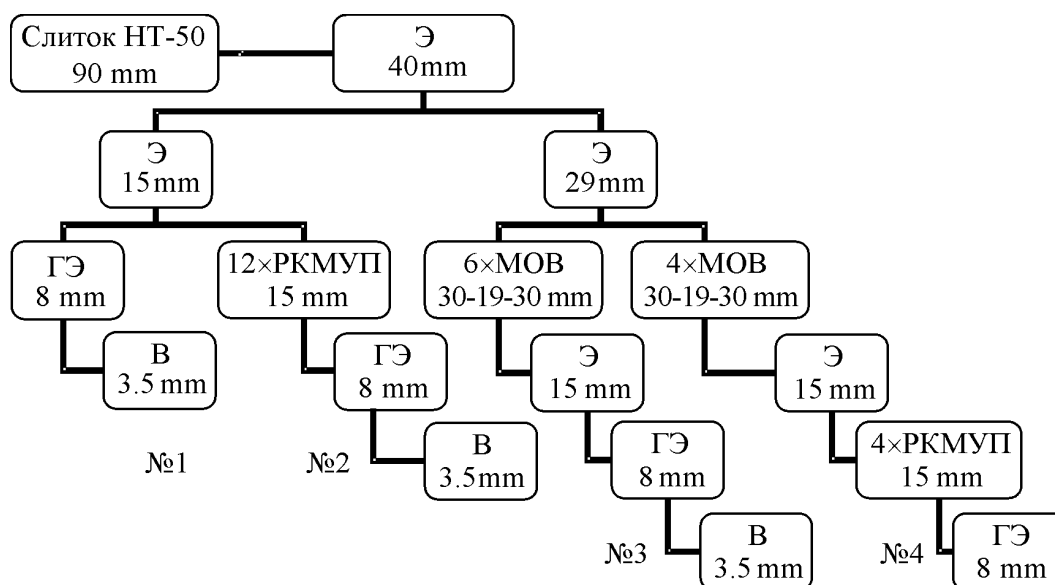


Рис. 1. Схема деформационных маршрутов обработки сплава НТ-50

Структуру сплавов изучали методом трансмиссионной электронной микроскопии на микроскопе Tesla BS-613 при ускоряющем напряжении 100 kV на фольгах, вырезанных перпендикулярно оси деформирования образцов. Параметры субзеренной структуры и α -фазы (средний размер субзерен и фазы d_m , разброс размеров $\nabla = d_{\min} - d_{\max}$, относительная протяженность границ, т.е. длина границ на единицу площади k_g , коэффициент вариации субзерен по размерам k_v) определяли методами компьютерной цифровой обработки изображений структуры и последующей обработки данных на основе эмпирического подхода в статистическом пакете SPSS.

Полученные при обработке данных эмпирические распределения размеров субзерен исследованы на предмет наличия у них статистических свойств хорошо известных семейств распределений. С этой целью выполнена подгонка (фиттирование) гистограмм размеров субзерен в семействе функций плотности распределений (ФПР): Гаусса F_G , логнормальной F_L и их комбинации

Таблица

Эволюция параметров структуры в Nb–Ti-сверхпроводнике, полученном по различным маршрутам деформирующей обработки

Схема получения образцов	∅, mm	ε _p	d _m , nm	∇, nm	k _v	k _g , nm/nm ²
Литье	90	0	535 μm	50–1375 μm	0.50	–
Э(650°C)	42	1.5	715	205–1828	0.55	0.0037
Э(650°C)*	15	3.6	366	77–983	0.43	0.0077
ГЭ(20°C)	8	4.8	224	50–533	0.45	0.0127
В(20°C)	3.5	6.5	131	32–411	0.46	0.0205
1ТО(390°C): α-Ti	3.5	6.5	81	17–268	0.65	–
Э(650°C)	42	1.5	715	205–1828	0.55	0.0037
6×МОВ(20°C)	19	12.8	180	52–420	0.37	0.0174
Э(400°C)	15	14.2	139	49–329	0,31	0,0208
ГЭ(20°C)	8	15.5	124	23–353	0.41	0.0220
В(20°C)	3.5	17.1	82	15–213	0.41	0.0337
1ТО(390°C): α-Ti	3.5	17.1	50	11–281	0.62	–
Э(650°C)*	15	3.2	309	50–1000	0.62	0.0081
12×РКМУП(20°C)	15	13.4	282	40–780	0.48	0.0095
ГЭ(20°C) + В(20°C)	3.5	16.3	107	12–345	0.37	0.0277
4×МОВ(20°C) ++ Э(400°C) + + 4×РКМУП(20°C)	15	13.8	130	48–245	0.27	0.0231

Примечания: 1. Отмеченные звездочкой прутки имеют одинаковый диаметр, но разную предысторию, в связи с чем субзеренная структура в них несколько отлична.

2. Полужирным шрифтом выделены данные, полученные при одинаковых диаметрах образцов после завершения исследуемых видов обработок.

F_{G+L} [2]. Построена также функция размерного изменения вклада ФПР Гаусса в комбинированную ФПР: $R_{G/G+L}(d) = F_G^*/F_{G+L}$ (F_G^* – гауссова компонента в комбинированной ФПР). Рассчитан усредненный по всем размерам субзерен вклад ФПР Гаусса в комбинированную ФПР по формуле

$$\bar{R} = \int_0^{x_{\max}} R_{G/G+L}(x) f_{G+L}(x) dx,$$

где f_{G+L} – весовая функция, в качестве которой взята вероятностная плотность размеров зерен.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Структура слитка НТ-50 (∅ = 90 mm) состоит из крупных и неоднородных зерен с параметрами: $d_m = 535 \mu m$, $\nabla = 50–1375 \mu m$, $k_v \sim 0.5$ [2].

Рассмотрим «стандартную» схему изготовления Nb–Ti-сверхпроводников (рис. 1, маршрут № 1). Экструзия слитка при повышенной температуре ($T \sim \sim 650^\circ C$) приводит к разрушению литой структуры и образованию достаточно мелкой субзеренной (рис. 2, а, б, таблица). Параметры субзерен Nb–Ti-прутка ∅ = 15 mm составляют: $d_m \sim 370 \text{ nm}$, $k_v \sim 0.43$.

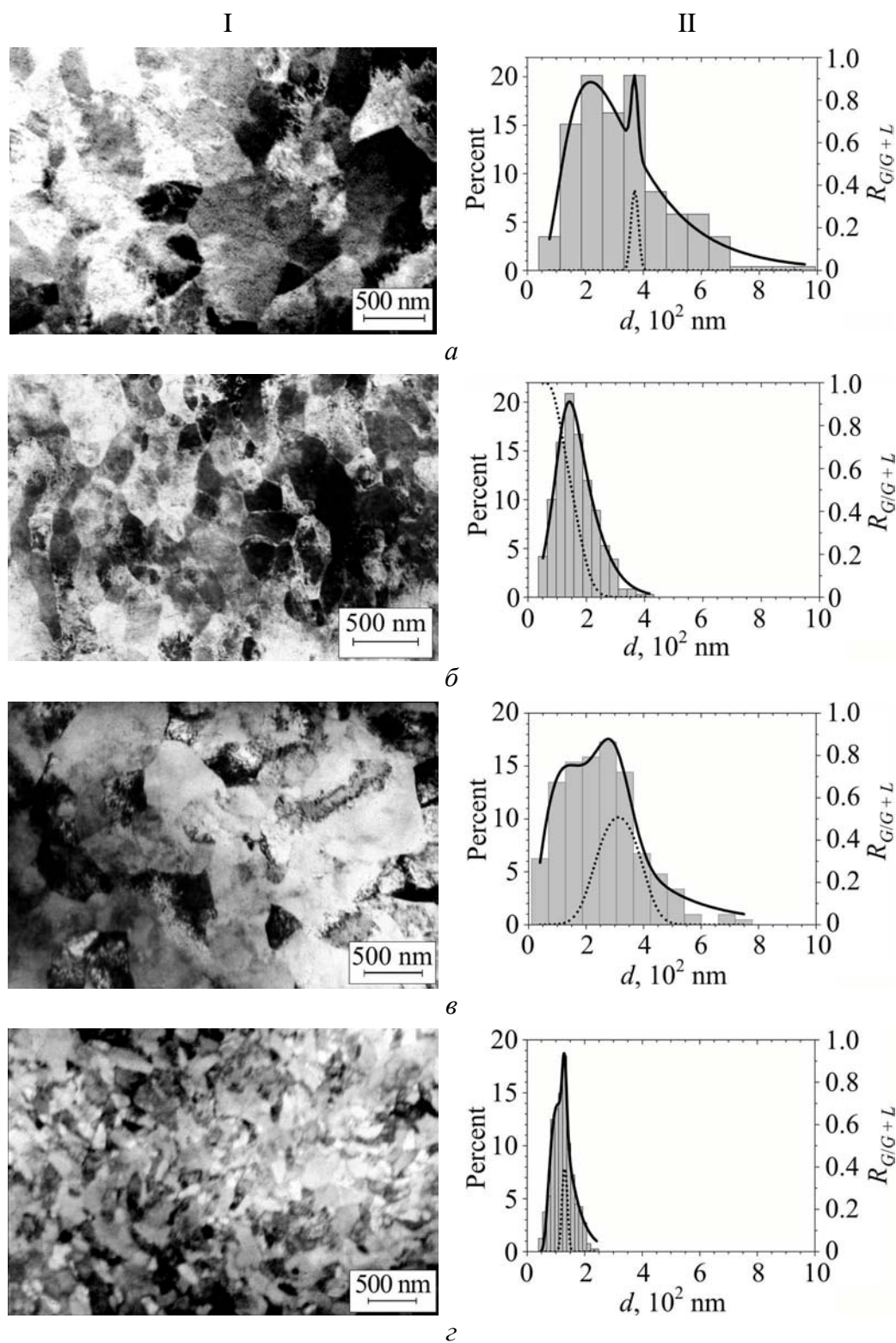


Рис. 2. Структура (I) Nb–Ti-прутка \varnothing 15 mm, гистограмма размеров (II) субзерен и вклад ФПР Гаусса (пунктирная линия) в описывающую данные измерений комбинированную ФПР (сплошная линия): *а* – «стандартная» схема (см. рис. 1, маршрут № 1); *б* – схема с МОВ (маршрут № 3); *в* – схема с РКМУП (маршрут № 2); *г* – комбинированная схема МОВ + РКМУП (маршрут № 4)

При последующих ГЭ и В до \varnothing 3.5 mm происходит дальнейшее измельчение субзерен ($d_m \sim 130$ nm) с уменьшением разброса размеров ($\nabla \sim 30\text{--}410$ nm) и развитием сети границ ($k_g \sim 0.02$ nm/nm²). После проведенных монотонных деформаций, достигающих величины $\varepsilon_p = 6.5$, значение коэффициента вариации размеров незначительно уменьшается с ~ 0.5 , характерного для слитка НТ-50, до ~ 0.46 в прутке диаметром 3.5 mm (таблица).

Немонотонная деформация методом МОВ (см. рис. 1, маршрут № 3 [3]) приводит к формированию субзеренной структуры с параметрами: $d_m \sim 180$ nm, $\nabla \sim 50\text{--}420$ nm, $k_v \sim 0.37$, $k_g \sim 0.0174$ nm/nm² (рис. 2, в, г, таблица), т.е. к эффективному измельчению структуры и существенному повышению ее однородности. Дальнейшие ГЭ и В до $\varnothing = 3.5$ mm после применения МОВ приводят к формированию структуры с наименьшим размером субзерен $d_m \sim 82$ nm (таблица). В материале, изготовленном методом МОВ, величина субзерна на 35% меньше, чем при «стандартном» способе изготовления.

ИПД методом РКМУП на $\varnothing = 15$ mm (см. рис. 1, маршрут № 2 [4]) приводит к формированию субзеренной структуры с параметрами: $d_m \sim 282$ nm, $\nabla = 40\text{--}780$ nm, $k_v \sim 0.48$, $k_g \sim 0.0095$ nm/nm² (рис. 2, д, е, таблица). При этом внутри субзерен наблюдается повышенная плотность дислокаций. В отличие от деформации методом МОВ после 12 циклов РКМУП ($\varepsilon = 9.84$) значительного измельчения субзеренной структуры не произошло. Однако выявляется существенное повышение однородности структуры ($k_v \sim 0.48$) по сравнению с исходным (перед проведением РКМУП) состоянием ($k_v \sim 0.62$).

Интересные результаты получены при комбинированной обработке, включающей использование двух видов немонотонной деформации: МОВ + РКМУП (см. рис. 1, маршрут № 4, $\varnothing = 15$ mm). Такая обработка привела как к существенному измельчению структуры, так и к достижению максимальной однородности субзеренной структуры: $d_m \sim 130$ nm, $k_v \sim 0.27$ (рис. 2, ж, з, таблица).

Как видно из рис. 2, комбинированная ФПР F_{G+L} достаточно хорошо аппроксимирует экспериментальное распределение субзерен по размерам. После МОВ и РКМУП наблюдается усиление гауссовой составляющей. Значения \bar{R} составили для субзеренной структуры, сформированной по «стандартной» схеме, МОВ и РКМУП, соответственно 2.8, 44.1 и 21.6%. Рост данного параметра указывает на усиление гауссовой составляющей во всем размерном интервале субзеренной структуры.

Рассмотрим возможности использования описанных методов немонотонной ИПД для улучшения структурных параметров и токонесущей способности Nb–Ti-сверхпроводников. В известных схемах изготовления Nb–Ti-сверхпроводников состава, близкого к НТ-50, первая термообработка (1-я ТО) проводится после большой монотонной предварительной деформации (включая и теплую экструзию) $\varepsilon_p \sim 4\text{--}7$ [5,6]. Цель такой деформации – формирование структуры β -твердого раствора с достаточно малым размером

субзерен, высокоразвитой сетью границ и большим числом тройных точек, являющихся наиболее вероятными центрами зародышеобразования α -Ti-фазы при термообработке сплава. Достижение более высоких значений ε_p представляет определенные трудности, так как ограничивается двумя параметрами: 1) диаметром исходного слитка, 2) размером проводника, на котором проводится 1-я ТО. Хотя размер выплавляемых Nb-Ti-слитков в последнее время значительно (до 200–500 мм) увеличен, существует, однако, его предельная величина. Второй параметр определяется количеством (обычно 4–5) промежуточных ТО, деформацией между ними ($\varepsilon_{\text{int}} \sim 1.2$) и заключительной деформацией ($\varepsilon_{\text{fin}} \sim 3\text{--}5$). Эти параметры рассчитывают, исходя из конечного диаметра и требуемой плотности критического тока сверхпроводника. Например, изготовление сверхпроводников больших диаметров с высокой величиной J_c приводит к необходимости 1-й ТО на более ранней стадии изготовления проводника. Это, однако, снижает значение ε_p и усложняет решение задачи достижения высокой J_c либо вообще делает ее невыполнимой при использовании «стандартной» схемы.

Введение в «стандартную» схему дополнительной немонотонной деформации на одном из начальных этапов изготовления сверхпроводника позволяет достичь любых разумных величин ε_p . Как показано в данной работе, такая дополнительная деформация может быть успешно проведена методами МОВ, РКМУП и их комбинацией. Использование МОВ и комбинированной (МОВ + РКМУП) обработок позволило получить однородную субзеренную структуру, находящуюся в наноструктурной (< 100 nm) области.

По данным [7], ИПД приводит к образованию структуры с развитой сетью неравновесных границ зерен, имеющих большую избыточную энергию и значительные упругие искажения в приграничном слое. Обнаружены изменения межплоскостных расстояний кристаллической решетки на расстоянии более 5 nm в приграничной области зерна. Объемная доля зернограничных атомов, вносящих вклад в упругие напряжения материала в целом, названа зернограничной фазой (ЗГФ) [8]. Оценим долю ЗГФ в наших прутках $\varnothing 3.5$ mm по формуле

$$f = \frac{d_m^2 - (d_m - 2\delta)^2}{d_m^2},$$

где δ – толщина ЗГФ (5 nm). Для субзерен размером 80 nm (МОВ) и 130 nm («стандартная» схема) искаженная доля материала равна соответственно ~ 23 и 15%, т.е. «включение» МОВ повышает эту долю в 1.5 раза. Большой объем ЗГФ, характеризующийся повышенной подвижностью атомов, должен приводить к увеличению скорости распада метастабильного β -твердого раствора и росту объема выделяемой второй фазы в сплаве НТ-50. В то же время большая плотность тройных точек субзерен, которые служат местами преимущественного зародышеобразования, может привести к формированию повышенной плотности выделений α -Ti-фазы.

Эксперименты подтверждают приведенные выше соображения. Так, термообработка прутка $\varnothing 3.5$ mm, изготовленного по «стандартной» схеме, при температуре 390°C в течение ~ 10 h приводит к формированию выделений α -Ti-фазы плотностью $1.4 \cdot 10^9$ cm $^{-2}$ и объемным содержанием 9.5% (рис. 3,а,б). Аналогичные параметры для сверхпроводника, полученного с использованием метода МОВ, оказались значительно выше и составили $4.3 \cdot 10^9$ cm $^{-2}$ и 12.8% соответственно (рис. 3,в,г).

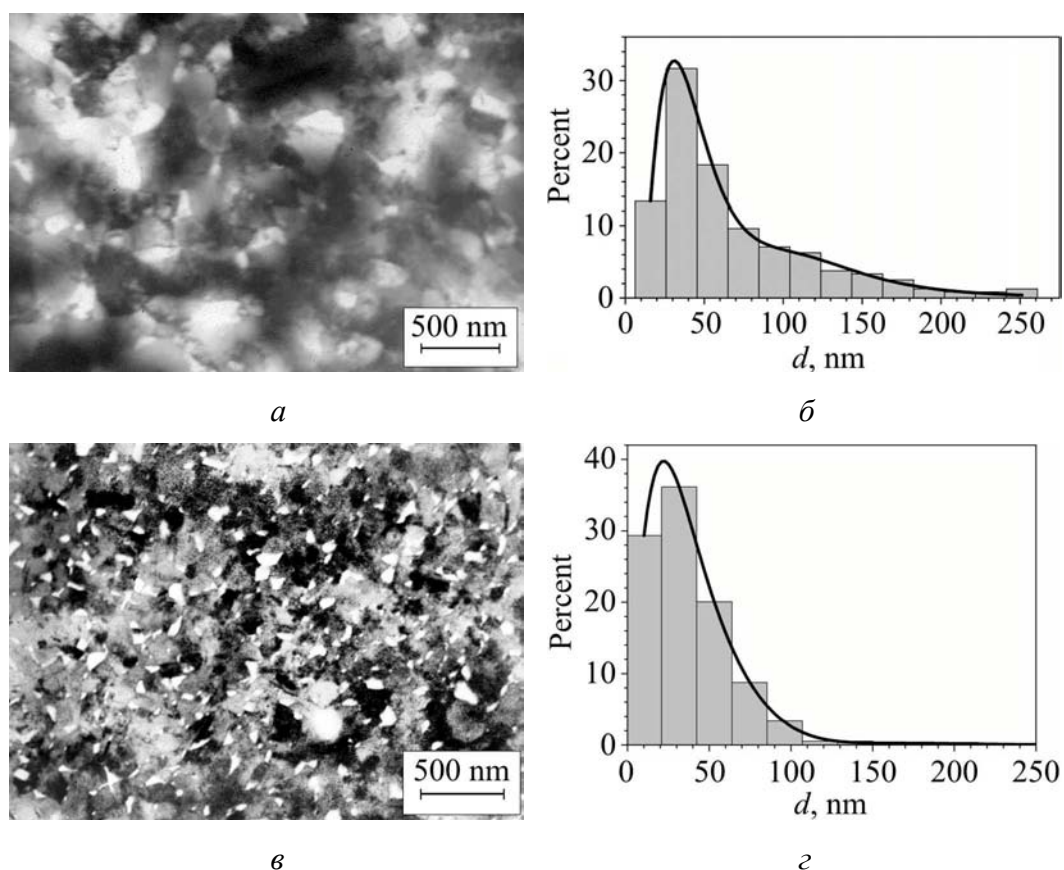


Рис. 3. Структура, гистограммы и ФПР α -Ti-фазы в сплаве НТ-50 после ТО ($\varnothing 3.5$ mm), изготовленном по «стандартной» схеме (а, б) и с МОВ (в, г)

Учитывая известные соотношения между плотностью выделений α -Ti-фазы, их объемных долей и плотностью критического тока [9,10], можно ожидать, что использование методов ИПД (например, МОВ и комбинации МОВ + РКМУП) позволит повысить токонесущую способность Nb-Ti-сверхпроводников.

Выводы

1. Метод МОВ эффективен для измельчения структуры Nb-Ti-сплава. После 6 циклов МОВ получена ультрадисперсная однородная структура со средним размером субзерен $d_m = 180$ nm. Метод РКМУП при аналогичной деформации меньше измельчает зерно, однако формирует более однород-

ную структуру (коэффициент вариации $k_v = 0.32$). Комбинирование этих методов (4 МОВ + 4 РКМУП) позволяет получить ультрадисперсную высокооднородную субзеренную структуру ($d_m = 130$ nm, $k_v = 0.27$).

2. Включение в «стандартную» схему получения Nb–Ti-сверхпроводников методов немонотонной ИПД позволяет существенно измельчить субзеренную структуру метастабильного β -твердого раствора. Так, при использовании 6 циклов МОВ средний размер субзерен в прутке диаметром 3.5 mm составил $d_m = 80$ nm, тогда как в аналогичных прутках без МОВ $d_m = 130$ nm.

3. Высокие значения протяженности неравновесных субзеренных границ и плотности тройных стыков в образцах, подвергнутых предварительной ИПД методом МОВ, приводят при термообработке сплава к ускоренному распаду метастабильного β -твердого раствора, существенному (в три раза) увеличению плотности выпавших частиц α -Ti-фазы и их объемной доли (в ~ 1.4 раза). Сформированная при этом структура позволит повысить токонесущую способность Nb–Ti-сверхпроводников.

1. D.A. Cardwell, D.S. Ginley, Handbook of Superconducting Materials, Institute of Physics Publishing, Ltd, Bristol (2003).
2. Н.Ф. Андриевская, В.С. Оковит, Т.Ю. Рудычева, М.П. Старолат, Г.Е. Сторожилов, М.А. Тихоновский, П.А. Хаймович, И.Н. Шаповал, ФТВД **19**, № 2, 136 (2009).
3. Патент Украины № 62615А, А.Б. Дугадко, Н.И. Матросов, В.Н. Варюхин, В.З. Спужканюк, В.А. Белошенко, Э.А. Медведская, А.А. Давиденко, Б.А. Шевченко, Бюл. № 12 (2003).
4. Патент Украины № 42487А, Способ изготовления ниобий-титанового сверхпроводника, О.В. Черный, Я.Д. Стародубов, О.И. Волчек, Г.Е. Сторожилов (2001).
5. P.J. Lee, J.C. McKinnel, D.C. Larbalestier, IEEE Trans. Magn. **25**, 1918 (1989).
6. P.J. Lee, D.C. Larbalestier, Wire J. Int. **36**, № 2, 61 (2003).
7. Р.З. Валиев, Р.Ш. Мусалимов, ФММ **78**, вып. 6, 114 (1994).
8. H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. **33**, 223 (1989).
9. В.В. Слезов, О.В. Черный, ВАНТ. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники» № 1, 80 (2002).
10. V.V. Slezov, O.V. Chernyi, L.N. Davydov, Supercond. Sci. Technol. **18**, 1 (2005).

Г.Е. Сторожилов, Н.Ф. Андриєвська, М.А. Тихоновський, М.П. Старолат,
І.М. Шаповал, В.О. Білошенко, М.І. Матросов, В.В. Чижко

ПРОЦЕСИ УТВОРЕННЯ СТРУКТУРИ У СПЛАВІ НТ-50 ПРИ КОМБІНОВАНОМУ ВПЛИВІ РІЗНИХ ВИДІВ ІНТЕНСИВНОЇ ПЛАСТИЧНОЇ ДЕФОРМАЦІЇ

Досліджено закономірності впливу немонотонної інтенсивної пластичної деформації (ІПД) методами багаторазового осадження–видавлювання (БОВ), рівноканального багатокуткового пресування (РКБКП) та їх комбінації (БОВ + РКБКП) в поєднанні з наступною монотонною деформацією гідроекструзією (ГЕ) та во-

лочінням (В) на формування субзеренної структури і випадінь α -Ті-фази в над-провідниковому сплаві НТ-50.

Ключові слова: ніобій-титанові сплави, інтенсивна пластична деформація, субзеренна структура, електронна мікроскопія

G.E. Storozhilov, N.F. Andrievskaya, N.A. Tikhonovsky, M.P. Starolat, I.N. Shapoval, V.A. Beloshenko, N.I. Matrosov, V.V. Chishko

PROCESSES OF NT-50 ALLOY STRUCTURE FORMATION BY COMBINED EFFECT OF VARIOUS SEVERE PLASTIC DEFORMATION TYPES

Mechanisms of nonmonotonic severe plastic deformation (SPD) effect by methods of multiple upsetting–extrusion (MUE), equal-channel multiple-angle pressing (ECMAP) and of their combination (MUE + ECMAP) in conjunction with subsequent monotonous deformation by hydrostatic extrusion (HE) and drawing (D) on the formation of subgrain structure and α -Ti phase precipitations in superconducting NT-50 alloy are investigated.

Keywords: niobium-titanium alloys, severe plastic deformation, subgrain structure, electron microscopy

Fig. 1. Scheme of deformation routes for processing of NT-50 alloy

Fig. 2. Structure (I) of Ni–Ti rod, \varnothing 15 mm, histogram of the subgrain sizes (II) and contribution of Gauss density distribution function (dotted line) to combined PDF describing the data of measurements (solid line): *a* – «the standard» scheme (route № 1 of Fig. 1); *b* – scheme with MUE (route № 3); *v* – scheme with ECAMP (route № 2); *z* – combined scheme MUE + ECMAP (route № 4)

Fig. 3. Structure, histograms and α -Ti phase PDF in NT-50 alloy (\varnothing 3.5 mm) after heat treatment, produced under «the standard» scheme (*a*, *b*) and with MUE (*v*, *z*)