

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.293'6:539.25

СТРУКТУРА СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ В КОМПОЗИТАХ С ВНУТРЕННИМИ ИСТОЧНИКАМИ ОЛОВА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДИАМЕТРА ПРОВОДА

© 2024 г. Е. Н. Попова^а*, И. Л. Дерягина^а, Е. И. Патраков^а, А. С. Цаплева^б,
И. М. Абдюханов^б, Н. В. Коновалова^б, М. В. Алексеев^б

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бАО Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А. А. Бочвара, ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

*e-mail: popova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 05.06.2024 г.

После доработки 22.07.2024 г.

Принята к публикации 18.08.2024 г.

Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии исследована структура сверхпроводящих слоев в композитах с внутренними источниками олова и распределенным Nb барьером. Показано, что внешний диаметр композита (1 мм, 0.7 мм и 0.5 мм) оказывает влияние на морфологию, размер зерен и состав слоев сверхпроводящей фазы Nb₃Sn, формирующихся при реакционной термообработке по режиму 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч. Остаточный ниобий обнаружен в 10% субэлементов в образце Ø 1 мм, 4% в образце Ø 0.7 мм и 0.8% в образце Ø 0.5 мм. Минимальный средний размер зерен Nb₃Sn наблюдается в композите диаметром 0.7 мм.

Ключевые слова: многоволоконные сверхпроводники, внутренний источник олова, диффузионный отжиг, структура, электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0015323024120145, **EDN:** INZOZT

ВВЕДЕНИЕ

Многоволоконные сверхпроводящие композиты на основе соединения Nb₃Sn применяются в устройствах для создания сильных магнитных полей, в частности, в крупнейшем ускорителе заряженных частиц — Будущем Кольцевом Коллайдере (Future Circular Collider — FCC) [1]. Требования к таким сверхпроводникам постоянно возрастают и, несмотря на значительный прогресс последних лет, задача по достижению высокой токнесущей способности, соответствующей техническим требованиям к сверхпроводящим материалам для магнитных систем современных ускорителей, остается актуальной. В частности, согласно техническим требованиям к FCC плотность критического тока J_c сверхпроводящих (СП) стрендов должна быть выше 1500 А/мм² в магнитном поле 16 Тл при температуре 4.2 К [2]. Высокая токнесущая способность СП провода обеспечивается не только достаточным количеством сверхпроводящей фазы, но и ее качеством, а именно — однородной нанокристаллической структурой

фазы Nb₃Sn с минимальными значениями среднего размера зерна и близким к стехиометрии составом [3]. Известно, что основными центрами пиннинга в композитах на основе Nb₃Sn являются границы зерен сверхпроводящей фазы [4], поэтому для повышения J_c необходимо увеличивать плотность границ, т. е., измельчать зерно. Не менее важным является и состав фазы Nb₃Sn, которая существует в диапазоне от 18 до 25 ат. % Sn [5]. При этом критическая температура сверхпроводящего перехода T_c и верхнее критическое поле H_{c2} достигают максимума при 24.5 ат. % Sn [6]. Состав фазы Nb₃Sn изменяется по сечению сверхпроводящего слоя в зависимости от ее морфологии. Так, например, в изготовленных по бронзовой технологии композитах концентрация Sn достигает 24.5 ат. % в равноосных зернах, прилегающих к бронзовой матрице, и понижается до 18 ат. % в столбчатых зернах, прилегающих к остаточному ниобию [7]. В композитах, изготовленных по методу внутреннего источника олова, концентрация Sn в сверхпроводящей фазе изменяется от 24.5 до 21.5 ат. % в зависимости от

расстояния до источника олова [8]. Как правило, композиты с внутренним источником олова характеризуются более высокой концентрацией Sn в сверхпроводящих слоях по сравнению с «бронзовыми» проводниками, благодаря чему в них достигается более высокая плотность критического тока, несмотря на более крупные размеры зерен Nb₃Sn [9, 10]. Для повышения J_c применяют легирование, в основном титаном или танталом, и подбирают оптимальные режимы термообработки, которые обеспечивают формирование достаточного количества сверхпроводящей фазы при сохранении в ней мелких зерен [11–14]. Отметим, что в Российских научных журналах композиты с внутренним источником олова называют ВИП-композиты (сокращение от внутреннего источника питания) [13]. В ВИП-проводниках применяют как минимум двухступенчатую реакционную термообработку, при которой на низкотемпературном этапе происходит растворение олова из источника в медной матрице, а на высокотемпературном этапе формируется мелкодисперсная фаза Nb₃Sn [11, 14].

Существенную роль в достижении высокой токонесущей способности многоволоконных сверхпроводников играет конструкция и материал диффузионных барьеров, для изготовления которых используют Nb, Ta или их сочетание. Диффузионные барьеры необходимы для того, чтобы препятствовать диффузии Sn в стабилизирующую медь во время диффузионного отжига (реакционной термообработки) [15–17]. Современные сверхпроводники с внутренними источниками олова состоят из субэлементов, представляющих собой источник олова, окруженный группой Nb волокон, в медной оболочке. При диффузионном отжиге происходит образование фазы Nb₃Sn, сопровождающееся расширением Nb волокон в поперечном сечении, что в конечном итоге приводит к образованию монолитного кольца фазы Nb₃Sn [18].

Наряду с достаточно высокой критической плотностью тока в сильных магнитных полях, важным является и параметр RRR (Residual Resistivity Ratio — отношение значений электросопротивления меди при 273 и 20 К), высокие значения которого необходимы для стабильной работы кабеля и его устойчивости к тепловым возмущениям. Параметр RRR зависит от чистоты стабилизирующей меди и кроме того, на него влияют такие конструктивные и технологические параметры стренда, как толщина диффузионных барьеров и режимы диффузионных отжигов. Например, в СП-стрендах, изготовленных по методу ВИП, уменьшение толщины диффузионных Nb барьеров приводит к заметно боль-

шему снижению RRR после одной и той же реакционной термообработки [19]. Кроме того, в сверхпроводниках, изготовленных как по ВИП, так и по «бронзовой» технологии, параметр RRR понижается при увеличении длительности диффузионных отжигов [19, 20, 21].

В современных ВИП-проводниках, предназначенных для высокополевых магнитов, применяют два типа конструкции, отличающиеся геометрией диффузионных барьеров. В первом варианте единый барьер отделяет ниобиевые волокна в медной матрице от внешней стабилизирующей меди. Во втором случае — стренды с распределенным барьером — группы сверхпроводящих волокон (субэлементы) окружают индивидуальным барьером, и в центре каждого субэлемента располагают источник олова [16, 19].

В настоящей работе исследованы экспериментальные образцы СП-стрендов с распределенным ниобиевым барьером. Образцы отличались диаметром и, соответственно, задачей исследования являлось установление влияния внешнего диаметра стренда на структуру сверхпроводящих слоев, формирующихся на финальном этапе реакционной термообработки (РТО) 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч. Этот режим был выбран, исходя из того, что по данным [19] уменьшение диаметра стренда при такой обработке сопровождается понижением RRR, и необходимо было выяснить, связано ли это только с состоянием Nb барьера, или еще и с изменением структуры сверхпроводящих слоев. Кроме того, на образце Ø 1 мм было изучено влияние температуры и длительности второй ступени РТО на критическую температуру сверхпроводящего перехода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Исследованные в настоящей работе экспериментальные образцы стрендов на основе Nb₃Sn изготовлены методом внутреннего источника олова на АО ЧМЗ (Акционерное общество «Чепецкий механический завод») по технологии, разработанной АО ВНИИНМ. Стренды диаметром 1.0, 0.7 и 0.5 мм состоят из 120 субэлементов с отношением объемных долей Nb к Sn 2.8 (за исключением Nb барьера). Ниобиевые волокна легированы 1.4 ат. % Ti. Более подробно конструкция этих стрендов описана в [19], а основные конструкционные параметры (до реакционной термообработки) приведены в табл. 1. Образцы отжигали в вакууме по режиму 370°

Для исследования структуры применяли методы сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии с использо-

Таблица 1. Конструкционные параметры образцов

№ п/п обр.	Внешний Ø, мм	Ø СЭ ¹ , мкм	Ø ИО ² , мкм	Толщина барьера, мкм
1	1.0	57	27	2.8
2	0.7	40	19	2.0
3	0.5	29	13	1.4

¹ СЭ — субэлемент, ² ИО — источник олова.

ванием микроскопов Inspect F (FEI) с приставкой EDAX для рентгеноспектрального микроанализа, Jeol JSM-7401F и JEM-200 CX (JEOL). СЭМ-исследование проводили на поперечных и продольных шлифах и на изломах образцов. Изломы получали в жидком азоте непосредственно перед СЭМ-исследованием. Изображения изломов обрабатывали в графическом редакторе с применением метода случайных секущих для определения среднего размера зерен фазы Nb₃Sn. Для ПЭМ-исследований механически утоненные продольные отрезки проволоки полировали в смеси кислот (3 ч HNO₃ + 2 ч H₂SO₄ + 1 ч HF). Полученные снимки зеренной структуры слоев Nb₃Sn обрабатывались программой SIAMS-600, с помощью которой строились гистограммы распределения зерен по размерам.

Перед проведением РТО образцы для определения плотности критического тока J_c монтировали на специальные цилиндрические оправки, а для определения критической температуры перехода T_c помещали в индивидуальные кварцевые ампулы. После РТО проведены транспортные измерения критического тока при 4.2 К 4-контактным методом (в соответствии со стандартом IEC 61788-2) по критерию электрического поля 0.1 мкВ/см и транспортные измерения

критической температуры 4-контактным методом (в соответствии со стандартом IEC 61788-10) по критерию середины сверхпроводящего перехода ($T_{c0.5}$). Измерения критического тока проводили в Лаборатории Сильных магнитных полей (г. Гренобль, Франция) в диапазоне магнитных полей от 12 до 20 Тл при 4.2 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поперечные сечения образцов представлены на рис. 1. Основные элементы конструкции стрендов — слой стабилизирующей меди (1), один из 120 субэлементов стренда (2) и источник олова в центре субэлемента (3) отмечены цифрами на рис. 1а. Субэлементы, изначально имеющие форму правильных шестигранников, при деформации несколько искажаются, и эти искажения сохраняются после РТО по режиму 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч. С увеличением степени деформации и, соответственно, уменьшением диаметра провода эти искажения увеличиваются. Так, в образце 1 диаметром 1.0 мм субэлементы вытянутой формы располагаются только в периферийных рядах, граничащих со слоем стабилизирующей меди (рис. 1а). В образце диаметром

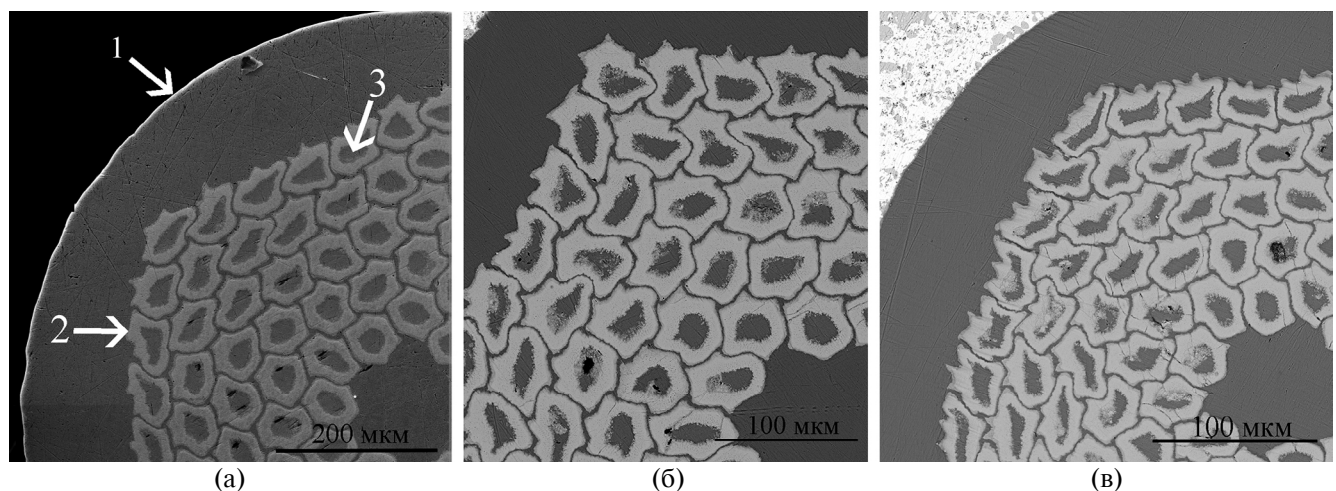


Рис. 1. СЭМ-изображения (в режиме Z-контраст) фрагментов шлифов поперечных сечений образцов 1 (Ø 1.0 мм) (а), 2 (Ø 0.7 мм) (б) и 3 (Ø 0.5 мм) (в) после РТО 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч. На рис. 1а стрелками отмечены: 1 — стабилизирующая медь; 2 — субэлемент; 3 — источник олова.

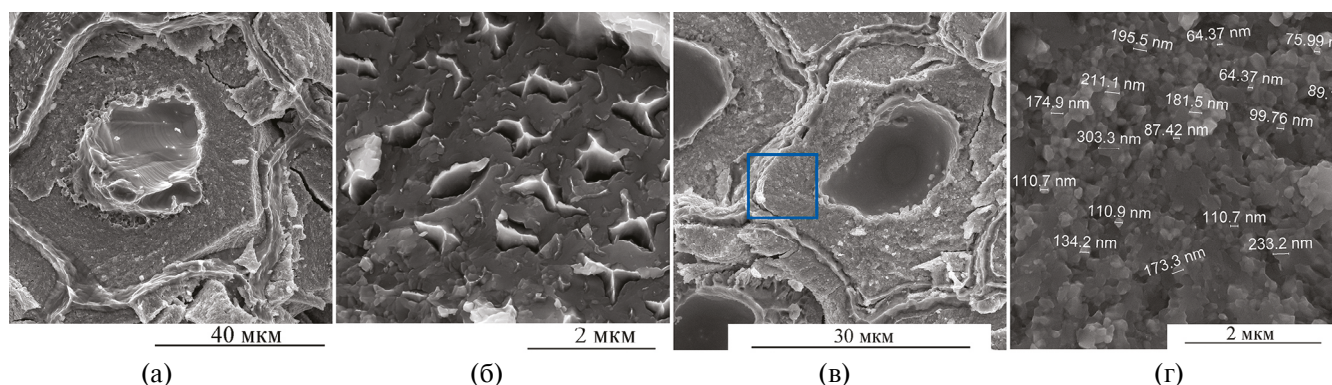


Рис. 2. Фрагменты изломов образцов 1 — Ø 1.0 мм (а), 2 — Ø 0.7 мм (б) и 3 — Ø 0.5 мм (в, г) после РТО 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч. На рис. 2г — структура слоя Nb_3Sn , выделенного рамкой на рис. 2в.

0.7 мм субэлементы с искаженной неравноосной формой располагаются не только в периферийных, но и в центральных рядах субэлементов стренда (рис. 1б). А в образце диаметром 0.5 мм форма всех субэлементов, расположенных как на периферии, так и в центре образца, сильно искажена (рис. 1в). Степень искаженности СЭ оценивали по максимальному аспектному соотношению (aspect ratio — AR) продольной и поперечной осей каждого из субэлементов, а также по доле субэлементов с величиной $\text{AR} > 1.2$. В исследованных образцах при уменьшении диаметра от 1.0 до 0.7 и 0.5 мм максимальное AR возрастало от 1.4 до 1.6 и 3.0, а доля искаженных субэлементов — от 30% (обр. 1) до 60% (обр. 2) и 80% в образце 3.

Результаты фрактографических исследований представлены на рис. 2. Очевидно, что после РТО 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч большая часть Nb волокон во всех трех образцах превращаются в фазу Nb_3Sn , образующую монолитное кольцо вокруг источника олова, окруженное Nb барьером (рис. 2а). Тем не менее встречаются отдельные волокна с остаточным ниобием в центральной части (рис. 2б). Эти участки отличаются вязким изломом остаточного ниобия в отличие от хрупкого излома зерен фазы Nb_3Sn . С уменьшением диаметра провода волокна ниобия прорабатываются более полно и количество остаточного ниобия уменьшается. Согласно анализу СЭМ-изображений изломов, количество субэлементов с остаточным Nb уменьшается от 10% в образце 1 (Ø 1.0 мм) до 4 и 0.8% в образцах 2 (Ø 0.7 мм) и 3 (Ø 0.5 мм) соответственно. Максимальная проработка волокон в композитах минимального диаметра 0.5 мм является позитивным фактором с точки зрения повышения доли сверхпроводящей фазы в стренде. Однако слой Nb_3Sn в тех субэлементах, где он сформирован полностью, характеризуется большим количеством крупных равноосных зерен (рис. 2в),

размер которых превышает 100 нм, а у некоторых зерен достигает 200 и даже 300 нм. Наличие таких крупных зерен является негативным фактором, приводящим к увеличению среднего размера зерна, снижению площади межзеренных границ и, как следствие этого, к снижению силы пиннинга.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, по мере уменьшения диаметра стрендов от 1.0 мм до 0.7 мм и 0.5 мм, средняя концентрация олова в слоях Nb_3Sn после РТО возрастает от 23.7 до 24.1 и 25.4 ат.%, а в источниках олова, находящихся в центре субэлементов, уменьшается от 9.7 % до 5.2 и 3.8 мас.% соответственно. Наличие остаточного олова в сердцевине стрендов показывает, что имеется резерв для улучшения стехиометрии сверхпроводящего слоя с помощью оптимизации режимов отжига. При этом нежелательно повышать температуру второй ступени РТО, чтобы избежать увеличения размера зерен. В то же время снижение температуры отжига одновременно с увеличением его длительности при пониженной температуре может способствовать улучшению состава сверхпроводящей фазы, не приводя к росту размера зерен [13].

На образце 1 (Ø 1.0 мм) было изучено влияние температуры и длительности второй ступени РТО на критическую температуру сверхпроводящего перехода, определенную по трем уровням амплитуды перехода — 10, 50 и 90% от величины сопротивления в нормальном состоянии ($T_{c0.1}$, $T_{c0.5}$ и $T_{c0.9}$) (рис. 3).

Установлено, что с увеличением температуры второй ступени РТО T_c возрастает и проходит через максимум при 700°C (рис. 3а). Возрастание длительности второй ступени термообработки с 40 до 60 ч приводит к увеличению критической температуры с 17.57 до 17.84 К, что свидетельствует об увеличении содержания олова в слое Nb_3Sn и приближении его состава к сте-

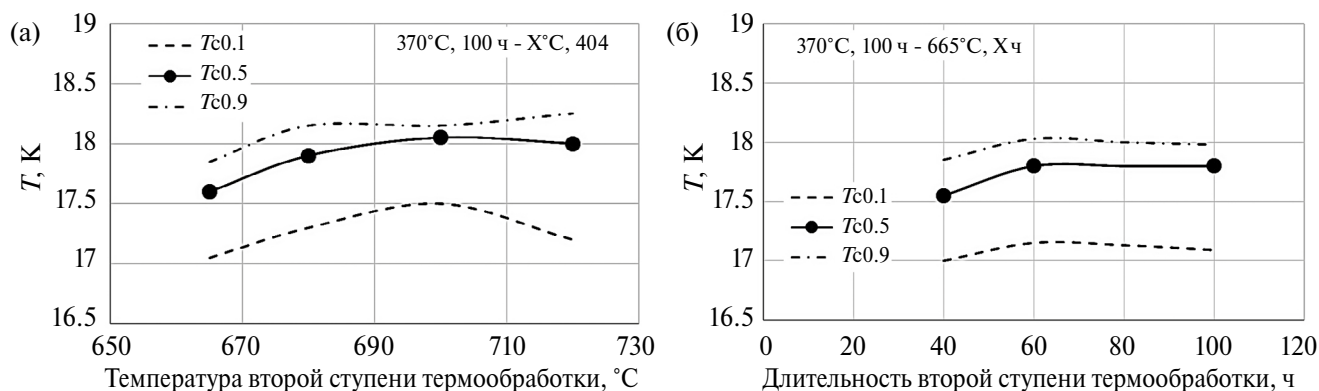


Рис. 3. Критическая температура ($T_{c0.1}$, $T_{c0.5}$ и $T_{c0.9}$) образца 1 (\varnothing 1.0 мм) в зависимости от температуры (а) и длительности (б) второй ступени термообработки.

хиометрическому. Дальнейшее увеличение длительности отжига до 100 ч не оказывает влияния на T_c (рис. 3б). Снижение температуры второй ступени РТО с 665 до 650°C при длительности 60 ч приводит к понижению T_c на 0.10 К, но значение T_c выше, чем у образца, обработанного по режиму 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч, на 0.17 К и составляет 17.74 К, что свидетельствует о высокой степени стехиометрии сверхпроводящего слоя в этом образце.

Более подробная информация о морфологии сверхпроводящих слоев в стрендах после РТО 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч была получена методом ПЭМ. Поскольку ПЭМ является высоко локализованным методом, то оценивать по данным этого метода общее количество остаточного ниобия, безусловно, было бы некорректно, для этого проведено детальное исследование методом СЭМ, результаты которого описаны выше. Однако, как правило, если остаточного ниобия в образце относительно много, то участки с ним будут встречаться чаще, чем в образцах с более высокой проработкой слоя. Основная задача ПЭМ — оценить такие параметры сверхпроводящего слоя, как средний размер зерен, минимальные и максимальные размеры, разброс по размерам, поскольку все они оказывают влияние на величину и стабильность критических характеристик. При этом методом ПЭМ удалось выявить заметные отличия в сверхпроводящих слоях стрендов разного диаметра.

Структура сверхпроводящего слоя в стренде диаметром 1.0 мм (образец 1) представлена на рис. 4. В этом образце структура отличается высокой неоднородностью — есть много областей с остаточным ниобием, а в областях с образовавшимся слоем Nb_3Sn наблюдается большой разброс и по размерам, и по форме зерен. Области остаточного ниобия показаны на рис. 4а, б. Видна субзеренная структура ниобия, а на

электронограммах наблюдаются только рефлексы от одного семейства плоскостей ниобия (ось зоны [001]) (рис. 4в). На некоторых участках при внешней схожести структуры на дислокациях образуются мелкие зародыши фазы Nb_3Sn , о чем свидетельствует появление дебаевских колец с рефлексами этой фазы на электронограммах.

Участки с зернами сверхпроводящего слоя в образце 1 показаны на рис. 4г–е. Очевидно, что в пределах каждого участка имеется заметный разброс по размерам зерен. Рефлексы сверхпроводящей фазы на дебаевских кольцах электронограмм расположены неплотно и неравномерно, особенно на участках с крупными зернами (рис. 4е).

Структура образца 2 диаметром 0.7 мм представлена на рис. 5. Она значительно отличается от описанной выше структуры образца большего диаметра. Прежде всего следует отметить, что большинство Nb волокон проработаны полностью, т. е. полностью преобразовались в сверхпроводящую фазу Nb_3Sn . Участков с остаточным ниобием крайне мало, и на большинстве из них на дислокациях уже образовались зародыши фазы Nb_3Sn (рис. 5а–в). Они видны на темнопольных изображениях, а главным доказательством их присутствия служат электронограммы, на которых видны четкие яркие рефлексы ниобия, принадлежащие одному семейству плоскостей с осью зоны [001], и мелкие рефлексы, расположенные на дебаевских кольцах, соответствующих фазе Nb_3Sn , хотя зерен этой фазы на таких участках еще нет (рис. 5б, в).

Сверхпроводящий слой этого образца значительно более однородный, форма большинства зерен равноосная, нет участков с аномально крупными зернами, разброс зерен по размерам незначительный (рис. 5г–е).

В образце 3 диаметром 0.5 мм участки непроработанного ниобия при ПЭМ-исследовании

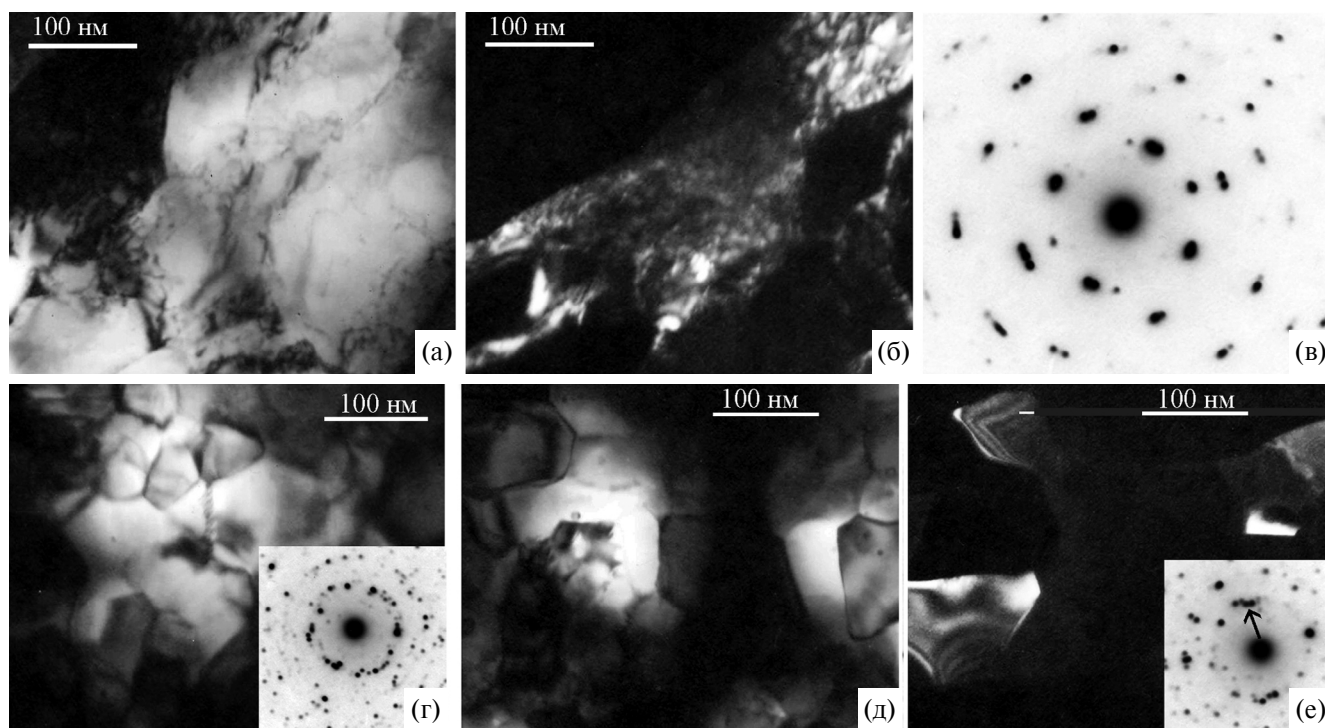


Рис. 4. Структура образца 1 ($\varnothing 1.0$ мм): а–в — остаточный ниобий — светлое поле (а), темное поле (б) в рефлексе $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{Nb}}$, выделенном апертурой на электронограмме (в), ось зоны $[001]_{\text{Nb}}$; г–е — сверхпроводящий слой — светлые поля (г, д), темное поле (е) в рефлексе $(200)_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$ (указан стрелкой на электронограмме).

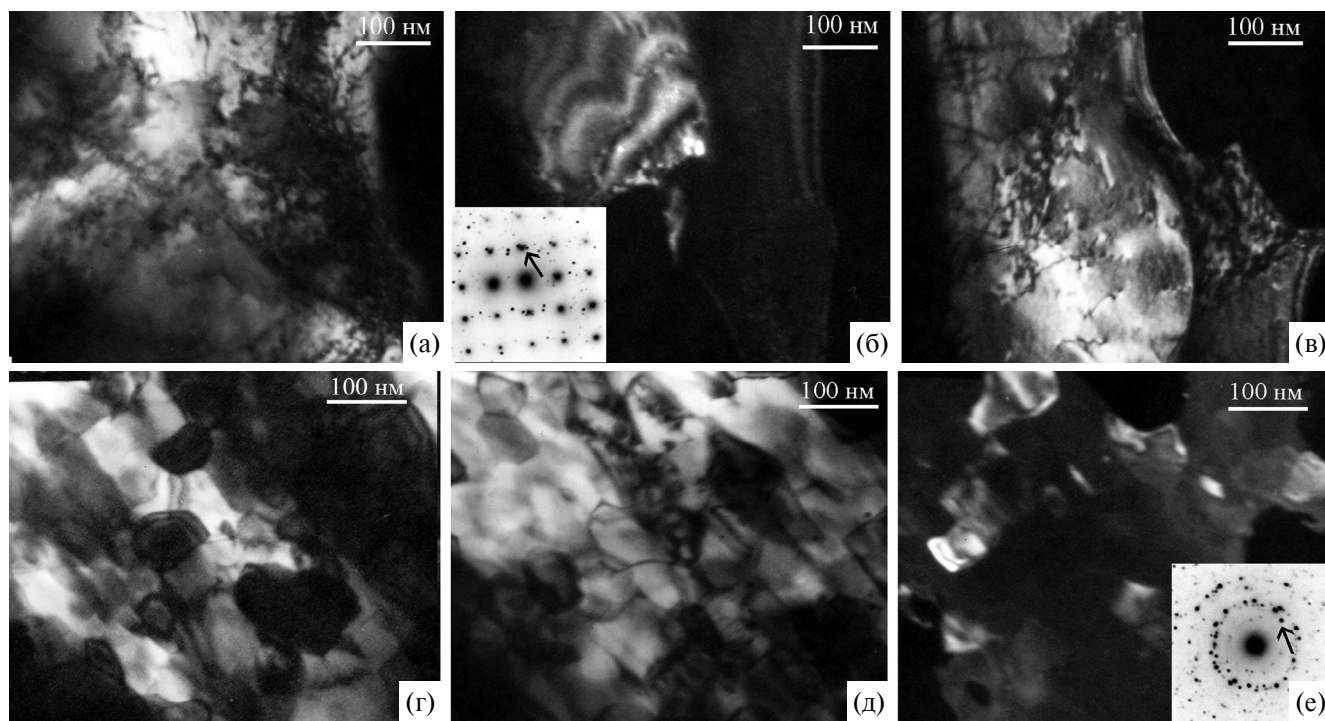


Рис. 5. Структура образца 2 ($\varnothing 0.7$ мм): а–в — остаточный ниобий — светлое поле (а), темные поля в рефлексах $(\bar{1}\bar{1}0)_{\text{Nb}}$, $(210)_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$ и $(200)_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$, указанных стрелкой на электронограмме (б, в), ось зоны $[001]_{\text{Nb}}$; г–е — сверхпроводящий слой — светлые поля (г, д), темное поле (е) в рефлексе $(200)_{\text{Nb}_3\text{Sn}}$ (указан стрелкой на электронограмме).

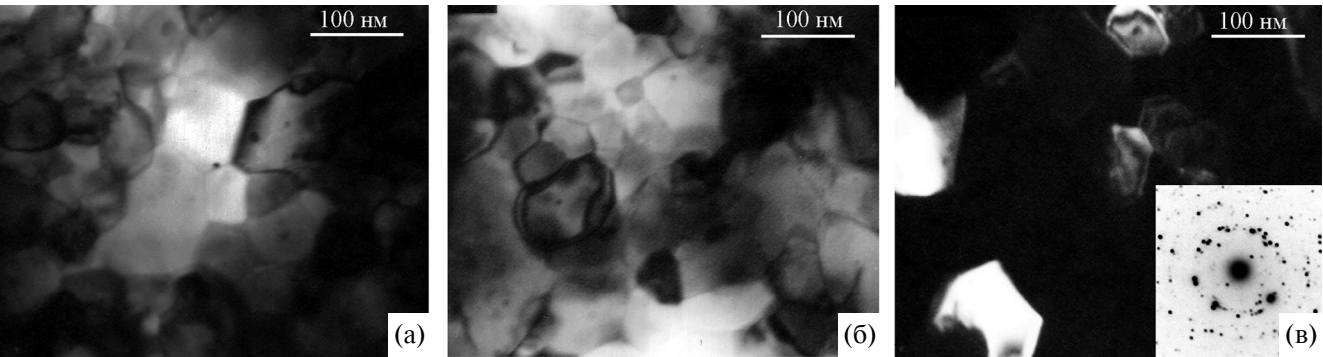


Рис. 6. Структура сверхпроводящего слоя образца 3 (Ø 0.5 мм): а, б — светлые поля; в — темное поле в рефлексах (211)_{Nb3Sn} и (210)_{Nb3Sn} и электронограмма.

Таблица 2. Параметры структуры слоев Nb₃Sn (d_{cp} — средний размер зерен, СКО — среднее квадратичное отклонение), рассчитанные по данным СЭМ и ПЭМ, после РТО — 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч

№	Ø, мм	d_{cp} (СЭМ), нм	d_{cp} (ПЭМ), нм	СКО, нм
1	1.0	124	108	31.7
2	0.7	106	92	22.0
3	0.5	128	96	26.6

обнаружены не были. Структура сверхпроводящего слоя образца 3 показана на рис. 6. Она достаточно однородная, зерна равномерны по форме и размерам, без заметного разброса как в пределах одного участка, так и при переходе от участка к участку. На всех электронограммах дебаевские кольца фазы Nb₃Sn густо и равномерно заселены рефлексами этой фазы. По сравнению с образцом 2 диаметром 0.7 мм зерна фазы Nb₃Sn в образце 3 диаметром 0.5 мм несколько более крупные.

Более точно параметры зеренной структуры были оценены при обработке электронно-микроскопических снимков с помощью программы SIAMS-600. Наряду с ПЭМ, были обработаны и СЭМ-изображения изломов.

Результаты этого анализа приведены в табл. 2 и на рис. 7. Полученные результаты показали, что наиболее совершенной структурой обладает сверхпроводящий слой в образце диаметром 0.7 мм. В образце меньшего диаметра 0.5 мм средний размер зерен (d_{cp}) и разброс по размерам несколько больше, чем в образце 2. Самой несовершенной структурой обладает сверхпроводящий слой в образце 1 (Ø 1.0 мм). В этом образце средний размер зерен значительно больше, чем в образце диаметром 0.7 мм. Разброс зерен по размерам достигает значения 31.7 нм и распределение зерен по размерам близко к бимодальному (рис. 7а).

Отметим, что значения d_{cp} , полученные методом СЭМ, больше, чем по данным ПЭМ. Это

объясняется, во-первых, разрешением более мелких зерен, а, во-вторых, более локальным полем анализа при просвечивающей микроскопии, в то время как СЭМ-метод позволяет оценить размеры зерен по всей площади поперечного сечения стренда. Главным при этом является выявление обоими методами немоного изменения среднего размера зерна с уменьшением диаметра стренда. Согласно данным СЭМ, максимальным средним размером зерна после РТО 370°C, 100 ч + 665°C, 40 ч обладают стренды минимального диаметра.

Ранее, и в бронзовых композитах, и в проводниках с внутренними источниками олова наблюдалось уменьшение среднего размера зерен Nb₃Sn при уменьшении диаметра провода [22–25]. Этот эффект можно объяснить следующим образом. С увеличением степени деформации композита ниобиевые волокна оказываются ближе друг к другу, следовательно, диффузионные пути олова из матрицы в волокна становятся короче, и зарождение слоя происходит быстрее.

Кроме того, при более высокой деформации зеренная структура Nb волокон измельчается, а значит, плотность границ внутри волокон увеличивается, и образование зародышей фазы Nb₃Sn происходит более активно, что способствует получению более мелких зерен сверхпроводящей фазы [26]. Измельчение зеренной структуры сверхпроводящих слоев приводит к более высокой плотности критического тока в стрендах меньшего диаметра, что было обнаружено в работах [1, 27].

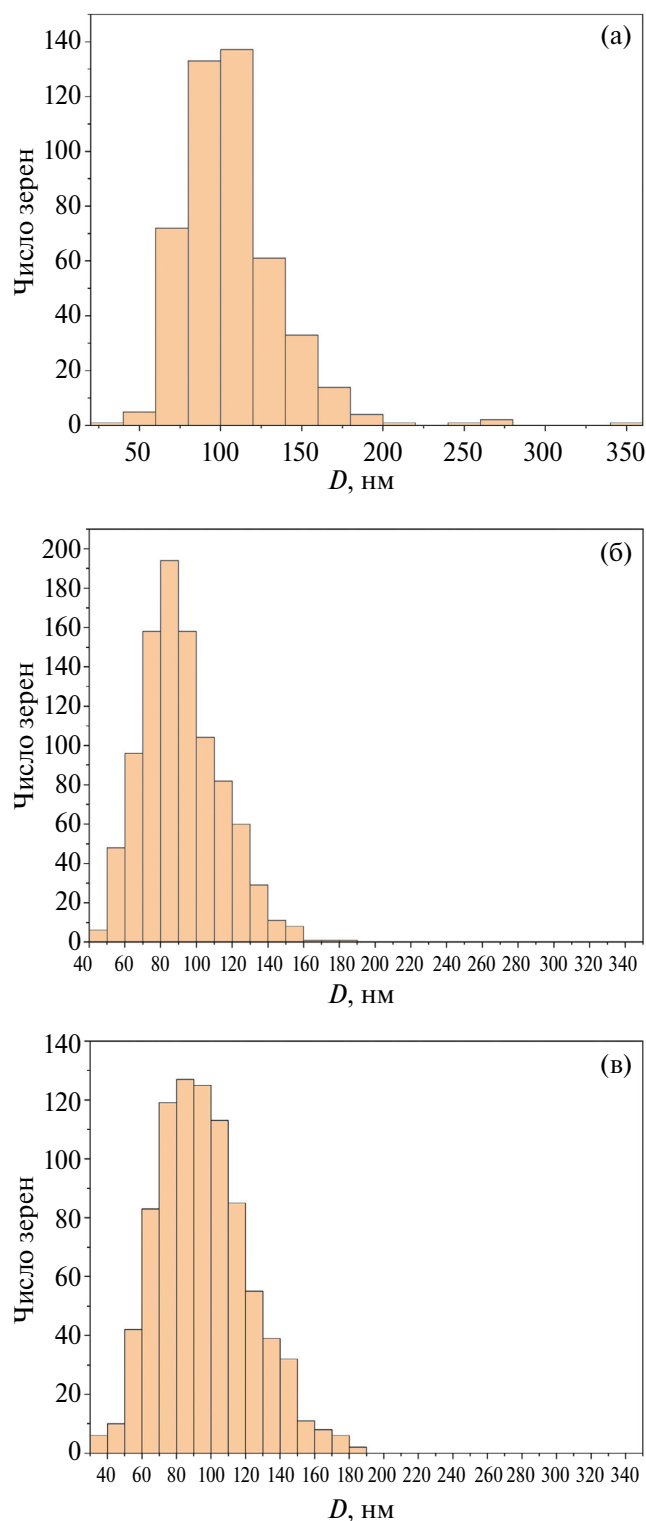


Рис. 7. Гистограммы распределения зерен Nb₃Sn по размерам в образцах разного диаметра: а — образец 1 (Ø 1.0 мм); б — образец 2 (Ø 0.7 мм); в — образец 3 (Ø 0.5 мм). ПЭМ.

Однако результаты, полученные в настоящей работе, показали, что при уменьшении диаметра стренда от 1.0 до 0.7 мм зеренная структура

сверхпроводящего слоя измельчается, но при дальнейшем уменьшении диаметра от 0.7 до 0.5 мм происходит увеличение среднего размера зерен Nb₃Sn и разброса зерен по размерам. Вероятнее всего, в образце с наименьшим диаметром вследствие уменьшения расстояния между ниобиевыми волокнами сверхпроводящая фаза образуется быстрее по всей глубине Nb волокон, чем в образце диаметром 0.7 мм. В итоге, в оставшееся после завершения образования фазы Nb₃Sn время отжига происходит термически активированный рост зерен Nb₃Sn.

В работе [28] было обнаружено немонотонное изменение J_c с уменьшением диаметра стренда. Авторами этой работы было показано, что при уменьшении диаметра стренда от 1.0 мм до 0.6 мм плотность критического тока заметно увеличивается, но при дальнейшем уменьшении диаметра от 0.6 до 0.4 мм J_c понижается. Понижение J_c может быть вызвано уменьшением силы пиннинга, что, в свою очередь, является следствием ухудшения зеренной структуры сверхпроводящего слоя, а именно — укрупнения зерен и снижения плотности межзеренных границ.

Результаты измерения плотности критического тока образцов 1 и 3 (Ø 1.0 и 0.5 мм), представленные в таблице 3, демонстрируют, что более низкой критической плотностью тока J_c характеризуется образец 3, в котором по данным СЭМ зерна крупнее, чем в образце максимального (1.0 мм) диаметра.

По-видимому, для более тонких стрендов более благоприятным режимом РТО с точки зрения зеренной структуры сверхпроводящих слоев будет понижение температуры или сокращение длительности отжигов.

Действительно, как показали расчеты среднего размера зерен методом секущих на изломах образцов, подвергнутых разным режимам РТО (табл. 4), при сокращении длительности второй ступени до 25 ч зеренная структура измельчается с уменьшением диаметра стрендов. Самые мелкие зерна образуются в образце диаметром 0.5 мм, причем эта закономерность сохраняется и при понижении температуры первой ступени до 350°C, несмотря на увеличение ее длительности до 300 ч.

Таким образом, результаты исследований, полученные в настоящей работе, в сочетании с ранее представленными в работе [19] данными, показывают, что для достижения наилучшей токонесущей способности ВИП-стрендов нужно учитывать одновременно и режимы РТО, и внешний диаметр провода. В частности, для сохранения высоких значений RRR требуется сокращать время последней ступени отжига, а для

Таблица 3. Электрофизические характеристики образцов Ø 1 и 0.5 мм после РТО 370°С, 100 ч + 665 °С, 40 ч

Обр.	Ø, мм	J_c (12 Тл, 4.2 К), А/мм ²	J_c (16 Тл, 4.2 К), А/мм ²	B_{c2}
1	1.0	2872	1152	23
3	0.5	2343	818	23

Таблица 4. Средний размер зерен ($d_{ср}$) после разных режимов РТО, рассчитанный методом секущих на изломах образцов

Режим РТО, °С/ч	$d_{ср}$, нм		
	Ø1.0 мм	Ø0.7 мм	Ø0.5 мм
350/100 ч + 665/25 ч	—	110±15	—
370/100 ч + 665/25 ч	123±12	111±20	108±18
370/100 ч + 665/40 ч	125±23	117±22	—
350/300 ч + 665/25 ч	127±18	115±21	99±12
350/300 ч + 665/40 ч	—	118±12	—

обеспечения более полного превращения ниобиевых волокон в сверхпроводящую фазу это время следует увеличивать. Для обеспечения наиболее мелких зерен фазы Nb₃Sn в образцах диаметром 0.5 мм требуется более низкая температура отжига или сокращение его длительности по сравнению с образцами диаметром 1.0 мм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние внешнего диаметра (1.0, 0.7 и 0.5 мм) композитов с внутренними источниками олова и распределенным ниобиевым барьером на структуру сверхпроводящих слоев Nb₃Sn.

Показано, что при РТО 370°С, 100 ч + 665°С, 40 ч во всех трех исследованных образцах большинство Nb волокон полностью преобразуются в сверхпроводящую фазу Nb₃Sn. Остаточный ниобий обнаружен в 10% субэлементов в образце Ø 1.0 мм, 4% в образце Ø 0.7 мм и 0.8% в образце Ø 0.5 мм.

Состав сверхпроводящего слоя приближается к стехиометрическому с уменьшением диаметра провода.

При РТО по режиму 370°С, 100 ч + 665°С, 40 ч минимальный средний размер зерен Nb₃Sn наблюдается в композите диаметром 0.7 мм. При сокращении длительности второй ступени отжига до 25 ч и понижении температуры первой ступени до 350°С более мелкие зерна образуются в образце диаметром 0.5 мм.

Стренд диаметром 1.0 мм после РТО 370°С, 100 ч + 665°С, 40 ч имеет наиболее высокую плотность критического тока из изученных образцов.

Работа выполнена на экспериментальных образцах АО ВНИИНМ, изготовленных на АО ЧМЗ. Режимы отжига разработаны и отжи- ги проведены в АО ВНИИНМ.

Коллектив авторов благодарит М.В. Поликарпову, П.А. Лукьянова и Д.С. Новосилу за проведение измерений критического тока и критической температуры.

Исследования проведены на оборудовании ЦКП ИФМ УрО РАН, в рамках государственного задания Минобрнауки России (темы “Давление” Г.Р. № 122021000032-5 и «Спин» Г.Р. № 122021000036-3).

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ballarino A., Hopkins S.C., Bordini B., Richter D., Tomasini D., Bottura L., Benedikt M., Sugano M., Ogitsu T., Kawashima S., Saito K., Fukumoto Y., Sakamoto H., Shimizu H., Patsyrny V., Abdjukhanov I., Shlyakov M., Zernov S., Buta F., Senatore C., Shin I., Kim J., Lachmann J., Leineweber A., Pfeiffer S., Baumgartner Th., Eisterer M., Bernardi J., Malagoli A., Braccini V., Vignolo M., CNR-SPIN, Putti M., Ferdeghini C., The CERN FCC Conductor Development Program: A Worldwide. Effort for the Future Generation of High-Field Magnets // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2019. V. 29. No. 5. P. 1–9. Art no. 6001709.*
2. *Ballarino A., Bottura L. Targets for R&D on Nb₃Sn Conductor for High Energy Physics // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2015. V. 25. No. 3. Art. Numb. 6000906.*
3. *Попова Е.Н., Дерягина И.Л. Оптимизация микро- структуры слоев Nb₃Sn в сверхпроводящих композитах // ФММ. 2018. Т. 119. № 12. С. 1290–1296.*

4. *Larbalestier D.C.* Micro- and macro-structural factors which may control the superconducting properties of Nb₃Sn multifilamentary composite superconductors // *Cryogenics*. 1995. V. 35. VAMAS Suppl. P. S15S18.
5. *Godeke A.* A review of the properties of Nb₃Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state // *Supercond. Sci. Technol.* 2006. V. 19. P. R68–R80.
6. *Flükiger R., Uglietti D., Senatore C., Buta F.* Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires. // *Cryogenics*. 2008. V. 48. P. 293–307.
7. *Abächerli V., Uglietti D., Lezza P., Seeber B., Flükiger R., Cantoni M., Buffat P.-A.* The influence of Ti doping methods on the high field performance of (Nb,Ta,Ti)₃Sn multifilamentary wires using Osprey bronze // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2005. V. 15. № 2. P. 3482–3485.
8. *Xu X., Sumption M.D., Bhartiya S., Peng X., Collings E.W.* Critical current densities and microstructures in rod-in-tube and tube type Nb₃Sn strands — present status and prospects for improvement // *Supercond. Sci. Technol.* 2013. V. 26. Art. No. 075015.
9. *Zhang P.X., Feng Y., Liu X.H., Li C.G., Zhang K., Tang X.D., Wu Y.* Microstructure and superconducting properties comparison of bronze and internal tin process Nb₃Sn strands for ITER // *Physica C*. 2009. V. 469. P. 1536–1540.
10. *Deryagina I., Popova E., Patrakov E., Valova-Zaharevskaya E.* Structure of superconducting layers in bronze-processed and internal-tin Nb₃Sn-based wires of various designs // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. P. 233901.
11. *Cheggour N., Lee P.J., Goodrich L.F., Sung Z.-H., Stauffer T.C., Splett J.D., Jewell M.C.* Influence of the heat-treatment conditions, microchemistry, and microstructure on the irreversible strain limit of a selection of Ti doped internal-tin Nb₃Sn ITER wires // *Supercond. Sci. Technol.* 2014. V. 27. Art. No. 105004.
12. *Tarantini C., Sung Z.-H., Lee P.J., Ghosh A.K., Larbalestier D.C.* Significant enhancement of compositional and superconducting homogeneity in Ti rather than Ta-doped Nb₃Sn // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. Art. No. 042603.
13. *Попова Е.Н., Дерягина И.Л., Валова-Захаревская Е.Г., Патраков Е.И.* Влияние режимов отжига на структуру сверхпроводящих слоев Nb₃Sn в композитах с внутренними источниками олова // *ФММ*. 2016. Т. 117. № 10. С. 1063–1072.
14. *Xu X.* A review and prospects for Nb₃Sn superconductor development // *Supercond. Sci. Technol.* 2017. V. 30. Art. No. 093001.
15. *Deryagina I., Popova E., Patrakov E., Valova-Zaharevskaya E.* Effect of diffusion annealing and design of internal-tin wires on the structure and morphology of superconducting Nb₃Sn layers // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2016. V. 26. № 2. Art. Numb. 6000706 (6 pp.)
16. *Lukyanov P., Pantsyrny V., Polikarpova M., Guryev V., Novosilova D., Bazaleeva K., Tsapleva A., Alekseev M., Silaev A., Abdyukhanov I., and Sergeev V.* The comparative study of the Internal Tin Nb₃Sn wires with different layouts // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1559. Art. Numb. 012061.
17. *Abdyukhanov I., Pantsyrny V., Tsapleva A., Lukyanov P., Konovalova N., Mareev K., Novosilova D., Drobyshev V., Kravtsova M., Krylova M., Savel'ev I., Potapenko M., Alekseev M., Silaev A., Zernov S.M., Shlyahov M.J., Eseneev A.V., Kropachev A.S.* Superconducting properties of Nb₃Sn superconductors doped with Ti, Zr and Ti, Ti and Ta // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2020. V. 30. No. 4. Art. No. 19621359.
18. *Vostner A., Salpietro E.* Enhanced critical current densities in Nb₃Sn superconductors for large magnets // *Supercond. Sci. Technol.* 2006. V. 19. P. S90–S95.
19. *Новосилова Д.С., Поликарпова М.В., Абдюханов И.М., Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Патраков Е.И., Цаплева А.С., Алексеев М.В.* Влияние диффузионного отжига сверхпроводников на основе Nb₃Sn с внутренним источником олова на электропроводность стабилизирующей меди // *ФММ*. 2021. Т. 122. № 1. С. 38–44.
20. *Новосилова Д.С., Абдюханов И.М., Воробьева А.Е., Дергунова Е.А., Поликарпова М.В., Мареев К.А., Трактирникова Н.В., Попова Е.Н., Дерягина И.Л., Сударева С.В.* Влияние диффузионного отжига на остаточное электросопротивление хромированных стрендов на основе Nb₃Sn, полученных по бронзовой технологии // *ФММ*. 2012. Т. 113. № 10. С. 1008–1013.
21. *Alknes P., Bordini B., Bartova B., Izquierdo G.A., Cantoni M., Devred A., Vostner A., Ballarino A., Bottura L.* Degradation of the Cu Residual Resistivity Ratio in Cr-Plated Composite Nb₃Sn Wires // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2015. V. 25. Art. Numb. 7038153.
22. *Popova E.N., Popov V.V., Romanov E.P., Sudareva S.V., Elohim L.V., Vorobyova A.E., Shikov A.K., Pantsyrny V.I., Sudiev S.V.* Effect of annealing on nanocrystalline structure of Nb₃Sn diffusion layers in composites with internal tin sources // *Def. Diffus. Forum.* 2010. V. 297–301. P. 126–131.
23. *Popova E.N., Romanov E.P., Deryagina I.L., Sudareva S.V., Dergunova E.A., Vorobyova A.E., Balaev S.M.* Effect of multifilamentary Nb/Cu-Sn wire diameter on the Nb₃Sn diffusion layers structure // *Def. Diffus. Forum.* 2011. V. 312–315. P. 289–294.
24. *Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Захаревская Е.Г., Романов Е.П., Воробьева А.Е., Дергунова Е.А., Балаев С.М.* Влияние способа легирования и геометрии композита на структуру нанокристаллических слоев Nb₃Sn в сверхпроводящих композитах Nb/Cu–Sn // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: математика и физика*. 2011. Т. 4. № 2. С. 149–161.
25. *Popova E.N., Deryagina I.L., Romanov E.P., Dergunova E.A., Vorobyova A.E., Balaev S.M.* Solid-state diffusion formation of nanocrystalline Nb₃Sn layers at two-staged annealing of multifilamentary Nb/Cu-Sn wires // *J. Nano Research* 2011. V. 16. P. 69–75.
26. *Popova E.N., Deryagina I.L., Valova-Zaharevskaya E.G.* The Nb₃Sn layers formation at diffusion an-

- nealing of Ti-doped multifilamentary Nb/Cu-Sn composites // *Cryogenics*. 2014. V. 63. P. 63–68.
27. Barzi E., Gregory E., Pyon T. Heat treatment optimization of Internal Tin Nb₃Sn strands // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2001. V. 11. № 1. P. 3573–3576.
28. Sudyev S.V., Pantsyrny V.I., Vorobyeva A.E., Beliaikov N.A., Sergeev V.V. Development of Nb₃Sn Internal Tin strands with enhanced current capacity and improved mechanical properties // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2011. V. 21. P. 2575–2578.

THE STRUCTURE OF SUPERCONDUCTING LAYERS IN WIRE COMPOSITES WITH INTERNAL TIN SOURCES DEPENDING ON THE WIRE DIAMETER

**E. N. Popova^{1, *}, I. L. Deryagina¹, E. I. Patrakov¹, A. S. Tsapleva², I. M. Abdyukhanov²,
N. V. Konovalova², and M. V. Alekseev²**

¹*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*

²*JSC “Academician A.A. Bochvar High-Tech Research Institute of Inorganic Materials”, Moscow, 123098 Russia*

**e-mail: popova@imp.uran.ru*

The structure of superconducting layers in composites with internal tin sources and distributed Nb barrier has been studied using transmission and scanning electron microscopy. It has been shown that the outer diameter of the composite (1, 0.7 and 0.5 mm) affects the morphology, grain size and composition of the superconducting Nb₃Sn phase layers formed upon reaction heat treatment in the regime 370°C for 100 h + 665°C for 40 h. A residual content of niobium has been identified in 10% of the subelements within the Ø1-mm sample, 4% within the Ø0.7-mm sample, and 0.8% within the Ø0.5-mm sample. The minimum average grain size of Nb₃Sn grains is observed in the composite with a diameter of 0.7 mm.

Keywords: multifilamentary superconductors, internal tin source, diffusion annealing, structure, electron microscopy