

PASC: 61.72.Mm, 68.37.Lp

Г.Е. Сторожилов<sup>1</sup>, Н.Ф. Андриевская<sup>1</sup>, М.А. Тихоновский<sup>1</sup>, М.П. Старолат<sup>1</sup>, И.Н. Шаповал<sup>1</sup>, В.А. Белошенко<sup>2</sup>, Н.И. Матросов<sup>2</sup>, В.В. Чишко<sup>2</sup>

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

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

<sup>2</sup>Донецкий 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 многократной 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Ti-фазы, образующихся при распаде метастабильного  $\beta$ -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  $\beta$ -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.

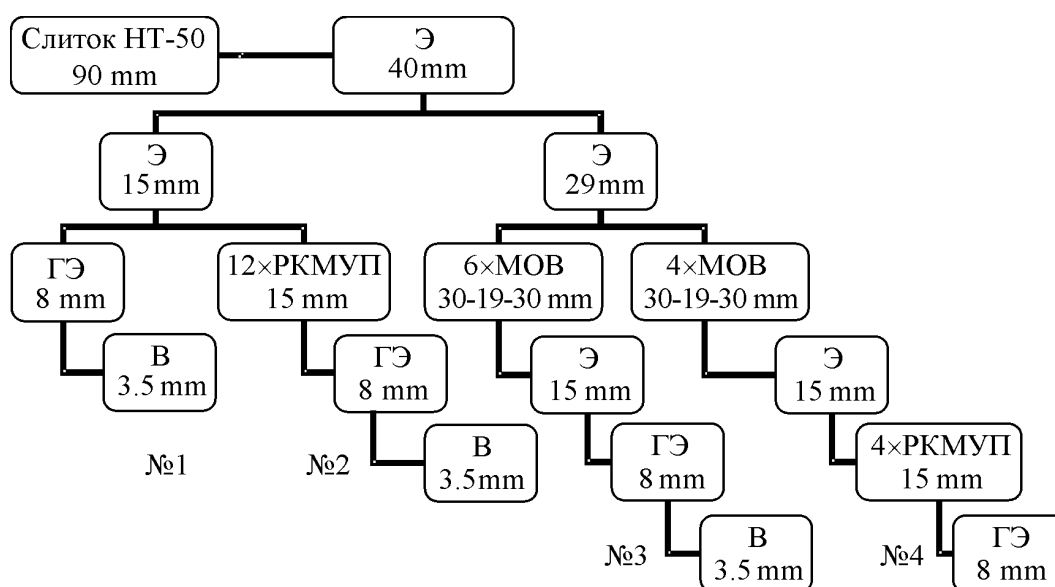


Рис. 1. Схема деформационных маршрутов обработки сплава НТ-50

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  $\alpha$ -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	$\varnothing$ , mm	$\varepsilon_p$	$d_m$ , nm	$\nabla$ , nm	$k_v$	$k_g$ , nm/nm <sup>2</sup>
Литье	90	0	535 $\mu\text{m}$	50–1375 $\mu\text{m}$	0.50	–
Э(650°C)	42	1.5	715	205–1828	0.55	0.0037
Э(650°C)*	<b>15</b>	<b>3.6</b>	<b>366</b>	<b>77–983</b>	<b>0.43</b>	<b>0.0077</b>
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): $\alpha$ -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)	<b>19</b>	<b>12.8</b>	<b>180</b>	<b>52–420</b>	<b>0.37</b>	<b>0.0174</b>
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): $\alpha$ -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)	<b>15</b>	<b>13.4</b>	<b>282</b>	<b>40–780</b>	<b>0.48</b>	<b>0.0095</b>
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)	<b>15</b>	<b>13.8</b>	<b>130</b>	<b>48–245</b>	<b>0.27</b>	<b>0.0231</b>

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

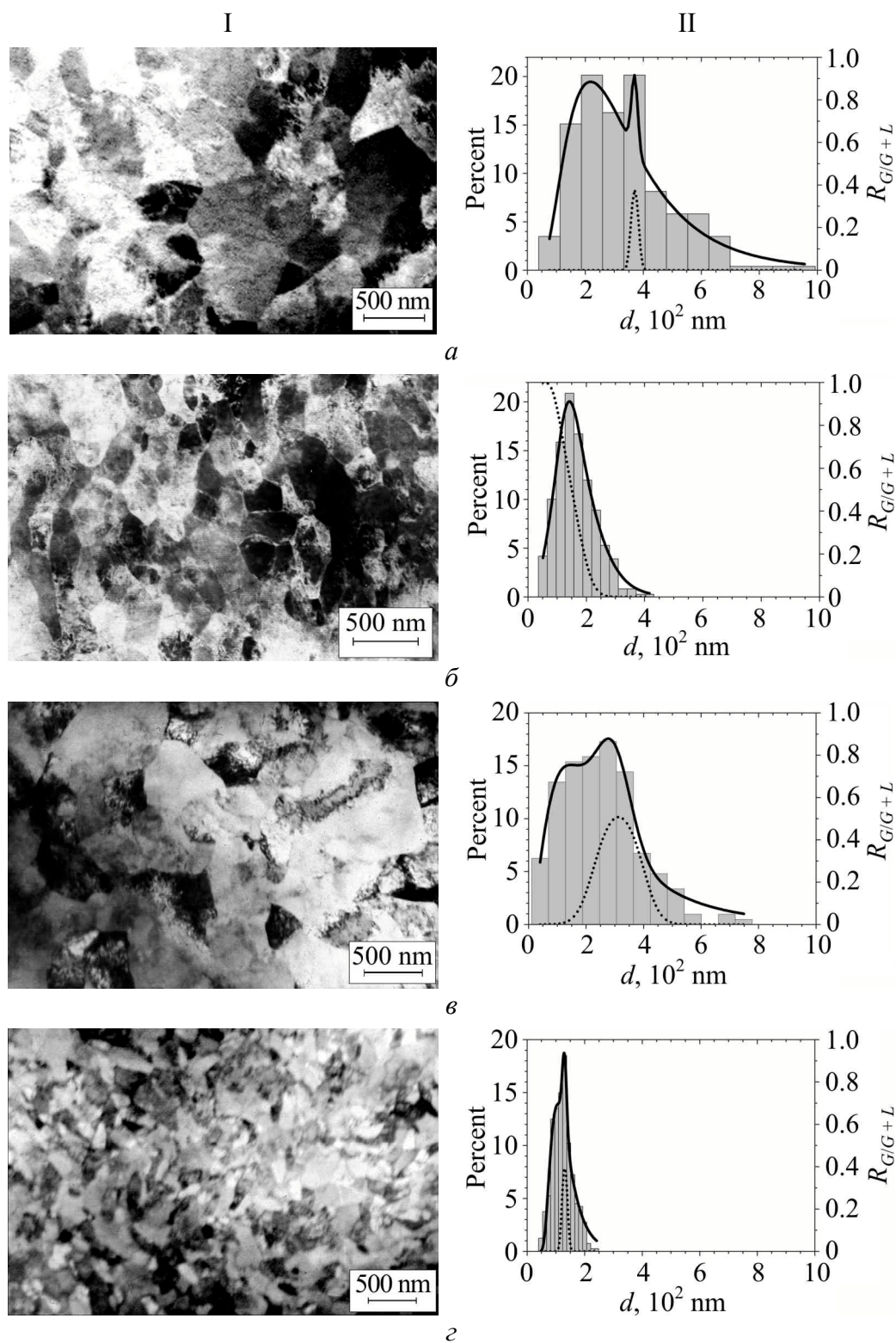
$$\bar{R} = \int_0^{x_{\max}} R_{G/G+L}(x) f_{G+L}(x) dx,$$

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

**Экспериментальные результаты и их обсуждение**

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

Рассмотрим «стандартную» схему изготовления Nb–Ti-сверхпроводников (рис. 1, маршрут № 1). Экструзия слитка при повышенной температуре ( $T \sim \sim 650^\circ\text{C}$ ) приводит к разрушению литой структуры и образованию достаточно мелкой субзеренной (рис. 2, а, б, таблица). Параметры субзерен Nb–Ti-прутка  $\varnothing = 15$  mm составляют:  $d_m \sim 370$  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 MOV (маршрут № 3); в – схема с РКМУП (маршрут № 2); г – комбинированная схема MOV + 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/nm<sup>2</sup>). После проведенных монотонных деформаций, достигающих величины  $\varepsilon_p = 6.5$ , значение коэффициента вариации размеров незначительно уменьшается с  $\sim 0.5$ , характерного для слитка НТ-50, до  $\sim 0.46$  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/nm<sup>2</sup> (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/nm<sup>2</sup> (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  $\beta$ -твердого раствора с достаточно малым размером

субзерен, высокоразвитой сетью границ и большим числом тройных точек, являющихся наиболее вероятными центрами зародышеобразования  $\alpha$ -Ti-фазы при термообработке сплава. Достижение более высоких значений  $\varepsilon_p$  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  $\varepsilon_p$  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  $\varepsilon_p$ . 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  $\delta$  – 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  $\beta$ -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  $\alpha$ -Ti-фазы.

Эксперименты подтверждают приведенные выше соображения. Так, термообработка прутка  $\varnothing 3.5$  mm, изготовленного по «стандартной» схеме, при температуре 390°C в течение  $\sim 10$  h приводит к формированию выделений  $\alpha$ -Ti-фазы плотностью  $1.4 \cdot 10^9$  cm<sup>-2</sup> 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<sup>-2</sup> и 12.8% соответственно (рис. 3,в,г).

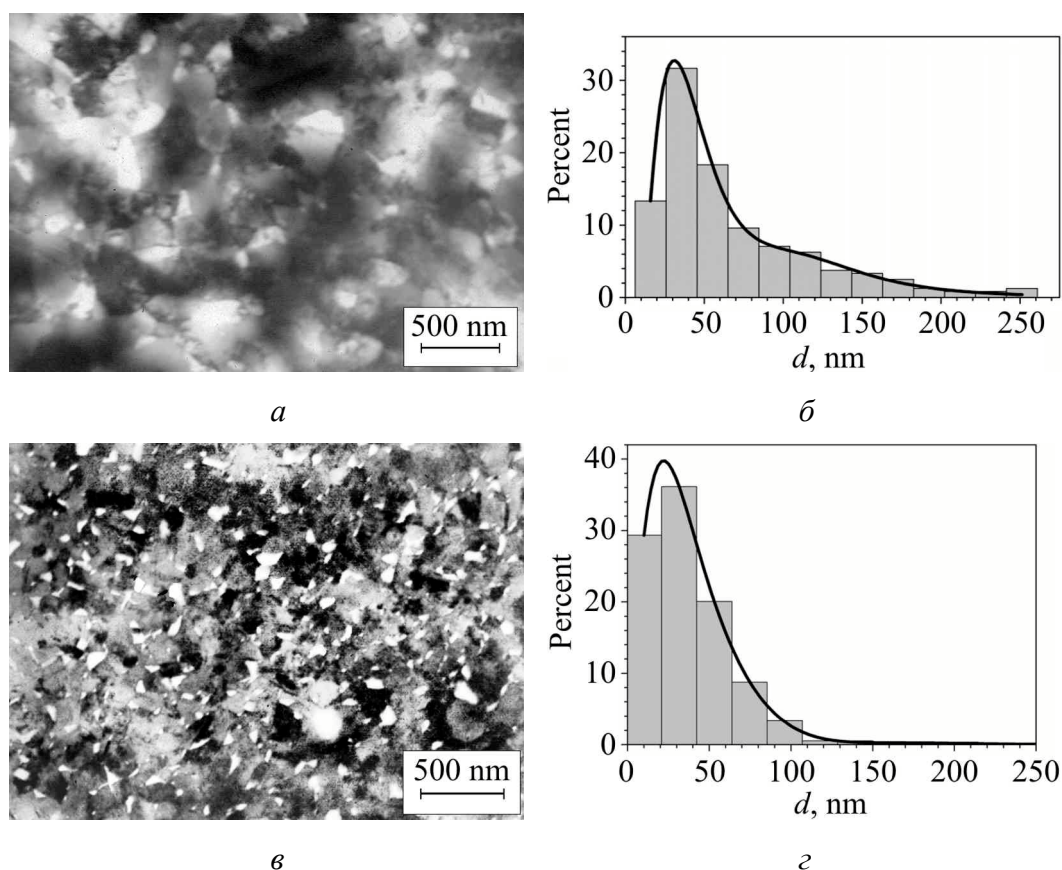


Рис. 3. Структура, гистограммы и ФПР  $\alpha$ -Ti-фазы в сплаве НТ-50 после ТО ( $\varnothing 3.5$  mm), изготовленном по «стандартной» схеме (а, б) и с МОВ (в, г)

Учитывая известные соотношения между плотностью выделений  $\alpha$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -твердого раствора, существенному (в три раза) увеличению плотности выпавших частиц  $\alpha$ -Ti-фазы и их объемной доли (в  $\sim 1.4$  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. Спущанюк, 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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*)