

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 538.945:543.442.3

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ РАЗНОНАПРАВЛЕННОМ ДЕФОРМИРОВАНИИ НИОБИЙ-ТИТАНОВОГО СПЛАВА

В.М. Ажажа, Д.Г. Малыхин, Г.Е. Сторожилев, О.В. Чёрный

**ИФТТМТ Национального научного центра
«Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина; E-mail: ochernyi@kift.kharkov.ua; тел. (057)335-66-53**

Анализом смещений и ширины линий рентгеновского отражения от ниобий-титанового сверхпроводящего сплава Nb-48,5 мас.%Ti, подвергнутого интенсивному разнонаправленному деформированию (РНД) при 400 и 600 °С, установлено наличие в ОЦК β -основе сплава выделений на базе соединения NbTi₄ с орторомбической структурой. Обнаружен эффект аномального уменьшения периода решётки β -основы сплава. Этот эффект объясняется образованием внутри областей когерентного рассеяния (ОКР) комплексов «подразмерный дефект-когерентное микровыделение».

Проведены рентгеновские исследования изменений периода решётки и микроискажений в сплаве Nb-48,5 мас.%Ti, полученном путём комбинированной термомеханической обработки исходного слитка при температурах 400 и 600 °С [1]. Обработка состояла в разнонаправленном деформировании (РНД) материала с усилием до значений порядка 10³ МПа вначале осадкой в замкнутый контейнер, а затем выдавливанием его из этого контейнера до исходных размеров. Количество циклов такой обработки изме-

нялось от 1 до 23; величина суммарной истинной деформации за 1 цикл достигала 1,6.

Исследования параметров субструктуры β -фазы сплава после РНД различной кратности были проведены на установке ДРОН4-07 в излучении CuK α . Исследовалось осевое направление стержней – их торцевая поверхность. Предварительные данные – периоды решётки и интегральная ширина линий, представленная как $\beta\cos\theta$, приведены в табл.1.

Таблица 1

**Периоды решётки (a) и интегральная ширина ($\beta\cos\theta$; θ – угол дифракции),
рассчитанные для каждой линии (hkl) образцов, деформированных с разным количеством циклов**

при температуре 600 °С

$N_{ц.} \rightarrow$ (hkl)	1 ц.		3 ц.		10 ц.		23 ц.	
	a , нм	$\beta\cos\theta$ ($2\theta^\circ$)	a , нм	$\beta\cos\theta$ ($2\theta^\circ$)	a , нм	$\beta\cos\theta$ ($2\theta^\circ$)	a , нм	$\beta\cos\theta$ ($2\theta^\circ$)
(110)	0.3279	0.196	0.3278	0.256		0.212	0.3286	0.223
(200)	0.3274	0.448	0.3271	0.432	0.3284	0.326	0.3287	0.332
(211)	0.3277	0.299	0.3276	0.434	0.3282	0.273	0.3286	0.325
(220)	0.3279	0.330	0.3278	0.475	0.3282	0.320	0.3286	0.348
(310)	0.3277	0.426	0.3275	0.483	0.3282	0.380	0.3287	0.416
(321)	0.3279	0.384	0.3277	0.505	0.3282	0.382	0.3287	0.427

при температуре 400 °С

$N_{ц.} \rightarrow$ (hkl)	3 ц.		5 ц.		10 ц.	
	a , нм	$\beta\cos\theta$ ($2\theta^\circ$)	a , нм	$\beta\cos\theta$ ($2\theta^\circ$)	a , нм	$\beta\cos\theta$ ($2\theta^\circ$)
(110)			0.3279	0.291	0.3273	0.279
(200)	0.3271	0.330	0.3275	0.427	0.3267	0.419
(211)	0.3276	0.338	0.3278	0.348	0.3270	0.420
(220)	0.3278	0.385	0.3279	0.468	0.3273	0.477
(310)	0.3275	0.497	0.3276	0.457	0.3271	0.571
(321)	0.3277	0.463	0.3277	0.564	0.3275	0.589

Периоды решётки рассчитывались по угловым положениям каждой линии. Для этого предварительно проводилась треугольная аппроксимация профилей линий: боковыми сторонами аппроксимирующих треугольников – касательными к склонам профилей – отсекались хвосты линий, привносящие неточность в данные. Интегральное уширение β рассчитано посредством исключения из экспериментальной ширины линий B приборной ширины β_0 , представленной параметрической аппроксимацией ширины линий отражения от чистого циркония, отожжённого при 580 °C:

$$\beta^2(2\theta^\circ) = B^2 - \beta_0^2;$$

$$\beta_0^2 = 0.010 + 0.015 \tan^2 \theta. \quad (1)$$

Обзор предварительных данных позволяет заметить следующее:

- область изменений периодов решётки β -основы материала выходит за пределы минимальных значений (0,3280...0,3283 нм), присущих материалу после обычных ТМО [2];

- наблюдается кристаллографическая анизотропия периода ОЦК-решётки β -основы и уширения линий: различаются данные между группой $\{110\}$ – линии (110), (220) и близкая к ним (321) – и группой $\{100\}$ – линия (200) и близкая к ней (310).

Сочетание этих особенностей позволяет относить их к разряду межфазных эффектов. Это подкрепляется прежде всего тем, что согласно фазовой диаграмме Nb-Ti (рис.1) [3] данный сплав находится в метастабильном состоянии с тенденцией выделения α -титановой фазы с ГПУ-решёткой. Известны также промежуточные мартенситные состояния – ГПУ α' и орторомбическая α'' [4].

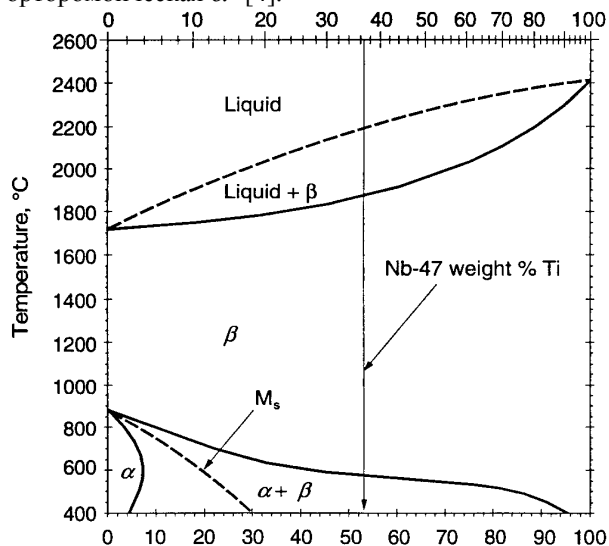


Рис.1. Диаграмма состояния системы Nb-Ti [3]. Стрелкой указан состав, близкий к исследуемому сплаву

Интенсивное деформирование может, как известно, стимулировать процесс мартенситного фазообразования, если преобразование кристаллических ячеек путём смещения атомов совпадает с направле-

нием деформирования. Структурные превращения ячеек β -ОЦК в α -ГПУ в условиях высокого одноосного давления согласно известному принципу Бюргерса [5] также возможны со следующими преобразованиями кристаллографических нормалей:

вдоль направления сжатия –
 $\{002\}$ ОЦК \rightarrow $\{11.0\}$ ГПУ; сжатие 12 %;
 в поперечных направлениях –
 $\{110\}$ ОЦК \rightarrow $\{00.2\}$ ГПУ; расширение 1 % (2)
 и $\{1\bar{1}0\}$ ОЦК \rightarrow $\{10.0\}$ ГПУ; расширение 9.5 %.

В процессе интенсивного деформирования возможно также образование орторомбической мартенситной фазы, подобной структуре соединения NbTi₄, имеющего периоды $a = 0.3152$ нм, $b = 0.4854$ нм и $c = 0.4642$ нм [6]. Образование такого соединения может стимулироваться по следующей схеме:

вдоль направления сжатия –
 $\{100\}$ ОЦК \rightarrow $\{100\}$ ОР; сжатие 4.3 %;
 в поперечных направлениях –
 (110) ОЦК \rightarrow (002) ОР без изменений (3)
 и $\{1\bar{1}0\}$ ОЦК \rightarrow (020) ОР; расширение 4.5 %.

Приведенные схемы (2) и (3) проявляют очевидное подобие процентных значений составляющих деформации решёток – подобие между соответствующими тензорами дисторсии. Это даёт основание относить дальнейшие расчёты к обеим схемам.

Между тем преобразование β -основы в структуру NbTi₄ по схеме (3) более типично как мартенситное превращение, стимулированное деформированием: более умеренно по амплитуде «сжатие – расширение» и более близко по стехиометрическому составу. Детальное представление преобразования (3) β -основы в структуру NbTi₄ может позволить оценить межфазный характер эффекта изменений межплоскостных расстояний и уширения линий. В связи с этим будем для простоты считать, что при таком деформационно-стимулированном фазовом переходе в изменения периода решётки β -основы и в уширения линий дают вклад преимущественно экстремальные изменения межплоскостных расстояний d : ε (<0) при осадке стержней и ε^+ при выдавливании. В таком случае для каждого (hkl) кажущееся относительное изменение ε_x периода a ОЦК-решётки β -основы при полном её переходе в структуру NbTi₄ будем представлять суммой эффектов дилатации от двух взаимно противоположных составляющих цикла:

$$\varepsilon_x = \varepsilon^+ + \varepsilon^-;$$

$$\varepsilon^\pm = \ln(d_{\alpha'} / d_{\alpha}), \quad (4)$$

а условное структурное уширение $\Delta 2\theta$ – как угловую ширину воображаемых «дублетов»:

$$\Delta 2\theta^\circ = 114.592 (\varepsilon^+ - \varepsilon^-) \tan \theta. \quad (5)$$

В табл.2 приведены варианты экстремальных изменений межплоскостных расстояний, суммарный эквивалент ε_x относительного изменения периода a ОЦК-основы и эквивалент $\Delta 2\theta$ дублетного (структурного) уширения её линий; представлены также

их эмпирические аналоги – всё для идеализированного случая полного перехода в структуру NbTi₄.

Таблица 2

Расчётные и оптимизированные значения относительных изменений периода решётки (ε_z) материала и «фазовых» уширений линий ОЦК-основы ($\Delta 2\theta \cos\theta$) при полном её переходе в структуру NbTi₄

ОЦК-основа		NbTi ₄		ε^+ , ε^-	ε_z	ε_z ЭМП.	$\Delta 2\theta^\circ \cos\theta$	$\Delta 2\theta^\circ \cos\theta$ ЭМП.
(hkl)	d, нм	(hkl)	d, нм					
(110)	0.2324	(200)	0.2427	0.043	0.0315	0.025	2.1	0.9
		(111)	0.2297	-0.012				
(200)	0.1643	(220)	0.1677	0.020	-0.0215	-0.068	3.4	3.4
		(002)	0.1576	-0.042				
(211)	0.1342	(311)	0.1325	0.024	-0.0045	-0.005	3.5	3.5
		(022)	0.1304	-0.029				
(310)	0.1039	(420)	0.1075	0.034	-0.0020	-0.0015	6.0	6.0
		(113)	0.1003	-0.036				
(321)	0.0878	(511)	0.0910	0.035	0.0086	0.015	6.2	6.2
		(133)	0.0856	-0.026				

На основании расчётных данных ε_z и $\Delta 2\theta$ (см. табл.2) проведено определение соответствующих параметров K_i , C_i линейной корреляции исходных данных i -х съёмов с расчётными данными предлагаемой модели (3) (см. табл.1,2):

$$\{a_{i\theta}\} - K_i \{(\varepsilon_z)_{i\theta}\} = a_i; \quad (6)$$

$$\{\beta_{i\theta} \cos\theta\} - C_i \{\Delta 2\theta_{i\theta} \cos\theta\} = L_i (\sin\theta);$$

$$L_i = \frac{\lambda}{D_i} + 2.5 \sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle_i} \sin\theta, \quad (7)$$

где a_i – истинные значения периода решётки i -го образца; D_i – размер ОКР; $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}$ – уровень микроискажений в i -м образце; λ – длина волны рентгеновского излучения. Критерием истинности определения параметров корреляции служило достижение максимально линеаризованного функционального остатка (правая часть уравнений (6,7); уравнение (7)). В отсутствие межфазных эффектов собственные параметры микроструктуры – уровень микроискажений и размер ОКР – обычно определяются по наклону графика (7) (микроискажения) и по начальному экстраполированному значению L (размер ОКР) [7].

В процессе расчётов проведена корректировка расчётных данных модели путём устранения систематических нарушений линейности функционального остатка уравнений (6,7) и получены эмпирические значения $\varepsilon_{z, \text{ЭМП.}}$ и $\Delta 2\theta_{\text{ЭМП.}}$ (см. табл.2), которые, в конечном счёте, и использовались в (6,7).

На рис.2 показан график изменения уширения линий $\beta \cos\theta$ от $\sin\theta$ материала после 23-х циклов деформирования при 600 °С. Здесь же в соответствующем представлении и с соответствующим коэффи-

циентом C (7) для этого материала приведены фазовые уширения линий при образовании в нём выделений со структурой NbTi₄. Из рисунка можно видеть, что если из интегрального уширения линий вычесть фазовые эффекты нарушения кристаллической решётки, то линейным остатком становится прямая с нулевым наклоном (см. рис.2, пунктир) – знак практически полного отсутствия собственных микроискажений в данном образце.

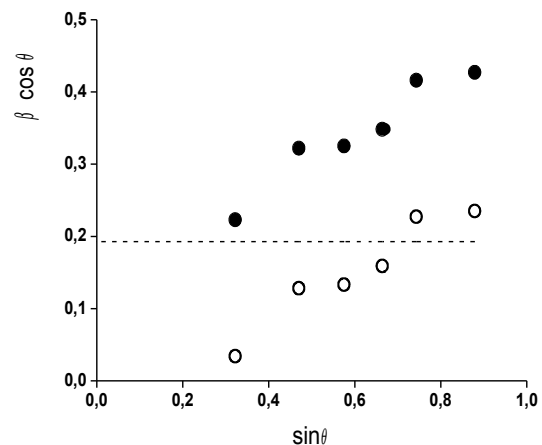


Рис.2. График уширения линий Nb-Ti-сплава после 23-х циклов деформирования при 600°С (●) (см. табл.1) и расчётных данных по «фазовому» уширению линий этого материала (○)

Результаты дальнейших расчётов приведены в табл.3.

Таблица 3

Истинные значения периодов a решётки ОЦК-основы, корреляционный коэффициент K соответствия экспериментальных значений периода a модельным изменениям ε (см. табл.2), эквиваленты объёмной концентрации C фазы типа $NbTi_4$ и размеры D областей когерентного рассеяния (ОКР)

$T_{PHD}, ^\circ C$	$N_{ц.}$	$a_{ист.}, нм$	$K, \%$	$C, об. \%$	$D, нм$
600	1	0.3278	1.5	4.5 ± 0.3	59
	3	0.3276	2.5	4.2 ± 0.1	34
	10	0.3282 ± 0.0001	± 0.5	3.2 ± 0.2	47
	23	0.3286 ± 0.0001	± 0.5	3.8	46
400	3	0.3276	2.5	5.4 ± 0.2	58
	5	0.3277 ± 0.0001	1.0	4.4 ± 0.6	35
	10	0.3271 ± 0.0002	2.5	5.9	39

Истинные значения периодов решётки получены путём исключения эффектов межфазных искажений, определённых для каждого образца по корреляционным расчётам. Коэффициент K отражает пропорциональность фактических искажений модельным и является соизмеримым концентрации фазы со структурой $NbTi_4$ в пределах областей когерентного рассеяния (ОКР). Аналогично C является эквивалентом объёмной концентрации этой фазы, будучи коэффициентом корреляционного соответствия фактических уширений модельным. В табл.3 приведены значения случайной ошибки; не исключена возможность систематической ошибки такого же порядка величины.

Оценить рентгеновские параметры субструктуры РНД-материала – уровень микроискажений и размеры ОКР – стало возможным только после исключения межфазных эффектов искажения линий. В результате оказалось, что микроискажения в материалах практически не выявляются на фоне межфазных эффектов; удалось достаточно точно определить размеры ОКР.

Из полученных данных (см. табл.3) можно видеть, что при температурах 400 и 600 °С как концентрация выделений типа $NbTi_4$, так и размеры ОКР в пределах нескольких – порядка и менее десятка – циклов изменяются достаточно умеренно.

Степень циклической деформации, как можно видеть, отражается преимущественно в изменении периода решётки β -основы. Деформирование при 600 °С в целом приводит к изменению периода решётки в сторону равновесного значения, свойственного гомогенному раствору данного материала с ОЦК-структурой [2]. Данные для 3-х циклов деформирования несколько отклоняются от общего хода изменений, и это, вероятно, следствие технологических эффектов; но, как видно, это в основном касается только изменений периода решётки.

Деформирование при 400 °С в области 5...10 циклов задаёт периоду решётки основы тенденцию к дальнейшему запредельному снижению (период решётки чистого ниобия составляет 0,330 нм; рас-

чётное значение периода решётки β -титана при комнатной температуре – 0,328(1) нм). В рамках предложенной модели, как оказывается, обнаруженный запредельный эффект объяснить невозможно; объяснение, вероятно, заключается в существующей гетерофазности материала.

Фазовый анализ показал наличие в РН-деформированном материале в основном (при 400 °С) небольшого содержания практически чистой α -титановой фазы; её содержание возрастает с увеличением количества циклов РНД при 400 °С. В РН-деформированных материалах замечены также следы карбидов.

Свободного выделения фазы со структурой $NbTi_4$ не замечено. Из общих принципов очевидностью существования выделений α -титана отрицается термодинамическая стабильность в данном материале как такой фазы в её свободном виде, так и близких к ней аналогов. Однако в точности воссоздавать наблюдаемые эффекты, описанные в рамках модели, эта фаза может, существуя как когерентные микровключения в среде ОКР и создавая в ней же межфазные микроискажения. В то же время такие наблюдаемые эффекты могли бы создаваться и некоей мартенситной фазой с повышенным её содержанием в материале – вплоть до полной гомогенности – и со столь же низкой степенью орторомбичности. В приведенных альтернативах не наблюдается принципиальных различий; различия – в соотношении размеров когерентных включений с размерами ОКР. Это может быть и β -основа (период a_0) с флуктуациями типа $NbTi_4$, и структура $NbTi_4$ с широкой областью гомогенности по Nb и со значением некоего параметра орторомбичности $k < 0.04$:

$$a = a_0(1 - k);$$

$$b = a_0\sqrt{2}(1 + k); \quad (8)$$

$$c = a_0\sqrt{2},$$

для $NbTi_4$ $k = 0.0435$ (3).

Связь запредельного эффекта уменьшения периода решётки β -основы с сочетанием фаз в материале

остається формальною. Сам ефект і його устійчивість можна пояснити устійчивою зв'яззю между собственими подразмерними дефектами ОЦК-основи (вакансионні петлі) і включеннями (любого типу) в середі ОКР (перва из предложенных выше альтернатив); иначе говоря – существованием комплексов типа «вакансионная петля – когерентное микровключение». В такой связи отрицательный эффект упругой дилатации кристаллической решётки можно считать реальным откликом на интенсивное сжимающее деформирование. Не исключена роль в этом эффекте и атмосферных примесей.

Таким образом, можно сделать следующие заключения:

- в образовании микроструктуры деформации сплава Nb-48,5 мас.%Ti в процессе интенсивного разнонаправленного деформирования (РНД) с усилиями до $\sim 10^3$ МПа при температурах 400...600 °C предполагается участие орторомбической фазы на основе NbTi₄, существующей либо как когерентные микровыведения внутри ОКР β -основы, либо как раствор повышенного содержания Nb в NbTi₄. Эта фаза сосуществует в механическом равновесии с β -основой как «проводник» деформации, наследуя текстуру РНД;

- выделения фазы на основе NbTi₄ являются доминирующим источником либо имитатором микроискажений после интенсивной РНД в исследованных пределах температур 400...600 °C и истинной деформации 1.5...35. «Собственных» микроискажений в кристаллической решётке материала не выявлено;

- существуют случаи за пределами низких значений периода решётки β -основы РН-деформированного материала. Этот эффект связывается с образованием на основе микровыведений внутри ОКР цен-

тров отрицательной дилатации, стимулируемых интенсивной деформацией и представляемых комплексами типа «вакансионная петля – микровыведение».

ЛИТЕРАТУРА

1. О.В.Черный, Г.Е.Сторожиллов, Т.Ю.Рудычева и др. Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и свойства ниобий-титанового сплава // *Совместный доклад*.
2. Г.Е.Сторожиллов, О.В. Чёрный, Л.Ф. Верхоробин и др. Влияние малых добавок Be, Sc, Cu, В на структуру и свойства сверхпроводящего ниобий-титанового сплава // *Вопросы атомной науки и техники. Серия. Общая и ядерная физика*. 1987, в.2(8), с. 14-17.
3. P.J. Lee // *Abridged Metallurgy of ductile alloy superconductors*. University of Wisconsin-Madison, Applied Superconductivity Center, Madison WI 53706-1687 leeg@Hengr.wisc.edu.
4. D.C. Larbalestier. Superconductor Materials on base of Nb-Ti // *Superconductor Materials Science Metallurgy, Fabrication and Application / Ed. S. Foner and B. Schwartz (New York: Plenum), p. 109-164*.
5. Д. Дуглас. *Металловедение циркония*. М.: Атомиздат, 1975, 360 с.
6. PDF-2 46 6A JUN96 *Data Base*; ed. International Center for Diffraction Data. Copyright © JCPDS-ICDD 1996.
7. В.И. Иверонова, Г.П. Ревкевич. *Теория рассеяния рентгеновских лучей*. М.: Изд. Московского университета, 1972, 247с.

РЕНТГЕНІВСЬКЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ НІОБІЙ-ТІТАНОВОГО СПЛАВУ ПРИ РІЗНОСПРЯМОВАНОМУ ДЕФОРМУВАННІ

В.М. Ажажа, Д.Г. Малихін, Г.Є. Сторожиллов, О.В. Чорний

Аналізом зсуву та ширини ліній рентгенівського відбиття від надпровідного сплаву Nb-48.5 мас.%Ti, підданому інтенсивному різноспрямованому деформуванню при 400 і 600 °C, установлена наявність у ОЦК β -основі сплаву преципітатів на базі сполучення NbTi₄ з орторомбічною структурою. Виявлено ефект надмірного зменшення періоду ґратки β -основи сплаву. Цей ефект пояснюється утворенням у областях когерентного розсіяння комплексів „підрозмірний дефект – когерентний мікропреципітат”.

X-RAY EXAMINATION OF STRUCTURE FORMATION OF NIOBIUM-TITANIUM ALLOY AT TWO-DIRECTIONAL DEFORMATION

V.M. Azhazha, D.G. Malykhin, G.E. Storozhilov, O.V. Chernyi

The analysis of shifts and widths of lines of X-ray-reflection from Nb-48.5 wt.%Ti superconducting alloy subjected to heavy two-directional deformation at 400 and 600 °C has revealed the presence of NbTi₄-based precipitates with an orthorhombic structure in the bcc β -matrix. The effect of abnormal decrease in the lattice constant of the β -matrix has been found. This effect is attributed to the formation subdimensional fault – coherent microprecipitate complexes inside coherent scattering regions.