

合金元素对 Nb_3Sn 生长动力学的影响^{* 1)}

北京大学物理系金属界面组
宝鸡有色金属研究所七室

提 要

研究了合金元素 Zr 对 Cu-Sn/Nb 界面上 Nb_3Sn 生长动力学的影响。实验表明: 在单芯复合材料中加入 Zr 显著提高了 Nb_3Sn 层的生长速率, 层厚与时间的关系显著超过抛物线规律。这些结果不能仅用内氧化生成的 ZrO_2 颗粒使晶粒细化来解释, 还必须考虑 ZrO_2 颗粒周围过饱和空位使扩散系数增大等因素。在多芯复合材料中热处理时 Cu-Sn 基体中 Sn 量的消耗, 显著影响 Nb_3Sn 的生长, 考虑了这一因素的 Nb_3Sn 生长动力学修正公式能对实验结果进行解释。

一、引 言

用“青铜法”制备多芯 Nb_3Sn 复合超导体, 近年来获得很大进展。研究在 Cu-Sn/Nb 界面上 Nb_3Sn 生长动力学的规律及合金元素对它的影响, 对控制和改进 Nb_3Sn 复合超导体的工艺和性能有重要意义。

Nb_3Sn 的形成和生长是一种反应扩散过程。首先, 在 Cu-Sn/Nb 界面上 Nb 和 Sn 原子反应生成 Nb_3Sn 。 Nb_3Sn 薄层形成后, 主要的扩散元素 Sn 原子通过 Nb_3Sn 层扩散到 $\text{Nb}_3\text{Sn}/\text{Nb}$ 界面, 与 Nb 原子反应生成 Nb_3Sn , 使层厚增加。

Farrell 等人^[1]在研究 Cu-Sn/Nb 系中 Nb_3Sn 生长动力学时发现, 在 700—800°C 温度范围内, Nb_3Sn 层随时间的增长, 满足 $t^{0.35}$ 关系, 即低于 $t^{0.5}$ 的抛物线关系。进一步的实验还发现, 当 Nb_3Sn 层大于 $10\mu\text{m}$ 后出现微裂缝时, 或在 Cu-Sn/Nb~1% U 系中, Nb_3Sn 层厚与时间几乎呈线性关系^[2,3]。他们用考虑到 Nb_3Sn 晶粒长大的晶界扩散理论及 Cu-Sn/Nb 界面反应动力学, 解释了上述结果。Dew-Hughes^[4]在 Nb-Al/Cu-Sn-Al 系中发现 Nb_3Sn 生长规律处于抛物线关系和线性关系之间。

本文研究了合金元素 Zr (同时还研究了 Ti) 对 Nb_3Sn 扩散生成动力学的影响, 发现在掺 Zr 样品中在反应扩散初期, Nb_3Sn 层厚与时间的关系高于抛物线关系, 并随掺 Zr 量的增加逐步接近于线性关系。同时还研究了多芯复合材料中 Cu-Sn 基体的 Sn 含量的消耗对 Nb_3Sn 生长的影响。

* 1978年5月22日收到。

1) 参加此项工作的有北京大学的陈玉、冯孙齐、高巧君、吴自勤等同志, 宝鸡有色金属研究所的周仲毅、蔡薇薇、邓其森等同志。

二、实验方法

实验样品是单芯和 37 芯的复合线材, 直径为 0.2mm。样品的基体均为 $\text{Cu-10wt}\% \text{ Sn}$ 合金。单芯线为纯 Nb, Nb-Zr 和 Nb-Ti 合金。Cu-Sn 基体与纯 Nb 芯、Nb-1.7wt% Zr 芯、Nb-3.6wt% Zr 芯、Nb-5.8wt% Zr 芯、Nb-6.8wt% Zr 和 Nb-9.1wt% Zr 芯的横截面积之比分别为 0.76, 1.75, 1.75, 1.40, 1.26 和 1.40。Nb-Ti 芯的含 Ti 量是 5.9 wt% 和 20 wt%。37 芯线的成分是 Nb-1wt% Zr。

样品在清洗后装入自动控温管式炉中充氩保护热处理。热处理温度为 650℃, 700℃ 和 750℃, 热处理时间前二者为 24—144 小时, 后者为 2—75 小时。

热处理后样品用金相及扫描电子显微镜测出 Nb_3Sn 层厚度。对掺 Zr 量多的和掺 Ti 的样品, 进行了阳极氧化和电子探针分析。用扫描电子显微镜观测了芯线表面及横断面上 Nb_3Sn 晶粒尺寸, 对个别样品经化学腐蚀减薄后用高压电子显微镜观察了 Nb_3Sn 晶粒尺寸及 Nb_3Sn 中的颗粒。对一些样品用 X 光衍射仪测定了 Nb_3Sn 衍射峰轮廓, 通过傅里叶分析法用电子计算机计算了 Nb_3Sn 的嵌银块尺寸。对 37 芯线, 用点阵常数测定法测得了热处理过程中 Cu-Sn 合金中 Sn 浓度的变化。

三、实验结果

1. Nb_3Sn 层生长动力学规律

图 1 中的实线是不同掺 Zr 量单芯线在 750℃ 处理时, Nb_3Sn 层厚 (Y_0) 与热处理时间 (t) 的关系曲线; 虚线是 37 芯线在 700℃ 处理时的曲线。从上述双对数图中可知,

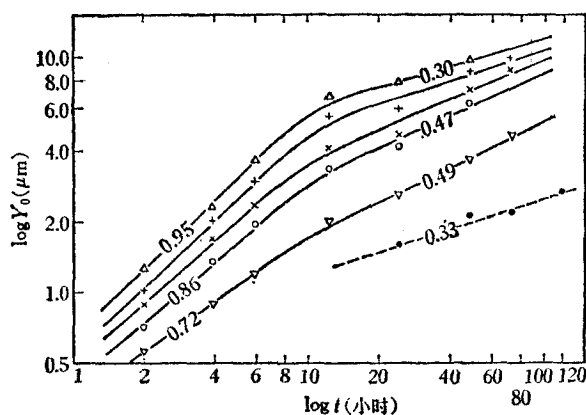


图 1 Nb_3Sn 层厚 (Y_0) 与热处理时间 (t) 的关系。图中数字为斜率 (n)

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> Δ 为 Nb-6.8wt% Zr; $+$ 为 Nb-5.8wt% Zr; $\times$ 为 Nb-3.6wt% Zr; $\circ$ 为 Nb-1.7wt% Zr; ∇ 为 Nb; $\bullet$ 为 Nb-1wt% Zr, 37 股, 700℃ | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{单芯 } 750^\circ\text{C}$ |
|--|---|

750°C 处理时 Nb_3Sn 的生长明显分为两段, 在生长初期 $Y_0 \propto t^n$, $n > 0.5$, 并且 n 随掺 Zr 量增加而增加(其数值表示在图中), 在生长后期 Y_0 与 t 也有幂指数关系, 但 n 值均小于 0.5, 且随掺 Zr 量的增加而减小。

在 750°C 热处理时, 掺 Zr 量大于 3.6 wt% 的样品中扩散层由内外两层组成。阳极氧化后发现外层具有典型的 Nb_3Sn 的紫红色, 而内层为黄色。电子探针分析证实外层是含有少量 Zr 的 Nb_3Sn , 而内层则为富 Zr 的三元化合物。掺 Zr 量愈多, 富 Zr 化合物也愈多。由 Nb-Zr-Sn 三元相图^[5]推测, 这一富 Zr 化合物看来是 δ 相。

650°C 处理的样品, 在较长的时间内 $Y_0 \propto t^n$ (图 2), n 值也随掺 Zr 量的增加而增加, 掺 Zr 量较多时 n 也大于 0.5。热处理时间长达约 100 小时后, 曲线斜率开始明显下降。700°C 处理后 Nb_3Sn 层生长规律和 650°C 处理的样品类似, $\ln Y_0 - \ln t$ 曲线斜率下降得较早。700°C 处理的 37 芯样品的 n 值显著小于 0.5, 只有 0.33 (见图 1)。

所有实验均表明, 掺 Zr 量达到 9.1 wt% 时, 生长的 Nb_3Sn 层厚比纯 Nb 芯样品中 Nb_3Sn 层厚约大三倍。但是将掺 Zr 量提高到超过 1.7 wt% 后临界超导电流并不再增大, 这可能是由于临界电流密度随掺 Zr 量增加而降低, 也可能是掺 Zr 较多后长得较厚的 Nb_3Sn 层中出现了微裂缝。

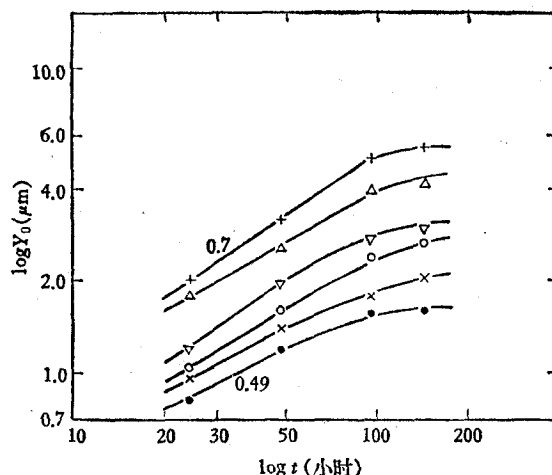


图 2 Nb_3Sn 层厚 (Y_0) 与热处理时间 (t) 的关系
数字为斜率 (n)

- + 为 Nb-9.13wt% Zr;
 - Δ 为 Nb-6.78wt% Zr;
 - ∇ 为 Nb-5.83wt% Zr;
 - 为 Nb-3.58wt% Zr;
 - × 为 Nb-1.76wt% Zr;
 - 为 Nb
- 650°C

掺 Ti 样品的扩散层也分为两层。电子探针、X 光及阳极氧化分析表明, 内层为含 Ti 的 Nb_3Sn , 外层为富 Ti 的 $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Sn}_5$ 。掺 Ti 量愈大, $(\text{Ti}, \text{Nb})_3\text{Sn}_5$ 量也愈多。低温测试表明, 掺 20 wt% Ti 的样品超导临界电流为零 (5 T 磁场下)。将同一样品的富 Ti 化合物和 Cu-Sn 一起用浓硝酸腐蚀掉后, 再镀铜测试时, 超导临界电流为 10 A。这说明原来

样品中不超导的富 Ti 化合物覆盖了超导的 $(\text{Nb,Ti})_3\text{Sn}$, 使电压、电流引线与 $(\text{Nb,Ti})_3\text{Sn}$ 间出现了高阻层, 因此测不出超导电流。

2. Nb_3Sn 生长过程中晶粒的长大

用浓硝酸将 Cu-Sn 合金腐蚀掉, 在扫描电子显微镜下观测芯线表面 Nb_3Sn 晶粒, 一般取 20—40 晶粒得出晶粒尺寸的平均值。图 3 就是掺 Zr 3.6wt % 的样品芯线表面 Nb_3Sn 晶粒照片。

将样品在液氮温度下拉断, 迅速将断口放入酒精中保存, 并立即对新鲜断口进行扫描电子显微镜观察 Nb_3Sn 沿晶界脆断断口上的 Nb_3Sn 晶粒。图 4 是掺 Zr 3.6 wt % 样品的断口照片, 观测表明, 扩散层中 Nb_3Sn 晶粒尺寸比较均匀, 并与表面观测的晶粒尺寸相符。

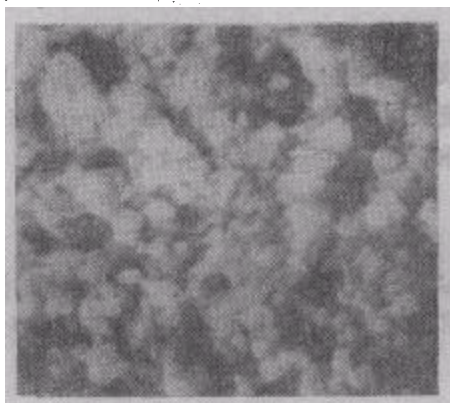


图 3 掺 3.6 wt % Zr 样品的 Nb_3Sn 晶粒,
750℃, 6 小时 $\times 3700$

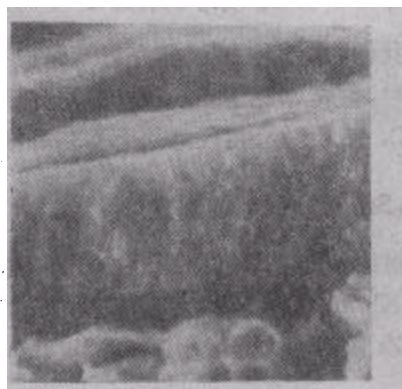


图 4 掺 3.6 wt % Zr 样品断口 Nb_3Sn 晶粒
(中间部分) 750℃, 48 小时 $\times 4424$

图 5 是纯 Nb 和 Nb-1.7wt % Zr 样品在 750℃、纯 Nb 样品在 700℃ 处理时, Nb_3Sn 晶粒尺寸 ($\bar{L}$) 和热处理时间 (t) 的关系 $\bar{L} = \lambda(T)t^m$, $\lambda(T)$ 是和温度有关的常数, $m \sim 0.18$ 。

掺 Zr 可使 Nb_3Sn 晶粒细化。如表 1 所示, 掺 Zr 达 6.8 wt % 和 9.1 wt % 的样品的晶粒度比纯 Nb 的约小两至三倍。

表 1 Zr 含量对 Nb_3Sn 晶粒度的影响

样 品	晶 粒 度 $\bar{L}(\mu\text{m})$		
	700℃, 24 小时	700℃, 48 小时	750℃, 48 小时
Nb	0.43	0.46	0.75
Nb-1.7wt % Zr	0.23	—	0.59
Nb-3.6wt % Zr	0.21	0.28	0.39
Nb-5.8wt % Zr	0.19	—	—
Nb-6.8wt % Zr	0.17	0.22	0.29
Nb-9.1wt % Zr	0.14	—	—

文献[6]报道 Nb-Zr 合金中内氧化后生成的 Nb_3Sn 层含有 ZrO_2 颗粒, 阻止了晶粒长

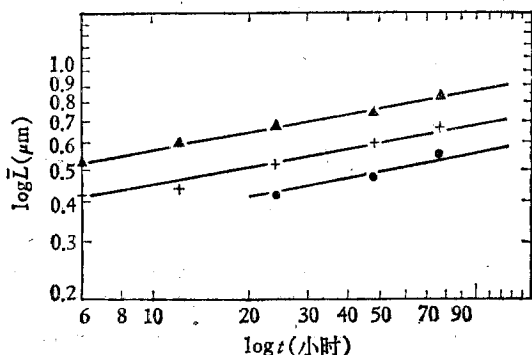


图5 Nb_3Sn 晶粒尺寸 ($\bar{L}$) 和热处理时间 (t) 的关系
 Δ 为纯 Nb, 750°C; + 为 Nb-1.7wt%/Zr, 750°C;
 $\bullet$ 为纯 Nb, 700°C



图6 掺 3.6 wt%/Zr 样品高压电子显微镜 Nb_3Sn 透射像 $\times 45000$

大。我们的“青铜法”试样在氩气保护下长时间热处理时也会渗入氧气,在形成 Nb_3Sn 层的同时,生成 ZrO_2 颗粒。图6是用高压电子显微镜获得的 Nb_3Sn 透射像(Nb-3.6 wt%/Zr, 750°C, 48 小时),在尺寸约为 $0.3 \mu\text{m}$ 的晶粒边界和内部存在 $\sim 200 \text{\AA}$ 的 ZrO_2 颗粒。

3. Nb_3Sn 晶块尺寸的测定

对部分片状单芯样品,用 X 光方法测定了 Nb_3Sn 晶块尺寸及内应力。表2是不同样品的 Nb_3Sn 的晶块尺寸和晶粒尺寸。 Nb_3Sn 晶块和晶粒一样,随热处理温度升高而增大,随掺 Zr 量的增大而减小。

表2 Nb_3Sn 的晶块尺寸和晶粒尺寸

样 品	热处理制度	Nb_3Sn 晶块尺寸 (μm)	Nb_3Sn 晶粒尺寸 (μm)
Nb-1.7wt% Zr	700°C, 24小时	0.11 ⁺	0.23
Nb-3.6wt% Zr	”	0.11 ⁻	0.21
Nb-5.8wt% Zr	”	0.093	0.19
Nb-6.8wt% Zr	”	0.080	0.17
Nb-9.1wt% Zr	”	0.078	0.14
Nb-6.8wt% Zr	750°C, 48小时	0.12	0.29
Nb-6.8wt% Zr	700°C, 48小时	0.09	0.22
Nb-6.8wt% Zr	650°C, 48小时	0.08	0.17

4. 热处理时 Cu-Sn 基体 Sn 含量的变化

热处理过程中,由于 Nb_3Sn 不断生成, Cu-Sn 合金中 Sn 含量不断减少。Suenaga 等^[7]发现, Cu-Sn 合金中 Sn 量对 Nb_3Sn 生长动力学有很大影响。

Cu-Sn 合金固溶体点阵常数 ($a_{\text{Cu-Sn}}$) 和 Sn 的原子百分比 ($c_{\text{Sn at \%}}$) 的关系为 $a_{\text{Cu-Sn}} = a_{\text{Cu}} + c_{\text{Sn}} \times 0.01(\text{\AA})$, $a_{\text{Cu}} = 3.615 \text{\AA}$ 。因此,测定点阵常数后即可得出热处理后 Cu-Sn 合金中的 Sn 含量。我们以 W 粉为内标, $a_{\text{Cu-Sn}}$ 精确到 $\pm 0.001 \text{\AA}$, Sn 含量可准确到 $\pm 0.1 \text{ at \%}$ 。

图7给出 37 芯线在 700°C 热处理时, Cu-Sn 合金基体中 Sn 含量的变化,在 3—120

小时范围内可近似表达为 $c_{\text{Sn}} \propto t^{-p}$, $p = 0.17$.

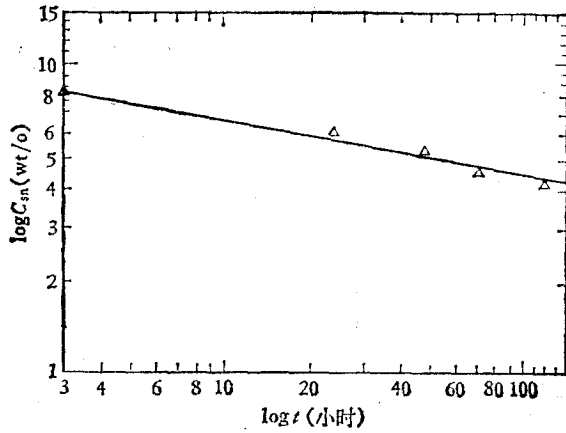


图7 700℃热处理时 37 芯材料的 Cu-Sn 基体中 Sn 含量和时间的关系

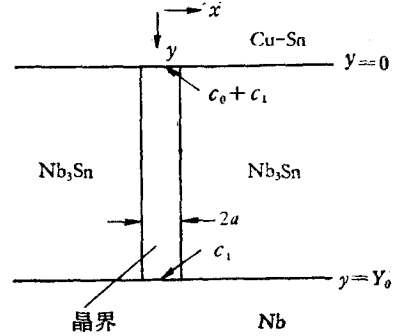


图8 Nb_3Sn 晶界扩散生成的简化模型

四、讨 论

1. 在文献 [1] 和 [2] 中提出了图 8 所示的 Nb_3Sn 晶界扩散生成的简化模型。图 8 中 Nb_3Sn 晶粒边界宽度为 $2a$, $\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Sn}$ 界面 ($y = Y_0$) 处 Nb_3Sn 中 Sn 浓度为 c_1 , $\text{Cu-Sn}/\text{Nb}_3\text{Sn}$ 界面 ($y = 0$) 处 Nb_3Sn 中 Sn 浓度为 $c_0 + c_1$ 。晶界扩散是限制因素时的守恒方程为

$$\gamma c_1 (\bar{L})^2 \frac{dY_0}{dt} = -D' \bar{L} a \frac{c_0}{Y_0}, \quad (1)$$

这里 $\bar{L}$ 是 Nb_3Sn 晶粒平均尺寸, D' 是晶界扩散系数, c_0/Y_0 是沿晶界的 Sn 浓度梯度, γ 是几何因子, 如 Nb_3Sn 晶粒是六角形柱体时, $\gamma = 0.17$ 。

(1) 式左边是单位时间内 Nb_3Sn 层增厚所需的 Sn 量, 右边是晶界扩散所提供的 Sn 量。引入有效晶界扩散系数

$$D_{\text{eff}} = \frac{aD'}{\gamma \bar{L}},$$

可将 (1) 式改写为

$$Y_0 dY_0 = D_{\text{eff}} \frac{c_0}{c_1} dt. \quad (2)$$

在 Cu-Sn 合金中 Sn 的总量很多时可以认为 c_0 是常数, 考虑到 $\bar{L} \propto t^m$ (图 5), 可得

$$Y_0 \propto t^{\frac{1-m}{2}}. \quad (3)$$

在 Nb_3Sn 生长过程中 Cu-Sn 中 Sn 含量的减少不能忽略时 (图 7), 由三元相图的一般原理可知, c_0 应随 Cu-Sn 中 Sn 含量 c_{Sn} 的减少而降低。可以假定 $c_0 \propto c_{\text{Sn}}$, 相当于图 9 中 $\alpha\text{Cu-Sn}$ 和 Nb_3Sn 二相的共轭线均匀地变化。根据 c_{Sn} 与 Nb_3Sn 层厚 Y_0 的关系, 得到

$$c_{\text{Sn}} = c_{\text{Sn}}(0)(1 - \alpha Y_0) \propto c_0, \quad (4)$$

其中 $c_{\text{Sn}}(0)$ 是 Cu-Sn 合金原始含 Sn 量, α 是与材料的几何因子 (Cu-Sn 基体与 Nb 芯的体积比和 Cu-Sn/Nb 界面面积) 和 Nb_3Sn 中平均 Sn 含量有关的系数. 显然, 当 $Y_0 = 0$ 时, $c_{\text{Sn}} = c_{\text{Sn}}(0)$; 当 Cu-Sn 中的 Sn 全部进入 Nb_3Sn 时, Nb_3Sn 层厚为 Y_{max} , $c_{\text{Sn}} = 0$, 得到 $\alpha = 1/Y_{\text{max}}$. 显然 $\alpha Y_0 < 1$.

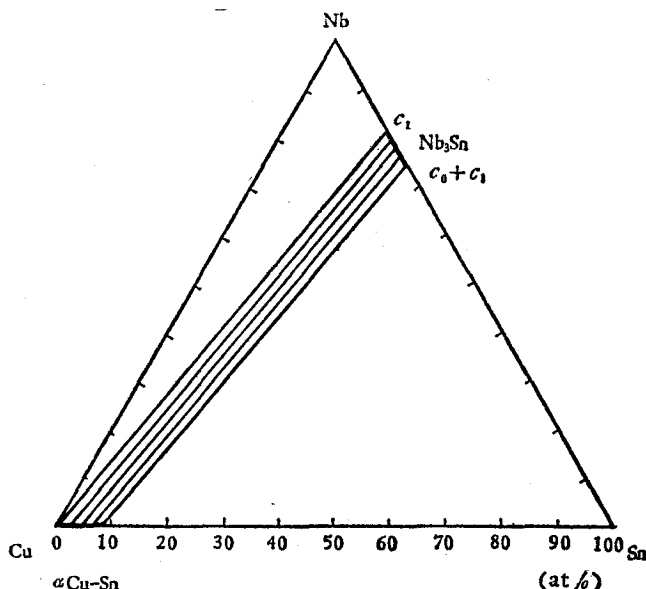


图9 $\alpha\text{Cu-Sn}$ 和 Nb_3Sn 相区的共轭线

将 (4) 式代入 (2) 式, 并考虑到 $\bar{L} \propto t^m$, 得到

$$\frac{Y_0}{1 - \alpha Y_0} dY_0 \propto t^{-m} dt. \quad (5)$$

积分后得到

$$-\frac{1}{\alpha^2} [\alpha Y_0 + \ln(1 - \alpha Y_0)] \propto t^{1-m}. \quad (6)$$

将 (6) 式中的对数项做泰勒展开后得到

$$Y_0^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{3} \alpha Y_0 + \frac{1}{4} \alpha^2 Y_0^2 + \frac{1}{5} \alpha^3 Y_0^3 + \dots \right) \propto t^{1-m}. \quad (7)$$

c_{Sn} (或 c_0) 为常数的情形相当于 Cu-Sn 中 Sn 的总量很多, 即 Y_{max} 很大 (α 很小) 的情形, 这时 (7) 式成为 $Y_0 \propto t^{(1-m)/2}$, 即变为 (3) 式.

Cu-Sn 基体/Nb 芯较小, Cu-Sn/Nb 界面面积较大 (多芯) 时, Y_{max} 减小, 即 α 增大, (7) 式应取的项也增多. 看来对 37 芯样品, (7) 式左侧可取二项, 在一定层厚范围内可以将 $\frac{1}{2} Y_0^2 + \frac{1}{3} \alpha Y_0^3$ 近似表示为 $\propto Y_0^p$ ($2 < p < 3$), 这样就得到

$$Y_0 \propto t^n, \quad n = (1 - m)/p.$$

如果 $m \sim 0.18$, p 取为 ~ 2.5 , 就可以与图 1 中 37 芯样品的斜率值 0.33 相符.

Larbalestics 等^[6]人在 750°C 处理的 5143 芯样品中得到 $n = 0.17$, 这种材料中 α 值很

大 ($Y_{\max}$ 很小), 这个特别低的 n 值看来也是 Cu-Sn 合金中 Sn 浓度更迅速地下降引起的。

2. 在生长界面上 Nb 和 Sn 反应生成 Nb_3Sn 的速率成为限制因素时, $y = Y_0$ 处 Nb_3Sn 中 Sn 浓度 c'_1 将大于 c_1 . 令 $c'_1 - c_1 = c_e$ 后文献 [2] 中假定界面反应速率与 c_e 成正比, 在界面上单位时间反应生成 Nb_3Sn 的 Sn 量 J 可表示为

$$J = k_1 c_e. \quad (8)$$

这里 k_1 是反应速率常数. 显然在稳定生长过程中 Sn 的扩散流应与 J 相等, 即

$$k_1 c_e = D' \bar{L} a \frac{c_0 - c_e}{Y_0}. \quad (9)$$

这也就是单位时间内 Nb_3Sn 层增厚所需的 Sn 量 $\gamma c_1 (\bar{L})^2 dY_0/dt$. 这样就得到

$$\left(\frac{Y_0}{D_{\text{eff}}} + \frac{1}{k_1} \right) dY_0 = \frac{c_0}{c_1} dt. \quad (10)$$

如果 D_{eff}, c_0 随时间的变化可以忽略时, 积分后得到

$$\frac{k_1}{2D_{\text{eff}}} Y_0^2 + Y_0 = \frac{c_0}{c_1} k_1 t. \quad (11)$$

我们分别取 $k_1/2D_{\text{eff}}$ 为 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1, 0.05 和 0.02 等值, 将 (11) 式表示为 $\log Y_0 - \log t$ 图上的一系列曲线 (图 10). 由图 10 可见, $Y_0 > 0.5 \mu\text{m}$ 时 (可以和实验曲线对比), $k_1/2D_{\text{eff}}$ 等于 10 和 0.02 时分别是斜率为 0.52 和 0.975 的直线, 分别接近于 $Y_0 \propto t^{0.5}$ (抛物线生长规律) 和 $Y_0 \propto t$ (线性生长规律). $k_1/2D_{\text{eff}}$ 分别为 5, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1, 0.05 时, 在 t 不太大时, 曲线的起始斜率分别为 0.54, 0.63, 0.68, 0.77, 0.86, 0.91, 0.95.

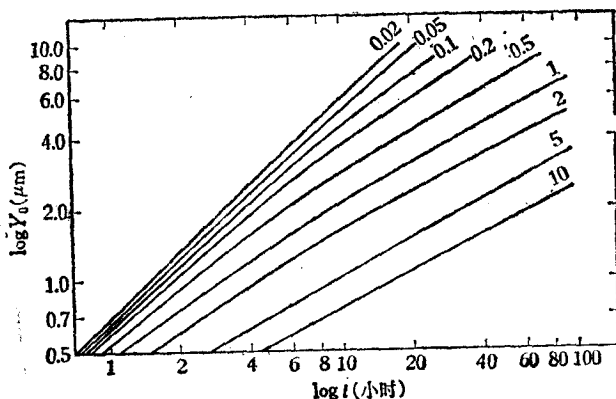


图 10 (11) 式的 $\log Y_0 - \log t$ 曲线, 数字是 $k_1/2D_{\text{eff}}$ 的值

利用这一组曲线对图 1 实验结果进行分析, 可以看出要使实验曲线的起始斜率从 0.72 (纯 Nb) 改变到 0.95 ($\text{Nb-6.8 wt \% Zr}$), $k_1/2D_{\text{eff}}$ 需从 0.8 改变到 0.05, 即减小 16 倍. 由表 1 可知, 此时 Nb_3Sn 晶粒尺寸 ($\bar{L}$) 减小引起的 D_{eff} 的增大不到三倍. 由此可见, 不能仅仅从掺 Zr 使晶粒细化来说明起始斜率有如此大的变化. 我们认为, 必须考虑掺 Zr 后晶界扩散系数 D' 会显著增大这一因素. 这里的一种可能性是使晶界扩散激活能显著降低. 另一种可能性是掺 Zr 后 Nb_3Sn 中形成的 ZrO_2 颗粒 (相对集中在晶界以抑制 Nb_3Sn 晶粒长大) 周围产生过饱和空位. 根据文献 [9], 过饱和空位数 c'_v 与平衡空位数 c_v 之比

为 $c'_v/c_v = \exp \frac{2\sigma v}{RT r}$. 这里 σ 是界面能, r 是 $\text{ZrO}_2/\text{Nb}_3\text{Sn}$ 界面的曲率半径 (即 ZrO_2 颗粒半径), v 是 Nb_3Sn 的克分子体积 ($11.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$), $R = 8.31 \times 10^7 \text{ erg/度}$, T 是绝对温度. 如取 $\text{Nb}_3\text{Sn}/\text{ZrO}_2$ 界面能为 2000 erg/cm^2 (一般难熔金属的表面能), 则 ZrO_2 颗粒直径为 $60 \text{ \AA}$ 时, $T = 750^\circ\text{C}$ 时, c'_v/c_v 即可达到五倍. 显然, 掺 Zr 愈多, ZrO_2 颗粒愈易形成, 晶界附近过饱和空位愈多, 晶界扩散系数愈大.

随着热处理时间的延长, ZrO_2 颗粒长大, 数目减少, 再加上 Nb_3Sn 晶粒长大, Cu-Sn 中 Sn 浓度下降, Nb_3Sn 生长速率曲线的斜率可以迅速下降到 0.5 以下, 掺 Zr 愈多, 这些过程进行得更迅速, 曲线斜率会降得更低.

650°C 的实验曲线起始斜率也随掺 Zr 量显著变化, 看来也需考虑晶粒细化和晶界扩散系数增大这两个因素的影响.

3. 由 Nb-Zr 3.6wt% 样品在 750°C , 700°C , 650°C 的 $\log Y_0 - \log t$ 实验曲线可获得初始斜率分别为 0.86, 0.70, 0.58. 和图 10 的理论曲线对比后得到 $k_i/2D_{\text{eff}}$ 分别为 0.2, 0.9 和 3.5. 然后利用 (11) 式得出 $\frac{c_0}{c_i} k_i$ 的值分别为 0.65, 0.35 和 0.21. 作 $\log \frac{c_0}{c_i} k_i - \frac{1}{T}$ 图 (图 11) 可得出 $k_i \propto e^{-Q_r/RT}$, Q_r 是界面反应激活能, 其值为 21 kcal/mol . 它表示 Nb 原子从 Nb 晶格跳到 Nb_3Sn 晶格所需的能量. 我们得出的界面反应激活能等于 Nb 的自扩散激活能的四分之一, 看来还是合理的. 因为自扩散激活能包括空位形成能和空位迁移能 (二者大体相等), 因此空位迁移能大约是自扩散激活能的二分之一. Nb 原子从 Nb 晶格经过界面跳到 Nb_3Sn 晶格所需克服的势垒应该比晶格中 Nb 原子跳到空位上所需克服的势垒显著地小.

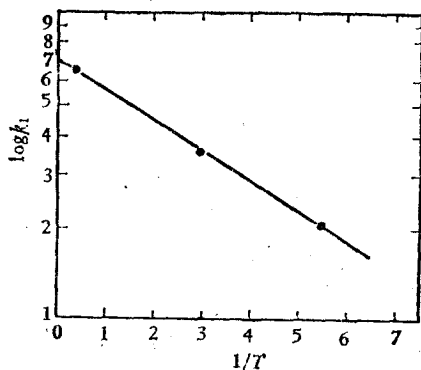


图 11 Nb-3.6wt% Zr 样品的 $\log k_i - 1/T$ 曲线

4. 由 (10) 式可知, $Y_0/D_{\text{eff}} \ll 1/k_i$ 或 $k_i Y_0/D_{\text{eff}} \ll 1$ 时, 第一项可以忽略, 得到 $Y_0 \propto t$ 的直线性扩散规律. 由于界面反应激活能比晶界扩散激活能 (略大于晶格扩散激活能的二分之一) 显著低, 温度愈高, k_i/D_{eff} 值愈小. 由此可见 Y_0 愈小, 温度愈高, 愈易得到直线性扩散生长规律, 愈容易得到界面反应激活能的知识.

参 考 文 献

- [1] H. H. Farrell *et al.*, *JAP*, 45 (1974), 4025.
- [2] H. H. Farrell *et al.*, *Thin Solid Films*, 25 (1975), 253.
- [3] T. S. Luhman, M. Suenaga, *Phys. Letters*, 49A (1974), 113.
- [4] D. Dew-Hughes, *IEEE Trans. on Magnetics*, Mag-13 (1977), 651.
- [5] Диаграммы состояния металлических систем, 225 (1968).
- [6] M. G. Benz, *Trans. Met. Soc. AIME*, 242 (1968), 1067.
- [7] M. Suenaga *et al.*, *Appl. Phys. Letters*, 25 (1974), 624.
- [8] D. C. Larbalestier *et al.*, *IEEE Trans. on Magnetics*, Mag-11 (1975), 247.
- [9] 金属表面科学, I, 12 (1969), 朝倉書店.

THE EFFECT OF ALLOY ELEMENTS ON THE Nb_3Sn GROWTH KINETICS

METAL INTERFACE RESEARCH GROUP, DEPARTMENT OF PHYSICS, PEKING UNIVERSITY
DIVISION NO. 7, BAOJI INSTITUTE OF NON-FERROUS METALS RESEARCH

ABSTRACT

The effect of alloy element Zr on the Nb_3Sn growth kinetics at the Cu-Sn/Nb interface has been investigated. Experiments have revealed that the addition of Zr in single core composites increases the growth rate substantially and the variation of the Nb_3Sn layer thickness with reaction time obviously exceeds the parabolic law. These results cannot be interpreted fully taking into account the fineness of Nb_3Sn grains caused by the ZrO_2 particles formed during heat treatment, and it is necessary to consider the increase of diffusion coefficient caused by supersaturation of vacancies around the ZrO_2 particles. The depletion of Sn contents in the Cu-Sn matrix of multifilamentary composites during heat treatment greatly influenced the growth rate. The revised formula of growth kinetics gives a satisfactory explanation on the experimental results.