

Nb_3Sn 复合超导体晶粒生长机制

吴自勤 高巧君

(北京大学物理系)

唐先德

(宝鸡有色金属研究所)

1980年7月31日收到

提 要

本文研究了 Nb/固态 Cu-Sn 和 Nb/液态 Cu-Sn 界面上 Nb_3Sn 晶粒的生长。实验表明: 固态-固态界面上生长的晶粒尺寸虽小 (约 $0.1\mu\text{m}$), 但 Nb_3Sn 晶粒的长大仍符合通常的固态晶粒长大规律; 固态-液态界面上生长的 Nb_3Sn 分成两层, 靠近 Nb 的内层晶粒细小, 排列致密, 外层晶粒粗大, 分布零散, 后者是前者经过溶解/沉积过程引起的, 晶体形貌大多数呈菱形十二面体, 部分呈正交平行六面体, 说明 Nb_3Sn 的 $\{110\}$, $\{100\}$ 面的界面能低。

一、引 言

Nb/固态 Cu-Sn 界面上生成的 Nb_3Sn 晶粒随热处理时间的增加而增大, 但对晶粒长大的机制研究得很少。Macphail 等人^[1]在研究 Nb/液态 Sn 界面上 Nb_3Sn 晶粒生长过程时观察到在 $950-1150^\circ\text{C}$ 区间生长的 Nb_3Sn 呈多边形, 其表面有若干层的台阶。他们提出了 Nb_3Sn 晶粒形成和生长是由扩散及溶解/沉积两种过程引起的。

本文研究了 Nb/Cu-Sn 界面上 Nb_3Sn 晶粒的生长。当 Cu-Sn 合金处于固态 ($650-800^\circ\text{C}$) 时, 晶粒 (约为 $0.1\mu\text{m}$) 有明显的弧状晶界。它的生长是以晶界移动的方式进行; Cu-Sn 合金处于液态 (高于 1000°C), 生成的 Nb_3Sn 晶粒有两层, 靠近 Nb 的内层晶粒细小 (约为 $1\mu\text{m}$), 排列致密, 外层晶粒粗大 (约为 $4\mu\text{m}$), 分布零散。我们认为后者是细小晶粒经溶解/沉积过程形成的; 当 Cu-Sn 合金处于固液两相共存状态 (900°C 时, 液相含 Sn 量约为 19wt%, 固相含 Sn 量约为 6wt%), 生成的 Nb_3Sn 晶粒形貌与第二种情况相似。Nb/液态 Cu-Sn 界面上生长的 Nb_3Sn 表面形貌与 Nb/液态 Sn 界面上生长的 Nb_3Sn 晶粒形貌有很大差异, 前者在扫描电子显微镜下观察不到台阶。

二、实 验 方 法

实验试样用青铜法制备的单芯和多芯复合材料。青铜基体的含 Sn 量为 10 和 13wt%, 除了一种单芯材料 Nb 芯中掺了 3.6wt% 的 Zr, 其它单芯、多芯均为纯 Nb。

试样经清洁处理后装入自动控温管式炉中充氩保护热处理。

选用的热处理温度有 $650-800^\circ\text{C}$, 900°C , 1000°C , 1040°C . 较低温度处理时间为几十小时, 较高温度处理时间为几个小时.

我们用 S_4-10 型扫描电子显微镜对经过不同温度热处理的试样表面的 Cu-Sn 合金进行了观察, 再用硝酸将残留的 Cu-Sn 合金腐蚀掉, 对 Nb_3Sn 晶粒进行了观测. 我们也用高压电子显微镜对 Nb_3Sn 晶粒进行了观测, 制样方法见文献[2].

对 Nb/Cu-Sn 界面上生成的 Nb_3Sn , 还用金相显微镜测量了它的厚度.

三、实验结果与讨论

1. 在 Nb/ 固态 Cu-Sn 界面上生长的 Nb_3Sn

用 SEM 对 $650-800^\circ\text{C}$ 下生成的 Nb_3Sn 形貌进行了大量的观察. 图 1 是其中的 1 张, 可以看出 Nb_3Sn 晶粒细小致密, 我们也从横断面观察过整个的 Nb_3Sn 层的晶粒, 发现基本上是均匀的^[3].

用高压电子显微镜对单芯 $\text{Nb-Zr 3.6wt\%/Cu-Sn}$ 和 2886 芯 Nb/Cu-Sn 界面上生成的 Nb_3Sn 晶粒进行了观察. 后者经 700°C 处理 10, 32, 64, 100 小时后 Nb_3Sn 晶粒的平均尺寸分别为 $650 \text{ \AA}$, $750 \text{ \AA}$, $890 \text{ \AA}$, $1030 \text{ \AA}$, 在 10—100 小时内晶粒尺寸平均增长速率为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ \AA/sec}$. 前者的晶粒约 $2700 \text{ \AA}$ ($750^\circ\text{C} \times 48\text{hr}$). 在两种材料中的许多场合均发现 Nb_3Sn 晶粒有许多曲率半径各不相等的凹状晶界, 例如在单芯试样中 ($750^\circ\text{C} \times 48\text{hr}$) 晶界的曲率半径约为 $2000-5000 \text{ \AA}$ (如图 2), 而在多芯试样中 ($700^\circ\text{C} \times 100\text{hr}$) 晶界的曲率半径约为 $1500-2500 \text{ \AA}$. 还可以看到具有凹状晶界的晶粒比周围晶粒大 1 至 2 倍, 而且晶界数目大于或等于 6.



图 1 Nb_3Sn 晶粒扫描电子显微镜照片
 $\times 6250$, ($710^\circ\text{C} \times 48\text{hr} + 750^\circ\text{C} \times 48\text{hr}$)

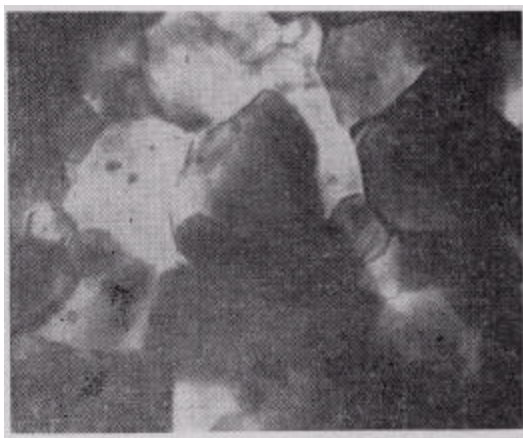


图 2 Nb_3Sn 晶粒高压电子显微镜照片
 $\times 125000$, ($750^\circ\text{C} \times 48\text{hr}$)

Cahn^[4] 在研究金属中晶粒长大时认为弯曲晶界的表面张力是晶界移动的驱动力, 晶界迁移率反比于曲率半径, 而且小于六条边的晶粒在晶粒生长过程中将逐渐消失.

从我们观察到大的 Nb_3Sn 晶粒和晶界曲率半径虽然比金属中晶粒小 2 至 3 个数量级, 但其长大过程仍符合上述设想, 表明表面张力正是 Nb_3Sn 晶粒长大的驱动力.

我们认为微观上可以用凹状晶界两侧的空位浓度差来说明上述现象. 引用文献[3]中的数据(界面能仍取 2000erg/cm^2), 设凹状晶界内、外的过饱和空位浓度分别为 C''_v 和 C'_v , 平衡空位浓度为 C_v , 当晶界曲率半径 r 取 $2000\text{\AA}$ 时, 可计算出凹状晶界内 $C''_v/C_v = 1.026$, 凹状晶界外 $C'_v/C_v = 1/1.026$, 即大晶粒内空位浓度比外部空位浓度约大 5%, 因此空位从大晶粒内流向大晶粒外, 相应地晶粒长大.

参考一些难熔金属的空位形成能数据(如 $\text{Pt} \sim 1.6\text{eV}$), 因 Nb_3Sn 熔点高(2130°C), 空位形成能取为 2eV , 并取空位迁移过晶界的激活能为 1eV (和文献[3]中的界面反应激活能相近), 取空位振动频率为 $10^{13}/\text{sec}$, 考虑到晶界两侧有 5% 的空位浓度差, Nb_3Sn 较密排晶面间距约为 $3\text{\AA}$, 700°C 时 kT 约为 0.08eV , 得到晶粒尺寸增长率为 $0.4 \times 10^{-3}\text{\AA}/\text{sec}$, 和实验结果数量级是一致的.

2. 在 Nb/液态 Cu-Sn 界面上生长的 Nb_3Sn

图 3, 图 4 是单芯带材(基体是 $\text{Cu-13wt\% Sn}$) 经 $1040^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$ 热处理后表面 Nb_3Sn 晶粒的扫描电子显微镜照片. 可以看出 Nb_3Sn 晶粒的大小很不均匀, 可分为两层, 大晶粒有尖锐的棱和角, 晶粒平均尺寸约为 $4\mu\text{m}$, 小晶粒的特征是表面比较圆滑, 不平整, 晶粒平均尺寸约为 $1\mu\text{m}$. 用金相显微镜测量 Nb_3Sn 层厚, 发现 Nb_3Sn 也可以看成两层, 接近 Nb 芯部分比较均匀, 层厚约为 $3.2\mu\text{m}$, 而外层是不连续和不规则的, 厚度约为 $1.8\mu\text{m}$. 基体为 $\text{Cu-10wt\% Sn}$ 的单芯材料中扫描电子显微镜观察到的结果和上述结果一致, 金相观察得到的 Nb_3Sn 层厚则略薄.

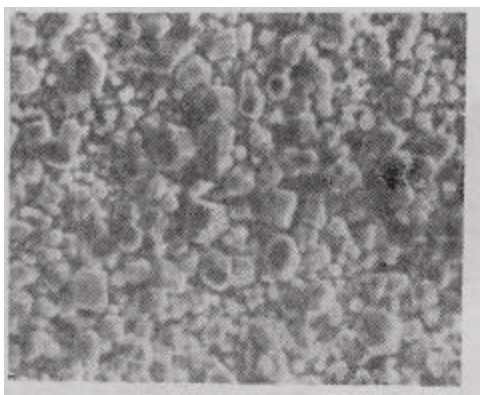


图 3 Nb_3Sn 晶粒扫描电子显微镜照片
 $\times 1680$, ($1040^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$)

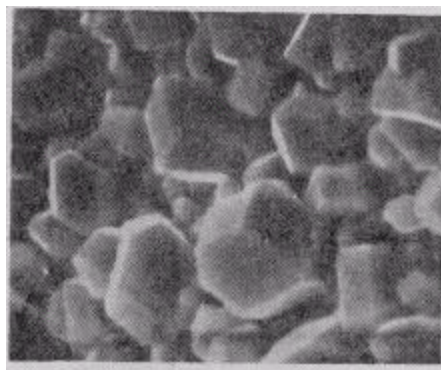


图 4 Nb_3Sn 晶粒扫描电子显微镜照片
 $\times 3300$ 倾 45° ($1040^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$)

图 5 是 $\text{Nb/Cu-13wt\% Sn}$ 试样经 $900^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ 热处理后表面 Nb_3Sn 晶粒的扫描电子显微镜照片. 可以看出晶粒形貌与图 3、图 4 类似, 但大晶粒略小, 多面体不如图 4 完整. $\text{Nb/Cu-10wt\% Sn}$ 试样经同样热处理后 Nb_3Sn 晶粒形貌类似. 两种试样经 900°C 热处理 2 小时得到的 Nb_3Sn 层厚和 1040°C 热处理 1 小时得到的 Nb_3Sn 层厚相等或略大. 这里的原因主要是 900°C 下两相 Cu-Sn 合金中液态的含 Sn 量约为 $19\text{wt\%}$, 显著超过 1040°C 下的含 Sn 量. 因此和液态 Cu-Sn 接触的 Nb_3Sn 中含 Sn 量也相应增大, 使 Nb_3Sn 扩散生长加快^[3].

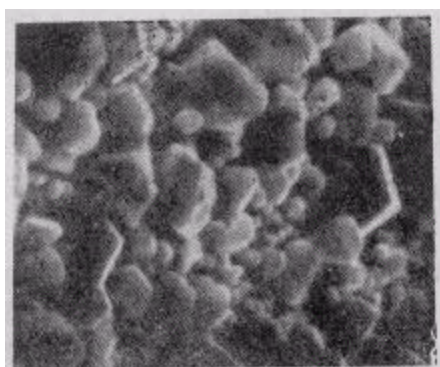


图5 Nb_3Sn 晶粒扫描电子显微镜照片
×3300, 倾 45° (900°C×2hr)

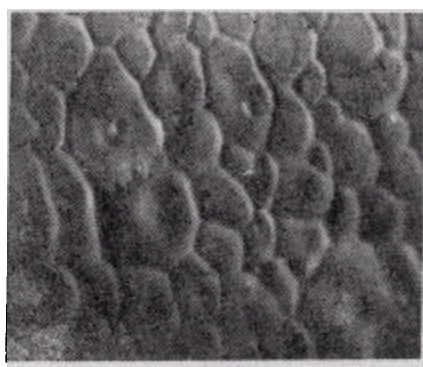


图6 试样表面 Cu-Sn 合金的扫描电子显微镜照片 ×160, (900°C×2hr)

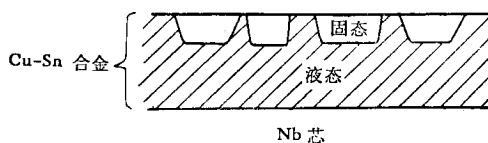


图7 900°C下 Cu-Sn 合金固、液态分布示意图

用扫描电子显微镜观察热处理后试样表面残留的 Cu-Sn 合金,观察到经 1040°C × 1hr 热处理的试样,凝固后 Cu-Sn 合金呈皱折状,表明在此温度下 Cu-Sn 合金已完全熔化。而试样经 900°C × 2hr 热处理后表面 Cu-Sn 合金则由较平坦的多边形(少数多边形中有深的凹陷)和其间的凹槽组成(图6)。

由于在 Cu-Sn 与 Nb 的界面存在有三种组元,可以设想界面附近的 Cu-Sn 合金易于溶化,因此 Cu-Sn 合金在 900°C 下固、液态分布可用图7示意,这种设想与图6观察到的结果是吻合的。单芯材料 Cu-Sn 合金的厚度约为 30 μm, 900°C 下对 Cu-13wt% Sn 液态近一半,对 Cu-10wt% Sn 液态约占 1/3, 即液相 Cu-Sn 的厚度将等于或大于 10 μm, 足够让 Nb_3Sn 晶粒自由生长。

文献[1]中提出在 Nb/液态 Sn 界面上(经 950—1150°C 热处理)生长的 Nb_3Sn , 由于温差不断熔化(温度较高处),又不断沉积在另一些晶粒(温度较低处)上。

我们认为这种溶解/沉积机制对 Nb/液态 Cu-Sn 界面生长 Nb_3Sn 晶粒还是适用的。但其根源不是温差,而是小晶粒外液相合金可以溶解较多的 Nb, Sn, 而大晶粒外液相合金中 Nb, Sn 溶解得少些,随着 Nb, Sn 向大晶粒扩散,小晶粒逐渐溶解,其残余部分表面变得比较圆滑,不规整,而大晶粒则不断扩大。

对外层 Nb_3Sn 晶粒的分析,得出菱形十二面体。这种形貌的晶粒占大晶粒中的多数。图4中最大的 Nb_3Sn 晶粒正是菱形十二面体,看来它是由 12 个 {110} 面组成的。另一种晶粒呈正交平行六面体,约占 10%。图4中的大晶粒除这两种形貌外,还有一部分呈缺角(一般沿 45° 方向)正交平行六面体。六面体看来是由 6 个 {100} 面组成的,缺角的晶面则是 {110} 面。由此可见, Nb_3Sn 中 (110), (100) 界面能低。由于菱形十二面体比正交平行六面体单位体积的表面积小,它的总表面能低一些,在热力学上是最有利的。

Kimoto 和 Forssell 等^[5-7] 用气相沉积法在低压 Ar 气氛中形成细的 A-15 型 δ -Cr 粒子的外形是: 1) 由 24 个 {211} 面组成的二十四面体; 2) 由 12 个 {110} 面组成的菱形十二面体; 3) 由六个 {100} 面组成的六面体. 三种形貌所占的比例依实验条件而异. 而他们的观察中, 第 1) 种占大多数, 其次是第 2) 种. 在 Nb_3Sn 晶粒中没有发现二十四面体(虽然它的单位体积的表面积最小), 说明 Nb_3Sn 的 {211} 界面能比 {110}, {100} 界面能显著地高.

另外, 我们在 Nb/液态 Cu-Sn 界面上观察到的 Nb_3Sn 晶粒表面是平坦的, 而 Macphail 等人在 Nb/液态 Sn 界面上观察到的 Nb_3Sn 晶粒, 其表面呈台阶形, 台阶高度数量级为 1000 Å, 由此可以推断 Nb_3Sn /液态 Cu-Sn 界面能比 Nb_3Sn /液 Sn 界面能高, 因此前者表面不形成台阶.

参 考 文 献

- [1] C. F. Old, I. Macphail, *J. Material Science*, **4**(1969), 202.
- [2] 吴自勤等, 物理学报, **29**(1980), 1226.
- [3] 北京大学物理系金属界面组, 宝鸡有色金属研究所七室, 物理学报, **28**(1979), 406.
- [4] R. W. Cahn, *Physical Metallurgy*, (1970), p. 1181.
- [5] I. Nishida and K. Kimoto, *Thin Solid Films*, **23**(1974), 179.
- [6] J. Forssell and B. Persson, *J. Phys. Soc. Japan*, **27**(1969), 1368.
- [7] J. Forssell and B. Persson, *J. Phys. Soc. Japan*, **29**(1970), 1532.

THE MECHANISM OF THE GRAIN GROWTH OF SUPERCONDUCTING COMPOUND Nb_3Sn

WU ZI-QIN GAO QIAO-JUN

(Department of Physics, Peking University)

TANG XIAN-DE

(Baoji Institute of Non-ferrous Metals Research)

ABSTRACT

Grain growth of the Nb_3Sn at the Nb/solid Cu-Sn and Nb/liquid Cu-Sn interface has been investigated. Experiments have revealed that the grain growth of the Nb_3Sn at the solid/solid interface still conforms to the ordinary law of the grain growth in metals, though the Nb_3Sn grain size ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) is much smaller than that of the metals. The Nb_3Sn layer growth at the solid/liquid interface is divided into two layers: (1) near the Nb, the grains are fine and closely packed, (2) near the liquid Cu-Sn, the grains are coarse and dispersive. The coarse grains are thought to be formed by a solution/deposition process. Most of the Nb_3Sn crystals have the appearance of rhombic dodecahedron and orthogonal parallelepiped. It is evident that the interfacial energy of the {110} and {100} planes of the Nb_3Sn crystal is lower than the others.