

Miskolci Egyetem
Műszaki Anyagtudományi Kar
Tudományos Diákköri Tanács



Nb53Ti47 szupravezető ötvözet termomechanikus kezelése

Tudományos Diákköri Dolgozat

Készítette: **Kecskeméti Kende György**
BSc-s hallgató, Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai
Intézet

Konzulensek: **Prof. Dr. Mertinger Valéria**, egyetemi tanár, ME-FKNI
Dr. Nagy Erzsébet, tudományos főmunkatárs, ME-FKNI
Kárpáti Viktor, tudományos segédmunkatárs, ME-FKNI

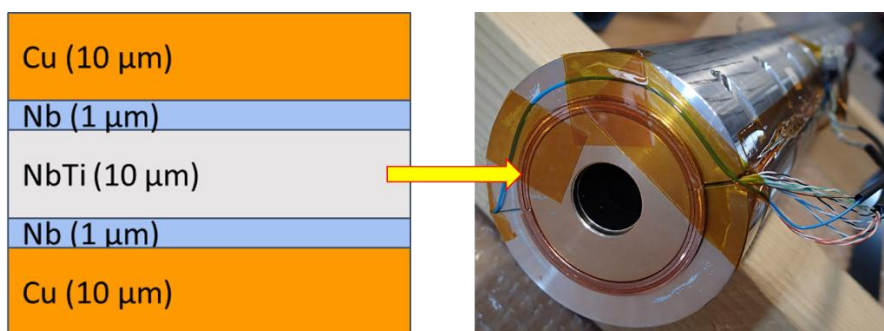
Miskolc
2021

Tartalomjegyzék

Bevezetés	3
Irodalmi áttekintés	5
Kísérleti, vizsgálati módszerek bemutatása	11
Hengerlés	11
Hőkezelés	12
Röntgendiffrakciós mennyiségi fázisanalízis	12
A kísérleti munka bemutatása	15
Vizsgálati eredmények	20
Összefoglalás	34
Köszönetnyilvánítás	34
Irodalomjegyzék	35

Bevezetés

A Miskolci Egyetem, Fémtani, Képlékenyalakítás és Nanotechnológiai Intézetében több évtizedes hagyománya van a különböző vas- és fémötvözetek képlékenyalakítási folyamatainak, szerkezetvizsgálatának és fizikai és numerikus szimulációjának. A CERN a részecskefizikai kutatások európai közponja a világ legnagyobb részecskefizikai laboratóriuma. A CERN-hez tartozik a közismert Nagy Hadronütköztető (LHC), amely egy 27 km átmérőjű 13 TeV tömegközépponti energiát biztosító részecske ütköztető gyűrű. Az új hadronütköztető gyűrű (FCC) tervek szerint 100 km átmérővel fog rendelkezni és nyolcszor nagyobb tömegközépponti energiát fog tudni biztosítani, mint az LHC, így nő a felfedezési potenciál. Dr. Barna Dániel a Wigner Fizikai Kutatóközpont fizikusának a koncepciója egy új szupravezető szeptum mágnes, melynek kettős feladata van, szupravezet és üzemzavar vagy a ciklus végén a csökkent intenzitású nyaláb/részecskecsomagokat kicsatolja a keringető gyűrűből a nyalábtemetőbe. (Egy pontba becsapódva 350 méter rézen tudná átvágni magát az eredeti energiájú nyaláb.) A kicsatolt nyalábot először egy gyorsan kapcsolható mágnes (kicker) téríti el egy kis szögben. Ekkor a nyaláb - pár száz méter megtétele után - már kb. 5 cm-re lesz névleges pályájától. Itt áthalad egy speciális, úgynevezett szeptum mágnesen. A szeptum mágnes erős mágneses teret hoz létre a kicsatolt nyaláb helyén, míg a keringő nyaláb helyén nulla lesz a mágneses tér. A szeptum mágnes erős mágneses tere szolgáltatja a végső, jelentős eltérítést a nyalábtemető felé. Az ilyen mágnesben ezért nagyon közel helyezkedik el a nagyon erős mágneses tér és a nulla mágneses tér. A mágnes legfontosabb eleme egy rég nem gyártott Cu/Nb/Nb-Ti rétegrendű sokszekvenciás kompozitlemez (*1. ábra*) mely egyben szupravezető, másrészt árnyékoló képességű. A mágnesfejlesztési projekt neve ezért SuSi. (SuShi-Superconducting Shield) [1]



1. ábra Barna Dániel által készített mágnes és abban a kompozit pajzs helye [1]

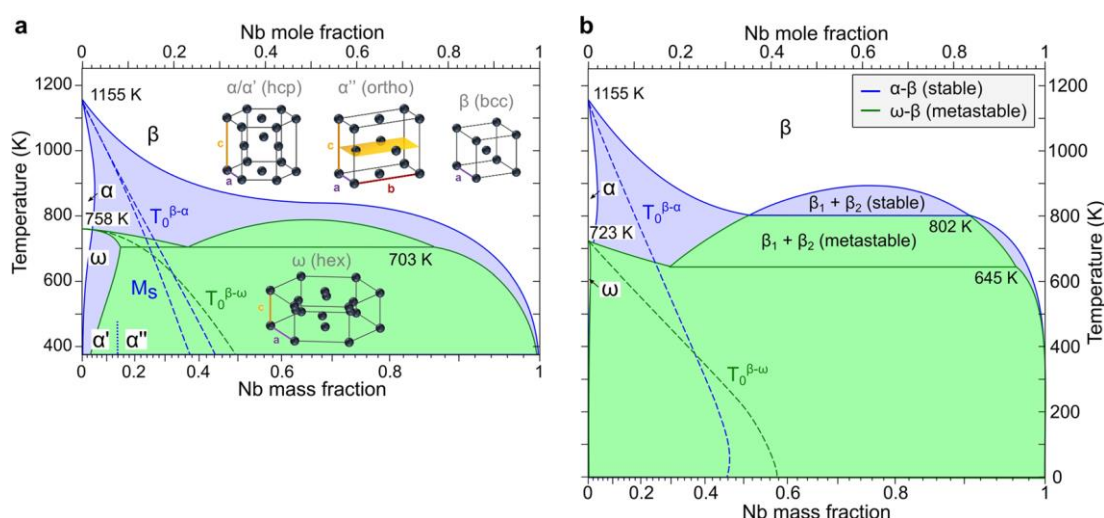
2019-ben a CERN, a Wigner Fizikai Kutatóközpont és a Miskolci Egyetem közös kutatási és anyagfejlesztési projektet indított. A kutatómunka célja korszerű funkcionális rétegelt Cu/Nb/NbTi lemezes kompozit gyártástechnológiájának reprodukciója és a gyártási paraméterek összehangolásával olyan fizikai szimuláción alapuló kísérletsorozat végzése, amellyel megfelelő tulajdonságokkal rendelkező termékek előállítása, reprodukciója és továbbfejlesztése kivitelezhető.

A lemezes kompozitban a szupravezető tulajdonságot a nióbium-titán (NbTi) szilárdoldatos ötvözet adja. A megfelelő szupravezető tulajdonságot termomechanikus(ciklikus termikus/mechanikus) kezeléssel - hengerlés és hőkezelés kombinációjával - elért szövetszerkezet biztosítja. A hőkezelés célja a β fázisból a mágneses vonalakat stabilizáló, finom és diszperz eloszlású α -Ti kiválások képzése. Az irodalomban megtalálható hőkezelési hőmérséklet és idő értékek széles körben változnak, kutatómunkámban felmerülő kérdés, hogy az irodalmi eredmények és az elvégzett kísérleteim alapján mely módszer bizonyosul a legoptimálisabbnak. Hengerlési és hőkezelési kísérleteimet a Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetben, Nb₅₃Ti₄₇ anyagminőségű szupravezető ötvözetben végeztem. Kutatómunkám célja egy olyan hengerlési és hőkezelési kísérletsorozat összeállítása volt, mellyel a lehető legtöbb, diszperz eloszlású α -Ti kiválás hozható létre. A TDK dolgozat készítése során megismerkedtem a szupravezető anyag hőkezelésével kapcsolatos irodalommal, részt vettem hengerlési és hőkezelési kísérletekben. Megismerkedtem a röntgendiffrakciós mennyiségi fázisanalízis Rietveld módszerével, a röntgendiffrakciós vizsgálataimat a Miskolci Egyetem 3DLaboratóriumában végeztem [2].

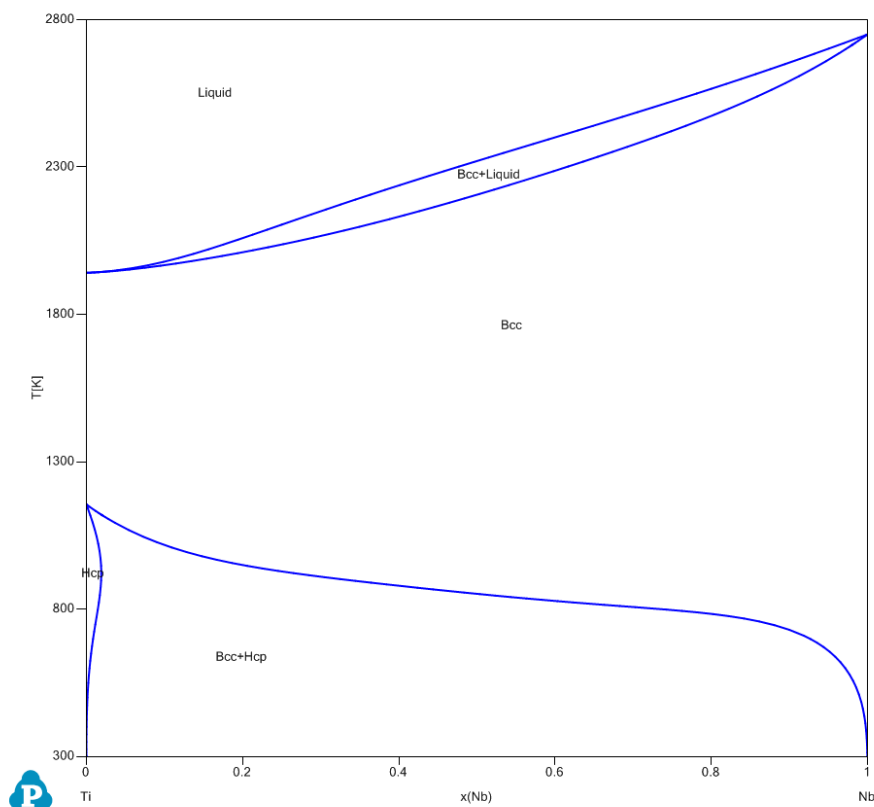
Irodalmi áttekintés

Irodalmi összefoglalómat a NbTi ötvözetek történetének gyors áttekintésével kezdem. A NbTi ötvözeteket a XX. század közepe óta tanulmányozza a világ tudományos közössége. A NbTi és a hozzá hasonló szupravezető ötvözeteket egyre erősebb mágneses terek gerjesztésére használták. Manapság több fontos és kiemelkedő műszaki-tudományos eszköz megépítésének és működésnek fontos eleme a NbTi, ilyenek például a CERN, az ITER, de a legnagyobb felhasználók mégis az orvosi eszköz gyártók, ugyanis a legtöbb MRI gép elengedhetetlen része a roppant erős hélium-hűtésű, szupravezető mágnes. A világon a gyártott szupravezetők (kábel lemezes kompozit) gyártásnak legnagyobb anyaghányadát a NbTi teszi ki. A NbTi szupravezető alkalmazásánál a mágnesvonalak mozgását megakadályozó α -Ti kiválásokat ún. „pinning” centereket kell létrehozni, melyek akkor funkcionálnak jól, ha méretük nanométeres tartományú, valamint diszperz eloszlásúak [3].

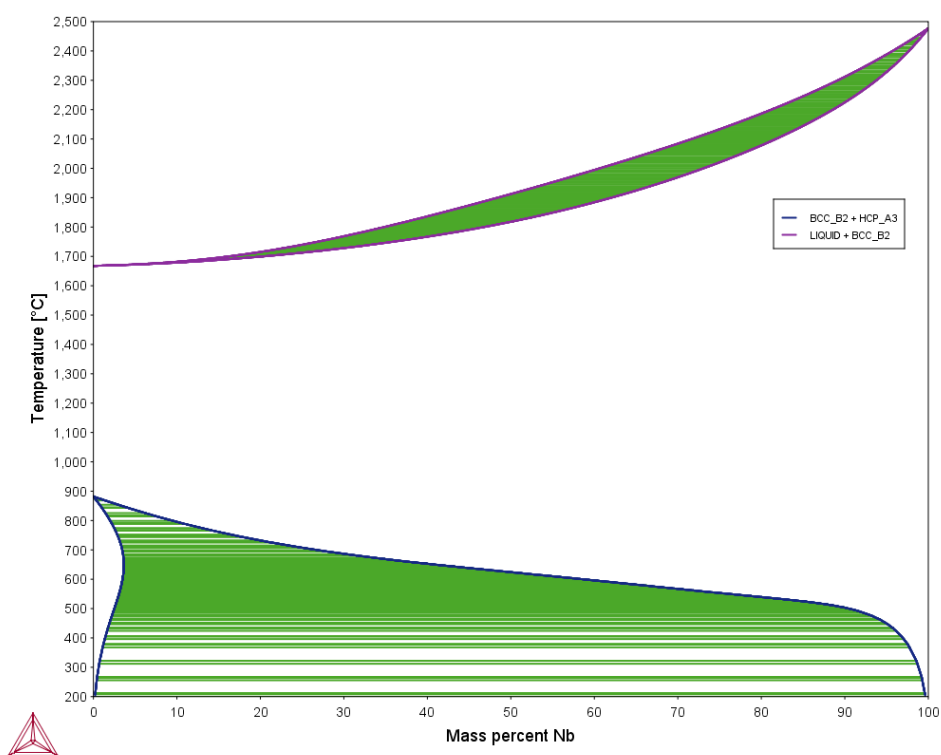
Irodalomkutatásom során ellentmondásos adatok találtam a Nb-Ti fázisdiagramról, melyek támpontul szolgálhatnak a kiválást képző paraméterek megválasztásához. A 2. ábra és 3. ábra egy irodalmi, illetve az intézetünkben végzett számítások eredményét mutatja [4]. Ezek szerint az általunk vizsgált koncentráció (Nb53% Ti 4%) esetén a térben középpontos β -Ti és a hexagonális α -Ti is jelen kell legyen. A kb. 800°C-ról történő hűtés során a β -Ti-ből β válik ki a kisebb Nb tartalmú α fázis. Ezért az α fázis megjelenését röntgendiffrakcióval nagy biztonsággal ki tudjuk mutatni. Az irodalmi adat alapján sajnos átmeneti fázisok is előfordulhatnak, mint pl. a különböző martenzit fázisok.



2. ábra. Irodalmi Nb-Ti fázisdiagram [4]



a)



b)

3. ábra. a) Pandat szoftverrel, Korózs József által számolt NbTi fázis diagram, b) Thermo-Calc szoftverrel, Végh Ádám által számolt Nb-Ti fázisdiagram

Irodalomkutatásom során számos adatot találtam, amiben a külföldi szakirodalmak nem teljesen egyeztek. Ilyenek adatok például a hőkezelési hőmérsékletek és idők. Fontos megjegyezni, hogy nem minden szerző az általunk használt Nb53Ti47 alapanyagot vizsgálta, de az általunk használt ötvözethez hasonló tömegarányúakat.

Először Sergey Shavkin és társai munkáját ismertetem, kutatómunkájuk során Nb50wt%Ti összetételű szalagot használtak a kísérleteikhez. Azt vizsgálták, hogy egy hőkezelés hatására létrejött α -Ti kiválások milyen szinten befolyásolják az anyag mágneses tulajdonságait. Továbbá összehasonlították a „gyári” szalag, és hőkezelt szalag mikroszerkezetét TEM (átvilágítós elektronmikroszkóp), SEM (pásztázó elektronmikroszkóp), és SAXS (Small Angle X-ray Scattering- kisszögű röntgenszórás) finomszerkezetvizsgáló technikákkal. Egy 25 órás 385°C-on történő vákuumhőkezelés 5%-os térfogathányadú α -Ti kiválást eredményezett a szemcsehatárok mentén. A röntgendiffrakciós eredményeiből arra következtetnek, hogy a NbTi fázis szerkezetét a hőkezelés nem változtatta meg [5].

H. Otsuka és társai a NbTi/Nb/Cu szendvics szerkezetű kompozit kritikus áramsűrűségét és mikroszerkezetét vizsgálták. A fent említett lemezes szerkezetet általában összesajtolással állítják elő. A kísérleteikhez Nb-46.5 wt% Ti ötvözetet használtak, a szendvics szerkezet 30 darab NbTi és 31 darab Cu, valamint közöttük 60 darab Nb lemezből épült fel. Hideg és meleg hengerlés végére 1 mm vastagságú lemezt állítottak elő, ezen végezték vizsgálataikat. A különálló Nb réteg feladata a réz és a NbTi részek elválasztása, ugyanis a titán könnyen diffundál magas hőmérsékleten a rézben, ezáltal a szupravezetést rontó és rideg intermetallikus vegyületek keletkeznek. A kiválásokat a NbTi szilárdoldatban TEM és SEM segítségével vizsgálták, a kiválások térfogathányadát képelemzéssel határozták meg. A szerzők nem csak a szemcsehatárokon figyeltek meg α -Ti kiválásokat, hanem a NbTi szemcsék belsejében is. A szemcsén belüli kiválások sokkal finomabbak, mint a szemcsehatáron található és a kritikus áramsűrűsége pozitív hatással vannak. A TEM eredményeik alapján megállapították, hogy viszonylag hosszú, 100 nm-1 μ m szemcsehatármenti (intergranuláris) α -Ti kiválások jelentek meg, míg jóval rövidebb 20-30 nm (határmenti és szemcsén belüli (inter- és transgranuláris) kiválások is megfigyelhetők voltak. Vizsgálataik alapján megállapították, hogy az α -Ti kiválások a hengerlés irányába nyújtottak.[6]

K. Matsumoto és társai a témához közel álló mérési sorozatot hajtottak végre Nb-46,5wt%Ti anyagminőségű ötvözetben. A szerzők 160 mm vastag NbTi ötvözetet 200 mm átmérőjű réz csőbe helyeztek, majd melegen extrudálták 20 mm vastagságig, végül hat hideghúzási lépést végeztek közbenső hőkezelésekkel. A hőkezeléseket 0,9 logaritmusos alakváltozás után kezdték

el és 4 után fejezik be. A próbadarabokon 350, 380, 410°C -os 40 órás hőkezeléseket végeztek a hat hideghúzási lépés között. A mikroszerkezet vizsgálatot TEM-mel végezték 200-300 kV-os gyorsítófeszültséggel. A mikroszerkezet vizsgálat mellett, kritikus hőmérséklet (T_c) és kritikus áram (J_c) mérést is végeztek.

1. Táblázat α -Ti kiválások jellemzői [7]

6 ciklus	térfogathányad, %	átlagos távolság, nm	szemcseméret, nm
410 °C	14,7	235	101
380°C	13,8	245	103
350°C	12,1	183	72

A vizsgálat eredményeit az 1. Táblázat tartalmazza. Az eredményekből jól látszik, hogy magasabb hőmérsékleten az α -Ti kiválások térfogathányada nőtt, ahogy az átlagos szemcseméret is. A kritikus áram vizsgálatok során megfigyelték, hogy a kritikus áramérték maximumos görbe szerint változik 5 és 8 T mágneses tér esetén is. A legmagasabb J_c értéket 410°C-os hőkezelt darabon mérték 5 logaritmikus alakváltozás után 5 T mágneses térben [7].

H Hillmann 1999-es cikkében bemutatja, hogy a kritikus áramsűrűség optimalizálható szupravezető NbTi ötvözetben a különböző kohászati technológiák megfelelő alkalmazásával. A bevezetésben kitér arra, hogy 1999 előtt még nem találták meg a megfelelő összefüggést az áramsűrűség változása és a végső hidegalakítás mértéke között. Eredményeinek bemutatását az olvadékból megszilárdult NbTi szerkezetének leírásával kezdi. A nióbium olvadáspontja 2470°C míg a titáné 1700°C körüli, a hőmérséklet csökkenésével a likvidusz és szolidusz vonalak között a rendszer inhomogén, az olvadék a szilárd fázissal tart egyensúlyt. A szilárdoldat hűlése során a szilárd szemcse közepén kialakul egy Nb koncentrációban gazdagabb tartomány, míg a szemcse szélén a Ti ötvözőfém atomok dúsulnak, így ott a Nb koncentráció alacsonyabb lesz, így értelemszerűen ebben a tartományban az α -Ti csíráképződése könnyebben megindul. Mivel a diffúzió még magas hőmérsékleten (~1000°C) is nagyon lassú a Nb-Ti rendszerben, így a titánban gazdag zónák koncentrációja nem változik jelentős mértékben hőkezelés hatására, ezt az állapotot csak a különféle alakítási technológiákkal lehet megváltoztatni. A szemcsehatárok és a Ti-ban gazdag szegregációs zónák a legfontosabb helyei az α -Ti kiválások megjelenésének. A cikkben megállapították, hogy az α -Ti kiválások hajtóereje nagyon alacsony, 550°C alatti tartományban is, ahol a fázisdiagram szerint az α -Ti kiválás képzést optimális végezni. A folyamat hajtóerejének növeléséhez hosszú és nagy ismétlésszámú hőkezelés és hidegalakítás szükséges [8].

T. Kiti és kollégái 1997-es cikkükben a mesterségesen bevitt pinning centerek hatását vizsgálták a J_C kritikus áramsűrűsége, és a T_C kritikus hőmérsékletre. Azt a kijelentést teszik, hogy az α -Ti csak akkor a fő pinning centrum amikor a lemezes kompozitban a NbTi szupravezető réteg és a normál (nem szupravezető) réteg vastagságának együttes váltakozása nagyobb mint 1000 nm. A vizsgálataikat NbTi/Nb/Cu több rétegű kompozit anyagon végezték. Ha a váltakozó két réteg együttes vastagsága kisebb, mint 100 nm, úgy a mesterséges pinnig centrumok hatása érvényesül jobban, ezek a két említett (normál és szupravezető) réteg határán jelennek meg. Kitérnek egy hipotézisre, hogy Nb-40 ~ 50 wt%Ti összetételű ötvözetek esetén 673K = 400°C-on végzett hőkezelés hatására 50 %V-os α -Ti kiválás hozható létre. Ezt a feltételezést viszont egyből meg is cáfolják egy valós adattal. Egy NbTi mintát, hogy 28 % térfogathányad mennyiségben legyen benne jelen az α -Ti fázis, 7200000 másodpercig kell melegíteni, ami 2000 órának és 83.3 földi napnak felel meg. Ez a kísérlet jól példázza milyen nehéz pinnig centrumokat létrehozni a hagyományos meleg/hideghengerlés-hőkezelés kombinációval. A következő megállapításokat teszik, amik szerintük alapkövetelmények olyan új és nagyteljesítményű szupravezetők gyártásában, amik APC (Artificial Pinnig Centre) hozzáadásával készülnek:

1. Csökkenteni kell a szupravezető (S) és nem szupravezető rétegek (N) vastagságát, annak érdekében, hogy növeljük közöttük a határfelületek számát.
2. Alkalmazzunk vékonyabb N réteget az S réteghez képest, hogy a közelségi hatást (proximity effect) csökkentsük.
3. A különálló S és N határokat úgy alakítsuk ki, hogy figyelembe vesszük a rétegek koherencia hosszát és kondenzációs energiáját.
4. Válasszunk olyan S és N anyagokat, amik nem reagálnak egymással, és a határfelületükön nem alakulnak ki vegyületek.
5. Ne csak a fizikai, hanem a mechanikai tulajdonságokat is vizsgáljuk, mivel ezek fontosak a homogén mikroszerkezet kialakításban.

A szerzők kísérleteik során 30 darab NbTi (53,5wt%Nb,46,5 wt%Ti); Nb; és Cu lapkát helyeztek egymásra, szintén rézdobozba zárták a szerkezeteket. A dobozkat ezután hideg-és melegghengerelték amíg el nem érték a 0.2 mm-es kiinduló vastagságot. Az így kapott lemezből próbatesteket vágta ki, amiket X; Y; és Z-vel jelöltek. Az X jelű próbatesteket 7-133 μ m-ig hideghengerelték. Az Y jelű darabokból több is készült, 40 darabot az eredeti anyagból újrarakatoltak és szintén réz dobozba zártak, majd 600°C, 3600 s-os hőkezelést követően

szobahőmérsékletre hűltek, ezután 723K-en = 450°C-on 1.37 mm-re meleghengerelték. A Z jelű próbatesteket az Y mintájára 600°C melegítettek 7200 s-ig, 100 MPa nyomás alatt diffúziós izzítás céljából. Ezt követően 14-50 μm -re hideghengerelték. A mikroszerkezet vizsgálatokat SEM segítségével hajtották végre. A hengerlés irányára merőleges képeken homogén NbTi rétegek látszódtak, míg az azzal párhuzamos felvételeken ugyanezek a rétegek hullámosak voltak. A kísérleteik összefoglalásaként a következőket fogalmazták meg:

1. Az egyik mintájuk magasabb értéket produkált kritikus áramsűrűség terén, mint a hagyományosan előállított anyag.
2. Fontos olyan eljárást kidolgozni, ami homogén szerkezetet képes létrehozni, a diffúziós kötés (diffusion junction) folyamattól számítanak hasonló eredményre.
3. Minél vékonyabbak a rétegek, a T_c kritikus hőmérséklet annál alacsonyabb lesz [9].

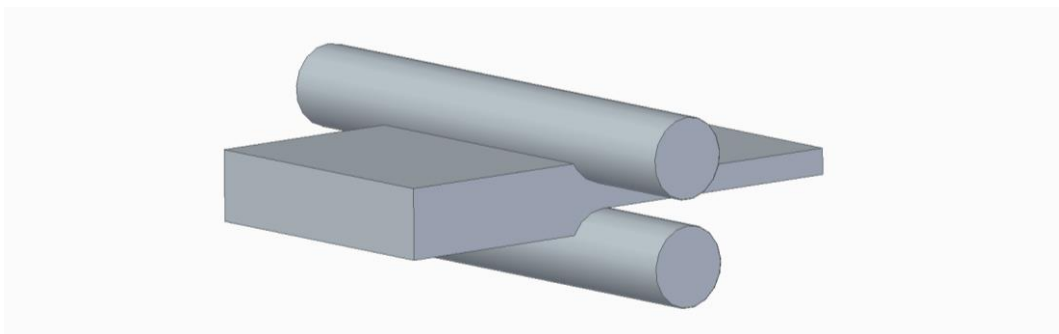
Végül egy egészen új 2020-ban publikált cikket szeretnék bemutatni, az írás a NbTi szupravezető technológia egyik lehetséges jövőjéről szól. ODS (oxide dispersion strengthening- oxidos kiválásos keményítés) technikával, amit eddig főleg acélok és nikkeltartalmú szuperötvözetek gyártásához használtak, sikerült $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ szemcséket diszperzen a NbTi fázisba juttatni. Az $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ hasonlóan az $\alpha\text{-Ti}$ -hoz fluxus pinning segítő anyag, de annál hatékonyabb, így kívánatos lehet a NbTi ötvözetbe vitele. Az előállítás több lépcsős, először nagy tisztaságú Nb, Ti, és Y_2O_3 porokat egy mozsárba helyeztek, a következő arányban: Nb-47wt%Ti-5 wt% Y_2O_3 . A porkeveréken a mechanikai ötvöztetés technikáját alkalmazták, a por mellé 200 darab rozsdamentes acél golyót is tettek, ezek pedig egy forgó golyósmalomba kerültek. Több minta készült, több 10 órás őrlések után, amiket több 20 mm átmérőjű érmébe formáztak melegpréssel. Az elkészült érméket több hőmérsékleten lágították. Az így kapott érméken végezték a átvilágításos (TEM) és pásztázó elektronmikroszkópos (SEM), és röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatokat. A kész anyagban a $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nagyon hatékony fluxus pinning (fluxus gátló) tulajdonságokkal rendelkezik, és képes jelentősen javítani a kritikus áramsűrűség paraméteren. A cikk készítői nagy potenciált látnak a porkohászati ODS technika elterjedésében, mivel kivitelezése sokkal egyszerűbb, mint a komplex termomechanikai kezelés, amivel hagyományosan NbTi-t állítanak elő. Az ODS technikával előállított NbTi csaknem olyan jó szupravezető tulajdonságokkal rendelkezik, mint hagyományos társa [10].

Kísérleti, vizsgálati módszerek bemutatása

Hengerlés

A hengerlés olyan képlékenyalakítási eljárás, amelynek során forgó munkahengerekkel nyújtókovácsolást végzünk. Az alakítás hőmérséklete szerint kettő fajtáját különböztetjük meg a hideg- és meleghengerlést, ezen fogalmakat a hengerlés hőmérséklete alapján definiáljuk. Hideghengerlés során az újrakristályosodási folyamat nem indul meg és nem megy végbe, míg ellenkező esetben melegalakításkor az dinamikusan és statikusan megtörténik.

A hengerlés technológiája során, az alakítani kívánt darabot két henger közé téve, azok palástközi távolságainak változtatásával, egyre vékonyabb és vékonyabb termék állítható elő. Fontos, hogy a hengerlés képlékeny alakváltozással jár, ami maradó alakváltozást okoz. A hengerlést a hengerek alakja szerint két csoportra osztjuk: elemi hengerlés és üreghengerlés. Elemi hengerlésen az értjük amikor az anyag ugyan olyan téglalap keresztmetszetű marad, de hossza és vastagsága jelentős mértékben változik. Ezt az eljárást lemez, szalagok előállításra alkalmazzák. Üreghengerléskor az üreg keresztmetszetének az alakja határozza meg a készülő munkadarab geometriáját, ilyen eljárással készülnek a kör, és négyzet keresztmetszetű profilok, és különböző „I” és „L” idomok. Hengerlés során az anyag befoglaló méretei minden szúrással változnak, a magassága csökken, a szélessége és hossza pedig növekszik. Szalagok hideghengerlésénél a szélesedés elhanyagolhatóan kicsi. Szúrásnak azt a lépést nevezzük amikor a hengerek között áthalad a darab. A hengerlés sematikus ábrázolását a [4. ábra](#) mutatja. A hengerlés hatásának jellemzésére a százalékos, vagy a logaritmikus magasságcsökkenést szokás használni.



4. ábra Hengerlés ábrázolása

A százalékos alakváltozás kiszámításához használt összefüggést a (1) egyenlet szemlélteti, ahol Δh a vastagságsökkenést jelöli (a kezdeti és a pillanatnyi vastagság különbsége) és h a kiinduló vastagság:

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h} 100, \quad \% \quad (1)$$

Az alakítás közben a hengerek is kihajolhatnak és ennek köszönhetően nem lesz egyenletes és pontos a hengerelt darab geometriája, ezért ilyenkor nem csak két hengert (duo üzemmód), hanem két plusz támhengert is alkalmaznak és ekkor kvartó üzemmódról beszélünk. A hengerek forgásiránya változtatható is lehet szúrások közben és ekkor reverzáló módról beszélünk [11].

Hőkezelés

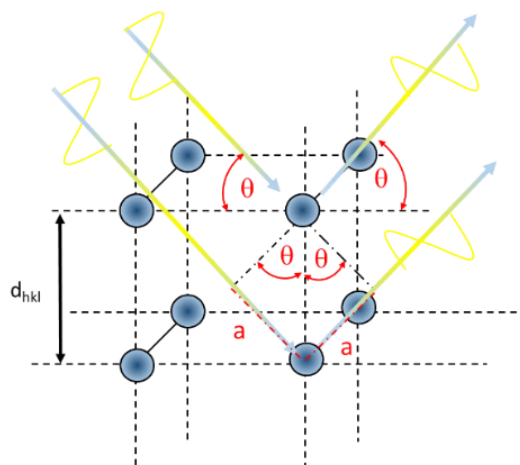
Hőkezelés során a mintadarabunk hevítését és/vagy hűtését végezzük kontrollált körülmények között. Ezért a hőkezelő berendezésekben termoelemmel rögzítik a hőmérsékletet és villamos szabályzó határozza meg ennek megfelelően a fűtési teljesítményt. A fűtést leggyakrabban gáz vagy ellenállás fűtéssel, vagy indukciós melegítéssel oldják meg. Hőkezelésnél fontos még a kezelt darabok felületének védelme, ezért sokszor védőgázt, vagy adott esetben vákuumkemencét alkalmaznak.

Röntgendiffrakciós mennyiségi fázisanalízis

Röntgendiffrakció során a röntgensőben keletkező nagy energiájú röntgen fotonok kölcsönhatásba lépnek a vizsgált anyag atomi rácsával. A kölcsönhatás következtében az elektronfelhő felveszi a röntgenfoton energiáját és a tér minden irányába visszasugározza azt, ugyancsak röntgenfoton formájában. Az elektronok az általuk felvett energiát azonos hullámhosszon sugározzák vissza, mint amiben kapták. A beeső primer röntgen nyaláb adott mélységig behatol a vizsgált anyagba, különböző utat téve meg benne. A szórt sugarak a térben összetalálkoznak, kiolthatják, vagy erősíthetik egymást, ezért interferencia lép fel közöttük. A fázis eltolódás mértéke függ a röntgenfotonok útkülönbségétől (2a), vagyis a rácssíkok távolságától (d_{hkl}), és a beesés szögétől, amit θ -val jelölünk. Vizsgálataink során a teljes erősítés feltételét használjuk ki, vagyis azt az esetet, amikor azonos fázisban találkoznak a szórt fotonok. Ennek a feltételét a Bragg-egyenlet (2) írja le, ahol λ a röntgensugárzás hullámhossza, n pedig pozitív egész szám. [12]

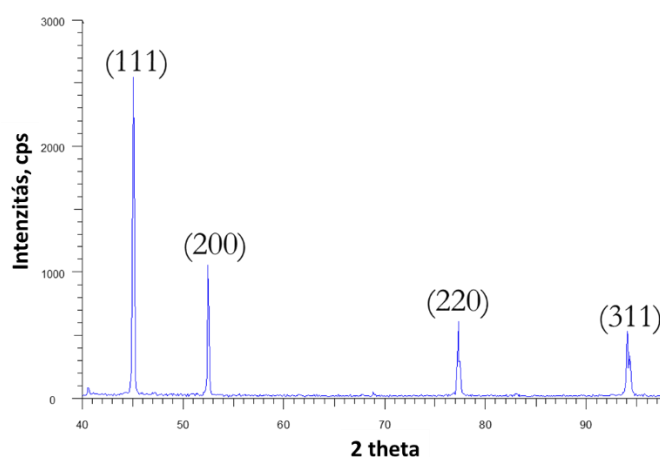
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

A Bragg egyenlet geometriai megoldását mutatja az 5. ábra.



5. ábra Hullám szóródása kristályrácsan[13] ahol a gömbök az atomi pozíciókat jelölik, θ - beesési szöge, d_{hkl} -rácssík távolság, $2a$ -útkülönbség

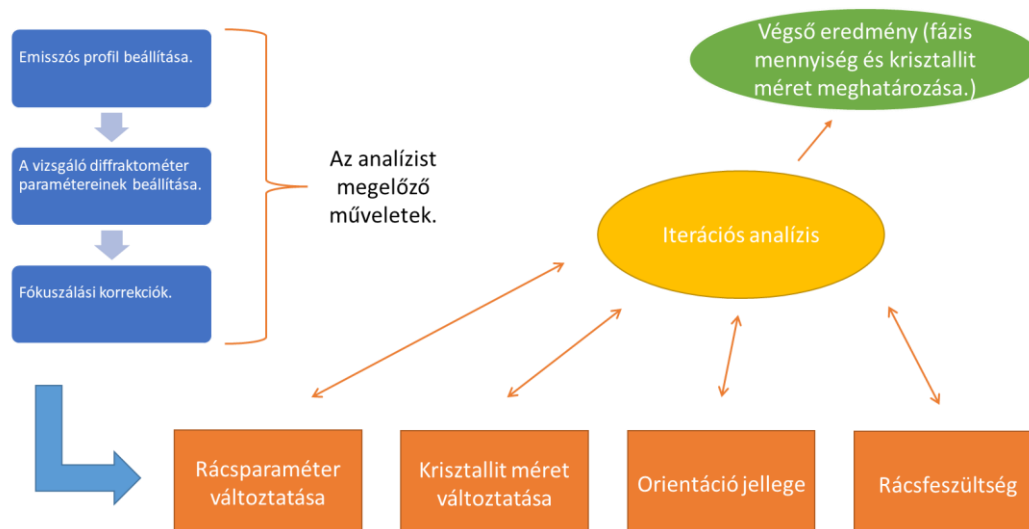
A méréseket diffraktométeres eljárással végezzük. A diffraktométer felépítése, egy sugárforrás, és a detektor, amelyek egy köríven helyezkednek el, és általában a körív középpontjában található a minta, amire a nyaláb vetül. A mérés menete a nyaláb intenzitásának méréséből áll, különböző beesési szögek esetén. Erre egy lehetséges mód, hogy a röntgenső fixen áll, a θ -szögsebességgel forog a detektor pedig ezt 2θ -szögsebességgel követi. A vizsgálat során a 2θ beesési szög függvényében ábrázoljuk a diffraktált sugár intenzitását. Az intenzitás maximumok (vagyis az interferencia függvények) egy adott fázis valamely hkl síksorozatáról érzékelhetők.



6. ábra Diffraktométer tipikus felépítése és alumínium por diffraktogramja Co röntgensővel meghatározva[13]

A teljes diffraktogram egy adott fázisnak az egyértelmű jellemzője. Egy tipikus diffraktométeres felépítést és a tiszta alumínium Co csővel kapott diffraktogramját, az (111), (200), (220), (311), síksorozatokról kapott interferencia függvényeket mutatja a [6. ábra](#). A csúcsok elhelyezkedése, és lefutásának alakja, a vizsgált anyag kristálytani/fémteni tulajdonságaitól és a vizsgálat körülményeitől függ. A görbe lefutásának jellege ezen paraméterek alapján matematikailag leírható. Több fázisú anyag esetében ez minden fázisra igaz, sőt az interferencia függvények intenzitás arányai, az illető fázisok térfogat(tömeg)arányaitól is függenek [14].

Az úgynevezett Rietveld-analízis lényege, hogy egy ismert fázis keverékre, matematikailag előállítjuk a diffraktogramot és azt összevetjük a mért eredményekkel. A számítás során a matematikai függvény paramétereit addig változtatjuk, míg a legjobb egyezést érjük el a mért görbével. A legjobb illesztés során alkalmazott paraméterek számos információt tartalmaznak a fázisok kristálytani jellemzőiről, de ami számunkra fontos, tartalmazzák a fázisarányt is. Vagyis semmi más dolgunk nincsen, hogy amikor sikerült a legjobb illesztést kiválasztani, kiolvassuk a tömegarányt, amely esetében a jó illesztés megvalósult. Meg kell jegyezni, hogy a jó illesztés eléréséhez nagyon sok tapasztalatra van szükség [13]. A Rietveld analízis menetét a [7. ábra](#) mutatja be.

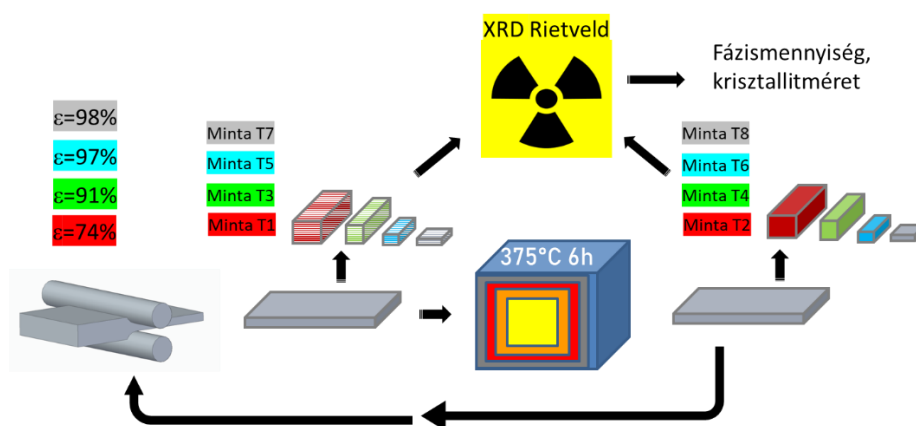


7. ábra A Rietveld analízis folyamata

A kísérleti munka bemutatása

Kutatómunkám során Nb-53wt%-Ti (későbbiekben: Nb53Ti47) szilárdoldatos ötvözet ciklikus termikus/mechanikus kezelését végeztem el. A kezelés célja a funkcionális kompozitban található nióbbium-titán szilárdoldatból történő, kis méretű, homogén eloszlású α Ti kiválások létrehozása volt. A kiválásképzés oka a szupravezetésnél a mágneses erővonalak stabilizálása, mivel a stabilizáció hiányában az anyag melegszik, ezáltal elveszti a szupravezető tulajdonságát. A diszperz eloszlású és megfelelő méretű kiválások az előzetes hidegalakítás és közbelső hőkezelés kombinációjaként érhető el.

A kísérletek összefoglaló folyamatábráját a 8. ábra mutatja. A kiinduló próbadarabom egy 20 x 20 x 80 mm-es hasáb volt. A hideghengerlést a Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetben található Von-Roll hengerállványon duó üzemmódban végeztük (9. ábra).

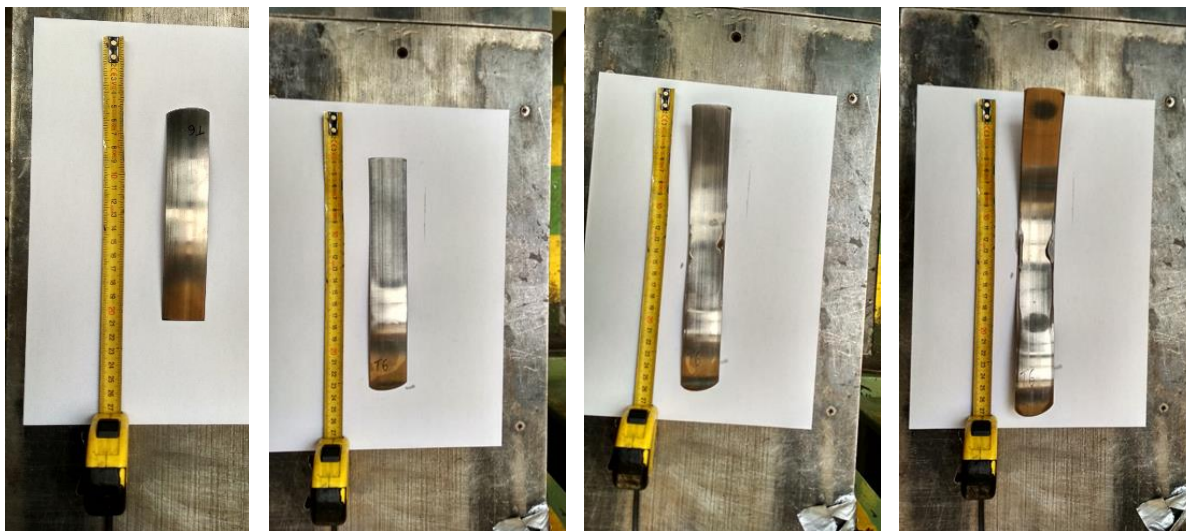


8. ábra. A kísérleti munka folyamatábrája



9. ábra. Von-Roll hengerállvány

A hengerek átmérője 220 mm, a hengerlési sebesség 30 m/perc volt. A lemezt első lépésben 74%-ig alakítottuk több szűrés alkalmazásával. Ekkor mintát vettünk (1. mintavétel), majd a nagy darabot hőkezeltük. Hőkezelés után megint mintát vettünk, majd a nagy darabon tovább folytattuk a hengerlést 91%-ig. Itt mintát vettünk, hőkezeltünk, mintát vettünk, majd hengereltünk tovább. Ezt a műveletsort még kétszer ismételtük. Így összesen négy alakváltozott állapot esetében álltunk meg mintát venni (mintavételezési állapot 1.-4.) és hőkezelést beiktatni. Az egyes lépésekhez tartozó alakítási állapotokat mutatja a [2. Táblázat](#). Az adott alakítási lépést 3-4 szűrés eredménye után érték el. A 97% alakítást kapott minta hengerlésének a meneteit mutatja a [10. ábra](#). A hengerlést követően az 1-4 mintavételezési állapotban az alakított darabokról makrofelvételeket készítettem ([11. ábra](#)).



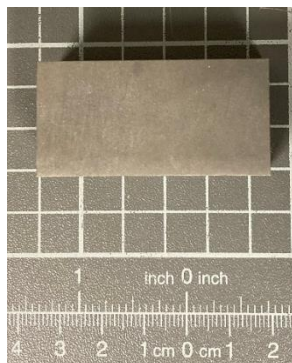
10. ábra. Példaként a 97%-os próbatest alakváltozásai, a hengerlés során, a szűrésom száma jobbról balra nő

2. Táblázat A mintavételezési állapot

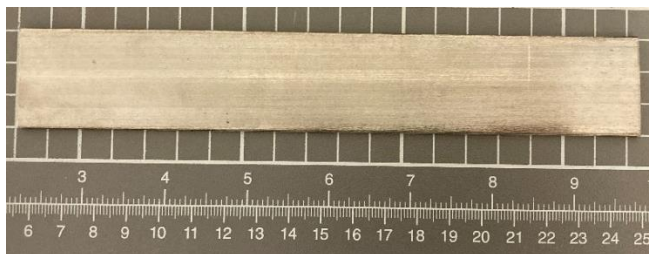
Mintavételezési állapot	Vastagság hengerlés előtt (mm)	Vastagság hengerlés után (mm)	Százalékos alakváltozás (%)
1.	20	5.22	74
2.	5.25	1.84	91
3.	1.84	0.68	97
4.	0.68	0.44	98

A szakirodalomban található adatok alapján a megfelelő méretű kiválásokat 375°C-on 6 órás hőkezeléssel érték el. Kísérleteim során minden egyes alakítási lépés után 375°C, 6 óra

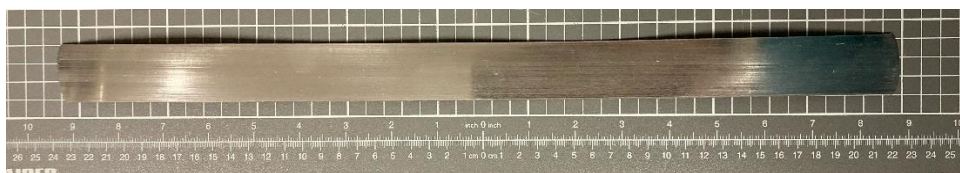
hőntartási idejű vákuum hőkezeléseket végeztünk az intézetben található Instron szakítógéphez tartozó villamosfűtésű kemencében. A próbadarabokat egy jól vákuumozható, vagy védőgázzal feltölthető zárt acélcsőbe helyeztük el. A kemencéről készített fotót mutatja a [12. ábra](#).



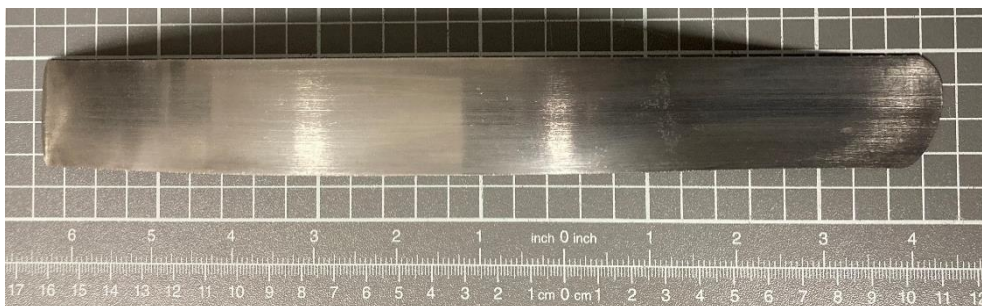
kiinduló minta



91% alakváltozást követően



97% alakváltozást követően

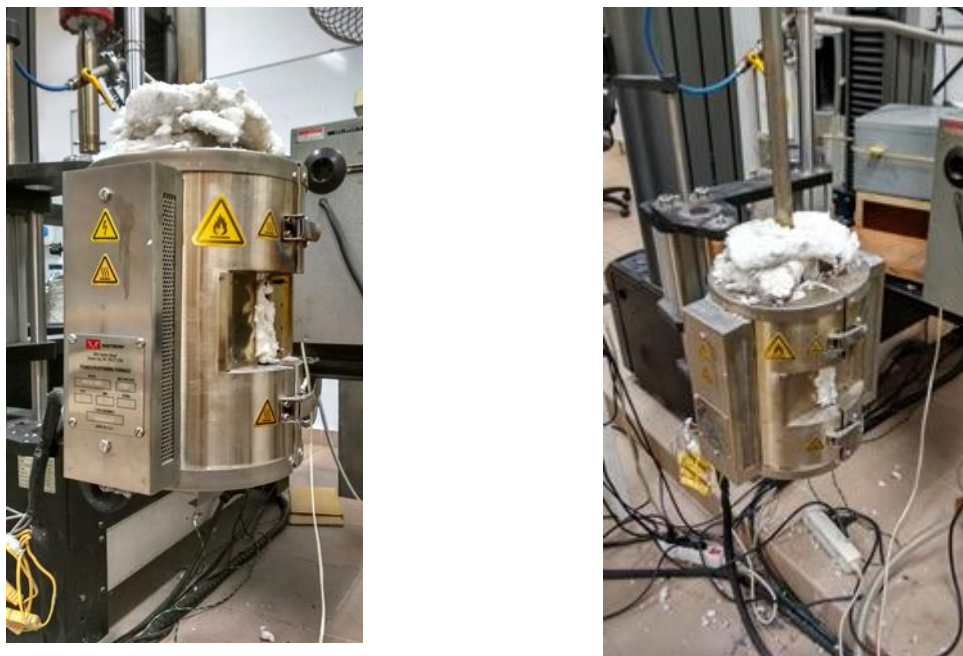


98% alakváltozást követően

11. ábra Az egyes hengerlések utáni állapotokról készült makrofelvelelek

A lemez minden állapotából mintákat vágtam ki, így összesen 8 db különböző állapotú mintám keletkezett. A minták azonosító sorszámát (T1-T8) és a hozzá tartozó egyes állapotokat a [13. ábra](#) mutatja. Például a T7 jelű próbatest összesen 98%-os alakváltozást kapott a kezdeti 20 mm-es kiinduló vastagsághoz képest, és három alkalommal, egyenként 6 órás hőkezelést.

Az így kapott mintákon elvégeztük a minták röntgendiffrakciós fáziselemzését a Miskolci Egyetem 3Dlaboratóriumában működő Bruker D8 Discover XRD SAXS XRR berendezéssel. A vizsgálat során alkalmazott mérési paramétereket [3. Táblázat](#) tartalmazza. A mérés során nem alkalmaztunk mintaelőkészítést, a nyers alakított, hőkezelt felületen történt a vizsgálat.



12. ábra A lemezek hőkezeléséhez használt kemence működés közben

	Alakítás 74%	Hőkezelés 375°C, 6h	Alakítás 91%	Hőkezelés 375°C, 6h	Alakítás 97%	Hőkezelés 375°C, 6h	Alakítás 98%	Hőkezelés 375°C, 6h
T1								
T2								
T3								
T4								
T5								
T6								
T7								
T8								

13. ábra A T1-T8 minták alakítási és hőkezeltiségi állapota

3. Táblázat Röntgendiffrakciós vizsgálat paraméterei

röntgenső	Cu
gyorsító feszültség	40 KV
próbaáram	40 mA
lépésköz	0,02°
gyűjtési idő	0,1s
rések	14,025 mm

A Rietveld analízis során a TOPAS szoftver adatait használtuk. A parametrizálást a következő lépések szerint végeztük:

Az illesztés előtt elvégzendők:

1. emissziós profil beállítása (a röntgen cső adatainak beállítása)
2. az instrumentális (műszeres) paraméterek beállítása (a mérés során alkalmazott anyagfüggetlen gépi beállítások kiválasztása)
3. „sample displacement” (a minta geometriai egyenetlenségéből származó defókuszálási adat)

Az illesztéshez szükséges paraméterek beállítása:

1. Rácsparaméter (fontos a méretek alsó és felső bekorlátozása, az iterációs módszer működése végett)
2. Krisztallit méret (fontos a méretek alsó és felső bekorlátozása, az iterációs módszer működése végett 10-1000 nm között)
3. Orientáció (meg kell adjuk, hogy számíthatunk-e kitüntetett orientáció(textúra) jelenlétére, és ha igen melyik kristállysíkon.)
4. Rácsfeszültség (az alakítás és hőkezelés különböző rendű maradó feszültséget okoz, ami a rácsot torzítja)

Ezeket a beállításokat minden jelenlévő fázisra végre lehet és kell hajtani. A folyamat bonyolultságát az is fokozza, hogy egy fázis adott paraméterének megváltoztatása hatással lehet egy másik fázis paraméterének a megváltozására. A Rietveld analízis nagy szakértelmet igénylő folyamat, ami sok időt, magasszintű anyagtudományi ismereteket igényel.

Vizsgálati eredmények

Az előző pontban közölt módon elvégeztük a T1-T8 minták Rietveld analízisét a megadott paraméterek változtatásával. Minden egyes mintára, a mért görbét, az adott fázist vagy fázisokat megjelenítő illesztő görbét, és az illesztés jóságát mutató differencia görbét láthatjuk a [14. ábra](#), - [21. ábra](#) sorozaton. Az illesztés akkor volt megfelelő, ha nem kettő, hanem négy fázist vettünk figyelembe. A kiinduló állapotnak tekinthető köbös NbTi (diffraktogramokon: NbTi cub jelölés) és az α -Ti (diffraktogramokon: Titanium hex jelölés) egyértelmű, viszont meglepő volt, hogy a tiszta nióbium (diffraktogramokon: Niobium jelölés) és β -titán (diffraktogramokon: Titanium cub jelölés) fázisokat is be kellett vennünk az illesztésbe. Ez a meglepő eredmény arra utal, hogy az α -Ti kiválása nem feltétlenül a korábban gondolt módon csíráképződéses és diffúzió szabályozta növekedéses heterogén átalakulásnak megfelelő módon megy végbe. Ezt további kutatással kell majd megerősíteni.

A Rietveld illesztés adataiból a tömegathányadot és az illető fázisok krisztallit méretét vizsgáltam. Az illesztés alapján számolt krisztallitméter és tömeghányad adatokat a [4. Táblázat](#) és az [5. Táblázat](#) mutatja.

A mért eredményeket diagramokon is ábrázoltam. Az összes mintára együttesen látható eredményeket a [22. ábra](#) szemlélteti. A csíkos adatok mindig a hengerelt, a tele adatok mindig a hőkezelt állapotú mintákat jelölik. Az egyes állapotú mintákat ([23. ábra](#), [24. ábra](#)), és a számunkra lényeges α -Ti mennyiségét külön is ábrázoltam ([25. ábra](#)).

Az összesítő diagramon ([22. ábra](#)) jól látszik, hogy az α -Ti a T4 jelű mintában jelenik meg először. Egyértelmű, hogy az adott alakítást követő hőkezelés mindig növeli a kiválás mennyiségét az alakított állapothoz képest (T3-T4, T5-T6, T7-T8 minták). Az is nagyon jól látszik, hogy a tiszta Nb együtt változik az α -Ti-nal. A β -Ti megjelenése szintén a nióbium megjelenéséhez köthető. A NbTi mennyiségének csökkenése nem monoton. A krisztallitméter adatok is érdekesen alakulnak. Az α -Ti kiválások jellemzően 20 nm alattiak. A tiszta nióbium szintén ebbe a tartományba esik. A β -Ti és a NbTi nagyobb, eléri akár a 100 nm -es értéket is. A β -Ti esetében az adott állapotú hőkezelt mindig nagyobb krisztallitméterű, mint a pusztán csak alakított. Az alakított állapotú mintákat összehasonlítva az α -Ti és a Nb mennyisége az alakítás mennyiségével növekszik. Ugyanez igaz a hőkezelési idő hatására is a hőkezelt állapotú mintáknál. A NbTi és a β -Ti egymás komplementereként viselkedik. A krisztalliméteret, a hőkezelési idő három fázis esetében növeli, a NbTi jellemzően nem változik. Ezzel szemben az

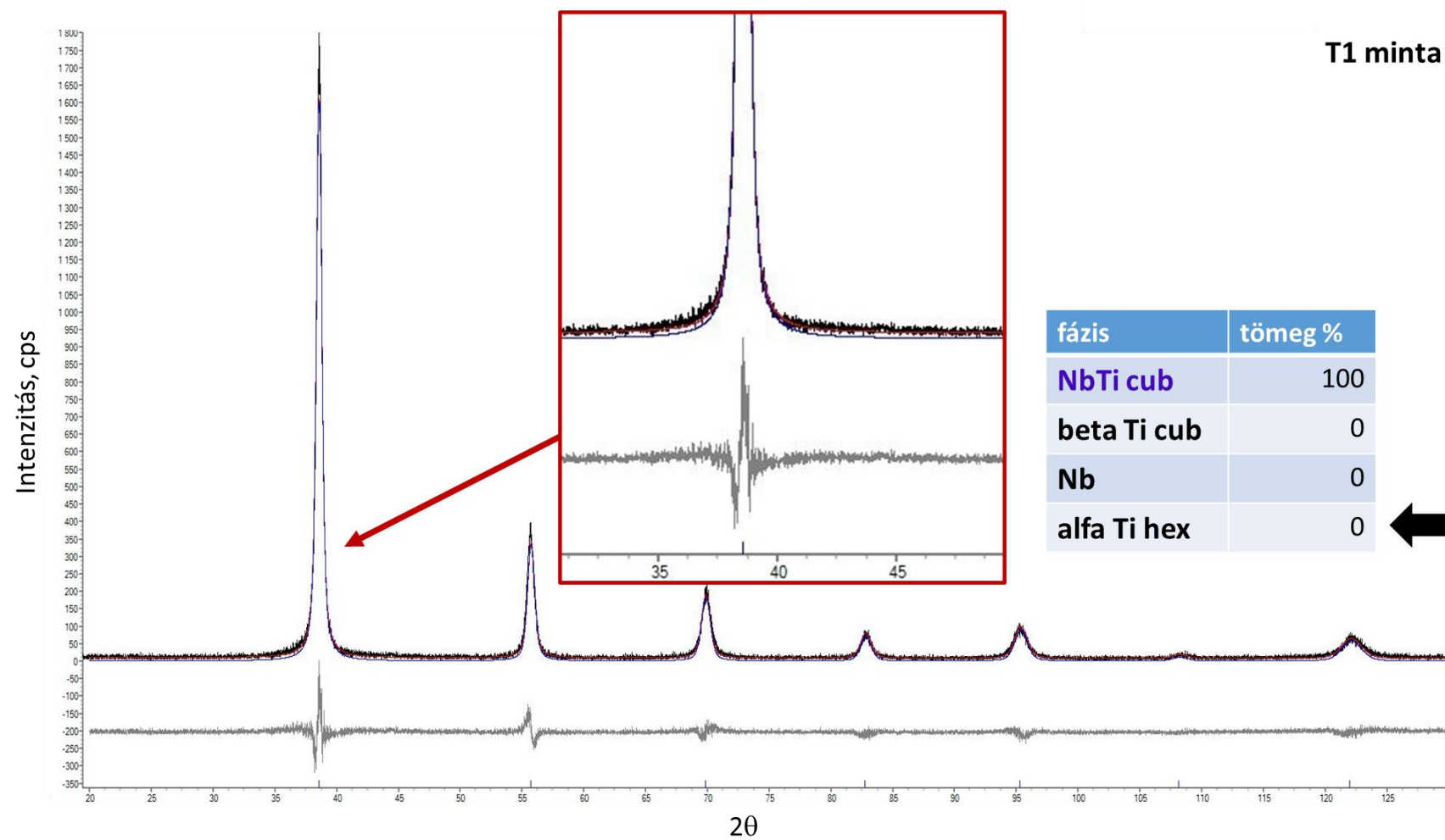
alakítás mértéke meglepő, maximumos lefutás szerint változtatja a krisztallit méretet. A további vizsgálataink során mindezen megfigyelések alátámasztására nagyfelbontású mikroszkópos technikát fogunk alkalmazni.

4. Táblázat A Rietveld illesztésből nyert tömeghányad eredmények

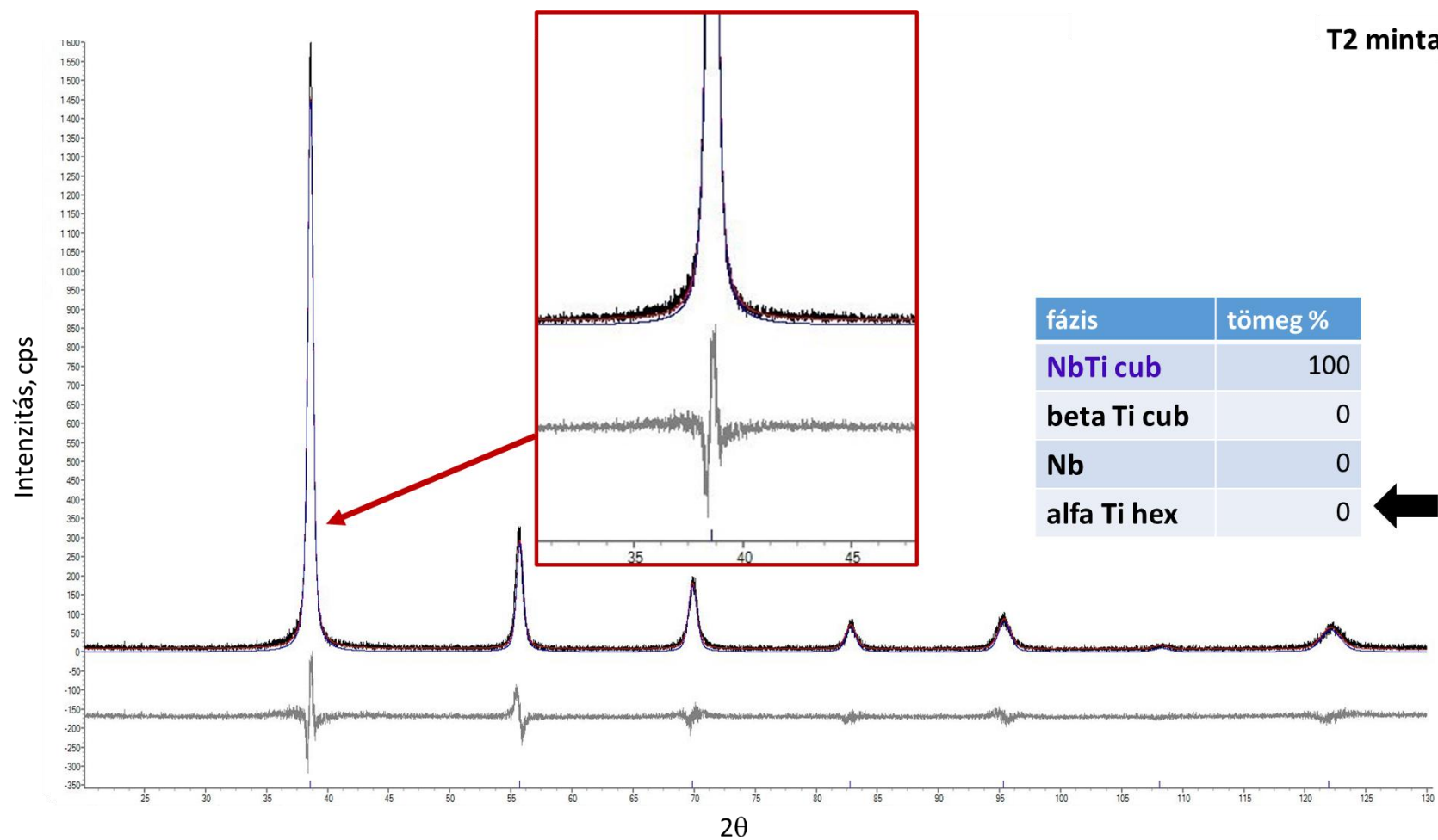
Tömeghányad, %				
Minta	NbTi cub	α Ti Hex	β Ti Cub	Nb
T1	100	0	0	0
T2	100	0	0	0
T3	27	0	67	6
T4	40	4	51	5
T5	30	5	50	15
T6	35	9	39	18
T7	45	4	42	9
T8	71	8	3	17

5. Táblázat Rietveld illesztésből nyert krisztallit méret eredmények

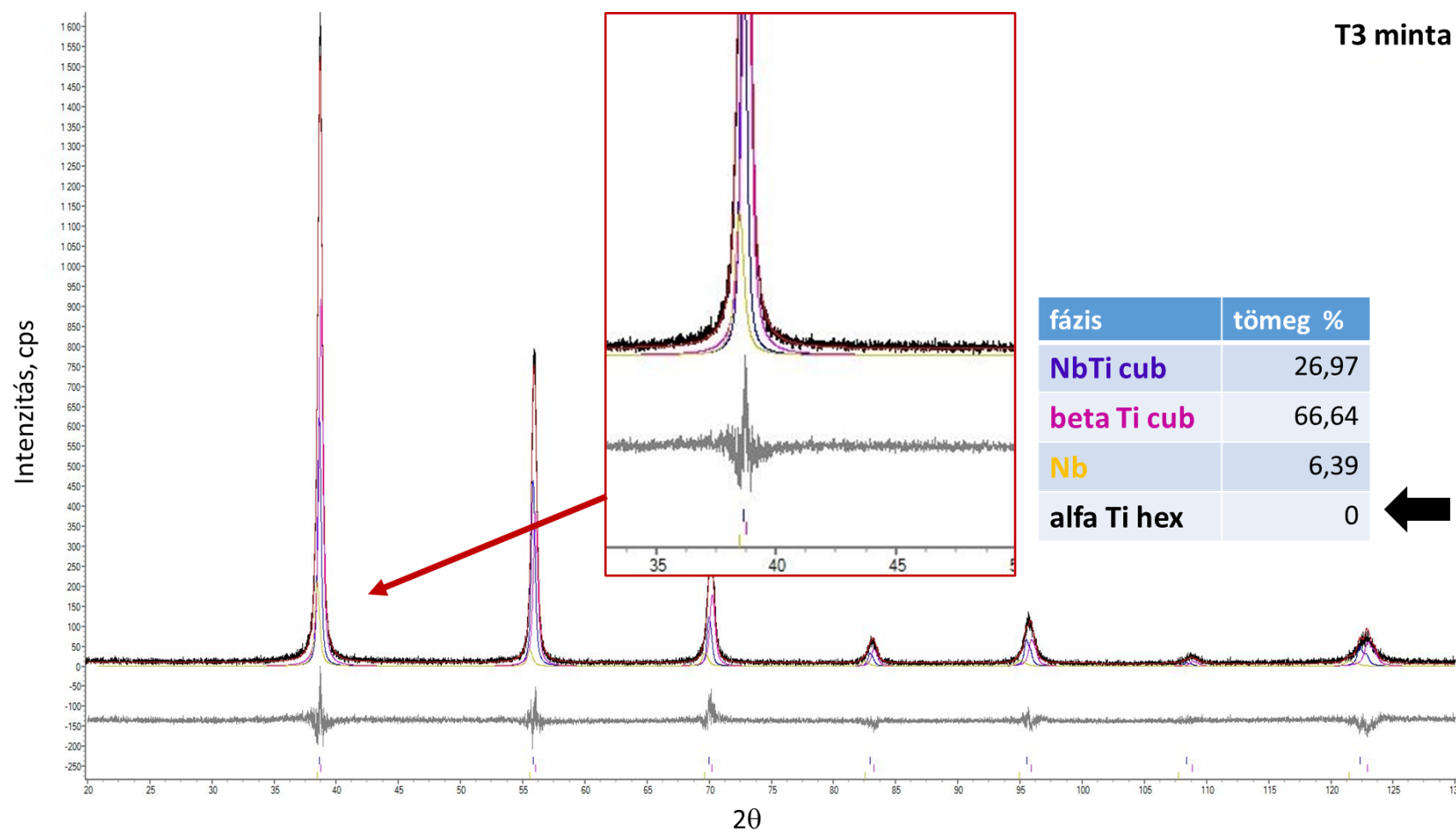
Krisztallit méret, nm				
Minta	NbTi cub	α Ti Hex	β Ti Cub	Nb
T1	29,8	0	0	0
T2	31,5	0	0	0
T3	54,5	0	37,8	30
T4	49,8	15	61,4	25
T5	53,1	15	32,8	33,4
T6	40,6	17	59,7	25
T7	30	15	31,3	25
T8	37,1	25	89	25



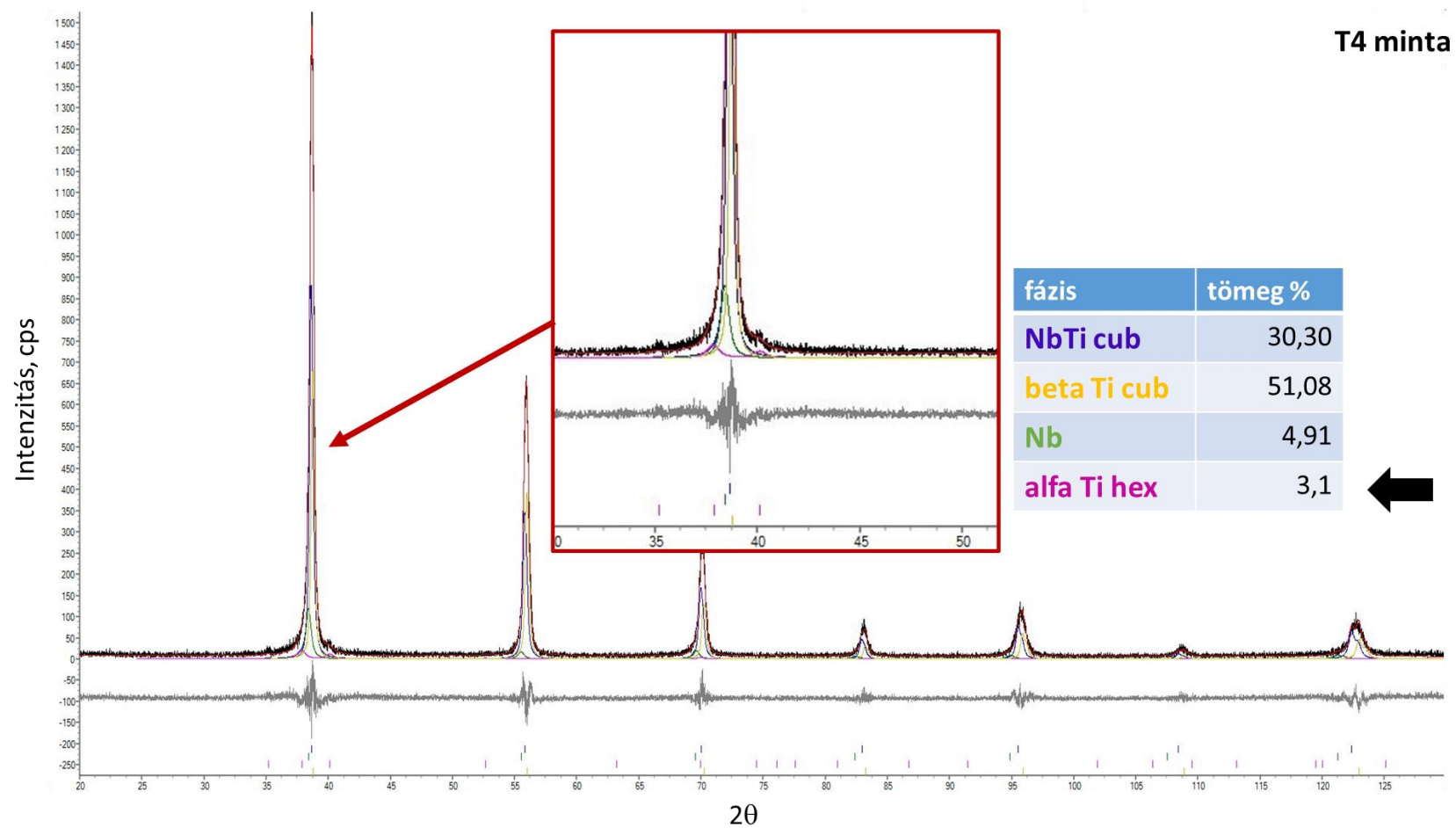
14. ábra A T1 minta Rietveld elemzésének az eredménye. Illesztőgörbék: fekete-mért görbe, kék-NbTi, szürke-differencia görbe



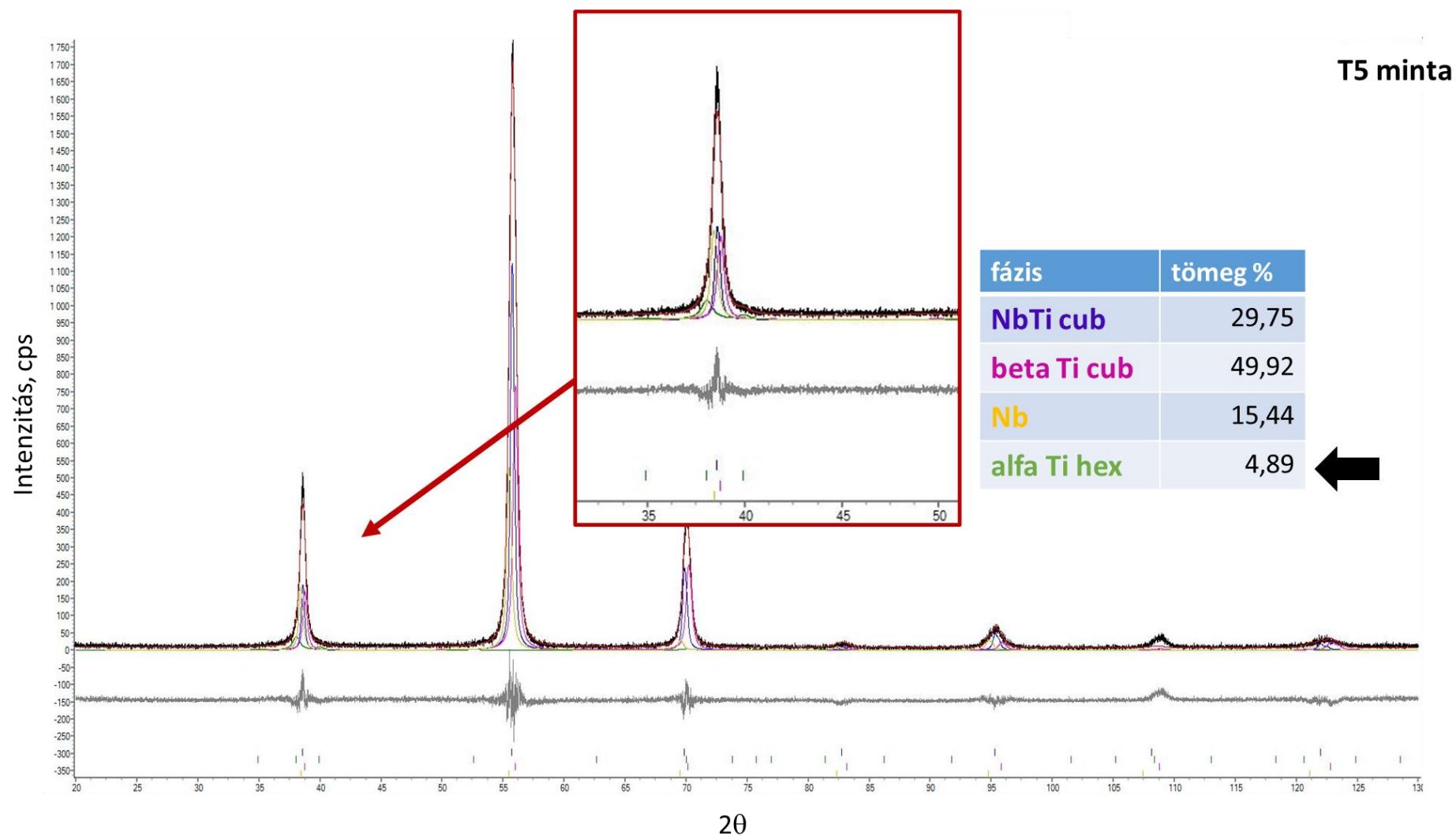
15. ábra A T2 minta Rietveld elemzésének az eredménye. Illesztő görbe: fekete-mért görbe, kék-NbTi, szürke-differencia görbe



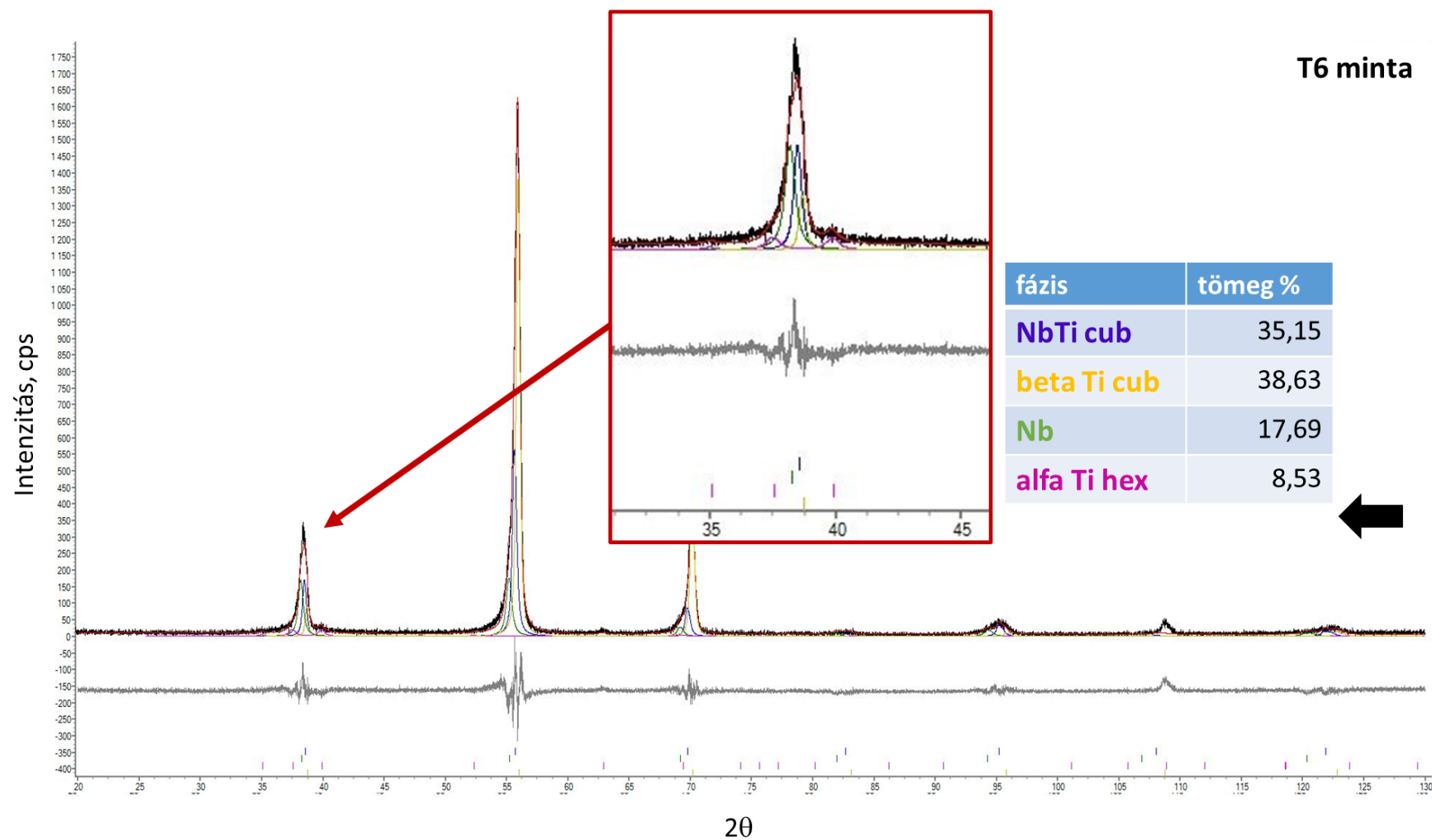
16. ábra A T3 minta Rietveld elemzésének az eredménye. Illesztőgörbék: fekete-mért görbe, kék-NbTi, rózsaszín- β -Ti, citromsárga-Nb, szürke-differencia görbe



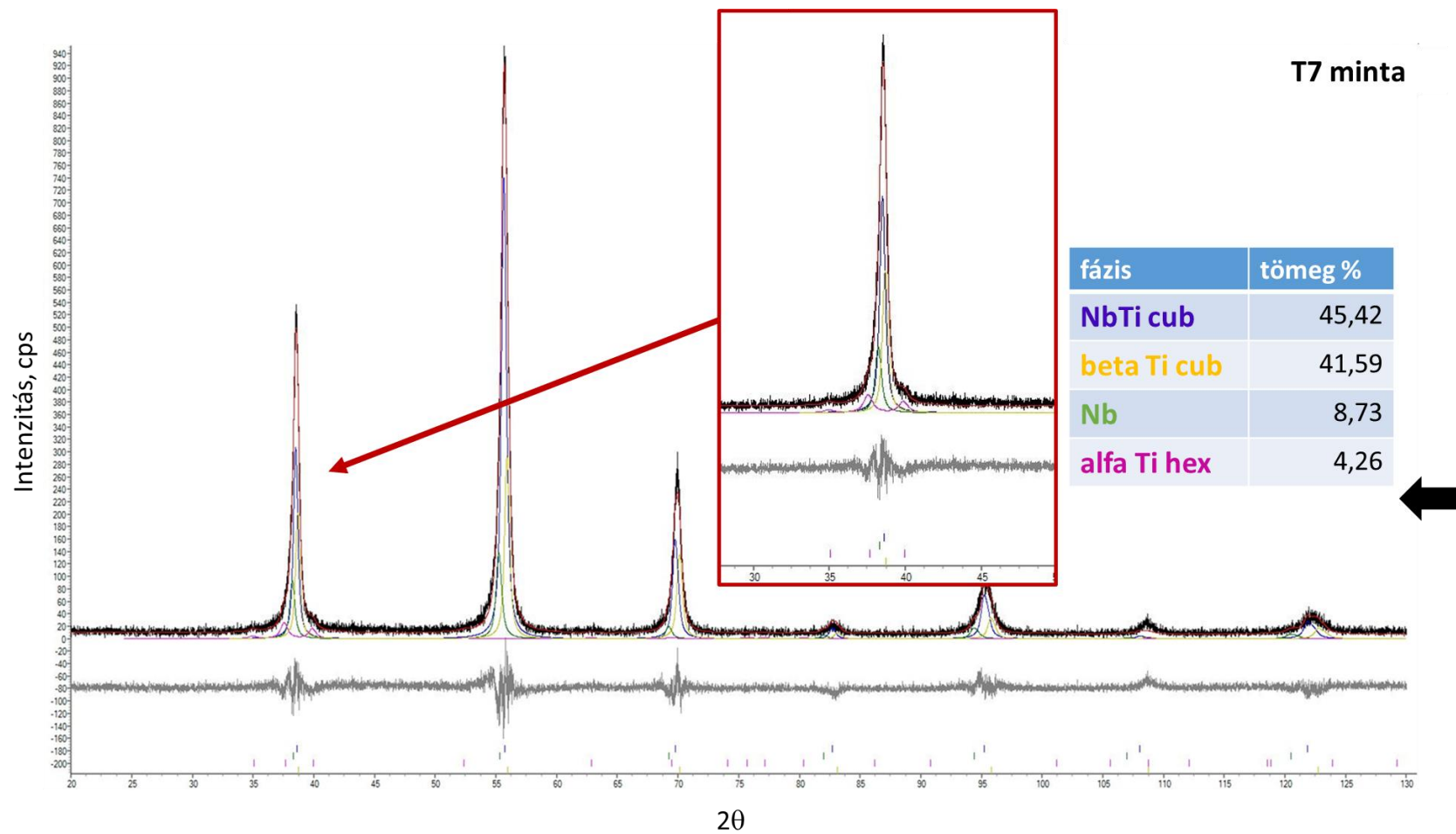
17. ábra A T4 minta Rietveld elemzésének az eredménye. Illesztőgörbék: fekete-mért görbe, kék-NbTi, rózsaszín- α -Ti, citromsárga- β -Ti, zöld-Nb, szürke-differencia görbe



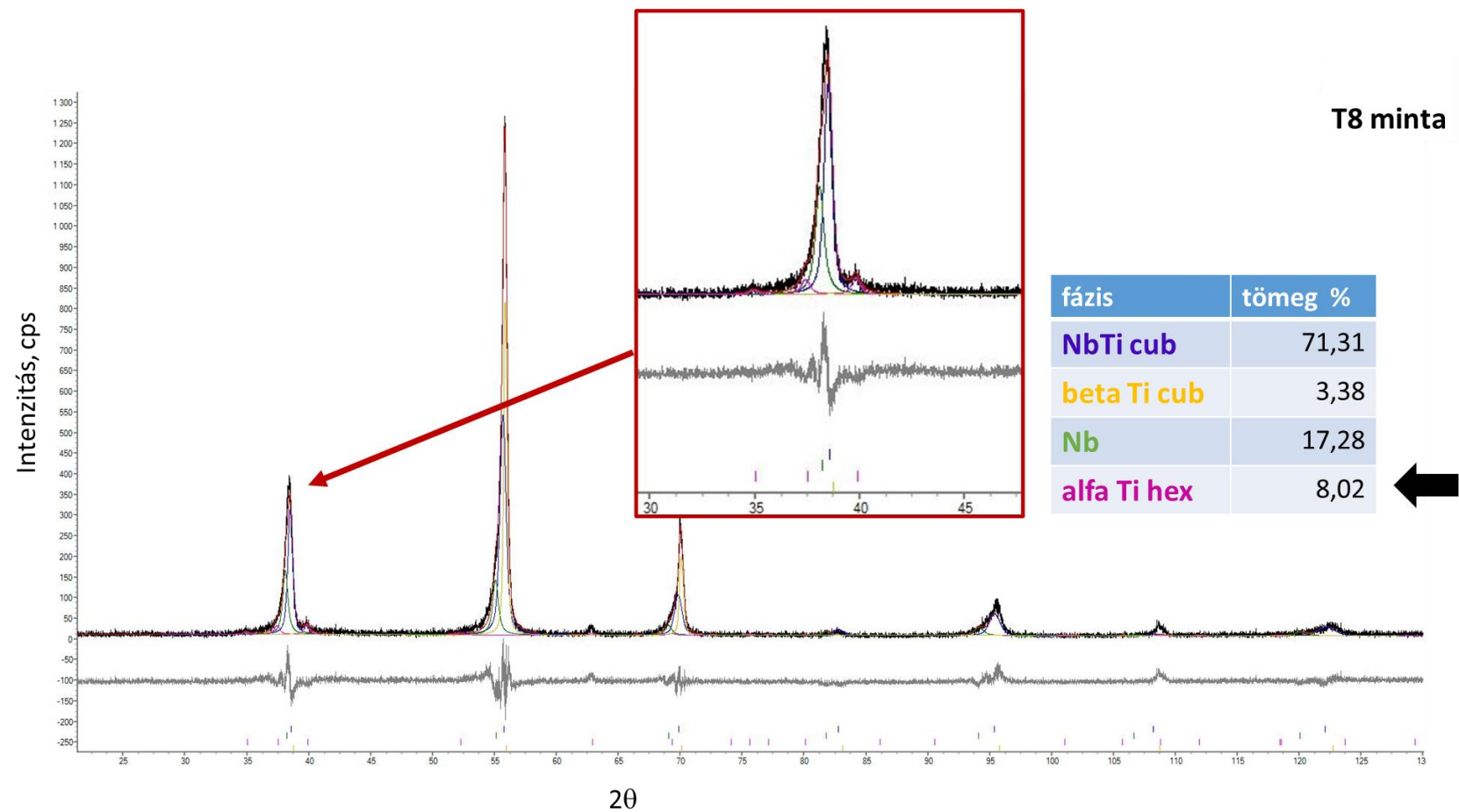
18. ábra A T5 minta Rietveld elemzésének az eredménye. Illesztőgörbék: fekete-mért görbe, kék-NbTi, rózsaszín-β-Ti, citromsárga-Nb, zöld-α-Ti, szürke-differencia görbe



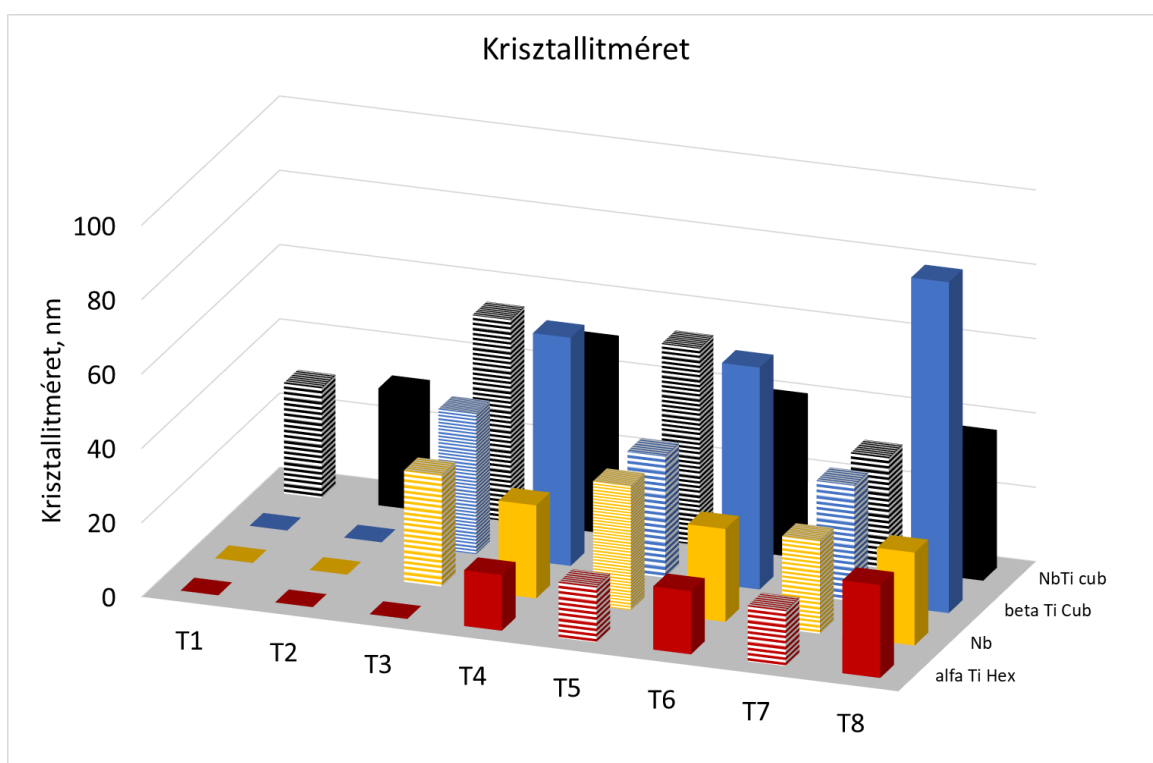
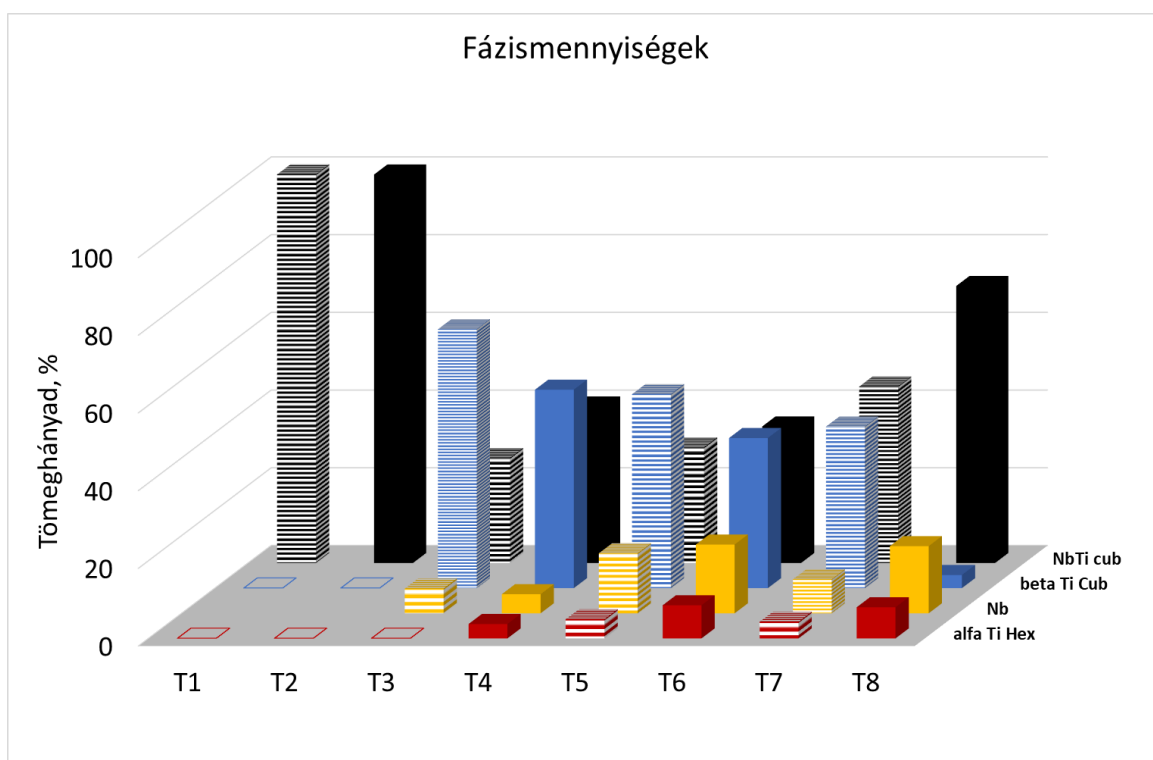
19. ábra A T6 minta Rietveld elemzésének az eredménye. Illesztőgörbék: fekete-mért görbe, kék-NbTi, rózsaszín- α -Ti, a citromsárga- β -Ti, zöld-Nb, szürke-differencia görbe



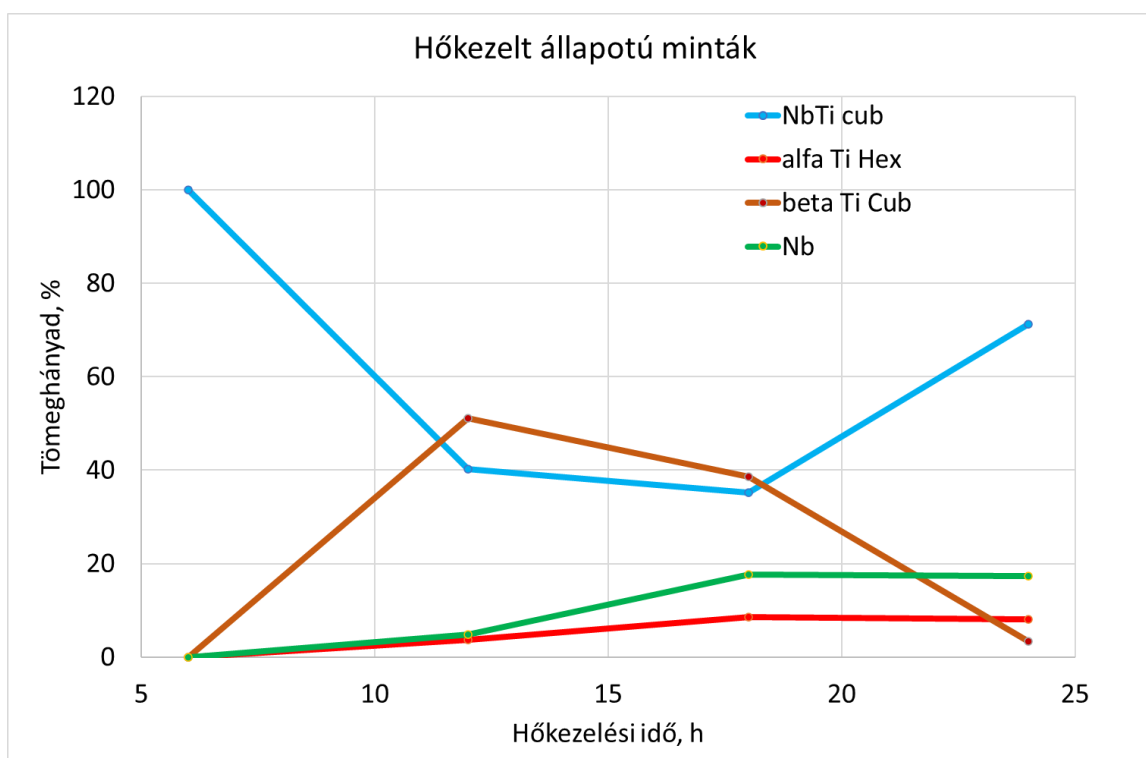
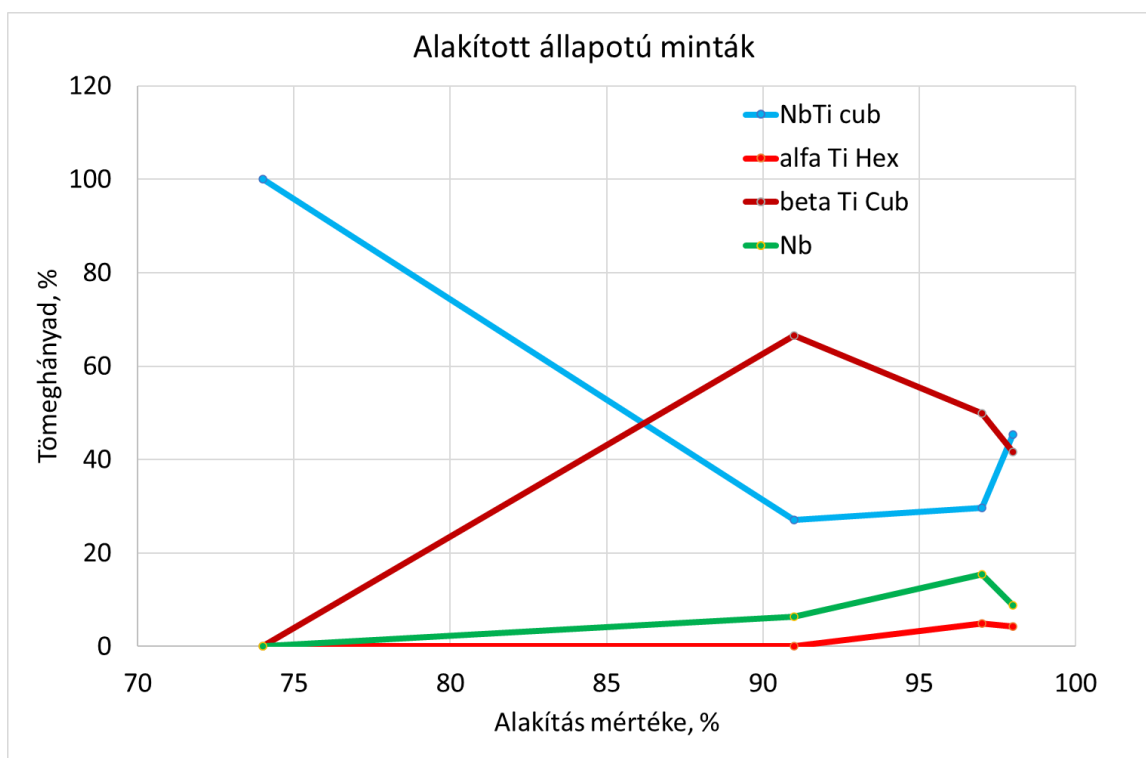
20. ábra A T7 minta Rietveld elemzésének az eredménye. Illesztőgörbe: fekete-mért görbe, kék-NbTi, rózsaszín- α -Ti, citromsárga- β -Ti, zöld-Nb, szürke-differencia görbe



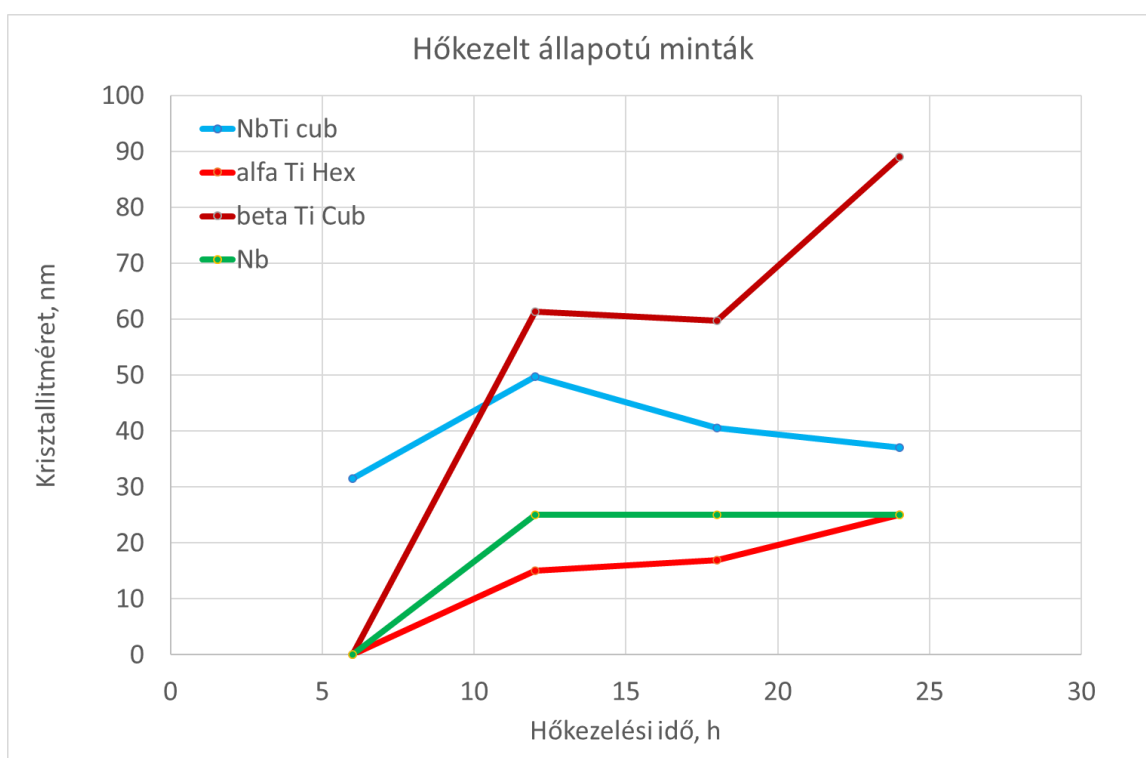
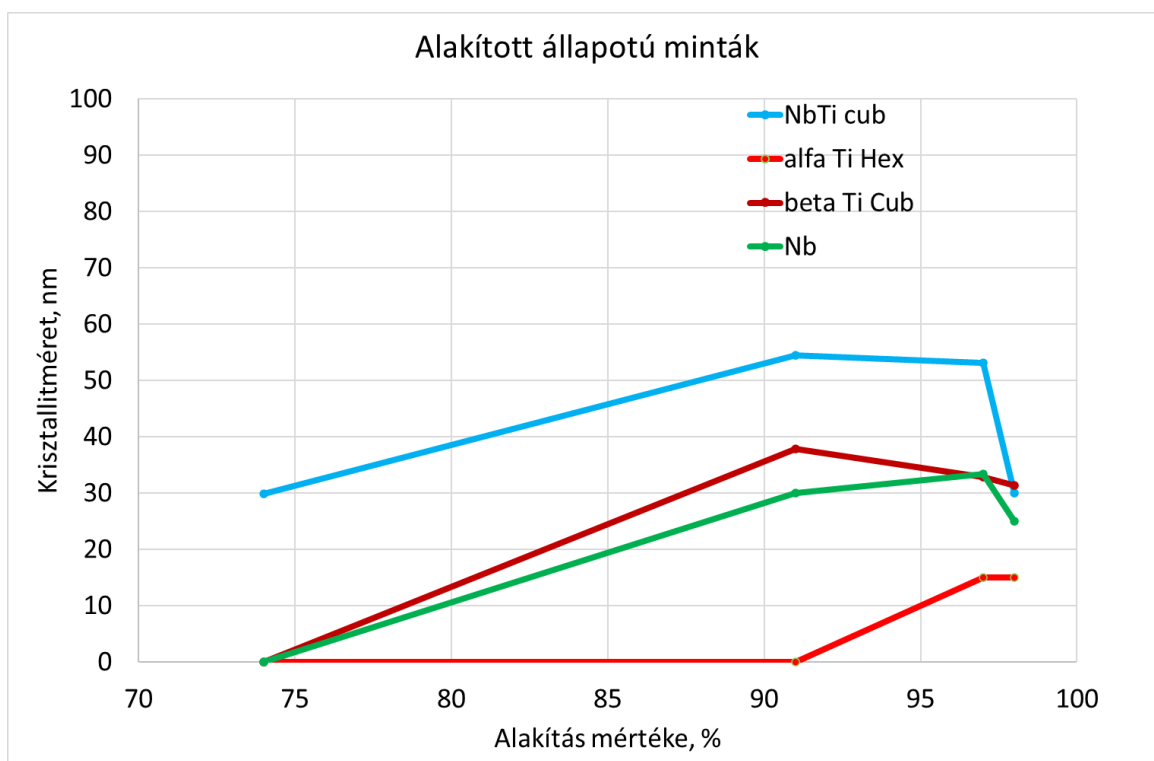
21. ábra A T8 minta Rietveld elemzésének az eredménye. Illesztőgörbék: fekete-mért görbe, kék-NbTi, rózsaszín- α -Ti, citromsárga- β -Ti, zöld-Nb, szürke-differencia görbe



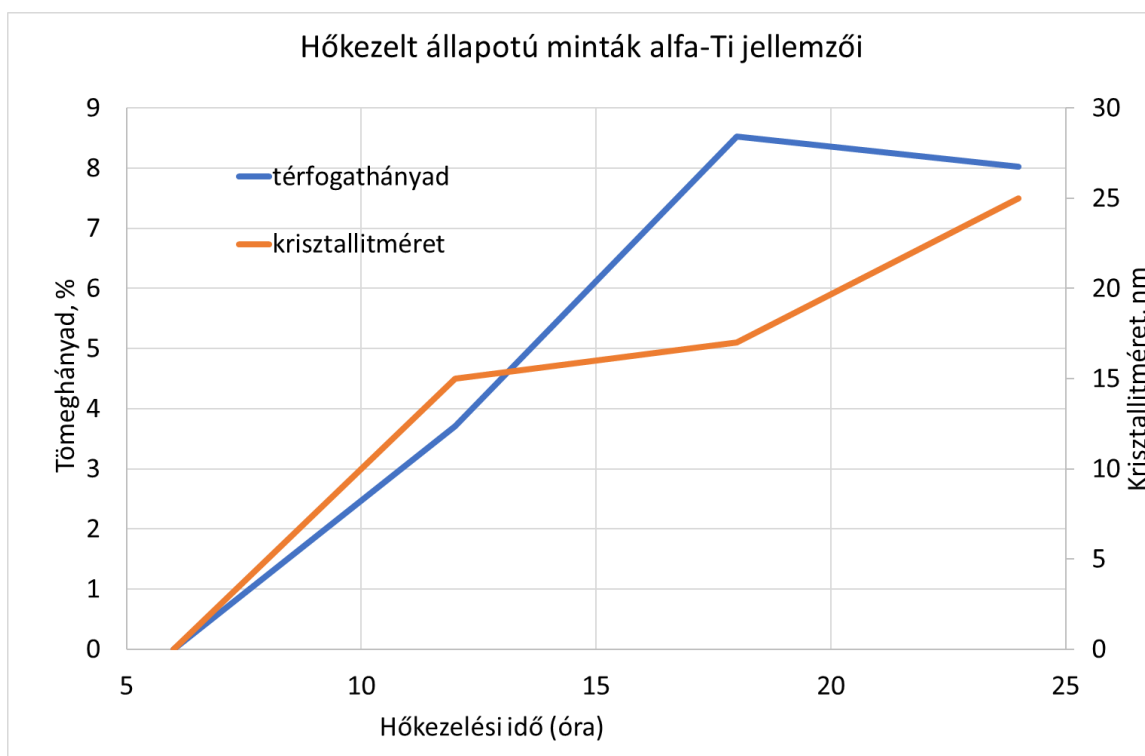
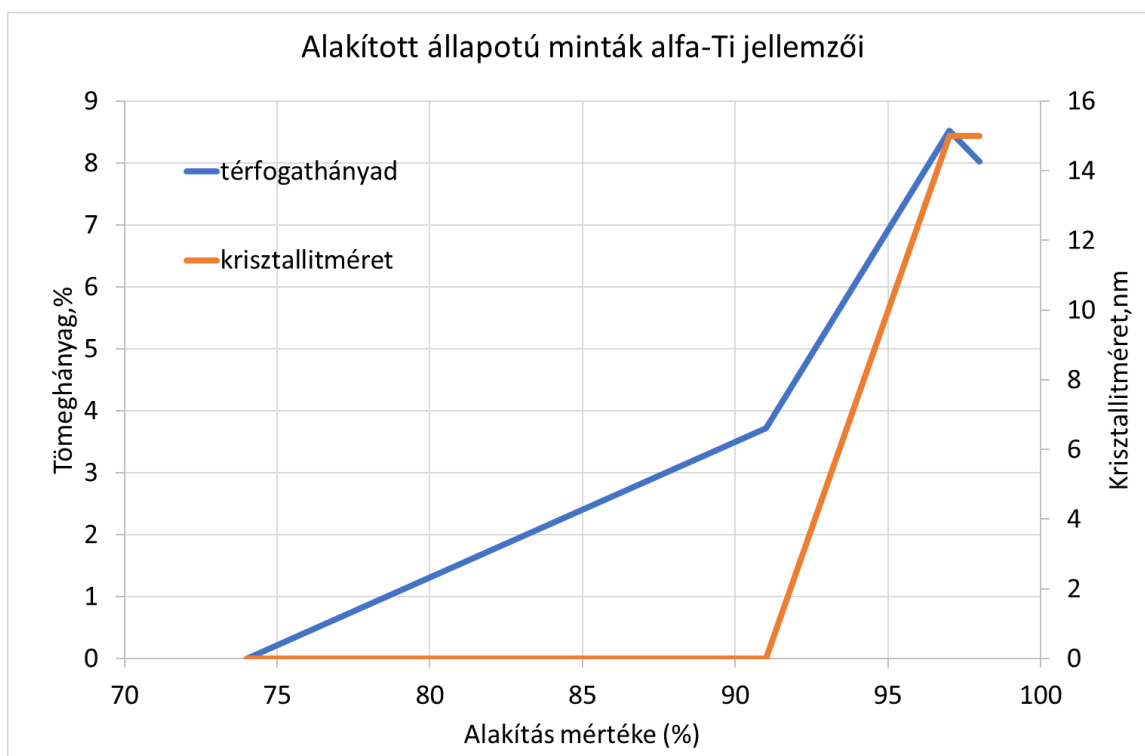
22. ábra A kezelt minták, összesített fázismennyiség, és krisztallitméret eredményei. A csíkozott oszlop jelöli az alakított, a tele oszlop pedig a hőkezelt állapotot



23. ábra Az alakított és hőkezelt minták tömeghányadai



24. ábra Az alakított és hőkezelt minták kristallit méretei



25. ábra Az alakított és hőkezelt állapotú minták α -Ti jellemzői

Összefoglalás

Kutatómunkám során betekintést nyertem a szupravezető lemezes kompozit gyártás technológiájába és a TDK dolgozat készítése során megismerkedtem a szupravezető NbTi anyag hőkezeléséhez kapcsolatos irodalommal. Megismerkedtem a ciklikus termikus/mechanikus kezelés technológiájával és a tananyagon messze túlmutató röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálati módszerrel, a röntgendiffrakciós mennyiségi fázisanalízis Rietveld módszerével. A fémtani ismereteim alapján ciklikus termikus/mechanikus kezeléssel kisméretű, és egyenletes eloszlású kiválás hozható létre. Ezért kísérletsorozatot dolgoztam ki szupravezető NbTi47 szilárdoldatos ötvözetben α -Ti kiválások létrehozására. Különböző mértékű hidegalakításokat ($\epsilon=74, 91, 97, 98\%$) és köztük 375°C -os 6 órás vákuum hőkezeléseket végeztünk, a Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetben. A Röntgendiffrakciós vizsgálatok a Miskolci Egyetem 3D Laboratóriumában történtek. A Rietveld analízis alapján megállapítható, hogy a képlékenyalakítás mértékének növelése, illetve a hőkezelési idő növelése az α -Ti mennyiségét növeli. Az α -Ti kiválások mérete 20 nanométer alatti tartományba esett. Meglepő eredmény volt, hogy a Rietveld illesztés során a NbTi szilárdoldat, illetve az α -Ti kiválások mellett tiszta nióbium és β -Ti fázisok is azonosíthatók voltak. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy az α -Ti kiválása nem a klasszikus csíráképződéses és diffúzió szabályozta növekedéses folyamat szerint megy végbe. Előzetes, nem ciklikus termikus/mechanikus, hanem nagymértékű hidegalakítást követő hőkezelések során nagyobb tömeghányadú α -Ti volt kimutatható. Ennek az ellentmondásnak a feloldására, illetve a kiválási folyamat tisztázására a jövőben nagyfelbontású elektronmikroszkópos vizsgálatokat fogunk végezni.

Köszönetnyilvánítás

A TDK dolgozatom elkészítése során a hengerlés elvégzéséhez segítséget kaptam Dr.Szabó Gábortól és Puskás Csabától, a hőkezelésekben Dr. Mikó Tamástól, a röntgendiffrakciós vizsgálatok elvégzésében Dr. Kristály Ferencről. Köszönettel tartozom továbbá még konzulenseimnek Prof. Dr. Mertinger Valériának, Dr. Nagy Erzsébetnek, és Kárpáti Viktornak a dolgozat elkészítésében nyújtott segítségükért, és iránymutatásaikért.

Irodalomjegyzék

- [1] D. Barna és mtsai., „NbTi/Nb/Cu Multilayer Shield for the Superconducting Shield (SuShi) Septum”, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, köt. 29, sz. 1, o. 1–8, jan. 2019, doi: 10.1109/TASC.2018.2872860.
- [2] „3D lab”. http://3dlabtest.uni-miskolc.hu/index_en.html
- [3] A. Wood, *Magnetic venture: the story of Oxford Instruments*. Oxford: Oxford University Press, 2001.
- [4] M. Bönisch, M. Stoica, és M. Calin, „Routes to control diffusive pathways and thermal expansion in Ti-alloys”, *Sci. Rep.*, köt. 10, sz. 1, o. 3045, dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-60038-x.
- [5] S. Shavkin és mtsai., „Features of microstructure and magnetic flux dynamics in superconducting Nb-Ti tapes with strong anisotropic pinning”, *EPJ Web Conf.*, köt. 185, o. 08007, 2018, doi: 10.1051/epjconf/201818508007.
- [6] H. Otsuka, M. Sugiyama, I. Itoh, és M. Sawamura, „Critical current density and microstructure of Nb Ti/Nb/Cu superconducting multilayer sheet”, *Cryogenics*, köt. 38, sz. 3, o. 309–317, márc. 1998, doi: 10.1016/S0011-2275(97)00160-4.
- [7] K. Matsumoto, M. Nakajima, Y. Tanaka, és K. Osamura, „SUPERCONDUCTING PROPERTIES AND MICROSTRUCTURES SUPERCONDUCTING WIRES IN NbTi”, *Trans. Magn.*, köt. 27, sz. 2, o. 4, márc. 1991.
- [8] H. Hillmann, „Interaction of metallurgical treatment and flux pinning of NbTi superconductors”, *Supercond. Sci. Technol.*, köt. 12, sz. 6, o. 348–355, jún. 1999, doi: 10.1088/0953-2048/12/6/304.
- [9] T. Kitai, H. Tsurumaru, M. Higuchi, K. Osamura, S. Kikuchi, és H. Otsuka, „Transition of flux pinning mechanism in mesoscopic NbTi/Nb/Cu superconductor”, *Cryogenics*, köt. 38, sz. 8, o. 779–784, aug. 1998, doi: 10.1016/S0011-2275(98)00057-5.
- [10] T. Mousavi, P. S. Grant, S. C. Speller, és C. Grovenor, „New nanoscale artificial pinning centres for NbTi superconductors”, *Mater. Des.*, köt. 198, o. 109285, jan. 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2020.109285.
- [11] Péter I., „ACÉLOK HENGERLÉSE”, o. 124.
- [12] A. D. Krawitz, *Introduction to diffraction in materials, science, and engineering*. New York: John Wiley, 2001.
- [13] V. Mertinger, „Diffrakciós módszerek”, Miskolc, 2019.
- [14] N. Hegman, P. Pekker, F. Kristály, és Váczi Tamás, *Nanometrológia*. Miskolc: Miskolci Egyetem, 2011.
- [15] I. Pozsgai, *Képalkotás, kémiai analízis és szerkezeti vizsgálat a korszerű pásztázó elektronmikroszkópban*. Budapest: Typotex, 2016.