

**Н. О. Красношлик, к.т.н, доцент**

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького  
б-р Шевченка, 81, м. Черкаси, 18031, Україна  
[wlik007@ukr.net](mailto:wlik007@ukr.net)

### **ЧИСЕЛЬНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ДИФУЗІЙНОГО РОСТУ НАДПРОВІДНОЇ ФАЗИ Nb<sub>3</sub>Sn**

*У роботі запропоновано двовимірну мезоскопічну модель росту/пригнічення проміжних фаз у металевих сплавах в результаті дифузійної взаємодії. У моделі враховано різницю парціальних мольних об'ємів компонентів бінарного сплаву. Дифузійну зону сплаву представлено як двовимірну область, розбиту на квадратні комірки нанометричного розміру. Проміжні фази сплаву можуть мати вигляд включень довільної форми, які складаються з мезоскопічних комірок. Забезпечено можливість зміни фазової належності комірок за рахунок перерозподілу концентрації у системі. Здійснено програмну реалізацію цієї мезоскопічної моделі. Проведено чисельне моделювання росту надпровідної фази Nb<sub>3</sub>Sn у процесі селективної твердофазної дифузії. Досліджено фактори, які впливають на ріст утворюваної фази Nb<sub>3</sub>Sn.*

**Ключові слова:** чисельне моделювання, мезоскопічна модель, проміжна фаза, дифузія.

**Вступ.** Для забезпечення динамічного ринку різних надпровідникових електротехнічних пристроїв (магніторезонансні медичні томографи, магніти для прискорювачів, індуктивні накопичувачі електроенергії, високопольові магніти для установок термоядерного синтезу) і підтримки нових розробок надпровідних ліній електропередач особливо важливе значення мають надпровідні матеріали на основі інтерметалевих сполук Nb<sub>3</sub>Sn і NbTi [1].

**Постановка задачі.** Нині широке практичне застосування отримали композиційні багатоволоконні надпровідники на основі інтерметалевої фази Nb<sub>3</sub>Sn. Одним із способів виготовлення такого надпровідника є метод селективної твердофазної дифузії або так звана «бронзова» технологія. Полягає ця технологія в наступному. Волокна з ніобію рівномірно розміщують у бронзовій матриці. Після багаторазового повторення складання таких елементів проводиться дифузійний відпал при температурі 700–750 °C. У результаті дифузійної взаємодії ніобію з оловом на границі контакту утворюється надпровідна фаза Nb<sub>3</sub>Sn.

Діаметр надпровідників, які одержують за «бронзовою» технологією, становить 0.1–1 мм. Типова структура такого провідника містить 10–10<sup>4</sup> струмопровідних волокон з ніобію діаметром 5–130 мкм [2–3], розташованих у матриці з високоолов'яної бронзи. Навколо наявна стабілізуюча мідна оболонка, яка відокремлена від бронзової матриці одно-

або двошаровим бар'єром з Та і Nb. Товщина одержуваного шару фази Nb<sub>3</sub>Sn залежить від складу матриці, діаметра волокон, конструкції провідника, часу відпалу та ін.

Всебічному вивченню методу «бронзової» технології і властивостей надпровідної фази Nb<sub>3</sub>Sn присвячено чимало робіт зарубіжних і вітчизняних авторів. Серед робіт, які найбільш повно і різнопланово висвітлюють цей напрям, виділимо [4–6]. При цьому більшість досліджень має переважно експериментальний характер, коли отримані в результаті відпалу надпровідники із різною початковою структурою піддають порівняльному аналізу за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу. Однак, незважаючи на значний обсяг накопиченого експериментального матеріалу, існує недостатньо математичних моделей опису розглянутого процесу з метою його вивчення засобами комп'ютерного моделювання.

**Мета статті** полягає у створенні та комп'ютерній реалізації мезоскопічної моделі росту/пригнічення проміжних фаз у металевих сплавах у процесі дифузійної взаємодії та проведення чисельного моделювання росту надпровідної фази Nb<sub>3</sub>Sn.

**Побудова мезоскопічної моделі дифузійного росту фаз.** Одним із підходів при моделюванні процесів росту проміжних фаз у процесі дифузійної взаємодії в металевих сплавах є розгляд системи на мезоскопічному рівні. Такі моделі займають проміжне поло-

ження між існуючими мікро- і макромоделями опису дифузійних процесів. Мезоскопічні моделі використовуються для опису процесів фазоутворення та подальшого росту проміжних фаз у металевих сплавах [7–8].

Розглянемо металевий бінарний сплав  $A-B$  з трьома фазами, кожна з яких існує в певному діапазоні концентрацій. Нехай зразок являє собою прямокутну двовимірну область, розбиту на квадратні комірки нанометричного

розміру, які характеризуються значенням концентрації і належністю до певної фази.

Зміна концентрації кожної мезоскопічної комірки зразка обумовлена наявністю потоків дифундуючих атомів через цю комірку. Таким чином, кожна з комірок взаємодіє зі своїми найближчими чотирма сусідами. Опишемо відповідну взаємодію, використовуючи другий закон Фіка:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -\nabla J_B = -\left(\frac{\partial J_B}{\partial x} + \frac{\partial J_B}{\partial y}\right) = -\left(\frac{J_B^{(i,j)\rightarrow(i,j+1)} + J_B^{(i,j)\rightarrow(i,j-1)}}{h} + \frac{J_B^{(i,j)\rightarrow(i-1,j)} + J_B^{(i,j)\rightarrow(i+1,j)}}{h}\right), \quad (1)$$

де  $J_B^{(i,j)\rightarrow(i\pm 1,j\pm 1)}$  – дифузійний потік атомів сорту  $B$  з комірки  $(i, j)$  в одну з чотирьох сусідніх комірок (моль·м<sup>-3</sup>),  $h$  – лінійний розмір комірки (м).

Результуючий дифузійний потік атомів через комірку з урахуванням парціальних мольних об'ємів має вигляд [9]:

$$J_B = -\tilde{D} \frac{\Omega_A}{V_m^2} \frac{\partial C_B}{\partial x}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -\frac{1}{h} \left( -\tilde{D}^{(i,j)\rightarrow(i,j+1)} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial x} \Big|_{(i,j)\rightarrow(i,j+1)} - \tilde{D}^{(i,j)\rightarrow(i,j-1)} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial x} \Big|_{(i,j)\rightarrow(i,j-1)} - \tilde{D}^{(i,j)\rightarrow(i+1,j)} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial y} \Big|_{(i,j)\rightarrow(i+1,j)} - \tilde{D}^{(i,j)\rightarrow(i-1,j)} \cdot \frac{\partial C_B}{\partial y} \Big|_{(i,j)\rightarrow(i-1,j)} \right), \quad (3)$$

де  $\frac{\partial C_B}{\partial x} \Big|_{(i,j)\rightarrow(i,j\pm 1)}$ ,  $\frac{\partial C_B}{\partial y} \Big|_{(i,j)\rightarrow(i\pm 1,j)}$  – градієнти концентрації на границі між комірками  $(i, j)$  та  $(i\pm 1, j\pm 1)$ . Коефіцієнти взаємної дифузії  $\tilde{D}^{(i,j)\rightarrow(i\pm 1,j\pm 1)}$  визначали як середнє арифметичне значень коефіцієнтів дифузії у  $(i, j)$ -й комірці та відповідній сусідній комірці.

Рівняння (3) дає змогу визначити зміну концентрації кожної мезоскопічної комірки. У цій моделі кожна комірка в певний момент часу може належати тільки до однієї з трьох фаз. Можливість зміни фазового стану комірки визначимо наступним чином. Якщо у процесі дифузійної взаємодії значення концентрації в деякій комірці потрапляє у концентраційний діапазон, характерний для іншої фази,

де  $\tilde{D}$  – коефіцієнт взаємної дифузії (м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>),  $V_m$  – мольний об'єм (м<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>),  $C_i$  – концентрація компонента  $i$  ( $0 \leq C_i \leq 1$ ,  $C_A + C_B = 1$ ),  $\Omega_i = \frac{\partial V_m}{\partial C_i}$  – парціальний мольний об'єм  $i$ -го компонента (м<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>).

Підставимо (2) у рівняння (1) і остаточно отримаємо:

то фазова належність комірки змінюється. А якщо значення концентрації цієї комірки не належить жодній із фаз, то її належність до фази буде визначена стохастично.

Нехай у трифазній системі визначені такі концентраційні діапазони існування фаз:  $\alpha$ -фаза –  $C_L^\alpha \leq C_B \leq C_R^\alpha$ ,  $\beta$ -фаза –  $C_L^\beta \leq C_B \leq C_R^\beta$ ,  $\gamma$ -фаза –  $C_L^\gamma \leq C_B \leq C_R^\gamma$ . Коли нове отримане значення концентрації належить проміжку  $C_R^\gamma < C_B < C_L^\beta$ , то генерується випадкове число  $r \in [0, 1)$ . Якщо  $r < \frac{C_B - C_R^\gamma}{C_L^\beta - C_R^\gamma}$ ,

то цю комірку відносимо до  $\beta$ -фази, в протилежному випадку – до  $\gamma$ -фази. Коли отримане значення концентрації знаходиться у про-

міжку  $C_R^\beta < C_B < C_L^\alpha$ , тоді, якщо  $r < \frac{C_B - C_R^\beta}{C_L^\alpha - C_R^\beta}$ ,

то комірку відносимо до  $\alpha$ -фази, а у протилежному випадку – до  $\beta$ -фази. Еволюція фазової належності комірок у цій моделі забезпечує можливість росту або пригнічення проміжних фаз.

Для рівняння (3) побудовано кінцево-різницеve співвідношення та здійснено програмну реалізацію цієї моделі. На границях зразка забезпечувалося виконання періодичних граничних умов. Коректність обчислювальної схеми перевірялася виконанням закону збереження речовини у системі.

**Чисельне моделювання росту фази  $Nb_3Sn$ .** У надпровідниках, одержуваних методом «бронзової» технології, товщина проміжної стабілізуючої оболонки незначна порівняно з розмірами зовнішньої оболонки і сердечника, а її характеристики близькі до характеристик Cu, тому таку систему можна розглядати як бінарну [10]. У результаті застосування цієї технології відбувається дифузія Sn з високооолов'яної бронзи у надпровідні волокна Nb з утворенням фази  $Nb_3Sn$ . Таким чином, для чисельного моделювання «бронзової» технології може бути використана запропонована мезоскопічна модель

Метою комп'ютерного моделювання було встановлення факторів, які сприяють росту надпровідної фази  $Nb_3Sn$  у системі Cu(Sn)–Nb. У ході чисельного моделювання досліджували вплив діаметра і форми поперечного перерізу волокон з Nb на товщину утвореної фази  $Nb_3Sn$ .

Фаза  $Nb_3Sn$  має об'ємноцентровані кубічні ґратки і утворюється при наявності концентрації Sn у діапазоні від 18 до 25%. Мольний об'єм цієї фази дорівнює  $V_m = 11.085 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ , а мольний об'єм її компонентів –  $V_m^{Nb} = 10.82 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$  та  $V_m^{Cu} = 16.3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Для чисельного моделювання був обраний фрагмент бронзової матриці розміром  $10 \text{ мкм} \times 10 \text{ мкм}$  із волокном з ніобію у центрі, який розбили на  $200 \times 200$  мезоскопічних комірок.

На рис. 1 зображено динаміку росту фази  $Nb_3Sn$ . При цьому в експерименті 1a обрано реальні значення парціальних мольних об'ємів, які відрізняються, а в експерименті 1b відповідні значення поклали рівними між собою.

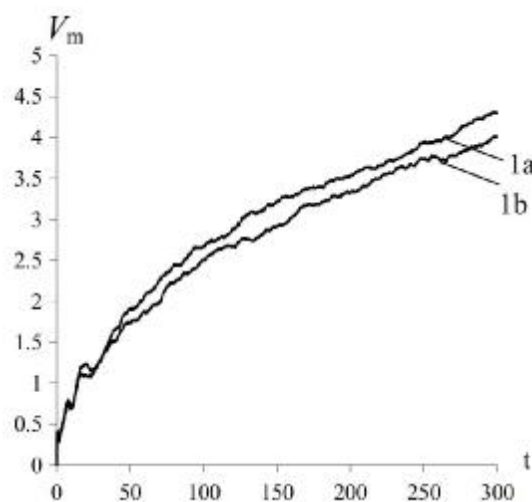


Рис. 1. Зміна з часом мольного об'єму фази  $Nb_3Sn$

Комп'ютерне моделювання показало, що при врахуванні у моделі різниці розмірів дифундуючих атомів фаза  $Nb_3Sn$  зростає більш інтенсивно. На атомістичному рівні це можна пояснити тим, що парціальні мольні об'єми опосередковано враховують структуру кристалічних ґраток фази, в якій наявні не лише атоми Nb, але й більш крупні атоми Sn. На рис. 2 зображено зміну концентраційного профілю у зрізі посередині модельованого зразка під час експерименту 1a.

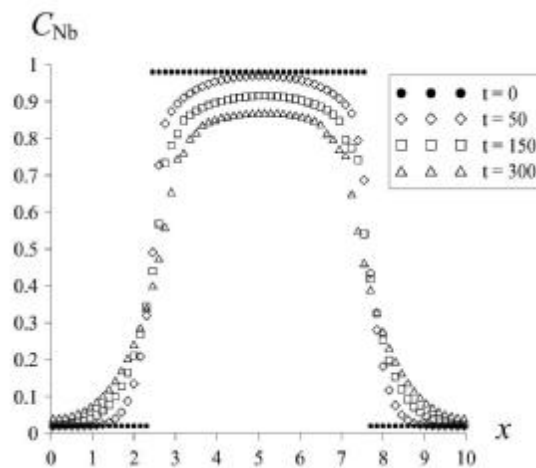


Рис. 2. Зміна з часом концентраційного профілю Nb

У наступних обчислювальних експериментах вивчали вплив форми поперечного перерізу ніобієвих волокон на товщину фази. Були розглянуті чотири випадки, зокрема: коли у початковий момент часу поперечний зріз волокна має довільну форму (експеримент 2a), форму кола (експеримент 2b), форму квадрата (експеримент 2c) і форму правильного

шестикутника (експеримент 2d). При цьому значення початкової площі перерізу волокна в усіх випадках було однаковим. Результати чисельного моделювання, наведені на рис. 3, свідчать про те, що швидкість росту фази  $Nb_3Sn$  більша у тих випадках, де була більша початкова границя контакту матриці і волокна. Крім того, спостерігалось зменшення загального мольного об'єму сплаву на 2,32% на заданому інтервалі часу.

Подальші обчислювальні експерименти були присвячені дослідженню впливу відношення площі  $Nb$ -волокна до площі матриці у початковий момент часу на характер росту фази  $Nb_3Sn$ . В експерименті 3a відношення площ становило 0.1, в експерименті 3b – 0.3, а в експерименті 3c – 0.5. На рис. 4 наведені результати чисельного моделювання, які показують швидкість росту фази при різних початкових значеннях відносної площі фази.

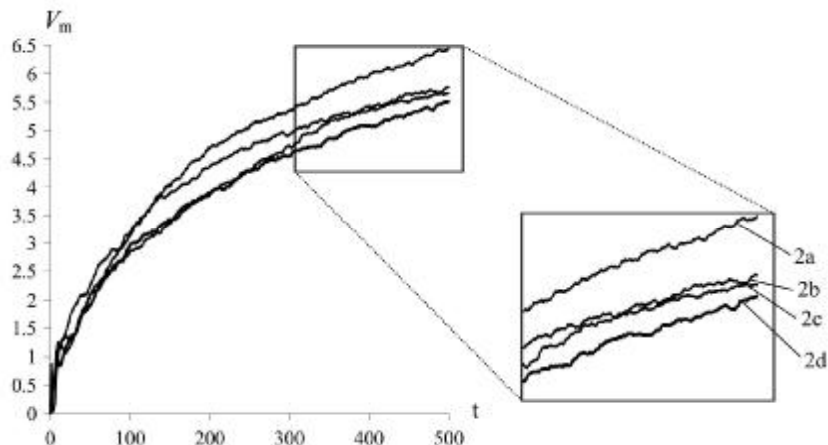


Рис. 3. Зміна з часом мольного об'єму фази  $Nb_3Sn$  з різною початковою структурою волокон у матриці

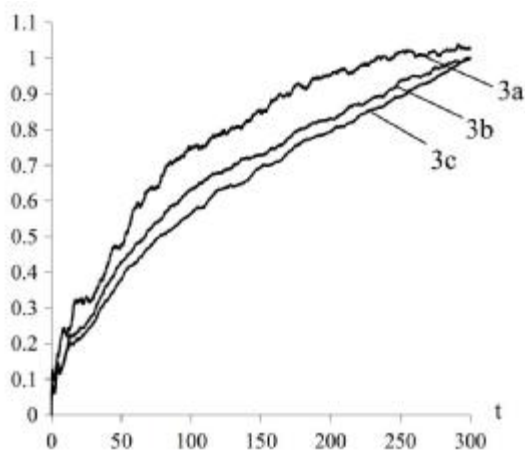


Рис. 4. Зміна з часом відносної площі фази при різній початковій площі  $Nb$ -волокна

Аналіз результатів чисельного моделювання показує, що збільшення діаметра ніобієвих волокон не призводить до збільшення швидкості росту фази  $Nb_3Sn$ . Це пов'язано з тим, що у процесі дифузійної взаємодії, незважаючи на велику кількість атомів  $Nb$ , у бронзовій матриці мало атомів для стехіомет-

ричної реакції утворення фази  $Nb_3Sn$ . Таким чином, ріст необхідної фази визначається, в першу чергу, складом використовуваної високоалюмінієвої бронзи.

**Висновки.** У роботі запропоновано двовимірну мезоскопічну модель росту/пригнічення проміжних фаз у металевих

сплавах у процесі дифузійної взаємодії з урахуванням різниці парціальних мольних об'ємів компонентів. Здійснено програмну реалізацію цієї моделі, яка дозволяє чисельно досліджувати процеси дифузійного росту фаз при різних конфігураціях їх взаємного просторового розташування. Проведено чисельне моделювання росту надпровідної фази Nb<sub>3</sub>Sn для дослідження факторів, що сприяють більш інтенсивному росту цієї фази. Розроблена мезоскопічна модель може бути застосована для чисельного моделювання різних прикладних задач отримання та експлуатації бінарних металевих сплавів.

### Список літератури

- Шиков А. К. Длинномерные сверхпроводящие материалы на основе Nb<sub>3</sub>Sn и NbTi [Электронный ресурс] / А. К. Шиков. – Режим доступа : [http://perst.issp.ras.ru/Control/Inform/tem/HiTech/shikov\\_3.htm](http://perst.issp.ras.ru/Control/Inform/tem/HiTech/shikov_3.htm) (2.09.2015). – Загл. с экрана.
- Напряженно-деформируемое состояние при пластическом деформировании композиционных низкотемпературных сверхпроводников / [В. Н. Трофимов и др.] // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2010. – № 3. – С. 100–109.
- Pantsyrny V. Nb<sub>3</sub>Sn material development in Russia / V. Pantsyrny, A. Shikov, A. Vorobieva // *Cryogenics*. – 2008. – V. 48, № 7-8. – P. 354–370.
- Godeke A. Performance boundaries in Nb<sub>3</sub>Sn superconductors / A. Godeke. – Enschede, 2005. – 211 p.
- Paul A. Microstructure, diffusion and growth mechanism of Nb<sub>3</sub>Sn superconductor by bronze technique / A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen // *Superconductor*. – 2010. – P. 47–68.
- Advances in ITER relevant Nb–Ti and Nb<sub>3</sub>Sn strands and low-loss NbTi strands in RF / A. Shikov et al. // Workshop on Accelerator Magnet Superconductors, Design and Optimization (WAMSDO 2008). – Geneva (Switzerland), 19-23 May 2008. – P. 19–23.
- Запорожець Т. В. Комп'ютерна модель для мезоскопічного опису фазоутворення у багаточастотних наноплівках / Т. В. Запорожець, С. А. Полосухіна // Вісник Черкаського університету. – 2009. – Т. 171. – С. 28–40. – (Серія «Фізико-математичні науки»).
- Сторожук Н. В. Мезоскопічна модель утворення та конкуренції фаз при взаємній дифузії / Н. В. Сторожук // Вісник Черкаського університету. – 2012. – Т. 205. – С. 100–110. – (Серія «Фізико-математичні науки»).
- Красношлык Н. А. Численное исследование диффузионной конкуренции фаз на основе квазидвумерной модели / Н. А. Красношлык, А. О. Богатырёв // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» : зб. наук. праць. Тематичний випуск: Інформатика і моделювання. – Харків : НТУ «ХПІ», 2012. – № 62 (968). – С. 113–120.
- Колмогоров Г. Л. Производство сверхпроводниковых материалов со структурой A15 для магнитной системы международного термоядерного реактора (ITER) / Г. Л. Колмогоров, В. Н. Трофимов, Т. Е. Мельникова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2011. – № 2. – С. 72–83.

### References

- Shikov, A. K. Dlinnomernye sverhprovodjashhie materialy na osnove Nb<sub>3</sub>Sn i NbTi (2015) [Internet]. Available from: <[http://perst.issp.ras.ru/Control/Inform/tem/HiTech/shikov\\_3.htm](http://perst.issp.ras.ru/Control/Inform/tem/HiTech/shikov_3.htm)>
- Trofimov, V. N., Kolmogorov, G. L., Kuznetsova, T. V. et al. (2010) Naprjazhenno-deformirovannoe sostojanie pri plasticheskom deformirovanii kompozicionnyh nizkotemperaturnyh sverhprovodnikov. *Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politehnicheskogo universiteta. Mehanika*, (3), pp. 100–109 [in Russian].
- Pantsyrny, V., Shikov, A. and Vorobieva, A. (2008) Nb<sub>3</sub>Sn material development in Russia. *Cryogenics*, 48 (7-8), pp. 354–370.
- Godeke, A. (2005) Performance boundaries in Nb<sub>3</sub>Sn superconductors. Enschede, 211 p.
- Paul, A., Laurila, T. and Vuorinen, V. (2010) Microstructure, diffusion and growth mechanism of Nb<sub>3</sub>Sn superconductor by bronze technique. *Superconductor*, pp. 47–68.
- Shikov, A. et al. (2008) Advances in ITER relevant Nb–Ti and Nb<sub>3</sub>Sn strands and low-loss NbTi strands in RF. In: Workshop on Accelerator Magnet Superconductors, Design and Optimization. Geneva (Switzerland), 19-23 May, pp. 19–23.

7. Zaporozhec, T. V. and Polosuhina, S. A. (2009) Kompyuterna model dlya mezoskopichnogo opysu fazoutvorennia u bagatosharovykh nanoplivkah. *Visnik Cherkaskogo universitetu. Seriya «Fiziko-matematichni nauky»*, (171), pp. 28–40 [in Ukrainian].
8. Storozhuk, N. V. (2012) Mezoskopichna model utvorennia ta konkurenciyi faz pry vzayemniy difuziyi. *Visnik Cherkaskogo universitetu. Seriya «Fiziko-matematichni nauky»*, (205), pp. 100–110 [in Ukrainian].
9. Krasnoshlyk, N. A. and Bogatyrev, A. O. (2012) Chislennoe issledovanie diffuzionnoy konkurencii faz na osnove kvazidvumernoy modeli. *Visnyk Natsional'nogo tehničnogo universytetu «Harkivskyy politehničnyy institut»: zb. nauk. prats. Tematychnyy vypusk: Informatyka i modelyuvannya*. Kharkiv: NTU «HPI», 62 (968), pp. 113–120 [in Russian].
10. Kolmogorov, G. L., Trofimov, V. N. and Mel'nikova, T. E. (2011) Proizvodstvo sverhprovodnikovykh materialov so strukturoj A15 dlja magnitnoj sistemy mezhdunarodnogo termojadernogo reaktora (ITER). *Vestnik Permskogo nacional'nogo issledovatel'skogo politehničeskogo universiteta. Mehanika*, (2), pp. 72–83 [in Russian].

**N. O. Krasnoshlyk**, *PhD, associate professor*  
Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy  
Shevchenko blvd, 81, Cherkasy, 18031, Ukraine  
[wlik007@ukr.net](mailto:wlik007@ukr.net)

#### NUMERICAL SIMULATION OF DIFFUSION GROWTH OF SUPERCONDUCTING PHASE Nb<sub>3</sub>Sn

*Currently, multifiber composite superconductors based on intermetallic phase Nb<sub>3</sub>Sn have received wide application. The method of selective solid-phase diffusion is one of the ways to make such a superconductor. The aim of the article consists in the creation and computer implementation of mesoscopic model for growth/inhibition of intermediate phases in metal alloys during diffusion interaction and numerical simulation of superconducting phase Nb<sub>3</sub>Sn growth. The difference of partial molar volumes of binary alloy components is taken into account during building of mathematical model. Diffusion zone of the alloy is presented as a two-dimensional region, divided into square cells of nanometric size. Intermediate phases of the alloy can be in the form of inclusions of arbitrary form, which consist of mesoscopic cells. The possibility of the change of phase attachment of cells through concentration redistribution in the system and the implementation of the law of matter conservation are provided. Software implementation of this mesoscopic model is fulfilled. Numerical simulation of the growth of superconducting phase Nb<sub>3</sub>Sn in the process of selective solid-phase diffusion is conducted. The decrease of the total molar volume of the alloy at a given time interval is established. The factors that affect the growth of intermediate phase Nb<sub>3</sub>Sn are investigated.*

*The obtained computer model allows a numerical study of the evolution of the phase composition of alloy in the process of diffusion interaction.*

**Keywords:** *numerical simulation, mesoscopic model, intermediate phase, diffusion.*

*Рецензенти: Б. П. Головня, д.т.н., професор,  
В. М. Рудницький, д.т.н., професор*