

Государственный научный центр Российской Федерации
Акционерное общество «Высокотехнологический научно-
исследовательский институт неорганических материалов
имени академика А.А. Бочвара»

На правах рукописи

Алиев Руслан Теймурович

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ Nb₃Sn
СВЕРХПРОВОДНИКОВ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИХ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель,
к.т.н. Абдюханов И.М.

Научный консультант,
к.т.н. Дергунова Е.А.

Москва 2018

Оглавление

Введение.....	5
1. Обзор зарубежной и отечественной литературы.....	9
1.1. Общие сведения по сверхпроводникам	9
1.2. Nb_3Sn сверхпроводники, изготавливаемые по «бронзовой технологии»	25
1.3. Производство Nb_3Sn сверхпроводников и их свойства	29
1.4. Материалы, применяемые при изготовлении Nb_3Sn сверхпроводников и их свойства.....	40
1.5. Особенности обработки давлением композиционных (многоволоконных) материалов	53
Выводы к литературному обзору	67
2. Используемый материал и методы исследований	69
2.1. Изготовление материала для исследований	69
2.2. Методы проведения механических испытаний	74
2.3. Методы проведения рентгеновских исследований	78
2.4. Методы проведения структурных исследований	80
2.5. Методы измерения критических характеристик	83
3. Изменение структуры и свойств основных элементов композита	86
3.1. Механические свойства ниобия и бронзы при растяжении	86
3.2. Механические свойства ниобия и бронзы при сжатии	92
3.3. Изменение твердости материалов в композите	96
Выводы к главе 3	101
4. Влияние типа легирования и режимов деформации композита на механические свойства, структуру и токонесущие характеристики Nb_3Sn стрендов	103
4.1. Оптимизация маршрута волочения и сравнение механических свойств композиционных проводников	103
4.2. Рентгенографические исследования изменения структуры проводников в процессе волочения и промежуточных отжигов	114

4.3.Рентгенографические исследования структуры стрендов после диффузионного отжига.....	124
4.4.Структура сверхпроводящего слоя Nb ₃ Sn стрендов после диффузионного отжига.....	126
4.5.Сверхпроводящие свойства стрендов отличающихся способом легирования титаном и концентрацией олова в бронзовой матрице.....	137
Выводы к главе 4.....	143
5. Оптимизация режимов получения полуфабрикатов и композиционных сверхпроводников условиях промышленного производства на ОА ЧМЗ	146
5.1.Оптимизация технологии получения бронзовых прутков и композиционных прутков первой многоволоконной сборки	146
5.2.Оптимизация режимов волочения и отжига прутков финальной композиционной сборки сверхпроводящего провода (стренда).....	154
Выводы к главе 5	158
Заключение	160
Список сокращений и условных обозначений.....	162
Список используемых источников.....	163

Введение

Среди наиболее известных и применяемых сверхпроводящих материалов особое место занимают сверхпроводники на основе Nb_3Sn . Интерес к этим материалам особенно высок в настоящее время в связи с проектом создания ИТЭР - Интернационального Термоядерного Экспериментального Реактора.

Современные сверхпроводники на основе Nb_3Sn являются сложными композиционными материалами, в состав которых, кроме ниобиевых волокон и бронзовой матрицы с высоким содержанием олова (до 14-15,5 % мас.), вводятся стабилизирующие материалы, диффузионные барьеры, упрочняющие и другие элементы.

Основная проблема получения столь сложных композитов малых диаметров состоит в том, что компоненты проводников обладают различными пластическими и прочностными свойствами. Это вызывает необходимость изучения механических свойств проводников на основе Nb_3Sn на различных стадиях изготовления, а также установления взаимосвязи этих свойств с конструктивными и технологическими параметрами для разработки технологии, надежно обеспечивающей получение технических проводников с высокими и стабильными характеристиками. Такие исследования актуальны, как с точки зрения совершенствования технологии изготовления сверхпроводников на основе Nb_3Sn , так и для анализа поведения сложных композиционных материалов в процессе их деформации и термообработки.

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы является оптимизация технологии получения Nb_3Sn сверхпроводников с высокими сверхпроводящими и эксплуатационными свойствами и снижение времени и затрат при их промышленном производстве.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить и дополнить имеющиеся литературные данные по влиянию деформации (волочением, прессованием и др.) и режимов термообработки на структуру и механические свойства основных материалов, входящих в состав

композита - высокочистого ниобия (марки НБМ) и высокооловянной бронзы, как отдельно, так и в составе композита.

2. Повысить сверхпроводящие свойства Nb_3Sn сверхпроводящего провода путем изменения способа введения легирующей добавки (введение титана не в ниобиевые волокна, а в бронзовую матрицу) и увеличения содержания олова в бронзе до 15,5 % мас.

3. Оптимизировать режимы получения композиционного провода путем сокращения количества промежуточных отжигов. Изучить взаимосвязь изменения технологических режимов получения и сверхпроводящих свойства Nb_3Sn сверхпроводников.

4. Провести апробацию усовершенствованной технологии в промышленном производстве Nb_3Sn сверхпроводников на АО ЧМЗ для программы ИТЭР.

Научная новизна:

1. Получены новые данные по деформационной способности материалов, являющихся основными компонентами Nb_3Sn сверхпроводников - высоколегированной бронзы (с содержанием олова до 14,5 % мас.) и высокочистого ниобия (марки НБМ) при испытании на сжатие при различных температурах и скоростях деформации.

2. Получены новые данные об изменении твердости компонентов Nb_3Sn сверхпроводников при их совместном деформировании в процессе получения композиционных проводов.

3. Получены новые данные о влиянии деформации и разупрочняющих отжигов на механические свойства композиционных проводов в процессе их технологического передела (волочения).

4. Впервые в отечественной практике изготовлена экспериментальная партия Nb_3Sn сверхпроводника с повышенным до 15,5 % мас. содержанием олова в бронзовой матрице и изучены его структура и сверхпроводящие свойства.

5. Получены новые данные о влиянии способа легирования и содержания олова в бронзовой матрице на морфологию зеренной структуры сверхпроводящего слоя и токонесущую способность Nb_3Sn сверхпроводников.

Практическая значимость работы:

1. На основе полученных данных об изменении механических свойств основных элементов и полуфабрикатов композита (BrO/Nb) были предложены способы устранения причин появления многочисленных поперечных трещин и снижения брака при изготовлении, бронзовых и композиционных прутков (на основе ниобия и бронзы) при выпуске Nb_3Sn сверхпроводников на АО ЧМЗ.

2. На основе полученных данных об изменении механических свойств композиционного провода разработан усовершенствованный маршрут волочения Nb_3Sn композиционных проводов различных конструкций с увеличением суммарной деформации между отжигами на малых диаметрах и, следовательно, сокращением количества разупрочняющих отжигов. Применение оптимизированного маршрута позволило сократить общую продолжительность отжигов на ~23-30% (что составило 75-290 ч в зависимости от длины композита).

3. Получены Nb_3Sn сверхпроводники с рекордными для отечественных сверхпроводников, изготовленных по бронзовой технологии, токонесущими характеристиками.

4. Внедрена оптимизированная технология производства Nb_3Sn стрендов на АО ЧМЗ для магнитной системы ИТЭР.

На защиту выносятся:

1. Полученные данные по деформационной способности материалов, входящих в состав Nb_3Sn сверхпроводников - высоколегированной бронзы (с содержанием олова до 14,5 % мас.) и высокочистого ниобия (марки НБМ) при испытании на сжатие при различных температурах и скоростях деформации.

2. Полученные зависимости механических свойств и твердости высокооловянной бронзы и ниобия как отдельно, так и в составе композита от режимов термообработки и холодной пластической деформации.

3. Разработанный оптимизированный маршрут волочения Nb_3Sn композиционного провода и результаты его апробации в промышленных условиях.

4. Полученные данные по изменению механических свойств Nb_3Sn композиционных проводов с различным типом легирования при их волочении с

промежуточными термообработками по стандартному и оптимизированному маршруту.

5. Полученные данные по структуре сверхпроводящей фазы (морфологии зеренной структуры, параметру решетки) и электрофизическим характеристикам (плотности критического тока, параметру резистивного перехода, критической температуре) Nb_3Sn сверхпроводников с различным типом легирования, содержанием олова в матрице и маршрутом волочения.

Работа выполнена в Государственном научном центре Российской Федерации Акционерном Обществе «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»).

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю к.т.н. Абдюханову И.М., научному консультанту к.т.н. Дергуновой Е.А., сотрудникам АО «ВНИИНМ» к.т.н. Губкину И.Н., к.т.н. Дробышеву В.А., к.т.н. Поликарповой М.В., Марееву К.А., Ламаеву В.М., главному специалисту СКТО АО ЧМЗ Уткину К.В., заведующему кафедры Металловедения и физики прочности НИТУ МИСиС профессору, д.т.н. Никулину С.А. и сотрудникам кафедры к.т.н. Рожнову А.Б., к.ф.-м.н. Ханжину В.Г., Крайневу А.В., а также сотрудникам кафедры Физические проблемы материаловедения НИЯУ МИФИ профессору, д.ф.-м.н. Перловичу Ю.А., профессору, д.ф.-м.н. Исаенковой М.Г., Крымской О.А. за практическое содействие в работе и помощь в написании диссертации.

1. Обзор зарубежной и отечественной литературы

1.1. Общие сведения по сверхпроводникам

1.1.1. Явление сверхпроводимости

Впервые явление сверхпроводимости, т.е. практически полного исчезновения электросопротивления наблюдал и описал [1] Х.Камерлинг-Оннес в 1911 г. Исследуя электрофизические свойства ртути при ее охлаждении (до температуры жидкого гелия) Оннес обнаружил, что электросопротивление ртути вблизи температуры 4,1 К исчезало (рисунок 1.1) практически до нуля (менее 1×10^{-5} первоначального значения). За работы по сжижению гелия и открытие явления сверхпроводимости в 1913 г. ему была присуждена Нобелевская премия.

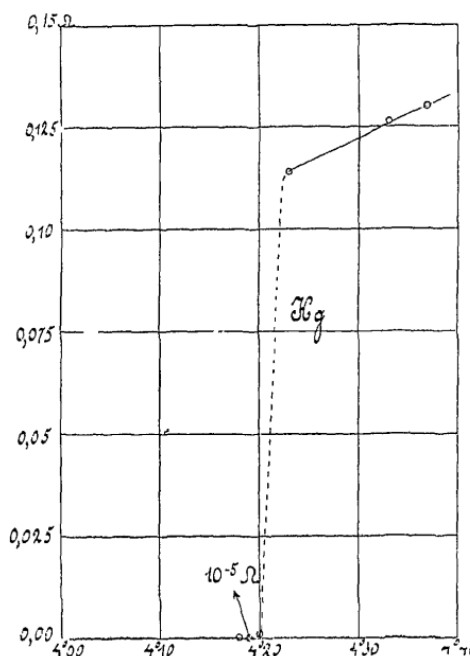


Рисунок 1.1 – Исчезновение электросопротивления при охлаждении ртути [2]

Электромагнитные и термодинамические свойства сверхпроводников были описаны с помощью феноменологических теорий Гортера и Каземира [3], Ф. Лондона и Х. Лондона [4], Пиппарда [5], В.И. Гинзбурга и Л. Ландау [6]. Однако понять природу явления низкотемпературной сверхпроводимости удалось после создания Бардиным, Купером и Шриффером микроскопической теории (БКШ) [7].

Бардин, Купер и Шриффер создали теорию сверхпроводимости, основанную на взаимодействии электронов с колебаниями решетки (фононами) в твердом теле.

Согласно существующим представлениям, металл – это кристаллическая решетка из положительно заряженных ионов, окруженных облаком отрицательно заряженных электронов, так называемым электронным газом. Металлический кристалл как бы пропитан этим газом огромной плотности. Благодаря нему весь металл нейтрален – силы отталкивания уравниваются силами притяжения. Если удалить свободные электроны из металла, то ионы, оставшиеся в узлах, имея одинаковый заряд, под влиянием кулоновского отталкивания разлетелись бы и решетка взорвалась. Ключевым моментом теории БКШ стало положение о том, что ниже температуры перехода (T_c) слабое притяжение приводит к образованию из какой-то части электронов проводимости так называемых “куперовских” пар (рисунок 1.2) [8].

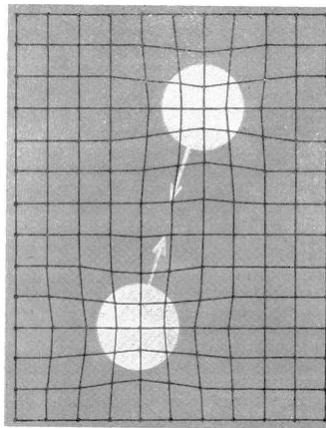


Рисунок 1.2 - Поляризация решетки атомных остовов электронами [8].

Куперовская пара состоит из двух электронов с равными и противоположно направленными импульсами и противоположными спинами. Каждая пара взаимодействует с остальными и любое нарушение в движении компенсируется поведением партнера, т.е. суммарный импульс пары равен нулю, электроны больше не рассеиваются на дефектах решетки и находятся в строгом порядке. Пару можно вырвать из конденсата, лишь разрушив ее, а на это нужна энергия, которой у фононов при такой низкой температуре нет. Размер пары составляет $\sim 10^{-6}$ м. При пропускании через сверхпроводник тока все пары обладают одинаковыми импульсами, направленными параллельно электрическому полю. Вследствие

такого когерентного движения пары не сталкиваются с решеткой, что и является, по существу, отсутствием сопротивления.

1.1.2. Технические сверхпроводники и их свойства

Основными свойствами технических сверхпроводников являются: T_c - температура сверхпроводящего перехода, I_c - критический ток, нижнее B_{c1} и верхнее B_{c2} значения критического поля.

Температура сверхпроводящего (T_c) перехода это температура, при которой электросопротивление постоянному току материала уменьшается скачком до неизмеримо малых величин – т.е. температура при достижении которой материал переходит в сверхпроводящее состояние [9].

Критический ток (I_c) – это значение тока, проходящего в сверхпроводнике, которое приводит к переходу материала из сверхпроводящего состояния в нормальное (исчезновению сверхпроводимости). Т.е. критический ток – это максимальный ток, который способен проходить через данный сверхпроводящий материал в данных условиях.

При прохождении электрического тока на поверхности сверхпроводника создается магнитное поле. Значение магнитного поля, при котором начинается его проникновение в сверхпроводник, называется нижним или первым критическим полем B_{c1} . При достижении B_{c2} , так называемого, верхнего критического поля, сверхпроводимость полностью исчезает. В промежутке между этими значениями проводник находится в смешанном состоянии.

Известно, что сверхпроводимость в металлах является чрезвычайно распространенным явлением. Температуры перехода элементов колеблются от нескольких сотых градусов до десятков и даже сотен градусов у высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Для практического использования пригодны только те сверхпроводящие материалы, которые имеют наиболее благоприятное сочетание основных сверхпроводящих характеристик и механических свойств (Таблица 1).

Таблица 1 Свойства различных сверхпроводников.

Сверхпроводник	Год получения	T_c , К	B_{c2} , при 4,2 К
Nb	1930	9,5	0,2*
NbZr	1962	9-11	7-9
V_3Ga , V_3Si	1964	14,5-17	21-23
Nb₃Sn	1968	17-18	24,5
Nb ₃ Al	1970	18,7	31
Nb ₃ Ge	1972	23,2	35
Nb ₃ (Al _{0,8} Ge _{0,2})	1976	20,7	41
La-Sr-Cu-O	1986	35-40	100
YBaCuO	1986	95	150*
BiSrCaCuO(2223,2212)	1987-89	102	108*
Tl...,Hg....	1990-94	125-130	-
MgB2	2002	39	15*

Еще одним основным параметром сверхпроводников является плотность критического тока – J_c . Это удельная величина, рассчитанная как отношение критического тока I_c к площади сечения сверхпроводника. На практике при использовании технических композиционных многосоставных проводов под J_c подразумевают конструктивную плотность тока —величину критического тока, отнесенную к площади поперечного сечения сверхпроводящего провода без учета стабилизационной оболочки.

Значения критического тока и плотности критического тока сверхпроводников зависят от температуры и внешнего магнитного поля. Характеристики основных промышленно выпускаемых в мире технических сверхпроводников представлены на рисунке 1.3.

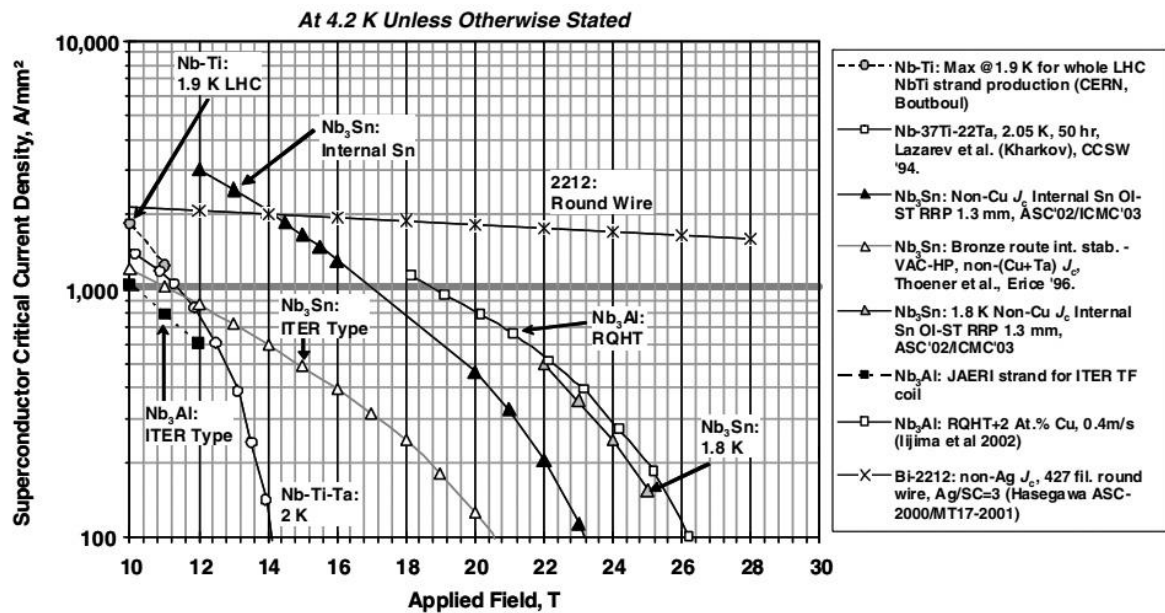


Рисунок 1.3 – Зависимость плотности критического тока от магнитного поля различных промышленных сверхпроводников

Технические сверхпроводящие материалы можно условно разделить на две большие группы:

первая – низкотемпературные сверхпроводники (НТСП);

вторая – высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП).

В свою очередь, НТСП делят на две подгруппы:

первая – деформируемые (NbTi, NbZr и т.д.);

вторая – недеформируемые (на основе соединений A-15, Nb₃Sn, V₃Ga и др.).

Основными требованиями к техническим сверхпроводникам являются:

- высокие критические свойства (температура, поле, ток);
- устойчивость к внутренним и внешним возмущениям;
- определенный уровень механических свойств (прочность, пластичность и т.п.);
- строгие требования по геометрическим размерам;
- стабильность свойств при хранении, эксплуатации и безопасность при переходе в нормальное состояние;
- метод изготовления сверхпроводников должен отличаться технологичностью.

1.1.3. Сверхпроводники со структурой A15

Сверхпроводимость соединений со структурой A-15 открыта более 50 лет назад. По-видимому, такая структура благоприятна для сверхпроводимости, поскольку из 73 известных фаз с подобной структурой сверхпроводимость обнаружена у 49 соединений, причем 18 из них имеют T_c , превышающую критическую температуру Nb (9,2 К). Возможно, что и остальные соединения A-15 обладают сверхпроводимостью, но только при температурах близких к абсолютному нулю.

Первым открытым сверхпроводящим соединением с такой структурой был V_3Si с $T_c = 17,1$ К, затем V_3Ga с $T_c = 16,5$ К и Nb_3Sn с $T_c = 18,3$ К. Позднее в тройном соединении $Nb_3(Al_{0,8}Ge_{0,2})$ была достигнута $T_c \geq 20,7$ К. Затем удалось получить двойные соединения $Nb_3Al - T_c = 19,9$ К, $Nb_3Ga - T_c = 20,3$ К и, наконец, соединение Nb_3Ge с рекордным значением критической температуры $T_c = 23$ К. Долгое время эта величина – 23 К – была самой высокой среди всех сверхпроводников.

Соединения со структурой A-15 почти всегда, образуются при составе близком к стехиометрическому – A_3B . Структура A-15 (рисунок 1.4) имеет примитивную кубическую ячейку из восьми атомов и ее характерной особенностью является то, что атомы переходных металлов, т.е. атомы A, образуют три взаимно перпендикулярные цепочки, атомные же подрешетки B изолированы в так называемых «карманах» этой системы цепей. Обычно фаза A-15 существует в некоторой области изменения состава, которая может включать, а может и не включать состав A_3B . Часто бывает так, что область гомогенности включает стехиометрический состав при высоких температурах, а при более низких сдвигается в сторону увеличения содержания компонента A.

Атомы A – переходные металлы IVa, Va, VIa групп периодической системы: Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W. Атомы B – элементы IIIb и IVb групп, и металлы платиновой группы Os, Ir, Pt, Au. Отклонение от стехиометрии, образование вакансий при закалке, появление дефектов при облучении, деформации, наличие примесей приводят к нарушению симметрии и обрывам цепочек атомов A (при

сохранении ОЦК подрешетки атомов В) и, следовательно, к возможному снижению T_c и B_{c2} .

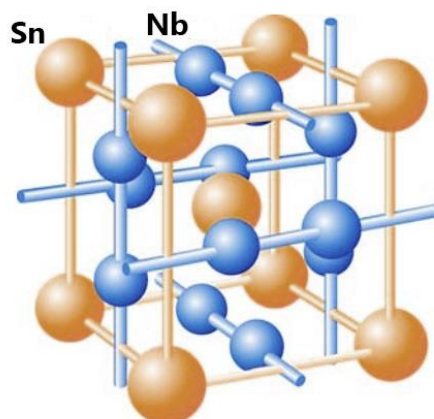


Рисунок 1.4 – Кристаллографическая структура A-15 (A_3B) на примере соединения Nb_3Sn

Большинство фаз A-15 образуется по перитектическим или перитектоидным реакциям, как правило в системах с большим количеством соединений (рисунок 1.5). Обычно соединения устойчивы в широком интервале температур.

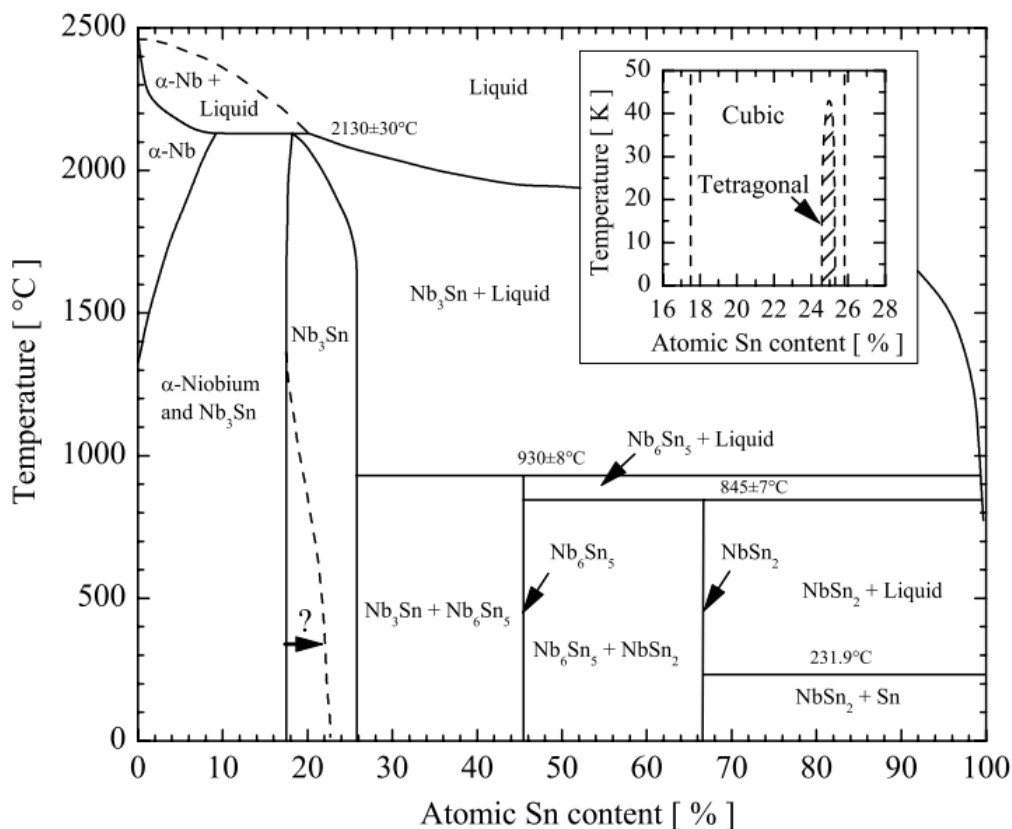


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния Nb-Sn [10]

На фазовой диаграмме системы Nb-Sn (рисунок 1.5) можно увидеть, что при температуре выше 930 °C стабильно лишь соединение Nb_3Sn . Однако при температуре ниже 845 °C стабильны еще две фазы – Nb_6Sn_5 и $NbSn_2$, поэтому при соответствующих условиях на границе двух металлов может наблюдаться рост всех трех фаз.

Относительная толщина слоев определяется главным образом кинетикой роста. В рассматриваемой системе быстрее всего растет $NbSn_2$, тогда как скорость Nb_3Sn минимальна. Однако при составе 75 % ат. Nb и 25 % ат. Sn должен образоваться однофазный слой Nb_3Sn , так как для такой системы наиболее стабильна фаза Nb_3Sn . Она образуется по перитектической реакции при температуре 2130 °C и ~18 ат % Sn, область гомогенности максимальна при 1800 °C (от 18 до 25,1 % Sn), включая стехиометрический состав.

1.1.4. Методы получения Nb_3Sn сверхпроводников

Существенным недостатком соединений со структурой A15 является хрупкость. Это не позволяет изготовить на их основе сверхпроводящую проволоку или ленту обычными методами деформации (обычно интерметаллическая фаза разрушается уже при деформировании на 0,2-0,5 % рисунок 1.6). Поэтому для получения таких изделий разработаны специальные методы, основанные на использовании диффузионных процессов в твердом или твердожидком состоянии.

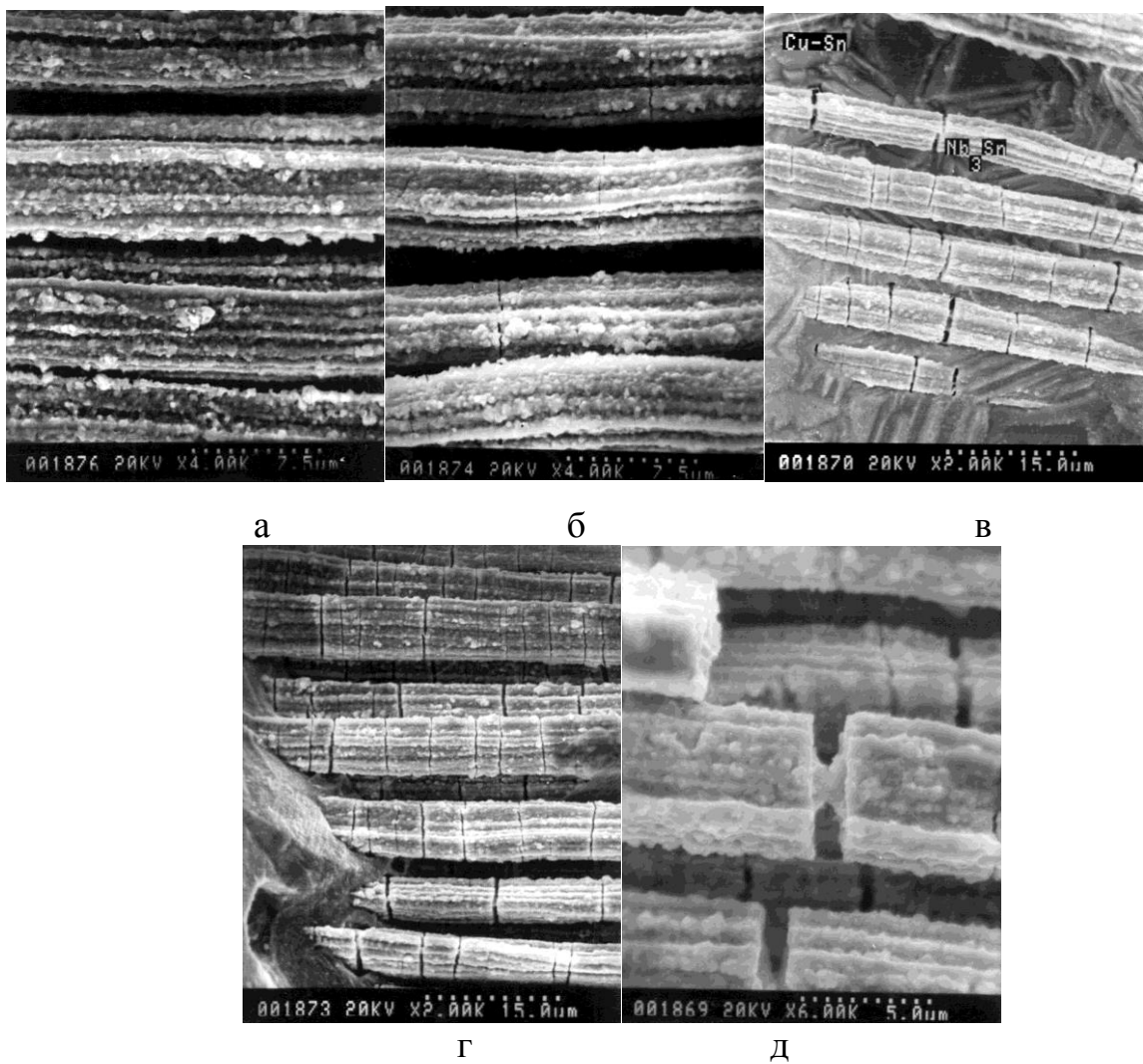


Рисунок 1.6 – Волокна Nb_3Sn после деформации со степенью 0 % (а), 1 % (б), 3 % (в), 5 % (г), 6,6 % (д)

В настоящее время известно довольно много методов получения Nb_3Sn сверхпроводников, основные из которых это - метод «порошок в трубе», метод внутреннего источника олова и «бронзовая» технология.

Метод Кюнцлера (или «порошок в трубе»). Впервые этот метод был предложен в 1961 г. И это был первый метод, который позволил получить длинномерное изделие на основе хрупкого соединения А-15. В ниобиевую трубку помещали однородную смесь порошков Nb и Sn в соотношении, соответствующем стехиометрическому составу. В таком виде трубку протягивали в тонкую проволоку, которую затем наматывали на соленоид. Затем проводили термообработку при температуре 900-1000 °C и в сердцевине получали соединение Nb_3Sn . Этот метод использовали также и для проводников на основе V_3Ga ,

$\text{Nb}_3(\text{AlGe})$, Nb_3Al . В настоящее время этот метод усовершенствован и является одним из основных для получения Nb_3Sn сверхпроводников с высокой токонесущую способностью. Недостатком данного метода является трудоемкость и дороговизна изготовления мелкодисперсного интерметаллидного порошка. Основное же преимущество состоит в возможности получения состава сверхпроводящей фазы наиболее близкого к стехиометрическому за счет возможности контролировать количество закладываемого в сборку олова.

Метод «внутреннего источника олова». При использовании этого метода в композиционном проводнике, помимо распределенных в медной матрице ниобиевых волокон, располагаются отдельные источники олова - вставки из чистого олова (в ряде случаев легированные Ti, Cu и др.). При этом используют как один центральный, так и несколько равномерно распределенных источников олова. Принципиальная конструкция провода с центральным источником олова показана на рисунке 1.7.

В настоящее время изготовлением сверхпроводников по методу «внутреннего источника олова» занимаются несколько фирм за рубежом. Лидерами среди них являются фирмы в Японии (KobeSteel Ltd, Japan Superconductor Technolog, Mitsubishi Electric Corp и др.), США (Oxford Superconducting Technol и др.). В последнее время большой интерес к разработке Nb_3Sn сверхпроводников с внутренним источником олова проявляет Китай.

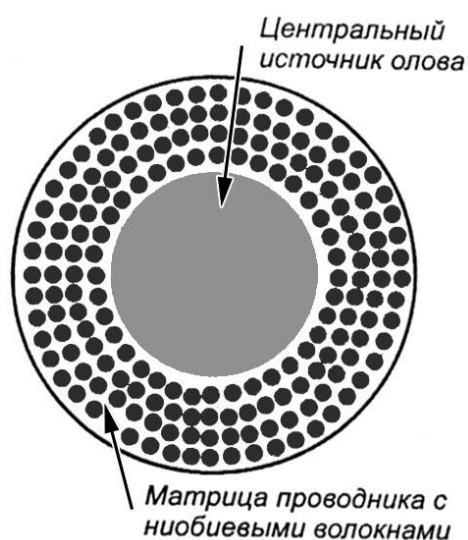


Рисунок 1.7 – Конструкция провода с центральным источником олова

Наличие легкоплавкого олова в объеме композиционного прутка определяет дальнейший процесс его получения. Исключается предварительный нагрев композиционной заготовки сверхпроводника перед операцией экструзии. Поэтому возможно использовать только методы холодной деформации, начиная с самого начала деформирования композиционной заготовки, что может затруднять достижение хорошей металлургической связи между ее элементами. Заключительная термообработка обычно проводится в несколько стадий, сначала при достаточно низких температурах (350-450 °C), чтобы получить бронзу при взаимодействии олова и меди и исключить вытекание олова при его нагревании. Затем отжигают при более высокой температуре для получения сверхпроводящей фазы.

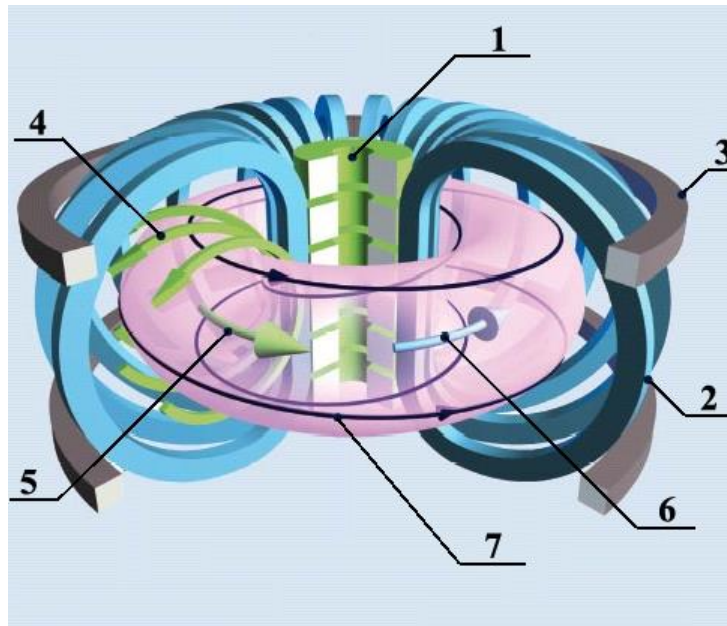
«Бронзовая» технология. Большим достижением в области создания сверхпроводников на основе A-15 явилась разработка, так называемой, «бронзовой технологии». Метод получения проводников на основе соединений V_3Ga и Nb_3Sn был развит в 1969-1970 гг. Интересно, что «бронзовая технология» была независимо разработана тремя авторами из трех разных стран примерно в одно и то же время: К. Ташикавой в Японии, Кауфманом в США и Ховлетом в Великобритании. Кауфман предложил идею деформации стержней из Nb в матрице из сплава Cu-Sn, а Ташикава получил ленту на основе V_3Ga в результате реакции в твердой фазе между V и Cu-Ga. При получении проводников этим методом использовано то обстоятельство, что при повышении температуры на границах Nb/V и Cu-Sn/Ga образуется только соединение со структурой A-15. При этом удается избегать образования других фаз, получать длинномерные проводники с высоким качеством волокон, низкими гистерезисными потерями, а также с достаточно высокой критической плотностью тока. Производство сверхпроводников по данному методу можно проводить с использованием стандартного набора оборудования, имеющегося на многих промышленных предприятиях, что делает его экономически более выгодным.

1.1.5. Интернациональный Термоядерный Экспериментальный Реактор - ИТЭР

На рубеже 70-х и 80-х годов в СССР, США, Японии и странах Европы начались эскизные проработки экспериментальных термоядерных реакторов. По инициативе СССР эти усилия были объединены и в 1987-90 гг. разработан эскизный проект Интернационального Термоядерного Экспериментального Реактора (ИТЭР). В его основу была положена концепция установок с магнитным удержанием плазмы ТОКАМАК (ТОроидальной КАмеры МАгнитной КАтушки), предложенная в 50-х годах выдающимися российскими учеными А.Д. Сахаровым и И.Е. Таммом и экспериментально и теоретически развитая в работах Института Атомной Энергии им. И.В. Курчатова под руководством Л.А. Арцимовича и Б.Б. Кадомцева. Успешное завершение этого этапа послужило основанием для подписания в 1992 г. четырехстороннего Межправительственного Соглашения о разработке технического проекта реактора ИТЭР [11].

ИТЭР является реактором ТОКАМАК и представляет собой тороидальную вакуумную камеру, окруженную катушками для создания тороидального магнитного поля (рисунок 1.8). Из вакуумной камеры сначала откачивается воздух, а затем она заполняется смесью дейтерия и трития. Затем, с помощью индуктора, в камере создается вихревое электрическое поле. Индуктор представляет собой первичную обмотку большого трансформатора, в котором камера токамака является вторичной обмоткой. Электрическое поле вызывает протекание тока и зажигание в камере плазмы. Протекающий через плазму ток выполняет две задачи: нагрев плазмы (омический нагрев) и создание вокруг себя полоидального магнитного поля. Это магнитное поле сжимает протекающий через плазму ток. В результате образуется конфигурация, в которой винтовые магнитные силовые линии «обвивают» плазменный шнур. При этом шаг при вращении в тороидальном направлении не совпадает с шагом в полоидальном направлении. Магнитные линии оказываются незамкнутыми, они бесконечно много раз закручиваются вокруг тора, образуя так называемые «магнитные поверхности» тороидальной

формы. Наличие внешнего полоидального поля необходимо для стабильного удержания плазмы в такой системе.



1 – индуктор, 2 – катушки тороидального магнитного поля, 3 - катушки полоидального магнитного поля, 4 – полоидальное магнитное поле, 5 – ток плазмы, 6 – тороидальное магнитное поле, 7 – результирующее винтовое магнитное поле

Рисунок 1.8 – Магнитная схема ТОКАМАКа

Магнитная система ИТЭР состоит из 18 катушек тороидального поля (TF), центрального соленоида, состоящего из 6 модулей (CS), 6 катушек полоидального поля (PF) и 18 корректирующих катушек (CC) [12]. Схема реактора ИТЭР с его магнитной системой приведена на рисунке 1.9.

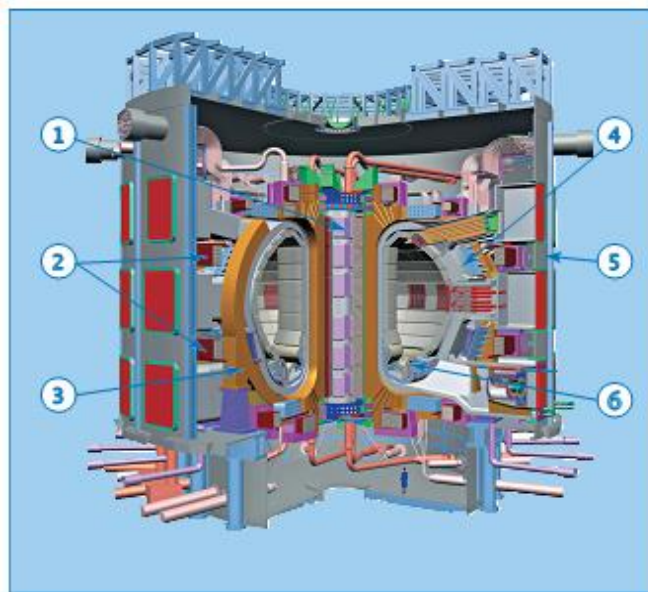


Схема реактора ИТЭР:

габаритные размеры реактора - 40 × 40 метров

- 1 – центральный соленоид (индуктор);
- 2 – катушки полоидального магнитного поля;
- 3 – катушка тороидального магнитного поля;
- 4 – вакуумная камера;
- 5 – криостат
- 6 – дивертор

Рисунок 1.9 – Схема реактора ИТЭР

Принципиальным моментом работы ИТЭР является использование сверхпроводников для создания магнитных полей в реакторе. Так как будущий энергетический реактор бесперспективно делать с проводниками из меди.

Для создания катушек тороидального магнитного поля во ВНИИНМ и ВНИИКП был создан кабель в оболочке из нержавеющей стали [13]. Он состоит из 6 субкабелей, содержащих по 150 сверхпроводящих и 87 медных стрендов каждый (рисунок 1.10).

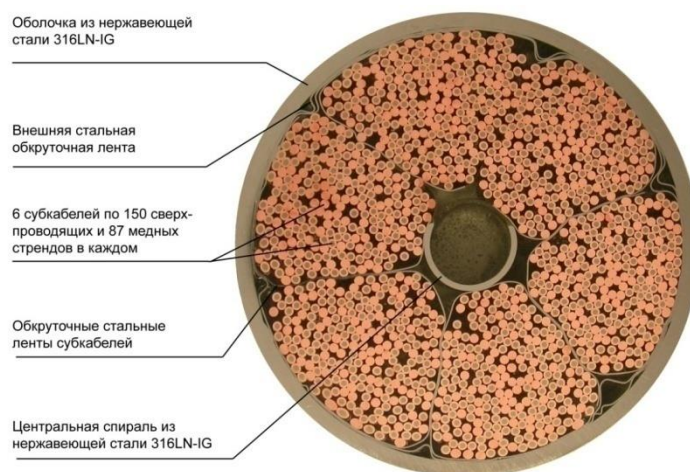


Рисунок 1.10 – Схема кабеля в оболочке.

Единичный сверхпроводящий провод (или по международной терминологии стренд), разработанный в ВНИИНМ, представляет собой сложный композиционный материал, состоящий из более чем 13 тысяч сверхпроводящих волокон, заключенных в бронзовую матрицу и окруженных ниобиевым барьером с танталовыми вставками и стабилизирующей медной оболочкой (рисунок 1.11).

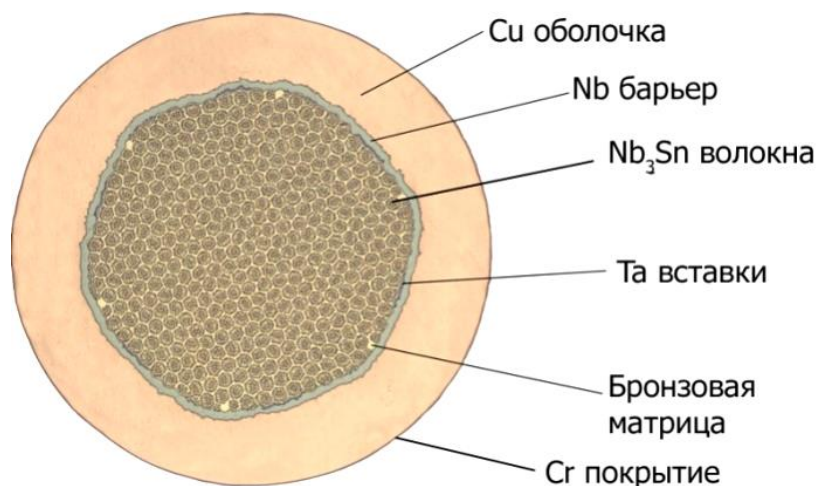


Рисунок 1.11 – Поперечное сечение Nb_3Sn стренда для магнитной системы ИТЭР

Бронзовая матрица в стренде является источником олова для образования сверхпроводящего слоя Nb_3Sn . Оболочка из высокочистой и высокоэлектропроводной меди служит для стабилизации проводника в случаях перехода из сверхпроводящего состояния в нормальное. Барьер предотвращает диффузию олова из бронзы в медную оболочку, сохраняя ее высокие электропроводные свойства. В качестве барьера используют два материала – тантал и ниобий. Барьер из тантала более дорог, а сам тантал менее пластичен. С другой стороны, в случае использования барьера из ниобия на его внутренней поверхности образуется сплошной слой из Nb_3Sn , который (из-за кольцевого строения) в два раза повышает гистерезисные потери стренда при перемagnetивании [14]. Для снижения стоимости и лучшей обрабатываемости применяют ниобиевый барьер с танталовыми тонкими разделительными вставками [15]. Танталовые вставки не дают образовываться интерметаллидному кольцевому слою по всей внутренней поверхности ниобиевого барьера, тем самым снижая гистерезисные потери.

Хромовое покрытие стрендов предотвращает их слипание в кабеле и перетекание токов между стрендами. Основные требования ИТЭР к характеристикам стренда представлены ниже (Таблица 2).

Таблица 2 Основные требования к сверхпроводникам для тороидальных катушек магнитной системы ИТЭР [16]

Параметр	Требование
Тип сверхпроводника	Nb ₃ Sn
Минимальная длина куска	1000 м
Диаметр хромированного не термо-обработанного стренда	$0,820 \pm 0,005$ мм
Шаг твиста	15 ± 2 мм
Направление твиста	Правый
Толщина хромового покрытия	$2,0 \pm 0,1$ мкм
Коэффициент Cu/nonCu не термо-обработанного хромированного стренда	$1,0 \pm 0,1$
Коэффициент остаточного сопротивления, хромированного стренда (273 К/20 К после диффузионного отжига)	> 100
Минимальный критический ток при 4,2 К и 12 Тл (плотность критического тока)	190 А (~ 720 А/мм ²)
Показатель резистивного перехода при 4,2 К и 12 Тл (при напряженности поля 0,1 к 1 мкВ/см)	> 20
Гистерезисные потери стренда при 4,2 К при цикле свыше $a \pm 3$ Тл (для образца длиной более 100 мм)	< 500 мДж/см ³

По условиям международных договоренностей Россия должна была поставить до 80 тонн Nb₃Sn стренда. Для изготовления такого количества материала был специально создан отдельный цех (Цех 87) на производственной площадке АО ЧМЗ. Цикл изготовления такого сложного композиционного материала долог даже в условиях налаженного круглосуточного производства на заводе. Для выполнения всей программы потребовалось около 5 лет

круглосуточной работы цеха. Оптимизация технологии, позволяющая сократить цикл изготовления, снизить трудозатраты и в конечном итоге себестоимость производства стрендов является одной из наиболее актуальных задач.

1.2. Nb₃Sn сверхпроводники, изготавливаемые по «бронзовой технологии»

1.2.1. Описание метода

Суть метода получения сверхпроводников по «бронзовой технологии» заключается в изготовлении многоволоконного проводника путем совместной деформации композита, состоящего из Cu-Sn бронзовой матрицы и распределенных в ней тонких ниобиевых волокон. Такой композит окружает диффузионный барьер и медная стабилизирующая оболочка (рисунок 1.11). При последующей термообработке происходит диффузионное взаимодействие ниобия с оловом из бронзовой матрицы, приводящее к образованию сверхпроводящего соединения Nb₃Sn.

Принципиальная технологическая схема получения сверхпроводника на основе соединения Nb₃Sn по «бронзовой технологии» включает в себя следующие основные операции (рисунок 1.12):

1. Получение слитков исходных материалов, в том числе оловянной бронзы, ниобия, и др. Получение полуфабрикатов, составляющих композит в виде прутков, труб, крышек и т.п. из исходных материалов методами выдавливания, волочения, прокатки, механической и химической обработки поверхности изделий.

2. Составление 1-ой многоволоконной сборки из шестигранных бронзовых и биметаллических Nb/HT-47 прутков, бронзового чехла, ее герметизация и горячее прессование. Затем проводится холодная деформация композиционных прутков волочением с промежуточными термообработками до получения шестигранных прутков нужного размера.

3. Составление 2-ой (финальной) многоволоконной сборки из шестигранных многоволоконных прутков, ниобиевого барьера, танталовых вставок и медного чехла, ее герметизация и горячее прессование. Далее проводится холодная

деформация композиционного прутка волочением с промежуточными термообработками, его твистирование и калибровка до готового стренда требуемого размера.

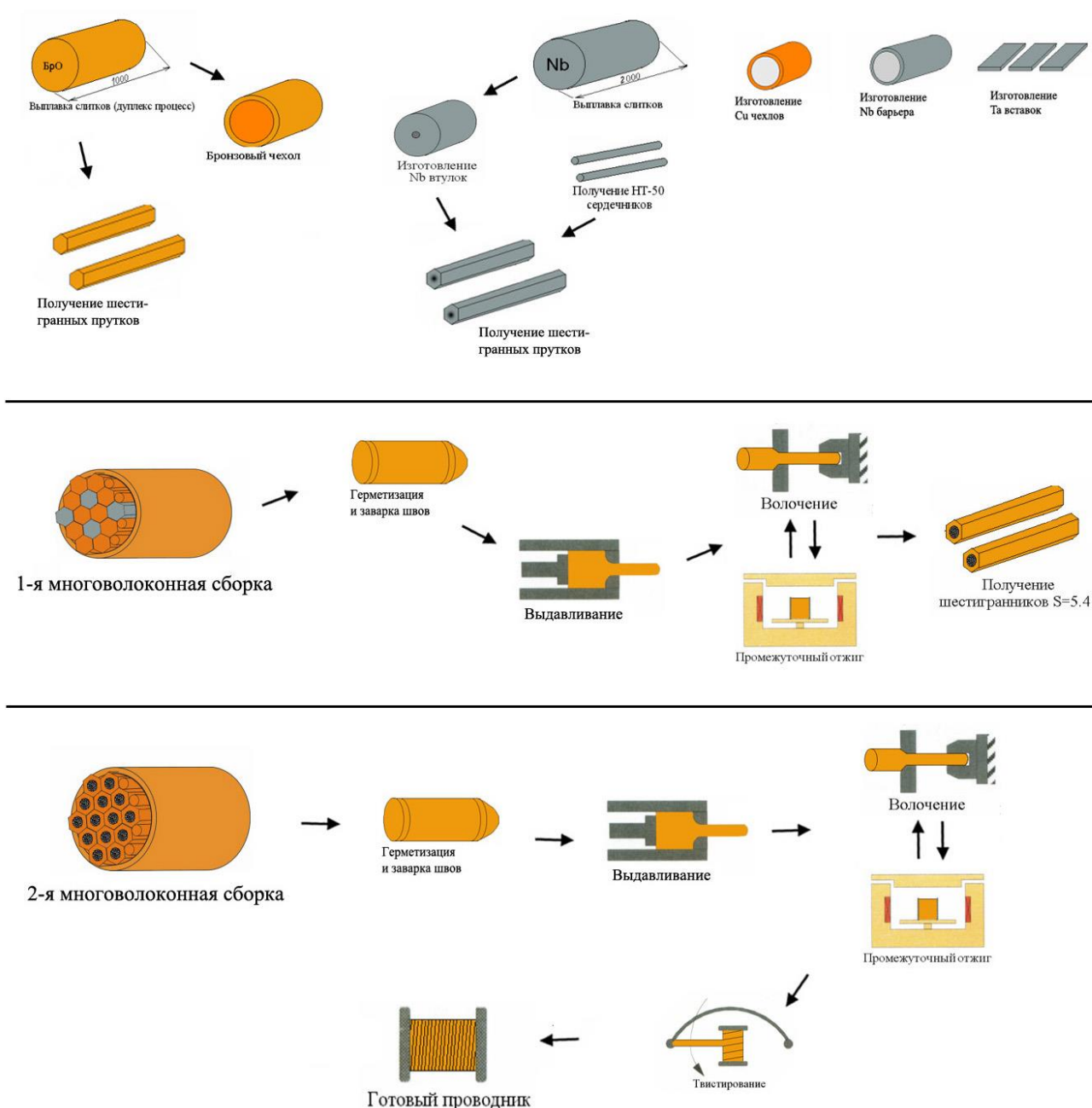


Рисунок 1.12 – Схема изготовления сверхпроводника по «бронзовой» технологии

К преимуществам «бронзовой технологии» можно отнести:

- низкую температуру реакции и небольшие размеры получаемых зерен Nb_3Sn , что способствует достижению высоких плотностей тока;
- возможность варьировать размер, число и расположение отдельных волокон в широком интервале;
- возможность независимого введения дополнительных элементов в сверхпроводящее волокно или матрицу.

К основным трудностям относятся:

- ограниченное содержание олова в бронзе;
- трудность деформирования бронзы с высоким содержанием олова
- риск зарождения хрупкой сверхпроводящей фазы на стадиях выдавливания и волочения.

1.2.2. Получение и свойства Nb_3Sn сверхпроводящей фазы

Образование сверхпроводящего слоя Nb_3Sn происходит на стадии заключительной термообработки. При этом олово из бронзовой матрицы диффундирует в ниобиевые волокна с образованием интерметаллидного соединения (рисунок 1.13).

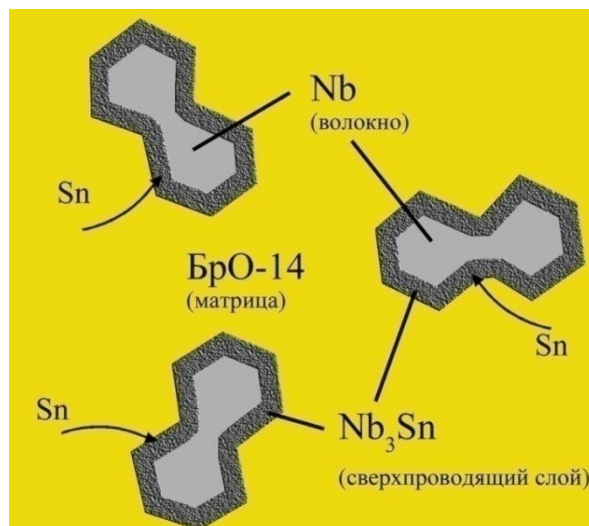


Рисунок 1.13 – Схема зарождения слоя Nb_3Sn .

Основным сверхпроводящим свойством проводника (помимо критической температуры T_c) является критический ток I_c (или его плотность J_c).

Плотность критического тока и критическая температура соединения Nb_3Sn напрямую зависят от структуры образовавшегося слоя, а именно от размера зерен и степени отклонения состава от стехиометрического.

Дело в том, что магнитное поле, создаваемое проходящим по проводнику током и разрушающее сверхпроводимость, проникает в проводник в виде квантов магнитного потока - или флюксоидов. Флюксоиды могут закрепляться на различных дефектах, в том числе на границах зерен. Это явление называется пиннингом флюксоидов. Следовательно, измельчение зерна (увеличение суммарной площади границ) приводит к усилению пиннинга и увеличению критического тока.

Структура, состав и свойства полученного слоя Nb_3Sn зависят главным образом от концентрации олова в бронзе и температуры обработки. При увеличении концентрации олова в бронзе, диффундируя по границам зерен, оно обогащает границу раздела $\text{Nb}-\text{Nb}_3\text{Sn}$, что способствует зарождению новых зерен. В результате их количество растет, а размер уменьшается. При этом увеличивается общая протяженность границ зерен, что ведет к повышению токонесущей способности проводника [8].

Помимо концентрации олова решающую роль в свойствах образуемого при диффузионном отжиге сверхпроводящего Nb_3Sn слоя играет выбор температуры. С одной стороны, при повышении температуры растет толщина сверхпроводящего слоя (рисунок 1.14) и, следовательно, увеличивается его объемная составляющая в проводе, что должно привести к росту критического тока I_c . С другой стороны, при повышении температуры значительно увеличивается размер зерна Nb_3Sn слоя, что приводит к уменьшению плотности межзеренных границ, уменьшению силы пиннинга и как результат к снижению I_c .

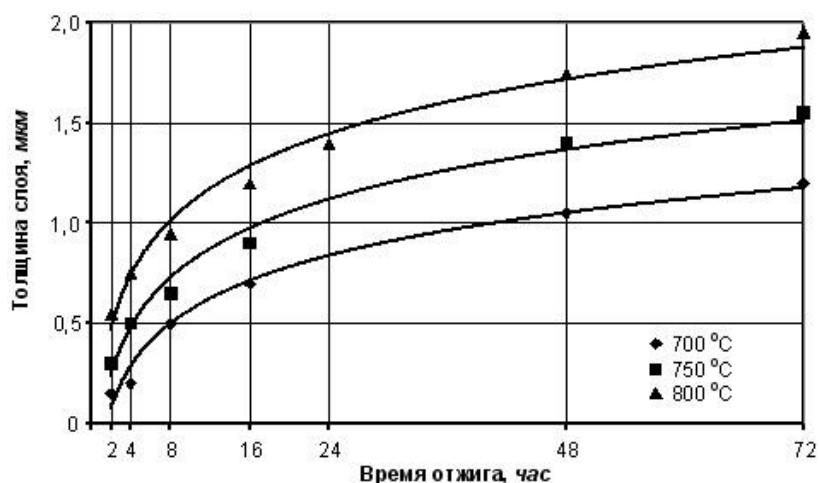


Рисунок 1.14 – Кинетика роста слоя Nb₃Sn

Еще одной существенной особенностью «бронзовой технологии» является получение сверхпроводников с низкими энергетическими потерями при перемагничивании – гистерезисными потерями. Этот параметр очень важен при проектировке магнитов, работающих как в переменных полях, так и в постоянных, но с многократными циклами завода тока (как в случае ИТЭР). В сверхпроводниках, изготовленных по «бронзовой технологии», удастся максимально разнести волокна друг относительно друга, что предотвращает магнитное взаимодействие между ними и в значительной степени определяет низкий уровень гистерезисных потерь.

Большие длины единичных кусков, высокая стабильность и низкие потери делают Nb₃Sn сверхпроводники, изготовленные по бронзовой технологии, перспективными для следующего поколения термоядерных реакторов (например, ДЕМО), разработка которых уже ведется. Поэтому исследования, направленные на повышение электрофизических характеристик стрендов, также являются актуальной задачей.

1.3. Производство Nb₃Sn сверхпроводников и их свойства

Основными производителями Nb₃Sn сверхпроводников являются Россия, Япония, Евросоюз, США и Китай (рисунок 1.15) [17, 18, 15, 19, 20].

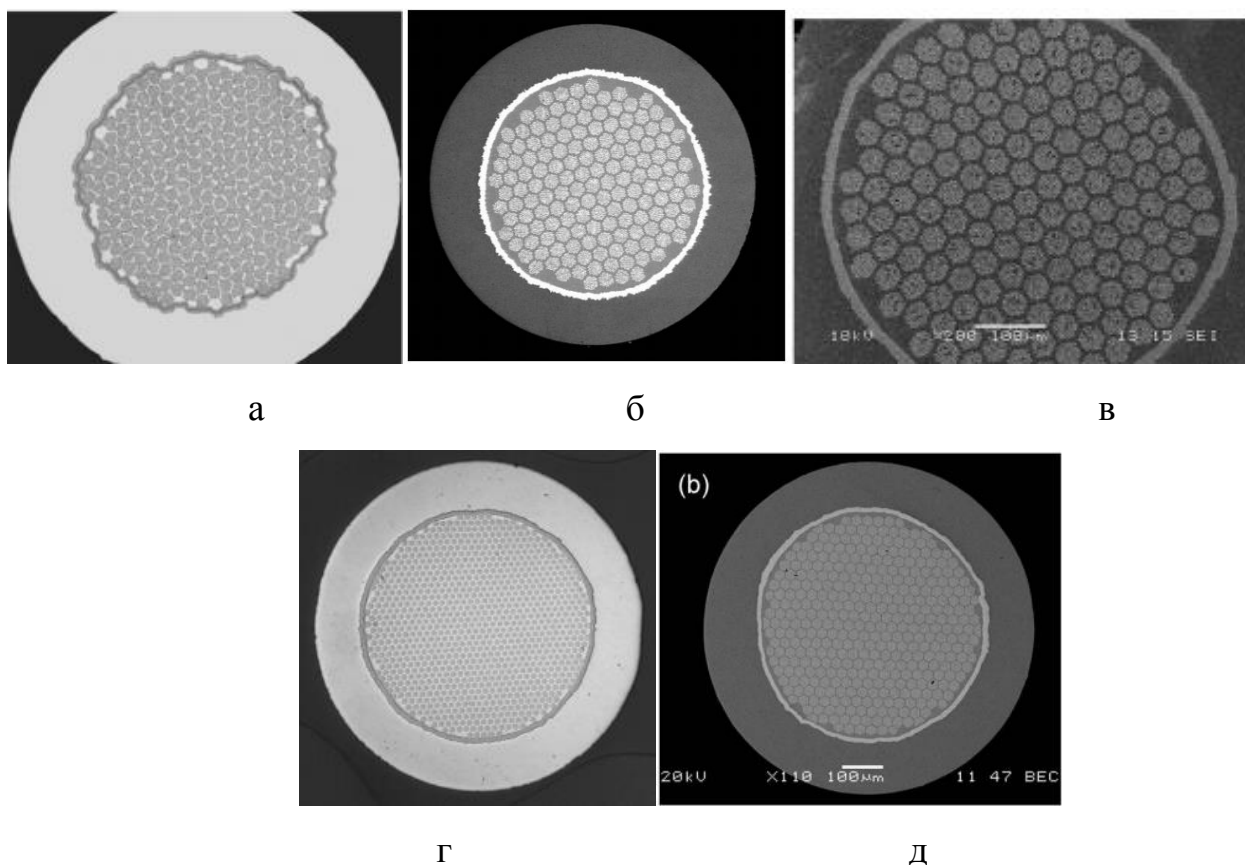


Рисунок 1.15 – Nb_3Sn сверхпроводники разных производителей: АО ВНИИНМ (Россия) (а), Bruker (Германия) (б); OST (США) (в); JASTEC (Япония) (г); WST (Китай) (д)

Токонесущая способность промышленных Nb_3Sn стрендов зависит от многих взаимосвязанных параметров, таких как конструкция провода, режим диффузионной термообработки, состав бронзы и способ легирования.

1.3.1. Содержание Sn

Высокая плотность критического тока достигается в «бронзовых» проводниках при использовании в композите оловянной бронзы с максимально возможным содержанием олова, которое не приводит к серьезным осложнениям при ее деформации, как в горячем, так и в холодном состояниях. В настоящее время применяют бронзу с содержанием олова до 14-14,5 % мас. Однако ведутся работы по использованию бронзы с концентрации олова до 15 и 16 % мас. На рисунке 1.16 показана зависимость критической плотности тока на сечении без меди в полях 8-

12 Тл для проводников с различным содержанием олова в бронзе по данным работы [21]. Критическая плотность тока на сечении без меди проводника с содержанием олова в бронзе 16 % мас. достигло 721 А/мм^2 , что на 20 % выше, чем для композитов с концентрацией олова в бронзе 14,3 %.

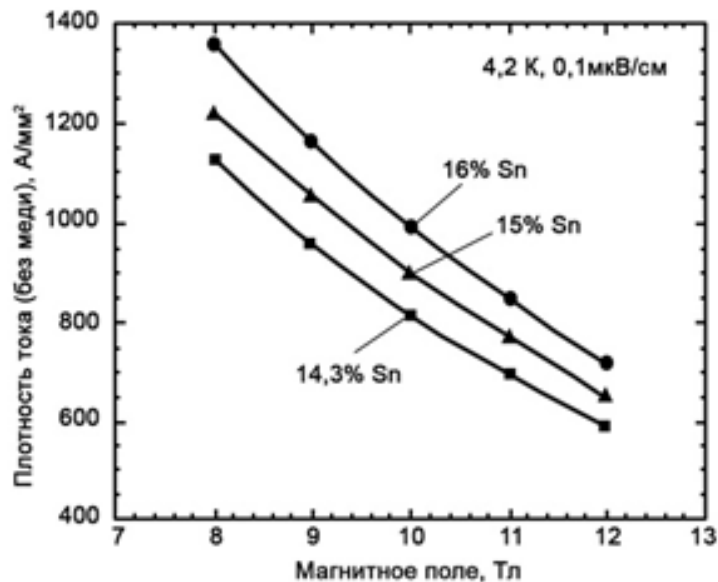


Рисунок 1.16 – Зависимость плотности критического тока от величины приложенного поля для проводников с различным содержанием олова в бронзе [21]

Похожую зависимость с увеличением J_c на 10-15 % с ростом содержания олова в бронзе (с 13 до 16 % мас.) в полях выше 18 Тл приводят японские авторы [22, 23].

Проблема повышения олова в бронзовой матрице заключается в изготовлении высокооловянной бронзы с предельно допустимым количеством эвтектоидных выделений, позволяющем в дальнейшем ее обрабатывать (подробно в гл. 1.4). В работе украинских авторов [24] приводятся результаты исследования по опробованию применения изготовленной в ХФТИ [25] бронзы с содержанием олова 16 % мас. на модельных образцах Nb_3Sn . Использование бронзовой матрицы, изготовленной «оспрей» процессом, в Nb_3Sn сверхпроводниках с содержанием олова 15,4 % мас. описано в работе [26] и с дополнительным легированием 0,25 % мас. Ti в [27]. Производители из компании WST (Китай) также используют

бронзу с 15,5 % мас. олова в матрице дополнительно легированную 0,25 % мас. Ti [28].

Японские авторы (18) показали, что при оптимальном выборе параметров конструкции провода (количества и диаметра волокон, толщины барьера и др.) и состава матрицы (15 % мас. олова) можно достигнуть плотности критического тока до 1000 А/мм^2 (в 12 Тл и 4,2 К), параметра резистивного перехода n (параметр характеризующий качество сверхпроводящего слоя и волокон) более 60 и при этом иметь гистерезисные потери не более 250 мДж/см^3 .

1.3.2. Особенности микроструктуры и морфологии Nb_3Sn сверхпроводящего слоя

Микроструктура сверхпроводящего слоя Nb_3Sn волокон в стрендах, изготовленных по бронзовой технологии, имеет определенные морфологические особенности и схожа у разных производителей (рисунок 1.17).

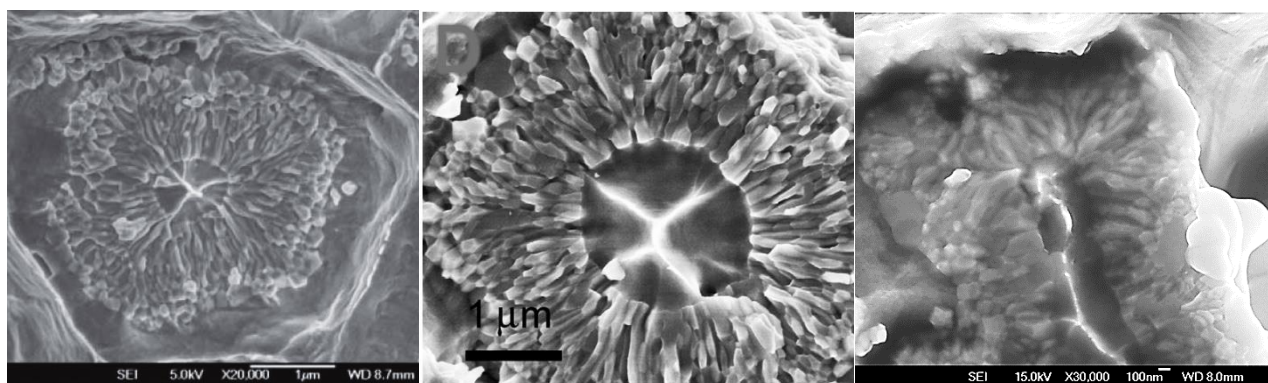


Рисунок 1.17 – Микроструктура поперечного сечения Nb_3Sn волокна стенов различных производителей: (а) WST [28]; (б) Abächerli [27]; (в) ВНИИНМ (ЧМЗ) [29]

Как правило, Nb_3Sn слои в сверхпроводнике состоят из трех концентрических зон, отличающихся формой зерен [30]. Внутренняя зона, окружающая сердцевину из непрореагировавшего ниобия, состоит из довольно крупных столбчатых зерен, затем идет зона, состоящая из мелких и преимущественно равноосных зерен (рисунок 1.18). Внешняя зона, граничащая с бронзовой матрицей, состоит из более крупных равноосных зерен, которые образовались в процессе вторичной

рекристаллизации из зерен центральной зоны. В ряде случаев слой крупных равноосных зерен не выделяется, а большие равноосные зерна являются включениями в слой мелких равноосных зерен. Следует отметить, что соотношение размеров указанных зон существенным образом зависит от режимов термообработки, легирования материалов волокон и матрицы, конструкции проводников, формы и геометрических размеров волокон в них.

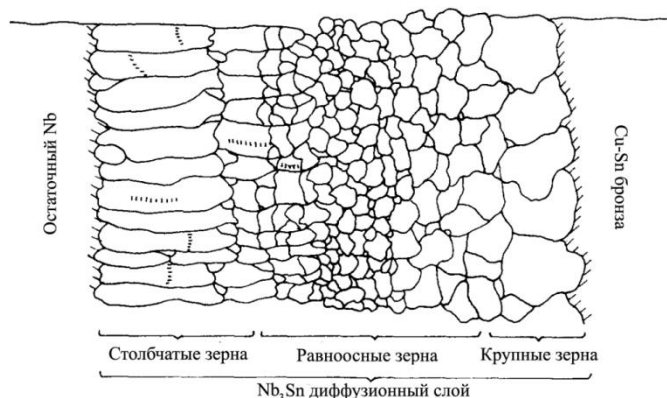


Рисунок 1.18 – Схематический вид микроструктуры слоя Nb_3Sn , полученного при твердофазном взаимодействии ниобиевого волокна с оловянной бронзой в многоволоконном проводнике [30]

Flukeger [31] приводит данные работы Ugletti [32], показывающие, что столбчатые зерна обладают в два раза меньшей силой пиннинга по сравнению с равноосными в полях до 10 Тл (рисунок 1.19). Равноосные и столбчатые зерна могут отличаться также составом (рисунок 1.25). Содержание олова в столбчатых зернах находится на минимальном для соединения Nb_3Sn уровне 18-19 % мас. (судя по диаграмме состояния Nb-Sn рисунок 1.5), тогда как для равноосных зерен содержание олова колеблется от 21 до 24 % ат.

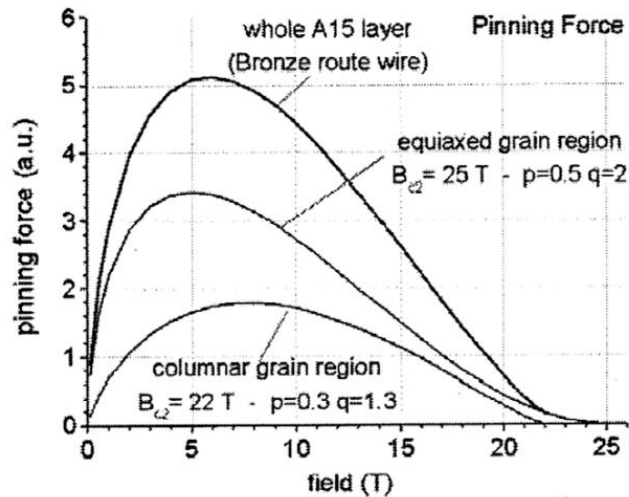


Рисунок 1.19 – Зависимость силы пиннинга от магнитного поля для слоев с равноосными и столбчатыми зернами Nb_3Sn [32]

Для оптимизации структуры слоя, как правило, используют двухступенчатый отжиг. На первой низкотемпературной стадии формируется слой Nb_3Sn с мелкими равноосными зернами. На второй стадии более высокая температура способствует выравниванию концентрации и повышению степени дальнего порядка, повышая тем самым сверхпроводящие свойства. Примером режима диффузионного отжига служит режим (рисунок 2.3), установленный для Nb_3Sn сверхпроводников, поставляемых в ИТЭР.

Значительное влияние температуры отжига на морфологию зеренной структуры Nb_3Sn слоя представлено в работе [33]. Применив отжиг при температуре 600 °C в течение 300 ч, авторы смогли добиться достаточно узкого распределения по размеру зерен со средним значением 63 нм (рисунок 1.20).

Влияние температуры на морфологию зеренной структуры, как для «бронзовых», так и для Nb_3Sn сверхпроводников, полученных другими методами, рассмотрели в обзорной статье Muller и Shnider [34].

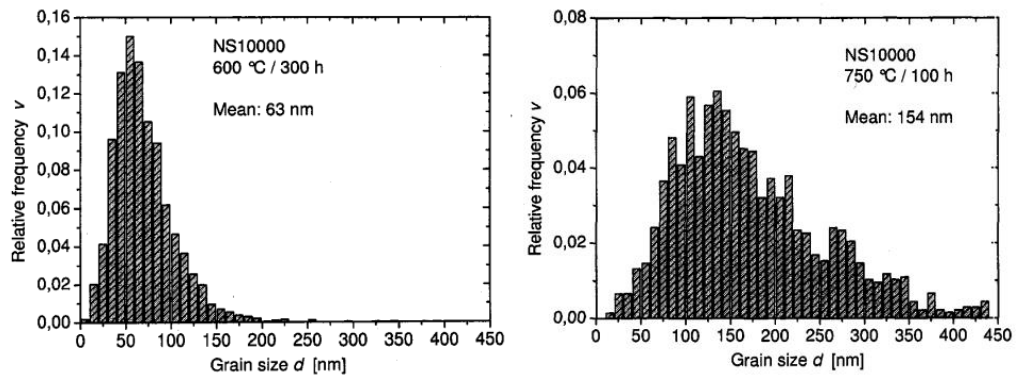


Рисунок 1.20 – Распределение зерен Nb₃Sn по размеру для стрендов с различным режимом последней ступени диффузионного отжига: 600 °C/300 ч (а) и 750 °C/100 ч (б) [33]

Японские авторы [23] показывают, что с увеличением концентрации олова в бронзовой матрице также увеличивается количество равноосных и, соответственно, уменьшается доля столбчатых зерен (рисунок 1.21).

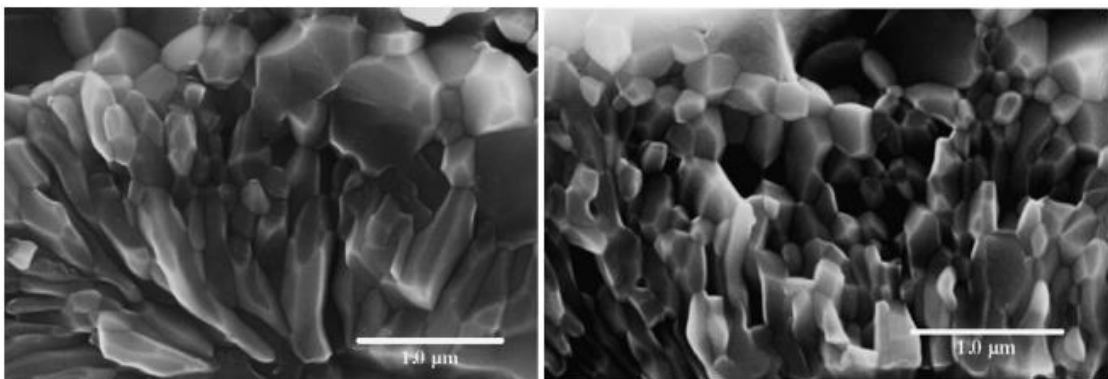


Рисунок 1.21 – Микроструктура поперечного сечения Nb₃Sn волокна в стрендах с содержанием Sn в бронзовой матрице 13 %мас. (а) и 15 % мас. (б) [23]

1.3.3. Диаметр исходного волокна

Распределение зон и размер зерен зависит в том числе и от размера волокна. Проведенные в АО ВНИИНМ [15] исследования показали, что с уменьшением диаметра исходного волокна пик распределение зерен смещается в область меньших размеров, и уменьшается удельная доля столбчатых зерен. Было показано, что с изменением морфологии зеренной структуры связано и повышение токонесущей способности стрендов при уменьшении диаметра волокна. Исследования, проведенные в работе [35], показали, что в стрендах различных

конструкций плотность критического тока достигает максимума при диаметре волокна порядка 1,5 мкм (рисунок 1.22). Дальнейшее уменьшение диаметра волокна приводит к резкому снижению J_c , что связано с ухудшением однородности волокна по длине и проявлением эффекта т.н. «сосисочности».

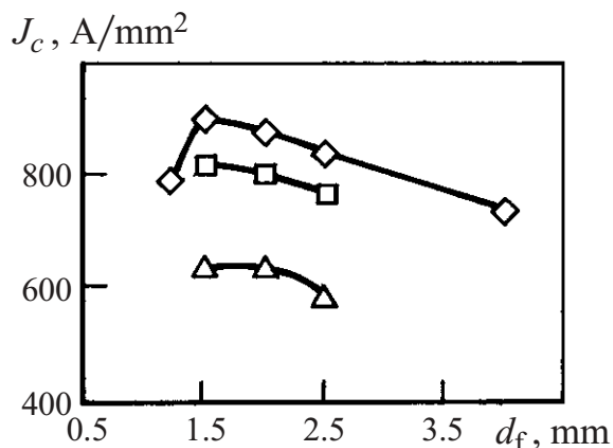


Рисунок 1.22 – Зависимость J_c от диаметра волокна [35]

Авторы из WST [28] показывают, что увеличение соотношения $\text{BrO(T)}/\text{Nb(Ta)}$ с 2,4 до 2,8 с сохранением количества волокон и увеличением их диаметра ведет к снижению J_c . Это происходит из-за меньшей проработки волокна и большего количества остаточного ниобия после диффузионной термообработки. Эти же авторы показывают, что уменьшение диаметра (при одинаковом количестве Nb(Ta)) с 2,6 до 2,4 мкм приводит к повышению J_c на 14 %.

1.3.4. Легирование Ti и Ta

Наиболее часто для легирования Nb_3Sn сверхпроводников применяются Ti и Ta. Эти легирующие элементы могут вводиться как по отдельности, так и вместе. Flükiger в обзорной статье [31] приводит данные по изменению верхнего критического поля B_{c2} и критической температуры T_c в зависимости от содержания Ti и Ta в Nb_3Sn (рисунок 1.23).

Малые добавки обоих элементов сильно повышают B_{c2} и незначительно T_c , при этом оптимальным содержанием для Ti является 1-2 % ат., а для Ta - 3% ат. Повышение содержания обоих элементов резко снижает B_{c2} и T_c .

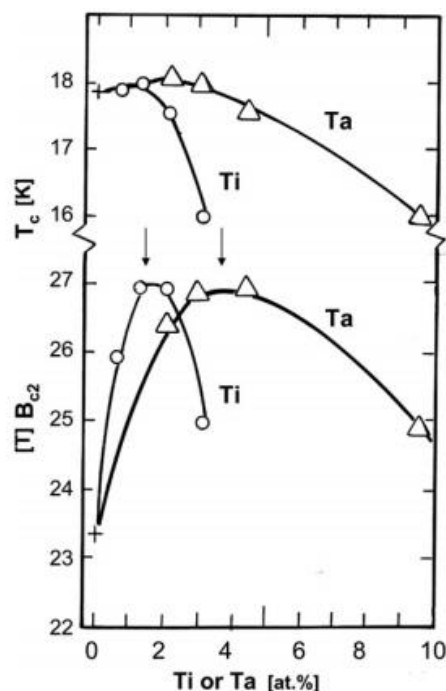


Рисунок 1.23 – Зависимость J_{c2} и T_c от содержания Ti и Ta в Nb_3Sn [31]

Для введения Ti в АО «ВНИИНМ» был разработан [35] способ «искусственного» легирования посредством вставки в каждое волокно прутка (или нескольких прутков) из ниобий-титанового сплава (НТ47) с содержанием Ti 47-50 % мас. (рисунок 1.24). Сплав НТ47 пластичен и технология его изготовления хорошо отработана. Именно, применяя такой способ легирования, удалось в свое время получить отечественные Nb_3Sn стренды, удовлетворяющие требованиям ИТЭР (Таблица 2).

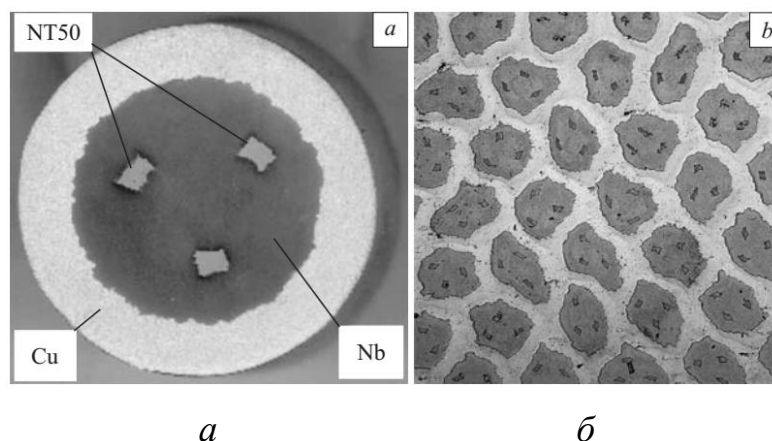


Рисунок 1.24 – «Искусственное» легирование Ti ниобиевых волокон, посредством вставки из сплава НТ47: поперечное сечение одного волокна (а) и части волоконной зоны стренда (б)

Иностранные производители [28, 27, 23, 36], как правило применяют легирование Ti через использование металлургически-легированной бронзы с содержанием Ti в ней на уровне 0,25 % мас., что как раз позволяет получать Nb₃Sn соединение с содержанием Ti от 1 до 2 % ат. Та обычно вводят в ниобиевое волокно, применяя сплав Nb-7,5 % мас Та.

В статье [27] авторы сравнивают Nb₃Sn стренды, изготовленные с использованием «искусственного» легирования вставками HT47 и легирования бронзовой матрицы. Ими показано, что распределение Ti в волокне после диффузионной термообработки и образования Nb₃Sn повторяет профиль распределения по содержанию олова (рисунок 1.25). Максимум содержания Ti приходится на периферию волокна в области равноосных зерен с высоким содержанием олова. Содержание Ti постепенно снижается и находится на минимуме в области столбчатых зерен и практически отсутствует в области остаточного ниобия. При использовании «искусственного легирования», несмотря на центральное расположение вставки HT47, распределение Ti подобно, за исключением его большего содержания в центре волокна в области остаточного ниобия. В остальном наблюдается такое же высокое содержание Ti на периферии волокна и низкое содержание в середине волокна в зоне столбчатых зерен. Та имеет обратную тенденцию (по отношению к олову и Ti) и его концентрация плавно снижается от центра к периферии. Авторы установили, что легирование Ti бронзовой матрицы приводит к небольшому увеличению J_c и значительному увеличению (в 1,5 раза) параметра n по сравнению с «искусственным» легированием волокон. Отсутствие Ti, как и повышение его содержание до 2 % ат. в волокне, приводит к снижению J_c. При этом изменение способа легирования не влияет на распределение олова и морфологию зеренной структуры Nb₃Sn слоя.

В более поздней работе [37] авторы показывают, что параметр «n» у стрендов с легированной Ti матрицей выше также и по отношению к нелегированным стрендам. При этом легирование Ti снижает T_c и в большей степени при использовании вставок из сплава HT47 (рисунок 1.26).

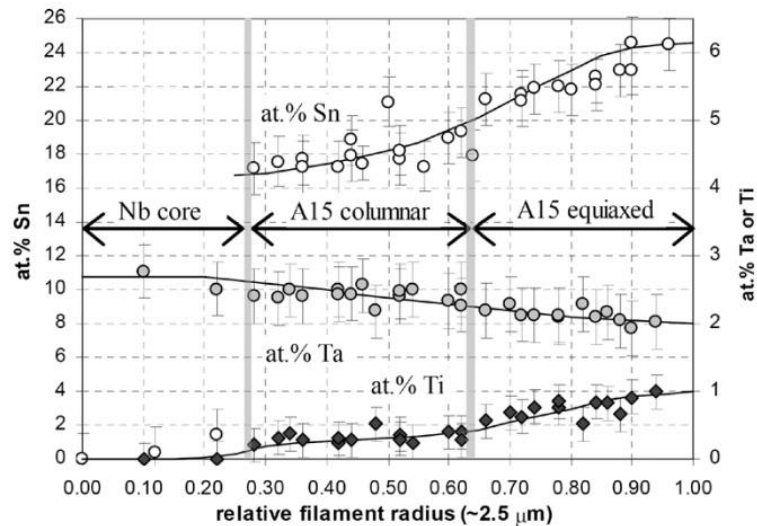


Рисунок 1.25 – Распределение элементов по радиусу Nb_3Sn волокна в стренде диаметром 1,25 мм с легированной 0,25 %мас. Ti матрицей и волокнами из сплава Nb -7,5 %мас. Ti [27]

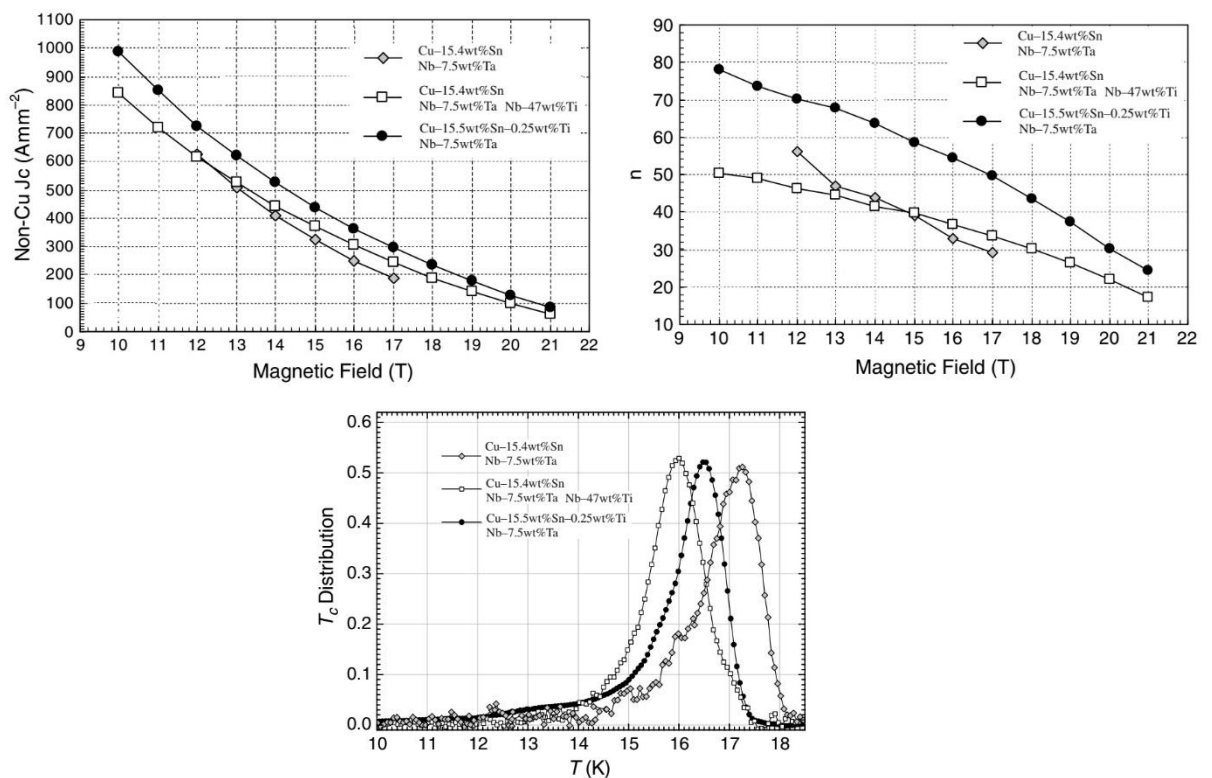


Рисунок 1.26 – Зависимость J_c , параметра n от магнитного поля и распределение T_c для стрендов с различным способом легирования Ti (36)

Авторы из ИФМ [38] при исследовании сверхпроводников, изготовленных в АО ВНИИНМ с различным содержанием Ti , установили, что увеличение его

содержания до 1,55-1,75 % ат. приводит к максимальному повышению скорости роста сверхпроводящего слоя.

Таким образом можно сделать вывод что наиболее перспективными способами повышения токонесущих характеристик отечественных Nb_3Sn сверхпроводников изготавливаемых по бронзовой технологии является увеличение содержания олова в бронзовой матрице до 15-15,5 % мас. и легирование ее Ti.

1.4. Материалы, применяемые при изготовлении Nb_3Sn сверхпроводников и их свойства

В процессе получения сверхпроводящего провода происходит совместное деформирование сильно отличающихся по своим прочностным и пластическим свойствам материалов. Для получения заданных токонесущих характеристик необходимы строгий расчет распределения материалов по сечению провода (количество и толщина волокон, объемная доля стабилизирующей меди), а также правильность геометрических форм, составляющих композита (отсутствие обрывности и «сосисочности» волокна, правильность формы барьера). Для этого приходится использовать составные элементы из материалов высокой чистоты и с определенной структурой.

1.4.1. Оловянная бронза (BrO)

Характер взаимодействия олова с медью при их сплавлении определяется диаграммой состояния медь – олово, показанной на рисунке 1.27. На основе меди образуется α -твердый раствор (гранецентрированного куба) с большой областью гомогенности. Растворимость олова в меди существенно изменяется с понижением температуры: при температуре перитектического равновесия 799°C она составляет 13,5 % мас. и с понижением температуры несколько увеличивается, достигая предельных значений (15,8 % мас.) при температуре эвтектоидного распада β -фазы 586 °C. При дальнейшем понижении температуры, начиная с 528 °C, она резко понижается и при 200 °C составляет ~1,3 %.

В равновесии с α -твердым раствором в зависимости от температуры находятся промежуточные фазы – β , γ , δ и ε . Это электронные соединения с различной электронной концентрацией. Для фазы β , состав которой условно описывается формулой Cu_5Sn , она составляет $3/2$ электрона на атом. В основе фаз γ и δ лежит соединение $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ со сложной кубической решеткой с электронной концентрацией $21/13$ электрона на атом. Фаза ε является твердым раствором на основе химического соединения Cu_3Sn с гексагональной плотноупакованной решеткой, характеризующейся электронной концентрацией $7/4$ электрона на атом [39].

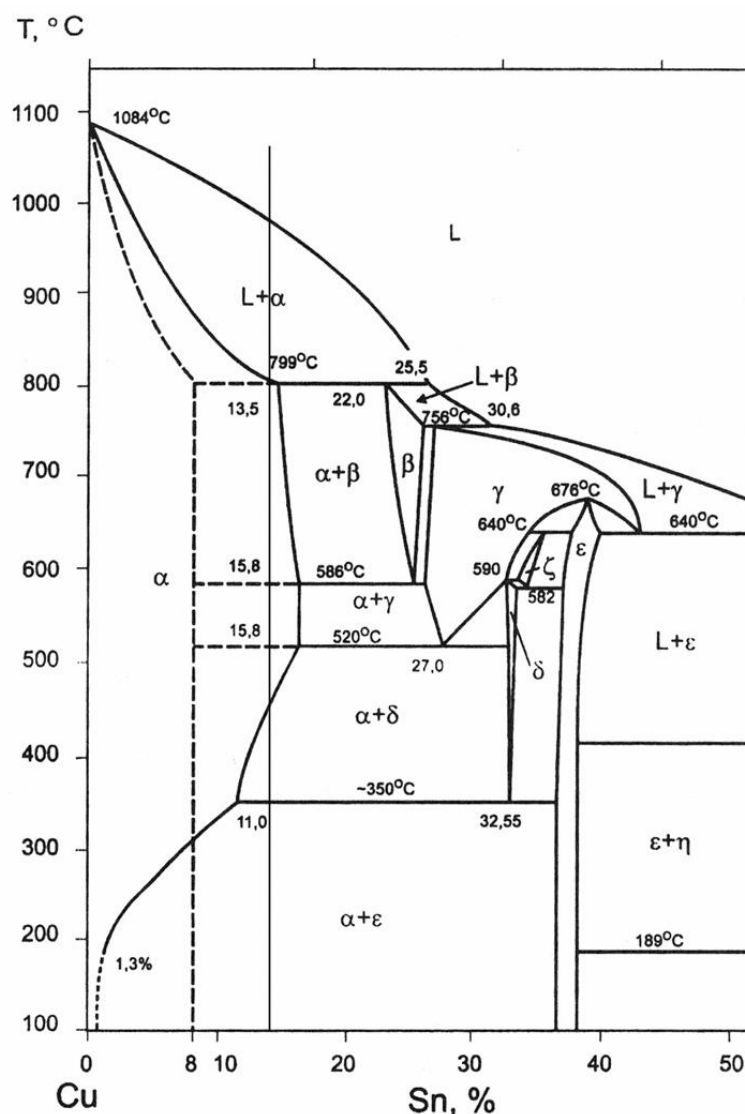
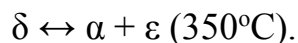
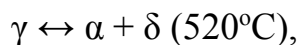
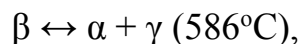


Рисунок 1.27 – Диаграмма состояния Cu-Sn [39]

Фазы β , γ и δ при соответствующих температурах распадаются с образованием эвтектоидных смесей:



Характерная особенность системы Cu-Sn заключается в том, что эвтектоидный распад высокотемпературных β и γ -фаз происходит с очень высокой скоростью и обычно не фиксируется в структуре сплавов при нормальной температуре.

Эвтектоидное превращение $\delta \leftrightarrow \alpha + \varepsilon$ при 350°C , напротив, протекает очень медленно и фаза δ ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) сохраняется до нормальной температуры даже при очень медленном охлаждении.

Авторами [40] при исследовании ГЦК бронзы с 8,5 и 13,5 % мас. олова было обнаружено, что закаленные от 700°C , охлажденные на воздухе, холодно-деформируемые, а также горячепрессованные образцы естественно старятся с выделением хрупкой ε -фазы (Cu_3Sn) размером порядка 2-5 нм. Естественно состаренные оловянные бронзы при нагреве до 200°C испытывают неполный возврат: частично растворяется ε -фаза и снижается микротвердость.

Высокотемпературная β фаза пластична, поэтому при определенных условиях сплавы, содержащие до 20 % мас. олова, поддаются горячей обработке давлением, в то время как при пластической деформации в холодном состоянии бронзы с очень высоким содержанием олова (>15 % мас.) весьма хрупки, по причине наличия в структуре большого количества эвтектоида ($\alpha + \delta$) (рисунок 1.28).

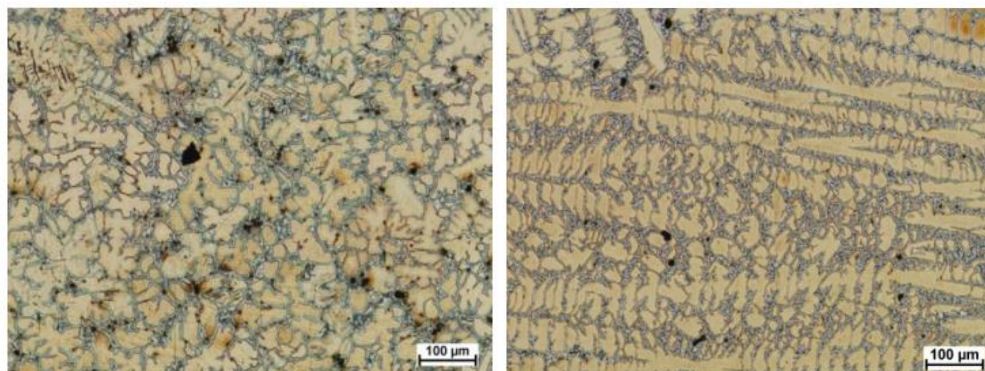


Рисунок 1.28 – Микроструктура бронзы с содержанием олова 20 % мас. (а) и 22 % мас. (б) [41]

Появление эвтектоида, содержащего твердую интерметаллидную фазу δ ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$), вызывает повышение твердости и прочности сплавов. Максимум значений этих свойств достигается при содержании олова 20-25 % мас. (рисунок 1.15). Пластичность сплавов с увеличением содержания олова сначала возрастает, достигая максимальных значений при 5-7 % мас., а затем резко снижается [39].

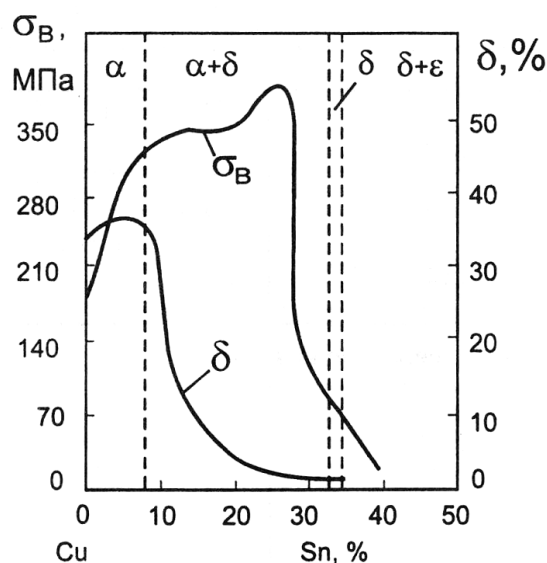


Рисунок 1.29 – Влияние содержания олова на механические свойства литых сплавов системы Cu-Sn [39]

Из-за наличия частиц эвтектоида и выделений вторых фаз высокооловянная бронза отличается склонностью к растрескиванию в процессе ее обработки. Вопросам продольного растрескивания бронзовых прутков при их волочении посвящена одна из глав диссертации Хлебовой Н.В. [42]. В ней автор приводит

данные свидетельствующие как о росте остаточных напряжений, так и об уменьшении количества олова в твердом растворе бронзы при волочении многоволоконных прутков (рисунок 1.30). Изменение концентрации олова приводит к распаду твердого раствора с выделением мелкодисперсной ε фазы (Cu_3Sn) с нанометрическим размером частиц, что увеличивает прочностные свойства бронзы, сильно уменьшает ее пластичность и деформируемость и приводит к охрупчиванию и растрескиванию.

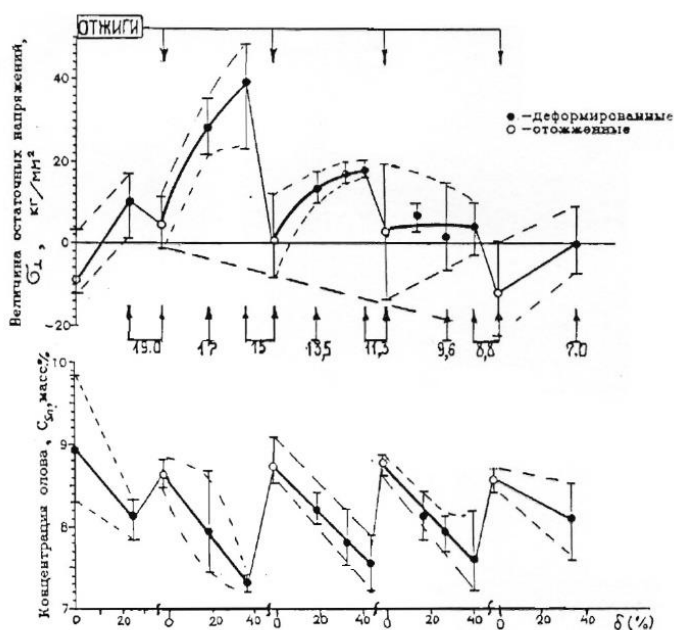


Рисунок 1.30 – Изменение остаточных напряжений и концентрации олова в твердом растворе Cu-Sn биметаллических прутков бронзы с 8,5 % мас. Sn в процессе технологического передела по данным работы [42]

Применение бронзы с высоким содержанием олова увеличивает сложность процесса изготовления сверхпроводника, поскольку в структуре появляется вторая хрупкая составляющая, которая существенно затрудняет деформацию композита. Поэтому получение такой бронзы требует новых, дорогостоящих методов.

Для выплавки бронзы с содержанием до 14,5 % мас. олова в АО ВНИИНМ был разработан «дуплекс» процесс, включающий в себя двойной переплав: сначала вакуумно-индукционная плавка, затем вакуумно-дуговая [43, 44]. Полученные таким образом слитки отличаются меньшим количеством эвтектоида ($\alpha+\delta$), который расположен в виде объемной сетки на фоне твердого раствора,

преимущественно в центре слитка (рисунок 1.31) [45]. Для дальнейшего использования бронзы, полученной «дуплекс» процессом, разработана технология включающая, гомогенизацию в сочетании с горячим прессованием. Такая бронза, с содержанием 13-14,5 % мас. олова, хорошо зарекомендовала себя и с ее использованием была выпущена квалификационная партия российских стрендов для ИТЭР [29, 15, 46].

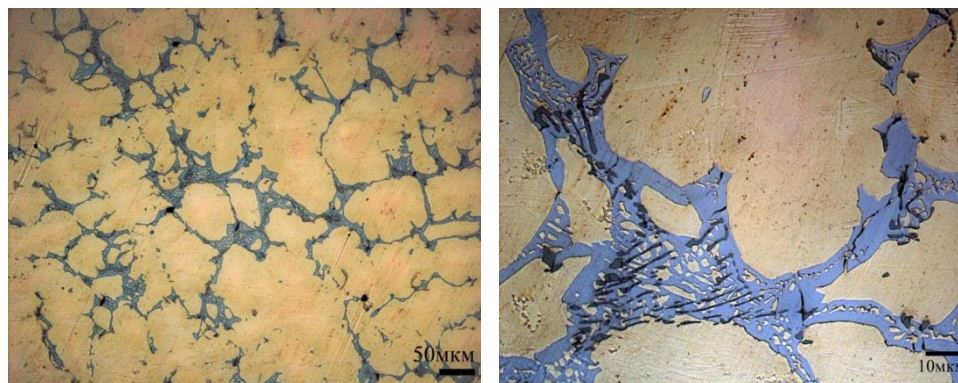
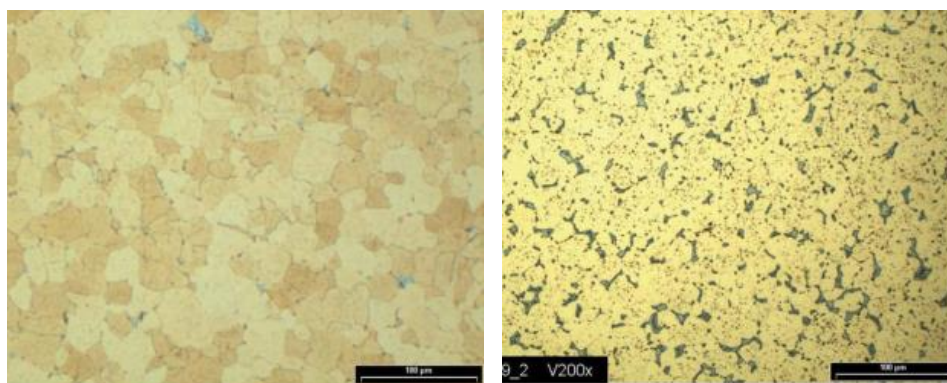


Рисунок 1.31 – Микроструктура центра слитка Cu-14,5 % мас. Sn и 0,25 % мас. Ti изготовленного «дуплекс» процессом

Другим способом получения бронзы с высоким содержанием олова является «оспрей» процесс. Она заключается в распылении в защитной атмосфере (как правило, азота) расплава бронзы нужного состава на охлаждаемую и перемещающуюся подложку [47]. При этом слиток получается с относительно гомогенной структурой и распределением мелких эвтектоидных выделений (без эвтектоидной сетки), что позволяет проводить дальнейшую обработку бронзы без гомогенизации (рисунок 1.32). Также такая бронза в отличие от «дуплекс» бронзы отличается большим содержанием олова на периферии, а не в центре (рисунок 1.33). В результате поверхностные слои полуфабрикатов из «оспрей» бронзы становятся более чувствительными к микродефектам, появляющимся в процессе обработки.



а

б

Рисунок 1.32 – Микроструктура сплавов с 14,5 % мас. (а) и 16,0 % мас. олова, изготовленных по «оспрей» процессу

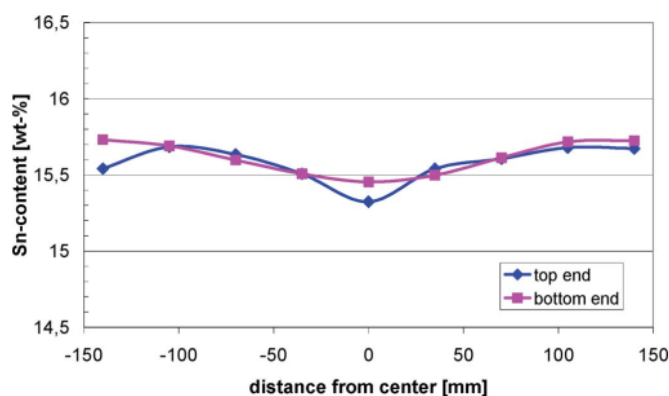


Рисунок 1.33 – Распределение содержания олова по сечению слитка с 15,5 % мас. олова, полученного по «оспрей» процессу [47]

Изготовлением бронзы с содержанием олова 14-16 % мас. с легированием Ti и Ge занимались в ХФТИ [25]. При исследовании бронзы с 0,4 % мас. Ti было установлено, что Ti выделяется по границам зерен бронзы, что заметно подавляет их рост при термообработках. В частности, в бронзе с 15 % мас. олова и 0,4 % мас. Ti размер зерна после отжигов (с предварительной деформацией 20 %) при 500-550 °C в течение часа находился в пределах 4-9 мкм. Также авторы установили, что добавление Ti повышает предел прочности и почти не влияет на относительное удлинение (рисунок 1.34).

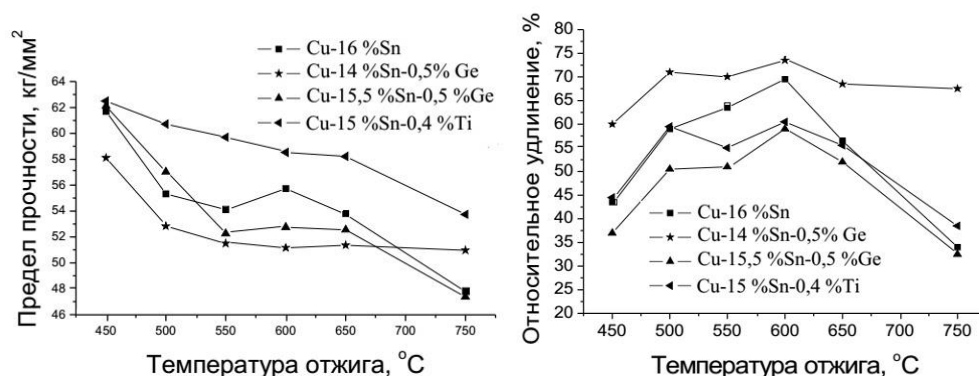


Рисунок 1.34 – Изменение механических свойств бронзы разного состава от температуры часового отжига

Большую исследовательскую работу по изучению тонкой структуры оловянных бронз, выплавленных по двум технологиям («дуплекс» и «оспрей») и влиянию легирования на изменение ее структуры провели авторы из ИФМ УрО РАН [48, 49]. Они подтвердили наличие эффекта старения бронзы при комнатной температуре, исследовали изменение твердости и микротвердости образцов бронзы после деформации (рисунок 1.35) при температурах от 20 °C до 300 °C, с помощью ПЭМ изучили выделение ϵ - фазы нанометрических размеров при пластической деформации.

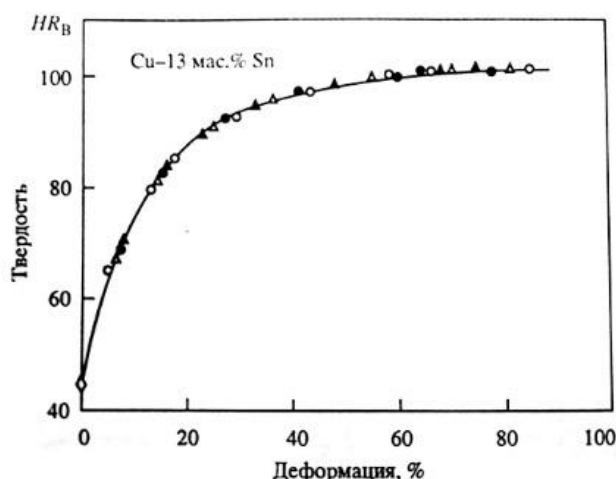


Рисунок 1.35 – Изменение твердости бронзы с 13 % мас. олова («дуплекс» процесс) в зависимости от деформации

1.4.2. Ниобий

Одним из основных материалов при изготовлении Nb_3Sn сверхпроводников является ниобий. Ниобий в таких сверхпроводниках используется как для

изготовления волокон, так и в качестве материала диффузионных барьеров. В качестве исходного материала для изготовления ниобиевых прутков используются слитки ниобия повышенной чистоты, полученные электронно-лучевой плавкой (ЭЛП) путем 3-х кратного переплава. Химический состав ниобиевых слитков приведен ниже (Таблица 3).

Таблица 3 Содержание металлических примесей в слитках ниобия в соответствии с ГОСТ 16099-80

Предельное содержание примесей, % мас.									
N	O	H	C	Si	Ta	Fe	Ti	W+Mo	P
0,01	0,01	0,001	0,01	0,005	0,005	0,005	0,005	0,01	0,004

В зависимости от твердости, измеряемой методом Бринелля (НВ) по ГОСТ 9012, слитки ниобия изготавливают трех марок: НБМ, НББ, НБТ (Таблица 4).

Таблица 4 Твердость различных марок Nb для сверхпроводников

Марка сплава	Твердость по Бринеллю НВ, кгс/мм ²
М	До 50
Б	от 50 до 65
Т	от 65 до 80

Снижение твердости в ниобии возможно при уменьшении содержания газовых примесей. Ниобий с наименьшим содержанием примесей и, соответственно, низкой твердостью (марка ниобия - М) используют в качестве составного элемента (ниобиевых стержней) в композитной заготовке для изготовления Nb₃Sn сверхпроводников (рисунок 1.36а). Следующий сорт (Б) используют для изготовления листов и труб, применяемых в качестве барьеров между многоволоконным керном и медной оболочкой (рисунок 1.36 б). И, наконец, третий сорт (Т) применяют для изготовления NbTi сплава.

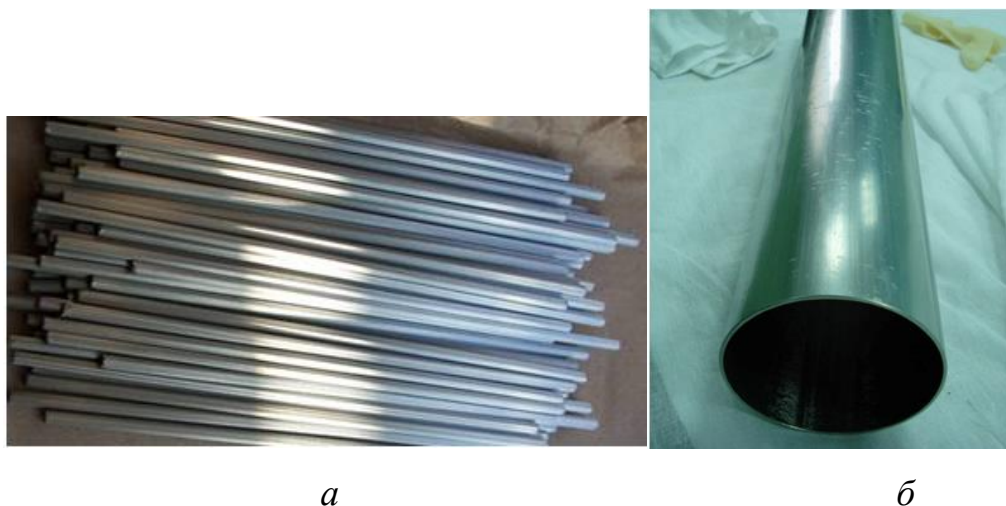


Рисунок 1.36 – Ниобиевые полуфабрикаты - шестигранные прутки (а) и барьер (б).

Ниобий для сверхпроводников легко поддается обработке давлением, он чрезвычайно пластичен, имеет незначительную тенденцию к наклепу и допускает суммарное обжатие при волочении более 90 %. Чем мягче будет исходный ниобий, тем более благоприятны условия деформирования, как ниобия, так и всего композита.

Получаемые в процессе выдавливания и волочения шестигранные прутки из ниобия со вставкой НТ-47 после рекристаллизационного отжига имеют твердость не более 50 кгс/мм². Микроструктура ниобиевых шестигранных прутков приведена на рисунке 1.17. В литом состоянии ниобий имеет крупнозернистую структуру с размером зерен от 1 до 3 см. На готовых прутках перед сборкой размер зерна колеблется от 5 до 50 мкм. Было установлено, что чем мельче зерно в ниобиевых составляющих в композите, тем меньше разветвление и искажение на границе Nb/матрица [50].

Поэтому общими требованиями для полуфабрикатов из ниобия в виде прутков, труб или листов для Nb₃Sn сверхпроводников являются следующие: однородная мелкозеренная структура, высокая пластичность и низкая шероховатость поверхности.

1.4.3. Тантал

В Nb_3Sn сверхпроводниках тантал используется как для изготовления вставок, так и в качестве диффузионного барьера. Как и у ниобия, элементы из тантала имеют тенденцию к искажению формы и разветвлению границы Та/матрица (в особенности Та/Cu). Влияние примесей и морфологии зеренной структуры на дефекты и искажения танталовых барьеров, а также способы измельчения зерна описаны в [51, 52, 53].

Тантал является механически прочным, пластичным металлом с температурой плавления 2996°C . Тантал хорошо деформируется в холодном состоянии и допускает обжатие без разрушения более 90 %. На рисунке 1.37 изображены кривые, характеризующие влияние пластической деформации на механические свойства тантала. На рисунке 1.38 приведены кривые зависимости прочностных и пластических свойств тантала от температуры отжига.

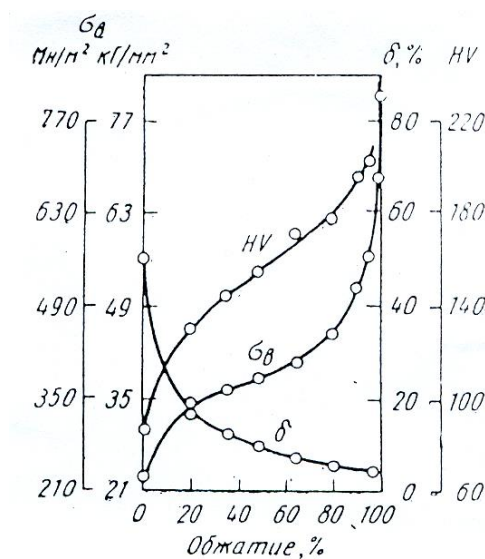


Рисунок 1.37 – Изменение механических свойств тантала в зависимости от степени деформации [54]

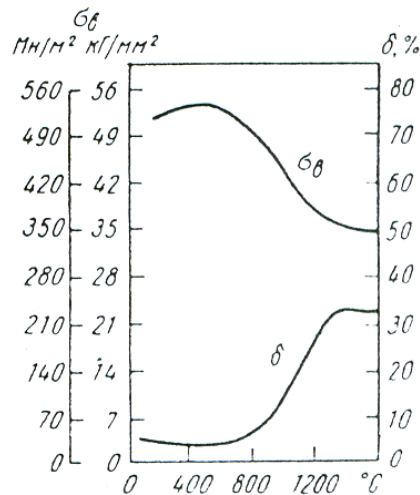


Рисунок 1.38 – Изменение механических свойств тантала в зависимости от температуры отжига [54]

Как видно из приведенных графиков, заметное разупрочнение сильно деформируемого тантала происходит при температуре 1100 °C. При этом, относительное удлинение возрастает с 4-5 % (для деформированного) до 19-21 % (для отожженного тантала).

Оптимальную температуру рекристаллизационного отжига тантала выбирают с учетом наилучшего сочетания прочностных и пластических характеристик. Так, при степени деформации 80-90 % (наиболее типичная степень деформации для полуфабрикатов) температура рекристаллизации тантала составляет 1100-1200 °C [54].

Танталовые вставки изготавливают из слитков тантала методом выдавливания в пруток с последующей осадкой по образующей и прокаткой в полосы толщиной $1,5 \pm 0,5$ мм с промежуточными отжигами при температуре 1100 °C. Полосы разрезают на мерные длины заданной ширины и отжигают. Средняя твердость танталовых полос, применяемых для производства Nb_3Sn сверхпроводников для ИТЭР в рекристаллизованном состоянии не должна превышать 85 HV [55].

1.4.4. Медь

Для изготовления стабилизирующей оболочки Nb_3Sn сверхпроводников используется высокочистая, бескислородная медь марки М00б, обладающая повышенной электро- и теплопроводностью. Ниже в Таблица 5 приведен химический состав меди марки М00б.

Таблица 5 Химический состав меди марки М00б [56]

	Примеси, не более, % мас.										
Cu	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	Sn	S	O	Zn	P
99,99	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0003

Чистая медь обладает небольшой прочностью и высокой пластичностью. В связи со структурной неоднородностью медь в литом и отожженном состоянии имеет значительный разброс механических свойств (Таблица 6).

Таблица 6 Механические свойства меди марки М00б при $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [56]

Состояние	σ_b (МПа)	σ_T (МПа)	δ (%)
Литое	160	-	25
Отожженное	200-250	60-75	40-60
Деформированное	400-490	300-450	4-6

На рисунке 1.39 приведены кривые зависимости прочностных и пластических свойств меди от температуры испытания. Видно, что с повышением температуры испытания прочность меди резко уменьшается, при этом пластичность незначительно изменяется и лишь при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинает увеличиваться.

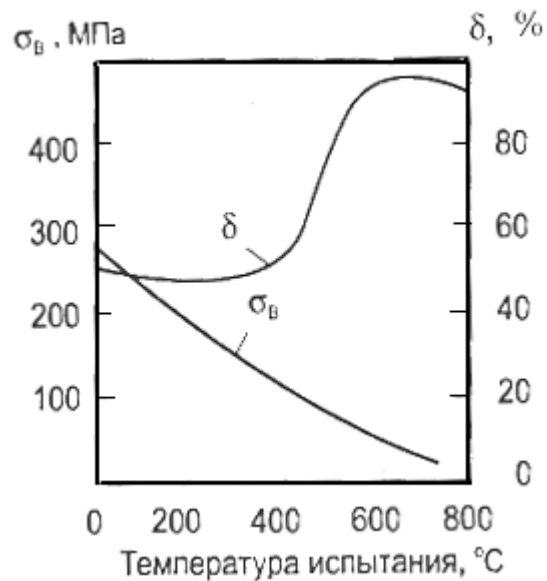


Рисунок 1.39 – Влияние температуры испытаний на механические свойства бескислородной меди высокой чистоты (полоса, деформированная на 6 %) [39].

Медь хорошо деформируется всеми методами обработки давлением. В результате холодной пластической деформации (достигающей 90 % и более) медь нагартовывается. Для восстановления ее пластичности применяют отжиг. Согласно [56] наиболее распространенной температурой рекристаллизационного отжига бескислородной меди является 500-600 °С. Температура плавления меди составляет 1083 °С.

Не смотря на широкое применение высокооловянной бронзы с содержанием 14,5 % мас. (с легированием Ti 0,25% мас.) и высокочистого ниобия в литературе недостаёт данных по механическим свойствам (на растяжение и сжатие) этих материалов при применяемых в производстве Nb_3Sn сверхпроводников термомеханических обработках (волочении, горячем прессовании, разупрочняющих отжигах).

1.5. Особенности обработки давлением композиционных (многоволоконных) материалов

1.5.1. Правило аддитивности

Из всех классов композиционных материалов слоистого и волокнистого строения с непрерывными или дискретными волокнами, или дисперсионно-

упрочненных на основе полимеров, керамики и металлов, наиболее близки по строению и свойствам к сверхпроводникам и их полуфабрикатам, полученным по «бронзовой технологии», волокнистые композиционные материалы (ВКМ), содержащие в металлической матрице непрерывные хрупкие или пластичные волокна [57].

Механические свойства ВКМ зависят от свойств, входящих в них компонентов, их объемных соотношений и в значительной степени определяются состоянием границы раздела матрица/волокно.

Если в композитах волокно непрерывно распределено по всему объему, ориентировано в одном направлении, однородно и жестко сцеплено с матрицей, но при этом между матрицей и волокном не наблюдается заметного взаимодействия, то его прочность будет определяться по правилу аддитивности, согласно которому каждая структурная составляющая дает независимый вклад в общую прочность композиционного материала [58]:

$$\sigma_B^K = \sigma_B^M V_M + \sigma_B^B V_B, \quad (1)$$

где: σ_B^K , σ_B^M и σ_B^B – пределы прочности композита, матрицы и волокон при растяжении;

V_M и V_B – объемные доли матрицы и волокон.

Если объем волокон V_B превышает некоторое значение V_{min} , то предел прочности композиции достигается в идеальном случае при общей деформации разрушения волокон. Предел прочности композиции в этом случае рассчитывается по формуле:

$$\sigma_B^K = \sigma_B^B V_B + \sigma_M' V_M, \quad (2)$$

где: σ_M' – напряжение в матрице при деформации разрушения волокна;

σ_B^B – предел прочности волокон в композиции при растяжении.

Значение σ_M' для металлических матриц близко к напряжению течения матрицы при предельных деформациях волокон и определяется из кривой деформации материала матрицы без волокон.

Если волокна пластичны, они упрочняют матрицу, начиная от их малых содержаний. Эффект упрочнения матрицы, армированной хрупкими волокнами,

обнаруживается при объемной доле волокон выше критической ($V_{кр}$) (рисунок 1.40) [59].

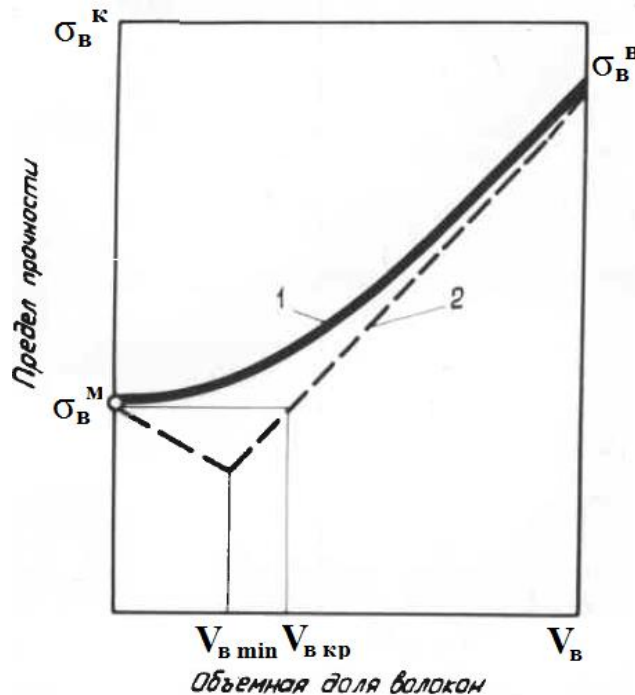


Рисунок 1.40 – Типичная зависимость расчетного предела прочности композиционного материала от объемной доли непрерывных пластичных (1) и хрупких (2) волокон [59].

Критическое объемное содержание волокон соответствует состоянию, когда прочность композиции равна прочности матрицы без волокон. При содержании волокон в композиции меньше критической объемной доли их оказывается недостаточно для эффективного сопротивления удлинению матрицы при быстром нагружении до разрушения. Тогда участки расположения волокон выполняют роль пустот, и волокнистый материал оказывается менее прочным, чем матричный, а его предел прочности определяется как

$$\sigma_B^K = \sigma_B^M (1 - V_B) \quad (3)$$

В общем виде прочность композиционного материала при изменении объемной доли хрупких волокон от 0 до 100 % изменяется по двум линейным зависимостям (2) и (3), а точка их пересечения определяет минимальную прочность композиционного материала и соответствующий ей объем волокон $V_{B \min}$ (рисунок 1.40, кривая 2):

$$V_{\text{в min}} = \frac{\sigma_{\text{в}^{\text{м}}} - \sigma_{\text{м}'}}{\sigma_{\text{в}^{\text{в}}} + (\sigma_{\text{в}^{\text{м}}} - \sigma_{\text{м}'})} \quad (4)$$

По данным [58] от объемного соотношения волокон и матрицы в композитах, а также от соотношения их деформации до разрушения зависит характер диаграммы напряжение - деформация. При объемном содержании волокон больше критического ($V_{\text{в}} > V_{\text{кр}}$) характер разрушения композиционного материала описывается диаграммой приведенной на рисунке 1.41 а, а при содержании $V_{\text{в}} < V_{\text{кр}}$ соответствует диаграмме на рисунке 1.41 б.

В первом случае (его называют однократным разрушением) прочность композиционного материала в основном определяется прочностью волокон и разрушение первого волокна инициирует мгновенное разрушение композиции при малой ее пластичности. Во втором случае (множественное разрушение), когда волокон мало, разрушение наступает постепенно после того, как полностью реализуется запас пластичности матрицы. Зубчатый характер кривой разрушения свидетельствует о дроблении волокон, содержащихся в матрице, в процессе испытания.

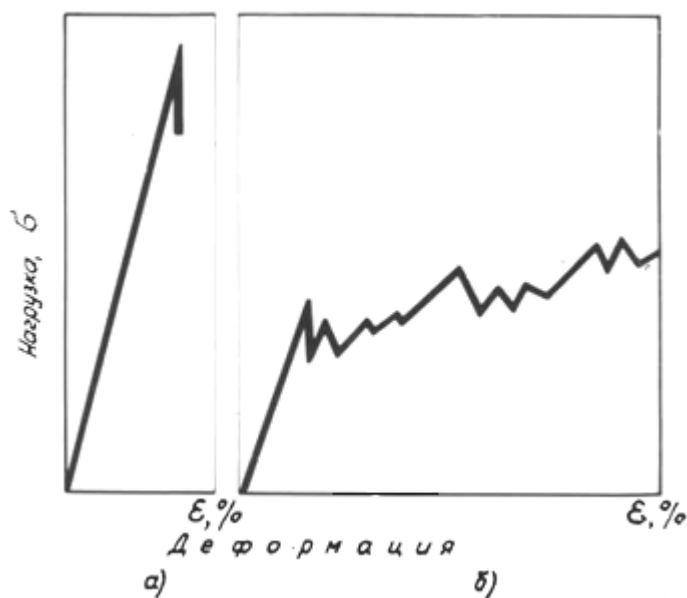


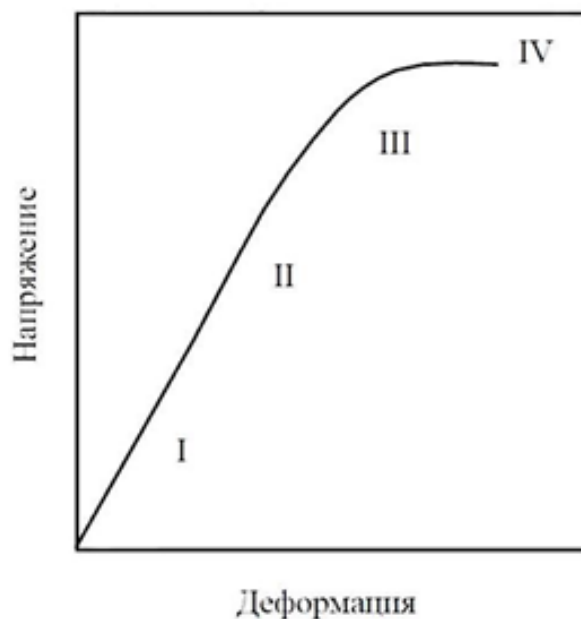
Рисунок 1.41 - Диаграмма растяжения композиционного материала с объемным содержанием упрочнителя: а) $V_{\text{в}} > V_{\text{кр}}$; б) $V_{\text{в}} < V_{\text{кр}}$ [58].

Характер кривой деформация-напряжение зависит не только от объемной доли волокон, но и во многом определяется их свойствами.

Для композиций на основе волокон средней прочности она делится на следующие участки (рисунок 1.42) [58]:

- волокна и матрица деформируются упруго;
- волокна, имеющие значительно более высокий модуль упругости, чем матричный материал, продолжают деформироваться упруго, а матрица начинает деформироваться пластически;
- волокна и матрица деформируются пластически;
- волокна достигают деформации разрушения, менее прочная матричная составляющая ВКМ не в состоянии сопротивляться действию высокой нагрузки, и происходит разрушение материала.

Для хрупких волокон стадия 3 отсутствует, а стадия 4 может быть весьма короткой.



I – упругое волокно, упругая матрица; II – упругое волокно, пластичная матрица; III – пластичные волокно и матрица; IV – разрушенное волокно [58]

Рисунок 1.42 – Схематическая кривая «напряжение - деформация» композиционного материала с металлической матрицей

Если растягивающая нагрузка параллельна ориентации волокон волокнистого однонаправленного композиционного материала, модуль упругости может быть, подобно пределу прочности, рассчитан по правилу аддитивности:

$$E_k = E_v V_v + E_m V_m, \quad (5)$$

где: E_v —модуль упругости волокон,

E_m —модуль упругости матрицы [60].

Расчет прочностных характеристик по правилу аддитивности, не всегда может быть использован для их точной оценки. Это связано с тем, что приведенные формулы расчета не учитывают многих, влияющих на прочностные свойства, факторов. Не учитываются такие важные параметры, как конструкция композитов, характер связи и взаимодействия матрицы и волокон, а также их расположение друг относительно друга и по отношению к прикладываемой нагрузке.

При изучении реальных композиционных материалов некоторые исследователи подтвердили справедливость правила аддитивности в интервале пластической деформации одной или обеих составляющих; тогда как другие обнаружили отклонения как в положительную, так и в отрицательную стороны [61]. Результаты, лежащие ниже уровня, соответствующего правилу аддитивности, объяснялись разрывом волокон, их непараллельностью к направлению нагрузки, ухудшением свойств волокон или ослаблением под действием границ раздела матрица/волокно.

Положительные отклонения от правила аддитивности могут быть вызваны либо эффектом блокирования дислокаций, либо двухосной деформацией, связанной с различием коэффициентов Пуассона обоих компонентов. В первом случае предполагается, что происходит нагромождение дислокаций в матрице перед волокнами. Возникающие противоположные напряжения компенсируют действие источников дислокаций, в результате чего повышается напряжение пластического течения матрицы. Механизм аналогичен эффекту Холла-Петча по влиянию размера зерна на предел текучести. Во втором случае различие коэффициентов Пуассона компонентов композита приводит к возникновению напряжений, нормальных к поверхности их раздела, когда композитный материал

деформируется параллельно этой поверхности. Нормальные напряжения снижают напряжения сдвига в обеих составляющих, вследствие чего миграция дислокаций и пластическое течение в каждой составляющей протекает при более высоких напряжениях.

На прочность волокон композиционных материалов может оказывать влияние масштабный фактор, т.е. увеличение средней прочности волокон по мере уменьшения их диаметра или базы образца [62]. Экспериментально показано, что прочность многих материалов возрастает с уменьшением их размеров, но по разным причинам. Причины повышения прочности хрупких материалов заключаются в меньшей вероятности появления неоднородностей и слабых мест у образцов меньших размеров [63]. Пластичным материалам также присуще повышение прочности, наблюдаемое при уменьшении их диаметра [64].

Большую роль в обеспечении механических свойств волокнистых композиционных материалов играет поверхность раздела волокно-матрица, так как по ней происходит передача напряжений от матрицы к волокну.

Состояние поверхности раздела, характер сцепления волокна с матрицей и возникающие при этом связи, в конечном счете, определяют прочность всей композиции [60].

Интерметаллические соединения, которые в большинстве случаев образуются на границе раздела металлическая матрица/металлическое волокно, хотя и обеспечивают достаточное сцепление между ними, однако, понижают прочность волокон. Интерметаллические соединения переходной зоны, обладая низкой пластичностью, разрушаются уже при весьма малых деформациях и не обеспечивают передачи напряжений от матрицы к волокну, в результате чего понижается прочность армированного материала. Кроме того, присутствие интерметаллидов на поверхностях раздела матрица/волокно чрезвычайно ограничивает или вообще исключает возможность дополнительной обработки с целью профилирования композиционных изделий [65].

Механические свойства волокнистых композиционных материалов, в основном прочностные, определяются свойствами матрицы, волокон и

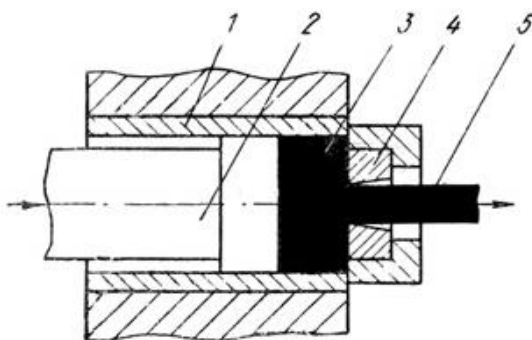
поверхностей раздела матрица/волокно, а также зависят от их объемных и геометрических соотношений. При получении этих материалов с использованием деформаций и промежуточных термообработок важно обратить внимание на параметры технологии, чтобы обеспечить пластичность бронзовой матрицы и предотвратить взаимодействие ниобия с бронзой с образованием на границе раздела хрупкой фазы Nb_3Sn . Эти же данные говорят о том, что механические свойства полуфабрикатов и готовых сверхпроводников, содержащих большое количество хрупкой фазы Nb_3Sn , образовавшейся в результате диффузионного отжига, должны существенным образом зависеть от конструктивных особенностей композитов [57].

1.5.2. Выдавливание (прессование)

Горячее прессование составной биметаллической заготовки – одна из основных технологических операций изготовления сверхпроводящих композитов.

Прессованием называют процесс придания обрабатываемому металлу заданной формы посредством выдавливания его из замкнутого объема через канал, образуемый прессовым инструментом [66].

Для получения композитных материалов наиболее распространённым методом прессования является прессование с прямым истечением (рисунок 1.43). Совместная пластическая деформация разнородных материалов не только обеспечивает надежное соединение компонентов между собой, но и позволяет получить надежную структуру с улучшенным расположением упрочняющих элементов, а также защитить контактные поверхности компонентов от окисления при нагреве [67, 68].



1 – контейнер; 2 – пресс-штемпель; 3 – заготовка; 4 – матрица; 5 – прессизделие

Рисунок 1.43 – Схема прессования с прямым истечением [66]

За показатель деформированного состояния при прессовании принимают вытяжку, величину которой рассчитывают по следующей формуле:

$$\mu = \frac{F_n}{F_k} = \frac{d_n^2}{d_k^2},$$

где: μ - коэффициент вытяжки;

F_n - начальная площадь поперечного сечения, мм²;

F_k - конечная площадь поперечного сечения, мм²;

d_n - начальный диаметр поперечного сечения, мм;

d_k - конечный диаметр поперечного сечения, мм.

Основным видом напряженного состояния деформируемого прессованием металла в пластической зоне является всестороннее неравномерное сжатие. Деформированное состояние металла в пластической зоне определяется двумя укорочениями и одним удлинением. Удлинение в большей части пластической зоны, где имеет место всестороннее сжатие, пассивно, так как происходит без приложения растягивающих сил в направлении удлинения.

Анализ процесса прессования композита системы Nb – Ti + Cu показал, что при обработке давлением композиционных материалов в волокнах возникает более жесткое, чем в матрице, напряженное состояние. Из-за возможности образования при нагреве интерметаллических соединений, а также вследствие того, что температура плавления материала волокон значительно превышает температуру плавления медной матрицы, совместный рекристаллизационный отжиг

компонентов композита осуществить невозможно. Это ограничивает предельные деформации проволоки (минимальный диаметр волокон и обуславливает большую вероятность обрывов материалов, составляющих композит.

При прессовании композитов, как в волокнах, так и в матрице имеет место напряженное состояние всестороннего неравномерного сжатия, что позволяет обрабатывать самые различные, в том числе и малопластичные материалы. Значительные вытяжки и большие удельные давления прессования позволяют получить необходимую для осуществления последующих процессов деформирования прочность сцепления поверхностей компонентов композита. Применение хороших смазок и современного технологического оборудования обеспечивает деформацию заготовки, более близкую к однородной [67].

Авторами [69] показано, что при прессовании напряженное состояние более мягкой компоненты композита менее благоприятно, чем состояние волокон. На выходе из очага деформации в ней возможно появление растягивающих напряжений, что существенно сказывается на запасе пластичности.

Прессование является очень важным этапом в процессе изготовления сверхпроводника. Прессованию подвергаются как исходные материалы (слитки ниобия и бронзы), так и композиционные сборки. От режимов прессования многоволоконныхборок зависит целостность, форма и равномерность распределения волокон, целостность ниобиевого барьера. Основными параметрами, варьируемыми при прессовании, являются: вытяжка, скорость истечения, температура нагрева заготовки, температура нагрева контейнера и матрицы.

Температура нагрева перед выдавливанием многоволоконныхборок в большой мере определяется свойствами входящей в композит бронзы и составляет от 600 °С до 700 °С. При таких температурах несмотря на небольшое время выдержки (от 1 до 1,5 ч) существует высокий риск зарождения хрупкого интерметаллидного слоя.

Многосоставные композиционные заготовки являются не сплошными и содержат определенную долю пустот. При прессовании большое количество

пустот (более 10 %) приводит к искривлению геометрии многоволоконного керна и барьера. Для исключения подобных эффектов применяют различного вида обжаты заготовок перед прессованием. Авторами [28] наглядно показана необходимость предварительного обжаты заготовок для получения Nb_3Sn стрендов без искажения керна (рисунок 1.44)

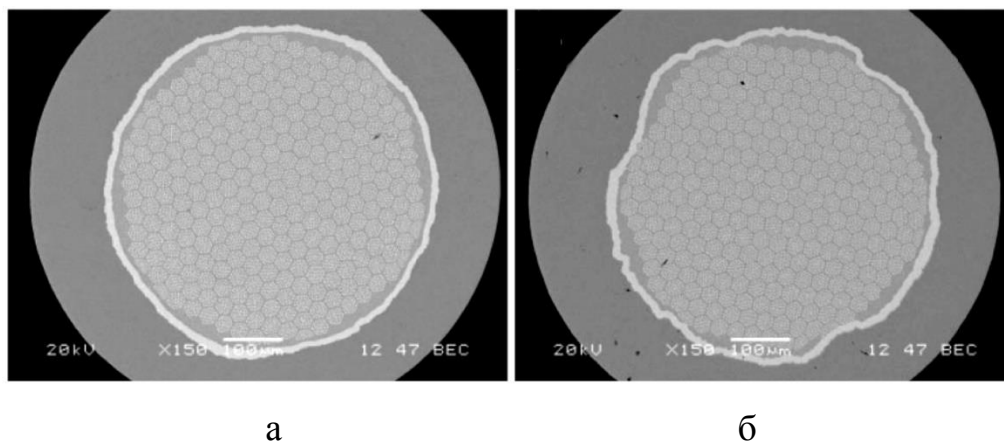


Рисунок 1.44 – Поперечное сечение Nb_3Sn стрендов заготовки которых были отпрессованы с предварительным гидростатическим обжатием (а) и без него (б) [28]

1.5.3. Волочение

Волочение — процесс обработки металлов давлением, состоящий в протягивании заготовки постоянного поперечного сечения через плавно сужающийся канал волокна. Под влиянием растягивающих и сжимающих усилий заготовка, деформируясь, увеличивается по длине прямо пропорционально уменьшению поперечного сечения [70].

Существенная особенность волочения композитных материалов состоит в том, что при волочении компоненты композита деформируются при менее благоприятных условиях, чем, например, при прессовании. В результате этого высока вероятность внутренних разрывов волокон композита, обладающих ограниченной пластичностью [69].

Характеристикой степени деформации при волочении является обжатие:

$$\varepsilon = \frac{F_n - F_k}{F_n} = \frac{d_n^2 - d_k^2}{d_n^2},$$

где: ε - обжатие, %;

F_n - начальная площадь поперечного сечения, мм²;

F_k - конечная площадь поперечного сечения, мм²;

d_n - начальный диаметр поперечного сечения, мм;

d_k - конечный диаметр поперечного сечения, мм.

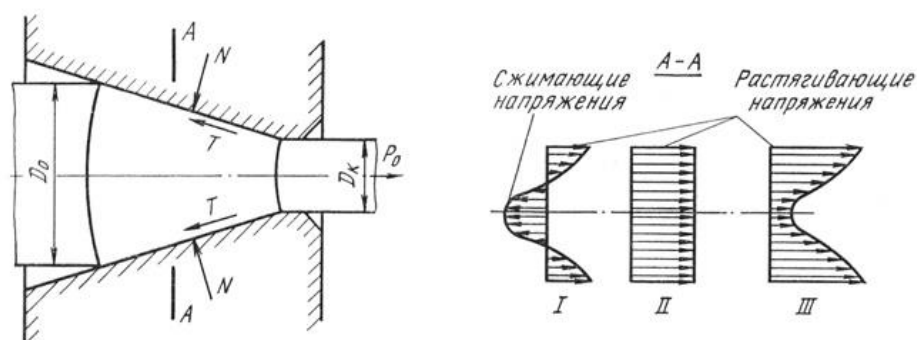
Более наглядное представление о степени деформации дает показатель «истинной» относительной деформации (интегральная деформация удлинения), пользуясь которым можно суммировать показатели нескольких следующих один за другим переходов [70]:

$$\ln \mu = \ln F_n / F_k$$

Объемное напряженно-деформированное состояние при волочении, характеризуется двумя сжимающими напряжениями, радиальным и окружным, и одним осевым, преимущественно растягивающим напряжением, а также двумя поперечными деформациями укорочения и одной деформацией удлинения, являющейся максимальной.

Внешние силы, действующие при волочении, можно разделить на активные, реактивные и силы контактного трения.

Главные деформации удлинения элементарных ячеек периферийных слоев значительно превышают главные деформации удлинения центральных слоев. Хотя в результате целостности металла скорость их течения немного выравнивается, в периферийных слоях вынужденно возникают дополнительные напряжения растяжения, а в центральных — напряжения сжатия (рисунок 1.45).



I — дополнительные напряжения; II — основные напряжения; III — рабочие напряжения.

Рисунок 1.45 – Эпюры возникающих при волочении напряжений [71]:

Приведенные на рисунке 1.45 эпюры распределения напряжений в деформируемом металле показывают, что кроме основных напряжений (эпюра II), возникающих в металле под действием приложенной нагрузки, появляются дополнительные напряжения (эпюра I), как реакция на изменение размеров отдельных слоев тела при неравномерной деформации. Эти напряжения алгебраически суммируются с основными напряжениями и определяют величину рабочих напряжений (эпюра III) [71].

При волочении, как и при прессовании, волокна работают в более тяжелых условиях по сравнению с матрицей. Для того чтобы смягчить напряженное состояние в волокнах, применяют волочение без противонатяжения с небольшими частными обжатиями.

Наряду с прессованием, волочение является важнейшим технологическим этапом, влияющим на свойства готового проводника. В процессе волочения композиционный провод подвергают многочисленным отжигам. Отжиги необходимы для разупрочнения бронзы, температура рекристаллизации которой лежит в интервале 500-600 °C, но в этом интервале температуры происходят диффузионные реакции с образованием хрупкой фазы Nb_3Sn . Китайские авторы в своих работах [28, 72] показывают, что применение отжигов при температуре выше 500 °C ведет к преждевременному образованию Nb_3Sn фазы на поверхности волокон (рисунок 1.46). В результате волокно искажает свою форму, как в

продольном, так и в поперечном направлении, проявляется эффект разнородности или «сосисочности» и, следовательно, значительно снижаются J_c и параметр «n». Авторы статей рекомендуют проводить термообработки после суммарных деформаций 30-50 % при 450 °C с выдержкой не более 1 ч. Аналогичные результаты по ухудшению формы волокон (и снижению параметра «n») с повышением температуры промежуточных термообработок публикуют и японские авторы [23].

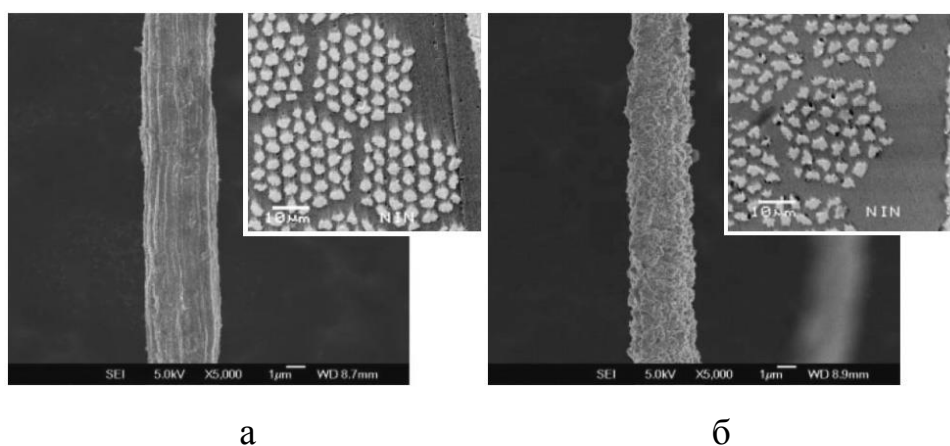


Рисунок 1.46 – СЭМ изображение отдельного волокна и волоконной зоны стрендов диаметром 0,82 мм, полученных с применением отжигов ниже 500 °C (а) и выше 500 °C (б)

Таким образом, изучение изменения свойств составляющих композит материалов в процессе совместного деформирования и основанный на нем подбор режимов прессования, волочения и отжигов необходимы для оптимизации процесса получения Nb_3Sn сверхпроводников и достижения высоких электрофизических и эксплуатационных характеристик.

Выводы к обзору литературы

Анализ отечественной и зарубежной литературы посвящённой изготовлению Nb_3Sn сверхпроводников по «бронзовой» технологии позволил выявить основные направления для повышения свойств отечественных Nb_3Sn сверхпроводников и совершенствования технологии их изготовления, такие как:

- применение легированной титаном бронзы;
- увеличение содержания олова в матрице;
- уменьшение воздействия промежуточных термообработок композиционного провода для повышения качества волокон.

Для оптимизации технологии изготовления Nb_3Sn сверхпроводников необходимо провести дополнительные исследования изменения механических свойств входящих в композит материалов как отдельно, так и в составе композита при его обработке (волочении, прессовании, отжиге и др). Необходимо дополнить данные по изменению механических свойств применяемой бронзы с 14,5 % мас. Sn и 0,25 % мас. Ti в интервале температуры 500-600 °C и подобрать минимальное время отжига для снижения риска диффузионного взаимодействия олова и Nb в композите.

Также в литературе не достаёт данных по изменению механических свойств высокооловянной бронзы и высокочистого ниобия (марки НБМ) при различных скоростях и температурах нагружения, применяемых при таких видах технологических операций как волочение и горячее прессование.

Для получения Nb_3Sn сверхпроводников с высокими электрофизическими характеристиками и оптимизации их промышленного производства на основе проведенного анализа проблемы намечены следующие задачи:

1. Изучить изменение механических свойств основных материалов, входящих в композит – легированной бронзы (14,5 % мас. Sn и 0,25 % мас. Ti) и высокочистого ниобия:

- изучить механические свойства бронзы, легированной Ti при различных режимах разупрочняющего отжига;

- изучить изменение механических свойств ниобия и бронзы при различных скоростях и температурах нагружения;

- изучить изменение механических свойств ниобия и бронзы при совместном деформировании в составе композита.

2. Повысить свойства и оптимизировать технологию получения Nb_3Sn сверхпроводников:

- изготовить экспериментальные партии с различным типом легирования титаном (легирование бронзы и легирования волокон);

- изготовить экспериментальную партию с повышенным до 15,5 % мас. содержанием олова в матрице;

- оптимизировать маршрут волочения финального композиционного провода;

- изучить влияние способа легирования, увеличения олова и оптимизации маршрута на структуру, механические и сверхпроводящие свойства Nb_3Sn отечественных сверхпроводников.

2. Используемый материал и методы исследований

2.1. Изготовление материала для исследований

2.1.1. Изготовление образцов для исследования механических свойств ниобиевых и бронзовых полуфабрикатов

Исследования механических свойств нелегированной бронзы проводились на образцах прутков диаметром 6 мм изготовленных из высокооловянной бронзы марки БрО-14 (14,0-14,2% мас. олова) выплавленной по «дуплекс» процессу в АО ВНИИНМ в соответствии с ТУ 001.424-2010-ЛУ.

Исследования механических свойств легированной бронзы осуществлены на образцах высокооловянной бронзы изготовленной по «оспрей» процессу фирмы Wielland с содержанием 14,5 % мас. олова и 0,25 % мас. Ti. Образцы получены путем волочения прутка до диаметра 6,1 мм. Относительная деформация (ϵ) в расчете от последнего разупрочняющего отжига составила 32 %.

Отжиги образцов обеих бронз диаметром 6 мм и 6,1 мм с различной выдержкой и температурой проводили в муфельной печи в воздушной атмосфере.

Исследования механических свойств ниобия осуществлены на образцах высокочистого ниобия марки НбМ (таблица 4) выплавленной на АО ЧМЗ. Отжиги образцов ниобия проводились в интервале температур 900-1200 °С в течение 2,5 ч в вакуумной печи (остаточное давление не более 10^{-5} мм.рт.ст.).

Отжиги образцов ниобия проводились в интервале температур 900-1200 °С в течение 2,5 ч в вакуумной печи (остаточное давление не более 10^{-5} мм.рт.ст.).

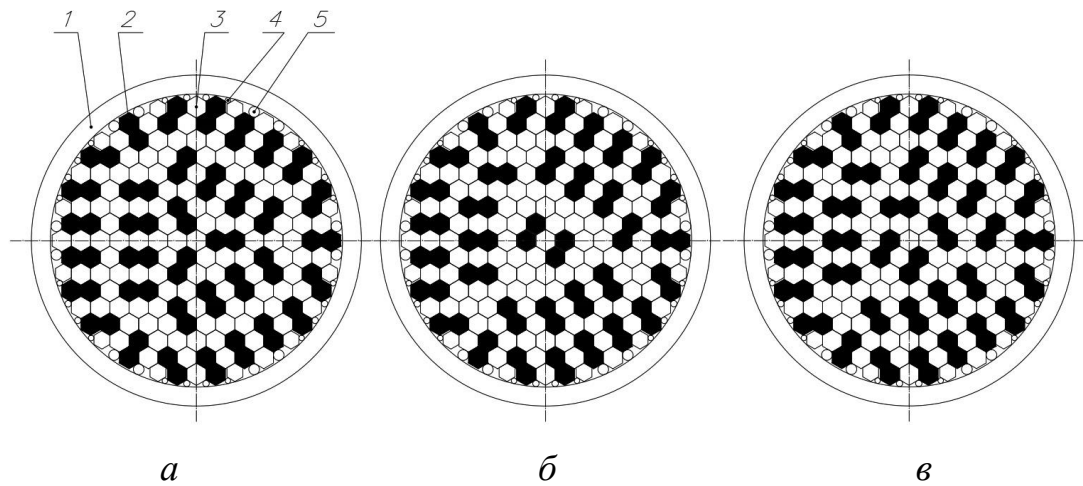
2.1.2. Изготовление опытной партии Nb₃Sn сверхпроводников

В работе изготовлены Nb₃Sn сверхпроводящие провода (стренды) серии «Д» стандартной конструкции (для проводников применяемых в ИТЭР), различающиеся способом легирования и составом бронзовой матрицы (Таблица 7, рисунок 2.2). Проводники различались по следующим основным характеристикам:

- проводники с легированной титаном бронзовой матрицей (Д1, Д2, Д3);

- проводники с легированными титаном (вставкой из сплава НТ47) ниобиевыми волокнами (Д5, Д101, Д102, Д111, Д112);
- проводник с повышенным содержанием олова в бронзовой матрице (Д3) и соответственно увеличенным КЗ по ниобию (количеством волокон);
- проводник с пониженным КЗ по ниобию (количеством волокон) и пониженным содержанием титана в волокне (Д5);
- проводники с использованием бронзовой матрицы изготовленной по технологии распыления («оспрей» процесс) (Д1 и Д3) и технологии двойного переплава («дуплекс» процесс) (остальные партии);
- проводники идентичной конструкции, изготовленные из второй (заключительной) многоволоконной сборки диаметром 130 мм (Д101, Д102) и диаметром 95 мм (Д111, Д112).

Данные проводники были изготовлены по бронзовой технологии, включающей в себя операции по изготовлению следующих полуфабрикатов: ниобиевых и бронзовых шестигранных прутков, бронзовых и медных чехлов, ниобиевого листового барьера, а также сборку и деформирование первой многоволоконной заготовки (рисунок 2.1), изготовление шестигранных многоволоконных прутков, сборку и деформирование второй (заключительной) многоволоконной заготовки до получения композиционного провода нужного диаметра.



1 - бронзовый чехол; 2 – ниобиевый шестигранный пруток; 3 - бронзовый шестигранный пруток; 4 и 5 - бронзовые заполнители

Рисунок 2.1 – Схема первой многоволоконной сборки с 36 (а), 35 (б) и 37 (в) волокнами

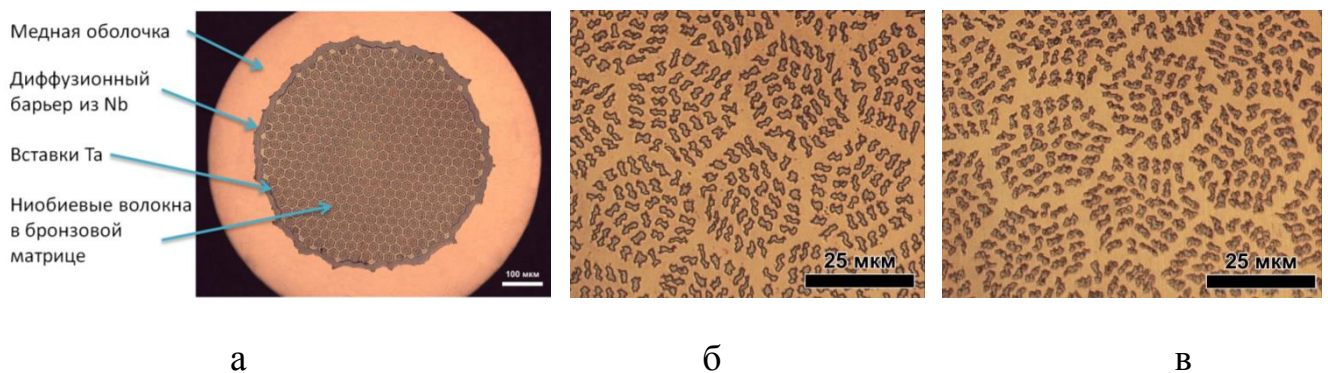


Рисунок 2.2 – Общий вид поперечного сечения исследуемых Nb_3Sn композиционных сверхпроводников (а) до диффузионного отжига и увеличенные фрагменты волоконной зоны партии Д2 с легированной титаном матрицей (б) и партии Д112 со вставками (НТ47) в волокнах (в)

Таблица 7 Сводная таблица изготовленных Nb_3Sn стрендов

Номер партии	Д1	Д2	Д3	Д5	Д101	Д102	Д111	Д112
Кол-во Sn в матрице, % мас.	14,5	14,3	15,5	14,5	14,5	14,5	14,5	14,5
Способ легирования Ti	в матрице	в матрице	в матрице	Вставка НТ-47	Вставка НТ-47	Вставка НТ-47	Вставка НТ-47	Вставка НТ-47
Кол-во Ti, % мас.*	0,25	0,25	0,25	0,63	1,3	1,2	1,2	1,2
Кол-во волокон в стренге	36	36	37	35	36	36	36	36
Общее кол-во волокон	13 212	13 212	13 579	12 845	13 212	13 212	13 212	13 212
$K_{\text{ЗNb}}$ расчетное, %	28,8	28,8	29,6	28	28,8	28,8	28,8	28,8
Способ получения бронзы	Оспрей (Wielland)	Дуплекс (БрОТ-14)	Оспрей (Wielland)	Дуплекс (БрО-14)	Дуплекс (БрО-14)	Дуплекс (БрО-14)	Дуплекс (БрО-14)	Дуплекс (БрО-14)
Ø заключительной сборки, мм	130	130	130	130	130	130	95	95
S прутков первой многоволоконки, мм	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	3,0	3,0
Конечный диаметр стренда, мм	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82	0,82

* 0,25 % мас. Ti в бронзовой матрице соответствует ~0,7 %мас. Ti в волокне

Длительный диффузионный отжиг образцов для образования сверхпроводящего слоя Nb_3Sn осуществлялся в печи сопротивления СНВЛ в высоком вакууме ($5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) по режиму 575°C (150 ч) + 650°C (200 ч) (рисунок 2.3):

- 1) нагрев со скоростью $200^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 210°C и выдержка 50 ч,
- 2) нагрев со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 340°C и выдержка 25 ч,
- 3) нагрев со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 450°C и выдержка 25 ч,
- 4) нагрев со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 575°C и выдержка 100 ч,
- 5) нагрев со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 650°C и выдержка 200 ч,
- 6) охлаждение со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 500°C ,
- 7) охлаждение со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 100°C .

Контроль и измерение температуры осуществлялись двумя термопарами, помещёнными сверху и в центре садки.

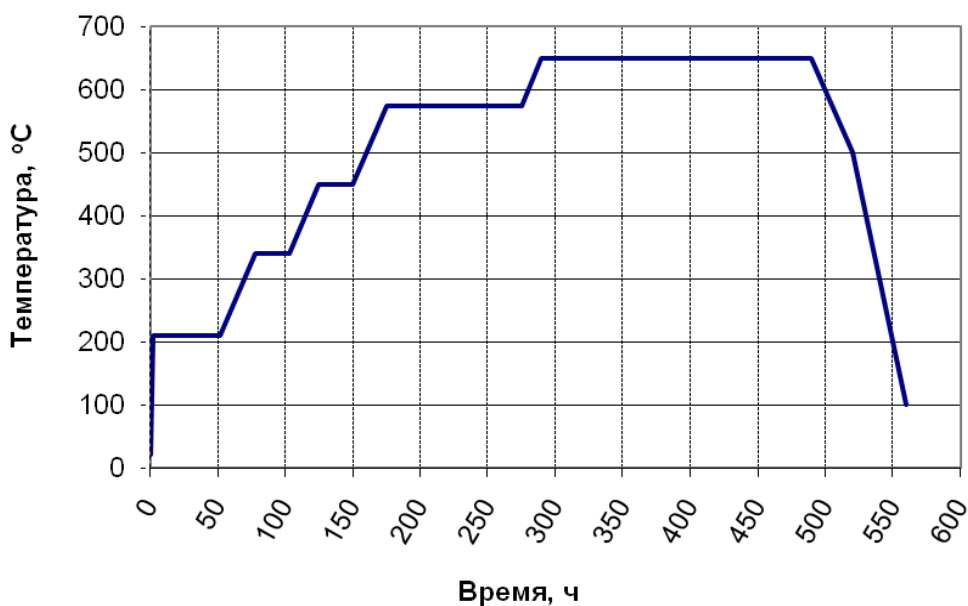


Рисунок 2.3 – Диаграмма отжига образцов

2.2. Методы проведения механических испытаний

2.2.1. Измерение механических свойств

Измерение механических свойств образцов высокооловянной бронзы (как легированной так и нет) и образцов ниобия марки НБМ проведены растяжением на разрывной машине Instron с постоянной скоростью 10 мм/мин. Для измерения были выточены пропорциональные цилиндрические образцы бронзы с диаметром рабочей части 3 мм согласно ГОСТ 1497-84. Образцы ниобия для растяжения диаметром 5 мм были изготовлены из шестигранных прутков размер под ключ 6,3 мм (изготавливаемых на АО ЧМЗ). Суммарная относительная деформация (ϵ) холодного волочения в них составила 93,5 %, вытяжка (μ) 15 и натуральный логарифм вытяжки ($\ln \mu$) соответственно 2,7. Измерения механических свойств при высоких температурах проводили в специальной температурной вакуумной камере. Диаграмма растяжения фиксировалась с помощью компьютера.

Испытания на растяжение образцов Nb_3Sn стренда проводилось на разрывной машине «TestSystems» УТС 201-5 (рисунок 2.4) по ГОСТ-1497-84 при комнатной температуре. Образцы представляли собой проволоку различного диаметра от 0,82 до 1,46 мм. Расчетная длина образцов составляла 100 мм. Скорость перемещения траверсы составляла 20 мм/мин. Кривые растяжения и протоколы испытаний выводились на монитор, а затем сохранялись в памяти компьютера с помощью программы «УТС 101-50». Управление машиной осуществлялось микропроцессорным блоком ПО10.



Рисунок 2.4- Разрывная машина «TestSystems» UTC 201-5

Типичный вид диаграммы деформации образца в зависимости от приложенного к нему напряжения представлен на рисунке 2.5.

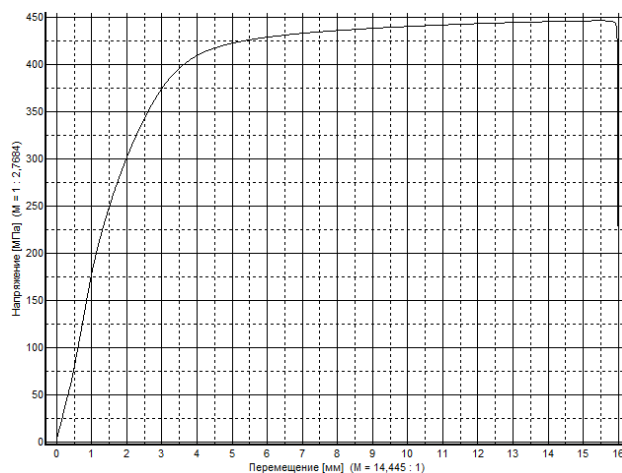


Рисунок 2.5 – Диаграмма деформации образца Nb_3Sn стренда диаметром 0,82 мм

Было испытано минимум по 3 образца на каждую точку. Значения пределов прочности (σ_b), пределов текучести ($\sigma_{0,2}$) и относительного удлинения (δ) определялись как среднее полученных результатов.

Для каждого среднего значения рассчитывалось среднеквадратичное отклонение результатов измерений по формуле [73]:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2},$$

где: \bar{x} – среднее значение результатов измерений,

x_i – значение i -го результата измерений,

n – число измерений.

2.2.2. Измерение твердости

Измерение твердости высокооловянной бронзы проводились методом Виккерса (ГОСТ 2999-75) на поперечном сечении (после шлифовки и полировки) образцов прутков диаметром 6 мм с нагрузкой 10 кг. Время выдержки под нагрузкой 15 сек. На каждом образце осуществлено минимум 10 измерений в различных областях поперечного сечения (от центра к периферии). Значение твердости каждого образца рассчитано как среднеарифметическое по 10 измерениям. Также рассчитаны значения среднеквадратичного отклонения.

Измерение микротвердости элементов в составе композита проводилось согласно ГОСТ 9450-76 с использованием четырехгранной алмазной пирамиды с квадратным основанием. Измерения проводились на полуавтоматическом микротвердомере Affri DM8, позволяющем измерять твердость (микротвердость) в интервале нагрузок от 3 до 2000 гс. Микротвердомер оснащен двумя объективами с общим увеличением 100 и 400 крат, а также черно-белой цифровой камерой с разрешением 1,3 мегапикселей.

Измерения проводились на образцах первой и второй композиционной многоволоконной сборки в интервале нагрузок от 5 до 500 гс в зависимости от диаметра образца (размера составных элементов, рисунок 2.6).

На каждом образце проведено до 20-ти измерений твердости в бронзовой матрице, до 20-ти измерений твердости ниобиевых волокон, до 10-ти измерений твердости ниобиевого барьера и до 8-ми измерений твердости танталовых

разделителей. В дальнейшем для каждого образца были рассчитаны среднеарифметические значения твердости каждого компонента, а также рассчитано среднеквадратичное отклонение.

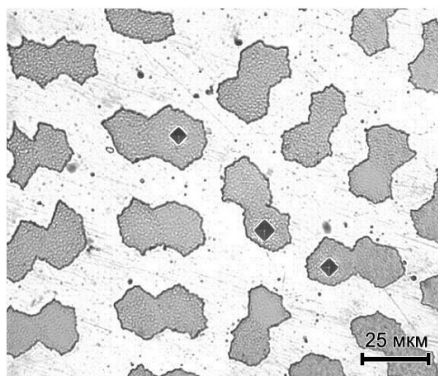


Рисунок 2.6 – Пример измерения твердости ниобиевых волокон в композите партии Д102 диаметром 8,45 мм

2.2.3. Измерение механических характеристик на сжатие

Механические испытания на сжатие проводили на установке физического моделирования термомодеформационных процессов Gleeble System 3800.

Образцы, как ниобия, так и бронзы были получены из партий, применяемых на ОА ЧМЗ шестигранных прутков при изготовлении сверхпроводящих проводов для ИТЭР. Шестигранные прутки размером под ключ 6,3 мм были обточены до диаметра 6 мм и разделены на образцы высотой 15 мм.

Сжатие бронзы проводили при $T=20$; 500 и 700 °С, а ниобия при температурах $T=20$; 500; 700 и 1100 °С в вакууме (с остаточным давлением не более 10^{-4} мм рт. ст.) со скоростями деформации 0,1; 1 и 30 с⁻¹. Нагрев образцов со скоростью, позволяющей достигать заданной температуры в течение 60 с, осуществлялся прямым пропусканием регулируемого электрического тока. В качестве анализируемых характеристик были выбраны $\sigma_{0,2}$ - предел текучести и σ_{50} - напряжение при деформации $\epsilon=50$ %. Также анализировалось состояние образцов после испытания: наличие трещин на боковой поверхности или их разрушение.

Работа проводилась совместно с сотрудниками кафедры Металловедения и физики прочности МИСиС.

2.3. Методы проведения рентгеновских исследований

В работе использованы следующие методы рентгеновской дифрактометрии: фазовый анализ, оценка структурного состояния по угловой полуширине рентгеновских линий, расчёт параметра кристаллической решётки, текстурный анализ по методу прямых полюсных фигур (ПФ) и по кривым наклона, оценка размера зёрен по флуктуациям интенсивности рентгеновского отражения в процессе съёмки текстуры, запись кривых поворота образца вокруг оси гониометра для определения полуширины текстурного максимума.

Для проведения рентгеновских исследований образцы Nb_3Sn композиционного провода разного диаметра длиной около 8 мм отрезали перпендикулярно оси, затем собирали в кольцо из оргстекла с центральным отверстием диаметром 4 мм, после чего заливали эпоксидной смолой с одного конца. После застывания смолы образцы шлифовались на шкурке и алмазной пасте, а затем травились для снятия наклепанного слоя в два этапа. Сначала удаляли слои ниобия травителем из смеси $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ в равных частях, затем бронзу осветляли в 100 % растворе HNO_3 . В зависимости от диаметра количество отрезков стренда менялось в наборном образце.

Запись рентгеновских линий осуществлялась на дифрактометре ДРОН-3М с использованием излучения CuK_α и графитового монохроматора, установленного перед детектором. Съёмка ПФ и кривых наклона проводилась на дифрактометре ДРОН-3 с использованием автоматической текстурной приставки и фильтрованного излучения CuK_α . Последующая обработка осуществлялась по оригинальным программам, разработанным в лаборатории рентгеновского текстурного анализа МИФИ.

Процедура рентгеновской дифрактометрической съёмки ПФ состоит в измерении интенсивности рентгеновского рассеяния под определенным углом Вульфа-Брэгга 2θ при последовательных положениях образца в держателе текстурной приставки. Положение образца определяется углами α и β , где α - угол наклона образца, меняющийся в пределах $0 - 80^\circ$, а β - угол поворота образца вокруг нормали к поверхности, меняющийся в пределах $0 - 360^\circ$ (рисунок 2.7). При записи кривых наклона образец быстро вращается вокруг

своей оси (AA' , рисунок 2.7) и наклоняется с шагом 2° относительно горизонтальной оси (BB'). Запись кривых поворота ("качания") осуществляется вокруг оси CC' с шагом $0,1-0,2^\circ$.

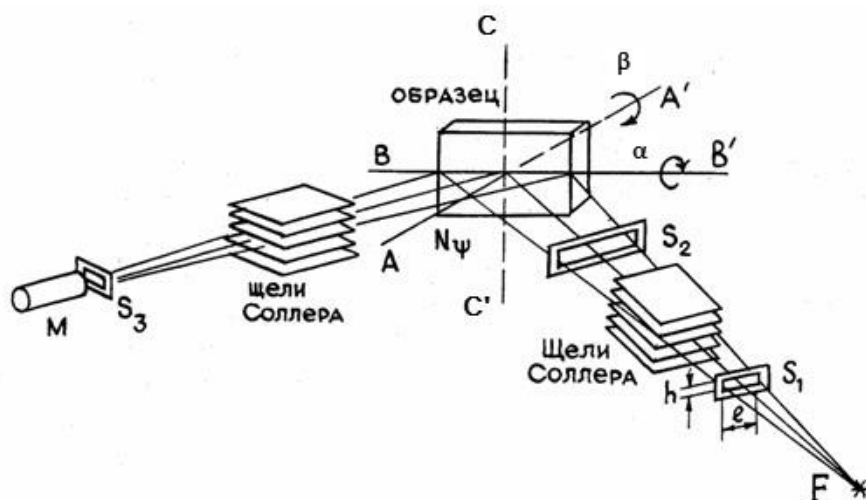
Обработка экспериментально полученных линий заключалась в следующем:

- сглаживание профиля линии,
- определение уровня фона,
- разделение дублета линий $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$,
- выбор аппроксимирующей функции и последующая итерационная процедура до достижения минимального среднеквадратичного отклонения аппроксимирующей функции от измеренной рентгеновской линии,

- нахождение параметров рентгеновской $K_{\alpha 1}$ -линии.

Основными параметрами профиля рентгеновской линии являются:

- максимальное значение интенсивности $K_{\alpha 1}$ -линии I_{\max} ,
- угловое положение максимума линии 2θ ,
- ширина линии на половине её высоты $B_{1/2}$.



F – проекция фокуса рентгеновской трубки, M – счётчик, S_i – щели; AA' и BB' – оси поворота образца

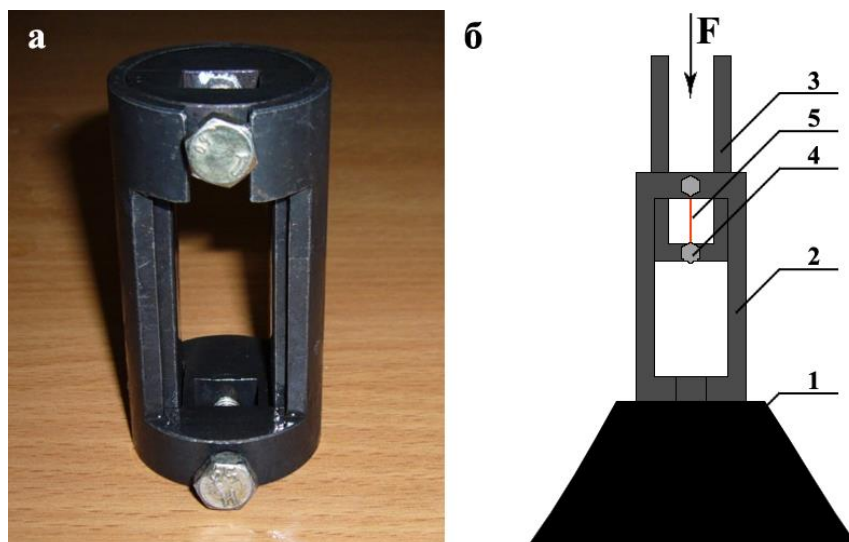
Рисунок 2.7 – Схема съёмки ПФ и кривых наклона на отражение

2.4. Методы проведения структурных исследований

В процессе работы были проведены исследования структуры составных компонентов образцов композиционных прутков и готовых стрендов при помощи оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Металлографические (оптико-микроскопические) исследования были проведены на инвертируемом оптическом микроскопе Leica DM IRM в светлом поле в интервале увеличений от 50 до 1500 крат. Металлографические шлифы для изучения приготавливались методом шлифовки-полировки на специализированных ручных и автоматических станках, по специально разработанной методике. Обработка полученных изображений и обсчет размеров структурных составляющих (КЗ по меди, ниобию, размер волокон и т.д.) осуществлялись при помощи специального графического редактора.

Исследования зеренной структуры сверхпроводящего слоя образцов проводились при помощи фрактографического анализа снимков, полученных в электронном микроскопе (СЭМ). Ввиду того, что сверхпроводящий Nb_3Sn слой отличается повышенной хрупкостью, для получения изображений сверхпроводящих волокон в качестве образцов использовались изломы отожженных образцов сверхпроводников. Изломы были получены путем одноосного растяжения при приложении ударной нагрузки, направленной по оси сверхпроводника. Процесс осуществлялся при помощи нагружающего устройства. Образцы отожженного сверхпроводника диаметра 0,82 мм и длиной около 30 мм помещались в нагружающее устройство и зажимались с помощью прижимных винтов. Затем нагружающее устройство размещалось на наковальне, и прикладывалась ударная нагрузка (рисунок 2.8).



1 – наковальня; 2 - матрица; 3 – пуансон; 4 – прижимной винт; 5 -образец

Рисунок 2.8 – Общий вид нагружающего устройства (а) и схема его работы (б)

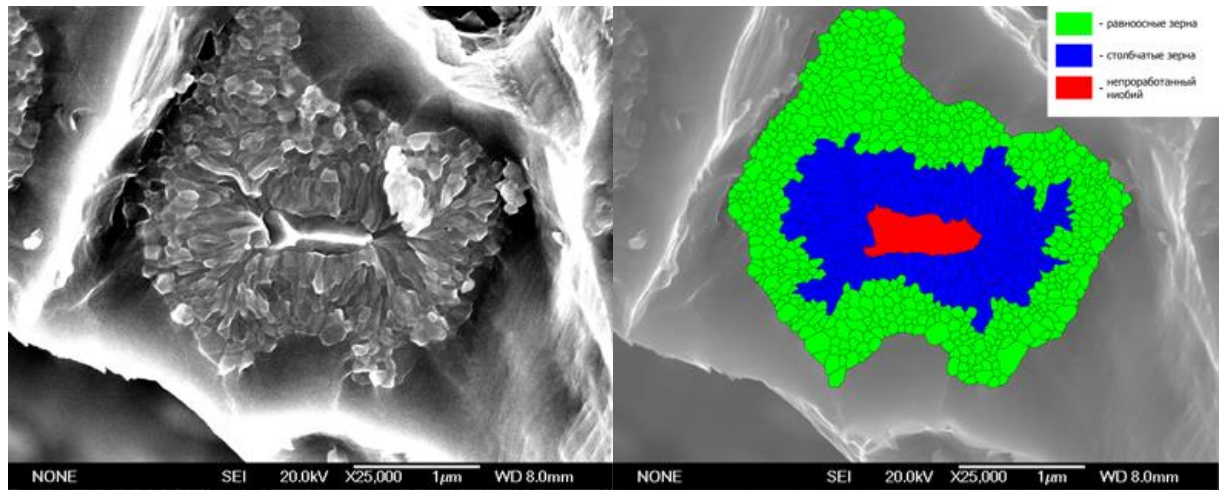
Полученные изломы зажимались в струбине, которая размещалась на предметном столике микроскопа. Съемка изображений зеренной структуры волокон интерметаллида проводилась с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6700F (рисунок 2.9).



Рисунок 2.9 – Полевой эмиссионный сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6700F

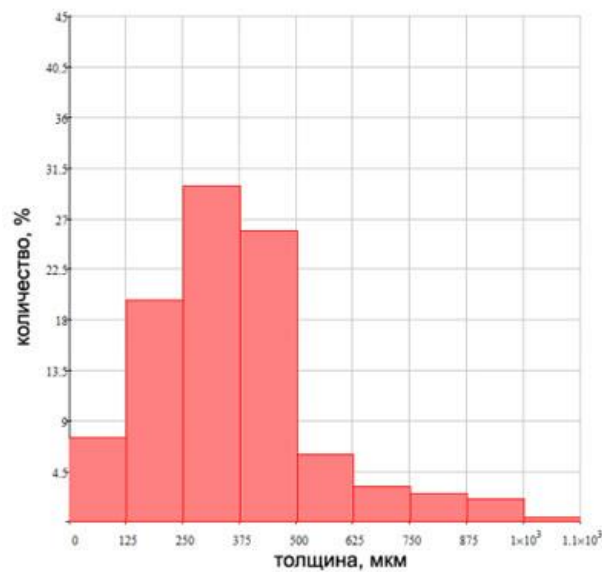
По полученным с помощью СЭМ и обработанным в графическом редакторе изображениям изломов образцов стрендов был проведен количественный металлографический анализ с помощью программы Image Expert Pro. В него

входили измерения геометрических параметров зерен интерметаллида, таких как коэффициент столбчатости зерен и средний диаметр равноосных зерен. По результатам измерений были построены гистограммы распределения размеров зерен (рисунок 2.10).



а

б



в

а – исходное изображение, полученное в СЭМ; *б* – программная обработка изображения с выделением зон с разной формой зерен; *в* – построение гистограмм распределения толщины зерен каждой зоны

Рисунок 2.10 – Пример обработки фрактографического изображения волокна Nb_3Sn проводника

2.5. Методы измерения критических характеристик

2.5.1. Метод измерения критического тока и параметра n

Измерения критического тока образцов Nb_3Sn стрендов проводились в соответствии с разработанной в АО «ВНИИНМ» и аттестованной методикой МВИ400-428/1-2011 (свидетельство об аттестации №2286-2011).

Согласно методики измерение критического тока Nb_3Sn стренда проводилось на специальной оправке из сплава ВТ6 для уменьшения возможной деформации отожженных образцов вследствие разницы в КТР образца и оправки. Стренд наматывался на оправку перед диффузионным отжигом и далее не снимался с оправки до окончания измерений.

Конструкция оправки была определена в процессе калибровочных испытаний, проведенных Центральной командой ИТЭР [16]. По форме оправка представляет собой полый цилиндр с внешним диаметром 32 мм и закрепленными по краям цилиндра кольцами из меди (рисунок 2.11). На наружной поверхности с определенным шагом выполнена спиральная канавка, в которую перед отжигом укладывается отрезок стренда длиной ~150 см. Два-три витка измеряемого образца располагают на каждом из колец оправки и прикрепляют вместе с кольцами к цилиндру с помощью медных скобок. После термообработки к образцу на расстоянии 500 мм по длине провода припаиваются потенциальные провода. На место титанового кольца устанавливается медное облуженное кольцо. Освобожденные витки стренда закрепляют вместе с кольцом и припаивают легкоплавким припоем на основе индия. Аналогичную операцию по замене кольца проводят с другого конца оправки.

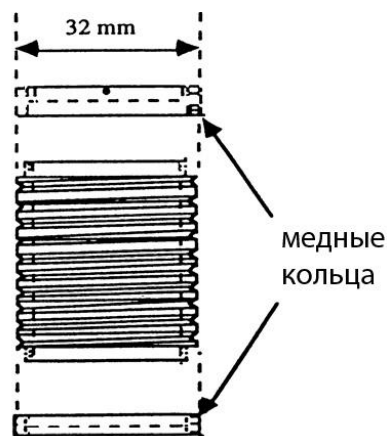


Рисунок 2.11 – Оправка для измерения критического тока

Токонесущую способность композиционных сверхпроводников определяют по записанной вольтамперной характеристике (ВАХ) на уровне 0,1 мкВ/см в постоянном перпендикулярном магнитном поле.

Получение ВАХ композиционных сверхпроводников производится четырехконтактным потенциометрическим методом на постоянном токе.

Измеряемый образец с присоединенными к нему тоководами помещают в криостат с жидким гелием. Однородность магнитного поля в зоне измерения 0,2 %. Точность установки магнитного поля не превышает 0,2 %. Ток образца измеряется с точностью 0,5 %. После установления магнитного поля в образец непрерывно и с постоянной скоростью 1 А/с заводится ток. Ток образца измеряют по напряжению на откалиброванном резисторе, включенном последовательно в цепь источника тока, а напряжение на образце микровольтметром В2-38. ВАХ записывают на двухкоординатное регистрирующее устройство.

Показатель резистивного перехода (параметр «n») определяется по ВАХ в процессе измерения критического тока образца по формуле:

$$n = \frac{1}{\log(I_{c1,0} / I_{c0,1})}$$

где $I_{c1,0}$ - критический ток, определенный на уровне электрического поля 1,0 мкВ/см,

$I_{c0,1}$ - критический ток, определенный на уровне электрического поля 0,1 мкВ/см.

2.5.2. Метод измерения RRR

Измерения относительного остаточного электросопротивления образцов, изготовленных в рамках работы, проводились в соответствии с разработанной в АО «ВНИИНМ» и аттестованной методикой МВИ400-428/4-2011 (свидетельство об аттестации №2317-2011). В соответствии с ней параметр RRR измеряют на прямых образцах Nb_3Sn стренда длиной (75 ± 5) мм. Для проведения предварительного диффузионного отжига, образцы (в количестве от 1 до 10 штук) устанавливают на пластине, закрепив их медной проволокой (рисунок 2.2).

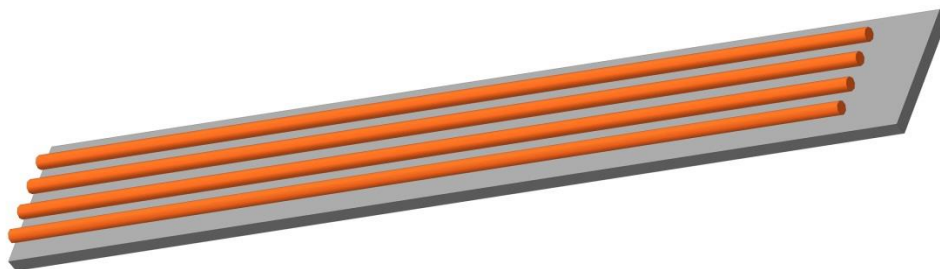


Рисунок 2.12 – Схема расположения Nb_3Sn стрендов на стальной оправке для диффузионного отжига и последующего измерения RRR

Для определения параметра RRR образца, сначала измеряют его электросопротивление при температуре 273,15 К, затем при 20 К, что немного выше температуры сверхпроводящего перехода Nb_3Sn стренда (~ 18 К). Измерение электросопротивления осуществляется в режиме «стабилизации тока» с помощью четырехконтактного метода. Значение RRR образца сверхпроводника вычисляли в виде отношения его электросопротивления при температуре 273,15 К к электросопротивлению при 20 К.

3. Изменение структуры и свойств основных элементов композита

3.1. Механические свойства ниобия и бронзы при растяжении

3.1.1. Механические свойства бронзы при повышенных температурах и сопоставление их со свойствами ниобия.

В работе получены данные по изменению механических свойств (при растяжении) в зависимости от температуры испытаний нелегированной отожжённой высокооловянной бронзы марки БрО-14 изготовленной «дуплекс» процессом. Результаты измерений представлены на рисунке 3.1.

Из графиков следует, что при температуре 20 °С бронза имеет высокие значения предела прочности ($\sigma_B \approx 500$ МПа), предела текучести ($\sigma_{0,2} \approx 280$ МПа) и обладает достаточно высокой пластичностью ($\delta \approx 65$ %). При температуре 350 °С наблюдается заметный провал пластичности ($\delta \approx 15$ %). При повышении температуры более 400 °С относительное удлинение резко возрастает (до 90 %) и вновь опускается при температурах выше 500 °С (рисунок 3.1б). При этом прочность материала (рисунок 3.1а) относительно равномерно уменьшается с увеличением температуры испытаний.

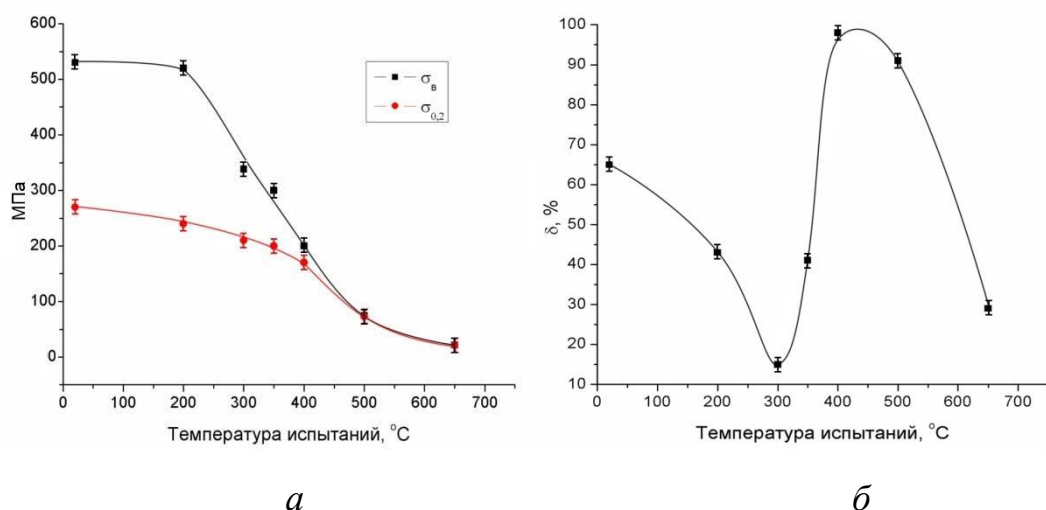


Рисунок 3.1 – Зависимости прочностных (а) и пластических (б) характеристик бронзы от температуры испытаний

Провал пластичности в бронзе связан со свойствами меди [39]. Изменение пластичности вызвано суперпозицией многих факторов. По мнению многих

исследователей, хрупкость меди обуславливается влиянием вредных примесей, не образующих с медью твердых растворов и химических соединений [56]. Кислород практически не растворяется в твердой меди. Его наибольшее влияние на снижение пластичности сказывается тогда, когда он находится между зёрнами, вызывая хрупкое межкристаллитное разрушение. Также зона хрупкости может быть связана с присутствием водорода. Поглощение его металлами и их сплавами во многих случаях резко уменьшает пластичность.

Сравнение полученных температурных зависимостей прочностных и пластических свойств образцов бронзы и литературных данных [74] по ниобию представлены на рисунке 3.2.

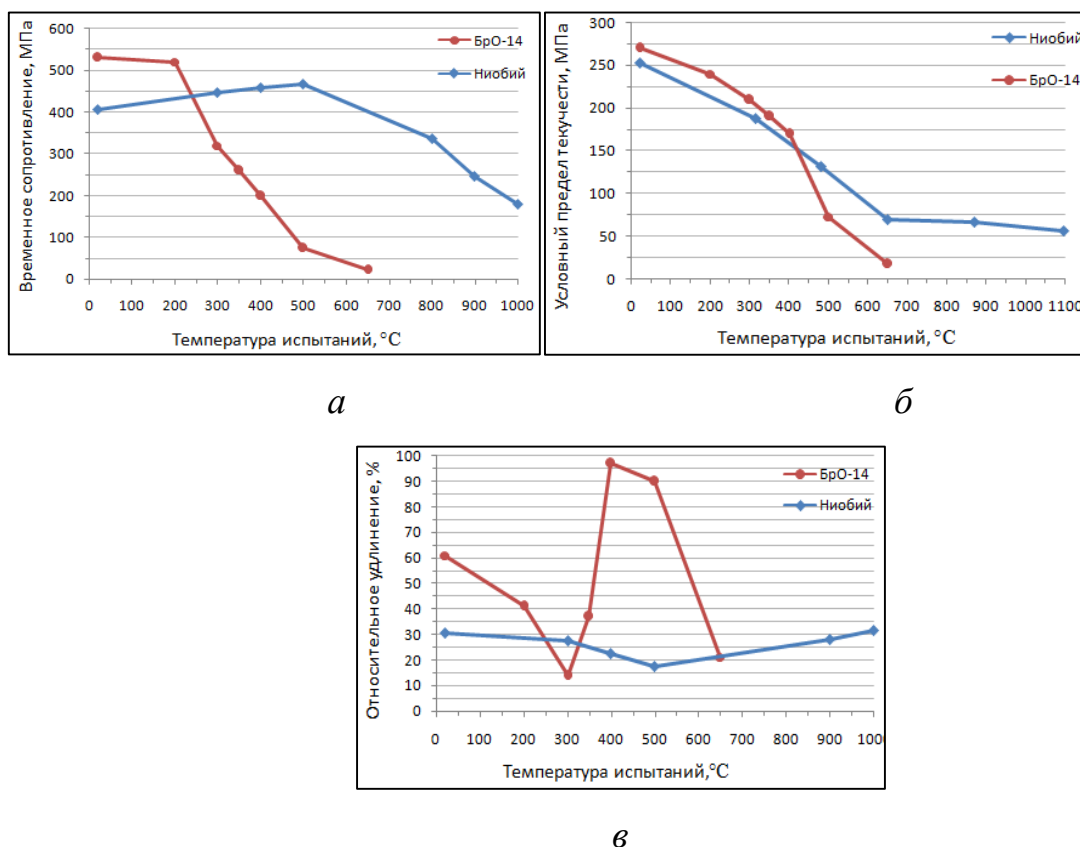


Рисунок 3.2 – Влияние температуры испытаний на механические свойства бронзы (измеренные свойства) и ниобия [74]: временное сопротивление (а), условный предел текучести (б), относительное удлинение (в)

Анализ полученных зависимостей показывает, что при температуре 650 °C, которая обычно применяется при прессовании композиционных сборок, пределы текучести бронзы и ниобия отличаются в 3 раза (рисунок 3.2в), при этом их

пластичность находится на одинаковом уровне и составляет $\sim 20\%$. Значения предела текучести для бронзы и ниобия наиболее близки в интервале температур 400-500 °C. В этом интервале бронза характеризуется наибольшим относительным удлинением. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о возможности снижения температуры нагрева композиционных заготовок при прессовании до 400-500 °C.

3.1.2. Изменение механических свойств деформированной оловянной бронзы в зависимости от температуры и продолжительности отжига

В работе изучено влияние деформации и промежуточных термообработок на механические свойства нелегированной оловянной бронзы, изготовленной «дуплекс» процессом (марка БрО-14). В качестве характеристики механических свойств выбрана твердость (по Виккерсу), которая является комплексным показателем прочности и пластичности материала.

Зависимость твердости (HV) на образцах прутков (диаметром 6 мм), продеформированных с разной степенью обжатия (ϵ), представлена на рисунке 3.3. Анализ полученных результатов показал, что твердость бронзы возрастает в 1,6 раза при деформации на 9 %, и в 2 и более раза при деформации на 45-50 %. Необходимо отметить, что обжатие на 45-50 % является максимальной для бронзы с содержанием олова около 14 % мас. Дальнейшее волочение прутков приводит к их разрушению.

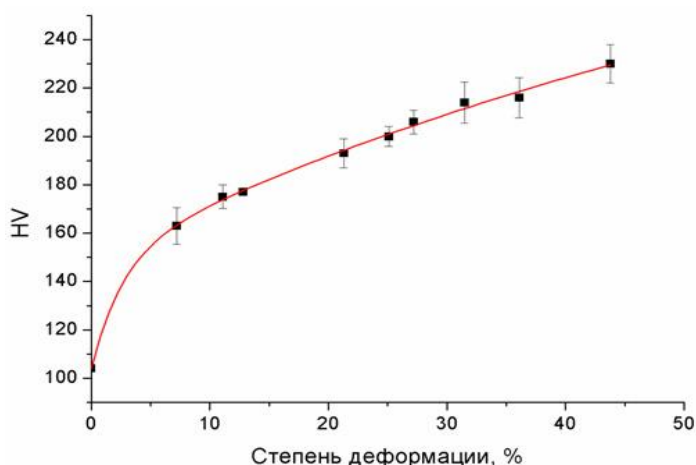


Рисунок 3.3 – Деформационное упрочнение бронзы БрО-14

Для разупрочнения оловянной бронзы, как при изготовлении полуфабрикатов, так и в составе композита, широко применяют разупрочняющие отжиги. В работе получены данные о влиянии температуры и времени отжига прутков из бронзы (БрО-14) на их твердость (рисунок 3.4). Анализ полученных зависимостей показал, что полное разупрочнение бронзы при отжиге происходит во всем интервале температур от 450 до 550 °С уже при выдержке в течение 10 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности отжига практически не влияет на уменьшение твердости при 500 и 550 °С. Наблюдается незначительное уменьшение твердости при увеличении длительности отжига при снижении температуры до 450 °С.

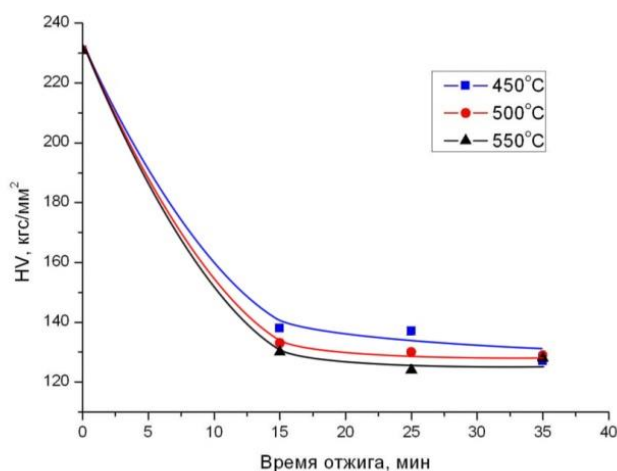


Рисунок 3.4 – Изменение твердости, деформированной ($\epsilon=45\%$) бронзы БрО-14 в зависимости от температуры и продолжительности отжига

Получены данные по влиянию режимов разупрочняющего отжига на механические свойства прутков из легированной титаном бронзы, изготовленной «оспрей» технологией (14,5 % мас. олова и 0,2 % мас. Ti). Относительная деформация волочением (ϵ) прутков составляла 32 %. Образцы отжигали в интервале температур 500–600 °С (в соответствии с рекомендацией фирмы Wielland) с различной выдержкой. Полученные зависимости механических свойств образцов от режимов отжига представлены на рисунках 3.5 и 3.6.

Анализ результатов показывает, что при часовом отжиге прочность и пластичность (рисунок 3.5) образцов полностью восстанавливается уже при 500 °С.

Увеличение температуры отжига до 600 °С практически не влияет на изменение прочности и пластичности.

Во время отжига образцов бронзы при 500 °С с разной выдержкой прочность и пластичность (рисунок 3.6) полностью восстанавливаются при длительности отжига 10 мин. Дальнейшее увеличение времени практически не сказывается на величине прочности и пластичности образцов.

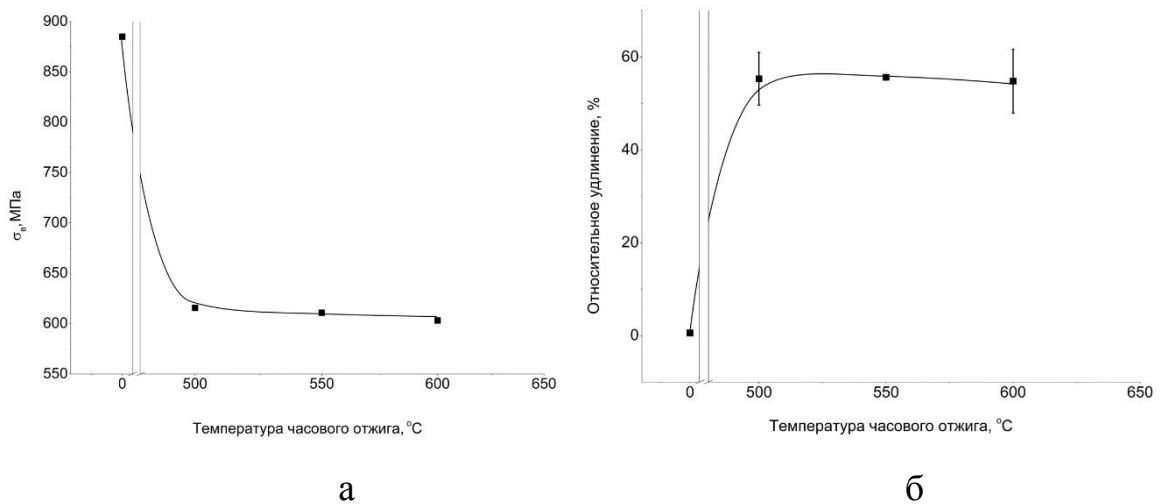


Рисунок 3.5 – Зависимость временного сопротивления (а) и относительного удлинения (б) деформированной ($\epsilon=32\%$) «оспрей» бронзы с 14,5 % мас. Sn и 0,2 % мас. Ti от температуры последующего отжига в течение 1 ч

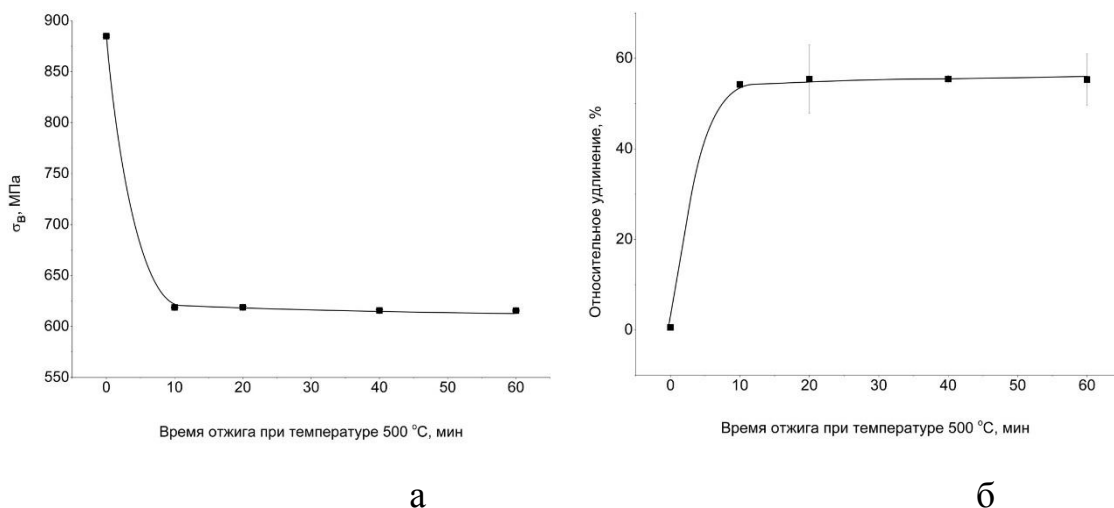


Рисунок 3.6 – Зависимость временного сопротивления (а) и относительного удлинения (б) деформированной ($\epsilon=32\%$) «оспрей» бронзы с 14,5 %мас. Sn и 0,2 % мас. Ti от времени отжига при 500 °С

Сопоставительный анализ механических свойств нелегированной бронзы, изготовленной «дуплекс» процессом (рисунок 3.4) и легированной титаном (0,2 % мас.) бронзы изготовленной «оспрей» процессом (рисунки 3.5 и 3.6) показал, что для полного восстановления прочностных и пластических свойств деформированного материала и снятия деформационного наклепа достаточно проведения разупрочняющего отжига при 500 °С с выдержкой 10 мин.

3.1.3. Изменение механических свойств деформированного ниобия в зависимости от температуры последующего отжига.

В работе получены данные по изменению механических свойств деформированного ниобия ($\varepsilon = 93,5 \%$) в зависимости от температуры разупрочняющего отжига (с выдержкой в течение 2,5 ч в вакууме).

Результаты измерений и построенные зависимости приведены на рисунке 3.7 (также Таблица 8). Временное сопротивление ниобия (рисунок 3.7а) интенсивно снижается при температуре 800 °С и продолжает практически линейно снижаться до температуры 1200 °С. Относительное удлинение (рисунок 3.7б) интенсивно повышается в интервале температур 800 - 1000 °С. При повышении температуры отжига до 1200 °С пластичность образцов снижается, что связано со значительным ростом зерен ниобия, которые визуальны видны в процессе испытаний на растяжение отожжённых при этой температуре образцов.

Таблица 8 Результаты измерения механических свойств образцов ниобия, полученного на ОАО «ЧМЗ» при изготовлении сверхпроводников для ИТЭР

Температура отжига, °С	σ_b , МПа	СКО	δ , %	стандартное отклонение
0	232,4	0,7	27	0,3
800	218,9	1,8	34	4,0
900	207,6	0,9	50	3,8
1000	197,3	1,1	52	2,0
1200	180,1	2,2	24	8,8

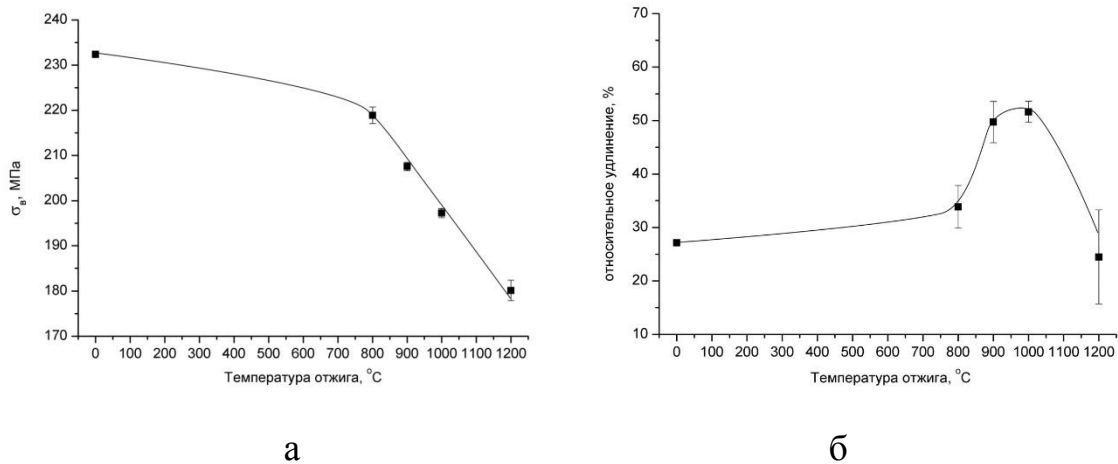


Рисунок 3.7 – Зависимость механических свойств образцов ниобия от температуры отжига: временное сопротивление (а), относительное удлинение (б)

Сопоставительный анализ результатов показывает, что бронзовые прутки полностью разупрочняются при температуре отжига 500 - 600 $^{\circ}\text{C}$, тогда как ниобий разупрочняется только при 900 - 1200 $^{\circ}\text{C}$. При температуре отжига выше 800 $^{\circ}\text{C}$ происходит оплавление бронзы (согласно диаграмме Cu-Sn рисунок 1.27), поэтому композиционные элементы состоящие из ниобия и бронзы нельзя отжигать при температурах близких к 800 $^{\circ}\text{C}$. Кроме того, при температуре выше 500 $^{\circ}\text{C}$ начинаются процессы твердофазной диффузии и достаточно интенсивного зарождения хрупкого интерметаллидного соединения Nb_3Sn на границе ниобия и бронзы. Поэтому для разупрочняющего отжига композита выбирается температура в интервале 500-550 $^{\circ}\text{C}$, что заметно ниже температуры разупрочнения ниобия.

Полученные результаты позволяют дополнить литературные данные по изменению механических свойств высокочистого ниобия, применяемого при изготовлении Nb_3Sn сверхпроводников.

3.2. Механические свойства ниобия и бронзы при сжатии

При обработке давлением (выдавливание, волочение) композиционных сборок и прутков Nb_3Sn сверхпроводников, механические характеристики бронзы и ниобия при различных температурах определяют их поведение и способность к устойчивой пластической деформации всего композита.

В работе проведены исследования механических характеристик образцов бронзы (Sn-14,5 %мас., Ti-0,2 %мас.), полученной «оспрей» процессом, и чистого ниобия (марки НБМ) при испытании на сжатие в вакууме при различных температурах и скоростях деформации, приближенных к средним скоростям деформации материалов при волочении ($0,2-0,5 \text{ с}^{-1}$) и прессовании ($3-10 \text{ с}^{-1}$).

Внешний вид образцов ниобия и бронзы после испытания на сжатие приведен на рисунке 3.8. Визуальный осмотр показал, что во всем указанном диапазоне режимов испытаний на сжатие ниобия и бронзы дефектов на боковой поверхности образцов и их разрушения не наблюдалось. Отмечено, что образцы ниобия после испытаний вернули свою шестигранную форму (рисунок 3.8б), которую они имели до обточки.

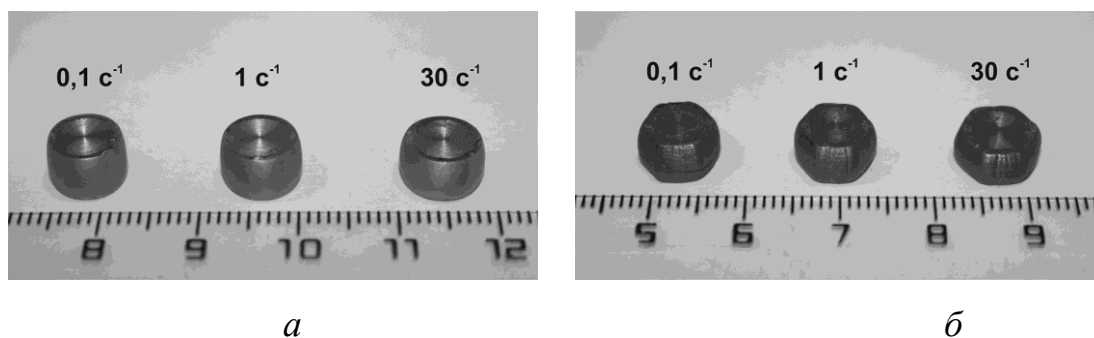
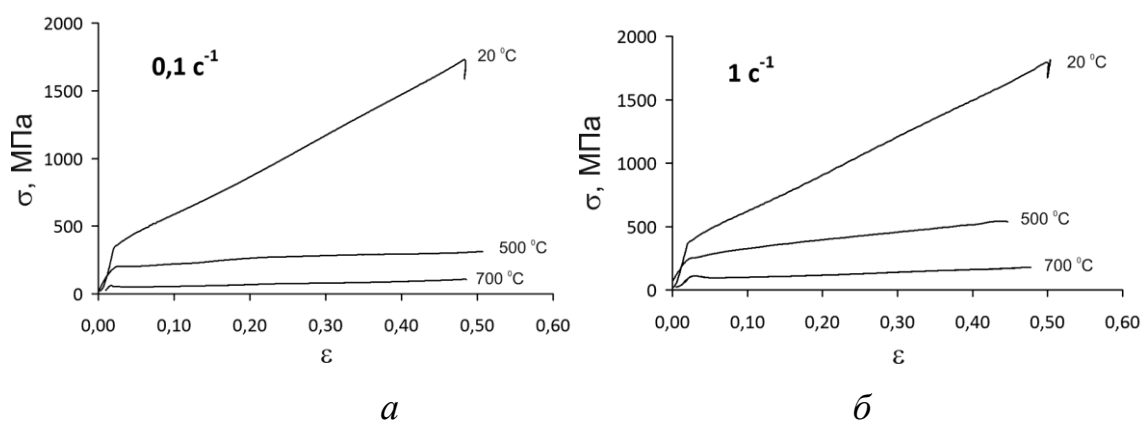


Рисунок 3.8 – Внешний вид образцов бронзы (а) и ниобия (б) после испытания на сжатие при температуре 20 °С

Диаграммы деформации приведены на рисунках 3.9 и 3.10. Механические характеристики образцов бронзы и ниобия при испытании на сжатие при различных температурах и скоростях деформации приведены в виде таблиц (Таблица 9 и Таблица 10).



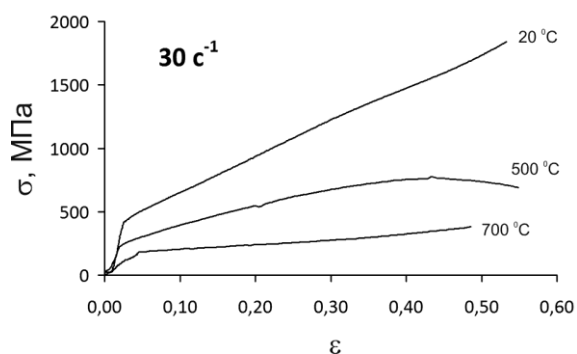


Рисунок 3.9 – Диаграмма деформации образцов бронзы при скорости деформации $0,1 \text{ с}^{-1}$ (а); 1 с^{-1} (б) и 30 с^{-1} (в) при различных температурах испытания

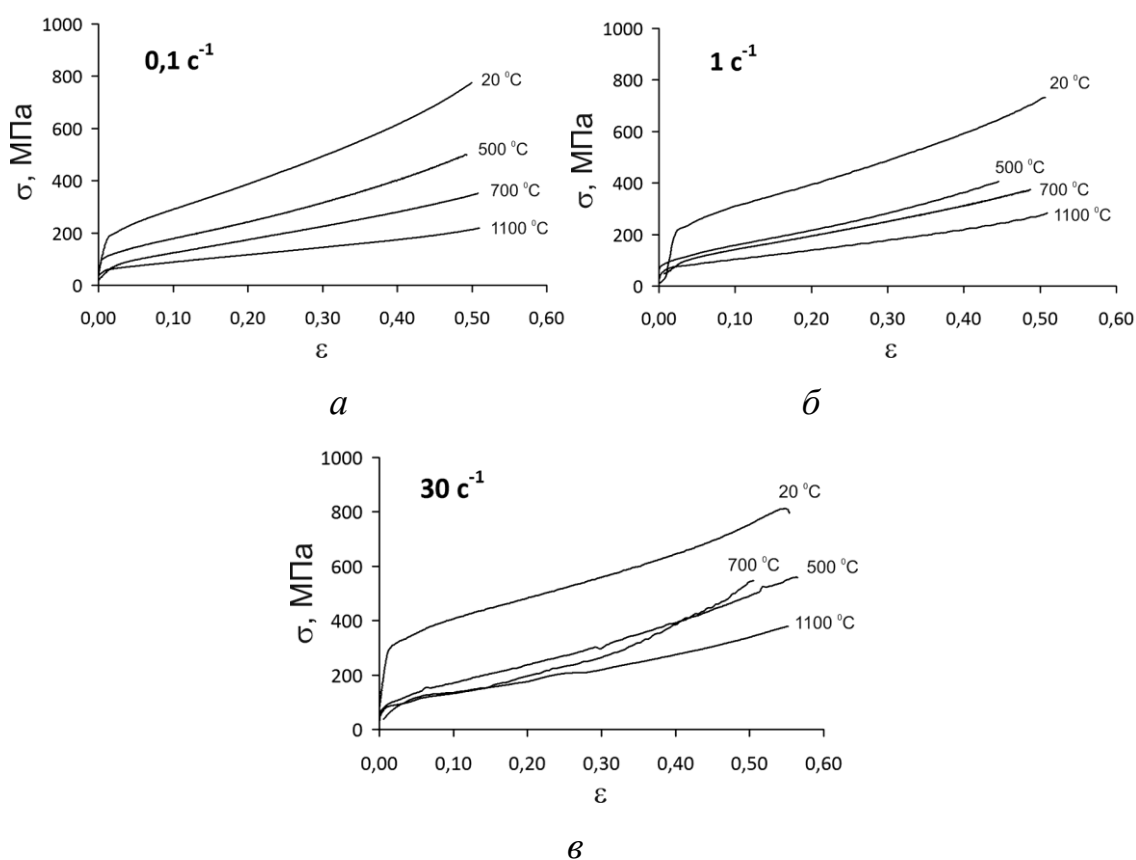


Рисунок 3.10 – Диаграмма деформации образцов ниобия при скорости деформации $0,1 \text{ с}^{-1}$ (а); 1 с^{-1} (б) и 30 с^{-1} (в) при различных температурах испытания

Таблица 9 Прочностные характеристики образцов бронзы при испытании на сжатие

Скорость деформации, с^{-1}	T=20 °C		T=500 °C		T=700 °C	
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_{50} , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_{50} , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_{50} , МПа
0,1	410±10	1750±18	221±5	312±13	67±4	112±5
1	425±12	1770±17	260±7	590±10	122±8	182±10
30	440±11	1755±17	270±4	737±15	185±5	318±10

Таблица 10 Прочностные характеристики образцов ниобия при испытании
на сжатие

Скорость деформации, с ⁻¹	T=20 °C		T=500 °C		T=700 °C		T=1100 °C	
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_{50} , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_{50} , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_{50} , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_{50} , МПа
0,1	179±12	760±12	110±4	512±12	98±5	344±10	67±5	215±9
1	227±10	750±10	102±5	495±15	115±4	387±14	81±6	277±11
30	316±10	758±10	105±4	503±12	119±5	545±10	90±6	342±10

Анализ результатов проведенных исследований показал, что повышение скорости деформации, равно как и снижение температуры испытания, приводит к повышению прочностных характеристик обоих материалов. При этом изменение скорости деформации и температуры оказывает большее влияние на изменение прочностных характеристик бронзы, по сравнению с ниобием.

Установлено, что увеличение скорости деформации с 0,1 до 30 с⁻¹ при температуре испытания 20 °C практически не влияет на прочностные характеристики бронзы, однако приводит к повышению предела текучести ($\sigma_{0,2}$) ниобия в 1,8 раза (с 179 до 316 МПа) и приближает его к $\sigma_{0,2}$ бронзы (410-440 МПа).

При температуре испытания 500 °C прочностные характеристики ниобия не зависят от скорости деформации, тогда как для образцов из бронзы при увеличении скорости с 0,1 до 30 с⁻¹ предел текучести $\sigma_{0,2}$ и напряжение σ_{50} возрастают: с 221 до 270 МПа и с 312 до 737 МПа (т.е. в 1,2 и в 2,4 раза), соответственно.

При температуре 700 °C предел текучести $\sigma_{0,2}$ ниобия незначительно повышается с увеличением скорости деформации с 0,1 до 30 с⁻¹, а напряжение σ_{50} существенно увеличивается с 344 до 545 МПа, т.е. в 1,6 раз. Механические характеристики бронзы при этой температуре изменяются с увеличением скорости деформации более существенно, предел текучести $\sigma_{0,2}$ и напряжение σ_{50} возрастают в ~2,8 раза при увеличении скорости деформации с 0,1 до 30 с⁻¹.

При температуре испытания T=1100 °C предел текучести $\sigma_{0,2}$ ниобия повышается с 67 до 90 МПа с увеличением скорости деформации с 0,1 до 30 с⁻¹, а напряжение σ_{50} увеличивается с 215 до 342 МПа.

Наибольшая чувствительность прочностных характеристик материалов к изменению температуры испытания наблюдается при скорости деформации $0,1 \text{ с}^{-1}$. Повышение температуры испытания при данной скорости деформирования с 20 до $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к понижению напряжения σ_{50} ниобия и бронзы с 760 до 344 МПа и с 1750 до 112 МПа, т.е. в 2,2 и 15,6 раз, соответственно.

Таким образом установлено, что механические характеристики бронзы более чувствительны к увеличению температуры и скорости деформации при повышенных температурах, чем механические характеристики ниобия.

3.3. Изменение твердости материалов в композите

В работе изучено изменение микротвердости бронзовой матрицы, ниобиевых волокон, а также ниобиевого барьера и танталовых разделительных вставок в процессе деформации при изготовлении сверхпроводящих стрендов.

Исследования проводились на образцах, отобранных от композиционных прутков на различных диаметрах между разупрочняющими отжигами, партий с легированными титаном волокнами (Д102 и Д101) и с легированной титаном матрицей (Д2 и Д3). Подробное описание партий приведено в разделе 2.1. (Таблица 7). Помимо образцов финального композиционного прутка различных партий, также были проведены измерения микротвердости на полуфабрикатах – шестигранных ниобиевых прутках и образцах первой композиционной сборки.

На рисунке 3.11 представлены изменения микротвердости основных составных компонентов провода партии Д3 и Д102 на одном из этапов волочения композиционного прутка после промежуточного отжига при $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ диаметром с 12,6 до 11 мм. С учетом разупрочнения бронзовой матрицы при промежуточном отжиге композита суммарная относительная деформация бронзы на этом этапе составила 24 %. Прочность бронзовой матрицы при этом заметно возросла, ее твердость повысилась в среднем в 1,5 раза (рисунок 3.11а). Бронзовая матрица в проводнике Д3 упрочнилась сильнее по сравнению с матрицей проводника Д102, что, связано как с повышением в ней количества олова (с 14,5 до 15,5 % мас.), так и с присутствием титана (0,25 % мас.).

Для составных элементов из ниобия (рисунок 3.11 б,в) температура промежуточного отжига 500 °С находится значительно ниже температуры рекристаллизации (950-1200 °С [74]), и поэтому при промежуточных отжигах он не разупрочняется. Высокочистый ниобий является очень пластичным материалом, и при волочении композиционного прутка он, в отличие от бронзы упрочняется медленнее. Разница в твердости между ниобиевыми волокнами и барьером связана с тем, что волокна начинают деформироваться при выдавливании и волочении композита раньше, еще на этапе изготовления первой многоволоконной сборки, в отличие от барьера, который в разупрочненном (отожжённом) состоянии собирают во вторую (финальную) композиционную сборку. Тантал в виде разделительных вставок также неспособен разупрочняться при температурах промежуточного отжига композита. При этом в процессе волочения у него медленнее повышается твердость (рисунок 3.11г).

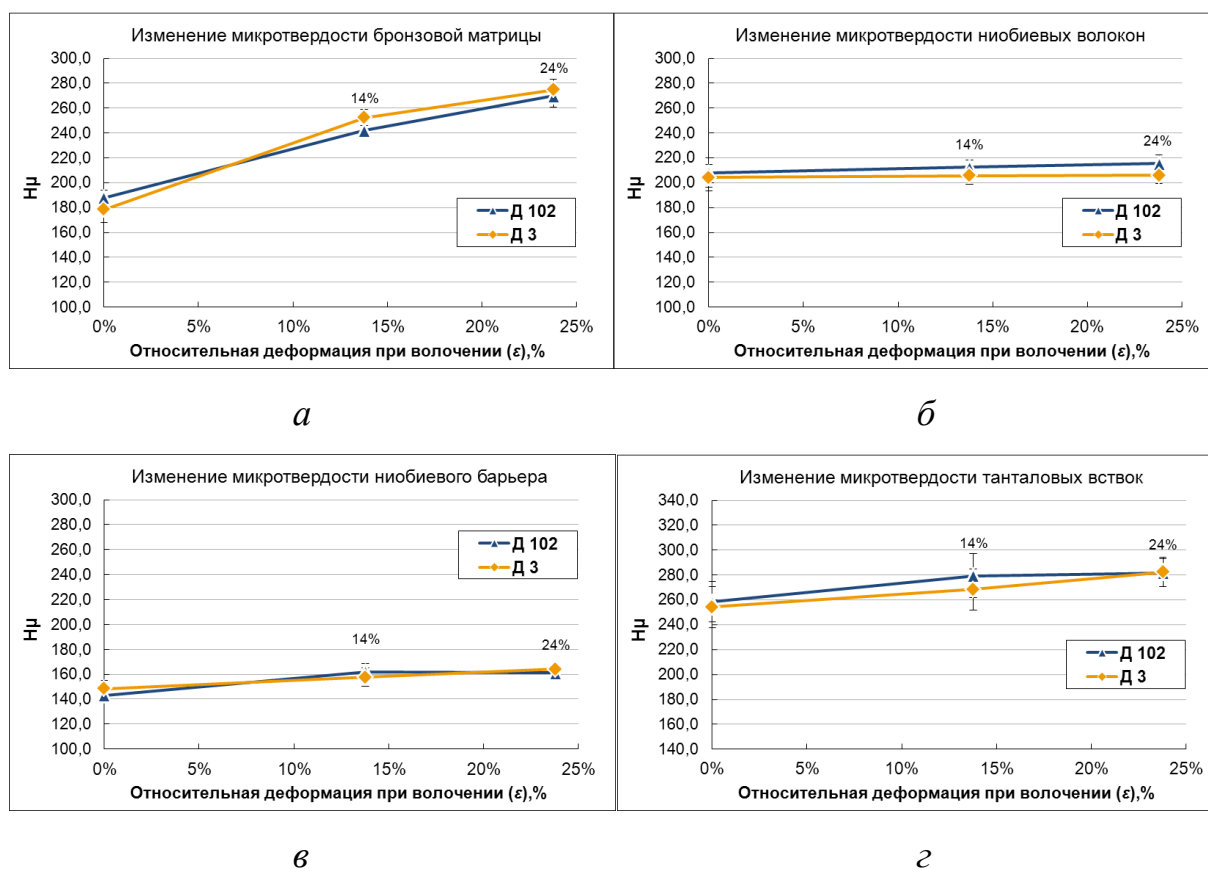


Рисунок 3.11- Изменение твердости составных элементов при волочении композита с $\varnothing 12,6$ до $\varnothing 11$ мм

Сравнительный анализ изменения твердости ниобиевых волокон и окружающей их бронзовой матрицы (рисунок 3.11 *а,б*) показывает, что после отжига бронза имеет меньшую по сравнению с ниобием твердость, а при волочении композита ее твердость становится выше твердости волокон. Такое частое изменение прочностных характеристик матрицы и волокон друг относительно друга может негативно повлиять на равномерность деформирования ниобиевых волокон и привести к искажению их формы.

На рисунке 3.12 представлены изменения микротвердости основных составных компонентов проводов партии Д2 и Д111 на одном из этапов при последовательном волочении композиционного прутка с диаметра 8,45 до 6,9 мм. На прутке диаметром 8,45 мм был проведен очередной промежуточный отжиг при температуре 500 °С. Суммарная относительная деформация с учетом отжига для бронзы на этом этапе волочения составила 33 %.

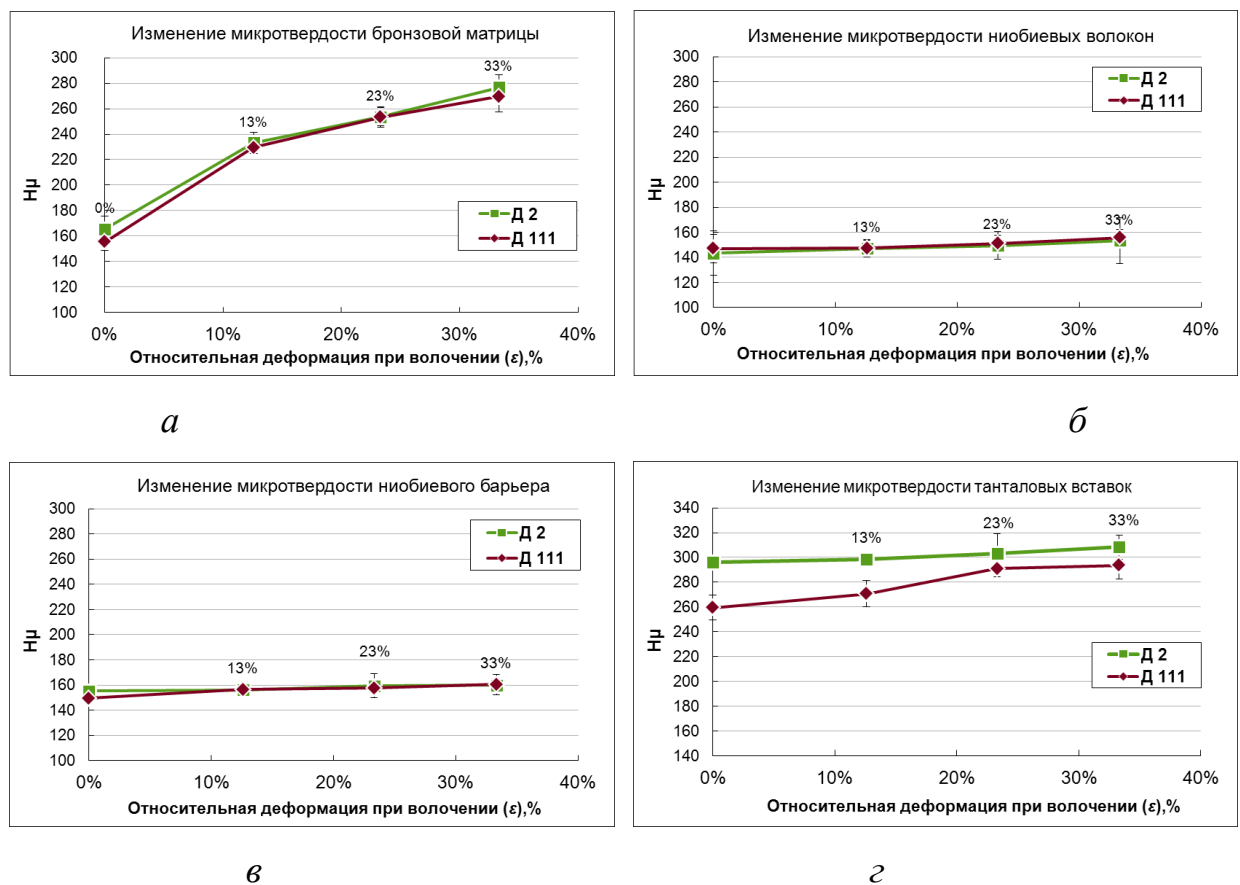


Рисунок 3.12 – Изменение твердости составных элементов при волочении композита с диаметра 8,45 до 6,9 мм

Как и в случае с выше описанными образцами проводников ДЗ и Д102, бронзовая матрица в проводниках Д2 и Д111 относительно быстро нагартовывается (рисунок 3.12а), но за счет несколько большей деформации ее твердость повышается в 1,7 раза. Твердость ниобиевых волокон и барьера (рисунок 3.12в, г), как и в случае с проводниками ДЗ и Д111, в отличие от бронзы, повышается не столь резко. Твердость ниобиевых волокон в композиционном прутке на этих диаметрах еще не превышает твердости бронзовой матрицы в отожжённом состоянии (рисунок 3.12 а,б). Твердость танталовых вставок (рисунок 3.12 г) при деформировании постепенно повышается, при этом несколько меньшая твердость вставок в партии Д111 связана с меньшей общей деформацией вставок с момента сборки финальной композиционной заготовки из-за меньшего диаметра самой заготовки – 95 мм у партии Д111 по сравнению с 130 мм у партии Д2 (Таблица 7).

Для исследования изменения прочностных свойств ниобиевых волокон, барьера и танталовых вставок в процессе изготовления стрендов были проведены измерения их микротвердости на образцах, полученных после выдавливания первой и второй (финальной) композиционных заготовок. Полученные результаты измерений на всех образцах приведены на рисунке 3.13.

На рисунке 3.13а представлено изменение микротвердости ниобиевых волокон в процессе изготовления сверхпроводящего провода, начиная с закладки отожжённых ниобиевых шестигранников в первую многоволоконную сборку до размеров, когда еще возможно провести измерение микротвердости отдельных элементов. Волокна в виде шестигранных прутков начального размера под ключ 5,4 мм в процессе выдавливания и волочения уменьшаются до размера 1,8 мкм (на готовом проводе диаметром 0,82мм). Суммарную деформацию волокон можно выразить в виде общей вытяжки (μ) равной $9 \cdot 10^6$ или ее натурального логарифма ($\ln \mu$) равного 16.

Твердость ниобиевого барьера и танталовых вставок равномерно и одинаково увеличивается с увеличением деформации проводника во всех исследованных партиях (рисунок 3.13 б, в). Суммарная вытяжка (μ) барьера и Та вставок с момента их закладки в отожженном (разупрочненном) состоянии в

финальную композиционную сборку до получения провода диаметром 0,82 мм составляет $2,5 \cdot 10^4$, а натуральный логарифм вытяжки ($\ln \mu$) равен 10,1.

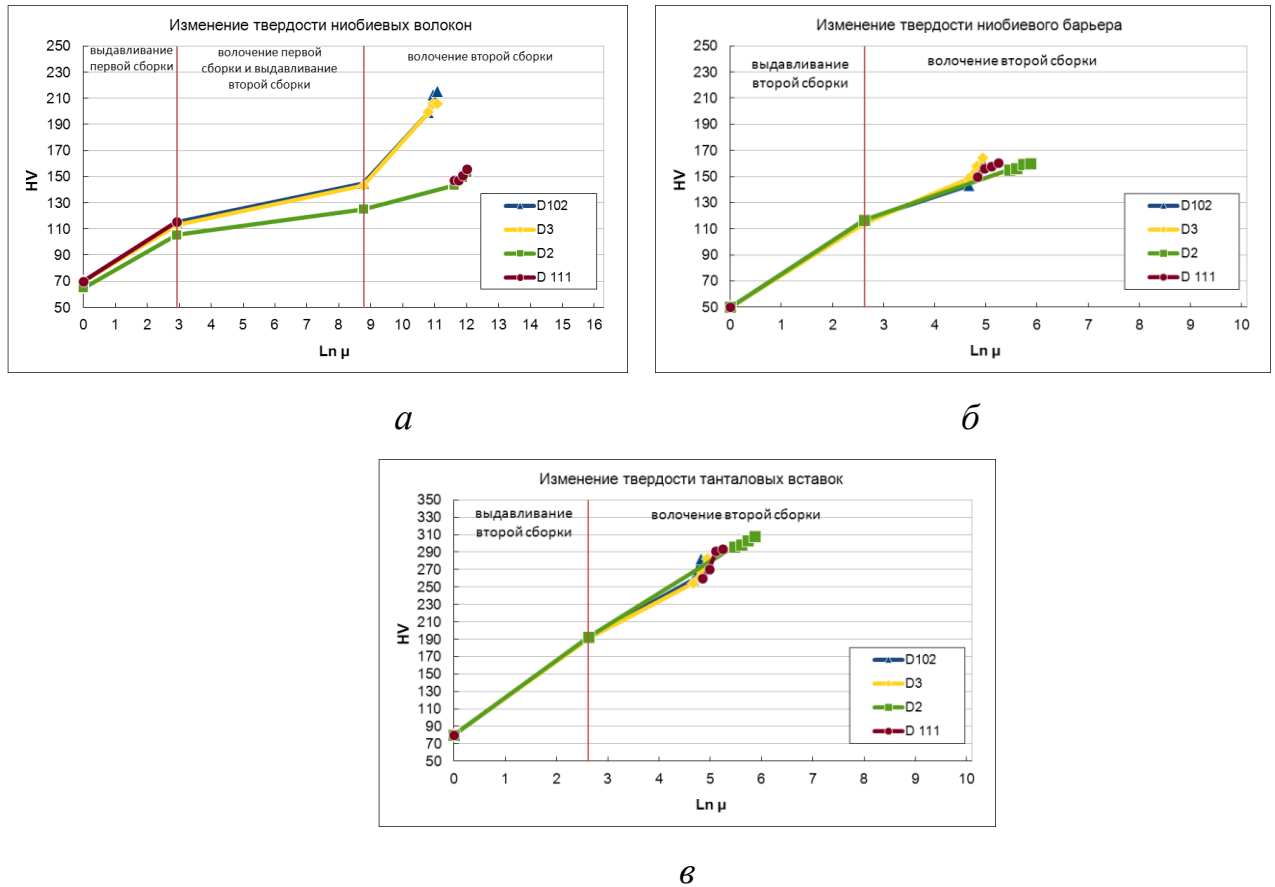


Рисунок 3.13 – Изменение микротвердости составных элементов в процессе получения композиционного провода (стренда)

На основании полученных данных можно заключить, что в процессе совместного деформирования компонентов при волочении композита наиболее сильно нагартовывается бронзовая матрица. При относительно небольших суммарных степенях деформации ($\epsilon=25-30\%$ или $\mu=1,3-1,5$) ее твердость повышается в 1,5-1,7 раза. Наиболее пластичными и менее подверженными нагартовке являются элементы из ниобия. Но при этом ниобиевые волокна испытывают несопоставимо большие степени деформации ($\mu=9 \cdot 10^6$ или $\ln \mu=16$). Несмотря на несколько меньшую, по сравнению с волокнами, деформацию танталовых вставок, которая близка к степени деформации ниобиевых барьеров ($\mu=2,5 \cdot 10^4$ или $\ln \mu=10,1$), тантал более склонен к упрочнению. Поэтому для изготовления вставок необходимо применять наиболее чистый по примесям

металл, чтобы избежать проблем с разрывом или неравномерным деформированием танталовых вставок.

Также установлено, что в процессе волочения композиционного прутка, особенно на средних и малых диаметрах, происходят частые взаимные изменения твердости (прочностных характеристик) матрицы и волокон друг относительно друга, что может негативно повлиять на равномерность деформирования тонких ниобиевых волокон и привести к искажению их формы.

Выводы к главе 3

1. В работе получены данные по изменению механических свойств ниобия и бронзы в зависимости от температуры испытаний, степени деформации и режимов последующего отжига.

Установлено, что при повышении температуры испытаний образцов нелегированной оловянной бронзы (BrO-14) прочностные свойства (σ_b , $\sigma_{0,2}$) равномерно снижаются, при этом наблюдается существенный провал пластичности с минимальным значением относительного удлинения ($\delta=15\%$) при температуре $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. На основе сравнения полученных данных для бронзовых прутков с имеющимися в литературе данными по ниобию, показано, что наиболее близкими по параметру $\sigma_{0,2}$ свойства ниобия и бронзы становятся при температурах $400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$. При наиболее часто используемой температуре выдавливания (полуфабрикатов и композита) $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ значения $\sigma_{0,2}$ различаются в 3 раза, при этом пластичность находится на одном уровне.

Получены данные по изменению твердости бронзы в зависимости от степени деформации. Показано, что бронза значительно упрочняется при относительной деформации 10% и выше.

Проведены исследования изменения механических свойств нелегированной бронзы, изготовленной «дуплекс» процессом и легированной титаном бронзы, изготовленной «оспрей» процессом. Установлено, что для полного восстановления прочностных и пластических свойств деформированного материала и снятия

деформационного наклепа достаточно проведения разупрочняющего отжига при температуре 500 °С в течении 10 мин.

2. Проведена оценка деформационной способности бронзы и ниобия при испытаниях на сжатие в вакууме при различных температурах и скоростях деформации, моделирующих деформацию методами волочения и выдавливания. Проанализировано влияние температуры испытания и скорости деформации на механические характеристики материалов. Показано, что при увеличении температуры нагружения с 20 °С до 500 °С для бронзы и до 1100 °С для ниобия их прочностные свойства ($\sigma_{0,2}$, σ_{50}) снижаются более чем в 4 раза.

Наиболее существенные изменения прочностных характеристик со скоростью деформации происходят при температурах испытаний 700 °С ($\sigma_{0,2}$ меняется с 67 до 185 МПа при скоростях от 0,1 до 30 с⁻¹) для бронзы и 20 °С ($\sigma_{0,2}$ меняется с 179 до 316 МПа при скоростях от 0,1 до 30 с⁻¹) для ниобия.

Полученные данные дают возможность описывать поведение бронзы и ниобия при математическом моделировании обработки давлением (при волочении, выдавливании и др.).

3. Получены данные по изменению твердости (как комплексного показателя механических свойств) основных компонентов низкотемпературных Nb₃Sn сверхпроводников при их совместном деформировании в процессе получения композиционных проводов. Проведенные исследования показали, что при волочении композита наиболее сильно нагартывается бронзовая матрица, что обуславливает проведение частых разупрочняющих отжигов через каждые 25-30 % относительной деформации (ϵ) композита. Показано, что использование высокочистого ниобия позволяет деформировать волокна с предельно высокими вытяжками ($\mu = 9 \cdot 10^6$ или $\ln \mu = 16$).

Также установлено, что в процессе волочения композиционного прутка, особенно на средних и малых диаметрах, происходит циклическое изменение твердости (прочностных характеристик) матрицы и волокон друг относительно друга, что может негативно повлиять на равномерность деформирования тонких ниобиевых волокон и привести к искажению их формы.

4. Влияние типа легирования и режимов деформации композита на механические свойства, структуру и токонесущие характеристики Nb_3Sn стрендов

В работе получены данные по изменению свойств основных компонентов (бронзы и ниобия) композиционного провода в процессе его получения, разработан и опробован новый маршрут волочения, изучено влияния режимов деформации и конструктивных особенностей на структуру и сверхпроводящие свойства полученных Nb_3Sn стрендов.

4.1. Оптимизация маршрута волочения и сравнение механических свойств композиционных проводников

4.1.1. Общие сведения

После сборки финальной заготовки и ее выдавливания, многоволоконный композит волочат с различной степенью деформации до нужного размера (0,82 мм) с многочисленными промежуточными отжигами. На рисунке 4.1 представлено изменение относительной деформации между отжигами выдавленного прутка второй многоволоконной сборки при его волочении до конечного размера по стандартному маршруту.

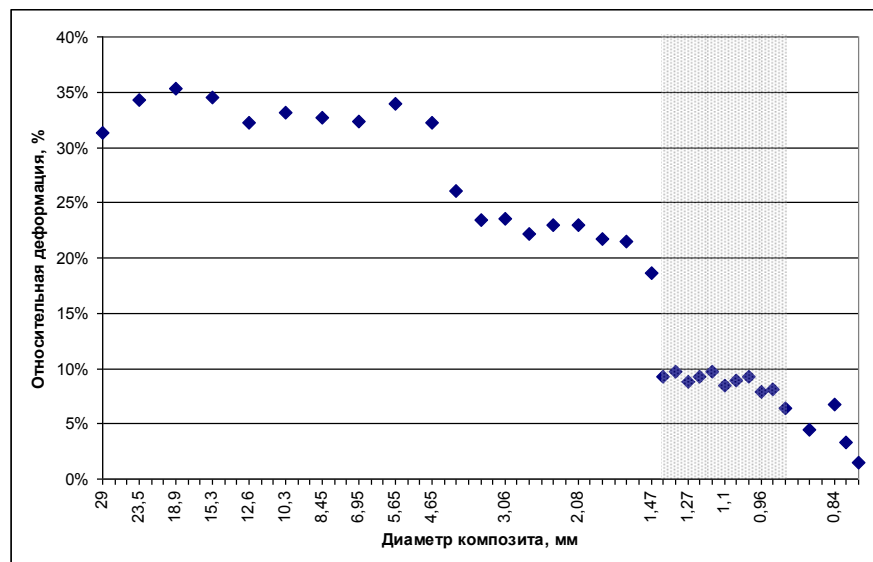


Рисунок 4.1 – Изменение суммарной деформации между отжигами при волочении композита по стандартному маршруту

Отжиги проводят в проходных печах с использованием защитной атмосферы (азот и др.) для предотвращения длительного нахождения единичного объёма композита при высоких температурах, поскольку термообработка композита при температурах выше 500 °С, особенно на малых размерах с сильнодеформированными ниобиевыми волокнами, несет в себе риск зарождения хрупкой интерметаллидной Nb_3Sn фазы.

Отжиги значительно усложняют и замедляют процесс получения сверхпроводника. Хотя время нахождения в печи единичного объёма композиционного провода снижается с уменьшением диаметра, вследствие более быстрого прогрева (длительность выдержки сокращается с 20-30 до 3-5 мин), общее время операции значительно возрастает вследствие многократно увеличивающейся длины провода. Общая продолжительность отжига в проходных печах композиционных прутков, выдавленных из контейнера диаметром 130 мм (Д1, Д2, Д5 и др. Таблица 7) при стандартном режиме волочения составляет 840 ч (35 сут). Наиболее длительные отжиги происходят на малых диаметрах композита, вследствие того, что сильно увеличивается длина композита с 5-6 м до 3-4 км. Отжиг в проходных печах километрового провода может занимать до 24 ч и больше. Именно поэтому важной задачей является уменьшение количества таких отжигов без ухудшения прочности провода и риска его разрушения. Это позволит значительно сократить длительность производственного цикла получения Nb_3Sn сверхпроводников.

В работе был разработан и опробован маршрут волочения заключительной многоволоконной сборки с увеличением суммарной деформации между отжигами на малых диаметрах и, следовательно, сокращением количества отжигов.

Для этого в соответствии со стандартной технологией при волочении партии Д1, Д2, Д5 и Д112 (Таблица 7) были разделены на 2 части на диаметре 1,46 мм. Обе части партий волочили до диаметра 0,82 мм, но одну часть по стандартному маршруту, а другую по более короткому маршруту с пропусками отжигов (Таблица 11).

Таблица 11 Сравнение маршрутов волочения Nb₃Sn стрендов опытных партий серии Д

Стандартный маршрут		Оптимизированный (ужесточенный) маршрут с пропуском отжигов	
Диаметр, мм	Степень деформации, %	Диаметр, мм	Степень деформации, %
1,46*	-	1,46*	-
1,40*	9,3	1,40	18,1
1,33*	9,7	1,33*	
1,27*	8,8	1,27	17,2
1,21*	9,2	1,21*	
1,15*	9,7	1,15	17,4
1,10*	8,5	1,10*	
1,05*	8,9	1,05	17,4
1,00*	9,3	1,00*	
0,96*	7,8	0,96	15,4
0,92*	8,2	0,92*	
0,89	6,4	0,89	6,4
Твистирование		Твистирование	
0,87*	4,4	0,87*	4,4
0,84*	6,8	0,84*	6,8
0,82	4,7	0,82	4,7

* Отжиг на данном диаметре при температуре 500 °С

Применение оптимизированного маршрута с увеличением деформации между отжигами на диаметрах 1,46-0,92 мм при изготовлении партий серии Д позволило сократить время на 75 ч, что составило 23 % от общего времени прохождения отжигов.

В работе проведены исследования механических свойств образцов композита, при деформации волочении по двум маршрутам (стандартному и оптимизированному) с промежуточными термообработками. После каждого прохода волочения, а также после каждого отжига были отобраны образцы, на которых измеряли механические свойства композита.

Результаты измерения механических свойств образцов партии Д1 представлены на рисунках 4.2 и 4.3, образцов партии Д2 на рисунках 4.4 и 4.5, образцов партии Д5 на 4.6 и 4.7, образцов партии Д112 на рисунках 4.8 и 4.9.

4.1.2. Партии с легированной титаном бронзовой матрицей (Д1, Д2)

Анализ полученных данных показывает, что после первого прохода волочения партии Д1 (бронза, изготовлена по «оспрей» процессу) по стандартному маршруту, относительное удлинение композита уменьшается в среднем до 5-8 %, а после отжига увеличивается до 26-32 % (рисунок 4.3). Прочность после однократного волочения при стандартном режиме увеличивается в среднем до 550 МПа (рисунок 4.2). При волочении по оптимизированному маршруту пластичность после первого прохода уменьшается в среднем до 5-7 %, и при этом сохраняется ее запас, позволяющий проводить дальнейшую деформацию провода. После второго прохода пластичность снижается до 1-2 %, и дальнейшее волочение композита без разупрочняющего отжига становится невозможным. Прочность (временное сопротивление) композита, прошедшего по оптимизированному маршруту, в среднем составляет 570 МПа. Отмечено, что пластичность композита, полученного по оптимизированному маршруту, после отжига восстанавливается до более высоких значений.

При исследовании партии Д2 (бронза, изготовлена по «дуплекс» процессу), наблюдаются аналогичные изменения характеристик прочности и пластичности материала. Как и в случае с партией Д1, композитный провод, прошедший по оптимизированному маршруту, после отжигов разупрочняется сильнее (рисунок 4.4). При этом явных различий в изменении механических свойств партий Д1 и Д2 с легированной бронзой, полученной различными методами не наблюдается. Также в случае применения оптимизированного маршрута после первого прохода волочения сохраняется запас пластичности (относительное удлинение на уровне 5-7 %), что позволило провести следующий этап волочения без промежуточного отжига (рисунок 4.5).

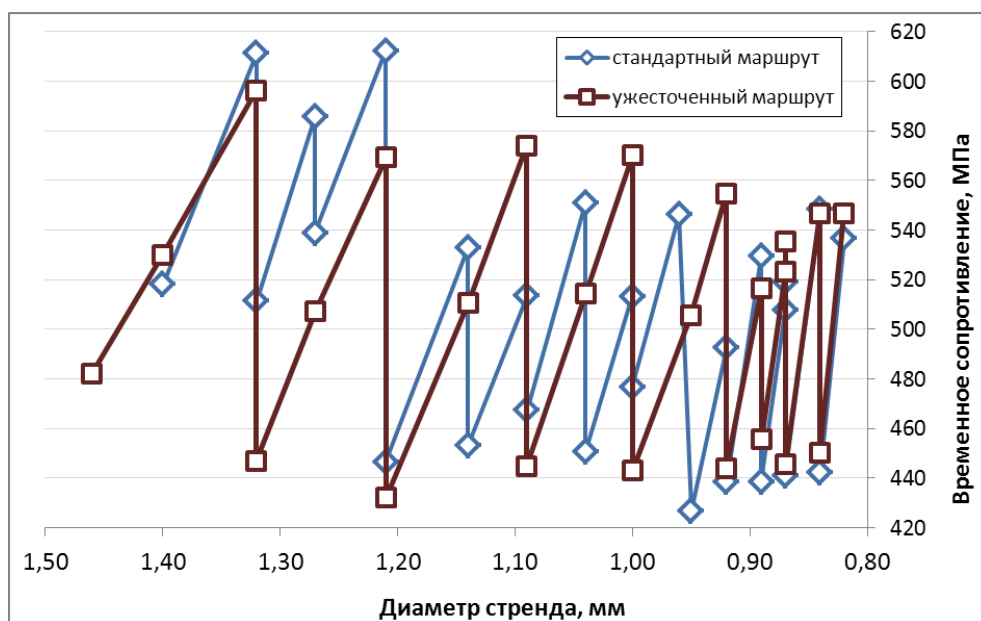


Рисунок 4.2 – Изменение временного сопротивления образцов партии Д1 при волочении с промежуточными отжигами по стандартному и ужесточенному маршрутам

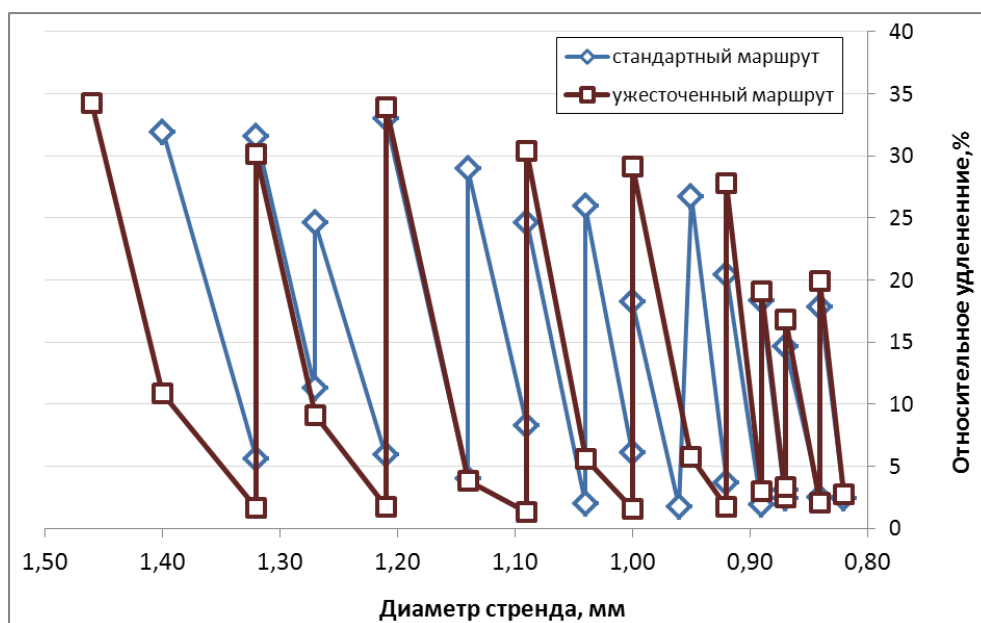


Рисунок 4.3 – Изменение относительного удлинения образцов партии Д1 при волочении с промежуточными отжигами по стандартному и ужесточенному маршрутам

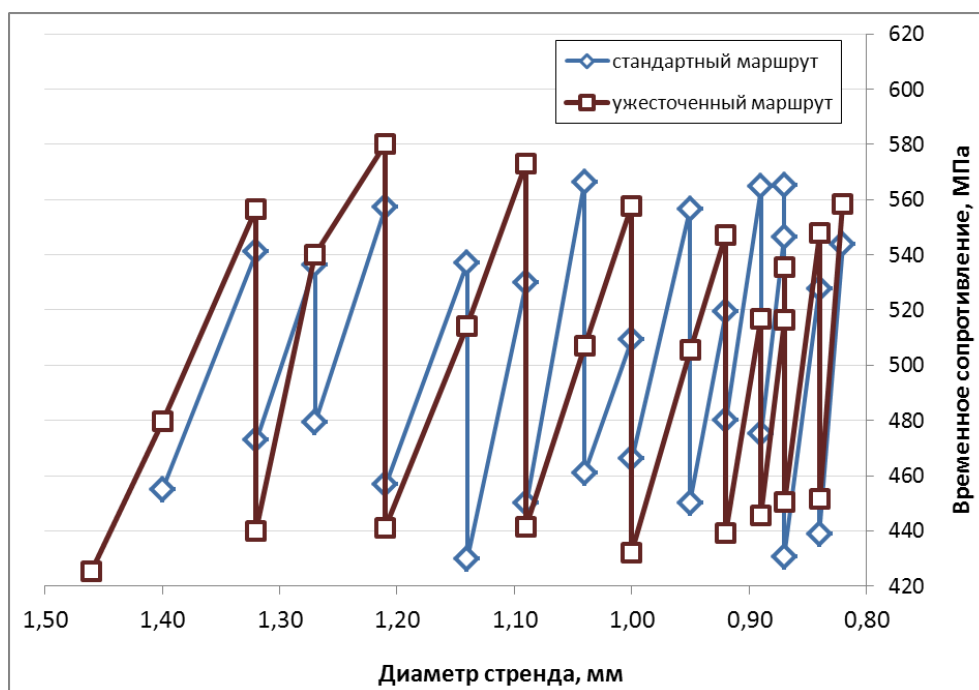


Рисунок 4.4 – Изменение временного сопротивления образцов партии Д2 при волочении с промежуточными отжигами по стандартному и ужесточенному маршрутам

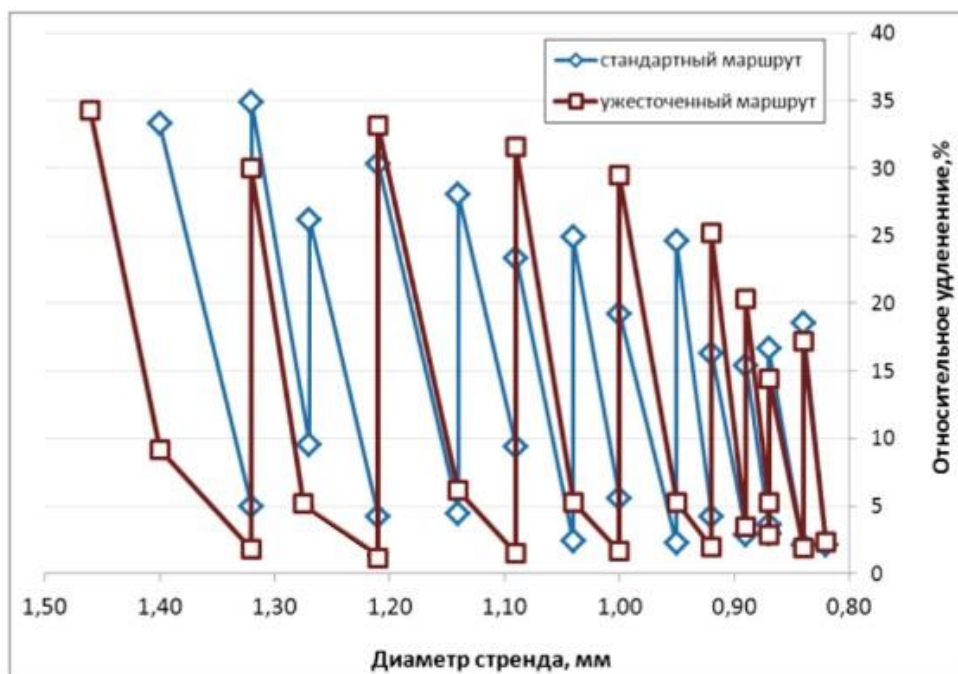


Рисунок 4.5 – Изменение относительного удлинения образцов партии Д2 при волочении с промежуточными отжигами по стандартному и ужесточенному маршрутам

4.1.3. Партии с легированными волокнами (Д5, Д112)

При исследовании проводников партии Д5 (рисунки 4.6 и 4.7), в которой использовались легированные волокна (путем введения в ниобиевые волокна вставок из сплава НТ47), установлено, что их прочностные характеристики ниже (~ на 15-20 МПа по стандартному режиму и 35-45 МПа по ужесточенному режиму). При этом пластичность находится на том же уровне, что и у партий с легированной бронзой (рисунки 4.2 - 4.5). При сопоставлении механических свойств композитов, полученных по разным режимам, было обнаружено, что проведение повторных проходов при волочении без промежуточных отжигов приводит к более значительному повышению прочности, а пластичность снижается до 1-2 %. После промежуточного отжига пластичность композита, прошедшего по оптимизированному маршруту, восстанавливается в большей степени, а прочность в среднем находится на том же уровне, по сравнению с композитом, прошедшим деформацию по стандартному режиму.

Изменение прочности при волочении и отжигах партии Д112 (рисунки 4.8 и 4.9.) с немного увеличенным количеством волокон и с содержанием Ti в волокнах (в виде вставок НТ47) по сравнению с партией Д5 (Таблица 7) происходит аналогично. При использовании оптимизированного маршрута ее прочность после двух проходов волочения повышается в среднем на 11 %, а пластичность снижается до предельных значений на уровне 1 %. Отмечено, что, в отличие от партии Д5, после отжига образцы партии Д112 приобретают более низкую пластичность (на уровне 15-20 %), что можно объяснить влиянием присутствия в композите большего объёмного количества легирующего элемента.

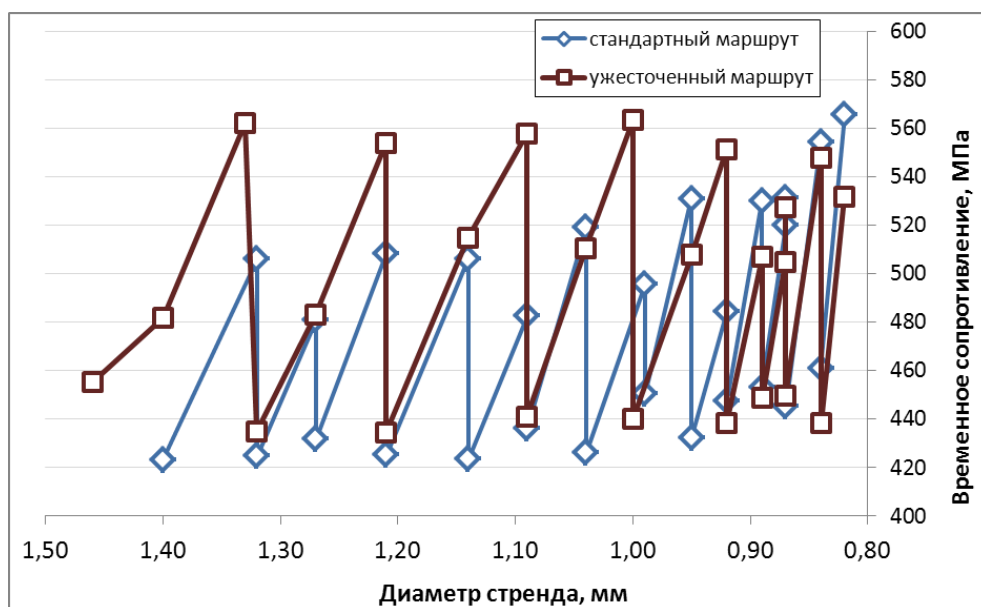


Рисунок 4.6 – Изменение временного сопротивления образцов партии Д5 при волочении с промежуточными отжигами по стандартному и ужесточенному маршрутам

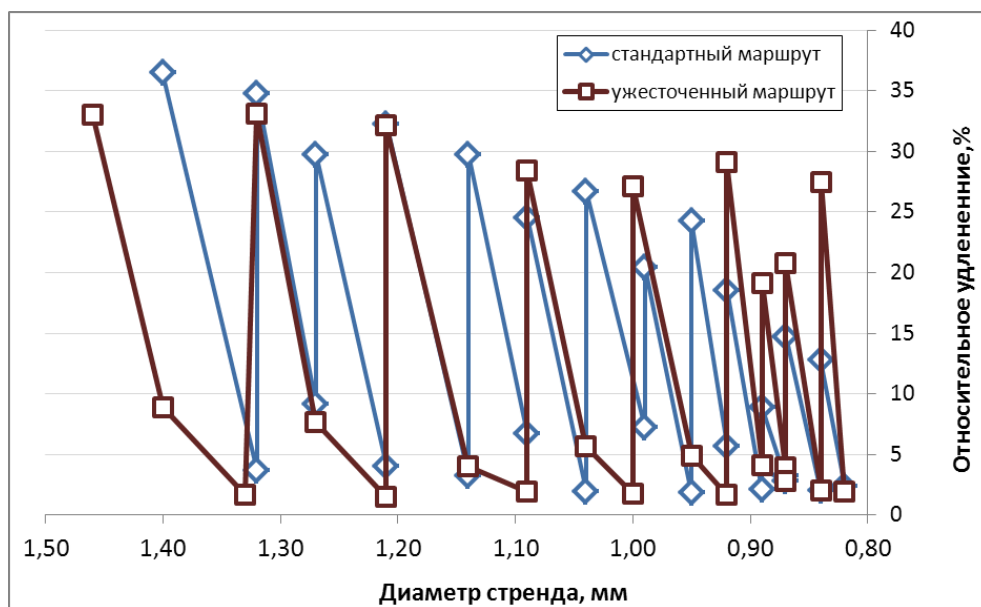


Рисунок 4.7 – Изменение относительного удлинения образцов партии Д5 при волочении с промежуточными отжигами по стандартному и ужесточенному маршрутам

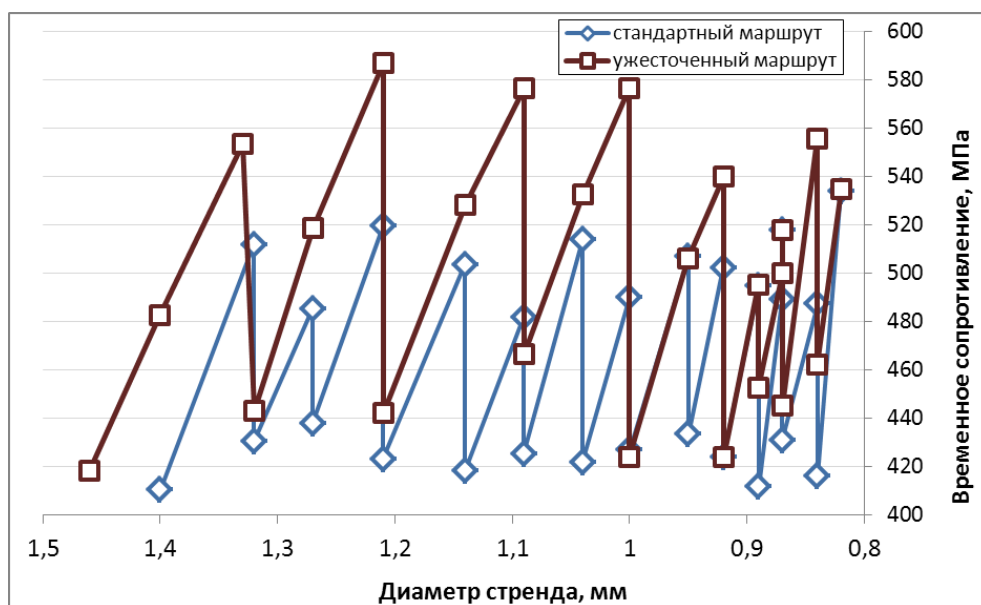


Рисунок 4.8 – Изменение временного сопротивления образцов партии Д112 при волочении с промежуточными отжигами по стандартному и ужесточенному маршрутам

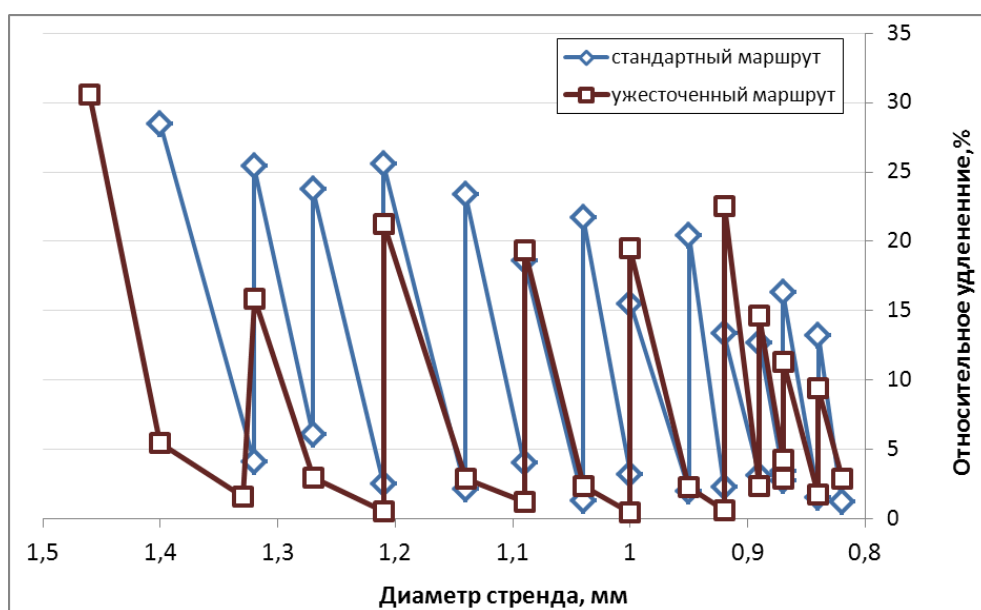


Рисунок 4.9 – Изменение относительного удлинения образцов партии Д112 при волочении с промежуточными отжигами по стандартному и ужесточенному маршрутам

4.1.4. Сравнительный анализ изменения механических свойств исследованных партий в процессе волочения

При сравнении изменения механических свойств партий Д2 и Д112 подобных конструкций и отличающихся способом введения Ti (рисунок 4.10) было отмечено, что прочность при волочении по стандартному маршруту партии Д2 с легированной бронзой возрастает сильнее, а пластичность при волочении снижается меньше. При использовании ужесточенного маршрута прочность обеих партий становятся равной. Пластичность после отжигов по обоим маршрутам выше у партии с легированной бронзой Д2. Это связано с отсутствием жестких вставок в волокнах в партии Д2, а присутствие в матрице 0,25 % мас. Ti не приводит к ухудшению пластических свойств.

Изменение прочности и пластичности образцов партии Д1 с легированной бронзой, изготовленной «оспрей» процессом и партии Д2 с использованием аналогичной по составу легированной бронзы, изготовленной «дуплекс» процессом, представлено на рисунке 4.11. Анализ полученных зависимостей показал, что прочность и пластичность обеих партий изменяются одинаково, как в случае стандартного, так и в случае оптимизированного (ужесточенного) маршрута волочения.

Сравнение полученных зависимостей изменения прочности и пластичности партий с легированными волокнами Д5 и Д112 (рисунок 4.12) показывает, что при волочении по стандартному маршруту прочность партии Д5 с меньшим количеством ниобия (а, следовательно, и большим количеством бронзы) и меньшим содержанием Ti в волокнах (меньшим КЗ по ниобий-титановым вставкам) находится на более высоком уровне по сравнению с партией Д112, как до, так и после отжигов. При использовании оптимизированного маршрута волочения разницы в прочности уже нет. Пластичность образцов партии Д5 также выше, особенно после отжигов с использованием оптимизированного маршрута, что связано с меньшим объемным содержанием сплава HT47 в волокнах.

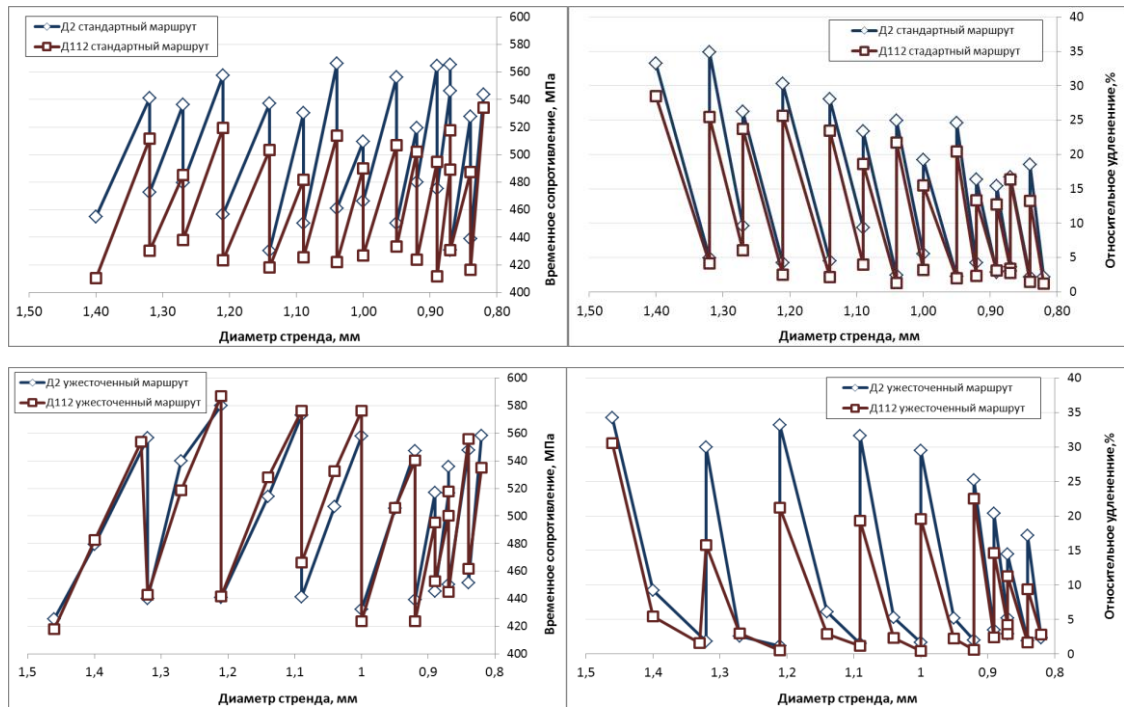


Рисунок 4.10 – Сравнение изменения временного сопротивления и относительного удлинения при волочении по двум маршрутам партий с легированной бронзой (Д2) и легированными волокнами (Д112) подобных конструкций

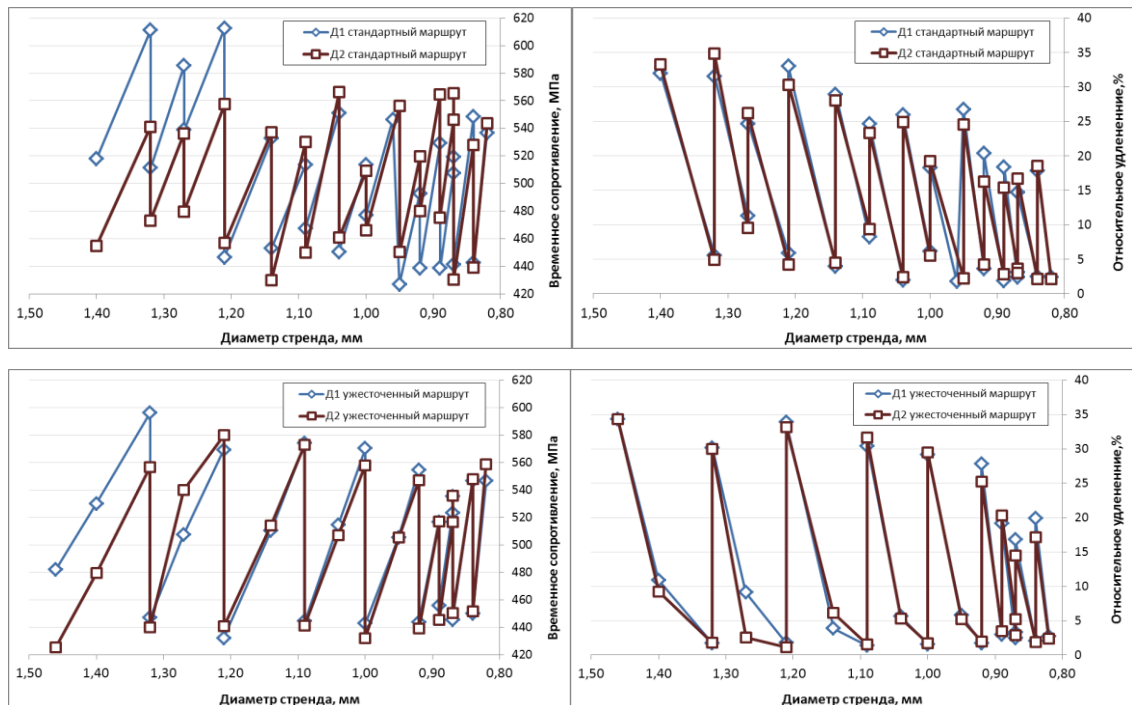


Рисунок 4.11 – Сравнение изменения временного сопротивления и относительного удлинения при волочении по двум маршрутам партий с легированной бронзой, изготовленной по «оспрей» (Д1) и «дуплекс» (Д2) процессам

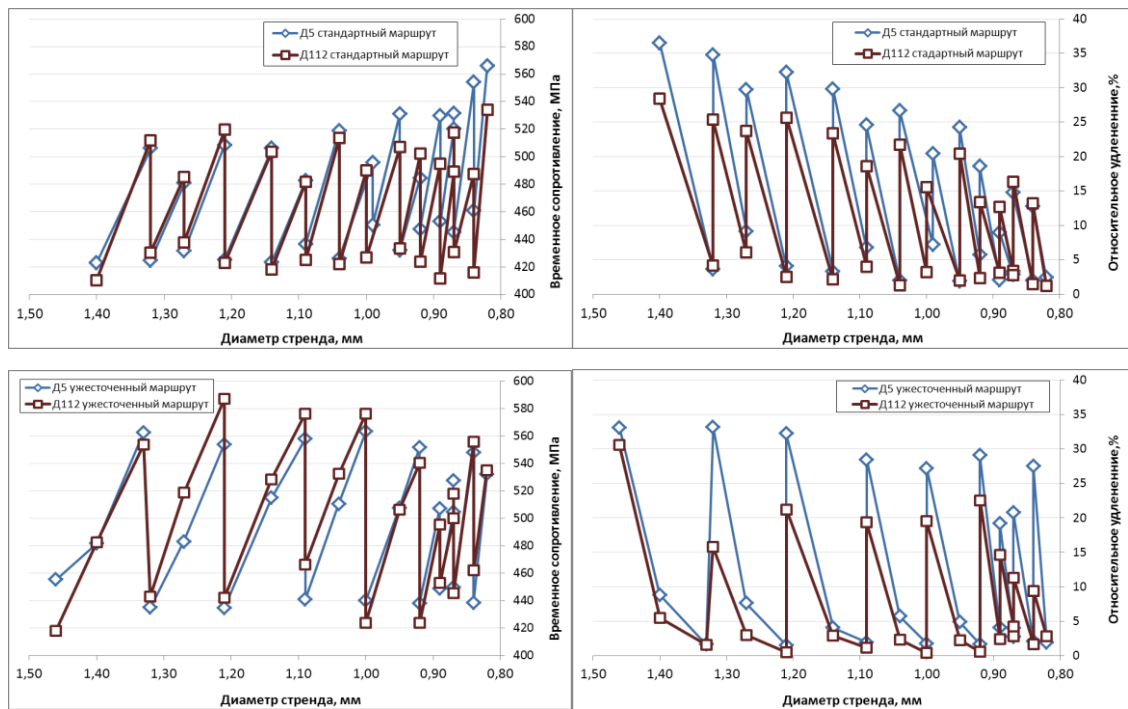


Рисунок 4.12 – Сравнение изменения временного сопротивления и относительного удлинения при волочении по двум маршрутам партий с легированными волокнами отличающихся КЗ по ниобию (28 % для Д5 и 28,8 % для Д112) и содержанием титана в волокнах (0,63 % для Д5 и 1,2 % для Д112)

Анализ полученных зависимостей для образцов партий Д1, Д2, Д5 и Д112 позволяет сделать вывод, что после первого прохода волочения в них еще сохраняется запас пластичности, что дает возможность проводить дальнейшую деформацию провода без промежуточного отжига. После второго прохода, пластичность композита снижается до 1 %, что свидетельствует о невозможности дальнейшей деформации без разупрочняющего отжига. Полученные данные подтверждают возможность увеличения деформации при волочении на малых диаметрах и приемлемость использования разработанного маршрута волочения.

4.2. Рентгенографические исследования изменения структуры проводников в процессе волочения и промежуточных отжигов

В работе проведены исследования изменения текстурных особенностей бронзовой матрицы и ниобиевых волокон при волочения композиционных

проводов Nb_3Sn сверхпроводников отличающихся способом легирования титаном по двум маршрутам волочения.

На рисунке 4.13 приведен пример дифракционного спектра, полученного при использовании Cu -излучения для образца Д122-2 (прошедшего по оптимизированному режиму волочения) диаметром 0,84 мм после промежуточного отжига. Стрелками различных цветов показано положение линий фаз, присутствующих в образце, в соответствии с международной базой рентгенографических данных. Сверхпроводящая фаза Nb_3Sn была обнаружена после промежуточного отжига при 500 °С (в проходной печи) только на образце Д2 диаметром 0,84 мм (рисунок 4.14), в остальных случаях, если она и присутствует, то в очень небольшом количестве, которое не было возможно зафиксировать рентгеновским методом.

Для определения структурных характеристик, составляющих композита (волокон, матрицы и внешней оболочки) подробно записывались линии ниобия (синие стрелки на рисунке 4.13), линии бронзы (оранжевые) и меди (красные).

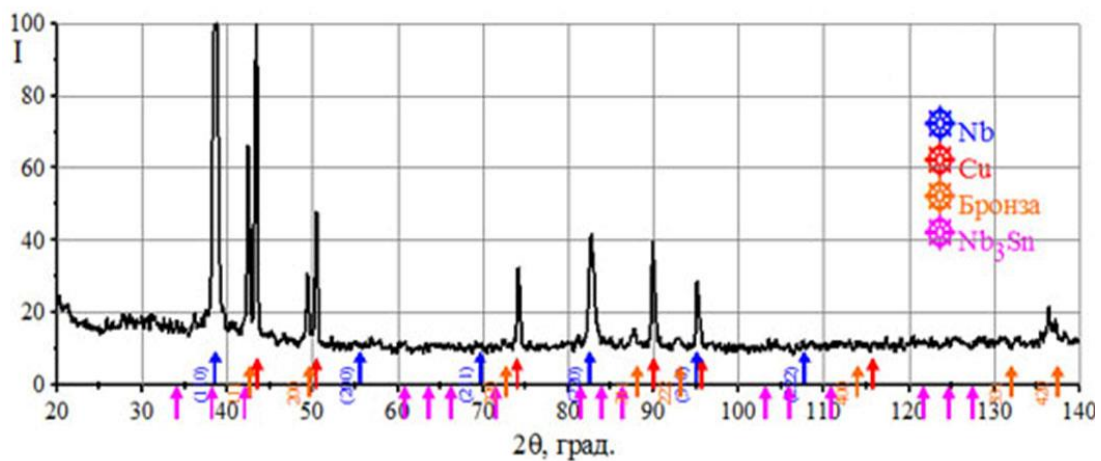


Рисунок 4.13 – Дифракционный спектр образца Д112-2 диаметром 0,84мм после промежуточного отжига (оптимизированный маршрут)

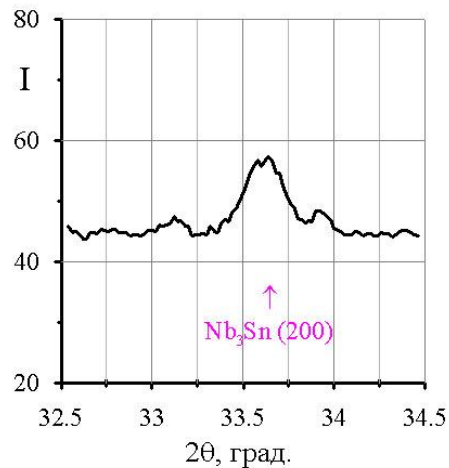


Рисунок 4.14 – Фрагмент спектра образца Д2 (стандартный маршрут) диаметром 0,84 мм после промежуточного отжига

Текстурой ниобиевой подложки определяется степень и полнота образования сверхпроводящей фазы, а также ее мелкодисперсность, поэтому важным параметром при выборе режима технологической обработки композитов является показатель остроты текстуры ниобиевых волокон. Более острая текстура приводит к увеличению степени совершенства структуры и снятию микронапряжений, что благоприятно сказывается на дальнейшем процессе деформации, а также способствует образованию более мелкозернистой структуры ниобия в процессе отжигов.

Прессование и волочение композитных прутков приводят к формированию осевой текстуры ниобиевых волокон, характеризующейся расположением осей $\langle 110 \rangle$ параллельно направлению растяжения. Аксиальный характер ППФ (прямых полюсных фигур) сохраняется как в процессе деформирования до самых высоких степеней (около 96 %), так и в процессе отжигов. В работе текстурной характеристикой выбрана полуширина текстурного максимума $W_{Nb\langle 110 \rangle}$, которая определялась по записанным кривым наклона $\{110\}$. На рисунках 4.15 - 4.20 представлены полученные характеристики образцов, такие как параметр решетки (a), интенсивности основных линий (I) и их отношение (в случае бронзы и меди).

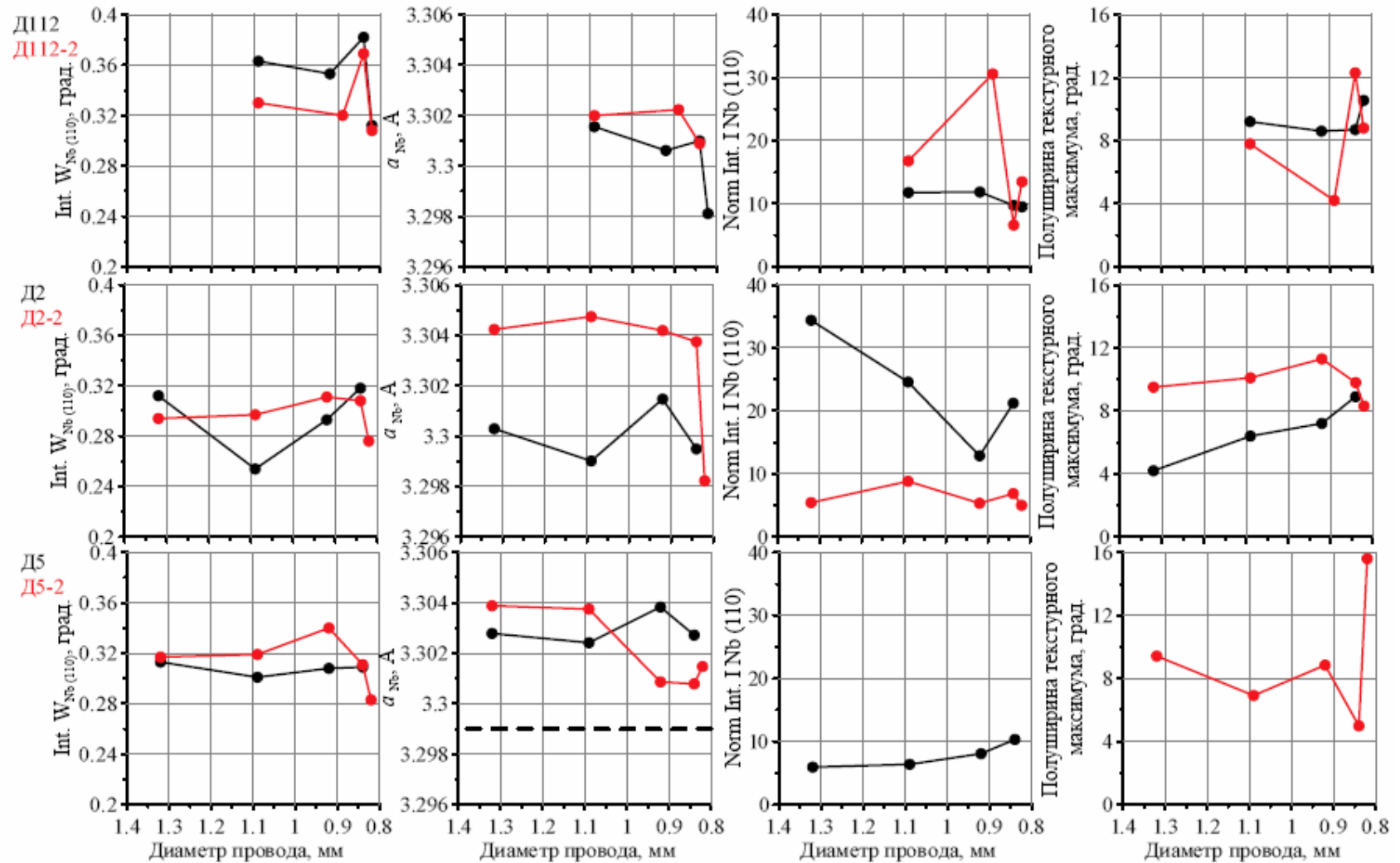


Рисунок 4.15 – Значение параметров рентгеновских линий и полуширины текстурного максимума ниобия в составе деформированного композита до промежуточного отжига на различных этапах деформирования по стандартному для Д112, Д2 и Д5 и оптимизированному для Д112-2, Д2-2 и Д5-2 маршрутам волочения

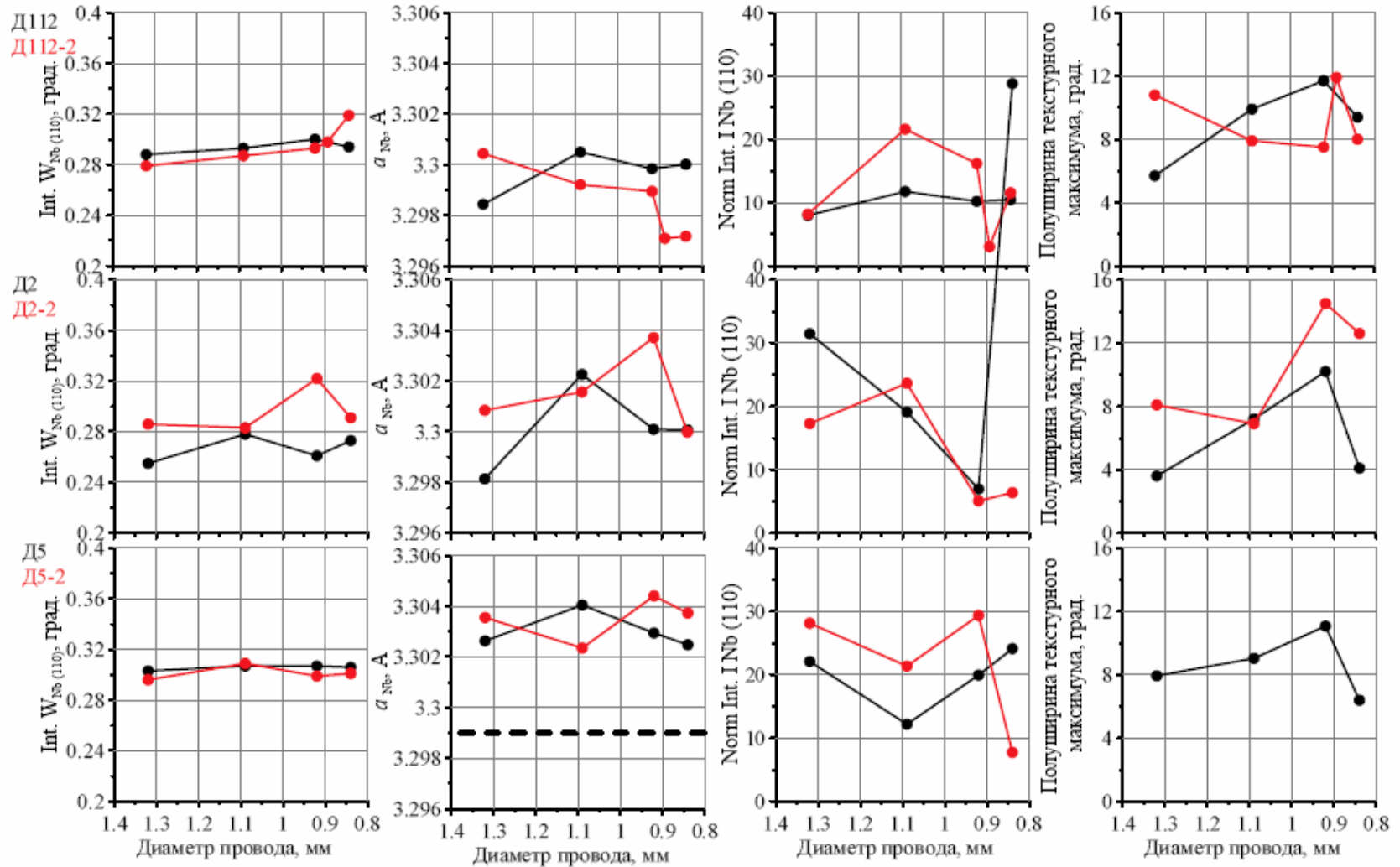


Рисунок 4.16 – Значение параметров рентгеновских линий и полуширины текстурного максимума ниобия в составе композита после промежуточного отжига на различных этапах деформирования: Д112, Д2 и Д5 – стандартный маршрут волочения, Д112-2, Д2-2 и Д5-2 - оптимизированный

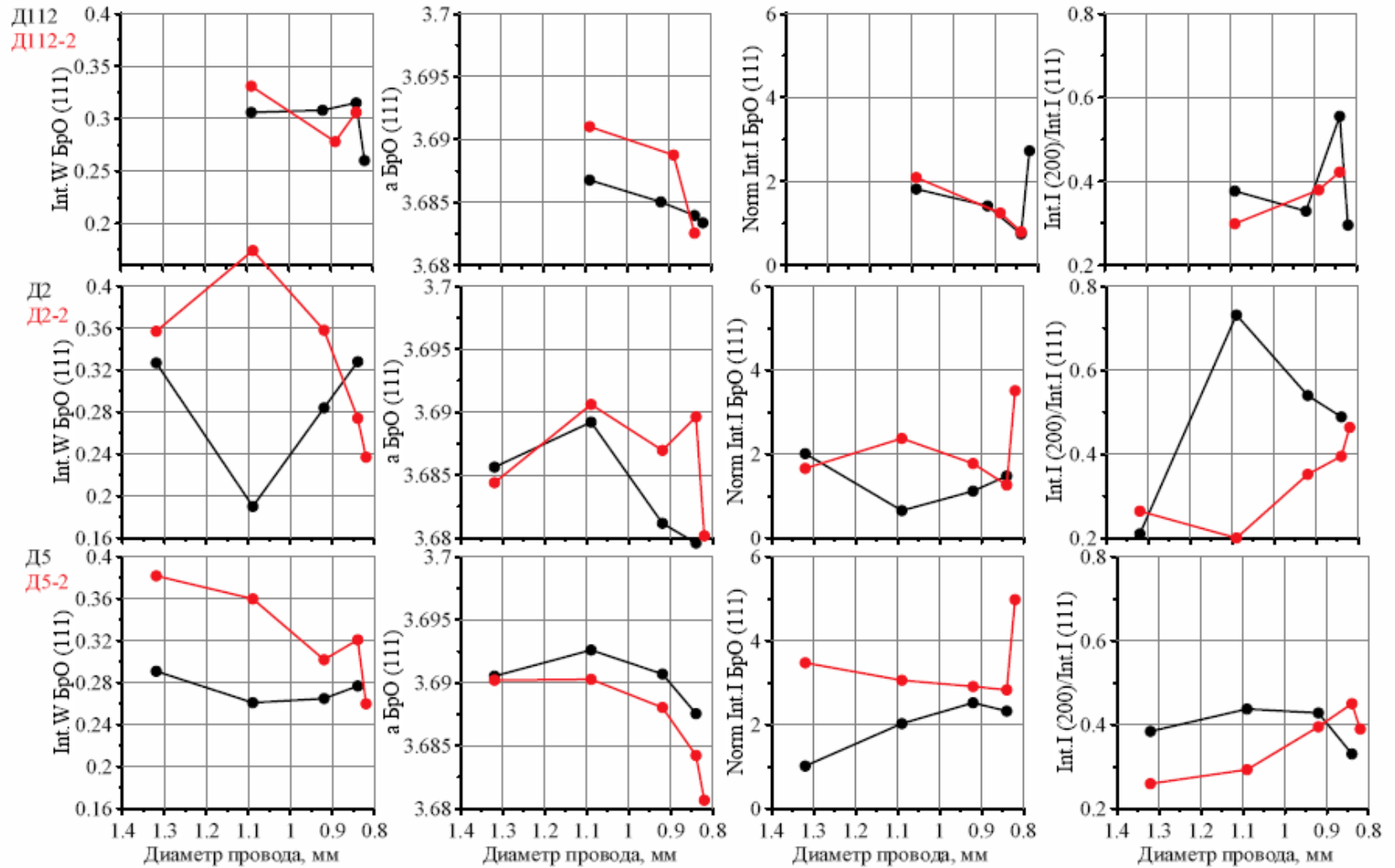


Рисунок 4.17 –Значение параметров рентгеновских линий бронзы в составе деформированного композита до промежуточного отжига на различных этапах деформирования: Д112, Д2 и Д5 – стандартный маршрут волочения, Д112-2, Д2-2 и Д5-2 - оптимизированный

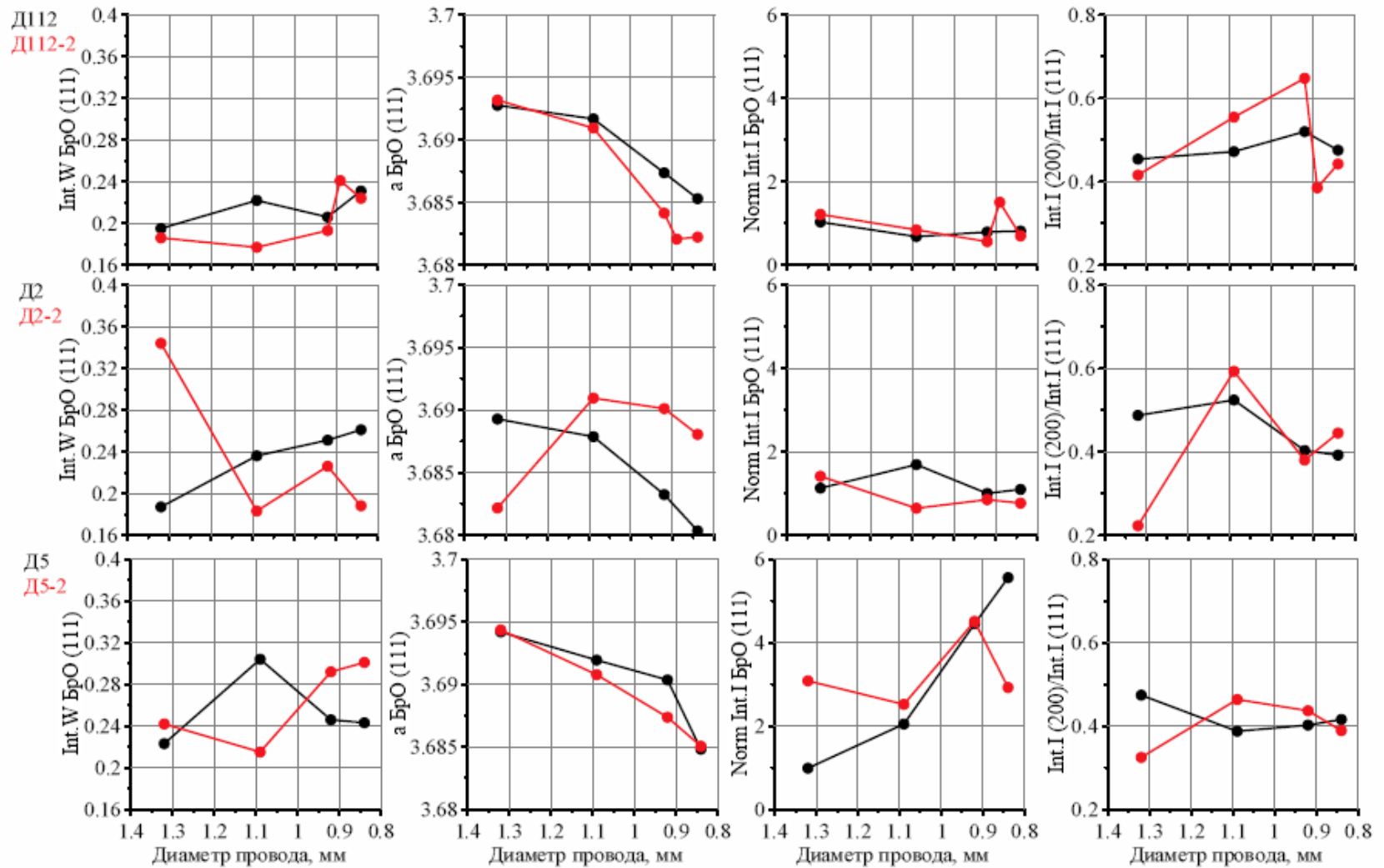


Рисунок 4.18 – Значение параметров рентгеновских линий бронзы в составе композита после промежуточного отжига на различных этапах деформирования: Д112, Д2 и Д5 – стандартный маршрут волочения, Д112-2, Д2-2 и Д5-2 – оптимизированный

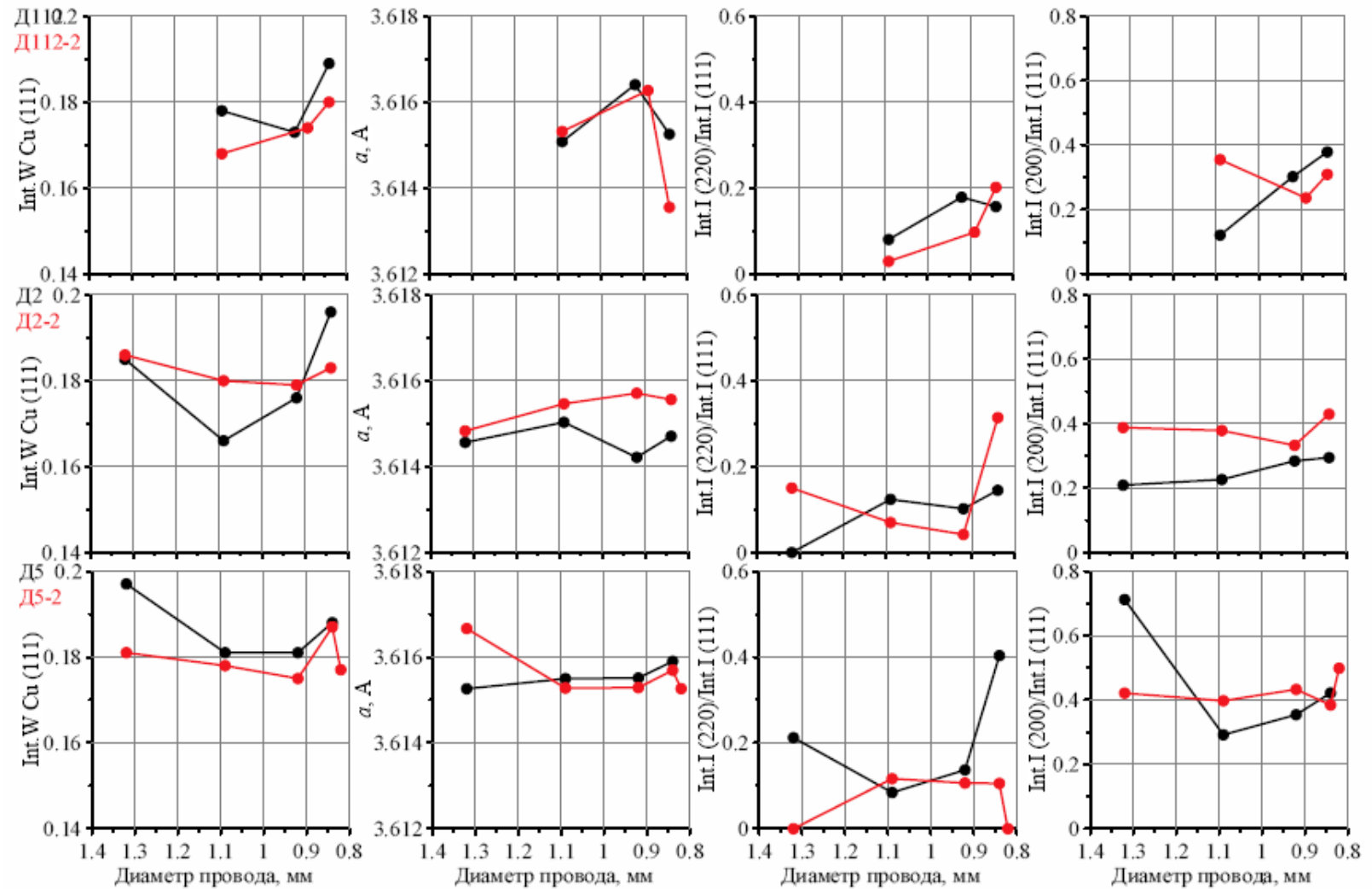


Рисунок 4.19 – Значение параметров рентгеновских линий меди в составе композита до промежуточного отжига на различных этапах деформирования: Д112, Д2 и Д5 – стандартный маршрут волочения, Д112-2, Д2-2 и Д5-2 - оптимизированный

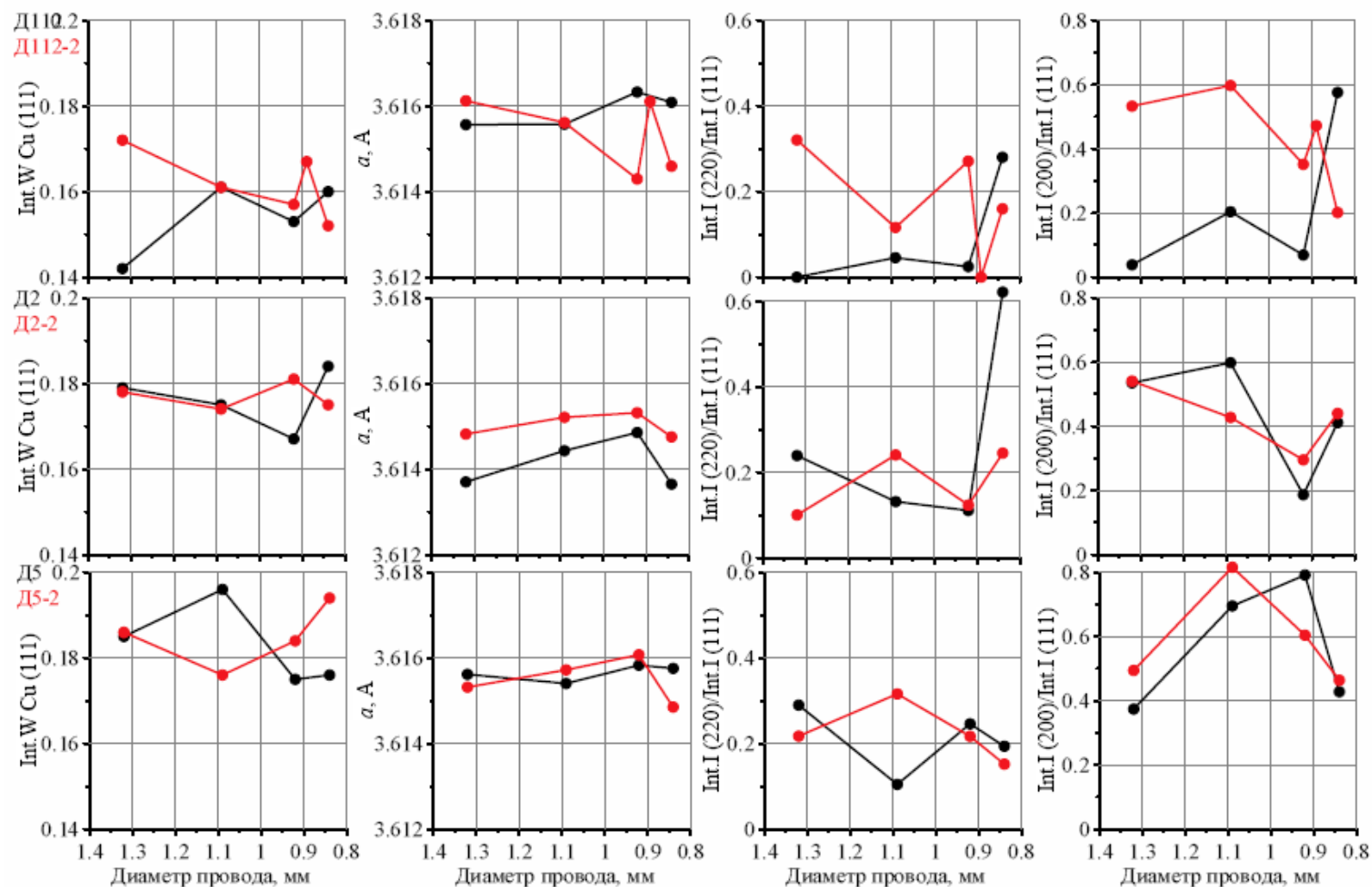


Рисунок 4.20 – Значение параметров рентгеновских линий меди в составе композита после промежуточного отжига на различных этапах деформирования: Д112, Д2 и Д5 – стандартный маршрут волочения, Д112-2, Д2-2 и Д5-2 - оптимизированный

Практически при всех режимах деформации параметр решетки бронзы как для деформированных, так и для отожженных образцов плавно снижается с увеличением степени деформации (при уменьшении диаметра), что может свидетельствовать как об отжиге дефектов, так и об уменьшении количества олова, растворенного в меди. При этом падение параметра решетки сопровождается небольшим ростом полуширины рентгеновских линий, т.е. повышением микронапряжений в бронзе.

Партия Д112

Сравнение интегральных интенсивностей линий ниобия показывает, что на образцах партии Д112-2, продеформированной по оптимизированному режиму с пропуском отжигов, и, следовательно, с большей степенью деформации, наблюдается рост текстурной компоненты $\{100\}$, которая после волочения до диаметра 0,92 мм резко уменьшается. На образцах партии Д112, полученной по стандартному маршруту, соотношение этих компонент практически постоянно. Параметр решетки ниобия при оптимизированном маршруте волочения (Д112-2) начинает снижаться раньше, чем при стандартном маршруте (Д112), и на диаметре 0,84 мм оказывается значительно ниже, при этом происходит скачок полуширины текстурного максимума.

Полуширина рентгеновских линий ниобия для всех маршрутов меняется незначительно. Это свидетельствует о том, что ниобий находится в деформированном состоянии, и кратковременные отжики не снимают в нем наклеп. Однако на образцах партии Д112-2 наблюдается некоторое подрастание полуширины линии ниобия, начиная с диаметра стренда 0,89 мм, которое сопровождается снижением параметра решетки.

Партия Д2

При исследовании образцов этой партии с легированной Ti матрицей, на образцах, полученных по стандартному маршруту (на диаметре 0,84 мм), обнаружено уменьшение параметра решетки бронзы, что говорит об уменьшении концентрации олова в матрице. Это косвенно свидетельствует о наличии

сверхпроводящей фазы в образце Д2 диаметром 0,84 мм после отжига, полученном по стандартному маршруту.

Партия Д5

Параметры рентгеновских линий образцов партии Д5, полученных по стандартному и оптимизированному (Д5-2) маршрутам практически не отличаются, что говорит о возможности сокращения количества кратковременных отжигов для таких проводников без ухудшения их свойств.

При сравнении текстуры полученных образцов обнаружено, что наименьшая полуширина текстурного максимума (острая текстура) на конечном диаметре наблюдается на партиях Д2 и Д5, полученных по стандартному маршруту. Это должно благоприятно сказываться на росте интерметаллической фазы при диффузионном отжиге и повышении токонесущей способности проводника. Однако, как было отмечено выше, для партии Д2 стандартный маршрут приводит к образованию хрупкой сверхпроводящей фазы на стадии волочения, что несет в себе риск резкого ухудшения формы волокон и снижения электрофизических характеристик.

Таким образом, с точки зрения сочетания благоприятных характеристик в ниобиевых волокнах и бронзовой матрице при производстве сверхпроводников с легированными волокнами (Д112 и Д5) стандартный маршрут является более предпочтительным, а для сверхпроводников с легированной матрицей (Д2) целесообразно использовать оптимизированный маршрут, позволяющий сократить технологическое время получения проводников без ухудшения их свойств.

4.3. Рентгенографические исследования структуры стрендов после диффузионного отжига

Для исследования структуры сверхпроводящей фазы сверхпроводников проведен рентгенографический анализ образцов партий композиционных проводников серии «Д». Образцы предварительно были оттожены по специальному режиму (рисунок 2.3) для образования сверхпроводящего соединения Nb_3Sn .

На рисунке 4.21 представлена часть дифракционного спектра одного из образцов проводников диаметром 0,82 мм до и после диффузионного отжига. На спектре стрелками различного цвета обозначены основные фазы, присутствующие в образце. Сравнение спектров показало, что во всех образцах после диффузионного отжига наряду с появившейся линией сверхпроводящей фазы (210), сохранилась линия (110) ниобия. Это свидетельствует о том, что некоторое количество ниобия не прореагировало с оловом, т.е. не перешло в сверхпроводящую фазу. Поскольку текстура ниобия в процессе отжига не меняется, соотношение интегральных интенсивностей линии (110) до и после отжига можно использовать для определения количества остаточного ниобия.

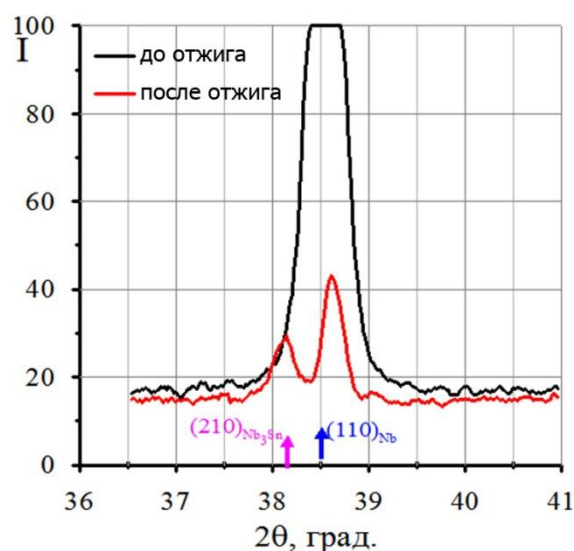


Рисунок 4.21 – Характерный участок дифракционного спектра образца до и после диффузионного отжига

Полностью стехиометрическому составу Nb_3Sn соответствует величина параметра решетки 5,2900 Å. Для его определения использовались образцы вытравленных Nb_3Sn волокон, которые приклеивались к оргстеклу лаком. Параметр решетки рассчитывался аппроксимацией по линиям на дальних углах 2θ (Таблица 12).

Таблица 12 Результаты исследования образцов Nb_3Sn стрендов после диффузионного отжига полученных по двум маршрутам

Партия	Параметр решетки Nb_3Sn , Å	БКР, нм	Количество остаточного Nb, %	Маршрут волочения
Легированная матрица				
Д1	5.2864	36.7	3.7	Стандартный
Д1-2	5.2865	35.7	5.4	Оптимизированный
Д2	5.2862	35.2	7.7	Стандартный
Д2-2	5.2857	36.2	9.5	Оптимизированный
Легированные волокна				
Д112	5.2854	34.5	3.2	Стандартный
Д112-2	5.2852	39.3	5.9	Оптимизированный

В результате анализа полученных данных установлено, что легирование титаном бронзовой матрицы (в отличие от легирования волокон) приводит к образованию сверхпроводящей фазы с составом более близкий к стехиометрическому. Применение оптимизированного режима приводит повышению количества остаточного ниобия и в ряде случаев (Д2-2 и Д112-2) к небольшому отклонению состава от стехиометрии.

4.4. Структура сверхпроводящего слоя Nb_3Sn стрендов после диффузионного отжига

4.4.1. Общие сведения

Основные характеристики сверхпроводящего провода (стренда), такие как критический ток, критическая температура, параметр резистивного перехода (n) зависят не только от объёмного количества сверхпроводящей Nb_3Sn фазы, но и от её структуры. Токонесущая способность сверхпроводящих стрендов, работающих в магнитных полях, определяется их способностью противодействовать проникновению внешнего магнитного поля, которое разрушает сверхпроводимость. Основным элементом, закрепляющим магнитное поле и препятствующим его распространению в Nb_3Sn сверхпроводниках являются границы зерен сверхпроводящей фазы. Поэтому морфология зеренной структуры

слоя сверхпроводящей фазы является важной характеристикой любого Nb_3Sn сверхпроводника.

В работе изучена структура сверхпроводящего слоя стрендов опытных партий серии «Д» (Таблица 7) и влияние на нее способа легирования и оптимизации маршрута волочения. Были исследованы образцы от трех партий проводников различной конструкции и прошедших по двум маршрутам волочения (Таблица 13).

Таблица 13 Исследованные образцы

Партия	Описание*	Маршрут волочения
Д2	Партия с легированной титаном матрицей	Стандартный
Д2-2	Партия с легированной титаном матрицей	Оптимизированный
Д112	Партия с легированными (вставкой НТ47) волокнами	Стандартный
Д122-2	Партия с легированными (вставкой НТ47) волокнами	Оптимизированный
Д3	Партия с повышенным содержанием олова и легированной титаном матрицей	Стандартный

* - более подробное описание образцов приведено в разделе 2.1 (Таблица 7)

Рост слоев Nb_3Sn при взаимодействии ниобия с высокооловянной бронзой происходит в результате диффузии олова из бронзы в ниобий, а затем через слой образовавшейся фазы Nb_3Sn преимущественно по границам зерен интерметаллида. В процессе роста Nb_3Sn слоя на границе ниобиевых волокон и бронзы происходит обеднение матрицы по олову, что неизбежно приводит к образованию градиента концентрации олова по толщине слоя Nb_3Sn . Наличие градиента концентрации олова обуславливается относительно широкой зоной гомогенности фазы Nb_3Sn на диаграмме состояния Nb-Sn (от 18 до 25 % ат. рисунок 1.5). Такой градиент приводит к разнотерности интерметаллида. В начале процесса роста слоя образуются равноосные зерна Nb_3Sn с высоким содержанием олова (22-25 % ат.). В дальнейшем, в условиях обеднения матрицы оловом и замедления диффузии (из-за меньшего на несколько порядков коэффициента диффузии олова через слой, по сравнению с бронзой) через образовавшийся Nb_3Sn слой, новые зерна приобретают все более вытянутую форму, а содержание в них олова уменьшается.

Установлено, что на всех исследованных образцах микроструктура Nb_3Sn слоя, образовавшегося при взаимодействии ниобия с оловянной бронзой, состоит из характерных зон (рисунок 4.22):

1. Внешняя зона относительно равноосных зерен Nb_3Sn ;
2. Внутренняя зона столбчатых зерен Nb_3Sn ;
3. В центре большинства волокон наблюдается область с непрореагировавшим (остаточным) ниобием.

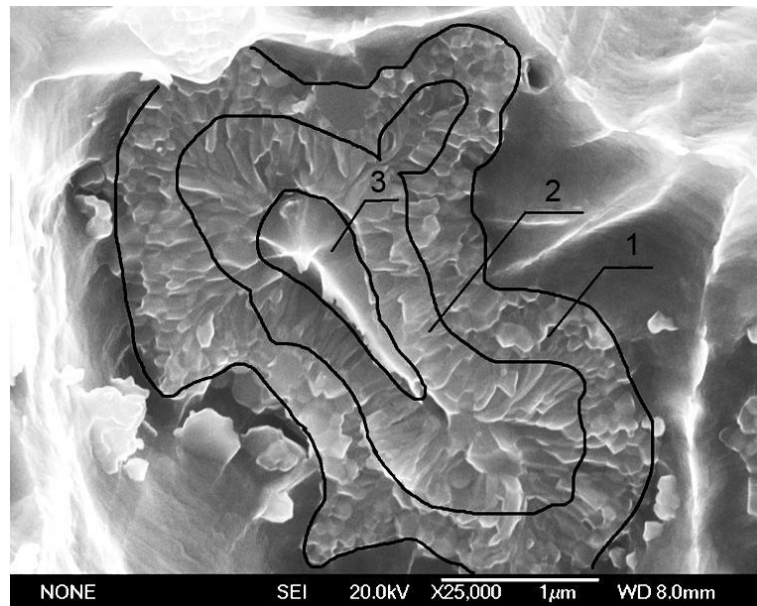


Рисунок 4.22 – Микроструктура поперечного сечения волокна Nb_3Sn стренда (партия Д2) с разделением на характерные зоны

При интенсивной диффузии олова из матрицы в процессе отжига и роста Nb_3Sn слоя, в некоторых областях проводника, где интенсивность диффузии очень большая, образуются пустоты в матрице (поры Киркендала). Это достаточно распространенное явление для Nb_3Sn сверхпроводников, поры наблюдаются также и в исследованных образцах (рисунок 4.23).

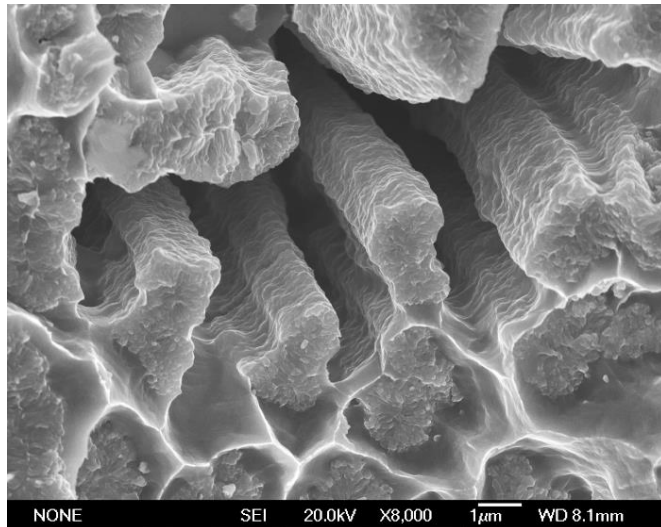


Рисунок 4.23 – Излом Nb_3Sn стренда (партия Д112) с пустотами (порами Киркендалла) образовавшимися в процессе диффузионного отжига

4.4.2. Влияние типа легирования и маршрута волочения на морфологию зеренной структуры сверхпроводящего слоя

Методом фрактографического анализа с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) были получены изображения поверхности излома проводников различной конструкции после диффузионной термообработки по режиму ИТЭР (рисунок 2.3). Проведен расчет величины зерен при помощи метода случайных секущих. Характерные изображения структуры Nb_3Sn слоя в образцах от партий, отличающихся различным способом легирования и маршрутами волочения, представлены на рисунках 4.24- 4.27.

Волокна на всех образцах имеют характерную морфологию зеренной структуры сверхпроводящей фазы: на границе с матрицей расположены округлые равноосные зерна интерметаллида, ближе к центру располагаются вытянутые или столбчатые зерна. Практически во всех волокнах в центре наблюдается небольшое количество остаточного ниобия, хотя встречаются единичные волокна с полной проработкой (без остаточного ниобия).

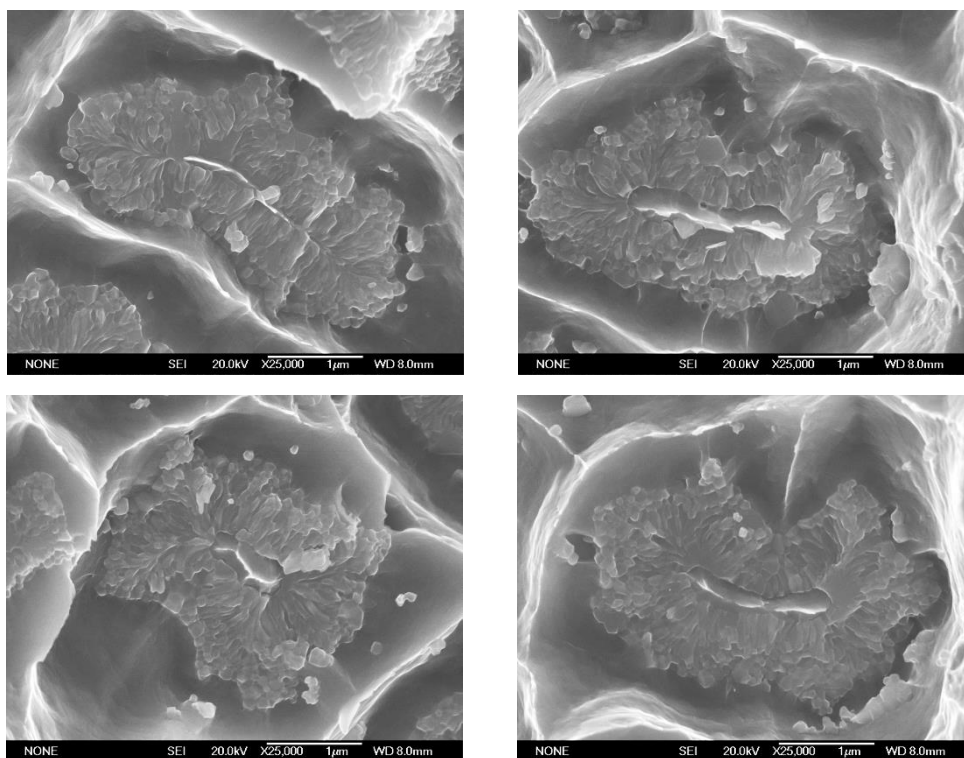


Рисунок 4.24 – Микроструктура поверхности излома образца Nb₃Sn стренда партии Д2-2 (с легированной матрицей), полученного по стандартному маршруту

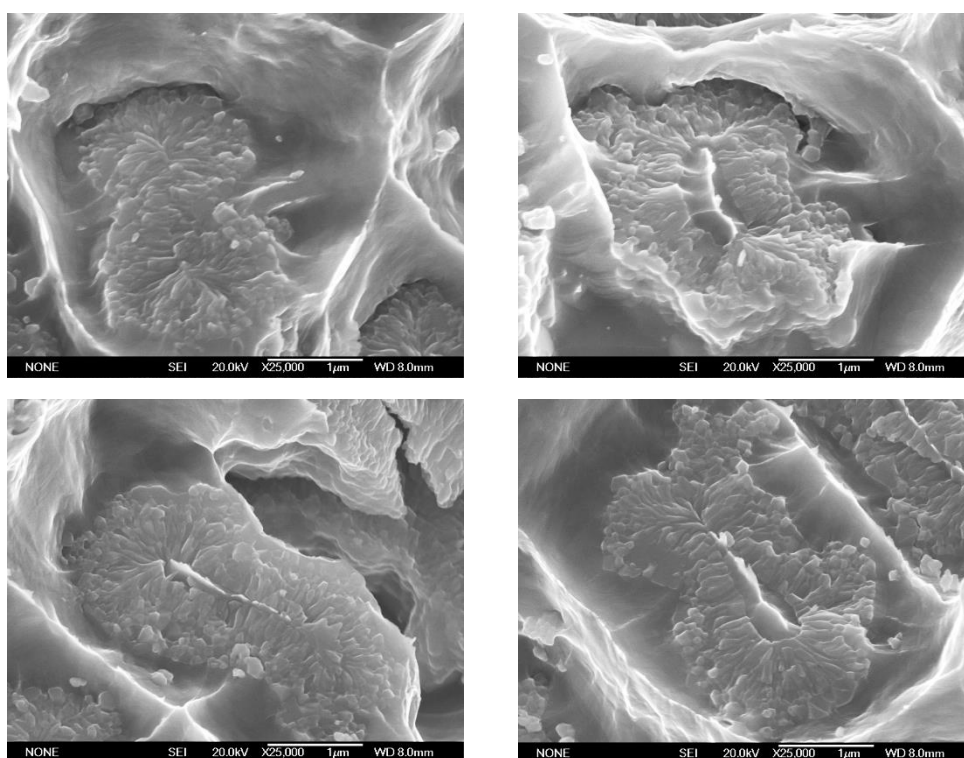


Рисунок 4.25 – Микроструктура поверхности излома образца Nb₃Sn стренда партии Д2-2 (с легированной матрицей), полученного по оптимизированному маршруту

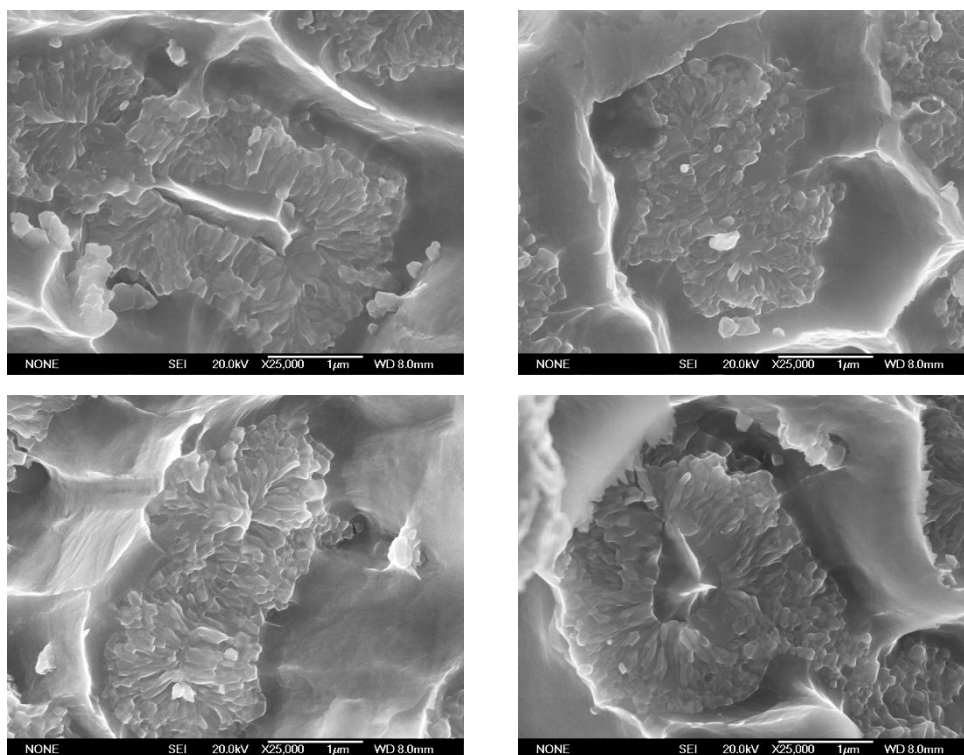


Рисунок 4.26 – Микроструктура поверхности излома образца Nb_3Sn стренда партии Д112 (со вставками НТ47), полученного по стандартному маршруту

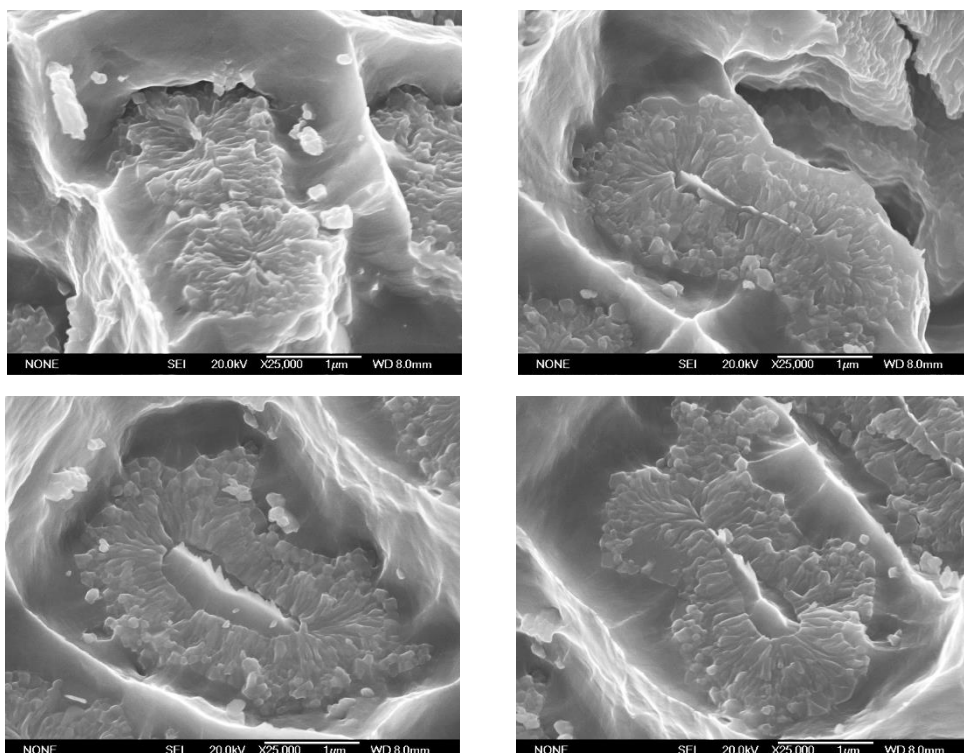


Рисунок 4.27 – Микроструктура поверхности излома образца Nb_3Sn стренда партии Д112-2 (со вставками НТ47), полученного по оптимизированному маршруту

Проведен количественный анализ зеренной структуры сверхпроводящей фазы (Таблица 14). Установлено, что различие в способе легирования титаном и применение оптимизированного маршрута волочения композита существенно не повлияло на средний размер Nb_3Sn зерен, который составляет 60-80 нм.

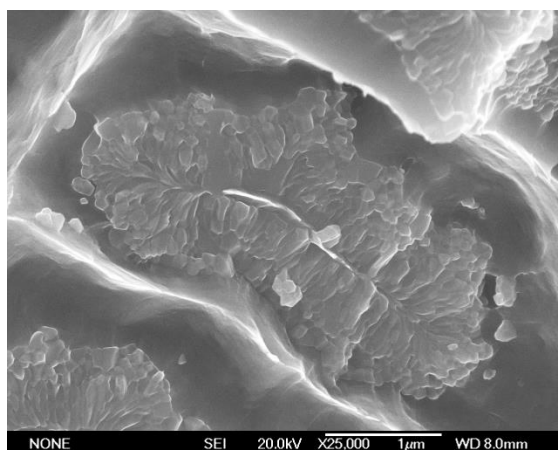
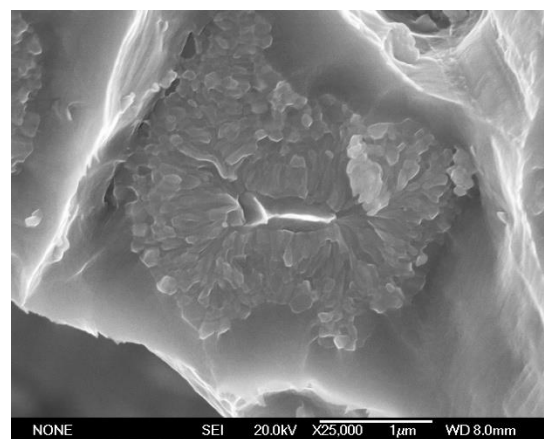
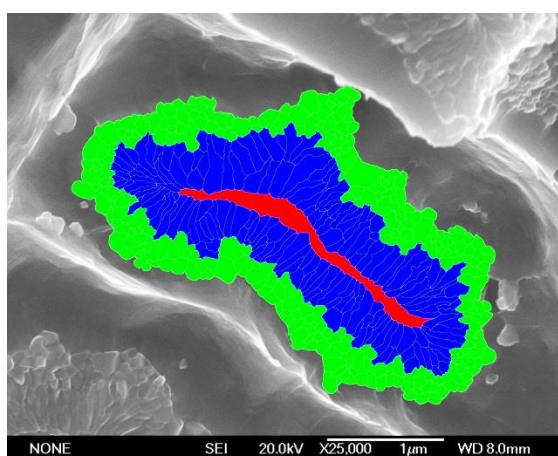
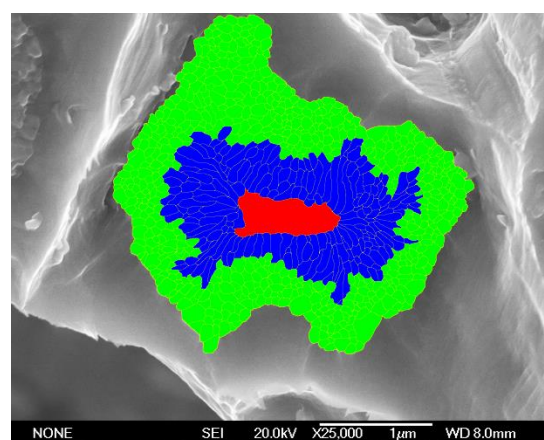
Таблица 14 Результаты количественных исследований зеренной структуры сверхпроводящего слоя разных партий.

Образец	Толщина слоя равноосных зерен, мкм	Диаметр равноосных зерен, мкм	Толщина слоя столбчатых зерен, мкм	Длина столбчатых зерен, мкм	Ширина столбчатых зерен, мкм
Легированная матрица					
Д2	0,3	0,08	0,4	0,3	0,07
Д2-2	0,3	0,07	0,4	0,2	0,07
Легированные волокна					
Д112	0,4	0,06	0,4	0,3	0,07
Д112-2	0,3	0,09	0,4	0,3	0,06

4.4.3. Особенности морфологии зеренной структуры в партиях Д2 и Д3, отличающихся содержанием олова в бронзовой матрице

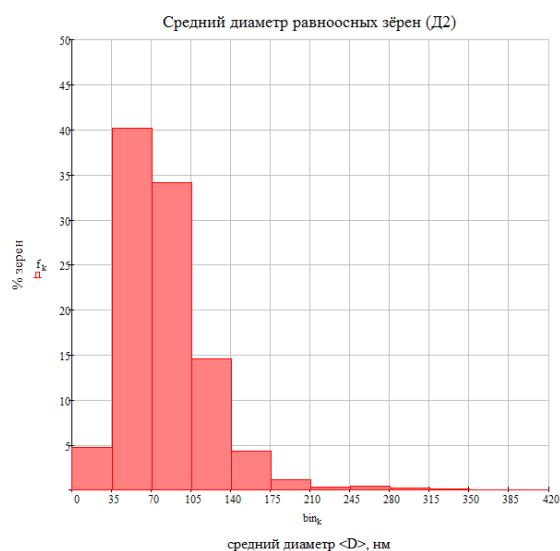
В работе были проведены исследования зеренной структуры сверхпроводящих волокон в образцах Nb_3Sn сверхпроводников с различным содержанием олова в бронзовой матрице. Для более тщательного изучения распределения зерен в волокнах был использован специально разработанный для этих целей метод, при котором учитывается каждое зерно в сверхпроводящем слое волокон (описание метода приведено в разделе 2.4.).

Всего изучено 7 волокон партии Д2 (14,5 % мас. олова) и 7 волокон партии Д3 (15,5 % мас. олова). На рисунке 4.28 представлены микрофотографии изломов волокон до и после графической обработки. Результаты обсчета структурных особенностей сверхпроводящего слоя обеих партий приведены в виде гистограмм на рисунках 4.29- 4.31 и в Таблица 15.

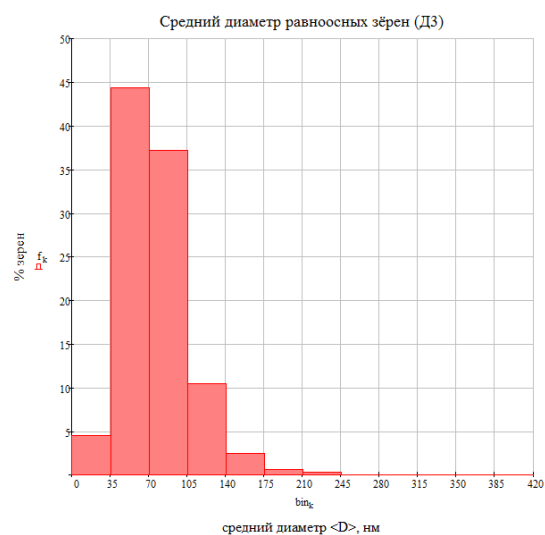
*a**Б**в**Г*

а - исходные микрофотографии изломов волокон образцов Д2; б – исходные микрофотографии изломов волокон образцов Д3; в– микрофотографии изломов волокон Д2 после графической обработки; г – микрофотографии изломов волокон Д3 после графической обработки

Рисунок 4.28 – Микроструктура поверхности излома образцов Nb_3Sn стрендов с графической обработкой

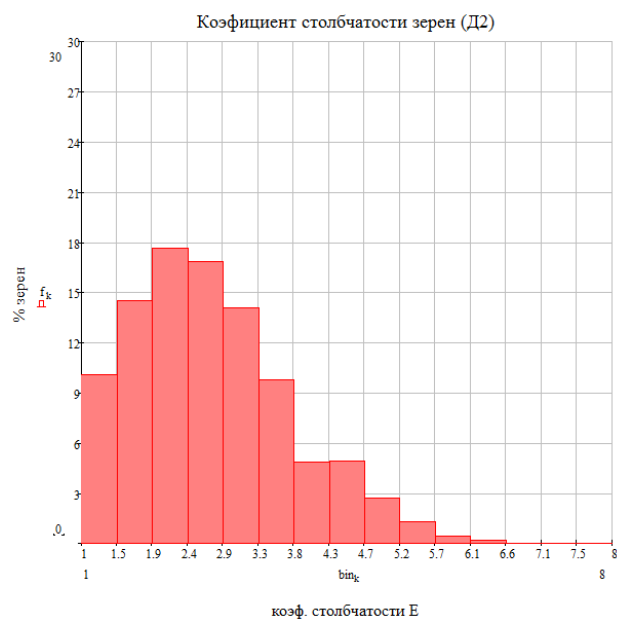


а

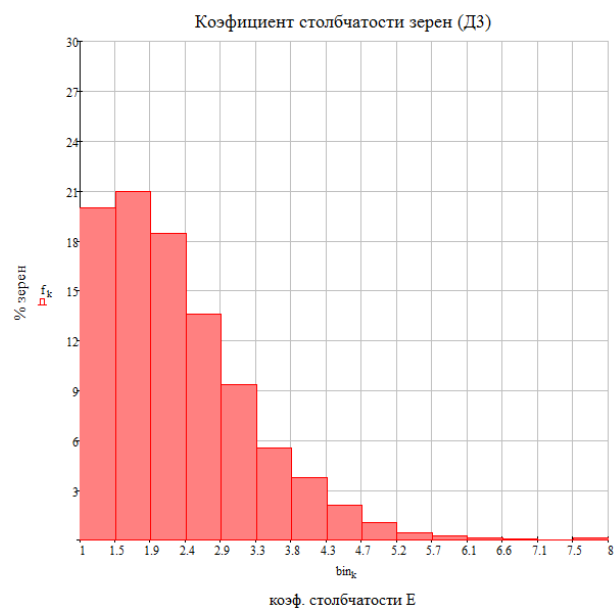


б

Рисунок 4.29 – Гистограммы распределения размера равноосных зёрен Nb_3Sn образца партии Д2 (а) и Д3 (б)



а



б

Рисунок 4.30 – Гистограммы распределения столбчатых зёрен Nb_3Sn по коэффициенту вытянутости (столбчатости) образцов партий Д2 (а) и Д3 (б)

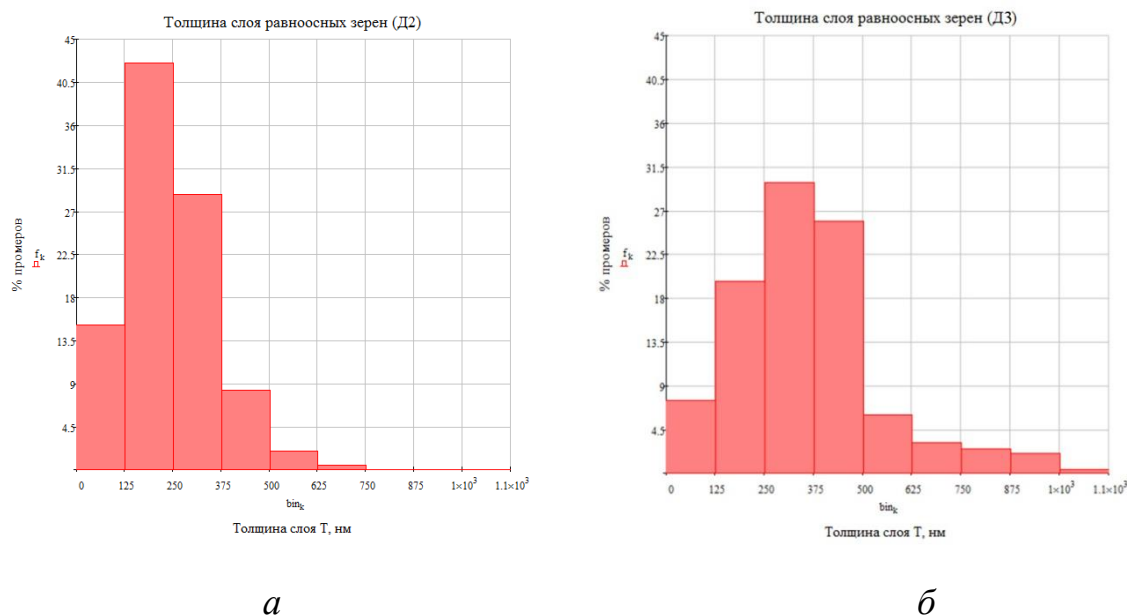


Рисунок 4.31 – Гистограммы распределения по толщине слоя равноосных зерен Nb_3Sn образцов партий Д2 (а) и Д3 (б)

Таблица 15 Параметры зеренной структуры Nb_3Sn слоя в образцах партий Д2 и Д3

Параметр	Образец	
	Д2	Д3
Объемная доля равноосных зерен, об. %	45,4	54,7
Объемная доля столбчатых зерен, об. %	43,9	40,8
Объемная доля остаточного ниобия, об. %	10,7	4,4
Плотность межзеренных границ, мкм^{-1}	24,0	24,8
Усредненное значение диаметра равноосных зерен, нм	53,3	70,1
Усредненное значение толщины слоя равноосных зерен, нм	250	365
Усредненное значение коэффициента вытянутости столбчатых зерен	2,2	1,7

Установлено, что образец Д2 (14,2 %мас. олова в бронзовой матрице) характеризуется меньшей объемной долей равноосных зерен, которая составляет 45,35 %. При этом сами равноосные зерна имеют более широкое распределение по размерам. Средний диаметр равноосных зерен в образце Д2 составляет около 53 нм.

В образцах партии Д2 слои равноосных зерен имеют меньший разброс по толщине, чем в образцах партии Д3. Средняя толщина слоя равноосных зерен составила около 250 нм. Для образцов обеих партий отмечено наличие включений крупных зерен в слой равноосных зерен со стороны бронзовой матрицы. В большинстве случаев данные зерна имеют округлую форму и их средний диаметр составлял около 200 нм.

Повышение содержания олова в бронзовой матрице в партии Д3 с 14,2 до 15,5 % мас. привело к увеличению объемной доли равноосных зерен с 45,35 до 54,7 %. Средняя толщина слоя равноосных зерен в образцах партии Д3 увеличилась до 360 нм, а их средний диаметр составил около 70 нм. Увеличение объемной доли равноосных зерен, в свою очередь, привело к уменьшению объемных долей столбчатых зерен и остаточного ниобия. Так, объемная доля столбчатых зерен уменьшилась с 43,9 до 40,8 %, а объемная доля остаточного ниобия уменьшилась с 10,7 до 4,4 %. А это привело не только к увеличению количества сверхпроводящей фазы, но и к увеличению плотности межзеренных границ (с 24,0 до 24,8 мкм⁻¹ для партий Д2 и Д3, соответственно).

Также было отмечено, что повышение содержания олова в бронзовой матрице (партия Д3) изменило аспектное соотношение столбчатых зерен. Пик на гистограмме распределения столбчатых зерен по коэффициенту вытянутости заметно сместился в сторону меньших значений (менее вытянутых зерен).

Таким образом, в результате количественного анализа структуры сверхпроводящей фазы установлено, что повышение содержания олова в бронзовой матрице приводит к заметным изменениям структуры сверхпроводящего Nb₃Sn слоя. Структура волокон сверхпроводника с повышенным до 15,5 % мас. содержанием олова (Д3) в бронзовой матрице после диффузионного отжига (рисунок 2.3) характеризуется увеличением объемной доли равноосных зерен и меньшей объемной долей остаточного ниобия. Слой равноосных зерен в сверхпроводнике партии Д3 имеет большую толщину и равномерность. Распределение равноосных зерен по размерам более узкое, чем в сверхпроводниках с меньшим содержанием олова (14,5 % мас. партия Д2). И хотя

размеры самих равноосных зерен для партии ДЗ несколько больше, чем в образцах проводника Д2 с меньшим содержанием олова, увеличение слоя равноосных зерен в итоге привело к увеличению плотности межзеренных границ.

4.5. Сверхпроводящие свойства стрендов отличающихся способом легирования титаном и концентрацией олова в бронзовой матрице

4.5.1. Измерение критических свойств стрендов

В работе проведены измерения сверхпроводящих свойств образцов сверхпроводов (серии Д) различных конструкций, отличающихся способом и количеством легирования титаном, а также концентрацией олова в бронзовой матрице. Рассчитаны значения параметра резистивного перехода « n » и конструктивной плотности тока (на площадь сечения проводника без медной оболочки). Получена зависимость токовых характеристик от внешнего магнитного поля с индукцией 8, 10 и 12 Тл. Также проведены измерения критической температуры исследованных образцов.

Измерения критического тока производились на партиях, как с легированной титаном бронзовой матрицей (Д1, Д2, Д3), так и с легированными титаном ниобиевыми волокнами (Д5, Д112) (Таблица 7). Данные партии изготавливались по стандартному маршруту волочения, включающего в себя отжиг после каждого прохода, начиная с диаметра 1,32 мм, и по оптимизированному маршруту, с пропуском ряда отжигов, т.е. с увеличенной степенью деформации между отжигами. В этом случае к наименованию партии прибавлялась цифра 2 (напр. Д122-2)

Для формирования сверхпроводящей фазы в готовом Nb_3Sn сверхпроводнике был проведен длительный многоступенчатый диффузионный отжиг образцов стрендов. Отжиг проводили по рекомендуемому международной организацией ИТЭР многоступенчатому режиму (высокотемпературные ступени 575 °С 100 ч + 650 °С 200 ч) (рисунок 2.3). Результаты измерений и расчетов критических характеристик образцов приведены ниже (Таблица 16).

Таблица 16 Сверхпроводящие свойства образцов партий разных конструкций (4,2 К)

№	Партия	Диаметр, мм	Режим отжига*	Магнитное поле, Тл	Is при 0,1 мкВ/см, А	Is при 1 мкВ/см, А	Параметр "n"	Плотность тока при 0,1 мкВ/см, А/мм ²	Площадь керна, мм ²
1	Д1	0,82	575 °С (150 ч) + 650 °С (200 ч)	12	245	260	38,7	944	0,25949
2	Д1 Оптимизированный маршрут	0,82	575 °С (150 ч) + 650 °С (200 ч)	12	234	247	44	909	0,257355
3	Д2	0,82	575 °С (150 ч) + 650 °С (200 ч)	12	247	262	39,1	934	0,264375
				10	355	372	49,2	1343	
				8	497	-		1880	
4	Д2-2 Оптимизированный маршрут	0,82	575 °С (150 ч) + 650 °С (200 ч)	12	235	247	46,2	888	0,264765
				10	340	355	53,3	1284	
				8	482	503	54,0	1820	
5	Д5	0,82	575 °С (150 ч) + 650 °С (200 ч)	12	244	-	29	874	0,279107
				10	347	372	31	1243	
				8	480	-	35	1720	
6	Д5-2 Оптимизированный маршрут	0,82	575 °С (150 ч) + 650 °С (200 ч)	12	228	245,4	32	865	0,263695
				10	323	344,7	36,1	1225	
				8	447	473,4	40	1694	
7	Д112	0,82	575 °С (150 ч) + 650 °С (200 ч)	12	205	222	28,9	806	0,254477
				10	288	310	31,3	1132	
				8	400	428	34,0	1572	
8	Д122-2 Оптимизированный маршрут	0,82	575 °С (150 ч) + 650 °С (200 ч)	12	215	230	34,1	802	0,268069
				10	307	325	40,4	1145	
				8	425	452	37,4	1585	
9	Д3	0,82	575 °С (150 ч) + 650 °С (200 ч)	12	248	270	27,1	978	0,253498
				10	350	378	29,9	1381	
				8	487	523	32,3	1921	

* более подробно режим отжига приведен в главе 2.1.

4.5.2. Плотность критического тока образцов

Полученные значения критического тока и расчетные значения плотности тока и параметра « n » образцов различных партий представлены на рисунках 4.32, 4.33 и 4.34. Сравнительные результаты изменения плотности тока партий в разных магнитных полях приведены на рисунках 4.35 и 4.36.

Наибольшее значение плотности тока 978 А/мм^2 (в поле 12 Тл) имеет партия Д3. По сравнению с наиболее близкими по конструкции проводниками партий Д1 и Д2, партия Д3 содержит большее количество олова (15,5 % мас.) и, пропорционально этому большее количество ниобия (29,6 % об.). Объемное количество ниобия в партии Д3 по сравнению Д1 и Д2 возросло на 3 %, а плотность тока возросла на 4-5 %. Увеличение плотности тока в партии Д3 связано не только с более высоким содержанием ниобия (а значит и сверхпроводящей фазы после отжига), но и с лучшей структурой сверхпроводящей фазы, что подтверждено исследованиями, отраженными в разделе 4.4 (Таблица 15)

Партии с легированной бронзовой матрицей Д1 и Д2, имеющие идентичную конструкцию и различающиеся способом изготовления бронзы («оспрей» и «дуплекс» процессы, Таблица 7), имеют близкие и достаточно высокие значения плотности тока 944 и 934 А/мм^2 (в магнитном поле 12 Тл и при температуре 4,2 К).

Партии Д5 и Д112, где в качестве легирования были применены вставки из сплава НТ47 в волокна, имеют значения плотности тока ниже по сравнению с партиями, где титаном легировали бронзовую матрицу. Самое низкое значение плотности тока имеет партия Д112 (806 А/мм^2), где количество титана в пересчете на волокно больше, чем в партии Д5 (874 А/мм^2). Но при этом надо учитывать, что значение плотности тока 806 А/мм^2 достаточно высокое для Nb_3Sn сверхпроводников, изготовленных по бронзовой технологии и на 10-12 % выше минимального требуемого значения проводников для ИТЭР (в среднем 720 А/мм^2).

Параметр резистивного перехода « n » (рисунок 4.34.), характеризующий общее качество провода, в том числе целостность и равномерность волокон по длине, наиболее высокий у партий Д1 и Д2 с легированной титаном бронзой. Несколько более низкое значение параметра « n » у партий Д5 и Д112 с

легированными волокнами, по-видимому, связано с наличием ниобий-титановой (НТ47) вставки в каждом волокне, что ухудшает деформируемость волокон и приводит к их большему искажению. Относительно низкое значение параметра «n» образцов партии Д3 может быть связано с меньшей однородностью волокон по сечению, что можно объяснить применением менее чистого (по примесям) ниобия.

Применение оптимизированного (ужесточенного) маршрута волочения незначительно снизило критическую плотность тока на 4-5 % для партий с легированной матрицей (Д1, Д2) и на 0,5-1 % для партий с легированными волокнами (Д5, Д112). Такое снижение связано увеличением количества остаточного ниобия на этих партиях, что было установлено методом рентгенографического анализа (раздел 4.3 Таблица 12). Для данных стрендов необходимо оптимизировать режим диффузионной термообработки.

Значение параметра «n» образцов от всех партий, полученных с использованием оптимизированного маршрута волочения, выросло на 10-18 %, что говорит о повышении качества полученных проводников. Уменьшение количества отжигов при использовании оптимизированного маршрута снизило количество циклических изменений прочности волокон и матрицы друг относительно друга (см. раздел 3.3), что благоприятно сказалось на равномерности волокон и привело к повышению параметра «n».

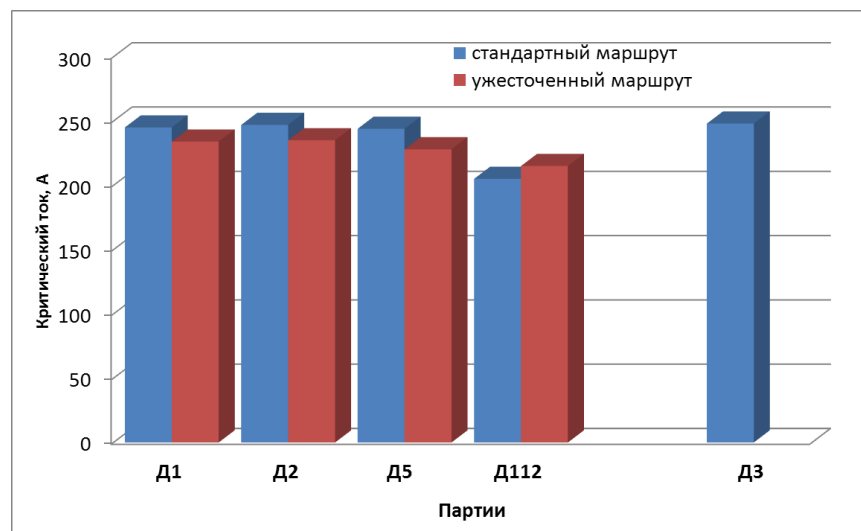


Рисунок 4.32 – Значения критического тока Nb_3Sn сверхпроводников различной конструкции, изготовленных по двум маршрутам (12 Тл 4,2 К)

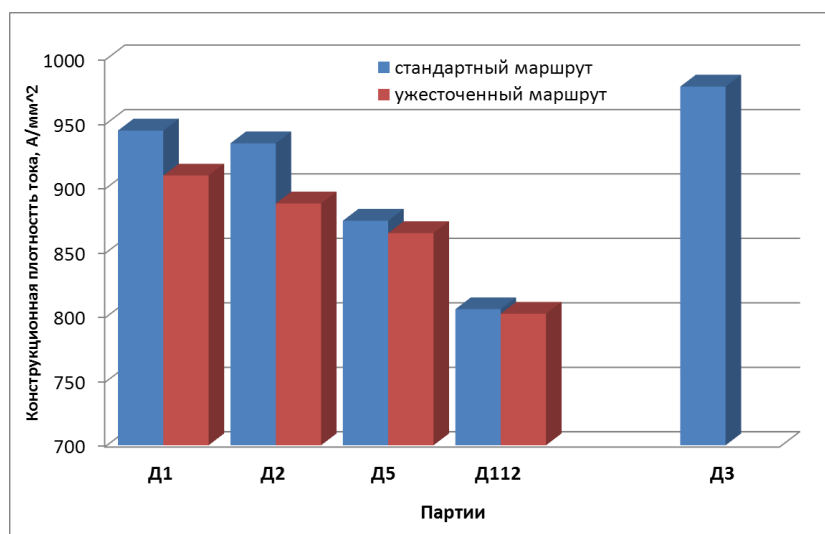


Рисунок 4.33 – Значения плотности критического тока Nb_3Sn проводников различной конструкции, изготовленных по двум маршрутам (12 Тл 4,2 К)

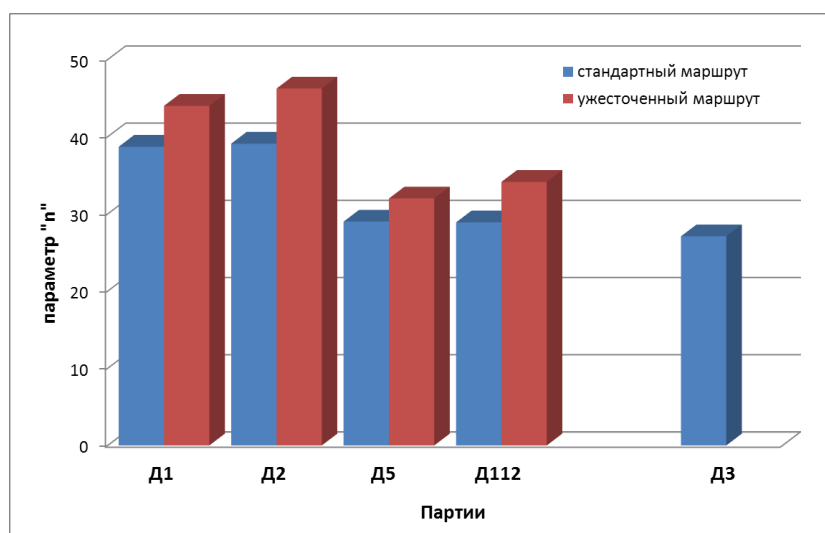


Рисунок 4.34 – Значения параметра резистивного перехода «n» Nb_3Sn проводников различной конструкции, изготовленных по двум режимам маршрутам (12 Тл 4,2 К)

Зависимость плотности тока от магнитного поля в интервале 8-12 Тл (рисунок 4.35 и 4.36) для всех проводников носит одинаковый характер. При снижении магнитного поля до 10 Тл плотность тока возрастает на 40-45 %, а в поле 8 Тл она увеличивается на 95-100 %. Применение ужесточенного маршрута не привело к изменению зависимости плотности тока от внешнего магнитного поля.

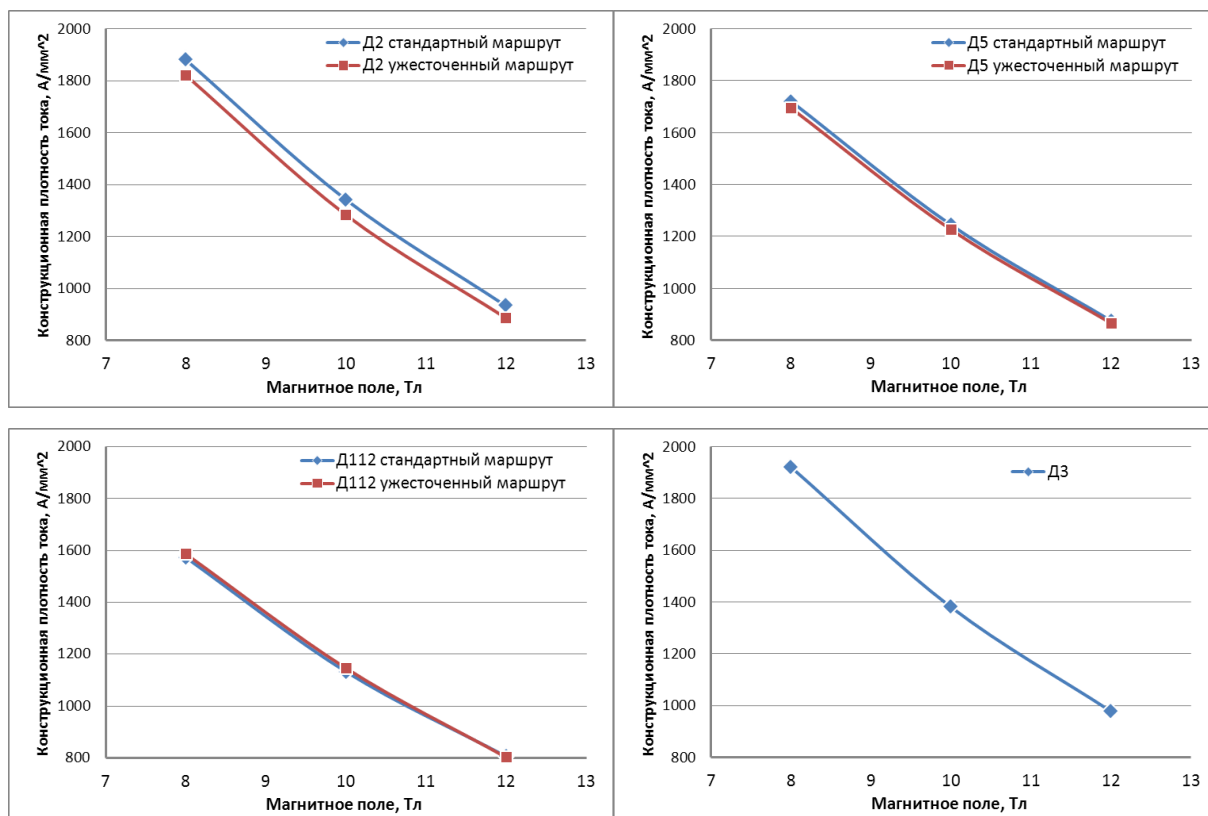


Рисунок 4.35 – Сравнение зависимости плотности критического тока от магнитного поля Nb₃Sn проводников различной конструкции, изготовленных по стандартному и оптимизированному маршрутам (4,2 К)

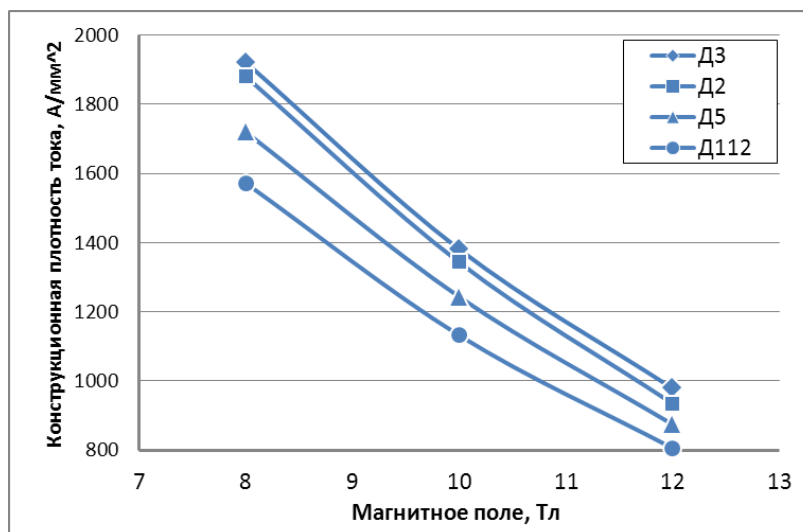


Рисунок 4.36 – Зависимости плотности критического тока от магнитного поля Nb₃Sn проводников различной конструкции, изготовленных по стандартному маршруту (4,2 К)

4.5.3. Критическая температура образцов

В работе проведены измерения критической температуры образцов партий, прошедших по двум маршрутам волочения. Образцы перед измерениями подверглись диффузионному отжигу по режиму ИТЭР (рисунок 2.3).

Из полученных результатов (Таблица 17) измерений установлено, что критическая температура находится на достаточно высоком уровне (максимум для Nb_3Sn 18 К). Самые высокие значения T_c наблюдаются на проводниках Д1 с легированной бронзовой матрицей (полученной «оспрей» процессом). Отмечено, что при использовании оптимизированного маршрута волочения, T_c , в ряде случаев повышается.

Таблица 17 Результаты измерения критической температуры образцов Nb_3Sn стрендов серии Д

№	Партия	T_c , К	Маршрут волочения
1	Д1	17,50	Стандартный
2	Д1-2	17,51	Оптимизированный
3	Д2	17,33	Стандартный
4	Д2-2	17,27	Оптимизированный
5	Д112	17,14	Стандартный
6	Д112-2	17,27	Оптимизированный
10	Д3	17,19	Стандартный

Выводы к главе 4

1. Разработан и опробован оптимизированный маршрут волочения Nb_3Sn композиционных проводов различных конструкций с увеличением суммарной деформации между отжигами на малых диаметрах и, как следствие, сокращением количества отжигов и общего технологического времени изготовления сверхпроводника.

2. Проведены исследования изменения механических свойств Nb_3Sn проводников на этапах волочения и промежуточных отжигов по стандартному и разработанному оптимизированному режиму с увеличенной деформацией между переходами волочения. Установлено, что при использовании оптимизированного

маршрута после первого прохода волочения сохраняется запас пластичности ($\delta \sim 5\%$), позволяющий проводить дальнейшую деформацию провода. Полученные данные показывают возможность увеличения деформации при волочении на малых диаметрах и приемлемость использования разработанного маршрута волочения.

3. Проведены рентгенографические исследования ниобиевых волокон и бронзовой матрицы на разных этапах волочения композита по стандартному и оптимизированному маршруту. Показано, что с точки зрения сочетания текстурных характеристик в ниобиевых волокнах и бронзовой матрице при производстве сверхпроводников с легированными волокнами стандартный режим является более предпочтительным, а для сверхпроводников с легированной матрицей целесообразно использовать оптимизированный режим. Установлено, что параметр решетки Nb_3Sn фазы более близок к стехиометрическому значению в проводниках с легированной титаном матрицей.

4. Проведены исследования структуры сверхпроводящего Nb_3Sn слоя в проводниках различных конструкций. Показано, что волокна на всех проводниках имеют подобную морфологию зеренной структуры, характеризующуюся наличием трех зон: равноосных и столбчатых зерен и непроработанного остаточного ниобия в центре волокна. По результатам количественного анализа размера зерен сверхпроводящей фазы установлено, что различие в способе легирования титаном и применение оптимизированного маршрута волочения композита не существенно влияют на средний размер Nb_3Sn зерен, который составляет в среднем 60-80 нм. Показано, что в образцах с повышенным содержанием олова в бронзовой матрице (15,5 % мас.) средний диаметр равноосных зерен больше, чем в образцах с меньшим количеством олова (14,5 % мас.), но при этом возрастает средняя толщина слоя равноосных зерен, а количество остаточного ниобия уменьшается. Таким образом, установлено, что увеличение олова в матрице приводит к увеличению плотности межзеренных границ, что способствует повышению токонесущей способности сверхпроводника.

5. Проведены измерения критического тока, расчет плотности тока и параметра « n » образцов партий разных конструкций, прошедших по двум

маршрутам волочения. Установлено, что наиболее высокими значениями критической плотности тока (978 А/мм^2 в поле 12 Тл и при 4,2 К) обладает партия с легированной титаном бронзой и с повышенным содержанием олова в матрице до 15,5 % мас. Показано, что при одинаковой конструкции партии с легированной титаном бронзовой матрицей имеют более высокие значения плотности тока ($934\text{--}944 \text{ А/мм}^2$), чем партии, где применяется легирование титаном волокон вставкой из сплава НТ-47 ($806\text{--}874 \text{ А/мм}^2$). Применение ужесточенного маршрута позволило повысить параметр резистивного перехода на всех партиях в среднем на 14 %.

6. Установлено, что оптимизированный маршрут волочения с увеличенной деформацией между отжигами на малых диаметрах (от 1,4 до 0,92 мм) значительно сокращает время изготовления проводников (от 20 до 30 %), снижает технологические затраты и позволяет получать сверхпроводники с высокими электрофизическими характеристиками. На основе результатов проведенной работы был оптимизирован маршрут волочения композиционного провода при промышленном производстве Nb_3Sn сверхпроводников на ОАО «ЧМЗ» для ИТЭР.

5. Оптимизация режимов получения полуфабрикатов и композиционных сверхпроводников условиях промышленного производства на АО ЧМЗ

В 2009 году на АО ЧМЗ был начат промышленный выпуск Nb_3Sn сверхпроводников по разработанной в АО «ВНИИНМ» технологии для магнитной системы ИТЭР. Всего было необходимо изготовить и поставить более 80 тонн Nb_3Sn стрендов с высокими свойствами (Таблица 2).

В условиях промышленного выпуска проведена оптимизация производственного процесса, заключающаяся в сокращении времени изготовления, повышении качества и количества годной продукции и, следовательно, сокращении себестоимости.

5.1. Оптимизация технологии получения бронзовых прутков и композиционных прутков первой многоволоконной сборки

Начиная с 2010 г. на АО ЧМЗ для изготовления Nb_3Sn сверхпроводников стали использовать высокооловянную бронзу, изготовленную по «оспрей» процессу фирмы Wielland (Германия), сопоставимую по химическому составу с бронзой, применявшейся ранее и выплавляемой на заводе по «дуплекс» процессу бронзы марки БрО(Т)-14. При волочении выдавленных прутков и прутков первой многоволоконной сборки, где применялась данная бронза, стали возникать многочисленные поперечные трещины на прутках. И в если прутки из бронзы можно вернуть в годное, проведя их ремонт на ранней стадии зарождения поверхностных трещин, путем обточки, то прутки из первой многоволоконной сборки уже обтачивать нельзя из-за строгого соблюдения пропорций геометрических размеров составляющих элементов композиционного прутка. В связи с этим большое количество материала уходило в брак.

Целью данной части работы стало выявление причин возникновения трещин и устранение случаев растрескивания бронзовых прутков и композиционных прутков первой многоволоконной сборки.

5.1.1. Характеристики бронзы и методы ее обработки

В работе изучены образцы прутков высокооловянной бронзы и многоволоконного композита, изготовленные с применением «оспрей» бронзы (фирмы Wielland, Германия). Состав применяемой бронзы отражен в сертификате (Таблица 18).

Таблица 18 Химический состав на поставляемую бронзу согласно сертификату

Элемент	Sn	Ti
Содержание, % мас.	14,4-14,6	0,25-0,26

Исследованы образцы бронзовых прутков диаметром 20,5 мм и композиционных прутков диаметром 26 мм после операции обточки со съемом материала с поверхности толщиной 0,55 и 0,85 мм, соответственно. Принципиальная схема обточного стана и одной из четырех режущих головок представлена на рисунке 5.1. Основными варьируемыми параметрами стана являются: обороты головки, скорость подачи прутка и давление прижимных роликов.

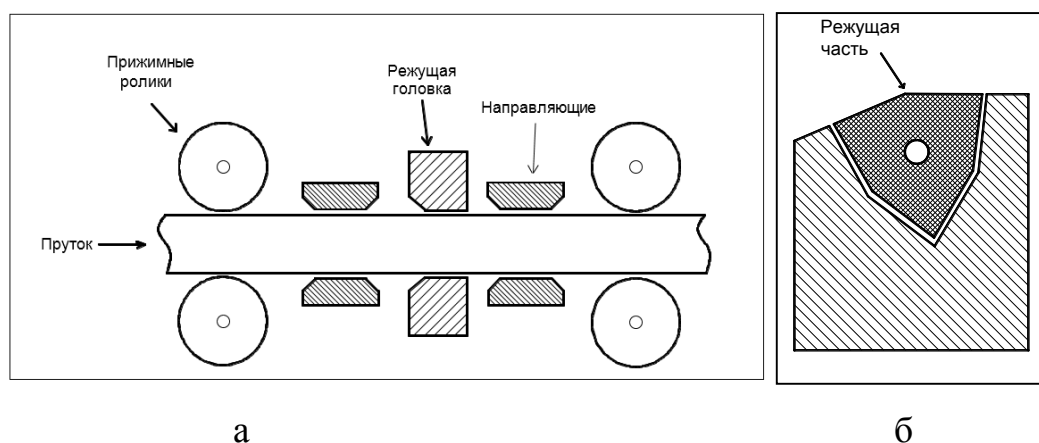


Рисунок 5.1 – Схема обточки выдавленных прутков (а) и режущей головки (б)

Прочностные и пластические свойства оловянной бронзы напрямую зависят от ее химического состава. В АО «ВНИИНМ» были разработаны специальные ТУ 001.406-2008 на высокооловянную бронзу для ее применения при изготовлении

Nb₃Sn сверхпроводников. В соответствии с этим был проведен сравнительный анализ химического состава образцов высокооловянной бронзы (изготовленной «оспрей» процессом) отобранных из бронзовых и композиционных прутков (Таблица 19).

Таблица 19 Результаты химического анализа бронзы с образцов бронзовых и композиционных прутков

Требования ТУ 001.406-2008, %мас.	Состав бронзы, %мас.
Sn – 13,6 – 14,6	Sn – 14,0 ÷ 14,3
Ti – 0,2 – 0,3	Ti – 0,22 ÷ 0,27
Pb – <0,02	Pb – <0,01
Sb – <0,003	Sb – <0,003
Bi – <0,002	Bi – <0,002
S – <0,005	S – <0,001
Zn – <0,03	Zn – <0,01
Fe – <0,015	Fe – <0,003
Ni – <0,015	Ni – <0,003
Si – <0,003	Si – <0,003
O – <0,003	O – 0,0021

Проведенный анализ состава бронзы, изготовленной «оспрей» процессом, показал, что он полностью удовлетворяет требованиям ТУ.

5.1.2. Анализ качества и шероховатости поверхности прутков

На рисунке 5.2 представлен характерный вид поверхности и продольного сечения прутков с трещинами. Видно, что трещины на композиционных прутках проникают на всю глубину бронзовой оболочки вплоть до ниобиевых волокон. При этом происходит локальное утолщение волокна в месте образования трещины.

Трещины имеют закономерное чередующееся расположение на поверхности прутков. Поперечный характер трещин, в особенности их последовательность и расстояние между ними, совпадают с шагом обточки выдавленных прутков на обточном стане (рисунок 5.3).

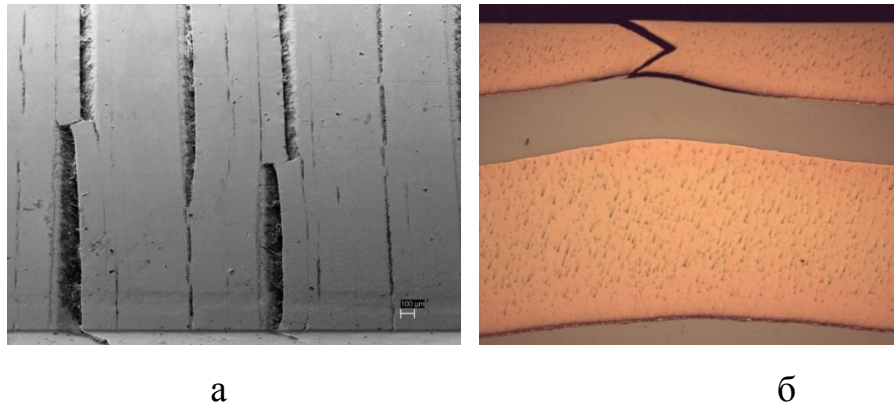


Рисунок 5.2 – СЭМ изображение поверхности (а) бронзового прутка и структура продольного сечения (б) образца композиционного прутка с трещинами

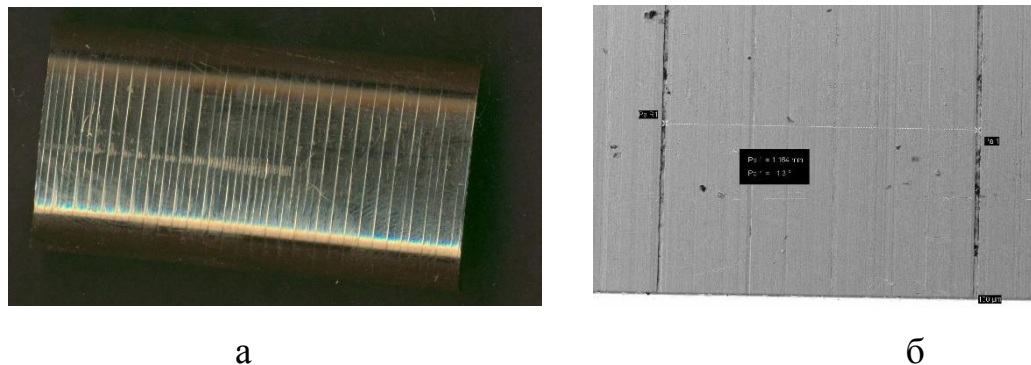


Рисунок 5.3 – Поверхность (а) и увеличенное СЭМ изображение поверхности (б) композиционного прутка диаметром 25,2 мм после операции обточки (перед волочением)

В работе проведена оценка качества поверхности бронзовых и композиционных прутков после обточки. Измерения шероховатости (параметры R_a , R_z , R_{max}) на прутках после обточки проведены согласно ГОСТ 2789-73 на профилометре, позволяющем визуально регистрировать профиль поверхности.

На рисунке 5.4 представлен профиль поверхности прутка после обточки с заметными следами от резцов (рисунок 5.3а). Виден относительно большой след от одного резца с максимальной высотой R_{max} около 10 мкм. В этом случае при

использовании рекомендуемого ГОСТ-ом размера измеряемой базовой длины 0,8 мм (рисунок 5.4а), на одну из 5-ти базовых длин приходится не более одной глубокой риски и параметры $R_a=0,6$ мкм и $R_z=3,4$ мкм будут занижены и не будут истинно характеризовать качество обточки. Поэтому предложено увеличить длину измеряемой базовой до 2,5 мм (рисунок 5.4б). В этом случае на одну из 4-х базовых длин придется большее количество глубоких рисок и параметры R_a и R_z будут выше (2,3 мкм и 10,4 мкм соответственно) и будут более точно характеризовать качество обточки прутка.

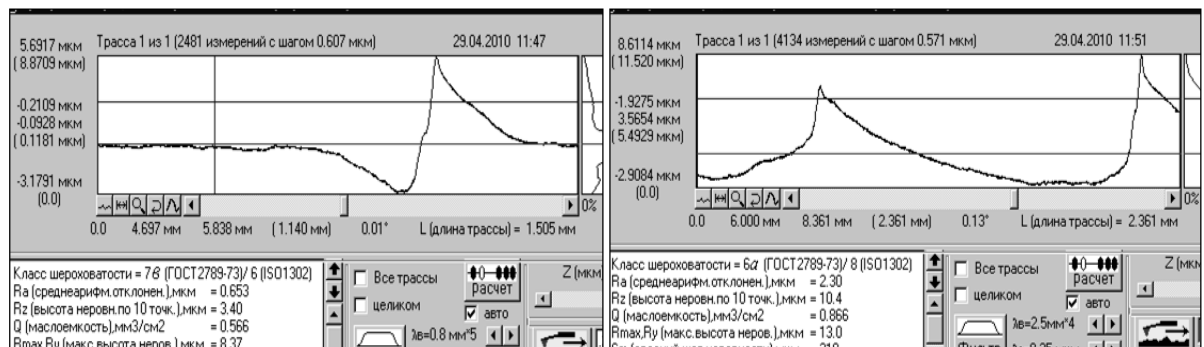


Рисунок 5.4 – Профиль поверхности с расчетом параметров шероховатости композиционного прутка после операции обточки с различной установкой базовой длины – 0,8 мм (а) и 2,5 мм (б)

На рисунке 5.5 представлен профиль поверхности композиционного прутка после обточки с менее заметными следами. Максимальный размер риски, оставленный резцами, $R_{max} = 4-5$ мкм. Установлено, что использование расчетной базы длиной 0,8 мм (рисунок 5.5а) дает значения шероховатости $R_a=0,69$, что ниже по сравнению с базой 2,5 мм с $R_a=0,89$ (рисунок 5.5б). С учетом этого при измерении шероховатости рекомендовано использовать расчетную базовую длину 2,5 мм для контроля поверхности прутков после обточки.

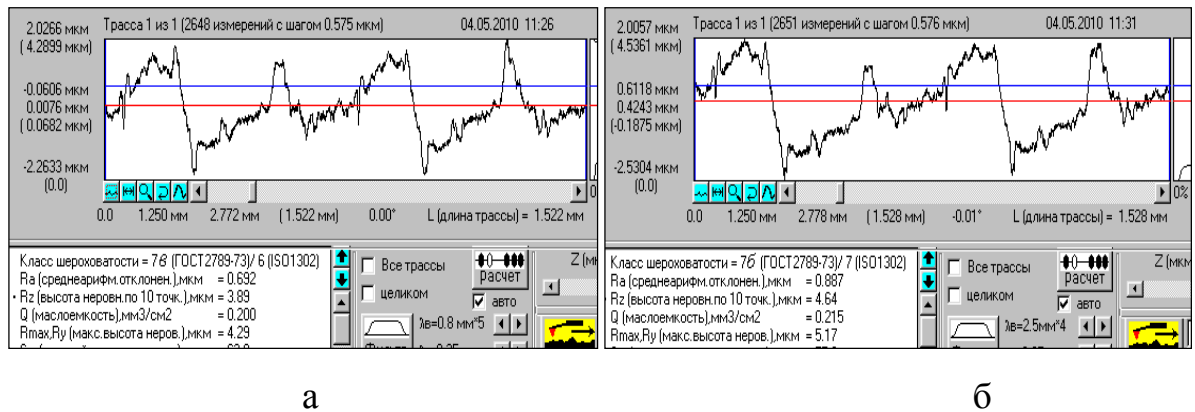


Рисунок 5.5 – Профиль поверхности с расчетом параметров шероховатости композиционного прутка после операции обточки с различной установкой базовой длины– 0,8 мм (а) и 2,5 мм (б)

В результате проведенных работ были ужесточены требования на контроль шероховатости поверхности бронзовых и композиционных прутков, в частности введены предельно допустимые значение по параметру R_a равное 0,5 мкм для композиционных прутков и 0,8 мкм для бронзовых прутков. Введение контроля качества обточки с описанными параметрами позволило снизить количество появления трещин на прутках при их дальнейшем волочении.

5.1.3 Структура прутков в местах зарождения трещин

В ранее опубликованных работах [42] приводятся данные, свидетельствующие как о росте остаточных напряжений, так и об уменьшении количества олова в твердом растворе бронзы при волочении многоволоконных прутков (рисунок 1.30). Изменение концентрации олова может приводить к распаду твердого раствора с выделением мелкодисперсной вторичной фазы ε (Cu_3Sn) с малым размером частиц, что увеличивает прочностные свойства бронзы, сильно уменьшает ее пластичность и деформируемость и приводит к ее охрупчиванию.

Был проведен анализ процесса трещинообразования в бронзовых и композиционных прутках и сравнение их с проведенными ранее исследованиям. Было предположено, что обточка может приводить к локальной чередующейся

деформации очень тонкого поверхностного слоя с распадом твердого раствора. Это, в свою очередь, приводит к образованию на поверхности прутка чередующихся зон с различными прочностными и пластическими свойствами, и возникновению центров зарождения процессов трещинообразования в местах в большей степени деформированных, т.е. во впадинах, оставленных резцом при грубой обточке.

При исследовании структуры бронзовых прутков обнаружено, что в приповерхностном слое располагается множество мелких выделений вторичных фаз размером 2-7 мкм, а зарождающиеся трещины имеют вид сетки и проходят вдоль этих мелких выделений (серые выделения, помеченные стрелками на рисунке 5.6). Полученные данные хорошо согласуются с литературными, где показано, что при применении «дуплекс» процесса выплавки бронзовых слитков, их структура отличается наличием сетки эвтектоидных выделений, расположенных преимущественно в центре, а для «оспрей» процесса характерна более равномерная структура без крупных выделений эвтектоида. Однако при этом данная бронза отличается наличием мелких выделений вторичных фаз, расположенных, в том числе в приповерхностном слое и большей концентрацией олова в на периферии (рисунок 1.33). Также на образце, отобранном от одного из бронзовых прутков (перед операцией обточки), была обнаружена мелкая сетка эвтектоидных выделений в тонком приповерхностном слое (рисунок 5.7).

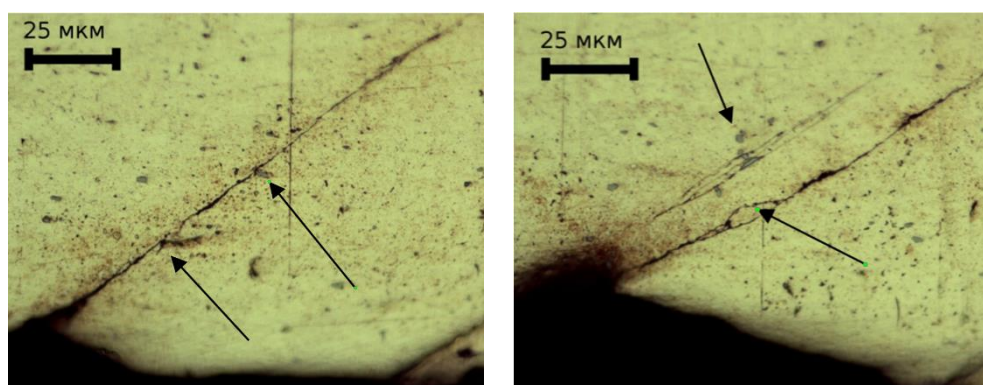


Рисунок 5.6 – Продольное сечение композиционных прутков с трещинами

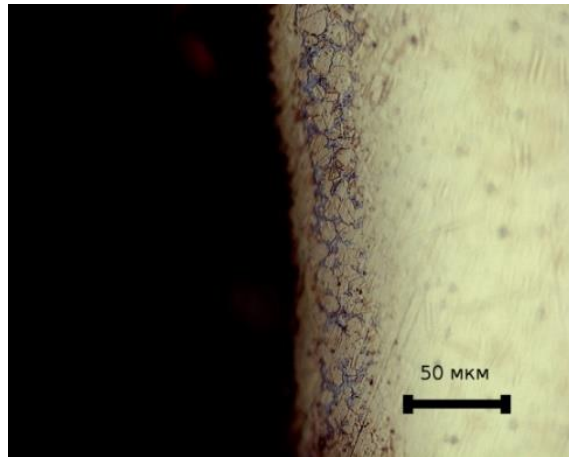


Рисунок 5.7 – Поперечное сечение приповерхностного слоя образца бронзового прутка

Для снятия поверхностных напряжений был введен удлиненный промежуточный отжиг при волочении прутков для более полного прохождения процессов разупрочнения и рекристаллизации, а также растворения вторичных и эвтектоидных фаз. Для проведения эксперимента были специально отобраны прутки после обточки с довольно глубокими рисками, величина которых составляла 10-15 мкм. Отжиг композиционных прутков проводился после двух проходов волочения. После проведения удлиненного отжига прутки успешно деформировали волочением без растрескивания и разрушения. Отжиг бронзовых прутков проводился перед волочением сразу после операции обточки. Как и в случае с композиционными прутками, бронзовые прутки волочили без растрескивания. Контроль поверхности композиционных и бронзовых прутков (перед дальнейшими операциями сборки) методом ВТК подтвердил отсутствие дефектов (трещин и т.д.) на их поверхности.

В результате проведенной работы были внесены изменения в штатную технологию изготовления бронзовых и композиционных прутков, что позволило избавиться от образования поперечных трещин и повысить выход в годное.

5.2. Оптимизация режимов волочения и отжига прутков финальной композиционной сборки сверхпроводящего провода (стренда)

Одним из самых значимых и самых продолжительных этапов в производстве Nb_3Sn сверхпроводника является этап волочения с применением разупрочняющих отжигов выдавленного прутка финальной композиционной сборки до получения композиционного провода (стренда) готового размера. При массовом производстве сверхпроводников на АО ЧМЗ проведены работы по оптимизации маршрута волочения для сокращения времени изготовления партий сверхпроводящих проводов (стрендов).

5.2.1. Описание стандартного маршрута волочения

Начиная с 2009 г. на АО ЧМЗ бы начат промышленный выпуск Nb_3Sn композиционных проводов (стрендов) для тороидальной катушки магнитной системы ИТЭР. Стандартная на тот момент технология получения была основана на опыте выпуска Nb_3Sn сверхпроводников различных конструкций на заводах в г. Усть-Каменогорск (ныне Казахстан), «Кирскабель» г. Кирс и опытных партий для программы ИТЭР на АО ЧМЗ. Данная технология включает в себя полный цикл операций, начиная с изготовления полуфабрикатов из основных материалов (бронзы, ниобия, меди, тантала), изготовления композиционных элементов (первой и второй композиционной сборки) и заканчивая режимами волочения и промежуточных отжигов прутков финальной композиционной сборки до получения провода (стренда) диаметром 0,82 мм, удовлетворяющего необходимым требованиям (Таблица 2).

Стандартная технология включала в себя волочение композиционного прутка финальной сборки по относительно «мягкому» маршруту с использованием многочисленных промежуточных отжигов для разупрочнения материала. Деформацию (ε) композиционного прутка между отжигами снижали по мере уменьшения диаметра (и увеличения длины) и начиная с диаметра 1,4 мм провод волочили с деформацией, не превышающей 10 % (рисунок 5.8). Отжиги проводили

при температуре не менее 500 °С (соответствующей температуре разупрочнения бронзы). Чтобы исключить образование хрупкого интерметаллидного слоя все отжиги проводили в проходных печах в защитной атмосфере (для исключения окисления медной оболочки).

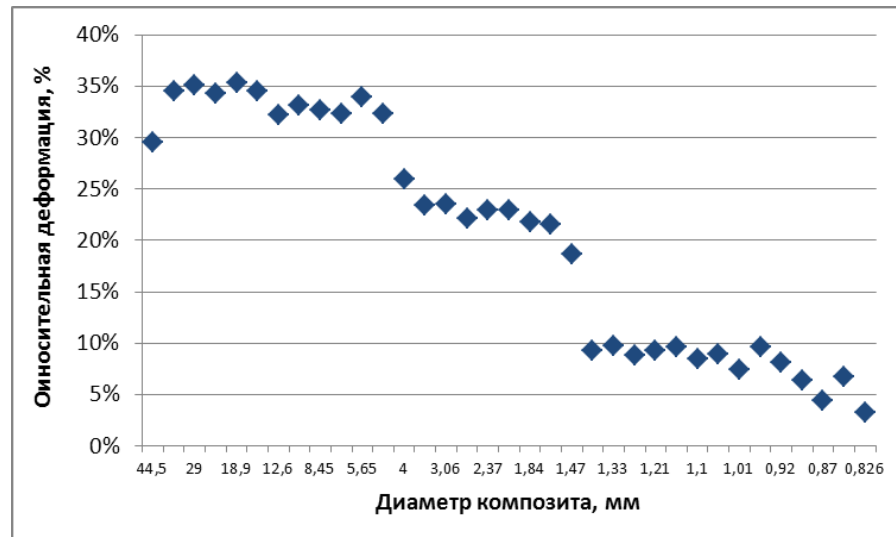


Рисунок 5.8 – Изменение суммарной деформации между отжигами при волочении на АО ЧМЗ композита по стандартной (в 2009 г.) технологии

В соответствии с данной технологией были выпущены первые квалификационные 500 кг Nb_3Sn сверхпроводящего стренда, обладающие высокой токонесущей способностью. Распределение значений критического тока и параметра «n» (параметр резистивного перехода) в стрендах, вошедших в квалификационную поставку (500 кг), представлены на рисунке 5.9. Большинство значений критического тока находятся выше 210 А, а параметра «n» выше 37, что превышает минимальные требования к стрендам для ИТЭР (190 А и 20, соответственно, Таблица 2).

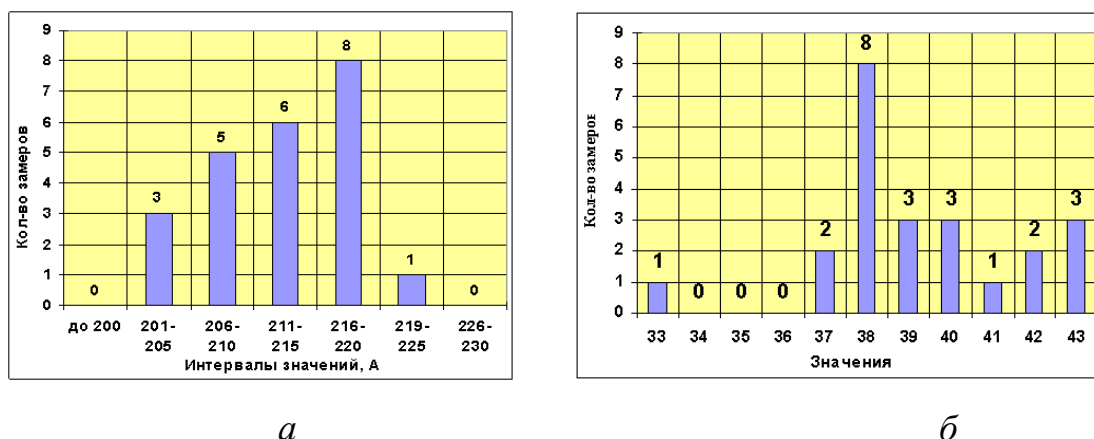


Рисунок 5.9 - Распределение значений критического тока (а) и параметра «n» (б) партий стрендов выпущенных по стандартной в 2009 г. технологии

5.2.2. Сокращение количества отжигов на малых диаметрах (оптимизация маршрута)

Несмотря на высокие характеристики стрендов, полученных по принятой в 2009 году стандартной технологии, частое применение разупрочняющих отжигов в проходных печах, в особенности на малых диаметрах провода, где длина отдельных кусков может достигать 10 км и больше приводит к значительному увеличению времени изготовления стрендов.

На основании результатов исследований, описанных четвертой главе, был разработан и опробован на АО ЧМЗ оптимизированный маршрут волочения композиционного провода при промышленном выпуске Nb_3Sn сверхпроводников для ИТЭР. Оптимизация заключалась в увеличении суммарной деформации до с 8-9 % до 14-18 % между отжигами на диаметрах композиционного провода в интервале 1,4-0,89 мм (рисунок 5.10). При этом общая длительность прохождения операций всех промежуточных отжигов при волочении выдавленного композиционного прутка до стренда конечного размера (0,82 мм) снизилась с 982,9 ч до 692,6 ч (на 29,5 %) на единичную длину провода 10 км.

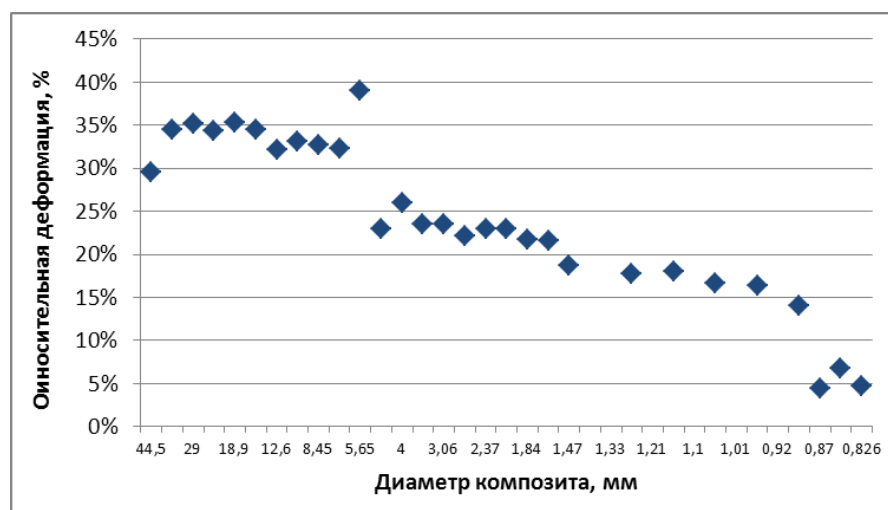


Рисунок 5.10 – Изменение суммарной деформации между отжигами при волочении на АО ЧМЗ композита по оптимизированному маршруту

С использованием оптимизированного маршрута волочения были успешно изготовлены пилотные партии стрендов. Анализ результатов тестирования изготовленных партий показал, что при использовании оптимизированного маршрута токонесущая способность готовых сверхпроводников находится на уровне, соответствующем предъявленным требованиям (рисунок 5.11). Большинство замеров критического тока проводников соответствует значениям, превышающим 210 А. При этом максимум находится на уровне 211-215 А (рисунок 5.11а), что выше требуемого минимального значения 190 А. При этом максимум параметра «n» увеличился с 37-38 до 38 – 40 (рисунок 5.11б).

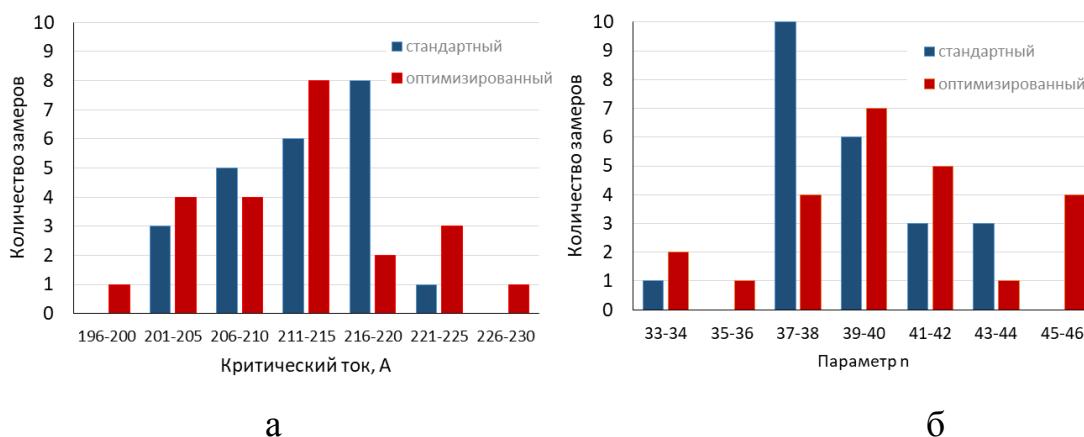


Рисунок 5.11 - Распределение значений критического тока (а) и параметра «n» (б) партий стрендов выпущенных по стандартной и оптимизированной технологии

По результатам проведенной работы оптимизированный маршрут волочения композиционного провода с увеличенной разовой деформацией между отжигами на диаметрах с 1,4 - 0,89 мм был внедрен в качестве штатного в технологический процесс производства Nb_3Sn стрендов на АО «ЧМЗ» (акт промышленного внедрения на предприятие ОАО «Чепецкий механический завод» оптимизированного маршрута волочения Nb_3Sn сверхпроводников от 02.04.2014 г.).

Выводы к главе 5

1. В работе обнаружены и устранены причины образования трещин на поверхности бронзовых прутков и прутков первой многоволоконной сборки в процессе их волочения при промышленном производстве Nb_3Sn сверхпроводников на АО ЧМЗ.

Установлено, что причиной образования чередующихся поперечных трещин является обточка прутков, после которой остаются глубокие риски (10-15 мкм). Выданы рекомендации ввести контроль шероховатости прутков после операции обточки с измерением параметров R_a , R_z , R_{max} и с предельно допустимым значением R_a равным 0,5 мкм для композиционных прутков и 0,8 мкм для бронзовых прутков.

Для снятия поверхностных напряжений, образующихся в результате обточки прутков, а также для более полного прохождения процессов разупрочнения, рекристаллизации, и растворения вторичных фаз был введен удлиненный отжиг бронзовых прутков и композиционных прутков в проходных печах.

Совместное применение предложенных мер позволило полностью устранить появление поперечных трещин на бронзовых и композиционных прутках при изготовлении Nb_3Sn сверхпроводников для проекта ИТЭР.

2. Проведена адаптация нового оптимизированного маршрута в условиях массового промышленного производства. Показано, что оптимизированный маршрут позволяет сократить общее время проведения операций всех

промежуточных отжигов при волочении выдавленного композиционного прутка до стренда конечного размера с 983 ч до 693 ч (на 29,5 %) на кусок провода длиной 10 км. Установлено, что значения критического тока на стрендах выпущенных, по оптимизированному маршруту, находится выше 210 А с максимумом в интервале 211-215 А, что выше минимального требования (190 А)

Оптимизированный маршрут волочения был внедрен в технологию производства Nb_3Sn сверхпроводников для ИТЭР на АО «ЧМЗ» (акт промышленного внедрения на предприятие ОАО «Чепецкий механический завод» оптимизированного маршрута волочения Nb_3Sn сверхпроводников от 02.04.2014 г.).

Заключение

1. Получены данные по механическим свойствам высокочистого ниобия (марки НБМ) и высокооловянной легированной бронзы (с 14,5 % мас. Sn и 0,25 % мас. Ti).

Установлено что для деформированной бронзы ($\epsilon \sim 30$ %) для полного разупрочнения достаточно проведения отжига при 500 °С в течении 10 мин.

Показано, что при увеличении температуры с 20 °С до 500 °С для бронзы и до 1100 °С для ниобия их прочностные свойства ($\sigma_{0,2}$, σ_{50}) при сжатии снижаются более чем в 4 раза. Наиболее существенные изменения прочностных характеристик при сжатии со скоростью деформации происходят при температурах испытаний 700 °С ($\sigma_{0,2}$ меняется с 67 до 185 МПа при скоростях от 0,1 до 30 с⁻¹) для бронзы и 20 °С ($\sigma_{0,2}$ меняется с 179 до 316 МПа при скоростях от 0,1 до 30 с⁻¹) для ниобия.

2. Установлено, что в процессе совместного деформирования компонентов сверхпроводящего провода происходит взаимное изменение их механических свойств. Показано, что наиболее сильно нагартовывается бронзовая матрица. При суммарных степенях деформации ($\epsilon=25-30$ % или $\mu=1,3-1,5$) ее твердость повышается в 1,5-1,7 раза (до 260 единиц). При последующих разупрочняющих отжигах (при 500-550 °С) твердость матрицы восстанавливается до уровня, предшествующего деформации (150-160 единиц). Применяемые для разупрочнения циклические отжики не оказывают воздействия на твердость ниобиевых элементов из-за недостаточной для изменения механических свойств температуры. Показано, что твердость ниобиевых волокон в композите монотонно повышается, и на малых диаметрах превышает твердость бронзовой матрицы в отожжённом состоянии.

3. Изготовлены экспериментальные партии Nb₃Sn сверхпроводников с применением легирования титаном как волокон (через вставку НТ47) так и бронзовой матрицы (0,25 % мас.).

Установлено, что легирование бронзовой матрицы титаном позволяет повысить сверхпроводящие характеристики Nb₃Sn сверхпроводников по

сравнению с проводниками аналогичных конструкций, но с применением легирования титаном волокон. Так плотность критического тока (на сечение без меди) повысилась с 874 до 944 А/мм², параметр резистивного перехода «n» с 29 до 39 (при 12 Тл и 4,2 К).

4. Изготовлена экспериментальная партия Nb₃Sn сверхпроводников с увеличенным до 15,5 % мас. содержанием олова в бронзовой матрице. Это позволило достичь максимально высокого значения плотности критического тока 978 А/мм² (на сечение без меди при 12 Тл и 4,2 К) для отечественных сверхпроводников изготовленных по бронзовой технологии.

5. Разработан оптимизированный маршрут волочения Nb₃Sn композиционного провода. Показано, что оптимизация маршрута волочения с увеличением деформации между отжигами на малых диаметрах (с 1,4 до 0,92 мм) позволяет значительно сократить время изготовления проводников (на 20-30 %) и снизить тем самым технологические затраты без снижения электрофизических свойств. Применение оптимизированного маршрута позволило повысить значение параметра резистивного перехода «n» всех партий в среднем на 14 %.

6. Проведена адаптация нового оптимизированного маршрута в условиях массового промышленного производства. Показано, что оптимизированный маршрут позволяет сократить общее время проведения промежуточных отжигов при волочении выдавленного композиционного прутка до получения готового стренда конечного размера с 983 до 693 ч (на 29,5 %) в расчете на длину куска провода 10 км. Установлено, что значения критического тока на стрендах, выпущенных по оптимизированному маршруту, находится выше 210 А с максимумом в интервале 211 – 215 А, что выше требования ИТЭР (190 А).

7. Оптимизированный маршрут волочения внедрен в промышленную технологию производства Nb₃Sn сверхпроводников для ИТЭР на АО ЧМЗ.

Список сокращений и условных обозначений

- СЭМ – сканирующая растровая электронная микроскопия.
- МРС – микрорентгеноспектральный анализ состава.
- F – площадь поперечного сечения материала, F_H – начальная площадь поперечного сечения, F_K – конечная площадь поперечного сечения при выдавливании или волочении.
- ε – относительная деформация при выдавливании или волочении материала рассчитанная как $\varepsilon = \frac{F_H - F_K}{F_H} \cdot 100\%$.
- μ – вытяжка, при выдавливании или волочении материала рассчитанная как $\mu = \frac{F_H}{F_K}$.
- T_K – величина критической температуры, максимальной температуры сверхпроводящего перехода при заданном магнитном поле.
- I_c – величина критического тока сверхпроводящего провода, максимально возможного тока при заданной температуре (в основном 4,2 К) и величине магнитного поля (в основном 12 Тл).
- J_c – конструкционная плотность тока, рассчитанная как отношение I_c на площадь поперечного сечения сверхпроводящего керна, т.е. область проводника без учета стабилизационной меди.
- n – параметр резистивного сверхпроводящего перехода характеризующий качество сверхпроводящих волокон (подробнее в разделе 2.5).
- B_c – критическое поле, значение магнитного поля при котором исчезает сверхпроводимость, для проводников второго рода существует два параметра: нижнее критическое поле B_{c1} при котором магнитное поле проникает в сверхпроводник и верхнее B_{c2} при котором полностью разрушается сверхпроводимость.

Список используемых источников

1. Onnes H. K. Further experiments with liquid He.IV. The resistance of pure mercury at helium trmperatures. – Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden Rept. N120. 1911 p. 3-5.
2. Onnes H. K. Further Experiments with Liquid Helium on the Electrical Resistance of Pure Metals. KNAW. Proceedings. Amsterdam. 1912, p. 818-821.
3. Gorter C.J., Casimir H.B. Superconductivity. – Physyca. 1934, vol.1, p. 306-311.
4. London F., London H. Superconductions and diamagnetism. – Physica. 1935, vol.2, p.341-348.
5. Pippard A. The coherence conceprt in superconductivity. – Physica. 1953, vol.19, p.765-774.
6. Гинзбург В.И., Ландау Л.Д. К теории сверхпроводимости. – ЖЭТФ. 1950, т.20, вып. 12, с. 1064-1081.
7. Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.K. Theory of superconductivity. - Phys. Rev. 1957, vol.108, p.1175-1204.
8. Металлургия сверхпроводящих материалов. Под ред. Т. Люмана и Д. Хьюза. – М.: Металлургия, 1984, 360 с.
9. De Haas W.J., Voogd J. Magnetic disturbance of superconducting state of alloys. – Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden Rep. 1931, N 214C, p. 1-23.
10. Godeke A. Performance boundaries in Nb₃Sn superconductors. Ph.D. thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands. 2005
11. Энергетика будущего. Международный проект ИТЭР. Под ред. академика Е.П. Велихова, -М.: «УТС-Центр», 2005.
12. www.iter.org
13. Taran A., Sytnikov V., Rychagov A., Shutov K. and Ipatov Y. New Technology Complex for ITER TF and PF Cables and TF Conductors Production. IEEE transactions on applied superconductivity, vol. 20, no. 3, June 2010.

14. Bordini B., Bessette D., Bottura L. and all. Magnetization and Inter-Filament Contact in HEP and ITER Bronze-Route Nb₃Sn Wires. IEEE transactions on applied superconductivity, vol. 21, no. 3, June 2011.
15. Pantsyrny V., Shikov A., Vorobieva A. Nb₃Sn material development in Russia. Cryogenics 48, 2008, p. 354–370.
16. Procurement Arrangement 1.1.P6A.RF.01.0. Technical Specification. ANNEX B between the ITER International Fusion Energy Organization and The Domestic Agency of the Russian Federation
17. Nijhuis A., Miyoshi Y., Jewell M. and all. Systematic Study on Filament Fracture Distribution in ITER Nb₃Sn Strands. IEEE transactions on applied superconductivity, vol. 19, no. 3, June 2009.
18. Boutboul T., Abaecherli V., Berger G. and all. European Nb₃Sn Superconducting Strand Production and Characterization for ITER TF Coil Conductor. IEEE transactions on applied superconductivity, vol. 26, no. 4, June 2016.
19. Miyatake T., Murakami Y., Kurahashi H. and all. Influence of wire parameters on critical current versus strain characteristics of bronze processed Nb₃Sn Superconducting Wires. IEEE transactions on applied superconductivity, vol. 22, no. 3, June 2012.
20. Zhang K., Zhang P.X., Shi Y.G. and all. An Investigation Into the heat treatment tolerance of WST Nb₃Sn strands produced for massive fusion coils. IEEE transactions on applied superconductivity, vol. 25, no. 6, December 2015.
21. Iwaki G., Sato J., Inaba S. and Kikuchi K. Development of bronze-processed Nb₃Sn superconducting wires for high field magnets. IEEE transactions on applied superconductivity, v.12, no. 1, March 2002.
22. Miyazaki T., Murakami Y., Hase T. and Shimada M. Development of Nb₃Sn Superconductors for a 1GHz NMR Magnet - Dependence of High-Field Characteristics on Tin Content in Bronze Matrix» IEEE Transactions on applied superconductivity, vol. 9, no. 2, June 1999.

23. Miyazaki T., Miyatake T., Kato H. and all. Development of Nb₃Sn superconducting wires for high field magnets at Kobe Steel and JASTEC. Cryogenics 48, 2008, p. 341–346.
24. Sverdlov V.Ya., Tikhonovsky M.A., Tikhinsky G.F., Kondratov A.A., Rudychева T.Yu. Multifilamentary Nb₃Sn Superconductors on the Base of High-Tin Alloyed Bronzes for High-Field Magnets. IEEE Transactions on magnetics, vol. 32, no. 4, July 1996.
25. Ажажа В.М., Свердлов В.Я., Тихоновский М.А., Кондратов А.А., Виноградов Д.В., Рудычева Т.Ю., Пикалов А.И. Структура и механические свойства высокооловянной бронзы, легированной титаном и германием. ВАНТ. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. № 1, 2006
26. Abacherli V., Seeber B., Walker E., Flukiger R. and all. Development of (Nb,Ta)₃Sn Multifilamentary Superconductors using Osprey Bronze with high Tin Content. IEEE Transactions on applied superconductivity, vol. 11, no. 1, March 2001.
27. Abächerli V., Uglietti D., Lezza P. and all. The Influence of Ti Doping Methods on the High Field Performance of (Nb; Ta; Ti)₃Sn multifilamentary wires using Osprey Bronze» IEEE Transactions on applied superconductivity, vol. 15, no. 2, June 2005.
28. Zhang K., Zhang P., Guo J. and all. Study and Manufacture of Nb₃Sn strands by Bronze Route» IEEE Transactions on applied superconductivity, vol. 26, no. 3, April 2016.
29. Abdyukhanov I.M., Shikov A.K., Vorobyeva A.E. Pantsyrnyy V.I., Beliakov N.A., Dergunova E.A., Mareev K.A., Nasibulin M.N., Zernov S.M., Abramushin K.M. and Anishuk D.S. Results of Investigations of 500 kg Nb₃Sn Bronze Strand Produced in Russian Federation for ITER Project» IEEE Transactions on applied superconductivity, vol. 21, no. 3, June 2011.

30. Wu W., Dietderich D.R., Holthuis J.T and all. The microstructure and critical current characteristic of a bronze-processed multifilamentary Nb₃Sn superconducting wire». -Appl.Phys., 1983, vol. 54, no.12, pp. 7139-7152.
31. Flükiger R., Uglietti D., Senatore C., Buta F. Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires. Cryogenics 48, 2008, pp. 293-307.
32. Uglietti D. Electromechanical properties, microstructure and critical current of Nb₃Sn wires. PhD Thesis #3812. Geneva, Switzerland: University of Geneva; 2006.
33. Kimmich R., Hornung F., Rimikis A. and all. Microstructure and Current-Voltage Characteristics of Bronze Processed Niobium Tin Composites. IEEE transactions on applied superconductivity, vol. 11, no. 1, March 2001.
34. Müller H., Schneider Th. Heat treatment of Nb₃Sn conductors. Cryogenics 48, 2008.
35. Shikov A.K., Panstsyryni V.I., Vorob'eva A.V., Dergunova E.A., Sud'ev S.V., Mareev K.A., Belyakov N.A., Abdyukhanov I.M. and Sergeev V.V. Microstructure and properties of Nb₃Sn superconductors for the magnet system of the international thermonuclear experimental reactor». Metal Science and Heat Treatment. Vol. 46, Nos. 11 – 12, 2004.
36. Boutboul T., Abacherli V., Berger G. and all. European Nb₃Sn Superconducting Strand Production and Characterization for ITER TF Coil Conductor» IEEE Transactions on applied superconductivity, vol. 26, no. 4, June 2016.
37. Senatore C., Abacherli V., Cantoni M. and Flukiger R. Distribution of T_c from calorimetry and the determination of Sn gradients in bronze route Nb₃Sn wires with an internal and external Ti source. Supercond. Sci. Technol. 20, 2007, pp. 217–222.

38. Popova E.N., Deryagina I.L., Valova-Zaharevskaya E.G. The Nb₃Sn layers formation at diffusion annealing of Ti-doped multifilamentary Nb/Cu–Sn composites. *Cryogenics* 63, 2014, pp. 63–68.
39. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Справочник – М.: Машиностроение, 2004.
40. Захаров А.М. Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие. – М.: Металлургия, 1980.
41. Nadolski M. The Evaluation of Mechanical Properties of High-tin Bronzes. *Archives of foundry engineering*, vol. 17., issue 1, 2017.
42. Хлебова Н.Е. Исследование процессов формирования структуры и напряженного состояния в композитах при изготовлении сверхпроводников на основе Nb₃Sn. Диссертация кан. тех. наук. –М., ВНИИНМ, 1997.
43. Пат. 2180359 РФ. Способ получения слитков из сплавов на основе меди, содержащих олово / Дробышев В.А., Зиновьев В.Г., Зурабов В.С., Комендант Л.К., Чистов Ю.И., Кораблев В.И., Дубиков А.А., Шиков А.К., Панцырный В.И., Воробьева А.Е. Опубликовано 10.03.2002.
44. Гудинова Н.С., Дробышев В.А., Чистов Ю.И., Зиновьев В.Г., Зурабов В.С., Веселков М.М., Ильенко Е.В. Разработка промышленной технологии получения слитков высокооловянных бронз, в том числе легированных титаном» ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы Номер: 2 (73), 2012.
45. Трактирникова Н.В, Абдюханов И.М., Дергунова Е.А. Исследование структуры и свойств высокооловянной легированной бронзы, используемой для Nb₃Sn сверхпроводников с повышенной токонесущей способностью». ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы. Номер: 2 (73), 2012.

46. Шиков А.К. Российские низкотемпературные сверхпроводники. Национальная металлургия. -М.: № 2, 2004.
47. Zauter R., Müller H., and Kudashov D. Spray-Formed High-Tin Bronze Homogeneous Pre-Material for Nb₃Sn Based Superconductor Wire. IEEE transactions on applied superconductivity, vol. 17, no. 2, June 2007.
48. Попова Е.Н., Сударева С.В., Романов Е.П., Дергунова Е.А, Абдюханов И.М., Воробьева А.Е., Елохина Л.В. Влияние легирования на структуру бронзы с повышенным содержанием олова. Физика металлов и металловедение, 2007, том 13, №2.
49. Романов Е.П., Сударева С.В., Попова Е.Н., Криницина Т.П. Низкотемпературные и высокотемпературные сверхпроводники и композиты на их основе. Екатеринбург, 2009, 515 с.
50. Balachandran S., Barber R.E., Huang Y. Fine grained Nb for internal tin Nb₃Sn conductors. IEE/CSC & ESAS European superconductivity news forum, no. 10. October 2009.
51. Mathaudhu S.N., Hartwig K.T., Barber R.E. and Pyon T. Microstructure and deformation characteristics of tantalum sheet rolled from severely deformed bulk for superconductor diffusion barrier applications. March 2006.
52. Mathaudhu S.N., Hartwig K.T., and Barber R.E. Fine Grained Tantalum for Composite Nb₃Sn Superconductor Diffusion Barrier Sheet. IEEE transactions on applied superconductivity, vol. 17, no. 2, June 2007.
53. Balachandran S., Hartwig K.T., Baars D.C. and all. Fabrication of Tantalum Sheet for Superconductor Diffusion Barriers. IEEE transactions on applied superconductivity, vol. 19, no. 3, June 2009.
54. Крупин А.В., Соловьев В.Я. Пластическая деформация тугоплавких металлов. -М.: Металлургия, 1971, 352с.
55. ТУ 001.406-2008 Технические условия на изготовление Nb₃Sn стренда.

56. Бескислородная медь / А. А. Пресняков [и др.]; Институт органического катализа и электрохимии АН КазССР. - Алма-Ата : Наука, 1985, 136 с.
57. Воробьева А.Е. Изучение механических свойств композиционных сверхпроводящих материалов на основе соединения Nb_3Sn применительно к разработке технологии их получения. Диссертация кан. техн. наук., - М.: ВНИИНМ, 1988.
58. Колпашников А.И., Мануйлов В.Ф., Ширяев Е.В. Армирование цветных металлов и сплавов волокнами. Справочник. – М.: Metallurgy, 1974, 248 с.
59. Портной К.И. Композиционные материалы., – М.: Машиностроение, 1975.
60. Композиционные материалы с металлической матрицей. Композиционные материалы т. 4, Пер. с англ. Под ред. К.И. Портного., – М.: Машиностроение, 1978, 503 с.
61. Карпинос Д. Прочность композиционных материалов. - Киев: Наукова думка, 1978, 284 с.
62. Фридман Я.Б. Механические свойства металлов. В 2-х ч. –М.: Машиностроение, 1974.
63. Волокнистые композиционные материалы. / Пер. с англ. Под ред. С.З. Бокштейна. –М.: Мир, 1967, 284 с.
64. К.И. Портной, С.Е. Салибеков, И.Л. Светлов, В.М. Чубаров. Структура и свойства композиционных материалов. – М.: Машиностроение, 1979, 255 с.
65. Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей. Под ред. М.Х. Шоршорова. – М.: Машиностроение, 1981, 272 с.
66. Перлин И.Л., Райтбарг Л.Х. Теория прессования металлов. – М.: Metallurgy, 1975, 447 с.
67. Залазинский А.Г. Математическое моделирование процессов обработки давлением структурно-неоднородных материалов., Свердловск: УрО АН СССР, 1990.

68. Могучий Л.Н. Обработка давлением труднодеформируемых материалов. – М.: Машиностроение, 1976, 272 с.
69. Залазинский А.Г. Пластическое деформирование структурно-неоднородных материалов. Екатеринбург: ИМАШ УрО РАН, 2000, 491 с.
70. Перлин И.Л. Теория Волочения. – М.: Metallurgizdat, 1957, 424 с.
71. Проволока из тяжелых цветных металлов и сплавов (производство, свойства, применение) Справочник В. И. Брабец; Под ред. М. Ф. Баженова. –М.: Metallurgiya, 1984, 295 с.
72. Zhang P. X., Zhang K., Guo J. H. and all. Optimization of Bronze Processed Nb₃Sn Strand for ITER at WST. IEEE Transactions on applied superconductivity, vol. 22, no. 3, June 2012.
73. Справочник по специальным функциям. Абрамович М. Под редакцией М. Абрамцева и И. Сигана. –М.: Наука, 1979, 832 с.
74. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов.– М.: Наука, 1967, 323 с.
75. Дергунова Е.А., Судьев С.В., Алиев Р.Т. Основы материаловедения сверхпроводников на основе соединений А-15. Учебное пособие. -М.: МИФИ, 2009, 48 с.
76. Смирнов В.С. Теория обработки металлов давлением. – М.: Metallurgiya, 1973, 497 с.