

На правах рукописи

АЛЕКСЕЕВ МАКСИМ ВИКТОРОВИЧ

**СТРУКТУРА И ТЕХНОЛОГИЧНОСТЬ НИОБИЕВЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ Nb₃Sn
СВЕРХПРОВОДНИКОВ**

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2016

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

Научный руководитель:

кандидат технических наук

Абдюханов Ильдар Мансурович

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник

ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН **Ельцов Юрий Федорович**

Кандидат технических наук,
доцент кафедры материаловедения
ФГОУ ВПО Московский технологический университет

Тронза Елена Ивановна

Ведущая организация: Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Защита состоится «08» декабря 2016 года в 15 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, ком. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте НИТУ «МИСиС»,
www.misis.ru.

Автореферат разослан «___» 2016 г.

Отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим отправлять по адресу:
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Мухину С.И.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

 **Мухин Сергей Иванович**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время при создании таких устройств, как высокопольные магниты и термоядерные реакторы, для создания магнитных полей с индукцией 10 Тл и выше в качестве обмоточного материала применяются Nb₃Sn сверхпроводники. Как правило, единичные Nb₃Sn сверхпроводники представляют собой провода диаметром 0,5 – 1,5 мм, длиной от нескольких сотен метров до десятков километров, имеющие сложную композиционную структуру. Несмотря на широкий спектр освоенных на сегодняшний день методов получения Nb₃Sn сверхпроводников, для их промышленного изготовления, где требуются большие длины и стабильные характеристики, в основном используются бронзовая технология и метод внутреннего источника олова.

Основное влияние на сверхпроводящие свойства Nb₃Sn сверхпроводников оказывают конструктивные параметры и режимы их изготовления. В свою очередь на технологичность, длину единичных кусков Nb₃Sn сверхпроводников значительное влияние оказывают характеристики используемых при их изготовлении полуфабрикатов. В первую очередь это ниобиевые прутки для формирования волокон и ниобиевые трубы или листы для формирования диффузационного барьера и т.д. При массовом производстве Nb₃Sn сверхпроводников в количестве нескольких сотен тонн для таких применений, как магнитная система Интернационального Термоядерного Экспериментального Реактора (ИТЭР), с целью повышения характеристик сверхпроводников и снижения издержек при их изготовлении возникает большая потребность в оптимизации технологии получения полуфабрикатов. Это вызывает необходимость изучения изменения структуры и свойств полуфабрикатов после различных режимов деформации и термической обработки, которые в основном используются в технологии сверхпроводящих материалов. Знание этих зависимостей позволит разработать и оптимизировать режимы получения полуфабрикатов для Nb₃Sn сверхпроводников с улучшенными характеристиками. Важной задачей является изучение свойств материалов, которые могут быть использованы для легирования ниобиевых волокон с целью повышения токонесущей способности сверхпроводников.

Цель работы – Изучение влияния структурных факторов на характеристики и технологичность ниобиевых полуфабрикатов для Nb₃Sn сверхпроводников, получаемых из крупных составных заготовок.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие научные задачи:

- изучить влияние предварительной степени деформации и термообработки на микроструктуру и твердость ниобиевых листов, предназначенных для формирования диффузационных барьеров;

- исследовать влияние предварительной деформации различными методами (экструзия, холодное волочение, ковка, прокатка) на микроструктуру и механические свойства ниобиевых прутков, предназначенных для формирования сверхпроводящих волокон;

- разработать режимы изготовления Nb прутков с требуемыми характеристиками для Nb₃Sn сверхпроводников применительно к их промышленному производству;

- исследовать особенности совместной деформации легирующего сплава Ti-Sn в составе композита Cu/Nb/Ti-Sn, изучить влияние на микроструктуру и механические свойства температуры отжига и степени деформации;

- разработать режимы деформации и термообработки композитов Cu/Nb/Ti-Sn, предназначенных для легирования Nb₃Sn сверхпроводников.

Научная новизна:

1) Изучен ниобий с ранее неисследованным уровнем исходной твердости менее 60 НВ высокой степени чистоты. Построена диаграмма рекристаллизации и установлены зависимости механических свойств от степени предварительной деформации, температуры и длительности последующего отжига.

2) Впервые исследованы закономерности совместной деформации конструктивных элементов из сплава Ti-Sn в составе композита Cu/Nb/Ti-Sn в зависимости от исходной структуры, температуры отжига и степени деформации.

Практическая значимость работы. Разработаны технологические режимы изготовления ниобиевых полуфабрикатов с требуемыми характеристиками для Nb₃Sn сверхпроводников, получаемых из крупных составных заготовок. С использованием оптимизированных технологических режимов получения ниобиевых прутков в производственных условиях АО ЧМЗ выпущены 500 промышленных партий Nb₃Sn сверхпроводящих стрендов диаметром 0,82 мм и общей массой около 66 тонн для проекта ИТЭР с требуемыми электрофизическими характеристиками.

Разработаны и опробованы в промышленных условиях схемы получения ниобиевых прутков с уменьшенной по сравнению со штатной схемой себестоимостью и с их использованием успешно изготовлены две промышленные партии Nb₃Sn стрендов для проекта ИТЭР с требуемыми электрофизическими характеристиками.

На защиту выносятся:

- результаты исследования взаимосвязи свойств и структуры ниobia высокой степени чистоты с исходной твердостью менее 60 НВ со степенью и типом предварительной деформации и режимом термообработки;

- диаграмма рекристаллизации ниобия высокой степени чистоты с уровнем исходной твердости менее 60 НВ;

- обоснованные по результатам исследований технологические режимы изготовления ниобиевых прутков, предназначенных для промышленного производства Nb₃Sn сверхпроводников;

- результаты исследования особенностей совместной деформации легирующего сплава Ti-Sn в составе композита Cu/Nb/Ti-Sn, результаты исследований микроструктуры и механических свойств в зависимости от температуры отжига и степени деформации;

- разработанные режимы деформации и термообработки композита, содержащего легирующую вставку из сплава Ti-Sn.

Личный вклад автора. Все результаты, составляющие основное содержание диссертации, получены автором лично. Автор лично разрабатывал планы и проводил эксперименты по изготовлению и исследованию ниобиевых полуфабрикатов. В течение 8 лет на АО ЧМЗ лично участвовал в опробовании и внедрении на производстве разработанных режимов получения ниобиевых прутков для Nb₃Sn сверхпроводников.

Апробация работы. Основные научные результаты диссертационной работы докладывались на 3-х международных научно-технических конференциях: Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Сузdalь, 2008 г.); 24th International Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference 2012 (ICEC 24 – ICMC 2012, Фукуока, Япония, 2012 г.); Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference 2013 (CEC/ICMC 2013, Анкоридж, США, 2013 г.) и 3-х российских научно-технических конференциях: Научная сессия МИФИ – 2008 (Москва, 2008 г.); Всероссийская молодежная школа-конференция «Современные проблемы металловедения» (Пицунда, Абхазия, 2009 г.); II-ая Всероссийская молодежная школа-конференция «Современные проблемы металловедения» (Пицунда, Абхазия, 2011 г.).

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 8 печатных работах, включая 2 статьи в рецензируемых научных изданиях ВАК, 1 патент РФ на полезную модель, 1 патент РФ на изобретение, 1 публикацию в сборнике трудов международной конференции и 3 публикации в сборниках трудов российских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы из 65 наименований; изложена на 141 странице машинописного текста, включающего 59 рисунков, 20 таблиц и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обосновывается актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость работы, перечислены положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Литературный обзор. Содержит обзор литературы по теме диссертации. В ней представлены основные характеристики технических Nb₃Sn сверхпроводников и их применение. Рассмотрены основные методы изготовления Nb₃Sn сверхпроводников: бронзовый метод, метод внутреннего источника олова и метод «порошок в трубе». Подробно описаны характеристики металлического ниобия: механические характеристики, структура, особенности термической обработки и др. Рассмотрены способы искусственного легирования ниобиевых волокон в Nb₃Sn сверхпроводниках. Показано, что на момент начала работы в литературе не было полных данных по структуре и свойствам прутков, листов и труб из ниобия высокой степени чистоты с уровнем исходной твердости менее 60 НВ.

Глава 2. Исследуемые материалы и методика эксперимента. Приведена характеристика оборудования (гидравлические прессы, волочильные и прокатные станы, вакуумные печи и др.) с описанием основных технологических параметров, на котором проводилось изготовление образцов из ниобия и сплава титан-олово, и исходных материалов, использованных для получения образцов (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав и твердость ниобиевых слитков, использованных для получения образцов ниобиевых полуфабрикатов

Тип полуфабрикатов	Размер поперечного сечения полуфабрикатов, мм	Химический состав исходных ниобиевых слитков, масс.%	Твердость по Бринеллю исходных ниобиевых слитков
Ниобиевые прутки	Размер под ключ S5,4	O ≤ 0,01; N ≤ 0,01;	51
	Диаметр 7,4	C ≤ 0,01; H ≤ 0,001;	49
	Размер под ключ S6,3	Fe ≤ 0,005; Si ≤ 0,005;	< 50
	Размер под ключ S7,55	Ti ≤ 0,005; Ta ≤ 0,1; W+Mo ≤ 0,01; P ≤ 0,004	49,3
Ниобиевые листы	Толщина h= 34; 20; 14; 7; 3,5; 1,75; 1,05; 0,7		58,7

В качестве исходного материала для изготовления ниобиевых прутков и листов использовали слитки ниобия высокой степени чистоты, полученные методом электронно-лучевой плавки. Твердость слитков не превышала 60 НВ, что в большей степени достигается за счет обеспечения чистоты ниобия по примесям внедрения.

Представлены методы исследований образцов ниобия и сплава титан-олово: измерение микротвердости на приборе ПМТ-3 и твердости по Виккерсу на твердомере ТПП-2, твердости по Бринеллю на твердомере ТШ-2М или ТБ, испытания механических свойств

при растяжении на разрывных машинах Instron 1185, Instron ТТ-ДМ, химический анализ ниобиевых слитков на содержание металлических примесей спектральным методом с использованием индукционно-связанной плазмы на образцах в виде стружки, углерода - потенциометрическим методом, азота - методом Кельдаля на образцах в виде стружки, кислорода - нейтронно-активационным методом на массивных образцах, измерение параметра шероховатости R_a поверхности ниобиевых прутков на профилометре, металлографический анализ поверхности шлифов на оптическом микроскопе Leica DC 200 и сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-2300, микрорентгеноспектральный анализ, измерение размера зерна (в программе SIAMS PhotoLab700, методом секущих по ГОСТ 21073.3-75), степени рекристаллизации, измерение относительного остаточного электросопротивления RRR четырехконтактным методом на постоянном токе и др.

Глава 3. Исследование структуры и свойств ниobia, полученного прокаткой, для диффузионных барьеров. Глава посвящена изучению изменения твердости и зеренной структуры образцов ниobia, имеющих различную степень деформации прокаткой, после термообработок в широком интервале температур.

В качестве исходного материала была использована часть Nb слитка высотой 76,7 мм диаметром 255 мм, изготовленного методом электронно-лучевой плавки на АО ЧМЗ и предназначенного для изготовления диффузионных барьеров, с твердостью по Бринеллю $58,7 \pm 6,4$ НВ и высокой химической чистотой.

В ходе работы было установлено, что в интервале истинных деформаций $\varepsilon = \ln(h_0/h_1)$ посредством прокатки от 0 до 1,70 происходит быстрое упрочнение ниobia и твердость возрастает с $58,7 \pm 6,4$ НВ до $133,9 \pm 11,8$ HV, затем в интервале истинных деформаций от 1,70 до 3,78 твердость возрастает медленнее со $133,9 \pm 11,8$ до $170,0 \pm 15,8$ HV, а начиная с истинной деформации 3,78 твердость практически не изменяется (рисунок 1). Это, по-видимому, может быть связано с тем, что до достижения величины суммарной деформации 1,70 происходит резкий рост плотности дислокаций и других дефектов упаковки, затем он замедляется, а, начиная с деформаций выше 3,78, плотность дефектов достигает своего максимума и материал практически перестает упрочняться.

В результате проведенных экспериментов по отжигу в интервале температур от 800 до 1300 °C образцов ниobia, имеющих различную степень деформации прокаткой, было установлено, что разупрочнение ниobia, имеющего степень истинной деформации ε от 0,81 до 4,70, до уровня литого состояния ($50 \div 64$ HV) происходит уже после термообработки при 1000 °C (рисунок 2). Вероятно, это связано с протеканием при $T = 1000$ °C полной рекристаллизации, приводящей к резкому сокращению количества дефектов упаковки. Также необходимо отметить, что в процессе отжига при $T = 800$ °C, начиная с истинной

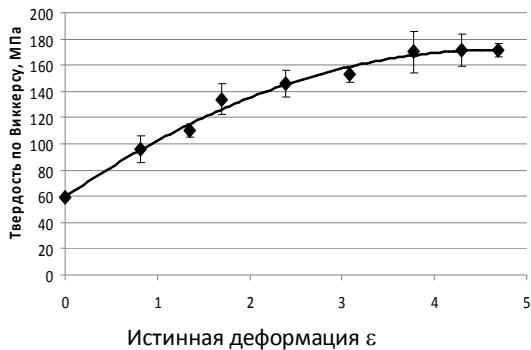


Рисунок 1 – Зависимость твердости по Виккерсу ниобия от степени суммарной истинной деформации

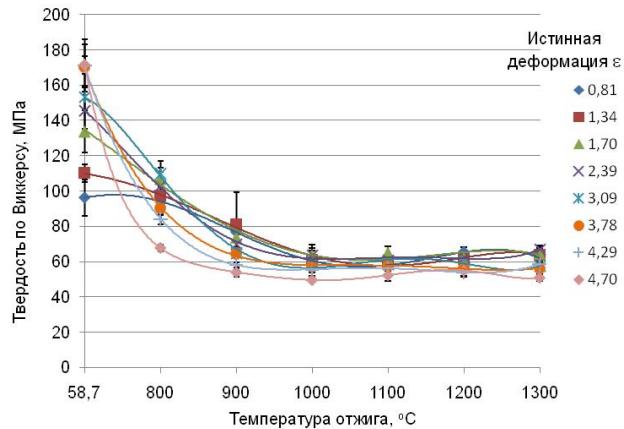


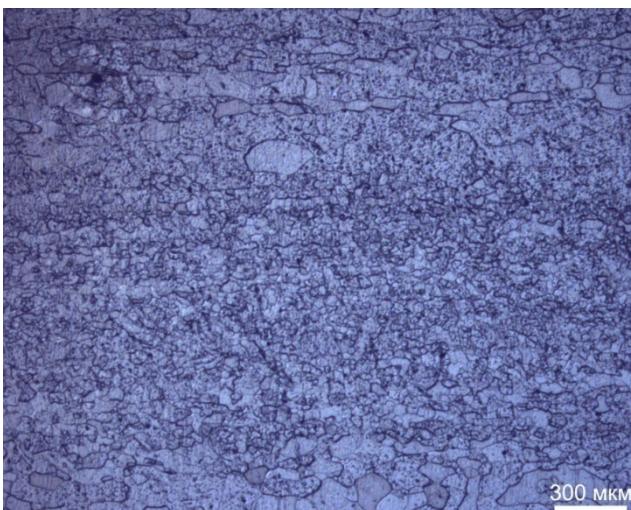
Рисунок 2 – Зависимости твердости по Виккерсу от температуры отжига ниобия, имеющего различную степень предварительной суммарной истинной деформации

деформации 1,34 и выше, происходит неполное разупрочнение ниобия (68 \div 110 HV), что может быть связано с протеканием процесса возврата. При температуре 900 °C при значениях ε от 0,81 до 1,7 разупрочнение является неполным (74 \div 81 HV), в то время как при более высоких деформациях после отжига при этой температуре твердость снижается до уровня (54 \div 70 HV), соответствующего литому состоянию. Таким образом, полное разупрочнение ниобия во всем интервале изученных деформаций ($\varepsilon = 0,81 \div 4,70$) до величины твердости 50 \div 64 HV происходит, начиная с температуры отжига 1000 °C и выше.

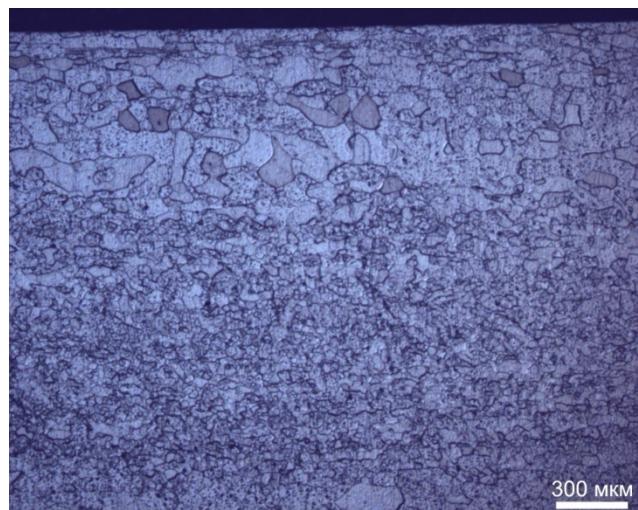
Металлографический анализ микроструктуры листового ниобия, деформированного прокаткой с различными степенями деформации и отожженного при разных температурах, показал, что в интервале всех изученных деформаций (за исключением минимальной деформации 0,81) после отжига при T=1000 °C происходит полная рекристаллизация. Эти данные хорошо согласуются с результатами измерения твердости (рисунок 2). На рисунке 3 представлены снимки микроструктуры продольного сечения ниобия, прокатанного с суммарной степенью истинной деформации 3,09, после термообработки при температуре 1000 °C.

На основе результатов измерения среднего размера зерна ниобиевых образцов, имеющих различную степень истинной логарифмической деформации, после различных температур отжига построена диаграмма рекристаллизации (рисунок 4).

Видно, что с увеличением температуры отжига происходит увеличение среднего размера зерна D_{cp} . Если рассмотреть интервал истинной деформации ε от 1,70 до 4,70, то для температур отжига 1000 °C и 1100 °C значения D_{cp} находятся в интервале 43 - 72 мкм и 40 - 60 мкм, соответственно. При этом при T = 1200 °C средний размер зерна составляет



1000 °C, центр, x50



1000 °C, периферия, x50

Рисунок 3 – Микроструктура продольного сечения Nb листов, прокатанных с суммарной степенью истинной деформации 3,09, после термообработки при температуре 1000 °C

83 - 123 мкм. Таким образом, при увеличении температуры рекристаллизационного отжига с 1000 до 1100 °C средний размер зерна сохраняется практически неизменным, тогда как при повышении температуры с 1100 °C до 1200 °C происходит увеличение размера зерна в 1,7-2 раза, что связано с протеканием собирательной рекристаллизации.

Таким образом, для получения полностью рекристаллизованной структуры с мелким зерном ниобия, деформированного в интервале суммарных истинных деформаций $\varepsilon = 2 \div 4$, обычно применяемых в технологических схемах изготовления труб и листов для формирования ниобиевых диффузионных барьеров, следует проводить рекристаллизационный отжиг ниобия при температуре 1000 – 1100 °C, 1 ч.

В литературных источниках приводятся результаты исследования ниобия более низкой химической чистоты по сравнению с материалом, изученным в данной работе. По имеющимся литературным данным температура начала рекристаллизации ниобия, имеющего предварительную степень относительной деформации $\psi > 99 \%$, равна 940 °C, а

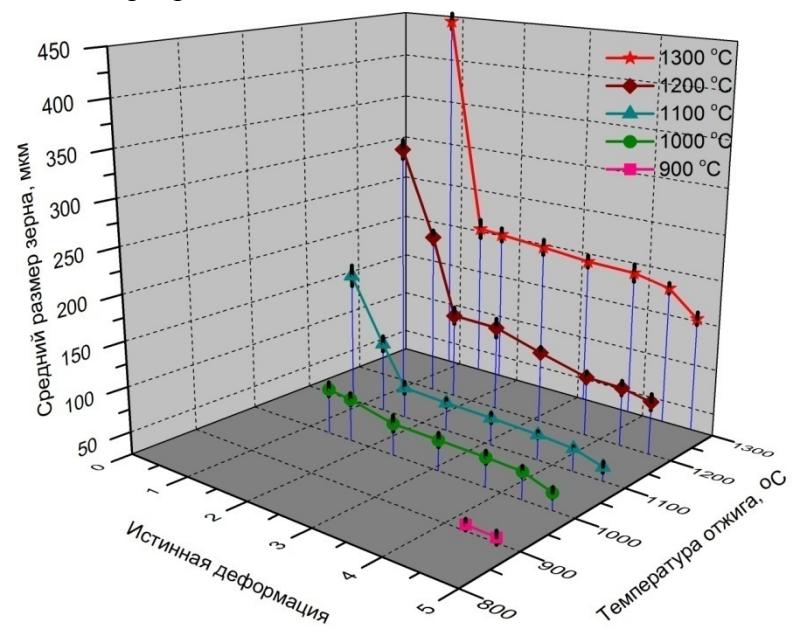


Рисунок 4 – Диаграмма рекристаллизации ниобия, деформированного прокаткой

по данным, полученным в настоящей работе, в ниобии высокой химической чистоты, имеющем степень предварительной логарифмической деформации 4,29 (относительная деформация $\psi = 98,6 \%$) и 4,70 ($\psi = 99,1 \%$), полная первичная рекристаллизация протекает уже при температуре 900 °C.

Согласно приведенной в литературе диаграмме рекристаллизации оптимальным режимом термической обработки ниобия является отжиг при 1100 – 1450 °C после относительной деформации $\psi > 70 \%$. Однако, по результатам, полученным в настоящей работе на высокочистом ниобии, оптимальной температурой рекристаллизационного отжига является $T = 1000 – 1100$ °C после истинной деформации $\epsilon \geq 1,34$ ($\psi \geq 73,9 \%$).

Сравнение с литературными данными по изменению твердости в зависимости от степени деформации ниобия технической чистоты, имеющего твердость 80 HV в недеформированном состоянии, показывает следующее. По литературным данным ниобий достигает твердости по Виккерсу 180 HV после степени истинной деформации $\epsilon = 2,81$, тогда как исследованный в данной работе ниобий высокой чистоты, имеющий в недеформированном состоянии твердость $58,7 \pm 6,4$ HV, после истинной деформации $\epsilon = 3,09$ имеет твердость $153 \pm 6,5$ HV. При этом наибольшего значения твердости $170 \pm 15,8$ HV высокочистый ниобий достигает после истинной деформации 3,78, а при дальнейшем увеличении степени деформации твердость практически не изменяется.

Полученные в работе данные по свойствам ниобия высокой химической чистоты с низкой твердостью являются новыми и дополняют известные данные для более твердого ниобия.

Глава 4. Исследование структуры и свойств ниобиевых прутков, предназначенных для формирования сверхпроводящих волокон. Изучено влияние различных режимов деформации и термообработки на структуру и свойства ниобиевых прутков, полученных в экспериментальных условиях, для последующего изготовления с их использованием Nb₃Sn сверхпроводников с высокой плотностью тока.

В работе были разработаны и исследованы режимы изготовления ниобиевых прутков диаметром 7,4 мм для достижения комплекса высоких характеристик: средний размер зерна ≤ 34 мкм; шероховатость поверхности (R_a) $\leq 0,635$ (8 класс); относительное удлинение 40-60 %. Это позволит обеспечить однородное деформирование прутков в составе композита и, как следствие, приведет к стабильности свойств готовых Nb₃Sn сверхпроводников по длине.

Для получения ниобиевых прутков с требуемыми свойствами были разработаны три различных технологических маршрута (№№ 2, 3 и 4) (рисунок 5) с использованием таких основных операций как: горячее выдавливание, волочение, роликовая прокатка и рекристаллизационный отжиг. Маршрут №1 использовался ранее и не обеспечивал

требуемое качество поверхности ниобиевых прутков в связи с отсутствием прокатки (рисунок 5). По этой причине во все разработанные маршруты (№№ 2, 3 и 4) была включена прокатка. С целью получения более мелкого зерна в разработанных маршрутах были опробованы исключение промежуточного рекристаллизационного отжига заготовки и второе выдавливание с различной вытяжкой.

Образцы ниобиевых прутков, изготовленных по маршрутам №№1, 2, 3 и 4, отжигали при температурах от 900 до 1200 °C с выдержкой 1 час. Затем на шлифах продольного сечения проводили измерения среднего размера зерна (таблица 2).

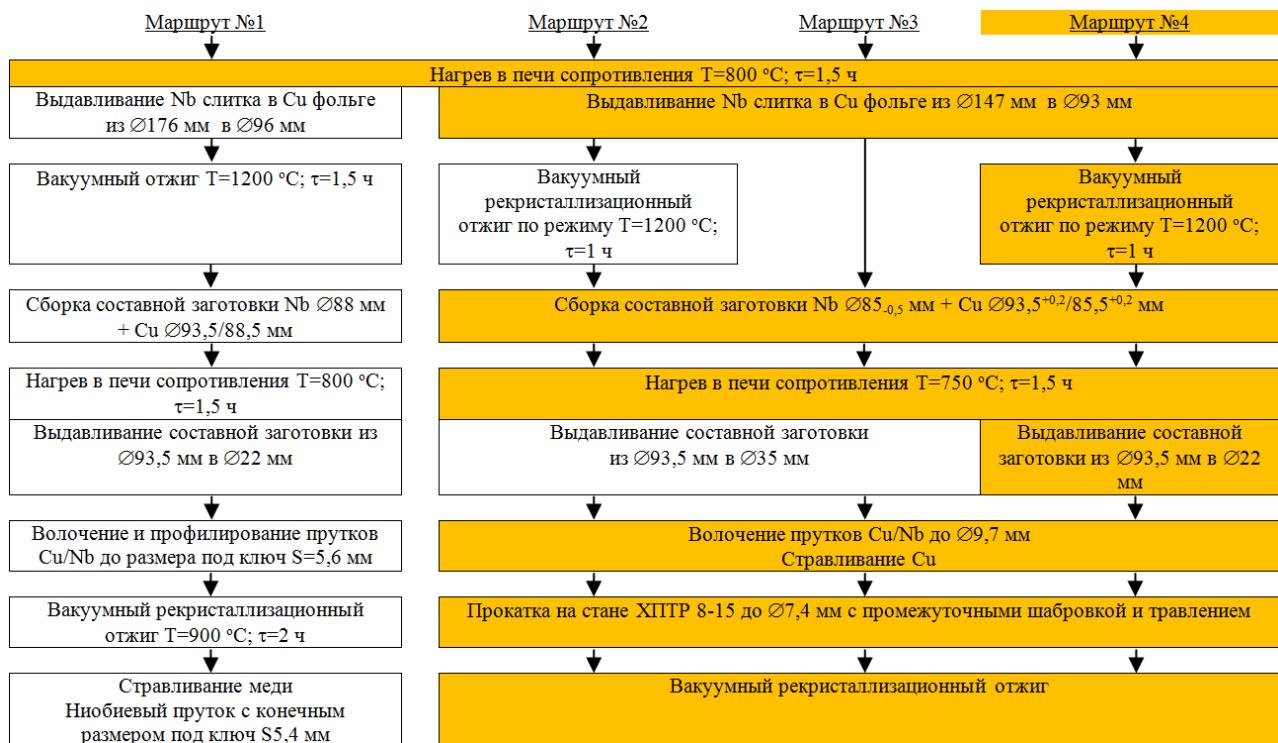


Рисунок 5 – Маршруты изготовления ниобиевых прутков диаметром 7,4 мм

Таблица 2– Значения среднего размера зерна $D_{ср}$ (мкм) в ниобиевых прутках, изготовленных по различным маршрутам, в зависимости от режима рекристаллизационного отжига

Режим т/o	Маршрут 1	Маршрут 2	Маршрут 3	Маршрут 4
1200 °C – 1 час	-	>110	>190	>190
1100 °C – 1 час	-	47±4	>80	>80
1000 °C – 1 час	-	недорекр.	39±3	49±5
900 °C – 1 час	12±3	недорекр.	32±5	26±3

Установлено, что рекристаллизованная структура образцов ниобиевых прутков, полученных по маршруту №2, отличается более крупным зерном $D_{ср} = 47\pm4$ мкм по сравнению с маршрутами №3 и №4, которым соответствует близкий размер рекристаллизованного зерна после отжига по режиму 900 °C, 1ч 32±5 мкм и 26±3 мкм, соответственно. Важно отметить, что в маршрутах №3 и №4 суммарная истинная деформация выдавливанием $\varepsilon = \ln(S_0/S_1)$ после рекристаллизации имеет одинаковое значение

$\varepsilon=2,9$, в то время как в маршруте №2 величина деформации составляет всего лишь 2,0, что на 30 % ниже, чем в маршрутах №3 и №4. Полученные результаты показывают, что основным фактором, обеспечивающим формирование мелкозеренной структуры ниобия в прутках конечного диаметра 7,4 мм является степень деформации выдавливанием после последней рекристаллизации.

Комплекс требуемых характеристик образцов ниобиевых прутков, полученных по разным маршрутам, приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики ниобиевых прутков, изготовленных по различным маршрутам

Параметр	Маршрут изготовления				Требуемое значение
	№1	№2	№3	№4	
Размер прутка, мм	S=5,4	$\varnothing 7,4$	$\varnothing 7,4$	$\varnothing 7,4$	$\varnothing 7,4$
Режим рекристаллизационного отжига	900 °C – 1 ч	1100 °C – 1 ч	900 °C – 1 ч	850 °C – 1 ч	-
HV, кгс/мм ²	61,4±1,3	-	<70	70,5±0,9	≤100
σ_b , МПа	247,7±2,5	-	193,7±1,4	191,8±1,7	175-210
$\sigma_{0,2}$, МПа	132,1±1,1	-	55,4±0,7	59,4±0,4	40-70
δ , %	44,7±2,5	-	45±2,7	42±2,5	40-60
Класс чистоты поверхности	ниже 1	9-10	9-10	9-10	8
Средний размер зерна, мкм	12±3	47±4	32±5	20±4	≤34
RRR	60-80	-	-	106	>50

Видно, что требуемые значения характеристик ниобиевых прутков достигаются при использовании маршрутов изготовления №3 и №4. Анализ характеристик прутков диаметром 7,4 мм, изготовленных по этим маршрутам, показал, что предпочтительным является маршрут №4, который позволяет получить ниобиевые прутки с наименьшим средним размером зерна 20±4 мкм. Данный маршрут изготовления включает в себя промежуточную рекристаллизацию ниобиевой заготовки $\varnothing 85$ мм, второе выдавливание из $\varnothing 93,5$ мм в $\varnothing 22$ мм с коэффициентом вытяжки $\mu=18$, прокатку с $\varnothing 9,1$ мм до конечного размера $\varnothing 7,4$ мм и заключительный рекристаллизационный отжиг по режиму 850 °C, 1 ч.

По «лучшему» маршруту (№4, с увеличенной вытяжкой при втором выдавливании) была изготовлена партия прутков $\varnothing 7,4$ мм с комплексом свойств, полностью удовлетворяющих предъявленным требованиям, для получения Nb₃Sn сверхпроводников с высокой токонесущей способностью.

Влияние времени изотермической выдержки в процессе рекристаллизационного отжига ниобиевых прутков, изготовленных волочением, на их микроструктуру и твердость изучено на образцах ниобиевых прутков $\varnothing 8,2$ мм после отжига в вакууме при температуре 1000 °C с различным временем выдержки 10 мин, 30 мин, 1 ч, 2 ч и 4 ч. Измерения твердости

по Виккерсу и среднего размера зерна с увеличением времени выдержки (рисунок 7) показали, что отжиг ниобиевого образца диаметром 8,2 мм при температуре 1000 °C даже при времени выдержки $\tau = 10$ мин приводит к падению твердости со $138,8 \pm 4,5$ до $52,4 \pm 3,8$ HV, что говорит о полном разупрочнении металла до уровня литого состояния (49 HV). При этом с дальнейшим увеличением времени выдержки τ с 10 мин до 4 ч твердость практически не изменяется, находясь в диапазоне $48,7 \div 53,1$ HV. Это по – видимому связано с тем, что, уже начиная со времени выдержки $\tau = 10$ мин, при температуре 1000 °C ниобий разупрочняется полностью (до уровня литого состояния) вследствие протекания первичной рекристаллизации.

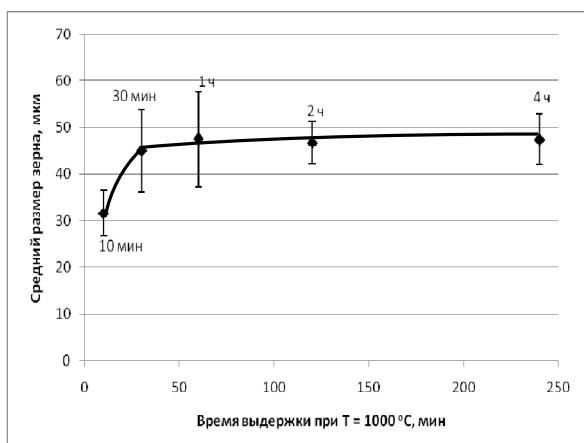


Рисунок 6 – Зависимость среднего размера зерна в образцах ниобиевых прутков Ø8,2 мм от времени выдержки в процессе отжига при $T = 1000$ °C

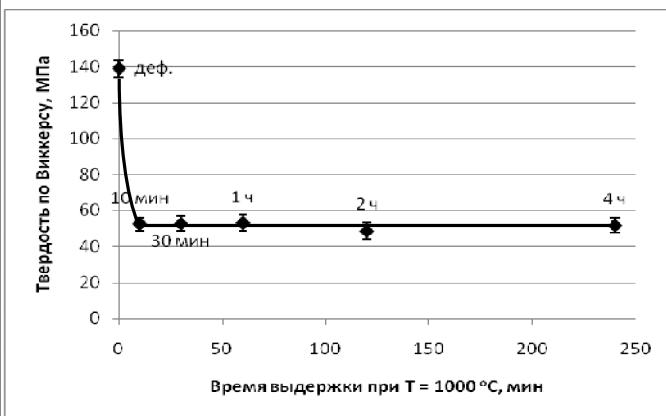


Рисунок 7 - Зависимость твердости по Виккерсу HV ниобиевого прутка от времени выдержки в процессе рекристаллизационного отжига при $T = 1000$ °C

Таким образом, при рекристаллизационном отжиге ниобиевых прутков увеличение времени выдержки от 30 мин до 4 ч не приводит к существенному изменению твердости и размера рекристаллизованного зерна. Во всем диапазоне изученных времен выдержки (10 мин – 4 ч) твердость по Виккерсу находится в интервале $48,7 \div 53,1$ HV, что говорит о полном разупрочнении ниобия до уровня литого состояния (49 HV). Средний размер зерна D_{cp} после рекристаллизационных отжигов при $T = 1000$ °C со временем выдержки от 30 мин до 4 ч находится в интервале $45,1 \div 47,5$ мкм.

Поэтому при выборе режима рекристаллизационного отжига ниобиевых прутков круглого сечения диаметром 4 – 10 мм и шестигранного сечения размером под ключ $S = 4 \div 8$ мм в промышленных условиях большими партиями в крупных садках, возможно варьировать время выдержки τ в широком интервале от 30 мин до 4 ч. С целью равномерного прогрева крупных садок ниобиевых прутков рекомендуется проводить их вакуумный рекристаллизационный отжиг со временем выдержки 2 – 3 ч.

Глава 5. Разработка режимов изготовления Nb прутков для Nb₃Sn сверхпроводников применительно к их промышленному производству. Разработаны режимы деформации и термообработки ниобиевых прутков в промышленных условиях, исследованы их структура и свойства, изготовлены с их использованием промышленные партии Nb₃Sn сверхпроводников, выбраны оптимальные режимы изготовления ниобиевых прутков.

Предложены три схемы получения ниобиевых прутков шестиугольного сечения в промышленных условиях (рисунок 8), которые различались использованными в них видами обработки давлением, степенью деформации и режимами промежуточных рекристаллизационных отжигов. Для сравнения была проанализирована штатная схема получения ниобиевых прутков (рисунок 8).

Исследована возможность исключения из штатной технологической схемы (схема А) операции промежуточного рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки диаметром 103 мм (схема В). Опробовано использование при втором выдавливании составных заготовок Cu/Nb увеличенного диаметра 129,1 мм вместо 109,2 мм с сохранением практически всех остальных операций штатной технологической схемы (схема С). Изучена возможность использования при втором выдавливании составных заготовок Cu/Nb увеличенного по сравнению со штатной схемой диаметра 129,1 мм вместо 109,2 мм и исключения операции

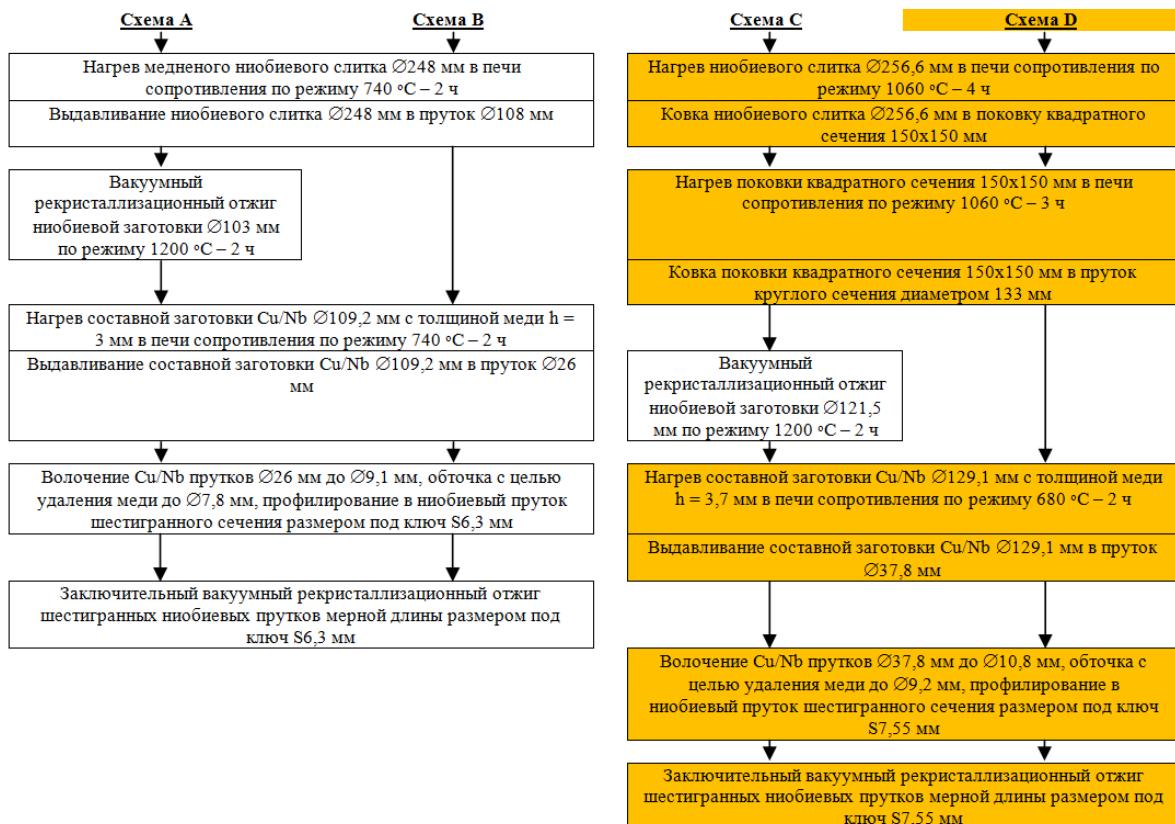


Рисунок 8 – Различные схемы получения ниобиевых прутков шестиугольного сечения в промышленных условиях

промежуточного рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки диаметром 129,1 мм (схема D).

По всем четырем выше описанным схемам (схемы A, B, C и D) были изготовлены в промышленных условиях АО ЧМЗ ниобиевые прутки с высоким выходом в годное не менее 95 %.

Для выбора оптимального режима рекристаллизационного отжига образцы ниобиевых прутков, изготовленных по всем четырем схемам, размером под ключ S6,3 мм (схемы A и B) и S7,55 мм (схемы C и D) были подвергнуты термообработкам в интервале температур от 700 до 1300 °C с шагом 100 °C и временем выдержки 1 ч.

Наибольшую суммарную деформацию выдавливанием и ковкой ниобий испытывает в схемах B и D (рисунок 9). Это связано с тем, что в этих схемах пропущена операция промежуточного рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки перед выдавливанием, что позволяет подвергнуть материал большей суммарной деформации.

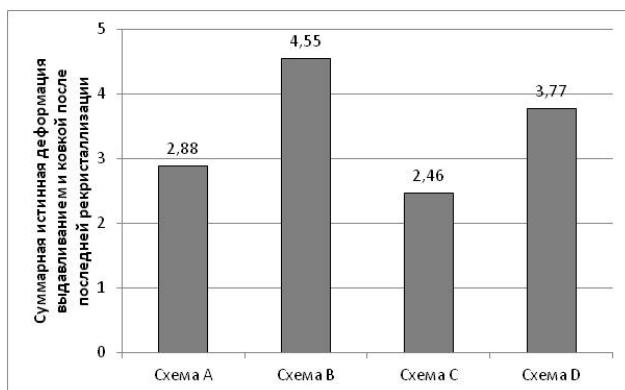


Рисунок 9 – Величина суммарной истинной деформации выдавливанием и ковкой после последней рекристаллизации для различных схем получения Nb прутков

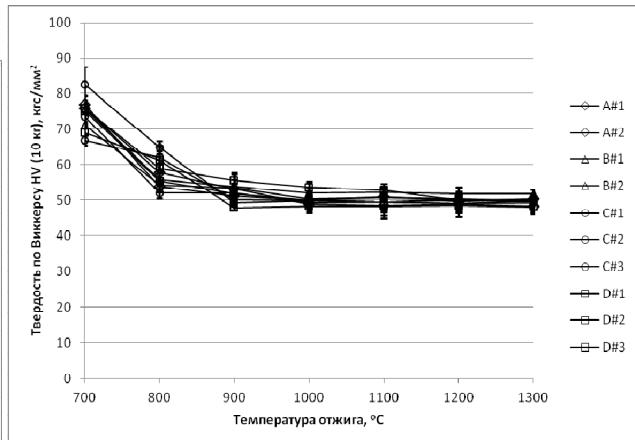


Рисунок 10 – Зависимости твердости по Виккерсу Nb прутков, полученных по пяти различным схемам, от температуры рекристаллизационного отжига

Для оценки влияния различных видов деформации, степени деформации, режимов промежуточного и заключительного рекристаллизационного отжига на микроструктуру и свойства полученных ниобиевых прутков были проведены измерения их твердости (рисунок 10), среднего размера зерна (рисунок 12) и степени рекристаллизации.

При всех схемах получения ниобиевых прутков наиболее полное разупрочнение ниобия до уровня литого состояния (50 ± 10 HV) происходит при температуре 1000 °C. При этом характер изменения твердости прутков одинаковый для всех четырех схем изготовления. Разупрочнение ниобиевых прутков до значений твердости по Виккерсу менее 60 HV после отжига при температуре 900 °C связано с протеканием при этой температуре полной рекристаллизации (рисунок 11).

Показано, что наименьший средний размер зерна $D_{cp} = 13 \pm 2$ мкм при полностью рекристаллизованной структуре наблюдается в ниобиевом прутке, полученном по схеме В, после рекристаллизационного отжига при 800 °C, 1 ч. Схема В характеризуется максимальным значением суммарной деформации $\varepsilon = 4,55$ выдавливанием после последней рекристаллизации. Прутки, полученные по схемам А и Д, после рекристаллизационного отжига при 800 и 900 °C, 1 ч, соответственно, характеризуются одним из наименьших значений среднего размера зерна ($D_{cp} = 17$ мкм).

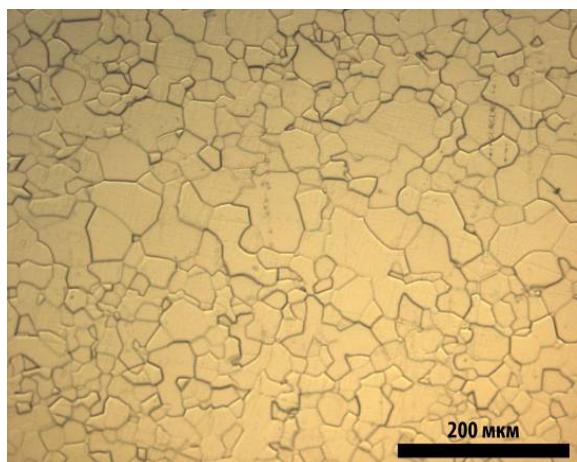


Рисунок 11 – Микроструктура продольного сечения ниобиевого прутка, изготовленного по схеме В, после отжига при 900 °C, центр, x200

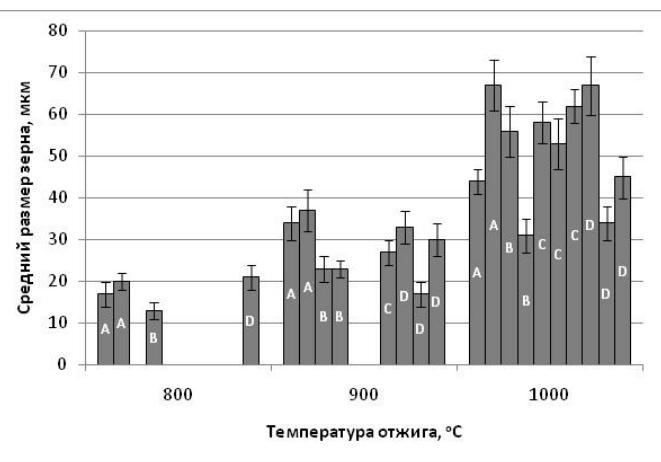


Рисунок 12 – Гистограмма зависимости среднего размера зерна в ниобиевых прутках, полученных по различным схемам (указаны в столбиках), от температуры отжига

В схемах А и Д суммарная деформация ε выдавливанием и ковкой после последней рекристаллизации составляет 2,88 и 3,77.

Таким образом, ниобиевые прутки, изготовленные по технологическим схемам с максимальными значениями суммарной истинной деформации выдавливанием и ковкой после последней рекристаллизации, характеризуются минимальными значениями среднего размера зерна 13 – 17 мкм.

Установлено, что для всех схем получения ниобиевых прутков оптимальной температурой рекристаллизационного отжига является 900 °C, при которой средний размер зерна находится в интервале 17-37 мкм. Показано, что после рекристаллизационного отжига при 1000 °C средний размер зерна в ниобиевых прутках резко возрастает (приблизительно в два раза) и находится в интервале 31-67 мкм. Поэтому для партий ниобиевых прутков, изготовленных в промышленных условиях АО ЧМЗ по четырем различным технологическим схемам, был применен рекристаллизационный отжиг по режиму 900 °C, 2 ч.

С использованием ниобиевых шестигранных прутков, изготовленных в промышленных условиях по четырем различным технологическим схемам, на АО ЧМЗ были

произведены промышленные партии Nb₃Sn сверхпроводников диаметром 0,82 мм с использованием крупных финальных составных заготовок диаметром 200 мм. Данные Nb₃Sn сверхпроводники на конечном диаметре 0,82 мм были подвергнуты диффузионному отжигу по режиму (575 °C - 100 ч) + (650 °C - 200 ч).

Nb₃Sn сверхпроводники, полученные с использованием всех типов ниобиевых прутков (схемы А, В, С, Д), имеют высокие значения критического тока (216 – 232 А) и параметра n (36 – 38), заметно превышающие минимальные требования к сверхпроводникам для проекта ИТЭР (критический ток более 190 А, параметр n более 20) (таблица 4).

Таблица 4 – Критический ток и параметр n промышленных Nb₃Sn сверхпроводников диаметром 0,82 мм, изготовленных с использованием ниобиевых прутков, полученных по различным схемам

Схема получения ниобиевых прутков	Критический ток, А	Параметр n
A	216±6	38±3
B	224±8	38±2
C	219±2	36±6
D	232±4	37±3
Минимальные требования ИТЭР	190	20

Результаты проведенных исследований показали, что с целью получения мелкого зерна в ниобиевых прутках предпочтительнее применять технологические схемы с максимальным значением суммарной истинной деформации выдавливанием и ковкой после последней рекристаллизации.

Установлено, что применение при изготовлении прутков по схеме D заключительного выдавливания ниобиевого сердечника в медной оболочке из контейнера диаметром 130 мм и исключение промежуточного рекристаллизационного отжига ниобиевого сердечника, позволяет понизить себестоимость готовых ниобиевых прутков ориентированно на 20 % по сравнению со штатной технологической схемой.

Применение при промышленном производстве схемы D помимо минимальной себестоимости целесообразно в связи с тем, что в этой схеме ниобий подвергается высокой суммарной истинной деформации выдавливанием и ковкой после последней рекристаллизации ($\varepsilon = 3,77$), что обеспечивает формирование в прутках мелкого зерна.

Глава 6. Исследование деформационных характеристик сплавов на основе Ti-Sn для искусственного легирования Nb₃Sn сверхпроводников. Исследованы прочностные характеристики сплавов Ti-Sn с различным содержанием олова и подобраны режимы их термообработки с целью оценки их возможного применения для искусственного

легирования Nb₃Sn сверхпроводников, которое реализуется путем помещения вставок из данных сплавов в ниобиевые прутки.

В качестве возможного материала вставки в ниобиевое волокно опробован сплав титана с оловом. Присутствие олова в центре ниобиевого волокна в составе вставки из титана позволит обеспечить двусторонний приток олова к формирующейся сверхпроводящей фазе в процессе диффузионного отжига: как со стороны бронзовой матрицы, так и из центра волокна. Методом электронно-лучевой гарнисажной плавки были выплавлены четыре слитка: один из чистого титана и три слитка сплава Ti-Sn с содержанием олова 1,82; 4,4 и 8,18 масс.%. Содержание олова в слитках ограничили 8,18 %, поскольку по

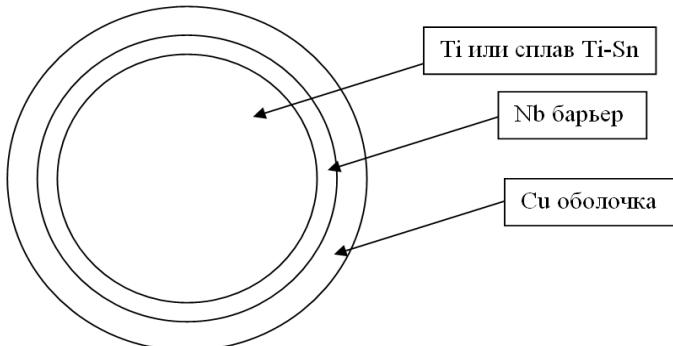


Рисунок 13 – Схема поперечного сечения композиционной проволоки Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn

диаграмме состояния системы Ti-Sn при концентрациях Sn выше ~ 10 масс.% сплав может находиться в двухфазном состоянии α -Ti + Ti₃Sn, что недопустимо вследствие повышенной хрупкости титаноловянного интерметаллида. С использованием горячего выдавливания и волочения были изготовлены композиты Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn круглого сечения

$\varnothing 0,5$ мм. Ниобиевый барьер был изготовлен из ниobia высокой степени чистоты с исходной твердостью $57 \pm 5,2$ НВ. Схема поперечного сечения композиционной проволоки Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn представлена на рисунке 13. Композиты Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn волочили с $\varnothing 11$ мм до $\varnothing 2,13$ мм с суммарной относительной деформацией между термообработками около 50 %, а с $\varnothing 2,13$ мм до конечного размера $\varnothing 0,5$ мм – без промежуточных отжигов, в процессе чего суммарная степень истинной деформации составила $\varepsilon = 2,9$. При этом был зафиксирован единственный обрыв композита Cu/Nb/TiSn с 8,18 масс.% Sn при волочении с $\varnothing 1,0$ мм на $\varnothing 0,5$ мм. Это говорит о хорошей способности исследуемых композитов Cu/Nb/TiSn к деформированию с величиной суммарной истинной деформации ($\varepsilon = 2,9$), близкой к используемой при изготовлении Nb₃Sn сверхпроводников и полуфабрикатов к ним ($\varepsilon = 3,0$).

На конечном и промежуточных размерах композиционной проволоки всех четырех составов были исследованы химический состав, механические свойства (σ_b , $\sigma_{0,2}$ и δ) (рисунок 15), микротвердость сплава Ti-Sn (рисунок 14) и проведен металлографический анализ микроструктуры поперечного сечения.

Показано, что уже после отжига при температуре 550 °C в течение 30 мин происходит заметное разупрочнение композитов всех составов, в то время как при дальнейшем повышении температуры происходит незначительное снижение предела прочности и микротвердости.

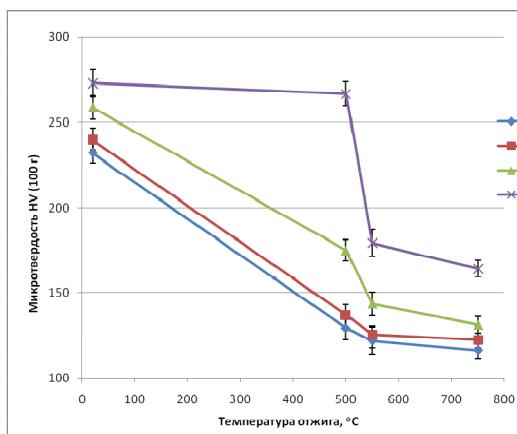


Рисунок 14 – Зависимость микротвердости от температуры отжига композитов Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn Ø0,5 мм

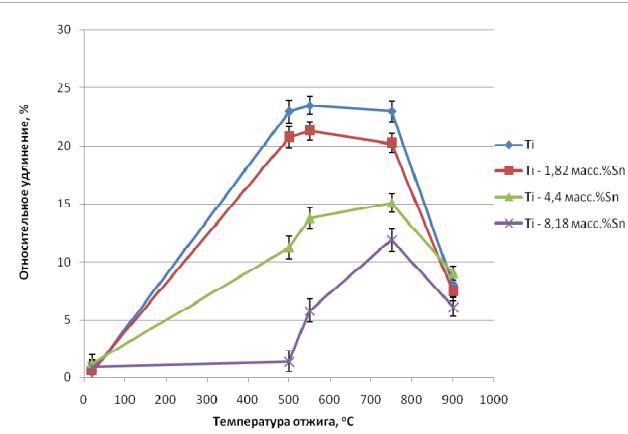


Рисунок 15 – Зависимость относительного удлинения композитов Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn Ø0,5 мм от температуры отжига

Установлено, что с учетом необходимости применения в качестве вставки в ниобиевое волокно сплава Ti-Sn с максимальной концентрацией олова, оптимальным является состав сплава Ti – 4,4 % Sn, который наряду с достаточно высоким содержанием Sn обладает механическими свойствами и твердостью, близкими к титану. При этом сплав с наибольшей концентрацией олова Ti – 8,18 масс.%Sn имеет заметно более высокие прочностные характеристики по сравнению с титаном.

Из зависимостей микротвердости и предела прочности композиционной проволоки Cu/Nb/(Ti-4,4масс.%Sn) от температуры отжига видно, что повышение температуры отжига выше 550 °C не приводит к существенному снижению этих характеристик. При температуре 550 °C происходит практически полное разупрочнение сплава Ti-4,4масс.%Sn. После отжига при температуре 750 °C, 30 мин относительное удлинение композиционной проволоки Cu/Nb/(Ti-4,4масс.%Sn) увеличивается всего на ~1,2%, микротвердость снижается на 12 кгс/мм², а предел прочности – на ~ 30 МПа по сравнению с теми же характеристиками после отжига при температуре 550 °C (таблица 5).

Таблица 5 – Механические свойства композиционной проволоки Cu/Nb/(Ti-4,4 масс.%Sn) диаметром 0,5 мм, отожженной при различных температурах

Характеристика	Режим термообработки		
	500 °C – 30 мин	550 °C – 30 мин	750 °C – 30 мин
Микротвердость HV, кгс/мм ²	175±7	144±6	131±7
Предел прочности, МПа	509±20	459±19	427±17
Относительное удлинение, %	11±0,9	14±0,8	15±0,8

В образцах проволоки Cu/Nb/(Ti–4,4 масс.%Sn), отожженных при 500 и 550 °C, аналогичные характеристики отличаются значительно. Металлографические исследования показали, что сплав Ti – 4,4 масс.%Sn в неотожженном состоянии имеет характерную деформированную структуру, а после отжига при 750 °C формируется полностью рекристаллизованная структура.

После отжига при температуре 900 °C предел прочности продолжает снижаться до 382 ± 19 МПа, но при этом также наблюдается резкое снижение относительного удлинения до $9 \pm 0,6$ %, что связано с полиморфным превращением α (ГПУ)→ β (ОЦК) при $T = 850 - 880$ °C и интенсивным ростом зерна в β – области, приводящим к снижению пластичности.

Таким образом, по результатам анализа механических свойств и микроструктуры образцов композиционной проволоки Cu/Nb/(Ti–4,4масс.%Sn) диаметром 0,5 мм, термообработанной в широком интервале температур, рекомендован разупрочняющий отжиг сплава Ti–4,4масс.%Sn в диапазоне температур 550 - 750 °C в течение 30 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены исследования и разработаны режимы изготовления ниобиевых полуфабрикатов с требуемыми характеристиками для Nb₃Sn сверхпроводников, получаемых из крупных составных заготовок.

1. Исследования ниobia высокой степени чистоты ($O \leq 0,01$; $N \leq 0,01$; $C \leq 0,01$; $H \leq 0,001$ масс.%) с исходной твердостью менее 60 НВ, предназначенного для формирования диффузионных барьеров, показали, что его полное разупрочнение после деформации прокаткой с различной степенью истинной деформации $\varepsilon=0,81 \div 4,70$ с получением полностью рекристаллизованной структуры и твердости на уровне 50-70 HV происходит уже после отжига при температуре 1000 °C.

2. Впервые построена диаграмма рекристаллизации ниobia высокой степени чистоты с исходной твердостью менее 60 НВ.

3. На основе анализа построенной в работе диаграммы рекристаллизации ниobia высокой степени чистоты рекомендовано проводить рекристаллизационный отжиг ниobia после деформаций прокаткой в интервале $\varepsilon=2 \div 4$, применяемых в технологических схемах получения полуфабрикатов ниобиевых диффузионных барьеров, при температуре 1000 – 1100 °C с выдержкой в течение не менее 1 часа. При разработке режимов изготовления ниобиевых прутков применительно к промышленным условиям установлено, что, начиная с температуры 900 °C, рекристаллизация в ниобиевых прутках, полученных по четырем различным технологическим схемам из слитков ниobia высокой степени чистоты с твердостью < 50 НВ, протекает практически полностью. Это сопровождается

разупрочнением при этой температуре ниобиевых прутков до значений твердости менее 60 HV.

4. Установлено, что при выборе режима рекристаллизационного отжига ниобиевых прутков круглого сечения диаметром 4 – 10 мм и шестигранного сечения размером под ключ $S = 4 - 8$ мм, предназначенных для формирования сверхпроводящих волокон, в промышленных условиях большими партиями в крупных садках, возможно варыировать время выдержки в широком интервале от 30 мин до 4 ч. С целью равномерного прогрева крупных садок ниобиевых прутков рекомендовано проводить вакуумный рекристаллизационный отжиг ниобиевых прутков со временем выдержки 2 – 3 ч.

5. Разработаны режимы изготовления ниобиевых прутков $\varnothing 7,4$ мм с поверхностью 9-10 класса чистоты, средним размером зерна 20 ± 4 мкм, относительным удлинением более 42 % и значением параметра RRR = 106.

6. С использованием ниобиевых прутков, полученных по четырем различным технологическим схемам на АО ЧМЗ, были изготовлены промышленные партии Nb₃Sn сверхпроводников и измерены их критические характеристики. Показано, что все полученные сверхпроводники имеют высокие значения критического тока (216 – 232 А) и параметра n (36 – 38), что заметно превышает требуемый уровень свойств для ИТЭР ($I_k \geq 190$ А; $n \geq 20$).

7. Показано, что композиты Cu/Nb/Ti; Cu/Nb/(Ti-1,82 масс.%Sn); Cu/Nb/(Ti-4,4 масс.%Sn) и Cu/Nb/(Ti-8,18 масс.%Sn) обладают хорошей способностью к деформации с величинами, близкими к тем, которые используются при изготовлении Nb₃Sn сверхпроводников, в которых сплав Ti-Sn может быть использован в качестве материала вставок в ниобиевые прутки.

8. Впервые исследована микроструктура и механические свойства композитов Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn в зависимости от температуры отжига и степени деформации для выбора оптимального режима разупрочняющего отжига сплава Ti-Sn с целью его дальнейшего применения в составе Nb₃Sn сверхпроводников. Рекомендовано проводить разупрочняющий отжиг сплава Ti-4,4масс.%Sn в диапазоне температур 550 - 750 °C.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Издания, рекомендованные ВАК:

1. Разработка композиционныхnanoструктурных Nb₃Sn сверхпроводников с заданными свойствами для ИТЭР [Текст] / М.В. Алексеев, А.К. Шиков, А.Е. Воробьев и др. // Перспективные материалы. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. Спец. выпуск (6), часть 2. – 2008. – С. 316-318.

2. Investigation of structure and properties of the Nb rods manufactured by different deformation and heat treatment regimes in mass production conditions for the Nb₃Sn strands / M.V. Alekseev, I.M. Abdyukhanov, A.E. Vorobieva et al // Adv. in Cryog. Engineering, Trans. of the Int. Cryog. Materials Conf. – ICMC. – 2014. – Vol.1574. – P. 192-196.

Патенты:

1. Сверхпроводящий провод на основе соединения Nb₃Sn. Пат. 148568 Российская Федерация, МПК H01B12/10. [Текст] / В.И. Панцырный, И.М. Абдуханов, М.В. Алексеев, А.Е. Воробьева, В.А. Дробышев, Е.А. Дергунова, М.В. Кравцова; Заявитель и патентообладатель АО «ВНИИНМ». - №2014119422; заявл. 14.05.2014; опубл. 10.12.2014.

2. Способ получения многоволоконной заготовки для изготовления сверхпроводящего провода на основе соединения Nb₃Sn. Пат. 2564660 Российская Федерация, МПК H01B12/00. [Текст] / В.И. Панцырный, И.М. Абдуханов, М.В. Алексеев, А.Е. Воробьева, В.А. Дробышев, Е.А. Дергунова, М.В. Кравцова; Заявитель и патентообладатель АО «ВНИИНМ». - №2014119421; заявл. 14.05.2014; опубл. 10.10.2015.

Статьи и материалы конференций:

1. Влияние деформации и термообработок на структуру и свойства ниобиевых прутков [Текст] / А.К. Шиков, А.Е. Воробьева, Е.А. Дергунова и др. // Научная сессия МИФИ – 2008. Сбор. науч. трудов. – М., 2008. – С. 106.

2. Алексеев, М.В. Исследования влияния режимов деформации и термообработки на структуру ниobia для сверхпроводников на основе Nb₃Sn [Текст] / М.В. Алексеев, А.Е. Воробьева, Е.А. Дергунова // Сборник трудов Всероссийской молодежной школы-конференции «Современные проблемы металловедения». – М., 2009. – С. 104-109.

3. Алексеев, М.В. Исследование и разработка режимов изготовления диффузационного барьера с улучшенными характеристиками для Nb₃Sn сверхпроводников для ИТЭР [Текст] / М.В. Алексеев, А.Е. Воробьева, Е.А. Дергунова // Сборник трудов II-й Всероссийской молодежной школы-конференции «Современные проблемы металловедения». – М., 2011. – С. 441-446.

4. Development of the Nb semiproducts manufacture regimes for Nb₃Sn superconductors with enhanced characteristics / M. Alexeev, A. Vorobieva, I. Abdyukhanov et al // Proc. of the 24th Int. Cryog. Engineering Conf. and Int. Cryog. Materials Conf. 2012. – 2013. – P. 811-814.