

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

На правах рукописи

АЛЕКСЕЕВ МАКСИМ ВИКТОРОВИЧ

**СТРУКТУРА И ТЕХНОЛОГИЧНОСТЬ НИОБИЕВЫХ
СОСТАВЛЯЮЩИХ Nb₃Sn СВЕРХПРОВОДНИКОВ**

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

**Научный руководитель,
кандидат технических наук**

Абдюханов Ильдар Мансурович

Москва – 2016

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	9
1.1 Nb ₃ Sn сверхпроводники и их применение.....	9
1.2 Методы изготовления Nb ₃ Sn сверхпроводников.....	12
1.3 Свойства и структура ниобия	16
1.4 Искусственное легирование ниобиевых волокон в Nb ₃ Sn сверхпроводниках	26
Выводы	27
Глава 2. Исследуемые материалы и методика эксперимента.....	30
2.1 Оборудование и исследуемые материалы	30
2.2 Методы исследования.....	36
Глава 3. Исследование структуры и свойств ниобия, полученного прокаткой, для диффузионных барьеров.....	40
3.1 Влияние степени деформации при прокатке и температуры рекристаллизационного отжига на твердость ниобия	41
3.2 Влияние степени деформации при прокатке и температуры рекристаллизационного отжига на микроструктуру ниобия	44
Выводы	54
Глава 4. Исследование структуры и свойств ниобиевых прутков, предназначенных для формирования сверхпроводящих волокон	55
4.1 Влияние различных режимов деформации и термообработки на структуру и свойства ниобиевых прутков, полученных с использованием слитков малого диаметра.....	55
4.1.1 Разработка деформационных схем.....	57
4.1.2 Разработка режимов рекристаллизационного отжига.....	62
4.1.3 Качество поверхности.....	68
4.1.4 Механические свойства	72
4.1.5 Относительное остаточное электросопротивление	73

4.1.6	Выбор оптимальной деформационной схемы изготовления ниобиевых прутков.....	74
4.2	Исследование структуры и свойств ниобиевых прутков после рекристаллизационного отжига с различным временем выдержки.....	74
	Выводы	81
Глава 5	Разработка режимов изготовления Nb прутков для Nb ₃ Sn сверхпроводников применительно к их промышленному производству	85
5.1	Разработка деформационных схем.....	85
5.2	Изучение влияния различных режимов деформации и термообработки на микроструктуру и твердость ниобиевых прутков, полученных по различным схемам в промышленных условиях с использованием слитков большого диаметра.....	93
5.3	Исследование взаимосвязи токонесущей способности промышленных Nb ₃ Sn сверхпроводников со свойствами Nb прутков, использованных при их изготовлении и отличающихся режимами деформации и термообработки	108
5.4	Выбор оптимальных режимов деформации и термообработки ниобиевых прутков, обеспечивающих получение с их использованием промышленных Nb ₃ Sn сверхпроводников с высокими и стабильными характеристиками	110
	Выводы	111
Глава 6	Исследование деформационных характеристик сплавов на основе Ti-Sn для искусственного легирования Nb ₃ Sn сверхпроводников.....	114
6.1	Разработка режимов изготовления композитной проволоки Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn	115
6.2	Оценка содержания Sn в титаноловянном сердечнике после деформации	119
6.3	Деформационная способность композитов Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn.....	121
6.4	Выбор оптимального состава сплава Ti-Sn	122
6.5	Выбор оптимального режима разупрочняющего отжига сплава Ti - 4,4 масс.%Sn	124
6.6	Особенности термообработки композиционной проволоки Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn при температуре 900 °C	127

Выводы	131
Заключение	132
Список литературы	134
Приложение 1	141

Введение

Актуальность работы. 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 Nb_3Sn сверхпроводники [4]. Как правило, единичные Nb_3Sn сверхпроводники представляют собой провода диаметром 0,5 – 1,5 мм, длиной от нескольких сотен метров до десятков километров, имеющие сложную композиционную структуру [1]. Несмотря на широкий спектр освоенных на сегодняшний день методов получения Nb_3Sn сверхпроводников, для их промышленного изготовления, где требуются большие длины и стабильные характеристики, в основном используются бронзовая технология и метод внутреннего источника олова [5].

Основное влияние на сверхпроводящие свойства Nb_3Sn сверхпроводников оказывают конструктивные параметры и режимы их изготовления. В свою очередь на технологичность, длину единичных кусков Nb_3Sn 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 диффузионного барьера и т.д. При массовом производстве Nb_3Sn 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 Nb_3Sn 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 Nb_3Sn 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 диффузионных 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 Nb_3Sn 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 Nb_3Sn 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 Nb_3Sn сверхпроводников, получаемых из крупных составных заготовок. С использованием оптимизированных технологических режимов получения ниобиевых прутков в производственных условиях АО ЧМЗ выпущены 500 промышленных партий Nb_3Sn 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 Nb_3Sn стрендов для проекта ИТЭР с требуемыми электрофизическими характеристиками.

На защиту выносятся:

- результаты исследования взаимосвязи свойств и структуры ниобия 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 Nb_3Sn 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 Nb_3Sn сверхпроводников.

Апробация работы. Основные научные результаты диссертационной работы докладывались на 3-х международных научно-технических конференциях: Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 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.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Nb₃Sn сверхпроводники и их применение

Технические Nb₃Sn сверхпроводники имеют критическую температуру $T_c = 17-18$ К и верхнее критическое поле $B_{c2} = 23-25$ Тл при 4,2 К, что обуславливает их применение в магнитных системах с индукцией более 10 Тл, где уже невозможно применение таких популярных сверхпроводящих материалов, как NbTi с $B_{c2} = 9-13$ Тл. Еще одной важной особенностью сверхпроводников на основе интерметаллида Nb₃Sn является их хрупкость по сравнению со сверхпроводниками на основе пластичного твердого раствора NbTi, что заметно осложняет технологию их получения [6]. В виду этого заключительную термообработку проводника при температуре 600 – 800 °С, в ходе которой образуется сверхпроводящая фаза Nb₃Sn, проводят уже в составе готового изделия или кабеля, намотанного на катушку, т.е. в состоянии, когда практически исключено воздействие значительных деформаций на сверхпроводник.

Технические Nb₃Sn сверхпроводники, как правило, представляют собой многоволоконный провод, в котором волокна из сверхпроводящего материала находятся в матрице из меди или ее сплавов с диффузионными барьерами и другими элементами композита. Такие провода диаметром 0,5 – 1,5 мм содержат несколько тысяч сверхпроводящих волокон диаметром несколько микрон и длиной более 1 км [1]. На рисунке 1.1 представлено поперечное сечение российского сверхпроводника на основе Nb₃Sn диаметром 0,82 мм для тороидальных катушек магнитной системы ИТЭР [36].

Для изготовления композиционных Nb₃Sn сверхпроводников в основном используются стандартные методы обработки давлением такие, как горячее выдавливание, волочение и прокатка с промежуточными термообработками.

В настоящее время самым крупномасштабным применением, для которого требуется в общем количестве около 550 тонн Nb₃Sn сверхпроводников, является магнитная система ИТЭР. В проекте ИТЭР участвуют семь стран: Китай,

Европейский Союз, Индия, Япония, Корея, Россия и США, из них шесть стран делают вклад в натуральной форме в виде сверхпроводящих стрендов [2].

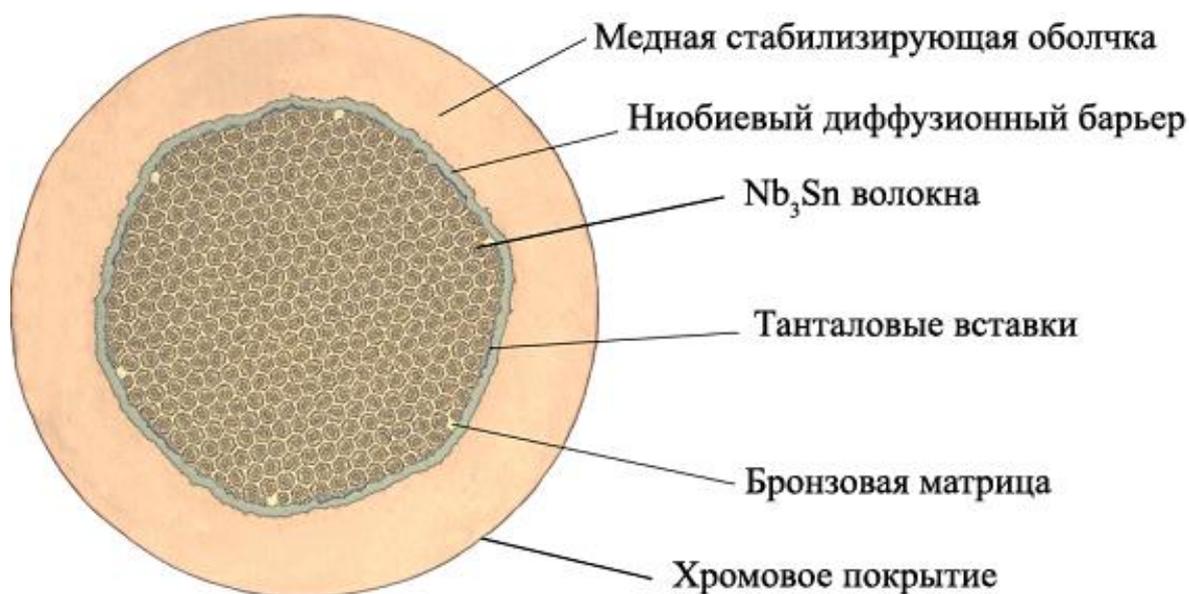
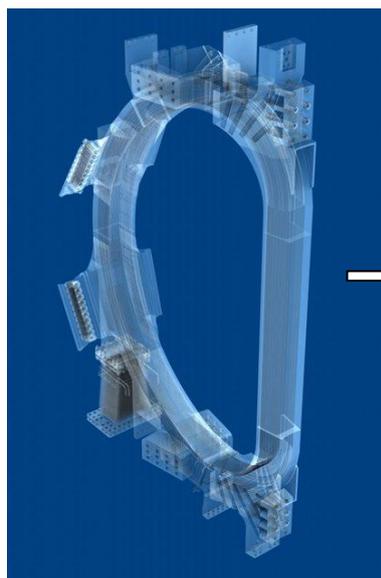


Рисунок 1.1 – Поперечное сечение Nb₃Sn сверхпроводника диаметром 0,82 мм для ИТЭР [36]

Внешний вид будущей установки ИТЭР высотой около 30 м и весом ~ 23000 тонн представлен на рисунке 1.2. Вклад Российской Федерации по сверхпроводникам на основе Nb₃Sn, которые применяются в качестве материала обмотки катушек тороидального поля, составляет приблизительно 100 тонн [3]. Для изготовления такого большого объема сверхпроводников, на Чепецком механическом заводе было организовано первое в России промышленное производство низкотемпературных сверхпроводников. Производство оснащено современным оборудованием, которое позволяет осуществлять полный технологический цикл получения этих сложных композиционных материалов, начиная с выплавки слитков исходных материалов (ниобия, бронзы, сплава НТ-47) и заканчивая операциями тонкого волочения сверхпроводников диаметром менее 1 мм и исследованиями их характеристик при комнатных и гелиевых температурах.



1 из 18 катушек
тороидального поля

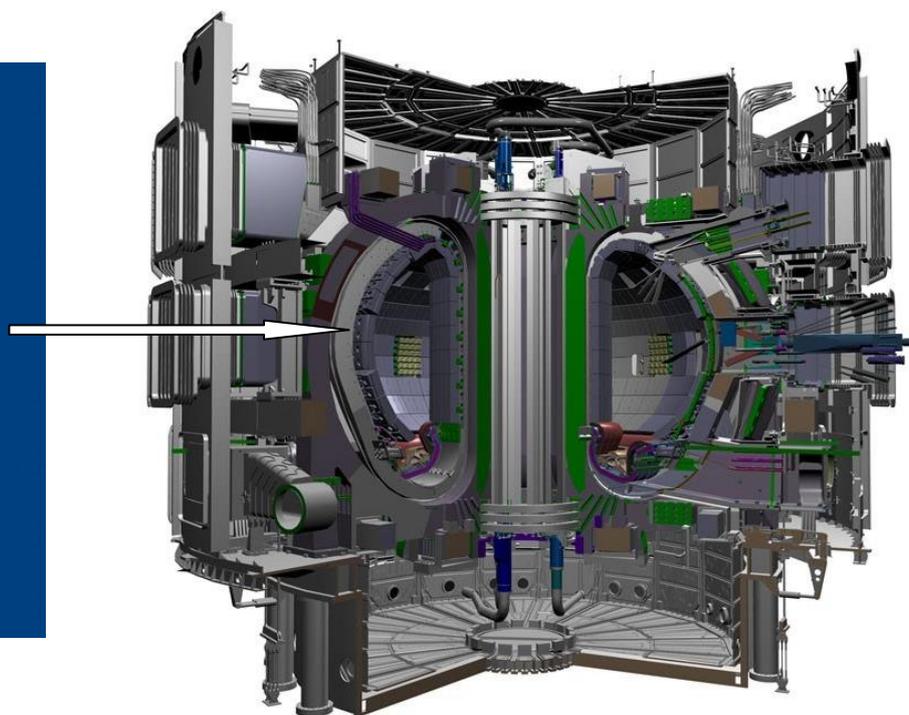


Рисунок 1.2 – Внешний вид установки ИТЭР

Также Nb_3Sn сверхпроводники применяются при создании высокопольных магнитных систем нового поколения (с магнитными полями >10 Тл), как например магнитный диполь HD1 с индукцией 16 Тл, сконструированный в Lawrence Berkeley National Laboratory, США [7,8]. Известно [9,10], что в Японии основным применением, для которого требуется массовое производство Nb_3Sn сверхпроводников, являются ЯМР – магниты. Такой сверхпроводящий ЯМР-магнит с частотой 930 МГц и с индукцией магнитного поля 21,9 Тл был сконструирован в 2004 году в National Institute for Materials Science, Япония.

Технические сверхпроводники на основе Nb_3Sn являются сложными композиционными материалами, на конечные сверхпроводящие свойства которых оказывает влияние большое количество таких факторов, как конструкция сверхпроводника, режимы деформации и термообработки, химический состав компонентов, характеристики полуфабрикатов и т.д.

При промышленном изготовлении Nb_3Sn сверхпроводников в большом объеме с целью снижения себестоимости и повышения сверхпроводящих

характеристик важное значение приобретает совершенствование технологии изготовления полуфабрикатов.

В настоящее время для промышленного изготовления Nb_3Sn сверхпроводников применяется несколько различных методов. Поэтому представляет интерес рассмотреть имеющуюся в литературе информацию об особенностях получения Nb_3Sn сверхпроводников различными методами.

1.2 Методы изготовления Nb_3Sn сверхпроводников

Для таких крупномасштабных применений, как термоядерные реакторы и различные высокопольные магниты, где требуются Nb_3Sn сверхпроводники в промышленных объемах для их производства на сегодняшний день в основном используются три метода: бронзовая технология, метод внутреннего источника олова и метод «порошок в трубе» [11, 8, 12]. Поэтому представляет интерес рассмотреть особенности каждой из этих технологий.

Бронзовый метод

Наиболее широко применяемым на сегодняшний день методом для промышленного получения Nb_3Sn сверхпроводников является бронзовая технология [13,10].

В основе бронзовой технологии лежит механизм твердофазной диффузии. В бронзу с высоким содержанием олова (до 16 масс.%) помещают волокна из Nb. На конечном размере сверхпроводника в процессе заключительной термообработки олово диффундирует в ниобиевые нити, образуя сверхпроводящий слой Nb_3Sn [14].

Важными особенностями бронзовой технологии являются следующие [15]:

- высокооловянная бронза имеет очень высокую скорость упрочнения и как следствие необходимо применять большое количество промежуточных термообработок при изготовлении сверхпроводника;

- количество сверхпроводящей фазы Nb_3Sn , а следовательно и токонесущая способность, ограничены содержанием олова в бронзовой матрице, которое в современных сверхпроводниках ограничено 14 – 15 масс. %.

Из анализа литературных данных [37] для Nb_3Sn сверхпроводников, получаемых по бронзовой технологии, максимальная плотность критического тока на сечение без меди J_c , находится на уровне 1000 A/мм^2 в поле 12 Тл при $T = 4,2 \text{ K}$.

Принципиальный технологический процесс получения Nb_3Sn сверхпроводников для ИТЭР по бронзовой технологии (рисунок 1) во ВНИИНМ состоит из следующих операций [16]:

- изготовление исходных полуфабрикатов (ниобиевые прутки, бронзовые прутки, танталовые вставки, ниобиевый диффузионный барьер, медный чехол);
- сборка 1-ых составных многоволоконных заготовок и их герметизация;
- получение многоволоконных прутков горячим выдавливанием с последующим холодным волочением до требуемого размера с промежуточными отжигами;
- сборка 2-ой составной многоволоконной заготовки и ее герметизация;
- горячее выдавливание многоволоконного прутка;
- холодная деформация многоволоконного прутка до требуемого размера с промежуточными отжигами;
- скручивание (твистирование) проводника и его калибровка;
- диффузионный отжиг для образования соединения Nb_3Sn .

Метод внутреннего источника олова

Также широко используется метод внутреннего источника олова (Internal Tin – IT), имеющий существенное отличие от бронзовой технологии, которое заключается в том, что олово помещается в композит в чистом виде. На конечном размере сверхпроводник подвергают отжигу при температуре выше $T_{пл}$ олова, в результате чего происходит жидкофазное взаимодействие олова непосредственно

с ниобиевыми волокнами либо олово сначала диффундирует в медь с образованием бронзы (наиболее часто используемый вариант), а затем из бронзы в ниобий с образованием Nb_3Sn [17]. Известно [18], что фирма «Oxford Instruments – Superconducting Technology» (OI-ST) изготавливает сверхпроводники методом внутреннего источника олова, в которых оловянный сердечник окружен медной матрицей с ниобиевыми прутками, по так называемой технологии «Rod Restack Process» (рисунок 1.3). Эти многоволоконные области в свою очередь окружены диффузионным барьером (обычно из ниобия или тантала). Иногда мягкое легкоплавкое олово временно замещают солью для проведения первой операции горячей экструзии, также часто олово упрочняют посредством легирования для улучшения деформационных характеристик при волочении. Главными достоинствами метода внутреннего источника олова являются:

- высокое общее соотношение $Sn:Cu$, обеспечивающее формирование богатых оловом слоев Nb_3Sn в необходимом количестве;
- отсутствие необходимости проведения промежуточных отжигов при волочении провода до конечного размера.

Главным недостатком метода внутреннего источника олова является соединение волокон в процессе образования сверхпроводящей фазы Nb_3Sn , которое приводит к увеличению эффективного диаметра волокна и как следствие к возрастанию потерь при перемагничивании. Максимальная плотность критического тока на сечение без меди J_c , полученная на сверхпроводниках, полученных данным методом, составляет около 3000 A/mm^2 в поле 12 Тл при 4,2 К [20].

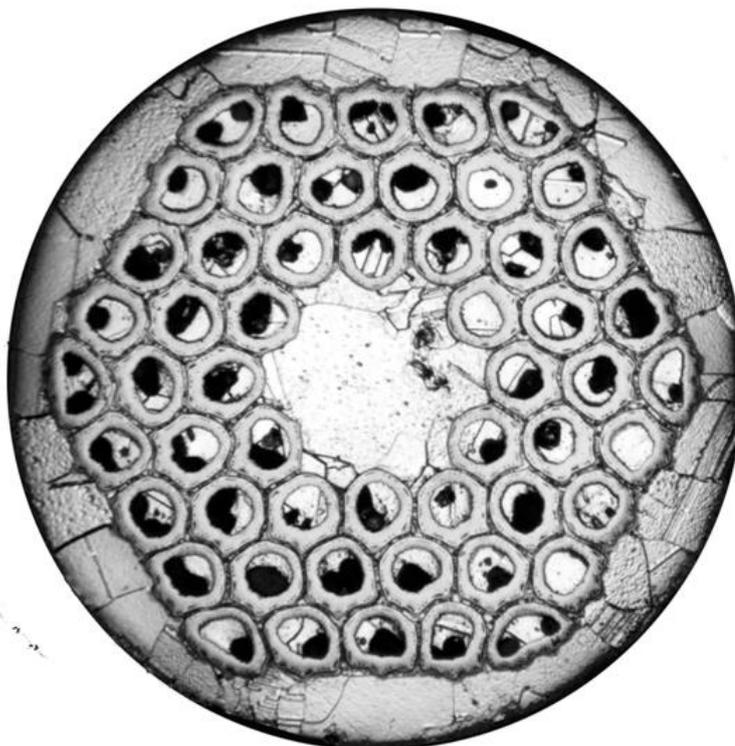


Рисунок 1.3 – Поперечное сечение Nb_3Sn сверхпроводника $\varnothing 0,8$ мм после диффузионного отжига, полученного по методу внутреннего источника олова с применением технологии «Rod Restack Process» [19]

Метод «порошок в трубе»

По методу «порошок в трубе» (Powder-in-Tube, PIT) порошок (например, NbSn_2) помещают в ниобиевые прутки, которые затем собирают в медной матрице. Главными достоинствами данного метода является высокая химическая активность Sn, которая позволяет проводить диффузионную термообработку за короткое время (около 3 дней) при относительно низких температурах, что в свою очередь сдерживает рост зерен сверхпроводящей фазы. Также метод «порошок в трубе» позволяет получать сверхпроводники с хорошо разделенными волокнами, имеющими относительно небольшой диаметр (20-50 мкм). Недостатком этого метода является непластичность порошкового сердечника, что усложняет процесс волочения провода. Максимальная плотность критического тока на сечение без меди J_c , полученная на сверхпроводниках «порошок в трубе», составляет около $2500 \text{ A}/\text{мм}^2$ в поле 12 Тл при 4,2 К [21]. На рисунке 1.4 представлено поперечное

сечение Nb_3Sn сверхпроводника диаметром 1,255 мм, изготовленного этим методом голландской фирмой «Shape Metal Innovation» (SMI).

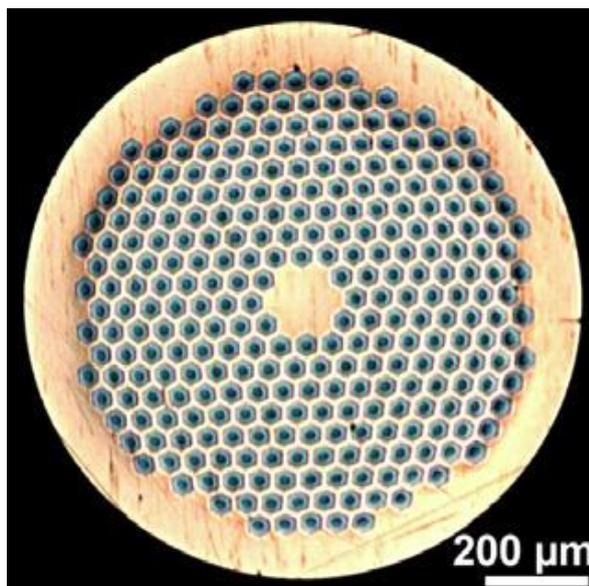


Рисунок 1.4 – Поперечное сечение Nb_3Sn сверхпроводника $\varnothing 1,255$ мм, изготовленного методом «порошок в трубе» [21]

Рассмотрение различных промышленных методов получения Nb_3Sn сверхпроводников показало, что одними из ключевых полуфабрикатов, используемых в приведенных технологиях, являются ниобиевые прутки, предназначенные для формирования сверхпроводящих волокон, и диффузионные барьеры из ниобия, предотвращающие диффузию олова в стабилизирующую медь.

Поскольку характеристики (структура, твердость, механические свойства и т.д.) и режимы изготовления полуфабрикатов из ниобия могут оказывать существенное влияние на выходные параметры и себестоимость Nb_3Sn сверхпроводников представляет интерес изучить имеющуюся в литературе информацию о свойствах и структуре ниобия.

1.3 Свойства и структура ниобия

Nb составляющие сверхпроводников на основе Nb_3Sn в состоянии полуфабрикатов как правило представляют собой следующие изделия [22]:

- прутки (обычно круглого или шестигранного сечения), предназначенные для формирования Nb волокон, которые в процессе заключительной диффузионной термообработки трансформируются в сверхпроводящую фазу Nb₃Sn;

- листы или трубы, предназначенные для формирования диффузионных барьеров из Nb.

Прутки, листы и трубы из тугоплавких Nb с требуемыми характеристиками изготавливают с использованием различных методов обработки металлов давлением (ОМД), а также с применением операций термической обработки на различных стадиях технологического процесса [23-26].

Указанные выше полуфабрикаты из ниобия широко применяются во многих областях промышленности, где к ним предъявляются разнообразные требования. Поэтому исследованию структуры и свойств Nb после различных режимов деформации и термообработки посвящено достаточно много работ.

Ниобий – тугоплавкий металл серо-стального цвета VA группы периодической системы [23]. В таблице 1.1 представлены основные физические характеристики ниобия [23-27].

Таблица 1.1 – Физические характеристики ниобия

Температура плавления, $T_{пл}$ (°C)	2468±10 [24,25]	
Плотность, (г/см ³)	8,57 [25-27]	
Кристаллическая структура	ОЦК	
Параметр решетки, Å	3,29 [24,26]	
	3,30 [25,27]	
Электропроводность, %IACS*	13,3 [25,27]	
Коэффициент линейного термического расширения, α (1/°C), 20°C	7,1·10 ⁻⁶ [23-25,27]	
Удельная теплоемкость, (кал/г·°C)	100 °C	0,065 [23,25]
	1400 °C	0,0797 [23,25]
Температура сверхпроводящего перехода, T_K (°K)	9,17 [23]	

* - International Annealed Copper Standard (Международный стандарт на электропроводность отожженной меди)

Поскольку для получения из Nb прутков, листов и труб используются стандартные методы ОМД (волочение, выдавливание на прессе, прокатка и т.д.) [23-26], наибольший интерес представляет изменение прочностных характеристик (твердости, механических свойств) ниобия при деформации.

Ниобий в отожженном состоянии легко поддается обработке давлением [23-27]. Известно [28], что Nb можно деформировать на 90 % без необходимости отжига. Авторы работы [25] сообщают, что обработку Nb для получения тонких листов, труб, проволоки, прутков и фасонных изделий ведут на холоду, причем даже при значительных степенях обжатия наклеп достаточно мал. На рисунке 1.5 приводится график изменения степени наклепа в зависимости от деформации ниобия, изготовленного в виде штабиков двойного спекания [25].

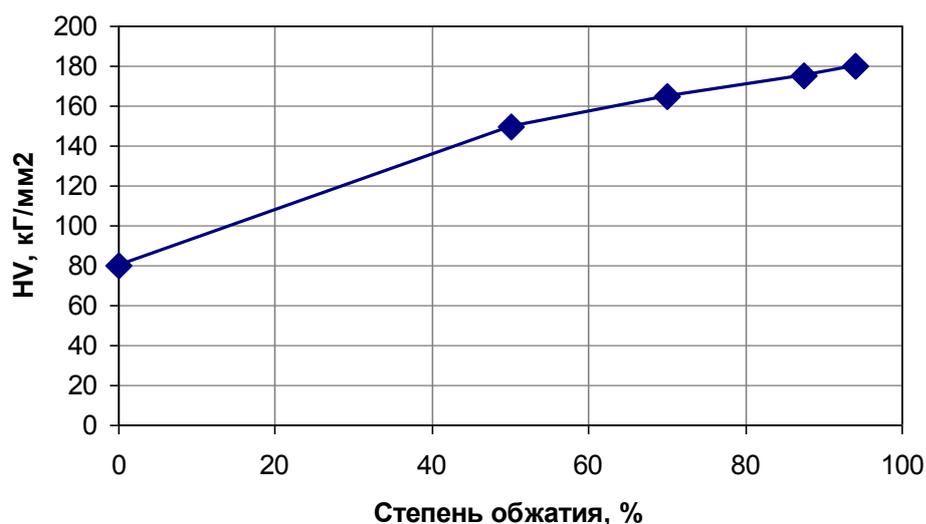


Рисунок 1.5 – Изменение степени наклепа Nb в зависимости от деформации

Твердость ниобия при комнатной температуре существенно зависит от чистоты металла в отношении кислорода, азота, углерода, водорода и других примесей, от способа выплавки, механической и термической обработки и других факторов. На рисунке 1.6 приводятся значения твердости двух сортов ниобия в зависимости от температуры отжига [25].

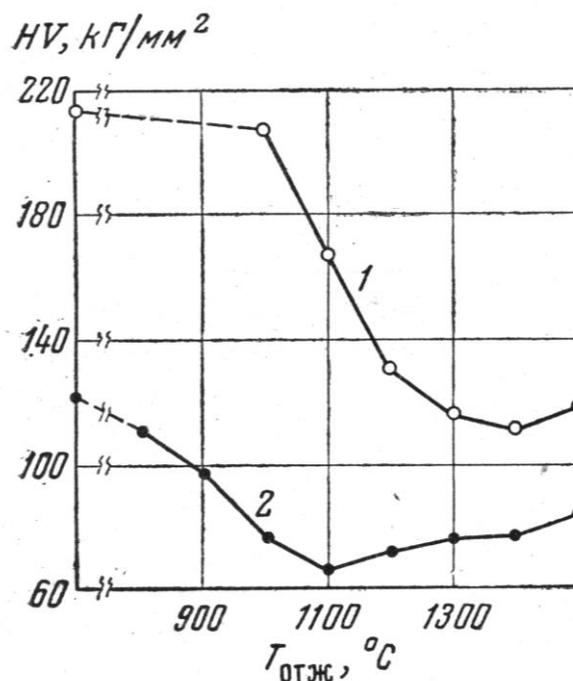


Рисунок 1.6 – Зависимость твердости по Виккерсу (нагрузка 30 кг) ниобия, спеченного (1) и полученного зонной плавкой (2) от температуры отжига (1 час)

Показано, что зонной плавкой удается значительно очистить металл от примесей, поэтому твердость такого металла после отжига при 1100 – 1200° понижается до 50-70 HV (кривая 2). Ниобий, полученный спеканием, содержит значительно больше углерода, азота, кислорода, водорода; для смягчения его необходим отжиг при 1200-1400°, после которого твердость ниобия все еще выше 100 HV.

Авторы работы [25] по результатам исследования Nb, полученного зонной плавкой, предполагают, что наименьшее значение твердости для чистого литого ниобия составляет 50 кг/мм².

В таблице 1.2 приведены механические свойства ниобия, выплавленного дуговым методом [26]. Для выплавки применялись Nb штабики чистотой 99,5 % (в том числе 0,5 Ta).

Исследования механических свойств ниобия при комнатной температуре (см. табл. 1.2) показали, что ниобий при средних значениях прочности обладает достаточно высокой пластичностью.

Таблица 1.2 – Основные механические свойства при 20° ниобия, полученного методом дуговой плавки [26]

Состояние образца	Твердость кг/мм ²	Предел прочности кг/мм ²	Предел текучести кг/мм ²	Относительное удлинение, %
Литой	100-180	50-60	45-50	10-15
Горячедеформированный пруток, степень деформации 70 %	180-200	65-70	55-60	20-25
Холоднокатаный лист $\delta=1$ мм, степень деформации 90 %	190-220	80-85	-	5-8
Рекристаллизованный пруток и лист	100-140	55-60	45-50	25-30

Как отмечалось выше, прочностные характеристики ниобия в значительной мере определяются их степенью чистоты. Особенно сильно влияют примеси, образующие с тугоплавкими металлами твердые растворы внедрения. Таблица 1.3 иллюстрирует влияние кислорода, являющегося примесью внедрения, на механические свойства ниобия [23].

Таблица 1.3 – Влияние кислорода на механические свойства ниобия при растяжении

Содержание кислорода, масс. %	Предел пропорциональности, кг/мм ²	Предел прочности, кг/мм ²	Относительное удлинение, %
0,03	19,8	28,8	29,3
0,161	42,8	53,7	16,9
0,208	48,7	64,2	17,7
0,279	54,5	69,7	20,7
0,315	68,5	95,9	20,5
0,371	74,5	96,0	10,4
0,410	75,7	92,2	9,8
0,565	Образец растрескался перед испытанием		

Как видно из таблицы 1.3, в ниобии допустимое содержание примесей довольно велико. При уровнях содержания примеси (кислород), указанных в таблице, с увеличением содержания кислорода происходит увеличение прочностных характеристик и снижение пластичности. Но при этом не наблюдается резкого падения пластичности и при максимальном содержании кислорода относительное удлинение остается на достаточно высоком уровне $\delta = 9,8 \%$. Авторы [23] объясняют это обстоятельство тем, что металлы VA группы, к которым относится ниобий, характеризуются большой растворимостью примесей внедрения в них.

При изготовлении полуфабрикатов из Nb для сверхпроводников очень важное значение помимо деформационных характеристик (твердость, механические свойства) имеет их микроструктура [29-31]. С целью формирования необходимой зеренной структуры изделия из ниобия после предварительной обработки давлением подвергают рекристаллизационному отжигу [23-26].

Известно [23,26], что для ниобия, представляющего собой однофазный металл, основным видом термической обработки является отжиг, который, как правило, проводится после механической обработки (за исключением гомогенизации слитков). В результате нагрева предварительно деформированного однофазного металла происходит возврат, полигонизация и рекристаллизация. В результате возврата снимаются внутренние напряжения, полигонизация представляет собой особый вид дробления зерен на субзерна, а рекристаллизация приводит к устранению волокнистой деформированной структуры и образованию равноосной зеренной структуры, существовавшей до деформации [23].

Поскольку формирование окончательной зеренной структуры в Nb полуфабрикатах реализуется посредством рекристаллизационного отжига, то представляет интерес рассмотреть подробнее имеющиеся литературные данные об этом виде термической обработки применительно к ниобию.

Физическая сущность рекристаллизации заключается, как известно, в преодолении атомами деформированного металла атомных связей в искаженной кристаллической решетке, в образовании зародышей новых неискаженных зерен

и их последующем росте вследствие перехода атомов от искаженных к термодинамически более устойчивым неискаженным кристаллитам. В результате рекристаллизации устраняются искажения решетки и снимаются все внутренние напряжения. Первая стадия рекристаллизации, заключающаяся в замене деформированных зерен новыми недеформированными зернами, носит название первичной рекристаллизации (или рекристаллизации обработки). Вторая стадия – собирательная рекристаллизация, в результате которой происходит рост пришедших в соприкосновение новых неискаженных зерен. Скорость собирательной рекристаллизации значительно ниже рекристаллизации обработки [23,32].

Классические зависимости прочности и пластичности металла от температуры отжига приведены на рисунке 1.7. Если в интервале первичной рекристаллизации прочностные свойства сильно падают, то в интервале собирательной рекристаллизации они снижаются слабо. Показатели пластичности при отжиге после холодной деформации, в общем, изменяются обратно тому, как изменяются прочностные свойства: в области возврата сравнительно слабо

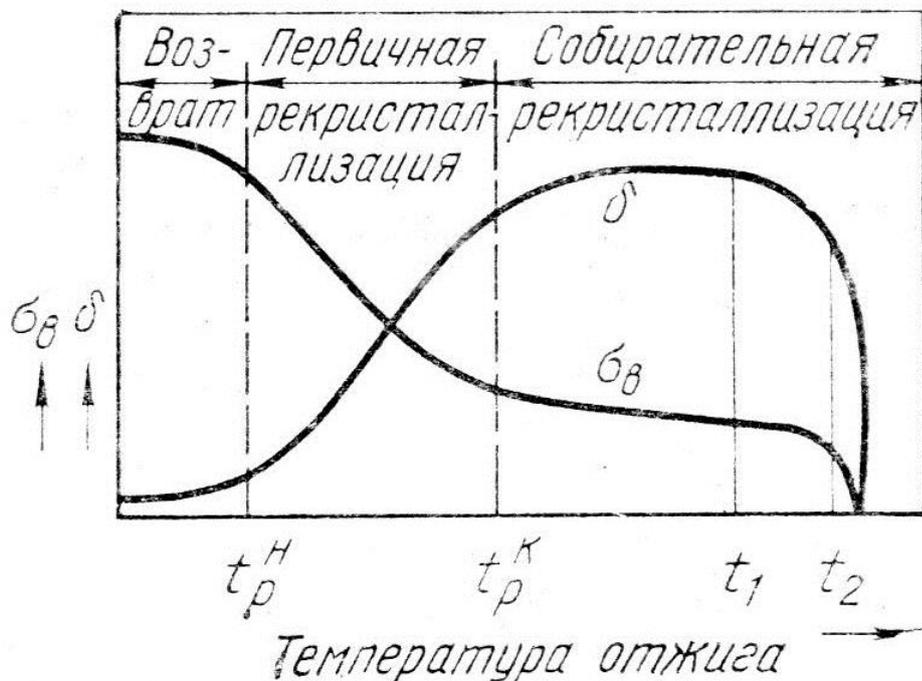


Рисунок 1.7 – Влияние температуры отжига на механические свойства деформированного металла: t_p^H , t_p^K , t_1 и t_2 – температуры начала и конца рекристаллизации, перегрева и пережога

возрастают, сильно повышаются при первичной рекристаллизации, когда снимается основная часть наклепа, и мало изменяются при собирательной рекристаллизации [32].

Сообщается [23], что для ниобия технической чистоты, подвергнутого холодной деформации со степенью более 99 %, температура начала рекристаллизации составляет 940 °С.

На рисунке 1.8 представлены снимки микроструктуры Nb в деформированном состоянии (рисунок 1.8 а) и после рекристаллизационного отжига (рисунок 1.8 б) [26]. Деформированный Nb, подвергнутый холодной прокатке, имеет характерную волокнистую структуру с вытянутыми деформированными зернами вдоль направления деформации (рисунок 1.8 а). При этом рекристаллизованная структура представлена равноосными вновь образованными недеформированными зернами (рисунок 1.8 б).

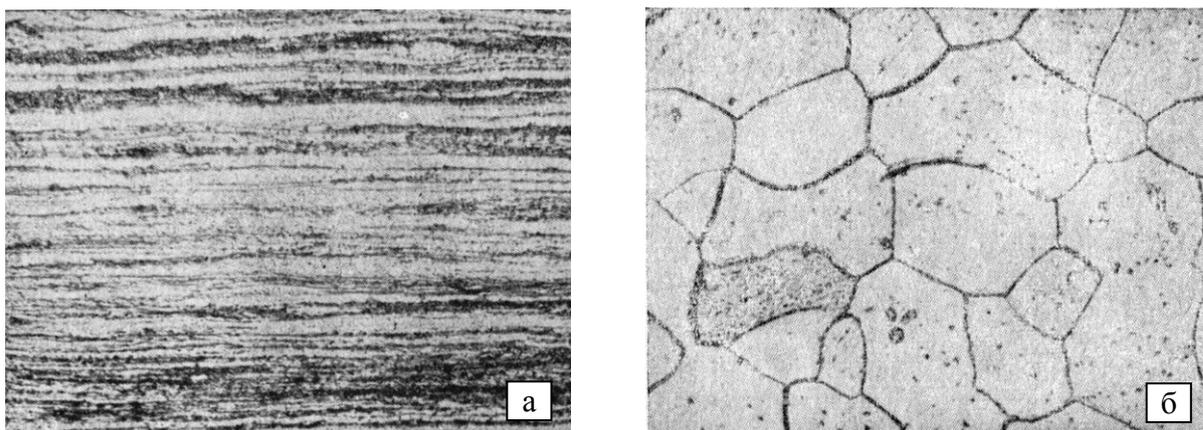


Рисунок 1.8 – Микроструктура ниобия после холодной деформации прокаткой (а) и послековки и рекристаллизационного отжига при температуре 1200 °С (б), x500 [26]

В работе [33] проведено исследование влияния на температуру рекристаллизации различных элементов: В, Cr, La, Mo, W, V, Ta, Ce, Zr, Ti, Si. Авторами отмечается сравнительно малое влияние легирующих элементов на температуру рекристаллизации ниобия (рисунок 1.9). При этом температура рекристаллизации ниобия в значительной степени определяется его чистотой по примесям внедрения (углерод, кислород, азот и водород). Установлено, что

температура рекристаллизации технического ниобия – 1100 °С, иодидного – 940 °С и электроннолучевого – 900 °С [23].

Известно [23-26, 32, 34], что для ниобия, как и других металлов, температура начала рекристаллизации и величина зерна, выросшего в результате рекристаллизационного отжига, очень сильно зависят от степени предварительной холодной деформации. В работе [34] приводятся примерные температуры рекристаллизации ниобия технической чистоты в зависимости от степени деформации (таблица 1.4).

Довольно большое распространение получили пространственные диаграммы рекристаллизации, показывающие зависимость размера зерна металла от степени деформации и температуры отжига при определенном времени выдержки. Эти диаграммы дают возможность в самом первом приближении выбрать режим рекристаллизационного отжига для получения желательной структуры [23,25,32].

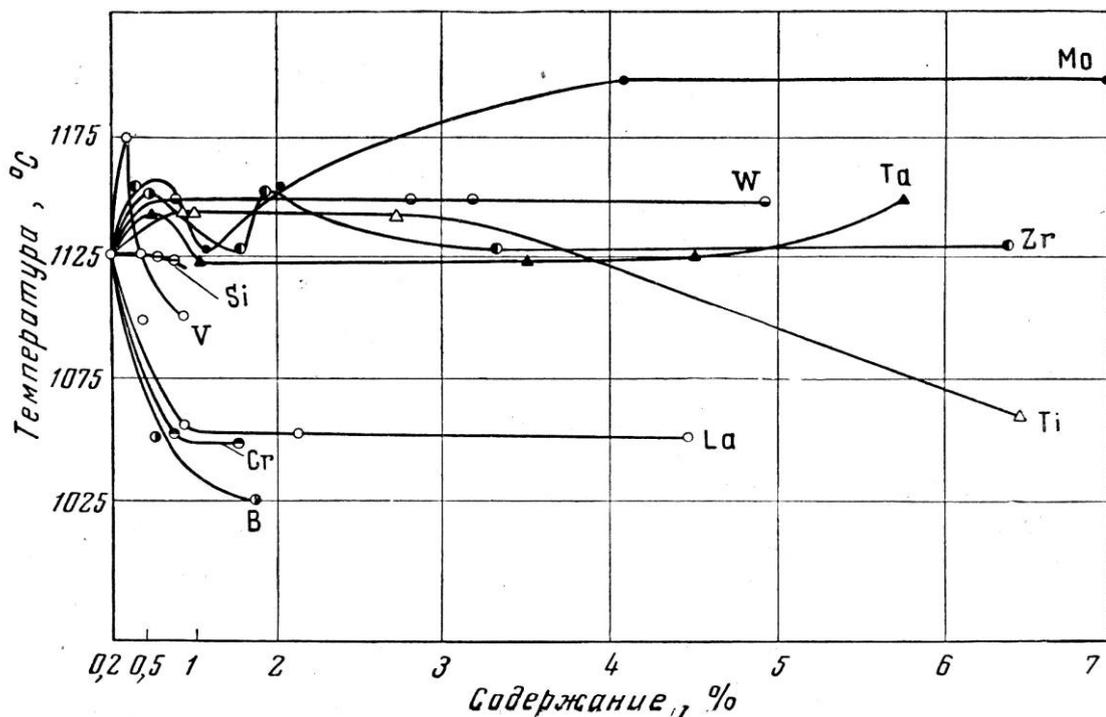


Рисунок 1.9 – Влияние легирующих добавок на температуру рекристаллизации ниобия

Таблица 1.4 – Температура начала рекристаллизации ниобия технической чистоты для различных степеней холодной деформации

Степень холодной деформации, %	5	90	более 90
T_p^H ниобия, °С	1200	1025	940

В работе [25] приводится диаграмма рекристаллизации ниобия дуговой плавки (рисунок 1.10). Слитки были прокатаны в холодную с общим обжатием около 90 % и отожжены при 1200 °С в течение 1 часа. Полученные прутки служили исходным материалом для построения диаграммы рекристаллизации ниобия; размер зерна у них был около 30 мкм. Прутки прокатывались со степенями обжатия от 2,5 до 96 % и подвергались отжигу от 1000 до 2000 °С.

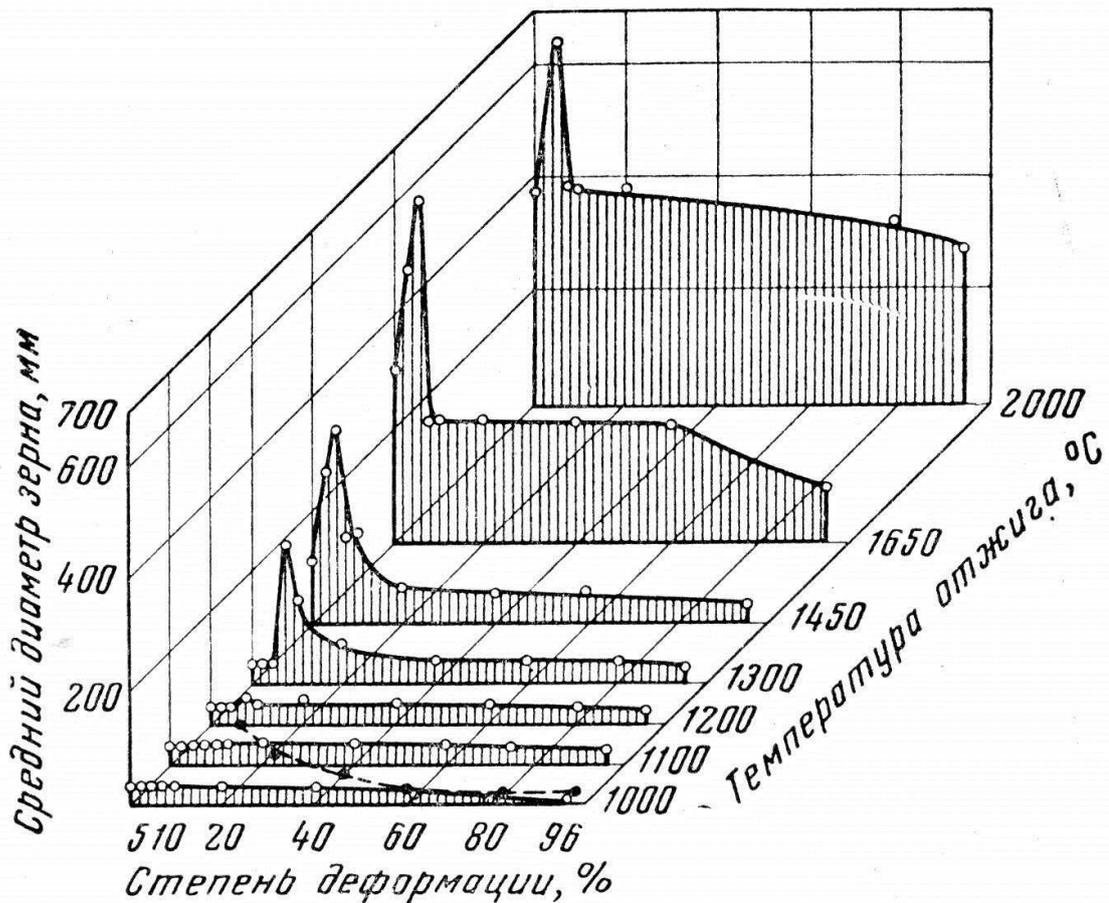


Рисунок 1.10 – Диаграмма рекристаллизации ниобия

На диаграмме рекристаллизации (рисунок 1.10) видно, что критическая степень деформации ниобия находится в пределах 7 – 10 %. При этом резкое

увеличение размера зерен в области критической деформации у Nb начинается с 1300 °С. Авторы [23] сообщают, что при термомеханической обработке изделий из ниобия нежелательно превышение указанной критической температуры.

Согласно приведенной диаграмме рекристаллизации (рисунок 1.10) оптимальным режимом термической обработки ниобия является отжиг при 1100 – 1450 °С после деформации более 10 % [25].

Таким образом, выше рассмотрены имеющиеся в литературе сведения о ниобии, как об одном из ключевых материалов, используемых при изготовлении Nb₃Sn сверхпроводников.

1.4 Искусственное легирование ниобиевых волокон в Nb₃Sn сверхпроводниках

Одним из наиболее перспективных способов повышения токонесущей способности Nb₃Sn сверхпроводников является легирование. В настоящее время исследованы различные элементы, введение которых приводит к ускорению процесса роста слоя Nb₃Sn, улучшению его структуры, обеспечивая тем самым повышение плотности критического тока сверхпроводника [38]. Однако, выбирая тот или иной материал легирующей добавки, необходимо также учитывать его влияние на деформационную способность всего композита в целом.

Известно, что наличие Ti в сверхпроводящем волокне ниобий оловянных сверхпроводников повышает их токонесущую способность в магнитных полях с индукцией более 12 Тл [38,39]. Ранее были изучены различные способы легирования Nb₃Sn сверхпроводников титаном. Так, например, в работе ВНИИНМ [40] была опробована возможность металлургического легирования титаном ниобия. Было установлено, что введение 1,8 масс.% титана в ниобий в процессе плавки приводит к снижению деформационной способности волокна в составе композита [40]. Для решения этой проблемы был разработан способ искусственного легирования ниобия титаном, который заключался в помещении в ниобиевую втулку тонкого стержня из титана [41,43]. Однако использование

такого метода имеет ряд недостатков. Во-первых, титан и ниобий сильно отличаются по механическим характеристикам, что может приводить к их неоднородной совместной деформации и, как следствие, неоднородному содержанию титана в сверхпроводящих волокнах по длине композиционного провода. Во-вторых, повышается трудоемкость процесса получения составной заготовки Nb/Ti из-за сложности высверливания осевого отверстия малого диаметра в цилиндрической заготовке из ниобия, отличающегося высокой вязкостью.

В связи с этим при изготовлении Nb₃Sn сверхпроводников было предложено использовать в качестве материала вставки в ниобиевое волокно сплав Nb – 47 %Ti [42,43], поскольку этот сплав имеет более близкие к ниобию механические свойства, чем чистый титан. Кроме того, это позволило увеличить диаметр вставки и упростить технологию изготовления втулки из ниобия.

Таким образом, были рассмотрены известные в литературе способы искусственного легирования Nb₃Sn сверхпроводников.

Выводы

Анализ отечественной и зарубежной литературы, посвященной особенностям Nb₃Sn сверхпроводников, методам их получения и свойствам ниобия, как одного из главных материала полуфабрикатов для их получения, позволил определить основные направления необходимых исследований в этой области.

Результаты работ различных авторов показали, что одними из ключевых полуфабрикатов, оказывающих влияние на эксплуатационные характеристики Nb₃Sn сверхпроводников, являются полуфабрикаты из ниобия. Это прутки, предназначенные для формирования волокон, и трубы или листы, предназначенные для формирования диффузионного барьера.

В литературе приведено достаточно данных по прочностным свойствам и структуре ниобия. Однако, все эти данные относятся к ниобию с невысокой степенью химической чистоты и, как следствие, с высокой твердостью.

В литературе практически отсутствуют данные по режимам деформации и термообработки ниобиевых прутков, листов и труб, предназначенных для использования в качестве полуфабрикатов волокон и диффузионных барьеров для изготовления Nb_3Sn сверхпроводников.

В литературе также отсутствуют данные по режимам изготовления в промышленных условиях ниобиевых полуфабрикатов для Nb_3Sn сверхпроводников.

В литературе нет данных о возможности введения олова в ниобиевые волокна путем искусственного легирования.

На основании анализа состояния проблемы и с учетом необходимости решения ряда вопросов по производству ниобиевых полуфабрикатов для отечественных сверхпроводников на основе Nb_3Sn в диссертационной работе было намечено:

- изучить влияние степени деформации прокаткой и последующего отжига в широком интервале температур на твердость и размер зерна ниобия высокой химической чистоты;
- исследовать экспериментальные режимы изготовления ниобиевых прутков с комплексом высоких свойств для выпуска Nb_3Sn сверхпроводников;
- исследовать влияние времени выдержки в процессе рекристаллизационного отжига на твердость и размер зерна ниобиевых прутков;
- исследовать влияние степени и способа деформации, а также режимов термообработки на структуру и свойства ниобиевых прутков, изготавливаемых из слитков ниобия высокой химической чистоты в условиях их промышленного производства для Nb_3Sn сверхпроводников;
- исследовать способность к деформации, а также влияние температуры отжига на свойства и структуру сплавов Ti-Sn различного состава с целью оценки

возможности их использования для искусственного легирования Nb_3Sn сверхпроводников.

Глава 2. Исследуемые материалы и методика эксперимента

2.1 Оборудование и исследуемые материалы

Исследования проводились на полуфабрикатах из ниобия в виде прутков шестигранного и круглого сечения и листов, используемых при изготовлении сверхпроводников на основе интерметаллического соединения Nb_3Sn по бронзовой технологии.

В качестве исходного материала при получении ниобиевых прутков шестигранного и круглого сечения, предназначенных для формирования ниобиевых волокон в Nb_3Sn сверхпроводниках, использовали слитки ниобия марки НБМ по ТУ 001.395-2006 [44]. При изготовлении листов из ниобия, предназначенных для формирования диффузионного барьера, в качестве исходного материала применяли слитки ниобия марки НББ по ТУ 001.395-2006. Слитки ниобия указанных марок выплавляли на АО ЧМЗ путем трехкратного переплава в электронно-лучевой печи фирмы ALD из чернового ниобия алюмотермического восстановления. Твердость по Бринеллю ниобиевых слитков марок НБМ и НББ составляла ≤ 50 НВ и $50 \div 65$ НВ, соответственно.

Из этих исходных материалов с использованием технологических схем, включающих в себя такие ключевые операции как выдавливание, волочение, прокатку и рекристаллизационный отжиг, изготавливали ниобиевые полуфабрикаты (таблица 2.1).

Изготовление шестигранных ниобиевых прутков размером под ключ S5,4 мм, ниобиевых прутков круглого сечения диаметром 7,4 мм, ниобиевых листов различной толщины от 34 до 0,7 мм проводили с использованием технологического оборудования АО «ВНИИНМ», описание которого приведено ниже.

Таблица 2.1 – Характеристика основных исследуемых в работе полуфабрикатов Nb

Тип полуфабриката	Размер поперечного сечения, мм	Марка исходного материала	Твердость исходного слитка по Бринеллю, кгс/мм ²
Ниобиевый пруток	S5,4	НБ-1	51
	Ø7,4	НБМ	49
	S6,3	НБМ	< 50
	S7,55	НБМ	49,3
Ниобиевый лист	h= 34; 20; 14; 7; 3,5; 1,75; 1,05; 0,7	НББ	58,7

Нагрев ниобиевых слитков и заготовок перед выдавливанием осуществляли на воздухе в печи сопротивления СН36.12.4/12М1. Выдавливание Nb слитков Ø147-176 мм в медной фольге в пруток Ø93-96 мм и ниобиевых заготовок в медном чехле Ø93,5 мм в пруток Ø22-35 мм проводили на вертикальном гидравлическом прессе 3034Р усилием 1600 тс. Заварку швов и дренажного отверстия на очехлованной в медь заготовке под выдавливание проводили методом аргонно-дуговой сварки (АДС). Промежуточный высокотемпературный отжиг ниобиевых цилиндрических заготовок Ø85 мм и заключительный отжиг прутков Ø7,4x200 мм проводили в электропечи СЭВНЭ-4,5/16-И1 с вакуумом не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Волочение выдавленных прутков Cu/Nb с диаметров 35 и 22 мм проводили на цепном стане усилием 15 тс и на стане барабанного типа ВСГ-1/1000 до диаметра 9,7 мм. Холодную прокатку прутков Nb до конечного размера Ø7,4 мм проводили на стане ХПТР 8-15.

Для изготовления ниобиевых листов различной толщины применялось следующее оборудование.

С целью получения ниобиевых листов толщиной от 34 до 0,7 мм сутунку ниобия 76,7x64x250 мм, вырезанный из слитка, деформировали осадкой на гидравлическом прессе ПО 443А усилием 2000 тс с начальной высоты $H_0=76,7$ мм до конечной толщины $H_1=43$ мм. Затем ниобиевую плиту толщиной 43 мм до

толщины 7 мм катали на стане ДУО-350 и с толщины 7 мм до конечной толщины 0,7 мм на стане ДУО-250 с разовой деформацией 10-15 %.

Рекристаллизационный отжиг образцов прутков из ниобия и листов из ниобия осуществляли в печах СНВЭ-1.3.1/16ИЗ, СНВЭ-1.3.1/16-И4 с вакуумом не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.

Ниобиевые прутки размером под ключ S6,3 и S7,55 мм были изготовлены с использованием различных технологических схем на производственном оборудовании АО ЧМЗ, которое описано ниже.

По штатной технологической схеме получения Nb прутков ниобиевые слитки диаметром 248 мм в медной технологической оболочке нагревали в печи сопротивления ПН-15 и подвергали горячему выдавливанию на прессе усилием 6000 тс в прутки диаметром 108 мм. Составные заготовки Cu/Nb $\varnothing 109,2$ мм герметизировали и заваривали на установке электронно-лучевой заварки АЭЛТК. Составную заготовку Cu/Nb $\varnothing 109,2$ мм нагревали в печи сопротивления ПН-15 и выдавливали на прессе усилием 1500 тс в пруток диаметром 26 мм. Прутки Cu/Nb $\varnothing 26$ мм волочили в холодную до диаметра 16,0 мм на цепном стане ZPR 75-36-7, с диаметра 16,0 мм до диаметра 8,8 мм на волочильном барабанном стане HE100, обтачивали на стане бесцентровой обточки Netran WS-0,5 до $\varnothing 7,8$ мм и затем Nb прутки профилировали роликами в шестигранник размером под ключ S=6,3 мм.

В технологической схеме получения ниобиевых прутков размером под ключ S7,55 с использованием контейнера диаметром 130 мм слиток диаметром 256,6 мм нагревали в печи СДО-11.9.25112, после чего ковали на ковочном комплексе OFL 12MN сначала в заготовки квадратного сечения 150x150 мм, затем в прутки круглого сечения диаметром 133 мм. Составные заготовки Cu/Nb диаметром 129,1 мм нагревали в печи ПН-15, затем выдавливали на прессе усилием 1500 тс в прутки диаметром 37,8 мм. Прутки Cu/Nb диаметром 37,8 мм волочили на цепном стане ZPR 75-36-7 до диаметра 16 мм и далее на барабанном стане HE100 до диаметра 10,8 мм. Далее прутки обтачивали на станке Netran WS-0,5 до диаметра 9,2 мм и профилировали в роликовой кассете в шестигранник размером под ключ S6,3 мм.

В технологической схеме изготовления ниобиевых прутков размером под ключ 6,3 мм с использованием выдавливания из контейнера диаметром 250 мм в прутки диаметром 70 мм слиток Nb нагревали в печи СДО-11.9.25112, затем ковали на ковочном комплексе OFL 12MN до диаметра 236 мм. Составные заготовки Cu/Nb диаметром 248 мм нагревали в печи ПН-15, затем выдавливали на прессе усилием 6000 тс в прутки диаметром 70 мм. Прутки Cu/Nb диаметром 70 мм волочили на цепном стане ZPR 75-36-7 до диаметра 16 мм и далее на барабанном стане HE100 до диаметра 9,1 мм. Далее прутки обтачивали на станке Netran WS-0,5 до диаметра 7,8 мм и профилировали в роликовой кассете в шестигранник размером под ключ S6,3 мм.

Ниобиевые сердечники диаметром 121,5; 103 мм; шестигранные прутки размером под ключ S6,3 и S7,55 мм подвергали высокотемпературному рекристаллизационному отжигу в высоковакуумной печи WI 800/1000 в вакууме не хуже $1,3 \cdot 10^{-5}$ мбар.

Для изготовления композиционной Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn проволоки в качестве исходных материалов использовали слитки из Ti и сплава TiSn, ниобиевые листы и медные стаканы с крышками.

Слитки титана и сплава титан-олово (с содержанием Sn от 1,82 до 8,18 масс.%) размером $\varnothing 27 \times 100$ мм были выплавлены методом электронно-лучевой гарнисажной плавки в печи ES 1/3/60 с мощностью пучка 60 кВт.

Для изготовления диффузионного барьера, предотвращающего диффузионное взаимодействие Cu с Ti, был использован ниобий марки Nb1 по ГОСТ 16099. Прокатку ниобиевых листов на толщину $h = 0,5$ мм проводили на стане ДУО. Ниобиевые листы $h = 0,5$ мм подвергали рекристаллизационному отжигу в печи СЭВНЭ-4,5/16-И1 в вакууме с $P_{\text{ост}} \leq 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

В качестве технологического медного покрытия для деформации путем выдавливания и волочения был применен медный стакан $\varnothing 36 \times \varnothing 30$ мм с медными крышками.

Перед выдавливанием заварку швов и дренажного отверстия на составных заготовках Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn проводили методом аргонно-дуговой сварки (АДС).

Выдавливание композиционных заготовок Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn размером $\varnothing 36 \times 100$ мм проводили на гидравлическом прессе усилием 650 тс в пруток $\varnothing 11$ мм. Нагрев композиционных заготовок перед выдавливанием проводили в печи сопротивления ОКБ-652. Параметры нагрева и выдавливания заготовок приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Параметры выдавливания составных заготовок Cu/Nb/Ti, Cu/Nb/TiSn

Нагревательное оборудование	Печь сопротивления ОКБ-652
Прессовое оборудование	Пресс 650 тс
Количество заготовок, шт.	4
Размер заготовки, мм	$\varnothing 36 \times 100$
Температура нагрева, °С	800
Время нагрева, мин	40
Диаметр втулки контейнера, мм	37
Диаметр матрицы, мм	11
Скорость выдавливания, мм/с	20

Выдавленные композиционные прутки Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn диаметром 11 мм волочили до $\varnothing 2,13$ мм на цепном стане, с $\varnothing 2,13$ мм до $\varnothing 1$ мм - на барабане закаточной машины, а с $\varnothing 1$ мм до $\varnothing 0,5$ мм – на шестикратной машине. Маршрут волочения представлен в таблице 2.3.

Термическую обработку образцов композиционной проволоки Cu/Nb/TiSn и Cu/Nb/Ti проводили в вакуумных печах «Муфель-200» и СНВЭ-1.3.1/6 и 3 при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. Точность регулирования температуры составляла ± 10 °С.

Таблица 2.3 – Маршрут волочения композиционных прутков Cu/Nb/TiSn и Cu/Nb/Ti

Оборудование для волочения	Диаметр волокна, мм	Степень деформации, %	Режим отжига
1	2	3	4
Цепной стан	10,22	13,7	-
	9,4	15,4	-
	8,57	16,9	-
	7,92	14,6	500 °С - 1 ч
	7,39	12,9	-
	6,79	15,6	-
	6,47	9,2	-
	6,15	9,7	-
	5,64	15,9	500 °С - 1 ч
	5,17	16,0	-
	4,8	13,8	-
	4,48	12,9	-
	4,09	16,7	-
	3,74	16,4	-
	3,507	12,1	-
	3,245	14,4	-
	3,0	14,5	-
	2,92	5,3	500 °С - 1 ч
	2,7	14,5	-
	2,5	14,3	-
2,3	15,4	-	
Закаточная машина	2,13	14,2	500 °С - 1 ч
	2,0	11,8	-
	1,87	12,6	-
	1,69	18,3	-
	1,6	10,4	-
	1,5	12,1	-
	1,45	6,56	-
	1,4	6,8	-
	1,35	7,0	-
	1,3	7,3	-
	1,25	7,5	-
	1,20	7,8	-
	1,15	8,2	-
	1,10	8,5	-
1,05	8,9	-	
1,0	9,3	-	

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4
Шестикратная машина	0,93	13,5	-
	0,85	16,5	-
	0,78	15,8	-
	0,72	14,8	-
	0,66	16,0	-
	0,6	17,4	-
	0,56	12,9	-
	0,52	13,8	-
	0,5	7,54	-

2.2 Методы исследования

Твердость слитков ниобия измеряли методом Бринелля на твердомере ТШ-2М или твердомере типа ТБ ГОСТ 23677 на темплетах и боковой поверхности при нагрузке 1000 кгс, диаметре шарика 10 мм по ГОСТ 9012.

Твердость по Виккерсу на образцах ниобия измеряли на твердомере ТПП-2 с нагрузкой 10 кг и времени нагружения 15 сек по ГОСТ 2999.

Микротвердость по Виккерсу измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 200 г и времени выдержки под нагрузкой 15 с.

Определение механических свойств прутков ниобия $\varnothing 7,4 \times 200$ мм (σ_b , $\sigma_{0,2}$, δ) проводили на разрывной машине Instron 1185 при температуре 20 °С со скоростью растяжения 1 мм/мин.

Химический анализ слитков ниобия на содержание металлических примесей проводили спектральным методом с использованием индукционно-связанной плазмы на образцах в виде стружки. Химический анализ ниобиевых слитков на содержание углерода проводили потенциометрическим методом, азота – методом Кьельдаля на образцах в виде стружки. Химический анализ ниобия на содержание кислорода проводили нейтронно-активационным методом на массивных образцах.

Измерение параметра шероховатости поверхности R_a прутков ниобия $\varnothing 7,4$ мм проводили на профилометре [45].

Шлифы ниобия для металлографического анализа зеренной структуры препарировали по следующей методике:

1. Зажим образцов в струбчине или заливка оправки эпоксидной смолой.
2. Шлифовка на шлифовальной бумаге различной зернистости, начиная с крупной, заканчивая мелкой. В процессе шлифовки после смены номера шлифовальной бумаги меняли не менее двух раз направление шлифовки на $\sim 90^\circ$.
3. Травление образцов перед полировкой в растворе 50%HF+50%HNO₃.
4. Полировка на бильярдном сукне с использованием раствора суспензии состава Cr₂O₃+H₂O.

Травление образцов ниобия на зерно в растворе 20%(50%HF+50%HNO₃)+80% H₂O в течение 15-20 с.

Металлографический анализ шлифов после травления на зерно проводили на оптическом микроскопе Leica DC 200 с увеличением от 50 до 1000 крат.

Измерение среднего размера зерна на образцах ниобия в продольном сечении проводили двумя способами:

- методом секущих с использованием программного пакета типа Photoshop CS2 9.0 по ГОСТ 21073.3-75;

- в программе SIAMS PhotoLab700 по методу «все зерна» на снимках, сделанных при увеличении 100 крат. Данный метод определения размера зерна заключается в вычислении площади каждого из зерен (полностью вошедших в поле зрения), нахождении диаметра эквивалентной окружности каждого из зерен и последующем вычислении среднего диаметра. Среднее из всех диаметров зерен принимается за размер зерна. Средний размер зерна в одном образце считали как среднее из результатов измерения по двум полям зрения (центр и периферия) в продольном сечении.

Процент рекристаллизованного объема в образцах ниобия определяли посредством измерения площади рекристаллизованной области на снимке микроструктуры с последующим определением ее отношения ко всей площади снимка.

Относительное остаточное электросопротивление RRR (R_{273}/R_{10} – отношение электросопротивлений образца ниобия при двух температурах: температуре тающего льда $T=273$ К и температуре вблизи сверхпроводящего перехода ниобия $T \sim 10$ К) измеряли четырехконтактным методом на постоянном токе [46,47,48] на образцах, вырезанных методом электроэрозионной резки из готового ниобиевого прутка. Схема вырезки образца представлена на рисунке 2.1.

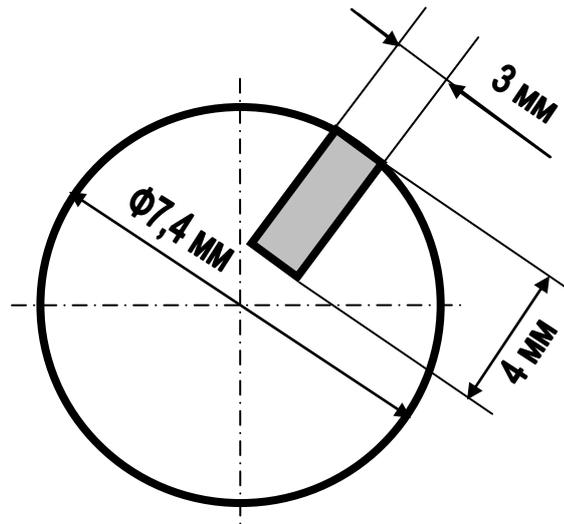


Рисунок 2.1 – Схема вырезки образца методом электроэрозионной резки из ниобиевого прутка

Металлографические шлифы поперечного сечения композиционных прутков Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn изготавливали по следующей методике:

- 1) Зажим образцов в струбцине.
- 2) Шлифовка на шлифовальной бумаге различной зернистости, начиная с крупной, заканчивая мелкой. В процессе шлифовки после смены номера шлифовальной бумаги меняли не менее двух раз направление шлифовки на $\sim 90^\circ$.
- 3) Травление образцов перед полировкой в растворе (50 % HF+50 % HNO₃).
- 4) Полировка на бильярдном сукне с использованием суспензии (Cr₂O₃+H₂O).

5) Травление образцов сплава титан-олово на зерно в растворе (20 % (50 % HF+50 % HNO₃)+80 % H₂O) в течение 1-2 мин.

Металлографический анализ шлифов проводили на оптическом микроскопе «Leica» при увеличении от 50 до 1000 крат. Электронно-микроскопические исследования поверхности поперечного сечения и микрорентгеноспектральный (МРС) анализ прутков проводили с использованием электронного микроскопа с рентгеновским микроанализатором «Hitachi S-2300» с увеличением от 20 до 5000 крат.

Механические свойства проволочных образцов Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn (предел прочности, предел текучести и относительное удлинение) определяли при испытаниях на растяжение по ГОСТ 1497-84 [49]. Образцы с рабочей длиной $L = 100$ мм растягивали на испытательной машине INSTRON ТТ-ДМ в направлении оси образца до разрыва со скоростью $V_{\text{исп}}=1,0$ мм/мин при комнатной температуре. Погрешность определения механических свойств исследуемой проволоки не превышала 1 %.

Микротвердость по Виккерсу титана и сплавов Ti-Sn измеряли на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 100 г и временем нагружения 30 с.

Глава 3. Исследование структуры и свойств ниобия, полученного прокаткой, для диффузионных барьеров

Одними из ключевых полуфабрикатов, используемых при изготовлении Nb_3Sn сверхпроводников, являются трубы или листы из ниобия, предназначенные для формирования диффузионного барьера. В бронзовой технологии Nb_3Sn сверхпроводников для ИТЭР (рисунок 1.1) диффузионный барьер применяется с целью предотвращения диффузии олова из бронзы в медную стабилизирующую оболочку. Поэтому представляет большую практическую важность исследование влияния различных режимов деформации (выдавливание, прокатка и др.) и термообработки при получении выше описанных полуфабрикатов на структуру и свойства (механические свойства, твердость и т.д.) ниобия с целью оптимизации режимов изготовления полуфабрикатов из ниобия для Nb_3Sn сверхпроводников.

При изготовлении листов или труб из Nb, предназначенных для использования в качестве диффузионного барьера, применяются маршруты деформации, которые, как правило, включают в себя следующие процессы деформации: горячее выдавливание исходного слитка большого диаметра ($100 \div 300$ мм) с целью получения трубной заготовки и последующую прокатку со значительной суммарной степенью истинной деформации ε (до $\varepsilon = \ln(h_0/h_1) = 3$, где h_0 – начальная толщина стенки трубы или начальная толщина листа, h_1 – конечная толщина стенки трубы или конечная толщина листа) до получения трубы или листа конечного размера (толщина стенки трубы $0,5 \div 5$ мм, толщина листа $0,5 \div 5$ мм). Затем ниобиевую трубу или лист конечного размера подвергают рекристаллизационному отжигу для придания материалу необходимой пластичности перед дальнейшей деформацией в составе всего композита. При этом при получении Nb труб или листов из слитков большого диаметра суммарная истинная деформация ε после последней рекристаллизации обычно находится в интервале от 2 до 4 [22]. По этой причине представляет практический интерес исследование влияния различной степени деформации прокаткой и последующего отжига в широком интервале температур на твердость

и структуру ниобия, что позволит установить оптимальные режимы рекристаллизационного отжига данного материала, в том числе и при его промышленном изготовлении в качестве диффузионного барьера [51, 52].

3.1 Влияние степени деформации при прокатке и температуры рекристаллизационного отжига на твердость ниобия

Для проведения данной работы 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. Слиток характеризовался неоднородной крупнозернистой структурой с размером зерен (D) от одного до нескольких сантиметров. Литой ниобий деформировали сначала осадкой до степени истинной деформации $\varepsilon = 0,58$, а затем, начиная со степени деформации $\varepsilon = 0,58$ до $\varepsilon = 4,70$, деформацию осуществляли прокаткой. В процессе деформации были отобраны образцы, имеющие различную степень суммарной истинной деформации ε (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Значения суммарной истинной деформации ε Nb образцов в зависимости от их толщины

Толщина Nb образца, мм	Суммарная истинная деформация ε
76,7	0
34	0,81
20	1,34
14	1,70
7	2,39
3,5	3,09
1,75	3,78
1,05	4,29
0,7	4,70

Образцы Nb, деформированные сначала осадкой, а затем прокаткой с различной степенью суммарной деформации, подвергали термообработкам в

вакууме не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. в интервале температур от 800 до 1300 °С с выдержкой 1 час и измеряли на них твердость по Виккерсу в продольном сечении.

На рисунке 3.1 представлена зависимость твердости по Виккерсу ниобия от степени суммарной истинной деформации. Видно, что в интервале истинных деформаций от 0 до 1,70 происходит быстрое упрочнение материала и твердость возрастает с $58,7 \pm 6,4$ 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. 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 [50].

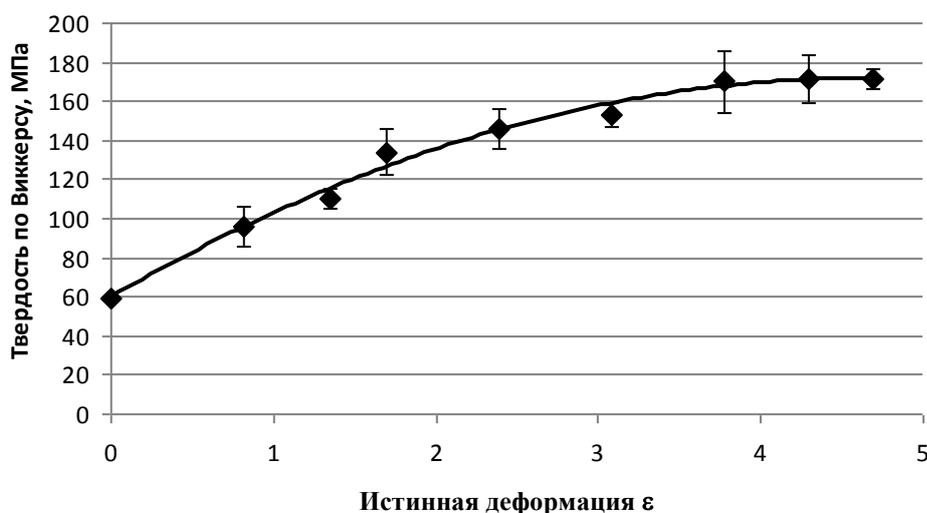


Рисунок 3.1 – Зависимость твердости по Виккерсу ниобия от степени суммарной истинной деформации

На рисунке 3.2 представлены зависимости твердости по Виккерсу от температуры отжига ниобия, имеющего различную степень предварительной деформации. Температура отжига ниобия находится в интервале от 800 до 1300 °С. Из приведенных на рисунке 3.2 зависимостей видно, что разупрочнение ниобия, 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. 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 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,

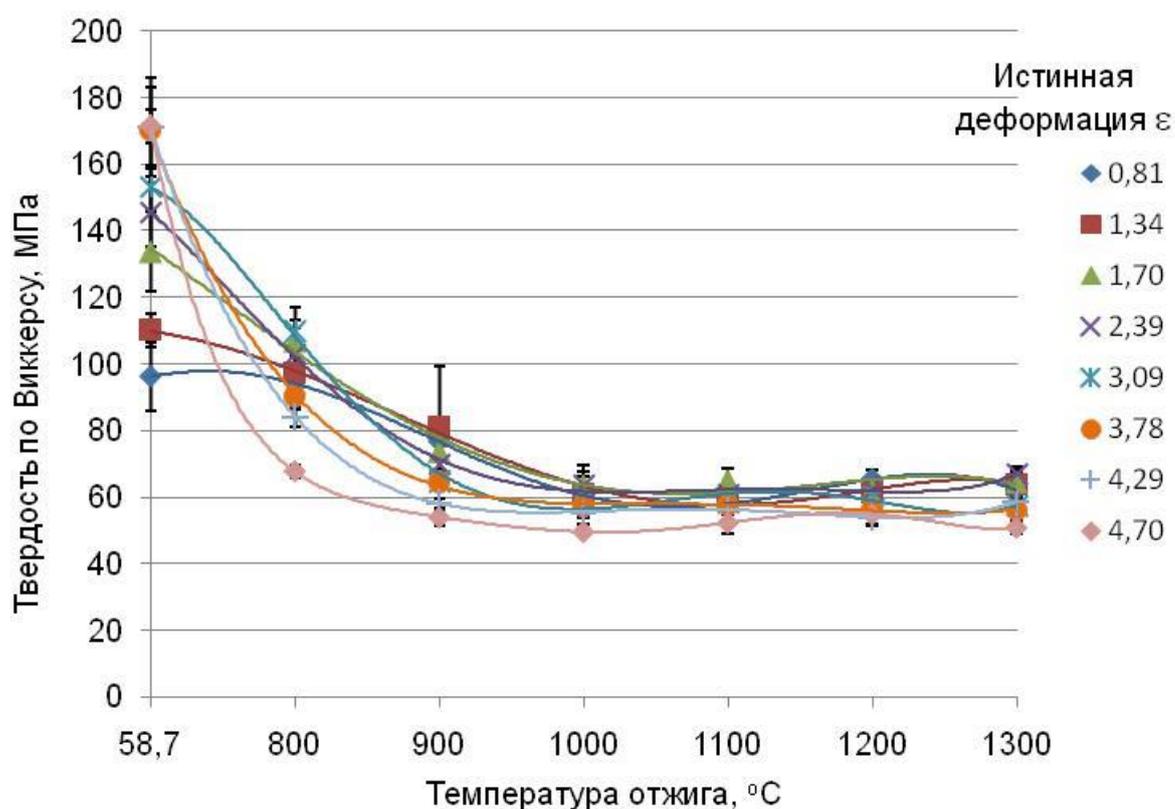
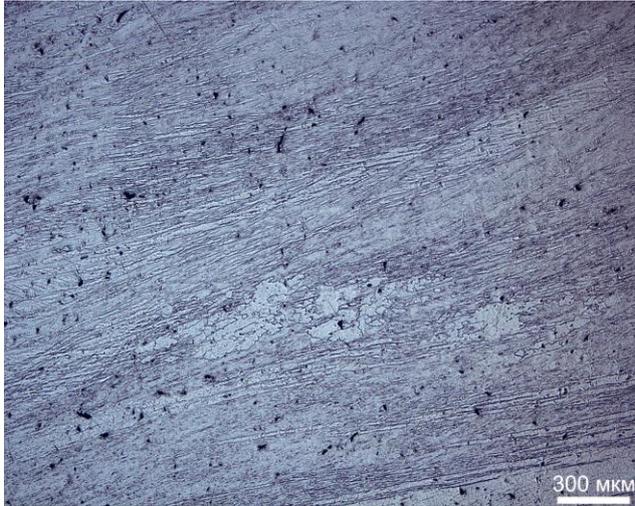


Рисунок 3.2 – Зависимости твердости по Виккерсу от температуры отжига ниобия, имеющего различную степень предварительной суммарной истинной деформации

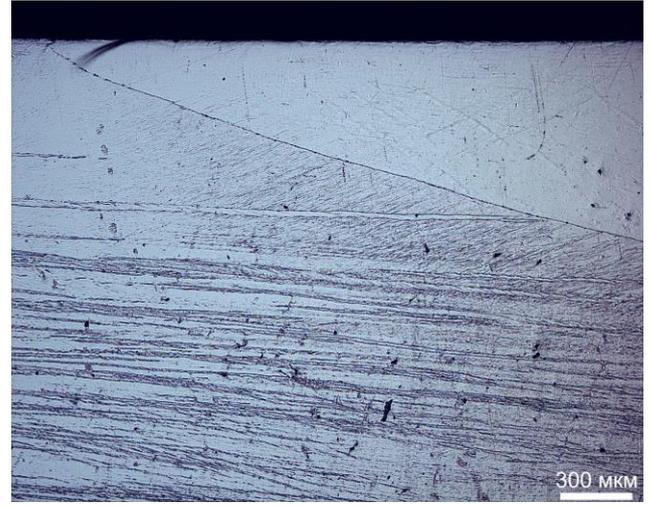
полное разупрочнение ниобия во всем интервале изученных деформаций ($\epsilon = 0,81 \div 4,70$) до величины твердости $50 \div 64$ HV происходит, начиная с температуры отжига 1000 °C и выше.

3.2 Влияние степени деформации при прокатке и температуры рекристаллизационного отжига на микроструктуру ниобия

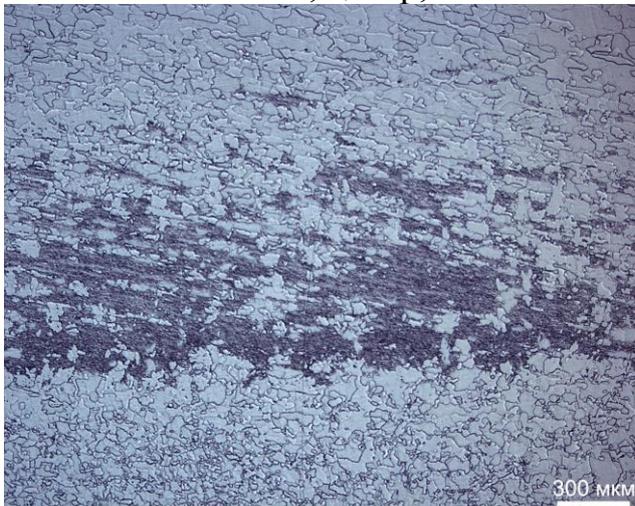
Результаты металлографического анализа микроструктуры листового ниобия, деформированного прокаткой с различными степенями деформации и отожженного при разных температурах, хорошо согласуются с результатами измерения твердости, описанными в п. 3.1.1. На рисунках 3.3, 3.4, 3.5 представлены снимки микроструктуры продольного сечения ниобия, прокатанного с суммарной степенью истинной деформации 1,34, 3,09 и 4,70, после термообработки при температурах 800, 900 и 1000 °C.



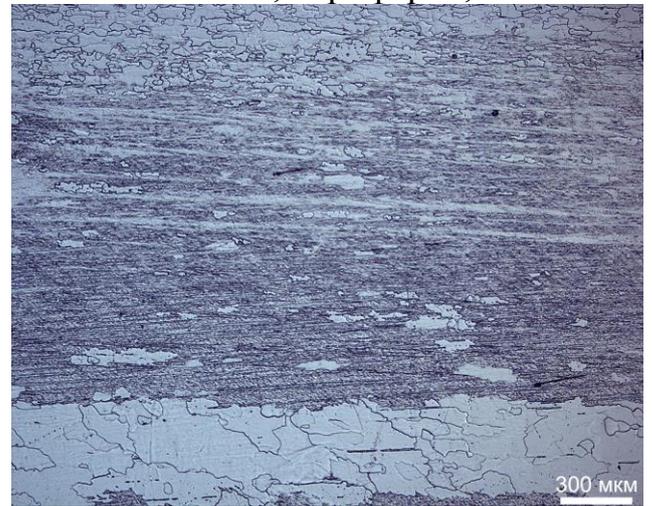
а – 800 °С, центр, х50



б – 800 °С, периферия, х50



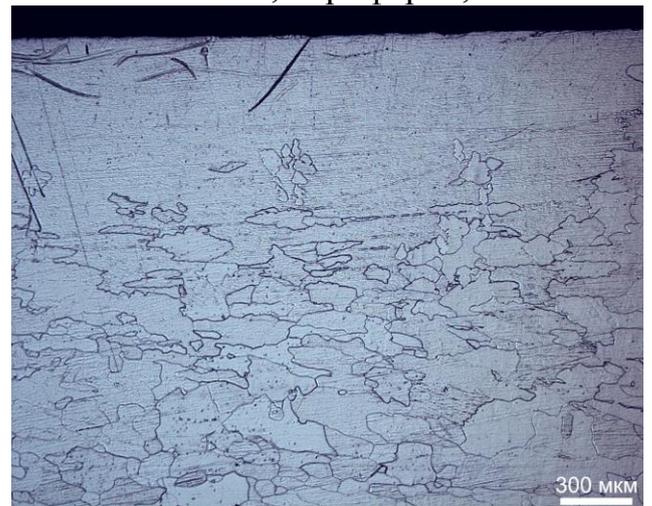
в – 900 °С, центр, х50



г – 900 °С, периферия, х50

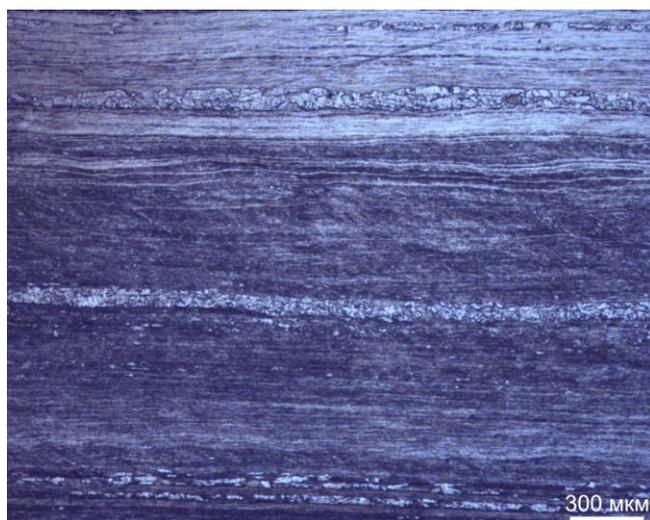


д – 1000 °С, центр, х50

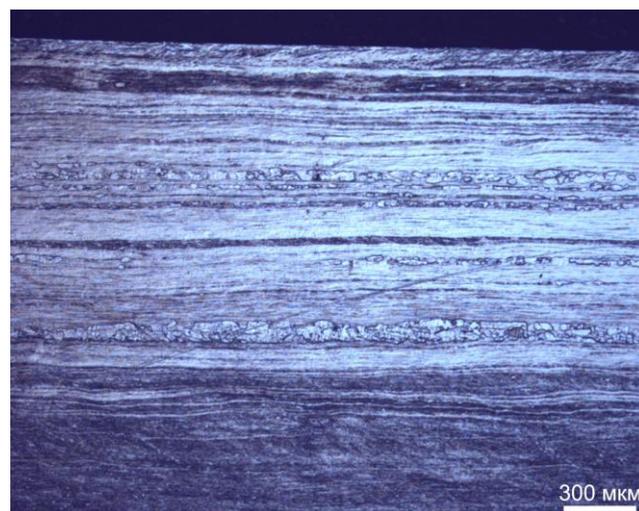


е – 1000 °С, периферия, х50

Рисунок 3.3 – Микроструктура продольного сечения Nb листов, прокатанных с суммарной степенью истинной деформации 1,34, после термообработки при температурах 800 (а,б), 900 (в, г) и 1000 °С (д,е).



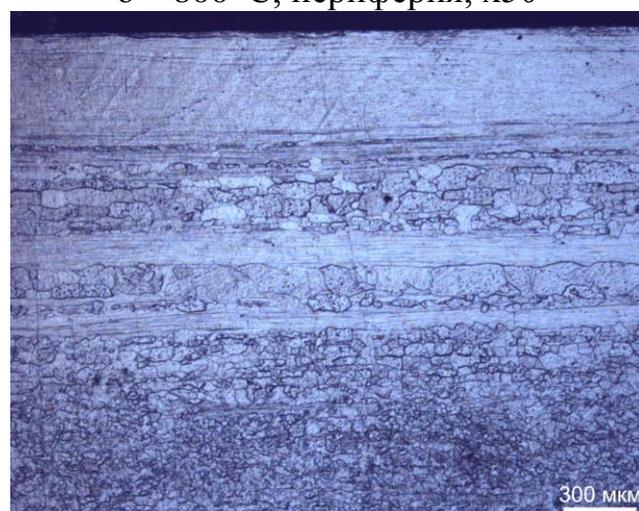
а – 800 °С, центр, х50



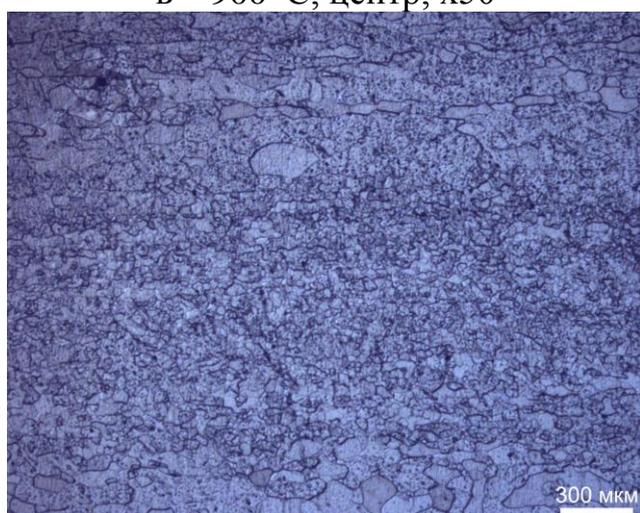
б – 800 °С, периферия, х50



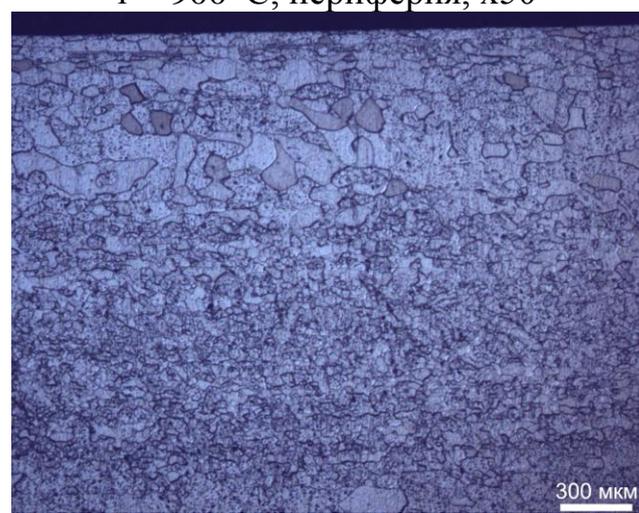
в – 900 °С, центр, х50



г – 900 °С, периферия, х50

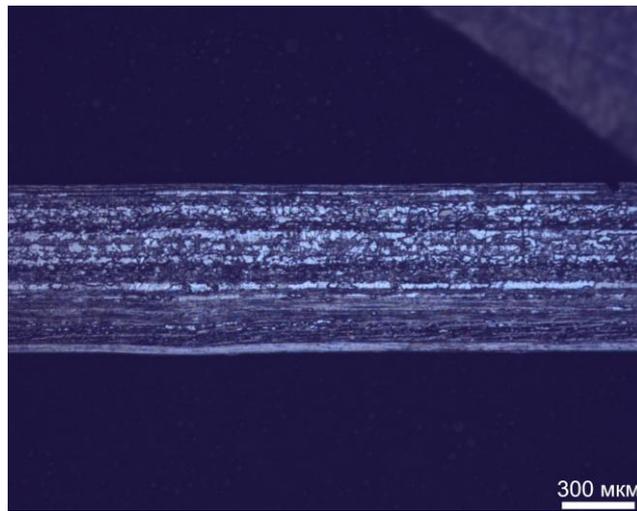


д – 1000 °С, центр, х50

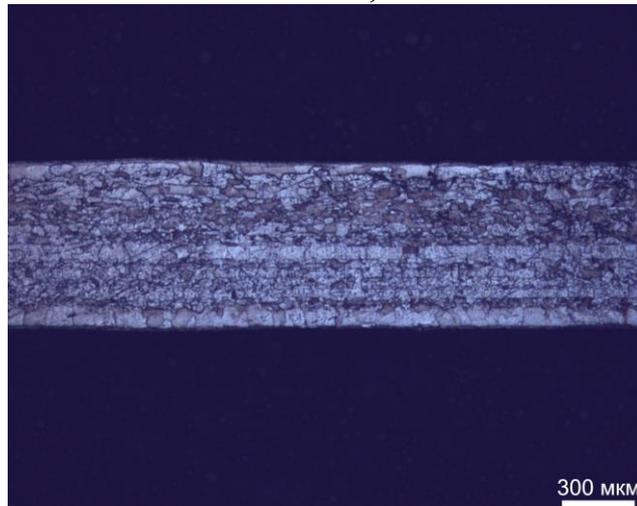


е – 1000 °С, периферия, х50

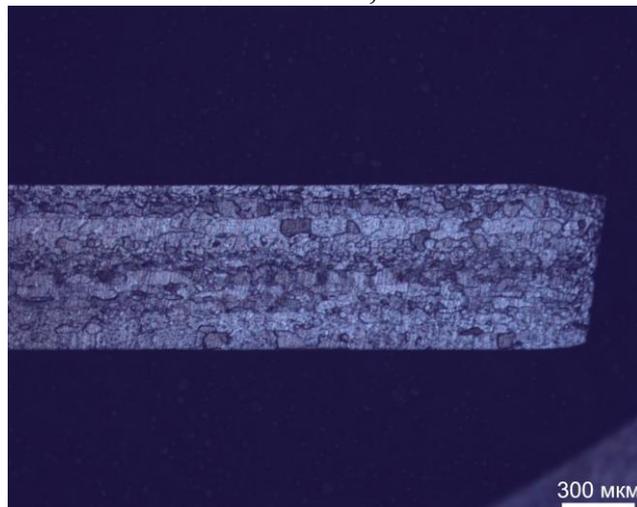
Рисунок 3.4 – Микроструктура продольного сечения Nb листов, прокатанных с суммарной степенью истинной деформации 3,09, после термообработки при температурах 800 (а,б), 900 (в, г) и 1000 °С (д,е).



а – 800 °С, х50



б – 900 °С, х50



в – 1000 °С, х50

Рисунок 3.5 – Микроструктура продольного сечения Nb листов, прокатанных с суммарной степенью истинной деформации 4,70, после термообработки при температурах 800 (а), 900 (б) и 1000 °С (в)

Микроструктура прокатанного ниобия, имеющего предварительную степень истинной деформации $\varepsilon = 1,34$, после термообработки при $T = 800$ °С является волокнистой деформированной (рисунок 3.3 а, б), однако в центральной области образца (рисунок 3.3 а) уже наблюдается небольшой участок первых рекристаллизованных зерен. Это свидетельствует о том, что при температуре 800 °С начинается первичная рекристаллизация. Об этом также свидетельствует незначительное разупрочнение ниобия, при котором твердость снижается со $110,1 \pm 5,2$ до $97 \pm 2,1$ НV (рисунок 3.2). После термообработки при температуре 900 °С в ниобиевом образце, имеющем предварительную степень истинной деформации $\varepsilon = 1,34$, площадь областей рекристаллизованных зерен (рисунок 3.3 в, г) возрастает, но сохраняются области волокнистой деформированной структуры. При этом происходит дальнейшее снятие наклепа и твердость снижается до $81,0 \pm 18,2$ НV. На снимках микроструктуры ниобиевого образца, имеющего предварительную степень истинной деформации 1,34, после отжига при $T = 1000$ °С (рисунок 3.3 д, е) наблюдаются в основном области рекристаллизованных зерен, а участки с деформированной структурой практически отсутствуют. О протекании первичной рекристаллизации свидетельствует полное разупрочнение ниобия, при котором твердость снижается до $61,2 \pm 6,3$ НV (рисунок 3.2), до уровня литого состояния.

На рисунке 3.4 а, б видно, что после отжига при $T = 800$ °С микроструктура ниобиевого образца, имеющего степень предварительной истинной деформации $\varepsilon = 3,09$, является практически полностью деформированной за исключением редких областей с появившимися новыми рекристаллизованными зернами. Полученные значения твердости на ниобиевом образце (рисунок 3.2), имеющем степень предварительной истинной деформации $\varepsilon = 3,09$, подтверждают, что при температуре 800 °С происходит частичное снятие наклепа, о чем свидетельствует снижение твердости со $153,0 \pm 6,5$ до $109,9 \pm 7,1$ НV. Разупрочнение ниобия, по-видимому, связано с протеканием возврата при температуре 800 °С. После отжига при $T = 900$ °С ниобиевого образца, имеющего степень предварительной истинной деформации 3,09, области с рекристаллизованными зернами занимают большую

часть площади, но при этом сохраняются области деформированных зерен (рисунок 3.4 в, г). В связи с практически полным протеканием в этом образце первичной рекристаллизации ниобий разупрочняется почти до уровня литого состояния, о чем свидетельствует измеренное значение твердости $64,9 \pm 2,2$ HV (рисунок 3.2). После отжига при температуре 1000 °C вся площадь продольного сечения ниобиевого образца, имеющего степень предварительной истинной деформации $\varepsilon = 3,09$, занята рекристаллизованными зернами, что свидетельствует о завершении первичной рекристаллизации. При этом твердость данного образца снижается до $60,1 \pm 0,4$ HV (рисунок 3.2), что говорит о полном разупрочнении ниобия.

Микроструктура ниобиевого образца, имеющего степень предварительной истинной деформации $\varepsilon = 4,70$, после термообработки при $T = 800$ °C представлена как деформированными, так и рекристаллизованными областями (рисунок 3.5 а). Наличие в данном образце областей деформированной структуры обуславливает неполное разупрочнение ниобия, выражающееся в снижении твердости до $67,8 \pm 1,8$ HV (рисунок 3.2). После отжигов ниобиевого образца, имеющего степень предварительной истинной деформации $4,70$, при температуре 900 и 1000 °C структура является полностью рекристаллизованной и твердость по Виккерсу снижается до $54,0 \pm 2,4$ и $49,6 \pm 0,9$ HV, соответственно. Такое снижение твердости говорит о полном разупрочнении ниобия.

На шлифах продольного сечения ниобиевых образцов, имеющих различную степень предварительной истинной деформации прокаткой $\varepsilon = 0,81 \div 4,70$, после термообработок при температуре от 800 до 1300 °C измеряли средний размер зерна и оценивали процентную долю площади шлифа, занятой рекристаллизованными зернами (параметр PЗ, %). Результаты измерений среднего размера зерна и параметра PЗ в ниобиевых образцах представлены в таблице 3.2.

Анализ данных, представленных в таблице 3.2, показывает, что для всего диапазона исследованных степеней предварительной истинной деформации $\varepsilon = 0,81 \div 4,70$ последующий отжиг при температуре 800 °C не приводит к протеканию рекристаллизации и структура сохраняется полностью

деформированной. После отжига при $T = 900$ °С в образцах ниобия, имеющего степень предварительной истинной деформации 1,34, появляются области с рекристаллизованными зёрнами, а после истинных деформаций 4,29 и 4,70 отжиг при температуре 900 °С приводит уже к протеканию полной первичной рекристаллизации, в процессе которой формируется структура со средним размером зёрна 32 ± 6 и 30 ± 7 мкм, соответственно. При этом $D_{cp} = 30 \pm 7$ мкм является наименьшим значением среднего размера зёрна, полученным на исследованных в данной работе образцах ниобия. После отжига образцов ниобия, имеющих степень предварительной истинной деформации ϵ от 1,34 до 4,70, при $T = 1000$ °С протекает полная первичная рекристаллизация. После отжигов при температуре от 1100 до 1300 °С полная рекристаллизация ($PЗ = 100$ %) протекает в ниобиевых образцах, имеющих предварительную степень истинной деформации от 0,81 до 4,70, т.е. во всем изученном в данной работе диапазоне деформаций.

На основе результатов измерения среднего размера зёрна (таблица 3.2) ниобиевых образцов, имеющих различную степень предварительной истинной деформации, после различных температур отжига построена диаграмма рекристаллизации (рисунок 3.6). Диаграмма рекристаллизации иллюстрирует зависимость среднего размера зёрна ниобия от степени предварительной истинной деформации и температуры отжига.

Таблица 3.2 – Значения среднего размера зерна (D_{cp}) и процентная доля рекристаллизованных зерен (параметр P3) в ниобиевых образцах в зависимости от степени предварительной истинной деформации и температуры отжига

Истинная деформация ε	Температура отжига, °C											
	800		900		1000		1100		1200		1300	
	D_{cp} , мкм	P3, %	D_{cp} , мкм	P3, %	D_{cp} , мкм	P3, %	D_{cp} , мкм	P3, %	D_{cp} , мкм	P3, %	D_{cp} , мкм	P3, %
0,81	-	0	-	0	-	85	175±12	100	306±11	100	445±9	100
1,34	-	0	-	62	75±8	100	104±9	100	211±8	100	203±11	100
1,70	-	0	-	92	72±7	100	60±7	100	123±10	100	201±8	100
2,39	-	0	-	88	60±9	100	57±5	100	121±11	100	197±9	100
3,09	-	0	-	72	59±8	100	56±6	100	105±7	100	191±7	100
3,78	-	0	-	90	57±7	100	53±4	100	91±7	100	189±10	100
4,29	-	0	32±6	100	55±6	100	50±3	100	90±8	100	180±6	100
4,70	-	0	30±7	100	43±6	100	40±6	100	83±9	100	153±7	100

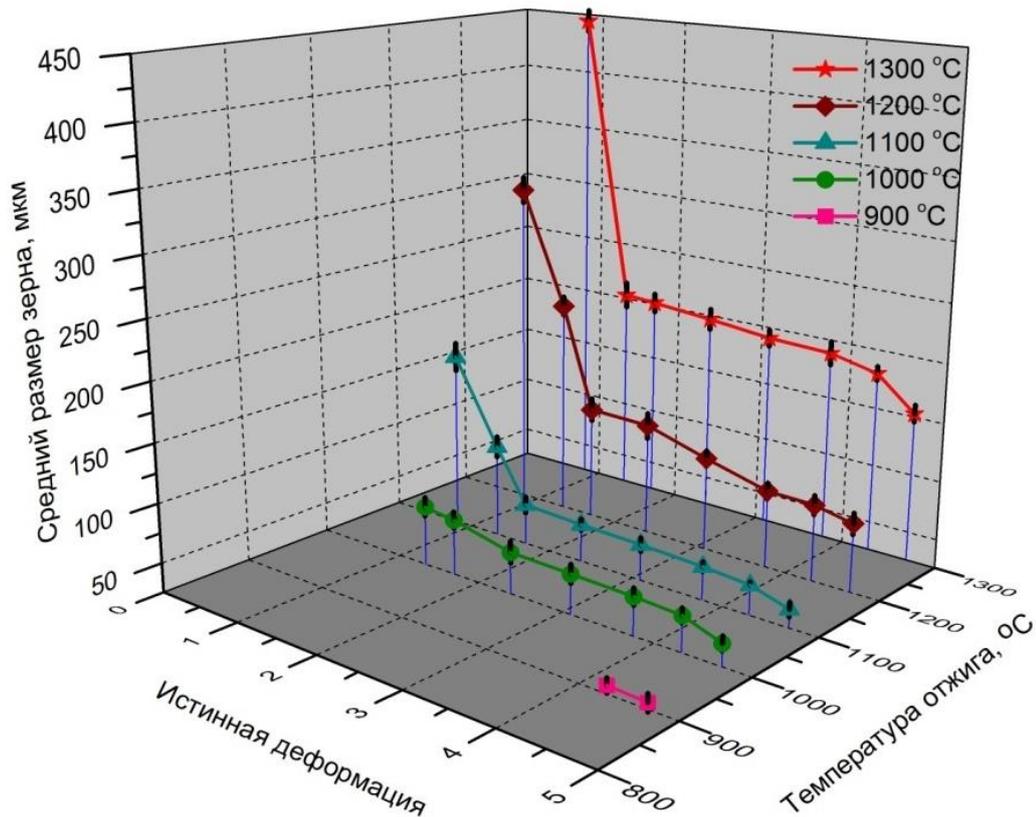


Рисунок 3.6 – Диаграмма рекристаллизации ниобия, деформированного прокаткой

Представленная диаграмма рекристаллизации ниобия имеет классический вид. Видно, что с увеличением температуры отжига происходит увеличение среднего размера зерна $D_{ср}$. Если рассмотреть интервал истинной степени деформации ε от 1,70 до 4,70, то для температур отжига 1000 °C и 1100 °C значения $D_{ср}$ находятся в интервале 43 - 72 мкм и 40 - 60 мкм, соответственно. При этом при $T = 1200$ °C средний размер зерна составляет 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 увеличение данного параметра происходит приблизительно в два раза, что, по-видимому, связано с протеканием собирательной рекристаллизации.

Из вышесказанного следует, что в интервале суммарных истинных деформаций $\varepsilon = 2 \div 4$, которые, как правило, применяются в технологических схемах получения труб и листов для формирования ниобиевых диффузионных барьеров, рекристаллизационный отжиг, при котором протекает полная

рекристаллизация ниобия и формируется структура с мелким зерном, следует проводить при температуре 1000 – 1100 °С с выдержкой в течение 1 часа. В литературных источниках приводятся результаты исследования ниобия более низкой химической чистоты по сравнению с материалом, изученным в данной работе. По имеющимся литературным данным [23] температура начала рекристаллизации ниобия, имеющего предварительную степень относительной деформации $\psi > 99 \%$, равна 940 °С, а по данным, полученным в настоящей работе, в ниобии высокой химической чистоты, имеющей степень предварительной истинной деформации 4,29 (относительная деформация $\psi = 98,6 \%$) и 4,70 ($\psi = 99,1 \%$), полная первичная рекристаллизация протекает уже при температуре 900 °С. Согласно приведенной в [25] диаграмме рекристаллизации оптимальным режимом термической обработки ниобия является отжиг при 1100 – 1450 °С после относительной деформации $\psi > 70 \%$. Однако, по результатам, полученным в настоящей работе на высокочистом ниобии, оптимальной температурой рекристаллизационного отжига является $T = 1000 – 1100 \text{ °С}$ после истинной деформации $\varepsilon \geq 1,34$ ($\psi \geq 73,9 \%$). Сравнение с литературными данными [4] по изменению твердости в зависимости от степени деформации ниобия технической чистоты, имеющего твердость 80 HV в недеформированном состоянии, показывает следующее. По данным работы [25] ниобий достигает твердости по Виккерсу 180 HV после степени истинной деформации $\varepsilon = 2,81$, тогда как исследованный в данной работе ниобий высокой чистоты, имеющий в недеформированном состоянии твердость $58,7 \pm 6,4 \text{ НВ}$, после истинной деформации $\varepsilon = 3,09$ имеет твердость $153 \pm 6,5 \text{ НВ}$. При этом наибольшего значения твердости $170 \pm 15,8 \text{ НВ}$ высокочистый ниобий достигает после истинной деформации 3,78, а при дальнейшем увеличении степени деформации твердость практически не изменяется (рисунок 3.1).

Выводы

1. Исследовано влияние степени деформации прокаткой и последующего отжига в широком интервале температур на твердость и размер зерна ниобия высокой химической чистоты с исходной твердостью по Бринеллю $58,7 \pm 6,4$ НВ.

2. Показано, что полное разупрочнение ниобия после деформации прокаткой с различной степенью истинной деформации $\varepsilon = 0,81 \div 4,70$ с получением полностью рекристаллизованной структуры и твердости на уровне литого состояния 50-70 НВ происходит для всех изученных деформаций уже после отжига при температуре 1000 °С.

3. На основе анализа построенной в работе диаграммы рекристаллизации ниобия высокой степени чистоты рекомендовано проводить рекристаллизационный отжиг ниобия после деформаций прокаткой в интервале $\varepsilon = 2 \div 4$, применяемых в технологических схемах получения полуфабрикатов ниобиевых диффузионных барьеров, при температуре 1000 – 1100 °С с выдержкой в течение не менее 1 часа.

Глава 4. Исследование структуры и свойств ниобиевых прутков, предназначенных для формирования сверхпроводящих волокон

Одними из ключевых полуфабрикатов, используемых при изготовлении Nb_3Sn сверхпроводников, являются ниобиевые прутки шестигранного (размером под ключ S от 4 до 8 мм) или круглого сечений (диаметром от 4 до 10 мм), предназначенные для формирования ниобиевых волокон в готовом сверхпроводящем стренде. Технологические схемы получения Nb прутков, как правило, состоят из следующих операций: выдавливание ниобиевого слитка в прутки большого диаметра, промежуточный рекристаллизационный отжиг (применяется не всегда), второе выдавливание в прутки меньшего диаметра, волочение или прокатка до конечного размера прутка шестигранного или круглого сечения и заключительный рекристаллизационный отжиг. Необходимость изготовления ниобиевых прутков в промышленных масштабах с комплексом высоких характеристик для Nb_3Sn сверхпроводников различных конструкций требует изучения влияния различных технологических режимов изготовления на их свойства и структуру.

4.1 Влияние различных режимов деформации и термообработки на структуру и свойства ниобиевых прутков, полученных с использованием слитков малого диаметра

При промышленном изготовлении Nb_3Sn сверхпроводников для таких применений как ИТЭР, с высокими, стабильными характеристиками по длине и с максимальным выходом в годное важным условием является использование полуфабрикатов сверхпроводящих волокон в виде ниобиевых прутков с высокими характеристиками. Наиболее значимым требованием к ниобиевым пруткам является формирование в них однородной мелкозеренной структуры, что должно обеспечить их однородное деформирование в составе композита и, как следствие, привести к стабильности свойств готовых Nb_3Sn сверхпроводников по длине.

Поэтому важной задачей является изучение влияния различных режимов изготовления на свойства и структуру ниобиевых прутков для Nb_3Sn сверхпроводников. С этой целью было решено разработать и исследовать в АО «ВНИИНМ» режимы изготовления ниобиевых прутков для достижения высоких характеристик, удовлетворяющих требованиям спецификации на ниобиевые прутки одной из зарубежных фирм-изготовителей Nb_3Sn сверхпроводников [52,57,58,59]. Требования спецификации представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Требования к ниобиевым пруткам

Характеристика	Требуемое значение
Диаметр, мм	$7,4 \pm 0,05$
Длина, мм	200 ± 1
Криволинейность, мм	0,5
Химический состав слитка, м.д. %	$H \leq 0,001$; $N \leq 0,005$; $C \leq 0,005$; $O \leq 0,007$; $Ta \leq 0,1$; $Zr \leq 0,01$; $(W+Mo) \leq 0,01$; $Fe \leq 0,003$; $Ni \leq 0,003$, $Ti \leq 0,003$
Твердость по Виккерсу, кгс/мм ²	≤ 100
Предел прочности, МПа	175-210
Предел текучести, МПа	40-70
Относительное удлинение, %	40-60
Шероховатость поверхности (R_a), мкм	$\leq 0,635$ (8 класс)
Средний размер зерна, мкм	≤ 34
Относительное остаточное электросопротивление RRR (R_{273}/R_{10})	> 50

Таким образом, из представленных в таблице 4.1 требований, видно, что ниобиевые прутки должны быть получены из высокочистого литого материала, иметь высокую пластичность, высокое качество поверхности и однородную мелкозернистую структуру.

4.1.1 Разработка деформационных схем

В связи с тем, что в процессе изготовления длинномерных многоволоконных Nb₃Sn сверхпроводников диаметром 0,5-1,5 мм ниобий подвергается суммарной вытяжке μ до $1,2 \cdot 10^{10}$ и при этом волокна должны сохранять требуемую форму без искажения по всей длине провода, которая может достигать 30 км, в качестве исходного материала применяют ниобиевые слитки высокой химической чистоты с низкой твердостью по Бринеллю, не превышающей 50 НВ.

Исходный материал

Для изготовления ниобиевых прутков был взят слиток ниобия трехкратного переплава №04-43 марки НБМ по ТУ 001.395-2006 [44], выплавленный на АО ЧМЗ в электронно-лучевой печи фирмы ALD из чернового ниобия алюмотермического восстановления. Твердость по Бринеллю по длине слитка не превышала 49 НВ. Исследования химического состава слитка, результаты которого приведены в таблице 4.2, показали, что он полностью соответствует требованиям, представленным в таблице 4.1.

Таблица 4.2 – Химический состав слитка №04-43 Массовая доля, %

Контролируемая примесь	Слиток ниобия №04-43	Требование спецификации
Кислород	<0,004	≤0,007
Азот	0,0043	≤0,005
Углерод	0,003	≤0,005
Водород	<0,0003	≤0,001
Титан	<0,003	≤0,003
Железо	<0,003	≤0,003
Вольфрам+Молибден	<0,01	≤0,01
Тантал	0,08	≤0,1
Цирконий	<0,0025	≤0,01
Никель	<0,001	≤0,003

Разработка маршрутов изготовления

При разработке маршрутов за основу был взят маршрут изготовления ниобиевых прутков размером под ключ $S=5,4$ мм для Nb_3Sn сверхпроводников, производимых по бронзовой технологии [54]. Данный маршрут изготовления ниобиевых прутков приведен на рисунке 4.1. Далее в работе он упоминается как маршрут №1.

В качестве исходного материала для получения таких прутков был использован обточенный ниобиевый слиток диаметром 176 мм №0513 с твердостью 51 НВ, изготовленный на АО ЧМЗ путем 3-ного электронно-лучевого переплава в печи фирмы «ALD». По данной технологии (маршрут №1, рисунок 4.1) литую заготовку ниобия $\varnothing 176$ мм обрачивали в медную фольгу толщиной 0,3 мм, нагревали до 800 °С и подвергали выдавливанию в пруток $\varnothing 96$ мм на гидравлическом прессе усилием 1600 тс. Затем выдавленный пруток обтачивали до $\varnothing 88$ мм, отжигали по режиму 1200 °С – 1,5 часа и помещали в чехол из меди $\varnothing 93,5/88,5$ мм. После заварки, вакуумирования и герметизации составную заготовку нагревали до 800 °С и выдавливали в пруток $\varnothing 22$ мм. Выдавленный пруток Cu/Nb $\varnothing 22$ мм подвергали холодному волочению до конечного размера под ключ $S=5,6$ мм на цепном стане и стане ВСГ-1/1000. Разовая деформация за проход не превышала 25 %. Затем после рубки на мерные длины и осветления шестигранные прутки Cu/Nb подвергали отжигу по режиму 900 °С – 2 часа в вакууме не хуже 5×10^{-5} мм рт. ст. После отжига с прутков Cu/Nb стравливали медь. Ниобиевые прутки $S=5,4$ мм, полученные по данной технологии, имеют качество поверхности хуже 1-го класса (рисунок 4.2), что не соответствует предъявленным требованиям (таблица 4.1). Поэтому для достижения требуемых характеристик возникла необходимость изменить заключительную часть описанной технологии с целью повышения качества поверхности.

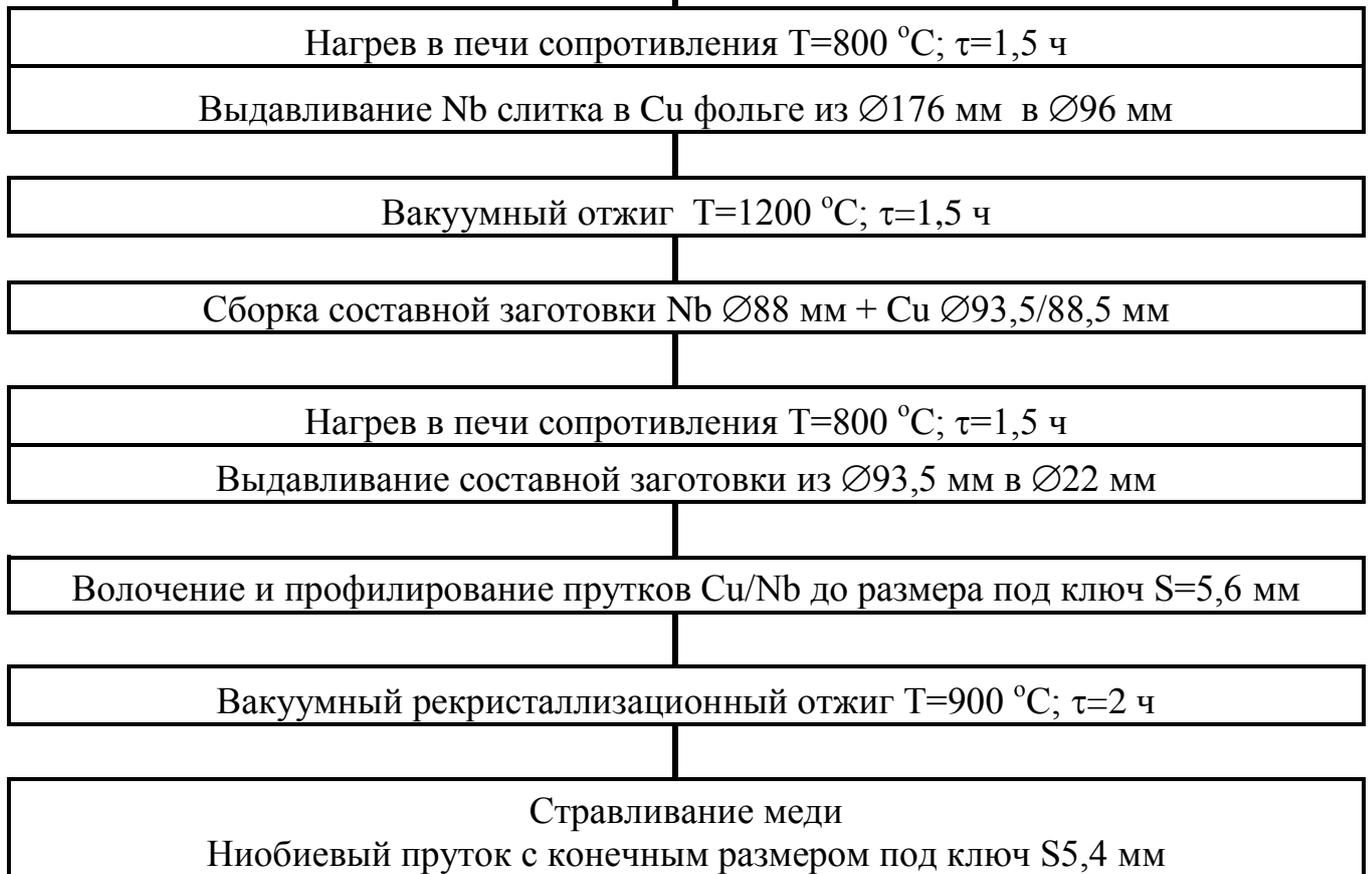
Маршрут №1

Рисунок 4.1 – Маршрут изготовления ниобиевых прутков размером под ключ $S5,4\text{ мм}$



Рисунок 4.2 – Ниобиевый пруток размером под ключ $S=5,4\text{ мм}$, изготовленный по маршруту №1

Известно [55], что из традиционных видов обработки металлов давлением (ОМД) наиболее эффективным с точки зрения получения на обрабатываемом изделии поверхности с низкой шероховатостью является прокатка. Поэтому с целью повышения качества поверхности до необходимого уровня (8 класс), было

решено использовать холодную прокатку на стане типа ХПТР в качестве заключительной стадии получения ниобиевых прутков диаметром 7,4 мм. Для получения ниобиевых прутков с требуемыми свойствами было разработано три различных технологических маршрута (№№ 2, 3 и 4).

В качестве исходного материала был использован ниобиевый слиток №04-43 Ø147 мм с твердостью, не превышавшей по длине 49 НВ. По всем трем маршрутам №№ 2, 3 и 4 литую заготовку ниобия Ø147x300 мм обрачивали в медную фольгу толщиной 0,3 мм, нагревали до 800 °С и выдавливали в пруток Ø93 мм на прессе усилием 1600 тс. Полученные прутки Ø93 мм обтачивали до Ø85 мм и подвергали осветляющему травлению в растворе азотной и плавиковой кислот. По маршрутам №2 и №4 осветленные заготовки Ø85 мм отжигали по режиму 1200 °С – 1 час в печи СЭВНЭ в вакууме не хуже 5×10^{-5} мм рт. ст. По маршруту №3 было решено высокотемпературный отжиг не проводить с целью накопления материалом высокой суммарной степени деформации после последней рекристаллизации. Затем, изготовленные по всем трем маршрутам (№№ 2, 3 и 4) заготовки ниобия Ø85 мм помещали в медный чехол Ø93,5/85,5 мм. Потом предварительно заваривали периферийные швы методом АДС, вакуумировали заготовки в течение 1 часа при остаточном давлении 5×10^{-5} мм рт. ст. и проводили герметизацию центрального дренажного отверстия.

Герметичные составные заготовки Cu/Nb Ø93,5 мм нагревали до 750 °С, выдерживали при этой температуре в течение 1 часа и выдавливали на прессе усилием 1600 тс:

а) по маршрутам №2 и №3 в пруток Ø35 мм

б) по маршруту №4 в пруток Ø22 мм

Далее выдавленные прутки Cu/Nb Ø35 мм и Ø22 мм подвергали волочению до Ø9,7 мм по следующему маршруту (диаметр волок указан в миллиметрах):

Ø35→Ø31,9→Ø29→Ø26,5→Ø24→Ø21,9→Ø19,9→Ø18,1→Ø16,4→Ø15,0→Ø13,6→Ø12,4→Ø11,4→Ø9,7

После этого с наружной поверхности прутков $\varnothing 9,7$ мм стравливали медь и прокатывали полученные ниобиевые прутки до конечного диаметра 7,4 мм на стане ХПТР 8-15 с разовыми обжатиями, не превышавшими 1 мм на диаметр. Так как после удаления на диаметре 9,7 мм медной оболочки ниобиевые прутки имели высокую разветвленность поверхности, было принято решение после каждого прохода прокатки проводить ремонт наружной поверхности прутков методом ручной шабровки. Перед ремонтом прокатанные прутки подвергали травлению в кислотном растворе 93-100% (60% HNO_3 + 40% HF) + 0-7% H_2SO_4 . Прокатанные до конечного диаметра 7,4 мм прутки разрезали на мерные длины, правили вручную, торцевали и проводили осветляющее травление. Описанные выше маршруты изготовления ниобиевых прутков №№ 2, 3 и 4 представлены на рисунке 4.3.

Маршрут №2 характеризуется наличием промежуточного рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки диаметром 85 мм между стадиями выдавливания, а также коэффициентом вытяжки $\mu = 7$ при втором выдавливании из $\varnothing 93,5$ мм в $\varnothing 35$ мм. По маршруту №3 ниобиевый слиток

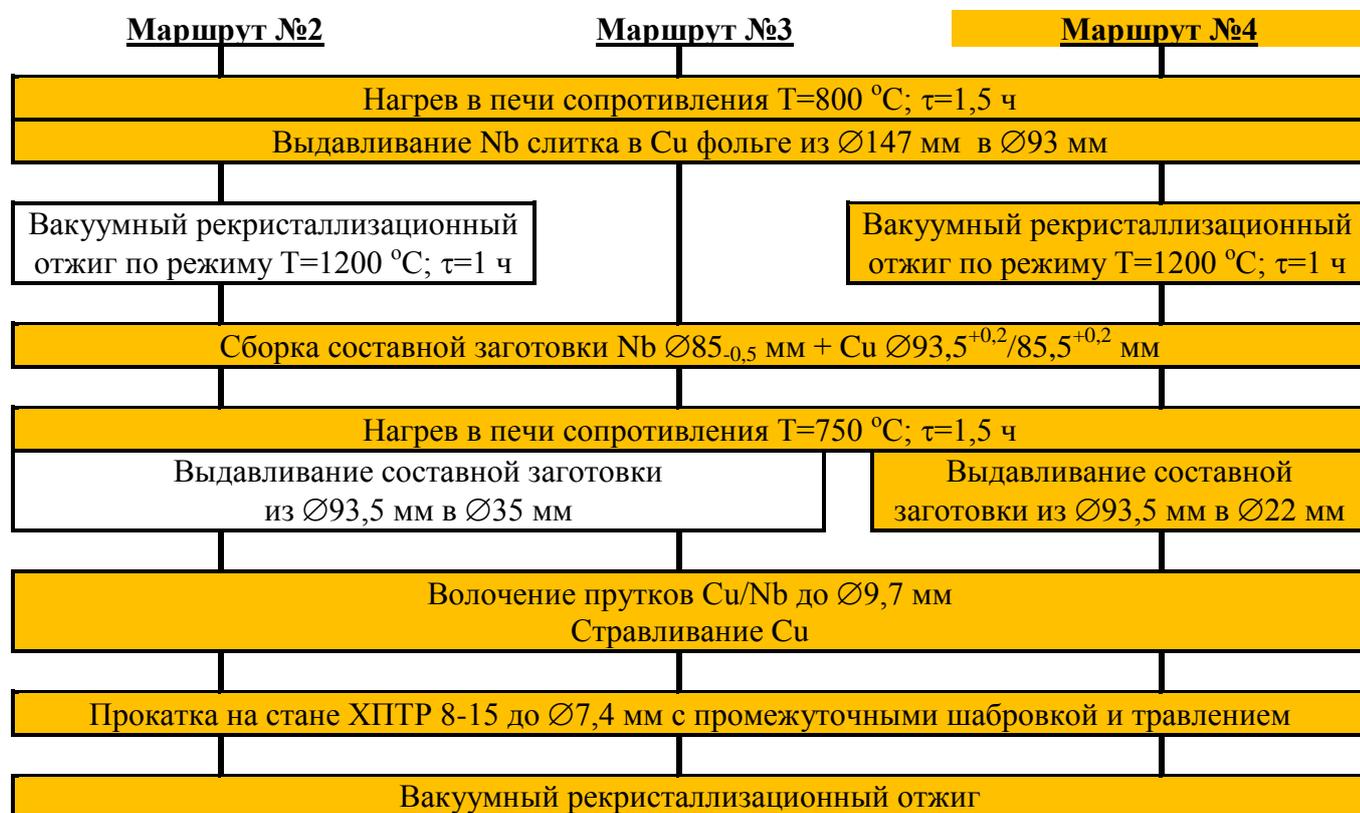


Рисунок 4.3 – Маршруты изготовления ниобиевых прутков диаметром 7,4 мм

деформировали по тем же режимам, что и по маршруту №2, но при этом между стадиями выдавливания ниобиевую заготовку диаметром 85 мм рекристаллизационному отжигу не подвергали. По аналогии с маршрутом №2 в маршруте №4 использовали промежуточный рекристаллизационный отжиг ниобиевой заготовки диаметром 85 мм, но второе выдавливание проводили с увеличенной вытяжкой $\mu=18$ из $\varnothing 93,5$ мм в $\varnothing 22$ мм.

От ниобиевых прутков, изготовленных по трем маршрутам №№ 2, 3 и 4, отбирали образцы для разработки режима рекристаллизационного отжига с целью достижения в прутке требуемого комплекса свойств (таблица 4.1).

4.1.2 Разработка режимов рекристаллизационного отжига

С целью создания в деформированном поликристаллическом металле равновесной структуры с низким количеством дефектов упаковки (вакансии, дислокации, двойники и т.д.) применяют его нагрев до температуры выше температуры рекристаллизации. При этой температуре происходит процесс замены деформированных зерен с большим количеством дефектов упаковки новыми зернами с более совершенной структурой, что сопровождается снижением прочности и повышением пластичности металла [50].

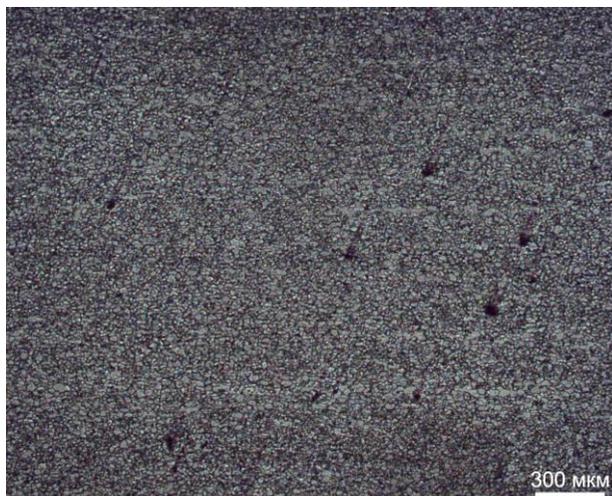
Образцы ниобиевых прутков, изготовленных по маршрутам №№1, 2, 3 и 4, отжигали при температурах от 900 до 1200 °С с выдержкой 1 час. Затем на шлифах продольного сечения проводили измерения среднего размера зерна. Результаты измерения среднего размера зерна в продольном сечении в зависимости от соответствующего режима термообработки представлены в таблице 4.3.

Снимки микроструктуры продольного сечения ниобиевых прутков, полученных по различным маршрутам, после рекристаллизационного отжига представлены на рисунке 4.4 а-г.

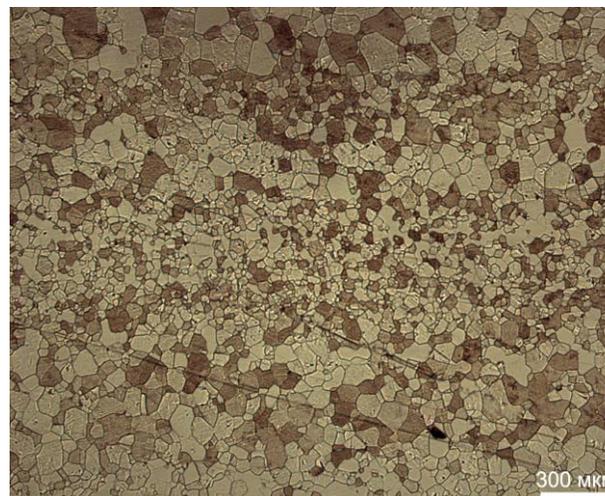
Таблица 4.3 – Значения среднего размера зерна D_{cp} (мкм) в ниобиевых прутках, изготовленных по различным маршрутам, в зависимости от режима рекристаллизационного отжига

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

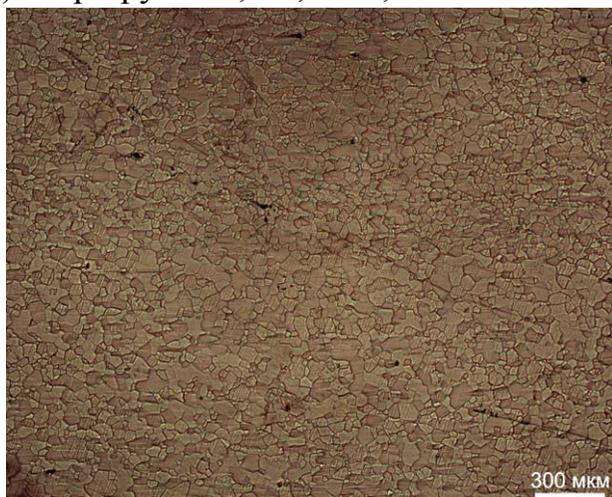
Из приведенных в таблице 4.3 значений среднего размера зерна D_{cp} ниобиевых прутков $\varnothing 7,4$ мм, изготовленных из слитков одного размера $\varnothing 147$ мм по различным маршрутам №№ 2, 3 и 4 (рисунок 4.3), видно, что структура после рекристаллизационного отжига прутков, полученных по маршруту №2, заметно отличается от структуры прутков, полученных по маршрутам №3 и №4. А именно, температура отжига, при которой происходит полная рекристаллизация ниобиевого прутка, полученного по маршруту №2, на $\sim 150-200$ °С выше, чем для маршрутов №3 и №4. Также рекристаллизованная структура образцов ниобиевых прутков, полученных по маршруту №2, отличается более крупным зерном $D_{cp} = 47\pm 4$ мкм и большей неоднородностью по размеру зерна (рисунок 4.4 б) по сравнению с маршрутами №3 и №4, которым соответствует близкий размер рекристаллизованного зерна после отжига по режиму 900 °С – 1 час 32 ± 5 мкм и 26 ± 3 мкм, соответственно, а также большая однородность структуры (рисунок 4.4 в, г). Важно отметить, что в маршрутах №3 и №4 суммарная истинная деформация выдавливанием после рекристаллизации имеет одинаковое значение $\varepsilon = \ln \mu = 2,9$, в то время как в маршруте №2



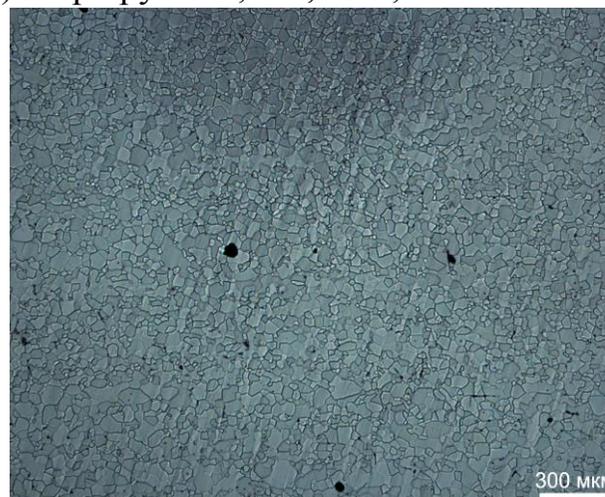
а) Маршрут №1; S5,4 мм; 900 °С – 2 часа



б) Маршрут №2; Ø7,4 мм; 1100 °С – 1 час



в) Маршрут №3; Ø7,4 мм; 900 °С – 1 час



г) Маршрут №4; Ø7,4 мм; 900 °С – 1 час

Рисунок 4.4 – Микроструктура ниобиевых прутков, изготовленных по различным маршрутам, после рекристаллизационного отжига; продольное сечение; x50

величина этой деформации составляет всего лишь 2,0, что на 30 % ниже, чем в маршрутах №3 и №4. Исходя из анализа примененных маршрутов, правомерно предположить, что преобладающее влияние на формирование однородной мелкозернистой структуры ниобия в прутках конечного диаметра 7,4 мм оказывает степень деформации выдавливанием после последней рекристаллизации.

Требование к среднему размеру зерна (≤ 34 мкм) достигнуто в ниобиевых прутках, изготовленных по маршрутам №№ 1, 3 и 4 и подвергнутых рекристаллизационному отжигу по режиму $900^\circ\text{C} - 1$ час (таблица 4.3).

Анализ различных маршрутов изготовления показывает, что эффективными операциями для модификации структуры ниобия являются промежуточная рекристаллизация и второе выдавливание с увеличенной вытяжкой, которые применялись при деформации по маршрутам №1 и №4. На образцах ниобиевых прутков, изготовленных по этим маршрутам, были получены минимальные значения среднего размера зерна (таблица 4.3).

В подтверждение выше сказанного на рисунке 4.5 представлена структура поперечного сечения выдавленной заготовки ниобия $\varnothing 93$ мм в деформированном состоянии и после рекристаллизационного отжига по режиму $1200^\circ\text{C} - 1$ час. Из рисунка 5 хорошо видно, что в деформированной заготовке (рисунок 4.5 а) размер зерна ниобия заметно превышает размер зерна в заготовке, прошедшей рекристаллизационный отжиг (рисунок 4.5 б). Так в деформированном состоянии размер зерна ниобия составляет $1 \div 2$ см, а после рекристаллизационного отжига – $0,5 \div 2$ мм, что на 1 – 2 порядка ниже.

Благоприятное влияние большой степени деформации при выдавливании ($\mu=18$) на размер зерна ниобия, по-видимому, связано с различным напряженным состоянием металла при выдавливании и волочении. Судя по всему, деформация путем всестороннего сжатия (выдавливание) приводит к формированию более однородной деформированной структуры по сравнению с деформацией, характеризующейся наличием главной растягивающей деформации вдоль оси деформирования (волочение), что подтверждается литературными данными [53].



а)



б)

Рисунок 4.5 – Поперечное сечение выдавленной ниобиевой заготовки \varnothing 93 мм в деформированном состоянии (а) и после рекристаллизационного отжига по режиму $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C} - 1\text{ час}$ (б); масштаб 1:1

Таким образом, для получения более мелкой и однородной зеренной структуры в дальнейшем рекомендуется опробовать выдавливание ниобия с увеличенным коэффициентом вытяжки ($\mu > 20$).

Для заключительного рекристаллизационного вакуумного отжига экспериментальных партий ниобиевых прутков $\varnothing 7,4$ мм, изготовленных по маршрутам №№ 2, 3 и 4, была разработана и изготовлена специальная оснастка в виде кассеты из ниобия, рассчитанная на 100 прутков (рисунок 4.6). Конструкция кассеты была реализована таким образом, чтобы исключить соприкосновение боковых поверхностей прутков во время высокотемпературной термообработки и тем самым избежать ухудшения качества их поверхности.



Рисунок 4.6 – Кассета из ниобия для высокотемпературного вакуумного отжига ниобиевых прутков $\varnothing 7,4 \times 200$ мм

4.1.3 Качество поверхности

Применение в маршрутах №№ 2, 3 и 4 (рисунок 4.3) прокатки роликом на прокатном стане типа ХПТР вместо волочения на завершающей стадии деформации позволило повысить качество поверхности ниобиевых прутков $\varnothing 7,4$ мм до 9-10 класса чистоты (рисунок 4.7), что соответствует предъявленным требованиям (таблица 4.1). При этом прутки, изготовленные по маршруту №1, в котором после выдавливания производится деформация только волочением, имеют сильно разветвленную шероховатую поверхность, характеризующуюся наличием продольных остроугольных борозд (рисунок 4.2). На рисунке 4.8 представлен снимок поперечного сечения ниобиевого прутка размером под ключ $S=5,4$ мм, изготовленного с применением выдавливания и волочения. На рисунке 4.8 хорошо виден разветвленный рельеф поверхности ниобиевого прутка. Шероховатость такой поверхности характеризуется параметром $R_z = 125,8$ мкм, что соответствует классу чистоты ниже 1 – го.

При выборе маршрутов изготовления был учтен ранний опыт роликовой прокатки ниобиевых прутков до конечного размера $\varnothing 7,4$ мм на стане типа ХПТР в АО «ВНИИНМ». По данной технологической схеме ниобиевые прутки катали с диаметра 20 мм до конечного диаметра 7,4 мм с относительной суммарной деформацией 86 %. В этом случае после рекристаллизационного отжига поверхностный слой ниобиевых прутков состоял из крупных зерен, размер которых достигал 300 мкм, в то время как центральная область была представлена зернами заметно меньшего размера (рисунок 4.9). По-видимому, такая неоднородность зеренной структуры по сечению ниобиевого прутка объясняется неравномерной нагартовкой различных слоев при прокатке. Судя по всему, степень деформации, накопленная в процессе прокатки в поверхностных слоях, составляет большую величину по сравнению с центральными. Вследствие этого в периферийной области рекристаллизация начинается раньше, чем в центральной, что приводит к формированию более крупного зерна в периферийной области по сравнению с центральной.



Рисунок 4.7 – Ниобиевый пруток $\varnothing 7,4$ мм, изготовленный с применением прокатки

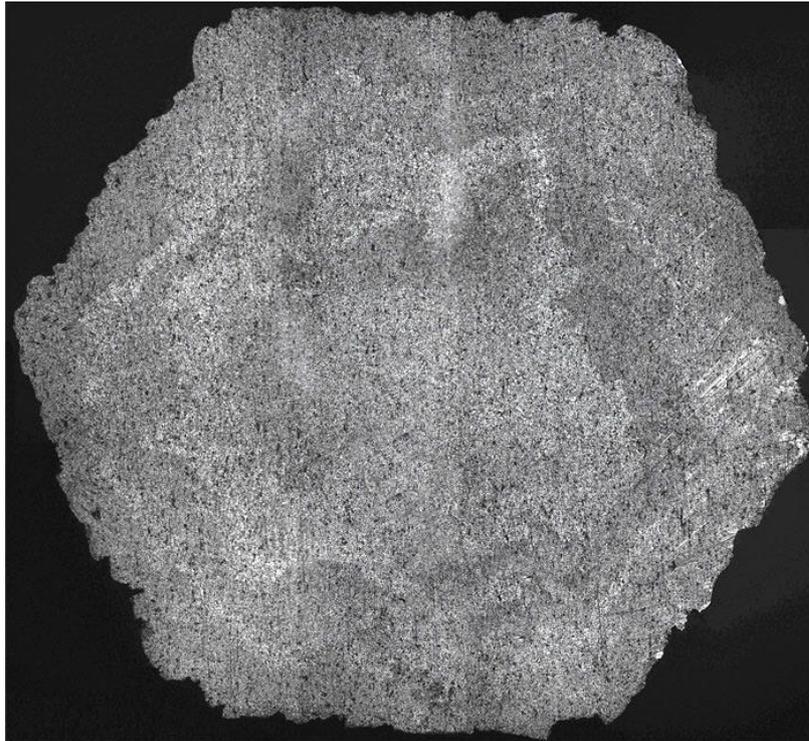


Рисунок 4.8 – Поперечное сечение ниобиевого прутка размером под ключ $S=5,4$ мм, изготовленного по маршруту №1; увеличение $\times 17$

Во избежание проявления подобного эффекта в разработанных маршрутах №№ 2, 3 и 4 (рисунок 4.3) прокатку проводили с небольшой суммарной деформацией, которая составила 34 %. При этом, как сообщалось ранее, возникла необходимость в проведении дополнительного ремонта поверхности прутков путем травления и шабровки между проходами прокатки.

По данным работы [56] известно, что на снижение шероховатости поверхности выдавленного прутка поликристаллического металла влияют два фактора:

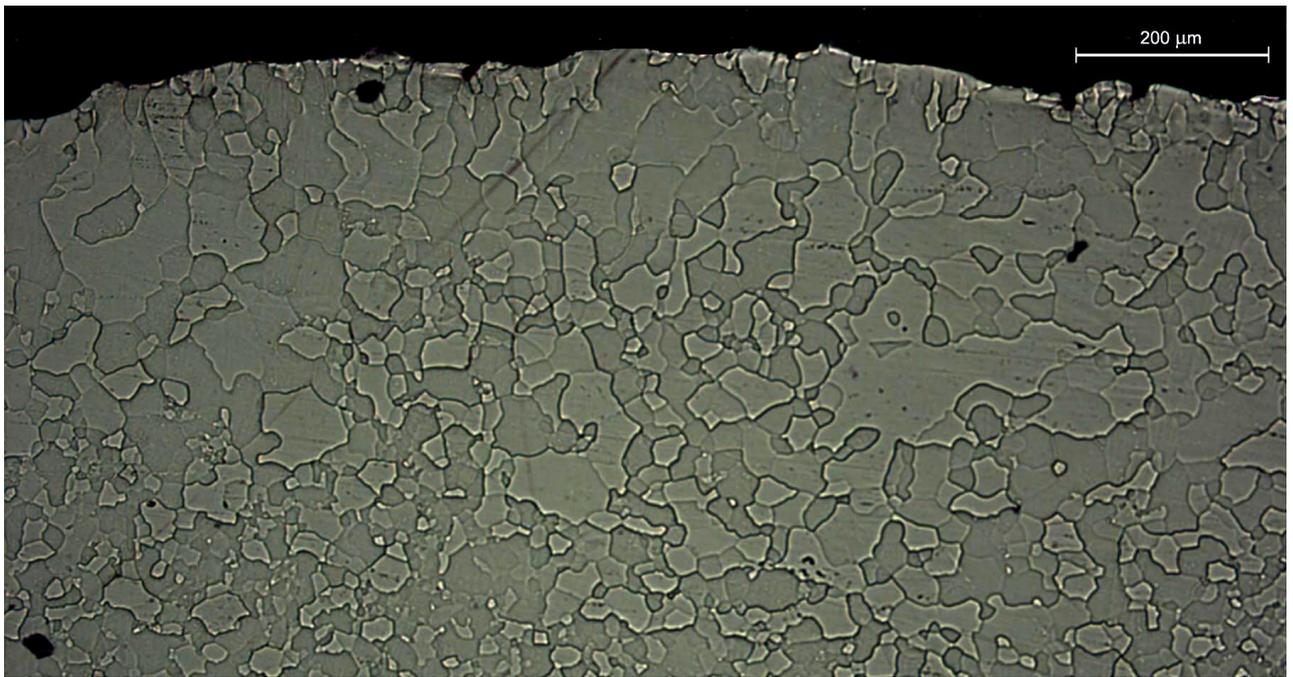


Рисунок 4.9 – Микроструктура ниобиевого прутка $\varnothing 7,4$ мм, деформированного прокаткой с суммарной степенью деформации 86 %; поперечное сечение, x100

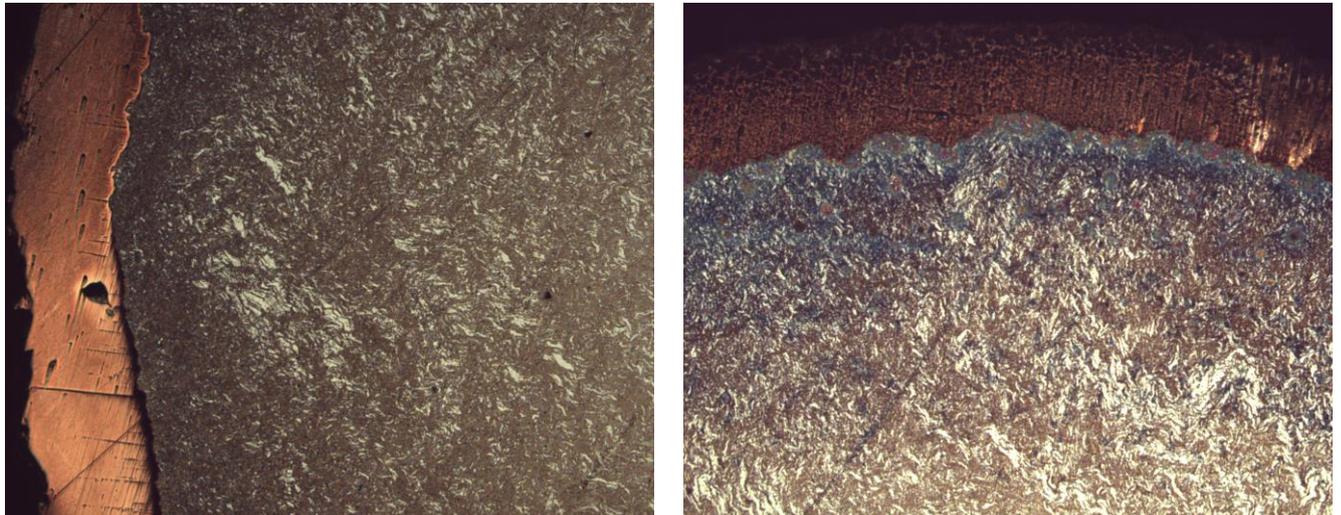
а) измельчение зерна в заготовке перед выдавливанием путем проведения ее рекристаллизационного отжига;

б) уменьшение толщины медного технологического покрытия при выдавливании.

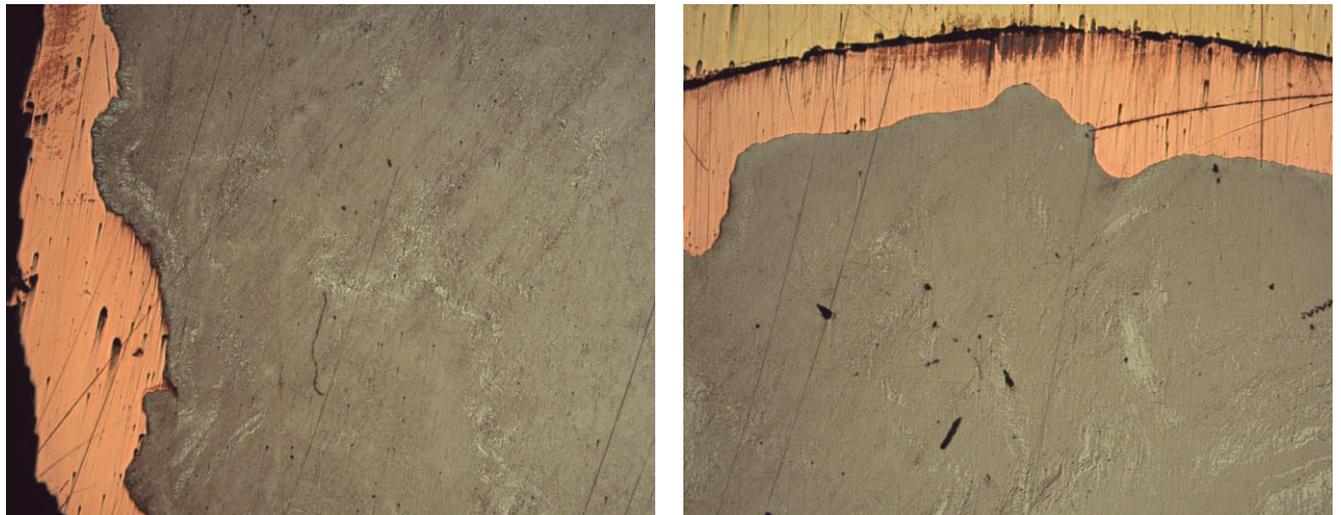
На рисунке 4.10 видно, что шероховатость поверхности ниобиевого прутка $\varnothing 9,7$ мм, прошедшего промежуточную рекристаллизацию на $\varnothing 85$ мм, ниже, чем у прутка $\varnothing 9,7$ мм, изготовленного без промежуточного отжига на $\varnothing 85$ мм. Таким образом, применение рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки в качестве промежуточной термообработки перед выдавливанием позволяет измельчить зерно (см. п. 4.1.2) и снизить шероховатость поверхности выдавленного прутка.

В исследуемых в работе маршрутах ниобиевую заготовку диаметром 85 мм перед вторым выдавливанием помещали в чехол из технологической меди с толщиной стенки 4 мм. С целью снижения шероховатости поверхности выдавленного прутка рекомендуется в дальнейшем использовать медный чехол с минимально допустимой толщиной стенки. Учитывая опыт более ранних работ в

АО «ВНИИНМ» [54], минимально допустимая толщина стенки медного покрытия на ниобиевой заготовке диаметром 80-90 мм, обеспечивающая целостность покрытия при обработке выдавливанием и волочением до конечного диаметра 5-7 мм, должна составлять ~ 1 мм.



а)



б)

Рисунок 4.10 – Форма границы Cu/Nb в ниобиевых прутках $\varnothing 9,7$ мм, полученных по схеме с промежуточным рекристаллизационным отжигом заготовки диаметром 85 мм (а) и без него (б); поперечное сечение, $\times 50$

4.1.4 Механические свойства

В таблице 4.4 приведены механические свойства ниобиевых прутков, изготовленных по маршрутам №№ 1, 3 и 4 после рекристаллизационного отжига при температуре 900 °С. Как было показано выше (таблица 4.3), эти прутки имеют средний размер зерна ≤ 34 мкм, т.е. удовлетворяющий предъявленным требованиям (таблица 4.1).

Таблица 4.4 – Механические свойства ниобиевых прутков, изготовленных по маршрутам №№ 1, 3 и 4, после рекристаллизационного отжига

Маршрут	Режим т/о	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
№1	900 °С – 1 ч	247,7±2,5	132,1±1,1	44,7±2,5
№3	900 °С – 1 ч	193,7±1,4	55,4±0,7	45±2,7
№4	900 °С – 1 ч	163,3±1,4	46,6±0,4	45,3±2,4
№4	850 °С – 1 ч	191,8±1,7	59,4±0,4	42±2,5
Требования	-	175-210	40-70	40-60



Рисунок 4.11 – Микроструктура ниобиевого прутка $\varnothing 7,4$ мм, изготовленного по маршруту №4, после рекристаллизационного отжига по режиму 850 °С - 1 час; продольное сечение; x100

В свою очередь из этих трех маршрутов, требуемое качество поверхности имеют прутки, изготовленные по маршрутам №3 и №4 с применением прокатки (см. п. 4.1.3). Среди них наименьший размер зерна после рекристаллизационного отжига по режиму 900 °С – 1 час имеют прутки, изготовленные по маршруту №4 (таблица 4.3). Однако, они имеют предел прочности $163,3 \pm 1,4$ МПа, что находится ниже требуемого интервала 175 – 210 МПа. С целью повышения предела прочности было предложено снизить температуру заключительного рекристаллизационного отжига ниобиевых прутков диаметром 7,4 мм до 850 °С. Это позволило повысить предел прочности ниобия до величины $191,8 \pm 1,7$ МПа (таблица 4.4), удовлетворяющей требованиям, а также уменьшить средний размер зерна с 26 ± 3 до 20 ± 4 мкм. На рисунке 4.11 приведен снимок микроструктуры продольного сечения ниобиевого прутка диаметром 7,4 мм, изготовленного по маршруту №4, после рекристаллизационного отжига по режиму 850 °С – 1 час.

4.1.5 Относительное остаточное электросопротивление

С целью оценки относительного остаточного электросопротивления (RRR) из ниобиевого прутка конечного размера $\varnothing 7,4$ мм, прошедшего рекристаллизационный отжиг, был вырезан образец методом электроэрозионной бесконтактной резки, при котором исключается разогрев металла. Измеренное на образце ниобия значение параметра RRR составило 106 единиц, что значительно превышает требуемый уровень (> 50). Высокое значение этого параметра свидетельствует о химической чистоте исходного ниобиевого слитка и о его равновесном структурном состоянии с малым количеством дефектов кристаллической решетки. Получение высокого значения параметра RRR в ниобии, по-видимому, связано с тем, что образец, вырезанный из прутка методом электроэрозионной бесконтактной резки, мог подвергаться загрязнению газовыми примесями в процессе рекристаллизационного отжига только по одной из четырех граней образца, выходящей наружу (рисунок 2.1).

4.1.6 Выбор оптимальной деформационной схемы изготовления ниобиевых прутков

С целью достижения требуемых свойств ниобиевых прутков (таблица 4.1) в настоящей работе было разработано и исследовано 4 различных маршрута их изготовления (см п. 4.1.1), по которым были получены экспериментальные партии прутков. Характеристики ниобиевых прутков, изготовленных по различным маршрутам, представлены в таблице 4.5.

Из таблицы 4.5 видно, что весь комплекс требуемых характеристик ниобиевых прутков обеспечивается 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 $850^\circ\text{C}-1$ час.

По маршруту №4 была изготовлена партия прутков $\varnothing 7,4$ мм с комплексом свойств, полностью удовлетворяющих предъявленным требованиям (таблица 4.1).

4.2 Исследование структуры и свойств ниобиевых прутков после рекристаллизационного отжига с различным временем выдержки

Как отмечалось выше, одной из наиболее важных операций, при которой происходит формирование требуемой микроструктуры и свойств ниобиевых прутков, является их заключительный рекристаллизационный отжиг. При промышленном изготовлении ниобиевых прутков их заключительный рекристаллизационный отжиг необходимо проводить большими партиями в крупных садках. По этой причине при выборе режимов заключительного

Таблица 4.5 – Характеристики ниобиевых прутков, изготовленных по различным маршрутам

Параметр	Маршрут изготовления				Требуемое значение
	№1	№2	№3	№4	
Размер прутка, мм	S=5,4	Ø7,4	Ø7,4	Ø7,4	Ø7,4
Режим рекристаллизационного отжига	900 °С – 1 ч	1100 °С – 1 ч	900 °С – 1 ч	850 °С – 1 ч	-
HV, кгс/мм ²	61,4±1,3	-	<70	70,5±0,9	≤100
σ _б , МПа	247,7±2,5	-	193,7±1,4	191,8±1,7	175-210
σ _{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

рекристаллизационного отжига Nb прутков важно знать влияние времени термообработки на формируемую микроструктуру и твердость. В связи с этим, в работе проводилось изучение влияния времени изотермической выдержки в процессе рекристаллизационного отжига ниобия, изготовленного волочением, на его микроструктуру и твердость.

Исследования структуры и свойств ниобия после рекристаллизационного отжига с различным временем выдержки проводили на образцах, которые были отобраны от ниобиевых прутков круглого сечения диаметром 8,2 мм. Данные прутки были изготовлены на АО ЧМЗ по технологической схеме, представленной на рисунке 4.12.

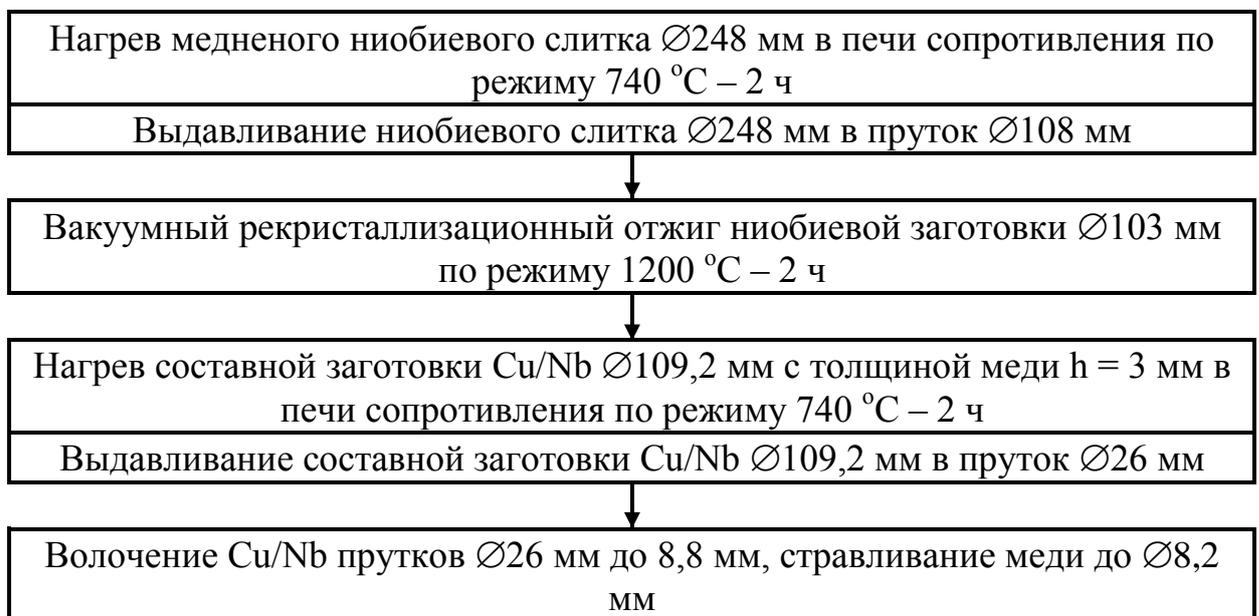


Рисунок 4.12 – Технологическая схема получения ниобиевых прутков диаметром 8,2 мм на АО ЧМЗ

В качестве исходного материала при получении данных ниобиевых прутков был использован слиток ниобия марки НбМ по ТУ 001.395-2006 [44] с твердостью по Бринеллю 49 НВ. Величина суммарной истинной деформации после последней рекристаллизации, проведенной на заготовке Ø103 мм, ниобиевых прутков диаметром \varnothing 8,2 мм составляла $\varepsilon = 5,0$. Затем образцы ниобиевых прутков Ø8,2 мм были отожжены в вакууме со степенью не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. в лабораторной печи

при температуре 1000 °С со временем выдержки при данной температуре $\tau = 10$ мин, 30 мин, 1 ч, 2 ч и 4 ч. На термообработанных с различным временем выдержки образцах проводили измерения твердости по Виккерсу и среднего размера рекристаллизованного зерна в продольном сечении. На рисунке 4.13 представлена зависимость значения твердости образцов ниобиевых прутков от времени выдержки в процессе рекристаллизационного отжига при $T = 1000$ °С.

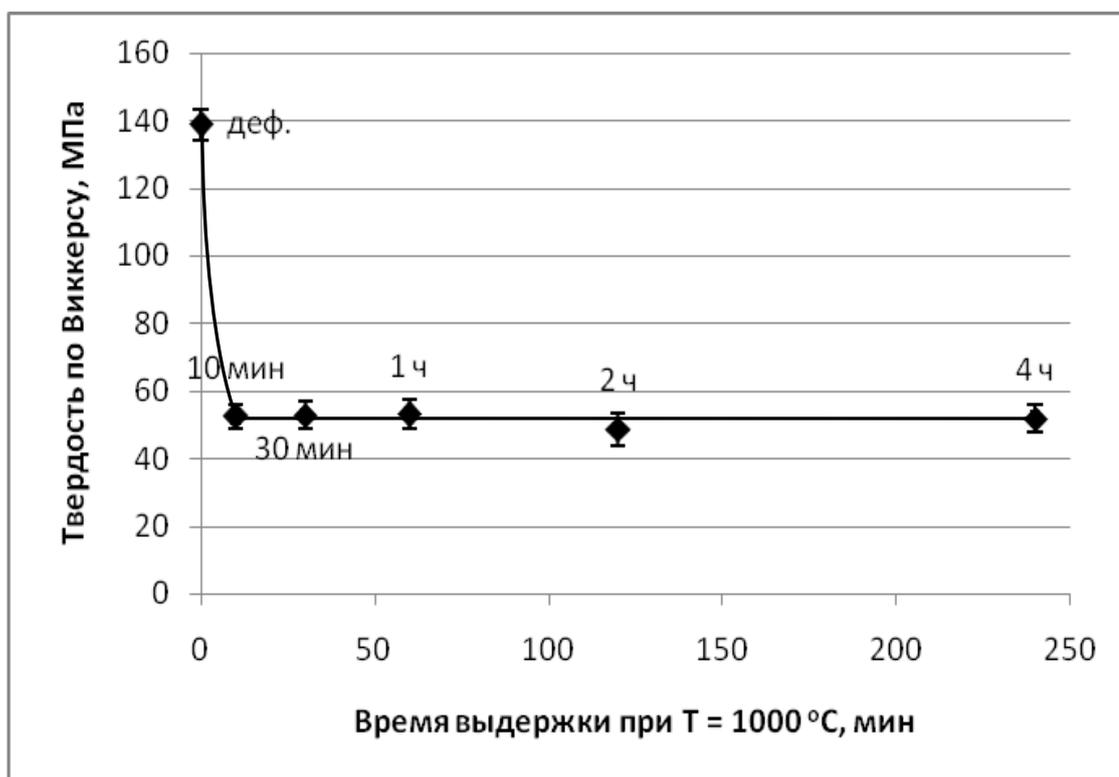
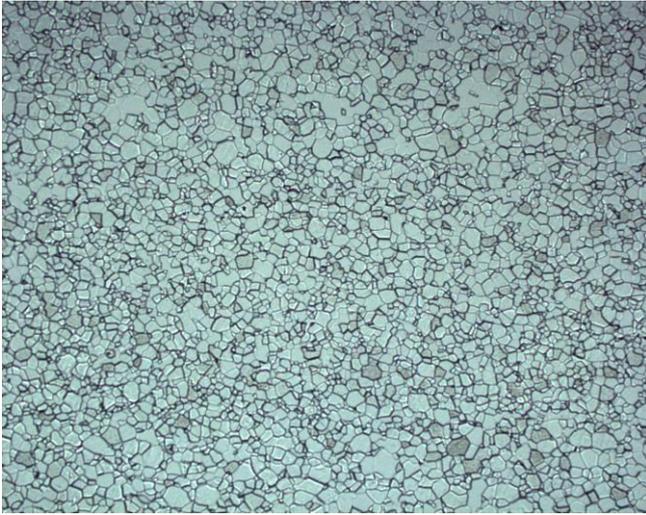


Рисунок 4.13 - Зависимость твердости по Виккерсу ниобиевого прутка от времени выдержки в процессе рекристаллизационного отжига при $T = 1000$ °С

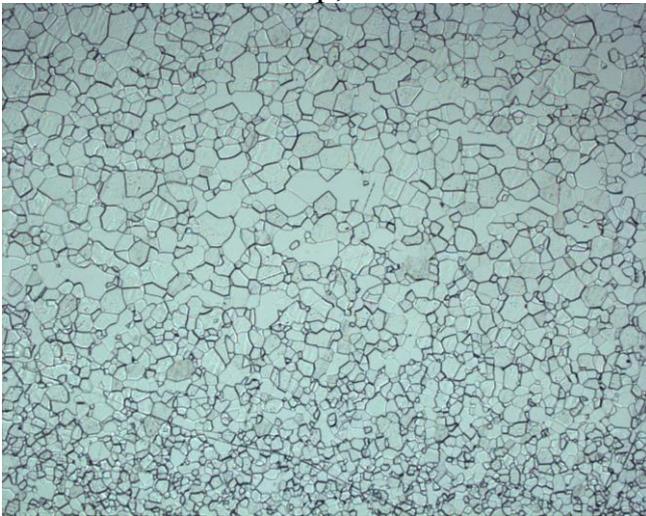
Из анализа данных, представленных на рисунке 4.13, хорошо видно, что отжиг ниобиевого образца диаметром 8,2 мм при температуре 1000 °С даже при времени выдержки $\tau = 10$ мин приводит к падению твердости со $138,8 \pm 4,5$ до $52,4 \pm 3,8$ НВ, что говорит о полном разупрочнении металла до уровня литого состояния (49 НВ). При этом с дальнейшим увеличением времени выдержки τ с 10 мин до 4 ч твердость остается практически не изменяется, находясь в диапазоне $48,7 \div 53,1$ НВ. Это по – видимому связано с тем, что, уже начиная



а) $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10\text{ мин}$,
центр, $\times 50$



б) $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10\text{ мин}$,
периферия, $\times 50$



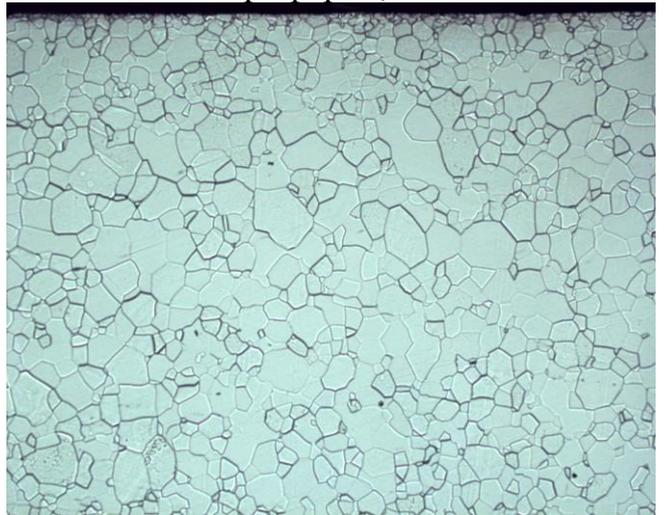
в) $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ мин}$,
центр, $\times 50$



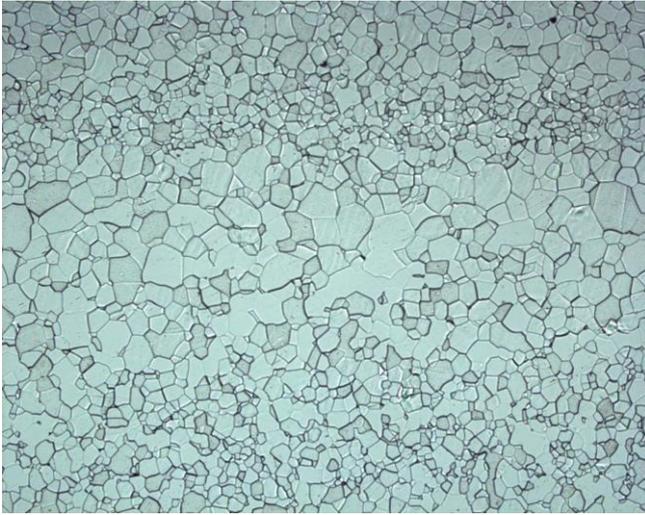
г) $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ мин}$,
периферия, $\times 50$



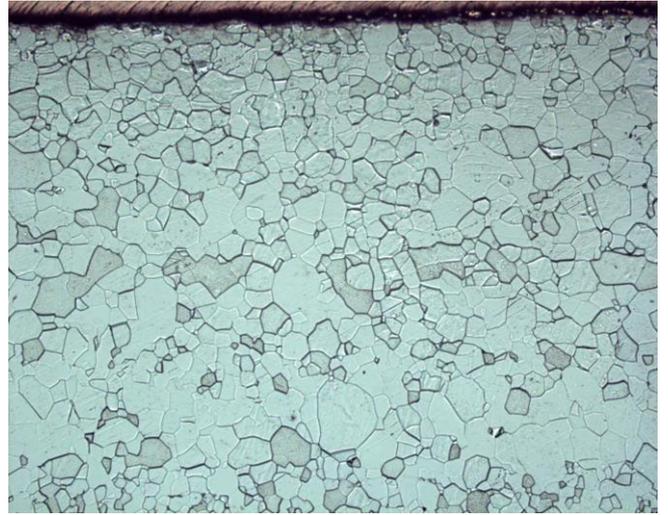
д) $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$,
центр, $\times 50$



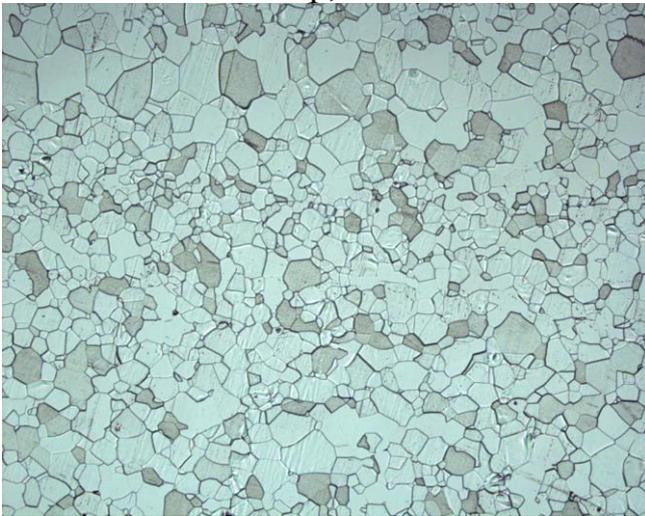
е) $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{ ч}$,
периферия, $\times 50$



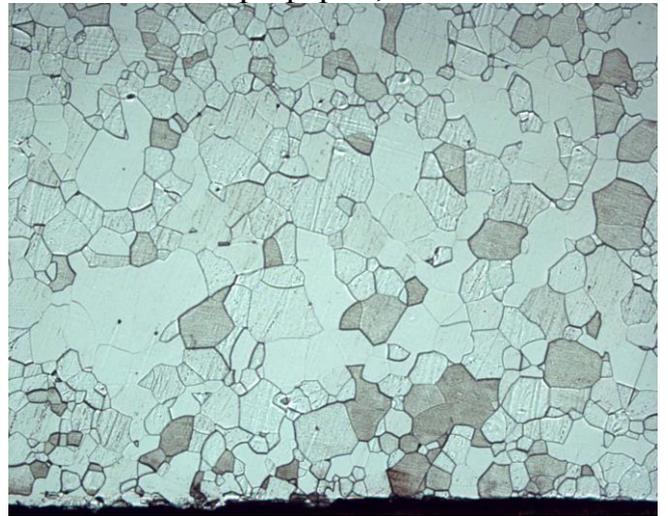
ж) $T = 1000\text{ °C}$, $\tau = 2\text{ ч}$,
центр, $\times 50$



з) $T = 1000\text{ °C}$, $\tau = 2\text{ ч}$,
периферия, $\times 50$



и) $T = 1000\text{ °C}$, $\tau = 4\text{ ч}$,
центр, $\times 50$



к) $T = 1000\text{ °C}$, $\tau = 4\text{ ч}$,
периферия, $\times 50$

Рисунок 4.14 – Микроструктура продольного сечения образцов ниобия диаметром 8,2 мм после рекристаллизационного отжига при температуре 1000 °C с различным временем выдержки $\tau = 10\text{ мин}$, 30 мин , 1 ч , 2 ч , 4 ч .

со времени выдержки $\tau = 10\text{ мин}$, при температуре 1000 °C ниобий разупрочняется полностью (до уровня литого состояния) вследствие протекания первичной рекристаллизации.

На рисунке 4.14 представлены микроструктуры продольного сечения ниобиевых образцов диаметром 8,2 мм, отожженных при $T = 1000\text{ °C}$ с различным временем выдержки.

На рисунке 4.14 а, б хорошо видно, что уже после отжига при $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 мин структура полностью рекристаллизована. Этим объясняется полное разупрочнение ниобия после времени выдержки $\tau = 10$ мин (рисунок 4.13). Далее с увеличением времени выдержки зерно растет (рисунок 4.14 в – к, рисунок 4.15), что объясняется процессом собирательной рекристаллизации, при котором происходит миграция большеугловых границ, приводящая к формированию более равноосной формы зерен. При этом, также хорошо видно, что независимо от времени выдержки размер зерен в периферийной области более крупный по сравнению с центральной (рисунок 4.14 а – к). Это связано с наследственной неоднородностью деформированной структуры ниобиевого прутка, возникающей после выдавливания. В процессе выдавливания неоднородность деформации заключается в ее возрастании от центральных областей прутка к периферийным [53]. Из литературных данных [32] известно, что с увеличением степени предварительной деформации температура начала рекристаллизации металла понижается. В связи с этим при отжиге ниобиевых прутков рекристаллизация в периферийной зоне (рисунок 4.14 б, г, е, з, к) начинается раньше, чем в центральной (рисунок 4.14 а, в, д, ж, и), что в конечном итоге приводит к образованию более крупного зерна. Из приведенной зависимости (рисунок 4.15) среднего размера зерна ниобия от времени выдержки в процессе отжига при $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ видно, что при увеличении времени выдержки τ с 10 до 30 мин средний размер зерна $D_{\text{ср}}$ увеличивается с $31,7 \pm 5,0$ до $45,1 \pm 8,8$ мкм, т.е. на 42 %. Дальнейшее увеличение времени выдержки с $\tau = 30$ мин до $\tau = 4$ ч не приводит к значительному увеличению размера зерна. При увеличении τ с 30 мин до 4 ч средний размер зерна возрастает с $45,1 \pm 8,8$ до $47,5 \pm 5,4$ мкм, т.е. всего на 5 %.

На основе вышеизложенного можно сделать вывод, что 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 $48,7 \div 53,1$ НВ, что говорит о полном разупрочнении ниобия до уровня литого состояния (49 НВ).

Средний размер зерна D_{cp} после рекристаллизационных отжигов при $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ со временем выдержки от 30 мин до 4 ч находится в интервале 45,1 – 47,5 мкм. Таким образом, при выборе режима рекристаллизационного отжига ниобиевых прутков круглого сечения диаметром 4 – 10 мм и шестигранного сечения размером под ключ $S = 4 – 8$ мм в промышленных условиях большими партиями в крупных садках, возможно варьировать время выдержки τ в широком интервале от 30 мин до 4 ч. Поэтому с целью равномерного прогрева крупных садок ниобиевых прутков рекомендуется проводить их вакуумный рекристаллизационный отжиг со временем выдержки 2 – 3 ч.

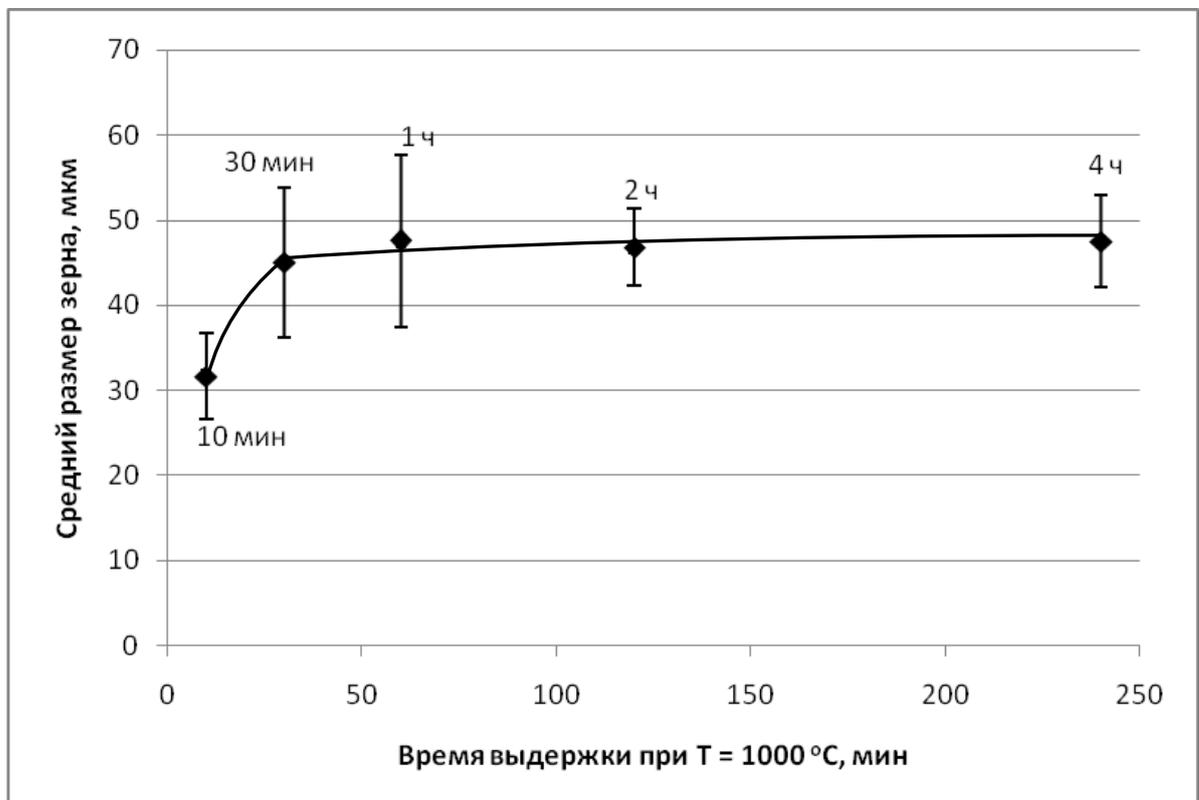


Рисунок 4.15 – Зависимость среднего размера зерна в образцах ниобиевых прутков $\varnothing 8,2$ мм от времени выдержки в процессе отжига при $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Выводы

1. Исследованы режимы изготовления ниобиевых прутков $\varnothing 7,4$ мм с комплексом высоких свойств для выпуска Nb_3Sn сверхпроводников.

2. Изучено влияние промежуточного рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки на структуру и разветвленность поверхности ниобиевого прутка после выдавливания. Показано, что промежуточная рекристаллизация ниобиевой заготовки перед выдавливанием приводит к измельчению зерна в выдавленном ниобиевом прутке, а также к снижению разветвленности его поверхности.

3. Исследовано влияние выдавливания ниобия с различным коэффициентом вытяжки и промежуточного рекристаллизационного отжига ниобиевых заготовок \varnothing 85 мм на морфологию зеренной структуры ниобиевых прутков конечного размера \varnothing 7,4 мм. Показано, что превалирующее влияние на формирование однородной мелкозернистой структуры ниобия в прутке конечного размера \varnothing 7,4 мм оказывает суммарная деформация выдавливанием после последней рекристаллизации. В дальнейшем рекомендовано опробовать выдавливание ниобия с увеличенным коэффициентом вытяжки μ более 20 с целью большего измельчения структуры.

4. Исследовано влияние температуры рекристаллизационного отжига на средний размер зерна в ниобиевых прутках \varnothing 7,4 мм, изготовленных по различным маршрутам. Показано, что наиболее однородную и мелкозернистую структуру ($D_{cp} = 20 \pm 4$ мкм) в ниобиевых прутках \varnothing 7,4 мм, изготовленных из слитка с твердостью 49 НВ, удастся получить после рекристаллизационного отжига по режиму 850 °С – 1 час.

5. Исследовано влияние волочения, прокатки и промежуточной рекристаллизации ниобиевой заготовки на качество поверхности ниобиевых прутков \varnothing 7,4 мм. Показано, что получить на ниобиевых прутках поверхность высокого качества позволяет комплекс мер, который включает в себя прокатку на заключительной стадии деформации и измельчение зерна в ниобиевой заготовке перед выдавливанием посредством рекристаллизационного отжига. В дальнейшем при изготовлении ниобиевых прутков \varnothing 5÷7 мм с суммарным коэффициентом вытяжки μ_{Σ} до 200 в присутствии медной оболочки рекомендовано опробовать

использование медного чехла с уменьшенной толщиной стенки 1 - 1,5 мм, что должно привести к улучшению качества поверхности ниобиевых прутков.

6. 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 $RRR = 106$. Изготовлена экспериментальная партия ниобиевых прутков диаметром 7,4 мм в количестве 230 штук с характеристиками, удовлетворяющими требованиям одной из зарубежных фирм-изготовителей Nb_3Sn сверхпроводников.

7. Проведено исследование влияния времени выдержки в процессе рекристаллизационного отжига при $T = 1000$ °С на твердость ниобиевых прутков круглого сечения $\varnothing 8,2$ мм, полученных волочением. Показано, что после всех изученных времен выдержки τ от 10 мин до 4 ч в процессе отжига при $T = 1000$ °С твердость по Виккерсу ниобиевых прутков находится в интервале $48,7 \div 53,1$ НВ. Это указывает на полное разупрочнение ниобия в процессе этих отжигов до уровня литого состояния, которому соответствует твердость по Бринеллю 49 НВ.

8. Изучено влияние времени выдержки в процессе рекристаллизационного отжига на размер зерна ниобиевых прутков круглого сечения $\varnothing 8,2$ мм, полученных волочением. Показано, что после всех времен выдержки τ от 10 мин до 4 ч при $T = 1000$ °С в ниобиевых прутках протекает полная рекристаллизация. При этом заметное возрастание среднего размера зерна с $31,7 \pm 5,0$ до $45,1 \pm 8,8$ мкм наблюдается при увеличении времени выдержки τ с 10 мин до 30 мин, соответственно. Дальнейшее увеличение времени выдержки τ вплоть до 4 ч практически не приводит к заметному росту зерна.

9. В результате проведенных исследований показано, что при выборе режима рекристаллизационного отжига ниобиевых прутков круглого сечения диаметром 4 – 10 мм и шестигранного сечения размером под ключ $S = 4 - 8$ 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 садков ниобиевых прутков рекомендовано

проводить вакуумный рекристаллизационный отжиг ниобиевых прутков со временем выдержки 2 – 3 ч.

Глава 5 Разработка режимов изготовления Nb прутков для Nb₃Sn сверхпроводников применительно к их промышленному производству

Официальный запуск промышленного производства Nb₃Sn сверхпроводников на АО ЧМЗ для проекта ИТЭР состоялся в 2009 году. При этом по штатной технологии, разработанной АО «ВНИИНМ» [60], технологический процесс изготовления ниобиевых прутков включал в себя выдавливание заготовок Cu/Nb (ниобиевый сердечник в тонкостенной медной технологической оболочке) из контейнера диаметром 110 мм. Данная технология позволяет получать ниобиевые прутки размером под ключ S6,3 мм с требуемой твердостью и микроструктурой, использование которых обеспечивает в готовом стержне требуемую токонесущую способность.

С целью получения ниобиевых прутков с наиболее однородной зеренной структурой, минимальным размером зерна, низкой твердостью, а также снижения себестоимости были рассмотрены возможные пути оптимизации имеющейся технологии их получения. С учетом этого было решено разработать оптимизированные режимы изготовления ниобиевых прутков.

5.1 Разработка деформационных схем

Как нами было установлено (см. п.4.1.2), наибольшее влияние на формирование мелкозеренной структуры в готовых отожженных ниобиевых прутках оказывает суммарная степень деформации выдавливанием после отжига рекристаллизации. С учетом этого с целью получения ниобиевых прутков с однородной мелкозеренной структурой, а также снижения их себестоимости в данной работе было разработано три схемы получения ниобиевых прутков шестигранного сечения в промышленных условиях, которые различались использованными в них видами обработки давлением, степенью деформации и режимами промежуточных рекристаллизационных отжигов.

Исходный материал

Как было упомянуто выше (см. п. 4.1.1), при изготовлении Nb_3Sn сверхпроводников ниобий, начиная от слитка, заканчивая волокнами размером 2 – 3 мкм в составе готового композиционного провода, может испытывать суммарную вытяжку μ до $1,2 \cdot 10^{10}$. Этим обусловлено использование в качестве исходного материала при изготовлении ниобиевых прутков, являющихся полуфабрикатами сверхпроводящих волокон, слитков ниобия высокой химической чистоты с низкой твердостью. С этой целью АО «ВНИИНМ» и АО ЧМЗ были совместно разработаны технические условия [44] на слитки ниобия высокой чистоты марки НБМ с твердостью по Бринеллю не более 50 НВ, предназначенные для формирования волокон в Nb_3Sn сверхпроводниках. Поэтому исходным материалом при изготовлении ниобиевых прутков как по штатной технологии, так и по новым разработанным технологическим схемам, являлись слитки ниобия производства АО ЧМЗ диаметром 250 мм с твердостью по Бринеллю < 50 НВ, соответствующие требованиям ТУ 001.395-2006.

Схема с промежуточным рекристаллизационным отжигом ниобиевой заготовки диаметром 103 мм (схема А)

Основными технологическими операциями при изготовлении ниобиевых прутков по штатной технологии (схема А) являются следующие (рисунок 5.1):

- выдавливание покрытого тонким слоем меди ниобиевого слитка диаметром 248 мм в пруток диаметром 108 мм;
- рекристаллизационный отжиг ниобиевой заготовки диаметром 103 мм;
- выдавливание составной заготовки Cu/Nb диаметром 109,2 мм в пруток диаметром 26 мм;
- волочение прутка Cu/Nb диаметром 26 мм до диаметра 9,1 мм, обточка с целью удаления меди до диаметра 7,8 мм и профилирование в пруток шестигранного сечения размером под ключ 6,3 мм;

– заключительный рекристаллизационный отжиг шестигранных ниобиевых прутков мерной длины размером под ключ 6,3 мм.

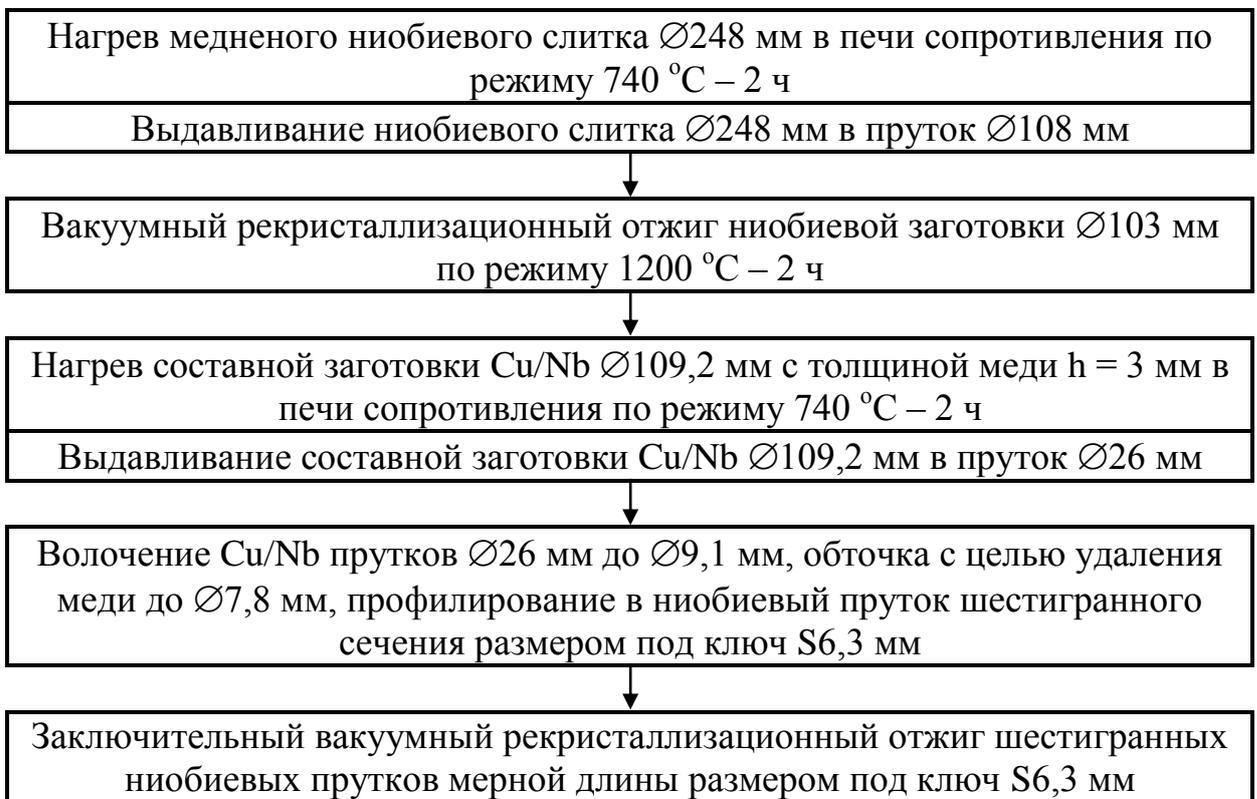


Рисунок 5.1 – Штатная технологическая схема (схема А) изготовления шестигранных ниобиевых прутков размером под ключ S6,3 мм

С целью формирования более однородной и мелкозеренной структуры ниобиевых прутков при их низкой твердости, а также снижения их себестоимости было предложено на основе рассмотрения штатной технологической схемы их изготовления разработать и опробовать новые технологические схемы, для чего необходимо было:

1) Исследовать возможность исключения из штатной технологической схемы (схема А) операции промежуточного рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки диаметром 103 мм – схема В;

2) Опробовать 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 А) – схема С;

3) Изучить возможность использования при втором выдавливании составных заготовок Cu/Nb увеличенного по сравнению со штатной схемой (схема А) диаметра 129,1 мм вместо 109,2 мм и исключения операции промежуточного рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки диаметром 129,1 мм – схема D.

Ниже рассмотрены в отдельности каждая из альтернативных технологических схем изготовления ниобиевых прутков.

Схема без промежуточного рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки диаметром 103 мм (схема В)

С целью увеличения суммарной деформации ниобия после последней рекристаллизации было решено опробовать технологическую схему В, отличающуюся от штатной (схема А) тем, что в ней была исключена операция промежуточного рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки диаметром 103 мм. Это позволило на 31 % увеличить суммарную истинную деформацию после последней рекристаллизации. Так, если в схеме А суммарная истинная деформация ϵ после последней рекристаллизации составляет 5,31, то в схеме В ϵ составляет уже 6,98. Такое увеличение суммарной деформации после последней рекристаллизации должно привести к формированию более однородной и мелкозеренной рекристаллизованной структуры в ниобиевых прутках конечного размера. Также исключение операции высокотемпературного вакуумного отжига ниобиевых заготовок снижает себестоимость готовых ниобиевых прутков. Технологическая схема В представлена на рисунке 5.2.

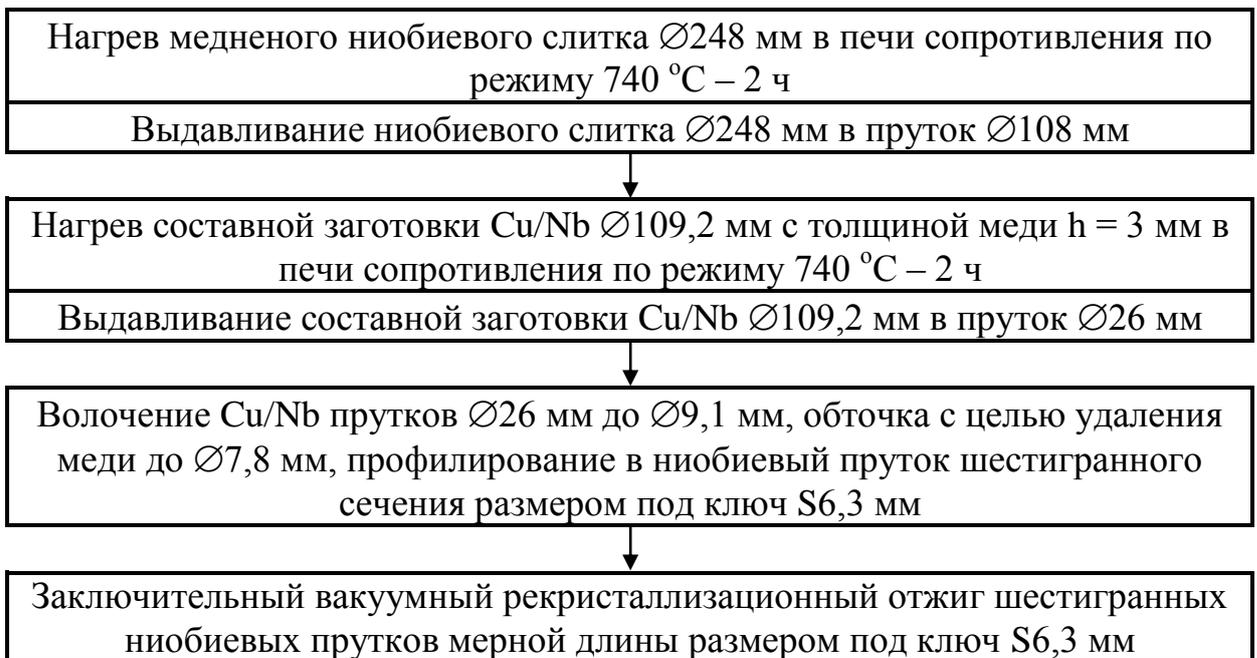


Рисунок 5.2 – Технологическая схема (схема В) изготовления шестигранных ниобиевых прутков размером под ключ S6,3 мм без промежуточного рекристаллизационного отжига Nb заготовки Ø103 мм

Схема с выдавливанием составных заготовок Cu/Nb увеличенного диаметра 129,1 мм с рекристаллизационным отжигом ниобиевой заготовки Ø121,5 мм (схема С)

С целью исследования влияния большей доли деформации волочением на размер зерна и твердость ниобия была предложена схема изготовления ниобиевых прутков (схема С), которая отличалась от штатной (схема А) тем, что в ней для выдавливания перед волочением использовалась составная заготовка Cu/Nb увеличенного диаметра 129,1 мм вместо 109,2 мм. Это привело к увеличению суммарной истинной деформации волочением по сравнению со штатной схемой с 2,43 до 2,82. Для изготовления ниобиевой заготовки увеличенного по сравнению со штатной схемой (схема А) диаметра 121,5 мм было предложено деформировать исходный ниобиевый слиток диаметром 256,6 мм методомковки. Включение в технологический процесс изготовления ниобиевых прутковковки также представляет интерес, поскольку данный вид деформации, характеризующийся

всесторонним сжатием [55], может положительно сказаться на формировании более однородной и мелкозеренной рекристаллизованной структуры ниобия в прутках конечного размера.

Одновременно использование составных заготовок Cu/Nb большего диаметра (129,1 мм) должно привести к снижению себестоимости ниобиевых прутков за счет сокращения количества составных заготовок, необходимых для получения одинакового объема материала, по сравнению с заготовками меньшего диаметра (109,2 мм) в штатной схеме (схема А). В этом случае масса составной заготовки Cu/Nb должна увеличиться в ~2 раза, а общее технологическое время

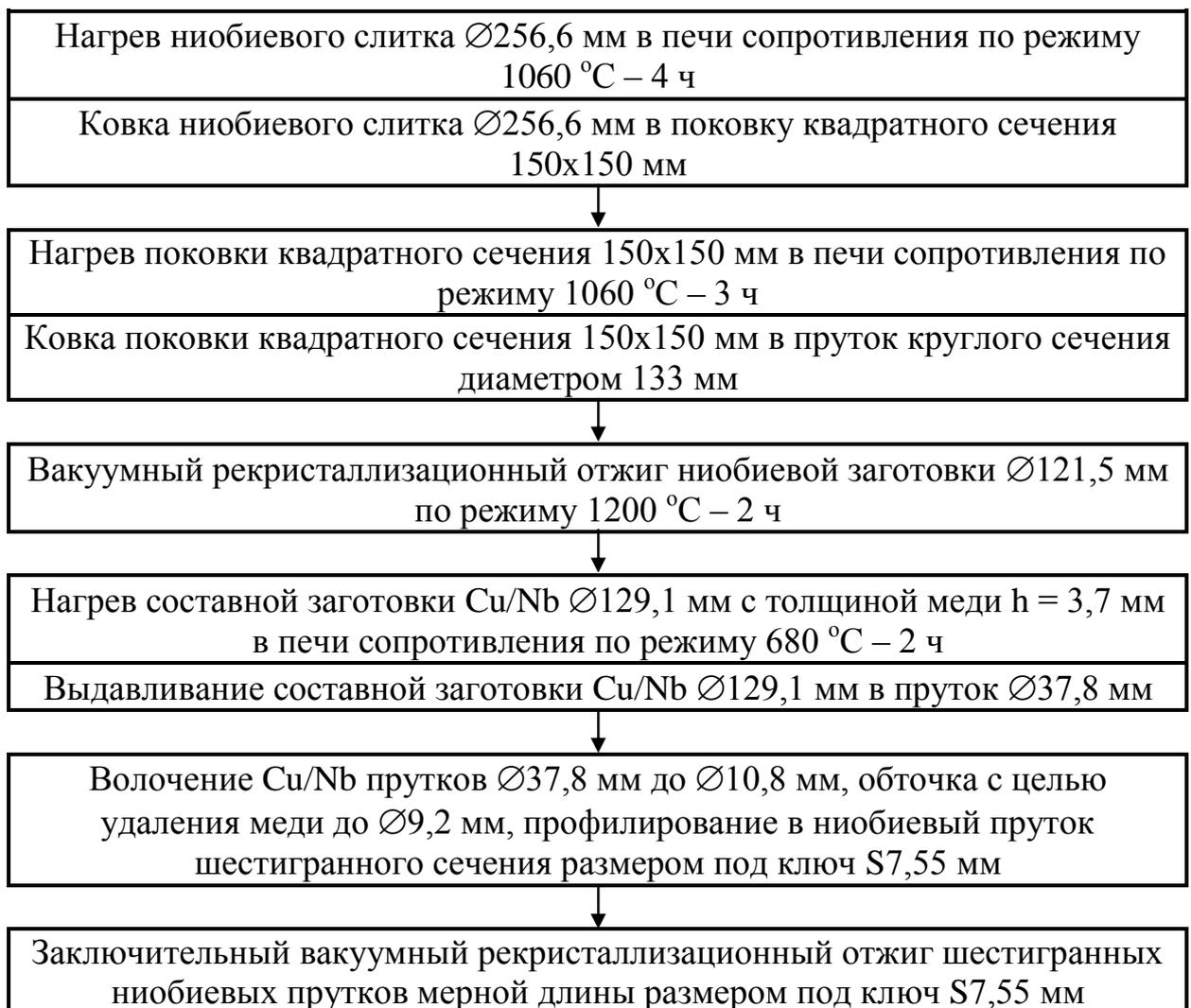


Рисунок 5.3 – Технологическая схема (схема С) изготовления шестигранных ниобиевых прутков размером под ключ S7,55 мм с использованием составных заготовок Cu/Nb увеличенного диаметра

волочения выдавленных прутков должно сократиться не менее, чем в 1,5 раза. Уменьшение количества составных заготовок приведет к сокращению количества операций сборки, заварки, проверки на герметичность, выдавливания и т.д.

Выше описанная схема получения ниобиевых прутков (схема С) представлена на рисунке 5.3.

Схема с выдавливанием составных заготовок Cu/Nb увеличенного диаметра 129,1 мм без рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки Ø121,5 мм (схема D)

С целью увеличения суммарной истинной деформации выдавливанием и ковкой после последней рекристаллизации, что должно привести к формированию мелкозеренной структуры ниобия, при сохранении высокой доли деформации волочением было предложено опробовать технологическую схему (схема D) изготовления ниобиевых прутков с использованием для выдавливания перед волочением составной заготовки Cu/Nb увеличенного диаметра 129,1 мм, но с исключением операции промежуточного рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки диаметром 121,5 мм перед выдавливанием.

Также данная технологическая схема обеспечит минимальную себестоимость ниобиевых прутков благодаря использованию увеличенной составной заготовки Cu/Nb диаметром 129,1 мм и исключения дорогостоящей операции высокотемпературного вакуумного рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки диаметром 121,5 мм перед выдавливанием.

Данная схема изготовления ниобиевых прутков (схема D) представлена на рисунке 5.4.

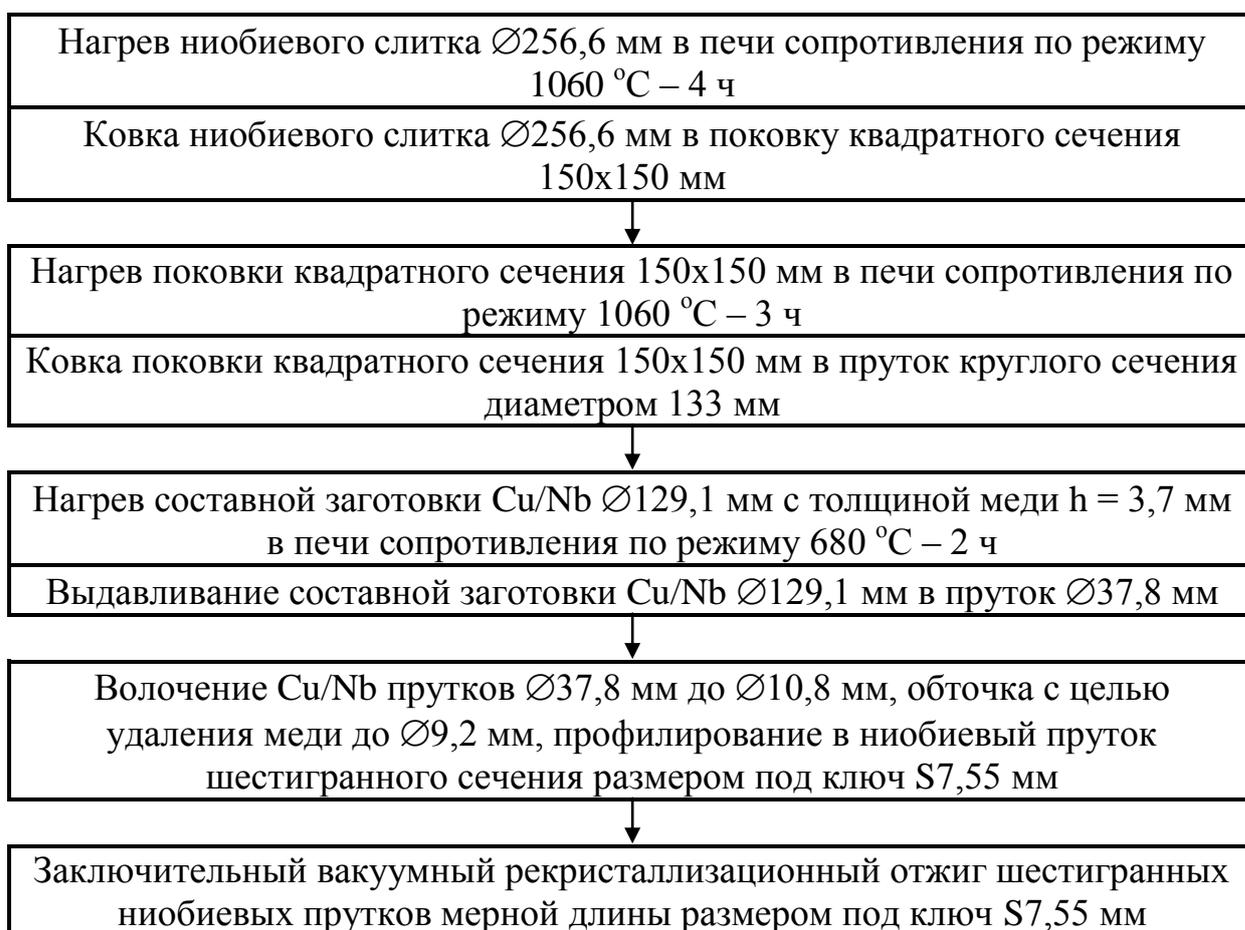


Рисунок 5.4 – Технологическая схема (схема D) изготовления шестигранных ниобиевых прутков размером под ключ S7,55 мм с использованием составных заготовок Cu/Nb увеличенного диаметра 129,1 мм с пропуском рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки Ø121,5 мм

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

Образцы ниобиевых прутков, изготовленных по всем четырем описанным выше схемам, размером под ключ S6,3 мм (схемы А и В) и S7,55 мм (схемы С и D) были подвергнуты термообработкам в интервале температур от 700 до 1300 °С с шагом 100 °С и временем выдержки 1 ч с целью выбора оптимального режима рекристаллизационного отжига.

5.2 Изучение влияния различных режимов деформации и термообработки на микроструктуру и твердость ниобиевых прутков, полученных по различным схемам в промышленных условиях с использованием слитков большого диаметра

В главе 4 было показано, что преобладающее влияние на формирование наиболее однородной мелкозеренной структуры в ниобиевых прутках для Nb₃Sn сверхпроводников оказывают такие методы обработки давлением как выдавливание и ковка, а не, например, волочение. По-видимому, это может объясняться принципиальным отличием схем напряженно-деформированного состояния, присущих выше упомянутым методам обработки давлением. Так в процессе выдавливания иковки в обрабатываемом металле реализуется схема всестороннего неравномерного сжатия, а при волочении деформированное состояние характеризуется в основном главной деформацией растяжения в продольном направлении [61]. Вероятно, схема всестороннего сжатия по сравнению со схемой, в которой присутствует главная деформация растяжения, приводит к формированию в ниобии более однородной деформированной структуры, которая после термообработки обеспечивает образование более однородной мелкозеренной рекристаллизованной структуры в материале.

На рисунке 5.5 представлена гистограмма распределения величин суммарной истинной деформации $\varepsilon = \ln(A_0/A)$ (где A_0 и A – начальная и конечная площадь поперечного сечения изделия) выдавливанием и ковкой после последней рекристаллизации для всех пяти схем получения ниобиевых прутков.

Из рисунка 5.5 видно, что наибольшую суммарную деформацию выдавливанием и ковкой ниобий испытывает в схемах В и Д. Это связано с тем, что в этих схемах пропущена операция промежуточного рекристаллизационного отжига ниобиевой заготовки перед выдавливанием, что позволяет подвергнуть материал большей суммарной деформации.

С целью 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, среднего размера зерна и доли рекристаллизованного объема.

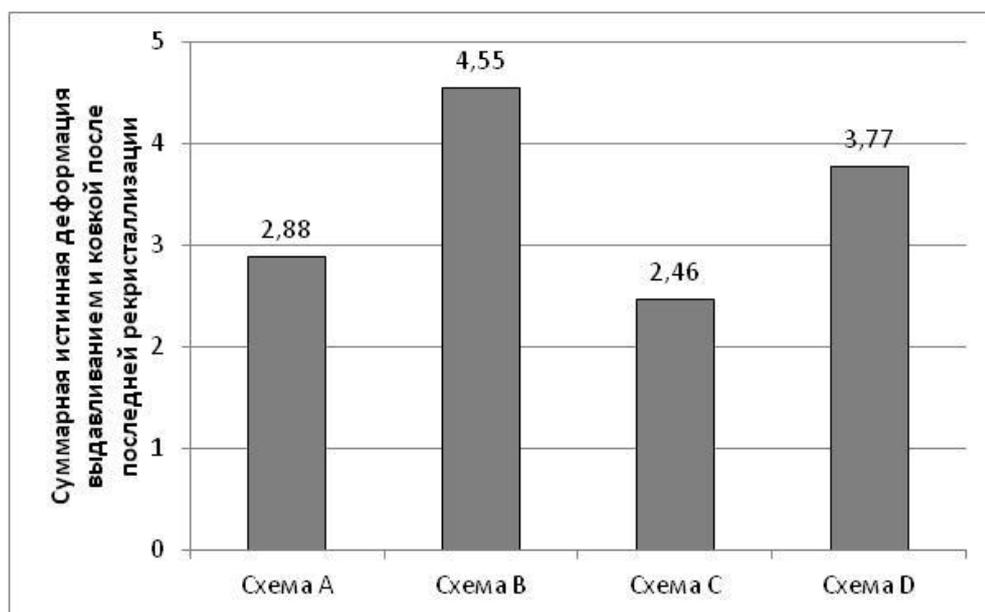


Рисунок 5.5 – Величина суммарной истинной деформации выдавливанием и ковкой после последней рекристаллизации для различных схем получения Nb прутков

Твердость ниобиевых прутков

На образцах ниобиевых шестигранных прутков, полученных по всем пяти схемам и отожженных в интервале температур от 700 до 1300 °С с временем выдержки 1 ч, была измерена твердость по Виккерсу. Значения твердости ниобиевых прутков различного типа после отжигов при разных температурах обобщены в таблице 5.1.

На рисунке 5.6 представлены зависимости твердости по Виккерсу прутков, полученных по четырем различным схемам, от температуры заключительного рекристаллизационного отжига.

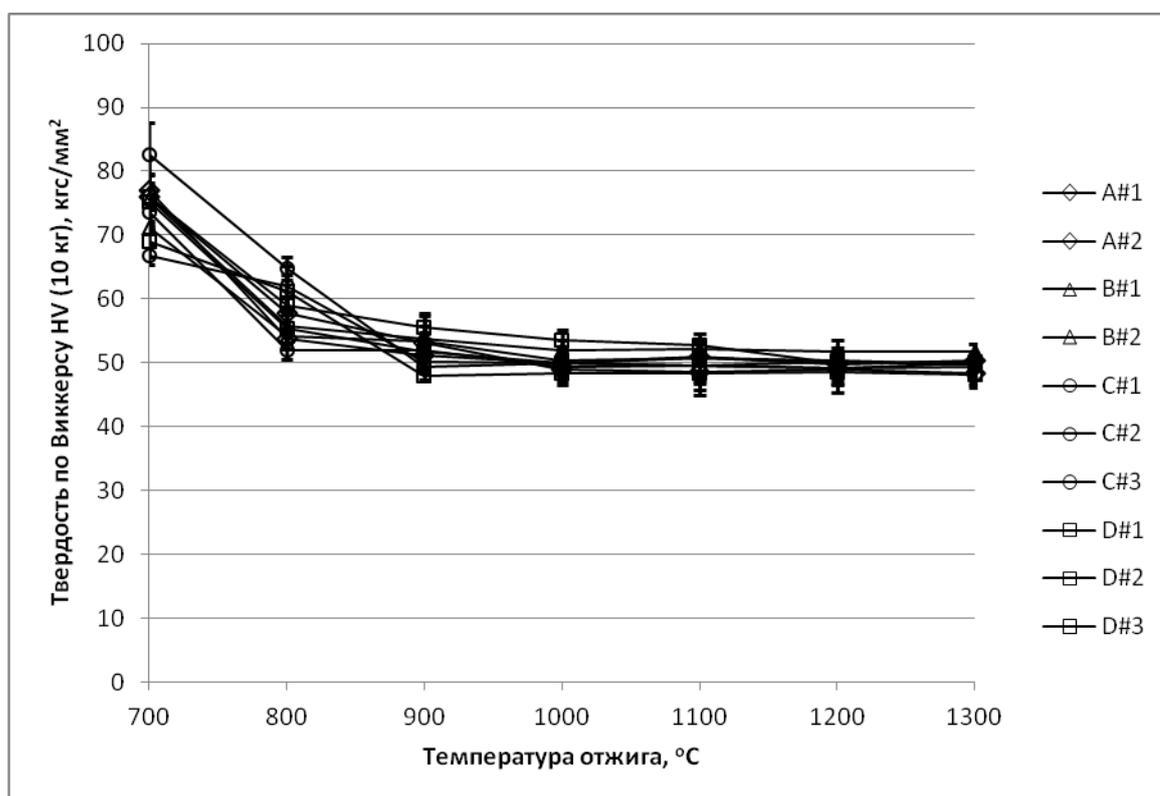


Рисунок 5.6 – Зависимости твердости по Виккерсу Nb прутков, полученных по пяти различным схемам, от температуры рекристаллизационного отжига

Из рисунка б видно, что для четырех схем получения ниобиевых прутков наиболее полное разупрочнение ниобия до уровня литого состояния (50 ± 10 НВ) происходит при температуре 1000 °C. При этом характер изменения твердости прутков, полученных по всем четырем схемам, и ее величина практически одинаковы. Разупрочнение ниобиевых прутков, полученных по всем четырем схемам, до значений твердости по Виккерсу менее 60 НВ после отжига при температуре 900 °C связано с протеканием при этой температуре полной рекристаллизации (рисунок 5.9).

Таблица 5.1 – Твердость по Виккерсу (кгс/мм²) ниобиевых прутков, полученных по различным схемам, после отжигов при различных температурах

№ п/п	№ образца	Температура отжига, °С						
		700	800	900	1000	1100	1200	1300
1	A#1	77,0±4,9	53,8±0,9	51,2±2,5	50,0±1,1	50,9±2,7	49,8±1,0	50,3±0,8
2	A#2	76,0±2,1	57,7±2,5	53,1±4,6	48,9±1,1	48,5±1,8	49,0±2,2	48,4±1,6
3	B#1	71,2±4,6	54,2±1,2	53,4±2,3	50,4±2,0	50,8±2,5	49,9±2,5	50,0±1,7
4	B#2	75,7±3,9	55,8±1,8	53,8±0,7	52,0±1,5	52,2±1,2	51,8±1,8	51,7±1,2
5	C#1	82,6±5,1	64,8±1,8	49,3±0,9	49,9±1,6	49,6±3,8	49,2±2,6	50,0±1,6
6	C#2	66,8±1,5	62,0±3,2	50,2±1,6	49,9±1,9	49,5±2,4	50,1±1,3	49,8±3,2
7	C#3	73,6±2,8	51,9±1,3	51,9±2,8	49,3±2,1	49,6±1,6	49,1±1,2	49,3±1,4
8	D#1	68,9±2,4	61,2±2,6	48,0±0,6	48,4±1,9	48,3±3,3	48,5±3,2	48,1±1,9
9	D#2	75,9±1,6	59,0±1,3	55,5±1,9	53,6±1,5	52,7±1,9	49,9±1,4	50,1±1,1
10	D#3	75,2±4,1	55,3±3,1	51,7±1,5	50,0±1,1	50,8±2,1	50,3±1,2	49,8±1,7

Микроструктура ниобиевых прутков

На образцах ниобиевых шестигранных прутков, полученных по всем четырем схемам и отожженных в интервале температур от 700 до 1300 °С с временем выдержки 1 ч, были проведены измерения доли рекристаллизованного объема и среднего размера зерна. Измерение доли рекристаллизованного объема проводилось с целью оценки полноты протекания процесса рекристаллизации. Значения доли рекристаллизованного объема в зависимости от температуры отжига ниобиевых прутков, полученных по различным схемам, представлены в таблице 5.2. Гистограмма значений доли рекристаллизованного объема в зависимости от температуры отжига представлена на рисунке 5.7. На рисунках 5.8 – 5.14 представлены снимки микроструктуры продольного сечения образцов ниобиевых прутков, полученных по разным схемам и отожженных при различных температурах.

Таблица 5.2 – Доля рекристаллизованного объема ниобиевых прутков (%), полученных по различным схемам, в зависимости от температуры отжига

Схема получения ниобиевых прутков	Температура отжига ниобиевых прутков, °С						
	700	800	900	1000	1100	1200	1300
А	18	100	100	100	100	100	100
В	33	97	100	100	100	100	100
С	21	87	97	100	100	100	100
Д	31	95	100	100	100	100	100

На рисунках 5.7, 5.10 видно, что, начиная с температуры 900 °С, для всех схем получения ниобиевых прутков рекристаллизация протекает практически полностью. Это полностью согласуется с результатами измерения твердости (см. п. 5.2.1), которые показали, что разупрочнение до уровня литого состояния (< 60 НВ) достигается в ниобиевых прутках, полученных по всем пяти схемам получения, после рекристаллизационного отжига при температуре 900 °С. При этом важно отметить, что после отжига при температуре 700 °С значение доли рекристаллизованного объема для различных схем получения ниобиевых прутков

хорошо согласуется с величиной суммарной истинной деформации выдавливанием и ковкой после последней рекристаллизации ϵ (рисунок 5.5). На рисунке 5.7 видно, что после отжига при температуре 700 °С значения доли рекристаллизованного объема в ниобиевых прутках, полученных по схемам В и D, наибольшие. Схемы В и D также характеризуются максимальными значениями суммарной истинной деформации ϵ выдавливанием и ковкой после рекристаллизации: 4,55 и 3,77, соответственно. Самые высокие значения доли рекристаллизованного объема в прутках, полученных по схемам В и D, говорят о том, что при температуре 700 °С рекристаллизация в них протекает более интенсивно, чем для остальных схем получения (А, С), что связано с накоплением большего количества дефектов упаковки благодаря максимальным значениям суммарной деформации ковкой и выдавливанием после последней рекристаллизации.

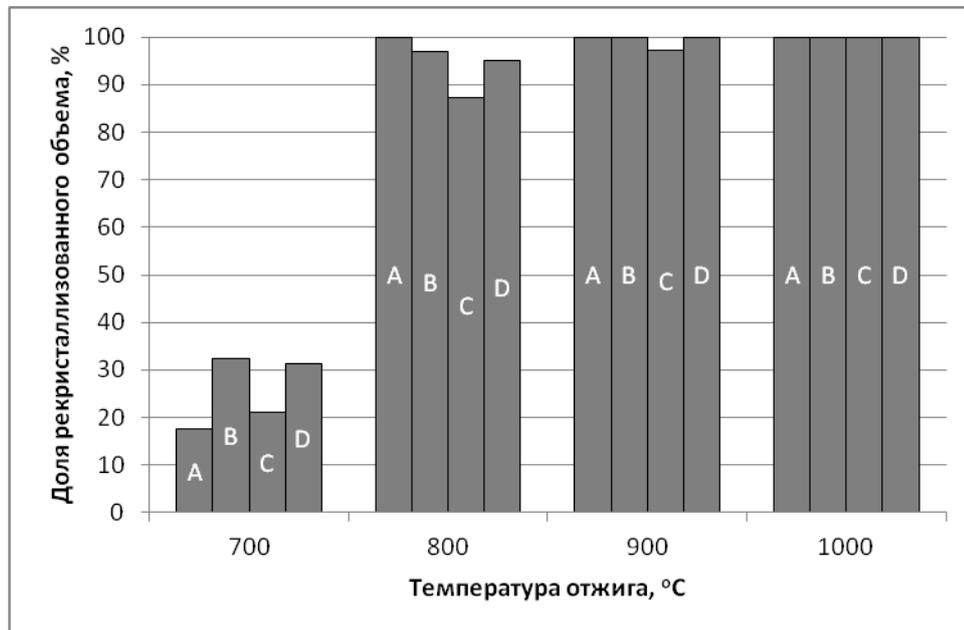
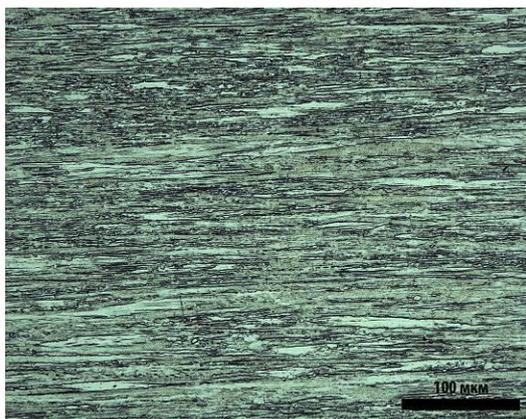
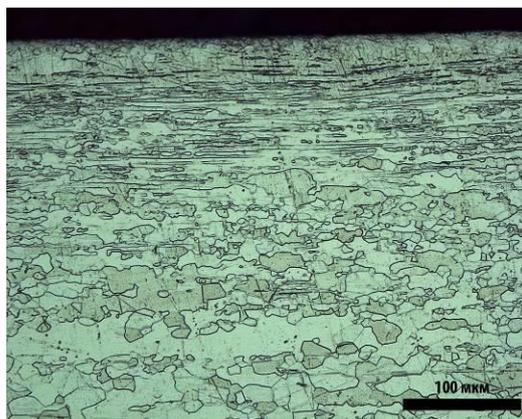


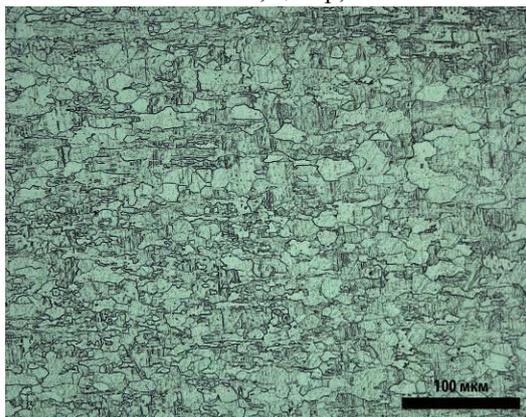
Рисунок 5.7 – Гистограмма зависимости доли рекристаллизованного объема от температуры отжига ниобиевых прутков, полученных по различным схемам (указаны в столбиках)



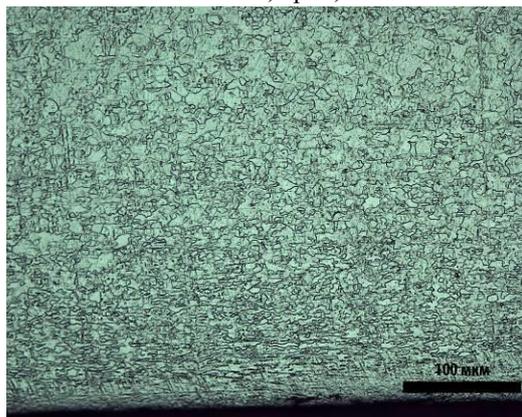
а – схема А, центр, х300



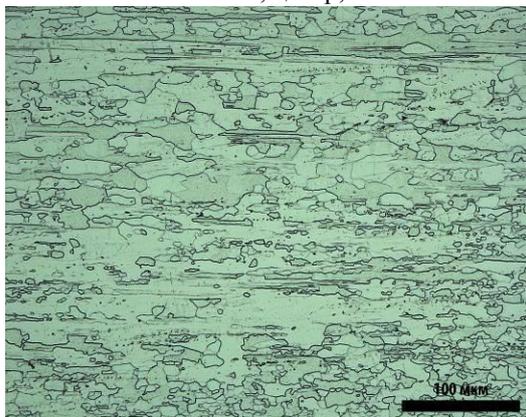
б – схема А, край, х300



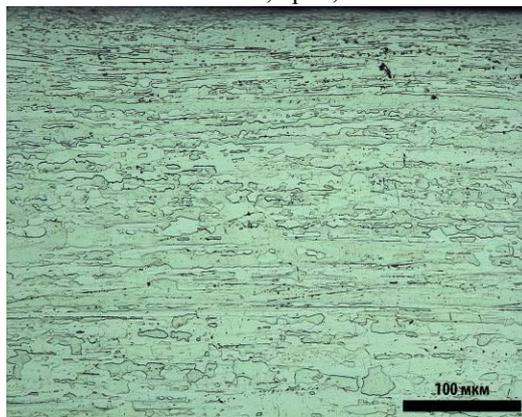
в – схема В, центр, х300



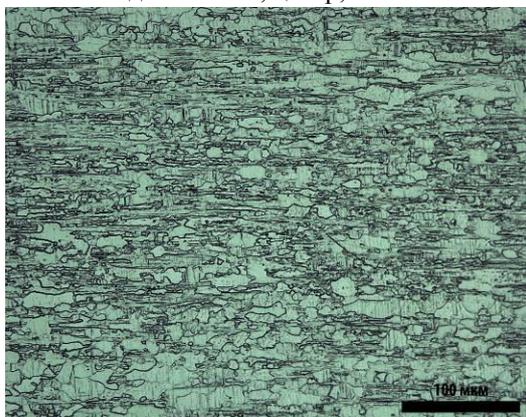
г – схема В, край, х300



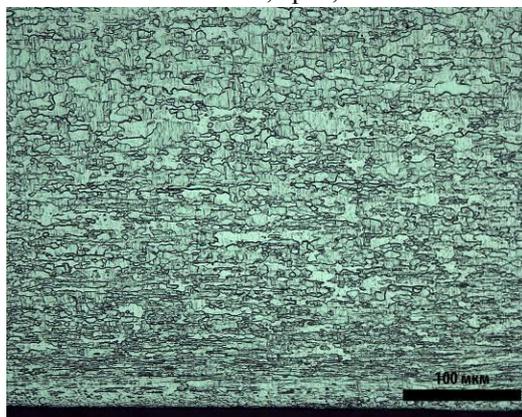
д – схема С, центр, х300



е – схема С, край, х300

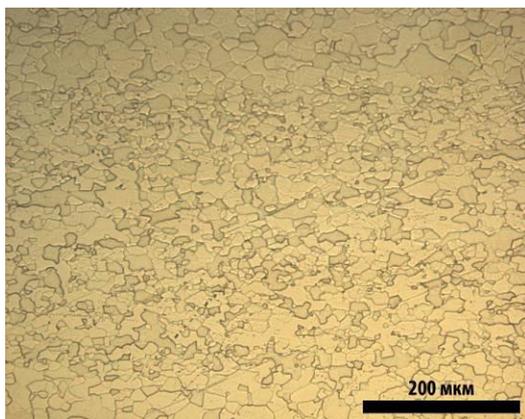


ж – схема D, центр, х300

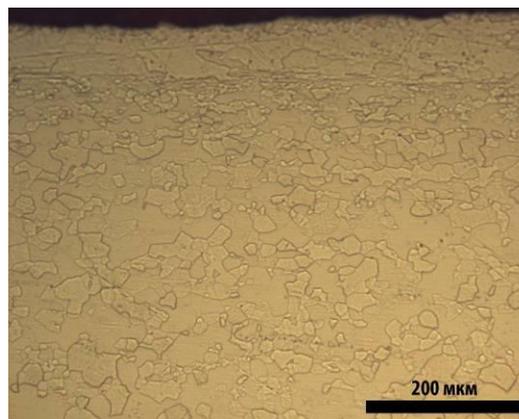


з – схема D, край, х300

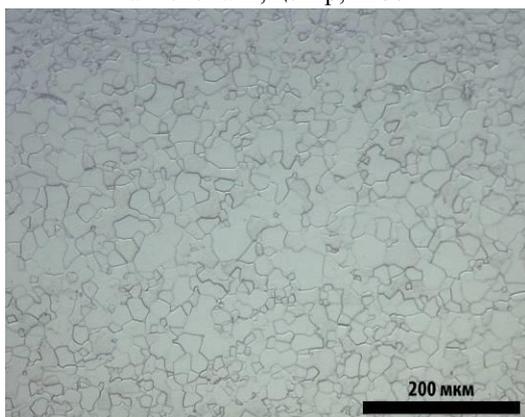
Рисунок 5.8 – Микроструктура продольного сечения ниобиевых прутков, изготовленных по четырем различным схемам, после отжига при 700 °С



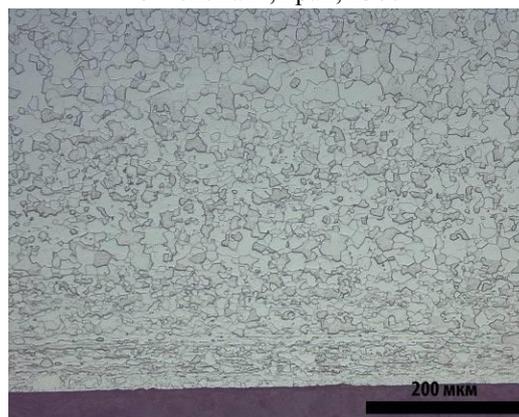
а – схема А, центр, x200



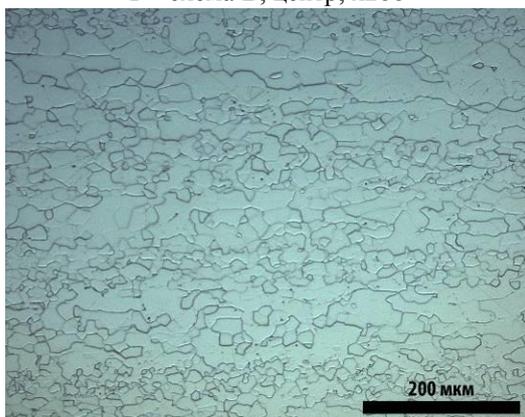
б – схема А, край, x300



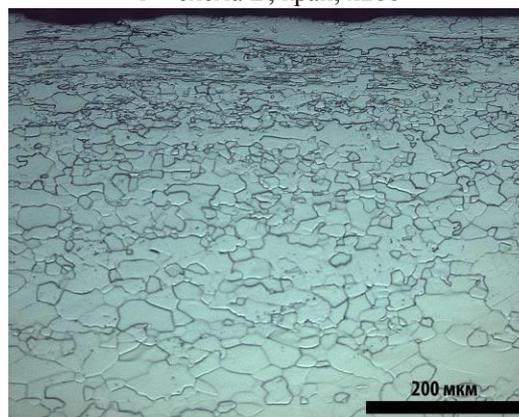
в – схема В, центр, x200



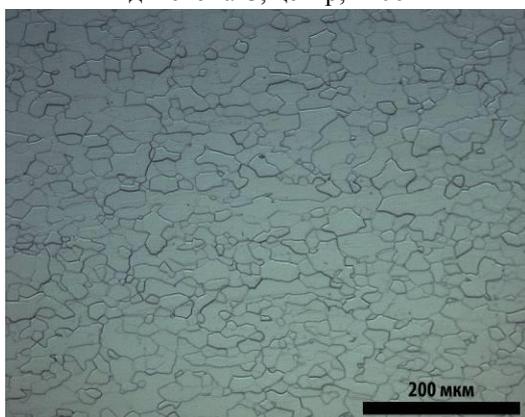
г – схема В, край, x200



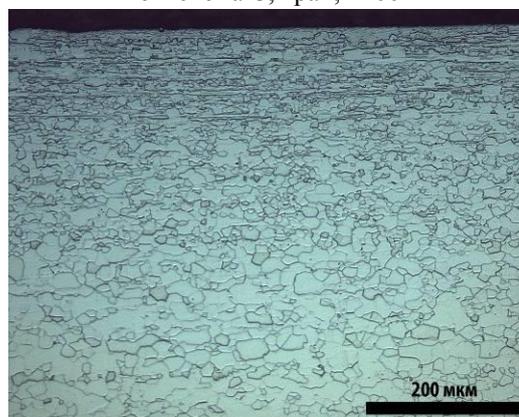
д – схема С, центр, x200



е – схема С, край, x200

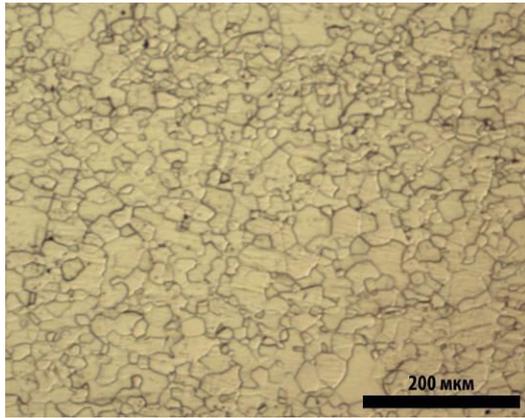


ж – схема D, центр, x200

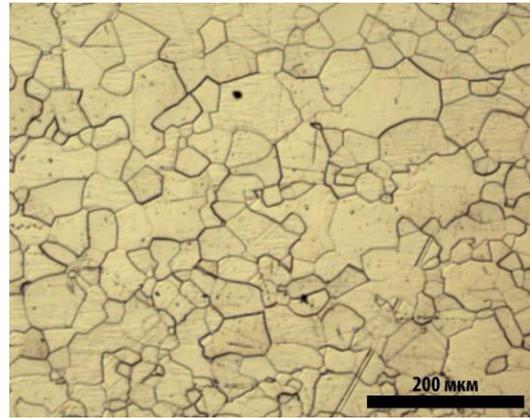


з – схема D, край, x200

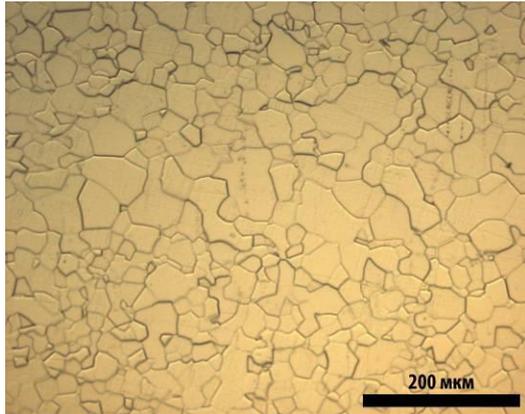
Рисунок 5.9 – Микроструктура продольного сечения ниобиевых прутков, изготовленных по четырем различным схемам, после отжига при 800 °С



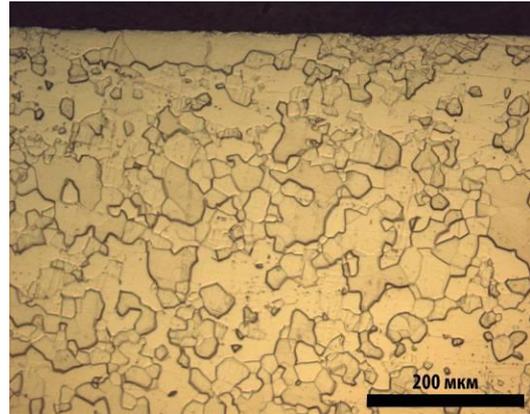
а – схема А, центр, х200



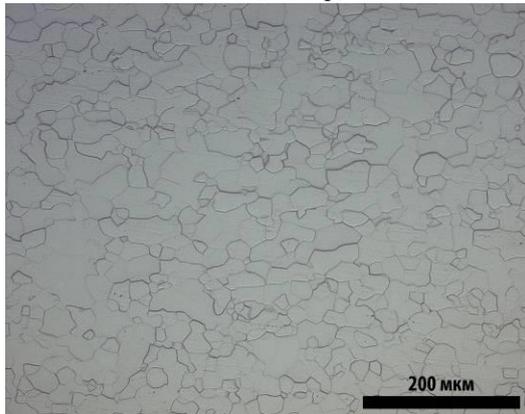
б – схема А, край, х200



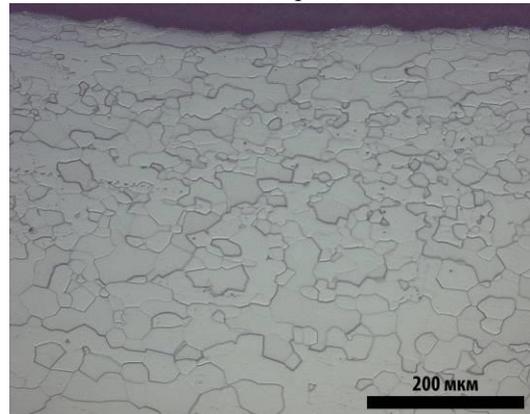
в – схема В, центр, х200



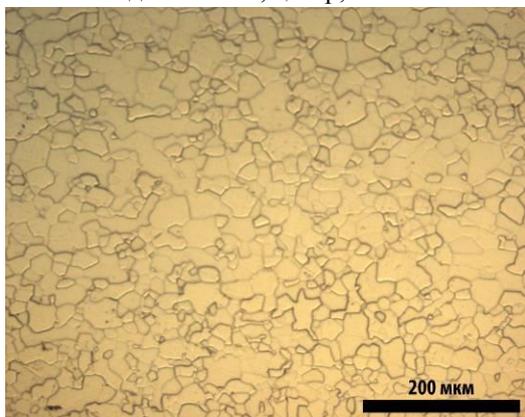
г – схема В, край, х200



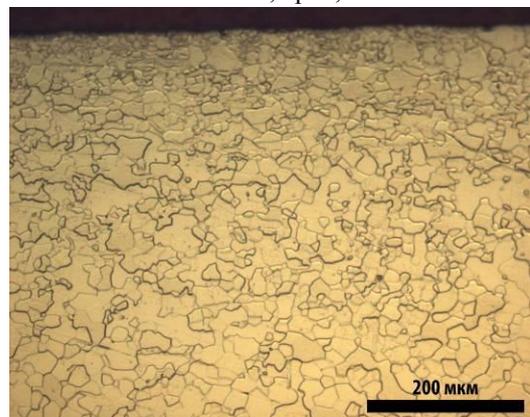
д – схема С, центр, х200



е – схема С, край, х200

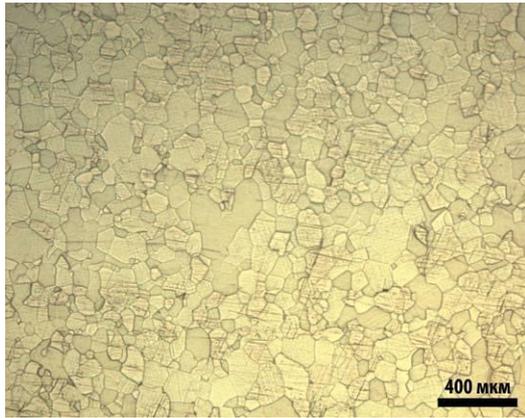


ж – схема D, центр, х200

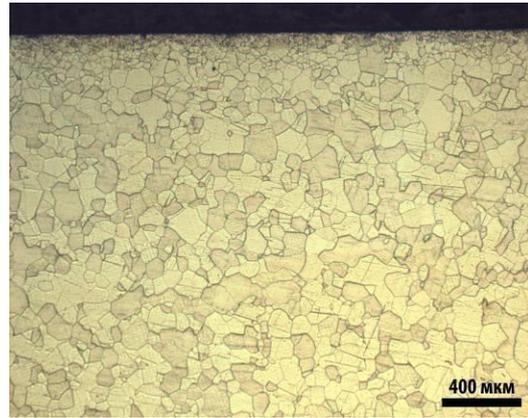


з – схема D, край, х200

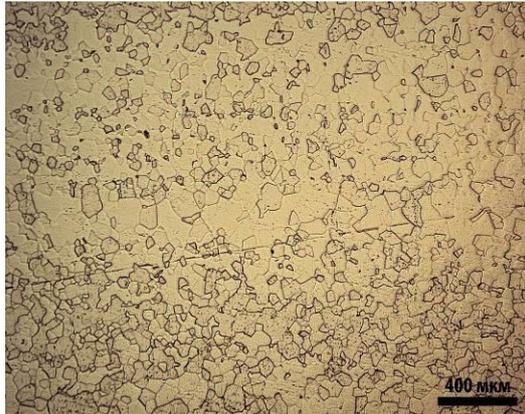
Рисунок 5.10 – Микроструктура продольного сечения ниобиевых прутков, изготовленных по четырем различным схемам, после отжига при 900 °С



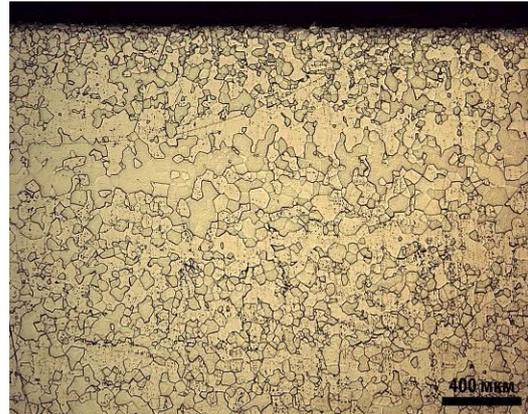
а – схема А, центр, х50



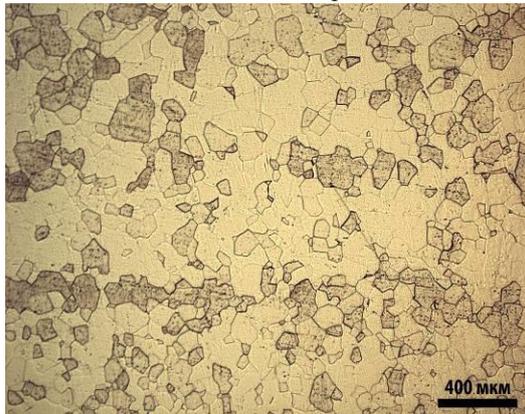
б – схема А, край, х50



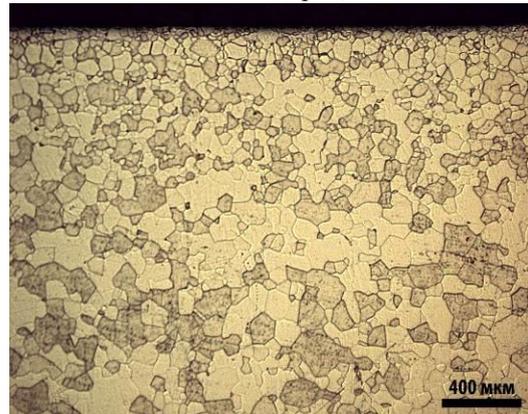
в – схема В, центр, х50



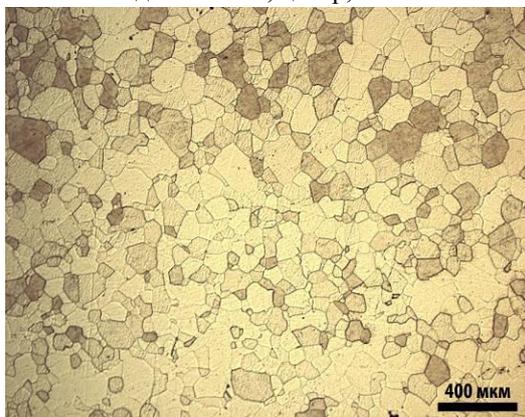
г – схема В, край, х50



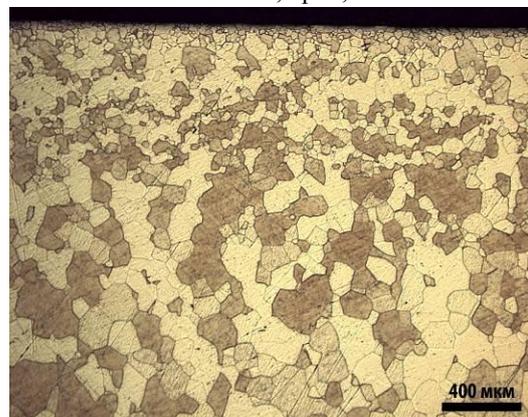
д – схема С, центр, х50



е – схема С, край, х50

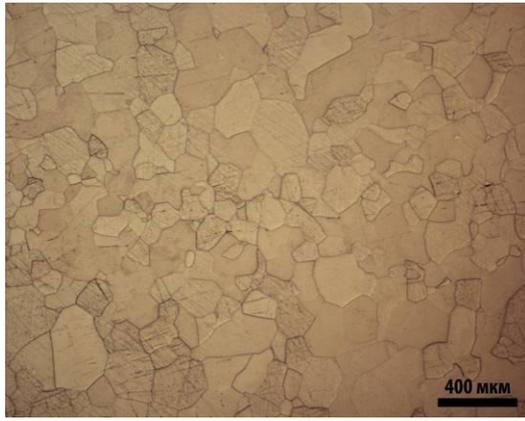


ж – схема D, центр, х50

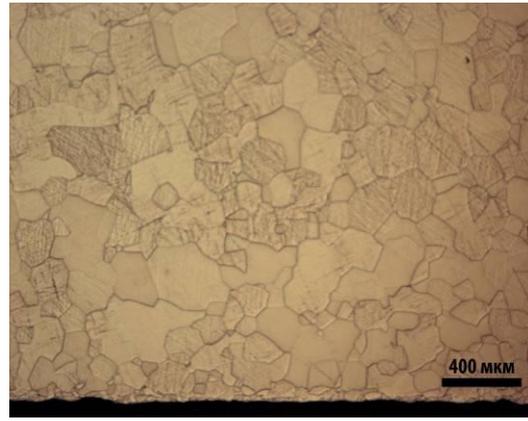


з – схема D, край, х50

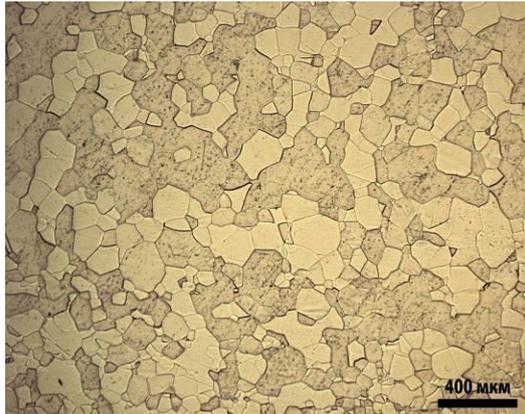
Рисунок 5.11 – Микроструктура продольного сечения ниобиевых прутков, изготовленных по четырем различным схемам, после отжига при 1000 °С



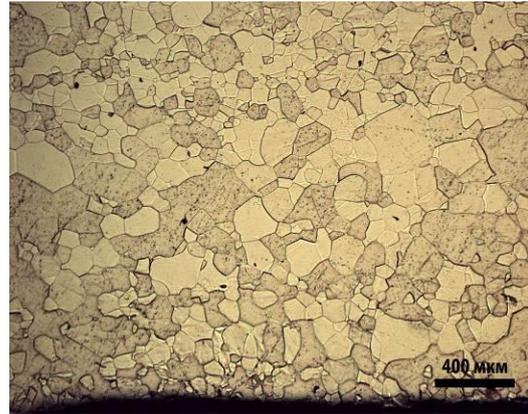
а – схема А, центр, х50



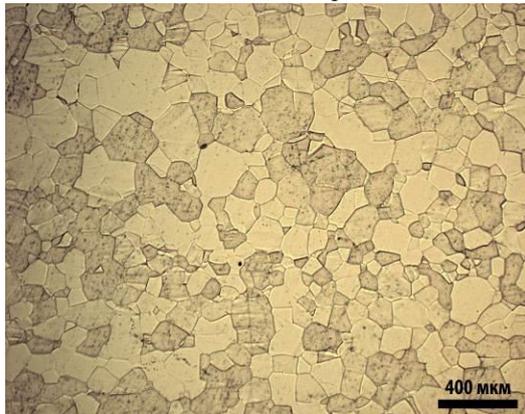
б – схема А, край, х50



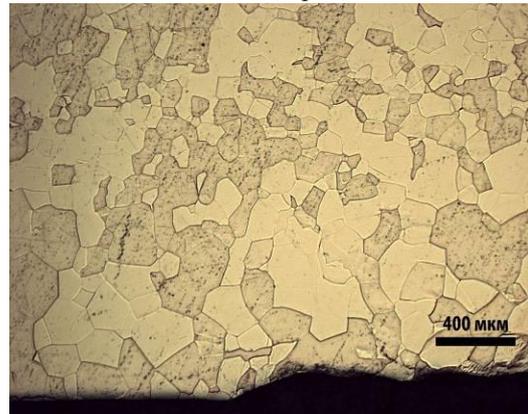
в – схема В, центр, х50



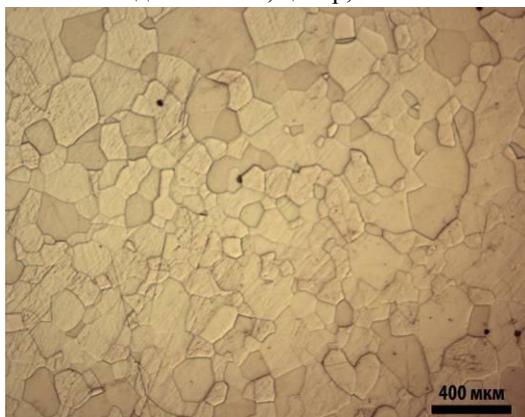
г – схема В, край, х50



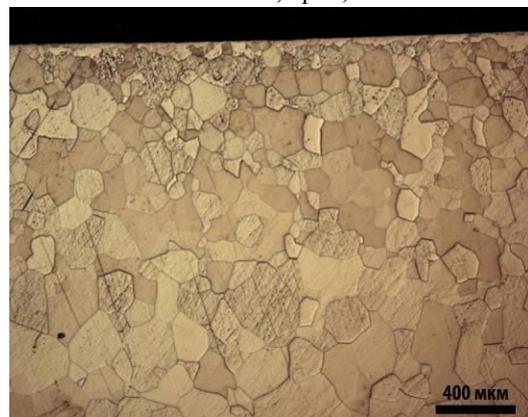
д – схема С, центр, х50



е – схема С, край, х50

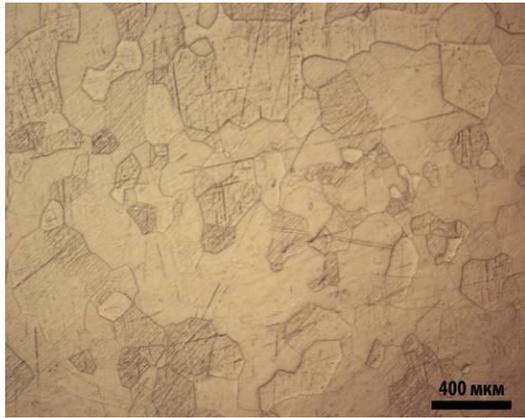


ж – схема D, центр, х50

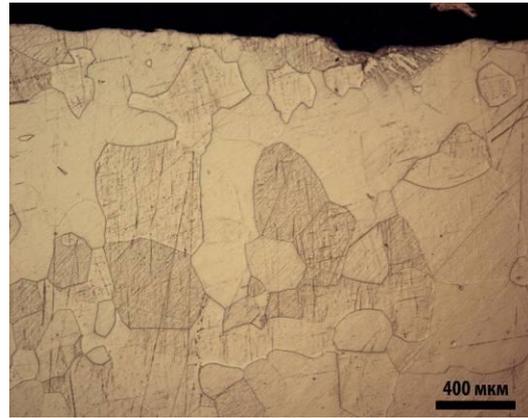


з – схема D, край, х50

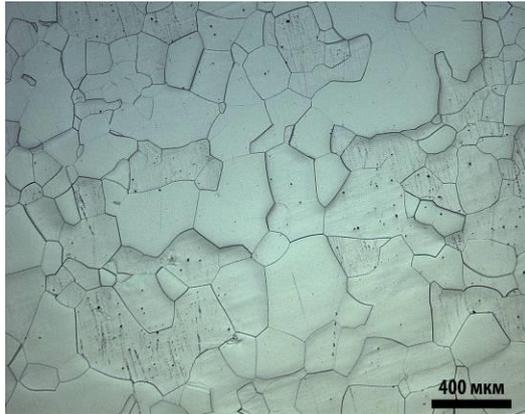
Рисунок 5.12 – Микроструктура продольного сечения ниобиевых прутков, изготовленных по четырем различным схемам, после отжига при 1100 °С



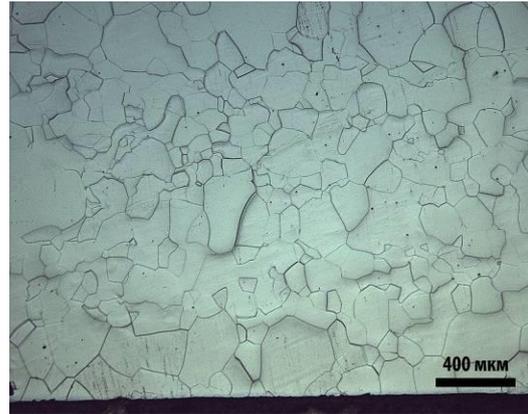
а – схема А, центр, х50



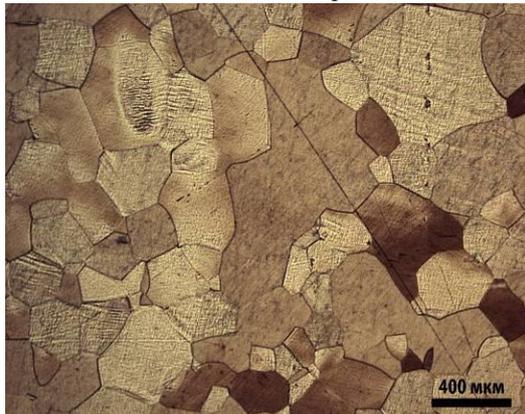
б – схема А, край, х50



в – схема В, центр, х50



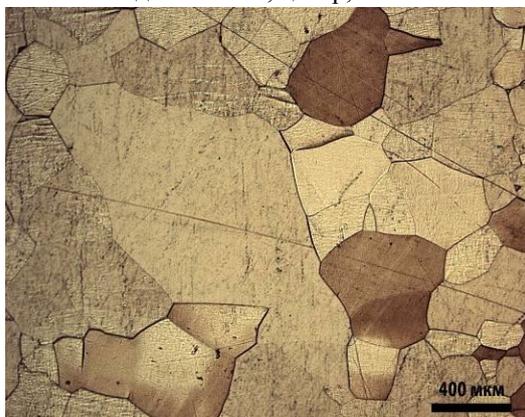
г – схема В, край, х50



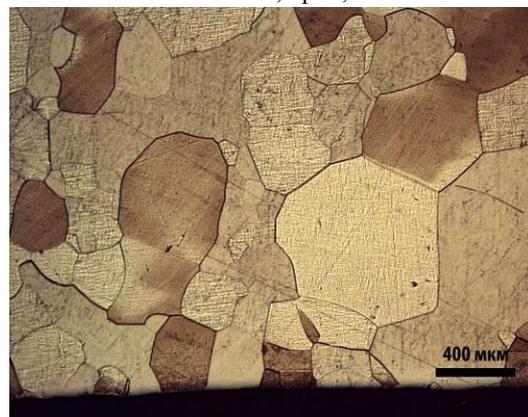
д – схема С, центр, х50



е – схема С, край, х50

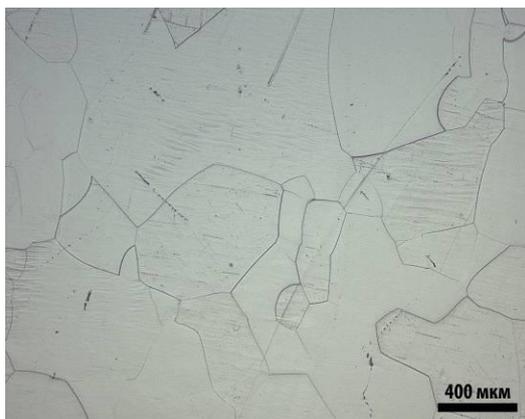


ж – схема D, центр, х50

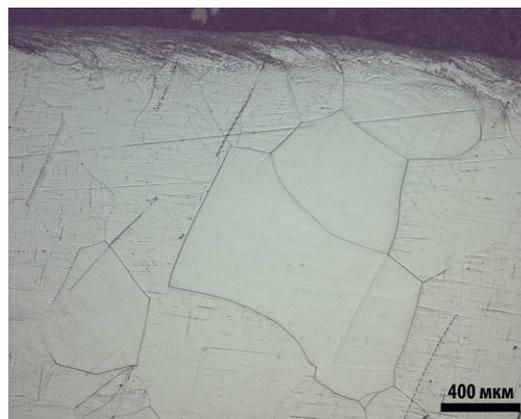


з – схема D, край, х50

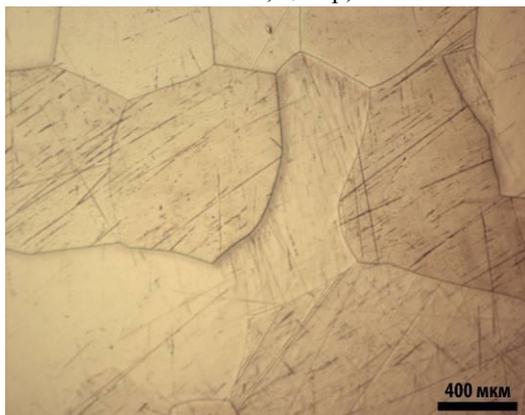
Рисунок 5.13 – Микроструктура продольного сечения ниобиевых прутков, изготовленных по четырем различным схемам, после отжига при 1200 °С



а – схема А, центр, х50



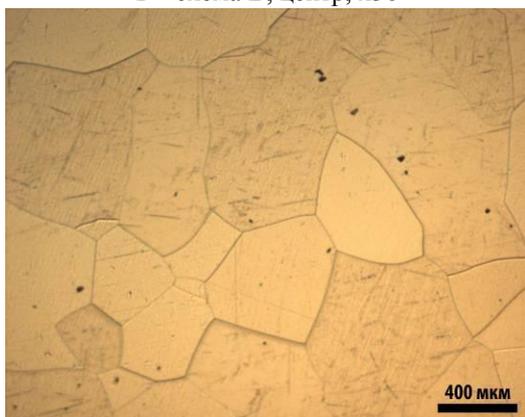
б – схема А, край, х50



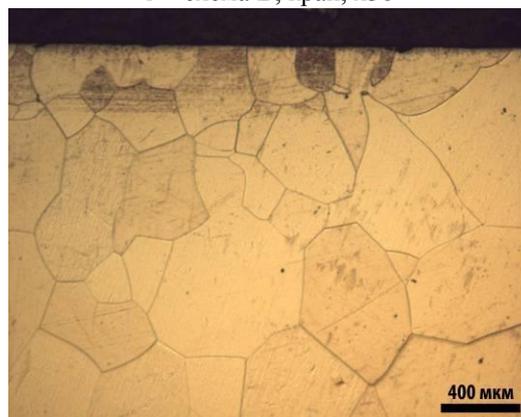
в – схема В, центр, х50



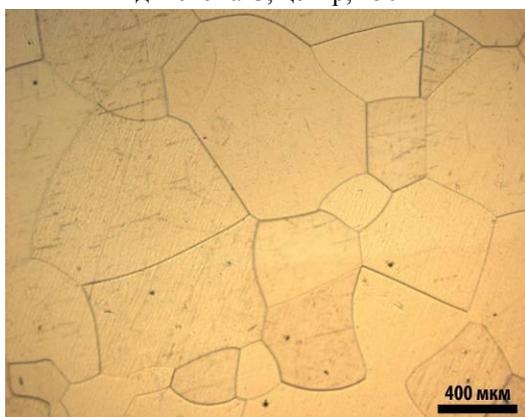
г – схема В, край, х50



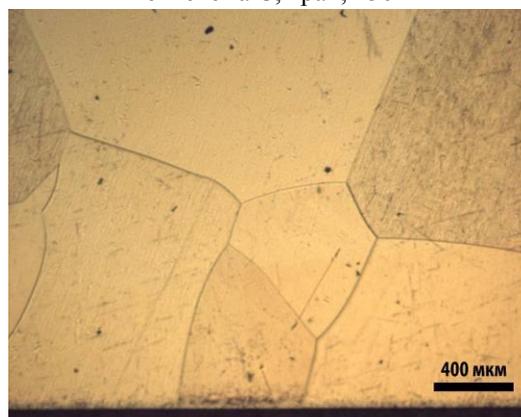
д – схема С, центр, х50



е – схема С, край, х50



ж – схема D, центр, х50



з – схема D, край, х50

Рисунок 5.14 – Микроструктура продольного сечения ниобиевых прутков, изготовленных по четырем различным схемам, после отжига при 1300 °С

Результаты измерения среднего размера зерна в образцах ниобиевых шестигранных прутков, полученных по всем пяти схемам и отожженных в интервале температур от 700 до 1300 °С с временем выдержки 1 ч, представлены в таблице 5.3 и в виде гистограммы на рисунке 5.15 (для температур отжига 800, 900 и 1000 °С). В образцах, имеющих не полностью рекристаллизованную структуру, средний размер зерна не определяли.

Таблица 5.3 – Средний размер зерна образцов ниобиевых прутков, полученных по различным схемам и отожженных в интервале температур от 700 до 1300 °С

№ п/п	Схема получения и номер образца № прутка	Средний размер зерна, мкм						
		Температура отжига, °С						
		700	800	900	1000	1100	1200	1300
1	Схема А, образец №1	н.п.р.*	17±3	34±4	44±3	146±11	222±18	387±37
2	Схема А, образец №2	н.п.р.	20±2	37±5	67±6	97±8	140±13	341±32
3	Схема В, образец №1	н.п.р.	н.п.р.	23±3	56±6	107±11	163±15	411±38
4	Схема В, образец №2	н.п.р.	13±2	23±2	31±4	49±4	139±12	606±58
5	Схема С, образец №1	н.п.р.	н.п.р.	н.п.р.	58±5	98±8	230±19	347±33
6	Схема С, образец №2	н.п.р.	н.п.р.	н.п.р.	53±6	101±8	221±20	280±26
7	Схема С, образец №3	н.п.р.	н.п.р.	27±3	62±4	105±12	219±18	291±27
8	Схема D, образец №1	н.п.р.	н.п.р.	33±4	67±7	115±11	308±25	408±38
9	Схема D, образец №2	н.п.р.	н.п.р.	17±3	34±4	124±11	268±24	473±45
10	Схема D, образец №3	н.п.р.	21±3	30±4	45±5	140±12	333±31	596±46

* - не полностью рекристаллизованная (н.п.р.) структура

Из таблицы 5.3 и гистограммы, представленной на рисунке 5.15, видно, что наименьший средний размер зерна $D_{cp} = 13 \pm 2$ мкм при условии, что структура является полностью рекристаллизованной, наблюдается в ниобиевом прутке,

полученном по схеме В, после рекристаллизационного отжига при температуре 800 °С в течение 1 ч (рисунок 5.9 в, г). Схема В характеризуется максимальным значением суммарной деформации $\varepsilon = 4,55$ выдавливанием после последней рекристаллизации по сравнению с остальными схемами получения (рисунок 5.5). Также одним из наименьших значений среднего размера зерна ($D_{cp} = 17 \pm 3$ мкм) характеризуются прутки, полученные по схемам А и D, после рекристаллизационного отжига в течение 1 ч при температуре 800 (рисунок 5.9 а, б) и 900 °С (рисунок 5.10 ж, з), соответственно. В схемах А и D 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 (рисунок 5.9 а, б, в, г; рисунок 5.10 ж, з).

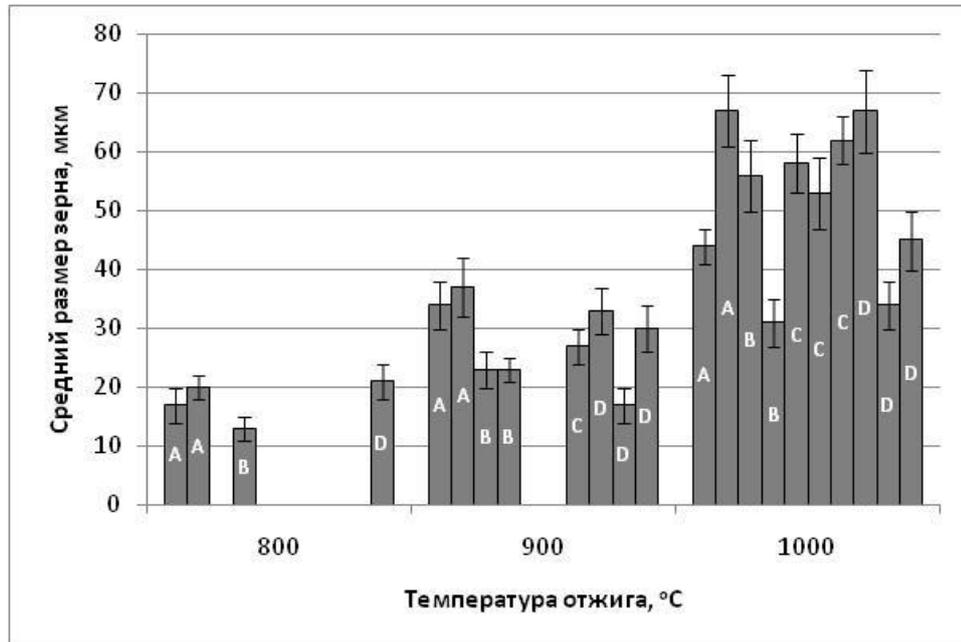


Рисунок 5.15 – Гистограмма зависимости среднего размера зерна в ниобиевых прутках, полученных по различным схемам (указаны в столбиках), от температуры отжига

Также из представленной на рисунке 5.15 гистограммы видно, что для всех схем получения ниобиевых прутков оптимальной температурой рекристаллизационного отжига является $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 5.10), при которой средний размер зерна находится в интервале 17-37 мкм (таблица 5.3). Хорошо заметно (рисунок 5.15), что после рекристаллизационного отжига при $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 5.11) средний размер зерна в ниобиевых прутках резко возрастает (приблизительно в два раза) и находится в интервале 31-67 мкм. На рисунке 5.10, где представлены снимки микроструктуры продольного сечения ниобиевых прутков, полученных по четырем различным схемам, после рекристаллизационного отжига при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, видно, что микроструктура ниобиевых прутков, полученных по всем схемам, является полностью рекристаллизованной, мелкозеренной и достаточно однородной.

На основе описанных выше результатов измерения твердости и среднего размера зерна образцов шестигранных ниобиевых прутков, предварительно отожженных в широком интервале температур, было решено партии ниобиевых прутков, изготовленные в промышленных условиях АО ЧМЗ по четырем различным технологическим схемам, подвергнуть рекристаллизационному отжигу по режиму $900\text{ }^{\circ}\text{C} - 2\text{ часа}$.

5.3 Исследование взаимосвязи токонесущей способности промышленных Nb_3Sn сверхпроводников со свойствами Nb прутков, использованных при их изготовлении и отличающихся режимами деформации и термообработки

С использованием ниобиевых шестигранных прутков, изготовленных в промышленных условиях по четырем различным технологическим схемам (А, В, С и D) (см. п. 5.1), на АО ЧМЗ были произведены промышленные партии Nb_3Sn сверхпроводников диаметром 0,82 мм с использованием крупных финальных составных заготовок диаметром 200 мм. При этом при производстве каждой из этих партий Nb_3Sn сверхпроводников были использованы ниобиевые прутки, изготовленные по одной из описанных выше технологических схем (А, В, С и D).

В таблице 5.4 представлены критические характеристики (критический ток и параметр n) Nb_3Sn сверхпроводников, изготовленных в промышленных условиях с использованием ниобиевых прутков, полученных по различным технологическим схемам (А, В, С и D). Данные Nb_3Sn сверхпроводники на конечном диаметре 0,82 мм были подвергнуты диффузионному отжигу по режиму (575 °С - 100 ч) + (650 °С - 200 ч).

Таблица 5.4 – Критический ток и параметр n промышленных Nb_3Sn сверхпроводников диаметром 0,82 мм, изготовленных с использованием ниобиевых прутков, полученных по различным схемам

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

Представленные в таблице 5.4 значения критического тока и параметра n сверхпроводников, полученных с использованием ниобиевых прутков, изготовленных по схеме А, являются средними из значений данных параметров для 129 партий промышленных Nb_3Sn сверхпроводников. При этом значения критического тока и параметра n сверхпроводников, полученных с использованием ниобиевых прутков, изготовленных по схемам В, С, D, приведены в таблице 5.4 только для единичных промышленных партий Nb_3Sn сверхпроводников. Из таблицы 5.4 видно, что Nb_3Sn сверхпроводники, полученные с использованием всех типов ниобиевых прутков (схемы А, В, С, D), 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).

5.4 Выбор оптимальных режимов деформации и термообработки ниобиевых прутков, обеспечивающих получение с их использованием промышленных Nb₃Sn сверхпроводников с высокими и стабильными характеристиками

Поскольку из шестигранных ниобиевых прутков, полученных по всем описанным в данной работе технологическим схемам (схемы А, В, С, D) (см. рисунки 5.1 – 5.4), были изготовлены промышленные партии Nb₃Sn сверхпроводников с высокими значениями критического тока и параметра n , удовлетворяющими требованиям ИТЭР (см. таблицу 5.4), наиболее оптимальной будет являться технологическая схема, обеспечивающая минимальную себестоимость ниобиевых прутков.

Из четырех схем получения ниобиевых прутков (А, В, С и D) оптимальной является схема D, которая отличается тем, что в ней заключительное выдавливание ниобиевого сердечника в медной оболочке проводится из контейнера диаметром 130 мм, а ниобиевый сердечник не подвергают промежуточному рекристаллизационному отжигу (см. рисунок 5.4). При этом в схемах А и В для операции заключительного выдавливания ниобиевого сердечника в медной оболочке используется контейнер диаметром 110 мм. Применение составных заготовок Cu/Nb под контейнер большего диаметра (диаметром 130 мм) должно привести к увеличению производительности за счет сокращения количества сборок, необходимых для получения одинакового объема материала по сравнению с контейнером диаметром 110 мм. Так при переходе с контейнера диаметром 110 мм на контейнер диаметром 130 мм масса составной заготовки под выдавливание должна увеличиться в ~2 раза, а общее технологическое время волочения выдавленных прутков должно сократиться не менее чем в 1,5 раза. Это неизбежно приведет к снижению себестоимости готовых ниобиевых прутков. В схеме С для выдавливания ниобиевого сердечника в медной оболочке также используется контейнер диаметром 130 мм, но при этом проводится операция промежуточного рекристаллизационного отжига

ниобиевого сердечника, что удорожает процесс получения ниобиевых прутков по сравнению со схемой D. Таким образом, применение заключительного выдавливания ниобиевого сердечника в медной оболочке из контейнера диаметром 130 мм и исключение промежуточного рекристаллизационного отжига ниобиевого сердечника, что реализуется в схеме D, позволит сократить себестоимость готовых ниобиевых прутков ориентировочно на 20 % по сравнению со штатной технологической схемой (схема A).

Также 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.

С использованием оптимизированных технологических режимов получения ниобиевых прутков в производственных условиях АО ЧМЗ были выпущены 500 промышленных партий Nb_3Sn сверхпроводящих стрендов диаметром 0,82 мм и общей массой около 66 тонн для проекта ИТЭР с требуемыми электрофизическими характеристиками, что зафиксировано Актом промышленного внедрения на предприятии АО «Чепецкий механический завод» оптимизированных режимов изготовления ниобиевых полуфабрикатов для Nb_3Sn сверхпроводников (Приложение 1).

Выводы

1. Разработаны три схемы изготовления ниобиевых прутков в промышленных условиях с целью получения более мелкозеренной структуры, а также для снижения их себестоимости.

2. Исследовано влияние степени и способа деформации, а также режимов термообработки на структуру и свойства ниобиевых прутков, изготавливаемых из слитков ниобия высокой химической чистоты с твердостью

< 50 НВ в условиях их промышленного производства для Nb_3Sn сверхпроводников.

3. Методом металлографического анализа установлено, что, начиная с температуры 900 °С, рекристаллизация в ниобиевых прутках, полученных по всем изученным в работе технологическим схемам, протекает практически полностью. Это сопровождается разупрочнением при этой температуре ниобиевых прутков, полученных по всем четырем схемам, до значений твердости по Виккерсу менее 60 НВ.

4. Показано, что при температуре 700 °С доля рекристаллизованного объема в ниобиевых прутках, подвергнутых максимальной суммарной истинной деформации выдавливанием и ковкой после рекристаллизации, имеет большее значение, чем в остальных прутках. Таким образом, установлено, что при одних и тех же температурах рекристаллизация протекает более интенсивно в ниобиевых прутках, имеющих наибольшее значение суммарной истинной деформации выдавливанием и ковкой после рекристаллизации, что обусловлено накоплением в них большего количества дефектов упаковки.

5. Показано, что ниобиевые прутки, изготовленные по технологическим схемам с максимальными значениями суммарной истинной деформации выдавливанием и ковкой после последней рекристаллизации ($\varepsilon = 2,88 \div 4,55$), характеризуются минимальными значениями среднего размера зерна 13 – 17 мкм после рекристаллизационного отжига при температуре 800 – 900 °С.

6. Установлено, что для всех схем получения ниобиевых прутков оптимальной температурой рекристаллизационного отжига является $T = 900$ °С, при которой рекристаллизация проходит полностью и средний размер зерна находится в интервале 17-37 мкм. Использование при рекристаллизационном отжиге более высоких температур не целесообразно, поскольку уже при $T = 1000$ °С средний размер зерна возрастает практически в два раза (31-67 мкм).

7. С использованием ниобиевых прутков, полученных по четырем различным технологическим схемам в промышленных условиях, были изготовлены промышленные партии Nb_3Sn 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.

8. Из изученных в работе оптимальной является схема получения ниобиевых прутков, в которой заключительное выдавливание ниобиевого сердечника в медной оболочке проводится из контейнера диаметром 130 мм, а ниобиевый сердечник не подвергают промежуточному рекристаллизационному отжигу. Применение данной схемы может обеспечить сокращение себестоимости ниобиевых прутков на ~ 20 % по сравнению со штатной схемой.

Глава 6 Исследование деформационных характеристик сплавов на основе Ti-Sn для искусственного легирования Nb₃Sn сверхпроводников

Как было показано в Главе 1, одним из способов повышения критических характеристик Nb₃Sn сверхпроводников является искусственное легирование ниобиевых волокон.

В настоящей работе как возможный материал вставки в ниобиевое волокно предложен 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. Это должно привести к снижению градиента концентрации олова по сечению сверхпроводящего волокна и обеспечить формирование интерметаллической фазы Nb₃Sn с составом, более близким к стехиометрическому. Также наличие дополнительного источника олова в ниобиевом волокне помимо бронзовой матрицы должно привести к образованию большего количества сверхпроводящей фазы Nb₃Sn. В итоге все эти факторы должны привести к повышению токонесущей способности Nb₃Sn сверхпроводников.

В связи с этим большой практический интерес представляет исследование деформационной способности сплавов титана с различным содержанием олова в сравнении с нелегированным титаном, определение оптимального состава сплава и режимов его термообработки для снятия наклепа в процессе деформации. Данные исследования позволят сделать заключение о применимости сплава титан-олово для искусственного легирования Nb₃Sn сверхпроводников с целью повышения их токонесущей способности.

6.1 Разработка режимов изготовления композитной проволоки Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn

Исследования сплава Ti-Sn как потенциального материала вставки в ниобиевые волокна проводили на образцах композитов Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn круглого сечения $\varnothing 0,5$ мм. Принципиальная схема поперечного сечения композиционной проволоки Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn представлена на рисунке 6.1.

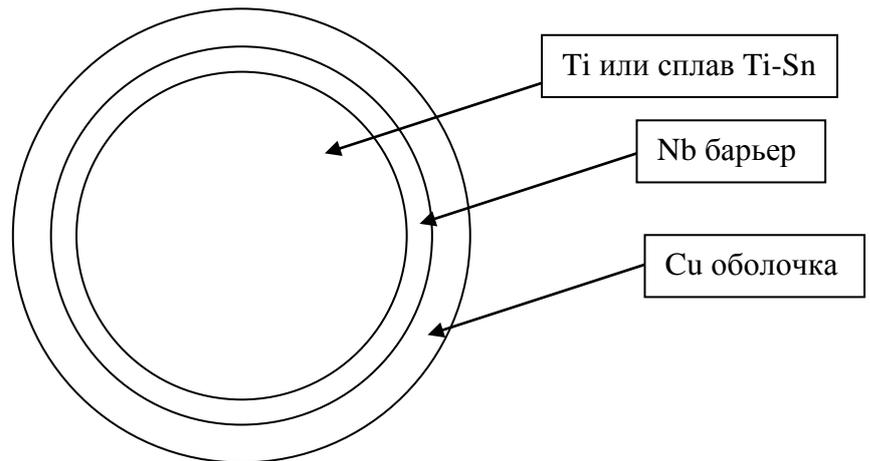


Рисунок 6.1 – Принципиальная схема поперечного сечения композиционной проволоки Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn

Содержание олова в сердечнике из сплава TiSn варьировалось от 1,82 до 8,18 масс. %. В процессе получения многоволоконных Nb₃Sn сверхпроводников волокно подвергается деформации выдавливанием и волочением с большой степенью суммарной истинной деформации $\epsilon = 21,5$, поэтому необходимо было изучить режимы деформации и режимы разупрочняющих отжигов композитов, а также провести исследования их механических свойств, твердости, структуры и химического состава.

Для оценки способности сплава Ti-Sn деформироваться с большой суммарной вытяжкой были выплавлены три слитка из этого сплава с различной концентрацией олова диаметром 27 мм и для сравнения один слиток из титана. Процесс получения композитов Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn круглого сечения $\varnothing 0,5$ мм включал в себя: обточку слитков Ti и TiSn, оборачивание слитков Nb листами,

помещение в Cu чехол, заварку, герметизацию, выдавливание сборок Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn в пруток большого диаметра, волочение выдавленного прутка с промежуточными отжигами до конечного диаметра 0,5 мм, заключительный разупрочняющий отжиг.

Изготовление слитков титана и сплава титан-олово

Для исследования способности к деформации и выбора оптимального состава сплава TiSn было решено выплавить 4 слитка различного состава: из чистого Ti, Ti – 2 масс.% Sn, Ti – 4 масс.% Sn и Ti – 8 масс.% Sn. Содержание олова в слитках ограничили 8 %, поскольку по диаграмме состояния системы Ti-Sn (рисунок 6.2) при концентрациях Sn выше ~ 10 масс.% сплав может находиться в двухфазном состоянии α -Ti + Ti₃Sn, что недопустимо вследствие повышенной хрупкости титаноловянного интерметаллида.

Известно [62], что для достижения глубокой рафинировки при получении слитков тугоплавких металлов и сплавов на их основе наиболее эффективной является электронно-лучевая плавка. Также при электронно-лучевой плавке для повышения качества слитка, как с точки зрения его химической чистоты, так и однородности структуры, применяется гарнисажная плавка с разливкой металла из тигля в изложницу.

Выплавку слитков из чистого Ti (1 шт.) и из сплава Ti-Sn (3 шт.) с расчетным содержанием олова в сплаве 2, 4 и 8 масс.% проводили методом электронно-лучевой гарнисажной плавки, принципиальная схема которой представлена на рисунке 6.3. Все четыре слитка имели размер $\varnothing 27 \times 100$ мм. По результатам химического анализа выплавленных слитков TiSn средняя концентрация олова в них составила 1,82; 4,4 и 8,18 масс.%, соответственно.

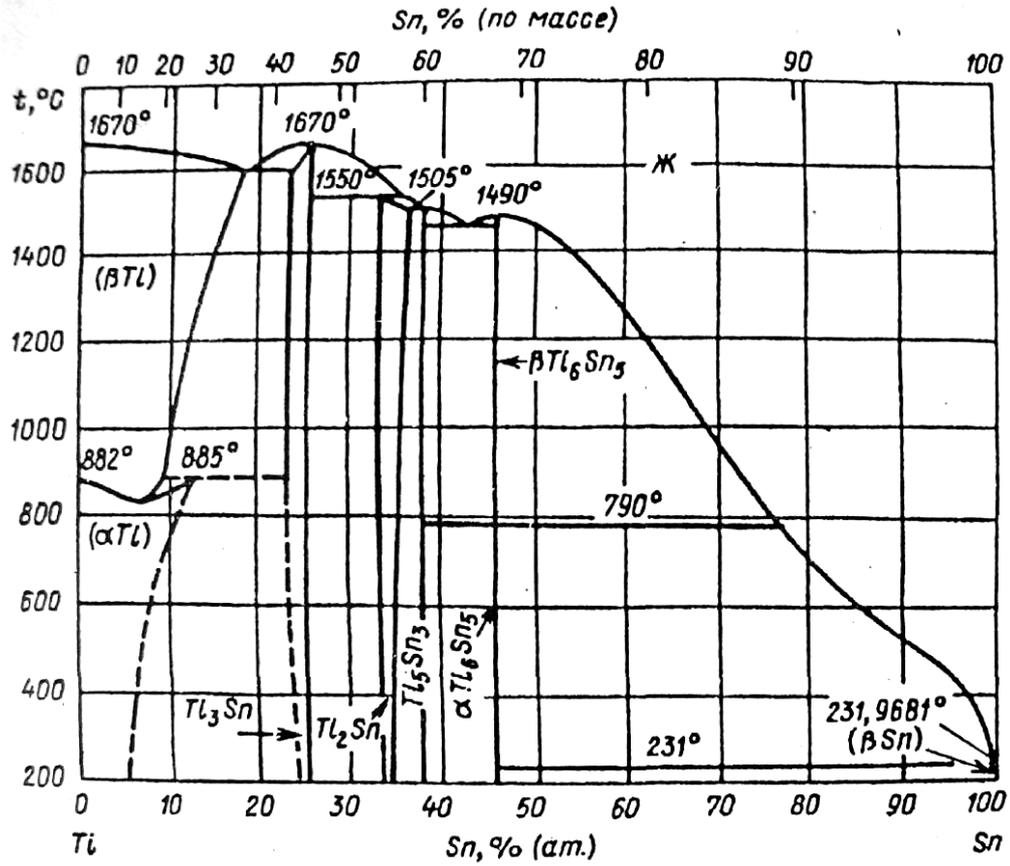


Рисунок 6.2 – Диаграмма состояния системы Ti – Sn

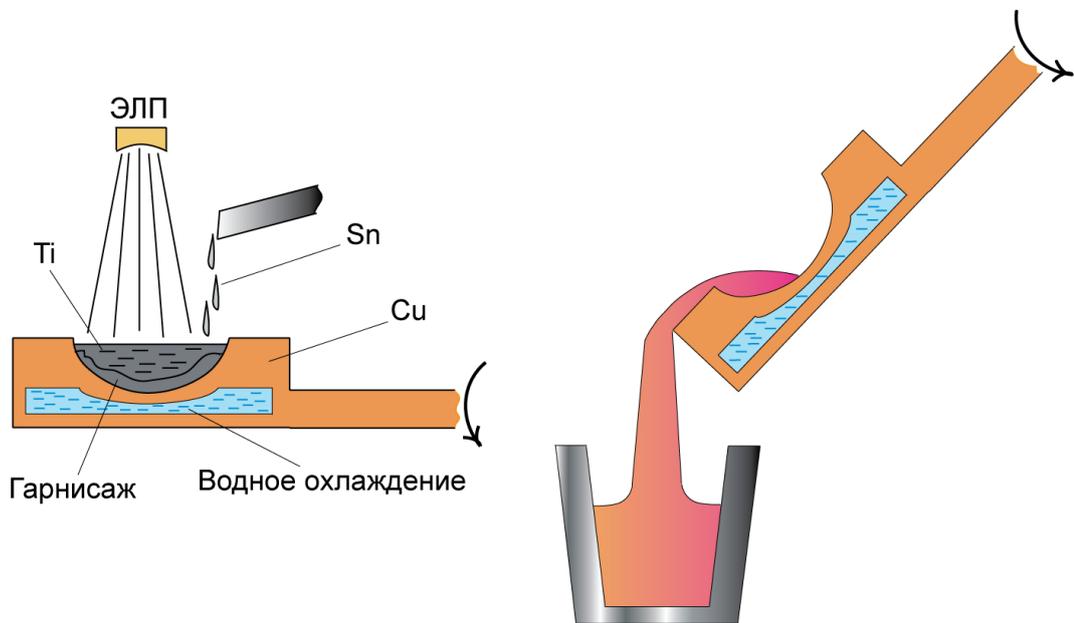


Рисунок 6.3 – Электронно-лучевая гарнисажная плавка

Изготовление композиционной проволоки Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn

Слитки из Ti и сплава TiSn $\varnothing 27$ мм обтачивали на $\varnothing 26$ мм. Для дальнейшей деформации путем выдавливания и волочения слитки помещали в технологическую медь. Для исключения диффузионного взаимодействия олова и титана с медью их разделили диффузионным барьером из Nb. В противном случае на границе TiSn/Cu может происходить образование хрупких интерметаллидов типа Ti_2Cu , ухудшающих деформируемость композита и уменьшение содержания Sn в титане вследствие его диффузии в медную оболочку.

Листы толщиной 0,5 мм для использования в качестве диффузионного барьера изготавливали из слитка ниобия высокой степени чистоты с исходной твердостью $57 \pm 5,2$ НВ марки НББ по ТУ 001.395-2006. На конечном размере $h = 0,5$ мм листы с целью снятия наклепа подвергали рекристаллизационному вакуумному отжигу по режиму $1000\text{ }^\circ\text{C} - 10$ мин.

Обточенные слитки из Ti (1 шт.) и сплава TiSn (3 шт.) сначала оборачивали листами из ниобия толщиной 0,5 мм, затем помещали в медный чехол $\varnothing 36/30 \times 100$ мм, зачеканивали медными крышками, герметизировали и заваривали.

Все четыре составные заготовки Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn размером $\varnothing 36 \times 100$ мм выдавливали в пруток $\varnothing 11$ мм.

Выдавленные композиционные прутки $\varnothing 11$ мм волочили с промежуточными разупрочняющими отжигами до $\varnothing 0,5$ мм. Разовая деформация за проход составляла 5 - 19 %. До $\varnothing 2,13$ мм через ~50 % суммарной деформации проводили разупрочняющие отжиги по режиму $500\text{ }^\circ\text{C} - 1$ ч в вакууме. После отжига на $\varnothing 2,13$ мм от всех четырех партий отрезали по одному куску и проволочили их до конечного размера $\varnothing 0,5$ мм без промежуточных отжигов. Полная схема получения композиционных образцов Cu/Nb/TiSn и Cu/Nb/Ti диаметром 0,5 мм представлена на рисунке 6.4.

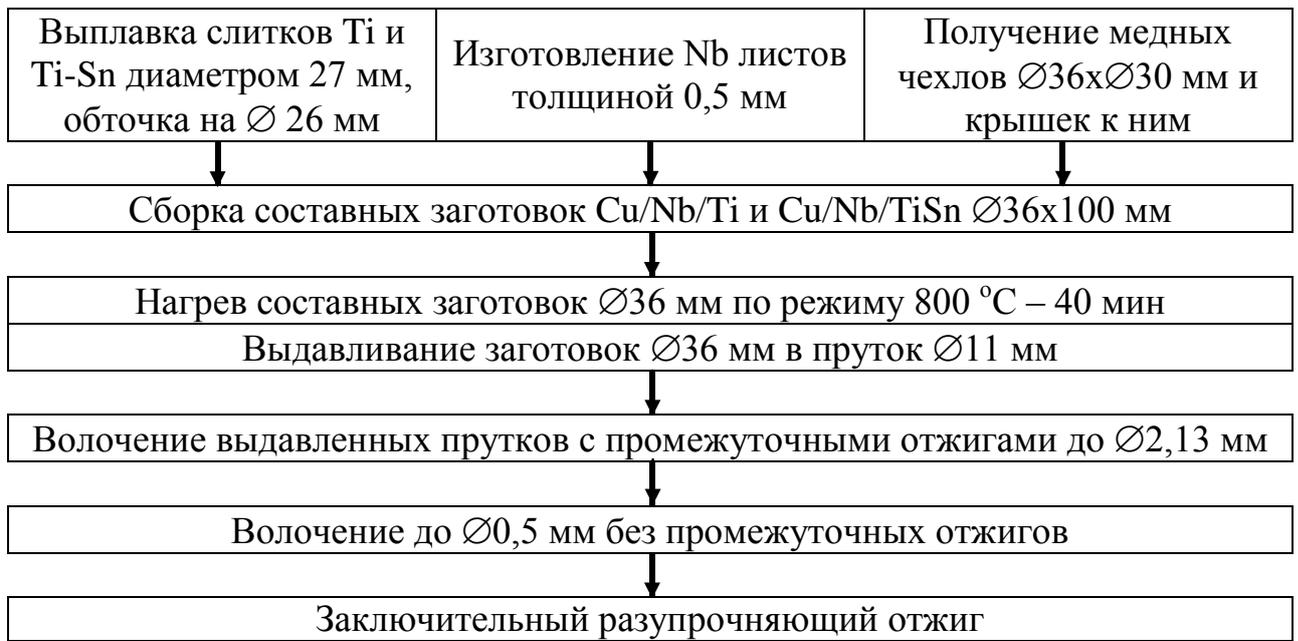


Рисунок 6.4 – Схема изготовления композиционных образцов Cu/Nb/TiSn и Cu/Nb/Ti диаметром 0,5 мм

На конечном и промежуточных размерах от проволоки всех четырех составов были отобраны образцы для проведения исследований химического состава, измерения механических свойств (σ_B , $\sigma_{0,2}$ и δ), микротвердости и металлографического анализа микроструктуры поперечного сечения.

6.2 Оценка содержания Sn в титаноловянном сердечнике после деформации

В процессе деформации с промежуточными отжигами сохраняется вероятность взаимной диффузии компонентов композита Cu/Nb/TiSn, что может привести, например, к неоднородному распределению Sn по сечению титаноловянного сердечника.

С целью оценки однородности распределения олова по сечению Ti-Sn сердечника и сохранения его концентрации относительно исходного слитка была исследована методом МРС поверхность поперечного сечения двух образцов (образец 1 и образец 2) композита Ø1,0 мм с исходным содержанием

олова в слитке 1,82 %. На рисунке 6.5 цифрами показаны точки, в которых был проведен МРС анализ. Результаты анализа образцов представлены в таблице 6.1.

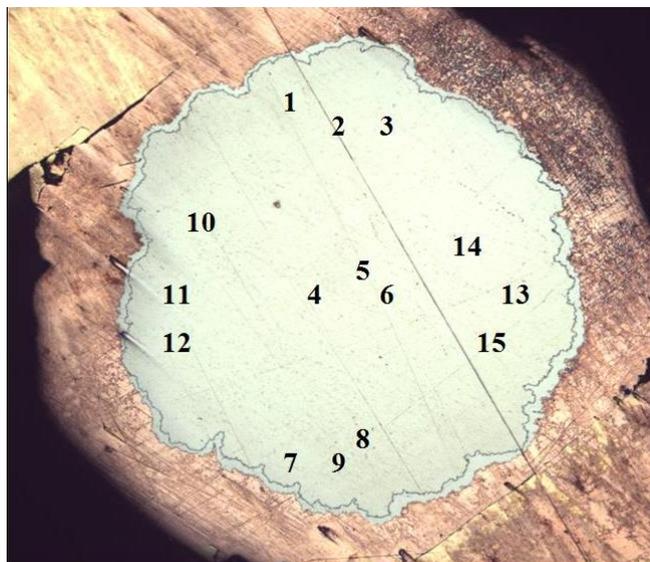


Рисунок 6.5 – Поперечное сечение образца 1 проволоки Cu/Nb/TiSn \varnothing 1,0 мм для МРС анализа. Цифрами обозначены точки анализа

Таблица 6.1 – Результаты МРС анализа образцов состава Ti - 1,82 масс.% Sn

Образец 1		Образец 2	
Точка	масс.% Sn	Точка	масс.% Sn
1	1,89	1	1,86
2	1,93	2	1,88
3	1,83	3	1,85
4	1,98	4	1,92
5	1,86	5	1,95
6	1,95	6	1,95
7	1,91	7	1,88
8	1,87	8	1,92
9	1,80	9	2,05
10	1,87	10	1,87
11	1,89	11	1,90
12	1,96	12	1,85
13	1,79	13	1,86
14	1,84	14	1,85
15	1,85	15	1,86

Из приведенной таблицы видно, что олово достаточно равномерно распределено по сечению титанового сердечника и его содержание колеблется от 1,79 до 2,05 масс.%. При этом средняя концентрация составляет 1,889 масс.%, что достаточно близко к значению, которое соответствует исходному слитку (1,82 масс.%). Таким образом, после деформации композита Cu/Nb/TiSn с диаметра 36 мм до диаметра 1 мм (суммарная деформация $\varepsilon = 99,92 \%$) с промежуточными отжигами при температуре 500 °С олово остается равномерно распределенным по сечению и его концентрация в сплаве сохраняется практически на исходном уровне.

6.3 Деформационная способность композитов Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn

В процессе изготовления Nb₃Sn сверхпроводников по бронзовой технологии при волочении степень относительной деформации между отжигами многоволоконных композитов составляет около 20 – 40 %. При этом в процессе изготовления шестигранных ниобиевых прутков с центральной вставкой из сплава НТ-47, вместо которого планируется использовать исследуемый сплав Ti-Sn, суммарная степень истинной деформации волочением составляет $\varepsilon \sim 3,0$.

В данной работе 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 ($\varepsilon = 3,0$).

6.4 Выбор оптимального состава сплава Ti-Sn

Ранее при изготовлении Nb₃Sn сверхпроводников с целью повышения их токонесущей способности в высоких магнитных полях успешно применялось легирование ниобиевых волокон вставками из титана [41]. Поскольку титан удовлетворительно деформируется в составе композитов оловянная бронза – ниобий, то в настоящей работе титан используется для сравнения при оценке механических свойств и твердости композитов Cu/Nb/TiSn с содержанием Sn в Ti от 1,82 до 8,18 масс.%. Исследование механических свойств, микротвердости и микроструктуры композитов Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn проводили на образцах диаметром 0,5 мм, имевших суммарную степень холодной деформации $\varepsilon = 2,9$, как в исходном деформированном состоянии, так и после отжига в вакууме при температурах от 550 до 900 °С с временем выдержки 30 мин.

Из приведенных зависимостей предела прочности σ_B (рисунок 6.6), микротвердости HV (рисунок 6.7) и относительного удлинения δ (рисунок 6.8) от температуры термообработки видно, что уже после отжига при температуре 550 °С 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.

На представленных зависимостях предела прочности (рисунок 6.6) и микротвердости (рисунок 6.7) от температуры отжига видно, что в области температур выше 550 °С микротвердость и предел прочности сплава Ti – 8,18 масс.%Sn превышают соответствующие характеристики для чистого Ti на 45 – 50 %, для сплава Ti – 4,4 масс.%Sn это превышение составляет всего 20 – 25 %, а сплав Ti – 1,82 масс.%Sn практически не отличается по пределу прочности и микротвердости от чистого титана. Исходя из приведенных сравнений, а также 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.

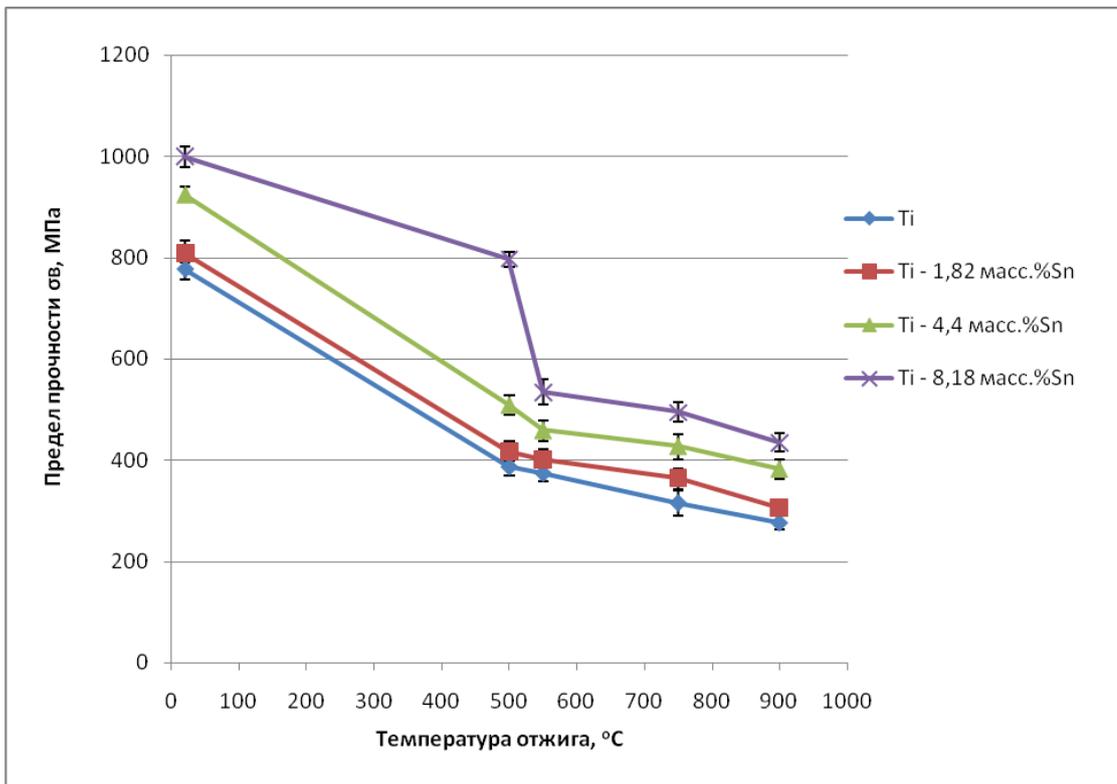


Рисунок 6.6 – Зависимость предела прочности от температуры отжига композитов Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn $\varnothing 0,5$ мм

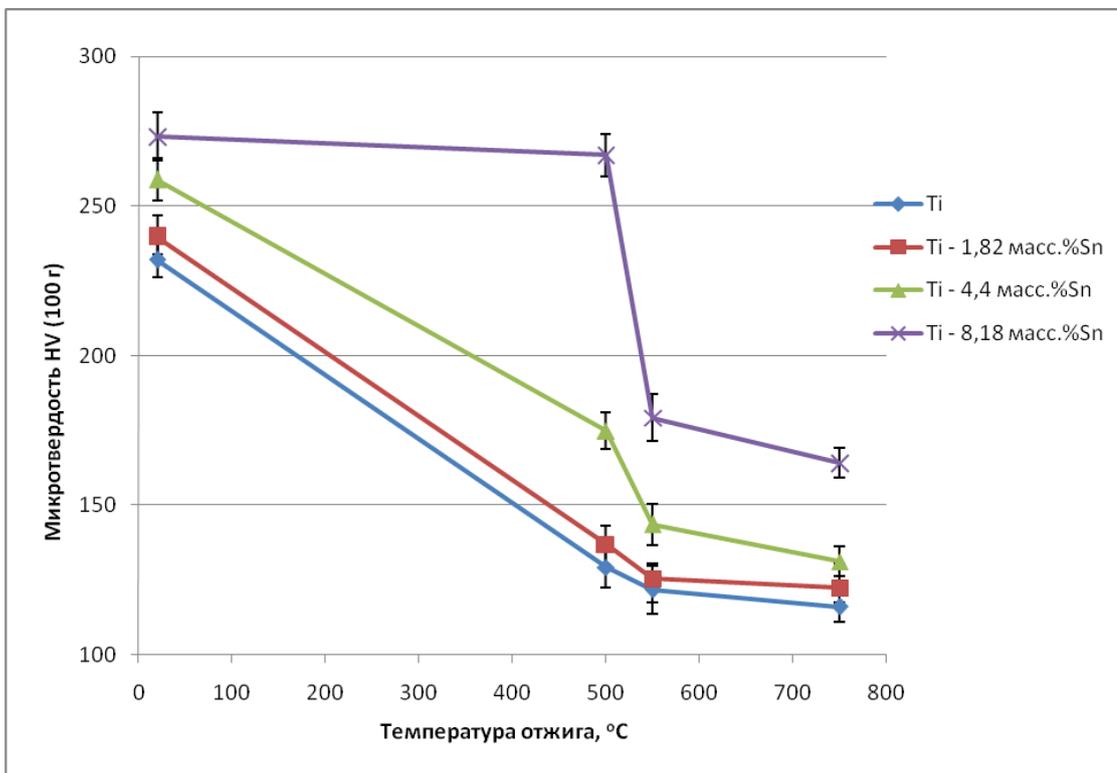


Рисунок 6.7 – Зависимость микротвердости от температуры отжига композитов Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn $\varnothing 0,5$ мм

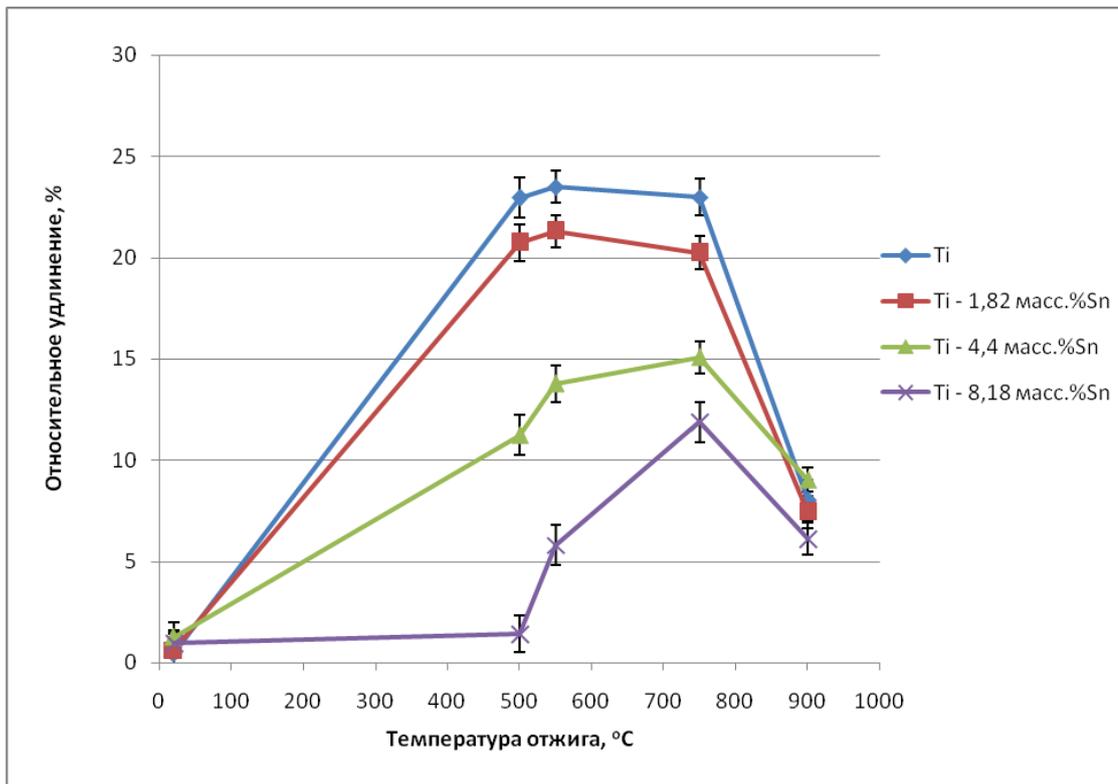


Рисунок 6.8 – Зависимость относительного удлинения композитов Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn Ø0,5 мм от температуры отжига

6.5 Выбор оптимального режима разупрочняющего отжига сплава Ti - 4,4 масс.%Sn

При изготовлении Nb_3Sn сверхпроводников сплав Ti – 4,4 масс.% Sn, находящийся в виде вставки в ниобиевом волокне, как правило будет испытывать суммарные деформации (ϵ) между отжигами от 0,2 до 5,5. По этой причине в работе было решено изучить механические свойства и твердость данного сплава, отожженного при различных температурах после достаточно высокой суммарной холодной деформации $\epsilon=2,9$, и тем самым установить оптимальный режим разупрочняющего отжига.

После отжига на Ø2,13 мм композиционная проволока всех четырех составов была продеформирована волочением до Ø0,5 мм с суммарной степенью деформации $\epsilon=2,9$. На рисунке 6.9 представлены кривые упрочнения Ti и сплавов Ti–1,82масс.%Sn; Ti–4,4масс.%Sn; Ti–8,18масс.%Sn в зависимости от степени

деформации ε в процессе волочения композиционной проволоки Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn с $\varnothing 2,13$ мм до $\varnothing 0,5$ мм. На рисунке 6.9 видно, что после холодной деформации величиной $\varepsilon=2,9$ микротвердость композиционной проволоки всех четырех составов увеличивается на 17 - 52 %. При этом также микротвердость повышается с увеличением содержания олова в титане.

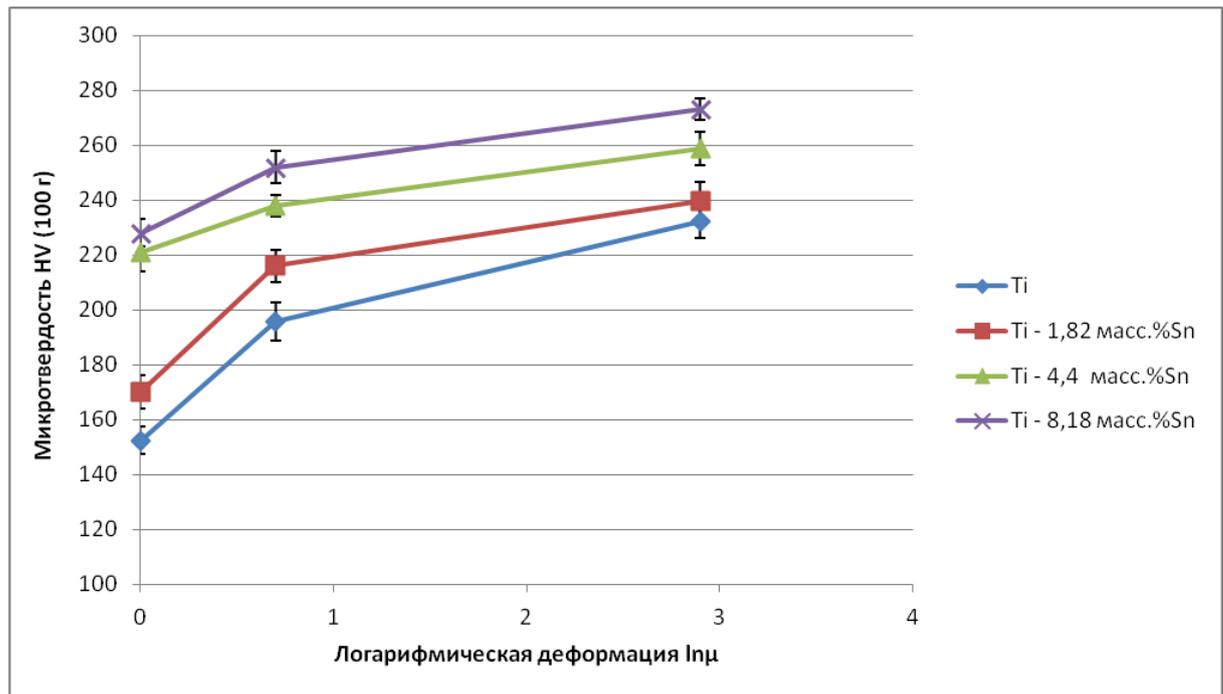


Рисунок 6.9 – Зависимость микротвердости HV Ti и сплавов Ti–1,82масс.%Sn; Ti–4,4масс.%Sn; Ti–8,18масс.%Sn в зависимости от степени истинной деформации ε

В процессе изготовления ниобиевые прутки, служащие полуфабрикатами, предназначенными для формирования волокон в Nb_3Sn сверхпроводниках, претерпевают суммарную истинную деформацию после последней рекристаллизации $\varepsilon = 5 \div 6$. После этой деформации ниобиевый прутки подвергают разупрочняющему отжигу.

С целью выбора оптимального режима разупрочняющего отжига сплава Ti–4,4масс.%Sn, предназначенного в дальнейшем для использования в виде вставки в ниобиевое волокно, были изучены механические свойства, микротвердость и микроструктура данного сплава в составе композиционной проволоки Cu/Nb/(Ti–

4,4масс.%Sn) диаметром 0,5 мм после вакуумных отжигов при температурах от 500 до 900 °С с временем выдержки 30 мин.

Из зависимостей микротвердости (рисунок 6.7) и предела прочности (рисунок 6.6) композиционной проволоки Cu/Nb/(Ti-4,4масс.%Sn) от температуры отжига видно, что повышение температуры отжига выше 550 °С не приводит к существенному снижению этих характеристик, т.е. при данной температуре происходит практическое полное разупрочнение сплава Ti-4,4масс.%Sn. После отжига при температуре 750 °С в течение 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 °С (рисунок 6.6, 6.7, 6.8, таблица 6.2).

Таблица 6.2 – Механические свойства и микротвердость композиционной проволоки Cu/Nb/(Ti-4,4 масс.%Sn) диаметром 0,5 мм, отожженной при различных температурах

Характеристика	Режим термообработки		
	500 °С – 30 мин	550 °С – 30 мин	750 °С – 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 °С, аналогичные характеристики отличаются значительно (таблица 6.2). На рисунке 6.10 представлены поперечные сечения композиционной проволоки Cu/Nb/(Ti-4,4масс.%Sn) диаметром 0,5 мм в деформированном состоянии и после отжига при температуре 750 °С. Видно, что сплав Ti - 4 масс.%Sn в неотожженном состоянии имеет характерную деформированную структуру (рисунок 6.10 а), а после отжига при 750 °С структура уже полностью рекристаллизованная (рисунок 6.10 б) и представлена равноосными зёрнами.

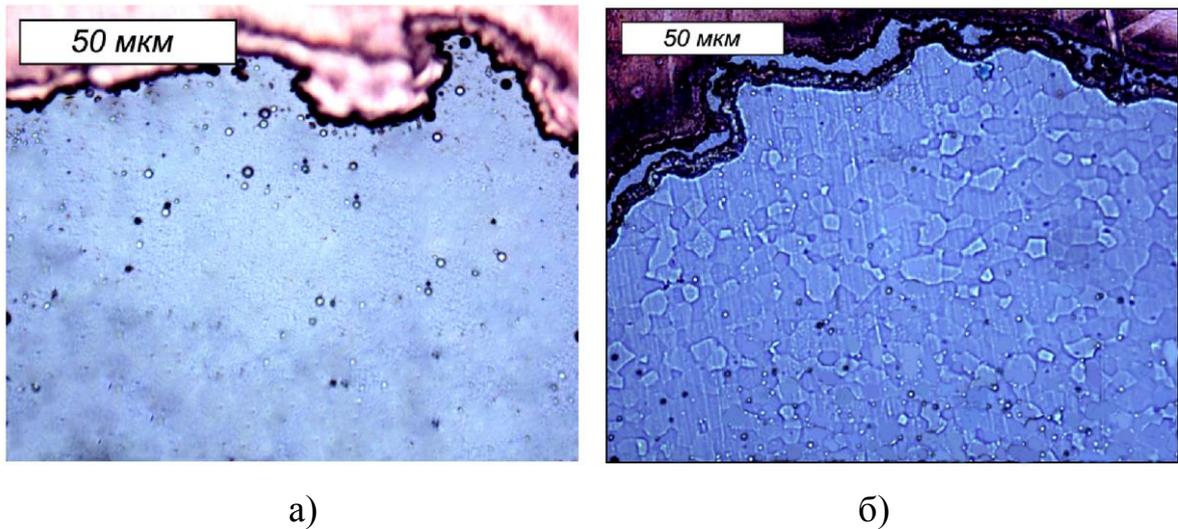


Рисунок 6.10 – Микроструктура образцов проволоки Cu/Nb/(Ti–4,4масс.%Sn) диаметром 0,5 мм в деформированном состоянии (а) и после отжига при температуре 750 °С (б)

После отжига при температуре 900 °С предел прочности и микротвердость продолжают снижаться (рисунок 6.6, 6.7), но при этом также наблюдается резкое снижение относительного удлинения (рисунок 6.8). Это, по-видимому, связано с полиморфным переходом исследуемого сплава $\alpha(\text{ГПУ}) \rightarrow \beta(\text{ОЦК})$ при $T = 850 - 880$ °С (рисунок 6.2). Известно [63], что в β - области происходит интенсивный рост зерна, который приводит к снижению пластичности. Таким образом, исходя из приведенного выше анализа механических характеристик, микротвердости и микроструктуры образцов композиционной проволоки Cu/Nb/(Ti–4,4масс.%Sn) диаметром 0,5 мм, термообработанной в широком интервале температур, рекомендовано разупрочняющий отжиг сплава Ti–4,4масс.%Sn проводить в диапазоне температур 550 - 750 °С.

6.6 Особенности термообработки композиционной проволоки Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn при температуре 900 °С

После термообработки образцов композиционной проволоки 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)

диаметром 0,5 мм в вакууме по режиму 900 °С – 30 мин было обнаружено частичное оплавление всех 4-х образцов. Внешний вид садового столика с оплавившимися образцами после отжига по режиму 900 °С – 30 мин показан на рисунке 6.11. Материалом садового столика является ниобий.

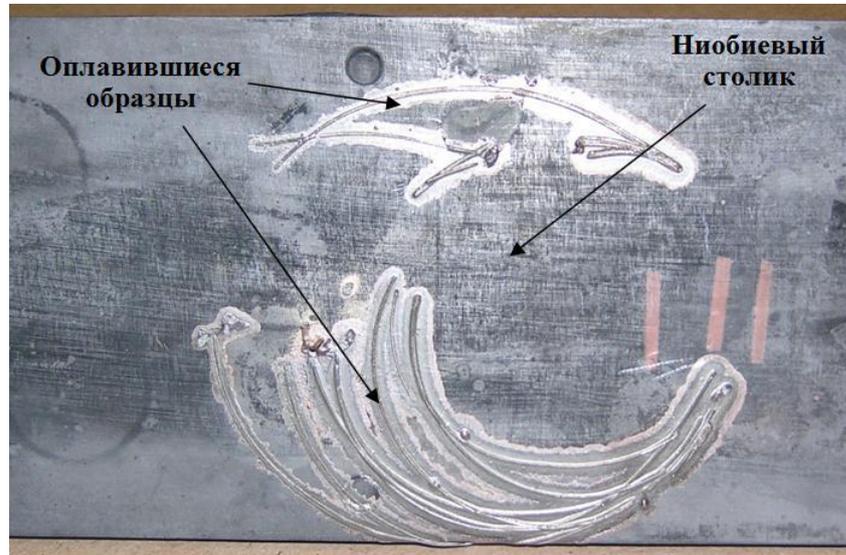


Рисунок 6.11 – Внешний вид оплавившихся образцов композиционной проволоки Cu/Nb/Ti; Cu/Nb/(Ti–1,82 масс.%Sn); Cu/Nb/(Ti–4,4 масс.%Sn) и Cu/Nb/(Ti–8,18 масс.%Sn) диаметром 0,5 мм после вакуумного отжига по режиму 900 °С – 30 мин

На рисунке 6.11 видно, что в получившемся расплаве присутствует оранжевый цвет, что вероятно соответствует расплавленной меди, а также серый цвет, вероятно соответствующий ниобию и/или титану.

По-видимому, произошло взаимодействие составляющих образцы металлов с образованием соединения, переходящего в жидкое состояние при температуре ниже 900 °С. Поскольку образец с сердцевинкой из чистого титана тоже расплавился, а в остальных образцах содержание олова в титане незначительно (от 1,82 до 8,18 масс.% Sn), правомерно предположить, что олово не является причиной образования жидкой фазы. В свою очередь, в жидкой фазе должна присутствовать медь, потому что сплавы титана с ниобием плавятся при температуре не ниже 1670 °С. Были проанализированы диаграммы состояния систем Cu-Nb и Cu-Ti. Линия солидуса на фазовой диаграмме Cu-Nb не опускается ниже температурного

порога в 1090 °С. При этом на диаграмме состояния медь-титан присутствует эвтектическое превращение Ж (27ат.%Ti) → ζ+λ, протекающее при температуре 877 °С (рисунок 6.12).

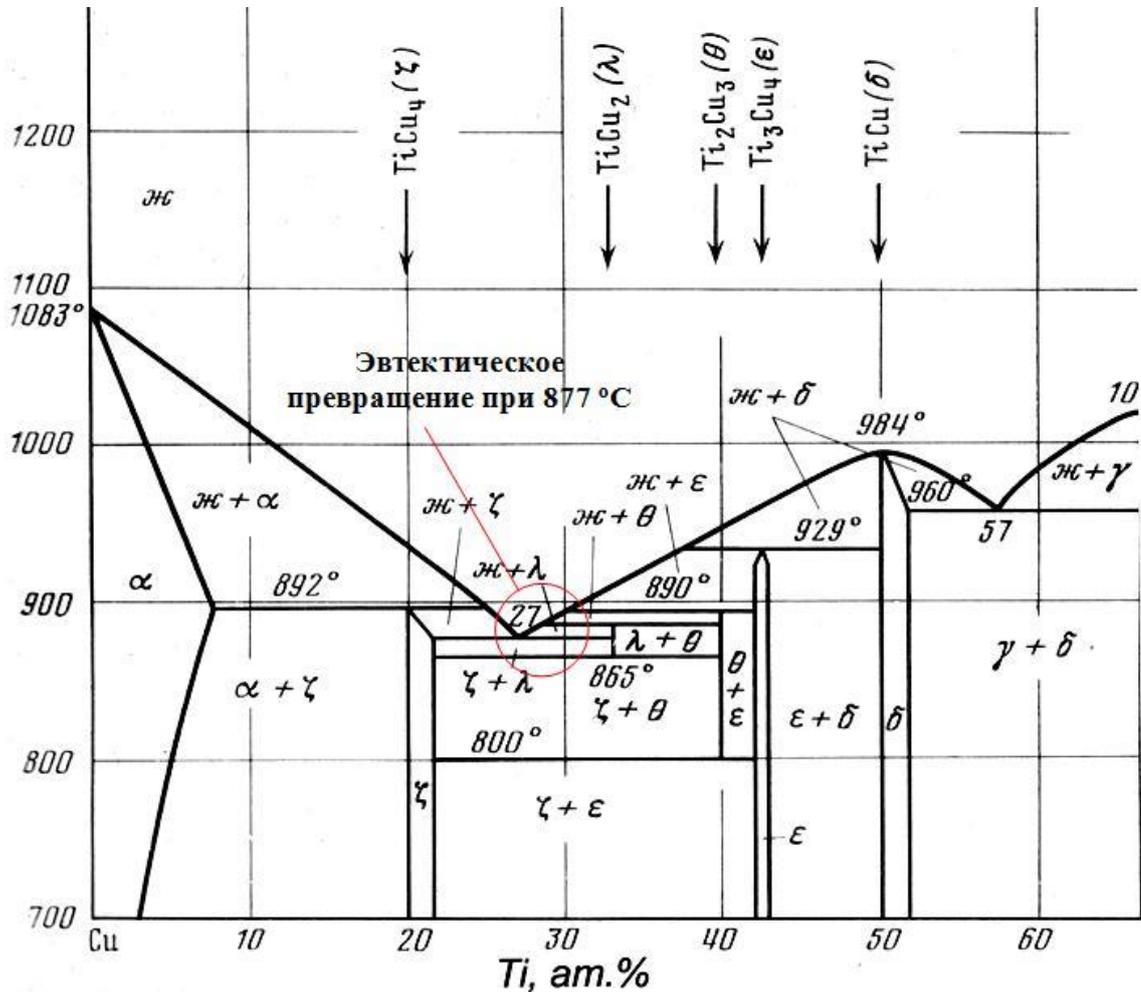


Рисунок 6.12 – Часть фазовой диаграммы системы Cu-Ti [64]

Согласно диаграмме состояния Cu – Ti можно заключить, что при 900 °С сплав Cu-Ti при концентрации титана в сплаве от ~24,3 до 31 ат.% находится полностью в жидком состоянии, а в интервалах концентрации титана от 7,6 до 24,3 и от 31 до 42 ат.% сплав находится в двухфазном состоянии ж+α и ж+ε. Таким образом, при температуре 900 °С в исследуемых композитах должно было произойти взаимодействие меди и титана, которые разделены диффузионным барьером из ниобия. В работе [65] подтверждается, что медь способна диффундировать в титан через ниобий при температуре 720 °С. Таким образом,

взаимодействие меди и титана с образованием жидкой фазы во время термообработки при температуре 900 °С является возможным.

Микрорентгеноспектральный анализ поверхности оплавленных образцов проволоки 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) диаметром 0,5 мм показал, что расплавленное соединение имеет состав, близкий к составу легкоплавкой эвтектики $\zeta+\lambda$ системы Cu-Ti.

С целью подтверждения сделанных предположений о причине образования жидкой фазы в образцах композиционной проволоки 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) в процессе термообработки при $T = 900$ °С была проведена их термообработка при данной температуре, но после стравливания медной оболочки. С этой целью одну часть образцов, с которых медную оболочку не удаляли, поместили в ниобиевый конверт для предотвращения вытекания расплава на столик, а с другой части образцов предварительно стравили медь. В таком виде их загрузили в одну печь. После вакуумного отжига данных образцов при температуре 900 °С в течение 30 мин был получен следующий результат:

- 1) Образцы без меди прошли термообработку без расплавления;
- 2) Образцы с медным покрытием оплавившись также, как в предыдущий раз.

Таким образом, экспериментально было подтверждено, что причиной образования жидкой фазы в процессе отжига образцов композиционной проволоки 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) при $T = 900$ °С является образование легкоплавкого соединения титана с медью. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что термообработка при температурах выше 870 °С композитов, имеющих в составе медь и титан, даже при условии наличия диффузионного ниобиевого барьера может привести к расплавлению части материала. В дальнейшем во избежание оплавления рекомендовано отжигать композиты Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn при температурах выше 870 °С только после удаления медной оболочки.

Выводы

1. Проведено исследование способности к деформации композиционной проволоки 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). Показано, что данные композиты обладают хорошей способностью к деформации с величинами (суммарная степень истинной деформации составила $\varepsilon = 2,9$), близкими к тем, которые используются при изготовлении Nb₃Sn сверхпроводников и полуфабрикатов к ним. При этом был зафиксирован единственный обрыв композиционной проволоки Cu/Nb/(Ti–8,18 масс.%Sn) при волочении с диаметра 1,0 мм на 0,5 мм.

2. Исследованы механические свойства, микротвердость и микроструктура образцов композиционной проволоки Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn диаметром 0,5 мм в деформированном состоянии и после отжига при температурах от 500 до 900 °С с временем выдержки 30 мин. Показано, 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 масс.% Sn, который наряду с достаточно высоким содержанием Sn обладает механическими свойствами и твердостью, близкими к титану.

3. На основе исследований механических свойств, микротвердости и микроструктуры в зависимости от температуры отжига рекомендовано разупрочняющий отжиг сплава Ti–4,4масс.%Sn проводить в диапазоне температур 550 - 750 °С.

4. Изучены особенности термообработки композиционной проволоки Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn диаметром 0,5 мм при температуре 900 °С. Показано, что в процессе отжига данных композитов $T = 900$ °С происходит их оплавление в связи с образованием жидкой фазы, представляющей собой эвтектику $\zeta + \lambda$ системы Cu-Ti, имеющую температуру плавления 877 °С. Рекомендовано в дальнейшем отжигать композиты Cu/Nb/Ti и Cu/Nb/TiSn при температурах выше 870 °С только после удаления медной оболочки.

Заключение

В работе проведены исследования и разработаны режимы изготовления ниобиевых полуфабрикатов с требуемыми характеристиками для Nb_3Sn сверхпроводников, получаемых из крупных составных заготовок.

1. Исследования ниобия 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 НВ происходит уже после отжига при температуре 1000 °С.

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

3. На основе анализа построенной в работе диаграммы рекристаллизации ниобия высокой степени чистоты рекомендовано проводить рекристаллизационный отжиг ниобия после деформаций прокаткой в интервале $\varepsilon=2\div 4$, применяемых в технологических схемах получения полуфабрикатов ниобиевых диффузионных барьеров, при температуре 1000 – 1100 °С с выдержкой в течение не менее 1 часа. При разработке режимов изготовления ниобиевых прутков применительно к промышленным условиям установлено, что, начиная с температуры 900 °С, рекристаллизация в ниобиевых прутках, полученных по четырем различным технологическим схемам из слитков ниобия высокой степени чистоты с твердостью < 50 НВ, протекает практически полностью. Это сопровождается разупрочнением при этой температуре ниобиевых прутков до значений твердости менее 60 НВ.

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 варьировать 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 Nb_3Sn 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 $Cu/Nb/Ti$; $Cu/Nb/(Ti-1,82 \text{ масс.\%Sn})$; $Cu/Nb/(Ti-4,4 \text{ масс.\%Sn})$ и $Cu/Nb/(Ti-8,18 \text{ масс.\%Sn})$ обладают хорошей способностью к деформации с величинами, близкими к тем, которые используются при изготовлении Nb_3Sn 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 Nb_3Sn сверхпроводников. Рекомендовано проводить разупрочняющий отжиг сплава $Ti-4,4 \text{ масс.\%Sn}$ в диапазоне температур 550 - 750 °С.

Список литературы

1. Никулин, А.Д. Сверхпроводники и А.А. Бочвар [Текст] / А.Д. Никулин // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2002. – №11. – С.38-46.
2. Challenges and status of ITER conductor production / A. Devred, I. Backbier, D. Bessette, G. Bevillard et al. // *Supercond. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 27, №4. – P. 1-39.
3. Соглашение о поставках между Международной Организацией по Термоядерной Энергии ИТЭР для совместного выполнения проекта ИТЭР и РНЦ «Курчатовский институт» 1.1.P6A.RF.01.0
4. Tachikawa, K. Recent topics in high-field A 15 superconductors in Japan / K. Tachikawa // *Fusion Engineering and Design.* – 2006. – Vol. 81, №20-22. – P. 2401-2410.
5. Microstructure and properties of Nb₃Sn superconductors for the magnet system of the International Thermonuclear Experimental Reactor / A.K. Shikov, V.I. Pantsyrnyi, A.V. Vorobieva et al // *Metal Science and Heat Treatment.* – 2004. – Vol. 46, №11-12. – P. 504-513.
6. Шиков, А.К. Российские низкотемпературные сверхпроводники [Текст] / А.К. Шиков // *Национальная металлургия.* – 2004. – №2. – С.33-41.
7. Test results for HD1, a 16 Tesla Nb₃Sn dipole magnet / A.F. Lietzke, S. Bartlett, P. Bish et al // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* – 2004. – Vol. 14, №2. – P. 345-348.
8. Dietderich, D.R. Nb₃Sn research and development in the USA – Wires and cables / D.R. Dietderich, A. Godeke // *Cryogenics.* – 2008. – Vol. 48, №7-8. – P. 331-340.
9. Tachikawa, K. Overview of Nb₃Sn and V₃Ga conductor development in Japan / K. Tachikawa // *Cryogenics.* – 2008. – Vol. 48, №7-8. – P. 317-322.

10. Development of Nb₃Sn superconducting wires for high field magnets at Kobe Steel and JASTEC / T. Miyazaki, T. Miyatake, H. Kato et al // *Cryogenics*. – 2008. – Vol. 48, №7-8. – P. 341-346.
11. Vostner, A. The European Nb₃Sn advanced strand development programme / A. Vostner, E. Salpietro // *Proceedings of the 23rd Symposium of Fusion Technology*. – 2005. – Vol. 75-79. – P. 169-172.
12. High Field Nb₃Sn Conductor Development at Oxford Superconducting Technology / J.A. Parrell, Y. Zhang, M.B. Field et al // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* – 2003. – Vol. 13, №2. – P. 3470-3473.
13. The History of Technical Superconductors Development in Russia / A.K. Shikov, V.I. Pansyrny, A.E. Vorobieva et al // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* – 2007. – Vol. 17, №2. – P. 2550-2555.
14. Фонер, С. Металловедение и технология сверхпроводящих материалов [Текст] / С. Фонер, Б. Шварц. – М., 1987. - 560 с.
15. Progress with Nb₃Sn conductors at Oxford Instruments, Superconducting Technology / M. Field, R. Hentges, J. Parrell et al // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* – 2001. – Vol. 11, №1. – P. 3692-3695.
16. Разработка технологических режимов получения и выпуск квалификационной партии Nb₃Sn стрендов по «бронзовой» технологии [Текст]: отчет о НИР / АО «ВНИИНМ»; исполн.: А.К. Шиков, А.Е. Воробьева, В.А. Дробышев и др. – Москва, 2009. - инв.№11350.
17. Microstructure development in Nb₃Sn(Ti) internal tin superconducting wire / I. Pong, S.C. Hopkins, X. Fu et al // *Journal of Materials Science*. – 2008. - Vol. 43, №10. – P. 3522-3530.
18. Fully bonded internal tin, niobium tin (Nb₃Sn) conductor development at Oxford Superconducting Technology / J.C. McKinnell, R. Hentges, J. Tatum et al // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* – 1997. - Vol. 7, №2. – P. 1360-1363.
19. Magnetization studies of high J_c Nb₃Sn strands / A.K. Ghosh, L.D. Cooley, A.R. Moodenbaugh et al // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* – 2005. - Vol. 15, №2. – P. 3494-3497.

20. Lee, P.J. Microstructural and Microchemical Homogeneity for High Critical Current Density in Nb₃Sn / P.J. Lee, D.C. Larbalestier // Proc. Int. Workshop on Progress in Nb-based Superconductors. – 2004. – P. 1-8.
21. State of the art powder-in-tube niobium-tin superconductors / A. Godeke, A. den Ouden, A. Nijhuis, H.H.J. ten Kate // Cryogenics. – 2008. – Vol. 48, №7-8. – P. 308-316.
22. Отработка технологии изготовления исходных материалов и полуфабрикатов для производства сверхпроводящих проводов в промышленных условиях [Текст]: отчет о НИР / АО «ВНИИНМ»; исполн.: А.К. Шиков, А.Е. Воробьева, Г.П. Ведерников и др. – Москва, 2003. - инв.№10512.
23. Савицкий, Е.М. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов [Текст] / Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов. – М., 1971. – 356 с.
24. Самсонов, Г.В. Тантал и ниобий [Текст] / Г.В. Самсонов, В.И. Константинов. – М., 1959. – 264 с.
25. Прокошкин, Д.А. Сплавы ниобия [Текст] / Д.А. Прокошкин, Е.В. Васильева. – М., 1964. – 332 с.
26. Ниобий и его сплавы [Текст] / Г.В. Захарова, И.А. Попов, Л.П. Жорова, Б.В. Федин. – М., 1961. – 384 с.
27. Niobium [Электронный ресурс] // ATI Wah Chang. Technical Data Sheet. – 2003. – 42 p. – Режим доступа: <http://www.wahchang.com>, свободный
28. Alexander, W.O. Fabrication of X metal rods by extrusion / W.O. Alexander // J. Metals Ltd. – 1945. – P. 319
29. Fine grained Nb for internal tin Nb₃Sn conductors / S. Balachandran, R.E. Barber, Y. Huang et al // Adv. in Cryogenic Engineering: Trans. of the Cryogenic Engineering Materials Conference – ICMC. – 2010. – Vol. 56. – P. 216-223.
30. Recent progress in a development of Nb₃Sn internal tin strand for fusion application / S.V. Sudyev, A.K. Shikov, V.I. Pantsyrny et al // J. Phys.: Conf. Ser. – 2010. - Vol. 234. – P. 1-9.

31. Severe plastic deformation of bulk Nb for Nb₃Sn superconductors / S.N. Mathaudu, S. Blum, R.E. Barber, K.T. Hartwig // IEEE Trans. Appl. Supercond. – 2005. - Vol. 15, №2. – P. 3438-3441.
32. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов [Текст] / И.И. Новиков. – М., 1986. – 480 с.
33. Савицкий, Е.М. Исследование рекристаллизации ниобия и его сплавов [Текст] / Е.М. Савицкий, В.В. Барон, К.Н. Иванов // Инженерно-физический журнал. – 1958. – №11. – С. 38-45.
34. Крупин, А.В. Пластическая деформация тугоплавких металлов [Текст] / А.В. Крупин, В.Я. Соловьев. – М., 1971. – 281 с.
35. Ниобий и тантал [Текст] / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов, А.В. Елютин, А.М. Захаров. – М., 1990. – 296 с.
36. Development of the Nb₃Sn Bronze Strand of TF Conductor Sample for Testing in SULTAN Facility / A. Shikov, V. Pansyrny, A. Vorobieva et al // IEEE Trans. Appl. Supercond. – 2009. - Vol. 19, №3. – P. 1466-1469.
37. Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires / R. Flukiger, D. Uglietti, C. Senatore, F. Buta. // Cryogenics. – 2008. - Vol. 48, №7-8. – P. 293-307.
38. Влияние легирования материалов матриц и жил на критические свойства многожильных сверхпроводников на основе Nb₃Sn [Текст]: обзор / А.К. Шиков, А.Д. Никулин. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1984. - 75 с.
39. Многожильные сверхпроводники на основе Nb₃Sn [Текст]: обзор / А.К. Шиков, А.Е. Воробьева, А.Д. Никулин. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1986. - 102 с.
40. Исследование влияния металлургического легирования ниобия титаном на свойства многоволоконных сверхпроводников на основе Nb₃Sn [Текст]: отчет о НИР / АО «ВНИИНМ»; исполн.: А.Д. Никулин, А.К. Шиков, А.Е. Воробьева, Е.А. Дергунова и др. – Москва, 1985. - инв.№16561.
41. Исследование влияния искусственного легирования ниобия титаном на процесс получения и свойства 14641-волоконных проводников на основе

- Nb_3Sn [Текст]: отчет о НИР / АО «ВНИИНМ»; исполн.: А.Д. Никулин, А.К. Шиков, А.Е. Воробьева, Е.А. Дергунова и др. – Москва, 1992. - инв.№7738.
42. Исследование влияния искусственного легирования ниобия титаном с использованием сплава НТ-50 на процесс получения и свойства 14641-волоконных проводников на основе Nb_3Sn [Текст]: отчет о НИР / АО «ВНИИНМ»; исполн.: А.Д. Никулин, А.К. Шиков, А.Е. Воробьева, Е.А. Дергунова и др. – Москва, 1994. - инв.№8369.
43. The Investigation of the Effect of Niobium Artificial Doping with Titanium on Nb_3Sn Superconductors Properties / A. Nikulin, A. Shikov, A. Vorobieva et al // Adv. Cryog. Eng. Materials. – 1997. – Vol. 42. – P. 1337-1343.
44. ТУ 001.395-2006 Технические условия. Слитки из ниобия высокой чистоты для изготовления сверхпроводящих материалов [Текст]. – М.: АО «ВНИИНМ», 2006. - 20 с.
45. Сулима, А.М. Поверхностный слой и эксплуатационные свойства деталей машин [Текст] / А.М. Сулима, В.А. Шулов, Ю.Д. Ягодкин. – М., 1988. – 240 с.
46. Уайт, Г.К. Экспериментальная техника в физике низких температур [Текст] / Г.К. Уайт. – М., 1961. – 368 с.
47. Smathers, D.B. Production scale niobium ingots for R.F. cavity applications / D.B. Smathers // Journal of the Less Common Metals. – 1988. – Vol. 139, №1. – P. 61-66.
48. Norman, M. Production of High Thermal Conductivity Niobium on a Technical Scale for High-frequency Superconductivity / M. Norman // Journal of the Less Common Metals. – 1988. – Vol. 139, №1. – P. 1-14.
49. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение [Текст]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1986. – 24 с.
50. Лахтин, Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов [Текст] / Ю.М. Лахтин. – М., 1993. – 448 с.
51. Алексеев, М.В. Исследование и разработка режимов изготовления диффузионного барьера с улучшенными характеристиками для Nb_3Sn

- 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.
52. 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.
53. Перлин, И.Л. Теория прессования металлов [Текст] / И.Л. Перлин, Л.Х. Райтбарг. – М., 1975. – 448 с.
54. Разработка технологических режимов получения бронзовых и ниобиевых полуфабрикатов круглого и шестигранного профиля для изготовления сверхпроводников на основе Nb₃Sn в промышленных условиях и их исследование [Текст]: отчет о НИР / АО «ВНИИНМ»; исполн.: А.К. Шиков, В.И. Панцырный, А.Е. Воробьева, И.М. Абдюханов и др. – Москва, 2005. - инв.№70КТ.
55. Обработка цветных металлов и сплавов давлением [Текст] / К.Н. Богоявленский, В.В. Жолобов, А.Д. Лангихов, Н.Н. Постников. – М., 1973. – 471 с.
56. Сокурский, Ю.Н. Уран и его сплавы [Текст] / Ю.Н. Сокурский, Я.М. Стерлин, В.А. Федорченко. – М., 1971. – 448 с.
57. Разработка режимов изготовления ниобиевых прутков для Nb₃Sn сверхпроводников [Текст]: отчет о НИР / АО «ВНИИНМ»; исполн.: А.К. Шиков, А.Е. Воробьева, М.М. Потапенко, Е.А. Дергунова и др. – Москва, 2009. - инв.№ 11348.
58. 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.
59. Разработка композиционных наноструктурных Nb₃Sn сверхпроводников с заданными свойствами для ИТЭР [Текст] / М.В. Алексеев, А.К. Шиков, А.Е.

Воробьева и др. // Перспективные материалы. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. Спец. выпуск (6), часть 2. – 2008. – С. 316-318.

60. Технологическая инструкция информационного назначения. Изготовление сверхпроводящего провода (стренда) диаметром 0,82 мм на основе соединения Nb_3Sn для магнитной системы ИТЭР [Текст]. – М.: АО «ВНИИНМ», 2010. - 60 с.
61. Громов, Н.П. Теория обработки металлов давлением [Текст] / Н.П. Громов. – М., 1978. – 360 с.
62. Савицкий, Е.М. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов [Текст] / Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов. – М., 1967. – 356 с.
63. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов [Текст] / Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. – М., 1999. – 416 с.
64. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справочник [Текст] / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Л.С. Гузей и др. – М., 1979. – 248 с.
65. Хлебова, Н.Е. Исследование процессов формирования структуры и напряженного состояния в композитах при изготовлении сверхпроводников на основе Nb_3Sn : дис. на соискание степени канд. техн. наук: 05.16.01 [Текст] / Хлебова Наталья Евгеньевна. – М., 1997. – 200 с.

Утверждаю

Зам. генерального директора –
директор отделения
ОАО «ВНИИНМ»



А.Е. Воробьева

2013 г.

Утверждаю

Зам. генерального директора
по развитию неядерных бизнесов –
руководитель центра металлургии
ОАО «ЧМЗ»



Д.С. Айтыук

« » 2013 г.

АКТ

промышленного внедрения на предприятии

ОАО «Чепецкий механический завод»

оптимизированных режимов изготовления ниобиевых полуфабрикатов для

Nb_3Sn сверхпроводников

ОАО «ВНИИНМ» проведена оптимизация технологии изготовления ниобиевых прутков для Nb_3Sn сверхпроводников для ИТЭР, которая заключалась в исключении операции рекристаллизационного отжига ниобиевого сердечника $\varnothing 103$ мм. Это привело к снижению себестоимости ниобиевых прутков при сохранении высокого уровня свойств Nb_3Sn сверхпроводников.

ОАО «ВНИИНМ» усовершенствован режим рекристаллизационного отжига ниобиевых трубных барьеров $\varnothing 139 \times 133$ мм ($1200^\circ C - 1$ час), что привело к заметному сокращению обрывности и повышению выхода годного при производстве Nb_3Sn сверхпроводников.

Описанные выше оптимизации внесены в ТИ ИН 001.428.001-2010 «Изготовление сверхпроводящего стренда диаметром 0,82 мм на основе соединения Nb_3Sn для магнитной системы ИТЭР» и позволили осуществлять выпуск Nb_3Sn сверхпроводников для ИТЭР высокого качества.

Зам. директора отделения –
начальник П-428 ОАО «ВНИИНМ»

И.М. Абдюханов

« » 2013 г.

Начальник цеха 87

ОАО «ЧМЗ»

Р.С. Грачев

« » 2013 г.