

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ

ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА» (АО «ВНИИНМ»)

На правах рукописи

КОНОВАЛОВА НАДЕЖДА ВИКТОРОВНА

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Nb₃Sn СВЕРХПРОВОДНИКОВ ДЛЯ РАБОТЫ
В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ**

Специальность 2.6.1 –

«Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

Кандидат технических наук

Абдюханов Ильдар Мансурович

Москва – 2026

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	5
Общая характеристика работы	6
Глава 1. Обзор зарубежной и отечественной литературы	12
1.1 Области применения Nb ₃ Sn сверхпроводников.....	12
1.2 Методы получения многоволоконных Nb ₃ Sn проводников	16
1.3 Оловянная бронза: характерные особенности структуры и получения	22
1.4 Способы увеличения токонесущей способности сверхпроводников, полученных бронзовым методом	34
1.4.1 Легирование Nb ₃ Sn сверхпроводников.....	34
1.4.2 Выбор режима реакционной термообработки Nb ₃ Sn сверхпроводников	45
1.4.3 Увеличение содержания Sn в бронзе и размер ниобиевого волокна.....	49
Выводы к главе 1	53
Глава 2. Методы исследования и используемый материал	55
2.1 Получение образцов оловянной бронзы в литом состоянии.....	55
2.1.1 Выплавка слитков высокооловянной бронзы	55
2.1.2 Химический анализ литых образцов бронзы, полученной разными методами	57
2.2 Получение образцов оловянной бронзы в деформированном состоянии.....	59
2.2.1 Деформация и термообработка прутков из бронзы.....	59
2.2.2 Измерение микротвердости	60
2.2.3 Измерение механических свойств.....	62
2.3 Получение образцов Nb ₃ Sn стрендов.....	65
2.3.1 Реакционная термообработка.....	66
2.3.2 Измерение критического тока и критической температуры	66

2.4 Металлографический анализ методами оптической и электронной микроскопии, а также МРС анализ	67
Глава 3. Экспериментальная часть. Структура, состав и механические свойства бронзы, полученной разными методами: дуплекс-процессом, Osprey-технологией и полунепрерывным литьем	71
3.1.1 Исследование бронзы, полученной дуплекс-процессом.....	72
3.1.2 Исследование образцов бронзы, полученной по Osprey-технологии.....	80
3.1.3 Исследование образцов бронзы, полученной методом полунепрерывного литья	84
3.2 Сравнительный анализ структуры бронз, полученных разными методами в литом состоянии	91
3.3 Взаимосвязь структуры, твердости и механических свойств прутков из бронзы со степенью деформации и режимами термообработки.....	92
3.4 Исследование зависимости микроструктуры бронзы от степени деформации и температуры термообработки	107
Выводы к главе 3.....	110
Глава 4. Разработка конструкций и технологических режимов изготовления Nb₃Sn стрендов с использованием Osprey - бронзы	112
4.1 Разработка конструкции Nb ₃ Sn стрендов	112
4.2 Разработка технологических режимов изготовления композиционных прутков для финальной сборки.....	118
4.3 Сравнительный анализ микроструктуры стрендов для ИТЭР и партий ДМ 1 и ДМ1,5 с повышенным до 16% содержанием олова	124
4.4 Исследование особенностей морфологии зеренной структуры фазы Nb ₃ Sn стрендов ДМ1 и ДМ1,5 с повышенным до 16 мас.% содержанием Sn в бронзовой матрице.....	126

4.5 Анализ результатов исследования токонесущей способности образцов стрендов партий ДМ1,0 и ДМ 1,5 после РТО	132
Выводы к главе 4.....	133
Глава 5. Влияние двойного легирования (Nb,Ta,Ti)₃Sn стрендов с повышенным содержанием Sn в бронзе на их структуру и сверхпроводящие свойства	135
5.1 Разработка конструкции (Nb,Ta,Ti) ₃ Sn стрендов с разным содержанием Ta в волокнах	135
5.2 Исследование влияния легирования на микроструктуру сверхпроводящего слоя и характеристики (Nb,Ti,Ta) ₃ Sn стрендов.....	138
5.3 Анализ результатов электрофизических характеристик образцов Т3 и Т7 после реакционной термообработки	142
Выводы к главе 5.....	146
Заключение.....	148
Благодарности.....	150
Список литературы.....	151
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	167
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	171
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	178

Список сокращений и условных обозначений

- ВДМ – вакуумно-дуговая плавка
- ВИП – вакуумно-индукционная плавка
- ДЕМО – демонстрационный термоядерный реактор
- ИТЭР – международный термоядерный экспериментальный реактор
- МРТ – магнитно-резонансная томография
- п-н – полунепрерывное литье
- РТО – реакционная термообработка
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- ФСС – Будущий Круговой Коллайдер
- ЛНС – Большой Адронный Коллайдер
- HL-LHC – Большой Адронный Коллайдер с Высокой Светимостью (High Luminosity Large Hadron Collider)
- TML – Магнитная Лаборатория Цукуба
- B_{c2} – верхнее критическое поле, Тл
- D_{eff} – эффективный диаметр, мкм
- F_p – сила пиннинга
- I_c – критический ток, А
- J_c – плотность критического тока, А/мм²
- n – параметр, характеризующий крутизну перехода между сверхпроводящим и нормальным состоянием сверхпроводника на вольтамперной характеристике
- T_c – критическая температура сверхпроводящего перехода, К
- δ – относительное удлинение, %.
- $B_{0,2}$ – условный предел текучести, МПа;
- B_v – временное сопротивление, МПа;
- ρ_0 – электрическое сопротивление в нормальном состоянии, мкОм*см;
- Стренд – это единичный проводник диаметром ~ 1 мм. Nb₃Sn стренд содержит сверхпроводящие волокна в бронзовой матрице, один или несколько диффузионных барьеров (Nb или Ta) и медную стабилизацию;

Общая характеристика работы

Актуальность

В поисках эффективных источников энергии ученые разрабатывают все более сложные установки, такие как международный термоядерный экспериментальный реактор – ИТЭР, демонстрационный термоядерный реактор – ДЕМО, а для изучения строения веществ на субатомном уровне создают крупномасштабные ускорители, например, Большой Адронный Коллайдер с высокой светимостью (High Luminosity Large Hadron Collider (HL-LHC)). В подобных установках используют сверхпроводящие магнитные системы для создания магнитных полей с высокой напряжённостью (выше 5 Тл), которые работают, как правило, при температуре около 4 К.

Одним из основных материалов для создания токонесущих элементов для крупных магнитных систем с высокими значениями напряженности магнитного поля в настоящее время являются Nb_3Sn сверхпроводники.

Среди наиболее промышленно освоенных методов получения Nb_3Sn сверхпроводников можно отметить так называемый бронзовый метод, в котором бронзовая матрица является источником олова для образования сверхпроводящего слоя Nb_3Sn в композите, содержащем ниобиевые волокна. Технология изготовления сверхпроводников по бронзовому методу заключается в деформировании до требуемого размера композиционной заготовки, состоящей из ниобиевых и бронзовых прутков, размещенных специальным образом в медной оболочке, отделенной диффузионным барьером. Готовые единичные сверхпроводники (далее – стренды, называемые так по международной терминологии) направляют для изготовления кабеля в оболочке, а затем и обмотки магнита, и только после изготовления обмоток подвергают реакционной термообработке (далее РТО) для формирования хрупкой сверхпроводящей фазы Nb_3Sn .

Большой вклад в развитие бронзовой технологии получения Nb_3Sn сверхпроводников в России внес проект Международного Термоядерного Экспериментального Реактора (ИТЭР). Для этого проекта в России было

изготовлено порядка 100 тонн Nb_3Sn стренда со стабильными характеристиками. Конструктивная плотность критического тока (J_c) стрендов для ИТЭР диаметром менее миллиметра составила 700-800 А/мм² в магнитном поле 12 Тл при 4,2 К.

Nb_3Sn сверхпроводники, изготовленные по бронзовой технологии, из-за большой длины единичных кусков, высокой стабильности и низких потерь, рассматриваются как перспективный материал и для следующего поколения ускорителей и термоядерных реакторов, работающих в более высоких полях. В этой связи исследования, направленные на повышение высокополевых электрофизических характеристик в стрендах, получаемых по бронзовой технологии, являются актуальной задачей.

Дальнейшее увеличение J_c Nb_3Sn стрендов может быть достигнуто при использовании бронзы с повышенным (более 14 мас. % Sn) содержанием Sn [1]. Однако повышение содержания Sn затрудняет ее деформирование в составе композита, что вызывает необходимость разработки способов изготовления высокооловянной бронзы, способной к пластической деформации, а также оптимизации технологических режимов изготовления композиционных полуфабрикатов на ее основе.

Другим способом увеличения токонесущей способности Nb_3Sn стрендов в сильных магнитных полях (более 12 Тл) является дополнительное легирование, например, Ti и/или Ta. Известно, что малые добавки обоих элементов сильно повышают верхнее критическое поле (B_{c2}) и незначительно критическую температуру (T_c) [2], [3]. Однако в литературе недостаточно сведений о влиянии одновременного легирования Ti и Ta на электрофизические свойства стрендов и микроструктуру сверхпроводящего $(Nb,Ti,Ta)_3Sn$ слоя.

Целью работы является: оптимизация технологических режимов получения полуфабрикатов и конструкции композиционных Nb_3Sn сверхпроводников на основе легированной высокооловянной бронзы (15,5-16 мас. % Sn) для высокополевых магнитов (более 12 Тл).

Для достижения цели были решены следующие научные задачи:

1. Изучить влияние методов получения легированной бронзы с содержанием 14 – 16 мас. % Sn (дуплекс-процессом, Osprey-технологией и полунепрерывным литьем) на ее микроструктуру и механические свойства в литом состоянии.
2. Изучить влияние деформации и термической обработки на механические свойства и микроструктуру композиционных прутков (CuSnTi/Nb) и полуфабрикатов из бронзы, легированной Ti и Zr с содержанием 14 – 16 мас. % Sn.
3. Разработать конструкции и технологические режимы получения многоволоконных Nb₃Sn сверхпроводников с бронзовой матрицей, содержащей 15,5 – 16 мас. % Sn, легированной Ti и Zr, и волокнами из Nb-Ta сплава. На основании этих разработок изготовить экспериментальные партии стрендов.
4. Исследовать влияние легирования и содержания Sn в бронзовой матрице на микроструктуру сверхпроводящего Nb₃Sn слоя и электрофизические свойства готовых сверхпроводников (I_c, T_c) в высоких магнитных полях.

Научная новизна

1. Впервые выявлено влияние легирования Ti и Zr на размер эвтектоидных включений в высокооловянной бронзе. Показано, что повышение содержания Ti от 0,10 до 0,25 мас. % приводит к уменьшению характерного размера эвтектоида на 44%, а дополнительное введение Zr способствует снижению их размера еще на 33%.
2. Выявлена взаимосвязь методов получения бронзы с повышенным содержанием Sn до 16 мас. %, (Osprey-технологии и полунепрерывного литья) и ее микроструктуры и механических свойств. Показано, что использование этих методов обеспечивает более равномерное, по сравнению с дуплекс - процессом, распределение эвтектоидных включений по сечению слитка (разброс размеров включений между центральной и периферийной областью слитка составляет менее 5 мкм).
3. Впервые выявлены особенности влияния пластической деформации и режимов термической обработки на механические свойства и микроструктуру легированной высокооловянной бронзы, полученной разными методами, что

позволило оптимизировать режимы деформации и промежуточных отжигов бронзовых прутков.

4. Выявлено влияние увеличения содержания Sn с 14 до 16 мас. % в матрице многоволоконных стрендов (диаметром 1 мм, с более 19 тыс. волокон) на морфологию зеренной структуры Nb₃Sn сверхпроводящего слоя. Показано, что соотношение размеров областей, отличающихся формой зерна, изменяется: в Nb₃Sn слое увеличивается доля равноосных зерен (на ~12%), при одновременном сокращении долей столбчатых зерен и остаточного ниобия на ~12 %, что приводит к увеличению плотности межзеренных границ и, соответственно, к повышению токонесущей способности стренда. Достигнуто увеличение J_c на 15 % (12 Тл, 4,2 К).

Практическая значимость работы

1. Результаты проведенных исследований использованы для разработки оптимизированных режимов изготовления бронзовых полуфабрикатов для экспериментальной партии Nb₃Sn стрендов.

2. Разработаны конструкции и технологические режимы изготовления Nb₃Sn сверхпроводников с бронзовой матрицей, содержащей 15,5-16 мас. % Sn, легированной Ti и Ti + Zr и волокнами из Nb и Nb-Ta.

3. В промышленных условиях по разработанным режимам изготовлены экспериментальные партии Nb₃Sn сверхпроводников (диаметром 1 мм, содержащих более 19 тыс. Nb волокон) с легированной Ti бронзовой матрицей, содержащей 16 мас. % Sn, и исследованы их электрофизические характеристики (Акт внедрения на АО ЧМЗ от 16.03.2020 г.).

4. Впервые в АО «ВНИИНМ» изготовлена опытная партия Nb₃Sn сверхпроводников с бронзовой матрицей, содержащей 15,5 мас. % Sn, легированной Ti или Ti + Zr, и волокнами из Nb-Ta сплава, длиной единичных кусков более 1000 м. Определены электрофизические характеристики образцов стрендов от полученных партий в широком диапазоне магнитных полей (12 – 18 Тл при 4,2К, Лаборатория Высоких магнитных полей, Гренобль).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования влияния методов получения бронзы (дуплекс-процессом, Osprey-технологией и полунепрерывным литьем), содержащей от 14 до 16 мас. % Sn, и легирования Ti и Zr, на ее микроструктуру и механические свойства.
2. Оптимизированные технологические режимы изготовления прутков из высокооловянной легированной бронзы, предназначенных для композиционных сборок, в том числе применительно к промышленным условиям.
3. Разработанные конструкции и технологические режимы изготовления композиционных стрендов на основе Nb₃Sn с использованием легированной Ti бронзы, содержащей повышенное до 16 мас. % Sn.
4. Результаты исследования влияния легирования (Ti и Ta) на микроструктуру и токонесущую способность многоволоконных Nb₃Sn сверхпроводников с высокооловянной бронзовой матрицей (15,5-16 мас. % Sn) в высоких магнитных полях 12 – 18 Тл.

Личный вклад автора.

Автор лично участвовала в разработке плана исследований, проводила исследования структуры и измерения механических свойств образцов бронзовых полуфабрикатов для Nb₃Sn стрендов. Приняла непосредственное участие в разработке конструкций и внедрении технологии изготовления стрендов при выпуске опытных и экспериментальных партий Nb₃Sn стрендов (в АО «ВНИИНМ» и АО ЧМЗ). Выполняла подготовку образцов и их термообработку (РТО) для различных видов исследований при комнатной и криогенной температурах (около 4,2 К). Проводила исследования микроструктуры и состава образцов с использованием различных методов металлографического анализа, включая оптическую и сканирующую электронную микроскопию, и микрорентгеноспектральный и фрактографический анализ.

Апробация работы.

Основные научные результаты диссертационной работы представлены в виде докладов на следующих научно – прикладных конференциях и конкурсах:

Научная сессия НИЯУ МИФИ-2010, 1 февраля 2010 г.; Всероссийская молодежная школа-конференция «Современные проблемы металловедения» Республика Абхазия, Пицунда, 16-21 мая 2010 г.; 29 Бочваровский конкурс, раздел «Молодые ученые и специалисты», г. Москва, ОАО «ВНИИНМ», 2010 г.; I – я Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости (НКПС -2011), Москва, 2011г.; II – я Национальная конференция по прикладной сверхпроводимости (НКПС -2013), Москва, 2013г., Материалы атомной и ядерной техники (МАЯТ-2014), Звенигород, 2014г.; 31st International symposium on superconductivity (ISS 2018), Цукуба, 12–14 декабря 2018 г.; Материалы атомной и ядерной техники (МАЯТ-2019), Москва, 2019г.; 19-я Международная школа-конференция для молодых ученых и специалистов Новые Материалы: Перспективные технологии получения и обработки материалов, Москва, 14 – 16 декабря 2021 г.; Материалы ядерной техники (МАЯТ-2025), Москва, 2025г.

Публикации:

Результаты исследований опубликованы в 14 печатных работах, включая 6 статей в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень ВАК и базы данных Web of Science/Scopus, 1 патент РФ на полезную модель, 1 статья, включенная в ядро РИНЦ, 6 публикаций в сборниках трудов российских конференций.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 128 наименований; изложена на 178 страницах машинописного текста, включающего 115 рисунков, 21 таблицу и 3 приложения на 12 листах.

Работа проводилась в рамках государственного контракта на выполнение научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы между Государственной корпорацией по атомной энергии «Росатом» и Акционерным Обществом «Высокотехнологическим научно-исследовательским институтом неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»).

Глава 1. Обзор зарубежной и отечественной литературы

1.1 Области применения Nb₃Sn сверхпроводников

Низкотемпературными сверхпроводниками обычно называют материалы с критической температурой (T_c) ниже 20 К, что соответствует температуре жидкого водорода. Nb₃Sn сверхпроводники широко применяются для создания сильных магнитных полей в различных высокотехнологичных устройствах. Они играют важную роль при производстве дипольных и квадрупольных магнитов ускорителей элементарных частиц, а также в катушках центрального соленоида и тороидальных катушках магнитного поля в термоядерных установках типа токамаков, таких как ИТЭР [4]. Кроме того, эти материалы необходимы для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [5], ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [6], а также для лабораторных сверхпроводящих магнитов, включая гибридные, применяемых в биологических и материаловедческих исследованиях. Следует отметить, что эксплуатационные условия различных магнитных систем определяют требования к свойствам сверхпроводящих стрендов. Например, магнитная система ИТЭР, функционирующая в импульсном режиме центрального соленоида, требует разработки стрендов с низкими гистерезисными потерями и, соответственно, с малым D_{eff} [7]. В отличие от ИТЭР, к ЯМР-магнитам, работающим в постоянном сильном магнитном поле, не предъявляют требований по уменьшению D_{eff} для снижения скачков магнитного потока; здесь основной упор делают на использование стрендов с повышенной J_c [8]. В свою очередь, дипольные магниты ускорителей частиц требуют оптимального сочетания обоих параметров – высокой J_c и низких гистерезисных потерь.

ЯМР для биологических и материаловедческих исследований

Основными производителями криогенных магнитов с индукцией до 20 – 21 Тл для научных исследований считаются компании “Cryogenics”, “CryoMagnetics”, “Oxford Instruments”, “Jastic” и др. Ежегодно они выпускают не менее тысячи таких установок. Для ЯМР-спектроскопии поставщиками оборудования являются фирмы Oxford Instruments, Varian, Bruker и др. Их

устройства широко применяются в биологических исследованиях и фармацевтических разработках.

В Японии Магнитная Лаборатория Цукуба (TML) с 1995 года реализует национальную программу по созданию сверхпроводящих магнитов для работы в сильных магнитных полях. В рамках проекта разрабатывается сверхпроводящий магнит на 23,5 Тл, предназначенный для ЯМР-измерений на частоте 1 ГГц. Для этого предполагается создать систему из нескольких типов катушек: внешние, на основе высокопрочных NbTi сверхпроводников, создают поле 21,1 Тл (900 МГц) в постоянном режиме, средние катушки, на основе Nb₃Sn сверхпроводников, легированных Та, повышают частоту до 950 МГц, а внутренняя катушка, на основе ВТСП, планируется сменной [9].

Сверхпроводящий магнит на 20 Тл (Национальный Исследовательский Институт Металлов, Япония [10]) спроектирован для создания сильных магнитных полей во внутреннем отверстии диаметром 314 мм. Наибольшее поле получено при совместном использовании четырех сверхпроводящих катушек, работающих в жидком гелии при температуре 1,8 К. Две внешние катушки, обеспечивают магнитное поле 15 Тл во внутреннем пространстве. Одна из них изготовлена из NbTi стрендов, стабилизированных медью и алюминием, другая – с использованием (Nb,Ti)₃Sn стрендов, также стабилизированных медью и алюминием. Для средней катушки используют цельные многоволоконные (Nb, Ti)₃Sn сверхпроводники, полученные бронзовым методом, которые увеличивают магнитное поле на 3 Тл.

ЯМР-магнит, созданный в Национальной Лаборатории Сильных Магнитных Полей (NHMFL) [11], способен достигать необходимой для спектрометров частоты в 900 МГц и магнитного поля 21,1 Тл, работая при 1,8 К. Он состоит из сильноточных Nb₃Sn и NbTi катушек с общим внешним упрочнением. Пять внутренних катушек выполнены из Nb₃Sn сверхпроводников, полученных по бронзовому методу. Пять внешних катушек изготовлены из NbTi сверхпроводников. Для каждой катушки конструкция сверхпроводников уникальна по размерам и количеству волокон.

В Японии, в Институте физики конденсированного состояния в Токио совместно с Основным научно-исследовательским центром в Осаке, был разработан импульсный магнит, генерирующий квазистатическое поле рекордной мощности. Установка способна производить магнитное поле до 100 Тл, при этом длительность импульса составляет порядка 0,1 секунды. Конструкция магнита основана на использовании высокопрочных сверхпроводящих Nb_3Sn стрендов. Они обеспечивают стойкость магнита к электромагнитным силам, свыше 500 МПа [12].

Физика высоких энергий

В ускорителях высоких энергий ключевыми элементами являются сверхпроводящие магниты, обеспечивающие сильные магнитные поля. Например, дипольные магниты используются в кольцевых коллайдерах (в частности, в Большом Адронном Коллайдере (ЦЕРН) для обеспечения радиального магнитного поля, необходимого для обеспечения нормального ускорения частиц. Квадруполь и магниты более высокого порядка используются для фокусировки пучков частиц.

Следующим по величине ускорителем является планируемый Будущий Круговой Коллайдер (FCC), для создания которого потребуется около восьми тысяч тонн Nb_3Sn стрендов [13], [14]. Необходимость увеличения энергии столкновения частиц требует наличия дипольных магнитов с более сильным полем для изгибания траектории движения частиц, причем рабочее поле для FCC составляет 16 Тл.

На современном этапе исследований и разработки магнитов для ускорителей на основе Nb_3Sn , ведутся в таких учреждениях, как Fermilab, Brookhaven National Laboratory (BNL) и Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) в Соединённых Штатах, а также в Университете Твенте в Нидерландах [15], [16]. Можно привести следующие два примера:

- магнитное поле в 11 Тл в 50 мм отверстии при температуре 4,2 К получено в двухслойном дипольном магните, разработанном в университете в

Твенте с использованием РИТ (метод «порошок в трубе») проводников, изготовленных Shape Metal Innovation (SMI);

- магнитное поле в 13,5 Тл в 50 мм отверстии при температуре 1,8 К было получено в четырехслойном дипольном магните, разработанном в LBNL.

Недавние исследования магнитов в LBNL позволили достичь магнитного поля 16 Тл с использованием проводников с внутренним источником Sn, разработанных Oxford Instruments Superconducting Technology [17].

Термоядерный синтез

Магнитные системы на основе сверхпроводящих магнитов являются ключевым элементом установок термоядерного синтеза, обеспечивая создание магнитных полей, удерживающих плазму. Магнитная система экспериментального реактора ИТЭР включает следующие ключевые компоненты: тороидальные (TF), полоидальные (PF) и коррекционные (CC) катушки, а также центральный соленоид (CS), что иллюстрируется на рисунке 1.1. При этом катушки TF выполнены с применением Nb_3Sn сверхпроводящих материалов, а катушки PF – с использованием NbTi. В конструкции ИТЭР предусмотрено применение свыше 500 тонн Nb_3Sn проводников, рассчитанных на работу в магнитном поле максимальной напряжённостью порядка 12–13 Тл (таблица 1.1).

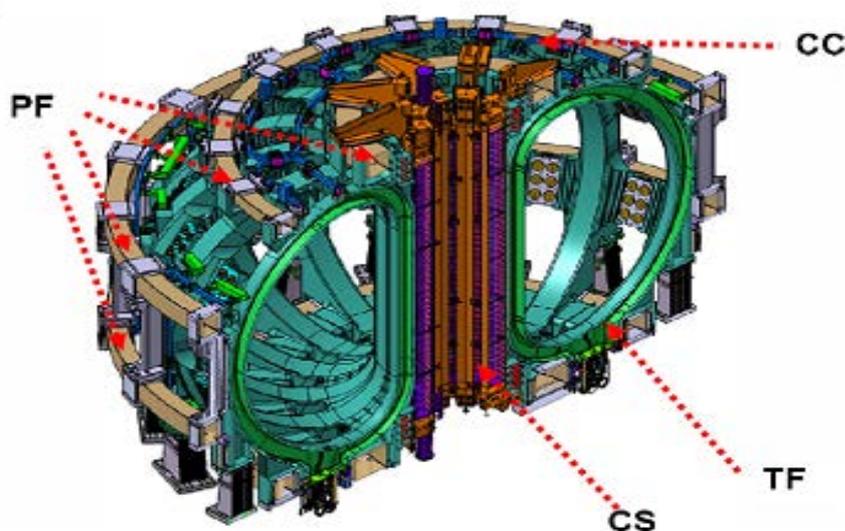


Рисунок 1.1 – Магнитная система ITER [18]

Таблица 1.1 – Спецификация Nb₃Sn стрендов для проекта ИТЭР [19]

Параметр	Nb ₃ Sn
Плотность критического тока (J_c) на сечение без меди при магнитной индукции 12 Тл (4,2 К; 0,1 мкВ/см)	не менее 650
Гистерезисные потери (без Cu, ± 3 Тл), мДж/см ³	не более 1000
Диаметр стренда, мм	0,82
Отношение Cu/не Cu	1,0
Шаг твиста, мм	15
Длина единичного куска, м	не менее 3000
Параметр n при 4,2 К	не менее 20 (12 Тл)
RRR (Относительное остаточное сопротивление)	не менее 100

В будущем планируется реализация следующего шага – создание международного проекта DEMO, который должен показать возможность использования реакции синтеза для получения электроэнергии [20], [21], [22].

1.2 Методы получения многоволоконных Nb₃Sn проводников

Известны различные способы изготовления Nb₃Sn сверхпроводников: бронзовый метод, метод с внутренним источником олова (ИТ) и технология «порошок в трубе» (PIT) [23]. Во всех перечисленных способах сверхпроводящая фаза A15 образуется за счёт диффузии Sn в ниобий в температурном диапазоне 550 – 800 °С. В случае бронзового метода, диффузия Sn осуществляется из медного сплава с концентрацией Sn более 9 ат. % к Nb с образованием Nb₃Sn фазы, содержащей ~ 25 ат. % Sn. Такой тип диффузии характеризуется как восходящая диффузия, при которой градиент химического потенциала служит движущей силой процесса. После открытия бронзового метода [24], [25], [26] было проведено много как экспериментальных [27], [28], так и теоретических [29], [30], [31] исследований тройной диаграммы равновесия Nb–Cu–Sn для более глубокого понимания механизма образования Nb₃Sn. Каджихара и др. создали диаграмму активности Sn с позиции химического потенциала, что позволило объяснить явление восходящей диффузии при получении Nb₃Sn [31]. Схематическое представление химических

потенциалов Sn в различных фазах Nb–Sn при температуре около 650 °С, в соответствии с полученными на сегодняшний день данными по фазообразованию, представлено на рисунке 1.2 а. Схема диффузионных процессов в системе Nb/Cu–Sn при температуре 675°С с учетом состава Cu–Sn представлена на рисунке 1.2 б. На данных диаграммах также обозначены направления диффузионных процессов, которые реализуются в процессе формирования Nb₃Sn. Для бронзового метода и метода внутреннего источника Sn (с содержанием Sn менее 27 ат. %) фаза Nb₃Sn со структурой A15 формируется непосредственно на границе раздела между Nb и Cu–Sn (рисунок 1.2).

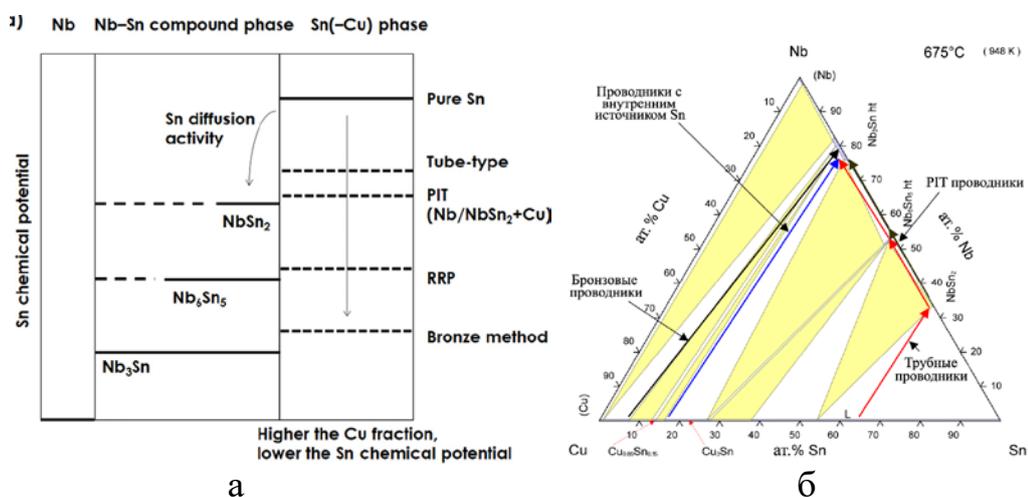


Рисунок 1.2 – Схемы (а) химических потенциалов Sn в соединении Nb-Sn и фазах Sn–Cu при ~650 °С и (б) направления диффузионных процессов в системе Nb/Cu-Sn, протекающих при образовании Nb₃Sn фазы при 675 °С [32], [33]

Способ получения Nb₃Sn сверхпроводников методом твердофазной диффузии (или бронзовый метод)

Бронзовый метод доказал свою эффективность как способ, позволяющий изготовить длиномерные сверхпроводники на основе хрупкого соединения Nb₃Sn. Этим методом изготавливают композитную проволоку, состоящую из нескольких тысяч или десятков тысяч ниобиевых волокон, размещенных в бронзовой матрице. Формирование сверхпроводящей фазы Nb₃Sn происходит в процессе РТО, в ходе которой Sn диффундирует из бронзовой матрицы и взаимодействует с ниобиевыми волокнами. Схематическое изображение микроструктуры поперечного сечения готового проводника приведено на рисунке 1.3а.

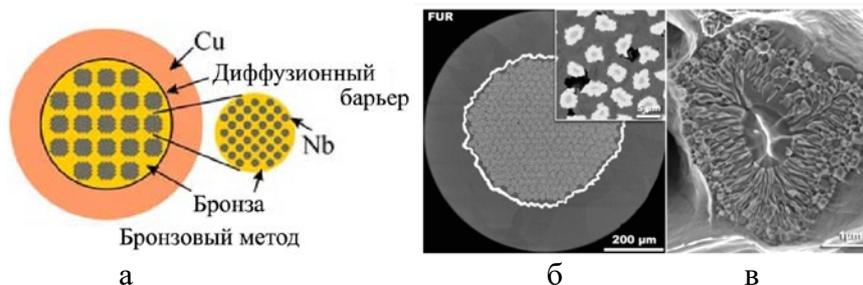


Рисунок 1.3 – Схематичное изображение поперечного сечения (а), общий вид поперечного сечения (б) и фрагмент микроструктуры волокна (в) проводника, полученного бронзовым методом [34]

Процесс производства Nb_3Sn сверхпроводников по бронзовому методу включает несколько стадий, начиная с подготовки исходных материалов и заканчивая РТО, для формирования сверхпроводящей фазы Nb_3Sn ; этот технологический цикл показан на рисунке 1.4.

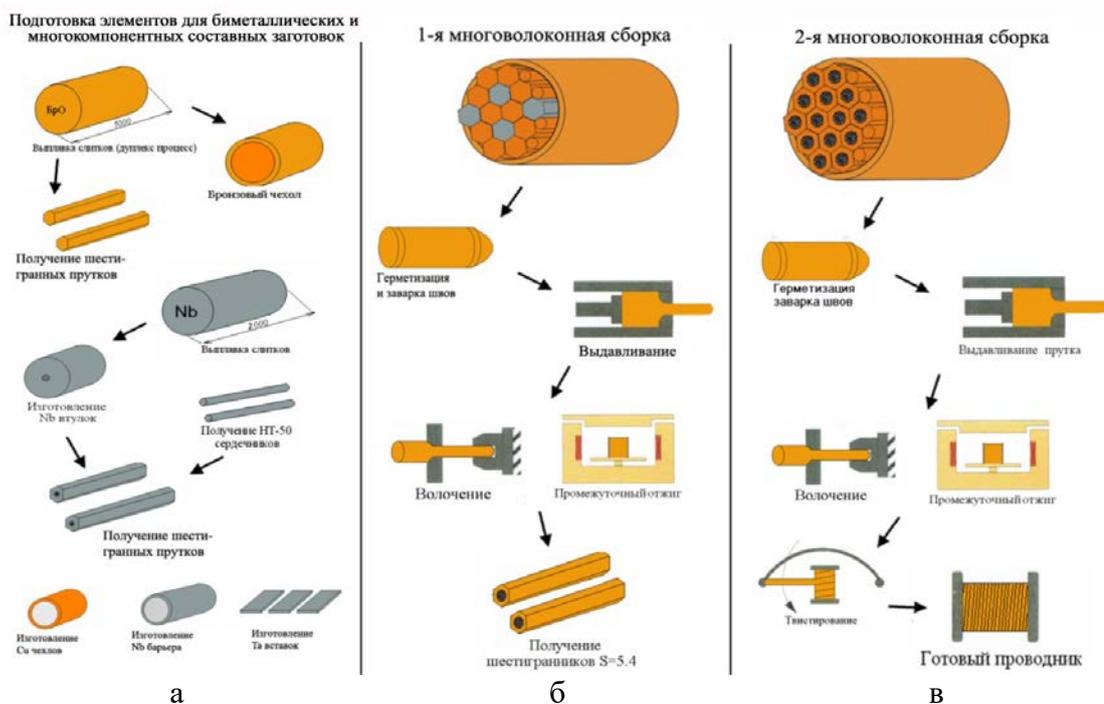


Рисунок 1.4 – Схема изготовления Nb_3Sn стренда по бронзовому методу: а – получение исходных элементов конструкции (бронзовые прутики и чехлы, медные чехлы, ниобиевые прутики и барьеры, танталовые вставки); б – сборка первой многоволоконной биметаллической заготовки; в – сборка второй многоволоконной заготовки [35]

Вначале осуществляется подготовка исходных компонентов. Материалы – бронза и ниобий – проходят строгий контроль на содержание примесей. Ключевым критерием при отборе ниобия является твердость порядка 45 – 55 единиц НВ (сорт НБМ), которая позволяет волокнам выдерживать интенсивные механические деформации в составе композитного провода без разрушения [36], [37]. Ниобий

сорта НБМ выплавляют в электронно-лучевых печах, так как этот способ плавки обеспечивает максимально эффективное удаление примесей. Из слитков методом горячего прессования и последующей холодной деформации изготавливают прутки заданных размеров.

На следующих этапах собирают биметаллические и многокомпонентные заготовки (рисунок 1.4, б), которые проходят процесс экструзии. Выдавленные прутки подвергаются холодному волочению с деформацией 40-50%, чередуя его с промежуточными термообработками, которые служат для снятия напряжений бронзовой матрицы. Температурный режим выдавливания композита ниобий-бронза подбирают таким образом, чтобы минимизировать разницу в механических свойствах между бронзой и ниобием. Кроме того, оптимизируют скорость выдавливания и коэффициенты вытяжки для предотвращения преждевременного образования фазы Nb_3Sn . Это необходимо для замедления формирования хрупкой фазы, возникающей при взаимодействии ниобия с бронзой. Ее появление на этапах изготовления сверхпроводника ухудшает пластичность композита и J_c в готовом стренде.

На финальных стадиях процесса получения Nb_3Sn стренда проводится скручивание (твистование) с определённым шагом, что предотвращает магнитную связь между волокнами в процессе эксплуатации. Вследствие контакта сверхпроводящих волокон с материалом матрицы, происходит проникновение сверхпроводящих пар электронов через границу раздела волокно/матрица, что вызывает возникновение наведённой сверхпроводимости в прилегающих слоях матрицы. В некоторых случаях слабая наведённая сверхпроводимость способствует прохождению токов через матрицу, создавая связь между волокнами и усиливая, так называемый, «эффект близости». Такая взаимосвязь волокон обусловлена либо малым расстоянием между ними, либо низким электрическим сопротивлением межволоконной матрицы [38]. В многокомпонентных композиционных проводах при изменении внешнего магнитного поля возникают потери на вихревых токах в матрице. Их величина пропорциональна квадрату скорости изменения поля, геометрическому диаметру стренда и коэффициенту

заполнения медью, и обратно пропорциональна удельному сопротивлению меди. Для снижения суммарных потерь в сверхпроводнике необходимо уменьшать диаметр отдельных волокон, обеспечивать геометрическую однородность сечения, снижать шаг скрутки и оптимизировать межволоконное расстояние – как за счёт толщины разделительного слоя, так и за счёт повышения удельного сопротивления матрицы между волокнами. Все эти факторы должны учитываться при проектировании конструкции сверхпроводников.

Заключительным этапом является проведение РТО в вакууме при температурах от 550 до 800 °С на протяжении десятков или сотен часов, в ходе которой на поверхности ниобиевых волокон формируется слой сверхпроводящего соединения Nb_3Sn . Толщина и морфология этого слоя зависят от параметров РТО, концентрации олова в бронзовой матрице и конструкции стренда.

Микроструктура Nb_3Sn слоя, схематически изображенного на рисунке 1.5, включает три морфологически различимые концентрические области.

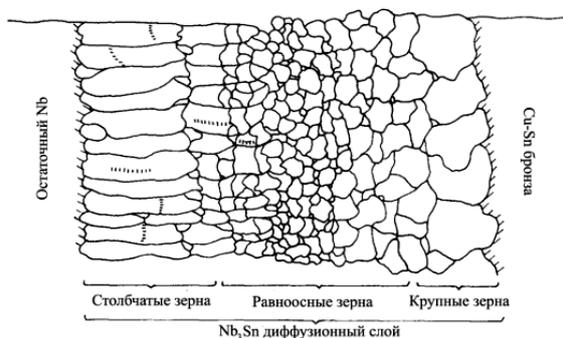


Рисунок 1.5 – Схематическое представление структуры слоя Nb_3Sn , образовавшегося в результате твердофазного взаимодействия между Nb и Sn из бронзовой матрицы [39]

Внутренняя область состоит из столбчатых зерен, ориентированных радиально от остаточной ниобиевой сердцевины (рисунок 1.5). Эти зерна имеют приблизительно равноосную форму в поперечном сечении и характеризуются длинной осью, примерно в пять раз превышающей их диаметр. Центральная часть включает мелкие равноосные зерна, образующиеся в процессе роста слоя. Внешняя область, соприкасающаяся с бронзовой матрицей, состоит из крупных зерен, которые развиваются при вторичной рекристаллизации зерен, возникших на начальных этапах взаимодействия. Соотношения размеров этих областей, а также

величина зерен в них существенно зависят от режима РТО. Отмечается тенденция уменьшения доли столбчатых зерен при повышении температуры РТО, тогда как доля крупных зерен увеличивается как с ростом температуры, так и с увеличением времени реакции [39]. Существенное влияние на формирование областей оказывают легирующие элементы в материале волокон и матрицы, геометрия стренда и размеры волокон в нем [40], [41], [42].

Ключевым преимуществом бронзового метода является возможность изготовления длинномерных сверхпроводников (длиной до 20 км), содержащих однородно распределенные сверхпроводящие волокна малого диаметра (≤ 5 мкм), что напрямую снижает гистерезисные потери (до ~ 190 мДж/см³ в цикле ± 3 Тл) и обеспечивает стабильную работу магнитов в условиях переменных магнитных полей. К другим достоинствам метода можно отнести твердофазный механизм образования сверхпроводящего соединения, способствующий формированию мелкозеренной структуры и, как следствие, повышению J_c . Кроме того, бронзовый метод позволяет легко изменять размер, количество и расположение отдельных волокон, а также обеспечивает возможность введения легирующих элементов и в ниобиевое волокно, и в матрицу.

В то же время в процессе изготовления Nb₃Sn сверхпроводников по бронзовому методу возникают трудности, обусловленные как свойствами материалов, так и особенностями технологических процессов. При волочении бронзовая матрица подвергается значительному наклёпу, что делает необходимым проведение промежуточных термообработок после небольших относительных деформаций порядка 20-50%. Это замедляет производственный цикл и значительно увеличивает затраты. Также при термообработке существует риск образования хрупкой Nb₃Sn фазы, что усложняет дальнейшую обработку волочением. Дополнительные сложности вызывает увеличение содержания Sn в бронзовой матрице выше предела растворимости (~ 9 ат. %).

Для данного метода обычно применяют бронзу, содержащую 13 – 14 мас. % Sn, представляющую собой насыщенный α -раствор. Известно [43], что сплавы на основе меди с содержанием 10 – 14 мас. % Sn имеют интервал кристаллизации,

достигающий 180 °С, что обуславливает их высокую склонность к образованию рассеянной пористости и внутрикристаллитной ликвации в процессе затвердевания слитка. Это приводит к выделению по границам зерен хрупких неравновесных эвтектоидных включений и затрудняет переработку полученных слитков в прутки.

1.3 Оловянная бронза: характерные особенности структуры и получения

Многоволоконные сверхпроводники на основе соединения Nb_3Sn являются сложным композитом, состоящим из материалов, обладающих разными физическими и механическими свойствами. Суммарная относительная деформация композиционных заготовок может достигать ~99,999 %, а суммарная вытяжка 10^6 . При этом важно получить длинномерные сверхпроводники с однородной внутренней структурой и стабильными геометрическими размерами. Это обуславливает требования к качеству исходных материалов и необходимость подбора оптимальных параметров деформации и режимов промежуточных термообработок для снятия напряжений в композиционных полуфабрикатах.

Особенности структуры и получения

Фазовая диаграмма системы Cu–Sn, используемая в научной практике с 1944 г., включает семь интерметаллических соединений (рисунок 1.6), имеет ряд перитектических и два эвтектоидных превращения. Максимальная растворимость Sn в Cu достигает 9,1 ат. % и уменьшается до 7,7 ат. % при температуре 798 °С.

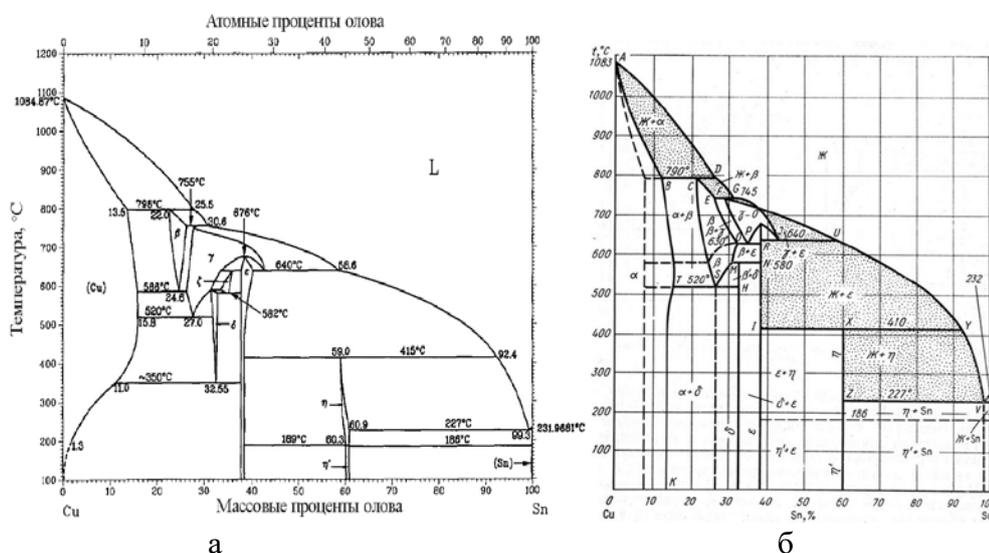


Рисунок 1.6 – Диаграммы состояния Cu–Sn: а) [43]; б) [44]

В твердом состоянии в бронзах имеются несколько фаз: α – твердый раствор Sn в Cu, который характеризуется широкой областью гомогенности; β – твердый раствор на базе электронного соединения CuSn; δ – электронное соединение $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ и γ – твердый раствор на базе химического соединения Cu_3Sn (ϵ – фаза). Особенностью системы Cu–Sn [45] является чрезвычайно высокая скорость эвтектоидного распада β - и γ -фаз, поэтому его обычно не удаётся наблюдать в микроструктуре сплавов при комнатной температуре. При 350 °C δ -фаза ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) должна распадаться по эвтектоидному типу на α -твердый раствор и ϵ – фазу (Cu_3Sn). Поскольку на практике охлаждение может происходить с разными скоростями 20 – 500 °C/мин, этот распад не успевает произойти. В результате δ -фаза ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) сохраняется вплоть до комнатной температуры, и сплавы, независимо от температуры, демонстрируют поведение, характерное для системы с постоянной растворимостью олова в меди на уровне приблизительно 8 мас. %. В связи с этим, на фазовой диаграмме системы Cu–Sn (рисунок 1.6б) неравновесный солидус показан пунктирной линией, граница растворимости олова в α -твердом растворе смещается в сторону меди, а эвтектоидная реакция при 350 °C фактически отсутствует.

Структура бронз формируется в зависимости от содержания олова. При его концентрации ниже 8 мас. % материал состоит преимущественно из α -твердого раствора. Кристаллиты в нем имеют дендритную форму, а внутри них наблюдается неоднородное распределение олова, что является следствием дендритной ликвации. Когда же доля олова превышает 8 мас. %, в структуре, наряду с α -фазой, появляется эвтектоидная составляющая ($\alpha + \delta$).

Помимо химического состава, значительное воздействие на свойства литейных оловянных бронз оказывает структурный фактор, включающий размер и форму зерен α -твердого раствора, а также характер и дисперсность распределения ($\alpha + \delta$)-эвтектоида в объеме слитка. Количество и размеры эвтектоидных выделений зависят не только от содержания олова, но и от условий затвердевания расплава: с повышением скорости охлаждения количество эвтектоида ($\alpha + \delta$) снижется, при этом частицы становятся более мелкими и равномерно

распределёнными.

Особенностью литейных медных сплавов является широкий интервал кристаллизации, достигающий 150 – 200 °С, что обуславливает их относительно низкую жидкотекучесть и формирование в слитках в процессе кристаллизации рассеянной усадочной пористости. Минимальная жидкотекучесть наблюдается у бронз с содержанием олова в пределах 10 – 12 мас. %, что связано с максимальным расширением интервала между температурами ликвидуса и солидуса при неравновесном охлаждении (штриховые линии на диаграмме состояния системы Cu–Sn, рисунок 1.6).

Анализ диаграммы состояния системы Cu–Sn (рисунок 1.6) показал, что бронзы с содержанием олова в диапазоне от 10 до 20 мас. % характеризуются большим интервалом кристаллизации. Это обуславливает тенденцию к возникновению внутрикристаллитной ликвации и формированию неравновесных эвтектоидных включений в слитках. Эти включения расположены как вдоль границ зерен, так и в междендритных пространствах (рисунок 1.7).

С целью повышения однородности высокооловянных бронз применяют гомогенизационный отжиг при температуре 700 – 750 °С с выдержкой до 50 ч.



Рисунок 1.7 – Микроструктура слитков бронзы, полученных непрерывным литьем:
а) 12 мас. % Sn; б) 15,5 мас. % Sn; в) 16 мас. % Sn [46], [47]

В результате диффузии, проходящей при гомогенизации, выравнивается состав, устраняется внутрикристаллическая ликвация, а также происходит растворение выделившихся фаз – δ ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) и ε (Cu_3Sn) (рисунок 1.8) [48].

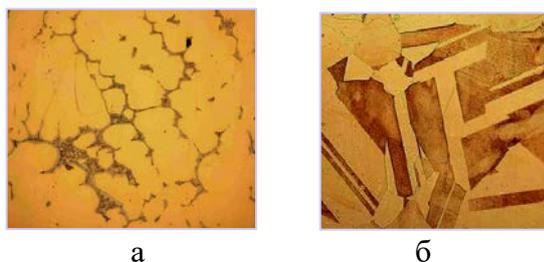


Рисунок 1.8 – Микроструктура бронзы Cu- 14 мас. %Sn, полученной дуплекс-процессом:
 а) литая, после индукционно-вакуумной + вакуумно-дуговой плавки;
 б) после гомогенизационного отжига 700°С – 24ч [48]

В процессе холодной деформации бронзы в ее структуре формируются упругие напряжения, которые могут быть сняты с помощью промежуточного отжига. Однако нарушения технологических процессов, в частности при нагреве холоднодеформируемых заготовок, могут привести к появлению трещин. Возникающие дефекты в основном локализуются на поверхности заготовки, где концентрируются максимальные остаточные упругие напряжения.

Механические свойства сплавов Cu-Sn.

Согласно диаграмме состояния системы Cu–Sn (рисунок 1.6, см. с.23) предельная растворимость олова в однофазном α -растворе составляет примерно 14 – 15 мас. %. Превышение этой концентрации приводит к распаду твердого раствора и выделению интерметаллических фаз. Эти соединения отличаются высокой прочностью, что делает материал хрупким. При этом резко снижается пластичность сплава и, соответственно, сильно затрудняется его механическая обработка.

Исследования, проведенные в работе [49], показали, что ключевым фактором упрочнения бронз является формирование эвтектоида, содержащего интерметаллическую δ -фазу ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$). Наибольшие значения твердости и прочности характерны для сплавов, содержащих 20 – 25 мас. % Sn (рисунок 1.9).

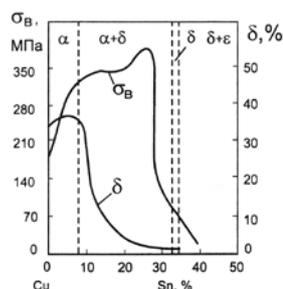


Рисунок 1.9 – Механические свойства сплавов Cu–Sn [49]

Динамика изменения пластичности при росте концентрации олова носит немонотонный характер: она увеличивается, достигая максимума при 5–7 мас. %, а затем резко падает. Это снижение связано со структурными изменениями и образованием твёрдых фаз, ограничивающих деформируемость. Эти закономерности служат основой для установления оптимальных границ содержания олова в литейных бронзах: стандартные сплавы общего назначения характеризуются концентрацией олова до 8–10 мас. %, тогда как высокопрочные бронзы содержат от 16 до 19 мас. % Sn [49].

Возрастание концентрации Sn в составе бронзы способствует увеличению объёмной доли эвтектоидных включений. Это приводит к повышению временного сопротивления сплава при одновременном снижении пластичности материала. Для бронз, не содержащих эвтектоидных фаз, характерно относительное удлинение в пределах 6 –10%. Наличие эвтектоида в структуре существенно уменьшает пластичность, снижая значение относительного удлинения до уровня 1 – 3%.

В процессе обработки давлением у меди и многих ее сплавов возникает тепловая хрупкость или провал пластичности. К настоящему времени накоплено большое количество экспериментальных результатов исследований Бобылева А.В., Преснякова А.А., Розенберга В.М и др. о влиянии температуры, газовых примесей и легирующих добавок, скорости испытания на пластичность меди [50], [51], [52]. Однако они не всегда согласуются между собой или даже противоречивы и, несмотря на обилие сведений, однозначной общепринятой точки зрения на природу хрупкости меди пока нет.

Наличие зон пониженной пластичности («провала» пластичности) характерно для меди и ряда ее сплавов. Впервые аномалия механических свойств была зафиксирована в начале XX века (1900 – 1910 гг.) в температурном диапазоне 200 – 500 °С. Как показали исследования Бенгоу [53], для меди в указанной области наблюдается резкое падение значений относительного сужения и удлинения с достижением минимума при 400 °С. В зоне аномалии пластичность снижалась приблизительно вдвое, а характер разрушения приобретал интеркристаллический

тип. Автор объяснял это процессами сдвига по границам зерен, инициирующими образование трещин.

Температурный интервал «провала» пластичности существенно зависит от технологии изготовления медных заготовок. Для литой меди аномальная зона наблюдается в диапазоне 200 – 700 °С с минимумом пластичности при 500 °С, тогда как для деформированной меди – в интервале 200 – 600 °С, с минимумом при 400 °С. Проведенная предварительная деформация изменяет характер кривой сужения: температурный диапазон хрупкости сокращается, и его минимум смещается к 400 °С.

Отмечено, что особо чистая медь не имеет зоны хрупкости. Она появляется только в присутствии примесей при разных условиях: неполной рекристаллизации во время деформации, изменении растворимости примесей с повышением температуры, а также это может быть связано с влиянием окружающей среды и наличием фазовых превращений. В работе [54], хрупкость меди объясняется влиянием вредных примесей, которые не образуют с ней твердых растворов или химических соединений. Наиболее вредными примесями считаются свинец и висмут, так как они вызывают охрупчивание меди. При кристаллизации данные элементы выделяются в виде тонкой пленки между кристаллами, что сильно усложняет деформацию бронзы при горячей прокатке [55].

Механические свойства изменяются в присутствии кислорода, который практически не растворяется в меди и образует эвтектику при содержании около 0,38 мас. %. Наибольший вред включения эвтектики оказывают при расположении по границам зерен, вызывая хрупкое межкристаллитное разрушение. Отмечено, что небольшое содержание кислорода (меньше 0,1 %) может даже немного улучшать свойства меди, вследствие перевода некоторых примесей в менее вредные оксиды [55].

Также причиной снижения пластичности может являться наличие примесей водорода, так называемая «водородная болезнь», имеющая два вида. Хрупкость первого вида обусловлена газообразными продуктами, которые образуются при реакции водорода с оксидами. В результате возникают пары воды под высоким

давлением, которые ослабляют сцепление между зёрнами и вызывают разрушение. Водородная хрупкость второго вида обнаруживается, когда при быстром охлаждении фиксируется пересыщенный твердый раствор, распадающийся с образованием молекулярного водорода. Он концентрируется в более напряженных зонах слитка, чаще на границах зёрен [56]. Д. Г. Бутомо обнаружил провал пластичности у меди разных сортов и объяснил данный эффект распадом твердого раствора водорода в меди, происходящего при температуре выше 200 °С. По его мнению, выделяющийся газ скапливается в несплошностях (порах) на границах зёрен, создавая давление и, как следствие, разрушение [57].

На рисунке 1.10 [48] показаны температурные зависимости прочностных и пластических параметров бронз с содержанием олова 11–13 мас. %, которые подвергались горячему прессованию после гомогенизационного отжига. Согласно представленным данным, при 20 °С бронза характеризуется высокими показателями временного сопротивления ($\sigma_B \sim 500$ МПа) и предела текучести ($\sigma_{0,2} \sim 280$ МПа), и значительным уровнем пластичности. С повышением температуры наблюдается постепенное снижение прочности и уменьшение относительного удлинения.

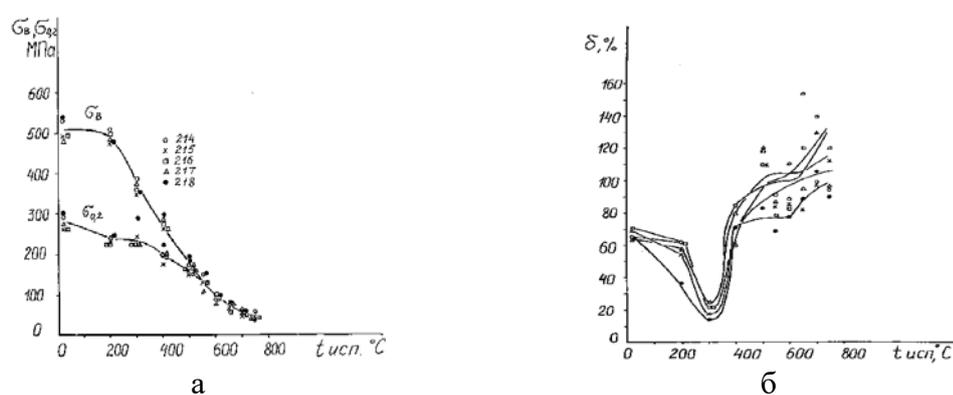


Рисунок 1.10 – Зависимости механических свойств образцов бронзы от температуры испытаний: а) временного сопротивления; б) относительного удлинения [48]

При достижении температуры 300 °С бронза проявляет признаки охрупчивания, тогда как дальнейшее повышение температуры приводит к улучшению пластических свойств [48].

Способы получения оловянных бронзовых слитков

К бронзе, используемой для изготовления сверхпроводников, предъявляются весьма жесткие требования по содержанию примесных элементов (таблица 1.2) [58], [59]. Это связано с тем, что примеси некоторых элементов (таких как железо, сурьма и т.д.) приводят к падению электрофизических характеристик сверхпроводящего стренда.

Таблица 1.2 – Максимально допустимое содержание примесей в бронзе [58]

Примесь	Bi	Sb	Zn	Pb	Fe	S	Si	Ni	O
Содержание, $\times 10^{-3}$ мас. %.	2	3	30	20	15	5	3	15	1

Применение бронз с высоким содержанием олова (14 мас. % и более) сопряжено с усложнением технологического процесса изготовления Nb_3Sn сверхпроводников. Это связано с формированием в их структуре хрупких фаз, резко ограничивающих возможность пластической деформации композита. В связи с этим появилась необходимость в создании новых, специализированных технологий для получения подобных сплавов.

Дуплекс – процесс

В АО «ВНИИНМ» была разработана технология производства бронзы с содержанием Sn до 14,5 мас. % (дуплекс-процесс), основанная на последовательном применении вакуумной индукционной плавки и вакуумно-дугового переплава (ВИП+ВДП) (рисунок 1.11) [59].

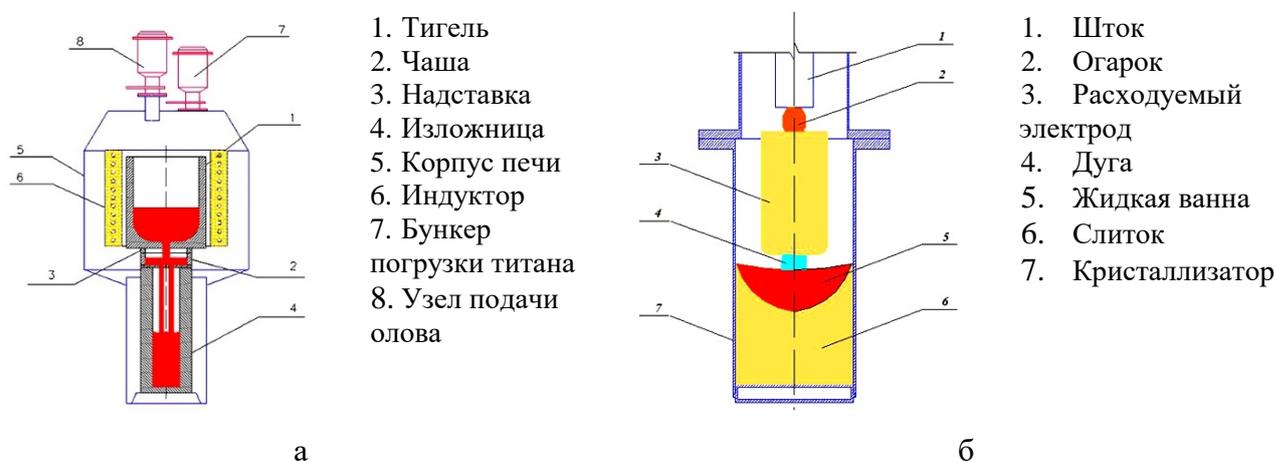


Рисунок 1.11 – Схема вакуумной индукционной (а) и вакуумной дуговой (б) плавки [60]

На первой стадии процесса (ВИП) проводят раскисление меди и вводят легирующие элементы, формируя химический состав сплава. Полученный слиток затем используют в качестве расходного электрода для последующего ВДП, на этапе которого формируют структуру слитка.

Структура слитков, изготовленных по данной схеме, отличается пониженным количеством эвтектоидных включений ($\alpha+\delta$) в сравнении с материалом, полученным только методом ВИП. После ВДП эвтектоидная составляющая распределяется в виде объемной сетки на фоне твёрдого раствора (рисунок 1.12).

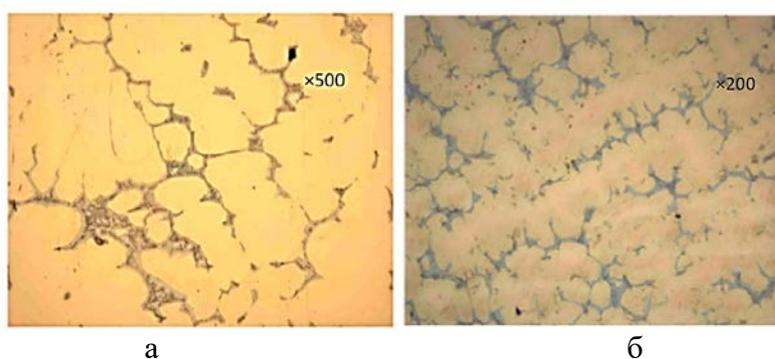
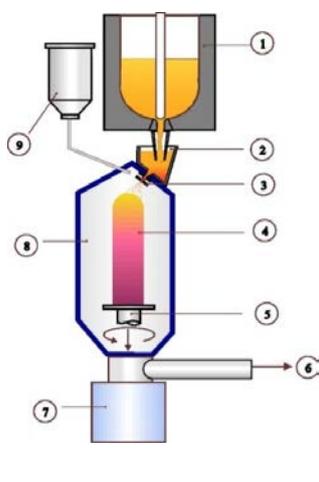


Рисунок 1.12 – Характерная микроструктура слитков Cu-14 мас. % Sn (а) и Cu-14 мас. % Sn-0,2 мас. % Ti (б) изготовленных дуплекс - процессом [60]

Osprey – технология.

Osprey-технология, разработанная немецкой компанией Вакуумшмельце в Германии, представляет собой метод получения бронзы с высоким содержанием олова [46], [47], [61], схема которой представлена на рисунке 1.13а.



- 1 – плавильная печь;
- 2 – разливочное устройство;
- 3 – распылитель;
- 4 – слиток;
- 5 - устройство извлечения/вращения;
- 6 – разреженный газ;
- 7 – контейнер для сбора налипших к стенке частиц;
- 8 – распылительная камера;
- 9 – устройство для ввода легирующих элементов



Рисунок 1.13 – Osprey-технология получения слитков бронзы методом распыления: а) схема установки; б) сформированная заготовка, находящаяся в камере [61]

Расплав готовится в плавильной печи, затем по изолированной трубке с инертным газом через разливочное сопло поступает в распылитель. Распылительная камера заполнена инертным газом, обычно азотом. Процесс распыления похож на получение порошков металлов, но длина полёта капель значительно короче. Капли ударяются о вращающуюся и медленно опускающуюся подложку, на которой формируется слиток. На рисунке 1.13б показан готовый слиток после процесса распыления в открытой распылительной камере. Максимальный диаметр полученного слитка может достигать 500 мм. Недостатком метода, является то, что часть затвердевающих капель не достигает поверхности слитка, а захватывается потоком газа. Это, так называемое, избыточное распыление приводит к потере массы металла на 10 % – 40 %.

Макроструктура слитков, полученных по Osprey-технологии, отличается гораздо большей дисперсностью по сравнению с макроструктурой слитков, полученных непрерывным литьём.

На рисунке 1.14 показано поперечное сечение слитков одинакового диаметра из сплава Cu-Cr 0,8 мас. %-Zr 0,1 мас. %, полученных непрерывным литьём (слева) и распылением (справа). Видно, что слева можно различить типичную при литье макроструктуру, характеризующуюся наличием крупных зерен, вытянутых по направлению к оси слитка, а справа она не видна. Средний размер зерна составляет около 60 мкм.

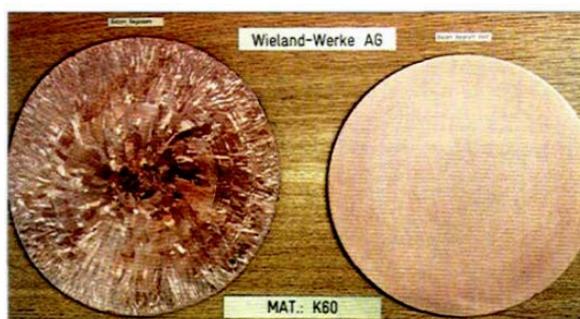


Рисунок 1.14 – Макроструктура темплетов от слитков CuCrZr, полученных: полунепрерывным литьём (слева) и распылением (справа) слитка [61]

Высокооловянные бронзы, изготовленные методом распыления, обладают рядом преимуществ по сравнению с литой бронзой, прежде всего, благодаря

мелкозернистой и гомогенной структуре. Бронзы с содержанием олова до 13,5 мас. % имеют однофазный характер (рисунок 1.15 а).

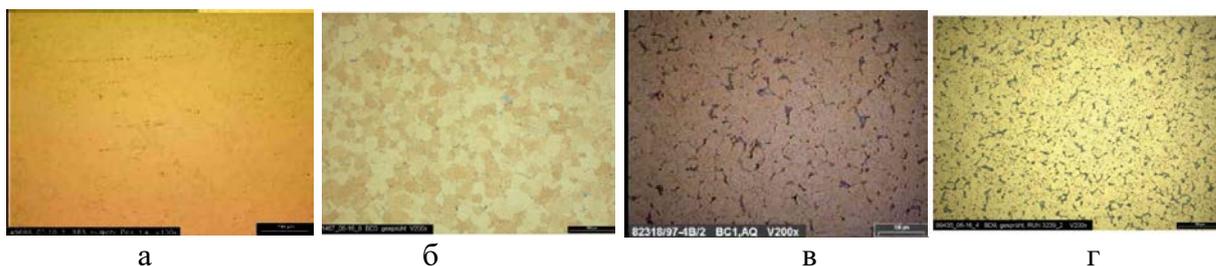


Рисунок 1.15 – Микроструктура сплавов с 13,5 мас. % (а), 14,5 мас. % (б), 15,5 мас. % (в) и 16,0 мас. % (г) олова, изготовленных по Osprey-технологии [61], [62]

При увеличении концентрации олова (рисунки 1.15 б, в) появляются равномерно распределённые мелкие частицы дельта-фазы. Градиент распределения олова по поперечному сечению слитка сводится к минимуму – около 1 мас. %. Эти характеристики положительно влияют на технологические свойства материала, улучшая его обрабатываемость. Кроме того, данный метод упрощает производственный процесс, позволяя отказаться от этапа гомогенизирующего отжига, что способствует снижению себестоимости сплава и времени изготовления.

Osprey-бронза характеризуется повышенным содержанием олова в приповерхностных областях по сравнению с центральной частью (рисунок 1.16). Следствием этой неоднородности является высокая чувствительность внешних слоев полуфабрикатов к зарождению микродефектов в ходе технологических операций.

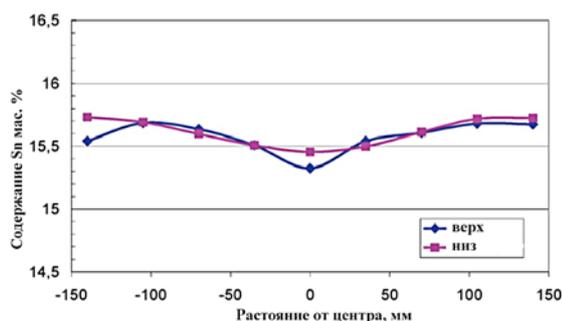


Рисунок 1.16 – Профиль распределения концентрации олова в поперечном сечении слитка, полученного по Osprey-технологии с содержанием 15,5 мас. % Sn [62]

Полу непрерывное литье

Высокооловянную бронзу получают методом полунепрерывного литья [62]. Этот способ представляет собой процесс формирования протяжённых слитков посредством свободной, непрерывной заливки жидкого металла в водоохлаждаемую форму – кристаллизатор, из которого затем вытягивается сформированная часть слитка (рисунок 1.17).

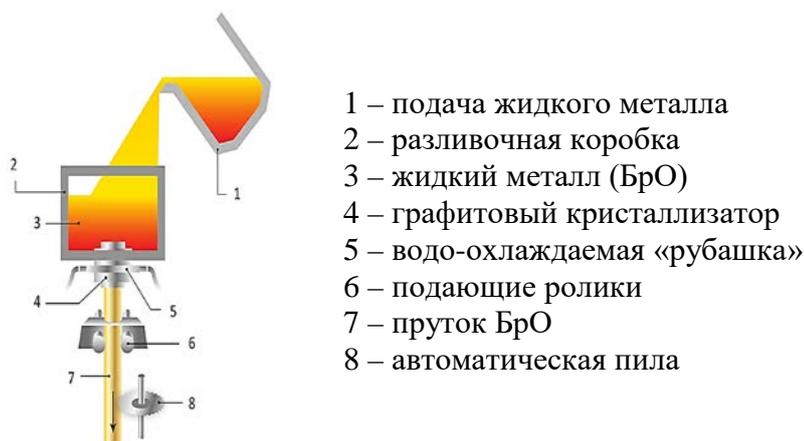


Рисунок 1.17 – Схема процесса полунепрерывного литья [62]

В зависимости от ориентации кристаллизатора и направления вытяжки заготовки (технологическая ось процесса) полунепрерывное литье делят на горизонтальное и вертикальное. При горизонтальном варианте металл, прежде чем попасть в кристаллизатор, поступает в специальный приёмник, защищающий расплав от окисления и загрязнения шлаковыми включениями. Вертикальный способ более эффективен при изготовлении трубных заготовок [63].

К основным достоинствам полунепрерывного литья относятся: отсутствие ограничения по длине, стабильность свойств сплава, высокая плотность; направленное затвердевание, хорошее качество и геометрическая точность поверхности, исключение операций выбивки, обрубки и очистки; относительно низкая себестоимость форм; высокие показатели выхода годного металла и производительности труда.

Среди недостатков данного метода отмечают ограниченную номенклатуру изготавливаемых изделий.

1.4 Способы увеличения токонесущей способности сверхпроводников, полученных бронзовым методом

1.4.1 Легирование Nb₃Sn сверхпроводников

Основным назначением легирования является повышение токонесущей способности за счет достижения оптимальной структуры Nb₃Sn слоев (одновременное повышение скорости образования центров зарождения и торможение скорости роста фазы Nb₃Sn) с плотным распределением центров пиннинга [64], [65], [66].

Легирующие элементы могут заменять атомы ниобия, олова, растворяться в Nb₃Sn, тормозить и ускорять рост зерна, повышать активность олова, повышать электросопротивление и увеличивать верхнее критическое поле (B_{c2}), а также снижать чувствительность критических свойств к напряжениям [66], [67].

Легирующие элементы могут замещать Nb или Sn в решетке Nb₃Sn в случае одинаковых атомных размеров и свойств (электроотрицательности и др.). Обычно это элементы, расположенные рядом с Nb и Sn в периодической системе элементов. Наиболее предпочтительными для легирования считаются те элементы, которые не ухудшают пластичность материала, доступны по стоимости и эффективно повышают токонесущую способность сверхпроводников [68].

В случае растворения легирующих элементов в кристаллической решетке Nb₃Sn происходит повышение электросопротивления и, соответственно, повышение B_{c2} .

Наивысшее значение критической температуры (T_c) достижимо при максимальной стехиометрии и упорядоченности кристаллической решетки Nb₃Sn. Любое легирование – это нарушение степени упорядоченности кристаллической решетки из-за замещения атомов Nb или Sn [69]. Предотвратить снижение T_c можно только тогда, когда нарушения структуры минимальны. И это происходит в случае частичной замены легирующими компонентами олова. Когда заменяется ниобий, T_c всегда падает. Снижение T_c также коррелирует с максимальной растворимостью легирующего компонента.

При выборе легирующих элементов оловянной бронзы необходимо учитывать не только их влияние на сверхпроводящие характеристики стренда, но и на механические и технологические свойства бронзы. По характеру взаимодействия между бронзой и легирующими элементами последние можно разделить на три основные группы:

1 - практически нерастворимые в матричном твердом растворе (к этой группе относятся редкоземельные металлы);

2 – ограниченно растворимые в матричном твердом растворе (элементы подгруппы ПА и IVA периодической системы);

3 – хорошо растворимые в матричном растворе элементы (VII, IIIВ, IVВ, подгрупп) [70].

Введение в бронзу элементов первой группы приводит, как правило, к увеличению степени дисперсности структуры (уменьшению характерного размера зерна, измельчению эвтектоида). Аналогично, хотя и не так эффективно, действуют элементы второго типа. Легирующие элементы, относящиеся к третьей группе, как правило, приводят к увеличению толщины дендритных ветвей и повышению степени химической неоднородности в пределах зерна бронзы [70].

Легирование Ta и Ti

Результаты исследования по легированию Nb_3Sn фазы показали, что Ta и Ti являются наиболее эффективными легирующими элементами для повышения J_c и верхнего критического поля (B_{c2}). На сегодняшний день в Nb_3Sn сверхпроводниках активно используется легирование Ti, Ta или Ti + Ta [68], [69], [71] – [75]. По сравнению с легированием Ta, которым легируют только Nb волокна, титаном можно легировать и Nb волокна, и Cu-Sn матрицу [32], [66], [73], [74], [76], [77].

Зависимость T_c от содержания легирующих элементов для систем $(Nb_{1-x}Ta_x)Sn$ и $(Nb_{1-x}Ti_x)Sn$ была опубликована в работах [66], [71], [77]. Было показано, что наблюдаемое увеличение T_c и B_{c2} коррелирует с изменением состава и доли атомов заместителей. В общем случае, базовый механизм влияния добавок на сверхпроводящие свойства Nb_3Sn – это формирование особого атомного порядка. Сложность состоит в том, что содержание легирующего элемента для

достижения максимума T_c не совпадает с содержанием для достижения максимума V_{c2} (рисунок 1.18).

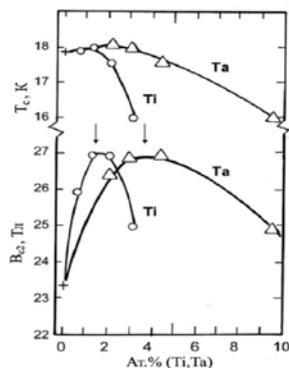


Рисунок 1.18 – Зависимость T_c и V_{c2} от содержания добавок Ti и Ta в моноволоконных Nb_3Sn проводниках. Стрелки показывают максимумы V_{c2} для добавок Ti и Ta [66]

В работе [66] проведено исследование расположения атомов легирующих элементов в решетке A15 и сообщается, что и Ti, и Ta замещают Nb. А в работах [78], [79], на основе экспериментально полученных результатов исследования зон гомогенности фаз, атомного порядка в соединении Nb_3Sn , а также зависимости электрического сопротивления Nb_3Sn от содержания различных добавок более точно определили возможное расположение атомов тантала и титана. Псевдобинарные зоны гомогенности A15 для систем Nb-Ta-Sn и Nb-Ti-Sn представлены на рисунке 1.19, где видно Ti и Ta замещают разные атомы в решетке A15. Более того, фаза богатая Sn на диаграмме Nb-Ta-Sn всегда близка к 25 ат. %. Это означает, что, по крайней мере, часть Ta замещает Nb.

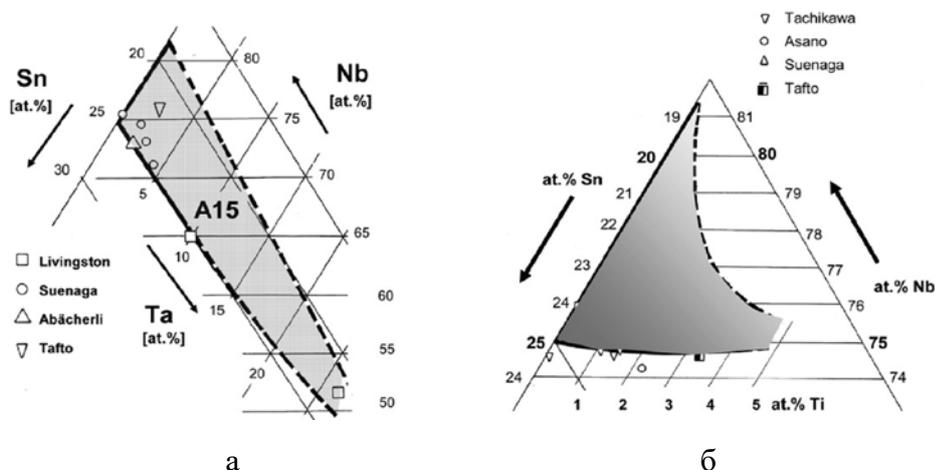


Рисунок 1.19 – Область гомогенности фазы A15 для систем Nb-Sn-Ta (а) и Nb-Sn-Ti (б) в интервале температур 700 – 750 °C [66]

На диаграмме Nb–Ti–Sn псевдобинарная зона гомогенности почти совпадает с линией 75 ат. % постоянного содержания Nb. Суммарное содержание Sn + Ti всегда близко к 25 ат. % (рисунок 1.19), из чего можно предположить, что Ti замещает Sn, а не Nb.

Этот результат подтверждается измерениями электрического сопротивления ρ_0 Nb₃Sn проводников с различными легирующими элементами. Как видно на рисунке 1.20, углы наклона кривых на зависимости ρ_0 от содержания добавок Ti, Ga и Ni в Nb₃Sn проводниках почти совпадают, но угол наклона кривой, соответствующей легированию Ta, заметно меньше. Таким образом, чтобы получить то же сопротивление проводника ρ_0 , что и с легированием Ti, Ga или Ni, потребуется в три раза больше атомов Ta.

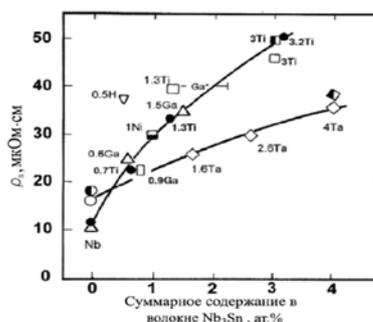


Рисунок 1.20 – Влияние концентрации легирующих элементов (Ta, Ti, Ga, Ni) на удельное электрическое сопротивление ρ_0 в нормальном состоянии в Nb₃Sn сверхпроводнике [66]

С определенной погрешностью можно считать, что увеличение ρ_0 при введении добавок пропорционально соотношению между содержанием легирующего элемента в слое A15 (в ат. %) и количеством атомов легирующих элементов, занявших места в решетке Nb₃Sn [66].

Существует еще одно различие между легированием Ti и Ta: соединение A15 Ta₃Sn имеет $T_c = 6,4$ К, в то время как соединение Ti-Sn не существует в виде фазы A15. Из этого следует, что уменьшение T_c ниже $T_{c \text{ max}} (\% \text{Ti, Ta})$ в псевдобинарных системах (Nb_{1-x}Ta_x)₃Sn и Nb₃(Sn_{1-y}Ti_y) более вероятно при легировании Ti, чем Ta. Это объясняет значительно более низкие значения T_c при легировании Ti по сравнению с Ta в многоволоконных Nb₃Sn сверхпроводниках.

В работах [67], [80] авторами доказано, что атомы Ta замещают не только атомы Nb в решетке A15, но и занимают значительную часть (~21–32%) участков Sn, тогда как Ti замещает только атомы Nb (рисунок 1.21).

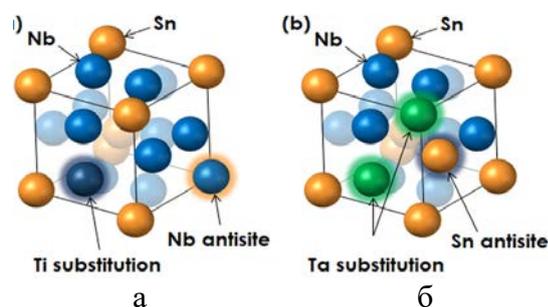


Рисунок 1.21 - Схемы заполнения позиций (а) Ti и (б) Ta в структуре Nb₃Sn при 634 °С [32]

Кроме того, такое поведение Ta показало, что увеличение V_{c2} определяется не только самой легирующей добавкой, но и структурным беспорядком (т. е. Nb на позиции Sn и наоборот), который вызван введением легирующего элемента. В дальнейшем, при исследовании в работе [67] показано, что температура РТО в диапазоне 606 – 727 °С существенно влияет на распределение атомов Ta в структуре Nb₃Sn. При увеличении температуры РТО с 634 до 711 °С наблюдается резкое уменьшение доли Ta на позициях Sn, в то время как количество Ta, замещающего Nb, возрастает, способствуя увеличению структурного беспорядка. Замещение позиций Sn атомами Ta усиливается с понижением температуры РТО, что, вероятно, приводит к снижению темпов роста V_{c2} и связано со снижением движущей силы диффузии Sn [81]. Таким образом, повышение температуры РТО для легированных Ta проводников не только способствует улучшению однородности [82], но и обеспечивает преимущество за счёт дополнительного структурного беспорядка, который благоприятно влияет на T_c и V_{c2} .

Максимальное значение V_{c2} для бинарных гомогенных Nb_{1-β}Sn_β образцов достигает 30 Тл для $0,235 < \beta < 0,245$ ат. % Sn. При изучении изменения T_c вдоль линий постоянства содержания Sn (для добавок Ta) или постоянства содержания Nb (для добавок Ti) наблюдалось увеличение V_{c2} в легированных Nb₃Sn проводниках, что свидетельствует об эффекте увеличения беспорядка. Таким образом, из работы [66] следует:

- *критическая температура* (T_c) (рисунок 1.20): максимум T_c , как и для ρ_0 , наблюдается при содержании ≈ 1 ат. % Ti, но при ≈ 3 ат. % Ta;
- *верхнее критическое поле* (B_{c2}) (рисунок 1.21): максимум B_{c2} , как следует из поведения ρ_0 и T_c , расположен при содержании Ti в интервале 1 – 2 ат. % и 3 – 4 ат. % Ta.

При легировании Nb_3Sn состав границ зерен сверхпроводящей фазы меняется. В работе [83] было проведено исследование нелегированных и легированных Ti проводников, полученных бронзовым методом. Первый вывод, который был сделан, состоит в том, что содержание Ti по границам зерен практически вдвое больше, чем в теле зерна. Это может быть связано с сильным сродством Ti к Cu. Другие элементы (Nb, Sn, Cu) на границах имеют меньший градиент по сравнению с Ti. С другой стороны, Ta на границах зерен существенно меньше, чем в теле зерна. Для определения влияния легирования Nb_3Sn на толщину границ зерен было получено распределение элементов по глубине для Nb_3Sn , легированного 1,2 ат. % Ti. В результате было обнаружено, что толщина границ зерен чистого Nb_3Sn значительно больше (~ 5 нм), чем для легированного Ti, что существенно влияет на силу пиннинга по границам зерен. Другой вывод, полученный в работах [83], состоит в том, что состав границ зерен для чистого Nb_3Sn имеет значительные отклонения от стехиометрии, причем это не особенность используемого бронзового метода, а общее свойство границ данного соединения.

Легирование Nb_3Sn стрендов также влияет на рост сверхпроводящего слоя и размер зерен. Зависимость размера зерен и толщины Nb_3Sn слоя от содержания легирующих элементов (Ti и Ta) в Nb_3Sn соединении после термообработки по режиму $725^\circ C / 64ч$ показана на рисунке 1.22.

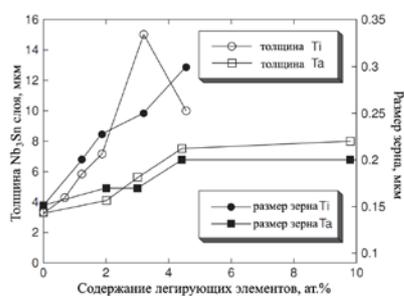


Рисунок 1.22 – Зависимость толщины Nb₃Sn слоя и размера зерна от содержания легирующих элементов [83]

Очевидно, что влияние добавок Ti и Ta сильно отличается как в отношении роста слоя, так и размера зерна. Легирование Ti резко ускоряет рост Nb₃Sn слоя и, при этом увеличивает размер зерна с увеличением его содержания. При добавлении Ta рост толщины слоя и размера зерен происходит намного медленнее, а насыщение происходит только при больших содержаниях (рисунок 1.22) [83].

Из рисунка 1.22 также следует, что увеличение скорости роста толщины слоя и размера зерен на один атомный процент легирующего элемента очень схожи для Ti и Ta при нормированных величинах толщины слоя и размера зерна. Значительная скорость увеличения толщины слоя при легировании Ti, позволяет сделать вывод, что скорость зернограничной диффузии Sn по направлению к фронту реакции значительно возрастает. Однако зерна также растут намного быстрее при наличии Ti, уменьшая общую площадь границ, обеспечивающих диффузию Sn, в результате чего скорость роста слоя должна уменьшаться. Однако в действительности она увеличивается, т.е. можно сделать вывод, что увеличивается объемная диффузия Sn в Nb. Это подтверждается тем фактом, что размер зерна растет вместе с толщиной слоя, потому что увеличенная скорость роста зерна может иметь место только при увеличенной скорости объемной диффузии Sn и Nb. Более того, разница между скоростью роста зерна на один атомный процент между Ta и Ti объясняет различный наклон прямых Крамера (рисунок 1.23) для проводников с этими легирующими элементами [84], [85]. Как видно из графика (рисунок 1.23), добавление 1,85 ат. % Ti привело к меньшему наклону прямой Крамера, чем при легировании 3,0 ат. % Ta.

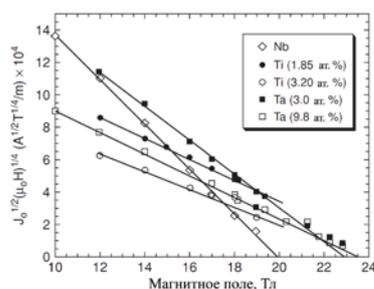


Рисунок 1.23 – Зависимость J_c от приложенного магнитного поля для чистого и легированного одноволоконного Nb_3Sn проводника. Указано содержание легирующих элементов в Nb_3Sn фазе [83]

Поскольку наклоны прямых обратно пропорциональны квадратному корню из размера зерна, слой Nb_3Sn , легированный Ti, имеет большие размеры зерен по сравнению с легированным Ta.

Легирование Ti+Ta

В настоящее время многие выпускаемые Nb_3Sn сверхпроводники содержат одновременно два легирующих элемента: Ti и Ta, и система Nb_3Sn становится четверной. Как видно из рисунка 1.18 (см.с.36), максимальные значения T_c и B_{c2} для обеих добавок одинаковы, но возникают при их разном содержании.

Максимум B_{c2} для добавок Ta и Ti находится между 25 и 26 Тл [71], [72], [73], [66], [64]. В работах Abächerli и др. [86] – [88], показано, что одновременное легирование Ta + Ti не оказывает заметного влияния на B_{c2} .

Это подтверждается и в работе Uglietti и др. [89], где проведено исследование электрофизических параметров (J_c , T_c и B_{c2}) проводников, полученных бронзовым методом и легированных одновременно Ti и Ta, в магнитных полях 17 и 21 Тл. Установлено, что добавление Ti ($\leq 1,5$ ат. %) способствует увеличению J_c . Максимальное значение J_c зафиксировано в проводнике #24 с легированной титаном бронзовой матрицей (Cu-15,5 мас. % Sn-0,25 мас. % Ti) и волокнами из сплава Nb 7,5мас. % Ta (рисунок 1.24). Кроме того, значения B_{c2} для этого проводника были близки к 25 Тл (#24 рисунок 1.25).

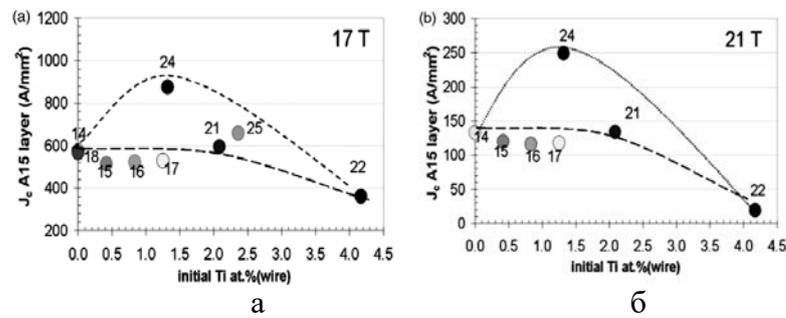


Рисунок 1.24 – Зависимость J_c в слое A15 от концентрации Ti при 17 Тл (а) и 21 Тл (б). Пунктирные линии соединяют проводники, в которых Ti был введен в сердечники из NbTa сплава. В проводе # 24 Ti был введен в бронзовую матрицу. В проводнике # 25 Ti был введен и в сердечник из NbTa сплава, и в бронзовую матрицу [89]

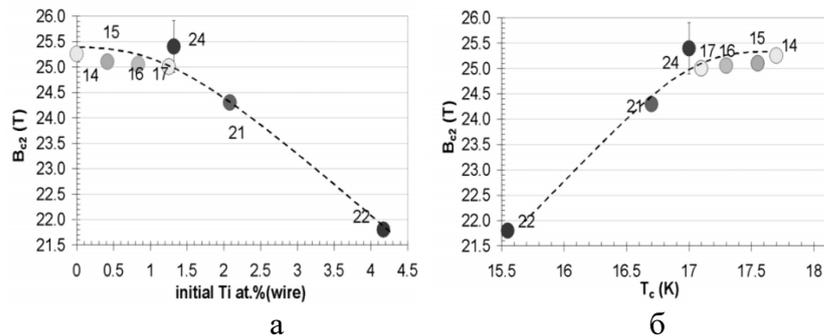


Рисунок 1.25 Значения B_{c2} в зависимости от концентрации Ti (а) и от T_c (б) [89]

Авторы связывают причину, по которой одновременное легирование Ta + Ti приводит к более высоким значениям J_c , чем при легировании одним элементом, более высокой скоростью диффузии Ti по сравнению с Ta, что позволяет проводить РТО при более низких температурах и за более короткое время, что также способствует формированию меньшего размера зерна в Nb₃Sn слое.

В работе [89] проведены результаты исследования сверхпроводников (Nb,Ta,Ti)₃Sn и установлено, что при оптимальном содержании Ti и Ta, составляющем примерно 1,5 ат. % Ti и 3,5 ат. % Ta, достигается максимальное значение B_{c2} и существенно повышается J_c . Однако превышение оптимального уровня легирования Ti и Ta приводит к эффекту перенасыщения, что вызывает ухудшение сверхпроводящих свойств, за счет снижения T_c и B_{c2} . Кроме того, в этой работе [89] показано, что способ введения Ti либо через бронзовую матрицу («внешнее» легирование), либо через ниобиевые волокна («внутреннее» легирование) существенно влияет на распределение легирующего элемента в сверхпроводящем слое и, как следствие, на свойства Nb₃Sn проводников. При этом отмечено, что легирование Ti через бронзовую матрицу обеспечивает более

равномерное его распределение и способствует повышению значений J_c и параметра n . В то же время, введение Ti в ниобиевые волокна может вызвать локальное перенасыщение и привести к снижению сверхпроводящих характеристик.

Легирование Zr, Ga, Hf и др.

Элементы IVa такие как цирконий и гафний, добавленные в ниобиевое волокно, увеличивают скорость роста Nb_3Sn в два-три раза и предотвращают укрупнение зерна [91].

Легированные элементы Hf и Ga растворяются в слое A15 и, таким образом, могут влиять на сверхпроводящие свойства [92], [65], [93]. В работе [94] была предпринята попытка комплексного легирования ленточных проводников, изготовленных по бронзовому методу: Nb сердцевину легировали Hf, а в Cu-Sn матрицу вводили Ga. Исследования свойств образцов в высоких полях показали, что добавление Hf значительно увеличивает скорость роста сверхпроводящего слоя и практически не влияет на размер зерна при РТО по режиму: 800 °C / 100ч, а легирование Ga резко понижает скорость роста слоя и увеличивает зерно (рисунок 1.26).

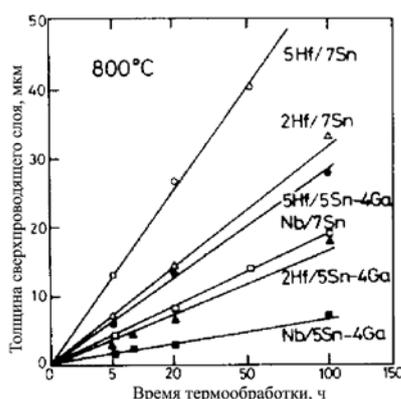


Рисунок 1.26 – Зависимость толщины Nb_3Sn слоя от времени РТО при 800 °C для ленточных образцов с различным составом сердцевин и матрицы [94]

Одновременное легирование Hf и Ga позволяет увеличить T_c на 0,6 – 0,9 К, а B_{c2} на 4,5 – 5,5 Тл. Таким образом, легирование Hf и Ga увеличивает скорость роста Nb_3Sn слоя, величину T_c и B_{c2} сверхпроводников. Величина J_c для образцов Nb-Hf/Cu-Sn-Ga проводника превысила 1000 А/мм² в поле 17 Тл.

В работе [95] проведено исследование влияния легирования различными элементами Nb_3Sn проводников, изготавливаемых бронзовым методом, на электрофизические свойства. Среди всех легирующих элементов (Al, Si, Zn, Ga, Ge, In, Pb), которые добавляли в бронзовую матрицу, только Ga проникал в образовавшийся в ходе реакции сверхпроводящий Nb_3Sn слой до концентрации 3 ат. %, что привело к увеличению B_{c2} (при 4,2 К) от ~19 – 20 до 25 Тл, при этом влияние на T_c оказалось минимальным. Остальные элементы, за исключением малых количеств Al, который увеличил скорость роста сверхпроводящего слоя, не оказали значительного воздействия. Это показывает, что при температуре образования соединения Nb_3Sn в сверхпроводниках, полученных по бронзовому методу, легирующие элементы находятся достаточно далеко от фронта реакции, и только Ga способен диффундировать в область реакции в значительных количествах.

Влияние легирования на бронзу. В исследовании [96] продемонстрировано, что добавление циркония в количестве до 0,2 мас.% в бронзовый сплав с 12 мас.% Sn способствует значительному увеличению пластичности материала в температурном диапазоне от 550 до 650 °С: пластичность возрастает в 2-3 раза по сравнению с нелегированным аналогом. Согласно данным авторов [97], введение 0,2 мас.% циркония в бронзу, со средним содержанием олова порядка 12 мас.%, привело к повышению конструктивной J_c стренда в магнитном поле 16 Тл в два раза, что связано с ростом B_{c2} . При РТО цирконий стимулирует образование толстого слоя Nb_3Sn и сам входит в его состав. В работе [98] исследовано совместное легирование бронзы с 11-12 мас. % Sn цирконием (0,1 мас. %) с алюминием (0,9 мас. %), титаном (0,24 мас. %) и церием (0,2 мас. %) (в разных сочетаниях). Показано, что из-за относительно невысокого содержания этих легирующих добавок, они не оказывают существенного влияния на твердость бронз как в литом, так и в гомогенизированном состояниях. Отмечено, что все исследованные составы в гомогенизированном и прессованном состояниях оставались достаточно пластичными. Авторы [99] указали, что наблюдаемое

некоторое снижение пластичности легированных бронзовых матриц композита Nb/(Cu-Sn) является следствием выделения частиц на основе циркония и интенсификации процессов двойникования и распада твердого раствора олова в меди.

1.4.2 Выбор режима реакционной термообработки Nb₃Sn сверхпроводников

Температура и продолжительность РТО оказывают определяющее влияние на I_c и параметр n сверхпроводника, поскольку они управляют кинетикой формирования сверхпроводящей фазы, а именно: толщиной образующегося слоя, размером зерен и его стехиометрическим составом. Эти характеристики, в свою очередь, определяют B_{c2} и максимальную величину силы пиннинга. Кроме того, выбор режима РТО зависит от таких факторов, как легирование одним или несколькими элементами, содержание олова в бронзовой матрице и конструкция сверхпроводника.

В работе [100] представлен анализ РТО Nb₃Sn сверхпроводников, изготовленных бронзовым методом. Рассмотрены два варианта сверхпроводников NST10000 и NSTT10000 диаметром 0,9 мм, изготовленных компанией EAS и содержащих по 10000 сверхпроводящих волокон, диаметром 3,5 мкм. Оба проводника имели бронзовую матрицу с содержанием олова 13,5 мас. % и внутренний стабилизирующий слой. Ключевое отличие заключалось в составе матрицы: в образце NSTT10000 она была дополнительно легирована титаном, тогда как волокна в обоих случаях состояли из сплава Nb с 7,5 мас. % Ta.

Зависимости B_{c2} , рассчитанные методом экстраполяции Крамера, от времени РТО для трех температур (600, 675 и 750 °C) представлены на рисунке 1.27 [100].

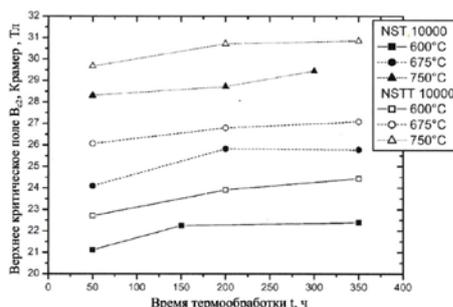


Рисунок 1.27 – Зависимость J_{c2} , рассчитанная методом экстраполяции Крамера, от времени РТО при различных температурах [100]

В свою очередь, на рисунке 1.28 показана зависимость максимальной силы пиннинга от длительности РТО при тех же температурах.

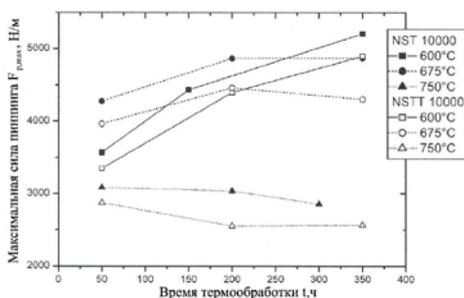


Рисунок 1.28 - Зависимость максимальной силы пиннинга от времени РТО при различных температурах [100]

Показано, что J_{c2} с повышением температуры РТО растет. Это связано с приближением состава сверхпроводящего слоя к стехиометрическому. При этом образцы с легированной Ti матрицей имеют значения J_{c2} выше по сравнению с нелегированными аналогами. Согласно рисунку 1.28, в волокнах диаметром ~ 3 мкм, с комбинированным легированием Ti и Ta, максимальная сила пиннинга наблюдается после РТО при температурах $\leq 600^\circ\text{C}$. Рост силы пиннинга при 600°C отмечается с увеличением времени термообработки, тогда как при $675-700^\circ\text{C}$ после 200 часов выдержки происходит ее стабилизация или снижение.

Зависимость величины критического тока от времени РТО при трёх заданных температурах в магнитных полях 11 Тл и 15 Тл представлена на рисунке 1.29.

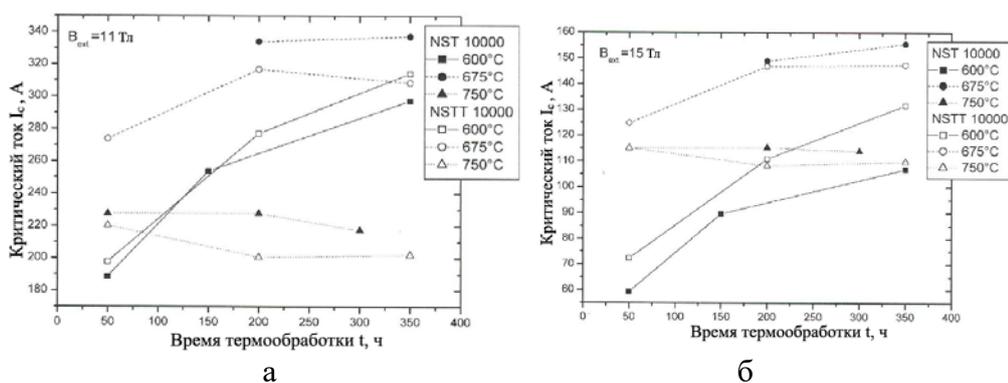


Рисунок 1.29– Зависимости I_c от времени РТО при различных температурах в магнитном поле 11 (а) и 15 Тл (б) [100]

Отмечено, что для обоих проводников увеличение критического тока со временем РТО наблюдается для температур 600 и 675 °С. При более высокой температуре 750 °С критический ток не зависит или даже немного уменьшается со временем РТО. Для обоих проводников максимум I_c получен после термообработок при 675 °С в измеренном диапазоне магнитных полей. Образец проводника с волокнами, легированными Та (NST10000), после РТО при температурах 675 и 750 °С показывает более высокие значения критического тока, по сравнению с образцом, имеющим дополнительно легированную Тi бронзовую матрицу (NSTT10000). Отмечено, что при низкой температуре РТО проводник NSTT10000 имеет более высокие значения критического тока (рисунок 1.29).

В работе [101] выполнено сравнительное изучение электрофизических характеристик сверхпроводника NSTT10000, подвергнутого РТО по двухступенчатому и одноступенчатому режимам. Согласно полученным данным, повышение температуры РТО приводит к росту B_{c2} . Сила пиннинга достигает максимума при оптимальной плотности межзеренных границ, демонстрируя зависимость от температурно-временных параметров РТО (рисунки 1.30, 1.31).

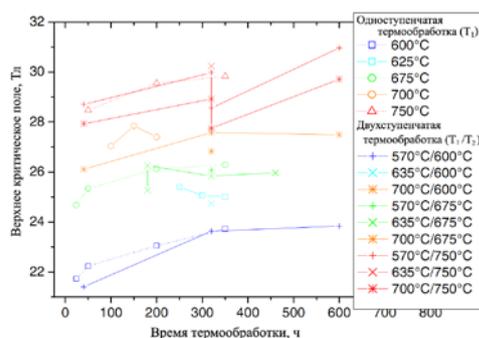


Рисунок 1.30 – Зависимость V_{c2} от времени выдержки при РТО. Температуры второй ступени РТО отмечены разным цветом, пунктиром выделены одноступенчатые режимы РТО [101]

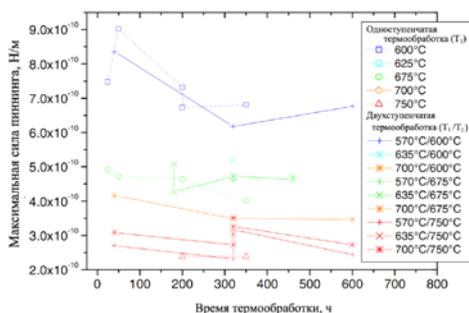


Рисунок 1.31 – Зависимость максимальной силы пиннинга от времени выдержки при РТО. Температуры второй ступени РТО показаны разными цветами, пунктиром выделены одноступенчатые режимы РТО [101]

В работе [102] описаны результаты изучения электрофизических характеристик сверхпроводников, полученных бронзовым методом, в зависимости от режимов РТО. Был проведён комплекс из 26 различных двухступенчатых РТО образцов сверхпроводника NSTT10000, идентичных тем, что использовались в [100] и [101]. Полученные результаты систематизированы и представлены в виде схемы (рисунок 1.33).

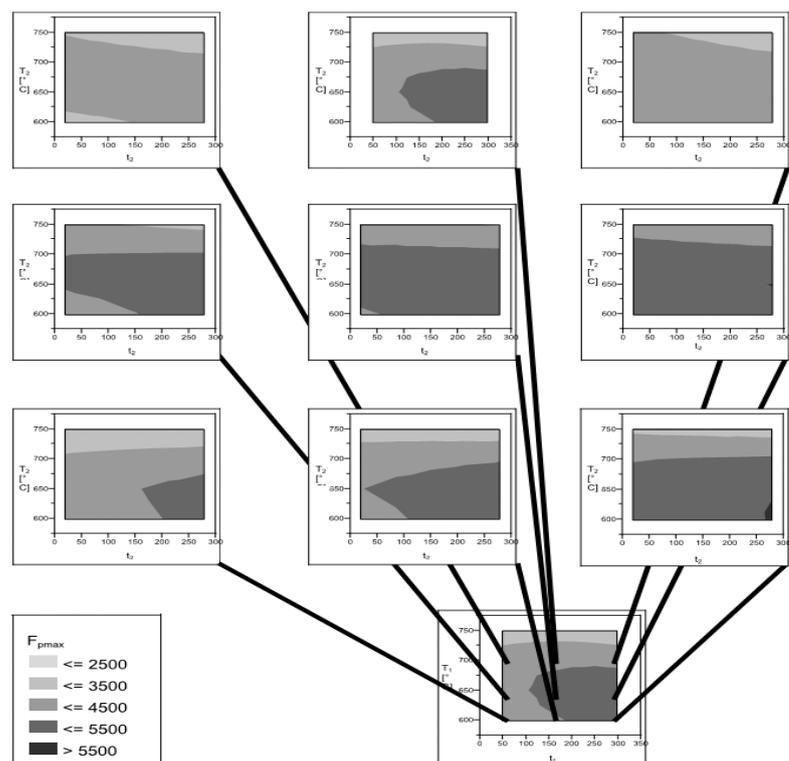


Рисунок 1.33 – Зависимость максимальной силы пиннинга $F_{p,max}(T_1, t_1, T_2, t_2)$ от режима РТО: представлены значения после первой и второй ступени РТО для девяти исходных точек (T_1, t_1) [102]

Анализ результатов представленных на рисунке 1.33, показывает, что для образцов с волокнами диаметром 3,5 мкм максимальное значение силы пиннинга достигается после РТО, параметры которой (температура T и время выдержки t) располагаются на линии, проходящей через контрольные точки $675\text{ }^\circ\text{C} / 20\text{ ч}$ и $620\text{ }^\circ\text{C} / 250\text{ ч}$. Полученные результаты коррелируют с выводами, представленными в работе [100], что служит дополнительным подтверждением достоверности проведённого анализа.

1.4.3 Увеличение содержания Sn в бронзе и размер ниобиевого волокна

В работах [103], [104] исследованы свойства образцов Nb_3Sn сверхпроводников с бронзовой матрицей, содержащей 16 мас. % Sn. Согласно данным, представленным на рисунке 1.34.

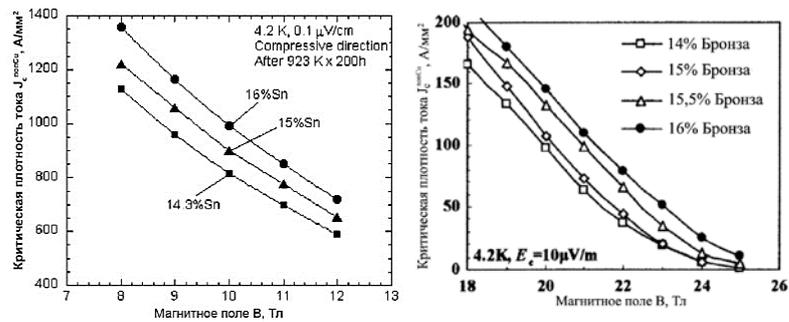


Рисунок 1.34 – Влияние содержания Sn в бронзе на J_c Nb_3Sn проводников [103], [104]

Показано, что применение более богатой оловом бронзы обладает существенными преимуществами: в диапазоне изучаемых магнитных полей J_c этих проводников превосходит J_c сверхпроводников, с бронзовой матрицей, содержащей 14,5 мас. % Sn.

В работе [105] разработаны бронзовые сплавы, полученные по процессу Mizuta с еще более высоким содержанием олова (Cu-17,5 мас. % Sn и 18,5 мас. % Sn). Они обладают достаточно хорошей пластичностью при комнатной температуре за счет введения большего количества Ti, при этом δ -фаза заменяется более мелкими тройными соединениями на его основе (рисунок 1.35).

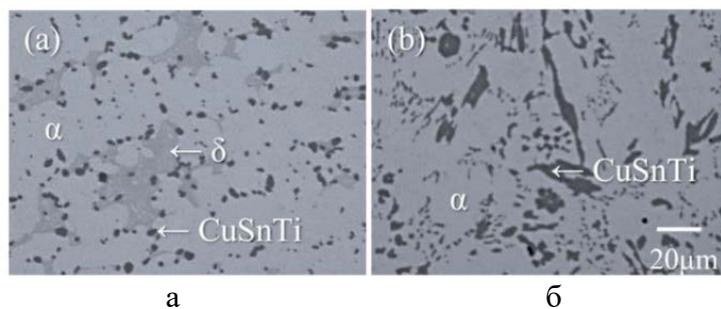


Рисунок 1.35 – Фрагменты микроструктуры образцов бронзы с Cu-18,5 мас.%Sn-1.0мас.%Ti (а) и Cu-18.5мас.%Sn-2.5мас.%Ti (б) после гомогенизационного отжига по режиму 600 °С – 200 ч [105]

С использованием этих сплавов, изготовлены стренды с 1615 ниобиевыми волокнами. Однако значения J_c стрендов с повышенным содержанием олова оказались ниже, чем у проводников с бронзовой матрицей состава Cu-16 мас. % Sn-0,3 мас. % Ti, полученной по Osprey технологии (рисунок 1.36), что связано с большим количеством Ti перешедшего в фазу Nb_3Sn .

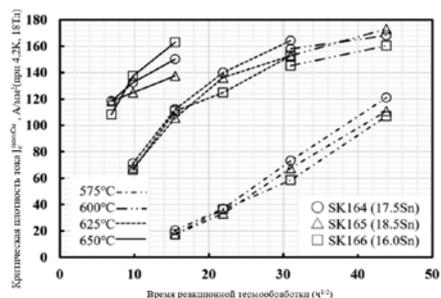


Рисунок 1.36 – Зависимость J_c Nb_3Sn сверхпроводников от режима РТО при 4,2 К в поле 18 Тл [105]

Еще одним ключевым параметром при разработке конструкции сверхпроводников является диаметр ниобиевого волокна. В работе [103] представлены результаты исследования влияния диаметра волокна на величину J_c в зависимости от величины магнитного поля (рисунок 1.37).

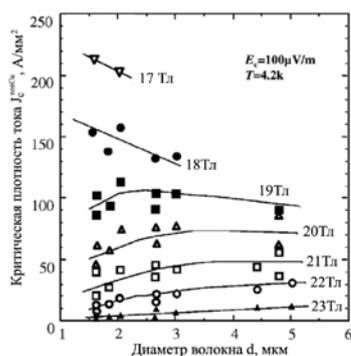


Рисунок 1.37 – Зависимость J_c от магнитного поля для волокон различного диаметра [103]

Отмечено, что наблюдается различие в ходе зависимости J_c в интервалах магнитных полей выше и ниже 19 Тл: так, в полях 17–19 Тл J_c растёт при уменьшении диаметра волокна, тогда как при 20–23 Тл повышение J_c связано с большим диаметром волокна (рисунок 1.37). В первом случае увеличение J_c объясняется ростом доли сверхпроводящей фазы в поперечном сечении волокна и уменьшением размера зёрен при снижении диаметра волокна. Во втором случае это связано с действием электромагнитных сил (сил Лоренца), вызывающих деформацию стренда; более толстые волокна в этих условиях обладают большей механической устойчивостью.

В исследовании [106] проведен комплексный анализ зависимости кинетики формирования и микроструктуры сверхпроводящего Nb_3Sn слоя в технических сверхпроводниках с разной конструкцией и диаметром. Результаты показывают, что для повышения токонесущей способности Nb_3Sn сверхпроводников важным фактором является увеличение расстояний между волокнами. Это способствует большему притоку Sn к ниобиевым волокнам, улучшая их проработку и способствуя увеличению толщины сверхпроводящего слоя. Показано, что оптимальный диаметр волокон в Nb_3Sn стренде находится в диапазоне 2,5 – 3,0 мкм. При этом достигается их более полная проработка и формирование максимального объема сверхпроводящей фазы.

В исследованиях [104] и [107] также применялась бронза с содержанием Sn до 16 мас. %. Результаты, представленные на рисунках 1.38 и 1.39, позволили установить, что повышение содержания олова в матрице сверхпроводников, приводит к повышению плотности критического тока примерно на 20% по сравнению с аналогами, содержащими 15 мас. % Sn (рисунок 1.38). Это свидетельствует о перспективности этого способа оптимизации электрофизических характеристик сверхпроводников и его применения в современных технологиях.

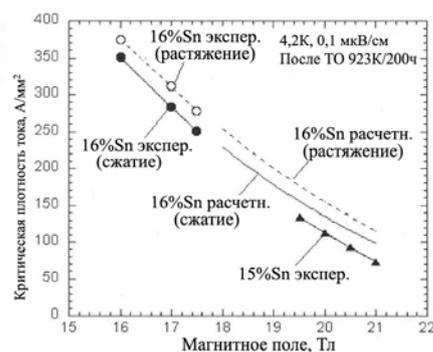


Рисунок 1.38 – Зависимость плотности критического тока от магнитного поля Nb_3Sn сверхпроводников. Закрашенные и полые кружки показывают направление электромагнитных сил, приложенных к образцу. Линии без точек рассчитаны по правилу Крамера с учетом поправок на собственное поле [104]

Отмечено (рисунок 1.39), что максимальные значения J_c достигаются в сверхпроводнике с отношением заполнения бронзы к ниобию равным 2,5 и после РТО при температуре 700 °С.

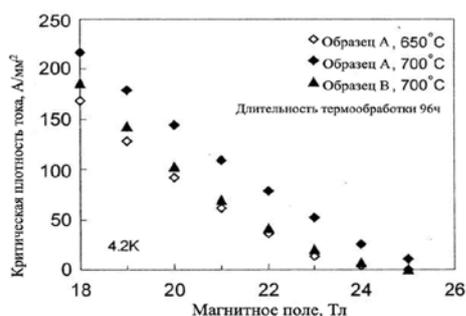


Рисунок 1.39 – Зависимость J_c от магнитного поля Nb_3Sn сверхпроводников, изготовленных бронзовым методом (соотношение бронза/Nb: 2.5 (образец А) и 1.9 (образец В)) [107]

Выводы к главе 1

Анализ публикаций показал, что магнитные системы, в которых используются сверхпроводники, становятся больше и сложнее, и одновременно растут требования к их характеристикам. В связи с этим, возникает необходимость в дальнейшем изучении способов повышения плотности критического тока Nb_3Sn сверхпроводников, изготовленных по бронзовому методу, наиболее освоенному промышленностью. Систематизация имеющейся информации показала, что существуют четыре наиболее перспективных подхода к методам увеличения токонесущей способности Nb_3Sn сверхпроводников:

1. Оптимизация содержания олова в бронзовой матрице. Проведенные исследования подтверждают, что использование бронзы с концентрацией олова, повышенной до 16 мас. %, позволяет достичь более высоких значений J_c сверхпроводников в широком диапазоне магнитных полей (12 – 20 Тл) по сравнению с проводниками, содержащими 14,5 мас. % Sn. Однако это приводит к необходимости целенаправленного поиска способа выплавки такой бронзы с гомогенной структурой и режимов ее деформации в составе композиционных прутков.

2. Применение легирующих добавок. Показано, что наибольшую эффективность для повышения J_c и B_{c2} имеет введение в композит таких легирующих элементов как Ta и Ti. А введение Zr в бронзу способствует улучшению ее литой структуры и повышает ее деформируемость. Однако

необходима разработка технологических режимов обработки полуфабрикатов, содержащих легирующие элементы.

3. Совершенствование конструкции Nb_3Sn стрендов. Известно, что оптимизация размера волокон и расстояний между ними, способствует более свободному притоку Sn к ниобиевым волокнам, и приводит к повышению качества структуры и состава сверхпроводящего слоя Nb_3Sn . Поэтому необходима разработка конкретных конструкций многоволоконных сверхпроводников с повышенными свойствами.

4. Оптимизация режимов РТО. Сверхпроводящие характеристики, включая критический ток и параметр n , напрямую зависят от температурно-временных параметров РТО, при которой происходит формирование сверхпроводящей фазы. Это требует детального исследования влияния режимов РТО на морфологию зеренной структуры Nb_3Sn слоев для достижения максимальных электрофизических характеристик для определенных конструкций стренда.

Систематизация и сравнительный анализ литературных источников позволил выявить отсутствие необходимых сведений о взаимосвязи химического состава бронзы, включая концентрацию олова и легирующих элементов, и её механическими характеристиками. Получение таких данных имеет ключевое значение для разработки технологии изготовления Nb_3Sn сверхпроводников с повышенной токонесущей способностью.

Кроме того, недостаточно изучено влияние одновременного введения Ti и Ta в ниобиевые волокна на структуру Nb_3Sn слоя в сверхпроводниках, а также отсутствует информация об оптимальных режимах РТО и конструкциях легированных сверхпроводников.

Поэтому цель и задачи, поставленные в данной работе, включающие систематическое исследование влияния всех этих факторов на свойства Nb_3Sn сверхпроводников, являются актуальными. Решение этих задач необходимо для совершенствования технологии получения композиционных сверхпроводников с улучшенными характеристиками для высоких магнитных полей.

Глава 2. Методы исследования и используемый материал

2.1 Получение образцов оловянной бронзы в литом состоянии

Методика исследования образцов литой бронзы (дуплекс-процесс, Osprey-технология, полунепрерывное литье) включало проведение химического анализа, измерения микротвердости, оптической и электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа (МРС). Количественный анализ микроструктуры (распределение размеров зерен, эвтектоидных частиц и легирующих элементов) выполняли статистической обработкой изображений в графическом редакторе.

2.1.1 Выплавка слитков высокооловянной бронзы

Дуплекс – процесс

Получение слитков методом дуплекс – процесса проводилось по следующей схеме: в вакуумной индукционной печи выплавляли слитки заданного химического состава. Полученный слиток использовали как электрод для последующего переплава в вакуумной дуговой печи. Схема этого процесса подробно описана в литературном обзоре (п. 1.3.1.2).

Выплавку слитков – электродов осуществляли в АО «ВНИИНМ» в вакуумной индукционной печи типа ОКБ – 411 следующим образом:

- куски меди (марки М0б) и олова (марки 01 ПЧ) загружали непосредственно в тигель, легирующие элементы (Ti и Zr) помещали в медный конверт и привязывали к пробойнику медной проволокой.

- затем печь герметизировали и вакуумировали до остаточного давления не более $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. После нагрева расплава до температуры от 1200 до 1250 °С в него вводили легирующие элементы, выдерживали при этой температуре в течение 10 - 15 минут, затем расплав охлаждали до температуры 1100 – 1150 °С и сливали в изложницу. Контроль температуры расплава осуществляли вольфрамом – рениевой термопарой погружения с графитовым наконечником.

Вакуумно-дуговую плавку проводили в печи типа ВДП – 300 в медный водоохлаждаемый кристаллизатор. Полученный после индукционной плавки слиток использовали в качестве расходуемого электрода. На дно водоохлаждаемого кристаллизатора укладывали бронзовый темплет толщиной от 15 до 20 мм. После загрузки электрода печь герметизировали и вакуумировали до остаточного давления $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Плавку проводили с использованием шести источников питания типа ВКСМ – 1000. Ток дуги составлял от 5,8 до 6,1 кА, напряжение от 22 до 24 В, ток соленоида – 1 А, скорость плавки от 3,9 до 4,3 кг/мин.

В результате получили пять слитков диаметром 180 мм с содержанием Sn 14 мас. % и два слитка диаметром 90 мм с содержанием Sn 15,5 мас. %:

1. №41 с 14 мас. % Sn без добавления легирующих элементов;
2. №13-2, №142-2, № 152-2 с 14 мас. % Sn с содержанием Ti в диапазоне 0,1-0,25 мас. %;
3. №151-1 с 14 мас. % Sn с Ti и Zr;
4. №1 с 15,5 мас. % Sn с Ti и Zr;
5. №2 с 15,5 мас. % Sn с Ti

Osprey – технология

В этом процессе расплав распыляется и в виде капель попадает на вращающуюся и медленно опускающуюся подложку, на которой формируется слиток. Схема этого процесса описана в Главе 1 (п. 1.3.1.2).

В работе были использованы заготовки диаметром 180 мм производства фирмы Wieland №Д42 и БД9 с различным содержанием Sn 14 и 16 мас. % и легированные титаном в количестве 0,2 и 0,3 мас. % соответственно, полученные этим методом.

Полунепрерывное литье

Для получения бронзовых прутков методом полунепрерывного литья использовали следующую схему: сначала в вакуумной индукционной печи проводили предварительную плавку для получения бронзы заданного состава.

После чего на установке полунепрерывного литья, полученный слиток расплавляли и из расплава вытягивали прутки \varnothing 8 мм.

В качестве шихтовых материалов для предварительных плавки использовали бескислородную Cu марки M06 и Sn марки 01 ПЧ.

Отливку плоских слитков заданного состава осуществляли в вакуумной индукционной печи «Бальцерс» в набивном магнетитовом тигле с разливкой в чугунную изложницу. Плавку и вытягивание прутков провели на установке полунепрерывного литья модели OPTI-1N фирмы OPDEL Италия с использованием графитового тигля и фильеры.

В результате получили прутки \varnothing 8,0 мм и длиной 2 м.

2.1.2 Химический анализ литых образцов бронзы, полученной разными методами

Содержание олова в слитках определяли в АО «ВНИИНМ» по методике, представленной в ГОСТ 1953, на приборе Hitachi 180.8. Содержание олова определяли по градуировочной зависимости, установленной по эталонным образцам. Доверительные границы относительной погрешности составляли не более $\pm 5\%$.

Содержание примесей в бронзе определяли по принятым методикам, описанным в ГОСТ 1953.17 – 79; 1953.9-79.

Для проведения химического анализа на определение содержания олова, легирующих элементов и примесей стружку отбирали со всей поверхности темплета/прутка. Результаты по химическому анализу выплавленных слитков/прутка представлены в таблицах 2.1, 2.2.

Таблица 2.1 – Результаты химического анализ слитков, полученных разными методами: БрО, БрОТ (0,1/0,2/0,25, 0,3% Ti) и БрОТЦр

Слиток		Получены дуплекс-процессом						Получены по Osprey технологии		
		№13-2	№142-2	№151-1	№41	№152-2	№1	№2	№Д42	БД9
Cu	массовая доля, %	Осн.	Осн.	Осн.	Осн.	Осн.	Осн.	Осн.	Осн.	Осн.
Sn		13,8	13,9	13,5	14,2	14,2	15,3	15,1	14,2	16,01
Ti		0,11	0,17	0,18	<0,0003	0,19	0,18	0,24	0,19	0,30
Zr		0,0003	0,0004	0,15	0,0008	0,0008	0,15	0,0008	0,0008	<0,001
Ag		0,0005	0,0005	0,0005	0,0010	0,0010	0,0005	0,001	0,0010	<0,001
Al		0,0004	0,0005	0,0004	0,0012	0,0012	0,0004	0,0012	0,0012	0,002
Gr		0,0004	<0,0001	0,0005	0,0004	0,0004	0,0005	0,0004	0,0004	0,002
Fe		0,0091	0,0048	0,012	0,017	0,017	0,012	0,017	0,017	0,004
Mn		<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,0008	0,0008	<0,0003	0,0008	0,0008	0,01
Ni		<0,0003	<0,0003	<0,0003	0,0013	0,0013	<0,0003	0,0013	0,0013	<0,001
Bi		0,0014	0,0014	0,0012	<0,0003	<0,0003	0,0012	<0,0003	<0,0003	0,002
Sb		<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,001
Zn		0,0003	0,0007	0,0008	0,0020	0,0020	0,0008	0,002	0,0020	0,02

Массовая доля P, Se, Te, S, Si, Nb, Ca – менее 0,001%, As, Be, Cd, Ba, Mg, Mo, Sr, V - менее 0,003%, Co, Pb - менее 0,005% каждого элемента во всех пробах.

Результаты определения химического состава прутков двух составов, полученных полунепрерывным литьем, представлены в таблице 2.2. По представленным данным видно, что пруток №1 с содержанием олова 14 мас. % имеет высокую однородность: градиент среднего значения содержания олова в поперечном и продольном сечениях не превышает 0,2 мас. % (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Результаты химического анализа прутков бронзы, полученной полунепрерывным литьем

Материал	Место отбора проб	Среднее содержание Sn, мас. %
Пруток №1 Ø 8, 0 мм	Осевая зона прутка	14,1 ± 0,1
	Периферийная зона прутка	13,9 ± 0,1
Пруток №2 Ø 8, 0 мм	Осевая зона прутка	15,3 ± 0,1
	Периферийная зона прутка	15,7 ± 0,1

Массовая доля P, Se, Te, S, Si, Nb, Ca – менее 0,001%, As, Be, Cd, Ba, Mg, Mo, Sr, V, Mn, Ni - менее 0,003%, Co, Pb, Fe - менее 0,005% каждого элемента во всех пробах.

Результаты химического анализа показали, что слитки и прутки бронзы, полученные дуплекс-процессом, Osprey-технологией и полунепрерывным литьем, удовлетворяют требованиям по содержанию олова и контролируемым примесям (таблицы 2.1, 2.2).

2.2 Получение образцов оловянной бронзы в деформированном состоянии

Были подготовлены образцы из прутков бронзы, полученной разными методами (дуплекс-процесс, Osprey-технология, полунепрерывное литье) для следующих исследований:

- для измерений твердости и механических свойств при комнатной и повышенной температурах;
- для оптической, сканирующей электронной микроскопии и МРС-анализа.

Обработка экспериментальных данных включала статистический анализ взаимосвязи между структурными параметрами, твердостью и прочностными характеристиками в зависимости от степени деформации и режимов отжига.

2.2.1 Деформация и термообработка прутков из бронзы

Для получения заготовок диаметром 95 мм проводили горячую экструзию бронзовых слитков (таблица 2.1), полученных дуплекс-процессом и Osprey-технологией. Процесс выполняли на гидравлическом прессе усилием 1600 тс с предварительным нагревом в электропечи СНЗ. Затем проводили гомогенизацию выдавленных прутков бронзы, полученной дуплекс-процессом при температуре 700 °С в течение 24 часов. Далее заготовки выдавливали в прутки Ø 22 мм и волочили на цепном стане до Ø 8,5 мм. Маршрут волочения представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Маршрут волочения для бронзовых заготовок: БрО, БрОТ (0,1/0,2/0,25%Ti) и БрОТЦр

№	Маршрут волочения, Ø мм (в скобках степень относительной деформации, %)	Режимы термообработки
1	22→20(17%)→ 18(19%)→16,8 (13%)*	550 °С – 1 час
2	16,8→16,5(3,5%)→15,1(16%)→13,6(19%)→ 13,3(4%)*	
3	13,3→12,45 (12%)→ 12,2(4%)*	
4	12,2→11,5(11%) →10,9(10%)*	
5	10,9→10,2(12%)→9,5(13%)→9,14(7%)*	
6	9,14→8,5(13%)*	

*- проведение промежуточных термообработок для снятия наклепа

Для получения образцов бронзы от всех партий одного и того же диаметра, но с разной степенью холодной пластической деформации заготовки с разных диаметров, от $\varnothing 8,5$ мм до $\varnothing 6,47$ мм, после отжига по режиму $550\text{ }^{\circ}\text{C} - 1$ ч волочили на цепном стане с разной вытяжкой до $\varnothing 6,11$ мм (таблица 2.4, рисунок 2.3). От полученных прутков бронзы отобрали по 24 образца длиной 200 мм для проведения механических испытаний и измерения твердости.

Таблица 2.4 – Маршрут волочения бронзовых прутков: БрО14, БрО14Т (0,1/0,2/0,25%Ti) и БрОТ14Цр

№	Маршрут волочения, \varnothing мм	ε – относительная деформация, %
1	8,5→6,11	48,3
2	7,83→6,11	39,1
3	7,14→6,11	26,8
4	6,76→6,11	18,3
5	6,47→6,11	10,8

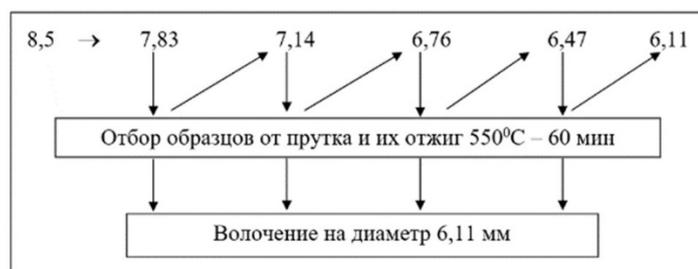


Рисунок 2.3 – Схема волочения для бронзовых заготовок: БрО14, БрО14Т (0,1/0,2/0,25%Ti) и БрО14ТЦр

Термообработку полученных образцов проводили в печи «Naber Therm» при температурах $300\div 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ при нагреве с шагом $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Время выдержки при заданной температуре составляло 1 час. Охлаждение образцов с температуры отжига до комнатной происходило на воздухе.

2.2.2 Измерение микротвердости

Объекты исследований и подготовка образцов

Для определения микротвердости были отобраны образцы от всех партий бронзы, полученной двумя методами: дуплекс-процессом и Osprey-технологией (таблица 2.1). Исследования проводили на поперечных сечениях цилиндрических образцов диаметром 6,1 мм. Подготовка поверхности включала механическую

шлифовку абразивными материалами с постепенным уменьшением размера зерна, финишную полировку и последующее обезжиривание.

Условия и процедура измерений

Измерения микротвердости выполняли в соответствии с ГОСТ 2999-75 на полуавтоматическом микротвердомере Affri DM8 при температуре окружающей среды $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Испытания проводили со следующими параметрами: стандартная нагрузка 9,81 Н (1 кгс), время выдержки под нагрузкой 15 секунд, тип индентора - алмазная четырехгранная пирамида с углом при вершине 136° . Для обеспечения репрезентативности результатов на каждом образце выполнялось 10 измерений по схеме расположения отпечатков по радиальным направлениям от центра к периферии поперечного сечения, с расстоянием между отпечатками не менее 3 диагоналей индентора и исключением зоны краевых эффектов (не менее 1 мм от края образца).

Обработка результатов измерения

Итоговое значение микротвердости рассчитывали, как среднее арифметическое всех замеров. Для оценки разброса результатов определяли среднеквадратичное отклонение:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (HV_i - \overline{HV})^2}, \quad (2.1)$$

где: HV_i – отдельное значение микротвердости;

\overline{HV} – среднее значение микротвердости

n – число измерений равное 10.

Случайную погрешность среднего значения рассчитывали как стандартную ошибку среднего с использованием коэффициента Стьюдента:

$$\Delta \overline{HV} = t_{(p,n-1)} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (2.2)$$

где: $t_{(p,n-1)}$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $p = 0,95$ и числа степеней свободы $(n-1)=9$;

$\frac{S}{\sqrt{n}}$ – стандартная ошибка среднего.

Систематическую погрешность принимали равной 1% от измеренного значения (на основании паспортных данных прибора). Итоговая абсолютная погрешность определяется как:

$$\Delta HV_{\text{полн}} = \sqrt{(\Delta \overline{HV})^2 + \Delta_{\text{сист}}^2}, \quad (2.3)$$

где: $\Delta_{\text{сист}}$ – систематическая погрешность измерительного оборудования.

2.2.3 Измерение механических свойств

В рамках экспериментальных исследований проведена комплексная оценка механических свойств образцов. Объектами исследования выступили:

- цилиндрические образцы бронзы диаметром 6,1 мм и длиной 200 мм, полученные двумя методами: дуплекс-процессом и Osprey-технологией (таблица 2.1)
- образцы многоволоконных Nb₃Sn стрендов в виде проволоки диаметром 1,42-2,78 мм

Методика статических испытаний при комнатной температуре

Прочностные характеристики при комнатной температуре определяли на универсальной испытательной машине «TestSystems» УТС 201-5. Испытания проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 1497-84. Скорость деформирования образцов поддерживали постоянной и равной 1 мм/мин.

Измерительный комплекс установки включает прецизионный электронный блок сбора данных, интегрированный с компьютерной станцией. В процессе испытания осуществляли непрерывную регистрацию диаграммы "напряжение-деформация" с последующим выводом кривой на экран монитора. Характерный вид полученных диаграмм представлен на рисунке 2.4.

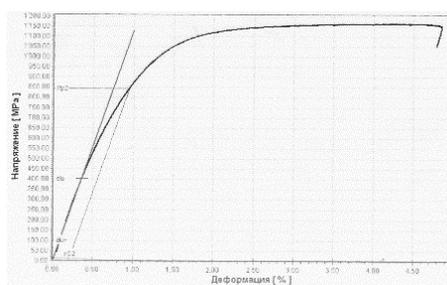


Рисунок 2.4 – Типичная диаграмма зависимости деформации образца от приложенного напряжения

Для обеспечения статистической значимости результатов на каждую исследуемую точку было испытано не менее трех образцов. Определение средних значений механических характеристик включало расчет:

- временного сопротивления (σ_B);
- условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$)
- относительного удлинения после разрыва (δ)

Методика высокотемпературных испытаний

Исследование температурной зависимости механических свойств проводилось согласно ГОСТ 9651-84 на специально изготовленных образцах (рисунок 2.5). Объектами исследования выступили:

- специальные образцы бронзы (рисунок 2.5), полученные методами: дуплекс-процессом, Osprey-технологией и п/н литьем (таблицы 2.1 и 2.2)

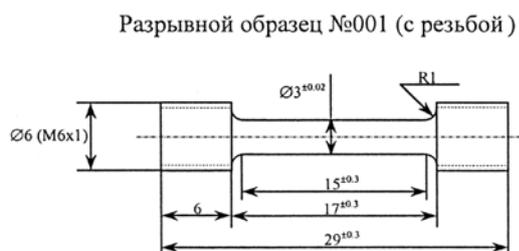


Рисунок 2.5 – Чертеж образцов для механических испытаний при повышенных температурах

Испытания выполнялись на разрывной машине 1246P-2/2300 с поддержанием постоянной скорости деформации 1,0 мм/мин в контролируемой температурной среде.

Обработка экспериментальных данных

При обработке результатов механических испытаний рассчитывались следующие параметры:

- Временное сопротивление (σ_B , МПа):

$$\sigma_B = F_{\max} / F_0, \quad (2.4)$$

где: F_{\max} – максимальная нагрузка, Н;

F_0 – начальное поперечное сечение, мм².

- Условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$, МПа): – напряжение, при котором деформация образца достигает 0,2 % от его начальной расчетной длины, определяли по диаграмме растяжения на уровне точки пересечения кривой с линией, параллельной упругому участку и смещенной на величину допуска (0,2 %).

- Относительное удлинение (δ , %):

$$\delta = \frac{L_k - L_0}{L_0} \cdot 100, \quad (2.5)$$

где: L_k – длина образца после разрушения, мм;

L_0 – начальная длина образца, мм.

Для количественной оценки, случайной составляющей погрешности измерений проводили статистическую обработку результатов экспериментов. Поскольку механические испытания для каждой исследуемой точки проводили многократно ($n \geq 3$), расчет основных статистических характеристик выполнялся по следующим формулам:

- среднее арифметическое значение определяли, как:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum x_i \quad (2.6)$$

где: \bar{x} – среднее значение измеряемой величины (σ_b , $\sigma_{0,2}$ или δ);

x_i – результат i -го измерения;

n – количество измерений в серии.

- среднеквадратическое отклонение определяли по формуле, где S характеризует рассеяние результатов измерений относительно среднего значения:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \Delta x_i^2}, \quad (2.7)$$

где: x_i – значение i -го результата измерений;

n – число измерений.

- доверительную погрешность среднего арифметического значения рассчитывали с использованием коэффициента Стьюдента:

$$\Delta\bar{x} = t_{(p,n-1)} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}, \quad (2.8)$$

где: $t_{(p,n-1)}$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $p = 0,95$ и числа степеней свободы $(n-1)$;

$\frac{S}{\sqrt{n}}$ – стандартная ошибка среднего.

Систематическая погрешность измерения нагрузки, обусловленная классом точности испытательной машины, составляла $\pm 0,5\%$ от измеряемого значения. Полная погрешность определения механических характеристик оценивали, как:

$$\Delta_{\text{полн}} = \sqrt{(\Delta\bar{x}^2 + \Delta_{\text{сист}}^2)}, \quad (2.9)$$

где: $\Delta_{\text{сист}}$ – систематическая погрешность измерительного оборудования.

2.3 Получение образцов Nb₃Sn стрендов

Для исследования были изготовлены партии многоволоконных Nb₃Sn стрендов по бронзовому методу. Стренды имели бронзовую матрицу с содержанием 15,5 – 16 мас. % Sn, легированную Ti и Zr, и волокна из Nb или сплава Nb-Ta сплава (ДМ 1, ДМ1,5, Т3 и Т7). Схема бронзового метода получения Nb₃Sn сверхпроводников подробно описана в литературном обзоре (п. 1.2).

Изготовление стрендов по бронзовому методу включало следующие операции:

- изготовление полуфабрикатов (ниобиевых, Nb-Ta и бронзовых шестигранных прутков, бронзовых и медных чехлов, ниобиевого листового барьера);
- сборку и деформирование первой многоволоконной заготовки, и изготовление шестигранных многоволоконных прутков;
- сборку и деформирование второй (заключительной) многоволоконной заготовки до нужного диаметра.

2.3.1 Реакционная термообработка

После изготовления образцы Nb_3Sn стрендов отбирали образцы для РТО. Термообработку и измерение критического тока Nb_3Sn стренда осуществляли на одних и тех же оправках (без переноса образца) для уменьшения возможной деформации отожженных образцов. Оправка (рисунок 2.6) представляла собой полый цилиндр из сплава марки ВТ6 ($\varnothing 32$ мм) с торцевыми кольцами. Спиральная канавка на наружной поверхности служила для укладки стренда (~ 160 см) перед РТО. Выбор материала оправки обусловлен близостью его коэффициента теплового расширения к характеристикам сверхпроводящих материалов.

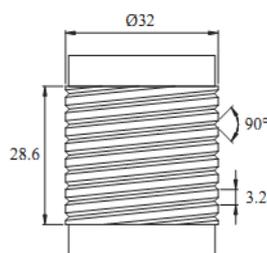


Рисунок 2.6 – Конструкция оправки для проведения РТО и измерения I_c стрендов

Реакционную термообработку (РТО) образцов проводили в вакуумных камерных электропечах моделей СНВЛ и СНВЭ. В процессе отжига поддерживали остаточное давление в камере на уровне $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. Температурная неоднородность в рабочей зоне печи на всех этапах РТО не превышала ± 2 °С.

2.3.2 Измерение критического тока и критической температуры

I_c определяли по четырехконтактной методике [108] в магнитном поле 12 – 18 Тл при температуре 4,2 К в жидком гелии, в постоянном перпендикулярном магнитном поле по вольт – амперной характеристике (ВАХ). Для измерения ВАХ через образец пропусклся постоянный ток с заданным шагом нарастания и измеряется напряжение на отрезке образца. I_c определяли как ток, при котором достигается определенное значение продольной напряженности электрического поля (0,1 мкВ/см или 1 мкВ/см).

Погрешности результатов измерений критического тока Nb_3Sn стрендов при доверительной вероятности $P=0,95$ и трех параллельных измерениях ($n=3$)

приведены в свидетельстве об аттестации методики. Погрешность измерений по данной методике составляет 2%.

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

$$n = \frac{1}{\log(I_{c1,0}/I_{c0,1})}, \quad (2.10)$$

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

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

Плотность критического тока в расчете на сечение стренда без меди определяли по формуле (2.11):

$$J_c = \frac{I_c}{S(1-KЗ_{Cu})}, \quad (2.11)$$

где: I_c – критический ток, А;

S – площадь поперечного сечения стренда, мм²;

$KЗ_{Cu}$ – объемная доля меди в стrende.

Определение критической температуры T_c проводили по четырёхконтактной методике, в соответствии со стандартом IEC 61788-10. Для этого записывали вольт-температурную характеристику (ВТХ) образца. Критическая температура (T_c) определяли по уровню амплитуды перехода: за 100 % принималось электрическое сопротивление нормального состояния, соответствующее характерной для нормального металла зависимости сопротивления от температуры. Значения T_c фиксировали на уровнях 10 %, 50 % и 90 % от этой амплитуды. Абсолютная погрешность определения T_c не превышала $\pm 0,2$ К.

2.4 Металлографический анализ методами оптической и электронной микроскопии, а также МРС анализ

Анализ микроструктуры проводили с использованием оптической микроскопии на системе Leica DM IRM (рисунок 2.7) в режиме светлого поля в

интервале увеличений от 50 до 1500 крат. Исследование проводили на поперечном и продольном сечении образцов, включая:

- бронзу в литом и деформированном состоянии полученную разными методами: дуплекс-процесс, Osprey-технология и п-н литье;
- композиционные прутки;
- готовые сверхпроводящие Nb_3Sn стренды.



Рисунок 2.7 – Микроскоп Leica DM IRM

Технология подготовки образцов включала последовательные операции механической обработки:

- шлифовка на абразивной бумаге с постепенным уменьшением размера зерна;
- полировка на алмазных суспензиях с размером частиц до 0,25 мкм;
- химическое травление для выявления границ зерен и фазовых составляющих.

Процесс выполняли на специализированном оборудовании с использованием автоматических шлифовально-полировальных станков, что обеспечивало воспроизводимость качества подготовки поверхности.

Обработку полученных микрофотографий и измерение размеров структурных компонентов выполняли с применением специализированного графического редактора, что обеспечивало высокую точность количественного анализа.

При анализе микроструктуры образцов литой бронзы за размер эвтектоида принимали диаметр окружности, вписанной в узлы эвтектоидных включений (рисунок 2.8).

Измерения диаметров эвтектоидного включения проводили на 5 полях зрения. Для каждого поля зрения определяли: диаметры окружностей, вписанных в эвтектоидные включения и среднее значение диаметров. По результатам всех измерений рассчитывали: средний диаметр крупных эвтектоидных включений;

средний диаметр характерных эвтектоидных включений и среднеквадратическое отклонение размеров включений.

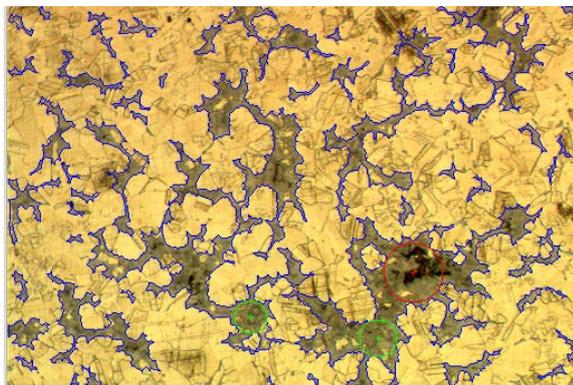


Рисунок 2.8 – Пример анализа микроструктуры образца от слитка бронзы в литом состоянии. Окружности, вписанные в три самых крупных узла эвтектоидных включений

Фрактографический анализ прутков оловянной бронзы проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Jeol JSM-7401F. Исследованию подвергали образцы, разрушенные в результате растяжения при повышенных температурах испытаний.

Поперечные сечения стрендов диаметром 1,00; 0,89; 0,82 мм исследовали на металлографических шлифах и поверхности хрупкого излома с использованием растровых электронных микроскопов Jeol JSM-7401F и FEI Scios. Образцы для фрактографического анализа получали путем контролируемого разрушения стрендов после РТО.

Статистическую обработку результатов и расчет размеров зерен выполняли методом случайных секущих по ГОСТ 21073.3-75 с использованием специализированного программного обеспечения для анализа изображений. Средний размер зерна определяли по формуле:

$$d_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{l_i}{m_i}, \quad (2.12)$$

где l_i – длина секущей, мкм;

m_i – количество пересечений границ зерен секущей, ед. (не менее 10);

n – количество секущих, ед. (не менее 10).

Для обеспечения достоверности результатов проводили измерения на 5 полях зрения с последующей статистической обработкой данных.

Количественный анализ микроструктуры сверхпроводящего слоя проводили на СЭМ-изображениях поверхности излома. Для каждого образца анализировали не менее 5 волокон, на которых определяли долю зон равноосных и столбчатых зерен. По результатам измерений рассчитывали среднее арифметическое значение и среднеквадратичное отклонение. Статистическую обработку результатов выполняли с использованием критерия Стьюдента.

Локальный элементный состав исследовали с помощью энергетического дисперсионного рентгеновского микроанализа (МРС) на электронном микроскопе FEI Scios с детектором EDAX Octane Super Elect. Анализ проводили на образцах оловянной бронзы в литом и деформированном состоянии и в сверхпроводящем Nb₃Sn слое. Образцы для МРС-анализа готовили методом горячей запрессовки на установке Mecapress 3 с использованием электропроводящего запрессовочного порошка ConduFast с последующей механической подготовкой поверхности (шлифовка и полировка).

Глава 3. Экспериментальная часть. Структура, состав и механические свойства бронзы, полученной разными методами: дуплекс-процессом, Osprey-технологией и полунепрерывным литьем

Для производства стрендов на основе Nb_3Sn используются оловянные бронзы с высоким содержанием олова. Для повышения плотности критического тока необходимо увеличить содержание Sn в бронзовой матрице (подробнее в Главе 1 п.1.4.3). При этом требуется равномерно распределить его по всему объему материала, чтобы обеспечить полную проработку ниобиевых волокон в процессе реакционной термообработки.

Оловянные бронзы должны иметь хорошую деформируемость, чтобы сохранять целостность в процессе горячей и холодной обработки композитной заготовки при изготовлении стренда требуемого диаметра из крупногабаритных заготовок.

В соответствии с диаграммой состояния Cu-Sn (см. рисунок 1.6), при увеличении содержания олова в сплаве выше предела его растворимости в α -твердом растворе (около 8 мас. % Sn) в структуре сплава помимо твёрдого раствора появляются включения эвтектоида, количество которых растёт с повышением концентрации Sn, что ухудшает деформируемость материала. Поэтому при изготовлении изделий из высокооловянной бронзы, необходимо применять специальные технологические приемы как для выплавки слитков бронзы, так и для их переработки. Кроме того, при изготовлении стрендов большой длины требуется уделять особое внимание к однородности материала – как по распределению олова и зеренной структуре, так и по размеру и форме включений.

3.1 Исследование бронзы, полученной разными методами, в литом состоянии

С целью выбора оптимального метода, пригодного для получения исходных слитков/прутков бронзы, были проведены исследования структуры и свойств

материала в литом состоянии, изготовленного тремя способами: дуплекс-процессом, Osprey-технологией и полунепрерывным литьем.

3.1.1 Исследование бронзы, полученной дуплекс-процессом

Исследование микроструктуры. Микроструктура образцов слитка оловянной бронзы (BrO), выплавленной по дуплекс-процессу, в литом состоянии представлена на рисунке 3.1.

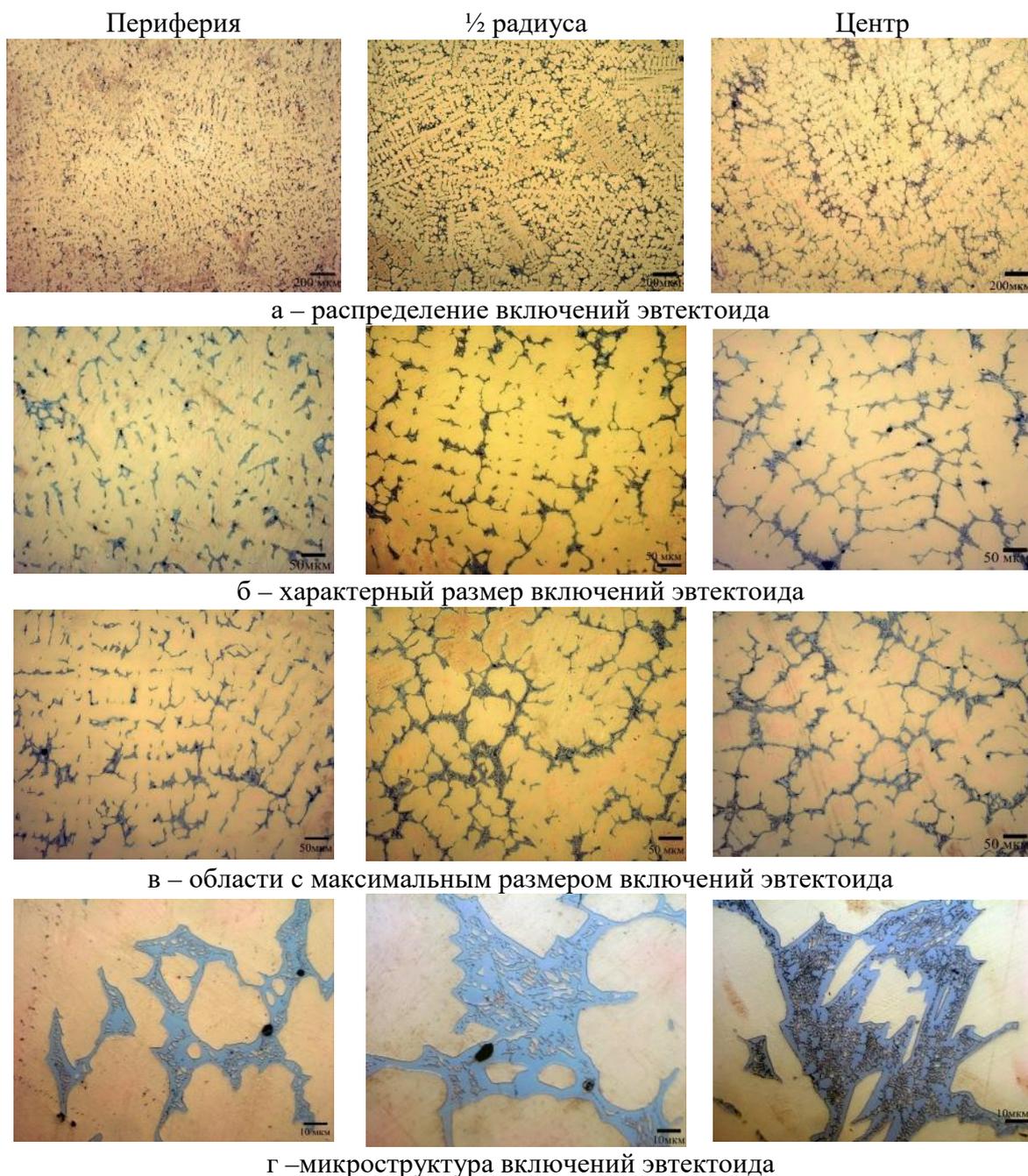


Рисунок 3.1 – Фрагменты микроструктуры поперечного сечения образцов слитка нелегированной бронзы № 41(BrO14) [109]

Анализ микроструктуры полученных образцов БрО14 (рисунок 3.1) показал, что бронза представляет собой α -твердый раствор с включениями эвтектоида ($\alpha + \delta$) светло-голубого цвета. Отмечено, что микроструктура образцов по сечению отличается, так при приближении к центру слитка наблюдается увеличение размера включений эвтектоида. Это связано с вытеснением легкоплавкой составляющей (Sn) от периферии в последнюю кристаллизующую область к оси слитка. Оси дендритов – участки богатые медью, кристаллизуются первыми, а Sn вытесняется в междендритные промежутки. Характерные размеры включений эвтектоида в центре слитка крупнее, чем на периферии, и составляют в среднем 45 и 35 мкм, соответственно. Максимальный размер включений эвтектоида в центре слитка достигает 75 мкм.

Влияние легирования

Поскольку одним из перспективных методов повышения J_c в сильных магнитных полях для стрендов, изготовленных по бронзовому методу, является легирование (см. Глава 1, п. 1.4.1), было проведено исследование образцов легированной бронзы (см. Главу 2, таблицу 2.1) с различным содержанием Ti, а также с одновременным легированием Ti и Zr, в литом состоянии.

На рисунке 3.2 (и в приложении А) представлена микроструктура слитка бронзы, легированной Ti.

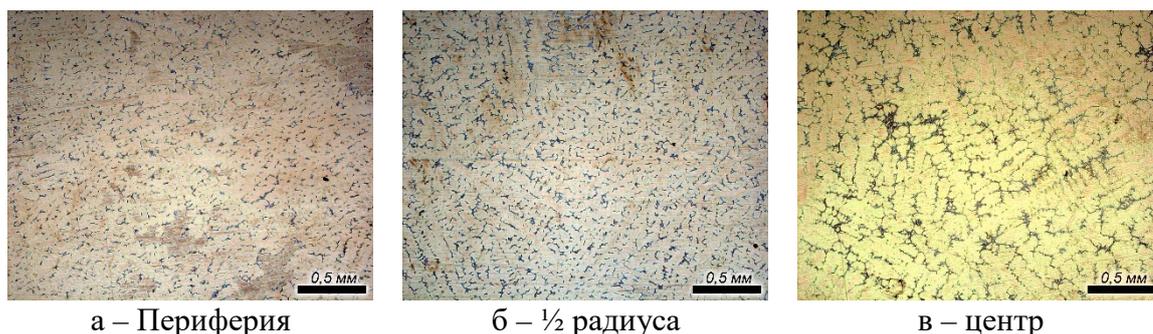


Рисунок 3.2 – Микроструктура бронзы № 13-2 (БрОТ14-0,1% Ti) в литом состоянии

Анализ микроструктуры (рисунок 3.2) показал, что, как и в нелегированной бронзе, здесь наблюдается неравномерность по величине включений эвтектоида по сечению слитка.

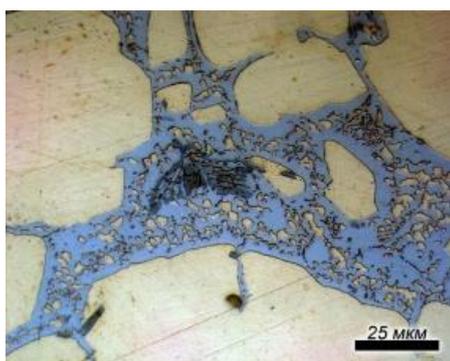
Результаты сравнительного анализа размеров эвтектоидных включений в нелегированной и легированной Ti и Zr бронзе представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры микроструктуры образцов бронзы, легированной титаном и цирконием: БрО, БрОТ (0,1/0,2/0,25%Ti) и БрОТЦр

Партия	Дуплекс-процесс									
	№41 БрО14		№13-2 БрОТ14-0,1% Ti		№14-2 БрОТ14-0,2% Ti		№152-2 БрОТ14- 0,25% Ti		№151-1 БрОТЦр14- 0,2% Ti- 0,15%Zr	
	центр	край	центр	край	центр	край	центр	край	центр	край
Максимальный размер эвтектоидных включений, мкм	75±5	50±6	70±4	42±3	68±3	40±2	60±5	37±3	55±4	35±3
Характерный размер эвтектоидных включений, мкм	45±5	35±5	38±3	24±4	35±5	20±4	30±3	15±2	25±2	12±3
Характерный размер тройных соединений, мкм	-	-	6±1	5±1	8±1	7±2	10±1	11±2	<1	<1

Как видно из таблицы 3.1, легирование бронзы Ti приводит к уменьшению размера эвтектоидных включений. Отмечено, что при введении 0,1 мас. % Ti характерный размер эвтектоида снижается в среднем на 6-11 мкм. С увеличением содержания Ti до 0,25 мас. % размер включений составляет 30 мкм в центральной части слитка и 15 мкм на периферии. Это на 15-20 мкм ниже по сравнению с нелегированной бронзой.

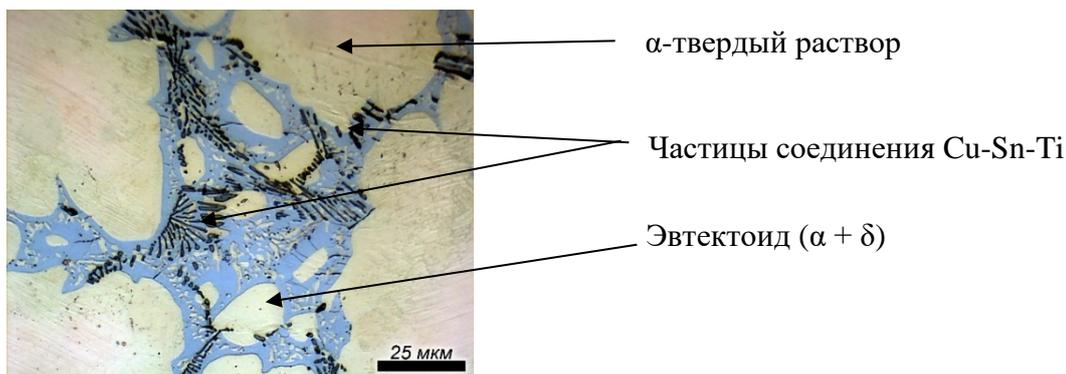
Кроме того, в легированной Ti бронзе обнаружены дополнительные частицы темно-синего цвета (рисунок 3.3), имеющие общую межфазную границу с эвтектоидом.



а – № 13-2 (БрОТ14-0,1% Ti)



б – № 14-2 (БрОТ14-0,2% Ti)



в – №152-2 (БрОТ14-0,25% Ti)

Рисунок 3.3 – Микроструктура частиц второй фазы образцов, отобранных из центральной области легированных Ti слитков бронзы

Результаты МРС анализа показали, что эти частицы содержат от 14 до 20 мас. % Ti и до 45 мас. % Sn. Учитывая высокую химическую активность Ti, можно обоснованно утверждать, что при металлургическом легировании бронзы этим элементом, Ti входит в состав интерметаллидов в виде соединений Cu-Sn-Ti [105]. Они распределены неравномерно по сечению слитка и сосредоточены во включениях эвтектоида. С увеличением содержания Ti в бронзе с 0,1 до 0,25 мас. % растет количество и размер (с 5 до 11 мкм) тройных соединений. Во всем диапазоне исследуемых составов, частицы тройного соединения имеют преимущественно вытянутую (игольчатую) форму, реже встречаются частицы округлой формы.

Анализ результатов, приведенных в таблице 3.1, также показал, что дополнительное введение Zr в бронзу, легированную Ti, приводит к уменьшению характерного размера включений эвтектоида, который составляет ~25 мкм в центральной области и ~12 мкм на периферии слитка (Приложение А4). Это, по – видимому, связано с тем, что часть Sn входит в состав частиц на основе легирующих добавок.

Кроме того, дополнительное введение Zr привело к появлению ажурной структурной составляющей (рисунок 3.4).

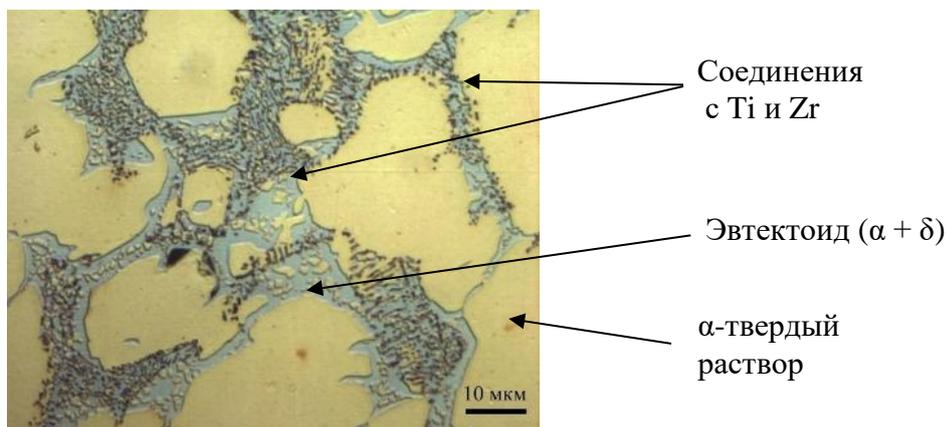


Рисунок 3.4 – Микроструктура эвтектоида в бронзе, легированной Ti и Zr, партии №151-1 (БрОТЦр14-0,2%Ti,-0,15%Zr) [109]

Форма частиц в образцах отличается от вытянутых частиц, описанных выше (рисунок 3.4). На основе анализа ранее проведенных исследований [110], [111], [112], можно предположить, что эта структурная составляющая, совпадающая по расположению с включениями эвтектоида, представляет собой формирование соединений системы Cu-Zr, например, таких как Cu_9Zr_2 , хотя не исключено формирование и более сложных соединений Cu-Sn-Zr-Ti, поскольку, по результатам МРС анализа установлено, что в составе таких включений находится до 8 мас. % Zr и Ti. При этом в твердом растворе Zr и Ti не обнаружены (с учетом чувствительности МРС анализа). Необходимо отметить, что при проведении МРС анализа размер частиц (менее 1 мкм) соизмерим с размером зоны возбуждения характеристического рентгеновского излучения и невозможно точно идентифицировать их химический состав. Частицы, содержащие Zr и Ti, совпадают по расположению с Cu-Sn эвтектоидом, поэтому точное определение содержания меди и, особенно, олова невозможно из-за особенности метода (т.н. «подсвечивания»). Кроме этих частиц, по границам зерен расположено много дисперсных темно – серых включений. Учитывая высокое химическое сродство циркония к кислороду, они могут представлять собой оксиды циркония. Данные частицы, вероятно, тормозят миграцию границ и ограничивают рост зёрен α-твёрдого раствора, что способствует измельчению зеренной структуры.

Результаты исследования структуры бронзы, полученной дуплекс-процессом, представлены на рисунке 3.5.

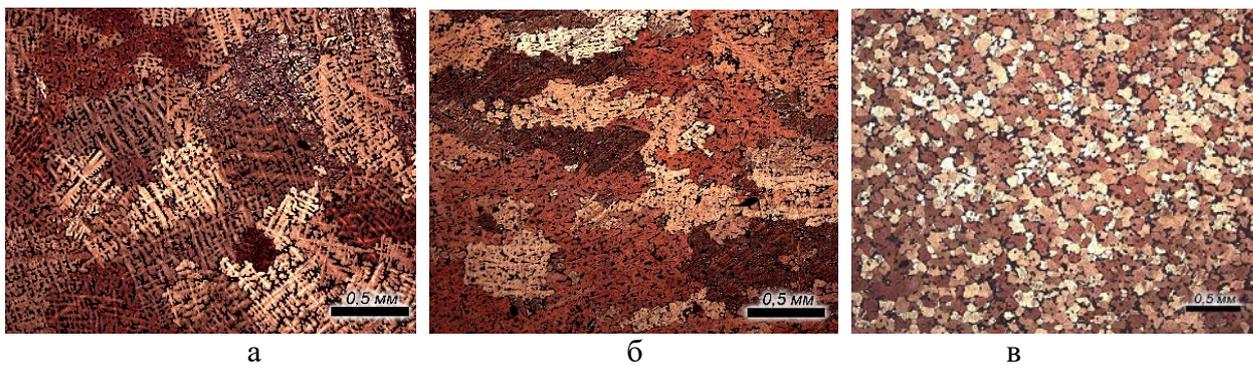


Рисунок 3.5 – Характерные микроструктуры образцов бронзы, полученной дуплекс – процессом: а) № 41(BrO14); б) № 14-2 (BrO14-0,2% Ti); в) №151-1 (BrO14-0,2% Ti,-0,15% Zr)

Как видно на рисунке 3.5а, микроструктура нелегированной бронзы, полученной дуплекс-процессом, характеризуется наличием крупных и неоднородных зерен с выраженной дендритной ликвацией. Легирование Ti практически не влияет на зеренную структуру, средний размер зерна составляет 200-230 мкм (рисунок 3.5 а, б). В то же время, дополнительное введение Zr (рисунок 3.5 в) оказывает модифицирующее воздействие и приводит к уменьшению среднего размера зерна более чем в 5 раз (до 40 мкм).

Для исследования влияния увеличения содержания Sn на структуру легированной бронзы были выплавлены по дуплекс-процессу два слитка с 15,5 мас. % Sn. Для получения более равномерного распределения эвтектоида, за счет увеличения скорости охлаждения, было решено изготовить слитки уменьшенного диаметра (90 мм) (№1 и №2 см. таблицу 2.1).

Характерная микроструктура слитков с 15,5 мас. % Sn разных составов представлена на рисунках 3.6 и 3.7.

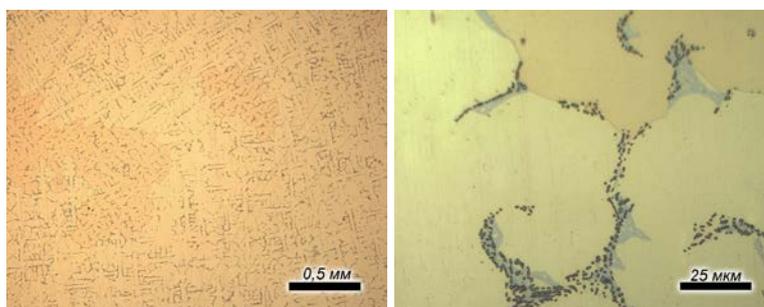


Рисунок 3.6 – Фрагменты микроструктуры поперечного сечения образцов бронзы № 1 в литом состоянии состава: Cu-15,5 мас. % Sn-0,2 мас. % Ti-0,2 мас. % Zr



Рисунок 3.7 – Фрагменты микроструктуры поперечного сечения образцов бронзы № 2 в литом состоянии состава: Cu-15,5 мас. % Sn-0,25 мас. % Ti

Анализ микроструктуры (рисунки 3.6, 3.7) слитков показал, что включения эвтектоида распределены равномерно по сечению. Отмечено, что отсутствуют протяженные области эвтектоида, наблюдавшиеся в центральной части слитков большего диаметра. Это связано с большей скоростью охлаждения. А частицы, образованные легирующими добавками Ti или Ti и Zr, также присутствуют в структуре слитков и имеют аналогичное расположение, форму и размер, что и в слитках большего диаметра.

Параметры микроструктуры образцов бронзы №1 и №2 представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Параметры микроструктуры образцов бронзы двух составов

Способ получения	Дуплекс-процесс			
	Слиток №1 Cu-15,5 мас. % Sn- 0,2 мас. % Ti-0,2 мас. % Zr		Слиток №2 Cu-15,5 мас. % Sn- 0,25 мас. % Ti	
Состав	центр	край	центр	край
Максимальный размер эвтектоидных включений, мкм	23±4	20±4	24±4	20±3
Характерный размер эвтектоидных включений, мкм	16±4	14±2	17±3	15±3
Характерный размер тройных соединений, мкм	≤1		7±4	

Установлено, что характерные размеры эвтектоидных включений в слитках различного состава практически не отличаются (таблица 3.2). Однако уменьшение диаметра слитка способствовало снижению размера включений эвтектоида. В частности, в центральной области слитка с 0,25 мас. % Ti, максимальный и характерный размеры включений удалось уменьшить на 37 и 14 мкм, соответственно, по сравнению со слитком большего диаметра (таблицы 3.1 и 3.2).

Отжиг-гомогенизация

Для устранения дендритной ликвации и повышения пластичности бронзовых заготовок, полученных дуплекс - процессом, а также растворения включений хрупкого эвтектоида, необходим отжиг-гомогенизации.

На основе анализа литературных данных [113], [114] был выбран режим 700 °С, 24 ч. Результаты исследования микроструктуры бронзы после гомогенизации представлены на рисунке 3.8.

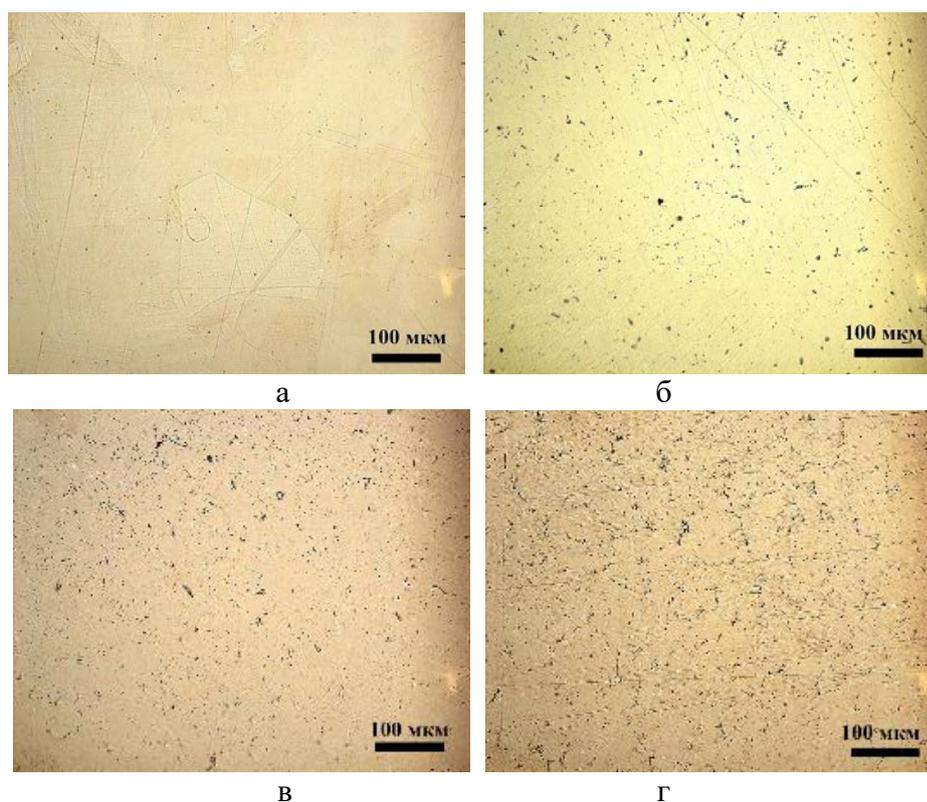


Рисунок 3.8 – Характерные микроструктуры слитков после гомогенизационного отжига по режиму: 700 °С , 24ч: а) № 41 (BrO14); б) 13-2 (BrO14-0,1% Ti); в) № 14-2 (BrO14-0,2% Ti); г) №151-1 (BrO14-0,2% Ti,-0,15% Zr)

Как видно на рисунке 3.8 в результате гомогенизационного отжига происходит полное растворение включений эвтектоида во всех легированных слитках, а включения, образованные легирующими элементами, остаются без изменения.

Исследование микротвердости. Исследование микротвердости образцов бронзы различных составов, полученных методом дуплекс-процесса, проведено до и после гомогенизационного отжига (рисунок 3.9).

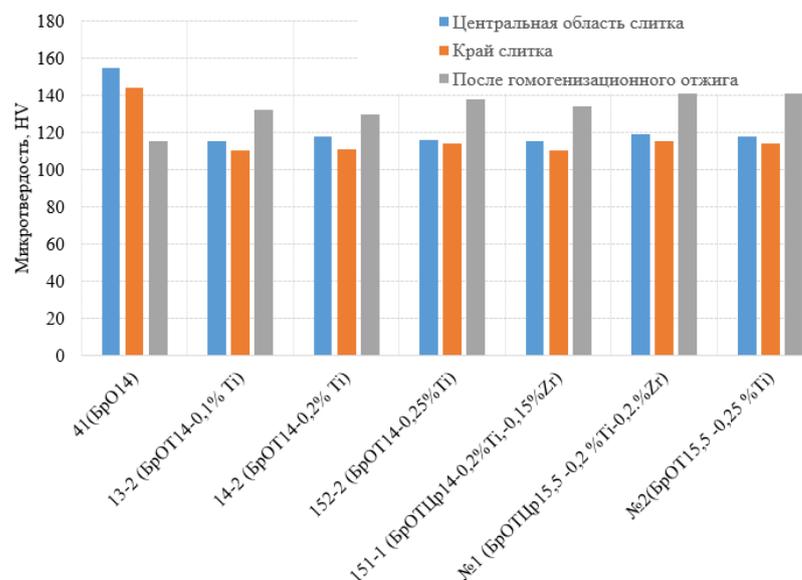


Рисунок 3.9 – Микротвердость образцов бронзы разных составов в литом состоянии и после гомогенизационного отжига

Анализ измерений микротвердости образцов в литом состоянии показал, что нелегированная бронза характеризуется большими значениями. Это связано с большим содержанием эвтектоидных включений, которые распределены неравномерно по сечению слитка и способны существенно повышать локальные показатели. Легирование Ti, а также совместное Ti и Zr, приводит к снижению размера включений эвтектоида, что отражается в уменьшении значений микротвердости. После проведения гомогенизационного отжига микротвердость всех исследованных легированных бронз становится практически одинаковой и составляет 134-144 HV, что объясняется выравниванием химического состава за счет растворения включений эвтектоида и снятием литейных напряжений (рисунок 3.9).

3.1.2 Исследование образцов бронзы, полученной по Osprey-технологии

Одним из перспективных методов получения оловянных бронз, который используется за рубежом для создания однородной структуры, является Osprey-технология (п. 1.3.1).

Исследования микроструктуры. Микроструктура легированной бронзы, полученной по Osprey-технологии, представлены на рисунке 3.10.

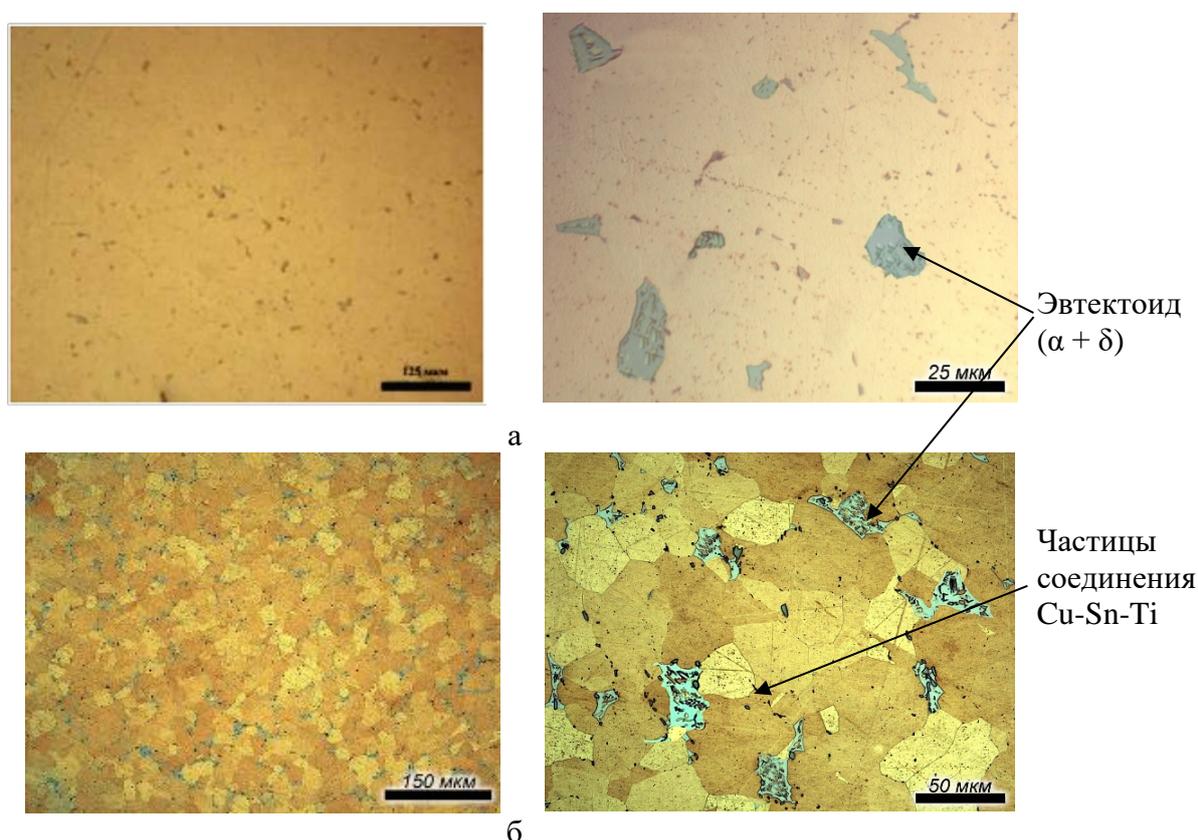


Рисунок 3.10 – Фрагменты микроструктуры образцов Osprey-бронзы двух составов от исходных заготовок: а) № Д42 (BrOT14-0,2% Ti); б) №БД9 (BrOT16-0,3% Ti) [115]

Как видно на рисунке 3.10, микроструктура слитков бронзы, полученной по Osprey-технологии, характеризуется меньшим количеством включений эвтектоида небольших размеров, которые располагаются по границам зерен. Кроме того, присутствуют частицы тройного соединения Cu-Sn-Ti, которые располагаются на границах и внутри зерен (рисунок 3.10). Частицы эвтектоида и тройных соединений распределены достаточно равномерно по сечению слитка.

Параметры микроструктуры образцов легированной бронзы, полученной по Osprey-технологии, с 14 и 16 мас. % Sn представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Параметры микроструктуры образцов бронзы, полученной по Osprey-технологии

Партия	№Д42 BrOT14-0,2% Ti		№БД9 BrOT16-0,3% Ti	
	центр	край	центр	край
Максимальный размер эвтектоидных включений, мкм	15±1	17±2	20±2	22±3
Характерный размер эвтектоидных включений, мкм	10±1	11±2	12±1	14±2
Характерный размер тройных соединений, мкм	3±1	3±1	3±1	5±1

Установлено, что бронза, полученная по Osprey – технологии с содержанием олова 14 мас. %, характеризуется меньшим количеством включений эвтектоида,

при этом их размер, по сравнению с бронзой, полученной дуплекс-процессом, в несколько раз меньше (таблицы 3.1 и 3.3). Кроме того, отмечено, что структура такой бронзы даже с содержанием Sn до 16 мас. % остается в основном однородной по сечению слитка.

Тем не менее при исследовании микроструктуры образцов бронзы, содержащей 16 мас. % Sn обнаружены отдельные крупные включения эвтектоида (размер которых представлен в таблице 3.3) и скопления частиц тройных соединений (рисунок 3.11).

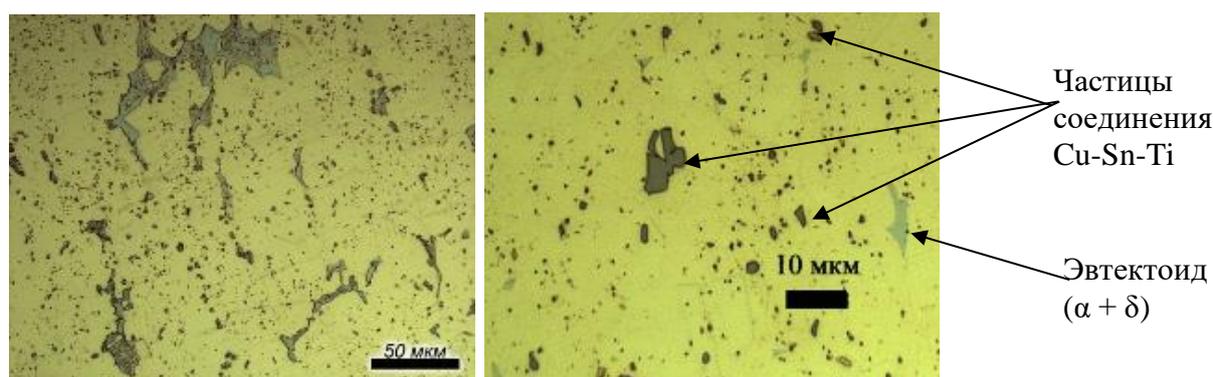


Рисунок 3.11 – Микроструктура образцов бронзы №БД 9 (BrO16-0,3% Ti)

Результаты МРС анализа Osprey-бронзы показали, что содержание Sn в Cu-Sn эвтектоиде составляет ~ 30 мас. %, как и в эвтектоиде бронзы, полученной дуплекс-процессом. Частицы тройного соединения Cu-Sn-Ti содержали от 20 до 30 мас. % Ti.

Зеренная структура образцов бронзы, полученной по Osprey-технологии, представлена на рисунке 3.12.

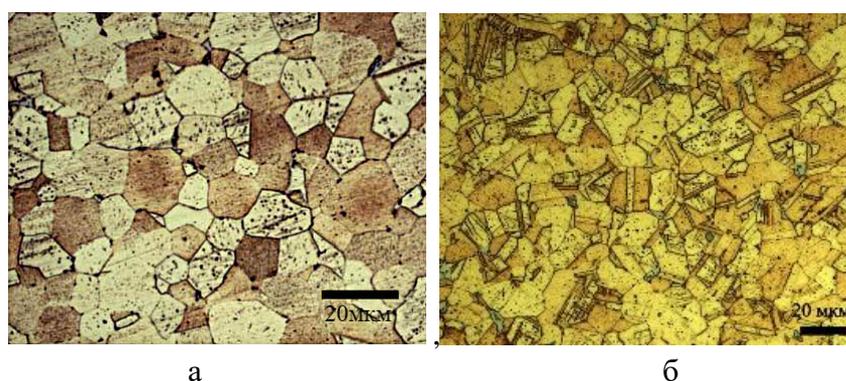


Рисунок 3.12 – Характерные микроструктуры образцов бронзы, полученной по Osprey – технологии: а) № Д42 (BrO14-0,2% Ti); б) №БД 9 (BrO16-0,3% Ti)

Анализ микроструктуры, приведенной на рис. 3.12, показал, что, в отличие от крупных и неоднородных зерен бронзы, полученной дуплекс-процессом, микроструктура бронзы, полученной по Osprey-технологии, характеризуется наличием

мелких равноосных зерен. Средний размер зерна не превышал 30 мкм (рисунок 3.12). Кроме того, бронза, полученная по Osprey-технологии, характеризуется однородным распределением мелких частиц эвтектоида, что позволяет деформировать материал без проведения гомогенизирующего отжига.

Исследования микротвердости

Результаты исследования микротвердости образцов бронзы различных составов, полученных по Osprey-технологии, представлены на рисунке 3.13.

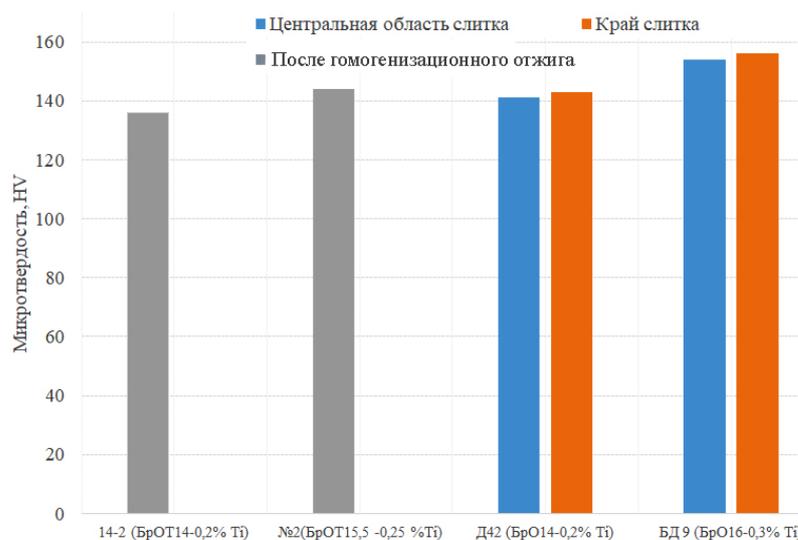


Рисунок 3.13 – Микротвердость образцов бронзы разных составов, полученных дуплекс-процессом (№14-2, №2) и по Osprey-технологии (№Д42, №БД9), в литом состоянии и после гомогенизационного отжига

Анализ результатов измерений микротвердости Osprey-бронзы по сечению показал, что значения в центральной области слитка и на периферии практически не отличаются, что свидетельствует об однородности материала. Сравнение характеристик сплавов, полученных разными методами, выявило близкие значения микротвердости (~142 HV) для бронзы с 14 мас. % Sn, легированной Ti, независимо способа изготовления (Osprey-технология или дуплекс-процесс) (рисунок 3.13). Увеличение содержания Sn до 16 мас. % в Osprey-бронзе приводит к росту значений микротвердости на 10 единиц.

3.1.3 Исследование образцов бронзы, полученной методом полунепрерывного литья

Процесс изготовления прутков из бронзы, полученной методом дуплекс-процесса или по Osprey-технологии, для первой многоволоконной сборки является многоступенчатым и включает механическую обработку слитков, два горячих выдавливания и волочение с промежуточными термообработками (рисунок 3.14) [36].

Преимущество метода полунепрерывного литья заключается в возможности получения в процессе вытяжки из расплава бронзовых прутков с размерами поперечного сечения близкими к тем, которые требуются для элементов сборки [116].

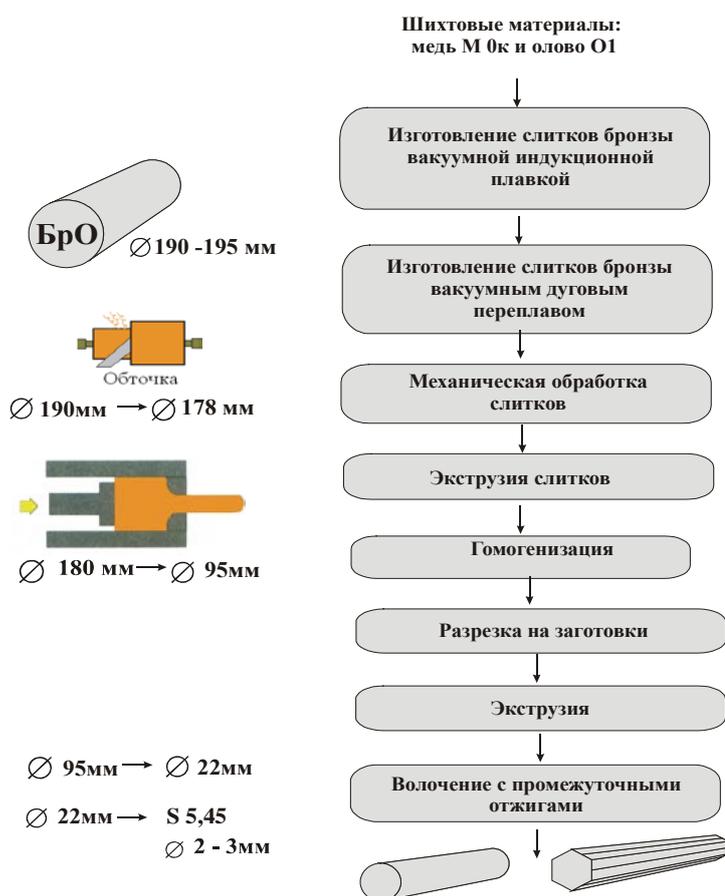


Рисунок 3.14 – Схема изготовления бронзовых прутков шестигранного и круглого сечения для первой многоволоконной сборки

Таким образом, появляется возможность исключить две стадии горячего выдавливания и стадию механической обработки слитков. Кроме того,

становится возможным уменьшить количество переходов при волочении и количество термообработок для снятия наклепа (рисунок 3.15).



Рисунок 3.15 – Различные схемы изготовления бронзовых прутков круглого и шестигранного поперечного сечения [116]

Методом полунепрерывного литья получены бронзовые прутки №1 с содержанием 14 мас. % Sn Ø 8 мм и длиной более 2 м (схема изготовления и химический анализ представлены в главе 2 п. 2.1). Фотографии характерной макроструктуры представлены на рисунке 3.16.

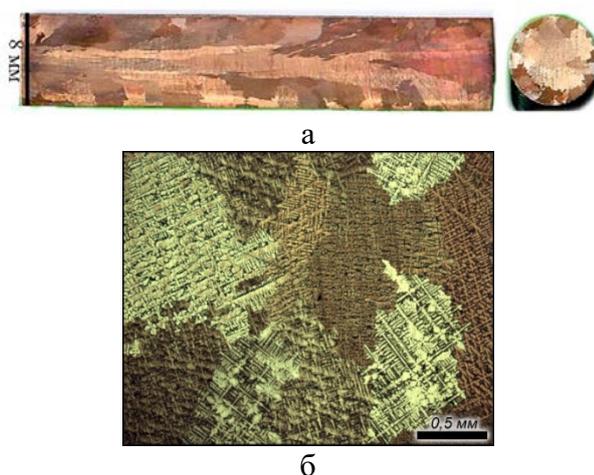


Рисунок 3.16 – Характерная макроструктура прутка №1 (с 14 мас. % Sn), полученного полунепрерывным литьем, в поперечном и продольном сечениях (а) и его микроструктура (б)

Анализ результатов исследования макроструктуры полученного прутка (рисунок 3.16) показал, что в материале отсутствуют такие дефекты, как

макропоры, неслитины, литейные трещины, шлаковые включения. В продольном сечении прутка можно выделить две характерные зоны: краевая - с практически равноосными зёрнами и центральная - с зёрнами, вытянутыми и наклоненными в направлении движения прутка при литье. Размер зёрна в поперечном сечении, в центральной части прутка, в среднем, составляет 400 мкм.

Анализ результатов исследования микроструктуры прутка №1 показал, что частицы эвтектоида распределены однородно как в поперечном, так и в продольном сечениях, что видно на характерных фрагментах микроструктуры (рисунок 3.17).

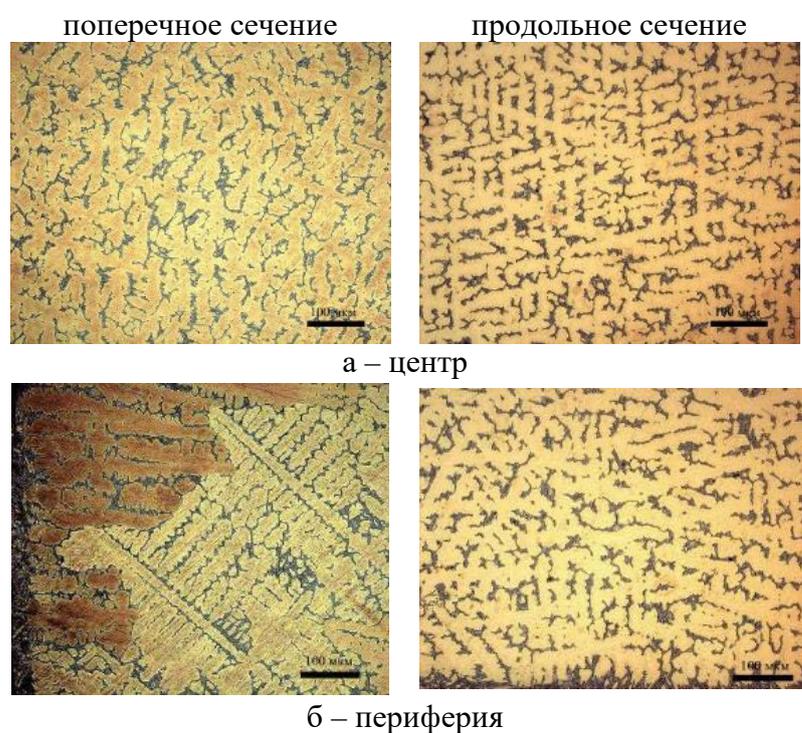


Рисунок 3.17– Характерная микроструктура поперечного и продольного сечения бронзового прутка №1 (с 14 мас. % Sn), полученного полунепрерывным литьем

Средний размер эвтектоидных включений в прутке №1, в продольном и поперечном сечениях, составляет 30 – 35 мкм. Это свидетельствует о сравнительно равномерном распределении олова по объему прутка, что благоприятно для его дальнейшей гомогенизации.

Основным недостатком процесса полунепрерывного литья является проведение его в воздушной среде, в связи с чем, невозможно легировать расплав титаном или цирконием из-за их высокого сродства к кислороду. Для сохранения

легирующих элементов в бронзе необходимо использовать при разливке защитную атмосферу или вакуум.

Методом полунепрерывного литья также было опробовано получение прутка № 2 с повышенным до 15,5 мас. % содержанием Sn. Характерные изображения микроструктуры образцов представлены на рисунке 3.18.

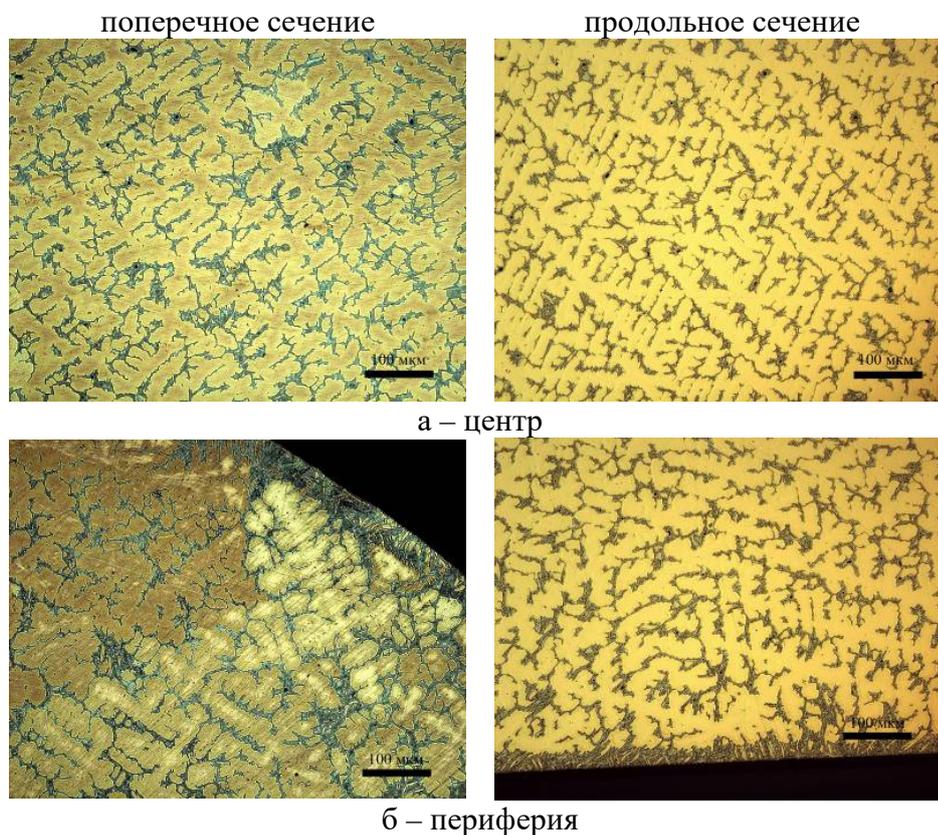
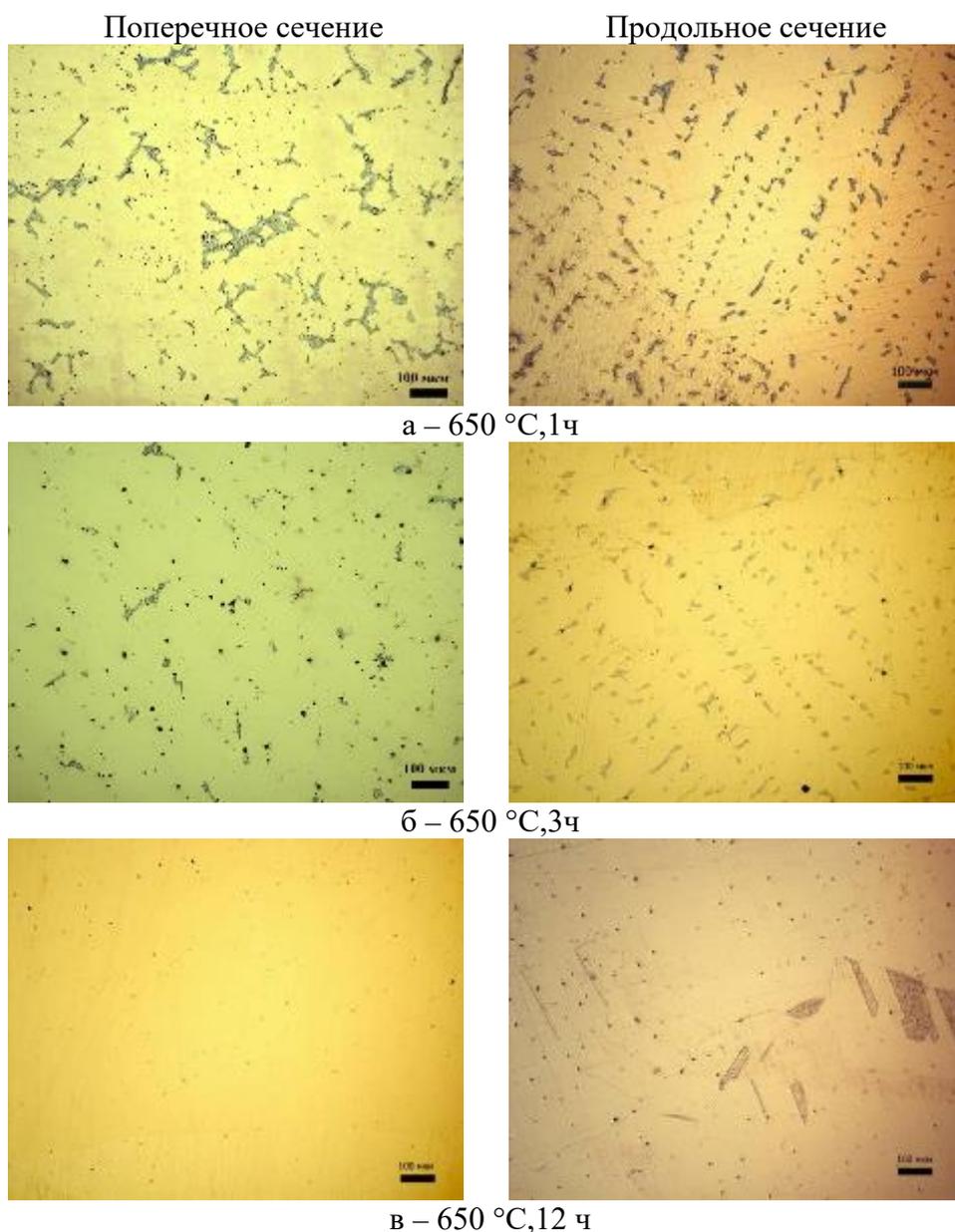


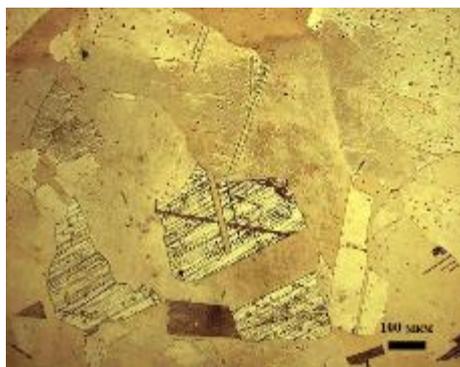
Рисунок 3.18 - Характерная микроструктура поперечного сечения бронзового прутка №2 (с 15,5 мас. % Sn), полученного полунепрерывным литьем

Увеличение содержания олова (с 14,0 до 15,5 мас. %) привело к росту размера эвтектоидных включений до 40 – 45 мкм в продольном и поперечном сечении (рисунок 3.18). Кроме того, на периферии сформировался сплошной слой эвтектоида толщиной около 40 мкм, что, по-видимому, связано с обратной ликвацией, к которой склонны оловянные бронзы [117]. Это явление может привести к обогащению поверхностного слоя заготовки легкоплавким компонентом-оловом. Обратная ликвация вызвана тем, что на заключительной стадии кристаллизации слитка жидкая фаза, обогащенная легкоплавким компонентом и находящаяся во внутренних объемах слитка, под влиянием давления от выделяющихся из расплава газов по междендритным каналам и

другими путями, продавливается к наружным слоям слитка и, тем самым, повышает в них концентрацию этого компонента.

Для подбора режима гомогенизации образцов от прутка №1, полученного полунепрерывным литьем, были проведены 4 отжига по режимам: 650 °С – 1 ч; 650 °С – 3, 12 и 24 ч. Характерные микроstructures образцов после гомогенизационного отжига разной длительности представлены на рисунке 3.19.





г – 650 °С, 24 ч

Рисунок 3.19 – Характерная микроструктура бронзового прутка после гомогенизационного отжига разной длительности

Отмечено, что после отжига при 650 °С, 12 ч микроструктура представляет собой однофазный α -твердый раствор (рисунок 3.19 в).

Результаты исследования микротвердости образцов бронзы, полученной полунепрерывным литьем, представлены на рисунке 3.20.

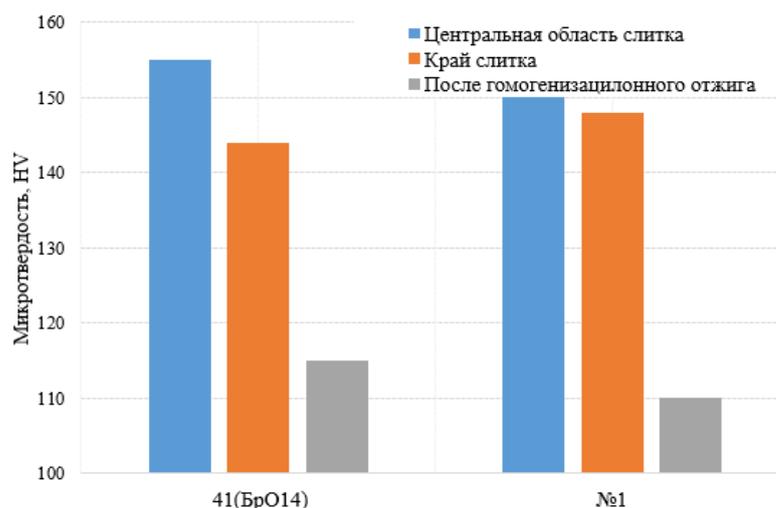


Рисунок 3.20 – Микротвердость образцов бронзы разных составов, полученных дуплекс-процессом (№41) и полунепрерывным литьем (№1), в литом состоянии и после гомогенизационного отжига

Анализ результатов измерений микротвердости образцов бронзы (рисунок 3.20), полученной полунепрерывным литьем, свидетельствуют о равномерном распределении твёрдости по сечению прутка. Практически нет существенного отличия между центром и периферией, что подтверждает высокую однородность материала, в отличие от образцов бронзы, изготовленной дуплекс-процессом, для которой характерна заметная разница в значениях микротвердости между

центральной областью и краем слитка. Таким образом, установлено, что для прутков, изготовленных п-н литьем, с содержанием олова 14 мас. %, можно сократить время отжига в 2 раза (с 24 до 12 часов) и снизить температуру с 700 до 650 °С по сравнению с гомогенизационным отжигом слитков, полученных дуплекс-процессом.

Для подбора режима гомогенизации прутка №2, с повышенным до 15,5 мас. % Sn (№2), были проведены отжиги по режимам: 650 °С – 3 ч и при 720 °С – 3 ч, 12 ч и 24 ч. Характерные микроструктуры образцов прутка представлены на рисунке 3.21.

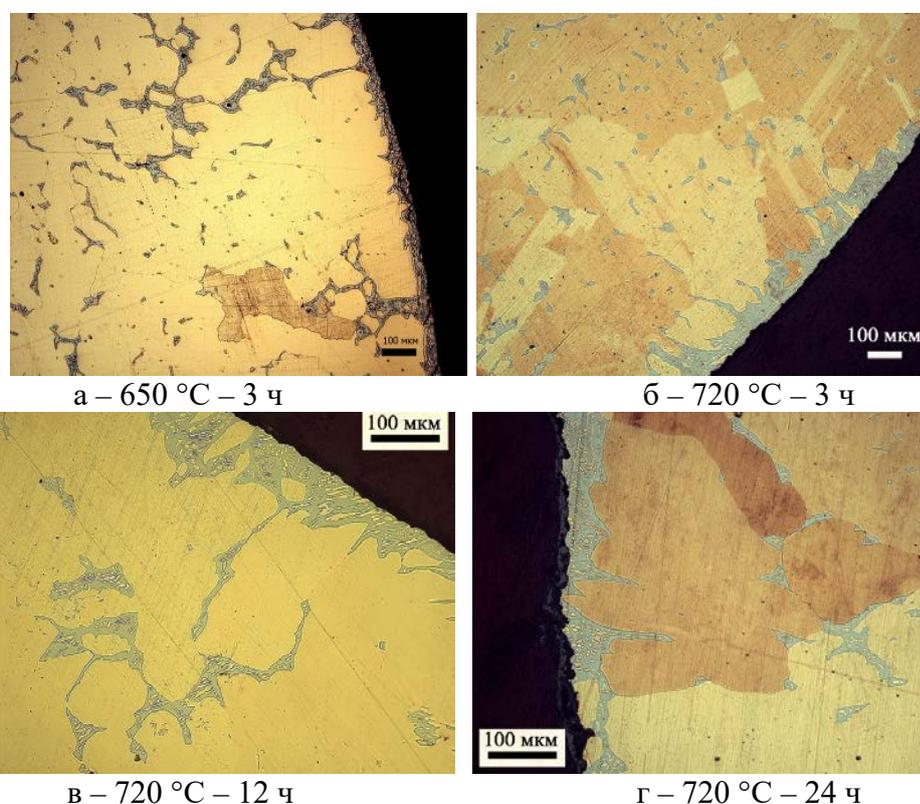


Рисунок 3.21 – Характерная микроструктура края бронзового прутка в поперечном сечении после гомогенизационного отжига по различным режимам

Установлено, что повышение температуры до 720 °С и длительности до 24 ч не позволило получить однофазную структуру, на периферии сохранялись протяженные области эвтектоида (рисунок 3.21).

На рисунке 3.22 представлено продольное сечение прутка №2 после деформации волочением на $\varnothing 6,5$ мм (суммарная накопленная степень относительной деформации составляла 34 %).

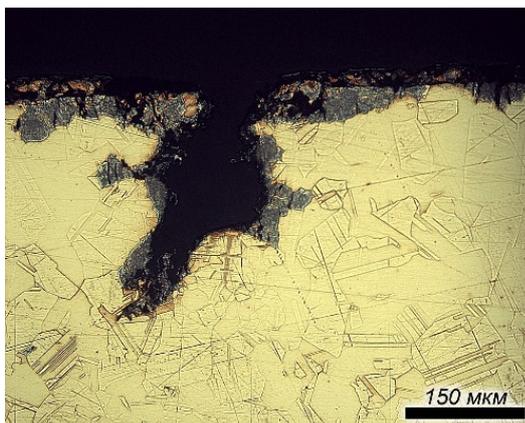


Рисунок 3.22 –Микроструктура периферии бронзового прутка №2 Ø 6,5 мм в продольном сечении

Как видно из рисунка 3.22, твердые и хрупкие включения эвтектоида покрывают сплошным слоем поверхность прутков партии №2 (с 15,5 мас. % Sn), а деформация волочением таких прутков приводит к их растрескиванию. Поэтому в дальнейшем рекомендовано продолжить оптимизировать режимы их получения, а в данной работе обработка таких прутков была остановлена.

3.2 Сравнительный анализ структуры бронз, полученных разными методами в литом состоянии

Анализ особенностей микроструктуры образцов бронзы в литом состоянии с содержанием олова 14 – 16 мас. %, полученной разными методами (дуплекс-процессом, Osprey-технологией и полунепрерывным литьем), позволил установить следующее:

1. Бронза с содержанием 14 – 15,5 мас. % Sn, полученная методом дуплекс-процесса, содержит значительное количество включений эвтектоида, и поэтому для ее дальнейшей деформации необходим гомогенизационный отжиг (700 °С, 24 ч), который приводит к полному растворению эвтектоида.

2. Легирование Ti бронзы, полученной дуплекс-процессом, приводит к уменьшению характерного размера эвтектоидных включений, причем с увеличением содержания Ti (с 0,1 до 0,25 мас. %) их размер уменьшается. Так, введение 0,25 мас. % Ti позволило уменьшить размер включений на 15 – 20 мкм (~44%). Дополнительное введение в легированную Ti бронзу Zr позволило снизить размер эвтектоидных включений на 7 – 10 мкм (~33%), а размер включений,

образованных легирующими элементами, уменьшился в 8 раз по сравнению с бронзой, легированной только Ti.

3. Установлено, что в бронзе, полученной п-н литьем, с содержанием 14 мас. % Sn наблюдается однородное распределение включений эвтектоида (размером 30 – 35 мкм) как в поперечном, так и в продольном сечениях. Показано, что увеличение содержания олова до 15,5 мас. % в прутках, полученных п-н литьем, приводит к росту эвтектоидных включений до 40-45 мкм. Отмечено, что на поверхности прутков образуется сплошной слой эвтектоида толщиной около 40 мкм, который не устраняется гомогенизационным отжигом и препятствует деформированию прутков из-за образования трещин.

4. Установлено, что бронза, полученная по Osprey – технологии, даже с содержанием Sn, повышенным до 16 мас. %, характеризуется однородной структурой по сечению слитка: образуется меньшее количества эвтектоидных включений и значительно снижается их размер (максимум 20-25 мкм).

5. Установлено, что Ti присутствует в структуре бронзы, полученной дуплекс-процессом и Osprey-технологией, в виде тройных соединений Cu-Sn-Ti.

На основании комплексного анализа микроструктуры и механических свойств бронзы, полученной различными методами, для изготовления опытных партий многоволоконных стрендов была выбрана высокооловянная бронза (с содержанием Sn 15,5 – 16 мас. %), легированная Ti или Ti+Zr, полученная как по Osprey-технологии, так и дуплекс-процессом. Прутки бронзы аналогичного состава, полученные методом полунепрерывного литья, разрушались при деформации из-за наличия слоя хрупкого эвтектоида на поверхности прутков, и в данной работе для получения композиционныхборок не применялись.

3.3 Взаимосвязь структуры, твердости и механических свойств прутков из бронзы со степенью деформации и режимами термообработки

Исследования проводили на образцах пяти партий бронзы, выплавленной по дуплекс-процессу, и двух партиях, полученных по Osprey – технологии, с суммарной накопленной степенью относительной деформации от 10 до 50 %.

Данный диапазон выбран поскольку дальнейшее увеличение деформации (выше 50 %) приводит к разрушению композитных прутков, состоящих из бронзовой матрицы с ниобиевыми волокнами, используемых для получения Nb_3Sn стрендов по бронзовому методу [114]. Термообработку деформированных прутков проводили при температурах от 300 до 600° С с выдержкой 1 ч.

Твердость

Зависимости твердости прутков бронзы, полученной дуплекс-процессом, от степени деформации и температуры термообработки приведены на рисунке 3.23.

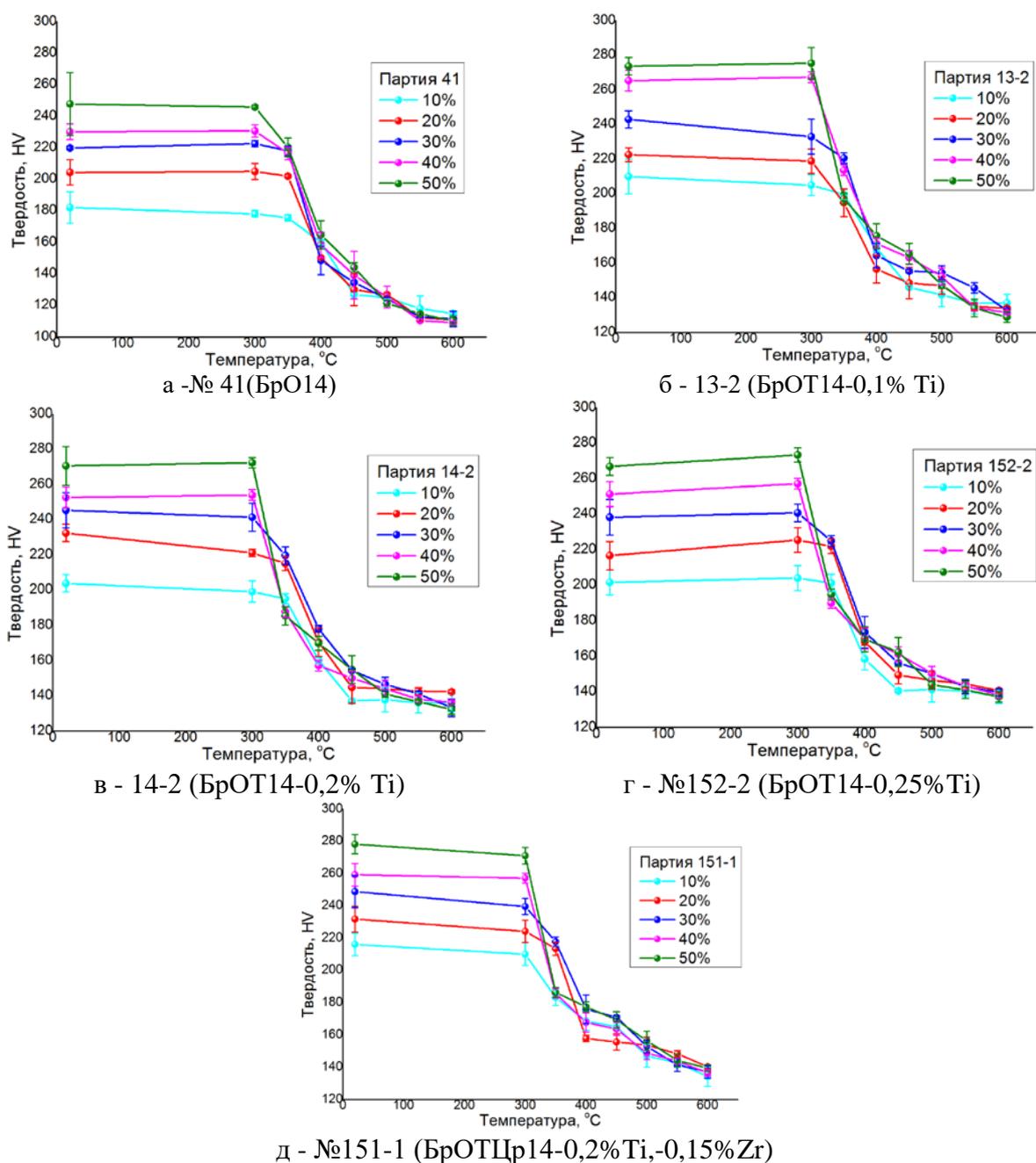
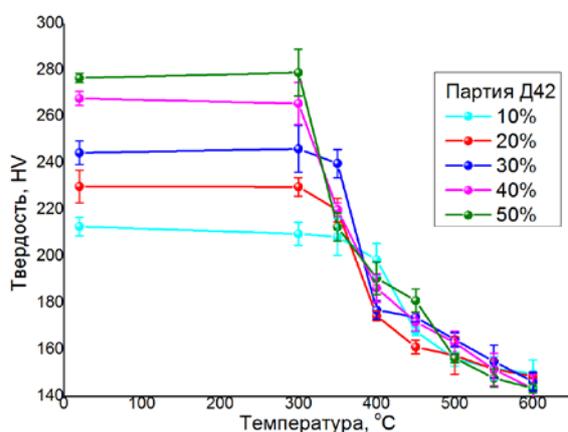


Рисунок 3.23 –Зависимости твердости прутков бронзы, полученной дуплекс-процессом от степени деформации и температуры термообработки

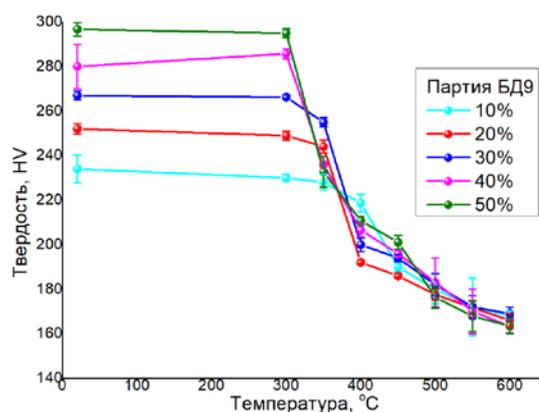
Анализ результатов, представленных на рисунке 3.23, показал, что независимо от способа получения и легирующих добавок при температурах ниже 300 °С твердость образцов, при всех изученных степенях деформации, не изменялась. При 400 °С происходит достаточно резкое снижение твердости образцов, а затем наблюдается более монотонное снижение.

При легировании бронзы, полученной дуплекс процессом 0,1 мас. % Ti, твердость образцов увеличивается в среднем на 20 единиц во всем диапазоне исследуемых температур по сравнению с нелегированной бронзой (рисунок 3.23 а, б.). Увеличение содержания Ti с 0,1 до 0,25 мас. % приводит к незначительному повышению твердости – в диапазоне 0-7 единиц (рисунок 3.23 б, в, г). Дополнительное введение Zr увеличило твердость бронзы на 10 единиц, по сравнению с легированной 0,2 мас. % Ti (рисунок 3.23 в, д). При увеличении температуры термообработки, начиная с 500 °С, значения твердости образцов немного снижаются, либо остаются практически неизменными (рисунок 3.23).

Проведено сравнение твердости бронзы, легированной Ti с содержанием 14 и 16 мас. % Sn, полученной по Osprey-технологии и дуплекс-процессом (рисунок 3.24).



а - Д42 (БрОТ14-0,2% Ti)



б – БД9 (БрОТ16-0,3% Ti)

Рисунок 3.24 –Зависимости твердости прутков бронзы, полученной по Osprey-технологии от степени деформации и температуры термообработки

Сравнительный анализ (рисунки 3.23 в и 3.24 а) показал, что у образцов Osprey-бронзы значения твердости выше на 5-10 единиц во всем диапазоне исследуемых температур и деформаций.

Повышение содержания Sn до 16 мас. % (рисунок 3.24 б) привело к увеличению твердости на 10-25 единиц во всем диапазоне температур и деформаций по сравнению с легированными образцами бронзы, полученной разными методами с 14 мас. % Sn (рисунки 3.23 б, в, г, д и 3.24 а).

Отмечено, что увеличение степени деформации бронзы до 40 - 50 % приводит к росту твердости образцов, однако резкое снижение (до 180-210 единиц) происходит уже при 350 °С (а не при 400 °С) на всех образцах. По-видимому, это связано с тем, что с увеличением степени деформации растет плотность дислокаций и энергия, накопленная при деформации, т.е. возрастает термодинамический стимул к началу процесса рекристаллизации при более низкой температуре.

Результаты исследования зависимости твердости образцов бронзы с предварительной деформацией 50% от времени выдержки при 400, 450 и 500 °С приведены на рисунке 3.25.

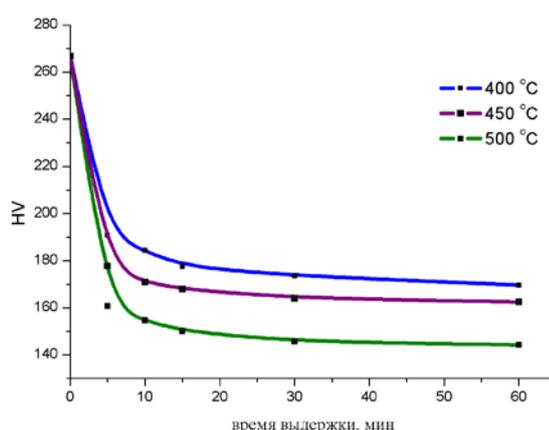


Рисунок 3.25 – Зависимость твердости прутков из бронзы от температуры термообработки и времени выдержки для партии №152-2 (BrO14-0,25%Ti) с предварительной степенью деформации 50 %

Из представленного графика (рисунок 3.25) видно, что резкое падение твердости при всех температурах наблюдается уже после 5 мин. выдержки. Увеличение длительности отжига до 60 мин практически не влияет на величину

твердости. При этом отмечено, что отжиг при 500 °С приводит к наибольшему снижению твердости прутков.

На основании анализа полученных результатов рекомендован режим отжига для снятия напряжений бронзовых прутков: 500 °С, 10 мин.

Механические свойства

Результаты исследований зависимости механических свойств образцов нелегированной бронзы, полученной дуплекс - процессом от суммарной степени относительной деформации и температуры термообработки представлены на рисунке 3.26.

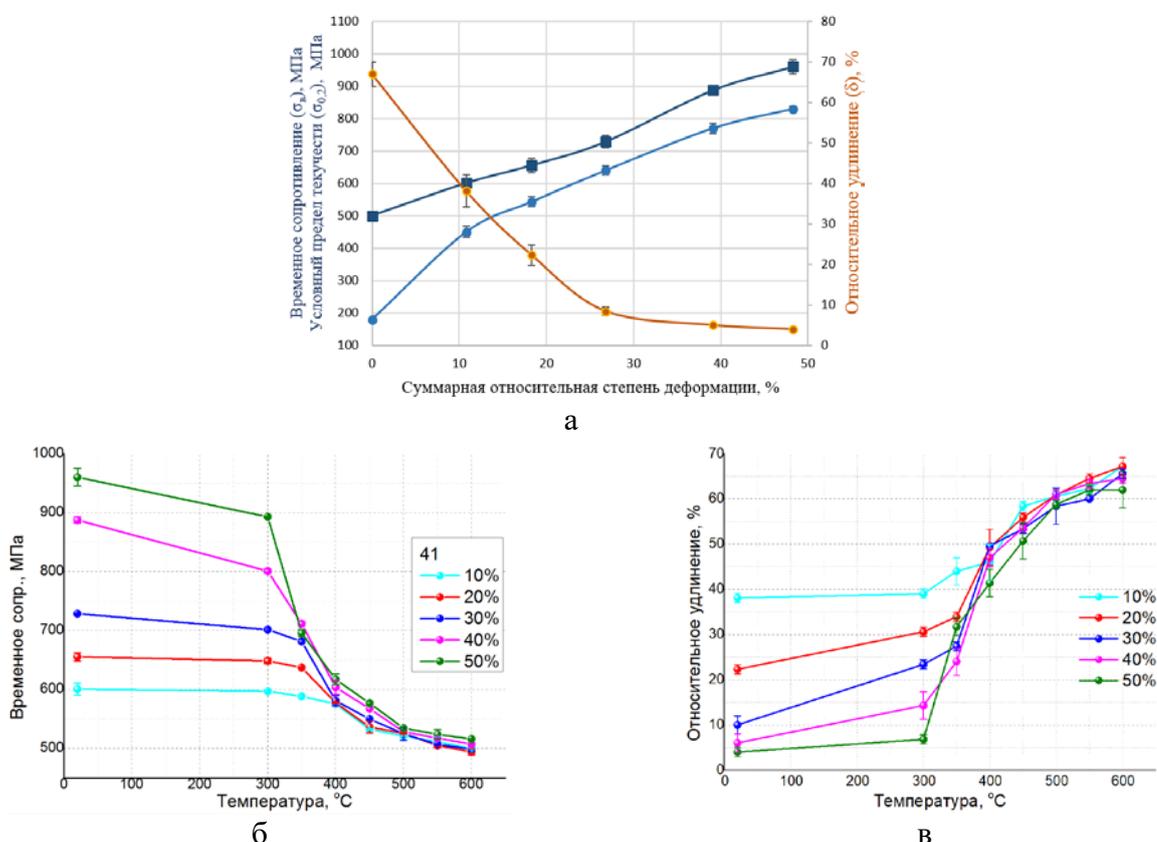


Рисунок 3.26 – Графики зависимости изменения временного сопротивления, условного предела текучести и относительного удлинения прутков бронзы № 41(БрО14), полученных дуплекс-процессом, от суммарной степени относительной деформации (а) и температуры термообработки (б, в)

На представленных зависимостях временного сопротивления σ_b и условного предела текучести $\sigma_{0.2}$ прутков нелегированной бронзы от суммарной степени относительной деформации (рисунок 3.26а), наблюдается повышение прочностных свойств материала при увеличении деформации. В частности, при увеличении

суммарной степени деформации до 50% значения σ_b возрастают с исходных 500 до 960 МПа. Аналогичная динамика прослеживается и для значений $\sigma_{0,2}$, которые увеличиваются со 180 МПа до 830 МПа. В то же время наблюдается обратная зависимость для значений относительного удлинения δ . По мере увеличения суммарной относительной степени деформации до 50% значения δ снижаются с 67% до 4% (рисунок 3.26а). Термообработки по режимам: 300 °С, 1ч и 350 °С, 1ч предварительно деформированных образцов бронзы не приводят к сильному снижению прочностных свойств при малых степенях относительной деформации (до 30 %) (рисунок 3.26б).

Результаты исследований зависимости механических свойств образцов легированной Ti и совместно Ti и Zr бронзы, полученной дуплекс – процессом от суммарной степени относительной деформации и температуры термообработки представлены на рисунках 3.27 - 3.29.

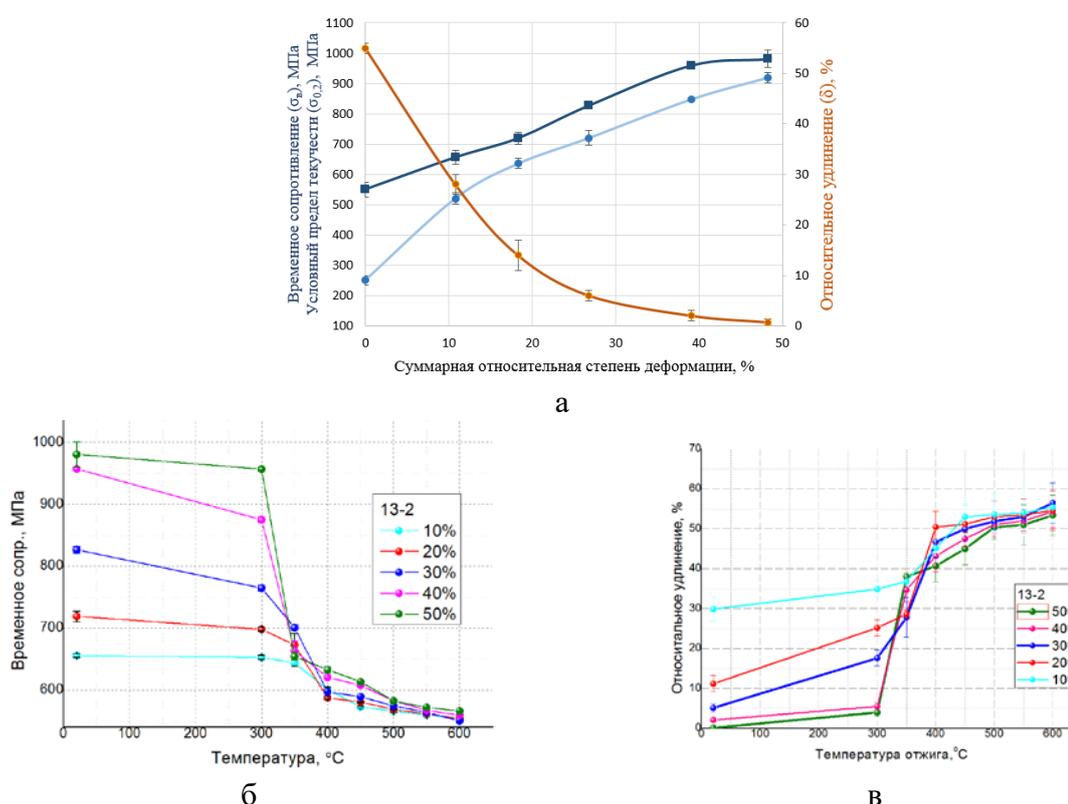


Рисунок 3.27 – Графики зависимости изменения временного сопротивления, условного предела текучести и относительного удлинения прутков бронзы 13-2 (BrO14-0,1% Ti), полученных дуплекс-процессом, от суммарной степени относительной деформации (а) и температуры термообработки (б, в)

Как видно на рисунке 3.27а, б, образцы из легированной бронзы с 0,1 мас. % Ti, полученной дуплекс процессом, имеют более высокие прочностные характеристики по сравнению с нелегированной бронзой, наблюдается увеличение σ_6 и $\sigma_{0,2}$ в среднем на 60 и 80 МПа, во всем диапазоне исследуемых температур. Это связано с тем, что при введении Ti в бронзу происходит дополнительное упрочнение материала за счет образования интерметаллических фаз (частиц Cu-Sn-Ti). Значения δ образцов, легированных 0,1 мас. % Ti, при малых суммарных степенях деформации (до 20 %) уменьшаются на 10 %, по сравнению с нелегированной бронзой (рисунки 3.26 и 3.27). С увеличением степени деформации до 30% и более, разница в значениях δ сокращается и составляет около 5 % (рисунки 3.26, 3.27). При повышении температуры термообработки в диапазоне от 450 до 600 °С значения δ образцов легированной Ti бронзы ниже в среднем на 10 единиц по сравнению с аналогичными образцами нелегированной бронзы (рисунки 3.26, 3.27).

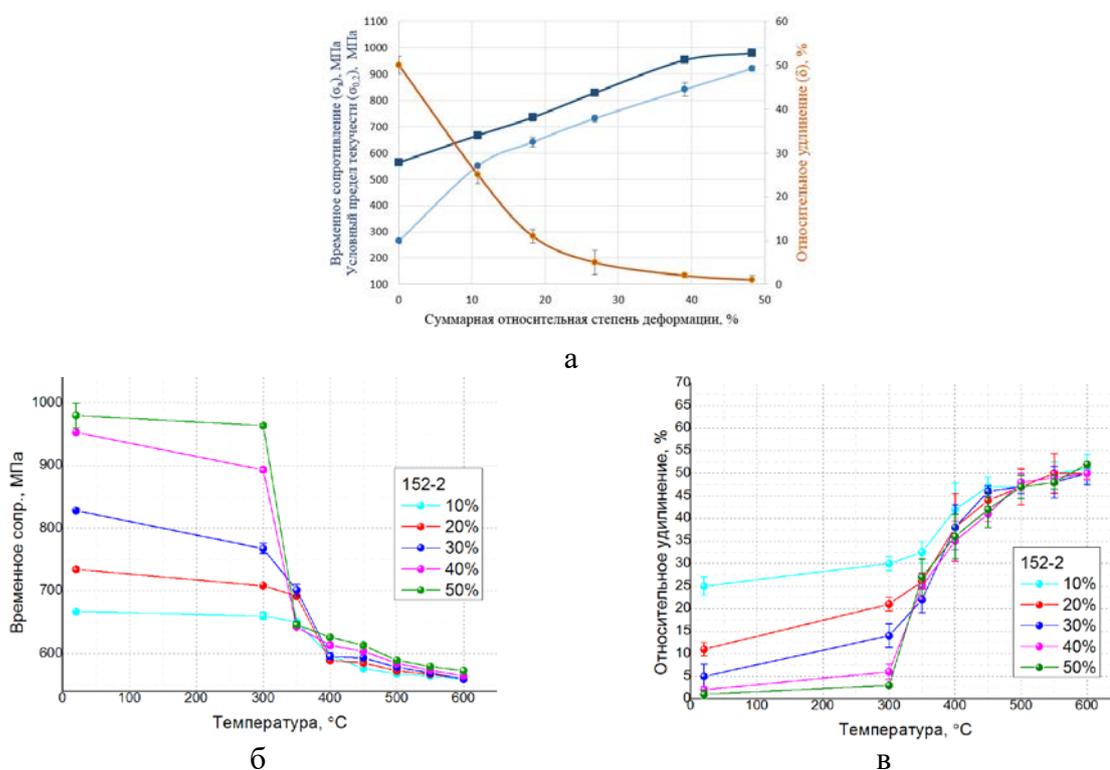


Рисунок 3.28– Графики зависимости изменения временного сопротивления, условного предела текучести и относительного удлинения прутков бронзы 152-2 (BrO14-0,25% Ti), полученных дуплекс-процессом, от суммарной степени относительной деформации (а) и температуры термообработки (б, в)

Увеличение содержания Ti с 0,1 до 0,25 мас. % приводит к небольшому увеличению значений σ_{ϵ} и $\sigma_{0,2}$ примерно на 15 МПа и снижению δ на 3-7 % при малых степенях относительной деформации (до 20%) (рисунки 3.27, 3.28). В свою очередь, при более высоких степенях деформации (более 20%) существенных изменений указанных механических характеристик не выявлено (рисунки 3.27, 3.28). После термообработки в интервале температур от 500 до 600 °С значения σ_{ϵ} и δ для всех образцов, легированных Ti, варьируются в диапазонах 590-560 МПа и 50-54%, соответственно (рисунок 3.28 б, в).

Дополнительное введение Zr в бронзу, полученную дуплекс-процессом, не вызвало существенных изменений механических свойств по сравнению с бронзой, легированной Ti (рисунок 3.29).

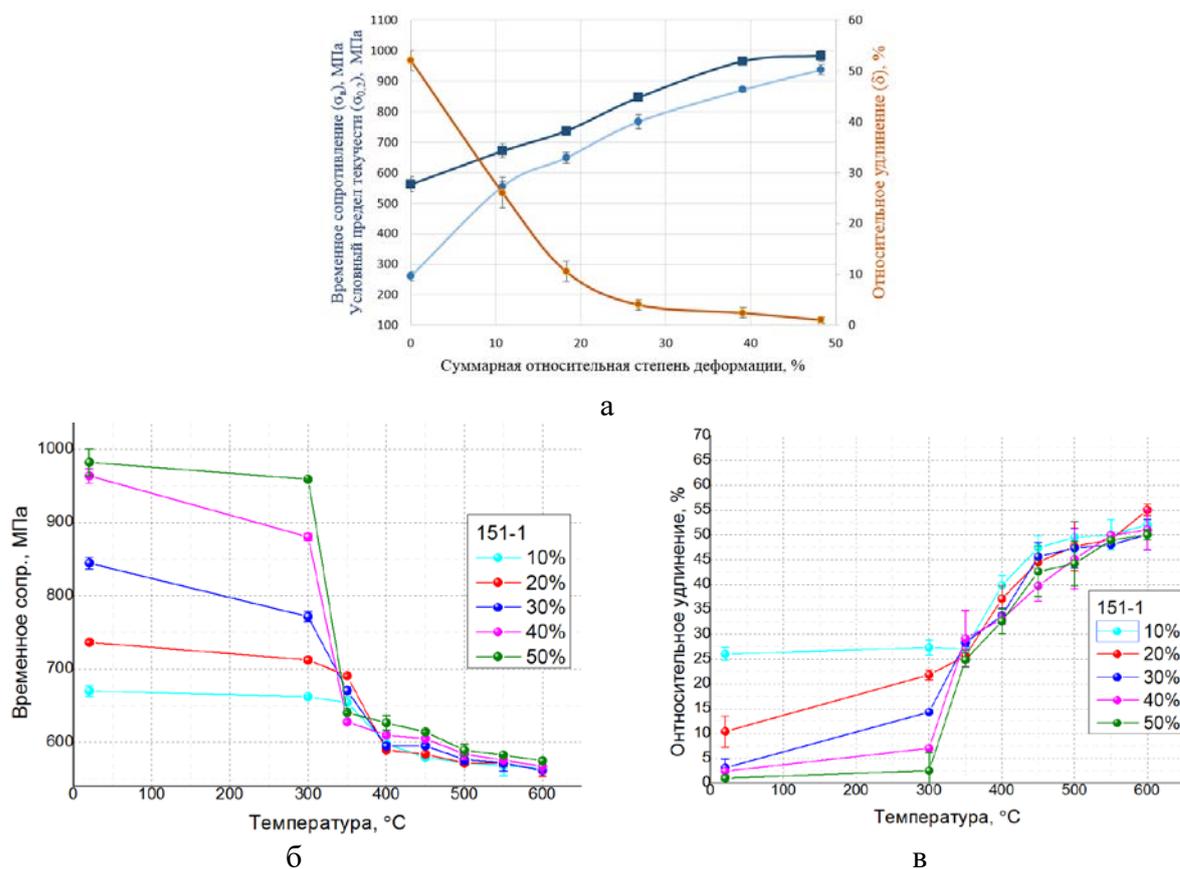


Рисунок 3.29 – Графики зависимости изменения временного сопротивления, условного предела текучести и относительного удлинения прутков бронзы №151-1 (БрОТЦр14-0,2%Ti-0,15%Zr), полученных дуплекс-процессом, от суммарной степени относительной деформации (а) и температуры термообработки (б, в)

Как видно на рисунке 3.29 значения механических характеристик при введении дополнительно Zr оставались сопоставимы как до, так и после отжига во всём температурном диапазоне с соответствующими показателями бронзы, легированной 0,25 мас. % Ti.

Проведен сравнительный анализ значений механических свойств прутков бронзы, легированной Ti с содержанием 14 мас. % Sn, полученной дуплекс-процессом и Osprey-технологией (рисунки 3.30).

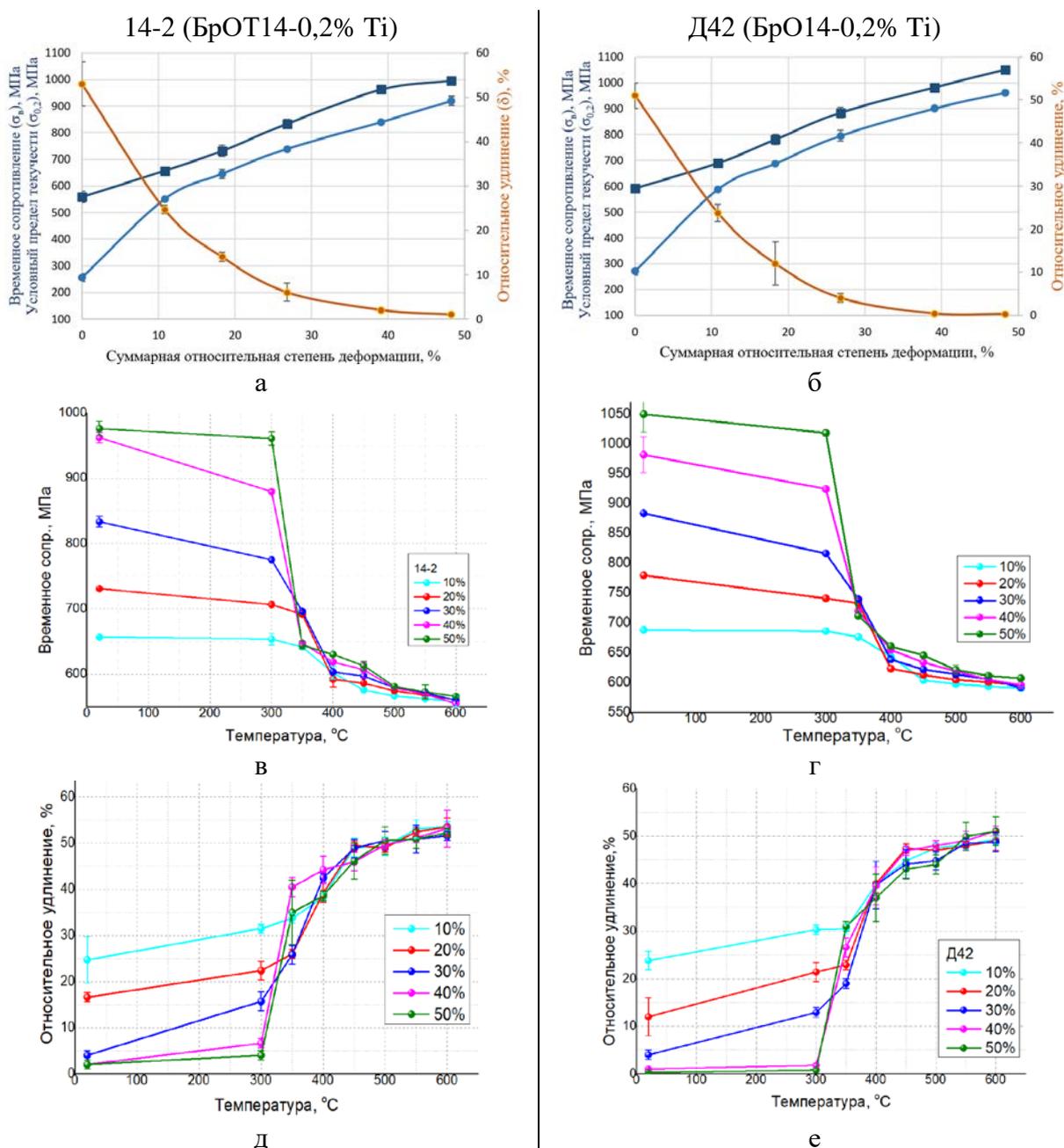
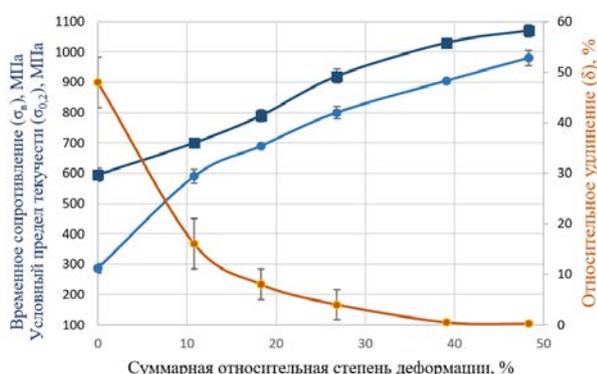


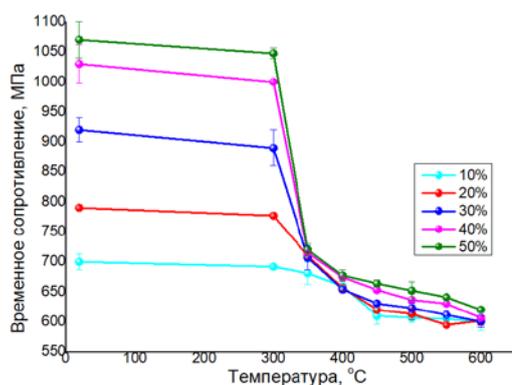
Рисунок 3.30 – Графики зависимости изменения временного сопротивления, условного предела текучести и относительного удлинения прутков бронзы, полученных дуплекс-процессом и Osprey-технологией, от суммарной степени относительной деформации (а, б) и температуры термообработки (в, г, д, е) [118]

Как видно на рисунке 3.30 бронза, полученная по Osprey- технологии (БрО14- 0,2% Ti), характеризуется более высокими значениями σ_e и $\sigma_{0,2}$ в среднем на 40 МПа по сравнению с аналогичной по составу бронзой, полученной дуплекс-процессом. В тоже время на образцах Osprey-бронзы отмечается незначительное снижение относительного удлинения, не превышающее 2%.

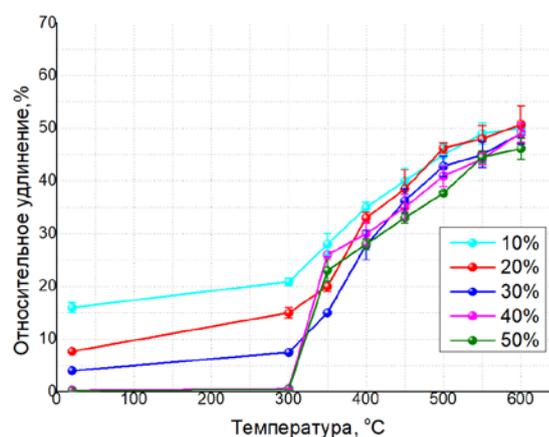
Увеличение содержания олова с 14 до 16 мас. % в Osprey бронзе приводит к возрастанию значений σ_e и $\sigma_{0,2}$ и снижению δ при всех степенях деформации и во всем диапазоне исследуемых температур от 300 до 600 °С (рисунок 3.31).



а



б



в

Рисунок 3.31 – Графики зависимости изменения временного сопротивления, условного предела текучести и относительного удлинения прутков бронзы БД9 (БрО16-0,3% Ti), полученных Osprey-технологией, от суммарной степени относительной деформации (а) и температуры термообработки (б, в) [115]

Увеличение содержания олова до 16 мас. % в Osprey-бронзе привело к повышению σ_e и $\sigma_{0,2}$ на 10МПа при малых степенях деформации (до 20%), сопровождаясь снижением δ на 5 % (рисунок 3.31). При больших степенях

деформации наблюдается более выраженное увеличение разницы в значениях σ_ϵ и $\sigma_{0,2}$ с ростом содержания олова, достигающее 20 и 34 МПа, соответственно (рисунок 3.31). При этом значимых изменений в относительном удлинении не выявлено (рисунок 3.31).

В прутках из слитков бронзы, полученной по Osprey-технологии, при достижении высоких суммарных степеней относительной деформации (около 50%) выявлена склонность к разрушению части образцов при испытаниях на растяжение при относительно низких значениях временного сопротивления. Это может быть связано с тем, что в процессе холодной деформации бронзовых прутков происходит распад твердого раствора с выделением ϵ -фазы. В связи со спецификой метода получения, возможно фиксировать повышенное содержание Sn в твёрдом растворе, вследствие чего материал оказывается в метастабильном (пересыщенном) состоянии. Под действием пластической деформации происходит ускоренный распад этого твёрдого раствора, приводящий к активному образованию ϵ -фазы, что способствует упрочнению бронзы и повышает ее предрасположенность к растрескиванию при пластической деформации. Кроме того, при пластической деформации также происходит накопление локальных напряжений возле дисперсных частиц второй фазы (включения эвтектоида и соединения Cu-Sn-Ti). Поскольку частицы не обладают достаточной пластичностью, то они становятся источниками концентраторов напряжений. И при высоких деформациях данный фактор способствует образованию микротрещин и, как следствие, снижению пластичности и прочностных характеристик исследуемых образцов.

Анализ приведенных зависимостей изменения σ_ϵ (рисунки 3.26-3.31) показал, что при небольших степенях деформации (до 30 %) для всех исследуемых образцов бронзы, полученных разными методами, повышение температуры термообработки не приводит к существенным изменениям σ_ϵ . В то же время, установлено, что при температуре 350 °С наблюдается резкое снижение σ_ϵ образцов со степенью деформации 40 и 50 % на всех партиях.

Установлено, что после отжига при 500 °С, 1ч разница в значениях σ_e прутков из бронзы с разной степенью деформации (от 10 до 50%) становится минимальной, независимо от метода их получения. Отжиг при 500 °С 1ч позволяет восстановить пластичность (δ) деформированных прутков бронзы до 45-55%. Поэтому для унификации технологии при производстве стрендов этот режим был рекомендован для проведения промежуточных термообработок как бронзовых, так и композиционных прутков.

Показано, что максимально возможная степень деформации между термообработками бронзовых прутков, полученных по дуплекс-процессу, не должна составлять более 50%, поскольку при этом происходит существенное снижение пластичности (δ менее 1%). Превышение этого порога деформации приводит к возникновению трещин, обусловленных накоплением критического уровня внутренних напряжений.

В случае Osprey-бронзы рекомендуемая степень деформации должна составлять не более 40%, поскольку дальнейшее увеличение степени деформационного воздействия вызывает растрескивание.

Для исследования поведения бронзы в процессе прессования проведены измерения механических свойств при температурах от 200 до 700 °С (рисунок 3.32).

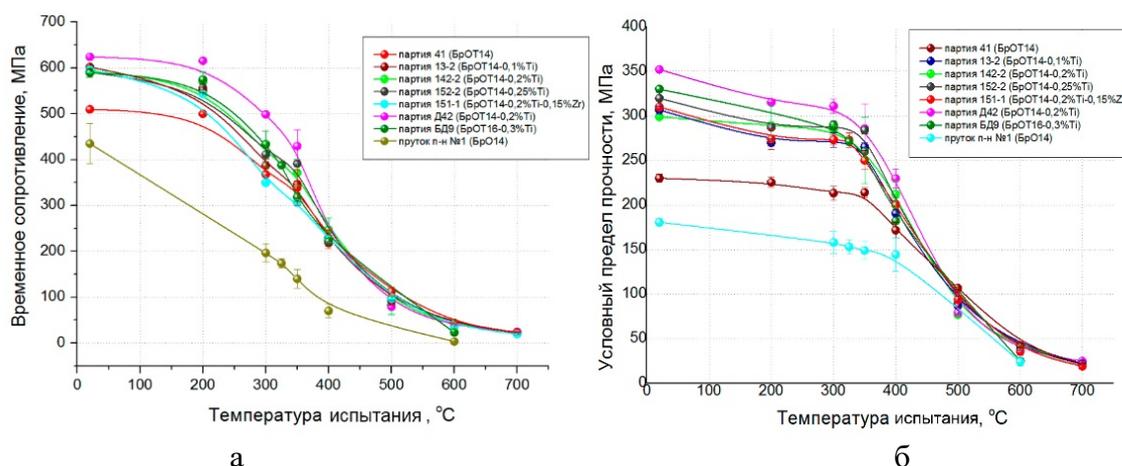


Рисунок 3.32 – Зависимость временного сопротивления σ_e и условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ от температуры испытаний образцов бронзы, полученной разными методами: дуплекс-процессом партии: 41, 13-2, 142-2, 152-2, 151-1; по Osprey-технологии партии: Д42, БД9; п-н литьем партия №1

Анализ зависимостей (рисунок 3.32) σ_{ϵ} и $\sigma_{0,2}$ образцов из бронзы разного состава и способов выплавки от температуры испытания показал, что их характер принципиально не отличался: величина σ_{ϵ} и $\sigma_{0,2}$ материала монотонно уменьшается с увеличением температуры. При этом отмечено, что образцы из бронзы, полученные п-н литьем, имели самые низкие значениями σ_{ϵ} и $\sigma_{0,2}$ во всем интервале температур. Отмечено, что на образцах из Osprey-бронзы (партия Д42) наблюдаются более высокие значения σ_{ϵ} при температурах испытания до 400 °С, а при повышении до 600 °С, их характеристики становятся близкими к образцам, полученным дуплекс-процессом.

Провал пластичности

Исследование пластических свойств образцов бронзы от температуры испытания представлены на рисунке 3.33.

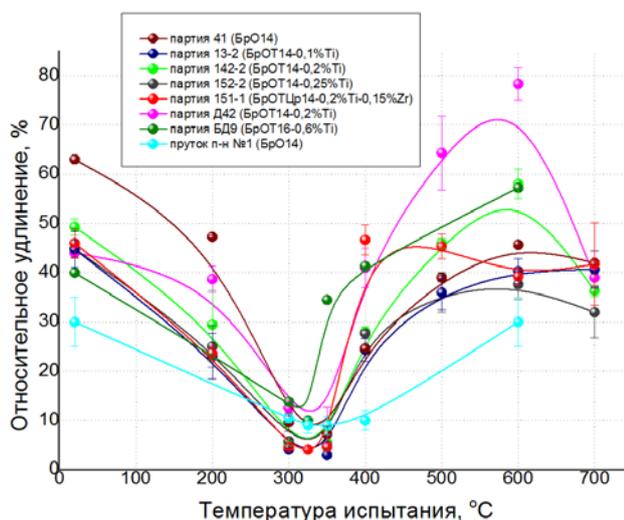


Рисунок 3.33 – Зависимость относительного удлинения δ от температуры испытаний образцов бронзы, полученной разными методами: дуплекс-процессом - партии 41 (BrO14), 13-2 (BrOT14-0,1%Ti), 142-2 (BrOT14-0,2%Ti), 152-2 (BrOT14-0,25%Ti), 151-1 (BrOTЦр14-0,2%Ti-0,15%Zr); по Osprey-технологии – партии Д42 (BrOT14-0,2%Ti), БД9 (BrOT16-0,3%Ti), п-н литьем партия №1 (BrO14)

При исследовании зависимости пластических свойств прутков из бронзы (для различных методов получения и составов) от температуры (рисунок 3.33) было отмечено довольно резкое снижение в интервале от 300 до 350 °С (т.н. провал пластичности). Это явление известно и встречается на изделиях из меди [50], [51], [53], [55], [57] и, скорее всего, связано с замедлением миграции границ зерен и дислокаций в определенном интервале температур из-за особого поведения

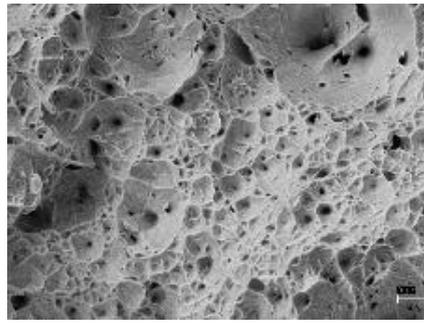
сегрегаций примесей (Глава 1, п.1.3). При температуре более 400 °С происходит обратный процесс - резкое увеличение относительного удлинения. При этом на образцах, легированных Ti и Zr, отмечено более высокое значение относительного удлинения (на 20 %) при 400 °С – 46 %, по сравнению с образцами нелегированной и легированной Ti бронзы, полученной дуплекс процессом. При увеличении температуры от 500 до 600 °С наблюдается более резкое увеличение пластичности образцов из бронзы, полученной по Osprey-технологии.

Фрактографический анализ изломов образцов прутков из бронзы, полученной разными методами

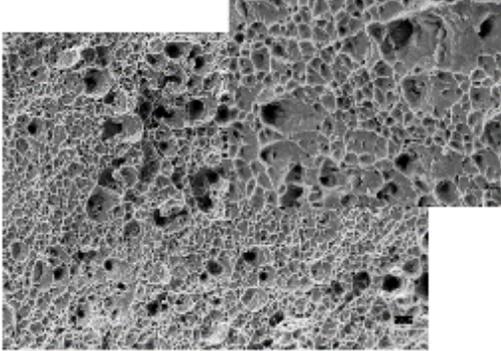
Результаты исследования микроструктуры поверхности изломов в интервале температур 20-700 °С образцов бронзы, выплавленной дуплекс - процессом с разным содержанием легирующих элементов: 41 (BrO14), 132-2 (BrO14-0,1 % Ti), 142-2 (BrO14-0,2 % Ti), 152-2 (BrO14-0,25 % Ti) и 151-1 (BrO14-0,2 % Ti-0,15%Zr) и методом Osprey-технологии: Д42 (BrO14-0,2 % Ti), БД9 (BrO16-0,3 % Ti) представлены на рисунках 3.34-3.35 и в приложении Б.

На рисунке 3.34 представлены фрагменты микроструктуры поверхности излома образцов, полученных дуплекс-процессом. Деформация произведена посредством растяжения при 20 °С до разрушения.

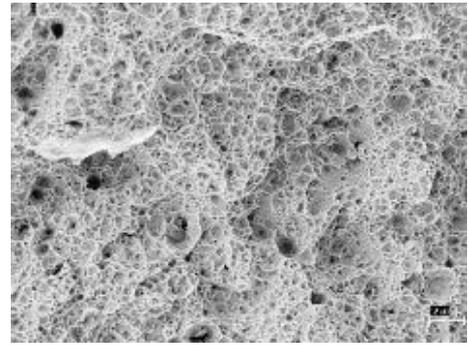
На поверхности всех исследованных образцов, подвергнутых осевому растяжению (при 20 °С), наблюдается «волокнистый» рельеф, который характеризуется совокупностью отдельных ямок. Это свидетельствует о вязком характере разрушения, когда межзеренные границы прочнее самих зерен, и поэтому разрушение имеет транскристаллитный характер и проходит по телу зерна, а не по границам между ними (рисунок 3.34).



а – 41 (BrO14)



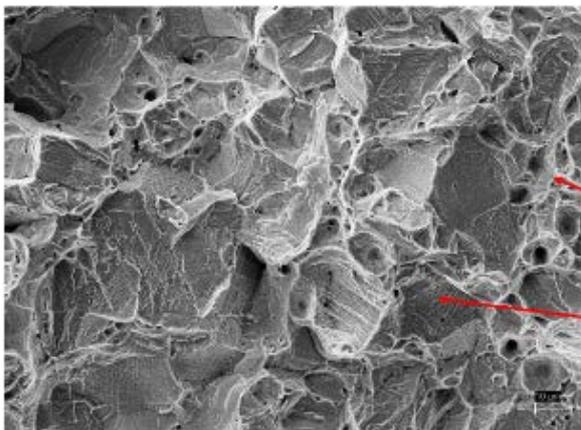
б – 142-2 (BrOT14-0,2%Ti)



в – Д42 (BrOT14-0,2%Ti)

Рисунок 3.34 – Фрагмент микроструктуры изломов образцов бронзы при $T_{исп.} = 20^{\circ}C$ (СЭМ)

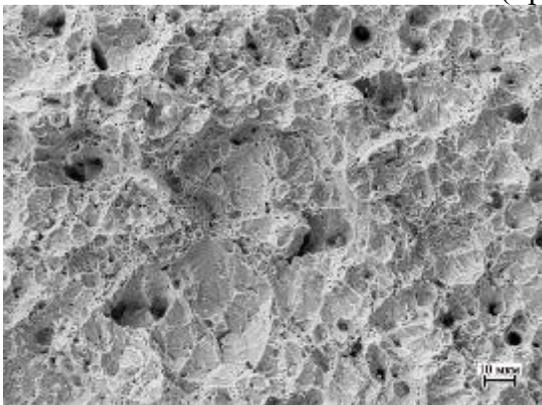
С увеличением температуры испытания до 300-350 °С характер разрыва сильно меняется (рисунок 3.35).



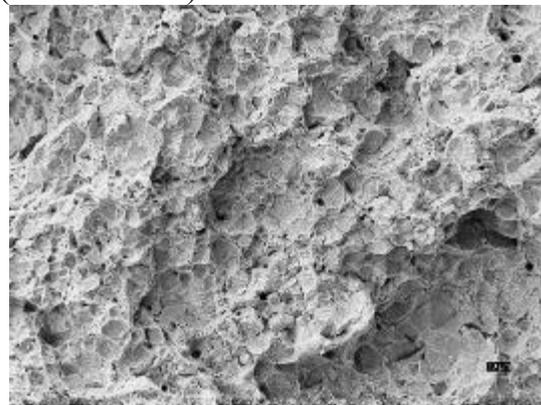
Области вязкого разрушения

Области хрупкого разрушения

а – 41 (BrO14) ($T_{исп.} = 300^{\circ}C$)



б – 132-2 (BrOT14-0,1%Ti) ($T_{исп.} = 300^{\circ}C$)



в – 132-2 (BrOT14-0,1%Ti) ($T_{исп.} = 350^{\circ}C$)

Рисунок 3.35 – Фрагменты микроструктуры изломов образцов бронзы при различных температурах испытаний (СЭМ)

При температурах 300–350 °С (рисунки 3.35) на образцах в месте разрыва наблюдается смешанный излом. Помимо участков, показывающих типичные пластические деформации (вязкое разрушение), присутствует значительная доля гладких поверхностей, характерных для межзеренных изломов. В данном интервале температур наблюдается провал пластичности для всех исследуемых бронз.

При исследовании поверхности излома легированных образцов были обнаружены частицы включений, находящиеся внутри пор (рисунки 3.36).

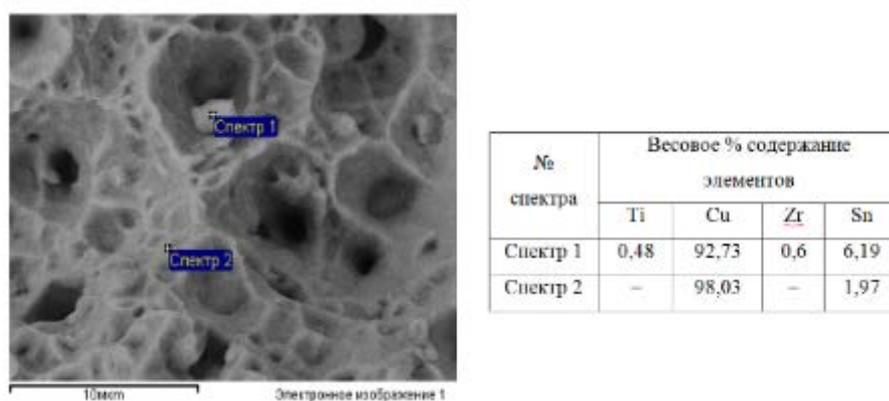


Рисунок 3.36 – Фрагмент микроструктуры излома образца бронзы 151-1 при $T_{исп.} = 20^{\circ}C$ (СЭМ) и элементный состав, МРС анализ по точкам

Это позволяет предположить, что процесс вязкого разрушения начинается от частиц вторичных фазы, которые являются концентраторами напряжений, а затем идет по всему объему образца. Исследования состава этих частиц методом МРС анализа (рисунок 3.36) показал, что в них содержится цирконий и титан (спектр 1).

3.4 Исследование зависимости микроструктуры бронзы от степени деформации и температуры термообработки

Зависимость зеренной структуры от степени деформации и температуры отжига изучена на образцах прутков высокооловянной бронзы, нелегированной (№41) и легированной титаном (№13-2, БрОТ14-0,1%Ti), микроструктура которых представлена на рисунках 3.37 и 3.38.

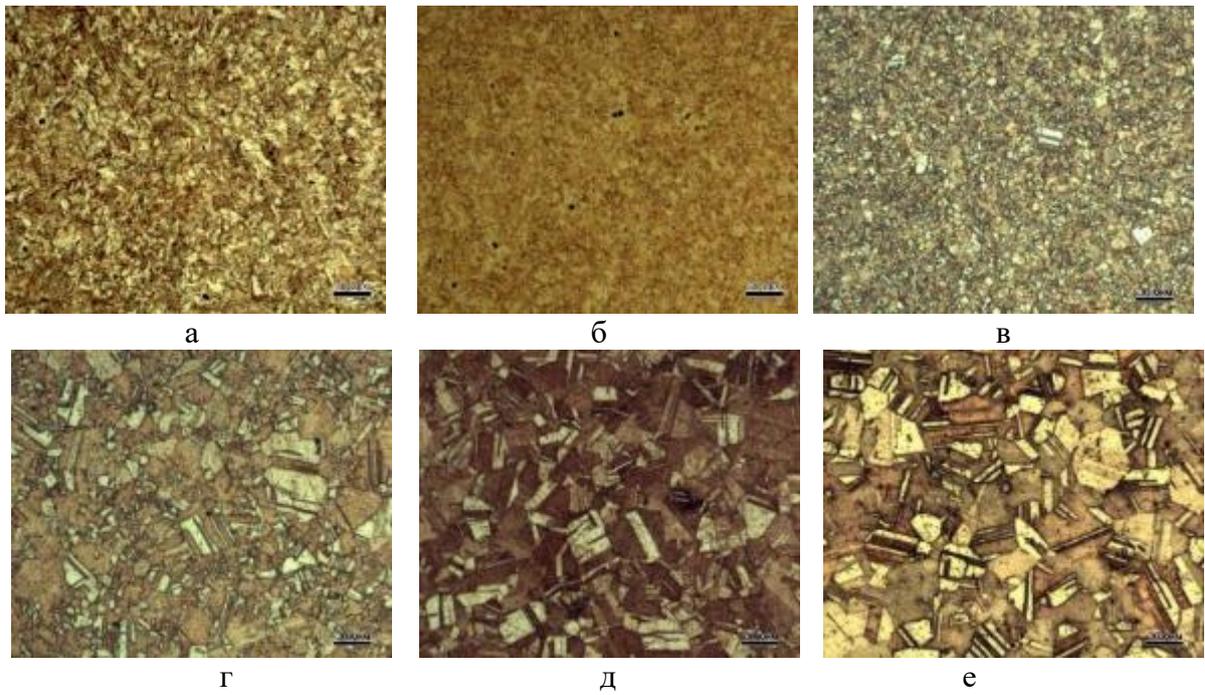


Рисунок 3.37 – Микроструктура прутков деформированной бронзы, легированной титаном (№13-2, БрОТ14-0,1% Ti), с суммарной степенью относительной деформации 48,3% (а) и после термообработки при: 400 (б), 450 (в), 500 (г), 550 (д) и 600 °С, 1ч (е)

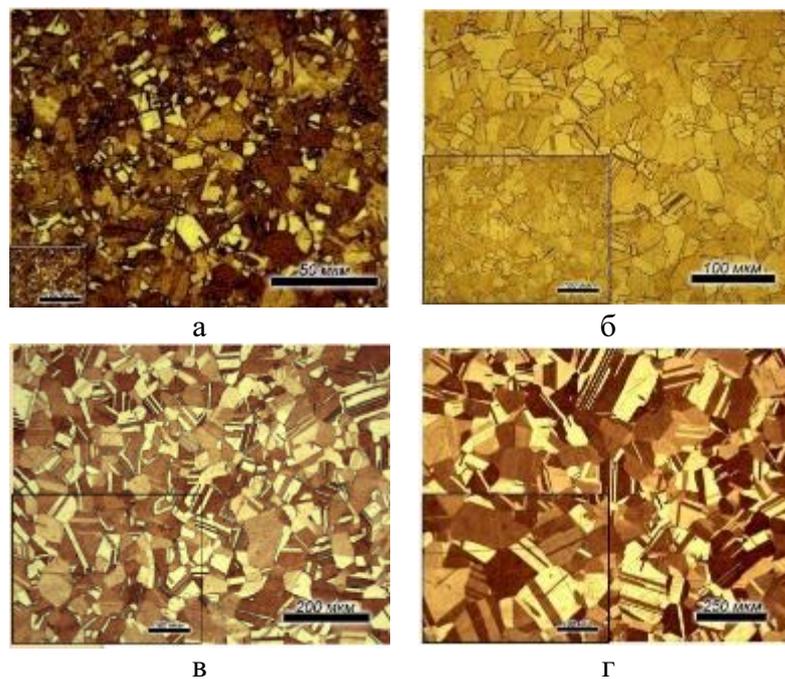


Рисунок 3.38 – Микроструктура прутков деформированной бронзы (№41, БрО14) с суммарной степенью относительной деформации 48,3% после термообработки при: 450 (а), 500 (б), 550 (в) и 600°С, 1ч (г)

Как видно на рисунках 3.37 а, б, с увеличением температуры термообработки до 450 °С микроструктура образцов предварительно деформированной бронзы практически не изменяется. В микроструктуре образцов после 450 °С (рисунки 3.37 в, 3.38 а) наблюдается образование мелких равноосных зерен, что

свидетельствует о протекании процесса первичной рекристаллизации. С увеличением температуры до 500 – 600 °С (рисунки 3.37 г, д, е; 3.38 б, в, г) происходит рост равноосных зерен и в них присутствуют двойники.

Зависимость размера зерна от степени деформации и температуры термообработки образцов нелегированной и легированной Тi бронзы представлена на рисунке 3.39.

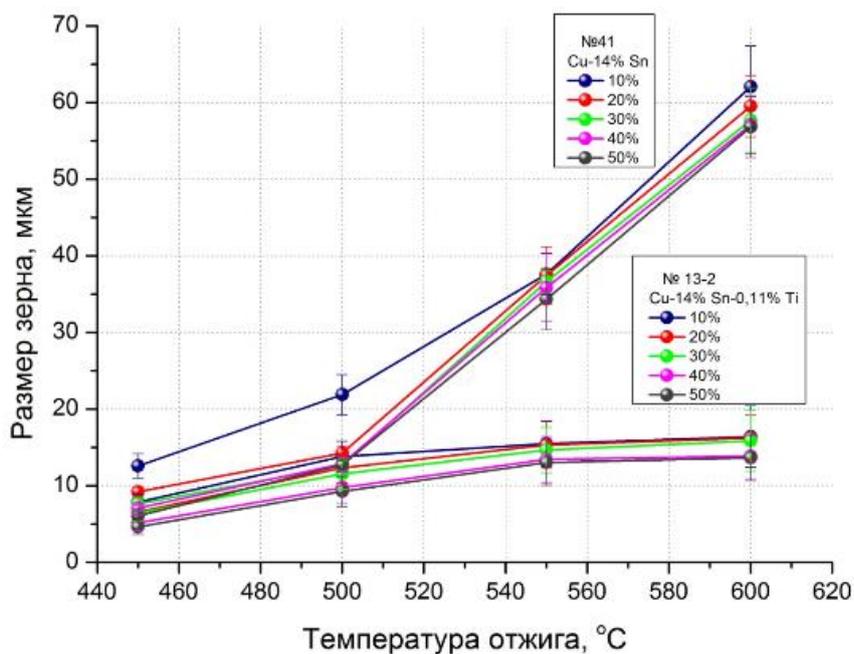


Рисунок 3.39 – Зависимость размера зерна от степени суммарной относительной деформации и температуры термообработки образцов нелегированной и легированной Тi бронзы

Как видно на графике (рисунок 3.39), с увеличением температуры отжига, при всех степенях деформации, размер зерна увеличивается. Было установлено, что при легировании Тi рост зерна заметно замедляется и его размер составляет 15 мкм после термообработки при 600 °С, что в четыре раза меньше, чем на образцах нелегированной бронзы. По-видимому, это связано с тем, что частицы второй фазы (интерметаллиды Cu-Sn-Ti) тормозят миграцию границ зерен в условиях собирательной рекристаллизации. Отмечено, что в образцах, отожжённых при всех температурах, наблюдается уменьшение размера зерна с увеличением степени деформации, хотя при 450 °С разница в размерах зерен нелегированной и легированной бронзы невелика и составляет не более 5 мкм.

Выводы к главе 3

1. Установлено, что структура бронзы, полученной по Osprey – технологии, характеризуется большой однородностью: меньшим количеством и размером частиц эвтектоида, с характерным размером в 2-3 раза меньшим, чем в бронзе, полученной дуплекс-процессом. При повышении содержания Sn с 14 до 16 мас. % структура Osprey-бронзы остается достаточно однородной и средний размер эвтектоида в ней не превышает 20-22 мкм.

2. Установлено, что цирконий оказывает модифицирующее воздействие на структуру бронзы, полученной дуплекс-процессом. Его введение приводит к уменьшению среднего размера зерна более чем в 5 раз (~ 40 мкм), по сравнению с нелегированной и легированной только Ti бронзой (200-230 мкм).

3. Показано, что структура образцов бронзы, полученной полунепрерывным литьем, с содержанием 14 мас. % Sn, однородна: размер, форма и распределение эвтектоидных включений практически не отличаются по сечению (средний размер: 30 – 35 мкм), что обеспечивает равномерность содержания олова в объеме прутка.

4. Установлено, что увеличение содержания олова до 15,5 мас. % Sn в прутках, полученных полунепрерывным литьем, приводит к росту частиц эвтектоида до 40 – 45 мкм в продольном и поперечном сечениях. Гомогенизационный отжиг при 720 °С, 24 ч не позволил устранить неоднородность, которая приводила к образованию трещин на поверхности и препятствовала дальнейшей деформации прутков.

5. Увеличение содержания олова в бронзе до 16 мас. %, полученной по Osprey – технологии, приводит к увеличению ее прочности (величины временного сопротивления на 5-40 Мпа) и снижению относительного удлинения (в среднем на 5-15 единиц) по сравнению с бронзой, содержащей 14 мас. % Sn.

6. На основе результатов проведенных исследований, установлено, что максимально возможная степень деформации между отжигами прутков из бронзы, полученной по дуплекс-процессу, не должна составлять более 50%, поскольку

значения δ при этом становятся менее 1%. А для Osprey-бронзы рекомендовано, ограничить степень деформации до уровня не более 40%. Показано, что термообработка по режиму: 500 °С, 1ч, позволяет восстановить пластичность бронзы до 45-55%.

7. Выявлено, что на образцах бронзы, независимо от способа получения и легирования при 300-350 °С наблюдается резкое снижение относительного удлинения (провал пластичности). При этом характер разрушения меняется: присутствуют области как вязкого, так и хрупкого излома.

8. Исследование зависимости микроструктуры деформированной бронзы от температуры термообработки позволило установить, что легирование Ti заметно замедляет рост зерна: после термообработки при 600 °С средний размер составляет 15 мкм, что в четыре раза меньше, чем в нелегированной бронзе.

Глава 4. Разработка конструкций и технологических режимов изготовления Nb₃Sn стрендов с использованием Osprey - бронзы

4.1 Разработка конструкции Nb₃Sn стрендов

Конструкция многоволоконных стрендов является важнейшим фактором, определяющим их физико-механические свойства и, прежде всего, их критические характеристики. Объемное соотношение ниобия и бронзы в стренде, количество и расположение стабилизации и диффузионных барьеров, количество, размер и форма ниобиевых волокон, равномерность их распределения по сечению бронзовой матрицы – это далеко не полный перечень параметров, варьируя которые можно изменять конструкцию, а, следовательно, и сверхпроводящие свойства стренда.

Объемная доля ниобия (KZ_{Nb})

Одним из важнейших конструктивных параметров является объемная доля ниобия (KZ_{Nb}) – отношение общего объема всех ниобиевых волокон к общему объему керна (бронзовой матрицы и ниобиевые волокна, без стабилизации и диффузионного барьера). На практике для расчета KZ_{Nb} в длинномерном проводе определяется отношение площади ниобиевых волокон к общей площади керна стренда в поперечном сечении по формуле:

$$KZ_{Nb} = \frac{V_{Nb}}{V_{Nb} + V_{BrO}}, \quad (4.1)$$

где V_{Nb} – объем ниобия в стренде, см³;

V_{BrO} – объем бронзы в стренде, см³.

Величина KZ_{Nb} зависит от двух факторов, во-первых, определенного стехиометрического соотношения ниобия и олова в соединении Nb₃Sn, которое согласно фазовой диаграмме состояния Nb₃Sn термодинамически стабильно в интервале концентраций от 18 до 25 ат. % Sn, что соответствует весовому соотношению Nb/Sn от 2,35 до 3,57. Во-вторых, KZ_{Nb} в стренде ограничен содержанием Sn в бронзовой матрице.

Расчет проводился по формулам (4.2-4.4):

$$V_{Nb} = \frac{m_{Sn}}{\rho_{Nb}} \cdot M_{Nb/Sn}, \quad (4.2)$$

где m_{Sn} – масса олова, г;

ρ_{Nb} – плотность ниобия, г/см³;

$M_{Nb/Sn}$ – весовое соотношение ниобия и олова в соединении Nb₃Sn.

$$V_{BrO} = \frac{m_{BrO}}{\rho_{BrO}} = \frac{m_{Sn}}{\rho_{BrO} \cdot W_{Sn}}, \quad (4.3)$$

где W_{Sn} – весовое содержание Sn в бронзовой матрице (или разница между исходным и остаточным весовым содержанием Sn в бронзовой матрице до и после РТО, соответственно), %;

m_{BrO} – масса бронзы, г;

ρ_{BrO} – плотность бронзы, г/см³.

Подставляя в (4.1) уравнения (4.2) и (4.3), получаем:

$$KZ_{Nb} = \frac{\rho_{BrO} \cdot M_{Nb/Sn} \cdot W_{Sn}}{\rho_{Nb} + \rho_{BrO} \cdot M_{Nb/Sn} \cdot W_{Sn}}. \quad (4.4)$$

Зависимость KZ_{Nb} от содержания Sn в бронзовой матрице для выбранного соотношения Nb/Sn в сверхпроводящем слое представлена на рисунке 4.1.

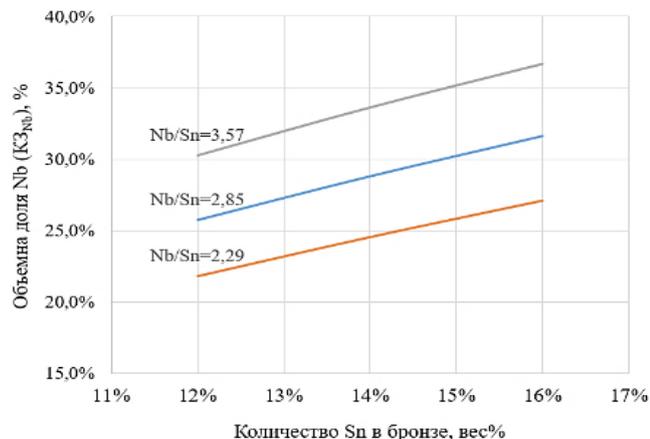


Рисунок 4.1 – Зависимость KZ_{Nb} от содержания Sn в бронзовой матрице для выбранного соотношения Nb/Sn

В соответствии с расчетом, выполненным по приведенным формулам для бронзовой матрицы с 16 мас. % Sn, при использовании среднего весового соотношения Nb/Sn равного 2,85 было получено значение KZ_{Nb} , равное 0,315, что соответствует 31,5%.

Исследование зависимости токонесущей способности Nb₃Sn стрендов от диаметра волокна

Оценка зависимости токонесущей способности от размера волокна была проведена на образцах Nb₃Sn стренды для ИТЭР, диаметром 0,82 мм. Общий вид, и фрагмент поперечного сечения образцов, а также характеристики стрендов представлены на рисунке 4.2 и в таблице 4.1.

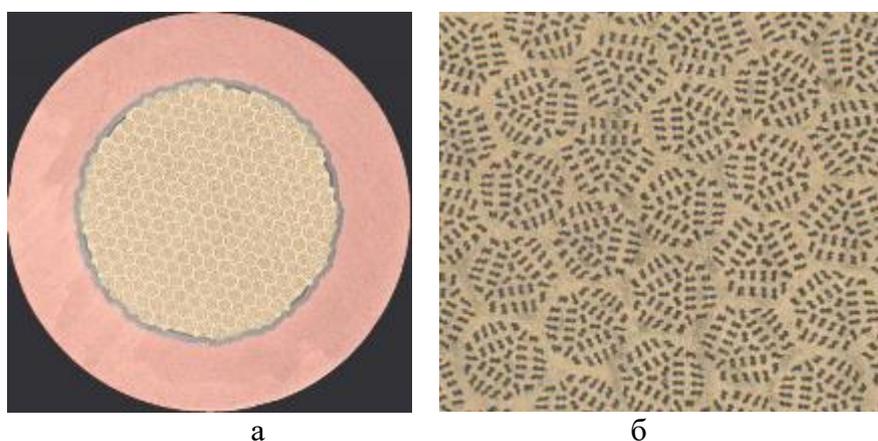


Рисунок 4.2 – Микроструктура поперечного сечения Nb₃Sn стренда диаметром 0,82 мм для ИТЭР(а) и ее фрагмент (б)

Таблица 4.1 – Характеристики стрендов для проекта ИТЭР

Диаметр стренда, мм	0,82
Объемная доля Cu (KZ_{Cu}), %	50
Состав бронзовой матрицы	14,2 мас.%Sn
Объемная доля Nb (KZ_{Nb}), %	28,8
Диаметр волокна, мкм	2,2
Количество волокон, шт.	13212

Для получения стрендов с различным диаметром волокон от трех партий методом волочения с промежуточными отжигами были изготовлены образцы диаметром 0,4 – 0,82 мм. Затем образцы подвергали РТО и измерению критического тока. После РТО, проведенной для образования сверхпроводящей фазы Nb₃Sn, провели измерения. Результаты исследования зависимости плотности

критического тока (J_c) этих образцов от диаметра волокна представлены на рисунке 4.3.

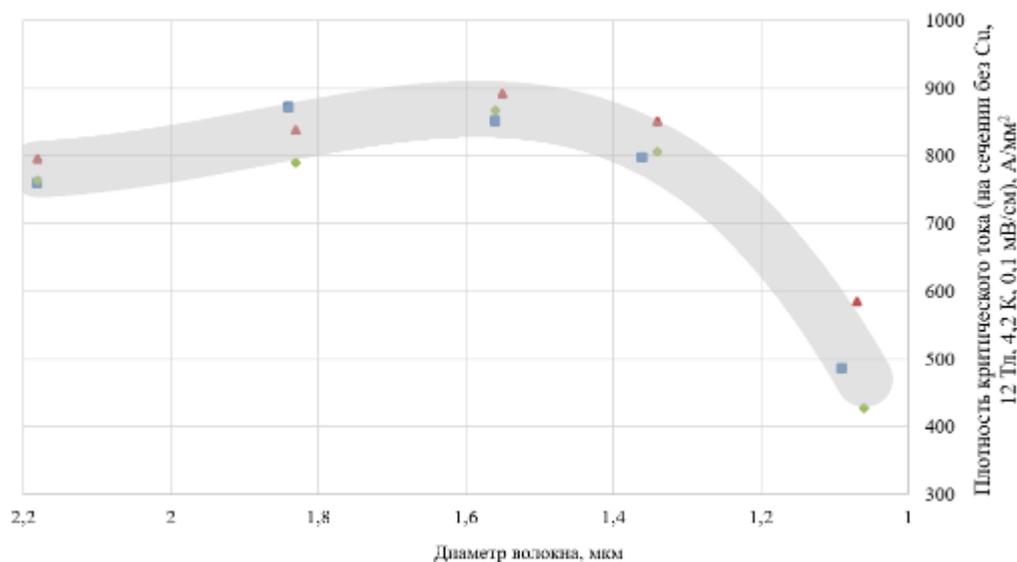


Рисунок 4.3 – Зависимость плотности критического тока на сечение без меди (12 Тл; 4,2 К; 0,1 мВ/см) от диаметра волокна Nb₃Sn стрендов для ИТЭР диаметром 0,4 – 0,82 мм. (Цветом отмечены результаты, полученные от различных партий стрендов)

Анализ результатов исследования (рисунок 4.3) показал, что J_c достигает максимального значения при определенном диаметре волокна. Рост J_c при уменьшении диаметра волокна от 2,2 мкм до 1,3 мкм объясняется более полной проработкой тонких ниобиевых волокон при образовании сверхпроводящей фазы. При уменьшении диаметра менее 1,3 мкм, наблюдалось снижение J_c , которое, по-видимому, является следствием искажения сечения (т.н. «сосисочности») и обрывов волокон.

Увеличение неоднородности волокон при уменьшении их диаметра приводит к снижению J_c стренда также подтверждается и характером зависимости параметра n от диаметра. Известно [36], что этот параметр характеризует однородность структуры стренда по сечению и длине, и, как видно на рисунке 4.4, его величина значительно снижается при уменьшении диаметра волокон до размера менее 1,3 мкм на всех партиях.

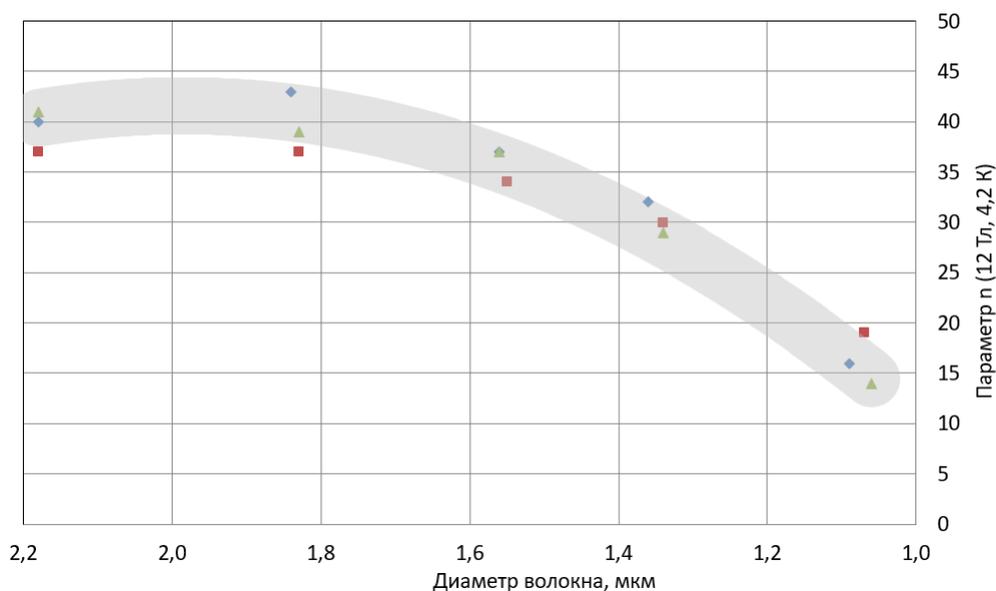


Рисунок 4.4 – Зависимость параметра n (12 Тл; 4,2 К) от диаметра волокна Nb₃Sn стренда для ИТЭР

На основе анализа результатов изучения стрендов для ИТЭР были выбраны следующие исходные параметры конструкции для двух экспериментальных партий стрендов: диаметр стренда 1,0 мм, диаметр волокна ~2 мкм и ~1,5 мкм, коэффициент заполнения по ниобию ~31,5 %, коэффициент заполнения по медной стабилизации 50 %. На их основе рассчитали параметры остальных элементов многоволоконной сборки.

Выбор материала матрицы

Поскольку известно, что для повышения критических токов сверхпроводящая фаза должна содержать максимально возможное количество олова и титан (Глава 1, п.1.4), то в качестве материала матрицы стренда партии ДМ использовали бронзу состава: Cu – 16 мас. % Sn - 0,3 мас. % Ti (партии БД9, полученную по Osprey-технологии).

Выбор конструкции

За основу для экспериментальных партий был взята конструкция стренда для ИТЭР, в которой применяли сдвоенные волокна, а доля медной стабилизации составляла 50% от общего объема (рисунок 4.5а). Использование сдвоенных волокон снижает риск повреждения при деформации в процессе получения и при работе в высоких полях [36].

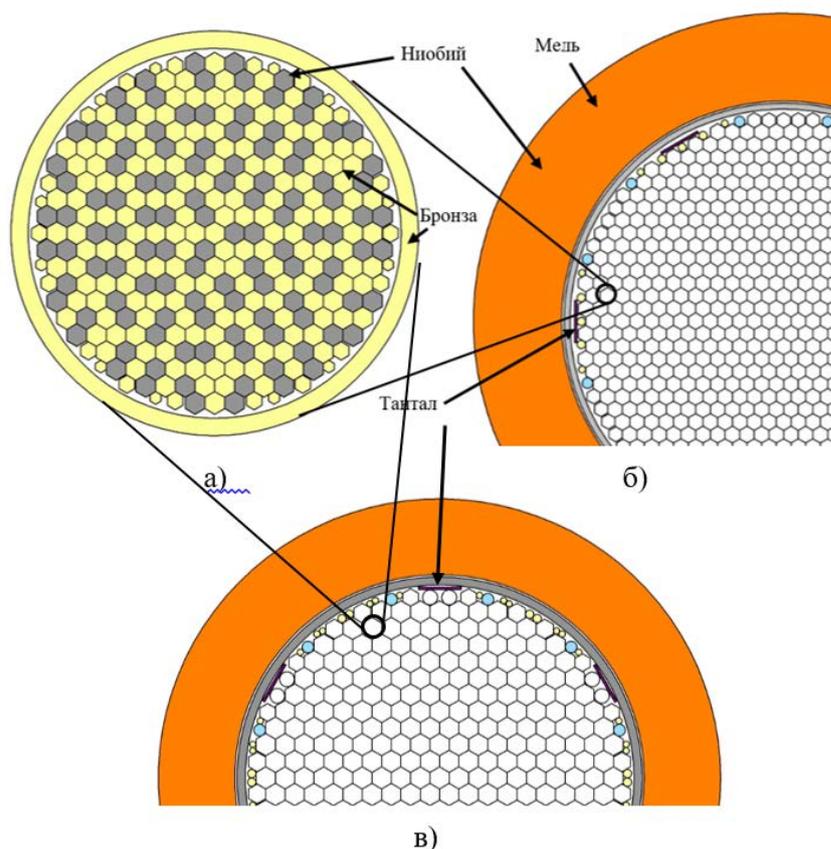


Рисунок 4.5 – Схемы поперечного сечения: а) первых многоволоконных сборок для стрендов партий ДМ1 и ДМ1,5; б) финальной многоволоконной заготовки ДМ1,5; в) финальной многоволоконной заготовки ДМ1,0

Для предотвращения диффузии олова из бронзовой матрицы во внешнюю Cu оболочку при РТО был применен диффузионный барьер из ниобия (рисунок 4.5 б, в). Для предотвращения образования сплошного слоя Nb_3Sn на внутренней поверхности барьера, при диффузии олова из бронзовой матрицы, и снижения гистерезисных потерь в конструкцию барьера были введены 6 танталовых вставок [119]. В целом, конструкции финальных заготовок (рисунок 4.5 б, в) включали в себя следующие элементы: композитные прутки CuSn/Nb, медный чехол, ниобиевый барьер, Та вставки, бронзовые и композитные прутки-заполнители для увеличения плотности сборки.

Таблица 4.2 - Характеристики экспериментальных стрендов ДМ

Партия	ДМ1	ДМ1,5
Диаметр стренда, мм	1	
Объемная доля Cu (KZ_{Cu} , %)	50 %	
Состав бронзовой матрицы	Cu-16 мас. % Sn-0,3 мас. % Ti (Партия БД 9)	
Объемная доля Nb (KZ_{Nb} , %)	31,5	
Диаметр волокна, мкм	2,0	1,5
Общее количество волокон	19893	39132

Были изготовлены две партии экспериментальных стрендов ДМ, отличающиеся количеством и диаметром волокон, основные характеристики которых представлены в таблице 4.2.

4.2 Разработка технологических режимов изготовления композиционных прутков для финальной сборки

Общий вид поперечного сечения прутка первой многоволоконной сборки ДМ1 и ДМ1,5 представлен на рисунке 4.6.



Рисунок 4.6 –Общий вид поперечного сечения прутков первой многоволоконной сборки партий ДМ1 и ДМ1,5

На полученных композиционных прутках (рисунок 4.6) с размером «под ключ» 4,5 и 3,1 мм (партии ДМ1 и ДМ1,5 соответственно) проведён расчёт объёмной доли ниобия. Полученный коэффициент заполнения составил ~32 %, что близко к заданному значению.

Промежуточные отжиги необходимы для снятия напряжений и восстановления пластичности бронзовой матрицы. Их режим ограничен тем, что уже при 500 °С возможно образование хрупкой фазы Nb_3Sn [120], образование которой на данном этапе приведет к искажению и обрывности волокон и, как следствие, к снижению плотности критического тока (J_c) в готовом стренде. Поэтому температура промежуточного отжига не должна быть слишком высокой, а продолжительность отжига минимально достаточной для прохождения рекристаллизации бронзы.

Для разработки маршрута деформации проведено исследование зависимости механических характеристик образцов от партий ДМ1,0 и ДМ1,5 от степени деформации без промежуточных отжигов. Для этого образцы отбирали при волочении с $\varnothing 2,76$ на $\varnothing 2,10$ мм до достижения суммарной степени деформации

~42 %, т.к. при более высокой суммарной степени деформации может происходить разрушение композитных прутков. Поскольку холодная деформация способствует интенсивному образованию двойников и выделению частиц ϵ -фазы в бронзовой матрице и кроме того, (как показано в Главе 3 п. 3.3) при увеличении степени деформации более 40 % пластичность прутков из Osprey-бронзы снижается до уровня менее 1%.

На рисунке 4.7 представлены зависимости упрочнения образцов партий ДМ1,0 и ДМ1,5 от степени деформации.

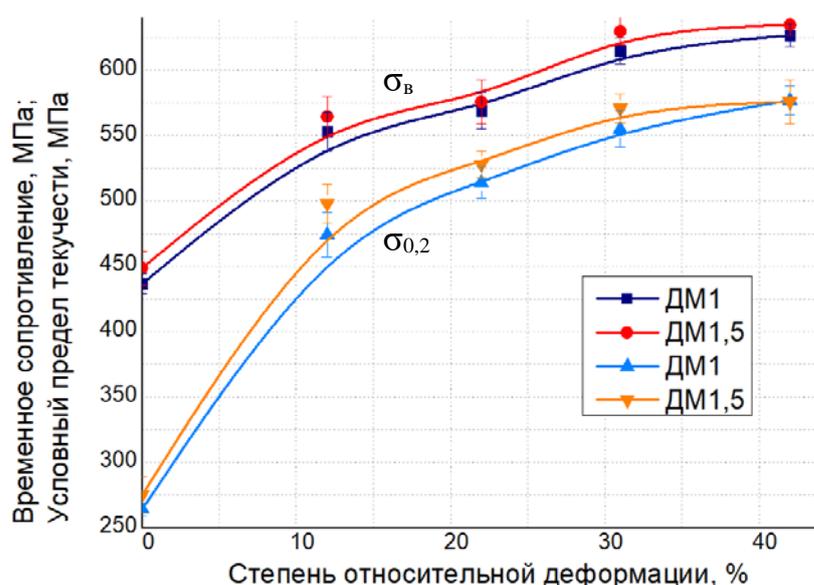


Рисунок 4.7 – Зависимости временного сопротивления и условного предела прочности образцов стержней ДМ1,0 и ДМ1,5 от суммарной степени относительной деформации

Отмечено, что значения временного сопротивления и условного предела текучести двух партий близки и при деформации 42 % величина σ_v составляет ~635 МПа, а $\sigma_{0,2}$ ~575 МПа.

Как видно на рисунке 4.8, относительное удлинение δ , при деформации 22%, находится на уровне 1,2-1,5% для двух партий, а при 30 % снижается до 0,7 %.

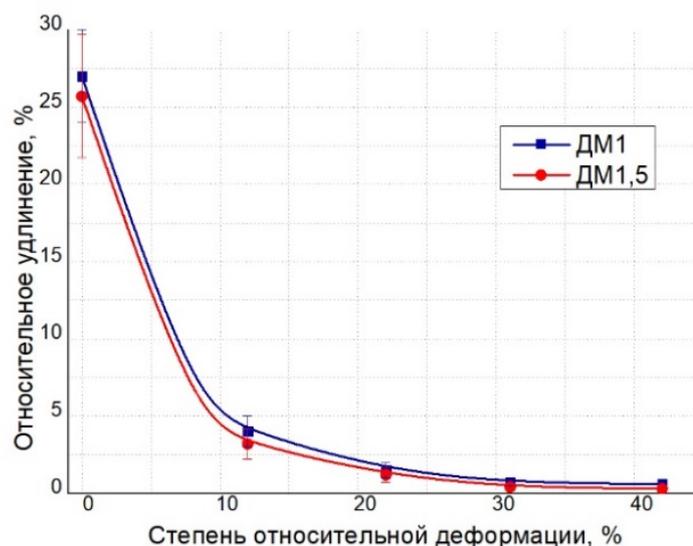


Рисунок 4.8 – Зависимость относительного удлинения образцов стрендов ДМ1,0 и ДМ1,5 от суммарной степени относительной деформации

Полученные результаты испытаний механических свойств (рисунки 4.7 и 4.8) образцов партий ДМ 1 и ДМ1,5 с увеличенным до 16 мас. % содержанием олова показывают, что оптимальная суммарная степень деформации при волочении составляет не более 30 %. Превышение данной степени деформации приводило к образованию трещин и разрушению образцов композиционных прутков.

Режим промежуточных термообработок при температуре 500 °С образцов партий ДМ 1 и ДМ1,5 был выбран на основе ранее описанных результатов (Глава 3, п.3.3). Исследование зависимости механических свойств образцов ДМ 1 и ДМ 1,5, диаметром 2,44 мм, от температуры термообработки, при суммарной относительной деформации 25%, показало, что величина относительного удлинения восстанавливается при отжиге 500 °С и выдержке 15 минут и достигает значений 27–28% для обеих партий.

При сравнении изменения временного сопротивления после волочения (рисунок 4.9) с диаметра 2,70 до 1,4 мм на образцах двух партий отмечено, что значения σ_b для них близки и достигают на каждом переходе 575-615 МПа.

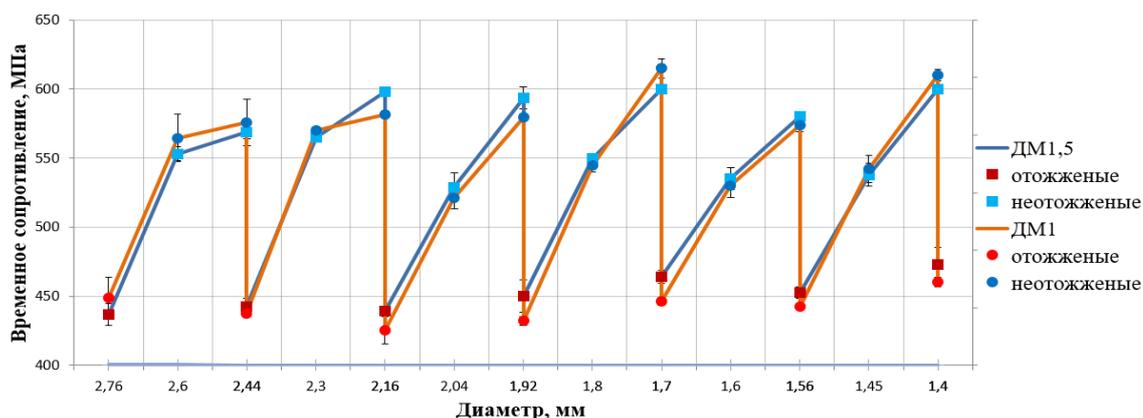


Рисунок 4.9 – Сравнение изменения временного сопротивления при волочении образцов стрендов ДМ1,0 и ДМ1,5

После термообработки при 500 °С значения σ_v снижаются для двух партий и находятся на уровне 425-470 МПа (рисунок 4.8).

При сравнении изменения относительного удлинения (рисунок 4.10) на партиях ДМ1,0 и ДМ1,5 было отмечено, что пластичность после деформации волочением со степенью 11-12% падает до 2-4 %. Дальнейшее увеличение степени деформации до 16-25% приводит к снижению относительного удлинения до ~ 1%. После промежуточных термообработок при температуре 500 °С значения относительного удлинения возрастают до 24-28%.

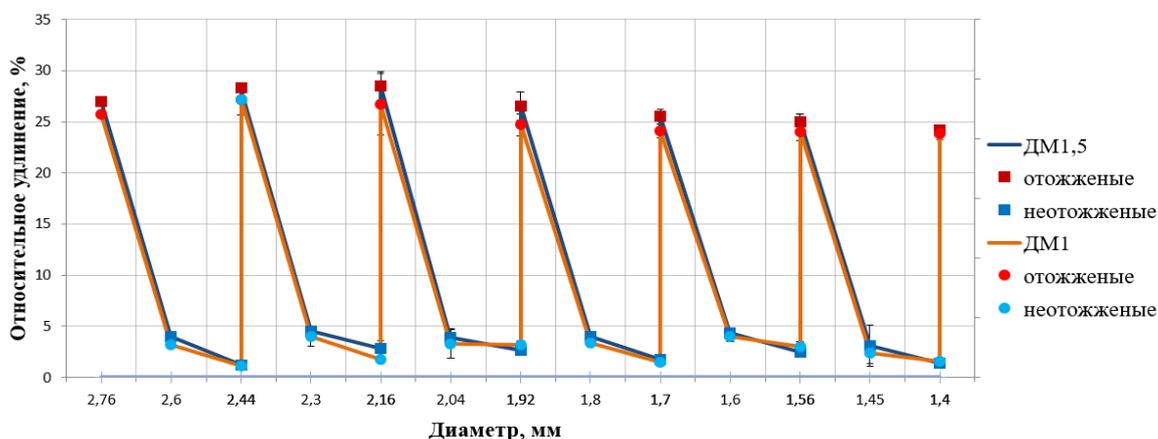


Рисунок 4.10 – Сравнение изменения относительного удлинения при волочении образцов стрендов ДМ1,0 и ДМ1,5

Анализ полученных зависимостей (рисунки 4.9 и 4.10) показал, что прочность и пластичность обеих партий изменяются одинаково для образцов двух партий. Кроме того, при реализации разработанного маршрута волочения не было зафиксировано случаев обрыва проводников, что позволило заключить, что он является оптимальным.

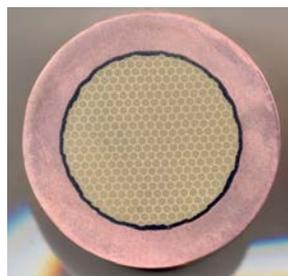
Все исходные полуфабрикаты для двух финальных заготовок экспериментальных партий (см. таблицу 4,2, ДМ1,0 и ДМ1,5): композитные прутки CuSn/Nb с бронзовой матрицей с повышенным до 16 мас. % содержанием Sn, медный чехол, ниобиевый барьер, Та вставки, бронзовые и композитные прутки-заполнители были изготовлены в АО «ВНИИНМ» на опытно-производственном участке. Здесь же провели сборку из этих полуфабрикатов финальных заготовок и их выдавливание в прутки диаметром 35 мм. Выдавленные композиционные прутки были переданы на промышленное предприятие АО ЧМЗ для дальнейшей переработки, в процессе которой был опробован рекомендованный маршрут волочения с промежуточными термообработками, начиная с диаметра 35 мм до готового размера (таблица 4.3) (приложение В).

Таблица 4.3 Маршрут волочения и промежуточных термообработок стрендов ДМ1 и ДМ1,5

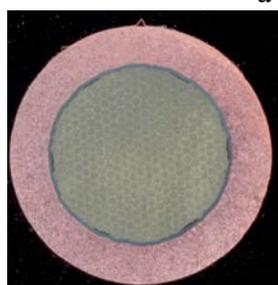
Маршрут волочения	Суммарная деформация между термообработками, %	Режим термообработки ¹
Ø35→ Ø31,93→ Ø30*	26,5	500°С -50мин
Ø30→ Ø27,8→ Ø25,7*	26,6	500°С -45 мин
Ø25,7→ Ø23,45→ Ø22*	26,7	500°С -45 мин
Ø22→ Ø20,3→ Ø19*	25,4	500°С -40 мин
Ø19→Ø17,5→ Ø16,37*	25,8	500°С -40 мин
Ø 16,37→ Ø15,27→Ø14,20*	24,8	500°С -45 мин
Ø 14,2→ Ø13→ Ø12*	28,6	500°С -35 мин
Ø12→Ø10,98→ Ø10,2*	27,8	500°С -45 мин
Ø 10,2 →Ø9,3→ Ø8,6*	28,9	500°С -45 мин
Ø 8,6 →Ø7,8→ Ø7,35*	27,0	500°С -45 мин
Ø 7,35 →Ø6,63→ Ø6,15*	30,0	500°С -45 мин
Ø 6,15 →Ø5,6→ Ø5,16*	29,6	500°С -45 мин
Ø 5,16 →Ø4,7→ Ø4,36*	28,6	500°С -45 мин
Ø 4,36 →Ø3,98→ Ø3,69*	28,4	500°С -30 мин
Ø 3,69 →Ø3,42→ Ø3,22*	23,9	500°С -30 мин
Ø 3,22 →Ø2,94→ Ø2,76*	24,9	500°С -25 мин
Ø2,76→ Ø2,6→ Ø2,44*	23,5	500°С -15 мин
Ø2,44→ Ø2,3→ Ø2,16*	21,6	500°С -15 мин
Ø2,16→ Ø2,04→Ø1,92*	21,0	500°С -15 мин
Ø1,92→ Ø1,8→ Ø1,7*	21,6	500°С -15 мин
Ø1,7→Ø1,6→ Ø1,56*	15,8	500°С -15 мин
Ø 1,56→ Ø1,45→ Ø1,4*	19,5	500°С -15 мин
Ø1,4→Ø1,3*	13,8	500°С -15 мин
Ø1,3→Ø1,2*	14,8	500°С -15 мин
Ø1,2→Ø1,1*	16,0	500°С -15 мин
Ø1,1→Ø1,05*	8,9	500°С -15 мин
Ø1,05→Ø1,0*	9,3	500°С -15 мин

¹ Продолжительность термообработки для прутков различного диаметра определялась с учётом используемого оборудования и необходимости достижения заданной температуры в центральной части заготовки с последующей выдержкой около 15 минут

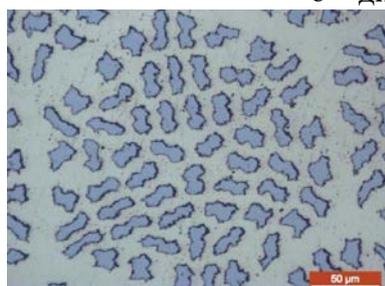
В процессе изготовления стренда проводили отбор образцов для контроля формоизменения геометрии поперечного сечения (рисунки 4.11 и 4.12).



а – диаметр 35 мм



б – диаметр 12 мм

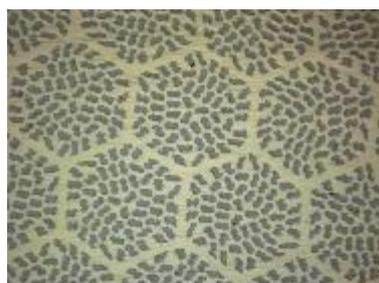


в – диаметр 6,14 мм



г – диаметр 3,24 мм

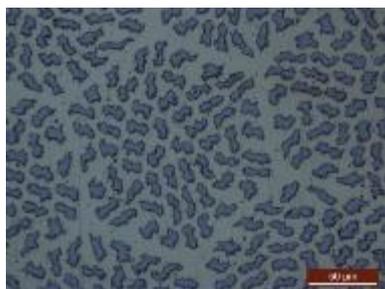
Рисунок 4.11 – Общий вид и фрагмент поперечного сечения стренда ДМ1,0 на разных диаметрах



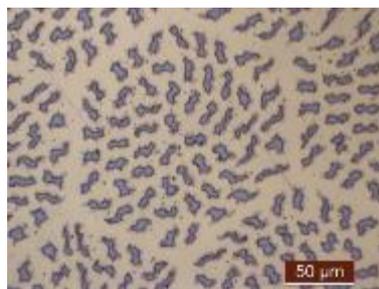
а – диаметр 35 мм



б – диаметр 12 мм



в – диаметр 6,14 мм



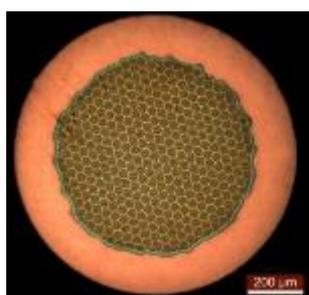
г – диаметр 3,24 мм

Рисунок 4.12 – Общий вид и фрагменты поперечного сечения стренда ДМ1,5 на разных диаметрах

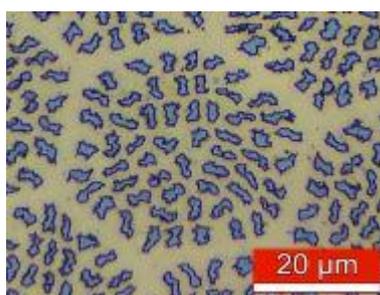
Как видно из рисунков 4.11 и 4.12 существенных искажений геометрии поперечного сечения композиционного прутка отмечено не было, была сохранена целостность волокон и их закономерное расположение по сечению стренда.

4.3 Сравнительный анализ микроструктуры стрендов для ИТЭР и партий ДМ 1 и ДМ1,5 с повышенным до 16% содержанием олова

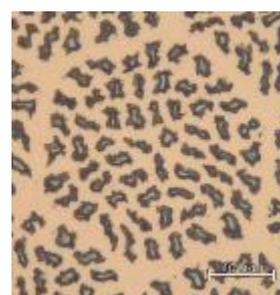
В результате металлографического анализа микроструктуры поперечного сечения образцов партии ДМ1 и ДМ1,5 на \varnothing 1 мм (рисунки 4.13 и 4.14) было выявлено, что форма и целостность волокон в них отличаются. Так, на образцах ДМ1 наблюдается более высокое качество волокон, что связано с их большим размером (~ 2 мкм).



а – \varnothing 1 мм



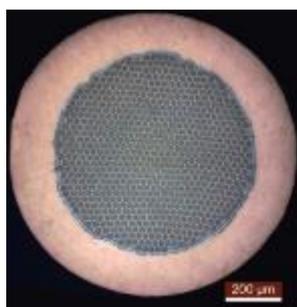
б – до РТО



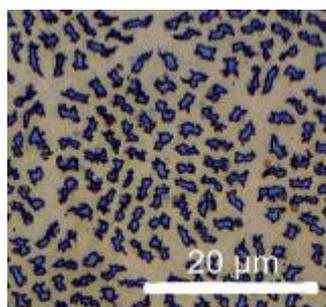
в – РТО по режиму: 575°C, 100ч+650°C, 100ч

Рисунок 4.13 – Общий вид и фрагменты поперечного сечения образцов стренда ДМ1,0 [121]

Как видно на рисунке 4.14, на образцах партии с меньшим размером волокон ($\sim 1,5$ мкм) наблюдается значительная разнородность. Отмечены искажения формы волокон и нарушения их целостности.



а – Ø 1 мм



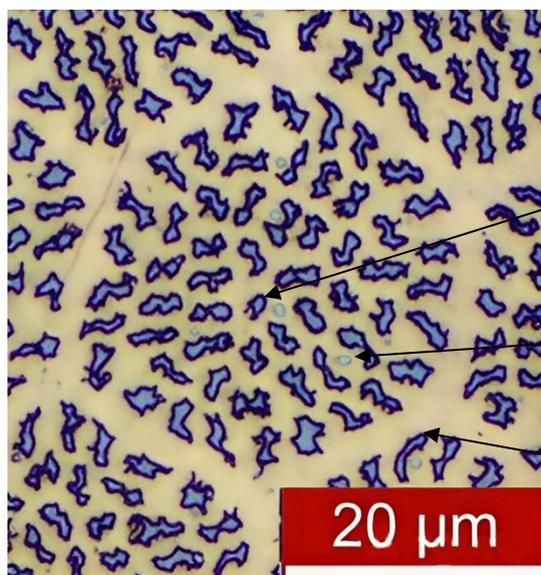
б – до реакционной РТО



в – РТО по режиму: 575 °C, 100ч+650 °C, 100ч

Рисунок 4.14 – Общий вид и фрагменты поперечного сечения образцов стренда ДМ1,5 [121]

При большем увеличении (рисунок 4.15) обнаружено, что присутствующие в бронзовой матрице частицы тройного соединения Cu-Sn-Ti, которые имеют средний размер около 1 мкм, искажают волокна, придавая им «сосисочную» форму и, в некоторых случаях, частицы с Ti перерезают сдвоенное волокно.



Нарушение целостности Nb
волокон

Частицы тройного соединения
Cu-Sn-Ti

Сильное искажение формы
волокон

Рисунок 4.15 – Фрагмент поперечного сечения образца стренда ДМ1,5 на Ø 1 мм, с отмеченными искажениями геометрии волокон

Поэтому в дальнейшем рекомендовано, чтобы в случае использования Osprey - бронзы с высоким содержанием Ti (0,3 мас. %) диаметр ниобиевых волокон на конечном размере стренда составлял не менее 2 мкм – что необходимо для сохранения их формы и целостности.

Образцы полученных стрендов подвергли РТО для формирования сверхпроводящей фазы Nb₃Sn по режимам: с одной ступенью при 575 °C, 100 ч и двухступенчатому при 575 °C, 100 ч+650 °C, 100 ч. Результаты измерения

диаметров волокон и расстояний между ними, а также расстояний между группами волокон в исходном и отожженном состоянии представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Геометрические параметры стрендов ДМ 1 и ДМ 1,5 на Ø 1 мм

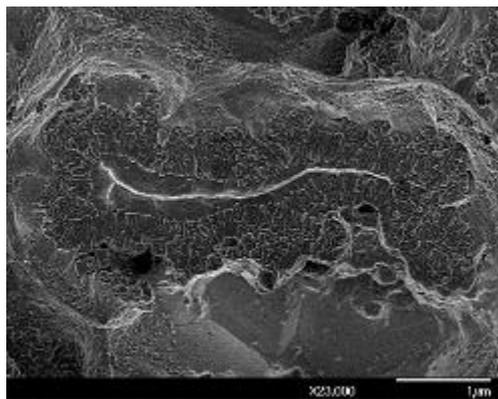
Параметры	В исходном состоянии		После термообработки 575°С, 100ч		После термообработки 575°С, 100ч+ 650°С, 100ч	
	ДМ 1	ДМ 1,5	ДМ 1	ДМ 1,5	ДМ 1	ДМ 1,5
Диаметр волокна, мкм	2,3±0,3	1,40±0,2	3,6±0,4	2,20±0,3	3,7±0,2	2,25±0,15
Расстояние между волокнами, мкм	1,95±0,15	1,10±0,10	1,45±0,15	0,90±0,10	1,30±0,10	0,75±0,10
Расстояние между группами волокон, мкм	3,65±0,15	2,40±0,15	2,95±0,2	1,90±0,15	2,75±0,2	1,80±0,15

Анализ результатов измерений, представленных в таблице 4.4, показал, что после РТО диаметр волокон увеличился в ~1,5 раза, соответственно межволоконные и межгрупповые расстояния уменьшились, что связано большим удельным объемом сверхпроводящей фазы по отношению к ниобию. Кроме того, отмечено, что в образцах с большим количеством волокон меньшего размера (ДМ1,5) межволоконные расстояния уменьшились <1 мкм, что может приводить к «эффекту близости» волокон, т.е. ток может переходить из одного волокна в другое. При этом стренд теряет динамическую устойчивость, что может приводить к срыву потока и переходу его в нормальное состояние

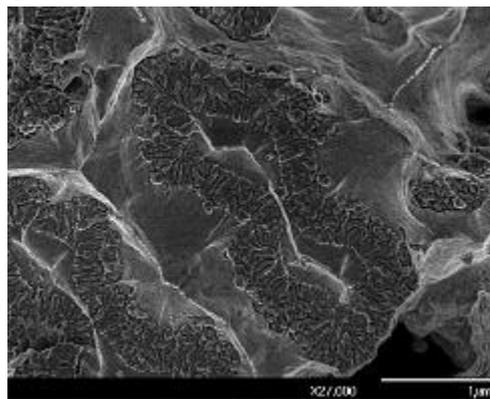
4.4 Исследование особенностей морфологии зеренной структуры фазы Nb₃Sn стрендов ДМ1 и ДМ1,5 с повышенным до 16 мас. % содержанием Sn в бронзовой матрице

Зеренная структура Nb₃Sn образцов ДМ1 и ДМ1,5 после различных режимов РТО представлены на рисунке 4.16.

575°C, 100ч

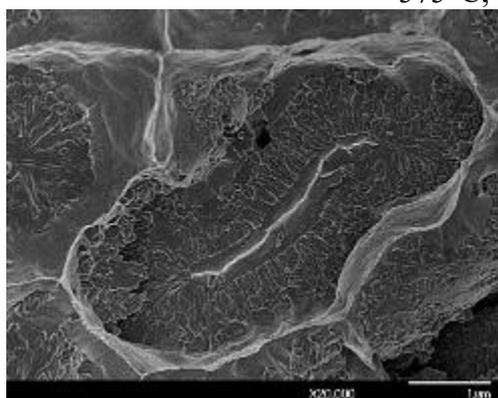


ДМ 1

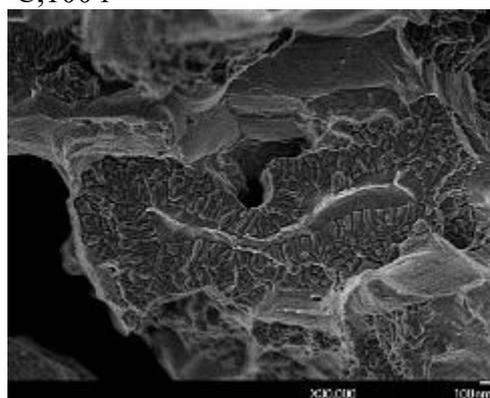


ДМ 1,5

575°C, 100ч+650°C, 100ч



ДМ 1



ДМ 1,5

Рисунок 4.16 – Фрагменты микроструктуры поверхности излома образцов стрендов ДМ1,0 и ДМ1,5 после различных РТО на Ø 1,0 мм (СЭМ) [121]

Выявлено, что слой Nb_3Sn состоит из двух concentрических зон, отличающихся формой зерен: столбчатые и равноосные. В зоне равноосных зерен, на границе с бронзовой матрицей, наблюдается разброс по размерам: от мелких в середине до крупных зерен вблизи бронзовой матрицы. Зона столбчатых зерен примыкает к остаточному ниобию (рисунок 4.16). Во время РТО атомы олова из бронзовой матрицы диффундируют к ниобию. На начальной стадии РТО, когда концентрация олова максимальна, происходит образование первичного слоя столбчатых зерен, ориентированных в направлении роста вглубь ниобиевого волокна. По мере утолщения слоя Nb_3Sn рост столбчатых зерен сопровождается значительными внутренними напряжениями, обусловленными объемными и структурными изменениями при фазовом превращении. Эти напряжения стимулируют образование и миграцию дислокаций, преимущественно в приграничных областях столбчатых зерен [39]. При достижении критической плотности дефектов происходит их полигонизация с последующей

рекристаллизацией, в результате которой крупные столбчатые зерна трансформируются в зону мелких равноосных зерен. По мере продолжения РТО мелкие зерна постепенно укрупняются. Наиболее интенсивно этот процесс протекает вблизи бронзовой матрицы. В результате на границе с бронзой формируются крупные зерна, тогда как в глубине слоя они остаются значительно мельче. Поскольку границы зерен в Nb_3Sn служат основными центрами пиннинга магнитных вихрей, высокая плотность равноосных зерен обеспечивает максимальную эффективность их закрепления. Это непосредственно повышает критическую плотность тока (J_c) в стрендах.

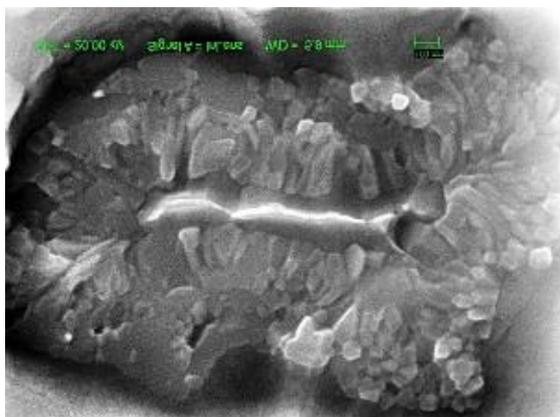
Проведен количественный анализ зеренной структуры сверхпроводящей фазы (таблица 4.5) в образцах ДМ1 и ДМ1,5, отобранных после первой и второй стадий РТО и, для сравнения, образцов стренда ИТЭР с меньшим содержанием олова в матрице (см. таблицу 4.1).

Таблица 4.5 – Результаты количественных исследований зеренной структуры сверхпроводящего слоя

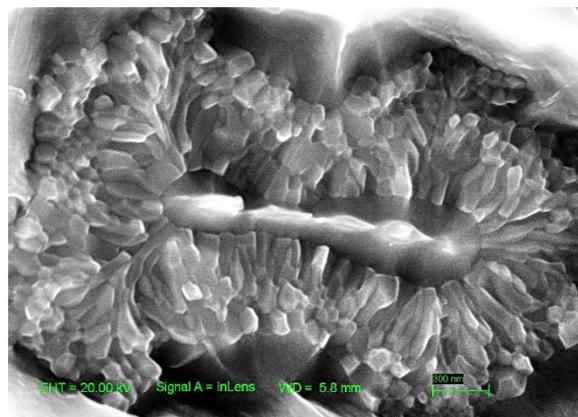
Образец	Объемная доля равноосных зерен, %	Объемная доля остаточного ниобия, %	Объемная доля слоя столбчатых зерен, %	Средний размер равноосных зерен, нм	Коэф. столбчатости
ТО 575 °С, 100ч					
ДМ1,0	53	21	26	70±7	2,5
ДМ1,5	54	19	27	50±5	3
ТО 575°С100ч+650°С,100ч					
ДМ1,0	57	12	31	77±6	2,5
ДМ1,5	56	11	33	54±5	3
ИТЭР	45	16	39	76±8	2,5

Установлено, что образцы ДМ1,0 и ДМ1,5 характеризуются одинаковой объемной долей равноосных зерен (53-54%) после первой стадии РТО при 575 °С,100 ч. Проведение второй ступени РТО при 650 °С,100 ч привело к увеличению в них доли равноосных зерен на 2-4%. При сравнении с образцами ИТЭР, с меньшим содержанием Sn в бронзе (таблица 4.5), было установлено, что увеличение содержания Sn приводит к росту доли равноосных зерен в Nb_3Sn слое на ~12% и уменьшению долей столбчатых зерен и остаточного Nb также на ~12 % (таблица 4.5).

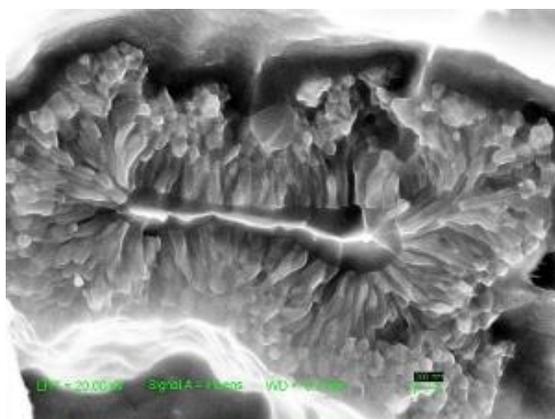
Была изучена микроструктура сверхпроводящих слоев на образцах стрендов различных диаметров: ДМ 1,0, ДМ1,5 и ИТЭР после РТО (рисунки 4.16, 4.17 и 4.18).



а – диаметр стренда 0,4 мм



б – диаметр стренда 0,6 мм

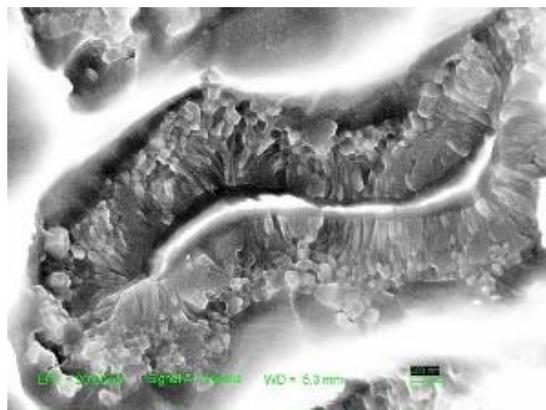


в – диаметр стренда 0,82 мм

Рисунок 4.17 –Фрагменты микроструктуры поверхности излома стрендов ИТЭР на Ø 0,4, 0,6 и 0,82 мм после РТО по режиму: 575 °С, 100 ч + 650 °С, 100 ч (СЭМ)



а – диаметр стренда 0,8 мм



б – диаметр стренда 1 мм

Рисунок 4.18 –Фрагменты микроструктуры поверхности излома стренда ДМ1,0 на Ø 0,8 и 1 мм после РТО по режиму: 575 °С, 100 ч + 650 °С, 100 ч (СЭМ)

Как видно из рисунков 4.16, 4.17 и 4.18, морфология Nb_3Sn слоев исследуемых образцов (ДМ 1 и ДМ1,5) и для ИТЭР, в основном, аналогична. Однако отмечено, что в образцах с повышенным содержанием олова, изменилось соотношение размеров зон столбчатых и равноосных зерен, а именно, увеличилась зона с равноосными зернами (таблица 4.5), что привело к увеличению плотности межзеренных границ.

На рисунках 4.19 представлена зависимость среднего размера зерна от диаметра волокна в образцах стрендов ИТЭР, ДМ1 и ДМ1,5 после РТО.

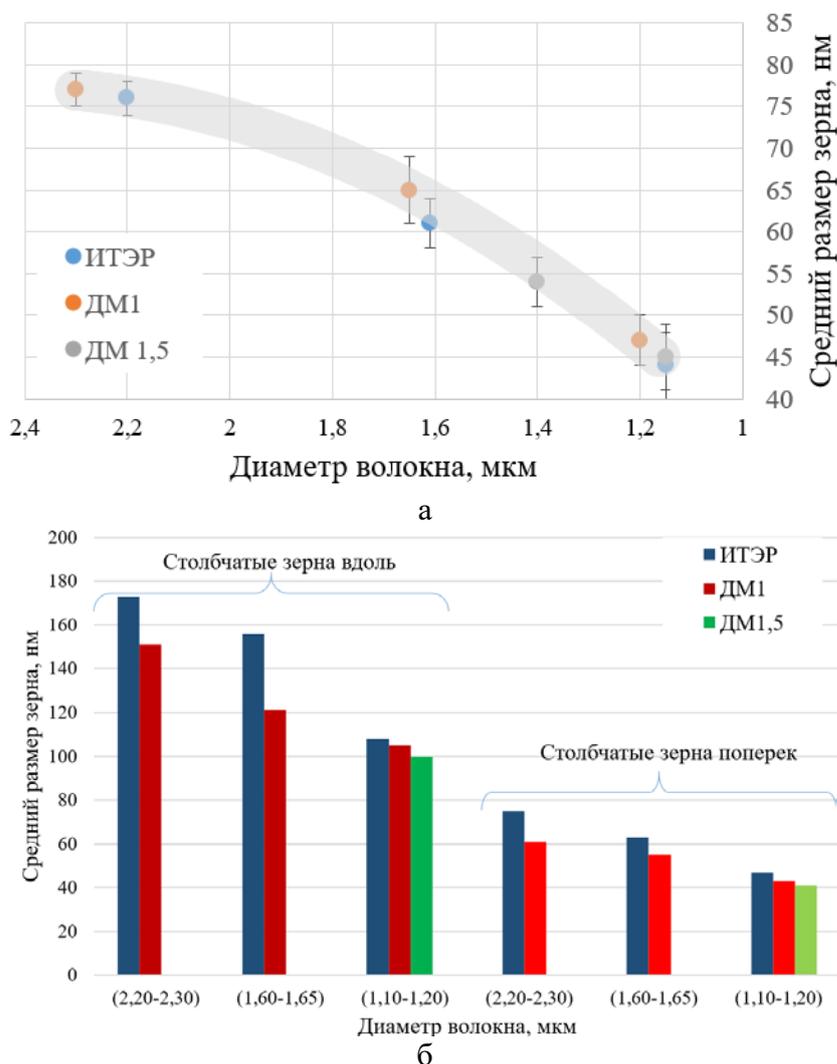
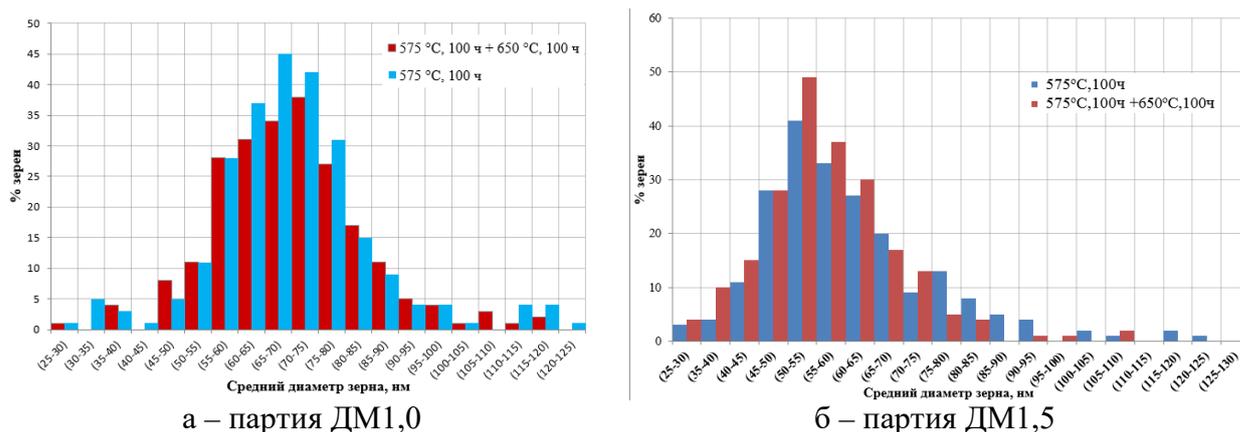


Рисунок 4.19 – Зависимость среднего размера зерен в различных зонах: равноосных зерен (а) и столбчатых зерен (б) от диаметра Nb_3Sn волокон в образцах стрендов ДМ1, ДМ1,5 и ИТЭР после РТО по режиму: 575 °С, 100 ч + 650 °С, 100 ч

Отмечено, что с уменьшением диаметра волокна уменьшаются размеры как равноосных, так и столбчатых зерен (рисунок 4.19). Уменьшение диаметра ниобиевого волокна приводит к пропорциональному снижению размеров зерен в

слое Nb_3Sn из-за пространственного ограничения роста слоя при РТО. При уменьшении диаметра волокна увеличивается плотность зародышей при образовании сверхпроводящей фазы, а последующий рост столбчатых зерен ограничивается ранним столкновением соседних кристаллитов. Процессы рекристаллизации и коалесценции зерен также подавляются в ограниченном объеме, что приводит к образованию более мелкозеренной структуры. При этом коэффициент столбчатости (отношение длины к ширине зерна) почти не меняется (таблица 4.5). Отмечено, что увеличение содержания олова в бронзовой матрице до 16 мас. % не привело к изменению размеров равноосных зерен Nb_3Sn слоя по сравнению с партией ИТЭР.

Результаты определения средних размеров равноосных зерен для ДМ1, ДМ1,5 и ИТЭР приведены в виде гистограмм на рисунках 4.20- 4.21.



а – партия ДМ1,0

б – партия ДМ1,5

Рисунок 4.20 – Гистограмма распределения диаметра равноосных зерен Nb_3Sn в образцах разных партий в зависимости от режима РТО

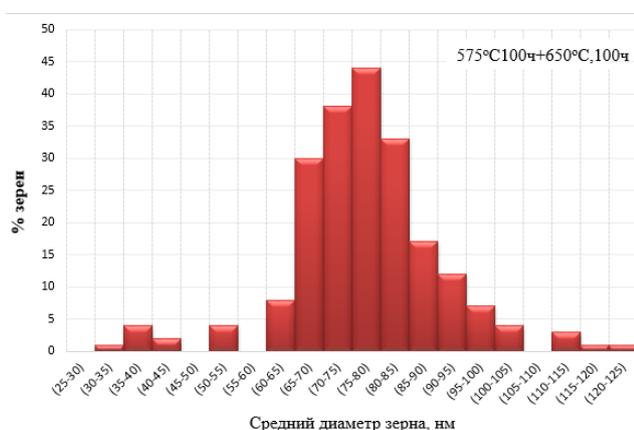


Рисунок 4.21 – Гистограммы распределения диаметра равноосных зерен Nb_3Sn в образцах партии ИТЭР после РТО по режиму: 575 °C, 100 ч + 650 °C, 100 ч

Как видно на рисунке 4.20, проведение второй ступени термообработки при 650 °С приводит к смещению максимума распределения зерен на 5-10 нм и средний размер зерна составляет 70 и 50 нм для партий ДМ1 и ДМ1,5, соответственно. При сравнении образцов от двух партий ДМ1 и ИТЭР, имеющих близкие размеры волокон (2,2-2,3 мкм), отмечено аналогичное распределение зерен по размерам после РТО по режиму 575 °С100 ч+650 °С,100 ч (рисунки 4.21 и 4.21).

4.5 Анализ результатов исследования токонесущей способности образцов стрендов партий ДМ1,0 и ДМ 1,5 после РТО

Проведены измерения критических характеристик стрендов двух партий ДМ1,0 и ДМ 1,5 после реакционной термообработки по режимам: 575 °С 100 ч и 575 °С, 100 ч+650 °С, 100 ч [121], [122]. Результаты измерения представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.8 – Результаты измерений критических характеристик образцов стрендов ДМ 1,0 и ДМ 1,5 в 12Тл

Партия	Ø, мм	Режим РТО	Магнитное поле, Тл	J _c , А/мм ²
ДМ1,0	1	575°С100ч+650°С,100ч	12	885
ДМ1,0	0,82	575°С100ч	12	759
ДМ1,0	0,82	575°С100ч+650°С,100ч	12	813
ИТЭР	0,82	575°С100ч	12	542
ИТЭР	0,82	575°С100ч+650°С,100ч	12	750
ДМ 1,5	1,5	575°С100ч+650°С,100ч	12	701
ДМ 1,5	1	575°С100ч+650°С,100ч	12	651

Максимальное значение плотности критического тока 885 А/мм² достигнуто на образце Ø 1 мм стренда ДМ1,0, что на 15 % выше, по сравнению с образцами для ИТЭР. На партии ДМ1,5 не было достигнуто высоких значений плотности критического тока по сравнению с партией ДМ1 и партией ИТЭР, что связано с более сильным искажением ниобиевых волокон.

В ходе исследований была успешно разработана и апробирована в промышленных условиях технология изготовления Nb₃Sn стрендов с высоким содержанием олова (до 16 мас. %) в бронзовой матрице. Установлено, что

увеличение содержания Sn с 14 до 16 мас. % приводит к значительному улучшению микроструктуры сверхпроводящего слоя: росту доли равноосных зёрен и уменьшению доли столбчатых зёрен и остаточного ниобия.

Таким образом, на экспериментальных стрендах была достигнута плотность критического тока 885 A/mm^2 (в магнитном поле 12 Тл при 4,2 К). Было продемонстрировано, что разработанная технология позволяет получить Nb_3Sn стренды с повышенным содержанием Sn в бронзовой матрице, что перспективно для изготовления магнитов для создания сильных магнитных полей.

Выводы к главе 4

1. Разработаны конструкции и технологические режимы изготовления многоволоконных Nb_3Sn стрендов с повышенным содержанием олова в бронзовой матрице (до 16 мас. %) диаметром 1 мм с ниобиевыми волокнами размером 1,5 и 2,0 мкм.

2. Выполнен комплекс исследований механических характеристик Nb_3Sn стрендов двух партий на различных стадиях волочения и после промежуточных термообработок и определена оптимальная температура промежуточных термообработок - 500 °С. Показано, что относительное удлинение Nb_3Sn стрендов после термообработки при этой температуре составляют $27 \div 28 \%$. Установлено, что максимальная степень деформации стрендов с содержанием Sn до 16 мас. % составляет 30 %, при этом сохраняется запас пластичности $\sim 1 \%$.

3. Экспериментальные партии стрендов диаметром 1 мм, с применением легированной Ti бронзы, содержащей 16 мас. % Sn, успешно изготовлены в промышленных условиях по разработанным на основе данной работы режимам.

4. Установлено, что увеличение содержания олова в бронзовой матрице от 14 до 16 мас. % приводит при РТО стрендов к увеличению доли равноосных зёрен в слое Nb_3Sn на $\sim 12 \%$ и уменьшению доли остаточного ниобия и столбчатых зёрен на $\sim 12 \%$, что благоприятно для повышения их токонесущей способности.

5. Проведены измерения критического тока и расчет плотности критического тока на образцах двух партий после РТО. На партии ДМ1,0 была

достигнута плотность критического тока 885 А/мм^2 (в поле 12 Тл при 4,2 К), что выше на 15 % по сравнению со стрендами для магнитной системы ИТЭР.

Глава 5. Влияние двойного легирования (Nb,Ta,Ti)₃Sn стрендов с повышенным содержанием Sn в бронзе на их структуру и сверхпроводящие свойства

5.1 Разработка конструкции (Nb,Ta,Ti)₃Sn стрендов с разным содержанием Ta в волокнах

Известно [123], [124], что наиболее эффективными легирующими элементами для повышения критической плотности тока (J_c) и верхнего критического поля (B_{c2}) являются Ta и Ti. Легирование Ti значительно повышает плотность критического тока Nb₃Sn стрендов в сильных магнитных полях (>16 Тл) и снижает ее в более слабых полях. С другой стороны, известно, что легирование Ta повышает B_{c2} и J_c как в сильных, так и в слабых полях. Увеличение этих параметров с помощью двойного легирования Ta или Ti описано в главе 1 литературного обзора (Глава 1, п.1.4). Кроме того, в работе [84], [85] установлено, что верхнее критическое поле зависит от концентрации как Ti, так и Ta. Для стрендов, легированных Ti, достигнут максимум $B_{c2} \sim 27$ Тл при введении 1,5 ат. %, тогда как для добавок Ta тот же максимум достигается в более широком диапазоне составов (от 3 до 4,5 ат. %). При анализе опубликованных работ (Глава 1, п. 1.4), в которых рассматривается одновременное легирование Ti и Ta, авторы исследовали сплав с максимальным содержанием Ta (Nb-7,5 мас %Ta), а Ti вводили либо в бронзовую матрицу, либо в ниобиевые волокна [78], [86], [87], [90]. Однако в литературе недостаточно информации об оптимальных концентрациях этих элементов при их одновременном введении.

Для установления оптимального количества легирующих элементов и выявления взаимосвязи их содержания с электрофизическими характеристиками готовых Nb₃Sn стрендов были разработаны конструкции и изготовлены опытные партии образцов диаметром 1 мм с ниобиевыми волокнами с разным количеством Ta (Т3 - 3,5 мас. %, а Т7 - 7,5 мас. %).

Проведен расчет KZ_{Nb} при использовании среднего весового соотношения Nb/Sn равного 2,85, а также бронзовой матрицы с 15,5 мас. % Sn. Расчет, выполнен согласно формулам 4.1 - 4.4 (Гл.4 п. 4.1), показал значение KZ_{Nb} , равное 30%.

Известно, что диаметр волокна является одним из ключевых параметров, влияющих на токонесущую способность Nb_3Sn стрендов, а в полях до 16 Тл наблюдается тенденция повышения J_c с уменьшением диаметра волокна [103], [125]. Однако в магнитных полях выше 16 Тл зависимость меняется: J_c увеличивается с ростом диаметра волокна. Это явление объясняется усилением пандамоторных (электромагнитных) сил, действующих в магните, поэтому предпочтителен больший диаметр волокон, обладающих большей механической устойчивостью. Поэтому был выбран диаметр волокна $\sim 2,7$ мкм, что является компромиссным решением. В связи с особенностями кинетики формирования Nb_3Sn фазы, изученной в работе [106], при диаметре волокна более 3 мкм наблюдается неполная проработка волокна из-за замедления диффузии олова через уже сформированный слой Nb_3Sn к его центральной части. А стренды с волокнами диаметром менее 2,0 мкм, как показано выше (Глава 4, п.4.3), подвержены высокому риску обрыва в процессе деформации.

Для стренда Т3 был выбран состав бронзовой матрицы, легированной Ti, с повышенным содержанием олова: Cu - 15,5 мас. % Sn-0,25 мас. % Ti. Кроме того, как показано в главе 3 (п.3.1), дополнительное введение Zr в бронзу приводит к уменьшению размера эвтектоидных включений и измельчению зерна бронзы. Также известно, что легирование Zr способствует также формированию более мелкозеренной структуры сверхпроводящей фазы Nb_3Sn [126]. Поэтому в стренде Т7 использована бронзовая матрица с дополнительной добавкой циркония (Cu-15,5 мас. % Sn-0,2 мас. % Ti-0,2 мас. % Zr).

Конструкции композиционных сборок для образцов партий Т3 и Т7 представлены на рисунке 5.1. Первые многоволоконные сборки (рисунок 5.1 а), содержали по 39 сдвоенных волокон в бронзовой матрице различного состава (таблица 5.1).

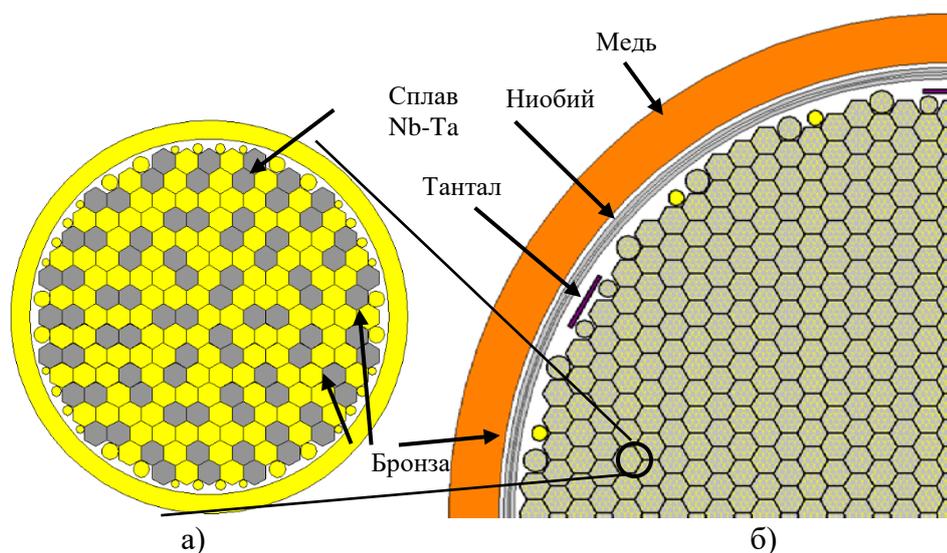


Рисунок 5.1 – Схемы конструкций многоволоконных сборок для партий Т3 и Т7:
а) первой сборки; б) финальной сборки

Финальная многоволоконная сборка включала в себя композитные прутки состава Cu-Sn-Ti (Zr)/Nb-Ta, медный чехол, ниобиевый барьер, вставки из тантала, бронзовые и композитные заполнители (рисунок 5.1 б). Объемная доля медной стабилизации составляла 18%. Снижение её содержания обусловлено необходимостью увеличения площади сверхпроводящей фазы Nb₃Sn в стренде для высокопольных применений. Это позволяет повысить плотность критического тока, в высоких магнитных полях. Характеристики стрендов Т3 и Т7 представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1- Характеристика образцов опытных стрендов [127]

Партия	Т3	Т7
Диаметр стренда, мм	1	
Объемная доля Cu (KЗ _{Cu} , %)	18%	
Состав бронзовой матрицы	Cu-15,5мас.%Sn-0,25мас.%Ti	Cu-15,5мас.%Sn-0,2мас.%Ti-0,2мас.%Zr
Состав волокон	Nb-3,5мас.%Ta	Nb-7,0мас.%Ta
Объемная доля Nb (KЗ _{Nb} , %)	30%	
Общее количество волокон	34203	
Диаметр волокна (расчетный на диаметре стренда 1 мм), мкм	2,7	

Финальные многоволоконные заготовки партий Т3 и Т7, диаметром 35 мм, деформировали волочением с промежуточными отжигами по разработанному маршруту (Глава 4, п.4.2). Деформация стрендов до диаметра 1 мм прошла без обрывов, длина единичных кусков составила более 1 км.

5.2 Исследование влияния легирования на микроструктуру сверхпроводящего слоя и характеристики $(\text{Nb,Ti,Ta})_3\text{Sn}$ стрендов

Металлографический анализ микроструктуры полученных образцов Т3 и Т7 показал, что они имеют удовлетворительную геометрию поперечного сечения, характеризующуюся наличием равномерной медной стабилизирующей оболочки (рисунок 5.2), целостностью волокон и их равномерным расположением по сечению стренда. Отмечена удовлетворительная однородность сдвоенных волокон по размеру и форме (рисунок 5.2).

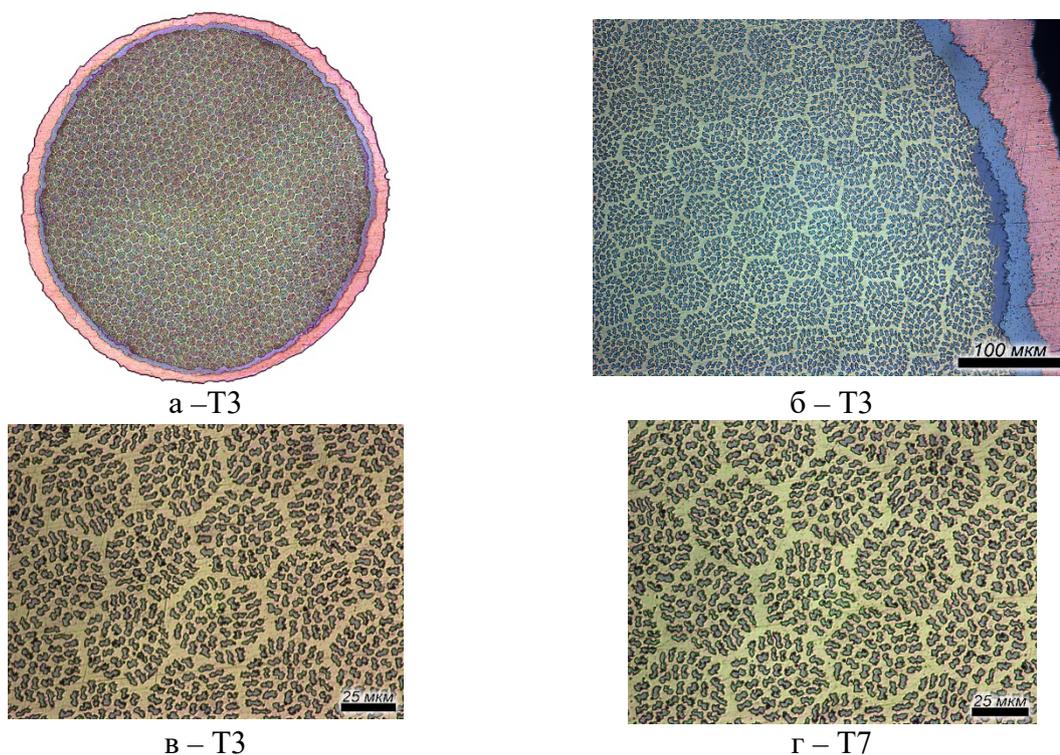
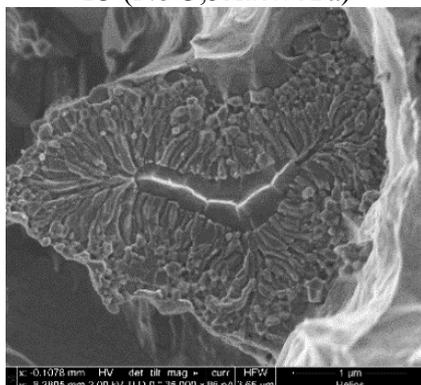


Рисунок 5.2 – Общий вид поперечного сечения и фрагменты микроструктуры образцов Т3 (а, в) и Т7 (б, г) диаметром 1 мм

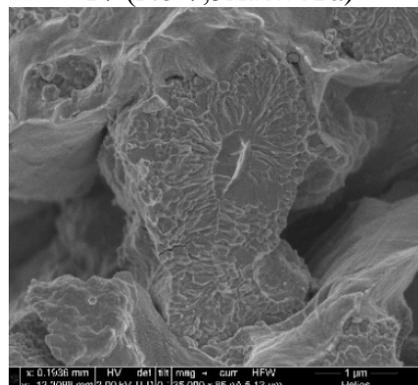
Поскольку известно, что (Глава 1, п 1.4) легирование Та и Тi по - разному влияет на формирование структуры фазы Nb_3Sn , то для увеличения J_c , было необходимо провести оптимизацию режима РТО. На первой стадии, при которой происходило формирование мелкозернистой структуры Nb_3Sn слоя, режим оставался неизменным: 575 °С, 100 ч [36]. А на второй высокотемпературной стадии РТО, где происходит увеличение толщины Nb_3Sn слоя и приближение его состава к стехиометрическому, были опробованы следующие режимы: 650 °С 100 и 200 ч, а при 680, 700, 720 °С с выдержкой 100 ч.

Микроструктура слоев Nb_3Sn после различных режимов РТО была изучена методом фрактографического анализа (рисунок 5.3).

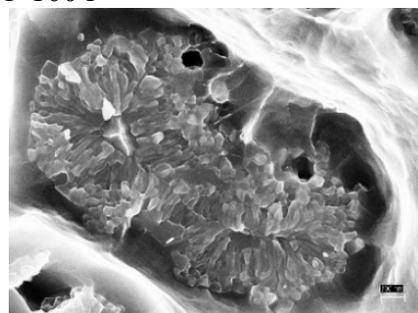
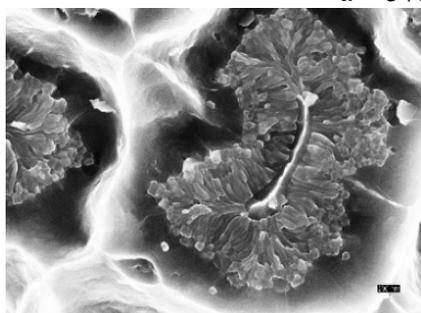
T3 (Nb-3,5мас.%Ta)



T7 (Nb-7,5мас.%Ta)



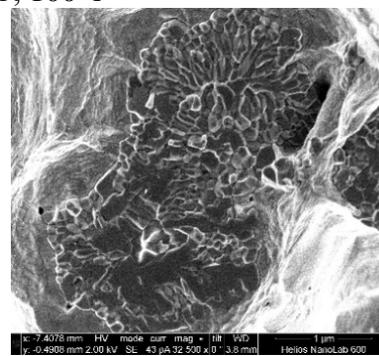
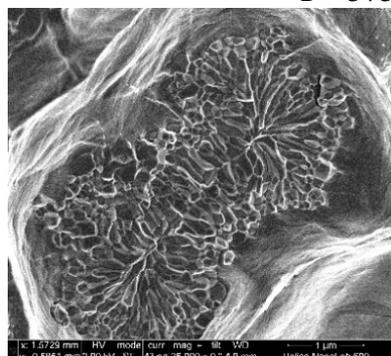
а – 575°C-100ч+650°C-100ч



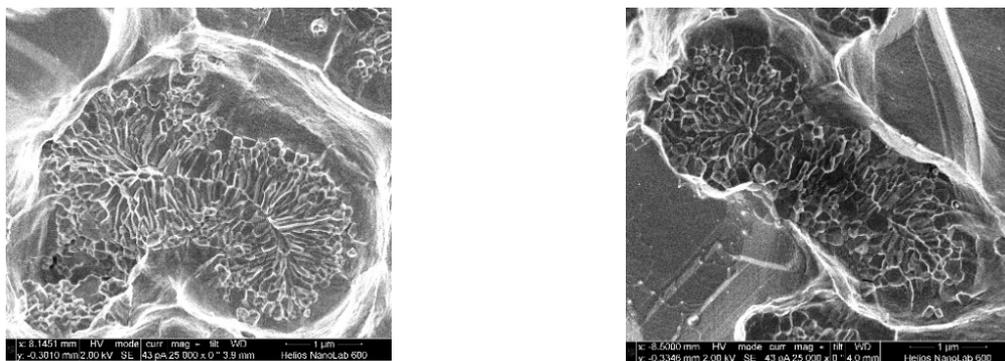
б – 575 °С, 100 ч+650°С, 200 ч



в – 575 °С, 100 ч+680 °С, 100 ч



г – 575 °С, 100 ч+700 °С, 100ч



д – 575 °С, 100 ч+720 °С, 100 ч

Рисунок 5.3 – Фрагменты микроструктуры поверхности излома образцов стренда Т3 и Т7 после РТО по различным режимам (СЭМ)

Анализ микроструктуры (рисунок 5.3) показал, что в Nb_3Sn слое также формируются две зоны: столбчатые и равноосные зерна, на границе с бронзой. В центре волокна остается зона непрореагировавшего Nb. Отмечено, что с увеличением температуры второй ступени РТО количество остаточного непрореагировавшего Nb уменьшается и при 700 °С она практически полностью исчезает, превращаясь в Nb_3Sn .

На рисунке 5.4 представлено обработанное изображение микроструктуры Nb_3Sn слоя в программе ImageExpertPro с указанием изученных зон.

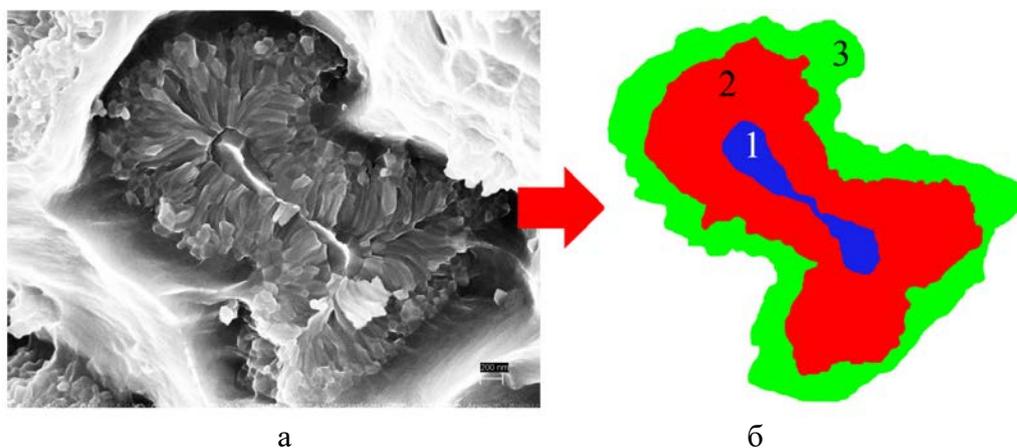


Рисунок 5.4 – а) Фрагмент микроструктуры излома волокна образца партии Т3 на диаметре 1 мм после РТО по режиму 575°С,100ч+ 650°С,200ч (СЭМ); б) обработанное изображение в программе ImageExpertPro с указанием зон: 1 – зона непрореагировавшего Nb, 2 – зона столбчатых зерен, 3 – зона равноосных зерен

Результаты анализа микроструктуры образцов партий Т3 и Т7 после различных режимов РТО с помощью программы ImageExpertPro представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Результаты количественных исследований зеренной структуры сверхпроводящего слоя после различных режимов РТО

Режим РТО (575°C,100ч+X)	Т3			Т7		
	Доля равноосных зерен, %	Доля столбчатых зерен, %	Ср. размер зерна, нм	Доля равноосных зерен, %	Доля столбчатых зерен, %	Ср. размер зерна, нм
650°C,100ч	44,4	49,5	84±10	54,5	40,6	84±10
650°C,200ч	55,0	36,5	71±8	55,6	39,1	75±9
680°C,100ч	59,0	35,9	96±3	57,3	36,6	77±4
700°C,100ч	65,4	33,9	107±7	75,6	22,9	93±11
720°C,100ч	72,7	26,2	111±14	80,1	19,4	107±13

Анализ полученных результатов позволил установить, что при повышении температуры второй ступени с 650 до 720 °С зона остаточного Nb уменьшается, и при 700 °С наблюдается практически полное превращение волокон в фазу Nb₃Sn (рисунок 5.3). Также отмечен рост доли равноосных зерен, который в среднем для двух партий составил 27% (таблица 5.2).

Установлено, что при температуре второй ступени 700 °С и выше, образец с повышенным содержанием тантала (Т7) характеризуется большей долей равноосных зёрен (в среднем на 9%) и, соответственно, меньшей долей столбчатых по сравнению с образцом Т3, при близких значениях среднего размера зерна (~100 нм) (таблица 5.2).

С повышением температуры второй ступени РТО наблюдается увеличение среднего размера зерна сверхпроводящей фазы в обеих партиях. Наиболее интенсивный рост зерна наблюдался в интервале 700 – 720 °С, что может снижать J_c из-за уменьшения плотности границ зёрен – основных центров пиннинга.

Результаты МРС анализа состава сверхпроводящего слоя после различных режимов термообработки представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Состав сверхпроводящего слоя образцов стрендов после различных режимов РТО

Режим реакционной термообработки	Т3	Т7
	Содержание Sn в слое, ат. %	
575°C-100ч+650°C-100ч	20,2±2,8	20,3±2,1
575°C-100ч+680°C-100ч	20,2±2,6	20,9±2,3
575°C-100ч+700°C-100ч	22,5±1,1	21,9±2,0
575°C-100ч+720°C-100ч	22,1±2,8	21,2±2,2

Как видно из таблицы 5.3, при повышении температуры второй ступени до 720 °С в сверхпроводящем слое образцов Т3 и Т7 возросло содержание Sn с 20,2 - 20,3 до 21,2 - 22,1 ат. %, что благоприятно для роста V_{c2} и, соответственно, для достижения высоких значений J_c в сильных магнитных полях.

5.3 Анализ результатов электрофизических характеристик образцов Т3 и Т7 после реакционной термообработки

Зависимость J_c от магнитного поля образцов Т3 и Т7 показана на рисунке 5.5.

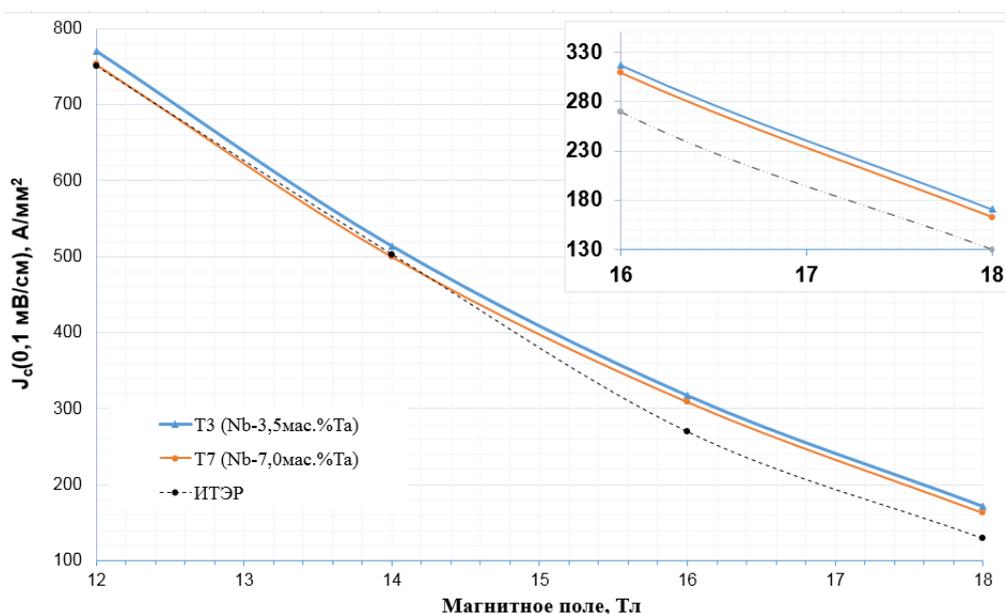


Рисунок 5.5 – Зависимость $J_{c_{nonCu}}$ от магнитного поля при 4,2 К для стрендов Т3, Т7 (Ø 1 мм) и ИТЭР (Ø 0,82 мм), после РТО по режиму: 575°С, 100 ч + 650°С, 200 ч

* Для образцов партии ИТЭР зависимость $J_{c_{nonCu}}$ от магнитного поля в диапазоне магнитных полей 16-18 Тл, рассчитаны по функции Крамера

Как можно видеть (рисунок 5.5), оба образца диаметром 1,0 мм имеют близкие значения J_c в диапазоне магнитных полей от 12 до 18 Тл при 4,2 К после РТО: 575 °С, 100 ч + 650 °С, 200 ч. Анализ результатов показал, что увеличение содержания Та с 3,5 до 7,0 мас. % не оказало заметного влияния на величину критического тока этих стрендов во всем диапазоне магнитных полей (от 12 до 18 Тл).

При сравнении с образцами для ИТЭР (легированных Ti ~0,2 мас. %) в поле 12 Тл значения J_c и образцов Т3 и Т7, было установлено, что они находятся примерно на том же уровне. Однако при увеличении напряженности поля до 18 Тл

величина J_c образцов Т3 и Т7, (легированных Ti + Ta), с повышенным содержанием Sn в бронзовой матрице (15,5 мас. %), превышает на 15% значение для образцов ИТЭР, что, по-видимому, связано с наличием атомов Ta в фазе Nb_3Sn .

Результаты измерения критического тока и плотности критического тока были также использованы для оценки B_{c2} стрендов с использованием линейной экстраполяции по функции Крамера [128] (рисунок 5.6).

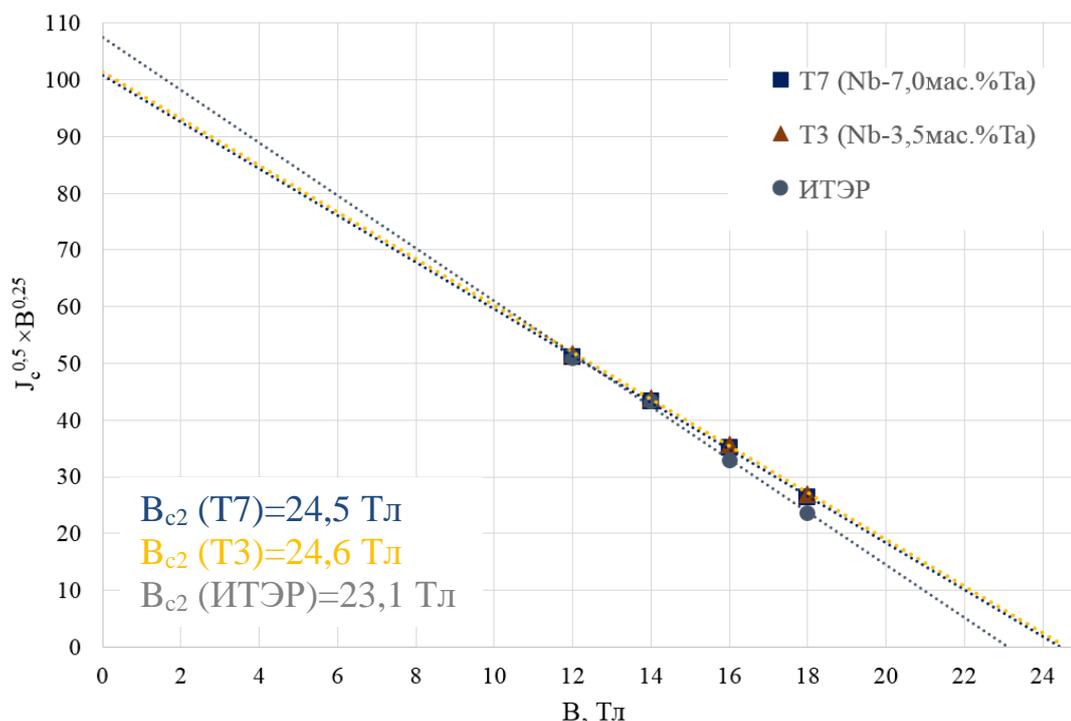


Рисунок 5.6 – Функция Крамера, построенная по данным $J_c(B)$ стрендов

Как видно из графиков рисунок 5.6 B_{c2} для стрендов Т3 и Т7 составляет 24,5 Тл, что выше на 1,4 Тл по сравнению с образцами ИТЭР стрендов.

На рисунке 5.7 представлена экстраполяция полевой зависимости силы пиннинга (на основе экспериментальной зависимости $J_c(B)$). Экстраполяционные кривые построены на основе формулы [128], [129]:

$$F_p = C \cdot \left(\frac{B}{B_{c2}}\right)^p \cdot \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^q, \quad (5.1)$$

где C , p , q – подгоночный масштабный коэффициент;

B_{c2} – верхнее критическое поле;

B – значение внешнего магнитного поля.

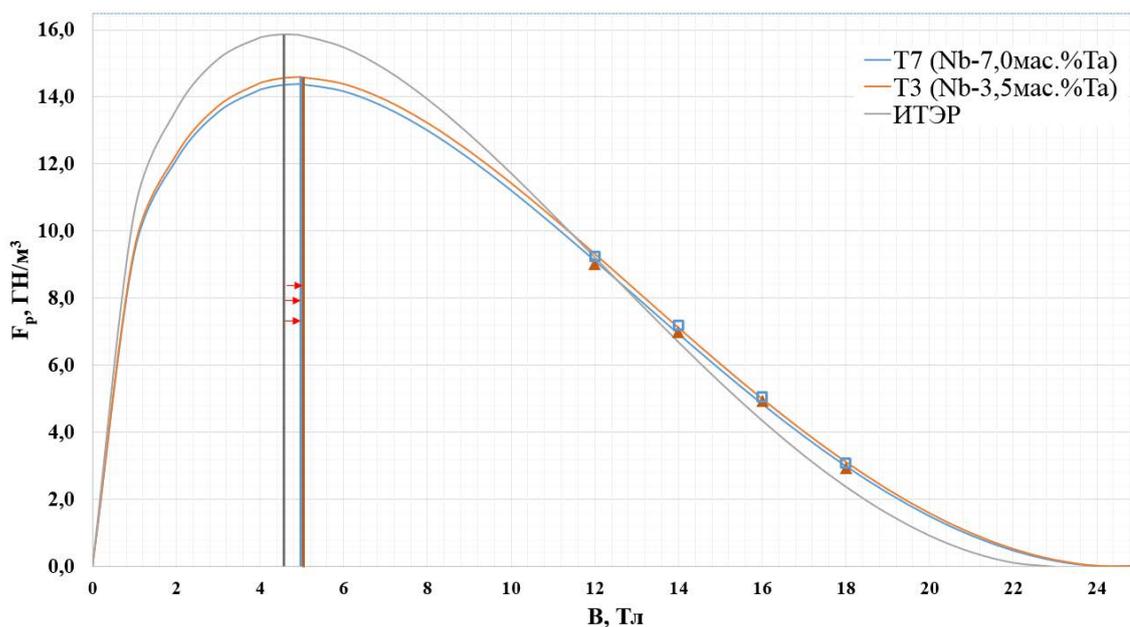


Рисунок 5.7 – Полевая зависимость силы пиннинга образцов стрендов

Результаты анализа (рисунок 5.7) показали, что легирование Ta не только увеличивает значение B_{c2} , но и смещает максимум зависимости $F_p(B)$ в область более сильных магнитных полей. Это подтверждает эффективность совместного легирования Ti и Ta для улучшения эксплуатационных характеристик Nb_3Sn стрендов в высоких магнитных полях (>12 Тл).

Из модели Крамера известно, что в полях более 14 Тл плотность силы пиннинга фактически не зависит от взаимодействия отдельных флюксоидов с центрами пиннинга и определяется только параметром решетки флюксоидов, который является характеристикой Nb_3Sn и не зависит от микроструктуры. В результате величина J_c может быть увеличена, главным образом, за счет увеличения B_{c2} . В связи с тем, что B_{c2} это фундаментальная характеристика материала и определяется только химическим составом Nb_3Sn , крайне необходима высокая гомогенность материала для достижения высоких критических токов в высоких полях, которая достигается применением оптимальной РТО, в результате которой происходит распределение легирующих элементов в Nb_3Sn слое. Так как Ti- и Ta-легированные стренды требуют разных температурных режимов РТО, при двойном легировании выбор режима РТО должен определяться целевым диапазоном рабочих полей.

Также важно учитывать влияние легирующих элементов на T_c . На рисунке 5.8 приведены ВТХ образцов Т3 и Т7 после различных режимов РТО, а в таблице 5.4 представлены значения T_c и ширины температурного фазового перехода ΔT_c .

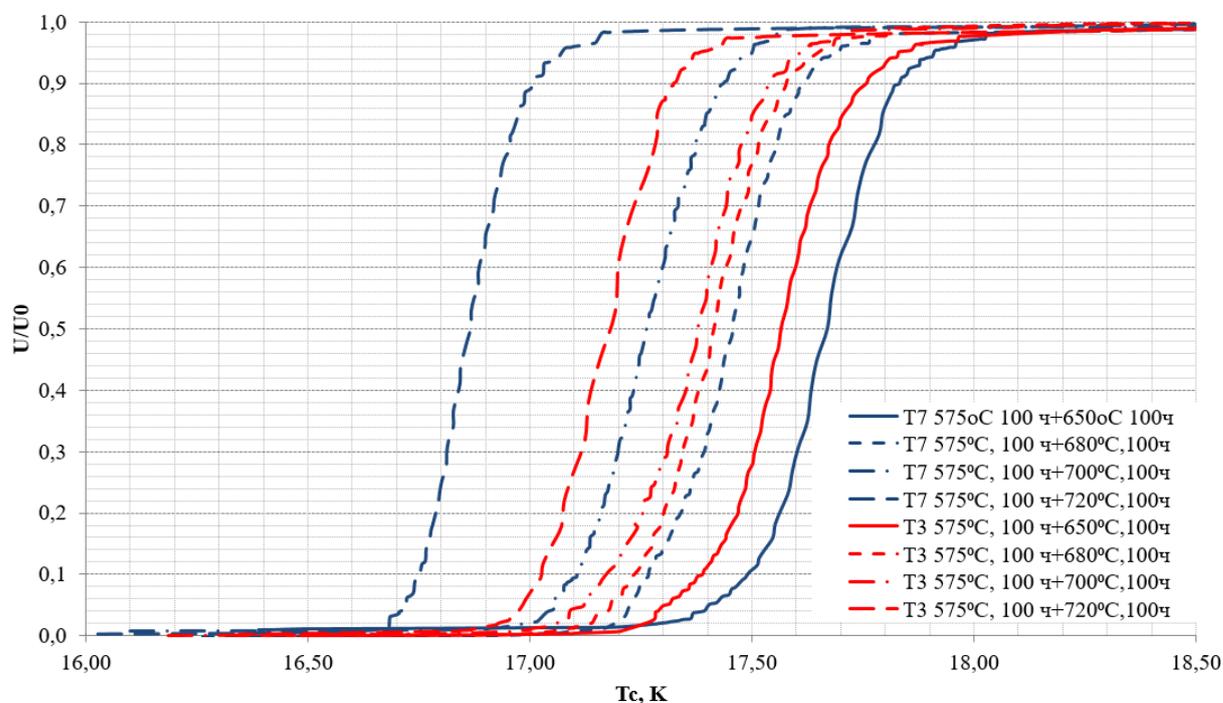


Рисунок 5.8 – Вольт-температурные характеристики образцов Т3 и Т7 на \varnothing 1 мм после различных режимов РТО

Отмечено (рисунок 5.8), что ВТХ образцов после всех режимов РТО имеют ширину перехода (ΔT_c) не более 3% от T_c , что указывает на высокую однородность по содержанию олова и позволяет принимать за величину T_c середину перехода по амплитуде в соответствии с международным стандартом [130].

Результаты измерения критической температуры (T_c) в зависимости от температуры второй стадии РТО, представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Температура середины сверхпроводящего перехода T_c и ΔT_c стрендов исследованных партий после различных РТО ($\Delta T_c = T_{0,9} - T_{0,1}$)

Образец	575 °C 100 ч + 650 °C, 100 ч		575 °C 100 ч + 680 °C, 100 ч		575 °C 100 ч + 700 °C, 100 ч		575 °C 100 ч + 720 °C, 100 ч	
	$T_{c0,5}$	ΔT_c						
Т3	17,56	0,37	17,42	0,35	17,38	0,36	17,16	0,29
Т7	17,67	0,33	17,46	0,35	17,26	0,32	16,87	0,25

Как видно из таблицы 5.4, повышение температуры второй стадии РТО с 650 до 720 °C приводит к снижению значения T_c образцов стрендов Т3 и Т7 на 0,4 и

0,8 К (с 17,56 и 17,67 К до 17,16 и 16,87 К), соответственно. Известно, что легирование Ti (~1 ат. %) или Ta (~3 ат. %) обеспечивает небольшое увеличение значения T_c по сравнению с чистым Nb₃Sn. Однако при дальнейшем росте концентрации легирующих элементов T_c заметно снижается.

При повышении температуры РТО происходит перераспределение атомов Ta в кристаллической решётке Nb₃Sn: их доля на позициях Sn уменьшается, а на позициях Nb – увеличивается. Это приводит к нарушению периодичности ниобиевых цепочек, снижая T_c [67]. Перераспределение Ta на позиции Nb при повышении температуры отжига приводит к достижению максимума V_{c2} , что делает дальнейшее повышение температуры РТО нецелесообразным. Согласно результатам таблицы 5.4 при 700 °С стренд Т7 достиг максимальной степени разупорядоченности структуры с началом перераспределения Ta, тогда как для ТЗ этот процесс начинается при более высокой температуре РТО. Ожидается, что при РТО выше 700 °С значения J_c в полях 16 – 18 Тл образцов ТЗ и Т7 возрастет за счет увеличения V_{c2} , причем максимум J_c для образца ТЗ будет достигнут при более высокой температуре РТО. Установлено, что максимальное значение T_c (17,6-17,7 К) получено после РТО по режиму: 575 °С, 100 ч + 650 °С, 100 ч.

Выводы к главе 5

1. Разработана конструкция, режимы изготовления и маршрут волочения Nb₃Sn стрендов по бронзовому методу с волокнами из Nb-Ta сплава в высокоооловянной бронзовой матрице, легированной Ti или Ti + Zr.

2. Изучены микроструктура и электрофизические характеристики Nb₃Sn стрендов с волокнами из Nb-Ta сплава в бронзовой матрице, легированной Ti или Ti и Zr. Показано, что повышение температуры второй ступени реакционной термообработки с 650 до 720°С привело к уменьшению доли столбчатых зерен и остаточного ниобия, увеличению доли равноосных зерен, а также к повышению содержания Sn в сверхпроводящей фазе. При этом средний размер зерен увеличился с 71 до 111 нм в стрендах обоих типов.

3. Установлено, что T_c исследуемых стрендов уменьшается с повышением температуры второй ступени РТО для стрендов с содержанием Та 3,5 и 7,0 мас. % на 0,4 и 0,8 К соответственно, что связано с перераспределением атомов Та в кристаллической структуре Nb_3Sn .

4. Анализ ВТХ образцов стрендов с содержанием Та 3,5 и 7 мас. %, отожженных в широком диапазоне температур на заключительной ступени РТО показал, что снижение T_c для образца с большим содержанием Та (Т7) выражено сильнее. Это свидетельствует о более активном перераспределении атомов Та между позициями Sn и Nb в кристаллической решётке Nb_3Sn .

5. Показано, что токонесущая способность стрендов в диапазоне магнитных полей 12-18 Тл при температуре последней стадии РТО 650 °С практически не зависит от количества Та в волокнах. Обнаружено, что увеличение содержания Та с 3,5 до 7 мас. % не привело к существенному изменению микроструктуры сверхпроводящего слоя и увеличению J_c в магнитных полях более 12 Тл.

6. Установлено, что при увеличении магнитного поля до 18 Тл величина J_c образцов Т3 и Т7, легированных совместно Ti и Та, с повышенным содержанием Sn в бронзовой матрице (15,5 мас. %), превышает на 15% значения J_c для образцов ИТЭР.

Заключение

Проведены комплексные исследования, направленные на повышение электрофизических характеристик стрендов, получаемых бронзовым методом, в магнитных полях выше 12 Тл.

Исследовано влияние методов выплавки слитков бронзы с повышенным содержанием олова (14 – 16 мас. %) и легирования (Ti и Zr) на микроструктуру и механические свойства бронзы как в литом, так и деформированном состоянии. Установлено, что применение Osprey-технологии позволяет уменьшить размер эвтектоидных включений в 2–3 раза по сравнению с дуплекс-процессом и полунепрерывным литьем, исключая при этом необходимость гомогенизации слитка. Легирование Ti (0,10 – 0,25 мас. %) уменьшает размер включений эвтектоида в бронзе на 44%, а дополнительное введение Zr способствует сокращению размер эвтектоида на 33% по сравнению с бронзой, легированной только Ti.

Определены оптимальные режимы термомеханической обработки бронзовых и композиционных прутков для изготовления Nb₃Sn стрендов из бронзы с содержанием Sn до 16 мас.%. Установлено, что:

- температура промежуточных термообработок в процессе деформации прутков должна составлять 500 °С, как для бронзовых, так и для композиционных прутков, т.е. может быть унифицирована;

- степень деформации между отжигами не должна превышать 50% для прутков из высокооловянной бронзы, полученной по дуплекс-процессу, и 40% для прутков из, полученных по Osprey-технологии.

Проведен расчет и разработаны конструкции многоволоконных Nb₃Sn стрендов с бронзовой матрицей, содержащей 15,5 – 16 мас. % Sn, легированной Ti и Zr. В промышленных условиях успешно апробирована технология изготовления Nb₃Sn стрендов с рекордно высоким содержанием олова (до 16 мас. %) в бронзовой матрице. По разработанным режимам изготовлены экспериментальные партии Nb₃Sn сверхпроводников диаметром 1 мм, содержащих более 19 тыс. Nb волокон, с длиной кусков более 3 км. Показано, что увеличение содержания Sn в матрице

Nb_3Sn стрендов с 14 до 16 мас. % приводит к увеличению доли равноосных зерен (на ~12%) в сверхпроводящем слое, а также к сокращению доли столбчатых зерен и доли остаточного ниобия (~12%). В результате, для экспериментальных стрендов была достигнута плотность критического тока 885 A/mm^2 (в магнитном поле 12 Тл при 4,2 К). Реализованная технология продемонстрировала возможность создания Nb_3Sn стрендов с повышенным содержанием Sn в бронзовой матрице для применения в сильных магнитных полях.

Проведено исследование влияния совместного легирования ниобиевых волокон Ta и бронзовой матрицы с высоким содержанием олова Ti и Zr на особенности микроструктуры сверхпроводящего Nb_3Sn слоя и электрофизические свойства готовых стрендов. В условиях цеха АО «ВНИИНМ» изготовлена опытная партия Nb_3Sn стрендов с бронзовой матрицей, содержащей 15,5 мас. % Sn, диаметром 1 мм с более 34 тыс. волокон и длиной единичных кусков более 1 км.

На основе анализа результатов электрофизических измерений, полученных стрендов в полях 12 - 18 Тл установлено, что легирование Ta не только увеличивает значение B_{c2} на 1,5 Тл, но и смещает пик зависимости $F_p(B)$ в область более сильных магнитных полей. Повышенное содержание Sn в бронзовой матрице, легированной Ti, в комплексе с легированием ниобиевых волокон Ta, позволяет повысить токонесущую способность стрендов в магнитных полях выше 16 Тл и достичь величины плотности тока J_c (в поле 18 Тл, 4.2К) на 15% выше, чем в стрендах для ИТЭР.

Благодарности

Особую благодарность приношу моему научному руководителю Абдюханову И.М. за определение ключевых направлений исследований, неизменное внимание к работе и плодотворное обсуждение полученных результатов. Дергуновой Е.А. выражаю глубокую признательность за руководство экспериментальными исследованиями и активное участие в анализе экспериментальных данных. Алиеву Р.Т. приношу искреннюю благодарность за неоценимый вклад на всех этапах исследования, методическое сопровождение экспериментальной части работы и всестороннюю поддержку при подготовке диссертации. Крыловой М.В. за методическое сопровождение механических испытаний и содержательное обсуждение полученных результатов. Цаплевой А.С. приношу благодарность за методическое руководство и всесторонний анализ полученных результатов. Поликарпову М.В., Новосилу Д.С., Лукьянова П.А., Захарову Г.А. за выполнение комплекса электрофизических измерений и ценные замечания при интерпретации полученных данных. Особая благодарность всему коллективу П-428, П-423 и П-429 за всестороннюю помощь в проведении исследований. Субботина А.М., Маркину Ю.А. за качественную подготовку образцов к исследованиям. Кравцову М.В., Дробышева В.А. за сотрудничество в получении материалов и реализацию сложных технологических процессов. Благодарю сотрудников П-425 за сотрудничество в получении сверхпроводников. Коллективу цеха № 87 АО ЧМЗ за помощь при внедрении результатов работы в производство.

Список литературы

1. Pantsyrny, V. Nb₃Sn material development in Russia / V. Pantsyrny, A. Shikov, A. Vorobieva // *Cryogenics*. – 2008. – Vol. 48. – P. 354–370. – DOI: 10.1016/j.cryogenics.2008.04.006.
2. Foner, S. *Superconductor Materials Science: Metallurgy, Fabrication, and Applications* / S. Foner, B. B. Schwartz. – New York: Springer, 1981. – 969 p. – ISBN 978-1-4757-0039-8.
3. Goldacker, W. Phase transitions and superconducting properties of binary and Ti, Ta, Ga and H alloyed Nb₃Sn / W. Goldacker, R. Flükiger // *Physica B+C*. – 1985. – Vol. 135, Iss. 1–3. – P. 359–363. – DOI: 10.1016/0378-4363(85)90506-6.
4. Krasilnikov, A. V. Progress with the ITER project activity in Russia / A. V. Krasilnikov, I. M. Abdyukhanov, E. V. Aleksandrov [et al.] // *Nuclear Fusion*. – 2015. – Vol. 55, No. 10. – Art. 104007. – 11 p. – DOI: 10.1088/0029-5515/55/10/104007.
5. Baig, T. Conduction cooled magnet design for 1.5 T, 3.0 T and 7.0 T MRI systems / T. Baig [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. – 2014. – Vol. 27, No. 12. – Art. 125012. – 12 p. – DOI: 10.1088/0953-2048/27/12/125012.
6. Sharma R. G. *Superconductivity: Basics and Applications to Magnets* / Springer International Publishing. – 2015 – p. 360
7. Mitchell, N. Strand production and benchmark testing for the ITER model coils / N. Mitchell, P. Bruzzone, M. Spadoni, M. Nishi, A. Shikov, J. Minervini // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 1995. – Vol. 5, No. 2. – P. 905–908. DOI: 10.1109/77.402695
8. Field, M. B. Optimizing Conductors for High Field Applications / M. B. Field, Y. Zhang, H. Miao, M. Gerace, J. A. Parrell // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2014. – Vol. 24, No. 3. – P. 1–5. DOI: 10.1109/TASC.2013.2285314
9. Piao, R. Design and Development of a Compact 1 GHz (23.5 T)-Class NMR Magnet With Bi-2223 Inner Coils / R. Piao [et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2019. – Vol. 29, No. 5. – Art. 4300107. – 7 p. – DOI: 10.1109/TASC.2019.2899670.

10. Kiyoshi, T. Development of 20T Class Superconducting Magnet with Large Bore / T. Kiyoshi [et al.] // IEEE Transactions on Magnetics. – 1992. – Vol. 28, No. 1. – P. 497–500. – DOI: 10.1109/20.123938T.
11. Dixon, I. R. Critical current and n-value of Nb₃Sn conductors for the wide bore 900MHz NMR magnet / I. R. Dixon [et al.] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 1999. – Vol. 9, No. 2. – P. 2513–2516. – DOI: 10.1109/77.784995.
12. Watanabe, K. Case Study of a 20 T- D 400 mm Room Temperature Bore Superconducting Outsert for a 45 T Hybrid Magnet/ K. Watanabe [и др.]//IEEE Transactions on Applied Superconductivity – 2008 – Vol. 18, No. 2 – P. 552 – 555. DOI: 10.1109/TASC.2008.920546
13. Benedikt, M. Future Circular Collider: Integrated Programme and Feasibility Study / M. Benedikt, F. Zimmermann // Frontiers in Physics. – 2022. – Vol. 10. –Art. 888078. – 6 p. DOI: 10.3389/fphy.2022.888078
14. Schoerling, D. Considerations on a cost model for high-field dipole arc magnets for FCC / D. Schoerling, D. Tommasini, F. Toral [и др.] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2017. – Vol. 27, No. 4. DOI:10.1109/TASC.2017.2657510.
15. Willen, E. Building Magnets at Brookhaven National Laboratory: A Condensed Account / E. Willen // Physics in Perspective. – 2017. – Vol. 19, No. 3. – P. 273–301. – DOI: 10.1007/s00016-017-0204-9.
16. Stoynev, S. E. Analysis of Nb₃Sn Accelerator Magnet Training / S. E. Stoynev, K. Riemer, A. V. Zlobin, G. Ambrosio, P. Ferracin, G. Sabbi, P. Wanderer // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2019. – Vol. 29, No. 5. – Art. 4002905. – DOI: 10.1109/TASC.2019.2895554.
17. Field, M. Progress with Nb₃Sn conductors at Oxford Instruments, Superconducting Technology / M. Field, R. Hentges, J.A. Parrell // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2001. – Vol. 11, No. 1. – P. 3692–3695. – DOI: 10.1109/77.919866.

18. Mitchell, N. Status of the ITER magnets next term / N. Mitchell [и др.]// Fusion Engineering and Design – 2009 – №84 – P. 113-121. – DOI: 10.1016/j.fusengdes.2009.01.006
19. Procurement Arrangement 1.1.P6A.RF.01.0. Technical Specification. ANNEX B between the ITER International Fusion Energy Organization and The Domestic Agency of the Russian Federation
20. Bruzzone, P. Test Results of a Large Size, Forced Flow Nb₃Sn Conductor, Based on a Design Alternative to the Cable-in-Conduit / P. Bruzzone, R. Herzog, B. Stepanov, M. Vogel, R. Wesche // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2007. – Vol. 17, No. 2. – P. 1473–1476. – DOI: 10.1109/TASC.2007.898502.
21. Bruzzone, P. High current superconductors for DEMO / P. Bruzzone, K. Sedlak, B. Stepanov // Fusion Engineering and Design. – 2013. – Vol. 88, No. 9-10. – P. 1564–1568. – DOI: 10.1016/j.fusengdes.2012.12.004.
22. Bruzzone, P. Design of large size, force flow superconductors for DEMO TF coils / P. Bruzzone, K. Sedlak, B. Stepanov, L. Muzzi, S. Turtu, A. Anemona, J. Harman // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2014. – Vol. 24, No. 3. – P. 1–4. – DOI: 10.1109/TASC.2013.2281059.
23. Sanabria, C. A New Understanding of the Heat Treatment of Nb-Sn Superconducting Wires: Doctor of Philosophy dissertation / Charlie Sanabria; Florida State University, The Graduate School, Materials Science and Engineering. – Tallahassee, 2017. – 201 p.
24. Tachikawa, K. Superconducting Critical Currents of V₃Ga Wires Made by a New Diffusion Process / K. Tachikawa, Y. Tanaka // Japanese Journal of Applied Physics. – 1967. – Vol. 6, No. 6. – P. 782. – DOI: 10.1143/JJAP.6.782.
25. Kaufmann, A. R. Multifilament Nb₃Sn superconducting wire / A. R. Kaufmann, J. J. Pickett // Journal of Applied Physics. – 1971. – Vol. 42, No. 1. – P. 58. – DOI: 10.1063/1.1659651.
26. Nembach, E. An electron microscope investigation of the flux pinning centres in superconducting V₃Ga tapes / E. Nembach, K. Tachikawa // Journal of the Less

Common Metals. – 1969. – Vol. 19, No. 4. – P. 359–367. – DOI: 10.1016/0022-5088(69)90181-7.

27. Pan, V. M. The Phase Equilibria and Superconducting Properties of Niobium-Tin-Copper Alloys / V. M. Pan, V. I. Latysheva, Yu. N. Litvinenko, V. S. Flis, V. V. Gorskiy // The Physics of Metals and Metallography. – 1980. – Vol. 49, No. 1. – P. 199–202.

28. Neijmeijer, W. L. The ternary system Nb – Sn – Cu at 675 °C / W. L. Neijmeijer, B. H. Kolster // International Journal of Materials Research. – 1987. – Vol. 78, No. 10. – P. 730–737. – DOI: 10.1515/ijmr-1987-781009.

29. Li, M. Thermodynamic optimization of the Cu–Sn and Cu–Nb–Sn systems / M. Li, Z. Du, C. Guo, C. Li // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 477, No. 1–2. – P. 104–117. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.09.141.

30. Laurila, T. Diffusion and growth mechanism of Nb₃Sn superconductor grown by bronze technique / T. Laurila, V. Vuorinen, A. K. Kumar, A. Paul // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 96, No. 23. – Art. 231910. – 3 p. – DOI: 10.1063/1.3453502.

31. Yamashina, T. Quantitative explanation for uphill diffusion of Sn during reactive diffusion between Cu–Sn alloys and Nb / T. Yamashina, M. Kajihara // Materials Transactions. – 2006. – Vol. 47, No. 3. – P. 829–837. – DOI: 10.2320/matertrans.47.829.

32. Banno, N. Low-temperature superconductors: Nb₃Sn, Nb₃Al, and NbTi / N. Banno // Superconductivity. – 2023. – Vol. 6. – Art. 100047. – 23 p. – DOI: 10.1016/j.supcon.2023.100047.

33. Neijmeijer, W.L. Microstructural and Kinetic Studies of the Manufacturing of Superconducting Nb₃Sn / W.L. Neijmeijer // PhD thesis, University of Twente, Netherlands – 1988 – p.10

34. Godeke, A. Performance boundaries in Nb₃Sn superconductors / Godeke A. // Lawrence Berkeley National Laboratory. – 2006 – p. 210

35. Физическое материаловедение: в 8 т. / ред. Б. А. Калинин. – 3-е изд., перераб. – Москва: НИЯУ МИФИ, 2021. – Т. 8: Сверхпроводящие материалы / Е. А. Дергунова, М. Г. Исаенкова, Л. В. Потанина. – 225 с.

36. Дергунова Е.А., Курилкин М.О., Алиев Р.Т., Коновалова Н.В. Материаловедение сверхпроводников на основе соединений А-15. Учебное пособие. -М.: МИФИ, 2009, 144 с.
37. Алексеев Максим Викторович. Структура и технологичность ниобиевых составляющих Nb_3Sn сверхпроводников: диссертация кандидата Технические науки: 05.16.01 / Алексеев Максим Викторович; [Место защиты: ФГАОУВПО Национальный исследовательский технологический университет МИСиС], 2016.- 141 с.
38. Губкин, И. Н. Сверхпроводящие провода для быстроциклирующих магнитов ускорительного комплекса FAIR / И. Н. Губкин [и др.] // Наука и техника. – 2020. – Т. 4, № 384. – С. 3–13.
39. Wu I. W. The microstructure and critical current characteristic of a bronze-processed multifilamentary Nb_3Sn superconducting wire / I. W. Wu, D. R. Dietderich, J. T. Holthuis, M. Hong, W. V. Hassenzahl, J. W. Morris // Journal of Applied Physics. – 1983. – Vol. 54, No. 12. – P. 7139–7152. – DOI: 10.1063/1.331985.
40. Dergunova E. A. The Study of Nb_3Sn Phase Formation Process in Multifilamentary Superconductors for High Magnetic Field Systems / E. A. Dergunova, M. Kurilkin, A. Vasiliev [и др.] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2015. – Vol. 25, No. 3. – Article ID 6000205. – DOI: 10.1109/TASC.2015.2392622.
41. Алиев Руслан Теймурович. Структура и свойства композиционных Nb_3Sn сверхпроводников и совершенствование технологии их изготовления: диссертация кандидата Технические науки: 05.16.01 / Алиев Руслан Теймурович; [Место защиты: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»], 2018
42. Попова, Е. Н. Влияние геометрии композитов Nb/Cu-Sn и режимов диффузионного отжига на структуру нанокристаллического слоя Nb_3Sn / Е. Н. Попова, Л. А. Родионова, В. В. Попов, Е. П. Романов, С. В. Сударева, Е. А. Дергунова, А. Е. Воробьева, О. В. Малафеева, А. К. Шиков // Материаловедение. – 2005. – № 3. – С. 14–18.

43. Saunders, N. The Cu-Sn (Copper-Tin) system / N. Saunders, A. P. Miodownik // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1990. – Vol. 11, No. 3. – P. 278–287. – DOI: 10.1007/BF03029299.
44. Захаров, А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем: учебное пособие для студентов металлургических и машиностроительных специальностей вузов / А. М. Захаров. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Металлургия, 1990. – 240 с.
45. Fürtauer, S. The Cu–Sn phase diagram, Part I: New experimental results / S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid, H. Flandorfer // *Intermetallics*. – 2013. – Vol. 34. – P. 142–147. – DOI: 10.1016/j.intermet.2012.10.004.
46. Müller, H. R. Spray Forming of Copper Alloys – Process and Materials / H. R. Müller, M. Keppeler, K. Ohla // *International Conference “New Developments in Forging Technology”*, Fellbach / Stuttgart, Germany, May 2001 : proceedings. – Fellbach, 2001. – P. 79–96. – ISBN 3-88355-298-4.
47. R. Zauter, K. Ohla, H.R. Müller, J. Maier, Spray-Formed Materials for Low Temperature Superconductors Proc. of the 5th Int. Conf. Spray Forming, Bremen, Germany, 2003.
48. Исследование влияния режимов деформации и термообработок на механические, структурные и электрофизические свойства для получения Nb₃Sn сверхпроводников для ИТЭР из укрупненных заготовок. Отчет о научно-исследовательской работе. (ФГУП ВНИИНМ), М., 2004.
49. Колочаев, Б. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б. А. Колочаев, В. И. Елагин, В. А. Ливанов. – М.: МИСИС, 1999. – 417 с.
50. Бобылев, А. В. Механические и технологические свойства металлов: справочник / А. В. Бобылев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Металлургия, 1987. – 207 с.
51. Пресняков, А. А. Природа провалов пластичности у металлических сплавов / А. А. Пресняков, В. В. Червякова; АН Каз. ССР, Ин-т ядерной физики. – Алма-Ата : Наука, 1970. – 194 с.

52. Розенберг, В. М. Ползучесть металлов. - Москва: Metallurgy, 1967. - 276 с.
53. Кудрюмов, А. П. Монография о медноцинковых сплавах. СПб., 1904. 210 с.
54. Смирягин, А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы / А.П. Смирягин, Н.А. Смирягина, А.В. Белова// М., «Металлургия», 3-е изд. - 1974. - 488 с.
55. Пресняков, А. А., Гнездилов И. А., Раттенберг В. Н., Чернышева Ю. П. Безкислородная медь. Алма-Ата: Наука, 1985. – 136 с.
56. Колачев, Б. А., Водородная хрупкость цветных металлов. М., 1966, 232 с.
57. Бутомо, Д.Г. Хрупкость меди. –Цветные металлы, 1964, №5, с. 70-75.
58. Получение и исследование Nb₃Sn сверхпроводников для ИТЭР из крупных составных заготовок диаметром 176 мм. Отчет о НИР (промежут.) / ВНИИНМ, руководитель А. К. Шиков, В.И. Панцырный, А.Е. Воробьева, Е. А. Дергунова, К. А. Мареев, И. М. Абдюханов, И. В. Сеницын. Инв. № 156 КТ.- М., 2002.- 52 с.
59. Патент РФ № 2180359 2001 г. Способ получения слитков из сплавов на основе меди, содержащих олово В.А. Дробышев В.Г. Зиновьев В.С. Зурабов Л.К. Комендант Ю.И. Чистов В.И. Кораблева А.А. Дубикова А.К. Шиков В.И. Панцырный А.Е. Воробьева
60. Разработка промышленной технологии получения слитков высокооловянных бронз, в том числе легированных титаном Гудинова Н.С., Дробышев В.А., Чистов Ю.И., Зиновьев В.Г., Зурабов В.С., Веселков М.М., Ильенко Е.В. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2012. № 2 (73). С. 71-76.
61. Muller, H. R. Spray-formed copper alloys – process and industrial applications / H. R. Muller // ERZMETALL. – 2003 – №11(56) – P. 643-702.
62. Zauter, R. Spray-Formed High-Tin Bronze Homogeneous Pre-Material for Nb₃Sn Based Superconductor Wire / R. Zauter, H. Müller, D. Kudashov // IEEE

transactions on applied superconductivity. – 2007 – №17/2 - P. 2575-2575. – DOI:10.1109/TASC.2007.898919

63. Германн, Э. Непрерывное литье: справочное издание / Э. Германн; перевод с немецкого под редакцией В. И. Добаткина [и др.]. – Москва: Металлургиздат, 1961. – 814 с.

64. Suenaga, M. Optimization of Nb₃Sn / M. Suenaga // IEEE Transactions on Magnetics. – 1985. – Vol. 21, No. 2. – P. 1122–1128. DOI: 10.1109/TMAG.1985.1063633.

65. Dew-Hughes, D. Effect of third element additions on the properties of bronze processed Nb₃Sn / D. Dew-Hughes // IEEE Transactions on Magnetics. – 1977. – Vol. 13, No. 1. – P. 651–654. – DOI: 10.1109/TMAG.1977.1059306.

66. Flükiger, R. Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires / R. Flükiger, D. Uglietti, C. Senatore, F. Butà // Cryogenics. – 2008. – Vol. 48, No. 7. – P. 293–307. – DOI: 10.1016/j.cryogenics.2008.05.005.

67. Tarantini, C. Ta, Ti and Hf effects on Nb₃Sn high-field performance: temperature-dependent dopant occupancy and failure of Kramer extrapolation / C. Tarantini, S. Balachandran, S. M. Heald, P. J. Lee, N. Paudel, E. S. Choi, W. L. Starch, D. C. Larbalestier // Superconductor Science and Technology. – 2019. – Vol. 32, No. 12. – Art. 125013. – 12 p. – DOI: 10.1088/1361-6668/ab4d9e.

68. Takeuchi, T. Effects of the IVa element addition on the composite-processed superconducting Nb₃Sn / T. Takeuchi, T. Asano, Y. Iijima, K. Tachikawa // Applied Physics Letters. – 1981. – Vol. 39, No. 9. – P. 766–768. – DOI: 10.1063/1.92847.

69. Suenaga, M. Superconducting critical temperatures, critical magnetic fields, lattice parameters, and chemical compositions of "bulk" pure and alloyed Nb₃Sn produced by the bronze process / M. Suenaga, D. O. Welch, R. L. Sabatini, O. F. Kammerer, S. Okuda // Journal of Applied Physics. – 1986. – Vol. 59, No. 3. – P. 840–853. – DOI: 10.1063/1.336607.

70. Цыпин, М. И. О ликвационной микронеоднородности сплавов системы медь – олово / М. И. Цыпин, А. А. Чипиженко, М. В. Антонова, Т. И. Стрижакова

// Оптимизация процессов плавки и литья цветных металлов и сплавов: тематический сборник научных трудов. – Москва: Металлургия, 1989. – С. 36–40.

71. Suenaga, M. Fabrication techniques and properties of multifilamentary Nb₃Sn conductors / M. Suenaga, W. Sampson, T. Luhman // IEEE Transactions on Magnetics. – 1981. – Vol. 17, No. 1. – P. 646–653. – DOI: 10.1109/TMAG.1981.1060995.

72. Suenaga, M. Superconducting critical current density of bronze processed pure and alloyed Nb₃Sn at very high magnetic fields (up to 24 T) / M. Suenaga, K. Tsuchiya, N. Higuchi // Applied Physics Letters. – 1984. – Vol. 44, No. 9. – P. 919–921. – DOI: 10.1063/1.94934.

73. Livingston, J. D. Effect of Ta additions to bronze-processed Nb₃Sn superconductors / J. D. Livingston // IEEE Transactions on Magnetics. – 1978. – Vol. 14, No. 5. – P. 611–613. DOI: 10.1109/TMAG.1978.1059819.

74. Tachikawa, K. Multifilamentary (Nb,Ti)₃Sn Conductors for 15-T-Class Magnet Application / K. Tachikawa, K. Kamata, H. Moriai, N. Tada, T. Fujinaga, R. Saito // Advances in Cryogenic Engineering : сб. тр. – 1986. – Vol. 32. – P. 947–954.

75. Miyashita, S. Effects of titanium addition to the Nb₃Sn wires fabricated by the internal tin diffusion process / S. Miyashita, K. Yoshizaki, Y. Hashimoto, H. Sekine, K. Tachikawa // IEEE Transactions on Magnetics. – 1987. – Vol. 23, No. 2. – P. 629–632. – DOI: 10.1109/TMAG.1987.1064970.

76. Tachikawa, K. High-field superconducting properties of the composite-processed Nb₃Sn with Nb-Ti alloy cores / K. Tachikawa, T. Asano, T. Takeuchi // Applied Physics Letters. – 1981. – Vol. 39, No. 9. – P. 766–768. – DOI: 10.1063/1.92847.

77. Шиков, А. К. Влияние легирования материалов матриц и жил на критические свойства многожильных сверхпроводников на основе Nb₃Sn / А. К. Шиков, А. Д. Никулин. – Москва: ЦНИИатоминформ, 1984. – 75 с.

78. Tafto, J. Crystal site determination of dilute alloying elements in polycrystalline Nb₃Sn superconductors using a transmission electron microscope / J. Tafto, M. Suenaga, D. O. Welch // Journal of Applied Physics. – 1984. – Vol. 55, No. 12. – P. 4330–4333. – DOI: 10.1063/1.333045.

79. Senatore, C. Distribution of T_c from calorimetry and the determination of Sn gradients in bronze route Nb_3Sn wires with an internal and external Ti source / C. Senatore [и др.] // *Superconductor Science and Technology*. – 2007. – Vol. 20, No. 9. – P. S217–S222. – DOI: 10.1088/0953-2048/20/9/S16.

80. Heald, S. M. Evidence from EXAFS for Different Ta/Ti Site Occupancy in High Critical Current Density Nb_3Sn Superconductor Wires / S. M. Heald, C. Tarantini, P. J. Lee, M. D. Brown, Z. Sung, A. Ghosh, D. C. Larbalestier // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8, No. 1. – Art. 4798. – 9 p. – DOI: 10.1038/s41598-018-22924-3.

81. Banno, N. Microstructure and Superconducting Properties of Hf–Ta Addition Bronze-Route Nb_3Sn Wire / N. Banno, T. Morita, S. M. Heald, P. J. Lee // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2022. – Vol. 32, No. 6. – Sept. – Art. 6000105. – 5 p. – DOI: 10.1109/TASC.2022.3160662.

82. Tarantini, C. Examination of the trade-off between intrinsic and extrinsic properties in the optimization of a modern internal tin Nb_3Sn conductor / C. Tarantini, P. J. Lee, N. Craig, A. Ghosh // *Superconductor Science and Technology*. – 2014. – Vol. 27, No. 6. – Art. 065013. – 9 p. – DOI: 10.1088/0953-2048/27/6/065013.

83. Suenaga, M. Understanding Properties and Fabrication Processes of Superconducting Nb_3Sn progress / M. Suenaga // *International Cryogenics Monograph Series* – 2007 – №4 – P.285-308. – DOI:10.1007/0-387-46896-X_12

84. Suenaga, M. Superconducting Properties of $(Nb,Ta)_3Sn$ Wires Fabricated by the Bronze Process / M. Suenaga, K. Aihara, K. Kaiho, T. S. Luhman // *Advances in Cryogenic Engineering Materials: proceedings of the Cryogenic Engineering Conference, Madison, WI, USA, 21 Aug 1979* / editors A. F. Clark, R. P. Reed. – Boston: Springer, 1980. – Vol. 26. – P. 442–450. – ISBN 978-1-4613-9859-2. – DOI: 10.1007/978-1-4613-9859-2_51.

85. Suenaga, M. Superconducting Properties of $(Nb,Ti)_3Sn$ Wires Fabricated by the Bronze Process / M. Suenaga, S. Okuda, R. Sabatini, K. Itoh, T. S. Luhman // *Advances in Cryogenic Engineering Materials : proceedings of the Fourth International Cryogenic Materials Conference (ICMC), San Diego, CA, USA, August 10–14, 1981* / editors R. P. Reed, A. F. Clark. – Boston, MA : Springer US, 1982. – Vol. 28. – P. 379–

387. – (Advances in Cryogenic Engineering ; vol. 28). – DOI: 10.1007/978-1-4613-3542-9_37.

86. Abacherli, V. Investigation on the Effect of Ta Additions on J_c and n of $(\text{Nb,Ti})_3\text{Sn}$ Bronze Processed Multifilamentary Wires at High Magnetic Fields / V. Abacherli, F. Buta, D. Uglietti, C. Senatore, B. Seeber, R. Flükiger // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2007. – Vol. 17, No. 2. – P. 2564–2567. – DOI: 10.1109/TASC.2007.899356.

87. Abächerli, V. The Influence of Ti Doping Methods on the High Field Performance of $(\text{Nb,Ta,Ti})_3\text{Sn}$ Multifilamentary Wires Using Osprey Bronze / V. Abächerli, D. Uglietti, P. Lezza [и др.] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2005. – Vol. 15, No. 2. – P. 3482–3485. – DOI: 10.1109/TASC.2005.849070.

88. Abacherli, V. Development of $(\text{Nb,Ta})_3\text{Sn}$ multifilamentary superconductors using Osprey bronze with high tin content / V. Abacherli, B. Seeber, E. Walker // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2001. – Vol. 11, No. 1. – P. 3667–3670. – DOI: 10.1109/77.919860.

89. Uglietti, D. The effect of Ti addition on critical parameters and transport properties of quaternary $(\text{Nb,Ta,Ti})_3\text{Sn}$ wires / D. Uglietti, V. Abächerli, F. Buta, B. Seeber, R. Flükiger // Superconductor Science and Technology. – 2006. – Vol. 19, No. 11. – P. 1185–1190. – DOI: 10.1088/0953-2048/19/11/016.

90. Senatore, C. Distribution of T_c from calorimetry and the determination of Sn gradients in bronze route Nb_3Sn wires with an internal and external Ti source / C. Senatore, V. Abächerli, M. Cantoni, R. Flükiger // Superconductor Science and Technology. – 2007. – Vol. 20, No. 9. – P. 217–222. – DOI: 10.1088/0953-2048/20/9/S16.

91. Takeuchi, T. Effects of the IVa element addition on the composite-processed superconducting Nb_3Sn / T. Takeuchi, T. Asano, Y. Iijima, K. Tachikawa // Cryogenics. – 1981. – Vol. 21, No. 10. – P. 585–590. – DOI: 10.1016/0011-2275(81)90226-5.

92. Suenaga, M. Effects of heat treatment and doping with Zr on the superconducting critical current densities of multifilamentary Nb_3Sn wires / M. Suenaga,

T. S. Luhman, W. B. Sampson // Journal of Applied Physics. – 1974. – Vol. 45, No. 9. – P. 4049–4053. – DOI: 10.1063/1.1663911.

93. Rudziak, M. K. Development of a Nb₃Sn conductor containing Ga and Mg dopants / M. K. Rudziak, T. Wong // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2001. – Vol. 11, No. 1. – P. 3580–3583. – DOI: 10.1109/77.919838.

94. Sekine, H. Improvements of current-carrying capacities of the composite-processed Nb₃Sn / H. Sekine, K. Tachikawa // Applied Physics Letters. – 1979. – Vol. 35, No. 6. – P. 472–473

95. Dew-Hughes, D. Critical current densities of bronze-processed Nb₃(Sn_{1-x}Ga_x) wires up to 23.5 T / D. Dew-Hughes, M. Suenaga // Journal of Applied Physics – 1978 – №49(1) – P.357-360

96. Шиков, А. К. Влияние легирования материала матриц и жил на критические свойства многожильных сверхпроводников на основе Nb₃Sn : обзор / А. К. Шиков, А. Д. Никулин. – Москва: ЦНИИАтоминформ, 1986. – 102 с.

97. Отчет ВНИИНМ: «Исследование влияния легирования высокооловянистой бронзы цирконием, магнием, цинком на процесс получения, структуру и физико–механические свойства многоволоконных сверхпроводников на основе Nb₃Sn», инв. №6868, ДСП, 1989 г.

98. Отчет ин-та «ГИПРОЦВЕТМЕТОБРАБОТКА» «Исследование влияния режимов термомеханической обработки на свойства высокооловянных бронз, используемых в качестве матричного материала», инв. К 0-169 от 12, 1990 г.

99. Родионова, Л. А. Структура и механические свойства легированной бронзовой матрицы сверхпроводящих композитов с Nb₃Sn / Л. А. Родионова, Е. Н. Попова, С. В. Сударева, А. Е. Воробьева, Е. А. Дергунова, А. К. Шиков // Физика металлов и металловедение. – 1992. – № 1. – С. 180–185.

100. Müller, H. Heat treatment optimization of differently alloyed Nb₃Sn superconductors/ H. Müller, T. Schneider // IEEE Transactions on Applied Superconductivity – 2005 – №15/2 – P.3403-3406. – DOI: 10.1109/TASC.2005.848929

101. Müller, H. Influence of Two-Step Heat Treatments on Bronze-Route/
H. Müller, T. Schneider // Journal of Physics: Conference Series – 2006 – №43 – P.26-30. – DOI: 10.1088/1742-6596/43/1/007
102. Müller, H. Heat treatment of Nb₃Sn conductors [Текст]/ H. Müller, T. Schneider // Cryogenics – 2008 – №48 – P.323-330. – DOI:10.1016/j.cryogenics.2008.05.001
103. Miyazaki, T. Development of Nb₃Sn superconducting wires for high field magnets at Kobe Steel and JASTEC / T. Miyazaki // Cryogenics – 2008 – №48 – P.341-346. – DOI:10.1016/j.cryogenics.2008.05.002
104. Genzo, I. Development of bronze-processed Nb₃Sn superconducting wires for high field magnets/ Genzo I. [и др] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity – 2002 – №12/1 – P.1045-1048. – DOI:10.1109/TASC.2002.1018580
105. Taniguchi, H. Novel High-Tin Bronze and Nb₃Sn Multifilamentary Wires / H. Taniguchi, A. Kikuchi // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2022. – Vol. 32, No. 6. – Art. 3163680. – DOI: 10.1109/TASC.2022.3163680.
106. Дергунова, Е. А. Исследование особенностей кинетики формирования и структуры сверхпроводящей Nb₃Sn-фазы в технических сверхпроводниках / Е. А. Дергунова [и др.] // Кристаллография. – 2019. – Т. 64, № 2. – С. 233–241. – DOI: 10.1134/S0023476119020097.
107. Miyazaki, T. Development of High Sn Content Bronze Processed Nb₃Sn Superconducting Wire for High Field Magnets/ Miyazaki T. [и др] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity – 2004 – №14/2 – P.975-978. DOI:10.1109/TASC.2004.830344
108. IEC 61788-2:2006. Superconductivity – Part 2: Critical current measurement – DC critical current of Nb₃Sn composite superconductors: international standard. – Ed. 2.0. – Geneva: International Electrotechnical Commission, 2006. – 82 p.
109. Трактирникова, Н.В. Исследование структуры и свойств высокооловянной легированной бронзы, используемой для Nb₃Sn сверхпроводников с повышенной токнесущей способностью / Н.В.

Трактирникова, И.М. Абдюханов, Е.А. Дергунова // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2012 – № 2 (73) – С. 60-70.

110. Dvorak, J. Microstructure Stability and Creep Behaviour of a Cu-0.2wt.%Zr Alloy Processed by Equal-Channel Angular Pressing / J. Dvorak, P. Kral, M. Kvapilova, M. Svoboda // Materials Science Forum. – 2010. – Vol. 667-669. – P. 821-826. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.667-669.821.

111. Wang, Y., Glass formation adjacent to the intermetallic compounds in Cu-Zr binary system / Y. Wang, J. H. Yao, Y. Li // Journal of Material Science and Technology. – 2018. – Vol. 34, No. 4. – P. 665–670. – DOI: 10.1016/j.jmst.2017.09.008.

112. Hossain, M. A. Effect of Al and Zr Addition on the Age Hardening Behavior of Bronze Metal / M. A. Hossain, S. A. R. Khan, M. S. Kaiser, M. Al Nur // International Conference on Mechanical, Industrial and Materials Engineering 2019 (ICMIME2019): proceedings, 17–19 December 2019, RUET, Rajshahi, Bangladesh. – Rajshahi, 2019. – Paper ID MS-21. – P. 422–427.

113. Колачев, Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, В.И. Елагин //Издательство Металлургия. – 1972. – с. 480.

114. Хлебова Наталья Евгеньевна. Исследование процессов формирования структуры и напряженного состояния в композитах при изготовлении сверхпроводников на основе Nb₃Sn: диссертация кандидата Технические наук: 05.16.01 – 1997

115. Абдюханов, И. М. Исследование микроструктуры и механических свойств бронзы с повышенным до 16 мас. % содержанием Sn, используемой для Nb₃Sn сверхпроводников / И. М. Абдюханов, Н. В. Коновалова // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2019. – № 3 (99). – С. 15–25. – ISSN 3034-4670.

116. Способ изготовления композиционного сверхпроводящего провода на основе соединения Nb₃Sn и технологическая линия для изготовления композиционного сверхпроводящего провода на основе соединения Nb₃Sn: пат. 2559803 Рос. Федерация: Н01В 12/00 (2006.01) / А. К. Шиков, А. Е. Воробьёва, И.

М. Абдюханов, Д. К. Фигуровский, Е. А. Дергунова, Е. В. Никуленков, М. Н. Насибулин, Н. В. Трактирникова; заявитель и патентообладатель Госкорпорация «Росатом», АО «ВНИИНМ». – 2013151230/07, заявл. 18.11.2013, 10.08.2015 Бюл. № 22. – 14 с.

117. Ишина, Е. А. Неравновесная кристаллизация. Кинетика кристаллизации сплавов: учебное пособие / Е. А. Ишина, Н. Н. Кудряшова, О. В. Маслова; под редакцией М. А. Филиппова. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2021. – 92 с. – ISBN 978-5-7996-3195-6.

118. Abdyukhanov, I. M. Production of Nb₃Sn Bronze Route Strands With High Critical Current and Their Study / I. M. Abdyukhanov, A. E. Vorobyeva, N. V. Tractirnikova [и др.] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2012. – Vol. 22, No. 3. – Art. no. 6000404. – DOI: 10.1109/TASC.2012.2187320

119. Разработка, получение и исследование Nb₃Sn сверхпроводников с различной конструкцией диффузионного барьера, Отчет о научно-исследовательской работе. (ФГУП ВНИИНМ), М., 2006.

120. Zhang, K. Enhanced Critical Current Densities in Nb₃Sn Superconducting Strands Prepared by Bronze Process / K. Zhang, X. Qin, J. Hou [и др.] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2018. – Vol. 28, No. 3. – Article ID 8400205. – DOI: 10.1109/TASC.2017.2788862.

121. Коновалова, Н. В. Исследование влияния легирования и содержания олова в бронзовой матрице на микроструктуру сверхпроводящего слоя и электрофизические свойства Nb₃Sn сверхпроводников/ Н.В. Коновалова, И.М. Абдюханов, Дергунова Е.А. // «Материалы ядерной техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2025. – № 4 (130). – С. 33–42.

122. Лукьянов, П. А. Реализация программ по исследованию сверхпроводящих материалов в лаборатории высоких магнитных полей в Гренобле [Текст] / П. А. Лукьянов, И. М. Абдюханов, Н.В. Коновалова [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2019. – № 4 (100). – С. 160–171.

123. Paudel, N. Influence of Nb alloying on Nb recrystallization and the upper critical field of Nb₃Sn / N. Paudel, C. Tarantini, S. Balachandran // *Physical Review Materials*. – 2024. – Vol. 8, No. 8. – Art. 084801. – DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.8.084801.

124. Tsapleva, A. S. The effect of joint titanium and tantalum doping on the structure and properties of Nb₃Sn-based superconducting strands / A. S. Tsapleva, I. M. Abdyukhanov, P. A. Lukianov, N. V. Konovalova [и др.]// *Physics of Metals and Metallography*. – 2022. – Vol. 123, No. 8. – P. 775–783. – DOI: 10.1134/S0031918X22080142.

125. Hase, T. Bronze route conductors for 1 GHz NMR superconducting magnet / T. Hase, Y. Murakami, S. Hayashi, Y. Kawata, Y. Kawate, T. Kiyoshi // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2000. – Vol. 10, No. 1. – P. 965–970. – DOI: 10.1109/77.828392.

126. Sharma, D. Effect of Zr on growth kinetics, microstructure and microtexture of Nb₃Sn by bronze technique / D. Sharma, D. Kalyan, S. K. Makineni, S. Santra // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 935, Part 2. – Art. 168140. – 12 p. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.168140.

127. Abdyukhanov, I. M. Study of the superconducting layer microstructure and (Nb,Ti,Ta)₃Sn bronze strands properties / I. M. Abdyukhanov, N. V. Konovalova [и др.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1293. – Art. 012040. – DOI: 10.1088/1742-6596/1293/1/012040.

128. Kramer, E. J. Scaling laws for flux pinning in hard superconductors [Текст] / E. J. Kramer // *Journal of Applied Physics*. – 1973. – Vol. 44, No 3. – P. 1360–1370. – DOI: 10.1063/1.1662353.

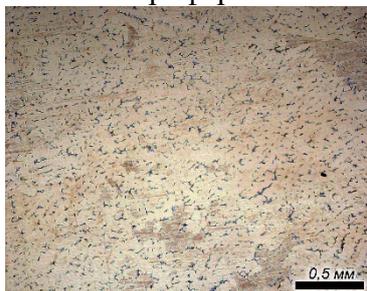
129. Ortino, M. Evolution of the superconducting properties from binary to ternary APC-Nb₃Sn wires / M. Ortino, S. Pfeiffer, T. Baumgartner [и др.] // *Superconductor Science and Technology*. – 2021. – Vol. 34, № 3. – 12 p. – DOI: 10.1088/1361-6668/abd5f4

130. МЭК(IEC)61788-10 – Critical Temperature of Composite Superconductors by a Resistance Method.

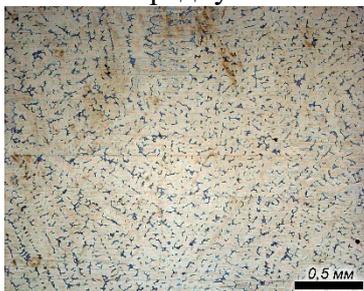
ПРИЛОЖЕНИЕ А

А1 Микроструктура слитка бронзы № 13-2 (БрОТ14-0,11%Ti), легированного 0,1 мас. % Ti, в литом состоянии

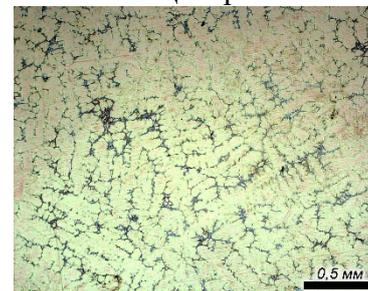
Периферия



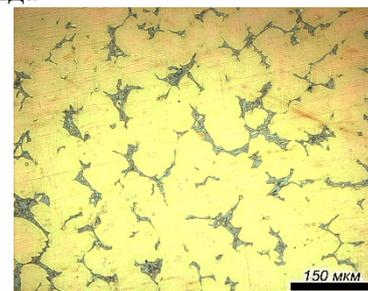
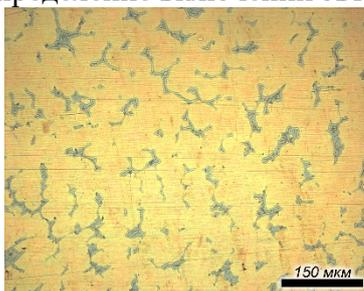
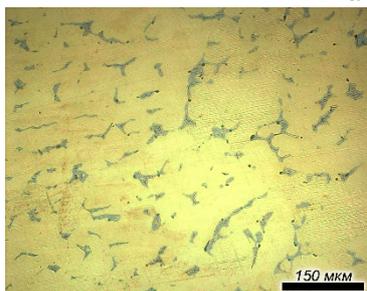
½ радиуса



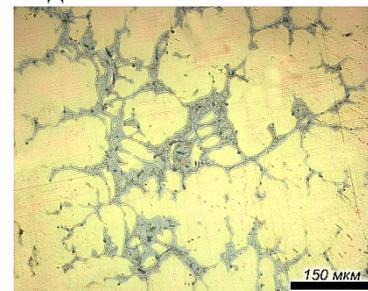
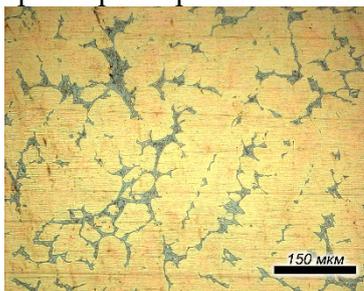
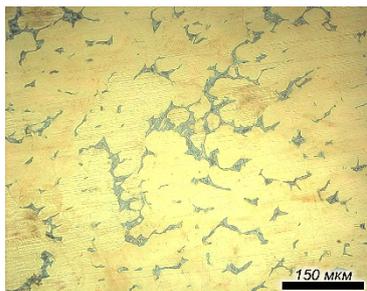
Центр



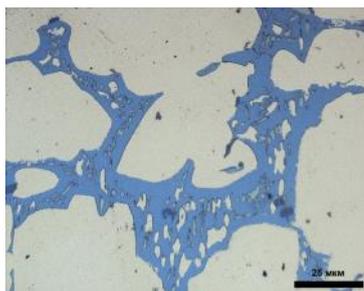
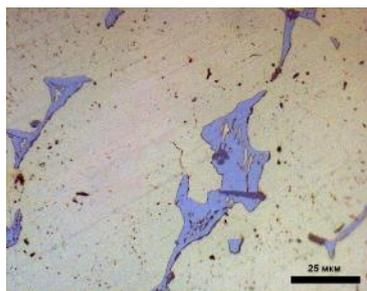
а – распределение включений эвтектоида



б – характерный размер включений эвтектоида

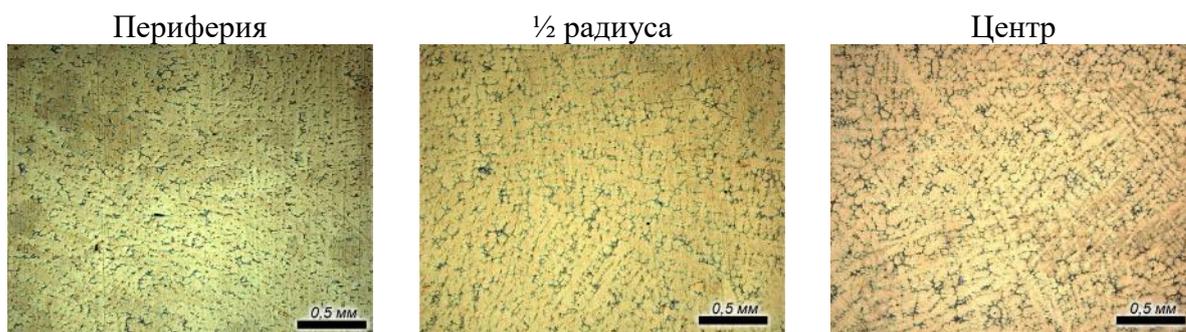


в – области с максимальным размером частиц эвтектоида



г – микроструктура включений эвтектоида

А2 Микроструктур слитка бронзы № 14-2 (БрОТ14-0,2% Ti), легированного 0,2 мас.% Ti,
в литом состоянии



а – распределение включений эвтектоида



б – характерный размер включений эвтектоида



г – микроструктура включений эвтектоида

А3 Микроструктура слитка бронзы №152-2 (BrOT14-0,25% Ti), легированного 0,25 мас. % Ti, в литом состоянии

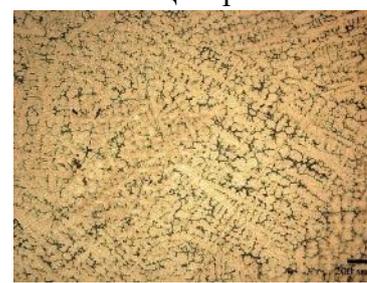
Периферия



½ радиуса



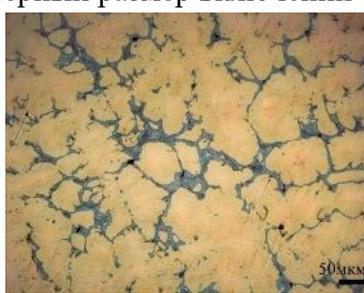
Центр



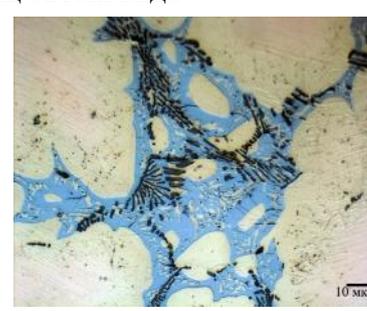
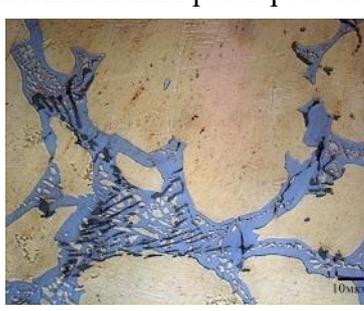
а – распределение включений эвтектоида



б – характерный размер включений эвтектоида



в – области с максимальным размером частиц эвтектоида



г – микроструктура включений эвтектоида

А4 Микроструктура слитка бронзы №151-1 (BrOTцp14-0,2%Ti,-0,15%Zr), легированного 0,2 мас.% Ti и 0,15 мас.% Zr, в литом состоянии

Периферия



½ радиуса



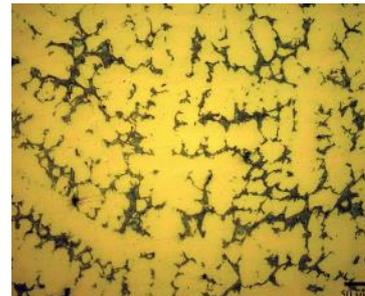
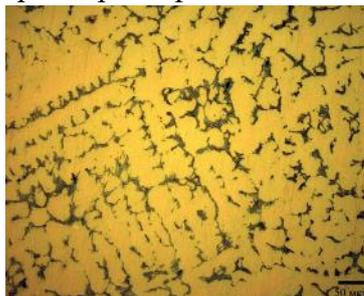
Центр



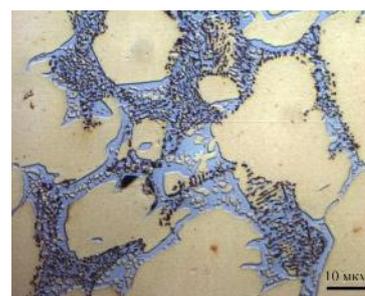
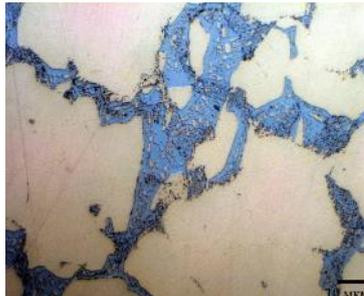
а – распределение включений эвтектоида



б – характерный размер включений эвтектоида



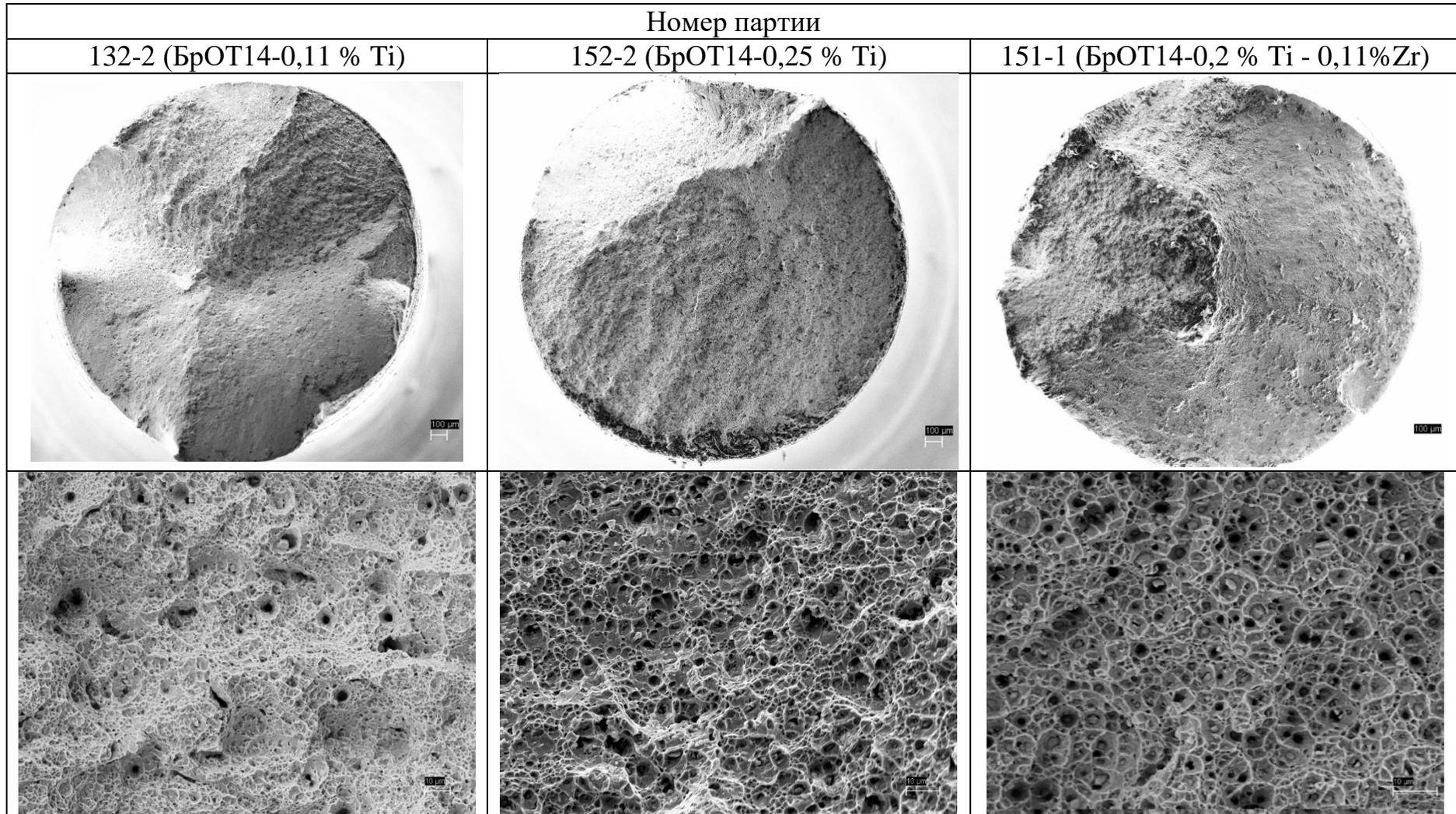
в – области с максимальным размером частиц эвтектоида



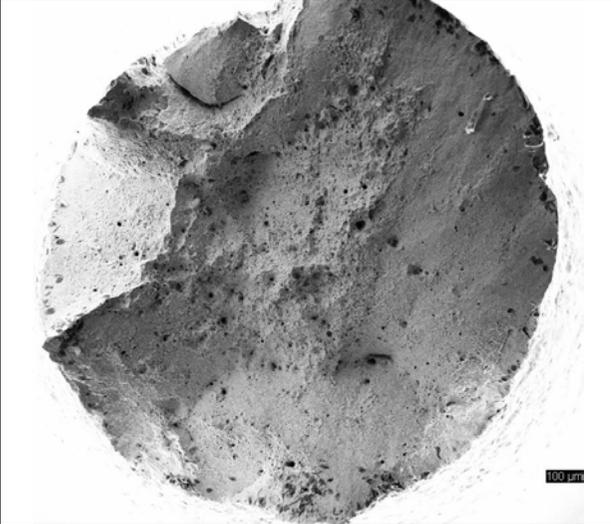
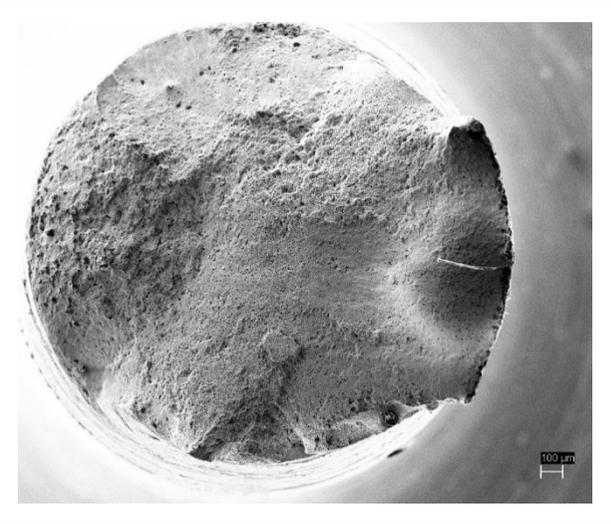
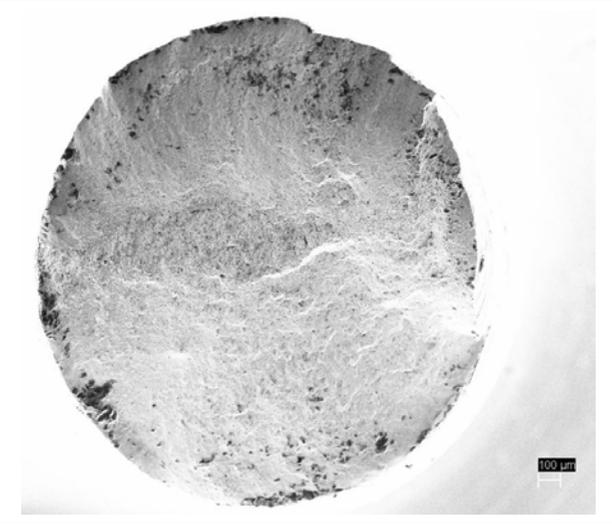
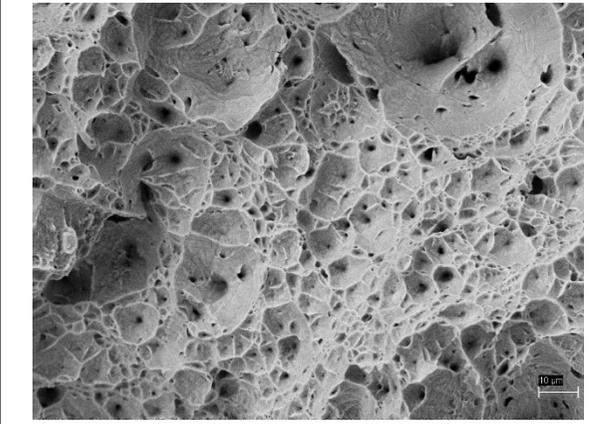
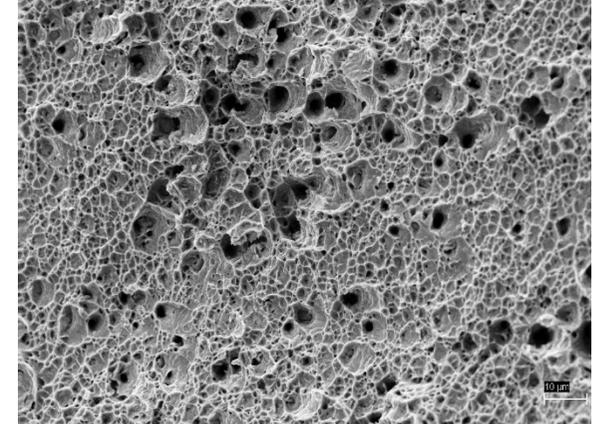
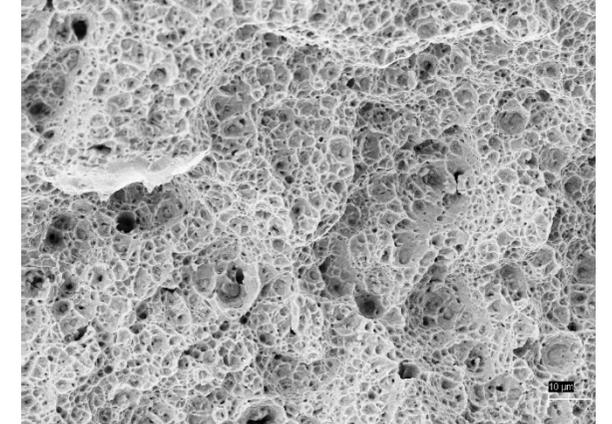
г – микроструктура включений эвтектоида

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

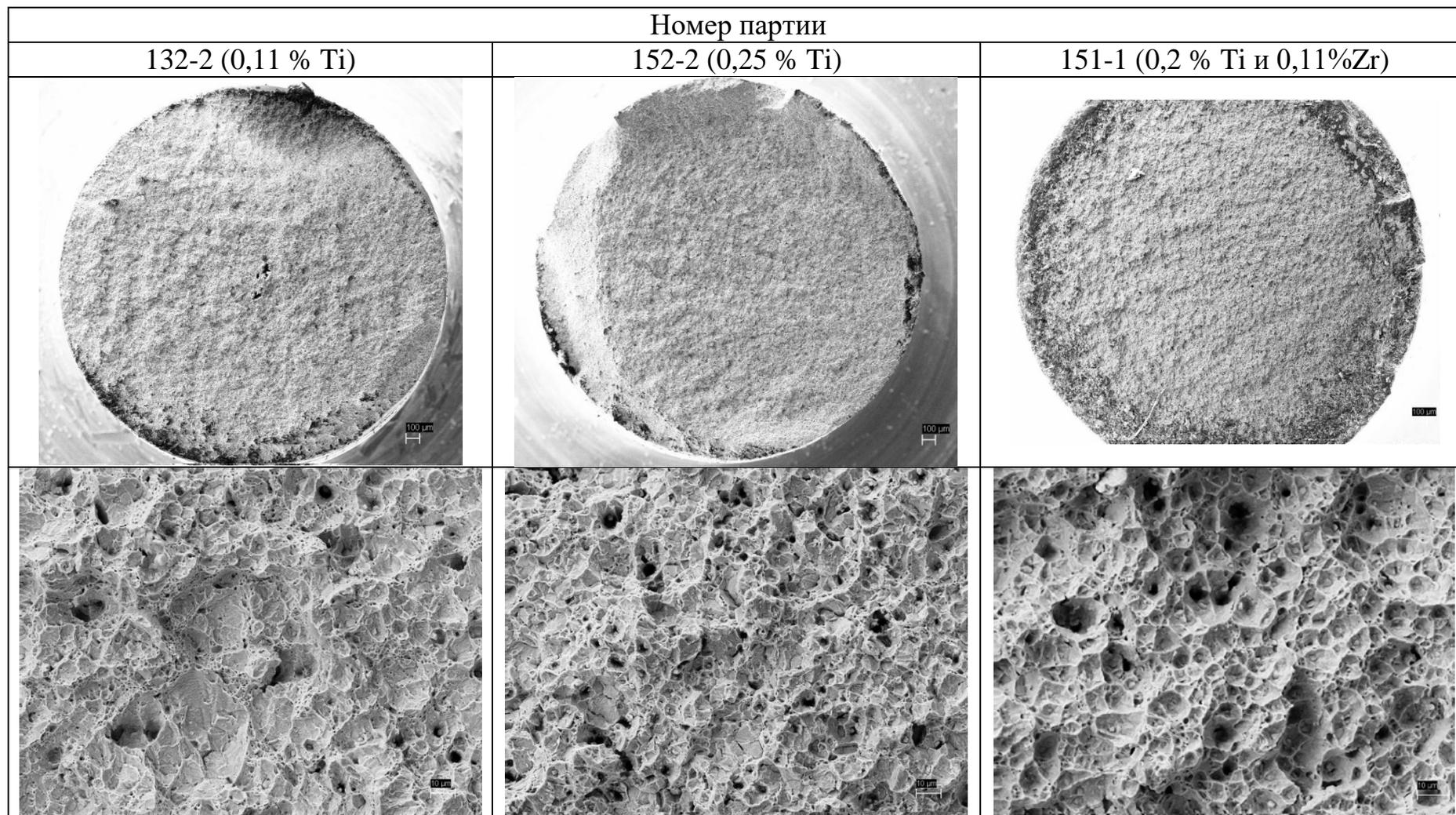
Фрактография поверхности разрушения образцов высокооловянной бронзы после высокотемпературных испытаний
Б1. Т исп. = комн.



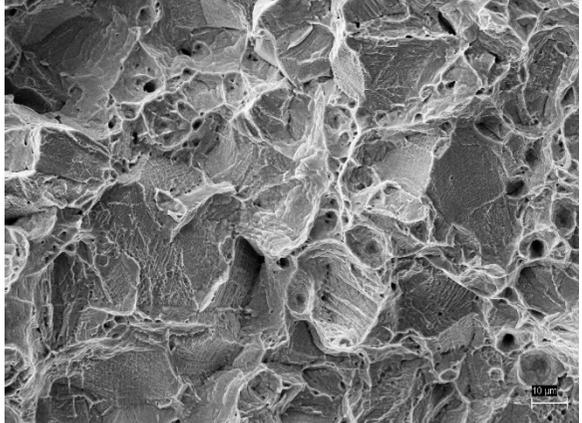
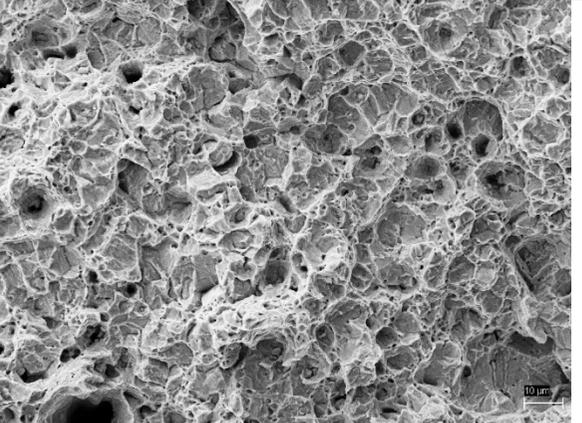
Фрактография поверхности разрушения образцов высокооловянной бронзы после высокотемпературных испытаний
Б2. Т исп. = комн.

Номер партии		
41 (БрО14)	142-2 (БрОТ14-0,2 % Ti)	Д42 (БрОТ14-0,2 % Ti)
		
		

Фрактография поверхности разрушения образцов высокооловянной бронзы после высокотемпературных испытаний
БЗ. Т исп. = 300°C

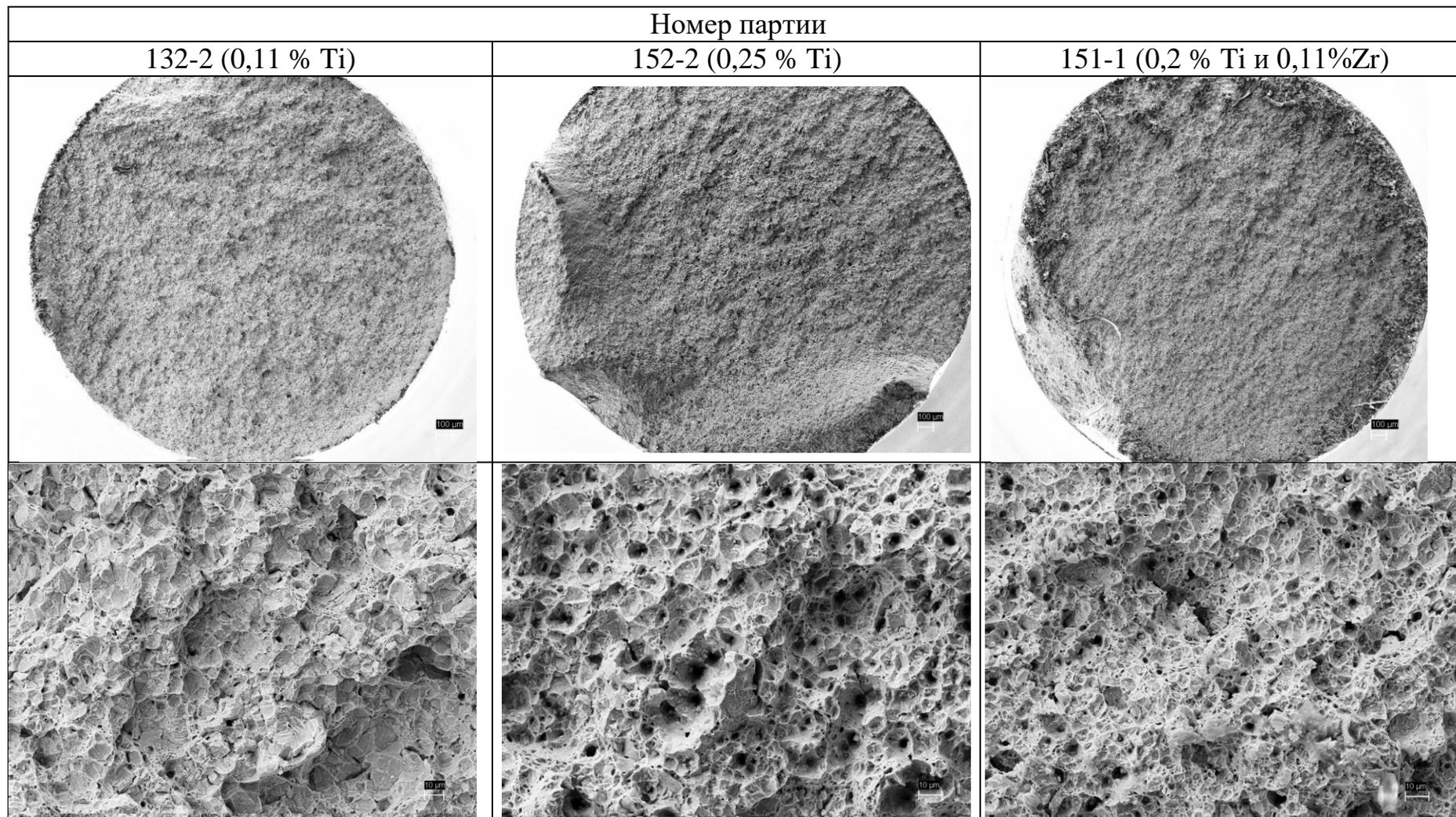


Фрактография поверхности разрушения образцов высокооловянной бронзы после высокотемпературных испытаний
Б4. Т исп. = 300°C

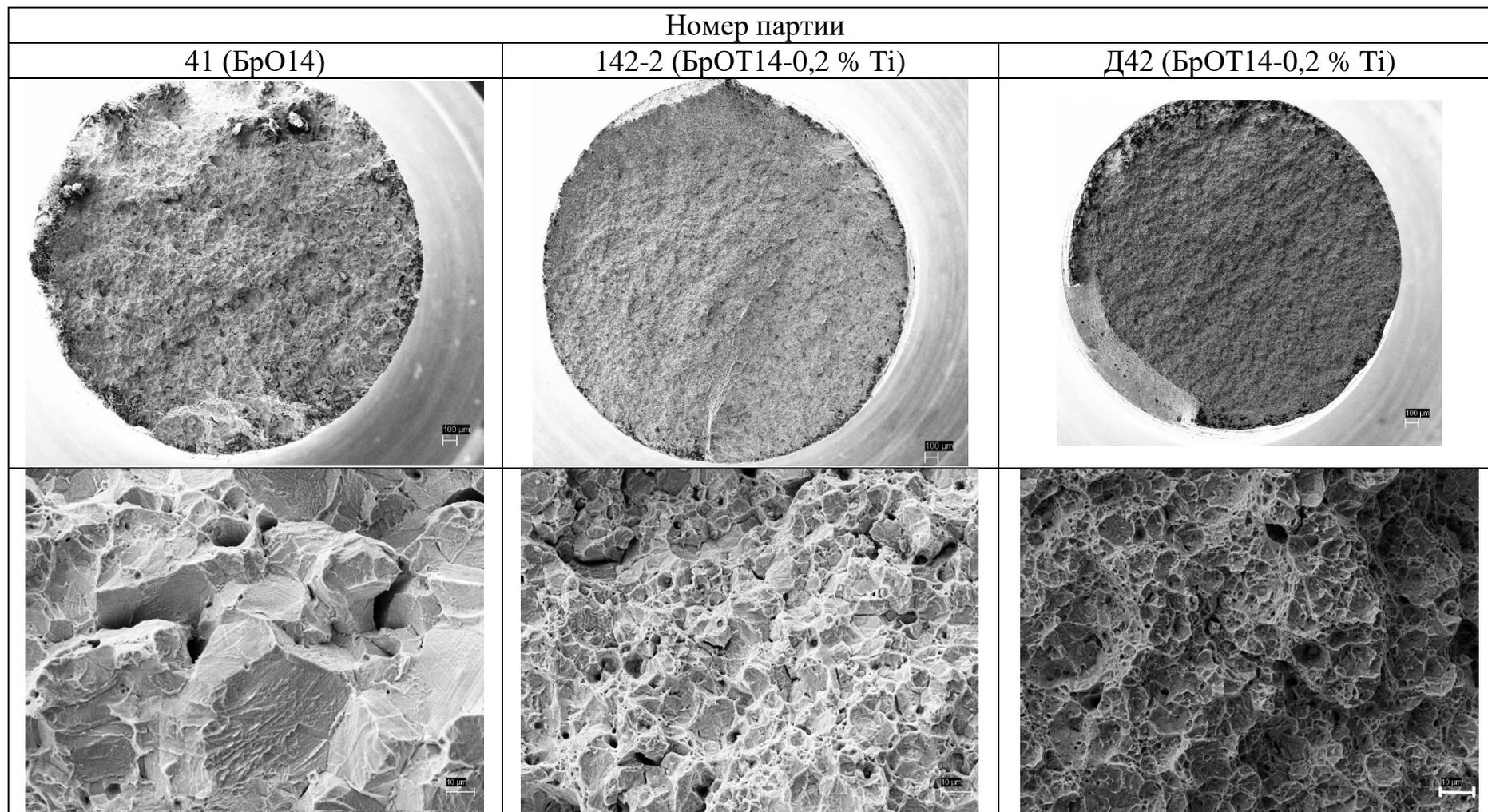
Номер партии		
41 (БрО14)	142-2 (БрОТ14-0,2 % Ti)	Д42 (БрОТ14-0,2 % Ti)
		-
		-

Фрактография поверхности разрушения образцов высокооловянной бронзы после высокотемпературных испытаний

Б5. Т исп. = 350°C



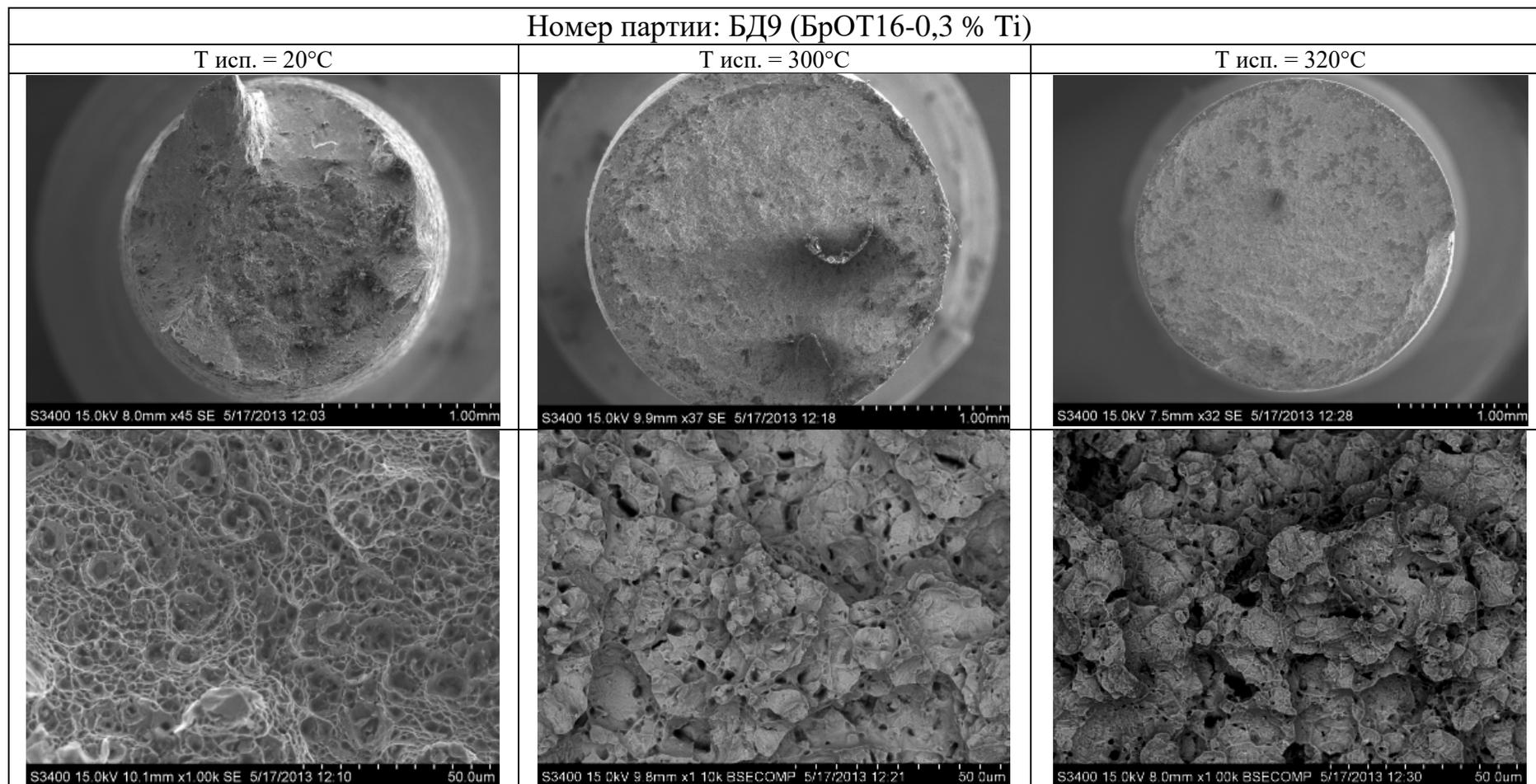
Фрактография поверхности разрушения образцов высокооловянной бронзы после высокотемпературных испытаний
Б6. Т исп. = 350°C



Фрактография поверхности разрушения образцов бронзы после высокотемпературных испытаний

Б7. Т исп. = комн., 300°C, 350°C

Номер партии: БД9 (БрОТ16-0,3 % Ti)



ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт о промышленном внедрении на предприятии АО ЧМЗ режимов изготовления Nb_3Sn сверхпроводников с повышенным до 16 мас. % Sn в бронзовой матрице

УТВЕРЖДАЮ

Зам. генерального директора –
директор отделения АО «ВНИИНМ»



И.М. Абдюханов

2020 г.

УТВЕРЖДАЮ

Зам. генерального директора
по развитию неядерных бизнесов -
директор коммерческой АО ЧМЗ



Е.Н. Гусев

«16» 03 2020 г.

АКТ

о промышленном внедрении на предприятии АО ЧМЗ режимов изготовления Nb_3Sn сверхпроводников с повышенным до 16 мас. % Sn в бронзовой матрице.

Проведена апробация разработанных в АО «ВНИИНМ» режимов изготовления композитных прутков Nb_3Sn сверхпроводников с повышенным до 16 мас. % Sn в бронзовой матрице на промышленном предприятии АО ЧМЗ.

Полученные результаты подтвердили целесообразность разработанных режимов при изготовлении Nb_3Sn сверхпроводников с повышенным до 16 мас. % Sn в бронзовой матрице.

Начальник П-428
АО «ВНИИНМ»

Алексеев М.В.

«16» 03 2020 г.

Начальник СКТО
АО ЧМЗ

Васильев Д.И.

«16» 03 2020 г.