

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ВЫПУСК В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ ТОКОНЕСУЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХПРОВОДНИКА Nb_3Sn

А.Д. Никулин, А.К. Шаков, И.И. Давыдов



RU9604592

Описана конструкция токнесущего элемента циркуляционного типа для магнитной системы «Токамак-15», выполненного на основе многожильных проводов с жилами из сверхпроводящего интерметаллического соединения Nb_3Sn и рассчитанного на критический ток 8,5 кА в поле 8 Тл. Приведены основные этапы технологического процесса его изготовления. Определены технологические режимы производства композитных прутков и многожильной проволоки диаметром 1,5 мм с количеством ниобиевых жил 14641. Определен оптимальный режим ее термообработки, при которой достигается максимальная токнесущая способность, 910 - 920 А, в поле 8 Тл. Всего по разработанной технологии изготовлено 300 токнесущих элементов, суммарная длина которых составляет 100 км и масса около 120 т.

Как уже сообщалось ранее, разработка и опробование в 1974 г. в промышленных условиях технологии сверхпроводников на основе соединения Nb_3Sn по «бронзовому» методу [1-3], а также успешное испытание в 1976 г. изготовленного с использованием таких сверхпроводников крупного соленоида, генерирующего магнитное поле 11 Тл в отверстии 240 мм [4], позволили выбрать этот материал для создания магнитной системы установки «Токамак-15».

В качестве основного варианта для технологической разработки был взят токнесущий элемент циркуляционного типа длиной 340 м с размерами поперечного сечения 17,4 × 6,5 мм, состоящий из сверхпроводящего транспонированного провода, содержащего 11 единичных нестабилизированных проводников диаметром 1,5 мм с жилами из Nb_3Sn в бронзовой матрице, двух медных трубок с внешним диаметром 4,0 мм и толщиной стенки 0,5 мм и объединяющего их слоя электролитической меди толщиной 1,2 мм. Критический ток такого токнесущего элемента должен был составлять не менее 8,5 кА в поле 8 Тл.

Исходя из токнесущей способности элемента, критический ток единичного провода диаметром 1,5 мм в поле 8 Тл должен был составлять не менее 775 А. Такую токнесущую способность мог обеспечить проводник, содержащий в бронзовой матрице 14641 ниобиевую жилу диаметром 5 мкм.

Конструкцию провода выбирали таким образом, чтобы не только достичь необходимый уровень токнесущей способности, но и обеспечить приемлемый уровень механических свойств композита ниобий-бронза, по возможности снизить температуру и время отжига для образования в проводнике сверхпроводящей фазы, свести к минимуму возможность растрескивания слоев Nb_3Sn при воздействии напряжений в процессе изготовления, намотки и эксплуатации токнесущего элемента. Кроме того, учитывая необходимость крупномасштабного выпуска сверхпроводников, их конструкция должна была обеспечить хорошую технологичность и приемлемый выход годного при промышленном производстве.

Технологический процесс изготовления указанного токнесущего элемента состоял из четырех основных этапов:

— получения единичного многожильного провода с ниобиевыми жилами в бронзовой матрице;

- получения транспонированного провода из единичных многожильных проводов;
- термообработки транспонированного провода с целью формирования в нем соединения Nb_3Sn ;
- нанесения гальванического медного покрытия на транспонированный провод с присоединенными к нему медными трубами.

С самого начала создания «бронзовой» технологии было установлено [2], что более высокое содержание олова в бронзе обеспечивает большую токонесущую способность сверхпроводника. Однако боязнь технологических трудностей в промышленных условиях заставила использовать бронзу с 10 мас.% олова, хотя в лабораторных условиях использовали бронзу с 13 мас.% олова.

Решению о составе используемой в единичном проводе бронзы и транспозиции 11 единичных проводов в скрутке предшествовали исследования и разработки модельных токонесущих элементов с единичными проводами на основе 8% бронзы и скрутки из 9 таких единичных проводов.

Принципиальная технологическая схема получения единичных сверхпроводников включала следующие основные операции:

- изготовление слитков высококачественных материалов матриц и жил — оловянистой бронзы и ниобия — и полуфабрикатов из них — труб и прутков;
- изготовление составной биметаллической заготовки ниобий-бронза и ее герметизацию;
- обработку составной биметаллической заготовки давлением при повышенных температурах для получения биметаллических прутков;
- холодную деформацию биметаллического прутка до требуемого размера шестигранника с промежуточными отжигами;
- составление многокомпонентной сборки из шестигранника и ее герметизацию;
- горячее выдавливание многожильного прутка;
- холодную деформацию многожильного прутка с промежуточными отжигами до получения проводника требуемого размера;
- скручивание (твистирование) проводника и его калибровку.

Приготовление слитков материалов матриц и жил должно было обеспечить их высокую химическую и структурную однородность, минимальное загрязнение примесями. Учитывая интенсивность и многостадийность процесса деформации композита, первостепенное значение имело получение в ниобии и оловянистой бронзе мелкозернистой структуры для улучшения механических свойств полуфабрикатов.



Рис. 1. Структура ниобиевого прутка после деформации и рекристаллизационного отжига, $\times 200$

Плавку ниобия проводили в электронно-лучевых печах, добиваясь максимального удаления примесей, особенно азота, кислорода, водорода, углерода.

Для получения прутков ниобия необходимых формы и размеров с мелкозернистой структурой их подвергали деформации и последующему рекристаллизационному отжигу в вакуумных печах. Размер зерна в прутках после такой обработки не превышал 50 мкм (рис.1), что обеспечивало достаточный уровень пластических характеристик.

Для изготовления слитков оловянистой бронзы с содержанием олова 10 мас.% использовали высокочистые шихтовые материалы — медь и олово. Особое внимание было уделено минимизации содержания примесей кислорода, водорода, висмута и сурьмы, которые значительно ухудшают технологические свойства бронзы.

Плавку проводили в вакуумной индукционной печи с последующей разливкой расплава в графитовую изложницу [5].

Оловянистые бронзы с содержанием олова более 8 мас.% имеют широкий интервал кристаллизации [6], что обуславливает высокую склонность сплавов к образованию рассеянной пористости и внутрикристаллитной ликвации, приводящей к выделениям по границам зерен хрупких неравновесных эвтектоидных включений.

При разработке технологии получения оловянистой бронзы были выбраны такие условия плавки, которые обеспечивают отсутствие в слитках шлаковых включений, усадочных раковин, сводят к минимуму рассеянную микропористость, позволяют избежать сильной зональной ликвации по диаметру и обуславливают наиболее равномерное распределение включений эвтектоида при их минимальном размере 30...50 мкм.

Гомогенизация слитков при температуре 700 °С в течение нескольких десятков часов приводила к полному растворению включений эвтектоида и улучшению равномерности распределения олова по объему слитка [7].

При разработке процесса горячего выдавливания трубных заготовок из слитков оловянистой бронзы необходимо было учесть, что этот материал имеет широкий температурный интервал хрупкости [8]. Применение матрицы специальной конструкции, использование малых скоростей выдавливания и хорошо прогретого пресс-инструмента позволили получить качественные трубные заготовки без продольных и поперечных трещин с однородной мелкозернистой структурой (рис.2).



Рис.2. Структура трубной заготовки из оловянистой бронзы, полученной горячим выдавливанием, х 200

В процессе подготовки биметаллических и многокомпонентных составных заготовок подвергнутые механической обработке элементы обезжировали, очищали в кислотном растворе, промывали в воде и сушили. На протяжении всех работ использовали метод «белых перчаток».

Подготовленные цилиндрические прутки ниобия или шестигранные прутки композита ниобий-бронза помещали в трубную заготовку из оловянистой бронзы, затем такую сборку вакуумировали и герметизировали на электронно-лучевой установке.

Температуру выдавливания композита ниобий-бронза выбирали такой, при которой различие в прочностных характеристиках бронзы и ниобия было минимальным. Кроме того, температура нагрева сборки перед выдавливанием, скорость выдавливания и коэффициенты вытяжки были выбраны такими, чтобы снизить температуру выдавливаемого прутка. Это позволило до минимума уменьшить количество сверхпроводящей фазы Nb_3Sn , образующейся при взаимодействии ниобия с оловянистой бронзой на этой стадии технологического процесса. Наличие сверхпроводящей фазы приводит к ухудшению механических свойств композита ниобий-бронза и снижению критических токов готового сверхпроводника.

У выдавленных биметаллических и многожильных прутков удаляли концевые дефектные части, а затем подвергали прутки холодной деформации волочением, чередуя ее с промежуточными отжигами при 450 - 550 °С в течение 1 - 2 ч. На начальных стадиях процесса отжиги проводили после уменьшения площади поперечного сечения на 35 - 40%, на последующих — 45 - 50%. Превышение этих деформационных пределов приводило к растрескиванию прутков не только в процессе волочения, но и в процессе последующей термообработки для снятия напряжений.

При уменьшении диаметра композита температуру и время промежуточной термообработки снижали, но они должны были, с одной стороны, обеспечить протекание процессов рекристаллизации бронзовой матрицы, а с другой стороны, свести к минимуму количество фазы Nb_3Sn , образование которой по указанным выше причинам и на этой стадии процесса было нежелательным.

Выбор технологических режимов обработки композиционных прутков базировался на глубоком исследовании реологических закономерностей процессов деформации композитов, изучении процессов изменения тонкой структуры материалов матриц и жил под воздействием технологических факторов, включая исследования дислокационной структуры ниобия, границ взаимодействия ниобий-бронза, естественного, искусственного и деформационного старения оловянистой бронзы, а также стадий ее рекристаллизации. Эти исследования проводили с использованием металлографического, микрорентгеноспектрального, рентгеноструктурного, электронно-микроскопического и других методов анализа [9-11].

На заключительных стадиях технологии композит проволочных размеров подвергался скручиванию (твистированию) с шагом 15 мм, калибровке на проектный размер и термообработке в вакууме для снятия наклепа и обеспечения требуемого уровня механических свойств, так как относительное удлинение его не должно было быть меньше 30%.

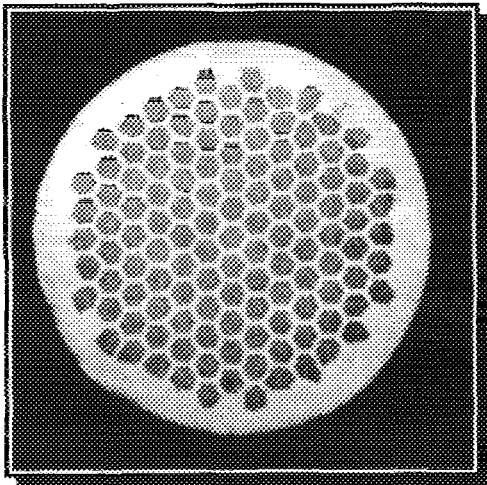


Рис.3. Поперечное сечение проводника диаметром 1,5 мм, содержащего в бронзовой матрице 14641 ниобиевую жилу диаметром 5 мкм, $\times 50$

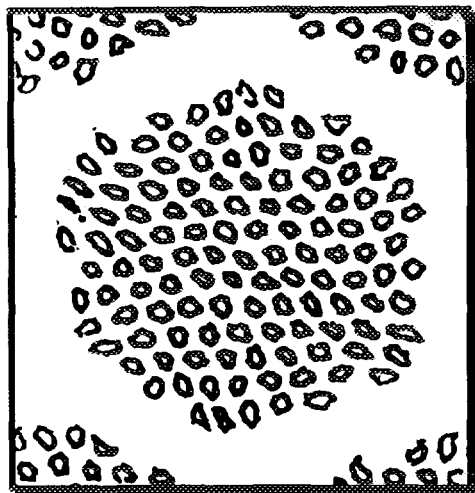


Рис.4. Фрагмент сечения многожильного проводника со слоями Nb_3Sn после диффузионного отжига, $\times 1000$

На рис. 3 представлено поперечное сечение такого проводника диаметром 1,5 мм, который содержит в бронзовой матрице 14641 ниобиевую жилу.

Исследование процессов образования сверхпроводящих слоев Nb_3Sn при термообработке в зависимости от концентрации олова в бронзовой матрице, температуры и времени термообработки, состояния поверхности контакта ниобий-бронза, расположения ниобиевых жил в бронзовой матрице, их сечения и формы позволило выбрать оптимальный для данной конструкции проводника режим диффузионного отжига при 750 °C в течение 48 ч [12-14].

В процессе такой термообработки вокруг ниобиевых жил образовывались слои Nb_3Sn толщиной 1,8 мкм (рис. 4, 5). При этом по данным микрорентгеноспектрального анализа содержание олова в матрице уменьшалось до 2,5 - 3,0 мас.% и по сечению проводника наблюдался градиент его концентрации, уменьшающийся в направлении от оболочки к центру проводника.

Средний размер зерна интерметаллида Nb_3Sn после термообработки составлял по данным трансмиссионной электронной микроскопии 0,18 мкм (рис.6). Период решетки этого соединения, определенный с помощью рентгеноструктурного анализа, был равен 0,52870 нм, т.е. состав сверхпроводящей фазы несколько отличался от стехиометрического.

Критический ток такого проводника в поле 8 Тл после указанной термообработки, как правило, составлял 910 - 920 А, что соответствовало конструктивной плотности тока $5,2 \times 10^4$ А/см². Критическая плотность тока по соединению Nb_3Sn при этом равнялась $3,5 \times 10^5$ А/см².



Рис.5. Слой Nb_3Sn на одной из жил многожильного проводника после диффузионного отжига (растровая электронная микроскопия), $\times 10000$

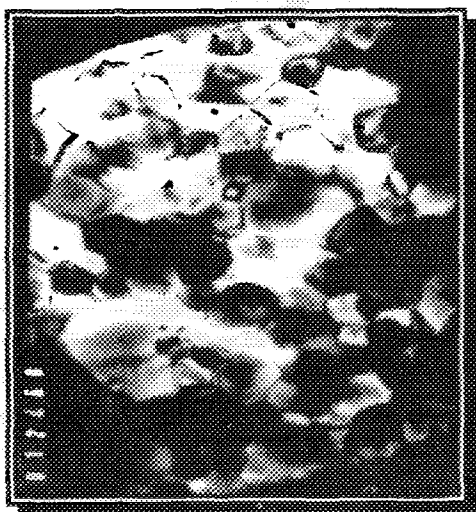


Рис.6. Структура слоя Nb_3Sn в многожильном проводнике (трансмиссионная электронная микроскопия), $\times 40000$

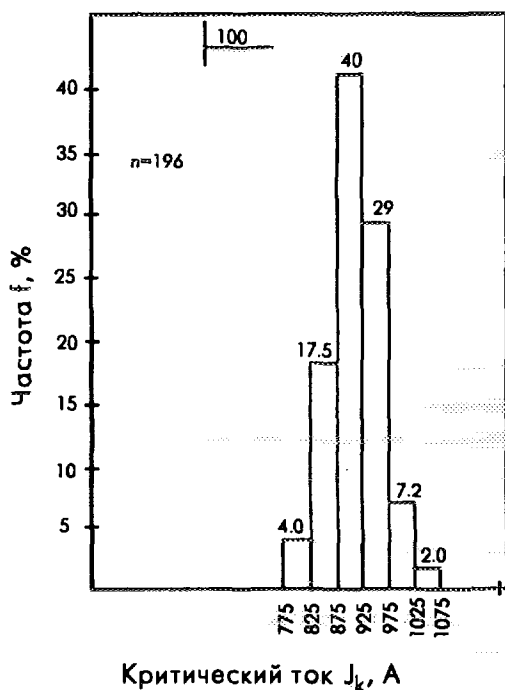


Рис.7. Гистограмма критического тока сверхпроводников по результатам выпуска 196 партий

Критическая температура проводника, измеренная по середине перехода резистивным методом, составляла 17,7 К при ширине перехода 0,4 К. Верхнее критическое поле превышало величину 21 Тл.

По разработанной технологии из одной составной заготовки получили многожильные проводники длиной 820 - 840 м, при требуемой длине куска 400 м.

С применением методов неразрушающего и разрушающего контроля было проведено исследование однородности состава, структуры, строения и физико-механических свойств длинномерных (400 м) композитов ниобий-бронза, а после диффузионного отжига — и сверхпроводников на основе Nb_3Sn .

Эти исследования показали достаточно высокую однородность по длине провода характеристик как композитов ниобий-бронза (например, относительное удлинение изменялось в пределах $47 \pm 3\%$), так и получаемых после их термообработки сверхпроводников на основе Nb_3Sn (при среднем уровне критического тока 920 А разница между минимальным и максимальным значениями не превышала 50 А при испытании 25 образцов, отобранных от различных участков длинномерного проводника).

Идентичность качества сверхпроводников от партии к партии была обусловлена не только разработкой оптимальных режимов их получения, но и осуществлением контроля за соблюдением этих параметров на различных стадиях технологического процесса, а также проведением контроля качества исходных материалов, полуфабрикатов и готовых изделий после тех или иных операций и отбраковки некондиционной продукции.

С этой целью были разработаны и освоены промышленными предприятиями методики и аппаратура контроля критических характеристик, механических свойств, состава и структуры сверхпроводников и их полуфабрикатов, составлена техническая документация, регламентирующая технологический процесс, включая операции контроля.

Так, у исходных материалов — ниобия и оловянистой бронзы — подвергали контролю химический состав, структуру, твердость и механические свойства. У композиционных прутков после выдавливания и перед помещением в сборку по эталонам оценивали расположение жил в матрице, а у готовых длинномерных проводников определяли диаметр, длину, а на образцах, отобранных от каждого из концов, оценивали расположение жил в бронзовой матрице, объемную долю ниобия в композите, относительное удлинение, критический ток в поле 8 Тл после диффузионного отжига.

На рис. 7 представлена гистограмма критических токов сверхпроводников на основе Nb_3Sn , построенная по результатам анализа 196 партий этих материалов, выпущенных в условиях промышленного производства. На основе проведенных разработок за короткий период было создано промышленное производство ниобия и оловянистой бронзы и их полуфабрикатов необходимой номенклатуры для производства сверхпроводников на основе Nb_3Sn .

Освоение в промышленных условиях технологии получения композитов с ниобиевыми жилами в бронзовой матрице позволило осуществить крупномасштабный выпуск этих материалов общей длиной более 1500 км и массой более 25 тонн.

Из полученных проводников диаметром 1,5 мм, содержащих в бронзовой матрице 14641 ниобиевую жилу, были изготовлены с применением кабельной технологии транспонированные провода с размером поперечного сечения $3,7 \times 8,1$ мм длиной 380 м.

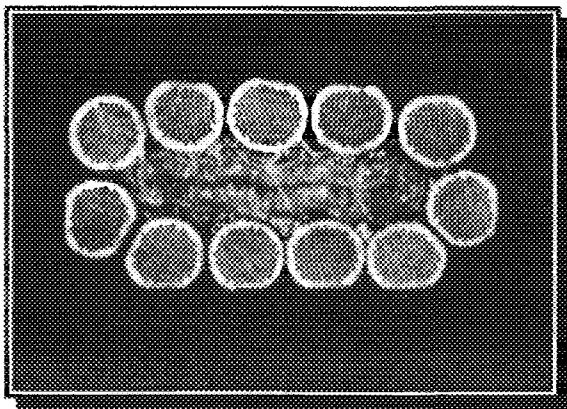


Рис.8. Поперечное сечение транспонированного провода, содержащего 11 единичных проволок диаметром 1,5 мм, $\times 10$

Такие провода изготавливали методом скрутки одиннадцати единичных проводников вокруг медной трубки диаметром 4,0 мм с толщиной стенки 0,5 мм с последующим обжатием до прямоугольной формы (рис. 8). Чтобы отклонение геометрических размеров по толщине не превышало 0,1 мм, а по ширине провода — 0,15 мм, для объединения в одной скрутке выбирали проводники с наиболее близкими друг к другу значениями относительного удлинения.

Для образования в транспонированном проводе сверхпроводящего соединения Nb_3Sn он подвергался термообработке при 750 °С в течение 48 ч, т.е. отжигался по режиму, обеспечивающему единичному проводнику токнесущую способность не менее 775 А с тем, чтобы критический ток транспонированного провода был не менее 8,5 кА в поле 8 Тл.

Диффузионный отжиг длинномерных кусков транспонированного провода являлся сложной технической задачей.

Это было связано прежде всего с необходимостью создания вакуумной печи с диаметром рабочего пространства не менее 1 м и высотой в несколько метров, поскольку критический радиус изгиба транспонированного провода составлял 400 мм, а для повышения производительности целесообразно было отжигать одновременно несколько кусков транспонированного провода.

В столь большом объеме необходимо было создать такое температурное поле, чтобы в различных его точках перепад температуры на протяжении двух суток термообработки не превышал 10 - 15 °С.

Наконец, масса одного полномасштабного куска транспонированного провода составляла 100 кг и вследствие низких прочностных свойств провода при температуре отжига, близкой к температуре плавления бронзовой матрицы, нижние витки провода, свернутого в бухту, деформировались под действием массы верхних. Кроме того, в процессе термообработки происходила диффузионная сварка витков провода, отделить которые друг от друга без повреждения хрупких слоев Nb_3Sn не представлялось возможным.

Для преодоления указанных трудностей была изготовлена специальная вакуумная печь с диаметром рабочего пространства 1,1 м и высотой 3,8 м, обеспечивающая высокую однородность температурного поля.

Были сконструированы и изготовлены барабаны из нержавеющей стали диаметром 950 мм и высотой 1 м, на которые по винтовой линии наматывались куски транспонированного провода. Специальные меры были приняты для предотвращения диффузионной сварки между витками. На барабанах в непосредственной близости от провода укреплялись образцы-свидетели, изготовленные из единичных проводников, по измерению критических токов которых судили о правильности проведения процесса диффузионного отжига транспонированного провода.

После проведения термообработки транспонированный провод с барабанов, установленных на перемоточный стан, сматывали на барабан для гальванического нанесения меди диаметром 1,5 м и высотой 1,8 м. При этом строго контролировали усилие натяжения, которое не должно было превышать величины, приводящей к растрескиванию слоев хрупкого интерметаллида Nb_3Sn . Это усилие составляло 200 кг.

К транспонированному проводу с двух сторон прикладывали медные трубки диаметром 4,0 мм с толщиной стенки 0,5 мм. Полученный пакет обезжиривали в ванне, содержащей кальцинированную соду, промывали в горячей и холодной воде и помещали в ванну, содержащую медный купорос и серную кислоту. Слой гальванической меди толщиной 1,2 мм осаждали в течение приблизительно 30 ч. Для достижения равномерности покрытия, а также во избежание образования на поверхности слоя меди крупных дендритов проводили постоянный поворот барабана с пакетом вокруг оси, осуществляли ступенчатое изменение величины тока, а также выполняли реверсирование тока ванны.

После достижения у слоя электроосажденной меди необходимой толщины пакет перематывали на другой барабан аналогичной конструкции для меднения обратной стороны и проводили процесс подобно процессу меднения первой стороны.

После завершения процесса электроосаждения меди готовый токонесущий элемент промывали в холодной воде, сушили и перематывали на транспортную кассету, после чего от него отбирали образцы для контроля качества.

На рис. 9 показано поперечное сечение гальванического токонесущего элемента, полученного по разработанной технологии.

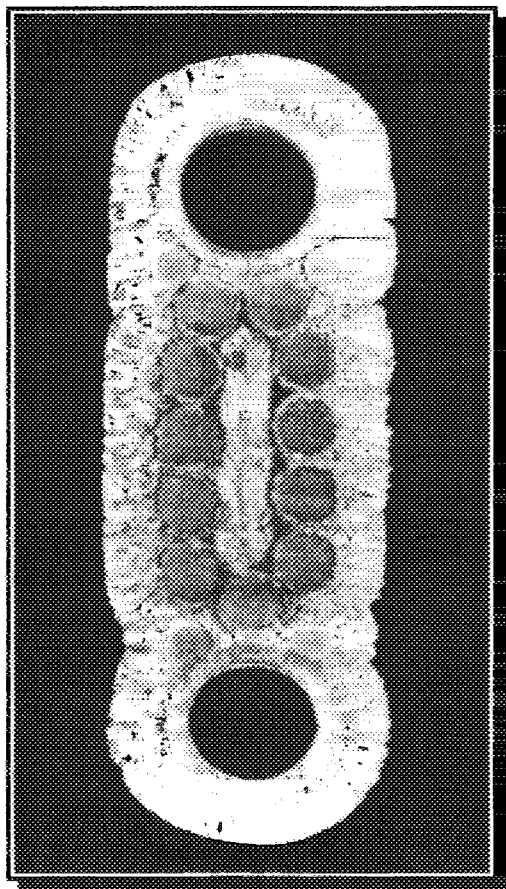


Рис.9. Поперечное сечение токонесущего элемента на основе Nb_3Sn для магнитной системы установки «Токамак-15», х 5

Предельное отклонение ширины токонесущего элемента не превышало 0,4 мм, а толщины — 0,2 мм. Качество стабилизирующей электролитической меди характеризовалось отношением ее сопротивления при комнатной температуре (273 К) к сопротивлению при температуре жидкого гелия в нулевом магнитном поле и в большинстве случаев было равно 560 - 600, заметно превышая величину 200, заданную техническими требованиями.

Слои электролитической меди с обеих сторон токонесущего элемента при одном гйбе с перегибом по радиусу 750 мм не разрушались и не отслаивались, что также соответствовало техническим требованиям. Каналы токонесущего элемента были герметичны при давлении до 4,9 МПа, что было установлено предварительным испытанием каждой партии трубок.

Измерение критических токов коротких образцов элементов в поле 8 Тл показало, что их токонесущая способность в большинстве случаев превышает требуемую величину 8,5 кА и достигает 10 - 12 кА [15].

Кассеты с намотанными на них токонесущими элементами укладывали в специальные металлические контейнеры, закрывали крышками с резиновыми уплотнениями и в таком виде транспортировали к месту изготовления обмотки магнитной системы.

По освоенной в промышленных условиях технологии было выпущено более 300 кусков токонесущих элементов общей длиной более 100 км и массой около 120 тонн.

Список литературы

1. Kaufmann A.R., Picket I.I. Multifilament Nb_3Sn Superconducting Wire// *Bull.Amer.Phys.Soc.* 1970. Vol.15. P.838.
2. Никулин А.Д., Филькин В.Я., Ковалева В.А., Черноплеков Н.А., Клименко Е.Ю. Получение и свойства многожильных проводников из Nb_3Sn и V_3Ca // *Изв. высш. учеб. завед. Сер. Цветн. металлы.* 1974. №9. С. 61-62.
3. Никулин А.Д., Потанин В.П., Черноплеков Н.А., Мурин Ю.И., Гусаров М.С., Гоголя В.Ф., Филькин В.Я., Давыдов И.И., Коронцевич В.К., Клименко Е.Ю., Ганенко Я.Г., Кутний В.Е. Многожильные сверхпроводящие материалы для технического использования : Сверхпроводимость. Т.4. М.: Атомиздат, 1977. С. 5-14.
4. Кейлин В.Е. и др. Стабилизированный сильноточный ниобий-оловянный соленоид. Докл. Всесоюз. конф. по инженерным проблемам термоядерных реакторов. Л.: 1977. Т.1. С. 179-187.
5. Дробышев В.А., Зиновьев В.Г. и др. Исследование влияния различных условий вакуумной индукционной плавки на качество получаемых слитков меднооловянных бронз для многоволоконных сверхпроводников. *Высокотемпературная сверхпроводимость.* 1989. Вып.4, С. 74-79.
6. Николаев А.К., Водяная Г.А., Ревина Л.И. Плавка и литье цветных металлов и сплавов. Тр. института Гипроцветметобработка. М.: Металлургия. 1969. Вып.32.
7. Скворцов А.И., Шемелев И.В., Никулин А.Д. и др. Рентгенографическое исследование процессов гомогенизации в литых бронзовых заготовках для многожильных сверхпроводников на основе интерметаллического соединения Nb_3Sn : *Высокотемпературная сверхпроводимость.* 1989. Вып.4. С. 42-47.
8. Червякова В.В., Пресняков А.А. Сложные латуни и бронзы. Алма-Ата. 1974. С. 102-106.
9. Белов М.И., Никулин А.Д., Давыдов И.И. и др. Особенности проектирования и оптимизации маршрутов волочения многоволоконных композитов: *Высокотемпературная сверхпроводимость.* 1989. Вып.4. С. 82-84.
10. Криницина Т.П., Попова Е.Н., Сударева С.В. и др. Естественное и искусственное старение бронз, используемых в качестве матриц в композитах на основе Nb_3Sn //*Физ. метал. и металловед.* 1991. №11. С. 90-98.
11. Nikulin A.D., Shikov A.E. et al. Mechanical Properties of Composit Conductors Containing Niobium Filaments in Bronz Matrix//*IEEE Trans. Magn.* 1989. Vol. 25, №2. P. 1980-1983.
12. Бочвар А.А., Никулин А.Д., Ковалева В.А. и др. Структура и токнесущая способность сверхпроводящих диффузных слоев Nb_3Ga и Nb_3Sn //*Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомное материаловедение.* 1979. Вып.2(15). С. 3-13.
13. Nikulin A.D., Shikov A.E., Skvortsov A.I. et al. Composition, Structure and Current Carrying Capacity of Nb_3Sn Phase in Multifilament Superconductors//*J.Phys.* 1984. Vol.45. №1. P. 407-411.
14. Филькин В.Я., Гоголя В.Ф., Шиков А.К. и др. Влияние термообработки на структуру и свойства многожильных проводников из Nb_3Sn и Nb_3Ga : *Сверхпроводимость. Т.4.* М.: Атомиздат, 1977. С. 39-44.
15. Клименко Е.Ю., Круглов В.С., Мартовецкий Н.Н. и др. Сверхпроводящий провод для тороидального магнита Т-15//*Атомная энергия.* 1987. Т.63. Вып.4. С. 248-251.