РАЗДЕЛ ВТОРОЙ
СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 669.3.6:539.4.015

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКООЛОВЯННОЙ БРОНЗЫ, ЛЕГИРОВАННОЙ ТИТАНОМ И ГЕРМАНИЕМ

В.М. Ажажа, В.Я. Свердлов, М.А. Тихоновский, А.А. Кондратов, Д.В. Виноградов, Т.Ю. Рудычева, А.И. Пикалов
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина

Исследована микроструктура и механические свойства высокооловянной бронзы Cu-16мас.%Sn и высокооловянной бронзы, легированной титаном Cu-15мас.%Sn-0,4мас.%Ti и германием Cu-15,5мас.%Sn-0,5мас.%Ge, полученных методом направленной кристаллизации в высоком температурном градиенте. Показано, что путем легирования высокооловянной бронзы титаном и германием и оптимальной термообработки возможно улучшение прочностных и пластических свойств бронзы.

Легирование бронзовой матрицы многоволоконных сверхпроводящих композитов на основе фаз A_3B является одним из наиболее перспективных методов повышения сверхпроводящих параметров проводников и создает реальные предпосылки для создания сверхпроводящих магнитных систем с повышенными магнитными полями. Однако очень часто легирование бронзовой матрицы ухудшает пластические свойства матрицы, что сильно ограничивает применение легирования на практике. При обычных способах плавки сплавы медь-олово при повышении содержания олова выше 8,5 мас.% (далее везде проценты массовые) являются уже литейными (т.е. недеформируемыми) [1]. Поэтому для получения деформируемой высокооловянной бронзы разрабатываются специальные способы. При этом изучению влияния концентрации олова и легирования на механические свойства бронзовой матрицы уделяется значительное внимание. Так в работе [2] изучали влияние добавок Mg, Al, Zr, Zn, Ga на структуру и механические свойства оловянной бронзы с содержанием олова 8,5…10 %. В более поздней работе [3] теми же авторами проведено исследование влияния добавок Mg, Zr, Zn в оловянной бронзе, содержащей 11…13 % Sn, на кинетику формирования сверхпроводящих слоев.

В ННЦ ХФТИ разработан способ получения деформируемой высокооловянной бронзы для матриц сверхпроводящих композитов с содержанием олова 16…18 % [4]. В последнее время и в зарубежной литературе появились сообщения об использовании высокооловянной бронзы с содержанием олова выше ~13,5 % в «бронзовой» технологии получения сверхпроводящих композитов на основе Nb_3Sn. В работе [5] сообщается о возможности получения деформируемой бронзы с содержанием 15,4 % Sn, используя Osprey-процесс. В работе [6] применяли проводник с матрицей состава Cu-15 %Sn-0,3 %Ti для генерации магнитного поля напряженностью B=21,2 Тл в ЯМР-устройстве. В работе [7] приведены сравнительные характеристики многоволоконных проводников, изготовленных из стандартной бронзы Cu-13 %Sn и бронзы с содержанием 16% олова. Приведенные в этих работах результаты исследований критических токов и магнитных полей B_{c2} согласуются с нашими данными, полученными ранее для сверхпроводящих композитов Cu-Nb_3Sn, изготовленных на основе бронзы Cu-16 %Sn и Cu-13 %Sn-1 %Ti [8,9].

Анализ имеющихся в литературе данных [9-13], показывает, что наиболее перспективными с точки зрения повышения сверхпроводящих свойств многоволоконных проводов на основе Nb_3Sn в сильных полях являются добавки титана [9]. Очень интересные, хотя и противоречивые данные получены при легировании Nb_3Sn-сверхпроводников германием. Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные по свойствам высокооловянной бронзы, легированной этими элементами.

В данной работе приведены результаты исследований структуры и механических свойств высокооловянной бронзы с содержанием олова 14…16 %, а также бронзы, легированной германием и титаном.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными материалами для получения бронзовых слитков служили: электролитическая медь чистотой 99,99 %, олово чистотой 99,9995 %, германий чистотой 99,9999%, титан чистотой 99,98%. Слитки бронзы получали сплавлением исходных компонентов в графитовых тиглях в вакууме ~$1\cdot10^{-4}$ Торр с последующей направленной кристаллизацией со скоростью 10 м/ч в высоком температурном градиенте (G_T ~ 250 град/см). Для этой цели использовали устройство аналогичное описанному в [14]. Из верхней и нижней частей полученных слитков диаметром 30 мм и высотой ~70 мм вырезали темплеты для исследований микроструктуры. Гомогенизирующий отжиг проводили в вакууме ~$1\cdot10^{-4}$ Торр по режиму 750 ºС/5 ч + 550 ºС/48 ч. Микроструктуру образцов исследовали с помощью оптических микроскопов

Neophot-32 и ММР-4. Средние части слитков после гомогенизирующего отжига выдавливали в пруток диаметром 10 мм, затем волочили при комнатной температуре до диаметра 1 мм с промежуточными отжигами 550 ºС/1 ч через 20 % деформации. Испытание механических свойств проводили на разрывной машине 12331У. Размер зерна определяли по стандартной методике на поперечных шлифах.

МИКРОСТРУКТУРА

В литом состоянии слитки имели типичную дендритную структуру (рис.1). Дендриты α-фазы осями первого порядка ориентированы вдоль вертикальной оси слитка. В промежутках между дендритными ветвями первого и второго порядков расположена неравновесная структурная составляющая – эвтектоид α+δ [15]. δ-фаза является хрупким соединением, существенно снижающим пластичность сплава. После гомогенизирующего отжига объемная доля эвтектоида существенно понижалась и составляла: ≤1, ~2, ~5, 5 % в сплавах Cu-14 %Sn-0,5 %Ge, Cu-15,5 %Sn-0,5 %Ge, Cu-15 %Sn-0,4 1%Ti, Cu-16 %Sn, соответственно (рис.2). После горячего выдавливания слитков в пруток ∅10 мм на шлифах наблюдали совместную пластическую деформацию всех фазовых составляющих (рис.3)

Данные по размеру зерна для образцов различного диаметра в зависимости от состава и режима термообработки приведены в табл.1.

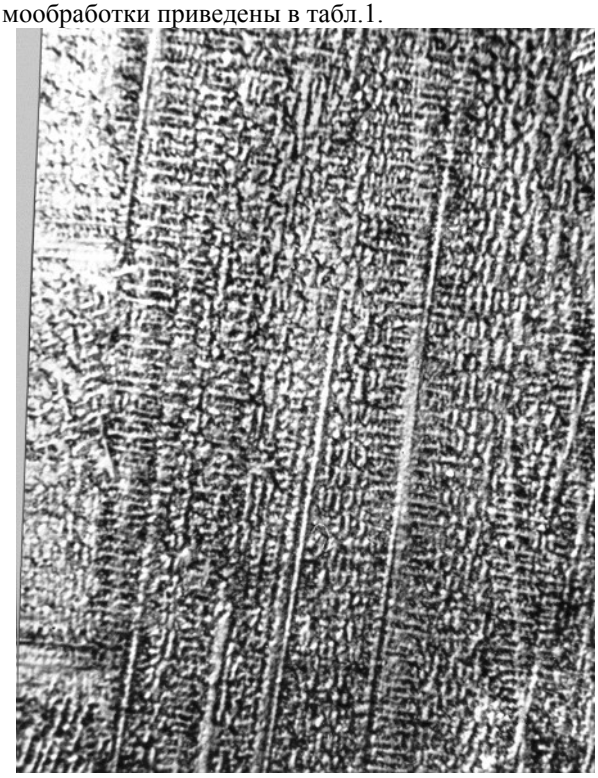


Рис. 1. Литой сплав Cu-15%Sn-0,4%Ti, x100, продольный шлиф

С увеличением температуры отжига от 500 до 750 ºС размер зерна увеличивается (рис.4 и 5). При этом наблюдается четкая корреляция между размером зерен и объемной долей выпадений интерметаллидной фазы: чем меньше эта доля, тем выше размер зерна. Так наименьшее количество интерметаллидной фазы образуется в бронзе состава Cu-14 %Sn-0,5 %Ge и соответственно для этого состава характерно максимальное увеличение размера зерна до ~90 мкм. Аномально мелкое зерно (~3,4 мкм) выявлено в бронзе, легированной титаном. При этом по границам зерен наблюдались выпадения мелкодисперсных частичек интерметаллидной фазы, содержащей титан, которые, по-видимому, блокировали процесс собирательной рекристаллизации. Отжиг при 750 ºС приводит, вероятно, к растворению этой фазы, и зерно вырастает до ~37 мкм.

а

б

Рис. 2. Микроструктура бронз после гомогенизирующего отжига, x100:
а - сплав Cu-15%Sn-0,4%Ti; б – сплав Cu-14%Sn-0,5%Ge

Рис. 3. Микроструктура сплава Cu-15%Sn-0,4%Ti после горячего выдавливания, х100, продольный шлиф

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Данные по микротвердости и твердости приведены в табл. 2. В литом состоянии микротвердость определяли в первичных ветвях дендритов α-фазы на поперечных шлифах. Гомогенизирующий отжиг приводил к более равномерному распределению олова и легирующего элемента по объему сплава, в результате чего микротвердость сплава в первичных ветвях возрастала. Твердость, наоборот, после гомогенизирующего отжига снижалась. Это наиболее заметно в сплавах, легированных германием, где твердость понизилась почти в два раза (от 159 до 81 кг/мм^2). В бронзе, легированной титаном, а также в бронзе состава Cu-16 %Sn твердость после отжига была достаточно высокой: 116 и 110 кг/мм^2 соответственно. Отсюда можно сделать вывод, что легирование германием способствует равномерному растворению интерметаллидных включений, повышению технологичности бронзы.

Результаты механических испытаний образцов, прошедших отжиг при температуре 450…750 ºС приведены на рис.6.

Наиболее высокие значения прочности σ_B имели образцы бронзы, легированной титаном (~60 кг/мм^2). Высокие значения σ_B~56 кг/мм^2 имели также образцы состава Cu-16 %Sn. Легирование бронзы германием не приводило к значительному увеличению прочностных характеристик.

Предел текучести $\sigma_{0,2}$ для исследуемых составов бронз ведет себя аналогичным образом (рис.6). При этом максимальная пластичность обнаруживается после отжига при температуре 550…600 ºС, что связано согласно равновесной диаграмме состояния с максимальной растворимостью олова в меди при этих температурах. Относительное удлинение достигает значений ~70 % на образцах состава Cu-14 %Sn-0,5 %Ge (рис.7). Следует отметить интересную особенность сплава Cu-15 %Sn-0,4 %Ti. При самых высоких значения прочности этот сплав обладает более высокой пластичностью, чем менее прочный сплав состава Cu-15,5 %Sn-0,5 %Ge.

Таблица 1

Размер зерна, мкм зависимости от режима термообработки в образцах различного диаметра

Состав бронзы	∅6 мм т.о.* 550ºС/1ч	∅1 мм, т.о.* 500ºС/1ч	∅1 мм, т.о.* 550ºС/1ч	∅1 мм, т.о.*750ºС/1ч
1. Cu-14 %Sn-0,5% Ge	69	26	76	90
2. Cu-15,5 %Sn-0,5 %Ge	29	13	31	42
3. Cu-15 %Sn-0,4 %Ti	3,4	9	-	37,5
4. Cu-16 %Sn	28	12	43	35

*Т.о. – термообработка.

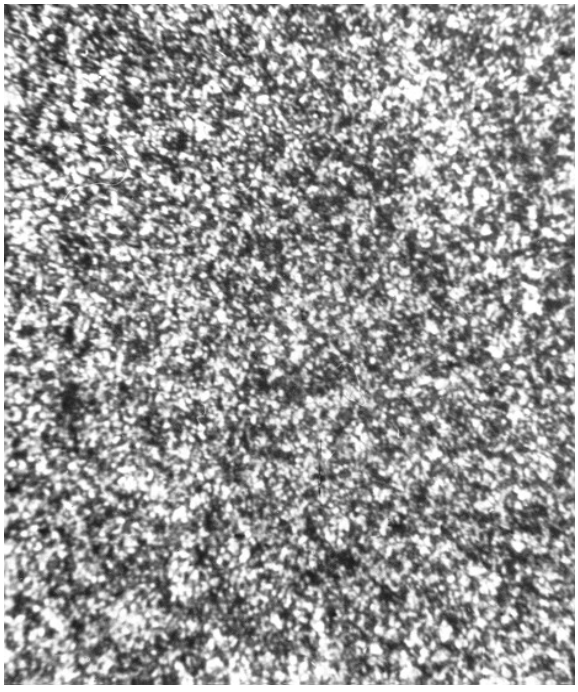
Таблица 2

Микротвердость $H_μ$ и твердость по Брюнелю НВ бронз в литом и гомогенизированном состояниях

Сплав	$H_μ$, кг/мм^2		НВ, кг/мм^2	
	литой	гомогени-зированный	литой	гомогени-зированный
Cu-14Sn-0,5Ge	139	168	138	80
Cu-15,5Sn-0,5Ge	160	166	159	81
Cu-15Sn-0,4Ti	-	-	148	116
Cu-16Sn	130	179	154	110

а

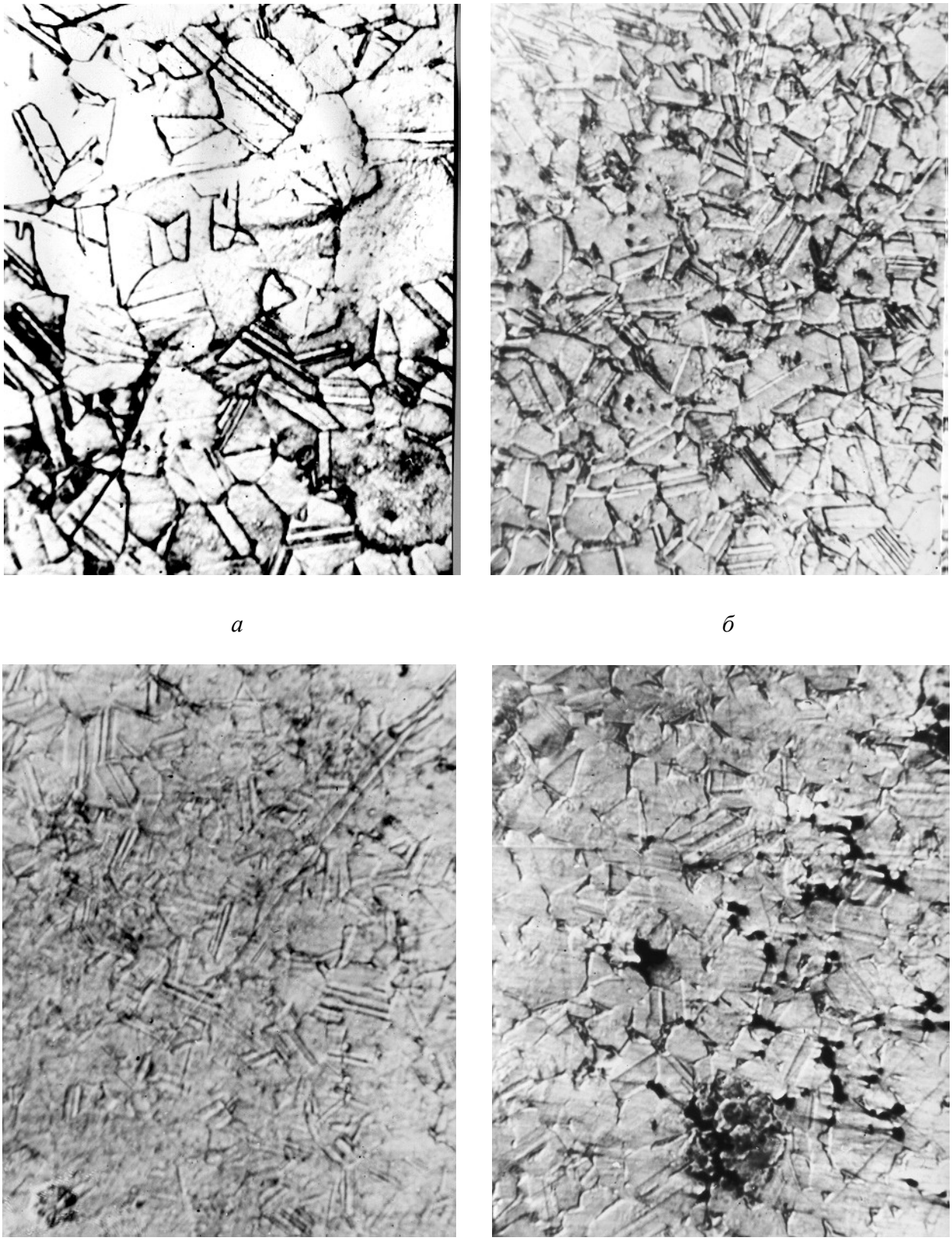
б



в

г

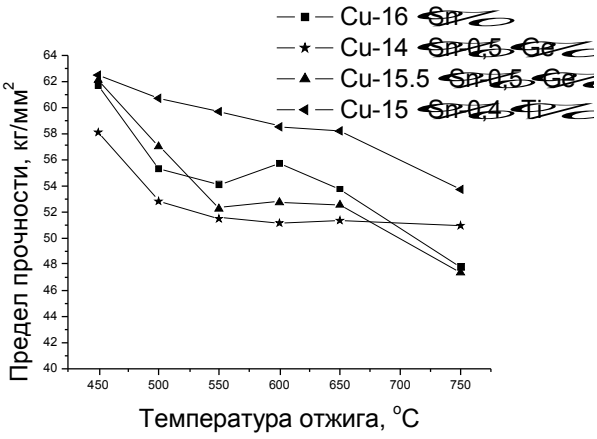
Рис. 4. Микроструктура бронз после холодного волочения и термообработки (550 ºС/1ч), ∅ 6мм; поперечные шлифы, х200:
а - Cu-14%Sn-0,5%Ge; б - Cu-15,5%Sn-0,5%Ge; в - Cu-15%Sn-0,4%Ti; г - Cu-16%Sn-0,5%Ge



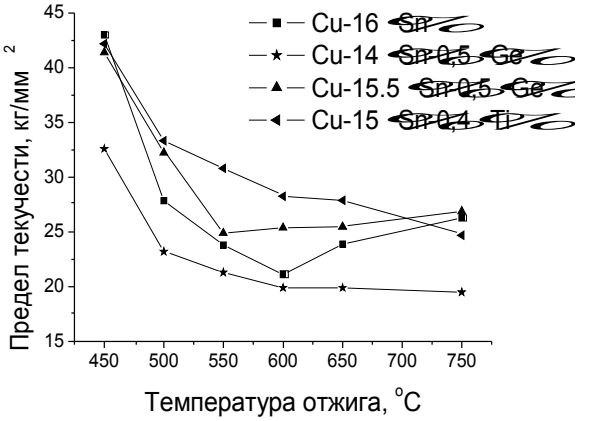
а *б*

в *г*

Рис. 5. Микроструктура бронз после волочения до ∅ 1 мм и отжига 750 ºС/1ч.
Поперечные шлифы, х200:
а - Cu-14%Sn-0,5%Ge; б - Cu-15,5%Sn-0,5%Ge; в - Cu-15%Sn-0,4%Ti; г - Cu-16%Sn-0,5%Ge



а



б

Рис. 6. Зависимость предела прочности (а) и предела текучести (б) бронз от температуры отжига (время отжига – 1 ч)

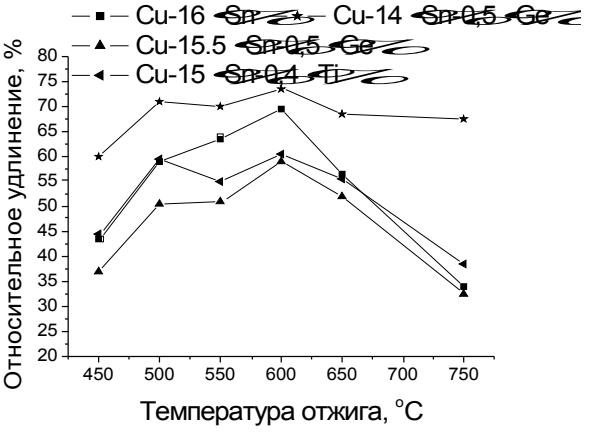


Рис. 7. Относительное удлинение бронз в зависимости от температуры отжига (время отжига – 1ч)

ВЫВОДЫ

1. Для нелегированной бронзы Cu-16 %Sn при температуре отжига 600 ºС наблюдаются максимумы предела прочности и относительного удлинения, тогда как предел текучести $\sigma_т$ имеет минимум. Повышение $\sigma_т$ с дальнейшим увеличением температуры отжига связано, на наш взгляд, с ретроградным характером растворимости олова в меди. Так как концентрация 16 %Sn является пределом растворимости при Т=550…600 ºС, то с дальнейшим ростом температуры отжига вследствие снижения предела растворимости происходит распад пересыщенного твердого раствора. Это должно приводить к повышению $\sigma_т$ и снижению относительного удлинения. Процесс выделения частиц интерметаллидной фазы может быть ответственным также за относительно низкий размер зерна, который наблюдается после отжига при температуре 750 ºС (см. табл.1).

2. Легирование бронзы Cu-15 %Sn титаном (0,4 %) приводит к существенному росту пределов текучести и прочности, причем обе эти характеристики монотонно падают с повышением температуры отжига. Что касается относительного удлинения, то оно имеет, как и для нелегированной бронзы, небольшой максимум при температуре отжига ~600 ºС. Легирование германием (сплава Cu-15,5%Sn-0,5%Ge) также повышает предел текучести, но значительно слабее, чем легирование титаном. При этом предел прочности сплава Cu-15,5 %Sn-0,5 %Ge оказывается (после отжига в области оптимальных температур) ниже, чем у нелегированной бронзы Cu-16 %Sn. Возможно это связано с тем, что добавки германия повышают предел растворимости олова в меди, о чем косвенно свидетельствует низкое значение твердости гомогенизированного слитка Cu-15,5 %Sn-0,5 %Ge.

3. Максимальное значение относительного удлинения и минимальные величины $\sigma_В$ и $\sigma_Т$ имеет сплав с пониженной концентрацией олова, легированный германием (Cu-14 %Sn-0,5 %Ge). При этом величина δ достигает 72 % и слабо зависит от температуры отжига в интервале 500…750 ºС. Однако и другие изученные сплавы, полученные методом направленной кристаллизации, имеют удовлетворительную величину пластичности (δ=67, 57 и 55 % для сплавов Cu-16 %Sn, Cu-15 %Sn-0,4 %Ti и Cu-15,5 %Sn-0,5 %Ge). При этом максимальная пластичность наблюдается при температуре отжига вблизи 600 ºС.

4. Метод направленной кристаллизации позволяет формировать микроструктуру бронзового слитка с повышенным содержанием олова и легирующих добавок, в частности, германия и титана. Бронзовые слитки обладают повышенными прочностными и пластическими свойствами и перспективны при использовании бронзы в качестве матрицы многожильных сверхпроводников на основе Nb_3Sn.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.И. Сучков. *Медь и ее сплавы*. М: «Металлургия», 1967, 144 с.
2. Л.А. Родионова, Е.Н. Попова, С.В. Сударева и др. Структура и механические свойства легированной бронзовой матрицы сверхпроводящих композитов с Nb_3Sn // *ФММ.* №1, 1992, с.91-99.
3. Е.Н. Попова, В.В. Попов, Е.П. Романов и др. Влияние легирования на кинетику формирования сверхпроводящих слоев и тонкую структуру композитов Nb/Cu-Sn // *ФММ.* т.81, в.6, 1996, с.109-117.
4. А.С. 1515766 от 04.01.1988 г. // *Способ получения заготовки из оловянной бронзы для производства многожильных сверхпроводников на основе Nb_3Sn /* В.Я. Свердлов, Г.Ф. Тихинский, М.А. Тихоновский, А.И. Пикалов.
5. V. Abäerly, B. Seebor, E. Walker et al. Development of (Nb, Ta)$_3$Sn Multifilamentary Superconductors using Osprey Bronze with High Tin Content // *IEEE Trans. Appl. Supercon.* Vd.11. №1, March 2001, p.3667 – 3670.
6. T.Kiyoshi, A. Sato, T. Takeuchi et al. Development and Operation of Superconducting NMR Magnet beyound 900Mhz // *IEEE Trans. Appl. Supercon.* vol.11, №1. March 2001, p.2347 - 2350.
7. M.Field, R. Hentges, J. Parrell et al. Progress with Nb_3Snconductors at Oxford Instruments Superconducting Technology // *IEEE Trans. Appl. Supercon.* vol.11, №1, March 2001, p.3692 - 3695.
8. V.Ja. Sverdlov, M.A. Tikhonovsky, G.F. Tikhinsky et al. Deformed bronze with high tin content Cu - 16...18wt%Sn and multifilamentary Cu-Nb_3Sn superconductors on its base // *Cryogenics.* 1992, v.32, ICMC Supplements, p.629 -632.
9. V.Ja. Sverdlov, M.A. Tikhonovsky, G.F. Tikhinsky et al. Multifilamentary Nb_3Sn superconductors on the base of high - tin and alloyed bronzes for high -field magnets // *IEEE Trans. on Magn.* July 1996, v.32, №4, p.2879 - 2881.
10. K. Tachikawa, M. Terada, M. Endo, Y. Miyamoto. Bronze-processed Nb_3Sn with addition of germanium to matrix // *Cryogenics.* 1993, v.33, №2, p.205-208.
11. N. Takeuchi, T. Asano, Y. Iijima, K. Tachikawa Effects of the IVa Elements Addition on the Compopsite-processed Superconducting Nb_3Sn // *Cryogenics.* 1981, №10, p.585-590.
12. T. Luhmann, M. Suenaga. Effects of Stress, Inducted by Thermal Contraction of a Bronze Matrix on the Superconducting Priperties of Nb_3Sn Wires // *Appl.Lett.* 1976, v.29, №1,p.61-63.
13. H. Sekine, Y. Iijima, K. Itch, K. Tazchikawa. Effects of Titanium Addition to the Matrix of Nb_3Sn Composites // *Proc. Intern. Cryogen. Mater. Conf., Kobe,* 1992, p.86-89.
14. R. Roberge, H.Le Huy, J.L. Fihey, S. Foner High temperature gradient solidification of improved ultrafine fiber in situ composites // *Proc. JCMC, Kobe, Japan 11-14 May 1982,* p.331 - 334.
15. А.А. Бочвар. *Металловедение.* М:: Металлургиздат, 1956, 492 с.

СТРУКТУРА І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКООЛОВ'ЯНОЇ БРОНЗИ, ЛЕГОВАНОЇ ТИТАНОМ І ГЕРМАНІЄМ

В.М. Ажажа, В.Я. Свердлов, М.А. Тихоновський, О.О. Кондратов, Д.В. Виноградов, Т.Ю. Рудичева, А.І. Пікалов

Досліджена мікроструктура і механічні властивості високоолов'яної бронзи Cu-16%Sn і високоолов'яних бронз, легованих титаном Cu-15%Sn-0,4%Ti і германієм Cu-15,5%Sn-0,5Ge, одержаних методом спрямованої кристалізації у високому температурному градієнті. Показано, що шляхом легування високоолов'яної бронзи титаном і германієм і оптимальної термообробки можливе поліпшення міцності і пластичності бронзи.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE HIGH-TIN BRONZE ALLOYED BY TITANIUM AND GERMANIUM

V.M. Azhazha, V.Ya. Sverdlov, M.A. Tikhonovsky, A.A. Kondratov, D.V. Vinogradov, T.Yu. Ruducheva, A.I. Pikalov

A microstructure and mechanical properties of the high-tin bronze Su-16%Sn and high-tin bronze alloyed by the titanium Cu-15%Sn-0,4%Ti and germanium Cu-15,5%Sn-0,5Ge is explored by the method of the direct solidification in a high temperature gradient. It is shown, that by alloying of high-tin bronze by titanium and germanium and optimum heat treatment the improvement of strength is possible and plastic properties of bronze.