

0-790714

На правах рукописи



ШЕВЫРЕВ Александр Александрович

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ
НА ОСНОВЕ РЕДКИХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Апатиты
2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Павлов А.В.

доктор технических наук
Ивашко А.Г.

доктор химических наук
Кузнецов С.А.

Ведущая организация: ОАО «Композит», г. Королев
Московской области

Защита состоится «02» декабря 2011 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 по специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов» при Учреждении Российской академии наук Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН по адресу: 184209 г. Апатиты, Мурманская обл., Академгородок, д. 26а.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Учреждения Российской академии наук Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН.

Автореферат разослан «27» октября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.



П.Б.Громов

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000688182

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Электролитическое нанесение однослойных и композиционных покрытий цветных и редких металлов является перспективным направлением создания устройств и оборудования с различными уникальными характеристиками. Экономия металла, снижение веса изделия, придание ему нужной формы без механической обработки, повышение рабочих характеристик тонких слоев по сравнению с массивным металлом – это неполный перечень преимуществ использования металлических покрытий. Сочетание процесса нанесения покрытий с одновременным рафинированием металла в процессе электролиза позволяет создавать устройства, использующие свойства особо чистого материала. Возможность получения малой шероховатости поверхности сразу при нанесении, в том числе с помощью методов гальванопластики, открывает перспективу одностадийной технологии создания готовых функциональных изделий. Дополнение способов вакуумной очистки уже осажденных покрытий и планомерное управление конечной структурой металла как в процессе электролиза, так и в процессе термообработки предоставляют возможности улучшения полезных свойств изделий при их дальнейшей эксплуатации.

Среди материалов, функциональные свойства которых наиболее эффективно могут быть реализованы методами электролитического синтеза, можно выделить редкие металлы и их соединения применительно к высокотемпературному электролизу расплавленных солей и цветные металлы применительно к электролизу водных электролитов и электрофоретическому осаждению их готовых композитов. В первой группе материалов особого внимания заслуживают традиционные сверхпроводники на основе ниобия и станныда ниобия, а также коррозионностойкие покрытия на основе тантала. Во второй группе материалов интересными свойствами обладают композиционные покрытия меди, никеля и цинка с включениями частиц фторопласта.

До настоящего времени основное количество работ по изучению процессов нанесения покрытий и изучения их свойств относилось к простым однослойным электролитическим осадкам, тогда как создание методологии проектирования, нанесения и эксплуатации многослойных композиционных покрытий требует больших усилий и объема исследований. Однако выигрыш в повышении эксплуатационных свойств таких композитов перекрывает те технологические трудности, которые возникают в процессе синтеза. В этой связи получение комплексной информации о всех стадиях выбора и подготовки подложки, нанесения покрытий, их взаимодействия в процессе электролиза, последующей обработки представляется актуальным. Кроме того, актуальным

является разработка новых и нетрадиционное применение уже известных методов изучения многослойных покрытий.

Исследования выполнены по плановой тематике Учреждения Российской академии наук Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН в соответствии с распоряжением Академии наук №294 от 3 декабря 1985 г. (темы №№Х28962, 2640, 2641), проектом РФФИ 96-03-32175 (1996-1998 гг.) и темой 6-96-3606 (№ гос.регистрации 01.9.60 012337) «Электродные и химические реакции в солевых расплавах, содержащих редкие металлы».

Целью работы является разработка принципов осаждения однослойных и многослойных электролитических покрытий редких и цветных металлов (Nb, Ta, Cu, Ni, Zn,) и их соединений со специальными свойствами на различные подложки на основе комплексного изучения их структуры и состава для использования в сверхпроводящих устройствах и оборудовании, работающем в экстремальных механических и химических условиях.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие теоретические и экспериментальные задачи:

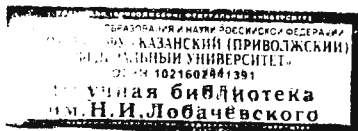
- изучить состояние поверхности предлагаемых материалов подложки по химической чистоте, возможности обработки, коррозионной стойкости в рабочих электролитах, диффузионной и механической совместимости с покрытиями и сформулировать критерии выбора оптимального материала подложки для решения конкретных технологических задач;

- на основе комплекса исследований структуры, текстуры, остаточных напряжений, адгезии и поверхностной обработки однослойных покрытий ниобия и тантала, а также промежуточных защитных слоев в композиции «подложка - защитный слой - покрытие» разработать технологическое решение нанесения покрытий на различные материалы, в том числе с малой удельной массой для использования в элементах магнитного подвеса;

- разработать технологическое решение по созданию рабочих композиций многослойных покрытий высокочистого ниобия и соединения Nb_3Sn с максимальными эксплуатационными характеристиками;

- на основе электрохимического изучения состояния фторидного и оксофторидного расплавов солей обосновать условия получения однофазных покрытий боридов тантала и рентгеноаморфного осадка;

- изучить микро- и макроструктуру композиционных металлофторопластовых электролитических покрытий ряда цветных металлов (цинка, меди и никеля) и на основе исследования структуры и остаточных напряжений в композициях выработать технологические рекомендации их нанесения;



– обосновать и реализовать технологические приемы нанесения покрытий в практике создания сверхпроводящего магнитного подвеса и длинномерных элементов криогенного токопровода.

Научная новизна работы. Впервые применение совокупности методов изучения микроструктуры, текстуры, остаточных напряжений и химической чистоты к электролитическим покрытиям чистого ниобия, станнида ниобия, боридов тантала и их комбинации позволило обосновать и оптимизировать технические решения создания композитов покрытий для применения в сверхпроводящих устройствах и элементах химически стойкого оборудования.

При этом:

– на основе многочисленных данных о свойствах подложек из Mo, W, Nb, Ta, Ni, Cu, Ti, их сплавов, специальных сталей, графита, стеклоуглерода, кремния и состояния границы раздела «подложка – покрытие» обоснованы критерии выбора материала подложки для конкретных технологических приложений;

– разработаны условия нанесения особочистых покрытий ниобия с достаточной протяженностью участка идеального диамагнетизма для их применения в элементах магнитного подвеса;

– предложены варианты коррозионнозащитных покрытий для нанесения сверхпроводящих слоев ниобия и Nb₃Sn на химически активные подложки;

– впервые с помощью методов рентгеновской тензометрии для высокотемпературных электролитических покрытий определены причины возникновения остаточных напряжений первого и второго рода и подробно изучена динамика их изменения от толщины и условий осаждения. Показаны основные стадии релаксационных процессов при различных условиях термообработки;

– впервые синтезированы рентгеноаморфные покрытия боридов тантала, которые кристаллизуются в процессе изотермического отжига с образованием промежуточной метастабильной фазы TaB;

– впервые установлена зависимость между условиями синтеза, структурой и остаточными напряжениями металлофторопластовых покрытий на базе цинка, меди и никеля.

Новизна подтверждается четырьмя патентами РФ.

Практическая ценность результатов работы:

Предложено техническое решение по нанесению высокочистых ниобиевых покрытий на элементы магнитного подвеса сложной геометрической формы, в том числе на подложках с малой удельной массой.

Разработаны композиционные покрытия Nb-Nb₃Sn с защитными слоями для использования в длинномерных токонесущих сверхпроводящих конструкциях элементов криогенных токопроводов.

Синтезированы кристаллические и рентгеноаморфные бориды тантала, пригодные для использования в качестве коррозионнозащитных и износостойких покрытий в элементах химической аппаратуры.

Оптимизированы параметры нанесения металлофторопластовых композиционных покрытий цветных металлов для уплотнительных соединений химической аппаратуры.

Разработаны специальные рентгеноструктурные методики, которые в совокупности с гальванопластическим способом отделения подложек позволяют исследовать любые покрытия по всей их толщине. Данные методики могут быть использованы научно-исследовательскими и учебными организациями.

Практическая значимость работы подтверждена четырьмя патентами на изобретения РФ, а также внедрением на предприятии ОАО «Концерн «ЦНИИ «Электроприбор» элементов магнитного подвеса. Получен технический эффект от внедрения разработки.

Личный вклад автора состоит:

- в разработке и теоретическом обосновании режимов высокотемпературного нанесения электролитических покрытий редких металлов и их соединений, композиционных металлофторопластовых покрытий цветных металлов с заданными эксплуатационными свойствами;

- создании ряда рентгеноструктурных методик применительно к металлическим покрытиям;

- комплексном исследовании структурных, механических и функциональных свойств покрытий;

- анализе результатов выполненных исследований, обобщении и обосновании защищаемых положений.

Основная часть научных публикаций, написанных в соавторстве, выполнена автором.

Основные положения, выносимые на защиту:

- научное обоснование электролитического процесса получения ниобиевых покрытий особой чистоты, пригодных для использования в элементах магнитного сверхпроводящего подвеса;

- результаты исследования состояния поверхности подложки и границы раздела «подложка – покрытие» в различных композициях однослойных и многослойных электролитических покрытий;

- разработка методов рентгеновской тензометрии и изучения текстуры применительно к электролитическим покрытиям и комплексное исследование на их основе состояния покрытий редких и цветных металлов;

- результаты изучения стадий возврата, первичной и вторичной рекристаллизации в процессе релаксации напряжений в электролитических покрытиях при термообработке;

– научное обоснование условий получения боридов тантала, в том числе в рентгеноаморфном состоянии;

– результаты макро- и микроструктурных исследований металлофторопластовых покрытий в зависимости от режимов осаждения и состава;

– технологическая реализация изготовления действующих макетных образцов композиционных электролитических покрытий в конструкциях сверхпроводящего магнитного подвеса и длинномерных элементах криогенного токопровода.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 55 международных, всесоюзных, всероссийских и региональных конференциях, в том числе: на XXII Всесоюзном совещании по физике низких температур (г. Кишинев, 1982 г.), IV-VIII и X Кольских семинарах по электрохимии редких и цветных металлов (г. Апатиты, 1983, 1986, 1989, 1992, 1995, 2000 гг.), Высокотемпературной физической химии и электрохимии (г. Свердловск, 1985 г.), VII Всесоюзной конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ (г. Горький, 1985 г.), Всесоюзной конференции «Металлофизика сверхпроводников» (г. Киев, 1986 г.), XIII Всесоюзном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (г. Свердловск, 1986 г.), VII Всесоюзной конференции по электрохимии (г. Черновцы, 1988 г.), Научно-теоретической конференции «Нестационарные электрохимические процессы» (г. Барнаул, 1989 г.), V Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии (г. Свердловск, 1989 г.), III, IV и XIV Международных симпозиумах по расплавленным солям (Франция, 1991 г.; США, 1993 и 2004 гг.), XIV-XVII и XX Европейских конференциях по расплавленным солям (Бельгия, 1992 г.; Германия, 1994 г.; Словакия, 1996 г.; Франция, 1998 г.; Польша, 2004 г.), 183-м, 191-м и 206-м Совещаниях Объединенного Электрохимического Общества (США, 1993 г.; Канада, 1997 г.; США (Гавайи), 2004 г.), I и IV Международных симпозиумах по низкотемпературной электронике и высокотемпературной сверхпроводимости (США, 1993 г.; Канада, 1997 г.), X Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (г. Екатеринбург, 1992 г.), Симпозиуме им. Л. Онзагера «Процессы ионного транспорта и фазовых переходов» (Норвегия, 1993 г.), 7-й Российской научно-технической конференции «Демпфирующие материалы» (г. Киров, 1994 г.), 40-й Конференции по магнетизму и магнитным материалам (США, 1995 г.), Международной конференции по металлургическим покрытиям и тонким пленкам (США, 1995 г.), Международном семинаре по релаксационным явлениям в твердых телах (г. Воронеж, 1995, 1996 гг.), III, V и VII Российско-Китайских симпозиумах по перспективным материалам и процессам (г. Калуга, 1995 г.; г. Байкальск, 1999 г.; г. Агой, 2003 г.), XV Научном совещании «Высокочистые вещества и мате-

риалы на их основе» (г. Суздаль, 1996 г.), Всероссийской конференции «Химия твердого тела и новые материалы» (г. Екатеринбург, 1996 г.), 5-м Международном симпозиуме по химии и технологии расплавленных солей (Германия, 1997 г.), X Международной конференции взаимодействия дефектов и неупругие явления в твердых телах (г. Тула, 1997 г.), Международных научных конференциях НАТО «Тугоплавкие металлы в расплавленных солях» (г. Апатиты, 1997 г.) и «Материаловедение карбидов, нитридов и боридов» (г. Санкт-Петербург, 1998 г.), Химии и химической технологии (г. Апатиты, 1998 г.), XI и XII Конференциях по химии высокочистых веществ (г. Нижний Новгород, 2000 и 2004 гг.), XXI Международном симпозиуме по материаловедению в Ризо «Рекристаллизация – фундаментальные аспекты и связи с деформированной микроструктурой» (Дания, 2000 г.), XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Казань, 2003 г.), II Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (г. Москва, 2003 г.), VIII Научном совещании «Высокочистые материалы функционального назначения» (г. Владимир, 2004 г.), Всероссийской научной конференции «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» (г. Апатиты, 2008 г.), I Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 2008 г.), X Китайско-Российском симпозиуме «Новые материалы и технологии» (Китай, 2009 г.), Всероссийской научной конференции «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (г. Апатиты, 2010 г.), III Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, 2010 г.), XI Российско-Китайском симпозиуме с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии» (г. Санкт-Петербург, 2011 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано более 70 печатных работ, в том числе 4 патента РФ, монография «Электролитические сверхпроводящие материалы» (Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1996. – 117 с.).

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и приложений. Общий объем диссертации составляет 338 страниц, включая 117 рисунков, 40 таблиц, список литературы содержит 296 наименований.

Основное содержание работы

Во введении дана общая характеристика работы. Обоснована актуальность проблемы. Сформулирована цель и задачи исследования. Изложены научная новизна и практическое значение полученных результатов. Приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе сформулированы термодинамические критерии электролитической кристаллизации металлов. Показано, что вид электролитического осадка, размер и форма его зерен, состояние кристаллической решетки оказывают определяющее влияние на функциональные характеристики материала. Управление целевыми свойствами материалов – это управление их структурой через взаимосвязь электрохимических параметров осаждения и структурных особенностей образующегося осадка.

В зависимости от применяемых режимов нанесения можно получить осадки с различной структурой: монокристаллы, дендритные и порошковые осадки, сплошные покрытия с кустистой, столбчатой, пирамидальной, спиральной или равноосной структурой. Также к существенным факторам, влияющим на структуру и сверхпроводящие свойства покрытий, относятся чистота материала и структурное состояние подложки. Повышенная концентрация примесей на растущих гранях кристаллов, вызывающая их пассивацию, способствует получению мелкозернистого осадка.

Одним из проявлений неравновестности процесса электрокристаллизации является возможность осаждения метастабильных фаз, в частности, получение аморфных и нанокристаллических фаз. Так, электролизом водных и органических растворов синтезированы аморфные сплавы: Fe-P, Fe-Cr-P, Cu-Bi, Co-Mo, Cd-Sb, In-Sb, оксиды Al_2O_3 , Ta_2O_5 . Кроме аморфизации наблюдали появление кристаллических, но неравновесных фаз.

Основной причиной возникновения остаточных напряжений в покрытиях, осаждаемых из расплавов солей, является охлаждение металла вместе с подложкой, при этом величина остаточных напряжений является комбинацией термических напряжений и напряжений, вызванных разностью коэффициента температурного расширения (КТР) подложки и покрытия.

Изучение микронапряжений в практике структурных исследований электролитических покрытий проводят довольно редко, ограничиваясь оценкой микродеформаций (или микронскажений кристаллической решетки) ϵ_{II} , которые рассчитывают по физическому уширению рентгеновских дифракционных линий, как и плотность хаотически распределенных дислокаций. Уровень микронапряжений в металле коррелирует с общим уровнем его дефектности, поэтому во всех случаях повышения перенапряжения электрокристаллизации наблюдается увеличение ϵ_{II} .

Во второй главе рассмотрены свойства чистого ниобия и особенности осаждения его покрытий. Показано, что использование метода электролитического нанесения ниобиевых покрытий из расплава солей наиболее эффективно для реализации защитных функций покрытий и при изготовлении сверхпроводящих устройств, требующих высоких диамагнитных свойств материала. Основное внимание уделяется сверхпроводящим ниобиевым покрытиям высокой

химической чистоты. Защитные слои ниобия, не требующие особой химической чистоты, находят свое применение при получении многослойных композиционных покрытий, обеспечивающих нанесение других рабочих слоев, в основном Nb_3Sn , на подложки с высокой коррозионной активностью в солевых расплавах.

Для решения проблемы создания элементов сверхпроводящего магнитного подвеса необходимо решить несколько технических и научных задач:

- Создание достаточной подъемной силы в магнитном поле – применение ниобия с протяженным участком диамагнетизма;
- Снижение массы магнитного подвеса – использование материалов с удельной массой менее $4 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ или полых конструкций;
- Достижение минимального уровня потерь на перемагничивание – получение высокочистого малодефектного сверхпроводника;
- Сохранение размерных параметров – нанесение ровных покрытий с малой шероховатостью.

Поставленные задачи потребовали проведения широкого спектра исследований химической чистоты, микроструктуры, текстуры, внутренних напряжений и шероховатости ниобиевых покрытий.

В практике нанесения ниобиевых покрытий с рабочими толщинами в несколько десятков микрометров наибольшее распространение получили галогенидные (фторидные, хлоридные и хлоридно-фторидные) расплавы солей щелочных металлов, хотя известны работы, в которых ниобий осаждают из иодидов, бромидов и других менее распространенных электролитов. Для получения ниобиевых покрытий требуемой химической чистоты с необходимыми техническими характеристиками использовали электролиты состава $(KCl+NaCl)_{\text{жк}} - K_2NbF_7$, и $(LiF+NaF+KF)_{\text{жк}} - K_2NbF_7$.

В качестве подложек использовали материалы в зависимости от их структурных характеристик, формы и функциональной принадлежности. Металлы с ОЦК решеткой были представлены ниобием, молибденом, вольфрамом, танталом, ГЦК решеткой – медью и никелем. Отдельный класс подложек представляли собой подложки с удельной массой меньше $4 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$: титан и его сплавы, полые ниобиевые подложки, а также графит (стеклоуглерод). Применение криогенных высокомарганцевых сталей в качестве бандажного материала в высокополевых сверхпроводящих конструкциях для сохранения прочностных свойств определило необходимость проверки непосредственного нанесения ниобия на такие стали, т.е. их использование в качестве подложки. По форме подложки представляли собой наиболее часто используемые в сверхпроводящих устройствах цилиндрические, сферические, плоские. В большинстве случаев при осаждении применяли гальваностатический режим с интервалом катодной плотности тока от 10 до $10\,000 \text{ А/м}^2$ в зависимости от

решаемой технологической задачи. При этом скорости роста толщины покрытия варьировались от 1 до 1 000 мкм/час.

Покрyтия на молибдене, ниобии, тантале и вольфраме

Наиболее чистые покрытия были получены на подложках из тугоплавких металлов Nb, Mo, Ta, W с использованием солей квалификации «ОСЧ», предварительно просушенных, анода из ниобия двойной электронно-лучевой плавки, в очищенной гелиевой атмосфере. Параметр элементарной ячейки для них составляет $a = 3.3010 - 3.3017 \text{ \AA}$, магнитное поле $H_2 = 3.70 - 4.17 \text{ кЭ}$.

С точки зрения коррозионного поведения материала подложки в рабочем электролите подложки из ниобия, молибдена, вольфрама и тантала являются наиболее приемлемыми для создания условий осаждения химически чистых гладких покрытий. Обработанные до высокого класса чистоты поверхности 12 – 14 такие подложки позволяют сохранить нужную шероховатость поверхности покрытия с понижением класса чистоты поверхности покрытия всего на 2 – 3 единицы в зависимости от толщины.

Основной формой зерен в сплошных покрытиях, характерной для стационарного процесса электролиза, являются столбчатые кристаллиты. Они прорастают от подложки до самой поверхности осадка, постепенно увеличиваясь в поперечном сечении. Их количество на единицу площади уменьшается по мере утолщения осадка. Повышение величины катодной плотности тока, как и снижение температуры ванны, ведет к измельчению зерен осадка начиная с самого процесса зарождения и на любом этапе роста покрытия. Такое изменение технологических параметров обуславливает также большую вероятность флуктуации энергии на поверхности катода, вследствие чего интенсифицируется процесс дендритообразования в местах пространственных и энергетических неоднородностей. В общем случае шероховатость мелкозернистого осадка меньше, чем крупнозернистого, но на практике применять повышенные катодные плотности тока с целью снижения шероховатости поверхности покрытия следует очень осторожно, поскольку это ведет к быстрому росту отдельных дендритов, которые значительно огрубляют поверхность. На рис. 1 показана динамика роста поперечного размера зерен ниобия и шероховатости поверхности, а на рис. 2 – зависимость критических магнитных полей ниобия от толщины покрытий.

Анизотропия механических свойств изделий, приготовленных из монокристаллических заготовок, может вызвать нежелательные изменения размеров как на стадии предварительной обработки (например при отжиге), так и при захлаживании криогенного устройства до рабочей температуры. Поэтому, несмотря на значительно большую дефектность, предпочтение отдают сверхпроводящему подвесу из поликристаллического ниобия.

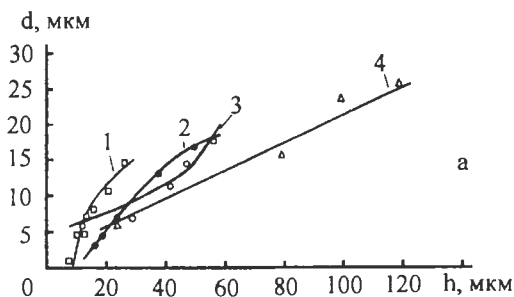


Рис. 1. Зависимость поперечного размера зерна ниобиевых покрытий d и шероховатости R_t от толщины δ для значений j_k (A/m^2): 1 – 50, 2 – 100, 3 – 250, 4 – 500

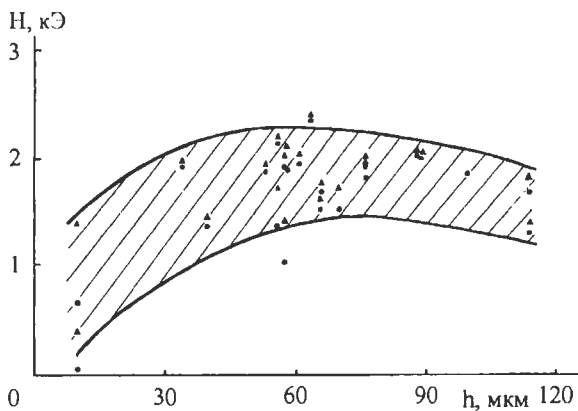
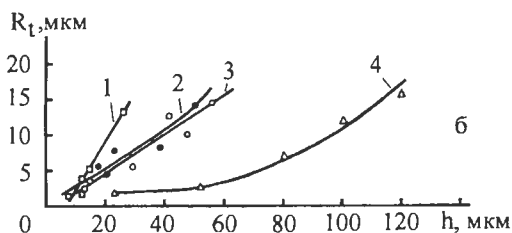


Рис. 2. Зависимость критических магнитных полей H_{c1} (\bullet) и H_{max} (\blacktriangle) от толщины ниобиевого слоя δ

Рост электролитического мелкозернистого покрытия на подложке с однотипной кристаллической решеткой сопровождается укрупнением зерен, что приводит к усилению интенсивности текстуры роста. Первые осажденные слои ниобия на подложку из ОЦК металлов достаточно сильно структурно связаны с подложкой. В случае мелкокристаллических осадков частичная эпитаксия покрытия проявляется в виде однотипных с подложкой текстур – репродуцированных текстур. Так, при осаждении на молибденовую подложку с осью текстуры $\langle 100 \rangle$ (рис. 3) и полюсной плотностью обратной полюсной фигуры (ОПФ) $P_{100}=10.6$, на внутренней части ниобиевого покрытия, непосредственно

прилегающей к подложке, формируется абсолютно идентичная подложке ре-
 продуцированная текстура с полюсной плотностью $P_{100}=10.9$. В случае, когда
 ось собственной текстуры роста ниобия совпадает с осью репродуцированной
 текстуры, с увеличением толщины покрытия вид ОПФ текстуры практически
 не изменяется, происходит усиление текстуры по общей кристаллографической
 оси до плотности $P_{100}=14.0$. Совершенствование текстуры в этом случае сопро-
 вождается снижением микроискажений решетки и плотности дислокаций: при
 $P_{100}=10.9$, $\varepsilon_{11}=8.8 \cdot 10^{-4}$, $G=4.95 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, а при $P_{100}=14.0$, $\varepsilon_{11}=4.8 \cdot 10^{-4}$, $G =$
 $4.95 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Для электролитических покрытий, осаждаемых из расплава солей,
 взаимосвязь совершенства текстуры и уровня дефектности зафиксирована
 впервые. Она дает практическую возможность оценки дефектности слоя по
 степени совершенства его текстуры.

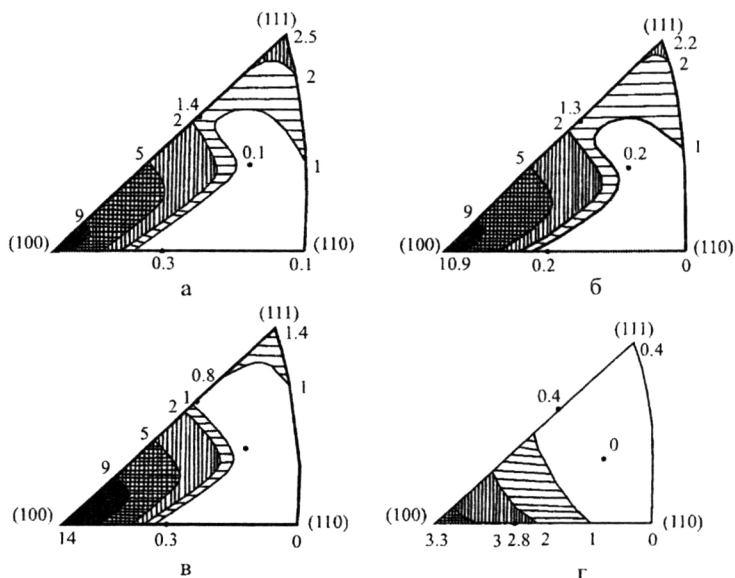


Рис. 3. Обратные полюсные фигуры текстур:

а – молибденовой подложки после электролиза; б – ниобиевого покрытия со
 стороны подложки; в – ниобиевого покрытия с внешней стороны до отжига;
 г – после отжига в течение 3 часов при температуре 1473 К

Статистическая обработка данных по измерениям свойств ниобия позво-
 лила обосновать применимость в сверхпроводящих устройствах, требующих

протяженного участка диамагнетизма, покрытий, полученных в обоих электролитах, с толщинами от 30-40 мкм, имеющих наименьшую дефектность и загрязнения, до 60-90 мкм, когда происходит существенное огрубление поверхности. Измерения критической температуры сверхпроводящего перехода T_c покрытий, полученных как во фторидном, так и во фторидно-хлоридном расплаве, показали отсутствие зависимости $T_c = 9.2 \pm 0.1$ К от толщины ниобиевого слоя.

Экспериментальное определение уровня остаточных напряжений ниобиевых покрытий на молибдене от катодной плотности тока дало интервал значений $\sigma_1 = 127-236$ МПа. В этот интервал входят величины напряжений всех исследованных ниобиевых покрытий на молибденовой подложке. По принятой классификации, напряжение растяжения ниобиевого покрытия на молибдене имеет положительный знак.

Изучено поведение напряжений I и II рода в ниобиевых покрытиях в зависимости от величины катодной плотности тока j_k . Зафиксировано отсутствие зависимости напряжений I рода в изучаемом интервале изменения катодной плотности тока от ее величины. Более выражено увеличение дефектности решетки ниобия с ростом скорости осаждения по увеличению микроискажений решетки. По-видимому, каждому значению j_k соответствует определенный уровень величин ϵ_I и ϵ_{II} . Поле упругих напряжений стабилизирует данный уровень микроискажений, препятствуя стоку дислокаций.

Стравливание подложки приводит к уменьшению ϵ_I , а следовательно, к увеличению подвижности дислокаций. Так как полное удаление подложки приводит к одинаковому снижению ϵ_{II} во всех образцах и снижению G на $2.0 \cdot 10^{14}$ м⁻², можно сделать вывод об одинаковом уровне ϵ_I , а следовательно, и σ_1 для покрытий, полученных при разных j_k . Отмечено, что макронапряжения постоянны в интервале j_k от 20 до 5000 А/м², т.е. собственные кристаллизационные напряжения в ниобиевых покрытиях имеют малую величину по сравнению с возникшими при охлаждении на подложке с другим КТР.

Зависимость $\epsilon_{II} = f(lg j_k)$ состоит из двух почти прямолинейных участков. Точка перехода от участка, где $\epsilon_{II} = \text{const}$, к участку роста микродеформации находится вблизи $j_k = 600-750$ А/м². На особые свойства покрытий, полученных при $j_k = 600-750$ А/м², указывает и минимум на кривой $a = f(lg j_k)$. Такая зависимость ϵ_{II} и a позволяет сделать технологическую рекомендацию об ограничении до определенной величины катодной плотности тока. С точки зрения напряженного состояния допустимо увеличение катодной плотности тока до величин 600-750 А/м², при которых наблюдаются минимальные значения параметра кристаллической решетки. Дальнейший рост j_k приводит к росту микродеформации и плотности дислокаций со скоростью соответственно $d \epsilon_{II} / d j_k =$

$1.77 \text{ м}^2/\text{А}$ и $dG/dj_k = 2.74 \cdot 10^{10} \text{ А}^{-1}$, при этом абсолютное значение G увеличивается от $5.2 \cdot 10^{14}$ до $7.8 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$.

Ниобиевые покрытия на вольфраме также растянуты в плоскости подложки. В случае вольфрамовой подложки средний уровень напряжений σ_1 ниобия не превосходит предел упругости $\sigma_{пу}$, хотя на отдельных образцах, например осажденных при $j_k = 750 \text{ А}/\text{м}^2$, достигает 318 МПа, т.е. может быть сравним или даже превышать предел упругости ниобия.

Покрyтия на меди и никеле

При осаждении ниобиевых покрытий на медь и никель, в отличие от тугоплавких подложек, происходит взаимодействие подложки и покрытия по механизму твердофазной диффузии, а также взаимодействие подложки с расплавленным электролитом на начальных стадиях осаждения. Однако степень такого взаимодействия разная. Более высокий коэффициент диффузии никеля в ниобии и более электроотрицательный потенциал никелевой подложки в используемых электролитах приводят к существенной коррозии поверхности никеля и образованию хрупких граничных слоев интерметаллидов между подложкой и покрытием. Всего этого не происходит на медной подложке. Несмотря на имеющиеся признаки взаимодействия подложки и покрытия, применение меди позволяет получать хорошую адгезию покрытия на подложке и использовать медь в качестве удаляемой матрицы-основы при гальванопластическом получении изделий из ниобия со сложной геометрией.

Напряжения в ниобиевых покрытиях на меди и никеле находятся в интервалах соответственно около (-600 МПа) для меди и (от -500 до -800 МПа) для никеля, имеют отрицательный знак, т.е. покрытия сжаты. По сравнению с ниобиевыми слоями на молибдене и вольфраме, покрытия на меди и никеле претерпевают значительно более сильную деформацию. На зависимости физического уширения рентгеновских линий и микродеформации ϵ_{11} ниобиевых покрытий от катодной плотности тока для различных подложек, как и в случае молибденовой подложки, наблюдается приблизительно постоянный уровень ϵ_{11} до $j_k = 600\text{-}750 \text{ А}/\text{м}^2$. При увеличении катодной плотности тока уширение растет, что говорит о росте ϵ_{11} и G . Этот факт подтверждает сделанный ранее вывод о существовании некоторого порогового интервала величины j_k , превышение которого приводит к росту дефектности покрытий.

Вблизи $j_k = 750 \text{ А}/\text{м}^2$ на зависимости $a = f(lg j_k)$ для ниобиевых покрытий на всех подложках, кроме никелевой, где параметр решетки определяется в основном чистотой металла, проявляется характерный минимум. Положение этого минимума коррелирует с изломом на зависимости микродеформации от катодной плотности тока. По-видимому, плотность тока $750 \text{ А}/\text{м}^2$ является по-

роговым значением, превышение которого при гальваностатическом процессе нанесения ниобиевых покрытий из применяемого электролита вызывает резкий рост дефектности металла, который проявляется как рост неравновесных дефектов разной природы. О связи напряжений I и II рода говорит тот факт, что наибольшие значения величины σ_{II} зафиксированы в ниобиевых покрытиях на медной и никелевой подложках в покрытиях, на которых наблюдаются и максимальные значения σ_I .

Таким образом, сформулированная выше технологическая рекомендация о наиболее целесообразных режимах электроосаждения ниобия на молибден полностью подтвердилась для покрытий на других подложках. С точки зрения минимизации напряженного состояния и концентрации структурных дефектов металла электролиз необходимо вести при $j_k \leq 750 \text{ А/м}^2$.

Покрyтия на стеклоглyтере

Одним из перспективных материалов для приборов разного функционального назначения с необходимым уровнем жесткости, упругости, удельного веса, коррозионной стойкости является графит и его плавная модификация стеклоглyтерод.

На рис. 4 представлены расчетная и экспериментальная зависимость остаточного напряжения от толщины покрытия. Из приведённых графиков видно, что вблизи интервала толщин покрытия ~ 5 мкм расчет даёт очень хорошее совпадение с экспериментальными данными. Расхождение кривых при больших толщинах объясняется, по-видимому, тем, что расчетная зависимость выведена для толщин значительно меньших δ_0 . Кроме того, завышение расчетных данных по сравнению с экспериментом происходит вследствие не учета пластической деформации материала покрытия, особенно в высокотемпературной области, что связано с частичной релаксацией упругих напряжений. Напряжение на всём участке 5-100 мкм падает монотонно.

Наибольший интерес представляет участок 1-5 мкм, на котором напряжение меняет знак на противоположный. К сожалению, на этих толщинах невозможно послойное снятие покрытия с промером оставшихся напряжений и точное построение эпюры напряжений. Однако по имеющимся данным нами сделана попытка качественного построения эпюры, представленная на рис. 5. Рекомендованная оптимальная толщина покрытия в данном случае составляет 40-60 мкм, наиболее опасная с высоким градиентом свойств толщина видна из приведенных данных, это 1-5 мкм, на которых происходит смена знака напряжения и оно максимально. Это следует учесть при разработках криогенных приборов, использующих тонкие покрытия Nb и Nb₃Sn.

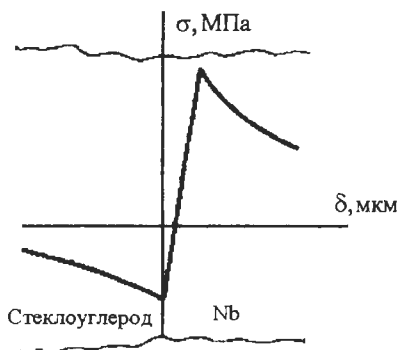
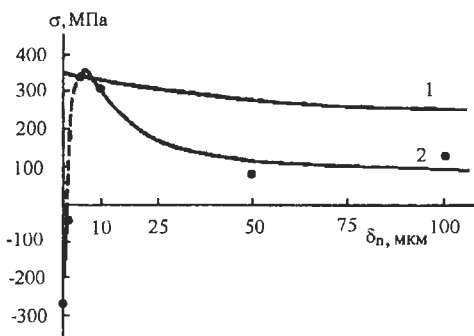


Рис. 4. Зависимость остаточного напряжения от толщины ниобиевого покрытия: 1 – расчет; 2 – эксперимент

Рис. 5. Схема распределения напряжения в композиции «подложка – покрытие»

Покрытия на титане

Титан, обладающий малой удельной массой, является перспективным материалом для изготовления элементов сверхпроводящего магнитного подвеса с ниобиевым покрытием. Однако, использование его в качестве подложки для нанесения электролитических покрытий из расплавленных солей затруднительно, вследствие высокой скорости коррозии. На основании изучения свойств ниобиевых покрытий на молибденовой, медной и никелевой подложке, в качестве материала промежуточных защитных слоев на титане выбирали эти металлы. В качестве методов нанесения защитных покрытий использовали электролитическое осаждение из водных электролитов и метод газоплазменного и плазменного напыления порошковых покрытий металлов.

Гальванические слои меди толщиной более 10 мкм в сочетании с промежуточной термической и механической обработкой позволили осадить ровные покрытия ниобия, пригодные для низкотемпературных измерений.

Микротвердость исходной титановой подложки и композиционного покрытия составила: титан – $H_{\mu 20} = 1470$ МПа, медь – ($H_{\mu 20} = 697$ МПа) и ниобий – ($H_{\mu 20} = 968$ МПа). Фотография шлифа поперечного сечения (рис. 6) показывает хорошее взаимное сцепление всех слоев. Что касается использования гальванических никелевых покрытий, то при визуальном наблюдении и при разрушении скалыванием двухслойное покрытие демонстрирует хорошую адгезию по границам обоих слоев за исключением малых пор между титаном и никелем (рис. 7а), микротвердость ниобия составила $H_{\mu 20} = 1531$ МПа. Проведенный

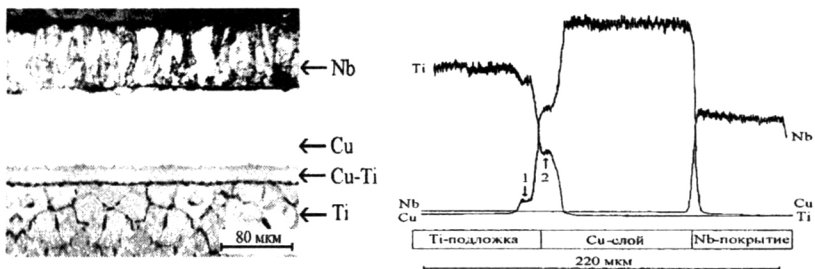


Рис. 6. Структура поперечного сечения и концентрационные кривые слоев композиции Ti-Cu-Nb

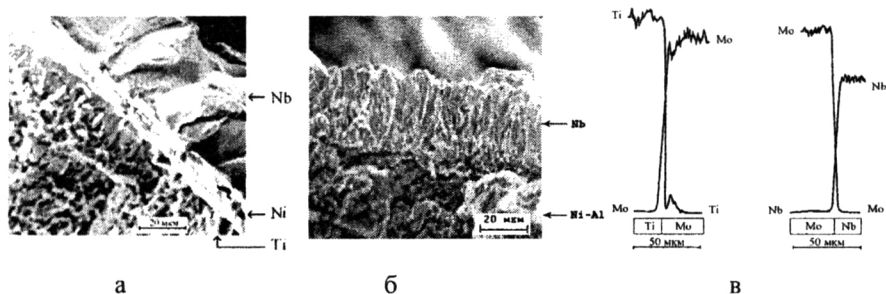


Рис. 7. Фрактограммы композиций Ti-Ni(гальванический)-Nb (а), Ti-(Ni-Al напыленный)-Nb (б) и концентрационные кривые композиции Ti-Mo-Nb (в)

микроанализ образцов после нанесения ниобия показал резкое снижение толщины никелевого слоя, а в ряде случаев его полное размытие с образованием промежуточного интерметаллида. Оценка состава промежуточного слоя дала содержание ниобия ~25 ат.%, титана 50 ат.%, остальное – никель. По-видимому, этот тройной интерметаллид в композите Ti-Ni-Nb играет такую же роль в формировании механических свойств двухслойного покрытия, как и Ti_2Cu_3 в образцах Ti-Cu-Nb.

Напыленные покрытия сплава никель - алюминий имеют структуру, состоящую из оплавленных зерен порошка с высокой степенью закрытой пористости микротвердостью $H_{\mu 20} = 3842$ МПа (рис. 7б). Осажденные на них ниобиевые покрытия имеют столбчатую структуру и микротвердость $H_{\mu 20} = 933$ МПа.

Покрyтия демонстрируют хорошую адгезию по границам обоих слоев, несмотря на разрывной характер границы Ti-(Ni-Al).

По своей структуре напыленные молибденовые покрyтия аналогичны покрyтиям сплава никеля. Их микротвердость 7240 МПа. Молибденовые покрyтия испытаны на коррозионную стойкость и показали полную изоляцию расплава от титана. В отличие от всех остальных описанных выше защитных покрyтий, молибден на границе с ниобием не образовывал промежуточных слоев, а по границе Mo-Ti образуется твердый раствор компонентов (рис. 7в). Поскольку в системе титан-молибден отсутствуют интерметаллиды (как и в системе Mo-Nb), композиция Ti-Mo-Nb способна выдержать любой вид термообработки без образования по границам хрупких фаз, что при хорошей адгезии слоев выгодно выделяет способ защиты титана с помощью молибденового газопламенного или плазменного покрyтия от других

Также была изучена возможность использования ниобий-титановых сплавов в качестве подложки при электролитическом осаждении ниобиевых покрyтий из хлоридно-фторидного и фторидного расплавов солей и сплавов Fe-Mn, занимающих значительное место среди сплавов с инварным эффектом в области криогенных температур.

Разработка технического решения изготовления ротора криогенного гироскопа

На основе проведенных исследований композиционных электролитических покрyтий разработано и предложено к реализации техническое решение изготовления элементов сверхпроводящего магнитного подвеса (гироскопа).

На чувствительность гироскопа – важнейшего навигационного устройства, применяемого в морской, воздушной и космической навигации, большое влияние оказывает трение в опорах. В криогенном гироскопе использование сверхпроводящего подвеса сводит трение в опорах к минимуму. Принцип его действия состоит в том, что сфера со сверхпроводящим покрyтием (ротор) подвешивается в магнитном поле и раскручивается. При этом сохраняется лишь трение между ротором и газообразным гелием. В качестве подложек для нанесения сверхпроводящего ниобиевого покрyтия использовали сферы (диаметр 30 мм), изготовленные из полого ниобия или титана, а также графита.

Для осуществления равномерного нанесения покрyтий на поверхность сфер были специально разработаны и изготовлены элементы токоподвода, как для нанесения при комнатной температуре защитных промежуточных слоев, так и для конечной стадии осаждения рабочих сверхпроводящих слоев высокочистого ниобия для создания подъемной силы магнитного поля, позволяющей удерживать ротор в завешенном состоянии, так и стехиометрического станнида ниобия, выполняющего роль «силового» слоя для раскрутки ротора и поддер-

жания необходимого режима работы. Указанные узлы токоподводов приведены на рис. 8. Их отличие заключается в наличии дополнительных элементов, которые обеспечивали подвижный электрический контакт и позволяли наносить гальванические покрытия на всю поверхность сферической подложки.

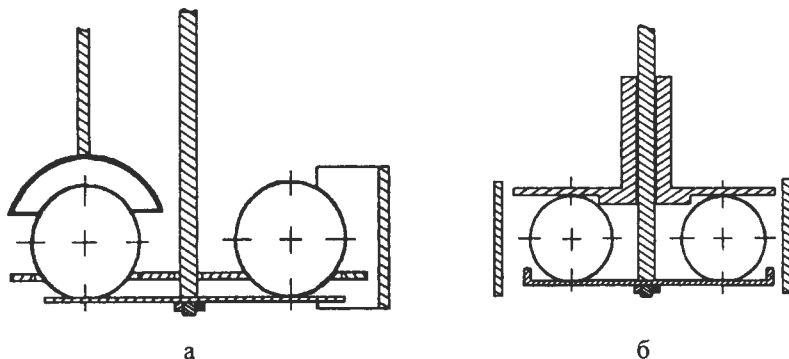


Рис. 8 Схемы токоподводов для нанесения покрытий на сферические подложки: (а) – из водных электролитов, (б) – из расплавов солей

После осаждения и отмывки электролита сферы тестировали и для оценки качества сверхпроводящего слоя подвергали десятикратному термоциклированию в интервале между комнатной температурой и температурой кипения жидкого гелия 4.2 К и раскрутке с последующим вращением с угловой скоростью 1900 рад/с в течение 5 часов.

Получить ровное, удовлетворяющее основным эксплуатационным требованиям покрытие с рабочим сверхпроводящим слоем удалось для всех выбранных подложек. Однако особенности сопряжения ниобиевого и ниобий-оловянного слоя с материалом подложек, описанные в предыдущих главах, в полной мере проявились на рабочих изделиях.

На рис. 9 показаны покрытия на полых ниобиевых сферах, где хорошо видны неоднородности зеренного строения покрытий вблизи швов сварки (а) или на половинках сваренной сферы из ниобия разного происхождения (б).

Проявления эпитаксиального роста покрытий в данном случае играют отрицательную роль и напоминают о тщательном выборе материала подложек с необходимым размером зерна металла и его текстурой. Несмотря на указанные трудности при правильной постановке контроля за материалом подложек были нанесены качественные покрытия с характеристиками, соответствующими лучшим лабораторным образцам, описанным выше в главах, посвященных ниобиевой и титановой подложкам (рис. 9в).

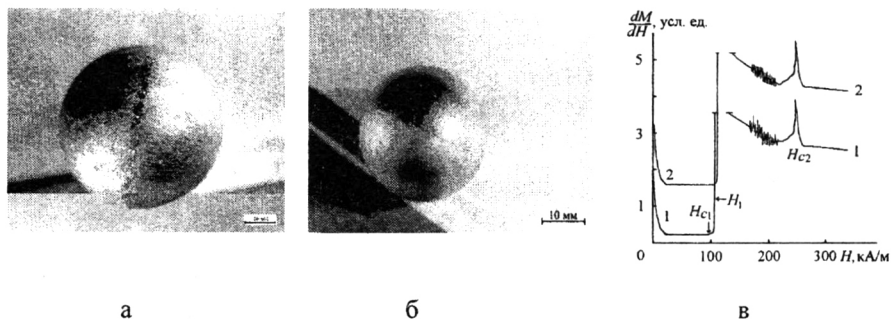


Рис. 9. Дефекты структуры ниобиевых покрытий на сварном шве (а) и различных половинках сваренной сферы (б), дифференциальные кривые намагничивания титановой сферы с ниобиевым покрытием (в): 1 – исходный образец, 2 – после испытаний

В третьей главе приведены результаты исследования ниобий-оловянных покрытий, нанесенных на различные подложки методом совместного электрохимического разряда ионов металлов в расплавленных солевых электролитах.

В качестве перспективных были рассмотрены следующие двойные композиции:

1. Mo- Nb₃Sn ; Ta- Nb₃Sn; Ni-Nb₃Sn; Cu-Nb₃Sn

и многослойные:

2. Mo-Nb-Nb₃Sn; Cu-Nb-Nb₃Sn; Cu-Nb-Nb₃Sn-Nb; Mo-Nb₃Sn-Nb;

Cu- Nb₃Sn-Nb.

Станнид ниобия, являясь характерным сверхпроводником второго рода с высокими значениями критической температуры, верхнего критического магнитного поля и токонесущей способности, представляет интерес в качестве материала для изготовления таких устройств, как токопроводы для передачи электрической энергии, СВЧ-резонаторы и ускорители, провода для высокополевых магнитов и ряда специальных применений. С точки зрения высокой технологичности материала обращает на себя внимание достаточно протяженная область существования этой фазы на диаграмме состояния Nb-Sn, что существенно облегчает и расширяет выбор технологических условий его получения, в том числе методом электролитического осаждения.

На молибденовой, танталовой и ниобиевой подложках (рис. 10) были получены высокочистые сплошные покрытия Nb₃Sn со столбчатой структурой зерен в интервале температур T=740-1170 К. Условия получения покрытий были оптимизированы по параметрам температуры процесса и скорости осажде-

ния, что позволило обеспечить величину T_c на уровне 17.7 К при составе, близком к стехиометрическому, с величиной параметра кристаллической решетки в интервале 5.287-5.289 Å.

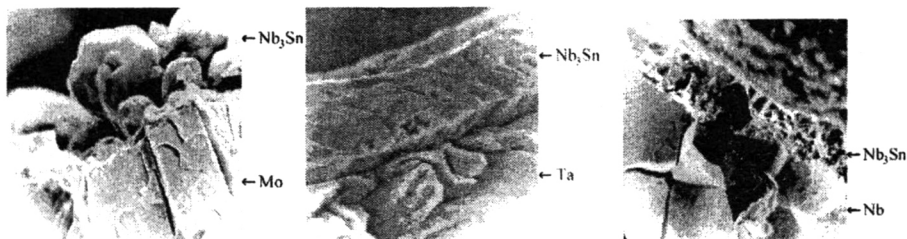


Рис. 10. Фрактограммы ниобий-оловянных покрытий на разных подложках

На основе специально разработанного алгоритма вычисления остаточных макронапряжений, коэффициента Пуассона и межплоскостного расстояния a_0 ненапряженного соединения был рассчитан уровень внутренних напряжений в электролитических покрытиях Nb_3Sn на различных подложках (рис. 11). Установлено, что станнид ниобия при комнатной температуре на молибденовой подложке находится в растянутом состоянии с напряжением (80 ± 24) МПа.

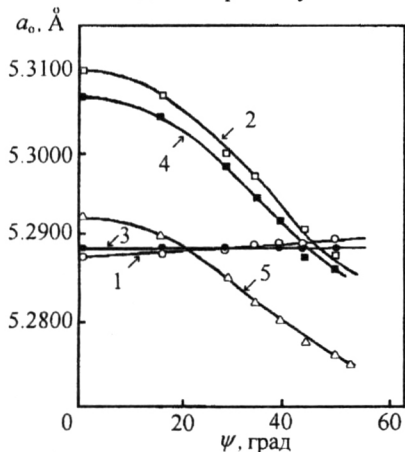


Рис. 11. Экспериментальные зависимости наклонной съемки электролитических покрытий Nb_3Sn на подложках из разных металлов: 1 – молибденовая подложка; 2 – никелевая подложка; 3 – ниобиевая подложка; 4, 5 – медная подложка

Низкий коэффициент корреляции $r=0.38$ зависимости $\Delta a=f(\sin^2 \psi)$ и малая расчетная величина $\sigma_\varphi=14.4$ МПа для покрытия станнида ниобия на ниобиевой подложке свидетельствуют о низком уровне остаточных напряжений Nb_3Sn на ниобии. Подложки с коэффициентами

температурного расширения, превышающими КТР станнида ниобия, вызывают в сверхпроводнике остаточную деформацию сжатия с напряжениями при комнатной температуре для никелевой подложки -610 МПа, для медной – $(-390 \div -600)$ МПа. По данным рентгеновской тензометрии рассчитан коэффициент Пуассона $\nu=0.467$ электролитического станнида ниобия. Его значение отличается

от известных литературных данных для массивного материала $\nu=0.349$ и для пленок Nb_3Sn $\nu=0.28$. Следует отметить хорошую воспроизводимость измеряемых значений и сходимость результатов, полученных двумя разными методами (относительное отклонение 4.0 %). На наш взгляд, более высокие значения ν для электролитического станнида ниобия по сравнению с данными, приводимыми другими авторами, является следствием влияния деформации покрытия на чужеродной подложке и, как следствие этого, неполной релаксации напряжений.

Поведение критического тока станнида ниобия как структурно чувствительного параметра определяется всеми структурными особенностями материала и состоянием остаточных напряжений в композициях на различных подложках. На рис. 12 показаны зависимости критического тока сверхпроводящих ниобий-оловянных покрытий от внешнего магнитного поля для ряда подложек.

Отдельной задачей являлась разработка методики гальванопластического получения хрупкого станнида ниобия с высоким классом чистоты обработки его поверхности и исследования его свойств. Использование композиций $\text{Mo-Nb}_3\text{Sn-Nb}$, $\text{Cu-Nb-Nb}_3\text{Sn}$ и $\text{Cu-Nb-Nb}_3\text{Sn-Nb}$ позволили при удалении молибденовой или медной подложек получить изделия сложной формы с малым уровнем остаточных напряжений. Результаты проведенных исследований показали: химическое удаление подложки приводит к релаксации напряжений I и II рода в сверхпроводящих покрытиях до малых величин, сравнимых с погрешностью их определения методом рентгеновской тензометрии (~27 МПа). Так, для медной подложки релаксация напряжений приводит к повышению критической температуры на 1.7-1.8 К, росту критического транспортного тока (рис.12).

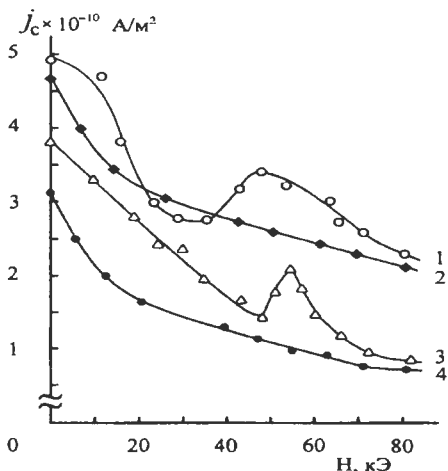


Рис. 12. Зависимость критической плотности тока j_c покрытий Nb_3Sn от магнитного поля: 1 – на молибдене, 2 – в композиции $\text{Nb-Nb}_3\text{Sn}$ после удаления меди, 3 – на инваре, 4 – в композиции $\text{Cu-Nb-Nb}_3\text{Sn}$

В ряде случаев для повышения эксплуатационных параметров сверхпроводящих композитов требуется дополнительная их обработка. Одной из самых действенных и распространенных является термообработка в высоком вакууме. При этом эволюция

структуры электролитических покрытий при такой обработке в целом подчиняется общим закономерностям процессов возврата, первичной и вторичной рекристаллизации. Однако имеются и отличия, которые потребовали отдельного изучения. Они обусловлены тем, что электролитические покрытия обладают повышенным запасом свободной энергии по сравнению с равновесным металлом, это проявляется в увеличении концентрации структурных дефектов, внутренних напряжений, в стабилизации неравновесной кристаллической решетки.

*Разработка технического решения
изготовления секции жесткого сверхпроводящего кабеля*

Главным преимуществом стannида ниобия как сверхпроводника является его высокая токнесущая способность, которая нашла свое применение в различных сверхпроводящих устройствах для транспорта электрического тока. Среди них одной из важных разработок является жесткий сверхпроводящий (СП) кабель. Обычно он представляет собой коаксиальные трубы, которые поддерживаются концентрическими распорками. Трубы изготавливают из композита, состоящего из сверхпроводника и металла с хорошей проводимостью. В зазоре между ними прокачивается хладагент (жидкий гелий или азот), одновременно являющийся изолятором. Основное преимущество такой системы состоит в простоте электрической схемы. Кроме того, потери на переменном токе в жесткой конструкции значительно ниже, чем в гибком сверхпроводящем кабеле, в котором ток течет по системе лент или жил, приводящих к увеличению потерь за счет краевых эффектов. Получение секций жесткого сверхпроводящего кабеля с рабочим слоем из стannида ниобия делает возможной реализацию килоамперной линии передачи тока от генератора электростанции до первой распределительной подстанции.

Главным требованием к материалу основы жесткого кабеля, наряду с хорошей проводимостью, является малая чувствительность к хрупкому разрушению при низких температурах, которая определяет его механическую прочность. В связи с этим в качестве основы кабеля была выбрана медь. Для меди характерна высокая пластичность и вязкость вплоть до температур, близких к абсолютному нулю. Кроме того, при низких температурах она имеет высокую теплопроводность. Тем самым, кроме высокой прочности конструкции она обеспечивает быстрый отвод тепла к хладагенту от точек с локальным выделением энергии и минимизирует нагрев участков кабеля джоулевым теплом, когда температура сверхпроводника временно превышает критическую температуру. На основе проведенных электрохимических и металловедческих исследований электролитических покрытий Nb_3Sn на медной основе с промежуточным защитным слоем электролитического ниобия было предложено техническое

решение по созданию композиционного ниобий-ниобийоловянного покрытия на массивной жесткой коаксиальной медной трубе толщиной несколько миллиметров. Оптимизацию условий электролиза проводили с использованием труб диаметром 20 и 30 мм, толщиной 5 мм и длиной 150-200 мм. Для изготовления рабочих секций кабеля использовали трубы длиной 1 м.

Для аппаратной реализации процесса электролиза защитного барьерного ниобиевого слоя и слоя сверхпроводящего станида ниобия сконструировали специальный длинномерный электролизер с удлиненной ретортой и удлиненной приемной перегрузочной камерой.

Результаты проведенных исследований показали возможность нанесения сплошных равномерных слоев сверхпроводника на внутреннюю и наружную поверхность медных труб. Рентгенофазовый анализ показал, что сверхпроводящие слои на трубах были однофазны и представляли собой фазу с кристаллической структурой типа А-15. Согласно проведенным низкотемпературным измерениям, чистые слои Nb_3Sn имели $T_c=17.2-17.6 K$, $I_c=250-300 A/мм$.

Для повышения токонесущей способности кабеля было проведено легирование сверхпроводящего слоя Nb_3Sn и использование периодического тока, которые позволили повысить токонесущую способность до 800-850 А/мм. На рис. 13 представлены фрагмент секции кабеля и его микроструктура.

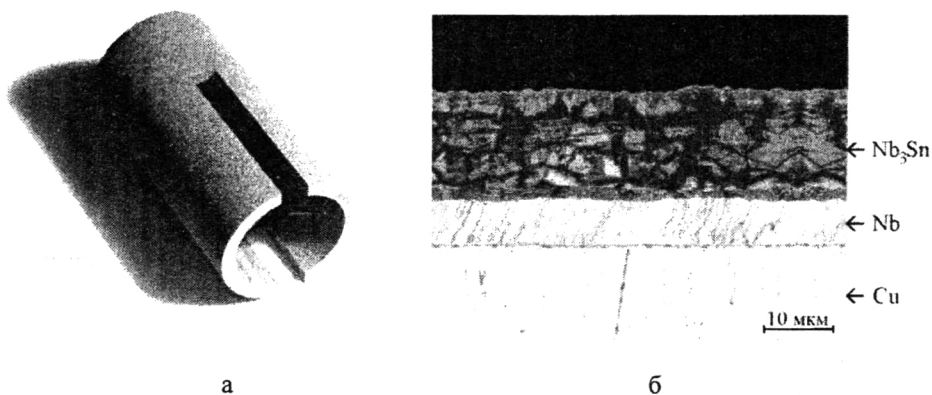


Рис. 13. Фрагмент секции кабеля, полученного с использованием периодического электролиза (а) и микроструктура его слоев (б)

Обобщение результатов исследований свойств сверхпроводящих покрытий, состояния электролитов и практики изготовления укрупненных образцов изделий позволило предложить технологическую схему процесса, включаю-

щую обработку подложки, подготовку рабочей электролизной ванны, нанесение покрытий и финишную обработку их поверхности.

В четвертой главе изучен вопрос, касающийся электролитического осаждения боридов тантала в виде порошков и покрытий в кристаллической и рентгеноаморфной формах, предложены режимы осаждения боридов тантала из различных электролитов и прослежены стадии релаксационных процессов в рентгеноаморфных боридах при термообработке.

Бориды переходных металлов применяются как инструментальные и конструкционные материалы, термоэмиссионные элементы, поглотители нейтронов для ядерных реакторов. В последние десятилетия интенсивно ведутся работы по созданию соединений нового класса – аморфных и нанокристаллических материалов, обладающих уникальным комплексом физико-химических свойств. Особенность применения аморфных сплавов в качестве функциональных и конструкционных материалов состоит в том, что их использование в принципе возможно как для замены традиционных сплавов с кристаллической структурой, так и для конструирования принципиально новых приборов, машин, систем, отличающихся малой материалоемкостью, повышенной чувствительностью и большим ресурсом службы. При этом в целом ряде случаев удается использовать аморфное состояние как промежуточное для последующего получения микрокристаллической, субмикрокристаллической, нанокристаллической и квазикристаллической структур, также обладающих соответствующими полезными функциональными свойствами.

В настоящее время аморфные сплавы (АС), полученные электролизом, составляют ~10% от всех аморфных материалов. Для электрохимического синтеза аморфных соединений содержание второго компонента должно превышать 15 ат.% и желательно, чтобы элементы, осаждающиеся на катоде, имели разницу между атомными радиусами, превышающую 15%. В случае борида тантала эта разница составляет 43% (атомные радиусы В – 0.83 Å, Та – 1.46 Å). Один из компонентов должен образовывать при электроосаждении пересыщенные твердые растворы в довольно широкой области концентраций (10-15%). В этом случае с ростом содержания растворенного компонента в сплаве происходит дестабилизация кристаллической решетки основного металла и при изменении ее параметра на 0.6-0.8% возможен переход от кристаллического к аморфному состоянию.

Как и в случае с интерметаллидом Nb_3Sn , существуют два варианта электролитического получения боридов тантала. В первом варианте расплавленный электролит содержит один из компонентов соединения в ионной или молекулярной форме, который разряжается на электроде, являющемся другим компонентом. В качестве разряжающегося компонента используют соединения бора, из которых бор восстанавливается до элементарного состояния на танталовом катоде – так называемое электролитическое борирование. Процесс про-

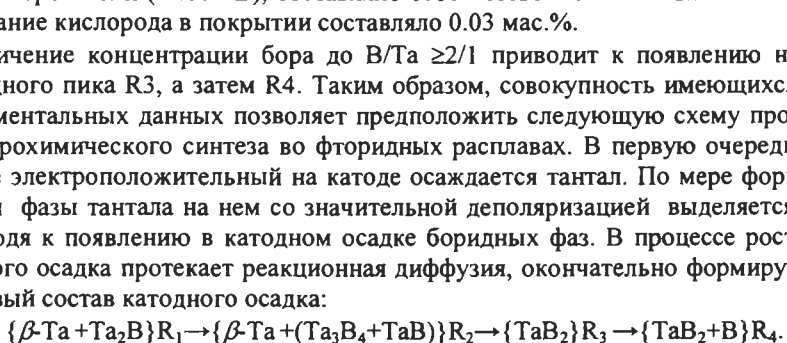
текает с малыми скоростями при относительно высоких температурах и позволяет получить лишь соединения переменного состава в виде покрытий.

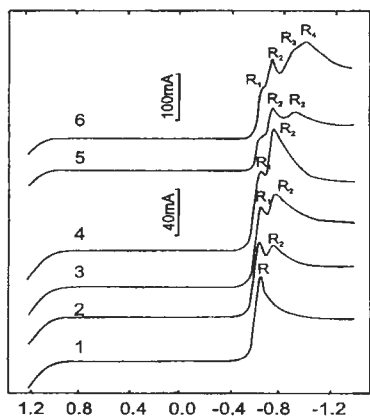
Во втором варианте расплавленный электролит содержит оба компонента, которые разряжаются на индифферентном электроде. Этот вариант выглядит более привлекательно в теоретическом и практическом отношениях, поскольку позволяет путем варьирования режима электролиза (состав электролита, температура, плотность тока) получать бориды требуемого состава, как в виде покрытий, так и в виде высокодисперсных порошков.

Фторидный электролит

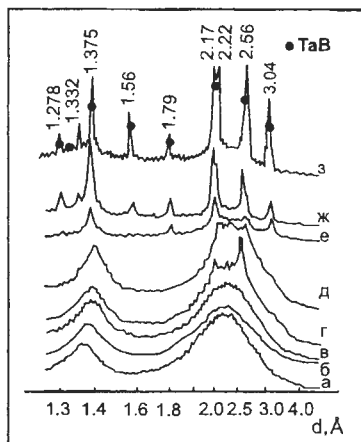
Было исследовано электрохимическое поведение тантала и бора в расплаве FLINAK-K₂TaF₇-KBF₄ методом линейной вольтамперометрии и реверсивной хронопотенциометрии с серебряным и стеклоглеродным рабочими электродами. Температура расплава изменялась от 973 до 1023 К, концентрация K₂TaF₇ – от 0.03 до 0.75 мол.%, концентрация KBF₄ – от 0.05 до 2.0 мол.%. На рис. 14а показаны изменения вольтамперограмм при титровании расплава FLINAK- K₂TaF₇ фторборатом калия. Состав катодных осадков зависел от величины потенциала электрода. В расплаве с отношением Ta/B=1 был проведен электролиз при потенциалах первой и второй волн. Осадок, полученный при малых плотностях тока первой волны, по данным РФА представлял α-тантал, и в качестве примеси присутствовал тантал тетрагональной модификации β-Ta (по JCPDS-ICDD №25-1280), а с увеличением j_к в пределах этой же волны – в основном β-Ta и в качестве примеси α-Ta или низший борид Ta₂B.

Дифрактограмма катодного осадка второй волны сложна для идентификации, так как пики имеют малую высоту и сильно размыты, но, тем не менее, можно увидеть отражения от кристаллографических плоскостей β-Ta. Содержание бора в катодных осадках, полученных при потенциалах первой (-0.590 В) и второй волн (-0.680 В), составляло соответственно 0.95 и 1.93 мас.%. Содержание кислорода в покрытии составляло 0.03 мас.%. Увеличение концентрации бора до B/Ta ≥ 2/1 приводит к появлению нового катодного пика R3, а затем R4. Таким образом, совокупность имеющихся экспериментальных данных позволяет предположить следующую схему процесса электрохимического синтеза во фторидных расплавах. В первую очередь как более электроположительный на катоде осаждается тантал. По мере формирования фазы тантала на нем со значительной деполаризацией выделяется бор, приводя к появлению в катодном осадке боридных фаз. В процессе роста катодного осадка протекает реакционная диффузия, окончательно формирующая фазовый состав катодного осадка:

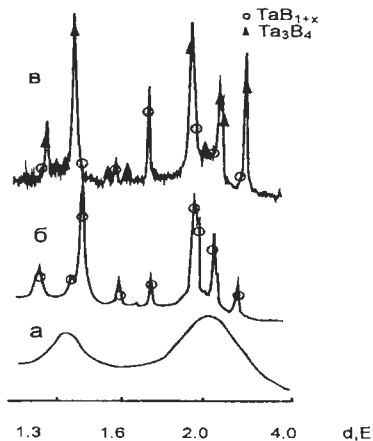




а



б



в

Рис. 14. (а) Влияние молярного отношения В/Та на форму вольтамперограмм расплава FLINAK- K_2TaF_7 - KBF_4 . $T=983K$; $S_{Ag}=0.36 \text{ см}^2$; скорость развертки $V=0.25 \text{ Вс}^{-1}$; концентрация $K_2TaF_7=0.222 \text{ мол.}\%$. Номера кривых соответствуют отношению В/Та: 1 – 0; 2 – 0.25; 3 – 0.5; 4 – 1.0; 5 – 2.0; 6 – 4.0.

(б) Дифрактограммы покрытий после термообработки при разных температурах: а – до отжига, и после отжига; б – 973К, 4 ч; в – 1073К, 3 ч после травления; г – 1073К, 3 ч до травления; д – 1173К, 3 ч; е – 1223К, 3 ч; ж – 1273К, 3 ч; з – 1323К, 3 ч.

(в) Дифрактограммы покрытий после термообработки при температурах экзо- и эндоэффектов: а – до отжига; б – после отжига при температуре 1323 К; в – после отжига при температуре 1573 К.

Оксофторидный электролит

Вид вольтамперограмм в расплаве FLINAK-K₂TaF₇-KBF₄ существенно меняется при введении в него оксид-ионов, например в виде Na₂O, в пределах мольного отношения O/(Ta+V) от 0 до 1. В первую очередь исчезает пик R4, при потенциале которого образуется диборид с избыточным свободным бором, вслед за ним R3, соответствующий образованию одного диборида. Одновременно с убыванием высот пиков R3 и R4 и исчезновением пика R1 происходит рост высоты пика R2. Вольтамперограммы становятся менее сложными, и в монооксогалогенидном расплаве видны единственный катодный и единственный анодный пик, находящийся в области потенциалов второй волны.

Добавка кислорода в расплав также сильно влияет и на структуру осаждаемого покрытия, так как по мере увеличения содержания кислорода в расплаве упрощается не только вольтамперная кривая расплава, но и рентгенограмма покрытия, полученного из этого расплава. Довольно четко различимы рефлексы от тетрагонального тантала и смеси TaB и Ta₃V₄. После введения кислорода на рентгенограмме от смеси боридов остаются лишь текстурные пики с *d* равными 3.21, 1.6 и 1.06 Å, а пики, относящиеся к танталу, сливаются в два гало, наибольшие высоты которых приходятся на *d*=2.24 и 1.37 Å.

При концентрации тантала ниже 1.4 мас.% на покрытии формируется порошок. Покрытия, осажденные из оксофторидного расплава в температурном интервале 973-1023 К при концентрациях 5 и 7.5 мас.% гептафтортанталата имеют, по данным РФА, рентгеноаморфную структуру. При металлографическом исследовании микроструктура таких покрытий имеет характерное слоистое строение. Концентрация бора практически не оказывала влияния на структуру покрытия. Так, катодные осадки, полученные электролизом из оксофторидного расплава, независимо от мольного отношения V/Ta=1 или 3 имели рентгеноаморфную структуру.

При температуре осаждения 973-1023 К и в диапазоне плотностей тока 0.05-0.3 А/см² на дифрактограмме катодного осадка, полученного из оксофторидного электролита, наблюдаются два гало, что позволяет говорить о его аморфной или микрокристаллической структуре. При плотности тока, превышающей 0.3 А/см² и ≤ 0.05 А/см², на катоде формируется осадок в виде порошка.

Таким образом, на основании проведенных исследований рекомендованы следующие технологические параметры электролиза с целью получения рентгеноаморфных покрытий боридов тантала: расплав FLINAK-K₂TaF₇-KBF₄-Na₂O; концентрация гептафтортанталата – 7.5 мас.%; мольное отношение V/Ta – 3; мольное отношение O/(V+Ta) – 1; температура – 730°C; плотность тока – 0.1-0.2 А/см². Для получения катодного осадка в виде порошка плотность тока должна превышать 0.3 А/см².

Термообработка и динамика кристаллизации рентгеноаморфных боридов тантала

Для изучения динамики кристаллизации рентгеноаморфных покрытий были выбраны следующие температуры отжига: 973, 1073, 1173, 1223, 1273 и 1323 К. Дифрактограммы образцов, подвергнутых отжигу при различных температурах, представлены на рис. 14б. Анализ дифрактограмм показывает, что некоторые заметные изменения в структуре покрытий появляются при температуре отжига 1073 К. На фоне гало можно выделить пики TaB. После травления смесью азотной и плавиковой кислот на рентгенограмме снова видны лишь гало. Такое же явление наблюдается и после травления покрытий, отожженных при температуре 1173 К. Это свидетельствует о преимущественной кристаллизации поверхностных слоев аморфных покрытий.

Судя по термограмме рентгеноаморфного борида тантала, на ней наблюдается единственный экзотермический эффект при 1203 К. Именно при этой температуре активизируется процесс кристаллизации во всем объеме покрытия, при котором образуются зоны Гинье-Престона. Это видно по резкому изменению вида рентгенограммы (рис. 14в); этой же температуре соответствует и максимум микротвердости покрытия, при этой же температуре начинается диффузия атомов бора из покрытия в подложку с образованием диффузионной зоны на границе «покрытие – подложка». Во время отжига 1173 К на шлифе поперечного сечения образца такой диффузионной зоны не наблюдается. При увеличении температуры отжига до 1273 К на дифрактограммах видны четкие рефлексы моноборида тантала, сформировавшегося в покрытии.

С помощью химического анализа и ЭРСМА определили содержание бора и тантала в покрытии до отжига и после термической обработки при 1323 К в течение 3 часов. Оно почти не изменяется и составляет в среднем 8 и 92 мас. %.

Было проведено исследование процесса распада промежуточной метастабильной фазы. На термограмме соединения TaB_{1+x} зафиксирован эндоэффект при температуре 1533 К, который может быть отнесен к переходу метастабильной фазы в стабильное состояние. Отжиг при этой температуре в течение 3 часов приводит к образованию соединения состава Ta_3B_4 . На рентгенограмме, кроме доминирующих пиков вновь образовавшегося борида Ta_3B_4 , еще видны пики, принадлежащие нестехиометрическому монобориду, не перешедшему в стабильную фазу, вероятно, ввиду малого времени выдержки, за которое диффузионные процессы не успели пройти полностью. Увеличение времени выдержки должно привести к полному исчезновению метастабильной фазы и образованию стабильной фазы, соответствующей данному составу.

Неотожженные покрытия имеют микротвердость 4000 ± 60 кг/мм², что превышает микротвердость боридов, полученных по порошковой технологии, имеющих значение микротвердости 2400 кг/мм², а также превышают значения,

характерные для боридов газофазного осаждения, при котором TaB и TaB_2 имеют 3250 и 3150 kJ/mm^2 соответственно.

Таким образом, определены границы температурной устойчивости рентгеноаморфной фазы в покрытиях боридов тантала. Прослежена динамика кристаллизации рентгеноаморфной фазы через образование промежуточной неравновесной в термодинамически равновесную кристаллическую фазу. Результаты исследования кристаллизации полученных нами покрытий укладываются в общепринятую схему кристаллизации аморфного материала, полученного различными способами.

В пятой главе описаны результаты исследований процесса нанесения цинковых, медных и никелевых композиционных металлофторопластовых покрытий в зависимости от состава электролитов и катодной плотности тока, а также изучения их структуры и свойств.

Композиционные покрытия на основе металла и фторопласта обладают высокой электро- и теплопроводностью, износостойкостью, твердостью и в то же время характеризуются низким коэффициентом трения, хорошими адгезионными свойствами, высокой упругостью, устойчивостью в химических средах. Наличие фторопласта придает деталям уплотнительной арматуры герметичность, химическую стойкость, способность выдерживать циклические нагрузки. Металлическая составляющая образует каркас, позволяющий уплотнению приобрести необходимые механические свойства. В основе комбинированного электрохимически-электрофоретического метода получения металлополимерных покрытий лежат одновременно протекающие процессы электролитического выделения металла и электрофоретического осаждения полимера.

Основные свойства таких покрытий зависят от структуры металлической матрицы и состояния частиц дисперсной фазы, в данном случае – фторопласта, которые зависят, в свою очередь, от технологических режимов нанесения осадков и состава рабочей суспензии.

Были изучены зависимости микроструктуры металлической матрицы, размера, формы, распределения и объемной доли частиц фторопласта C_n в покрытии, шероховатости его поверхности от состава суспензии, т.е. от концентрации катионного поверхностно-активного вещества (КПАВ) $C_{ПАВ}$ и частиц фторопласта $C_ф$. Суспензии для никель- и медьфторопластовых покрытий готовили на основе традиционных серноокислых электролитов цинкования, никелирования и меднения. Металлофторопластовые покрытия представляют собой механическую смесь металлической матрицы с включенными в нее частицами полимерной фазы (рис. 15).

Чистые металлические покрытия, осажденные без добавления в электролит ПАВ, имеют столбчатую микроструктуру. Размер зёрен по толщине покрытия примерно соответствует самой толщине, поперечный размер колеблется от

десятых долей микрометра до нескольких микрометров в зависимости от сечения по толщине покрытия. Добавление в раствор поверхностно-активного вещества приводит к уменьшению размеров зерна в медных осадках, но ещё не вызывает резкого измельчения кристаллитов. Введение в электролит фторопласта вызывает резкое измельчение зерен и изменение их формы до равноосной. При этом мелкие равноосные зерна либо равномерно распределены в покрытии, либо организованы в слои, как показано на рис. 15.

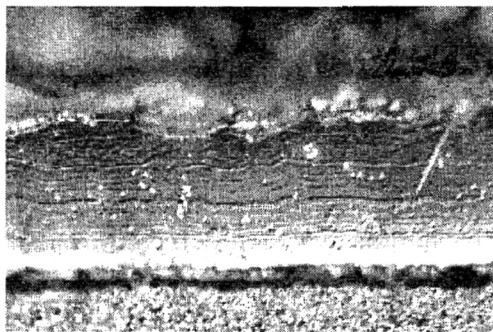


Рис. 15. Микроструктура металлофторопластового покрытия, полученная с помощью ультразвукового микроскопа

С целью количественной оценки вклада ПАВ в величину перенапряжения были сняты поляризационные кривые выделения меди из чистого электролита и фторопластовой суспензии. Из поляризационных кривых видно, что в обоих случаях при введении катионоактивного ПАВ (или увеличении его концентрации) растет перенапряжение процесса электроосаждения меди, что приводит к образованию мелкокристаллических осадков. С изменением микроструктуры меняются и свойства покрытий. Известно, что шероховатость гальванических покрытий определяется двумя основными факторами: микрорельефом, зависящим от наличия, величины и частоты появления на поверхности катода дендритов. Специально выбранные условия осаждения покрытий при малых катодных плотностях тока ($j_k=1.5$ А/дм² для никеля и $j_k=1.25$ А/дм² для меди) позволили полностью подавить процесс дендритообразования на гладкой поверхности катода.

Еще одним технологическим параметром, оказывающим влияние на содержание фторопласта в покрытии, является концентрация частиц фторопласта в суспензии. Увеличение объемной доли фторопласта в покрытии с ростом его концентрации в суспензии связано с увеличением вероятности включения частиц фторопласта в композиционное покрытие. Сам факт протекания такого процесса подтвержден нами на основании исследования размеров частиц фторопласта, уже включенных в покрытие. Так, для приготовления суспензии использовался фторопласт марки F-40 со средним размером частиц 0,5 мкм, однако средний размер частиц в покрытиях, рассчитанный по фотографиям попе-

речных шлифов, составляет 3-7 мкм. Разницу в размерах частиц фторопласта в металлической матрице и исходного порошка можно связать только с конгломерацией частиц фторопласта в растворе в присутствии ПАВ. Об этом свидетельствует также равноосная форма включений фторопласта.

Значительное влияние на свойства защитных покрытий оказывают остаточные напряжения, которые были изучены в зависимости от условий получения композиционных покрытий. Интервал зафиксированных значений растягивающих напряжений для никелевых покрытий составил от 700 до 800 МПа. Для чистого никелевого покрытия, нанесенного из стандартного серноокислого электролита, величина напряжения $\sigma_1 = 703$ МПа согласуется с литературными данными (50-1400 МПа). Введение в раствор КПАВ и дальнейшее увеличение его концентрации приводит к росту растягивающих напряжений.

При увеличении концентрации ПАВ также происходит измельчение осадка и переход от огранных на поверхности зерен к более сглаженному рельефу. При концентрации ПАВ 0.4 г/дм^3 достигается такой уровень напряжений, когда они, концентрируясь по границам зерен и естественным следам деформации подложки, приводят к образованию трещин.

Введение в электролит фторопласта приводит к снижению растягивающих, повышению сжимающих напряжений вплоть до смены знака внутренних напряжений для покрытий толщиной в несколько десятков микрометров. Включение частиц фторопласта в объем покрытия оказывает компрессирующее воздействие на кристаллическую решетку металла. Суммарное напряжение в этом случае складывается из напряжения самой металлической матрицы (это напряжение растяжения σ_m) и сжимающего напряжения, вызванного компрессирующим действием частиц фторопласта $\sigma_{м-ф}$: $\sigma_1 = \sigma_m + \sigma_{м-ф}$.

Причем баланс растягивающих напряжений σ_m и сжимающих напряжений $\sigma_{м-ф}$ определяет знак суммарных напряжений σ_1 , в зависимости от толщины покрытия, содержания в нем фторопласта и концентрации ПАВ.

Исходя из баланса напряжений разной природы, может быть объяснена зависимость суммарного значения внутренних напряжений от толщины покрытия. Для чистого металлического покрытия обычно наблюдается зависимость σ_1 от толщины по гиперболическому или экспоненциальному закону, т.е. увеличение толщины покрытия приводит к частичному снижению напряжений в объеме покрытия. Тонкие покрытия обладают высокими значениями σ_1 . Малое количество частиц фторопласта в тонких металлофторопластовых покрытиях недостаточно для компенсации большого растягивающего напряжения металлической матрицы σ_m . Поэтому суммарное σ_1 таких покрытий – растягивающее. По мере роста толщины и увеличения содержания фторопласта по толщине в каждом слое происходит увеличение составляющей $\sigma_{м-ф}$ и переход суммарного σ_1 в область сжатия ($\sigma_1 = -800$ МПа). Таким образом, по-

является возможность регулирования знака и величины внутренних напряжений с помощью подбора толщины покрытия. Покрытия, работающие в готовом изделии под внешним сжимающим напряжением, следует получать с собственными внутренними напряжениями растяжения и наоборот.

В отличие от никелевых, чистые медные электролитические покрытия имеют обычно низкий уровень внутренних напряжений – 97-117 МПа для меди в зависимости от содержания в электролите ПАВ.

Поведение микронапряжений как в чистых металлических, так и композиционных металлофторопластовых покрытиях коррелирует с макронапряжениями. Рост концентрации ПАВ всегда приводит к росту микроискажений кристаллической решетки покрытий и увеличению плотности дислокаций в интервале $(2.2 - 10.0) \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ для никеля и $(2.6 - 8.2) \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ для меди, тогда как повышение объемной доли фторопласта в композите может по-разному сказываться на дефектности металлической матрицы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны принципы управления процессами электролитического нанесения на различные подложки однослойных и многослойных покрытий чистых металлов (Nb, Ta, Cu, Ni, Zn,) и их соединений с заданной структурой.

2. На основе комплексного изучения структуры и свойств электролитических покрытий исследована динамика формирования микроструктуры, текстуры, внутренних механических напряжений покрытий в зависимости от технологических параметров их осаждения.

3. Электролизом хлоридно-фторидного расплава получены покрытия высококачественного ниобия с протяженностью области диамагнетизма 1-2 кЭ, которые могут быть использованы в элементах сверхпроводящего магнитного подвеса.

4. Разработано технологическое решение по коррозионной защите титановой подложки в галогенидных расплавах с использованием защитных барьерных слоев электролитических меди и никеля, а также плазменных покрытий сплава никель-алюминий или молибден. Композиция Ti-Mo-Nb рекомендована к применению.

5. Разработан и испытан макет сферического ротора криогенного гироскопа, свойства которого остаются стабильными при десятикратном термоциклировании в интервале между комнатной температурой и температурой кипения жидкого гелия 4.2 К, а также после раскрутки и вращения сферы с угловой скоростью 1900 рад/с в течение 5 ч. По своим характеристикам сверхпроводящие ниобиевые покрытия удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалу рабочего слоя ротора криогенного гироскопа.

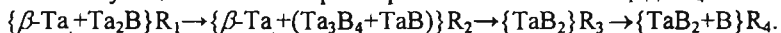
6. Практическая реализация метода совместного электрохимического осаждения ниобия и олова в хлоридно-фторидном расплаве $KCl-NaCl-K_2NbF_7-$

SnCl_2 позволила осуществить нанесение станнида ниобия на широкий круг подложек и исследовать их структуру, состояние границ раздела «подложка – покрытие» и свойства.

7. Разработан комплексный метод изучения плоско-напряженного состояния электролитических покрытий методом рентгеновской тензометрии, который применен для исследования остаточных напряжений в композиционных электролитических ниобий-оловянных покрытиях на различных подложках. Впервые для электролитических покрытий Nb_3Sn измерена величина и ориентация главных напряжений и определен коэффициент Пуассона.

8. Разработана технология и аппаратурное оформление нанесения защитных и рабочих сверхпроводящих покрытий на длинномерные секции жесткого токопровода. Проведенные исследования показали, что на основе слоев Nb_3Sn , наносимых на металлическую основу совместным электрохимическим осаждением в солевом расплаве, могут быть получены секции жесткого сверхпроводящего кабеля длиной до 1 м, имеющие максимальную токонесущую способность 800-850 А/мм. При этом в качестве основы может быть использована медь с предварительно нанесенным на нее защитным слоем из ниобия.

9. В результате исследования электродных процессов во фторидном $\text{FLiNAK-K}_2\text{TaF}_7\text{-KBF}_4$ электролите установлена последовательность изменения состава катодных осадков при увеличении отношения V/Ta . С увеличением катодной плотности тока при постоянной температуре $T=710^\circ\text{C}$ и мольном отношении $\text{V/Ta} = 4$ также происходит смена боридных фаз в последовательности, соответствующей вольтамперометрическим пикам от R_1 до R_4 :



10. Сформулированы принципы получения рентгеноаморфных покрытий и порошков боридов тантала из оксофторидного электролита $\text{FLiNAK-K}_2\text{TaF}_7\text{-KBF}_4\text{-Na}_2\text{O}$ (с мольным отношением $\text{O}/(\text{V}+\text{Ta})=1$ и $\text{V/Ta}=3$, температура 730°C) с плотностью тока 0.1-0.2 А/см² – для получения покрытий и выше 0.3 А/см² – для формирования порошков. На основании проведенных исследований предложен способ повышения микротвердости электролитических рентгеноаморфных покрытий боридов тантала с 4000 до 4600кГ/мм² с помощью упрочняющего отжига.

11. На основании изучения строения композиционных электролитических металлофторопластовых покрытий с металлической матрицей из цинка, никеля и меди предложены режимы их нанесения, обеспечивающие оптимальную концентрацию частиц фторопласта в покрытии 20-40%, заданную структуру и минимальные внутренние напряжения в зависимости от концентрации поверхностно активных присадок и содержания фторопласта в электролите. Термообработка никельфторопластовых и медьфторопластовых осадков показала, что структура металлической матрицы и включений фторопласта до температуры 280°C практически не меняется, что свидетельствует о возможности

использования таких покрытий в уплотнительных соединениях химической аппаратуры в условиях повышенных температур.

Результаты исследования изложены более чем в 70 работах, в том числе в одной монографии, 4 патентах РФ. Из них основными являются:

1. Колосов В.Н., Шевырев А.А. Электролитические сверхпроводящие материалы. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1996. – 117 с.

2. Рехколайнен Г.И., Аванова Е.А., Гульнева Л.Б., Шевырев А.А. Рентгенофлуоресцентный контроль процесса получения сверхпроводящих покрытий из сплавов NbGe // Исследования по химии и технологии редкометалльного сырья. – Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1983. – С. 103-106.

3. Шевырев А.А., Колосов В.Н., Беляевский А.Т. Исследование поверхности ниобия и его сплавов с помощью электронного микроскопа РЭМ-200 // Физико-химические основы редкометалльного сырья. – Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1983. – С. 119-124.

4. Матыченко Э.С., Столярова Л.А., Шевырев А.А. Исследование возможности нанесения ниобиевых покрытий электролизом расплавленных сред на титан с серебряным барьерным слоем // Металлургия редких элементов и химическая технология редкометалльного сырья. – Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1985. – С. 18-19.

5. Карпенко О.А., Гель Р.П., Дроботенко Г.А., Коробейников Л.С., Колосов В.Н., Шевырев А.А. Осаждение электролитических ниобиевых покрытий высокой чистоты из расплавов // Металлургия редких элементов и химическая технология редкометалльного сырья. – Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1985. – С. 13-16.

6. Шевырев А.А., Колосов В.Н. О точности измерения рентгеновскими методами механических макронапряжений в электролитических покрытиях ниобия // Физико-химические исслед. сложных систем на основе минерального сырья. – Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1986. – С. 72-77.

7. Шевырев А.А., Колосов В.Н., Гель Р.П., Карпенко О.А. Влияние подложки на текстуру электролитических ниобиевых покрытий // Физико-химические исслед. по комплексной переработке минерального сырья. – Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1986. – С. 15-18.

8. Матыченко Э.С., Колосов В.Н., Столярова Л.А., Шевырев А.А. Низкотемпературный электролиз фторидного ниобийсодержащего электролита // Физико-химические исслед. по комплексной переработке минерального сырья. – Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1986. – С. 36-38

9. Гель Р.П., Шевырев А.А., Колосов В.Н., Карпенко О.А. Текстура электролитических покрытий ниобия // Исследования в области химии и технологии минерального сырья Кольского полуострова. – Л.: Наука, 1986. – С. 81-86.

10. Матыченко Э.С., Столярова Л.А., Шевырев А.А. Электроосаждение барьерного слоя никеля на титан из лимоннокислых растворов // Химическая технология редких элементов и минерального сырья. – Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1986. – С. 60-63.

11. Гель Р.П., Дроботенко Г.А., Шевырев А.А., Колосов В.Н., Карпенко О.А. Об осаждении сверхпроводящих ниобиевых покрытий на титан и бериллий. // Технология минерального сырья Кольского полуострова и электрохимия редких элементов. – Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1987. – С. 57-58.

12. Матыченко Э.С., Столярова Л.А., Карпенко О.А., Шевырев А.А. Осаждение электролитических ниобиевых покрытий на изделия из платинированного графита // Технология минерального сырья Кольского полуострова и электрохимия редких элементов. – Апатиты, 1987. – С. 58-64.

13. Гель Р.П., Шевырев А.А., Беляевский А.Т. Рельеф и структура электролитических ниобиевых покрытий // Химико-технологического исследования сырья Кольского полуострова. – Л.: Наука, 1987. – С. 102-107.

14. Рюнтгенен Т.И., Орлов В.М., Шевырев А.А. Влияние обработки электролитических ниобиевых покрытий на величины критических магнитных полей // Химико-металлургич. переработка минерального сырья Кольского полуострова. – Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1988. – С. 51-54.

15. Шевырев А.А., Гель Р.П. Текстуры электролитических ниобиевых покрытий на вольфраме и ниобии // Физико-химические и технологические исследования переработки минерального сырья. – Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1988. – С. 127-132.

16. Гель Р.П., Дроботенко Г.А., Колосов В.Н., Шевырев А.А. Влияние параметров электролиза на свойства покрытий станнида ниобия // Вопросы технологии редких элементов. – Апатиты: Изд-во КФАН СССР, 1989. – С. 55-65.

17. Гель Р.П., Дроботенко Г.А., Колосов В.Н., Шевырев А.А. Осаждение покрытий станнида ниобия на реверсивном токе // Вопросы технологии редких элементов. – Апатиты, Изд-во КФАН СССР, 1989. – С. 65-71.

18. Шевырев А.А., Матыченко Э.С., Полежаева Л.И. Изучение состояния границ между слоями композиционного ниобий-никелевого покрытия на титане // Химико-технологические и металлургические исследования соединений редких и цветных металлов. – Апатиты. Изд. КНЦ АН СССР, 1990. – С. 91-94.

19. Шевырев А.А., Тихонов А.Б., Карпенко О.А., Полежаева Л.И. Нанесение сверхпроводящих ниобиевых покрытий на титан с использованием газотермических защитных покрытий // Химическая технология и металлургия минерального сырья Кольского полуострова. – Апатиты, Изд. КНЦ РАН, 1991. – С.49-52.

20. Shevyrev A., Gel R., Karpenko O., Matychenko E. Mechanical stress and structure defects in niobium coatings // Euchem Conference on Molten Salts. De Haan, Belgium, 29 March – 3 April, 1992.

21. Gel R., Matychenko E., Shevyrev A., Karpenko O. Electrolytical deposition of pure niobium coatings on Titanium and its alloy // Euchem Conference on Molten Salts. De Haan, Belgium, 29 March – 3 April, 1992.

22. Шевырев А.А., Матыченко Э.С., Столярова Л.А., Сухаржевская С.Л. Осаждение ниобиевых покрытий из расплава солей на ниобий-титановые подложки // Расплавы. – 1993. – № 2. – С. 11-16.

23. Гель Р.П., Дроботенко Г.А., Колосов В.Н., Коробейников Л.С., Шевырёв А.А. Особенности структуры электролитических покрытий сплава ниобий-олово // Физико-химические и технологические проблемы переработки сырья Кольского полуострова. – СПб.: Наука, 1993. – С. 27-30.

24. Колосов В.Н., Гель Р.П., Дроботенко Г.А., Карпенко О.А., Шевырёв А.А. Экранирование магнитных полей с помощью сверхпроводящих электролитических покрытий из ниобия // Проблемы эффективного использования минерального сырья Кольского полуострова. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1993. – С. 21-33.

25. Колосов В.Н., Гель Р.П., Дроботенко Г.А., Шевырев А.А. О возможности стабилизации оловом кристаллической структуры типа А-15 электролитического ниобия // ФММ. – 1994. – Т. 77, вып. 1. – С. 79-82.

26. Шевырев А.А., Матыченко Э.С., Столярова Л.А., Сухаржевская С.Л., Кузнецов В.Я. О возможности нанесения из фторидного расплава солей электролитических ниобиевых покрытий на сплав Fe – Mn // Металлы. – 1994. – №1. – С. 24-28.

27. Шевырев А.А., Беляевский А.Т., Колосов В.Н., Карпенко О.А. Фрактографическое изучение адгезии электролитических покрытий ниобия и Nb₃Sn на различных подложках // Технология минерального сырья и физико-химические исследования продуктов его переработки. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1994. – С. 90-96.

28. Shevyrev A., Kolosov V. Physical properties of superconducting niobium films prepared by electrodepositing process in molten salts // Euchem Conference on Molten Salts: abstracts. University of Karlsruhe. Bad Herrenalb, Germany, 1994. – P. A-24.

29. Саксин Е.В., Шкуранков А.В., Шевырев А.А., Бобровский Л.К., Романюк А.В. Исследование свойств и структуры металлофторопластовых композиционных покрытий // ЖПХ. – 1995. – Т.68, вып. 11. – С. 1822-1826.

30. Polyakov E., Polyakova L., Aristiva E., Shevyrev A. The structure of electrolytical tantalum boride coatings // International Conference of metallurgical coatings and thin films. San Diego, California, USA. 1995, BH27. P. 132

31. Колосов В.Н., Шевырев А.А. Влияние термообработки в атмосфере азота на структуру и сверхпроводящие свойства чистых слоев станида ниобия, полученных совместным электрохимическим осаждением // ФММ. – 1996. – Т. 82, вып. 2. – С. 63-70.

32. Shevyrev A., Saxin E., Bobrovski L. Structure and mechanical properties of metal-teflon composited films // E-MRS 1996 Spring Meeting. Strasbourg, France. 1996. J-VI. P. 23.

33. Polyakova E., Polyakova L., Shevyrev A. Residual stress and structure of Tantalum crystalline and amorphous coating // E-MRS 1996 Spring Meeting. Strasbourg, France. 1996. J-VI. P. 24.

34. Kolosov V., Shevyryov A. The production and investigation of superconducting magnetic shields of spherical shape // Low Temperature Electronics and High Temperature Superconductivity: The Electrochem. Soc., Softbound Ser. – 1997. – PV 97-2. – P. 58-69.

35. Makarova O.V., Polyakova L.P., Polyakov E.G., Shevyryov A.A., Stogova T.V. Structure and properties of tantalum borides obtained by molten salt electrolysis // J. of Materials Processing and Manufacturing Science. Technomic Publishing Co., Inc. – 1998. – V. 7. – P. 85-90.

36. Polyakova L.P., Polyakov E.G., Bukatova G.A., Shevyryov A.A., Makarova O.V., Bjerrum N.J. The study of electrode processes during the electrochemical synthesis of tantalum borides in FLiNAK-K₂TaF₇-KBF₄ melts // In Refractory Metals in Molten Salts. Kluwer Academic Publishers. – Netherlands, 1998. – P.103-108.

37. Polyakov E.G., Makarova O.V., Polyakova L.P., Shevyryov A.A., Christensen E., Bjerrum N.J. Electrodeposition of tantalum boride coatings from oxofluoride Melts // Molten Salt Chemistry and Technology 5, H.Wendt (eds.): Proceed. of the 5th Inter. Symp. Dresden, Germany, August, 1997. – Trans Tech Publications LTD, Switzerland, 1998. – P.375-378.

38. Макарова О.В., Полякова Л.П., Поляков Е.Г., Шевырев А.А., Стогова Т.В. Динамика кристаллизации электролитических аморфных покрытий боридов тантала // ЖПХ. – 1999. – Т.72, вып.5. – С. 722-725.

39. Шевырев А.А., Гель Р.П., Колосов В.Н., Новичков В.Ю. Нанесение ниобиевых покрытий на кремний из расплава солей // Металлы. – 1999. – №3. – С. 132-135.

40. Kolosov V., Novichkov V., Matychenko E., Shevyryov A. Currentless deposition of Nb₃Sn in molten salts // Advances in Molten Salts. – New York: Be-gell House, Inc., 1999. – P. 318-329.

41. Макарова О.В., Поляков Е.Г., Полякова Л.П., Шевырев А.А. Образование промежуточной метастабильной фазы при кристаллизации электролитических рентгеноаморфных покрытий из боридов тантала // ЖПХ. – 2000. – Т.73, вып.1. – С. 156-158.

42. Kolosov V.N., Shevyryov A.A. The effect of thermal treatment on the structure and properties of electrolytical superconducting coatings based on niobium // Recrystallization – Fundamental Aspects and Relations to Deformation Micro-structure: Proc. of the 21st Riso Int. Symp. on Mater. Science. – Roskilde (Denmark), 2000. – P. 385-391.

43. Shkurankov A., Shevyrev A., Saxin E. Structure and roughness of metal-fluoroplast composite coatings // *Materials Research Bulletin*. – 2001. – V.36. – P. 1551-1560.

44. Колосов В.Н., Карпенко О.А., Гель Р.П., Дроботенко Г.А., Шевырѐв А.А. Получение высокочистых электролитических молибденовых покрытий на никеле // *Неорганические материалы*. – 2001. – Т. 37, №12 – С. 1480-1487.

45. Полякова Л.П., Поляков Е.Г., Макарова О.В., Шевырѐв А.А., Бьерум Н.Я. Электрохимический синтез боридов тантала в бескислородных и кислородсодержащих фторидных расплавах // *Электрохимия*. – 2001. – Т.37, № 12. – С. 1480-1487.

46. Колосов В.Н., Шевырѐв А.А. Свойства слоев карбида ниобия, полученных при электролитическом нанесении ниобия на графит из расплава солей // *Переработка природного и техногенного сырья, содержащего редкие, благородные и цветные металлы*. – Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2003. – С. 120-122.

47. Колосов В.Н., Шевырѐв А.А. Влияние термообработки на структуру и свойства электролитических сверхпроводящих покрытий на основе ниобия // *Неорганические материалы*. – 2004 . – Т. 40, №3. – С. 286-291.

48. Колосов В.Н., Орлов В.М., Федорова Л.А., Шевырѐв А.А.. Исследование слоев карбида ниобия, полученных при электрохимическом осаждении ниобия на графит из солевого расплава // *ФХОМ*. – 2005. – №5. – С.42-50.

49. Шевырѐв А.А. Структура и остаточные напряжения в электролитических покрытиях ниобия на стеклоуглероде // *Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. Перспективные материалы. Специальный выпуск (6)*. – 2008. – Ч. 2. – С. 383-388.

50. Колосов В.Н., Шевырѐв А.А. Структура и свойства покрытий Nb₃Sn, полученных совместным электрохимическим осаждением металлов при нестационарных режимах тока // *Неорганические материалы*. – 2009. – Т. 45, №9. – С. 1079-1085.

51. Шевырѐв А.А., Колосов В.Н. Остаточные напряжения в композиционных электролитических покрытиях на основе Nb₃Sn // *Неорганические материалы*. – 2009. – Т. 45, №10. – С. 1199-1203.

52. Kolosov V.N., Shevyrev A.A. Study of Nb₃Sn coatings for superconducting radio frequency articles// *Rare metals*. – 2009. – V. 28, Spec. Issue. – P. 349-352.

53. Шевырѐв А.А., Колосов В.Н. Сверхпроводниковые сферические магнитные экраны на основе ниобия и его соединений // *Неорганические материалы*. – 2010. – Т. 46, №1. – С. 30-36.

54. Колосов В.Н., Шевырѐв А.А. Анизотропия критического тока сверхпроводящих покрытий Nb₃Sn, полученных совместным электрохимическим осаждением // *Неорганические материалы*. – 2010. – Т. 46, №2. – С. 183-189.

55. Колосов В.Н., Шевырѐв А.А. Сверхпроводящие СВЧ-резонаторы на основе электролитических покрытий Nb₃Sn // *Неорганические материалы*. – 2010. – Т. 46, №12. – С. 1448-1455.

56. Шевырев А.А., Колосов В.Н. Получение секций жесткого сверхпроводящего кабеля на основе Nb₃Sn // Сб. докл. Всероссийской научной конф.: Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов. Доп. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2010. – С.5-9.

57. Шевырев А.А., Колосов В.Н. Получение сверхпроводящих электролитических покрытий ниобия на титане // Сб. докл. Всероссийской научной конф.: Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов. Доп. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2010. – С. 9-13.

58. Шевырев А.А., Колосов В.Н. Нанесение сверхпроводящих ниобиевых покрытий на титан из расплава солей // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, №1. – С. 34-40.

59. Колосов В.Н., Шевырев А.А. Сверхпроводящие геликоиды на основе Nb₃Sn // Неорганические материалы. – 2011. -- Т. 47, №7. – С.818-824.

60. Пат. 2119214 Российская Федерация, МПК⁶ H 01 P 11/00. Способ получения сверхпроводящих изделий / В.Н. Колосов, В.Ю. Новичков, Э.С. Матыченко, А.А. Шевырев; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН - №97104703/09; Заявл. 25.03.97; Опубл. 20.09.98, Бюл. №26.

61. Пат. 2247445 Российская Федерация, МПК⁷ H 01 L 39/24. Способ получения сверхпроводящих изделий / В.Н. Колосов, А.А. Шевырев; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН - №2003132748/28; Заявл. 10.11.2003; Опубл. 27.02.2005, Бюл. №6.

62. Заявка на выдачу Патента РФ №2011108130/07, МПК H01L 39/00, H01L 39/24, H01P 7/06, H01P 11/00, C25D 3/66, (2009.01). Способ изготовления сверхпроводящего изделия / В.Н. Колосов, А.А. Шевырев, В.Т. Калинин; Учреждение Российской академии наук Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН - №2011108130/07; заявл. 02.03.2011.

63. Заявка на выдачу Патента РФ №2011115328/28, МПК G01C 19/06, G01C 19/06, G01C 19/24, G01C 19/58, (2009.01). Способ изготовления ротора криогенного гироскопа / В.Н. Колосов, А.А. Шевырев; Учреждение Российской академии наук Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН - №2011115328/28; заявл. 14.04.2011.

Автореферат

Шевырев Александр Александрович

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ
НА ОСНОВЕ РЕДКИХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Технический редактор В.И. Бондаренко

Лицензия ПД 00801 от 06 октября 2000 г.

Подписано к печати 19.10.2011

Формат бумаги 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Times/Cyrillic

Усл.изд.л. 1,22 Заказ № 38 Тираж 100 экз.

Российская Академия Наук

Ордена Ленина Кольский научный центр им.С.М.Кирова
184209, г.Апатиты, Мурманская область, ул.Ферсмана, 14

102