УДК 544.032.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ОБЕЗЖИРИВАНИЯ И ТРАВЛЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

STUDY OF OPTIMAL PARAMETERS OF DEGREASING AND ETCHING OF SUPERCONDUCTING MATERIALS

©Владимиров С. Н.
канд. техн. наук
Московский государственный политехнический университет
г. Москва, Россия, snvl@mail.ru
©Vladimirov S.
Ph.D., Moscow state technical University
Moscow, Russia, snvl@mail.ru
©Тарчигина Н. Ф.
канд. техн. наук
Московский государственный политехнический университет
г. Москва, Россия
©Tarchigina N.
Ph.D., Moscow state technical University, Moscow, Russia

Аннотация. К сверхпроводникам относятся материалы, в которых наблюдается уникальное явление сверхпроводимости, связанное тем, что электрический ток, однажды наведенный в сверхпроводящем контуре, будет длительное время циркулировать по этому контуру без заметного уменьшения своей силы и без дополнительного подвода энергии. Практическое использование сверхпроводников открывает широкие перспективы для решения целого ряда проблем, где применение традиционных электротехнических материалов экономически невыгодно или принципиально невозможно. Производство сверхпроводниковых материалов, проходя несколько стадий, является довольно сложным и затратным процессом. Для снижения затрат были проведены исследования по снижению концентрации азотной кислоты в полтора раза на шестигранных бронзовых и ниобиевых прутках, которые применяются как комплектующие для сверхпроводящих материалов. В результате чего время обезжиривания сокращается более чем в 2 раза, что позволяет увеличить производительность сверхпроводящих материалов без ухудшения качества обрабатываемой поверхности.

Abstract. The superconductors are materials in which there is a unique phenomenon of superconductivity linked so that an electric current, once induced in a superconducting circuit, will be a long time to circulate through this circuit without appreciable reduction of their power without additional energy supply. The practical use of superconductors opens wide prospects for solving a number of problems where the use of conventional electrical materials uneconomical or impossible in principle. Manufacture of superconducting materials, passing several stages is quite complex and costly process. To reduce the cost of studies have been conducted to reduce the concentration of nitric acid in half on a hexagonal bronze and niobium rods, which are used as components for superconducting materials. Causing the time degreasing is reduced more than in 2 times that allows to increase the performance of superconducting materials without degradation of the treated surface.

Ключевые слова: сверхпроводники, композитные материалы, электротехнические материалы, обезжиривание, азотная кислота.

Keywords: superconductors, composite materials, electrical materials, degreasing, nitric acid.

Сверхпроводники — уникальные материалы, которые при снижении температуры до определенного уровня способны снижать сопротивление до нуля Ом. При наведении в сверхпроводящий контур электрического тока он может циркулировать в нем длительное время, в течение нескольких лет, без всякой подпитки извне. Практическое использование сверхпроводников открывает перспективы для решения целого ряда насущных технических проблем в тех областях, где применение традиционных электротехнических материалов экономически невыгодно или принципиально невозможно.

К таким сферам науки в первую очередь относится создание крупномасштабных магнитных систем для термоядерных реакторов, ускорительно–накопительных комплексов, мощных генераторов и электродвигателей, трансформаторов, токоограничителей и других различных устройств, связанных с производством или потреблением электрической энергии.

Сверхпроводящие материалы определяют также возможность интенсивного развития перспективных областей медицины, транспорта, связи, горнорудной промышленности и других отраслей. В настоящие время количество открытых сверхпроводников превышает несколько тысяч, однако лишь небольшая группа сплавов и соединений представляет интерес для практического пользования.

Для практического применения в электроэнергетике и электротехнике представляют интерес многоволоконные сверхпроводники на основе интерметаллического соединения Nb_3Sn. Конструкции композиционных сверхпроводников на основе Nb_3Sn более сложные по сравнению с NbTi сверхпроводниками. Изделия из них, как правило, производятся по технологии «намотка–отжиг» [1]. В этом случае сначала изготавливается обмотка изделия из нетермообработанной проволоки или кабеля, уже после этого подвергается высокотемпературному отжигу, в результате которого в проволоках образуется сверхпроводящее интерметаллическое соединение Nb_3Sn.

Технические сверхпроводники — это многожильные композиты, содержащие в металлической матрице с высокой тепло– и электропроводностью строго определенную долю непрерывных жил из сверхпроводящего материала диаметром от 0,1 до 6 мм длиной от нескольких сотен метров до нескольких десятков километров. К сверхпроводниковым материалам предъявляются высокие требования: величина и стабильность значений критических параметров, сохранения целостности материала, структурная однородность по длине, допуски на геометрические размеры поперечного сечения, уровень токовых характеристик и т. п. [2–3].

Композиционная проволока на основе NbTi сплава представляет собой композит, содержащий NbTi волокна, распределенные в матрице из высокочистой меди. Единичные проволоки круглого или прямоугольного сечения используются для изготовления сверхпроводящих кабелей различного сечения. На Рисунке 1 показаны различные типы сверхпроводящих проводов на основе сплава NbTi. На Рисунке 2 — поперечное сечение сверхпроводника на основе Nb_3Sn по бронзовой технологии.

Проставки из тантала (3) не позволяют при диффузионном отжиге образоваться непрерывному цилиндрическому слою Nb_3Sn в оболочке. Это предотвращает ее в переменных магнитных полях выполнять роль экрана.

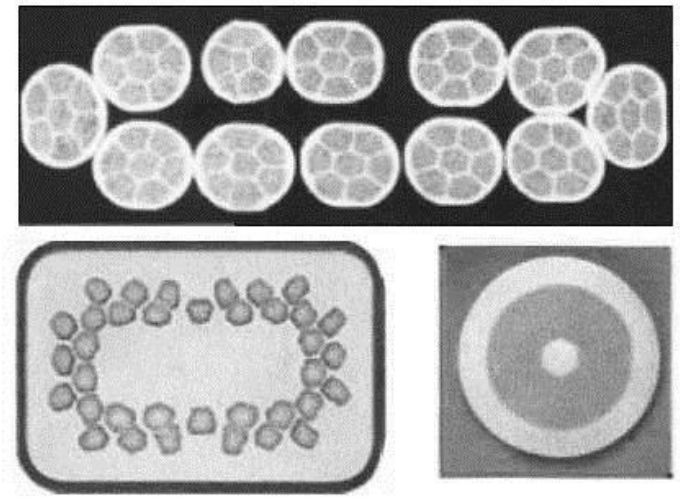


Рисунок 1. Различные типы сверхпроводящих проводов на основе сплава NbTi.

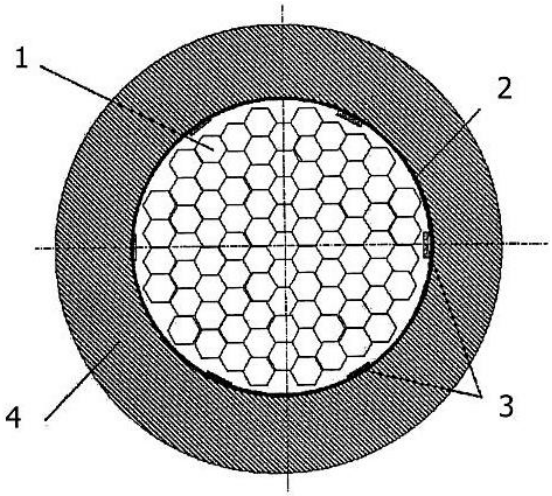


Рисунок 2. Поперечное сечение сверхпроводника на основе Nb_3Sn по бронзовой технологии:
1 — шестигранники из сплава «Бронза–ниобий»; 2 — оболочка из ниобия; 3 — проставки из тантала;
4 — полый медный цилиндр.

Свойства NbTi сверхпроводника для ИТЭР[1]: диаметр сверхпроводника — 0,730 +/− 0,005 мм; длина единичного куска — не менее 1000 м; количество волокон — 4488; критический ток> 306А.

Соединения Nb_3Sn по сравнению с композитными сверхпроводниками на основе системы Nb-Ti имеют более высокую критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние, составляющую ~ 18,6К и способны работать в более высоких магнитных полях с индукцией до 20-24 Тл [4].

Свойства NbTi сверхпроводника для ИТЭР: диаметр сверхпроводника — 0,820 +/− 0,005мм; длина единичного куска — не менее 1000 м; количество сдвоенных волокон — 9540; критический ток >190А.

[1] Экспериментальный термоядерный реактор, в сооружении которого принимают участие Россия, Китай, Индия, Япония, Корея, США и некоторые страны Евросоюза.

Принципиальные технологические схемы изготовления сверхпроводящих NbTi и Nb_3Sn стрендов включают следующие основные операции (Рисунки 3–4):

– получение полуфабрикатов композита в виде прутков, труб, крышек и т. п. из исходных материалов методами прессования, термической, механической и химической обработки;

– изготовление шестигранных прутков определенной длины с сердцевиной из сверхпроводящего материала с использованием процессов прессования, волочения и резки;

– составление многожильной сборки из шестигранных прутков и других элементов конструкции, ее герметизации и прессование;

– холодная деформация волочением с промежуточными термообработками до получения сверхпроводника требуемых размеров (<1 мм);

– скручивание (твистирование) провода и его калибровка.

На всех этих операциях используется различные смазки, термоприсадки, в результате поверхность промежуточных композиционных материалов становится окисленной и загрязненной. Для снятия окисных пленок механической грязи и остатков, используется процессы обезжиривания и травления.

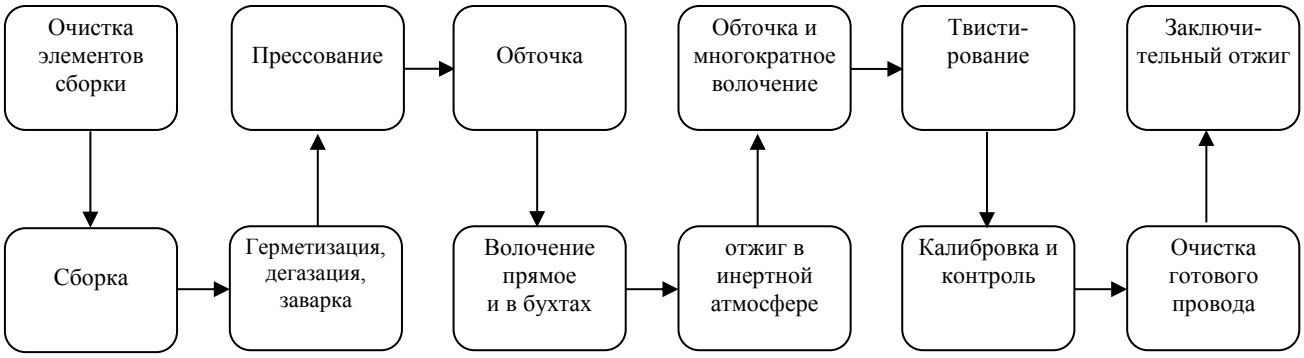


Рисунок 3. Технологическая схема производства многожильных NbTi сверхпроводников.

Обезжиривание элементов заготовок проводят с целью удаления с их поверхности жировых технологических загрязнений. По технологическому процессу изделия подвергаются обезжириванию и затем двойной промывке: первый раз — перед прохождением вихретокового контроля, второй — непосредственно перед травлением. Процесс обезжиривания длится в течение 30–40 минут согласно технологическому регламенту. Процессы травления и промывок составляют 15–20 минут, то есть обезжиривание занимает 60–70% времени, отводимого на химическую обработку деталей, являясь лимитирующей стадией процесса, а если принять во внимание тот факт, что одна и та же партия деталей подвергается обезжириванию и промывке после него дважды, становится ясно, что оптимизация и интенсификация процесса обезжиривания являются весьма актуальными. В качестве решения оптимизации операций обезжиривания предложено применение ультразвука.

Использование ультразвукового излучения в процессе химического обезжиривания в отличие от других способов позволяет достигнуть высокого качества очистки поверхности от химических и механических загрязнений. Эффективность ультразвуковой очистки поверхности определяется акустической мощностью, частотой колебаний, составом рабочего раствора. Интенсивность очистки уменьшается с повышением частоты колебаний. При частоте 20–25 кГц высокое давление распространяется на расстояние 7–8 см от источника излучения, и в этой зоне процесс идет наиболее эффективно. С повышением частоты

колебаний зона высокого давления расширяется до 10–15 см от источника ультразвука, но интенсивность очистки снижается из-за низкой амплитуды колебаний.

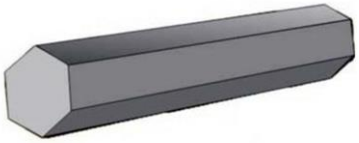
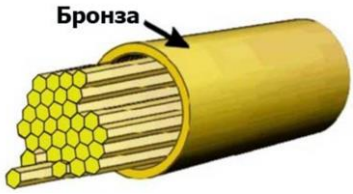
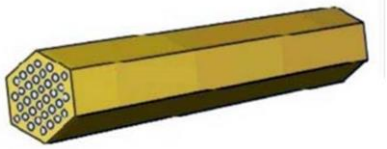
Подготовка и травление элементов первой композиционной заготовки. Сборка заготовки:	Заварка, герметизация, экструзия, волочение с промежуточными термообработками: 
Травление элементов композиционной заготовки. Сборка заготовки: 	Заварка, герметизация, экструзия, волочение с промежуточными термообработками: 
Травление элементов композиционной заготовки. Сборка заготовки:	Заварка, герметизация, экструзия, волочение с промежуточными термообработками, твистирование. Результат: готовый провод диаметром 0,82 мм:

Рисунок 4 (а, б, в). Технологическая схема производства многожильных сверхпроводников.

Увеличение температуры рабочего раствора приводит к повышению качества и скорости ультразвуковой очистки. Оптимальная температура зависит от характера загрязнений и состава рабочей среды. Для очистки изделий в водных растворах от следов невязких минеральных масел целесообразен нагрев до 55–60 °С, от следов полировочных паст — до 70–80 °С. Если рабочим слоем является вода, ее нагревают до 55–65 °С, органические растворители, если это допускается правилами техники безопасности — 40–45 °С. Очистка поверхности изделий может происходить и при комнатной температуре раствора, но значительно медленнее.

Для более полного и быстрого удаления загрязнений рекомендуется обрабатываемые детали предварительно выдерживать некоторое время в рабочем растворе без воздействия ультразвука. Это способствует набуханию приставших к поверхности частиц и ослаблению их связи с металлом. Предварительный нагрев изделий также способствует размягчению загрязнений, повышению их текучести и ускорению их последующего удаления при ультразвуковой обработке.

Ультразвуковую очистку проводят в специальных установках, включающих ванну, оборудованную соответствующими датчиками, и ультразвуковой генератор. Обрабатываемые детали следует располагать в ванне так, чтобы вся их поверхность находилась под воздействием ультразвукового поля. Перегородки или другие преграды оказывают экранирующие действия на распространение ультразвуковых колебаний. В этих

случаях необходимо устанавливать дополнительные источники излучений или перемещать детали в ванне так, чтобы все участки поверхности подвергались воздействию ультразвука. Мелкие детали целесообразно загружать в ванну в металлических или пластмассовых перфорированных корзинах или сетках.

От качества промывки после различных операций технологического процесса осаждения покрытий во многом зависит качество покрытий, работа всех электролитов и состав сточных вод.

Использование ультразвукового излучения в процессе обезжиривания позволит сократить время обезжиривания и увеличить производительность участка [5].

Таблица 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЖИМОВ ТРАВЛЕНИЕ БРОНЗЫ И ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И ВРЕМЕНИ ТРАВЛЕНИЯ НА СЪЕМ БРОНЗЫ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 25 °С

Время, с	*Съем, мкм*		
	HNO_3 60%	*HNO_3 40%*	*HNO_3 30%*
10	7	4	3
20	8	6	5
30	19	17	11
40	20	18	14
50	29	25	19
60	29	26	22
120	39	35	28
180	46	44	35
300	58	52	42

При изготовлении, транспортировке и хранении металлические изделия и полуфабрикаты подвергаются воздействию окружающей среды, в результате чего их поверхность покрывается термической окалиной и продуктами коррозии. Этот инородный слой не только ухудшает внешний вид изделий, но и препятствует выполнению последующих технологических операций. Одним из способов очистки является травление. Состав химических компонентов травления сплава различен, но основным во всех случаях химического травления является азотная кислота. Для снижения затрат были проведены исследования по снижению концентрации азотной кислоты, на шестигранных бронзовых и ниобиевых прутках, которые применяются как комплектующие для сверхпроводящих материалов. Для травления использовали азотную кислоту с концентрациями 60%, 40%, 30%, фтористоводородную кислоту 40%, фосфорную кислоту 85% и серную кислоту 96%. В ходе исследований меняли концентрации азотной кислоты и наблюдали за съемом бронзовых и ниобиевых прутков в зависимости от времени и температуры. В Таблице 1 представлены результаты исследования режимов травление бронзы и влияние концентрации азотной кислоты и времени травления на съем бронзы при температуре 25 °С.

На Рисунке 5 представлена диаграмма зависимости съема бронзового прутка от времени травления и концентрации азотной кислоты.

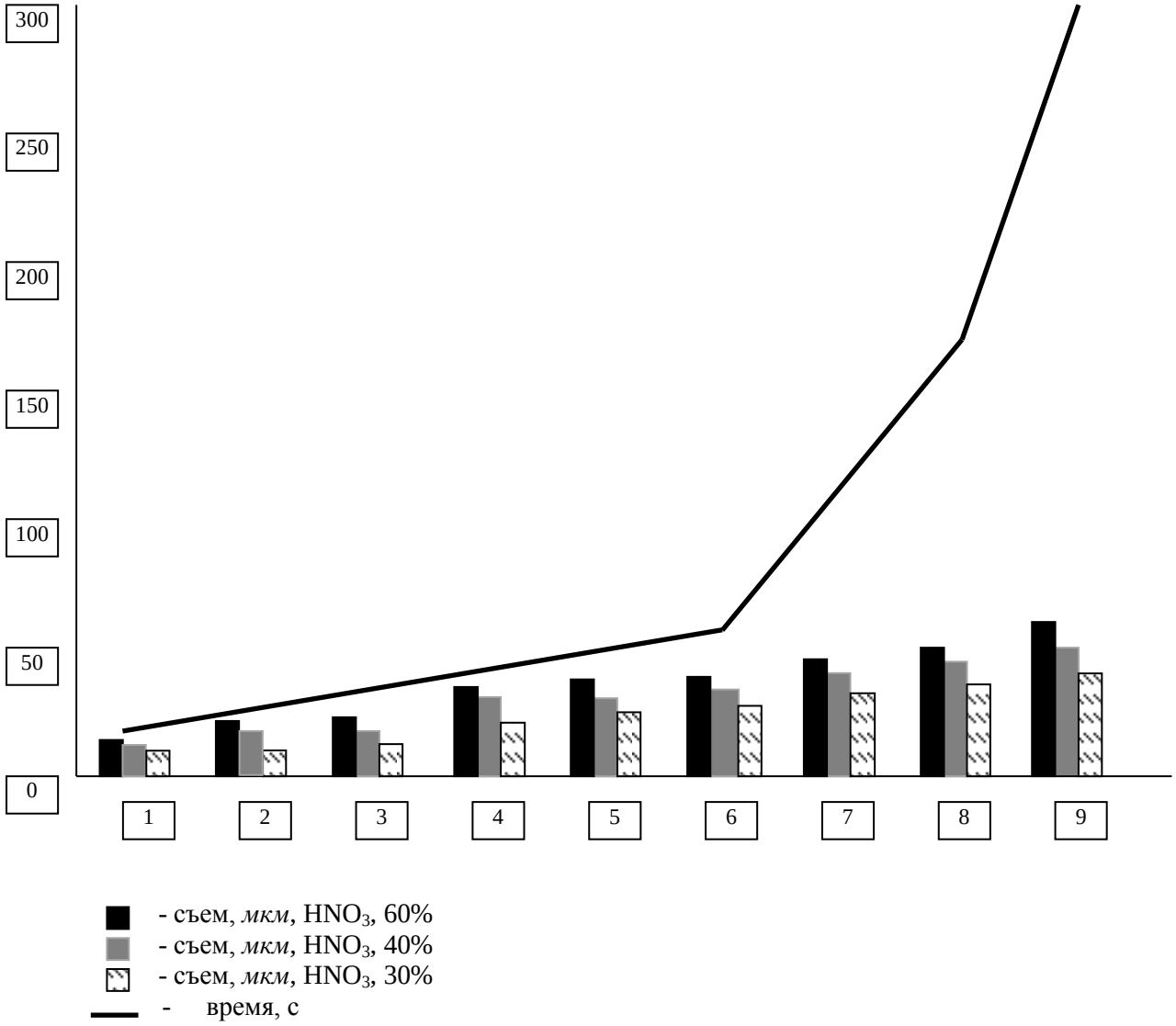


Рисунок 5. Диаграмма зависимости съема бронзового прутка
от времени травления и концентрации азотной кислоты.

В Таблице 2 показано влияние концентрации азотной кислоты при травлении на съем ниобия при температуре 25 °С.

Таблица 2.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ
ПРИ ТРАВЛЕНИИ НА СЪЕМ НИОБИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 25 °С

Время, с	*Съем, мкм*		
	HNO_3 60%	*HNO_3 40%*	*HNO_3 30%*
180	25	23	17
300	31	30	22
420	50	48	27
540	62	57	38
600	69	64	49

На Рисунке 6 представлена диаграмма зависимости съема ниобиевого прутка от времени травления и концентрации азотной кислоты.

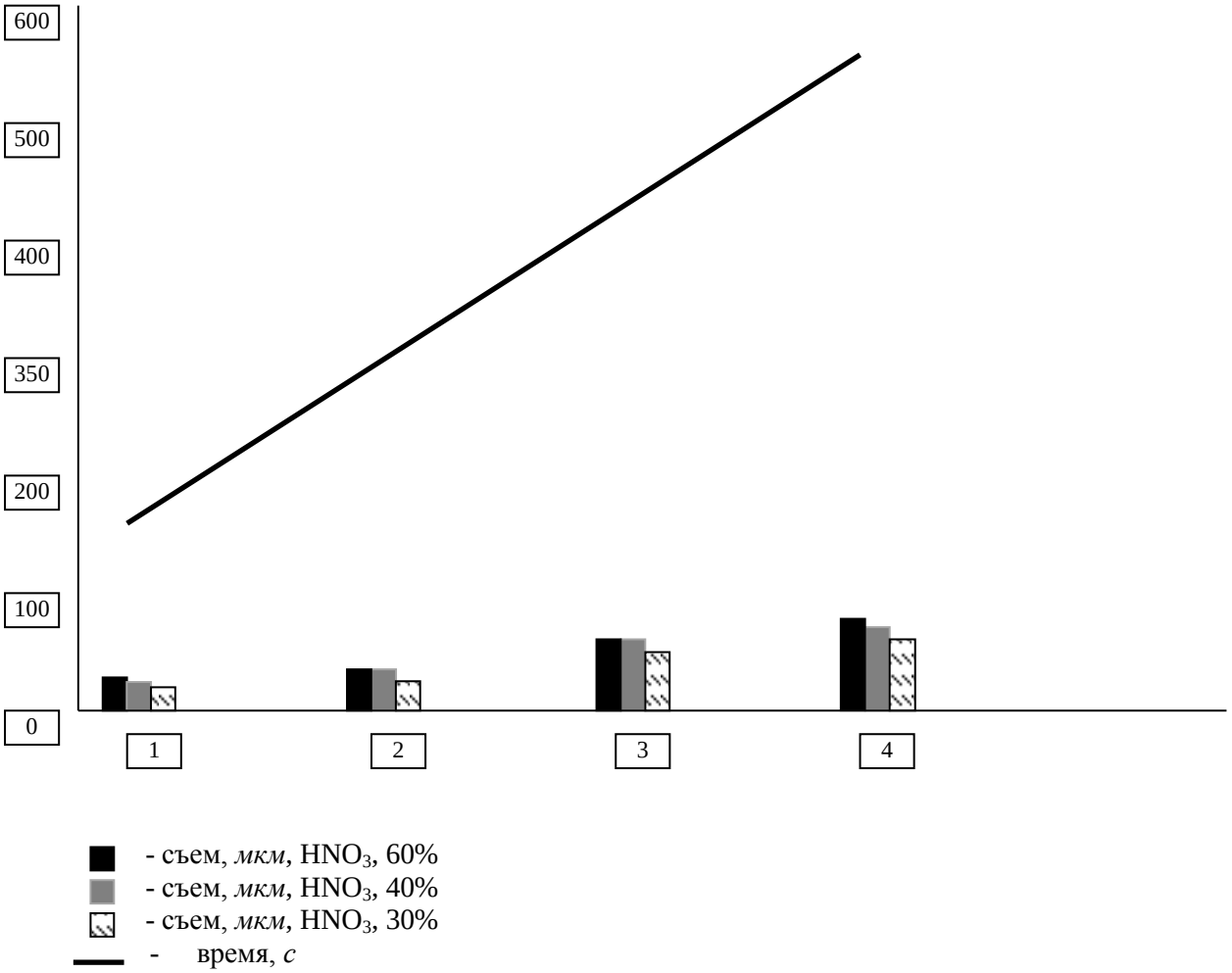


Рисунок 6. Диаграмма зависимости съема ниобиевого прутка от времени травления и концентрации азотной кислоты.

В результате интенсификации процесса время обезжиривания сокращается в 2,5–2,7 раза, что позволит увеличить производительность участка, а уменьшения концентрации азотной кислоты в 1,5 раза создает экономию средств без ухудшения качества обрабатываемой поверхности.

Список литературы:

1. Димитрова Е. Г., Латышева Т. В. Разработка технологии производства сверхпроводников композиционных изделий. Пермь: ПГТУ, 2005.
2. Панацырный В. И., Потанина Л. В. и др. Сверхпроводники в России. М.: Всероссийский НИИ неорганических материалов им. акад. А. А. Бочвара, 2004.
3. Шиков А. К. Российские низкотемпературные сверхпроводники. М.: Всероссийский НИИ неорганических материалов им. акад. А. А. Бочвара, 2004.
4. Шиков А. К., Медведев М. И. и др. Теплостабилизированный сверхпроводник на основе соединения Nb_3Sn и способ его изготовления / патент на изобретение 2008142254/09.
5. Хмелев В. Н., Леонов Г. В., Барсуков Р. В., Цыганок С. Н., Шалунов А. В. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для

интенсификации технологических процессов в промышленности, сельском и домашнем хозяйстве / Алт. гос. техн. ун–т, БТИ. Бийск: Изд–во Алт. гос. техн. ун–та, 2007.

References:

1. Dimitrova, E. G., & Latysheva, T. V. (2005). Development of the production technology superconductors of composite products. Perm, PGTU.
2. Panatsyrnyi, V. I., Potanin, L. V., & al. (2004). Superconductors in Russia. Moscow, Bochvar All-Russian Scientific Research Institute of Inorganic Materials.
3. Shikov, A. K. (2004). Russian low–temperature superconductors. Moscow, Bochvar All-Russian Scientific Research Institute of Inorganic Materials.
4. Shikov, A. K., Vorobiyov A. E., Medvedev M. I., & al. The heatstabilized superconductor on the basis of the Nb_3Sn connection and a method of its production / patent on the invention 2008142254/09.
5. Khmelev, V. N., Leonov, G. V., Barsukov, R. V., Gypsy, S. N., & Shalunov, A. V. (2007). Ultrasonic Multifunctional and Specialized Equipment for Intensification of technological processes in industry, agriculture and household / Alt. state. tehn. Univ, BTI. Biysk, Alt. state. tehn. Univ.

Работа поступила в редакцию 22.03.2017 г.

Принята к публикации 24.03.2017г.

Ссылка для цитирования:

Владимиров С. Н., Тарчигина Н. Ф. Исследование оптимальных параметров обезжиривания и травления сверхпроводящих материалов // Бюллетень науки и практики. Электрон. журн. 2017. №4 (17). С. 30–38. Режим доступа: http://www.bulletennauki.com/vladimirov-tarchigina (дата обращения 15.04.2017).

Cite as (APA):

Vladimirov, S., & Tarchigina, N. (2017). Study of optimal parameters of degreasing and etching of superconducting materials. *Bulletin of Science and Practice,* (4), 30–38.