

1304



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ
ЛАБОРАТОРИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

Ю.Ф. Бычков, И.Н. Гончаров, В.И. Кузьмин, М. Литомиский,
И.С. Хухарева

1304

**СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА
СПЛАВОВ Nb - Zr**

Дубна 1963

Ю.Ф. Бычков, И.Н. Гончаров, В.И. Кузьмин, М. Литомиский,
И.С. Хухарева

1304

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА
СПЛАВОВ Nb - Zr

Дубна 1963

В 1961 году были открыты необычные свойства интерметаллического соединения Nb_3Sn : при температуре $4,2^\circ K$ в магнитном поле 88 кэ сверхпроводимость не нарушалась при пропускании тока, плотность которого достигала 10^5 а/см²/1/. Это открыло широкие перспективы применению сверхпроводников для получения сильных магнитных полей. Впоследствии в результате интенсивных поисков подобные сверхпроводящие свойства были обнаружены у V_3Ga , V_3Si , сплавов $Nb-Zr$, $Nb-Ti$, $Mo-Re$ /4,7/. Последние три сплава вполне пригодны для изготовления проволоки обычным способом.

Как известно, сверхпроводящие свойства сплава $Nb-Zr$ зависят от целого ряда факторов /2-18,29/, прежде всего от состава. К настоящему времени наиболее полному изучению подверглись сплавы, содержащие менее 50 ат. процентов Zr . Установлено, что в полях до 30 кэ наибольшей критической плотностью тока обладают сплавы с малым содержанием Zr . С другой стороны, как было показано в /20/, критическое поле $H_k(j \rightarrow 0)$ возрастает с увеличением содержания Zr , достигая максимума ≈ 125 кэ в области 65-75 ат. процентов Zr , после чего быстро падает.

Было установлено, что при заданном внешнем поле критическая плотность тока j_k пропорциональна степени холодной деформации металла /3-7, 9,15/. При этом на холоднокатаных ленточках наблюдалась большая анизотропия j_k относительно угла между направлением внешнего поля j_k и плоскостью прокатки, а именно: при увеличении угла от 0° до 90° j_k падало в 5-30 раз /3,9/. Предполагается, что это связано с образованием в результате деформации сплава тонких сверхпроводящих пленок, плоскости которых в основном совпадают с плоскостью прокатки.

Свойства $Nb-Zr$ сплавов весьма существенно зависят от термообработки. В работе /8/ было показано, что кратковременный (15-30 мин) отжиг в вакууме проволоки из $Nb-28\% Zr$ при $800^\circ C$ приводил к увеличению j_k почти на порядок (внешнее поле 22 кэ). В /9/ приведены кривые зависимости $j_{k||}$ и $j_{k\perp}$ (т.е. плотностей тока, когда плоскость прокатки параллельна и перпендикулярна внешнему полю) от температуры отжига образцов из $Nb-25\% Zr$; длительность отжига в вакууме составляла 3 часа. Измерения проводились в поле $H = 23,5$ кэ при $T = 4,2^\circ K$. Кривые $j_{k||}$ и $j_{k\perp}$ имеют максимум в области $500-750^\circ C$. При этом почти исчезает зависимость j_k от угла между полем и плоскостью прокатки, что по мнению авторов /9/, связано с существенным изменением характера образований, по которым течет сверхпроводящий ток: образования "пленочного" типа уступают место "нитевидным". В этой же работе приведена зависимость $j_{k||}$ и $j_{k\perp}$ от состава сплавов $Nb-Zr$, отожженных в течение 3 часов при $600-800^\circ C$. Максимальные абсолютные значения j_k (23,5 кэ) получены для образцов, содержащих 35-50% Zr .

Нужно отметить, что кривые зависимости j_k от H даже для одного состава значительно различаются в работах разных авторов. В качестве одного из лучших результатов приведем опубликованную в /10/ характеристику проволоки из $Nb-25\% Zr$ со степенью холодной деформации $> 99\%$: при $T = 4,2^\circ K$ - $j_k(30 \text{ кэ}) = 1,5 \cdot 10^5$ а/см², $j_k(50 \text{ кэ}) = 8 \cdot 10^4$ а/см²,

а после 60 кэ j_k резко падает, так что $j_k(70 \text{ кэ})=80 \text{ а/см}^2$. При $T=2,24^\circ\text{К}$ вся кривая $j_k(H)$ сдвигается примерно на 13 кэ вправо. Все измерения были сделаны в поле, перпендикулярном току в образце.

Весьма обнадеживающим является результат, приведенный в работе^{/14/} для проволоки из сплава 25% Zr - 70% Nb - 5% Ta : даже в поле 90 кэ критическая плотность тока оставалась не ниже $2 \cdot 10^4 \text{ а/см}^2$ (степень деформации 98%, без термообработки).

При рассмотрении опубликованных данных видно, что сверхпроводящие свойства сплавов даже одного состава значительно различаются вследствие сильного влияния ряда металлургических факторов: метода выплавки, содержания примесей, характера и степени деформации, термообработки и т.д. Описаны в основном сплавы Nb - Zr , близкие по составу к 25% Zr , в то время как сплавы с большим содержанием Zr , обладающие максимальными H_k , почти совершенно не исследованы.

В настоящей работе были исследованы сплавы Nb - Zr , содержащие от 0 до 80% Zr . Наибольшее внимание было уделено сплавам на основе Zr (65% Zr и выше), которые изучались как в неотожженном состоянии, так и после различного рода термических обработок.

Приготовление образцов и методика измерений

Известно, что сплавы ниобия с цирконием являются пластичными во всей области концентраций, если исходные металлы не содержат большого количества примесей, особенно газовых. Вследствие этого в качестве исходных материалов для приготовления образцов мы использовали цирконий, подвергнутый нодидной рафинировке, и ниобий, очищенный электронно-лучевой переплавкой в вакууме ($\lesssim 10^{-4}$ мм рт.ст.). Слитки Nb - Zr весом 20 г выплавлялись в дуговой печи МИФИ-9-3 с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере чистого аргона. Плавка производилась на медном, охлаждаемом водой поду. Некоторые сплавы из тех же исходных материалов выплавлялись в электронно-лучевой печи, в вакууме. Для достижения гомогенности слитки в обоих случаях переворачивались и переплавлялись от 2 до 5 раз.

Сплавы исследовались в состоянии бета твердого раствора, которое в сплавах, содержащих менее 75% Zr , фиксировалось в литых образцах за счет быстрого охлаждения на медном поду; в случае большего содержания Zr (75% и выше) для получения бета-структуры приходилось закалывать сплавы из бета-области в воду (см. таблицу 1). Готовые слитки обтачивались до 5 мм, затем прокатывались в ленту. Часть образцов подвергалась термической обработке. Отжиг проводился в запаянных кварцевых ампулах (вакуум $\approx 10^{-2}$ мм рт.ст.), в которые вместе с образцами помещался геттер (стружка ниобия). Образцы отжигались либо в виде ленточек толщиной ≈ 1 мм, которые после отжига подвергались дополнительной холодной деформации, либо в виде тонкой фольги (толщиной 0,03-0,05 мм), не подвергавшейся последующей механической обработке.

В качестве образцов использовались узкие полоски фольги длиной 50-60 мм, шириной $\approx 0,5$ мм, толщиной 0,03-0,05 мм. К концам такой полоски приваривались точечной сваркой

пластинки из никеля, к которым припаивались токовые контакты (их сопротивление при $4,2^{\circ}\text{K}$ было $\approx 10^{-5}$ ом). Для осуществления потенциальных контактов в середине образца на расстоянии 20 мм друг от друга наносились электролитическим путем две узкие полоски меди, к которым припаивались потенциальные провода.

Измерялись температура сверхпроводящего перехода T_k и критическая плотность тока j_k в полях до 28 кэ при температуре $4,2^{\circ}\text{K}$. T_k определялась от температурной зависимости сопротивления образцов, которое измерялось потенциометром типа Р-306 с точностью до 0,002 ом при измерительном токе $\approx 0,5$ ма. Для измерения температуры использовался угольный термометр сопротивления, изготовленный в Институте физических проблем АН СССР. Зависимость сопротивления такого термометра от температуры дается формулой:

$$\lg R + (\lg R)^2 = \frac{B}{T}.$$

Коэффициент B определялся в точке кипения жидкого гелия ($4,2^{\circ}\text{K}$) и в точках перехода в сверхпроводящее состояние чистого Pb ($7,2^{\circ}\text{K}$) и Nb ($9,5^{\circ}\text{K}$). За T_k принималось значение температуры, соответствующее середине сверхпроводящего перехода ($R = 0,5 R_0$, где R_0 — остаточное сопротивление).

Для измерения j_k в магнитном поле использовался магнит со сверхпроводящими кольцами, аналогичный описанному в работе /21/. Зазор между полюсами составлял 2,5 мм, диаметр полюсов — 3 мм. Сверхпроводящие кольца были изготовлены из сплава $NbZr$ (рис. 1).

8 образцов вставлялись в специальную рамку так, что плоскость прокатки была параллельна, а направление тока в образце перпендикулярно магнитному полю. В этой же рамке была закреплена катушка для измерения поля. При передвижении рамки в зазор между полюсами магнита попадали либо один из образцов, либо измерительная катушка. Напряжение, возникающее на потенциальных выводах образца фиксировалось милливольтметром (до $\approx 0,2$ мв), а в некоторых случаях — гальванометром с чувствительностью $8 \cdot 10^{-7}$ в/дел. Специальная система реле прерывала ток через образец при переходе его в нормальное состояние (при появлении ≈ 10 мв). Параллельно образцам включались шунты из медной проволоки $/R$ (300°K) ≈ 1 ом/.

РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Сверхпроводящие свойства неотожженных сплавов

На рис. 2 показаны результаты измерения критической плотности тока в зависимости от магнитного поля для холоднодеформированных образцов разного состава. Степень деформации указана в таблице 1. Наибольшие значения j_k в поле 28 кэ имеют сплавы, содержащие 10–30% Zr . На эту же область концентраций приходится максимум критических температур (рис. 3). Полученные в настоящей работе значения T_k находятся в хорошем согласии с данными Халма и Блауджера /19/ для сплавов с 10–60% циркония. Сходство кривых зависимости T_k и j_k от состава сплава, по-видимому, указывает на глубокую внутреннюю связь этих факторов.

Для некоторых образцов (главным образом отожженных) отмечался нерегулярный разброс j_k при постоянном H . На рисунках этот разброс показан вертикальными отрезками на кривых $j_k(H)$.

2. Свойства сплавов 65-80% Zr , подвергнутых термообработке

На рис. 4 представлена зависимость j_k в поле 27 кэ и T_k от температуры одночасового отжига для сплава $Nb-80\% Zr$. В случае 65% Zr эти кривые имеют такой же вид, однако максимум сдвинут в область более высоких температур (650-750°C). То, что в [9] не наблюдалось возрастания j_k после термообработки ленточек, содержащих 80% Zr , по-видимому, объясняется слишком высокой для этой концентрации температурой отжига.

Было проведено рентгенографическое исследование $Nb-80\% Zr$, отожженного при 570°C в течение 1 часа. Съемка велась на CuK_α - излучении методом отражения от поверхности. На поверхности ленты было обнаружено 3 фазы: $\alpha - Zr$, исходная β -фаза с 80% Zr и небольшое количество β -фазы с 15% Zr . На глубине 0,02 мм количество $\alpha - Zr$ резко уменьшается, а начиная с глубины 0,05 мм, α -фаза и тем более обогащенная Nb β -фаза с 15% Zr не наблюдаются вообще. Таким образом, новые фазы в данном случае образуются лишь в тонком поверхностном слое.

Для выяснения влияния фазового состава на сверхпроводящие свойства измерялась критическая плотность тока образцов после удаления с лент, отжигавшихся в течение 2 часов при 570°C поверхностных слоев разной толщины. Было установлено, что после снятия с поверхности слоя толщиной 0,1; 0,2; 0,3 мм j_k практически не меняется (во всех случаях образцы имели одну и ту же степень деформации). Из этого можно заключить, что возрастание j_k после непродолжительного отжига обусловлено изменением структуры кубического объемно-центрированного твердого раствора, т.е. началом рекристаллизации холоднодеформированного сплава, а не образованием новых равновесных фаз. Путем металлографического исследования образцов с 80% Zr было установлено, что после одночасового отжига при 570°C образуются мелкие зародыши β -фазы, размер которых составляет $\approx 10^{-3}$ мм; после 100-часового отжига их размер $\approx 3 \cdot 10^{-3}$ мм. В обоих случаях текстура сохраняется. Отжиг при 800°C и 900°C приводит к полной рекристаллизации сплава, и размер зерен β -фазы в этих случаях составляет соответственно 0,02-0,05 мм и 0,1-0,2 мм.

Смещение максимума в сторону более высоких температур отжига при уменьшении содержания Zr от 80 до 65%, по-видимому, происходит вследствие повышения температуры рекристаллизации β -твердого раствора. Возрастание j_k у $Nb-80\% Zr$ после отжига при 400°C, возможно, следует связывать также с субмикроскопическими выделениями метастабильной ω -фазы, образующейся по всему объему сплава и приводящей, в свою очередь, к большим искажениям решетки. Чтобы выяснить влияние ω -фазы, образцы $Nb-80\% Zr$ отжигались при 400°C в виде тонкой фольги и после отжига дополнительно не деформировались. Как видно из рис. 5, увеличение длительности отжига привело к сильному росту j_k . Это, по-видимому, связано с образованием ω -фазы, так как после продолжительного отжига (10 и больше часов) при более высокой температуре у образцов, не подвергавшихся

дополнительной деформации, критическая плотность тока оказалась существенно ниже, чем у образцов с промежуточным отжигом. Можно предполагать, что это связано с частичным уничтожением во время отжига текстуры прокатки, тем более заметным, чем продолжительнее отжиг (ср. кривые 2,3 рис. 6 и кривые 4, 5 рис. 7).

Увеличение длительности промежуточного отжига $Nb-80\% Zr$ до 100-200 часов при $570^\circ C$ привело к некоторому снижению критической плотности тока при одновременном существенном возрастании T_k (рис. 8).

Л и т е р а т у р а

1. J.E.Kunzler, E.Buchler, F.S.L.Hsu, J.H.Wernick. Phys. Rev. Lett., 6, 89 (1961).
2. J.E.Kunzler. Bull. Am. Phys. Soc., 6, 298 (1961).
3. T.G.Berlincourt, R.R.Hake, D.H.Leslie. Phys. Rev. Lett., 6, 671 (1961).
4. J.E.Kunzler. Rev. Mod. Phys., 33, 501 (1961).
5. M.A.R.LeBlanc. Phys. Rev., 124, 1423 (1961).
6. G.D.Kneip, J.O.Betterton, D.S.Easton, J.O.Scarbrough, J. Appl. Phys., 33, 754 (1962).
7. J.E.Kunzler. J. Appl. Phys. Suppl. 33, 1042 (1962).
8. C.W.Berghout. Phys. Lett., 1, 292 (1962).
9. В.Д.Бородич, А.П.Голубь, А.К.Комбаров, М.Г.Кремлев, Н.К.Мороз, Б.Н.Самойлов, В.Я.Филькин. ЖЭТФ, 44, 110 (1963).
10. P.R.Aron, H.C.Hitchcock. J. Appl. Phys., 33, 2242 (1962).
11. J.J.Stekly. Bull. Am. Phys. Soc., 7, 323 (1962).
12. C.N.Whetstone, A.D.McInturff, D.B.Sullivan, C.E.Roos. Bull. Am. Phys. Soc., 7, 323 (1962).
13. A.D.McInturff, C.N.Whetstone, D.B.Sullivan, C.E.Roos. Bull. Am. Phys. Soc., 7, 323 (1962).
14. R.M.Rose, J.Wulff. J. Appl. Phys., 33, 2394 (1962).
15. Е.М.Савицкий, В.В.Барон, В.Р.Карасик, С.Ш.Ахмедов, В.Я.Пахомов, М.И.Бычкова. ПТЭ, № 1, 182 (1963).
16. Von. I.Dietrich, H.Pfisterer, Ch.Richter, R.Weyl, U.Zwicker. Z. fur Naturforschung, 18a, 93 (1963).
17. З.А. Куц, Н.М. Рейнов, Н.И. Кривко, Т.А.Сидорова, А.А.Фогель. ФТТ, № 5, 361(1963).
18. C.J.Bergeron, L.D.Roberts, R.W.Boom. Bull. Am. Phys. Soc., 7, 574 (1962).
19. J.K.Hulm, R.D.Blaugher. Phys. Rev., 123, 1569 (1961).
20. T.G.Berlincourt, R.R.Hake. Phys. Rev. Lett., 9, 293 (1962).
21. В.Р. Карасик, Р.ШАкчурин, С.Ш. Ахмедов. ПТЭ, № 2, 179 (1962).
22. R.G.Trenting, J.H.Wernick, F.S.L.Hsu. High Magnetic Fields, New York-London, p. 597 (1962).

Рукопись поступила в издательский отдел
17 мая 1963 г.

Т а б л и ц а 1

Состав исследованных в состоянии β -твердого раствора Nb-Zr-сплавов, способ их приготовления, степень деформации при прокатке.

Содержание циркония, вес. %	Метод выплавки	Термическая обработка	Обжатие при холодной прокатке, %
0	Электронно-лучевая печь	-	99,5
10	Дуговая печь	Горячая ковка + отжиг при 1200°, 3 ч., быстрее охлаждение	98
15	Электронно-лучевая печь	-	98
26	Электронно-лучевая печь		98
38	Дуговая печь	-	99
50	Дуговая печь	-	99
58	Дуговая печь	-	99
64	Электронно-лучевая печь	-	98
75	Дуговая печь (плавлен из штабикового ниобия)	Закалка в воду от 900°	99
80	Дуговая печь	—"	98

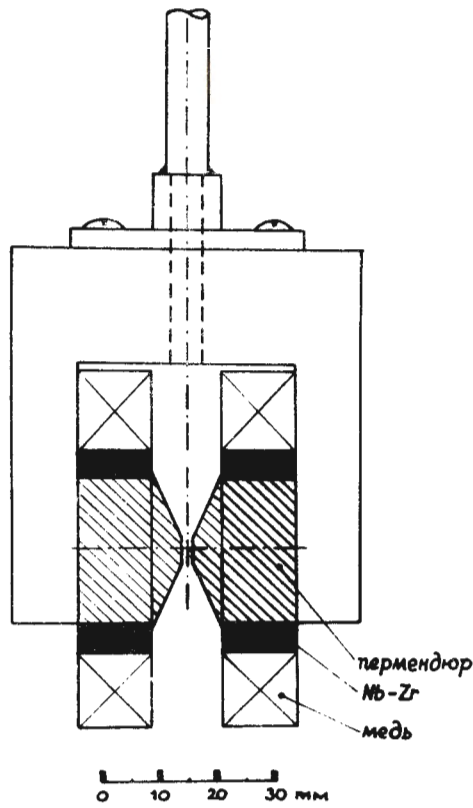


Рис. 1. Электромагнит со сверхпроводящими кольцами.

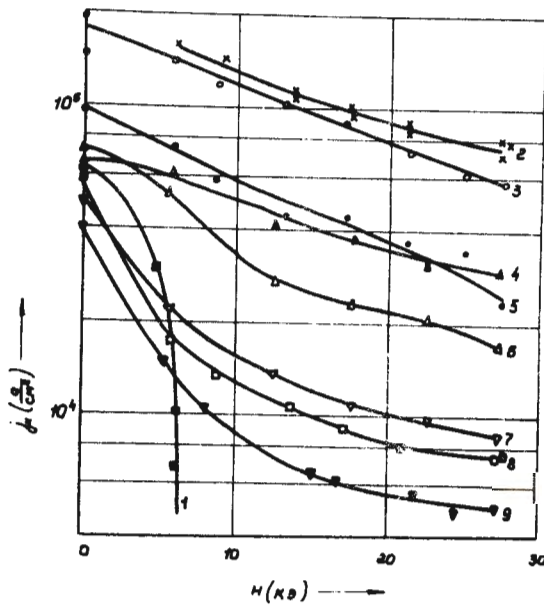


Рис. 2. — $j_k(H)$ неотожженных образцов.

Содержание Zr (% по весу):

- | | | |
|--------|--------|--------|
| 1) 0; | 4) 50; | 7) 80; |
| 2) 15; | 5) 38; | 8) 64; |
| 3) 10; | 6) 58; | 9) 75. |

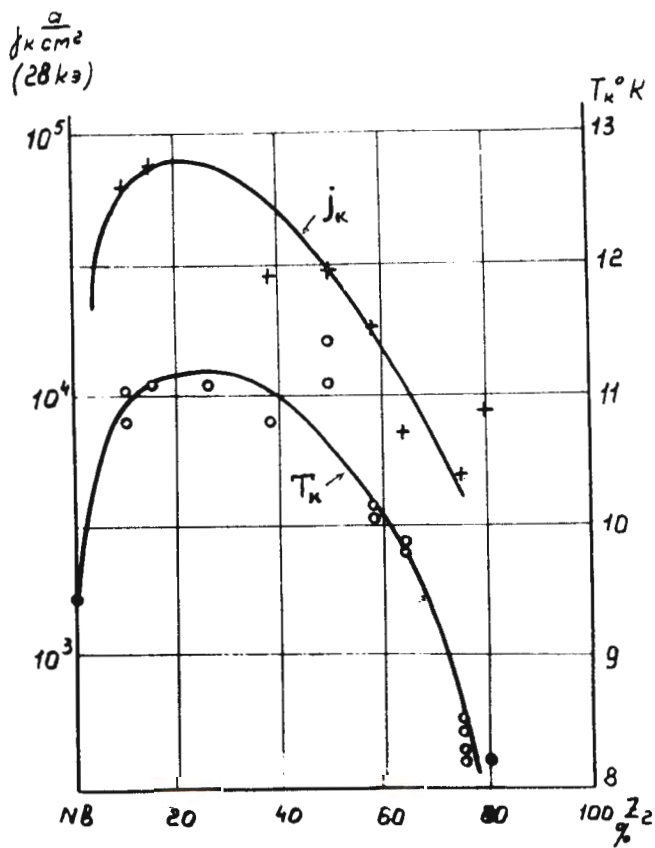


Рис. 3. Зависимость j_k и T_k от концентрации Zr .

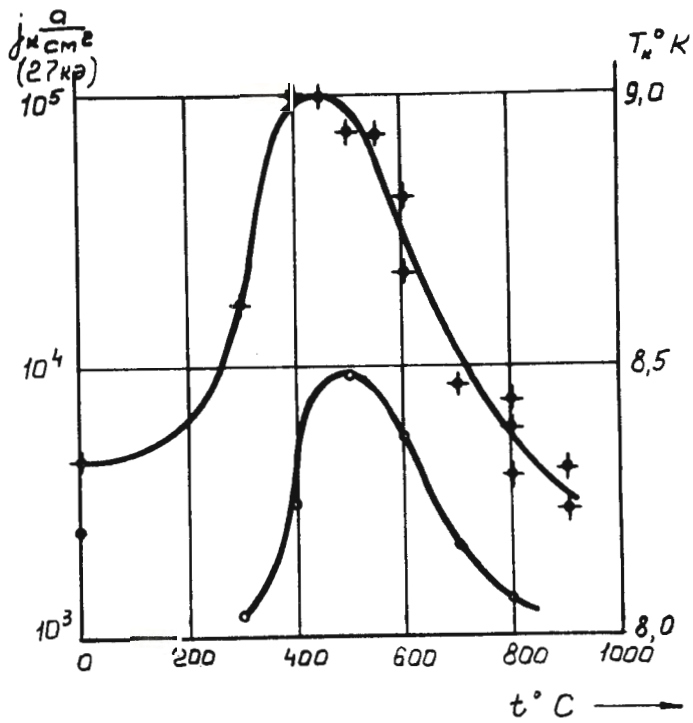


Рис. 4. Зависимость j_k и T_k от температуры 1-часового отжига Nb - 80% Zr . Обозначения: + - j_k
o - T_k

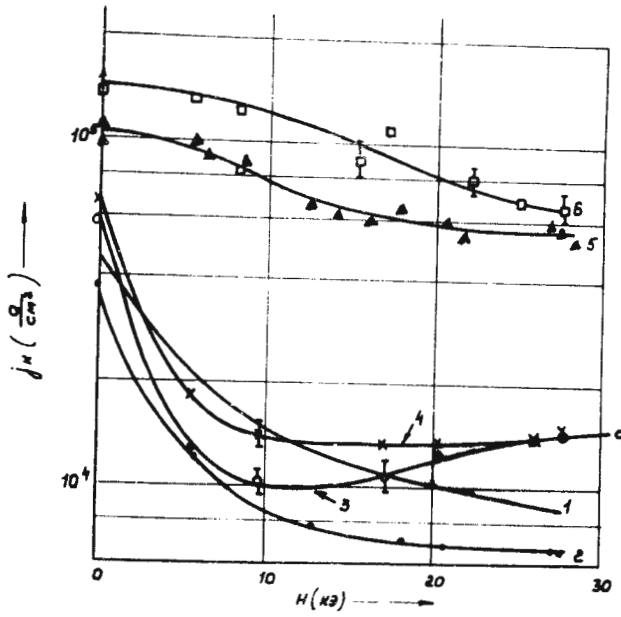


Рис. 5. Зависимость $j_k(H)$ для Nb -80% Zr после отпуски при 400°C.

№	Обозначение	Длительность отпуски
1		неотож. обр.
2	•	15 мин
3	◦	35 мин
4	✕	40 мин в атмосфере воздуха
5	▲	1,5 час.
6	◻	10 час.

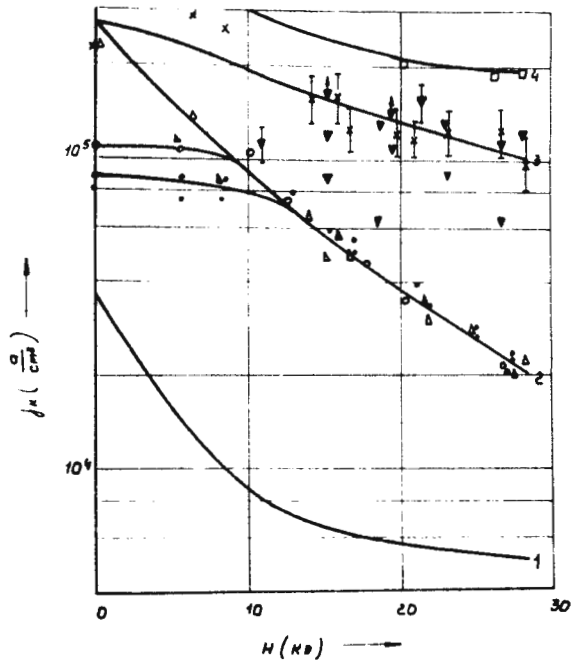


Рис. 6. Зависимость $j_k(H)$ для Nb-75% Zr , отож-
женного при 570°C.

№	Обозна- чение	Длительн. отжига	Степень деф. после отжига
1		неотож.	
2	○	200 час.	90%
	●	100 час.	91%
	△	10 час.	отж. фольга
3	▽	10 час.	89-92,5%
	x	1 час.	89,5%
4	□	2 час.	88-91%

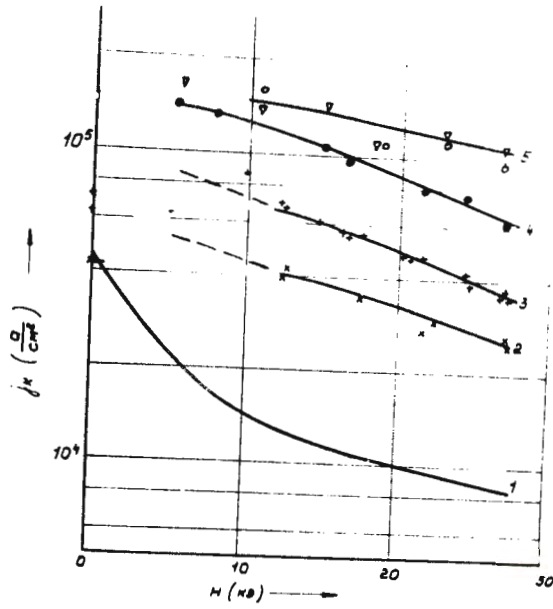


Рис. 7. Зависимость $j_k(H)$ для Nb-80% Zr ,
отожженного при 570°C

№	Обозначение	длительн. отжига	Степень деф. после отжига
1		неотож.	
2	x	100 час.	83-86%
3	+	200 час.	84%
4	•	1 час	отжигалась фольга
5	▼	1 час	83,5 %
6	o	10 час.	86 %

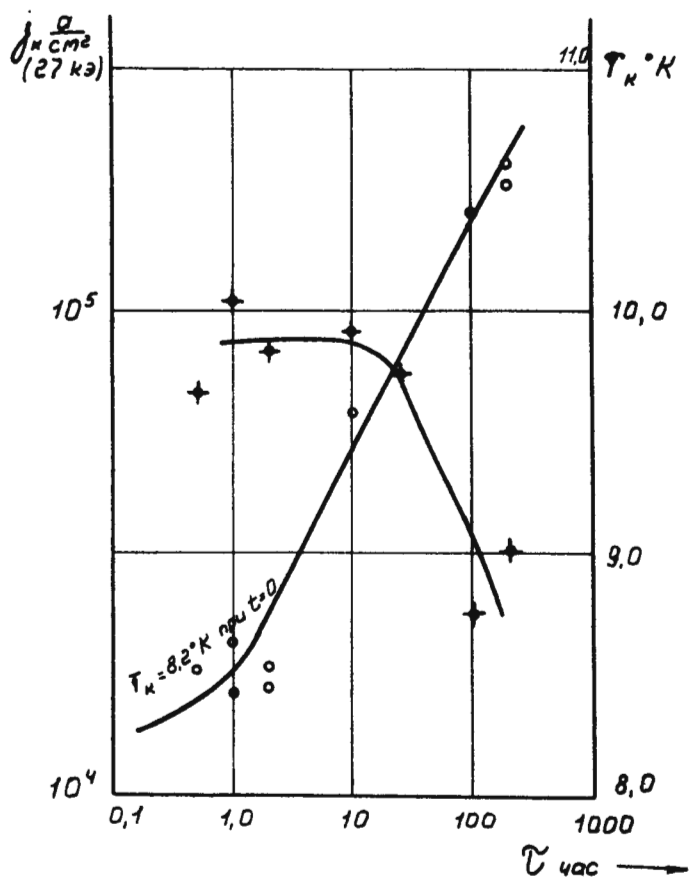


Рис. 8. Зависимость j_k и T_k Nb - 80% Zr от длительности отжига при 570°C. Обозначения:

- + - j_k
- o - T_k .