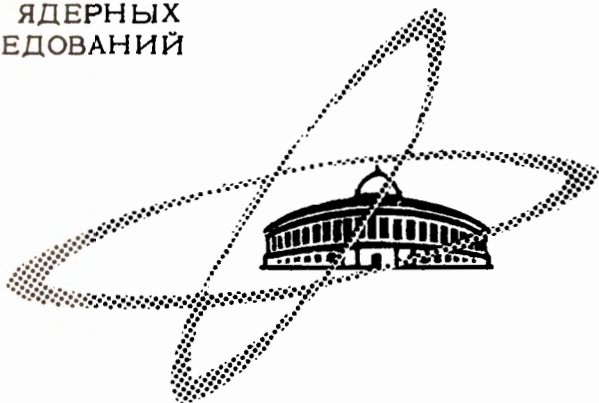


Б-241

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2612



И.А. Баранов, Ю.Ф. Бычков, И.Н. Гончаров,  
М.Т. Зуев, М.Литомиский, Л.В. Петрова,  
И. Ружичка, В.Я. Филькин, Р.С. Шмулевич

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА  
ТЕРМООБРАБОТКИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СПЛАВА

Nb - 75% Zr

ЛАБОРАТОРИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

1966

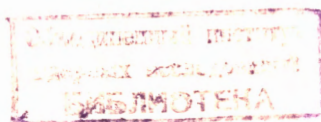
4139/3 чф.

И.А. Баранов, Ю.Ф. Бычков, И.Н. Гоячаров,  
М.Т. Зуев, М.Литомиский, Л.В. Петрова,  
И. Ружичка, В.Я. Филькин, Р.С. Шмулевич

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА  
ТЕРМООБРАБОТКИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕГО СПЛАВА

Nb - 75% Zr

Направлено в журнал "Физика металлов и металловедение"



Сплавы системы Nb - Zr в широком интервале концентраций представляют интерес как сверхпроводящий материал с высокими значениями критической плотности тока  $j_0$  и верхнего критического магнитного поля  $H_{c2}$ . При этом максимальными критическими полями обладают сплавы с большим содержанием циркония<sup>/1-3/</sup> (рис. 1а). Однако в холоднодеформированном состоянии они имеют значительно более низкие  $j_0$  в средних полях, чем сплавы с 25-33% Zr<sup>/3-5/</sup> (рис. 1б), вследствие чего последние подробно исследовались во многих работах и широко используются для изготовления сверхпроводящих соленоидов с полями до 60 кГс.

В опубликованных нами ранее работах<sup>/5-7/</sup> сообщалось, что с помощью термообработки при 450°-550°С в сочетании с холодной деформацией можно увеличить критическую плотность тока в сплаве Nb - 75% Zr более чем на порядок (до 10<sup>5</sup> а/см<sup>2</sup> в поле ≈ 30 кГс), т.е. можно сделать этот сплав пригодным для изготовления соленоидов. Следует подчеркнуть, что чем ниже температура отжига, тем менее выражены так называемые "эффекты деградации" критического тока в соленоидах, т.е. уменьшение его по сравнению с  $j_0$  в коротких образцах. Поэтому при использовании сверхпроводящей проволоки для изготовления соленоидов обычного типа, в которых сверхпроводящий материал не зашунтирован очень большим количеством меди, приводящей к полной стабилизации<sup>/8/</sup>, применяют низкотемпературный отжиг (≈ 500°С) даже для сплавов с содержанием циркония < 75%. Это приходится делать несмотря на то, что максимальные  $j_0$  в коротких образцах из этих сплавов получаются при значительно более высоких температурах (вплоть до 700-800°С)<sup>/9-11/</sup>. Неудобство заключается в том, что незначительные колебания температуры отжига около 500°С приводят в случае этих сплавов к большим изменениям  $j_0$ , и поэтому трудно добиться стабильных результатов. В этом смысле сплав Nb - 75% Zr обладает тем преимуществом, что максимальные  $j_0$  получают - ся при 500° ± 50°С и небольшие ошибки в температуре мало сказываются на результатах.

В настоящей работе подробно исследовались влияние длительности отжига при разных температурах (400-550°С) и влияние степени холодной деформации после промежуточного отжига на критическую плотность тока, а также на другие физические свойства и, в частности, на пластичность проволоки из Nb - 75% Zr.

Исследовались три серии проволок, характеристики которых приведены в таблице. Пластичность сплава Nb - 75% Zr такова, что он, в отличие от сплавов с пониженным содержанием Zr, позволяет получать медное покрытие достаточной толщины (0,05 - 0,07 мм) методом плакирования, т.е. путем протяжки проволоки в медном "чулке". При этом отпадает необходимость в ряде трудоемких операций (очистка и электролитическое медиение). Кроме того, это позволяет проводить промежуточный отжиг проволоки в аргоне (чем достигается высокая однородность температуры) без предварительной очистки, причем загрязнение проволоки газами практически исключается.

#### Влияние длительности отжига на свойства Nb - 75% Zr

На рис. 2 показано изменение  $j_0$ , измеренной при  $4,2^\circ\text{K}$  в поперечном поле 27 кгс, а также пластичности,  $N$ , от длительности отжига ( $N$  обозначает число гибов с перегибом на  $\pm 90^\circ$  до разрушения проволоки; радиус кривизны при изгибе 3 мм). Из рисунка видно, что при увеличении времени отжига до трех часов  $j_0$  заметно понизилось только в случае окончательного отжига при  $550^\circ\text{C}$ . В то же время после более длительного отжига пластичность, оценивавшаяся по результатам испытаний на переменный изгиб, была значительно ниже, чем при кратковременном отжиге.

Проведенные нами ранее<sup>/5,6/</sup> испытания ленточных образцов после отжига в течение длительного времени (вплоть до 200 часов) при  $570^\circ\text{C}$  с последующей холодной деформацией также показали, что кратковременные отжики приводят к существенно большему повышению  $j_0$ , чем длительные. Лишь при сравнительно низкой температуре ( $\approx 400^\circ\text{C}$ ) увеличение длительности старения до 10 час. приводило к монотонному возрастанию  $j_0$ .

Такое поведение  $j_0$  связано с изменениями при отжиге микроструктуры и фазового состава, который определялся с помощью рентгенографических методов и путем изучения кинетики изменения физических свойств. В процессе отпуска при  $400-500^\circ\text{C}$  происходило образование очень мелких и даже субмикроскопических выделений  $\omega$ - и  $\alpha$ -фазы, обладающих низкими  $T_c$  и  $H_c$  (см. рис. 3;  $D_\omega/D_\beta$  и  $D_\alpha/D_\beta$  обозначают количества  $\omega$ - и  $\alpha$ -фазы относительно исходной  $\beta$ -фазы). При  $500^\circ\text{C}$   $\omega$ -фаза существовала лишь на начальных стадиях распада при кратковременном отжиге. Количество равновесной  $\omega$ -фазы монотонно возрастает с увеличением времени отжига, причем одновременно увеличиваются и размеры зерен. Появление  $\alpha$ -фазы может быть не только результатом распада  $\beta$ -твердого раствора, но и результатом стабилизации кислородом циркония из-за большого сродства его к кислороду<sup>/12/</sup>.

Кроме того, не исключено, что определенный вклад в увеличение  $j_0$  при отжиге

вносит появление зародышей рекристаллизации. Это следует, во-первых, из того, что температура рекристаллизации сплавов системы Nb-Zr увеличивается с понижением содержания циркония, и именно таким же образом увеличивается оптимальная температура отжига, при которой наблюдаются максимальные  $j_0$ . Во-вторых, мы установили прямыми измерениями, что при некоторых температурах отжига, меньших температуры рекристаллизации, наблюдается существенное повышение  $j_0$  даже в таких системах, в которых выделение новых фаз вообще не должно происходить (подробные результаты будут опубликованы позднее).

Из приведенных на рис. 2 и 3 данных видно, что изменения фазового состава при отжиге сопровождается не только изменениями  $j_0$ , но и резкими изменениями таких свойств, как ТЭДС, удельное электросопротивление и внутреннее трение. Ввиду того, что эти свойства можно измерять при комнатных или, во всяком случае, не при гелиевых температурах, удобно и целесообразно применить измерение этих свойств для контроля качества сверхпроводящей проволоки по длине.

#### Влияние холодной деформации после промежуточного отжига на свойства проволоки

Чтобы выяснить, как изменяется  $j_0$  от степени холодной деформации после промежуточного отжига, были изготовлены образцы проволоки (серия III) диаметром 1,35; 0,8; 0,4 мм. После отжига на этом диаметре при 500°C в течение 1 часа все проволоки были протянуты до  $\varnothing$  0,2 мм (вытяжки равны 45 : 1; 16 : 1; 4 : 1 соответственно). Как видно из рис. 4, критическая плотность тока в средних полях мало зависит от степени холодной деформации после отжига. Однако с увеличением поля различие проявляется все сильнее: образцы, подвергнутые промежуточному отжигу, имеют существенно более высокие  $j_0$ , чем те, которые подвергались отжигу на конечном диаметре. На рис. 5 представлены результаты измерения в полях до 80 кГс нескольких пар образцов из разных серий. Легко видеть, что, несмотря на относительно невысокие степени холодной деформации после промежуточного отжига (вытяжки порядка 4:1),  $j_0$  у этих образцов, начиная с некоторых полей, в несколько раз больше, чем у тех, которые подвергались окончательному отжигу.

Таким образом, учитывая, что пластичность проволоки снижается при значительной степени холодной деформации (рис. 4), можно считать, что для получения высоких результатов достаточно проводить промежуточный отжиг проволоки на диаметре, в 2 - 3 раза превышающем конечный диаметр готовой сверхпроводящей проволоки из Nb - 75% Zr .

## Обсуждение результатов

В настоящей работе независимыми измерениями подтвержден сделанный нами ранее /7/ вывод о том, что сильное увеличение  $j_0$  при отжиге Nb-Zr сплавов на основе Zr связано не с увеличением числа линейных или точечных дефектов, а с мелкодисперсными выделениями новых фаз с плохими сверхпроводящими свойствами и, возможно с появлением зародышей рекристаллизации в  $\beta$ -твердом растворе. (Это следует из того, что в состояниях с высокими плотностями тока удельное электросопротивление и внутреннее трение,  $Q^{-1}$ , зависящее соответственно от концентрации вакансий и плотности дислокаций, не только не увеличиваются, но, наоборот, значительно уменьшаются - рис. 4). Такая картина согласуется с моделью Андерсона /13,14/, связывающей увеличение  $j_0$  со стабилизацией линий магнитного потока в сверхпроводниках II рода различными дефектами кристаллической решетки.

Результаты, относящиеся к влиянию на  $j_0$  промежуточного или окончательного отжига, нужно, по-видимому, объяснять различием в микроструктурах образцов, т.к. фазовый состав при холодной деформации после отжига не менялся. На рис. 6 представлены микроструктуры сплава, отожженного при  $500^\circ\text{C}$ , (1 час) без последующей деформации и с последующей протяжкой от  $\varnothing 1,35$  до  $\varnothing 0,2$  мм. Непосредственно после отжига образуются сравнительно равноосные частицы  $\alpha$ -фазы размером  $\sim 10^{-5}$  см с расстоянием между ними порядка  $10^{-4}$  см. При последующем волочении мягкие выделения  $\alpha$ -фазы (почти чистый цирконий) вытягиваются вдоль направления протяжки и их поперечный размер уменьшается до  $\sim 10^{-6}$  см, а длина возрастает до  $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  см. Расстояние между частицами становится  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  см. Таким образом, холоднодеформированный после отжига сплав, обладающий высокими  $j_0$  в больших полях, содержит значительное количество волокон несверхпроводящей фазы, вытянутых вдоль проволоки и сравнительно равномерно распределенных по сечению. При этом в любом поперечном сечении проволоки количество несверхпроводящих включений на единицу поверхности во много раз выше, чем у проволоки, подвергнутой окончательному отжигу и содержащей лишь отдельные, редко расположенные зерна. Можно полагать, что различие в  $j_0$  становится особенно заметным в больших полях потому, что "жесткость" решетки линий магнитного потока возрастает с увеличением поля и здесь становится важным удержание их на возможно большем числе центров привязывания ("пиннинга"), расположенных на расстояниях, по порядку величины близких к расстояниям между вихревыми линиями  $d(H)$ .

Последнее можно оценить следующим образом. Если решетка линий треугольная /15/, то плотность линий  $n = 4/\sqrt{3} d^2$ . С другой стороны, в результате того, что каждая вихревая линия содержит один квант магнитного потока,  $\phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-7}$  гс.см<sup>2</sup>, и полагая, что в больших полях  $B = H_{\text{внешн}} = n \phi_0$ , получим для полей 50-80 кгс:

$$d = \sqrt{4\phi_0 / \sqrt{3} H} = (3,5 - 2) \cdot 10^{-5} \text{ см.}$$

Таким образом, при промежуточном отжиге действитель-

но создаются условия распределения центров пиннинга, близкие к оптимальным. Не исключено также, что более высокие  $j_0$  при промежуточном отжиге получаются и из-за некоторого увеличения количества линейных дефектов при последующей холодной деформации.

Следует отметить, что мелкодисперсный характер выделений в сплаве Nb - 75% Zr при низкотемпературном отжиге приводит к почти полному отсутствию эффектов деградации тока в соленоидах, изготовленных из этого сплава. Так, например, в соленоиде на 62 кгс<sup>/16/</sup>, изготовленном из проволоки II серии, отношение критических токов в коротком образце к критическим токам в соленоиде не превышало 1,2 - 1,3 даже в небольших полях.

Из всего вышесказанного следует, что проволока из сплава Nb - 75% Zr, подвергнутая промежуточному отжигу (на диаметре, в 2 - 3 раза превышающем конечный) при 450-500°C в течение короткого времени ( $t = 1$  час) обладает очень хорошими сверхпроводящими свойствами, высокой пластичностью и прочностью<sup>/7/</sup>. Ввиду этого, а также учитывая большую стабильность полученных свойств на разных партиях проволоки, технологичность и экономичность, можно полагать, что проволока из сплава Nb - 75%Zr найдет широкое применение при изготовлении сверхпроводящих соленоидов для создания полей, превышающих 50 - 60 кгс.

Т а б л и ц а 1  
Характеристика исследованных проволок

Серия	Пром.от- жиг на $\varnothing$ , мм	Конечный $\varnothing$ , мм	Температу- ра отжига, °C	Длительн. отжига, час	Толщина медного "чулка", мм	Условия отжига
Ia	0,5	0,25	400,500,570	1	-	вакуум
Iб	-	0,265	400,450,500	1	-	вакуум
IIa	0,7	0,33	475	1	0,07	аргон
IIб	-	0,29	500	1	0,05	аргон
III	0,4;0,8; 1,35	0,2	400,450,500	1,3,10	-	вакуум

Исходный диаметр  $\approx 5$  мм.

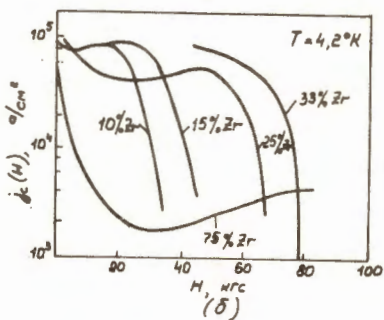
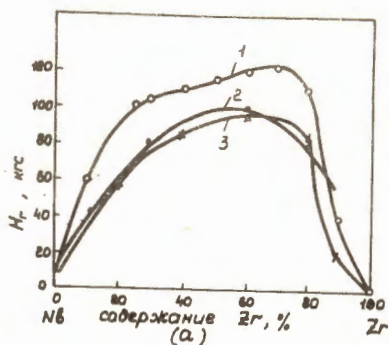
#### Л и т е р а т у р а

1. T.G.Berlincourt, R.R.Hake. Phys.Rev.Lett., 9, 293 (1962).
2. K.M.Ralls, R.M.Rose, J.Wulff. J.Appl. Phys., 36, 1225 (1965).

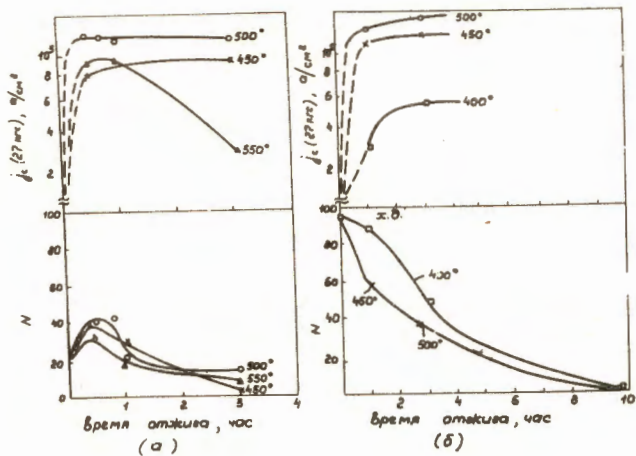
3. K.M.Ralls, A.L.Donlevy, R.M.Rose, J.Wulff. *Meta llurgy of Advanced Electronic Materials*, Interscience, N.Y.- London, 19, 35 (1963).
4. B.S.Chandrasekhar, M.S.Walker, H.Riemersma, F.E.Werner. *Proc. of the 8-th Int. Conference on Low Temperature Phys.*, London, 1963.
5. J.E.Bychkov, I.N.Goncharov, V.I.Kuzmin, M.Litomisky, I.S.Khukhareva. *Proc of the 3-rd Regional Conference on Physics of Low Temperatures, Prague*, p.53 (1964);  
См. также: Ю.Ф. Бычков и др. Препринт ОИЯИ, 1304, Дубна, 1963.
6. Ю.Ф. Бычков, И.Н. Гончаров, В.И. Кузьмин, И.С. Хухарева. ПТЭ, № 2, 170 (1964).
7. Ю.Ф. Бычков, И.Н. Гончаров, И.С. Хухарева. ЖЭТФ, 48, 818 (1965).
8. A.R.Kantrowitz, Z.J.J.Stekly. *Appl. Phys. Lett.*, 6, 56 (1965).
9. I.R.Aron, H.C.Hitchcock. *Superconductors*, p. 115, N.Y.- London, 1962.
10. Е.М. Савицкий, В.В. Барон, В.Р. Карасик, Р.Ш. Акчурич, М.И. Бычкова, В.Я. Пахомов, ПТЭ, № 1, 182 (1963); В.Р. Карасик. *Физика и техника сильных магнитных полей*. "Наука", Москва, 1964, стр. 298.
11. 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).
12. V.C.Marcotte, W.L.Larsen, D.E.Williams, J.Less-common metals, 7, 373 (1964).
13. P.W.Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, 9, 309 (1962).
14. P.W.Anderson, Y.B.Kim. *Rev. Mod. Phys.*, 36, 39 (1964).
15. J.Matricon. *Phys. Lett.*, 9, 289 (1964).
16. И.Н. Гончаров. Препринт ОИЯИ, Р-2533, Дубна, 1965.

Рукопись поступила в издательский отдел  
9 марта 1966 г.

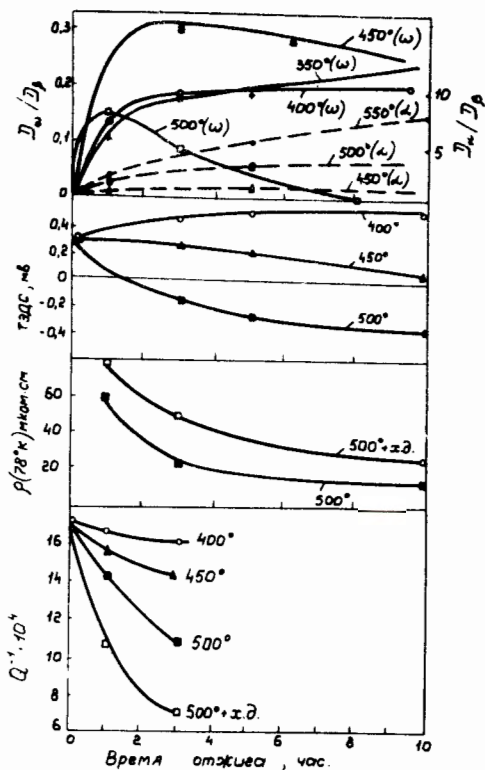




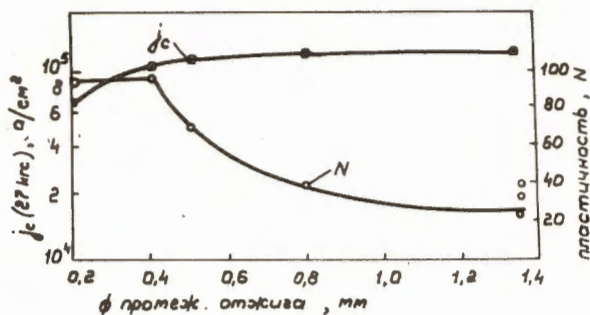
Р и с. 1. Влияние состава на верхнее критическое магнитное поле  $H_c$  и  $j_c(H)$  в поперечном поле для холоднотекстурированных сплавов Nb-Zr.  
 Кривые (а): 1-  $H_c$ , измеренное при  $1,2^\circ\text{K}$  и  $j = 10 \text{ а/см}^2$  (по данным работы [1]);  
 2-  $H_c$  ( $4,2^\circ\text{K}$ ;  $1 \text{ а/см}^2$ ) из [2];  
 3-  $H_c$  ( $4,2^\circ\text{K}$ ;  $10 \text{ а/см}^2$ ) из [3].



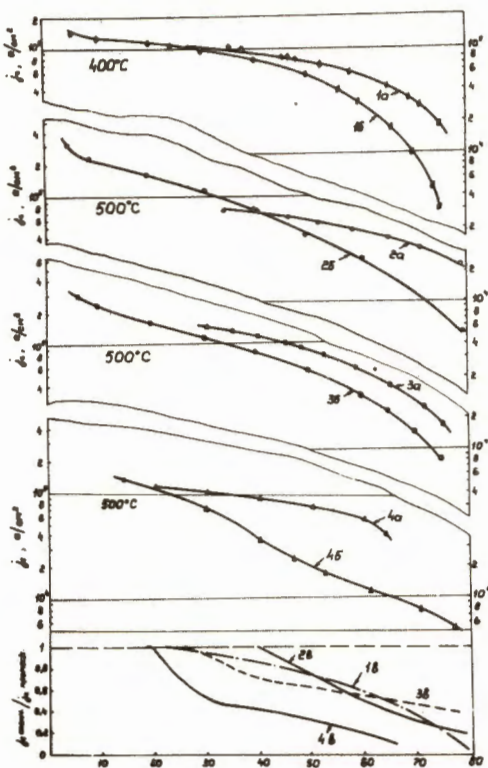
Р и с. 2. Влияние длительности отжига на  $\sigma_{0.2}$  (27 кгс), а также на пластичность,  $N$ , проволоки серии IIб (окончательный отжиг) - (а) и серии III (промежуточный отжиг на  $\varnothing 1,35$  мм) - (б).



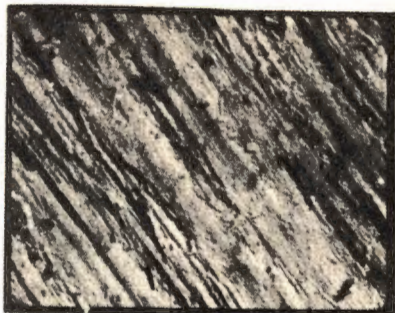
Р и с. 3. Кинетика изменения при окончательном отжиге: содержания  $\omega$ -фазы ( $D_{\omega}/D_{\beta}$ ) и  $\alpha$ -фазы ( $D_{\alpha}/D_{\beta}$ ); термоэлектродвижущей силы Nb-Zr в паре с медью (контакт при 78°K); удельного электросопротивления при 78°K; внутреннего трения,  $Q^{-1}$  при 300°K.



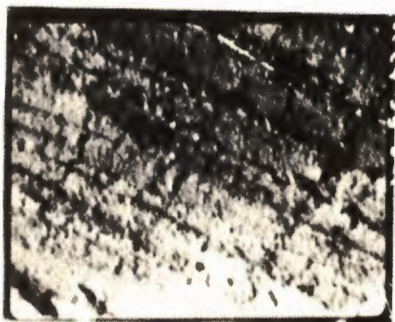
Р и с. 4. Зависимость  $j_c$  (27 кгс) и пластичности от степени холодной деформации после промежуточного отжига (проволока III серии; конечный  $\phi$  0,2 мм).



Р и с. 5.  $j_c(H)$  при 4,2°K для проволок с промежуточным (кривые с индексом (а)) и окончательным (кривые с индексом (б)) отжигом. Внизу отношения  $j_{c \text{ оконч.}} / j_{c \text{ промец.}}$  соответствующих пар. 1 и 3 - проволоки серии I; 2 - серии II; 4 - серии III (с промежуточным отжигом на  $\phi$  0,5 мм).



(a)



(б)

Р и с. 6. Микроструктура проволоки серии III, подвергнутой промежуточному (а) и окончательному (б) отжигу (увеличение  $\times 23000$ ).