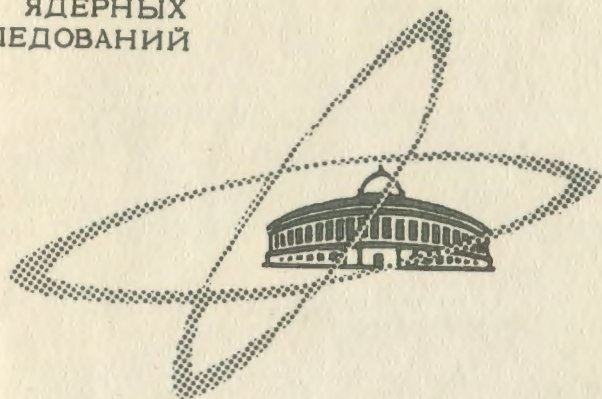


Б-959

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

2782



Ю.Ф. Бычков, И.Н. Гончаров, В.А. Мальцев,
Л.В. Петрова, М.Н. Токарев, И.С. Хухарева

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА ДИСПЕРСНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ
НА КРИТИЧЕСКУЮ ПЛОТНОСТЬ ТОКА
В СПЛАВАХ ЦИРКОНИЙ-НИОБИЙ

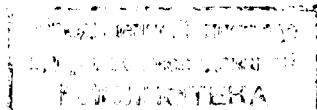
ЛАБОРАТОРИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

1966

2782

Ю.Ф. Бычков, И.Н. Гончаров, В.А. Мальцев,
Л.В. Петрова, М.Н. Тохарев, И.С. Хухарева

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА ДИСПЕРСНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ
НА КРИТИЧЕСКУЮ ПЛОТНОСТЬ ТОКА
В СПЛАВАХ ЦИРКОНИЙ-НИОБИЙ



УЗ 75 / 2 чр.

Хорошо известно, что критическая плотность сверхпроводящего тока является структурночувствительным свойством: ее величину можно резко изменить путем пластической деформации и термической обработки сплавов (см., например, /1,2/). В ряде работ развивается теоретическая модель Гортера-Андерсона /3-5/, которая связывает увеличение критической плотности тока с наличием разного рода несовершенств решетки: дислокаций /6/, неоднородностей состава /7/, пор /8-10/. Для экспериментальной оценки влияния различных дефектов необходимо создавать в сплавах несовершенства одного определенного рода, чтобы их эффект не маскировался.

В настоящей работе предполагалось исследовать изменение рекристаллизованных сплавов Nb-(75 - 80)% Zr при последующей закалке от высоких температур (1000-1400°С), в результате которой должно увеличиваться количество точечных дефектов, а также при последующем низкотемпературном отпуске, во время которого выделяются мелкодисперсные частицы ω - или α -фазы, обладающие плохими сверхпроводящими свойствами [$T_c(\omega\text{-фазы}) < 4^\circ\text{K}$, $T_c(\alpha\text{-фазы}) < 1^\circ\text{K}$].

Кроме того, в работе изучалось влияние на j_c зародышей рекристаллизации, образующихся во время отжига нелегированного ниобия при температурах ниже температуры рекристаллизации. Для определения структурных изменений, происходящих при термической обработке, наряду с рентгеновским и металлографическим методами использовались измерения термоэлектродвижущей силы - физического свойства, резко зависящего от фазового состава, а также измерялись микротвердость (H_v) и электропроводность (ρ).

Приготовление образцов и методика измерений

В качестве исходного материала для исследования бралась холоднодеформированная с большой степенью обжатия проволока из сплавов Nb-80% Zr, Nb-75% Zr из ниобия диаметром $0,15 \pm 0,25$ мм.

Применялось три вида термической обработки.

1) Образцы проволоки длиной 15 см из сплава $Nb - 75\% Zr$ подвергались быстрому охлаждению от температуры 800, 1000, 1200 и 1400°C. Проволока нагревалась в вакууме $3 \div 5 \times 10^{-5}$ мм ртутного столба на универсальном вакуумном распылителе путем пропуска через нее электрического тока. Одновременно с образцом нагревали тем же способом до 1800°C геттер-пирокониевую ленту толщиной 1 мм. После 20-минутной выдержки при заданной температуре следовало быстрое охлаждение, которое достигалось отключением тока и применением массивных токоподводов, в которых были зажаты концы проволоки.

2) Проволока из $Nb - 80\% Zr$ и $Nb - 75\% Zr$ подвергалась закалке с 900°C в воде после выдержки в течение 1 часа, затем образцы длиной 80 см подвергались отпуску при 450°C в течение 1,5 и 20 часов с охлаждением в воде вместе с кварцевой колбой.

3) Холоднодеформированная ниобиевая проволока подвергалась отжигу при температурах 500–800°C в течение 1 часа с охлаждением в воде.

Низкотемпературные отжиги проходили в эвакуированной кварцевой колбе, заполненной геттером-стружкой из ниобия.

Критические токи в образцах измерялись в поперечном магнитном поле до 30 кгс, создаваемом в магните со сверхпроводящей обмоткой. Измерения велись при температуре жидкого гелия (4,2°K). В качестве критерия перехода из сверхпроводящего в нормальное состояние при пропускании через образец электрического тока принималось появление на его концах разности потенциалов 0,02 – 0,05 мв.

Термоэлектродвижущая сила образцов в паре с медью измерялась низкоомным потенциометром с точностью $\pm 0,002$ мв. В качестве "+" принимался знак чистого ниобия в паре с медью, "-" – знак т.э.д.с. $\alpha - Zr$ в паре с медью. Концы проволоки зажимались в медных блячках; один из них опускался в жидкий азот, другой находился при комнатной температуре.

Величина микротвердости определялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г на нетравленных шлифах. Как показали измерения, травление почти не влияет на величину микротвердости вследствие высокой твердости образцов и малой склонности к наклепу.

Съемка рентгенограмм велась непосредственно от проволок на цилиндрическую пленку в рентгеновской камере РКД.

Результаты исследования и их обсуждение

Влияние закалки от высоких температур на свойства сплава $Nb - 75\% Zr$

Измерения критической плотности тока показали, что с увеличением температуры закалки наблюдается тенденция к росту j_c . Величина j_c в максимальном поле для сплава, закаленного от 1400°C, близка к значению j_c для холоднодеформированной проволоки того же состава ($\sim 10^4$ а/см²), в то время как для сплава, закаленного с 1000°C, величина j_c составляет всего 4×10^2 а/см² (рис. 1). Изменение j_c сопровождалось изменением структуры сплава. С повышением температуры закалки увеличивался размер зерна в сплаве от 0,03–0,04 мм при 800°C до диаметра проволоки (0,25 мм) при 1200–1400°C (рис. 2). Линии на рентгенограммах проволок, закаленных с температур 1200 и 1400°C, становятся прерывистыми. Кроме того, на рентгенограммах, снятых от проволок, закаленных с 1200 и 1400°C, четко разделяется дублет на линиях под большими углами. Это свидетельствует о том, что с увеличением температуры закалки сами зерна становятся более совершенными, а микронапряжения в них снимаются. На рентгенограммах проволок, закаленных в УВР с высоких температур, кроме линий исходного бета-твердого раствора, четко видны линии карбида циркония ZrC . Линии ZrC непрерывны, что свидетельствует о том, что размер частиц ZrC близок к 10^{-5} см. Образование карбида циркония обусловлено взаимодействием с парами диффузионного масла. Появление карбида при высокотемпературных отжигах приводит к повышению микротвердости проволоки, а т.э.д.с. при этом почти не изменяется. Можно было ожидать, что во время высокотемпературного отжига этих проволок будет образовываться стабилизированная кислородом альфа-фаза за счет большого сродства циркония к кислороду^{/11/}. Однако отсутствие линий $\alpha - Zr$ и незначительное изменение т.э.д.с. свидетельствует о том, что в данном сплаве количество этой фазы значительно меньше количества ZrC .

Таким образом, в данном случае выделить влияние точечных дефектов на j_c не удалось, т.к. повышение j_c по-видимому, почти целиком происходит за счет появления дисперсных выделений ZrC , которые играют роль эффективных центров пиннинга^{/4,5/}.

Влияние отпуска на свойства закаленных $Nb - Zr$ сплавов

Известно, что выделение мелкодисперсной ω -фазы при распаде β -твердого раствора в процессе отпуска холоднодеформированных $Nb - Zr$ проволок приводит к значительному росту j_c ^{/12/}. Представляло интерес выяснить, какое влияние на j_c оказывает распад β -твердого раствора при отпуске закаленных, но не деформированных сплавов.

Как показано на рис. 3 и 4, j_c возрастает по мере увеличения продолжительности старения при 450°C после закалки от 900°C сплавов Nb с 80 и 75% Zr. Рост j_c идет параллельно с возрастанием микротвердости сплавов.

Термоэлектродвижущая сила для закаленного Nb - 75% Zr сплава составляет 0,172 мВ. Возрастание т.э.д.с. до значения 0,226 мВ в случае одночасового старения свидетельствует о выделении ω -фазы. Вслед за максимумом наблюдается уменьшение величины т.э.д.с., что говорит о распаде ω -фазы и превращении ее в α -фазу. Аналогичным образом изменяется и электросопротивление этого сплава. При распаде β -твердого раствора, кроме ω -фазы, образуется обогащенная ниобием β' -фаза. С увеличением продолжительности старения возрастает ее количество, о чем свидетельствует увеличение T_c сплава (T_c β' -фазы больше, чем T_c исходной β -фазы).

Возрастание микротвердости H_v сплавов с увеличением продолжительности старения также косвенно свидетельствует об увеличении количества дисперсных фаз.

На оптическом микроскопе не удалось обнаружить каких-либо выделений, т.е. изменений, происходящие в сплавах при их старении, носят субмикроскопический характер. После 20-часовой выдержки на рентгенограммах были видны линии α -фазы, а при более коротких выдержках новых фаз обнаружено не было.

Как ω -, так и α -фазы являются практически несверхпроводящими, и увеличение их количества в сверхпроводящей матрице - β -твердом растворе, по-видимому, и приводит к возрастанию j_c .

Известно, что распад β -твердого раствора в холоднодеформированных сплавах с увеличением продолжительности отжига j_c достигает максимума при выдержках порядке одного или нескольких часов, после чего наблюдается спад j_c вследствие коагуляции дисперсных фаз^{/2/}. В случае закаленных сплавов j_c возрастает значительно медленнее. При выдержках в течение 20-часов все еще продолжается монотонное возрастание j_c , и возможно достижение более высоких значений критической плотности тока при более длительных отжигах.

Возрастание критического тока после низкотемпературного отпуска закаленного сплава Nb - 85% Zr недавно наблюдалось в работе Кинга и др.^{/12/}: с увеличением длительности отпуска при 400°C до 188 часов j_c монотонно возрастало от 5×10^1 до 10^4 а/см² в поле 25 кэ. По мнению авторов, такое возрастание критического тока связано с дисперсными выделениями омега-фазы, образовавшейся диффузионным путем, в то время как ω -фаза, образовавшаяся при закалке этого сплава бездиффузионным путем не приводила к получению высоких значений j_c . По нашему мнению, различие в сверхпроводящих свойствах закаленного и отпущенного сплава Nb - 85% Zr

вызвано не столько различием в механизме образования ω -фазы при закалке и отпуске, сколько различием в количестве ω -фазы в разных состояниях как известно^{/13/}, в закаленном сплаве с 85% Zr линии ω -фазы не обнаруживаются (т.е. ее очень мало), а при отпуске их интенсивность становится значительной. При сравнении результатов Кинга и др.^{/12/} с результатами, полученными нами, необходимо учитывать, что процесс распада β -твердого раствора в сплаве с 85% Zr идет существенно быстрее, чем распад в сплавах с 80 и 75% Zr, так как с увеличением содержания ниобия возрастает стабильность бета-твердого раствора.

Влияние отжига ниже температуры рекристаллизации на свойства ниобия

Исследование проводилось на проволоке из ниобия двух видов, различавшихся чистотой. Более чистая проволока в холоднодеформированном состоянии имела $T_c = 9,45^\circ\text{K}$, $H_{c2} = 8$ кэ (при токе 2×10^2 а/см²), электросопротивление 17 микроом.см при комнатной температуре и 2,8 микроом.см при 10°K , микротвердость 280 кг/мм² при диаметре проволоки 0,15 мм и 230 кг/мм² при диаметре проволоки 0,3 мм. Проволока с большим содержанием примесей в холоднодеформированном состоянии имела $T_c = 8,2^\circ\text{K}$, $H_{c2} = 13$ кэ (при токе 2×10^2 а/см²), остаточное сопротивление 12 микроом.см, отношение электросопротивления при комнатной температуре к остаточному электросопротивлению равнялось 2,4 и микротвердость - 390 кг/мм². Судя по величине T_c , ρ_n и по увеличенному на 0,3% параметру решетки, во второй проволоке содержалось около 1-2 ат. % кислорода^{/14/}. Предполагалось оценить влияние зародышей рекристаллизации, образующихся при отжиге ниобия ниже температуры рекристаллизации (близкой к 1000°C) на критический ток. Отжиги первой проволоки при 500, 600, 700°C привели к снижению j_c (в кгс) по сравнению с холоднодеформированным образцом (рис. 5). Из этих опытов следует, что происходящее при отжиге уменьшение напряжений в решетке - о чем свидетельствует снижение остаточного сопротивления и уменьшение размытия рентгеновских линий с повышением температуры отжига - приводит к снижению j_c , а зародыши рекристаллизации ниобия, образующиеся в процессе возврата сравнительно чистого металла, по-видимому, не влияют на j_c . Это согласуется с теоретическими представлениями: между сверхпроводящими свойствами зародышей рекристаллизации ниобия, образующихся при возврате, и свойствами ниобиевой матрицы имеется лишь небольшое различие, поэтому они не оказывают стабилизирующего действия на линии магнитного потока. При отжиге второй проволоки с большим содержанием примесей кислорода, в отличие от вышеописанного, наблюдалось повышение критического тока в 2-3 раза после 1-часового отжига холоднодеформированной проволоки при $500-600^\circ\text{C}$ (рис. 6). После отжига при 900°C критический ток в поле 8 кгс уменьшился по сравнению с холоднодеформированным образцом в 3,5 раза. Линии ниобия на рентгенограммах, размытые в

случае исследования холоднодеформированной проволоки, с повышением температуры отжига становятся существенно более резкими — происходит снятие искажений в решетке ниобия. Одновременно появляются слабые резкие линии новых фаз — NbO и Nb_2O т.е. в матрице появляются дисперсные частицы оксидов ниобия, которые, вероятно, и способствуют повышению j_c по сравнению с холоднодеформированным образцом. Уменьшение критического тока после отжига при $800^\circ C$ обусловлено, с одной стороны, процессом рекристаллизации, а с другой — укрупнением окисных частиц при увеличении температуры отжига (хотя общее количество оксидов в этом случае и выше).

Понижение остаточного сопротивления проволоки после отжига при $550-800^\circ C$ и возрастание T_c , по-видимому, связано с уменьшением содержания кислорода в твердом растворе за счет выделения окисной фазы. После отжига при высоких температурах ($800^\circ C$) ρ_n и T_c приближаются к значениям этих величин, характерных для холоднодеформированной проволоки. Не исключено, что это является результатом поглощения проволокой дополнительных количеств кислорода во время отжига.

З а к л ю ч е н и е

1. В ряде случаев возрастание критического тока происходит при уменьшении искаженности решетки и вызывается образованием дисперсных выделений с плохими сверхпроводящими свойствами.

2. Наблюдавшееся при повышении температуры закалки от 800 до $1400^\circ C$ увеличение j_c сплава $Nb - 75\% Zr$ объясняется выделением в твердом растворе частиц карбида циркония, образовавшихся за счет взаимодействия с парами диффузионного масла.

3. В рекристаллизованных сплавах $Nb - 80\% Zr$ и $Nb - 75\% Zr$, закаленных с $800^\circ C$, в процессе их последующего отпуска при $450^\circ C$ происходит возрастание j_c . Так же, как и при отпуске холоднодеформированных образцов, это объясняется распадом β -твердого раствора с образованием дисперсных выделений w -фазы и α -фазы.

4. Отжиг холоднодеформированной проволоки из чистого ниобия при температурах $500-700^\circ C$ (что ниже температуры рекристаллизации) приводит к понижению j_c , т.е. дисперсные зародыши рекристаллизации не повышают критического тока, а отжиг проволоки с большим содержанием примесей кислорода приводит к повышению j_c за счет образования дисперсных выделений NbO и Nb_2O .

Л и т е р а т у р а

1. В.Д. Бородин, А.П. Голубь, А.К. Комбаров, М.Г. Кремлев, Н.К. Мороз, Б.Н. Самойлов, В.Я. Филькин. ЖЭТФ, 44, 110 (1963).
2. Ю.Ф. Бычков, И.Н. Гончаров, И.С. Хухарева. ЖЭТФ, 48, 818 (1965).
3. C.J.Gorter. Phys.Lett., 1, 69 (1962); Phys.Lett., 2, 26 (1962).
4. P.W.Anderson. Phys.Rev.Lett., 9, 309 (1962).
5. P.W.Anderson, Y.B.Kim. Rev.Mod.Phys., 36, 39 (1964).
6. W.W.Webb. Phys.Rev.Lett., 11, 111 (1963).
7. L.E.Toth, I.P.Pratt. Appl.Phys.Lett., 4, 75 (1964).
8. J.Silcox, R.W.Rollins. Appl.Phys.Lett., 2, 231 (1963). Rev.Mod.Phys., 36, 52 (1964).
9. Ko Yasukoch et al., J.Phys.Soc.Japan, 19, 137; 19, 1649 (1964); 21, 89 (1966).
10. J.Friedel, P.G.De Gennes, J.Matricon. Appl.Phys.Lett., 2, 119 (1963).
11. V.C.Marcotte, W.L.Larsen, D.E.Williams. J.LessCommon Metals, 8, 99 (1965).
12. A.H.King et al., Cryogenics, 5, 230 (1965).
Ю.Ф. Бычков, В.Н. Маскалец, А.Н. Розанов. Инж-физический журнал, 3, 95 (1960).
14. W.D.Sorbo. Phys.Rev., 132, 107 (1963).

Рукопись поступила в издательский отдел
11 июня 1966 г.

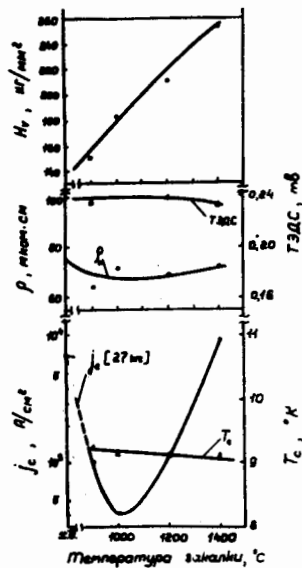


Рис. 1. Влияние закалки от высоких температур на физические свойства Nb - 78%Zr

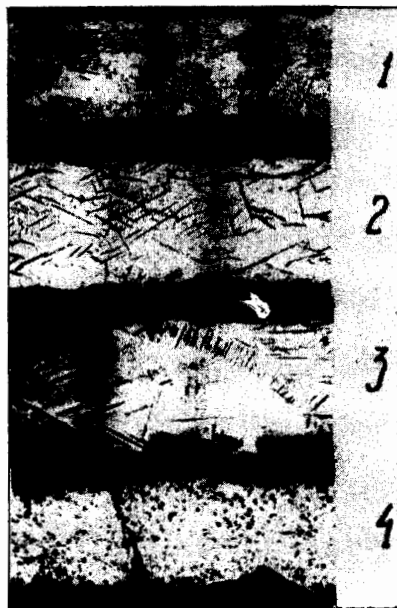


Рис. 2. Микроструктура проволок после закалки от 900^{1/}, 1000^{2/}, 1200^{3/} и 1400^{4/}°C.

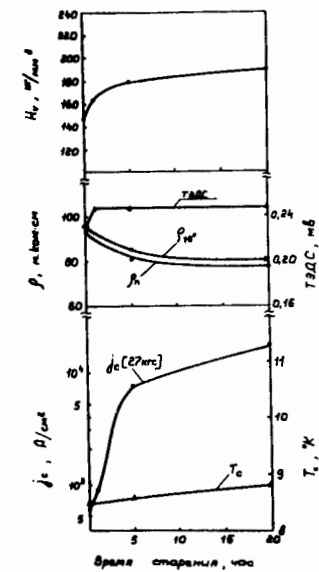


Рис. 3. Изменение физических свойств закаленного от 900°С сплава Nb - 80%Zr в зависимости от времени отпуска при 450°С.

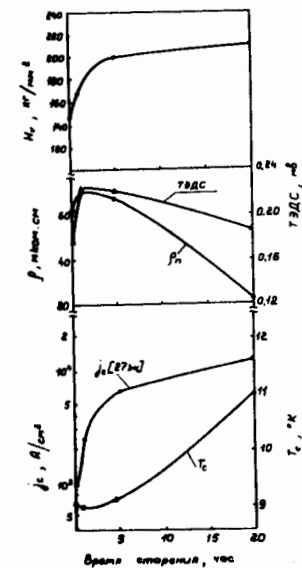


Рис. 4. Изменение физических свойств закаленного от 900°С сплава Nb - 75%Zr в зависимости от времени отпуска при 450°С.

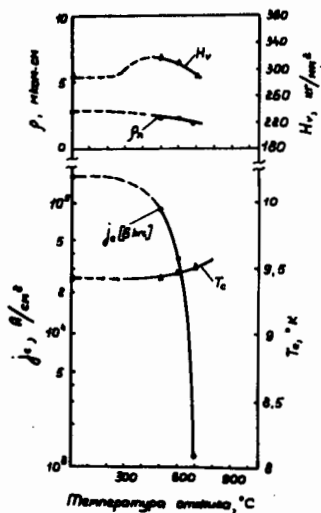


Рис. 5. Изменение свойств проволоки из чистого ниобия в зависимости от температуры однократного отжига.

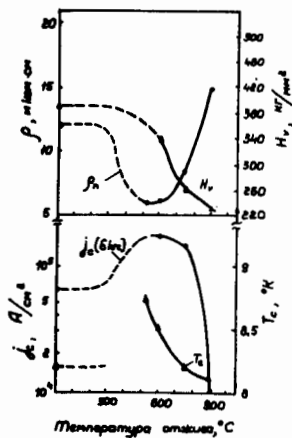


Рис. 6. Изменение свойств ниобиевой проволоки, загрязненной кислородом, в зависимости от температуры однократного отжига.