

533/2-80



Объединенный  
Институт  
Ядерных  
Исследований  
Дубна

4/2-80

P8 - 12792

П.Василев, И.Н.Гончаров, Г.Т.Ждан, Ш.Ш.Ибрагимов,  
В.Г.Луппов, Н.М.Осипова, Л.В.Петрова, В.Ф.Реутов,  
Е.П.Романов

МИКРОСТРУКТУРА  
И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА  
СПЛАВОВ Nb - Ti  
ПОСЛЕ ВНЕДРЕНИЯ ГЕЛИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ

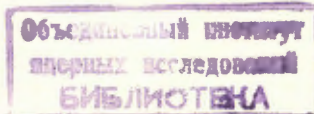
1979

P8 - 12792

П.Василев, И.Н.Гончаров, Г.Т.Ждан,\* Ш.Ш.Ибрагимов,\*  
В.Г.Луппов, Н.М.Осипова, Л.В.Петрова, В.Ф.Реутов,\*  
Е.П.Романов\*\*

МИКРОСТРУКТУРА  
И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА  
СПЛАВОВ Nb - Ti  
ПОСЛЕ ВНЕДРЕНИЯ ГЕЛИЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ

Направлено в журнал "Физика металлов  
и металловедение" и на II Школу по физике  
радиационных повреждений твердого тела  
/Алушта, 1979/



\* Институт ядерной физики АН КазССР, Алма-Ата.

\*\* Институт физики металлов УНЦ АН СССР, Свердловск.

Василев П. и др.

P8 - 12792

Микроструктура и сверхпроводящие свойства сплавов Nb-Ti после внедрения гелия и термообработки

Исследованы образцы из сплава ниобия с титаном /несколько ат.%, насыщенные гелием до концентраций  $\leq 8 \cdot 10^{-2}$  ат.% и отожженные в течение часа при 1000-1200°C. Обнаружено, что отжиг при 1100-1150°C приводит к особенно сильному повышению остаточного сопротивления  $\rho_n$  и падению критической температуры  $T_c$ . Приводятся результаты электронно-микроскопического изучения образцов во всех состояниях.

Работа выполнена в Лаборатории высоких энергий ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований, Дубна 1979

Vasiliev P. et al.

P8 - 12792

Microstructure and Superconducting Properties of Nb-Ti Alloys after Implantation of Helium and Heat Treatment

Samples prepared from niobium plus titanium alloy (a few at. percent) saturated with helium upto  $8 \cdot 10^{-2}$  at. percent concentrations and annealed during one hour at 1000-1200°C are investigated. It has been discovered that annealing at 1100-1150°C leads to sharp increase of  $\rho_n$  and lowering  $T_c$ . The results of electromicroscopic investigation of samples in all states are given.

The investigation has been performed at the Laboratory of High Energies, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1979

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование влияния облучения ионами инертных газов и отжига /во время или после облучения/ на свойства тугоплавких металлов и сплавов является одной из важных задач физики радиационных повреждений. Данные таких исследований используются, например, для прогнозирования поведения материалов, которые предназначены для создания ускорителей, ядерных и термоядерных реакторов.

С другой стороны, если сплавы являются сверхпроводящими при гелиевых температурах, то указанные выше воздействия приводят к заметному изменению таких параметров, как критическая температура  $T_c$ , остаточное сопротивление  $\rho_n$ , отношение сопротивлений  $R_{300}/R_n$ , верхнее критическое магнитное поле  $H_{c2}$ , критическая плотность тока  $j_c$  и др. /см., например, /1/. Последний из перечисленных параметров является наиболее сильно зависящим от микроструктуры образцов. Путем подбора режимов облучения и термообработки можно получать образцы с заданным набором дефектов кристаллической решетки /пиннинг-центров/, в том числе дислокационных петель и газовых пор /2,3/, которые отличаются простой геометрией и наиболее доступны для описания в теории критических токов. В работе /4/ приводятся результаты такого рода исследования, выполненного на образцах чистого ниобия ( $R_{300}/R_n \sim 270$ ), которые были насыщены ионами гелия до концентрации 0,5 ат.%.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния облучения  $\alpha$ -частицами и последующего отжига на изменения микроструктуры и сверхпроводящих свойств сплавов ниобия, содержащих несколько атомных процентов титана. В соответствии с диаграммой состояния такие сплавы должны оставаться однофазными при отжиге. Представлялось интересным сравнить результаты, полученные на этой системе и на чистом ниобии.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Слитки для изготовления образцов выплавлялись из штабикового ниобия и иодидного титана в дуговой печи в атмосфере

ре гелия при давлении 200–250 Тор. С целью уменьшения загрязнения образцов в камере дуговой печи предварительно расплавлялся титановый геттер. Каждый слиток переплавлялся 4 раза для исключения неоднородностей по составу. Полученные стержни  $\phi \sim 9$  мм и длиной  $l \sim 100$  мм подверглись двукратному проходу зонной плавкой в противоположных направлениях. Затем холодной прокаткой была получена лента толщиной около 10 мкм, из которой были вырублены образцы. Последние для снятия заусенцев были протравлены в течение нескольких секунд в растворе  $\text{HF}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$ , а затем рекристаллизованы в вакууме  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  Тор при температуре около  $1100^\circ\text{C}$  в течение часа.

Равномерное насыщение исследуемых образцов гелием проводилось на изохронном ускорителе ИЯФ АН КазССР пучком альфа-частиц с начальной энергией 29 МэВ методом равномерного ионного легирования. Одновременно гелием насыщались 12 образцов, собранных в пакет. Пучок альфа-частиц вводился в атмосферу через выпускной фланец и обрезался графитовым коллиматором с окном  $36 \times 36$  мм<sup>2</sup>. Температура образцов в момент облучения контролировалась термпарой, укрепленной в пакете вне зоны облучения, и не превышала  $100^\circ\text{C}$ . Концентрация внедренного гелия вычислялась исходя из интегрального потока альфа-частиц /определенного по измеренному току со всех образцов и времени облучения/, эффективной площади облучения и толщины образцов. В исследуемых образцах средняя по всей площади облучения концентрация гелия составляет  $3,7 \cdot 10^{-2}$  ат.%. Облучение велось расфокусированным пучком. Однако, как выяснилось в процессе измерения  $\rho_n$ ,  $R_{300}/R_n$  и  $T_C$  вдоль каждого из образцов, плотность дозы не была однородной по площади  $36 \times 36$  мм<sup>2</sup>, а падала по мере удаления от центра пучка /рис. 2/. Таким образом, оказалось возможным проследить зависимость некоторых параметров от дозы в интервале концентраций гелия  $/2 \div 8/ \cdot 10^{-2}$  ат.%.

Облученные образцы подвергались послерадиационному отжигу в течение одного часа при температурах 1000, 1100, 1150,  $1200^\circ\text{C}$  в вакууме  $\sim 10^{-5}$  Тор.

Структурное исследование образцов проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEN-100V при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы для электронной микроскопии готовились либо методом струйной электрополировки<sup>/5/</sup>, либо электрохимическим протравливанием отверстий в погруженной в электролит фольге.

Измерения  $\rho_n$ ,  $R_{300}/R_n$ ,  $T_C$  /которая определялась по середине перехода  $R(T)$  / проводились прибором с множеством потенциальных прижимных контактов, расположенных на рас-

стоянии 2 мм друг от друга. Таким образом, измерялись локально указанные параметры по всей длине каждого образца. При измерениях критического тока магнитное поле  $\vec{H}$  сверхпроводящего соленоида было направлено всегда перпендикулярно току, а угол  $\phi$  между  $\vec{H}$  и плоскостью образца мог меняться путем вращения штока с образцом. В основном измерения делались в поле, перпендикулярном плоскости образца ( $\phi \perp$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### А. Микроструктура

На рис. 1а показана структура исходного образца, рекристаллизованного при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Видно, что он имеет сравнительно большую плотность дислокаций, которые местами образуют сплетения. Вероятно, этот режим рекристаллизации /температура и время/ был недостаточным для полного отжига деформационной структуры после холодной прокатки.

После облучения альфа-частицами в образцах не наблюдается каких-либо скоплений радиационных дефектов. Однако следует отметить факт некоторого уменьшения исходной плотности дислокаций.

Послерадиационный отжиг при  $1000^\circ\text{C}$  в течение часа приводит к появлению значительного количества дислокационных петель и мелких выделений, почти равномерно распределенных по всему образцу. Лишь вдоль границ зерен и дислокационных линий имеются зоны, свободные от них /рис. 1б/. Ширина обедненной зоны равна  $\sim 0,5$  мкм. Предельные размеры дислокационных петель и выделений составляют  $\sim 200 \div 800 \text{ \AA}$ , а их средняя плотность - соответственно  $0,4 \cdot 10^{15}$  и  $0,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-8}$ . Кроме того, обнаружены мелкие поры, равномерно распределенные по всему образцу /плотность и размеры пор показаны в табл. 1/.

В процессе отжига при  $1100^\circ\text{C}$  происходит дальнейший рост дислокационных петель, размер которых иногда превышает толщину электронно-микроскопического объекта. Поэтому на просматриваемом участке образца кроме дислокационных петель нередко наблюдаются сегменты дислокаций. Наблюдаются также мелкие выделения. На всех участках видны поры /рис. 1в/, более или менее равномерно расположенные по телу зерна. Следует отметить, что на границах зерен плотность пор намного выше средней. При этом большинство пор имеет кристаллографическую огранку, в основном кубическую.

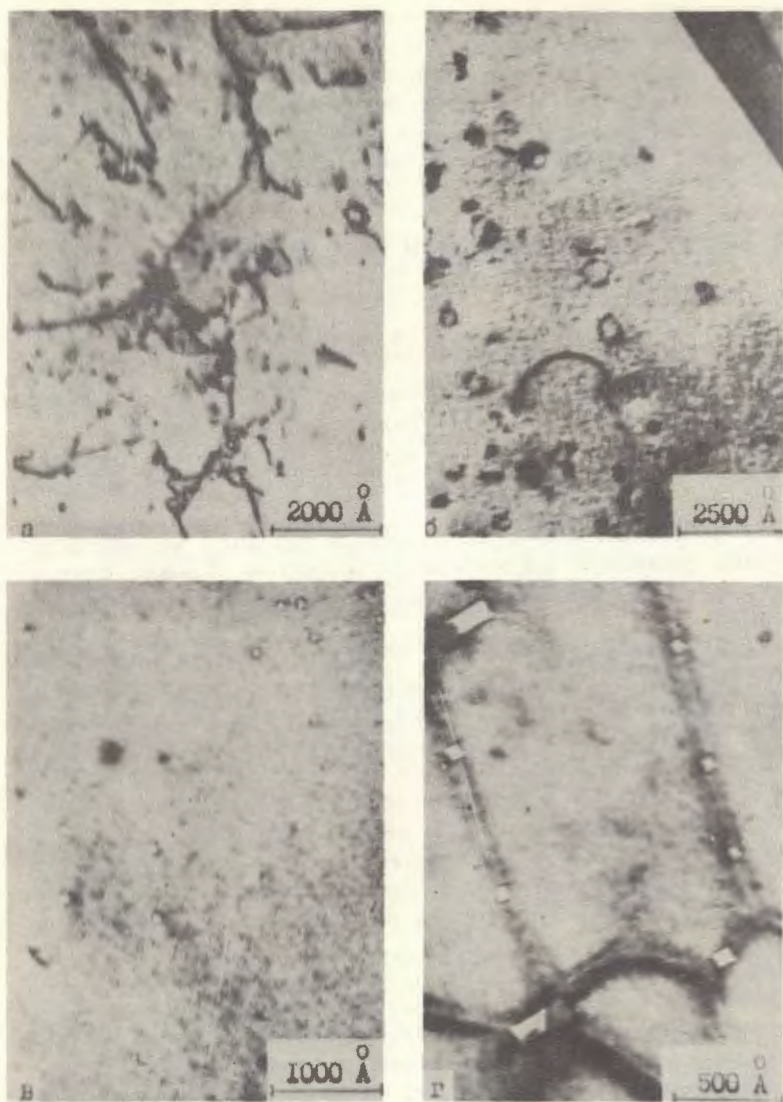


Рис. 1. Микроструктура образцов: до облучения /а/, а также после облучения и одночасового отжига при 1000°C /б/, 1100°C /в/ и 1200°C /г/.

Таблица 1

Плотность и размеры пор в образцах, насыщенных гелием и отожженных в течение 1 часа

Температура отжига, °С	Доза облучения, $10^{-2}$ ат.%	Предельные размеры, Å	Средние размеры, Å	Средняя плотность, $10^{15}$ см $^{-3}$
1000	3,5	20-100	50	0,1
	4,5	30-150	75	0,7
	6,0 8,0	> 50 50-200	80 90	0,9 1,0
1150	2,0	-	53	0,9
	7,5	-	70	0,8
1200	3,5	50-300	150	0,3

Отжиг при 1200°C приводит к упорядочению дислокационной структуры: образуются дислокационные сетки /рис. 1г/. Наряду с этим наблюдаются выделения и происходит дальнейшее развитие гелиевой пористости: размер пор увеличивается, а плотность их несколько уменьшается. Практически все поры имеют кристаллографическую огранку и связаны преимущественно с дислокациями и выделениями. Последние в данной работе не были идентифицированы.

Сравнительный анализ исследуемых образцов показывает, что зарождение пористости в сверхпроводящем сплаве Nb-Ti, насыщенном гелием, в процессе послерадиационного отжига начинается при  $t \sim 1000^\circ\text{C}$ . После часового отжига при этой температуре около 1% внедренного в образец гелия объединяется в поры. При более высоких температурах отжига происходит заметное развитие гелиевой пористости, причем наблюдается преимущественное развитие пор на границах, выделениях и дислокациях, т.е. зарождение пор имеет гетерогенный характер. Значительно увеличивается также относительное количество гелия, содержащегося в порах.

Несомненно интересным представляется факт отсутствия видимых скоплений радиационных дефектов в образце, исследуемом сразу же после облучения, и их появление в виде дислокационных петель и, возможно, выделений после отжига при 1000°C и выше. Это можно объяснить, вероятно, эффективным захватом междоузельных атомов примесями в процессе облучения,

что препятствует их объединению в видимые скопления. Небольшой размер дислокационных петель, наблюдаемых в образце после отжига при 1000°C, указывает на то, что комплексы междоузельных атомов с атомами примеси становятся достаточно подвижными только при более высоких температурах. Вакансии, возникающие в результате радиационной повреждаемости материала, вероятно, улавливаются атомами гелия, формируя с ними стабильные комплексы, которые в процессе отжига объединяются, образуя гелиевые поры.

Можно ожидать, что на основные характеристики сверхпроводящего сплава, облученного альфа-частицами, может оказывать влияние не только внедренный гелий и непосредственно созданные в ходе облучения дефекты, но и вызванные им структурные изменения, возникающие в процессе послерадиационного отжига. Вклад каждого фактора определяется исходной структурой образцов и режимом послерадиационного отжига.

#### Б. Остаточное сопротивление и критическая температура

Облучение  $\alpha$ -частицами и последующий отжиг при температурах 1000-1200°C приводят к значительным изменениям остаточного удельного сопротивления, отношения сопротивлений /измеренных при комнатной температуре и при  $T > T_C$  /, критической температуры и т.п. /см. рис. 2 и табл. 2/.

Показанное на рис. 2 пространственное распределение дозы рассчитано исходя из измеренной средней величины  $3,7 \cdot 10^{-2}$  ат. % и на основе предположения о том, что имеет место линейная зависимость  $\Delta\rho_n$  от дозы.

Обращает на себя внимание факт сильного роста  $\rho_n$  после отжига при 1100-1150°C по сравнению с величинами, которыми характеризуются только облученные образцы. Вероятнее всего, это связано с гораздо более эффективным рассеянием электронов на пузырьках<sup>4/</sup> и на выделениях, чем на точечных дефектах, возникших в результате облучения /с учетом того, что плотность последних должна быть намного выше, чем пор/. Хотя в работе<sup>4/</sup> не приводятся количественные данные об изменениях  $\rho_n$  в результате отжига, но, судя по содержащемуся там замечанию, так же, как и у нас, наблюдался некоторый рост остаточного сопротивления.

Как видно из табл. 2, критическая температура в результате облучения заметно понизилась /в отличие от данных работы<sup>4/</sup> для чистого ниобия, который облучался  $\alpha$ -частицами с низкой энергией/. Наинизшего значения она достигла в ре-

Рис. 2. Концентрация внедренного гелия /а/ и прирост остаточного электросопротивления  $\Delta\rho_n$  /б/ на разных расстояниях от центра пучка. Образцы отожжены при 1000°C /кривая 1/, 1100°C /кривая 2/, 1150°C /кривая 3/ и 1200°C /кривая 4/.

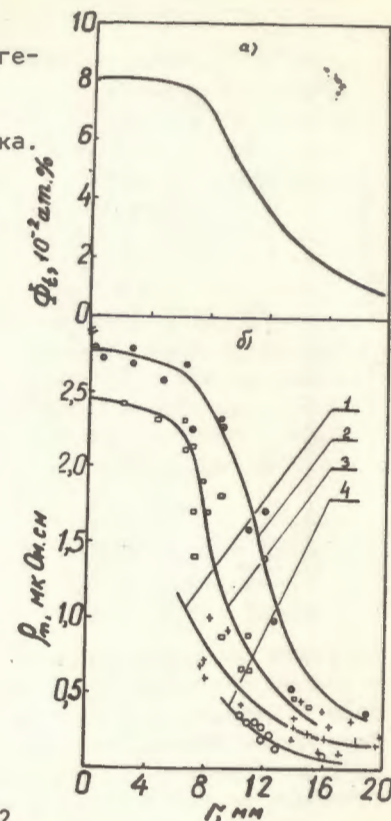


Таблица 2

Предельные значения  $\frac{R_{300}}{R_n}$ ,  $\rho_n$ ,  $\frac{\Delta\rho_n}{\Phi_t}$ ,  $T_C$  для исследованных образцов, насыщенных гелием до концентрации  $\Phi_t \sim 2 \div 8 \cdot 10^{-2}$  ат. %

Образец	$\Phi_t$ , $10^{-2}$ ат. %	$\frac{R_{300}}{R_n}$	$\rho_n$ , мк.Ом.см	$\frac{\Delta\rho_n}{\Phi_t}$ , мк.Ом.см ат. %	$T_C$ , К
холодноде- формированный	0	8	2,3	-	9,45
рекристал- лизованный	0	21-24	0,8-0,9	-	9,2-9,3
облученный	2-8	13-17	1,0-1,2	5-8	9,0-9,2
обл.+1000°C	2-7	12-14	1,2-1,5	14-16	9,0
обл.+1100°C	3-8	5-8	1,7-3,5	30-35	8,6-9,0
обл.+1150°C	3-8	6-7	1,5-3,2	24-30	8,8-8,9
обл.+1200°C	2-6	15-17	1,0-1,2	7-9	9,0

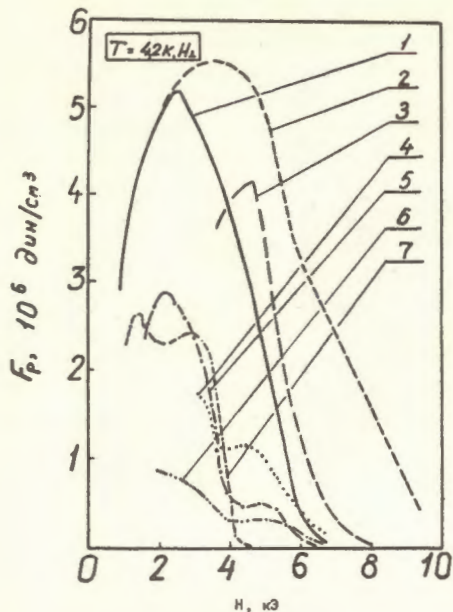


Рис. 3. Зависимость силы пиннинга от величины магнитного поля при  $T=4,2$  К для образцов, насыщенных гелием до концентраций /в  $10^{-2}$  ат.%/: 1 - необлученный; 2 - /2÷3/, 3 - /3÷4/, 4 - /4÷5/, 5 - /5÷6/, 6 - /6÷7/, 7 - /7÷8/.

зультате послерадиационного отжига при  $\sim 1100^\circ\text{C}$ . /Качественно такое же поведение  $T_C$  в результате отжига наблюдалось и в работе /4/, только эффекты там были выражены гораздо слабее/. Лишь после отжига при  $1200^\circ\text{C}$  появилась тенденция к частичному восстановлению как  $T_C$ , так и  $\rho_n$ . По нашему мнению, ответственным за такое уменьшение  $T_C$  является гелий в междоузлиях и гелиевые пузырьки, а не появление мелкодисперсных выделений /т.к. последние не могут привести к падению  $T_C$  ниже величин, характерных для чистого ниобия, если плотность выделений не чрезмерно высока/.

Как показали измерения на необлученных концах образцов, которые подвергались послерадиационному отжигу целиком, последний сам по себе хотя и приводит к небольшому росту  $\rho_n$  и уменьшению  $T_C$ , но эти изменения были намного меньше, чем на облученной части образцов. При этом мелких выделений и дислокационных петель не было обнаружено.

#### В. Сила пиннинга и верхнее критическое магнитное поле

Сила пиннинга  $F_p \sim j_c H$  для исходного и облученных до разных доз образцов показана на рис. 3. Только при относительно небольших дозах наблюдается некоторый рост  $F_p$ , а также

и  $H_{C2}$  по сравнению с необлученным образцом. Далее возникает прогрессивное падение максимального значения  $F_p$ . Это, по-видимому, можно объяснить перестройкой в процессе облучения дислокационной структуры, о чем упоминалось в разделе А. Лишь при максимальной дозе  $\sim 8 \cdot 10^{-2}$  ат. % не намечается как будто тенденция к новому возрастанию  $F_p$  /см. кривую 7/. При этом небольшой "наплыв" с правой стороны основного пика  $F_p(H)$ , уменьшающийся с ростом дозы от 4 до  $7 \cdot 10^{-2}$  ат. %, вовсе исчезает. Это приводит к видимости скачкообразного уменьшения  $H_{C2}$  от  $\sim 6,5$  кэ до  $\sim 4,3$  кэ.

Сравнение этих результатов с данными работы /4/ сделать трудно, т.к., с одной стороны, там исходные образцы ниобия имели очень низкие значения силы пиннинга вследствие того, что они были полностью рекристаллизованы и почти не имели дислокаций, а с другой - предельные дозы сильно различаются. В работе /4/ для чистого ниобия при 0,5 ат. % He приводится оценка  $F_{p\max} \sim 20 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup>, а у нас для сплава при 0,08 ат. % He  $F_{p\max} = 2,5 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup>.

Отжиг Nb-Ti образцов приводит к сильному возрастанию  $F_{p\max}$  по сравнению с облученными образцами /рис. 4а/, причем для отжигов при  $1100-1150^\circ\text{C}$  на  $F_p(H)$  наблюдаются четко выраженные пики в области магнитных полей, близких к  $H_{C2}$ .

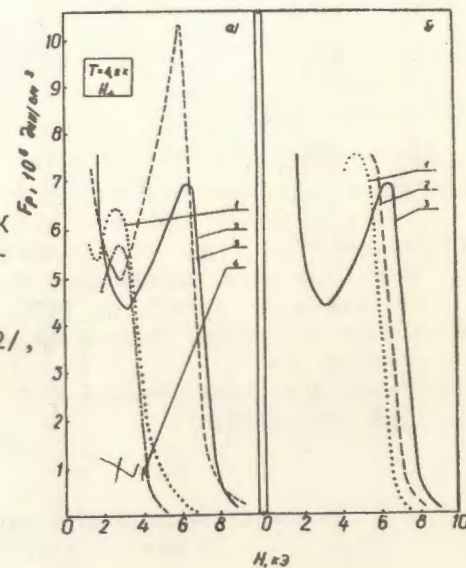


Рис. 4. а/  $F_p(H)$  при  $T=4,2$  К для образцов, насыщенных гелием до /7÷8/  $\cdot 10^{-2}$  ат. % и отожженных при  $1000^\circ\text{C}$  /кривая 1/,  $1100^\circ\text{C}$  /кривая 2/,  $1150^\circ\text{C}$  /кривая 3/ и  $1200^\circ\text{C}$  /кривая 4/; б/ то же для образцов, отожженных при  $1100^\circ\text{C}$  после насыщения до /4÷5/ - кривая 1; /6÷7/ - кривая 2 и /7÷8/ - кривая 3 /в  $10^{-2}$  ат. %/.

Повышение дозы с  $4 \cdot 10^{-2}$  % до  $8 \cdot 10^{-2}$  % перед отжигом при  $1100^\circ\text{C}$  /см. рис. 4б/ меняет форму  $F_p(H)$  и приводит к соответствующему возрастанию  $H_{C2}$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных нами исследований микроструктуры, электросопротивления и сверхпроводящих свойств сплавов ниобия с малым содержанием титана /до нескольких ат.%, которые были насыщены гелием до  $8 \cdot 10^{-2}$  ат.%, а также подвергнуты послерадиационному отжигу при  $1000-1200^\circ\text{C}$ , можно сделать следующие выводы.

1. Насыщение ионами гелия вплоть до  $7 \cdot 10^{-2}$  ат.% недорекристаллизованных образцов приводит к уменьшению плотности дислокаций и, как следствие, к уменьшению  $j_c$ . В то же время незначительно повышается  $\rho_n$  и падает  $T_C$ . Видимых радиационных дефектов не обнаружено.

2. Отжиг облученных образцов в интервале  $1000-1150^\circ\text{C}$  приводит к появлению большого количества дислокационных петель, выделений и газовых пор. При этом сильно возрастают  $\rho_n$ ,  $j_c$  и падает  $T_C$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Brown B.S., Freyhard H.C., Blewitt T.H. Proceedings of the Int. Discussion Meeting on Radiation Effects on Superconductivity. Argonne, Illinois, USA, 13-16 June, 1977, J.Nucl.Materials, v.72, p.1-300, 1978.
2. Aitken D., Goodhew P.G., Waldron M.B. Nature (Phys. Science), 1973, 244, No.131.
3. Агапова Н.П. и др. В сб.: Вопросы атомной науки и техники, сер.топл. материалы. Изд-во Харьковского физико-технического института, 1974, вып.1, с.3-27, 41-48.
4. Волков М.П. и др. Физика низких температур, 1978, 4, с.32-40.
5. Реутов В.Ф., Фархутдинов К.Г. Заводская лаборатория, 1978, №5, с.552.

Рукопись поступила в издательский отдел  
12 сентября 1979 года.