

Рис. 9. Схема сварки изделия.  
1 — стальная обойма; 2 — изделие; 3 — слой алюминия; 4 — слой свинца; 5 — заряд ВВ; 6 — детонатор.

тате были получены изделия из АМГ6, плакированные свинцом с качественной сваркой по всем слоям и по всей свариваемой поверхности.

Поступила в редакцию  
23/V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Перев. с англ. М., ИЛ, 1962.
2. А. М. Ставер, А. Н. Киселев и др. Докл. III всесоюзн. совещ. по сварке разнородных материалов. Киев, 1967.
3. A. Deribas, F. Matveenkova et al. Symposium High Dynamic Pressure, Paris, 1967.
4. А. А. Дерибас. Физика упрочнения и сварки взрывом. Новосибирск, СО АН СССР, «Наука», 1972.

УДК 662.215.2

## УДАРНЫЙ СИНТЕЗ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

И. М. Барский, В. Я. Диковский, А. И. Матыцин  
(Новосибирск)

Двойные системы Nb—Sn, Nb—Ge и Nb—Pb привлекают внимание многих исследователей. Наиболее изучена система Nb—Sn, представляющая большой интерес с точки зрения сверхпроводимости, поскольку в ней существует соединение  $Nb_3Sn$  со структурой типа  $Cr_3Si$  (A15), имеющее высокую температуру перехода в сверхпроводящее состояние [1], высокое критическое магнитное поле [2] и большую критическую плотность тока [3]. В другой, менее изученной системе Nb—Ge также существует аналогичное сверхпроводящее соединение  $Nb_3Ge$  [4]. Равновесное соединение  $Nb_3Ge$  с содержанием Ge около 19 ат. % имеет критическую температуру  $6,9^\circ K$  [5], однако быстрой закалкой с высотой температуры удается под-

нять содержание Ge в системе до 21—22 ат. % [6] и увеличить критическую температуру до 17° К [7].

В системе Nb — Pb авторами [8] было обнаружено соединение  $Nb_3Pb$  со структурой  $\beta$  — W, однако его существование никем не было подтверждено, а авторами [9] не была обнаружена взаимная растворимость компонентов системы ни в твердом, ни в жидком состоянии, а также наблюдалось отсутствие каких-либо соединений в этой системе.

Соединения в системах Nb — Sn и Nb — Ge обычно получают методом порошковой металлургии, диффузионным способом и восстановлением галогенидов отдельных компонент соединения, кроме того, эти соединения получают путем совместной конденсации в вакууме или в атмосфере водорода, а также сплавлением компонент обычным металлургическим способом.

Метод ударного сжатия [11] существенно расширяет возможности синтеза, что позволяет надеяться на получение соединений и метастабильных модификаций, труднодостижимых или вообще недостижимых обычными способами. В частности, представляет интерес использование этого метода для получения сверхпроводящих соединений. Единственная известная нам работа в этой области посвящена получению сверхпроводящего соединения  $Nb_3Sn$  [12].

В настоящей работе приведены результаты исследований, имевших целью получение методом ударного сжатия возможных соединений в системах Nb — Sn, Nb — Ge и Nb — Pb, а также изучение их сверхпроводящих свойств.

### Исходные материалы и методика проведения экспериментов

В качестве исходных порошков были взяты Nb (96% основного вещества), Sn (99,999%), Ge (99,999%) и Pb (99,999%). Средний размер частиц: ниобия — 20 мкм, олова, германия и свинца — 200 мкм.

Ударному сжатию подвергались смеси порошков: Nb — Sn с содержанием Sn — 20, 30 и 50 вес.%; Nb — Ge с содержанием Ge — 16, 21 и 30 вес.%; и Nb — Pb с содержанием Pb — 50 вес. %.

Ударное сжатие смесей порошков проводилось в стальной трубе (ампуле) с внешним диаметром 20 и толщиной стенок 6 мм, закрытавшейся с обоих концов пробками. С целью уменьшения степени загрязнения содергимого ампулы материалом стенок в процессе ударного сжатия ампулы производилась чистовая механическая обработка внутренних стенок ампулы по шестому классу точности. Начальная плотность смеси порошков составляла от 4 до 8 г/см<sup>3</sup>.

Заполненная смесью порошков ампула помещалась в цилиндрический заряд ВВ (ТГ 50/50) диаметром 78 мм. Инициирование детонации осуществлялось коническим зарядом гексогена, расположенным на вершине цилиндрического заряда (рис. 1). Колцевой фронт детонации проходил всю длину ампулы, возбуждая в ней сходящуюся цилиндрически симметричную ударную волну. Вблизи оси ампулы

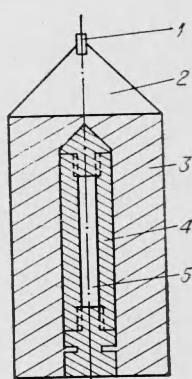
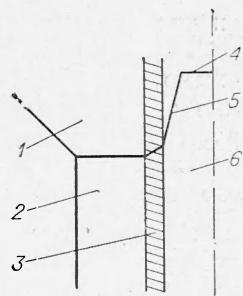


Рис. 1. Схема обжатия ампулы.

1 — детонатор; 2 — гексоген; 3 — ТГ 50/50; 4 — ампула; 5 — смесь порошков.



происходило нерегулярное отражение ударной волны и образование «маховского диска» [13—15].

Стационарная ударно-волновая конфигурация устанавливалась после прохождения трех-четырех диаметров ампулы [14]. Схема ударно-волновой конфигурации в области стационарного движения пред-

Рис. 2. Схема стационарной ударно-волновой конфигурации. 1 — продукты детонации; 2 — несдетонированное ВВ; 3 — оболочка ампулы; 4 — «маховский диск»; 5 — косая ударная волна; 6 — смесь порошков.

ставлена на рис. 2. В этой области часть порошка, находившаяся вблизи стенок ампулы, подвергалась сжатию косой ударной волной, а порошок, находившийся вблизи оси ампулы, сжимался прямой («маховской») ударной волной. Порошок вблизи дна ампулы (область высотой  $\sim 5$  мм) подвергался сжатию в проходящей и отраженной ударных волнах. Ударно-волновая картина в этой области довольно сложна и еще не изучена. В области стационарной ударно-волновой конфигурации давление за фронтом косой ударной волны, по-видимому, не превышало 200 кбар, а давление за фронтом «маховской» волны по оценке составляло величину порядка 1,5 Мбар.

После обжатия ампула вскрывалась и ее содержимое подвергалось металлографическому исследованию. Для определения фазового состава проводился рентгеноструктурный анализ, а также были использованы методы химического и цветного анодного травления [16]. Межплоскостные расстояния известных фаз были взяты из [17]. Состав электролита и режим цветного анодирования для систем Nb—Sn и Nb—Ge были взяты из [18]. Измерения микротвердости проводились на приборе для определения микротвердости марки «Erytip».

Температура сверхпроводящего перехода  $T_k$  определялась по исчезновению электросопротивления при изменении температуры потенциометрическим методом. Образцы размерами  $\approx 0,5 \times 1 \times 15$  мм<sup>3</sup> вырезались на электроискровом станке и крепились к изолированной медной подложке, служившей для выравнивания температурных градиентов. Подложка крепилась к тонкостенной трубке из нержавеющей стали, внутри которой проходили провода измерительной схемы. Были использованы прижимные контакты — бронзовые в качестве «токовых» и платиновые в качестве «потенциальных». Трубка — держатель образца — помещалась в двойную вакуумную оболочку с независимой откачкой обоих объемов.

Такая система, погруженная в транспортный гелиевый сосуд Дьюара, позволяла поддерживать температуру образца от 4,2 до 300° К. Температура в области 4,2—20° К измерялась с помощью термопары AuFe—Си, проградуированной по германиевому термометру со противления с точностью  $\pm 0,1$ ° К. Для достижения стационарных условий опыта применялась система автоматического терmostатирования, обеспечивающая постоянство температуры в любой точке диапазона 4,2—20° К с точностью 0,001° К.

Известно, что сверхпроводящий переход в жестких сверхпроводниках второго рода обладает конечной шириной. В качестве  $T_k$  была принята температура, соответствующая потере 50% нормального соотвествия образца  $R_n$ . Ширину перехода можно охарактеризовать величиной  $\Delta T_k$ :

$$\Delta T_k = T(0,9R_n) - T(0,1R_n).$$

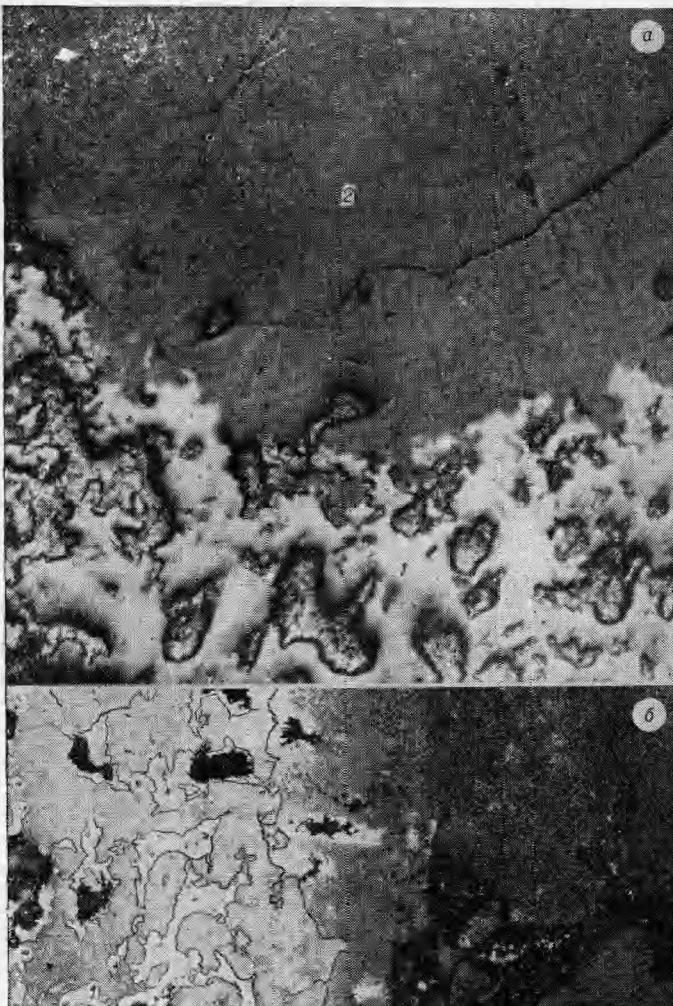


Рис. 3. Поперечный разрез образцов Nb—Sn (а) и Nb—Ge (б).  
1 — внешняя зона; 2 — внутренняя зона.

В результате исследования образцов после ударного сжатия было замечено, что их физические свойства заметно зависят от начальной плотности смеси. Так, при малой начальной плотности содержимое ампулы после обжатия имело поры, размер которых уменьшался с ростом начальной плотности смеси порошков. Начиная с некоторой плотности, зависящей от состава обжимаемой смеси, видимые в оптический микроскоп поры исчезали.

На поперечном срезе ампулы, сделанном в области стационарного движения ударной волны, наблюдались две различные по своей структуре концентрические зоны: внешняя и внутренняя (рис. 3 а, б), диаметр внутренней зоны составлял 4—5 мм. Причиной образования этих зон были соответственно косая ударная волна и «маховский диск». Образцы для исследования результатов ударного обжатия систем Nb—Sn и Nb—Ge были вырезаны из области ампулы, подверг-

шейся сжатию стационарной ударной волной. В случае системы Nb—Pb исследовались образцы, вырезанные как из области прохождения стационарной, так и нестационарной ударных волн.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

Система Nb—Sn. Рентгеноструктурным анализом, анодным окислением и измерением микротвердости было установлено, что внешняя зона состоит из зерен Nb, Sn и некоторого количества фазы  $Nb_3Sn$ . Размер зерен Nb и Sn был порядка размеров частиц исходных порошков. Частицы фазы  $Nb_3Sn$  располагались хаотично и присутствовали как по границам зерен Nb и Sn, так и внутри них (рис. 4). В результате анодного окисления олово окрашивалось в желтый, ниобий в сиреневый, а  $Nb_3Sn$  в красный цвет.

Результаты исследования внутренней зоны приведены в табл. 1. Фаза  $Nb_3Sn$  содержалась в образцах в виде зерен размерами  $\sim 5 \text{ мкм}$ , образовавших развитую дендритную структуру. Олово выделялось по границам зерен  $Nb_3Sn$ . В случае образцов с содержанием олова, отличным от стехиометрического для  $Nb_3Sn$  анодным окислением, было обнаружено присутствие фаз, отличных от  $Nb_3Sn$  и Sn. В образце № 41 такая фаза выделялась по границам зерен  $Nb_3Sn$  и в результате анодного окисления окрашивалась в светло-красный цвет, а в образце № 44 еще одна фаза содержалась в виде скоплений зерен, имевших после анодного окисления темно-красный цвет. Рентгеноструктурный анализ образца № 44 подтвердил, что в нем кроме  $Nb_3Sn$  и Sn действительно содержалась третья фаза, природа которой не была установлена. Межплоскостные расстояния этой фазы приведены в табл. 2.

Для измерения  $T_h$  вырезались образцы из внутренней зоны. Значения температур перехода в сверхпроводящее состояние этих образцов приведены в табл. 1. Кривые сверхпроводящего перехода приве-

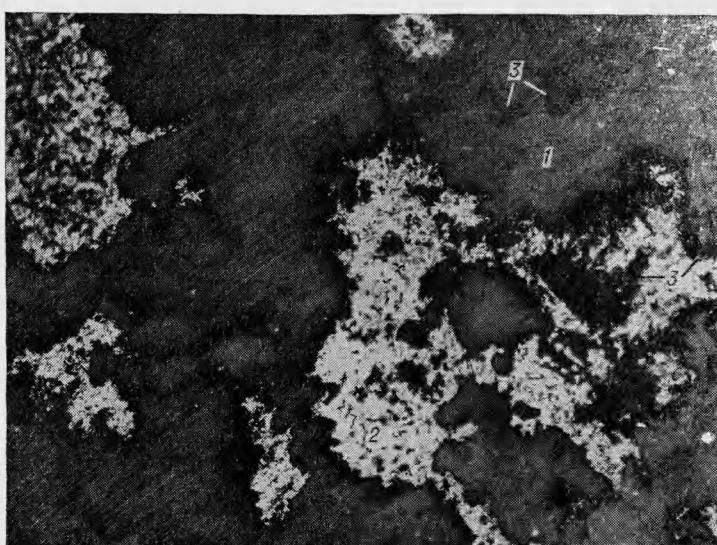


Рис. 4. Образец системы Nb—Sn, внешняя зона.  
1 — ниобий; 2 — олово; 3 —  $Nb_3Sn$ .

Таблица 1

№ образцов	Состав исходной смеси порошков, вес. %	Цвета фаз, обнаруженных во внутренней зоне	Фазы, обнаруженные рентгеностр. анализом	Температура сверхпроводящего перехода, °К	Ширина сверхпроводящего перехода, °К
41	Nb — 20% Sn	Красный Светло-красный		17,3	0,4
35	Nb — 30% Sn	Красный Желтый	Nb <sub>3</sub> Sn	17,3	0,4
44	Nb — 50% Sn	Красный Желтый	Nb <sub>3</sub> Sn Sn	17,5	0,4
40	Nb — 30% Ge	Темно-красный Бирюзовый	Неизвестная фаза? NbGe <sub>0,54</sub> [24], NbGe <sub>2</sub> ?	7,6	0,5
48	Nb — 21% Ge	Бледно-голубой	Неизвестная фаза? Nb <sub>3</sub> Ge, NbGe <sub>0,54</sub> ?	8,6	0,4
46	Nb — 16% Ge		Неизвестная фаза		
24	Nb — 30% Ge		Неизвестная фаза, Nb <sub>3</sub> Ge	8,0	0,3

дены на рис. 5. Результаты измерений показывают, что критическая температура полученных в результате обжатия образцов практически не зависит от содержания Sn в исходной смеси порошков в интервале концентраций от 20 до 50 вес. %.

Полученные результаты могут быть рассмотрены с учетом анализа диаграммы состояния системы Nb — Sn. Температурные пределы стабильности соединений, отличных от Nb<sub>3</sub>Sn [19—21] (T<sub>c</sub> которых меньше 4,2°К), не превышают 950°С. В то же время температура за фронтом «маховской» ударной волны по оценкам составляет более 2500°С при сравнительно малых временах ее существования. В силу большого различия в энергиях межатомных связей в ниобии

Таблица 2

Система	Межплоскостные расстояния	Интенсивность*	Система	Межплоскостные расстояния	Интенсив.
Nb — 30% Ge	2,35±0,01 2,03±0,01	30 100		4,21±0,03 2,98±0,02 2,72±0,02	10 20 5
Nb — 21% Ge	2,48±0,01 2,22±0,01 2,03±0,01 1,236±0,002 1,173±0,001 1,120±0,001 1,089±0,001	30 20 40 10 5 15 5		2,44±0,01 2,36±0,01 2,27±0,01 2,11±0,01 2,09±0,01 2,04±0,01 1,971±0,005	100 25 30 45 60 10 15
Nb — 16% Ge	2,35±0,01 2,02±0,01	15 >100	Nb — 50% Pb	1,886±0,005 1,702±0,004 1,686±0,004 1,490±0,003 1,402±0,003	10 15 10 15 20
Nb — 50% Sn	1,705±0,004 1,356±0,002 1,170±0,001 2,02±0,01 1,456±0,003 1,426±0,003 1,170±0,002	25 10 10 >100 5 5 5		1,341±0,002 1,271±0,002 1,214±0,002 1,186±0,001 1,172±0,001 1,084±0,001	20 15 10 10 10 15

\* Интенсивность самой сильной линии на рентгенограмме принята за 100, излучение Fe  $\text{Fe}_{\alpha}$ .

и олово растворимость этих элементов друг в друге резко падает при температурах ниже 1950° С, а время установления равновесной растворимости сильно возрастает [22].

Полученные значения  $T_k$  хорошо согласуются с данными по соединению  $Nb_3Sn$ , полученному другими методами [22, 23]. Небольшое отличие  $T_k$  от максимального значения 18,5° К [23] может быть связано, например, с отклонениями состава от стехиометрического, неравновесностью образца и т. п.

Система Nb — Ge. Металлографические исследования образцов системы Nb — Ge сильно осложнялись их хрупкостью и выкрашиванием поверхности в процессе приготовления шлифов. Рентгеноструктурный анализ образцов показал, что во внешней зоне присутствуют только исходные Nb и Ge. Результаты анодного окисления и рентгеноструктурного анализа внутренней зоны приведены в табл. 1. Во всех трех образцах системы Nb — Ge с различным содержанием Ge обнаружено некоторое количество неизвестных фаз, число которых и их природа не были определены. Однако их, по-видимому, нельзя отнести к другим известным в системе Nb — Ge фазам:  $NbGe_{0,67}$  [24] и  $NbGe_2$  [25]. Межплоскостные расстояния этих фаз приведены в табл. 2.

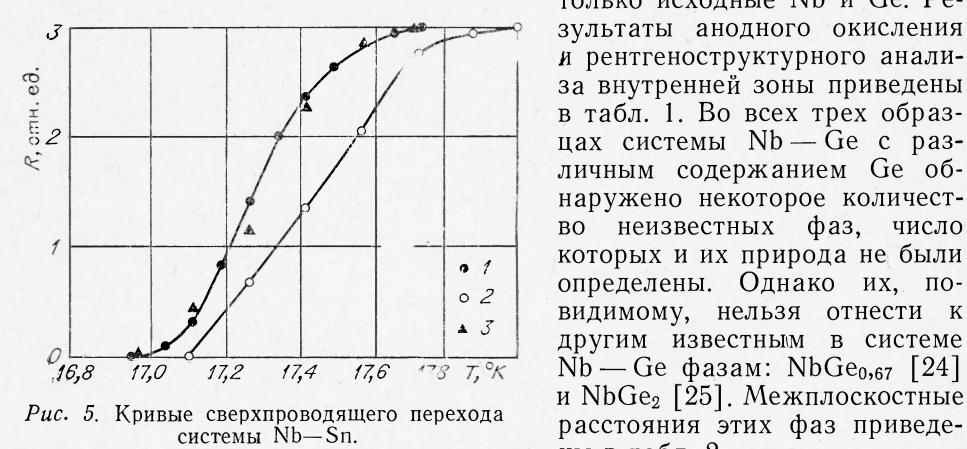


Рис. 5. Кривые сверхпроводящего перехода системы Nb-Sn.

1 — образец № 35; 2 — образец № 44; 3 — образец № 41.

пературы, содержащие внутреннюю и внешнюю зоны, служила подложкой, придавшей образцу прочность, поскольку материал внутренней зоны был очень хрупок. Результаты измерений  $T_k$  приведены в табл. 1.

Система Nb — Pb. В образце, вырезанном из области существования стационарной ударно-волновой конфигурации, рентгеноструктурный анализ, проведенный для внешней и внутренней зон обнаружил в них только исходные Nb и Pb. Металлографические исследования этого образца показали, что внешняя зона состоит из спрессованных частиц исходных порошков ниобия и свинца. Во внутренней зоне ниобиевая фаза содержится в виде глобулей, размерами порядка 1 мкм, заключенных в матрицу из свинца. Из наблюдавшегося в этом образце разделения фаз ниобия и свинца, по-видимому, можно сделать вывод о существовании за фронтом «маховской» ударной волны температур, превышавших температуру плавления ниобия.

На рентгенограмме образца, вырезанного из области нестационарной ударной волны, обнаружены дифракционные максимумы, свидетельствующие о присутствии новой фазы; Nb и Pb, а также фаза  $Nb_3Pb$  [8] в этом образце обнаружены не были.

Различие в фазовом составе образцов, вырезанных из областей существования стационарной и нестационарной ударно-волновой конфигурации, видимо, является следствием различия в температурах и давлениях за фронтом ударной волны в этих областях. Попытки подобрать электролит для анодного окисления образца, полученного из

области нестационарного движения ударной волны, не дали удовлетворительных результатов (из-за сильного вытравливания и неравномерного окрашивания поверхности шлифа), однако результаты этих попыток позволяют сделать предположение о существовании в этом образце по крайней мере двух различных фаз. Межплоскостные расстояния этих фаз приведены в табл. 2.

Для исследования термической стабильности полученных фаз был выполнен отжиг этого образца в вакууме  $10^{-3}$  torr в течение 1 ч последовательно при температурах 320, 420, 520 и 640° С. После каждой температуры отжига производился рентгеноструктурный анализ образца. Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствовали о каких-то фазовых превращениях, происходивших в образце, начиная с температуры 320° С. После отжига при 640° С рентгеноструктурным анализом обнаружено присутствие в образце небольшого количества фаз Nb и Pb.

Температура сверхпроводящего перехода образца, вырезанного из области нестационарного движения ударной волны, составляет 8,0° К.

## Выводы

1. Проведенными экспериментами показано, что методом ударного сжатия возможно осуществить синтез интерметаллических соединений в системах Nb—Sn, Nb—Ge и Nb—Pb.

2. Температура сверхпроводящего перехода соединения Nb<sub>3</sub>Sn, синтезированного методом ударного сжатия, несколько ниже максимальной температуры сверхпроводящего перехода, известной для этой системы.

Поступила в редакцию  
2/VI 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. B. T. Mattias, T. H. Geballe a. o. Phys. Review, 1954, **95**, 6, 1435.
2. R. M. Bozorth, A. I. Williams, D. D. Davis. Phys. Rev. Lett., 1960, **5**, 148.
3. J. E. Kunzler, E. Buehler a. o. Phys. Rev. Lett., 1961, **6**, 89.
4. J. H. Carpenter, A. W. Searcy. J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 10, 2079—2081.
5. B. T. Mattias, T. H. Geballe. Rev. Modern Phys., 1963, **35**, 1, 1—22.
6. В. М. Пан, В. И. Латышева, Е. А. Шишкян. В сб. «Металловедение, физико-химия и металлофизика сверхпроводников». М., «Наука», 1967, 157.
7. B. T. Mattias, T. H. Geballe a. o. J. Phys. Rev., 1965, **139**, 5A, 1501.
8. H. Holleck, H. Novothny, F. Benesovsky. Monatshefte für Chemie, 1963, **94**, 2, 473—476.
9. H. A. Wilhelm, T. G. Ellis. U. S. Atom. Energy Comm. IS—351, 1961.
10. Р. П. Эллиот. Структуры двойных сплавов. М., «Металлургия», 1970, 230.
11. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас. ФГВ, 1965, 1, 1, 103.
12. G. Otto, O. Y. Reese, U. Roy. Appl. Phys. Lett., 1971, **18**, 10, 418.
13. G. R. Fowles, W. M. Isbell. J. Appl. Phys., 1965, **36**, 4, 1377.
14. Г. А. Агадуров, А. Н. Дремин, Г. И. Канель. ПМТФ, 1969, 2, 126.
15. А. М. Ставер. Канд. дисс. Новосибирск, 1971.
16. R. G. Maier. Z. Metallkunde, 1967, **58**, 9, 629—633.
17. Diffraction data card file. ASTM, 1971.
18. Е. М. Савицкий, В. В. Барон, Б. П. Михайлов. В сб. «Проблемы сверхпроводящих материалов». Тр. 5-го всесоюзн. совещ. по физико-химии, металловедению... М., «Наука», 1970, 99.
19. J. R. O'gden, T. G. Ellis, J. F. Smith. Acta Cryst., 1965, **18**, 5, 968—973.
20. A. H. Gomes de Mesquita, C. Langereis, J. I. Leenhouts. Philips Res. Rep., 1963, **18**, 5, 377—464.

21. J. P. Charlesworth, I. Macphail, R. E. Madsen. *J. Mater Sci.*, 1970, 5, 7, 580—603.  
 22. Л. Дж. Вилленд. В сб. «Сверхпроводящее соединение ниобий — олово». М., «Металлургия», 1970, 45.  
 23. Б. Робертс. В сб. «Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов». М., «Металлургия», 1966, 9.  
 24. Н. Novotny. *J. Phys. Chem.*, 1956, 60, 677—678.  
 25. J. H. Carpenter, A. W. Searcey. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78, 10, 2079.

УДК 662.215.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ Э. Д. С. НЕКОТОРЫХ ПАР МЕТАЛЛОВ ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ

*C. A. Бордзиловский, C. M. Карабанов, B. B. Полюдов*  
(*Новосибирск*)

Описаны результаты опытов по измерению э. д. с., возникающей при ударном сжатии пар металлов медь — никель, медь — молибден, дуралюмин — никель в интервале давлений 0,1—1,0 Мбар.

Впервые такие опыты были поставлены в [1] с целью измерения температуры за фронтом ударной волны (ФУВ) и повторены в [2]. В этих работах предполагалось, что величина э. д. с. ударно-сжатого контакта объясняется только термоэлектрическим эффектом. Для коэффициента термо-э. д. с. учитывались поправки на давление, полученные в статических условиях. Однако измеренная в [1, 2] амплитуда сигнала в 3—4 раза превышала величину термо-э. д. с., соответствующую температуре за фронтом УВ из термодинамического расчета. Наиболее полные к настоящему времени исследования данного вопроса проведены в [3]. В этой работе подтверждено, что величина э. д. с. не может быть объяснена только термоэлектрическим эффектом, кроме того, отмечались следующие свойства явления: 1) контактный переход является генератором э. д. с. (амплитуда сигнала не зависит от внешнего нагружочного сопротивления и площади контакта); 2) полярность сигнала имеет знак коэффициента термо-э. д. с. пары, по крайней мере для веществ без фазовых переходов; 3) э. д. с. пары медь — константан линейно зависит от давления. В [4] обсуждены возможные источники э. д. с. при ударном сжатии, которые можно разделить на статические (внутренняя контактная разность потенциалов) и динамические, обусловленные перераспределением зарядов во фронте УВ. С последними связывается э. д. с. исследованных в работе лантаноидов.

Отмеченная линейная зависимость э. д. с. от давления и возможность создания основанного на этом эффекте датчика давления в металлах [3] вызывают к изучаемому явлению определенный практический интерес. С точки зрения использования такого датчика необходима проверка зависимости величины э. д. с. от давления для широкого набора пар, а также выяснение влияния на наблюдаемый сигнал геометрии опыта, косого падения УВ, кривизны ее фронта и влияния изолятора (см. ниже). В настоящей работе описаны эксперименты по проверке этих вопросов.

**Калибровка пар медь — никель, медь — молибден, дуралюмин — никель.** Выбор первых двух пар обусловливался тем, что они имеют разный знак коэффициента термо-э. д. с., а для выяснения возможности из-