

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИФТТ РАН,
д. ф.-м. н. А.А. Левченко

«20» июля 2020 г.

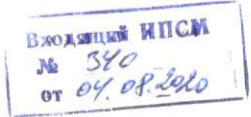


ОТЗЫВ

**ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Института физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)**
на диссертационную работу Кабировой Дилары Бязитовны «Эволюция микроструктуры и
текстуры при отжиге и деформации сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ »,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 01.04.07 физика конденсированного состояния.

Актуальность работы

Для практического применения перспективны объемные осесимметричные изделия из высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) материалов: кольца, трубы, диски. Известно, что плотность критического тока J_c – структурно-чувствительная величина и для достижения высокой J_c материал должен одновременно иметь сильную кристаллографическую текстуру, связность зерен, высокую плотность центров пиннинга магнитного потока, оптимальный кислородный индекс. Наиболее близка к практическому применению объемная керамика Y123. Разработаны расплавные методы текстурирования Y123, но свойства образцов недостаточно высокие. В настоящее время расплавные методы не позволяют получать крупные заготовки, поэтому большие изделия набирают из небольших прямоугольных блоков Y123. Получение цельного кольца позволит увеличить размер токовой петли и, соответственно, увеличить намагниченность сверхпроводника. В этой связи актуальна разработка альтернативного метода обработки керамики Y123, позволяющего получить высокое значение J_c в крупном цельном осесимметричном изделии. В качестве такого метода можно рассматривать горячее кручение под квазигидростатическим давлением (КГД), которое позволяет деформировать хрупкую керамику на большие степени деформации.



Для изучения возможности получения методом КГД осесимметричных изделий из керамики Y123 с приемлемыми сверхпроводящими свойствами требуется провести систематическое исследование влияния КГД на микроструктуру, текстуру и сверхпроводящие свойства керамики. В связи с этим диссертационная работа Кабировой Д.Б. актуальна не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения.

Новизна исследования и полученных результатов

Из наиболее важных следует отметить следующие новые результаты:

1. В керамике Y123 рост зерен при отжиге начинается в при $\sim 900^{\circ}\text{C}$ благодаря появлению на границах зерен первой порции жидкости в результате реакций двойной e_2 и тройной эвтектики e_1 . При отжиге зарождаются и растут только зерна пластинчатой формы, в результате чего исходная равноосная микроструктура превращается в пластинчатую. В интервале температур $900\text{--}975^{\circ}\text{C}$ кинетики удлинения пластин постоянна, в то время как кинетика утолщения пластин претерпевает изменение в момент начала массового столкновения пластин друг с другом.

2. Кручение под давлением при температуре 1008°C приводит к неоднородности текстуры вдоль радиуса образцов. Обнаружено кольцо с небазисной текстурой, связанное с формированием волнообразной (гофрированной) структуры из-за стесненности деформации. На краю деформированных образцов формируется сильная текстура ограниченного типа: ось [001] параллельна оси сжатия/кручения, а вдоль радиуса образца ориентируется ось [110]. Доля малоугловых границ (углы разориентировки от 2° до 10°) на краю образца достигает 56%.

3. Тип исходной микроструктуры керамики Y123 влияет на склонность к текстурированию при последующей горячей деформации. Наиболее сильно текстурируются образцы со смешанной открыто-закрытой пористостью и связанной с этим неоднородной равноосно-пластинчатой микроструктурой. Высокая склонность к текстурированию обусловлена, по-видимому, повышенным вкладом в формирование текстуры механизма направленного роста зерен.

4. После деформации сверхпроводящие зерна Y123 характеризуются слабой связностью, что свидетельствует о неравновесном состоянии границ зерен. Неравновесное состояние обусловлено высокой плотностью дефектов из-за локализации деформации по границам зерен. Для восстановления связности зерен недостаточно низкотемпературного отжига в токе кислорода, а необходим промежуточный высокотемпературный рекристаллизационный отжиг, при котором происходит миграция границ зерен.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа Кабировой Д.Б. состоит из введения, восьми глав, выводов, списка литературы из 363 наименований. Работа изложена на 190 страницах, содержит 117 рисунков и 16 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, и сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены фазовая диаграмма Y-Ba-Cu-O, кристаллическая решетка соединения Y123, влияние содержания кислорода на кристаллическую структуру и температуру сверхпроводящего перехода T_c . Приведены литературные данные по влиянию на J_c различных структурных параметров. Подробно рассмотрены данные по росту зерен и изменению пористости в керамике Y123 при спекании и отжиге. Описаны основные методы получения направленной структуры в объемных образцах Y123. Большое внимание уделено горячей деформации Y123. Рассмотрены системы скольжения дислокаций, изменения микроструктуры и текстуры при деформации. Обосновывается перспективность метода КГД для получения сильной текстуры и высоких сверхпроводящих свойств в ВТСП материалах.

Во второй главе описаны исследуемый материал, методики деформации, исследования микроструктуры, текстуры, сверхпроводящих свойств. Исходные образцы Y123 получали холодным компактированием её порошка и спеканием. Горячую деформацию образцов методом сжатия при постоянном давлении, кручения под квазигидростатическим давлением проводили на машине сложного нагружения У-10/КМ-50. Температуру деформации T_d , давление P , скорость кручения ω , угол кручения α варьировали в пределах: $T_d = 890-1035^\circ\text{C}$, $P = 5-20 \text{ МПа}$, $\omega = 4 \cdot 10^{-5}-2 \cdot 10^{-3} \text{ об/мин}$, $\alpha = 0-110^\circ$. Микроструктуру исследовали методами световой и растровой электронной микроскопии. Локальный химический состав определяли методом энергодисперсионной спектроскопии, а микротекстуру и разориентацию зерен определяли методом дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD). Рентгеноструктурный анализ проводили в CuK_α излучении. Параметры сверхпроводящего перехода и плотность сверхпроводящего критического тока измеряли методом динамической магнитной восприимчивости.

В третьей главе представлены результаты исследования кинетики роста зерен в керамике Y123. Рост зерен начался выше $T = 900^\circ\text{C}$ и сопровождался трансформацией равноосной микроструктуры в пластинчатую. Установлено, что рост зерен представлял собой коалесценцию по Оствальду твердых зерен Y123 через тонкую жидкую пленку.

Кинетики удлинения и утолщения пластин существенно отличались. Кинетика

удлинения пластин постоянна в интервале температур $T = 900\text{--}975^\circ\text{C}$, кинетическая экспонента удлинения пластин $n_L \approx 3$. Кинетика утолщения пластин испытывала изменение. На этапе I роста зерен пластины редко сталкивались друг с другом, поэтому они утолщались со меньшей скоростью, чем для диффузионно-контролируемой модели из-за дефицита ступенек на плоских поверхностях (кинетическая экспонента утолщения пластин $n_H \gg 2$). Кинетика утолщения пластин менялась в момент начала массового их столкновения друг с другом. Момент столкновения пластин соответствовал максимуму кривой изменения среднего коэффициента формы пластин $A = L/H$. На этапе II роста зерен, когда пластины растут в условиях конкуренции друг с другом, ступенек оказывалось достаточно, и скорость их утолщения была близка к диффузионно-контролируемой при всех температурах отжига ($n_H \approx 2$).

В четвертой главе представлены результаты исследования механизма залечивания остаточных пор при отжиге керамики Y123. Были синтезированы композиты Y123/Y211 с содержанием частиц Y211 от 2 до 24%. Установлено, что при отжиге наиболее сильное залечивание пор происходило в композите с 4% Y211. Причем именно в керамике Y123 с 4% фазы Y211 наблюдалась вторичная рекристаллизация, при которой формировалось более широкое (по сравнению с остальными образцами) распределение зерен по размеру и форме. Другими словами, керамика Y123 вела себя подобно сыпучему телу, и залечивание пор имело топологическую природу. Методом моделирования было показано, что увеличению плотности упаковки способствует увеличение разнообразия прямоугольников по размеру и коэффициенту формы, что позволяет им лучше подстроиться друг под друга.

В пятой главе представлены результаты исследования эволюции микроструктуры и текстуры Y123 при КГД. Было изучено влияние температуры деформации на уровень базисной текстуры и параметры зерен. Обнаружена корреляция зависимостей степени базисной текстуры (фактора F) и среднего коэффициента формы зерен A от температуры деформации. Точки начала резкого роста размеров зерен и роста текстуры при температурах около $T = 900^\circ\text{C}$ и $T = 1000^\circ\text{C}$ коррелируют с началом выделения жидкости на границах зерен по реакциям e_1/e_2 и m_1 . Фактор F слабо зависит от давления в интервале значений $P = 5\text{--}20$ МПа. Скорость кручения, напротив, существенно влияет на степень текстуры. Снижение скорости кручения приводит не только к значительному увеличению фактора F , но и к уменьшению оптимального угла кручения α .

Анализ экспериментальных результатов показывает, что степень базисной текстуры зависит от трех основных факторов: величины A , количества жидкости, объемной доли и размера частиц Y211. Анизотропная форма зерен и жидкость

способствуют формированию базисной текстуры, в то время как частицы Y211 ее ослабляют. Зависимость $F(T_d)$ автор объясняет действием зернограничного проскальзывания и направленного роста зерен.

Во второй части пятой главы представлены результаты влияния исходной микроструктуры на деформационную способность керамики. При деформации наиболее сильная текстура и наиболее интенсивный рост зерен наблюдаются в состоянии с исходной равноосно-пластинчатой микроструктурой и смешанной открыто-закрытой пористостью, что, по-видимому, обусловлено повышенным вкладом в формирование текстуры механизма направленного роста зерен.

В шестой главе представлены результаты исследования однородности распределения микроструктуры и текстуры Y123 по толщине и вдоль радиуса образцов после деформации КГД. Установлено, что длина зерен слабо меняется вдоль радиуса образца, что объясняется локализацией деформации в тонкой жидкофазной пленке, поэтому зерна слабо наклепываются. Напротив, текстура неравномерна по радиусу образца. В образцах, деформированных при 1008°C , на некотором (около 2 мм) расстоянии от центра наблюдается кольцо с «не базисной» текстурой, что связано с локальным гофрированием образцов в условиях стесненной деформации. В центре образцов формируется аксиальная неограниченная текстура: ось [001] ориентируется параллельно оси кручения. На кольце с «не базисной» текстурой формируется двухкомпонентная текстура: параллельно оси кручения ориентируются оси [001] и [010]. По мере продвижения к краю образца текстура переходит к ограниченному типу – ось [001] параллельна оси кручения, а вдоль радиуса образца ориентируется ось [110]. Ориентировка вдоль радиуса оси [110], наиболее вероятно, связана со скольжением полных дислокаций с вектором Бюргерса [110](001). На краю образца с $F = 0,965$ доля малоугловых границ (углы разориентировки от 2° до 10°) достигает 56%. Таким образом, наиболее высокую токонесущую способность следует ожидать в крайней зоне образцов.

В седьмой главе представлены результаты по исследованию природы аномального роста зерен в керамике Y123 при деформации КГД. Обнаружено, что в образцах, деформированных КГД вблизи точки m_1 , часто обнаруживаются аномально крупные зерна пластинчатой формы. Длина таких зерен достигает 500 мкм, в то время как средний размер зерен мелкозернистой матрицы не превышает 10–15 мкм. Путем варьирования режимом охлаждения было установлено, что аномальные зерна формируются при деформации, а не при охлаждении.

Восьмая глава посвящена измерениям сверхпроводящих свойств деформированных образцов. Установлено, что деформированная керамика Y123 после отжига в токе

кислорода при 450°C находится в орто I фазе с $T_c = 91$ К, а зерна характеризуются слабой связностью, что является следствием локализации деформации по границам зерен. Повидимому, слабая связность зерен является следствие того, что границы зерен в деформированной керамике находятся в сильно неравновесном состоянии. Границы зерен содержат высокую плотность внесенных зернограницых дислокаций, имеют высокий уровень напряжений. Возврат структуры границ зерен в равновесное состояние, а значит восстановление связности зерен, происходит только после промежуточного рекристаллизационного отжига в интервале температур 950–980°C, проводимого до отжига при 450°C. Таким образом, миграция границ зерен является необходимым процессом для восстановления равновесного состояния границ зерен путем снятия напряжений, как в границах зерен, так и в приграничных областях. Низкое значение плотности критического тока (порядка 10^3 А/см²) связано с низкой плотностью центров пиннинга. Для увеличения плотности критического тока в керамику необходимо ввести дополнительные центры пиннинга магнитного потока.

Выводы, в которых сформулированы результаты исследования, завершают диссертационную работу.

Достоверность экспериментальных результатов

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений обеспечивается обширным литературным обзором, правильной постановкой целей и задач работы. Достоверность результатов диссертационной работы обусловлена использованием нескольких методов исследования микроструктуры керамики, таких как оптическая металлография, в том числе в поляризованном свете, растровая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ и анализ картин микродифракции в обратно отраженных электронах. Все работы по термообработке проводили в одной трубчатой печи с малым градиентом температуры и с использованием тарированной ПП(S) термопары. Деформационно-термическую обработку проводили также на одном оборудовании с использованием тарированной ПП(S) термопары. Плотность образцов измеряли гидровзвешиванием и геометрическим методом.

Новизна исследования и полученных результатов

Из наиболее важных следует отметить следующие новые результаты:

1. В керамике Y123 рост зерен при отжиге начинается в при ~900°C благодаря появлению на границах зерен первой порции жидкости в результате реакций двойной e_2 и

тройной эвтектики e_1 . При отжиге зарождаются и растут только зерна пластинчатой формы, в результате чего исходная равноосная микроструктура превращается в пластинчатую. В интервале температур 900–975°C кинетики удлинения пластин постоянна, в то время как кинетика утолщения пластин претерпевает изменение в момент начала массового столкновения пластин друг с другом.

2. Кручение под давлением при температуре 1008°C приводит к неоднородности текстуры вдоль радиуса образцов. Обнаружено кольцо с небазисной текстурой, связанное с образованием волнообразной (гофрированной) структуры из-за стесненности деформации. На краю деформированных образцов формируется сильная текстура ограниченного типа: ось [001] параллельна оси сжатия/кручения, а вдоль радиуса образца ориентируется ось [110]. Доля малоугловых границ (углы разориентировки от 2° до 10°) на краю образца достигает 56%.

3. Тип исходной микроструктуры керамики Y123 влияет на склонность к текстурированию при последующей горячей деформации. Наиболее сильно текстурируются образцы со смешанной открыто-закрытой пористостью и связанной с этим неоднородной равноосно-пластинчатой микроструктурой. Высокая склонность к текстурированию обусловлена, по-видимому, повышенным вкладом в формирование текстуры механизма направленного роста зерен.

4. После деформации сверхпроводящие зерна Y123 характеризуются слабой связностью, что свидетельствует о неравновесном состоянии границ зерен. Неравновесное состояние обусловлено высокой плотностью дефектов из-за локализации деформации по границам зерен. Для восстановления связности зерен недостаточно низкотемпературного отжига в токе кислорода, а необходим промежуточный высокотемпературный рекристаллизационный отжиг, при котором происходит миграция границ зерен.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

Фундаментальные результаты, полученные в диссертации, развиваются и расширяют представления физики конденсированного состояния о физических явлениях, механизмах и закономерностях структурных изменений при горячей пластической деформации ВТСП керамик. Показано влияние тонкой пленки жидкости на границах зерен на различные процессы, происходящие в керамике при термомеханическом воздействии: рост зерен, деформация и формирование текстуры. Установлена взаимосвязь величины остаточной пористости при спекании с распределением зерен по размеру и форме в керамике Y123. Проведено исследование механизмов роста зерен, пластической деформации и формирования текстуры при горячей деформации КГД керамики Y123. Показано, что при

КГД формируется острые ограниченная текстура с высокой долей малоугловых границ, что является важнейшим условием получения высокой плотности критического тока. Защищен патент РФ «Способ изготовления объемных изделий из ВТСП керамик». Полученные результаты могут быть использованы для изготовления объемных осесимметричных изделий типа диск, кольцо из керамики Y123 с высокой плотностью критического тока.

Апробация работы

Результаты работы широко обсуждались на многочисленных профильных научных конференциях, опубликованы в ведущих рецензируемых научных изданиях. Автореферат работы полностью воспроизводит содержание диссертации. Содержание диссертации соответствует указанной специальности. Диссертационная работа выполнена в рамках госзадания ИПСМ РАН. Основное содержание диссертации опубликовано в 21 работе, в том числе в 11 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК, одном патенте РФ, в шести статьях в трудах конференций, в трех научных сборниках.

Личный вклад автора

Нет оснований сомневаться, что основные результаты диссертации получены при непосредственном участии автора.

По работе можно сделать некоторые замечания:

1. Для изучения кинетики роста зерен в качестве исходного материала использовали порошок Y123, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для экспериментов по горячей деформации в качестве исходного прекурсора использовали нитратный порошок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3(\text{NO}_3)_x$. Насколько разница в природе исходного порошка может сказаться на сравнимости результатов роста зерен и горячей деформации?

2. Результаты по влиянию исходной микроструктуры на склонность к текстурированию получены с применением сжатия при постоянном давлении. Однако влияние исходной микроструктуры на склонность к текстурированию при КГД не исследовали. Насколько важна роль исходной микроструктуры при КГД, если при КГД степень деформации значительно выше, чем при сжатии?

3. Температура начала роста зерен разная в разных структурных состояниях. В мелкозернистой слабо текстурованной керамике, полученной экструзией при 875°C , рост зерен начинается при 900°C , что автор связывает с плавлением эвтектик e_1/e_2 на границах

зерен. При отжиге сильно текстурой керамики, полученной КГД при 1008°C , зерна начинают расти при 960°C . С чем связано смещение температуры начала роста зерен? Какую роль в смещении температуры начала роста зерен может играть эффект текстурного торможения?

4. Не совсем корректно сформулирован 4-й вывод в главе 6: «Наиболее высокую плотность критического тока следует ожидать на краю образца с $F = 0,965$, где практически отсутствуют границы с углом разориентации более 50° , а доля малоугловых границ (углы разориентации от 2° до 10°) достигает 56%». Из данного вывода следует, что степени базисной текстуры (фактор F) в центре и на краю деформированного образца несколько отличаются. Отсюда вопрос – относится ли уровень базисной текстуры $F = 0,965$ ко всему объему образца (усреднённая текстура по всему образцу), или только к краевой области?

5. Обычно деформация кручением под квазигидростатическим давлением (КГД) предполагает использование давлений порядка 1 ГПа. В данной работе приложенное давление не превышало 20 МПа. Тогда насколько корректно использовать термин КГД?

6. Утверждается, что в формировании базисной текстуры при КГД участвуют два механизма: проскальзывание и укладка зерен пластинчатой формы и направленный рост зерен. Однако в работе не проведена оценка вкладов этих механизмов в базисную текстуру.

Общая оценка диссертационной работы

Сделанные замечания не ставят под сомнение основные результаты и выводы диссертации и не снижают общую положительную оценку работы. В целом диссертационная работа Кабировой Д.Б. «Эволюция микроструктуры и текстуры при отжиге и деформации сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\text{x}}$ » является законченной научно-квалификационной работой, в которой получены важные теоретические и экспериментальные результаты. Цели и задачи, поставленные в работе, полностью осуществлены.

Диссертация имеет все необходимые разделы от постановки задачи, методов их решения до результатов экспериментов, их анализа и выводов. Материалы работы представлены в большом числе публикаций. Автореферат диссертации и публикации полностью отражают содержание работы. Диссертационное исследование Д.Б. Кабировой соответствует пунктам 1 и 3 паспорта специальности 01.04.07.

Заключение

Диссертационная работа «Эволюция микроструктуры и текстуры при отжиге и деформации сверхпроводящей керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ » удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор Кабирова Дилара Бязитовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа и настоящий отзыв обсуждены и одобрены на научном семинаре «Физическое материаловедение» ИФТТ РАН, состоявшемся 15 июля 2020 года, протокол №37. Присутствовало 11 человек. Руководитель семинара – д. т. н., член-корр. РАН М.И. Карпов, секретарь – к. ф.-м. н. А.С. Горнакова.

Отзыв утвержден на заседании Ученого совета ИФТТ РАН 20 июля 2020 г. протокол № 15.

Отзыв составили:

Карпов Михаил Иванович, доктор технических наук, профессор, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник ИФТТ РАН и Коржов Валерий Поликарпович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИФТТ РАН.

М.И. Карпов

В.П. Коржов

Сведения об организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д. 2, 8(496)52 219-82, tan@issp.ac.ru

Мы, Карпов М.И. и Коржов В.П. даем согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Телефоны: +7(496)5222061, +7(496)5221861, e-mail: karpov@issp.ac.ru

Телефоны: +7(496)5228440, +7(496)5223672, e-mail: korzhov@issp.ac.ru

Подписи М.И. Карпова и В.П. Коржова и их контактную информацию заверяю:

Ученый секретарь института

Кандидат ф.-м. наук

А. Н. Терещенко

