

### **Отзыв официального оппонента**

на диссертационную работу Кабировой Дилары Бязитовны «Эволюция микроструктуры и текстуры при отжиге и деформации сверхпроводящей керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ », представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

#### **Актуальность работы**

Актуальность темы не вызывает сомнений, и связано это с возможностью практического использования объемной керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (Y123) в виде осесимметричных колец, дисков, труб в энергетике при создании электродвигателей, генераторов, магнитных подшипников, магнитных экранов, токоограничителей, тоководов и др. устройств. Наибольший интерес вызывает объемная керамика со значениями плотности критического тока порядка  $10^5$  А/см<sup>2</sup> в магнитном поле до 1 Тл. И проблема эта еще далеко не решена. Для получения объемной керамики Y123 в данной работе использовали метод горячего кручения под квазигидростатическим давлением (КГД), который позволяет деформировать хрупкие соединения на высокие степени деформации. В данной работе предпринято систематическое изучение возможности получения методом КГД осесимметричных изделий из керамики Y123, исследовано влияние КГД на микроструктуру и текстуру керамики в различных зонах деформированных дисков, вдоль и поперек. В работе изучена кинетика роста зерен и закономерности залечивания пор в керамике при термообработке, влияние исходной микроструктуры и деформации при сжатии на формирование базисной текстуры, а также деформации КГД на микроструктуру и текстуру и сверхпроводящие свойства. Основная цель работы – определение условий формирования острой кристаллографической текстуры в керамике Y123 при нагреве в процессе пластической деформации под действием квазигидростатического давления.

#### **Основными задачами работы являлись:**

- изучение кинетики роста зерен, изменения морфологии зерен и процессов залечивания пор в керамике Y123 при отжиге;
- изучение влияния исходной микроструктуры и метода деформации на формирование базисной текстуры при деформации керамики Y123;
- исследование влияния режимов деформации КГД на микроструктуру и текстуру керамики Y123,
- оценка сверхпроводящих свойств керамики Y123 после деформации.

В ходе проведения исследований все поставленные задачи диссертантом выполнены. Работа выполнялась по ряду заданий ФНТП, РФФИ, Министерства образования РФ и ряда других. Результаты проведенных исследований представлены на многочисленных научных конференциях и получили широкую известность.

Вклад автора в работу не вызывает сомнений. Проведен большой объем экспериментов, использованы многочисленные методики исследований структуры образцов.

#### **Научная новизна проведенных исследований**

- Установлены оптимальные температурные условия роста зерен пластинчатой формы в процессе термообработки. Показано, что рост зерен начинается при 900°C с появлением на границах зерен первой порции жидкости, при этом равноосная микроструктура перестраивается в пластинчатую.
- Изучены процессы залечивания пор при спекании керамики Y123. Обнаружено протекание вторичной рекристаллизации, приводящей к формированию в керамике широкого распределения зерен по размеру и морфологии. Наиболее полное залечивание пор происходит при формировании микроструктуры с широким набором зерен по размеру

и морфологии, что позволяет зернам лучше сопрягаться друг с другом и уменьшает количество пор при отжиге при температурах до 975°C.

- Показано, что при одинаковом давлении и времени деформирования КГД позволяет получить более развитую базисную текстуру, чем сжатие.

- Установлено, что при деформации керамики методом КГД давление в интервале 5-20 МПа не оказывает заметного влияния на уровень текстуры.

- Исследованы закономерности изменения фактора F от угла кручения, при этом положение максимума F зависит от исходного состояния материала, температуры и скорости кручения.

- Изучено влияние типа исходной микроструктуры на процесс текстурирования при последующей горячей деформации.

- Обнаружено явление аномального роста зерен при деформации КГД вблизи температуры инконгруэнтного плавления.

- Установлена неоднородность текстуры вдоль радиуса образцов при КГД. Обнаружено кольцо с небазисной текстурой, связанное с образованием волнообразной (гофрированной структуры). На краю деформированных образцов формируется сильная текстура ограниченного типа с осью [001] параллельной оси кручения и ориентированием вдоль радиуса образца оси [110]. Наиболее сильная текстура формируется на краю образца, где доля малоугловых границ превышает 50 %.

- проведено измерение сверхпроводящих свойств, а именно определена температура сверхпроводящего перехода, оценена плотность критического тока на основе определения максимума зернограничного пика мнимой составляющей магнитной восприимчивости.

#### **Методы исследования**

Для проведения экспериментов исходный порошок Y123 был восстановлен из нитратного прекурсора, термолиз проведен в интервале температур от 600 до 920°C. Порошок компактировали в таблетки при комнатной температуре. Прессование проводили со скоростью 2 мм/мин с нагрузкой до 1,4 т. Термообработка таблеток проведена в трубчатой печи при температурах 875-1000°C в течение от 5 мин до 24 ч. Деформация КГД проведена на машине сложного нагружения на базе испытательной машины У-10 и крутильной машины КМ50. Для исследования микроструктуры использовали световой и растровый электронный микроскопы, рентгеноструктурный анализ провели на дифрактометрах, использовали количественный анализ микроструктуры, дифракцию в обратно-отраженных электронах, дифференциально-термический анализ и другие методики. Сверхпроводящие свойства исследовали методом комплексной динамической магнитной восприимчивости.

**В главе 3** представлены результаты исследования кинетики роста зерен в керамике Y123 при отжиге. В качестве исходного материала использовали плотную керамику с равноосной структурой с размером зерен 2,5 мкм, полученную горячей экструзией при T=875°C. При этом изучали удлинение и утолщение пластин. Особо следует отметить высокое качество приготовления шлифов, позволившее установить несколько стадий роста и столкновения зерен. Изучены зависимости средней длины, толщины пластин, а также относительной доли пластин, имеющих видимый контакт друг с другом от продолжительности отжига. Отжиги при температурах выше 975 °C замедляют рост зерен, и это подавление роста зерен вблизи температуры инконгруэнтного плавления объясняют тормозящим действием частиц второй фазы Y211 и пор, образующихся при частичном разложении фазы Y123.

**В главе 4** изучена взаимосвязь пористости с параметрами структуры при отжиге композитов Y123/Y211. Изучение поведения пор при термообработке указанных композитов связано с тем, что поры являются важным элементом структуры керамики. В связи с этим в работе исследовано их залечивание при термообработках указанных

композитов. Зерна керамики вплоть до плавления имеют пластинчатую форму. При отжиге композита Y123 с 4% Y211 установлено сильное уплотнение. Уплотнение сопровождается вторичной рекристаллизацией, и при этом сильно растут средняя длина зерен и коэффициент формы зерен. В связи с тем, что зерна керамики, как правило, не меняют форму, то уплотнение объясняется формированием в процессе вторичной рекристаллизации более широкого распределения зерен по размеру и форме. Взаимосвязь характеристик зерен и пористости в керамике была промоделирована с использованием методики укладки прямоугольников.

**В главе 5** изучена эволюция структуры и текстуры при горячей деформации керамики Y123. При сравнении двух методов деформации - сжатия при постоянном давлении и КГД установлено, что КГД позволяет получить более острую текстуру, чем сжатие. Причина формирования базисной текстуры и ее зависимость от температуры деформации связана с действующими механизмами деформации. Основным механизмом горячей деформации является зернограничное проскальзывание, поскольку действуют только две независимые системы внутривитеренного скольжения дислокаций.

**В главе 6** исследована однородность микроструктуры и текстуры Y123 после деформации КГД. Диссертант подробно исследовал однородность микроструктуры, как по высоте, так и вдоль радиуса образцов. При этом установлена неоднородность текстуры как по высоте, так и вдоль радиуса деформированных образцов. В связи с этим проведены исследования однородности структуры по указанным направлениям. У подложек текстура формируется слабая, по мере продвижения к центру она растет. В центральной части образца (от 20 до 80 % высоты) текстура становится наиболее высокой и однородной. По радиусу также прослеживается неравномерность текстуры.

**В главе 7** установлен аномальный рост зерен в керамике Y123 при деформации КГД. Аномально крупные зерна пластинчатой формы размером до 500 мкм были обнаружены в мелкозернистой матрице с размерами зерен 10-15 мкм. При этом размер аномальных зерен увеличивается с увеличением угла кручения. Их плотность растет до определенного угла кручения, соответствующего высокому уровню текстуры, а затем резко падает и сохраняется на постоянном уровне. Ориентация указанных зерен имеет тенденцию к локализации у полюса (001). Для установления момента зарождения аномально крупных зерен выполнены разные режимы охлаждения с  $T_d=1008^\circ\text{C}$ : с разными скоростями охлаждения, охлаждения с одновременным деформированием. Установлено, что плотность и размер аномальных зерен практически не зависят от условий охлаждения, а главным образом формируются в процессе деформации. Основной механизм горячей деформации керамики Y123 - зернограничное проскальзывание - связан с несовместимостью проскальзывания контактирующих зерен, например, в тройных стыках где возникают наклепанные зоны, приводящие к повышению энергии роста зерен. Уменьшение степени свободы движения зерен увеличивает количество наклепанных участков, и это повышает плотность и размеры аномальных зерен. Достижение критического уровня текстуры ( $F=0,95$  при угле кручения  $25^\circ$ ) препятствует релаксации напряжений за счет локальной миграции зерен, что приводит к началу динамической рекристаллизации аномально крупных зерен, и их плотность резко снижается.

**В главе 8** представлены результаты измерения магнитной восприимчивости керамики, деформированной при температурах 950 и  $1008^\circ\text{C}$ . Температура сверхпроводящего перехода у деформированной керамики, как и у недеформированной, составила 91К. Отсутствие зернограничного пика у мнимой составляющей магнитной восприимчивости свидетельствует о том, что отжиг в токе кислорода при  $450^\circ\text{C}$  переводит керамику в орто I состояние, но при этом не восстанавливает связность зерен. Восстановление связности зерен происходит только после высокотемпературного отжига, сопровождающегося миграцией границ зерен. Плотность критического тока составила

всего порядка  $10^3$  А/см<sup>2</sup>. Диссертант объясняет это низкой плотностью внутризеренных дефектов и, как следствие, низкой энергией пиннинга магнитного потока. Для повышения плотности критического тока предлагается ввести дополнительные центры пиннинга потока.

Рецензируемая работа изложена на 191 странице текста, содержит введение, обзор литературы, методику исследований, 8 глав текста с экспериментальными данными и обсуждением результатов, выводами и списком литературы из 363 наименований, иллюстрирована 117 рисунками и 16 таблицами. Результаты исследований представлены в 21 статье, в том числе в 11 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, в 1 патенте РФ и в 5 статьях в сборниках трудов конференций.

**Практическая значимость представленной работы** заключается в возможности использования полученных результатов и рекомендаций при создании объемных осесимметричных изделий в виде высокоплотных дисков, колец, экранов, тоководов из керамики с острой текстурой и, соответственно, с высокой токнесущей способностью и намагниченностью.

Основная суть исследований и результаты, полученные диссертантом, представлены в общих выводах по работе.

**По работе имеются следующие замечания:**

- 1) С утверждением о невысокой токсичности иттриевой керамики не согласен, поскольку в процессе нагрева, например, термолитизе нитратного прекурсора, происходит выделение токсичных газов.
- 2) Интерес представили бы данные по исследованиям физико-механических свойств отдельных зерен (твердости, микротвердости) в различных кристаллографических направлениях и в различных зонах деформированных и термообработанных образцов, на зернах различных размеров и т.д.
- 2) На рис.4 автореферата приведены четыре зависимости, однако не указано чем они отличаются, и что это такое видимый контакт пластин, а есть еще и невидимый.
- 3) В гл. 3 отмечается, что рост зерен при отжиге керамики Y123 начинается при 900°C. Однако, в гл. 8 при изучении влияния ВТО монотонный рост зерен обнаружили при более высоких температурах. При отжиге образцов, деформированных при 950°C, рост зерен начинается выше 940°C, а в образцах, деформированных при 1008°C, рост зерен имеет место при отжиге выше 960°C. Как объяснить столь сильную разницу в температуре начала роста зерен различных структурных состояний керамики Y123?
- 4) С чем связано образование кольца небазисной текстуры у образцов, деформированных КГД при температуре 1008°C? Наблюдается ли подобное кольцо после деформации по другим режимам, в частности, после деформации при других температурах?

**Заключение**

В целом указанные замечания не снижают общую положительную оценку представленной диссертационной работы. Ее актуальность, научная новизна, оригинальность, достоверность полученных результатов не вызывают сомнений. Практическое значение заключается в разработке нового способа получения осесимметричных высокоплотных изделий из керамики Y123. Работа представляет законченное научное исследование, в котором диссертант разработал новые подходы формирования сильно текстурированных сверхпроводников. В публикациях соискателя отражены основные идеи и выводы диссертации, материал диссертации многократно обсужден и апробирован на многочисленных научных конференциях. Качество оформления диссертации и автореферата отвечает основным требованиям ВАК. Работа оформлена, стиль интерпретации полученных результатов научный. Текст автореферата полностью отражает содержание диссертации.

В целом диссертационная работа удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Кабирова Д.Б. заслуживает присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07. – физика конденсированного состояния.

Я, Михайлов Борис Петрович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент  
Доктор технических наук,  
ведущий научный сотрудник ФГБУН  
«Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова Российской академии наук»,  
член-корреспондент АЭН РФ



Михайлов Борис Петрович

Тел.: 7(499)135-96-14  
e-mail: borismix@yandex. ru  
адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д.49

Подпись Б.П. Михайлова удостоверяю,  
Ученый секретарь института, к.т.н.  
«26» Июль 2020 г.



Фомина Ольга Николаевна