

На правах рукописи



Кабирова Дилара Бязитовна

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И ТЕКСТУРЫ ПРИ ОТЖИГЕ
И ДЕФОРМАЦИИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Уфа 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте проблем сверхпластичности металлов
Российской академии наук (ИПСМ РАН)

- Научный руководитель: **Имаев Марсель Фанирович**
доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ведущий научный сотрудник
- Официальные оппоненты: **Михайлов Борис Петрович**
доктор технических наук, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ведущий научный сотрудник.
- Гундеров Дмитрий Валерьевич**
доктор физико-математических наук, Институт физики молекул и кристаллов - обособленное структурное подразделение ФГБНУ УФИЦ РАН, ведущий научный сотрудник.
- Ведущая организация: ФГБУН Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Московская область

Защита состоится « 10 » сентября 2020 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.080.03 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем сверхпластичности металлов, расположенном по адресу: 450001, г. Уфа, ул. Ст. Халтурина, 39.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим высылать по адресу: 450001, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Ст. Халтурина, 39, ученому секретарю диссертационного совета.
Факс: +7 (347) 282-37-59

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте ИПСМ РАН по адресу: <http://www.imspp.ru/>

Автореферат разослан « _____ » _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук



Имаев М.Ф.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Открытие высокотемпературной сверхпроводимости в керамиках на основе оксидов меди создало предпосылки для практического использования этих материалов не только при гелиевых температурах, но и при температуре кипения жидкого азота, гораздо более дешевой криогенной жидкости. Это принципиально меняет экономические показатели сверхпроводниковых устройств, поскольку стоимость хладагента и затраты на поддержание необходимой температуры снижаются в 50-100 раз.

Высокотемпературные сверхпроводящие (ВТСП) материалы благодаря своим свойствам перспективны для многих видов техники. Они могут широко использоваться в энергетике, химии, ракетостроении, электротехнике, для изготовления сверхпроводящих магнитов, квантовых компьютеров и т.д. Наряду с проводами и пленками для практического применения перспективны объемные изделия, в частности, осесимметричные - кольца, трубки, диски. Из них могут быть изготовлены магнитные подшипники, элементы подвески левитирующего транспорта, накопители энергии, компактные ограничители тока короткого замыкания в электрических цепях, магнитные экраны, моторы и генераторы с высоким КПД и низким уровнем шума и т.д.

Известно, что плотность критического тока (J_c) структурно-чувствительная величина и для достижения высокой токонесущей способности материал должен одновременно иметь сильную кристаллографическую текстуру (углы разориентировки границ зерен не должны превышать 10°), связность зерен, высокую плотность центров пиннинга магнитного потока, оптимальный кислородный индекс.

В настоящее время наиболее близка к практическому применению объемная керамика $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y123). Разработаны расплавные методы текстурирования Y123, но свойства образцов недостаточно высокие. Для широкого практического применения необходима плотность критического тока $J_c=10^5$ А/см² в поле 1 Тл.

При использовании сверхпроводников в качестве постоянных магнитов (с замороженным полем) наряду с J_c важным параметром является намагниченность. Намагниченность сверхпроводника пропорциональна произведению J_c на минимальный размер токовой петли. В сильно текстурированном образце он приблизительно равен размеру образца. Т.е. для получения высокой намагниченности ВТСП изделия должны быть цельными, а не составными. В настоящее время расплавные методы текстурирования не позволяют получать крупные заготовки, поэтому большие изделия, например, ВТСП кольца в кинетическом накопителе [1] и роторы ВТСП моторов [2], 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. С помощью указанного метода были получены сильная текстура и высокие сверхпроводящие свойства в керамике $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ [3]. Однако на тот момент режимы КГД отработаны не были. Не было изучено в достаточной мере влияние на микроструктуру и текстуру исходной микроструктуры, скорости кручения и степени деформации. Не была исследована однородность микроструктуры и текстуры по образцу.

Для изучения возможности получения методом КГД осесимметричных изделий из керамики Y123 с приемлемыми сверхпроводящими свойствами требуется провести систематическое исследование влияния КГД на микроструктуру и текстуру керамики. Исследование больших пластических деформаций керамики Y123 важно и с другой стороны. Керамика Y123 удобный модельный объект для исследования пластической деформации из-за относительной простоты диаграммы фазового равновесия, возможности получить однофазный материал, нетоксичности. Обнаруженные закономерности влияния КГД на структуру и свойства керамики Y123 могут быть полезны при изучении других, более сложных ВТСП материалов, с более высокими значениями температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c). В особенности, это относится к тем керамикам, к которым пока не удалось разработать расплавный метод текстурирования, например, к $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$, керамикам на основе таллия и ртути.

Цель работы: Установление закономерностей эволюции микроструктуры и текстуры в керамике Y123 при отжиге и пластической деформации методом кручения под квазигидростатическим давлением для определения условий формирования сильной кристаллографической текстуры.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

1. Изучение кинетики роста зерен в керамике Y123 при отжиге.
2. Установление закономерностей залечивания пор в керамике Y123 при отжиге.
3. Влияние исходной микроструктуры на формирование базисной текстуры в керамике Y123 при деформации.
4. Влияние метода деформации на формирование базисной текстуры в керамике Y123.
5. Исследование влияния режимов деформации кручением под квазигидростатическим давлением на микроструктуру и текстуру керамики Y123.
6. Изучение сверхпроводящих свойств деформированной керамики Y123.

Научная новизна:

1. В керамике Y123 рост зерен при отжиге начинается в районе 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 $900-975^\circ\text{C}$ кинетика удлинения пластин постоянна, в то время как кинетика утолщения пластин претерпевает изменение в момент начала массового столкновения пластин друг с другом.
2. Наиболее полное залечивание остаточных пор при отжиге керамики Y123 происходит в том случае, когда в образце развивается вторичная рекристаллизация, в ходе которой формируется микроструктура с широким распределением зерен по размеру и коэффициенту формы.
3. В керамике Y123, деформированной кручением под давлением при температуре 1008°C , обнаружено явление аномального роста зерен. Аномальные зерна формируются при деформации, а не при охлаждении.
4. 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%.

5. 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 текстуру механизма направленного роста зерен.

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

Практическая значимость. В ходе выполнения работы 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.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При отжиге в интервале температур 900-975°C кинетика удлинения пластин Y123 постоянна и контролируется диффузией элементов через жидкую пленку. Процесс утолщения пластин проходит в два этапа. На первом этапе скорость утолщения пластин меньше, чем для диффузионно-контролируемой модели, а на втором этапе контролируется диффузией. Смена кинетики утолщения происходит в момент массового столкновения пластин друг с другом.

2. При отжиге керамики Y123 наиболее полное залечивание остаточных пор наблюдается при прохождении вторичной рекристаллизации, сопровождающейся формированием широкого распределения зерен по размеру и коэффициенту формы.

3. В керамике Y123 тип исходной микроструктуры влияет на склонность к текстурированию при горячей деформации. Наиболее сильная текстура формируется при деформации образцов с исходной равноосно-пластинчатой микроструктурой и смешанной открыто-закрытой пористостью.

4. Аномально крупные зерна, обнаруженные в горячедеформированных образцах, формируются при деформации, а не при охлаждении.

5. При деформации керамики Y123 действуют три механизма формирования текстуры: 1) проскальзывание по жидкой пленке зерен пластинчатой формы; 2) направленный рост зерен; 3) внутризеренное скольжение. Проскальзывание и направленный рост зерен ответственны за формирование в центре образца аксиальной неограниченной текстуры, где плоскость (001) перпендикулярна оси кручения. Вклад внутризеренного скольжения проявляется на краю образца, где формируется текстура ограниченного типа, в которой плоскость (001) перпендикулярна оси кручения, а направление [110] ориентировано вдоль радиуса образца.

6. В деформированной керамике зерна сверхпроводящей фазы Y123 характеризуются слабой связностью, что является следствием локализации деформации по границам зерен. Для восстановления связности зерен необходима миграция границ

зерен, поэтому деформированную керамику следует подвергать промежуточному рекристаллизационному отжигу.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с «Основными заданиями» Института проблем сверхпластичности металлов РАН по теме «Развитие методов горячей пластической деформации высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) керамик и исследование влияния пластической деформации на их микроструктуру и электрофизические свойства», входящей в ФНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения» (№ государственной регистрации 01.960.006590). Кроме того, в разные периоды времени работа была поддержана следующими государственными программами: 1) с 1990 по 1999 г. Государственной программой «Высокотемпературная сверхпроводимость» (проекты № 1062, 91164, 94003, 98046); 2) с 2000 по 2003 г. ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения» (раздел «Фундаментальные и прикладные исследования по химии сверхпроводников», договоры № 13-05-2000/2002 и раздел «Фундаментальные исследования в области физических наук», договор 40.012.1.1.11.46); 3) в 2002-2003 гг. Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 01-03-02003-БНТС_а); 4) в 2001-2004 гг. Министерством образования РФ в рамках НТП «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», подпрограмма Новые материалы, раздел Магнитные и сверхпроводящие материалы (проект № 07.02.012); 5) в 2009 г. ГК № 02.740.11.0128 по ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры России 2009-2011»; 6) в 2004-2017 гг. программой №6-8 ОЭММПУ РАН «Изучение новых сверхпроводников и токонесущие элементы на их основе» (проект «Структура и сверхпроводящие свойства ВТСП керамик, подвергнутых большим пластическим деформациям»).

Апробация результатов работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на: The Third International Conference on Grain Growth (ICGG-3), Pittsburgh, USA, June 14-19 1998; The fourth International Conference On Recrystallization and Related Phenomena (ReX'99), Tsukuba, Japan, July 13-16 1999; The First Joint International Conference on Recrystallization and Grain Growth (ReX & GG), Aachen, Germany, August 27-31 2001; 47 Международной конференции «Актуальные проблемы прочности, г. Нижний Новгород, 1-5 июля 2008 г и г. Уфа, 4-8 июня 2012 г.; XVII Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов», Самара, 23-25 июня 2009 г.; Международной конференции «High Mat Tech», Киев, Украина, 19-23 октября 2009 г.; Открытых школах-конференциях стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» УМЗНМ г. Уфа – 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018 гг. V Межрегиональная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков, посвященной 100-летию Республики Башкортостан /Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах г. Уфа, БГУ, 15 - 17 апреля 2019 г.

Вклада автора. Соискатель лично провел эксперименты, связанные с отжигом и деформацией образцов, микроструктурные исследования и измерения сверхпроводящих свойств, а также принимал непосредственное участие в интерпретации и обсуждении результатов экспериментов, подготовке и написании статей.

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 и EBSD анализ (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. Измерения сверхпроводящих свойств проводили на аттестованном оборудовании.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 21 работах, 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.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, восьми глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 191 странице, содержит 117 рисунков и 16 таблиц. Список литературы включает 363 наименований.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Имаеву Марселю Фаниревичу за неоценимую помощь и поддержку, а также глубокую признательность сотрудникам ИПСМ РАН и своим студентам за помощь в проведении экспериментов. Автор считает своим долгом выразить благодарность Миронову С. Ю. за помощь в обсуждении ряда результатов, Гуненкову К. А за помощь при работе на микроскопе JEOL-840. Выражаю благодарность Хайретдинову Н. Ф. и Трофимову Д. М. за помощь в измерении сверхпроводящих свойств.

Содержание работы. Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы её цель, научная новизна, практическая значимость, приведены научные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 Обзор литературы. Рассмотрены фазовая диаграмма Y-Ba-Cu-O, строение кристаллической решетки соединения Y123 в тетрагональной и орторомбической модификациях, влияние содержания кислорода на кристаллическую структуру и T_c . Приведены литературные данные по влиянию на J_c различных структурных параметров: разориентировки границ зерен, ориентации поверхности границ зерен, плотности решеточных дефектов, частиц вторичных фаз, размера зерен. Делается вывод о том, что для достижения высокой токонесущей способности необходимо получить особую структуру, характеризующуюся сильной текстурой, хорошей связностью зерен, высокой плотностью центров пиннинга магнитного потока, низкой пористостью, оптимальным кислородным индексом. 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. В заключении рассмотрены особенности описания микротекстуры в керамике Y123 методом EBSD.

Глава 2 Материал и методики исследования. Для изучения кинетики роста зерен в качестве исходного материала использовали порошок Y123, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (ИСМ РАН, г. Черноголовка). Порошки компактировали при комнатной температуре в цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 12 мм и спекали в токе кислорода при $T=930^\circ\text{C}$, 10 ч. Для

получения более плотной керамики спеченные образцы экструдировали на воздухе при $T=875^{\circ}\text{C}$ до диаметра 5 мм, что соответствует степени деформации $\varepsilon=75\%$. Для проведения изотермических отжигов в интервале $T=875^{\circ}\text{C}-1000^{\circ}\text{C}$ экструдированные прутки разрезали проволочной пилой на образцы высотой 3 мм. Для предотвращения взаимодействия с футеровкой печи порошки и образцы помещали на подложку из монокристалла MgO . После окончания отжига образцы вынимали из печи и охлаждали на воздухе.

Для экспериментов по горячей деформации в качестве исходного прекурсора использовали порошок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3(\text{NO}_3)_x$ (Гиредмет, г. Химки). Для получения фазы Y123 данный порошок подвергали термолизу путем отжига при $T=600, 700, 750, 800, 850, 900^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч с загрузкой в горячую печь и закалкой на воздухе. Порошок Y123 компактировали в таблетки диаметром 10 мм и высотой 2 мм при комнатной температуре. Спекали образцы на воздухе в электрической трубчатой печи СУОЛ-1,6.2,5.1,1/10.

Горячую деформацию спеченных образцов методом сжатия при постоянном давлении, КГД проводили на машине сложного нагружения У-10/КМ-50. Температуру деформации T_d , давление P , скорость кручения ω , угол кручения α варьировали в следующих пределах: $T_d = 890-1035^{\circ}\text{C}$, $P=5-20$ МПа, $\omega=5 \times 10^{-5}-2 \times 10^{-3}$ об/мин, $\alpha=0-110^{\circ}$ (рисунок 1).

Металлографический анализ осуществляли на оптических микроскопах Neophot» 2 и 32, Axiovert (Zeiss) с системой анализа изображений KS-3, Olympus GX-51, растровых электронных микроскопах JSM-6400, JEOL-840, TESCAN Vega, оснащенной приставкой для микроанализа EDS системы AZtex и Mira LM, оснащенной приставкой для EBSD анализа системы OXFORD HKL Channel 5.

Дифференциально-термический анализ в интервале температур $T=20-1100^{\circ}\text{C}$ проводили на установке Derivatograph-C. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометрах ДРОН-3М и ДРОН 4 в $\text{CuK}\alpha$ излучении. Параметры сверхпроводящего перехода и плотность межзеренного критического тока $J_c^{\Gamma 3}$ измеряли методом динамической магнитной восприимчивости на установке АЛКГМ-1 (ООО «Криотэл», г. Москва). Магнитную восприимчивость измеряли в режиме охлаждения (режим Field Cooled). Сигнал магнитной восприимчивости нормировали на массу образца.

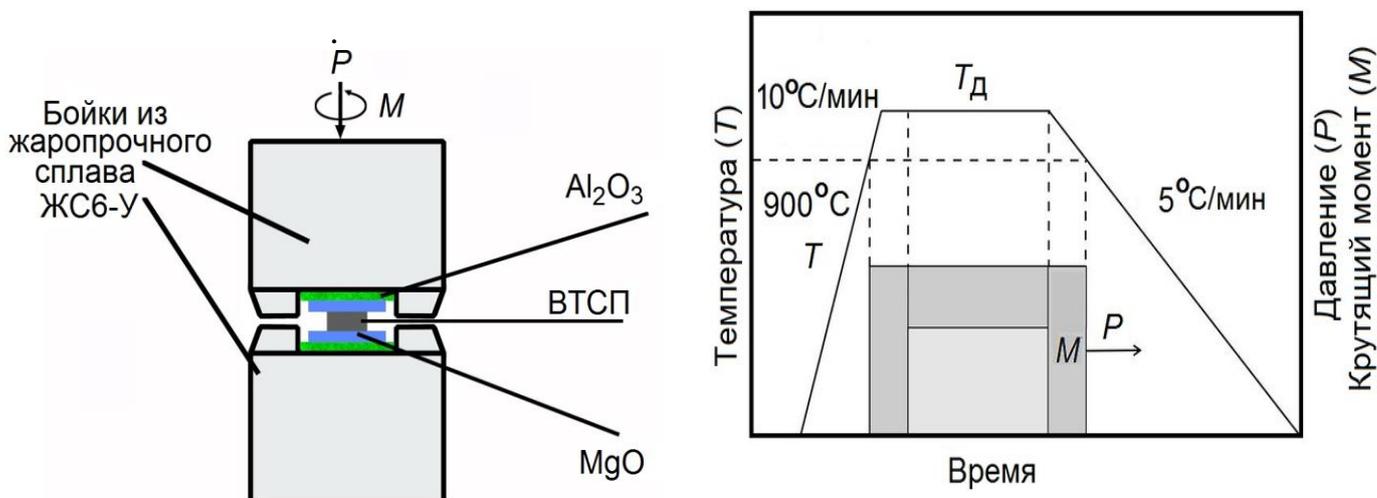


Рисунок 1 - Схема ячейки для деформации кручением под квазигидростатическим давлением Y123, а также схема температурно-деформационного воздействия

Глава 3 Кинетика роста зерен в керамике Y123 при отжиге. Для изучения

кинетики роста зерен в качестве исходной использовали плотную, мелкозернистую, с равноосными зернами микроструктуру, полученную горячей экструзией при $T_d=875^\circ\text{C}$. Рост зерен начинается выше $T=900^\circ\text{C}$ и сопровождается трансформацией равноосной микроструктуры в пластинчатую. Форма нормированного распределения зерен по размерам имеет устойчивый характер и соответствует логнормальному распределению. Стабильность распределения зерен по размерам характерна для коалесценции по Оствальду.

Совпадение начала роста зерен с температурами появления первой жидкости (e_1, e_2) свидетельствует о том, что рост зерен представляет собой коалесценцию по Оствальду твердых зерен Y123 через тонкую жидкую пленку. Для анализа кинетики роста зерен использовали эмпирическую зависимость:

$$D^n - D_0^n = K_0 \cdot t \cdot \exp(-Q/RT), \quad (1)$$

где D - средний размер зерен в момент времени t , D_0 - начальный средний размер зерен, n - кинетическая экспонента роста зерен, K_0 - предэкспоненциальный множитель, Q - энергия активации роста зерен, RT - имеет обычное значение. Кинетику удлинения и утолщения пластин анализировали отдельно, подставляя в формулу (1) вместо $D(D_0)$ значения средней длины $L(L_0)$ или толщины $H(H_0)$ пластин, соответственно.

Кинетики удлинения и утолщения пластин существенно отличаются. Кинетика удлинения пластин постоянна в интервале температур $T=900-975^\circ\text{C}$ (рисунок 2), кинетическая экспонента удлинения пластин $n_L \approx 3$. Кинетика утолщения пластин испытывает изменение. На I этапе роста зерен пластины редко сталкиваются друг с другом, поэтому они утолщаются со скоростью меньшей, чем для диффузионно-контролируемой модели из-за дефицита ступенек на плоских поверхностях (кинетическая экспонента утолщения пластин $n_H \gg 2$) (рисунок 3).

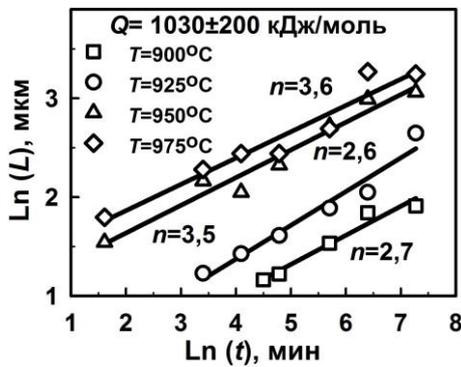


Рисунок 2 - Зависимость средней длины пластин L от времени отжига t

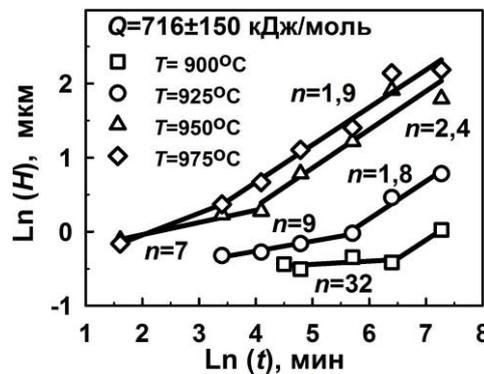


Рисунок 3 - Зависимость средней толщины пластин H от времени отжига t

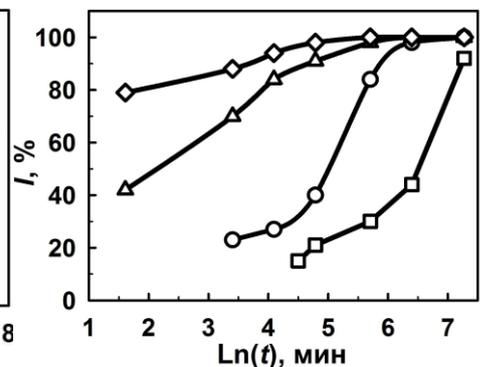


Рисунок 4 - Относительная доля пластин, имеющих видимый контакт друг с другом, в зависимости от времени отжига t

Кинетика утолщения пластин меняется в момент начала массового столкновения пластин друг с другом (рисунок 4). Момент столкновения пластин соответствует максимуму на кривой изменения среднего коэффициента формы пластин $A=L/H$. На II этапе роста зерен, когда пластины растут в условиях конкуренции друг с другом, ступенек становится достаточно, и скорость их утолщения близка к диффузионно-контролируемой при всех температурах отжига ($n_H \approx 2$).

Отжиги при $T > 975^\circ\text{C}$ приводят к замедлению роста зерен. Подавление роста зерен Y123 вблизи температуры инконгруэнтного плавления m_1 связано, по-видимому, с тормозящим действием частиц фазы Y211 и пор, образующихся при частичном распаде фазы Y123.

Глава 4 Взаимосвязь пористости с параметрами зеренной структуры при отжиге композита Y123/Y211. Важным элементом структуры керамики, влияющим на многие свойства, являются поры. Поэтому необходимо знать их поведение при термообработке и механизм залечивания. Известно, что в металлах с равноосной формой зерен в равновесном состоянии при жидкофазном спекании, когда жидкой фазы много, материал легко уплотняется. Жидкость заполняет межзеренное пространство, а зерна сохраняют сферическую форму. Если жидкости мало, то она уже не может полностью заполнить межзеренное пространство. В этом случае уменьшение пористости происходит благодаря направленному росту зерен в сторону пор, сопровождающемуся изменением формы зерен [4].

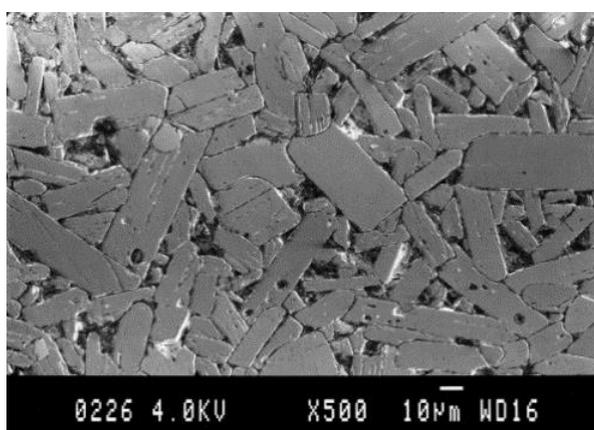


Рисунок 5 - Типичная микроструктура керамики Y123 в спеченном состоянии. Вблизи пор зерна сохраняют пластинчатую форму

Зерна керамики Y123 в равновесном состоянии вплоть до температуры плавления имеют пластинчатую форму (рисунок 5). Вблизи пор не наблюдается локального «выпучивания» пластин, свидетельствующего о заполнении поры зерном. В литературе отсутствовали данные о механизме залечивания пор в материалах с пластинчатой микроструктурой. Поэтому было проведено исследование механизма залечивания остаточных пор в керамике Y123.

Известно, что в металлах аккомодация формы зерен при заполнении пор имеет место тогда, когда реализуются условия быстрого роста зерен. Поэтому для выявления микроструктурных изменений, сопровождающих уменьшение пористости в

Y123, необходимо было инициировать сильный рост зерен. Сильный рост зерен происходит обычно при вторичной рекристаллизации в металлах с неравномерным распределением частиц второй фазы. Y123 с содержанием частиц Y211 от 2 до 24% был получен отжигом различной длительности керамики Y123 при $T = 1000^\circ\text{C}$.

Установлено, что при отжиге Y123 с 4% Y211 сильно уплотняется. Причем уплотнение сопровождается вторичной рекристаллизацией, в результате которой сильно растут средняя длина и коэффициент формы зерен, а также ширина распределения зерен по форме и площади. Поскольку зерна керамики не меняют своей формы, то уплотнение керамики логично объяснить формированием в процессе вторичной рекристаллизации более широкого (по сравнению с остальными образцами) распределения зерен по размеру и форме. Другими словами, керамика Y123 ведет себя подобно сыпучему телу, и залечивание пор имеет топологическую природу. Однако при вторичной рекристаллизации аномально ведут себя сразу три параметра: A , $\sigma\{a\}$ и $\sigma\{s\}$ (рисунки 6-8).

Априори трудно определить изменение каких из этих параметров приводит к уплотнению керамики. Для выявления роли каждого из этих факторов было проведено

моделирование укладки зерен. Взаимосвязь параметров зерен и пористости в керамике Y123 моделировали с использованием методики укладки прямоугольников по алгоритму раскроя – упаковки. Было установлено, что при прочих равных условиях рост среднего коэффициента формы A сопровождается уменьшением плотности упаковки. Этот результат очевиден, поскольку более анизотропные прямоугольники должны упаковываться менее плотно. Но, увеличение разнообразия прямоугольников по размеру и коэффициенту формы, напротив, способствует увеличению плотности упаковки, т.к. позволяет им лучше подстроиться друг под друга.

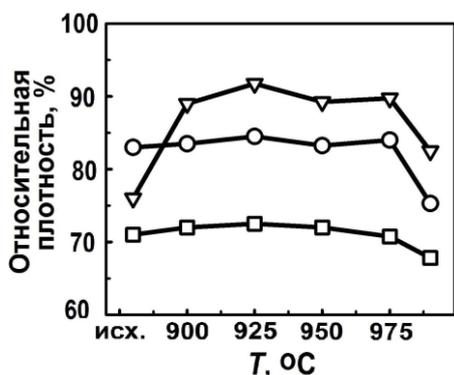


Рисунок 6 - Зависимость плотности образцов Y123 от температуры отжига T и содержания Y211

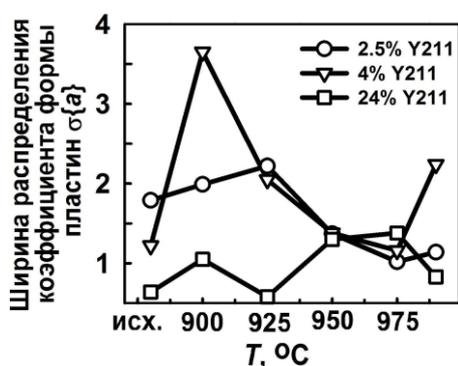


Рисунок 7 - Зависимость стандартного отклонения коэффициента формы зерен $\sigma\{a\}$ Y123 от температуры отжига T

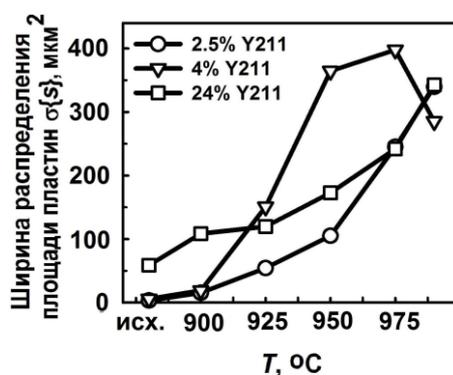


Рисунок 8 - Зависимость стандартного отклонения площади зерен $\sigma\{s\}$ Y123 от температуры отжига T

Таким образом, уплотнение керамики Y123 при вторичной рекристаллизации связано с формированием микроструктуры с широким распределением зерен по размеру и коэффициенту формы.

Глава 5 Эволюция микроструктуры и текстуры при горячей деформации керамики Y123. Сравнение двух методов деформации – сжатия при постоянном давлении и КГД - показывает, что КГД позволяет получить более сильную текстуру, чем сжатие. Степень базисной текстуры рассчитывали методом Лотгеринга F [5] по формуле:

$$F = (P - P_0)/(1 - P_0), \quad (2.2)$$

где для деформированных образцов $P = \sum J_{(00l)}/\sum J_{(hkl)}$, а для эталона $P_0 = \sum J_{o(00l)}/\sum J_{o(hkl)}$. Значение P_0 принимали равным 0,067. Ориентационный фактор F является количественной характеристикой степени базисной текстуры и изменяется от 0 до 1. Ноль соответствует бестекстурному состоянию (порошку), а единица – образцу с идеальной базисной текстурой. Было изучено влияние температуры деформации КГД на уровень базисной текстуры и параметры зерен (рисунки 9 и 10). Установлено, что зависимость $F(T_d)$ весьма необычная: с увеличением T_d фактор F растет. Кроме того, обнаружена корреляция зависимостей фактора F и среднего коэффициента формы зерен A от температуры деформации (рисунок 11). 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 .

Причина формирования базисной текстуры и необычная зависимость ее остроты от температуры деформации тесно связаны с действующим механизмом деформации. Известно, что основной механизм горячей деформации керамики Y123 – зернограничное

проскальзывание (ЗГП) [6]. Это связано с тем, что в Y123 действуют всего две независимые системы скольжения дислокаций – $[100](001)$ и $[010](001)$ [7], поэтому критерий Ван Мизеса о необходимости действия пяти независимых систем скольжения не выполняется, и совместность деформации зерен отсутствует. Единственной возможностью аккомодации внутризеренного дислокационного скольжения и реализации высокой пластичности в этом материале является ЗГП. Учитывая это обстоятельство зависимость $F(T_d)$ можно объяснить действием ЗГП. Однако в этом случае необходимо учитывать форму зерен, т.к. форма зерен будет влиять на уровень текстуры. На рисунке 11 показана зависимость фактора F от коэффициента формы зерен A . Действительно, при $A < 3$ обнаруживается следующая зависимость $F(A)$: чем выше A , тем выше F . Но, при $A > 3$ такая зависимость $F(A)$ нарушается. Объясним полученную зависимость. При 900°C зерна имеют почти равноосную форму ($A \approx 2$) (рисунок 11). При этой температуре в результате интенсивного ЗГП базисные плоскости равноосных зерен занимают произвольное положение в пространстве, и текстура формируется слабая. По мере увеличения температуры деформации выше 900°C увеличивается количество жидкости на границах зерен. Это сопровождается ростом зерен и коэффициента A . В отличие от равноосных пластинчатые зерна, проскальзывая и разворачиваясь, стремятся расположиться осью $[001]$ вдоль оси сжатия/кручения, что и приводит, в конечном итоге, к формированию базисной текстуры. В интервале температур $900-935^\circ\text{C}$ величина A растет в 1,6 раза (с 2 до 3,2), поэтому растет и текстура. В интервале температур $935-1000^\circ\text{C}$ новая порция жидкости не образуется, коэффициент A не растет, поэтому F остается постоянным.

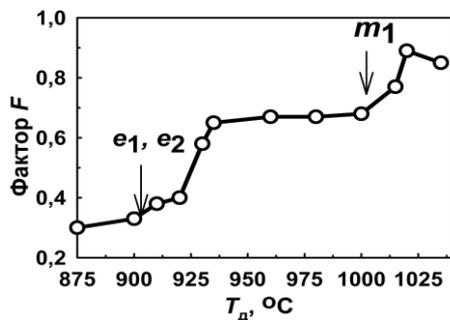


Рисунок 9 - Зависимость фактора F от температуры деформации T_d ; $P=10$ МПа, $\omega=2 \times 10^{-3}$ об/мин, $\alpha=90^\circ$

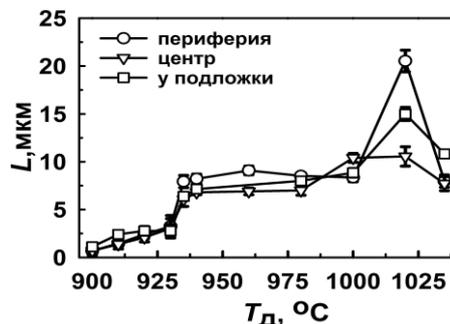


Рисунок 10 - Зависимость средней длины зерен L от температуры деформации T_d ; $P=10$ МПа, $\omega=2 \times 10^{-3}$ об/мин, $\alpha=90^\circ$

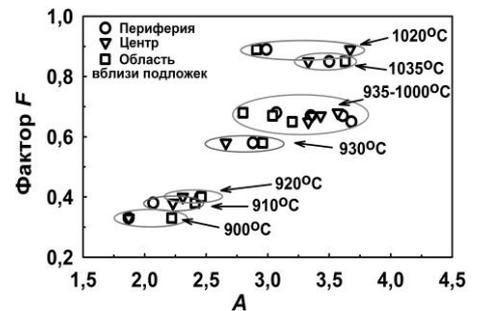


Рисунок 11 - Зависимость фактора F от среднего коэффициента формы зерен A деформированных образцов керамики Y123

Выше 1000°C количество жидкости снова начинает увеличиваться (благодаря реакции m_1). Несмотря на то, что A практически не изменяется, фактор F растет. Это свидетельствует о том, что F зависит не только от A , но и от количества жидкости на границах зерен. Жидкость способствует росту F благодаря двум обстоятельствам. Во-первых, жидкость способствует росту A (см. главу 3), поэтому чем анизотропнее форма зерна, тем легче ось $[001]$ зерна ориентируется параллельно оси сжатия/кручения. Во-вторых, независимо от формы зерен жидкость смачивает границы зерен и способствует ЗГП. Облегчение ЗГП благодаря увеличению количества жидкости является причиной роста F при относительно постоянном A (см. рисунки 9 и 11).

Выше 1020°C резко возрастает количество частиц Y211. Частицы Y211, выделяясь по границам зерен Y123, затрудняют ЗГП и, тем самым, вносят возмущение в течение

материала. Нестабильность пластического течения материала приводит к размытию текстуры выше 1020°C.

Таким образом, 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.

Фактор F слабо зависит от давления в интервале значений $P=5-20$ МПа и в дальнейшем КГД проводили при $P=10$ МПа. Скорость кручения, напротив, существенно влияет на степень текстуры. Снижение скорости кручения приводит не только к значительному увеличению фактора F , но и уменьшению оптимального угла кручения.

Очевидно, что деформационная способность керамики зависит от исходной микроструктуры. Для получения разных исходных структурных состояний варьировали режимы термолиза прекурсора и спекания порошка Y123. Влияние исходной микроструктуры на склонность к текстурированию изучали при сжатии давлением в 10 МПа при $T_d=1008^\circ\text{C}$. Было установлено, что максимальная текстура формируется в образцах, спеченных в интервале температур $T=900-905^\circ\text{C}$. В этом температурном интервале формируется неоднородная микроструктура, в которой присутствуют как равноосные, так и пластинчатые зерна. При деформации таких образцов происходил наиболее сильный рост зерен. По-видимому, благодаря неоднородной исходной микроструктуре при деформации ускоряется рост зерен, и существенный вклад в текстуру вносит направленный рост зерен.

Глава 6 Однородность микроструктуры и текстуры Y123 после деформации кручением под давлением. При деформации КГД, из-за залипания образца к подложкам, скорость течения материала неравномерна по высоте образца. Кроме того, степень деформации при таком методе деформирования зависит от точки на радиусе образца. Поэтому была подробно исследована однородность микроструктуры и текстуры как по высоте, так и вдоль радиуса деформированных образцов. Текстура деформированных образцов неоднородна по высоте образца. У подложек текстура относительно слабая и по мере продвижения к центру образца она растет. В центральной части образца (от 20 до 80 % высоты образца) текстура наиболее высокая и однородная. Также неравномерна текстура и по радиусу образца (рисунок 12).

Методом EBSD измеряли доли различных ориентировок зерен вдоль радиуса образцов в зависимости от угла кручения. Для этого стандартный стереографический треугольник поделили на 10 зон (рисунок 13). Установили, что на некотором расстоянии от центра образца формируется кольцо с небазисной текстурой (рисунок 12б). В этом кольце значительная доля ориентировок принадлежит наиболее далеким от полюса (001) зонам 7, 8, 9 стереографического треугольника.

Исследование микроструктуры шлифов в плоскости параллельной оси сжатия/кручения показало, что кольцо с небазисной текстурой образуется из-за локального гофрирования образцов в условиях стесненной деформации (рисунок 14).

Установлено, что в центре образца формируется аксиальная неограниченная текстура: ось [001] ориентируется параллельно оси сжатия/кручения (рисунок 13а). На кольце с небазисной текстурой формируется двухкомпонентная текстура: параллельно оси сжатия/кручения ориентируются оси [001] и [010]. По мере продвижения к краю образца текстура переходит к ограниченному типу - ось [001] параллельна оси сжатия/кручения, а вдоль радиуса образца ориентируется ось [110] (рисунок 12г).

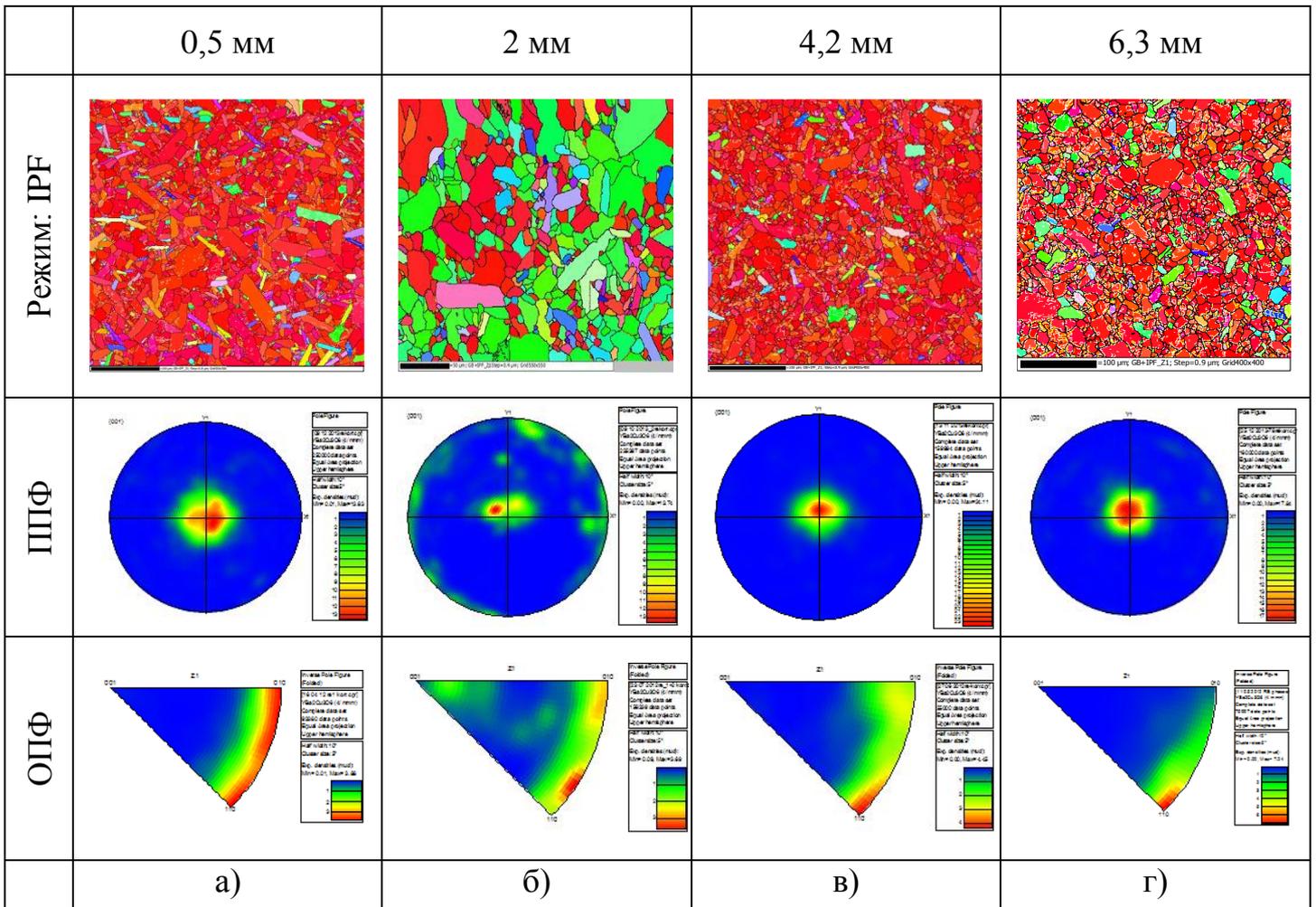


Рисунок 12 - EBSD карты и локальные прямые и обратные полюсные фигуры (ППФ и ОПФ), снятые с участков, находящихся на расстоянии 0,5 мм (а), 2 мм (б), 4,2 мм (в), 6,3 мм (г) от центра образца. ППФ сняты с плоскости перпендикулярной оси сжатия/кручения, ОПФ – с плоскости параллельной оси сжатия/кручения; $F=0,965$, $T_d=1008^\circ\text{C}$, $\omega=2\times 10^{-3}$ об/мин, $\alpha=30^\circ$

Ориентировка вдоль радиуса оси [110], наиболее вероятно, связана со скольжением полных дислокаций с вектором Бюргерса [110](001).

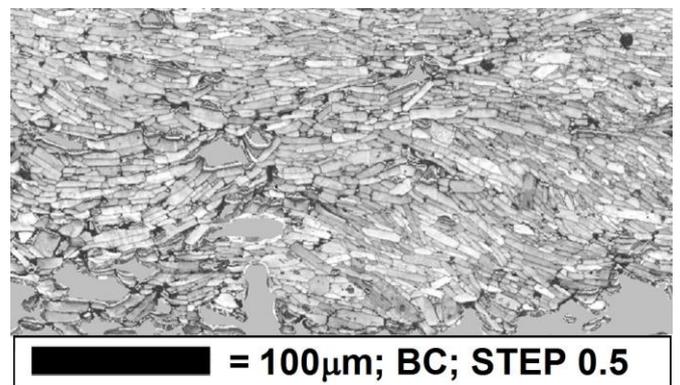
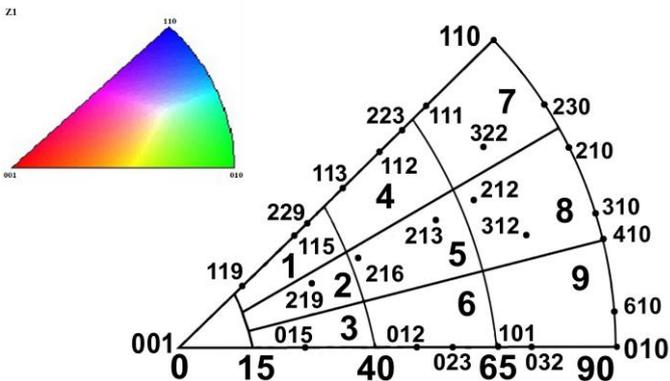


Рисунок 13 - Цветовой код ориентировок зерен и схема деления на зоны стандартного стереографического треугольника для тетрагональной фазы Y123 с целью оценки локальной текстуры вдоль радиуса образца

Рисунок 14-Волнообразная структура в керамике Y123 после КГД. Плоскость шлифа параллельна оси сжатия/кручения. EBSD карта в режиме BC контраста

Усиление текстуры сопровождается изменением распределения углов разориентировки. Установлено, что в недеформированном образце наблюдается равномерное распределение углов разориентировки в диапазоне углов от 2° до 100° . Суммарное количество малоугловых границ (углы разориентировки от 2° до 10°) не превышает 5%. А в деформированном образце с $F=0,965$ практически отсутствуют границы зерен с углом разориентировки более 50° . На краю этого образца доля малоугловых границ достигает 56%, причем в интервал углов разориентировки $2-3^\circ$ попадает 31% границ.

Таким образом, наиболее высокую плотность критического тока следует ожидать в крайней зоне образца, где формируется сильная текстура ограниченного типа, а доля малоугловых границ достигает 56 %.

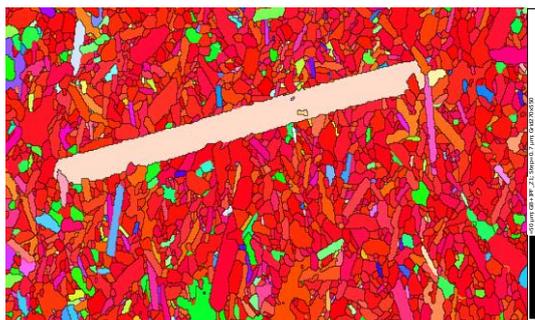


Рисунок 15-Аномально крупные зерна Y123 после КГД при $T_d=1008^\circ\text{C}$, $P=10$ МПа, $\omega=4 \times 10^{-4}$ об/мин, $\alpha=30^\circ$; IPF контраст

Глава 7 Аномальный рост зерен в керамике Y123 при деформации кручением под давлением.

Обнаружено, что во всех образцах, деформированных КГД вблизи точки m_1 , обнаруживаются аномально крупные зерна пластинчатой формы (рисунок 15). Длина таких зерен достигает 500 мкм, в то время как средний размер зерен мелкозернистой матрицы не превышает 10-15 мкм. Зерна имеют как прямолинейную, так и слегка изогнутую форму. Было установлено, что размер аномальных зерен увеличивается с увеличением угла кручения. При этом плотность и размер аномальных зерен не зависят от вида охлаждения. Это свидетельствует о

том, что аномальные зерна формируются при деформации, а не при охлаждении. Причины возникновения и особенности роста аномальных зерен объясняются на основе развитых на металлических материалах представлений о росте зерен, стимулированном ЗГП [8]. Аномальные зерна, по-видимому, образуются в местах локализации наиболее интенсивного ЗГП по границам зерен, например, в полосах кооперированного ЗГП [9, 10].

Глава 8 Сверхпроводящие свойства деформированной керамики Y123.

Методом комплексной динамической восприимчивости исследовали сверхпроводящие (СП) свойства двух серий образцов керамики Y123. Первая серия образцов была подвергнута деформации методом КГД при $T_d=950^\circ\text{C}$, $\omega=5 \times 10^{-5}$ об/мин, $\alpha=5^\circ$, вторая серия - при $T_d=1008^\circ\text{C}$, $\omega=4 \times 10^{-4}$ об/мин, $\alpha=60^\circ$. Для восстановления сверхпроводящих свойств деформированные образцы подвергали высокотемпературному отжигу (ВТО) на воздухе в интервале температур $905 - 1008^\circ\text{C}$ и низкотемпературному отжигу (НТО) в токе кислорода при 450°C в течение 12 ч. Рассмотрим магнитные свойства и микроструктуру образцов этих серий.

У недеформированного образца температура начала сверхпроводящего перехода T_c составляет 92,5К, а температура максимума ($T''_{\text{макс}}$) на кривой мнимой составляющей магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ составляет около 85К (рисунок 16). У деформированного образца температура начала сверхпроводящего перехода T_c равна 91К, однако в интервале температур выше 79К пик $\chi''(T)$ отсутствует (рисунок 16). Отсутствие пика на кривой $\chi''(T)$ свидетельствует о том, что деформированный образец

характеризуется плохой связностью границ зерен, т.е. межзеренная проводимость деформированного образца очень слабая.

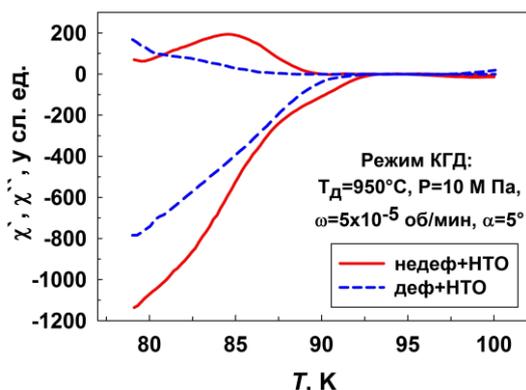


Рисунок 16-Температурная зависимость комплексной магнитной восприимчивости недеформированного и деформированного образцов керамики Y123. $H_{ac}=2$ Э

Рассмотрим, чем может быть обусловлена разность свойств ГЗ обоих состояний. Пик на кривой мнимой составляющей характеризует свойства границ зерен. Микроструктурные исследования показали, что размер зерен, фазовое состояние зерен (степень орторомбичности, периодичность двойников) близки в деформированном и недеформированном образцах. Близость этих параметров предполагает одинаковые СП переходы, но этого не наблюдается. По-видимому, разница в СП переходах обусловлена неравновесным состоянием границ в деформированной керамике. Данное предположение основано на том, что основной механизм деформации керамики - ЗГП [6]. При ЗГП границы зерен сильно наклепываются и имеют неравновесную структуру [11].

Для восстановления равновесной структуры границ зерен необходимо произвести отжиг. Рассмотрим влияние высокотемпературного отжига (ВТО) на магнитную восприимчивость деформированных образцов.

Для нахождения оптимального режима ВТО первой серии образцов варьировали температуру отжига при постоянном времени выдержки 2 ч (рисунок 17а) и время отжига при постоянной температуре 950°C (рисунок 17б). На рисунке 18 приведены зависимости среднего размера зерен деформированных образцов первой серии от температуры последующего ВТО длительностью 2ч и от длительности ВТО при температуре 950°C. Видно, что ВТО при 925 и 940°C сопровождается уменьшением размера зерен по сравнению с деформированным состоянием. Измельчение зерен при отжиге в интервале 925-940°C связано либо с первичной рекристаллизацией, либо с постдинамической рекристаллизацией, т.е. ростом при ВТО мелких зерен, сформировавшихся в ходе динамической рекристаллизации при КГД. Выше 940°C наблюдается монотонный рост зерен.

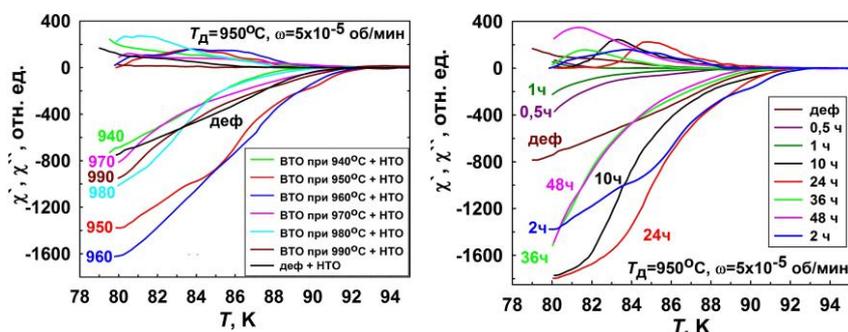


Рисунок 17-Зависимость магнитной восприимчивости деформированной керамики Y123 от: а) температуры промежуточного ВТО длительностью 2 ч; б) времени промежуточного ВТО при $T=950^\circ\text{C}$. Режим НТО: 450°C , 12 ч

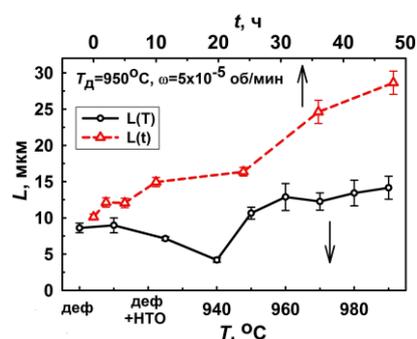


Рисунок 18 -Зависимость размера зерен деформированной при $T_d=950^\circ\text{C}$ керамики Y123 от температуры ВТО длительностью 2 ч и времени ВТО при $T=950^\circ\text{C}$.

С увеличением времени ВТО при $T=950^{\circ}\text{C}$ средний размер зерен деформированной керамики монотонно растет (рисунок 18).

Двухчасовые ВТО показали, что пик на мнимой составляющей выше 80К появляется только при 950°C , что коррелирует с началом роста зерен. Установлено, что в деформированном образце наилучший СП переход формируется после промежуточного ВТО при 950°C в течение 24 ч. При оптимальном режиме ВТО средний размер зерен составляет 16 мкм, т.е. размер зерна вырос почти в два раза по сравнению с исходным деформированным состоянием.

Режим ВТО ($T=950^{\circ}\text{C}$, 24 ч) применили на серии образцов для изучения влияния угла кручения на микроструктуру, текстуру и СП переход (рисунки 19-21). Наибольшим значением $J_c^{\Gamma 3}$ обладал образец, подвергнутый КГД на $\alpha=13^{\circ}$ (рисунок 21). Экстраполированная плотность критического межзеренного тока для этого образца при 77К составила 1600 A/cm^2 .

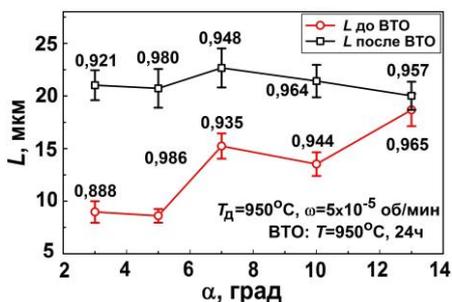


Рисунок 19 - Влияние угла кручения α на средний размер зерен L . Цифрами указаны значения фактора F до/после ВТО

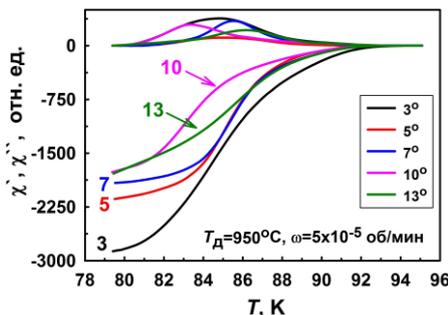


Рисунок 20 - Влияние угла кручения при $T_d=950^{\circ}\text{C}$ на магнитную восприимчивость. $H_{ac}=2 \text{ Э}$

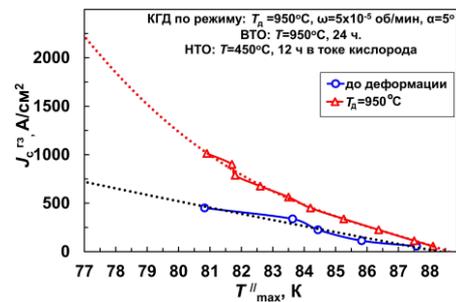


Рисунок 21 - Температурная зависимость плотности критического межзеренного тока $J_c^{\Gamma 3}$ для (а) недеформированного и (б) деформированного образцов

Для нахождения оптимального режима ВТО второй серии образцов также варьировали температуру отжига при постоянном времени выдержки 2 ч и время отжига при постоянной температуре 980°C . Для этой серии образцов пик на кривой мнимой составляющей появляется только при отжиге при $T \geq 980^{\circ}\text{C}$. У образца, подвергнутого ВТО при 980°C , значение $T''_{\text{макс}}=83,2\text{K}$. На рисунке 22 приведены зависимости среднего размера зерен деформированных образцов второй серии от температуры последующего ВТО длительностью 2 ч и от длительности ВТО при температуре 980°C . До $T=960^{\circ}\text{C}$ средний размер зерна меняется слабо и составляет около 12 мкм. Значительный рост зерен наблюдается у образца, отожженного при $T=970^{\circ}\text{C}$, где средний размер зерен достигает 21 мкм. Отжиг при температурах выше 960°C сопровождается меньшим ростом зерна, что связано с замедлением роста зерен частицами Y_{211} , возникающими при частичном распаде фазы Y_{123} в области ГЗ в результате реакции m_1 .

Наблюдается сложная зависимость размера зерен от времени отжига. ВТО в течении 1 и 2 ч приводит к росту зерен. После отжига длительностью 10 ч наблюдается минимальный размер зерен. Отжиг длительностью свыше 10 ч сопровождается монотонным ростом среднего размера зерен (рисунок 22). Уровень текстуры в образце достаточно высокий ($F \approx 0,9$), большинство зерен имеет базисную ориентировку. Анализ ориентационных характеристик зерен показал, что при ВТО в течение 1 - 2 ч рост

среднего размера зерен связан преимущественно с ростом зерен небазисной ориентировки. Такие зерна имеют преимущество в росте, т.к. рост зерен базисной ориентировки заторможен из-за текстурного торможения. При отжиге в течение 5 ч рост небазисных зерен замедляется и начинается рост зерен базисной ориентировки. Это сопровождается некоторым уменьшением среднего размера зерен после отжига в течение 10 ч. Дальнейшее увеличение времени отжига до 36 ч приводит к монотонному росту среднего размера зерен до 30 мкм.

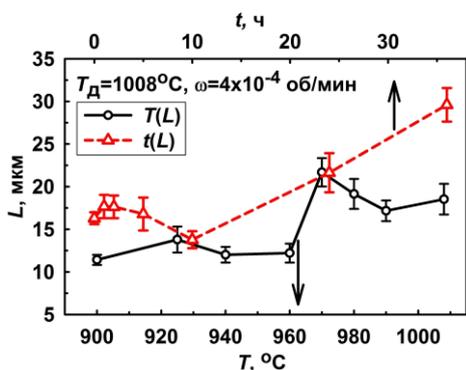


Рисунок 22 -Зависимость размера зерен деформированной при $T_d=1008^\circ\text{C}$ керамики Y123 от температуры ВТО длительностью 2 ч и времени ВТО при $T=980^\circ\text{C}$

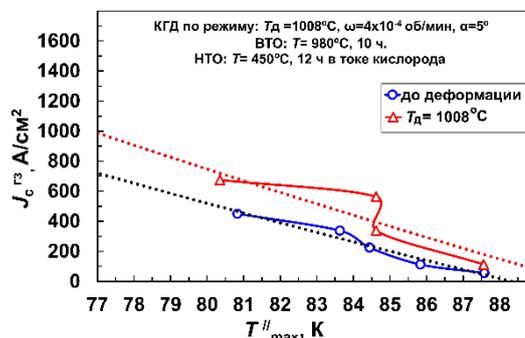


Рисунок 23-Распределение зерен по размерам после ВТО при температуре $T=980^\circ\text{C}$ различной длительности

Таким образом, для образцов деформированных при $T_d=1008^\circ\text{C}$, оптимальным режимом ВТО является следующий: $T=980^\circ\text{C}$, $t=10$ ч. Для серии образцов, деформированных при $T_d=1008^\circ\text{C}$ со скоростью кручения $\omega=4 \times 10^{-4}$ об/мин на угол $\alpha=60^\circ$, наибольшим значением J_c^{G3} обладал образец после ВТО при $T=980^\circ\text{C}$, 10 ч. В этом случае экстраполированное значение J_c^{G3} при 77К составило 700 A/cm^2 (рисунок 23).

Из данных динамической магнитной восприимчивости следует, что границы зерен в керамике Y123, деформированной методом КГД, обладают слабой связностью, т.е. ослабленными СП свойствами. Стандартный, рекомендованный в литературе [12] низкотемпературный отжиг в токе кислорода в интервале температур $400-500^\circ\text{C}$, позволяющий полностью восстановить СП переход в недеформированной и хорошо отожженной керамике Y123, оказывается явно недостаточным для восстановления СП перехода с $T_c=90-92\text{K}$ в деформированной керамике. Слабая связность ГЗ является следствием того, что ГЗ в деформированной керамике находятся в сильно неравновесном состоянии. ГЗ содержат высокую плотность внесенных зернограницных дислокаций, имеют высокий уровень напряжений.

Возврат структуры ГЗ в равновесное состояние, а значит восстановление связности зерен, происходит благодаря ВТО. Обращает на себя внимание тот факт, что температура ВТО, приводящего к восстановлению СП перехода, коррелирует с температурой начала роста зерен. Это свидетельствует о том, что миграция ГЗ является необходимым процессом для восстановления равновесного состояния ГЗ путем снятия напряжений, как в ГЗ, так и в приграницных областях. О низкой плотности дислокаций в теле зерен свидетельствует тот факт, что наблюдаемые после ВТО и НТО когерентные границы двойников тетра-орто фазового превращения прямые и проходят через тело зерен без смены ориентации. В этой связи, очевидно, что внутривитеренный пиннинг магнитного потока на решеточных дислокациях будет слабым.

Важным результатом ВТО является то, что он не только не размывает текстуру деформации, но и в большинстве случаев ее усиливает (рисунок 19). Несмотря на высокий уровень текстуры плотность критического тока в деформированных и отожженных образцах низкая. Попытаемся объяснить причину низкой токонесущей способности деформированных образцов. Известно, что плотность критического тока структурно-чувствительная величина и для достижения высокой токонесущей способности материал должен одновременно иметь острую кристаллографическую текстуру, связность зерен, высокую плотность центров пиннинга магнитного потока, оптимальный кислородный индекс (находиться в орто I фазе). Отсутствие хотя бы одного из этих факторов не позволит достичь высокого значения J_c .

Керамика в недеформированном состоянии имеет слабую текстуру, находится в орто I фазе, имеет низкую плотность центров пиннинга магнитного потока, обладает высокой связностью ГЗ. В итоге величина $J_c^{ГЗ}$ низкая (рисунки 21 и 23). Непосредственно после КГД и НТО керамика имеет следующее сочетание структурных параметров: сильная текстура, наличие орто I фазы, низкую плотность внутризеренных дефектов, слабая связность зерен из-за неравновесного состояния ГЗ. После ВТО и НТО текстура, как правило, усиливается, керамика находится в орто I фазе, восстанавливается высокая связность зерен. Но, из-за низкой плотности решеточных дефектов - центров пиннинга магнитного потока величина $J_c^{ГЗ}$ возрастает незначительно по сравнению с недеформированным состоянием. Полученные результаты показывают, что деформационный метод обработки ВТСП керамики имеет ограничения. Для повышения токонесущей способности в керамику необходимо вводить дополнительные центры пиннинга (радиационные дефекты, субмикро- и наноразмерные частицы вторичных фаз, химическое легирование).

Выводы

1. При отжиге керамики Y123 рост зерен представляет собой коалесценцию по Оствальду зерен Y123 в тонкой жидкофазной пленке. При отжиге зарождаются и растут только зерна пластинчатой формы. В интервале температур 900-975°C кинетика удлинения пластин постоянная ($n_t \approx 3$), в то время как утолщение пластин демонстрирует две кинетики: до момента массового столкновения пластин друг с другом $n_t \gg 2$, а в условиях массового столкновения пластин друг с другом $n_t \approx 2$.

2. Наиболее полно остаточные поры залечиваются в образцах керамики Y123, в которых при росте зерен формируется микроструктура с широким распределением зерен по размеру и коэффициенту формы. Это свидетельствует о том, что керамика ведет себя подобно сыпучему телу, и заполнение (залечивание) пор имеет топологическую природу.

3. 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.

4. В образцах керамики Y123, деформированных кручением под давлением при 1008°C, обнаруживаются аномально крупные зерна, которые формируются при деформации, а не при охлаждении.

5. В керамике Y123 после кручения под давлением текстура неоднородная вдоль радиуса образцов. В центре образцов формируется аксиальная неограниченная базисная текстура [001]. На краю образцов формируется текстура ограниченного типа: ось [001]

параллельна оси кручения, а ось [110] ориентируется вдоль радиуса образцов. Основными механизмами формирования базисной текстуры при деформации Y123 являются проскальзывание по жидкой пленке зерен пластинчатой формы и их направленный рост. Ориентирование вдоль радиуса образца оси [110] можно объяснить скольжением полных дислокаций с вектором Бюргерса [110](001).

6. Деформированная керамика Y123 после отжига в токе кислорода при 450°C находится в орто I фазе, а зерна характеризуются слабой связностью, что является следствием локализации деформации по границам зерен. Восстановление связности зерен происходит только после промежуточного рекристаллизационного отжига в интервале температур 950-980°C, проводимого до отжига при 450°C. Низкое значение плотности критического тока (порядка 10^3 A/cm^2) связано с низкой плотностью дислокаций и частиц вторичных фаз. Для увеличения плотности критического тока в керамику необходимо ввести дополнительные центры пиннинга.

Список цитированной литературы

- [1] Poltavets V., 5 MJ flywheel based on bulk HTS magnetic suspension / V Poltavets, K Kovalev, R Ilyasov, A Glazunov, V Maevsky, L Verzbitsky, V Akhmadyshev, A Shikov // Journal of Physics: Conference Series 2014. – V. 507. – P. 032022.
- [2] Kovalev L. K., Hysteresis and reluctance electric machines with bulk HTS elements. Recent results and future development / L. K. Kovalev, K. V. Ilushin, V.T. Penkin, K.L.Kovalev, S. M-A. Koneev, V.N. Poltavets, A. E. Larionoff, K. A. Modestov, S. A. Larionoff, W. Gawalek, T. Habisreuther, B. Oswald, K-J. Best, T. Strasser // Supercond. Sci. Technol. – 2000. – V.13. – P. 498-502.
- [3] Imayev M.F., Microstructure, texture and superconducting properties of Bi2212 ceramics, deformed by torsion under pressure / M.F. Imayev, R.R. Daminov, M. Reissner, W. Steiner, M.V. Makarova, P.E. Kazin // Physica C. – 2007. – V. 467. – P. 14-26.
- [4] Dong-Duk Lee., A direct observation of the grain shape accommodation during liquid phase sintering of Mo-Ni alloy./ Lee Dong-Duk, L. Kang Suk-Joong, N. Yoon Duk // Scripta Metall. at Mater. – 1990. – V. 24. – P. 927-930.
- [5] Lotgering F. K., Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures-I / F. K. Lotgering // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1959. – V.9. – P. 113-123.
- [6] Имаев М.Ф., Горячая пластическая деформация керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ / М.Ф. Имаев, Ф.Ф. Мусин, Р.О. Кайбышев, М.Р. Шагиев // Доклады РАН. – 1994. – Т. 338. № 2. – С. 184-187.
- [7] Yoshida T., Transmission electron microscopy of dislocations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ deformed plastically at high temperatures / T. Yoshida, K. Kuroda, H. Saka // Phil. Mag. A. – 1990. – V. 62. N. 6. – P. 573-582.
- [8] Wilkinson D. S., On the mechanism of strain-enhanced grain growth during superplastic deformation / D. S. Wilkinson, C. H. Caceres // Acta Metallurgica. – 1984. – V. 32. №. 9. – P. 1335-1345.
- [9] Astanin V. V., Cooperative grain boundary sliding under superplastic flow / V. V. Astanin, O. A. Kaibyshev, S. N. Faizova // Scripta Metallurgica et Materialia. - 1991. – V. 25. – P. 2663-2668.
- [10] Muto H., Cooperative grain-boundary sliding in polycrystalline ceramics / H. Muto, Y. Takahashi, T. Futami, M. Sakai // J. of the European Ceramic Society. – 2002. – V. 22. – P. 2437-2442.
- [11] Кайбышев, О.А. Границы зерен и свойства металлов / О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев // М - Metallurgia - 1987 - 214 с.

[12] Молчанов, В.Н. Атомное строение монокристаллов $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ с промежуточным содержанием кислорода / В.Н. Молчанов, Л.А. Мурадян, В.И. Симонов // Письма ЖЭТФ. – 1989. – Т. 49. – № 4. – С. 222–226.

Список публикаций автора по теме диссертации

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Имаев М.Ф., О механизме роста зерен в сверхпроводящей керамике $YBa_2Cu_3O_x$, / М.Ф. Имаев, Д.Б. Казакова // Доклады РАН. – 1999. – Т. 368. – № 4 – С. 480-482.
2. Imaev M.F., Grain growth in a $YBa_2Cu_3O_x$ superconductive ceramics / M.F. Imaev, D.B. Kazakova, A.N. Gavro, A.P. Trukhan // Physica C – 2000. – V. 329 – P. 75-87.
3. Патент РФ: «Способ изготовления изделий из ВТСП керамик» (авторы М.Ф. Имаев, О.А. Кайбышев, Д.Б. Кабирова, Р.Р. Даминов), № 2258685, зарегистрирован 20.08.2005.
4. Имаев М.Ф., Формирование базисной текстуры при горячей деформации ВТСП керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ / М.Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова // Перспективные материалы. – 2009. – Вып. 7 – С. 124-129.
5. Имаев М. Ф., Влияние типа исходной микроструктуры на формирование базисной текстуры ВТСП керамики при горячей деформации / М. Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова, В.А. Букреева, Р.Г. Хазгалиев // Деформация и разрушение материалов. – 2010 – № 1. – С. 25-30.
6. Имаев М.Ф., Влияние метода высокотемпературной деформации на формирование текстуры в ВТСП керамике $Y123$ / М.Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова, Р.Р. Якшибаева // Перспективные материалы. Специальный выпуск. – 2011. – №12. – С.186-190.
7. Imaev M.F., Relation between change of porosity and parameters of grains during annealing of superconducting ceramics $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ / M.F. Imaev, D.B. Kabirova, R.I. Sagitov, H.A. Churbaeva // J. of the European Ceramic Society. – 2012. – V.32. – P. 1261-1268.
8. Имаев М.Ф., Микроструктура и текстура керамики $Y123$ после горячей деформации кручением под давлением. / М.Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова, В.В. Павлова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 6. – С. 21-24.
9. Кабирова Д.Б., Аномальный рост зерен в сверхпроводящей керамике $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ при высокотемпературной деформации. / Д.Б. Кабирова, В.В. Павлова, М.Ф. Имаев // Письма о материалах. – 2016. – Т.6. – №4 – С. 338-342.
10. Imaev M.F., Microstructure of superconducting ceramics $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sintered with addition of seed grains/ M.F. Imaev, D.B. Kabirova, R.R. Yakshibayeva // Letters on materials. – 2017. – V.7. – N.4. – P. 416-420.
11. Imaev M.F., Texture and grain-boundary misorientation distributions in $Y123$ ceramics deformed by torsion under pressure / Imaev M.F., Kabirova D.B. // В сборнике: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Open School-conference of NIS countries ultrafine grained and nanostructured materials. Ufa, Russian Federation, 01-05 октября 2018 г. - 2018. - С. 12013. (Scopus, РИНЦ).

Прочие публикации:

1. Imaev M.F. Microstructure and texture of $YBa_2Cu_3O_x$ ceramics produced by intensive plastic deformation,/ M.F. Imaev, D.B. Kabirova, A.N. Korshunova, A.S. Zagitov, S.N.

Val'kovsky, O.A. Kaibyshev // The fourth Int. Conf. On Recrystallization and Related Phenomena, Edited by T.Sakai and H.G.Suzuki, The Japan Institute of Metals. – 1999. – P. 899-903.

2. Imayev M. F., The effect of temperature on grain growth in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductive ceramics, / M. F. Imayev, D. B. Kabirova, H. A. Churbaeva, G.A. Salishchev // The first Joint Int. Conf. On Recrystallization and Grain Growth (Rex&GG 2001), Institute für Metallkunde und Metallphysik RWTH, Aachen. – 2001. – P. 339-344.

3. Имаев М.Ф., Формирование кристаллографической текстуры при горячей деформации ВТСП керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ / М.Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова, Е.А. Прокофьев // Сб. научных трудов "Технологические проблемы развития машиностроения в Башкортостане", Издательство "Гилем", Уфа 2001. – С. 48-50.

4. Imayev M.F. The effect of deformation temperature on the microstructure and texture in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ceramics processed by torsion under pressure / M.F. Imayev, D.B. Kabirova, A.V. Dementyev // in book: New Research on YBCO Superconductors (Editor David M. Friedman), NOVA Publishers, NY – 2008. – P. 235-252.

5. Имаев М.Ф. Микроструктура и текстура ВТСП керамики $YBa_2Cu_2O_{7-x}$, деформированной кручением под давлением / М.Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова // труды 47 межд. Конф. «Актуальные проблемы прочности» г. Н. Новгород 1-5 июля 2008. – С. 304-307.

6. Кабирова Д.Б., Влияние роста зерен на формирование текстуры при горячей деформации ВТСП керамики $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ / Д.Б. Кабирова, В.А. Букреева, Р.Г. Хазгалиев, М.Ф. Имаев // XVII Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов», Самара 23-25 июня 2009. – С. 316.

7. Имаев М.Ф. Влияние параметров деформации на формирование текстуры в ВТСП керамике $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, / М.Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова, А.О. Егоров // Международная конференция «High Mat Tech», Киев, Украина, 19-23 октября 2009. – С. 246.

8. Imayev M.F. Effect of deformation temperature by torsion under pressure on the microstructure, texture and flux pinning of Bi2212-base materials / M.F. Imayev, R.R. Daminov, D.B. Kabirova, M Reissner, W Steiner, M.V. Makarova, P.E. Kazin // in book: Ferroelectrics and Superconductors properties and applications (editor Ivan A. Parinov), NOVA Publishers, NY – 2012. – P. 1-44.

9. Хайретдинов, Н. Ф. Особенности восстановления сверхпроводящих свойств в горячедеформированной керамике $Y123$ / Н. Ф. Хайретдинов, М. Ф. Имаев, Д. Б. Кабирова, Д. М. Трофимов // Международный научный журнал Научные вести – 2019. – №4(9) – С. 169-173.

10. Хайретдинов, Н. Ф. Особенности восстановления сверхпроводящего перехода в деформированной керамике $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ / Н. Ф. Хайретдинов, М. Ф. Имаев, Д. Б. Кабирова // Материалы V Межрегиональной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков, посвященной 100-летию Республики Башкортостан / Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах г. Уфа, БГУ, 15 - 17 апреля – 2019.