

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук

На правах рукописи



Пархимович Николай Юрьевич

**Структура и сверхпроводящие свойства керамики $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$,
подвергнутой горячей деформации кручением под давлением**

Специальность 01.04.07 —

«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
Имаев Марсель Фанирович

Уфа — 2020

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	10
1.1 Объемные высокотемпературные сверхпроводники	10
1.2 Кристаллическая решетка Bi(Pb)_{2223}	13
1.3 Фазовое равновесие Bi_{2223} в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O	15
1.4 Магнитные свойства сверхпроводников II рода	19
1.5 Влияние основных структурных факторов на сверхпроводящие свойства ВТСП-керамик	24
1.5.1 Кристаллографическая текстура и границы зерен	24
1.5.2 Пиннинг магнитного потока на элементах структуры	27
1.5.3 Избыточный кислород	31
1.6 Основные методы формирования текстуры и микроструктуры в объемных ВТСП	33
1.6.1 Порошок в трубе	33
1.6.2 Расплавные методы	35
1.6.3 Горячая деформация одноосным сжатием	37
1.6.4 Горячее кручение под давлением как эффективный метод формирования текстуры и микроструктуры в ВТСП-керамиках	40
1.7 Методы введения центров пиннинга магнитного потока в керамику на основе фазы Bi(Pb)_{2223}	43
1.7.1 Введение наноразмерных частиц	43
1.7.2 Выделение центров пиннинга магнитного потока в виде частиц вторичных фаз	47
1.8 Заключение по обзору литературы	49
Глава 2. Материал и методики исследования	51
2.1 Синтез исходных образцов керамики Bi(Pb)_{2223}	51
2.2 Горячая деформация кручением под квазигидростатическим давлением	51

	Стр.
2.3	Подготовка поверхности образцов 54
2.4	Рентгеновский анализ текстуры 55
2.5	Металлографические исследования образцов 55
2.6	Методика ускоренного фазового анализа многофазных материалов . 56
2.7	Измерение сверхпроводящих свойств 58
2.8	Заключение по главе 60
Глава 3. Микроструктура, текстура и фазовый состав керамики	
 Vi(Pb)2223 после горячей деформации кручением под	
 квазигидростатическим давлением 61	
3.1	Формирование кристаллографической текстуры при горячей деформации керамики Vi(Pb)2223 61
3.2	Микроструктура и фазовый состав керамики Vi(Pb)2223 после горячей деформации 64
3.2.1	Фазовый состав 64
3.2.2	Микроструктура 68
3.2.3	Влияние скорости деформации на текстуру и микроструктуру 72
3.2.4	Корреляция текстуры и микроструктуры в зависимости от режима деформации 72
3.3	Заключение по главе 75
Глава 4. Сверхпроводящие свойства деформированной керамики	
 Vi(Pb)2223 76	
4.1	Последеформационный отжиг 76
4.2	Влияние горячей деформации кручением под квазигидростатическим давлением и последеформационного отжига на сверхпроводящие свойства керамики Vi(Pb)2223 78
4.2.1	Влияние последеформационного отжига на сверхпроводящие свойства керамики 78
4.2.2	Связь структуры, текстуры и сверхпроводящих свойств . . . 81
4.2.3	Сравнение полученных сверхпроводящих свойств с результатами из других работ 83
4.3	Заключение по главе 85

Глава 5. Влияние отжига под давлением после деформации на микроструктуру и текстуру керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$	86
5.1 Отжиг под давлением деформированной керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$	86
5.2 Макро- и микроструктура деформированной керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ после отжига под давлением	88
5.3 Заключение по главе	92
Заключение	93
Список литературы	95
Публикации автора по теме диссертации	115
Список рисунков	117
Список таблиц	124
Приложение А. Сверхпроводящие переходы деформированной керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$	125

Введение

В 1987 году была открыта высокотемпературная сверхпроводимость в керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ {Y123}. С тех пор обнаружено несколько семейств материалов, проявляющих сверхпроводящие свойства выше 77К. Среди нетоксичных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) наиболее высокой температурой сверхпроводящего перехода ($T_c = 105 - 110$ К) без приложения высокого давления обладает керамика $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ {Bi(Pb)2223}. С каждым годом расширяется область применения высокотемпературных сверхпроводников в технике. Протяженные изделия (провода и ленты) успешно используют, например, в поездах на магнитной подушке (маглев), передаче электроэнергии с высоким КПД, металлургии (индукционные печи), криогенной технике и др. В отличие от доступных на данный момент проводов и лент внедрение изделий из объемной сверхпроводящей керамики в промышленную технику затруднено по ряду причин. Наиболее значимые причины заключаются в том, что трудно получить объемные заготовки сверхпроводника с требуемыми формой и размерами, а токонесущая способность существующих объемных изделий, как правило, ниже, чем у протяженных. Повышение токонесущей способности объемных сверхпроводников возможно только путем изменения структурных характеристик материала. В частности, обязательным условием для высоких сверхпроводящих свойств является острая кристаллографическая текстура.

В отличие от Y123 в керамике Bi(Pb)2223 расплавленными методами текстурирования не удастся получить объемные заготовки из-за очень узкой области существования фазы Bi(Pb)2223 на диаграмме состояния [1; 2], а наиболее часто используемые методы деформации, основанные на одноосном сжатии [3—5], не позволяют достичь больших степеней деформации, что, в свою очередь, сильно ограничивает возможности текстурирования материала. Это ограничение отсутствует у метода деформации горячим кручением под квазигидростатическим давлением (КГД). Например, методом КГД в керамиках Y123 и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi2212) удалось получить острую текстуру: в Bi2212 ширина на полувысоте кривой качания (FWHM) на пике (00.10) = $7,3^\circ$, а в Y123 величина FWHM на пике (002) = $10,5^\circ$ [6; 7]. Наличие острой текстуры не гарантирует высокие сверхпроводящие свойства. Необходимо найти такой режим обработки материала, в результате которого помимо острой текстуры в материале сформируются высо-

кая плотность центров пиннинга магнитного потока (мелкие частицы вторичных фаз, дефекты кристаллической структуры и т.д. [2; 8; 9]) и оптимальное содержание кислорода в кристаллической решетке основной сверхпроводящей фазы. Технологически высокотемпературное КГД является сложным процессом, поскольку включает в себя много параметров: температура, скорость и степень деформации, давление, скорость охлаждения. Для понимания процессов, происходящих при КГД, и получения высоких сверхпроводящих свойств необходимо выполнить систематическое исследование влияния параметров КГД на текстуру, микроструктуру матричной фазы, объемную долю и размер частиц вторичных фаз. Тема данной диссертации соответствует перечню приоритетных направлений фундаментальных исследований, утвержденных президиумом РАН.

Цель работы. Получить в сверхпроводящей керамике Bi(Pb)_{2223} структурное состояние с высокой плотностью критического тока методом горячего кручения под квазигидростатическим давлением.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние режима горячей деформации на текстуру, фазовый состав и микроструктуру объемной керамики Bi(Pb)_{2223} .
2. Исследовать влияние последеформационного отжига на структуру и сверхпроводящие переходы деформированных образцов керамики Bi(Pb)_{2223} .
3. Измерить плотность критического тока деформированных и отоженных образцов керамики Bi(Pb)_{2223} .
4. Изучить влияние кратковременной выдержки под квазигидростатическим давлением при температуре существования метастабильной фазы Bi(Pb)_{2223} на структуру деформированной керамики Bi(Pb)_{2223} .

Научная новизна:

1. Впервые проведено систематическое исследование влияния горячей деформации методом КГД на текстуру, микроструктуру и сверхпроводящие свойства ВТСП керамики Bi(Pb)_{2223} .
2. Обнаружены механизмы формирования микроструктуры в процессе КГД: деформационно-стимулированный рост колоний фазы Bi(Pb)_{2223} и измельчение частиц вторичных фаз путем прорастания через них колоний Bi(Pb)_{2223} .

3. Впервые горячей деформацией методом КГД и последующим отжигом на воздухе получена объемная керамика на основе фазы Bi(Pb)_{2223} с плотностью критического тока $J_c(77 \text{ К}, 100 \text{ Э}) = 9300 \text{ А/см}^2$.
4. Кратковременной выдержкой деформированной объемной керамики Bi(Pb)_{2223} под квазигидростатическим давлением в температурной области существования метастабильной фазы Bi(Pb)_{2223} сформирована кольцевая область с повышенной долей частиц вторичных фаз.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с государственными заданиями Института проблем сверхпластичности металлов РАН. В период 2012 – 2017 гг. работа была поддержана 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»).

Практическая значимость исследования заключается в том, что полученные результаты могут быть использованы при создании объемной ВТСП керамики с высокой токонесущей способностью, которая найдет применение в криогенных электротехнических устройствах, работающих при температурах до 105 – 110 К. Выявленные на керамике Bi(Pb)_{2223} закономерности влияния горячей деформации на структуру и свойства можно применить к другим ВТСП-керамикам с более высокой температурой сверхпроводящего перехода, например, на основе таллия и ртути, к которым до сих пор не применили расплавный метод текстурирования. В ходе работы была разработана методика анализа данных энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС), которая позволяет быстро обрабатывать большие объемы данных и идентифицировать мелкие частицы фаз на фоне матрицы в многофазных материалах.

Методы исследования. Для решения поставленных в работе задач использовали метод горячего кручения под квазигидростатическим давлением. Синтез образцов керамики Bi(Pb)_{2223} и термообработку выполняли в печи СУОЛ-0,4.4/М-12. Контроль температуры производили под управлением ПИД-регулятора Термодат-17Е3 с помощью термопары ПП(S). Рентгеновские исследования, включая определение остроты текстуры, провели с помощью дифрактометра ДРОН-4. Микроструктуру и фазовый состав изучали с помощью растровых электронных микроскопов Tescan Mira и Tescan Vega с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии Oxford Instruments X-Act. Параметры сверхпроводящего перехода определяли с помощью установки для измерения

магнитных свойств в среде жидкого азота АЛКГМ-1 производства фирмы ООО «Криотэл». Плотность критического тока определена на приборе для измерения комплексной магнитной восприимчивости с криогенной установкой APD Cryogenics (МГУ).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования влияния режима горячего кручения под квазигидростатическим давлением на формирование текстуры и микроструктуры керамики Bi(Pb)_{2223} .
2. Механизмы формирования микроструктуры керамики Bi(Pb)_{2223} в процессе горячего кручения под квазигидростатическим давлением.
3. Результаты измерения сверхпроводящих свойств деформированной и отожженной керамики на основе фазы Bi(Pb)_{2223} .
4. Результаты исследования влияния выдержки под квазигидростатическим давлением в области температур существования метастабильной фазы Bi(Pb)_{2223} на текстуру, микроструктуру и фазовый состав текстурированной керамики Bi(Pb)_{2223} .
5. Методика ускоренного фазового анализа многофазных материалов на основе данных энергодисперсионной спектроскопии.

Достоверность полученных результатов обеспечена путем применения проверенных и современных методик обработки и исследования материалов, многократными измерениями, обеспечивающими репрезентативную статистику, планированием экспериментов по возможности с исключением лишних факторов, дополнительными измерениями, проведенными с целью повторной проверки результатов. Результаты находятся в соответствии с результатами, полученными другими авторами.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях:

1. I-II Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», 4 – 8 июня 2012 г. Уфа
2. Открытая школа-конференция стран СНГ «УМЗНМ», г. Уфа – 2012, 2014, 2016, 2018 г.
3. X Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», 24 – 26 октября 2018 г, Тамбов.

4. VIII Международная молодежная научная конференция «Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы» 5 – 7 ноября 2018 г, Саратов

Личный вклад. Соискатель лично выполнил следующие работы: оптимизация режима синтеза керамики $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$, спекание образцов, деформация, подготовка образцов к измерениям и аттестации, рентгеновский анализ, исследование микроструктуры методами световой и растровой электронной микроскопии, ЭДС, оптимизация режима отжига с целью восстановления сверхпроводящих свойств деформированных образцов, отжиг исходного и деформированных образцов, измерение сверхпроводящих переходов, обработка и анализ результатов экспериментов, участие в обсуждении результатов экспериментов, написание, оформление и отправка публикаций. Цели и задачи сформулированы научным руководителем с участием соискателя.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 7 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК и 7 статьях в трудах конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и двух приложений. Полный объём диссертации составляет 137 страниц, включая 65 рисунков и 5 таблиц. Список литературы содержит 200 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Объемные высокотемпературные сверхпроводники

Объемные высокотемпературные сверхпроводники являются перспективными материалами для применения в различных областях техники с целью создания устройств с высокой эффективностью, недоступной при использовании других материалов (рисунок 1.1), благодаря чему до сих пор представляют огромный интерес. Чаще всего используют высокотемпературные сверхпроводящие керамики на основе иттрия и висмута. Из них изготавливают тонкие [10] и толстые [11] пленки, длинномерные [12] и объемные [13] заготовки.

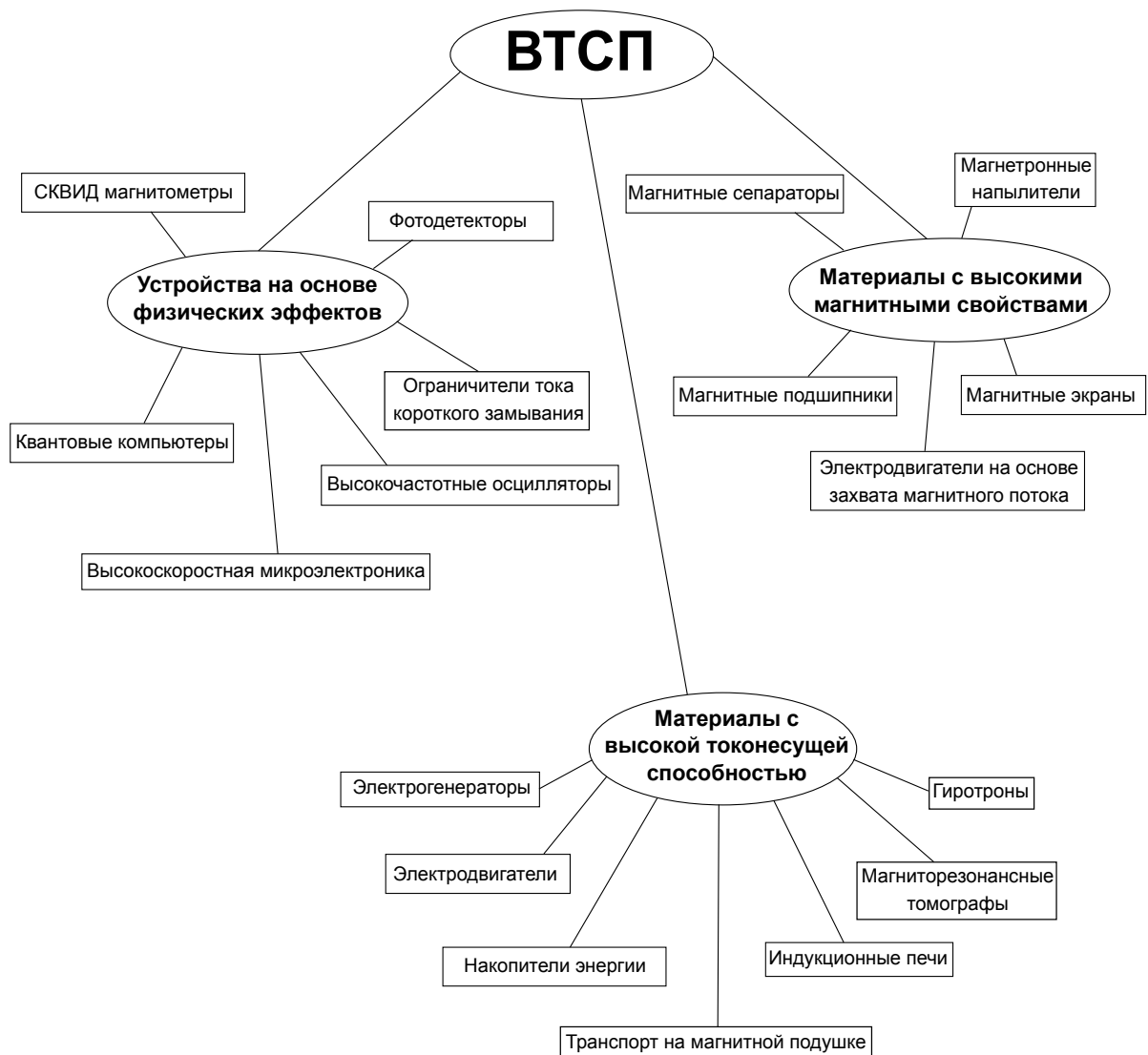


Рисунок 1.1 — Применение высокотемпературных сверхпроводников в технике.

В прикладной технике наибольшее распространение получили длинномерные изделия, такие как провода и ленты. Их используют для изготовления проводников и электромагнитов. ВТСП в виде проводов и лент применяют в поездах на магнитной подушке [14], для передачи электрической энергии по длинному (несколько десятков метров) кабелю [15], и в других приложениях, где требуется высокая токонесущая способность [16].

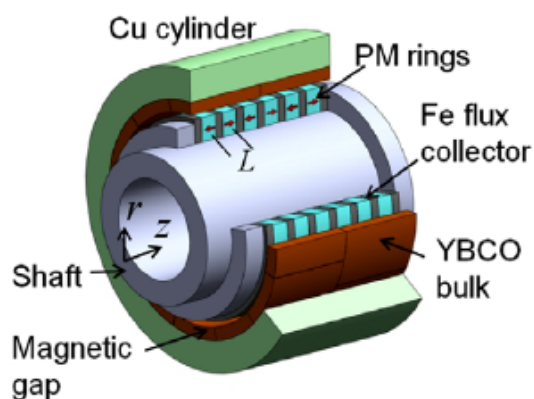
Сверхпроводящие пленки применяют для создания электронных устройств, основанных на применении физических эффектов, которые характерны только для сверхпроводников. К таким устройствам относятся СКВИД магнитометры [17], сверхвысокочастотные осцилляторы [18]. Пленки также перспективны для создания квантовых компьютеров [19; 20], оптических сенсоров [21] и высокоскоростной электронной техники [22].

Использование высокотемпературных сверхпроводников в технике по сравнению с низкотемпературными позволяет существенно повысить эффективность электрических устройств. Например, из ВТСП лент был изготовлен электромагнит гиротрона, используемого для генерации электромагнитного излучения сверхвысокой частоты [23]. Магнит позволяет генерировать поле с напряженностью 3,57 Тл и пропускать через себя ток 120,6 А. Благодаря применению высокотемпературного сверхпроводника удалось в два раза уменьшить энергозатраты на охлаждение магнита по сравнению с низкотемпературным сверхпроводником.

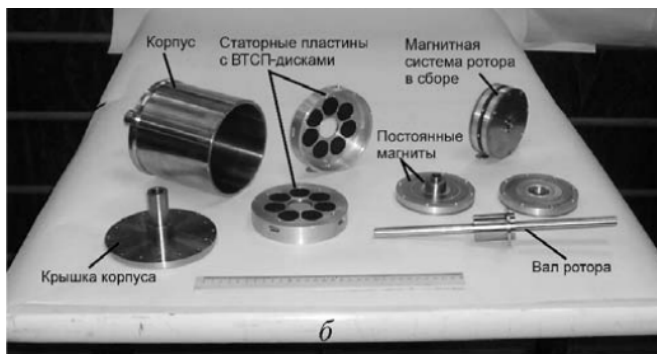
В настоящее время интерес для практического применения представляет объемная ВТСП керамика, поскольку она обладает рядом преимуществ по сравнению с заключенными в серебро проводами и лентами [24]: ее теплопроводность значительно ниже, она более устойчива к квенчу, а также дешевле в производстве. Однако, объемная керамика имеет недостатки: большие гистерезисные потери и меньшая устойчивость к внешнему полю.

Из-за своих недостатков существующие объемные ВТСП все еще используют в технике не так широко, как пленки и длинномерные изделия. Однако имеются перспективы применения объемных ВТСП в устройствах, основанных на использовании магнитных свойств (рисунок 1.2). Например, объемные ВТСП рассматриваются для применения в таких изделиях как магнитные подшипники [25], электродвигатели и электрогенераторы [26], ограничители тока короткого замыкания [27—29], системы магнитной левитации для транспорта [30—32], и др. [33].

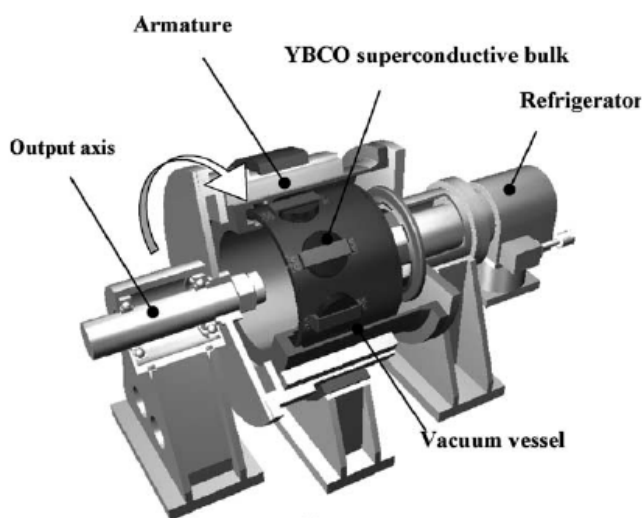
Для расширения области практического применения необходимо повысить сверхпроводящие свойства ВТСП керамики. К таковым относятся критическая



(a)



(б)



(в)

Рисунок 1.2 — Некоторые наиболее перспективные применения объемной ВТСП керамики: а) магнитный подшипник с высоким градиентом поля нв основе ВТСП [34]; б) магнитная опора на основе роторной системы [35]; в) электродвигатель на основе ВТСП-магнита с захваченным потоком [36].

температура сверхпроводящего перехода, токонесущая способность и магнитные свойства. Токонесущая способность и магнитные свойства взаимосвязаны, поэтому повышение одной характеристики должно приводить к повышению другой. Критическая температура сверхпроводящего перехода важна по той причине, что ее повышение позволяет уменьшить затраты на охлаждение ВТСП.

Одними из наиболее перспективных являются ВТСП керамики на основе висмута. Их общую формулу записывают как $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3$) [1; 37]. Среди висмутовых ВТСП для практического применения большой интерес представляет керамика $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ {Bi(Pb)2223}. Данная керамика имеет наиболее высокую температуру сверхпроводящего перехода среди нетоксичных ВТСП: $T_c = 105 - 110 \text{ K}$ [38].

1.2 Кристаллическая решетка Bi(Pb)2223

Исследование кристаллической решетки фазы Bi2223 было затруднено тем, что не удавалось получить однофазные монокристаллы, подходящие для анализа. Однако, благодаря стабилизации фазы путем добавления свинца удалось синтезировать образцы приемлемого размера [39] и описать кристаллическую решетку данной фазы.

Фаза $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}\{\text{Bi(2223)}\}$ имеет сложную кристаллическую решетку (рисунок 1.3): в ней можно выделить чередующиеся блоки типа NaCl , состоящие из атомов Bi и O , и типа перовскит, состоящие из атомов Sr , Ca , Cu и O . Легирование фазы Bi2223 свинцом приводит к тому, что атомы свинца частично замещают атомы висмута. В результате получается обогащенная свинцом фаза Bi(Pb)2223 .

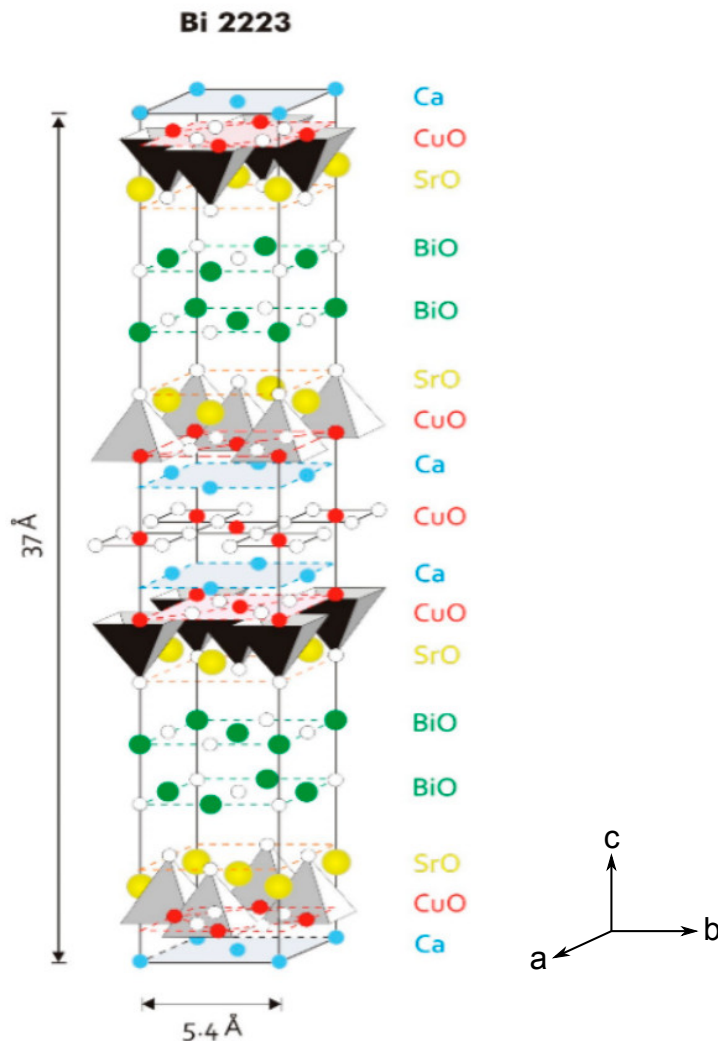


Рисунок 1.3 — Элементарная ячейка Bi2223 [40].

Как было отмечено ранее, сверхпроводящие фазы в рассматриваемой системе описывают общей формулой $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, где n соответствует количеству плоскостей Cu-O в блоке типа перовскит. Слои Cu-O располагаются в плоскости ab элементарной ячейки. Соответственно, в решетке фазы Bi2201 содержится только одна плоскость Cu-O , в Bi2212 две плоскости, а в Bi2223 — три плоскости. Наибольший сверхток течёт в плоскостях Cu-O (по базисной плоскости ab), в то время как протекающий вдоль оси c сверхток возникает из-за эффекта Джозефсона, вследствие чего величина критического тока вдоль оси значительно ниже, чем в базисной плоскости ab [41]. Это характеризует анизотропию сверхпроводящих свойств в керамике Bi2223 .

В плоскостях Bi-O висмутовых сверхпроводящих фаз находится не более 0,3 атомных единиц избыточного кислорода [1] (рисунки 1.4 и 1.5). По причине наличия избыточного кислорода в рассматриваемой решетке наблюдается модулированное искажение слоев Bi-O [42; 43], вследствие чего происходит совмещение блоков типа NaCl плоскостями Bi-O и Sr-O в единую элементарную ячейку. По этой причине структура элементарной ячейки фазы Bi2223 оказывается значительно сложнее для описания. Модуляцию характеризуют связанной с вектором обратной решетки a^* величиной вектора модуляции q : при оптимальном содержании избыточного кислорода для Bi2223 без свинца $q = 0,21a^*$, а для Bi2223 с добавлением свинца $q = 0,20a^*$ [44]. Это свидетельствует о влиянии легирующего свинца на параметры кристаллической решетки и ее искажение.

С целью анализа текстуры и параметров решетки на практике фазу Bi2223 описывают в тетрагональной и орторомбической сингониях. При описании решетки Bi2223 в тетрагональной сингонии параметры a и b составляют $3,81 \text{ \AA}$, а параметр $c = 37,1 \text{ \AA}$ [45]. Для описания решетки в орторомбической сингонии приводят следующие параметры решетки [44]: $a = 5,42 \text{ \AA}$, $b = 5,41 \text{ \AA}$, $c = 37,01 \text{ \AA}$ для фазы Bi2223 без свинца и $a = 5,40 \text{ \AA}$, $b = 5,41 \text{ \AA}$, $c = 37,04 \text{ \AA}$ для легированной свинцом фазы Bi2223 . На практике величина параметра c отклоняется от приведенных выше значений и зависит от содержания избыточного кислорода из-за искажения кристаллической решетки [46; 47], вследствие чего в различных источниках в пределах одного порядка величина параметра решетки c может отличаться. Эту особенность можно использовать для косвенной относительной оценки содержания избыточного кислорода.

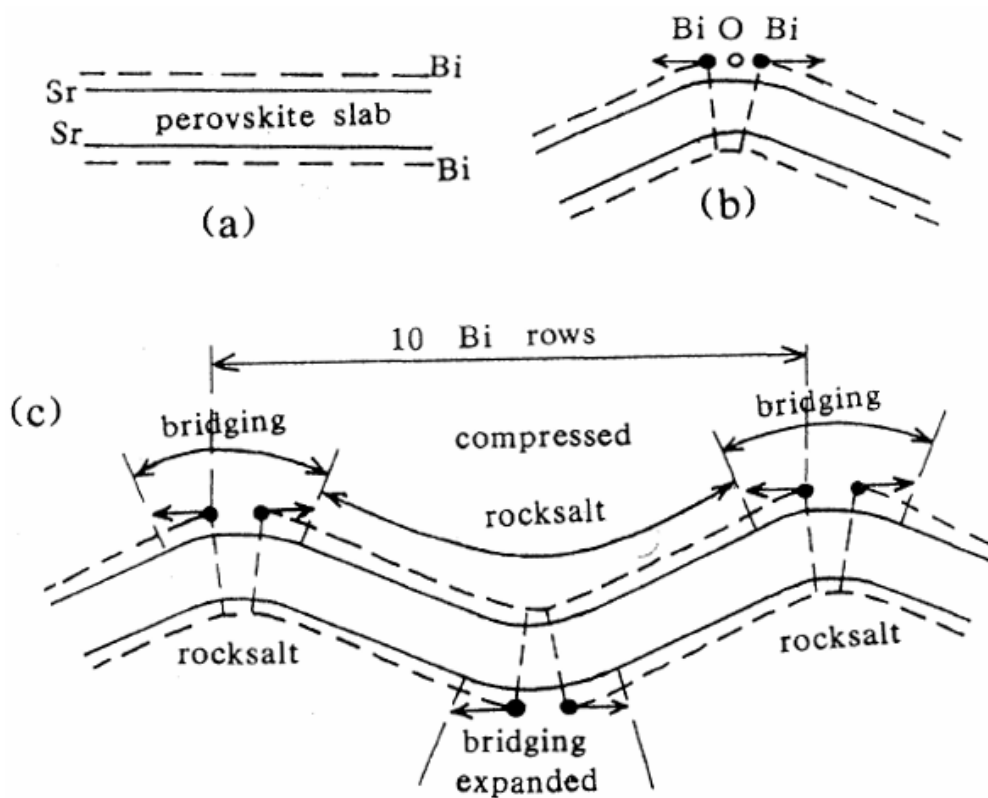


Рисунок 1.4 — Изгиб атомных плоскостей решетки $\text{Bi}_2\text{223}$ вызванный присутствием избыточного кислорода в плоскостях Bi-O [42].

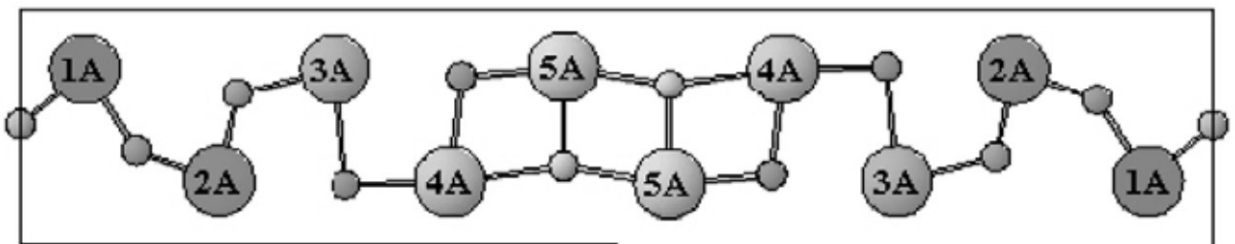


Рисунок 1.5 — Проекция плоскости Bi-O вдоль на плоскость $[001]$. Атомы висмута указаны цифро-буквенным обозначением. [44].

1.3 Фазовое равновесие $\text{Bi}_2\text{223}$ в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O

Для понимания процессов, которые происходят как во время синтеза, так и во время обработки керамики, необходимо знать, какие фазы могут присутствовать в рассматриваемой системе и как они могут взаимодействовать с интересующей фазой. В системе Bi-Sr-Ca-Cu-O помимо $\text{Bi}_2\text{223}$ встречается множество различных фаз [1; 48] в зависимости от условий фазового равновесия, что делает висмутовую керамику сложным материалом, требующим особого внимания как при синтезе, так и при термической обработке.

Среди сверхпроводящих фаз в рассматриваемой системе наиболее высокой температурой сверхпроводящего перехода ($T_c \approx 110$ К) обладает фаза Bi2223 [38]. В отличие от легко синтезируемых Bi2212 и Bi2201 как из расплава, так и твердофазной реакцией, керамику Bi2223 приемлемой чистоты получить крайне трудно по той причине, что область существования фазы Bi2223 на диаграмме фазового равновесия очень узкая по температуре и составу (рисунок 1.6 и 1.7). При температуре выше $T = 840^\circ\text{C}$ помимо Bi2223 в материале могут присутствовать жидкость, а также фазы Bi2212 и Ca_2CuO_3 . Выше $T = 885^\circ\text{C}$ фаза Bi2223 отсутствует.

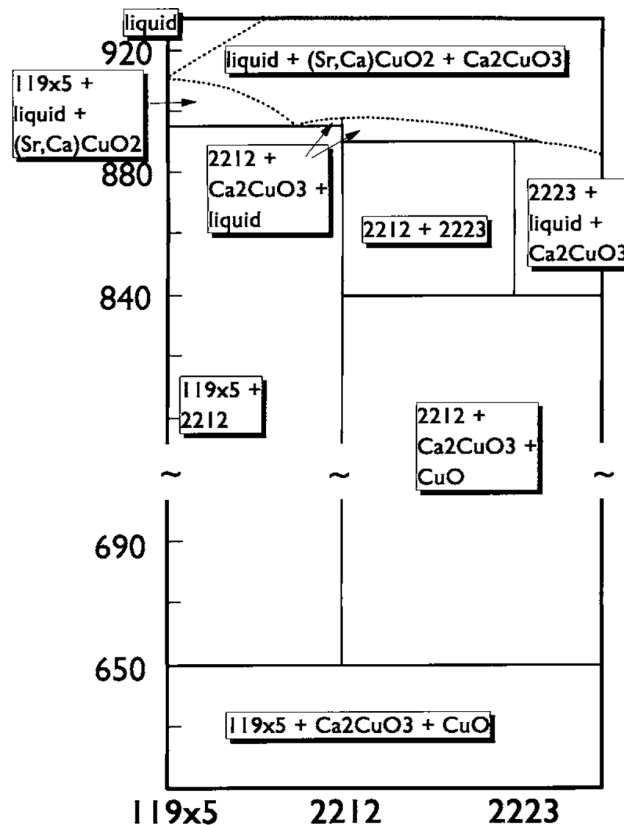


Рисунок 1.6 — Схематическая фазовая диаграмма в интервале между $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2,6}\text{Cu}_{3,6}\text{O}_{11,2}$ [49].

Ранее предполагали, что фаза Bi2223 может быть получена из расплава. Однако, прямыми наблюдениями кристаллизации из расплава с близкой к фазе Bi2223 стехиометрией и последующим анализом химического состава методом энергодисперсионной спектроскопии было показано, что кристаллы фазы Bi2223 не могут образовываться из жидкости напрямую [50]. При температуре 1000°C в расплаве присутствуют нерастворенные остатки CaO , которые растворяются при 950°C , когда начинается образование кристаллов фазы $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_x$. Эти кристаллы начинают растворяться при 905°C , а по достижении 890°C появляются и

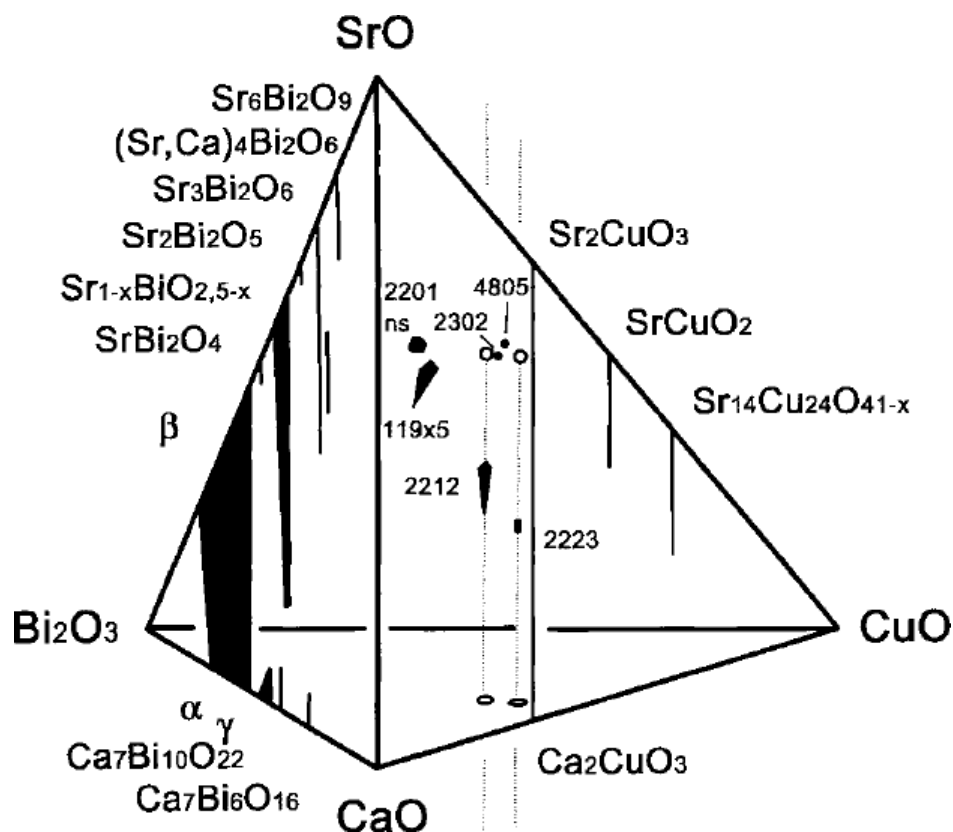


Рисунок 1.7 — Диаграмма фазового равновесия четверной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{CaO} - \text{CuO}$ при 850°C [49].

растут пластины фазы Bi_{2212} . При 865°C формируется эвтектика без дальнейшего изменения фазового состава. Фаза Bi_{2223} в этой эвтектике отсутствует, из чего следует, что образование фазы Bi_{2223} происходит по перитектической реакции жидкости с вторичными фазами. В частности, в различных работах было рассмотрено формирование Bi_{2223} по перитектическим реакциям жидкости с такими фазами как Bi_{2212} [51], $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_x$, $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_x$ и $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_x$ [50; 52; 53].

Синтез керамики Bi_{2223} — очень длительный процесс, поскольку кристаллизация фаз из расплава с последующими перитектическими реакциями идет медленно. Так, например, для выращивания монокристаллов Bi_{2223} методом зонной плавки потребовалась скорость перемещения расплавленной зоны не более $0,04 - 0,06$ мм/ч [54; 55], иначе в получаемой керамике преобладала фаза Bi_{2212} [55]. С этим также может быть связан тот факт, что в работе [56] не удалось получить однофазный материал при выращивании керамики на затравке из Bi_{2223} , поскольку самая низкая скорость перемещения зоны расплава составляла 5 мм/ч. Для ускорения синтеза возможно проведение реакций в расплавах солей [57].

В более поздней работе [58] было рассмотрено частичное плавление легированной свинцом фазы $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ и был сделан вывод о том, что данная фаза может формироваться напрямую из жидкости. В интервале температур $860 - 880^\circ\text{C}$ происходит инконгруэнтное плавление $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ с образованием жидкости и вторичных фаз. обратимая реакция, которую можно записать следующим образом: $(\text{Bi},\text{Pb})2223 \rightleftharpoons (\text{Sr},\text{Ca})_2\text{CuO}_3 + (\text{Sr},\text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41} + \text{жидкость}$. В работе отмечено, что прямое формирование $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ из жидкой фазы было обнаружено только в керамике, заключенной в серебряную оболочку. Это объясняется тем, что свинец изменяет фазовое равновесие так, что фаза $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ формируется непосредственно из жидкости, а свинец выходит через серебряную оболочку значительно медленнее.

В работе [59] были проведены эксперименты по изменению состава исходного прекурсора путем добавления оксида свинца до увеличения доли свинца на 20%. Обнаружено, что частичное замещение висмута свинцом приводит к стабилизации фазы $\text{Bi}2223$ и заметному увеличению ее доли при синтезе, а также к небольшому увеличению температуры сверхпроводящего перехода. В другой работе [60] было установлено, что существуют оптимальные значения дополнительной доли свинца и времени отжига, при которых формируется наибольшая доля фазы $\text{Bi}(\text{Pb})2223$. В частности, при увеличении доли свинца на 20% максимальная доля фазы $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ достигалась отжигом при 835°C в течение 100 – 120 ч, в то время как исходный прекурсор с дополнительной долей свинца 10% требовалось отжигать 60 ч для получения приблизительно той же доли фазы $\text{Bi}(\text{Pb})2223$. Дальнейший отжиг приводил к формированию меньшей доли $\text{Bi}(\text{Pb})2223$.

Зерна $\text{Bi}2223$ образуют колонии, растущие вдоль плоскости ab кристаллической решетки. При 825°C из фазы $\text{Bi}2223$ начинает образовываться жидкость, она располагается по границам колоний зерен тонким слоем и при охлаждении из-за возможного отклонения в составе и узкого интервала существования фазы $\text{Bi}2223$ может приводить к выделению $\text{Bi}2212$ и других фаз [61; 62]. Жидкость ускоряет рост зерен фазы $\text{Bi}2223$ [63; 64].

Помимо условий образования важно знать, при каких температурах керамика имеет приемлемый фазовый состав, и, следовательно, содержит много сверхпроводящей фазы $\text{Bi}(\text{Pb})2223$. Согласно работе [65] $\text{Bi}2223$ не удастся обнаружить после отжига исходного прекурсора с соответствующим фазе $\text{Bi}2223$ составом при температуре 875°C в течение 100 ч. Были обнаружены следующие фазы: $\text{Bi}2212$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaO}_6$ и $(\text{Sr},\text{Ca})_2\text{CuO}_3$. В той же работе было уста-

новлено, что фаза Bi(Pb)2223 стабильна во всех образцах, отоженных до температуры 865°C включительно: фазовый состав помимо данной фазы включает в себя $(\text{Sr,Ca})_2\text{PbO}_4$. При 870°C керамика состоит из Bi(Pb)2223 , Bi2212 , $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$. При 875°C выделяется фаза $\text{Bi}_{2,2}\text{Sr}_{1,8}\text{CuO}_x$ (Bi2201). Полное исчезновение Bi(Pb)2223 происходит при 885°C , и при этом к фазовому составу добавляется CuO .

Образование и химический состав жидкой фазы зависит от присутствующих в материале элементов и температуры [49]. В жидкой фазе присутствует небольшое количество стронция, висмут, кальций и медь, и с повышением температуры концентрация стронция также увеличивается. В легированной свинцом керамике в жидкости также присутствует и свинец, а температура инконгруэнтного плавления уменьшается. Температурную стабильность висмутовой керамики снижает серебро [66; 67], что проявляется как понижение температуры плавления сверхпроводящей фазы в зоне контакта керамики с серебряной оболочкой вследствие растворения серебра.

1.4 Магнитные свойства сверхпроводников II рода

Bi(Pb)2223 является представителем сверхпроводников II рода. Магнитные свойства таких сверхпроводников существенно отличаются от свойств сверхпроводников I рода. Наиболее заметной особенностью сверхпроводников II рода является способность пропускать через себя магнитный поток внешнего поля.

Поведение сверхпроводников II рода во внешнем магнитном поле описывают двумя величинами (рисунок 1.8): нижнее критическое поле (H_{c1}) и верхнее критическое поле (H_{c2}). Данные величины являются характеристикой фазового перехода, благодаря чему определяют род сверхпроводника на основании физических свойств. Во внешнем поле $H < H_{c1}$ сверхпроводник находится в сверхпроводящем состоянии: магнитное поле не проникает в объем. В данной области магнитные свойства сверхпроводника II рода соответствуют сверхпроводникам I рода: наблюдается идеальный диамагнетизм и эффект Мейснера. Во внешнем поле $H_{c1} < H < H_{c2}$ сверхпроводник находится в состоянии, называемом смешанным: в часть объема проникает магнитный поток. Во внешнем поле $H > H_{c2}$ сверхпроводник выходит из сверхпроводящего состояния во всем объе-

ме. Известно, что даже в поле $H > H_{c2}$ существует тонкий слой на поверхности сверхпроводника, в котором сверхпроводимость сохраняется вплоть до третьего критического поля, значение которого при условии отсутствия металлического покрытия определяется как $H_{c3} = 1,69H_{c2}$ [68].

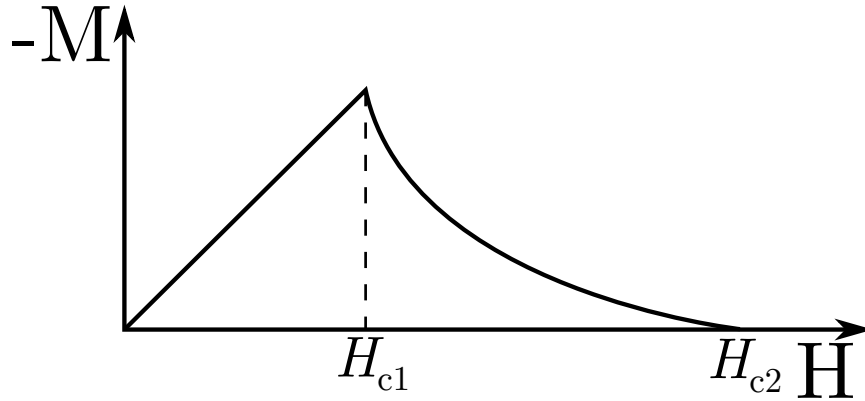


Рисунок 1.8 — Кривая намагничивания сверхпроводника II рода.

Значения критических полей зависят от температуры, в связи с чем на диаграмме $H-T$ можно выделить области, характеризующие сверхпроводящее состояние (рис 1.9). Чем ближе температура к критической, тем меньшее внешнее поле требуется для разрушения сверхпроводимости.

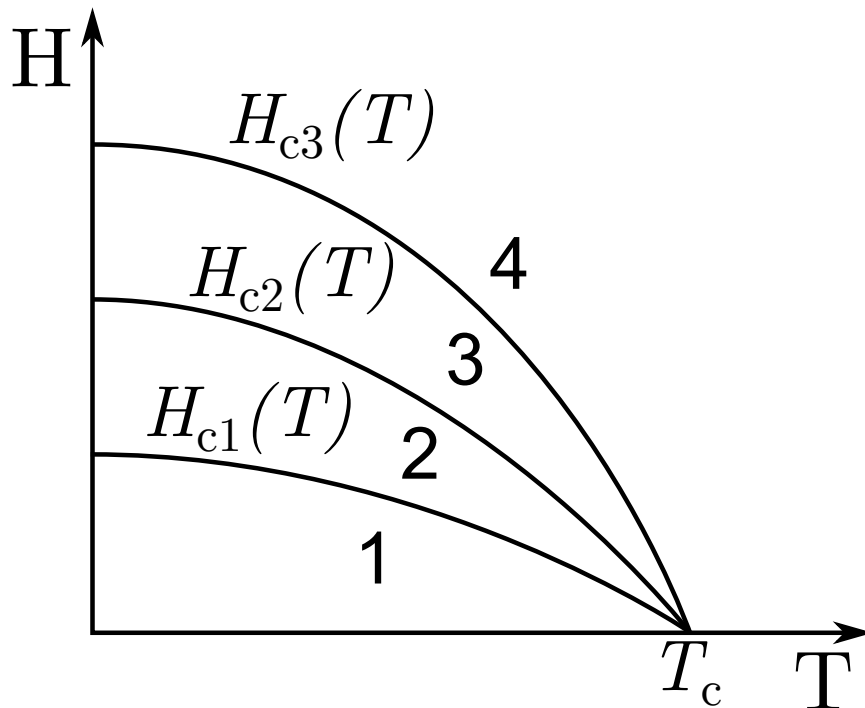


Рисунок 1.9 — Схематическая фазовая диаграмма сверхпроводника II рода: 1 — сверхпроводящее состояние; 2 — смешанное состояние; 3 — область тонкого поверхностного сверхпроводящего слоя; 4 — область отсутствия сверхпроводящих свойств.

Существование критических полей перехода сверхпроводника из одного состояния в другое объясняют теории Лондонов и Гинзбурга-Ландау, из которых следует два важных параметра: глубина проникновения внешнего поля в сверхпроводник и длина когерентности [69]. Глубину проникновения внешнего поля в сверхпроводник характеризуют величиной λ , называемой также лондоновской глубиной. Физический смысл данной величины заключается в том, что внешнее поле ослабляется в e ($\approx 2,718$) раз на глубине λ . Величина определена по массе (m^*), плотности (n_s) и заряду (e^*) сверхпроводящих электронов согласно формуле:

$$\lambda = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n_s e^{*2}}} \quad (1.1)$$

Существование смешанного состояния сверхпроводников II рода объясняет теория Гинзбурга-Ландау. Длина когерентности ξ соответствует расстоянию между куперовскими парами сверхпроводящих электронов и определяется по следующей формуле:

$$\xi = \frac{\hbar}{\sqrt{m^*} |\alpha|}, \quad (1.2)$$

где \hbar — постоянная Планка, α — параметр, пропорциональный лондоновской глубине и критическому полю сверхпроводника. Отношение $k = \lambda/\xi$ называется параметром Гинзбурга-Ландау, которым определяется род сверхпроводника.

Магнитный поток проникает в сверхпроводник, находящийся в смешанном состоянии, в виде нитей, которые называют вихрями Абрикосова [38] (рисунок 1.10). Вихрь Абрикосова описывают как ядро радиусом порядка ξ , вокруг которого течет вихревой ток. Величина радиуса области протекания вихревого тока составляет порядка λ . Внутри ядра материал находится в несверхпроводящем состоянии и поток внешнего поля проходит без ослабления, в то время на оставшемся расстоянии до радиуса λ происходит ослабление магнитного потока.

В сверхпроводнике в смешанном состоянии вихри Абрикосова взаимно отталкиваются, и таким образом составляют кристаллическую решетку. Узлы этой решетки располагаются в вершинах треугольной структуры [70—72] (рисунок 1.11). Когда напряженность внешнего поля приближается к H_{c2} , плотность вихревой решетки увеличивается настолько, что ядра вихрей сливаются, в результате чего сверхпроводимость разрушается во всем объеме материала.

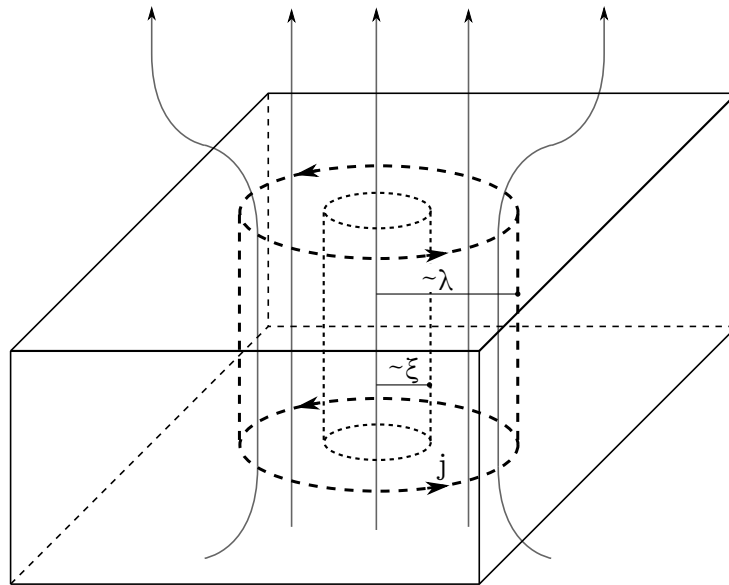


Рисунок 1.10 — Схематическая структура вихря Абрикосова. Сплошными линиями со стрелками показано проникновение магнитного потока в сверхпроводник через вихрь.

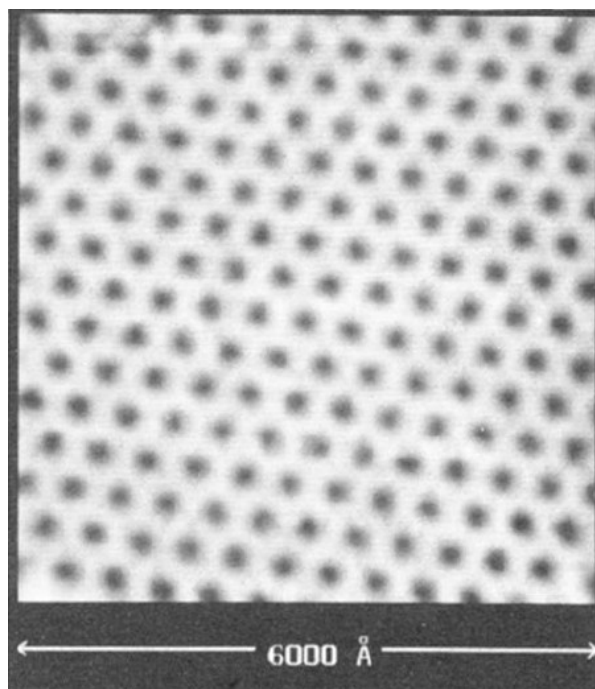


Рисунок 1.11 — Решетка из вихрей Абрикосова в сверхпроводнике II рода на примере NbSe_2 в поле 1 Тл [71].

Анизотропия кристаллической решетки оказывает влияние на образование вихрей. В сверхпроводниках на основе Bi плоскости Cu-O отделены друг от друга другими плоскостями, которые являются джозефсоновскими переходами, благодаря чему кристаллическую решетку можно рассматривать как слоистую структуру. Если внешнее поле направлено вдоль оси c (т.е. перпендикулярно к

плоскости ab), наблюдаются блиновидные вихри [38; 73; 74]. Блиновидные вихри образуются стопкой в материале, состоящем из чередующихся слоев сверхпроводящей фазы, разделенных слабыми связями, и располагаются друг относительно друга вдоль чередования слоев. В данном случае в качестве слабых связей выступают прослойки V_i-O в плоскости ab , однако ими также могут быть и границы зерен, проходящие по плоскостям ab . Вследствие термической активации отдельные вихри могут смещаться друг относительно друга, как показано на рисунке 1.12.

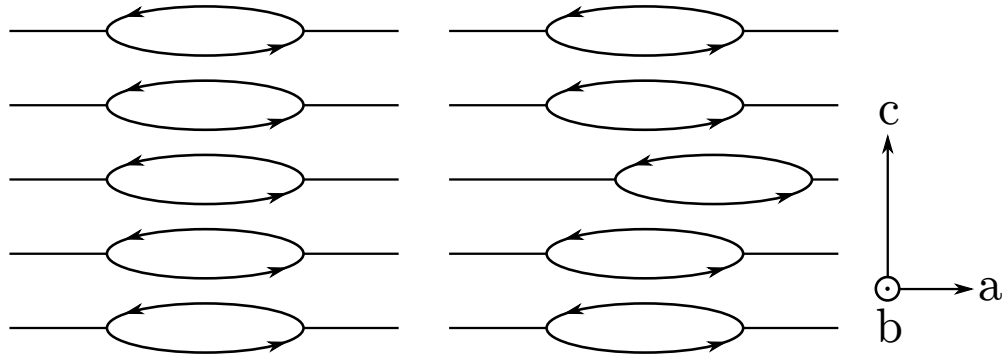


Рисунок 1.12 — Схематическое изображение блиновидных вихрей, образующихся под действием внешнего поля, направленного по нормали к оси c решетки V_i -содержащего сверхпроводника: без смещения (слева) и с термически активируемым смещением (справа).

В том случае, если внешнее поле направлено параллельно плоскости ab кристаллической решетки или отклоняется от нее на небольшой угол, ядра вихрей располагаются не в проводящих слоях, и тогда они называются вихрями Джозефсона из-за расположения по слабым связям [38; 69]. Размеры вихря Джозефсона определяются анизотропией магнитных свойств относительно направлений вдоль оси c и плоскости ab (рисунок 1.13).

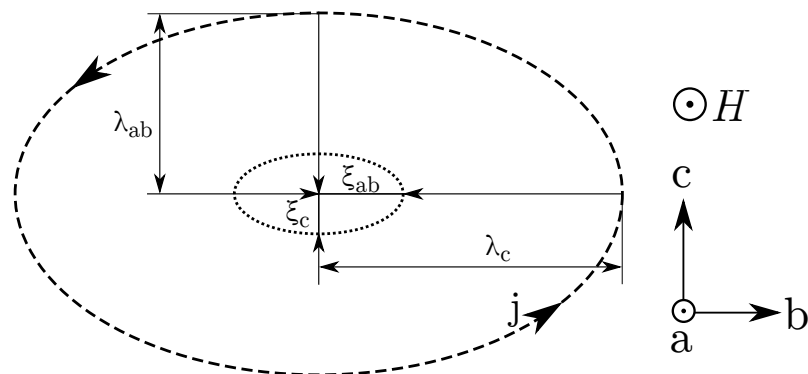


Рисунок 1.13 — Схематическое изображение поперечного сечения вихря Джозефсона.

1.5 Влияние основных структурных факторов на сверхпроводящие свойства ВТСП-керамик

1.5.1 Кристаллографическая текстура и границы зерен

Анизотропия кристаллической решетки приводит к тому, что текстура оказывает большое влияние на токонесущую способность сверхпроводника. На бикристаллах Y123 было продемонстрировано, что увеличение угла разориентировки границ зерен сверхпроводника приводит к понижению плотности критического тока [75; 76]. Это происходит из-за того, что границы зерен, переходя от малоугловых к высокоугловым ($> 5 - 7^\circ$), становятся слабыми связями, и начинают проявлять свойства джозефсоновских переходов [77; 78]. Такая же зависимость критического тока от угла разориентировки была обнаружена и в висмутовой керамике [79; 80]. Поскольку возникновение границы зерна и увеличение угла разориентировки связано с накоплением дислокаций, данное явление объясняют сужением путей для прохождения сверхтока ядрами дислокаций и перекрытием окружающих их полей напряжений [76; 81].

Острая текстура не гарантирует достижение высоких сверхпроводящих свойств. На границах зерен может находиться тонкий слой пленки [82], работающий как слабая связь, и тем самым препятствующий протеканию сверхтока по всему объему сверхпроводника. Помимо тонкой пленки на границах могут находиться выделения несверхпроводящих фаз, которые также могут препятствовать прохождению сверхтока.

Важно учитывать и сами границы зерен в керамике, поскольку из-за анизотропии кристаллической решетки и характера образования различные виды границ могут влиять на сверхпроводящие свойства по-разному. Границы зерен описывают наклоном и кручением соседних кристаллов относительно разных направлений в кристаллической решетке [77] (рисунок 1.14). Транспортные свойства границ зерен зависят от того, как и на какой угол разориентированы зерна друг относительно друга.

Существует несколько моделей, описывающих ограничение сверхтока через поликристаллический сверхпроводник при наличии препятствий в виде границ

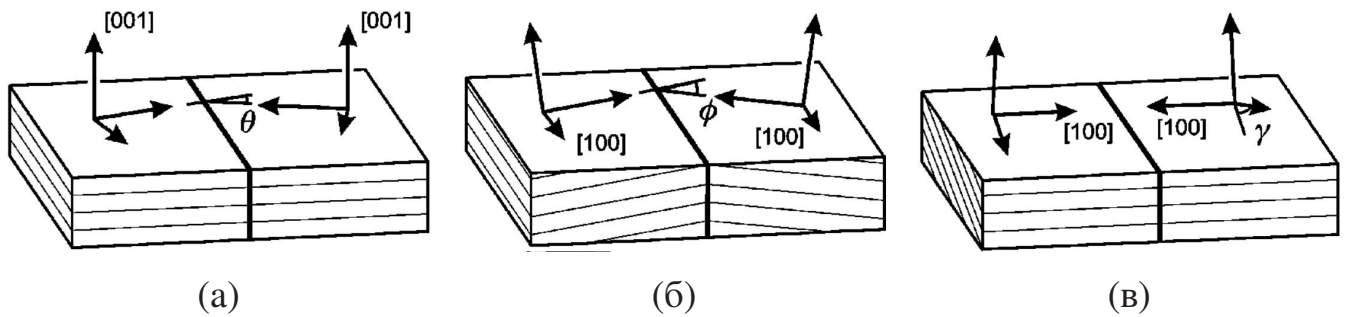


Рисунок 1.14 — Схематическое изображение примеров границ зерен в ВТСП керамиках [77]: а) границы наклона относительно оси [001]; б) граница наклона относительно оси [100]; в) граница кручения относительно оси [100].

зерен. Среди них широко известны модель кирпичной стены [83] и модель железнодорожных стрелок [84].

В модели кирпичной стены (рисунок 1.15) поликристалл ВТСП представлен как набор зерен уложенных аналогично кирпичам. Сверхток по такой структуре не проходит через границы края базисной плоскости кристаллической решетки. Таким образом, внутри зерна сверхток течет по плоскостям Cu-O , а границы зерен сверхток пересекает через базисную плоскость (вдоль оси c). Модель кирпичной стены примитивно описывает поликристалл, поэтому позже ее доработали: в новой модели учли больше разновидностей границ, включая границы между колониями, вторичными фазами, и границы между плоскостями по направлениям ab и c [85].

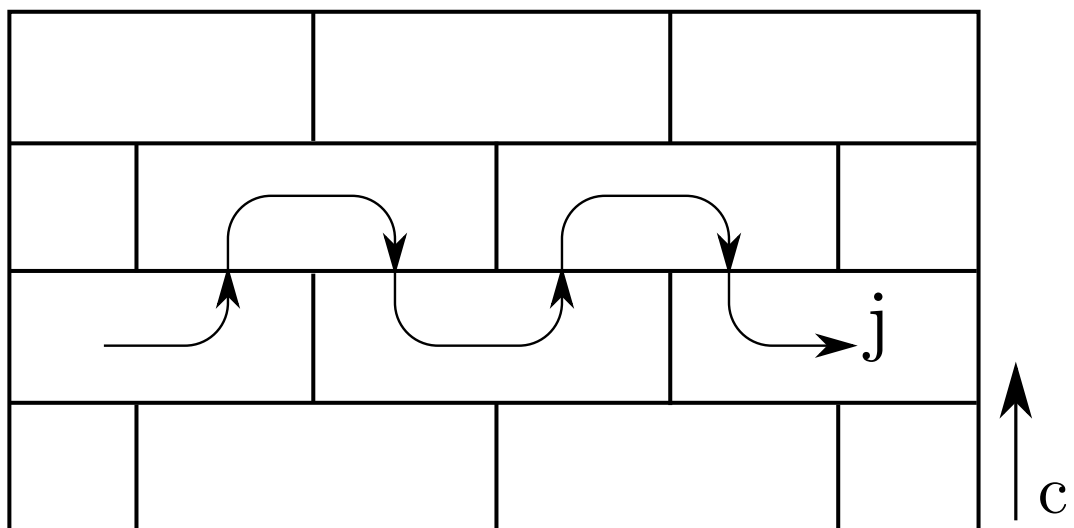


Рисунок 1.15 — Прохождение сверхтока в модели кирпичной стены.

Поскольку укладка зерен в поликристалле, как правило, не является идеальной, а сами зерна ориентированы друг относительно друга на определенный

угол, была предложена модель железнодорожной стрелки. Как и в модели кирпичной стены, в модели железнодорожной стрелки выдвинуто предположение, что ток ограничен границами, перпендикулярными базисной плоскости. В ней рассматривают зерна, которые разделены границами следующим образом: одно зерно упирается базисной плоскостью в базисную плоскость другого зерна (рисунок 1.16). Вследствие этого сверхток течет вдоль базисной плоскости одного зерна, но проникает в другое зерно, проходя под некоторым углом к его базисной плоскости. Граница между зёрнами является малоугловой, благодаря чему через нее течет сверхток. Таким образом, если угол разориентировки достаточно мал, то в данной границе зерна сильно связаны и между зёрнами ток течет преимущественно через такие границы. Данная модель также слишком простая, поскольку не учитывает другие возможные пути и препятствия для сверхтока.

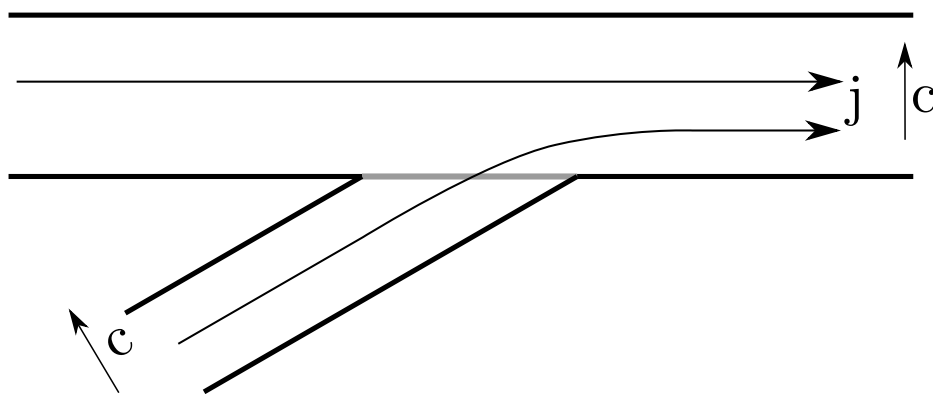


Рисунок 1.16 — Прохождение сверхтока в модели железнодорожной стрелки.

Наличие препятствий для сверхтока подразумевает существование оптимальных путей его протекания, выстроенных по сильным связям зерен. Для более точного описания прохождения сверхтока через сверхпроводник была предложена модель перколяции [86; 87]. В данной модели перколяцию оценивают по статистике сильно связанных зерен. Если допустить невозможность прохождения сверхтока вдоль оси c , то в случае идеальной текстуры перколяция может происходить только в двух измерениях, в то время как при неидеальной текстуре перколяция может приводить к протеканию сверхтока в трех измерениях.

Зерна в сверхпроводящих керамиках на основе висмута имеют форму пластин, следовательно следует учитывать границы кручения относительно оси c кристаллической решетки. Зерна сверхпроводников на основе Bi тоньше приблизительно в 50 раз, чем зерна Y123 [88], и образуют колонии. По этой причине границы зерен между базисными плоскостями в Bi2223 встречаются намного чаще и влияют на сверхпроводящие свойства сильнее, чем в керамике Y123 .

Интересное явление было обнаружено в висмутовых керамиках: на примере фазы Bi_2Te_3 было показано, что не все высокоугловые границы представляют собой слабую связь между зёрнами. В частности, не смотря на локально пониженную критическую температуру, границы кручения относительно оси c обладают свойствами сильной связи на углах разориентировки 23° и 88° [89], что может быть связано с тем, что такие границы являются специальными.

Из-за большого количества зёрен, образующих границы по базисным плоскостям, повышается вероятность нахождения сильно связанных зёрен по таким границам. Соответственно, возрастает количество путей для протекания сверхтока через базисную плоскость, что даёт заметный вклад в перколяцию сверхтока в висмутовых керамиках [90]. Таким образом, существенно повысить токонесущую способность висмутовых сверхпроводящих керамик можно за счёт формирования острой базисной текстуры, поскольку в этом случае доля границ кручения относительно оси c должна возрасти.

1.5.2 Пиннинг магнитного потока на элементах структуры

В процессе протекания сверхтока через сверхпроводник, находящийся в смешанном состоянии, на вихри действует сила Лоренца. Движение вихрей под действием этой силы должно сопровождаться диссипацией энергии, что подразумевает отсутствие сверхпроводимости. Диссипация не происходит в случае торможения вихрей неоднородностями в структуре сверхпроводника [69; 91]. Природу такого взаимодействия с вихрями можно объяснить следующим образом [38]. Предположим, что в сверхпроводящей фазе имеется неоднородность в форме цилиндра с диаметром поперечного сечения $d > \xi$, либо в форме сферы того же диаметра. Диаметр ядра вихря, соответственно, имеет величину $\sim 2\xi$. Тогда ядро вихря, находящегося вне этой несплошности, на единицу объёма имеет свободную энергию, характеризующую взаимодействие вихря и несплошности. Если несплошность имеет форму цилиндра, тогда энергия описывается следующим выражением:

$$f_p \approx \frac{H_c^2}{8\pi} \pi \xi^2 = \frac{H_c^2 \xi^2}{8} \quad (1.3)$$

Если несплошность имеет форму сферы, тогда:

$$f_p \approx \frac{H_c^2 d \xi}{8} \quad (1.4)$$

Свободная энергия вихря уменьшается на величину f_p за счет закрепления на несплошности (рисунок 1.17), из-за чего достигается энергетически более выгодное состояние. Данное явление называется пиннингом магнитного потока. Величину f_p называют элементарной силой пиннинга, поскольку она определяет взаимодействие между вихрем магнитного потока и центром пиннинга.

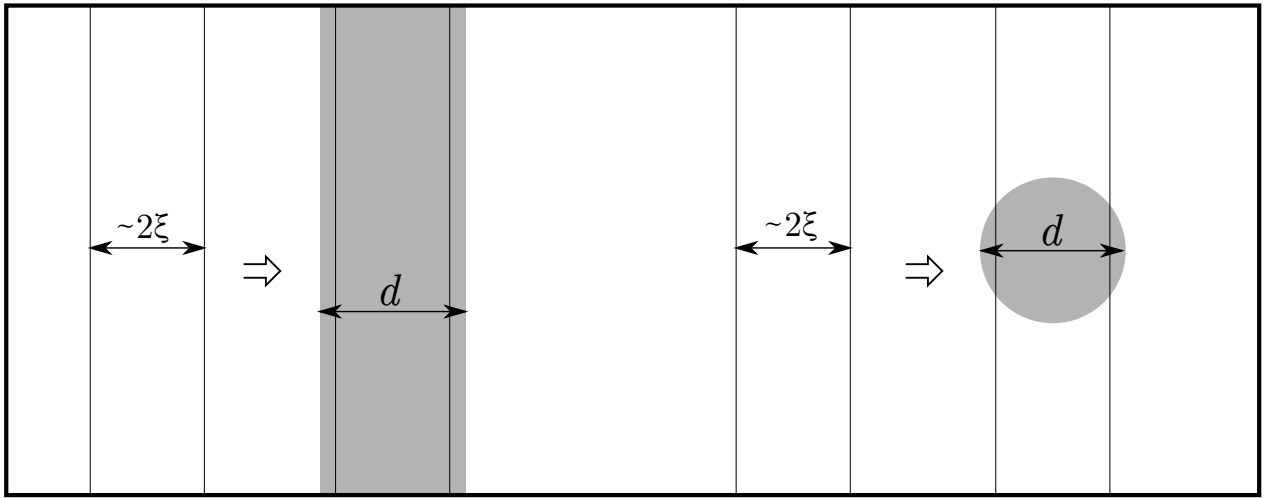


Рисунок 1.17 — Схематическое изображение закрепления вихрей магнитного потока (ядра отмечены тонкими сплошными линиями) на несплошностях в сверхпроводящей фазе (темные области): слева несплошность в форме цилиндра, справа несплошность в форме сферы.

Явление пиннинга оказывает большое влияние на токонесущую способность сверхпроводника, поскольку для преодоления неоднородностей вихрями необходимо, чтобы по сверхпроводнику протекал ток с критической плотностью j_c , связанной индукцией пронизывающего сверхпроводник магнитного потока B [69]:

$$j_c = \frac{F_p}{B} \quad (1.5)$$

Величина F_p называется силой пиннинга. Несплошности, на которых закрепляются вихри магнитного потока, называются центрами пиннинга. Соответственно, F_p характеризует взаимодействие вихревой решетки, закрепленной на центрах пиннинга, с магнитным потоком. Данная величина складывается из элементарной силы пиннинга f_p и количества сильных центров пиннинга N_p . Таким образом, сила пиннинга определяется пропорциональностью $F_p \propto N_p f_p$. Для решения задачи

сложения необходимо учитывать множество факторов, таких как механизмы взаимодействия вихрей с различными центрами пиннинга в разных условиях. Данная задача подробно рассмотрена в книге [69].

Считается, что основное условие для эффективного пиннинга — центр пиннинга должен быть соизмерим с вихрем магнитного потока, иначе он не сможет удерживать вихрь. Считается, что размер наиболее сильного центра пиннинга должен быть порядка ξ . Однако в работе [92] при допущениях, что плотность центров пиннинга мала, а внешнее поле слабое, было показано, что сильные центры пиннинга могут иметь размер порядка λ . В высокотемпературных сверхпроводниках значение ξ имеет порядок 10 \AA , а λ — порядок 1000 \AA [93]. Глубина проникновения и длина когерентности не являются постоянными величинами — они зависят от температуры. С понижением температуры величины λ и ξ нелинейно увеличиваются [94; 95]. По этой причине эффективность центров пиннинга магнитного потока также зависит от температуры. В частности, при меньшей температуре пиннинг на центрах с меньшим размером будет сильнее.

Таким образом, центрами пиннинга могут служить мелкие частицы несверхпроводящих фаз [96; 97], дефекты кристаллической решетки, такие как скопления вакансий [98], дислокации [99—101], в том числе и в малоугловых границах [102], границы зерен [103; 104], в том числе двойниковые [105], вызванные радиацией дефекты [106]. Скопления дислокаций также могут выступать в качестве планарных центров пиннинга [107].

Поскольку температура влияет на магнитные свойства сверхпроводника, она также оказывает влияние и на механизм пиннинга. В частности, в работе [108] было установлено, что в висмутовых керамиках при температурах около 20 К пиннинг происходит в основном на наноразмерных частицах, а при температурах около 70 К — по-видимому на двумерных несплошностях, таких как границы зерен.

Было обнаружено, что при большой объемной доле (около 15 – 20%) сравнительно крупные частицы могут усиливать пиннинг магнитного потока, что подтверждается повышением плотности критического тока [109]. По-видимому это происходит за счет большой площади поверхности частиц [69] и образования вокруг них повышенной плотности дислокаций и полей напряжения вследствие отсутствия когерентности межфазной границы [110]. Это подтверждается измерениями плотности критического тока и крипа вихрей Абрикосова в образцах керамики Y123 с различной долей крупных частиц вторичных фаз [96]. Отсюда

можно сделать общий вывод, что учитывать только размер частиц несверхпроводящих фаз для оценки пиннинга магнитного потока, игнорируя их морфологию и особенности включения в сверхпроводящую фазу, некорректно.

С явлением пиннинга магнитного потока связана необратимость магнитных свойств сверхпроводника [111; 112]. На диаграмме $H(T)$ существует линия необратимости (рисунок 1.18). Она является границей, выше которой намагниченность обратима без обнаружения пиннинга, в то время как ниже этой линии наблюдается гистерезис намагниченности. Существование линии необратимости объясняют влиянием внешнего магнитного поля на вихревую решетку. На диаграмме $H(T)$ ниже линии $H_{c1}(T)$ соответствует область мейсснеровской фазы без вихрей. Между линиями $H_{c1}(T)$ и $H_{irr}(T)$ находится область существования вихревой решетки или вихревого стекла. Между линиями $H_{irr}(T)$ и $H_{c2}(T)$ находится область вихревой жидкости, поэтому $H_{irr}(T)$ является линией плавления вихревой решетки. Выше линии $H_{c2}(T)$ сверхпроводимость разрушается. Линия $H_{irr}(T)$ сильно зависит от пиннинга магнитного потока: увеличение силы пиннинга приводит к расширению области необратимости.

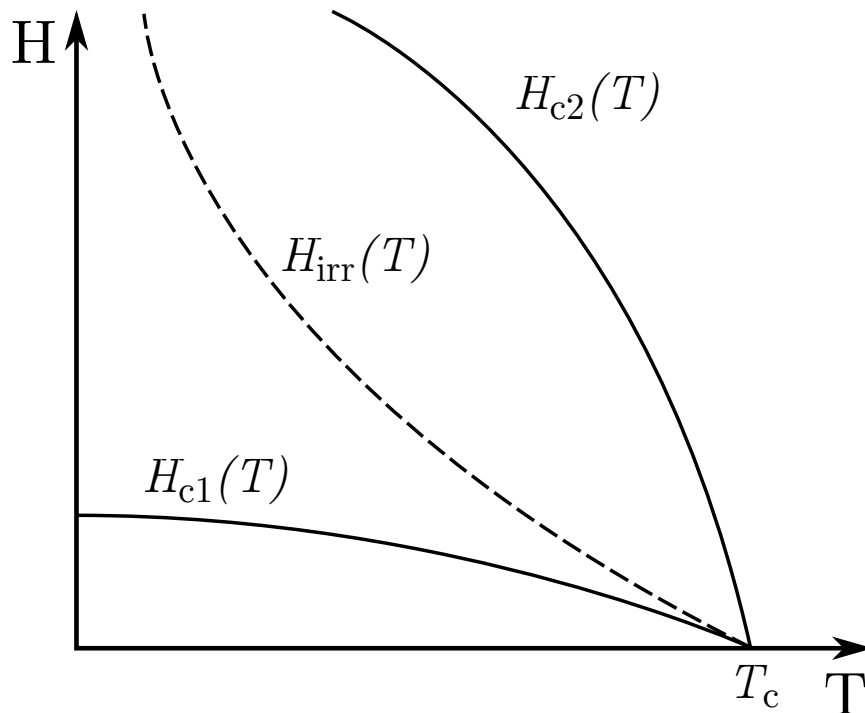


Рисунок 1.18 — Линия необратимости магнитных свойств сверхпроводника II рода (отмечена пунктиром) на диаграмме $H(T)$.

1.5.3 Избыточный кислород

В плоскостях Vi-O содержится избыточный кислород (рисунок 1.4), который приводит к сжатию плоскостей Cu-O , вследствие чего повышается критическая температура, а также к модулированному искажению атомных слоев (рисунок 1.5). Согласно работе [113] увеличение количества плоскостей Cu-O в керамике $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ ($n = 1, 2, 3$) приводит к тому, что оптимальный индекс избыточного кислорода x дает меньший вклад в повышение критической температуры. В той же работе значение оптимального индекса избыточного кислорода для керамики Bi(Pb)2223 оценивается как $x \approx 0,28$.

Как было отмечено ранее, избыточный кислород стабилизирует кристаллическую решетку Bi(Pb)2223 . Следовательно, выход избыточного кислорода приводит к распаду фазы Bi(Pb)2223 . Это подтверждается фактом меньшей термической стабильности данной фазы в атмосфере с меньшим содержанием кислорода [114].

Добавление избыточного кислорода приводит к тому, что в плоскостях Cu-O повышается концентрация дырок вследствие отбирания электронов у меди [115]. Туннелирование пар дырок в плоскостях Cu-O влияет на сверхпроводящие свойства: с увеличением концентрации дырок возрастает критическая температура [116; 117]. В работе [118] рассмотрено три состояния керамики Bi2223 по содержанию избыточного кислорода: пониженное, оптимальное и повышенное. Обнаружено, что избыточный кислород оказывает влияние на фазовую диаграмму вихревой решетки $H - T$. Повышение содержания избыточного кислорода, в том числе выше оптимального, приводит к расширению области необратимости. В процессе повышения содержания кислорода до оптимального происходит уменьшение глубины проникновения магнитного потока в плоскости ab . При дальнейшем увеличении содержания кислорода выше оптимального глубина проникновения резко возрастает. С повышением содержания кислорода анизотропия эффективной массы носителей заряда относительно направлений по оси c и плоскости ab уменьшается. В работе отмечено, что с этим связано изменение характера связи между плоскостями Cu-O с электромагнитного на джозефсоновский при повышении содержания кислорода выше оптимального.

Для того, чтобы изменить содержание избыточного кислорода в керамике, используют различные режимы отжига. Поскольку изменение содержания кис-

лорода в кристаллической решетке наряду с возможным повышением связности зерен и релаксацией микронапряжений оказывает влияние на сверхпроводящие свойства, зачастую измеряют сверхпроводящие свойства после отжига без непосредственного определения кислородного индекса. Применяют отжиг как на воздухе, так и в специально сформированной атмосфере, представляющей собой смесь инертного газа с кислородом.

В работе [119] рассмотрен отжиг керамики Bi2212 при различных режимах в атмосфере кислорода. Повышение давления кислорода, при котором проводили отжиг, приводило к существенному понижению температуры сверхпроводящего перехода и повышению электросопротивления плоскостей элементарной ячейки вдоль направлений ab и c , что указывает на содержание кислорода выше оптимального. В работе [120] было обнаружено, что применение расплавной обработки при 890°C с медленным охлаждением до 855°C в кислородной среде к лентам, полученным методом «порошок в трубе», на порядок повышает сверхпроводящие свойства по сравнению с аналогичной обработкой на воздухе. Микроструктура получается более однородной, однако вероятно, что также содержание кислорода становится более близким к оптимальному.

Поскольку избыточный кислород влияет на термическую стабильность висмутовых сверхпроводящих фаз, среда, в которой проводят термообработку, также оказывает влияние на фазовый состав. В работе [121] был проведен отжиг висмутовой керамики в вакууме при 850°C от 3 до 12 ч. Девятичасовым отжигом были достигнуты наилучшие характеристики материала: после отжига наблюдали максимальную долю фазы Bi2223 и критическую температуру сверхпроводящего перехода, а также минимальное электросопротивление. Увеличение времени отжига приводило к появлению фазы Ca_2PbO_4 , а также к ухудшению сверхпроводящих свойств, что свидетельствует об увеличении отклонения содержания кислорода от оптимального.

1.6 Основные методы формирования текстуры и микроструктуры в объемных ВТСП

1.6.1 Порошок в трубе

Метод «порошок в трубе» является многоэтапным (рисунок 1.19). Сначала готовят исходный порошок, затем заполняют им трубку, как правило, из серебра, так как оно слабо взаимодействует с керамикой при высоких температурах. Одну или несколько трубок деформируют при определенных условиях [12; 122; 123]. Деформацию проводят как волочением, так и прокаткой [124]. В зависимости от способа деформирования на выходе получается длинномерная заготовка в виде провода или ленты. Данный метод позволяет в значительную степень увеличить плотность критического тока сверхпроводника благодаря уменьшению доли слабых связей за счет формирования острой текстуры, а также увеличению плотности сильных центров пиннинга [125].

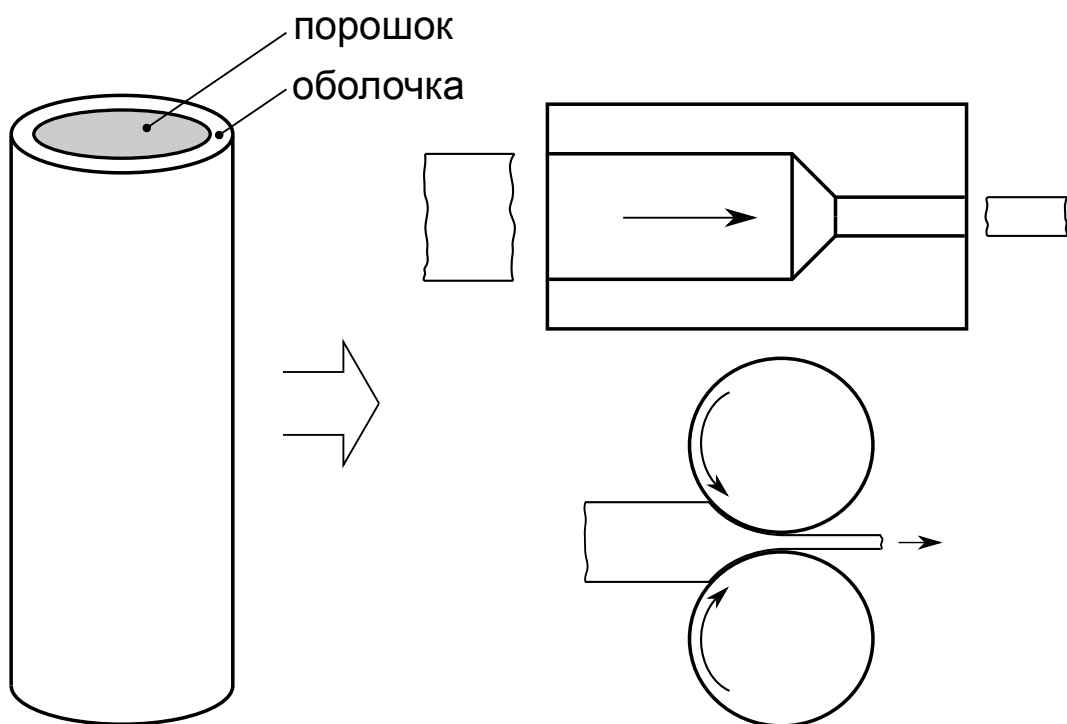


Рисунок 1.19 — Схема метода «порошок в трубе».

Данный метод имеет ряд недостатков. Не смотря на то, что серебро относительно инертно для ВТСП керамик на основе висмута и иттрия, в деформированном материале соединение керамики с серебряной оболочкой неоднородно

и имеет волнообразную форму в продольном сечении [126]. При высоких температурах может происходить ползучесть серебра, из-за чего площадь поперечного сечения сверхпроводника оказывается неравномерной по длине, и поэтому прохождение сверхтока ограничено самой тонкой частью сверхпроводящей сердцевины [127]. Механические свойства полученных изделий могут быть невысокими, однако данная проблема была решена покрытием серебряной оболочки дополнительным слоем другого металла [128].

В процессе деформации трубки с порошком в керамике могут образовываться микротрещины, приводящие к понижению токонесущей способности из-за ухудшения связности зерен [129]. В работе [130] было установлено, что после достижения толщины прокатанной ленты около 400 мкм дальнейшая прокатка приводит к интенсивному образованию микротрещин. Из-за образования трещин существует ограничение по напряжению, при котором происходит прокатка. Согласно работе [131] плотность критического тока прокатанной ленты возрастает при увеличении напряжения при прокатке до 0,6 ГПа, а выше данной величины плотность критического тока начинает резко падать. Устранить микротрещины можно при помощи последеформационного отжига. После деформации связность зерен также может быть нарушена выделениями по их границам. В частности, в керамике Bi2223 на границах могут быть прослойки фазы Bi2212, образующиеся из жидкости и нарушающие связность зерен [52; 132; 133]. Для устранения таких прослоек также требуется отжиг [134].

«Порошок в трубе» использовали также для получения объемной керамики Y123 путем формовки взрывным и электромагнитным компактированием с последующей термообработкой для насыщения керамики кислородом и улучшения связности зерен [135; 136]. В результате такой обработки происходит фрагментация зерен, благодаря чему пиннинг на границах зерен может усиливаться. Преимуществом данного метода является высокая скорость. Однако, основным недостатком данного метода получения объемных заготовок заключается в больших ограничениях возможности формирования структуры и контроля деформации. Кроме того, в образцах, подвергнутых взрывному компактированию, не обнаружена острая текстура [136], что также делает практически непригодным применение метода «порошок в трубе» для получения объемной сверхпроводящей керамики с высокой токонесущей способностью.

1.6.2 Расплавные методы

На данный момент существует ряд методов обработки ВТСП керамик, основанных на полном или частичном плавлении. Кристаллизацией из жидкости получают объемные заготовки с острой текстурой. Это достигают различными способами: с помощью быстрого нагрева в однофазную область жидкости либо двухфазную область с жидкостью с последующим охлаждением (melt-textured growth) [137], приложения внешнего магнитного поля при кристаллизации расплава [138], зонной плавкой [139], в том числе с помощью перемещающегося лазерного луча [140—142], а также дополнительного пропускания электрического тока через образец в процессе зонной плавки лазером [143], и др.

Расплавное текстурирование, как правило, производят за счет медленного охлаждения. Оно может быть как направленным (с градиентом температур), так и ненаправленным (без градиента температур), производится с перемещением и без перемещения образца, а также путем выращивания кристаллов на затравке [144].

Частичным плавлением с последующей кристаллизацией (ненаправленное расплавное текстурирование) удастся текстурировать керамику Bi2212 в серебряной оболочке [145—147]. Как правило, в керамиках, получаемых расплавными методами, зерна имеют сравнительно большой размер. Зерна могут быть слабо связанными, что может оказаться причиной низких сверхпроводящих свойств даже при наличии острой текстуры, поскольку между зернами может находиться тонкий слой или частицы посторонних фаз. Расплавными методами также возможно получение объемных заготовок сверхпроводящей керамики. Например, таким методом были получены образцы объемной керамики Y123 из исходной смеси оксидов с помощью сложной термообработки [148]. На Y123 было показано, что расплавным методом может быть образована многоуровневая структура, состоящая из областей сильно связанных зерен, разделенных слабыми связями в виде границ [149].

Один из наиболее распространенных методов направленного расплавного текстурирования — зонная плавка. С помощью зонной плавки с перемещением печи возможно достижение плотности критического тока в керамике Y123 порядка 10^4 A/cm^2 [139]. Помимо перемещения печи зонную плавку проводят также путем перемещения лазерного луча, плавящего керамику. В работе [142] рассмотрено получение острой текстуры объемной керамики Bi2212 данным методом.

Полученный образец имел размеры $100 \times 10 \times 1$ мм³. Из-за особенностей затвердевания керамики в процессе зонной плавки лазером верхний слой толщиной около 200 мкм оказался наиболее остро текстурированным, а значение критического тока в данном слое составило $3 \cdot 10^3$ А/см². В работе также отмечено, что увеличение мощности лазера и уменьшение скорости роста повышает глубину остро текстурированного слоя. Зонная плавка перемещающимся пятном от лазерного луча отличается очень высоким градиентом температур (около $5 \cdot 10^5$ К/м) [140].

При помощи воздействия сильного магнитного поля на этапе расплавной обработки возможно повысить остроту текстуры. Так, например, в работе [138] был проведен синтез керамики Bi(Pb)_{2212} во внешнем поле 9 Тл в сочетании с расплавной обработкой. На полученных дифрактограммах обнаружено, что в результате расплавной обработки во внешнем поле пики плоскостей (00 l) существенно выше по сравнению с расплавной обработкой без поля. Из этого следует, что внешнее поле обеспечило направленный рост зерен фазы Bi(Pb)_{2212} с ориентировкой оси c вдоль приложенного внешнего магнитного поля, что было подтверждено изображениями микроструктуры. В образцах были обнаружены микропоры с линейным размером порядка 100 мкм, которые удалось устранить двухэтапной расплавной обработкой.

Для более эффективного текстурирования расплавным методом возможно применение затравки, на которой керамика будет кристаллизоваться с требуемой ориентировкой. В работе [150] в спеченном образце объемной керамики Y_{123} использовали механически внедренную затравку в виде монокристалла Sm_{123} с последующей расплавной обработкой. В результате такой обработки зерна Y_{123} оказались преимущественно ориентированны в соответствии с расположением затравки, а плотность критического тока достигала величины около $3 \cdot 10^4$ А/см².

Выращивание из расплава на затравке позволяет производить сверхпроводящие заготовки заданной формы целыми партиями. В работе [151] таким методом было получено несколько партий по 16 образцов объемной керамики Y_{123} в форме цилиндра (высота 45 мм, диаметр 12 мм) и параллелепипедов ($17 \times 17 \times 12$ и $38 \times 38 \times 12$ мм³). Каждая партия была получена за один эксперимент. Данные образцы способны захватывать поток величиной около 600 – 700 мТл, а разброс измеренной силы левитации относительно самарий-кобальтового постоянного магнита при температуре 77 К не превышал 10 Н.

Главным недостатком расплавных методов является необходимость больших затрат времени на получение достаточно крупных для практического приме-

нения сверхпроводящих заготовок, поскольку скорость роста ВТСП керамики из расплава невысокая. Особенно низкая скорость роста у керамики $\text{Bi}(\text{Pb})\text{2223}$ из-за образования фазы по медленной перитектической реакции. Кроме того, область равновесия фазы $\text{Bi}(\text{Pb})\text{2223}$ на диаграмме состояния слишком узкая, поэтому на данный момент самые крупные монокристаллы $\text{Bi}(\text{Pb})\text{2223}$, которые удалось получить, достигают максимального линейного размера около 10 мм [40], что приемлемо преимущественно для исследовательских задач. Попытка применения лазерного расплавного текстурирования привела к образованию большой объемной доли фазы $\text{Bi}2212$ [140], что подтверждает бесперспективность расплавных методов для текстурирования керамики $\text{Bi}2223$.

В процессе расплавной обработки в керамике могут образовываться крупные дефекты в виде пузырей. Они могут привести не только к существенному уменьшению токонесущей способности, но и полностью перекрыть сверхток. В работе [120], где исследовали обработку длинномерной керамики $\text{Bi}2212$ расплавным методом, упоминается, что такие дефекты могут иметь размер как 1 – 2 мм, так и достигать всей длины изделия. Причина появления пузырей заключается в выделении газа в объеме керамики в процессе термообработки, в связи с чем оболочка длинномерного изделия может сдвигаться. Чем больше температура и длительность термообработки при высокой температуре, тем выше вероятность образования пузырей. Согласно той же работе образующиеся пузыри могут быть причиной возникновения микротрещин, что также снижает токонесущую способность получаемой сверхпроводящей керамики.

1.6.3 Горячая деформация одноосным сжатием

Как правило, объемные сверхпроводящие заготовки получить проще, чем длинномерные. Однако, в целях повышения сверхпроводящих свойств, их также необходимо текстурировать. Поскольку расплавные методы на практике неприменимы к объемной керамике на основе фазы $\text{Bi}(\text{Pb})\text{2223}$, то деформация является единственным путем для получения острой текстуры в объемном сверхпроводнике. Известно, что деформация также позволяет повысить плотность центров пиннинга за счет увеличения количества дефектов кристаллической структуры в зависимости от применяемого режима. В объемных висмутовых ке-

рамиках деформационными методами удастся значительно повысить плотность критического тока [152].

Основной механизм деформации в сверхпроводящих керамиках — межколониальное проскальзывание (рисунок 1.20). При температурах существования жидкой фазы деформация проходит значительно легче, так как локализация деформации происходит в жидкой фазе, выделяющейся тонким слоем по границам колоний [153]. В связи с наличием жидкой фазы зерна «проскальзывают» друг относительно друга без образования большого количества дефектов. Без жидкости, напротив, из-за «твердых» границ образуется большое количество дефектов, в том числе микротрещины [129; 130]. С одной стороны деформация без жидкой фазы обеспечивает большое количество дефектов, которые могут служить центрами пиннинга. С другой стороны при деформации с жидкой фазой связность зерен выше благодаря меньшему наклепу границ колоний [154].

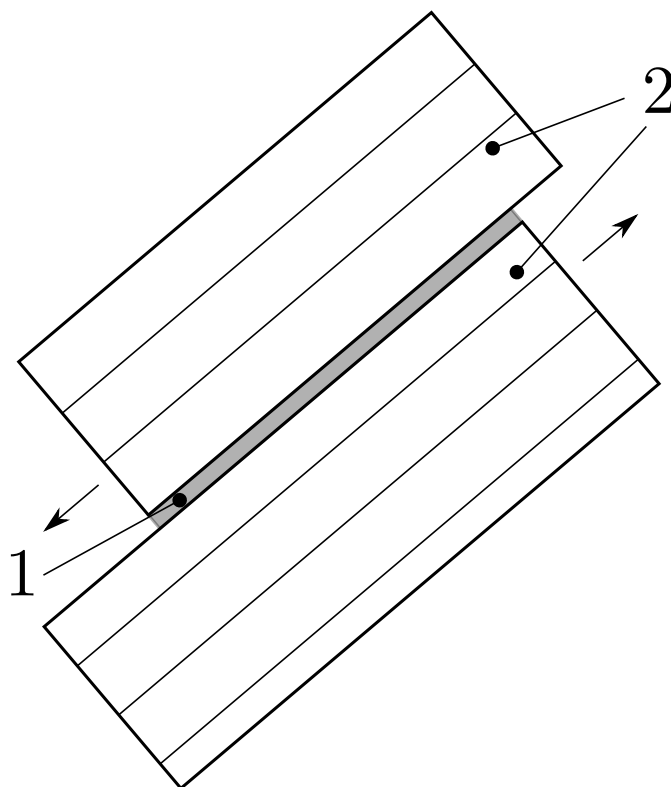


Рисунок 1.20 — Схема межколониального проскальзывания по тонкому слою жидкой фазы: 1 – жидкая фаза; 2 – колонии ВТСП керамики. Стрелками указано проскальзывание колоний друг относительно друга.

Благодаря простоте реализации широкое распространение получило одноосное сжатие, и в особенности его вариант — горячая осадка [152] (рис 1.21). Данным методом текстурируют ВТСП керамику как в виде толстых пленок [155],

так и объемных образцов [3; 4; 156; 157]. Помимо текстуры в процессе деформации повышается плотность дислокаций, которые могут быть сильными центрами пиннинга магнитного потока [99—101]. Керамику деформируют осадкой при различных режимах, которые, как правило, отличаются температурой, нагрузкой и скоростью деформации [158; 159].

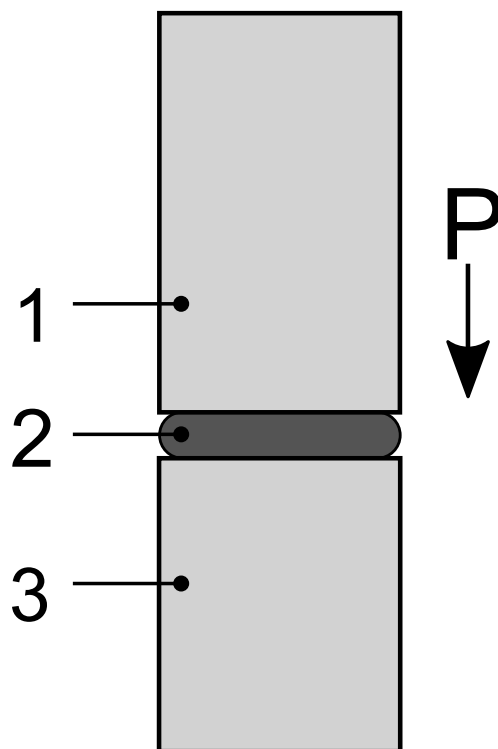


Рисунок 1.21 — Деформация одноосным сжатием: 1 – подвижный боек; 2 – образец; 3 – неподвижный боек.

Двухчасовой горячей осадкой в атмосфере аргона под давлением 200 МПа при температуре 650°C с последующим отжигом при 840°C в течение 60 ч в керамике Bi2223 удалось повысить плотность критического тока $J_c(77\text{K})$ с 260 до 1134 A/cm^2 [152]. При этом были обнаружены частицы вторичных фаз, которые могут служить центрами пиннинга. В другой работе [160] был достигнут аналогичный результат горячей осадкой на воздухе. После горячей осадки наблюдается также уменьшение пористости: чем выше температура и давление, тем меньше пористость. При этом в процессе последеформационного отжига пористость возрастает приблизительно на 3%.

Горячую осадку можно применять как один из дополнительных этапов обработки керамики. Например, в работе [161] горячую осадку использовали после прокатки сверхпроводящей ленты. Горячая осадка позволила повысить плотность

сверхпроводящей фазы, увеличить долю $\text{Bi}(\text{Pb})_2\text{2223}$, а также увеличить остроту текстуры. Благодаря этому критический ток вырос на 26 – 30%.

В работе [162] керамику $\text{Bi}_2\text{2223}$ обрабатывали комбинацией из холодной и горячей осадки с последующим отжигом в атмосфере, состоящей из смеси азота и 7,5% кислорода. После холодной осадки выстраивания зерен сверхпроводящей фазы в острую текстуру не произошло. Текстура стала значительно острее в результате последующей горячей осадки, однако все ещё не такая острая, как у длинномерных изделий. Горячая осадка увеличила долю сильных связей по сравнению с холодной.

В другой работе [163] рассмотрена термическая стабильность фазы $\text{Bi}_2\text{2223}$ в процессе горячей осадки. Помимо уплотнения было отмечено, что после осадки при 850°C размер колоний фазы $\text{Bi}_2\text{2223}$ заметно больше и их форма на шлифе ближе к пластинам, в то время как в спеченной керамике морфология зерен данной фазы близка к равноосной. По-видимому, это связано с тем, что при горячей осадке пористость керамики значительно ниже, плотность достигает значения близкого к теоретическому, а следовательно доля контактирующих зерен существенно больше, благодаря чему возникает больше возможностей для роста зерна. После осадки при 870°C обнаружен распад $\text{Bi}_2\text{2223}$ и образование фазы $\text{Bi}_2\text{212}$ с меньшей критической температурой, из чего следует температурное ограничение метода горячей осадки рассматриваемой керамики.

1.6.4 Горячее кручение под давлением как эффективный метод формирования текстуры и микроструктуры в ВТСП-керамиках

Деформация горячим кручением под квазигидростатическим давлением выполняется совместно с осадкой (рис 1.22), благодаря чему данным методом можно достичь больших степеней деформации без разрушения материала, чем при использовании одноосного сжатия [164]. Этой особенностью метода КГД можно воспользоваться для формирования в керамике более острой текстуры, что, в свою очередь должно привести к повышению токонесущей способности сверхпроводника. Помимо характерных для одноосного сжатия факторов, режим деформации дополнительно определяется через скорость кручения и угол поворота подвижной траверсы (угол кручения).

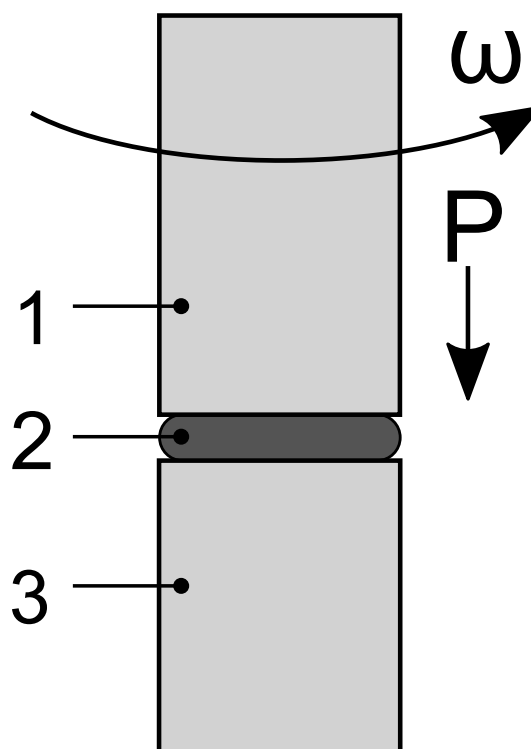


Рисунок 1.22 — Кручение под квазигидростатическим давлением: 1 – подвижный боек; 2 – образец; 3 – неподвижный боек.

Одна из ключевых особенностей метода КГД состоит в том, что при деформации фазовое равновесие отличается от такового для образца без приложенного давления. Как следствие термическая стабильность сверхпроводящей фазы повышается [165]. В процессе деформации образец находится в условиях квазигидростатического давления: в центральной зоне деформируемого образца действует гидростатическая схема нагружения (всестороннее сжатие), в то время как на краю со стороны боковой поверхности давление практически не действует (рис 1.23), из-за чего условие гидростатичности нарушается. Размер зоны действия гидростатической схемы нагружения зависит от прикладываемой нагрузки, высоты образца и оснастки. Это позволяет деформировать материал длительное время в области существования метастабильной фазы Bi(Pb)2223 .

КГД формирует базисную текстуру зерен сверхпроводящей фазы из-за особенностей строения кристаллической решетки и кинетики роста зерен висмутовых ВТСП. Например, методом КГД в образцах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ (Bi2212) была получена острая базисная текстура, характеризующаяся шириной на половине высоты кривой качания (FWHM) на пике (00.10) около $7,3^\circ$ [7].

Для сравнения, согласно работе [166] тонкая пленка керамики Bi2212, полученная напылением слоя толщиной девять элементарных ячеек на подложку

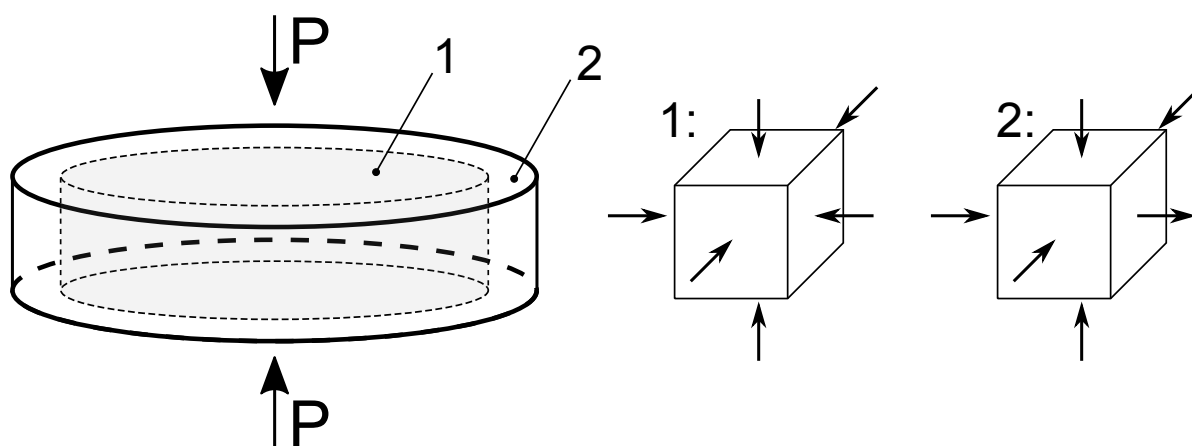


Рисунок 1.23 — Схема нагружения при кручении под квазигидростатическим давлением: 1 – область действия гидростатического давления; 2 – нарушение условия гидростатического нагружения на краю деформируемого образца.

SrTiO_3 , имеет величину $\text{FWHM}(00.10) \approx 1,3^\circ$, а согласно работе [167] для прокатанной ленты из керамики Bi2212 в зависимости от режима обработки величина $\text{FWHM}(00.10)$ составляет от $4,1$ до $6,1^\circ$. Таким образом, объемные заготовки из высокотемпературной сверхпроводящей керамики, полученные методом КГД, по остроте текстуры приближаются к длинномерным изделиям. Благодаря ранее полученным результатам можно сделать вывод о том, что данный метод деформации также перспективен с целью получения острой текстуры в объемной керамике Bi2223 .

Для прикладных применений требуется придать заготовкам определенную форму. Например, в работе [168] из объемной ВТСП керамики в форме близкой к параллелепипеду механически вырезали кольца и цилиндры, оставляя существенный объем материала незадействованным (рисунок 1.24). Согласно той же работе механическая обработка может приводить к ухудшению сверхпроводящих свойств объемной керамики вследствие возможных фазовых превращений и образованию трещин в области контакта инструмента с заготовкой.

Получаемые методом КГД образцы имеют форму диска, что удобно для минимизации дополнительной обработки и экономии материала. Диски можно как непосредственно применять в технике, так и использовать в качестве заготовки для вырезания колец и сборки цилиндров. Другим преимуществом кручения является то, что каждому значению радиуса соответствует определенная угловая скорость, что должно обеспечивать однородность материала в кольцевых участках деформированной керамики.

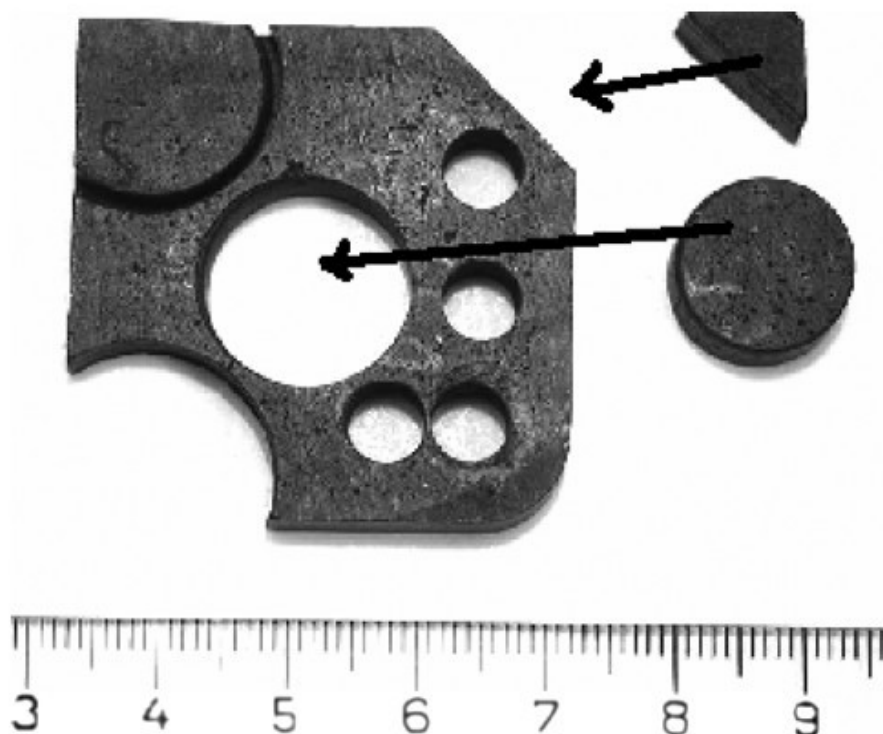


Рисунок 1.24 — Получение осесимметричных объемных изделий из ВТСП керамики путем механического вырезания из крупной заготовки [168].

1.7 Методы введения центров пиннинга магнитного потока в керамику на основе фазы $\text{Bi}(\text{Pb})2223$

1.7.1 Введение наноразмерных частиц

С целью повышения объемной доли центров пиннинга магнитного потока в исходную шихту, из которой получают образцы сверхпроводящей керамики, вводят мелкодисперсные частицы различных фаз не из системы Bi-Sr-Ca-Cu-O [164; 169; 170]. Выбор материала частиц обусловлен рядом факторов, среди которых присутствуют химическая стойкость к матричной сверхпроводящей фазе как минимум при 840°C , приемлемая токсичность, возможность получить стабильные наноразмерные частицы и физическая стабильность в условиях обработки керамики [171]. В качестве добавок в виде наночастиц нередко используют такие соединения как Al_2O_3 , SiC , MgO , фазы на основе редкоземельных элементов и другие. Не смотря на то, что предпочтительно использовать инертные по отноше-

нию к керамике частицы, даже такие частицы могут влиять не только на пиннинг, но и на фазовое равновесие в получаемом материале.

Добавление в исходную шихту для синтеза керамики Bi(Pb)_{2223} частиц SiC может приводить к необычным результатам. В работе [169] было рассмотрено внесение в керамику наноразмерных (линейный размер от 10 до 100 нм) частиц SiC до 2 вес.%. Из керамики с наночастицами методом «порошок» в трубе изготовили ленты. Обнаружено, что увеличение доли частиц SiC приводит к уменьшению температуры плавления керамики Bi(Pb)_{2223} . Влияние на фазовое равновесие добавленных наночастиц SiC выразилось также в том, что при 2 вес.% наночастиц доля Bi_{2212} и Bi_{2201} оказывается больше, а также появляются вторичные фазы: Ca_2PbO_4 и содержащие кремний в различных пропорциях с кальцием и стронцием. Реакция с неполным образованием фазы Bi(Pb)_{2223} могла быть вызвана тем, что частицы SiC , реагируя с имеющимися в исходной шихте элементами, образовывали вторичные фазы и нарушали равновесие, из-за чего была также нарушена стехиометрия. При этом добавление этих наночастиц вплоть до доли 1 вес.% не оказывает существенного влияния на формирование фазы Bi(Pb)_{2223} .

Наночастицы SiC усиливают пиннинг магнитного потока [172]. Благодаря этому путем добавления доли наночастиц до 0,5 вес.% в исходную шихту для синтеза Bi(Pb)_{2223} , удалось повысить токонесущую способность керамики $J_c(40 \text{ К}, 5 \text{ Э})$ вдоль плоскостей ab с $2,4 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^5 \text{ А/см}^2$, а вдоль оси c — с $4 \cdot 10^4$ до $5,5 \cdot 10^4 \text{ А/см}^2$. Внесение большего количества наночастиц SiC (1 вес.%) понижает сверхпроводящие свойства до уровня керамики без наночастиц.

В работе [170] в керамику Bi(Pb)_{2223} вводили до 1 вес.% наноразмерных (около 40 нм) частиц Al_2O_3 . После внесения 0,2 вес.% наночастиц Al_2O_3 содержание фазы Bi(Pb)_{2223} находилось на приемлемом уровне, а также наблюдали усиление пиннинга. Уже после 0,3 вес.% Al_2O_3 как токонесущая способность, так и доля фазы Bi(Pb)_{2223} заметно уменьшаются, а к 0,5 вес.% плотность критического тока $J_c(77 \text{ К}, 0 \text{ Э})$ оказывается ниже 175 А/см^2 против $\approx 215 \text{ А/см}^2$ у керамики без добавления наночастиц. Уменьшение доли фазы Bi(Pb)_{2223} вплоть до 76 об.% при добавлении 1 вес.% наночастиц свидетельствует о том, что, как и в случае с SiC , Al_2O_3 изменяет фазовое равновесие. В рассматриваемой работе также отмечается, что наночастицы Al_2O_3 работают как точечные центры пиннинга магнитного потока, так и обеспечивают пиннинг своей поверхностью.

Ухудшение сверхпроводящих свойств при добавлении 1 вес.% Al_2O_3 вызвано тем, что наночастицы при такой доле собираются в агломераты, которые

из-за многократно большего размера не обеспечивают такой сильный пиннинг как наночастицы [173]. Агломераты располагаются между зернами сверхпроводящей фазы, из-за чего, по-видимому, они дополнительно ухудшают связность зерен. Реакция Al_2O_3 с $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ обнаружена не была, поэтому понижение доли фазы $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ можно объяснить следующим образом. Агломераты наночастиц Al_2O_3 затрудняют рост зерен $\text{Bi}(\text{Pb})2223$, из-за чего фаза $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ образуется не полностью. В связи с этим фазы $\text{Bi}2212$ и $\text{Bi}2201$ не успевают прореагировать с жидкостью, из-за чего их объемная доля оказывается выше, чем при внесении меньшей весовой доли наночастиц Al_2O_3 .

Путем внесения наночастиц MgO пиннинг керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ также может быть усилен. В работе [174] исходную оксидную смесь для синтеза керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ с добавлением до 20 вес.% наночастиц MgO подвергли обработке аналогичной процессу «порошок в трубе». Было обнаружено повышение токонесущей способности, что связано с пиннингом магнитного потока. В нескольких образцах после обработки керамики размер частиц MgO составил около 0,1 мкм и незначительно менялся от изменения добавляемой доли этих частиц, что значительно больше величины ξ . По этой причине в работе было выдвинуто предположение, что пиннинг частицами MgO обеспечивается за счет их поверхности.

Эффективность вводимых центров пиннинга при определенных температурах зависит от их размера. В работе [175] были изучены образцы керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$, обработанной методом «порошок в трубе» и отожженной в течение 50 и 100 ч при 845°C после деформации, с наночастицами MgO . В одном случае добавляли 0,1 вес.% частиц со средним размером 20 нм, а в другом — 0,01 вес.% со средним размером 40 нм. Данные доли соответствовали наиболее высокой плотности критического тока для соответствующих размеров наночастиц. В образцах с частицами MgO меньшего размера при всех условиях токонесущая способность была выше, чем в образцах с частицами крупнее. При 77 К наблюдали большую разницу токонесущей способности между образцами деформированной керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$, отожженными в течение 50 и 100 ч. Во внешнем поле образцы с 20 нм частицами MgO также обладают большей токонесущей способностью, что дополнительно указывает на то, что они являются более сильными центрами пиннинга магнитного потока даже при температуре жидкого азота, чем частицы со средним размером 40 нм.

Как и наночастицы других фаз, MgO влияет на фазовое равновесие висмутовой керамики [176]. При температурах не выше 845°C увеличение доли

наночастиц MgO приводит к уменьшению доли фазы Bi(Pb)_{2223} и соответственному увеличению доли Bi_{2212} , что свидетельствует о торможении роста зерен фазы Bi(Pb)_{2223} . В качестве причины торможения роста указывается повышение вязкости жидкости частицами MgO, что препятствует диффузии кальция и меди. При температурах выше 845°C диффузия усиливается, что компенсирует торможение роста зерен наночастицами, однако при этом наблюдается меньшая доля Bi(Pb)_{2223} и повышенная доля Bi_{2201} при минимуме Bi_{2212} . Из изложенного выше можно сделать вывод, что один из главных недостатков внесения инертных наночастиц вторичных фаз — торможение роста фазы Bi(Pb)_{2223} при оптимальных температурах обработки.

Максимальную токонесущую способность керамики Bi(Pb)_{2223} в работе [176] получили путем добавления 15 вес.% наночастиц MgO. Было отмечено, что большие доли MgO приводят к образованию агломератов, которые уменьшают пути прохождения сверхтока между зёрнами, и тем самым понижают сверхпроводящие свойства.

В рассмотренных выше работах использовали частицы чужеродных фаз, что накладывает определенные ограничения на формирование сверхпроводника с высокой токонесущей способностью. Сравнительно недавно также были предприняты попытки внесения наноразмерных частиц фазы Bi_{2212} в керамику Bi(Pb)_{2223} [177]. В рассматриваемой работе в порошок из синтезированной керамики Bi(Pb)_{2223} добавляли до 2,5 вес.% наночастиц фазы Bi(Pb)_{2212} и спекали в течение 48 ч при 845°C . С повышением доли частиц доля фазы Bi(Pb)_{2223} возрастала, достигала максимума на 1,5 вес.% добавляемых наночастиц Bi(Pb)_{2212} , и затем уменьшалась. По-видимому, до 1,5 вес.% включительно, вводимая фаза Bi(Pb)_{2212} вступала в реакцию с Ca_2PbO_4 и CuO , формируя Bi(Pb)_{2223} . При большей доле вводимых наночастиц эти частицы, по-видимому, добавляются к изначально присутствующей фазе Bi(Pb)_{2212} . Наиболее высокая токонесущая способность соответствует образцу с долей внесенных наночастиц Bi(Pb)_{2212} равной 1,5 вес.%, что связано с минимальной долей крупных частиц вторичных фаз и хорошей связностью зерен.

Предполагалось, что «родные» для диаграммы фазового равновесия висмутовых сверхпроводников частицы можно вводить в больших количествах. Однако, доля вводимых наночастиц Bi(Pb)_{2212} , обеспечивающая наибольшую токонесущую способность керамики Bi(Pb)_{2223} , также оказалась такой же небольшой, как и в случае с частицами «неродных» фаз. По этой причине на текущий момент

перспективы данного подхода неясны. Режимы термообработки такой керамики могут быть сильно ограничены из-за прохождения фазовых превращений в температурной области существования жидкой фазы, что может повлиять на сами частицы $\text{Bi}(\text{Pb})\text{2212}$.

1.7.2 Выделение центров пиннинга магнитного потока в виде частиц вторичных фаз

Повысить долю центров пиннинга можно не только за счет введения частиц посторонних фаз, но и путем выделения «родных» частиц вторичных фаз из рассматриваемой системы фазового равновесия. Благодаря такому подходу упрощается фазовый состав и появляется возможность контролировать долю центров пиннинга исключительно режимами обработки сверхпроводника. Из-за отсутствия частиц чужеродных фаз упрощается контроль доли матричной сверхпроводящей фазы, поскольку при этом условии отсутствует фактор, связанный с агломерацией частиц. Как следствие, отсутствует ограничение по внесению количества центров пиннинга магнитного потока, что является существенным преимуществом перед внесением мелких частиц посторонних фаз.

В работе [178] проводили синтез фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) из прекурсора с соответствующим стехиометрии содержанием химических элементов. Затем, фазу Y123 подвергали распаду на Y124 и несверхпроводящие фазы путем кратковременного нагрева до 920°C . Этим способом была получена керамика, содержащая фазу Y124 и частицы оксида меди. В результате распада удалось получить керамику Y124 с повышенной токонесущей способностью приблизительно в 10 раз по сравнению с Y123, полученной без применения распада. Значительное повышение токонесущей способности в работе объясняли тем, что структура после распада содержит большое количество дефектов упаковки и двойников вдоль плоскости ab , соизмеримых с длиной когерентности, которые образовались в процессе распада фазы Y123 с выделением зерен Y124. В образцах также были обнаружены частицы оксида меди размером около 2500 \AA , что значительно больше длины когерентности.

Из других работ известно, что даже крупные частицы несверхпроводящих фаз могут способствовать усилению пиннинга магнитного потока [69; 96; 110],

по этой причине наличие крупных частиц оксида меди могло внести свой вклад в увеличение плотности критического тока. Повышенная плотность дислокаций, обнаруженная вокруг частиц оксида меди, подтверждает возможность повышения токонесущей способности благодаря наличию крупных частиц. Кроме того, в рассматриваемой работе не были выполнены поиски субмикронных и наноразмерных частиц вторичных фаз, соизмеримых с длиной когерентности.

В другой работе [179] проводили многоэтапную термообработку исходного прекурсора, из которого получали керамику Y_{123} . Путем изменения режима обработки контролировали долю и размер частиц фазы Y_2BaCuO_5 (211). Было установлено, что выделение частиц фазы 211 размером превышающих длину когерентности, усиливает пиннинг магнитного потока за счет границ раздела между фазами Y_{123} и 211. Благодаря этому повышается токонесущая способность керамики.

Выделение частиц несверхпроводящих фаз позволяет повысить сверхпроводящие свойства и висмутовых керамик, поскольку на диаграмме фазового равновесия системы Bi-Sr-Ca-Cu-O существует большое количество вторичных фаз. Так, например, в керамике Bi_{2212} обнаружено повышение плотности критического тока в результате выделения частиц, идентифицированных как $(Sr,Ca)_2CuO_y$ [180]. В работе [97] были обнаружены наноразмерные частицы фазы Ca_2PbO_4 , выделившиеся из матрицы $Bi(Pb)_{2223}$ в процессе отжига. Такие частицы могут служить сильными центрами пиннинга, чем было объяснено повышение плотности критического тока.

Другой способ выделения частиц вторичных фаз — превращение между фазами Bi_{2212} и Bi_{2223} путем частичного плавления [181]. На лентах было продемонстрировано значительное увеличение плотности критического тока и поля необратимости в широком интервале температур путем кратковременной расплавной обработки.

В работах [182; 183] предложено проводить термообработку керамики Bi_{2212} для выделения частиц вторичных фаз как центров пиннинга. Наибольшая плотность критического тока была обнаружена у образцов с наибольшим количеством вторичных фаз. Средний размер частиц вторичных фаз составлял около 0,5 мкм, что существенно больше длины когерентности. После термообработки между зернами могут находиться затвердевшие остатки жидкой фазы и частицы вторичных фаз, которые могут нарушить связность зерен, из-за чего может по-

требоваться дополнительная термообработка. Важным преимуществом данного подхода является возможность контролировать размер зерна.

1.8 Заключение по обзору литературы

В обзоре литературы рассмотрены основные свойства высокотемпературных сверхпроводников, особенности структуры фазы $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$, а также основные методы текстурирования объемной ВТСП керамики на основе данной фазы. В настоящее время существует множество перспективных приложений ВТСП керамики на основе фазы $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$. Однако, для практического применения необходимо повысить ее сверхпроводящие свойства, среди которых наиболее важным является плотность критического тока. Получение ВТСП керамики с высокой токонесущей способностью возможно только при оптимальном сочетании структурных характеристик материала.

Керамику $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$ текстурируют деформационными методами. В частности, для текстурирования объемной керамики используют метод одноосного сжатия (осадку). Применение горячей деформации методом кручения под квазигидростатическим давлением позволяет сформировать более острую текстуру, чем при использовании осадки, что открывает перспективы для получения керамики с более высокими сверхпроводящими свойствами. Согласно литературе на данный момент ещё не было проведено исследование влияния горячего КГД на текстуру и микроструктуру керамики $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$.

От фазового равновесия зависит формирование микроструктуры материала. Фаза $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$ в условиях высокой температуры под квазигидростатическим давлением находится в неравновесном состоянии. По этой причине изучение фазового состава деформированной ВТСП керамики является важной задачей. Изучение фазового состава позволит установить закономерности формирования микроструктуры и текстуры методом горячего КГД, а также найти режимы обработки, при которых формируется структура с наиболее высокими сверхпроводящими свойствами.

Восстановление оптимального содержания кислорода в кристаллической решетке $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$ предполагает проведение высокотемпературного отжига, что, в свою очередь, может привести к существенным изменениям структуры керамики.

ки. Изменения структуры могут неблагоприятно повлиять на сверхпроводящие свойства. В связи с этим требуется изучить влияние последеформационного отжига на свойства исследуемого материала.

Пиннинг магнитного потока также является важной характеристикой ВТСП, от которой зависит токонесущая способность. Пиннинг осуществляют так называемые центры пиннинга магнитного потока — структурные несплошности и частицы других фаз, которые препятствуют крипу потока в магнитном поле. Наиболее распространенный метод введения центров пиннинга заключается в добавлении в исходную шихту частиц инертных соединений. Это приводит к усложнению фазового состава из-за внесения дополнительных химических элементов, а также изменяет фазовое равновесие в системе Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O . Усиление пиннинга потока за счет увеличения плотности «родственных» частиц вторичных фаз, находящихся в равновесии с Bi(Pb)_{2223} в системе фазового равновесия Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O , лишено перечисленных недостатков и делает данный способ перспективным.

Таким образом, для получения ВТСП керамики на основе фазы Bi(Pb)_{2223} с высокой токонесущей способностью необходимо изучить влияние горячей деформации КГД на текстуру, фазовый состав и микроструктуру исследуемой керамики. Необходимо также исследовать влияние последеформационного отжига на керамику с целью восстановления сверхпроводящих свойств после деформации, а также измерить сверхпроводящие свойства полученных образцов для нахождения наилучшего режима КГД и последеформационного отжига. Ввести дополнительные центры пиннинга магнитного потока возможно путем выдержки деформированной керамики при повышенной температуре в условиях квазигидростатического давления. Однако, на данный момент контролируемый распад Bi(Pb)_{2223} в условиях квазигидростатического давления не изучен, поэтому требуется проанализировать структурные изменения керамики Bi(Pb)_{2223} , подвергнутой такой обработке.

Глава 2. Материал и методики исследования

2.1 Синтез исходных образцов керамики Bi(Pb)2223

В данной работе исследовали объемную ВТСП керамику на основе фазы Bi(Pb)2223 . Исходные образцы в форме таблеток (диаметр около 8 и 5 мм, высота около 1 мм) изготавливали из порошковой смеси оксидов производства ВНИИНМ им. А.А. Бочвара (г. Москва) с атомным соотношением катионов Bi:Pb:Sr:Ca:Cu , составляющим 1,64:0,33:1,8:1,91:3. Смесь предварительно перетирала в течение 30 минут, компактировали под нагрузкой 2 т в таблетки диаметром 5 и 8 мм и спекали при температуре 855°C , 20 ч в печи СУОЛ-0,4.4/12-М2. После окончания спекания таблетки быстро извлекали из горячей печи и охлаждали на воздухе. Затем, для ускорения синтеза таблетки повторно перетирала, компактировали и спекали по описанному выше режиму. Длительность второго спекания составила 20 ч 30 мин.

Регулировку температуры производили с точностью не ниже $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ПИД-регулятором, используя термопару ПП(S). С целью устранения градиента температур образцы помещали в центр печи на середине ее трубки. Измерительная термопара находилась рядом с образцами.

2.2 Горячая деформация кручением под квазигидростатическим давлением

Образцы подвергали КГД (рисунок 2.1) на машине сложного нагружения У-10/КМ-50 по следующим режимам: $T_d = 845 - 885^\circ\text{C}$, $P = 10$ МПа, $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $\alpha = 5 - 30^\circ$; $T_d = 865^\circ\text{C}$, $P = 10$ МПа, $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин, $\alpha = 1 - 10^\circ$. Для поддержания постоянного напряжения на протяжении всего эксперимента давление корректировали, поскольку площадь контакта оснастки и образца изменяется в процессе деформации. Материалы на основе Bi(Pb)2223 при высоких температурах вступают в химическое взаимодействие с деформационной оснасткой, из-за чего образцы изолировали от деформационной оснастки с помощью подложек из монокристаллического оксида магния, которые, в свою

очередь, изолировали от оснастки ровными подложками из оксида алюминия для предотвращения попадания деформируемой керамики непосредственно на бойки машины сложного нагружения. Регулировку температуры производили с помощью термопары ПП(S), расположенной близко к образцу на нижнем бойке оснастки.

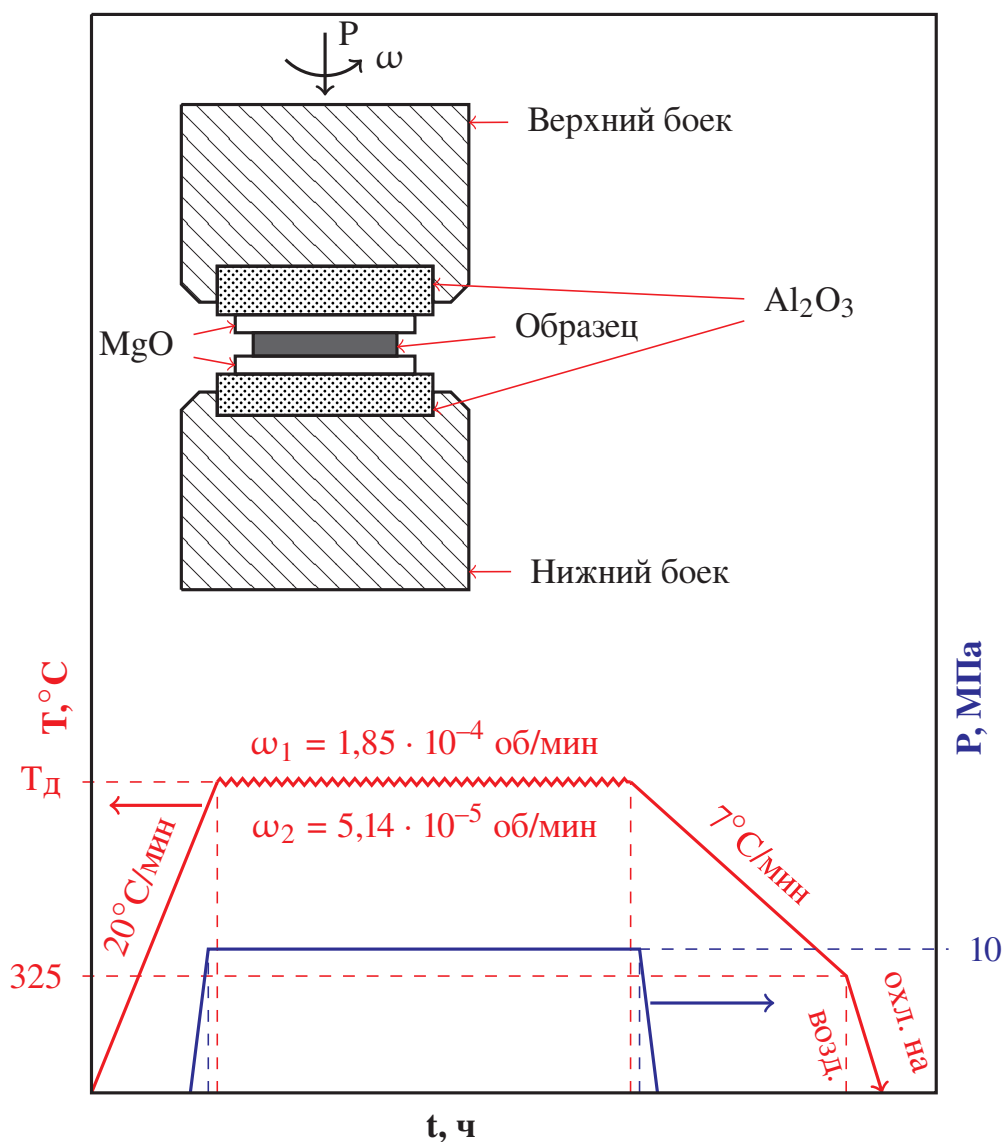


Рисунок 2.1 — Схема деформации образцов методом КГД.

Образец и деформационная оснастка были изолированы от нагревательных элементов металлическим защитным кожухом, а термопара была расположена близко к образцу (рисунок 2.2). Защитный кожух обеспечил плавный и равномерный нагрев, а также способствовал устранению возможных кратковременных изменений температуры, связанных с особенностями работы нагревательных элементов. Благодаря этому в данной работе температуру удалось регулировать с точностью не ниже $\pm 0,5^\circ$.

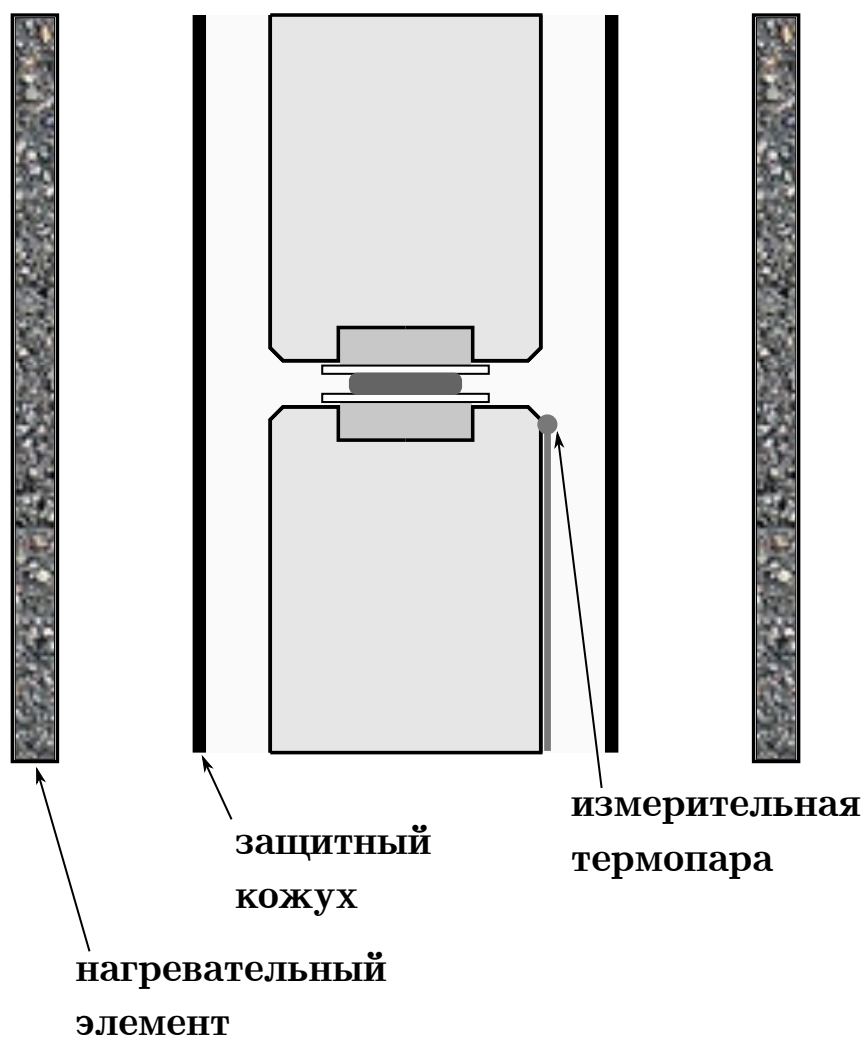


Рисунок 2.2 — Схематическое изображение расположения элементов машины сложного нагружения внутри встроенной печи.

Разгрузку образцов осуществляли в интервале температур $800 - 825^{\circ}\text{C}$. Извлечение образцов из печи машины сложного нагружения производили при температурах ниже 250°C . На выходе были получены деформированные образцы керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$, находящиеся между пластинами монокристаллического оксида магния (рисунок 2.3).

Эксперимент по контролируемому выделению частиц вторичных фаз проводили сразу после деформации без охлаждения печи путем нагрева образца до заданной температуры с последующим кратковременным отжигом. В процессе эксперимента напряжение поддерживали постоянным. Режим предварительной деформации: $T_{\text{д}} = 865^{\circ}\text{C}$, $P = 10 \text{ МПа}$, $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4} \text{ об/мин}$, $\alpha = 10^{\circ}$. Отжиг под давлением: $T = 915 - 935^{\circ}\text{C}$, $P = 10 \text{ МПа}$, $t = 15 \text{ мин}$.

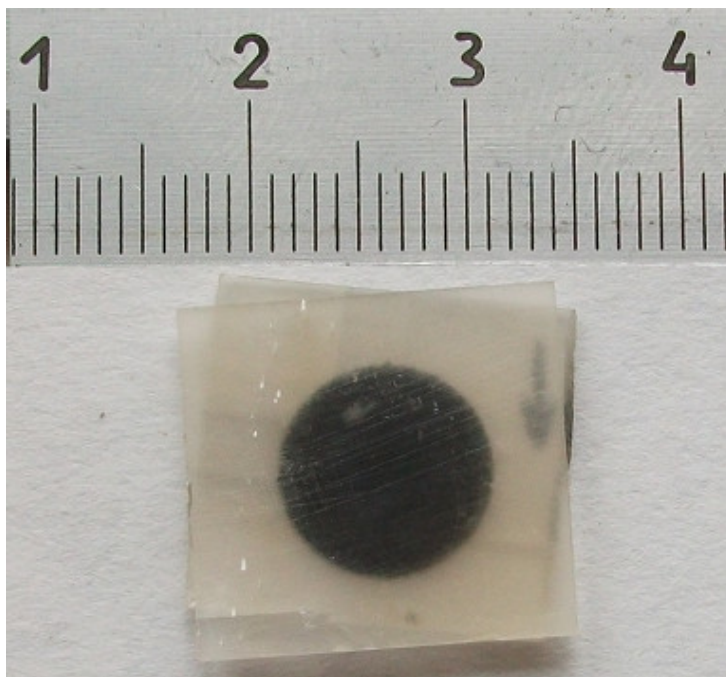


Рисунок 2.3 — Внешний вид образца керамики Bi(Pb)2223 после КГД.

2.3 Подготовка поверхности образцов

Перед подготовкой поверхности керамики удаляли подложку из MgO при помощи шлифовки на грубой абразивной бумаге. Перед тем, как удалить вторую подложку из MgO , образец керамики приклеивали к заранее подготовленной токопроводящей подложке совпадающей с образцом формы, контролируя при этом толщину образца.

Образцы шлифовали на абразивной бумаге зернистостью 14 мкм. Полученную поверхность полировали на алмазной пасте АСМ с зернистостью 10/7, а затем 1/0. После алмазной пасты проводили чистовую полировку на суспензии Struers OP-S с размером частиц оксида кремния около 0,04 мкм. Между стадиями шлифовки и полировки образцы очищали спиртом и ацетоном с целью удаления остатков абразива. Периодически проводили контроль качества поверхности шлифа на оптическом микроскопе.

2.4 Рентгеновский анализ текстуры

Степень остроты базисной текстуры определяли распространенным для анализа ВТСП керамик методом Лотгеринга [184; 185]. Для этого на дифрактометре ДРОН-4 с образца снимали дифрактограмму в излучении $\text{CuK}\alpha$ при напряжении и токе на рентгеновской трубке 40 кВ и 30 мА соответственно. Далее определяли интегральную интенсивность пиков базисной $\{(00.10)\}$ и небазисных $\{(105)$ или $(109)\}$ плоскостей. Фактор Лотгеринга F определяли из отношений интегральной интенсивности I по следующим формулам:

$$P = \frac{I_{(00.10)}}{I_{(00.10)} + I_{(105)}} \quad (2.1)$$

$$F_{(105)} = \frac{P_{(105)} - P_0}{1 - P_0} \quad (2.2)$$

Для пиков (109) и (00.10) формулы имеют вид:

$$P = \frac{I_{(00.10)}}{I_{(00.10)} + I_{(109)}} \quad (2.3)$$

$$F_{(109)} = \frac{P_{(109)} - P_0}{1 - P_0} \quad (2.4)$$

Величина P_0 вычисляется по тем же пикам бестекстурного образца.

Достоверность определения степени остроты текстуры подтверждали путем съемки неполных прямых полюсных фигур с пика плоскости (00.10) на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М до угла наклона 60° с шагом 5° .

2.5 Металлографические исследования образцов

Исследования микроструктуры и фазового состава проводили на растровых электронных микроскопах Tescan Mira и Tescan Vega на ускоряющем напряжении 20 кВ. Последний оснащен приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) Oxford Instruments X-Act. Исследования проводили в шести участках шлифа, расположенных вдоль радиуса образца от центра до края на равном расстоянии друг от друга. Средний размер колонии зерен матричной фазы $\text{Bi(Pb)}2223$

определяли индивидуальным измерением с выборкой не менее 400 колоний на участок. Среднее значение и доверительный интервал определяли по логнормальному закону распределения [186; 187].

Для анализа размера частиц вторичных фаз определяли их среднюю площадь, так как частицы отличаются по морфологии. Объемную долю и среднюю площадь частиц вторичных фаз определяли планиметрическим методом [188] путем выделения частиц по контрасту на фоне матрицы.

2.6 Методика ускоренного фазового анализа многофазных материалов

Современные детекторы ЭДС позволяют быстро накапливать большие объемы данных: время накопления одного точечного спектра может составлять 1,5 – 2 с. Таким образом, для анализа многофазного материала на электронном микроскопе возможно выполнить сотни измерений точечных спектров за одну рабочую смену. Анализ таких объемов данных о химическом составе занимает много времени, поэтому для решения данной задачи была разработана методика ускоренного фазового анализа. Анализ проводили в четыре этапа (рисунок 2.4). На первом этапе на растровом электронном микроскопе с помощью приставки ЭДС были накоплены точечные спектры. Для каждого спектра получены значения соотношения химических элементов в атомных процентах, из которых был сформирован исходный набор данных в виде таблицы. В таблице номер строки соответствует порядку накопления спектра.

На втором этапе была проведена сортировка таблицы в порядке возрастания ключевого химического элемента. В данной работе в качестве ключевого химического элемента выбрана медь, поскольку сверхпроводящие фазы в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O описываются формулой $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3$), а содержание меди в различных фазах из системы Bi-Sr-Ca-Cu-O постоянно и характеризует их однозначно [1].

На третьем этапе данные были представлены в графическом виде. В одной координатной системе построены кривые для каждого химического элемента по отсортированной таблице. На оси абсцисс отложены номера спектров из отсортированной таблицы по возрастанию номера строки, а на оси ординат — содержание химического элемента в ат. %.

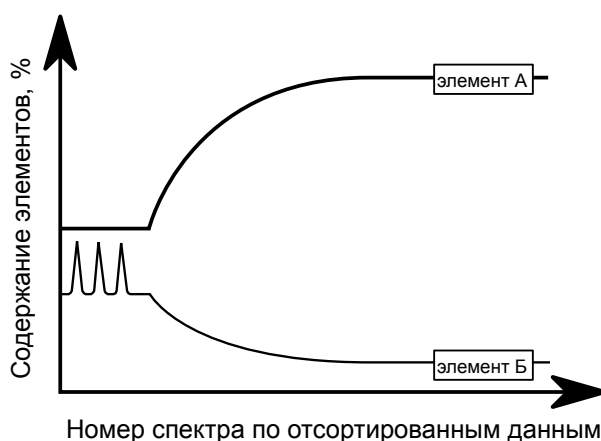
Этап 1: сбор данных

Номер спектра	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu
145	20.40	3.09	19.93	23.28	33.22
146	2.88	0.74	16.68	21.63	58.08
147	6.54	0.84	19.28	21.51	51.84
148	22.06	2.94	20.71	22.37	31.91
149	22.08	2.54	20.54	22.7	32.14
...
303	5.33	0.67	16.82	22.31	54.87
304	10.90	1.57	17.21	20.71	49.59

Этап 2: сортировка данных

Номер спектра	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu
235	22.10	3.61	20.22	23.81	30.25
203	5.39	0.77	10.47	52.50	30.87
269	9.61	1.27	12.09	45.79	31.24
236	21.90	3.34	20.72	22.62	31.34
201	1.84	0.57	7.72	58.49	31.39
...
279	1.00	0.22	15.60	20.90	62.28
253	1.73	0.47	14.82	18.47	64.5

Этап 3: построение графиков



Этап 4: визуальный анализ

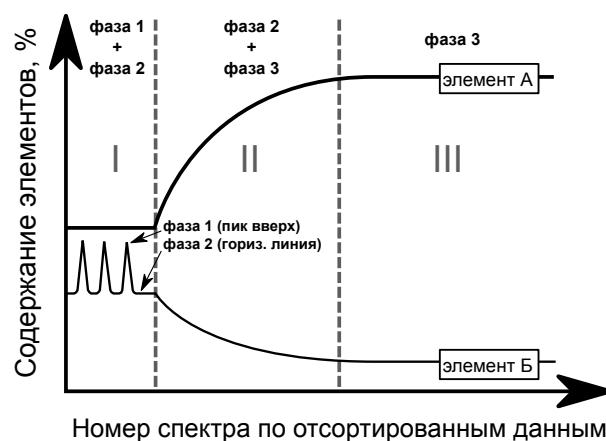


Рисунок 2.4 — Этапы методики фазового анализа.

На четвертом этапе проводили непосредственно визуальный анализ построенных кривых: график разделяли на области, соответствующие определенному набору фаз, по описанному далее методу. Каждая кривая содержит один или несколько интервалов, в которых содержание химического элемента может быть постоянным, возрастет или убывать плавно, или резко изменяться, образуя пики вверх или вниз (рисунок 2.4). Графические примитивы, представленные на рисунок 2.5, и их комбинации представляют все возможные виды кривых содержания химических элементов.

Зачастую содержание некоторых химических элементов изменяется коррелировано, благодаря чему можно различить области графика, соответствующие определенной фазе на системе кривых. Области бывают как однофазными, так и многофазными. В однофазной области кривые содержания химических элементов имеют вид квазигоризонтальных линий (рис 2.5а). Многофазная область может иметь один из следующих видов: 1) квазигоризонтальная линия, соответствующая определенной фазе, содержит в себе пики вверх или вниз, соответствующие

другой фазе; 2) кривая монотонно возрастает или убывает (рис 2.5б и в), что указывает на замещение одной фазы (начало возрастания) другой (конец возрастания); 3) монотонно возрастающая или убывающая кривая содержит в себе пики вверх или вниз (рисунок 2.5г и д). Вид любой из кривых на графике отличный от квазигоризонтального свидетельствует о нахождении в области генерации характеристического излучения более одной фазы (рисунок 2.6). Степень отклонения от химического состава анализируемой фазы характеризует долю другой фазы в данной области.

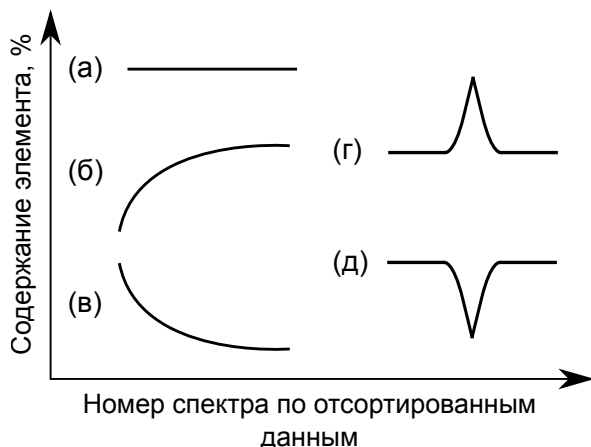


Рисунок 2.5 — Разновидности участков кривых, строящимся по отсортированным данным химического состава из точечных спектров ЭДС.

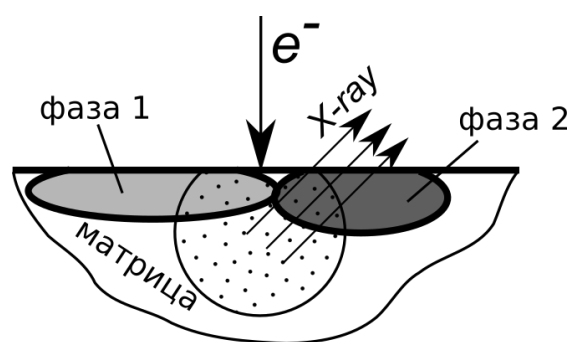


Рисунок 2.6 — Нахождение нескольких фаз в области генерации характеристического излучения.

Точность метода ограничена точностью прибора для химического анализа, поэтому результат сильно зависит как от электронного микроскопа, так и от приставки для энерго–дисперсионного анализа. Метод применим только для анализа тех фаз, которые имеют отличия по химическому составу.

2.7 Измерение сверхпроводящих свойств

На магнитометре АЛКГМ-1 производства фирмы ООО «Криотэл» (г. Москва) (рисунок 2.7) методом взаимной индукции измеряли динамическую магнитную восприимчивость (χ) исследуемых образцов керамики с частотой и амплитудой магнитного поля индуцирующей катушки 88 Гц и 2 Э соответственно.

Измерительную систему охлаждали в течение 30 минут в криостате до температуры кипения жидкого азота, а затем в измерительную систему помещали образец. Измерения проводили с разверткой температуры 10 мК/с при различных значениях напряженности внешнего поля. В процессе измерения записывали кривые зависимости действительной (χ') и мнимой (χ'') составляющих сигнала, прямо пропорционального магнитной восприимчивости, от температуры $\chi(T)$, по которым определяли параметры сверхпроводящего перехода выше температуры кипения жидкого азота.



Рисунок 2.7 — Внешний вид магнитометра АЛКГМ-1: измерительная система с криостатом и электромагнитом (слева) и электронная система сбора данных и управления электромагнитом (справа).

С целью обеспечения максимальной точности и достоверности сравнения результатов для измерений подготавливали образцы одинаковой формы путем вырезания пластин с габаритами около $2 \times 5 \times 0,2$ мм вдоль радиуса образцов деформированной методом КГД керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$. Пластины были ориентированы длинной стороной параллельно магнитному полю индуцирующей катушки измерительной системы.

Плотность критического тока определяли на магнитометре на основе прибора Superconductor Characterization Cryostat фирмы APD Cryogenics Inc. в МГУ

им. М.В. Ломоносова (г. Москва). Образцы были расположены параллельно переменному полю 100 Э с частотой 27 Гц индуцирующей катушки измерительной системы. С помощью методики, описанной в работах [189; 190], в интервале температур 30 – 80 К определяли плотность критического тока для пластины по следующим выражениям:

$$\chi'' = \frac{2y}{3\pi}, 0 \leq y \leq 1, \quad (2.5)$$

$$\chi'' = \frac{\frac{6}{y} - \frac{4}{y^2}}{3\pi}, y > 1;$$

Параметр y связан с амплитудой переменного поля индуцирующей катушки (H_0), толщиной образца (d) и плотностью критического тока (J_c):

$$y = \frac{2H_0}{J_c d} \quad (2.6)$$

2.8 Заключение по главе

В данной главе были описаны методики синтеза, деформации, подготовки и исследования образцов ВТСП керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$, необходимые для решения поставленных в работе задач. Описана разработанная в ходе экспериментов методика фазового анализа с использованием большого объема данных, полученных с помощью энерго–дисперсионной спектроскопии. Методика позволила не только быстро проанализировать данные по химическому составу, но и однозначно идентифицировать мелкие частицы фаз, которые невозможно опознать по отдельным точечным спектрам.

В следующих главах приведены результаты исследования текстуры, микроструктуры, сверхпроводящих свойств, а также контролируемого распада $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ в условиях квазигидростатического давления.

Глава 3. Микроструктура, текстура и фазовый состав керамики Bi(Pb)_{2223} после горячей деформации кручением под квазигидростатическим давлением

3.1 Формирование кристаллографической текстуры при горячей деформации керамики Bi(Pb)_{2223}

Для того, чтобы получить острую текстуру, необходимо правильно выбрать режим деформации КГД. Наиболее важные параметры, к которым деформация чувствительна — угол кручения (угол поворота подвижной траверсы) α и температура деформации T_d . Угол кручения определяет степень и время деформации при заданной скорости ω . От температуры зависит фазовый состав, скорость роста зерен и другие особенности, что также оказывает влияние на процесс деформации, а следовательно и на текстуру.

На рисунке 3.1 представлена зависимость степени остроты базисной текстуры (фактор Лотгеринга $F_{(105)}$) от угла кручения α при различных температурах деформации T_d . Величина $F_{(105)}$ существенно зависит как от T_d , так и α . На всех температурах увеличение α приводит к тому, что значение $F_{(105)}$ возрастает, достигает максимума, затем падает.

При температуре $T_d = 845^\circ\text{C}$ острая текстура не достигается: максимальная величина $F_{(105)} = 0,968$ на $\alpha = 15^\circ$. КГД до $\alpha = 30^\circ$ приводит к размытию текстуры до уровня исходного состояния ($F_{(105)} = 0,915$). При $T_d = 855^\circ\text{C}$ максимальная острота текстуры выше: наибольшее значение $F_{(105)} = 0,987$ получается на $\alpha = 25^\circ$. Наиболее острая текстура наблюдается в интервале температур $T_d = 865 - 875^\circ\text{C}$ в следующих образцах: $\omega_1/865^\circ\text{C}/10^\circ$; $\omega_1/875^\circ\text{C}/25^\circ$; $\omega_2/865^\circ\text{C}/5^\circ$.

В интервале температур $T_d = 863 - 867^\circ\text{C}$ острая текстура формируется при достаточно небольших углах кручения ($\alpha = 10 - 15^\circ$) и достигает очень высокой для этого материала величины $F_{(105)} = 0,996 - 0,997$ (рисунок 3.2). Ниже $T_d = 865^\circ\text{C}$ уровень текстуры невысокий, что, по-видимому, связано с низкой скоростью проскальзывания колоний зерен Bi(Pb)_{2223} друг относительно друга, а также сравнительно низкой скоростью их роста. При температуре $T_d = 885^\circ\text{C}$ максимум остроты текстуры достигается на $\alpha = 15^\circ$ и сохраняется приблизительно на том же уровне ($F_{(105)} = 0,973 - 0,976$).

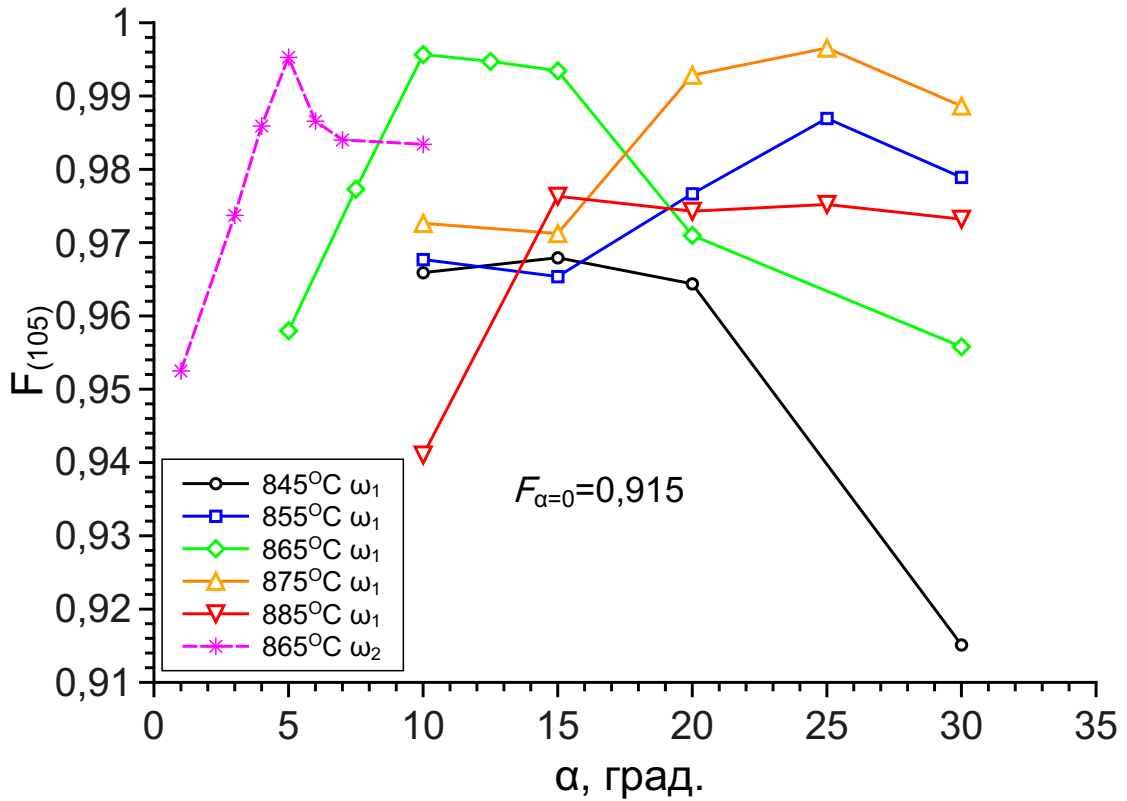


Рисунок 3.1 — Зависимость степени остроты базисной текстуры $F_{(105)}$ керамики Bi(Pb)2223 от угла кручения α при различных температурах и скоростях деформации.

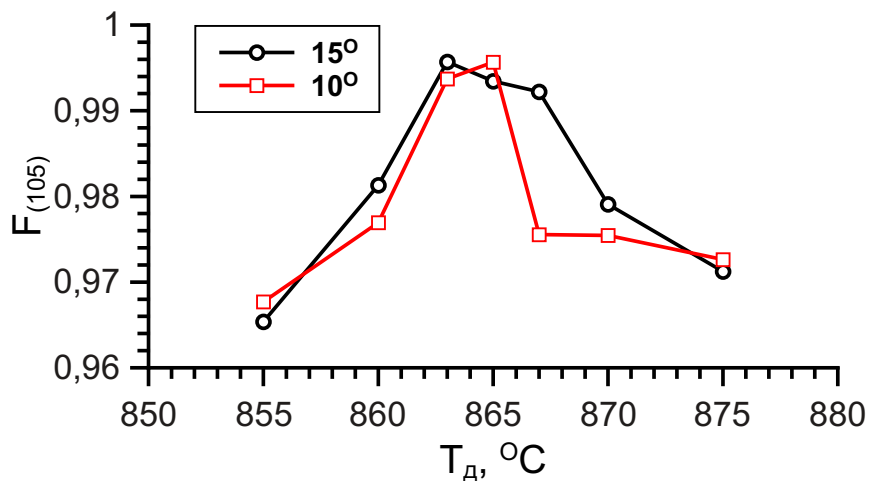


Рисунок 3.2 — Зависимость степени остроты базисной текстуры $F_{(105)}$ керамики Bi(Pb)2223, деформированной со скоростью кручения $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин на углы $\alpha = 10$ и 15° в интервале температур 855 – 875°C.

С целью подтверждения достоверности оценки степени остроты базисной текстуры были получены прямые полюсные фигуры с пика (00.10) (рисунок 3.3). На полюсных фигурах видно, что образцы с большей величиной фактора $F_{(105)}$ имеют более острую текстуру. Значение ширины на половине высоты пика прямой полюсной фигуры (00.10) связано линейно с фактором $F_{(105)}$ для высоких значений данного фактора (около 0,99) (рисунок 3.4). Из этого следует, что величина $F_{(105)}$ достоверно характеризует остроту базисной текстуры. Анализ прямых полюсных фигур подтверждает приведенные выше результаты.

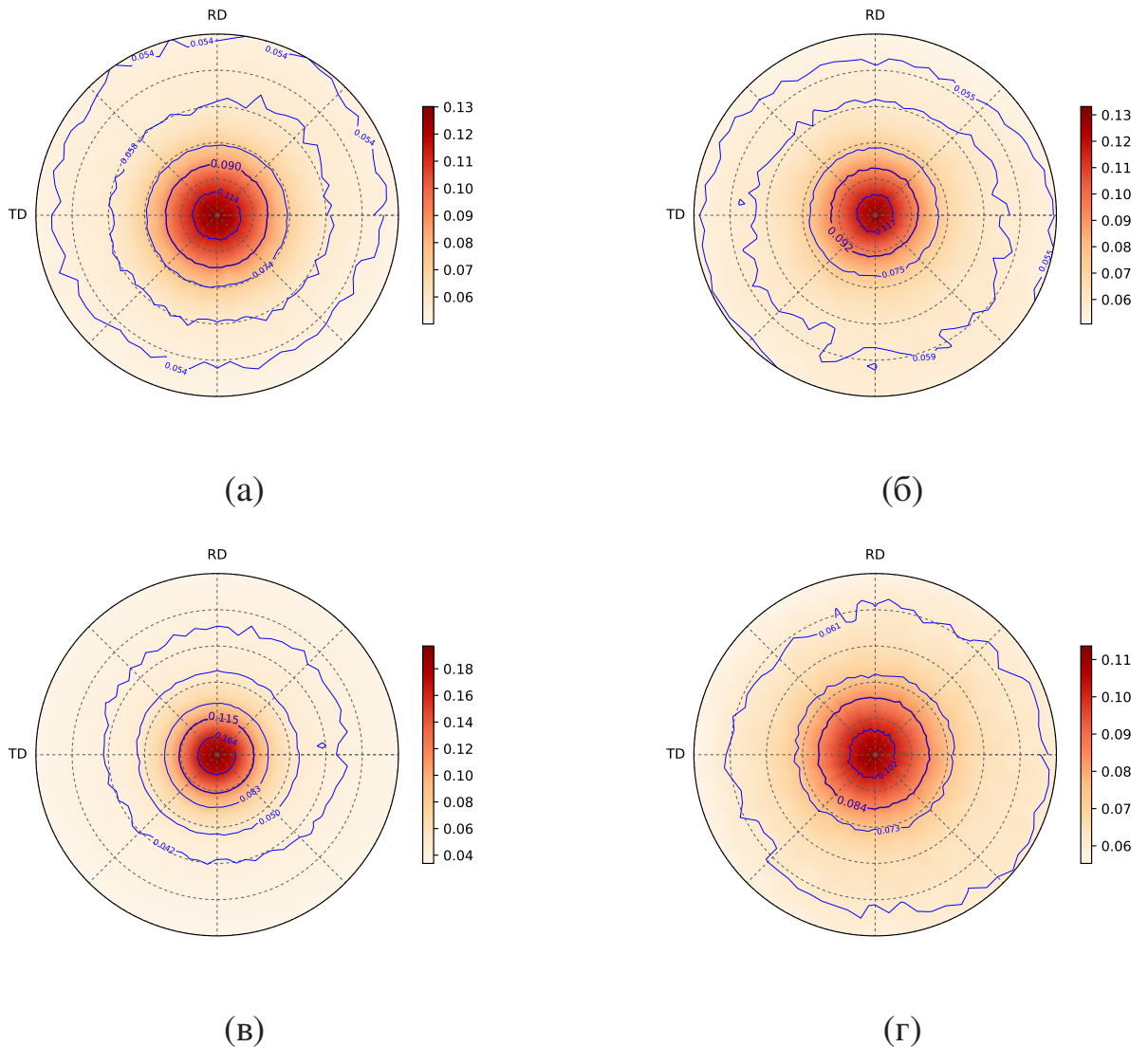


Рисунок 3.3 — Неполные прямые полюсные фигуры деформированных образцов керамики Bi(Pb)2223 (угол наклона $0 - 60^\circ$): а) $\omega_2/865^\circ\text{C}/5^\circ$; б) $\omega_1/865^\circ\text{C}/10^\circ$; в) $\omega_1/875^\circ\text{C}/25^\circ$; г) $\omega_1/845^\circ\text{C}/30^\circ$.

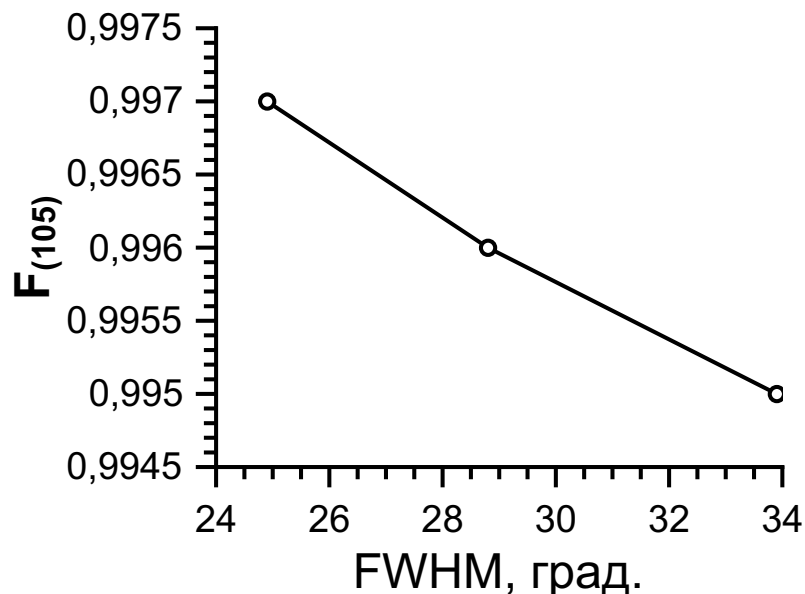


Рисунок 3.4 — Зависимость ширины на половине высоты пика на прямых полюсных фигурах (00.10) от величины фактора Лотгеринга $F_{(105)}$ (рисунок 3.3).

3.2 Микроструктура и фазовый состав керамики Bi(Pb)2223 после горячей деформации

3.2.1 Фазовый состав

В исследованных образцах обнаружены следующие вторичные фазы: Bi(Pb)2212 , $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (14-24), $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ (2-1), $(\text{Bi,Pb})_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_x$ (3221), CuO_x , SrO . До деформации спеченный образец Bi(Pb)2223 содержит такие вторичные фазы, как Bi(Pb)2212 (около 10 об.%), 14-24 (около 3 об.%), 3221 (менее 1 об.%), SrO (менее 1 об.%). На фазовый состав керамики большое влияние оказывает режим горячей деформации, и в особенности температура (таблица 1).

В образцах керамики Bi(Pb)2223 , деформированных в интервале температур $T_{\text{д}} = 845 - 855^\circ\text{C}$ на всех углах кручения α , в материале обнаружены следующие вторичные фазы: Bi(Pb)2212 , 14-24, 2-1, 3221, CuO_x , а также частицы SrO . Фаза 14-24 встречается наиболее часто, а размер ее частиц составляет 3 – 15 мкм. Обнаружено небольшое количество частиц 3221 и CuO_x (не более 1 об.%), которые имеют линейный размер 1 – 3 мкм, поэтому они не представляют

Таблица 1 — Влияние температуры КГД на фазовый состав деформированной керамики Bi(Pb)2223 при различных температурах КГД. В таблице указаны характерные особенности присутствия вторичных фаз при их наличии: объемная доля, размер частиц, обнаружение в образцах.

Фаза $T_d, ^\circ\text{C}$	Bi(Pb)2212	$(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	$(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$	CuO_x	3221 и Ca_2PbO_4	SrO_x
845 $^\circ\text{C}$	< 5 об.%, между колониями Bi(Pb)2223	> 5 об.%, 3 – 30 мкм	(без стронция)	< 5 об.%, < 3 мкм	< 1 об.%,	< 1 об.%, > 30 мкм
855 $^\circ\text{C}$			< 1 об.%			
865 $^\circ\text{C}$			(без стронция) > 5 об.%, $\alpha = 15,30^\circ$		< 1 об.%, < 3 мкм, Ca_2PbO_4 , $\alpha = 5 - 10^\circ$	
875 $^\circ\text{C}$			не обнаруж.		< 1 об.%, < 3 мкм	
885 $^\circ\text{C}$			> 5 об.%, > 30 мкм		< 1 об.%, < 3 мкм, на краю	

большого интереса для изучения. Количество частиц фазы SrO обычно составляет около 5 – 6 об.%. При $T_d = 845^\circ\text{C}$ их размер находится в интервале 30 – 50 мкм. В образце $\omega_1/845^\circ\text{C}/20^\circ$ обнаружено несколько частиц фазы Ca_2PbO_4 размером менее 2 мкм. На фоне матрицы они имеют темный контраст. Из-за малых размеров и редких случаев обнаружения их форму однозначно установить не удалось. В образцах при данной температуре иногда удается обнаружить частицы фазы 2-1 без стронция (Ca_2CuO_3).

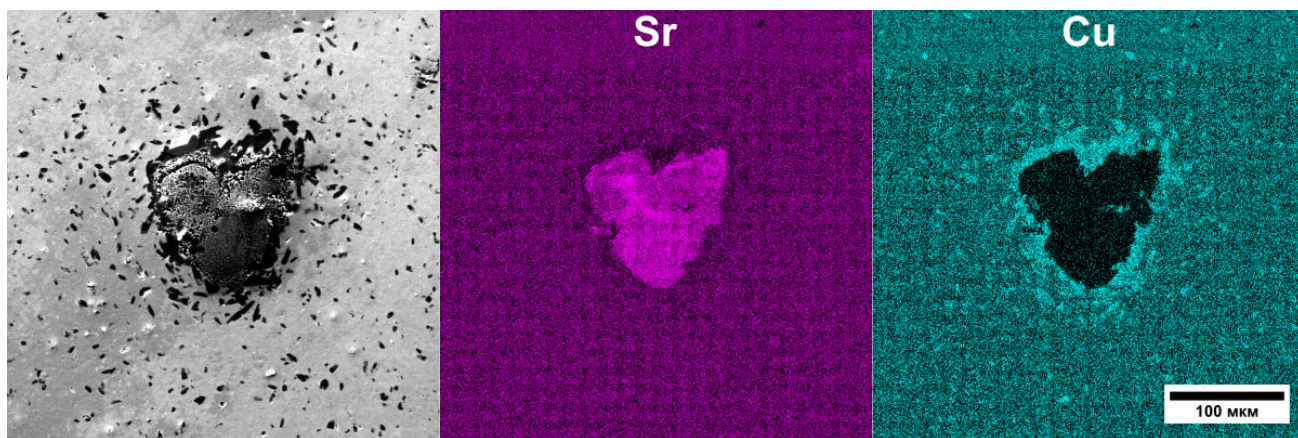
При $T_d = 855^\circ\text{C}$ начинается растворение фазы SrO с образованием частиц фазы 14-24. Размер новых частиц 14-24 варьируется в широких пределах: от 5 до 80 мкм. При данной температуре обнаружены крупные частицы фазы SrO (линейный размер порядка 100 мкм), в результате растворения которых образуются частицы фазы 14-24 (рисунок 3.5а). Факт обнаружения мелких частиц вторичных фаз в небольшом количестве и растворения крупных частиц SrO свидетельствует

о том, что при температуре 855°C и ниже синтез керамики Vi(Pb)2223 происходит не полностью.

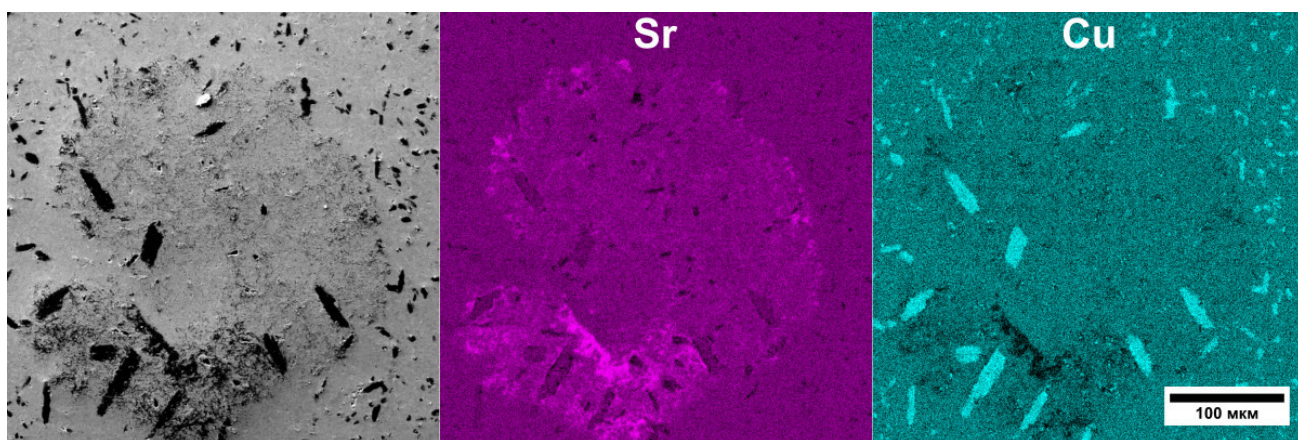
В образцах, деформированных при $T_{\text{д}} = 865^{\circ}\text{C}$, обнаружены фазы 14-24, 3221 и CuO_x . Размер частиц 14-24 составляет 3 – 15 мкм. Количество частиц 3221 и CuO_x небольшое (не более 1 об.%), их размер составляет 1 – 3 мкм. До $\alpha = 10^{\circ}$ происходит рост частиц 14-24. С увеличением угла $\alpha > 10^{\circ}$ эти частицы измельчаются. Наблюдается более интенсивное растворение непрореагировавших частиц фазы SrO при прочих равных условиях (рисунок 3.5б). Это свидетельствует о существенном ускорении диффузионных процессов в условиях квазигидростатического давления при повышении температуры до $T_{\text{д}} = 865^{\circ}$. В образцах керамики Vi(Pb)2223 , деформированной при данной температуре на углы кручения $\alpha = 15$ и 30° , удается обнаружить заметную долю частиц фазы 2-1 без стронция.

Во всех образцах, деформированных при $T_{\text{д}} = 875^{\circ}\text{C}$, фаза 3221 отсутствует, а частицы CuO_x сохраняются в небольшом количестве во всем объеме. Размер частиц CuO_x не превышает 3 – 4 мкм. Во всех образцах присутствует фаза 14-24. При кручении на $\alpha > 15^{\circ}$ появляются и растут частицы 2-1. Частицы этой фазы растут значительно быстрее, чем 14-24. Размеры частиц 14-24 и 2-1 достигают максимума при $\alpha = 25^{\circ}$ и составляют соответственно 3 – 17 мкм и 9 – 45 мкм. При $\alpha > 25^{\circ}$ частицы 14-24 и 2-1 измельчаются. Несмотря на то, что количество частиц 2-1 растет, при $\alpha = 30^{\circ}$ объемная доля фазы 14-24 в 10 – 15 раз больше, чем доля 2-1.

При $T_{\text{д}} = 885^{\circ}\text{C}$ на $\alpha = 10^{\circ}$ на краю образца появляется область полного распада фазы Vi(Pb)2223 в виде матового кольца на шлифе. При $T_{\text{д}} = 885^{\circ}\text{C}$ увеличение α с 10° до 30° приводит к монотонному возрастанию ширины области распада приблизительно от 1 до 2 мм. В остальном объеме материала фаза Vi(Pb)2223 остается основной. В области полного распада Vi(Pb)2223 наблюдаются фазы 14-24, 2-1, Vi(Pb)2212 , 3221 и CuO_x . В области с сохранившейся фазой Vi(Pb)2223 частицы 2-1 появляются на всех углах кручения α . На одних и тех же величинах α количество частиц 2-1 значительно больше, чем при $T_{\text{д}} = 875^{\circ}\text{C}$. В образце $\omega_1/885^{\circ}\text{C}/10^{\circ}$ соотношение объемных долей фаз 14-24:2-1 составляет 3:1. Увеличение α приводит к уменьшению доли фазы 14-24. Увеличение α до 25° приводит к изменению данного соотношения до 2:1. При $\alpha = 30^{\circ}$ объемные доли фаз увеличиваются, но их отношение сохраняется примерно на уровне 2:1, что свидетельствует о постепенном распаде матричной фазы Vi(Pb)2223 . Соотношение Sr



(а)



(б)

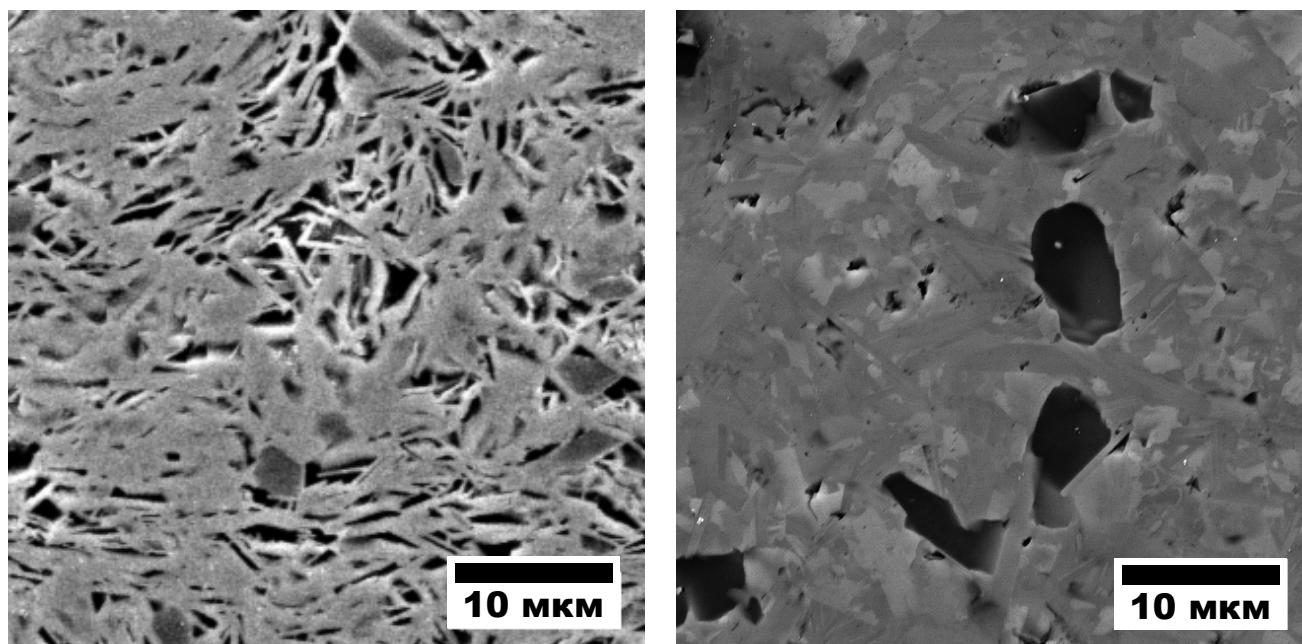
Рисунок 3.5 — Электронные изображения в режиме вторичных электронов и карты распределения стронция и меди в участке нахождения растворяющихся крупных частиц SrO в образцах керамики Bi(Pb)2223, деформированных по следующим режимам КГД: а) $\omega_1/855^\circ\text{C}/30^\circ$; б) $\omega_1/865^\circ\text{C}/30^\circ$.

и Ca в фазах 14-24 и 2-1 не зависит от температуры деформации, угла кручения и участка образца. В фазе 14-24 соотношение Sr:Ca = 40–45:55–60 (ат.%). В фазе 2–1 соотношение Sr:Ca = 15–30:70–85 (ат.%).

Таким образом, в исследованных образцах обнаружены следующие вторичные фазы: Bi(Pb)2212, (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁ (14-24), (Sr,Ca)₂CuO₃ (2–1), (Bi,Pb)₃Sr₂Ca₂CuO_x (3221), CuO_x, SrO. При $T_{\text{д}} = 855^\circ\text{C}$ вторичные фазы растворяются с образованием фаз Bi(Pb)2223 и 14-24, при $T_{\text{д}} = 865^\circ\text{C}$ наблюдается минимальное количество вторичных фаз, а при $T_{\text{д}} = 875^\circ\text{C}$ и выше выделяются крупные частицы фазы 2-1.

3.2.2 Микроструктура

Деформация керамики $\text{Bi(Pb)}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ методом КГД приводит к уплотнению структуры (рисунок 3.6): в керамике в состоянии после спекания наблюдается большое количество несплошностей между колониями фазы $\text{Bi(Pb)}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, в то время как в деформированной керамике колонии плотно прилегают друг к другу. Как правило, между колониями матричной фазы $\text{Bi(Pb)}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ находятся частицы вторичных фаз: 14-24 и 2-1 (рисунок 3.7). Данные частицы имеют, как правило, неравноосную форму и темный контраст, вследствие чего их не всегда удается различить без анализа химического состава. Частицы других фаз встречаются сравнительно редко и зачастую имеют небольшой размер (≤ 1 мкм). Между колониями также могут находиться прослойки, состоящие из фазы $\text{Bi(Pb)}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.



(а)

(б)

Рисунок 3.6 — Примеры микроструктуры керамики $\text{Bi(Pb)}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ а) до КГД и б) после КГД. Изображения в режиме обратно отраженных электронов.

В зависимости от размера и ориентировки колонии матричной фазы на шлифе могут иметь как пластинчатую форму, так и форму близкую к равноосной. Близкая к равноосной форма пластин колоний фазы $\text{Bi(Pb)}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ на шлифе свидетельствует о базисной ориентировке таких колоний из-за связи кристаллографической текстуры с металлографической.

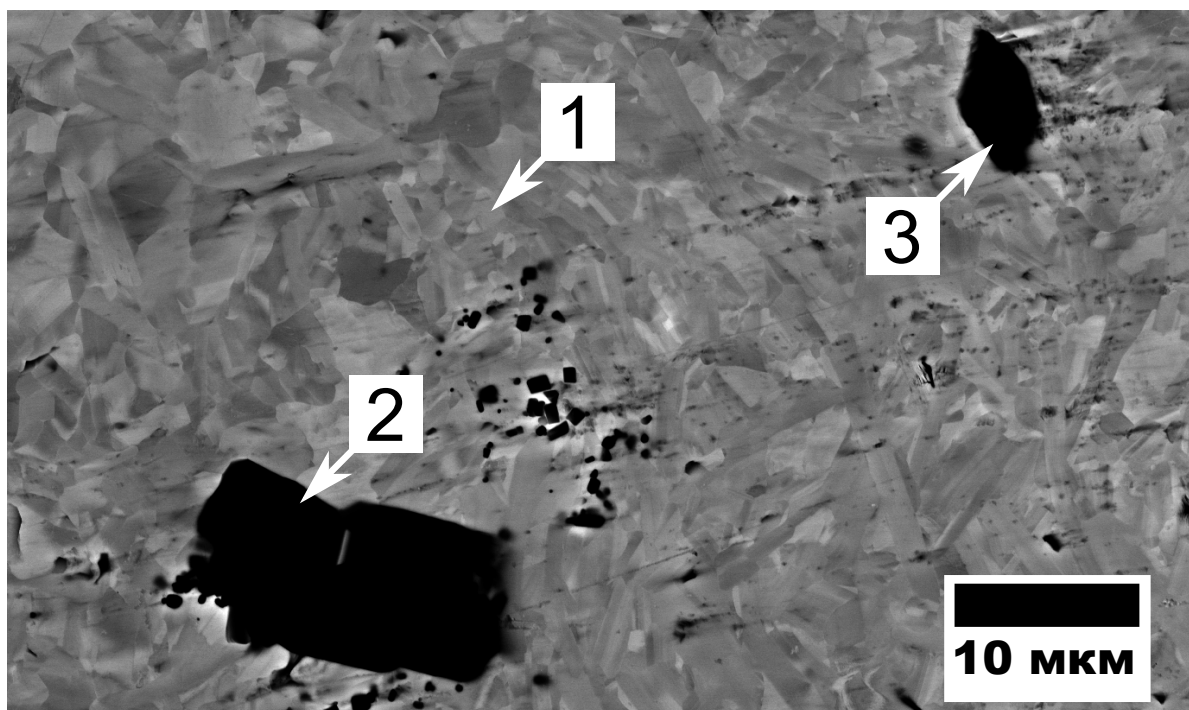


Рисунок 3.7 — Основные элементы микроструктуры деформированной керамики $\text{Bi(Pb)}_2\text{2223}$ на примере образца $\omega_1/875^\circ\text{C}/30^\circ$. Цифрами отмечены следующие элементы микроструктуры: 1 – колонии фазы $\text{Bi(Pb)}_2\text{2223}$; 2 – частица фазы 14-24; 3 – частица фазы 2-1. Изображение в режиме обратно отраженных электронов.

На рисунках 3.8 и 3.9 приведены зависимости средней площади частиц вторичных фаз 14-24 и 2-1 (S) и средней длины колоний матричной фазы $\text{Bi(Pb)}_2\text{2223}$ (L) от угла кручения. По мере увеличения α значения $F_{(105)}$, S и L возрастают, достигают максимума, и уменьшаются. На $T_d = 875^\circ\text{C}$ эта закономерность нарушается. Это, по-видимому, вызвано интенсивным образованием и ростом частиц фазы 2-1, так как данный процесс может как тормозить рост колоний фазы $\text{Bi(Pb)}_2\text{2223}$, так и способствовать их измельчению вследствие образования полос деформации в колониях [191]. Объемная доля частиц вторичных фаз 2-1 и 14-24 в процессе деформации практически не изменяется, и ее величина находится в интервале 5 – 10 об. %.

При $T_d = 885^\circ\text{C}$ максимальная длина колоний фазы $\text{Bi(Pb)}_2\text{2223}$ достигается на $\alpha = 25^\circ$ и остается постоянной даже по мере дальнейшего увеличения угла кручения до $\alpha = 30^\circ$. Данная температура характеризуется наибольшей длиной колоний матричной фазы ($L = 3,0 - 3,5$ мкм) и наибольшей средней площадью частиц вторичных фаз ($S = 20 - 50$ мкм²). Это свидетельствует о существенном ускорении роста элементов микроструктуры из-за повышенной температуры.

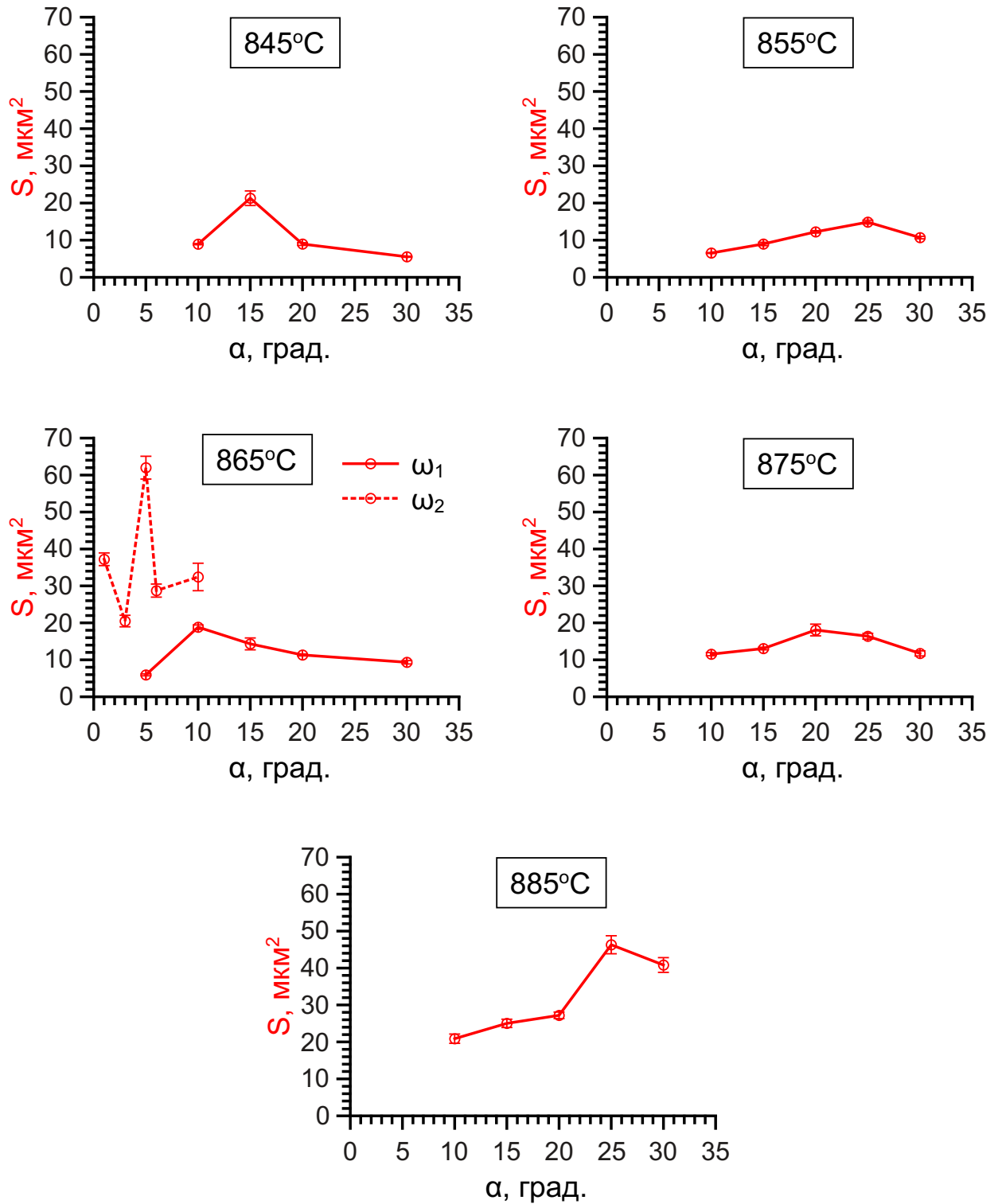


Рисунок 3.8 — Зависимость средней площади частиц вторичных фаз 2-1 и 14-24 от угла кручения при различных температурах и скоростях КГД ($\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин при 845 – 855°C и $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин при 865°C).

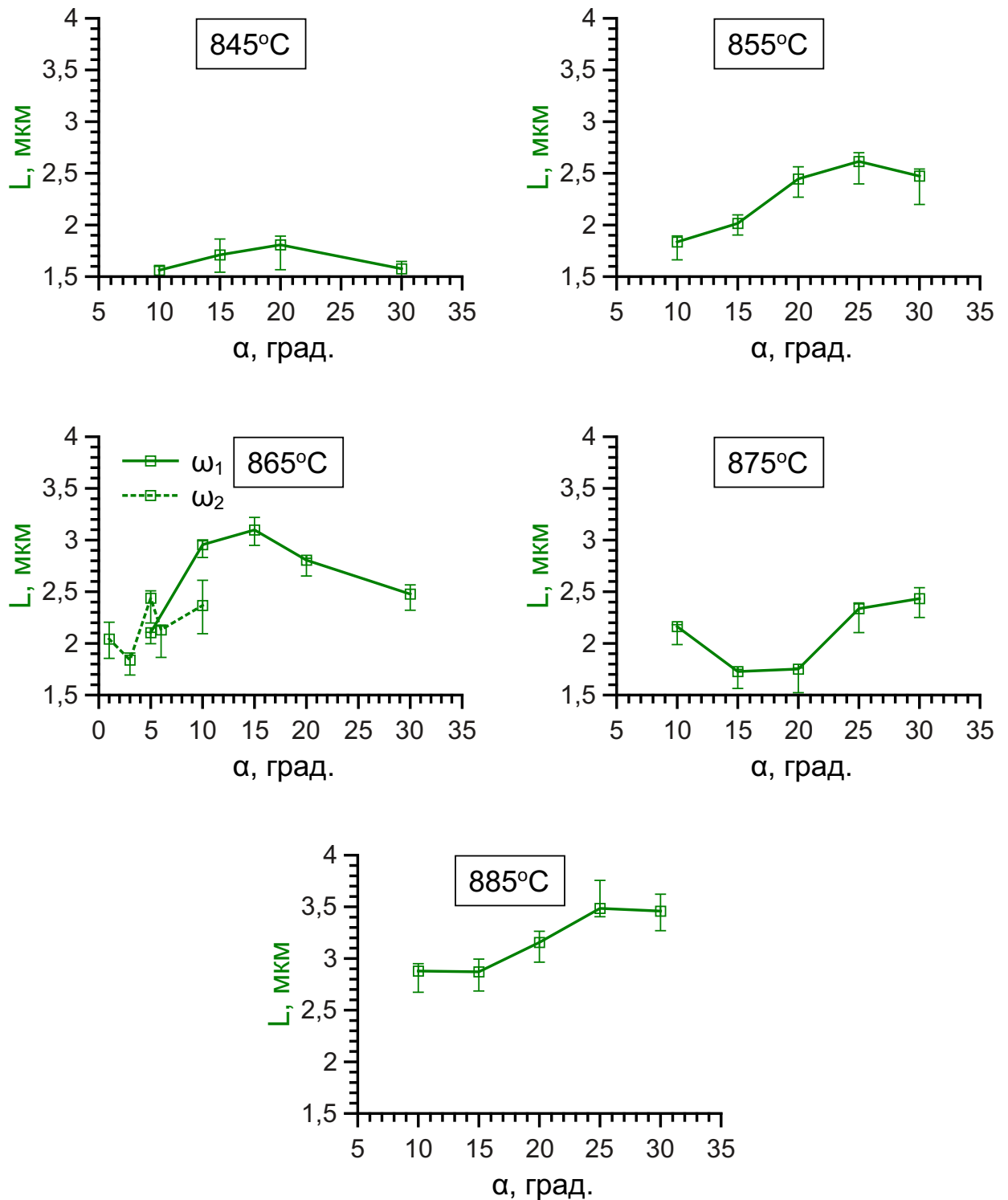


Рисунок 3.9 — Зависимость средней длины колоний матричной фазы Vi(Pb)_{2223} от угла кручения при различных температурах и скоростях КГД ($\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин при 845 – 855°C и $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин при 865°C).

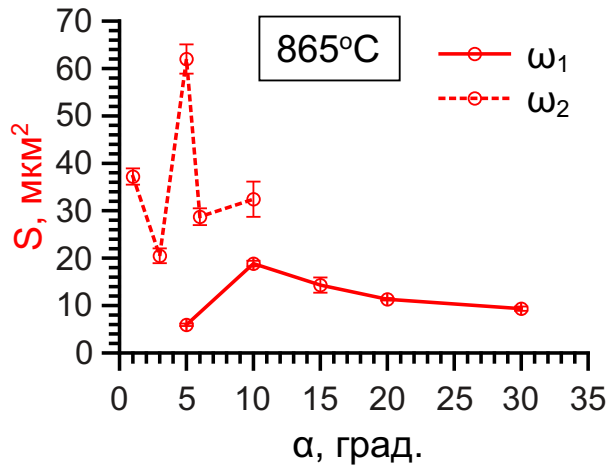
3.2.3 Влияние скорости деформации на текстуру и микроструктуру

Острота текстуры и размер колоний матричной фазы Bi(Pb)_{2223} чувствительны к скорости КГД (рисунок 3.10). При $T_d = 865^\circ\text{C}$ максимумы $F_{(105)}$ при высокой ω_1 и низкой ω_2 скоростях кручения достигаются соответственно после КГД на $\alpha = 10$ и 5° . Размеры колоний, соответствующие этим максимумам, составляют соответственно $L = 2,5$ и $3,0$ мкм. Время, необходимое для достижения $\alpha = 10^\circ$ при ω_1 и 5° при ω_2 составляет 150 и 271 мин, соответственно. Т.е. несмотря на то, что при ω_2 образец находился почти в 2 раза дольше, чем при ω_1 , размер колоний L в нем почти на 20 % меньше. Скорость кручения также оказывает влияние на частицы вторичных фаз. При ω_2 размеры частиц S больше, чем при ω_1 . На углах α , соответствующих максимумам $F_{(105)}$, значения S отличаются в 3 раза.

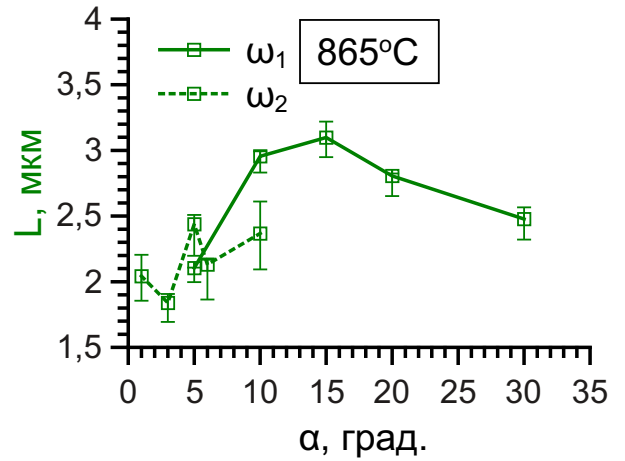
Ускоренный рост колоний при деформации на высокой скорости можно объяснить на основе представлений о росте зерен, стимулированном зернограничным проскальзыванием при сверхпластической деформации в металлах [192]. Основным механизмом горячей деформации Bi -содержащих сверхпроводящих керамик — межколониальное проскальзывание [38], аналогичное зернограничному проскальзыванию в металлах. Несовместность проскальзывания контактирующих колоний, например в тройных стыках, способствует возникновению в них наклепанных участков, что приводит к увеличению движущей силы роста колоний. При ω_1 основным механизмом релаксации напряжений в наклепанных участках является миграция границ колоний, снимающая наклеп деформированных участков. Поэтому при деформации рост колоний ускоряется. При ω_2 наклеп колоний матричной фазы, по-видимому, «залечивается» частично и по другим механизмам — диффузионной ползучести и/или дислокационного скольжения. Поэтому при ω_2 рост колоний меньше.

3.2.4 Корреляция текстуры и микроструктуры в зависимости от режима деформации

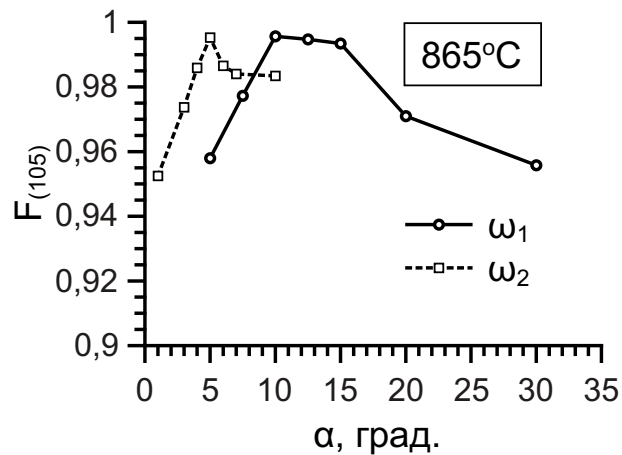
Для объяснения корреляции размера колоний L с величиной $F_{(105)}$ рассмотрим стадию одновременного роста L и $F_{(105)}$. В этой связи следует определить,



(a)



(б)



(в)

Рисунок 3.10 — Зависимость структурных характеристик деформированной керамики Vi(Pb)2223 от угла кручения при скоростях $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин и $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин при $T_{\text{д}} = 865^\circ\text{C}$: а) средняя площадь частиц 14–24 и 2–1 (S); б) средняя длина колоний матричной фазы (L); в) степень остроты базисной текстуры $F_{(105)}$.

что первично: рост колоний приводит к возрастанию величины $F_{(105)}$ или, наоборот, возрастание $F_{(105)}$ ведет к росту L . По мере увеличения α фактор $F_{(105)}$ растет, степень свободы движения колоний уменьшается, поэтому уменьшаются возможности аккомодации проскальзывания соседних колоний. Уменьшение степени свободы движения колоний приводит к росту количества наклепанных участков и степени деформации в них, что сопровождается более интенсивным ростом колоний. Рассмотрим стадию одновременного уменьшения L и $F_{(105)}$. При

достижении высокого уровня текстуры ($F_{(105)} \geq 0,9$) степень наклепа колоний достигает критического уровня, и начинается динамическая рекристаллизация. Колонии Vi(Pb)2223 , возникающие при динамической рекристаллизации, имеют произвольную ориентацию в пространстве, поэтому текстура размывается. Таким образом, именно рост $F_{(105)}$ ведет к росту L .

Возрастание S обусловлено коагуляцией/коалесценцией частиц вторичных фаз. Благодаря проведенному совместному исследованию микроструктуры Vi(Pb)2223 , параметров частиц и текстуры, можно утверждать, что измельчение частиц вызвано динамической рекристаллизацией колоний матричной фазы Vi(Pb)2223 и проходит по механизму прорастания этих колоний в частицы вторичных фаз (рисунок 3.11). Частицы вторичных фаз имеют неровные границы, поэтому проскальзывание колоний матричной фазы вдоль частиц происходит с трудом, что вызывает повышенный наклеп колоний и, возможно, самих частиц. В результате этого области матрицы, прилегающие к частицам вторичных фаз, подвержены динамической рекристаллизации. Массовое «перерезание» частиц растущими колониями Vi(Pb)2223 служит тому подтверждением.

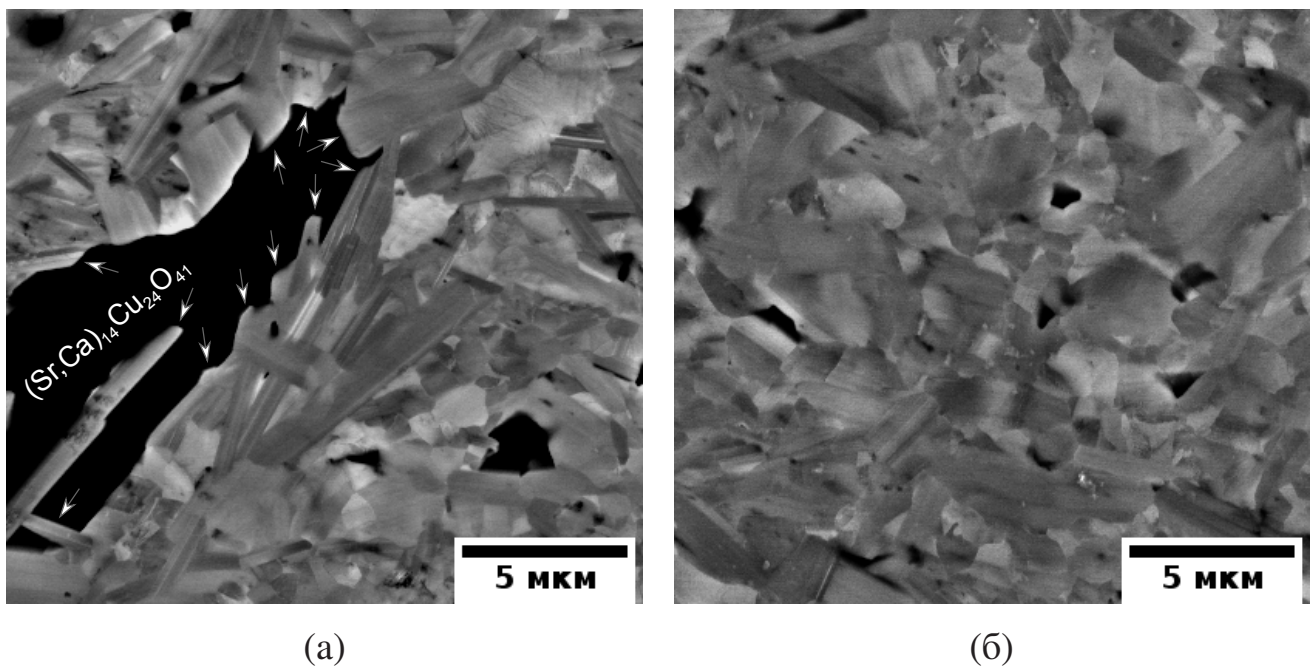


Рисунок 3.11 — Электронные изображения в режиме обратно отраженных электронов микроструктуры образца керамики Vi(Pb)2223 , деформированного по режиму $\omega_1/875^\circ\text{C}/20^\circ$: а) участок с крупной частицей фазы 14-24; б) участок без крупных частиц вторичных фаз. Стрелками указаны колонии Vi(Pb)2223 , прорастающие через частицы 14-24.

При $T_d = 875^\circ\text{C}$ в интервале $\alpha = 15 - 20^\circ$ значение L меньше, чем при других температурах (рисунок 3.9). Это может быть связано с выделением мелких частиц фазы 2-1, тормозящих рост колоний, и/или более быстрым снятием наклепа от межколониального проскальзывания, чем при $T_d = 865^\circ\text{C}$.

3.3 Заключение по главе

В данной главе были представлены результаты исследования влияния КГД на базисную текстуру, микроструктуру и фазовый состав керамики Vi(Pb)2223 .

Выводы по главе 3

1. По мере увеличения угла кручения острота базисной текстуры возрастает, достигает максимума, и далее убывает. Эта зависимость коррелирует с зависимостью средней площади частиц вторичных фаз 14-24 и 2-1, а также средней длины колоний матричной фазы Vi(Pb)2223 .
2. Наиболее острая текстура ($F_{(105)} > 0,98$) формируется при температурах деформации $T_d = 855 - 875^\circ\text{C}$.
3. В интервале температур деформации $T_d = 863 - 867^\circ\text{C}$ максимальная острота базисной текстуры $F_{(105)}$ достигается на углах кручения $\alpha = 10 - 15^\circ$. При других температурах в интервале $T_d = 855 - 875^\circ\text{C}$ максимальное значение остроты базисной текстуры соответствует углу кручения $\alpha = 25^\circ$.
4. Вблизи крупных частиц (> 5 мкм) вторичных фаз 14-24 и 2-1 происходит измельчение колоний Vi(Pb)2223 и размытие базисной текстуры.
5. Обнаружен механизм измельчения вторичных фаз путем прорастания через них колоний фазы Vi(Pb)2223 .
6. В процессе КГД происходит деформационно-стимулированный рост колоний фазы Vi(Pb)2223 . При этом, чем выше скорость деформации, тем интенсивнее рост колоний.

В следующей главе будет рассмотрено влияние КГД и последеформационного отжига на сверхпроводящие свойства и структуру керамики Vi(Pb)2223 .

Глава 4. Сверхпроводящие свойства деформированной керамики Bi(Pb)2223

4.1 Последеформационный отжиг

Непосредственно после деформации керамика Bi(Pb)2223 не обладает высокими сверхпроводящими свойствами, что может быть связано с наличием остаточных внутренних напряжений и неоптимальным кислородным индексом. В связи с этим была проведена серия экспериментов по нахождению режима отжига для восстановления сверхпроводящих свойств. Критерием для нахождения режима, обеспечивающего наиболее высокие свойства, служило положение пика ($T_{\chi''}$) на температурной зависимости мнимой составляющей динамической магнитной восприимчивости (χ''). Температура максимума пика характеризует как критическую температуру сверхпроводимости между зёрнами, так и плотность межзеренного критического тока сверхпроводника [193; 194]. Ожидалось, что термообработка повлияет на текстуру исследуемой керамики, поэтому на некоторых образцах была измерена степень остроты базисной текстуры после отжига.

На рисунке 4.1 представлены кривые динамической магнитной восприимчивости спеченных недеформированных образцов керамики Bi(Pb)2223 , отожженных в интервале температур $T_{\text{д}} = 825 - 845^\circ\text{C}$. Наиболее высокое значение $T_{\chi''} = 91,2 \text{ K}$ достигается после отжига при $T_{\text{д}} = 835^\circ\text{C}$. На рисунке 4.2а представлена зависимость величины $T_{\chi''}$ от времени отжига деформированных образцов $\omega_1/865^\circ\text{C}/15^\circ$ и $\omega_2/865^\circ\text{C}/6^\circ$. Величина $T_{\chi''}$ в обоих образцах выходит на насыщение при $t > 10 \text{ ч}$. В дальнейшем, в качестве оптимального времени отжига деформированных образцов выбрали $t = 14 \text{ ч}$ (рисунок 4.2б).

Исследование микроструктуры показало, что последеформационный отжиг привел к изменению средней длины колоний матричной фазы Bi(Pb)2223 : в большинстве образцов значение L увеличилось, в то время как в образце $\omega_1/865^\circ\text{C}/15^\circ$ произошло уменьшение средней длины колоний с $L_0 \approx 3,0 \text{ мкм}$ до $L \approx 2,4 \text{ мкм}$. Измельчение зерен свидетельствует о прохождении рекристаллизации во время отжига после деформации. Из рассмотренных данных это может быть как статическая, так и метадинамическая рекристаллизация.

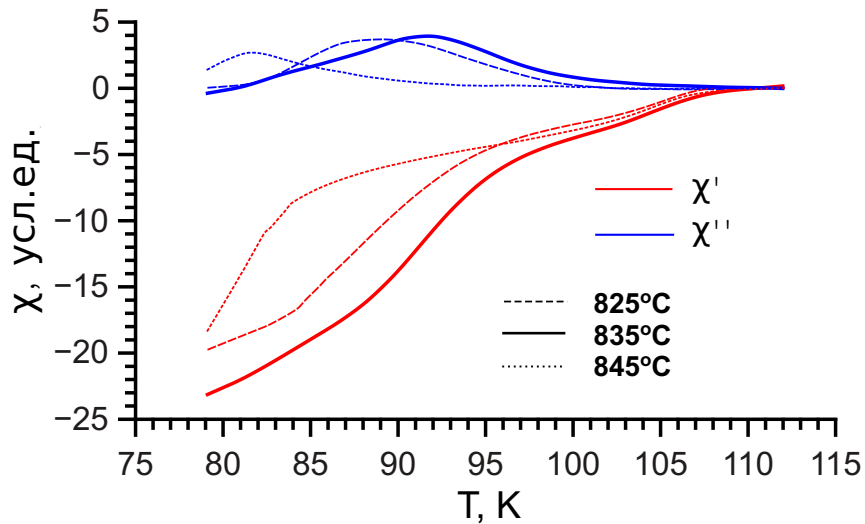
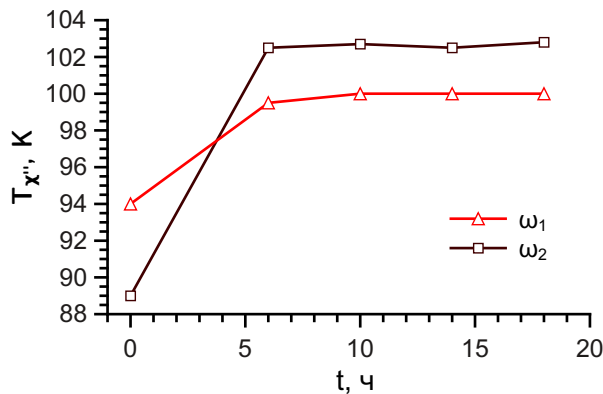
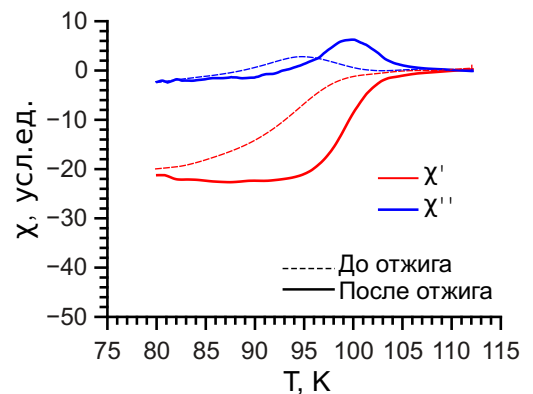


Рисунок 4.1 — Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости недеформированной керамики Bi(Pb)2223 после отжигов на воздухе в интервале температур $T = 825 - 845^\circ\text{C}$, 5 ч.



(a)



(б)

Рисунок 4.2 — Оптимизация последеформационного отжига: а) зависимость величины $T_{\chi''}$ керамики Bi(Pb)2223 , деформированной по режимам $\omega_1/865^\circ\text{C}/15^\circ$ и $\omega_2/865^\circ\text{C}/6^\circ$, от времени отжига при $T = 835^\circ\text{C}$; б) сверхпроводящие переходы керамики Bi(Pb)2223 , деформированной по режиму $\omega_1/865^\circ\text{C}/15^\circ$, до и после отжига при $T = 835^\circ\text{C}$, 14 ч.

4.2 Влияние горячей деформации кручением под квазигидростатическим давлением и последеформационного отжига на сверхпроводящие свойства керамики Bi(Pb)2223

4.2.1 Влияние последеформационного отжига на сверхпроводящие свойства керамики

Результаты исследования сверхпроводящих свойств деформированных образцов керамики Bi(Pb)2223 методом динамической магнитной восприимчивости как до, так и после дополнительного отжига приведены в таблицах 2 и 3. В качестве основной характеристики сверхпроводящих свойств также использовали параметры пика $T_{\chi''}$ на кривой мнимой составляющей динамической магнитной восприимчивости.

Последеформационный отжиг при $T = 835^\circ\text{C}$ в течение 14 ч во всех образцах повысил критическую температуру сверхпроводящего перехода и действительную составляющую динамической магнитной восприимчивости при температуре 77 К (приложение А). В большинстве образцов пик на мнимой составляющей динамической магнитной восприимчивости после отжига имеет меньшую ширину, что характеризуется его шириной на половине высоты $\text{FWHM}_{\chi''}$, и располагается ближе к критической температуре сверхпроводящего перехода, что свидетельствует о повышении межзеренной плотности критического тока.

Таблица 2 — Параметры сверхпроводящих переходов керамики Bi(Pb)2223 после КГД при $T_{\text{д}}=865^\circ\text{C}$ со скоростью кручения $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин (по данным из приложения А).

$\alpha,^\circ$ Параметр	1	3	4	5	6	7	10
$\text{FWHM}_{\chi''}$ до отж., К	10,9	10,0	7,7	9,2	10,0	7,2	15,3
$T_{\chi''}$ до отж., К	85,9	91,7	86,7	88,8	88,9	87,8	90,2
T_c до отж., К	101,4	104,9	103,6	103,7	98,7	92,8	104,6
$\text{FWHM}_{\chi''}$ отж., К	6,8	8,4	4,5	4,3	3,6	3,5	3,5
$T_{\chi''}$ отж., К	98,5	97,5	101,2	101,5	102,9	103,2	102,2
T_c отж., К	107,0	107,8	106,6	109,6	107,4	107,6	106,1

Таблица 3 — Параметры сверхпроводящих переходов керамики Bi(Pb)2223, деформированной методом КГД при различных температурах на скорости кручения $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин (по данным из приложения А).

$T_d, ^\circ\text{C}$ \ $\alpha, ^\circ$		5		10		15		20		25		30	
		до отж.	отж.	до отж.	отж.	до отж.	отж.	до отж.	отж.	до отж.	отж.	до отж.	отж.
845	$\text{FWHM}_{\chi''}, \text{K}$	—	—	8,4	7,9	11,4	5,9	10,9	6,3	—	—	8,5	5,2
	$T_{\chi''}, \text{K}$	—	—	94,9	97,5	95,6	98,3	91,8	98,4	—	—	98,9	99,9
	T_c, K	—	—	106,3	108,9	109,1	109,2	106,9	108,8	—	—	107,6	109,3
855	$\text{FWHM}_{\chi''}, \text{K}$	—	—	12,5	7,1	8,8	5,7	10,7	6,4	8,1	5,1	11,6	3,7
	$T_{\chi''}, \text{K}$	—	—	93,6	97,6	90	104,5	91,7	99,2	96,8	104,1	89,8	101,8
	T_c, K	—	—	105,6	108,8	105,9	109,9	102,2	107,9	104,2	108,2	103,1	106,6
865	$\text{FWHM}_{\chi''}, \text{K}$	10,8	11,0	13,0	14,8	8,5	6,6	8,1	5,3	—	—	7,3	6,3
	$T_{\chi''}, \text{K}$	88,2	96,8	85,8	90,9	94,8	99,9	95,3	100	—	—	98,2	99,9
	T_c, K	97,3	106,4	96,3	98,8	100,5	108,1	103,8	108,1	—	—	105,1	108,1
875	$\text{FWHM}_{\chi''}, \text{K}$	—	—	8,9	7,4	8,5	7,6	10,1	5,7	8,8	3,9	—	—
	$T_{\chi''}, \text{K}$	—	—	95,7	100,5	92	99,4	86,2	101,3	87,3	104,4	—	—
	T_c, K	—	—	106,1	108,1	106,1	108,3	103,7	108,8	99,9	109,4	—	—
885	$\text{FWHM}_{\chi''}, \text{K}$	—	—	—	—	4,9	4,7	—	4,3	—	—	—	—
	$T_{\chi''}, \text{K}$	—	—	—	—	95,7	104,2	< 80	105,2	—	—	< 80	< 80
	T_c, K	—	—	—	—	103,3	108,7	91,8	109,6	—	—	94,4	107,2

Наиболее высокие сверхпроводящие свойства после отжига наблюдаются в образцах $\omega_1/855^\circ\text{C}/25^\circ$ и $\omega_1/875^\circ\text{C}/25^\circ$: $J_c(77\text{ К}, 100\text{ Э}) = 8100$ и 9300 А/см^2 соответственно (рисунок 4.3 и таблица 4). Данное обстоятельство можно объяснить тем, что в этих образцах в результате отжига не только сформировалось оптимальное содержание кислорода и значительно уменьшились внутренние напряжения, но и сохранилась острая базисная текстура. Полученные величины J_c очень близки к 10^4 А/см^2 , что сопоставимо с лучшими образцами объемной керамики Bi(Pb)2223 по различным литературным данным [155; 195—197].

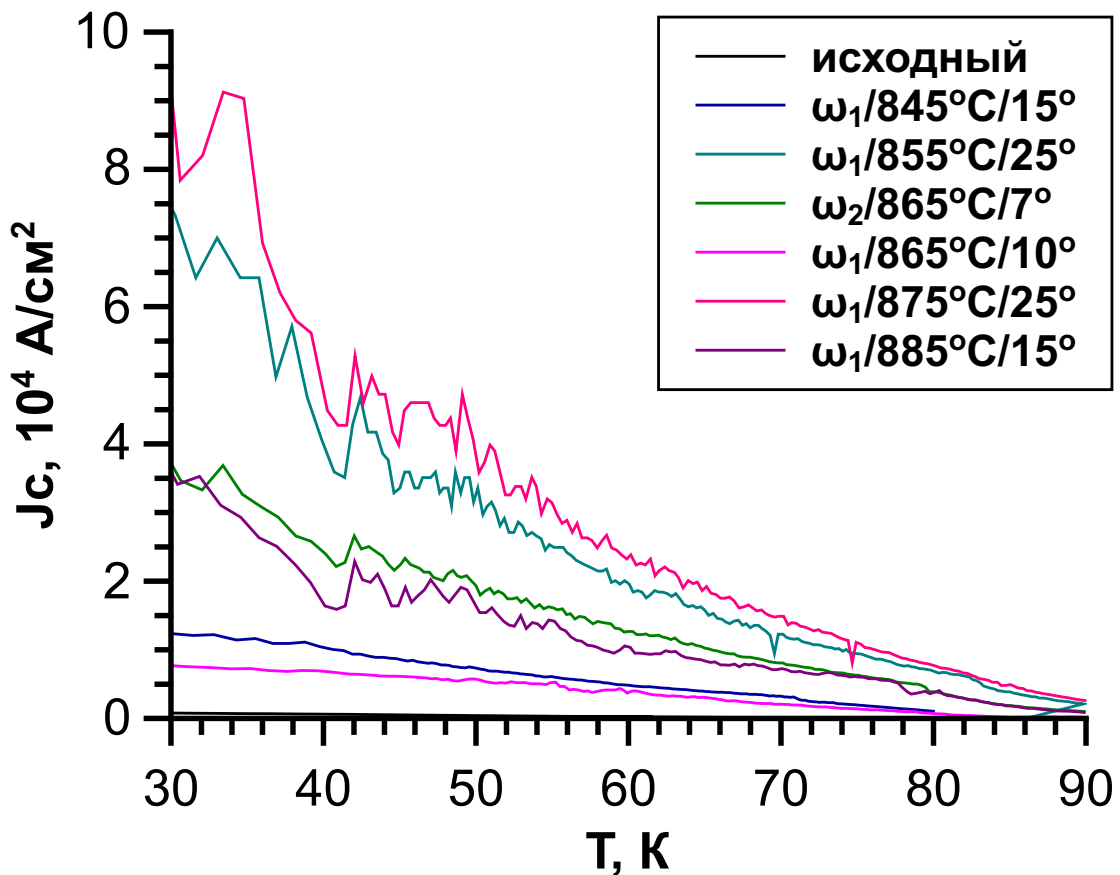


Рисунок 4.3 — Зависимость плотности критического тока деформированной и отожженной керамики Bi(Pb)2223 от температуры во внешнем поле $H = 100\text{ Э}$.

Таблица 4 — Плотность критического тока деформированной керамики Bi(Pb)2223 после отжига 835°C 14 ч во внешнем поле $H = 100\text{ Э}$ при $T = 77\text{ К}$.

Режим КГД ($\omega/T_d/\alpha$)	$\omega_1/845^\circ\text{C}/15^\circ$	$\omega_1/855^\circ\text{C}/25^\circ$	$\omega_2/865^\circ\text{C}/7^\circ$	$\omega_1/865^\circ\text{C}/10^\circ$	$\omega_1/875^\circ\text{C}/25^\circ$	$\omega_1/885^\circ\text{C}/15^\circ$
$J_c, \text{ А/см}^2$	1500	8100	5650	1127	9300	5600

Образцы, деформированные по режимам $\omega_1/845^\circ\text{C}/15^\circ$ и $\omega_1/865^\circ\text{C}/10^\circ$, имеют наиболее низкие сверхпроводящие свойства ($J_c(77\text{ К}, 100\text{ Э}) = 1500$ и 1127 А/см^2 соответственно). Примечательно, что согласно таблицам 2 и 3 образцам с наибольшей плотностью критического тока соответствует наименьшая величина $T_{\chi''}$, а образцам с наименьшей плотностью критического тока — наименьшая величина $T_{\chi''}$. Корреляция плотности критического тока с параметрами сверхпроводящего перехода, в особенности с величиной $T_{\chi''}$, подтверждает достоверность результатов проведенных измерений и позволяет однозначно определять образцы с наиболее высокими сверхпроводящими свойствами.

4.2.2 Связь структуры, текстуры и сверхпроводящих свойств

На рисунке 4.4 приведена степень базисной текстуры до и после отжига деформированных образцов керамики Bi(Pb)2223 . Обнаружено, что последеформационный отжиг приводит к размытию текстуры матричной фазы Bi(Pb)2223 в образцах как с острой, так и с менее острой базисной текстурой. Однако, в образцах, деформированных по режимам $\omega_1/855^\circ\text{C}/25^\circ$ и $\omega_1/875^\circ\text{C}/25^\circ$, текстура не размылась либо размылась незначительно.

Полученные данные можно объяснить следующим образом. В процессе последеформационного отжига новые колонии, возникшие при динамической рекристаллизации и имеющие преимущественно небазисные ориентировки, растут и размывают текстуру. Степень размытия текстуры зависит от количества таких колоний. Угол кручения образцов $\omega_1/855^\circ\text{C}/25^\circ$ и $\omega_1/875^\circ\text{C}/25^\circ$ соответствует максимуму текстуры. Вероятно, в данных образцах количество мелких колоний с небазисными ориентировками мало, поэтому размытие текстуры при последеформационном отжиге минимально или практически отсутствует. Измельчение колоний матричной фазы в образце $\omega_1/865^\circ\text{C}/15^\circ$ можно объяснить тем, что для данной температуры максимум текстуры соответствует углу $\alpha = 10^\circ$ (рисунок 3.1), и при деформации на угол $\alpha = 15^\circ$ вследствие динамической рекристаллизации сформировалось много мелких зерен с небазисными ориентировками. По этой причине отжиг приводит к размытию текстуры, что сопровождается также уменьшением среднего размера колоний.

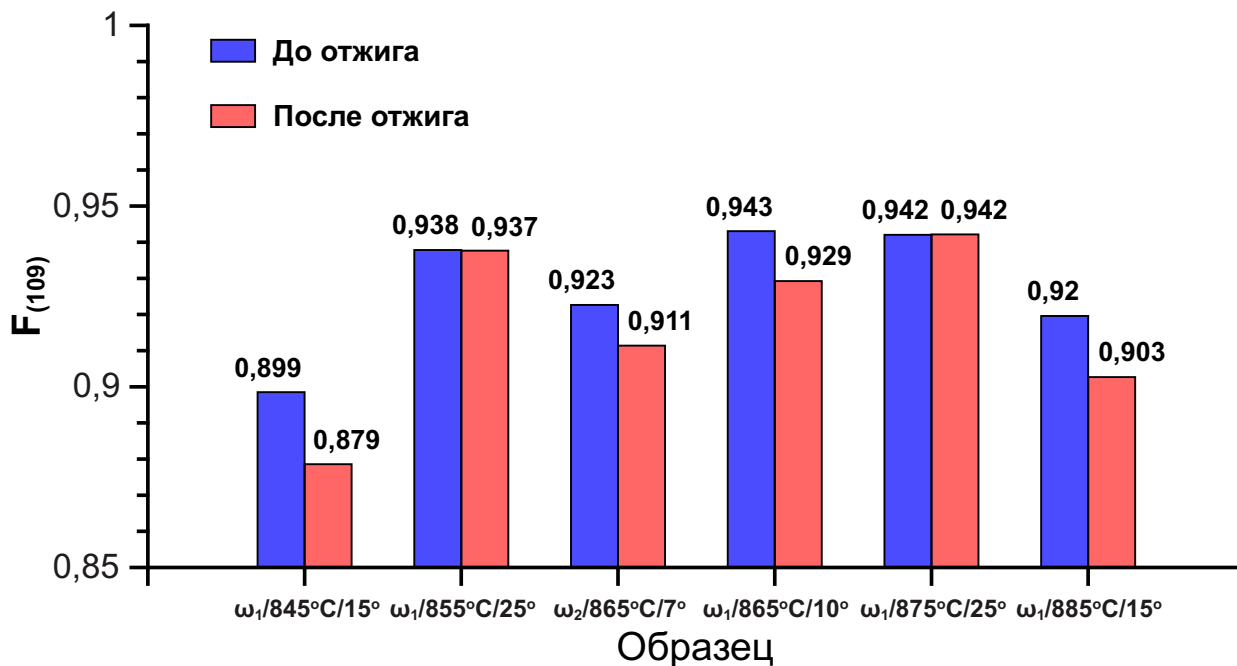


Рисунок 4.4 — Степень остроты базисной текстуры $F_{(109)}$ деформированных образцов керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ до и после отжига при $T = 835^\circ\text{C}$ в течение 14 ч.

Данное объяснение согласуется с предположением о том, что в при отжиге деформированной керамики происходит метадинамическая рекристаллизация. В процессе деформации формируются мелкие зерна, которые являются центрами динамической рекристаллизации и растут во время отжига. В зависимости от их ориентировки может происходить размытие текстуры. Если их ориентировка не является базисной, то отжиг может привести к размытию текстуры. Для метадинамической рекристаллизации характерно отсутствие инкубационного периода, из-за чего размытие текстуры может происходить с самого начала отжига.

Чтобы последеформационный отжиг не приводил к существенному размытию текстуры, необходимо найти и выдерживать такой режим деформации, при котором будет сформировано как можно меньше зародышей рекристаллизации с небазисными ориентировками. Такой режим деформации можно охарактеризовать оптимальным углом кручения (рисунок 4.5). Если угол кручения меньше оптимального, динамическая рекристаллизация в керамике не успевает пройти, из-за чего зерна с небазисными ориентировками после деформации крупные, а текстура, в свою очередь, недостаточно острая. Если угол кручения превышает оптимальный, то в результате прохождения динамической рекристаллизации

в керамике присутствует повышенная доля мелких зерен, которые при последеформационном отжиге растут и размывают базисную текстуру.

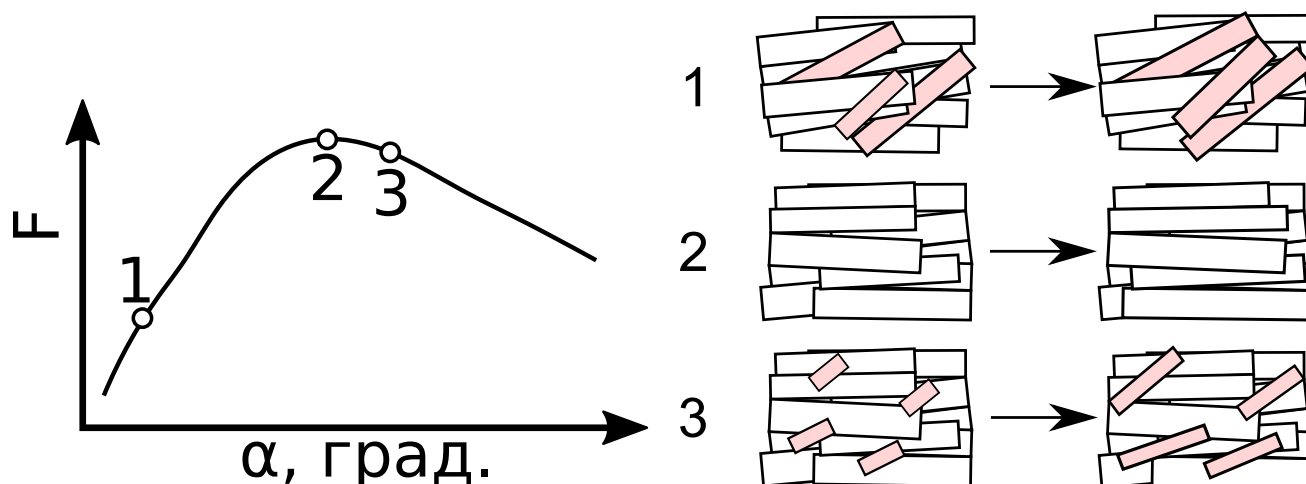


Рисунок 4.5 — Взаимосвязь динамической рекристаллизации в процессе КГД с текстурой и микроструктурой фазы $\text{Bi(Pb)}2223$: 1 – угол кручения меньше оптимального; 2 – оптимальный угол кручения; 3 – угол кручения больше оптимального. Выделенные колонии имеют небазисные ориентировки.

4.2.3 Сравнение полученных сверхпроводящих свойств с результатами из других работ

Сверхпроводящие свойства образцов керамики $\text{Bi(Pb)}2223$, полученных методом КГД по режимам $\omega_1/855^\circ\text{C}/25^\circ$ и $\omega_1/875^\circ\text{C}/25^\circ$, сопоставимы со свойствами лучших образцов сверхпроводящей керамики на основе фазы $\text{Bi(Pb)}2223$, полученными в других работах. Сравнение свойств наилучшего образца $\omega_1/875^\circ\text{C}/25^\circ$ со свойствами образцов из других работ приведено в таблице 5. Так, например, в работах [195; 197—199] для достижения свойств близких к полученным в данной работе использовали сложную обработку, включающую в себя длительный отжиг в смеси азота и кислорода, в то время как в настоящей работе последеформационный отжиг был проведен на воздухе в течение 14 ч. В более поздней работе [200] в результате сложной многоступенчатой обработки плотность критического тока при температуре 20 К оказалась ниже, чем в образцах керамики после КГД по режимам $\omega_1/855^\circ\text{C}/25^\circ$ и $\omega_1/875^\circ\text{C}/25^\circ$ и отжига при 835°C в течение 14 ч, при 50 К. Таким образом, сверхпроводящие

свойства исследуемой в настоящей работе керамики выше и при температурах ниже кипения жидкого азота.

Таблица 5 — Сравнение плотности критического тока керамики $\text{Bi(Pb)}2223$ после КГД $\omega_1/875^\circ\text{C}/25^\circ$ с последующим отжигом при 835°C в течение 14 ч с литературными данными [195; 197—200].

Источник	Условия обработки $\text{Bi(Pb)}2223$	Условия измерений	J_c , А/см ²
Данное исследование	КГД + отжиг на воздухе 14 ч	77 К, 100 Э	9300
		50 К, 100 Э	39500
		30 К, 100 Э	90000
Takeda Y. et al., 2018 [200]	Сложный отжиг в 3% O_2/Ar $P = 3$ кПа + горячая осадка + сложный отжиг в 3% O_2/Ar $P = 3$ кПа	20 К, 0 Э	35000
Noudem J. G. et al., 2004 [197]	Горячая осадка + отжиг 100 ч в 7,5% O_2/N	77 К, 0 Э	11800
		77 К, 100 Э	11500
Guilmeau E., Chateigner D., Noudem J.G., 2003 [198]	Шаровая мельница + горячая осадка + отжиг 100 ч в 7,5% O_2/N	77 К, 0 Э	8500 – 11000
Garnier V., Marinel S., Desgardin G., 2002 [195]	Горячая осадка + сложная обработка, включая отжиг 100 ч в 7,5% O_2/N	77 К, 0 Э	8300
Rouessac V. et al., 1998 [199]	Горячая осадка + отжиг 100 ч в 7,5% O_2/N	77 К, 0 Э	10000
		5 К, 0 Э	100000

Во всех рассмотренных публикациях керамику получали горячей осадкой, что накладывало ограничение на режимы деформирования, и, как следствие, на возможности текстурирования сверхпроводника. Таким образом, метод КГД позволяет достичь высоких сверхпроводящих свойств без необходимости применения сложной термообработки. Однако, дополнительная оптимизация термообработки, такая как изменение состава газовой среды и выбор режима отжига относительно нее, может привести к дополнительному увеличению сверхпроводящих свойств.

4.3 Заключение по главе

В данной главе были представлены результаты экспериментов по последеформационному отжигу деформированных образцов Bi(Pb)_{2223} с целью восстановления сверхпроводящих свойств, а также результаты измерений сверхпроводящих свойств магнитометрическими методами. Свойства лучших образцов были сопоставлены с литературными данными, полученными на образцах керамики Bi(Pb)_{2223} , подвергнутых горячей осадке.

Выводы по главе 4

1. Найден режим отжига на воздухе деформированной керамики Bi(Pb)_{2223} , позволивший получить наиболее высокие параметры сверхпроводящего перехода: $T = 835^\circ\text{C}$, $t > 10\text{ч}$.
2. Размытие текстуры в процессе последеформационного отжига происходит из-за преимущественного роста колоний с небазисными ориентировкам, образовавшихся в ходе КГД и последующего охлаждения.
3. Наиболее высокими сверхпроводящими свойствами во всем интервале температур сверхпроводящего состояния обладают образцы, деформированные по режимам КГД $\omega_1/855^\circ\text{C}/25^\circ$ и $\omega_1/875^\circ\text{C}/25^\circ$, и отоженные при $T = 835^\circ\text{C}$, $t > 10\text{ч}$. В данных образцах наблюдается минимальное размытие текстуры.
4. Плотность критического тока образца, деформированного по режиму $\omega_1/875^\circ\text{C}/25^\circ$, сопоставима со свойствами лучших образцов, опубликованными в литературе.

Несмотря на полученные высокие сверхпроводящие свойства деформированной и отоженной керамики Bi(Pb)_{2223} , плотность центров пиннинга магнитного потока не контролировали. Следовательно, имеются перспективы для дополнительного повышения плотности критического тока сверхпроводящей керамики. Внесение дополнительных центров пиннинга является сложной задачей, поэтому она рассмотрена в следующей главе.

Глава 5. Влияние отжига под давлением после деформации на микроструктуру и текстуру керамики Bi(Pb)2223

Повышение плотности центров пиннинга магнитного потока необходимо для достижения высокой токонесущей способности. В связи с этим требуется выбрать метод и найти режим обработки, при котором происходит увеличение количества центров пиннинга, а другие важные для сверхпроводящих свойств характеристики по крайней мере не ухудшаются существенно. Наиболее перспективным методом внесения центров пиннинга магнитного потока для керамики Bi(Pb)2223 является увеличение плотности частиц несверхпроводящих фаз. В данной работе увеличение плотности частиц достигали путем контролируемого распада матричной фазы в результате кратковременного нагрева текстурированного образца, находящегося под квазигидростатическим давлением, в метастабильную область температур [165].

5.1 Отжиг под давлением деформированной керамики Bi(Pb)2223

Исходные образцы для эксперимента по контролируемому распаду представляли собой таблетки (диаметр ≈ 9 мм и высота $\approx 0,5$ мм) керамики Bi(Pb)2223 с острой базисной текстурой ($F_{(105)} = 0,996$). Образцы были получены КГД по режиму $\omega_1/865^\circ\text{C}/10^\circ$ под давлением $P = 10$ МПа. При данном режиме КГД получается однородный материал с минимальным количеством вторичных фаз, что удобно для контроля содержания и размера частиц вторичных фаз в процессе термообработки.

С целью изучения стабильности фазы Bi(Pb)2223 в условиях одновременного действия высокой температуры и квазигидростатического давления образцы подвергали изотермической выдержке в течение 15 минут при температурах $T = 925$ и 935°C под давлением $P = 10$ МПа. Давление поддерживали постоянным на уровне 10 МПа за счет плавного увеличения осевого усилия по мере увеличения поперечного сечения образца в результате осадки.

На рисунке 5.1 представлены дифрактограммы образцов, полученных в ходе экспериментов по контролируемому распаду матричной фазы Bi(Pb)2223 . Вы-

держка образца керамики под давлением при $T = 925^\circ\text{C}$ привела к слабому размытию базисной текстуры до $F_{(105)} = 0,982$. При этом пик, соответствующий фазе Bi(Pb)2212 , увеличился и отделился от пика Bi(Pb)2223 . Это свидетельствует о прохождении распада матричной фазы Bi(Pb)2223 с выделением фазы Bi(Pb)2212 . При $T = 935^\circ\text{C}$ пики фазы Bi(Pb)2223 исчезают, что свидетельствует о полном распаде матричной фазы по всему объему образца.

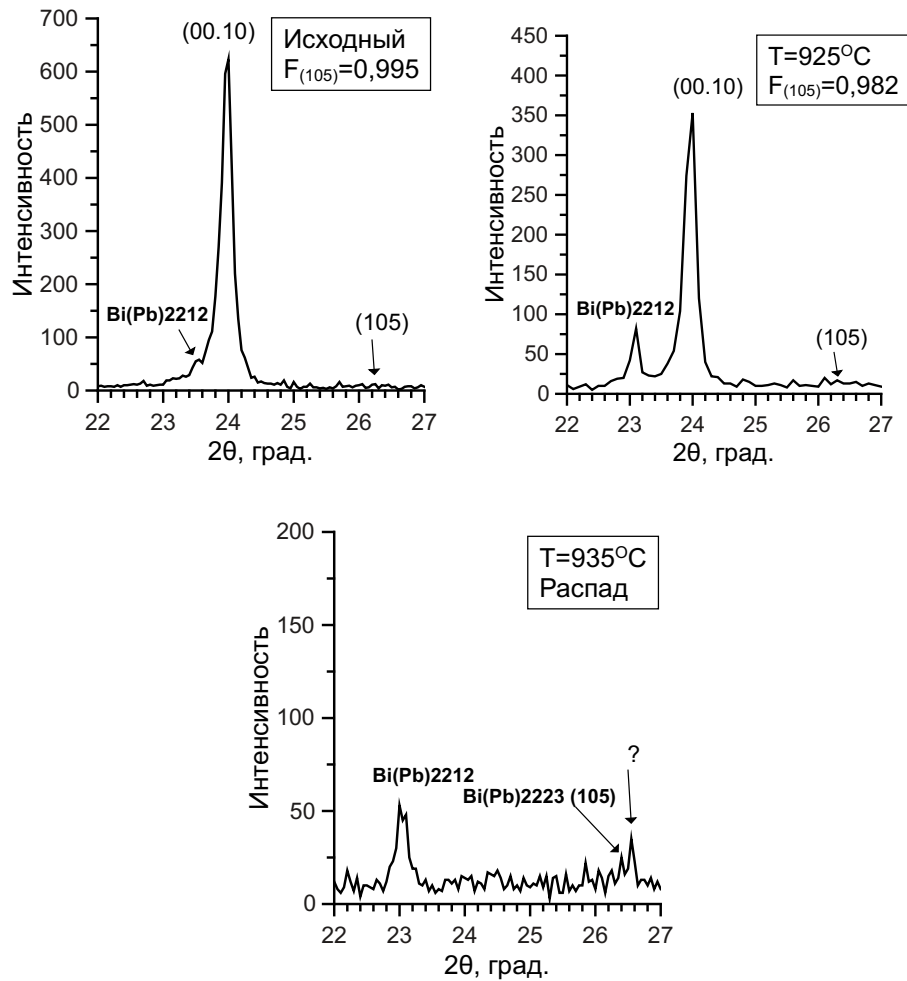
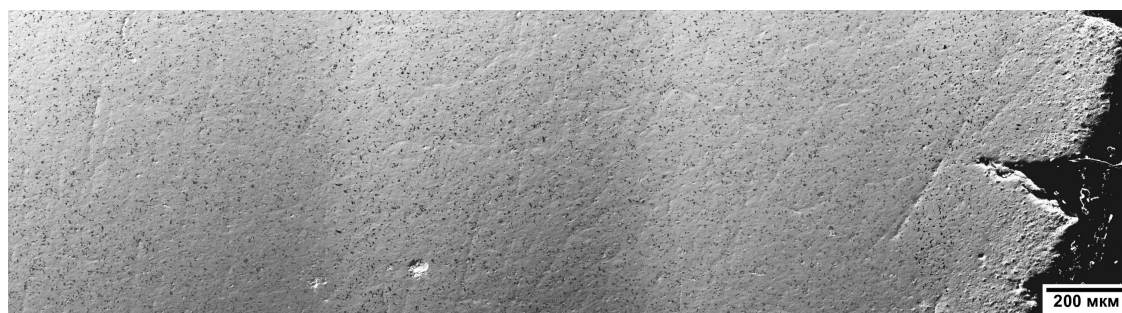


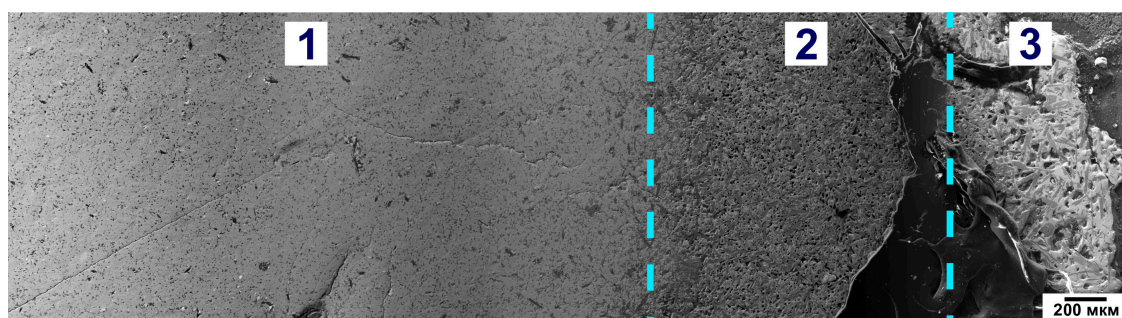
Рисунок 5.1 — Дифрактограммы деформированных образцов керамики на основе фазы Bi(Pb)2223 в исходном состоянии и выдержанных 15 мин под давлением $P = 10$ МПа при температурах $T = 925$ и 923°C .

5.2 Макро- и микроструктура деформированной керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ после отжига под давлением

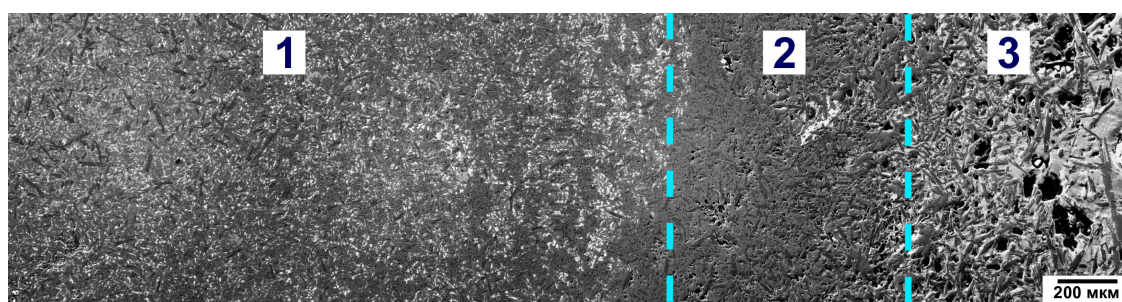
В деформированной керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ до отжига под давлением наблюдается однородная структура, состоящая преимущественно из матичной фазы $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ и частиц вторичной фазы 14-24, которые равномерно распределены по всему объему керамики (рисунок 5.2а).



(а)



(б)



(в)

Рисунок 5.2 — Электронные изображения макроструктуры шлифов керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ в режиме обратно отраженных электронов от центра до края (слева направо): (а) исходный образец ($\omega_1/865^\circ\text{C}/10^\circ$); (б) образец после выдержки в течение 15 мин при $P = 10$ МПа и $T = 925^\circ\text{C}$; (в) образец после выдержки в течение 15 мин при $P = 10$ МПа и $T = 935^\circ\text{C}$. Цифрами 1-3 в порядке возрастания радиуса отмечены зоны образца, отличающиеся микроструктурой и фазовым составом: 1 – $0,6R$; 2 – от $0,6$ до $0,8R$; 3 – более $0,8R$.

В результате выдержки деформированной керамики Vi(Pb)2223 в течение 15 мин под давлением $P = 10$ МПа при $T = 925^\circ\text{C}$ сформировалась неоднородная макроструктура вдоль радиуса (R) образца (рисунок 5.2б и 5.3). На расстоянии от центра до $0,6R$ образца однородность микроструктуры сохраняется. По фазовому составу данная зона соответствует деформированной керамике без дополнительной обработки за исключением присутствия небольшого количества крупных частиц фазы 2-1 аналогично деформации при $T_{\text{д}} = 875^\circ\text{C}$. Объемная доля вторичных фаз в данной зоне не превышает 5 об.%. На расстоянии около $0,6R$ произошел частичный распад фазы Vi(Pb)2223 с образованием большого количества частиц фаз 14-24, 2-1 (объемная доля частиц около 15 об.%) и фазы Vi(Pb)2212 . В области $0,6 - 0,8R$ наблюдается интенсивный распад фазы Vi(Pb)2223 , который к моменту прекращения обработки не завершается полностью, и объемная доля вторичных фаз составляет более 50 об.%. На расстоянии около $0,8R$ произошел полный распад Vi(Pb)2223 с выделением указанных выше фаз.

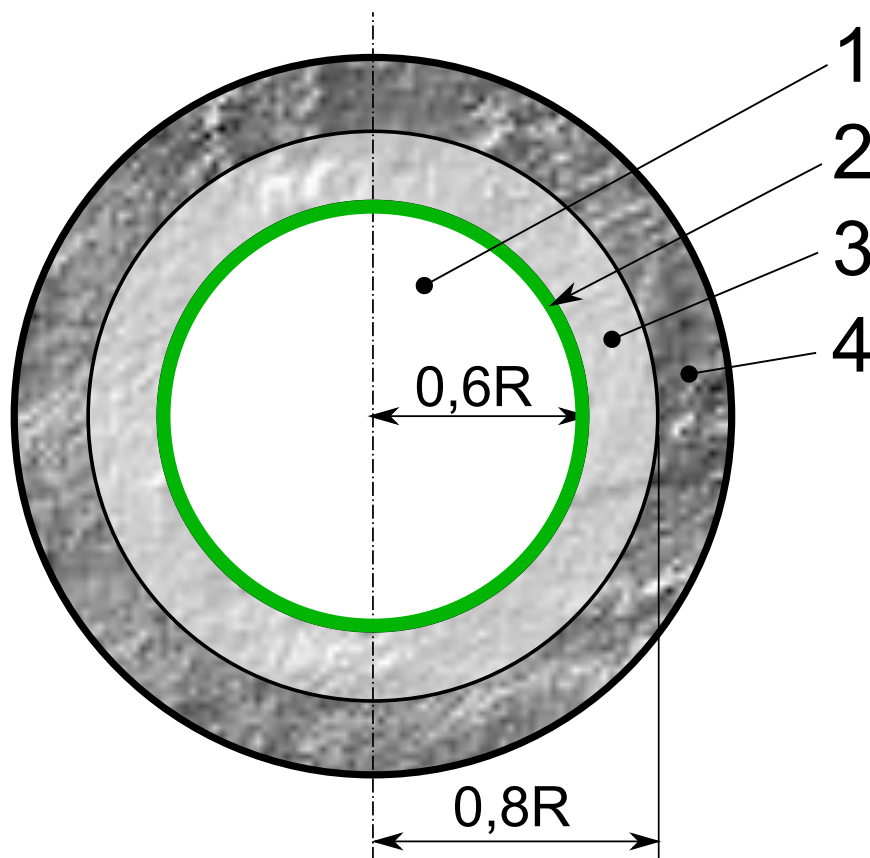


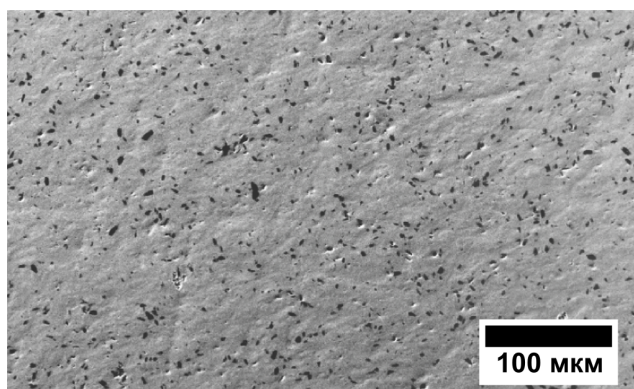
Рисунок 5.3 — Схема расположения структурных зон деформированной керамики Vi(Pb)2223 после отжига под давлением при температуре $T = 925^\circ\text{C}$ на разном расстоянии от центра образца: 1 – зона стабильности Vi(Pb)2223 ($0 - 0,6R$); 2 – зона слабого распада Vi(Pb)2223 ($0,6R$); 3 – зона неполного распада Vi(Pb)2223 ($0,6 - 0,8R$); 4 – зона полного распада Vi(Pb)2223 ($> 0,8R$).

После выдержки под давлением при $T = 935^\circ\text{C}$ также наблюдается неоднородность структуры по радиусу (рисунок 5.2в). В отличие от выдержки при $T = 925^\circ\text{C}$ распад произошел по всему объему образца, что согласуется с полученными дифрактограммами (рисунок 5.1). При этом зоны, различающиеся структурой, располагаются приблизительно на тех же расстояниях от центра образца, что и в случае с выдержкой деформированной керамики под давлением при $T = 925^\circ\text{C}$.

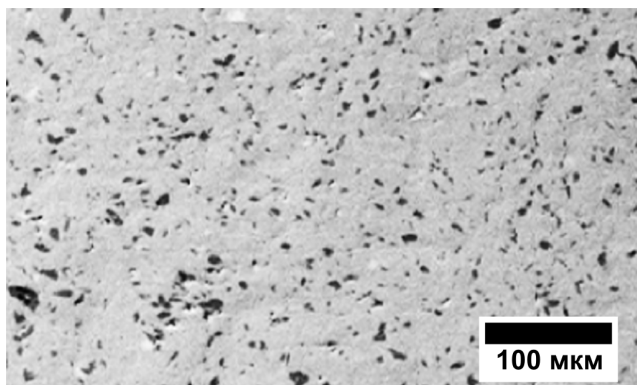
Неоднородность структуры по радиусу образцов, выдержанных в области температур существования метастабильной фазы Bi(Pb)_{2223} под давлением, связана с тем, что сформировавшиеся области находились в различных напряженных состояниях: до $0,6R$ образца действует квазигидростатическое давление, а дальше $0,6R$ (область распада фазы Bi(Pb)_{2223}) схема напряженного состояния разнородная — сжатие вдоль вертикальной оси и растяжение в перпендикулярном направлении. Таким образом, до $0,6R$ избыточный кислород «заперт» в кристаллической решетке, поэтому матричная фаза не распалась. В связи с отсутствием всестороннего сжатия дальше $0,6R$ радиуса избыточный кислород выходит из решетки Bi(Pb)_{2223} — фаза Bi(Pb)_{2223} в этой зоне распадается. Подтверждением выхода кислорода и распада Bi(Pb)_{2223} служит повышенная пористость в соответствующих участках исследуемых образцов.

Достижение высоких сверхпроводящих свойств напрямую связано с получением большой плотности сильных центров пиннинга магнитного потока. Как известно, такими центрами пиннинга являются соизмеримые с длиной когерентности несплошности в сверхпроводнике: скопления точечных дефектов кристаллической решетки, дислокации, наноразмерные частицы вторичных фаз, а также другие подходящие несплошности. Однако было обнаружено, что даже сравнительно крупные частицы несверхпроводящих фаз способны усиливать пиннинг магнитного потока [69; 96; 109; 110]. Это может происходить за счет того, что при увеличении площади поверхности частиц несверхпроводящих фаз повышается вероятность образования неровностей на границе со сверхпроводящей фазой. С другой стороны, причиной усиления пиннинга магнитного потока может служить повышенная плотность дислокаций и повышение полей напряжения, так как межфазная граница некогерентная. В микроструктурной зоне на расстоянии $0,6R$ от центра образца присутствует большое количество частиц вторичных фаз, а также сохраняется значительная доля фазы Bi(Pb)_{2223} . По этой причине данная микроструктурная зона представляет наибольший интерес для изучения.

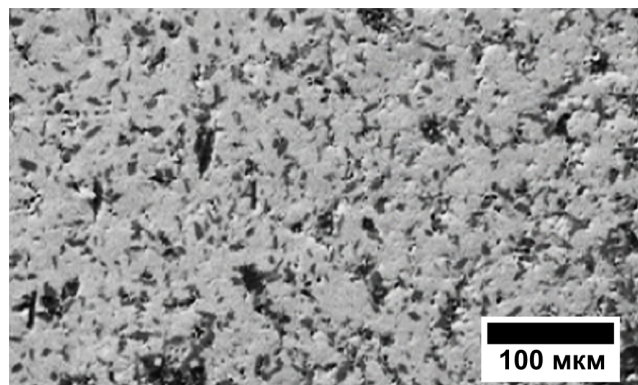
В исходном состоянии (рисунок 5.4а) суммарная объемная доля и средняя площадь частиц вторичных фаз практически не зависят от участка образца и составляют $3,80 \pm 0,23$ об.% и $6,15 \pm 0,14$ мкм², соответственно. Выдержка керамики под давлением 10 МПа при 925°С приводит к увеличению как объемной доли, так и средней площади частиц, а также к неоднородности параметров частиц вдоль радиуса образца (рисунок 5.4б и в). Объемная доля частиц вторичных фаз возрастает до $10,01 \pm 0,92$ об.% в центре и до $13,75 \pm 1,31$ об.% на расстоянии $0,6R$ от центра образца. Средняя площадь частиц вторичных фаз при этом увеличивается до $21,88 \pm 1,45$ мкм² в центре и до $28,77 \pm 2,91$ мкм² на расстоянии $0,6R$ от центра образца. Следует отметить, что площадь индивидуальных частиц вторичных фаз может быть меньше, т.к. имеет место коагуляция частиц.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 5.4 — Электронные изображения в режиме обратно отраженных электронов микроструктуры деформированной керамики $\text{Vi}(\text{Pb})2223$ $\omega_1/865^\circ\text{C}/10^\circ$ до (а) и после выдержки после выдержки в течение 15 мин при $P = 10$ МПа и $T = 925^\circ\text{C}$ в центре (б) и на расстоянии $0,6R$ от центра образца (в).

В работе [109] было обнаружено, что токонесущая способность сверхпроводящей керамики увеличивается при увеличении объемной доли относительно крупных частиц вторичных фаз приблизительно до 15%, что очень близко к наблюдаемой на расстоянии $0,6R$ от центра отожженного под давлением деформированного образца керамики. Из этого следует, что данный кольцевой участок шириной несколько сотен мкм может иметь повышенную токонесущую способность относительно исходного деформированного состояния.

5.3 Заключение по главе

В данной главе были представлены результаты распада под давлением деформированной керамики $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$.

Выводы по главе 5

1. Выдержка исследуемой керамики под квазигидростатическим давлением при $T = 925^\circ\text{C}$ в течение 15 мин приводит к слабому размыванию базисной текстуры матричной фазы $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$.
2. В результате выдержки под квазигидростатическим давлением керамики $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$ вдоль радиуса образца образовались зоны, отличающиеся микроструктурой, что связано с частичным выходом из кристаллической решетки избыточного кислорода (индекс x в формуле соединения).
3. В кольцевой зоне на расстоянии $0,6R$ от центра образца деформированной керамики $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$, выдержанной 15 мин при $T = 925^\circ\text{C}$, произошел частичный распад фазы $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$ с образованием повышенной объемной доли частиц вторичных фаз, которые могут служить центрами пиннинга магнитного потока.

Для увеличения кольцевой области образца с повышенным содержанием частиц — центров пиннинга магнитного потока — по-видимому, необходимо прикладывать меньшее квазигидростатическое давление и уменьшить температуру выдержки. Поэтому для нахождения условий более однородного распределения частиц вторичных фаз по объему керамики на основе фазы $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$ требуется провести систематическое исследование зависимости характеристик текстуры и микроструктуры от давления, температуры и времени выдержки под давлением, что является предметом дальнейших исследований.

Заключение

Основные выводы и результаты работы заключаются в следующем.

1. В процессе горячего КГД острая текстура ($F_{(105)} > 0,98$) формируется при $T_d = 855 - 875^\circ\text{C}$. При $T_d = 855 - 865^\circ\text{C}$ по мере увеличения угла кручения α наблюдается согласованное возрастание, достижение максимума, и последующее убывание остроты базисной текстуры $F_{(105)}$, средней площади частиц вторичных фаз (S) и средней длины колоний $\text{Bi(Pb)}_2\text{2223}$ (L). При $T_d = 875^\circ\text{C}$ корреляция $F(\alpha)$ и $S(\alpha)$ сохраняется, однако на зависимости $L(\alpha)$ вместо ожидаемого максимума наблюдается минимум, что связано с выделением частиц $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$.
2. При горячей деформации вблизи частиц вторичных фаз формируются мелкие пластины матричной фазы $\text{Bi(Pb)}_2\text{2223}$, имеющие преимущественно небазисные ориентировки. Такие колонии прорастают через частицы вторичных фаз $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$, вызывая их измельчение.
3. Обнаружен эффект деформационно-стимулированного роста колоний, заключающийся в том, что увеличение скорости кручения с $5,14 \cdot 10^{-5}$ до $1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин приводит к увеличению максимальной длины колоний фазы $\text{Bi(Pb)}_2\text{2223}$ с 2,5 до 3,0 мкм.
4. Отжиг на воздухе при 835°C длительностью более 10 ч приводит к восстановлению параметров сверхпроводящего перехода ($T_{\chi''} = 99 - 103\text{K}$). В процессе отжига рост колоний с небазисными ориентировками, возникших в процессе деформации, приводит к размытию текстуры в степени, зависящей от режима деформации.
5. Методом горячего КГД по режиму $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_d = 875^\circ\text{C}$, $\alpha = 25^\circ$ с последующим отжигом на воздухе при 835°C , 14 ч получена ВТСП керамика $\text{Bi(Pb)}_2\text{2223}$ с плотностью критического тока $J_c(77\text{ K}, 100\text{ Э}) = 9,3 \cdot 10^3\text{ A/cm}^2$ и $J_c(30\text{ K}, 100\text{ Э}) = 9 \cdot 10^5\text{ A/cm}^2$.
6. Отжиг под квазигидростатическим давлением 10 МПа при температуре 925°C керамики $\text{Bi(Pb)}_2\text{2223}$ с острой базисной текстурой приводит к размытию текстуры с $F_{(105)} = 0,995$ до 0,982. На расстоянии 0,6 радиуса образца образуется кольцевой участок с повышенной объемной долей частиц вторичных фаз $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$. Данный участок

образца может обладать повышенной энергией пиннинга магнитного потока.

7. Предложен графический метод анализа фазового состава многофазных материалов на основе сортировки таблицы данных точечных спектров, накопленных методом энерго-дисперсионной спектроскопии. Метод позволяет обрабатывать большие объемы данных и идентифицировать частицы фаз мельче области генерации характеристического излучения.

Список литературы

1. *Majewski, P.* Materials aspects of the high-temperature superconductors in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$ / P. Majewski // *Journal of Materials Research*. — 2000. — Vol. 15, no. 4. — P. 854—870.
2. *Maeda, H.* Bismuth-based high-temperature superconductors / H. Maeda. — CRC Press, 1996. — 656 p.
3. *Murayama, N.* Hot forging with heat treatment of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O / N. Murayama, J. B. Vander Sande // *Physica C: Superconductivity*. — 1995. — Vol. 241, no. 3/4. — P. 235—246.
4. Processing and superconducting properties of highly textured Bi(Pb)-2223 ceramics by sinter-forging / V. Rouessac [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1996. — Vol. 268, no. 3/4. — P. 225—232.
5. *Noudem, J. G.* Recent developments in processing and performance of hot stacked-sinter forged Bi2223 ceramics / J. G. Noudem, E. Guilmeau, D. Chateigner // *Physica C: Superconductivity*. — 2003. — Vol. 391, no. 3. — P. 265—271.
6. *Imayev, M. F.* The effect of deformation temperature on the microstructure and texture in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ceramics processed by torsion under pressure / M. F. Imayev, D. B. Kabirova, A. V. Dementyev // *New research on YBCO superconductors* / ed. by D. M. Friedman. — NOVA Publishers, 2008. — P. 235—252.
7. Microstructure, texture and superconducting properties of Bi2212 ceramics, deformed by torsion under pressure / M. F. Imayev [et al.] // *Physica C: Superconductivity and its applications*. — 2007. — Vol. 467, no. 1/2. — P. 14—26.
8. Introduction of pinning centres into Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductors / S. X. Dou [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 1997. — Vol. 10, 7A. — A52.
9. *Казин, П. Е.* Микрокомпози́ты на основе сверхпроводящих купратов / П. Е. Казин, Ю. Д. Третьяков // *Успехи Химии*. — 2003. — Т. 72, № 10. — С. 960—977.
10. Fabrication of Bi(Pb)SrCaCuO Thin Film of High-Tc Phase / T. Yotsuya [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1989. — Vol. 28, 6A. — P. L972.

11. Oriented BSCCO thick film coatings on polycrystalline MgO / J. Spann [et al.] // Journal of Materials Research. — 1990. — Vol. 5, no. 6. — P. 1163—1168.
12. Status of HTS superconductors: Progress in improving transport critical current densities in HTS Bi-223 tapes and coils / C. Rosner [et al.] // Cryogenics. — 1992. — Vol. 32, no. 11. — P. 940—948.
13. *Jin, S.* Processing and fabrication techniques for bulk high-T_c superconductors: a critical review / S. Jin, J. Graebner // Materials Science and Engineering: B. — 1991. — Vol. 7, no. 4. — P. 243—260.
14. *Kuznetsov, S. B.* Combined system of levitation, propulsion and guidance for Maglev vehicles using high-temperature superconducting magnetic potential well / S. B. Kuznetsov // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. — 1995. — Vol. 5, no. 2. — P. 614—617.
15. HTS large scale application using BSCCO conductor / K. Sato [et al.] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. — 1997. — Vol. 7, no. 2. — P. 345—350.
16. High-T_c superconducting materials for electric power applications / D. Larbalestier [et al.] // Nature. — 2001. — Vol. 414, no. 6861. — P. 368.
17. Thin film HT_c SQUID construction and characterisation / M. Keene [et al.] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. — 1993. — Vol. 3, no. 1. — P. 2430—2433.
18. Terahertz emission and detection both based on high-T_c superconductors: Towards an integrated receiver / D. An [et al.] // Applied Physics Letters. — 2013. — Vol. 102, no. 9. — P. 092601.
19. Design and realization of an all d-wave dc π -superconducting quantum interference device / R. R. Schulz [et al.] // Applied Physics Letters. — 2000. — Vol. 76, no. 7. — P. 912—914.
20. *Devoret, M. H.* Implementing qubits with superconducting integrated circuits / M. H. Devoret, J. M. Martinis // Experimental Aspects of Quantum Computing. — Springer, 2005. — P. 163—203.
21. Electrochemical and optical devices based on molecule/high-T_c superconductor structures / D. C. Jurbergs [et al.] // Electrochimica Acta. — 1995. — Vol. 40, no. 10. — P. 1319—1329.

22. *Xiong, W.* Fabrication of High-T_c Superconducting Electronic Devices Using the Laser-Writing Technique / W. Xiong, W. Kula, R. Sobolewski // *Advances in Cryogenic Engineering Materials*. — Springer, 1994. — P. 385—391.
23. Design and test results of a BSCCO-2223 magnet for gyrotron application / R. W. McGhee [et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. — 2005. — Vol. 15, no. 2. — P. 1189—1191.
24. Performance and applications of bulk Bi-2223 HTS bars produced using a hot-press technique / J. Jin [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 2000. — Vol. 341. — P. 2621—2622.
25. *Palka, R.* Modelling of high temperature superconductors and their practical applications / R. Palka // *International Compumag Society Newsletter*. — 2005. — Vol. 12, no. 3. — P. 3—12.
26. *Hull, J. R.* Concepts for using trapped-flux bulk high-temperature superconductor in motors and generators / J. R. Hull, M. Strasik // *Superconductor Science and Technology*. — 2010. — Vol. 23, no. 12. — P. 124005.
27. Inductive superconducting fault current limiters with Y123 thin-film washers versus Bi2223 bulk rings as secondaries / M. R. Osorio [et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. — 2006. — Vol. 16, no. 3. — P. 1937—1942.
28. Quench in bulk HTS materials-application to the fault current limiter / P. Tixador [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 2000. — Vol. 13, no. 5. — P. 493.
29. Electrical and magnetic characterization of BSCCO and YBCO HTS tapes for fault current limiter application / J. S. Lamas [et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. — 2011. — Vol. 21, no. 3. — P. 3398—3402.
30. Feasibility of a goods transportation system with a superconducting magnetic levitation guide—load characteristics of a magnetic levitation guide using a bulk high-T_c superconductor / M. Okano [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 2003. — Vol. 386. — P. 500—505.
31. Stability of the maglev vehicle model using bulk high T_c superconductors at low speed / J. Zheng [et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. — 2007. — Vol. 17, no. 2. — P. 2103—2106.

32. Wang, J. Recent development of high temperature superconducting Maglev system in China / J. Wang, S. Wang, J. Zheng // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. — 2009. — Vol. 19, no. 3. — P. 2142—2147.
33. Hull, J. R. Applications of bulk high-temperature superconductors / J. R. Hull, M. Murakami // Proceedings of the IEEE. Vol. 92. — IEEE. 2004. — P. 1705—1718.
34. Superconductor bearings, flywheels and transportation / F. Werfel [et al.] // Superconductor Science and Technology. — 2011. — Vol. 25, no. 1. — P. 014007.
35. Полущенко, О. Л. Роторная система с магнитными опорами на основе объемных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) / О. Л. Полущенко, Н. А. Нижельский, М. А. Сысоев // Известия Высших Учебных Заведений. Машиностроение. — 2011. — № 3. — С. 59—66.
36. Developments of superconducting motor with YBCO bulk magnets / M. Hirakawa [et al.] // Physica C: Superconductivity. — 2003. — Vol. 392. — P. 773—776.
37. Majewski, P. BiSrCaCuO High-Tc Superconductors / P. Majewski // Advanced Materials. — 1994. — Vol. 6, no. 6. — P. 460—469.
38. Parinov, I. A. Microstructure and properties of high-temperature superconductors / I. A. Parinov. — Springer Science & Business Media, 2013.
39. Novel structural features of Pb-stabilised Bi-2223 high-Tc phase from neutron-diffraction study / A. Sequeira [et al.] // Physica C: Superconductivity. — 1990. — Vol. 167, no. 3/4. — P. 291—296.
40. Maljuk, A. Floating zone growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductor / A. Maljuk, C. Lin // Crystals. — 2016. — Vol. 6, no. 5. — P. 62.
41. Anisotropy of the critical current in silver sheathed $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ tapes / Q. Hu [et al.] // Journal of Applied Physics. — 1995. — Vol. 78, no. 2. — P. 1123—1130.
42. Origin of the incommensurate modulation of the 80-K superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.21}$ derived from isostructural commensurate $\text{Bi}_{10}\text{Sr}_{15}\text{Fe}_{10}\text{O}_{46}$. / Y. P. Le [et al.] // Physical Review B: Condensed Matter. — 1989. — Vol. 40, no. 10. — P. 6810—6816.

43. Structural features of the Incommensurate modulation in the Pb-doped Bi-2223 high-Tc phase revealed by direct-method electron diffraction analysis / Y. Mo [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 1992. — Vol. 5, no. 2. — P. 69.
44. Growth, structure and physical properties of single crystals of pure and Pb-doped Bi-based high Tc superconductors / E. Giannini [et al.] // *Current Applied Physics*. — 2008. — Vol. 8, no. 2. — P. 115—119.
45. Preparation, structure, and properties of the superconducting compound series $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ with $n= 1, 2,$ and 3 / J. M. Tarascon [et al.] // *Physical Review B*. — 1988. — Vol. 38, no. 13. — P. 8885.
46. Zhou, C. Effect of oxygen on superconductivity and structure of Bi-system superconductor / C. Zhou, D. Tao, T. Chen // *Physica C: Superconductivity*. — 1991. — Vol. 180, no. 5/6. — P. 365—372.
47. c-axis lattice dynamics in Bi-based cuprate superconductors / N. Kovaleva [et al.] // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 69, no. 5. — P. 054511.
48. Phase equilibria and crystallography of ceramic oxides / W. Wong-Ng [et al.] // *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*. — 2001. — Vol. 106, no. 6. — P. 1097.
49. Majewski, P. Phase diagram studies in the system Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-Ag / P. Majewski // *Superconductor Science and Technology*. — 1997. — Vol. 10, no. 7. — P. 453.
50. Maier, D. In Situ Investigation of Phase Equilibria and Growth Mechanisms of Compositions near the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Stoichiometry by High-Temperature Optical Microscopy / D. Maier, A. Kulakov // *Crystal Growth & Design*. — 2005. — Vol. 5, no. 5. — P. 1751—1754.
51. The evolution of Bi-2223 phase and liquid phase during the first heat treatment in Bi-2223/Ag superconducting tapes / T.-M. Qu [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 2008. — Vol. 468, no. 15—20. — P. 1767—1770.
52. Melting investigation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ by high temperature X-ray diffraction and quenching / C. Park [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1998. — Vol. 304, no. 3. — P. 265—276.

53. Reversible melting and equilibrium phase formation of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ / E. Giannini [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 2002. — Vol. 15, no. 11. — P. 1577.
54. *Fujii, T.* Single-crystal growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223) by TSFZ method / T. Fujii, T. Watanabe, A. Matsuda // *Journal of Crystal Growth*. — 2001. — Vol. 223, no. 1/2. — P. 175—180.
55. Single crystals of triple-layered cuprates $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$: growth, annealing and characterization / B. Liang [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 2002. — Vol. 383, no. 1/2. — P. 75—88.
56. Growth and characterization of Bi–Sr–Ca–Cu–O superconducting fibers / C. Kim [et al.] // *Materials Research Bulletin*. — 1991. — Vol. 26, no. 1. — P. 29—39.
57. *Lee, S.* Fast synthesis and single crystal growth of Pb-free and Pb-doped Bi-2223 superconductors using alkali chlorides flux technique / S. Lee, A. Yamamoto, S. Tajima // *Physica C: Superconductivity*. — 2001. — Vol. 357. — P. 341—344.
58. Partial melting and HIP processing of Bi(2223): bulk and tapes / E. Giannini [et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. — 2003. — Vol. 13, no. 2. — P. 3008—3013.
59. Stabilizing the high-Tc superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ by Pb substitution / B. Statt [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1988. — Vol. 156, no. 2. — P. 251—255.
60. Synthesis, microstructural evolution and the role of substantial addition of PbO during the final processing of (Bi,Pb)-2223 superconductors / F. B. Azzouz [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 2001. — Vol. 356, no. 1. — P. 83—96.
61. Microstructural dynamics of Bi-2223/Ag tapes annealed in 8% O₂ / L. G. Andersen [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 2002. — Vol. 15, no. 2. — P. 190.
62. Phase transformation and liquid phase conversion during the final processing of Bi-2223/Ag PIT tapes and their influence on critical current density / H. Liu [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1999. — Vol. 325, no. 1/2. — P. 70—76.

63. Low level mobile liquid droplet mechanism allowing development of large platelets of high-Tc “Bi-2223” phase within a ceramic / P. E. Morgan [и др.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1991. — Т. 176, № 1—3. — С. 279—284.
64. *Dou, S.* Ag-sheathed Bi(Pb)SrCaCuO superconducting tapes / S. Dou, H. Liu // *Superconductor Science and Technology*. — 1993. — Vol. 6, no. 5. — P. 297.
65. *Bernik, S.* The thermal stability of Bi superconductors in the Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O system / S. Bernik, M. Hrovat, D. Kolar // *Superconductor Science and Technology*. — 1994. — Vol. 7, no. 12. — P. 920.
66. Oxygen stoichiometry, phase stability, and thermodynamic behavior of the lead-doped Bi-2223 and Ag/Bi-2223 systems / M. Tetenbaum [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1995. — Vol. 249, no. 3/4. — P. 396—402.
67. *Moon, R. J.* Thermal instability of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ in contact with silver / R. J. Moon, K. P. Trumble, K. J. Bowman // *Journal of Materials Research*. — 1999. — Vol. 14, no. 3. — P. 652—664.
68. *Saint-James, D. D.* Saint-James and PG de Gennes, *Phys. Lett.* 7, 306 (1963). / D. Saint-James // *Phys. Lett.* — 1963. — Vol. 7. — P. 306.
69. *Matsushita, T.* Flux pinning in superconductors. Vol. 164 / T. Matsushita. — Springer, 2007. — 475 p.
70. *Träuble, H.* Flux-Line Arrangement in Superconductors as Revealed by Direct Observation / H. Träuble, U. Essmann // *Journal of Applied Physics*. — 1968. — Vol. 39, no. 9. — P. 4052—4059.
71. Scanning-tunneling-microscope observation of the Abrikosov flux lattice and the density of states near and inside a fluxoid / H. Hess [et al.] // *Physical Review Letters*. — 1989. — Vol. 62, no. 2. — P. 214.
72. Real-time magneto-optical imaging of vortices in superconducting NbSe₂ / P. E. Goa [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 2001. — Vol. 14, no. 9. — P. 729.
73. *Mints, R. G.* Vortices in magnetically coupled superconducting layered systems / R. G. Mints, V. G. Kogan, J. R. Clem // *Physical Review B*. — 2000. — Vol. 61, no. 2. — P. 1623.
74. *Clem, J. R.* Pancake vortices / J. R. Clem // *Journal of Superconductivity*. — 2004. — Т. 17, № 5. — С. 613—629.

75. Orientation Dependence of Grain-Boundary Critical Currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Bicrystals / D. Dimos [et al.] // *Physical Review Letters*. — 1988. — Vol. 61, no. 2. — P. 219.
76. *Dimos, D.* Superconducting transport properties of grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ bicrystals / D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart // *Physical Review B*. — 1990. — Vol. 41, no. 7. — P. 4038.
77. *Hilgenkamp, H.* Grain boundaries in high- T_c superconductors / H. Hilgenkamp, J. Mannhart // *Reviews of Modern Physics*. — 2002. — Vol. 74, no. 2. — P. 485.
78. 'Brick wall' or 'rail switch' the role of low-angle ab-axis grain boundaries in critical current of BSCCO tapes / Y. Li [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 1995. — Vol. 8, no. 10. — P. 764.
79. Weak link behavior of grain boundaries in Nd-, Bi-, and Tl-based cuprate superconductors / M. Kawasaki [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 1993. — Vol. 62, no. 4. — P. 417—419.
80. Orientation dependence of grain-boundary critical current densities in high- T_c bicrystals / T. Amrein [et al.] // *Physical Review B*. — 1995. — Vol. 51, no. 10. — P. 6792.
81. *Chisholm, M.* Structural origin of reduced critical currents at $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grain boundaries / M. Chisholm, S. Pennycook // *Nature*. — 1991. — Vol. 351, no. 6321. — P. 47.
82. *Laval, J.* Atomic structure of grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ / J. Laval, W. Swiatnicki // *Physica C: Superconductivity*. — 1994. — Vol. 221, no. 1/2. — P. 11—19.
83. Model for the low-temperature transport of Bi-based high-temperature superconducting tapes / L. Bulaevskii [et al.] // *Physical Review B*. — 1992. — Vol. 45, no. 5. — P. 2545.
84. A model for the critical current in $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ silver-sheathed tapes: The role of small-angle c-axis grain boundaries and of the texture / B. Hensel [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1993. — Vol. 205, no. 3/4. — P. 329—337.
85. Limits to the critical current in high- T_c superconducting tapes / L. Bulaevskii [et al.] // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 48, no. 18. — P. 13798.

86. Grain boundary misorientations and percolative current paths in high-J c powder-in-tube $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_3\text{O}_x$ / A. Goyal [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 1995. — Vol. 66, no. 21. — P. 2903—2905.
87. *Specht, E.* 2D and 3D percolation in high-temperature superconductors / E. Specht, A. Goyal, D. Kroeger // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 53, no. 6. — P. 3585.
88. *Lay, K.* Critical currents in aligned YBCO and BSCCO superconductors / K. Lay // *AIP Conference Proceedings*. Vol. 219. — AIP. 1991. — P. 119—129.
89. Electromagnetic coupling character of [001] twist boundaries in sintered $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ bicrystals / J.-L. Wang [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1994. — Vol. 230, no. 1/2. — P. 189—198.
90. Percolative current flow in high-J c, polycrystalline high-T c superconductors / A. Goyal [et al.] // *JOM*. — 1996. — Vol. 48, no. 10. — P. 24—29.
91. *Шмидт, В. В.* Введение в физику сверхпроводников. Изд. 2-е, испр. и доп. / В. В. ШМИДТ. — М. : МЦНМО, 2000. — 402 с.
92. *Takezawa, N.* Optimal size of an insulating inclusion acting as a pinning center for magnetic flux in superconductors: Calculation of pinning force / N. Takezawa, K. Fukushima // *Physica C: Superconductivity*. — 1997. — Vol. 290, no. 1/2. — P. 31—37.
93. Measurements of the absolute value of the penetration depth in high-T c superconductors using a low-T c superconductive coating / R. Prozorov [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2000. — Vol. 77, no. 25. — P. 4202—4204.
94. Measurement of the ab plane anisotropy of microwave surface impedance of untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ single crystals / K. Zhang [et al.] // *Physical Review Letters*. — 1994. — Vol. 73, no. 18. — P. 2484.
95. *Askerzade, I.* Temperature dependence of some superconducting state parameters of a bulk MgB_2 in two-band Ginzburg–Landau theory / I. Askerzade // *Physica C: Superconductivity*. — 2003. — Vol. 390, no. 4. — P. 281—285.
96. Flux pinning due to nonsuperconducting particles in melt processed YBaCuO superconductors / M. Murakami [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1991. — Vol. 185. — P. 321—326.

97. The effect of nanometer Ca_2PbO_4 precipitates on flux pinning in Bi-2223/Ag tapes / B. Zhao [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 2000. — Vol. 337, no. 1–4. — P. 145–149.
98. *Chudnovsky, E.* Pinning by oxygen vacancies in high-T_c superconductors / E. Chudnovsky // *Physical Review Letters*. — 1990. — Vol. 65, no. 24. — P. 3060.
99. Strong flux pinning due to dislocations associated with stacking faults in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films prepared by fluorine-free metal organic deposition / H. Yamasaki [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 2010. — Vol. 23, no. 10. — P. 105004.
100. Lattice defects and flux pinning in crystallized metal-oxide glasses in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system / D. Shi [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 1989. — Vol. 55, no. 13. — P. 1354–1356.
101. Pinning mechanisms in Ag-sheathed Bi(Pb)SrCaCuO tapes / H. Liu [et al.] // *Physica C: Superconductivity and its Applications*. — 1993. — Vol. 213, no. 1/2. — P. 95–102.
102. Evidence for vortex pinning by dislocations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ low-angle grain boundaries / A. Diaz [et al.] // *Physical Review Letters*. — 1998. — Vol. 80, no. 17. — P. 3855.
103. *Pande, C.* A model of flux pinning by grain boundaries in type-II superconductors / C. Pande, M. Suenaga // *Applied Physics Letters*. — 1976. — Vol. 29, no. 7. — P. 443–444.
104. *Müller, K.-H.* Flux pinning at grain boundaries in Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O ceramic superconductors / K.-H. Müller, M. Nikolo, R. Driver // *Physical Review B*. — 1991. — Vol. 43, no. 10. — P. 7976.
105. Effect of twin boundaries on flux pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ at low and intermediate magnetic fields / D. Kaiser [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1991. — Vol. 70, no. 10. — P. 5739–5741.
106. Enhancement of transport critical current densities at 75 K in $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y/\text{Ag}$ tapes by means of fission tracks from irradiation by 0.8 GeV protons / H. Safar [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 1995. — Vol. 67, no. 1. — P. 130–132.

107. Dislocation networks in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ single crystals / P. Shang [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 1993. — Vol. 63, no. 6. — P. 827—829.
108. *Koblischka, M. R.* Temperature-dependent scaling of pinning force data in Bi-based high-Tc superconductors / M. R. Koblischka, J. Sosnowski // *The European Physical Journal B: Condensed Matter and Complex Systems*. — 2005. — Vol. 44, no. 3. — P. 277—280.
109. *Lee, D.* Influences of Y_2BaCuO_5 particle size and content on the transport critical current density of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor / D. Lee, V. Selvamanickam, K. Salama // *Physica C: Superconductivity*. — 1992. — Vol. 202, no. 1/2. — P. 83—96.
110. Yttrium oxide inclusions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thin films: Enhanced flux pinning and relation to copper oxide surface particles / T. Selinder [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1992. — Vol. 202, no. 1/2. — P. 69—74.
111. *Yeshurun, Y.* Giant flux creep and irreversibility in an Y-Ba-Cu-O crystal: an alternative to the superconducting-glass model / Y. Yeshurun, A. Malozemoff // *Physical Review Letters*. — 1988. — Vol. 60, no. 21. — P. 2202.
112. *Müller, K.* Flux trapping and superconductive glass state in $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}:\text{Ba}$ / K. Müller, M. Takashige, J. Bednorz // *Physical Review Letters*. — 1987. — Vol. 58, no. 11. — P. 1143.
113. Oxygen isotope effect in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ ($n= 1, 2, 3$) single crystals / X.-J. Chen [et al.] // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 76, no. 14. — P. 140502.
114. *Yin, S.* Kinetic study of the peritectic transition of a Bi-2223 superconductor / S. Yin, H.-C. Kao, C. Wang // *Physica C: Superconductivity*. — 1994. — Vol. 235. — P. 323—324.
115. Hole doping in Pb-free and Pb-substituted $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ superconductors / M. Karppinen [et al.] // *Physical Review B*. — 2003. — Vol. 68, no. 5. — P. 054502.
116. Relation between Superconducting Tc and Hole Concentration: Hall Effect Measurement and Chemical Analysis in Charge-Doped and Oxygen-Doped System $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / K. Takita [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1988. — Vol. 27, 9A. — P. L1676.

117. Superconducting properties of bilayer cuprates: role of CuO chains / R. Tripathi [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 2000. — Vol. 334, no. 3/4. — P. 215—228.
118. Effect of oxygen-doping on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ vortex matter: crossover from electromagnetic to Josephson interlayer coupling / A. Piriou [et al.] // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77, no. 18. — P. 184508.
119. Wide-range oxygen doping of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ / C. Kendziora [et al.] // *Physical Review B*. — 1993. — Vol. 48, no. 5. — P. 3531.
120. Heat treatment studies on Bi-2212/Ag tapes fabricated using a powder-in-tube technique / K. Thangaraj [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 2000. — Vol. 13, no. 7. — P. 1035.
121. *Khalil, S.* Vacuum heat treatment effect on the thermophysical properties of BSCCO system / S. Khalil, A. Ahmed // *Physica C: Superconductivity*. — 2007. — Vol. 452, no. 1/2. — P. 21—28.
122. Silver-sheathed Bi(2223) wire and application / K. Sato [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1991. — Vol. 190, no. 1/2. — P. 50—52.
123. Deformation processing of wires and tapes using the oxide-powder-in-tube method / D. Korzekwa [et al.] // *Applied Superconductivity*. — 1994. — Vol. 2, no. 3/4. — P. 261—270.
124. The powder-in-tube processing and properties of Bi-2223 / U. Balachandran [et al.] // *JOM*. — 1993. — Vol. 45, no. 9. — P. 54—57.
125. *Sandhage, K. H.* Critical issues in the OPIT processing of high- J_c BSCCO superconductors / K. H. Sandhage, G. N. Riley, W. L. Carter // *JOM*. — 1991. — Vol. 43, no. 3. — P. 21—25.
126. *Han, Z.* The mechanical deformation of superconducting BiSrCaCuO/Ag composites / Z. Han, P. Skov-Hansen, T. Freltoft // *Superconductor Science and Technology*. — 1997. — Vol. 10, no. 6. — P. 371.
127. Creep of silver at 900°C / K. Goretta [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 1996. — Vol. 9, no. 5. — P. 422.
128. *Gao, W.* Increasing the critical current density of BSCCO/Ag superconducting microcomposites by mechanical deformation / W. Gao, J. B. Vander Sande // *Physica C: Superconductivity*. — 1991. — Vol. 181, no. 1—3. — P. 105—120.

129. Direct evidence for residual, preferentially-oriented cracks in rolled and pressed Ag-clad BSCCO-2223 tapes and their effect on the critical current density / J. Parrell [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 1996. — Vol. 9, no. 5. — P. 393.
130. *James, M.* Correlation between cold deformation and microcrack formation in BSCCO-2223 powder in tube superconductor / M. James, S. Ashworth, B. Glowacki // *Applied Superconductivity*. — 1996. — Vol. 4, no. 1/2. — P. 25—33.
131. *Grasso, G.* Optimization of the preparation parameters of monofilamentary Bi(2223) tapes and the effect of the rolling pressure on j_c / G. Grasso, A. Jeremie, R. Flukiger // *Superconductor Science and Technology*. — 1995. — Vol. 8, no. 11. — P. 827.
132. Electromagnetic granularity, critical current density, and low- T_c phase formation at the grain boundaries in $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ silver-sheathed tapes / A. Umezawa [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1992. — Vol. 198, no. 3/4. — P. 261—272.
133. Further evidence that the critical current density of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ silver-sheathed tapes is controlled by residual layers of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ at (001) twist boundaries / A. Umezawa [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1994. — Vol. 219, no. 3/4. — P. 378—388.
134. Insights into the phase relationships involved in the Bi-2223 melting and crystallization regions / A. Polasek [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 2004. — Vol. 408. — P. 860—861.
135. *Bencze, L.* Fabrication of an HTSC electrical switch / L. Bencze, A. Szalay, I. Vajda // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 1994. — Vol. 41, no. 1—3. — P. 70—73.
136. *Mamalis, A.* Manufacturing of bulk high- T_c superconductors / A. Mamalis // *International Journal of Inorganic Materials*. — 2000. — Vol. 2, no. 6. — P. 623—633.
137. Melt-textured growth of polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with high transport J_c at 77 K / S. Jin [et al.] // *Physical Review B*. — 1988. — Vol. 37, no. 13. — P. 7850.

138. Textured crystal growth of Bi(Pb)2212 bulk ceramics in high magnetic field / W. Chen [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. — 1999. — Vol. 204, no. 1/2. — P. 69—77.
139. Microstructure and critical current density of zone melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ / P. McGinn [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 1990. — Vol. 57, no. 14. — P. 1455—1457.
140. Processing of textured BSCCO superconductors by laser-induced directional solidification / J. Diez [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 1998. — Vol. 11, no. 1. — P. 101.
141. Ag distribution in thick Bi-2212 floating zone textured rods / A. Sotelo [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2005. — Vol. 25, no. 12. — P. 2947—2950.
142. Laser textured Bi-2212 in planar geometries / M. Mora [et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. — 2003. — Vol. 13, no. 2. — P. 3188—3191.
143. Very large superconducting currents induced by growth tailoring / F. M. Costa [et al.] // *Crystal Growth & Design*. — 2015. — Vol. 15, no. 5. — P. 2094—2101.
144. *Salama, K.* Progress in melt texturing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor / K. Salama, D. F. Lee // *Superconductor Science and Technology*. — 1994. — Vol. 7, no. 4. — P. 177.
145. Partial melt growth process of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ textured tapes on silver / J.-i. Kase [et al.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1990. — Vol. 29, 7A. — P. L1096.
146. Preparation of the textured Bi-based oxide tapes by partial melting process / J. Kase [et al.] // *IEEE Transactions on Magnetics*. — 1991. — Vol. 27, no. 2. — P. 1254—1257.
147. *Cecchetti, E.* A model for texture development in BSCCO high- T_c superconductors / E. Cecchetti, P. Ferreira, J. Vander Sande // *Superconductor Science and Technology*. — 2000. — Vol. 13, no. 8. — P. 1270.
148. Melt processing of bulk high T_c superconductors and their application / M. Murakami [et al.] // *IEEE Transactions on Magnetics*. — 1991. — Vol. 27, no. 2. — P. 1479—1486.

149. *Araujo-Moreira, F.* Multilevel granular structure and its coupling distribution in melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / F. Araujo-Moreira, W. Ortiz, O. De Lima // *Physica C: Superconductivity*. — 1999. — Vol. 311, no. 1/2. — P. 98—106.
150. Melt texturing of preferentially aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor by a seeded directional solidification method / D. Lee [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1994. — Vol. 76, no. 1. — P. 603—605.
151. Batch production of high-quality-customized-shaped-monolithic HTSC / M. Ullrich [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1999. — Vol. 311, no. 1/2. — P. 86—92.
152. Improvement of critical current density in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system through hot isostatic pressing / S. Dou [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1990. — Vol. 167, no. 5/6. — P. 525—528.
153. *Имаев, М. Ф.* Структура и свойства высокотемпературных сверхпроводящих керамик, подвергнутых деформационным и термическим воздействиям : дис. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.07 / Имаев Марсель Фаниревич. — Уфа : ИПСМ РАН, 2008. — 322 с.
154. Effect on critical current density and irreversibility behaviour of mechanical deformation of Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting tapes / H. Liu [et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. — 1997. — Vol. 7, no. 2. — P. 1841—1844.
155. *Murayama, N.* Superconducting Properties of Hot-Pressed Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Thick Films / N. Murayama, Y. Hiramatsu, Y. Torii // *Advances in Superconductivity III*. — Springer, 1991. — P. 663—666.
156. Preparation and densification of HT_c (2223) phase superconductor / A. Tampieri [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1994. — Vol. 235. — P. 501—502.
157. *Murayama, N.* Decomposition of (Bi,Pb)-2223 phase during sinter forging / N. Murayama, W. Shin // *Physica C: Superconductivity*. — 1999. — Vol. 312, no. 3/4. — P. 255—260.
158. *Caillard, R.* Sinter-forging conditions, texture and transport properties of Bi-2212 superconductors / R. Caillard, V. Garnier, G. Desgardin // *Physica C: Superconductivity*. — 2000. — Vol. 340, no. 2/3. — P. 101—111.

159. Effect of the sinter-forging deformation rate on properties of Bi-2223 current leads / X. K. Fu [et al.] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. — 2001. — Vol. 11, no. 1. — P. 2551—2554.
160. Effect of Hot-Pressing on the Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O System / K. H. Song [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. — 1991. — Vol. 74, no. 10. — P. 2577—2582.
161. Hot isostatic pressure reaction treatment of Ag-sheathed Bi,Pb(2223) tapes / C. Beneduce [et al.] // Physica C: Superconductivity. — 2002. — Vol. 372. — P. 980—983.
162. Bi-2223 bar current leads fabricated by the combination of cold isostatic pressing and hot-pressing / X. Fu [et al.] // Physica C: Superconductivity. — 1999. — Vol. 320, no. 3/4. — P. 183—188.
163. Yoo, J. The stability of high-T_c phase in Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu₃O_z compounds prepared by hot isostatic pressing / J. Yoo, K. Mukherjee // Journal of Materials Science. — 1993. — Vol. 28, no. 9. — P. 2361—2365.
164. Effect of deformation temperature by torsion under pressure on the microstructure, texture and flux pinning of Bi2212-base materials / M. Imayev [et al.] // Ferroelectrics and Superconductors: Properties and Applications. — 2011. — Jan. — P. 1—44.
165. Термическая стабильность сверхпроводящей фазы Bi(Pb)2223 в условиях всестороннего сжатия / М. Ф. Имаев [и др.] // Деформация и разрушение материалов. — 2010. — Т. 2. — С. 17—21.
166. Structural phase transition in early growth of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} films on SrTiO₃ substrates / M. Abrecht [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2002. — Vol. 91, no. 3. — P. 1187—1190.
167. Bi₂Sr₂CaCu₂O_xAg multilayer tapes with J_c(4.2 K, 10 T) of 500,000 A/cm² by using PAIR process / H. Kitaguchi [et al.] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. — 1999. — Vol. 9, no. 2. — P. 1794—1799.
168. Kosa, J. Qualification of the machining and fitting precision of YBCO bulks and rings joined together via the examination of the trapped flux / J. Kosa, I. Vajda, L. Farkas // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. — 2009. — Vol. 19, no. 3. — P. 2182—2185.

169. Addition of nanometer SiC in the silver-sheathed Bi2223 superconducting tapes / Y. Guo [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1999. — Vol. 311, no. 1/2. — P. 65—74.
170. Flux pinning by Al-based nano particles embedded in polycrystalline (Bi,Pb)-2223 superconductors / A. Ghattas [et al.] // *Physica C: Superconductivity and its applications*. — 2008. — Vol. 468, no. 1. — P. 31—38.
171. *Bartůněk, V.* Nanoparticles and superconductors / V. Bartůněk, O. Smrčková // *Ceramics-Silikaty*. — 2010. — Vol. 54, no. 2. — P. 133—138.
172. Flux-pinning enhancement in Ag-sheathed Bi-2223 tapes by nanometer-SiC addition / Z. Yang [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1999. — Vol. 325, no. 3/4. — P. 136—142.
173. Addition of nanometer Al₂O₃ during the final processing of (Bi,Pb)-2223 superconductors / M. Annabi [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 2004. — Vol. 405, no. 1. — P. 25—33.
174. Enhanced flux pinning of Bi-2223/Ag tapes with nano-MgO particles addition / X. Wan [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1998. — Vol. 307, no. 1/2. — P. 46—50.
175. *Yahya, N. A.* Electrical transport properties of (Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀)/Ag tapes with different nanosized MgO / N. A. Yahya, R. Abd-Shukor // *Advances in Condensed Matter Physics*. — 2013. — Vol. 2013.
176. *Guilmeau, E.* The effect of MgO addition on the formation and the superconducting properties of the Bi2223 phase / E. Guilmeau, B. Andrzejewski, J. Noudem // *Physica C: Superconductivity*. — 2003. — T. 387, № 3/4. — C. 382—390.
177. Effect of nano BiPb-2212 phase addition on BiPb-2223 phase properties / N. Mohammed [et al.] // *Modern Physics Letters B*. — 2018. — Vol. 32, no. 16. — P. 185—178.
178. Enhanced flux pinning by phase decomposition in Y-Ba-Cu-O / S. Jin [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 1990. — Vol. 56, no. 13. — P. 1287—1289.
179. Flux pinning by non-superconducting inclusions in melt-processed YBaCuO superconductors / M. Murakami [et al.] // *Cryogenics*. — 1992. — Vol. 32, no. 11. — P. 930—935.

180. Introduction of pinning center in Bi-based oxides prepared using melt process / T. Umemura [et al.] // *Physica C: Superconductivity*. — 1991. — Vol. 185. — P. 2219—2220.
181. Introduction of pinning centres into Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductors / S. Dou [et al.] // *Superconductor Science and Technology*. — 1997. — Vol. 10, 7A. — A52.
182. *Majewski, P.* The use of phase diagrams for the engineering of flux pinning centres in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ceramics / P. Majewski // *Applied Superconductivity*. — 1995. — Vol. 3, no. 5. — P. 289—301.
183. *Majewski, P.* Enhanced pinning by second-phase precipitates in Sr rich “ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ” ceramics / P. Majewski, S. Elschner, F. Aldinger // *Physica C: Superconductivity*. — 1995. — Vol. 249, no. 3/4. — P. 234—240.
184. *Lotgering, F. K.* Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I / F. K. Lotgering // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. — 1959. — Vol. 9, no. 2. — P. 113—123.
185. *Yoo, J. M.* X-ray polefigure analyses of texturing and textural hardening observed in mechanical deformation of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ superconductor HIP cladded on Ag substrate / J. M. Yoo, K. Mukherjee // *Physica C: Superconductivity*. — 1994. — Vol. 222, no. 3/4. — P. 241—251.
186. *Smith, J. E.* Mathematical and graphical interpretation of the log-normal law for particle size distribution analysis / J. E. Smith, M. L. Jordan // *Journal of Colloid Science*. — 1964. — Vol. 19, no. 6. — P. 549—559.
187. *Parkin, T.* Calculating confidence intervals for the mean of a lognormally distributed variable / T. Parkin, S. Chester, J. Robinson // *Soil Science Society of America Journal*. — 1990. — Vol. 54, no. 2. — P. 321—326.
188. *Салтыков, С. А.* Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. — М. : Металлургия, 1976. — 270 с.
189. *Kazin, P. E.* Ac susceptibility weak link characterization in the Bi-Pb-Ca-Sr-Cu-O thick films on (in) Ag tape / P. E. Kazin, T. E. Os’kina, Y. D. Tretyakov // *Applied Superconductivity*. — 1993. — Vol. 1, no. 7—9. — P. 1007—1013.

190. *Казин, П. Е.* Основы синтеза новых сверхпроводящих композитов на базе висмут-стронций-кальциевых купратов : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.21 / Казин Павел Евгеньевич. — М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2006. — 321 с.
191. *Имаев, М. Ф.* Формирование субмикроструктурной структуры в сверхпроводнике Bi2212 при деформации кручением под давлением / М. Ф. Имаев, С. В. Заболотный, Р. Г. Хазгалиев // Деформация и разрушение материалов. — 2010. — № 4. — С. 11—14.
192. *Wilkinson, D. S.* On the mechanism of strain-enhanced grain growth during superplastic deformation / D. S. Wilkinson, C. H. Saceres // Acta Metallurgica. — 1984. — Vol. 32, no. 9. — P. 1335—1345.
193. *Müller, K.-H.* AC susceptibility of high temperature superconductors in a critical state model / K.-H. Müller // Physica C: Superconductivity. — 1989. — Vol. 159, no. 6. — P. 717—726.
194. *Gömöry, F.* Characterization of high-temperature superconductors by AC susceptibility measurements / F. Gömöry // Superconductor Science and Technology. — 1997. — Vol. 10, no. 8. — P. 523.
195. *Garnier, V.* Critical current density dependence of bulk textured Bi-2223 on thermal treatments and cold intermediate pressing / V. Garnier, S. Marinel, G. Desgardin // Physica C: Superconductivity. — 2002. — Vol. 372. — P. 1107—1110.
196. *Guilmeau, E.* Effect of the precursor powders on the final properties of hot-forged Bi2223 textured discs / E. Guilmeau, D. Chateigner, J. Noudem // Superconductor Science and Technology. — 2003. — Vol. 16, no. 4. — P. 484.
197. Performance of hot stacked-sinter forged Bi2223 ceramics / J. Noudem [et al.] // Physica C: Superconductivity. — 2004. — Vol. 408. — P. 862—863.
198. *Guilmeau, E.* Effect of the precursor powders on the final properties of hot-forged Bi2223 textured discs / E. Guilmeau, D. Chateigner, J. Noudem // Superconductor Science and Technology. — 2003. — Vol. 16, no. 4. — P. 484.
199. Influence of the secondary phases and post-annealing on the transport current density of sinter-forged (Bi,Pb)-2223 ceramics / V. Rouessac [et al.] // The European Physical Journal-Applied Physics. — 1998. — Vol. 2, no. 2. — P. 145—149.

200. Development of high J_c Bi2223/Ag thick film materials prepared by heat treatment under low P_{O_2} / Y. Takeda [et al.] // Superconductor Science and Technology. — 2018. — Vol. 31, no. 7. — P. 074002.

Публикации автора по теме диссертации

1. *Пархимович, Н. Ю.* Структура и фазовые превращения при горячей деформации высокотемпературного сверхпроводника $\text{Bi}(\text{Pb})2223$: I. Вторичные фазы / Н. Ю. Пархимович, М. Ф. Имаев // Письма о материалах. — 2013. — Т. 3, № 3. — С. 188—192.
2. *Салихов, А. Р.* Методика ускоренного фазового анализа многофазных материалов / А. Р. Салихов, Н. Ю. Пархимович, М. Ф. Имаев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2014. — Т. 80, № 2. — С. 31—33.
3. *Имаев, М. Ф.* Влияние скорости кручения под квазигидростатическим давлением на текстуру и частицы вторичных фаз в керамике $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ / М. Ф. Имаев, Н. Ю. Пархимович // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2015. — Т. 58, № 6. — С. 34—37.
4. *Пархимович, Н. Ю.* Влияние температуры отжига под квазигидростатическим давлением на текстуру и фазовый состав керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ / Н. Ю. Пархимович, М. Ф. Имаев // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2015. — Т. 58, № 6. — С. 85—89.
5. *Имаев, М. Ф.* Структура и фазовые превращения при горячей деформации высокотемпературного сверхпроводника $\text{Bi}(\text{Pb})2223$: II. Текстура и микроструктура / М. Ф. Имаев, Н. Ю. Пархимович // Письма о материалах. — 2016. — Т. 6, № 4. — С. 343—346.
6. *Parkhimovich, N. Y.* A graphic approach to the analysis of a large X-ray microanalysis dataset obtained via SEM-EDS / N. Y. Parkhimovich, A. R. Salikhov, M. F. Imayev // Microscopy research and technique. — 2017. — Vol. 80, no. 9. — P. 1028—1035.
7. The effect of hot deformation by torsion under pressure and post-deformation annealing on superconducting properties of $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ ceramics / N. Y. Parkhimovich [et al.] // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2018. — Vol. 1, no. 5. — P. 447.

8. *Пархимович, Н. Ю.* Влияние температуры деформации кручением под давлением на текстуру ВТСП керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ / Н. Ю. Пархимович, М. Ф. Имаев // Актуальные проблемы прочности: сборник тезисов LI международной конференции. — 2012.
9. *Пархимович, Н. Ю.* Влияние режима деформации кручением под давлением на текстуру ВТСП керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ / Н. Ю. Пархимович, М. Ф. Имаев // Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы: Сборник тезисов Открытой школы-конференции стран СНГ. — 2012.
10. *Пархимович, Н. Ю.* Влияние температуры на текстуру и фазовый состав деформированной ВТСП керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ в условиях квазигидростатического давления / Н. Ю. Пархимович, М. Ф. Имаев // Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы: Сборник тезисов Открытой школы-конференции стран СНГ. — 2014.
11. *Пархимович, Н. Ю.* Поведение частиц вторичных фаз при горячей деформации ВТСП керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ / Н. Ю. Пархимович, М. Имаев // Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы: Сборник тезисов Открытой школы-конференции стран СНГ. — 2014.
12. *Пархимович, Н. Ю.* Графический метод обработки данных ЭДС для фазового анализа многофазных материалов / Н. Ю. Пархимович, А. Р. Салихов, М. Ф. Имаев // Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы: Сборник тезисов Открытой школы-конференции стран СНГ. — 2014.
13. *Пархимович, Н. Ю.* Корреляция текстуры и микроструктуры в ВТСП керамике $\text{Bi}(\text{Pb})2223$, деформированной кручением под квазигидростатическим давлением / Н. Ю. Пархимович, М. Ф. Имаев // Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы: Сборник тезисов Открытой школы-конференции стран СНГ. — 2016.
14. *Пархимович, Н. Ю.* Влияние температуры кручения под квазигидростатическим давлением на микроструктуру керамики на основе фазы $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ / Н. Ю. Пархимович, М. Ф. Имаев // «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент»: материалы X Международной научно-инновационной молодежной конференции. — 2018.

Список рисунков

1.1	Применение высокотемпературных сверхпроводников в технике.	10
1.2	Некоторые наиболее перспективные применения объемной ВТСП керамики: а) магнитный подшипник с высоким градиентом поля нв основе ВТСП [34]; б) магнитная опора на основе роторной системы [35]; в) электродвигатель на основе ВТСП-магнита с захваченным потоком [36].	12
1.3	Элементарная ячейка Bi_2Te_3 [40].	13
1.4	Изгиб атомных плоскостей решетки Bi_2Te_3 вызванный присутствием избыточного кислорода в плоскостях Bi-O [42].	15
1.5	Проекция плоскости Bi-O вдоль на плоскость [001]. Атомы висмута указаны цифро-буквенным обозначением. [44]	15
1.6	Схематическая фазовая диаграмма в интервале между $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ и $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2,6}\text{Cu}_{3,6}\text{O}_{11,2}$ [49].	16
1.7	Диаграмма фазового равновесия четверной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{CaO} - \text{CuO}$ при 850°C [49].	17
1.8	Кривая намагничивания сверхпроводника II рода.	20
1.9	Схематическая фазовая диаграмма сверхпроводника II рода: 1 — сверхпроводящее состояние; 2 — смешанное состояние; 3 — область тонкого поверхностного сверхпроводящего слоя; 4 — область отсутствия сверхпроводящих свойств.	20
1.10	Схематическая структура вихря Абрикосова. Сплошными линиями со стрелками показано проникновение магнитного потока в сверхпроводник через вихрь.	22
1.11	Решетка из вихрей Абрикосова в сверхпроводнике II рода на примере NbSe_2 в поле 1 Тл [71].	22
1.12	Схематические изображение блиновидных вихрей, образующихся под действием внешнего поля, направленного по нормали к оси c решетки Bi -содержащего сверхпроводника: без смещения (слева) и с термически активируемым смещением (справа).	23
1.13	Схематические изображение поперечного сечения вихря Джозефсона.	23

1.14	Схематическое изображение примеров границ зерен в ВТСП керамиках [77]: а) границы наклона относительно оси [001]; б) граница наклона относительно оси [100]; в) граница кручения относительно оси [100].	25
1.15	Прохождение сверхтока в модели кирпичной стены.	25
1.16	Прохождение сверхтока в модели железнодорожной стрелки.	26
1.17	Схематическое изображение закрепления вихрей магнитного потока (ядра отмечены тонкими сплошными линиями) на несплошностях в сверхпроводящей фазе (темные области): слева несплошность в форме цилиндра, справа несплошность в форме сферы.	28
1.18	Линия необратимости магнитных свойств сверхпроводника II рода (отмечена пунктиром) на диаграмме $H(T)$	30
1.19	Схема метода «порошок в трубе».	33
1.20	Схема межколониального проскальзывания по тонкому слою жидкой фазы: 1 – жидкая фаза; 2 – колонии ВТСП керамики. Стрелками указано проскальзывание колоний друг относительно друга.	38
1.21	Деформация одноосным сжатием: 1 – подвижный боек; 2 – образец; 3 – неподвижный боек.	39
1.22	Кручение под квазигидростатическим давлением: 1 – подвижный боек; 2 – образец; 3 – неподвижный боек.	41
1.23	Схема нагружения при кручении под квазигидростатическим давлением: 1 – область действия гидростатического давления; 2 – нарушение условия гидростатического нагружения на краю деформируемого образца.	42
1.24	Получение осесимметричных объемных изделий из ВТСП керамики путем механического вырезания из крупной заготовки [168].	43
2.1	Схема деформации образцов методом КГД.	52
2.2	Схематическое изображение расположения элементов машины сложного нагружения внутри встроенной печи.	53
2.3	Внешний вид образца керамики Bi(Pb)_{2223} после КГД.	54
2.4	Этапы методики фазового анализа.	57
2.5	Разновидности участков кривых, строящимся по отсортированным данным химического состава из точечных спектров ЭДС.	58

- 2.6 Нахождение нескольких фаз в области генерации характеристического излучения. 58
- 2.7 Внешний вид магнитометра АЛКГМ-1: измерительная система с криостатом и электромагнитом (слева) и электронная система сбора данных и управления электромагнитом (справа). 59
- 3.1 Зависимость степени остроты базисной текстуры $F_{(105)}$ керамики Vi(Pb)2223 от угла кручения α при различных температурах и скоростях деформации. 62
- 3.2 Зависимость степени остроты базисной текстуры $F_{(105)}$ керамики Vi(Pb)2223 , деформированной со скоростью кручения $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин на углы $\alpha = 10$ и 15° в интервале температур $855 - 875^\circ\text{C}$ 62
- 3.3 Неполные прямые полюсные фигуры деформированных образцов керамики Vi(Pb)2223 (угол наклона $0 - 60^\circ$): а) $\omega_2/865^\circ\text{C}/5^\circ$; б) $\omega_1/865^\circ\text{C}/10^\circ$; в) $\omega_1/875^\circ\text{C}/25^\circ$; г) $\omega_1/845^\circ\text{C}/30^\circ$ 63
- 3.4 Зависимость ширины на половине высоты пика на прямых полюсных фигурах (00.10) от величины фактора Лотгеринга $F_{(105)}$ (рисунок 3.3). 64
- 3.5 Электронные изображения в режиме вторичных электронов и карты распределения стронция и меди в участке нахождения растворяющихся крупных частиц SrO в образцах керамики Vi(Pb)2223 , деформированных по следующим режимам КГД: а) $\omega_1/855^\circ\text{C}/30^\circ$; б) $\omega_1/865^\circ\text{C}/30^\circ$ 67
- 3.6 Примеры микроструктуры керамики Vi(Pb)2223 а) до КГД и б) после КГД. Изображения в режиме обратно отраженных электронов. 68
- 3.7 Основные элементы микроструктуры деформированной керамики Vi(Pb)2223 на примере образца $\omega_1/875^\circ\text{C}/30^\circ$. Цифрами отмечены следующие элементы микроструктуры: 1 – колонии фазы Vi(Pb)2223 ; 2 – частица фазы 14-24; 3 – частица фазы 2-1. Изображение в режиме обратно отраженных электронов. 69
- 3.8 Зависимость средней площади частиц вторичных фаз 2-1 и 14-24 от угла кручения при различных температурах и скоростях КГД ($\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин при $845 - 855^\circ\text{C}$ и $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин при 865°C). 70

- 3.9 Зависимость средней длины колоний матричной фазы Vi(Pb)_{2223} от угла кручения при различных температурах и скоростях КГД ($\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин при $845 - 855^\circ\text{C}$ и $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин при 865°C). 71
- 3.10 Зависимость структурных характеристик деформированной керамики Vi(Pb)_{2223} от угла кручения при скоростях $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин и $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин при $T_{\text{д}} = 865^\circ\text{C}$: а) средняя площадь частиц 14–24 и 2–1 (S); б) средняя длина колоний матричной фазы (L); в) степень остроты базисной текстуры $F_{(105)}$ 73
- 3.11 Электронные изображения в режиме обратно отраженных электронов микроструктуры образца керамики Vi(Pb)_{2223} , деформированного по режиму $\omega_1/875^\circ\text{C}/20^\circ$: а) участок с крупной частицей фазы 14-24; б) участок без крупных частиц вторичных фаз. Стрелками указаны колонии Vi(Pb)_{2223} , прорастающие через частицы 14-24. 74
- 4.1 Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости недеформированной керамики Vi(Pb)_{2223} после отжига на воздухе в интервале температур $T = 825 - 845^\circ\text{C}$, 5 ч. . . . 77
- 4.2 Оптимизация последеформационного отжига: а) зависимость величины T_{χ} керамики Vi(Pb)_{2223} , деформированной по режимам $\omega_1/865^\circ\text{C}/15^\circ$ и $\omega_2/865^\circ\text{C}/6^\circ$, от времени отжига при $T = 835^\circ\text{C}$; б) сверхпроводящие переходы керамики Vi(Pb)_{2223} , деформированной по режиму $\omega_1/865^\circ\text{C}/15^\circ$, до и после отжига при $T = 835^\circ\text{C}$, 14 ч. 77
- 4.3 Зависимость плотности критического тока деформированной и отожженной керамики Vi(Pb)_{2223} от температуры во внешнем поле $H = 100$ Э. 80
- 4.4 Степень остроты базисной текстуры $F_{(109)}$ деформированных образцов керамики Vi(Pb)_{2223} до и после отжига при $T = 835^\circ\text{C}$ в течение 14 ч. 82
- 4.5 Взаимосвязь динамической рекристаллизации в процессе КГД с текстурой и микроструктурой фазы Vi(Pb)_{2223} : 1 – угол кручения меньше оптимального; 2 – оптимальный угол кручения; 3 – угол кручения больше оптимального. Выделенные колонии имеют небазисные ориентировки. 83

- 5.1 Дифрактограммы деформированных образцов керамики на основе фазы Vi(Pb)2223 в исходном состоянии и выдержанных 15 мин под давлением $P = 10$ МПа при температурах $T = 925$ и 923°C 87
- 5.2 Электронные изображения макроструктуры шлифов керамики Vi(Pb)2223 в режиме обратно отраженных электронов от центра до края (слева направо): (а) исходный образец ($\omega_1/865^\circ\text{C}/10^\circ$); (б) образец после выдержки в течение 15 мин при $P = 10$ МПа и $T = 925^\circ\text{C}$; (в) образец после выдержки в течение 15 мин при $P = 10$ МПа и $T = 935^\circ\text{C}$. Цифрами 1-3 в порядке возрастания радиуса отмечены зоны образца, отличающиеся микроструктурой и фазовым составом: 1 – $0,6R$; 2 – от $0,6$ до $0,8R$; 3 – более $0,8R$ 88
- 5.3 Схема расположения структурных зон деформированной керамики Vi(Pb)2223 после отжига под давлением при температуре $T = 925^\circ\text{C}$ на разном расстоянии от центра образца: 1 – зона стабильности Vi(Pb)2223 ($0 - 0,6R$); 2 – зона слабого распада Vi(Pb)2223 ($0,6R$); 3 – зона неполного распада Vi(Pb)2223 ($0,6 - 0,8R$); 4 – зона полного распада Vi(Pb)2223 ($> 0,8R$). 89
- 5.4 Электронные изображения в режиме обратно отраженных электронов микроструктуры деформированной керамики Vi(Pb)2223 $\omega_1/865^\circ\text{C}/10^\circ$ до (а) и после выдержки после выдержки в течение 15 мин при $P = 10$ МПа и $T = 925^\circ\text{C}$ в центре (б) и на расстоянии $0,6R$ от центра образца (в). 91
- A.1 Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Vi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 845^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$ 125
- A.2 Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Vi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 845^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$. Режим последеформационного отжига: $T = 835^\circ\text{C}$, $t = 14$ ч. 126

- А.3 Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Vi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 855^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$ 127
- А.4 Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Vi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 855^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$.
Режим последеформационного отжига: $T = 835^\circ\text{C}$, $t = 14$ ч. 128
- А.5 Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Vi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 865^\circ\text{C}$, $\alpha = 5 - 30^\circ$ 129
- А.6 Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Vi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 865^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$.
Режим последеформационного отжига: $T = 835^\circ\text{C}$, $t = 14$ ч. 130
- А.7 Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Vi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 865^\circ\text{C}$, $\alpha = 1 - 7^\circ$ 131
- А.8 Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Vi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 865^\circ\text{C}$, $\alpha = 1 - 7^\circ$. Режим последеформационного отжига: $T = 835^\circ\text{C}$, $t = 14$ ч. 132
- А.9 Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Vi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 865^\circ\text{C}$, $\alpha = 10^\circ$ 133

- А.10 Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Vi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 845^\circ\text{C}$, $\alpha = 10^\circ$. Режим последеформационного отжига: $T = 835^\circ\text{C}$, $t = 14$ ч. 133
- А.11 Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Vi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 875^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$ 134
- А.12 Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Vi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 875^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$. Режим последеформационного отжига: $T = 835^\circ\text{C}$, $t = 14$ ч. 135
- А.13 Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Vi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 885^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$ 136
- А.14 Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Vi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 885^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$. Режим последеформационного отжига: $T = 835^\circ\text{C}$, $t = 14$ ч. 137

Список таблиц

- 1 Влияние температуры КГД на фазовый состав деформированной керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ при различных температурах КГД. В таблице указаны характерные особенности присутствия вторичных фаз при их наличии: объемная доля, размер частиц, обнаружение в образцах. 65
- 2 Параметры сверхпроводящих переходов керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ после КГД при $T_{\text{д}}=865^{\circ}\text{C}$ со скоростью кручения $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин (по данным из приложения А). 78
- 3 Параметры сверхпроводящих переходов керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$, деформированной методом КГД при различных температурах на скорости кручения $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин (по данным из приложения А). 79
- 4 Плотность критического тока деформированной керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ после отжига 835°C 14 ч во внешнем поле $H = 100$ Э при $T = 77$ К. . . . 80
- 5 Сравнение плотности критического тока керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ после КГД $\omega_1/875^{\circ}\text{C}/25^{\circ}$ с последующим отжигом при 835°C в течение 14 ч с литературными данными [195; 197—200]. 84

Приложение А

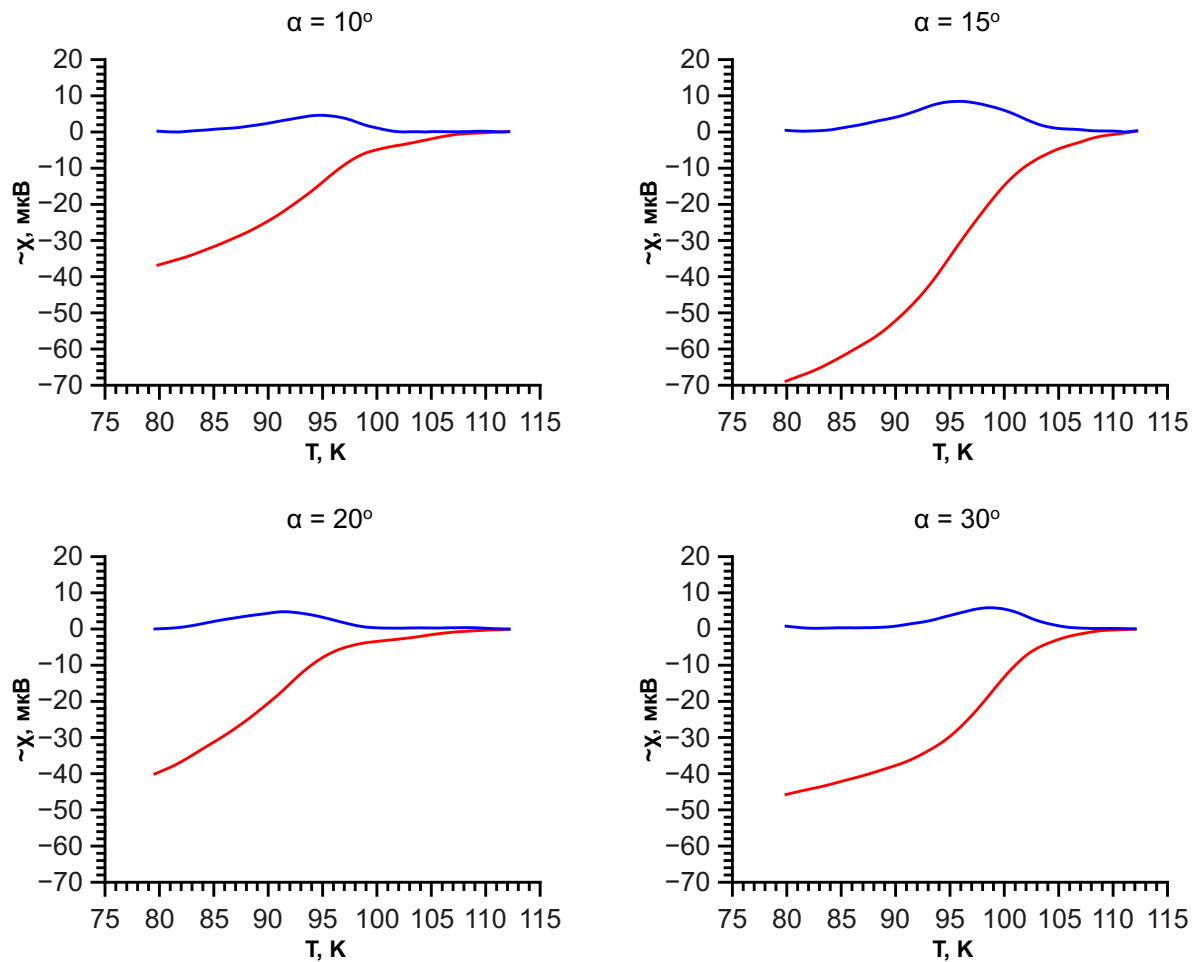
Сверхпроводящие переходы деформированной керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ 

Рисунок А.1 — Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$. Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_d = 845^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$.

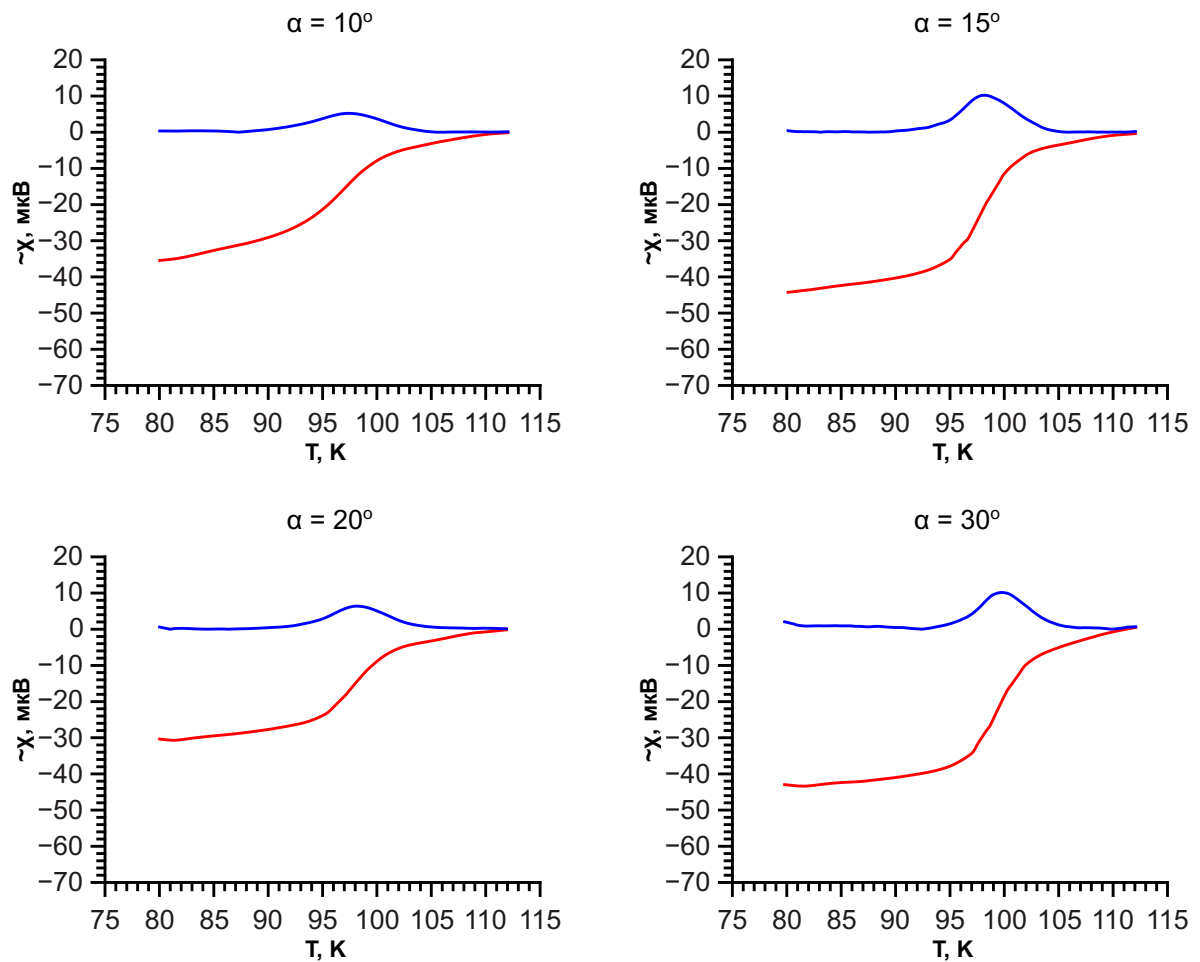


Рисунок А.2 — Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Bi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 845^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$. Режим последеформационного отжига: $T = 835^\circ\text{C}$, $t = 14$ ч.

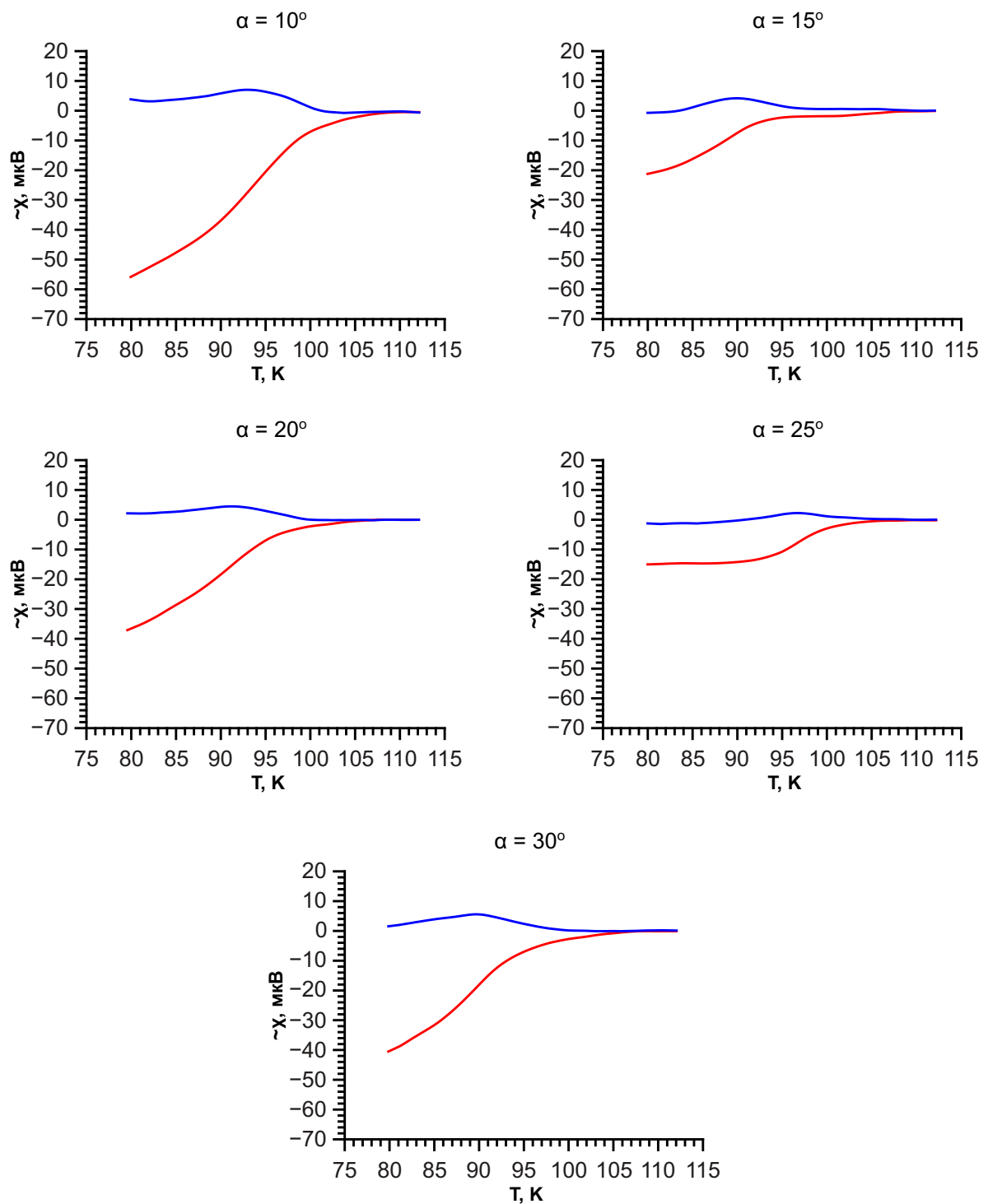


Рисунок А.3 — Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Bi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_d = 855^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$.

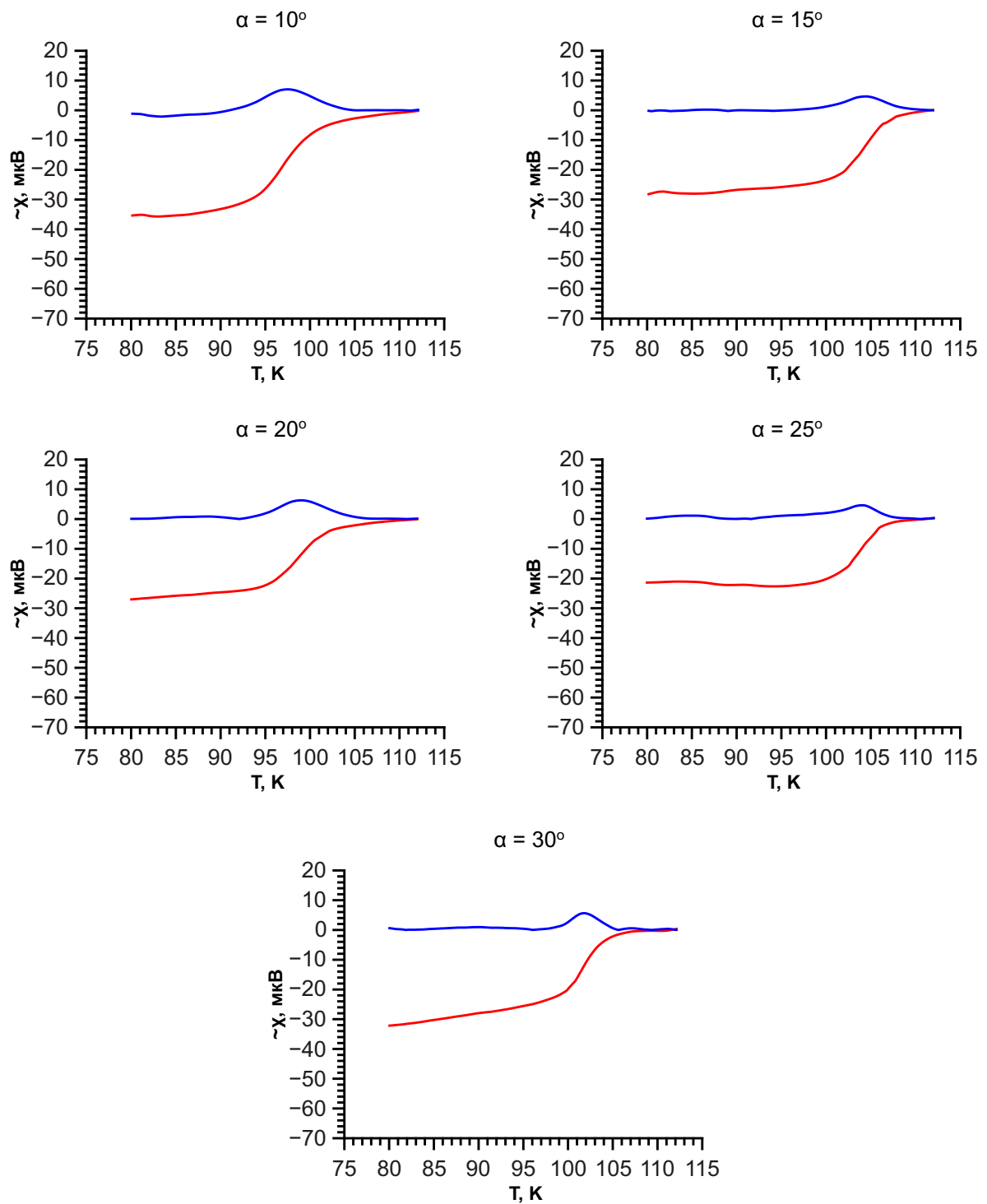


Рисунок А.4 — Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Bi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 855^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$. Режим последеформационного отжига: $T = 835^\circ\text{C}$, $t = 14$ ч.

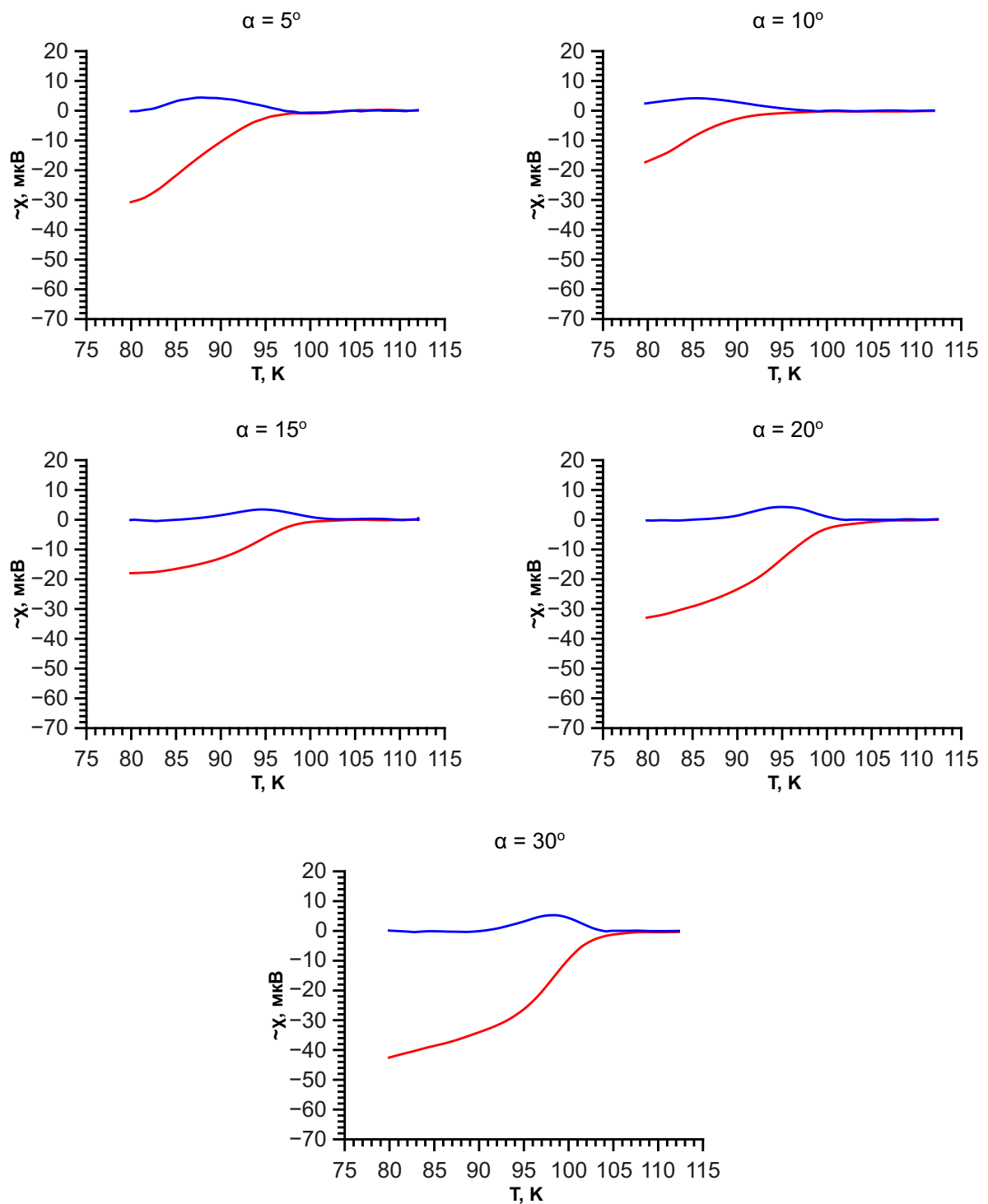


Рисунок А.5 — Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Bi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_D = 865^\circ\text{C}$, $\alpha = 5 - 30^\circ$.

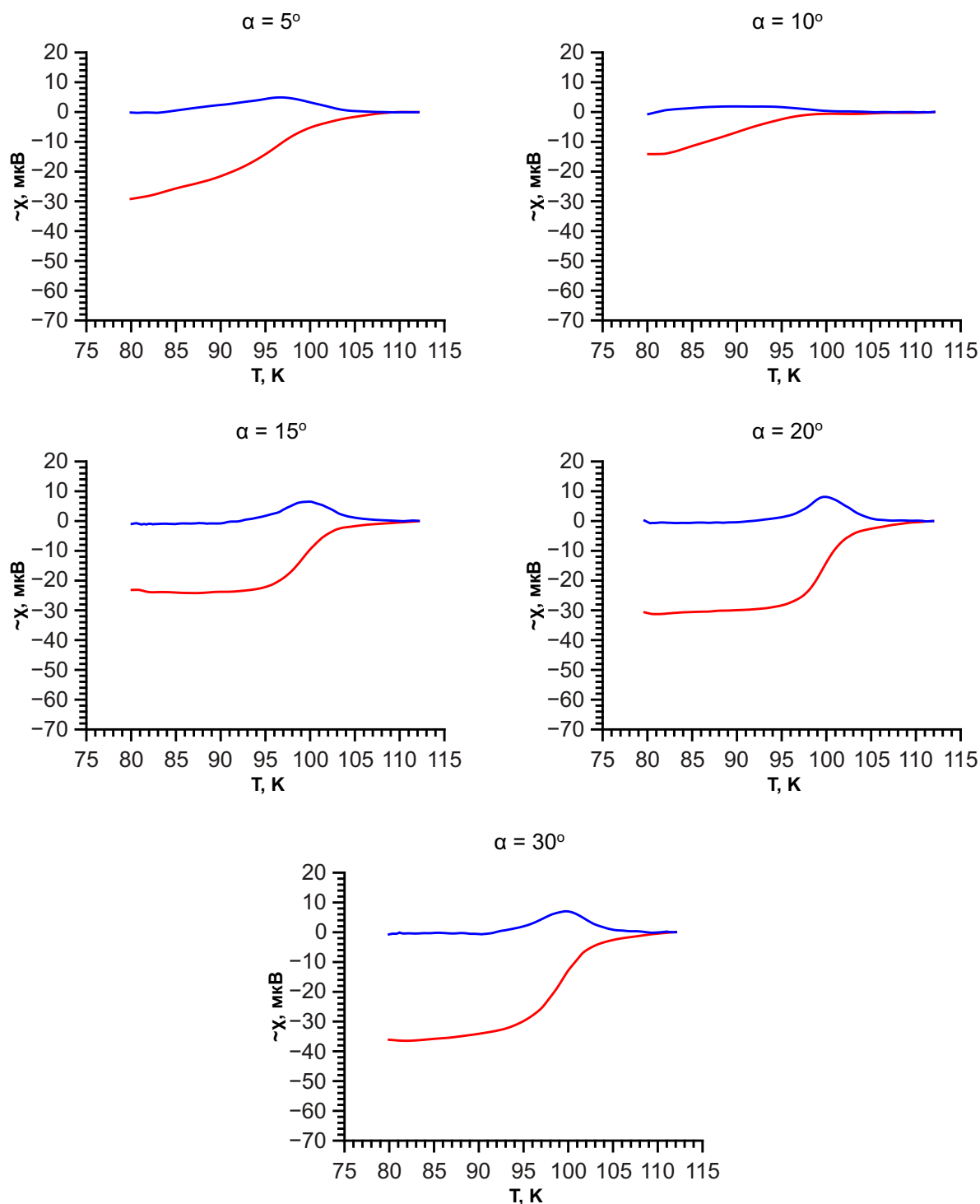


Рисунок А.6 — Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Bi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 865^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$. Режим последеформационного отжига: $T = 835^\circ\text{C}$, $t = 14$ ч.

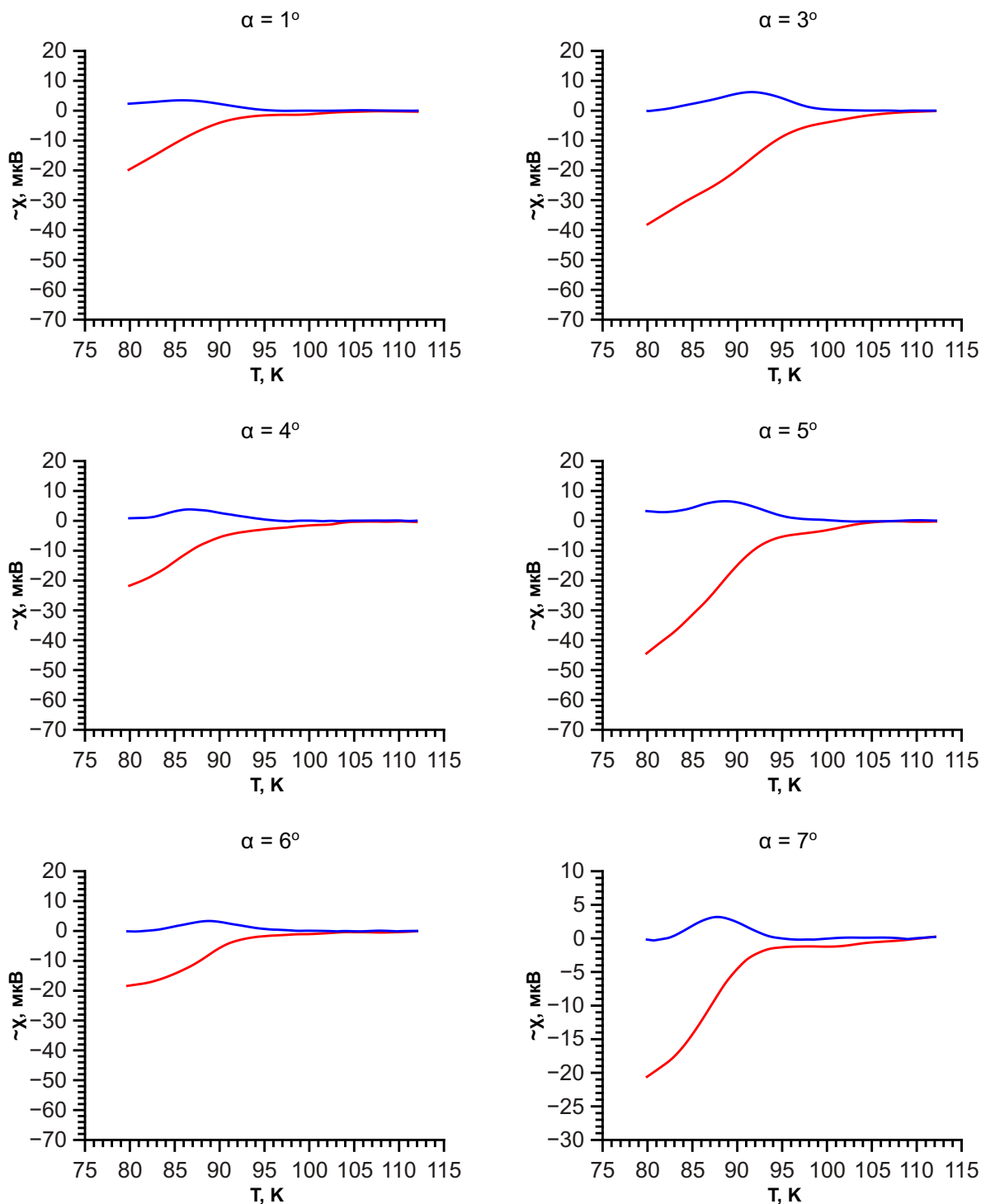


Рисунок А.7 — Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$. Режим деформации:

$$\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5} \text{ об/мин}, T_{\text{д}} = 865^\circ\text{C}, \alpha = 1 - 7^\circ.$$

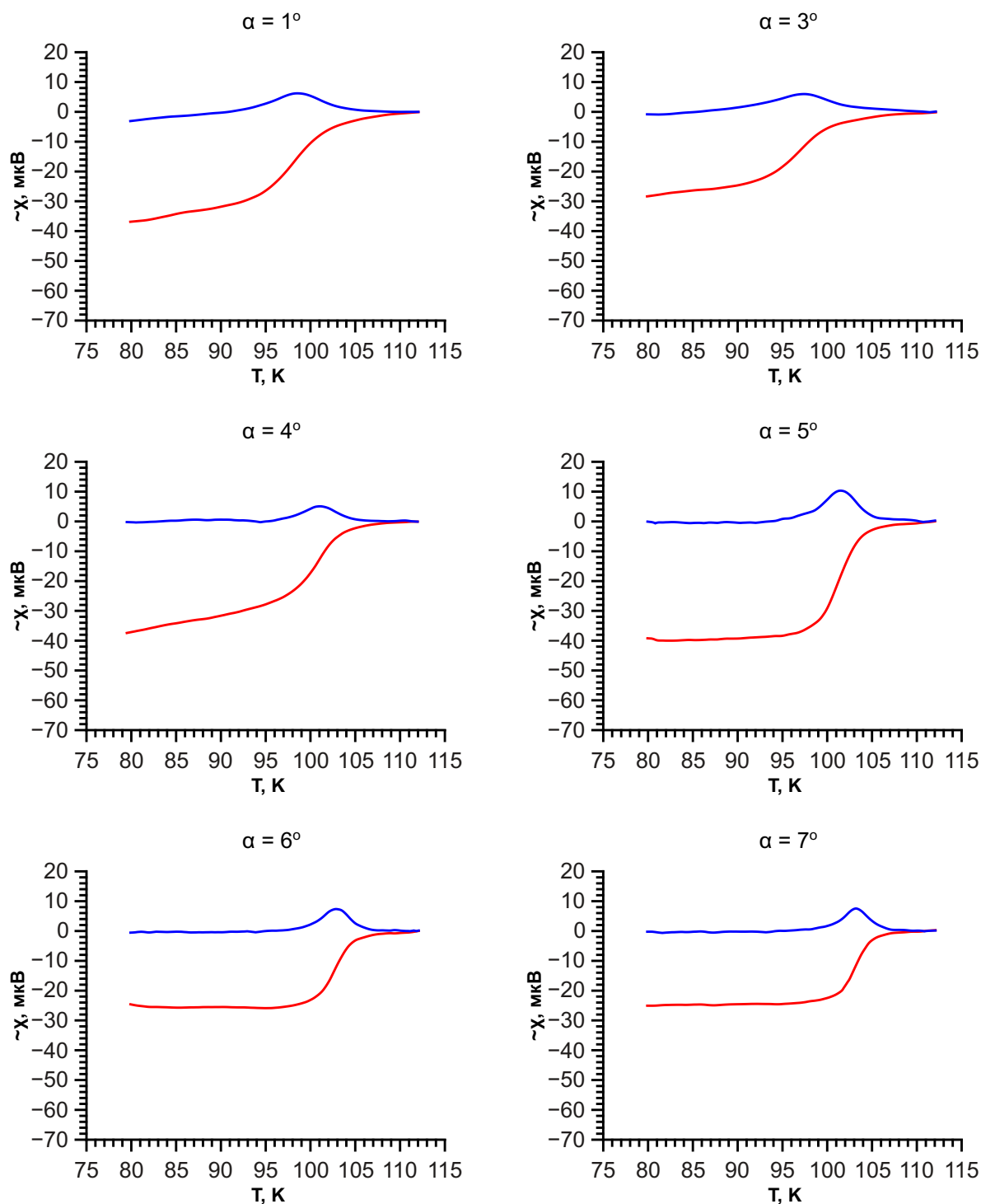


Рисунок А.8 — Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Bi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин, $T_d = 865^\circ\text{C}$, $\alpha = 1 - 7^\circ$. Режим последеформационного отжига: $T = 835^\circ\text{C}$, $t = 14$ ч.

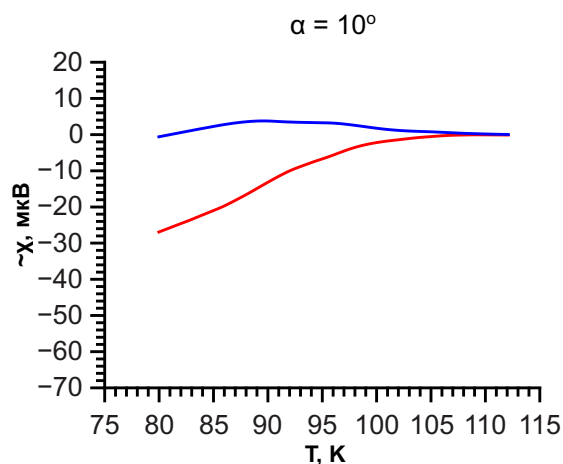


Рисунок А.9 — Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Bi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 865^\circ\text{C}$, $\alpha = 10^\circ$.

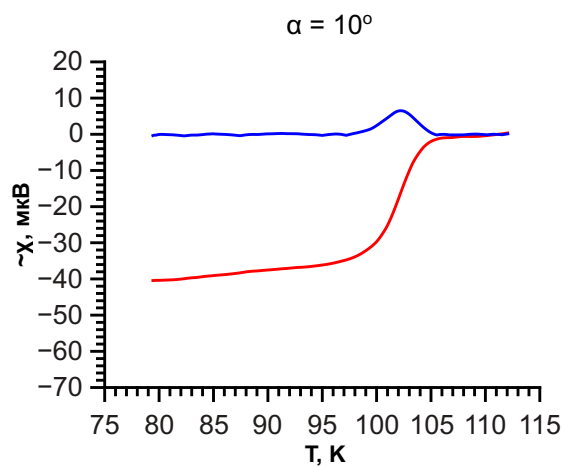


Рисунок А.10 — Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Bi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_2 = 5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 845^\circ\text{C}$, $\alpha = 10^\circ$. Режим последеформационного отжига: $T = 835^\circ\text{C}$, $t = 14$ ч.

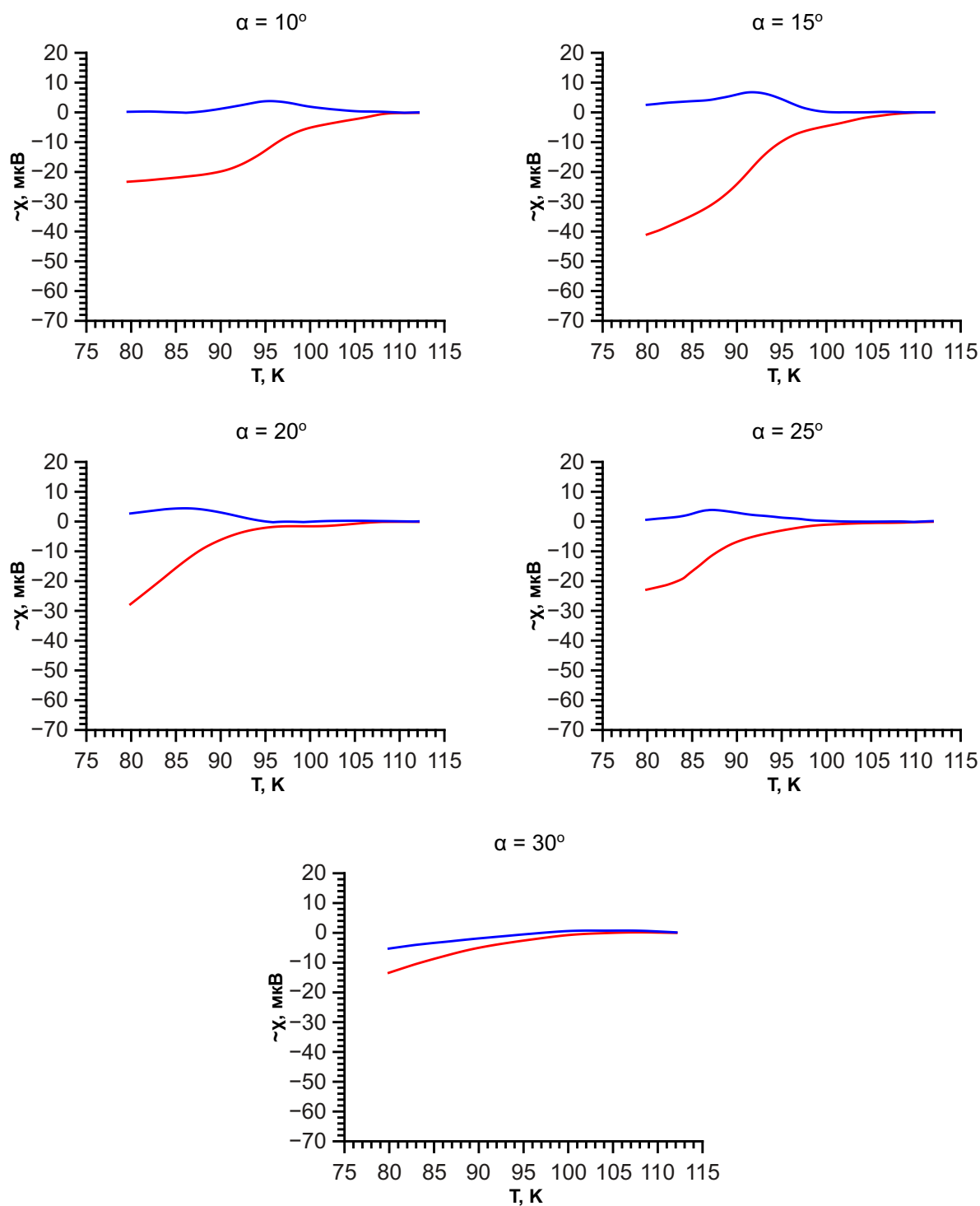


Рисунок А.11 — Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Bi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_d = 875^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$.

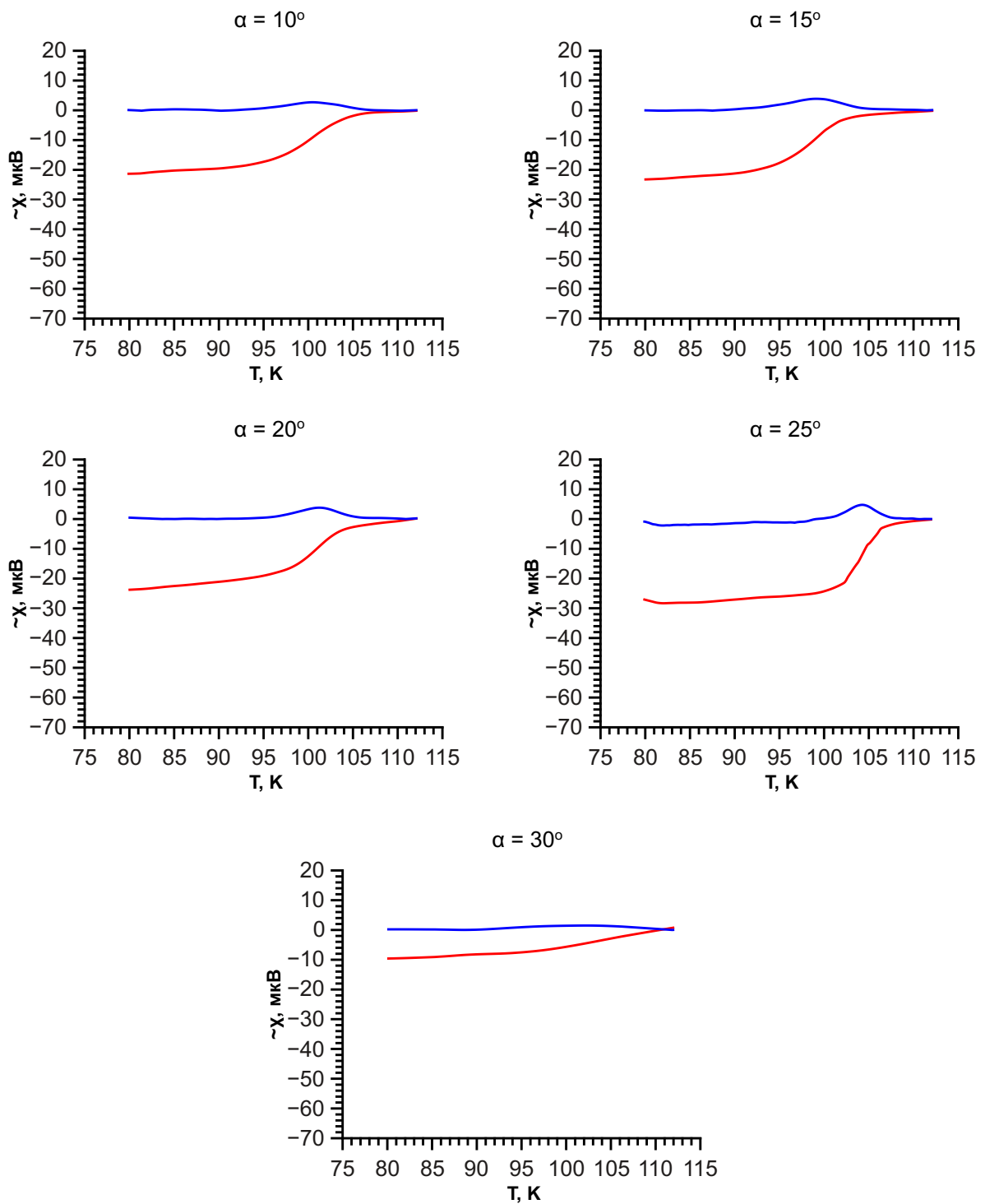


Рисунок А.12 — Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Bi(Pb)_{2223} . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 875^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$. Режим последеформационного отжига: $T = 835^\circ\text{C}$, $t = 14$ ч.

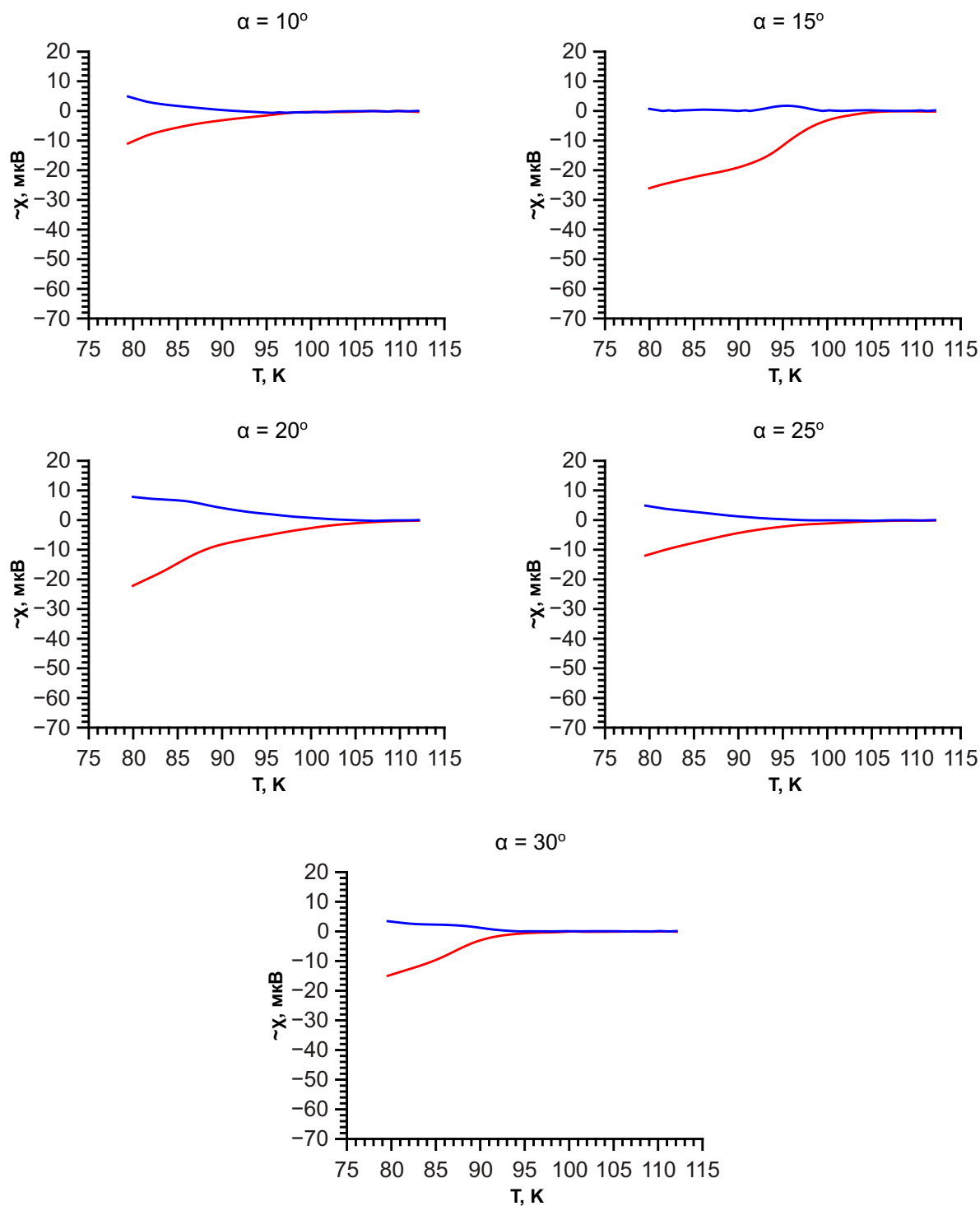


Рисунок А.13 — Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Bi(Pb)2223 . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_d = 885^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$.

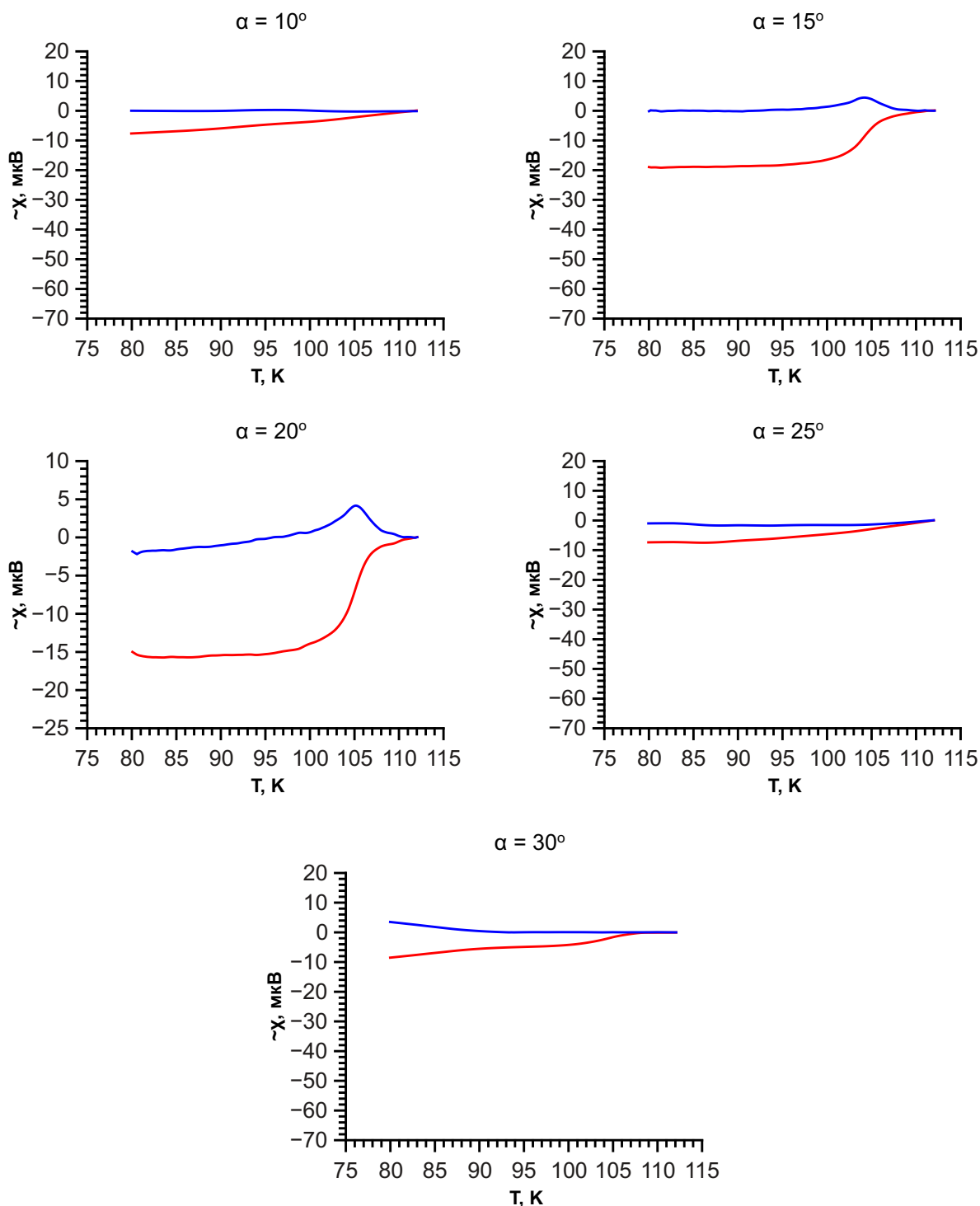


Рисунок А.14 — Температурная зависимость действительной (красная кривая) и мнимой (синяя кривая) составляющих динамической магнитной восприимчивости деформированной керамики Bi(Pb)_{2223} . Режим деформации: $\omega_1 = 1,85 \cdot 10^{-4}$ об/мин, $T_{\text{д}} = 885^\circ\text{C}$, $\alpha = 10 - 30^\circ$. Режим последеформационного отжига: $T = 835^\circ\text{C}$, $t = 14$ ч.