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

На правах рукописи

КАБИРОВА ДИЛАРА БЯЗИТОВНА

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И ТЕКСТУРЫ ПРИ ОТЖИГЕ И ДЕФОРМАЦИИ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ YBa2Cu3O7-x

Специальность 01.04.07физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук Имаев Марсель Фаниревич

Уфа – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Глава 1 Обзор литературы	11
1.1 Немного об истории высокотемпературной сверхпроводимости	11
1.2 Применение объемных ВТСП изделий в электротехнических устройствах	12
1.3 Фазовая диаграмма системы Y-Ba-Cu-O	15
1.4 Кристаллическая структура керамики Ү123 и дефекты	17
1.4.1 Фазовые модификации и упорядочение кислорода	17
1.4.2 Кислородная нестехиометрия	19
1.4.3 Дислокации и дефекты упаковки	21
1.5 Влияние различных структурных факторов на плотность критического тока в	
керамике Ү123,	24
1.5.1 Разориентировка и тип границ зерен	24
1.5.2 Ориентация поверхности границ зерен	27
1.5.3 Решеточные дефекты	27
1.5.4 Частицы вторичных фаз	29
1.5.5 Размер зерен	30
1.6 Изменения микроструктуры при спекании и отжиге	32
1.6.1 Пористость	33
1.6.2 Рост зерен	34
1.7 Получение направленной структуры в объемной керамике У123	37
1.7.1 Методы расплавного текстурирования	37
1.7.2 Горячая деформация Y123	39
1.8 Методы измерения направленной структуры	42
1.8.1 Рентгеноструктурный анализ	42
1.8.2 EBSD анализ	45
1.9 Сверхпроводящие свойства горячедеформированных ВТСП материалов	47
1.10 Постановка цели и задач исследования	48
Глава 2 Материал и методика исследований	50
2.1 Методики приготовления образцов	50
2.1.1 Восстановление порошка Y123 из нитратного прекурсора	50
2.1.2 Компактирование таблеток	50
2.1.3 Спекание и отжиг	50
2.1.4 Деформация кручением под квазигидростатическим давлением	50

2.2 Определения степени деформации	52
2.3 Приготовление шлифов	
2.4. Рентгеноструктурный анализ	53
2.4.1 Качественный фазовый анализ	53
2.4.2 Определение ориентационного фактора F	53
2.4.3 Построение обратных полюсных фигур	54
2.4.4 Построение прямых полюсных фигур	
2.5 Исследование микроструктуры	55
2.5.1 Количественный анализа микроструктуры	
2.5.2 Дифракция обратно-отраженных электронов (EBSD)	56
2.5.2.1 Деление стандартного стереографического треугольника на зоны на	
основе углов Эйлера	57
2.5.2.2 Построение распределения углов разориентировок границ зерен	60
2.6 Определение плотности образцов	60
2.7 Дифференциально-термический анализ	61
2.8 Математическое моделирование укладки прямоугольников	61
2.9 Магнитные измерения	62
2.9.1 Измерение динамической магнитной восприимчивости	
2.9.1.1 Программное обеспечение	65
2.9.2 Плотность межзеренного критического тока	66
2.10 Определение погрешности измерений	67
Глава 3 Кинетика роста зерен в керамике У123 при отжиге	
3.1 Исходное состояние	68
3.1.1 Микроструктура	68
3.1.2 Дифференциально-термический анализ	68
3.1.3 Фазовый состав	69
3.2 Отожженное состояние	
3.2.1 Плотность	
3.2.2 Микроструктура керамики после отжигов	
3.2.3 Кинетика удлинения пластин	73
3.2.4 Кинетика утолщения пластин	74
3.2.5 Эволюция коэффициента формы зерен	77
3.2.6 Распределение зерен по размерам	
3.2.7 Энергия активации роста зерна	80

5
1
0

Глава 4 Взаимосвязь пористости с параметрами зеренной структуры при отжиге

композита Y123/Y211	87
4.1 Получение композита Y123/Y211 отжигом вблизи точки <i>m</i> ₁	87
4.2 Влияние температуры отжига на размеры зерен и плотность	89
4.3 Моделирование укладки прямоугольников	92
4.4 Аномальный рост зерен, как способ залечивания пор	93
Выводы по главе 4	94

Глава 5 Эволюция микроструктуры и текстуры при горячей деформации

керамики Ү123	95
5.1 Преимущество кручения под давлением перед сжатием в получении острой	
текстуры в керамике Ү123	95
5.2 Микроструктура и текстура керамики Y123 после деформации кручением	
под давлением	98
5.2.1 Влияние температуры деформации	99
5.2.2 Влияние давления, угла и скорости кручения	105
5.2.3 Зернограничное проскальзывание по жидкой пленке - основной механизм	
формирования базисной текстуры при горячей деформации керамики Y123	106
5.3 Влияние исходной микроструктуры Y123 на склонность к текстурированию при	
последующей деформации	109
5.3.1 Влияние температуры термолиза на формирование фазы Y123	109
5.3.2 Влияние температур термолиза и спекания на микроструктуру	110
5.3.3 Роль направленного роста зерен в формировании текстуры при деформации	112
Выводы по главе 5	116

Глава 6 Однородность микроструктуры и текстуры У123 после деформации

Выводы по главе 6 1	135
6.2.1 Исследование однородности текстуры в керамике Y123 методами EBSD 1	19
6.2 Однородность микроструктуры и текстуры вдоль радиуса образца 1	118
6.1 Однородность микроструктуры и текстуры по толщине образца 1	17
кручением под давлением 1	117

Глава 7 Аномальный рост зерен в керамике У123 при деформации

кручением под давлением	137
7.1 Влияние режима охлаждения на плотность и размер аномальных зерен	137
7.2 Влияние угла кручения на плотность и размер аномальных зерен	139
7.3 Ориентировка аномально крупных зерен	140
Выводы по главе 7	. 141
Глава 8 Сверхпроводящие свойства деформированной керамики У123	. 142
8.1 Температура деформации Т _д =950°С	142
8.1.1 Магнитная восприимчивость и фазовое состояние деформированного и	
недеформированного образцов Ү123	. 142
8.1.2. Влияние температуры и времени ВТО на магнитную восприимчивость и	
микроструктуру	. 145
8.1.3. Влияние угла кручения при КГД на микроструктуру, текстуру и сверхпроводящие	
свойства	148
8.2 Температура деформация Т _д = 1008°С	. 150
8.2.1. Влияние температуры и времени ВТО на магнитную восприимчивость	. 150
8.2.2. Влияние температуры и времени ВТО на микроструктуру	. 151
8.2.3. Плотность критического тока	. 154
8.3. Обсуждение результатов	. 153
Выводы по главе 8	. 159
Общие выводы	. 160
Список сокращений	.161
Список литературы	. 163
Авторский список публикаций	. 188
В журналах, входящих в перечень ВАК	. 188
Прочие публикации	. 189

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

В настоящее время наиболее близка к практическому применению объемная керамика $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y123). Разработаны расплавные методы текстурирования Y123, но свойства образцов недостаточно высокие. Для широкого практического применения необходима плотность критического тока $J_c=10^5$ A/cm² в поле 1 Тл. Лучшие образцы Y123, полученные расплавными методами, в поле 1 Тл имеют плотность критического тока 10^4 A/cm².

При использовании сверхпроводников в качестве постоянных магнитов (с замороженным полем) наряду с J_c важным параметром является намагниченность. Намагниченность сверхпроводника пропорциональна произведению J_c на минимальный размер токовой петли. В сильно текстурированном образце он приблизительно равен размеру образца. Т.е. для получения высокой намагниченности ВТСП изделия должны быть цельными, а не составными. В настоящее время расплавные методы текстурирования не позволяют получать крупные заготовки, поэтому большие изделия, например, ВТСП кольца в кинетическом накопителе [1] и роторы ВТСП моторов [2], набирают из небольших прямоугольных блоков Y123. Получение цельного кольца позволит увеличить размер токовой петли и, соответственно, увеличить намагниченность

сверхпроводника. В этой связи актуальна разработка альтернативного метода обработки керамики Y123, позволяющего получить высокое значение J_c в крупном цельном осесимметричном изделии. В качестве такого метода можно рассматривать горячее кручение под квазигидростатическим давлением (КГД), которое позволяет деформировать хрупкую керамику на большие степени деформации. С помощью указанного метода были получены острая текстура и высокие сверхпроводящие свойства в керамике $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ [3]. Однако на тот момент режимы КГД отработаны не были. Не было изучено в достаточной мере влияние на микроструктуру и текстуру исходной микроструктуры, скорости кручения и степени деформации. Не была исследована однородность микроструктуры и текстуры по образцу.

Для изучения возможности получения методом КГД осесимметричных изделий из керамики Y123 с приемлемыми сверхпроводящими свойствами требуется провести систематическое исследование влияния КГД на микроструктуру и текстуру керамики. Исследование больших пластических деформаций керамики Y123 важно и с другой стороны. Керамика Y123 удобный модельный объект для исследования пластической деформации из-за относительной простоты диаграммы фазового равновесия, возможности получить однофазный материал и нетоксичности. Обнаруженные закономерности влияния КГД на структуру и свойства керамики Y123 могут быть полезны при изучении других, более сложных ВТСП материалов, с более высокими значениями температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c). В особенности, это относится к тем керамикам, к которым пока не удалось разработать расплавный метод текстурирования, например, к Bi(Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+d} и к керамикам на основе таллия и ртути.

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

Для достижения цели работы решались следующие частные задачи:

1. Изучение кинетики роста зерен в керамике У123 при отжиге.

2. Исследование закономерностей залечивания пор в керамике Y123 при отжиге.

3. Влияние исходной микроструктуры на формирование базисной текстуры в керамике Y123 при деформации.

4. Влияние метода деформации на формирование базисной текстуры в керамике Y123.

5. Исследование влияния режимов деформации кручением под квазигидростатическим давлением на микроструктуру и текстуру керамики Y123.

6. Изучение сверхпроводящих свойств деформированной керамики У123.

7

Выбор керамики Y123 в качестве материала исследования ·обусловлен следующими причинами:

• Высокая температура сверхпроводящего перехода.

• Нетоксичная керамика.

• Керамика получила практическое применение, как в виде лент, так и в виде объемных изделий.

• Относительно простая кристаллическая решетка и хорошо исследованная диаграмма фазового равновесия позволяют рассматривать керамику как модельную, а полученные результаты могут быть использованы при исследовании других, более сложных и многофазных ВТСП керамик.

Научная новизна

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

2. Наиболее полное залечивание остаточных пор при отжиге керамики Y123 происходит в том случае, когда в образце развивается вторичная рекристаллизация, в ходе которой формируется микроструктура с широким распределением зерен по размеру и коэффициенту формы.

3. В керамике Y123, деформированной кручением под давлением при температуре 1008°С, обнаружено явление аномального роста зерен. Аномальные зерна формируются при деформации, а не при охлаждении.

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

5. Тип исходной микроструктуры керамики Y123 влияет на склонность к текстурированию при последующей горячей деформации. Наиболее сильно текстурируются образцы со смешанной открыто-закрытой пористостью и связанной с этим неоднородной равнооснопластинчатой микроструктурой. Высокая склонность к текстурированию обусловлена, повидимому, повышенным вкладом в текстуру механизма направленного роста зерен. 6. После деформации сверхпроводящие зерна Y123 характеризуются слабой связностью, что свидетельствует об их неравновесном состоянии. Неравновесное состояние обусловлено высокой плотностью дефектов из-за локализации деформации по границам зерен. Для восстановления связности зерен недостаточно низкотемпературного отжига в токе кислорода, необходим промежуточный высокотемпературный рекристаллизационный отжиг, при котором происходит миграция границ зерен.

Практическая значимость

В ходе выполнения работы защищен патент РФ «Способ изготовления объемных изделий из ВТСП керамик». Полученные результаты могут быть использованы для получения объемных осесимметричных изделий типа диск, кольцо из керамики Y123 с высокой плотностью критического тока.

Основные положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

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

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

восстановления связности зерен необходима миграция границ зерен, поэтому деформированную керамику следует подвергать промежуточному рекристаллизационному отжигу перед низкотемпературным отжигом в токе кислорода.

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

Вклада автора. Соискатель лично провел эксперименты, связанные с отжигом и деформацией образцов, все микроструктурные исследования, а также принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, в обработке и интерпретации полученных данных, обсуждении результатов экспериментов, подготовке и написании статей.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 21 работах, в том числе в 10 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК, одном патенте РФ, в восьми статьях в трудах конференций, в двух научных сборниках.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 190 страницах, содержит 117 рисунков и 16 таблиц. Список литературы включает 363 наименований.

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

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Немного об истории высокотемпературной сверхпроводимости

В 1986 г И. Беднорц и К. Мюллер (Bednorz J. G. and Müller K. A.) в журнале "Zeitschrift für Physik" опубликовали статью, где показали, что слоистое соединение La2-xBaxCuO4 становится сверхпроводником (СП) при *T*_с≈30К. В 1987 г. авторы этого открытия были удостоены Нобелевской премии [4]. Результаты К.А. Мюллера и Й.Г. Беднорца решили проверить исследователи Техасского университета под руководством профессора К. Чу (С. W. Chu) [5, 6], имея в своем распоряжении установку для испытаний под высоким давлением. Получив повышение температуры СП перехода при давлении 10 тысяч атмосфер у соединения La_{2-x}Ba_xCuO₄ до 52К, они решили сжать кристаллическую решетку изнутри, заменив лантан (La) иттрием (Y) [5, 6]. Полученное соединение $YBa_2Cu_3O_7$ перешло в СП состояние при температуре *T*_c=93 К, т.е. выше точки кипения жидкого азота. Началась эра сверхпроводимости при азотных температурах. Так проблема ВТСП из чисто научной превратилась в практически значимую, благодаря возможности технических приложений. Это привело к мощному всплеску исследований этом направлении. Уже через несколько после открытия В лет высокотемпературной сверхпроводимости число публикаций по этой теме намного превысило число публикаций за первые 75 лет после открытия сверхпроводимости в 1911 году. На рисунке 1.1 показаны этапы развития ВТСП. К настоящему времени известно около 50 оригинальных слоистых ВТСП-купратов. Время от времени в печати появляются сенсационные сообщения о создании новых СП с *T*_с равной или выше комнатной температуры.



Рисунок 1.1-Хронология открытия СП и значения их T_c [7, 8]

И хотя безмедные СП известны довольно давно, в них до сих пор не удавалось достичь сколько-нибудь высоких значений T_c (рекордные значения T_c для безмедных СП достигнуты у Ba_{1-x}K_xBiO₃ и у фазы внедрения на основе фуллерена Cs₃C₆₀). Отдельно следует упомянуть также направление, связанное с попытками синтеза «экологически безопасных» ВТСП, например, получаемых под высоким давлением оксикупратных фаз кальция, не содержащих тяжелые металлы (Hg, Pb, Ba) [9].

Интересно, что Гинзбург еще в 60-е годы предсказал, что сверхпроводимость при более высоких температурах может быть найдена именно в слоистых системах — материалах с анизотропной структурой, т.е. химические связи, в которых различны в плоскости и в перпендикулярном направлении. В сложных оксидах меди сверхпроводимость возникает в Cu-O плоскостях, где на один атом меди приходится два атома кислорода. Другие элементы в решетке оказывают влияние на параметры и свойства Cu-O слоя, и это влияние на сверхпроводимость может быть как положительным, так и отрицательным.

Наиболее популярными с технологической точки зрения на сегодняшний день являются: Y123 с T_c =91K, висмутовые керамики на основе Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d} (Bi2212) с T_c = 90K и Bi(Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+d} (Bi2223) с T_c = 105-110K. Таллиевая керамика на основе Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10-d} с T_c =119K и ртутная керамика HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+d} с T_c = 135K практического распространения не получили из-за токсичности.

1.2 Применение объемных ВТСП изделий в электротехнических устройствах

Чтобы СП материалы получили применение в линиях передачи электроэнергии и электротехнических устройствах, они должны удовлетворять определенным техническим и экономическим требованиям. В зависимости от назначения к СП материалу предъявляются требования по следующим физическим свойствам: T_c , ΔT_c , J_c , H_c , $H_{\text{необр}}$. Кроме того, часто предъявляются требования к уровню механических свойств и коррозионной стойкости. Материал должен быть устойчив к циклическим изменениям температуры, напряжений, к радиоактивному воздействию и др. Предъявляют высокие требования по стабильности СП характеристик, химической и структурной однородности. В зависимости от области применения СП материалы могут иметь разные размеры и конфигурации. Тонкие пленки используют для инфракрасных датчиков, СКВИДов, переключателей на джозефсоновских связях. Толстые пленки – для переключателей токовых цепей. Небольшие объемные материалы используют для магнитных подшипников, микроволновых экранов, сильноточных переключателей. Провода и ленты идут на изготовление обмоток соленоидов, моторов, генераторов, силовых трансформаторов, линий передач электроэнергии.

Объемные изделия из СП материалов можно разделить на два класса. К первому относятся изделия, обладающие высокой способностью экранировать внешнее магнитное поле или выталкиваться им, это так называемая «сила левитации». Другой класс отличается высоким уровнем транспортного тока. Практическое применение объемных ВТСП разнообразно. Это постоянные магниты с "замороженным" магнитным потоком, подшипники, вращающиеся без трения, механические (ротационные) аккумуляторы энергии на основе левитирующих маховиков (*flying wheels*), сверхмощные генераторы и трансформаторы, эффективные экономичные моторы, быстродействующие ограничители предельно допустимого тока, магнитные сепараторы руды, сверхпроводящие реле, мощные бездиссипативные тоководы, мощные магнитные системы для термоядерного синтеза, томографы и т.д.

В зависимости от требований к токонесущей способности СП материалы делят на слаботочные ($J_c < 10^8 \text{ A/m}^2$) и сильноточные ($J_c > 10^8 \text{ A/m}^2$). В таблице 1.1 приведен требуемый уровень свойств для различных применений ВТСП материалов.

Применение	$J_{\rm c},{\rm A/m^2}$	<i>В</i> , Тл
Кабель переменного тока	$10^9 - 10^{10}$	<1
СП индуктивный накопитель электроэнергии		
Магниты	10 ⁹	5-8
Магнитогидродинамический генератор и	10 ⁸ -10 ⁹	10-20
термоядерный реактор с магнитным удержанием		
плазмы	10 ⁹	6-16
Сепараторы		
Генераторы	10 ⁸ -10 ⁹	2-5
Электродвигатели	10 ⁸	2-5
Ограничители тока	10^{8}	2-5
Трансформаторы	10 ⁹	1-3
Переключатели	10 ¹⁰	<2
Поезда на магнитной подвеске	10 ¹⁰	<1
Магниторезонансные томографы	10 ⁸ -10 ⁹	5
	10 ⁹	0,5-4

Таблица 1.1-Требуемые значения рабочих магнитных полей и плотностей критического тока для различных применений сверхпроводимости

Для применения вблизи температуры кипения жидкого азота объемные изделия из текстурированной керамики Y123 и родственные ей соединения ReBa₂Cu₃O₇ (где Reредкоземельный элемент), оказались более предпочтительны, чем керамики Bi2212 и Bi2223. Немаловажным плюсом керамики Y123 является ее нетоксичность. Применение сверхпроводников в современных моторах снижает энергозатраты на создание сильных магнитных полей и повышает плотность тока в обмотках, что позволяет значительно уменьшить их габариты и массу по сравнению с традиционными аналогами (таблицы 1.2 и 1.3).

Таблица 1.2-Сравнение традиционного и сверхпроводникового генераторов мощностью 1200 МВ×А

Свойства	Сверхпроводниковый	Традиционный
Межфазное напряжение, кВ	26-500	26
Линейный ток, кА	27-1,4	27
Активная длина, м	2,5-3,5	6-7
Полная длина, м	10-12	17-20
Наружный диаметр статора, м	2,6	2,7
Диаметр ротора, м	1	1
Длина ротора, м	4	8-10
Мощность возбуждения, кВт	6	5000
Вес генератора, т	160-300	600-700
Полные потери, МВт	5-7	10-15
Индукция магнитного поля, Тл	5	2

Таблица 1.3-Сравнение традиционного и ВТСП трансформаторов мощностью 30MB×A

Тип трансформатора	Плотность	Метод охлаждения	Полные потери, %	Масса, т
	тока кА/м ²			
Традиционный	$(0,25-0,5) \times 10^4$	Циркуляция масла	~0,4	48
ВТСП с криоохлаждением	(10-100) x10 ⁴ (10-100) x10 ⁴	За счет теплопроводности	0,25, включая расходы на охлаждение	24
ВТСП с жидким азотом		Охлаждение обмоток жидким азотом	0,25, включая стоимость жидкого азота	16

Использование объемных ВТСП керамик в качестве элементов ротора в таких электродвигателях является наиболее многообещающим. Для более рационального использования электроэнергии используют кинетические накопители энергии. Ведутся разработки по использованию ВТСП керамик в качестве маховиков в этих накопителях [10]. На рисунке 1.2а показана одна из действующих схем такого накопителя. Во всех этих устройствах ВТСП элементы имеют форму диска или кольца. Часто диски и кольца делают составными (рисунок 1.12б), т.к. расплавные технологии изготовления цельных крупных деталей осесимметричной формы в настоящее время не разработаны.





Рисунок 1.2а-Схема кинетического накопителя [11]

Рисунок 1.26-Маховик на 0,5 МДж, составленный из ВТСП заготовок [12]

Для решения вопросов практического применения материала необходимо знать особенности его строения и получения. Поэтому вначале рассмотрим особенности фазовой диаграммы системы Y-Ba-Cu-O.

1.3 Фазовая диаграмма системы У-Ва-Си-О

Фазовая диаграмма системы Y-Ba-Cu-O с ВТСП-фазой Y123 исследована в значительном числе работ [13-17]. В системе Y-Ba-Cu-O можно выделить около 11 инвариантных реакций с участием расплава, а также реакцию перитектического распада при 1000-1015°C (таблица 1.4).

Таблица 1.4-Температуры основных инвариантных превращений в системе $Y_2BaCuO_5\text{-}BaCuO_2\text{-}CuO$ на воздухе

Инвариантная	Превращение	Температура °С			
точка		[17]	[17]	[19]	[18]
e_1	$YBa_{2}Cu_{3}O_{7-\delta} + BaCuO_{2} + CuO \rightarrow L_{1}$	890	915	900	923
<i>e</i> ₂	$BaCuO_2 + CuO \rightarrow L_2$	920	920		
p_1	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + CuO \rightarrow Y_2BaCuO_5 + L_3$	940	940	950	947
<i>p</i> ₂	$Y_2BaCuO_5 + CuO \rightarrow Y_2Cu_2O_5 + L_4$	975	975		967
m_1	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta} \rightarrow Y_2BaCu_2O_5 + L_6$	1015	1010	1015	

Литературные данные по температурам инвариантных точек довольно сильно отличаются. Так авторы работы [19], изучая рост одиночного кристалла Y123 в керамическом тигле и фазовые превращения в субсистеме Y₂BaCuO₅-BaCuO₂-CuO, определили две перитектические точки p_1 и p_2 (таблица 1.4), и их положение совпадает с данными [13]. В более поздней работе [20] при исследовании прессованных таблеток с различным соотношением оксидов Y₂O₃, BaO и CuO методом дифференциально-термического анализа точки фазового перехода p_1 и p_2 были обнаружены несколько выше (таблица 1.4).



системе CuO-BaO-Y₂O₃ при 900°C



Авторами [19] отмечено, что точки p_1 и p_2 могут смещаться до 10°С в зависимости от кислородной и катионной (Y или Cu) стехиометрии. Несколько другие значения инвариантных точек получены в работе [21].

В литературе накоплен обширный материал по исследованию различных подсистем, включающих оксиды Y, Ba, Cu [21-27]. Характер фазовых превращений в системе Y-Ba-Cu-O рассмотрен во многих работах, но результаты этих исследований существенно различаются. Авторы [28], проводя исследования квазибинарной системы CuO-BaCuO₂ методами дифференциальной сканирующей калориметрии, обращают внимание на то, что материал тигля, в котором проводят термообработку, также может влиять на результаты исследований. Тигли, изготовленные из стабилизированного иттрием оксида циркония, проявляют меньшее химическое взаимодействие с расплавом, чем тигли из оксида алюминия. Таким образом, несовпадение литературных данных можно частично объяснить влиянием материала тигля. На рисунке 1.3 представлена наиболее распространенная диаграмма фазовых соотношений в системе CuO-BaO-Y₂O₃ при 900-959°C в атмосфере воздуха. Согласно этой диаграмме, соединение YBa₂Cu₃O_{6,5} находится в равновесии с BaCuO₂, CuO и Y₂BaCuO₅, а соединение YBa₃Cu₂O_{6,5} − с BaCuO₂, Ba₂CuO₃, Y₂BaCuO₅, BaY₂O₄ и Ba₃Y₄O₉. Политермическое сечение диаграммы приведено на рисунке 1.4.



Рисунок 1.5-Пространственная модель фазовой диаграммы Y₂BaCuO₅—BaCuO₂—CuO [21]. Заштрихована поверхность ликвидуса фазы YBa₂Cu₃O₇. Пунктирные линии — пересечения поверхности ликвидуса с сечениями YBa₂Cu₃O₇ - BaCuO₂ и YBa₂Cu₃O₇ - CuO

Видно, что фаза Y123 является линейным соединением с очень узкой областью растворимости в твердом состоянии (менее 0,5 вес. %). Поэтому небольшие локальные отклонения от стехиометрии при температурах выше e_1 и e_2 приводят к образованию жидкой фазы. Авторами работы [29] на основе детального исследования различных разрезов системы YO_{1,5}—BaO—CuO была предложена пространственная модель системы (рисунок 1.5), на которой выделена поверхность ликвидуса фазы Y123.

1.4 Кристаллическая структура керамики У123 и дефекты

1.4.1 Фазовые модификации и упорядочение кислорода

Существуют две кристаллографические модификации фазы Y123 - тетрагональная и орторомбическая, между которыми происходит фазовый переход второго рода [30-33]. Решетка Y123 имеет слоистую структуру, в которой два слоя CuO₂ разделены атомом иттрия, два слоя BaO образуют "сэндвичевый" фрагмент с двойным слоем CuO₂ и нестехиометричным CuO_z слоем (рисунок 1.6). Слой CuO_z, отвечающий за растворимость кислорода в структуре, называют базовой плоскостью. Индекс нестехиометрии *z* меняется в зависимости от заполнения атомами кислорода кристаллографических позиций O(1) и O(5) При минимальном содержании кислорода заселенности этих позиций равны, и решетка является тетрагональной (YBa₂Cu₃O₆) с равными кристаллографическими параметрами *a* и *b*. Тетрагональная модификация кристаллизуется в пространственной группе *P4/mmm* (рисунок 1.6а).



Рисунок 1.6-Тетрагональная (а) и орторомбическая (б) решетки соединения У123





Рисунок 1.7-Идеальная модель двойниковой границы [34]

Рисунок 1.8-Атомная структура двойниковой границы в YBa₂Cu₃O_{7-δ}, увеличение х400 000 [35]

Когда содержание кислорода в фазе возрастает, кристаллическая решетка претерпевает переход порядок - беспорядок, что приводит к увеличению параметра b и уменьшению параметра a решетки, т.е. происходит переход в орторомбическую сингонию (пространственная группа *Pmmm*) (рисунок 1.6б). Орторомбическая решетка с максимальным содержанием кислорода описывается формулой YBa₂Cu₃O₇. Промежуточные состояния возникают при частичном заполнении кристаллографических позиций O(1) и O(5). В литературе встречается несколько вариантов написания общей для двух решеток формулы иттриевой керамики: YBa₂Cu₃O_{7-δ} или

YBa₂Cu₃O_{6+δ}. Вместо буквы δ может использоваться буква *x*, что, по существу, является равнозначным.

Процесс тетра-орто фазового превращения при насыщении кислородом контролируется движением двойников. Идеальная схема двойниковой границы и ее электронномикроскопическое изображение показаны на рисунках 1.7 и 1.8.

Таблица 1.5-Межплоскостные расстояния в соединении YBa₂Cu₃O_{7-δ} [35]

Параметры решетки	O _{6,24}	O _{6,59}	O _{6,97}
a	3,858(1)	3,835(1)	3,820(1)
b	3,858(1)	3,878(1)	3,886(1)
С	11,795(2)	11,740(3)	11,688(1)

Более подробно процесс орто-тетра превращения рассмотрен в работах [36 - 38], где также определены межплоскостные расстояния и атомные координаты для соединения YBa₂Cu₃O_{7-δ} (таблицы 1.5 и 1.6).

Таблица 1.6-Координаты атомов в решетке YBa₂Cu₃O_{7-δ} [39]

Атомы	x/a	y/b	<i>z/c</i>				
			O _{6,24}	O _{6,59}	O _{6,97}		
Y	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		
Ba	0,5	0,5	0,1918(1)	0,1889(1)	0,1844(1)		
Cu(I)	0	0	0	0	0		
Cu(II)	0	0	0,3589(2)	0,3581(2)	0,3553(2)		
O(I)	0	0	0,1545(9)	0,1550(9)	0,1572(9)		
O(II)	0,5	0	0,3794(9)	0,3773(7)	0,3795(6)		
O(III)	0	0,5	0,3739(9)	0,3783(7)	0,3779(6)		
O(IV)	0	0,5	0	0	0		

1.4.2 Кислородная нестехиометрия

Особенностью соединения YBa₂Cu₃O_{7-δ} является зависимость фазового состава и характеристических температур от содержания кислорода. В соединении Y123 в зависимости от температуры и давления кислорода величина δ может меняться от 0 до 1 [40]. Увеличение нестехиометрии δ (уменьшение содержания кислорода) вначале приводит к незначительному увеличению значений параметров *a* и *b*, а дальнейшее увеличение δ к сближению значений параметров a и b, при достижении δ некоторого порогового значения a и b становятся равными, материал переходит в тетрагональное состояние (рисунок 1.9). При этом значения параметра с и объем элементарной ячейки V возрастают при переходе материала из орторомбического состояния в тетрагональное (рисунок 1.9). Пороговое значение б зависит от многих факторов [41, 42]: способа получения Y123, температуры отжига и закалки, соотношения катионов, примесей. Интервал значений б=0-0,5 соответствует области существования орторомбической фазы, при δ≈0.5 происходит переход орторомбической тетрагональную ИЗ В структуру, И сверхпроводимость подавляется, δ>0,5 соответствует тетрагональная значениям несверхпроводящая фаза [37, 38].



Рисунок 1.9-Зависимость - а) параметров решетки *а*, *b*, *c* [41, 42] и б) температуры перехода в сверхпроводящее состояние *T*_c [31, 43-45] от общего содержания кислорода для монокристаллов Y123.

Детальные исследования монокристаллов показали, что T_c немонотонно зависит от общего содержания кислорода $y=7-\delta$. На кривой зависимости T(y) существует два плато с резким переходом между ними (рисунок 1.9б). Это позволило авторам работы [46] предположить существование в соединении Y123 двух сверхпроводящих фаз с T_c =90К (орто-I фаза) и T_c =60К (орто-II фаза) при значениях y=7-6,8 и y=6,7-6,6 соответственно. Интересно отметить, что переход от 90-градусной фазы к 60-градусной, представляющий собой переход порядок-беспорядок, сопровождается уширением T_c .

Аналогичные результаты получены для объемных поликристаллических образцов Y123 [33, 47]. В работе [37] описывают три метаморфические фазы с дефицитом кислорода в дополнение к 90-градусной сверхпроводящей фазе: одна 60-градусная сверхпроводящая ромбическая фаза и две несверхпроводящие тетра-фазы. Значения параметров каждой фазы сильно зависят от дефицита кислорода. Краткий обзор ранних работ, посвященных измерению температур орто-тетра перехода, приводится в работе [48]. Температура фазового перехода второго рода определена в работах [49 - 51] в зависимости от парциального давления кислорода и индекса нестехиометрии.

Сложное влияние размера двойников и связанного с этим количества кислорода на магнитные свойства Y123 исследовано в работах [52, 53], где авторы показали, что СП свойства зависят не только от стехиометрического кислорода, но и от слабосвязанного, находящегося в граничных слоях между структурными единицами (гранулы, двойники и др.). На основе того, что структурные рефлексы разной четности чувствительны к содержанию кислорода в межгранульных средах, выведена эмпирическая формула для определения индекса кислорода по изменению интенсивности дифракционных рефлексов, в частности, для пиков (102) и (012).

Авторы [54] исследовали на большом количестве образцов изменение параметров кристаллической решетки в зависимости от значения кислородного индекса и предложили эмпирическую формулу, связывающую значение кислородного индекса *x* с параметрами решетки *a*, *b* и *c*. При этом они отмечают, что формула носит приблизительный характер и зависит от условий эксперимента, но вполне достаточна для быстрой оценки:

Таким образом, в зависимости от содержания кислорода соединение Y123 может находиться в трех фазовых состояниях:

- 1. Ромбическая I *T*_с≈90K, *a*<*b*≈*c*/3; 0<*x*<0,3
- 2. Ромбическая II *T*с≈55К, *a*<*b*<*c*/3; 0,3<*x*<0,7
- 3. Тетрагональная не сверхпроводящая; a=b<c/3; 0,7<x<1.

1.4.3 Дислокации и дефекты упаковки

Многочисленные исследования [55 - 57] показывают разнообразие линейных и планарных дефектов кристаллической решетки в Y123 и сложность их строения. Малая длина когерентности приводит к тому, что любые дефекты потенциально являются центрами пиннинга магнитных вихрей. По этой причине изучение поведения дислокаций в керамике Y123 является важным

направлением исследований. Наиболее полные исследования дислокационной структуры выполнены на деформированной при комнатной температуре керамике YBa₂Cu₃O₇₋₈ [58, 59].

Формирование, строение и движение дислокации с вектором Бюргерса 1/2[110], располагающейся в плоскости (001) дополнительным слоем Си-О между слоями Ва-О, рассматривалось в работе [56, 60]. На рисунке 1.10 [56] показана атомная модель дислокации ½ [110]. В следующей своей работе Г.В. Тендело (G. Van Tendeloo) [60] с соавторами предложили модель движения дислокаций с вектором Бюргерса ½[110]. Предполагается, что формирование и движение этих дислокаций идет путем перемещения петель Франка. Предполагается, что дислокации могут расщепляться при движении по реакциям:

1/2[110] = 1/2[100] + 1/2[010] или 1/2[110] = 1/4[110] + 1/4[110].

Предложена схема расщепления движущейся дислокации (рисунок 1.11) для орторомбической решетки Y123 [58].



Рисунок 1.10-Атомные модели [56]: (а) бездефектная структура Y123; (б) вид планарного дефекта в направлении [010]; (с) вид планарного дефекта в направлении [100]



Рисунок 1.11-Модель диссоциации дислокации 1/2[110]=1/4[110] +1/4[110]. Две частичные дислокации связаны высокоэнергетичным дефектом в ламели (CuO)₂

В YBa₂Cu₃O₇ дислокационные петли, в результате движения которых образуются частичные дислокации с векторами Бюргерса 1/2[100] и 1/2[010], наблюдали в плоскости (001) [61]. Показано, что сдвиг по векторам Бюргерса [100](001) и [010](001) не эквивалентен. Наиболее вероятные реакции расщепления с образованием дефектов упаковки, следующие [59]:

$$\begin{split} [100] &\rightarrow 1/2[100] + 1/2[100]; \quad [010] \rightarrow 1/2[010] + 1/2[010]; \\ [100] &\rightarrow 1/2[110] + 1/2[1\overline{1}0]; \quad [110] \rightarrow 1/2[110] + 1/2[110]; \\ [110] &\rightarrow 1/2[100] + 1/2[100] + 1/2[010] + 1/2[010]; \\ [001] &\rightarrow 1/3[001] + 1/3[001] + 1/3[001]. \end{split}$$

Дж. Рабьер (J. Rabier) и М.Ф. Денанот (М. F. Denanot) [61, 62] деформировали орторомбический Y123 при комнатной температуре и установили, что пластическая деформация осуществляется движением двух видов дислокаций [100](001) и [110](001), где последняя является результатом реакции [100] и [010]. Движущиеся дислокации взаимодействуют с двойниками тетра-орто превращения. В результате прохождения дислокации [100](001) через двойник в нем остается дислокация ориентационного несоответствия (ДОН). Последующие дислокации взаимодействуют с этим ДОН. По этому механизму может возникать дополнительный слой Cu-O [68]. Дислокация [110](001), взаимодействуя с двойником, меняет параметр a на параметр b, что приводит к изменению ширины двойниковой ламели.

Пластическая деформация Y123 при температуре 650°С происходит в тетра области [63, 64]. Наиболее характерными являются дислокации с векторами Бюргерса [100](001) и [010](001). Движение таких дислокаций приводит к возникновению экстраплоскости Cu-O и локальному формированию соединения Y124. В зависимости от условий деформации такие дислокации при движении могут расщепляться по следующим реакциям:

$$[010] \rightarrow 1/6[031] + 1/6[031];$$
 $[100] \rightarrow 1/2[100] + 1/2[100]$

Распад дислокации [100](001) на две частичные дислокации $\frac{1}{2}$ [100] с образованием между ними дефекта упаковки наблюдали также в работе [65] при деформации при температуре 650°С. T.e. вектора Бюргерса частичных дислокаций с большой долей вероятности параллельны вектору Бюргерса полной дислокации. При деформации при температуре 850°С преобладают дислокации [100](001), в то время как дислокации [110](001) встречаются реже и являются результатом реакции дислокаций [100](001) и [010](001). Все наблюдаемые дислокации имеют вектор Бюргерса в базисной плоскости, дислокаций с вектором Бюргерса параллельным оси *с* в Y123 не наблюдали.

Дефекты упаковки могут образовываться также при распаде фазы Y123 вблизи частиц Y211 в процессе тетра-орто превращения [66]. В образцах, подвергнутых расплавному текстурированию и отжигу в среде кислорода, были обнаружены дефекты упаковки [67]. По мнению авторов, движущей силой формирования дефектов упаковки являются напряжения, возникающие в процессе тетра-орто превращения [68, 69, 63]. Формирование дефектов упаковки в [70] связывают с напряжениями, возникающими из-за разности КТР фаз Y123 и Y211. Отжиг выше 800°С приводит к уменьшению плотности дефектов упаковки и уменьшению *J*_c, что свидетельствует о том, что дефекты упаковки являются центрами пиннинга магнитного потока [71].

1.5 Влияние различных структурных факторов на плотность критического тока в керамике Y123

Плотность критического тока J_c является основной характеристикой сверхпроводящего материала. Величина J_c , как функция магнитного поля и температуры, характеризует максимальный электрический ток, который может протекать по проводнику без сопротивления. Реальные значения J_c значительно ниже, чем теоретически возможный предел (~10¹³ A/м² при T=77K), который вытекает из теории Ландау-Гинзбурга [72, 73]. Это обусловлено тем, что J_c является структурно-чувствительной величиной. Рассмотрим основные факторы, влияющие на плотность критического тока в высокотемпературном сверхпроводнике.

1.5.1 Разориентировка и тип границ зерен

Одной из причин низкой плотности критического тока в поликристаллах ВТСП керамик является наличие большеугловых межзеренных границ, которые выступают как слабые джозефсоновские связи [74 - 76]. Слабой связью (англ. «*weak links*») обычно называют участок с пониженной сверхпроводимостью, в которой J_c значительно ниже, чем в соседних областях. Размер этого участка обычно соответствует длине когерентности [77]. Большинство слабых связей приходится на границы зерен [78]. Поэтому для повышения J_c необходимо знать влияние кристаллографических параметров границ зерен на их сверхпроводящие свойства. В работах [75 76, 79, 80] было показано, что J_c быстро падает с увеличением угла разориентировки а между зернами (рисунок 1.12). Так в интервале углов разориентировки α =0-5 град J_c =10¹¹ A/м², в то время как при α =45° всего J_c =10⁶ А/м². Разориентировки [001]) также приводят к падению межкристаллитного тока на порядки величин [81].

Необходимо отметить, что в [82, 83] не обнаружили на межзеренных границах аморфных фаз и существенного отклонения катионного состава границ зерен от стехиометрического. Отсюда следует, что снижение сверхпроводящих свойств границ по мере увеличения угла разориентировки обусловлено её структурой. Малоугловые границы (границы с

разориентировкой менее 10°) представляют собой стенки из дислокаций, создающих некое суммарное поле напряжений. Эти суммарные напряжения создают некоторую деформацию кристаллической решетки, что приводит к подавлению сверхпроводимости [79, 84]. Высокоугловые границы представляют собой слабые джозефсоновские связи, сверхпроводящий ток через которые существенно подавляется внешним магнитным полем. Таким образом, величина J_c ВТСП материалов тесно связана с распределением разориентировок межзеренных границ [85].



Рисунок 1.12-Зависимость плотности *J*_c от угла разориентировки границ зерен. Разными значками обозначены разные типы границ [85]

Не все большеугловые границы зерен (ГЗ) демонстрируют свойства, отождествляющие их с джозефсоновской связью. Как показали эксперименты на пленочных и объемных бикристаллах существуют границы со специальными разориентировками, которые способны пропускать довольно большие токи [86, 87]. Для описания специальных границ разработана модель решетки совпадающих узлов (РСУ). Физический смысл РСУ состоит в том, что специальные границы, представляющие собой упорядоченную структуру, являются низкоэнергетическими, что и было показано в [88, 89]. Популярность модели РСУ объясняется тем, что в её основе лежат законы геометрии и это подтверждается прямыми исследованиями в просвечивающем электронном микроскопе [91-94]. Проведя исследования границ зерен методами электронной микроскопии и моделирования, авторы работы [90] заключили, что специальные границы встречаются довольно редко.

Дальнейшее развитие теория РСУ получила в работе [94], где РСУ было рассчитано теоретически. Параметры решетки в Y123 контролируются содержанием кислорода, что приводит к изменению решетки РСУ в зависимости от кислородного индекса, поэтому некоторые границы будут обладать «естественным» дефицитом кислорода. По мнению авторов, это является одним из объяснений снижения *J*_c на большеугловых границах зерен.

Экспериментально обнаружено, что наиболее часто в керамике Y123 встречаются границы с осью разориентировки [001], при этом границы кручения с такой осью слабее влияют на *J*_c, чем границы наклона [94]. Совокупность специальных разориентировок в Y123 по результатам работы [94] представлена в таблице 1.7.

В более поздних работах [95, 96] были рассчитаны специальные разориентировки отдельно для тетрагональной и орторомбической фаз с учетом влияния соотношений $a^2:b^2:c^2$. Они показали, что геометрический подход для расчета специальных границ позволяет наглядно и достоверно описать реальную структуру Y123.

Ось поворота	РСУ	эксперимент	теория	c^{2}/a^{2}	Угол
		Угол по	ворота		Брэндона
[100]	Σ3	82,91	90	135/15	8,66
[001]	Σ13	21,83	22,62	любой	4,16
[310]	Σ23	55,17	55,58	135/15	3,13
[210]	Σ26	52,9	52,02	140/15	2,94
[310]	Σ31	67,795	69,22	140/15	2,69
[510]	Σ38	85,7	83,96	140/15	2,43
[100]	Σ41	12,4	12,68	135/15	2,34

Таблица 1.7-Наиболее часто встречающиеся PCУ для YBa2Cu3O7-6

В [97 - 99] также показано, что на некоторых специальных границах затухание J_c незначительно, к тому же решетка совпадающих узлов в такой границе может служить центрами пиннинга. Так Дж. И. Лавал (Laval J.Y.) исследуя границу Σ 7 (73,4°[210]) на бикристаллах Y123, несмотря на большой угол разориентировки, обнаружил незначительное ослабление тока $(J_c^{GB}/J_c^{G}=3)$. Также был сделан вывод, что высокие значения J_c можно получить даже на Σ 29. Большинство исследований границ зерен проведено на тонких пленках [55, 100 - 102], поэтому влияние разориентировок границ на транспортные свойства могло существенно исказиться из-за влияния подложки и/или свободной поверхности пленки.

Общепринятого мнения о характере влияния разориентировок границ зерен на транспортные свойства поликристаллических Y123 нет [79, 103 - 105], но то, что границы зерен существенно влияют на сверхпроводящие свойства - бесспорно. Поэтому для улучшения транспортных свойств поликристаллических ВТСП керамик необходимо разработать технологии, обеспечивающие получение острой ограниченной текстуры.

1.5.2 Ориентация поверхности границ зерен

На плотность критического тока влияет не только разориентировка, но и ориентация поверхности границы зерен. В отличие от большинства изотропных металлов и керамик ВТСП керамики имеют особую микроструктуру, обусловленную специфичностью их кристаллической решетки и сильной анизотропией зернограничной энергии. В обычном спеченном состоянии зерна в керамике Y123 имеют форму диска и в сечении шлифа выявляются обычно как пластины [106, 83]. Торцы диска параллельны базисной плоскости кристаллической решетки, а ось диска параллельна оси [001] зерна. Границы зерен, плоскости которых параллельны базисной плоскости одного из смежных зерен, обычно называют base plane-faceted grain boundaries или границами зерен типа (001) [83]. Поэтому микроструктура состоит как бы из набора двух морфологически выделенных типов границ зерен - границ типа (001) и смежных границ. В отожженном поликристалле границы типа (001) имеют высокую протяженность. Длина когерентности через такие границы мала и составляет около 1нм для У123. Рядом авторов [107, 108] установлено, что среди большеугловых границ зерен произвольного типа наиболее слабые связи – это границы зерен типа (001) [106, 83, 109]. Поэтому для ограничения доли слабых связей в ВТСП керамиках необходимо контролировать не только размер зерен, но и долю границ зерен типа (001). Эффективным методом уменьшения доли таких границ является горячая пластическая деформация [109]. Для достижения высокой J_c недостаточно получить острую текстуру и ограничить долю границ типа (001). ВТСП керамики являются сверхпроводниками 2го рода, поэтому необходимо наличие дефектов - центров закрепления магнитных вихрей Абрикосова. Даже монокристалл ВТСП без центров пиннинга вихрей не будет обладать высоким Эффективными центрами пиннинга вихрей могут служить дефекты значением $J_{\rm c.}$ кристаллической решетки, частицы вторичных фаз, поры [110, 111]. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

1.5.3 Решеточные дефекты

ВТСП керамики характеризуются чрезвычайным разнообразием дефектов кристаллической решетки: точечные дефекты, дислокации, дефекты упаковки, тонкие прослойки вторичных фаз, 90-градусные двойники, двойники тетра-орто- фазового превращения в кислородной подрешетке и др. Каждый из этих видов дефектов в том или ином температурном интервале вносит свой вклад в энергию пиннинга магнитного потока.

Дефекты, взаимодействуя с вихрями Абрикосова, замедляют скорость крипа магнитного потока и тем самым способствуют увеличению *J*_c. Поэтому увеличение плотности дефектов

сопровождается, как правило, увеличением величины J_c . Однако слишком высокая плотность дефектов приводит к подавлению сверхпроводящих свойств. Поэтому необходимо создание некоторой оптимальной концентрации решеточных дефектов с целью получения максимального значения транспортных свойств [112, 113]. В качестве дефектов, оказывающих определяющее влияние на пиннинг магнитного потока и перколяцию тока в ВТСП, выступают: а) точечные дефекты; б) дислокационные структуры [114]; в) дефекты упаковки атомных слоев; г) двойники в Y123 [115 - 117]; д) поры, микротрещины и другие трещиноподобные дефекты, характерные для всех оксидных сверхпроводников [118].

Увеличение концентрации точечных дефектов приводит к увеличению тока депиннинга [119, 120]. Также авторы [119, 120] отмечают, что увеличение концентрации дефектов приводит к смещению в область меньших значений минимума на зависимости тока депиннинга от угла между направлением магнитного потока *H* и плоскости *ab*. Это объясняют переходом порядокбеспорядок в вихревой решетке, который инициируется анизотропной структурой Y123.

Разделить влияние дислокаций от влияния дефектов упаковки в Y123 на транспортные характеристики весьма сложно, так как при движении дислокаций с вектором Бюргерса [100](001) часто возникают дефекты упаковки типа 1/6<301>, т.е. дефект упаковки в Y123 возникает как дополнительная плоскость CuO.

Влияние различных дефектов на зависимость J_c от температуры рассматривали в [121]. Моделированием было показано, что точечные дефекты оказывают несколько большее влияние на J_c , нежели дислокации и дефекты упаковки. В следующей своей работе [122] эти же авторы показали, что магнитные свойства Y123, находящегося на ферромагнитной подложке, зависят и от ориентации дефектов к направлению входа вихрей. Аналогичные результаты получены на плавленой текстурированной керамике [123, 124]. Было показано, что в области низких температур вихри закрепляются на точечных дефектах, а планарные дефекты служат центрами пиннинга при более высоких температурах. Этим и объясняется анизотропия J_c в текстурированном материале, которая возрастает с повышением температуры. Согласно [125] вихри сильнее закрепляются на дислокациях, чем на дефектах упаковки и двойниках.

Имеющиеся данные по влиянию двойников тетра-орто превращения на свойства ВТСП неоднозначны. Считается, что они могут служить как центрами пиннинга потока [126], так и наоборот - быть слабыми связями. Увеличение J_c в двойникованной структуре теоретически обосновали в [127, 128]. При насыщении кислородом текстурированного плавлением образца Y123 образуется высокая плотность двойников, что по мнению авторов работы [129] является причиной повышения J_c . Эти же авторы в [130 - 132] показали, что при насыщении образца Y123 кислородом в условиях высокой температуры и давления происходит уменьшение количества микротрещин. Они считают, что двойники тетра-орто превращения играют более важную роль в

достижении высокой J_c в Y123, чем дислокации и дефекты упаковки. По мнению авторов, [133] наиболее сильно пиннинг вихрей происходит на дефектах упаковки и включениях фазы Y211, несколько ниже - на кислородных вакансиях, а самый низкий - на двойниках тетра-орто превращений. Влияние же дислокаций на пиннинг незначительно и эффективно только при их высокой плотности.

Таким образом, можно заключить, что любые дефекты кристаллического строения оказывают влияние на транспортные характеристики Y123. Степень и характер их влияния зависят от плотности, ориентировки, взаимодействия дефектов между собой и температуры.

1.5.4 Частицы вторичных фаз

Влияние частиц вторичных фаз на транспортные свойства сверхпроводника определяется их влиянием на пиннинг магнитного потока. Основными вторичными фазами в Y123 являются Y₂BaCuO₅, CuO и BaCuO₂. Литературные данные по влиянию частиц вторичных фаз на J_c противоречивы. Так, авторы работы [134] пишут об увеличении J_c при наличии фазы Y211. В работе [135] утверждается, что частицы вторичных фаз приводят к ухудшению транспортных свойств, в то время как авторы [136, 137] пришли к выводу об отсутствии влияния частиц вторичных фаз на J_c . Различие в результатах приведенных работ, вероятно, связано с различием в размерах исследуемых частиц вторичных фаз.

В работе [138] рассматривали раздельно влияние мелких и крупных частиц вторичных фаз на пиннинг магнитного потока и установили, что крупные частицы Y211 хуже закрепляют вихри, чем мелкие (менее 0,5 мкм). Авторы [139] также считают, что мелкие частицы Y211 (менее 0,5 мкм) лучше закрепляют магнитные вихри, чем крупные. Эффективность мелких частиц Y211 подтверждают также данные работ [140, 141], где введение в шихту более мелкого (около 1 мкм) порошка Y211 привело к заметному увеличению сверхпроводящих свойств по сравнению с использованием крупнозернистого (около 10 мкм) порошка Y211.

Не до конца ясен механизм пиннинга магнитных вихрей на частицах вторичных фаз. Авторы [142 - 145] утверждают, что центрами пиннинга являются сами межфазные границы. Авторы же [146] считают, что центрами пиннинга выступают дислокации, возникающие возле частиц вторичных фаз. В керамике Y123, полученной расплавным методом [144, 145], наблюдали повышенную плотность дислокаций возле включений вторичных фаз. При проведении наблюдений вдоль направления [001] авторами работы [147] не были найдены дефекты кристаллического строения возле включений Y211. Несоответствие полученных результатов в ранее приведенных работах может быть связано с различием режимов кристаллизации и обработки керамики. Поскольку предполагаемые центры пиннинга соизмеримы с длиной когерентности, в Y123 могут действовать оба механизма пиннинга: на межфазных границах и на связанных с ними дислокациях.

В [148] показано, что для наилучшего пиннинга вихрей размеры частиц вторичных фаз должны быть соизмеримы с длиной когерентности, а частицы в материале должны быть равномерно распределены с периодичностью, равной лондоновской глубине проникновения магнитного поля. Для керамики Y123 при 77К значения длины когерентности и лондоновской глубины составляют 0,4 и 180 нм, соответственно [149]. Таким образом, для достижения наилучшего пиннинга вихрей необходимо не только ввести в материал высокую плотность наночастиц вторичных фаз, но и выстроить их максимально равномерно с периодом, соответствующим лондоновской глубине при температуре эксплуатации сверхпроводника.

1.5.5 Размер зерен

Довольно много работ посвящено исследованию влияния размера зерен на сверхпроводящие свойства Y123[150-163]. Так как *J*_c в ВТСП керамиках [164] контролируется слабыми связями на границах зерен, то размер зерен, безусловно, определяет уровень транспортных свойств. Особенно сильно размер зерен должен влиять в субмикронной и нанообластях, где размер зерен соизмерим с размером магнитного вихря.

В одной из первых работ [150], посвященных исследованию влияния размера зерен на магнитные свойства, было показано, что величина намагниченности линейно растет с увеличением размера зерна и выходит на насыщение при $d \ge 20$ мкм. Там же было показано, что внутризеренная плотность критического тока не меняется в интервале размера зерен d=2-20 мкм и составляет 7×10^8 A/m²(T=77K, H=300 Э). В нулевом внешнем поле [151] плотность внутризеренного критического тока также не зависит от размера зерен и составляет около 10^9 A/m².

Выводы о влиянии размера зерен (в области далекой от субмикронной) на межгранульный критический ток в литературе неоднозначны. Так, в [109, 147, 152-154] получили уменьшение J_c с увеличением среднего размера зёрен. В [111-115] уменьшение размера зёрен, напротив, приводило к повышению J_c . Авторы [157-160] не обнаружили взаимосвязи размера зёрен и величины межзёренного тока, но отмечают, что образцы с большим размером зёрен имеют более сильную полевую зависимость. В работе [158] зависимость J_c от размера зерен проходит через максимум при d=1,2 мкм ($J_c=8x10^6$ A/м²).

Зависимость транспортных характеристик в Y123 от размера зерен объясняют несколькими причинами [158, 160-163]. Во-первых, изменение размера зерен приводит к изменению протяженности межзеренных границ. Границы зерен преимущественно являются

слабыми связями. Поэтому увеличение протяженности границ зерен должно приводить к увеличению количества перколятивных путей для прохождения транспортного тока. Во-вторых, уменьшение размера зерен, как правило, приводит к увеличению плотности материала. Большое количество межзеренных пор приводит к ухудшению транспортных свойств. В подтверждение этого авторы [157] показали, что температура и ширина СП перехода, J_c и вольтамперная характеристика являются структурно чувствительными величинами и изменяются с изменением размера зерна. В данной работе показано, что с повышением размера зерна падают СП характеристики (уменьшается температура и увеличивается ширина СП перехода). Такой результат, как отмечают сами авторы, скорее связан не с изменением размера зерна, а с влиянием плотности материала. Сами авторы отмечают, что влияние на СП характеристики оказывает не только сам размер зерна, но и другие структурные характеристики. Увеличение размера зерна напрямую связано с увеличением площади токовой петли, что положительно сказывается на СП свойствах. О положительном влиянии крупных зерен также пишут и в работах [165, 166].

В приведенных выше работах характер и уровень текстуры не рассматривались. ВТСП керамики являются анизотропным материалом. Текстурирование такого материала должно привести к изменению типа межзеренных связей [167]: в текстурированном состоянии увеличивается число «сильных» связей, в нетекстурированном - больше «слабых» связей. Это, естественно, скажется и на уровне транспортных свойств. Противоречивость результатов данных работ связана с тем, что состояния получены разными способами обработки, отличаются временем и температурой спекания. Состояния кроме текстуры могут отличаться пористостью и фазовым составом. Таким образом, для более ясного понимания влияния размера зерен на *J*_с необходимо проведение исследований на образцах с одинаковой аттестованной структурой и фазовым составом, но различающихся только размером зерен. Таких работ в литературе обнаружить не удалось.

Л.Г. Мамсурова с соавторами [168, 169] полагают, что уменьшение среднего размера зерен до величины, соизмеримой с лондоновской глубиной проникновения магнитного потока (λ), приводит к увеличению J_c на порядок. В работах, посвященных механоактивированной ВТСП керамике [170- 172], подробно исследовали влияние размера зерен на сверхпроводящие свойства, а именно внутри- и межзеренные токи и магнитодинамические характеристики. Авторы пришли к выводу, что внутрикристаллитные критические токи в мелкозернистых (d=1-2мкм) образцах на порядок выше, чем в крупнозернистых (d=20-100 мкм) [169]. Это объясняют увеличением плотности границ двойникования при уменьшении размера зерен. Кроме того, мелкозеренная структура, как правило, более однородная и, как следствие, имеет более однородные СП свойства. Лучшее качество межзеренных контактов в мелкозернистых образцах Y123 приводит и к большей (на порядок) величине межзеренного критического тока [170]. В

31

заключении отмечается, что улучшение СП свойств с уменьшением размера зерен наблюдается только для образцов с размером зерна не менее 1-2 мкм. Для образцов же размером зерен менее одного микрона отмечается ухудшение СП свойств.

В [173, 174] подробно исследовали влияние мелкого зерна (0,4-2 мкм) на структуру керамики Y123. Было обнаружено, что измельчение зерна приводит к некоторому уменьшению параметра *c* и увеличению параметра *a*. Изменение орторомбического искажения $\delta = (b-a)/(b+a)$ вызвано изменением заселенности кислородных вакансий и небольшим перераспределением атомов Y и Ba по позициям в кристаллической решетке. Возникающая при этом наномасштабная структурная микронеоднородность приводит к изменению λ и ξ .

В работах [175, 176] исследовали магнитные свойства исходного крупнозернистого с (d≈10мкм) и деформированного мелкозернистого (d менее 2 мкм) состояний. Авторы делают вывод о необходимости измельчения структуры для увеличения токонесущей способности ВТСП керамики.

1.6 Изменения микроструктуры при спекании и отжиге

Первый и самый простой метод изготовления ВТСП изделий - традиционная керамическая технология. Керамическая технология или метод твердофазного синтеза керамики состоит из следующих этапов: приготовление исходной смеси компонентов (шихты), гомогенизация смеси, формование, сушка и обжиг [177 - 179]. Особенностью керамической технологии для ВТСП соединений является то, что в исходную шихту нельзя добавлять воду, кислоты, щелочь. Все ВТСП соединения при высокой температуре химически активны, поэтому «загрязнение» шихты приводит к изменению химического состава [180, 181]. Преимуществом керамического метода является простота и возможность получения изделий сложной формы. Характерный диапазон температур и выдержек для этого метода 950-975°С, 2-4 ч. Недостатки этого метода: плохая воспроизводимость результатов вследствие химической и структурной неоднородности, высокие углы разориентировки контактирующих кристаллитов, наличие непрореагировавших компонентов промежуточных или примесных фаз на границах раздела, изменение катионного состава поверхностного слоя кристаллитов.

Плотность критического тока J_c спеченных образцов на два-три порядка ниже, чем в текстурированных образцах и составляет менее 10^7 A/m^2 при T=77K в собственном поле [182, 183]. Кроме того, J_c сильно подавляется даже небольшими (≈ 20 Э) магнитными полями. Поэтому спекание в большинстве случаев рассматривается только как предварительная операция перед обработкой, направленной на получение острой текстуры.

1.6.1 Пористость

Неотъемлемым элементом микроструктуры ВТСП керамик являются поры. Например, в спеченной без давления керамике Y123 содержание пор составляет, как правило, не менее 10-15%, которое довольно трудно уменьшить.

В [184] изучали изменение пористости керамики Y123 в зависимости от температуры и времени спекания. Установлено, что минимальное значение пористости получается при спекании при *T*=950°C в течение 24 ч. Наилучшие магнитные характеристики также были получены при этих условиях спекания. Изучая влияние небольших добавок серебра (менее 5 об. %) в керамику Y123, авторы [185] обнаружили, что возникающая при этом жидкая фаза способствует заполнению пор. Однако снижение пористости вследствие добавок Аg приводит к увеличению времени накислораживания керамики Y123 [186].

В [187] также исследовали влияние времени отжига на пористость и свойства керамики Y123. Было установлено, что наименьшая пористость и максимальное значение J_c достигаются после некоторого оптимального времени отжига. Превышение оптимального времени отжига приводило к снижению пористости и сопровождалось укрупнением частиц фазы Y211 и пор, что отрицательно сказывалось на J_c .

Другой метод управления пористостью и уровнем сверхпроводящих свойств предложили в работе [188]. Плотность в образцах керамики повысилась после того, как в мелкодисперсный порошок Y123 (10-20 мкм) добавили аморфный нанодисперсный порошок Y123 (\sim 20 нм). По мнению авторов, повышение плотности за счет добавления аморфного нанопорошка привело к увеличению J_c и смещению T_c до 93К (окончание СП перехода при 86К) по сравнению с образцами без нанодобавок.

Таким образом, высокая пористость не способствует улучшению свойств керамики. Вопервых, при спекании в поры затекает жидкость, что приводит к фазовой неоднородности. Вовторых, поры являются концентраторами напряжений, и при последующей термообработке керамики или деформации на них зарождаются трещины. В-третьих, высокая пористость исходного образца при последующем текстурировании расплавным методом приводит, как правило, к росту плохо ориентированных зерен и формированию менее острой текстуры. Поэтому для получения качественных образцов из Y123 важно уменьшить содержание пор в исходном спеченном материале.

Еще одним методом воздействия на микроструктуру, пористость, текстуру и фазовый состав ВТСП керамик является рекристаллизационный отжиг. Рассмотрим более подробно литературные данные о феноменологии и механизмах роста зерен в керамике Y123, известные на момент постановки данной работы.

1.6.2 Рост зерен

Рекристаллизационный отжиг - эффективный метод управления микроструктурой и хорошо изучен в металлах и обычных керамиках [189, 190]. Однако в настоящее время, несмотря на очевидную теоретическую и практическую важность, рекристаллизация в ВТСП керамиках остается одним из наименее исследованных процессов. Немногочисленные работы по этому вопросу, выполненные в основном на Y123, во многом противоречивы, и это касается таких важных аспектов рекристаллизации, как кинетика роста зерен, закономерности изменения формы зерен, а также влияния фазовых превращений на рост зерен, происходящих в этом температурном интервале и сопровождающихся образованием жидкой фазы [159, 191, 192].

Подробные исследования кинетики роста зерен при различных температурах выполнены в работах [159, 190, 192]. С.Т. Чу (С.Т. Chu) и Б. Данн (В. Dunn) [159] исследовали рост зерен в Y123 керамике при отжиге на воздухе при температурах 925, 950 и 975°С. Кинетику роста зерен анализировали в рамках эмпирической зависимости:

$$D^{n}-D_{o}^{n} = K_{o} t \exp(-Q/RT),$$
 (1.1)

где D – средний размер зерен в момент времени t, D_0 – начальный средний размер зерен, n – кинетическая экспонента роста зерен, K_0 – предэкспоненциальный множитель, Q – энергия активации и *RT* произведение газовой постоянной на абсолютную температуру. Было установлено, что рост зерен при 925 и 950°C описывается n=5, в то время как при 975°C значение n=3.

Д. Ши (Dounglu Shi) и др. [190] исследовали рост зерен в образцах керамики Y123, полученных из порошков с двумя различными типами распределения частиц по размерам - нормальным и бимодальным. Отжиги проводили в атмосфере кислорода в интервале температур 920-990°C. В образцах обоих типов в интервале температур 950-990°C было получено значение *n*=4,76.

С. Т. Чу и Б. Данн [159], а также Д. Ши и др. [191] проводили отжиги в различных атмосферах. Чтобы иметь возможность сравнить эти результаты, следует напомнить, что стабильность керамики Y123 зависит от парциального давления кислорода, и переход с воздушной атмосферы отжига на кислородную смещает точки плавления на кривой дифференциально-термического анализа на 15-30°C в сторону более высоких температур [193]. Например, отжиг при 990°C в кислороде приблизительно соответствует отжигу при 975°C на воздухе.

Из сравнения результатов видно, что, если при низких температурах, т.е. ниже 975°C (воздух), значения *n* хоть как-то согласуются: *n*=5 у С.Т. Чу и Б. Данн [159] и *n*=4,76 у Д. Ши и

др. [191], то при высокой температуре (975°С (воздух)) они различные: *n*=3 у С.Т. Чу и Б. Данн [159] и *n*=4,76 у Д. Ши и др. [159]. При этом, несмотря на то, что в обеих работах при низких температурах получены близкие значения *n*, на образцах с практически одинаковой плотностью (95-97% от теоретической у Д. Ши др. [191] и 93-95% у С.Т. Чу и Б. Данн [159]), их трактовки контролирующего механизма роста зерен существенно отличаются. С.Т. Чу и Б. Данн [159] объясняют значение *n*=5 как результат движения пор, в то время как Д. Ши и др. [191] считают, что небольшая пористость, сохраняющаяся в их образцах, не влияет на кинетику роста зерен. Высокое значение *n*=4,76 Д. Ши и др. [191] связывают не с механизмом движения пор, а с сильной анизотропией зернограничной энергии в Y123. Свою точку зрения они основывают на компьютерной роста зерен [194], учитывающую двумерной модели анизотропию зернограничной энергии в поликристалле.

Значение экспоненты роста зерен n=3 при высокой температуре (975°С (воздух)) С.Т. Чу и Б. Данн [159] объяснили контролированием роста зерен жидкой фазой на границах зерен. Д. Ши и др. [192], хотя и отметили наличие небольшого пика подплавления на кривой дифференциально-термического анализа в интервале температур 925-950°С (кислород) и нашли участки микроструктуры с замороженной жидкостью, смену кинетики роста зерен при высокой температуре не наблюдали. Это было объяснено незначительным количеством выделяющейся жидкости, в результате чего жидкость, якобы, не покрывает значительную часть границ зерен и соответственно не приводит к смене кинетики роста зерен. Следует также отметить, что в работе [191] данные при 920°С (кислород) не согласовывались с кинетикой роста зерен при более высоких температурах, чему не было дано удовлетворительного объяснения. Авторы лишь предположили, что причина такого различия может быть связана с наблюдаемым пиком подплавления в интервале температур 925-950°С (кислород).

Расхождение между результатами этих двух работ обнаруживается и в эволюции коэффициента формы зерен A. В начале отжига при 950°С (воздух) у С.Т. Чу и Б. Данн [159] зерна имели средний коэффициент формы приблизительно равный 5, при дальнейшем увеличении времени отжига величина A уменьшилась, составляя после 1 и 24 ч отжига соответственно 3,7 и 2,7. Некоторое уменьшение A было отмечено при увеличении температуры отжига, но конкретные значения A не приведены. Б. Ши и др. [191], напротив, не обнаружили в исследованном температурно-временном интервале статистически значимых различий в значениях A в образцах одного типа. Значения A приведены только для одной температуры 990°С (кислород). Так, для образцов с исходно нормальным распределением порошинок по размерам при отжиге от 9 до 72 ч значение A изменилось с 3,29 до 3,44.

Для того чтобы иметь гарантированно большое количество жидкости на границах зерен при высокой температуре, и чтобы это проявилось на кинетике роста зерен, в другой своей работе Б. Ши и др. [192] использовали композицию Y123 с добавками CuO. При нагреве выше 955°C (кислород) в таких составах образовывалось достаточное количество жидкой фазы, предположительно по реакции p_1 [13], что было подтверждено дифференциально-термическим анализом и микроструктурными наблюдениями. Состояние с 25 моль. % CuO было выбрано для исследования кинетики роста зерен. При 990°C (кислород) было получено значение n=4. При этом плотность при температуре отжига менялась от 93 до 94%.

Таким образом, даже введение в керамику Y123 достаточно большого количества добавки CuO, образующей жидкость, не привело к уменьшению экспоненты роста зерен до классического значения *n*=3, характерного для роста зерен в присутствии жидкой фазы [195], и нестыковка с данными С.Т. Чу и Б. Данн [159] при высокой температуре сохранилась. Д. Ши и др. [192] не смогли дать этому противоречию удовлетворительного объяснения.

По-видимому, наряду с различиями в исходной микроструктуре и химическом составе, причина нестыковок этих двух исследований может быть связана с некорректными способами подсчета среднего размера зерен, использовавшимися в работах [159, 191, 192]. В этих трех работах средний размер зерен оценивали разновидностями метода случайной секущей. У С.Т. Чу и Б. Данн [159] это метод эквивалентного сферического диаметра, у Б. Ши и др. [191] размер зёрен определяли, как обратное значение площади границ на единицу объема(1/S_v), что, кстати, в два раза превышает средний секущий размер. Между тем, строго говоря, метод случайных секущих может быть использован для количественной оценки среднего размера зерен лишь в случае изотропных материалов с равноосной микроструктурой. В противном случае использование данного метода (или его разновидности) некорректно, тем более при анализе механизмов роста зерен.

Как показали исследования в электронном микроскопе высокого разрешения [107, 196], границы зерен типа (001) и смежные границы имеют разное атомное строение, поэтому их миграционные способности должны быть различными. Следовательно, коэффициент формы зерен не может оставаться относительно постоянным в течение всего периода рекристаллизационного отжига. Об этом как раз и свидетельствуют данные С.Т. Чу и Б. Данн [159].

Таким образом, имеющиеся противоречия можно разрешить, если наблюдать отдельно за миграцией продольных и поперечных размеров зерен, а также за эволюцией коэффициента формы зерен. Это позволит разобраться в особенностях рекристаллизации данного материала. Такой подход обоснован, т.к. в керамике Y123 зерна имеют форму диска. Согласно [197] в случае, если зерна имеют форму дисков, коэффициент формы зерен, определенный из плоских сечений, т.е. по металлографическим шлифам, будет соответствовать реальному коэффициенту формы зерен.
Как было упомянуто ранее, первым условием получения высоких СП свойств является острая кристаллографическая текстура. Рассмотрим основные методы формирования текстуры в объемной керамике Y123.

1.7 Получение направленной структуры в объемной керамике У123

В настоящее время существуют две основные группы методов получения острой текстуры в объемных ВТСП материалах – расплавные методы и методы горячей деформации. Рассмотрим их более подробно.

1.7.1 Методы расплавного текстурирования

Значительное увеличение J_c было достигнуто, когда Джин C (Jin S) с сотрудниками [198, 199] предложили метод получения квазимонокристалла Y123 кристаллизацией из частично расплавленного состояния. Суть "расплавного" метода обработки керамики состоит в том, что при перитектическом плавлении Y123 образуется фаза Y211 и расплав Ва-Cu-O. При последующем медленном охлаждении в градиенте температур такого расплава вновь формируется фаза Y123 в виде крупных кристаллитов (мелкие частицы Y211 сохраняются). Главной задачей при организации такого процесса является создание условий для роста именно крупных кристаллитов, ориентированных в заданном направлении. Такой метод известен как МTG (*melt-textured-growth*) метод. В результате получают блоки псевдо-монокристаллической керамики. Эти блоки состоят из набора тонких, параллельных друг другу пластин-ламелей [200 - 202]. Эти ламели и есть фаза Y123, между которыми располагаются включения несверхпроводящих фаз. Во многом этот блок обладает свойствами монокристалла. Границы раздела ламелей и, в особенности, включения вторичной фазы Y211 служат центрами пиннинга магнитного потока [203, 204].

В последующем метод Джина был развит. Были предложены следующие методы направленной кристаллизации из расплава [205]:

1) жидкофазная технология (*Liquid-Phase-Processing - LPP*), основанная на уменьшении продолжительности обработки образцов при максимальных температурах с целью предотвращения нежелательного роста частиц Y211, интенсивно протекающего выше перитектической температуры [206];

2) зонное плавление (*Zone-Melting - ZM*) для получения длинных образцов с использованием керамики Y123 в качестве исходного прекурсора [207, 208]. Недостатком этого метода являются

низкие механические свойства из-за возникающих микротрещин вследствие градиента температур и анизотропии термического расширения;

3) рост Y123 из расплава на основе сверхбыстрого охлаждения (*Quench-Melt-Growth - QMG*), при котором в результате быстрого взаимодействия Y₂O₃ с расплавом в высокотемпературной области образуется Y211, который преобразуется затем в Y123 [209]. Достоинством метода является и некоторое снижение требований к исходной заготовке, используемой для глубокого (1450°C) плавления;

 рост Y123 из предварительно закаленного расплава при использовании дополнительного помола для получения мелкодисперсной фазы Y2O3, приводящего к еще меньшему размеру фазы
 и ее однородному распределению в образце (*Melt-Powder-Melt-Growth - MPMG*) [210, 211];

5) аналогичный процессу QMG метод образования Y123 из расплава, использующий в качестве прекурсора смесь Y₂BaCuO₅+3BaCuO₂+CuO (*Powder-Melt-Process - PMP*), позволяет получить эквивалентный QMG результат, исключив при этом перегрев образца [212];

6) метод аналогичный процессу PMP, отличающийся только прекурсорной смесью Y₂O₅+BaCuO₂+2CuO (*Solid-Liquid-Melt-Growth - SLMG*); в результате оба процесса различаются лишь морфологией фазы Y211: в процессе SLMG получается иглообразная форма частиц, а в процессе PMP – квазисферическая [213];

7) с целью химического усиления неравновесности системы в исходную шихту вводят такие добавки, как платина (метод *Platinum-Doped-Melt-Growth*) [214], диоксид церия (CeO₂) [66] и оксид магния [215, 216]. Так, например, образующиеся малоустойчивые сложные оксиды платины (при допировании Pt) воздействуют не только на процесс роста кристаллитов Y123, но и тормозят рост фазы Y211 и её коалесценцию. В [217] допировали Y123 наночастицами Nb и Zr с целью создания более эффективных центров пиннинга, т.к. частицы Y211 более крупные и не всегда эффективны в сильных магнитных полях;

8) рост текстуры из расплава, разогретого микроволнами (*Microwave-Melt-Texture-Growth-MMTG*). Такой метод обеспечивает получение высокого градиента температур, что способствует как увеличению скорости кристаллизации, так и степени текстурирования образца [218 -

221];

9) применение сильного постоянного магнитного поля (*Magnetic-Melt-Texturing-MMT*) для получения текстуры, основанное на использовании магнитной анизотропии решетки Y123. Эффективность текстурирования может быть повышена заменой иона Y на ион одного из редкоземельных элементов [222].

Несмотря на несомненные достоинства в получении острой текстуры метод MTG и его разновидности имеют определенные недостатки:

- трудность в создании изделий большого размера и сложной конфигурации, таких, например, как диски, цилиндры, кольца;

- значительное время получения образцов из-за низкой скорости кристаллизации (1-2 град/мин);

- крупнозернистая плавленая структура, которая, как известно, обладает низкими прочностными свойствами;

- трудность в увеличении энергии пиннинга магнитного потока. Субмикро- и наноразмерные частицы инертных фаз, введенные в исходную шихту, при плавлении вырастают до крупных размеров и во многом теряют свою эффективность как центры пиннинга потока;

-не ко всем ВТСП керамикам применим расплавный метод текстурирования.

Традиционно эффективным методом управление микроструктурой и получения острой текстуры является горячая пластическая деформация [223, 224]. Несмотря на перспективность применения пластической деформации к ВТСП соединениям, её исследованию уделяется мало внимания. Слабый интерес к пластической деформации ВТСП связан с хрупкостью и высокой химической активностью керамики при высоких температурах. Следовательно, для деформации ВТСП керамик необходим особый подход и специальные методики.

1.7.2 Горячая деформация Y123

Сразу после открытия сверхпроводимости в керамиках Y123, Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d}, Bi(Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+d} и др. начались исследования способов обработки этих материалов деформационными методами. ВТСП керамики являются чрезвычайно хрупкими [225]. Благоприятно ориентированные для действия базисного скольжения квазимонокристаллы Y123 при высоких температурах могут деформироваться до степени деформации ε =8% [226]. В отличие от квазимонокристаллов слабо текстурированные поликристаллы Y123 при высоких температурах демонстрируют более высокую пластичность и даже сверхпластичность [227]. Среди первых работ по деформации ВТСП керамик хочется отметить [109, 173, 228], а также работы Прихны T.A. (Prikhna T.A.) с коллегами [229_232, 135] и работы Горетта К. С. (Goretta K. C.) с коллегами [233 - 235].

Горетта К. С. и др. [236 - 238] деформировали керамику Y123 в режиме ползучести, прикладывая давление ~10-100 МПа. Они показали, что ползучесть в ВТСП керамиках контролируется диффузией, а энергия активации ползучести зависит от парциального давления кислорода, и чем меньше парциальное давление кислорода, тем ниже энергия активации. Была также исследована зависимость напряжения течения σ от размера зерна *d* при *T*=950°C. Напряжение течения увеличивалось с увеличением размера зёрен по степенной зависимости $\sigma \sim d^{2,8\pm0,6}$. Известно, что значение *n*=2 соответствует диффузии Набарро-Херринга, а *n*=3

соответствует диффузии по Кобла. Несоответствие *n*=2,8±0,6 ни одной из этих моделей объясняют тем, что эти модели разработаны для равноосных зерен, в которых диффузия является изотропной. В Y123 кристаллическая решетка анизотропная, поэтому анизотропная и диффузия. В [236, 239] считают, что скорость ползучести Y123 контролируется диффузией Y и Ba.

Диффузионный механизм не позволяет полностью описать деформацию ВТСП керамик [61]. Механизм ползучести определяется тремя основными параметрами: температурой, напряжением течения и размером зерна. При этом возможны три механизма, отвечающие за ползучесть в керамике: Набарро-Херринга, Кобла и степенной закон ползучести. Авторы [240], детально анализируя свои и литературные данные, построили деформационные карты. В этой работе утверждается, что механизм Набарро-Херринга, ползучесть через объем зерен, реализуется при крупном зерне, но маловероятен при низких температурах. Механизм Кобла, ползучесть вдоль границ зерен, характерен для мелких зерен и низких температур. Энергия активации решеточной диффузии составляет около 1000кДж/моль [239]. Степенной закон ползучести, по мнению авторов [239], реализуется при высоких напряжениях и большом размере зерен.

В ВТСП керамике $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ кажущаяся энергия активации ползучести составляет ~650 кДж/моль [233, 234, 236]. Разрушение $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ происходит по межзеренным границам, а также вдоль базисных плоскостей [236, 234]. Авторы [233] для улучшения пластических свойств деформировали керамику Y123 с добавками серебра Ag. Добавки серебра незначительно сказываются на транспортных свойствах, но существенно улучшают механические свойства: напряжение течения уменьшается в 20 раз. Авторы объясняют это тем, что добавки Ag влияют на микроструктуру, уменьшают пористость и размер зерен.

В работе [241] на основе исследований в растровом электронном микроскопе (РЭМ) показали, что при деформации скольжение дислокаций происходит в направлении [010](001) и [100](001). Дислокации при пересечении двойниковой границы меняются на [100](001) и [010](001), соответственно. В [234] подробно изучена диффузия каждого элемента, входящего в состав исследуемой керамики, и обосновывается, что ползучесть в керамике контролируется как зернограничной, так и внутризеренной диффузией в плоскостях (*ab*). Установлено, что механизм диффузии в ВТСП керамиках отличается от механизма диффузии в обычных изотропных керамиках (рисунок 1.13). Авторы [130] предполагают, что диффузия контролируется движением вакансий в катионных позициях Ва и Y, т.к. диффузии вакансий кислорода недостаточно.

Еще один метод деформации ВТСП керамик – горячая экструзия - предложен в работах [242, 243,177]. В ходе экструзии при 875°С формируется радиальная (001) текстура, т.е. ось *с* направлена вдоль радиуса экструдированного образца. В ходе экструзии развивается динамическая рекристаллизация, в результате которой формируется мелкозернистая равноосная

40

микроструктура.



Рисунок 1.13-Принципиальная схема диффузионного потока в изотропной керамике и в высокотемпературном сверхпроводнике (Y123). Плоскости (*ab*) в Y123 представлены как параллельные линии, диффузия в этих плоскостях происходит гораздо быстрее, чем в любом другом направлении [244]

В процессе последующего отжига микроструктура становилась пластинчатой, а уровень текстуры сохранялся на том же уровне. В следующей работе [245] эти же авторы провели деформацию осадкой керамики Y123 в интервале температур 825-975°C и анализировали механизмы деформации в рамках известной зависимости:

где *n* - степень при напряжении, σ - напряжение течения, *Q* – энергия активации, *R* и *T* постоянная Больцмана и абсолютная температура.

Установлено, что по механизму деформации и изменениям микроструктуры интервал температур деформации 825-975°С следует разделить на три. В первом температурном интервале (825–875°С) энергия активации деформации Q~500кДж/моль и экспонента напряжения течения n~2,5 (stress exponent) В этом интервале температур деформация осуществляется за счет проскальзывания по межзеренным границам и переползания дислокаций. Структура мелкозернистая, роста зерен не наблюдается. В третьем температурном интервале (925–975°С) энергия активации Q~1040 кДж/моль, а n~1,5. В этом температурном интервале основным механизмом деформации является проскальзывание по жидкофазным границам. В

интервале температур 875–925°С значения *Q* и *n* не определяются. В этом температурном интервале деформации формируется промежуточная структура.

Все упомянутые выше работы были выполнены на исходно слабо текстурированных образцах Y123, полученных спеканием. Деформация поликристаллической керамики Y123 при испытаниях на ползучесть, осадку и экструзию не привела к формированию острой текстуры. В работе [279] был предложен иной подход, а именно, в качестве исходного образца был взят сильно текстурированный образец, полученный методом MTG, и подвергнут воздействию высокого давления. Цель - путем воздействия высокого давления, без потери текстуры, ввести в материал высокую плотность дефектов с целью увеличить энергию пиннинга магнитного потока. Для этого MTG-керамику Y123 подвергли воздействию давлением 1-7 ГПа при температурах выше 800°С. В результате воздействия высокого давления керамика уплотняется до плотности близкой к теоретической и плотность дислокаций в плоскости (001) увеличивается [229]. Более детальные исследования показали, что деформация МТG Y123 высоким давлением (2 ГПа, T=850-900°C) приводит также к уменьшению количества двойников тетра-орто превращения и дефектов упаковки 1/6 < 301 >, что сопровождается небольшим увеличением J_c с 3×10^3 до 7×10^3 A/cm^2 (в собственном поле при T=77K) в направлении оси *c*, тогда как в плоскости *a-b* величина $J_{\rm c}$ остается неизменной (10⁴–10³ A/cm²) [230]. По-видимому, существует некое оптимальное значение давления, т.к. прессование У123 при давлении 5 ГПа привело к возникновению трещин и уменьшению J_c. Попытка уменьшить количество трещин путем повышения температуры прессования выше 950°С привела к увеличению количества выделений Y211 и сопровождалось уменьшением J_c [231]. В [233] показано, что J_c вдоль оси *с* ниже, чем вдоль плоскостей (*ab*), и что варьированием давления и температуры можно управлять плотностью дислокаций, количеством дефектов упаковки и выделений У211.

С целью получения одновременно острой текстуры и высокой плотности дефектов в ВТСП керамике Bi2212 применили новый метод деформирования – горячее кручение под квазигидростатическим давлением [246]. Образцы Bi2212, подвергнутые кручению под давлением, имеют острую текстуру, высокую плотностью дефектов и частиц вторичных фаз, характеризуются высокой J_c в сильных магнитных полях и улучшенными механическими свойствами. Эти результаты позволяют предположить, что данный метод деформации может быть полезен и для керамики Y123.

1.8 Методы измерения направленной структуры

1.8.1 Рентгеноструктурный анализ

Острая текстура является необходимым условием для получения высоких транспортных свойств ВТСП керамик, поэтому анализу и описанию текстуры придается особое значение. Для

исследования текстуры ВТСП материалов применяют поляризованный свет, рентгеновское излучение, электроны, нейтроны, синхротронное излучение. Для удобства представления и описания в зависимости от стоящих задач строят прямые и обратные полюсные фигуры, функции распределения разориентировок (ФРО), определяют степень ориентации плоскостей определенного типа – фактор *F* (метод Лотгеринга) [247]. Особенностью решетки Y123 является то, что с/а≈3 [248]. Т.е. кристаллическую решетку можно в первом приближении рассматривать как совмещение трёх ОЦК решеток. Две крайние решетки центрированы атомами Ва, а центральная - атомом Ү. Это приводит к перекрытию пиков и возникновению триплетов на дифрактограмме [249]. Другим фактором, осложняющим анализ рентгеновских исследований, является зависимость параметров кристаллической решетки от кислородного индекса. С изменением кислородного индекса рефлексы на дифрактограмме смещаются, а рефлексы в триплетах могут меняться местами. Процесс тетра-орто фазового превращения исследовали методами нейтронографии [250-252] и рентгеновской дифракции [253]. Для получения состояний с различным содержанием кислорода образцы Y123 отжигали при T=250-950°C с последующей закалкой на воздухе. 3D картина, представленная на рисунке 1.14 [254] показывает, что при изменении содержания кислорода происходит существенное изменение положения рефлексов.

Описание текстуры с помощью прямых и обратных полюсных фигур, функции разориентировок достоверно, но их построение для материалов со сложной кристаллической структурой требует больших усилий и громоздко для представления. В своей ранней работе Лотгеринг (Lotgering F.K) [247] предложил экспресс метод оценки степени ориентированности структуры. В этом методе степень ориентации зеренной структуры описывается всего одним параметром, так называемым фактором F:

$$F = (P - P_0)/(1 - P_0), \tag{1.3}$$

где для деформированных образцов $P = \sum J_{(00l)} / \sum J_{(hkl)}$, а для бестекстурного эталона $P_0 = \sum J_0 (00l) / \sum J_0 (hkl)$. Фактор *F* изменяется от 0 до 1. Ноль соответствует бестекстурному состоянию (порошку), а единица - образцу с идеальной (00*l*) текстурой. Значение фактора *F* зависит от выбранного диапазона 20 и является больше качественной оценкой [255, 256]. Уже в первой своей статье Лотгеринг использовал такой подход для оценки ориентации зеренной структуры в керамиках Ba₃Co₆Zn_{2-δ}*F*e₂₄O₄₁, BaCo₆Zn_{2-δ}*F*e₁₆O₂₇, Ba₂Zn₂*F*e₁₂O₂₂ и BaCo₆Ti₆*F*e₁₂₋₂₆O₁₉. В дальнейшем предложенный Лотгерингом подход модифицировали с учетом особенностей дифрактограммы конкретного соединения. Но основа данного метода осталась неизменной - определение доли характеризующих текстуру пиков на дифрактограмме к доле всех пиков (иногда только к основному пику). Для оценки ориентации зеренной структуры CoFe₂O₄

методом Лотгеринга [247] были взяты для анализа пики (200), (100) и (020), в [257] для α-Fe₁₆N₂/Al₂O₃ - плоскости (202), (220) и (227). В работе [258] оценку ориентации зёренной структуры Bi-Zn-Ti-Nb-O проводили на пиках типа (*hhh*). В [259] для оценки ориентации зерен при исследовании анизотропии электрических и тепловых свойств SnSe использовали метод Лотгеринга для плоскостей типа (*h*00).



Рисунок 1.14-Изменение рентгеновской дифрактограммы YBa₂Cu₃O_{7-δ} в зависимости от температуры отжига [254]

Для описания степени базисной текстуры в ВТСП керамике Bi2212 значение *P* определяли, как [260]:

$$P = I_{(00\ 10)} / [I_{(00\ 10)} + I_{(115)}],$$

где (115) основной пик, а (00 10) наиболее интенсивный пик от базисных плоскостей.

Несмотря на то, что метод Лотгеринга (фактор *F*) широко используют для оценки степени базисной текстуры в ВТСП керамиках, для более строгой оценки необходимо применять метод кривой качания. С практической точки зрения важно знать соотношение между этими двумя параметрами, т.к. построение кривой качания более трудоемко, чем измерение фактора *F* [261,

262]. Знание такого соотношения позволяет по фактору *F* оценить (ПШПВ) кривой качания (ωсканирование).

1.8.2 EBSD анализ

В конце XX века получил распространение новый метод описания текстуры - метод дифракции обратно отраженных электронов (ДОЭ) или *electron backscattered diffraction* (EBSD) [263]. EBSD метод позволяет определить ориентировку кристаллической решетки в точке или отдельного зерна, а затем суммировать данные с множества точек (до ~ 10⁶ точек). Являясь интегральным методом, использующим сложный математический аппарат, метод EBSD объединил в себе ранее используемые методы [264]. Полученные результаты представляются в виде прямых и обратных полюсных фигур, функции разориентровок и в виде карт ориентации [265]. Исследования методом EBSD проводят как на растровом, так и на просвечивающем электронных микроскопах, используют рентгеновское и нейтронное излучения, термоэлектроны и электроны холодной эмиссии. Наиболее современные методы EBSD анализа способны к 3D описанию [266]. Метод EBSD используют для анализа ориентации кристаллитов, разориентировки границ зерен, морфологии и параметров микроструктуры, микротекстуры практически всех кристаллических материалов. Можно сказать, что на современном этапе EBSD дает наиболее полную картину ориентировок зерен и микротекстуры материалов.

ПРЕИМУЩЕСТВА МЕТОДА EBSD [267]: 1) высокое пространственное разрешение (на уровне 10–30 нм); 2) высокая скорость анализа; 3) возможность визуального и количественного представления текстуры и характера границ зерен; 4) возможность одновременного использования методов EBSD и ЭДС (энергодисперсионный анализ) для автоматической идентификации фаз и картирования (карты распределения фаз, карты ориентации кристаллитов, карты распределения элементов); 5) индексирование фаз как с высокой, так и с низкой симметрией, анализ материалов с псевдосимметрией; 6) гибкие и мощные программы анализа текстур с применением методов построения прямых и обратных полюсных фигур, функций распределения ориентации/дезориентации в пространстве Эйлера и др. для любых кристаллических материалов (все 11 групп Лауэ).

Следует отметить также некоторые НЕДОСТАТКИ метода EBSD: 1) потеря информации о границах зерен с углом разориентировки до 2 град (невозможно определить распределение осей для границ с углом разориентировки менее 2 град); 2) небольшое пространственное разрешение, что ограничивает возможность исследования структуры с размером зерна менее 0,5 мкм; 3) ухудшение качества дифракционных картин с увеличением микродеформации решетки, что приводит к уменьшению вероятности корректного определения ориентировки и, соответственно, увеличению удельной доли так называемых ошибочных (*wrong*) и черных (*black*) точек; 4) условность компьютерного отображения реальной структуры. Каждая точка сканирования имеет форму квадрата, и реальная структура будет формироваться данной геометрической фигурой. В случае, когда шаг сканирования мал по отношению к размеру кристаллитов, это практически незаметно. Однако, если их величины сопоставимы, то представления о форме кристаллитов будут искажаться [268].

А. Кобличка-Венева (А. Koblischka-Veneva) и М.Р. Кобличка (М.R. Koblischka) в своих ранних работах методом EBSD [269] исследовали субзеренную структуру в Y123 и показали, что даже субзеренные границы могут являться слабыми связями. В [270 - 272] проводили EBSD исследование керамики Y123 в различных состояниях: плавленом, поликристаллическом с различным размером зерна, легированном. Показано, что подготовка поверхности имеет решающее значение для получения полных и достоверных данных. Это связано с небольшой глубиной получения информации при съемке (10-20 нм в зависимости от номера элемента) [273]. В [274, 275] показали возможность исследования керамики в двухфазном состоянии для анализа количества и распределения второй фазы Y211. В [276] провели сравнение двух методов оценки текстуры - рентгеновского и EBSD. Сравнение проводили по полюсной фигуре (103). Результаты показали хорошее совпадение этих двух методик. Таким образом, можно говорить о том, что метод EBSD дает достоверные результаты. И нужно отметить, что EBSD исследования являются гораздо более подробными и дают информацию, недоступную при рентгеновских исследованиях. Благодаря EBSD исследованию было показано, что трещины и включения Y211 не влияют на направление двойников тетра-орто превращения, но их размер больше в областях, свободных от трещин и включений [277].

Авторы [278] подробно описывают особенности проведения EBSD исследований на плавленой керамике Y123. Полученные данные позволяют соотнести изменения микроструктуры и локальные изменения текстуры.

В [279] исследовали рост границ и субграниц в пленочных Y123. Применение метода EBSD позволило авторам описать процесс формирования извилистых границ (*meander*), растущих через жидкофазную прослойку. В работе [280] исследовали керамику Y123, содержащую наночастицы Y₂Ba₄CuMO_x (M-2411 с M=Ag и Nb). С помощью EBSD показано, что текстурирована только матрица Y123 с преобладанием ориентации (001), в то время как наночастицы не имеют преимущественной ориентации. Этот метод позволил также показать, что сформировавшаяся поверхность частиц гладкая (ровная), а средний размер частиц не превышает 100 нм.

Особенностью техники EBSD является высокая информативность, позволяющая на основе EBSD данных выполнить расчет физических свойств сверхпроводника. В работе [281]

на основе EBSD данных была разработана двумерная модель ориентаций зеренной структуры, позволившая рассчитать *J*_c. Авторы [282] изучали влияние спектра угла разориентировок малоугловых границ на *J*_c и вольтамперную характеристику.

Таким образом, метод EBSD, позволяющий измерять локальную ориентировку кристаллической решетки, зарекомендовал себя как эффективный инструмент для анализа и оценки не только текстуры, но и оценки *J*_c в ВТСП материалах.

1.9 Сверхпроводящие свойства горячедеформированных ВТСП материалов

Данные по влиянию горячей пластической деформации на сверхпроводящие свойства керамики Y123 довольно противоречивы. Авторы работы [283] проводили пластическую деформацию предварительно текстурированной расплавным методом керамики Y123 на степень деформации 35% при давлении 55 и 80 МПа и температуре 930°С. После восстановления кислородного индекса токонесущая способность составила $J_c=10^9$ A/m², T=77K в собственном поле. Авторы этой работы сравнили также свойства деформированных и не деформированных значениях температуры и магнитного поля. Они показали, что свойства деформированных образцов всегда ниже, чем недеформированных. Низкие значения J_c в деформированном состоянии авторы объясняют перераспределением частиц Y211, которые при деформации оказывают влияние на дислокационную структуру и на возникновение большого количества микротрещин. Кроме того, в отличие от работ [284- 286], образцы после деформации имели низкую плотность дислокаций, что также сказалось на уровне сверхпроводящих свойств.

В работе [287] после горячей осадки керамики Y123 при $T=950^{\circ}$ C с усилием 800 кгс/см² плотность критического тока составила $J_c=1,8x10^{6}$ А/м². Низкое значение J_c связано, вероятно, с низким значением F=0,3-0,55.

В деформированных образцах Прихна Т.А. [130-133] с соавторами получили $J_c=7\times10^7-2,3\times10^8$ А/м². Достаточно высокие значения J_c они объясняют высокой плотностью дислокаций, способствующих пиннингу магнитного потока.

Горячая пластическая деформация керамики Y123 экструзией при 875°C с диаметра 10 мм до 3 мм позволила увеличить плотность внутризеренного критического тока до 6×10^8 A/m² [175, 288]. Авторы объясняют это увеличением плотности решеточных дислокаций до 10^{11} см⁻², а также уменьшением среднего размера зерен.

Весьма обнадеживающими являются данные по сверхпроводящим свойствам керамики Ві2212, деформированной кручением под давлением [261, 246]. Таким методом в керамике Ві2212 удалось получить базисную текстуру на уровне *F*=0,97–0,98. Токонесущая способность образцов, деформированных кручением, оказалась намного выше литературных данных,

полученных другими методами, в частности, расплавным. Сверхпроводящие свойства лучшего образца, оцененные по ширине магнитного гистерезиса при 4,2К, составили: плотность внутризеренного критического тока $J_c=1,3x10^{11}$ A/м² (5,4 Tл), средняя эффективная энергия активации пиннинга при 1 Тл достигала 30 мэВ. При 30 К плотность внутризеренного критического тока $J_c=1,6x10^{10}$ A/м² (5,4 Tл). Плотность транспортного критического тока при 77К составила $J_c=1,1x10^7$ A/м² [246, 260]. В этой связи представляется актуальным подробно исследовать влияние горячего кручения под давлением на микроструктуру и текстуру керамики Y123.

1.10 Постановка цели и задач исследования

В литературном обзоре представлены основные направления исследования ВТСП керамик, в частности YBa₂Cu₃O_{7-х}. ВТСП керамики являются материалами функционального назначения, поэтому круг исследований, обусловленный ИХ эксплуатационными характеристиками, связан с влиянием микроструктуры на физические свойства. С момента открытия ВТСП накоплено огромное количество данных о строении кристаллической решетки и фазовом составе. Имеется большое количество работ по влиянию дефектов, дислокаций и других структурных факторов на сверхпроводящие свойства ВТСП керамик. ВТСП керамики являются анизотропным материалами, поэтому текстура и ее оценка имеют важное значение. Предложено и разработано множество методов получения направленной структуры. В основном, методы получения текстуры в объемных ВТСП изделиях основаны на расплавных технологиях. Все эти методы не дают возможности получения достаточно крупных изделий. Для более широкого практического использования ВТСП требуется получение достаточно крупных заготовок, например, для изготовления больших постоянных магнитов с «замороженным полем». Для них важным параметром является намагниченность. Намагниченность сверхпроводника пропорциональна произведению *J*_c на минимальный размер токовой петли. В сильно текстурированном образце он приблизительно равен размеру образца. В настоящее время такие магниты являются составными. Получение цельного кольца позволит увеличить токовой петли И соответственно увеличить размер намагниченность сверхпроводника.

Следовательно, разработка методов получения массивного осесимметричного изделия является актуальной задачей. Отсюда вытекает и цель работы:

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

48

Для достижения цели работы решались следующие частные задачи:

1. Изучение кинетики роста зерен в керамике У123 при отжиге.

2. Установление закономерностей залечивания пор в керамике Y123 при отжиге.

3. Влияние исходной микроструктуры на формирование базисной текстуры в керамике Y123 при деформации.

4. Влияние метода деформации на формирование базисной текстуры в керамике Y123.

5. Исследование влияния режимов деформации кручением под квазигидростатическим давлением на микроструктуру и текстуру керамики Y123.

6. Изучение сверхпроводящих свойств деформированной керамики Y123.

Выбор керамики Y123 в качестве материала исследования обусловлен следующими причинами:

• Высокая температура сверхпроводящего перехода.

• Нетоксичная керамика.

• Керамика получила практическое применение, как в виде лент, так и в виде объемных изделий.

• Относительно простая кристаллическая решетка и хорошо исследованная диаграмма фазового равновесия позволяют рассматривать керамику как модельную, а полученные результаты могут быть использованы при исследовании других, более сложных и многофазных ВТСП керамик.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методика приготовления образцов

2.1.1 Восстановление порошка Y123 из нитратного прекурсора

Отжиг YBa₂Cu₃(NO₃)_х с целью получения YBa₂Cu₃O₇₋₈ проводили в трубчатой печи. В качестве контролирующей использовали платина-платинородиевую ПП(S) термопару. Интервал колебания температуры в печи составляет $\pm 1^{\circ}$. Термолиз проводили при температурах 600, 700, 750, 800, 880, 850, 900 и 920°C в течение 1 ч с загрузкой в горячую печь и последующей закалкой на воздухе. Порошок загружали в предварительно окисленную никелевую ванночку. В первые 30 минут интенсивно выделяется бурый газ, представляющий собой смесь различных окислов азота. После окончания термолиза порошок приобретает характерный для данной керамики черный цвет. Исходный же порошок YBa₂Cu₃(NO₃)_х имеет светло-зелено-голубой цвет. В процессе термолиза вес исходного порошка уменьшается примерно в два раза. Готовый порошок перетирали в агатовой ступе до получения мелкодисперсного порошка. Доза порошка для перетирания составляла 5 грамм, время перетирания 10–15 минут. После чего порошок просеивали через сито с ячейкой 30 мкм с применением ультразвука.

2.1.2 Компактирование таблеток

Порошок Y123 компактировали в цилиндрические таблетки на машине *Instron* при комнатной температуре. В матрицу диаметром 10 мм засыпали заранее расфасованный по 0,6 грамма порошок. Прессование производили со скоростью 2 мм/мин. Нагрузка фиксировалась по самописцу и составляла 1,4 тонны. После минутной релаксации образец выдавливали со скоростью не более 5 мм/мин. Высота готовых образцов составляят 2 мм.

2.1.3 Спекание и отжиг

Термообработку образцов проводили в трубчатой печи. В интервале температур *T*=875 – 1000°С и времени τ=5мин – 24ч. Загрузку образцов в печь производили с предварительно выведенной температурой. Для предотвращения взаимодействия образцов с футеровкой печи под образцы подкладывали монокристаллы MgO или таблетки из керамики Y₂BaCuO₅. Охлаждение проводили с печью.

2.1.4 Деформация кручением под квазигидростатическим давлением (КГД)

Деформацию спеченных образцов проводили на машине сложного нагружения, созданной на базе испытательной машины У-10 и крутильной машины КМ-50 [289]. Схема оснастки для деформации представлена на рисунке 2.1. Основная сложность в проведении эксперимента была связана с необходимостью исключения химического взаимодействия керамики с материалом оснастки. Для этого между образцом и бойками помещали подложки из Al₂O₃ и MgO.

Скорость кручения составляла $4x10^{-5} - 2x10^{-3}$ об/мин, давление – 5 – 25 МПа. Часть экспериментов провели при постоянном усилии сжатия N=1500 Н. Образцы нагревали непрерывно с линейной скоростью 10° С/мин. По мере приближения к рабочей температуре скорость нагрева постепенно уменьшалась до $1 - 2^{\circ}$ С/мин. Давление прикладывали к образцу при температуре не выше 900°С на стадии нагрева печи (рисунок 2.2). После достижения рабочей температуры образец выдерживали 1 мин для выравнивая температуры. Далее включали кручение. Сжатие при постоянном давлении осуществляли по аналогичной схеме (рисунок 2.2) без приложения крутящего момента.



Рисунок 2.1-Схема оснастки для кручения под давлением. *Р*-давление, *М*-крутящий момент

Рисунок 2.2-Схема температурнодеформационного воздействия при горячей деформации кручением под давлением

Для удобства образец, который нагружали давлением, нагревали до рабочей температуры КГД, выдерживали при ней в течение одной минуты и, не подвергая кручению, охлаждали по обычному режиму, обозначим как образец, подвергнутый КГД на α=0°.

Температуру в области деформации контролировали с помощью ПП(S) термопары с выводом на измерительный прибор. По окончании деформации образцы охлаждали на воздухе с линейной скоростью 5 °С/мин. Разгрузку образца производили при 900°С. Во избежание образования трещин и коробления извлекали образцы из печи при температуре не выше 300°С.

2.2 Определение степени деформации

Степень деформации (е) при КГД определяли по формуле Еникеева-Утяшева [290].

$$\varepsilon = \sqrt{1 + \frac{\theta^2}{3}} - \sqrt{1 + \frac{\theta^2}{3(1+e)}} + Ln(1+e) + Ln \frac{1 + \frac{\theta^2}{6(1+e)} + \sqrt{1 + \frac{\theta^2}{3(1+e)}}}{1 + \frac{\theta^2}{6} + \sqrt{1 + \frac{\theta^2}{3}}}$$
(2.1)
vt r.*w*

 $e^{\theta} = \frac{1}{H_0} \theta = \frac{1}{v} \theta_0$, $\theta = \frac{1}{v} \theta_0$, θ_0 - угловая скорость, v - скорость движения траверсы, H_0 - исходная высота образца, r_0 – расстояние от рассматриваемой точки до оси кручения в начальный момент t=0, e - относительная деформация на осадку, θ - отношение окружной скорости к линейной при t=0; θ характеризует относительную роль кручения при сложном нагружении; $\theta=0$ соответствует простому сжатию, а v=0 простому кручению.

2.3 Приготовление шлифов

Первичное выравнивание поверхностей образцов проводили на шлифовальной бумаге с постепенным уменьшением зернистости. Дальнейшую полировку проводили на алмазных пастах *CAM* 7/5, 5/3, 3/2, 2/1, 1/0. При обработке поверхности периодически меняли направление шлифовки и полировки. Промежуточную промывку проводили диметилформамидом и этиловым спиртом. Финишную полировку образцов проводили с использованием коллоидной суспензии *OP-S* (*Struers*) на основе окиси кремния зернистостью 0,04 мкм, в качестве несущей основы использовали бархат. По данной методике готовили шлифы для исследований в оптическом и растровом электронном микроскопах, а также для EBSD исследований (рисунок 2.3). Для EBSD исследований шлиф готовили непосредственно перед установкой в колонну микроскопа.



Рисунок 2.3-Внешний вид деформированного образца. Цифрами обозначены: 1- центральная часть образца, 2-периферия, 3-рыхлая зона

Для выявления микроструктуры образцы травили в 10% растворе хлорной кислоты (HClO₄) в бутаноле. Режим травления: *U*=0,3 В, *I*=2,99 А, время травления 10–15 с. Затем производили промывку в диметилформамиде или этиловом спирте.

2.4 Рентгеноструктурный анализ

2.4.1 Качественный фазовый анализ

Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометрах ДРОН-3, ДРОН-3М и ДРОН-4 в СиК_а и СоК_а излучениях. Размер щелей: 2 мм, 4 мм, 0,5 мм. Скорость вращения образца 6 об/мин. Режим съемки: напряжение 40 кВ, сила тока 30 мА. Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 5 - 80^{\circ}$ с шагом 0,02, 0,05 и 0,1° со временем экспозиции 3, 5 и 10 с. Индицирование линий дифрактограмм проводили по международным таблицам АСТМ. Запись результатов вели на ПК. Обработку данных осуществляли с помощью программ *Outset*, *Perecod*, *DifWin* и *Popla*.



Рисунок 2.4-Общий вид танталовых экранов для съемки различных частей образца; а, б - отверстия диаметром 8 и 5 мм; в, г - диски диаметром 5 и 8 мм.

Для анализа зон деформации - сердцевины, периферии и рыхлой части использовали танталовые экраны диаметрами 5, 8 мм (рисунок 2.4). Выбор тантала обусловлен тем, что у него всего два основных пика, и они не накладываются на пики ВТСП. Комбинации экранов (а-г) позволяют снимать дифрактограммы с необходимых зон деформации: (а)+(в) - для съемки периферийной части образца; (б) - центральной части образца, (г) - рыхлой части образца.

2.4.2 Определение ориентационного фактора F

Ориентационный фактор базисных плоскостей определяли по формуле Лотгеринга [244]:

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

где для деформированных образцов $P = \sum J_{(00l)} / \sum J_{(hkl)}$,

а для эталона $P_0 = \sum J_{0 (00l)} / \sum J_{0 (hkl)}$. Значение P_0 принимали равным 0,067.

Ориентационный фактор F является количественной характеристикой степени базисной текстуры. F изменяется от 0 до 1. Ноль соответствует бестекстурному состоянию (порошку), а единица – образцу с идеальной базисной текстурой.

2.4.3 Построение обратных полюсных фигур

Съемку вели с плоскости перпендикулярной оси кручения, со средней части образца. Рассчитали статистический вес *P* всех плоскостей, давших отражение на дифрактограмме по формуле:

$$P_{(hkl)} = \frac{J_{(hkl) o6}}{J_{(hkl) \text{ } \text{ } \text{} \text{} \text{} \text{} \sum \frac{J_{(hkl) o6}}{J_{(hkl) \text{ } \text{} \text{} \text{} \text{} \text{} \text{} \text{} \frac{J_{(hkl) o6}}{J_{(hkl) \text{ } \text{} \text{} \text{} \text{} \text{} \text{} \text{} }}$$
(2.3)

где *J*_{(*hkl*) об, *J*_{(*hkl*) эт} - интенсивности отражения от образца и эталона, соответственно, *n* - фактор повторяемости [291].}

2.4.4 Построение прямых полюсных фигур

Рентгеноструктурный анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Съемку вели в СиК_α излучении. Режим съемки: напряжение 40 кВ, сила тока 30 мА. Для выявления положения пика, принадлежащего определенной совокупности плоскостей {hkl} на дифрактограмме, съемку проводили в интервале углов 20 (21°-23° для плоскости (003); 31°-34° для совокупности плоскостей (110), (103) и (013); 37° – 39° для совокупности плоскостей (005), (104) и (014); 45-48° для совокупности плоскостей (006), (200) и (020)) с шагом 0,05° и временем экспозиции 1 с. Размер щелей: 2мм, 8мм / щель Соллера, 0,25 мм. В результате такой съемки определили максимумы пиков плоскостей {*hkl*}, соответствующих 20=46,3°; 47,15°; 68,8°. Дальнейшую съемку проводили «на отражение» методом наклона. При фиксированном угле 20 угол наклона образца (α) изменялся от 0° до 65° с шагом 5°, а угол поворота образца в своей плоскости вокруг оси *x* (β) изменялся от 0° до 360° с шагом 10°.

Угол α изменяют обычно от 0° до 65°, т.к. при больших его значениях луч начинает скользить вдоль поверхности образца, не давая при этом отражений. Размер щелей: 2мм, 8мм. Запись результатов осуществляли с помощью ПК. Построение прямых и обратных полюсных фигур выполняли в программе *POPLA*. В таблице показаны преимущества и недостатки различных методов описания текстуры.

Методы описания текстуры	Недостатки	Преимущества		
Ориентацион ный фактор <i>F</i>	трудность разделения пиков в мультиплетах	простота и быстрота количественной оценки степени базисной текстуры		
Обратные полюсные фигуры	 трудность расщепления триплетов большая ошибка при определении интенсивности слабого одиночного пика (001) 	наглядность характеристики текстуры		
Прямые полюсные фигуры	 сложность расщепления триплетов длительность и трудоемкость расчетов 	наглядная характеристика полученных результатов, дающая более полное представление о преимущественных ориентировках в исследуемом материале		
Кривая качания	сложность необходимого оборудования	возможность оценки степени высокой текстуры		
EBSD	очень сложное, дорогостоящее оборудование	-объединяет предыдущие методы -большая информативность		

Таблица 2.1-Сравнительный анализ методов описания текстуры ВТСП керамик

2.5 Исследование микроструктуры

Микроструктурные исследования проводили с помощью оптических микроскопов *Neophot-2, Neophot-32, Epiquant, Zeiss Axiovert* и *Olympus,* а также растровых электронных микроскопов *JEOL-6400, JSM-840* (оснащённых приставкой *INCA*) и фирмы *TESCAN* модели *Mira* (оснащенной приставкой *HKL Oxford Channel-5*), *Vega* (оснащенной приставкой *AZtex*). Ускоряющее напряжение при РЭМ исследованиях составляло 20 кВ. Параметры микроструктуры оценивали с помощью программ *KsLite* и *ImageProWin 6.0.* В главе 3 размер зерен измеряли вручную с помощью линейки по фотографиям.

2.5.1 Количественный анализ микроструктуры

Оценивали следующие параметры микроструктуры:

- 1. Методом индивидуального замера каждого зерна определяли (рисунок 2.5):
- среднюю длину зерен $L = \frac{\sum_{i=1}^{n} l_i}{n}$, где l_i длина *i*-го зерна, n количество измеренных зёрен,

• среднюю толщину зерен $H = \frac{\sum_{i=1}^{n} h_i}{n}$, где *h* толщина *i*-го зерна, *n* – количество измеренных зёрен,

• *a=l/h* –коэффициент формы отдельного зерна,

• средний коэффициент формы зерен $A = \frac{\sum_{i=1}^{n} a_i}{n}$, где *а* коэффициент формы *i*-го зерна, *n* – количество измеренных зёрен.

Статистика составляла не менее 500



Рисунок 2.5-Схема измерения видимых длины *l* и толщины *h* зерна Y123 пластинчатой формы. *H*_{ист} – истинная толщина пластины

зерен на каждое состояние по 3-5 полям зрения, что дает ошибку при доверительной вероятности *P*=0,9 менее 5 %.

2. Объемную долю мелкозернистой фракции определяли методом секущих: $V = \frac{l}{L} 100\%$, где *l*-длина мелкозернистой фракции, *L*-длина секущей.

3. Для определения объемной доли нерекристаллизованных зерен, а также включений в образце, использовали метод А.А. Глаголева [288, 292] На фотографию накладывали координатную сетку, подсчитывали число попаданий узлов сетки на нерекристаллизованные участки (включения) и соотносили к общему количеству узлов сетки:

$$V = \frac{x}{z} 100\%,$$
 (2.4)

где *V*-доля нерекристаллизованных зерен (включений), *х*-количество узлов сетки, попавших на нерекристаллизованные участки (включения), *z*-общее число узлов координатной сетки.

4. Построение гистограмм и распределения зёрен по размерам проводили в программе *SigmaPlot* и *Microsoft Excel*. Количество разбиений («карманов») (*K*) определяли на основе соотношения $K \approx N^{1/3}$, где *N* количество посчитанных зерен [293, 294]. Нормировку проводили по числу измерений и ширине «кармана» [295].

2.5.2 Дифракция обратно-отраженных электронов (EBSD)

Для получения картин дифракции обратно рассеянных электронов с помощью растрового электронного микроскопа полированный образец наклоняют под углом 70° к горизонтали. Электронный зонд, претерпевая упругое рассеяние в интересующей точке на глубине 15÷20 нм и отражаясь от кристаллических плоскостей со всех сторон, образует конус [269]. Эти конусообразные пучки, пересекаясь с фосфоресцентным экраном, проявляются как тонкие полосы (полосы Кикучи). Каждая из этих полос соответствует определенной группе кристаллических плоскостей. Специальные программы автоматически определяют положение

56

каждой из полос Кикучи, проводят сравнение с теоретическими данными по соответствующей кристаллической фазе и вычисляют кристаллографическую ориентацию.

EBSD исследования проводили на растровом электронном микроскопе *TESCAN MIRA 3* с помощью приставки *EBSD HKL Oxford*. Для анализа и обработки данных использовали программные пакеты, входящие в программу *CHANNEL-5*, а именно *Mambo*, *Tango*, *Twist*, *Salsa*.

У123 имеет сложную кристаллическую решетку (см. Гл. 1.), относящуюся к симметрии *Р/ттт* или *Р4/ттт* в зависимости от кислородного индекса. Параметры решетки сильно зависят от состояния материала. Для упрощения исследования образцы путем кратковременного отжига в тетрагональной области и закалке переводили в тетрагональное состояние (Р4/ттт). Пространственная группа симметрии у фазы Y211 – Pbnm. Соединения Y123 и Y211 еще слабо изучены EBSD методами и не входят в стандартную базу данных кристаллических решеток. Поэтому кристаллические решетки для Y123 и Y211 задавали в программном пакете Twist. Построение прямых и обратных полюсных фигур осуществляли в программном пакете Mambo. Программный пакет Tango позволяет работать со всем массивом данных, строит карты разориентировок, осуществляет аппроксимацию нерешенных точек. С целью минимизации ошибок индексации, съемку вели с сохранением Кикучи картин. Индексацию Кикучи картин осуществляли после съемки в программном пакете Flamenco, используя функцию Advanced Fit, которая использует более сложный математический аппарат и учитывает одновременно край и центр Кикучи картины, что дает возможность более точно определить положение Кикучи линии и, соответственно, ориентировку кристалла в точке. Данная процедура занимает большое количество времени, так, например, реанализ одной EBSD съемки из 4×10^5 точек занимает около 30 ч. В работе [264] авторы показали, что при индексации Кикучи линий машина не всегда может достоверно отличать плоскости (001), (100) и (010) друг от друга. С целью уменьшения ошибок аппроксимации в программном пакете *Tango* задействовали функцию учета псевдосимметрии (Pseudosymmetry) для плоскостей (001), (100), (010) с учетом тетрагональности. Программный пакет Salsa использовали для анализа ФРО. Программный пакет MapStitcher позволяет соединить несколько EBSD съемок в одну при условии одинакового увеличения и шага съемки.

В работе были использованы следующие параметры съемки: напряжение - 20 кВ, ток - 500-2 000 рА, увеличение - от x100 до x5 000, шаг - 0,4 - 2 мкм, *bining* - 2x2, время съемки одной точки (*t* per frame) - 0,1-2 с, размер зонда 5-500 нм, число точек на одну съемку от 10^5 до $5x10^5$. Минимальное количество Кикучи линий, необходимое для достоверного индексирования, составляло 11, при этом доля не индексированных точек не превышала 20%.

2.5.2.1 Деление стандартного стереографического треугольника на зоны на основе углов Эйлера

Для оценки однородности микроструктуры и текстуры проводили несколько EBSD съемок вдоль радиуса образца с интервалом ≈0,7 мм. Для оценки степени размытия текстуры стандартный стереографический треугольник (ССТ) для тетрагональной решетки разделили на 10 зон (рисунок 2.6). Деление на зоны проводили на основе углов Эйлера. В таблице 2.2 показаны диапазоны изменения углов Эйлера для каждой зоны.

В последнем столбце даны типичные $\{hkl\}$ плоскости, соответствующие каждой зоне. Значения углов Эйлера для каждого зерна вычисляли в программном пакете *Tango*. Так как на каждое зерно приходится несколько измерений (пикселей), в программе они усредняются и представляется среднее значение в виде таблицы. Количество зерен в одной съемке составляло от 500 до 2 000.



Рисунок 2.6-Деление стандартного стереографического треугольника (ССТ) на зоны

Сортировку и обработку полученного массива данных проводили в программе *Excel Microsoft*. Зона (001) расположена вблизи полюса (001) и включает в себя ориентировки, попадающие в интервал углов Φ =0 – 15°. Зоны 1-2-3 отражают ориентировки, попадающие в пояс между углами Φ =15 – 40°. Зоны 4-5-6 показывают ориентировки, попадающие в пояс межу углами Φ =40 – 65°. Зоны 7-8-9 показывают ориентировки, попадающие в пояс межу углами Φ =65-90°. Положения некоторых плоскостей отмечены точками. Для более подробного анализа текстуры зоны делили на подзоны (001), z1, z2, z3, z4, z5, z6, z7, z8, z9.

Однородность текстуры оценивали по двум параметрам: 1) доля зерен, относящихся к каждой из зон N(r), 2) относительная площадь шлифа, занимаемая зернами, приходящимися к каждой зоне S(r). С этой целью определяли следующие локальные параметры: 1) количество зерен, попадающих в заданную зону стереографического треугольника, на единицу площади шлифа; 2) относительная площадь шлифа, занимаемая зернами с определенной ориентировкой.

Зоны ССТ	ξ1 (Φ1)	ξ2 (φ)	ξ3 (φ2)	hkl	
001	0-180	0-15, 165-180	0-90	(00L), (11 10), (01 10), (22 10), (20 10), (21 10)	
1-2-3	0-180	15-40, 140-165	0-90		
1	0-180	15-40,	0-15,	(509), (409), (309), (103), (304),	
		140-165	75-90	(139), (149), (159), (168), (168), (304)	
2	0-180	15-40,	15-30,	(134), (13 10), (258), (268), (239),	
	0 100	140-165	60-75	(249), (259), (139), (358), (12 10)	
3	0-180	15-40,	30-60	(113), (114), (115), (348), (349),	
	0-100	140-165	30-00	(358), (449), (458)	
4-5-6	0-180	40-65,	0-90		
	0-100	115-140	0-90		
Δ	0.180	40-65,	0-15,	(904), (805), (177), (195), (186),	
т	0 100	115-140	75-90	(294), (277), (403)	
	0-180	40-65, 115-140	15-30, 60-75	(377), (285), (385), (485), (276),	
5				(277), (211), (476), (476), (268),	
				(394), (367)	
6	0-180	40-65,	30-60	(367), (467), (458), (476), (457),	
		115-140		(575), (577), (557), (566), (567), (576)	
7-8-9	0-180	65-115	0-90		
7	0-180	65 115	0-15,	(1 10 1), (1 10 2), (1 10 3), (1 10 0), (104), (103), (004), (002), (10.0.2)	
		03-115	75-90	(194), (195), (904), (905), (1003), (1003), (1001), (1002), (1001), (1002), (1001), (1002), (1001), (1002), (1001), (1002),	
				(1001), (1002), (914)	
8	0-180	65-115	15-30, 60-75	(151), (5102), (5100), (121), (940), (041), (042), (042), (044), (2101)	
				(341), (342), (343), (344), (3101), (031) (833) (853) (052)	
				(331), (033), (033), (332)	
9	0-180	65-115	30-60	(431), (803), (703), (704), (702),	
				(855), (854), (801), (780), (851),	
				(332), (772), (771), (951)	

Таблица 2.2-Диапазоны изменения углов Эйлера в каждой зоне

В программном пакете *Tango* зерна аппроксимируются вписанным эллипсом, из этого предположения определяли коэффициент формы зерен (*A*), как отношение большего радиуса к меньшему. Длину зерен определяли по формуле, согласно которой площадь прямоугольника аппроксимируется площадью вписанного эллипса:

$$L = 2 \sqrt{\frac{S_{\mathbf{x}}A}{\pi}}, \qquad (2.5)$$

60

где *S* – площадь зерна, мкм; *A* – коэффициент формы зерен.

2.5.2.2 Построение распределения углов разориентировок границ зерен.

Распределение углов разориентировок границ зерен рассчитывали в программном пакете *Tango*. Из рассмотрения исключили углы разориентировок менее 2° , т.к. в методе EBSD углы разориентировок до 2° не определяются. Статистика для построения распределения углов разориентировок составляла 1000-3000 зерен. Распределения строили с интервалом в 1° в диапазоне углов разориентировок от 2° до 100° .

2.6 Определение плотности образцов

Плотность образцов керамики измеряли двумя методами - гидростатическим взвешиванием (метод Архимеда) и геометрическим методом. Взвешивание проводили на аналитических весах. При измерении методом Архимеда плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{\rho_{\mathcal{K}} \cdot m_B}{m_B - m_{\mathcal{K}}},\tag{2.6}$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность рабочей жидкости, $m_{\text{ж}}$ – вес образца в жидкости, m_{B} – вес образца на воздухе. В качестве рабочей жидкости использовали толуол ($\rho = 0.86 \frac{2}{cM^3}$) и раствор глицерина в этиловом спирте с плотностью $\rho = 1.25 \frac{2}{cM^3}$. Для каждого образца проводили не менее трех измерений.

Геометрическим способом измеряли плотность образцов, имеющих правильную цилиндрическую форму. Диаметр и высоту образца измеряли микрометром. Для каждого образца проводили не менее 3-х измерений.

Плотность рассчитывали по формуле: $\rho = 4m/(h\pi d^2)$, где *m* - масса, *h* - высота, *d* - диаметр образца, соответственно.

Для удобства описания сплошности образцов оперировали относительной плотностью, под которой понимали плотность образцов в % от теоретической.

$$\rho_{omh} = \frac{\rho}{\rho_{meop}} \cdot 100\% . \tag{2.7}$$

Значение теоретической плотности для керамики YBa₂Cu₃O_{7-x}: р_{теор}=6,36x10³ кг/м³.

2.7 Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ - метод исследования химических и физических превращений в материалах, связанных с выделением или поглощением тепла. Суть метода состоит в измерении разности температур между исследуемым и эталонным образцами при их одновременном нагреве (охлаждении). Эталонный образец должен быть близок к исследуемому веществу по значениям теплоемкости и теплопроводности, и при этом не испытывать в исследуемом температурном интервале структурных и фазовых превращений. Разность температур, возникающая при одновременном нагреве (охлаждении) двух материалов, обусловлена эндо- или экзотермическими превращениями, или реакциями в исследуемом материале.

Температуру плавления определяли на приборе *Derivatograph-C* (Венгрия), откалибровав предварительно его термопару в интервале температур от 800–1100°C. Для калибровки использовали чистые материалы с различными температурами плавления: NaCl (801°C), Ag (960,5°C) и Cu (1083°C).

Керамику Y123 массой 0,025 г нагревали в дериватографе до 1050°С и строили зависимость изменения разности температур эталона и образца от температуры.

2.8 Математическое моделирование укладки прямоугольников

Для простоты рассмотрели двумерный случай. Реальные зерна «заменили» на выборки прямоугольников с узким и широким распределением по площади и коэффициенту формы (рисунок 2.7). Сформированный набор прямоугольников обрабатывали специальной программой - упаковщиком *GenAlgNor* [296, 297, 298]. Программа пакует прямоугольники по принципу раскроя-упаковки максимально плотным образом.

Стороны прямоугольника параллельны сторонам полосы, т.е. прямоугольник может быть уложен параллельно стороне полосы или с разворотом на 90° (рисунок 2.8).

Моделирование провели так, чтобы выявить влияние на плотность упаковки трех факторов: среднего коэффициента формы прямоугольников A, ширины распределения прямоугольников по форме $\sigma\{a\}$ (при постоянной средней площади) и ширины распределения по площади $\sigma\{s\}$ (при постоянном среднем коэффициенте формы зерен).





Рисунок 2.7-Сочетания (*A*; σ{*a*}) массивов прямоугольников, использованные для моделирования укладки (закрашенные символы). Не закрашенными символами показаны реальные сочетания (*A*; σ{*a*}), наблюдающиеся в слабо текстурированной керамике Y123 после различных термообработок

Рисунок 2.8-Модель микроструктуры, полученная программой *GenAlgNor*. Каждому прямоугольнику приписан порядковый номер и цвет, поры заштрихованы. Некоторые фрагменты упаковки увеличены и представлены в сносках. Плотность заполнения составляет 95,81%

2.9 Магнитные измерения

2.9.1 Измерение динамической магнитной восприимчивости

Динамическую магнитную восприимчивость измеряли на установке АЛКГМ-1 (ООО «Криотэл», г. Москва). Блок схема установки приведена на рисунке 2.9^1 . Определяли как действительную χ ', так и мнимую χ '' составляющие магнитной восприимчивости. Действительная составляющая характеризует температуру начала СП перехода, его ширину, а также объем СП фазы. Выше температуры начала СП перехода (T_c) магнитная восприимчивость равна нулю. Пик на мнимой составляющей динамической магнитной восприимчивости характеризует температуру, при которой поле модулирующей катушки проникает до центра образца. При охлаждении при этой температуре происходит формирование макроскопических межзеренных токов.

Измерение сверхпроводящего перехода в интервале температур 79-105К проводили на частоте 183 Гц и амплитудном значении модулирующего поля 2Э. Магнитное поле было направлено параллельно широкой поверхности образца и вдоль диаметра, по которому был

¹ <u>https://cryotel.ru/vospr.html</u>

разрезан образец. Размер образцов 2×1×h, где h высота образца, и составляла в зависимости от режима деформации 0,2 - 0,4 мм. Схема распиливания образцов показана на рисунке 2.10.



Рисунок 2.9-Блок-схема установки для измерения магнитной восприимчивости 1 – соленоид, создающий внешнее магнитное поле, 2 – приемные катушки (астатическая пара), 3 – компенсационные катушки, 4 – образец, 5 – термометр, 6 – нагреватели, 7 – криостат, ПК – персональный компьютер.



Рисунок 2.10-Схема распиливания образцов.

Переменный сигнал заданной частоты с генератора синхронного детектора SR830 подается на модуляционную катушку 1 через усилитель, интегрированный в контроллер MC200. Переменное магнитное поле, создаваемое модуляционной катушкой 1, наводит в каждой из приемных катушек 2 переменную ЭДС той же частоты. Приемные катушки 2 имеют равное

количество витков и включены навстречу друг другу (астатическая пара), поэтому в отсутствии образца суммарный сигнал катушек почти равен нулю (компенсационная схема).

В области одной из приемных катушек поверх модуляционной катушки 1 намотаны две компенсационные катушки 3, на которые с контроллера MC200 подаются малые переменные сигналы управляемой амплитуды – один синфазно с сигналом модуляции, другой со сдвигом по фазе на 90°.Окончательная компенсация измерительной схемы в отсутствии образца достигается управлением с передней панели контроллера амплитудой указанных сигналов. При размещении образца в верхней приемной катушке на выходе схемы возникает переменная ЭДС, величина которой пропорциональна намагниченности образца М. При размещении образца в верхней приемной катушке на выходе хемы возникает переменная ЭДС, величина которой пропорциональна намагниченности образца М. При размещении образца в верхней приемной катушке на выходе образца М. При размещении образца в верхней приемной катушке на выходе образца М. При размещении образца в верхней приемной катушке на выходе образца М. При размещении образца в верхней приемной катушке на выходе образца М. При размещении образца в верхней приемной катушке на выходе образца М. При размещении образца в верхней приемной катушке на выходе образца М. При размещении образца в верхней приемной катушке на выходе образца М. При размещении образца в верхней приемной катушке на выходе образца М. При размещении образца в верхней приемной катушке на выходе образца М. При размещении образца в верхней приемной катушке на выходе образца М. При размещении образца в верхней приемной катушке на выходе образца В верхней приемной катушке на выходе в верхней приемной катушке на выходе в верхней приемной катушке на выходе в возникает переменная ЭдС, величина намагниченности образца в верхней приемной катушке на выходе в верхней приемной катушке на выходе в верхней намагниемности возникает раскомпенсация системы.

Таким образом, на выходе астатической пары катушек появляется наведенная модуляционной катушкой переменная ЭДС, которая оказывается пропорциональной искомой магнитной восприимчивости образца χ с коэффициентом, не зависящим от температуры. Связанный с восприимчивостью образца сигнал раскомпенсации с астатической пары катушек подается на синхронный детектор SR830, который его усиливает и выделяет компоненту, имеющую частоту, строго равную частоте модулирующего сигнала (подаваемого с внутреннего генератора синхронного детектора) и заданный сдвиг фазы относительно него. Таким образом, синхронный детектор SR830 измеряет амплитуду полезного сигнала от образца, почти полностью исключая шумы и паразитные наводки за счет процедуры детектирования, что позволяет значительно повысить чувствительность установки.

Далее сигнал, пропорциональный магнитной восприимчивости образца, передается по интерфейсу RS-232 на компьютер в измерительную программу.

Температура образца измеряется платиновым термометром сопротивления 5, находящимся в непосредственной близости с образцом внутри приемной катушки. Нагрев измерительной ячейки с образцом и термометром осуществляется при помощи нагревателей 6. Измерение сопротивления платинового термометра и управление током нагревателя осуществляет контроллер TC77M, также подключенный по интерфейсу RS-232 к компьютеру. Таким образом, управление током нагревателя может осуществляться как в ручном режиме ручкой потенциометра на лицевой панели контроллера, так и в автоматическом режиме компьютерной программой. Зависимость $\chi(T)$ может измеряться как при нагреве измерительной ячейки (увеличение тока нагревателя), так и при охлаждении (уменьшение тока нагревателя). При этом приемные и модуляционная катушки находятся в криогенной жидкости (азот или гелий, в зависимости от необходимого диапазона температур), что необходимо для уменьшения раскомпенсации измерительной системы при изменении температуры.

В процессе измерений образец помещается в ячейку на наконечнике штока, который погружается в измерительную вставку, которая в свою очередь погружается в криостат. Далее путем перемещения штока вверх и вниз устанавливается максимальный сигнал. Потом с помощью контроллера MC200 выставляются на ноль сигналы мнимой и реальной составляющей. После этого с помощью программы на ПК включается подача тока на нагреватели, установленные внутри измерительной вставки. Таким образом происходит нагрев образца. Это делается для того, чтобы наблюдать переход в сверхпроводящее состояние в процессе охлаждения до температуры жидкого азота. Полученные значения сигнала динамической магнитной восприимчивости нормировались на массу образца, т.е. в полученных зависимостях по оси ординат откладывается значение удельного сигнала динамической магнитной восприимчивости, а по оси абсцисс – температура.

2.9.1.1 Программное обеспечение.

Semiconductor Test Pa - 6 × 24.0 Авто Макс 280.0 U(MKB) Сигнал, мкВ 1000 1.00E+3 900--0.8 800 700 600-500-400 Сигнал Ch #2 (90°), мкВ 300 -0.3 200 100 0--100-Температура, К -200-300 Авто 298.36 -400 Макс -500 Ток нагревателя, мА -600 0 Cópoc -700 -800 развертка 300 MBT/c < 1000-i i 24 40 -1.00E+3 en. 80 100 120 140 160 190 200 220 240 Очистить график LIBET LIBET ₽ Ch #2 Запись в файл Обзор BKILC Выход Fal This 1 flycs Chis CT (15:34

Управление экспериментом осуществляется программой персонального компьютера в набор функции которой входит следующие основные действия: (рисунок 2.11)

Рисунок 2.11-Окно измерительной программы

- опрос приборов и сбор информации о текущих значениях температуры и амплитуд основного и сдвинутого по фазе на угол φ=90° сигналов, визуализация полученных данных,

- построение по полученным данным графика зависимости указанных сигналов от температуры и запись данных в файл,

- линейная развертка мощности, рассеиваемой нагревателем в зоне ячейки с образцом, с заданной в программе скоростью (0 – 10 мВт/с). Помимо указанных основных функций в программе предусмотрены следующие дополнительные возможности:

- включение и отключение визуализации и записи в файл сдвинутого по фазе на угол φ=90° сигнала,

- изменение масштаба и автомасштабирование графика,

- очистка графика от предыдущих данных (при этом данные из файла не стираются),

- мгновенный сброс тока нагревателя.

Также в программе предусмотрена защита от перегрева ячейки с образцом: при достижении температуры T = 280К (значение задается в файле инициализации) ток нагревателя автоматически сбрасывается.

2.9.2 Плотность межзеренного критического тока

Температурную зависимость плотности межзеренного критического тока $J_c^{\Gamma 3}$ определяли методом динамической магнитной восприимчивости путем изменения амплитуды напряженности переменного магнитного поля, создаваемого модулирующей катушкой в интервале 0,25-4,5 Э.



Рисунок 2.12-(а) Схематичное изображение путей внутризеренного тока jg и (макроскопического) межзеренного тока jm [299].
 (б) Кривая комплексной магнитной восприимчивости поликристаллического образца Y123 с ярко выраженной гранулярностью

Известно, что температура максимума мнимой составляющей восприимчивости $\chi''(T)$ характеризует температуру, при которой напряженность поля с данной амплитудой проникает до

$$J_c^{\Gamma 3} = \frac{2H_j}{d},\tag{2.8}$$

где d –толщина образца, H_j – амплитуда напряженности поля модулирующей катушки.

Два пика (T₁ и T₂) позволяют определить два значения плотности критического тока – внутризеренного по T₁ и межзеренного по T₂ (рисунок 2.12).

2.10 Определение погрешности измерений

Абсолютную погрешность є в определении параметра *d* находили по формуле:

$$\varepsilon = \frac{t}{\sigma(d)},\tag{2.9}$$

где t – нормированное отклонение; $\sigma(d)$ – среднее квадратичное отклонение параметра d. Под параметром d полагали среднюю длину L, среднюю толщину H и средний коэффициент формы зерен.

Нормированное отклонение согласно выбранной доверительной вероятности P, характеризует степень достоверности (надежности) результатов анализа. Принимаем P=0,75, которому соответствует значение нормированного отклонения t = 0,5160 [292].

Среднеквадратичное отклонение определяли согласно выражению:

$$\sigma(d) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (d_i^2 - d_{cp}^2)}, \qquad (2.10)$$

(2.11).

где d_i – средняя величина параметра, определенная в i – ом измерении; d_{cp} – среднее арифметическое параметра d, равное $\sum d_i/n$, n – число измерений. Относительную погрешность определяли по формуле:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon}{d_{cp}} \cdot 100\%$$

ГЛАВА З КИНЕТИКА РОСТА ЗЕРЕН В КЕРАМИКЕ У123 ПРИ ОТЖИГЕ

Для исследования кинетики роста зерен в качестве исходного состояния использовали плотную керамику Y123 с равноосной микроструктурой со средним размером зерен 2,5 мкм, полученную горячей экструзией при T_{π} =875°C [242]. Кинетику роста зерен исследовали в интервале температур 875-975°C и времени отжига 5 мин - 24 ч.

- 3.1 Исходное состояние
- 3.1.1 Микроструктура

На рисунке 3.1 представлена микроструктура керамики после экструзии при 875°С. Плотность близка к 100%. Существуют две структурные составляющие, сформировавшиеся в результате не полностью прошедшей динамической рекристаллизации: мелкозернистая матрица и нерекристаллизованный объем. Мелкозернистая матрица состоит из равноосных зерен размером от 0,1 – 0,2 мкм до 1 мкм. Нерекристаллизованные зерна представляют собой крупные фрагменты исходной микроструктуры, существовавшей до деформации.



Рисунок 3.1-Микроструктура керамики Y123 после деформации экструзией при 875°С

Размер нерекристаллизованных фрагментов составляет от нескольких мкм до приблизительно 20 мкм. Они имеют высокую плотность дислокаций (ρ>10¹⁰ см⁻²) [241]. Объемная доля нерекристаллизованных зерен составляет около 40%. Средний размер зерен такой смешанной микроструктуры равен 2,5 мкм. Описание такой микроструктуры, включая механизм ее формирования, приведен в работе [241].

3.1.2 Дифференциально-термический анализ

На рисунке 3.2 представлена кривая дифференциально-термического анализа исходного

образца Y123 (кривая а). Видно, что наряду с основным инконгруэнтным плавлением керамики при температуре около 1015°C (точка m_1) (таблица 1.4) наблюдается небольшой эндотермический пик частичного плавления в интервале 925-950°C. Образование жидкой фазы при 925°C наиболее вероятно происходит благодаря протеканию реакции p_1 на границах зерен. В образце, деформированном при 950°C (кривая б), кроме пиков m_1 и p_1 появляется небольшой пик при температуре около 900°C, соответствующий реакциям e_1 и e_2 .



Рисунок 3.2-Кривая дифференциально-термического анализа для образцов керамики Y123, деформированной при: а) 875°С и б) 950°С

3.1.3 Фазовый состав

На рисунке 3.3 представлены дифрактограммы образцов Y123 в исходном состоянии, после экструзии, и после отжигов в течение 24 ч при температуре 975°C и 1000°C.



Рисунок 3.3-Дифрактограммы образцов керамики, деформированных при а) 875°С, отожженных в течение 24 ч при б) 975°С и в) 1000°С

Видно, что до температуры 975°С изменение фазового состава не происходит. Однако при 1000°С материал становится двухфазным. Кроме основной фазы Y123 присутствует «зеленая» фаза Y₂BaCuO₅. Согласно металлографической оценке, ее количество после отжига в течение 24 ч достигает 24%.

Какие-либо другие фазы не обнаружены. Как показали исследования, при 1000°С происходит интенсивный распад по границам зерен соединения Y123 с образованием Y211 и жидкости, богатой Ва и Си. Жидкая фаза, благодаря высокой текучести, вытекает на подложку, а в образце остаются две твердые фазы Y123 и Y211. В дальнейшем мы исключили из рассмотрения образцы, отожженные при 1000°С, как представляющие интерес для отдельного исследования. (См. главу 4)

- 3.2 Отожженное состояние
- 3.2.1 Плотность

В таблице 3.1 показано изменение плотности образцов Y123 в зависимости от температуры и времени отжига. В исходном состоянии, до отжигов, плотность образцов составляет 96 – 97% от теоретической (6,36 г/см³). При 900°C с увеличением времени отжига плотность образцов практически не меняется. При 925°C небольшое уменьшение плотности до 95% наблюдается после отжига в течение 10 ч. При 950°C плотность сохраняется на уровне 95-96% при отжиге до 10 ч, в дальнейшем уменьшается до 88%. Сходным образом изменяется плотность при отжиге при $T=975^{\circ}$ C: при отжиге до 10 ч происходит медленное снижение плотности до 92%, при дальнейшем увеличении времени отжига плотность сижается до 87%.

3.2.2 Микроструктура керамики после отжигов

Как показали микроструктурные наблюдения, рост зерен начинается при 900°С. На рисунках 3.4б-д представлены изменения микроструктуры керамики после различных времен отжига при 925°С. На рисунке 3.4е показана микроструктура после 24 ч отжига при 975°С. Видно, что при отжиге возникают и растут зерна только пластинчатой формы.

Исходные зерна глобулярной формы практически не изменяются в размерах. На всех исследованных фотоснимках не обнаружено достоверных данных о присутствии жидкой фазы на границах зерен, хотя данные дифференциально-термического анализа свидетельствуют о ее наличии после 925°C. В таблице 3.1 представлены данные об изменении объемной доли зерен пластинчатой формы, из которых видно, что при всех температурах выше 900°C при длительном (24 ч) отжиге формируется практически полностью пластинчатая структура.

Температура отжига (°C)	Время отжига (мин)	Относительна я плотность	Объемная доля пластин	Длина пластин L(мкм)	Толщин а пластин Н(мкм)	Коэффициент формы A= <l h=""></l>	Статистика
900	90		2	3,20±0,12	0,62±0,02	6,02±0,24	467
	120	97	4	3,40±0,30	0,63±0,03	7,01±0,35	300
	300	97	7	4,64±0,35	0,67±0,05	7,30±0,37	319
	600	97	15	6,31±0,72	0,68±0,07	9,70±0,61	300
	1440	97	100	6,76±0,55	1,02±0,08	7,24±0,33	474
925	30	97	22	3,42±0,35	0,72±0,05	6,37±0,38	346
	60	96	30	4,17±0,56	0,81±0,06	7,59±0,72	300
	120	97	42	5,01±0,26	0,86±0,04	7,33±0,32	438
	300	97	80	6,60±0,95	0,98±0,13	9,12±0,71	360
	600	95	100	7,76±0,96	1,58±0,29	5,62±0,45	363
	1440	95	100	14,13±1,79	2,72±0,22	5,00±0,29	300
950	5	97	37	4,68±0,33	0,89±0,04	6,46±0,38	319
	30	96	90	8,71±0,62	1,20±0,08	6,74±0,28	451
	60	95	98	7,76±0,81	1,32±0,12	9,12±0,35	300
	120	95	100	10,23±0,91	2,19±0,18	7,24±0,23	415
	300	96	100	15,14±0,13	3,39±0,31	5,25±0,32	360
	600	96	100	19,95±2,03	6,76±0,41	4,37±0,22	360
	1440	88	100	21,38±1,87	6,03±0,58	4,17±0,17	300
975	5	95	85	6,03±0,45	0,85±0,05	7,08±0,32	389
	30	94	100	9,77±0,91	$1,45\pm0,14$	8,32±0,47	360
	60	93	100	$11,\!48{\pm}1,\!00$	1,95±0,17	6,61±0,32	360
	120	93	100	$11,48\pm0,81$	3,02±0,23	4,27±0,21	351
	300	93	100	14,79±1,28	4,07±0,36	4,17±0,22	351
	600	92	100	26,30±1,69	8,51±0,61	3,47±0,14	353
	1440	87	100	25,70±1,82	8,91±0,57	3,16±0,14	354

Таблица 3.1-Параметры микроструктуры отожженных образцов керамики Y123

На рисунке 3.5 представлена статистика взаимодействия пластин друг с другом в зависимости от температуры и времени отжига. При температурах 900 и 925°C кривые характеризуются двумя четко выраженными стадиями: 1) стадией медленного нарастания доли столкнувшихся друг с другом пластин и 2) стадией резкого увеличения числа столкновений. Момент начала второй стадии при температурах 900 и 925°C наблюдается при длительности отжига соответственно 10 и 5 ч.

При более высоких температурах эти стадии менее выражены. При 950°С вторая стадия

начинается после отжига в течение 1 ч, но скачок на кривой меньше, чем при 925°С. Кроме того, к моменту начала второй стадии почти 60% пластин уже столкнулись друг с другом. При 975°С скачка на кривой нет, но в интервале 0,5-1 ч наблюдается перегиб. К моменту перегиба также около 60% пластин столкнулись друг с другом. Увеличение доли столкнувшихся пластин с ростом температуры отжига связано с увеличением количества зарождающихся пластин.



Рисунок 3.4-Микроструктура керамики Y123 после: а) деформации экструзией при температуре 875°С и последующего отжига при различных температурах: б) 925°С, 5 мин; в) 925°С, 30 мин; г) 925°С, 5 ч; д) 925°С, 24 ч; е) 975°С, 24 ч


Рисунок 3.5-Относительная доля пластин, имеющих видимый контакт друг с другом, в зависимости от температуры и времени отжига *t*

3.2.3 Кинетика удлинения пластин

Зависимость логарифма средней длины пластин (L) от логарифма времени отжига представлена на рисунке 3.6. Видно, что удлинение пластин при всех температурах хорошо описывается линейной зависимостью Ln $I(\ln t)$, что свидетельствует о том, что рост пластин в длину подчиняется степенной зависимости (формула 1.1). На рисунке обозначены соответствующие значения экспоненты роста зерна (n_L) и LnK, определенные через наименьшую квадратичную функцию.



Рисунок 3.6-Зависимость логарифма средней длины пластин L от логарифма времени отжига t

При подсчете n_L в качестве L_0 использовали значения L после минимальных времен отжига при соответствующих температурах. Значение экспоненты удлинения пластин слабо зависит от температуры отжига. Среднее значение n_L для интервала температур 900 – 975°C составляет 3,1.

Присутствие на границах зерен тонкой жидкофазной прослойки позволяет заключить, что рост зерен в керамике Y123 необходимо рассматривать не как обычную статическую рекристаллизацию в однофазном твердом теле, а скорее, как коалесценцию по Оствальду твердых зерен Y123 в жидкофазной матрице. При коалесценции крупные частицы растут за счет мелких, обмениваясь атомами через матрицу. Движущей силой этого процесса является тенденция к уменьшению суммарной энергии межфазных границ. Механизм этого явления связан с различной растворимостью частиц в матрице в зависимости от их размера.

Теория коалесценции по Оствальду пластинчатых выделений была разработана в работе [301] на примере системы Al-Ag. Было показано, что в ходе коалесценции длина пластин ведет себя подобно диаметру сферических частиц, изменяющемуся в процессе коалесценции по нормальному кубическому закону. Значение *n*=3 свидетельствует о том, что удлинение пластин Ag₂Al контролируется объемной диффузией атомов через богатую алюминием матрицу. Несмотря на то, что алюминиевые сплавы с пластинчатыми выделениями и керамика Y123 сильно отличаются кристаллическими решетками и структурой межфазных границ, прослеживается глубокая аналогия в их поведении.

В керамике Y123 пластины также удлиняются с n_L =3, причем распределение пластин по размерам также характеризуется устойчивостью. Согласно теории Лифшица-Слезова-Вагнера и ее последующим модификациям устойчивость распределения зерен по размерам является характерной чертой коалесценции по Оствальду [302]. Основываясь на сходстве кинетики удлинения пластинчатых выделений в алюминиевых сплавах в процессе коалесценции по Оствальду с кинетикой удлинения пластин в Y123, можно заключить, что рекристаллизация в Y123 также представляет собой коалесценцию по Оствальду зерен Y123 в жидкофазной матрице, и процесс удлинения контролируется диффузией атомов через жидкофазную прослойку.

3.2.4 Кинетика утолщения пластин

Зависимость логарифма средней толщины (*H*) пластин от логарифма времени отжига представлена на рисунке 3.7. Этот параметр также подчиняется степенной зависимости (формула 1.1), но ведет себя сложнее, чем удлинение. При всех температурах отжига отчетливо наблюдается смена кинетики утолщения пластин. Из сравнения рисунков 3.5 и 3.7 видно, что

74

смена кинетики утолщения коррелирует с моментом резкого возрастания количества столкновений пластин друг с другом.

Соответствующие значения экспоненты роста зерна ($n_{\rm H}$), подсчитанные по формуле 1.1, представлены в таблице 3.2. Видно, что на первом этапе рекристаллизации, когда пластины растут практически изолированно друг от друга, кинетика утолщения пластин характеризуется высоким значением $n_{\rm H}$. Значение $n_{\rm H}$ изменяется от $n_{\rm H}$ =32 при 900°C до $n_{\rm H}$ =7 при 950°C.



Рисунок 3.7-Зависимость логарифма средней толщины пластин *H* от логарифма времени отжига

На втором этапе роста, когда пластины растут в условиях конкуренции друг с другом, $n_{\rm H} \approx 2$ при всех температурах отжига. На первой стадии рекристаллизации, особенно при низких температурах, большинство зерен Y123 изолированы друг от друга, и многие зерна движутся через нерекристаллизованные участки с высокой плотностью дислокаций, однако это не приводит к реализации кинетики утолщения, ожидаемой для диффузионно- контролируемой модели ($H \sim t^{1/2}$). Как и в случае с кинетикой удлинения, наблюдается много общего в кинетике утолщения пластинчатых зерен Y123 и выделений в алюминиевых сплавах. К настоящему времени надежно установлено, что плоские поверхности пластинчатых выделений в Al-Ag, Al-Cu и других сплавах растут (растворяются) путем движения ступенек [301-312]. Компьютерное моделирование кинетика фронтального перемещения плоской поверхности со ступеньками показывает, что кинетика фронтального роста существенно зависит от плотности ступенек [191]. При малой плотности ступенек наблюдается торможение утолщения.

При высокой плотности ступенек скорость утолщения достаточно быстро становится пропорциональной $t^{-1/2}$. В предположении постоянства скорости движения ступенек, определяемой объемной диффузией растворенного элемента, плотность ступенек зависит от скорости их образования, поэтому кинетика утолщения пластин фактически определяется

скоростью зарождения ступенек. Электронно-микроскопические исследования показали, что механизм зарождения ступенек роста на плоских поверхностях пластин гетерогенный, зарождение ступенек происходит в результате столкновения пластин друг с другом [241]. Схожесть кинетики утолщения пластинчатых выделений в алюминиевых сплавах и в керамике Y123 позволяет нам заключить, что механизм миграции широких поверхностей пластин Y123 также носит ступенчатый характер. Поэтому закономерности зародышеобразования и движения ступенек, которые обнаружены в алюминиевых сплавах, по-видимому, выполняются и в керамике Y123. Различие состоит только в том, что в этом случае роль выделений играют зерна фазы Y123.

		Т			D	$^{n}-D_{o}^{n}=K_{1}(t)$	$t-t_0)$	H-H	$K_0 = K_2(t^m -$	t_o^m)	D	$=K_3t^n$
		(°C)	Lo	$H_{ m o}$	n	LnK_1	R^2	т	LnK ₂	R^2	п	LnK ₃
			(мкм)	(мкм)								
Рост зерен в	длину	900	3,20		2,7	-1,898	0,997				3,4	-0,150
		925	3,42		2,6	-0,749	0,998				2,9	0,007
		950	4,68		3,5	3,668	0,996				3,6	1,077
		975	6,03		3,6	4,423	0,994				3,8	1,331
1 стадия роста	зерен в	900		0,62	32	-18,331 -5,658 -1,815	0.083				20	-0,705
		925		0,72	9		0,965				8	-0,756
		950		0,89	7		0,944				6	-0,371
		975		0,85			0,919				3,4	-0,637
2 стадия роста	зерен в	900		0,68							2,1	-3,372
		925		0,98	1,8	-5,419	0,992	0,50	0	1	1,5	-3,723
		950		1,32	2,4	-2,382	0,983	0,47	0,117	0,986	1,9	-1,733
		975		1,45	1,9	-2,860	0,989	0,60	0,439	0,924	2,0	-1,356

Таблица 3.2-Экспоненты роста зерен, предэкспоненциальные множители и коэффициенты корреляции, определенные по формулам 1.1 и 3.1

Наблюдается отчетливая корреляция между статистикой столкновения пластин друг с другом и кинетикой утолщения, что позволяет заключить, что, по-видимому, основным механизмом зарождения ступенек при рекристаллизации Y123 является гетерогенное зарождение ступенек в местах столкновения пластин друг с другом. Особенно хорошо это видно при температурах 900°C и 925°C. На первой стадии рекристаллизации пластины сталкиваются редко, и ступенек образуется мало, поэтому скорость утолщения очень низкая: $n_{\rm H}$ =32 при 900°C и $n_{\rm H}$ =9 при 925°C. При более высоких температурах скорость утолщения пластин чуть выше: $n_{\rm H}$ =7 при 950°C. Этот факт также легко объясняется в рамках ступенчатого механизма. С

увеличением температуры увеличивается плотность центров зарождения пластинчатых зерен и довольно значительное число пластин сталкивается уже на первой стадии рекристаллизации, что приводит к образованию большего, чем при низких температурах, количества ступенек. Однако на первой стадии рекристаллизации ступенек, образующихся при столкновении пластин, недостаточно для реализации кинетики утолщения, близкой к диффузионно-контролируемой, поэтому даже при 975°C наблюдается замедление утолщения пластин.

Ситуация существенно меняется с переходом на вторую стадию рекристаллизации. На этой стадии все пластины контактируют друг с другом, поэтому резко возрастает скорость образования ступенек. На второй стадии рекристаллизации количества генерируемых ступенек оказывается достаточно для быстрого наступления скорости утолщения близкой к диффузионно-контролируемой ($n\approx 2$) при всех температурах.

Необходимо отметить, что из результатов компьютерного моделирования [313 - 315] следует, что вторую стадию утолщения пластин более корректно описывать соотношением:

$$H - H_0 = \alpha (t^{1/2} - t_0^{1/2}) \tag{3.1}$$

Формулы (1.1) и (3.1) при n=2 математически идентичны только в случае равенства нулю начального размера пластин H_0 и начального времени t_0 . В противном случае экспериментальные точки, удовлетворяющие соотношению 3.1, при перестройке их по формуле 1.1 не дадут значение экспоненты роста n в точности равной двум. Поэтому для проверки соответствия второй стадии утолщения диффузионно-контролируемому росту, т.е. зависимости, описываемой формулой 3.1, посчитали значения экспоненты роста зерна m в координатах $Ln(H-H_0)$ от $Ln(t^m-t_0^m)$. Соответствующие значения m представлены в таблице 3.2, из которой видно, что среднее значение m составляет 0,52. Это свидетельствует о том, что утолщение пластин на второй стадии действительно развивается со скоростью достаточно близкой к ожидаемой для диффузионноконтролируемого роста. Таким образом, ступенчатый механизм роста, в зависимости от скорости образования ступенек, приводит к широкому спектру кинетик утолщения пластин в Y123, что, в свою очередь, может служить причиной изменения коэффициента формы пластин.

3.2.5 Эволюция коэффициента формы зерен

Коэффициент формы зерен *A* имеет экстремальную зависимость (рисунок 3.8). Величина *A* растет до момента массового столкновения пластин друг с другом. При дальнейшем увеличении времени отжига величина *A* уменьшается. Максимальное значение *A*=9,8 достигается при 900°C. С увеличением температуры максимальное значение *A* уменьшается и достигает 8,5 при 975°C.

При относительном постоянстве кинетики удлинения пластин ($n_L \approx 3$) коэффициент формы пластин целиком зависит от изменений в кинетике утолщения. На первой стадии рекристаллизации пластины, когда пластины утолщаются с $n_H>2$, коэффициент формы пластин растет, значительно отклоняясь от равновесного значения ($A_{\text{равн}}$). Максимальное значение $A_{\text{макс}}$ достигается в момент перехода ко второй стадии рекристаллизации. С увеличением температуры отжига значение $A_{\text{макс}}$ слегка уменьшается ($A_{\text{макс}}=9,77$ при 900°С и $A_{\text{макс}}=8,5$ при 975°С). Это происходит потому, что с увеличением температуры, из-за увеличения плотности пластин, значительное их число сталкивается друг с другом уже на первой стадии рекристаллизации. В итоге скорость утолщения пластин увеличивается, а значение $A_{\text{макс}}$ уменьшается.



Рисунок 3.8-Зависимость коэффициента формы зерен *А*=(*L*/*H*) от времени отжига. Учитывались только рекристаллизованные зерна

На второй стадии рекристаллизации скорость утолщения пластин становится выше, чем удлинения ($n_{\rm H}$ =2 против $n_{\rm L}$ =3), поэтому коэффициент формы пластин начинает уменьшаться к своему равновесному значению $A_{\rm paвh}$, определяемому энергиями поверхности раздела. В настоящий момент не представляется возможным рассчитать значение $A_{\rm paвh}$, т.к. не известны энергии межфазных границ для Y123. Но приблизительно величину $A_{\rm paвh}$ можно оценить на основе данных по росту зерен в условиях длительных высокотемпературных отжигов. С.Т. Чу и Б. Данн [159] после 24 ч отжига при 950°С (воздух) получили величину $A_{\rm paвh}$ =2,7, а Ши и др. [191] после 72 ч отжига при 990°С (кислород) получили $A_{\rm paвh}$ =3,44. У нас после 24 ч отжига при 975°С величина $A_{\rm paвh}$ =3,23. Близость полученных значений позволяет заключить, что для керамики Y123 значение $A_{\rm paвh} \approx 3$ достоверно.

3.2.6 Распределение зерен по размерам

На рисунке 3.9 представлены нормированные распределения пластин по размерам и коэффициенту формы. Видно, что распределения характеризуются устойчивостью и слабо зависят от времени и температуры отжига.



Рисунок 3.9-Распределения длины (l/L), толщины (h/H) и коэффициента формы (a/A) пластин в образцах после изотермических отжигов при а) $T=925^{\circ}$ C, 5 ч, б) $T=925^{\circ}$ C, 10 ч, в) $T=975^{\circ}$ C, 10 ч

Распределения параметров пластин слегка скошены в сторону маленьких размеров. Было проведено специальное исследование на предмет установления соответствия полученных распределений пластин по размерам и форме трем известным теоретическим распределениям Гаусса, логнормального и Рэлея. Установлено, что распределения зерен по размерам и форме ближе всего соответствуют логнормальному распределению.

3.2.7 Энергия активации роста зерна

Значения экспоненты роста зерен $n_L=3$ и $n_H=2$ для второй стадии роста зерен были использованы для определения энергии активации роста зерна. Оценить значение Q для первой стадии утолщения пластин не представляется возможным, поскольку, как было показано выше, эта стадия утолщения не контролируется диффузией. Полученные значения энергии активации представлены в таблице 3.3. Поскольку выбор начальных значений L_0 и H_0 является критичным, в таблице 3.3 для сравнения представлены расчеты энергий активации без учета начальных значений L_0 и H_0 . В последнем случае в качестве значений n было выбрано n=3,4 для удлинения и n=2 для утолщения.

Тем не менее, данные, представленные в таблице 3.3, показывают диапазон изменения значений энергии активации удлинения и утолщения пластин на второй стадии роста зерен. Найденные значения энергии активации не согласуются со значением кажущейся энергии активации роста зерен 125 кДж/моль, полученным Д. Ши и др. [191].

Процесс	Энергия активации, Q (кДж/моль)			
	$D^{n} = Kt$	$D^{n} - D_{o}^{n} = K(t - t_{o})$		
Удлинение	815	1030±200		
Утолщение,	760	716±150		
вторая стадия	700			

Таблица 3.3-Энергия активации роста пластин в длину и толщину

Однако энергия активации согласуется со значениями, полученными для других диффузионно-контролируемых процессов в керамике Y123 при температурах выше 900°С, таких как ползучесть и горячая деформация с постоянной скоростью: 1080 кДж/моль [316], 1218 кДж/моль [317], 1100 кДж/моль [318] и 1040±150 кДж/моль [245].

3.3 Текстура

В исходных образцах существует слабая радиальная текстура, сформировавшаяся в результате горячей экструзии. Такая текстура характеризуется преимущественным расположением оси зерен [001] перпендикулярно оси экструзии. Параллельно оси экструзии ориентируются оси зерен [100] и [110]. Условия образования радиальной текстуры подробно описаны в работе [241]. Было установлено, что рекристаллизационный отжиг в выбранном температурно-временном интервале не приводит к заметному изменению типа и интенсивности исходной текстуры.

3.4 Торможение роста зерен вблизи точки *m*₁

На рисунке 3.10 представлена микроструктура образцов после различных температур отжига. Видно, что рост зерен имеет место до 950-975°С, но при увеличении температуры выше 975°С рост зерен резко замедляется.



Рисунок 3.10-Микроструктура керамики Y123 после деформации экструзией и отжига в течение 5 ч при температуре: a) 875°C, б) 925°C, в) 950°C, г) 975°C, д) 990°C, е) 1000°C



Рисунок 3.11 - Дифрактограммы образцов Y123, деформированных при 875°С и отожженных в течение 5 ч при: а) 975°С, б) 990°С, в) 1000°С

Рентгеновская дифрактометрия не выявляет каких-либо изменений фазового состава вплоть до 990°С (рисунок 3.11). Однако после отжига при 1000°С материал становится двухфазным: наряду с пиками Y123 обнаруживаются пики Y211. Следов других фаз, в частности BaCuO₂, CuO и CuO₂, не обнаружено. Поскольку отражательные способности фаз Y123 и Y211 очень близки, эти фазы трудно различить в оптическом микроскопе. Поэтому количественные исследования микроструктуры были проведены с помощью РЭМ в режиме вторичных электронов при повышенном ускоряющем напряжении пучка. Этот режим позволил надежно разделить зерна Y123 от частиц Y211.

На рисунке 3.12 показано электронно-микроскопическое изображение микроструктуры образца, отожженного при 1000°С. Видно большое количество частиц Y211, а также пор. Анализ микроструктуры показал, что с увеличением температуры вплоть до 950-975°С значения средней длины L и средней толщины H зерен Y123 растут (рисунок 3.13). Однако при температуре выше 975°С рост как L, так и H сильно замедляется. Поведение коэффициента формы зерен A также очень необычно. Величина A увеличивается до 925°С, но далее уменьшается. Ниже 950°С количество частиц Y211 не превышает 0,3 об. %, и их размер не превышает 0,5 мкм.

Однако выше 950°С количество и размер частиц Y211 резко увеличиваются. Ниже 975°С плотность почти не зависит от температуры отжига, в то время как выше 975°С плотность заметно уменьшается (Таблица 3.4). Теоретические плотности Y123 и Y211 отличаются всего на 2,2%, поэтому уменьшение плотности почти полностью связано с ростом пористости в материале.



Рисунок 3.12-Микроструктура образца, отожженного при 1000°С, 5 ч: 1-У123, 2-У211, 3-пора

Полученные результаты свидетельствуют о том, что с увеличением температуры отжига с 900°С до 1000°С некоторая часть фазы Y123 распадается благодаря протеканию серии эвтектических и перитектической реакций.

Возможно, Y123 распадается при температуре ниже точки инконгруэнтного плавления почти на 100°С и это объясняется тем, что Y123 фаза - точное химическое соединение с растворимостью катионов в твердом состоянии менее 0,5 вес. % [319]. Такое небольшое локальное отклонение от стехиометрии приводит к частичному плавлению по реакциям e_1 , e_2 и p_1 . Преимущественными местами, где имеет место отклонение от стехиометрии, являются границы зерен.



Рисунок 3.13-Изменение параметров микроструктуры от температуры отжига в течение 5 ч

Температура, °С	Средняя длина пластин <i>L</i> , мкм	Средняя толщина пластин <i>H</i> , мкм	Средний коэффициент формы пластин A	Относительная плотность р, %	Относительная доля частиц Y211, %	Средний размер частиц Y211, мкм
875	0,5	0,5	1	97		
900	3,25	0,67	6,02	97		
925	6,61	0,98	9,12	97		
950	15,1	3,39	5,25	96	0,3	0,5
975	14,8	4,07	4,17	93	0,7	1,0
980	7,82	3,67	2,24	91	0,75	1,0
990	6,51	2,64	2,43	82	2	1,3
1000 2,88		1,57	1,95	77	8,7	1,6

Таблица 3.4-Параметры микроструктуры отожженных образцов. Время отжига 5 ч

Первые порции жидкости богатой Ва и Си образуются благодаря протеканию эвтектических реакций e1 и e2. Жидкость «включает» процесс роста зерен. В интервале температур 925-950°С протекает перитектическая реакция *p*₁, сопровождающаяся образованием дополнительного количества жидкости и второй твердой фазы Y211. Наряду с жидкостью и Y211 выделяется кислород. По-видимому, именно выделение кислорода приводит к увеличению пористости. В ходе реакции *p*₁ в результате выделения кислорода потеря массы по сравнению с исходной массой образца составляет около 0,07% [320]. По мере увеличения температуры спекания в интервале температур между точками p_1 и m_1 количество выделяющегося кислорода продолжает увеличиваться за счет увеличения количества жидкости и распада фазы У123. При этом состав жидкости изменяется по перитектической линии p_1 - m_1 , обогащаясь барием и медью. Выше *Т*≈985°С выделение кислорода еще больше увеличивается из-за начала инконгруэнтного плавления Y123 по границам зерен. Потеря массы при этом составляет около 0,7% [318]. При отжиге большая часть жидкости вытекает из образца, но частицы Y211 полностью остаются в образце. Рентгеновские данные и РЭМ подтверждают это. В отличие от Y211 следы жидкой фазы не обнаруживаются даже после отжига при 1000°С в течение 24 ч (рисунок 3.11). Как следует из таблицы 1.4 (инвариантные реакции) все реакции распада У123 сопровождаются выделением кислорода. Поэтому легкость вытекания жидкости из образца может быть связана с уменьшением вязкости жидкости с ростом температуры и выходом кислорода. Согласно

современным представлениям, необходимым условием для залечивания поры при жидкофазном спекании является заполнение поры жидкостью. Заполненная жидкостью пора способна залечиваться путем направленного роста в нее соседних зерен [321] (см. далее Главу 4). В случае керамики Y123 при температурах спекания выше T=950°C, по-видимому, большая часть пор заполнена газообразным кислородом, и процесс их залечивания сильно заторможен, что в итоге является причиной низкой плотности образцов [322].

Таким образом, подавление роста зерен Y123 вблизи температуры инконгруэнтного плавления может быть объяснено аккумулированием частиц твердой фазы Y211 и пор благодаря протеканию перитектических реакций *p*₁ и *m*₁.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. На основе данных микроструктурных исследований и дериватографии показано, что рост зерен при отжиге мелкозернистой деформированной керамики Y123 происходит в присутствии тонкой жидкофазной прослойки на границах зерен. Рост зерен начинается при температуре 900°С, что коррелирует с температурой появления первых порций жидкости в результате реакций двойной (e_1) и тройной (e_2) эвтектик. Наиболее интенсивный рост зерен развивается при температуре выше 925°С, что коррелирует с температурой начала перитектической реакции (p_1).

2. Благодаря низкой энергии и подвижности границ зерен типа (001) в процессе отжига зарождаются и растут только зерна пластинчатой формы, в результате чего исходная глобулярная микроструктура превращается в пластинчатую.

3. Кинетика удлинения пластин не претерпевает каких-либо изменений в интервале температур 900-975°С. Среднее значение коэффициента *n*_L для продольного размера близко к 3.

4. При всех температурах в ходе отжига наблюдается смена кинетики утолщения пластин, причем смена кинетики коррелирует со статистикой столкновения пластин друг с другом. На первом этапе рекристаллизации, когда пластины растут практически изолированно друг от друга и столкновения между ними довольно редки, процесс утолщения пластин не контролируется диффузией. Пластины утолщаются со скоростью меньшей, чем для диффузионно-контролируемой модели. Смена кинетики утолщения происходит в момент массового столкновения пластин друг с другом. На втором этапе роста, когда пластины растут в условиях конкуренции друг с другом, пластины утолщаются со скоростью близкой к диффузионно-контролируемой при всех температурах отжига.

5. Совокупность представленных микроструктурных данных и исследования кинетики роста пластин позволяет заключить, что рост зерен в керамике Y123 представляет собой

коалесценцию по Оствальду твердых зерен Y123 в тонкой жидкофазной матрице. Длина пластин ведет себя подобно диаметру сферических частиц, изменяющемуся в процессе коалесценции по Оствальду по нормальному кубическому закону. Значение $n_L=3$ для кинетики удлинения пластин свидетельствует о том, что удлинение пластин контролируется диффузией элементов через жидкофазную прослойку. В случае утолщения ожидаемая для диффузионного контроля кинетика ($H \sim t^{1/2}$) реализуется только на второй стадии рекристаллизации.

6. Особенность изменения кинетики утолщения пластин в зависимости от интервала рекристаллизации связана с тем, что рост плоских границ осуществляется посредством движения ступенек и основным источником зарождения ступенек являются стыки пластин друг с другом. На первом этапе рекристаллизации пластины редко сталкиваются друг с другом, поэтому ступенек роста образуется мало. Существующей плотности ступенек оказывается недостаточно для реализации диффузионно-контролируемой кинетики утолщения, поэтому процесс утолщения пластин заторможен. На втором этапе рекристаллизации, благодаря массовому столкновению пластин друг с другом, ступенек образуется много и их плотности оказывается достаточно для реализации кинетики близкой к диффузионно-контролируемой.

7. Изменение скорости утолщения пластин приводит к непостоянству коэффициента формы зерен A. На первом этапе рекристаллизации из-за торможения процесса утолщения пластин величина A растет. Максимальное значение A соответствует моменту массового столкновения пластин друг с другом. При дальнейшем увеличении времени отжига скорость утолщения пластин становится выше, чем скорость удлинения, и A уменьшается, стремясь к равновесному значению $A_{\text{равн}} \approx 3$.

8. Максимальное значение коэффициента формы пластин $A_{\text{макс}}$ несколько уменьшается с увеличением температуры отжига. При 900 и 975°С значения $A_{\text{макс}}$ составляют соответственно 9,70 и 8,32. Это связано с тем, что с увеличением температуры увеличивается количество образующихся пластин и значительное их число сталкивается друг с другом уже на первой стадии рекристаллизации. В итоге скорость утолщения пластин увеличивается, а значение $A_{\text{макс}}$ уменьшается.

9. Энергии активации для процессов удлинения и второй стадии утолщения пластин равны 716±150 и 1030±200 кДж/моль, соответственно. Полученные результаты согласуются с данными, полученными для других диффузионно-контролируемых процессов в керамике Y123, таких как ползучесть и горячая деформация.

86

ГЛАВА 4 ВЗАИМОСВЯЗЬ ПОРИСТОСТИ С ПАРАМЕТРАМИ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ОТЖИГЕ КОМПОЗИТА Y123-Y211

Механизм залечивания пор, связанный с подстраиванием формы зерен, установлен на материалах с равноосной формой зерен [323]. Между тем существует большое количество материалов, в которых в равновесном состоянии форма зерен анизотропная, в частности пластинчатая. К материалам с пластинчатой микроструктурой относятся и ВТСП керамики. Пластинчатая форма зерен в ВТСП керамиках стабильна вплоть до температуры инконгруэнтного плавления *m*₁. Вблизи пор не наблюдается локального «выпучивания» пластин, свидетельствующего о заполнении поры зерном (рисунок 4.1).



Рисунок 4.1-Типичная микроструктура керамики Y123 в спеченном состоянии. Вблизи пор зерна сохраняют пластинчатую форму

Устойчивость пластинчатой формы зерен связана с низкой энергией плоских поверхностей, так называемых границ зерен типа (001) [106]. В литературе мы не обнаружили информации о том, как происходит «залечивание» пор в материалах с пластинчатой формой зерен. В этой связи требует уточнения вопрос, как происходит «залечивание» пор в ВТСП керамиках на финальной стадии спекания. В частности, действует ли какой-либо механизм, связанный с аккомодацией формы зерен, аналогичный тому, который имеет место в материалах с равноосной микроструктурой.

4.1. Получение композита Y123/Y211 отжигом вблизи точки m1

Цилиндрические образцы Y123 (диаметром 10 мм и высотой 10 мм) после холодного компактирования, спекали в токе кислорода при $T=930^{\circ}$ С, 10 ч. Далее образцы деформировали экструзией при $T=875^{\circ}$ С с диаметра 10 мм до диаметра 5 мм, что составляет $\varepsilon=75\%$. Затем прутки разрезали проволочной пилой на таблетки диаметром 5 мм и высотой 3 мм [337].

С целью получения композитов Y123/Y211 с различным содержанием фазы Y211 полученные образцы отжигали на воздухе при температуре 1000°С в течение 30 мин, 2 и 24 ч [324]. В результате были получены 3 образца с различным содержанием фазы Y211 и пор (таблица 4.1, рисунок 4.2). Отсутствие пиков CuO, Cu₂O, BaCuO₂ и уменьшение веса образцов, пропорциональное длительности отжига, свидетельствует о том, что жидкость, в основном, вытекла из образцов на подложку.

Таблица 4.1-Содержание фазы Y211 и плотность образцов, отожженных при T=1000°C

№ образца	Время отжига при 1000°С, ч	Изменение веса, <i>P</i> / <i>P</i> ₀	Содержание фазы Y211, об. %	Относительная плотность, %
1	0,5	0,96	2,5	83
2	2	0,87	4	76
3	24	0,51	24	71

Для изучения взаимосвязи пористости и параметров зёренной структуры полученные образцы последовательно отжигали в течение 5 ч при температурах 900, 925, 950, 975 и 990°С. После каждого отжига образцы охлаждали закалкой на воздухе. В промежутках между отжигами фотографировали микроструктуру и измеряли плотность геометрическим методом. Использование последовательных отжигов обусловлено тем, что это позволяет прицельно проследить за эволюцией микроструктуры на одном и том же образце.



Рисунок 4.2-Дифрактограммы образцов Y123 после отжига при температуре 1000°С в течение 0,5, 2 и 24 ч

4.2 Влияние температуры отжига на размеры зерен и плотность

На рисунке 4.3 показана зависимость относительной плотности образцов 1-3 от температуры последнего отжига. Видно, что с увеличением температуры отжига плотность ведет себя довольно сложным образом, но при этом проявляются признаки общего поведения. Плотность образцов 1 и 3 стабильна до температуры 975°С, а далее уменьшается. Наиболее сильное изменение плотности наблюдается в образце 2. Если в исходном состоянии плотность образца составляла 76%, то после отжига при температуре 925°С она достигает 92%. При дальнейшем увеличении температуры отжига плотность чуть уменьшается, но сохраняется на довольно высоком уровне (89-90%) до температуры 975°С. Выше 975°С плотность образца 2 также уменьшается. На всех этапах отжига в образцах сохраняется пластинчатая микроструктура, случаев искривления пластин в сторону пор не обнаружено.



Рисунок 4.3-Зависимость относительной плотности образцов композита Y123/Y211 от температуры отжига. Теоретическая плотность Y123=6,36x10³кг/м³, Y211=6,22 x10³кг/м³

Микроструктура и ее количественные характеристики представлены на рисунках 4.4 и 4.5, соответственно.



Рисунок 4.4-Микроструктура образцов, отожженных при температуре 900°С: a) Y123/2,5% Y211, б) Y123/4% Y211, в) Y123/24% Y211

Средняя толщина пластин *H* изменяется приблизительно одинаково во всех образцах, увеличиваясь почти с одинаковой скоростью по мере увеличения температуры отжига (рисунок 4.56).).



Рисунок 4.5-Зависимость параметров зерен фазы Y123 в композитах Y123/Y211 от температуры отжига: а) средняя длина пластин *L*; б) средняя толщина пластин *H*; в) средний коэффициент формы пластин *A*; г) стандартное отклонение коэффициента формы зерен $\sigma\{a\}$; д) средняя площадь пластин *S*; е) стандартное отклонение площади зерен $\sigma\{s\}$

Средняя длина пластин *L* в образцах 1 и 3 также изменяется приблизительно одинаково, монотонно увеличиваясь с температурой отжига (рисунок 4.5a Однако в образце 2 длина пластин изменяется аномальным образом: величина *L* быстро растет до 925°С, но далее ее рост резко замедляется. Аномальное изменение *L* в образце 2 приводит к аномальному изменению среднего коэффициента формы зерен *A*. Параметр *A* достигает максимума при 925°С и далее медленно уменьшается. В образцах 1 и 3 также наблюдаются максимумы *A* при 900°С и 925°С соответственно, но они заметно слабее, чем в образце 2 (рисунок 4.5в). Аномальный рост *A* в образце 2 сопровождается сильным утолщением распределения зерен по коэффициенту формы: величина стандартного отклонения σ {*a*} в образце 2 при 900°С существенно выше, чем в других образцах (рисунок 4.5 г).

Средняя площадь зерен ($S = L \times H$) изменяется следующим образом. При всех температурах отжига наибольшая площадь зерен наблюдается в образце 3. В образце 2 средняя площадь зерен близка к значениям для образца 3 только при $T=925^{\circ}$ C и 950°C (рисунок 4.5д). Несмотря на это распределение зерен по площади в образце 2 существенно шире, чем в других образцах. В интервале $T=925-975^{\circ}$ C стандартное отклонение $\sigma\{s\}$ в образце 2 почти в 2 раза больше, чем в образцах 1 и 3.

Наибольший интерес представляет образец 2, в котором при отжиге произошло сильное уплотнение, имел место аномальный рост L и всех производных от этой величины параметров A, $\sigma\{a\}$ и $\sigma\{s\}$. Аномальное поведение L и утолщение соответствующих распределений свидетельствует о том, что в образце 2 прошла вторичная рекристаллизация. Следует отметить, что это типичное проявление вторичной рекристаллизации в материалах с пластинчатой микроструктурой. Вторичная рекристаллизация сопровождается ростом аномально крупных зерен пластинчатой формы, в то время как мелкозернистая матрица растет нормальным образом. Такое поведение наблюдали во многих керамиках [325 - 327]. Очевидно, что уплотнение керамики произошло благодаря протеканию вторичной рекристаллизации.

Поскольку в отличие от жаростойких сплавов [326] зерна керамики Y123 не меняют своей формы, то уплотнение образца 2 логично объяснить формированием в процессе вторичной рекристаллизации более широкого (по сравнению с остальными образцами) распределения зерен по размеру и форме. По-видимому, керамика Y123 ведет себя подобно сыпучему телу, и заполнение (залечивание) пор имеет топологическую природу.

Образец 2, обладающий наибольшим разнообразием зерен (пластин) по размеру и коэффициенту формы, дает более плотную упаковку, чем те образцы, в которых пластины не отличаются большим разнообразием по этим параметрам микроструктуры. Однако для подтверждения подобного предположения требуется моделирование укладки зерен. Дело в том, что при вторичной рекристаллизации аномально ведут себя сразу несколько параметров: *A*, σ {*a*}

и $\sigma\{s\}$. Априори трудно сказать, изменение каких из этих параметров приводит к уплотнению керамики.

4.3. Моделирование укладки прямоугольников

К настоящему времени довольно подробно исследована укладка кругов и шаров [328]. Установлено, что степень заполнения объема образца выше в том случае, когда присутствуют круги/шары разных размеров, т.к. мелкие круги/шары стремятся заполнить промежутки между крупными. Рассчитаны соотношения диаметров и относительное количество кругов/шаров того или иного диаметра, дающие максимальную плотность упаковки [328]. Использование результатов моделирования кругов/шаров для описания укладки зерен керамики Y123 не представляется, к сожалению, возможным, т.к. зерна керамики Y123 имеют форму дисков, различающихся не только диаметром, но и отношением диаметра к толщине. В литературе мы не обнаружили работы, посвященные трехмерному моделированию упаковки дисков, так же как, впрочем, и работ по моделированию более простого двумерного случая - укладки прямоугольников. В связи с этим мы провели собственное моделирование.

На рисунке 4.6 представлена зависимость плотности упаковки (k) от среднего коэффициента формы прямоугольников (A). Средняя площадь пластин в каждой выборке S=1000 у.е. Вариация по коэффициенту формы в выборке отсутствует (σ {a}=0), т.е. подобраны прямоугольники строго определенного коэффициента формы. При этом рассмотрено влияние на плотность узкого (σ {s}~300) и широкого (σ {s}~1000) распределения прямоугольников по площади. Видно, что с увеличением A плотность упаковки уменьшается. При этом выборки с широким распределением прямоугольников по площади (σ {s}~1000) всегда имеют более плотную упаковку, чем выборки с узким распределением (σ {s}~300).

Ширина распределения прямоугольников по коэффициенту формы также влияет на плотность упаковки (рисунок 4.7). С увеличением $\sigma\{a\}$ плотность упаковки растет. Таким образом, результаты моделирования упаковки прямоугольников показали, что при прочих равных условиях рост среднего коэффициента формы *A* сопровождаются уменьшением плотности упаковки. Этот результат очевиден, поскольку более анизотропные прямоугольники должны паковаться менее плотно. С другой стороны, увеличение разнообразия прямоугольников по размеру и коэффициенту формы, напротив, способствует увеличению плотности упаковки, т.к. позволяет им лучше подстроиться друг под друга.





Рисунок 4.6-Зависимость плотности упаковки k от среднего коэффициента формы прямоугольников A

Рисунок 4.7-Зависимость плотности упаковки *k* от стандартного отклонения коэффициента формы прямоугольников σ{*a*}

4.4. Аномальный рост зерен как способ залечивания пор

Несмотря на то, что использованная нами модель раскроя - упаковки весьма упрощенная и имеет мало общего с реальной микроструктурой, она позволяет качественно понять общие топологические закономерности заполнения пространства частицами сложной формы. Важным результатом моделирования явилось то, что именно увеличение $\sigma\{a\}$, а не *A* приводит к росту плотности.

На основе результатов моделирования можно предложить следующий механизм залечивания пор в керамике Y123. При нагреве во всех состояниях происходит рост зерен. Контролирующим фактором роста зерен, по-видимому, является коалесценция по Оствальду частиц Y211 и пор. Рост зерен сопровождается непрерывными топологическими изменениями. В результате исчезновения одних зерен и роста других в контакт входят зерна, которые ранее не были соседями. Очевидно, что текущий уровень пористости напрямую зависит от размеров и формы встречающихся зерен. В образцах 1 и 3 рост зерен идет нормальным образом и распределения зерен как по размеру, так и по форме, узкие. В состоянии 2 (благодаря относительно небольшому содержанию Y211) развивается вторичная рекристаллизация, которая приводит к существенному увеличению разнообразия пластин по размеру и форме. Рост зерен с широким распределением по размеру и форме зерен приводит к более плотному заполнению пространства поликристалла, чем в образцах с узким распределением этих параметров. Другими словами, чем выше разнообразие пластин по форме и размеру, тем выше плотность материала.

При отжиге выше 975°С наблюдается увеличение пористости во всех состояниях, включая образец 2, в котором имела место вторичная рекристаллизация. Это можно объяснить



следующим образом. Во-первых, при приближении к точке m_1 количество жидкости в образце увеличивается, ее вязкость уменьшается, и она интенсивнее вытекает на подложку. Во-вторых, поскольку перитектическое плавление Y123 сопровождается не только образованием жидкости, но и кислорода, то вклад в увеличение пористости вносит также выделение кислорода. При высоких температурах процесс разрыхления образца, связанный с выделением жидкости и кислорода, доминирует над процессом залечивания пор, инициируемого вторичной рекристаллизацией, поэтому пористость увеличивается.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Во всем температурном интервале отжига (900-990°С) зерна керамики Y123 сохраняют пластинчатую форму. Достоверных примеров направленного роста зерен в сторону пор путем локального «выпучивания» плоской грани не обнаружено.

2. Залечивание пор наблюдается только при отжиге в интервале температур 900-975°С. Наиболее полное залечивание пор происходит в том случае, когда в образце развивается вторичная рекристаллизация, в ходе которой формируется микроструктура с широким распределением зерен по размеру и коэффициенту формы.

3. Корреляция плотности с шириной распределения зерен по размеру и коэффициенту формы свидетельствует о том, что керамика Y123 ведет себя подобно сыпучему телу. При росте микроструктуры с высоким разнообразием зерен по размеру и форме зёрна лучше подстраиваются друг к другу, пор становится меньше.

4. При отжиге при температуре выше 975°С пористость практически не зависит от параметров зерен и увеличивается во всех образцах, что связано с образованием большого количества жидкости и кислорода. В этом температурном интервале процесс разрыхления образца, связанный с выделением жидкости и кислорода, доминирует над процессом залечивания пор, инициируемого вторичной рекристаллизацией.

ГЛАВА 5 ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И ТЕКСТУРЫ ПРИ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ КЕРАМИКИ Y123

5.1 Преимущество кручения под давлением перед сжатием в получении острой текстуры в керамике Y123

Данный раздел посвящен сравнению возможностей двух методов деформации: сжатия и кручения под давлением для получения острой текстуры. На рисунке 5.1 показана зависимость фактора *F* и средней длины зерен от скорости и угла кручения (при кручении под давлением) и длительности сжатия (при сжатии).



Рисунок 5.1-Зависимость фактора *F* и средней длины зерен *L* керамики Y123 от режимов горячей деформации. Условные обозначения приведены в сносках справа

При деформации кручением под давлением наибольшая текстура формируется при меньшей скорости кручения, причем чем меньше скорость кручения ω , тем меньше оптимальный угол кручения α , например, при ω_1 =3,94×10⁻⁴ об/мин максимум *F*=0,965 достигается при α =30°, в то время как при ω_2 =1,66×10⁻³ об/мин максимуму *F*=0,887 соответствует α =105°. При деформации сжатием фактор *F* растет с увеличением времени испытания, но уровень текстуры

заметно слабее, чем после кручения под давлением. Максимум F=0,87 наблюдается после сжатия в течение 600 мин. Для сравнения, после деформации кручением под давлением с ω_1 такой же длительности (600 мин) F=0,943.



Рисунок 5.2-Кривая качания пика (002) образца, деформированного кручением под давлением по следующему режиму: $T_{\rm d}$ =1008°C, ω =3,94х10⁻⁴ об/мин, P=10 МПа, α =30°. ПШПВ=5,2°; F=0,965

Несмотря на то, что метод Лотгеринга (фактор F) широко используется для оценки степени базисной текстуры в ВТСП керамиках, метод кривой качания является более строгим [329]. На рисунке 5.2 представлена кривая качания образца, обладающего наиболее острой базисной текстурой (F=0,965). Степень совершенства базисной текстуры оценивали по полной ширине на полувысоте кривой качания (ПШПВ). Значение ПШПВ для этого образца равно 5,2°. С практической точки зрения важно знать соотношение между этими двумя параметрами (фактор F и ПШПВ), т.к. построение кривой качания более трудоемко, чем измерение фактора F. Знание такого соотношения позволит по фактору F оценить ПШПВ. На рисунке 5.3 представлена связь фактора F и ПШПВ, из которой видно, что она близка к линейной.



Рисунок 5.3-Взаимосвязь между значением ПШПВ кривой качания пика (002) и фактором *F* для деформированных образцов Y123

В образцах, деформированных сжатием, длина зерен больше, чем в образцах, деформированных кручением под давлением (рисунок 5.4).



Рисунок 5.4-Микроструктура керамики Y123 в плоскости перепендикулярной оси сжатия/кручения после деформации: (а-в) сжатие *T*=1008°С, *P*=10 МПа; (г-е) КГД при *T*_д =1008°С, ω₁=3,94×10⁻³ об/мин, *P*=10 МПа, г) α=22°, д) α=37°, е) α=105°. Время деформации: (а, г) - 2,5 ч, (б, д) – 5 ч, (в, е) –10 ч.

Причем эта разница тем больше, чем выше скорость кручения. При относительно малых длительностях сжатия (150 мин и 300 мин) длины зерен в центре и периферии образцов примерно одинаковые, однако при большой длительности сжатия (600 мин) длина зерен в центре образца становится больше, чем на периферии (рисунок 5.1б).

Средняя длина зерен при кручении под давлением ведет себя следующим образом. При кручении с большой скоростью ($\omega_2=1,66\times10^{-3}$ об/мин) величина *L* слабо растет с увеличением α (рисунок 5.1а), нет существенной разницы в длине зерен в центре и на периферии образцов (рисунок 5.56, в). При КГД с малой скоростью (ω_1) средние длины зерен в центре и на периферии образцов примерно одинаковые до $\alpha=30-40^{\circ}$ (рисунок 5.16, 5.46, в). Однако при $\alpha>40^{\circ}$ величина *L* в центре образцов становится заметно больше, чем на их периферии (рисунок 5.1 б).



Рисунок 5.5-Микроструктура керамики Y123: а) спеченной при 900°С и б), в) деформированной КГД по режиму: *T*_д=1008°С, ω₂=1,66×10⁻³ об/мин, *P*=10 МПа, α=90°; б) центр образца, в) периферия образца. Шлиф с поверхности, перпендикулярной оси сжатия/кручения

5.2 Микроструктура и текстура керамики Y123 после деформации кручением под давлением

Горячая пластическая деформация является одним из эффективных методов

преобразования микроструктуры и улучшения сверхпроводящих свойств объемных ВТСП материалов [328-336]. Деформация позволяет увеличить плотность дефектов, усилить текстуру, улучшить межзеренные контакты и увеличить энергию пиннинга магнитного потока, однако полученные свойства пока ниже тех, которые достигаются расплавным методом [199]. Вопервых, керамику У123 до сих пор деформировали такими методами, как горячая ковка [330-333], объемная штамповка [334], одноосное сжатие [227], экструзия [241]. Эти методы не позволяют деформировать на большие степени, а значит с их помощью трудно получить острую текстуру. Во-вторых, совершенно не изучен механизм формирования текстуры при деформации У123, что ограничивает осмысленный поиск условий образования высокоориентированной микроструктуры. Для изучения механизма текстурирования необходимо иметь возможность деформировать материал на большие степени, т.к. с увеличением степени деформации текстурные компоненты проявляются более четко. Поэтому отсутствие разработанных способов реализации больших деформаций, в свою очередь, сдерживает изучение механизма текстурирования. Для деформации ВТСП материалов на большие степени весьма перспективны сложные схемы деформации, в частности, кручение под давлением. Целью данного раздела работы является исследование влияния температуры деформации кручением под давлением на микроструктуру и базисную компоненту текстуры Y123.

5.2.1 Влияние температуры деформации

Как следует из данных дифференциально-термического анализа (рисунок 5.6) при температуре выше 898°С в материале присутствует жидкая фаза, причем ее количество зависит от температуры.



Рисунок 5.6-Кривая дифференциально-термического анализа недеформированного образца Y123. *T*₁ и *T*₂ – температуры начала и конца первого предплавления, *T*_{m1} и *T*_{m2} – температуры начала и конца макроскопического плавления фазы Y123, соответственно; *T*_{mo} – экстраполированная точка начала макроскопического плавления фазы Y123

В этой связи очевидно, что температура оказывает существенное влияние на микроструктуру и текстуру. Поэтому среди различных условий деформации в первую очередь исследовали влияние температуры деформации. На рисунке 5.7 представлена зависимость фактора *F* от температуры деформации при постоянной нагрузке 150 кгс и угле поворота 90°. В недеформированном образце текстура слабая *F*=0,14. На зависимости $F(T_A)$ четко наблюдаются четыре температурных интервала изменения *F*. В интервале температуры деформации 900-935°C фактор *F* растет от 0,33 до 0,65. При дальнейшем увеличении температуры деформации до 1000°C фактор *F* сохраняется относительно постоянным на уровне 0,65-0,68. В интервале температур деформации 1000-1020°C фактор *F* снова растет, достигая максимума *F*=0,89 при 1020°C. Выше 1020°C значение *F* уменьшается, достигая 0,85 при 1035°C.



Рисунок 5.7-Зависимость фактора F от температуры деформации. N=150 кгс, $\alpha=90^{\circ}$, $\omega=1,6\times10^{-3}$ об/мин

В исходном недеформированном состоянии микроструктура очень мелкая и близкая к равноосной (рисунок 5.8). Размеры наиболее крупных зерен не превышают 1-2 мкм.



Рисунок. 5.8-Микроструктура образца керамики Y123 до деформации Деформация существенно изменяет микроструктуру (рисунки 5.9-5.11).



Рисунок 5.9-Микроструктура образца керамики Y123 после деформации: T_{a} =910°С, а) центр, б) вблизи подложки, в) периферия образца T_{a} =960°С, г) центр, д) вблизи подложки, е) периферия образца. Шлифы изготовлены в плоскости параллельной оси кручения

По мере увеличения $T_{\rm A}$ равноосная микроструктура трансформируется в пластинчатую. Причем, как и в случае $F(T_{\rm A})$, наблюдаются четыре характерных температурных интервала изменений $L(T_{\rm A})$ и $H(T_{\rm A})$: 1) 900-935°C, 2) 935-1000°C, 3) 1000-1020°C и 4) 1020-1035°C. В четырех характерных температурных интервалах развития текстуры (рисунок 5.7) микроструктура следующая. В образце, деформированном при T=910°C, микроструктура смешанная: присутствуют как равноосные, так и пластинчатые зерна (рисунки 5.9а-в). Средний размер зерен заметно больше, чем в недеформированном состоянии. При 960°C микроструктура полностью пластинчатая, видна металлографическая текстура: зерна ориентированы базисной плоскостью перпендикулярно оси сжатия (рисунки 5.9г-е). В образцах, деформированных при 910°С и 960°С, границы зерен одинаково тонкие в различных частях образца.



Рисунок 5.10-Микроструктура образца керамики Y123 после деформации: T_{π} =1020°C, а) центр, б), в) вблизи подложки, г) периферия образца. а), б), г) в плоскости параллельной оси кручения, в) в плоскости перпендикулярной оси кручения

При 1020°С металлографическая текстура заметно острее (по крайней мере, в центре образца), а количество частиц фазы Y211 больше, чем в образце, деформированном при 960°С. Кроме того, при 1020°С появляется заметная разница между центром, областью вблизи подложек

и периферией образца в травимости границ зерен и толщине межзеренного пространства (рисунки 5.10). Если в центре образца границы зерен тонкие, то у подложек они широкие. На периферии образца толщина межзеренного пространства настолько большая, что зерна практически изолированы друг от друга. Различная толщина границ связана с различным количеством жидкой фазы в объеме образца. Меньше всего жидкости в центре образца, чуть больше у подложек и особенно много на периферии образца. При 1035°C границы зерен в центре образца также становятся толстыми (рисунок 5.11).



Рисунок 5.11-Микроструктура образца керамики Y123 после деформации: *T*_д =1035°C, а) центр, б) вблизи подложки, в) периферия образца. Шлифы изготовлены в плоскости параллельной оси кручения

Кроме того, при 1035°С выделяется заметно больше фазы Y211, чем при 1020°С. На рисунках 5.12а и б представлены зависимости размеров зерен (*L*, *H*) от температуры деформации. Видно, что, как и в случае $F(T_{\rm A})$, наблюдаются четыре характерных температурных интервала изменения *L* и *H*: 1) 900 – 935°С, 2) 935 – 1000°С, 3) 1000 – 1020°С и 4) 1020 – 1035°С. В интервале температур 900 – 935°С значения *L* и *H* растут, а в интервале 935-1000°С они практически постоянны. В интервале 1000-1020°С значения *L* и *H* вновь растут, причем размер зерен зависит от зоны образца. Наиболее интенсивный рост наблюдается на периферии образца, наименьший в центре.



Рисунок 5.12-Зависимость (а) средней длины *L* зерен, (б) средней ширины *H* зерен и (в) среднего коэффициента формы *A* зерен от температуры деформации *T*_д. Указаны границы 95% доверительного интервала

У подложек средний размер зерен имеет промежуточное значение. В интервале температур 1020-1035°С размеры зерен уменьшаются. При 1035°С не наблюдается такого разброса значений *L* и *H* в зависимости от зоны образца, как при 1020°С.

Коэффициент формы зерен *A* (рисунок 5.12в) растет только в интервале температур 900-935°C с 2 до 3,5. Выше 935°C и вплоть до 1035°C величина *A* практически не изменяется и сохраняется на уровне 3,5. Корреляции *A* с зоной образца не наблюдается.

5.2.2 Влияние давления, угла и скорости кручения

<u>Давление.</u> На рисунке 5.13. показано влияние давления в интервале 5-20 МПа при кручении на $\alpha = 90^{\circ}$ при T_{d} =1023°С на фактор *F*. Видно, что нет четкой зависимости от давления. При 5 и 15 МПа значение *F*=0,83. При 10 и 20 МПа текстура выше и составляет *F*=0,87. В дальнейшем деформацию проводили при постоянном давлении 10 МПа.



Рисунок 5.13-Зависимость фактора *F* от давления при T_{a} =1023°С, ω =1,66×10⁻³об/мин, α =90°

<u>Скорость кручения.</u> На рисунке 5.14 показано влияние скорости кручения на текстурируемость образцов при кручении на разный угол при температуре 1008°C.



Рисунок 5.14-Зависимость фактора *F* от скорости кручения ω при температуре деформации *T*_д=1008°C для различных углов кручения α. Верхняя ось абсцисс показывает время, необходимое для поворота на один градус при данной скорости кручения

Видно, что скорость кручения сильно влияет на фактор *F*. Для всех углов кручения повышение скорости кручения приводит к размытию текстуры. Фактор *F* также заметно увеличивается при уменьшении скорости кручения. Максимальное значение степени базисной текстуры получено при самой медленной скорости $\omega = 3.94 \cdot 10^{-4}$ об/мин.

<u>Угол кручения</u>. Угол кручения сильно влияет на текстуру. При всех трех исследованных температурах КГД фактор *F* сначала быстро растет с увеличением α , выходит на максимум при α =15-30°, далее уменьшается и выходит на постоянный уровень в районе α =90° (рисунок 5.15).



Рисунок 5.15-Зависимость фактора *F* от угла кручения α, для различных скоростей кручения при *T*_д=1008°С

Как было показано в разделе 5.2.1 наиболее высокий уровень текстуры был получен при T_{π} =1008°С. На рисунке 5.15 также показано влияние угла кручения на фактор *F* при двух скоростях кручения ω_1 =1,66×10⁻³ об/мин и ω_2 =3,94×10⁻⁴ об/мин и T_{π} =1008°С. При обеих скоростях максимум *F* формируется в районе 90°. При ω_1 и α =90° фактор *F*=0,87, а при ω_2 и α =90° фактор *F*=0,93. Уменьшение фактора *F* при больших углах кручения может быть связано с появлением большого числа частиц фазы Y211, которые мешают проскальзыванию зерен Y123.

5.2.3 Зернограничное проскальзывание по жидкой пленке - основной механизм формирования базисной текстуры при горячей деформации керамики Y123

Как было показано ранее (глава 3), необходимым условием начала роста зерен при отжиге керамики Y123, а также трансформации равноосной микроструктуры в пластинчатую, является наличие жидкости на границах зерен, которая появляется в районе 900°С [335]. В данной серии образцов предплавление также начинается в районе 900°С (рисунок 5.6), поэтому можно считать, что рост *L*, *H* и *A* при деформации Y123 в интервале 900-935°С также вызван выделением жидкости по границам зерен. Однако, в интервале температур деформации 935-1000°С рост зерен практически прекращается. Из кривой дифференциально-термического анализа (рисунок 5.6) видно, что при 935°С предплавление заканчивается и вплоть до 1000°С новая порция жидкости

не образуется. По-видимому, размер зерен зависит, в основном, не от температуры деформации, а от количества жидкости на границах зерен. Поэтому постоянство размеров зерен в интервале температур деформации 935 – 1000°С можно объяснить постоянством количества жидкости.

При температуре выше 1000°С начинается инконгруентное плавление фазы Y123 (рисунок 5.6) и количество жидкости на границах зерен увеличивается. Это приводит к тому, что выше температуры 1000°С размеры зерен начинают увеличивается, достигая своих максимумов при 1020°С. Но жидкость выделяется (или перераспределяется) неравномерно по объему образца. При температуре 1020°С количество жидкости увеличивается в направлении центр – область вблизи подложек - периферия образца, что и приводит к разнозернистости. При температуре 1020°С наименьшие размеры зерен наблюдаются в центре образца, а наибольшие - на периферии. Уменьшение L и H выше 1020°С связано с резким увеличением количества частиц Y211, которые сдерживают рост зерен и выравнивают микроструктуру в разных частях образца.

Величина фактора *F* растет по мере роста температуры деформации, что противоречит тому, что наблюдается в металлических материалах. В металлах текстура деформации формируется при относительно низких температурах. При увеличении температуры, и тем более, при приближении к предплавильной области, благодаря развитию множественного внутризеренного скольжения и/или зернограничного проскальзывания, текстура в металлах обычно размывается [336, 337]. В керамике Y123 наблюдается обратная тенденция, что указывает на иной, не связанный с внутризёренным дислокационным скольжением, механизм ориентации базисных плоскостей зерен перпендикулярно оси сжатия.

Причину формирования базисной текстуры, а также необычной зависимости $F(T_{n})$, следует искать в действующем механизме деформации. Как было показано в работе [241] основной механизм горячей деформации керамики Y123 - зернограничное проскальзывание (ЗГП). Это связано с тем, что в Y123 действуют всего две независимые системы скольжения дислокаций - [100](001) и [010](001). Поэтому критерий Ван Мизеса, требующий действия пяти независимых систем скольжения, не выполняется, и совместность деформации зерен отсутствует. Единственной возможностью аккомодации внутризеренного дислокационного скольжения и реализации высокой пластичности в этом материале является зернограничное проскальзывание. Учитывая это обстоятельство, формирование базисной текстуры логично объяснить развитием зернограничного проскальзывания. Но в этом случае необходимо учитывать форму зерен, т.к. форма зерен должна влиять на зернограничное проскальзывание и, как следствие, на степень текстуры. На рисунке 5.16 представлена зависимость степени базисной текстуры от коэффициента формы зерен F(A) для всех деформированных образцов.

Действительно, при A меньше трёх наблюдается четкая зависимость F(A): чем больше A, тем больше F. Однако, при A больше трёх зависимость F(A) нарушается. При T_{a} =900°C в

результате интенсивного ЗГП базисные плоскости почти равноосных (A~2) зерен занимают произвольное положение в пространстве, и текстура формируется слабая. По мере увеличения $T_{\rm A}$ выше 900°С увеличивается количество жидкости на границах зерен. Это сопровождается ростом зерен и коэффициента A. В отличие от равноосных зерен пластинчатые зерна, проскальзывая и разворачиваясь, стремятся расположиться осью [001] вдоль оси сжатия, что и приводит, в конечном итоге, к формированию базисной текстуры. В интервале температур 900-935°С величина A растет в 1,6 раза (с 2 до 3,2), поэтому растет и текстура (фактор F). В интервале температур 935-1000°С новая порция жидкости не образуется, коэффициент A не растет, F остается постоянным.



Рисунок 5.16-Зависимость фактора *F* от среднего коэффициента формы зёрен *A* деформированных образцов керамики Y123

При температуре выше 1000°С количество жидкости снова начинает увеличиваться. Несмотря на то, что выше 1000°С величина A практически не изменяется, F растет. Это обстоятельство свидетельствует о том, что F зависит не только от A, но и от количества жидкости на границе зерен. Жидкость двояко способствует росту F. Во-первых, жидкость способствует росту A [335], поэтому чем анизотропнее зерна, тем лучше они укладываются осью [001] вдоль оси сжатия. Во-вторых, независимо от формы зерен жидкость, смачивая границы зерен, облегчает зернограничное проскальзывание. Именно фактор облегчения зернограничного проскальзывания благодаря увеличению количества жидкости и является причиной роста F при относительно постоянной величине A выше 1000°С (рис. 5.7. и 5.16).

Выше температуры 1020°С резко возрастает количество частиц Y211. Частицы Y211, выделяясь по границам зерен Y123 затрудняют ЗГП и способствуют размытию текстуры выше 1020°С. Таким образом, уровень текстуры зависит от трех основных факторов: величины *A*, количества жидкости, объемной доли и размеров частиц Y211. Анизотропная форма зерен и жидкость способствуют формированию базисной текстуры, в то время как частицы Y211 размывают ее.
5.3. Влияние исходной микроструктуры Y123 на склонность к текстурированию при последующей деформации

5.3.1 Влияние температуры термолиза на формирование фазы Y123

<u>Термолиз.</u> Термолиз нитратного порошка $YBa_2Cu_3(NO_3)_n$ проводили в интервале температур *T*=600-900°С. При низких температурах (600 и 700°С) термолиз не приводит к формированию фазы Y123. После термолиза при *T*=750°С на дифрактограмме появляются пики, соответствующие фазе Y123, но сохраняется значительное количество пиков, присущих исходному нитратному порошку (рисунок 5.17).



Рисунок 5.17-Дифрактограммы нитратного порошка до и после термолиза при различных температурах: 1- YBa₂Cu₃O_{7-x}, 2- Ba-Cu-O и Y₂BaCuO₅, 3- CuO, 4- Cu₂O

Полное восстановление фазы Y123 происходит в интервале *T*=800-900°С. Термолиз при температуре 900°С приводит к появлению незначительного количества фаз Y211 и Ba-Cu-O. В дальнейшем термолиз проводили при *T*=800, 850 и 900°С.

<u>Спеченное состояние</u>. В образцах, полученных из порошка после термолиза при *T*=600-750°С, при спекании завершается реакция восстановления фазы Y123 (рисунок 5.18). Выделяющиеся при этом окислы азота не дают образцу достаточно уплотниться (рисунок 5.19). На рисунке 5.19 представлена зависимость относительной плотности образцов керамики Y123 от температуры спекания. С повышением температуры спекания плотность растет, достигая 84% при 905°С. Дальнейшее повышение температуры спекания не приводит к увеличению плотности, она сохраняется на уровне 82-84% [338].



Рисунок 5.18-Дифрактограмма образцов Y123, подвергнутых термолизу при различных температурах и последующему спеканию при температуре 900°С



Рисунок 5.19-Изменение плотности образцов, подвергнутых термолизу при различных температурах, от температуры спекания

5.3.2 Влияние температур термолиза и спекания на микроструктуру

Исследование микроструктуры полированных шлифов показало, что существуют три характерные температурные области спекания, различающиеся морфологией и распределением пор в керамике. После спекания при температуре ниже 900°С (первая область) в керамике присутствуют поры, имеющие протяженную, извилистую форму и большинство из них соединены друг с другом (рисунок 5.20а). Поскольку при температуре ниже 900°С спекание происходит по твердофазному механизму, образуется достаточно однородная мелкозернистая равноосная микроструктура с высокой пористостью.

110



Рисунок 5.20-Микроструктура керамики Y123 после спекания при температуре: a) 890°С, б) 900°С, в) 905°С, г) 920°С. Цифрами 1 и 2 отмечены области «плотной» и «рыхлой» микроструктуры соответственно. *Т*=850°С. Полированный шлиф

Спекание в интервале температур 900-905°С (вторая область) приводит к исчезновению части пор. Оставшиеся поры приобретают более равноосную форму (рисунок 5.20б). Другим характерным признаком второй области является крайне неоднородное распределение пор в образце. В образцах появились участки размером до 10 мкм с повышенной плотностью, окруженные рыхлыми участками (рисунки 5.20б и в). Спекание при температуре 905°С и выше (третья область) приводит к практически полному изолированию пор друг от друга в результате их коалесценции. Большинство пор приобретает равноосную форму (рисунки 5.20в и г).

Исследование травленых шлифов показало, что температура спекания оказывает заметное влияние на тип микроструктуры. При спекании в первой температурной области зерна Y123 мелкие (менее 1 мкм) и имеют преимущественно равноосную форму (рисунок 5.21а). Во второй температурной области микроструктура имеет смешанный равноосно-пластинчатый тип (дуплексная микроструктура). В областях с высокой пористостью зерна мелкие и преимущественно равноосные, в то время как в плотных участках зерна крупнее и имеют пластинчатую форму (рисунок 5.21б). Спекание в третьей температурной области приводит к формированию однородной преимущественно пластинчатой микроструктуры (рисунок 5.21в).

5.3.3 Роль направленного роста зерен в формировании текстуры при деформации

Исходная микроструктура, сформированная в различных температурных областях спекания, оказывает существенное влияние на микроструктуру и текстуру деформированных образцов. Горячую деформацию таблеток проводили по режиму КГД на α =0. Выбор конечной температуры деформации (1008°C) обусловлен тем, что именно при такой температуре получено максимальное значение фактора *F* (рисунок 5.7) [10].

Микроструктура всех деформированных образцов пластинчатая. Однако в образцах, спеченных во второй температурной области, зёрна крупнее, чем в образцах, спеченных в других температурных областях (рисунки 5.21 г и е). Зависимость средней длины зерен деформированных образцов ($L_{\rm A}$) от температуры спекания для различных температур термолиза представлена на рисунке 5.22. Близкую температурную зависимость демонстрирует текстура деформированных образцов.

В первой температурной области спекания $L_{\rm A}$ после деформации практически не изменяется и составляет 3,4-4,3 мкм. Значение фактора *F* составляет около 0,4. При увеличении температуры спекания с 900 до 910°C значение $L_{\rm A}$ растет до 5,7 мкм, а *F* растет до 0,57 для образцов, полученных после термолиза порошка при 800°C (рисунок 5.22а). Для образцов, полученных из порошка после термолиза при 850°C, максимальное значение $L_{\rm A}$ при спекании при *T*=905°C выросло до 10,3 мкм, а фактор *F* увеличился до 0,68 (рисунок 5.22б).

Максимальное значение L_{π} =10,2 мкм для образцов, компактированных из порошка после термолиза при температуре 900°С, получено при спекании при *T*=910°С. Уровень текстуры составил *F*=0,7 (рисунок 5.18в).

Повышение температуры спекания до 920°С приводит к снижению L_{d} до 4,7- 5,9 мкм и фактора *F* до 0,3-0,52 для всех образцов, независимо от температуры термолиза. Как следует из полученных результатов, микроструктура спеченных образцов, определяемая температурой спекания, существенно влияет на микроструктуру и текстуру деформированных образцов. Наибольший размер зерен L_{d} и наиболее острая текстура при горячей деформации формируются в образцах с исходно дуплексной микроструктурой, полученных спеканием во второй температурной области.

Каким образом формируется такая микроструктура? По-видимому, наиболее важной первичной структурной особенностью этих образцов, приводящей к последующим различиям в размере и морфологии зерен, является неоднородная пористость.

Неоднородная пористость, характеризующаяся сосуществованием плотных и рыхлых зон, формируется вблизи границы перехода открытая-закрытая пористость. Формирование неоднородной пористости можно объяснить следующим образом. Как показали исследования дифференциально-термического анализа, в керамике Y123 в интервале температур 898-930°C происходит образование тонкой жидкой пленки на границах зерен в результате плавления эвтектик e_1 , e_2 и перитектики p_1 (см. рисунок 5.6) [339]. Благодаря жидкости исходно равноосные зерна керамики Y123 трансформируются в пластины, которые растут по механизму коалесценции по Оствальду (см. главу 3) [227]. Ниже температуры 900°C (таблица 1.4) спекание идет по твердофазному механизму, поэтому образуется достаточно однородная мелкозернистая равноосная микроструктура с высокой пористостью.



Рисунок 5.21-Микроструктура керамики Y123 после спекания (а, б, в) и спекания с последующей горячей деформации (г, д, е). Спекание: а) и г), при 880°С, б) и д) при 905°С, в) и е) при 920°С. Шлифы после травления



Рисунок 5.22-Зависимость длины зерен недеформированных образцов L и деформированных образцов L_{π} и фактора F от температуры спекания после термолиза при T: а) 800°С, б) 850°С, в) 900°С

При спекании во второй температурной области жидкость образуется не везде, поэтому часть областей в материале спекается по жидкофазному механизму, а другая часть - по твердофазному. В местах образования жидкости материал быстро уплотняется, и там зарождаются зерна пластинчатой формы. В остальной же части образца сохраняется равноосная мелкозернистая микроструктура и высокая пористость. Действие двух механизмов спекания приводит к образованию дуплексной микроструктуры. При спекании в третьей температурной области (выше 905°C) жидкости образуется больше, плотных участков также становится больше, поэтому формируется однородная полностью пластинчатая микроструктура.

Как было показано в части 5.2.3 основным механизмом деформации керамики Y123

является зернограничное проскальзывание [337, 340]. При действии зернограничного проскальзывания величина текстуры существенно зависит от формы зерен. В керамике с равноосной микроструктурой текстура не образуется, т.к. равноосные зерна, проскальзывая, занимают произвольную ориентацию в пространстве. Базисная текстура формируется только в том случае, когда микроструктура пластинчатая. Под действием приложенного напряжения пластины разворачиваются осью (001) параллельно оси сжатия.

Действием зернограничного проскальзывания можно объяснить формирование текстуры в образцах с исходно однородной равноосной и пластинчатой микроструктурой. Однако в образцах с дуплексной структурой одним лишь действием зернограничного проскальзывания объяснить формирование текстуры невозможно. Очевидно, что в этих образцах существенный вклад в формирование текстуры вносит направленный рост пластин. Рассмотрим особенности эволюции микроструктуры и текстуры при горячей деформации с учетом того, что в материалах, склонных к образованию пластин, движущая сила роста зерен связана не только с разницей в размере растущих и поглощаемых зерен, но и анизотропией поверхностной энергии зерен [341]. При деформации образцов, спеченных в первой температурной области, равноосные зерна трансформируются в пластины, но распределение их по размерам сохраняется относительно узким и одномодальным (рисунок 5.23). Поскольку зерна примерно одного размера и одного типа (пластины), то движущая сила роста зерен невысокая.



Рисунок 5.23-Распределение зерен по размеру *L* в образцах керамики Y123 после спекания при различных температурах. Температура термолиза 850°C

В итоге рост зерен при деформации незначителен. Рост текстуры связан, в основном, с действием зернограничного проскальзывания, стремящегося развернуть пластины осью (001) вдоль направления сжатия. Аналогичная картина наблюдается и в образцах, спеченных в третьей температурной области. Несмотря на то, что исходная микроструктура была полностью пластинчатая, размеры пластин имеют близкие значения. Поэтому движущая сила роста зерен в этом случае также невелика и рост зерен при деформации слабый. Прирост текстуры связан, в-основном, с действием зернограничного проскальзывания. Иная ситуация наблюдается при деформации образцов с исходно дуплексной микроструктурой. В такой микроструктуре

движущая сила роста крупных пластин, сформировавшихся при спекании, по крайней мере, в начальный момент деформации, высокая, т.к. они заметно превосходят зерна мелкозернистой матрицы в размерах и отличаются от них типом границ зерен. Известно, что торцевые границы крупных пластин, растущих в мелкозернистую равноосную матрицу, отличаются очень высокой подвижностью. Рост таких пластин до аномально крупных размеров известен в литературе как *anisotropic grain growth* [340, 341].

Формирование острой текстуры в образцах с исходно дуплексной микроструктурой можно описать следующим образом. Под действием приложенных напряжений крупные пластины, сформировавшиеся при спекании, путем зернограничного проскальзывания разворачиваются осью (001) вдоль оси сжатия и быстро растут в сторону мелкозернистой матрицы. Благодаря тому, что скорость нагрева под давлением довольно высокая (10°С/мин), разница в размерах зерен, заложенная при спекании, в-основном, сохраняется и при деформации. Объемная доля крупных ориентированных пластин быстро растет, особенно в начальный момент деформации, когда равноосные зерна матрицы еще не успели в основной своей массе превратиться в пластины. Даже тогда, когда равноосная матрица становится пластинчатой, сохраняется движущая сила для роста крупных пластин, связанная с разницей в размерах пластин. Поэтому в деформированных образцах с исходно дуплексной микроструктурой средний размер зерен в 2-3 раза выше, чем в образцах с исходно однородной равноосной или однородной пластинчатой микроструктурой. В результате увеличения объемной доли ориентированных пластин формируется и более острая текстура.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Горячее кручение под давлением позволяет получить более острую базисную текстуру, чем сжатие. При кручении под давлением наибольшая текстура формируется при меньшей скорости кручения, причем, чем меньше скорость кручения, тем меньше оптимальный угол кручения. Наибольшая текстура (*F*=0,965; ПШВШ – полная ширина на полувысоте - 5,2°) получена в образце, деформированном при следующих условиях: $T_{\rm A}$ =1008°C, ω =3,94x10⁻⁴ об/мин, α =30°.

2. Спекание в температурной области появления первой жидкости (точки *e*₁ и *e*₂) приводит к формированию в керамике трех типов микроструктуры: однородной равноосной, дуплексной

и однородной пластинчатой. Горячая деформация образцов с дуплексной микроструктурой сопровождается формированием наиболее острой базисной текстуры. Полученные результаты

свидетельствуют о том, что при горячей деформации керамики базисная текстура может формироваться благодаря действию двух механизмов: зернограничного проскальзывания зерен пластинчатой формы и направленного роста пластин.

ГЛАВА 6 ОДНОРОДНОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ И ТЕКСТУРЫ Y123 ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

6.1 Однородность микроструктуры и текстуры по толщине образца

В образцах после деформации КГД текстура по высоте образца неоднородная (рисунок 6.1). Трение вблизи подложек приводит к снижению текстуры в этой зоне по сравнению с центром образца. Рисунок 6.16 показывает, что давление слабо влияет на распределение текстуры по высоте образца.



Рисунок 6.1-Распределение фактора *F* по толщине деформированного образца: а) $T_{\rm A}$ =1023°C, ω =1,6x10⁻³ об/мин, α =90°, *N*=1500 H, P=23 МПа; б) $T_{\rm A}$ =1023°C, ω =1,6x10⁻³ об/мин, α =90°, *P*=5, 10, 15 МПа; в) $T_{\rm A}$ =1008°C, ω =3,94x10⁻⁴ об/мин, α =30°, *P*=10 МПа. Δ_0 - высота образца после деформации, Δ – рассматриваемое сечение образца

Учитывая то обстоятельство, что в центре образца текстура достаточно однородная, все шлифы для рентгеноструктурных исследований готовили путем сошлифовки 45% высоты образца от нижней подложки.

6.2 Однородность микроструктуры и текстуры вдоль радиуса образца

На рисунке 6.2 представлены дифрактограммы центральной и периферийной части образца с максимальной базисной текстурой. Видно, что на дифрактограмме, полученной с центральной части образца, интенсивность основного пика (110), (103), (013) несколько выше, чем с периферийной части образца. Чем выше высота основного пика, тем ниже уровень базисной текстуры. На периферии F=0.97, в то время как в центральной области F=0.95.



Рисунок 6.2-Дифрактограмма Y123 после КГД при T_{a} =1008°С, ω =3,94·10⁻⁴ об/мин, α =30°

6.2.1 Исследование однородности текстуры в керамике Y123 методами EBSD

На рисунке 6.3 показано изменение средней длины зерен вдоль радиуса образцов после КГД на $\alpha=0^{\circ}$ (*F*=0,435), $\alpha=30^{\circ}$ (*F*=0,956) и $\alpha=60^{\circ}$ (*F*=0,883); $\omega=3,94\times10^{-4}$ об/мин, *P*=10 МПа, $T_{\pi}=1008^{\circ}$ С. Из полученных результатов, видно, что в образце после КГД на $\alpha=0^{\circ}$ длина зерен в



Рисунок 6.3-Зависимость локальной длины зерен от расстояния от центра образца после КГД на α =0°, 30°, 60°; T_{π} =1008°С, P=10 Мпа, ω =3,94х10⁻⁴ об/мин

~1,5 раза меньше, чем после КГД на 30° и 60°. Встал вопрос: какие зерна ответственны за формирования текстуры? С этой целью исследовали изменение параметров зерен различных ориентировок вдоль радиуса деформированного образца. На рисунках 6.4-6.6 показано изменение длины зерен различной ориентировки вдоль радиуса образца. Также на рисунках показано изменение локальной степени деформации. Видно, что локальная степень деформации меняется довольно значительно – от e=0,9 в центре образца до 2 и 3,5 после КГД на α=30° (рисунок 6.5a) и α=60° (рисунок 6.6a), соответственно. В то же время локальная длина зёрен обоих образцов изменяется незначительно (в пределах L=8-12 мкм), что находится в пределах ошибки измерения. Это довольно неожиданный результат. Как известно, при КГД накопленная деформация сильно отличается в разных местах образца. Она имеет наименьшее значение в центре и максимальное – на краю образца. Например, в деформированном КГД никеле спектры разориентировок, размеры структурных элементов, а также микротвердость существенно зависят от места на радиусе образца [223]. Вместо ожидаемого сильного изменения длины зерен в зависимости от расстояния до центра мы видим, что длина зерен практически не зависит от расстояния до центра образца. Столь неожиданный результат, по-видимому, объясняется строением керамики.



Рисунок 6.4-Зависимость локальной длины зерен (*L*) и степени деформации от расстояния до центра образца после КГД на α=0°: а) зоны (001) и 1-2-3, степень деформации, б) зоны (001) и 4-5-6, в) зоны (001) и 7-8-9. Диаметр деформированного образца 12 мм. *T*_д=1008°C, *P*=10 Мпа, ω=3,94х10⁻⁴ об/мин



Рисунок. 6.5-Зависимость локальной длины зерен (*L*) и степени деформации от расстояния до центра образца после КГД α=30°: а) зоны (001) и 1-2-3, степень деформации, б) зоны (001) и 4-5-6, в) зоны (001) и 7-8-9. Диаметр деформированного образца 14 мм. *T*_д=1008°C, *P*=10 МПа, ω=3,94х10⁻⁴ об/мин





Рисунок 6.6-Зависимость локальной длины зерен (*L*) и степени деформации от расстояния от центра образца после КГД на α=60°: а) зоны (001) и 1-2-3, степень деформации, б) зоны (001) и 4-5-6, в) зоны (001) и 7-8-9. Диаметр деформированного образца 15 мм. *T*_д=1008°C, *P*=10 МПа, ω=3,94х10⁻⁴ об/мин

Дело в том, что при температуре выше *T*=900°С на границах зерен керамики присутствует тонкая пленка жидкости, т.е. при температуре выше 900°С керамика ведет себя как твердожидкое тело [342]. Большинство зерен керамики при температуре деформации покрыто тонкой пленкой жидкости, поэтому совместность деформации соседних зерен отсутствует. Учитывая, что основной механизм деформации керамики – зернограничное проскальзывание по тонкой пленке жидкости [1], размер зерен слабо зависит от степени деформации.

Рассмотрим теперь, как меняются в зависимости от расстояния до центра образца параметры локальной текстуры. Локальную текстуру снимали с участков, находящихся на расстоянии r от центра образца. Площадь таких участков составляла около $120 \times 120 \text{ мкm}^2$. Для описания локальной текстуры использовали два параметра: 1) относительное количество зерен, находящихся на расстоянии r от центра образца, ориентировки которых попадают в определенную зону стандартного стереографического треугольника N(r); 2) относительная доля площади зерен, находящихся на расстоянии r от центра образца, ориентировки которых попадают в определенную зону стандартного стереографического треугольника N(r); 2) относительная доля площади зерен, находящихся на расстоянии r от центра образца, ориентировки которых попадают в определенную зону стандартного стереографического треугольника S(r). На рисунках 6.7-6.9 представлены зависимости N(r) для образцов после КГД на $\alpha=0^\circ$, 30° и 60° . Рассмотрим сначала образец после КГД на $\alpha=0^\circ$ (рисунок 6.7). Зона (001), определяющая уровень текстуры, дана как реперная.

Количество зерен, приходящееся на каждую из зон, одинаково и практически не зависит от *r*, что свидетельствует о низком уровне текстуры. Низкий уровень текстуры также виден из обратных полюсных фигур (рисунок 6.13а).

Совсем другая картина наблюдается в образцах после кручения на $\alpha=30^{\circ}$ (образец с высокой средней текстурой, *F*=0,956). Зависимости *N*(*r*) для зон (001) и 1-2-3 изменяются согласованно (рисунок 6.8). Минимум *N*(*r*) приходится на интервал *r*=2-3 мм. На этот же интервал приходится максимум небазисных ориентировок (зоны 7-8-9), т.е. наиболее далеких от ориентировки (001) (рисунок 6.8в). Обращает на себя внимание низкая доля зерен с ориентировками в зонах 4-6 (рисунок 6.8б) и в зоне 9 (рисунок 6.8в), которая почти не зависит от *r*.

Таким образом, в образце с высокой средней текстурой (F=0,956) существует кольцо с небазисной текстурой, расположенное в интервале r=2-3 мм. В образце со слабой средней текстурой (F=0,883) наблюдается примерно та же картина, хотя и с некоторыми отличиями. Так же, как и в предыдущем образце, присутствует кольцо с небазисной текстурой, которое расположено в интервале r=1,6-3 мм (рисунки 6.9а и в). Величина N(r) для зон 4-5-6 (рисунок 6.96), также, как и в предыдущем образце, почти не зависит от r.

123



Рисунок 6.7-Зависимости долей зерен с различной ориентировкой (N(r)) от расстояния от центра образца после КГД на α =0°: а) зоны (001) и 1-2-3, б) зоны (001) и 4-5-6, в) зоны (001) и 7-8-9. Диаметр деформированного образца 12 мм. T_{π} =1008°С, P=10 МПа, ω =3,94х10⁻⁴ об/мин



Рисунок 6.8-Зависимости долей зерен с различной ориентировкой (N(r)) от расстояния от центра образца после КГД на α =30°: а) зоны (001) и 1-2-3, б) зоны (001) и 4-5-6, в) зоны (001) и 7-8-9. Диаметр деформированного образца 14 мм. T_{π} =1008°С, P=10 МПа, ω =3,94x10⁻⁴ об/мин



Рисунок 6.9-Зависимости долей зерен с различной ориентировкой (N(r)) от расстояния от центра образца после КГД на α =60°: а) зоны (001) и 1-2-3, б) зоны (001) и 4-5-6, в) зоны (001) и 7-8-9. Диаметр деформированного образца 15 мм. T_{π} =1008°С, P=10 МПа, ω =3,94x10⁻⁴ об/мин

На рисунках 6.10 - 6.12 представлены зависимости *S*(*r*) после КГД на α=0°, α=30° и α=60°. Здесь также видны кольца небазисной текстуры в образцах после КГД на α=30° и 60°.

Как видно, характер изменения обоих параметров N(r) и S(r), в целом, одинаков. Это связано с тем, что длина зерен слабо зависит от r. Особенно хорошо это видно на образце, подвергнутом КГД на α=0°. Из сравнения рисунков 6.7 и 6.10 видно, что диапазоны изменения N(r) и S(r) совпадают. Однако, обращает на себя внимание то обстоятельство, что кривая N(r) для зоны $\{001\}$ проходит ниже кривых N(r) для зон 4-9, но кривая S(r) для зоны $\{001\}$ проходит выше, чем *S*(*r*) для остальных зон. Это свидетельствует о том, что зерна с ориентировкой (001) имеют большую площадь при практически одинаковой с другими ориентировками длине, что очевидно, т.к. зерна Y123 представляют собой пластины, широкая грань которых параллельна плоскости (001). При текстурировании широкая грань зерен укладывается перпендикулярно оси сжатия/кручения. Это приводит к формированию слабой аксиальной текстуры (рисунок 6.13а). В образце после КГД на $\alpha=30^{\circ}$ также качественно схожи зависимости N(r) и S(r). Но есть некоторые количественные отличия. Для зоны $\{001\}$ численные значения S(r) выше, чем N(r). Это можно объяснить тем, что зерна с ориентировкой (001) шире, чем зерна других ориентаций (рисунки 6.56 и в). В то же время численные значения N(r) и S(r) для кольца с небазисной текстурой почти совпадают. Обращает на себя внимание тот факт, что N(r) и S(r) для зон 1, 2 и 3 изменяются согласованно (рисунки 6.8а и 6.11а), в то время как для зон 7, 8 и 9 согласованного изменения не наблюдается (рисунки 6.8в и 6.11в). Зерна с ориентировками зон 8 и 9 практически не вносят вклад в формирования кольца с небазисной текстурой. Основной вклад в формирование кольца с небазисной текстурой вносят зёрна, ориентировка которых принадлежит зоне 7 (рисунок 6.13в), что соответствует углу (010) стереографического треугольника (Глава 2, рисунок 2.6). Другими словами, размытие текстуры происходит в результате разворота зерен большой гранью параллельно оси сжатия/кручения.

Увеличения угла поворота до $\alpha = 60^{\circ}$ приводит к размытию текстуры. Длина зерен зоны (001), также, как и в образце после КГД на α=0°, несколько выше, чем длина зерен других зон. Для зоны (001) численные значение N(r) выше, чем S(r), особенно на периферии образца (r=3,5-5 мм) (рисунки 6.6б и в). Для образца после КГД на α=60° изменения N(r) и S(r) для зон 1, 2 и 3 происходят согласованно, так же, как и в предыдущих образцах. Следует отметить, что вклад в формирование кольца с небазисной текстурой вносят не только зёрна, соответствующие зоне 7, но и зёрна, соответствующие зонам 8 и 9, что отражается на обратной полюсной фигуре (рисунок 6.13г). На рисунке. 6.14 показаны EBSD карты с участков на плоскости шлифа, параллельного сжатия/кручения, с соответствующих участков плоскости оси а также шлифа, перпендикулярного оси сжатия/кручения. Формирование кольца с небазисной текстурой показано на рисунке 6.14б).



Рисунок 6.10-Изменение доли различных ориентировок (*S*(*r*)) в зависимости от расстояния от центра образца после КГД на α =0°: а) зоны (001) и 1-2-3, б) зоны (001) и 4-5-6, в) зоны (001) и 7-8-9. Диаметр образца 12 мм. *T*_д=1008°C, *P*=10 Мпа, ω =3,94x10⁻⁴ об/мин



Рисунок 6.11-Изменение доли различных ориентировок (S(r)) в зависимости от расстояния от центра образца после КГД на α =30°: а) зоны (001) и 1-2-3, б) зоны (001) и 4-5-6, в) зоны (001) и 7-8-9. Диаметр образца 14 мм. T_{α} =1008°С, P=10 Мпа, ω =3,94х10⁻⁴ об/мин



Рисунок 6.12-Изменение доли различных ориентировок (S(r)) в зависимости от расстояния от центра образца после КГД на α =60°: а) зоны (001) и 1-2-3, б) зоны (001) и 4-5-6, в) зоны (001) и 7-8-9. Диаметр образца 15 мм. T_{α} =1008°С, P=10 Мпа, ω =3,94х10⁻⁴ об/мин



Рисунок 6.13-Обратные полюсные фигуры с локальных участков после КГД: а) α=0°, б-в) α=30° и г-д) α=60°. б) и г) для участка с максимальной текстурой (F=0,965), в) и д) для участка с минимальной текстурой (F=0,883)

Исследование микротекстуры вдоль радиуса образца в двух плоскостях, параллельной и перпендикулярной оси кручения, позволило определить степень ограниченности аксиальной текстуры (рисунок 6.14). В центре образца формируется аксиальная неограниченная текстура (рисунок 6.14а). О неограниченности текстуры свидетельствует размытый максимум на обратной полюсной фигуре между полюсами (010) и (110). По мере продвижения к краю образца (рисунки6.14б и г) текстурный максимум все более локализуется у полюса (110), что свидетельствует о том, что текстура переходит к ограниченному типу - вдоль радиуса образца ориентируется ось [110] (рисунок 6.14г).



находится на расстоянии 2 мм от центра образца

Поэтому наиболее высокую плотность критического тока следует ожидать на краю образца, где формируется текстура ограниченного типа. Поскольку плотность критического тока в ВТСП керамике зависит от углов разориентировки границ зерен [75, 76], то для более полного описания микроструктуры, формирующейся при деформации, были построены распределения углов разориентировки границ зерен (функции распределения разориентировок)

На рисунке 6.15 показано распределение углов разориентировки в недеформированном образце. Распределение равномерное во всем исследованном диапазоне углов от 2° до 100° . В распределении преобладают большеугловые границы с разориентировкой более 35° . Суммарное количество малоугловых границ (углы разориентировки от 2° до 10°) не превышает 5%.



Рисунок 6.15-Распределение углов разориентировки границ зерен в недеформированном образце Y123

Распределение углов разориентировки в различных участках деформированного образца с F=0,965 представлено на рисунке 6.16. Для всех участков деформированного образца характерно отсутствие границ с углом разориентировки более 50°, что вполне логично для образца с аксиальной текстурой (001) и кубической кристаллографической решеткой. В центре образца (рисунок 6.16а) распределение равномерное, количество малоугловых границ составляет около 20%. На участке с небазисной текстурой (рисунок 6.16б) распределение углов разориентировки более 5-6° и 31-32° количество границ возрастает до 6-7%. Суммарное количество малоугловых границ достигает 30%. На расстоянии 4,2 мм от центра образца (рисунок 6.16в) распределение имеет один максимум в интервале углов 2-3°, а далее распределение равномерное. Доля малоугловых границ составляет 32%.

На краю образца доля границ в каждом интервале диапазона углов от 20° до 45°, за исключением небольшого максимума в интервале 44-45°, не превышает 1%, что заметно меньше, чем на других участках образца (рисунок 6.16г). В интервал углов разориентировки 2-3° попадает 31% границ зерен, причем это значение является максимумом всего распределения. Суммарная доля малоугловых границ на краю образца составляет 56%.



Таким образом данные по распределению углов разориентировки согласуются с данными по текстуре. Высокую плотность критического тока следует ожидать на краю образца, где доля малоугловых границ превышает 50%. Исследование микроструктуры шлифа, плоскость которого параллельна оси сжатия/кручения, показало, что существование участка с небазисной текстурой, по-видимому, связано с образованием волнообразной (гофрированной) структуры (рисунке6.17). Такая структура возникает из-за стесненности деформации при КГД. Благодаря резкому изменению скорости течения материала в определенном слое образца (например, из-за влияния крупной частицы фазы Y211), возникает сильная разница в скоростях течения соседних слоев материала.



Рисунок 6.17-Волнообразная структура в керамике Y123 после КГД на α=30°. Плоскость шлифа параллельна оси сжатия/кручения. EBSD карта в режиме BC контраста

При условии стесненности деформации разница, возникшая в скоростях течения соседних слоев, может привести к образованию волнообразной структуры. Такие волнообразные участки микроструктуры наблюдали ранее на другой ВТСП керамике – Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d} вблизи крупных частиц вторичных фаз [260].

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

1. В керамике Y123, деформированной горячим кручением под квазигидростатическим давлением, степень деформации *е* вдоль радиуса образца увеличивается от 0,9 до 3,5. Несмотря

на это средние длины зерен всех кристаллографических ориентировок практически не зависят от расстояния от центра образца и находятся в интервале *L*=8 – 12 мкм.

2. Текстура вдоль радиуса образцов неоднородная. В образцах после КГД (как с высокой - F=0,965, так и низкой средней текстурой - F=0,883) присутствует кольцеобразный участок с небазисной текстурой. В образце с высокой средней текстурой этот участок расположен в интервале расстоянии 3,4-5 мм до центра образца, в то время как в образце с низкой средней текстурой – в интервале расстояний 0,6 – 3,4 мм от центра образца. Существование такого участка связано с образованием волнообразной (гофрированной) структуры из-за стесненности деформации при КГД.

3. В образце, подвергнутом КГД на α=0°, кольцеобразный участок с небазисной текстурой не обнаружен.

4. Усиление текстуры сопровождается изменением распределения углов разориентировки. В недеформированном образце наблюдается равномерное распределение углов разориентировки в диапазоне углов от 2° до 100°. Наиболее высокую плотность критического тока следует ожидать на краю образца с F=0,965, где практически отсутствуют границы с углом разориентировки более 50°, а доля малоугловых границ (углы разориентировки от 2° до 10°) достигает 56%.

ГЛАВА 7 АНОМАЛЬНЫЙ РОСТ ЗЕРЕН В КЕРАМИКЕ Y123 ПРИ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Деформация КГД позволяет получить острую базисную текстуру в ВТСП керамике Y123. В 5 главе было показано, что максимум текстуры (F=0,965) формируется при температуре деформации T_{a} =1008°C и угле кручения α =30° [339]. Анализ структуры деформированных образцов показал, что в них часто наблюдаются аномально крупные зерна (АКЗ) (рисунок 7.1). Так при средней длине зерен L=10 мкм длина некоторых АКЗ может достигать l=300-500 мкм. Коэффициент формы АКЗ, как правило, составляет a=5 – 7, но встречаются зерна и с a=20, причем толщина этих зерен незначительно отличается от толщины зерен мелкозернистой матрицы (МЗМ). Следует отметить, что АКЗ часто имеют трещины вдоль длинной стороны (рисунок 7.16).



Рисунок 7.1-Аномально крупные зерна в керамике Y123 после КГД при *T*_д=1008°C, α=30°, *v*_{охл}=5°C/мин: а) прямолинейной формы (EBSD изображение); б) криволинейной формы (обратно-отраженные электроны)

На рисунке 7.2 представлены распределения зерен по длине для образцов, деформированных КГД на углы кручения α =5-45° и охлажденных с $v_{\text{охл}}$ =5 град/мин. Видно, что распределение бимодальное: первый максимум наблюдается при $l_1 \approx 9,5$ мкм, а второй при $l_2 \approx 65$ мкм.

7.1 Влияние режима охлаждения на плотность и размер аномальных зерен



Рисунок 7.2-Распределения зерен по длине в образцах Y123, деформированных КГД на различные углы кручения α. На вставке цифрами указаны значения α. Режим КГД: *T*_д=1008°C, ω=3,94×10⁻⁴ об/мин, *v*_{охл}=5°C/мин

Скорость охлаждения в интервале $v_{\text{охл}}=5-80^{\circ}$ С/мин практически не влияет на текстуру и параметры микроструктуры: фактор *F*, значения *L* и *A* для M3M и AK3 (рисунок 7.3) а также *n* для AK3 находятся примерно на одном уровне (рисунок 7.4).



Рисунок 7.3-Влияние скорости охлаждения *v*_{охл} после КГД при *T*_д=1008°С, α=30° на средние длину *L* и коэффициент формы зерен *A* мелкозернистой матрицы (M3M) и аномально крупных зерен (AK3)

Рисунок 7.4-Зависимости фактора F и плотности аномально крупных зерен n от скорости охлаждения $v_{\text{охл}}$ после КГД при $T_{\text{д}}$ =1008°C, α =30°

Кроме того, нередко встречаются АКЗ искривленной формы и с трещинами. Это свидетельствует о том, что АКЗ возникают в процессе деформации, а не при охлаждении. Дополнительным доказательством того, что АКЗ возникают именно при деформации, служит эксперимент, в котором образец продолжали деформировать в процессе быстрого охлаждения. Для этого образец деформировали методом КГД при $T_{д}$ =1008°C на α =30°, а затем на α =0,13° при одновременном охлаждении со скоростью 45°C/мин до T_{d} =900°C. Ниже T_{d} =900°C образец охлаждали без деформации с v_{0xn} =5°C/мин (на рисунке 7.4 эта точка обведена кружком).

Известно, что в керамике Y123 при температурах ниже 900°С роста зерен не происходит (глава 3) [331]. Как видим, значения длины и плотности АКЗ этого образца близки к значениям *L* и *n* образцов, которые охлаждались без деформации (рисунок 7.4).

7.2 Влияние угла кручения на плотность и размер аномально крупных зерен

Рассмотрим теперь влияние α на параметры АКЗ и МЗМ. Средние длины зерен МЗМ и АКЗ монотонно растут с увеличением α , а коэффициенты формы зерен АКЗ почти в три раза превышают таковые для МЗМ (рисунок 7.5). На рисунке 7.6 показано влияние α на плотность аномально крупных зерен *n* и фактор *F*. С увеличением α значение *n* растет, но при α более 25° резко уменьшается.





Рисунок 7.6-Зависимости фактора *F* и плотности аномально крупных зерен *n* от угла кручения α

1,00

0,95

0,90

0,85

0.80

Резкое уменьшение количества АКЗ коррелирует с выходом текстуры на высокий уровень $F\approx0,95$. Причины возникновения и роста АКЗ требуют дополнительных исследований, но качественно они могут быть объяснены на основе развитых на металлических материалах

представлений о росте зерен, стимулированном зернограничным проскальзыванием (grain growth enhanced by grain-boundary sliding) [343]. По-видимому, АКЗ при деформации Y123 образуются следующим образом. Известно, что основной механизм горячей деформации керамики Y123 – межзеренное проскальзывание [339]. Несовместность проскальзывания контактирующих зерен, например в тройных стыках, способствует возникновению в них наклепанных участков, что приводит к увеличению движущей силы роста зерен. Локальная миграция границ зерен «снимает» наклеп деформированных участков зерен. АКЗ могут образовываться в местах локализации наиболее интенсивного межзеренного проскальзывания, например в полосах кооперированного зернограничного проскальзывания [344, 345].

Уменьшение степени свободы движения зерен приводит к росту количества наклепанных участков и степени деформации в них, что сопровождается ростом плотности и размеров АКЗ. При достижении некоторого критического уровня текстуры ($F\approx0,95$ при $\alpha\geq25^{\circ}$) возможность релаксации напряжений за счет локальной миграции исходных зерен исчерпывается, и начинается динамическая рекристаллизация АКЗ. Поэтому при $\alpha\geq25^{\circ}$ плотность АКЗ резко уменьшается. По мере увеличения угла кручения текстура растет, степень свободы движения зерен уменьшается, поэтому уменьшается возможность аккомодации проскальзывания соседних зерен.

7.3 Ориентировка аномально крупных зерен

На рисунке 7.7 показаны ориентировки аномально крупных зерен в стереографическом треугольнике. Видно, что аномально крупные зерна не имеют преимущественной ориентировки, хотя некоторая локализация их в зоне близкой к вершине (001) все же наблюдается.



Рисунок 7.7-Ориентировки аномально крупных зерен. Цветом указаны диапазоны длин аномальных зерен

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 7

1. Микроструктура керамики Y123, деформированной кручением под квазигидростатическим давлением при $T_{\alpha} = 1008^{\circ}$ С, является бимодальной. Максимум распределения длин зерен мелкозернистой матрицы составляет около $l_1 = 10$ мкм, а крупных зерен – около $l_2 = 60$ мкм.

2. Аномально крупные зерна формируются на ранней стадии деформации, и их размер монотонно растет с увеличением угла кручения α. Плотность аномально крупных зерен *n* растет до α≈25°, а при дальнейшем возрастании α резко уменьшается.

ГЛАВА 8 СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ДЕФОРМИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ У123

Методом комплексной динамической восприимчивости исследовали сверхпроводящие свойства двух серий образцов керамики Y123. Первая серия образцов была подвергнута деформации методом КГД при 950°С, вторая серия - при 1008°С. Для восстановления сверхпроводящих свойств деформированные образцы подвергали высокотемпературному отжигу (ВТО) на воздухе в интервале температур 905–1008°С и низкотемпературному отжигу (НТО) в токе кислорода при 450°С в течение 12 ч. Рассмотрим магнитные свойства и микроструктуру образцов этих серий.

8.1 Температура деформации *Т*_д=950°С

8.1.1 Магнитная восприимчивость и фазовое состояние деформированного и недеформированного образцов Y123

Были выбраны два образца с близким размером зерен - деформированный и недеформированный. Режим получения деформированного образца: компактирование порошка Y123 при 20°C + спекание на воздухе при 900°C, 5 ч + КГД при T_{α} =950°C, P=10 МПа, ω =5х10⁻⁵ об/мин, α =5°. Средний размер зерен деформированного образца составил 8,5 мкм. Недеформированный образец со средним размером зерен 8,8 мкм был получен компактирование порошка Y123 при 20°C и спеканием на воздухе при T=915°C, 5 ч. Для формирования сверхпроводящей орто-I фазы оба образца перед измерением магнитной восприимчивости подвергли низкотемпературному отжигу (НТО) при 450°C, 12 ч в токе кислорода. Как показали предварительные исследования такого НТО вполне достаточно для формирования орто-I фазы с T_c =90-92K, как в спеченных недеформированных образцах с относительной плотностью до 84%, так и полученных горячей деформации и полностью рекристаллизованных образцов [346].

На рисунке 8.1 представлена температурная зависимость комплексной динамической магнитной восприимчивости деформированного и недеформированного образцов. Магнитную восприимчивость измеряли в режиме охлаждения (режим Field Cooled). Амплитуда напряженности переменного поля модулирующей катушки (*H*_{ac}) составляла 2 Э. Сигнал магнитной восприимчивости нормировали на массу образца. Красным сплошным цветом восприимчивость недеформированного образца, а показана синим пунктиром деформированного образца. У недеформированного образца температура начала сверхпроводящего перехода T_c составляет 92,5К, а температура максимума (T"_{макс}) на кривой мнимой составляющей магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ составляет около 85К. У

деформированного образца температура начала сверхпроводящего перехода T_c равна 91К, однако в интервале температур выше 79К пик $\chi''(T)$ отсутствует. Отсутствие пика на кривой $\chi''(T)$ свидетельствует о том, что деформированный образец характеризуется плохой связностью границ зерен, т.е. межзеренная проводимость деформированного образца очень слабая.



Рис. 8.1-Температурная зависимость комплексной магнитной восприимчивости недеформированного и деформированного образцов керамики Y123. H_{ac} =2 Э. Режим КГД: T_{π} =950°С, P=10 МПа, ω =5×10⁻⁵ об/мин, α =5°

На рисунке 8.2 представлена микроструктура деформированного и недеформированного образцов. В обоих образцах в теле зерен наблюдаются двойники тетра-орто фазового превращения, что свидетельствует о том, что оба образца находятся в состоянии орто-I фазы.





Рисунок 8.2-Микроструктура деформированного (а) и недеформированного (б) образцов Y123. Режим КГД: *Т*_д=950°С, *P*=10 МПа, ω=5х10⁻⁵ об/мин, α=5°. Стрелками показаны двойники тетра-орто фазового превращения

Периодичность двойников у образцов довольно близкая: у деформированного - 0,1 мкм, у недеформированного - 0,4 мкм. Линии двойников в теле зерен прямые, что свидетельствует о том, что плотность внутризёренных дислокаций низкая. Данные рентгеноструктурного исследования показывают, что степени орторомбичности деформированного и

недеформированного образцов близки и составляют $9,2 \times 10^{-3}$ и $7,8 \times 10^{-3}$, соответственно (таблица 8.1). Такая степень орторомбичности соответствует кислородному индексу 6,9-7 и значению T_c =90-92К [300]. Наши образцы имеют T_c =90-92К, поэтому можно предположить их кислородный индекс также составляет 6,9-7. Поскольку основной вклад в дифракцию рентгеновских лучей дает тело зерен, то можно заключить, что тело зерен в двух рассмотренных состояниях имеет близкие значения степени орторомбичности и кислородного индекса. Повидимому, разница в СП свойствах обусловлена различием в структуре границ зерен деформированного и недеформированного образцов. Рассмотрим, чем может быть обусловлена разность свойств ГЗ обоих состояний. Пик на кривой мнимой составляющей характеризует свойства границ зерен. Размер зерен, фазовое состояние тела зерен (степень орторомбичности, периодичность двойников) близки в деформированном и недеформированном образцах. Близость этих параметров предполагает одинаковые СП переходы, но этого не наблюдается.

Таблица 8.1-Параметры решетки и степень орторомбичности деформированного и
недеформированного образцов. Режим КГД деформированного образца: T _д =950°C, P=10 МПа,
$\omega = 5 \times 10^{-5}$ об/мин, $\alpha = 5^{\circ}$

		Параметры решетки, Å			Степень
Образец	разец Фазовое				орторомбич-
	состояние				ности, ×10 ⁻³
		а	b	С	$\delta = \frac{(b-a)}{b-a}$
					a+b
Недеформированный	opto II	3,8833	3,8338	11,7149	6,4±
охлаждение с печью	0010 11	±0,010	±0,01	±0,010	0,3
Недеформированный	onto I	3,8942	3,8341	11,6825	7,8±
+HTO	00101	±0,010	±0,010	±0,010	0,4
Деформированный,	орто II	3,8764	3,8569	11,7647	2,5±
охлаждение с печью		±0,010	$\pm 0,010$	±0,010	0,1
Деформированный	onto I	3,9054	3,8313	11,6576	9,6±
+HTO	00101	±0,010	±0,010	±0,010	0,6
Деформированный	onto I	3,8947±0,	3,8237	11,6885	9,2±
+BTO+HTO	00101	010	$\pm 0,010$	±0,010	0,6

По-видимому, разница в СП переходах обусловлена неравновесным состоянием границ в деформированной керамике. Данное предположение основано на том, что основной механизм деформации керамики -зернограничное проскальзывание (ЗГП) [347]. При ЗГП границы зерен сильно наклепываются, и имеют неравновесную структуру [348, 349]. Неравновесное состояние границ зерен характеризуется повышенной плотностью внесенных дефектов, высокими межзёренными напряжениями, отклонением атомов от положения равновесия, в особенности
легкоподвижного кислорода. Поэтому после горячей деформации границы зерен находятся в неравновесном состоянии и обладают ослабленной сверхпроводимостью.

Кроме того, следует учесть, что при высокой температуре и малой скорости деформации границы зерен служат эффективным стоком для дефектов решетки [350]. Как правило, после горячей деформации тело зерен имеет низкую плотность дислокаций [350, 351].

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

8.1.2 Влияние температуры и времени ВТО на магнитную восприимчивость и микроструктуру

На первом этапе варьировали температуру ВТО при постоянном времени. На рисунке 8.3. представлено влияние температуры промежуточного ВТО (перед НТО) длительностью 2 ч на магнитную восприимчивость деформированных образцов. Во всех образцах значение T_c составляет около 91К. Наилучшие СП переходы показали образцы, отожженные при температурах 950°C и 960°C. Значения $T''_{\text{макс}}$ этих образцов составляют соответственно 84 и 84,5К.

На втором этапе оптимизировали время отжига. Оптимизацию времени ВТО проводили при T=950°С, длительность отжигов на воздухе составила t=0,5-48 ч. Только у образцов, отожженных в течение t=10 ч и t=24 ч, СП переход заканчивается до температуры кипения жидкого азота (рисунок 8.4). У остальных образцов СП переход незавершенный. Значения $T''_{\text{макс}}$ образцов, отожжённых в течение 10 и 24 ч, составляют соответственно 83К и 85К. Таким образом, в деформированном образце наилучший СП переход формируется после промежуточного ВТО при 950°С в течение 24 ч.

Для того чтобы разобраться с тем, какие структурные изменения сопровождают восстановление СП свойств необходимо исследовать влияние ВТО на микроструктуру и текстуру деформированных образцов. На рисунках 8.5 и 8.6 приведены соответственно микроструктура и значения среднего размера зерен образцов после деформации при T_{π} =950°C и последующего ВТО при различных температурах длительностью 2 ч. Видно, что ВТО при 925 и 940°C сопровождается уменьшением размера зерен по сравнению с деформированным состоянием. Выше 950°C наблюдается монотонный рост зерен. Измельчение зерен при отжиге в интервале 925-940°C связано либо с первичной рекристаллизацией, либо с постдинамической рекристаллизаций, т.е. ростом при ВТО мелких зёрен, сформировавшихся в ходе динамической рекристаллизации при КГД.



Рисунок 8.3-Влияние температуры промежуточного ВТО длительностью 2 ч на магнитную восприимчивость деформированной керамики Y123. Режим КГД: *T*_д=950°C, ω=5×10⁻⁵ об/мин, α=5°, *P*=10 МПа. *H*_{ac}=2 Э



Рисунок 8.4-Влияние времени промежуточного ВТО при *T*=950°С и НТО при 450°С длительностью 12 ч на магнитную восприимчивость деформированной керамики Y123. Режим КГД: *T*_д=950°С, ω=5×10⁻⁵ об/мин, α=5°, *P*=10 МПа. *H*_{ac}=2 Э

Распределение зерен после ВТО при 940°С сильно отличается от распределений после ВТО при 925 и 950°С (рисунок 8.7). После ВТО при 940°С распределение наиболее узкое, и в микроструктуре присутствует большое количество зерен размером менее 5 мкм. После ВТО при других температурах распределения зёрен по размерам шире, т.к. в микроструктуре много крупных зёрен и мало зёрен размером менее 5 мкм.

С увеличением времени ВТО при T=950°С средний размер зерен деформированной керамики монотонно растет (рисунок 8.8). При оптимальном режиме ВТО (T=950°С, 24 ч) средний размер зерен составляет 16 мкм, т.е. размер зерна вырос почти в два раза по сравнению с исходным деформированным состоянием (рисунок 8.8). Данный режим ВТО (T=950°С, 24 ч) применили на серии образцов для изучения влияния угла кручения на микроструктуру, текстуру и СП переход.





б

Г



Рисунок 8.5-Микроструктура образцов после КГД при *T*_д =950°С (а) и ВТО длительностью 2 ч при: б) 925°С, в) 940°С, г) 950°С, д) 960°С. Режим обратноотраженных электронов



Рисунок 8.6-Влияние температуры ВТО длительностью 2 ч на средний размер зерен деформированной керамики Y123. Режим КГД *T*_π =950°C, ω=5×10⁻⁵ об/мин, α=5°



Рисунок 8.7-Распределение зерен по размерам после ВТО при различных температурах длительностью 2 ч



Рисунок 8.8-Влияние времени ВТО при *T*=950°С на средний размер зёрен деформированной керамики Y123. Режим КГД: $T_{\rm A}$ =950°С, ω =5x10⁻⁵ об/мин, α =5°

8.1.3 Влияние угла кручения при КГД на микроструктуру, текстуру и сверхпроводящие свойства

На рисунке 8.9 приведены значения среднего размера зёрен в зависимости от угла кручения при $T_{\rm A}$ =950°С, до и после ВТО. С увеличением α средний размер зёрен в деформированных образцах увеличивается. Наиболее сильный рост зёрен наблюдается в интервале углов $\alpha = 5$ -7°. ВТО приводит к увеличению среднего размера зёрен для всех углов кручения. Причем рост зёрен неравномерный: чем больше угол, тем меньше рост зёрен. ВТО выравнивает средние размеры зёрен в деформированных образцах. После ВТО средний размер зёрен для всех углов кручения составляет около 20 мкм. Важно отметить, что ВТО не только не

размывает текстуру деформации, но и в большинстве случаев усиливает её (рисунок 8.10). Наибольший прирост текстуры наблюдается у образцов, деформированных на малые углы кручения.





Рисунок 8.9-Зависимость среднего размера зерен *L* от угла кручения α до и после ВТО

Рисунок 8.10-Влияние ВТО на фактор *F* деформированных образцов

На рисунке 8.11 представлено влияние угла кручения при *T*_д=950°С на температурную зависимость магнитной восприимчивости.



Рисунок 8.11-Влияние угла кручения при *T*_д=950°С на магнитную восприимчивость. Деформированные образцы подвергали ВТО при *T*=950°С, 24 ч и НТО. В пояснении к рисунку указаны значения фактора *F* до/после ВТО. *H*_{ac}=2 Э

Перед измерением магнитной восприимчивости образцы подвергли ВТО при $T=950^{\circ}$ С, 24 ч на воздухе и НТО при 450°С, 12 ч в токе кислорода. Видно, что у всех образцов СП переходы, в основном, завершились до температуры кипения жидкого азота. Наилучший СП переход показал образец с $\alpha=13^{\circ}$. В таблице 8.2 представлены значения $T''_{\text{макс}}$ образцов после КГД на различные углы кручения. Температурные зависимости плотности межзеренного критического тока были рассчитаны по формуле 2.8 для образцов, подвергнутых КГД на углы от 3 до 13°.

Наибольшим значением $J_c^{\Gamma 3}$ обладал образец, подвергнутый КГД на α =13° (рисунок 8.12). Экстраполированная плотность критического межзеренного тока при 77К составила 1600 А/см².

Таблица 8.2. Зависимость параметров деформации и сверхпроводящего перехода от угла кручения при *T*_д=950°C. Режим ВТО: *T*=950°C, 24 ч на воздухе, режим НТО: *T*=450°C, 12 ч в токе кислорода

<i>Т</i> _д , °С	<i>P</i> , МПа	ω, об/мин	α, град	<i>T</i> _c , К	Т ′′ _{макс} , К
950	10	5×10 ⁻⁵	3	92,0	84,5
950	10	5×10 ⁻⁵	5	91,5	85
950	10	5×10 ⁻⁵	7	91,3	85,5
950	10	5×10 ⁻⁵	10	91,2	83,5
950	10	5×10 ⁻⁵	13	91,4	86



Рисунок 8.12-Температурная зависимость плотности критического межзеренного тока $J_c^{\Gamma 3}$ для недеформированного и подвергнутого КГД по режиму: T_{π} =950°C, ω =5×10⁻⁵ об/мин, α =5° и ВТО при 950°C, 24 ч. Оба образца были подвергнуты НТО при 450°C, 12 ч в токе кислорода

8.2 Температура деформация T_{d} =1008°С

8.2.1 Влияние температуры и времени ВТО на магнитную восприимчивость

Также, как и в случае КГД при 950°С, у образцов, деформированных при 1008°С, после НТО практически отсутствует пик на зависимости $\chi''(T)$ (рисунок 8.13). Для проведения ВТО с целью восстановления связности ГЗ были подготовлены образцы, подвергнутые КГД по следующему режиму: $T_{\rm A}$ =1008°С, P=10 МПа, ω =4×10⁻⁴ об/мин, α =60°. На первом этапе провели изохронный промежуточный ВТО на воздухе в интервале температур T=905-1008°С длительностью t=2 ч.

На рисунке 8.13 представлено влияние температуры ВТО длительностью 2 ч на комплексную магнитную восприимчивость деформированной керамики. Видно, что пик на

кривой $\chi''(T)$ появляется только при отжиге при $T \ge 980$ °C. У образца, подвергнутого ВТО при 980°C значение $T''_{\text{макс}} = 83,2$ К. В качестве оптимальной температуры ВТО выбрали наименьшую, T = 980°C.

Далее при *T*=980°С проводили оптимизацию времени ВТО, длительность отжигов t=1-36 ч. Наилучший СП переход с *T* "_{макс}=86 К наблюдается у образца, отожженного в течение t = 10 ч (рисунок 8.14). Таким образом, для образцов, деформированных при *T*_д=1008°С, оптимальным режимом ВТО является следующий: *T*=980°С, t = 10 ч.



промежуточного ВТО длительностью 2 ч и последующего НТО на магнитную восприимчивость деформированной керамики Y123. Режим КГД: *T*_д=1008°C, ω=4×10⁻⁴ об/мин, α=60°, *P*=10МПа. H_{ac}=2 Э

гисунок 8.14-Влияние времени промежуточного ВТО при *T*=980°С и последующего НТО на магнитную восприимчивость деформированной керамики Y123. Режим КГД: *T*_д=1008°С, ω=4×10⁻⁴ об/мин, α=60°, *P*=10МПа. H_{ac}=2 Э

8.2.2 Влияние температуры и времени ВТО на микроструктуру

На рисунках 8.15 и 8.16 представлены соответственно микроструктура и значения

среднего размера зерен образцов после деформации при T_{π} =1008°С и последующего ВТО длительностью 2 ч.



Рисунок 8.15-Микроструктура образцов после деформации при T_{π} =1008°С и ВТО длительностью 2 ч: а) 925°С, б) 960°С, в) 970°С, г) 980°С. Режим обратно-отраженных электронов

До T=960°С средний размер зерна меняется слабо и составляет около 12 мкм. Значительный рост зерен наблюдается у образца, отоженного при T=970°С, где средний размер зерен достигает 21 мкм. Отжиг при температурах выше 970°С сопровождается меньшим ростом зерна, что связано с замедлением роста зерен частицами Y211, возникающими при частичном распаде фазы Y123 в области ГЗ в результате реакции m₁. До T=960°С средний размер зерна меняется слабо и составляет около 12 мкм.

Значительный рост зерен наблюдается у образца, отоженного при $T=970^{\circ}$ С, где средний размер зерен достигает 21 мкм. Отжиг при температурах выше 970°С сопровождается меньшим ростом зерна, что связано с замедлением роста зерен частицами Y211, возникающими при частичном распаде фазы Y123 в области ГЗ в результате реакции m₁.

После ВТО ниже 960°С распределения зерен по размерам узкие, в микроструктуре

преобладают зерна размером менее 10-15 мкм (рисунок 8.17). После ВТО при температурах выше 970°С распределения зерен по размерам становятся значительно шире, т.к. в микроструктуре появляется много зерен большого размера (более 50 мкм) и уменьшается количество зерен размером менее 10-15 мкм.





Рисунок 8.16-Зависимость среднего размера зерен от температуры при ВТО в течение 2 ч при различных температурах. Режим КГД: $T_{\rm A}$ =1008°C, ω =4×10⁻⁴ об/мин, α = 60°

Рисунок 8.17-Распределение зерен по размерам после ВТО длительностью 2 ч при различных температурах

На рисунке 8.18 представлена зависимость среднего размера зерен Y123 от длительности ВТО при *T*=980°С. Наблюдается сложная зависимость размера зерен от времени отжига. ВТО в течении 1 и 2 часов приводит к небольшому росту зерен. После отжига при 10 ч наблюдается минимальный размер зерен. Отжиг длительностью свыше 10 ч сопровождается монотонным ростом среднего размера зерен.

После отжига в течение 1 ч на кривой распределения зерен по размерам наблюдаются два локальных максимума – при 13 мкм и 50 мкм (рисунок 8.19).





Рисунок 8.18-Зависимость среднего размера зерен Y123 от длительности ВТО при T=980°C. Режим КГД: *T*_д=1008°C, ω=4×10⁻⁴ об/мин, α=60°

Рисунок 8.19-Распределение зерен по размерам после ВТО при температуре 980°С различной длительности

Уровень текстуры в образце достаточно высокий ($F\approx0,9$), большинство зерен имеет базисную ориентировку. Анализ ориентационных характеристик зерен показал, что при ВТО в течение 1-2 ч рост среднего размера зерен связан преимущественно с ростом зерен небазисной ориентировки. Такие зерна имеют преимущество в росте, т.к. рост зерен базисной ориентировки заторможен из-за текстурного торможения. При отжиге в течение 5 ч рост небазисных зерен замедляется и начинается рост базисных зерен.

Это сопровождается некоторым уменьшением среднего размера зерен после отжига в течение 10 ч. Дальнейшее увеличение времени отжига до 36 ч приводит к монотонному росту среднего размера зерен до 30 мкм. Режим ВТО (T=980°C, 10 ч) был признан оптимальным для серии образцов, деформированных при T_{π} =1008°C.

8.2.3 Плотность критического тока

Для измерения плотности межзеренного критического тока был выбран образец, деформированный по следующему режиму КГД: $T_{\rm d}$ =1008°C, ω =4×10⁻⁴ об/мин, α = 60°. Уровень текстуры образца до ВТО составлял *F*=0,91 (рисунок 5.15). Образец отожгли по режиму ВТО на воздухе при *T*=980°C, 10 ч и НТО при 450°C, 12 ч в токе кислорода. Температурная зависимость плотности межзеренного критического тока $J_{\rm c}^{\Gamma3}$, рассчитанная по формуле 2.8, представлена на рисунке 8.21. Экстраполированное значение $J_{\rm c}^{\Gamma3}$ при 77К составило 700 А/см².



Рисунок 8.21-Температурная зависимость плотности критического межзеренного тока $J_c^{\Gamma 3}$ для недеформированного и подвергнутого КГД по режиму: $T_{\pi} = 1008^{\circ}$ С, $\omega = 4 \times 10^{-4}$ об/мин, $\alpha = 60^{\circ}$ и ВТО при 980°С, 10 ч. Оба образца были подвергнуты НТО при 450°С, 12 ч в токе кислорода

8.3 Обсуждение результатов

Из данных динамической магнитной восприимчивости следует, что границы зерен в

керамике Y123, деформированной методом горячего КГД, обладают слабой связностью, т.е. ослабленными СП свойствами. Стандартный, рекомендованный в литературе [39] низкотемпературный отжиг в токе кислорода в интервале температур 400-500°С, позволяющий полностью восстановить СП переход в недеформированной и хорошо отожженной керамике Y123, оказывается явно недостаточным для восстановления СП перехода с T_c =90-92К в деформированной керамике. Слабая связность ГЗ является следствие того, что ГЗ в деформированной керамике находятся в сильно неравновесном состоянии. ГЗ содержат высокую плотность внесенных зернограничных дислокаций, имеют высокий уровень напряжений. Высокий уровень дефектности и напряжений приводит к смещению из разновесных положений атомов, в особенности легкоподвижного кислорода. В многоатомных кристаллах, к каковым относится и Y123, дилатационные напряжения стремятся переместить атомы большого размера в области, где действуют растягивающие напряжения, а атомы малого размера – в области со сжимающими напряжениями [352]. Локальные изменения стехиометрии способны сильно уменьшить плотность межзеренного критического тока [353].

Неравновесное состояние ГЗ в деформированной керамике является следствием того, что при низкоскоростной горячей деформации основным механизмом деформации является ЗГП, в результате которого практически вся деформация локализована в ГЗ и приграничных областях [342, 3, 339]. Это подтверждают, в частности, данные EBSD анализа деформированного образца, из которых видно, что основное количество МУГ (с разориентировкой 0,5-2°) сосредоточено вблизи большеугловых границ зерен (с разориентировкой >5°). В теле зерен количество МУГ намного меньше (рисунок 8.22). Такие структуры часто встречается при EBSD исследовании деформированных образцов.



IPF карта 🛛 🖬 10 мкм, step 0,8 мкм

Рисунок 8.22-IPF карты образца Y123 после КГД по режиму: T_{π} =1008°C, ω = 4×10⁻⁴ об/мин, α =75°. Белым цветом обозначены границы 0,5-2°, черным 5-90°

Возврат структуры ГЗ в равновесное состояние, а значит восстановление связности зерен, происходит благодаря ВТО. Обращает на себя внимание тот факт, что температура ВТО,

155

приводящего к восстановлению СП перехода, коррелирует с температурой начала роста зерен. Это свидетельствует о том, что миграция ГЗ является необходимым процессом для восстановления равновесного состояния ГЗ путем снятия напряжений, как в ГЗ, так и в приграничных областях. Рекристаллизационный отжиг довольно сильно уменьшает плотность РД. О низкой плотности дислокаций в теле зерен свидетельствует тот факт, что наблюдаемые после ВТО и НТО когерентные границы двойников тетра-орто фазового превращения прямые и проходят через тело зерна без смены ориентации. В этой связи, очевидно, что внутризеренный пиннинг магнитного потока на решеточных дислокациях будет слабым.

Важным результатом ВТО является то, что он не только не размывает текстуру деформации, но и в большинстве случаев ее усиливает. Наиболее сильный рост текстуры при ВТО наблюдается в состояниях с относительно высоким уровнем текстуры деформации. Несмотря на высокий уровень текстуры плотность критического тока в деформированных и отожженных образцах низкая. При 77К наибольшим значением $J_c^{\Gamma 3} = 1600$ А/см² обладает образец, деформированный по режиму: $T_{д}=950$ °C, $\omega=5x10^{-5}$ об/мин, $\alpha=13$ °, P=10МПа. Уровень текстуры в образце F=0,957. Однако, при 77К величина $J_c^{\Gamma 3}$ деформированного образца всего в 3 раза больше, чем недеформированного, у которого текстура намного слабее (F < 0,6).

Попытаемся объяснить причину низкой токонесущей способности деформированных образцов. Известно, что плотность критического тока структурно-чувствительная величина и для достижения высокой токонесущей способности материал должен одновременно иметь острую кристаллографическую текстуру, связность зерен, высокую плотность центров пиннинга магнитного потока, оптимальный кислородный индекс (находиться в орто-I фазе). Отсутствие хотя бы одного из этих факторов не позволит достичь высокого значения J_c (рисунок 8.23).



Рис. 8.23-Структурные параметры для получения высокой плотности критического тока в керамике Y123

Керамика в недеформированном состоянии имеет слабую текстуру, находится в орто-І

фазе, имеет низкую плотность центров пиннинга магнитного потока, обладает высокой связностью ГЗ. В итоге величина J_c низкая (рисунок 8.24). Непосредственно после КГД и НТО керамика имеет следующее сочетание структурных факторов: сильная текстура; наличие орто-I фазы, низкую плотность внутризеренных дефектов; слабая связность зерен из-за неравновесного состояния ГЗ. После ВТО и НТО текстура, как правило, усиливается, керамика находится в орто-I фазе, восстанавливается высокая связность зерен. Но, из-за низкой плотности решеточных дефектов - центров пиннинга магнитного потока величина $J_c^{\Gamma3}$ возрастает незначительно по сравнению с недеформированным состоянием. В итоге величина J_c возрастает незначительно по сравнению с недеформированным состоянием (рисунок 8.12 и 8.21).



Рисунок 8.24-Влияние обработки на тип структуры в керамике У123

Полученные результаты показывают, что деформационный метод обработки ВТСП керамики имеет ограничения. Для повышения токонесущей способности в керамику необходимо вводить дополнительные центры пиннинга. И здесь может быть несколько вариантов. Первый вариант – подвергнуть керамику после ВТО и НТО облучению высокоэнергетическими частицами. Центрами пиннинга потока в этом случае будут служить колонковые дефекты [354, 355]. Однако, как показывает практика, такая структура позволяет увеличить J_c только в области малых (до 500 Гс) и средних (до 4 Тл) полей [356, 357]. Второй вариант – введение инертных частиц вторичных фаз в исходную шихту. При ВТО такие частицы, как правило, вырастают до субмикро- и микронных размеров. В образцах, текстурированных расплавными методами введение таких частиц содержанием от 10 до об. 40% заметно увеличивает J_c в области малых и средних полей. Но в области высоких магнитных полей (выше 4 Тл) значение J_c в них быстро падает [358, 359].

Увеличить *J*_c в области высоких магнитных полей возможно только в случае, если центры пиннинга потока будут размером около параметра порядка ξ и расположены квазипериодично

друг от друга расстоянии порядка лондоновской глубины проникновения магнитного поля λ . Для справки, в керамике Y123 при 0К значения ξ и λ составляют: $\xi(ab)=13$ Å, $\xi(c)=2$ Å, $\lambda(ab)=1450$ Å, $\lambda(c)=6000$ Å [360].

В настоящее время керамику типа 123 с высокой плотностью центров пиннинга нанометрического размера получают путем частичного замещения У на легкие редкоземельные элементы La, Nd, Sm, Eu, Gd [361]. Размер ионов РЗМ больше размера Y⁺³ и ближе к размеру Ва⁺², поэтому они частично замещают Ва⁺² (и наоборот). Это приводит к формированию твердого раствора RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y. При высокотемпературной обработке в таком материале образуются наноразмерные кластеры, обогащенные РЗМ, которые служат дополнительными центрами пиннинга магнитного потока. Роль таких кластеров подобна наноразмерным зонам обедненным кислородом, и они ответственны за формирование дополнительного пика в области средних полей на кривой намагничивания [362]. Рекордное значением J_c получено в керамике (Nd_{0.33}Eu_{0.33}Gd_{0.33})Ba₂Cu₃O_v, в исходную шихту которой добавили от 10 до 40% частиц Gd211 субмикронного размера [363]. В таком материале после расплавного текстурирования с использованием монокристаллической затравки высокие значения J_c наблюдаются в широком интервале магнитных полей. По мнению авторов [363] частицы Gd211 размером от долей микрона до нескольких микрон способствуют усилению пиннинга в области слабых и средних магнитных полей, в то время как кластеры нанометрического размера, в которых флуктуирует соотношение катионов (Nd+Eu+Gd)/Ва в матрице 123, увеличивают J_c области сильных полей. Таким образом, для того, чтобы плотность критического тока была высокой в широком интервале значений индукции магнитного поля, необходимо, чтобы в материале присутствовали центры пиннинга различного размера – от микронных до наноразмерных (рисунок 8.25).



Рис. 8.25-Структура, способная обеспечить высокую плотность критического тока

В результате исследования СП свойств горячедеформированной керамики Y123 мы пришли к следующему заключению. КГД позволяет получить острую текстуру, в которой более половины границ являются малоугловые. Однако, керамика Y123 не может иметь высоких СП свойств по причине низкой плотности дефектов – дислокаций и дефектов упаковки. Низкая плотность таких дефектов является результатом рекристаллизационного отжига, который необходим для восстановления сверхпроводящего перехода с *T*_c=92K.

Дальнейшие работы по исследованию влияния КГД на структуру и свойства мы планируем проводить на материалах с химическим легированием и добавлением в исходную шихту частиц вторичных фаз, имеющих широкий набор размеров. Наиболее привлекательным кандидатом является химически легированная керамика (Nd_{0.33}Eu_{0.33}Gd_{0.33})Ba₂Cu₃O_y с добавлением мелких частиц фазы 211 или других соединений инертных к матрице 123.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 8

1. Стандартный низкотемпературный отжиг в токе кислорода, разработанный для недеформированной керамики, не достаточен для восстановления СП перехода с *T*_c=90-92К в деформированной керамике. Восстановление СП перехода происходит только после промежуточного высокотемпературного отжига, сопровождающегося ростом зерен.

2. Параметра решетки у образцов после деформации и после деформации и дополнительного ВТО практически совпадают и соответствуют решетки орто І. Это свидетельствует о том, что причиной низких СП свойств является слабая связность границ зерен.

3. Слабая связность границ зерен свидетельствует об их неравновесном состоянии, что, в свою очередь, обусловлено локализацией деформации по границам зерен при КГД. По-видимому, миграция границ является необходимым процессом для восстановления равновесного состояния границ зерен путем снятия напряжений, как в границах зерен, так и в приграничных областях.

4. Высокотемпературный отжиг приводит, как правило, к усилению текстуры.

5. Наибольшим значением плотности критического межзеренного тока $J_c^{\Gamma 3} = 1600 \text{ A/cm}^2$ обладает образец, деформированный по режиму: $T_{\pi}=950^{\circ}\text{C}$, $\omega=5\times10^{-5}$ об/мин, $\alpha=13^{\circ}$, P=10МПа. Низкое значение $J_c^{\Gamma 3}$ при высоком уровне текстуры (F=0,957) свидетельствует о низкой энергии пиннинга потока в образце. Причиной слабого пиннинга потока является рекристаллизационный отжиг, который привел к сильному уменьшению плотности деформационных дефектов.

6. Для увеличения энергии пиннинга магнитного потока, а значит и увеличения плотности критического тока, в качестве исходного состояния следует использовать керамику с искусственными центрами пиннинга.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. При отжиге керамики Y123 рост зерен представляет собой коалесценцию по Оствальду зерен Y123 в тонкой жидкофазной пленке. При отжиге зарождаются и растут только зерна пластинчатой формы. В интервале температур 900-975 °C кинетика удлинения пластин постоянная ($n_1 \approx 3$), в то время как утолщение пластин демонстрирует две кинетики: до момента массового столкновения пластин друг с другом $n_t >>2$, а в условиях массового столкновения пластин друг с другом $n_t \approx 2$.

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

3. При деформации наиболее сильная текстура и наиболее интенсивный рост зерен наблюдаются в состоянии с исходной равноосно-пластинчатой микроструктурой и смешанной открыто-закрытой пористостью, что, по-видимому, обусловлено повышенным вкладом в формирование текстуры механизма направленного роста зерен.

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

5. В керамике Y123 после кручения под давлением текстура неоднородная вдоль радиуса образцов. В центре образцов формируется аксиальная неограниченная базисная текстура [001]. На краю образцов формируется текстура ограниченного типа: ось [001] параллельна оси кручения, а ось [110] ориентируется вдоль радиуса образцов. Основными механизмами формирования базисной текстуры при деформации Y123 являются проскальзывание по жидкой пленке зерен пластинчатой формы и их направленный рост. Ориентирование вдоль радиуса образца оси [110] можно объяснить скольжением полных дислокаций с вектором Бюргерса [110](001).

6. Деформированная керамика Y123 после отжига в токе кислорода при 450°С находится в орто I фазе, а зерна характеризуются слабой связностью, что является следствием локализации деформации по границам зерен. Восстановление связности зерен происходит только после промежуточного рекристаллизационного отжига в интервале температур 950-980°С, проводимого до отжига при 450°С. Низкое значение плотности критического тока (порядка 10³A/см²) связано с низкой плотностью дислокаций и частиц вторичных фаз. Для увеличения плотности критического тока в керамику необходимо ввести дополнительные центры пиннинга.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- А средний коэффициент формы зёрен,
- а коэффициент формы зерна,
- *а*, *b*, *c* параметры решетки,

 $Bi2212 - Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$,

 $Bi2223 - Bi(Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+d}$,

EBSD – дифракция обратно-отраженных электронов,

е1, е2, р1, р2, т1 – инвариантные точки эвтектики и перитектики,

F – фактор Лотгеринга,

- $J_{\rm c}$ плотность критического тока,
- $J_c^{\Gamma 3}$ плотность критического межзеренного тока,
- Н средняя толщина зёрен,
- *h* толщина зерна,
- $H_{\rm c}$ критическое магнитное поле,
- Н_{необр} поле необратимости,
- *k* плотность укладки прямоугольников,
- *L* средняя длина зёрен,
- *l* длина зерна,

М-крутящий момент,

- *N* усилие сжатия,
- *n* экспонента роста зёрен,
- *P* давление,

г – радиус (образца),

Т-температура,

t – время,

Т_д – температура деформации,

 $T_{\rm c}$ – критическая температура,

 $\Delta T_{\rm c}$ – ширина сверхпроводящего перехода,

Т " – температура максимума на кривой мнимой составляющей магнитной восприимчивости,

 $Y123 - YBa_2Cu_3O_{7-x}$,

 $Y211-Y_2BaCuO_5,$

α – угол кручения,

λ – лондоновская глубина проникновения магнитного потока,

 ρ – плотность,

*v*_{охл} – скорость охлаждения,

 σ{a} – ширина распределения коэффициента формы зерен,

- σ{s} ширина распределения площади зерен,
- χ" мнимая составляющая магнитной восприимчивости,
- χ' действительная составляющая магнитной восприимчивости,
- ω угловая скорость кручения,
- АКЗ аномально-крупные зерна,
- ВТСП высокотемпературная сверхпроводимость,
- ГЗ граница зёрен,
- ЗГП зернограничное проскальзывание,
- КГД кручение под квазигидростатическим давлением,
- МЗМ мелкозернистая матрица.
- ПП(S) платина–платинородиевая термопара,
- ПШВШ полная ширина на полувысоте,
- ПЭМ просвечивающий электронный микроскоп,
- РСУ решетка совпадающих узлов,
- РЭМ растровый (сканирующий) электронный микроскоп,
- СП сверхпроводимость(сверхпроводники),
- ССТ стандартный стереографический треугольник,

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Imayev, M.F. Microstructure and texture of $YBa_2Cu_3O_x$ ceramics produced by intensive plastic deformation/ M.F. Imayev, D.B. Kabirova, A.N. Korshunova, A.S. Zagitov, S.N. Val'kovsky, O.A. Kaibyshev // The fourth Int. Conf. On Recrystallization and Related Phenomena, Edited by T.Sakai and H.G.Suzuki, The Japan Institute of Metals. – 1999. – P. 899 – 903.

2. Kovalev, L. K. Hysteresis and reluctance electric machines with bulk HTS elements. Recent results and future development / L. K. Kovalev [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – 2000. – V.13. – P. 498 – 502.

3. Microstructure, texture and superconducting properties of Bi2212 ceramics, deformed by torsion under pressure / M.F. Imayev [et al.] // Physica C. -2007. - V.467. - P.14 - 26.

4. Беднорц, И.Г. Оксиды перовскитного типа – новый подход к высокотемпературной сверхпроводимости / И.Г. Беднорц, К.А. Мюллер // УФН. – 1988. – Т. 156. – В. 2. – С. 323 – 346.

5. Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure / M.K. Wu [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V. 58. – No. 9. – P. 908 – 910.

6. High-pressure study of the new Y-Ba-Cu-O superconducting compound system / P.H. Hor [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1987. – V. 58. – No. 9. – P. 911 – 912.

7. https://en.wikipedia.org/wiki/High-temperature_superconductivity,

https://en.wikipedia.org/wiki/History_of_superconductivity#cite_note-7.

8. http://www.wikiwand.com/en/History_of_superconductivity

9. Третьяков, Ю.Д. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 1. С. 3 – 40.

10. Flywheel energy storage using superconducting magnetic bearings / J.R. Hull [et al.] // Appl. Supercond. – 1994. – V. 2. – Is. 7–8. – P. 449 – 455.

11. A superconducting high-speed flywheel energy storage system / R. de Andrade Jr. [et al.] // Physica
C.- 2004. - V. 408-410. - P. 930 - 931.

12. Панцырный, В.И. Развитие в ГК «Росатом» сверхпроводящих технологий на базе ВТСП-2 [Презентация] / В.И. Панцырный, Авдиенко А.А. // V Всероссийская научно–практическая конференция «Принципы и механизмы формирования национальной инновационной системы»,

1, 2, 7 октября 2014 г. Московская обл., г. Дубна. – Режим доступа:

http://dubna-oez.ru/images/data/gallery/186_9897__A.A, Pantsirniy_V.I.pdf.

13. Aselage, T. Liquidus relations in Y-Ba-Cu Oxides / T. Aselage, K. Keefer // J. Mater. Res. – 1988.
– V. 3. – No. 6. – P. 1279 – 1291.

14. Фазовый состав и соотношения в системе BaO-R₂O₃-CuO, где R-P.3.Э. и Y / C.H. Кощеева [и др.] // Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26. № 7. – С. 1491 – 1494.

15. Kowalewski, J. Crystal growth and characterization of YBa₂Cu₃O₇ / J. Kowalewski, D. Nikl, W. Assmus // Physica C. – 1988. – V. 153–155. – P. 429 – 430.

16. Ba₂YCu₃O_x crystal formed by peretectic reaction / J. Tacada [et al.] // Japan. J. Appl. Phys. – 1987.
– V. 26. – No. 10. – P. 1707 – 1710.

17. A non polluting single crystal growth process for YBaCuO and phase diagram studies. / K.Dembinski [et al.] // J. of The Less–Common Metals. – 1990. – V. 164–165. – P. 177 – 186.

18. Liquidus Diagram of the Ba-Y-Cu-O System in the Vicinity of the $Ba_2YCu_3O_{6+x}$ Phase Field / Winnie Wong-Ng, Lawrence P. Cook // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. – 1998. – V. 103. – N. 4. – P. 379 - 403.

19. Wong–Ng, W. BaO-1/2Y₂O₃-CuO_x eutectic melting in air / W. Wong-Ng, L. P. Cook // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – V. 77. – Is. 7. – P. 1883 – 1888.

20. Clarke, A.P. Intergranular phases in cyclically annealed $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: implications for critical current densities. / A.P. Clarke, R.B. Schwarz, J.D. Thompson. // J. Less. Common. Met. – 1991. – V. 168. – Is. 1. – P. 1 – 17.

21. Oxygen and rare-earth doping of the 90K superconducting perovskite $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / J.M. Tarascon [et al.] // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 36. – No. 1. – P. 226 – 234.

22. A preliminary study of the solidification behavior of Y-Ba-Cu-O compounds / J. Zhang [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – 1988. – V. 1. – No. 2. – P. 107 – 109.

23. Гребенщиков, Р.Г. Фазовые соотношения в частных разрезах / Р.Г. Гребенщиков, Г.А. Микитричева, В.И Шитова // Тез. докладов I Всесоюзного совещания по высокотемпературной сверхпроводимости, 20–23 декабря 1988г., г. Харьков, Украина. – ФТИНТ. 1988. – Т. 1. – 211 С. – С. 74 – 77.

24. Phase-Equilibrium Diagram in the Ternary System Y₂O₃-BaO-CuO / K. Oka [et al.] // Japan. J. Appl. Phys. – 1988. – V. 27. – No. 6. – P.2. – P. L1065 – 1067.

25. Фазовые диаграммы двух политермических разрезов Y₂O₃-CuO(Cu₂O) и BaCuO₂-CuO(Cu₂O) в системе Y₂O₃-BaO-CuO / В.И. Шитова [и др.] // Сверхпроводимость. – 1989. – Т. 2. –№ 9. – С. 59 – 65.

26. Физико-химические основы получения высокотемпературных сверхпроводящих материалов / И.К. Гаркушин [и др.] // Информационные материалы. – Свердловск. – 1989. — С. 27 – 33.

27. Демъянец, Л.Н. Высокотемпературные сверхпроводники: получение монокристаллов / Л.Н. Демъянец // Успехи физических наук. – 1991. – Т. 161. – № 1. – С. 71–142.

28. Erb, A. YBa₂Cu₃O_{7-δ}-BaCuO₂-CuO: investigations on the phase diagram and growth of single crystals / A. Erb, T. Traulsen, G. Müller-Vogt // J. Cryst. Growth. – V. 137. – P. 487–492.

29. Maeda, M. The phase diagram of the YO_{1.5}-BaO-CuO ternary system and growth of YBa₂Cu₃O₇ single crystals / M. Maeda, M. Kadoi, T. Ikeda // Japan. J. Appl. Phys. – 1989. – V. 28. – No. 8. – P. 1417 – 1420.

30. Phase Diagram and Crystal Growth of NdBa₂Cu₃O_{7-y} / K. Oka [et al.] // Japan. J. Appl. Phys. – 1989. – V. 28. – No. 1. – P2 – P. L219 – 221.

31. Beyers, R. The structure of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ and its derivatives / R. Beyers, T.M. Shaw // Solid State Physics. – 1989. – V. 42. – P. 135 – 212.

32. Structural and superconducting properties of the orthorhombic and tetragonal YBa₂Cu₃O_{7- δ}: the effect of oxygen stoichiometry and ordering on superconductivity / J.D. Jorgensen [et al.] // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 36. – No. 10. – P. 5731 – 5734.

33. X-Ray powder diffraction study on the occupancy of oxygen atoms in the YBa₂Cu₃O_x compound / K. Ikeda [et al.] // Japan. J. Appl. Phys. – 1988. – V. 27. – P. L202 – 206.

34. Rosova, A. Twin boundary structure of Au-doped YBa₂Cu₃O_{7-x} single crystals / A. Rosova [et al.] // Ferroelectrics. – 1993. – V. 141. – P. 87 – 94.

35. Atomic scale structure of twin boundary in Y-Ba-Cu-O superconductors / Y. Zhu [et al.] // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1989. – V. 159. – P. 413 – 418.

36. Khachaturyan, A.G. Phase diagram of superconducting oxide YBa₂Cu₃O_{6+δ} / A.G. Khachaturyan,

S.V. Semenovskaya, J.W. Morris, Jr. // Phys. Rev. B. - 1988. - V. 37. - No. 4. - P. 2243 - 2246.

37. Crystallographic description of phases in the Y-Ba-Cu-O superconductor / R.M. Hazen [et al.] // Phys. Rev. B. – 1987. – V. 35. – No. 13. – P. 7238 – 7241.

38. Orthorhombic-tetragonal phase transition in high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_7 / M$. O. Eatough [et al.] // Applied Physics Letters. – 1987. – V. 51. – P. 367 – 368.

39. Молчанов, В.Н. Атомное строение монокристаллов YBa₂Cu₃O_{7-х} с промежуточным содержанием кислорода / В.Н. Молчанов, Л.А. Мурадян, В.И. Симонов // Письма ЖЭТФ. – 1989.
– Т. 49. – № 4. – С. 222 – 226.

40. Shi, D. Phase Transformations in YBa₂Cu₃O_{7-δ} / D. Shi // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39. – No. 7. – P. 4299 – 4305.

41. Слабосвязанный кислород и сверхпроводимость в YBa₂Cu₃O_x / В.В. Приседский [и др.] // ФНТ. – 1989. – Т. 3. – № 1. – С. 8 – 16.

42. Saxena, A.K. High-temperature superconductors / A.K Saxena, Heidelberg: Springer, (Springer series in materials science; 125). – 2010. – 223 p. – P. 219 – 223.

43. Новые данные о зависимости критической температуры от содержания кислорода в сверхпроводящем соединении YBa₂Cu₃O_{7-δ} / И.В. Александров [и др.] // Письма ЖЭТФ. – 1988. – Т. 48. – № 8. – С. 449–452.

44. Об основном состоянии сверхпроводящего соединения YBa₂Cu₃O_{7-х} при х < 6,5 / И.В. Александров [и др.] // Письма ЖЭТФ. – 1989. – Т. 49. – № 5. – С. 287 – 289.

45. Влияние кислородной нестехиометрии на структуру и физические свойства YBa₂Cu₃O_{7-δ} /
И.Э. Грабой [и др.] // ФТТ. – 1988. – Т. 30. – № 11. – С. 3436 – 3443.

46. Фаза YBa₂Cu₃O_{6,5} не является сверхпроводящей / И.С. Любутин [и др.] // ФТТ. – 1991. – Т. 33. – № 6. – С. 1893 – 1896.

47. Orthorhombic (II) superstructure phase in oxygen-deficient YBa₂Cu₃O_{7-δ} prepared by quenching /
Y. Kubo [et al.] // Phys. Rev. B. – V. 37. – No. 13. – P. 7858 – 7860.

48. Wang, H. Transition temperatures for the tetragonal–orthorhombic phase transition in 123 superconductor / H. Wang, D.X. Li, W.J. Thomson // J. Am. Ceramic Soc. – 1988. – V. 71. – No. 11. – P. C463 – 465.

49. Oxygen Deficient YBa₂Ca₃O_{7-x}: Two Superconducting Phases / J. Stankowski [et al.] // Acta Physica Polonica. – 2004. – V. 105A. – No. 3. – C. 287 – 294.

 Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / под ред. Д.М. Гинзберга. – М.: Мир, 1990. – 543 с

51. Oxygen disorder effects in high Tc superconductors / Y. Bruynseraede [et al.] // Phys. Scr. – 1989.
- V. 29. – P. 100 – 105.

52. Flux pinning and twin boundaries in $YBa_2Ca_3O_{7-x}$ / D. Shi [et al.] // Supercond. Sci. Technol . – 1989. – V. 2. – No. 5. – P. 255 – 260.

53. Исследование влияния активного кислорода на сверхпроводящие свойства иттриевой керамики дифракционным методом / М.У. Каланов [и др.] // Письма ЖТФ. – 1997. – Т. 23. – № 1. – С.13 – 18.

54. The dependence of the lattice parameters on oxygen content in orthorhombic $YBa_2Cu_3O_{6+x}$: a high precision reinvestigation of near equilibrium samples / Ch. Kruger [et al.] // J of Solid. St. Chem. – 1997. – V. 134. – P. 356 – 361.

55. Proult, A. Microstructures associated with stress relaxation around indentations in Y and Nd based melt textured ceramic superconductors / A. Proult, P.D. Tall, J. Rabier // J. Mater. Sci. -2001. - V. 36. - P. 2451 - 2459.

56. TEM studies of dislocations in deformed melt-textured YBa₂Cu₃O_x superconductors/ M. Mironova [et al.] // J. Mater. Res. – 1993. – V. 8. – No. 11. – P. 2767 – 2773.

57. Rabier, J. Dislocation of dislocation with a/2 <211> Burgers vectors in YIG single crystals deformed at high temperature / J. Rabier, P. Veyssiere, H. Garem // Phil. Mag. – 1981. – V. A44. – No. 6. – P. 1363 – 1373.

58. Van Tendeloo, G. A novel type of dislocation in YBa₂Cu_{3+x}O_{7+x} / G. Van Tendeloo, T. Krekels, S. Amelinckx // Phil. Mag. Lett. – 1991. – V. 63. – No. 4. – P. 189 – 196.

59. Rabier, J. On the nucleation of 1/6[031] stacking faults in YBa₂Cu₃O_{7-δ} / J. Rabier // Phil. Mag. – 1996. – V. A73. – No. 3. – P. 75 3– 766.

60. Van Tendeloo, G. Detwinning mechanism, twinning dislocations and planar defects in YBa₂Cu₃O_{7-δ} / G. Van Tendeloo // Physica C. – 1990. – V. 167. – P. 627 – 639.

61. Rabier, J. Plastic deformation of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and related structural defects / J. Rabier, M. F. Denanot // Rev. Phys. Appl. – 1990. – V. 25. – P. 55 – 59.

62. Rabier, J. Dislocation-mirror-twin-boundary interactions in YBa₂Cu₃O_{7-δ} / J. Rabier, M. F. Denanot // Phil. Mag. – 1992. – V. A65. – No. 2. – P. 427 – 437.

63. Rabier, J. On the dissociation of dislocations in $YBa_2Cu_3O_7 / J$. Rabier, D. Tall, M. F. Denanot // Phil. Mag. – 1993. – V. E67. – No. 4. – P. 1021 – 1035.

64. Rabier, J. Plastic deformation and dislocation in ceramics materials / J. Rabier // Radiation Effects and Defects in Solids. – 1995. – V. 137. – P. 205 – 212.

65. Yoshida, T. Transmission electron microscopy of dislocations in YBa₂Cu₃O_{6+x} deformed plastically at high temperatures / T. Yoshida, K. Kuroda, H. Saka // Phil. Mag. – 1990. – V. A62. – No. 6. – P. 573 – 582.

66. Kim, C.-J. Defect formation, distribution and size reduction of Y₂BaCuO₅ in melt-processed YBCO superconductors / C.-J. Kim, G.-W. Hong // Supercond. Sci. Technol. – 1999. – V. 12. – P. R27 – R41

67. Alexander, K.B. Microstructure within of melt-processed YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductors / K.B. Alexander, A. Goyal, D.M. Kroeger // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45. – No. 10. – P. 5622 – 5627.

68. Observed of a novel stacking-fault nucleation mechanism in melt–textured YBa₂Cu₃O₇ / J. Rabier [et al] // Phil. Mag. Lett. – 2002. – V. 82. – No. 8. – P. 419 – 423.

69. Monteiro, O. R. Insitu observation of the orthorhombic–tetragonal phase transformation in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / O. R. Monteiro, J. W. Evans, S. M. Johnson // Journal of Applied Physics. – 1991. – V. 69. – P. 2414 – 2417.

70. Oxidation induced formation of a-b planar defects in melt-textured $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ containing Y_2BaCuO_5 inclusions / Ch.-J. Kim [et al.] // Physica C. – 1997. – V. 276. – P. 101 – 108.

71. The effect of annealing on stacking faults and Jc values of PMP processed YBCO / P. X. Zhang [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – 1995. – V. 8. – P. 15 – 19.

72. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика. В 10-ти т.: учебное пособие / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.
М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – Т. IX: Статистическая физика. Ч.2: Теория конденсированного состояния // Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский; под ред. Л.П. Питаевского. – 3-е изд., стереотип. – 2001. – 496 с.

73. Modelling the critical parameters of high temperature superconductor devices in transient states / D. Czerwiński // Politechnika Lubelska Lublin – 2013. – 165 p.

74. Пан, В.М. Пиннинг и динамика вихрей Абрикосова, дефекты кристаллической структуры и проблема плотности критического тока в монокристаллах и биаксиально-ориентированных пленках ВТСП YBa₂Cu₃O_{7-δ} / В.М. Пан // Успехи физ. мет. – 2000. – Т. 1. – № 1. – С. 49 – 152.

75. Orientation dependence of grain-boundary critical currents in YBa₂Cu₃O_{7-δ} bicrystals / D. Dimos [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 61. – No. 2. – P. 219 – 222.

76. Dimos, D. Superconducting transport properties of grain boundaries in YBa₂Cu₃O_{7-δ} bicrystals / D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart. //Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41. – No. 7. – P.4038 – 4049.

77. Шмидт, В.В. Введение в физику сверхпроводников / В.В. Шмидт // М.: МЦНМО – 2-е. изд. – 2000. – 402 с.

78. Direct measurement of the superconducting properties of single grain boundaries in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ / P. Chaudhari [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1988. – V. 60. – P. 1653 – 165.

79. Babcock, S.E. The nature of grain boundaries in the high- T_c superconductors / S.E. Babcock, J.L. Vargas // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1995. – V. 25. – P. 193 – 222.

80. Lubkin, G.B. Power applications of high-temperature superconductors / G.B. Lubkin // Phys. Today. – 1996. – V. 49. – No. 3. – P. 48 – 51.

81. Salama, K. Progress in melt textured of $YBa_2Cu_3O_x$ superconductor / K. Salama, D.F. Lee // Supercond. Sci. Technol. – 1994. – V. 7. – No. 4. – P. 177 – 193.

82. Grain Boundary Microstructure and Transport Critical Current in $YBa_2Cu_3O_x / D$. Shi [et al] – Preprint. – 1991. – 7 p.

83. Electron microscopy study of grain boundaries in 1-2-3 superconductors / H.W. Zandbergen [et al.] // Cryogenics. – 1990. – V. 30. – No. 7. – P. 628 – 632.

84. Мейлихов, Е.З. Токи в ВТСП-керамиках: преодоление границ / Е.З. Мейлихов // Природа. – 1999. – № 3. – С. 49 – 58.

85. Mannhart, J. Properties of grain boundaries in high-T_c superconductors - Notes on a recent presentation/ J. Mannhart // Physica C. -2006. -V. 450 - P.152 - 155.

86. Weak-link-free behavior of high-angle YBa₂Cu₃O_{6+ δ} grain boundaries in high magnetic fields / S.E. Babcock [et al.] // Nature. – 1990. – V. 347. – P. 167 – 169.

87. Grain boundary in textured $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ superconductor / Y. Zhu [et al.] // J. Mater. Res. – 1991. – V. 6. – No. 12. – P. 2507 – 2518.

88. Brandon, D.G. The structure of high-angle grain boundaries / D.G. Brandon // Acta Metall. – 1966.
- V. 14. – No. 11. – P. 1479 – 1484.

89. A field ion microscope study of atomic configuration at grain boundaries / D.G. Brandon, B. [et al.]
// Acta Metall. - 1964. - V. 12. - No. 7. - P. 813 - 821.

90. Grain-boundary constraint and oxygen deficiency in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: application of the coincidence site lattice model to a non-cubic system / Y. Zhu [et al.] // Phil. Mag. – 1994. – V. A70. – No. 6. – P. 969 – 984.

91. Bonnet, R. Study of intercrystalline boundaries in terms of the coincidence lattice concept / R. Bonnet, F. Durand // Phil. Mag. – 1975. – V. 32. –No. 5. – P. 997 – 1006.

92. Doni, E.G. Group-theoretical consideration of the CSL symmetry / E.G. Doni, G.L. Bleris, T. Karakostas // Acta Cryst. – 1985. – V. A41. – P. 440 – 445.

93. Bonnet, R. Determination of near-coincident cells for hexagonal crystals related DSC lattices / R.
Bonnet // Acta Cryst. – 1981. – V. A37. – P. 184 – 189.

94. Grain boundaries in YBa₂Cu₃O_{7-x} / L.A. Tietz [et al.] // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1988. – V. 99. – P. 715 – 718.

95. Sing, A. Coincidence orientations of crystals in tetragonal systems, with applications on $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / A. Sing, N. Chandrasekhar, A.H. King // Acta Cryst. – 1990. – V. B46. – P. 117 – 125.

96. Gertsman, V.Y. Coincidence site lattice misorientations of crystals in orthorhombic systems, with applications on YBa₂Cu₃O₇ / V.Y. Gertsman // Scripta Metall. Mater. – 1992. – V. 27. – P. 291 – 296.

97. Critical current properties and the nature of the electromagnetic coupling in melt-textured $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ bicrystals of general misorientation / M.B. Field [et al.] // Physica C. – 1997. – V. 280. – P. 221 – 233.

98. Laval, J.Y. Atomic structure of grain boundaries in YBa₂Cu₃O_{7-δ} / J.Y. Laval, W. Swiatnicki // Physica C. – 1994. – V. 221. – P. 11 – 19.

99. Weak attenuation of the supercurrent by high angle boundaries in YBa₂Cu₃O_{7-δ} ceramics / J.Y. Laval [et al.] // Physica C. – 1994. – V. 235–240. – P.2987 – 2988.

100. King, A.H. Principles of grain boundary geometry in noncubic materials, with applications to YBa₂Cu₃O₇ / A.H. King, A. Singh, J.-Y. Wang // Interface Science. – 1993. – V. 1. – P. 347 – 359.

101. Grain boundaries and interfaces in Y-Ba-Cu-O films deposited on single-crystal MgO / T.S. Ravi [et al.] // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 42. – No. 16. – P. 10141 – 10151.

102. Chisholm, M.F. Structural origin of reduced critical currents at $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ grain bounders / M.F. Chisholm, S.J. Pennycook // Letters to Nature. – 1991. – V. 351. – P. 47 – 49.

103. The atomic origins of reduced critical currents at [001] tilt grain boundaries in thin films / N.D. Browning [et al.] // Physica C. – 1998. – V. 294. – P.183 – 193.

104. Ovid'ko, I.A. Dilatation stresses and transport properties of grain boundaries in high- T_c superconductors / I.A. Ovid'ko // Mater. Sci. Eng. – 2001. – V. A313. – P. 207 – 217.

105. Enhanced current transport at grain boundaries in high- T_c superconductors / Klie R.F. [et al.] // Nature. - 2005. - V. 435. - P. 475 - 478

106. Correlation of grain boundary defect structure with boundary orientation in $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ / Nakahara S. [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1988. – V. 53 – Is. 21. – P. 2105 – 2107.

107. Atomic structure of grain boundaries in YBa₂Cu₃O_{7- δ} as observed by Z-contrast imaging / M.E Chisholm [et. al.] // Interface Science. – 1993. – V. 1. – P. 339 – 345.

108. Hilgenkamp, H. Grain boundaries in high- T_c superconductors / H. Hilgenkamp, J. Mannhart // Rev. Mod. Phys. -2002 - V.74 - P.485 - 549.

109. Влияние ориентации границ зерен на токонесущую способность керамики YBa₂Cu₃O_{7-x} / М.Ф. Имаев [и др.] // Доклады РАН. – 1992. – Т. 324. – № 6. – С. 1194 – 1198.

110. Krabbes, G High Temperature Superconductor Bulk Materials / G. Krabbes, G. Fuchs, W.-R. Canders, et al // Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, KGaA, Weinheim, FGR. – 2006. – 299 p.

111. Watson, D.R The fabrication of composite reaction textured $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+delta}$ superconductors /

D.R. Watson, M. Chen, J.E. Evetts // Supercond. Sci. Technol. - 1995. - V. 8. - No. 5. - P. 311 - 316.

112. Одинцов, Д. С. К вопросу о механизмах транспортных потерь в высокотемпературных сверхпроводниках / Д.С. Одинцов, И.А. Руднев, В.А. Кашурников // ЖЭТФ. – 2007. – Т. 132. – В. 1(7). – С. 287 – 289.

113. Vortices in high-temperature superconductors / G. Blatter [et al.] // Rev. Mod. Phys. – 1994. – V.
66. P. 1125 – 1388.

114. Лисаченко, Д. А. Реальные (дефектные) структуры в кристаллах и пленках YBCO / Д. А. Лисаченко // СФХТ. – 1993. – Т. 6. – № 9–10. – С. 1757 – 1786.

115. Lairson, B. M. Vortex pining and twin boundaries in YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films / B.M. Lairson, S.K. Streiffer, J.C. Bravman // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 42. – P. 10067 – 10074.

116. Li, J.N. Anomalous flux pining by twin boundaries in single-crystal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / J.N. Li, A.A. Menovsky, J.J.M. Franse // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – P. 6612 – 6616.

117. Anisotropy and Lorentz-force dependence of twin-boundary pining and its effect on flux-lattice melting in single-crystal YBa₂Cu₃O_{7- δ} / S. Fleshler [et al.] // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47. – Is. 21. – P. 1448 – 1461.

118. Flux pinning due to nonsuperconducting particles in melt processed YBaCuO superconductors / M. Murakami [et al.] // Physica C. – 1991. – V. 185–189. – P. 321–326.

119. Петрусенко, Ю.Т. Пиннинг и динамика вихрей в кристалле YBa₂Cu₃O_{7-δ} при ориентации магнитного поля в окрестности *аb*-плоскости: влияние точечных дефектов / Ю.Т. Петрусенко, А.В. Бондаренко // ФНТ. – 2009. – Т. 35. – № 2. – С. 159 – 163.

120. Петрусенко, Ю.Т. Статический и динамический переход порядок-беспорядок вихревой решетки в кристаллах YBaCuO: влияние точечных дефектов, анизотропии, температуры и магнитного поля / Ю.Т. Петрусенко // ФНТ. – 2010. – Т. 36. – № 1. – С. 131 – 136.

121. Фазовые переходы в двумерной вихревой системе с дефектами: моделирование методом Монте-Карло / В.А. Кашурников [и др.] // ЖЭТФ. – 2000. – Т. 17. – В. 1. – С. 196 – 206.

122. Кашурников, В.А. Процессы перемагничивания в слоистых высокотемпературных сверхпроводниках с ферромагнитными примесями / В.А. Кашурников, А.Н. Максимова, И.А. Руднев // ФТТ. – 2014. – Т. 56. – В. 5. – С. 861 – 877.

123. Intergrain and intragrain currents in bulk melt-grown YBa₂Cu₃O_{7-δ} rings / A.B. Surzhenko [et al.] // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68. – Is. 6. – No. 64504. – 13 p.

124. Uspenskaya, L.S. Twisting waves in bulk YBCO / L.S. Uspenskaya, D.N. Kontuganov // Phys. C. -2007. - V. 460-462. - P. 1288 - 1290.

125. Kulik, J. Defect structures in YBa₂Cu₃O_{7-δ} with enhanced pinning at low fields / J. Kulik // Japan.
J. Appl. Phys. – 1991. – V. 70. – P. 4398 – 4408.

126. Processing and oxygenation of YBaCuO melted textured ceramics at high and enhanced pressures and temperatures / T. A. Prikhna [et al.] // J. Superhard Mater. – 2012. – V. 34. – No. 5. – P. 283 – 298. 127. Mei, L. Twin engineering for high critical current densities in bulk YBa₂Cu₃O_{7- δ} / L. Mei, V.S. Boyko, S.-W. Chan // Physica C. – 2006. – V. 439. – P. 78 – 84.

128. Mei, L. Enthalpy and entropy of twin boundaries in superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / L. Mei, S.-W. Chan // J. Appl. Phys. – 2005. – V. 98. – No. 033908 – 9 p.

129. Structure and properties of melt-textured $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, high pressure-high temperature treated and oxygenated under evaluated oxygen pressure / T.A. Prikhna [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – 2004. – No. 17. – P. 515 – 519.

130. Oxygenation of the traditional and thin-walled MTYBCO in flowing oxygen and under high evaluated oxygen pressure / T. A. Prikhna [et al.] // Physica C. – 2007. – V. 460–462. – P. 392 – 394

131. Peculiarities of high-pressure oxygenation of MTYBCO / T.A. Prikhna [et al.] // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2007. – V. 17. – No. 2. – P. 2992 – 2995.

132. Improvement of superconductive and mechanical properties of bulk and thin wall MT-YBCO ceramics in oxygenation / T.A. Prikhna [et al.] // J. Superhard Mater. – 2008. – V. 30. – No. 4. – P. 215 – 232.

133. Takizawa, T. Critical Currents in Superconductors / T. Takizawa, M. Murakami // Eds., Tokyo: Nihon University College of Humanities and Sciences. – 2005 – 148p.

134. Microstructure and critical current density of zone melt textured $YBa_2Cu_3O_{6+x}/YBa_2Cu_3O_5$ with $BaSnO_3$ additions / P. McGinn [et al.] // Appl. Phys. Lett. - 1991. - V. 59. - No. 1. - P. 120 - 122.

135. Microstructure and critical current density of zone melt textured $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with Y_2BaCuO_5 additions / P. McGinn [et al.] // Physica C. – 1991. – V. 176. – No. 1/3. – P. 203 – 208.

136. Elschner, S. Magnetic properties of melt processed and sintered Y-Ba-Cu-O / S. Elschner, S. Gauss
// Supercond. Sci. Technol. – 1992. – No. 5. – P. 300 – 303.

137. Jin, S. Effect of Y_2BaCuO_5 inclusions on flux pinning in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ / S. Jin, T. Tiefel, G. Kammlot // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V. 59. – No. 5. – P. 540 – 542.

138. Effect of Y_2BaCuO_x precipitates on flux pinning in melt-processed $YBa_2Cu_3O_x$ / S. Sengupta [et al.] // Physica C. – 1992. – V. 199. – P. 43 – 48.

139. Liu, A. Topographical feature of high *J*_c YBa₂Cu₃O_x superconductor / A. Liu, H. Ren, L. Xiao // Modern Phys. Lett. – 1991. – V. 5. – No. 12. – P. 843–847.

140. Effect of Y-211 particle size on the growth of single grain Y-Ba-Cu-O bulk superconductors / M. Thoma [et al.] // J. Cryst. Growth. -2015. - V.412. - P.31 - 39.

141. An improved top seeded infiltration growth method for the fabrication of Y-Ba-Cu-O bulk superconductors / D.K. Namburi [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc.- V. 36. - Is. 3. - P. 615 - 624.

142. High current density in bulk YBa₂Cu₃O_x superconductor / K. Salama [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1989. – V. 54. – No. 23. – P. 2352 – 2354.

143. Flux pinning by non-superconducting inclusions in melt-processed YBaCuO superconductors / M. Murakami [et al.] // Cryogenics. – 1992. – V. 32. – No. 11. – P. 930–935.

144. Microstructures of an MTG $YBa_2Cu_3O_x$ superconductor / W. Rulkun [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – 1990. – No. 3. – P. 344 – 346.

145. The synthesis and the measurement of high J_c YBa₂Cu₃O superconductor by melt-textured growth method / R. Hongtao [et al.] // Cryogenics. – 1990. – V. 30. – No. 9. – P. 837 – 840.

146. Grain size dependence of hysteresis loops by AC low magnetic field measurements in YBa₂Cu₃O_{7- δ} ceramics / R. Maury [et al.] // Physica C. – 1990. – V. 167. – P. 591 – 597.

147. TEM observation of interfaces between Y_2BaCuO_5 inclusions and the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ matrix in meltpowder-melt-growth processed YBaCuO / K. Yamaguchi [et al.] // Japan. J. Appl. Phys. – 1990. – V. 29. – No. 8. – P. L1428 – L1431.

148. Metlin, Yu. G. Chemical routes for preparation of oxide high-temperature superconducting powders and precursors for superconductive ceramics, coatings and composites / Yu. G. Metlin, Yu. D. Tretyakov // J. Mater. Chem. – 1994. – V. 4. – P. 1659 –1 665.

149. Mannhart, J. Current transport across grain boundaries in superconducting YBa₂Cu₃O₇ films / J. Mannhart // J. Superconductivity. – 1990. – V. 3. – Is. 3. – P. 281 – 285.

150. Shimizu, F. Critical current density obtained from particle-size dependence of magnetization in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / F. Shimizu, D. Ito // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39. – P. 2921 – 2923.

151. Влияние собственного и захваченного магнитного поля на критический ток керамики YBa₂Cu₃O_{7-δ} / A.A. Жуков [и др.] // CΦXT. – 1990. – Т. 3. – № 6. – Ч. 2. – С. 1234 – 1243.

152. Oxygen self-diffusion in YBa₂Cu₃O_{7-δ}: grain-boundary effects / J. Sabras [et al.] //J. Colloque de Physique – Colloque 1. – 1990. – V. 51. – No. C1. – P. C1-1035 – C1-1042.

153. Effects of grain size and grain-boundary segregation on superconducting properties of dense polycrystalline $L_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ / Y. Chiang [et al.] // Physica C. – 1988. – V. 132. – No. 1. – P. 77 – 90. 154. Influence of post hot isostatic pressing on the microstructural development and critical current density of YBa₂Cu₃O_{7- δ} / H. Jaeger [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1990. – V. 73. – No. 2. – P. 450 – 452.

155. Superconducting properties of grain boundaries in dense, fine grained $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / R.W. McCallum [et al.] // Physica C. – 1989. – V. 162–164. – P. 933 – 934.

156. Influence of elaboration on the microstructure and on the electrical and magnetic properties in YBaCuO ceramics / J. Ayache [et al.] // J. Less.-Comm. Met. – 1990. – V. 164–165. – P. 152 – 159.

157. Влияние структуры на сверхпроводящие свойства сверхпроводящей керамики системы Y-Ba-Cu-O / T.C. Орлова [и др.] // ФТТ. – 1991. – Т. 33. – № 1. – С. 167 – 173.

158. Electrical properties correlated to the chemical and granular microstructures in YBaCuO ceramics / C. Lacour [et al.] // Phys. Stat. Sol. – 1991. – V. 123. – No. 1. – P. 241 – 254.

159. Chu, C. Grain growth and the microstructural effects on the properties of $YBa_2Cu_3O_7$ superconductor / C. Chu, B. Dunn // J. Mater. Res. – 1990. – V. 5. – No. 9. – P. 1819 – 1826.

160. Influence of grain size and stoichiometry on the electrical behavior of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / D.S. Smith [et al.] // Rev. Phys. Appl. – 1990. – V. 25. – No. 1. – P. 61 – 66.

161. Variation of grain sizes in sintered $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ by different sintering conditions / Th. Schuster [et al.] // Mater. Lett. – 1992. – V. 14. – No. 4. – P. 189 – 192.

162. Tkaczyk, J. Effect of grain alignment and processing temperature on critical currents in YBa₂Cu₃O_{7- δ} sintered compacts / J. Tkaczyk, K. Lay // J. Mater. Res. – 1990. – V. 5. – No. 7. – P. 1368 – 1379.

163. Kuwabara, M. Grain size dependence of the critical-current density in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors / M. Kuwabara, H. Shimooka // Appl. Phys. Lett. – 1989. – V. 55. – No. 26. – P. 2781 – 2783.

164. Orlova, T.S. Correlation between superconducting transport properties and grain boundary microstructure in high-*T*_c superconducting ceramics [Электронный ресурс] / T.S. Orlova, J.Y. Laval, B.I. Smirnov // Mater. Phys. Mech. – 2000. – V. 1. – No. 1. – Р. 39–44. – Режим доступа: <u>http://www.ipme.ru/e–journals/MPM/no_1100/paper7.pdf</u>.

165. Evidence for weak link and anisotropy limitations on the transport critical current in bulk polycrystalline $YBa_2Cu_3O_x / J.W.$ Ekin [et al.] // Japan. J. Appl. Phys. – 1987. – V. 62. – No. 12. – P. 4821 – 4828.

166. Chapter 26 Exploring the Superconductors with Scanning Electron Microscopy (SEM) / Shiva Kumar Singh, Devina Sharma, M. Husain, H. Kishan, Ranjan Kumar, V.P.S. Awana in book: Scanning Electron Microscopy // Edited by Viacheslav Kazmiruk, ISBN 978-953-51-0092-8, – InTech, Chapters published March 09. – 2012. – 842 P.

167. Беловцев, Л.В. Критический ток текстурированных гранулярных сверхпроводников в области сильных магнитных полей / Л.В. Беловцев, А.А. Костиков // ФТТ. – 2007. – Т. 49. – В. 6. – С. 1006 – 1011.

168. Транспортные критические токи в супермелкозернистых ВТСП / А.С. Красильников [и др.]
// ФНТ. – 1992. – Т. 18. – № 3. – С. 302 – 305.

169. О соответствии макроскопических магнитных свойств мелкозернистых поликристаллических YBaCuO вблизи *T*_c свойствам идеальных сверхпроводников II рода / А.С. Красильников [и др.] // ФНТ. – 1996. – Т. 22. – № 11. – С. 1318 – 1321.

170. Микроструктура и сверхпроводящие свойства механоактивированных высокотемпературных сверхпроводников YBa₂Cu₃O_x. І. Изменение микроструктуры в процессе роста зерен механоактивированных YBa₂Cu₃O_x / A.A. Вишнев [и др.] // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1994. – Т. 7. – № 4. – С. 607 – 629.

171. Микроструктура и сверхпроводящие свойства высокотемпературных сверхпроводников YBa₂Cu₃O_x. II. Эффективные размеры зерен и внутрикристаллические критические токи в механоактивированных YBa₂Cu₃O_x с различной микроструктурой / А.А. Вишнев [и др.] // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1994. – Т. 7. – № 4. – С. 630 – 642

172. Микроструктура и сверхпроводящие свойства механоактивированных высокотемпературных сверхпроводников YBa₂Cu₃O_x. Ш. Магнитодинамические исследования механоактивированных YBa₂Cu₃O_x. Межзеренные критические токи / А.А. Вишнев [и др.] // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1994. – Т. 7. – № 4. – С. 643 – 657.

173. Эффекты структурного разупрочнения в мелкокристаллических ВТСП YBa₂Cu₃O_y / A.M. Балагуров [и др.] // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 141. – № 6. – С. 1144 – 1155.

174 Усиление псевдощелевых аномалий в ВТСП YBa₂Cu₃O_{6,93} под влиянием наномасштабной структурной неоднородности / Л.Г. Мамсурова [и др.] // Письма ЖЭТФ. – 2015. – Т. 102. – № 10. – С. 752 – 758.

175. Microstructure and superconductive properties of hot-deformed $YBa_2Cu_3O_x$ ceramics. Part 2. Magnetic and transport data / M.F. Imayev [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – 1994. – V. 7. – P. 707 – 712.

176. Магнитные и транспортные свойства мелкозернистой керамики YBa₂Cu₃O_{7-x}, полученной горячей деформацией / М.Ф. Имаев [и др.] // Доклады Академии наук. Техническая физика. – 1993. – Т. 332. – № 1. – С. 40 – 43.

177. Study on solid state reaction process of the YBa₂Cu₃O_{7-x} compound / X.P. Jiang [et al.] // Mater. Lett. – 1988. – V. 7. – No. 7–8. –P. 250 – 255.

178. Inada, T. Influence of the oxygen annealing process on the superconducting properties in $YBa_2Cu_3O_x$ ceramics / T. Inada, M. Kuwabara // Phys. C. – 1991. – V. 190. – No. 1–2. – P. 172 – 174.

179. Грабой, И.Э. Химия и технологии высокотемпературных сверхпроводников: научное издание / И.Э. Грабой, А.Р. Кауль, Ю.Г. Метлин // Итоги науки и техн. ВИНИТИ. Химия тверд. тела. – 1988. – Т. 6. – С. 3 – 142.

180. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Г.П. Швейкин [и др.]; Ин-т химии уральского отд. АН СССР. – М.: Наука, 1990. – 240 с.: табл., рис.

181. Влияние атмосферы на кинетику образования YBaCuO при твердофазном синтезе / Л.А. Квичко [и др.] // Тез. докладов III Всесоюзного совещания по высокотемпературной сверхпроводимости, г. Харьков, Украина. – ФТИНТ. – 1991. – Т. 4. – С. 68.

182. Башкиров, Ю.А. Массивные высокотемпературные сверхпроводящие материалы для сильноточного применения / Ю.А. Башкиров, Л.С. Флейшман // СФХТ. – 1992. – Т. 5. – № 8. – С. 1351 – 1382.

183. Effect of WO₃ doping on the properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductor / G.K. Padam [et al.] // J. Appl. Phys. – 1990. – V. 67. – No. 1. – P. 371 – 375.

184. Pore structure dependence with the sintering time for dense ceramic bulk $YBa_2Cu_3O_y$ / J.L. Gonzalez [et al.] // Ceramics International. – 2013. – V. 39. – P. 3001 – 3006.

185. Tuan, W.H. Effect of addition of a small amount of silver on the microstructure and mechanical properties of $YBa_2Cu_2O_{7-x}$ / W.H. Tuan, T.C. Tien // Mater. Chem. Phys. – 1994. – V. 39. – No. 1. – P. 72 – 75.

186. Kramer, M.J. Evaluation of techniques for fabricating very fine grained $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}+Ag$ composites / M.J. Kramer, S.R. Arrasmith // IEEE Transactions on Magnetics. 1991. – V. 27. – No. 2. – P. 920 – 922.

187. Mahmood, A. Enhancement of critical current density of liquid-infiltration-processed Y-Ba-Cu-O bulk superconductors using milled Y_2BaCuO_5 powder / A. Mahmood, Y.S. Chu, T.H. Sung // Supercond. Sci. Technol. – 2012. – V. 25. – No. 4. – 7p. – No. 045008.

188. Керамические материалы на основе YBa₂Cu₃O_{7-х}, полученные из нанопорошков / С.Х. Гаджимагомедов [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42. – В. 1. С. 9 – 16.

189. Горелик, С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик. – 2-е изд., перераб. и доп. – М: Металлургия, 1978. – 568 с.: ил.

190. Yan, M.F. Grain-Boundary Migration in Ceramics / M.F. Yan, R.M. Cannon, H.K. Bowen // Ceramic Microstructure' 76. Edited by R.M. Fulrath, J.A. Pask. Westview Press, Boulder, CO. – 1977.
– P. 276 – 307.

191. Grain growth kinetics and microstructure in the high T_c YBa₂Cu₃O_{7- δ} superconductor / D. Shi [et al.] // J. Mater. Res. – 1991. – V. 6. – No. 10. – P. 2026 – 2034.

192. The effects of excess CuO on the grain growth kinetics, sintering and microstructure of the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor / D. Shin [et al.] // Mater. Lett. – 1992. – V. 15. – No. 1–2. – P. 13 – 18. 193. Chen, N. Influence of oxygen concentration on processing $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ / N. Chen, D. Shi, K. C.

Goretta // J. Appl. Phys. - 1989. - V. 66. - No. 6. - P. 2485 - 2488.

194. Grest, G.S. Computer simulation of grain growth-IV. Anisotropic grain boundary energies / G.S. Grest, D.J. Srolovitz, M.P. Anderson // Acta Metall. – 1985. – V. 33. – N. 3. – P. 509 – 520.

195. Lay, K.W. Grain Growth in UO_2 -Al₂O₃ in the Presence of a Liquid Phase / K.W. Lay // J. Am. Ceram. Soc. – 1968. –V. 51. – Is. 7. – P. 373 – 377.

196. Frank, W. G. The nature of [001] tilt grain boundaries in YBa₂Cu₃O_{7- δ} / W.G. Frank, D.L. Kaiser // J. Mater. Res. – 1991. – V. 6. – No. 5. – P. 908 – 915.

197. Thouless, M.D. Determining the shape of cylindrical second phases by two-dimensional sectioning

/ M.D. Thouless, B.J. Dalgleish, A.G. Evans // Mat. Sci. Eng. - 1988. - V. A102. - Is. 1. - P. 57 - 68.

198. Melt-textured growth of polycrystalline YBa₂Cu₃O_{7- δ} with high transport *J*_c at 77 K / S. Jin [et al.] // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – No. 13. – P. 7850 – 7854.

199. High critical currents in Y-Ba-Cu-O superconductors / S. Jin [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1988. – V. 52. – Is. 24. – P. 2074 – 2077.

200. Melt-textured YBa₂Cu₃O_{7-x} wires having plate-like grains / T. Yamashita [et al.] // Mater. Lett. – 1997. – V. 30. – Is. 2–3. – P. 223 – 229.

201. Fabrication of dense Ba₂YCu₃O_{7-δ} superconductor wire by molten oxide processing / S. Jin [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1987. – V. 51. – Is. 12. – P. 943 – 945.

202. Jin, S. Processing techniques for bulk high- T_c superconductors / S. Jin // J. Metalls. – 1991. – V. 38. – No. 2. – P. 7 – 12.

203. Large magnetic hysteresis in a melt textured YBaCuO superconductor / Jin, S.R.C. [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 1989. – V. 54. – No. 6. – P. 584 – 586.

204. Melt textured YBa₂Cu₃O₇: fundamental properties and current limitation applications / X. Obradors [et al.] // Physica C. – 2002. – V. 378–381. – P. 1 – 10.

205. Паринов, И.А. Микроструктура и свойства высокотемпературных сверхпроводников. Т. 1 / И.А. Паринов. – Ростов-на-Дону: Ростовский университет, 2004. – 416 с.

206. A new process with the promise of high J_c in oxide superconductors / M. Murakami [et al.] // Japan. J. Appl. Phys. – 1989. – V. 28. – No. 7. – P. 1189 – 1194.

207. McGinn, P.J. Textured processing of YBa₂Cu₃O_{7-x} by joule heat zone melt / P.J. McGinn, M.A. Black, A. Valenzuela // Physica C. – 1988. – V. 156. – No. 1. – P. 57 – 61.

208. Manufacture of bulk superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ by continuous process / R.L. Meng [et al.] // Nature – 1990. – V. 345. – No. 6273. – P. 326 – 327.

209. Magnetization hysteresis of quench-melt-growth processed YBa₂Cu₃O₇ in high fields up to 23 T / G.C. Han [et al.] // Physica C –1996. – V. 262. – Is. 3–4. – P. 292 – 296.

210. Large levitations force due to flux pinning in YBaCuO superconductors fabricated by melt-powdermelt-growth process / M. Murakami [et al.] // Japan. J. Appl. Phys. – 1990, – V. 28. – No. 11. – P. L1991 – L1994.

211. Restricted reversible region and strongly enhanced pinning in MPMG $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ with Y_2BaCuO_5 inclusions / L.T. Sagdahl [et al.] // Physica C. – 1991. – V. 172. – No. 5/6. – P. 495 – 500.

212. Magnetic properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ melt textured samples prepared by powder melting process and quench and melt growth techniques / G. Plesch [et al.] // Acta Physica Polonica. – 2000. – V. A98. – No. 4. – P. 327 – 334

213. Yang, H.F. Effects of processing variables on the Y₂BaCuO₅ size and magnetic properties of melt– processed YBa₂Cu₃O_x / H.F. Yang, C. Varanasi, P.J.M.C. Ginn // J. Electron. Mater. – 1995. – V. 24. – No. 12. – P. 1943 – 1947.

214. Ogawa, N. Preparation of a high- J_c YBCO bulk superconductor by the platinum doped melt growth method / N. Ogawa, I. Hirabayashi, S. Tanaka // Physica C. – 1991. – V. 177. – No. 1/3. – P. 101 – 105. 215. Fabrication of large single-domain Sm123 superconductors by OCMG method / N. Hayashi [et al.] // Mater. Sci. Eng. – 1998. – V. B53. – P. 104 – 108.

216. Crystalline structure and new optical phase in YBa₂Cu₃O₇ doped with MgO as system of high critical temperature superconductor (HCTS) / A.A.R.A. Badwi, M.K. Hadi, A.E.G.A.B.M. Tidy // J. Appl. Industrial Sci. – 2015. – V. 3. – N. 3. – P. 94 – 99.

217. Analysis of melt-textured YBCO with nanoscale inclusions / M.R. Koblischka [et al.] // JPCS. – 2006. – V. 43. – P. 522 – 526

218. Ohmukai, M. The effect of the pressure for the formation of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bulk ceramics with domestic microwave oven / M. Ohmukai // Engineering. – 2011. –V. 3, – P. 1095 – 1097.

219. Marinel, S. The crystal growth anisotropy of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ fabricated by the MTG method in a microwave cavity / S. Marinel, J. Provost, G. Desgardin // Physica C. – 1998. – V. 294. – Is. 1–2. – P. 129 – 139.

220. Microwave bulk properties of melt-textured high- T_c YBa₂Cu₃O_{7- δ} superconductors / N.T. Cherpak [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – 2004. – V. 17. – P. 645 – 648.

221. A microwave melt texture growth process of YBa₂Cu₃O_{7-δ} / S. Marinel [et al.] // Mater. Sci. Eng. – 1998. – V. B52. – P. 47–54.

222. Ullrich, M. Characterization of VGF melt-grown YBCO / M. Ullrich, H.C. Freyhardt // Physica C.
- 1994. - V. 235-240. - Part. 1. - P. 455 - 456.

223. Кайбышев, О. А. Сверхпластичность промышленных сплавов / О. А. Кайбышев. – М: Металлургия, 1984. – 256 с.

224. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб; перевод с англ.; под ред. Д-ра физ.-мат. наук Б.Я. Любова. – М: Мир, 1972. – 409 с.

225. Kramer, M. J. Analysis of deformed YBa₂Cu₃O₇₋₈/M. J. Kramer, L. S. Chumbley, R. W. McCallum // J. Mater. Sci. – 1990. – V. 25. – P.1978 – 1986.

226. Plastic deformation of melt-textured $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ superconductor at elevated temperatures / D. Rodgers [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – V. 5. – No. 11. – P. 640 – 644.

227. Кайбышев, О.А. Сверхпластичность керамического соединения YBa₂Cu₃O_{7-x} / О.А. Кайбышев, Р.М. Имаев, М.Ф. Имаев // ДАН СССР – 1989. – Т.305. – №5. – С. 1120 – 1123.

228. Processing of high-temperature superconductors at high strain rates / A.G. Mamalis [et al.], Technomic Publishing Company, New Holland Avenue, Lancaster, Pennsylvania, CRC press LLC. – 2000. – 261 P.

229. High-pressure-high-temperature effect on the structure of YBaCuO and NdBaCuO-based superconductive ceramics / T.A. Prikhna [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – 1998. – V. 11. – No. 11. – P. 1123 – 1128.

230. High pressure-high temperature effect on melt-textured $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ high temperature superconductive material / T.A. Prikhna [et al.] // J. Mater. Sci. – 2000. – V. 35. – P. 1607 – 1613.

231. Superconducting joining of melt-textured Y-Ba-Cu-O bulk material / T. Prikhna [et al.] // Physica C. - 2001. - V. 354. - No. 1-4. - P. 333 - 337.

232. High-pressure-high-temperature-induced variations in Y123-structural type superconductors / T.A Prikhna [et al.] // Physica C. - 2001. - V. 354. - No. 1-4. - P. 415 - 419.

233. Deformation of high-temperature superconductors / K.C. Goretta [et al.] // in Proceedings of an International Engineering Foundation Conference on the Plastic Deformation of Ceramics, held August 7–12, 1994, in Snowbird, Utah Springer Science+Business Media New York. – 1995. – P. 393 – 402.

234. High-temperature deformation and fracture of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors / K.C. Goretta [et al.] // J. Mater. Res. – 1994. – V. 9. – No. 3. – P. 541 – 547.

235. Compressive creep of dense $Bi_2Sr_{1.7}CaCu_2O_x / J.L.$ Routbort [et al.] // J. Mater. Res. -1992. - V. 7. - No. 9. - P. 2360 - 2364.

236. Compressive creep of $YBa_2Cu_3O_x$ / K.C. Goretta [et al.] // J. Mater. Res. – 1990. – V. 5. – No. 12. – P. 2766 – 2770.

237. High-temperature deformation of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / W. von Stumberg [et al.] // Japan. J. Appl. Phys. - 1989. - V. 66. - P. 2079 - 2082.

238. Routbort, J.L. High-temperature deformation of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with Ag additions / J.L. Routbort, K.C. Goretta, J.P. Singh // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1990. – V. 169. P. 1247 – 1250.

239. Chen, N. Tracer diffusion of Ba and Y in $YBa_2Cu_3O_x$ / N. Chen S.J. Rothman. J. Routbort // J. Mater. Res. – 1992. – V. 7. – No. 7. – P. 2308 – 2316.

240. Yun, J. Deformation mechanism map for creep in YBa₂Cu₃O_{7-x} / J. Yun, M.P. Harmer, Y.T. Chou // J. Mater. Sci. – 1995. – V. 30. – P. 4906 – 4911.

241. Plastic deformation of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and related structural defects / J. Rabier, M. F. Denanot // Revue Phys. Appl. – 1990. – V. 25 – P. 55 – 59.

242. Microstructure and superconductivity in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ceramics deformed at high temperatures: I. Microstructural considerations / M.F. Imayev [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – 1994. – V. 7. – No. 10. – P. 701 – 706.

243. Influence of hot plastic deformation on phase composition, microstructure and superconductive properties of $Y_{0.9}(Ca_{0.1})Ba_2Cu_4O_8$ ceramics / M.F. Imayev [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – 1994. – V. 7. – No. 9. – P. 645 – 650.

244. Plastic Deformation of Ceramics / Edited by Richard C. Bradt, Chris A. Brookes, Jules L. Routbort // Springer Science+ Business Media, LLC. – New York. – 1995. – 661. p. – P. 397.

245. Hot plastic deformation of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ceramics / M.F. Imayev [et al.] // Materials Science Forum. - 1994. - V. 170-172. - P. 445 - 450.

246. Даминов, Р.Р. Структура и сверхпроводящие свойства материалов на основе фазы Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_{8+x}, подвергнутых интенсивной горячей пластической деформации: дис канд. физ.мат. наук: 01.04.07. защищена 23.06.2005, утверждена 15.12.2005: / Даминов Рустам Римович. – Уфа, 2005. – 165 с.

247. Lotgering, F.K.J. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures / F.K.J. Lotgering // Inorg. Nucl. Chem. – 1959. – V. 9. – No. 2. – P. 113 – 123.

248. High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering New Concepts and Technology / Editor: Donglu Shi // University of Cincinnati, USA PERGAMON. – 1995. – 498 p.

249. High- T_c Superconductor Materials Proceedings of Symposium a on high Tc Superconductor Materials of the 1990 E-MRS Spring Conference Strasbourg, France, 29 may – 1 june 1990 Part A / Edited by H.-U. Habermeier, E. Kaldis, J. Schoenes // North –Holland Amsterdam New-York Oxford Tokyo. – 1990 – 755p.

250. Structures of superconducting $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ and semiconducting $Ba_2YCu_3O_6$ between 25°C and 750°C / A.W. Hewat [et al.] // Solid State Comm. – 1987. – V. 64. – No. 3. P. 301 – 307.

251. The chemistry of YBa₂Cu₃O₇: a neutron powder thermodiffractometry study / J. Rodriguez [et al.] // Physica C. – 1988. – V. 153–155. – No. 3. – P.1671 – 1672.

252. Materials and Crystallographic Aspects of HT_c -Superconductivity edited by E. Kaldis / Springer Science+Business Media, B.V. Springer Science+Business Media Dordrecht. – 1994. – 597 p. – P. 28. 253. Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phases transition in YBa₂Cu₃O_{7-x} / J.D. Jorgensen [et al.] // Phys. Rev. B – 1987. – V. 36. – No. 7. – P. 3608 – 3616.

254. The Superconductivity of YBa₂Cu₃O_{7- δ} System with transitional structure from tetragonal phase to orthorhombic / Z. Yu-Heng [et al.] //Science In China Series A-Mathematics, Physics, Astronomy & Technological Science. – 1990. – V.33. – No. 4. – P. 423 – 429

255. Texture investigations on high temperature superconductors / D. Schlafer [et al.] // Textures and Microstructures. – 1995. – V. 24. – P. 93 – 103.

256. Combined structural and quantitative texture analysis of morphotropic phase boundary Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ ceramics / H. Amorin [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2012. – V. 95. – N. 9. – P. 2965 – 2971.

257. Preparation and characterization of magnetic films of well-dispersed single domain of core-shell α "-Fe₁₆N₂/Al₂O₃ nanoparticles / A. Suhendi [et al.] // Adv. Powder Technol. – 2015. – V. 26. – Is. 6. – P. 1618 – 1623.

258. Seed-layer mediated orientation evolution in dielectric Bi-Zn-Ti-Nb-O thin films / J.Y. Kim [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 91. – No. 232903 – 3 p.

259. Investigation of the anisotropic thermoelectric properties of oriented polycrystalline SnSe / Y. Li [et al.] // Energies. – 2015. – V. 8. – P. 6275 – 6285

260. Microstructure, texture and superconducting properties of Bi2212 ceramics, deformed by torsion under pressure / M.F. Imayev [et al.] // Physica C. -2007. - V.467. - P.14 - 26.

261. Critical evaluation of the Lotgering degree of orientation texture indicator / L. Jacob [et al.] // J. Mater. Res. – 2004. – V. 19. – N. 11. – P 3414 – 3422.

262. Имаев, М.Ф. Влияние метода высокотемпературной деформации на формирование текстуры в ВТСП керамике Y123 / М.Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова, Р.Р. Якшибаева // Перспективные материалы. Специальный выпуск. – 2011. – № 12. – С. 186 – 190.

263. Baba-Kishi, K.Z. Electron backscatter Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope for crystallographic analysis / K.Z. Baba-Kishi // J. Mater. Sci. – 2002. – V. 37. – P. 1715 – 1746.

264. Electron backscatter diffraction in Materials Science / Edited by A.J. Schwartz [et al.] // Springer Science+Business Media, LLC. – 2009. – 406 P.

265. Manual "HKL. CHANNEL-5" Oxford Instruments Manual "HKL. CHANNEL-5" Oxford Instruments

266. http://www.oxford-instruments.com/

267. Лобанов, М.Л. Методы исследования текстур в материалах / М.Л. Лобанов и др. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2014. – 118 с.

268. Анализ пространственного распределения ориентировок методом элементов структуры поликристаллов, получаемого методами просвечивающей электронной микроскопии и обратно рассеянного пучка электронов в сканирующем электронном микроскопе / Миронов С.Ю. [и др.] // ФТТ. – 2005. – Т. 47. – В. 7. – С. 1217 – 1225.
269. Subgrain structures and superconductivity in RE-Ba-Cu-O bulk superconductors / K. Ogasawara [et al.] // Physica C. – 2003. – V. 386. – P. 225 – 230.

270. Electron backscatter diffraction study of polycrystalline YBa₂Cu₃O_{7-d} ceramics / A. Koblischka-Veneva [et al.] // Physica C. – 2002. – V. 382. – P. 311 – 322.

271. Koblischka, R. Characterization of bulk superconductors through EBSD methods / R. Koblischka,
A. Koblischka-Veneva // Physica C. – 2003. – V. 392–396. – P. 545 – 556.

272. Comparative study of grain orientation in melt-textured HTSC with different additions / A. Koblischka-Veneva [et al.] // Physica C. – 2005. – V. 426–431. – P. 618 – 624.

273. Варюхин, В.Н. Возможности метода дифракции обратнорассеянных электронов для анализа структуры деформированных материалов / В.Н. Варюхин, Е.Г. Пашинская, А.В. Завдовеев, В.В. Бурховецкий. – Киев: Наукова Думка, 2014. – 106 с.

274. Texture analysis of melt-textured YBCO superconductors / A. Koblischka-Veneva [et al.] // Physica C. – 2003. – V. 392–396. – P. 601 – 606.

275. Interactions of Y_2BaCuO_5 particles and the YBCO matrix within melt-textured YBCO samples studied by means of electron backscatter diffraction / A. Koblischka-Veneva [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – 2005. – V. 18. – P. S158 – S163.

276. Orientations of Y_2BaCuO_5 and YBCO within melt-textured and directional solidified samples studied by EBSD / M.R. Koblischka [et al.] // Physica C. – 2003. – V. 392–396. – P. 589 – 595.

277. Analysis of twin boundaries using the electron backscatter diffraction (EBSD) technique / A. Koblischka-Veneva [et al.] // Mater. Sci. Eng. – 2008. – V. B151. – P. 60 – 64

278. EBSD study on YBCO textured bulk samples: correlation between crystal growth and "microtexture" / D. Grossin [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – 2006. – V. 19. – P. 190 – 199

279. Evidence for extensive grain boundary meander and overgrowth of substrate grain boundaries in high critical current density ex situ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ coated conductors / D.M. Feldmann [et al.] // J. Mater. Res. – 2005. – V. 20. – No. 8. – P. 2012 – 2020.

280. Characterization of nano-composite M-2411/Y-123 thin films by electron backscatter diffraction and in-field critical current measurements / M.A. Bodea [et al.] // JPCS. -2010. - V. 234. - Part 1. - P. 1-5.

281. Rutter, N.A. Modelling the V-I characteristic of coated conductors / N.A. Rutter, B.A. Glowacki // Supercond. Sci. Technol. – 2001. – V. 14. – P. 680 – 684.

282. Influence of the grain boundary network on the critical current density of deformation-textured $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ coated conductors made by metal-organic deposition / S.I. Kim [et al.] // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – P. 104501(1 – 9).

283. Microstructure, irreversibility line and flux dynamics in plastically deformed directionally solidified $YBa_2Cu_3O_7 / N$. Vilalta [et al.] // Phil. Mag. – 1997. – V. B75. – No. 3. – P. 431–441

284. Selvamanickam, V. Enhancement of critical current density in $YBa_2Cu_3O_x$ superconductor by mechanical deformation / V. Selvamanickam, M. Mironova, K. Salama // J. Mater. Res. – 1993. – V. 8. – No. 2. – P. 249 – 254.

285. Flux pinning by dislocations in deformed melt-textured $YBa_2Cu_3O_x$ superconductors / V. Selvamanickam [et al.] // Physica C. – 1993. – V. 208. – No. 3–4. – P. 238 – 244.

286. Evidence of enhanced flux pinning by dislocations in deformed textured $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ superconductor / Y. Zhang [et al.] // Japan. J. Appl. Phys. – 1995. – V. 34. – Part. 1. – No. 6a. – P. 3077 – 3081.

287. Grain orientation effects on superconducting properties of hot-forged oxide ceramics / T. Takenaka [et al.] // Ferroelectrics. – 1990. – V. 102. – P. 329–336.

288. Мусин, Ф.Ф. Структура и сверхпроводящие свойства горячедеформированной керамики YBa₂Cu₃O_{7-x}: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07, защищена 29.11.1994, утверждена 24.03.1995 / Мусин Фаниль Фанусович. – Уфа, 1994. – 155 с.

289. Имаев, М.Ф. Формирование кристаллографической текстуры при горячей деформации ВТСП керамики YBa₂Cu₃O_{7-x}, Сб. научных трудов "Технологические проблемы развития машиностроения в Башкортостане", / М.Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова, Е.А. Прокофьев //Издательство "Гилем", Уфа. – 2001. – с. 48 – 50.

290. Кайбышев, О.А. Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов/ О.А. Кайбышев, Ф.З. Утяшев – М.: Наука. – 2002. – 438 с. – С. 152.

291. Горелик, С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ/ С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев – М.: Металлургия. – 1976. – 146 с.

292. Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков – М.: Металлургия. – 1976. – 270 с.

293. Штремель, М.А. Прочность сплавов. Учебник для вузов / М.А. Штремель – М.: МИСИС. – 1997. – 527 с.

294. Ченцов, Н.Н. Статистические решающие правила и оптимальные выводы/ Н.Н. Ченцов – М. «Наука» – 1982. – 411 с.

295. Львовский, Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул/ Е.Н. Львовский – М.: Высшая школа. – 1988. – 121 с.

296. Ильясова, Л.А. Упаковка контейнеров: разработка и исследование мультиметодного генетического алгоритма / Дипломный проект по специальности: Программное обеспечение вычислительной техники и автоматизированных систем // Л.А. Ильясова – УГАТУ. – 2004 г.

297. Мухачева, Э.А. Модели и методы расчета раскроя–упаковки геометрических объектов / Э.А. Мухачева, М.А. Верхотуров, В.В. Мартынов – Уфа. – УГАТУ. – 1998. – 217 с.

298. Mukhachiova, E.A. Linear programming cutting problems/ E.A. Mukhachiova, V. A. Zalgaller // International Journal of Software Engineering and Knowledge Engineering (IJSEKE) – 1993. – V. 3. – P. 463 – 476.

299. Gomory, F. Characterization of high-temperature superconductors by AC susceptibility measurements/ F. Gomory //Supercond. Sci. Technol. – 1997. – V. 10 - P. 523 – 542.

300. Savvides, N. Critical current density and flux pinning in silver/superconductor composites and tapes /N. Savvides, A. Katsaros, S.X. Dou // Physica C – 1991. – V. 179. – P. 361 – 368.

301. Ferrante, M. Influence of interfacial properties on the kinetics of precipitation and precipitate coarsening in aluminium-silver alloys/ M. Ferrante, R.D. Doherty // Acta Metall. – 1979. – V. 27. – Is. 10. – P. 1603 – 1614.

302. Doherty R.D. Chapter 15-Diffusive phase transformations in solid state / Physical Metallurgy, ed.
R.W. Cahn, P. Haasen // North-Holland Physics Publishing. – 1983. – P. 1363 – 1505.

303. Merle, P. Coarsening of θ' plates in Al-Cu alloys-I. Experimental determination of mechanisms/ P. Merle, F. Fouquet // Acta Met. – 1981. – V.29. – Is. 12 – P.1919 – 1927.

304. Merle, P. Coarsening of θ' plates in Al-Cu alloys-II. Influence of ledge mechanism / P. Merle, J. Merlin //Acta Met. – 1981. – V. 29. – Is. 12. – P. 1929 – 1938.

305. Rajab, K.E. Kinetics of growth and coarsening of faceted hexagonal precipitates in an f.c.c. matrix-I. Experimental observations / K.E. Rajab, R.D. Doherty // Acta Metall. – 1989. – V. 37. – Is. 10. – P. 2709 – 2722.

306. Doherty, R.D. Kinetics of growth and coarsening of faceted hexagonal precipitates in an f.c.c. matrix-II. Analysis / R.D. Doherty, K.E. Rajab // Acta Metall. – 1989. – V. 37. – Is. 10 – P. 2723 – 2731.
307. Aaronson, H.I. Decomposition of Austenite by Diffusional Processes/ H.I. Aaronson, V.F. Zackay - NY, Interscience. – 1962. – 621 p. – P.387.

308. Cahn, J.W. The molecular mechanism of solidification / J.W. Cahn, W.B. Hillig, G.W. Sears // Acta Met. – 1964. – V. 12. –Is. 12 – P.1421 – 1439.

309. Weatherly, G.C. The structure of ledges at plate–shaped precipitates / G.C. Weatherly // Acta Metall. – 1971. – V. 19. – Is. 3. – P. 181 – 192.

310. Howe, J.M. Atomic mechanisms of precipitate plate growth in the Al-Ag system-II. High-resolution transmission electron microscopy/ J.M. Howe, H.I. Aaronson, R. Gronsky // Acta Metall. – 1985. – V. 33. – Is. 4 – P. 649 – 658.

311. Howe, J.M. Atomic mechanisms of precipitate plate growth / J.M. Howe, U. Dahmen, R. Gronsky // Phil. Mag. – 1987. – V. 56A. – P. 3 1– 61.

312. Sankaran, R. Kinetics of growth of platelike precipitates / R. Sankaran, C. Laird // Acta Metall. – 1974. – V. 22. – Is. 8. – P.957 – 969.

313. Doherty, R.D. Proc. Int. Conf. on Solid–Solid Phase Transformations / R.D. Doherty, B. Cantor // TMS-AIME, Warrendale, PA. – 1982. – 547 p.

314. Enomoto, E. Computer modeling of the growth kinetics of ledged interphase boundaries-I. Single step and infinite train of steps/ E. Enomoto // Acta Metall. – 1987. – V. 35. – Is. 4. – P. 935 – 945.

315. Enomoto, M. Influence of the ledge mechanism of diffusivities back-calculated from the migration kinetics of planar interphase boundaries in two-phase diffusion couples / M. Enomoto, H.I. Aaronson // Scripta Metall. – 1989. – V. 23. – Is. 1. – P. 55 – 58.

316. Kadoma, Y. Hot Deformation and Superconductivity of YBa₂Cu₃O_{7-x} Ceramics / Y. Kadoma, F. Wakai // Proc. 2nd ISS'89, ISTEC, Tsukuba, Jap. – P. 113 – 116.

317. Reyes-Morel, P.E. Deformation Characteristics of Textured $Bi_2Sr_{1.5}Ca_{1.5}Cu_2O_{8+x}$ and $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ Polycrystals / P.E. Reyes-Morel, X. Wu, I-Wei Chen // Proc. Ceramic Superconductors 11, edited by M.F. Yan, American Ceramic Society, Westerville, OH. – 1988. – P. 590 – 597.

318. Jimenez-Melendo, M. Diffusion-controlled plastic deformation of $YBa_2Cu_3O_x$ / M. Jimenez-Melendo // Acta Metall. mater. – 1995. – V. 43– Is. 6 – P. 2429 – 2434.

319. Scheel, H.J. Phase diagrams and crystal growth of oxide superconductors / H.J. Scheel, F.Licci //Thermochim. Acta. – 1990. – V. 174 – P. 115 – 130.

320. Benavidez, E. R. Sintering mechanisms in YBa₂Cu₃O_{7-x} superconducting ceramics / E. R. Benavidez, C. J. R. Gonzalez Oliver //J. Mater. Sci. – 2005. – V. 40. – P. 3749 – 3758.

321. Suk-Joon L. Kang. Sintering: densification, grain growth and microstructure. / Elsevier Butterworth-Heinemann. 2005. – 266 p.

322. Имаев, М.Ф. Микроструктура сверхпроводящей керамики YBa₂Cu₃O_{7-x} спеченной с добавками затравочных зерен / М.Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова, Р.Р. Якшибаева // Letters on materials. – 2017. – V.7. – No.4. – Р. 416 – 420.

323. Yoon, D. N. Grain growth and densification during liquid phase sintering of W-Ni/ Yoon D. N., Huppmann W. J. // Acta Metall. – 1979. – V. 27. – Is. 4. – P. 693 – 698.

324. Imayev, M. F. The effect of temperature on grain growth in YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductive ceramics / M. F. Imayev, D. B. Kabirova, H. A. Churbaeva, G.A. Salishchev // The first Joint Int. Conf. On Recrystallization and Grain Growth (Rex&GG 2001), Institut für Metallkunde und Metallphysik RWTH – Aachen. – 2001. – P. 339 – 344.

325. El-Raghy, T. Processing and mechanical properties of Ti₃SiC₂: I. Reaction path and microstructure evolution / T. El-Raghy, M.W. Barsoum, // J. Am. Ceram. Soc. –1999. V. 82.– No.10. – P. 2849 – 2854.
326. Kim, Y-W. Grain growth and fracture toughness of fine-grained silicon carbide ceramics / Y-W. Kim, M. Mitomo, H. Hirotsuru, // J. Am. Ceram. Soc. – 1995. – V.78. – No. 11. – P. 3145 – 3148.

327. Kunaver, U. Computer simulation of anisotropic grain growth in ceramics / U. Kunaver, D. Kolar // Acta Mater. – 1993. – V. 41 – Is. 8. – P. 2255 – 2263.

328. Медведев, Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем / Н.Н. Медведев. – Новосибирск. – СО РАН НИЦ ОИГГМ. – 2000. – 214 с.

329. Superconductors - new developments. Chapter 3: Fluorine-Free Oxalate Route for the Chemical Solution Deposition of $YBa_2Cu_3O_7$ / Edited by Alexander Gabovich Films // InTech – 2015–278 P. – P. 35 – 53.

330. Zhao, Z. Ultrasonic velocity anomalies in superconducting sinter-forged YBa₂Cu₃O_{7-δ} / Z. Zhao // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39. – No. 1. – P. 721 – 724.

331. Magnetization of sinter-forged YBa₂Cu₃O_{7-δ} / S.N. Song [et. al] // Appl. Phys. Lett. – 1987. – V. 51. Is. 17. – P. 1376 – 1381.

332. Anisotropic properties of sinter-forged $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / S.N. Song [et. al] // Solid State Comm. – 1988 – V. 68 – Is. 4. P. 391 – 396.

333. Neurgaonkar, R.R. Densification of grain-oriented high- T_c superconducting Ba₂LnCu₃O_{7-x} and Bi₂Ca₂Sr₂Cu₂O₈ ceramics / R.R. Neurgaonkar // Mat. Res. Bull. – 1989. – V. 24. – No. 2. – P. 1541 – 1547.

334. Grader, G.S. Improved press forging of Ba₂YCu₃O_x superconductor / G.S. Grader, H.M. O' Bryan,
W.W. Rhodes, // Appl. Phys. Lett. – 1988 – V. 52 – Is. 21 – P. 1831 – 1833.

335. Grain growth in a YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductive ceramics / M.F. Imayev, D.B. Kazakova, A.N. Gavro, A.P. Trukhan // Physica C. – 2000. – V. 329. – P. 75 – 87.

336. Wassermann, G. Texturen Metallischer Werkstoffe / G. Wassermann, J. Grewen // Springer Verlag, Berlin, 1962. – 820 p.

337. Жиляев А.П. Сверхпластичность и границы зерен в ультрамелкозернистых материалах / А.П.
 Жиляев, А.И. Пшеничнюк. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 320 с.

338. Кинетика окисления YBa₂Cu₃O_{6+δ} / А.П. Можаев и др. // Журнал неорганической химии – 1992. – Т. 37. – № 10. – С. 2148 – 2151.

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

340. Горячая пластическая деформация керамики YBa₂Cu₃O_{7-х} / М. Ф. Имаев и др. // Доклады РАН. – 1994. – Т. 338. – № 2. – С. 184 – 187.

341. Yang W., Chen L.-Q., Messing G. L., Computer simulation of anisotropic grain growth, Mat. Sci. and Eng. – 1995 – A195 – P. 179 – 187.

342. Имаев, М.Ф. Формирование базисной текстуры при горячей деформации ВТСП керамики YBa₂Cu₃O_{7-x} / М.Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова // Перспективные материалы. – 2009. – №.7. – С. 124 – 129. 343. Wilkinson, D. S. On the mechanism of strain-enhanced grain growth during superplastic deformation / D. S. Wilkinson, C. H. Caceres // Acta Metallurgica. – 1984. – T. 32. – №. 9. – C. 1335 – 1345.

344. Astanin, V.V. Cooperative grain boundary sliding under superplastic flow / V.V. Astanin, O.A. Kaibyshev, S.N. Faizova // Scripta Metallurgica et Materialia. 1991. – V. 25. – P. 2663 – 2668.

345. Cooperative grain-boundary sliding in polycrystalline ceramics / H. Muto [et. al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2002 – V. 22 – P. 2437 – 2442.

346 Бадертдинов, Р.С. Влияние режима термообработки на параметры сверхпроводящего перехода деформированной керамики Y123 // Дипломная работа бакалавр группа MM-415 Научный руководитель: с.н.с., д.ф.-м.н., Имаев М.Ф. УГАТУ. – 2011

347 Jorgensen, J. D. Structural properties of oxygen-deficient YBa₂Cu₃O₇₋₈ / Jorgensen, J. D. [et al.] // Physical Review B. – 1990. – V. 41. – N. 4. – P. 1863 – 1877

348 Kaibyshev, O.A. Non-equilibrium structure of grain boundaries and properties of matals / O.A. Kaibyshev, R.Z. Valiev // Journnal De Physique Colloque. – C4. – 1985. -V. 46. - N. 4 - P. 641–644.

349 Чувильдеев, В. Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения / В. Н. Чувильдеев – М.: ФИЗМАТЛИТ. – 2004. – 304 с.

350 Кайбышев, О.А. Границы зерен и свойства металлов / О.А. Кайбышев, Р.З. Валиев // М – Металлургия – 1987 – 214 с.

351 Nazarov, A.A. Nonequilibrium grain boundaries in bulk nanostructured metals and their recovery under the influences of heating and cyclic deformation. Review / A.A. Nazarov // Letters on Materials. – 2018. – V. 3 – N. 8 – P. 372 – 381.

352 Краевский, А.Ю. Влияние полей напряжений малоугловых межзеренных границ наклона на структурные неоднородности в высокотемпературных сверхпроводниках / А.Ю. Краевский, И.А. Овидько // ФТТ. – 2000. – Т. 42. – Вып. 7. – С. 1183 – 1186.

353 Girifalco, L.A. Point defects and diffusion in strained metals / L.A. Girifalco, D.O. Welch // Gordon and Breach. – 1967. – 312 p.

354 Transmission electron microscopy of defect cascades in YBa₂Cu₃O_{7- δ} produced by ion irradiation / M. C. Frischherz [et al.] // Phil. Magazine A. – 1993. – V. 67. – No. 6. – P.1347 – 1363.

355 Defect cascades produced by neutron irradiation in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} / M.C.$ Frischherz [et al.] // Physica C. – 1994. – V.232. – P.309 – 327.

356 Fast neutron irradiation and flux pinning in single crystalline high temperature superconductors/ F.M. Sauerzopf [et al.] // Cryogenics. – 1993. – V. 33 – No. 1 – P. 8 – 13.

357 Influence of fast neutron irradiation on critical currents and irreversibility lines in MPMG-processed YBa₂Cu₃O₇ superconductors/ M. Wacenovsky [et al.] // Cryogenics. – 1993. – V. 33. – No 1 – P. 70-76.

358 Flux pinning and critical currents in melt processed YBaCuO superconductors/ M. Murakami [et al.] // Supercond. Sci. Technol. – 1991 – V.4 – P. S43 – S50.

359 Zablotskii, V. Vortex pinning by large normal particles in high-Tc superconductors/ V. Zablotskii,
M. Jirsa // Phys. Rev. B. - 2002. - V. 65. - P.224508(1 - 4).

360 Mourachkine, A. High-Temperature Superconductivity in Cuprates. The Nonlinear Mechanism and Tunneling Measurements / A. Mourachkine // Kluwer Academic – Dordrecht. – 2002. – 336 p.

361 Melt-processed light rare earth element-Ba-Cu-O/ M. Murakami [et al.] // Supercond. Sci. Tech. – 1996. – V. 9. – P.1015 – 1032.

362 Daeumling, M. Oxygen-defect flux pinning, anomalous magnetization and intra-grain granularity in YBa₂Cu₃O_{7-δ} / M. Daeumling, J. M. Senutjens, D. C. Larbalestier // Nature. – 1990. – V. 346. - P. 332 – 335.

363 Strong pinning in ternary (Nd-Sm-Gd)Ba₂Cu₃O_y superconductors / M. Muralidhar // Appl.Phys.Lett. – 2002. – V. 80 – No. 6 – P. 1016 – 1018.

АВТОРСКИЙ СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

В журналах, входящих в перечень ВАК

I. Имаев М.Ф., Казакова Д.Б<u>.</u>, О механизме роста зерен в сверхпроводящей керамике YBa₂Cu₃O_x / М.Ф. Имаев, Д.Б<u>.</u> Казакова // Доклады РАН. – 1999. – Т.368. – № 4. – С. 480 – 482. (*Web of Science*, Scopus, РИНЦ)

II. Imayev M.F., Kazakova D.B., Gavro A.N., Trukhan A.P., Grain growth in a $YBa_2Cu_3O_x$ superconductive ceramics / M.F. Imayev, D.B. Kazakova // Physica C – 2000. – V. 329. – P. 75 – 87. (Scopus, *Web of Science*)

III. Патент РФ № 2258685. Способ изготовления изделий из ВТСП керамик / М.Ф. Имаев, О.А. Кайбышев, Д.Б. Кабирова, Р.Р. Даминов, № 2258685, зарегистрирован 20.08.2005.

IV. Имаев М.Ф., Формирование базисной текстуры при горячей деформации ВТСП керамики
 YBa₂Cu₃O_{7-x} / М.Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова // Перспективные материалы. – 2009. – вып.7. – С.124 – 129. (РИНЦ)

V. Имаев М. Ф., Влияние типа исходной микроструктуры на формирование базисной текстуры ВТСП керамики при горячей деформации / М. Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова, В.А. Букреева, Р.Г. Хазгалиев // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 1. – С. 25 – 30. (*Web of Science*, Scopus, РИНЦ)

VI. Имаев М.Ф., Влияние метода высокотемпературной деформации на формирование текстуры в ВТСП керамике Y123 / М.Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова, Р.Р. Якшибаева // Перспективные материалы. Специальный выпуск. – 2011. – №12. – С.186 – 190. (РИНЦ)

VII. Imayev M.F., Relation between changes in porosity and parameters of grains during the annealing of superconducting ceramics $YBa_2Cu_3O_{7-x.}$ / M.F. Imayev, D.B. Kabirova, R.I. Sagitov // J. of the European Ceramic Society. – 2012. – V.32. – P. 1261 – 1268. (Scopus, *Web of Science*)

VIII. Имаев М.Ф., Микроструктура и текстура керамики Y123 после горячей деформации кручением под давлением / М.Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова, В.В. Павлова // Известие Вузов. Физика – 2015. – Т. 58. – № 6. – С. 21 – 24. (*Web of Science, РИНЦ*)

IX. Кабирова Д.Б., Аномальный рост зерен в сверхпроводящей керамике YBa₂Cu₃O_{7-х} при высокотемпературной деформации / Д.Б. Кабирова, В.В. Павлова, М.Ф. Имаев // Письма о материалах. – 2016. – Т.6. – №4. – С. 338 – 342. (Scopus, *РИНЦ*)

X. Imayev M.F., Microstructure of superconducting ceramics YBa₂Cu₃O_{7-x} sintered with addition of seed grains / M.F. Imayev, D.B. Kabirova, R.R. Yakshibayeva // Letters on materials. – 2017. – V.7. – N.4. – P. 416 – 420. (Scopus, РИНЦ)

XI. Imayev M.F., Texture and grain-boundary misorientation distributions in Y123 ceramics deformed by torsion under pressure / Imayev M.F., Kabirova D.B. // В сборнике: IOP Conference

Series: Materials Science and Engineering Open School-conference of NIS countries ultrafine grained and nanostructured materials.. Ufa, Russian Federation, 01-05 октября 2018 г. - 2018. - С. 12013. (Scopus, РИНЦ)

Прочие публикации

XII. Imayev, M.F. Microstructure and texture of $YBa_2Cu_3O_x$ ceramics produced by intensive plastic deformation / M.F. Imayev, D.B. Kabirova, A.N. Korshunova, A.S. Zagitov, S.N. Val'kovsky, O.A. Kaibyshev // The fourth Int. Conf. On Recrystallization and Related Phenomena, Edited by T.Sakai and H.G.Suzuki, The Japan Institute of Metals. – 1999. – P. 899 – 903.

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

XIV. Имаев, М.Ф. Формирование кристаллографической текстуры при горячей деформации ВТСП керамики YBa₂Cu₃O_{7-x}, / Имаев М.Ф., Кабирова Д.Б., Прокофьев Е.А. // Сб. научных трудов "Технологические проблемы развития машиностроения в Башкортостане", Издательство "Гилем", Уфа. – 2001. – С. 48-50.

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

XVI. Имаев М.Ф., «Микроструктура и текстура ВТСП керамики YBa₂Cu₂O_{7-х}, деформированной кручением под давлением», труды 47 межд. Конф. «Актуальные проблемы прочности», 1-5 июля г. Н.Новгород. – 2008. – С. 304 – 307.

XVII. Кабирова, Д.Б. Влияние роста зерен на формирование текстуры при горячей деформации ВТСП керамики YBa2Cu3O7-х / Д.Б. Кабирова, В.А. Букреева, Р.Г. Хазгалиев, М.Ф. Имаев // XVII Международная конференция «Физика прочности и пластичности материалов», 23-25 июня Самара. – 2009. – С. 316.

XVIII. Имаев, М.Ф. Влияние параметров деформации на формирование текстуры в ВТСП керамике YBa2Cu3O7-х, / М.Ф. Имаев, Д.Б. Кабирова, А.О. Егоров // Международная конференция «High Mat Tech», Киев, Украина, 19-23 октября 2009. – С. 246.

XIX. Imayev, M.F. Effect of deformation temperature by torsion under pressure on the microstructure, texture and flux pinning of Bi2212-base materials / M.F. Imayev, R.R. Daminov, D.B.

Kabirova, M Reissner, W Steiner, M.V. Makarova, P.E. Kazin // in book: Ferroelectrics and Superconductors properties and applications (editor Ivan A. Parinov), NOVA Publishers, NY - 2012. – P. 1 – 44.

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

XXI. Хайретдинов, Н. Φ. Особенности восстановления сверхпроводящего перехода в деформированной керамике YBa₂Cu₃O_{7-x} / Н. Φ. Хайретдинов, М. Ф. Имаев, Д. Б. Кабирова // Материалы V Межрегиональной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученыхфизиков, посвященной 100-летию Республики Башкортостан /Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах г. Уфа, БГУ, 15 - 17 апреля – 2019.