



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИФМ УрО РАН

академик РАН

Н.В. Мушников

« 8 » июля 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Пархимовича Николая Юрьевича «Структура и сверхпроводящие свойства керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$, подвергнутой горячей деформации кручением под давлением», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — Физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертации

В отличие от применяемых в настоящее время сверхпроводящих проводов и лент внедрение изделий из объемной сверхпроводящей керамики в промышленную технику развивается медленно. Это связано с трудностью получения объемных заготовок сверхпроводников с требуемыми формой и размерами, а также их сравнительно низкой токонесущей способностью. Необходимым условием повышения токонесущей способности объемных купратных сверхпроводников является формирование высокоориентированной кристаллографической текстуры всего объемного образца/изделия.

В отличие от купратных сверхпроводников системы $\text{Re}123$ расплавные методы текстурирования практически неприменимы для керамики на основе фазы $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ вследствие узости области существования фазы $\text{Bi}-2223$ на диаграмме состояния. По этой причине для данной керамики основным способом текстурирования является деформация. Наиболее часто объемную керамику $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ деформируют одноосным сжатием. Однако существует перспективный метод горячей деформации кручением под квазигидростатическим давлением (КГД). В отличие от одноосного сжатия с помощью КГД возможно достичь больших степеней деформации, что, в свою очередь, позволяет получить более острую текстуру.

Горячая деформация КГД характеризуется следующими параметрами: давление, температура, скорость и степень деформации, скорость охлаждения. Для понимания процессов, происходящих при горячей деформации КГД, и достижения высоких сверхпроводящих свойств необходимо выполнение систематического исследования влияния параметров деформации на структурные характеристики керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$.

Острая текстура не является единственным условием получения высоких сверхпроводящих свойств. Кроме острой текстуры сверхпроводник должен иметь высокую

плотность центров пиннинга магнитного потока и оптимальное содержание кислорода в кристаллической решетке основной сверхпроводящей фазы. В этой связи диссертация Пархимовича Н.Ю., направленная на получение методом горячего кручения под квазигидростатическим давлением структурного состояния с высокой плотностью критического тока в сверхпроводящей керамике Bi(Pb)2223 , актуальна не только с фундаментальной, но и с практической точки зрения.

Структура и основное содержание диссертационной работы

Диссертационная работа Пархимовича Н.Ю. состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, содержащего 200 цитируемых источников, и приложения. Во введении обоснована актуальность темы и степень разработанности диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, описаны научная новизна результатов работы и их практическая значимость, методология и методы исследования, достоверность и обоснованность, а также представлены положения, выносимые на защиту. Основное содержание диссертации представлено в 14 научных публикациях, в том числе в 7 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК. Диссертация содержит 137 страниц текста, 65 рисунков, 5 таблиц и одно приложение.

В первой главе выполнен обзор литературы, в котором рассмотрены актуальные объемные высокотемпературные сверхпроводники, основные характеристики и равновесная фазовая диаграмма с участием соединения Bi(Pb)2223 . Описаны магнитные свойства сверхпроводников II рода и природа явления пиннинга магнитного потока. Рассмотрены влияние кристаллографической текстуры и границ зерен на транспортные свойства сверхпроводника, в том числе основные модели прохождения сверхтока в сверхпроводящем материале, влияние избыточного кислорода на сверхпроводящие свойства, пиннинг магнитного потока на различных структурных неоднородностях.

Вторая глава посвящена описанию синтеза исходных образцов керамики Bi(Pb)2223 , методики горячей деформации КГД, основных методик исследования структурных характеристик материала (текстура и микроструктура), бесконтактных методов измерения сверхпроводящих свойств, а также методики фазового анализа сложных многофазных материалов, созданной в ходе выполнения работы.

В третьей главе приведены результаты исследования текстуры, фазового состава и микроструктуры керамики Bi(Pb)2223 , подвергнутой горячей деформации КГД по различным режимам, отличающимся температурой, скоростью и углами поворота наковальни. Обнаружено коррелированное изменение остроты базисной текстуры, среднего размера частиц вторичных фаз и средней длины колоний фазы Bi(Pb)2223 по углу поворота при КГД: совместное увеличение, достижение максимальной величины и совместное уменьшение. Установлено, что частицы вторичных фаз измельчаются путем прорастания через них колоний фазы Bi(Pb)2223 . Проведено сравнение параметров текстуры и микроструктуры после КГД при температуре

865°C и скоростях кручения $1,85 \cdot 10^{-4}$ и $5,14 \cdot 10^{-5}$ об/мин, в результате которого обнаружено явление деформационно-стимулированного роста колоний Bi(Pb)_{2223} .

В четвертой главе представлены результаты влияния последеформационного отжига на воздухе на текстуру и сверхпроводящие свойства деформированной керамики. Показано, что размытие текстуры в процессе последеформационного отжига зависит от структуры, сформировавшейся в результате горячей деформации КГД. Установлены параметры горячей деформации и последующего отжига, обеспечившие высокий уровень свойств, сопоставимый со свойствами лучших объемных образцов Bi(Pb)_{2223} , описанных в литературе.

В пятой главе проанализированы результаты экспериментов по внесению центров пиннинга магнитного потока за счет контролируемого частичного распада фазы Bi(Pb)_{2223} под давлением в условиях высокой температуры. В результате кратковременной выдержки деформированной керамики под небольшим давлением 10 МПа при 925°C сохранилась острая текстура и сформировалась неоднородная макроструктура вдоль радиуса образца. В образце обнаружена узкая кольцевая область с сохранившейся фазой Bi(Pb)_{2223} и повышенной плотностью частиц вторичных фаз.

Научная новизна результатов диссертационной работы

В работе получен ряд новых и важных результатов. К наиболее существенным относятся следующие результаты:

1. Впервые выяснено влияние горячей деформации методом кручения под квазигидростатическим давлением на текстуру, микроструктуру, фазовый состав и сверхпроводящие свойства ВТСП керамики Bi(Pb)_{2223} .

2. Установлены параметры горячей деформации кручением под квазигидростатическим давлением и последеформационного отжига, обеспечивающие получение объемной керамики на основе фазы Bi(Pb)_{2223} с плотностью критического тока $J_c(77 \text{ К}, 100 \text{ Э}) = 9300 \text{ А/см}^2$ и $J_c(30 \text{ К}, 100 \text{ Э}) = 9 \cdot 10^5 \text{ А/см}^2$, что соответствует уровню лучших значений, известных из работ других исследователей, полученных путем горячей осадки и сложных режимов термообработки после деформации.

3. Обнаружены механизмы формирования микроструктуры в процессе горячей деформации кручением под квазигидростатическим давлением: деформационно-стимулированный рост колоний фазы Bi(Pb)_{2223} и измельчение частиц вторичных фаз путем прорастания через них колоний Bi(Pb)_{2223} .

4. Показано, что в результате кратковременной выдержки под небольшим квазигидростатическим давлением в температурной области существования метастабильной фазы Bi(Pb)_{2223} в образце деформированной керамики Bi(Pb)_{2223} формируется кольцевая область с повышенной долей частиц вторичных фаз, перспективных в качестве центров пиннинга.

Практическая значимость результатов диссертационной работы

Представленные в диссертационной работе результаты развивают и расширяют представления физики конденсированного состояния о механизмах и закономерностях формирования структуры высокотемпературной сверхпроводящей керамики на основе Bi(Pb)_{2223} в условиях высокотемпературной деформации кручением под квазигидростатическим давлением, а также о связи структурного состояния со сверхпроводящими свойствами. Выявленные при исследовании керамики Bi(Pb)_{2223} закономерности можно применить к другим ВТСП-керамикам с более высокой температурой сверхпроводящего перехода, в частности, на основе таллия и ртути, к которым до сих пор не применили расплавный метод текстурирования. Созданная в ходе работы методика фазового анализа позволяет быстро обрабатывать большие объемы данных и идентифицировать мелкие частицы фаз на фоне матрицы в многофазных материалах. Полученные результаты могут быть применены для создания объемной ВТСП керамики с высокой токонесущей способностью, которая найдет применение в криогенных электротехнических устройствах, работающих при температурах жидкого азота или жидкого аргона.

Достоверность и обоснованность результатов исследования

Достоверность и научная обоснованность полученных результатов, выводов и положений диссертационной работы определяется выполнением комплексных исследований на современном оборудовании, применением современных проверенных методик исследования, статистически значимым количеством проведенных измерений, точным контролем параметров экспериментов, воспроизводимостью и соответствием данным, известным из литературы.

Апробация работы

Результаты работы обсуждались на профильных научных конференциях и представлены в достаточном количестве публикаций в ведущих рецензируемых научных изданиях, что свидетельствует об их признании. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Содержание диссертации соответствует указанной специальности. Диссертационная работа выполнена в рамках госзаданий ИПСМ РАН.

Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих международных и российских конференциях: LI Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», 4 – 8 июня 2012 г. Уфа; Открытая школа-конференция стран СНГ «УМЗНМ», г. Уфа – 2012, 2014, 2016, 2018 г.; X Международная научно-инновационная молодежная конференция «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент», 24 – 26 октября 2018 г, Тамбов.; VIII Международная молодежная научная конференция «Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы» 5 – 7 ноября 2018 г, Саратов.

По теме диссертации опубликовано 14 печатных работ, из них 7 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК.

Замечания по диссертационной работе

1. Цель работы: «2. Исследовать влияние последеформационного отжига на структуру и сверхпроводящие переходы деформированных образцов керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$.» По-видимому, имеется в виду влияние последеформационного отжига на температуру перехода керамики в сверхпроводящее состояние. Формулировка «сверхпроводящие переходы» не является строгой в научном смысле, поскольку она может означать, как переход в диссипативное состояние под действием транспортного тока, так и переходы в нормальное состояние под действием внешнего магнитного поля или высокого давления. Данное замечание скорее всего следует адресовать к Специализированному совету который утверждает перечень задач, которые должен решить диссертант.
2. В диссертации не поясняется, почему при приготовлении образцов длительность первого спекания составляла 20 ч, а второго – 20 ч 30 мин.
3. Для количественного описания деформации КГД автор использовал угол кручения. Но кручение под давлением представляет собой сложную схему деформации, в которой деформация сдвига сопровождается деформацией осадкой. Как учитывалась компонента деформации, связанная с осадкой?
4. Различные материалы, в том числе металлы, отличающиеся от керамик высокой пластичностью, часто деформируют кручением под давлением порядка сотен или тысяч МПа. В настоящей работе при высокотемпературной деформации оказалось достаточным применение давления всего 10 МПа. Выбор давления в работе не обоснован. Остались не выясненными причины недостаточности более низкого и избыточности более высокого давления. В тоже время компактирование исходных образцов проводили при нагрузке 2 т, то есть, под давлением 1000 МПа или 400 МПа в зависимости от их диаметра. Выбор давления компактирования также не обоснован, кстати, не указана и температура компактирования.
5. Известно, что при кручении под давлением в деформируемом материале формируется структура, неоднородная по радиусу образца. В настоящей работе эта неоднородность, по-видимому, проявляется в формировании структурных зон в результате кратковременного отжига под давлением и объясняется изменением напряженного состояния по направлению от центра к краю образца (см. главу 5). К сожалению, в работе не обсуждается возможное влияние этой неоднородности на структуру, текстуру и сверхпроводящие свойства (например, образцы для исследования на магнитометре вырезали вдоль радиуса деформированного образца, когда влияние неоднородности структуры могло проявиться в полной мере).
6. Во множестве работ используют хорошо зарекомендовавший себя классический четырехконтактный метод измерения плотности критического тока. Непонятно, по какой причине был выбран бесконтактный метод измерения плотности критического тока вместо четырехконтактного. Какими преимуществами он обладает перед прямым методом измерения плотности критического тока?

7. В других исследованиях, в том числе тех, на которые сослался автор диссертации, приводятся результаты измерения плотности критического тока в нулевом внешнем поле. При этом в диссертации плотность критического тока измеряли в переменном магнитном поле амплитудой 100 Э. Для более корректного сравнения с литературными данными следовало бы привести результаты измерений критического тока в нулевом поле.
8. Измерения плотности критического тока проведены для двух температур, 77 К и 30 К. Как правило в системах измерения критических токов с использованием жидкого азота, измерения проводят при температурах 70 К и 65 К которые достигается вакуумной откачкой жидкого азота. Измерения в данном интервале температур позволили бы более точно аппроксимировать зависимость критических тока от температуры.
9. Качество сверхпроводящих керамик также тестируется зависимостью критического тока от приложенного магнитного поля. Было бы желательно иметь критические токи, измеренные при температуре 77 К и постоянном магнитном поле (например, 1000 Э) и сравнить полученные данные с амплитудами/площадью ренгеноструктурных пиков, полученных для данных образцов. Это бы позволили найти более глубокую корреляцию между физическими величинами в синтезированных керамиках.

Общая оценка диссертационной работы

Указанные замечания не снижают научного значения диссертации и ее общей положительной оценки. В целом диссертационная работа Пархимовича Н.Ю. «Структура и сверхпроводящие свойства керамики Bi(Pb)_{2223} , подвергнутой горячей деформации кручением под давлением» является законченной научно-квалификационной работой, в которой получены новые важные теоретические и экспериментальные результаты. Структура диссертации содержит все необходимые разделы. Материалы диссертации доложены на международных и российских конференциях и представлены в большом числе публикаций в журналах, включенных в перечень ВАК и международную базу цитирования Web of Science. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Диссертационная работа, выполненная Пархимовичем Н.Ю., полностью соответствует паспорту специальности 01.04.07., пунктам «1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» и «3. Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния».

Заключение

Считаем, что диссертационная работа «Структура и сверхпроводящие свойства керамики Bi(Pb)_{2223} , подвергнутой горячей деформации кручением под давлением» удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям, изложенным в пп. 9–11, 13, 14

«Положения о присуждении ученых степеней», а ее автор - Пархимович Николай Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 — Физика конденсированного состояния.

Диссертация обсуждалась в ИФМ УрО РАН на семинаре лаборатории прецизионных сплавов и интерметаллидов ИФМ УрО РАН.

Главный научный сотрудник,
заведующий лабораторией
прецизионных сплавов и
интерметаллидов ИФМ УрО РАН,
доктор технических наук

Дегтярев Михаил Васильевич

Старший научный сотрудник
лаборатории прецизионных сплавов
и интерметаллидов ИФМ УрО РАН,
кандидат физико-математических наук

Таланцев Евгений Федорович

Почтовый адрес: 620108, г. Екатеринбург,
ул. Софьи Ковалевской, 18
тел.: (343) 378-38-18; e-mail: degtyarev@imp.uran.ru

Я, Дегтярев Михаил Васильевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Я, Таланцев Евгений Федорович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Отзыв на диссертационную работу Пархимовича Николая Юрьевича «Структура и сверхпроводящие свойства керамики $\text{Bi}(\text{Pb})_{2223}$, подвергнутой горячей деформации кручением под давлением» рассмотрен и одобрен Ученым советом ИФМ УрО РАН «08» июля 2020 года (протокол № 8).

Ученый секретарь ИФМ УрО РАН
кандидат физ.-мат. наук

Арапова И.Ю.