

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Пархимовича Николая Юрьевича «Структура и сверхпроводящие свойства керамики Bi(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

Высокотемпературные сверхпроводники перспективны для применения в технике благодаря уникальным магнитным свойствам и способности проводить электрический ток без потерь энергии, вызываемых электросопротивлением, вплоть до температуры кипения жидкого азота. Как правило, сверхпроводники на практике используют в виде проводов, лент и эпитаксиальных пленок. Объемные сверхпроводящие изделия не так распространены, поскольку их сложнее изготовить, а плотность критического тока в них пока существенно ниже, чем у проводов, лент и пленок. Таким образом, для расширения области применения объемных высокотемпературных сверхпроводников необходимо повысить их сверхпроводящие свойства. Самое важное для практических задач свойство сверхпроводника — токонесущая способность — обеспечивается рядом факторов, включая оптимальное содержание кислорода в кристаллической решетке, острую текстуру и оптимальное микроструктурное состояние.

Среди множества высокотемпературных сверхпроводников керамика Bi(Pb)_{2223} представляет особый интерес по причине нетоксичности и наиболее высокой температуре сверхпроводящего перехода (T_c). Сверхпроводники на основе ртути и таллия имеют более высокое значение T_c , но в силу токсичности не представляют большого практического интереса. Помимо преимуществ в T_c данная керамика обладает существенным недостатком: однофазная область Bi(Pb)_{2223} на диаграмме фазового равновесия слишком узкая для реализации расплавного метода текстурирования, хорошо зарекомендовавшего себя на таких керамиках как Y_{123} . Соответственно, единственным приемлемым методом текстурирования Bi(Pb)_{2223} остается деформация. Наиболее распространенным методом деформации объемных сверхпроводящих керамик является осадка. Однако, осадка не позволяет деформировать керамику на большую степень, поэтому имеет ограниченные возможности текстурирования. Более перспективным является метод деформации кручением под давлением, поскольку он дает возможность реализовать большие

степени деформации в условиях высоких температур. При этом усложнение метода деформации ведет к повышению факторов, влияющих на структуру, и, как следствие, на свойства сверхпроводящей керамики. В связи с вышесказанным необходимо провести систематическое исследование и установить закономерности влияния кручения под давлением на структуру и свойства керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$. Таким образом, диссертационная работа Пархимовича Н.Ю. «Структура и сверхпроводящие свойства керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$, подвергнутой горячей деформации кручением под давлением» актуальна и интересна как с научной, так и с практической точек зрения.

Структура и содержание диссертации

Диссертация объемом 137 страниц состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы из 200 источников и приложения. Работа содержит 65 рисунков и 5 таблиц.

Во *введении* автор обосновал актуальность исследования, сформулировал цель работы и задачи для достижения поставленной цели, привел научную новизну и вынес основные положения на защиту.

В *первой главе* произведен обзор литературы, в котором изложены сведения о высокотемпературной сверхпроводимости, основных свойствах керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$, деформации высокотемпературных сверхпроводников, и способах повышения плотности центров пиннинга магнитного потока в сверхпроводящем материале. Согласно сделанному обзору был выбран метод деформации горячим кручением под давлением как наиболее перспективный. Гидростатическое давление, благодаря «запиранию» в кристаллической решетке апикального кислорода, на несколько десятков градусов повышает температуру распада фазы $\text{Bi}(\text{Pb})2223$. Благодаря этому эффекту появляется возможность деформировать керамику в более широкой температурной области. Отдельно рассмотрены способы введения в керамику центров пиннинга магнитного потока. Сделан вывод, что контролируемый распад фазы $\text{Bi}(\text{Pb})2223$ в метастабильной области позволяет в широких пределах регулировать объемную долю центров пиннинга магнитного потока.

Во *второй главе* описан исходный материал исследования и использованные в работе методики. Приведены режимы синтеза и деформации керамики $\text{Bi}(\text{Pb})2223$, описаны методы анализа микроструктуры, текстуры, измерения сверхпроводящих свойств и предложена новая методика фазового анализа на базе существующего оборудования. Для анализа кристаллографической текстуры использовали

рентгеновский дифрактометр и метод Лотгеринга, показывающий степень остроты базисной текстуры. Анализ микроструктуры и фазового состава выполнен с помощью растрового электронного микроскопа с приставкой для энергодисперсионного анализа. Предложенный метод фазового анализа позволил быстро и точно определить фазовый состав по большим объемам данных. Для измерения сверхпроводящих свойств были использованы бесконтактные методы на основе измерения магнитных свойств сверхпроводника.

В *третьей главе* представлены результаты исследования структуры и фазового состава деформированной керамики Bi(Pb)2223 . Установлен фазовый состав деформированной керамики в зависимости от температуры кручения под давлением. Исследуемая керамика рассматривается как композиционный материал, состоящий из матрицы в виде колоний Bi(Pb)2223 , и включений вторичных фаз $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ и $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$. В ходе работы были обнаружены следующие закономерности. Острота текстуры и параметры микроструктуры (средний размер колоний матрицы и частиц вторичных фаз) при возрастании угла кручения согласованно увеличиваются до максимального значения, а затем убывают. Такую закономерность автор объясняет прохождением динамической рекристаллизации, в ходе которой образуются новые колонии матричной фазы, что приводит к размытию текстуры, а также активизирует измельчение частиц вторичных фаз путем прорастания через них новых колоний Bi(Pb)2223 . Уменьшение скорости кручения приводит к меньшему размеру колоний Bi(Pb)2223 и большему размеру частиц вторичных фаз; максимальные величины указанных параметров структуры достигаются при меньшем угле кручения. Данное явление описано как деформационно-стимулированный рост колоний, который возникает из-за несовместности деформации колоний. Релаксация напряжений приводит к росту колоний. Соответственно, чем больше скорость кручения, тем быстрее происходит наклеп и рост колоний матричной фазы.

В *четвертой главе* представлены результаты по восстановлению сверхпроводящих свойств путем последеформационного отжига керамики Bi(Pb)2223 . В качестве оптимального режима был выбран следующий: $T = 835^\circ\text{C}$, 14 ч. После отжига было обнаружено, что острота базисной текстуры в образцах, деформированных при различных режимах, изменилась в разной степени. При этом наилучшие сверхпроводящие свойства демонстрируют образцы, в которых размытие текстуры отсутствует. Разная склонность к размытию текстуры объясняется разной объемной долей колоний небазисной ориентировки, т.е. чем больше доля таких колоний, тем

сильнее размывается текстура. Как показало сравнение, токонесущая способность лучшего образца Bi(Pb)_{2223} , полученного в данной работе, находится на уровне свойств лучших образцов, опубликованных в литературе.

Пятая глава посвящена исследованию влияния кратковременного нагрева текстурованной керамики до повышенных температур в условиях приложенного давления на объемную долю частиц вторичных фаз. Предполагается, что увеличение объемной доли частиц усилит пиннинг магнитного потока, а значит и токонесущую способность керамики. Контролируемый распад фазы Bi(Pb)_{2223} проводили при 925°C под давлением 10 МПа. Было обнаружено, что после 15 мин выдержки под давлением текстура сохранилась достаточно высокой, а на узком кольце, находящемся на расстоянии примерно $0,6 R$ (где R - радиус образца) сформировалась кольцевая область с повышенной объемной долей частиц вторичных фаз. Участок находится вблизи границы действия гидростатического давления. Предполагается, что кольцо с острой текстурой и высокой объемной долей частиц будет иметь высокую плотность критического тока.

Наиболее важные научные результаты диссертационной работы

В работе определен фазовый состав керамики Bi(Pb)_{2223} после деформации кручением под давлением по различным режимам, установлены закономерности формирования текстуры и микроструктуры. Обнаружена взаимосвязь при деформации текстуры и размеров структурных элементов. Уменьшение скорости кручения приводит к уменьшению размера колоний фазы Bi(Pb)_{2223} , увеличению размера частиц вторичных фаз и уменьшению оптимального угла кручения, при котором достигается максимальная текстура. Обнаружен механизм измельчения частиц вторичных фаз, заключающийся в прорастания через них колоний фазы Bi(Pb)_{2223} . Упомянутые явления связаны с развитием динамической рекристаллизацией матричной фазы Bi(Pb)_{2223} . Обнаружен эффект деформационно-стимулированного роста колоний при деформации. Данный эффект позволяет деформацией на малой скорости кручения не только получить острую текстуру при относительно небольшом угле кручения, но сохранить при этом малый размер колоний. Выдержка деформированной керамики Bi(Pb)_{2223} под давлением при температуре 925°C приводит к частичному распаду фазы Bi(Pb)_{2223} в части объема материала с образованием повышенной доли частиц вторичных фаз, которые могут усиливать пиннинг магнитного потока.

Научная ценность и практическая значимость работы

Научная ценность. В диссертационной работе установлены закономерности формирования текстуры, микроструктуры, а также определен фазовый состав высокотемпературной сверхпроводящей керамики Bi(Pb)_{2223} , подвергнутой горячей деформации кручением под квазигидростатическим давлением. Обнаружено, что режим деформации существенно влияет на текстуру, получаемую в результате последеформационного отжига. Выявленные закономерности позволяют управлять структурой с целью получения состояния материала с наибольшей токонесущей способностью, а также могут быть использованы для изучения других подобных керамик. В работе показано, как можно осуществлять контроль распада матричной фазы Bi(Pb)_{2223} в условиях приложенного давления.

Практическая значимость. Предложена методика ускоренного анализа больших объемов данных химического состава, которая позволяет более точно проводить качественный фазовый анализ. Найденные режимы обработки керамики можно использовать для получения объемных осесимметричных изделий (кольца, диски, трубки) с высокой токонесущей способностью, которые найдут применение в различных криогенных электротехнических устройствах.

Достоверность результатов

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов обеспечена использованием современного и точного оборудования, большим количеством измерений и использованием общепринятых и проверенных методик исследования. Полученные результаты согласуются с работами других исследователей. Результаты прошли апробацию на соответствующих научно-исследовательских конференциях и опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Замечания по диссертации

1. Размеры элементов структуры описывают, как правило, линейной величиной. В данной же работе размеры частиц вторичных фаз и колоний матричной фазы описаны параметрами различной размерности (частицы — площадью, колонии — линейным размером), что затрудняет количественное сравнение разных структурных составляющих. Кроме того, не на всех точках на графиках видны «усь» погрешностей.

2. В работе не сформулирован критерий пластинчатости колонии, поэтому описание рисунка 3.11 не совсем понятно. Не ясно, какие зерна лежат базисной плоскостью в плоскости рисунка, а какие нет. Кроме того, следовало бы подробнее описать процесс прорастания колоний фазы $\text{Bi}(\text{Pb})_2\text{Te}_2$ в частицы вторичных фаз. В частности интересует, какие условия должны выполняться чтобы такое прорастание стало возможным: размеры, взаимная ориентировка, химический состав или что-то другое.

3. Образец с наибольшими сверхпроводящими свойствами был деформирован при температуре 875°C . В то же время для эксперимента по контролируемому распаду фазы $\text{Bi}(\text{Pb})_2\text{Te}_2$ с целью повышения сверхпроводящих свойств был взят образец, деформированный при 865°C . Было бы разумнее эксперимент по дополнительному внесению центров пиннинга магнитного потока выполнить на образце с заведомо лучшими свойствами.

4. В таблицах 2 и 3 Главы 4 для описания сверхпроводящего перехода автор использует параметр «ширина на половине высоты пика на кривой мнимой составляющей динамической магнитной восприимчивости». Считаю, что данный параметр не несет дополнительной информации. Достаточно привести температуру пика кривой мнимой составляющей магнитной восприимчивости.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не снижают высокой оценки выполненной диссертационной работы.

Заключение по диссертации

Диссертация Пархимовича Н.Ю. является систематическим исследованием влияния горячей деформации методом кручения под квазигидростатическим давлением на структуру и сверхпроводящие свойства объемной керамики $\text{Bi}(\text{Pb})_2\text{Te}_2$. Исследование изложено грамотно и снабжено необходимыми материалами, делающими его логичным и понятным. Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты опубликованы в полном объеме в рецензируемых научных изданиях и на профильных конференциях. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации. Диссертационная работа выполнена на высоком исследовательском уровне и соответствует пп. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» и п.1 паспорта специальности 01.04.07 «физика конденсированного состояния». Автор диссертации Пархимович Н.Ю. заслуживает

присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Я, Балапанов Малик Хамитович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Заведующий кафедрой общей физики
Башкирского государственного университета,
доктор физ.-мат. наук, профессор

450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32
тел.: 8(347)272-59-04, e-mail: kof_bsu@mail.ru



	Балапанов Малик Хамитович
Личную подпись	
<i>М. К. Балапанова</i>	
заверяю	
Начальник отдела кадров Башкирского государственного университета	
<i>А. Д. Р. Зайнуллина</i>	
« 06 » 08	20 20 г.