

Abnormal grain growth in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ high- T_c superconducting ceramics during high-temperature deformation

D.B. Kabirova^{1,†}, V.V. Pavlova^{1,2}, M.F. Imaev³

[†]dilara@imsp.ru

¹Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, 39 Khalturin St., 450001, Ufa, Russia

²Ufa State Aviation Technical University, 12 K. Marx St., 450008, Ufa, Russia

³Bashkir State University, 32 Z. Validi St., 450076, Ufa, Russia

Bimodal microstructure is formed in high- T_c superconducting ceramics $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ deformed by torsion under pressure at $T_d = 1008^\circ\text{C}$. The appearance of second peak on the grain length distribution is associated with formation of abnormally coarse grains with length up to $l = 300 - 500 \mu\text{m}$. Cooling rate has almost no effect on the density of abnormal grains n and l , indicating that such grains are formed during deformation. The l value increases monotonically with increasing twist angle α , while n increases only up to $\alpha = 25^\circ$, and then drops. The value of α above which n decreases sharply corresponds to the formation of strong texture with a factor $F \geq 0.95$. Formation of abnormal grains can be explained by strain-enhanced grain growth during deformation. Intergranular sliding produces damage zones, the healing of which takes place due to the local migration of grain boundaries. Apparently, abnormal grains appear in places of most intense intergranular sliding. As the texture increases the degree of freedom of movement of grains decreases, so the possibility of accommodation of sliding of neighboring grains decreases. This leads to increase in the number of damage zones and strain value in them that is accompanied by the growth of n and l . After it reaches a certain critical level of texture ($F \approx 0.95$ at $\alpha \geq 25^\circ$) the possibility of stress relaxation due to local migration of initial grains is exhausted, and dynamic recrystallization of abnormal grains begins. Therefore, when $\alpha \geq 25^\circ$ the n value is decreased sharply.

Keywords: abnormal grain growth, dynamic recrystallization, superconductive ceramics, high-temperature deformation, torsion under pressure.

Аномальный рост зерен в сверхпроводящей керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при высокотемпературной деформации

Каби́рова Д.Б.^{1,†}, Па́влова В.В.^{1,2}, Имаев М.Ф.³

[†]dilara@imsp.ru

¹Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. С. Халтурина, 39, 450001, Уфа, Россия

²Уфимский государственный авиационный технический университет, ул. К. Маркса, 12, 450008, Уфа, Россия

³Башкирский государственный университет, ул. З. Валиди, 32, 450076, Уфа, Россия

В высокотемпературной сверхпроводящей керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, подвергнутой высокотемпературной деформации кручением под давлением при температуре $T_d = 1008^\circ\text{C}$, формируется бимодальная микроструктура. Возникновение второго максимума связано с образованием аномально крупных зерен, длина которых достигает $l = 300 - 500 \mu\text{m}$. Толщина таких зерен незначительно отличается от толщины зерен мелкозернистой матрицы. Увеличение скорости охлаждения после деформации слабо влияет на длину и плотность n аномально крупных зерен, что свидетельствует о том, что такие зерна формируются именно при деформации. Размер зерен крупной фракции монотонно увеличивается с ростом угла кручения α , в то время как их плотность n растет лишь до определенного угла кручения $\alpha = 25^\circ$, после чего резко падает. Величина α , выше которого значение n резко уменьшается, соответствует моменту формирования острой текстуры со степенью ориентации базисных плоскостей $F \geq 0.95$. Причины образования и особенности роста аномальных зерен объяснены на основе представлений о росте зерен, стимулированном зернограницным проскальзыванием. При деформации из-за несовместности проскальзывания в области границ зерен возникает повышенная плотность дислокаций, ведущая к локальной миграции границ и росту размера зерен. По-видимому, аномальные зерна появляются в местах локализации наиболее интенсивного проскальзывания по границам зерен. По мере увеличения α текстура растет, степень свободы движения зерен уменьшается, поэтому уменьшается воз-

возможность аккомодации проскальзывания соседних зерен. Уменьшение степени свободы движения зерен приводит к росту количества участков с повышенной плотностью дислокаций, что сопровождается ростом n и размеров аномальных зерен. При достижении некоторого критического уровня текстуры ($F \approx 0,95$ при $\alpha \geq 25^\circ$) возможность релаксации напряжений за счет локальной миграции исходных зерен исчерпываются, и начинается динамическая рекристаллизация аномальных зерен. Поэтому при $\alpha \geq 25^\circ$ плотность аномальных зерен резко уменьшается.

Ключевые слова: аномальный рост зерен, динамическая рекристаллизация, сверхпроводящая керамика, высокотемпературная деформация, кручение под давлением.

1. Введение

Относительно недавно было обнаружено, что в молибдене и тантале технической чистоты при растяжении в интервале температур $0,63-0,70 T_m$ со скоростями деформации $\dot{\epsilon} = 10^{-6}-10^{-4} \text{ с}^{-1}$ реализуется явление аномального роста зерен при деформации, названное авторами dynamic abnormal grain growth (DAGG) [1, 2]. Обычный аномальный рост зерен, который происходит при отжиге без одновременно действующей деформации, авторы называли static abnormal grain growth (SAGG) [1, 2]. В ходе DAGG формируются довольно крупные монокристаллы. Например, в некоторых образцах одно аномальное зерно проросло на всю рабочую часть образца, размеры которого составляли приблизительно $(20-25) \times 6 \times 1 \text{ мм}^3$. Особенностью DAGG является то, что рост аномальных зерен прекращается, когда пластическая деформация заканчивается. Это свидетельствует о том, что пластическое деформирование необходимо для роста таких зерен [2]. Скорость роста зерен при DAGG очень высокая (1–12 мм/мин). В молибдене при $\dot{\epsilon} \sim 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ истинная степень деформации от момента зарождения до полного формирования аномальных зерен составляет всего $\epsilon = 0,007$, что соответствует времени деформирования $\tau = 70 \text{ с}$. Важным моментом является то, что, например, в тантале доля специальных границ с обратной плотностью совпадающих узлов $\Sigma 3$ в общей протяженности границ между аномальными зернами составляет почти 95% [2]. Поэтому реализуя DAGG можно получить достаточно крупные монокристаллы или крупнозернистые поликристаллы с высокой долей специальных границ зерен.

Важным классом материалов для практического применения являются высокотемпературные сверхпроводящие (ВТСП) керамики, и увеличение доли специальных границ зерен в них может существенно улучшить токонесущую способность. Известно, что в ВТСП керамиках не все большеугловые границы зерен являются слабыми джозефсоновскими связями. Например, в ВТСП керамике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y123) границы зерен с разориентировками близкими к специальным с $\Sigma = 41$, $\Sigma 3$, $\Sigma 17$ не являются слабыми связями и имеют высокую токонесущую способность в сильных магнитных полях [3]. В керамике $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ высокой токонесущей способностью обладает, в частности, граница с $\Sigma 13$ [4]. Для керамики Y123, в которой соотношение квадратов кристаллографических осей $a^2:c^2 = 1:9$, количество специальных разориентировок с $\Sigma < 50$ при описании в рамках орторомбической и тетрагональной решеток составляет 170 и 85, соответственно [5]. Очевидно,

что среди них может присутствовать немало специальных границ с высокими сверхпроводящими свойствами. Поэтому увеличение доли специальных границ в ВТСП керамике может привести к увеличению плотности критического тока.

В работе [6] было обнаружено, что при высокотемпературной деформации керамики Y123 кручением под квазигидростатическим давлением (КГД) (torsion under quasi-hydrostatic pressure THP) образуются аномально крупные зерна (АКЗ) (Abnormal coarse grains ACG). Так при средней длине зерен $L = 10 \text{ мкм}$ размер некоторых АКЗ может достигать $l = 300-500 \text{ мкм}$. Целью данной работы было установить этап, на котором образуются такие зерна — при деформации или в процессе охлаждения, а также исследовать влияние угла кручения на их размер и плотность.

2. Методика эксперимента

Порошок Y123 компактировали в таблетки диаметром 10 и высотой 2 мм и спекали на воздухе при температуре $T = 900^\circ\text{C}$, $\tau = 5 \text{ ч}$ [6,7]. Далее спеченные таблетки Y123 деформировали КГД по следующим режимам: температура деформации $T_d = 1008^\circ\text{C}$, скорость кручения $\omega = 2 \times 10^{-4} \text{ об/мин}$, давление $P = 10 \text{ МПа}$, угол кручения α от 0 до 45° . Скорость охлаждения образцов (v_{cool}) после деформации составляла 5, 30, 45 и 80 град/мин. Степень базисной текстуры оценивали методом Лоттеринга F [7]. Для исследования микроструктуры образцы шлифовывали до половины высоты, а затем последовательно полировали алмазными пастами различной зернистости и коллоидной суспензией OP-S (Struers). Текстуру и микроструктуру исследовали на РЭМ Mirra Tescan в режиме фазового контраста. Поскольку зерна в отожженном состоянии керамики Y123 имеют пластинчатую форму, то на основе измерения видимой длины (l), толщины (h) и коэффициента формы ($a = l/h$) отдельных зерен определяли соответствующие средние значения L , H и A . Размеры зерен считали отдельно для двух структурных составляющих — мелкозернистой матрицы (МЗМ) (Fine-grained matrix FGM), за которую принимали зерна длиной менее $l = 50 \text{ мкм}$, и АКЗ, длина которых превышала $l = 50 \text{ мкм}$. Для АКЗ считали также плотность зерен n , т.е. количество зерен на единицу площади шлифа. Для того чтобы обеспечить измерение размеров АКЗ снимали панораму с поверхности шлифа. Статистика при подсчете размеров зерен составляла 1000 зерен на состояние. Ориентировки зерен определяли методом EBSD в программе CHANNEL5.

3. Результаты и их обсуждение

Исследование микроструктуры показало, что все деформированные образцы содержат АКЗ пластинчатой формы. Длина таких зерен превышает длину зерен матрицы в 5–10, а иногда и до 20 раз (рис. 1). В большинстве своем АКЗ имеют прямолинейную форму (рис. 1a), однако встречаются и зерна криволинейной формы (рис. 1b). 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 МЗМ. Следует отметить, что АКЗ часто имеют трещины вдоль длинной стороны (рис. 1b).

На рис. 2 представлены гистограммы распределения зерен по длине для образцов, деформированных КГД на различные углы кручения α и охлажденных с $v_{\text{cool}} = 5$ град/мин. Видно, что распределение бимодальное: первый максимум наблюдается при $l_1 \approx 9,5$ мкм, а второй при $l_2 \approx 65$ мкм.

Скорость охлаждения в интервале $v_{\text{cool}} = 5-80^\circ\text{C}/\text{мин}$ практически не влияет на текстуру и параметры микроструктуры: фактор F , значения L и A для МЗМ и АКЗ, а также n для АКЗ находятся примерно на одном уровне (рис. 3, 4). Отсутствие зависимости длины зерен от скорости охлаждения, искривленная форма и наличие трещин свидетельствуют 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 КГД при $T_d = 1008^\circ\text{C}$ на $\alpha = 30^\circ$, а затем на $\alpha = 0,13^\circ$ при одновременном охлаждении со скоростью $45^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $T_d = 900^\circ\text{C}$. Ниже $T_d = 900^\circ\text{C}$ образец охлаждали без деформации с $v_{\text{cool}} = 5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (на рис. 4 эта точка обведена кружком). Известно, что в керамике Y123 при $T < 900^\circ\text{C}$ роста зерен не происходит [8]. Как видим, значения дли-

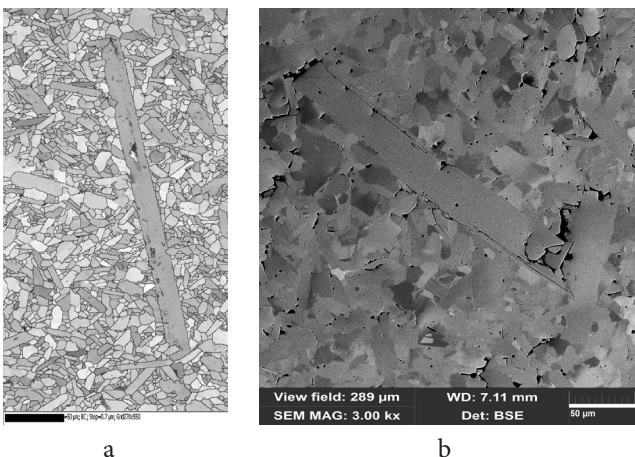


Рис. 1. Аномально крупные зерна в керамике Y123 после КГД при $T_d = 1008^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, $v_{\text{cool}} = 5^\circ\text{C}/\text{мин}$: (a) прямолинейной формы (EBSD изображение); (b) криволинейной формы (обратно-отраженные электроны).

Fig. 1. Abnormally coarse grains of Y123 ceramics with (a) rectilinear form (EBSD image) and (b) curvilinear form (backscattered electrons). THP mode: $T_d = 1008^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, $v_{\text{cool}} = 5^\circ\text{C}/\text{min}$.

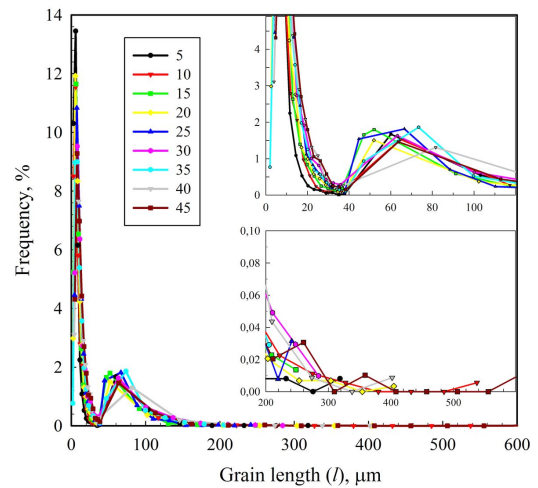


Рис. 2. Гистограммы распределения зерен по длине в образцах Y123, деформированных КГД на различные углы кручения α . На вставке цифрами указаны значения α . Режим КГД: $T_d = 1008^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, $v_{\text{cool}} = 5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Fig. 2. Grain length distributions in Y123 samples deformed by THP on different twist angles α . The legend numbers indicate the values of α . THP mode: $T_d = 1008^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$, $v_{\text{cool}} = 5^\circ\text{C}/\text{min}$.

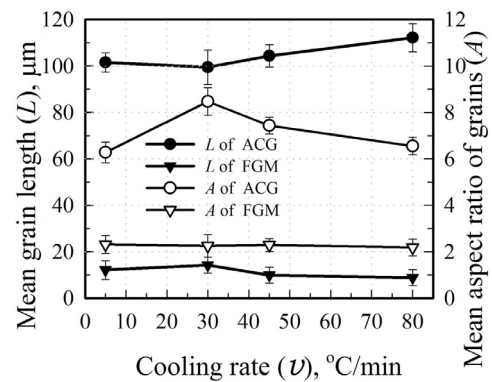


Рис. 3. Влияние скорости охлаждения v_{cool} после КГД при $T_d = 1008^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$ на средние длину L и коэффициент формы зерен A мелкозернистой матрицы (МЗМ) и аномально крупных зерен (АКЗ).

Fig. 3. Dependences of mean length L and aspect ratio of grains A of fine-grained matrix (FGM) and abnormally coarse grains (ACG) on cooling rate v_{cool} after THP at $T_d = 1008^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$.

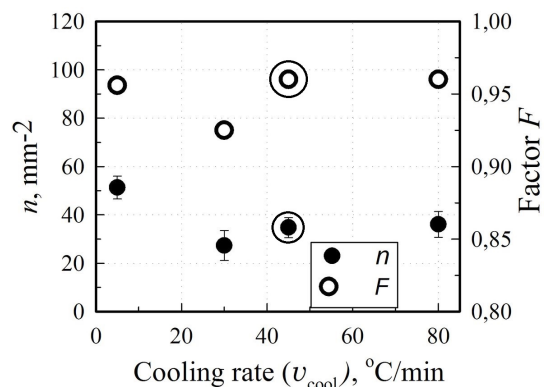


Рис. 4. Зависимость фактора F и плотности аномально крупных зерен n от скорости охлаждения v_{cool} после КГД при $T_d = 1008^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$.

Fig. 4. Dependences of factor F and density of abnormally coarse grains n on cooling rate v_{cool} after THP at $T_d = 1008^\circ\text{C}$, $\alpha = 30^\circ$.

ны и плотности АКЗ этого образца близки к значениям L и n образцов, которые охлаждались без деформации (рис. 4).

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 (рис. 5). На рис. 6 показано влияние α на плотность anomalно крупных зерен n и фактор F . С увеличением α значение n растет, но при $\alpha \geq 25^\circ$ резко уменьшается. Резкое уменьшение количества АКЗ коррелирует с выходом текстуры на высокий уровень $F \approx 0,95$.

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 зернограницным проскальзыванием (grain growth enhanced by grain-boundary sliding) [9]. По-видимому, АКЗ при деформации Y123 образуются следующим образом. Известно, что основной механизм горячей деформации керамики Y123 — проскальзывание по границам зерен [7]. Несовместность проскальзывания контактирующих зерен, например в тройных сты-

ках, 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 проскальзывания по границам зерен, например в полосах кооперированного зернограницного проскальзывания [10,11]. По мере увеличения угла кручения текстура растет, степень свободы движения зерен уменьшается, поэтому уменьшается возможность аккомодации проскальзывания соседних зерен. 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 ($F \approx 0,95$ при $\alpha \geq 25^\circ$) возможность релаксации напряжений за счет локальной миграции исходных зерен исчерпывается, и начинается динамическая рекристаллизация АКЗ. Поэтому при $\alpha \geq 25^\circ$ плотность АКЗ резко уменьшается.

4. Выводы

1. Микроструктура керамики Y123, деформированной кручением под квазигидростатическим давлением при $T_d = 1008^\circ\text{C}$, является бимодальной. Максимум распределения длин зерен мелкозернистой матрицы составляет $l_1 = 9,5$ мкм, а крупных зерен — $l_2 = 65$ мкм.

2. Anomalно крупные зерна формируются на ранней стадии деформации, и их размер монотонно растет с увеличением угла кручения α . Плотность anomalно крупных зерен n растет до $\alpha \approx 25^\circ$, а при дальнейшем возрастании α резко уменьшается.

Литература/References

1. J. Ciulik, E. M. Taleff. Dynamic abnormal grain growth: A new method to produce single crystals // Scripta Materialia. 2009. Vol. 61. P. 895 – 898.
2. N. A. Pedrazas, T. E. Buchheit, E. A. Holm E. M. Taleff. Dynamic abnormal grain growth in tantalum // Materials Science & Engineering A 610 (2014) 76 – 84.
3. D. C. Larbalestier, S. E. Babcock, X. Y. Cai, M. B. Field, Y. Gao, N. F. Heing, D. L. Kaiser, K. Merkle, L. K. Williams, N. Zhang. Electrical transport across grain boundaries in bicrystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // Physica C. 1991. Vol. 185 – 189. P.315 – 320.
4. Juh-Lih Wang, X. Y. Cai, R. J. Kelley, M. D. Vaudin, S. E. Babcock, D. C. Larbalestier Electromagnetic coupling character of [001] twist boundaries in sintered $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ bicrystals // Physica C. 1994. Vol. 230. P.189 – 198.
5. V. Y. Gertsman. Coincidence site lattice misorientations of crystals in orthorhombic systems, with application to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // Scripta Metallurgica et Materialia. 1992. Vol. 27. P.291 – 296.
6. Имаев М. Ф., Кабиров Д. Б., Павлова В. В. Anomalный рост зерен в керамике Y123 при деформации // Открытая школа-конференция стран СНГ «УМЗНМ– 2014.», г. Уфа, с. 131.

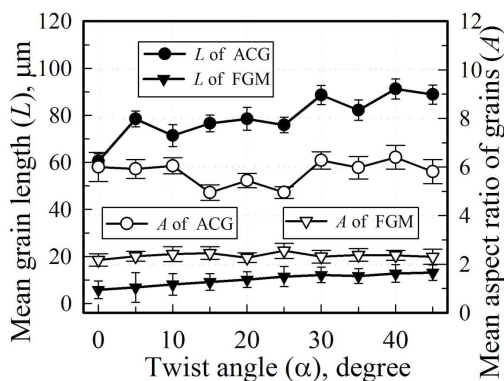


Рис. 5. Влияние угла кручения α при КГД на средние длину L и коэффициент формы зерен A мелкозернистой матрицы (МЗМ) и anomalно крупных зерен (АКЗ). $v_{\text{cool}} = 5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Fig. 5. Dependences of mean length L and aspect ratio of grains A of fine-grained matrix (FGM) and anomalously coarse grains (ACG) on twist angle α at $v_{\text{cool}} = 5^\circ\text{C}/\text{min}$.

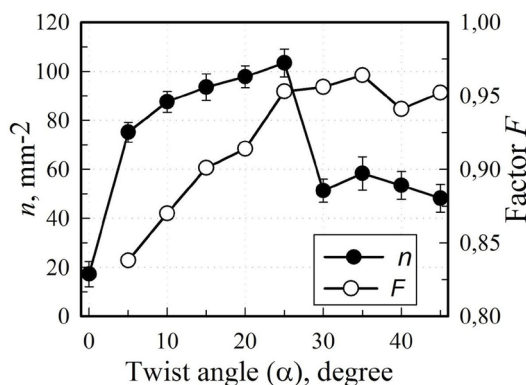


Рис. 6. Зависимости фактора F и плотности anomalно крупных зерен n от угла кручения α .

Fig. 6. Dependences of factor F and density of anomalously coarse grains n on twist angle α .

7. Имаев М. Ф., Кабирова Д. Б. Формирование базисной текстуры при горячей деформации ВТСП керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ // Перспективные материалы. 2009. Вып. 7. С. 124–129.
8. Imayev M. F., Kazakova D. B., Gavro A. N., Trukhan A. P. Grain growth in a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductive ceramics // Physica C. 2000. Vol. 329. P. 75–87.
9. Wilkinson D. S., Caceres C. H. On the mechanism of strain-enhanced grain growth during superplastic deformation // Acta Metallurgica. 1984. Vol. 32. No 9. P. 1335–1345.
10. V. V. Astanin, O. A. Kaibyshev, S. N. Faizova Cooperative grain boundary sliding under superplastic flow // Scripta Metallurgica et Materialia. 1991. Vol. 25. P. 2663–2668.
11. H. Muto, Y. Takahashi, T. Futami, M. Sakai Cooperative grain-boundary sliding in polycrystalline ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2002. Vol. 22. P. 2437–2442.