

# Structure and phase transformations during hot deformation of Bi(Pb)2223 high- $T_c$ superconductor:

## II. Texture and microstructure

M.F. Imayev<sup>†</sup>, N.Yu. Parkhimovich

<sup>†</sup>marcel@imsp.ru

Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS, Ul. Khalturina 39, 450001 Ufa, Russia

The effect of hot deformation by torsion under quasi-hydrostatic pressure at temperature  $T = 865^\circ\text{C}$  with the twist rates of  $\omega_1 = 5.14 \cdot 10^{-5}$  and  $\omega_2 = 1.85 \cdot 10^{-4}$  rpm on the basal plane texture strength (factor  $F$ ), the mean colony length of the matrix phase ( $L$ ), the mean area ( $S$ ) and the volume fraction ( $V$ ) of particles of  $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  and  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$  secondary phases in a high-temperature superconducting ceramics based on the  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$  {Bi(Pb)2223} phase has been studied. The correlation between all of the mentioned parameters was observed: with increasing the twist angle the  $F$ ,  $S$  and  $L$  values grew reaching the maximum and then decreased. During deformation incompatible intercolony sliding led to dislocation accumulation near the colony boundaries that resulted in their local migration and growth of the colony size. The growth of particles of secondary phases was caused by their coagulation/coalescence. The decrease in the  $F$ ,  $S$  and  $L$  values after reaching the maxima was caused by dynamic recrystallization. Refinement of the secondary phase particles occurred due to intergrowth of the Bi(Pb)2223 phase colonies into the particles. It was found that with increasing the twist rate from  $\omega_1$  to  $\omega_2$  the  $L$  value increased. In the case of the torsion with the twist rate of  $\omega_2$  the softening occurred only via the local migration of the colony boundaries, whereas in the case of the torsion with the twist rate of  $\omega_1$  other relaxation mechanisms, such as diffusion creep and/or dislocation sliding, presumably operated as well. This is why the colony size was found to be smaller after deformation with the lower twist rate ( $\omega_1$ ).

**Keywords:** microstructure, texture, Bi(Pb)2223 superconductor, deformation.

# Структура и фазовые превращения при горячей деформации высокотемпературного сверхпроводника Bi(Pb)2223:

## II. Текстура и микроструктура

Имаев М.Ф.<sup>†</sup>, Пархимович Н.Ю.

<sup>†</sup>marcel@imsp.ru

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

Исследовано влияние горячей деформации кручением под квазигидростатическим давлением при температуре  $T = 865^\circ\text{C}$  и скоростях кручения  $\omega_1 = 5,14 \cdot 10^{-5}$  и  $\omega_2 = 1,85 \cdot 10^{-4}$  об/мин на степень базисной текстуры (фактор  $F$ ) и среднюю длину колоний зерен матричной фазы ( $L$ ), а также на среднюю площадь ( $S$ ) и объемную долю ( $V$ ) частиц вторичных фаз  $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  и  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$  в высокотемпературной сверхпроводящей керамике на основе фазы  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$  {Bi(Pb)2223}. Обнаружена корреляция между всеми указанными параметрами: с увеличением угла кручения происходит рост, достижение максимума и последующее уменьшение значений  $F$ ,  $L$  и  $S$ . При деформации из-за несовместности проскальзывания в области границ колоний Bi(Pb)2223 возникает повышенная плотность дислокаций, ведущая к локальной миграции границ колоний и росту размера колоний. Рост частиц вторичных фаз связан с коалесценцией/коагуляцией. Уменьшение величин  $F$ ,  $S$  и  $L$  после достижения максимальных значений вызвано динамической рекристаллизацией. Измельчение частиц вторичных фаз происходит за счет прорастания в них колоний фазы Bi(Pb)2223. Обнаружено, что увеличение скорости кручения с  $\omega_1$  до  $\omega_2$  приводит к росту  $L$ . Если при  $\omega_2$  разупрочнение происходит за счет миграции границ колоний, то при  $\omega_1$  разупрочнение происходит также, по-видимому, за счет действия других механизмов: диффузионной ползучести и/или дислокационного скольжения. Поэтому размер колоний после деформации со скоростью кручения  $\omega_1$  оказался меньше.

**Ключевые слова:** микроструктура, текстура, сверхпроводник Bi(Pb)2223, деформация.

## 1. Введение

Благодаря высокой температуре перехода в сверхпроводящее состояние ( $T_c = 105 - 110$  K) и нетоксичности высокотемпературная сверхпроводящая керамика  $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$   $\{\text{Bi(Pb)2223}\}$  перспективна для практического применения как в виде проводов, так и объемных изделий. Из-за малой длины когерентности плотность межзеренного критического тока в керамике сильно уменьшается с увеличением угла разориентировки границ [1], поэтому практическую ценность представляют, в основном, крупные монокристаллы или поликристаллы с острой кристаллографической текстурой. Кроме того, поскольку в решетке отожженной фазы  $\text{Bi(Pb)2223}$  мало сильных центров пиннинга магнитного потока, то помимо усиления текстуры необходимо увеличить также плотность центров пиннинга потока. Основными центрами пиннинга потока служат дефекты решетки и частицы вторичных фаз [2–4].

Для получения текстуры в объемных образцах  $\text{Bi(Pb)2223}$  пытались использовать различные методы [2]. К сожалению, область существования фазы  $\text{Bi(Pb)2223}$  на фазовой диаграмме очень узкая [2, 5], поэтому не удается получить крупные монокристаллы. Объемы синтезированных монокристаллов  $\text{Bi(Pb)2223}$  не превышают  $1 \text{ мм}^3$  [2, 6, 7]. По этой же причине не удалось до сих пор получить объемный поликристаллический образец с однородной и острой текстурой. Перекристаллизованный материал получается многофазным, а текстура не равномерна по образцу и носит островной характер [8]. Для улучшения сверхпроводящих свойств объемных изделий из  $\text{Bi(Pb)2223}$  с успехом используют горячую пластическую деформацию одноосным сжатием [9–11]. Горячая деформация позволяет существенно усилить текстуру и улучшить качество межзеренных контактов [9–11]. В работе [11] удалось достичь плотности критического тока  $2 \times 10^4 \text{ А/см}^2$  при  $T = 77 \text{ К}$  в собственном магнитном поле.

Более острую текстуру, чем при одноосном сжатии, в ВТСП керамиках позволяет получить горячее кручение под квазигидростатическим давлением (КГД). Таким методом в керамике  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$  были получены острая текстура с шириной на полувысоте кривой качания пика (001) FWHM =  $7,5^\circ$  и высокие сверхпроводящие свойства: при  $T = 4,2 \text{ К}$  и  $B = 1,5 \text{ Тл}$  внутриколонияльная плотность критического тока составила  $2 \times 10^7 \text{ А/см}^2$ , а межколонияльная —  $4 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ , энергия пиннинга магнитного потока —  $30 \text{ мэВ}$  [12]. Представляет интерес исследовать влияние КГД на структуру и свойства керамики  $\text{Bi(Pb)2223}$ , т. к. она обладает более высокой температурой перехода в сверхпроводящее состояние.

Высокотемпературное КГД является сложным процессом, т. к. включает много параметров: температуру, скорость и степень деформации, давление, скорость охлаждения. Для понимания процессов происходящих при КГД и получения высоких сверхпроводящих свойств необходимо выполнить систематическое исследование влияния параметров КГД на текстуру, микроструктуру матричной фазы, объемную долю и размер частиц вторичных фаз.

Первая часть данной работы была посвящена исследованию влияния температуры КГД  $T$  и угла кручения  $\alpha$  на текстуру (фактор  $F$ ), среднюю площадь  $S$  и объемную долю  $V$  частиц вторичных фаз в керамике  $\text{Bi(Pb)2223}$  [13]. Было установлено, что наиболее острая текстура формируется при  $T = 865^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = 10^\circ$  и  $T = 875^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = 25^\circ$ , при этом при  $T = 875^\circ\text{C}$  образуются новые частицы фазы  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ . Была обнаружена корреляция фактора  $F$  и  $S$ . Причина такой корреляции не была ясна, т. к. не было выполнено исследование микроструктуры матричной фазы  $\text{Bi(Pb)2223}$ . Для полноты картины необходимо исследовать микроструктуру фазы  $\text{Bi(Pb)2223}$  и оценить ее связь с фактором  $F$  и параметрами вторичных фаз. Данная часть работы посвящена исследованию влияния КГД при  $T = 865^\circ\text{C}$  на микроструктуру фазы  $\text{Bi(Pb)2223}$ . Эта температура деформации интересна тем, что при ней острая текстура формируется наиболее быстро (при  $\alpha = 10^\circ$ ).

## 2. Материал и методика эксперимента

Исходными образцами были спеченные образцы керамики  $\text{Bi(Pb)2223}$  в виде таблеток диаметром 8 мм и высотой около 2 мм. Образцы деформировали методом КГД по следующим режимам: температура деформации  $T = 865^\circ\text{C}$ , давление  $P = 10 \text{ МПа}$ , скорости кручения  $\omega_1 = 5,14 \cdot 10^{-5}$  и  $\omega_2 = 1,85 \cdot 10^{-4}$  об/мин, углы кручения  $\alpha = 5 - 30^\circ$ . Электронные изображения микроструктуры получали вдоль радиуса образца на равном расстоянии друг от друга. По полученным изображениям измеряли среднюю длину  $L$  и толщину колоний  $H$  матричной фазы  $\text{Bi(Pb)2223}$ , а также среднюю площадь  $S$  и суммарную объемную долю  $V$  частиц вторичных фаз  $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  и  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ . Определение средних значений выполняли при объеме статистической выборки около 800 измерений. Более подробно методики получения образцов, КГД, исследования микроструктуры, измерения степени остроты базисной текстуры (фактор  $F$ ) изложены в работе [13].

## 3. Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены зависимости текстурного фактора  $F$ , объемной доли  $V$  и средней площади  $S$  частиц вторичных фаз  $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  и  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ , а также средней длины колоний  $L$  матричной фазы  $\text{Bi(Pb)2223}$  от угла кручения  $\alpha$  при  $T = 865^\circ\text{C}$ . Видно, что наблюдается корреляция  $F$ ,  $S$  и  $L$ . По мере увеличения  $\alpha$  значения  $F$ ,  $S$  и  $L$  возрастают, достигают максимума и затем уменьшаются. При скорости кручения  $\omega_1$  максимумы указанных параметров соответствуют  $\alpha = 5^\circ$  а при  $\omega_2$  —  $\alpha = 10^\circ$ . При этом обнаруживается любопытная закономерность: влияние скорости кручения  $\omega$  на  $S$  и  $L$ . При  $\omega_1$  размеры частиц  $S$  больше, чем при  $\omega_2$ . При углах  $\alpha$ , соответствующих максимумам  $F$ , значения  $S$  отличаются в 3 раза. Средняя длина колоний матричной фазы  $L$ , напротив, при  $\omega_2$  заметно больше, чем при  $\omega_1$ . При значениях  $\alpha$ , соответствующих максимумам текстуры, значения

$L$  различаются в 2 раза. Коэффициент формы колоний зерен ( $L/H$ ) изменяется в диапазоне 2,5–4. Объемная доля частиц вторичных фаз  $V$  практически не изменяется при деформации и составляет 5–10 об. %.

На рис. 2 приведена микроструктура недеформированного и деформированного образцов керамики Bi(Pb)2223. В результате деформации пористость практически устраняется. Кроме того, видно, что при деформации происходит прорастание колоний матричной фазы Bi(Pb)2223 через частицы вторичных фаз  $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  и  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ .

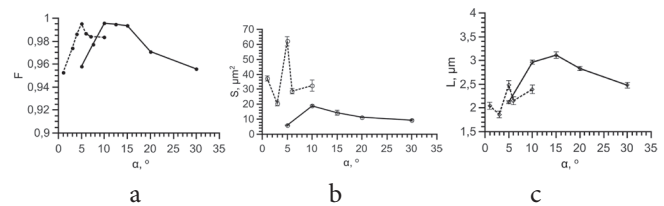
#### 4. Обсуждение результатов

Максимумы  $F$  при относительно низкой ( $\omega_1$ ) и высокой ( $\omega_2$ ) скоростях кручения достигаются соответственно после КГД на  $\alpha = 5$  и  $10^\circ$ . Значения средней длины колоний, соответствующие этим максимумам, составляют соответственно  $L = 2,5$  и  $3$  мкм. Время, необходимое для достижения  $\alpha = 5^\circ$  при  $\omega_1$  и  $\alpha = 10^\circ$  при  $\omega_2$  составляет 271 и 150 мин, соответственно. Т.е. несмотря на то, что при  $\omega_1$  образец находился почти в 2 раза дольше, чем при  $\omega_2$ , длина колоний  $L$  в нем почти на 20% меньше. Данный факт является ключевым в понимании закономерностей изменения микроструктуры в керамике при КГД. Большой рост колоний при меньшем времени пребывания при высокой температуре деформации свидетельствует о том, что деформация существенно влияет на скорость роста колоний. Повышенный рост колоний при деформации с более высокой скоростью можно объяснить на основе представлений о росте зерен, стимулированном зернограничным проскальзыванием при высокотемпературной деформации [14]. Известно, что основной механизм горячей деформации Bi-содержащих сверхпроводящих керамик — это проскальзывание по границам колоний [12]. Несовместность проскальзывания контактирующих колоний, например в тройных стыках, способствует возникновению в них наклепанных участков, что приводит к увеличению движущей силы миграции границ колоний и, соответственно, росту колоний. При  $\omega_2$  основным механизмом релаксации напряжений в наклепанных участках является миграция границ колоний. Локальная миграция границ «снимает» наклеп деформированных участков. Поэтому при деформации рост колоний ускоряется. При  $\omega_1$  наклеп колоний матричной фазы, по-видимому, «снимается» частично и с помощью других механизмов: диффузионной ползучести и/или дислокационного скольжения. Поэтому при меньшей скорости кручения ( $\omega_1$ ) рост колоний меньше.

Интересным фактом является то, что изменение средней длины колоний  $L$  коррелирует с изменением  $F$ . Рассмотрим стадию одновременного роста  $L$  и  $F$ . В этой связи следует определить, что первично: рост колоний влечет за собой увеличение  $F$  или, наоборот, рост  $F$  ведет к росту  $L$ . По всей видимости, именно рост  $F$  ведет к росту  $L$ . По мере увеличения угла кручения  $\alpha$  фактор  $F$  возрастает, степень свободы движения колоний уменьшается, поэтому уменьшается возможность аккомодации проскальзывания соседних колоний. Уменьшение сте-

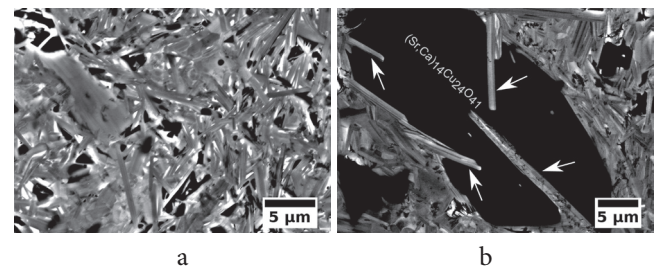
пени свободы движения колоний приводит к росту количества наклепанных участков и степени деформации в них, что сопровождается более интенсивным ростом колоний. Рассмотрим стадию одновременного уменьшения  $L$  и  $F$ . При достижении высокого уровня текстуры ( $F \geq 0,9$ ) степень наклепа колоний достигает критического уровня, и начинается динамическая рекристаллизация. Колонии матричной фазы Bi(Pb)2223, возникающие при динамической рекристаллизации, имеют произвольную ориентацию в пространстве, поэтому текстура размывается.

О корреляции размеров частиц  $S$  и текстуры  $F$  речь шла в первой части работы [13]. Было установлено, что возрастание  $S$  обусловлено коагуляцией/коалесценцией частиц вторичных фаз. Что касается измельчения частиц, то его механизм рассмотрен не был. Благодаря проведенному совместному исследованию микроструктуры Bi(Pb)2223, параметров частиц и текстуры, можно утверждать, что измельчение частиц вызвано динамической рекристаллизацией в матрице и проходит по механизму прорастания колоний матричной фазы в частицы  $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  и  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$  (рис. 2b). Частицы  $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  и  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$  имеют неровные границы (рис. 2), поэтому проскальзывание колоний матричной



**Рис. 1.** Зависимости степени остроты базисной текстуры  $F$  (a), средней площади частиц вторичных фаз  $S$  (b) и средней длины колоний матричной фазы Bi(Pb)2223  $L$  (c) от угла кручения  $\alpha$  после кручения под квазигидростатическим давлением при  $T = 865^\circ\text{C}$ . Пунктирные и сплошные линии соответствуют скоростям кручения  $\omega_1 = 5,14 \cdot 10^{-5}$  и  $\omega_2 = 1,85 \cdot 10^{-4}$  об/мин, соответственно.

**Fig. 1.** Dependences of the factor  $F$  (a), the mean area of particles of secondary phases  $S$  (b) and the mean length of Bi(Pb)2223 matrix phase colonies  $L$  (c) on the twist angle  $\alpha$  after torsion under quasi-hydrostatic pressure at  $T = 865^\circ\text{C}$ . Dashed and solid lines correspond to  $\omega_1 = 5.14 \cdot 10^{-5}$  and  $\omega_2 = 1.85 \cdot 10^{-4}$  rpm, respectively.



**Рис. 2.** Микроструктура исходного (a) и деформированного (b) образцов керамики Bi(Pb)2223. Режим деформации:  $T = 865^\circ\text{C}$ ,  $\omega_1 = 5,14 \cdot 10^{-5}$  об/мин,  $\alpha = 1^\circ$ . Стрелками указаны колонии Bi(Pb)2223, проросшие в частицу  $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ .

**Fig. 2.** Microstructures of the initial (a) and deformed (b) samples of the Bi(Pb)2223 ceramics. Deformation conditions:  $T = 865^\circ\text{C}$ ,  $\omega_1 = 5,14 \cdot 10^{-5}$  rpm,  $\alpha = 1^\circ$ . Arrows indicate the intergrowth of Bi(Pb)2223 colonies into the  $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  particle.

фазы вдоль частиц происходит с трудом, что, по всей видимости, вызывает повышенный наклеп колоний и, возможно, самих частиц. В результате этого области, близлежащие к частицам, подвержены динамической рекристаллизации, поэтому и происходит массовое перерезание частиц растущими колониями Bi(Pb)2223 после начала динамической рекристаллизации.

## 5. Заключение

1. В образцах, деформированных КГД при  $T = 865^\circ\text{C}$ , обнаружена корреляция между всеми тремя параметрами: средней площадью частиц вторичных фаз  $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  и  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$  ( $S$ ), средней длиной колоний матричной фазы Bi(Pb)2223 ( $L$ ) и фактором  $F$ . С увеличением  $\alpha$  значения  $S$  и  $L$  растут до момента достижения максимума фактора  $F$ . После достижения максимума  $F$  значения  $S$  и  $L$  уменьшаются, что связано с развитием динамической рекристаллизации.

2. Измельчение частиц  $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  и  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$  вызвано динамической рекристаллизацией в матричной фазе и происходит путем прорастания колоний фазы Bi(Pb)2223 через эти частицы.

3. Обнаружен вызванный деформацией рост колоний Bi(Pb)2223, который проявляется в том, что увеличение скорости кручения приводит к ускорению роста колоний.

*Благодарность/Aknowledgements. Работа выполнялась в рамках программы фундаментальных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг., регистрационный номер 01201358641.*

## Литература/References

1. Hilgenkamp H., Mannhart J. Reviews of Modern Physics. 74, 485 (2002).
2. Bismuth-based high-temperature superconductors (edited by Hiroshi Maeda and Kazumasa Togano). Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, Hong Kong (1996) 619 p.
3. Dou S. X., Wang X. L., Guo Y. C., Hu Q. Y., Mikheenko P., Horvat J., Ionescu M., Liu H. K. Supercond. Sci. Technol. 10, 52 (1997)
4. P. E. Kazin P. E., Yu. D. Tretyakov. Successes in Chemistry. 72 (10), 960 (2003) (in Russian) [П. Е. Казин, Ю. Д. Третьяков Успехи химии. 72 (10), 960 (2003)]
5. P. Majewski. J. Mater. Res. 15 (4), 854 (2000).
6. T. Fujii, T. Watanabe, A. Matsuda. Journal of Crystal Growth. 223, 175 (2001).
7. J. Wei, Y. Zhang, R. Peng, H. Eisaki, D. L. Feng. Physica C. 470, 12 (2010).
8. E. Giannini, R. Passerini, P. Toulemonde, E. Walker, M. Lomello-Tafin, D. Sheptyakov, R. Flukiger. Physica C. 372, 895 (2002).
9. Murayama N., Vander Sande J. B. Physica C. 241, 235 (1995).
10. Rouessac V., Wang J., Provost J., Desgardin G. Physica C. 268, 225 (1996).
11. J. G. Noudem, E. Guilmeau, D. Chateigner. Physica C. 391, 265 (2003).
12. M. F. Imayev, R. R. Daminov, M. Reissner, W. Steiner, M. V. Makarova, P. E. Kazin. Physica C. 467, 14 (2007).
13. M. F. Imayev, N. Yu. Parkhimovich. Letters on Materials. 3, 188 (2013). (in Russian) [М. Ф. Имаев, Н. Ю. Пархимович. Письма о материалах. 2013. 3, 188 (2013).]
14. Wilkinson D. S., Caceres C. H. Acta Metallurgica. 32 (9), 1335 (1984).